



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109651276 A

(43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201811650164.3

(22)申请日 2018.12.31

(71)申请人 瑞声科技(南京)有限公司

地址 210093 江苏省南京市汉口路22号南
京大学鼓楼校区北园教学综合楼11楼

(72)发明人 谢再锋

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 王刚 龚敏

(51) Int. Cl.

C07D 251/24(2006.01)

C07D 401/14(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书10页 说明书30页

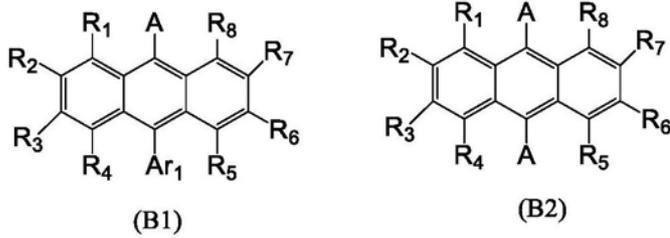
(54)发明名称

一种基于三嗪-蒽结构的杂环化合物及其应
用

(57)摘要

本发明属于有机电致发光材料领域,公开了一种基于三嗪-蒽结构的杂环化合物及其应用。本发明所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物具有式(B1)或(B2)所示的结构,其优点在于:该类化合物可以作为有机电致发光器件的蓝光或深蓝光发光材料,弥补了现有蓝色发光材料的不足;具有较高的空穴传输率和非常高的键解离能,有利于提高显示器件的驱动寿命;此外,还具有非常高的辐射跃迁速率常数,有利于延长有机发光二极管器件的驱动寿命。

1. 一种基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,其特征在于,具有式(B1)或(B2)所示的结构:

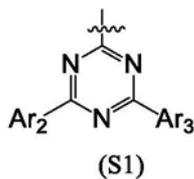


其中,

Ar₁选自取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基;

R₁-R₈各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C₁-C₈烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基;

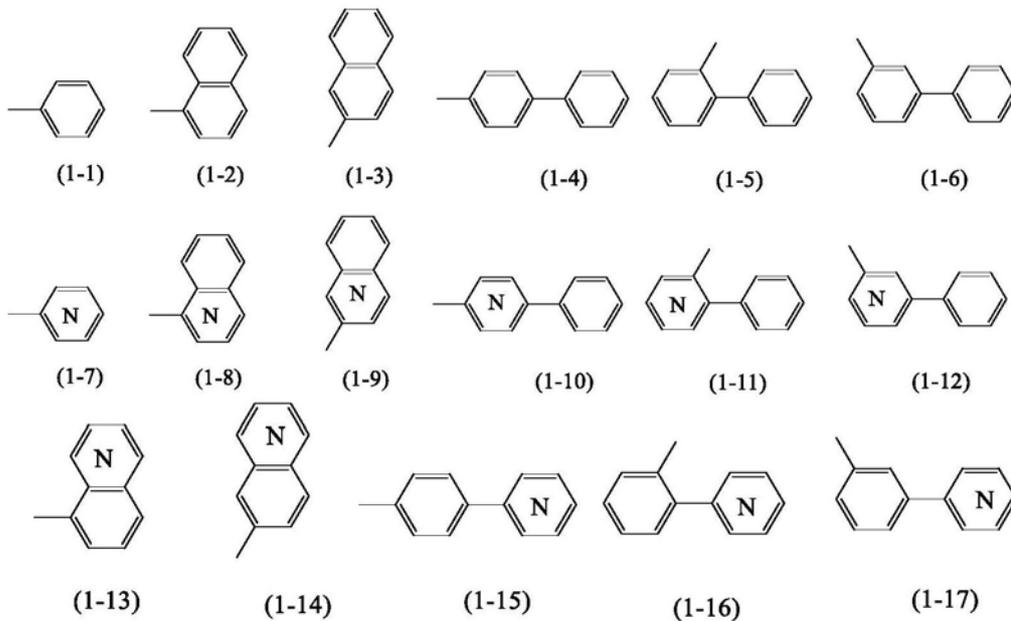
A具有式(S1)所示的结构:



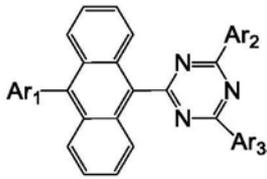
Ar₂、Ar₃各自独立地选自取代或未取代的C₁-C₈烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基。

2. 根据权利要求1所述的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,其特征在于,所述芳基为单环芳基或稠环芳基;所述Ar₁、Ar₂、Ar₃和R₁-R₈中的取代指:C₁-C₈烷基各自独立地被C₁-C₄直链或支链烷基取代;C₆-C₃₀芳基或C₅-C₃₀氮杂芳基各自独立地被选自下组的取代基取代:C₁-C₈直链或支链烷基、C₆-C₂₀芳基或C₅-C₂₀杂芳基。

3. 根据权利要求1所述的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,其特征在于,所述取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基选自式(1-1)至(1-17)之一的结构:



4. 根据权利要求1所述的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,其特征在于,具有式(B1-1)所示的结构:



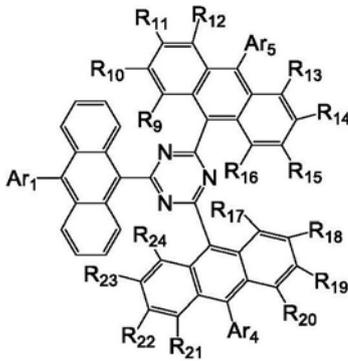
(B1-1)

其中，

Ar₁选自取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基；

Ar₂、Ar₃各自独立地选自取代或未取代的C₁-C₈烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基。

5. 根据权利要求4所述的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物，其特征在于，具有式(B1-2)所示的结构：



(B1-2)

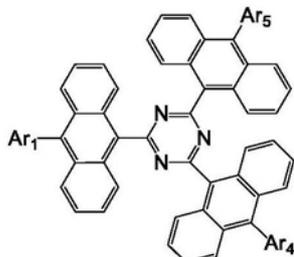
其中，

Ar₁选自取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基；

R₉-R₂₄各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C₁-C₈烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基；

Ar₄、Ar₅各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C₁-C₈烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基。

6. 根据权利要求4所述的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物，其特征在于，具有式(B1-3)所示的结构：



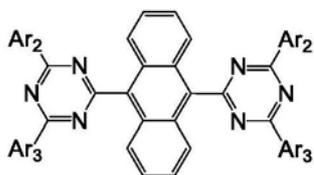
(B1-3)

其中，

Ar₁选自取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基；

Ar₄、Ar₅各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C₁-C₈烷基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₅-C₃₀氮杂芳基。

7. 根据权利要求1所述的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,其特征在于,具有式(B2-1)所示的结构:

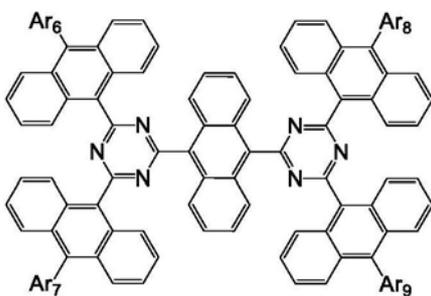


(B2-1)

其中,

Ar₂、Ar₃各自独立地选自取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

8. 根据权利要求7所述的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,其特征在于,具有式(B2-2)所示的结构:

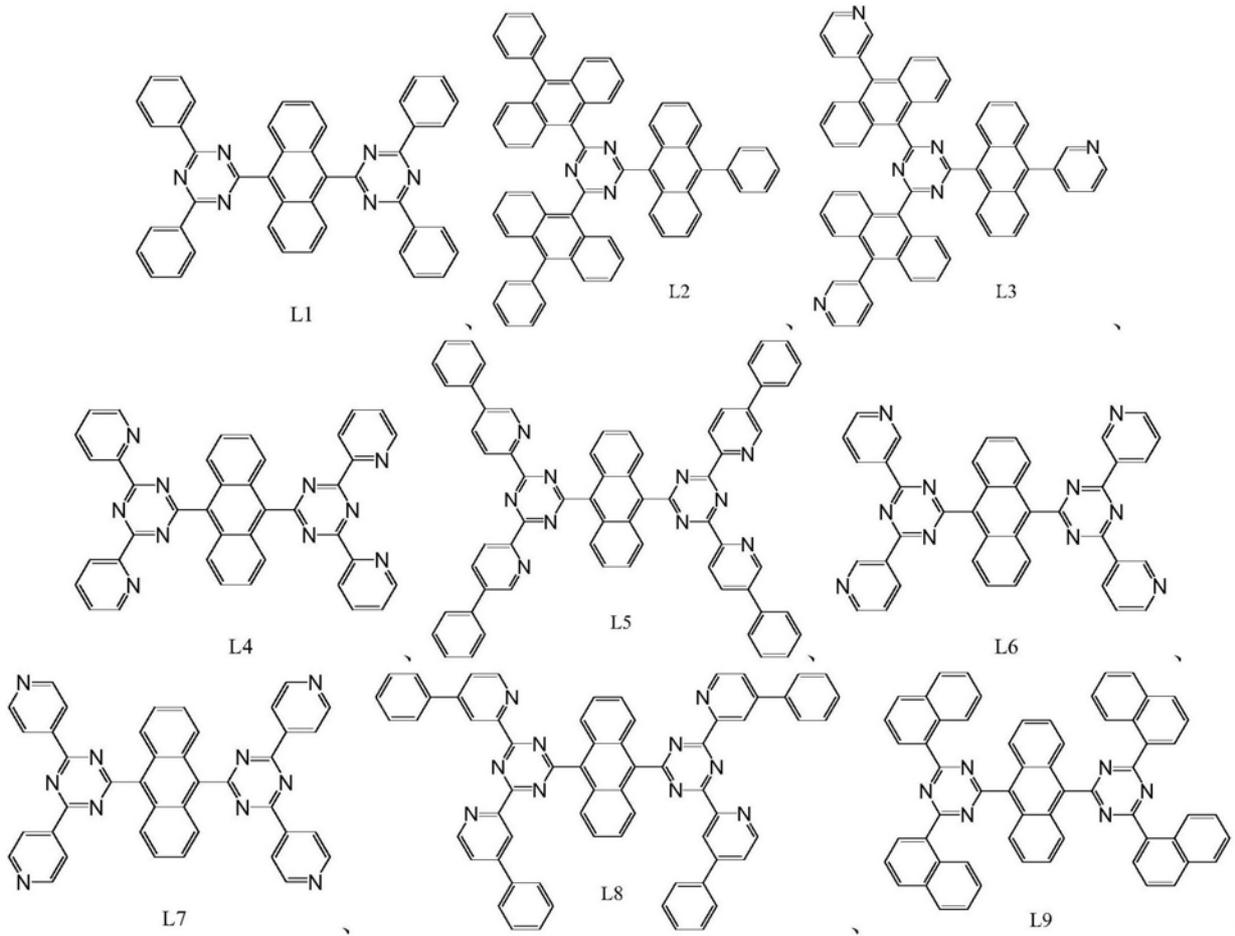


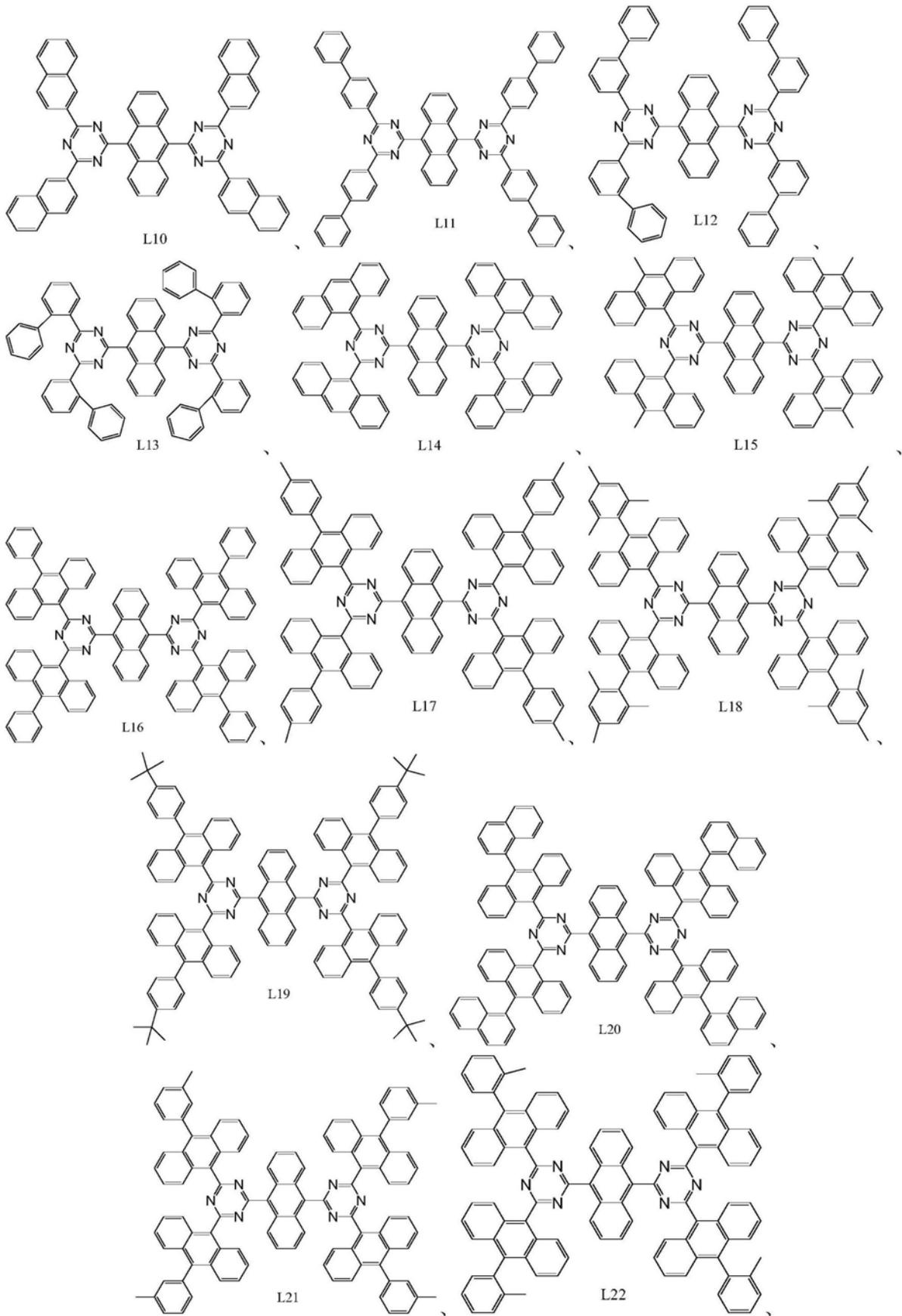
(B2-2)

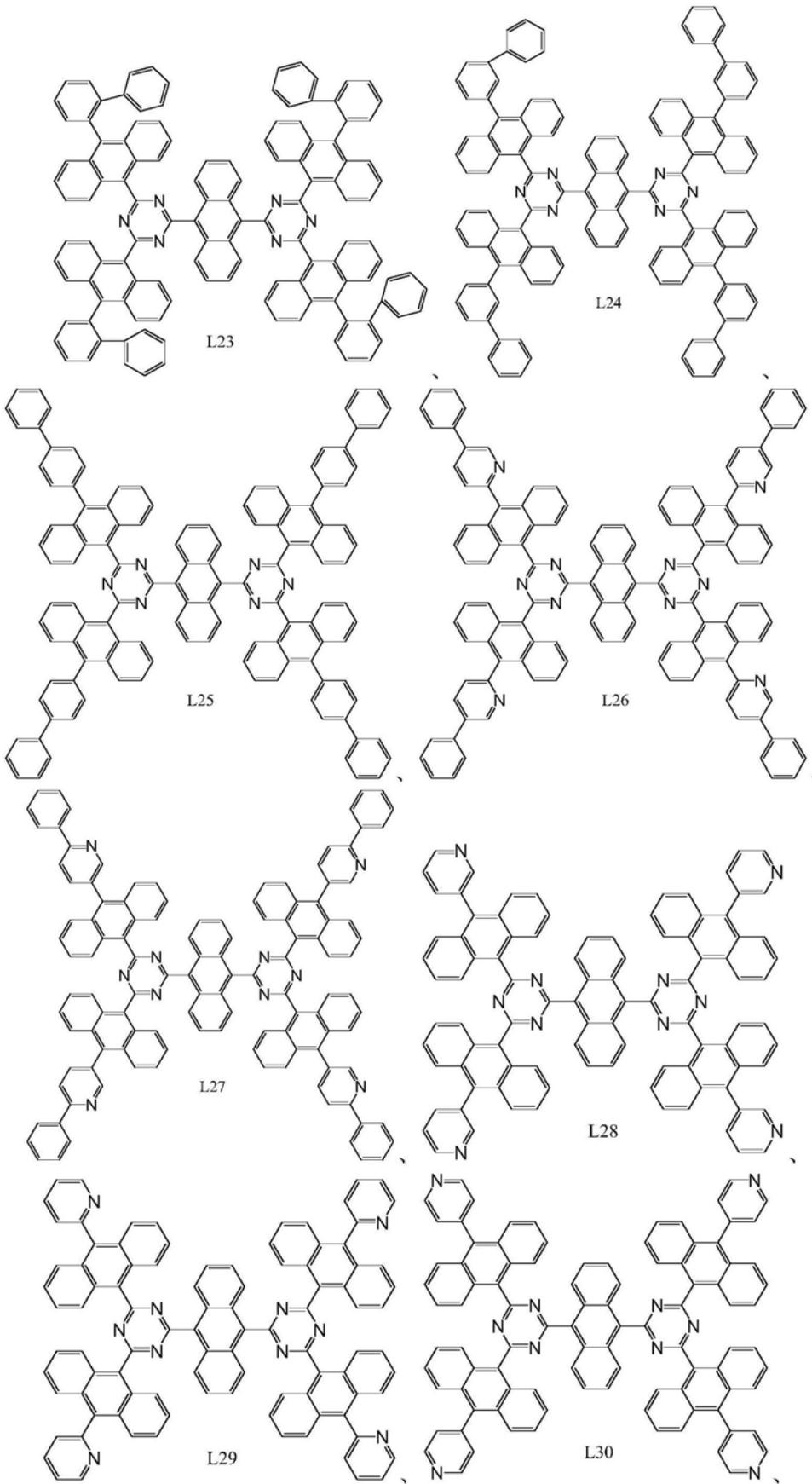
其中,

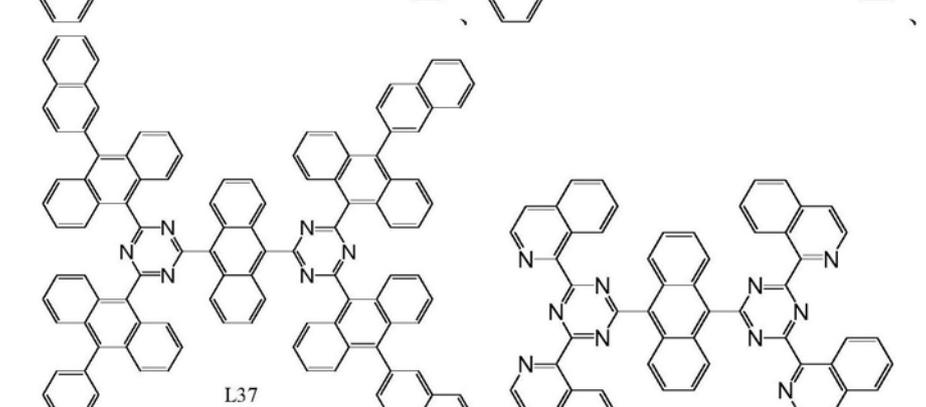
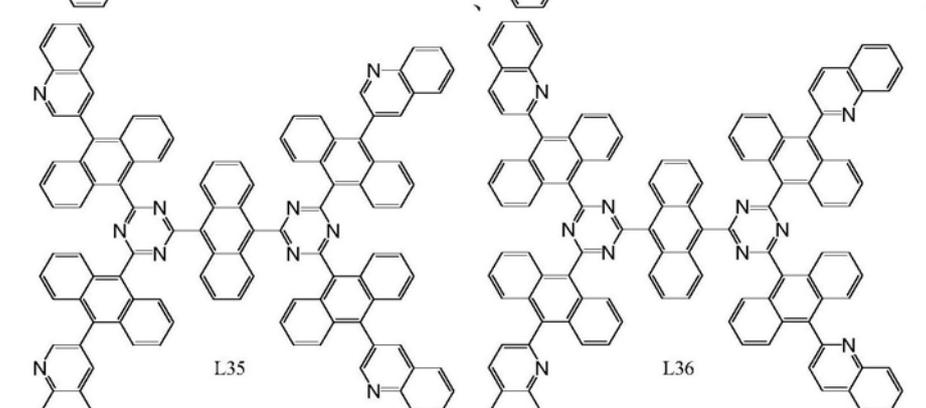
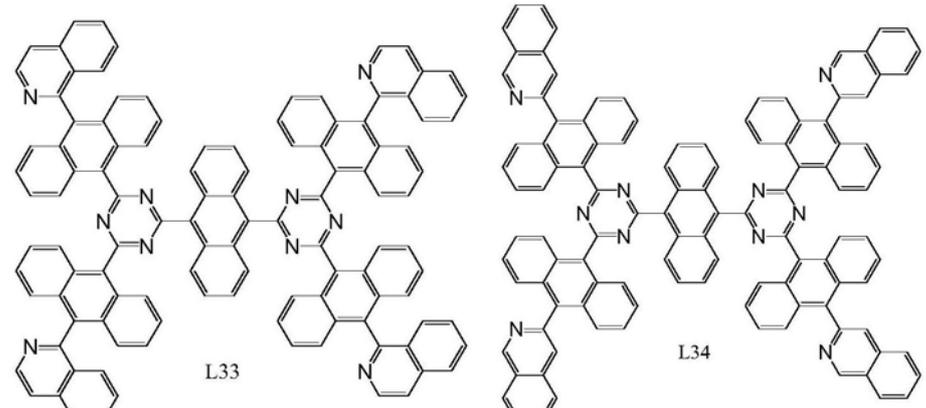
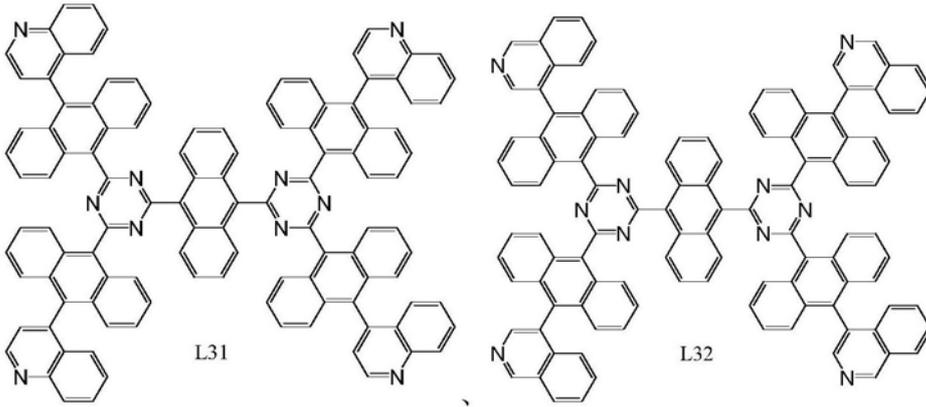
Ar₆-Ar₉各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

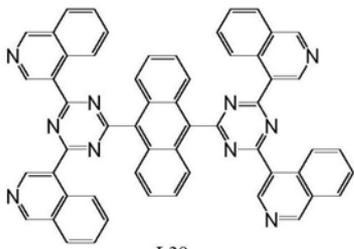
9. 根据权利要求1所述的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,其具有选自L1-L73之一的结构:



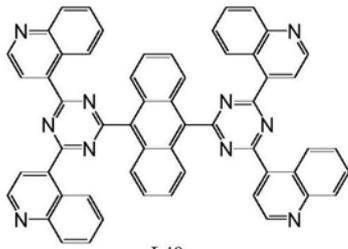




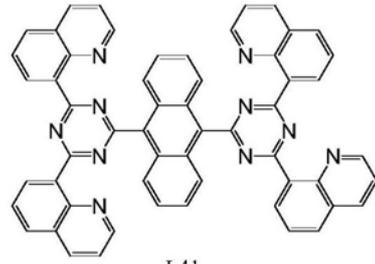




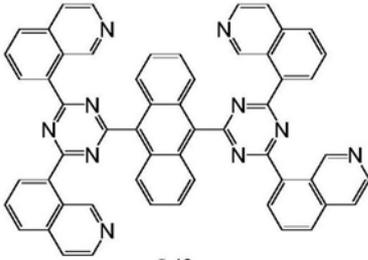
L39



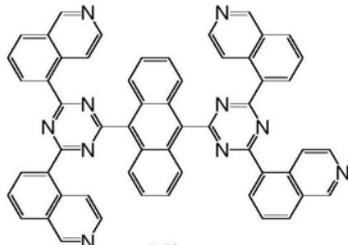
L40



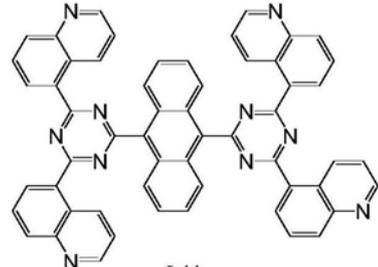
L41



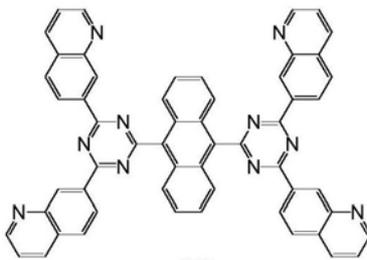
L42



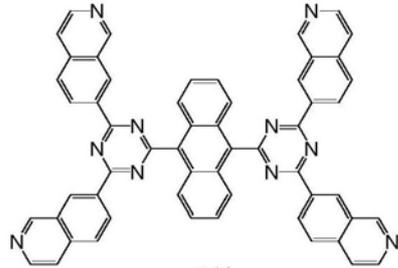
L43



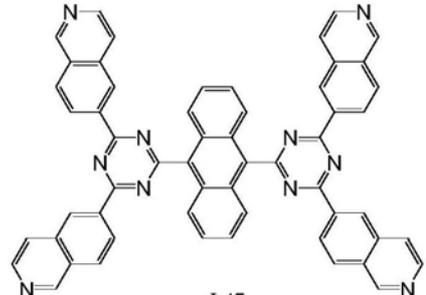
L44



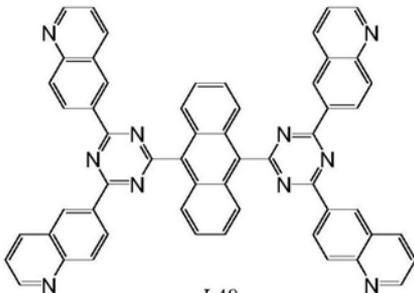
L45



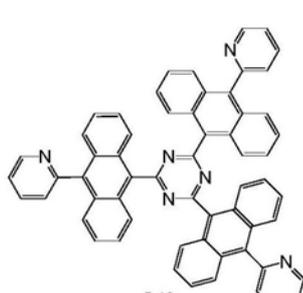
L46



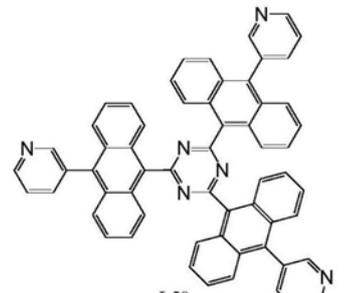
L47



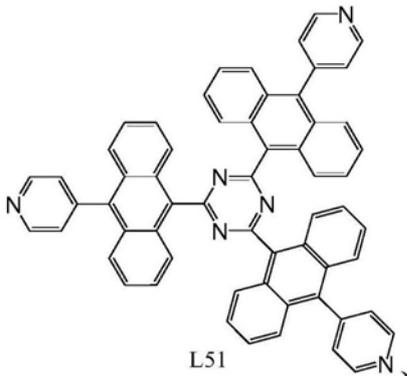
L48



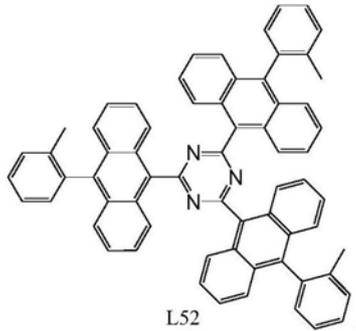
L49



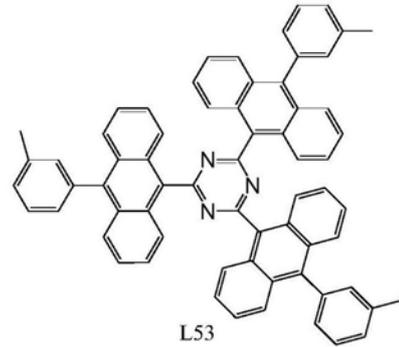
L50



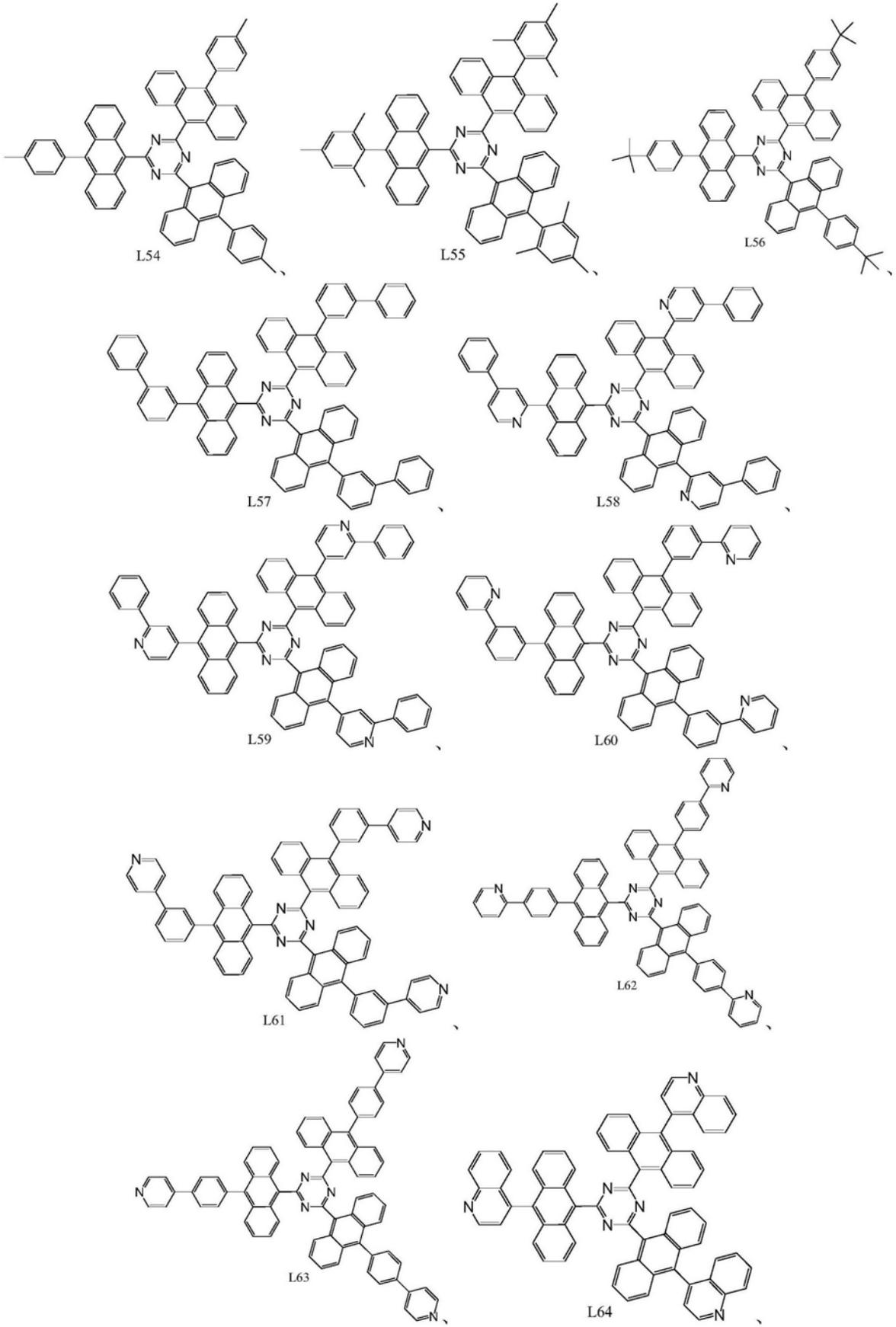
L51

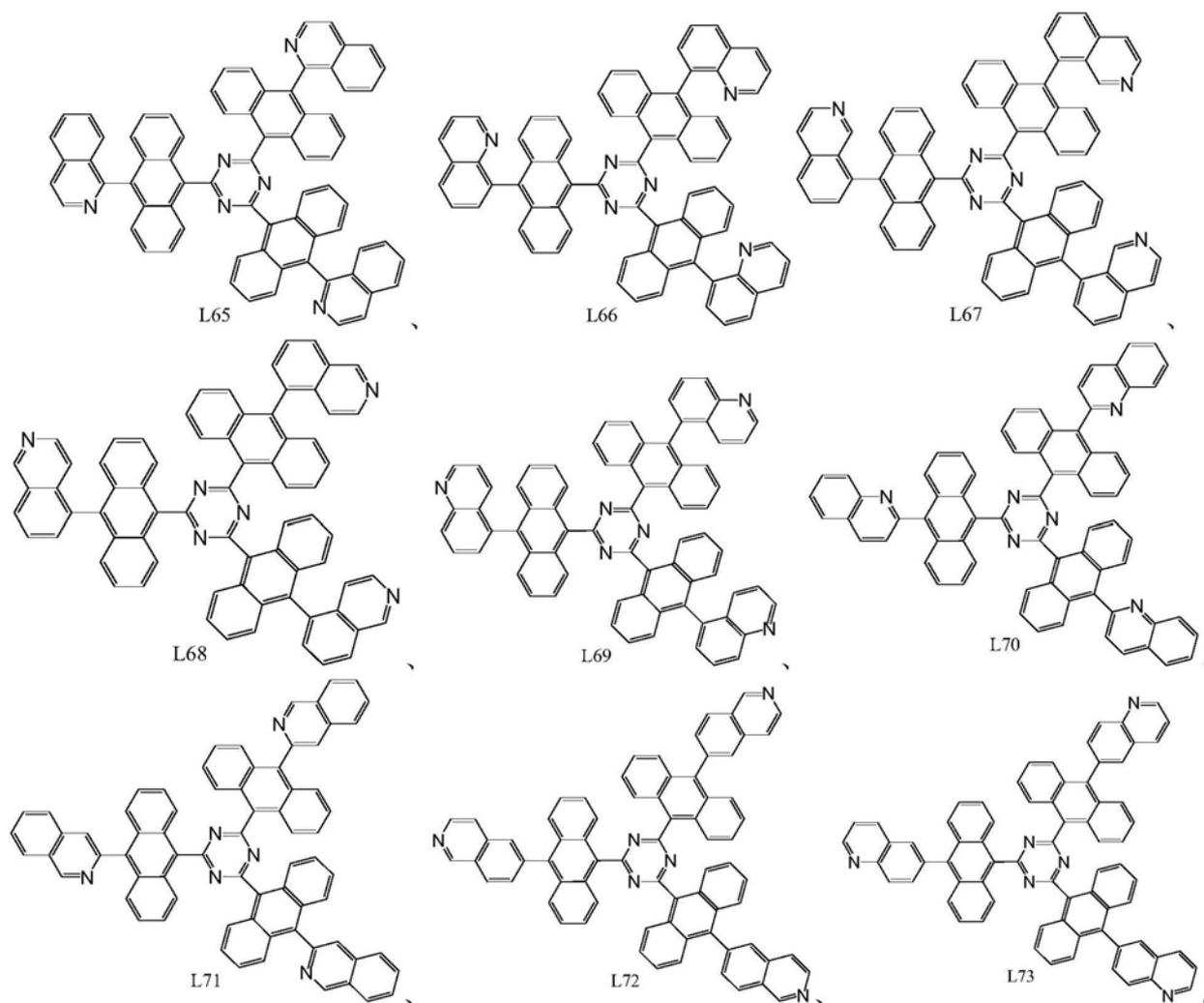


L52



L53





10. 一种有机发光二极管,其特征在于,所述有机发光二极管的发光层包含权利要求1-9中任一项所述的基于三嗪-葱结构的杂环化合物,其中,所述基于三嗪-葱结构的杂环化合物为所述发光层中的主体材料或客体材料。

一种基于三嗪-蒽结构的杂环化合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料领域,特别涉及一种基于三嗪-蒽结构的杂环化合物及其应用。

背景技术

[0002] 近年来,具有电致发光性质的有机发光二极管得到了深入研究和开发。在有机发光二极管元件的基础结构中,包含发光材料的薄膜层设置于第一电极和第二电极之间,通过向该元件施加电压,从发光材料中获得光发射。由于有机发光二极管元件的上述自主发光特性,其相对于液晶显示器具有像素能见度高、不需要背光源等优点,因而极其适合作为平板显示器元件,轻薄和快速响应是有机发光二极管元件的优势。此外,由于有机发光二极管元件还可以为薄膜形式,因此还可利用有机发光二极管实现大面积的平面光发射、以及作为照明灯的表面光源。

[0003] 有机发光二极管的工作原理是:通过向一对电极之间的含有发光材料的薄膜层中注入来自阴极的电子和来自阳极的空穴而进行驱动。从阴极注入的电子和从阳极注入的空穴在含有发光材料的薄膜层中重新结合而形成分子激发态,分子激发态释放能量后重新回到基态。有机化合物的激发态可以是单重激发态或三重激发态,光发射可以从任一激发态产生。

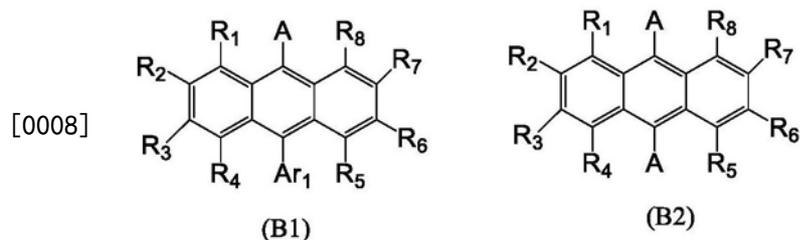
[0004] 发光元件的发射波长由基态与激发态之间的能量差,即能隙决定。因此,通过对产生光发射的分子结构进行适当选择或改性,可以获得任何颜色的光。当使用能够发射红、蓝和绿色光(是光的三种原色)的发光元件制造发光器件时,发光器件能够显示全色。因此,制造高性能全色发光器件需要红色、蓝色和绿色发光材料,并且要求这些发光材料均具有良好的寿命和发射效率。近年来,本领域内已获得了不少性能优异的红色和绿色发光材料。但是,对于具有良好的发光寿命和发射效率的蓝色发光材料还有待开发。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于为克服上述不足提供一种基于三嗪-蒽结构的杂环化合物及其应用,其可以作为蓝色发光材料,并具有良好的发射效率和发光寿命。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0007] 本发明的实施方式提供了一种基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,其具有式(B1)或(B2)所示的结构:

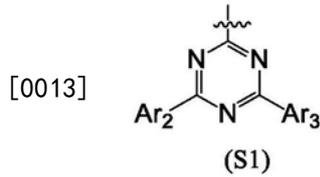


[0009] 其中,

[0010] Ar₁选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基；

[0011] R₁-R₈各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基；

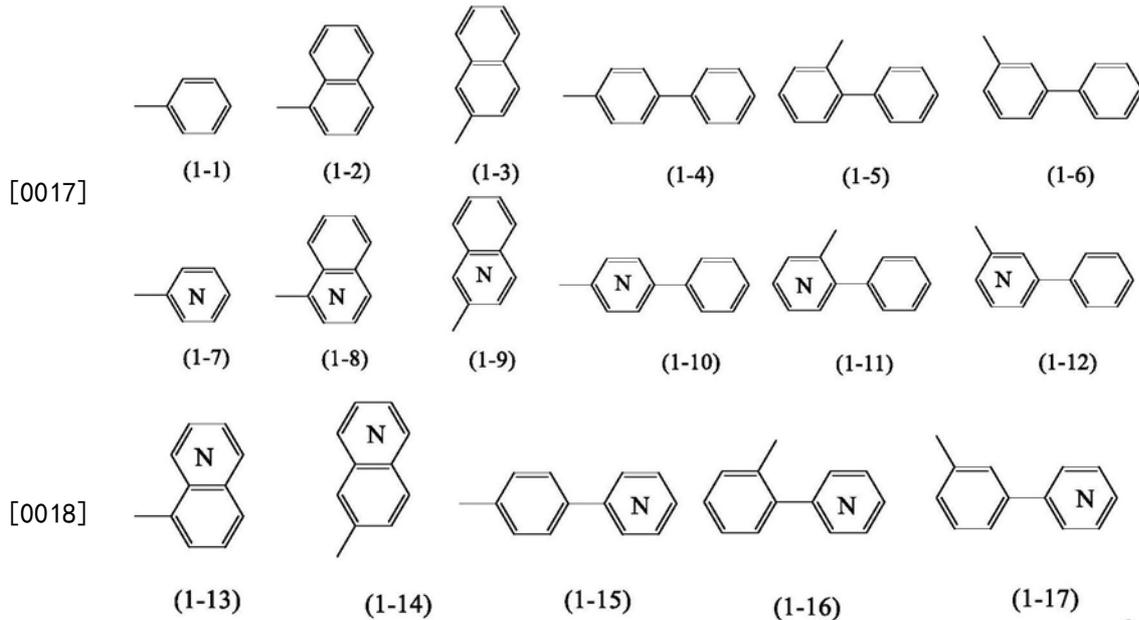
[0012] A具有式(S1)所示的结构：



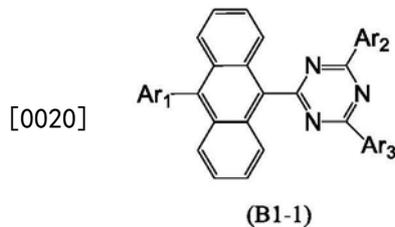
[0014] Ar₂、Ar₃各自独立地选自取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0015] 优选地，所述芳基为单环芳基或稠环芳基；所述Ar₁、Ar₂、Ar₃和R₁-R₈中的取代指：C1-C8烷基各自独立地被C1-C4直链或支链烷基取代；C6-C30芳基或C5-C30氮杂芳基各自独立地被选自下组的取代基取代：C1-C8直链或支链烷基、C6-C20芳基、C5-C20杂芳基。

[0016] 优选地，所述取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基选自式(1-1)至(1-17)之一的结构：



[0019] 优选地，本发明的实施方式所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物，具有式(B1-1)所示的结构：



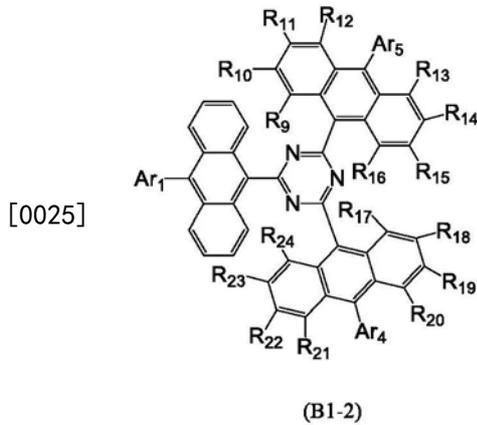
[0021] 其中，

[0022] Ar₁选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基；

[0023] Ar₂、Ar₃各自独立地选自取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、

取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0024] 优选地,本发明的实施方式所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,也可具有式(B1-2)所示的结构:



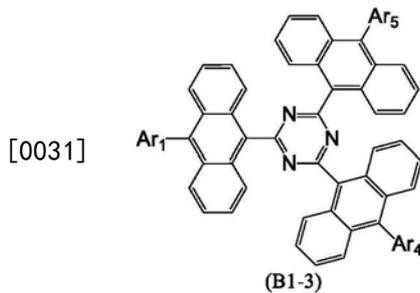
[0026] 其中,

[0027] Ar₁选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基;

[0028] R₉-R₂₄各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基;

[0029] Ar₄、Ar₅各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0030] 优选地,本发明的实施方式所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,还可具有式(B1-3)所示的结构:

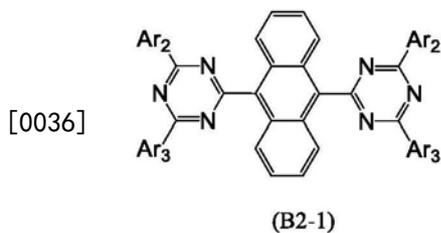


[0032] 其中,

[0033] Ar₁选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基;

[0034] Ar₄、Ar₅各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

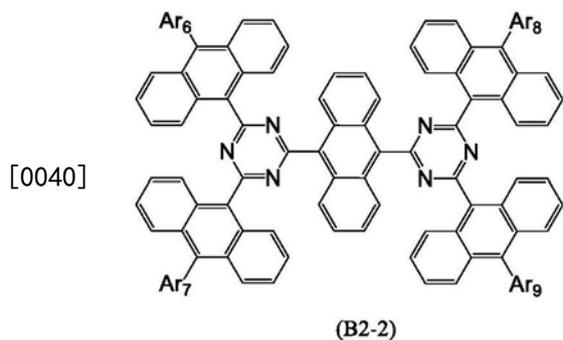
[0035] 另外优选地,本发明的实施方式所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,可具有式(B2-1)所示的结构:



[0037] 其中,

[0038] Ar₂、Ar₃各自独立地选自取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0039] 另外优选地,本发明的实施方式所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,也具有式 (B2-2) 所示的结构:

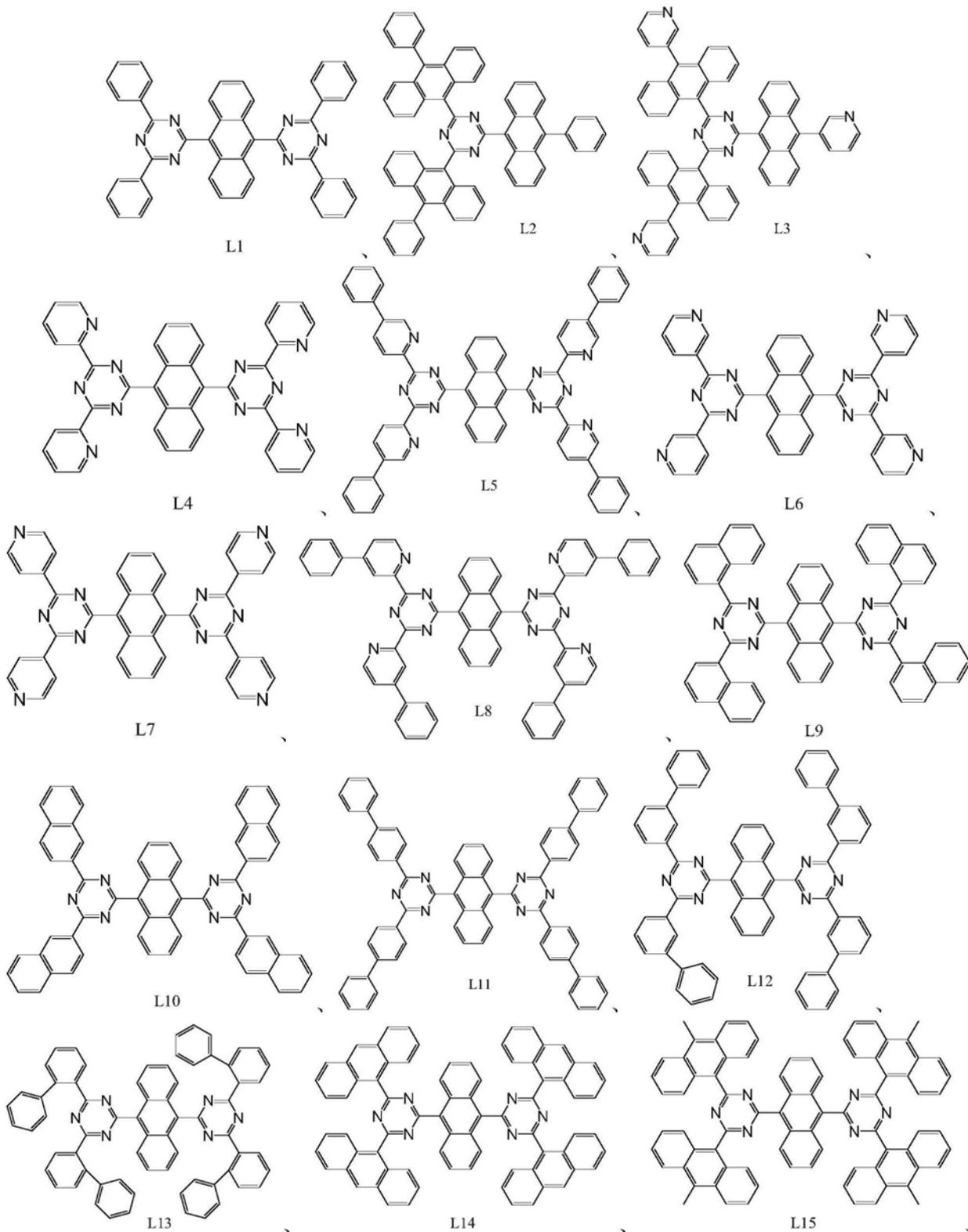


[0041] 其中,

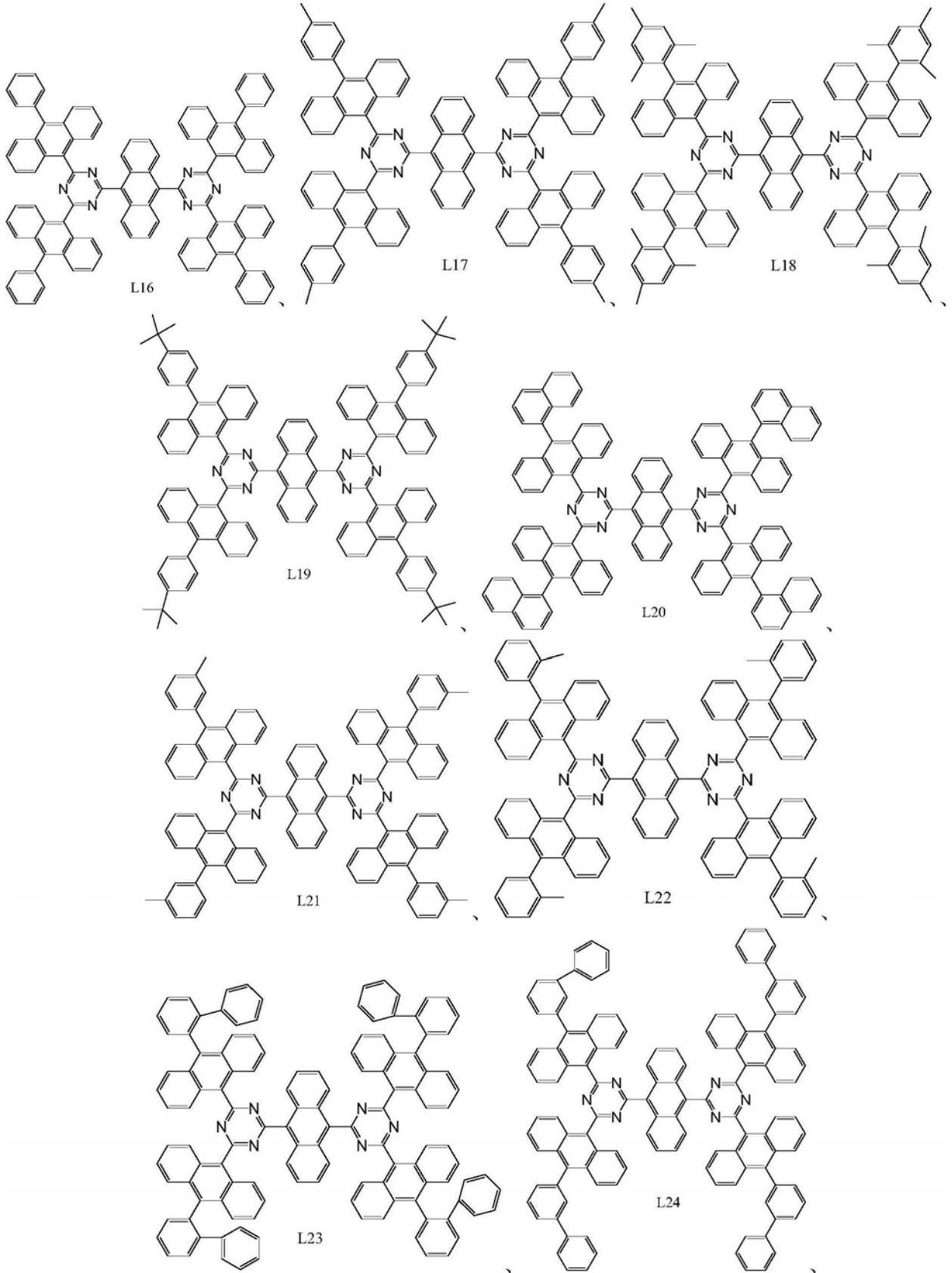
[0042] Ar₆-Ar₉各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0043] 进一步优选地,本发明的实施方式所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,具有选自L1-L73之一的结构:

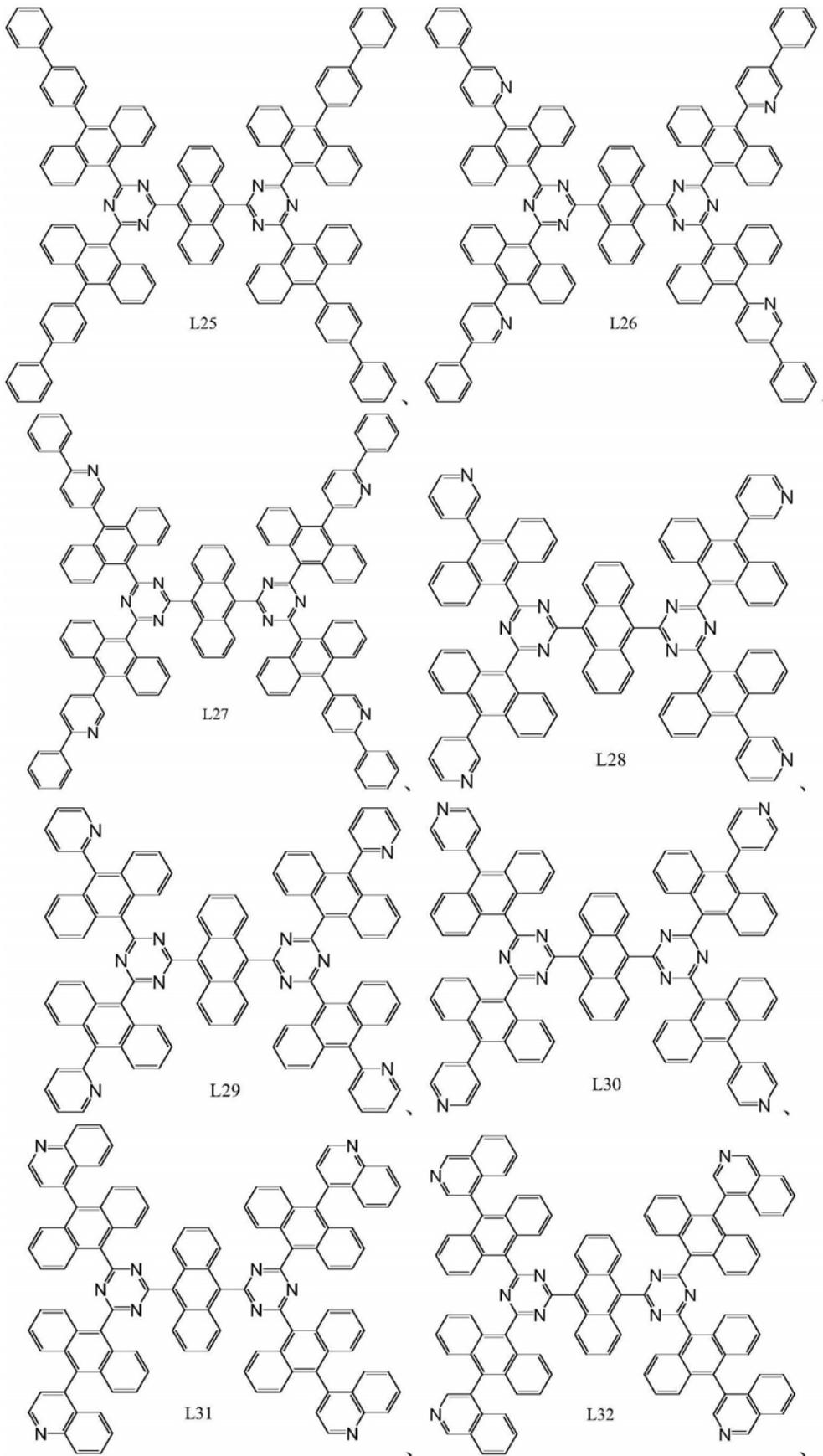
[0044]



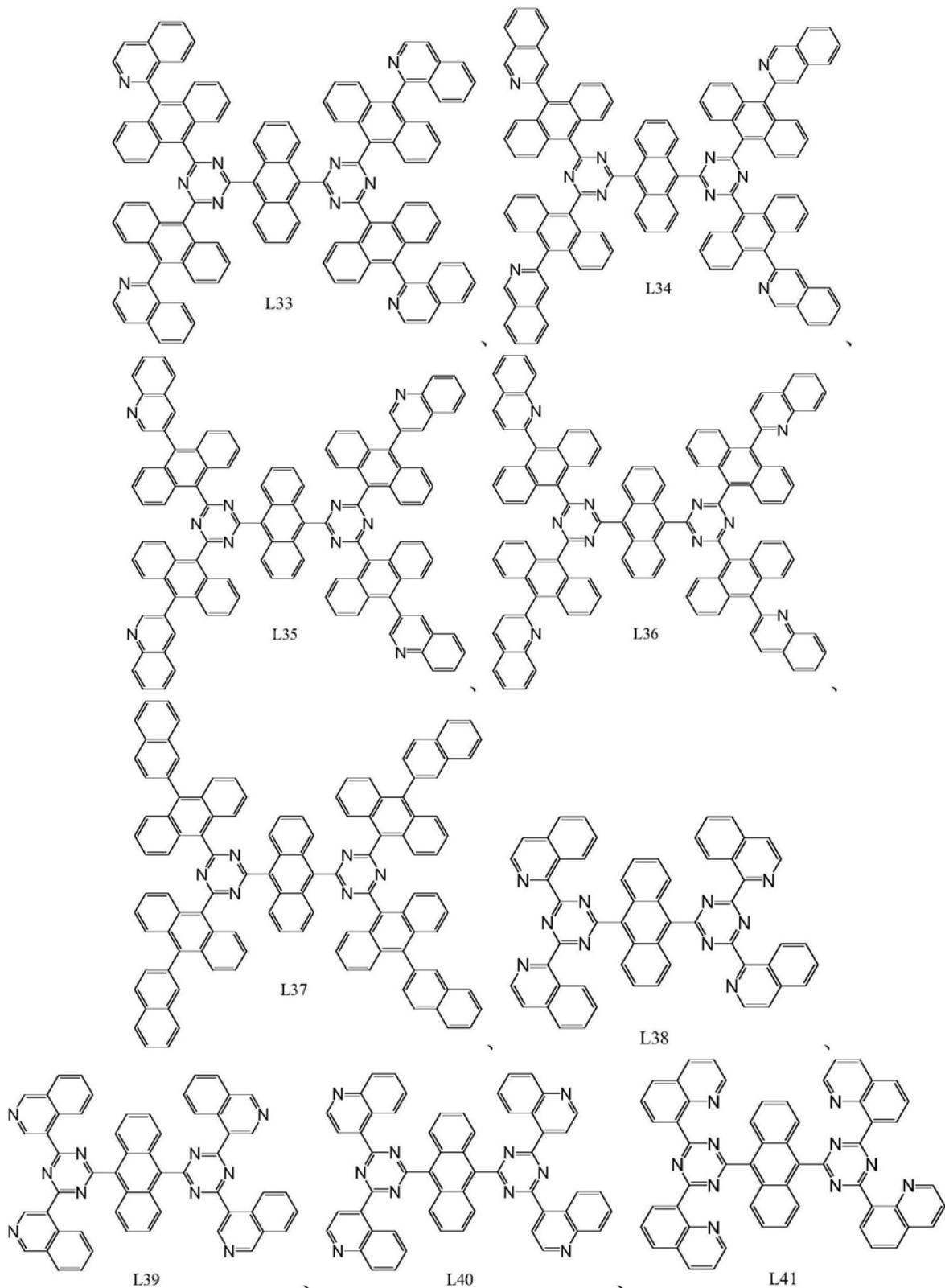
[0045]



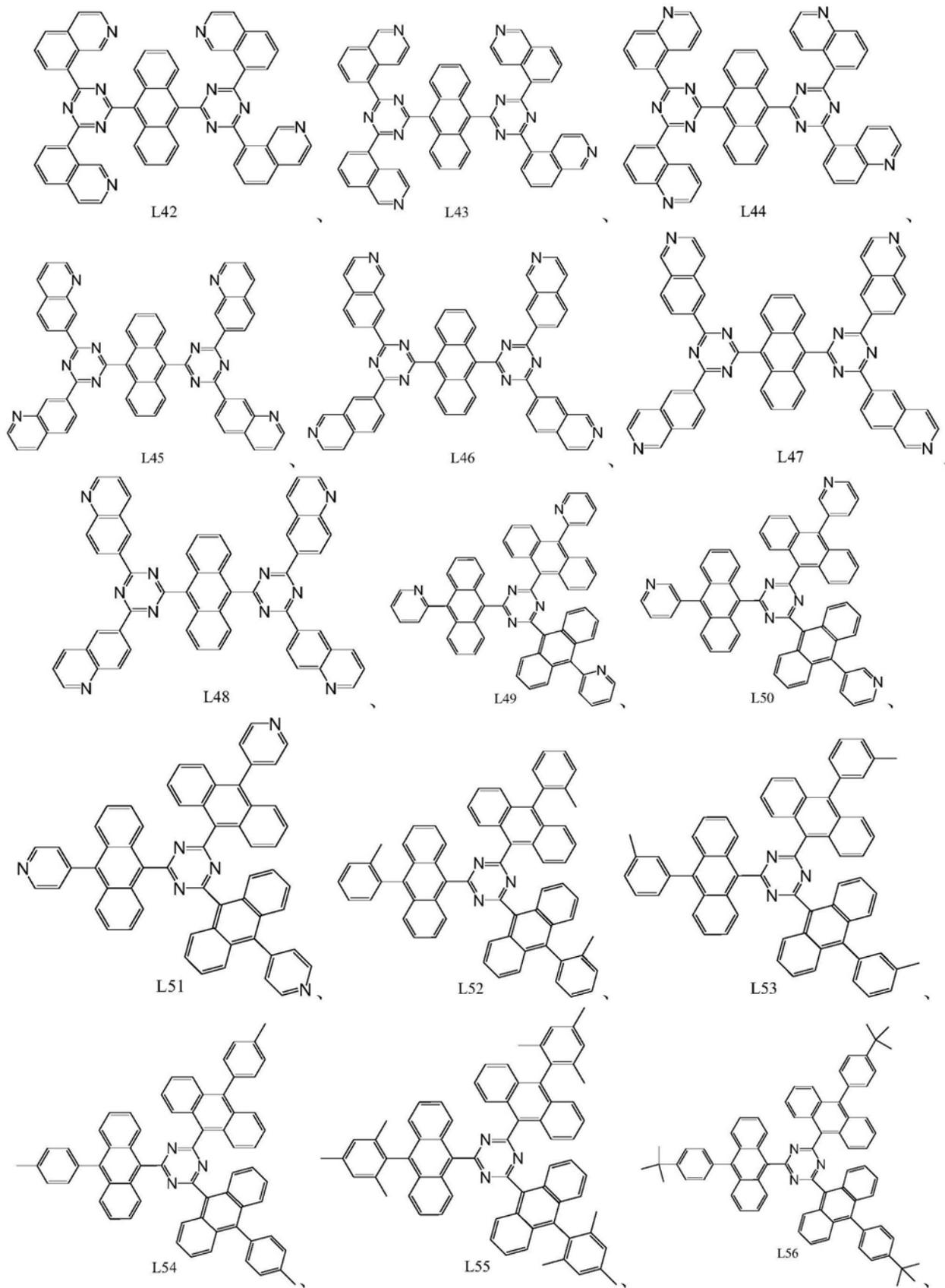
[0046]



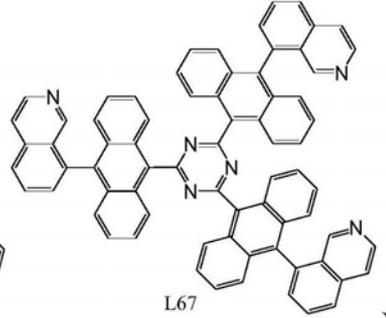
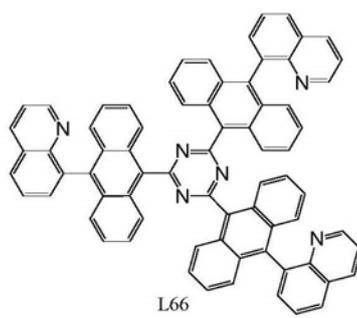
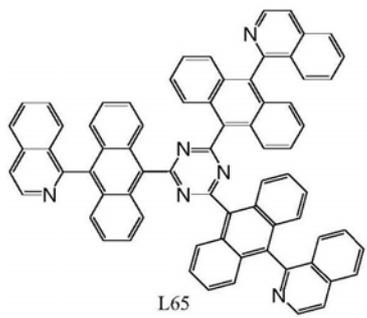
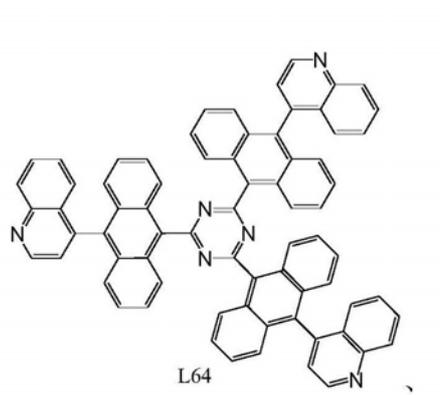
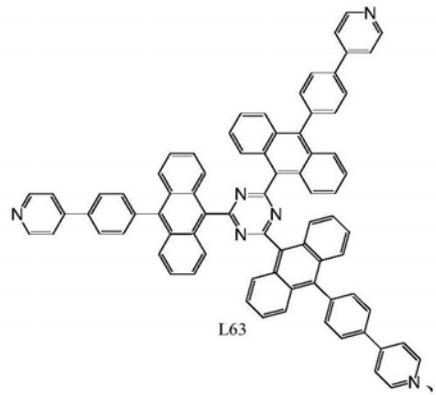
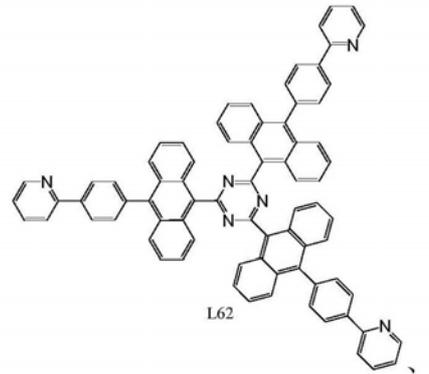
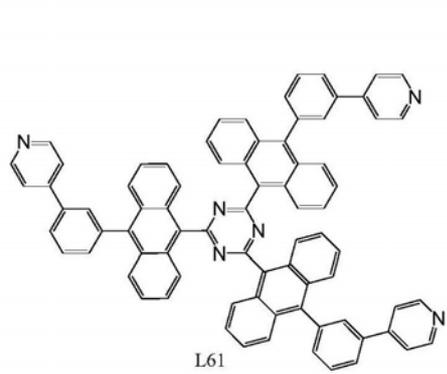
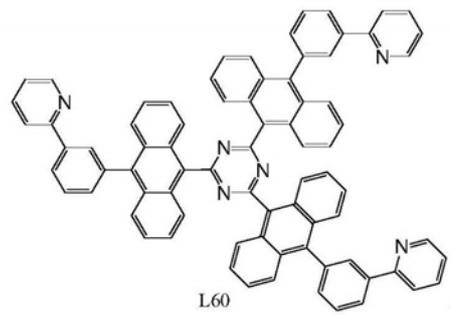
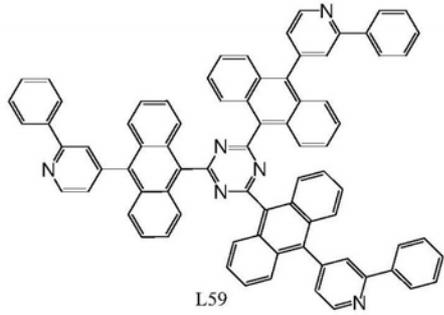
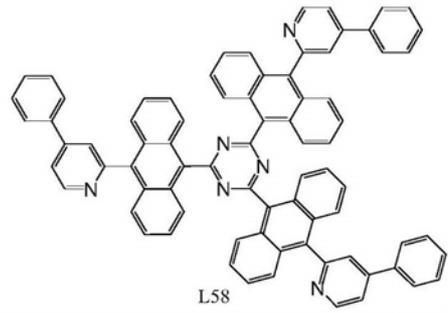
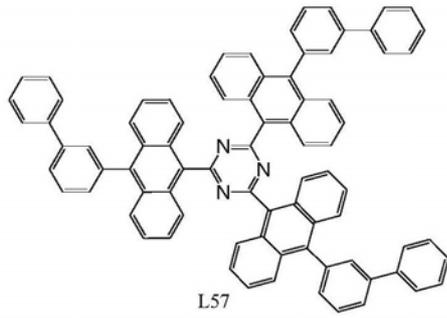
[0047]



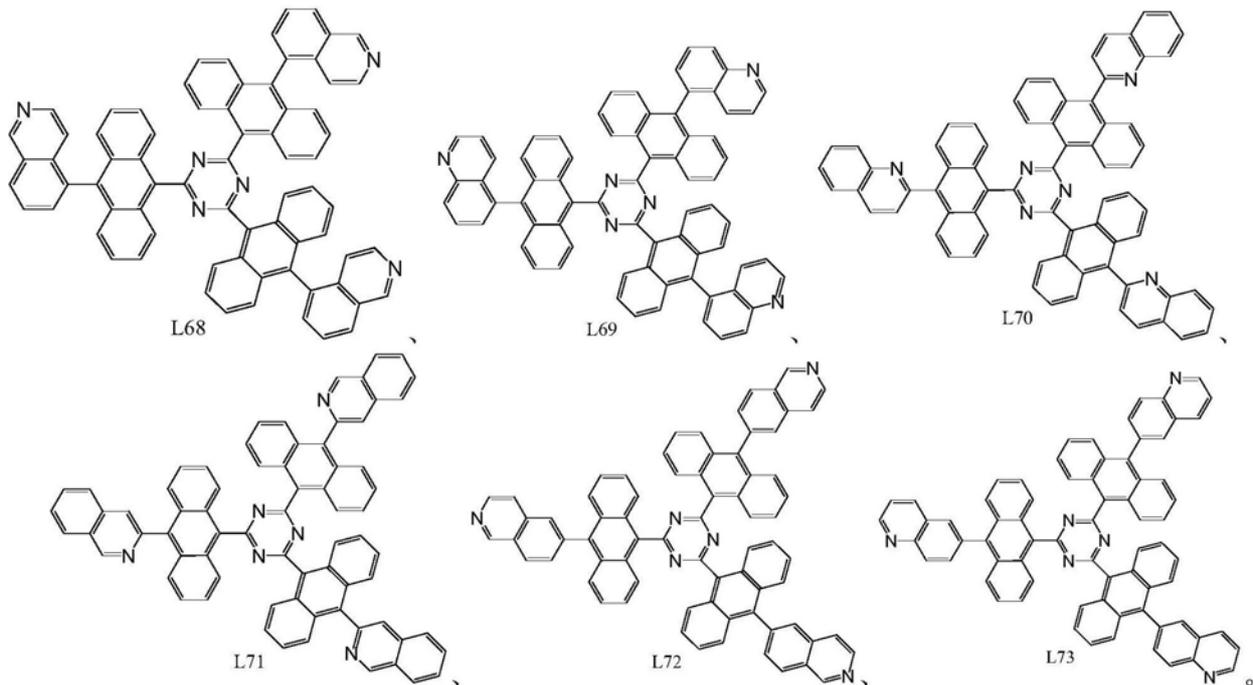
[0048]



[0049]



[0050]



[0051] 本发明的实施方式还提供一种有机发光二极管,所述有机发光二极管的发光层材料包含上述基于三嗪-蒽结构的杂环化合物。

[0052] 可选地,所述基于三嗪-蒽结构的杂环化合物为所述有机发光二极管的发光层中的主体发光材料或客体发光材料。

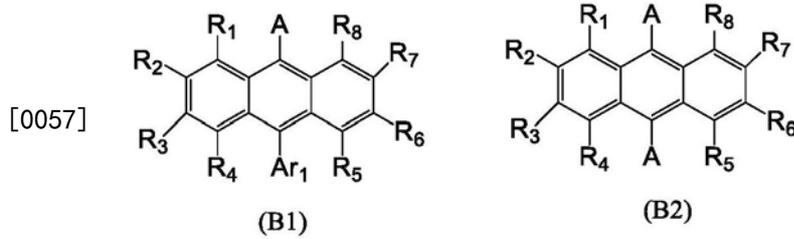
[0053] 相对于现有技术而言,本发明的实施方式所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物的显著优点在于:(1)该类化合物可以作为有机电致发光器件的蓝光(或深蓝光)发光材料,弥补了现有蓝色发光材料的不足。(2)具有较高的空穴传输率(即 $-0.2\text{eV} < \lambda_h - \lambda_e < = 0.2\text{eV}$),有利于提高该类材料作为客体材料的空穴传输性质。(3)具有非常高的键解离能,有利于提高以该类材料作为发光层所制备得到的显示器件的驱动寿命。(4)具有非常高的 $f@S1-S0$,从而具有很高的辐射跃迁速率常数,有利于提高有机发光二极管器件的发光效率。

具体实施方式

[0054] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合实施例对本发明的各具体实施方式进行详细的阐述。然而,本领域的普通技术人员可以理解,在本发明各实施方式中,为了使读者更好地理解本发明而提出了许多技术细节。但是,即使没有这些技术细节和基于以下各实施方式的种种变化和修改,也可以实现本发明各权利要求所要求保护的技术方案。

[0055] 化合物

[0056] 在本发明的一些具体实施方式中,所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,其具有式 (B1) 或 (B2) 所示的结构:

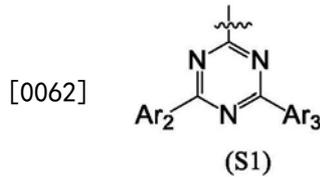


[0058] 其中，

[0059] Ar₁选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基；

[0060] R₁-R₈各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基；

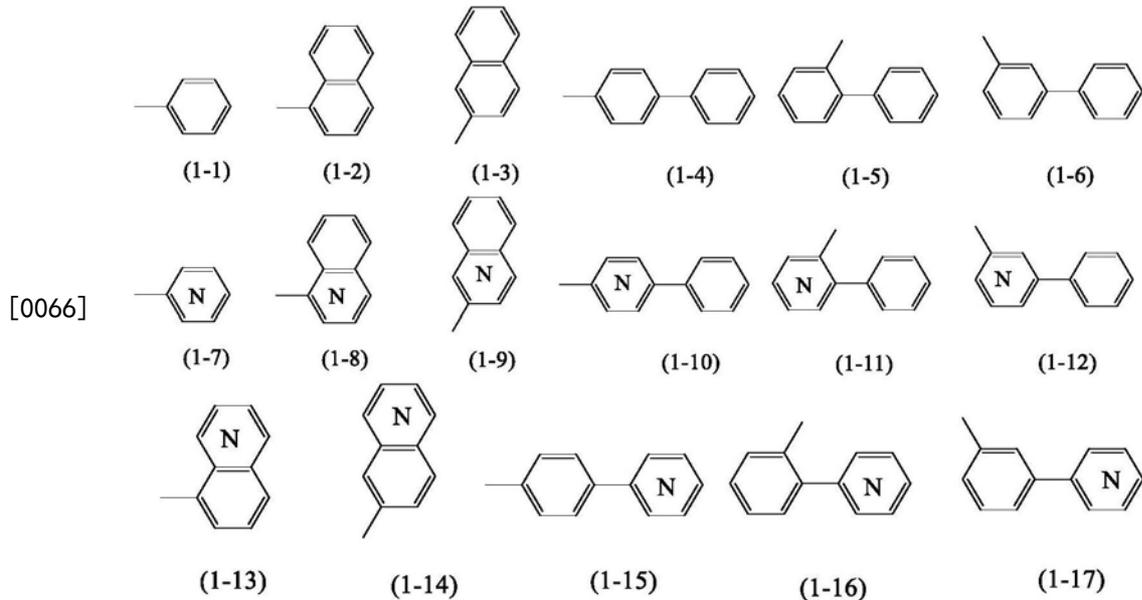
[0061] A具有式(S1)所示的结构：



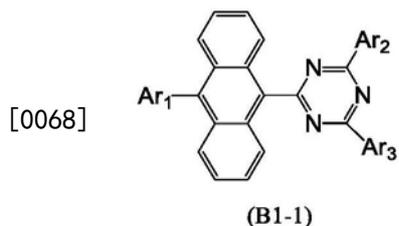
[0063] Ar₂、Ar₃各自独立地选自取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0064] 在本发明的一些具体实施方式中，所述芳基为单环芳基或稠环芳基；所述Ar₁、Ar₂、Ar₃和R₁-R₈中的取代指：C1-C8烷基各自独立地被C1-C4直链或支链烷基取代；C6-C30芳基或C5-C30氮杂芳基各自独立地被选自下组的取代基取代：C1-C8直链或支链烷基、C6-C20芳基或C5-C20杂芳基。

[0065] 在本发明的一些具体实施方式中，所述取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基选自式(1-1)至(1-17)之一的结构：



[0067] 在本发明的一些具体实施方式中，所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物具有式(B1-1)所示的结构：

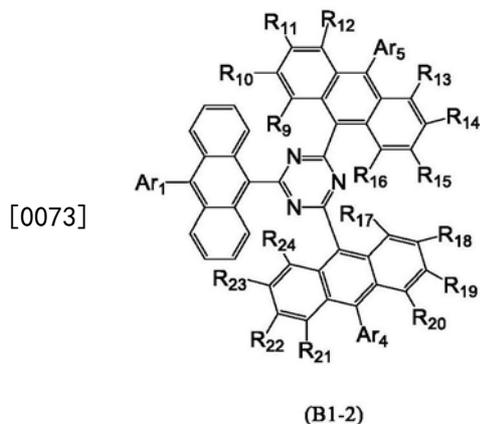


[0069] 其中,

[0070] Ar₁选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基;

[0071] Ar₂、Ar₃各自独立地选自取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0072] 在本发明的一些具体实施方式中,所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物具有式(B1-2)所示的结构:



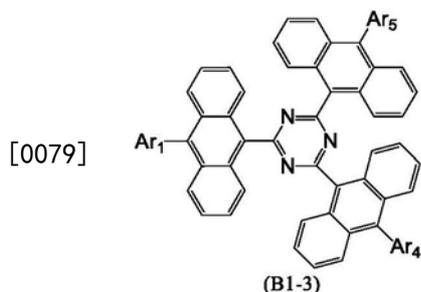
[0074] 其中,

[0075] Ar₁选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基;

[0076] R₉-R₂₄各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基;

[0077] Ar₄、Ar₅各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0078] 在本发明的一些具体实施方式中,所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物具有式(B1-3)所示的结构:

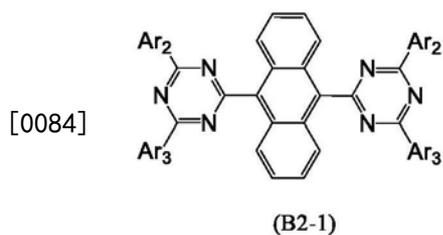


[0080] 其中,

[0081] Ar₁选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基;

[0082] Ar₄、Ar₅各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

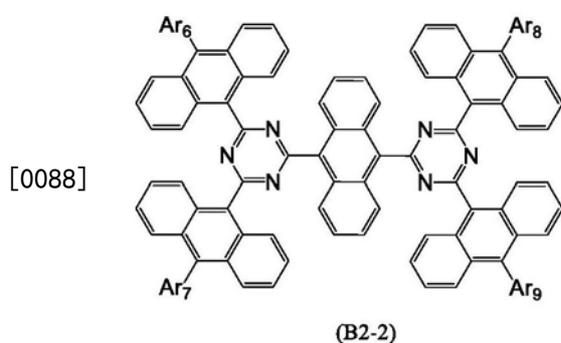
[0083] 在本发明的一些具体实施方式中,所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物具有式(B2-1)所示的结构:



[0085] 其中,

[0086] Ar₂、Ar₃各自独立地选自取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0087] 在本发明的一些具体实施方式中,所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物具有式(B2-2)所示的结构:

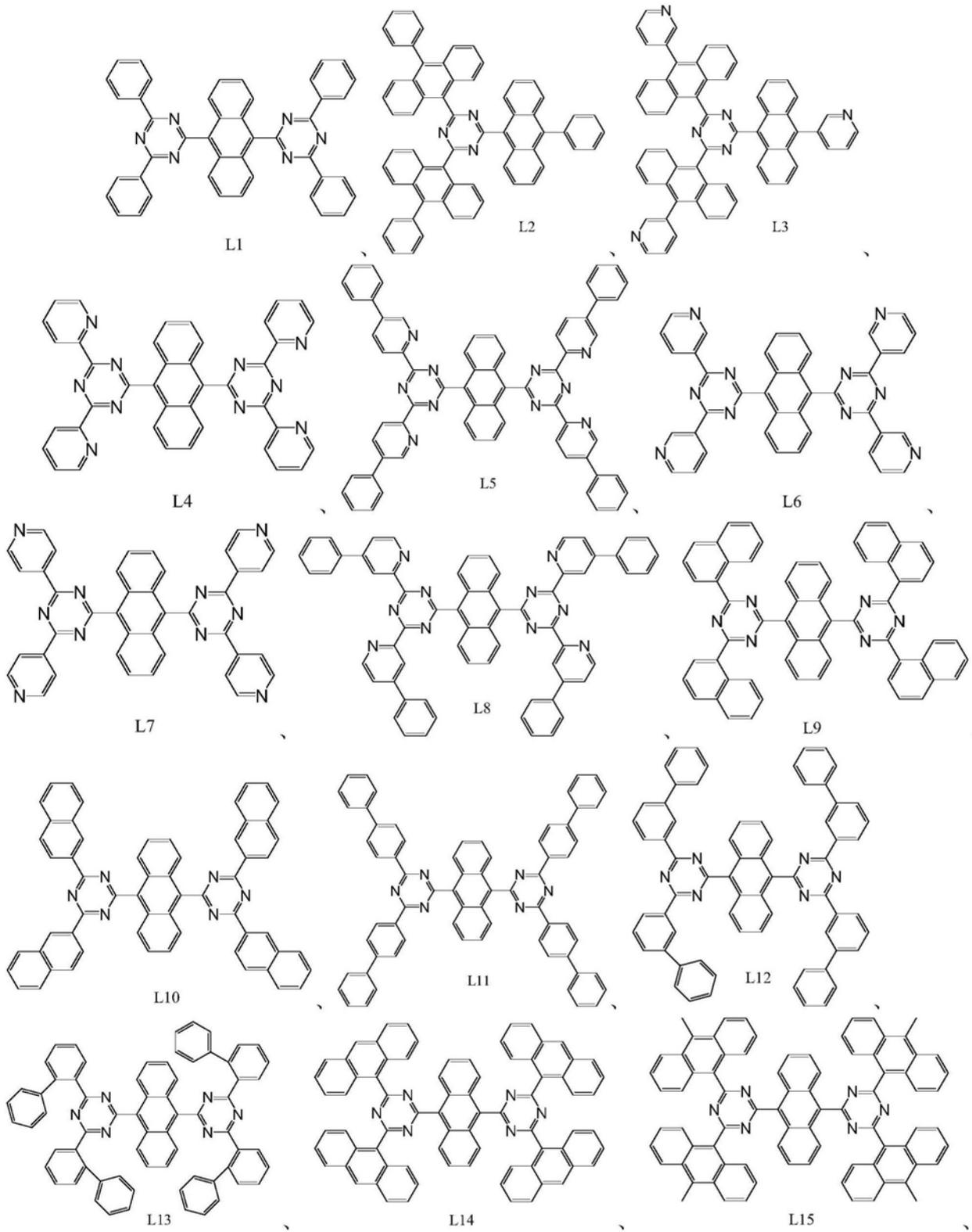


[0089] 其中,

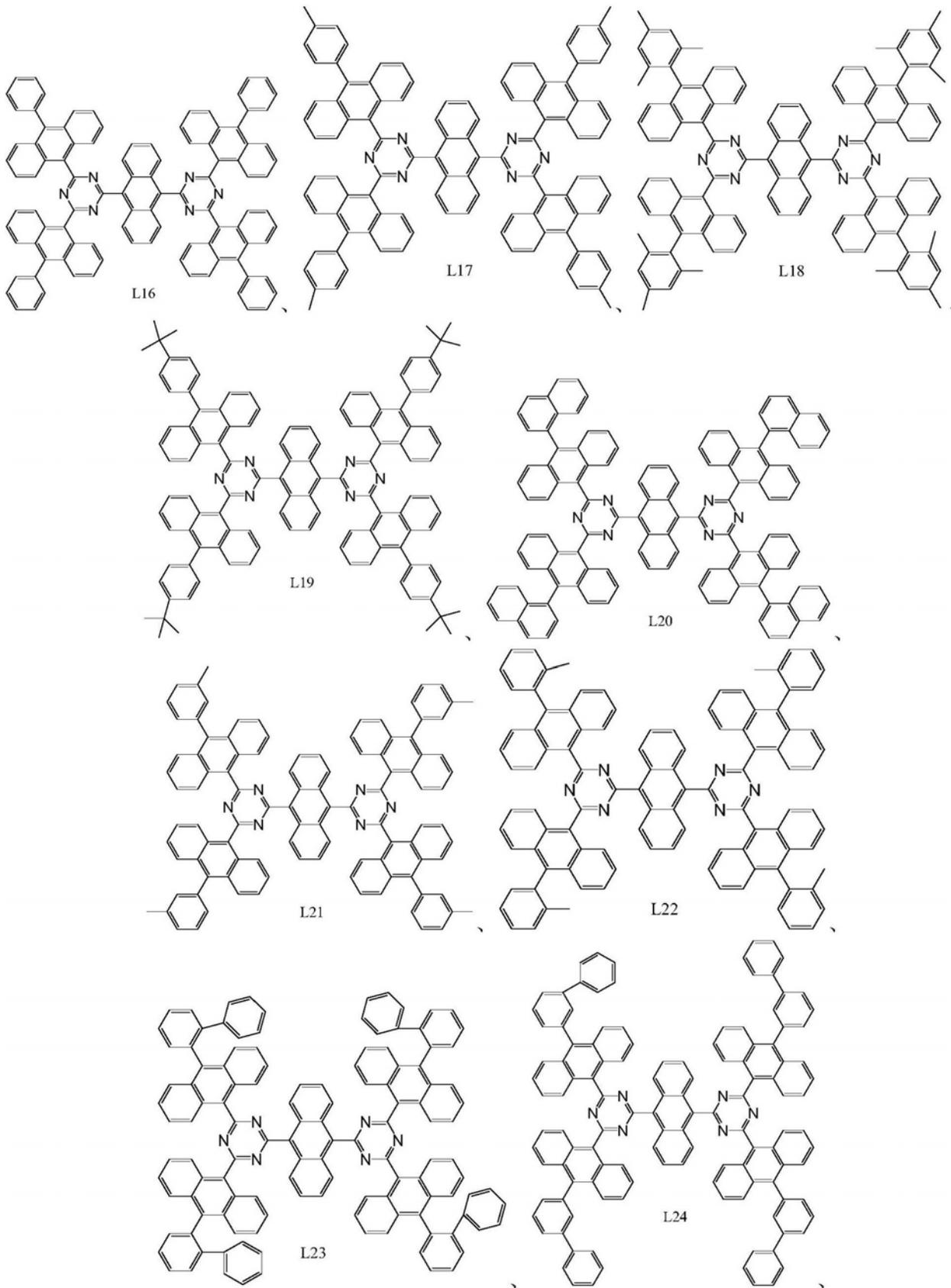
[0090] Ar₆-Ar₉各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

[0091] 在本发明的还一些具体实施方式中,所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物具有选自L1-L73之一的结构:

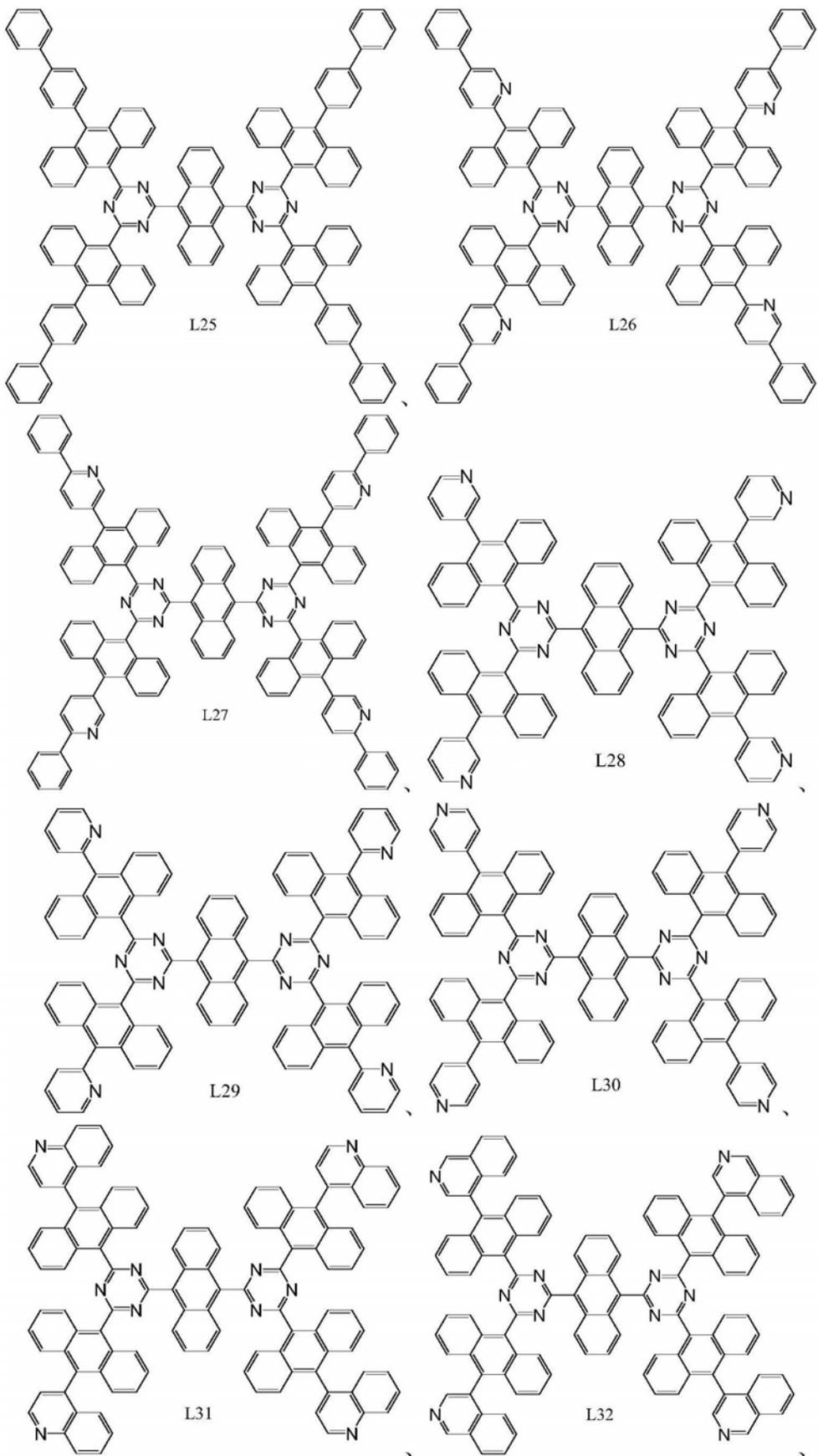
[0092]



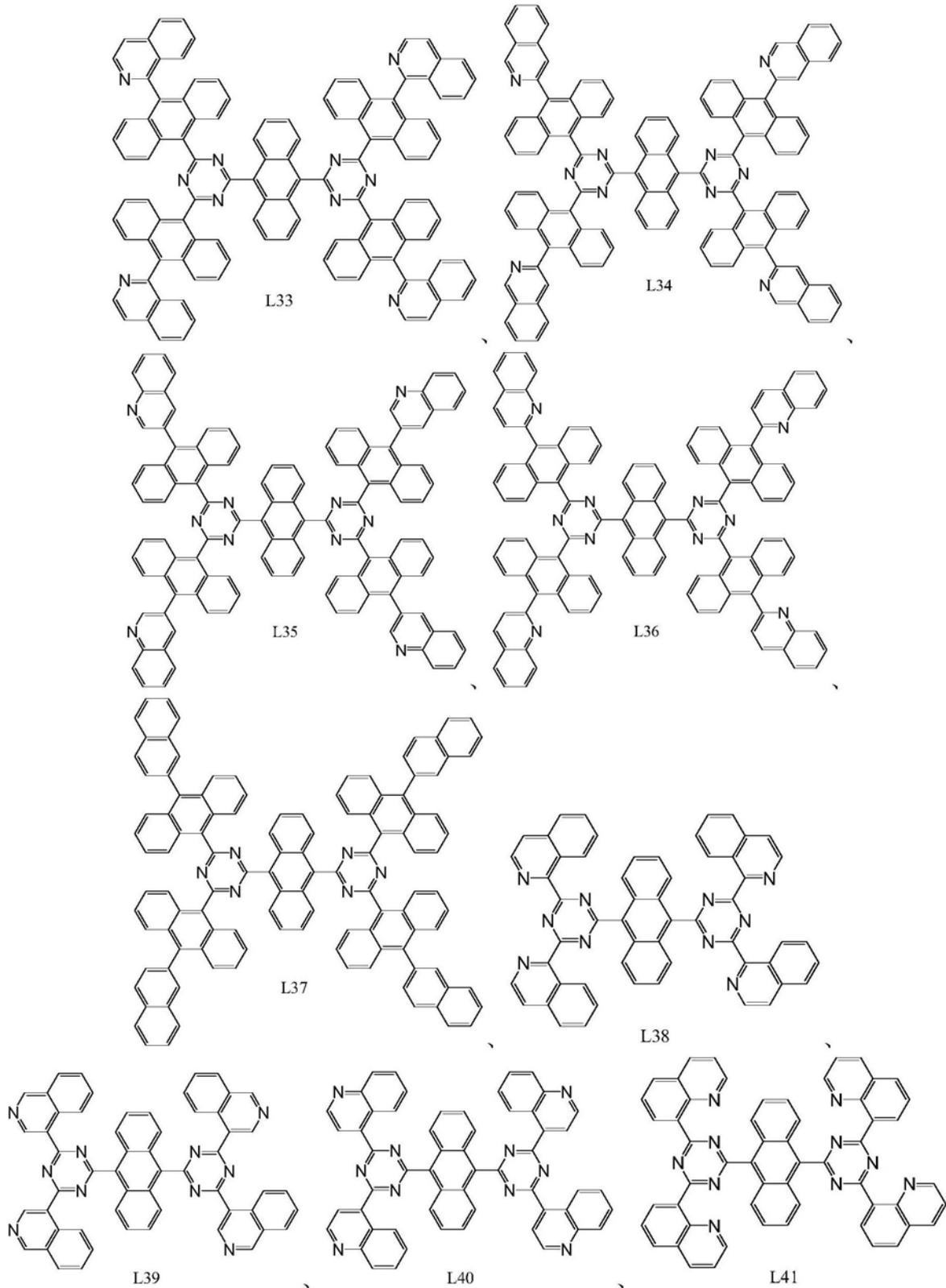
[0093]



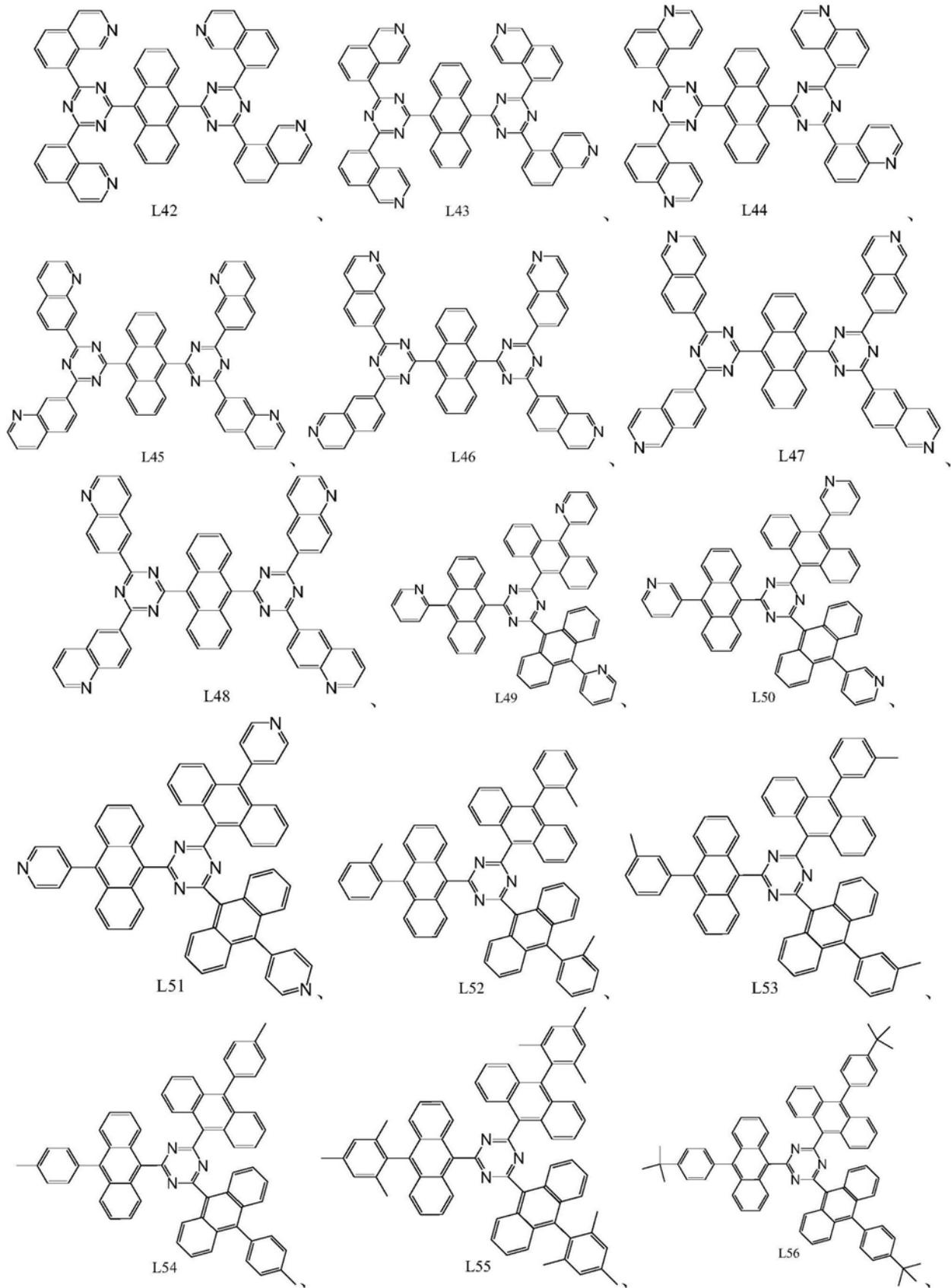
[0094]



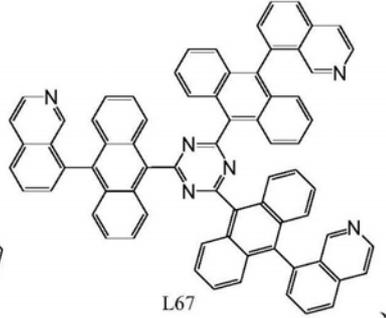
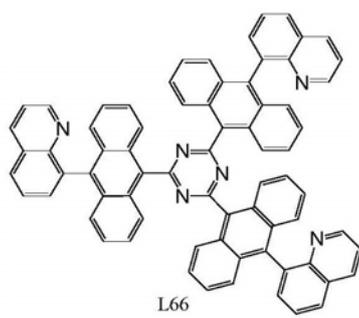
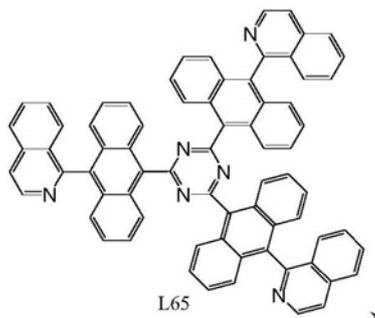
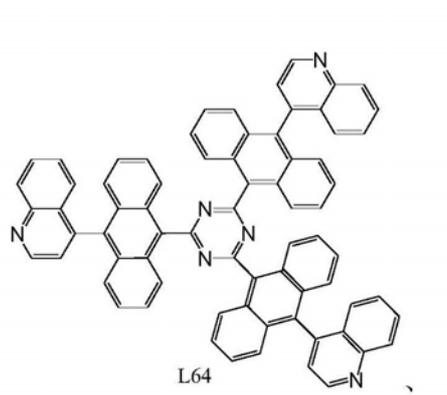
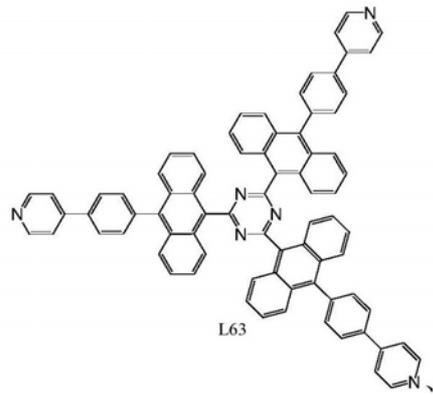
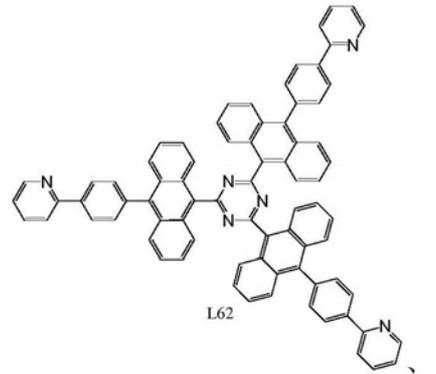
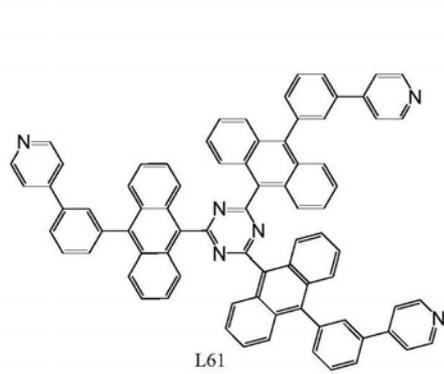
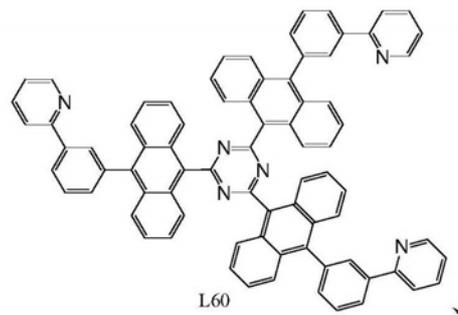
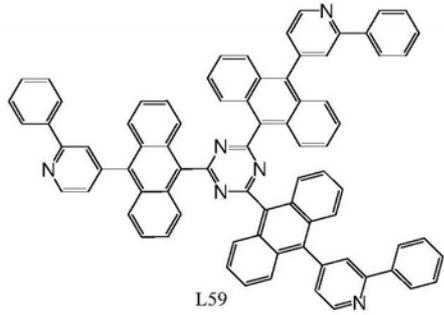
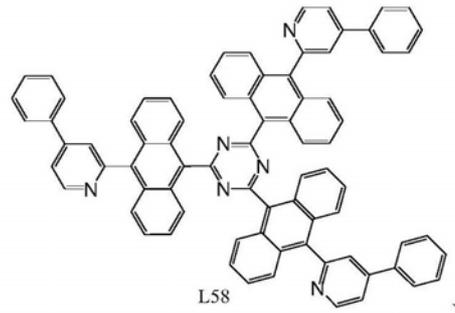
[0095]



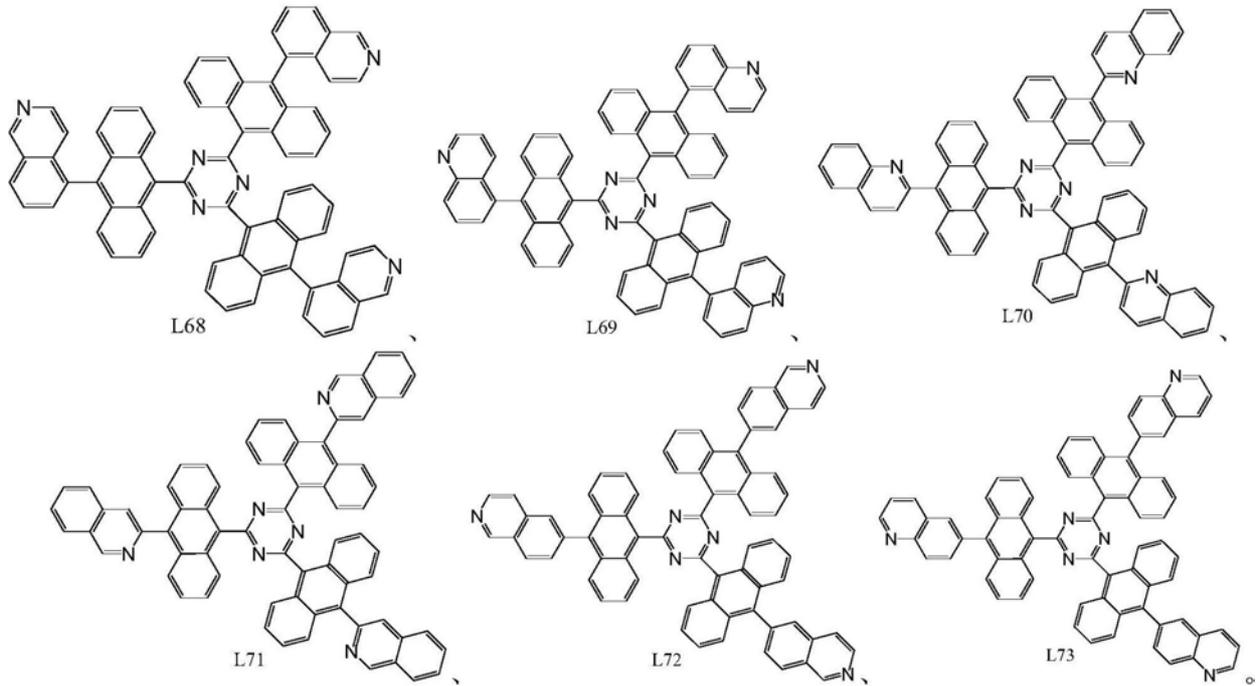
[0096]



[0097]



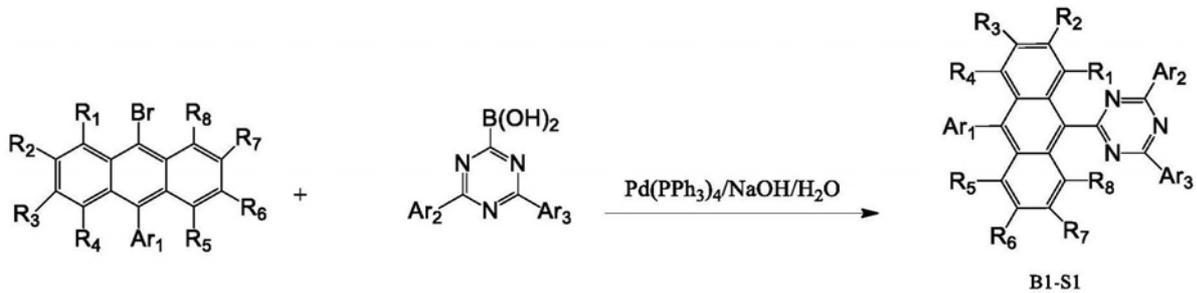
[0098]



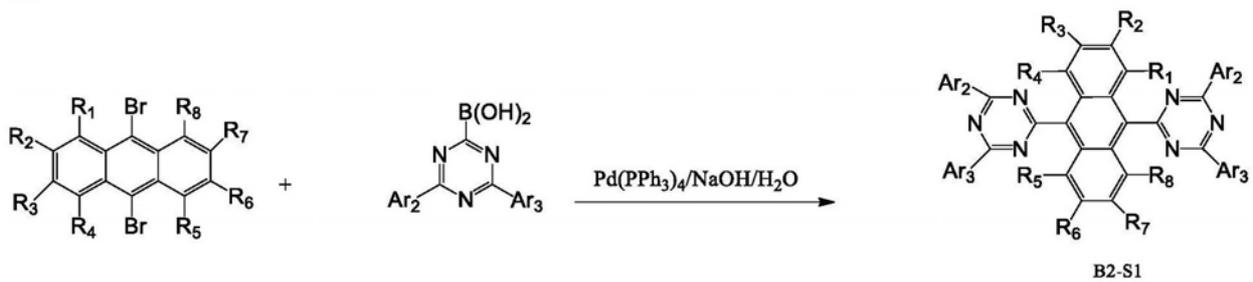
[0099] 通用合成路线:

[0100] 本发明的具体实施例也提供上述的制备方法,其经如下通用合成路线合成:

[0101]



或



[0102] 按照Suzuki-Miyaura反应原理,使用四(三苯基膦)钯(0)作为催化剂,使蒽衍生物的溴化物与三嗪衍生物的有机硼化物发生化学偶合。

[0103] 其中,

[0104] Ar_1 选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基;[0105] R_1 - R_8 各自独立地选自氢原子、氘原子、取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C5-C30氮杂芳基;[0106] Ar_2 、 Ar_3 各自独立地选自取代或未取代的C1-C8烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、

取代或未取代的C5-C30氮杂芳基。

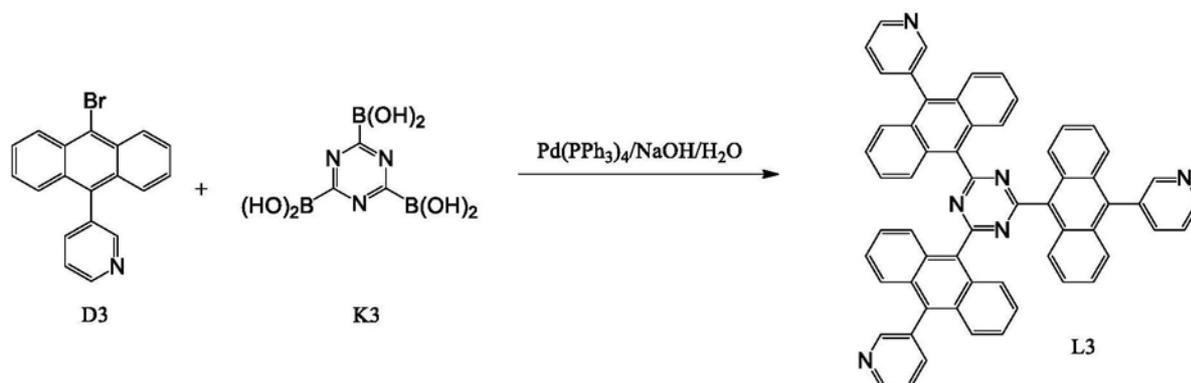
[0107] 合成示例：

[0108] 以下提供在本发明公开化合物的制备方法。但是本公开内容不意图限于本文中所叙述的方法的任一种。所属领域的技术人员可容易地修改所叙述的方法或者利用不同的方法来制备所公开的化合物的一种或多种。下列方面仅是示例性的，且不意图限制本公开内容的范围。温度、催化剂、浓度、反应物组成、以及其它工艺条件可改变，并且对于期望的配合物，本公开内容所属领域的技术人员可以容易的选择合适的反应物和条件。

[0109] 在Varian Liquid State NMR仪器上于CDCl₃或DMSO-d₆溶液中以400MHZ纪录¹H图谱，以100MHZ纪录¹³C NMR图谱，化学位移参照残留的氘代 (protiated) 溶剂。如果CDCl₃用作溶剂，则采用四甲基硅烷 ($\delta=0.00\text{ppm}$) 作为内标纪录¹H NMR图谱；采用DMSO-d₆ ($\delta=77.00\text{ppm}$) 作为内标纪录¹³C NMR图谱。如果将H₂O ($\delta=3.33\text{ppm}$) 用作溶剂，则采用残留的H₂O ($\delta=3.33\text{PPM}$) 作为内标纪录¹H NMR图谱；采用DMSO-d₆ ($\delta=39.52\text{ppm}$) 作为内标纪录¹³C NMR图谱。使用下列缩写 (或其组合) 来解释¹H NMR的多重性：S=单重，D=双重，T=三重，Q=四重，P=五重，M=多重，BR=宽。

[0110] 实施例1:L3的制备

[0111]



[0112] 在三口瓶中加入一定量的D3和K3后，安装上机械搅拌棒，通入氮气30分钟，在氮气的保护下加入催化剂Pd (PPh₃)₄ 0.25-3mol%，2M碱溶液0.018mol，加热回流，反应6-11小时，反应后抽滤，甲苯洗，乙醇洗。二甲苯重结晶后得到纯度99%以上的L3粉末。为进一步提高L3的纯度，采用真空升华仪进行一次或多次升华，可以得到纯度大于99.5%的L3产品。

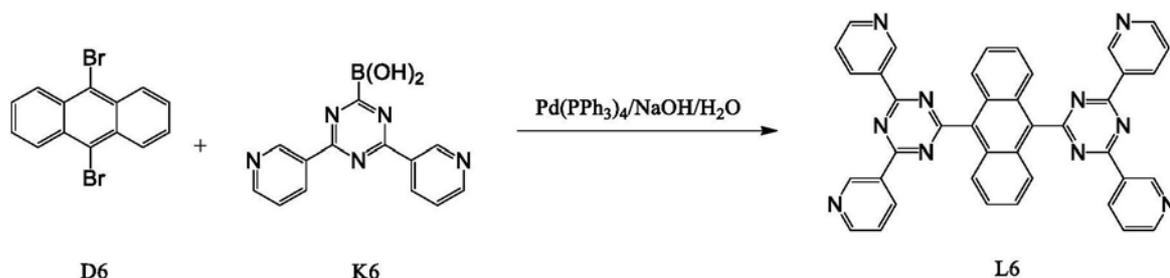
[0113] 采用CDCl₃用作溶剂，四甲基硅烷 ($\delta=0.00\text{ppm}$) 作为内标纪录¹H NMR图谱。

[0114] ¹H NMR (400MHZ, DMSO-d₆) :

[0115] 7.32ppm (12H, p) , 7.44ppm (3H, t) , 7.67ppm (12H, p) , 7.97ppm (3H, d) , 8.55ppm (3H, d) , 8.81ppm (3H, s)

[0116] 实施例2:L6的制备

[0117]



[0118] 在三口瓶中加入一定量的D6和K6后,安装上机械搅拌棒,通入氮气30分钟,在氮气的保护下加入催化剂Pd (PPh₃)₄ 0.25-3mol%, 2M碱溶液0.018mol,加热回流,反应6-12小时,反应后抽滤,甲苯洗,乙醇洗。二甲苯重结晶后得到纯度99%以上的L6粉末。为进一步提高L6的纯度,采用真空升华仪进行一次或多次升华,可以得到纯度大于99.5%的L6产品。

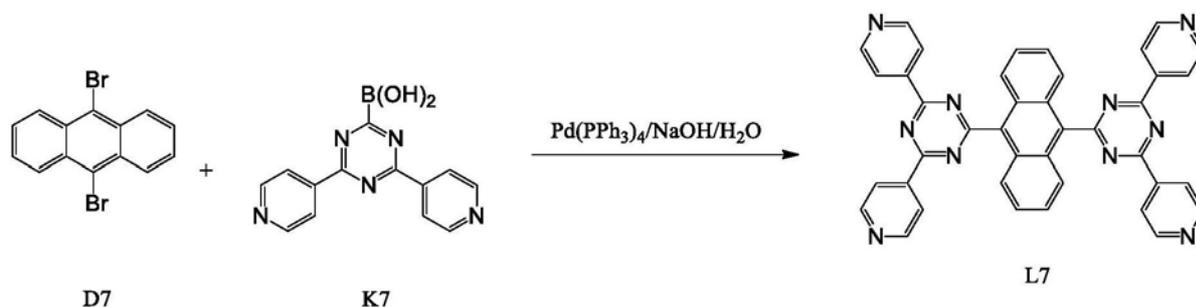
[0119] 采用CDCl₃用作溶剂,四甲基硅烷 ($\delta=0.00\text{ppm}$) 作为内标纪录¹H NMR图谱。

[0120] ¹H NMR (400MHZ, DMSO-d₆) :

[0121] 7.32ppm (4H, p) , 7.44ppm (4H, t) , 7.67ppm (4H, p) , 7.97ppm (4H, d) , 8.55ppm (4H, d) , 8.81ppm (4H, s)

[0122] 实施例3:L7的制备

[0123]



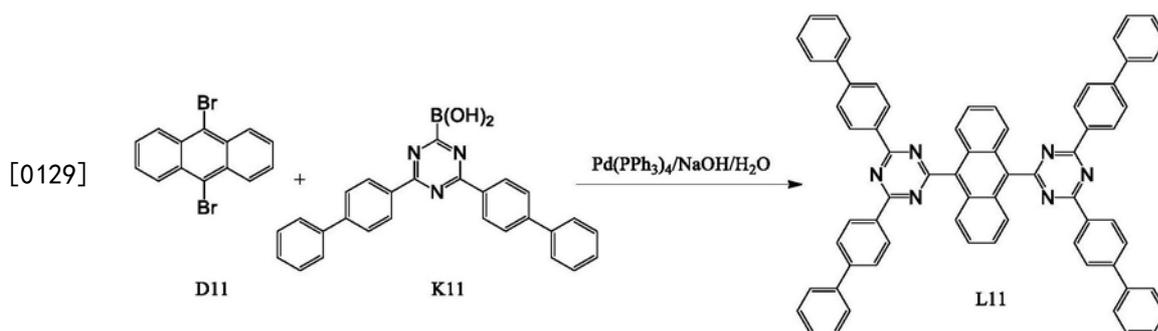
[0124] 在三口瓶中加入一定量的D7和K7后,安装上机械搅拌棒,通入氮气20分钟,在氮气的保护下加入催化剂Pd (PPh₃)₄ 0.25-3mol%, 2M碱溶液0.018mol,加热回流,反应5-10小时,反应后抽滤,甲苯洗,乙醇洗。二甲苯重结晶后得到纯度99%以上的粉末。为进一步提高L7的纯度,采用真空升华仪进行一次或多次升华,可以得到纯度大于99.5%的L7产品。

[0125] 采用CDCl₃用作溶剂,四甲基硅烷 ($\delta=0.00\text{ppm}$) 作为内标纪录¹H NMR图谱。

[0126] ¹H NMR (400MHZ, DMSO-d₆) :

[0127] 7.32ppm (4H, p) , 7.60ppm (8H, d) , 7.67ppm (4H, p) , 8.65ppm (8H, d) 。

[0128] 实施例4:L11的制备



[0129]

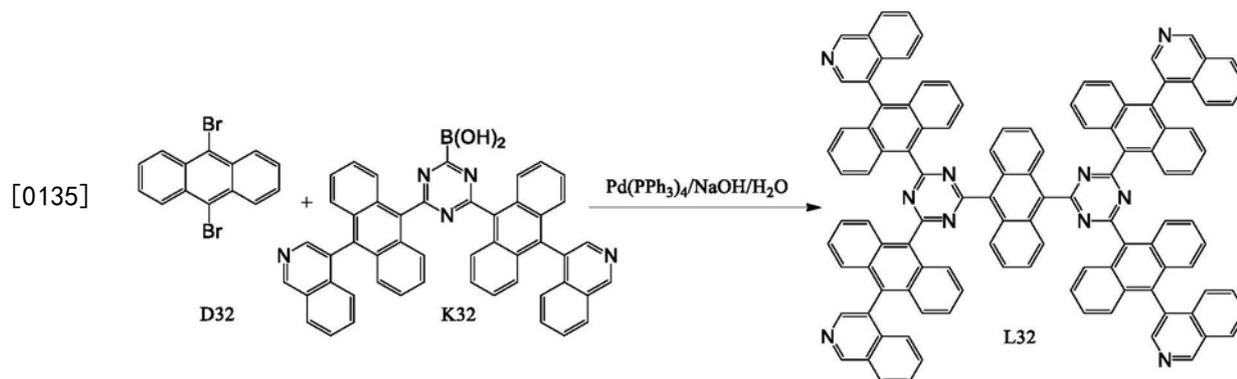
[0130] 在三口瓶中加入一定量的D11和K11后,安装上机械搅拌棒,通入氮气30分钟,在氮气的保护下加入催化剂Pd(PPh₃)₄ 0.20-3mol%,2M碱溶液0.018mol,加热回流,反应6-10小时,反应后抽滤,甲苯洗,乙醇洗。二甲苯重结晶后得到纯度99%以上的粉末。为进一步提高L11的纯度,采用真空升华仪进行一次或多次升华,可以得到纯度大于99.5%的L11产品。

[0131] 采用CDCl₃用作溶剂,四甲基硅烷($\delta=0.00\text{ppm}$)作为内标纪录¹H NMR图谱。

[0132] ¹H NMR (400MHZ, DMSO-d₆) :

[0133] 7.22ppm (4H, q) , 7.32ppm (12H, q) , 7.48ppm (8H, d) , 7.54ppm (16H, s) , 7.67ppm (4H, p) 。

[0134] 实施例5:L32的制备



[0136] 在三口瓶中加入一定量的D32和K32后,安装上机械搅拌棒,通入氮气30分钟,在氮气的保护下加入催化剂Pd(PPh₃)₄ 0.20-3mol%,2M碱溶液0.018mol,加热回流,反应6-12小时,反应后抽滤,甲苯洗,乙醇洗。二甲苯重结晶后得到纯度99%以上的粉末。为进一步提高L32的纯度,采用真空升华仪进行一次或多次升华,可以得到纯度大于99.5%的L32产品。

[0137] 采用CDCl₃用作溶剂,四甲基硅烷($\delta=0.00\text{ppm}$)作为内标纪录¹H NMR图谱。

[0138] ¹H NMR (400MHZ, DMSO-d₆) :

[0139] 7.32ppm (20H, m) , 7.50-7.57ppm (8H, m) , 7.67-7.71ppm (20H, m) , 7.87ppm (4H, d) , 9.11ppm (4H, s) , 8.67ppm (4H, s) 。

[0140] 需要说明的是,除上述L3、L6、L7、L11和L32化合物外,本发明所提供的其他化合物也可参考通用合成路线,按照与上述L3、L6、L7、L11和L32化合物的合成示例遵循同样的方法和步骤制备得到。

[0141] 发光性能

[0142] 在研究荧光小分子化合物的电子结构时,电子间的相互影响非常重要,密度泛函理论(DFT)已被广泛用于研究 π 共轭体系,且采用DFT方法研究本发明所提供化合物的光电性能的结果要比其他的方法更为准确。对化合物分子的基态、阳离子态和阴离子态下的几何结构的优化,采用DFT//B3LYP/6-31G(d)的方法,对化合物的激发态的几何结构采用DFT//B3LYP/6-31G(d)的方法获得。在基态和激发态几何结构的基础上,采用含时密度泛函理论(TDDFT)方法计算了这些化合物的吸收和发射光谱。通过上述的计算方法,可得到化合物的电离能IP、电子亲和势EA、重组能 λ 、最高占据轨道HOMO、最低占据轨道LUMO和能隙E_g等。

[0143] 对有机发光器件来说,空穴和电子能有效平衡地注入和传输是非常重要的。分子的电离能和电子亲和势分别是用来评估空穴和电子的注入能力的。垂直电离能IP(v)是指

在中性分子几何构型下阳离子和分子的能量差;绝热电离能IP(A)是指在中性和阳离子几何构型下的能量差;垂直电子亲和势EA(v)是指在中性和阴离子几何构型下的能量差;绝热电子亲和势EA(A)是指在中性和阴离子几何构型下的能量差;空穴抽取能HEP是指阳离子几何构型下分子和阳离子的能量差;电子抽取能EEP是指阴离子几何构型下分子和阴离子的能量差。一般来说,对于小分子有机材料,电离能越小,空穴的注入就越容易;而电子亲和势越大,电子的注入就越容易。

[0144] 从微观角度看,有机薄膜中电荷的传输机理可以描述为自传输的过程。其中,一个电子或空穴从一个带电子分子转移到相邻的中性分子上。根据Marcus理论,电荷的迁移率可以表示为:

$$[0145] \quad k_{et} = \left(\frac{\pi}{\lambda k_b T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{V^2}{\hbar} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_b T}\right) = A \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_b T}\right)$$

[0146] 其中,T代表温度;V代表指前因子,是两种粒子之间的耦合矩阵元; λ 是重组能; k_b 是波尔兹曼常数。显然, λ 和V是决定 k_{et} 值的重要因素。一般地,在非晶态下电荷的转移范围是有限的,V值的变化很小。所以,迁移率的大小主要由指数上的 λ 来决定。 λ 越小,迁移率越大。为了研究方便,忽略外部环境的影响,主要讨论的是内重组能。

[0147] 根据计算推导,内重组能最终可以表示为:

$$[0148] \quad \lambda_{\text{hole}} = \text{IP}(v) - \text{HEP}$$

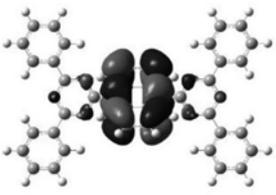
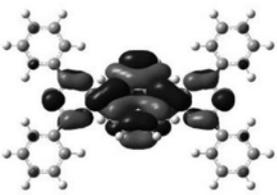
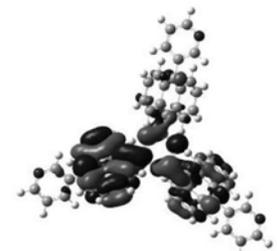
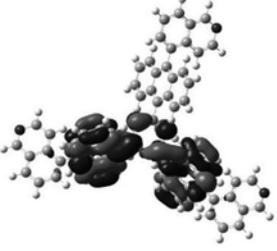
$$[0149] \quad \lambda_{\text{electron}} = \text{EEP} - \text{EA}(v)$$

[0150] 一般有机材料中,由于自旋度不同而造成S1激发态和T1激发态能量不同,且ES1能量要比ET1能量大0.5~1.0ev,造成纯有机荧光材料发光效率低下。热延迟荧光TADF材料,由于独特分子设计,将HOMO-LUMO轨道进行分离,降低二者电子交换能,理论上可以实现 $\Delta \text{EST} \sim 0$ 。为了有效评估本发明中材料的热延迟荧光效果,进行 ΔEST 评估,利用TDDFT方法,得到了本发明所提供化合物的最低单重态激发能Es和最低三重态激发能ET的差值 ΔEST 。

[0151] $f@S1-S0$,定义为激子在S1 \rightarrow S0的跃迁阵子强度,其意义为: $f@S1-S0$ 越大,意味着激子在S1 \rightarrow S0的跃迁辐射速率 K_r 越大;反之, $f@S1-S0$ 越小,意味着激子在S1 \rightarrow S0的跃迁辐射速率 K_r 越小。如果激子在S1 \rightarrow S0的跃迁辐射速率 K_r 越大,则降低了激子在S1 \rightarrow S0的跃迁非辐射速率 K_{nr} ,有利提高材料的发光效率,激子或用于光辐射、或被非辐射湮灭(例如,热失活)。

[0152] 以如上方法计算本发明所提供的化合物的HOMO能级、LUMO能级,HOMO和LUMO的电子云分布、 $f@S1-S0$ 常数以及S1能级,下表1以部分化合物为例给出了具体的光物理信息数据:

[0153] 表1.光物理信息数据

材料	HOMO	LUMO	$f@S1 \rightarrow S0$	$S1(eV)$
[0154] L1			0.2648	2.8231
[0154] L2			0.1525	2.7705
[0154] L3			0.1126	2.7582
[0155] L1 1			0.3434	2.765
[0155] L6 8			0.1608	2.7675

[0156] 根据上述计算结果,本发明所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物,具有较低的T1能级和高S1能级($S1 > 2.7eV$),同时,本发明所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物作为客体发光材料时,具有最高62.5%的内部量子效率,这些光电性质有利于该类化合物具有较好的光电性能。

[0157] 本发明所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物的另一方面优点在于,以非常简单的分子设计使所提供的化合物达到非常高的空穴传输特性(即 $-0.2eV \leq \lambda_h - \lambda_e \leq 0.2eV$),有利于提高材料的发光效率和器件稳定性。

[0158] 下表2以部分化合物为例给出了详细的IPV, IPA, EAV, EAA, HEP, EEP, λ_h , λ_e 计算表。

[0159] 表2. IPV, IPA, EAV, EAA, HEP, EEP, λ_h , λ_e 计算表

[0160]

材料	垂直电离势 IP(V)	绝热电离势 IP(A)	垂直电子亲和势 EA(V)	绝热电子亲和势 EA(A)	空穴抽取能 HEP	电子抽取能 EEP	空穴重组能 λ_h	电子重组能 λ_e
L1	6.55286 0503	6.441646 425	0.94265162 5	1.27766529 4	6.330288 128	1.704921 532	0.222572 374	0.762269 906
L2	6.06141 8958	6.020648 717	0.97591435 2	1.10854348 7	5.980863 514	1.274002 693	0.080555 444	0.298088 342
L3	6.25476 944	6.217887 65	1.18050297 6	1.32223419 1	6.181098 378	1.527549 349	0.073671 061	0.347046 373
L11	6.43615 5245	6.336826 931	1.13224698 9	1.18704722 2	6.220788 343	1.240495 068	0.215366 902	0.108248 079
L68	6.26861 1675	6.238948 964	1.22287050 3	1.36490648 1	6.208088 969	1.558229 752	0.060522 706	0.335359 248

[0161] 从计算的空穴重组能和电子重组能来判断,对于L1分子:[电子重组能 λ_e -空穴重组能 $\lambda_h=0.54\text{eV}$,因此,L1分子是一个非常理想的空穴传输型的有机光电材料,该种特性有利于调整OLED发光层内的激子复合区,从而提高OLED发光效率和寿命。

[0162] 对于L2分子:[电子重组能 λ_e -空穴重组能 $\lambda_h=0.21\text{eV}$,因此,L2分子是一个非常理想的空穴传输型的有机光电材料,该种特性有利于调整OLED发光层内的激子复合区,从而提高OLED发光效率和寿命。

[0163] 对于L3分子:[电子重组能 λ_e -空穴重组能 $\lambda_h=0.27\text{eV}$,因此,L3分子是一个非常理想的空穴传输型的有机光电材料,该种特性有利于调整OLED发光层内的激子复合区,从而提高 OLED发光效率和寿命。

[0164] 对于L11分子:[电子重组能 λ_e -空穴重组能 $\lambda_h=0.11\text{eV}$,因此,L11分子是一个非常理想的电子传输型的有机光电材料,该种特性有利于调整OLED发光层内的激子复合区,从而提高OLED发光效率和寿命。

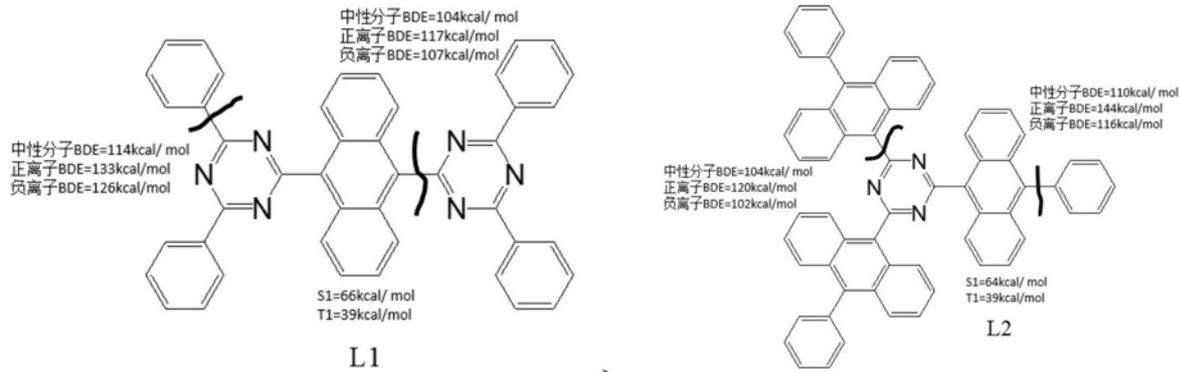
[0165] 对于L68分子:[电子重组能 λ_e -空穴重组能 $\lambda_h=0.17\text{eV}$,因此,L68分子是一个非常理想的空穴传输型的有机光电材料,该种特性有利于调整OLED发光层内的激子复合区,从而提高OLED发光效率和寿命。

[0166] 化学稳定性:

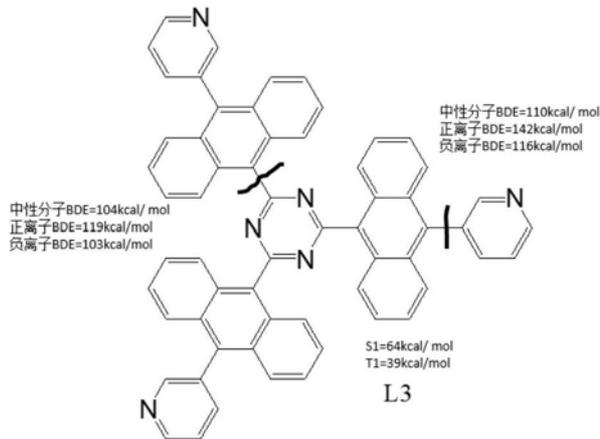
[0167] 量子化学计算已经成功地被适用于评估基态或激发态时分子的性质,以及对实验结果进行化学和光化学反应路径的阐明。密度泛函理论DFT方法来研究中性/正离子/负离子OLED分子的解离能BDE已经得到了业内的认可(参考文献Chemical Degradation in Organic light-emitting devices mechanisms and Implications for the Design of New Materials,Adv.Mater.2013,25,2114-2129)。

[0168] 下面优选L1/L2/L3为例说明本发明所公开化合物的第三个优点:非常高的化学稳定性。如下所示:L1/L2/L3材料的中性分子/正离子/负离子物质的相关化学键的解离能均远远高于相应的S1/T1能级,说明本发明所提供的基于三嗪-葱结构的杂环化合物具有相当高的化学稳定性。

[0169]



[0170]



[0171] 表3. 材料的S1/T1及BDE数值

[0172]

材料	S1 (kcal/ mol)	T1 (kcal/ mol)	中性物种 BDE(kcal/mol)				正电荷物种 BDE(kcal/mol)				负电荷物种 BDE(kcal/mol)			
			114	104	NA	NA	133	117	NA	NA	126	107	NA	NA
L1	66	39	114	104	NA	NA	133	117	NA	NA	126	107	NA	NA
L2	64	39	104	110	NA	NA	120	144	NA	NA	102	116	NA	NA
L3	64	39	104	110	NA	NA	119	142	NA	NA	103	116	NA	NA

[0173] 根据本领域技术人员的技术常识,化合物结构中,如某一个位置发生化学断键的BDE数值大于该材料自身的S1能级,则代表该化合物在这个位置上的化学键不容易发生断键;如某一个位置发生化学断键的BDE数值小于该材料自身的S1能级,则意味着,当该化合物获得 S1能量时,所述位置的化学键易于发生断键,即化合物易于发生化学分解。

[0174] 由表3可知,本发明所提供的化合物在中性物质/正电荷物种/负电荷物种条件下,材料自身的BDE(化学键解离能)均远远大于自身的S1能级。例如,L1负电荷分子的BDE解离能 >107 (kcal/mol) \gg $S1=66$ (kcal/mol),这样的材料具有非常高的电化学稳定性,有利于保持该类化合物用于器件发光材料过程中的长使用寿命。同样的,除L1之外,L2、L3

以及本发明所提供的其他化合物,在中性物质/正电荷物种/负电荷物种条件下,材料自身的 BDE (化学键解离能) 均远远大于自身的S1能级。

[0175] 荧光辐射跃迁速率:

[0176] 本发明所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物的第四个优点是:具有非常高的S1→S0的跃迁辐射速率常数 K_r 。下表4中为化合物L1/L2/L3/L11/L68的S1→S0的跃迁辐射速率常数:

[0177] 表4荧光辐射跃迁速率

[0178]

材料编号	荧光辐射速率常数 K_r ($10^7/s$)
L1	9.157779474
L2	5.079322977
L3	3.717145621
L11	11.39226919
L68	5.3441788

[0179] 由上表数据可知,本发明所提供的基于三嗪-蒽结构的杂环化合物具有非常高的荧光辐射跃迁速率常数,该种性质有利于提高激子在基于三嗪-蒽结构的杂环化合物上的光辐射过程,从而增强荧光发光效率和寿命。

[0180] 器件应用

[0181] 在本发明的一些具体实施方式中,还提供了上述基于三嗪-蒽结构的杂环化合物在有机发光二极管、有机晶体场、有机太阳能电池、量子点发光二极管中的应用。

[0182] 在本发明的一些具体实施方式中,还提供了一种有机发光二极管器件,该有机发光二极管器件的发光层材料包含上述基于三嗪-蒽结构的杂环化合物。

[0183] 进一步地,在本发明的具体实施方式所提供的有机发光二极管器件中,上述基于三嗪-蒽结构的杂环化合物可以为发光层的主体材料或客体材料。

[0184] 有机发光二极管器件示例

[0185] (1) 作为客体材料

[0186] 构筑ITO/HIL/HTL/发光层/ETL/EIL/阴极的多层器件结构。为了方便技术人员,理解本发明的技术优势和器件原理,本发明仅是以最简单的器件结构来说明。

[0187] ITO/HIL (10nm) /HTL (30nm) /HTL (30nm) /HOST:L2, 3wt%, 30nm/ETL (30nm) /LiF (1nm) /Al。

[0188] 表5作为客体材料的器件性能

器件编号	最大外部量子效率 EQE	效率滚降*
1 (L2)	7.2%	18.7%

[0190] *效率滚降,这里定义为0.1mA/cm²时的效率到100mA/cm²时的性能变化率。

[0191] 由表5可知,采用本发明所提供化合物的OLED器件性能滚降都比较小,且最大EQE>5%。

[0192] (2) 作为主体材料

[0193] 构筑ITO/HIL/HTL/发光层/ETL/EIL/阴极的多层器件结构。为了方便技术人员,理

解本发明的技术优势和器件原理,本发明仅是以最简单的器件结构来说明。

[0194] ITO/HIL (10nm) /HTL (80nm) /HTL (10nm) /L:BD007, 2wt%, 30nm/ETL (30nm) /LiF (1nm) /Al。

[0195] 表6作为主体材料的器件性能

[0196]

器件编号	最大外部量子效率 EQE@10mA/cm ²	电 流 效 率 cd/A@10mA/cm ²	器件寿命 LT99@1000nit
2 (L11)	8.93%	9.54	15.5

[0197] 由表6可知,采用本发明所提供化合物的OLED器件的EQE>5%,这是因为本发明所提供的材料具有TTA效应,将多余的T1能量转移给S1而用于客体材料的发光,具体如下。当材料的单线态S1能级大于其三线态能级的2倍,在其电致发光过程中,就可能发生两个三线态激发子碰撞后产生一个单线态激发子的情况,此即TTA效应。此时,原本浪费掉的75%T1能量通过上述碰撞方式转移给其S1能量,则增加了37.5%的S1能量,从而提高该材料的发光效率。在本实施例中,本发明的化合物(例如化合物L11)作为发光层的主体材料,在电场作用下,其OLED光物理机制为:1) 主体材料产生25%S1+75%T1;2) 主体材料的75%T1 能量通过TTA效应转移给自身的S1激发子,且主体材料的T1低于所述客体材料、HTL和 ETL材料的T1,即将三线态限制在主体材料的T1上(主体材料的T1是最低的);3) 主体材料S1能量全部转移给发光层内的客体材料S1;4) 客体材料的S1用于发光,S1,客体→S0, 客体。通过上述TTA作用,显著地提高了OLED的发光效率和延长器件寿命。

[0198] 本领域的普通技术人员可以理解,上述各实施方式是实现本发明的具体实施例,而在实际应用中,可以在形式上和细节上对其作各种改变,而不偏离本发明的精神和范围。