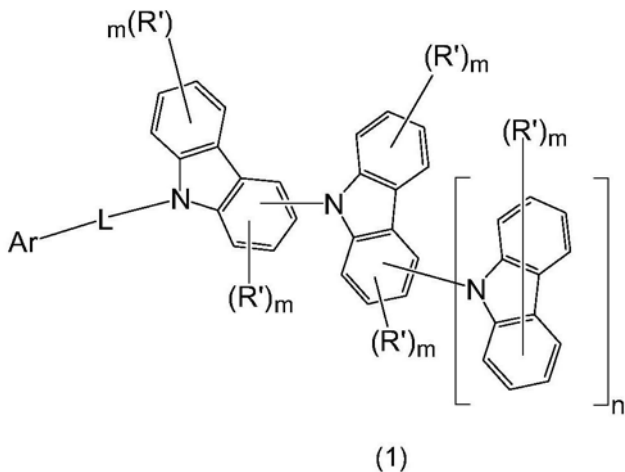




1. 一种组合物,其包含通式(1)所示的第一化合物和通式(2)所示的第二化合物,



其中,

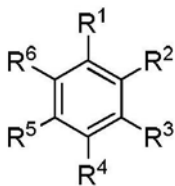
在通式(1)中,

$n$ 选自0或1;Ar独立地选自C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种;

L为单键、取代或未取代的C6~C30亚芳基或者取代或未取代的C3~C30亚杂芳基;

$R'$ 独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种, $(R')_m$ 代表相应的芳香环上可以具有多个取代基, $m$ 为0~最大允许取代数;

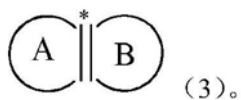
上述“取代或未取代”中的取代,表示被一个或多个选自C1~C12的烷基、C1~C12的烷氧基、C6~C30的芳基、C3~C30的杂芳基、氰基、羟基中的取代基所取代,取代基的连接键“—”划过环结构的表示方式,表示连接位点于该环结构上任意能够成键的位置,



通式(2)中, $R^1$ ~ $R^6$ 独立的选自氢、卤素、氰基、氰基苯基、硝基、C1~C12烷基、C3~C12的环烷基、C1~C12烷氧基或者取代或者未取代的C5~C60的含有两个以上稠合环的杂芳基,并且, $R^1$ ~ $R^6$ 中的至少一个为氰基或者氰基苯基,且 $R^1$ ~ $R^6$ 中的至少一个为取代或者未取代的C5~C60含有两个以上稠合环的杂芳基,

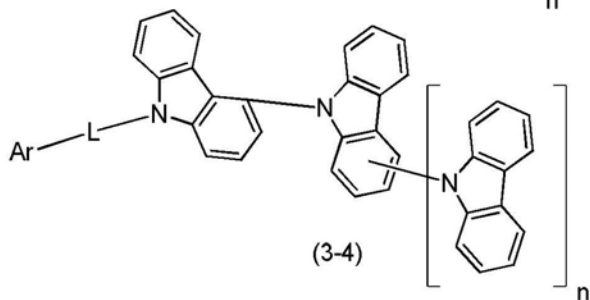
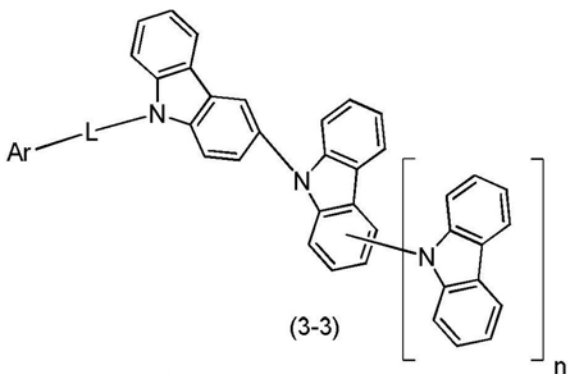
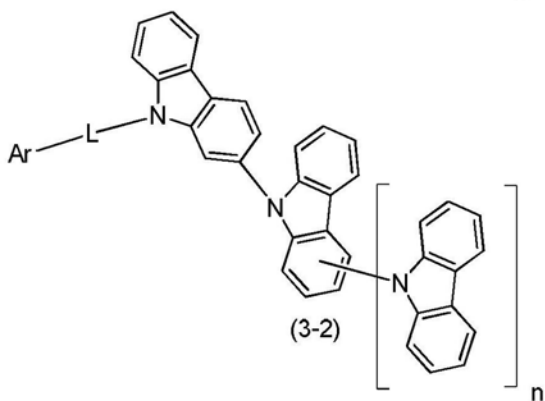
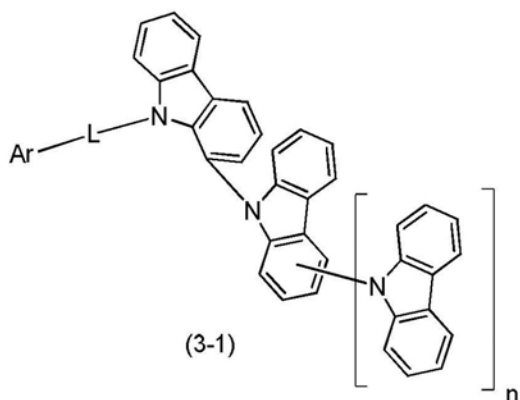
所述含有两个以上稠合环的杂芳基如式(3)所示,其中A环和/或B环独立的选自苯、呋喃、噻吩、噻唑、吡啶或嘧啶,中间的双线代表共轭双键;所述A环和/或B环可以进一步独立地与苯、呋喃、噻吩、噻唑、吡啶或嘧啶稠合;所述的苯、呋喃、噻吩、噻唑、吡啶或嘧啶,可以被一个或多个选自卤素、氨基、羟基、氰基、硝基,C1~C12的烷基、C3~C12的环烷基、C1~

C12烷氧基、C6~C60的芳基或者C3~C60的杂芳基所取代；



2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,通式(1)所示的化合物中,L为单键、或者选自取代或未取代的C6~C30亚芳基或者取代或未取代的含1~2个N原子的C3~C30亚杂芳基。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中,通式(1)所示的化合物为下式(3-1)~(3-4)所示的化合物,



其中的Ar、L、n与上述含义相同，

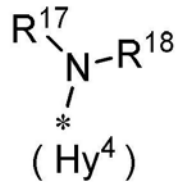
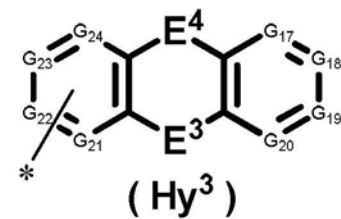
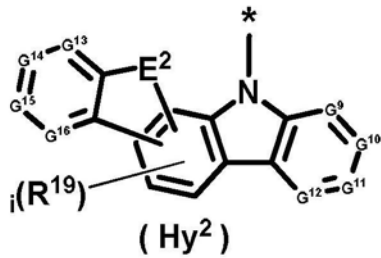
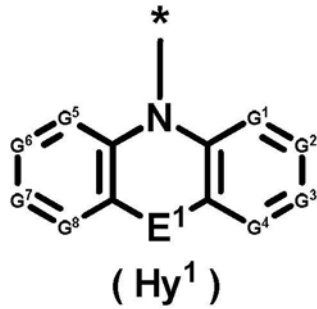
Ar为取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中，Ar为取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种；

优选Ar为取代或未取代的C3~C30且含N原子的杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中Ar为取代或未取代的C3~C30富电子基团。

6. 根据权利要求5所述的组合物，其中，取代或未取代的C3~C30富电子基团为下述通式Hy<sup>1</sup>、Hy<sup>2</sup>、Hy<sup>3</sup>、或Hy<sup>4</sup>表示的基团，



\*表示与L的连接位点；

式(Hy<sup>1</sup>)中，E<sup>1</sup>选自单键、CR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、NR<sup>22</sup>、O、S或Si，G<sup>1</sup>-G<sup>8</sup>分别独立的选自CR<sup>11</sup>或N；

式(Hy<sup>2</sup>)中，E<sup>2</sup>选自CR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>、NR<sup>25</sup>、O或S，G<sup>9</sup>-G<sup>16</sup>分别独立的选自CR<sup>12</sup>或N；i选自0~2的整数；

式(Hy<sup>3</sup>)中，E<sup>3</sup>和E<sup>4</sup>选自单键、CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>、NR<sup>15</sup>、O、S或Si，且E<sup>3</sup>和E<sup>4</sup>不同时为单键，G<sup>17</sup>-G<sup>24</sup>分别独立的选自CR<sup>16</sup>或N；

式(Hy<sup>4</sup>)中，R<sup>17</sup>和R<sup>18</sup>独立地选自取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30

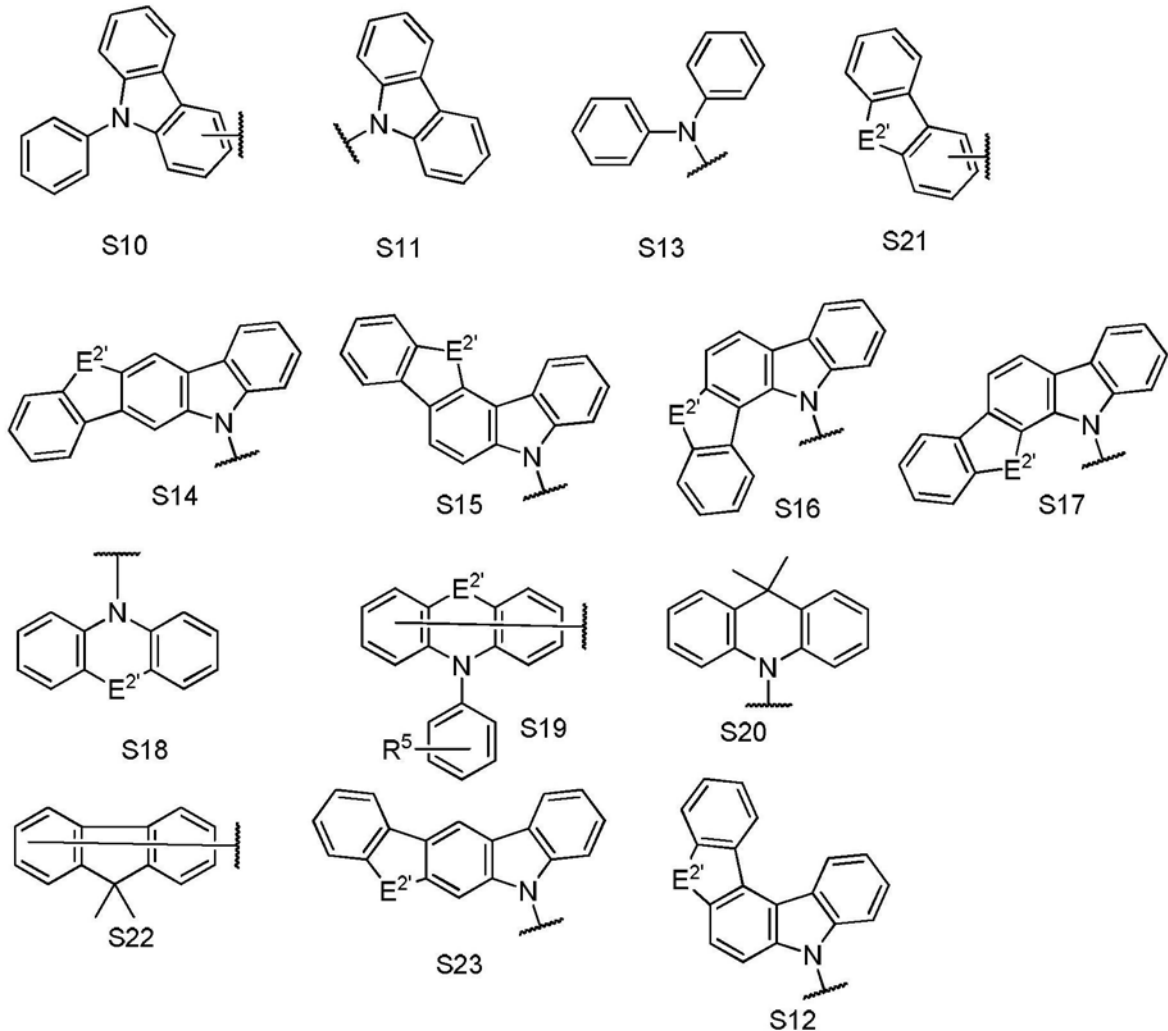
杂芳基中的一种；

$R^{20} \sim R^{22}$ 、 $R^{23} \sim R^{25}$ 和 $R^{13} \sim R^{15}$ 彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C1~C12烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种；

$R^{19}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 和 $R^{16}$ 彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种；

上述的 $R^{19}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{16}$ 中相邻的两个之间可以稠合成环，或者 $R^{19}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 和 $R^{16}$ 各自独立地可以与相连接的苯环稠合形成C9~C30芳基或杂芳基，所形成的芳基或杂芳基任选地被0、1、2、3、4或5个各自独立地选自取代或未取代的C1~C12烷基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的取代基所取代。

7. 根据权利要求5所述的组合物，其中，Ar为取代或未取代下述S10~S23所示的结构：

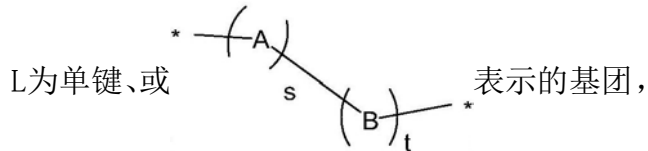


结构式S10~S23中：波浪形代表连接位点； $E^{2'}$ 选自0或S。

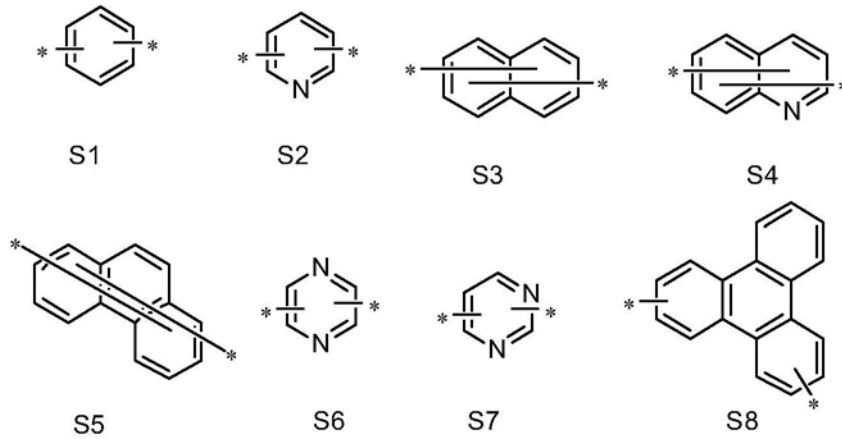
8. 根据权利要求5所述的组合物，其中，C3~C30富电子基团为S10、S12、S15所示的结构。

9. 根据权利要求1所述的组合物，其中，L中不包含亚三嗪基。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其中,



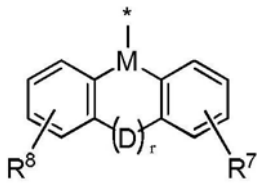
s和t为0或1,且s和t不同时为0;A和B独立地选自取代或者未取代的以下结构:



\*表示连接位点,

优选地A和B独立地选自上述取代或者未取代的S1、S3、S5、S8中的基团。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述的式(3)为式(4)所示,



式(4)

式(4)中,上的\*表示与式(2)中的苯环连接的连接位点;

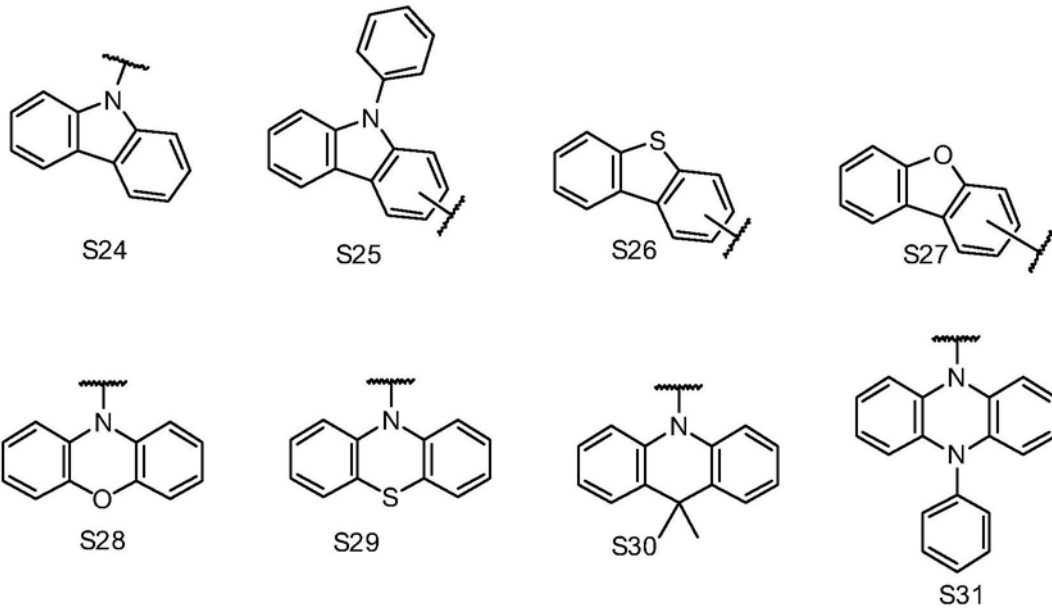
M选自N或者CH;R<sup>8</sup>和R<sup>7</sup>的数量分别为0、1、2或3个;当存在多个R<sup>8</sup>时,R<sup>8</sup>相同或者不同;当存在多个R<sup>7</sup>时,R<sup>7</sup>相同或者不同;

R<sup>8</sup>和R<sup>7</sup>独立的选自C1~C12的烷基、C3~C12的环烷基、C1~C12烷氧基、取代或未取代的C6~C60的芳基、取代或未取代的C3~C60杂芳基、卤素、氨基、羟基、氰基、硝基中的一种;

r为0或1;当r为1时,D为-NH-、-O-、-S-、-C(R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)-;

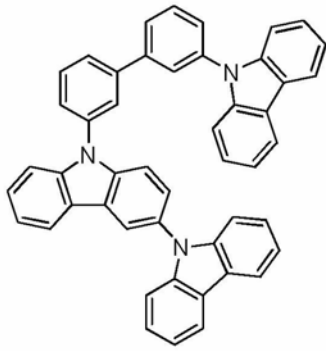
R<sup>c</sup>和R<sup>d</sup>独立的选自C1~C10的烷基、C3~C12的环烷基、取代或未取代的C6~C20的芳基、取代或未取代的C3~C20杂芳基中的一种。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述式(3)的结构为以下的结构

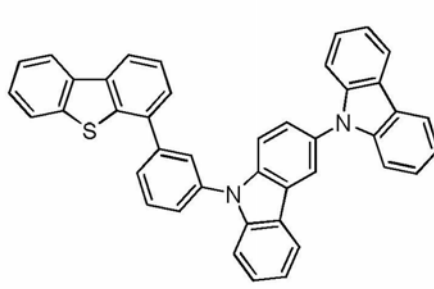


波浪线代表连接位置。

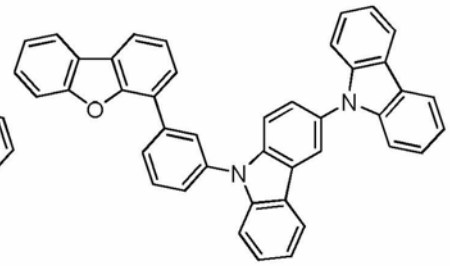
13. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述第一化合物采用如下任一结构式的化合物:



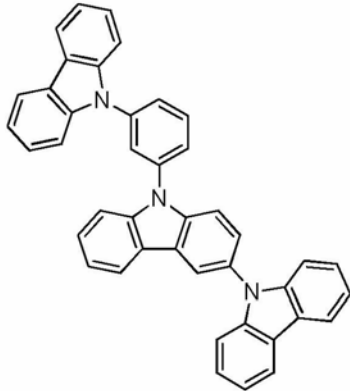
A1



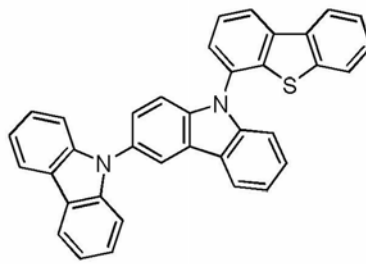
A2



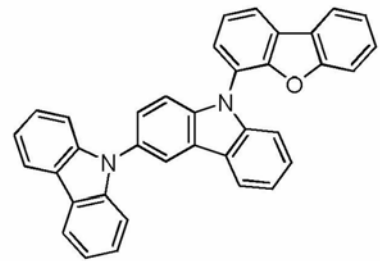
A3



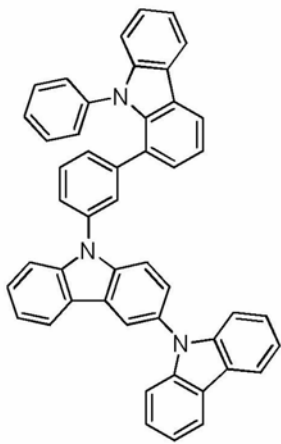
A4



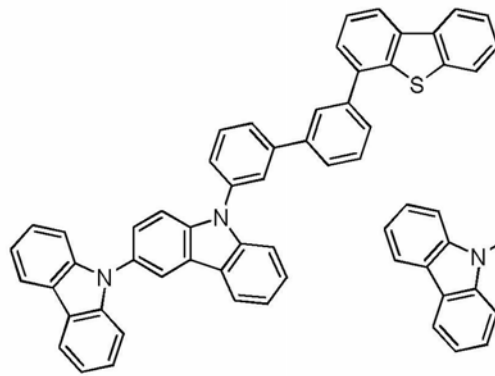
A5



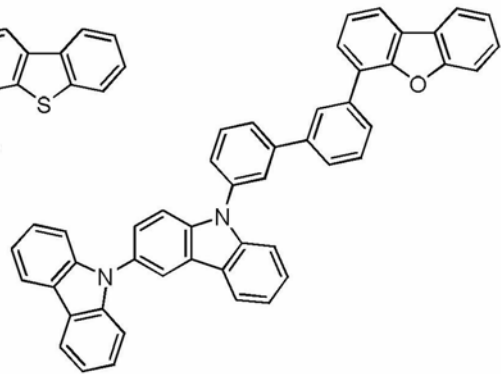
A6



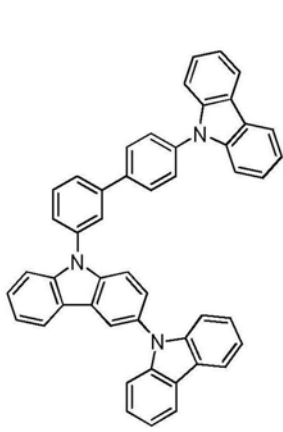
A7



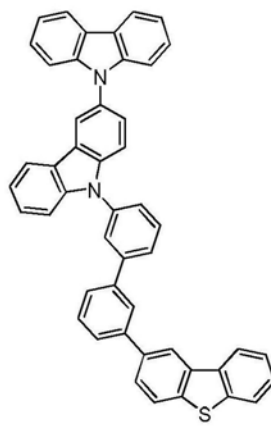
A8



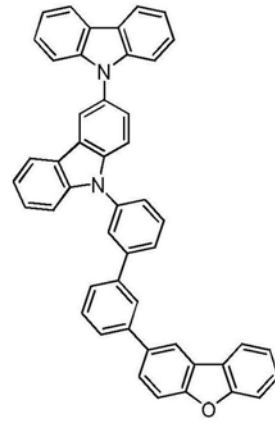
A9



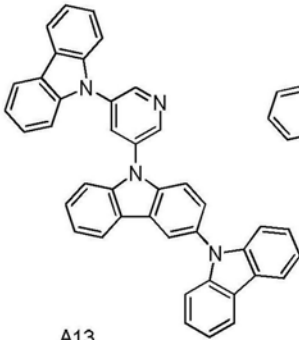
A10



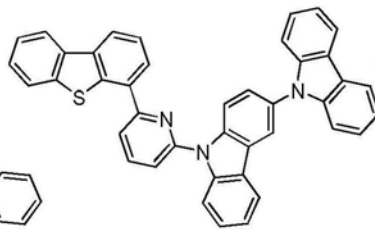
A11



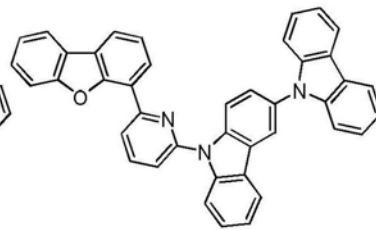
A12



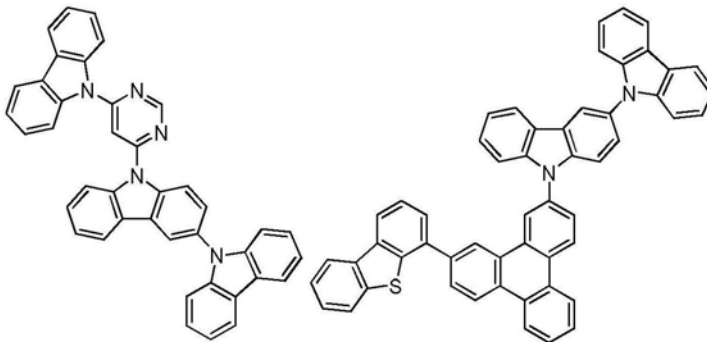
A13



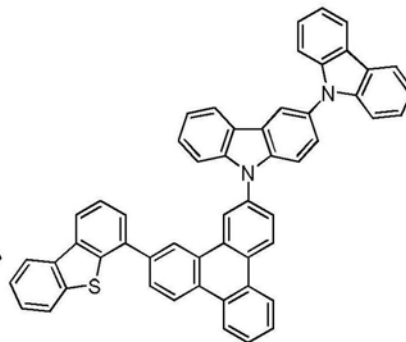
A14



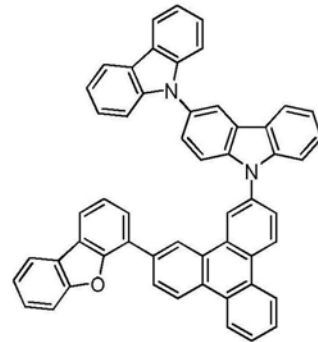
A15



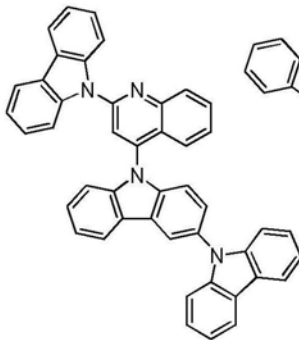
A16



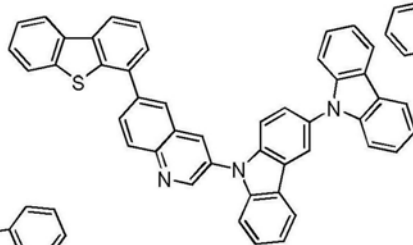
A17



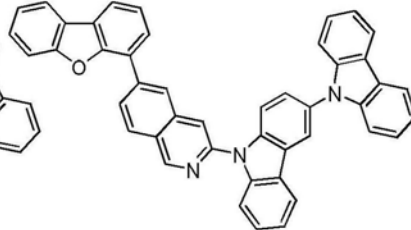
A18



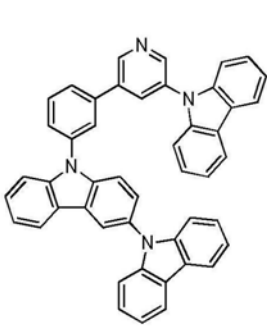
A19



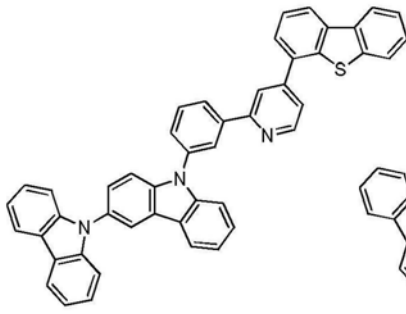
A20



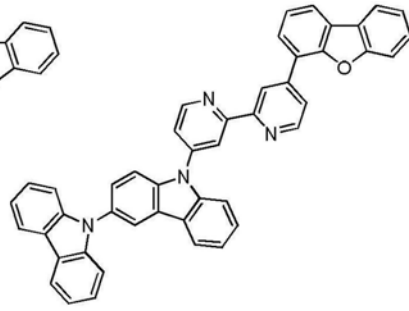
A21



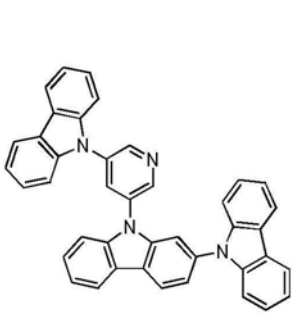
A22



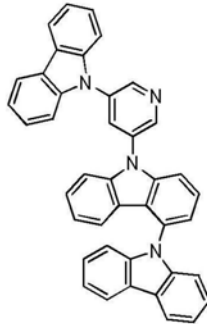
A23



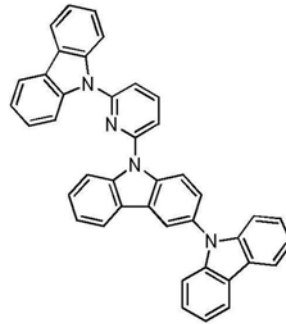
A24



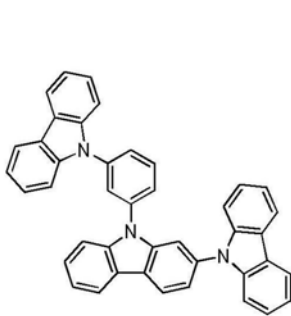
A25



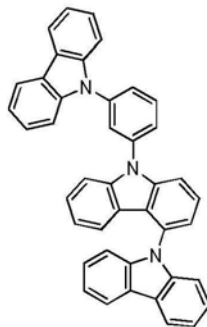
A26



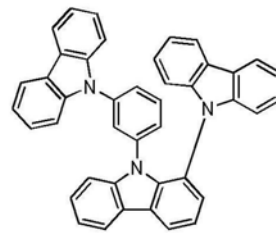
A27



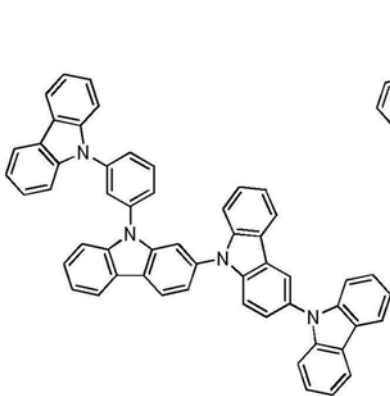
A28



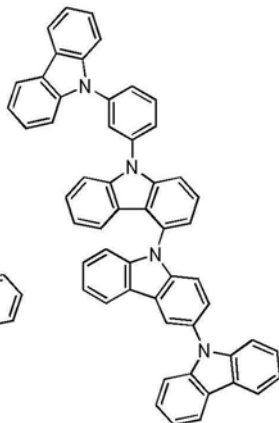
A29



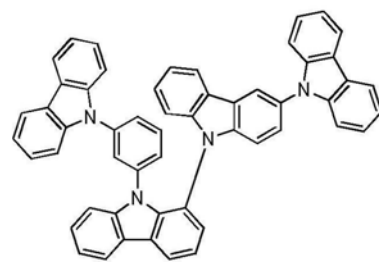
A30



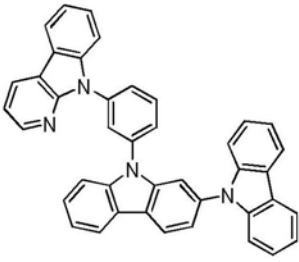
A31



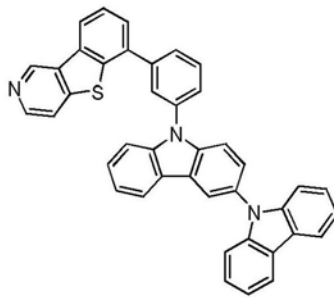
A32



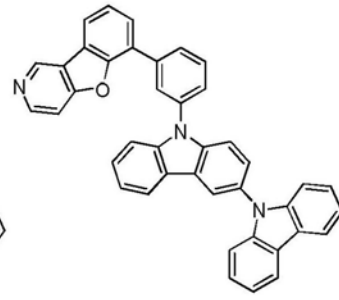
A33



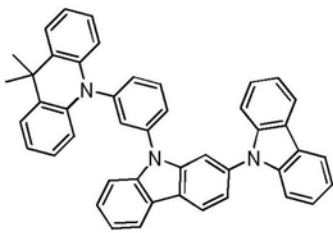
A34



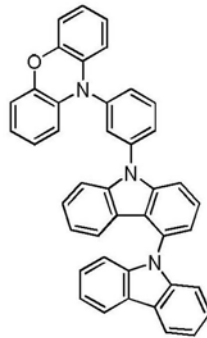
A35



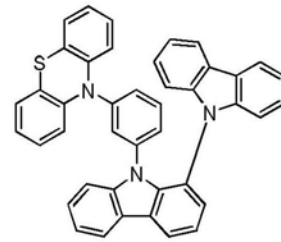
A36



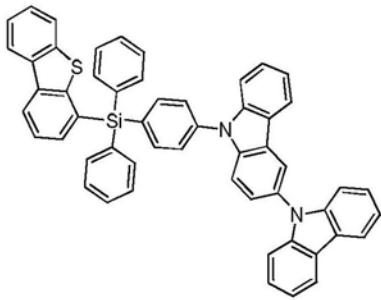
A37



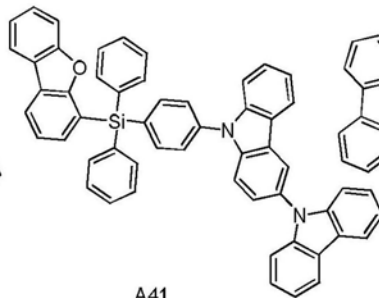
A38



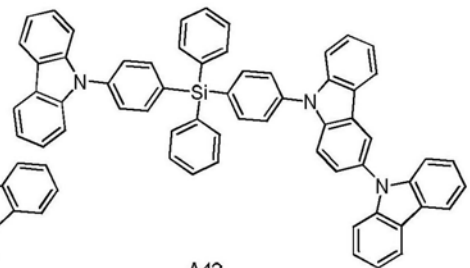
A39



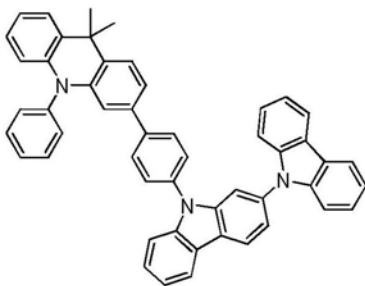
A40



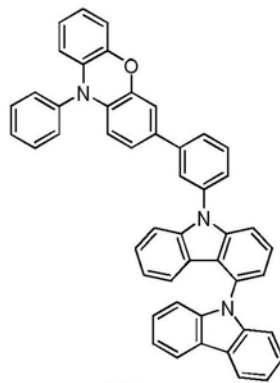
A41



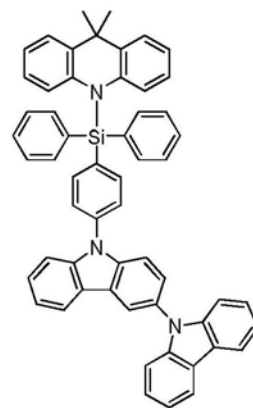
A42



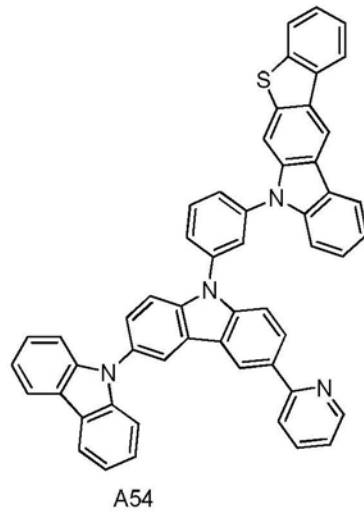
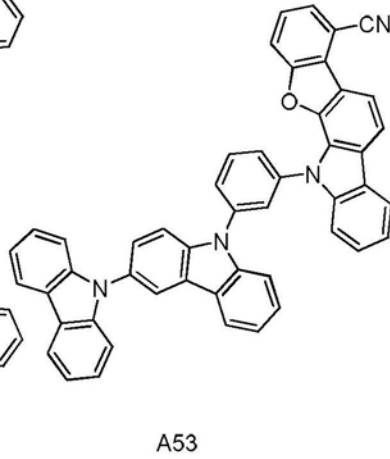
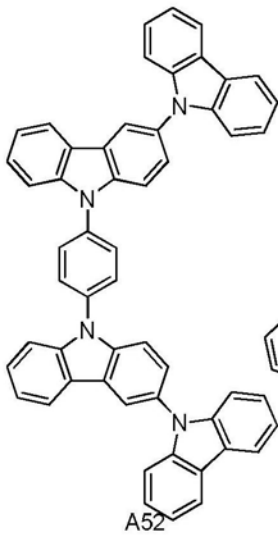
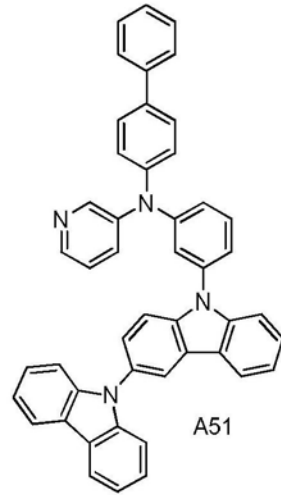
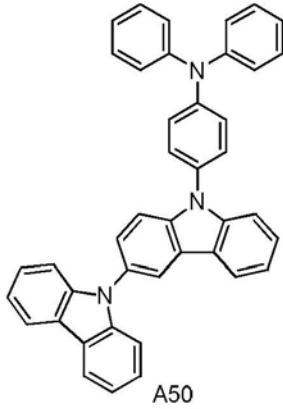
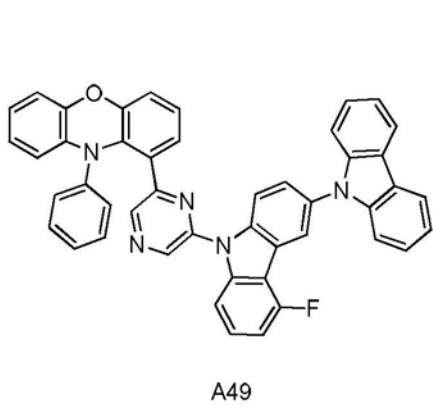
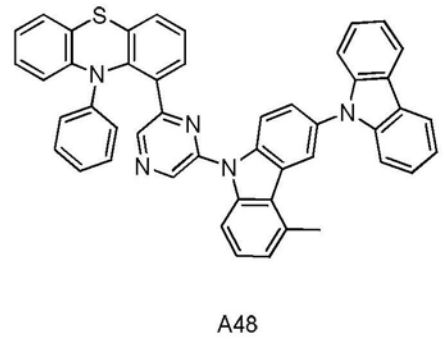
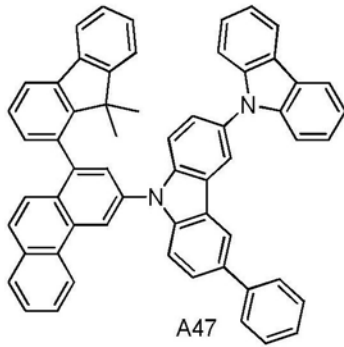
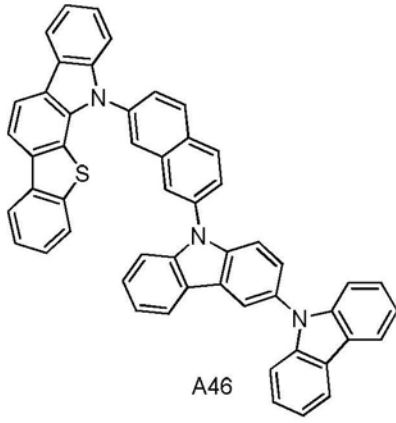
A43

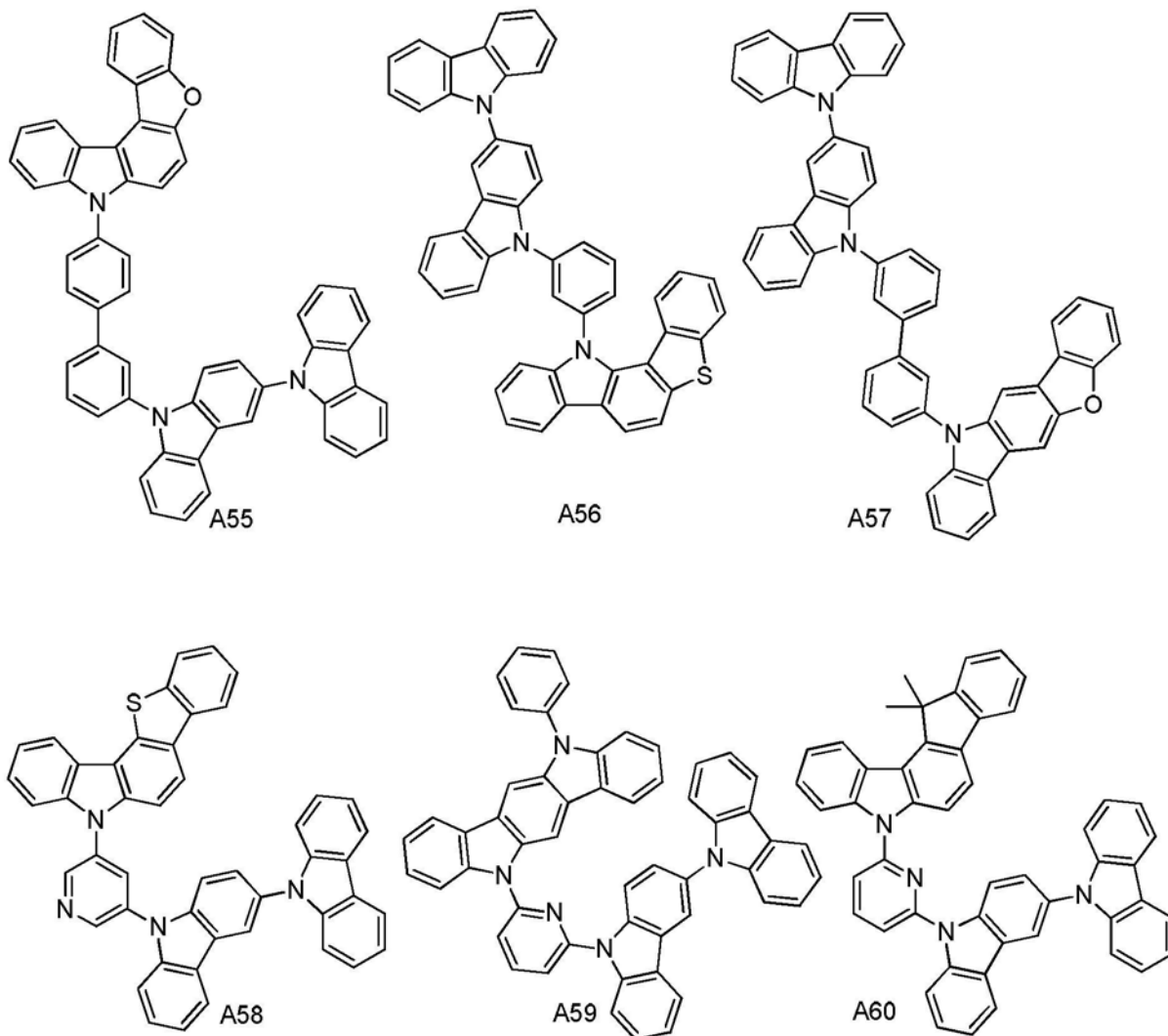


A44

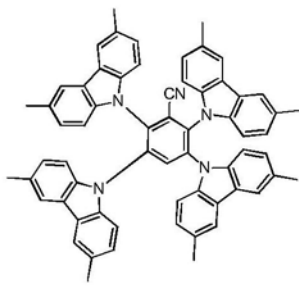


A45

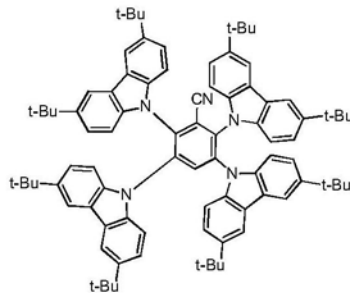




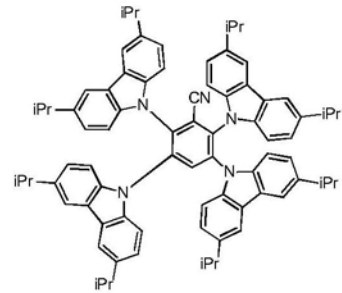
14. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述第二化合物采用如下任一结构式的化合物:



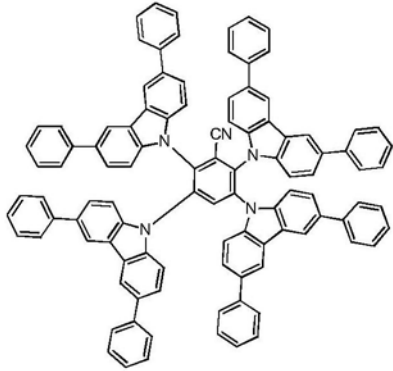
B1



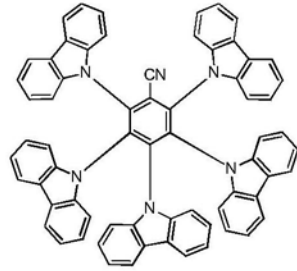
B2



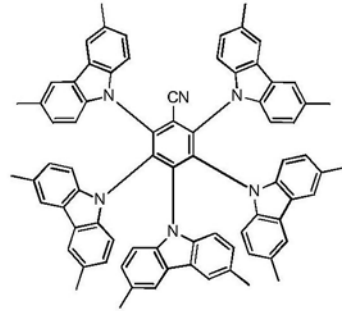
B3



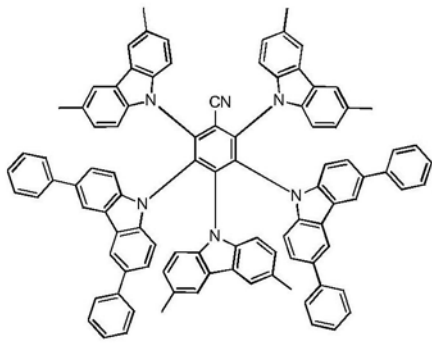
B4



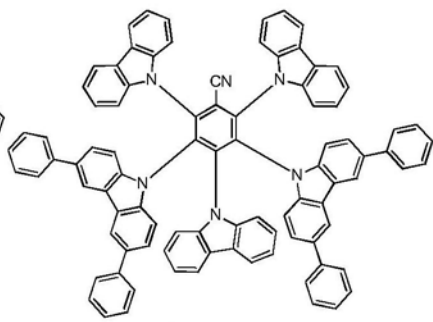
B5



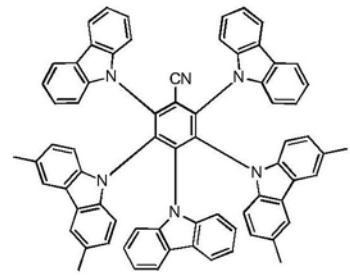
B6



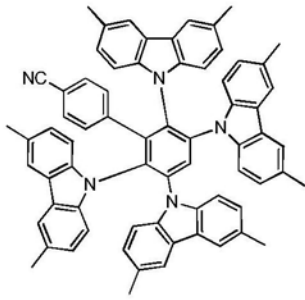
B7



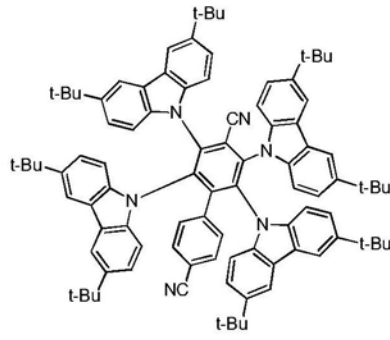
B8



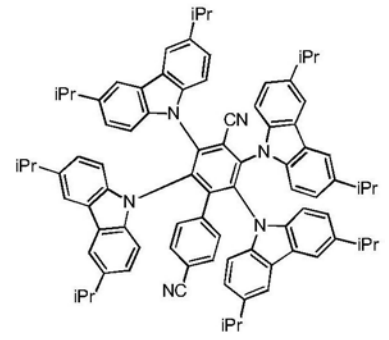
B9



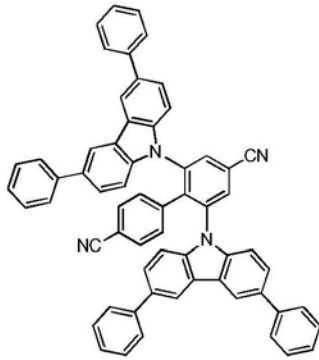
B10



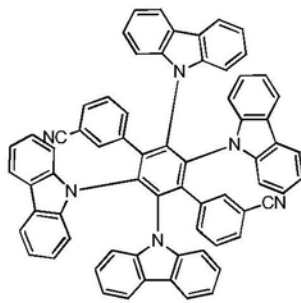
B11



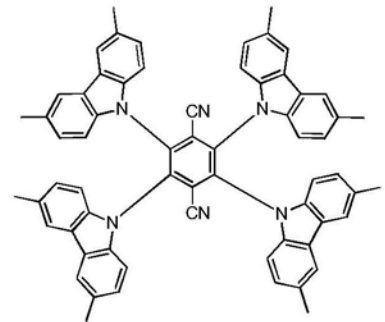
B12



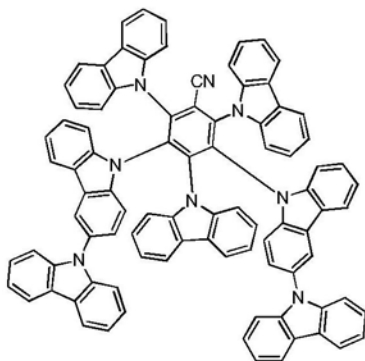
B13



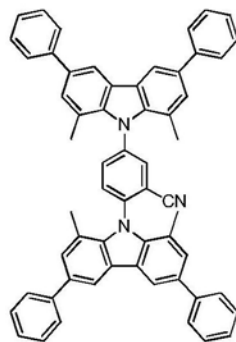
B14



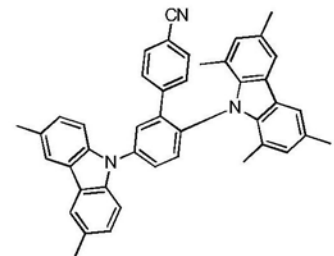
B15



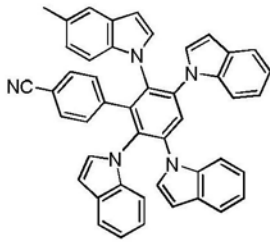
B16



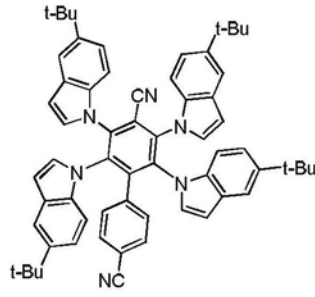
B17



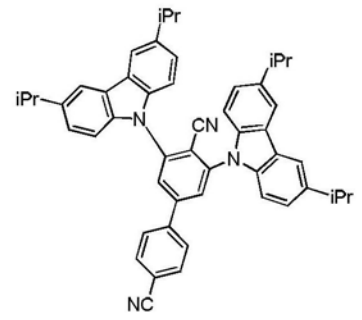
B18



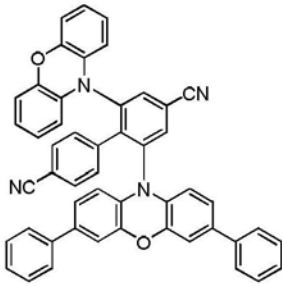
B19



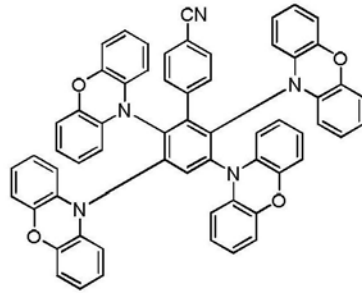
B20



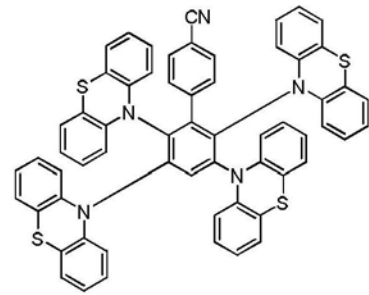
B21



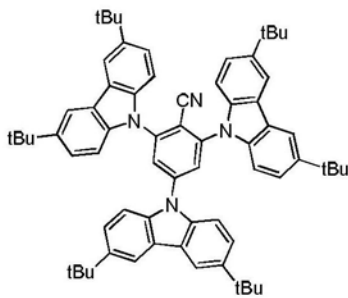
B22



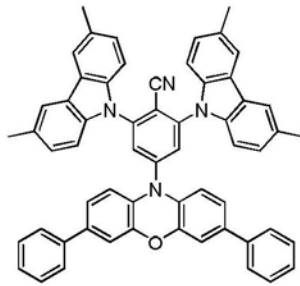
B23



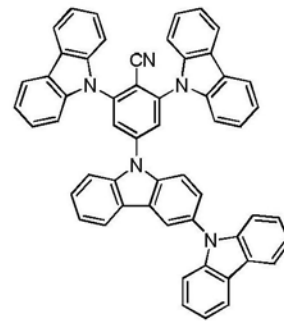
B24



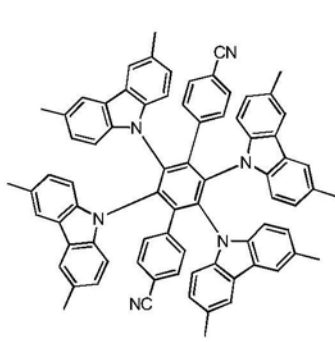
B25



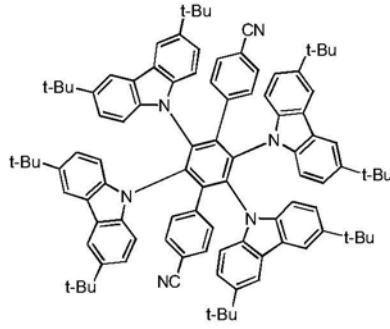
B26



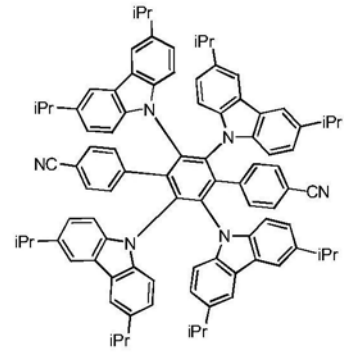
B27



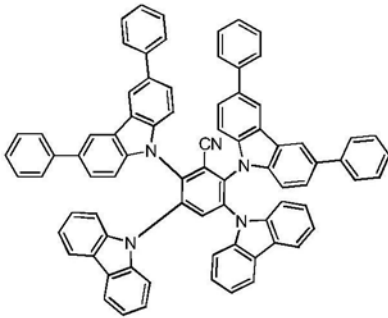
B28



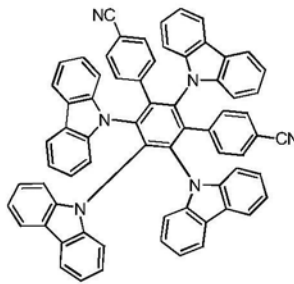
B29



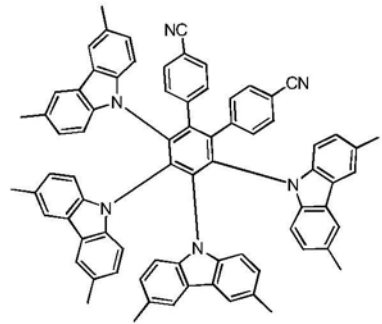
B30



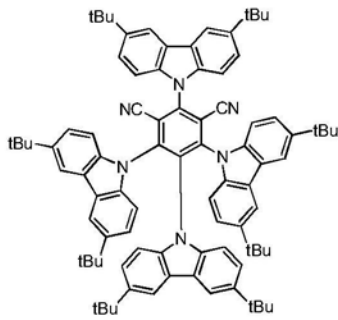
B31



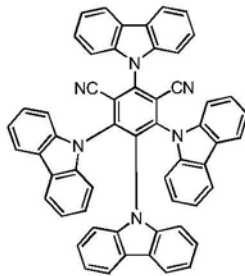
B32



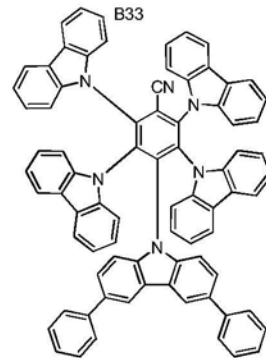
B33



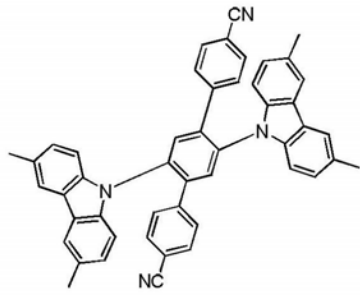
B34



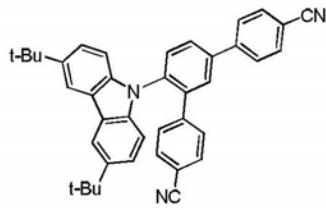
B35



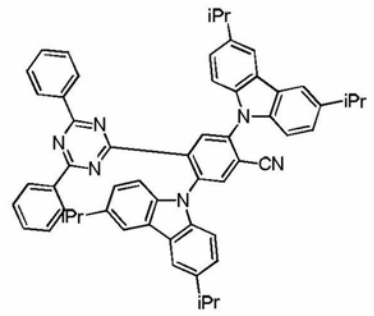
B36



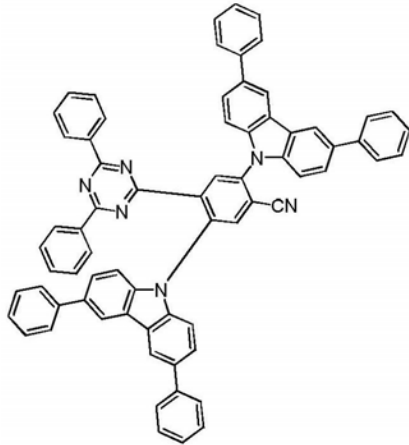
B37



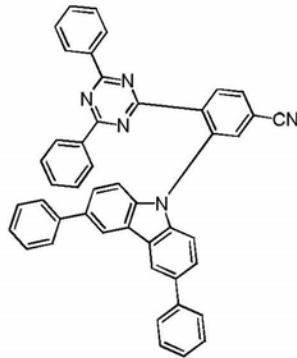
B38



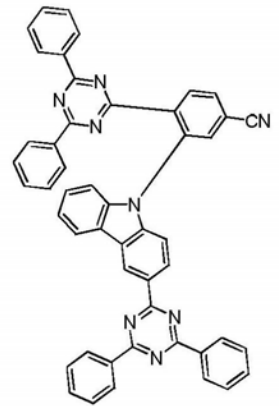
B39



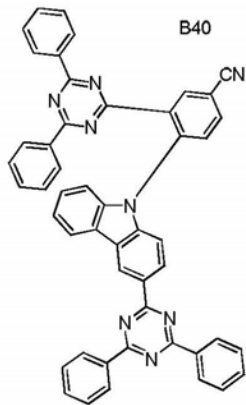
B40



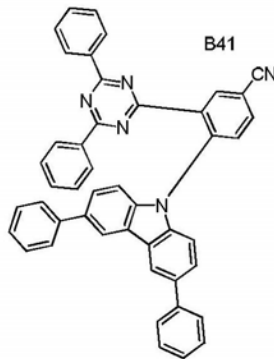
B41



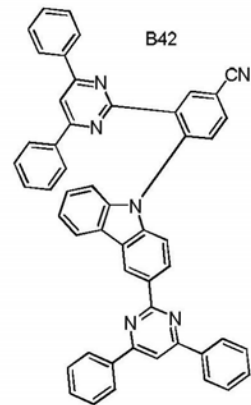
B42



B43



B44



B45

15. 权利要求1~14中的组合物,在有机电致发光器件中的应用。

16. 一种有机电致发光器件,包括第一电极、第二电极和插入在所述第一电极和第二电极之间的至少包含发光层的一层或多层的有机层,其特征在于,所述有机层中含有权利要求1~14中的组合物。

## 一种有机电致发光材料组合

[0001] 本发明涉及一种有机化合物材料组合,其可以用作有机电致发光器件发光层;本发明还涉及该化合物在有机电致发光器件中的应用。

### 背景技术

[0002] 当前,OLED显示技术已经在智能手机,平板电脑等领域获得应用,进一步还将向电视等大尺寸应用领域扩展,但是,和实际的产品应用要求相比,OLED的发光效率和使用寿命等性能还需要进一步提升。

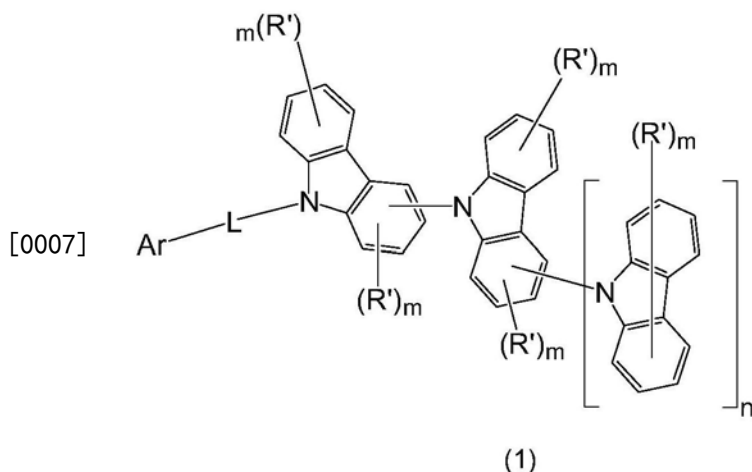
[0003] OLED中最早利用的染料是纯有机小分子发光材料。基于此类材料的器件,寿命长并且效率滚降小。但是,材料只能利用25%的单重态(S1)能量发光,而占75%的三重态(T1)能量因为自旋禁阻的原因只能通过非辐射跃迁的途径损失掉。1998年,美国普林斯顿大学的Forrest等首次报道了基于T1发光的PHOLEDs。利用重金属 Pt原子造成的旋轨耦合效应使得T1在室温下即可有效的发光,从而能够理论上实现100%的内量子效率。但是,同样也是因为重金属的存在,使得磷光染料的价格昂贵,特别是稀有金属Ir配合物。2012年,日本九州大学的 Adachi教授发现的基于三线态-单线态跃迁的热激活延迟荧光(TADF)材料利用环境热量可实现能量从三线态激发态向单线态激发态的逆向系间窜越,无需使用高成本的稀有金属即可实现高发光效率。但是TADF材料在实现高效率的同时,实现长寿命的难度大。

[0004] 在磷光材料体系中,通过发光层中主客体掺杂可以有效地提高OLED的效率,但是在荧光材料体系中,由于三线态激子的辐射跃迁是禁阻的,对电致发光材料的贡献很小,三线态能量的损失导致器件效率较低。

### 发明内容

[0005] 如上所述,为了在有机电致发光器件中得到高的发光效率,降低器件的效率滚降,本发明提供一种有机电致发光器件用的有机发光材料组合物,其作为发光层主体,该材料组合中含有一类具有TADF性质的化合物。通过使用本发明所述材料组合,可实现激子在主体材料上复合形成激子,并通过反向系间穿越过程实现三线态激子能量的利用,使得有机电致发光器件的效率和寿命得到很大提升。

[0006] 本发明的组合物包含通式(1)所示的第一化合物和通式(2)所示的第二化合物,



[0008] 其中，

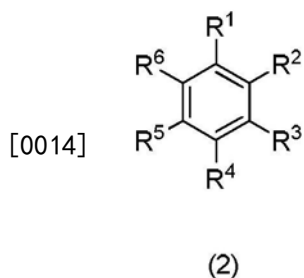
[0009] 在通式(1)中，

[0010] n选自0或1；Ar独立地选自C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种；

[0011] L为单键、取代或未取代的C6~C30亚芳基或者取代或未取代的C3~C30亚杂芳基；

[0012] R'独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种，(R')<sub>m</sub>代表相应的芳香环上可以具有多个取代基，m为0~最大允许取代数；

[0013] 上述“取代或未取代”中的取代，表示被一个或多个选自C1~C12的烷基、C1~C12的烷氧基、C6~C30的芳基、C3~C30的杂芳基、氰基、羟基中的取代基所取代，取代基的连接键“—”划过环结构的表示方式，表示连接位点于该环结构上任意能够成键的位置，



[0015] 通式(2)中，R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>独立的选自氢、卤素、氰基、氰基苯基、硝基、C1~C12烷基、C3~C12的环烷基、C1~C12烷氧基或者取代或者未取代的C5~C60的含有两个以上稠合环的杂芳基，并且，R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>中的至少一个为氰基或者氰基苯基，且R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>中的至少一个为取代或者未取代的C5~C60含有两个以上稠合环的杂芳基，

[0016] 所述含有两个以上稠合环的杂芳基如式(3)所示，其中A环和/或B环独立的选自苯、呋喃、噻吩、噻唑、吡啶或嘧啶，中间的双线代表共轭双键；所述A环和/或B环可以进一步独立地与苯、呋喃、噻吩、噻唑、吡啶或嘧啶稠合；所述的苯、呋喃、噻吩、噻唑、吡啶或嘧啶，可以被一个或多个选自卤素、氨基、羟基、氰基、硝基，C1~C12的烷基、C3~C12的环烷基、C1~C12烷氧基、C6~C60的芳基或者C3~C60的杂芳基所取代；



[0018] 本发明所述的组合物能够用作有机发光器件的发光材料主体材料,尤其用作荧光材料主体时,可实现激子三线态能量的有效利用,使得有机分子的三线态激子通过热活化延迟荧光材料的反向系间穿越过程得到利用,从而大大提高了有机发光器件的效率。同时当用作磷光材料的主体时,通过使用本发明所述的组合物,可以使三线态激子分散在主体材料上,减少三线态激子在转移过程中三线态-三线态湮灭造成的能量损失,有效地降低了效率滚降,提高器件效率。

### 具体实施方式

[0019] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明,下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0020] 需要说明的是,本发明中,Ca~Cb的表达方式代表该基团具有的碳原子数为a~b,除非特殊说明,一般而言该碳原子数不包括取代基的碳原子数。本发明中,对于化学元素的表述包含化学性质相同的同位素的概念,例如“氢”的表述,也包括化学性质相同的“氘”、“氚”的概念。需要说明的是,在本发明中,也可以用“D”表示“氘”。

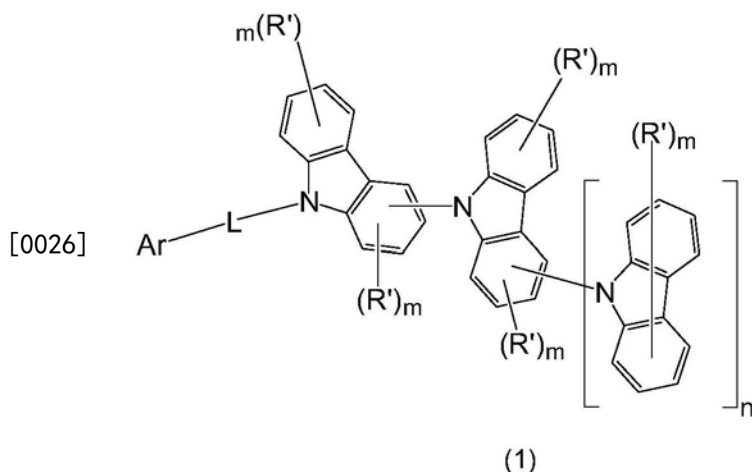
[0021] 在本说明书中,表述“取代或未取代的”表示被一个或多个选自以下的取代基取代:卤素、氰基、羟基、烷氧基、烷基、芳基、杂芳基,优选为氟、氰基、甲氧基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、联苯基、萘基、菲基、芴基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吡啶基、喹啉基、苯基吡啶基、吡啶基苯基等;或者没有取代基。

[0022] 在本说明书中,烷基可以为直链或支链的,且碳原子数没有特别限制,但优选为1~12个,进一步优选1~6。烷基的具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基等。

[0023] 在本说明书中,芳基没有特别限制,但优选具有6~30个碳原子。芳基的具体实例包括苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基等。

[0024] 在本说明书中,杂芳基为包含O、N、S、Si中的一个以上作为杂原子的杂芳基,碳原子数目优选为3-30个。杂芳基的具体实例包括噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基等。

[0025] 作为本发明的组合物包含通式(1)所示的第一化合物和通式(2)所示的第二化合物,



[0027] 其中，

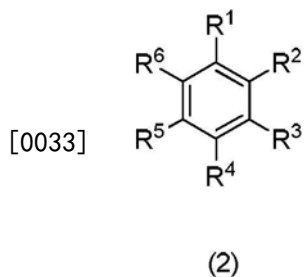
[0028] 在通式(1)中，

[0029] n选自0或1；Ar独立地选自C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种；

[0030] L为单键、取代或未取代的C6~C30亚芳基或者取代或未取代的C3~C30亚杂芳基；

[0031] R'独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种，(R')<sub>m</sub>代表相应的芳香环上可以具有多个取代基，m为0~最大允许取代数；

[0032] 上述“取代或未取代”中的取代，表示被一个或多个选自C1~C12的烷基、C1~C12的烷氧基、C6~C30的芳基(优选C6~C12的芳基)、C3~C30的杂芳基(优选C6~C12的杂芳基)、氰基、羟基中的取代基所取代，取代基的连接键“—”划过环结构的表示方式，表示连接位点于该环结构上任意能够成键的位置，



[0034] 通式(2)中，R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>独立的选自氢、卤素、氰基、氰基苯基、硝基、C1~C12烷基、C3~C12的环烷基、C1~C12烷氧基或者取代或者未取代的C5~C60的含有两个以上稠合环的杂芳基，并且，R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>中的至少一个为氰基或者氰基苯基，且R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>中的至少一个为取代或者未取代的C5~C60含有两个以上稠合环的杂芳基，

[0035] 所述含有两个以上稠合环的杂芳基如式(3)所示，其中A环和/或B环独立的选自苯、呋喃、噻吩、噻唑、吡啶或嘧啶，中间的双线代表共轭双键；所述A环和/或B环可以进一步独立地与苯、呋喃、噻吩、噻唑、吡啶或嘧啶稠合；所述的苯、呋喃、噻吩、噻唑、吡啶或嘧啶，可以被一个或多个选自卤素、氨基、羟基、氰基、硝基，C1~C12的烷基、C3~C12的环烷基、C1~C12烷氧基、C6~C60的芳基或者C3~C60的杂芳基所取代；



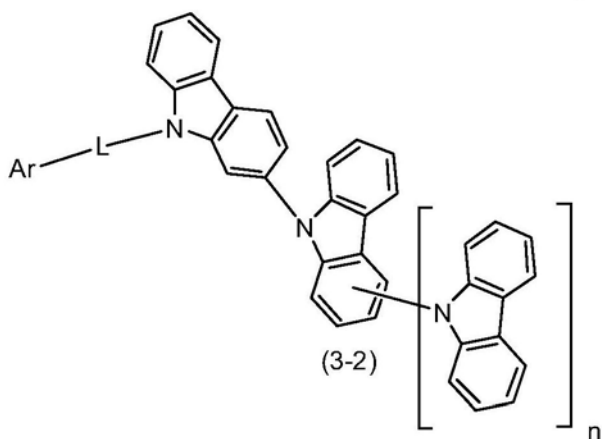
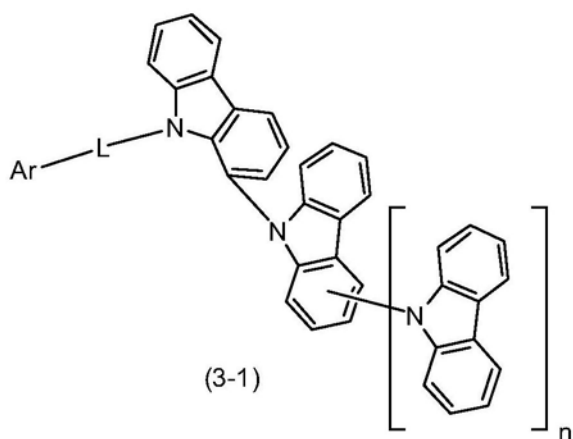
[0037] 优选在通式(2)所示的化合物中,  $R^1 \sim R^6$  独立的选自氰基、氰基苯基、C1~C12的烷基和C3~C12的环烷基、C1~C12烷氧基、取代或者未取代的C5~C60的含有两个以上稠合环的杂芳基, 并且,  $R^1 \sim R^6$  中的1或2个为氰基或者氰基苯基,  $R^1 \sim R^6$  中的2~5个为取代或者未取代的C5~C60的含有两个以上稠合环的杂芳基。

[0038] 发明人发现, 在发光层中组合使用上述通式(1)的化合物和上述通式(2)的化合物, 能够在提高器件效率、降低驱动电压、延迟器件寿命方面发挥协同作用, 与单独使用通式(1)的化合物和通式(2)的化合物的情况相比, 能够非常显著的提高效果。

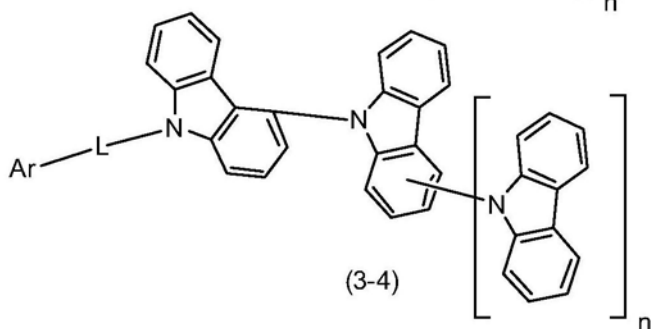
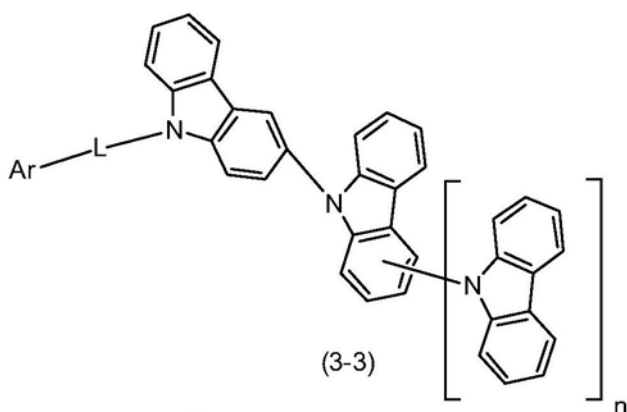
[0039] 作为C1~C12烷基的例子, 可例举与上述相同的例子, 作为C6~C30芳基的例子可举出: 苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、苝基、蒎基、荧蒽基、苯并[a]蒽基、苯并[c]菲基、三亚苯基、苯并[k]荧蒽基、苯并[g]蒎基、苯并[b]三亚苯基、苝基、茈萘基等, 其中优选苯基、萘基、更优选苯基; 作为C3~C30杂芳基, 具体的例如可举出: 吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、喹啉基、异喹啉基、萘啶基、酞嗪基、喹喔啉基、喹唑啉基、菲啶基、吡啶基、菲咯啉基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、四唑基、吡啶基、苯并咪唑基、吡啶基、咪唑并吡啶基、苯并三唑基、咪唑基、呋喃基、噻吩基、噁唑基、噻唑基、异噁唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并异噁唑基、苯并异噻唑基、苯并噁二唑基、苯并噻二唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、哌啶基、吡咯烷基、哌嗪基、吗啉基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噁嗪基等, 但是并不限于这些。

[0040] 上述的通式(1)所示的化合物中, 进一步优选L为单键、或者选自取代或未取代的C6~C30亚芳基或者取代或未取代的含1~2个N原子的C3~C30亚杂芳基的情况。

[0041] 从进一步提高器件的效率方面出发, 通式(1)所示的化合物优选为下式(3-1)-(3-4)所示的化合物,



[0042]



[0043] 其中的Ar,L,n与上述含义相同,

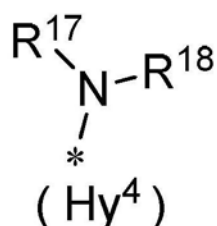
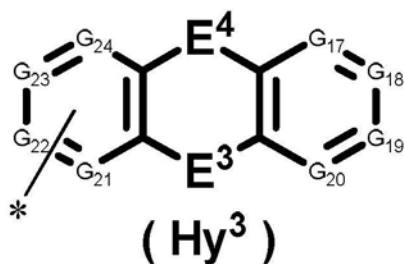
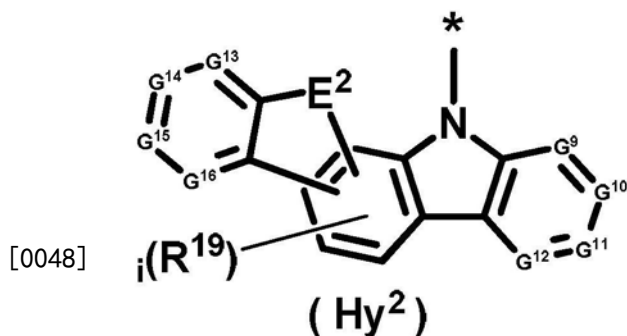
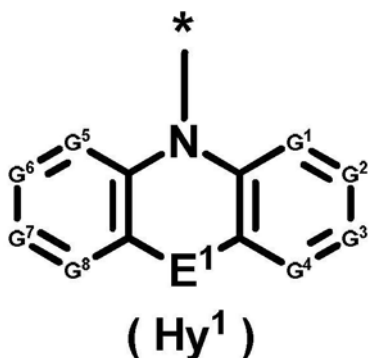
[0044] Ar为取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种。

[0045] 作为本发明的通式(1)化合物中的Ar,其进一步优选为C3~C30杂芳基,发明人还

发现,当中Ar为C3~C30富电子基团时,本发明的提高器件效率,降低驱动电压的效果能够得到更好的发挥。这里所述的富电子基团是指哈密特值 $\rho$ 大于零的基团, $\rho$ 值越大,则负电性越强。所述哈密特值是指对特定基团电荷亲和力的表征,是吸电子基团(正哈密特值)或给电子基团(负哈密特值)的度量。在Thomas H.Lowry和Katheleen Schueller Richardson, "Mechanism and Theory In Organic Chemistry", New York, 1987, 143-151页中更详细描述了哈密特方程,此处引作参考。

[0046] 作为C3~C30富电子基团的例子,可以举出例如具有咪唑结构的C3~C30杂芳基,上述例举的取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基也通常是富电子基团。但是C3~C30富电子基团并不限于这些基团。

[0047] 作为取代或未取代的C3~C30富电子基团的例子,还可以例举下述通式Hy<sup>1</sup>、Hy<sup>2</sup>、Hy<sup>3</sup>、或Hy<sup>4</sup>表示的基团,



[0049] \*表示与L的连接位点;

[0050] 式(Hy<sup>1</sup>)中, E<sup>1</sup>选自单键、CR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、NR<sup>22</sup>、O、S或Si, G<sup>1</sup>-G<sup>8</sup>分别独立的选自CR<sup>11</sup>或N;

[0051] 式(Hy<sup>2</sup>)中, E<sup>2</sup>选自CR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>、NR<sup>25</sup>、O或S, G<sup>9</sup>-G<sup>16</sup>分别独立的选自CR<sup>12</sup>或N; i选自0~2的整数;

[0052] 式(Hy<sup>3</sup>)中, E<sup>3</sup>和E<sup>4</sup>选自单键、CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>、NR<sup>15</sup>、O、S或Si, 且E<sup>3</sup>和E<sup>4</sup>不同时为单键, G<sup>17</sup>-G<sup>24</sup>分别独立的选自CR<sup>16</sup>或N;

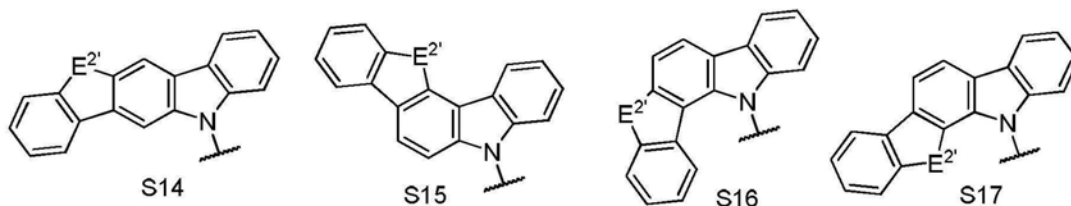
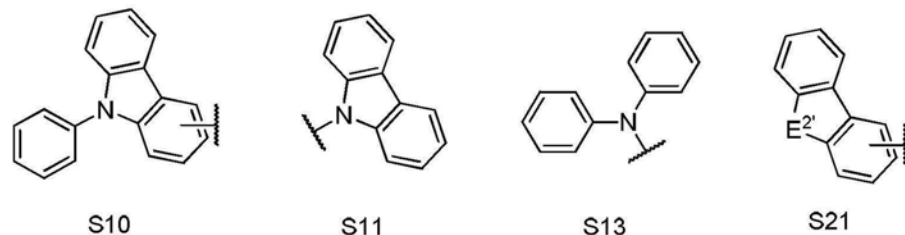
[0053] 式(Hy<sup>4</sup>)中, R<sup>17</sup>和R<sup>18</sup>独立地选自取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>杂芳基中的一种;

[0054] R<sup>20</sup>~R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>~R<sup>25</sup>和R<sup>13</sup>~R<sup>15</sup>彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>杂芳基中的一种;

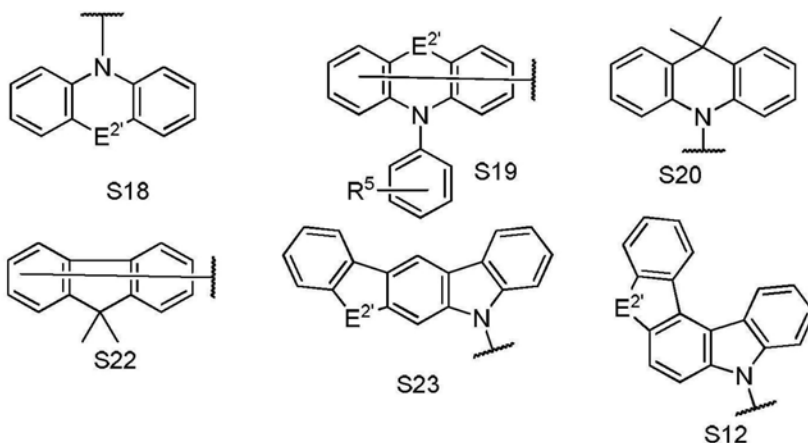
[0055] R<sup>19</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>和R<sup>16</sup>彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>芳基氨基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>杂芳基氨基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>杂芳基中的一种;

[0056] 上述的R<sup>19</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>和R<sup>16</sup>中相邻的两个之间可以稠合成环, 或者R<sup>19</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>和R<sup>16</sup>各自独立地可以与相连接的苯环稠合形成C<sub>9</sub>~C<sub>30</sub>芳基或杂芳基, 所形成的芳基或杂芳基任选地被0、1、2、3、4或5个各自独立地选自取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>烷基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>杂芳基中的取代基所取代。

[0057] Ar为富电子基团的例子, 还可以举出以下取代或未取代下述S10-S23所示的结构:



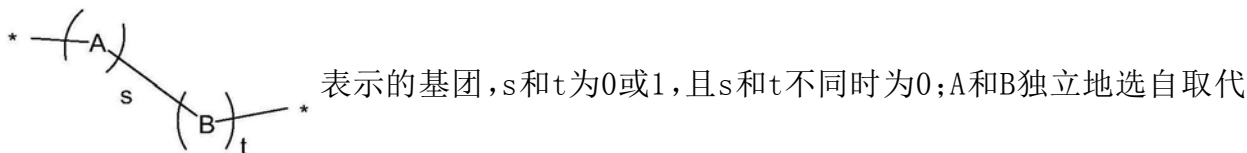
[0058]



结构式 S10-S23中:波浪形代表连接位点; $E^{2'}$  选自O或S。

[0059] 上述通式(1)所示的化合物中,L中不包含亚三嗪基,其原因可能是,亚三嗪基的吸电子效应过强,造成化合物的LUMO能级过低,从而电子注入到主体上,而不是具有TADF性质的第二化合物上,占比75%的三线态激子能量无法通过反向系间穿越过程得以有效利用,从而无法完成本发明的技术效果。

[0060] 从形成高三线态能级材料的设计角度考虑,通式(1)化合物的L优选为L为单键、或



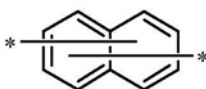
或者未取代的以下结构:



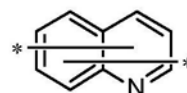
S1



S2

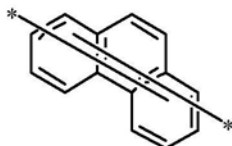


S3

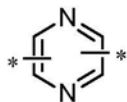


S4

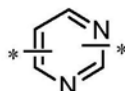
[0061]



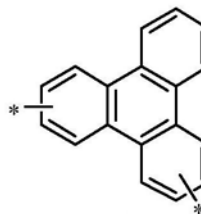
S5



S6



S7

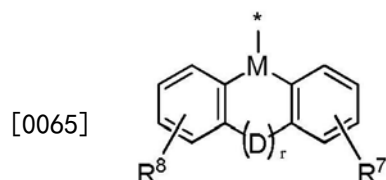


S8

[0062] \*表示连接位点,

[0063] 优选地A和B独立地选自上述取代或者未取代的S1、S3、S5、S8中的基团。

[0064] 所述的式(3)为式(4)所示,



式(4)

[0066] 式(4)中,上的\*表示与式(2)中的苯环连接的连接位点;

[0067] M选自N或者CH; $R^8$ 和 $R^7$ 的数量分别为0、1、2或3个;当存在多个 $R^8$ 时, $R^8$ 相同或者不同;当存在多个 $R^7$ 时, $R^7$ 相同或者不同;

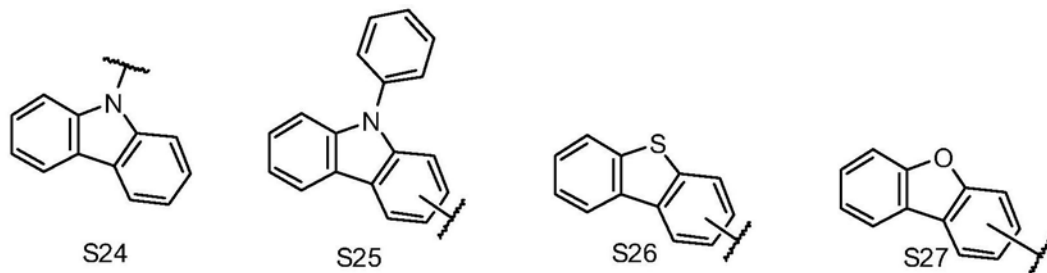
[0068]  $R^8$ 和 $R^7$ 独立的选自C1~C12的烷基、C3~C12的环烷基、C1~C12烷氧基、取代或未取代的C6~C60的芳基、取代或未取代的C3~C60杂芳基、卤素、氨基、羟基、氰基、硝基中的一种;

[0069] r为0或1;当r为1时,D为-NH-、-O-、-S-、-C( $R^cR^d$ )-;

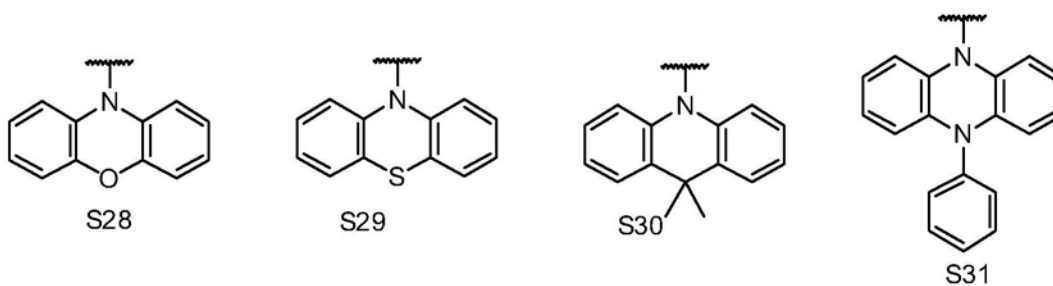
[0070]  $R^c$ 和 $R^d$ 独立的选自C1~C10的烷基、C3~C12的环烷基、取代或未取代的C6~C20的芳基、取代或未取代的C3~C20杂芳基中的一种。

[0071] 作为上述式(3)所示的结构,进一步可优选为取代或者未取代的以下的结构,波浪

线代表连接位置，

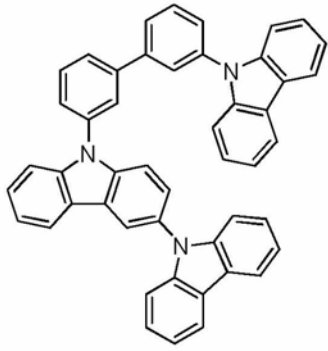


[0072]

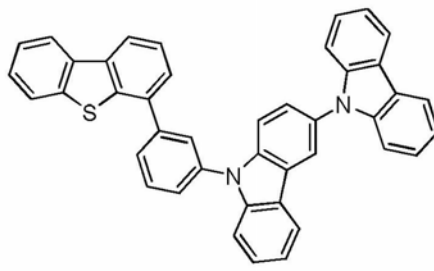


[0073] 作为本发明的第一化合物的具体例子(即通式(1)化合物),可以采用如下任一结构式的化合物:

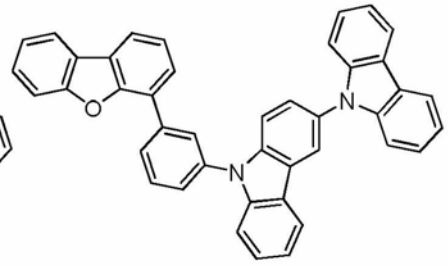
[0074]



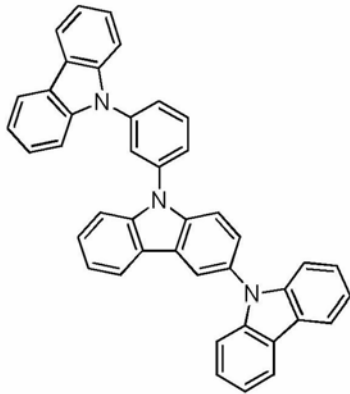
A1



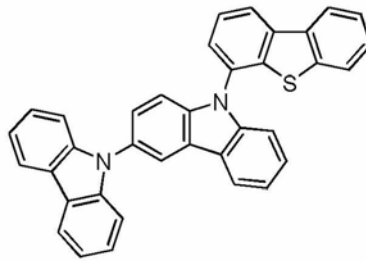
A2



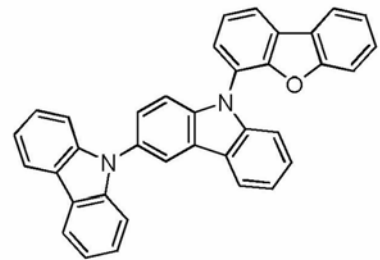
A3



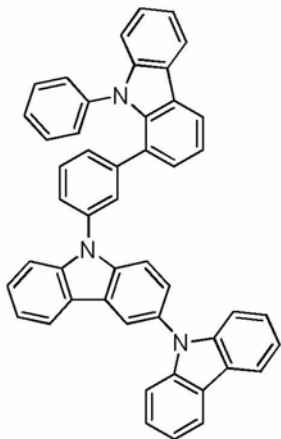
A4



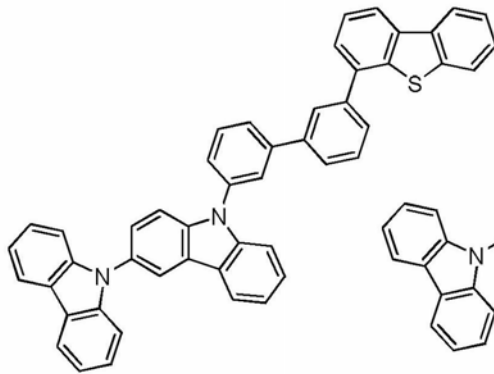
A5



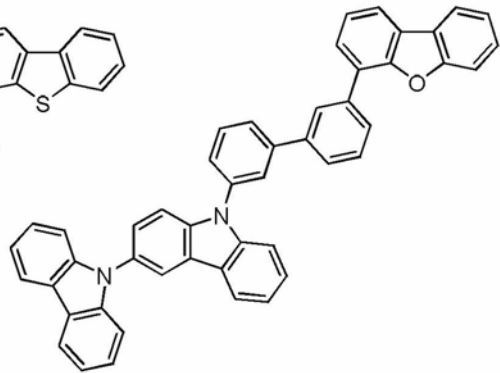
A6



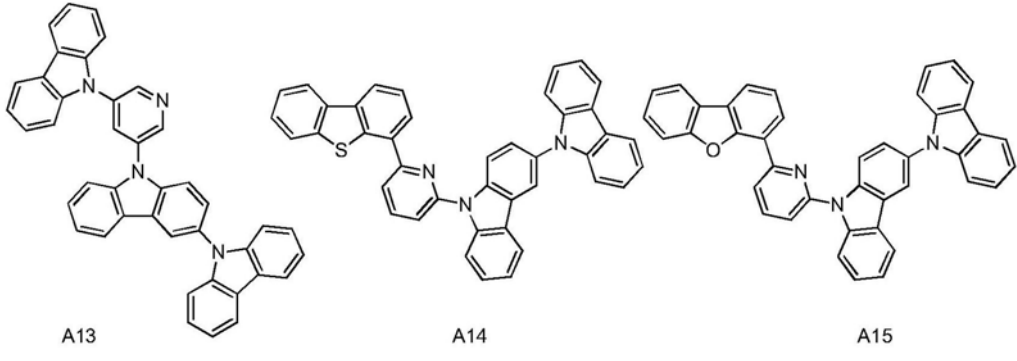
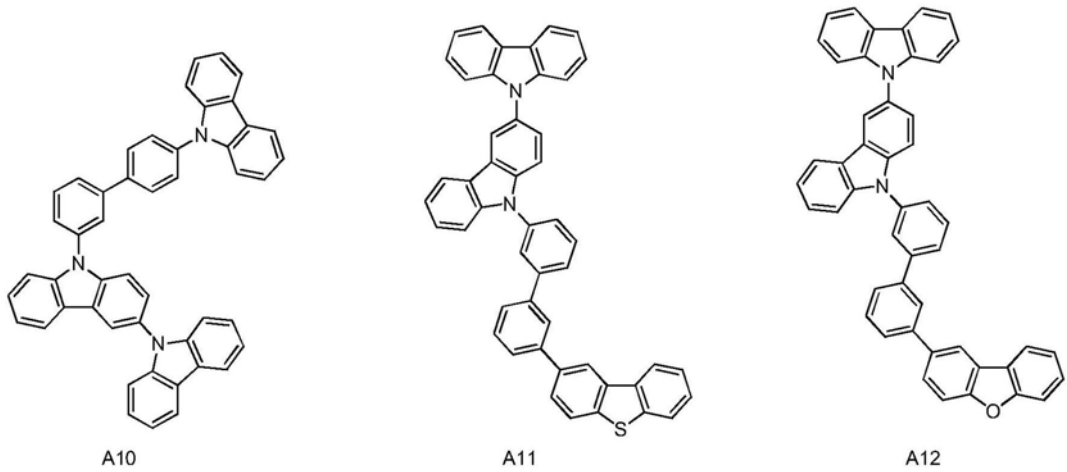
A7



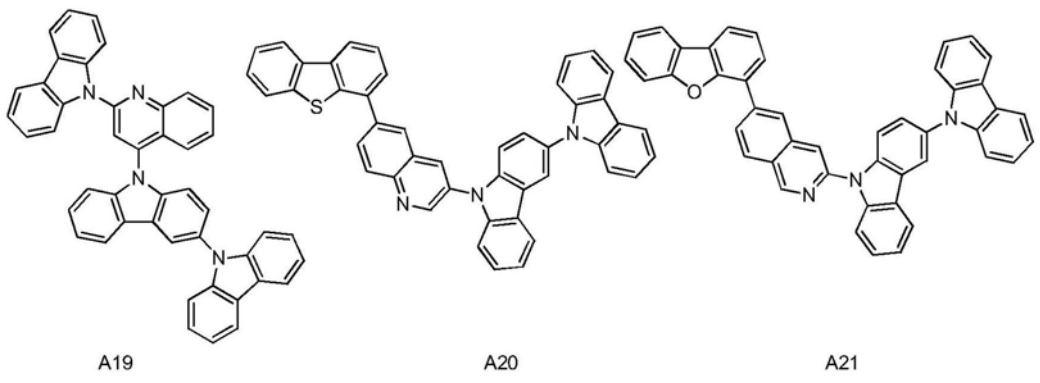
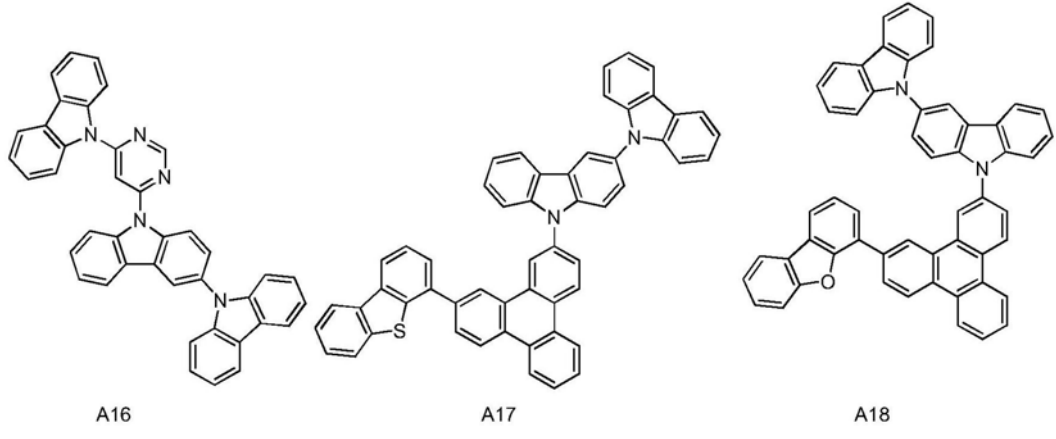
A8

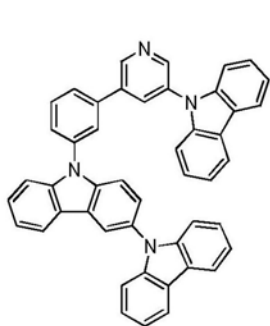


A9

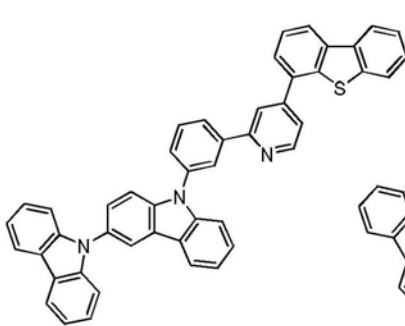


[0075]

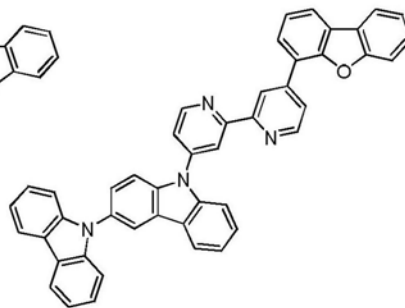




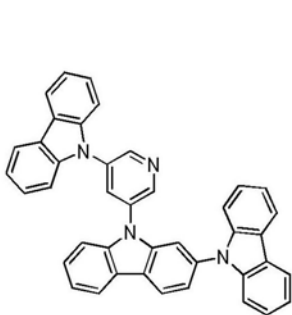
A22



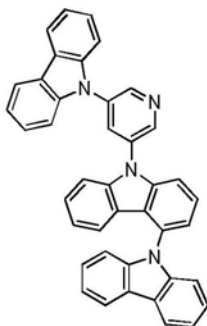
A23



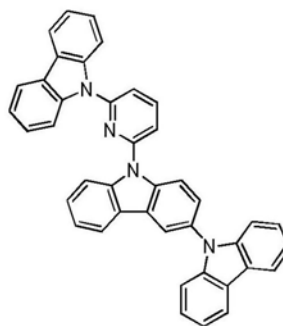
A24



A25

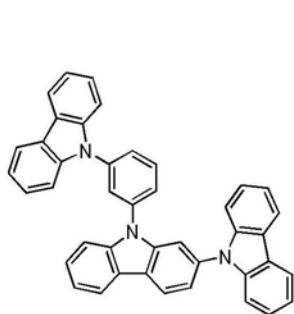


A26

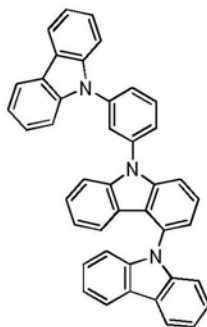


A27

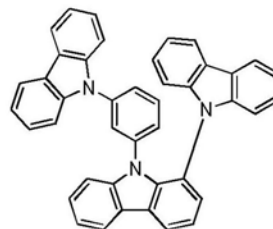
[0076]



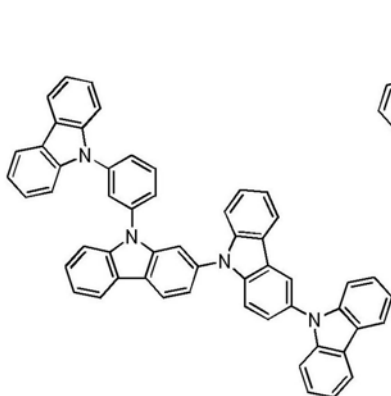
A28



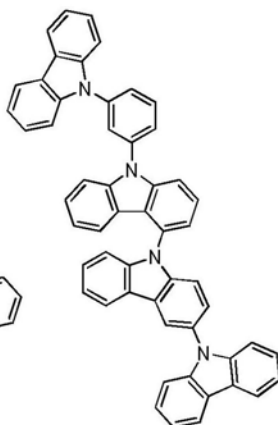
A29



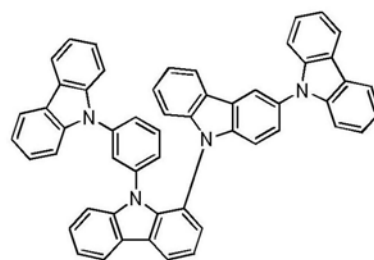
A30



A31

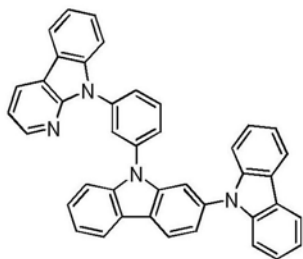


A32

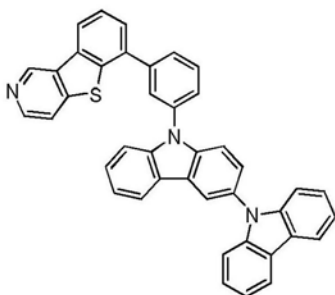


A33

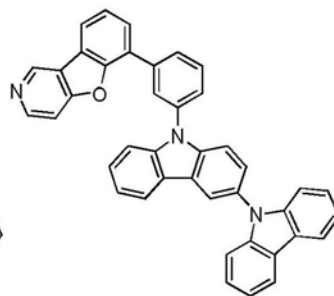
[0077]



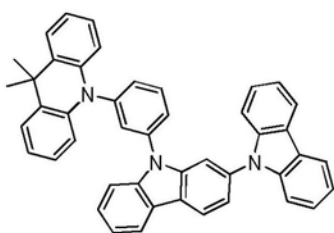
A34



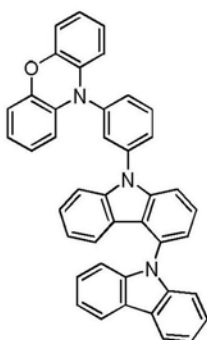
A35



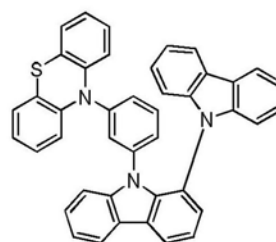
A36



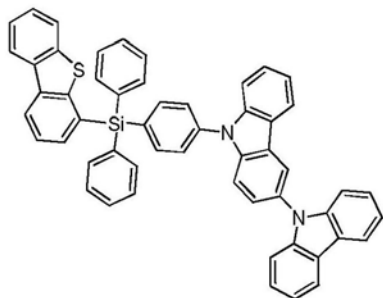
A37



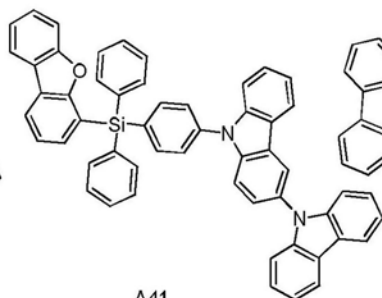
A38



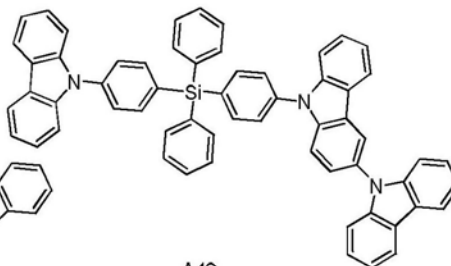
A39



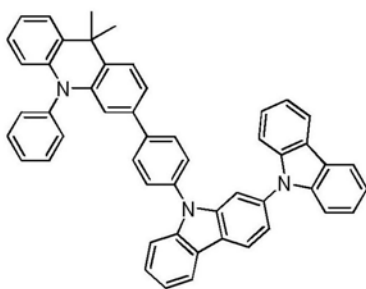
A40



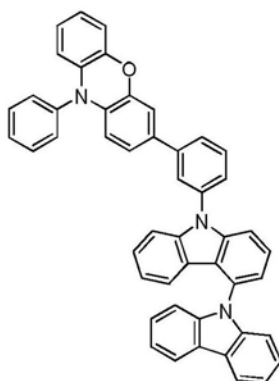
A41



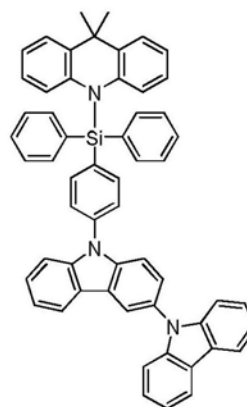
A42



A43

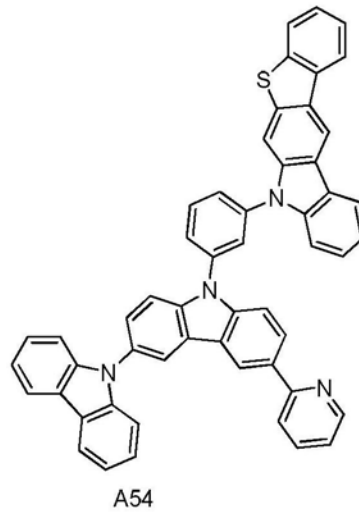
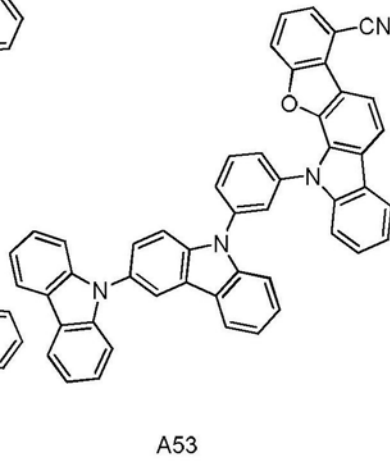
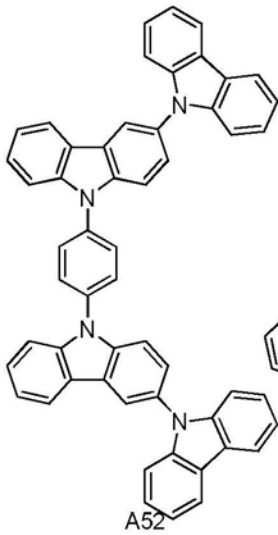
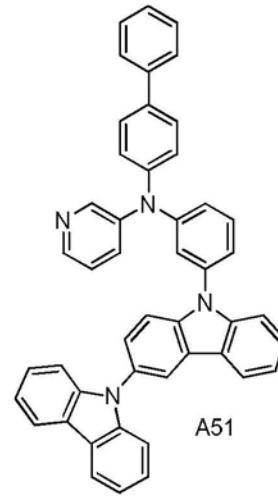
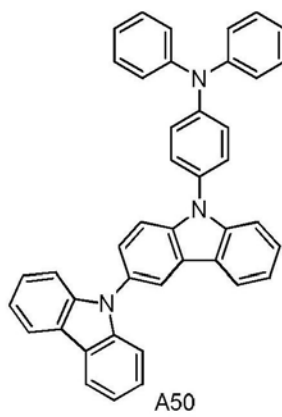
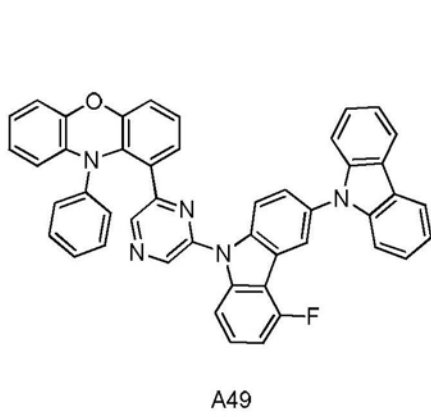
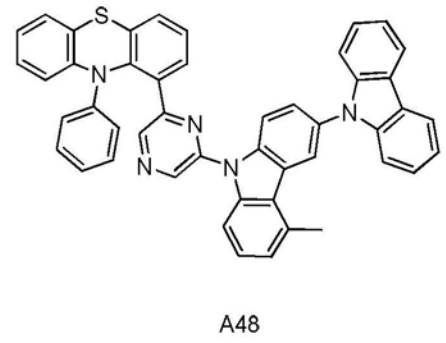
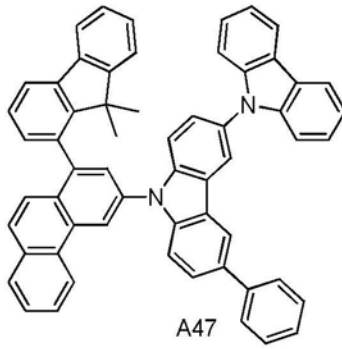
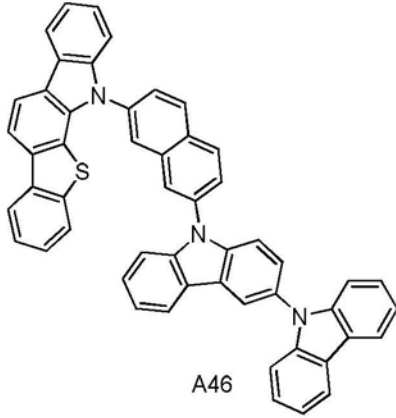


A44

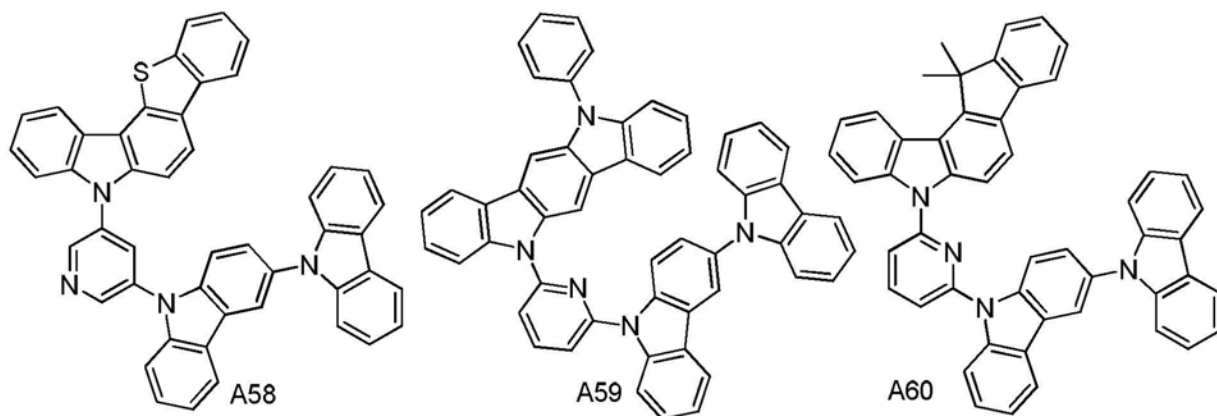
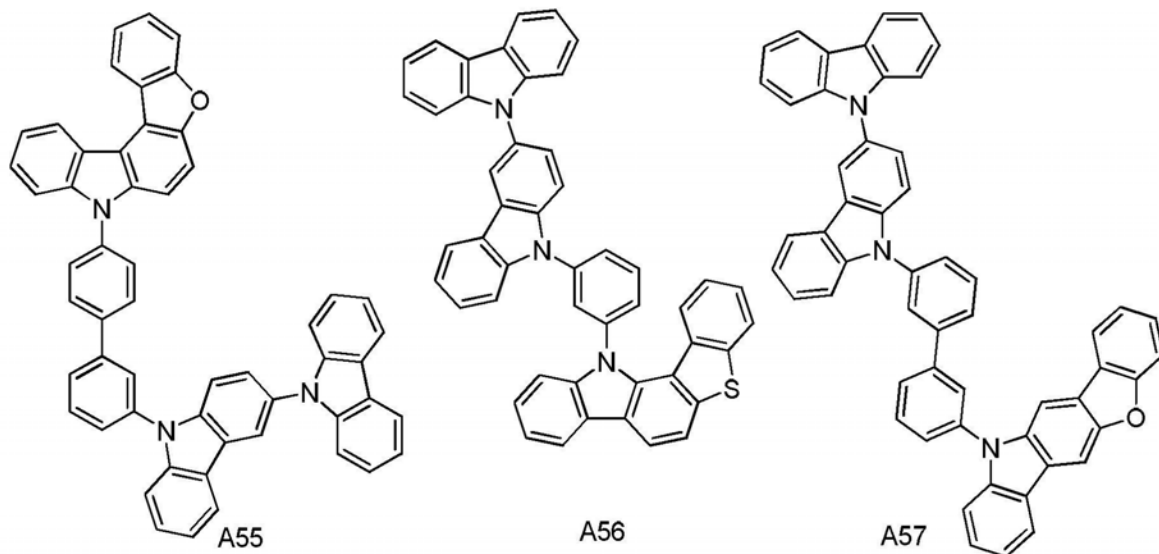


A45

[0078]

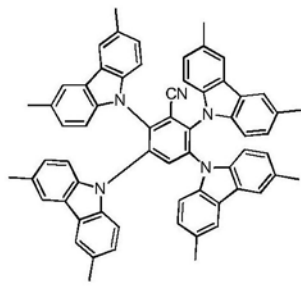


[0079]

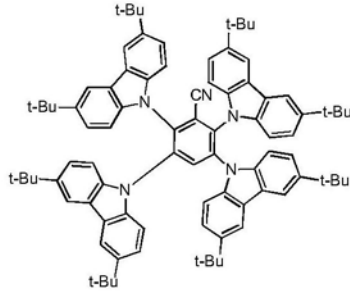


[0080] 作为本发明的第二化合物(即通式(2)化合物)的具体例子,可以采用如下任一结构式的化合物:

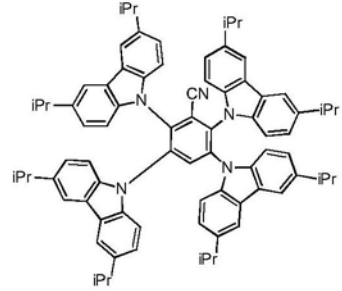
[0081]



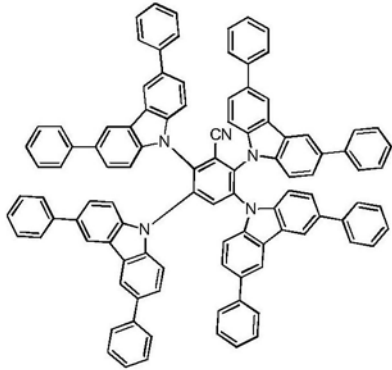
B1



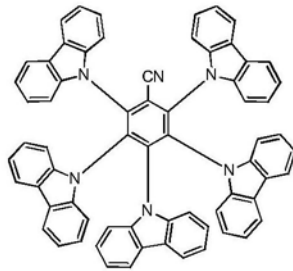
B2



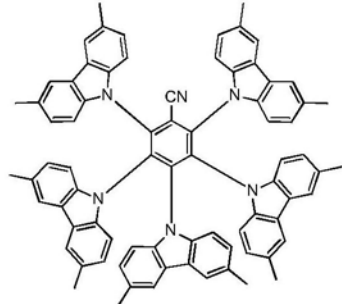
B3



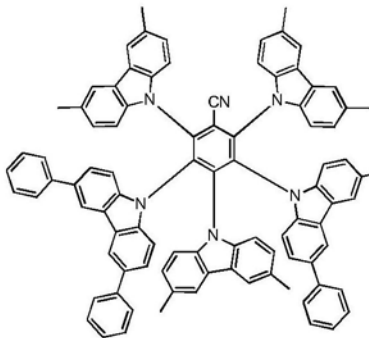
B4



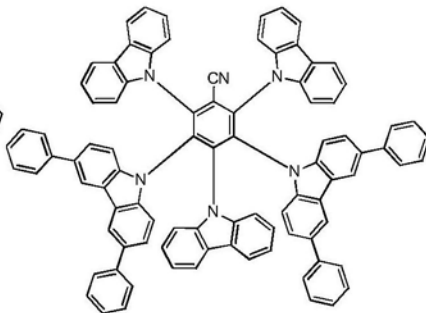
B5



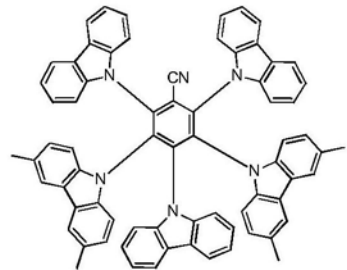
B6



B7

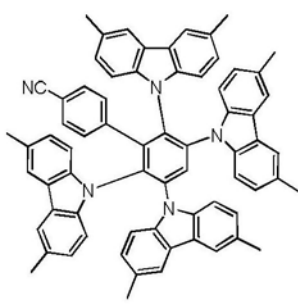


B8

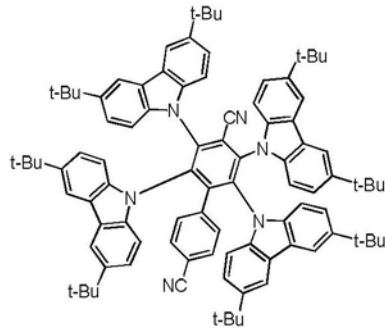


B9

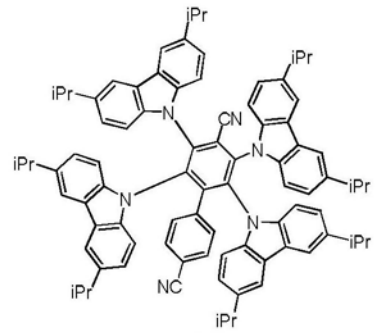
[0082]



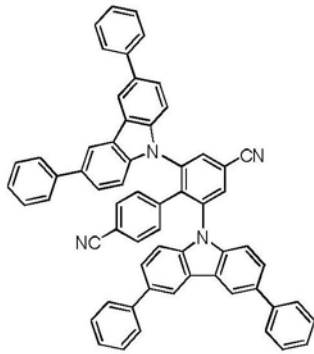
B10



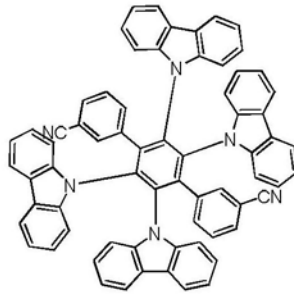
B11



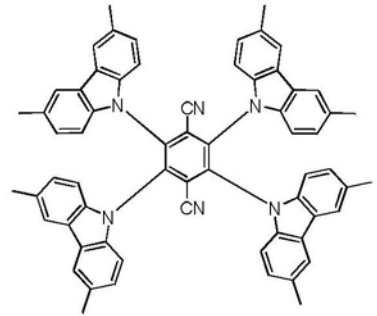
B12



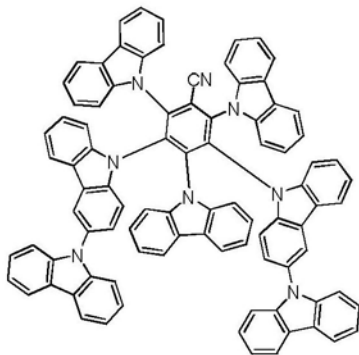
B13



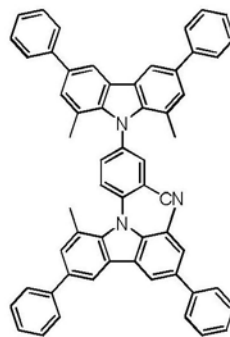
B14



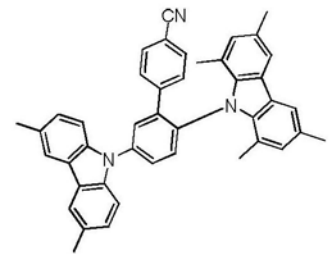
B15



B16

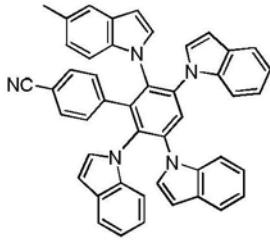


B17

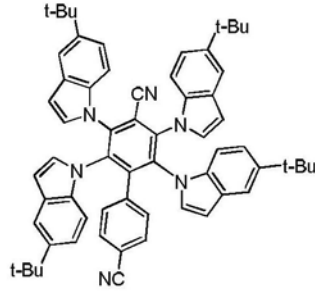


B18

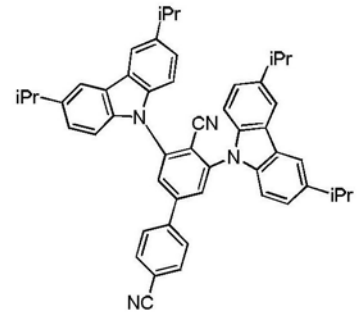
[0083]



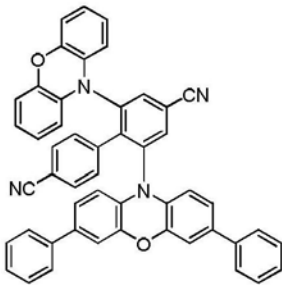
B19



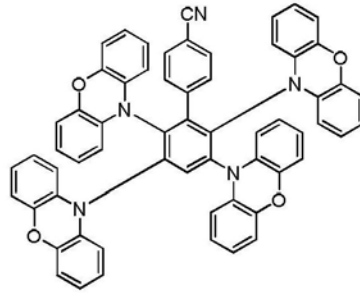
B20



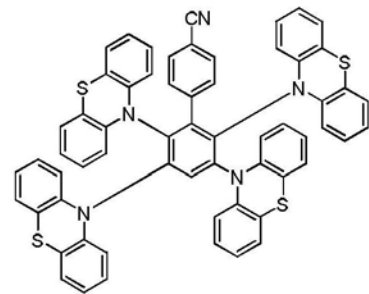
B21



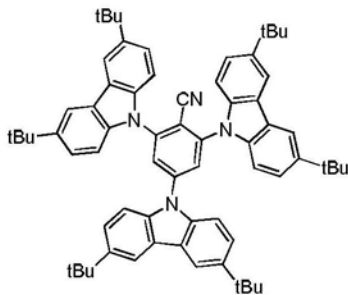
B22



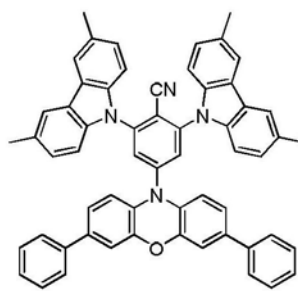
B23



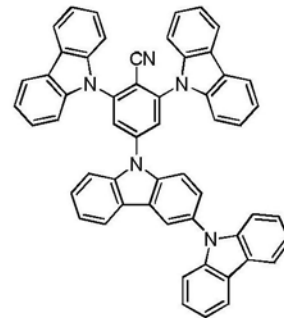
B24



B25

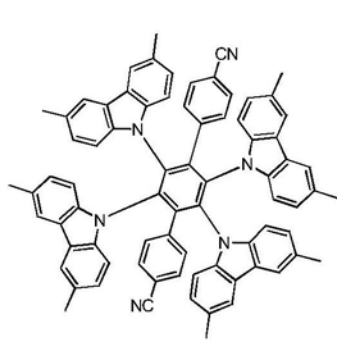


B26

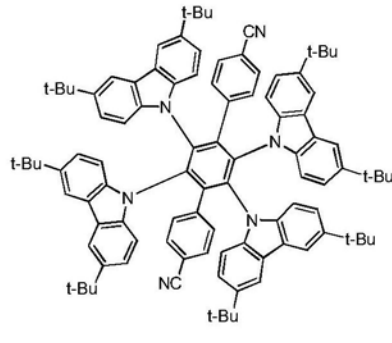


B27

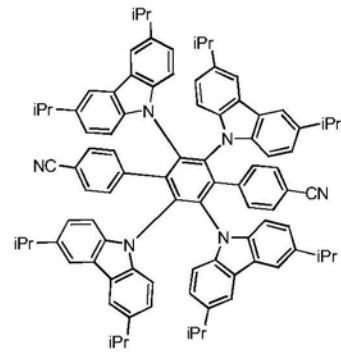
[0084]



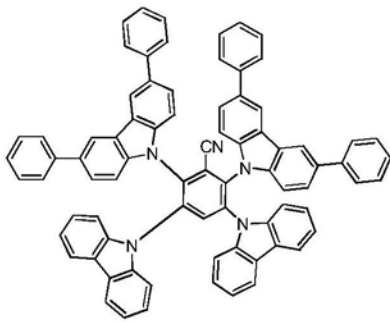
B28



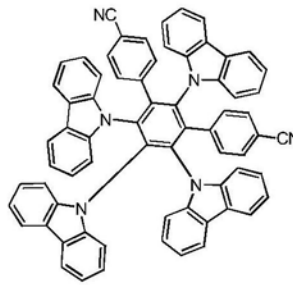
B29



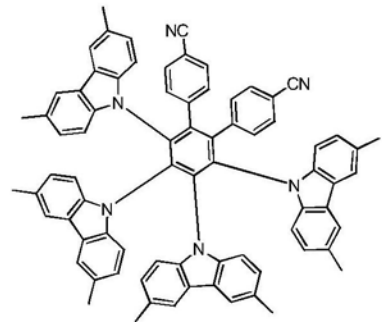
B30



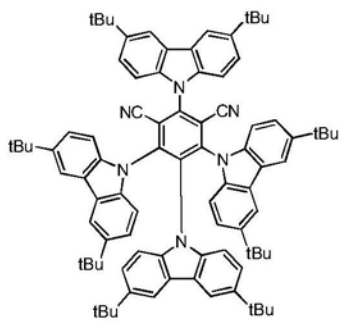
B31



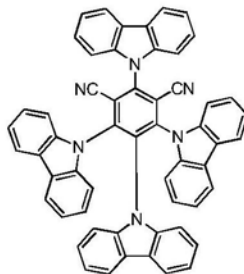
B32



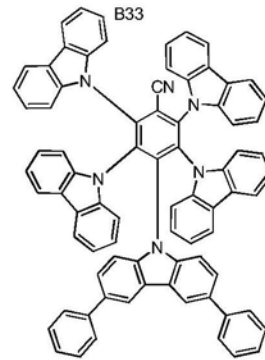
B33



B34

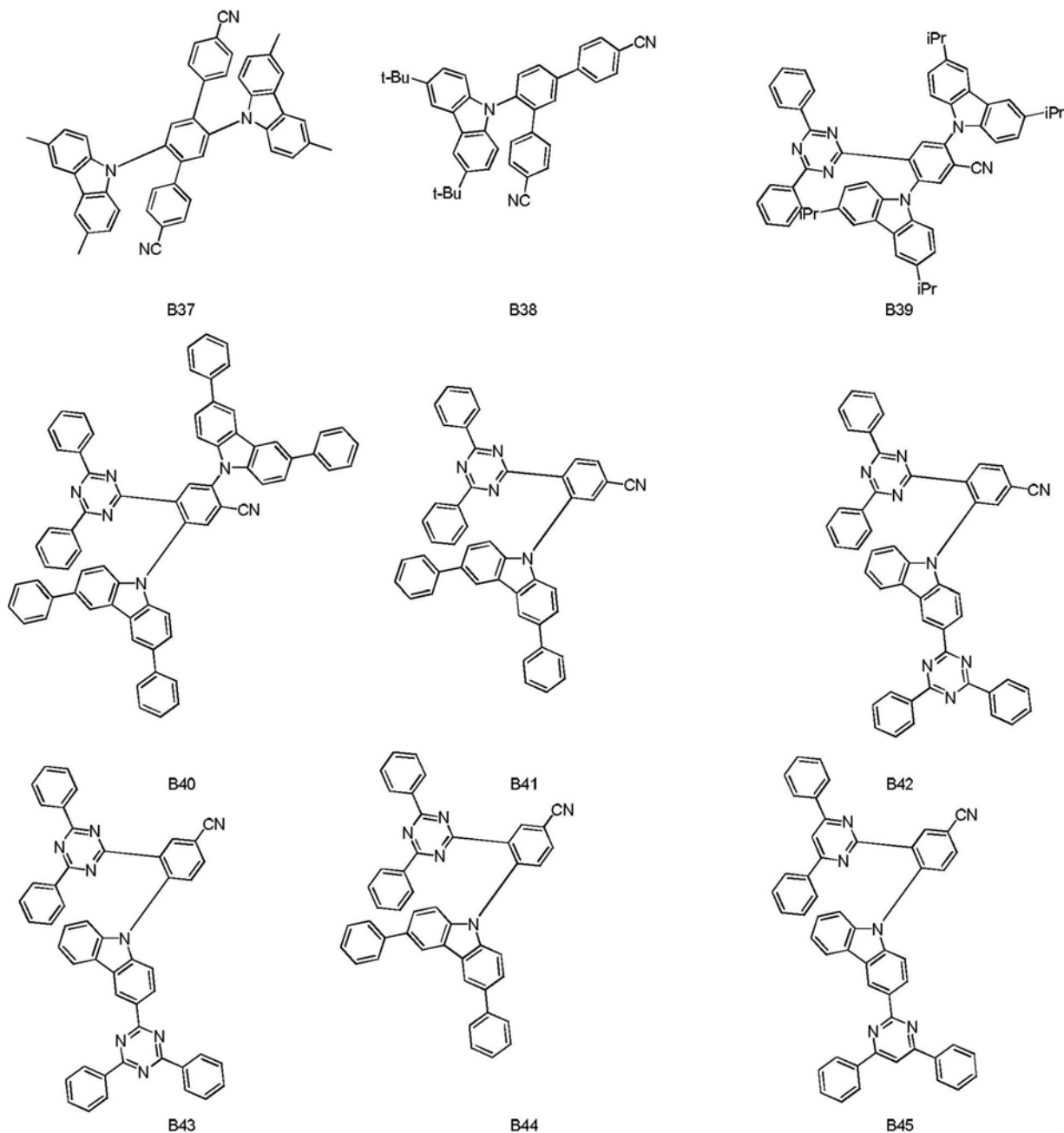


B35



B36

[0085]



[0086] 如上所述,本发明所述的化合物组合物作为主体材料使用时,能够实现激子在主体上复合形成激子,通过反向系间穿越过程实现三线态激子能量的利用,这是等同于TADF效应的有效提高器件效率的方式,对于荧光发光材料,可以明显的使得有机电致发光器件的效率得到很大提升。同时,本发明的主体材料稳定易成良好的膜状态,因此也极大的助力了寿命特性的延长。

[0087] 本发明的另一方面,提供有机电致发光器件,包括第一电极、第二电极和插入在所述第一电极和第二电极之间的至少包含发光层的一层或多层的有机层,其特征在于,所述有机层中含有本发明的组合物。其中优选该组合物使用在发光层之中。

[0088] 进一步的,所述第一化合物和所述第二化合物的质量比为1:1-99:1,即,任何一方都需要有足够的含量,如果太少,无法实现能量的有效采集利用,使得本发明的技术效果发

挥有限。

[0089] 进一步的,所述发光层中含有第一化合物和第二化合物的材料组合外,还有第三化合物,第三化合物可以是荧光化合物,也可以是磷光化合物。所述第三化合物质量与第一化合物、第二化合物总质量的比为0.1:99.9-50:50。

[0090] 以下,对本发明中的有机电致发光器件的一般情况进行说明,本发明的器件的制备方法,以及其他的材料都可以使用公知的手段和物质,并无特别的限制。

[0091] 实施例

[0092] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明,下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0093] 本发明中未提到的合成方法的化合物的都是通过商业途径获得的原料产品。实施例中所用的各种化学药品如石油醚、乙酸乙酯、甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、咪唑、3,6-二叔丁基咪唑等基础化工原料均可在国内化工产品市场买到。

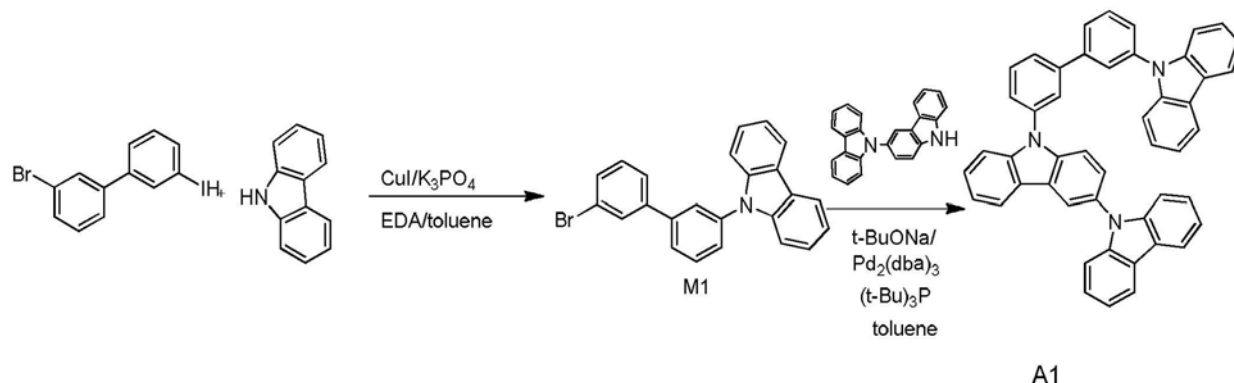
[0094] 本发明中的中间体和化合物的分析检测使用ABSCIEX质谱仪(4000QTRAP)。

[0095] 下面对本发明化合物的合成方法进行简要的说明。

[0096] 合成实施例1

[0097] 化合物A1的合成:

[0098]



[0099] 中间体M1的合成:

[0100] 在1000mL单口瓶中加入3-溴-3'-碘-1,1'-联苯基46.9g(131mmol,1.1eq)、咪唑20g(120mmol,1.0eq)、碘化亚铜11.4g(60mmol,0.5eq)、乙二胺7.2g(120mmol,1.0eq)、磷酸钾76g(359mmol,3.0eq)和甲苯(500 mL),抽充氮气3次,升温至回流温度,反应过夜。TLC显示咪唑反应完全,停止反应。降至室温,过滤,旋干溶剂,用二氯甲烷溶解拌硅胶,石油醚:乙酸乙酯=40:1过硅胶柱,得到油状液体,乙醇煮洗,降至室温,旋干乙醇,得固体32g。

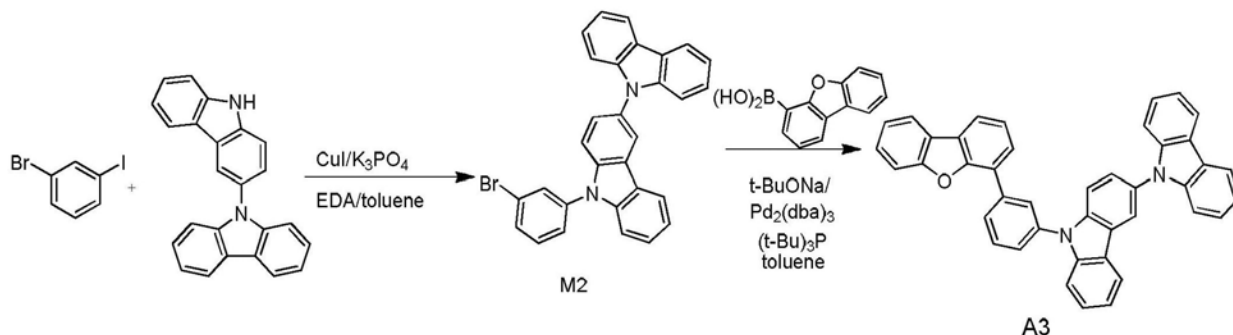
[0101] 化合物A1的合成:

[0102] 室温下在一个装有磁力搅拌的1000mL单口瓶中加入中间体M1 30g(93mmol,1eq)、3,9-联咪唑34g(102mmol,1.1eq)、叔丁醇钠17.9g(186mmol,2eq)、三叔丁基膦0.75g(3.72mmol,4%eq)和甲苯(600mL),加毕,开启搅拌,置换氮气3次,加入Pd2(dba)3 1.7g(1.86mmol,2%eq),置换氮气3次,油浴加热升温至回流(油浴温度120℃)反应过夜。TLC跟踪反应显示9-(3-溴苯基)-9H-咪唑反应完全,停止反应。降至室温,过滤,用二氯甲烷溶解过短硅胶柱,然后在用甲苯乙醇进行重结晶得到产品19g,产物MS(m/e):649.3。

[0103] 合成实施例2

[0104] 化合物A3的合成

[0105]



[0106] 中间体M2的合成:

[0107] 合成方法同中间体M1,不同之处在于,用3,9-联咔唑代替咔唑进行反应,得到淡黄色固体8.23g。

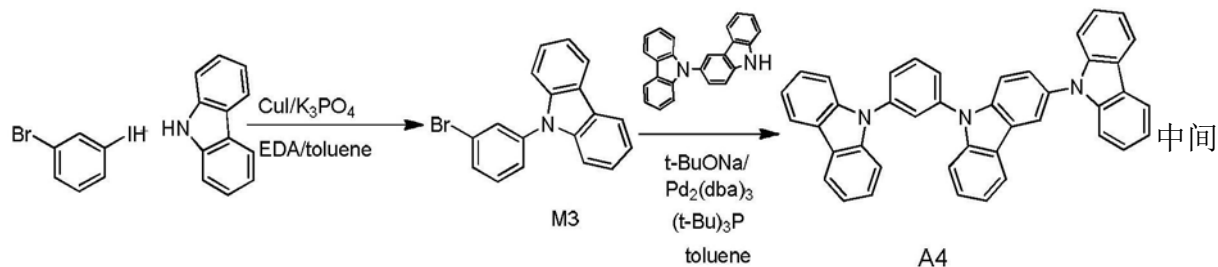
[0108] 化合物A3的合成:

[0109] 在500mL反应瓶中加入中间体M2 (14.09g, 29mmol), 4-硼酸苯并咪唑 (6.15g, 29mmol), 二氧六环 (100mL), 加入 $\text{K}_3\text{PO}_4$  (12.35g, 58.16mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (6.72g, 5.82mmol), 氮气保护下加热到 $90^\circ\text{C}$ , 反应4小时, TLC监测至反应完全, 过滤掉固体, 浓缩溶液, 通过硅胶柱纯化, 浓缩后用甲苯重结晶得4.8g化合物A3。产物MS (m/e): 574.22。

[0110] 合成实施例3

[0111] 化合物A4的合成:

[0112]



体 M3的合成:

[0113] 合成方法同中间体M1,不同之处在于,用3,9-联咔唑代替咔唑进行反应,得到淡黄色固体5.46g,产物MS (m/e): 321.0。

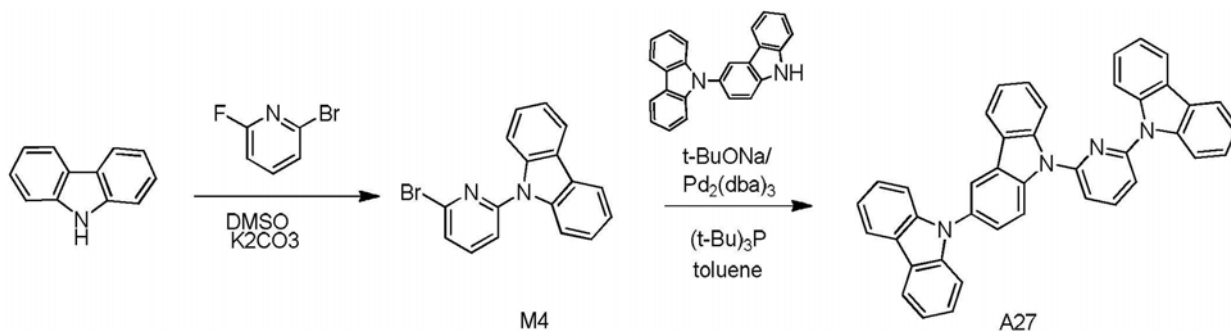
[0114] 化合物A4的合成:

[0115] 合成方法同化合物A1,不同之处在于,用中间体M3代替中间体M1进行反应,得到固体4.48g,产物MS (m/e): 573.2。

[0116] 合成实施例4

[0117] 化合物A27的合成:

[0118]



[0119] 中间体M4的合成:

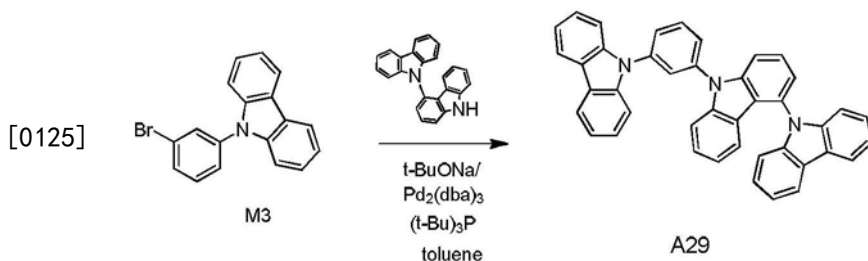
[0120] 在250mL单口瓶中加入吲哚 (20g, 120mmol)、2-溴-6-氟吡啶 (11g, 60mmol)、碳酸钾 (17g, 120mmol) 和 DMSO (500mL), 抽充氮气3次, 升温至90℃, 反应过夜。TLC检测2-溴-6-氟吡啶完全, 停止反应。降至室温, 将反应体系倒入水中析出沉淀, 过滤沉淀, 将沉淀溶解于DCM中过硅胶柱, 得白色固体18g。

[0121] 化合物A27的合成:

[0122] 室温下在一个装有磁力搅拌的1000mL单口瓶中加入3,9-联吲哚 (15g, 45mmol)、中间体M4 (16g, 49.5mmol)、叔丁醇钠 (8.7g, 90mmol)、三叔丁基膦 (0.4g, 1.8mmol) 和甲苯 (300mL), 加毕, 开启搅拌, 置换氮气3次, 加入Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.8g, 0.9mmol), 置换氮气3次, 油浴加热升温至回流, TLC跟踪反应显示3,9-联吲哚反应完全, 停止反应。降至室温, 旋干溶剂, 过硅胶柱, 得到固体15g。产物MS (m/e): 574.22。

[0123] 合成实施例5

[0124] 化合物A29的合成:



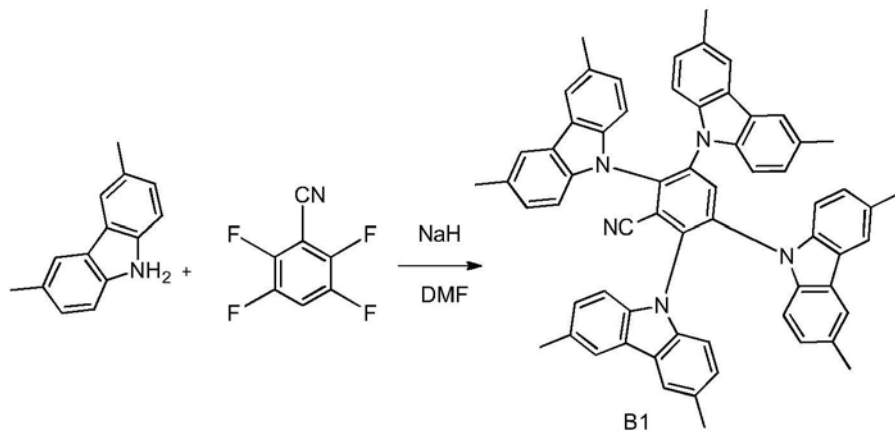
[0126] 化合物A29的合成:

[0127] 合成方法同化合物A4, 不同之处在于, 用4,9-联吲哚代替3,9-联吲哚进行反应, 得到固体18.5g。产物MS (m/e): 573.22。

[0128] 合成实施例6

[0129] 化合物B1的合成:

[0130]



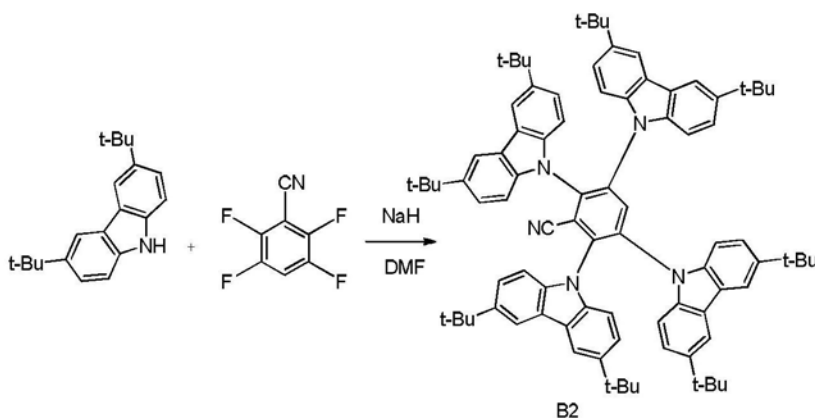
[0131] 化合物B1的合成:

[0132] 室温弱氮气流下在一个装有磁力搅拌的100mL三口烧瓶中加入NaH 240mg (6mmol, 6eq) DMF16mL,搅拌下滴加3,6-二甲基咪唑835mg (5mmol, 5eq) 的DMF溶液15mL,滴毕,继续室温搅拌反应1小时。搅拌下滴加2,3,5,6-四氟苯腈2mg (1mmol, 1eq) 的DMF溶液15mL,滴毕升温至80℃继续搅拌反应4小时。TLC跟踪反应显示2,3,4,5-四氟苯腈反应完全 (PE/EA=8:1), 停止反应。将反应液降至室温,加入50ml纯水,析出白色固体,过滤,乙醇淋洗。DCM溶解,无水硫酸钠干燥,短硅胶柱抽滤,减压旋干的到类白色固体。用1,4-二氧六环重结晶 (1g:20ml) 得到0.7g白色固体。HPLC99.03%。产物MS (m/e) :875.40。

[0133] 合成实施例7

[0134] 化合物B2的合成:

[0135]



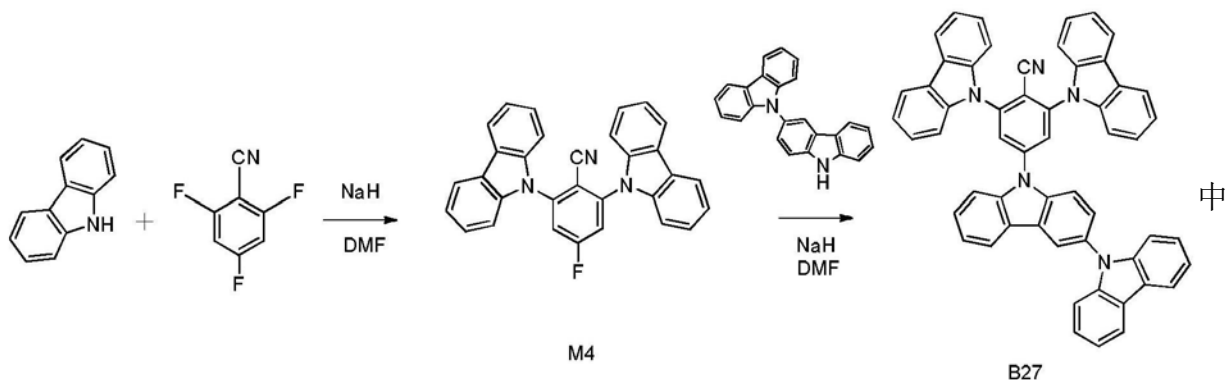
[0136] 化合物B2的合成:

[0137] 合成方法同化合物B1,不同之处在于,用3,6-二叔丁基咪唑代替3,6-二甲基咪唑进行反应,得到固体0.9g。产物MS (m/e) :1211.77。

[0138] 合成实施例8

[0139] 化合物B27的合成:

[0140]



中间体 M4的合成:

[0141] 室温弱氮气流下在一个装有磁力搅拌的100mL三口烧瓶中加入NaH (240mg, 6mmol) DMF (16mL), 搅拌下滴加吡啶 (835mg, 5mmol) 的DMF溶液15mL, 滴毕, 继续室温搅拌反应1小时。搅拌下滴加2,4,6-三氟苯腈 (2mg, 1mmol) 的DMF溶液15mL, 滴毕室温搅拌反应4小时。TLC跟踪反应显示2,4,6-三氟苯腈反应完全, 停止反应。将反应液降至室温, 加入50ml纯水, 析出白色固体, 过滤, 乙醇淋洗。DCM溶解, 无水硫酸钠干燥, 短硅胶柱抽滤, 减压旋干的到类白色固体。用1,4-二氧六环重结晶得到0.7g白色固体。

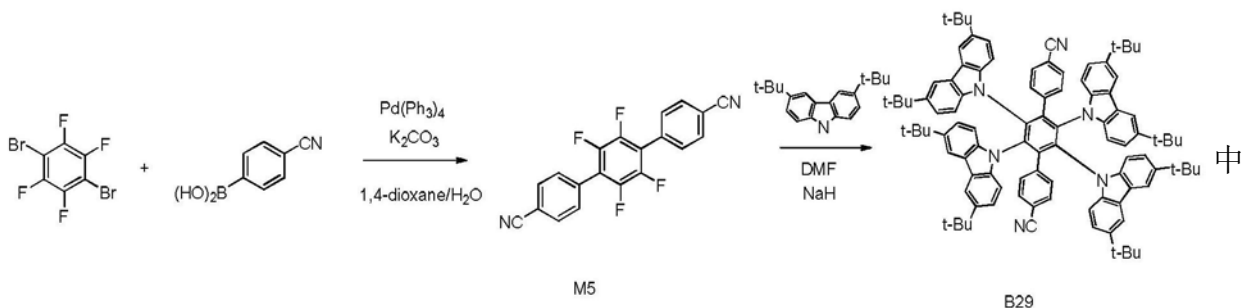
[0142] 化合物B27的合成:

[0143] 合成方法同化合物B2, 不同之处在于, 用中间体M4代替2,3,5,6-四氟苯腈进行反应, 将3,9-联吡啶取代3,6-二叔丁基吡啶, 得到固体2.2g。产物MS (m/e) : 763.2。

[0144] 合成实施例9

[0145] 化合物B29的合成:

[0146]



中间体M5的合成:

[0147] 室温下在一个装有磁力搅拌的1000mL三口烧瓶中加入1,4-二溴四氟苯 (10g, 32.48mmol), 4-氰基苯硼酸 (10.5g, 71.46mmol)、四三苯基磷钯 (0.67g, 0.65mmol)、碳酸钾 (26.9g, 194.9mmol)、1,4-二氧六环/水 (500mL/100mL), 加毕, 置换氮气3次, 开启搅拌, 油浴加热升温至回流反应18小时。TLC跟踪反应完全, 停止反应。降至室温, 抽滤得到的白色固体烘干后, 加入DMF回流至溶解, 冷却, 抽滤得到9.5g。

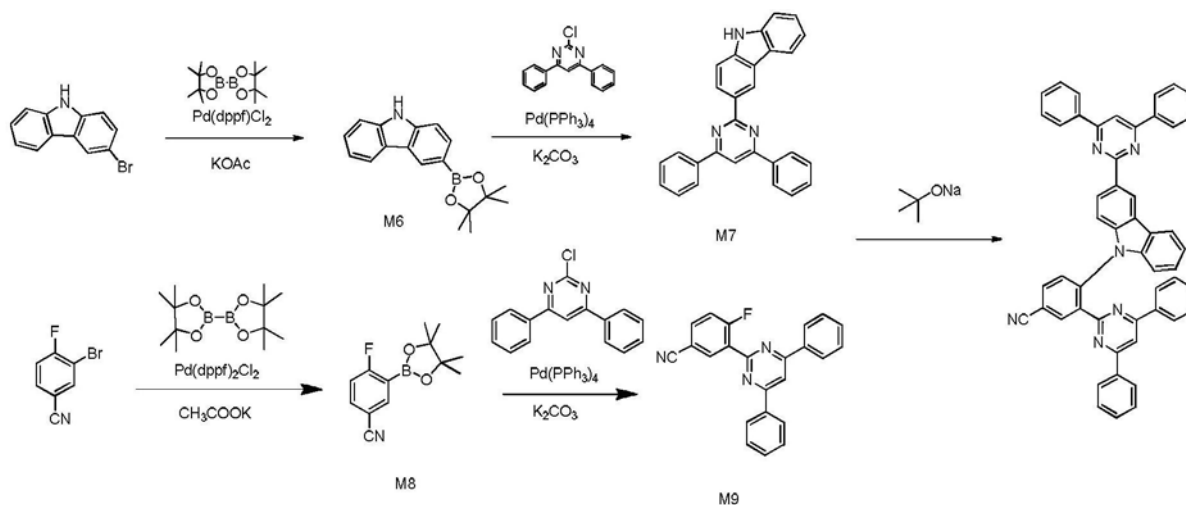
[0148] 化合物B29的合成:

[0149] 合成方法同化合物B2, 不同之处在于, 用中间体M5代替2,3,5,6-四氟苯腈进行反应, 得到固体1.2g。产物 MS (m/e) : 1388.9。

[0150] 合成实施例10

[0151] 化合物B45的合成:

[0152]



[0153] 中间体M6的合成:

[0154] 将3-溴吡唑(5g, 20mmol), 频哪醇硼酸酯(10.32g, 40mmol), 醋酸钾(6g, 61mmol), Pd(dppf)2Cl2(0.5g)加入1L单口瓶中, 加入1,4-二氧六环和水, 在氮气保护下, 110℃回流反应过夜。TLC监控, 无原料剩余, 反应体系过硅胶柱, 减压浓缩至干, 得棕色油状液体, 不经过纯化, 直接投下一步反应。

[0155] 中间体M7的合成:

[0156] 在500mL反应瓶中加入2-氯-4,6-二苯基嘧啶(7.71g, 29mmol), M6(8.50g, 29mmol), 二氧六环(100mL), 加入K3PO4(12.35g, 58.16mmol), Pd(PPh3)4(6.72g, 5.82mmol), 氮气保护下加热到90℃, 反应4小时, TLC监测至反应完全, 过滤掉固体, 浓缩溶液, 通过硅胶柱纯化, 浓缩后用甲苯重结晶得6.8g中间体M7;

[0157] 中间他们M8的合成:

[0158] 将3-溴-4-氟苯腈(40g, 200mmol), 频哪醇硼酸酯(101.57g, 399.98mmol), 醋酸钾(58.88g, 599.97mmol), Pd(dppf)2Cl2(1.5g)加入1L单口瓶中, 加入1,4-二氧六环和水, 在氮气保护下, 110℃回流反应过夜。HPLC 监控。无原料剩余, 反应体系过硅胶柱, 减压浓缩至干, 得棕色油状液体, 不经过纯化, 直接投下一步反应。

[0159] 中间体M9的合成:

[0160] 在氮气保护下, 将M8(48.91g, 198.32mmol), 2-氯-4,6-二苯基嘧啶(52.67g, 198.32mmol), 四三苯基膦钯(4.6g, 3.97mmol), 碳酸钾(54.82g, 396.64mmol), 加入2L单口瓶中, 110度条件下搅拌反应过夜。取样, 进行TLC测试, 原料已经反应完全, 降温至室温, 有大量固体析出, 过滤, 使用乙醇洗涤, 过滤得中间体M9 46g;

[0161] 化合物B45的合成:

[0162] 将中间体M7(3.97g, 10mmol), 中间体M9(3.51g, 10mmol), 叔丁醇钠(2.88g, 30mmol), DMF(100mL), 加入500mL单口瓶中, 加热90℃搅拌反应, 次日停止加热。向反应体系中加入500mL水, 使用200mL\*3的二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 再使用300mL\*4的水洗涤有机相, 减压浓缩至干, 使用EA+乙醇重结晶两次, 拌样进行柱层析提纯得到化合物B45 5.68g。产物MS(m/e): 728.3。

[0163] 需要说明的是,本发明化合物可以由上述合成方法得到,但不限于这些方法。本领域技术人员也可以选取其他方法,例如Stille偶联法、格氏试剂法、Kumada-Tamao等已知的方法,任何等同的合成方法使用能实现目标化合物制备的目的,都可以根据需要选择。

[0164] 器件实施例

[0165] 实施方式

[0166] OLED包括位于第一电极和第二电极,以及位于电极之间的有机材料层。该有机材料层又可以分为多个区域。比如,该有机材料层可以包括空穴传输区、发光层、电子传输区。

[0167] 在具体实施例中,在第一电极下方或者第二电极上方可以使用基板。基板均为具有机械强度、热稳定性、防水性、透明度优异的玻璃或聚合物材料。此外,作为显示器用的基板上也可以带有薄膜晶体管(TFT)。

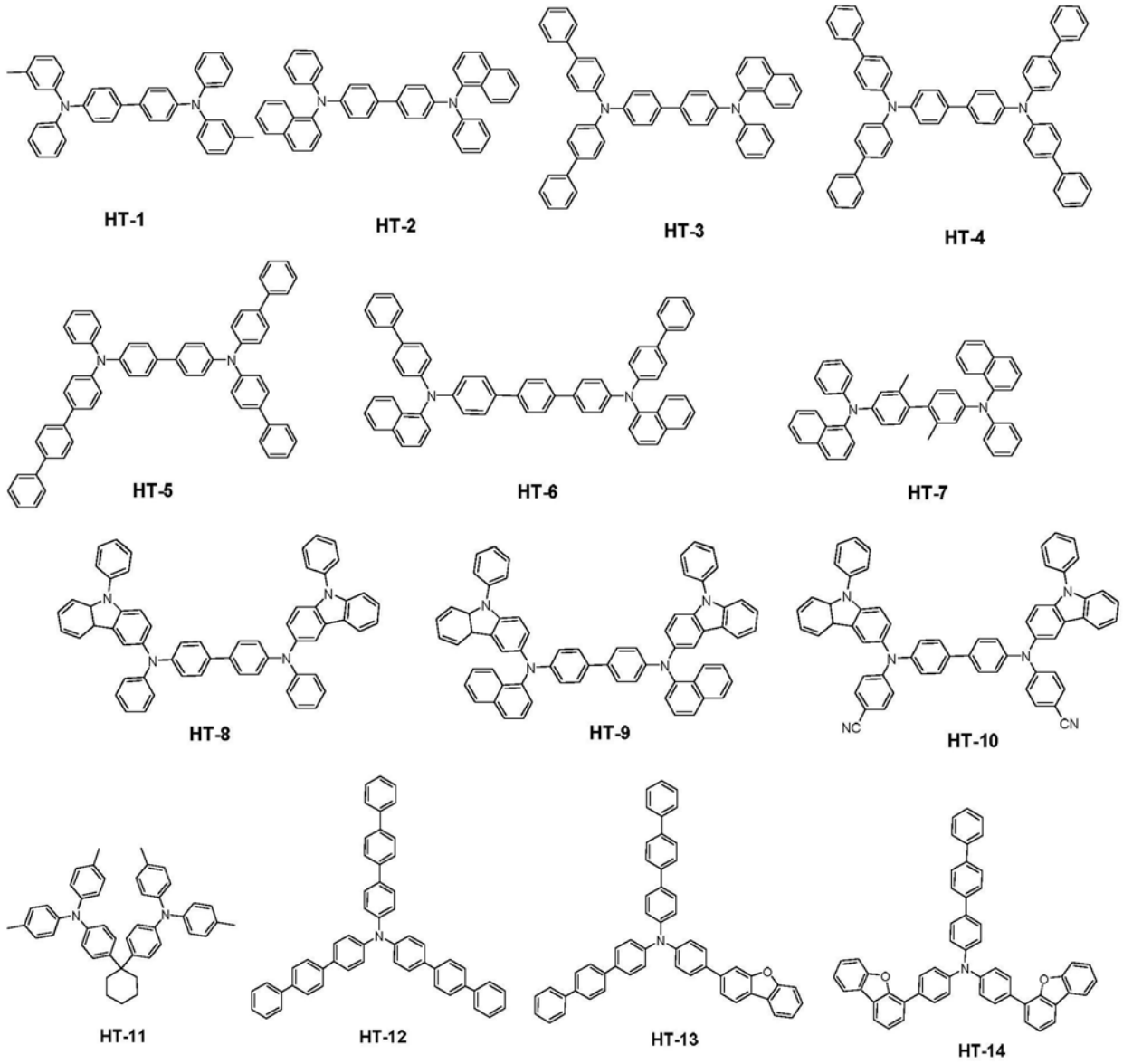
[0168] 第一电极可以通过在基板上溅射或者沉积用作第一电极的材料的方式来形成。当第一电极作为阳极时,可以采用铟锡氧(ITO)、铟锌氧(IZO)、二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)等氧化物透明导电材料和它们的任意组合。第一电极作为阴极时,可以采用镁(Mg)、银(Ag)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等金属或合金以及它们之间的任意组合。

[0169] 有机材料层可以通过真空热蒸镀、旋转涂敷、打印等方法形成于电极之上。用作有机材料层的化合物可以为有机小分子、有机大分子和聚合物,以及它们的组合。

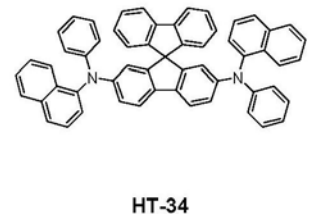
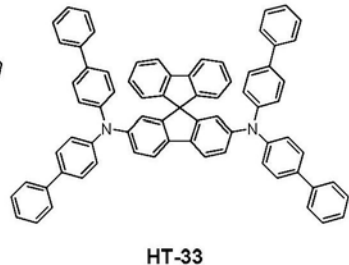
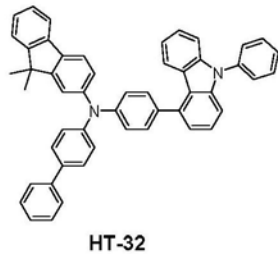
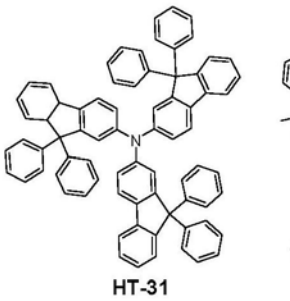
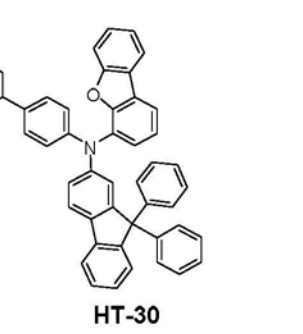
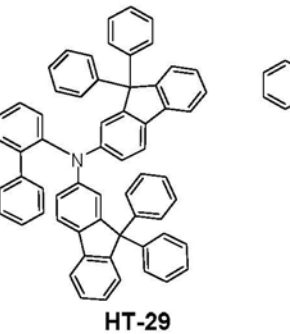
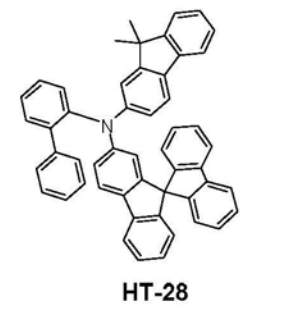
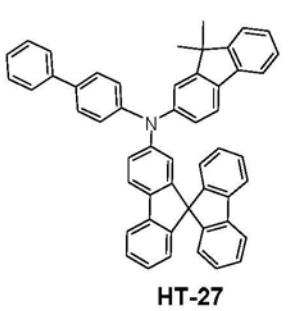
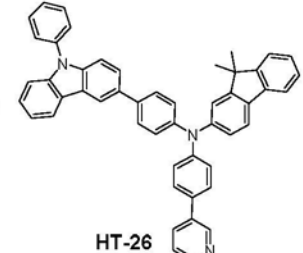
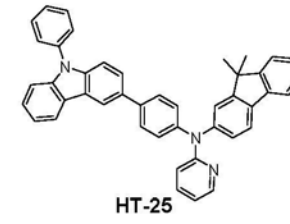
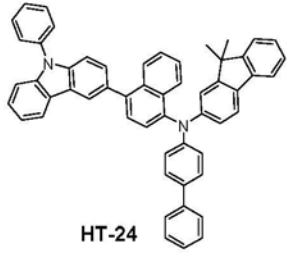
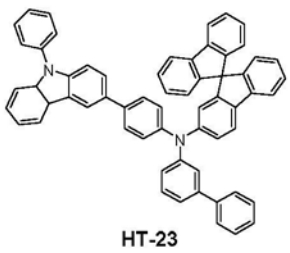
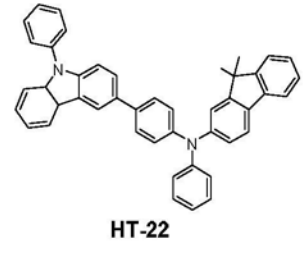
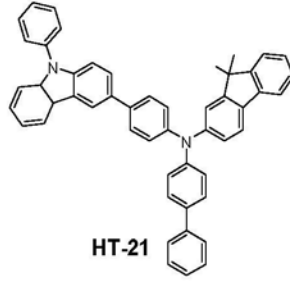
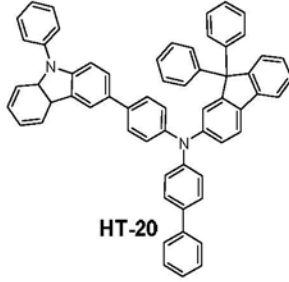
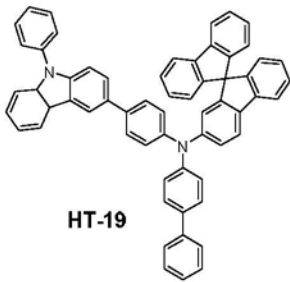
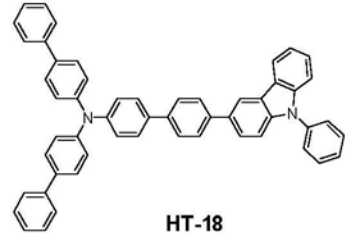
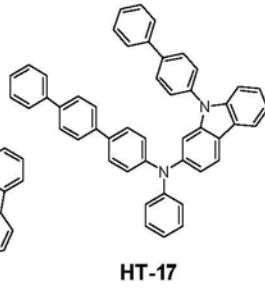
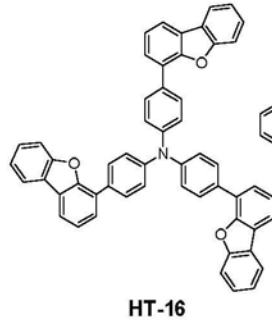
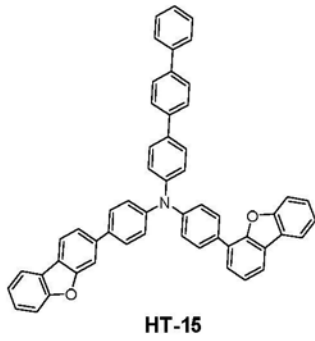
[0170] 空穴传输区位于阳极和发光层之间。空穴传输区可以为单层结构的空穴传输层(HTL),包括只含有一种化合物的单层空穴传输层和含有多种化合物的单层空穴传输层。空穴传输区也可以为包括空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)中的至少一层的多层结构。

[0171] 空穴传输区的材料可以选自、但不限于酞菁衍生物如CuPc、导电聚合物或含导电掺杂剂的聚合物如聚苯撑乙烯、聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(4-苯乙炔磺酸盐)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA)、聚苯胺/聚(4-苯乙炔磺酸盐)(Pani/PSS)、芳香胺衍生物如下面HT-1至HT-34所示的化合物;或者其任意组合。

[0172]

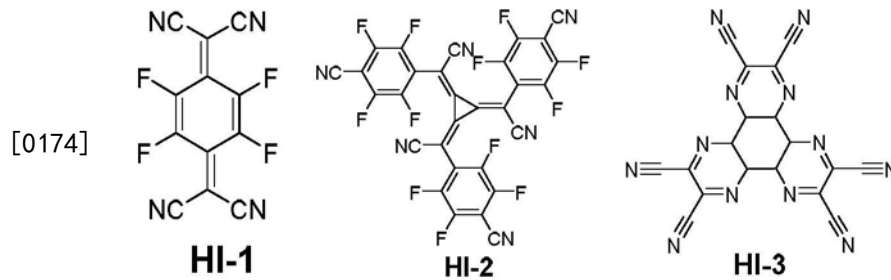


[0173]



空穴注入层位于阳极和空穴传输层之间。空穴注入层可以是单一化合物材料，也可以是多种化合物的组合。例如，空穴注入层可以采用上述HT-1至HT-34的一种或多种化合物，或者采用下述HI1-HI3中的一种或多种化合物；也可以采用HT-1至HT-34的一种或多种化合物掺

杂下述HI1-HI3中的一种或多种化合物。

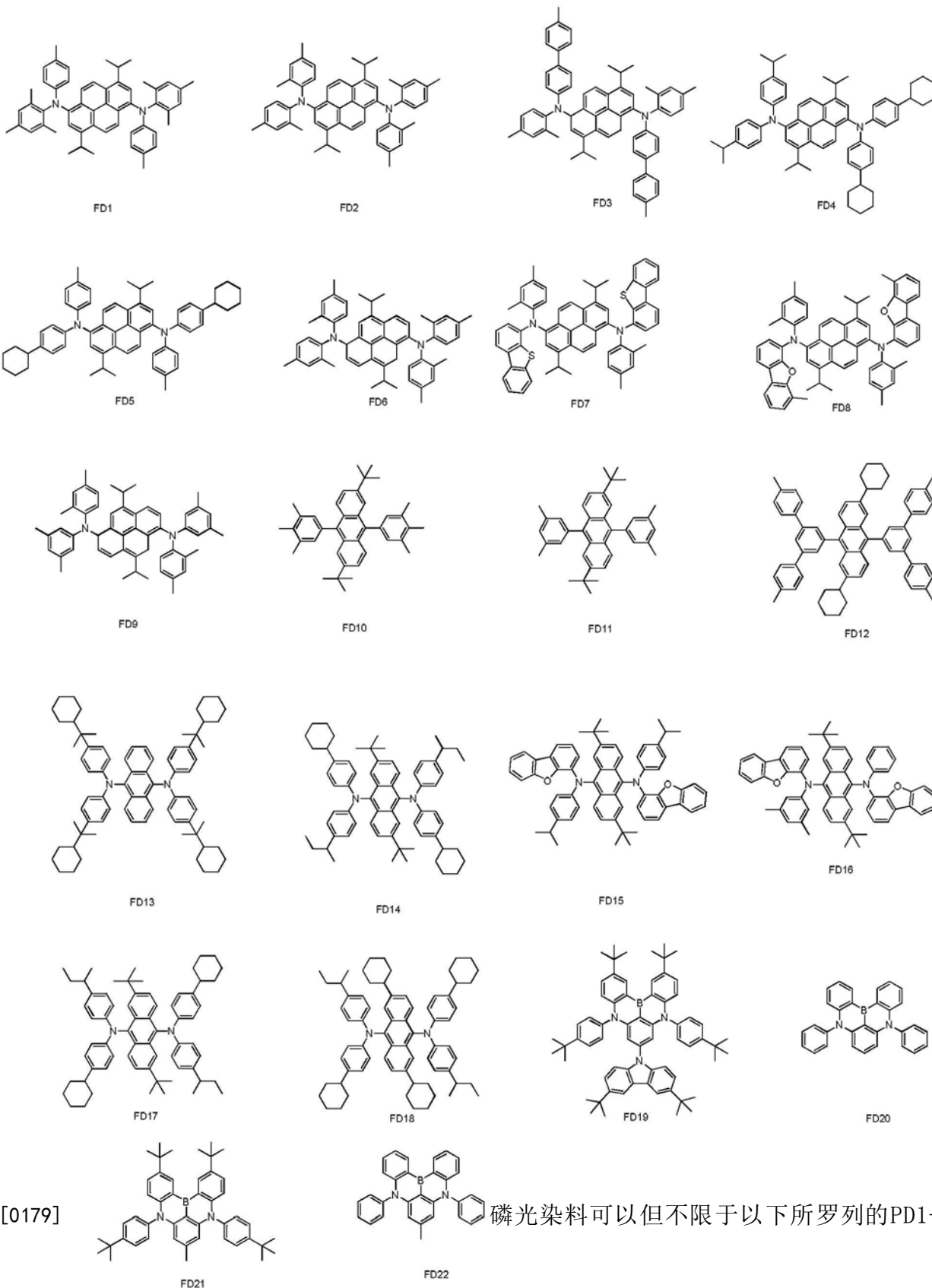


[0175] 发光层包括可以发射不同波长光谱的的发光染料(即掺杂剂, dopant), 还可以同时包括主体材料(Host)。发光层可以是发射红、绿、蓝等单一颜色的单色发光层。多种不同颜色的单色发光层可以按照像素图形进行平面排列, 也可以堆叠在一起而形成彩色发光层。当不同颜色的发光层堆叠在一起时, 它们可以彼此隔开, 也可以彼此相连。发光层也可以是能同时发射红、绿、蓝等不同颜色的单一彩色发光层。

[0176] 根据不同的技术, 发光层材料可以采用荧光电致发光材料、磷光电致发光材料、热活化延迟荧光发光材料等不同的材料。在一个OLED器件中, 可以采用单一的发光技术, 也可以采用多种不同的发光技术的组合。这些按技术分类的不同发光材料可以发射同种颜色的光, 也可以发射不同种颜色的光。

[0177] 具体而言, 荧光染料可以但不限于以下所罗列的FD1-FD22的一种或多种的组合。

[0178]

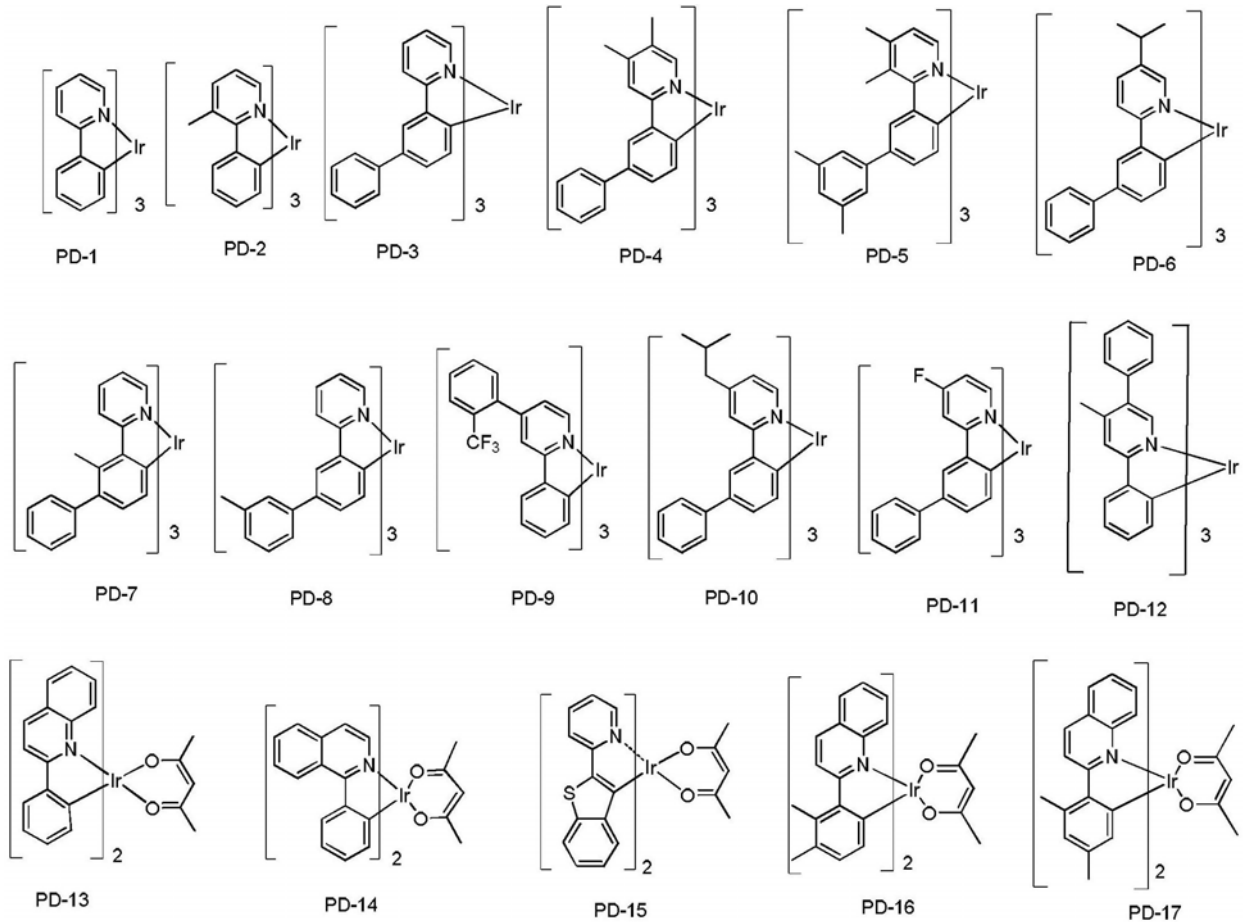


[0179]

磷光染料可以但不限于以下所罗列的PD1-

PD17的一种或多种的组合。

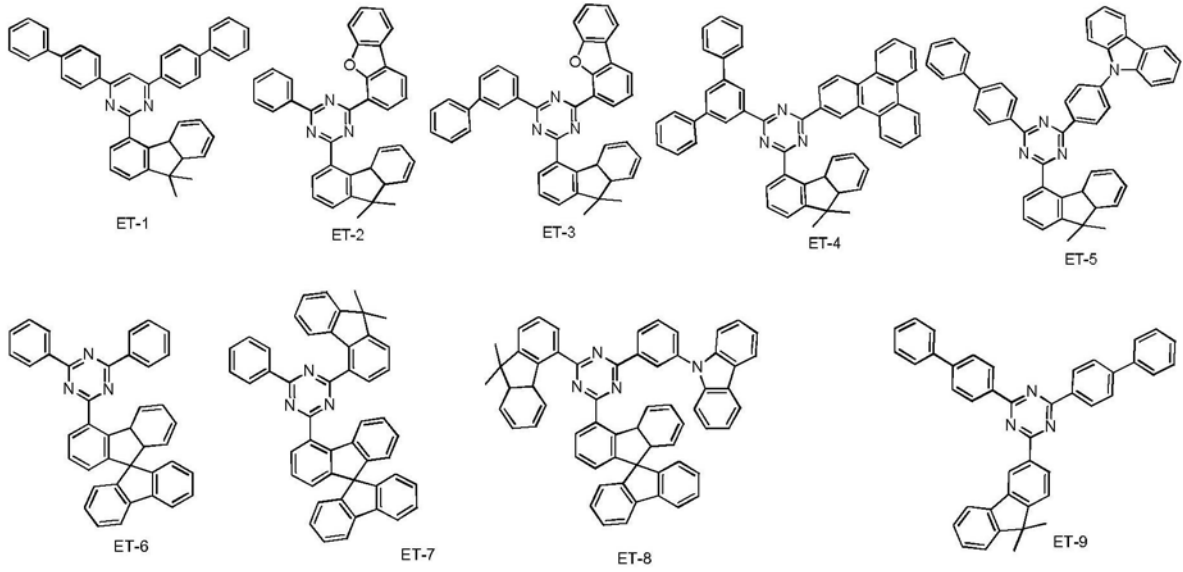
[0180]



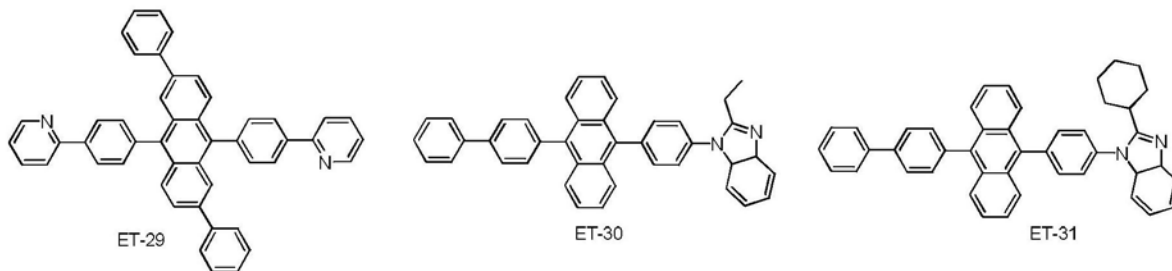
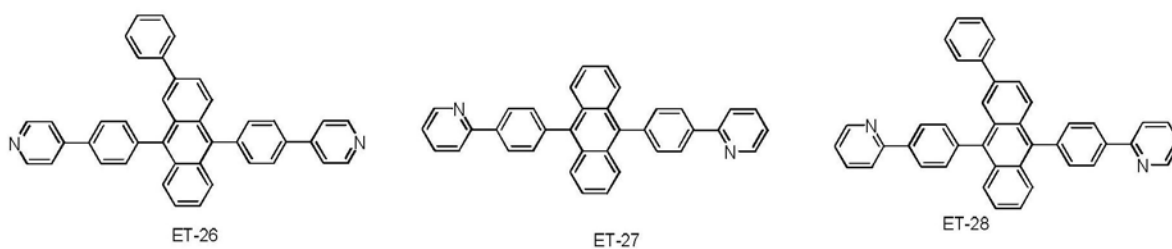
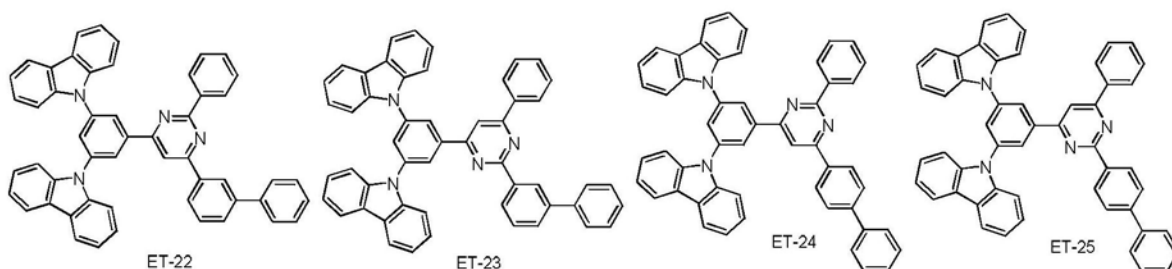
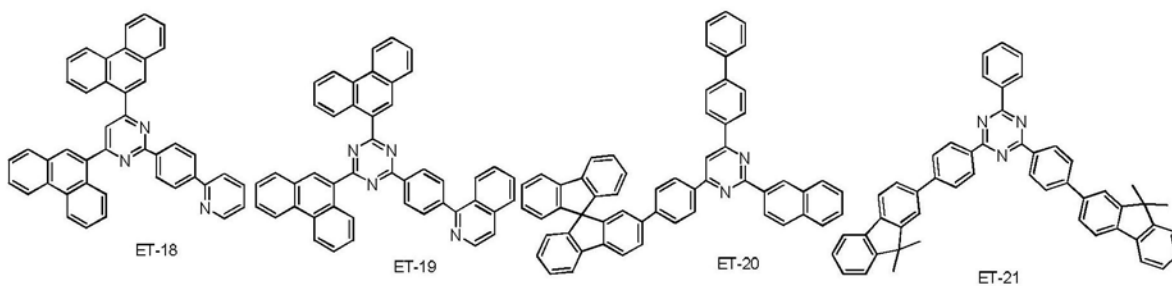
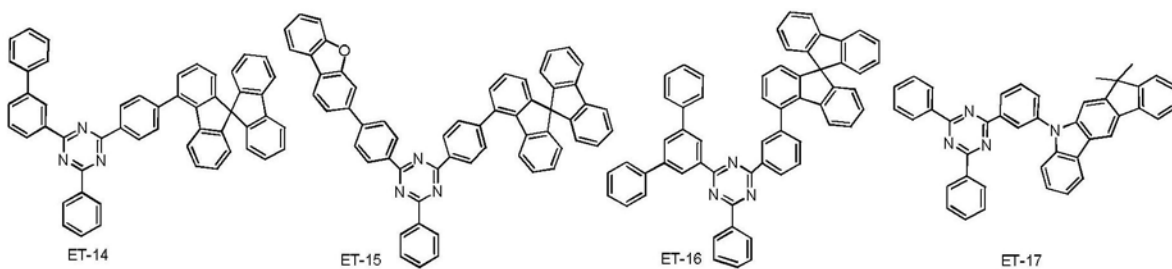
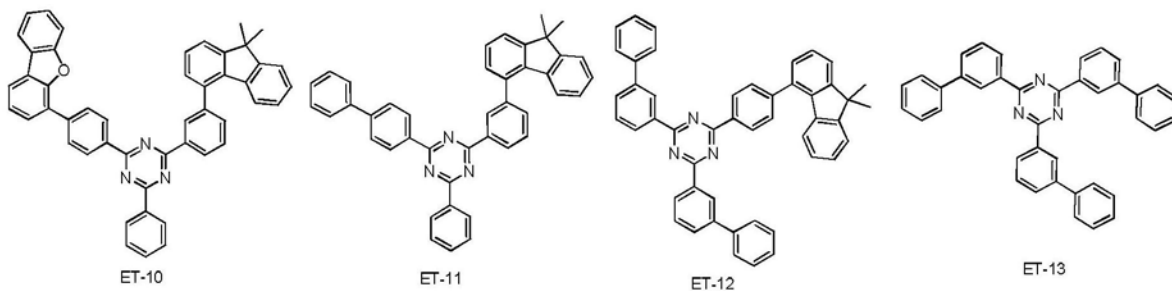
[0181] OLED有机材料层还可以包括发光层与阴极之间的电子传输区。电子传输区可以为单层结构的电子传输层 (ETL), 包括只含有一种化合物的单层电子传输层和含有多种化合物的单层电子传输层。电子传输区也可以为包括电子注入层 (EIL)、电子传输层 (ETL)、空穴阻挡层 (HBL) 中的至少一层的多层结构。

[0182] 本发明的一方面, 电子传输层材料可以选自、但不限于以下所罗列的ET-1至ET-57的一种或多种的组合。

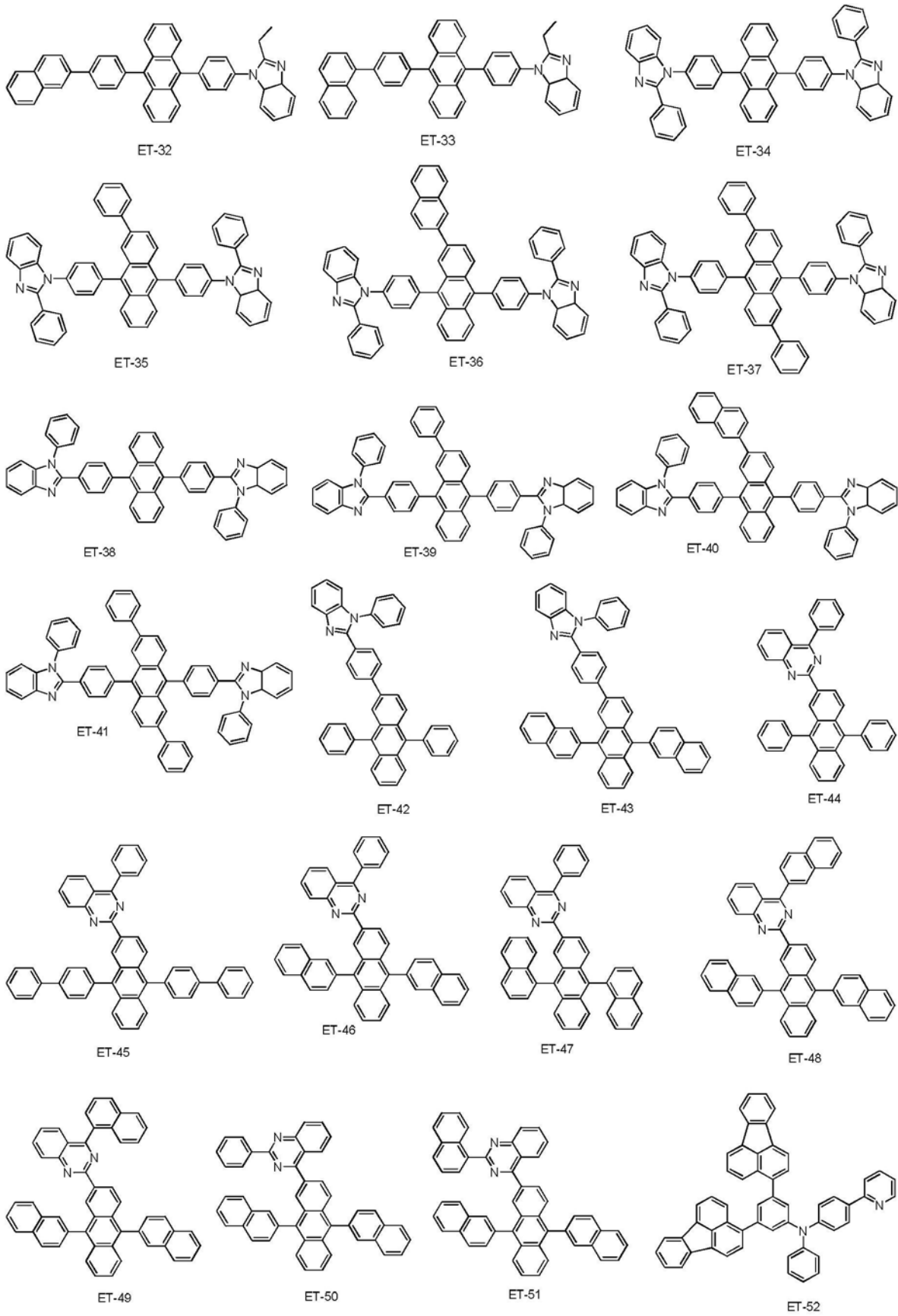
[0183]



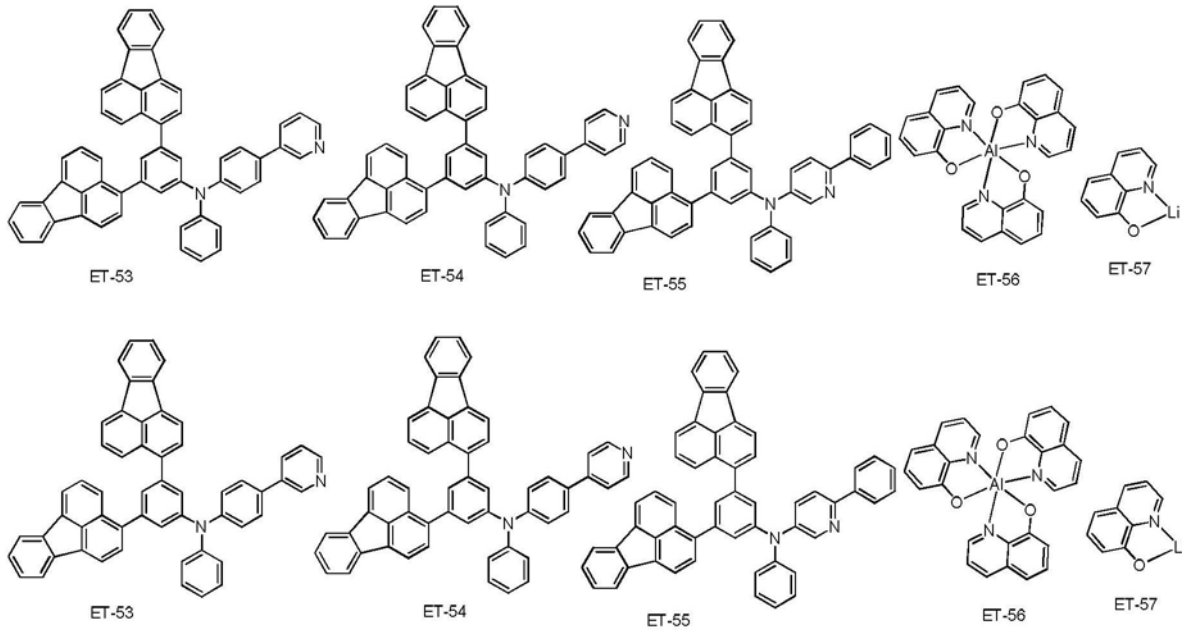
[0184]



[0185]



[0186]



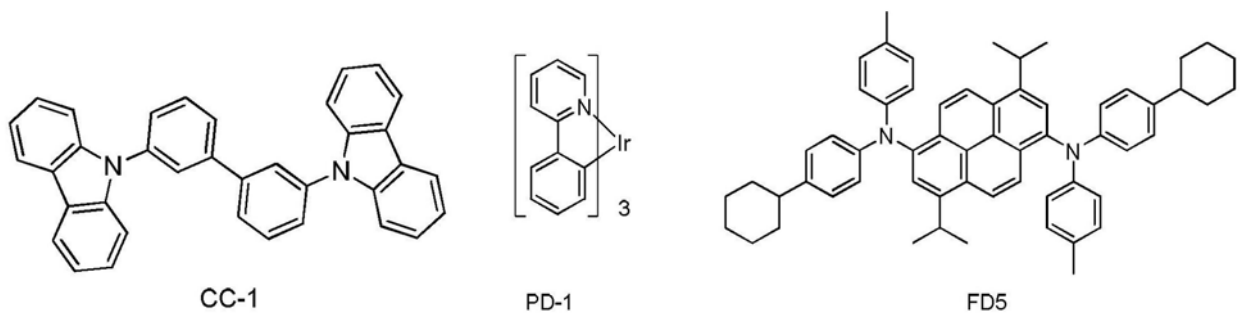
[0187] 器件中还可以包括位于电子传输层与阴极之间的电子注入层,电子注入层材料包括但不限于以下罗列的一种或多种的组合。

[0188] LiQ, LiF, NaCl, CsF, Li<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaO, Na, Li, Ca。

[0189] 以下通过实施例1-8和比较例1-2详细说明本发明所述的化合物组合在器件中应用于荧光器件的效果;实施例9-10和比较例3-4说明本发明合成的化合物在器件中应用于磷光器件的效果;所述器件的制作工艺相同,并且采用相同的基板材料和电极材料,电极材料的膜厚也保持一致,所不同的是器件的发光层材料发生了变化。

[0190] 所用到化合物分子式如下:

[0191]



[0192] 本实施例中有机电致发光器件制备过程如下:

[0193] 将涂布了ITO透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,在丙酮:乙醇混合溶剂中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全除去水份,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面;

[0194] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,在上述阳极层膜上真空蒸镀HI-2作为空穴注入层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀膜厚为10nm;

[0195] 在空穴注入层之上真空蒸镀HT-2作为器件的空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为40nm;

[0196] 在空穴传输层之上真空蒸镀HT-28作为器件的第二空穴传输层,蒸镀速率为

0.1nm/s,蒸镀总膜厚为20nm;

[0197] 在第二空穴传输层之上真空蒸镀器件的发光层,发光层包括主体材料和染料材料,调节第一化合物A1蒸镀速率为0.1nm/s,第二化合物B1的蒸镀速率为第一化合物蒸镀速率的20%,荧光染料FD-5的蒸镀速率为主体材料蒸镀速率的3%比例设定,蒸镀总膜厚为30nm;

[0198] 在发光层之上真空蒸镀器件的电子传输层材料ET-34,其蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为30nm;

[0199] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀厚度为0.5nm的LiF作为电子注入层,厚度为150nm的Al层作为器件的阴极。

[0200] 按照上文所述的方法制备以下各器件,使其具有以下结构:

[0201] 实施例1:

[0202] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A1:B1(20%):FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0203] 其中,20%表示B1相对于A1的重量比为20%,3%表示FD5相对于A1+B1的总重量比为3%,以下实施例也按此方式表达。

[0204] 实施例2:

[0205] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A1:B2(20%):FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0206] 实施例3:

[0207] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A3:B2(20%):FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0208] 实施例4:

[0209] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A3:B8(20%):FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0210] 实施例5:

[0211] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A27:B8(20%):FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0212] 实施例6:

[0213] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A27:B27(20%):FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0214] 实施例7:

[0215] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A27:B29(20%):FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0216] 实施例8:

[0217] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A29:B36(20%):FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0218] 实施例9:

[0219] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A1:B1(20%):PD-1(10%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0220] 实施例10:

[0221] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A1:B2 (20%) :PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0222] 实施例11:

[0223] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A2:B2 (20%) :PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0224] 实施例12:

[0225] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A29:B8 (20%) :PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0226] 实施例13:

[0227] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A27:B8 (20%) :PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0228] 实施例14:

[0229] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A27:B36 (20%) :PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0230] 实施例15:

[0231] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A29:B36 (20%) :PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0232] 实施例16:

[0233] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A29:B45 (20%) :PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0234] 比较例1:

[0235] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A1:FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0236] 比较例2:

[0237] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /B1:FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0238] 比较例3:

[0239] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /CC-1:FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0240] 比较例4:

[0241] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A1:PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0242] 比较例5:

[0243] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /B1:PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0244] 比较例6:

[0245] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /CC-1:PD-1 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm)

[0246] 对由上述过程制备的有机电致发光器件进行如下性能测定：

[0247] 在同样亮度下，使用数字源表及亮度计测定实施例1~16以及比较例1~6中制备得到的有机电致发光器件的驱动电压和电流效率以及器件的寿命。具体而言，以每秒0.1V的速率提升电压，测定当有机电致发光器件的亮度达到要求亮度时的电压即驱动电压，同时测出此时的电流密度；亮度与电流密度的比值即为电流效率；LT80的寿命测试如下：使用亮度计在要求亮度下，保持恒定的电流，测量有机电致发光器件的亮度降为80%初始亮度的时间，单位为小时。结果见表1和表2。

[0248] 表1有机电致发光器件性能

实施例 编号	要求亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	工作电压 (V)	电流效率 (cd/A)	LT80 (h)
实施例 1	1000	5.0	11.2	20
实施例 2	1000	5.3	12.2	23
实施例 3	1000	5.2	13.4	28
实施例 4	1000	5.1	12.3	17
实施例 5	1000	5.4	14.4	27
实施例 6	1000	5.7	11.6	22
实施例 7	1000	5.2	11.5	17
实施例 8	1000	5.3	13.5	22
比较例 1	1000	7.3	5.2	13
比较例 2	1000	6.4	5.8	11
比较例 3	1000	6.6	8.2	9

[0250] 表2有机电致发光器件性能

实施例 编号	要求亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	工作电压 (V)	电流效率 (cd/A)	LT80 (h)
实施例 9	5000	4.1	44.5	152
实施例 10	5000	4.2	23.1	155
实施例 11	5000	4.5	44.7	148
实施例 12	5000	4.2	45.2	149
实施例 13	5000	4.1	44.8	146
实施例 14	5000	4.3	46.2	152
实施例 15	5000	4.2	48.1	148
实施例 16	5000	4.2	47.8	151
比较例 4	5000	6.1	21.6	72
比较例 5	5000	5.6	22.2	83
比较例 6	5000	6.1	31.6	95

[0252] 由表1和表2数据可以看到:

[0253] 通过实施例1-8和比较例1-3对比可见,本发明合成的化合物在器件中应用于发光层主体时无论是效率还是寿命都比已知OLED材料CC-1获得较大改观,特别是效率提升明显;当第一化合物1和第二化合物组合使用时,器件性能比单独使用时得到大幅提升,特别是寿命提升明显。实施例9-16和比较例4-6对比说明本发明合成的化合物在磷光器件中应用于发光层时,能实现有效的能量传递,有效抑制TTA过程,从而获得优异的器件性能,特别是寿命提升明显。当第一化合物1和第二化合物组合使用时,器件性能比单独使用时得到大幅提升,特别是寿命提升明显。

[0254] 以上结果表明,本发明的新型有机材料组合用于有机电致发光器件,可以有效提高器件电流效率,且具有良好的稳定性能,提升器件寿命,是性能良好的有机电致发光材料主体。

[0255] 尽管结合实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于上述实施例,应当理解,在本发明构思的引导下,本领域技术人员可进行各种修改和改进,所附权利要求概括了本发明的范围。

专利名称(译)	一种有机电致发光材料组合		
公开(公告)号	<a href="#">CN111384251A</a>	公开(公告)日	2020-07-07
申请号	CN201811610260.5	申请日	2018-12-27
[标]申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司		
[标]发明人	高文正 魏金贝 徐超 王冰		
发明人	高文正 魏金贝 徐超 王冰		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	崔永华		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明设计有机电致发光材料和装置。本发明描述一种组合物，其包含第一化合物和第二化合物。所述组合物是包含结构的第一化合物与具有结构的第二化合物。本发明还描述包括上述组合物的OLED器件。

