



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015703 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 04

(21) 申请号 200980104982. 6

(22) 申请日 2009. 02. 13

(30) 优先权数据

2008-032672 2008. 02. 14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/052408 2009. 02. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/102016 JA 2009. 08. 20

(73) 专利权人 保土谷化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 横山纪昌 林秀一 泉佐和

草野重

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C07D 471/04(2006. 01)

C07D 519/00(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2004/053019 A1, 2004. 06. 24,

JP 2006-156445 A, 2006. 06. 15,

JP 2007-180147 A, 2007. 07. 12,

审查员 戴年珍

权利要求书1页 说明书42页 附图5页

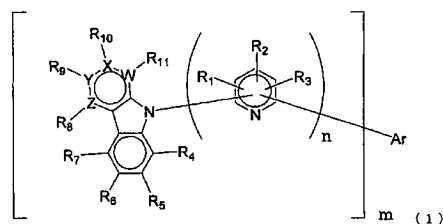
(54) 发明名称

具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物, 及有机电致发光器件

(57) 摘要

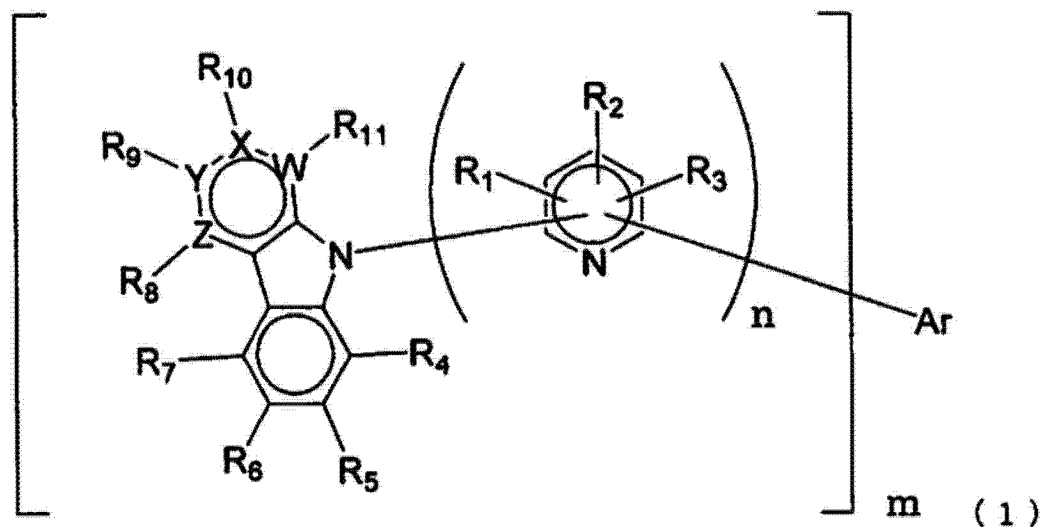
公开了由通式(1)表示的化合物, 其具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物。还公开了含有该化合物的有机电致发光器件。该化合物电子注入/输送性能、空穴阻止性、以薄膜状态的稳定性优异, 并且使得形成具有高效率和高耐久性的有机电致发光器件。[在式中, Ar表示取代的或未取代的芳香烃基等; R₁至R₃各自代表取代的或未取代的芳香杂环基等; R₄至R₁₁各自代表氢原子等; m和n各自代表1至3的整数; 仅W、X、Y或Z中之一表示氮原子, 并且其它表示氮原

子。]



1. 一种具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物, 该化合物由以下通式 (1) 表示:

[化学式 1]



其中 Ar 表示取代或未取代的芳族烃基或者取代或未取代的稠合多环芳基, 所述芳族烃基、或稠合多环芳基选自苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯乙烯基、萘基、蒽基、茚基、芴基、菲基、茚基和蒽基所组成的组, 其中 Ar 表示的取代的芳族烃基或取代的稠合多环芳基中的“取代基”为选自氟原子、氯原子、氰基、羟基、硝基、烷基、环烷基、烷氧基、氨基、苯基、萘基、蒽基和苯乙烯基所组成的组;

R_1 至 R_3 可以相同或不同并且代表氢原子、取代或未取代的吡啶基; R_4 至 R_{11} 可以相同或不同并且表示氢原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基或具有 1 至 6 个碳原子的线性或支化烷基, R_1 至 R_3 表示的取代的吡啶基中的“取代基”为选自氟原子、氯原子、三氟甲基、具有 1 至 6 个碳原子的线性或支化烷基、苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯乙烯基、萘基、茚基、菲基、茚基和蒽基;

$m = 1, n = 2$;

W、X、Y 和 Z 表示碳原子或氮原子, 条件是排除其中所述分子中的 R_1 至 R_3 同时都是氢原子的情况, 和 W、X、Y 和 Z 中仅之一是氮原子, 且该氮原子不具有取代基 R_8 至 R_{11} 。

2. 一种有机电致发光器件, 该有机电致发光器件包括一对电极和插置于所述电极之间的至少一层有机层, 其中所述至少一层有机层包含根据权利要求 1 所述的具有吡啶并咪唑环结构的化合物。

3. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光器件, 其中所述至少一层有机层包括电子输送层, 并且所述由通式 (1) 表示的化合物存在于所述电子输送层中。

4. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光器件, 其中所述至少一层有机层包括空穴阻挡层, 并且所述由通式 (1) 表示的化合物存在于所述空穴阻挡层中。

5. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光器件, 其中所述至少一层有机层包括发光层, 并且所述由通式 (1) 表示的化合物存在于所述发光层中。

6. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光器件, 其中所述至少一层有机层包括电子注入层, 并且所述由通式 (1) 表示的化合物存在于所述电子注入层中。

具有与取代的吡啶基键合的吡啶并吡啶环结构的化合物， 及有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于有机电致发光 (EL) 器件的化合物和器件，该有机电致发光 (EL) 器件为适用于各种显示器件的自发光器件。更具体地，涉及具有与取代的吡啶基键合的吡啶并吡啶环结构的化合物及使用该化合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 由于有机 EL 器件是自发光器件，与液晶器件相比它们明亮并且可视性优异而且能够赋予清楚显示，以致有机 EL 器件已经得到积极地研究。

[0003] 1987 年，Eastman Kodak 公司的 C. W. Tang 等人通过研发具有多层结构的器件将使用有机材料的有机 EL 器件投入实际使用，在所述多层结构中将各种职能分配至各个材料。他们形成了能够输送电子的荧光材料和能够输送空穴的有机材料的层压体，以致将两种电荷均注入荧光材料层中而发光，从而在 10V 以下的电压下得到 1000cd/m² 以上的高亮度（参见专利文献 1 和 2）。

[0004] 专利文献 1：JP-A-8-48656

[0005] 专利文献 2：日本专利 3194657

[0006] 至今为止，已经对有机 EL 器件的实际利用进行了许多改进，并且通过下述电致发光器件已经实现高效率 and 耐久性，在该电致发光器件中将阳极、空穴注入层、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层和阴极依次设置在基板上，以进一步划分各种职能（参见例如非专利文献 1）。

[0007] 非专利文献 1：Japan Society of Applied Physics Ninth Workshop Preprint, pp. 55-61 (2001)

[0008] 此外，为了进一步改进发光效率，已经尝试利用三重态激子 (triplet exciton) 并且已经研究了利用磷光材料（参见例如非专利文献 2）。

[0009] 非专利文献 2：Japan Society of Applied Physics Ninth Workshop Preprint, pp. 23-31 (2001)

[0010] 所述发光层也可以通过用荧光材料或磷光材料掺杂通常称作基质材料 (host material) 的电荷输送化合物来制备。如在上述 Workshop Preprints 中所述，在有机 EL 器件中的有机材料的选择显著地影响各种性能如器件的效率和耐久性。

[0011] 在有机 EL 器件中，从两个电极注入的在发光层中的电荷再结合以实现发光。然而，由于空穴的迁移率高于电子的迁移率，产生由于部分空穴通过发光层所导致的效率降低的问题。因此，需要开发电子的迁移率高的电子输送材料。

[0012] 通常将代表性的发光材料三 (8-羟基喹啉) 铝 (下文中称作 Alq₃) 也用作电子输送材料。然而，由于其具有 5.8eV 的功函数，认为该材料不具有空穴阻挡能力。

[0013] 作为防止部分空穴通过发光层和改进在发光层中的电荷再结合的概率的技术，存在插入空穴阻挡层的方法。作为空穴阻挡材料，迄今为止已经提出了三唑衍生物（参见例

如专利文献 3)、浴铜灵 (bathocuproine) (下文中称作 BCP) 和铝的混合配体配合物 (BALq) (参见例如非专利文献 2) 等。

[0014] 另一方面,作为空穴阻挡能力优异的电子输送材料,提出了 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(下文中称作 TAZ)(参见例如专利文献 3)。

[0015] 专利文献 3:日本专利 2734341

[0016] 由于 TAZ 具有高达 6.6eV 的功函数并且由此显示出高空穴阻挡能力,因此将其用作要层压在通过真空沉积或涂覆等制备的荧光发光层或磷光发光层的阴极侧上的电子输送空穴阻挡层,并且有助于增加有机 EL 器件的效率(参见例如非专利文献 3)。

[0017] 非专利文献 3:Fiftieth Meeting of Japan Society of Applied Physics and Related Societies 28p-A-6 Lecture Preprint, p.1413(2003)

[0018] 然而,TAZ 有着具有低电子输送性的大问题,需要制备与具有较高电子输送性的电子输送材料组合的有机电致发光器件(参见例如非专利文献 4)。

[0019] 非专利文献 4:Japan Society of Applied Physics, Journal of Organic Molecules/Bioelectronics Section, Vol.11, No.1, pp.13-19(2000)

[0020] 此外,BCP 具有高达 6.7eV 的功函数和高空穴阻挡能力,但是具有 83℃的低玻璃化转变温度(Tg),以致其薄膜稳定性不良并且因此认为其不能充分地起到空穴阻挡层的功能。

[0021] 所有材料的薄膜稳定性不足或者阻挡空穴的功能不足。为了改进有机电致发光器件的特性,期望开发电子注入/输送性能和空穴阻挡能力优异并且薄膜状态高度稳定的有机化合物。

发明内容

[0022] 发明要解决的问题

[0023] 本发明的目的是提供具有优异性能的有机化合物,作为用于具有高效率和高耐久性的有机电致发光器件用材料,所述有机化合物的电子注入/输送性能优异、具有空穴阻挡能力并且薄膜状态高度稳定,还提供使用该化合物的具有高效率和高耐久性的有机电致发光器件。

[0024] 作为由本发明提供的有机化合物的物理性质,可以提及(1)良好的电子注入特性,(2)高电子迁移率,(3)优异的空穴阻挡能力,(4)良好的薄膜状态稳定性和(5)优异的耐热性。此外,作为由本发明提供的有机电致发光器件的物理性质,可以提及(1)高发光效率,(2)低发光开始电压(emission initiation voltage)和(3)低实际驱动电压。

[0025] 用于解决问题的方案

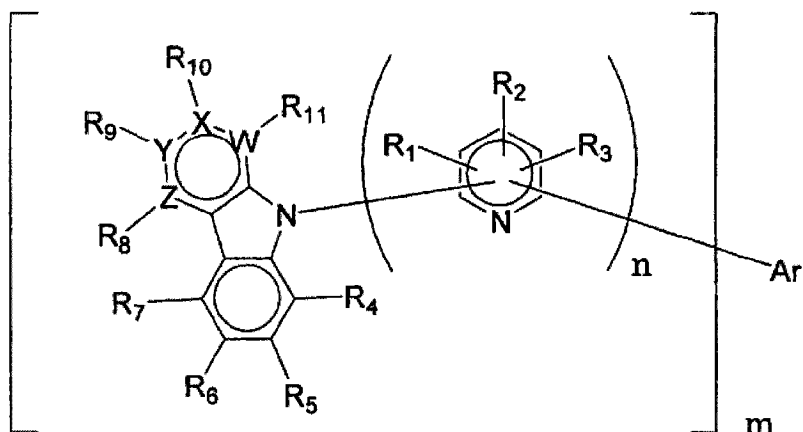
[0026] 因此,为了达到以上目的,在关注到显示出对电子的亲和性的吡啶环的氮原子具有与金属配位的能力和耐热性优异的事实的情况下,本发明人已经设计和化学合成了具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物。本发明人已经使用该化合物实验性地生产出各种有机 EL 器件,并且已经深入地进行了器件的性能评价。结果,他们已经完成本发明。

[0027] 即,本发明提供了:具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物,该化合物由以下通式(1)表示;包括一对电极和插置于电极之间的至少一层有机层的有机 EL 器

件,其中所述至少一有机层包含该化合物:

[0028] [化学式 1]

[0029]



[0030] 其中 Ar 表示取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳基; R_1 至 R_3 可以相同或不同并且表示氢原子、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳基; R_4 至 R_{11} 可以相同或不同并且表示氢原子、氟原子、氯原子、氰基、三氟甲基、具有 1 至 6 个碳原子的线性或支化烷基、取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳基; m 和 n 表示 1 至 3 的整数; W、X、Y 和 Z 表示碳原子或氮原子, 条件是排除该分子中的 R_1 至 R_3 同时都是氢原子的情况, 而且 W、X、Y 和 Z 中仅之一是氮原子, 且该氮原子不具有取代基 R_8 、 R_9 、 R_{10} 或 R_{11} 。

[0031] 在由通式(1)表示的化合物中,优选 $n = 1$ 的化合物。作为选择地,优选 $m = 1$ 和 $n = 2$ 或 $n = 3$ 的化合物。

[0032] 在通式(1)中由Ar表示的取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳基中的“芳族烃基”、“芳族杂环基”或“稠合多环芳基”具体包括:苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基(tetrakisphenyl group)、苯乙烯基、萘基、蒽基、苊基、芴基、菲基、茛基、芘基、嘧啶基、呋喃基、吡喃基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、蔡啶基、菲咯啉基(phenanthrolinyl group)和吡啶基。

[0033] 在通式(1)中由Ar表示的取代的芳族烃基、取代的芳族杂环基或取代的稠合多环芳基中的“取代基”具体包括基团如氟原子、氯原子、氰基、羟基、硝基、烷基、环烷基、烷氧基、氨基、苯基、萘基、蒽基、苯乙烯基、吡啶基、吡啶并吡咯基、喹啉基和苯并噻唑基。这些取代基可以进一步被取代。

[0034] 在通式(1)中由R₁至R₃表示的取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳基中的“芳族杂环基”或“稠合多环芳基”具体包括:吡啶基、嘧啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘啶基、菲咯啉基和吖啶基。

[0035] 在通式(1)的由R₄至R₁₁表示的取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳基中的“芳族烃基”、“芳族杂环基”或“稠合多环芳基”具体包括：苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯乙烯基、萘基、蒽基、苊基、芴基、菲基、

茛基、茈基、吡啶基、嘧啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咪唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘啶基、菲咯啉基和吡啶基。

[0036] 在通式 (1) 中由 R_1 至 R_3 表示的取代的芳族杂环基或取代的稠合多环芳基中的“取代基”具体包括氟原子、氯原子、三氟甲基、具有 1 至 6 个碳原子的线性或支化烷基、苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯乙烯基、萘基、茛基、菲基、茛基和茈基。这些取代基可以进一步被取代。

[0037] 在通式 (1) 中由 R_4 至 R_{11} 表示的取代的芳族烃基、取代的芳族杂环基或取代的稠合多环芳基中的“取代基”具体包括氟原子、氯原子、三氟甲基、具有 1 至 6 个碳原子的线性或支化烷基、苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯乙烯基、萘基、茛基、菲基、茛基和茈基。这些取代基可以进一步被取代。

[0038] 由本发明的通式 (1) 表示的具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物是新型化合物，与常规电子输送材料比较，所述化合物提供了高电子迁移率，具有优异的空穴阻挡能力并且薄膜状态稳定。

[0039] 能够将由本发明的通式 (1) 表示的具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物用作用于有机电致发光器件（下文中，简称为有机 EL 器件）的电子输送层的组成材料。与常规材料相比显示出较高电子注入 / 迁移率的材料的使用，提供了改进从电子输送层到发光层的电子输送效率以提高发光效率和降低驱动电压从而提高有机 EL 器件的耐久性的效果。

[0040] 还能够将由本发明的通式 (1) 表示的具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物用作用于有机 EL 器件的空穴阻挡层的组成材料。与常规材料相比空穴阻挡能力优异和电子输送性也优异并且具有高的薄膜状态稳定性的材料的使用，提供了降低驱动电压、改进电流电阻 (current resistance) 并且提高有机 EL 器件的最大发光亮度的效果，同时显示高发光效率。

[0041] 还能够将本发明的由通式 (1) 表示的具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物用作用于有机 EL 器件的发光层的组成材料。下述发光层的使用提供了使有机 EL 器件实现显示降低的驱动电压和具有改进的发光效率的效果，所述发光层通过使用与常规材料相比电子输送性优异并且具有宽带隙的本发明的材料作为发光层用的基质材料、并且使称作掺杂剂的荧光材料或磷光材料承载其上来制备。

[0042] 本发明的有机 EL 器件使用具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物，与常规电子输送材料相比该化合物显示出高电子迁移率、具有优异的空穴阻挡能力并且薄膜状态稳定。因此，变得可以实现高效率和高耐久性。

[0043] 发明的效果

[0044] 本发明的具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物用作有机 EL 器件的电子输送层、空穴阻挡层或发光层的组成材料，并且该化合物显示优异的空穴阻挡能力、薄膜状态稳定并且具有优异的耐热性。本发明的有机 EL 器件显示高发光效率，从而能够降低器件的实际驱动电压。通过降低发光开始电压，能够改进耐久性。

附图说明

- [0045] 图 1 是本发明实施例 1 的化合物（化合物 27）的 ^1H -NMR 图。
[0046] 图 2 是本发明实施例 2 的化合物（化合物 131）的 ^1H -NMR 图。
[0047] 图 3 是本发明实施例 3 的化合物（化合物 132）的 ^1H -NMR 图。
[0048] 图 4 是本发明实施例 4 的化合物（化合物 133）的 ^1H -NMR 图。
[0049] 图 5 是本发明实施例 5 的化合物（化合物 134）的 ^1H -NMR 图。
[0050] 图 6 是本发明实施例 6 的化合物（化合物 135）的 ^1H -NMR 图。
[0051] 图 7 是本发明实施例 7 的化合物（化合物 136）的 ^1H -NMR 图。
[0052] 图 8 是示出实施例 10 至 17 的 EL 器件的构造的图。
[0053] 图 9 是示出比较例 1 和 2 的 EL 器件的构造的图。

[0054] 附图标记说明

- [0055] 1:玻璃基板
[0056] 2:透明阳极
[0057] 3:空穴注入层
[0058] 4:空穴输送层
[0059] 5:发光层
[0060] 6:空穴阻挡层
[0061] 7:电子输送层
[0062] 8:电子注入层
[0063] 9:阴极

具体实施方式

[0064] 本发明的具有与取代的吡啶基连接的吡啶并咪唑环结构的化合物是新型化合物，并且这些化合物可以例如通过以下方法合成。具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物可以通过首先通过钯催化剂将相应的卤代苯氨基吡啶进行环化反应从而合成吡啶并咪唑环（参见例如非专利文献 5）并且接着将其与具有吡啶基的各种卤代吡啶缩合来合成。各种具有吡啶基的卤代吡啶可以通过在碱存在下将相应的醛与乙酰吡啶缩合和进一步将缩合物与相应的吡啶碘化物反应来合成（参见例如非专利文献 6）。

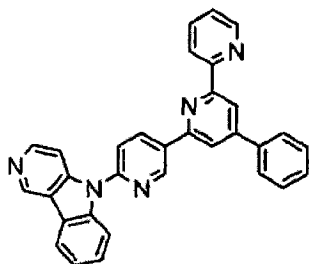
[0065] 非专利文献 5:J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, p. 1505 (1999)

[0066] 非专利文献 6:Synthesis, 1 (1976)

[0067] 在由通式 (1) 表示的具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物中，优选化合物的具体实例示于以下，但是本发明不限于这些化合物。

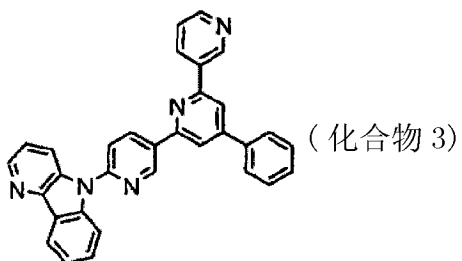
[0068] [化学式 2]

[0069] (化合物 2)



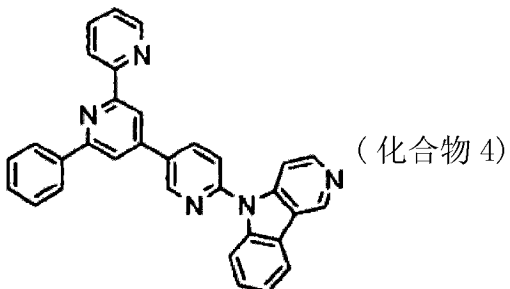
[0070] [化学式 3]

[0071]



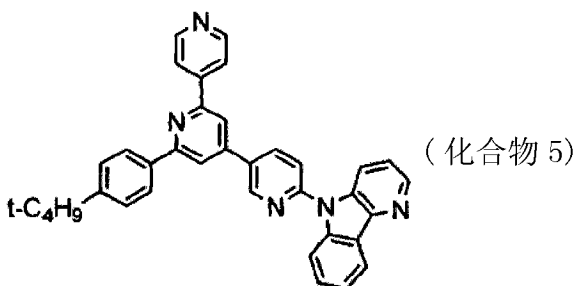
[0072] [化学式 4]

[0073]



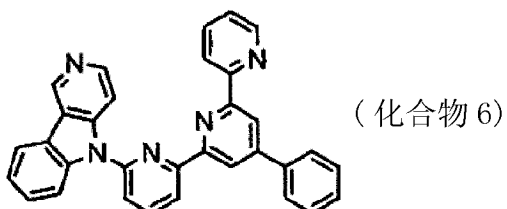
[0074] [化学式 5]

[0075]



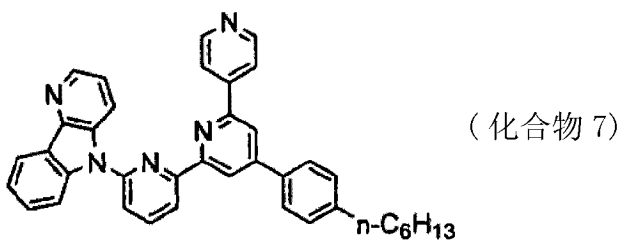
[0076] [化学式 6]

[0077]



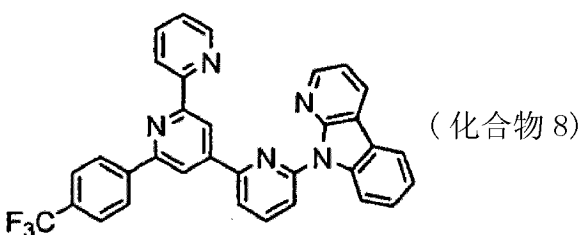
[0078] [化学式 7]

[0079]



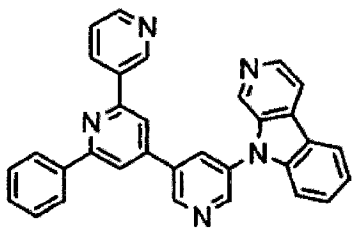
[0080] [化学式 8]

[0081]



[0082] [化学式 9]

[0083]

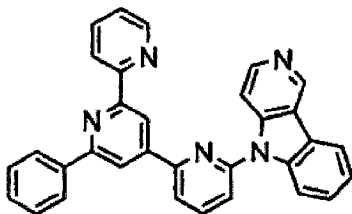


(化合物 9)

[0084]

[化学式 10]

[0085]

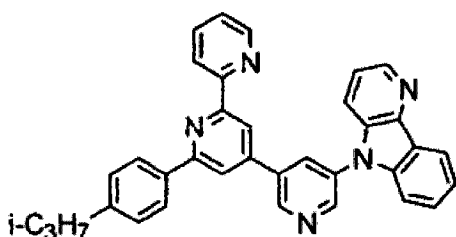


(化合物 10)

[0086]

[化学式 11]

[0087]

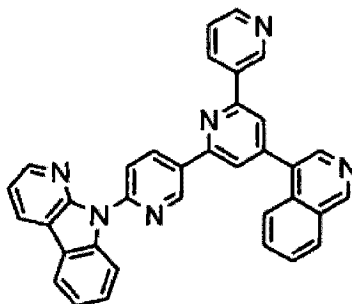


(化合物 11)

[0088]

[化学式 12]

[0089]

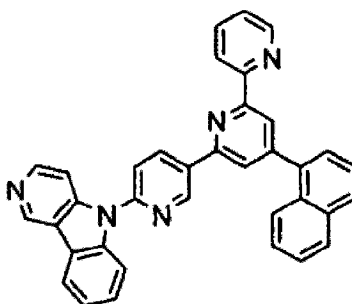


(化合物 12)

[0090]

[化学式 13]

[0091]

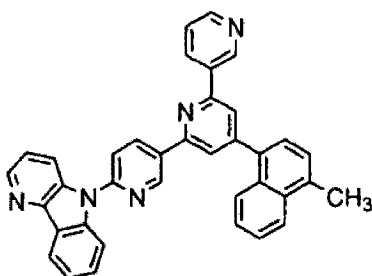


(化合物 13)

[0092]

[化学式 14]

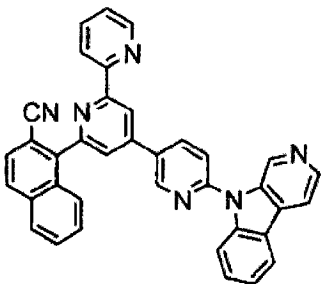
[0093]



(化合物 14)

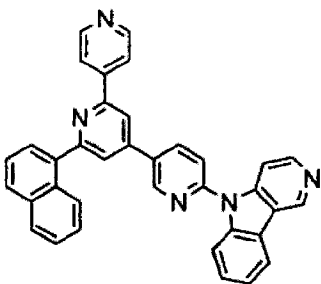
[0094] [化学式 15]

[0095] (化合物 15)



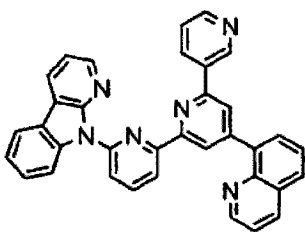
[0096] [化学式 16]

[0097] (化合物 16)



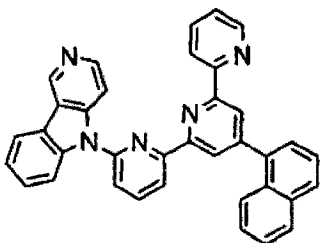
[0098] [化学式 17]

[0099] (化合物 17)



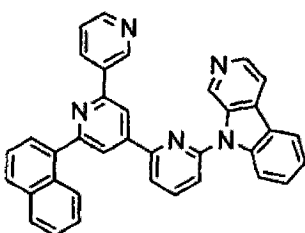
[0100] [化学式 18]

[0101] (化合物 18)



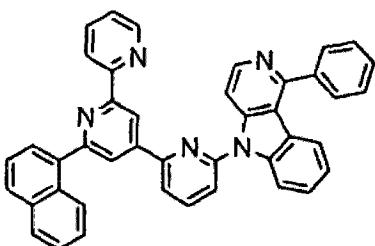
[0102] [化学式 19]

[0103] (化合物 19)



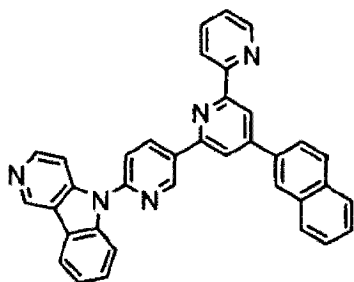
[0104] [化学式 20]

[0105] (化合物 20)



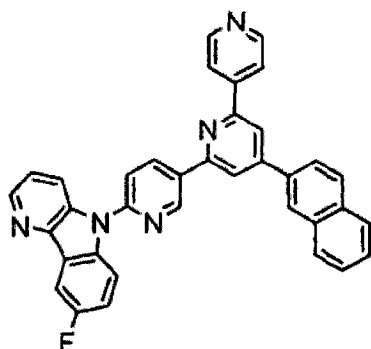
[0106] [化学式 21]

[0107] (化合物 21)



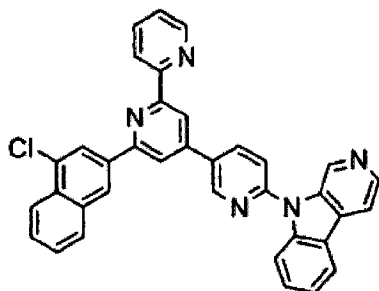
[0108] [化学式 22]

[0109] (化合物 22)



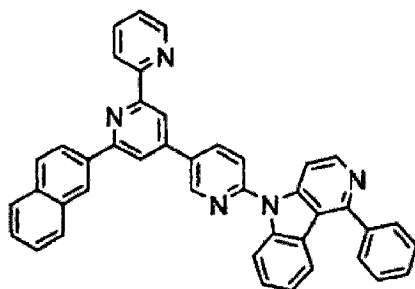
[0110] [化学式 23]

[0111] (化合物 23)



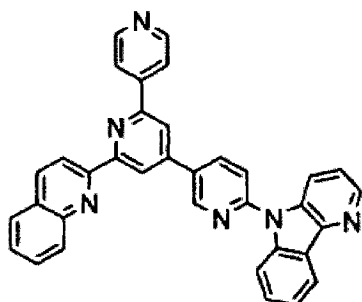
[0112] [化学式 24]

[0113] (化合物 24)



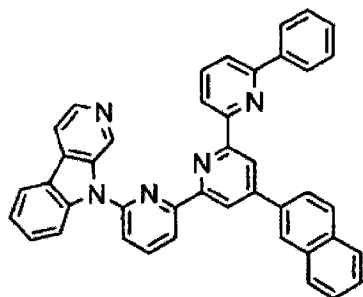
[0114] [化学式 25]

[0115] (化合物 25)



[0116] [化学式 26]

[0117]

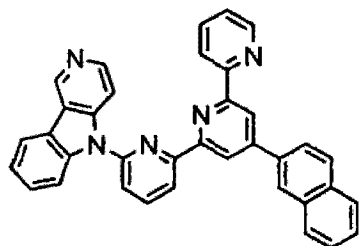


(化合物 26)

[0118]

[化学式 27]

[0119]

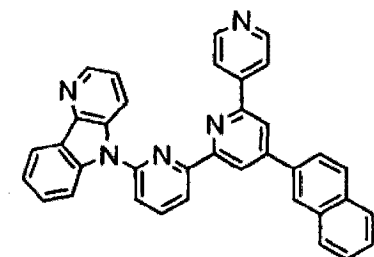


(化合物 27)

[0120]

[化学式 28]

[0121]

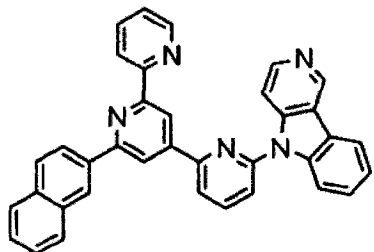


(化合物 28)

[0122]

[化学式 29]

[0123]

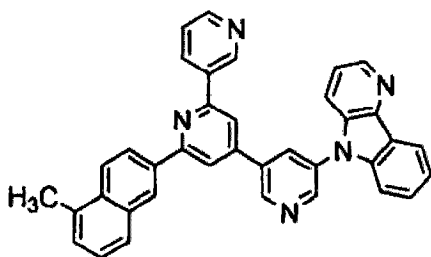


(化合物 29)

[0124]

[化学式 30]

[0125]

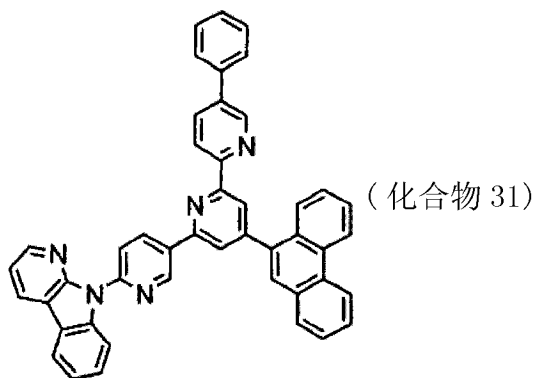


(化合物 30)

[0126]

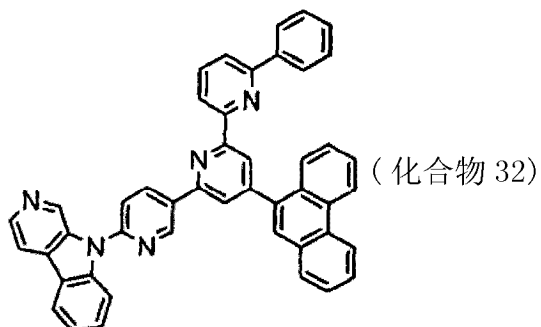
[化学式 31]

[0127]



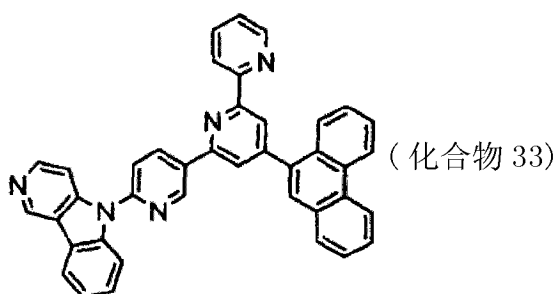
[0128] [化学式 32]

[0129]



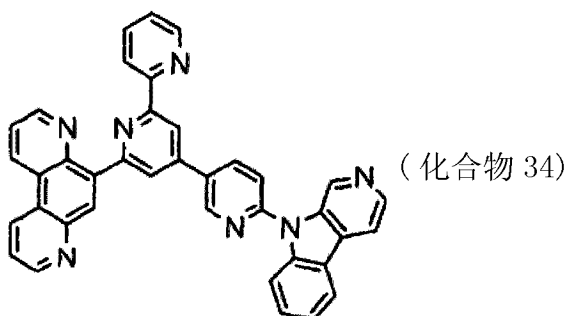
[0130] [化学式 33]

[0131]



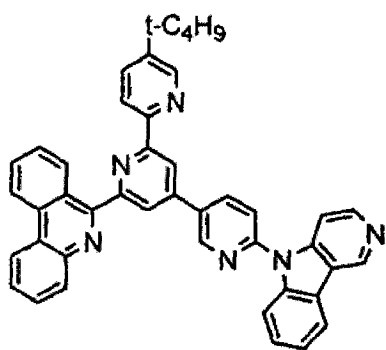
[0132] [化学式 34]

[0133]



[0134] [化学式 35]

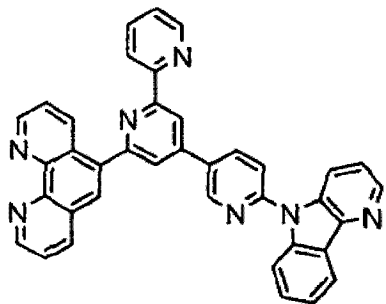
[0135]



(化合物 35)

[0136]

[化学式 36]

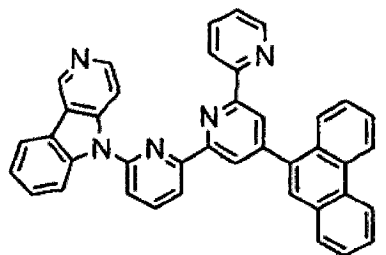


[0137]

(化合物 36)

[0138]

[化学式 37]

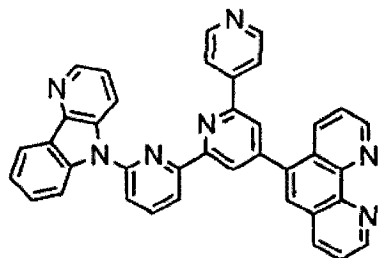


[0139]

(化合物 37)

[0140]

[化学式 38]

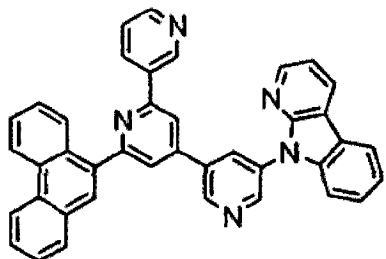


[0141]

(化合物 38)

[0142]

[化学式 39]



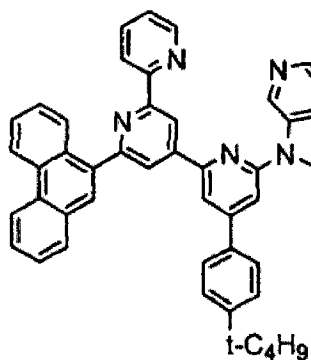
[0143]

(化合物 39)

[0144]

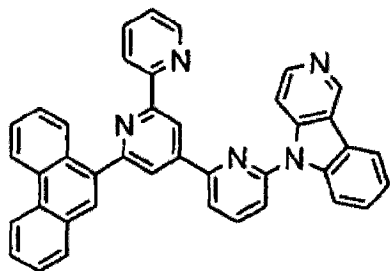
[化学式 40]

[0145] (化合物 40)



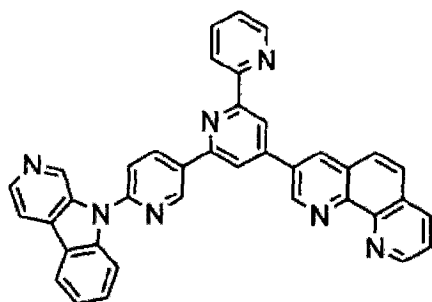
[0146] [化学式 41]

[0147] (化合物 41)



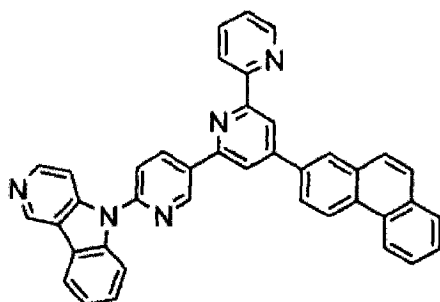
[0148] [化学式 42]

[0149] (化合物 42)



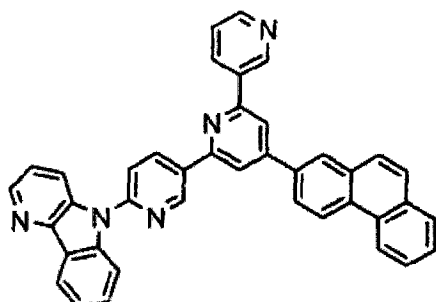
[0150] [化学式 43]

[0151] (化合物 43)



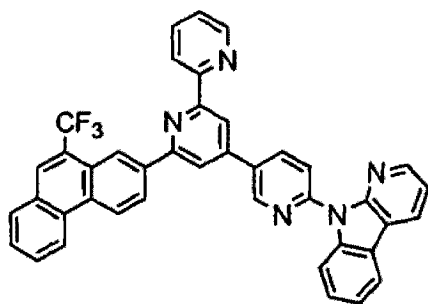
[0152] [化学式 44]

[0153] (化合物 44)



[0154] [化学式 45]

[0155]

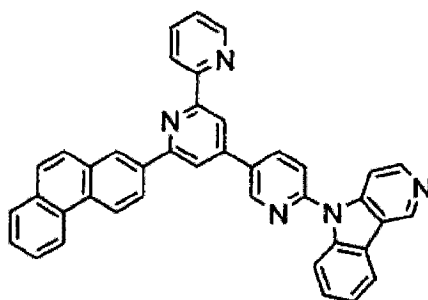


(化合物 45)

[0156]

[化学式 46]

[0157]

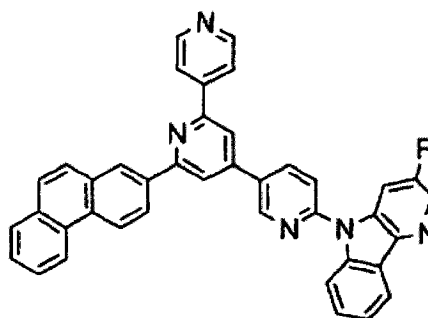


(化合物 46)

[0158]

[化学式 47]

[0159]

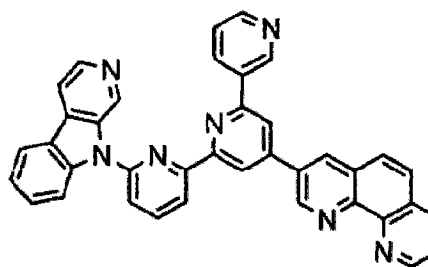


(化合物 47)

[0160]

[化学式 48]

[0161]

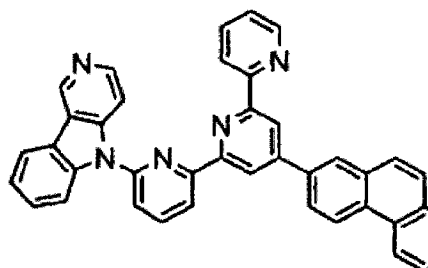


(化合物 48)

[0162]

[化学式 49]

[0163]

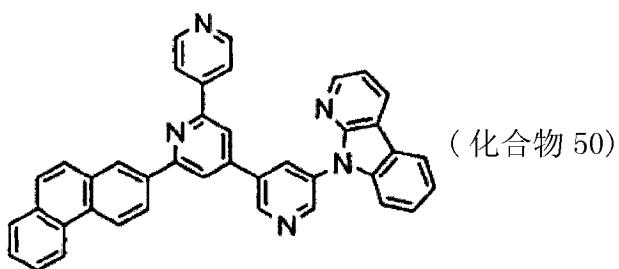


(化合物 49)

[0164]

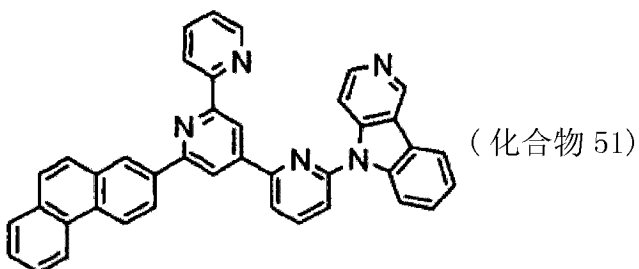
[化学式 50]

[0165]



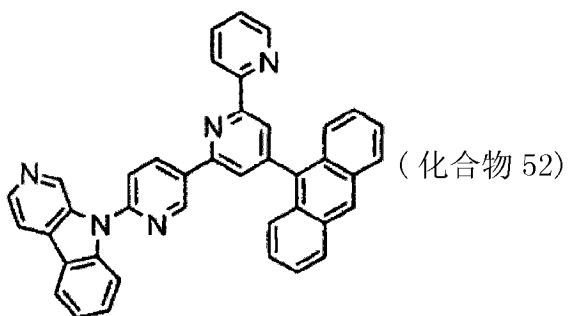
[0166] [化学式 51]

[0167]



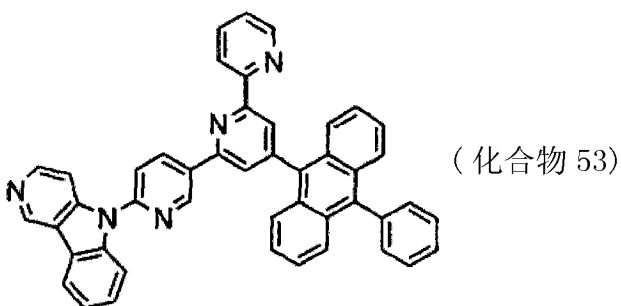
[0168] [化学式 52]

[0169]



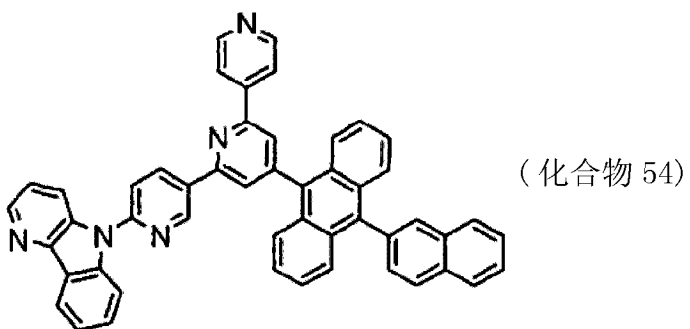
[0170] [化学式 53]

[0171]



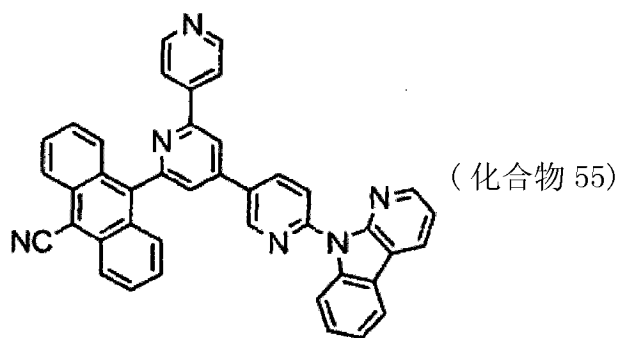
[0172] [化学式 54]

[0173]



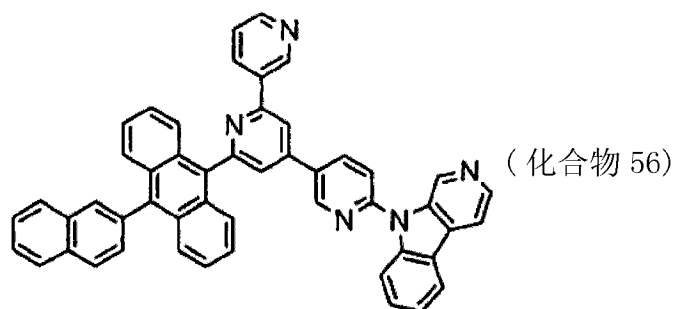
[0174] [化学式 55]

[0175]



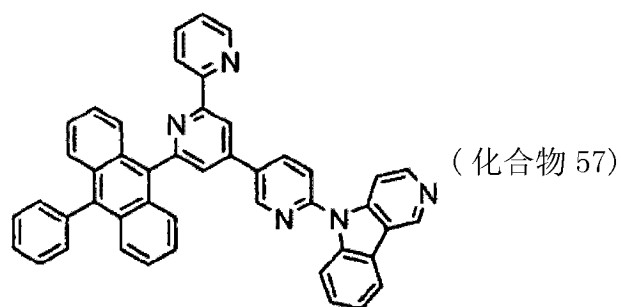
[0176] [化学式 56]

[0177]



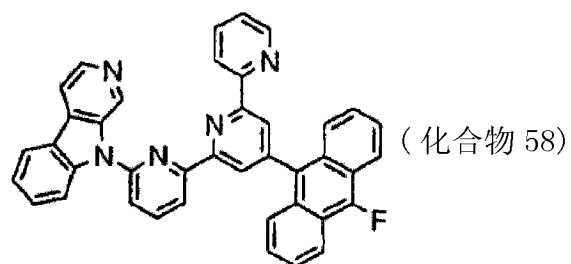
[0178] [化学式 57]

[0179]



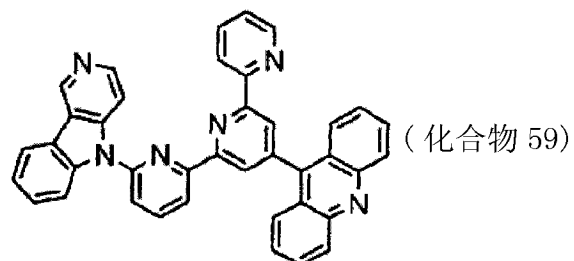
[0180] [化学式 58]

[0181]



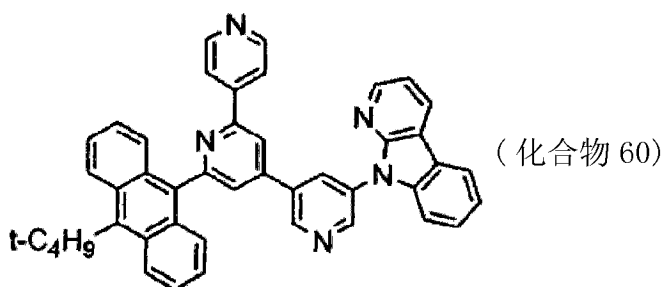
[0182] [化学式 59]

[0183]



[0184] [化学式 60]

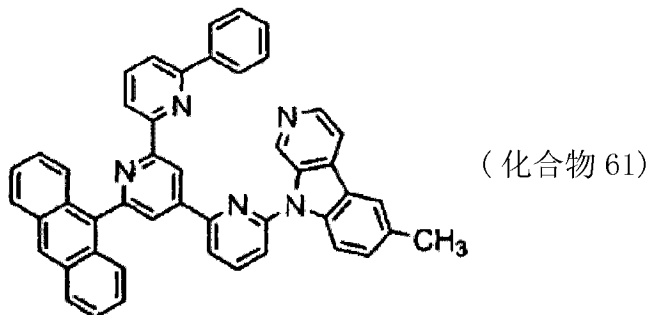
[0185]



[0186]

[化学式 61]

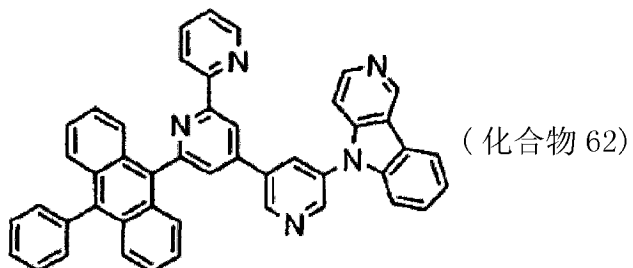
[0187]



[0188]

[化学式 62]

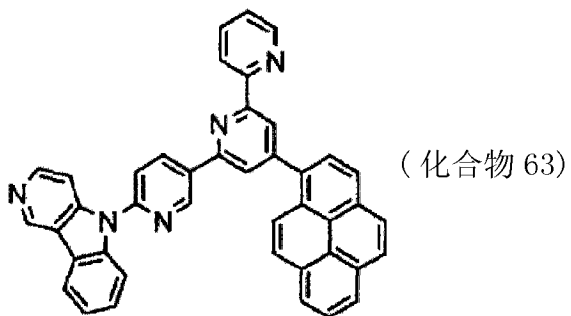
[0189]



[0190]

[化学式 63]

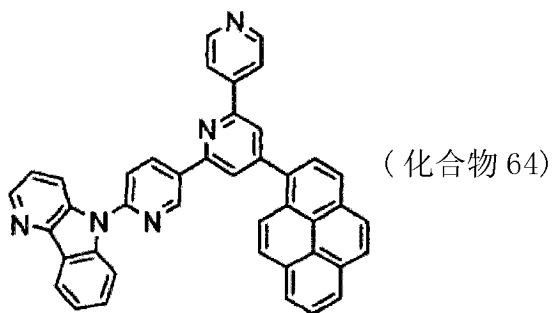
[0191]



[0192]

[化学式 64]

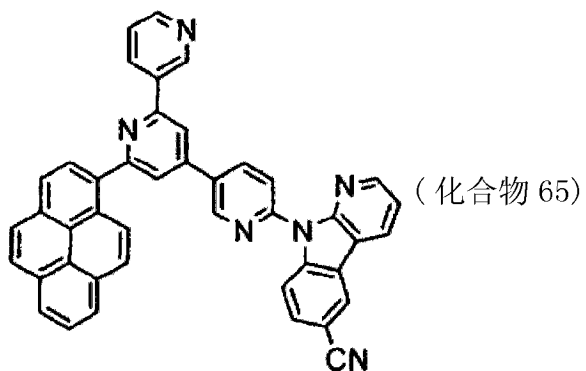
[0193]



[0194]

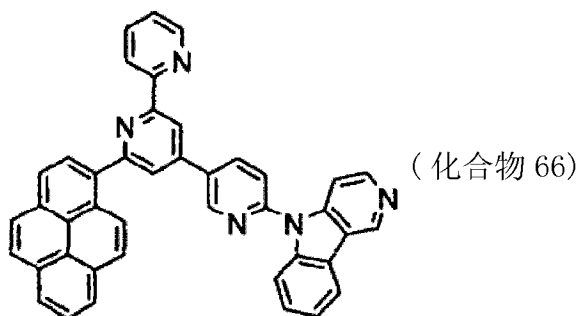
[化学式 65]

[0195]



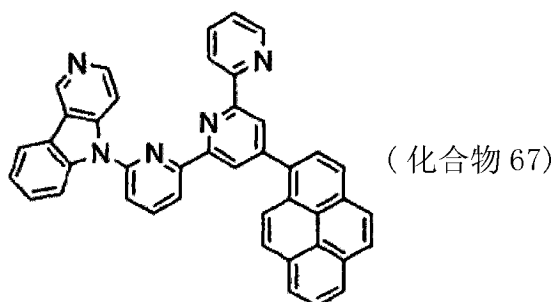
[0196] [化学式 66]

[0197]



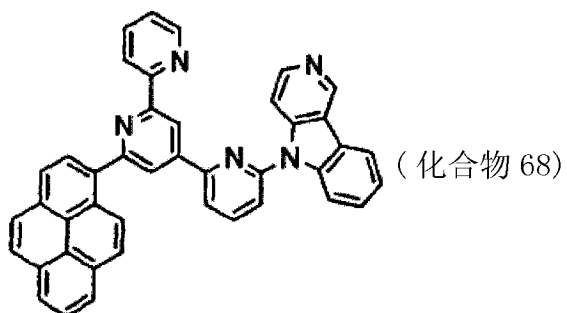
[0198] [化学式 67]

[0199]



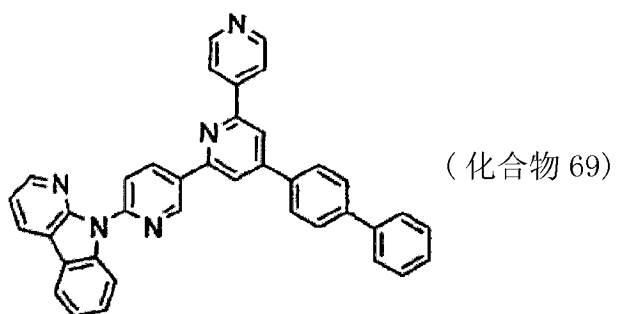
[0200] [化学式 68]

[0201]



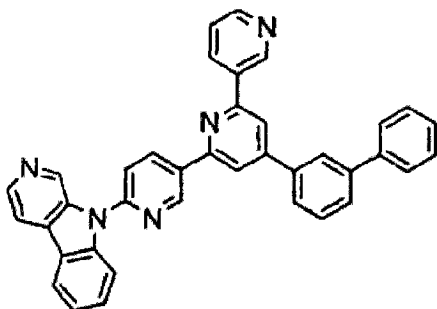
[0202] [化学式 69]

[0203]



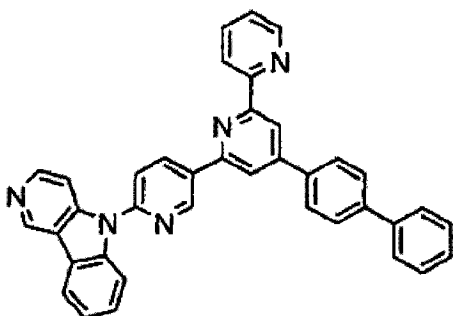
[0204] [化学式 70]

[0205] (化合物 70)



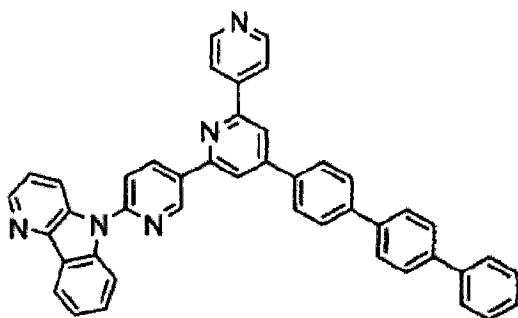
[0206] [化学式 71]

[0207] (化合物 71)



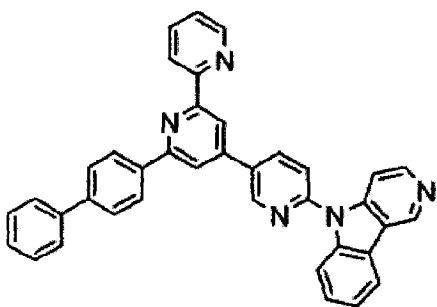
[0208] [化学式 72]

[0209] (化合物 72)



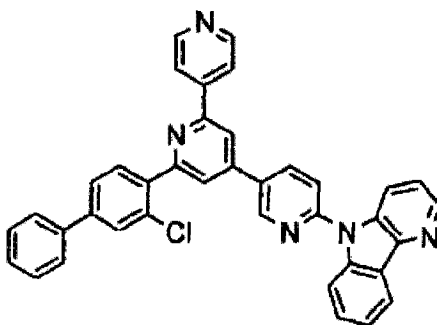
[0210] [化学式 73]

[0211] (化合物 73)



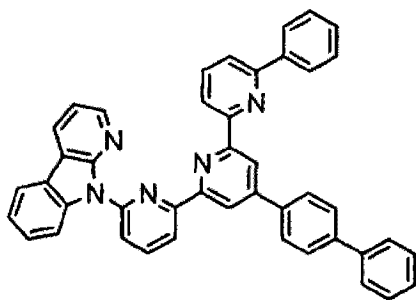
[0212] [化学式 74]

[0213] (化合物 74)



[0214] [化学式 75]

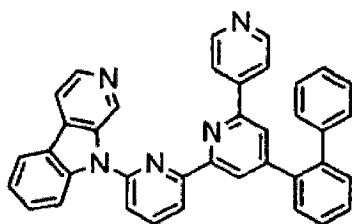
[0215]



(化合物 75)

[0216] [化学式 76]

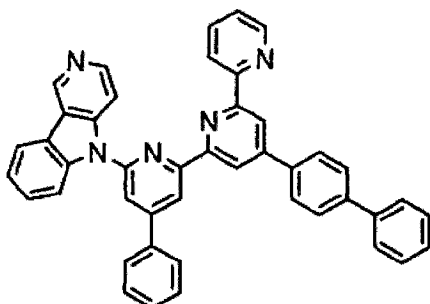
[0217]



(化合物 76)

[0218] [化学式 77]

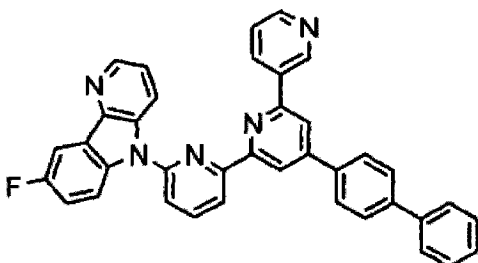
[0219]



(化合物 77)

[0220] [化学式 78]

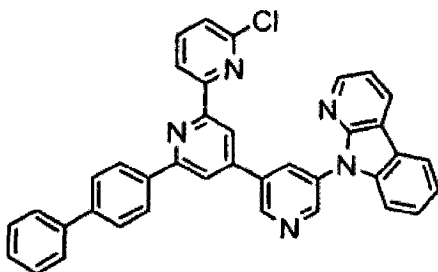
[0221]



(化合物 78)

[0222] [化学式 79]

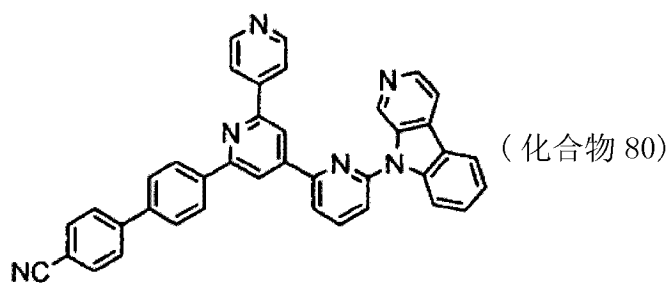
[0223]



(化合物 79)

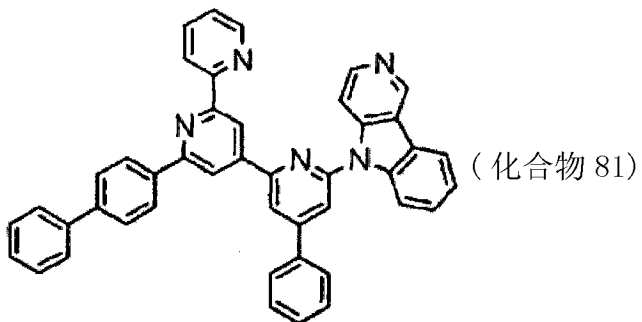
[0224] [化学式 80]

[0225]



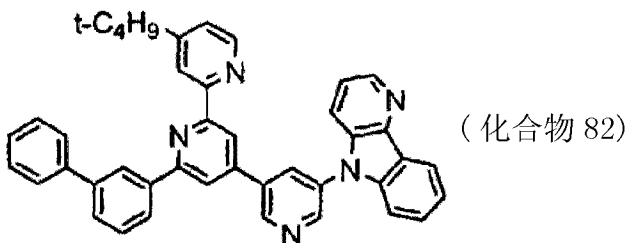
[0226] [化学式 81]

[0227]



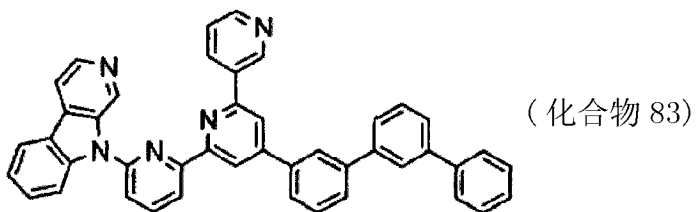
[0228] [化学式 82]

[0229]



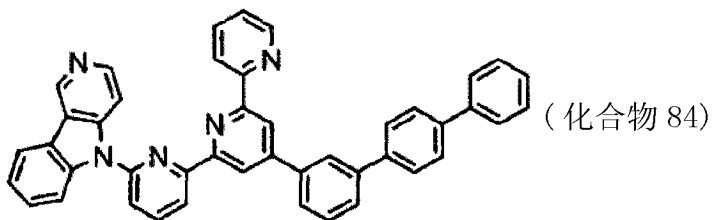
[0230] [化学式 83]

[0231]



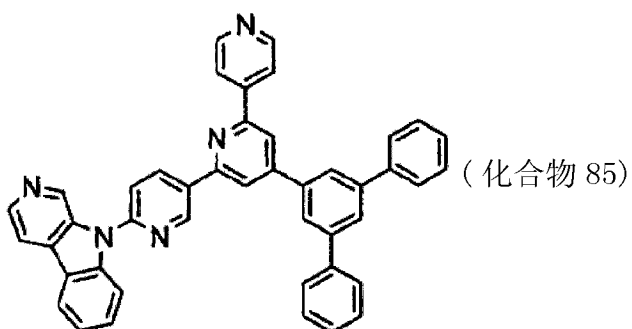
[0232] [化学式 84]

[0233]



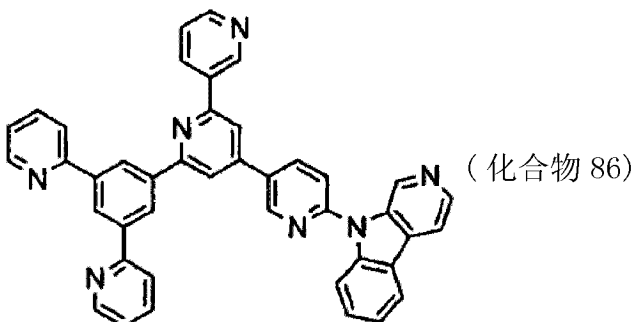
[0234] [化学式 85]

[0235]



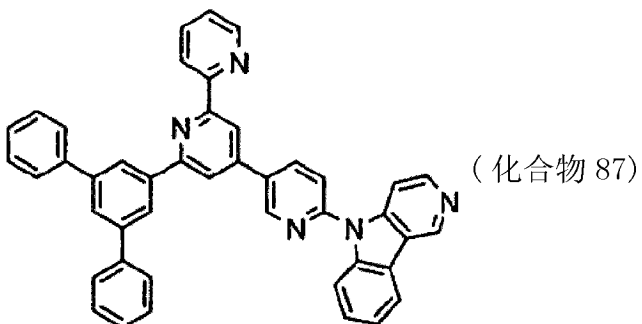
[0236] [化学式 86]

[0237]



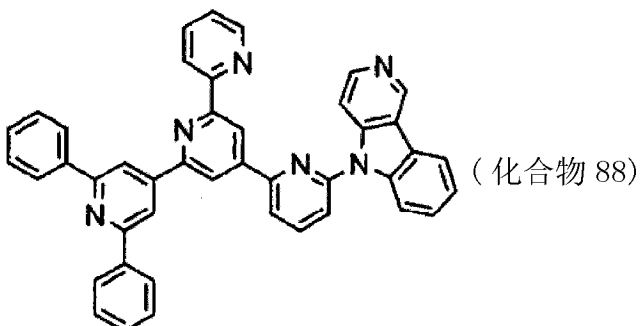
[0238] [化学式 87]

[0239]



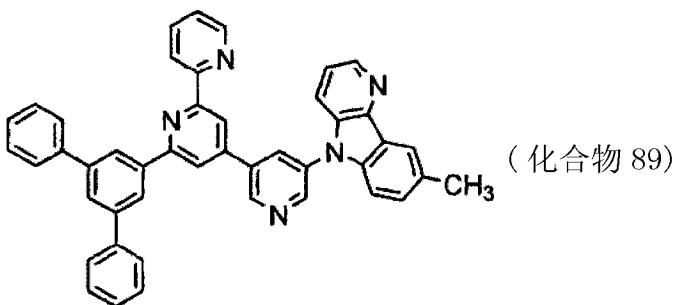
[0240] [化学式 88]

[0241]



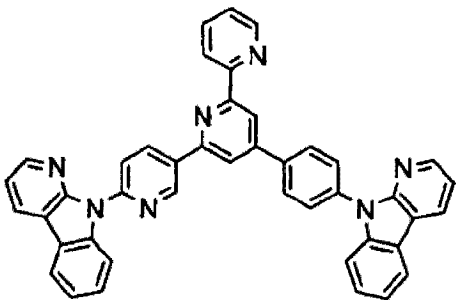
[0242] [化学式 89]

[0243]



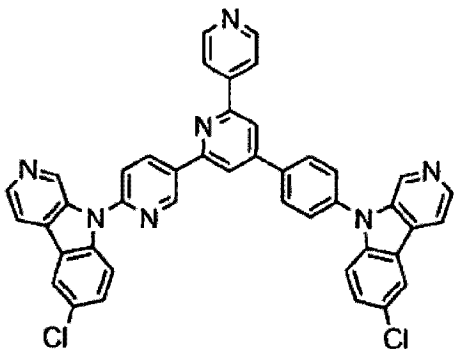
[0244] [化学式 90]

[0245] (化合物 90)



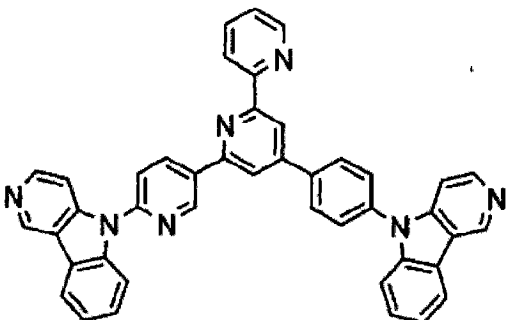
[0246] [化学式 91]

[0247] (化合物 91)



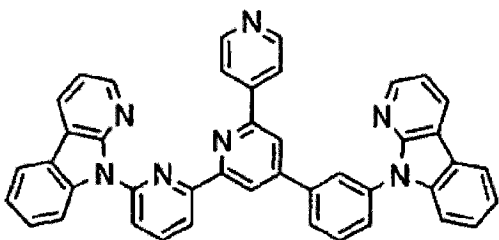
[0248] [化学式 92]

[0249] (化合物 92)



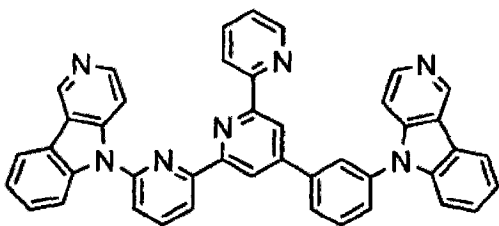
[0250] [化学式 93]

[0251] (化合物 93)



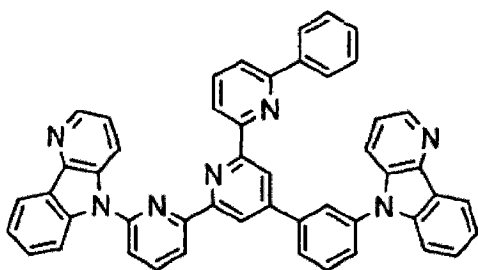
[0252] [化学式 94]

[0253] (化合物 94)



[0254] [化学式 95]

[0255]

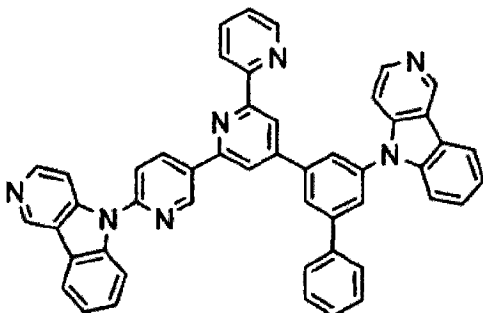


(化合物 95)

[0256]

[化学式 96]

[0257]

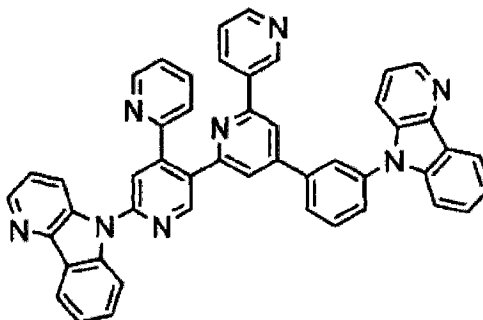


(化合物 96)

[0258]

[化学式 97]

[0259]

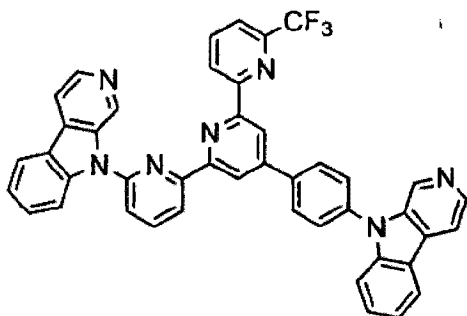


(化合物 97)

[0260]

[化学式 98]

[0261]

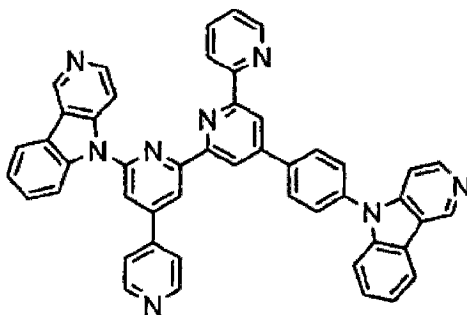


(化合物 98)

[0262]

[化学式 99]

[0263]

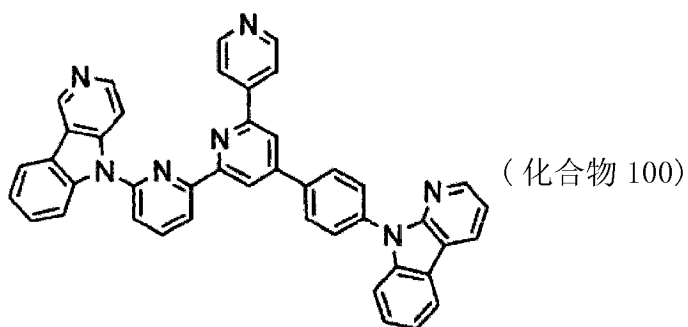


(化合物 99)

[0264]

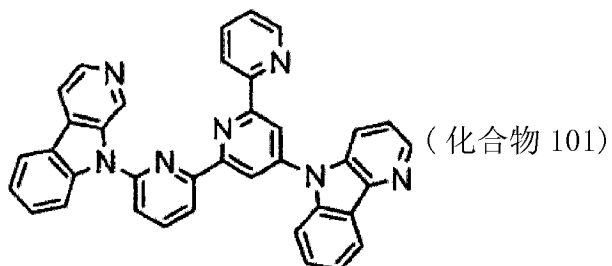
[化学式 100]

[0265]



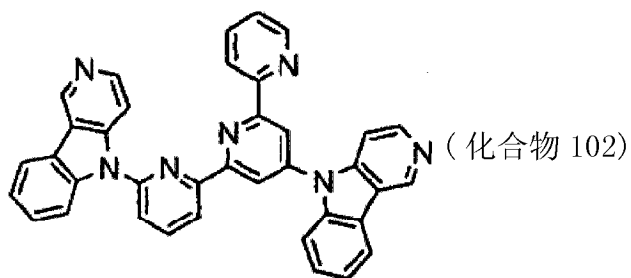
[0266] [化学式 101]

[0267]



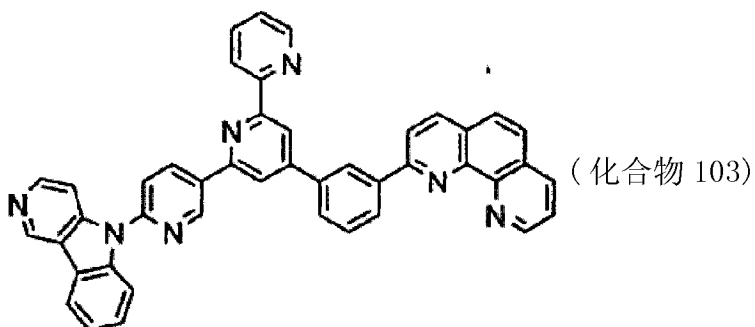
[0268] [化学式 102]

[0269]



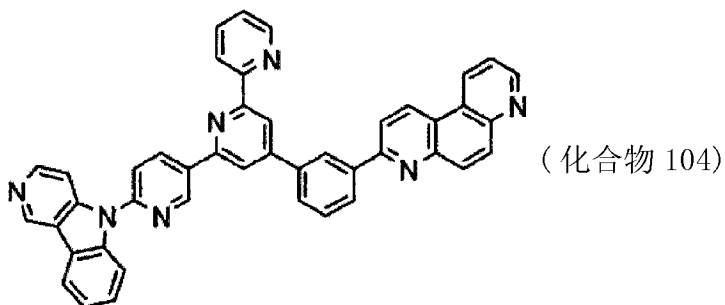
[0270] [化学式 103]

[0271]



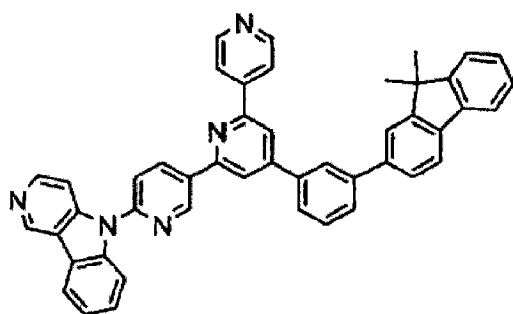
[0272] [化学式 104]

[0273]



[0274] [化学式 105]

[0275]

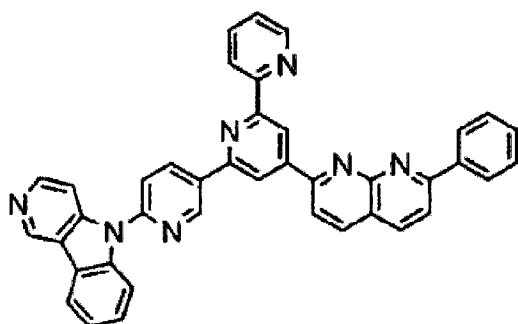


(化合物 105)

[0276]

[化学式 106]

[0277]

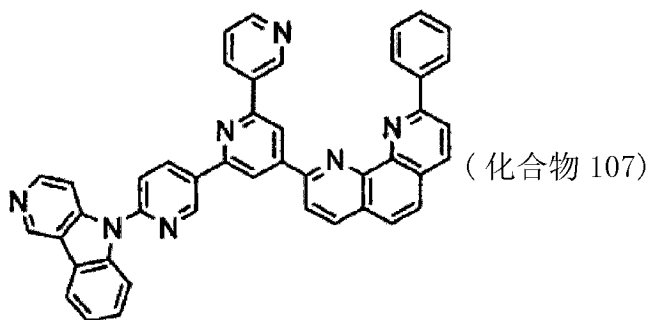


(化合物 106)

[0278]

[化学式 107]

[0279]

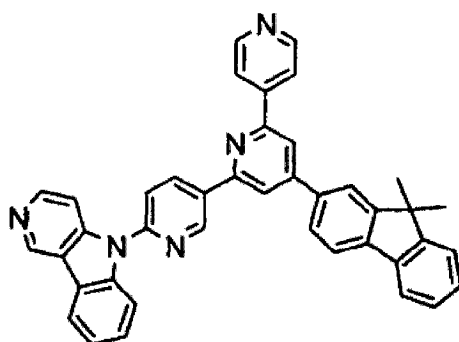


(化合物 107)

[0280]

[化学式 108]

[0281]

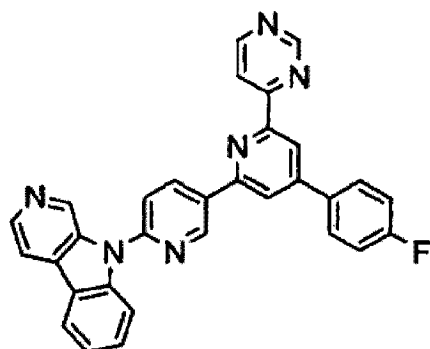


(化合物 108)

[0282]

[化学式 109]

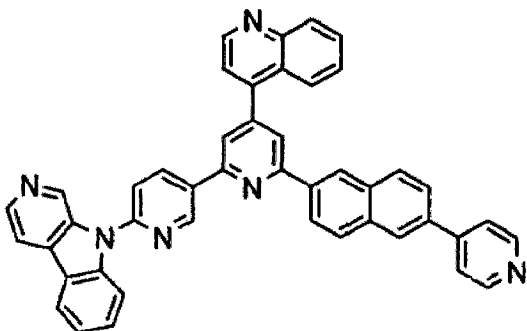
[0283]



(化合物 109)

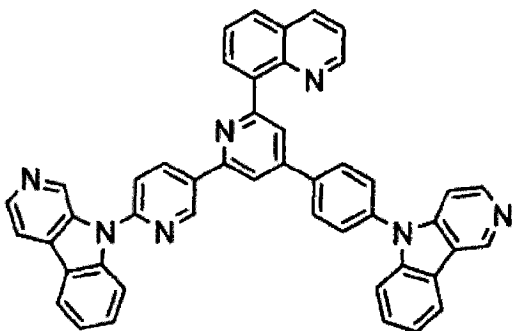
[0284] [化学式 110]

[0285] (化合物 110)



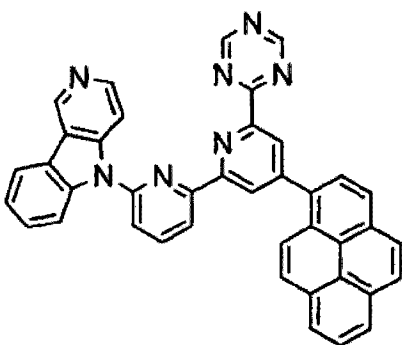
[0286] [化学式 111]

[0287] (化合物 111)



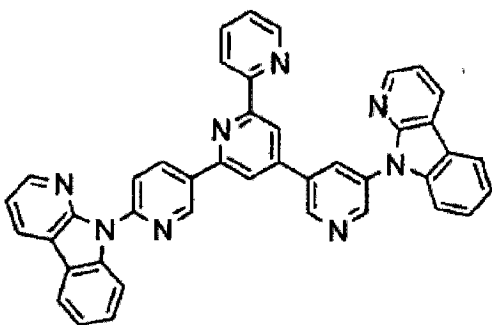
[0288] [化学式 112]

[0289] (化合物 112)



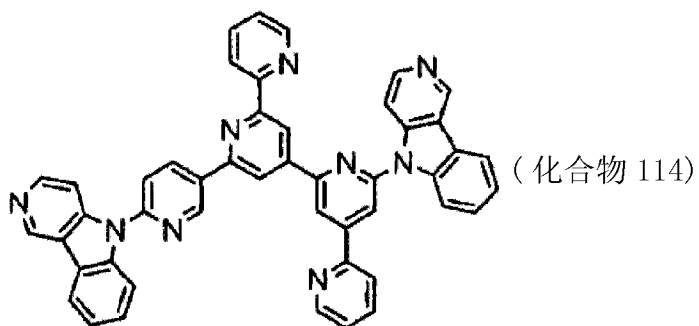
[0290] [化学式 113]

[0291] (化合物 113)



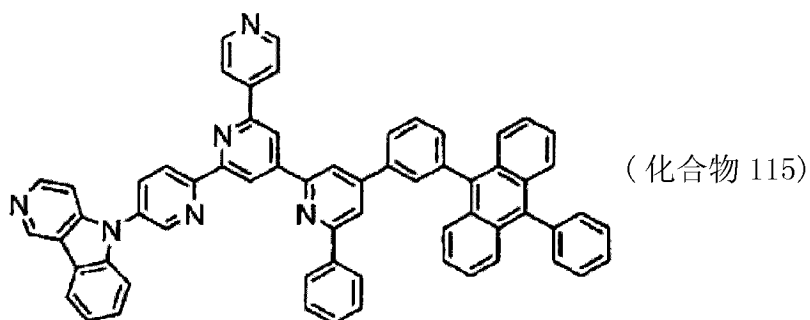
[0292] [化学式 114]

[0293]



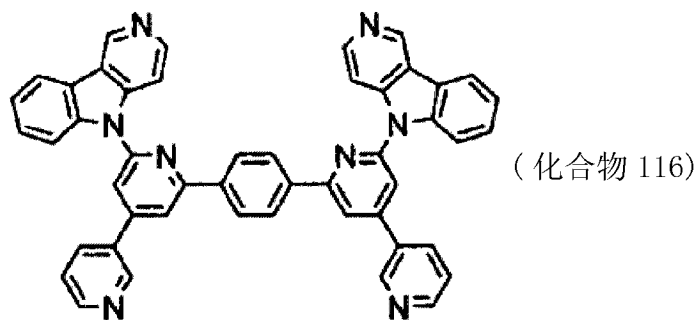
[0294] [化学式 115]

[0295]



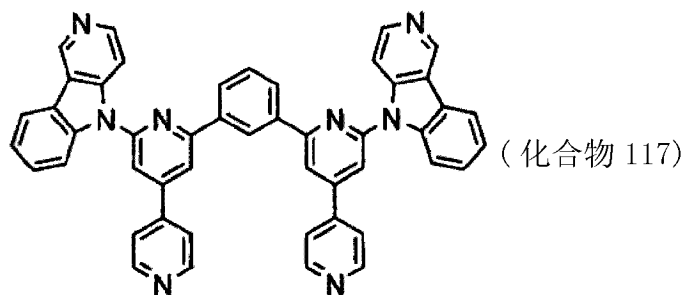
[0296] [化学式 116]

[0297]



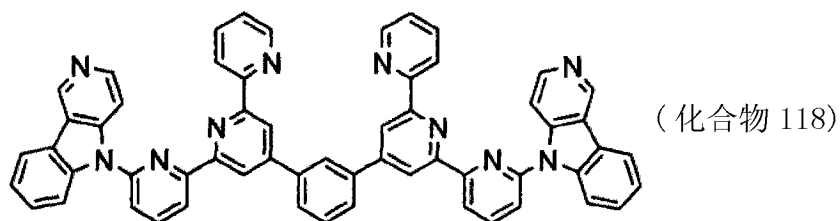
[0298] [化学式 117]

[0299]



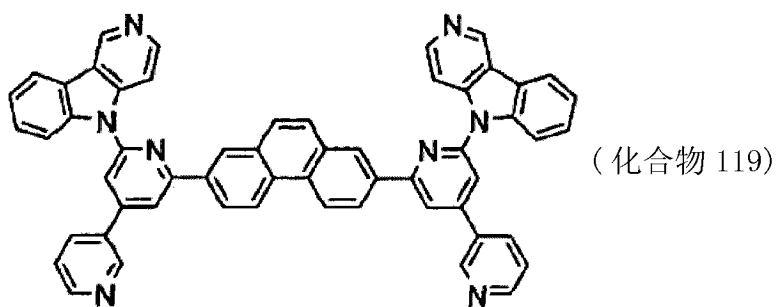
[0300] [化学式 118]

[0301]



[0302] [化学式 119]

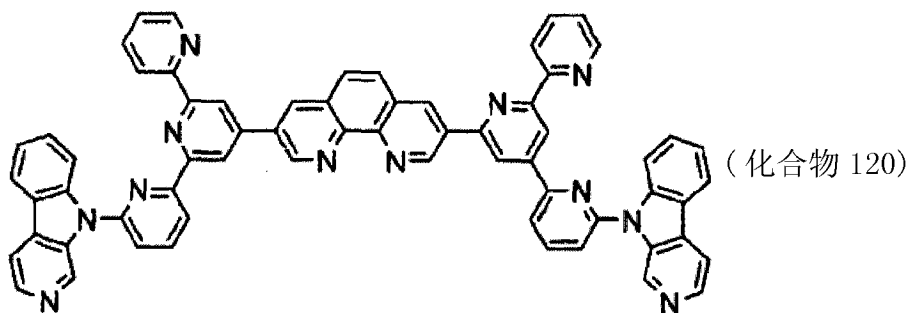
[0303]



[0304]

[化学式 120]

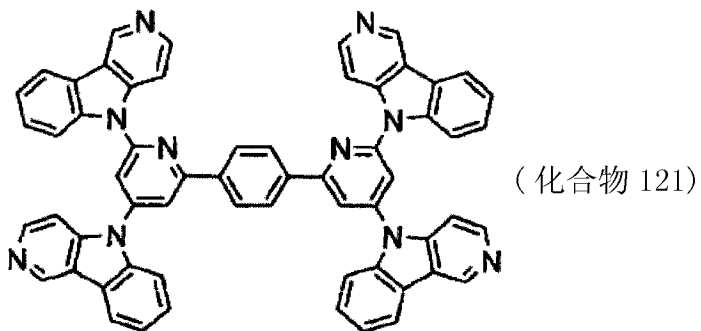
[0305]



[0306]

[化学式 121]

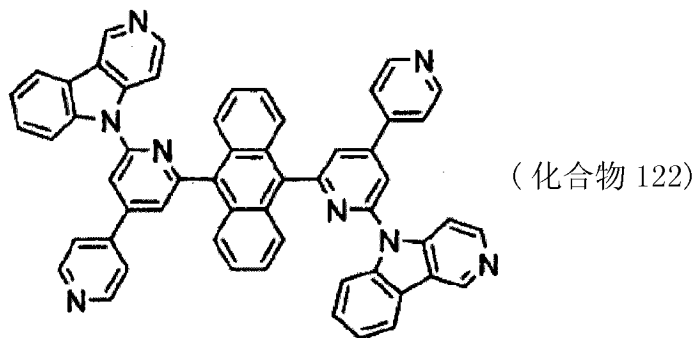
[0307]



[0308]

[化学式 122]

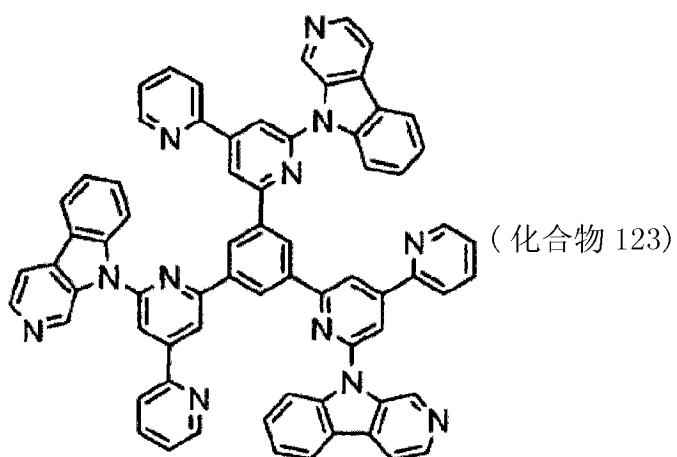
[0309]



[0310]

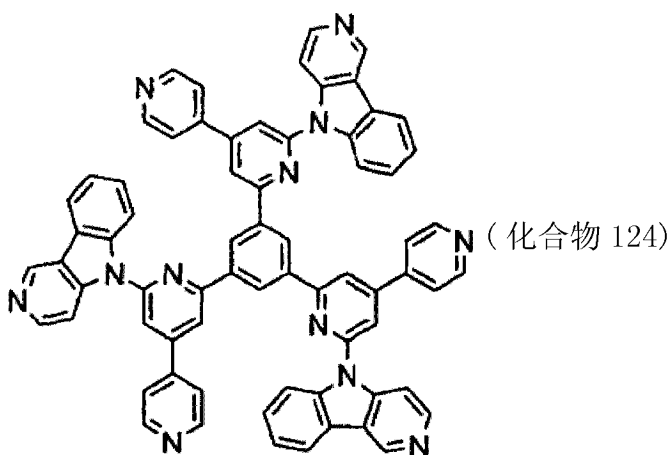
[化学式 123]

[0311]



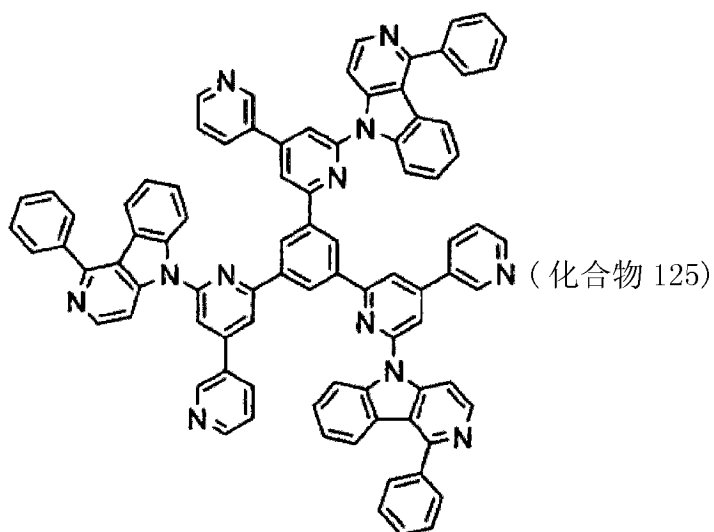
[0312] [化学式 124]

[0313]



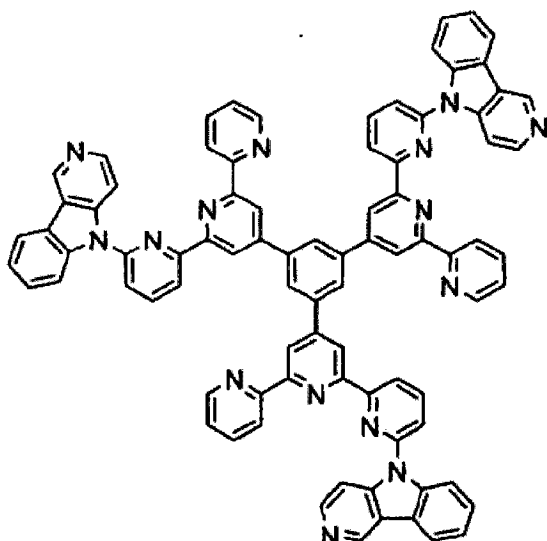
[0314] [化学式 125]

[0315]



[0316] [化学式 126]

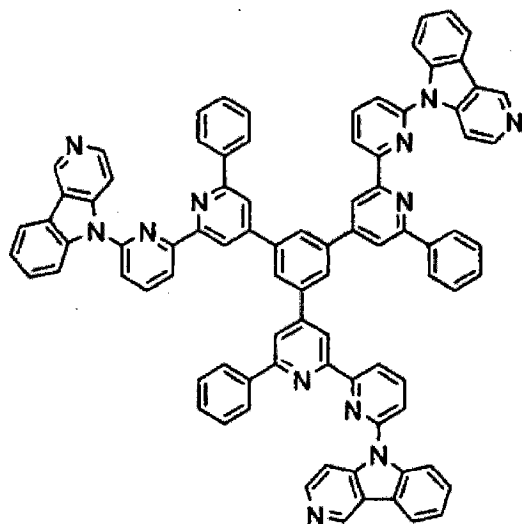
[0317]



(化合物 126)

[0318] [化学式 127]

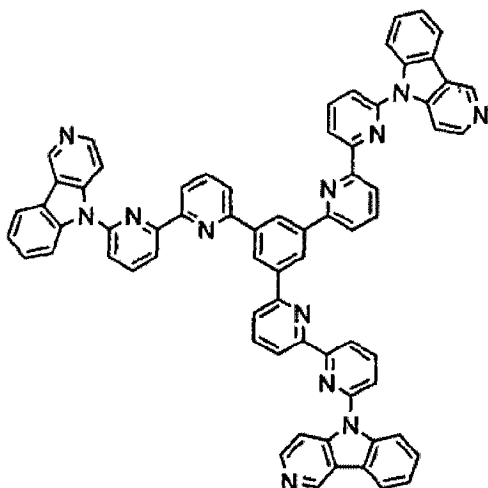
[0319]



(化合物 127)

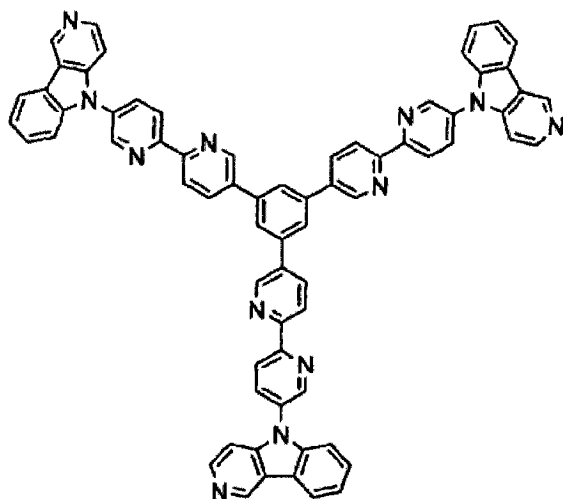
[0320] [化学式 128]

[0321]



(化合物 128)

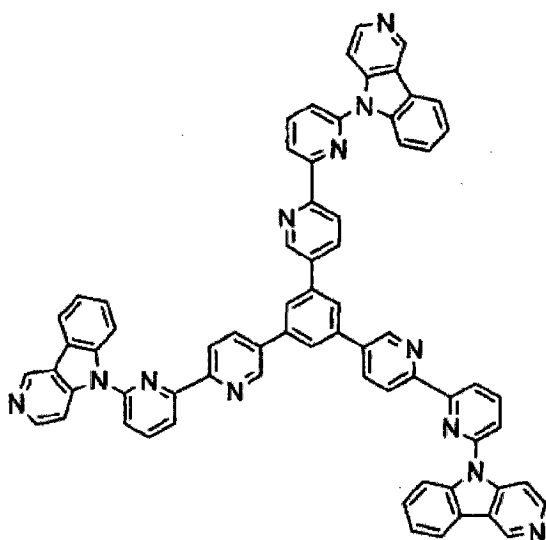
[0322] [化学式 129]



[0323]

(化合物 129)

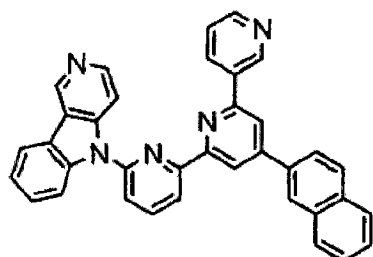
[0324] [化学式 130]



[0325]

(化合物 130)

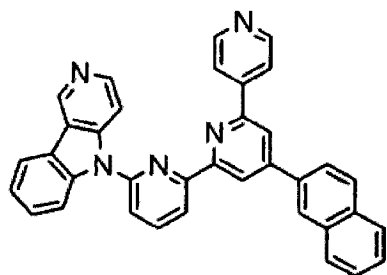
[0326] [化学式 131]



[0327]

(化合物 131)

[0328] [化学式 132]

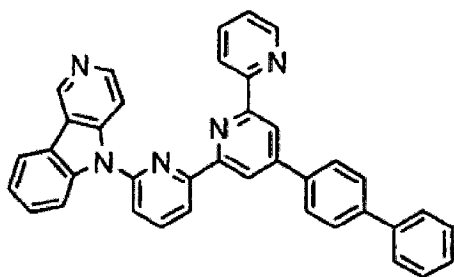


[0329]

(化合物 132)

[0330] [化学式 133]

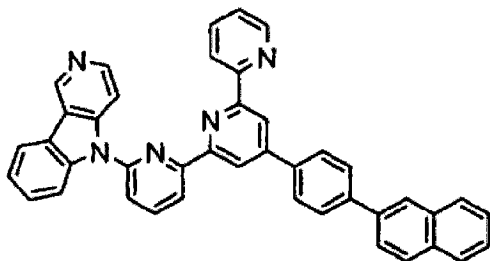
[0331]



(化合物 133)

[0332] [化学式 134]

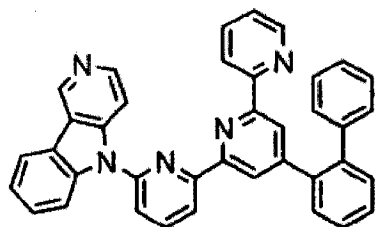
[0333]



(化合物 134)

[0334] [化学式 135]

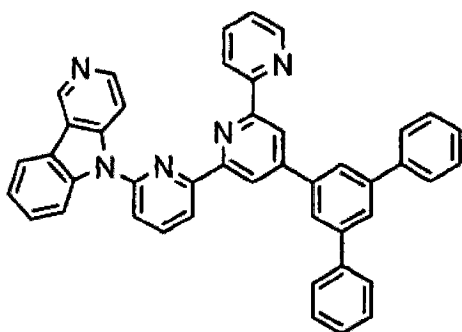
[0335]



(化合物 135)

[0336] [化学式 136]

[0337]



(化合物 136)

[0338] 这些化合物的纯化通过以下进行：通过柱色谱法的纯化，使用活性炭或活性粘土等的吸附纯化或者使用溶剂的重结晶或结晶法等。化合物的鉴定通过 NMR 分析进行。作为物理性能，进行 DSC 测量 (T_g) 和熔点测量。熔点作为气相沉积性的指标并且玻璃化转变温度 (T_g) 作为薄膜状态稳定性的指标。

[0339] 熔点和玻璃化转变温度借助由 Bruker AXS 制造的高灵敏差示扫描量热仪 DSC 3100S 使用粉末材料来测量。

[0340] 此外，功函数通过在 ITO 基板上制备 100nm 的薄膜和在空气使用光电子能谱仪 (型号 AC-3, 由 Riken Keiki Co., Ltd. 制造) 来测量。将功函数作为空穴阻挡能力的指标。

[0341] 本发明的有机 EL 器件的结构的实例包括在基板上依次具有阳极、空穴注入层、空穴输送层、发光层、空穴阻挡层、电子输送层和阴极的结构，和进一步具有在电子输送层和阴极之间的电子注入层的结构。在这些多层结构中，可以省略几层有机层并且，例如，所述

结构可以具有在基板上依次具有阳极、空穴输送层、发光层、电子输送层和阴极的构造。

[0342] 作为有机 EL 器件的阳极,使用具有大的功函数的电极材料如 ITO 或金。作为空穴注入层,除了铜酞菁(下文中称作 CuPc)以外,可以使用材料如星形放射型(star-burst type)三苯胺衍生物和湿法型材料。

[0343] 对于空穴输送层,可以使用 N, N' - 二苯基 -N, N' - 二(间-甲基)-联苯胺(下文中称作 TPD)和 N, N' - 二苯基 -N, N' - 二(α-萘基)-联苯胺(下文中称作 NPD),它们是联苯胺衍生物和各种三苯胺四聚体等之一。此外,作为空穴注入/输送层,可以使用湿法型聚合物材料如 PEDOT/PSS。

[0344] 作为本发明的有机 EL 器件的发光层、空穴阻挡层和电子输送层,除了具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物以外,可以使用铝配合物、噻唑衍生物和噁唑衍生物、呋唑衍生物和聚二烷基芴(polydialkylfluorene)衍生物等。

[0345] 通过使用常规发光材料如用于发光层的铝配合物或苯乙烯基衍生物和使用具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物作为空穴阻挡层和电子输送层,可以制备高性能有机 EL 器件。此外,高性能有机 EL 器件也可以通过在发光层的基质材料添加掺杂剂例如荧光材料如喹吖啶酮、香豆素或红荧烯或磷光材料如苯基吡啶的铱配合物来制备。

[0346] 此外,通过与常规电子输送材料形成多层或共沉积可以将具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物用作电子输送层。

[0347] 本发明的有机 EL 器件可以具有电子注入层。作为电子注入层,可以使用氟化锂等。对于阴极,将具有低功函数的电极材料如铝或具有低功函数的合金如铝镁用作电极材料。

[0348] 参考以下实施例,将更详细地描述本发明的实施方案,但本发明不应该解释为限于此,只要不超出本发明的要旨即可。

[0349] 实施例 1

[0350] <4'-(萘-2-基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b])咪唑-5-基)-[2,2';6',2'']三联吡啶(化合物 27)的合成>

[0351] 将 11.0g 2-乙酰基-6-溴吡啶、14.0g 碘和 45ml 吡啶装入反应容器,接着在 100℃ 下搅拌 5 小时。冷却至室温后,向其中添加 100mL 水并且进行通过重结晶的纯化。将反应产物在 70℃ 下真空干燥 12 小时以获得 13.8g(产率,62%) [2-(6-溴吡啶-2-基)氧代乙基]吡啶鎓碘化物的褐色粉末。

[0352] 接着,将 25.8g 2-萘甲醛、20.0g 2-乙酰基吡啶和 250mL 甲醇混合在一起,并且随着搅拌将混合物冷却至 -5℃。向其中逐滴添加 250mL 3 重量%的 NaOH/甲醇溶液,接着在 -5℃ 下搅拌 3 小时然后进一步在相同温度下进行反应 1 天。通过过滤收集粗产物并且接着用甲醇洗涤以获得 37.1g(产率,86%) 3-(萘-2-基)-1-(吡啶-2-基)丙烯酮的黄色粉末。

[0353] 向 13.5g [2-(6-溴吡啶-2-基)氧代乙基]吡啶鎓碘化物添加 32.1g 乙酸铵和 180mL 甲醇,接着在 50℃ 下随着搅拌溶解。随后,向其中添加 8.7g 3-(萘-2-基)-1-(吡啶-2-基)丙烯酮,接着再搅拌 1 天。冷却至室温后,通过过滤收集粗产物并且接着用甲醇洗涤。将该产物在 70℃ 下真空干燥 12 小时以获得 4.2g(产率,28%) 6-溴-4'-(萘-2-基)-[2,2';6',2'']三联吡啶的黄褐色粉末。

[0354] 向 4.2g 所得的 6-溴-4'-(萘-2-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶添加 1.6g 5H-吡啶并[4,3-b] 咪唑、0.3g 铜粉末、4.0g 碳酸钾、0.3mL 二甲亚砜和 10mL 正十二烷,接着在 150℃下加热和搅拌 8 小时,冷却至室温后,将 80mL 氯仿添加至其中,通过过滤去除不溶性物质,将滤液在减压下浓缩以获得粗产物。将该粗产物通过柱色谱(载体:NH 硅胶,洗脱液:己烷/氯仿)纯化以获得 2.2g(产率,43%)4'-(萘-2-基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 咪唑-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶(化合物 27)的白色粉末。

[0355] 使用 NMR 鉴定获得的白色粉末的结构。¹H-NMR 测量的结果示于图 1。

[0356] 通过 ¹H-NMR(CDCl₃-CD₃OD) 检测到如下 23 个氢信号。 δ (ppm) = 9.35(1H), 8.88(2H), 8.72-8.79(3H), 8.52(1H), 8.36(1H), 8.25(1H), 8.21(1H), 7.87-8.01(7H), 7.72(1H), 7.52-7.59(3H), 7.43-7.47(2H)。

[0357] 实施例 2

[0358] <4'-(萘-2-基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 咪唑-5-基)-[2,2';6',3''] 三联吡啶(化合物 131)的合成>

[0359] 按实施例 1 中,由 2-萘甲醛和 3-乙酰基吡啶合成 3-(萘-2-基)-1-(吡啶-3-基)丙烯酮,并且进一步进行与[2-(6-溴吡啶-2-基)氧代乙基]吡啶鎓碘化物的反应以合成 6-溴-4'-(萘-2-基)-[2,2';6',3''] 三联吡啶。向 4.4g 所得的 6-溴-4'-(萘-2-基)-[2,2';6',3''] 三联吡啶添加 1.7g 5H-吡啶并[4,3-b] 咪唑、0.3g 铜粉末、4.2g 碳酸钾、0.3mL 二甲亚砜和 20mL 邻二氯苯,接着在 140℃下加热和搅拌 3 小时。冷却至室温后,将 50mL 氯仿添加至其中,通过过滤去除不溶性物质,将滤液在减压下浓缩以获得粗产物。将该粗产物溶解于氯仿中并且用 NH 硅胶进行吸附纯化,接着使用邻二氯苯重结晶。由此,获得 2.9g(产率,55%)4'-(萘-2-基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 咪唑-5-基)-[2,2';6',3''] 三联吡啶(化合物 131)的白色粉末。

[0360] 使用 NMR 鉴定获得的白色粉末的结构。¹H-NMR 测量的结果示于图 2。

[0361] 通过 ¹H-NMR(CDCl₃-CD₃OD) 检测到如下 23 个氢信号。 δ (ppm) = 9.47(1H), 9.37(1H), 8.86(1H), 8.78(1H), 8.68-8.72(1H), 8.60-8.64(1H), 8.54(1H), 8.18-8.29(4H), 7.86-8.01(6H), 7.74(1H), 7.52-7.59(4H), 7.47(1H)。

[0362] 实施例 3

[0363] <4'-(萘-2-基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 咪唑-5-基)-[2,2';6',4''] 三联吡啶(化合物 132)的合成>

[0364] 按实施例 1 中,由 2-萘甲醛和 4-乙酰基吡啶合成 3-(萘-2-基)-1-(吡啶-4-基)丙烯酮,并且进一步进行与[2-(6-溴吡啶-2-基)氧代乙基]吡啶鎓碘化物的反应以合成 6-溴-4'-(萘-2-基)-[2,2';6',4''] 三联吡啶。向 5.0g 所得的 6-溴-4'-(萘-2-基)-[2,2';6',4''] 三联吡啶添加 1.9g 5H-吡啶并[4,3-b] 咪唑、0.4g 铜粉末、4.7g 碳酸钾、0.4mL 二甲亚砜和 22mL 邻二氯苯,接着在 140℃下加热和搅拌 5.5 小时。冷却至室温后,将 800mL 氯仿添加至其中,通过过滤去除不溶性物质,将滤液在减压下浓缩以获得粗产物。将该粗产物溶解于氯仿中并且用 NH 硅胶进行吸附纯化接着使用邻二氯苯重结晶。由此,获得 5.1g(产率,85%)4'-(萘-2-基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 咪唑-5-基)-[2,2';6',4''] 三联吡啶(化合物 132)的白色粉末。

[0365] 使用 NMR 鉴定获得的白色粉末的结构。¹H-NMR 测量的结果示于图 3。

[0366] 通过 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$) 检测到如下 23 个氢信号。 δ (ppm) = 9.35(1H), 8.88(1H), 8.73-8.80(3H), 8.52(1H), 8.17-8.27(6H), 7.83-8.00(6H), 7.74(1H), 7.52-7.58(3H), 7.46(1H)。

[0367] 实施例 4

[0368] $\langle 4'-(\text{联苯基}-4\text{-基})-6-(5\text{H-吡啶并}[4,3\text{-b}])\text{吡啶}-5\text{-基})-[2,2';6',2'']$ 三联吡啶 (化合物 133) 的合成 $\rangle$

[0369] 按实施例 1 中, 由 4-溴苯甲醛和 2-乙酰基吡啶合成 3-(4-溴苯基)-1-(吡啶-2-基) 丙烯酮, 并且进一步进行与 [2-(6-溴吡啶-2-基) 氧代乙基] 吡啶鎓碘化物的反应以合成 6-溴-4'-(4-溴苯基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶。向 15.3g 所得的 6-溴-4'-(4-溴苯基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶添加 5.6g 5H-吡啶并 [4,3-b] 吡啶、1.0g 铜粉末、6.8g 碳酸钾、1.0mL 二甲亚砜和 80mL 邻二氯苯, 接着在 120℃ 下加热和搅拌 7 小时。冷却至室温后, 将 200mL 氯仿添加至其中, 通过过滤去除不溶性物质, 将滤液在减压下浓缩以获得浓缩物。将 2L 甲苯添加至该浓缩物, 通过过滤去除不溶性物质。将 NH 硅胶添加至滤液以进行吸附纯化。随后, 将滤液在减压下浓缩以获得粗产物。将获得的粗产物用甲醇洗涤以获得 11.3g (产率, 62%) 4'-(4-溴苯基)-6-(5H-吡啶并 [4,3-b]) 吡啶-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶的褐色粉末。

[0370] 向 5.1g 所得的 4'-(4-溴苯基)-6-(5H-吡啶并 [4,3-b]) 吡啶-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶添加 1.1g 苯基硼酸、0.5g 四(三苯基膦)钯、23mL 2M 碳酸钾水溶液、72mL 甲苯和 18mL 乙醇, 接着在回流下加热同时搅拌 5.5 小时。冷却至室温后, 通过过滤收集沉淀物。将 200 毫升氯仿添加至该沉淀物, 通过过滤去除不溶性物质。将滤液在减压下浓缩以获得浓缩物。将该浓缩物溶解于氯仿中并且用 NH 硅胶进行吸附纯化。随后, 将滤液在减压下浓缩以获得粗产物。将该粗产物用甲醇洗涤以获得 2.9g (产率, 57%) 4'-(联苯基-4-基)-6-(5H-吡啶并 [4,3-b]) 吡啶-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶 (化合物 133) 的白色粉末。

[0371] 使用 NMR 鉴定获得的白色粉末的结构。 $^1\text{H-NMR}$ 测量的结果示于图 4。

[0372] 通过 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 检测到如下 25 个氢信号。 δ (ppm) = 9.42(1H), 8.85(1H), 8.81(1H), 8.69-8.78(3H), 8.61(1H), 8.23(1H), 8.15(1H), 7.99(1H), 7.89-7.95(3H), 7.86(1H), 7.61-7.73(5H), 7.54(1H), 7.35-7.47(5H)。

[0373] 实施例 5

[0374] $\langle 4'-(\text{萘}-2\text{-基}-\text{苯基})-6-(5\text{H-吡啶并}[4,3\text{-b}])\text{吡啶}-5\text{-基})-[2,2';6',2'']$ 三联吡啶 (化合物 134) 的合成 $\rangle$

[0375] 向 4.6g 在实施例 4 中获得的 4'-(4-溴苯基)-6-(5H-吡啶并 [4,3-b]) 吡啶-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶添加 1.4g 2-萘硼酸、0.5g 四(三苯基膦)钯、21mL 2M 碳酸钾水溶液、72mL 甲苯和 18mL 乙醇, 接着在回流下加热同时搅拌 6 小时。冷却至室温后, 通过过滤收集沉淀物。将 200 毫升邻二氯苯添加至该沉淀物, 通过过滤去除不溶性物质。将滤液在减压下浓缩以获得浓缩物。将该浓缩物溶解于氯仿中并且用 NH 硅胶进行吸附纯化。随后, 将该滤液在减压下浓缩以获得粗产物。将该粗产物用乙酸乙酯洗涤以获得 3.5g (产率, 69%) 4'-(4-萘-2-基-苯基)-6-(5H-吡啶并 [4,3-b]) 吡啶-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶 (化合物 134) 的白色粉末。

[0376] 使用 NMR 鉴定获得的白色粉末的结构。¹H-NMR 测量的结果示于图 5。

[0377] 通过 ¹H-NMR(CDCl₃-CD₃OD) 检测到如下 27 个氢信号。δ (ppm) = 9.38(1H), 8.70-8.85(5H), 8.57(1H), 8.24(1H), 8.17(1H), 8.10(1H), 7.84-8.01(10H), 7.77-7.80(1H), 7.69(1H), 7.37-7.57(5H)。

[0378] 实施例 6

[0379] <4'-(联苯基-2-基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 吡啶-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶 (化合物 135) 的合成>

[0380] 按实施例 1 中,由 2-联苯基羧醛和 2-乙酰基吡啶合成 3-(联苯基-2-基)-1-(吡啶-2-基) 丙烯酮,并且进一步进行与 [2-(6-溴吡啶-2-基) 氧代乙基] 吡啶鎓碘化物的反应以合成 4'-(联苯基-2-基)-6-溴 [2,2';6',2''] 三联吡啶。向 4.6g 所得的 4'-(联苯基-2-基)-6-溴 [2,2';6',2''] 三联吡啶添加 1.7g 5H-吡啶并[4,3-b] 吡啶、0.3g 铜粉末、4.2g 碳酸钾、0.3mL 二甲亚砜和 20mL 邻二氯苯,接着在 140℃ 下加热和搅拌 5 小时。冷却至室温后,将 60mL 氯仿添加至其中,通过过滤去除不溶性物质,将滤液在减压下浓缩以获得浓缩物。将该浓缩物溶解于氯仿中,用 NH 硅胶进行吸附纯化并且在减压下浓缩以获得粗产物。将该粗产物用甲醇洗涤并且进一步用乙酸乙酯洗涤以获得 2.6g (产率,46%) 4'-(联苯基-2-基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 吡啶-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶 (化合物 135) 的白色粉末。

[0381] 使用 NMR 鉴定获得的白色粉末的结构。¹H-NMR 测量的结果示于图 6。

[0382] 通过 ¹H-NMR(CDCl₃) 检测到如下 25 个氢信号。δ (ppm) = 9.39(1H), 8.57-8.70(4H), 8.50(1H), 8.20(1H), 8.11(1H), 8.05(1H), 7.83-7.90(1H), 7.76(1H), 7.38-7.63(8H), 7.33(1H), 7.21(2H), 7.10(2H), 7.03(1H)。

[0383] 实施例 7

[0384] <6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 吡啶-5-基)-4-[1,1';3',1''] 三联苯-5'-基-[2,2';6',2''] 三联吡啶 (化合物 136) 的合成>

[0385] 按实施例 4 中,由 3,5-二溴苯甲醛和 2-乙酰基吡啶合成 3-(3,5-二溴苯基)-1-(吡啶-2-基) 丙烯酮,并且进一步进行与 [2-(6-溴吡啶-2-基) 氧代乙基] 吡啶鎓碘化物的反应以合成 6-溴-4'-(3,5-二溴苯基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶。将该化合物进一步进行与 5H-吡啶并[4,3-b]) 吡啶的反应以合成 4'-(3,5-二溴苯基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 吡啶-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶。向 5.1g 所得的 4'-(3,5-二溴苯基)-6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 吡啶-5-基)-[2,2';6',2''] 三联吡啶添加 2.1g 苯基硼酸、0.5g 四(三苯基膦) 钯、20mL 2M 碳酸钾水溶液、72mL 甲苯和 18mL 乙醇,接着在回流下加热同时搅拌 12 小时。冷却至室温后,通过过滤收集沉淀物。将 80 毫升氯仿添加至该沉淀物,通过过滤去除不溶性物质。将滤液在减压下浓缩以获得粗产物。将该粗产物通过柱色谱 (载体: NH 硅胶,洗脱液: 甲苯) 纯化并且接着使用邻二氯苯重结晶。由此,获得 2.1g (产率,41%) 6-(5H-吡啶并[4,3-b]) 吡啶-5-基)-4-[1,1';3',1''] 三联苯-5'-基-[2,2';6',2''] 三联吡啶 (化合物 136) 的白色粉末。

[0386] 使用 NMR 鉴定获得的白色粉末的结构。¹H-NMR 测量的结果示于图 7。

[0387] 通过 ¹H-NMR(CDCl₃) 检测到如下 29 个氢信号。δ (ppm) = 9.41(1H), 8.88(2H), 8.68-8.75(3H), 8.57(1H), 8.21(1H), 8.13(1H), 8.00-8.04(3H), 7.85-7.91(3H),

7.64-7.69 (5H), 7.45-7.51 (5H), 7.35-7.43 (4H)。

[0388] 实施例 8

[0389] 对于本发明的化合物,通过高灵敏的差示扫描量热仪(DSC3100S,由 Bruker AXS 制造)测定熔点和玻璃化转变温度。

[0390]	熔点	玻璃化转变温度
--------	----	---------

[0391] 发明实施例 1 的化合物	281℃	103℃
---------------------	------	------

[0392] 发明实施例 2 的化合物	280℃	无
---------------------	------	---

[0393] 发明实施例 3 的化合物	301℃	110℃
---------------------	------	------

[0394] 发明实施例 4 的化合物	215℃	112℃
---------------------	------	------

[0395] 发明实施例 5 的化合物	154℃	122℃
---------------------	------	------

[0396] 发明实施例 6 的化合物	135℃	108℃
---------------------	------	------

[0397] 发明实施例 7 的化合物	247℃	124℃
---------------------	------	------

[0398] 本发明的化合物具有 100℃ 以上的玻璃化转变温度或者没有玻璃化转变温度。这表明对于本发明的化合物薄膜状态是稳定的。

[0399] 实施例 9

[0400] 使用本发明的各化合物,在 ITO 基板上制备膜厚度为 100nm 的沉积膜,并且在空气中在光电子能谱仪(型号 AC-3,由 Riken Keiki Co., Ltd. 制造)上测量功函数。

[0401]	功函数
--------	-----

[0402] 发明实施例 1 的化合物	6.27eV
---------------------	--------

[0403] 发明实施例 2 的化合物	6.20eV
---------------------	--------

[0404] 发明实施例 3 的化合物	6.22eV
---------------------	--------

[0405] 发明实施例 4 的化合物	6.33eV
---------------------	--------

[0406] 发明实施例 5 的化合物	6.26eV
---------------------	--------

[0407] 发明实施例 6 的化合物	6.35eV
---------------------	--------

[0408] 发明实施例 7 的化合物	6.31eV
---------------------	--------

[0409] 因此,本发明的化合物具有比常规空穴输送材料如 NPD 和 TPD 所具有的 5.4eV 的功函数更深的值并且具有大的空穴阻挡能力。

[0410] 实施例 10

[0411] 如图 8 中所示,生产有机 EL 器件以具有依次包括玻璃基板 1、空穴注入层 3、空穴输送层 4、发光层 5、空穴阻挡层 6、电子输送层 7、电子注入层 8 和阴极(铝电极)9 的层状结构,在所述玻璃基板 1 上已经预先形成 ITO 电极作为透明电极 2。

[0412] 具体地,将在其上已经形成膜厚度为 150nm 的 ITO 的玻璃基板 1 用有机溶剂洗涤后,将所述玻璃基板 1 表面通过 UV 臭氧处理清洗。将其安装于真空沉积机内,接着将该真空沉积机抽空至 0.001Pa 以下。接着,以 3.6nm/ 分钟的沉积速率将酞菁铜在其上形成至约 20nm 的厚度作为空穴注入层 3。以 3.6nm/ 分钟的沉积速率将 NPD 在空穴注入层 3 上形成至约 40nm 的厚度作为空穴输送层 4。作为发光层 5,以 3.6nm/ 分钟的沉积速率将 Alq₃ 在空穴输送层 4 上形成至约 30nm 的厚度。在发光层 5 上,以 3.6nm/ 分钟的沉积速率将发明实施例 1 的化合物(化合物 27)沉积至约 20nm 的厚度作为空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7。在空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7 上,以 0.36nm/ 分钟的沉积速率将氟化锂沉积至约 0.5nm

的厚度作为电子注入层 8。最后,沉积铝至约 200nm 的厚度以形成阴极 9。将由此制备的器件贮存于真空干燥器中,并且在常温下的气氛中测量其特性。

[0413] 当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流至通过使用发明实施例 1 的化合物(化合物 27)制备的有机 EL 器件时,发光性的测量结果归纳于表 1 中。

[0414] [比较例 1]

[0415] 为了比较,除了电子输送层 7 的材料用 Alq_3 代替以外,在与实施例 10 相同的条件下制备有机 EL 器件并测量其性质。即,以 $3.6\text{nm}/\text{分钟}$ 的沉积速率将 Alq_3 沉积至约 20nm 的厚度作为空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7。当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流至制备的有机 EL 器件时,发光性的测量结果归纳于表 1 中。

[0416] [表 1]

[0417]

	化合物	电压[V] (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下)	亮度 $[\text{cd}/\text{cm}^2]$ (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下)	发光效率 $[\text{cd}/\text{A}]$ (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下)	电力效率 $[\text{lm}/\text{W}]$ (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下)
实施例 10	化合物 27	6.30	436	4.36	2.17
比较例1	Alq_3	7.10	378	3.78	1.68

[0418] 还测量了发光开始电压。在使用 Alq_3 的比较例 1 中的发光开始电压为 4.3V,而在实施例 10 中的发光开始电压低至 4.0V。

[0419] 因此,本发明的有机 EL 器件具有优异的发光效率并且与使用 Alq_3 作为常规电子输送材料的器件相比还实现了实际驱动电压的显著降低。由此,可以发现发光开始电压也得到降低。

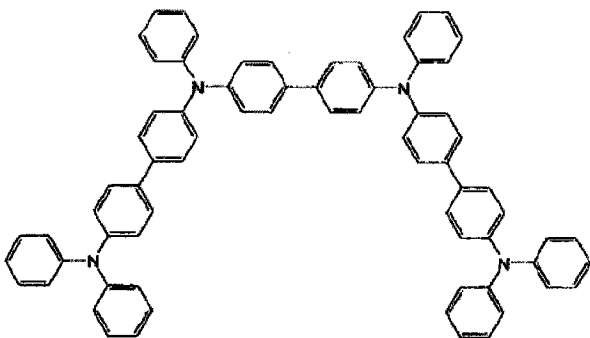
[0420] 实施例 11

[0421] 按实施例 10 中,将在其上已经沉积具有 150nm 膜厚度的 ITO 的玻璃基板 1 用有机溶剂洗涤后,将其表面通过氧等离子体处理清洗。将所述玻璃基板 1 固定于真空沉积机中,接着将该真空沉积机抽空至 0.001Pa 以下。接着,以 $6.0\text{nm}/\text{分钟}$ 的沉积速率将如下化合物 137 在该玻璃基板 1 上沉积至约 20nm 的厚度作为空穴注入层 3 以覆盖透明阳极 2。以 $6.0\text{nm}/\text{分钟}$ 的沉积速率将如下化合物 138 沉积至约 40nm 的厚度作为在该空穴注入层 3 上的空穴输送层 4。在空穴输送层 4 上,通过以使得化合物 139 : 化合物 140 的气相沉积速率比为 5 : 95 (化合物 139 为 $0.48\text{nm}/\text{分钟}$ 和化合物 140 为 $9.12\text{nm}/\text{分钟}$) 的气相沉积速率双重气相沉积,将如下化合物 139 和如下化合物 140 沉积至约 30nm 的厚度作为发光层 5。在发光层 5 上,以 $6.0\text{nm}/\text{分钟}$ 的沉积速率将本发明实施例 1 的化合物(化合物 27)沉积至约 30nm 的厚度作为空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7。在空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7 上,以 $0.6\text{nm}/\text{分钟}$ 的沉积速率将氟化锂沉积至约 0.5nm 的厚度作为电子注入层 8。最后,沉积铝至约 150nm 的厚度以形成阴极 9。将制备的器件在周围温度的气氛中通过施加直流电压进行特性测量。

[0422] 当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流至使用发明实施例 1 的化合物(化合物 27)制备的有机 EL 器件时,发光性的测量结果归纳于表 2 中。

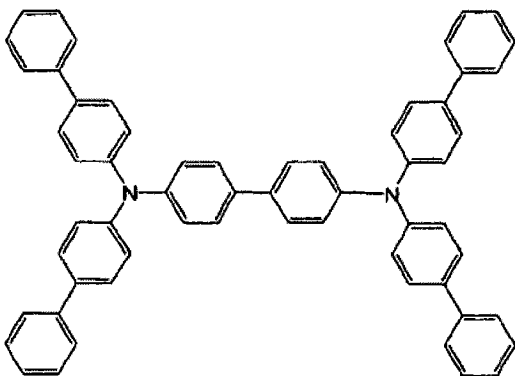
[0423] [化学式 137]

[0424] (化合物 137)



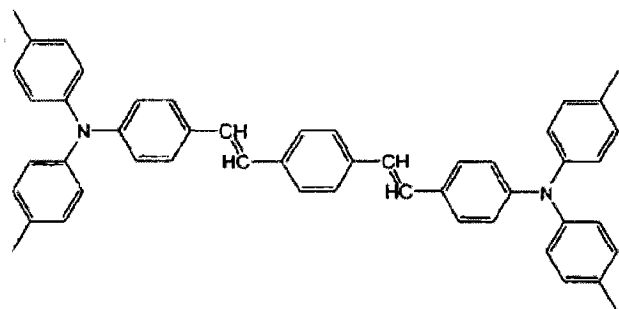
[0425] [化学式 138]

[0426] (化合物 138)



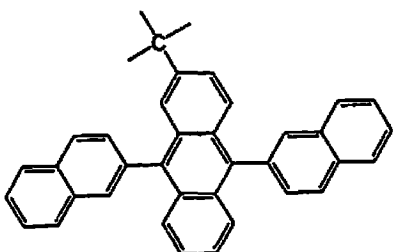
[0427] [化学式 139]

[0428] (化合物 139)



[0429] [化学式 140]

[0430] (化合物 140)



[0431] 实施例 12

[0432] 除了将发明实施例 2 的化合物 (化合物 131) 用作空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7 以外, 以与实施例 11 相同的方式制备有机 EL 器件。当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流过该制备的有机 EL 器件时, 发光性的测量结果归纳于表 2 中。

[0433] 实施例 13

[0434] 除了将发明实施例 3 的化合物 (化合物 132) 用作空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7 以外, 以与实施例 11 相同的方式制备有机 EL 器件。当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流过该制备的有机 EL 器件时, 发光性的测量结果归纳于表 2 中。

[0435] 实施例 14

[0436] 除了将发明实施例 4 的化合物（化合物 133）用作空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7 以外，以与实施例 11 相同的方式制备有机 EL 器件。当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流过该制备的有机 EL 器件时，发光性的测量结果归纳于表 2 中。

[0437] 实施例 15

[0438] 除了将发明实施例 5 的化合物（化合物 134）用作空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7 以外，以与实施例 11 相同的方式制备有机 EL 器件。当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流过该制备的有机 EL 器件时，发光性的测量结果归纳于表 2 中。

[0439] 实施例 16

[0440] 除了将发明实施例 6 的化合物（化合物 135）用作空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7 以外，以与实施例 11 相同的方式制备有机 EL 器件。当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流过该制备的有机 EL 器件时，发光性的测量结果归纳于表 2 中。

[0441] 实施例 17

[0442] 除了将发明实施例 7 的化合物（化合物 136）用作空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7 以外，以与实施例 11 相同的方式制备有机 EL 器件。当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流过该制备的有机 EL 器件时，发光性的测量结果归纳于表 2 中。

[0443] [比较例 2]

[0444] 为了比较，除了将电子输送层 7 的材料用 Alq_3 代替以外，在与实施例 11 相同的条件下制备有机 EL 器件并测量其性能。即，以 $6.0\text{nm}/\text{分钟}$ 的沉积速率将 Alq_3 沉积至约 30nm 的厚度作为空穴阻挡层兼电子输送层 6 和 7。测量结果归纳于表 2 中。

[0445] [表 2]

[0446]

		电压[V] (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下)	亮度 $[\text{cd}/\text{cm}^2]$ (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下)	发光效率 $[\text{cd}/\text{A}]$ (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下)	电力效率 [lm/W] (在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下)
实施例11	化合物27	3.83	1059	10.58	8.70
实施例12	化合物131	4.26	997	9.98	7.36
实施例13	化合物132	4.69	968	9.68	6.49
实施例14	化合物133	4.00	1075	10.75	8.44
实施例15	化合物134	3.97	1030	10.20	8.10
实施例16	化合物135	4.17	1189	11.89	8.96
实施例17	化合物136	4.45	1180	11.80	8.33
比较例2	Alq_3	5.80	820	8.25	4.40

[0447] 如表 2 中所示，当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流过时，与 Alq_3 的驱动电压为 5.80V 相比，本发明的化合物的驱动电压都低。此外，当电流以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流过时，亮度、发光效率和电力效率均得到极大地改进。

[0448] 如上所示,可以发现本发明的有机 EL 器件具有优异的发光效率和电力效率并且与使用 Alq_3 作为常规电子输送材料的器件相比还实现了实际驱动电压的显著降低。

[0449] 虽然已经参考具体实施方案详细地描述了本发明,但是对于本领域熟练人员将显而易见的是在不偏离其精神和范围的情况下可以作出各种改变和改进。

[0450] 本申请是基于 2008 年 2 月 14 日提交的日本专利申请 2008-032672,在此将其内容引入以作参考。

[0451] 产业上的可利用性

[0452] 由于根据本发明的具有与取代的吡啶基键合的吡啶并咪唑环结构的化合物显示出良好的电子注入性和优异的空穴阻挡能力,并且薄膜状态稳定,因此,该化合物作为用于有机 EL 器件的化合物是优异的。通过使用该化合物生产有机 EL 器件,可以获得高效率并且能够实现降低驱动电压和改进耐久性。变得可以将该化合物扩展至例如家用电器和照明的用途。

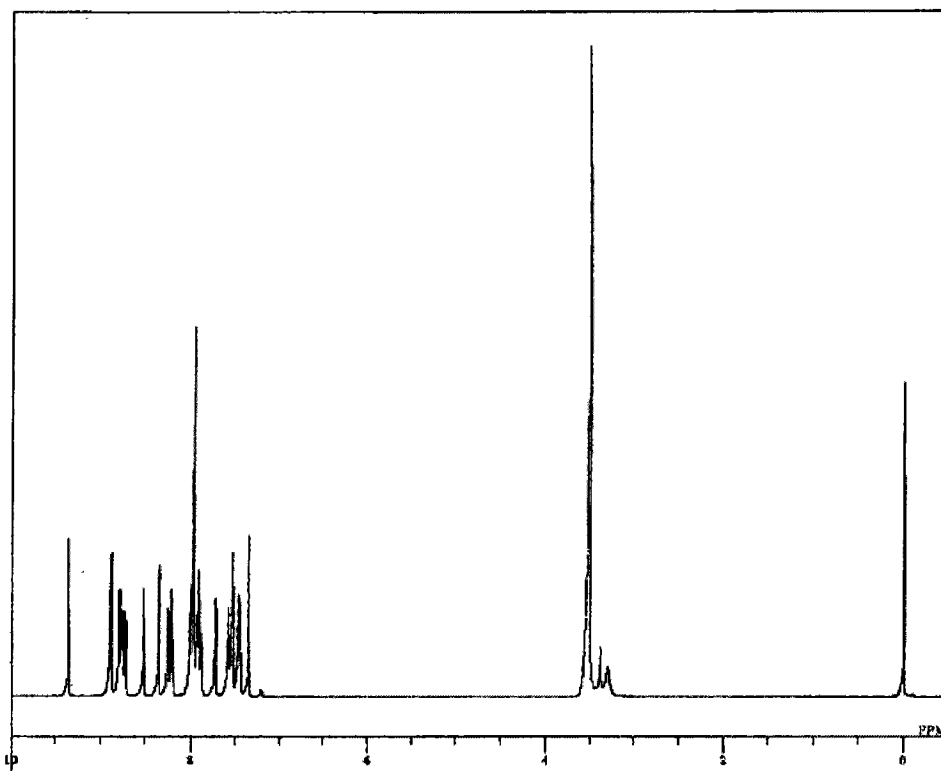


图 1

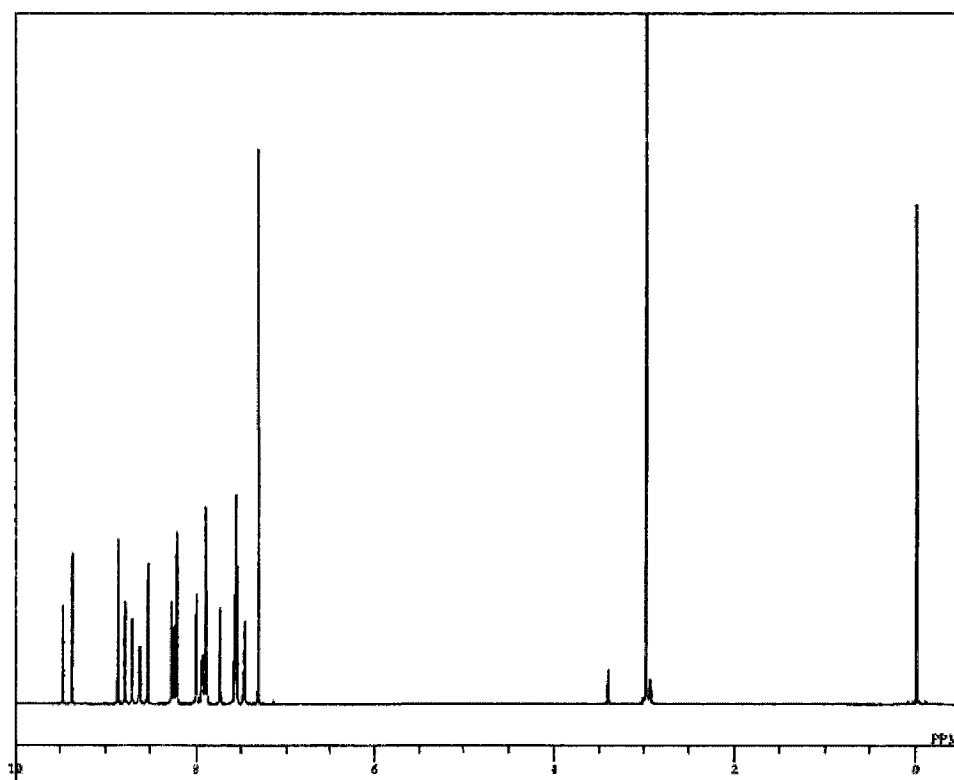


图 2

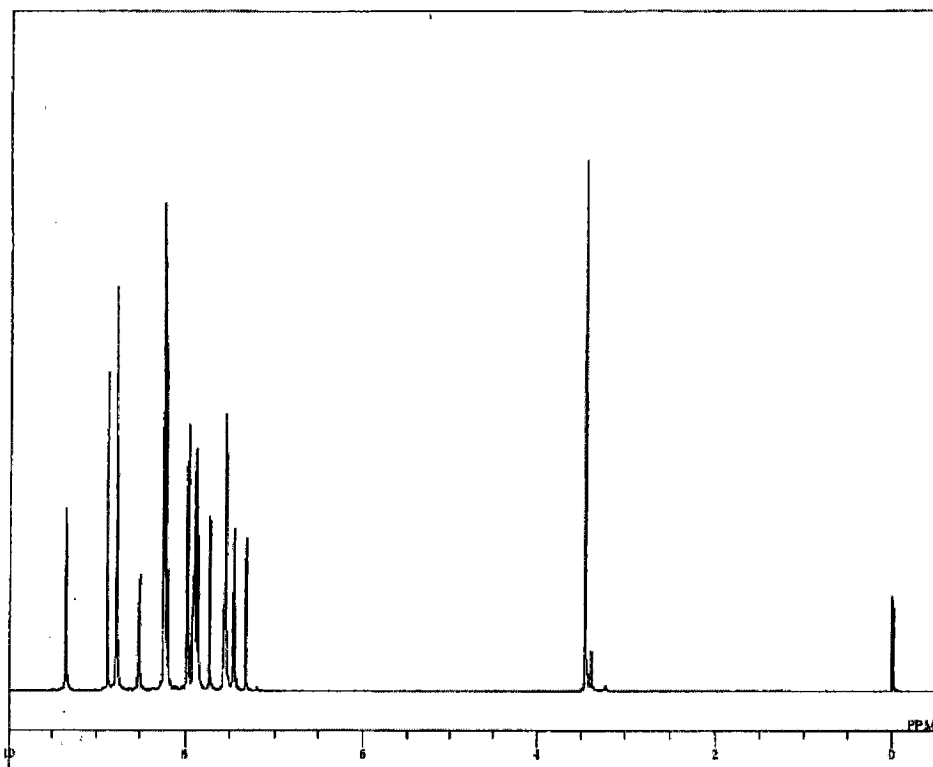


图 3

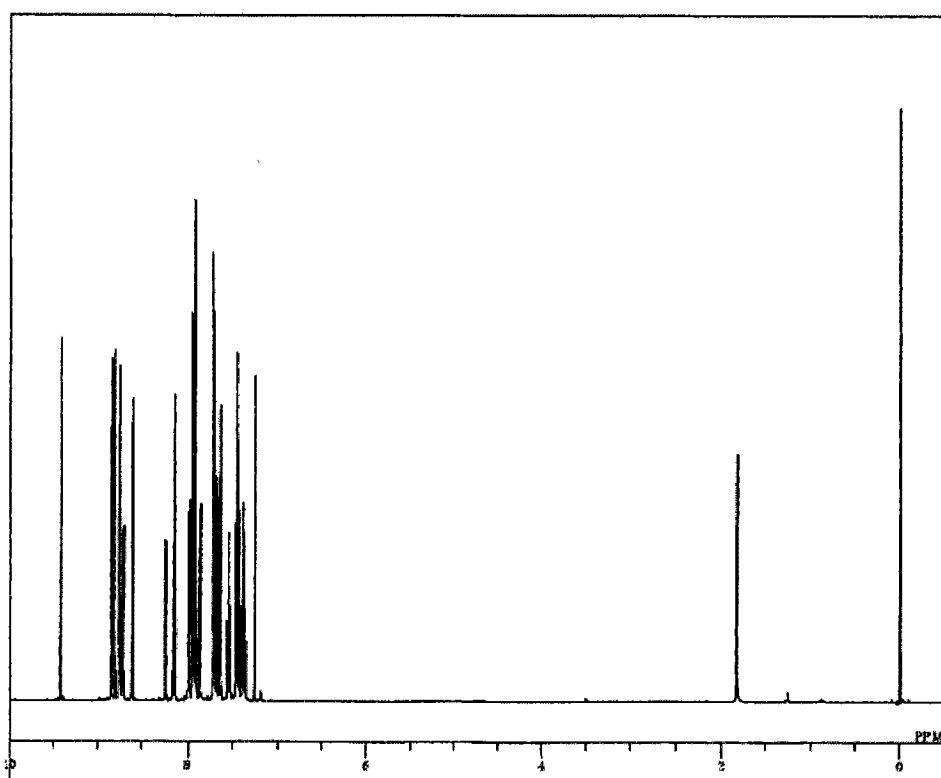


图 4

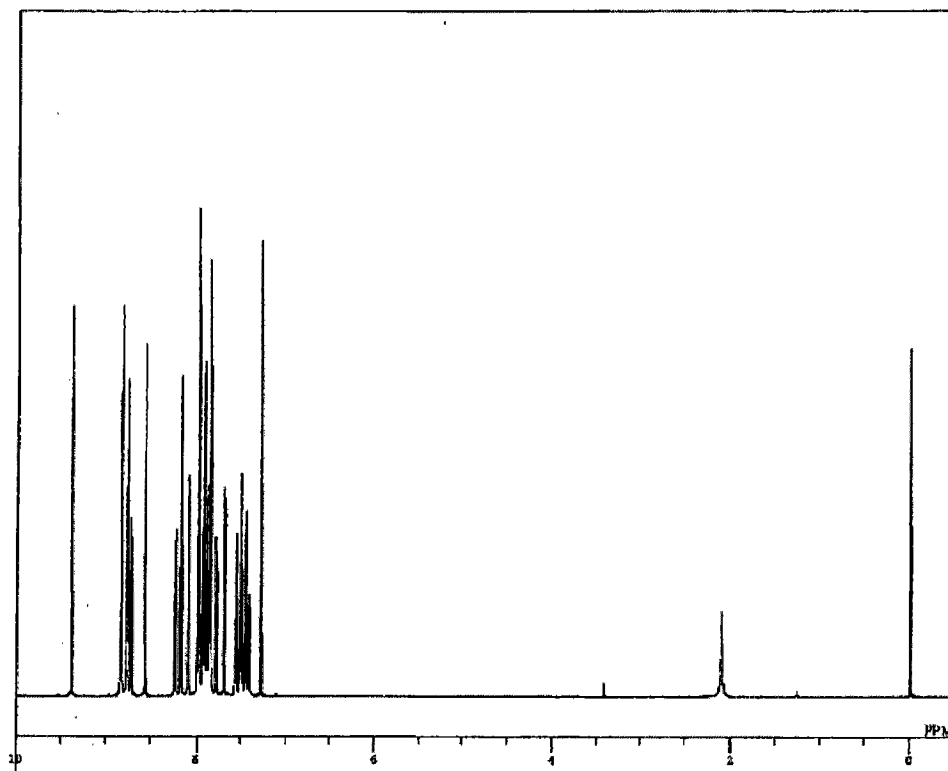


图 5

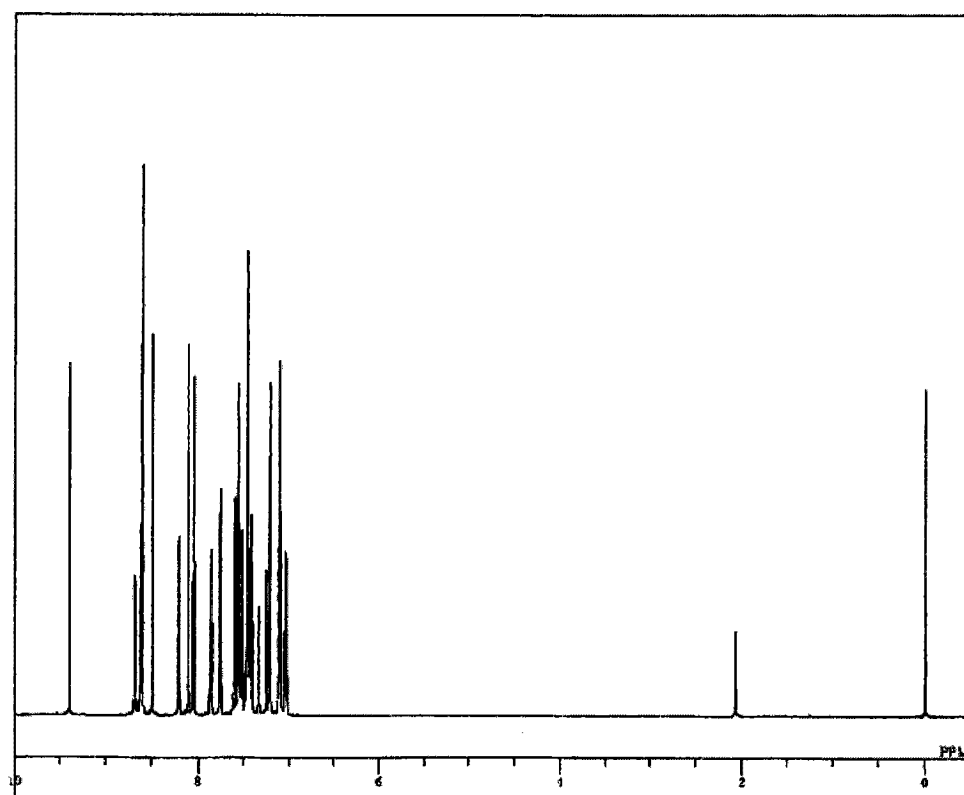


图 6

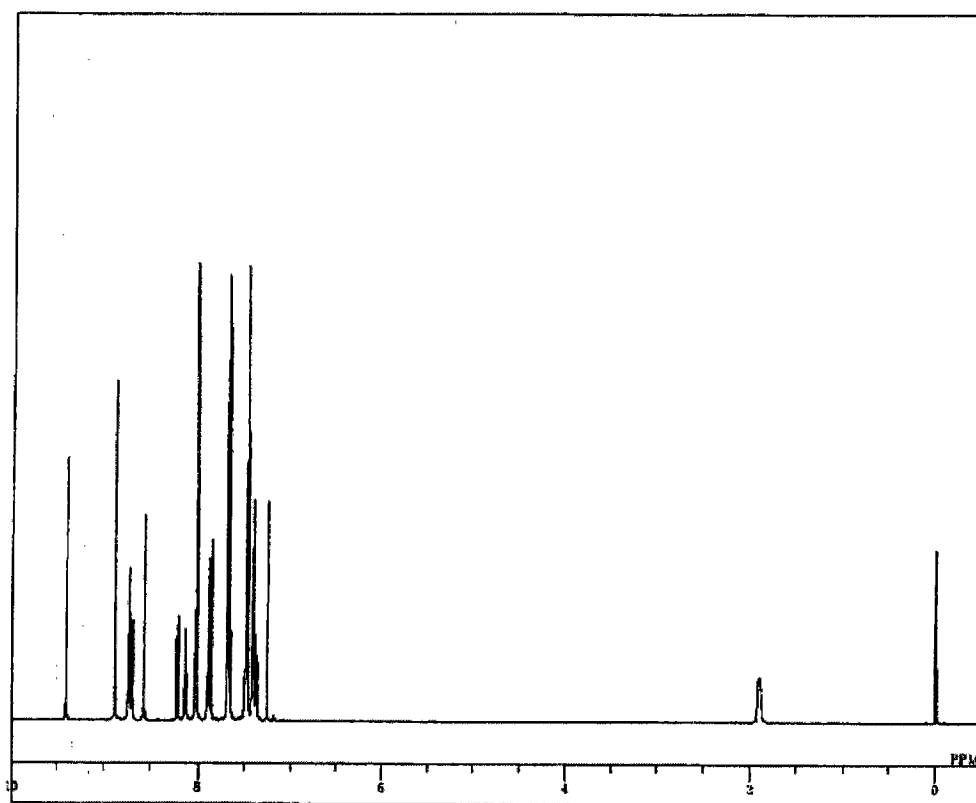


图 7

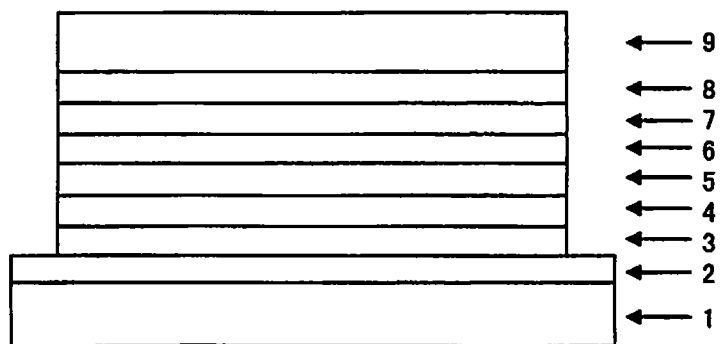


图 8

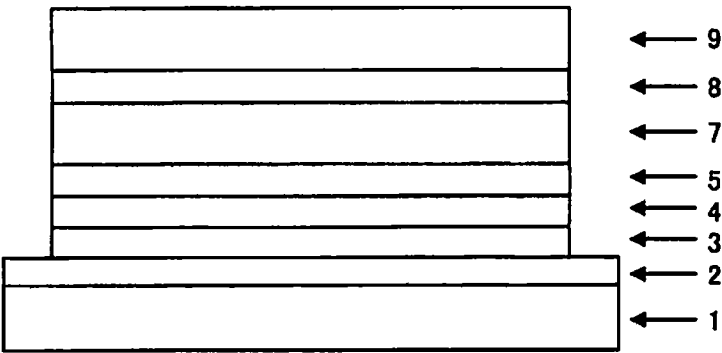


图 9