



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107922837 B

(45) 授权公告日 2021.02.26

(21) 申请号 201680048392.6

(22) 申请日 2016.07.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107922837 A

(43) 申请公布日 2018.04.17

(30) 优先权数据
10-2015-0106063 2015.07.27 KR
10-2016-0057665 2016.05.11 KR
10-2016-0059084 2016.05.13 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.02.12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2016/008189 2016.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/018795 KO 2017.02.02

(73) 专利权人 LT素材株式会社
地址 韩国京畿道

(72) 发明人 朴建裕 吴韩国 李允智 马载烈
金东骏 崔珍硕 崔大赫 李柱东

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 高世豪

(51) Int.Cl.
G07D 333/76 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2015179958 A1, 2015.06.25
WO 2013168534 A1, 2013.11.14
CN 107250132 A, 2017.10.13
JP 2014017494 A, 2014.01.30
CN 102869659 A, 2013.01.09
CN 104292220 A, 2015.01.21

审查员 周劭聪

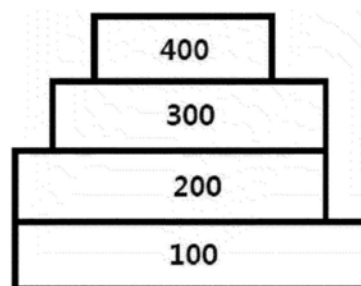
权利要求书29页 说明书83页 附图25页

(54) 发明名称

杂环化合物和使用其的有机发光二极管

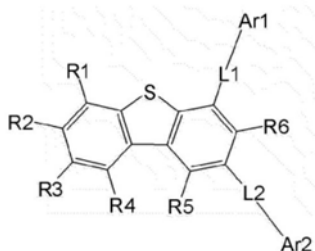
(57) 摘要

本申请提供了:能够大大改善有机发光二极管的寿命、效率、电学稳定性和热稳定性的杂环化合物;以及具有包含在有机化合物层中的杂环化合物的有机发光二极管。



1. 一种由以下化学式1表示的杂环化合物:

[化学式1]



在化学式1中,

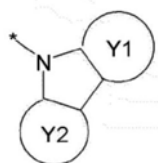
L1和L2彼此相同或不同,并且各自独立地为直接键或者经取代或未经取代的C₆至C₆₀亚芳基,

Ar1选自经取代或未经取代的吡啶基;经取代或未经取代的嘧啶基;经取代或未经取代的三嗪基;经取代或未经取代的喹啉基;经取代或未经取代的喹唑啉基;经取代或未经取代的菲咯啉基;以及经取代或未经取代的苯并咪唑基,

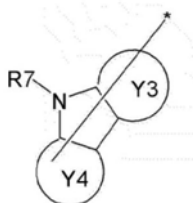
R1至R6是氢,

Ar2由以下化学式3和4中的任一者表示,

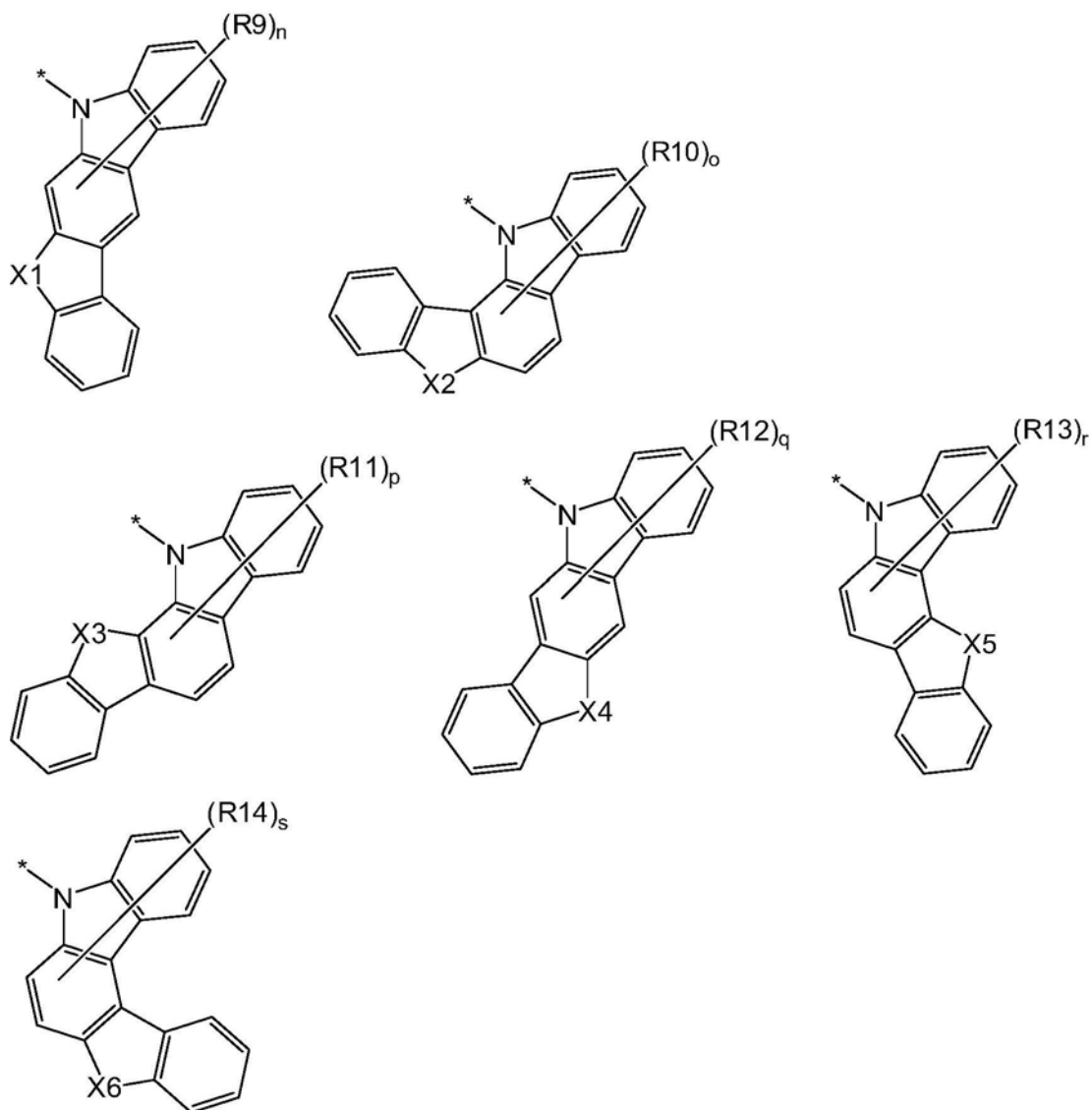
[化学式3]



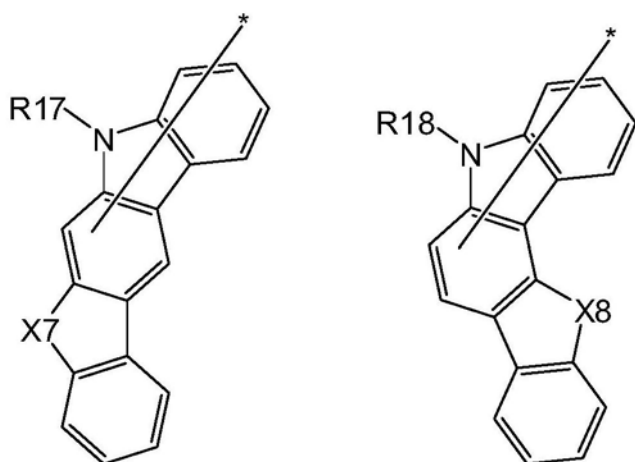
[化学式4]



其中化学式3由以下结构式中的任一者表示:



其中化学式4由以下结构式中的任一者表示：



在所述结构式中，X1至X8彼此相同或不同，并且各自独立地为NR、S、O或CR' R''，

R9至R14彼此相同或不同，并且各自独立地选自：氢；经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基；
和经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基；

R17和R18彼此相同或不同，并且各自独立地选自：经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基，

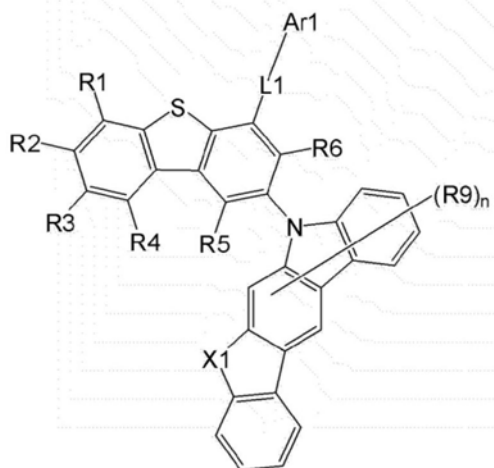
R、R' 和R''彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基;或者经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基,以及

n、o、p、q、r和s各自独立地为0至6的整数,以及

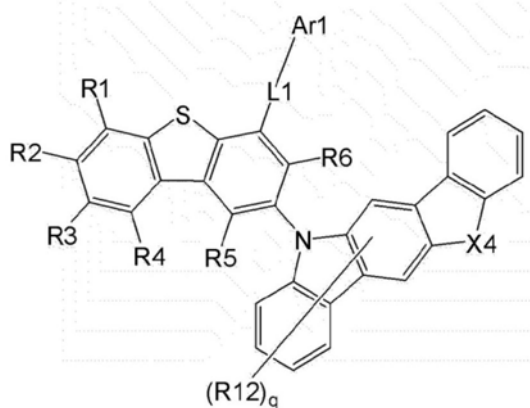
“经取代或未经取代的”是未经取代的或是经一个或多个选自-CN,C₁至C₂₀直链或支链烷基、C₆至C₆₀芳基、和C₂至C₆₀杂芳基的取代基取代的。

2. 根据权利要求1所述的杂环化合物,其中化学式1由以下化学式8至10中的任一者表示:

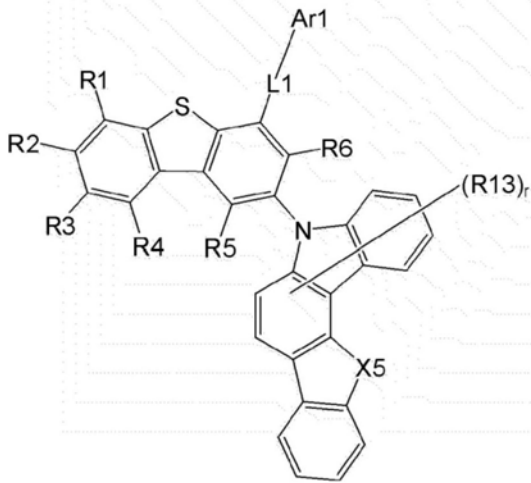
[化学式8]



[化学式9]



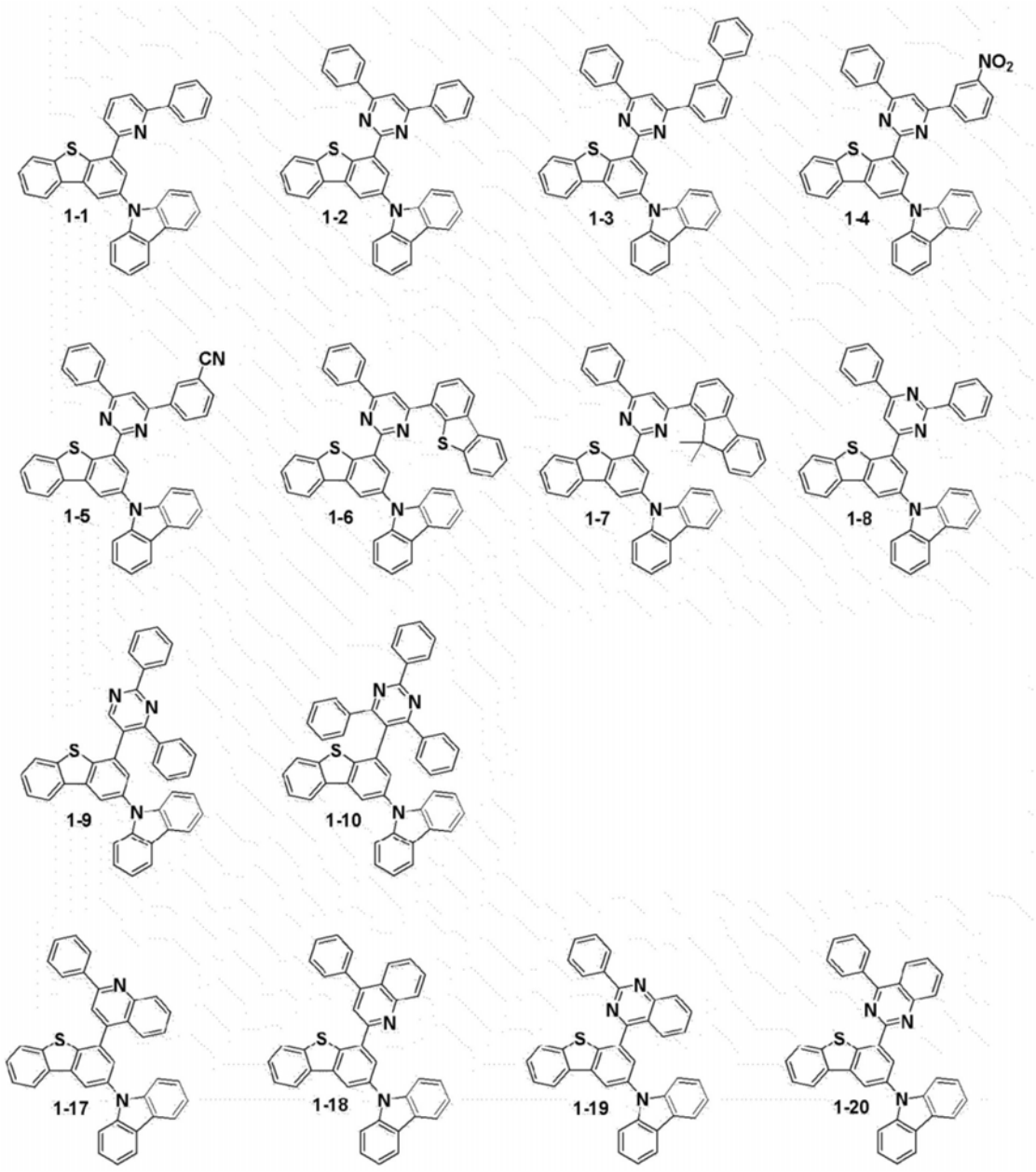
[化学式10]

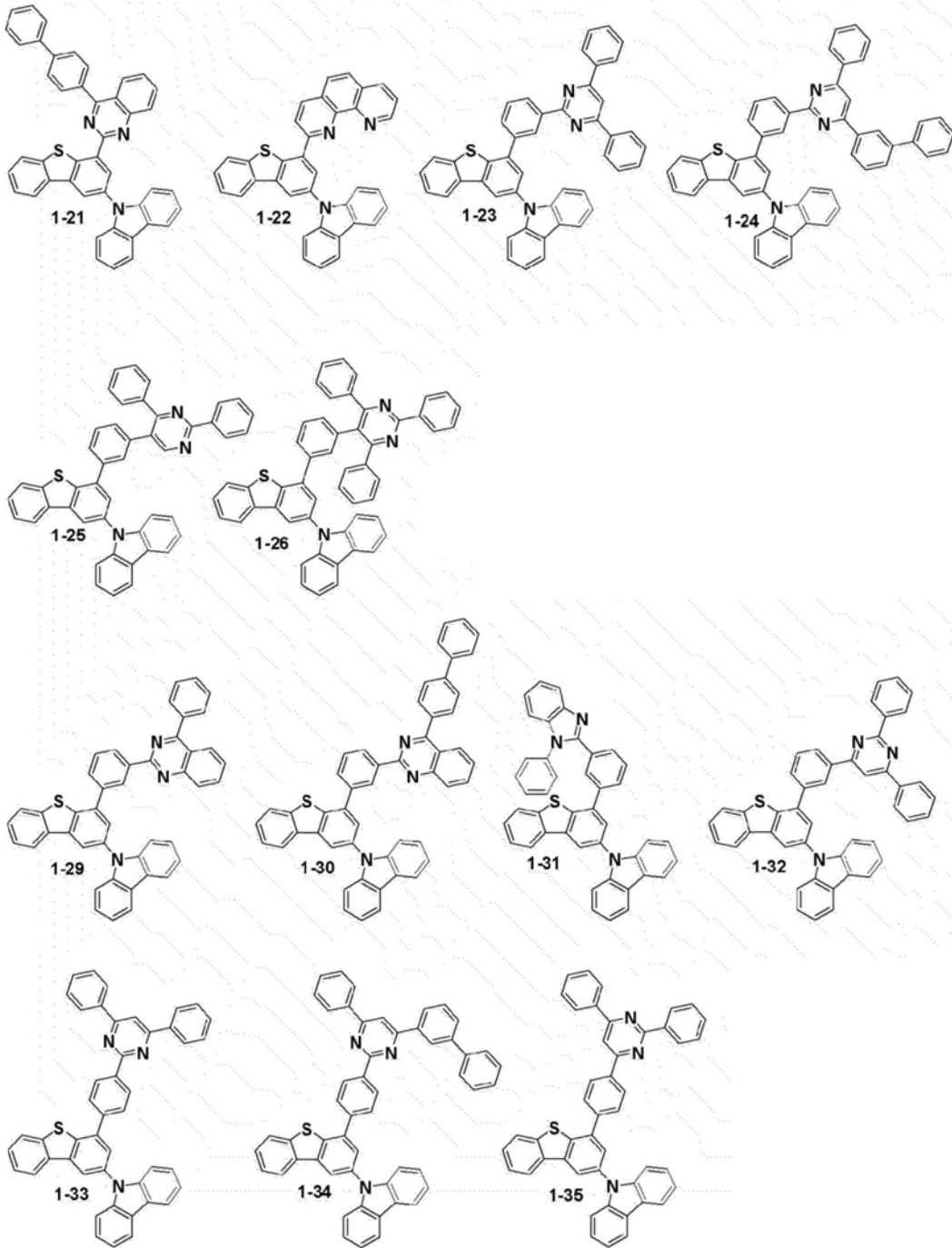


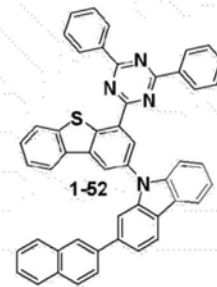
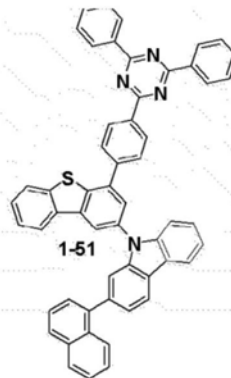
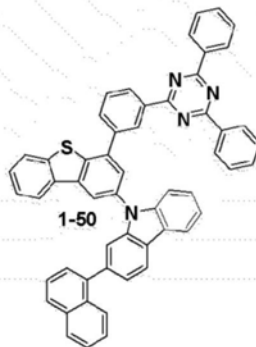
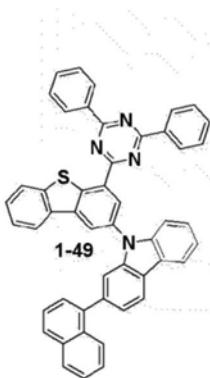
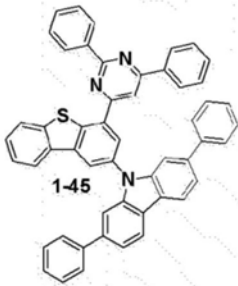
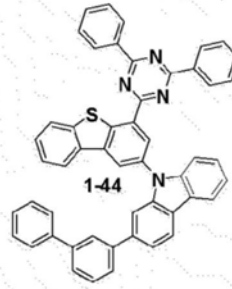
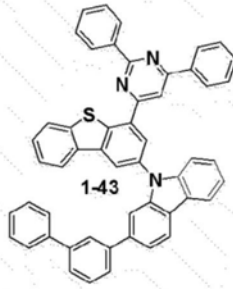
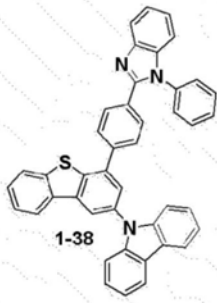
在化学式8至10中,

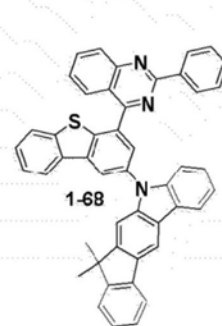
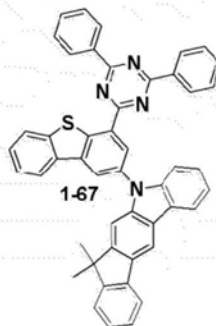
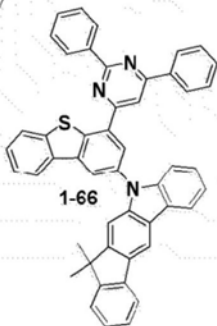
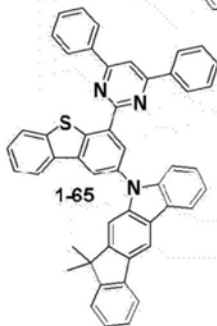
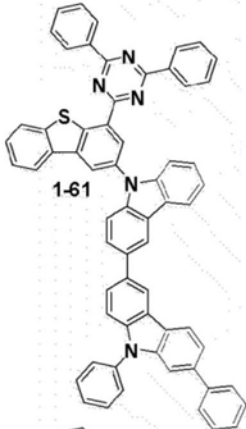
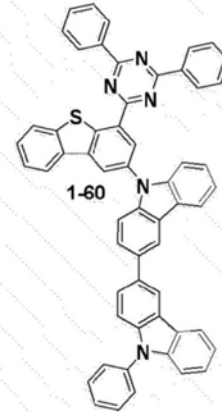
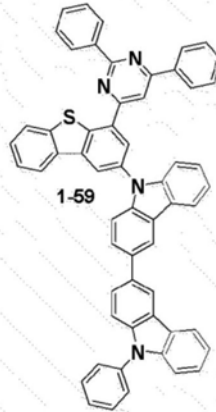
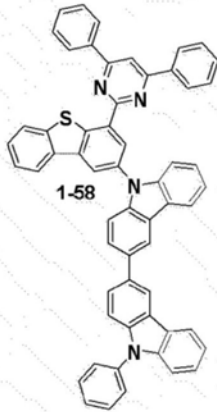
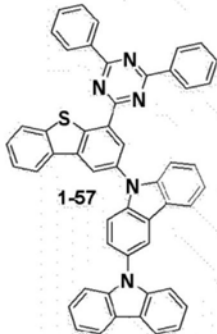
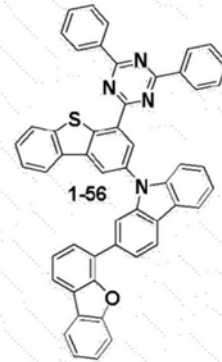
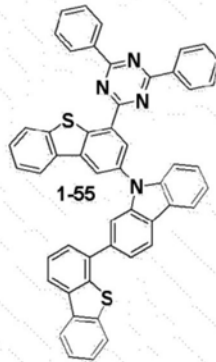
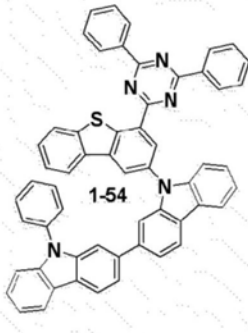
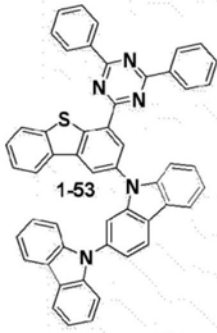
R1至R6、L1、X1、X4、X5、R9、R12、R13、n、r、q和Ar1的限定与化学式1中的那些相同。

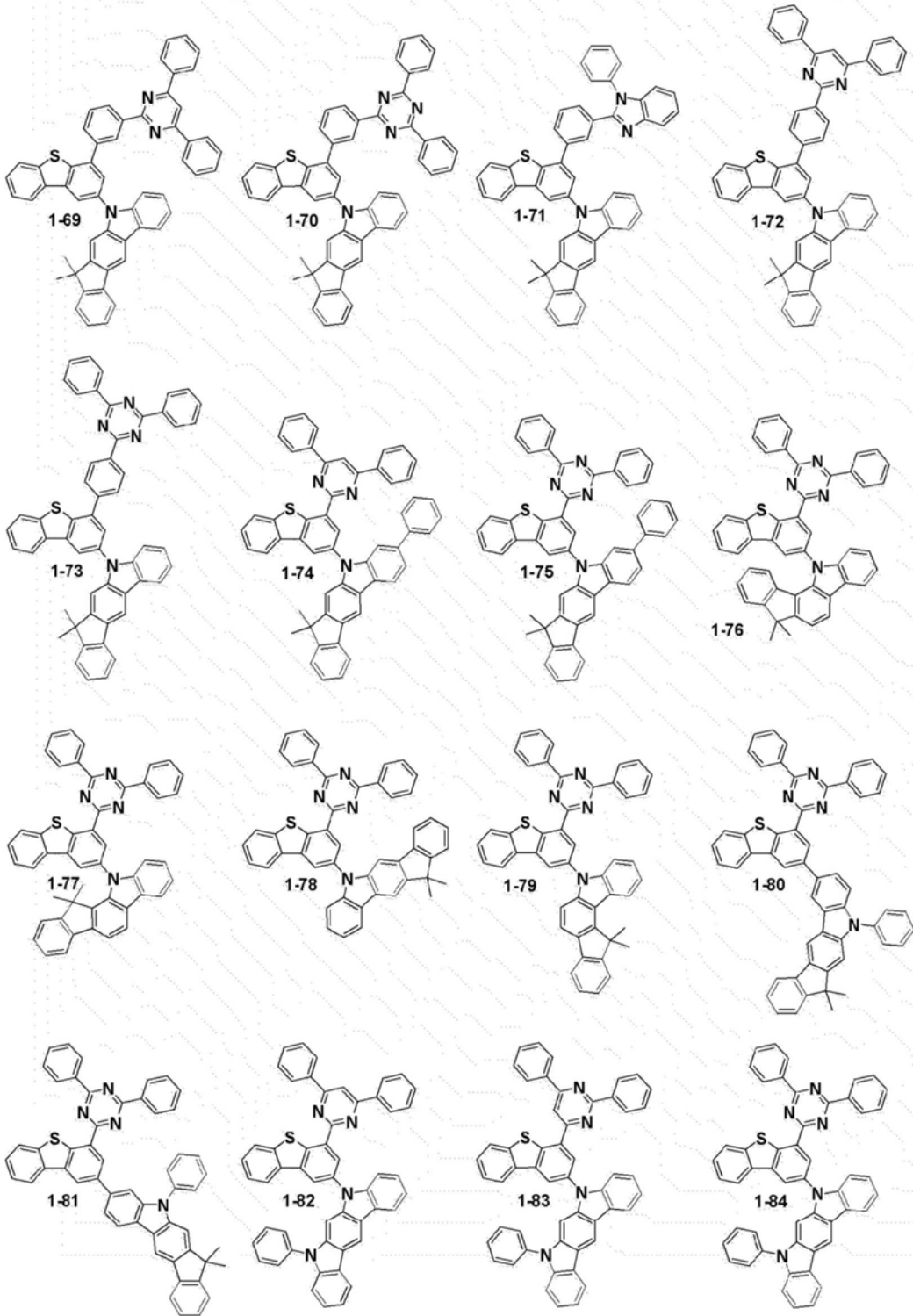
3. 由以下化合物中的任一者表示的杂环化合物:

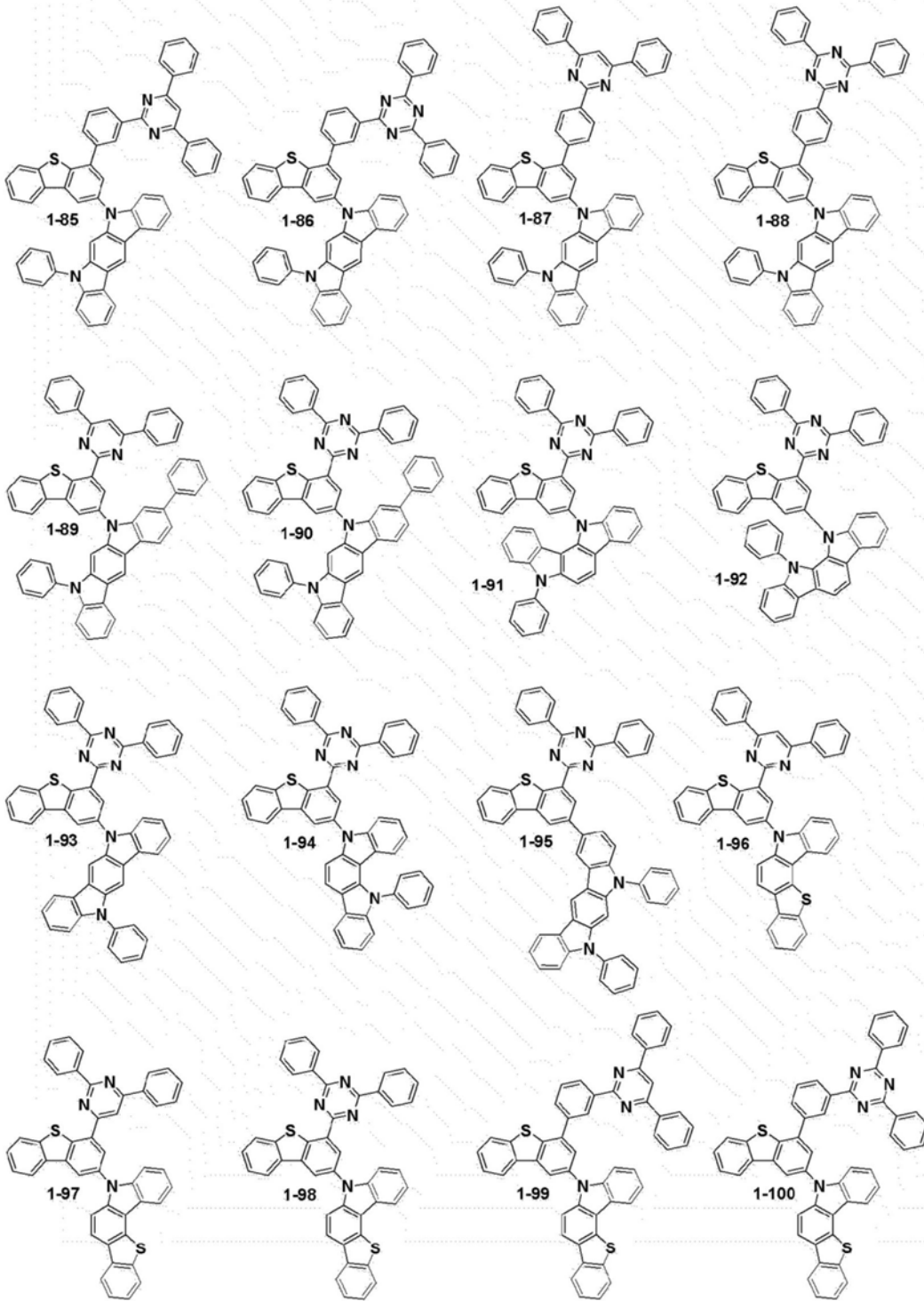


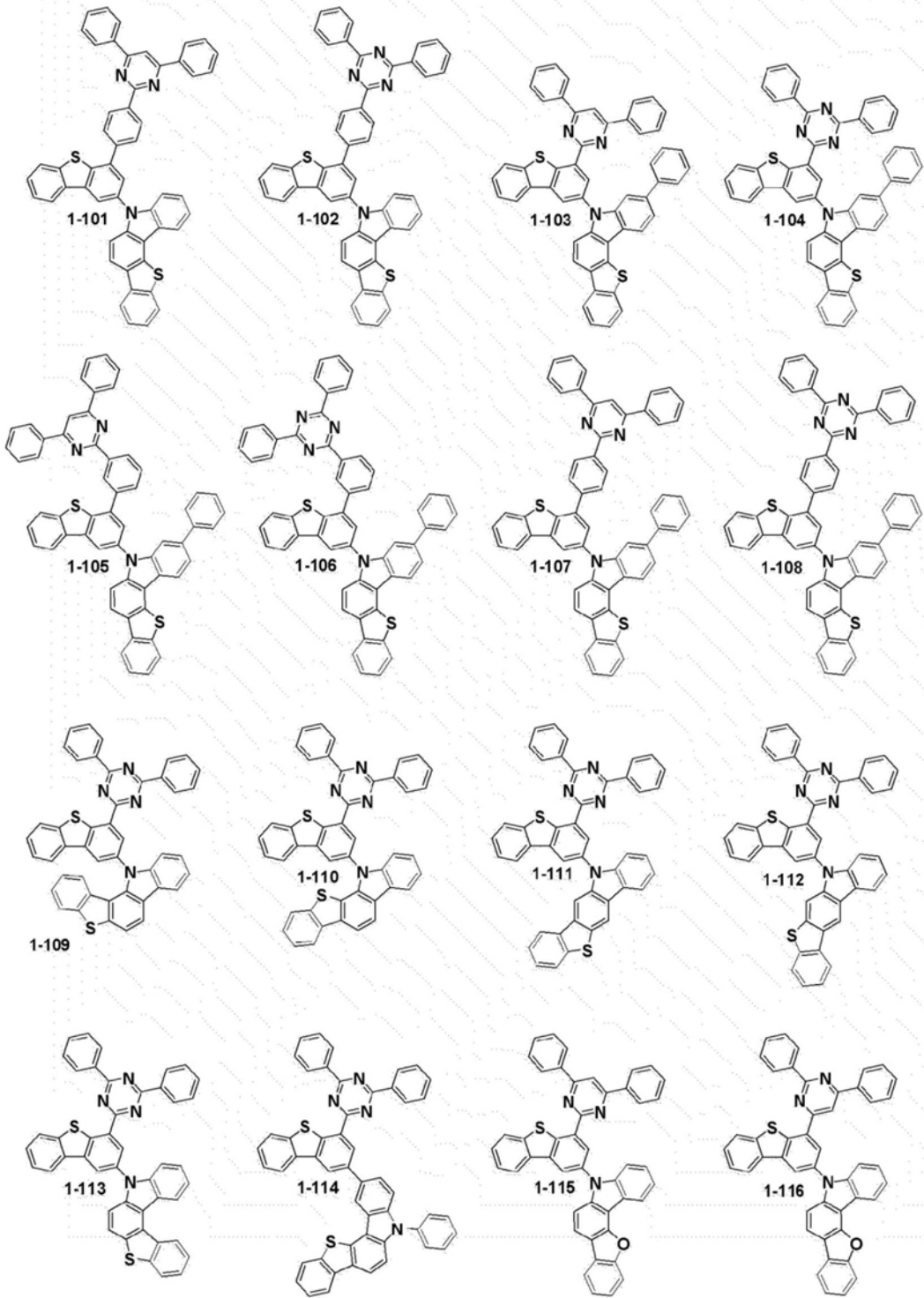


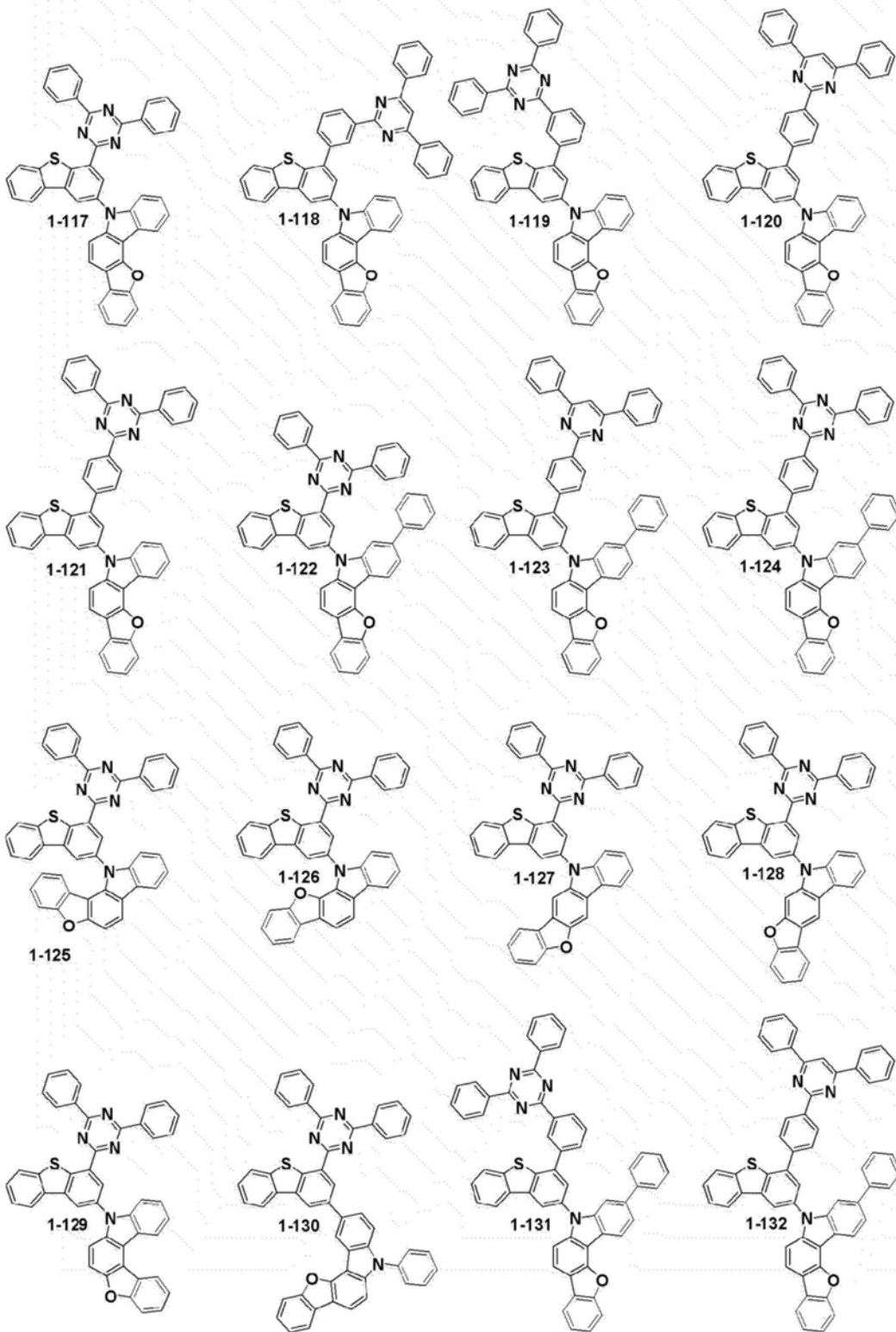


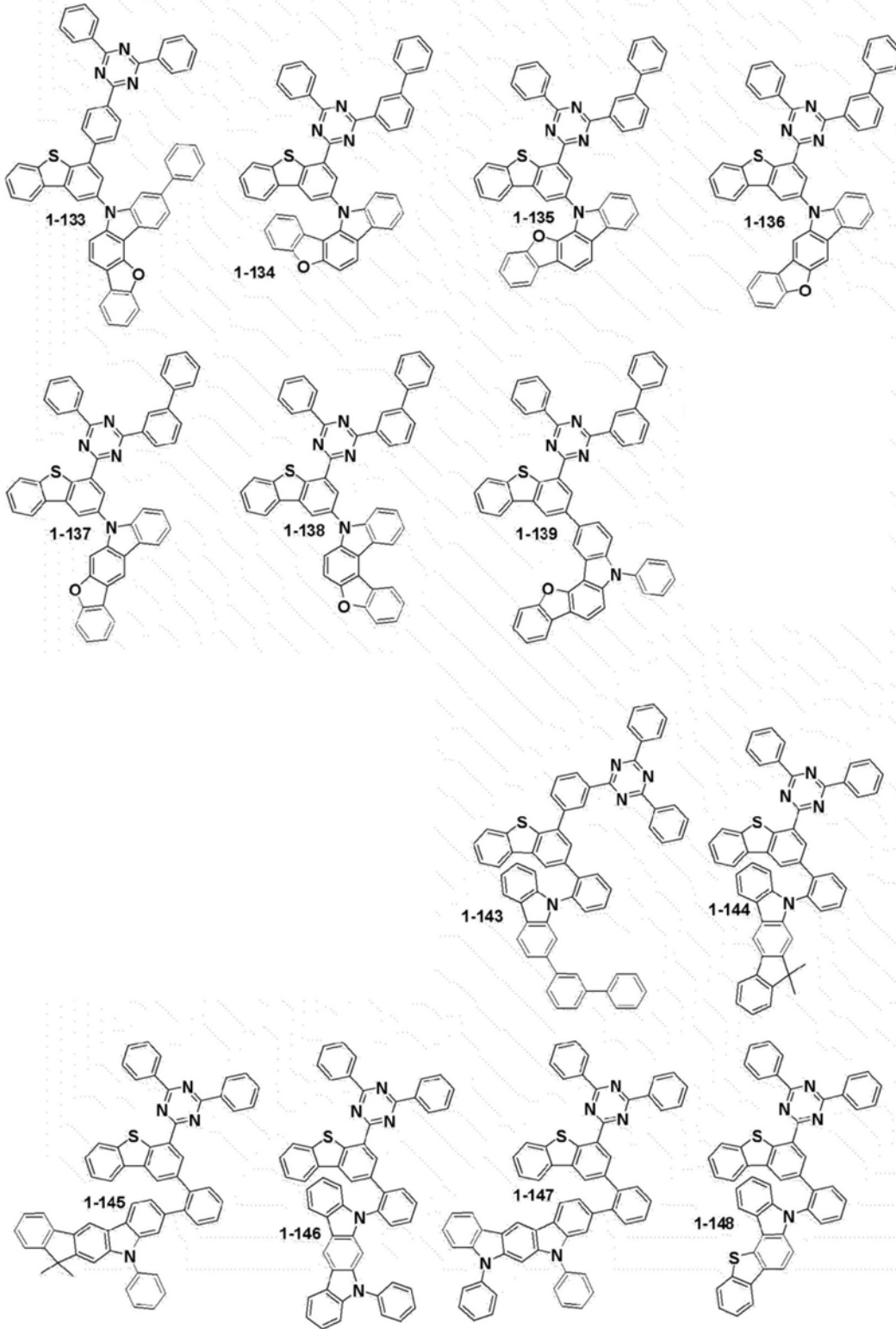


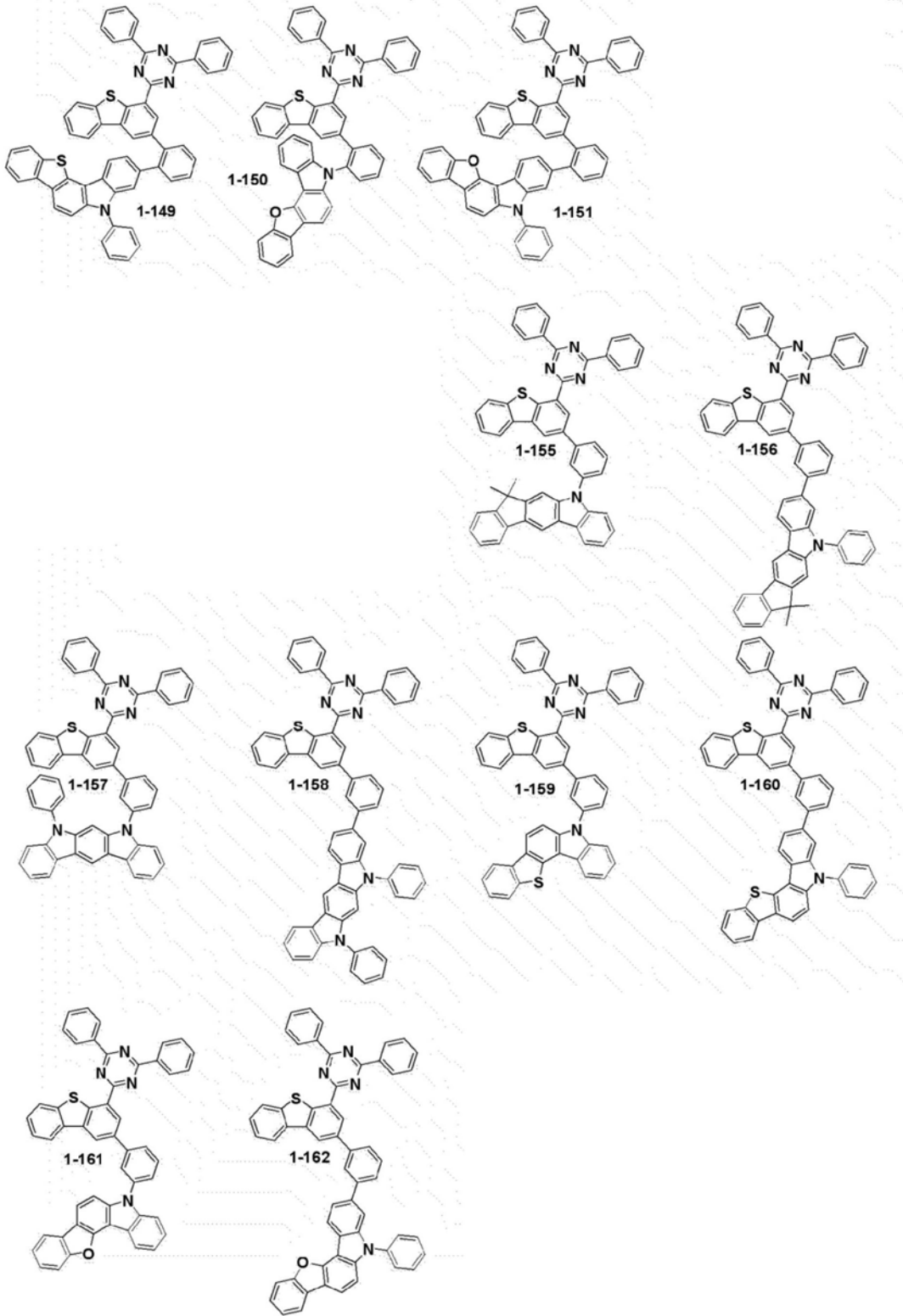


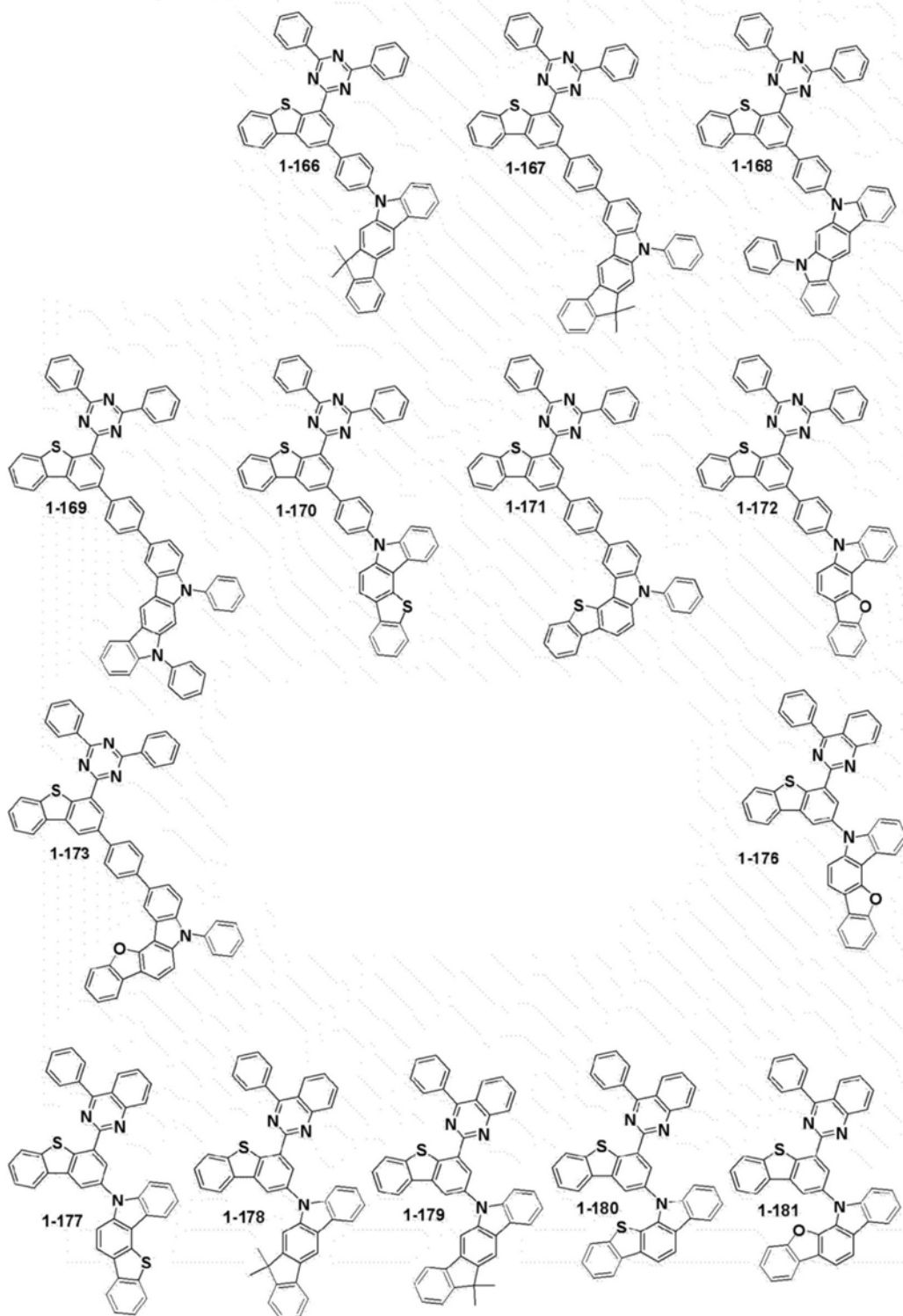












4. 一种有机发光器件,包括:
正电极;
负电极;和
设置在所述正电极与所述负电极之间的一个或更多个有机材料层,
其中所述有机材料层的一个或更多个层包含根据权利要求1至3中任一项所述的杂环化合物。

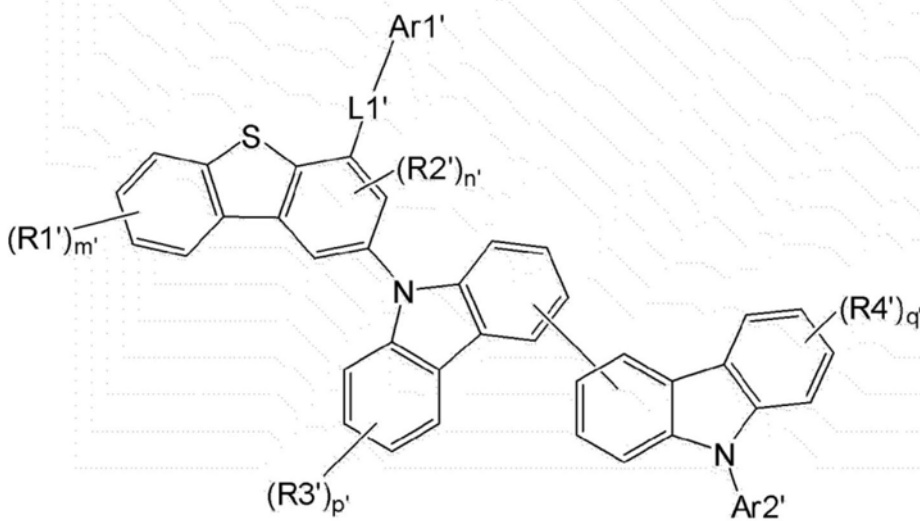
5. 根据权利要求4所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包括空穴阻挡层、电子注入层和电子传输层中的至少一个层,并且所述空穴阻挡层、所述电子注入层和所述电子传输层中的至少一个层包含所述杂环化合物。

6. 根据权利要求4所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包括发光层,并且所述发光层包含所述杂环化合物。

7. 根据权利要求4所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层和同时注入和传输空穴的层中的一个或更多个层,并且所述层中的一个层包含所述杂环化合物。

8. 根据权利要求4所述的有机发光器件,其中包含所述杂环化合物的所述有机材料层还包含由以下化学式2表示的化合物:

[化学式2]



在化学式2中,

R1' 至R4' 彼此相同或不同,并且各自独立地选自:氢;氘;卤素基团;-CN;经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基;经取代或未经取代的C₂至C₆₀烯基;经取代或未经取代的C₂至C₆₀炔基;经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷氧基;经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基;经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂环烷基;经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基;经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基;-SiRR' R''; -P(=O)RR'; 和未经取代或者经C₁至C₂₀烷基、经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基、或C₂至C₆₀杂芳基取代的胺基,或者两个或更多个相邻基团彼此结合以形成经取代或未经取代的脂族或芳族烃环,

L1' 为直接键或者经取代或未经取代的C₆至C₆₀亚芳基,

Ar1' 为经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基;或者经取代或未经取代的包含S和O中至少一者的C₂至C₆₀杂芳基,

Ar2' 为经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基;或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基,

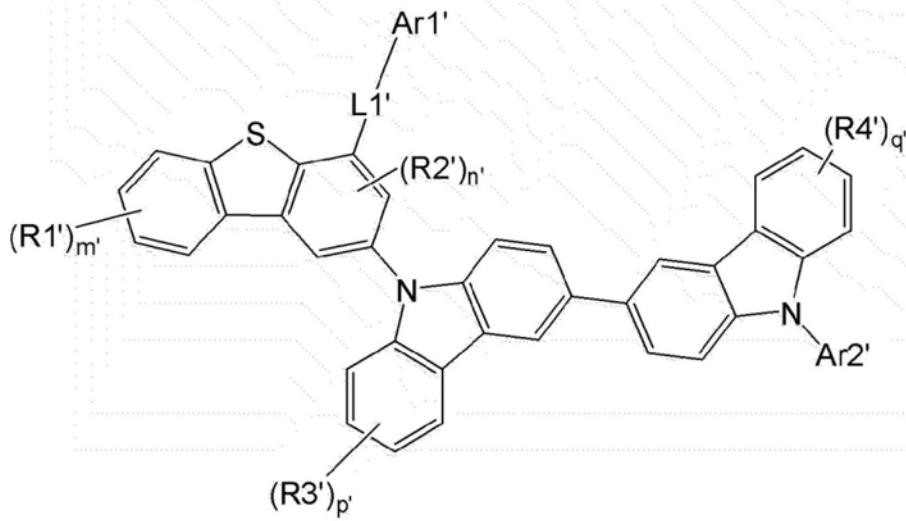
R、R' 和R'' 彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;氘;-CN;经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基;经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基;经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基;或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基,以及

m'、p' 和q' 各自独立地为0至4的整数,以及

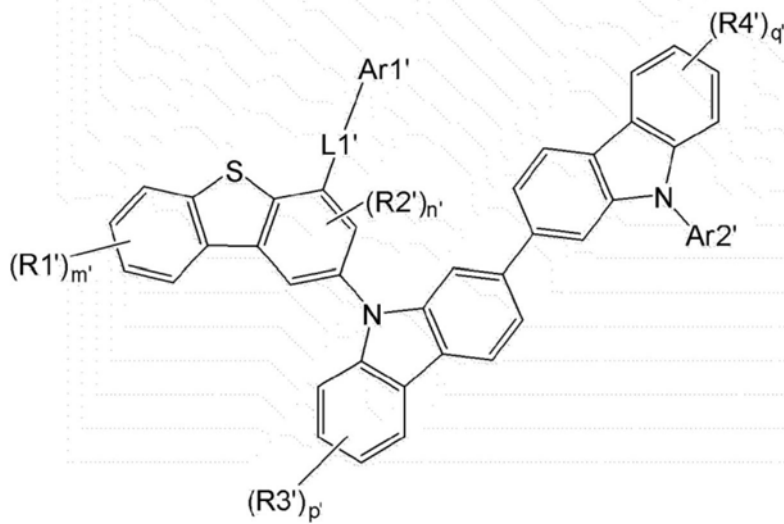
n' 为0至2的整数。

9. 根据权利要求8所述的有机发光器件,其中化学式2由以下化学式11至22中的任一者表示:

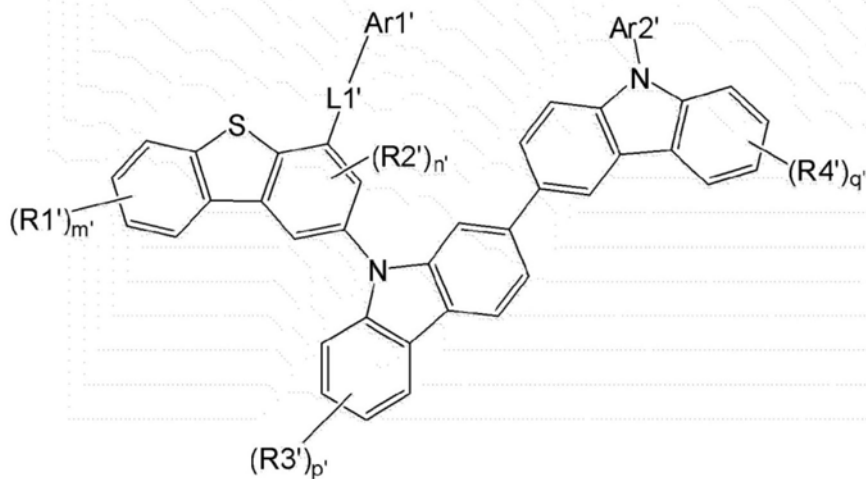
[化学式11]



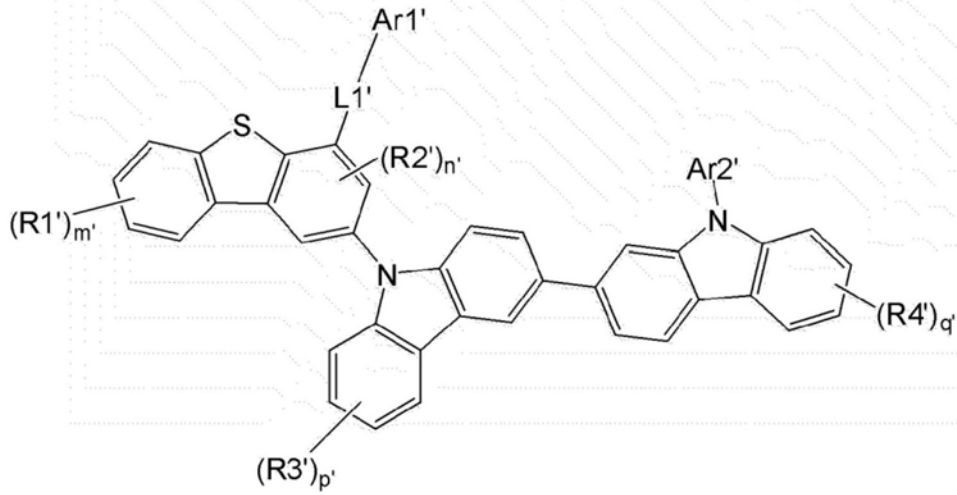
[化学式12]



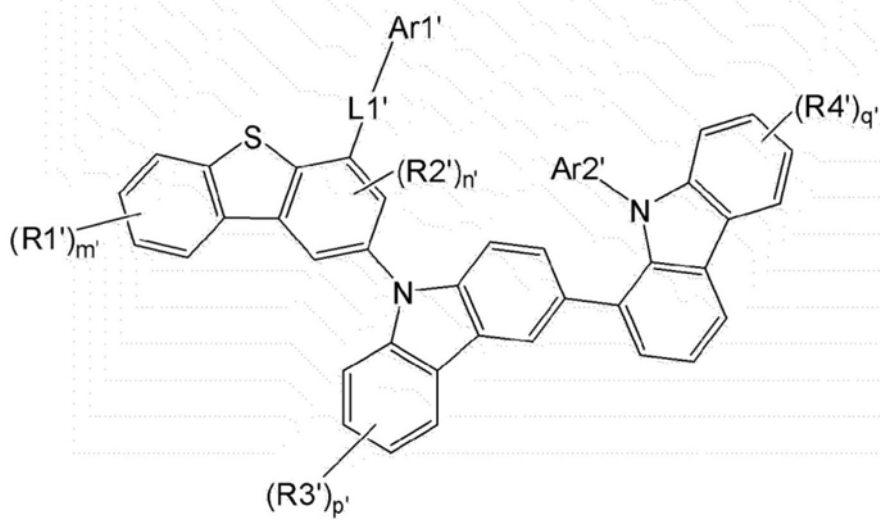
[化学式13]



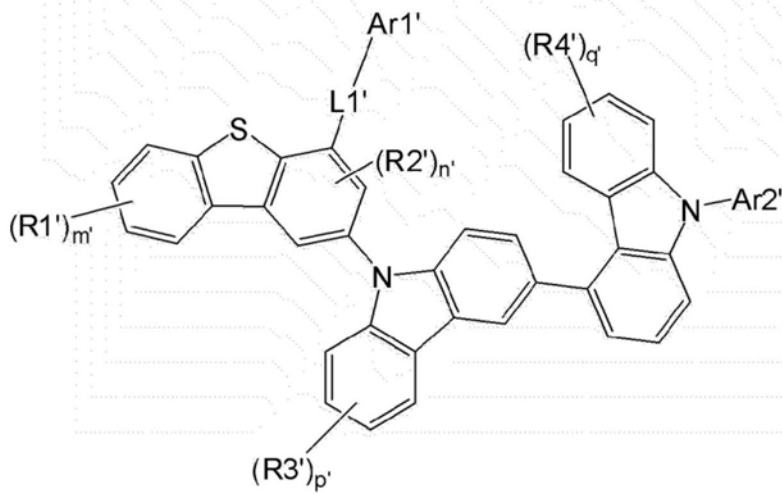
[化学式14]



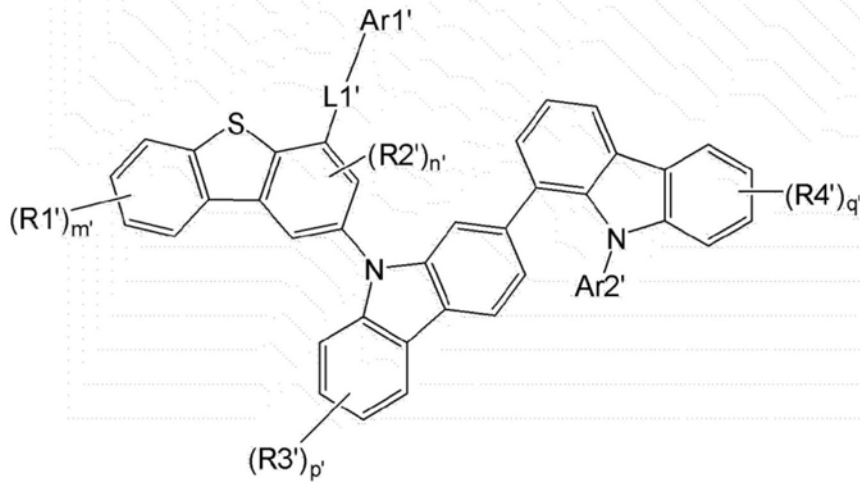
[化学式15]



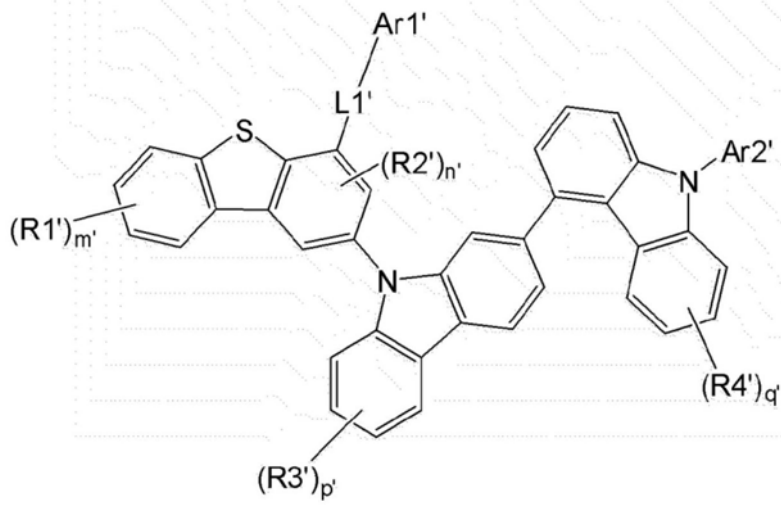
[化学式16]



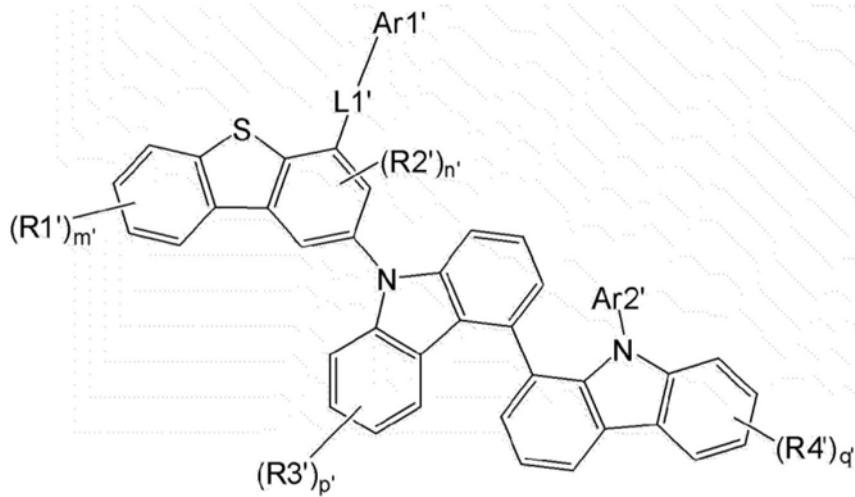
[化学式17]



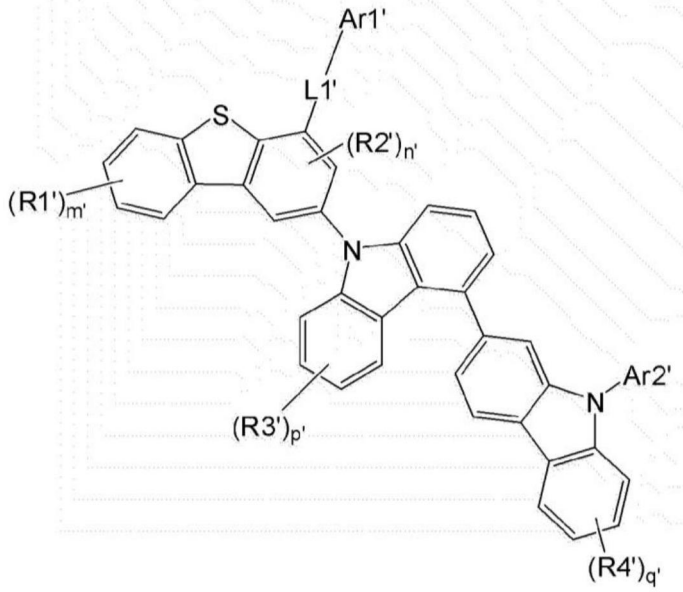
[化学式18]



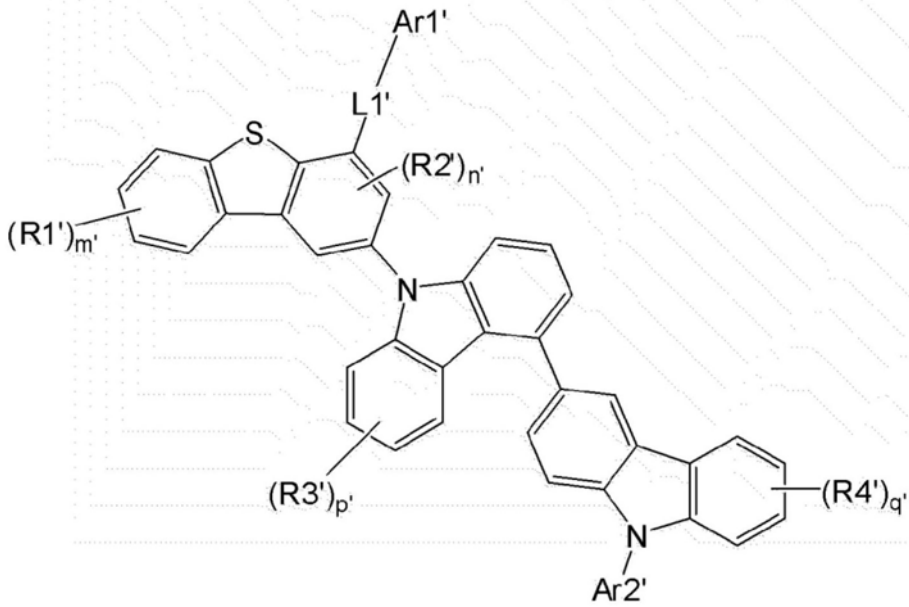
[化学式19]



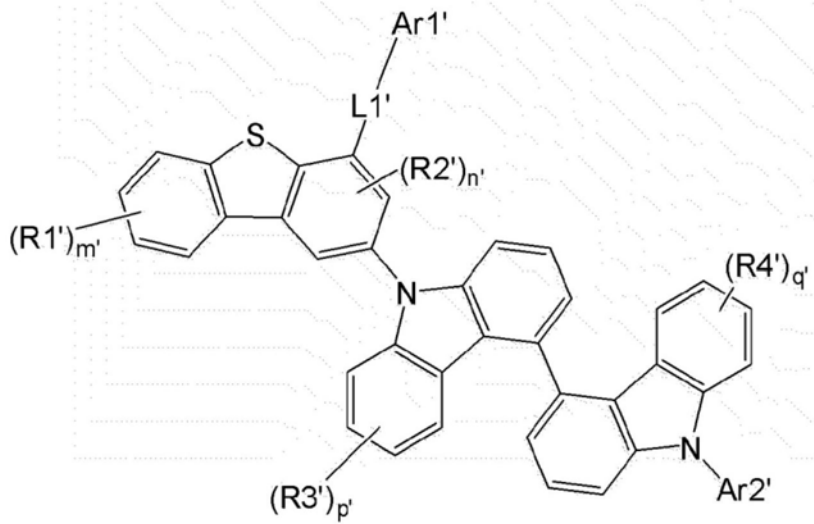
[化学式20]



[化学式21]

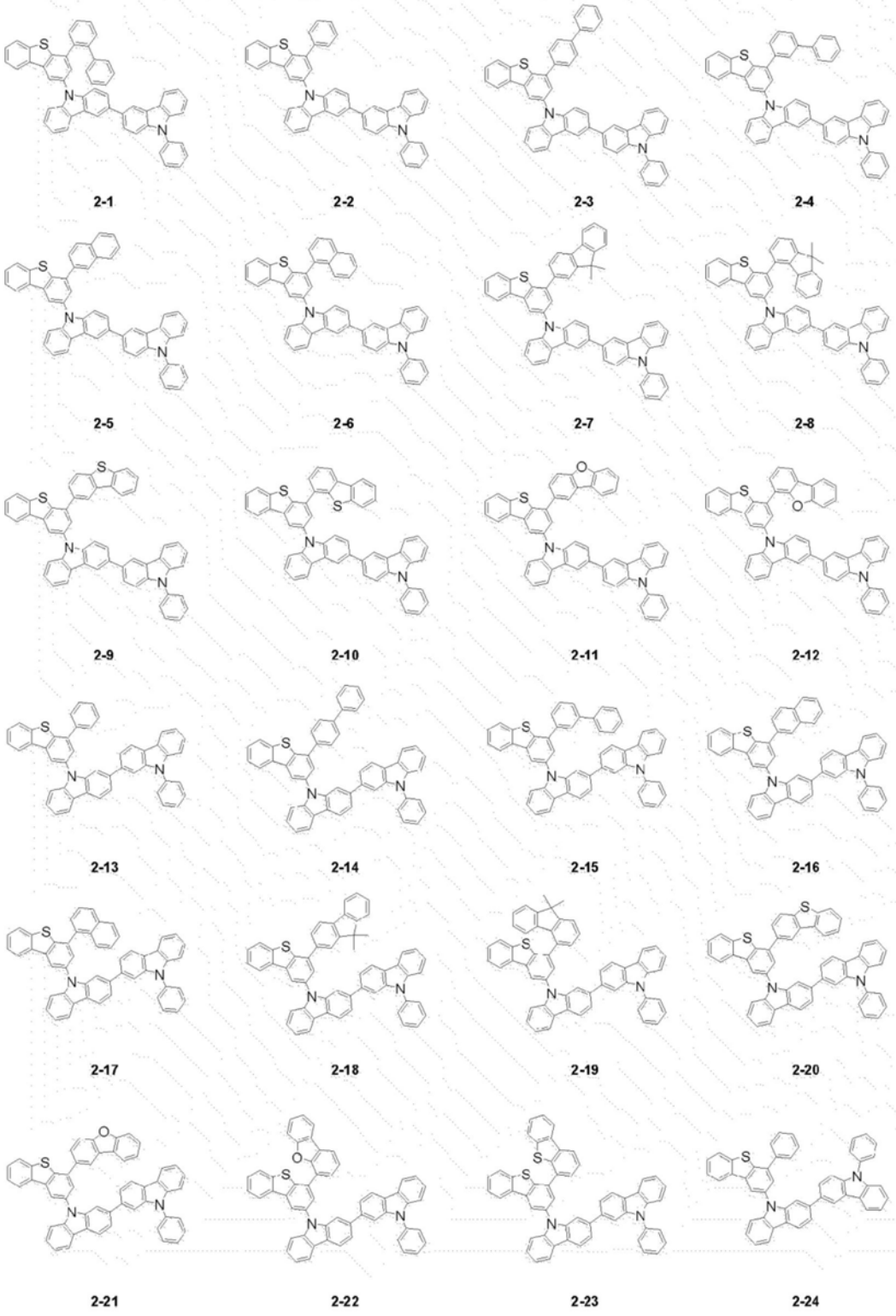


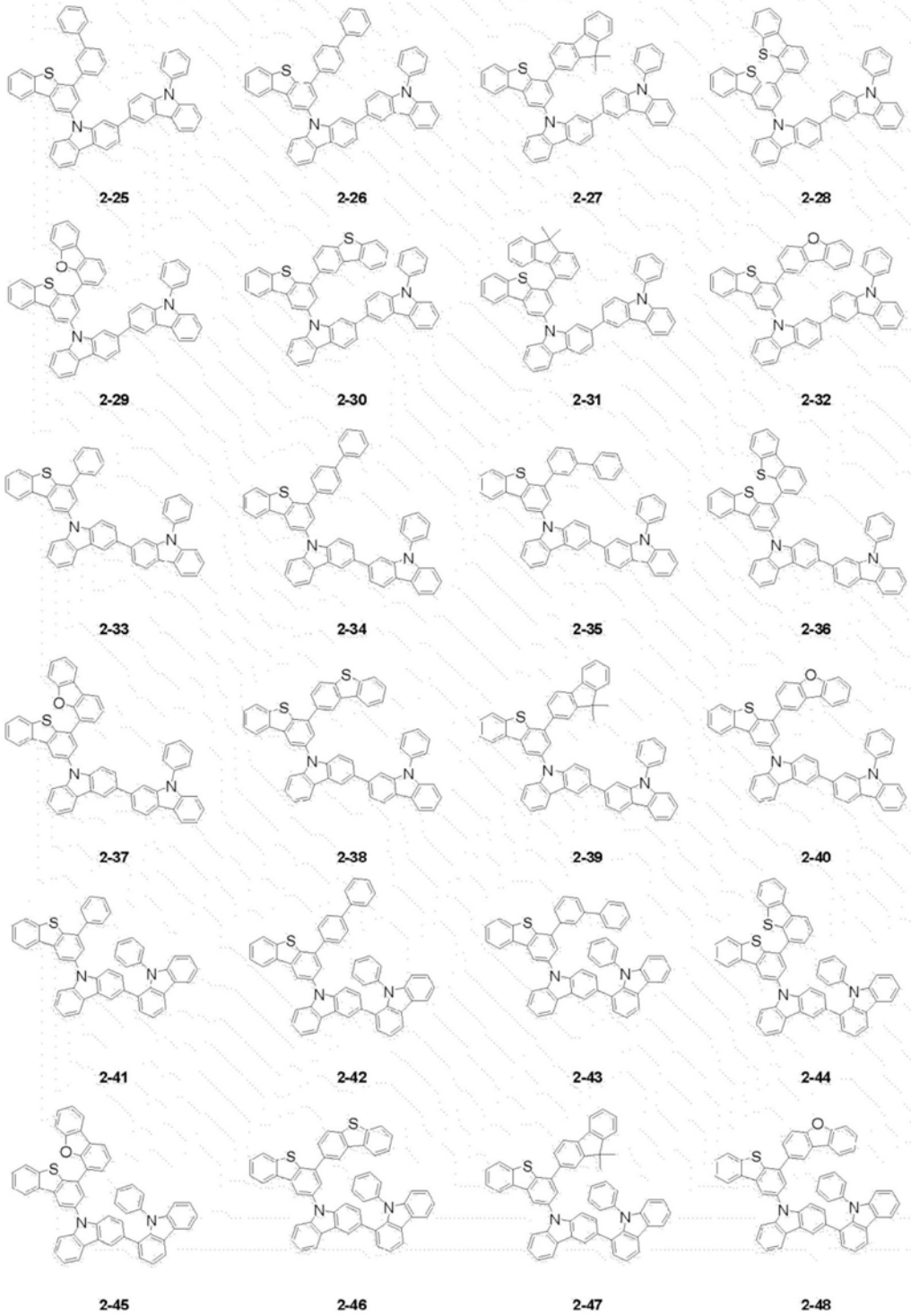
[化学式22]

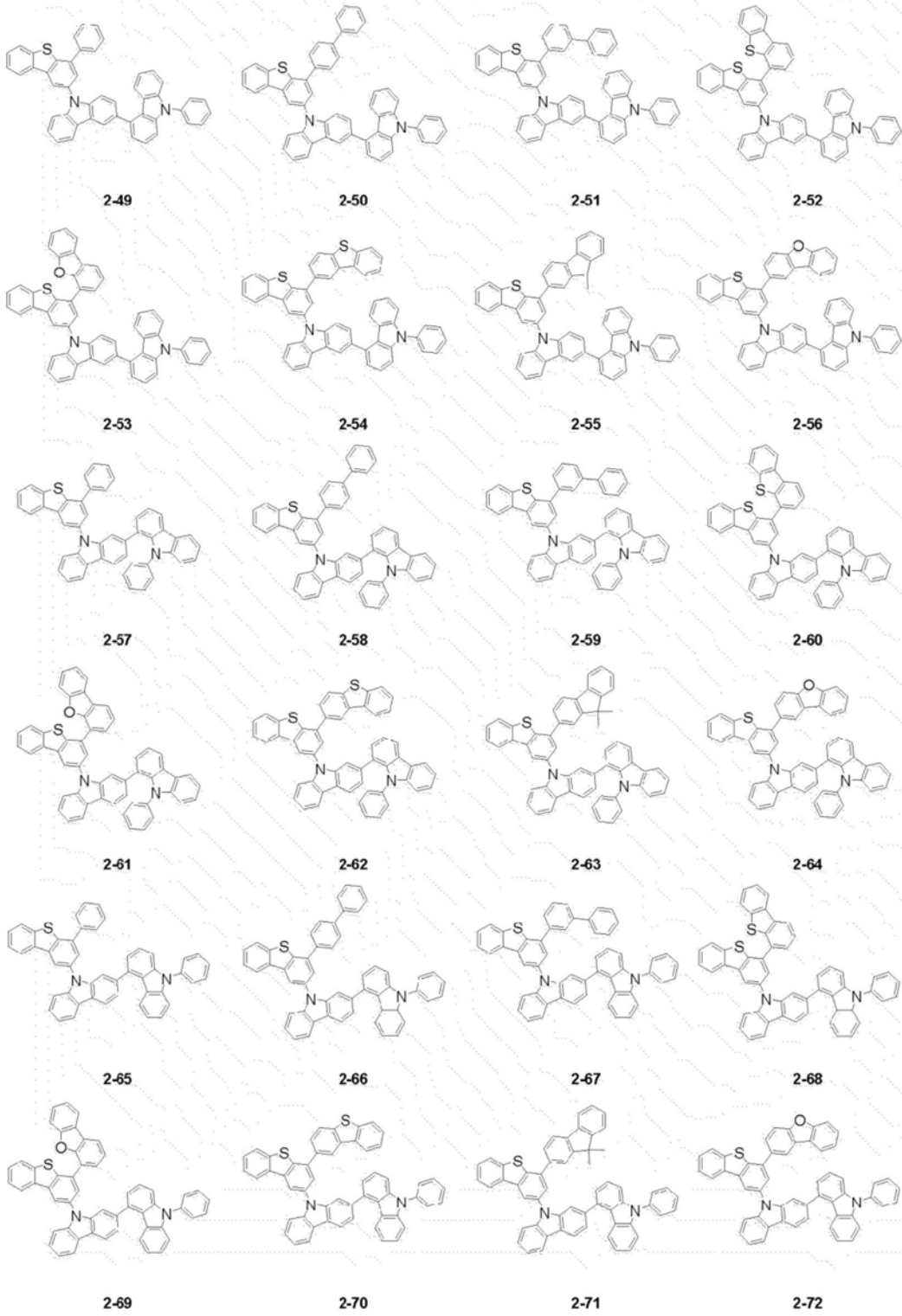


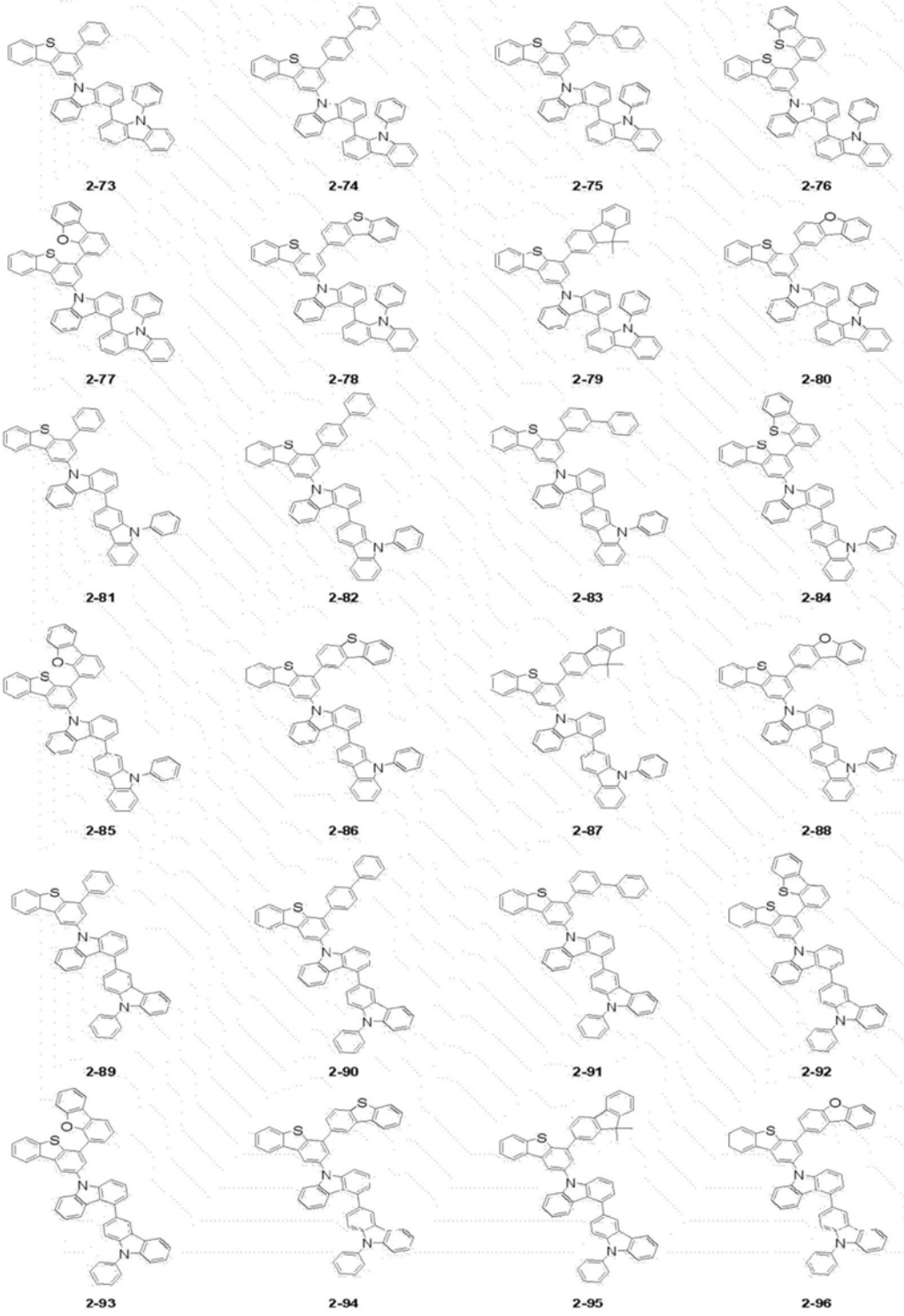
在化学式11至22中, $L1'$ 、 $Ar1'$ 、 $Ar2'$ 、 $R1'$ 至 $R4'$ 、 m' 、 n' 、 p' 和 q' 的限定与化学式2中的那些相同。

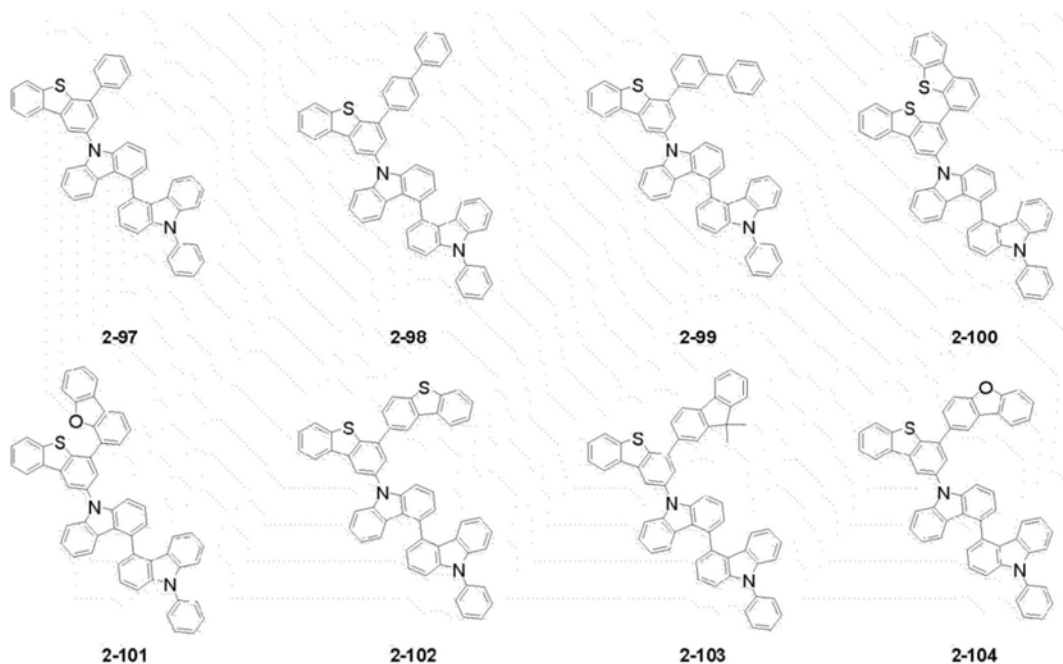
10. 根据权利要求8所述的有机发光器件, 其中化学式2由以下化合物中的任一者表示:



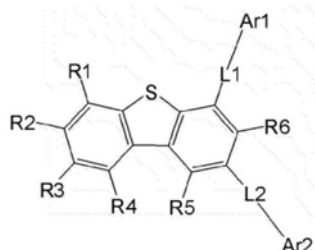








11. 一种用于有机发光器件的有机材料层的组合物, 包含:
由以下化学式1表示的杂环化合物和由以下化学式2表示的化合物二者:
[化学式1]



在化学式1中,

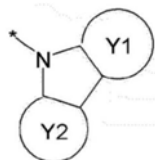
L1和L2彼此相同或不同, 并且各自独立地为直接键或者经取代或未经取代的C₆至C₆₀亚芳基,

Ar1选自经取代或未经取代的吡啶基; 经取代或未经取代的嘧啶基; 经取代或未经取代的三嗪基; 经取代或未经取代的喹啉基; 经取代或未经取代的喹唑啉基; 经取代或未经取代的菲咯啉基; 以及经取代或未经取代的苯并咪唑基,

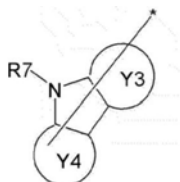
R1至R6是氢,

Ar2由以下化学式3和4中的任一者表示:

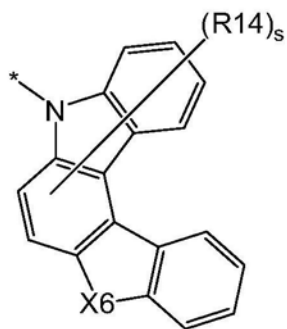
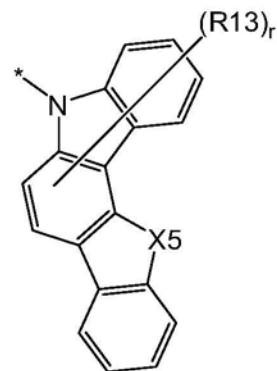
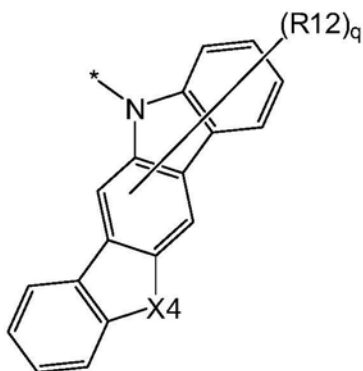
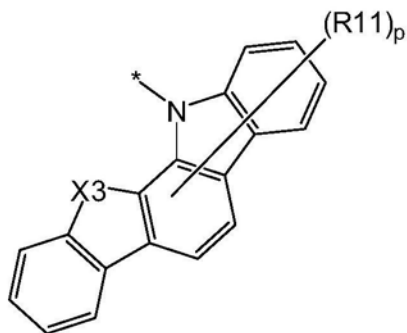
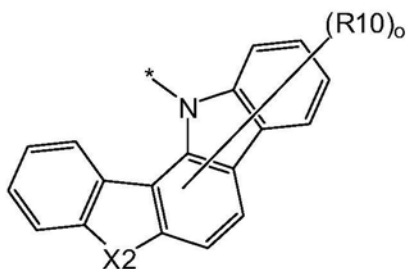
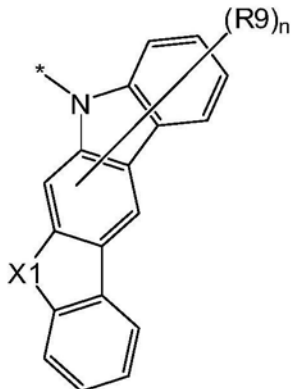
[化学式3]



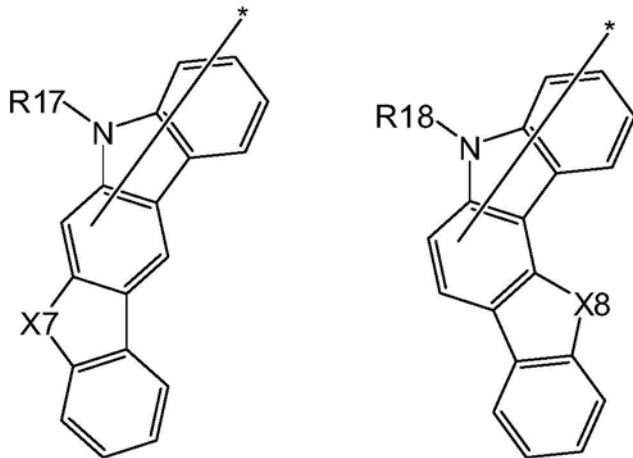
[化学式4]



其中化学式3由以下结构式中的任一者表示：



其中化学式4由以下结构式中的任一者表示：



在所述结构式中, X1至X8彼此相同或不同, 并且各自独立地为NR、S、O或CR' R'' ,

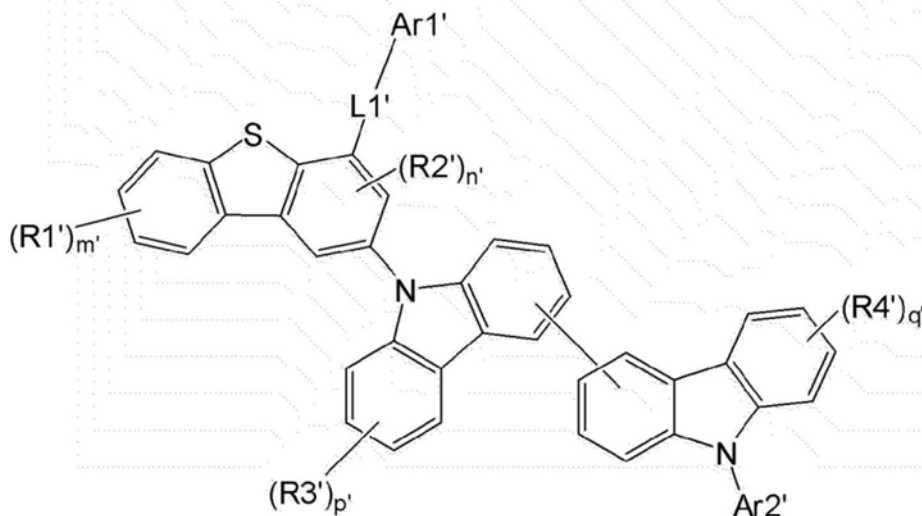
R9至R14彼此相同或不同, 并且各自独立地选自: 氢; 经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基; 和经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基;

R17和R18彼此相同或不同, 并且各自独立地选自经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基,

R、R' 和R'' 彼此相同或不同, 并且各自独立地为氢; 经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基; 或者经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基; 以及

n、o、p、q、r和s各自独立地为0至6的整数, 以及

[化学式2]



在化学式2中,

R1' 至R4' 彼此相同或不同, 并且各自独立地选自: 氢; 氘; 卤素基团; -CN; 经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀烯基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀炔基; 经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷氧基; 经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂环烷基; 经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基; -SiRR' R'' ; -P(=O)RR' ; 和未经取代或者经C₁至C₂₀烷基、经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基、或C₂至C₆₀杂芳基取代的胺基, 或者两个或更多个相邻基团彼此结合以形成经取代或未经取代的脂族或芳族烃环,

L1' 为直接键或者经取代或未经取代的C₆至C₆₀亚芳基,

Ar1' 为经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基;或者经取代或未经取代的包含S和O中至少一者的C₂至C₆₀杂芳基,

Ar2' 为经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基;或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基,

R、R' 和R'' 彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;氘;-CN;经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基;经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基;经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基;或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基,以及

m'、p' 和q' 各自独立地为0至4的整数,以及

n' 为0至2的整数,

“经取代或未经取代的”是未经取代的或是经一个或多个选自-CN, C₁至C₂₀直链或支链烷基、C₆至C₆₀芳基、和C₂至C₆₀杂芳基的取代基取代的。

12. 根据权利要求11所述的用于有机发光器件的有机材料层的组合物,其中所述组合物中的由化学式1表示的所述杂环化合物:由化学式2表示的所述化合物的重量比为1:10至10:1。

杂环化合物和使用其的有机发光二极管

技术领域

[0001] 本申请要求分别于2015年7月27日、2016年5月11日和2016年5月13日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2015-0106063号、第10-2016-0057665号和第10-2016-0059084号的优先权和权益,其全部内容通过引用并入本文。

[0002] 本申请涉及杂环化合物和使用其的有机发光器件。

背景技术

[0003] 电致发光器件是一种自发光型显示器件,并且具有视角宽、对比度优异和响应速度快的优点。

[0004] 有机发光器件具有其中在两个电极之间设置有机薄膜的结构。当向具有该结构的有机发光器件施加电压时,从两个电极注入的电子和空穴在有机薄膜中彼此结合成对,然后在熄灭的同时发光。根据需要,有机薄膜可以由单个层或多个层构成。

[0005] 根据需要,用于有机薄膜的材料可以具有发光功能。例如,作为用于有机薄膜的材料,可以使用本身可以单独构成发光层的化合物,或者也可以使用可以充当基于主体-掺杂剂的发光层的主体或掺杂剂的化合物。此外,作为用于有机薄膜的材料,还可以使用可以执行以下功能的化合物:例如空穴注入、空穴传输、电子阻挡、空穴阻挡、电子传输或电子注入。

[0006] 为了改善有机发光器件的性能、寿命或效率,持续需要开发用于有机薄膜的材料。

发明内容

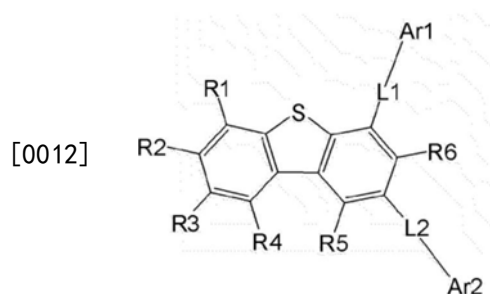
[0007] 技术问题

[0008] 需要对包含具有一定化学结构的化合物的有机发光器件进行研究,所述具有一定化学结构的化合物可以满足可用于有机发光器件的材料所需的条件,例如适当的能级、电学稳定性、热稳定性等,并且可以根据取代基来执行有机发光器件所需的各种功能。

[0009] 技术方案

[0010] 本申请的一个示例性实施方案提供了由以下化学式1表示的杂环化合物:

[0011] [化学式1]



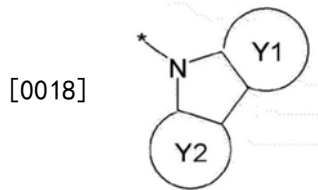
[0013] 在化学式1中,

[0014] L1和L2彼此相同或不同,并且各自独立地为直接键或者经取代或未经取代的C₆至C₆₀亚芳基,

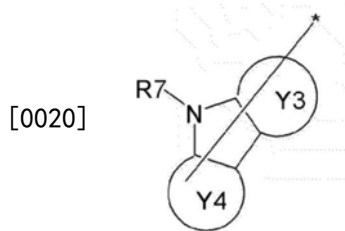
[0015] Ar1为经取代或未经取代的包含至少一个N的C₂至C₆₀杂芳基，

[0016] Ar2由以下化学式3和4中的任一者表示，

[0017] [化学式3]



[0019] [化学式4]



[0021] 在化学式3和4中，

[0022] Y1至Y4彼此相同或不同，并且各自独立地为经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳族烃环；或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀芳族杂环，

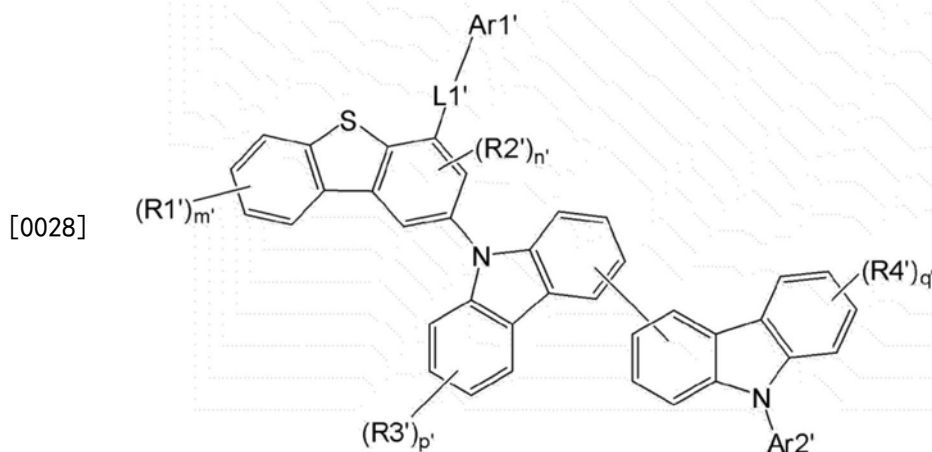
[0023] R1至R7彼此相同或不同，并且各自独立地选自：氢；氘；卤素基团；-CN；经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基；经取代或未经取代的C₂至C₆₀烯基；经取代或未经取代的C₂至C₆₀炔基；经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷氧基；经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基；经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂环烷基；经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基；经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基；-SiRR' R''；-P(=O)RR'；和未经取代或者经C₁至C₂₀烷基、经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基、或C₂至C₆₀杂芳基取代的胺基，或者两个或更多个相邻基团彼此结合以形成经取代或未经取代的脂族或芳族烃环，以及

[0024] R、R' 和R''彼此相同或不同，并且各自独立地为氢；氘；-CN；经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基；经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基；经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基；或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基。

[0025] 此外，本申请的另一个示例性实施方案提供了有机发光器件，其包括正电极、负电极和设置在正电极与负电极之间的一个或更多个有机材料层，其中有机材料层的一个或更多个层包含由化学式1表示的杂环化合物。

[0026] 此外，本申请的又一个示例性实施方案提供了用于有机发光器件的有机材料层的组合物，其包含由化学式1表示的杂环化合物和由以下化学式2表示的化合物二者。

[0027] [化学式2]



[0029] 在化学式2中，

[0030] R1' 至R4' 彼此相同或不同，并且各自独立地选自：氢；氘；卤素基团；-CN；经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基；经取代或未经取代的C₂至C₆₀烯基；经取代或未经取代的C₂至C₆₀炔基；经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷氧基；经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基；经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂环烷基；经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基；经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基；-SiRR' R''；-P(=O)RR'；和未经取代或者经C₁至C₂₀烷基、经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基、或C₂至C₆₀杂芳基取代的胺基，或者两个或更多个相邻基团彼此结合以形成经取代或未经取代的脂族或芳族烃环，

[0031] L1' 为直接键或者经取代或未经取代的C₆至C₆₀亚芳基，

[0032] Ar1' 为经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基；或者经取代或未经取代的包含S和O中至少一者的C₂至C₆₀杂芳基，

[0033] Ar2' 为经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基；或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基，

[0034] R、R' 和R'' 彼此相同或不同，并且各自独立地为氢；氘；-CN；经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基；经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基；经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基；或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基，

[0035] m'、p' 和q' 各自独立地为0至4的整数，以及

[0036] n' 为0至2的整数。

[0037] 有益效果

[0038] 根据本申请的一个示例性实施方案的杂环化合物可以用作用于有机发光器件的有机材料层的材料。所述杂环化合物可以用作用于有机发光器件中的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、电荷产生层等的材料。特别地，由化学式1表示的杂环化合物可以用作用于有机发光器件的电子传输层、空穴传输层或发光层的材料。此外，当将由化学式1表示的杂环化合物用于有机发光器件时，器件的驱动电压可以降低，器件的光效率可以提高，并且器件的寿命特性可以通过化合物的热稳定性而改善。

[0039] 此外，由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的化合物可以同时用作用于有机发光器件的发光层的材料。此外，当将由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的杂环化合物同时用于有机发光器件时，器件的驱动电压可以降低，器件的光效率可以提高，并且器件的寿命特性可以通过化合物的热稳定性而改善。

附图说明

[0040] 图1至图3各自为示意性示出根据本申请的一个示例性实施方案的有机发光器件的堆叠结构的图。

[0041] 图4示出了化合物1-2在363nm的波长下的LTPL的测量图。

[0042] 图5示出了化合物1-2在238nm的波长下的PL的测量图。

[0043] 图6示出了化合物1-2的UV吸收光谱。

[0044] 图7示出了化合物1-11在339nm的波长下的LTPL的测量图。

[0045] 图8示出了化合物1-11在234nm的波长下的PL的测量图。

[0046] 图9示出了化合物1-11的UV吸收光谱。

[0047] 图10示出了化合物1-23在241nm的波长下的LTPL的测量图。

[0048] 图11示出了化合物1-23在241nm的波长下的PL的测量图。

[0049] 图12示出了化合物1-23的UV吸收光谱。

[0050] 图13示出了化合物1-27在340nm的波长下的LTPL的测量图。

[0051] 图14示出了化合物1-27在241nm的波长下的PL的测量图。

[0052] 图15示出了化合物1-27的UV吸收光谱。

[0053] 图16示出了化合物1-33在291nm的波长下的LTPL的测量图。

[0054] 图17示出了化合物1-33在239nm的波长下的PL的测量图。

[0055] 图18示出了化合物1-33的UV吸收光谱。

[0056] 图19示出了化合物1-39在259nm的波长下的LTPL的测量图。

[0057] 图20示出了化合物1-39在259nm的波长下的PL的测量图。

[0058] 图21示出了化合物1-39的UV吸收光谱。

[0059] 图22示出了化合物1-41在260nm的波长下的LTPL的测量图。

[0060] 图23示出了化合物1-41在260nm的波长下的PL的测量图。

[0061] 图24示出了化合物1-41的UV吸收光谱。

[0062] 图25示出了化合物1-65在361nm的波长下的LTPL的测量图。

[0063] 图26示出了化合物1-65在235nm的波长下的PL的测量图。

[0064] 图27示出了化合物1-65的UV吸收光谱。

[0065] 图28示出了化合物1-66在360nm的波长下的LTPL的测量图。

[0066] 图29示出了化合物1-66在307nm的波长下的PL的测量图。

[0067] 图30示出了化合物1-66的UV吸收光谱。

[0068] 图31示出了化合物1-67在361nm的波长下的LTPL的测量图。

[0069] 图32示出了化合物1-67在266nm的波长下的PL的测量图。

[0070] 图33示出了化合物1-67的UV吸收光谱。

[0071] 图34示出了化合物1-69在344nm的波长下的LTPL的测量图。

[0072] 图35示出了化合物1-69在308nm的波长下的PL的测量图。

[0073] 图36示出了化合物1-69的UV吸收光谱。

[0074] 图37示出了化合物1-70在344nm的波长下的LTPL的测量图。

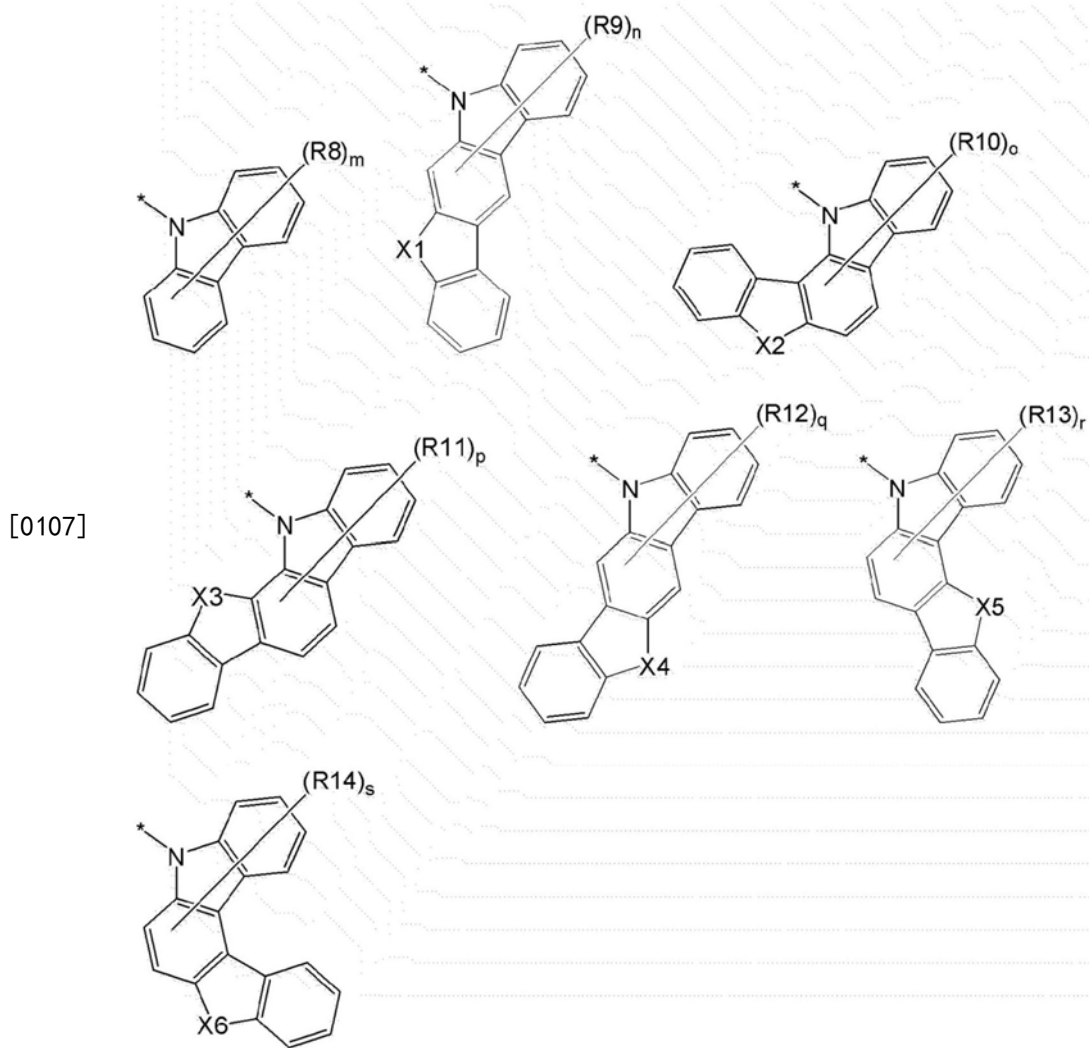
[0075] 图38示出了化合物1-70在267nm的波长下的PL的测量图。

[0076] 图39示出了化合物1-70的UV吸收光谱。

- [0077] 图40示出了化合物1-71在344nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0078] 图41示出了化合物1-71在241nm的波长下的PL的测量图。
- [0079] 图42示出了化合物1-71的UV吸收光谱。
- [0080] 图43示出了化合物1-78在361nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0081] 图44示出了化合物1-78在263nm的波长下的PL的测量图。
- [0082] 图45示出了化合物1-78的UV吸收光谱。
- [0083] 图46示出了化合物1-82在344nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0084] 图47示出了化合物1-82在307nm的波长下的PL的测量图。
- [0085] 图48示出了化合物1-82的UV吸收光谱。
- [0086] 图49示出了化合物1-84在363nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0087] 图50示出了化合物1-84在298nm的波长下的PL的测量图。
- [0088] 图51示出了化合物1-84的UV吸收光谱。
- [0089] 图52示出了化合物1-99在355nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0090] 图53示出了化合物1-99在355nm的波长下的PL的测量图。
- [0091] 图54示出了化合物1-99的UV吸收光谱。
- [0092] <附图标记说明>
- [0093] 100:基底
- [0094] 200:正电极
- [0095] 300:有机材料层
- [0096] 301:空穴注入层
- [0097] 302:空穴传输层
- [0098] 303:发光层
- [0099] 304:空穴阻挡层
- [0100] 305:电子传输层
- [0101] 306:电子注入层
- [0102] 400:负电极

具体实施方式

- [0103] 在下文中,将详细地描述本申请。
- [0104] 根据本申请的一个示范性实施方案的杂环化合物由化学式1表示。更具体地,通过如上所述的核心结构和取代基的结构特征,由化学式1表示的杂环化合物可以用作用于有机发光器件的有机材料层的材料。
- [0105] 在化学式3和4中,*表示与化学式1的L2连接的位置。
- [0106] 根据本申请的一个示范性实施方案,化学式3可以由以下化学式中的任一者表示。



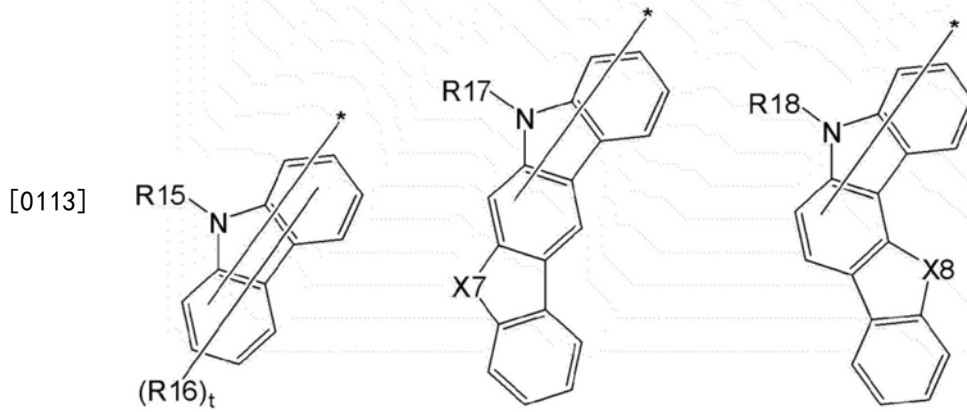
[0108] 在结构式中, X1至X6彼此相同或不同, 并且各自独立地为NR、S、O或CR' R'' ,

[0109] R8至R14彼此相同或不同, 并且各自独立地选自: 氢; 氘; 卤素基团; -CN; 经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀烯基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀炔基; 经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷氧基; 经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂环烷基; 经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基; -SiRR' R'' ; -P(=O)RR' ; 和未经取代或者经C₁至C₂₀烷基、经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基、或C₂至C₆₀杂芳基取代的氨基, 或者两个或更多个相邻基团彼此结合以形成经取代或未经取代的脂族或芳族烃环,

[0110] R、R' 和R'' 彼此相同或不同, 并且各自独立地为氢; 氘; -CN; 经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基; 经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基; 经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基; 或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基, 以及

[0111] m为0至8的整数, n、o、p、q、r和s各自独立地为0至6的整数。

[0112] 根据本申请的一个示例性实施方案, 化学式4可以由以下化学式中的任一者表示。



[0114] 在结构式中, X7和X8彼此相同或不同, 并且各自独立地为NR、S、O或CR' R'' ,

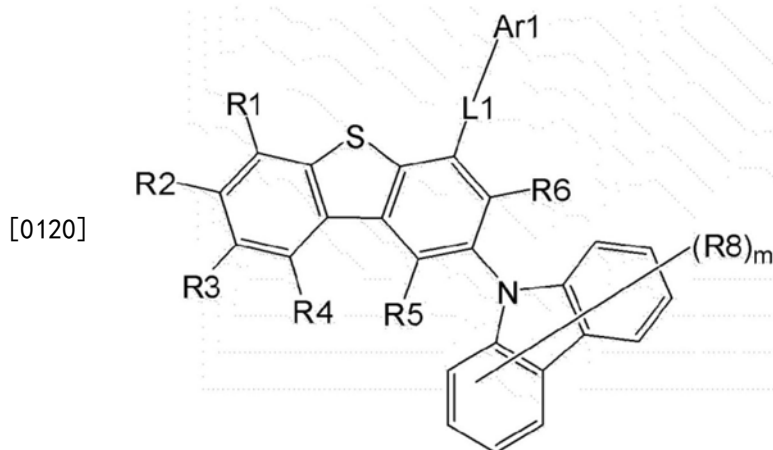
[0115] R15至R18彼此相同或不同, 并且各自独立地选自: 氢; 氘; 卤素基团; -CN; 经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀烯基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀炔基; 经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷氧基; 经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂环烷基; 经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基; 经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基; -SiRR' R'' ; -P(=O)RR' ; 和未经取代或者经C₁至C₂₀烷基、经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基、或C₂至C₆₀杂芳基取代的胺基, 或者两个或更多个相邻基团彼此结合以形成经取代或未经取代的脂族或芳族烃环,

[0116] R、R' 和R'' 彼此相同或不同, 并且各自独立地为氢; 氘; -CN; 经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基; 经取代或未经取代的C₃至C₆₀环烷基; 经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基; 或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基, 以及

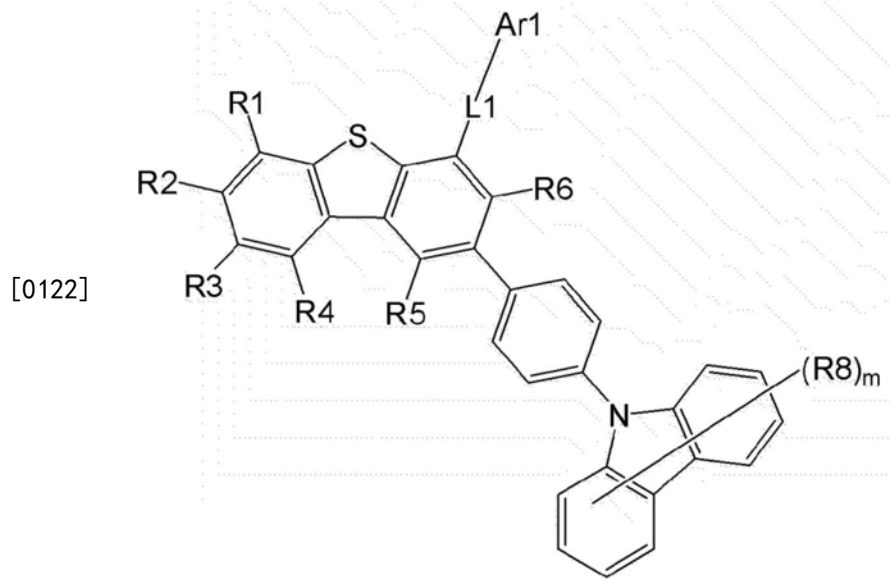
[0117] t为0至7的整数。

[0118] 根据本说明书的一个示例性实施方案, 化学式1可以由以下化学式5至10中的任一者表示。

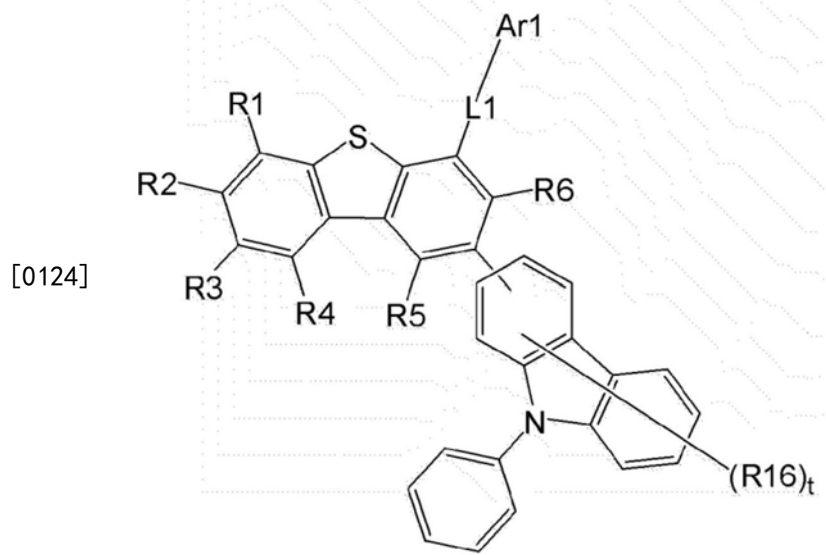
[0119] [化学式5]



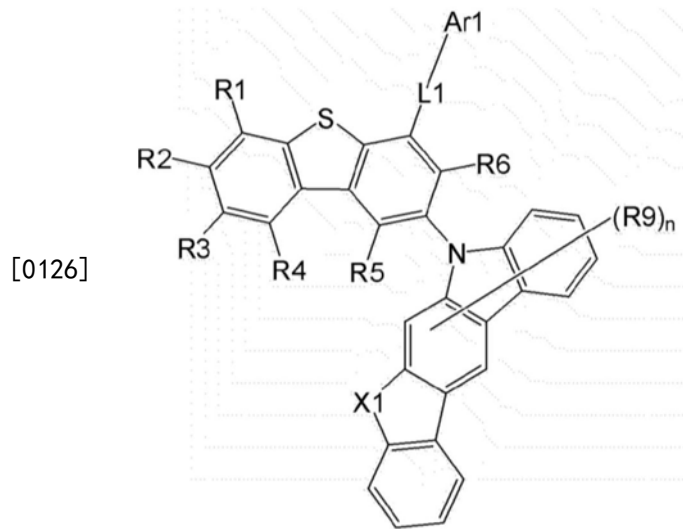
[0121] [化学式6]



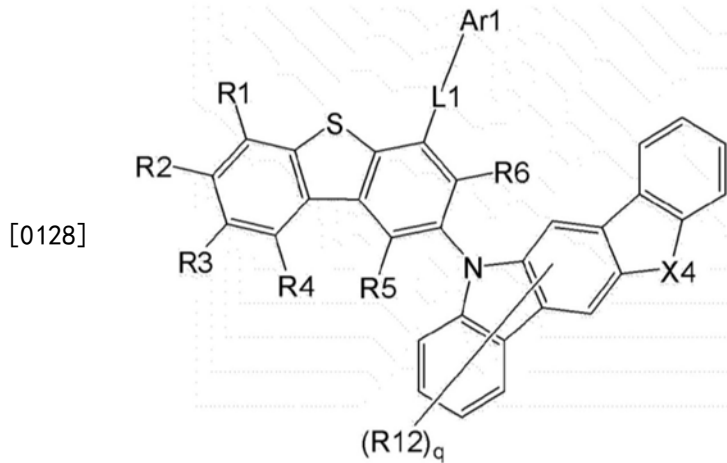
[0123] [化学式7]



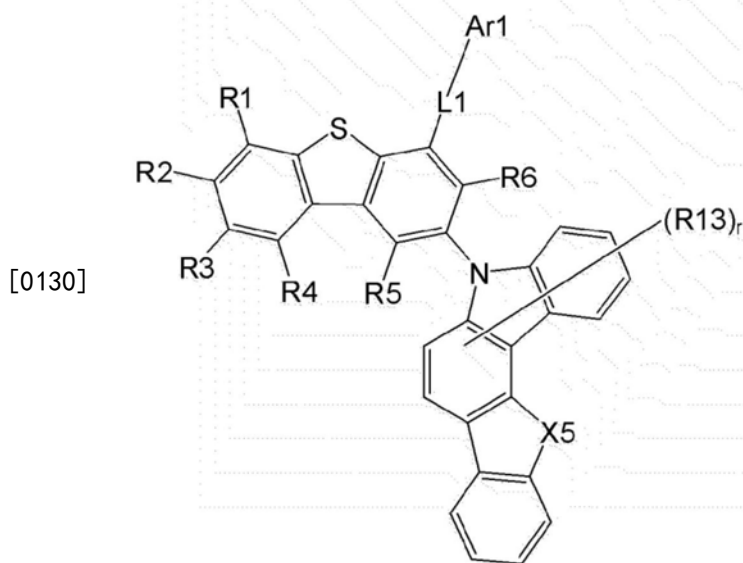
[0125] [化学式8]



[0127] [化学式9]



[0129] [化学式10]



[0131] 在化学式5至10中,R1至R6、R8、R9、R12、R13、R16、L1、Ar1、X1、X4、X5、m、n、q、r和t的限定与化学式1和上述结构式中的那些相同。

[0132] 在本申请的一个示例性实施方案中,化学式1的R1至R6可以各自独立地为氢或氘。

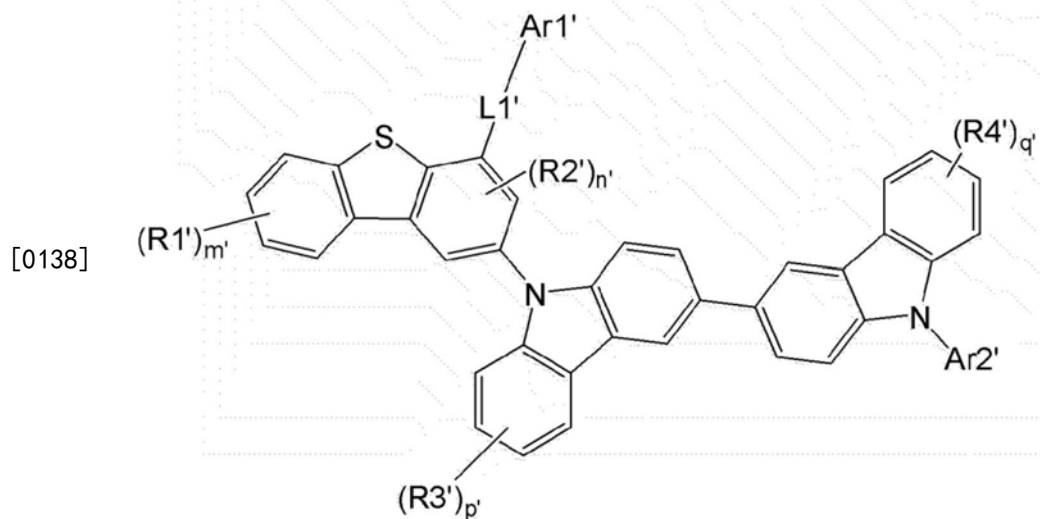
[0133] 在本申请的一个示例性实施方案中,R8至R18可以各自独立地为氢;氘;经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基;或者经取代或未经取代的C₂至C₆₀杂芳基。

[0134] 在本申请的一个示例性实施方案中,化学式1的R、R'和R''彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;经取代或未经取代的C₁至C₆₀烷基;或者经取代或未经取代的C₆至C₆₀芳基。

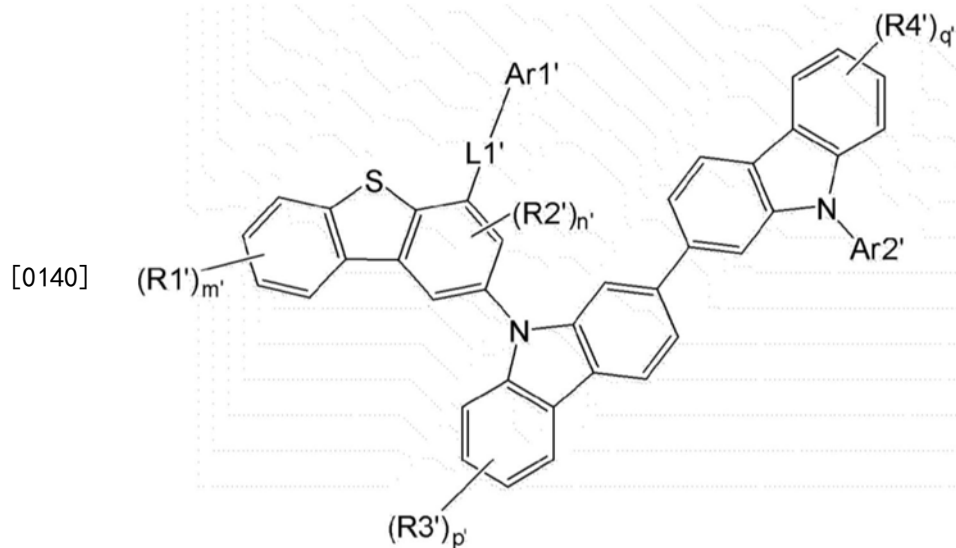
[0135] 此外,根据本申请的一个示例性实施方案的用于有机发光器件的有机材料层的组合物可以包含由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的化合物二者。

[0136] 根据本申请的一个示例性实施方案,化学式2可以由以下化学式11至22中的任一者表示。

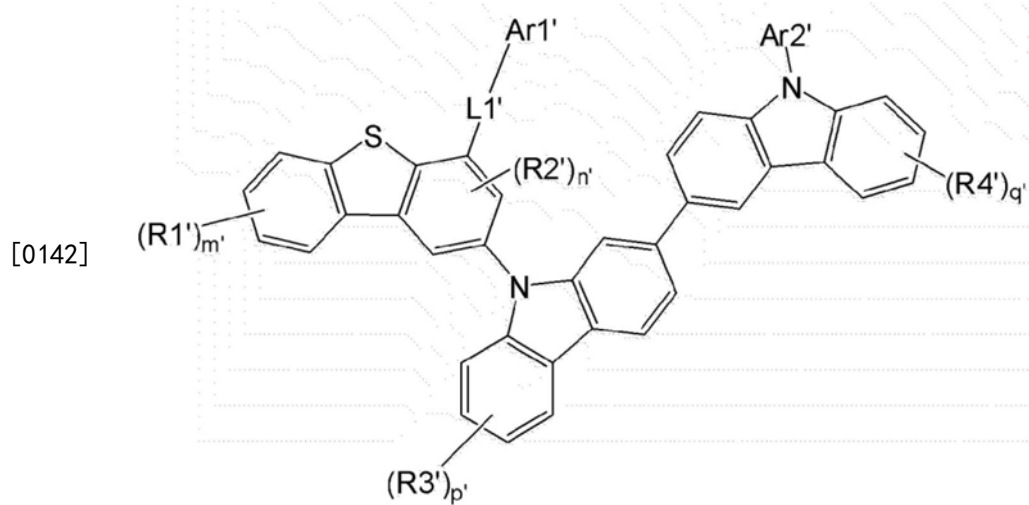
[0137] [化学式11]



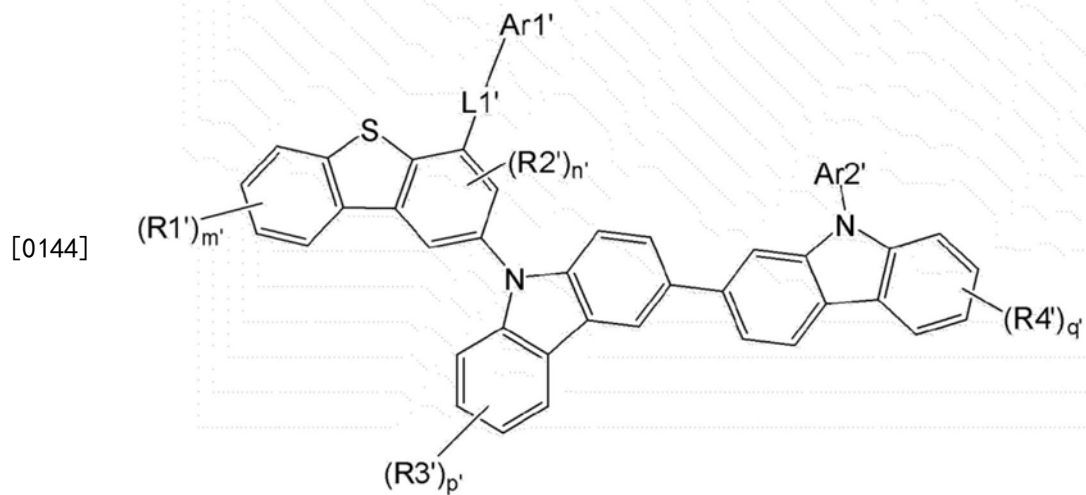
[0139] [化学式12]



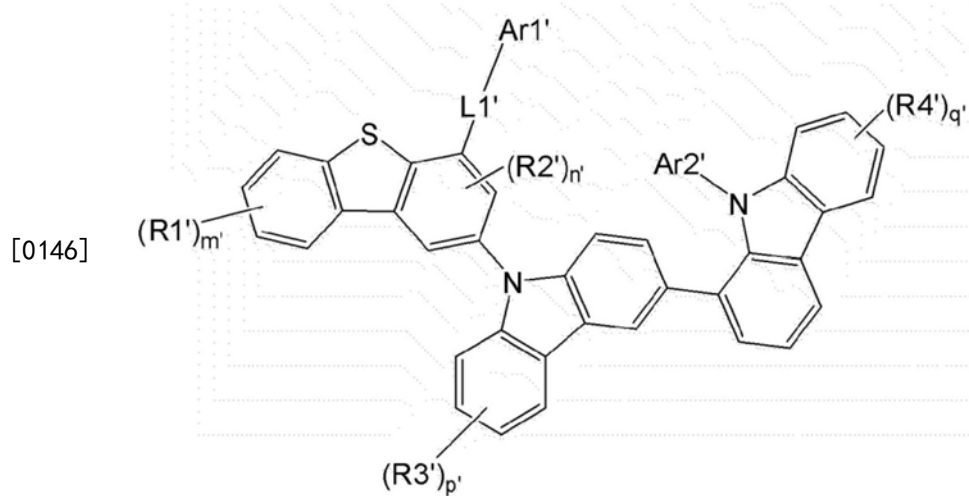
[0141] [化学式13]



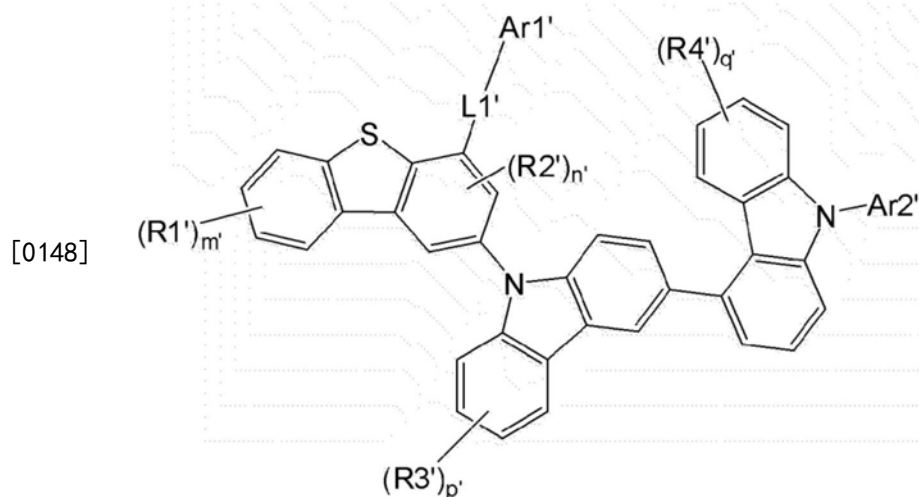
[0143] [化学式14]



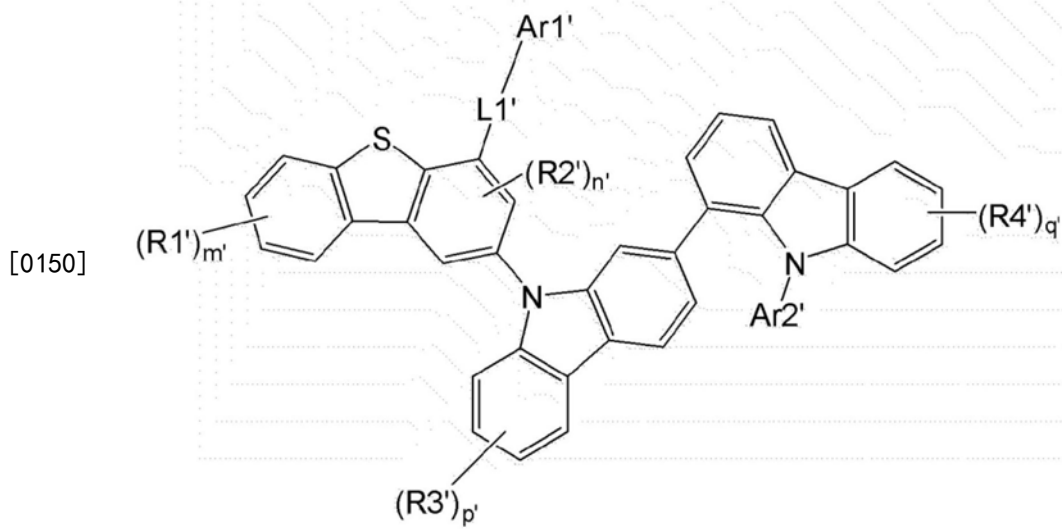
[0145] [化学式15]



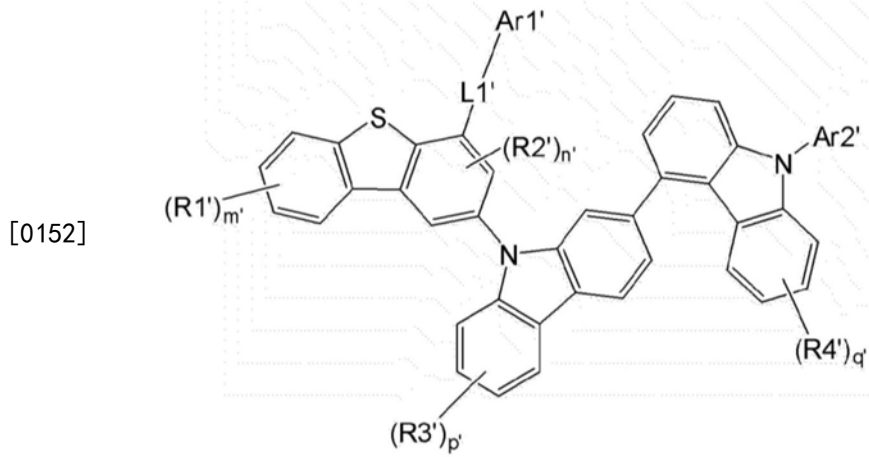
[0147] [化学式16]



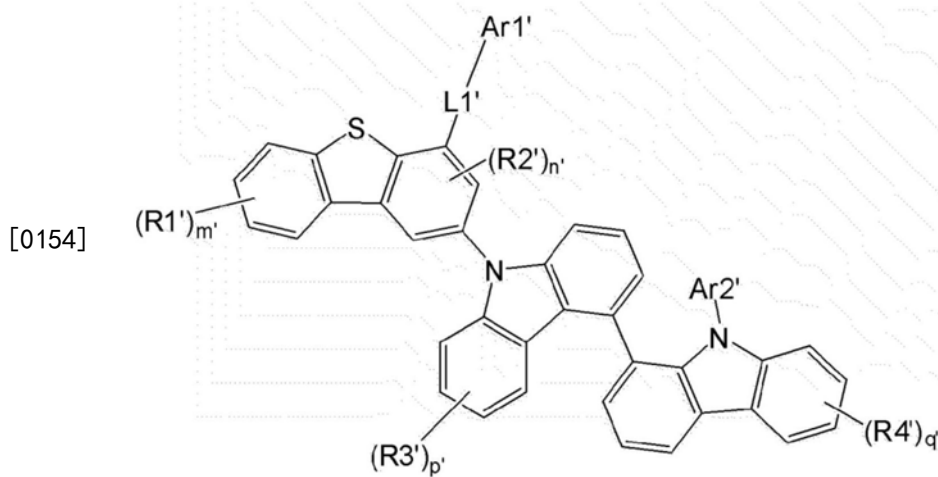
[0149] [化学式17]



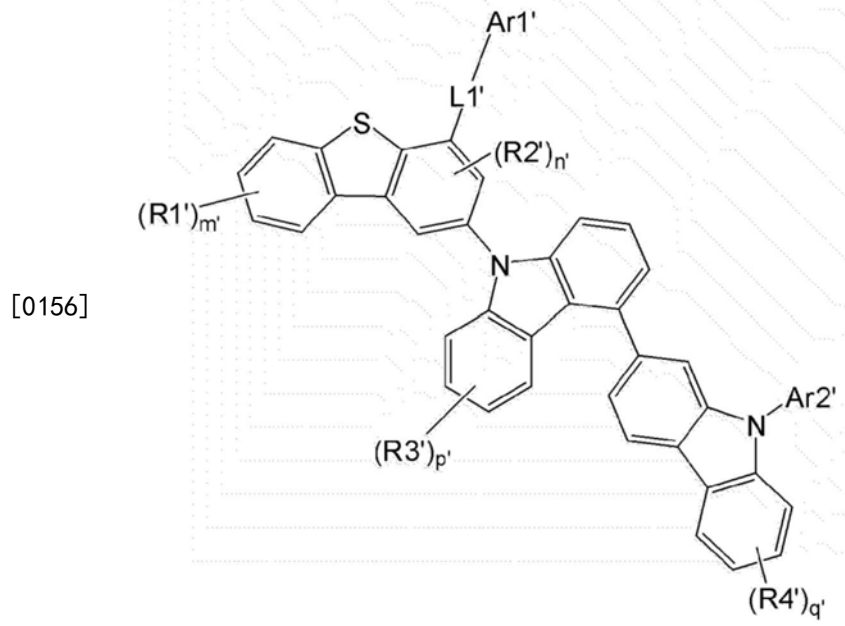
[0151] [化学式18]



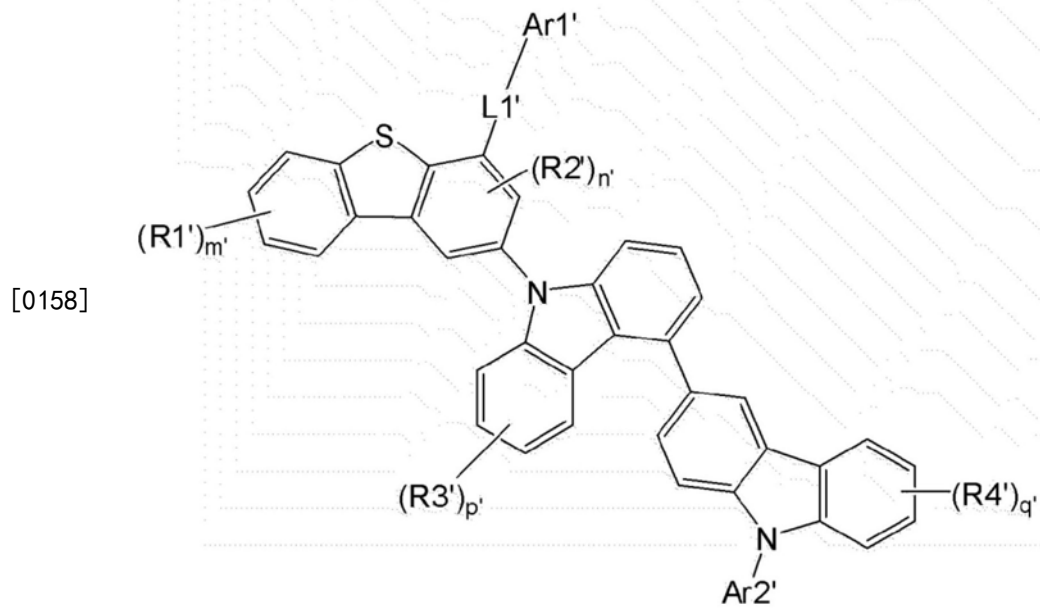
[0153] [化学式19]



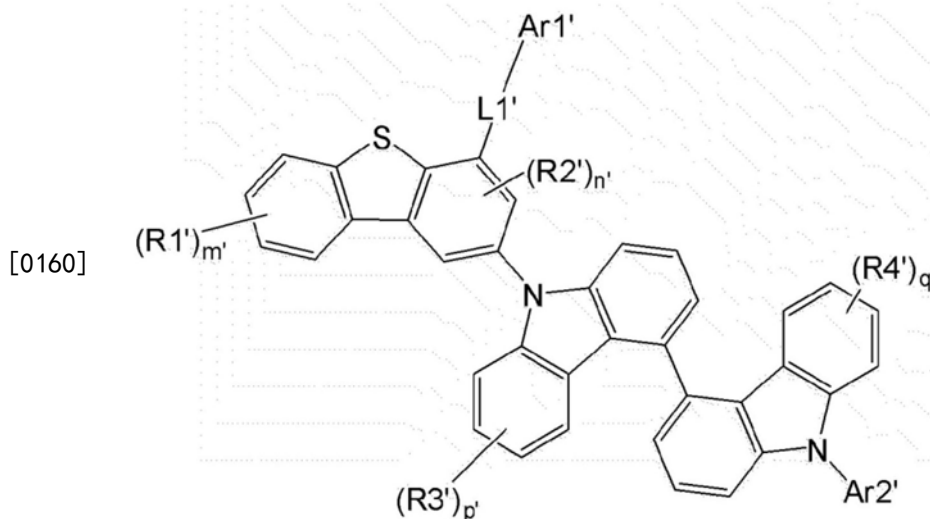
[0155] [化学式20]



[0157] [化学式21]



[0159] [化学式22]



[0161] 在化学式11至22中, $L1'$ 、 $Ar1'$ 、 $Ar2'$ 、 $R1'$ 至 $R4'$ 、 m' 、 n' 、 p' 和 q' 的限定与化学式2中的那些相同。

[0162] 在本申请的一个示例性实施方案中,当化学式2的 m' 、 n' 、 p' 和 q' 各自独立地为2或更大时,两个或更多个 $R1'$ 至 $R4'$ 可以各自彼此相同或不同。

[0163] 在本申请的一个示例性实施方案中,化学式2的 $R1'$ 至 $R4'$ 可以各自独立地为氢或氘。

[0164] 在本申请的一个示例性实施方案中,化学式2的 $Ar1'$ 可以为经取代或未经取代的 C_6 至 C_{60} 芳基;经取代或未经取代的包含S的 C_2 至 C_{60} 杂芳基;或者经取代或未经取代的包含O的 C_2 至 C_{60} 杂芳基。

[0165] 在本申请的一个示例性实施方案中,化学式2的 $Ar1'$ 可以为苯基、联苯基、萘基、其中取代有烷基的茚基、二苯并噻吩基、或者二苯并呋喃基。

[0166] 在本申请的一个示例性实施方案中,化学式2的 $Ar2'$ 可以为经取代或未经取代的 C_6 至 C_{60} 芳基。

[0167] 在本申请的一个示例性实施方案中,化学式2的 $Ar2'$ 可以为苯基。

[0168] 在本申请中,化学式1和2的取代基将更具体地描述如下。

[0169] 在本说明书中,“经取代或未经取代的”意指未经取代或经选自以下的一个或多个取代基取代:氘;卤素基团; $-CN$; C_1 至 C_{60} 烷基; C_2 至 C_{60} 烯基; C_2 至 C_{60} 炔基; C_3 至 C_{60} 环烷基; C_2 至 C_{60} 杂环烷基; C_6 至 C_{60} 芳基; C_2 至 C_{60} 杂芳基; $-SiRR'R''$; $-P(=O)RR'$; C_1 至 C_{20} 烷基胺基; C_6 至 C_{60} 芳基胺基; 和 C_2 至 C_{60} 杂芳基胺基, 未经取代或经取代基中的两个或多个取代基连接的取代基取代, 或者未经取代或经选自取代基中的两个或多个取代基连接的取代基取代。例如,“两个或多个取代基连接的取代基”可以是联苯基。即,联苯基也可以是芳基,并且可以被解释为两个苯基连接的取代基。另外的取代基也可以另外取代。 R 、 R' 和 R'' 彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;氘; $-CN$; 经取代或未经取代的 C_1 至 C_{60} 烷基; 经取代或未经取代的 C_3 至 C_{60} 环烷基; 经取代或未经取代的 C_6 至 C_{60} 芳基; 或者经取代或未经取代的 C_2 至 C_{60} 杂芳基。

[0170] 根据本说明书的一个示例性实施方案,“经取代或未经取代的”是未经取代或经选自以下的一个或多个取代基取代:氘、卤素基团、 $-CN$ 、 $SiRR'R''$ 、 $P(=O)RR'$ 、 C_1 至 C_{20} 直链或

支链烷基、C₆至C₆₀芳基、和C₂至C₆₀杂芳基,以及

[0171] R、R' 和R''彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;氘;-CN;未经取代或经氘、卤素基团、-CN、C₁至C₂₀烷基、C₆至C₆₀芳基和C₂至C₆₀杂芳基取代的C₁至C₆₀烷基;未经取代或经氘、卤素、-CN、C₁至C₂₀烷基、C₆至C₆₀芳基和C₂至C₆₀杂芳基取代的C₃至C₆₀环烷基;未经取代或经氘、卤素、-CN、C₁至C₂₀烷基、C₆至C₆₀芳基和C₂至C₆₀杂芳基取代的C₆至C₆₀芳基;或者未经取代或经氘、卤素、-CN、C₁至C₂₀烷基、C₆至C₆₀芳基和C₂至C₆₀杂芳基取代的C₂至C₆₀杂芳基。

[0172] 术语“取代”意指与化合物的碳原子键合的氢原子变为另一取代基,并且取代的位置没有限制,只要该位置是氢原子被取代的位置(即,取代基可以取代的位置)即可,当两个或更多个取代时,两个或更多个取代基可以彼此相同或不同。

[0173] 在本说明书中,卤素可以为氟、氯、溴或碘。

[0174] 在本说明书中,烷基包括具有1至60个碳原子的直链或支链,并且可以另外地被另一取代基取代。烷基的碳原子数可以为1至60,特别地为1至40,更特别地为1至20。其具体实例包括甲基、乙基、丙基、正丙基、异丙基、丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、1-甲基-丁基、1-乙基-丁基、戊基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、庚基、正庚基、1-甲基己基、环戊基甲基、环己基甲基、辛基、正辛基、叔辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、2-丙基戊基、正壬基、2,2-二甲基庚基、1-乙基-丙基、1,1-二甲基-丙基、异己基、2-甲基戊基、4-甲基己基、5-甲基己基等,但不限于此。

[0175] 在本说明书中,烯基包括具有2至60个碳原子的直链或支链,并且可以另外地被另一取代基取代。烯基的碳原子数可以为2至60,具体地为2至40,更具体地为2至20。其具体实例包括乙烯基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、3-甲基-1-丁烯基、1,3-丁二烯基、烯丙基、1-苯基乙烯基-1-基、2-苯基乙烯基-1-基、2,2-二苯基乙烯基-1-基、2-苯基-2-(萘基-1-基)乙烯基-1-基、2,2-双(二苯基-1-基)乙烯基-1-基、苄基、苯乙烯基等,但不限于此。

[0176] 在本说明书中,炔基包括具有2至60个碳原子的直链或支链,并且可以另外地被另一取代基取代。炔基的碳原子数可以为2至60,具体地为2至40,更具体地为2至20。

[0177] 在本说明书中,环烷基包括具有3至60个碳原子的单环或多环,并且可以另外地被另一取代基取代。在此,多环意指其中环烷基与另一环状基团直接连接或稠合的基团。在此,另一环状基团也可以是环烷基,但也可以是另一种环状基团,例如杂环烷基、芳基、杂芳基等。环烷基的碳原子数可以为3至60,具体地为3至40,更具体地为5至20。其具体实例包括环丙基、环丁基、环戊基、3-甲基环戊基、2,3-二甲基环戊基、环己基、3-甲基环己基、4-甲基环己基、2,3-二甲基环己基、3,4,5-三甲基环己基、4-叔丁基环己基、环庚基、环辛基等,但不限于此。

[0178] 在本说明书中,杂环烷基包含O、S、Se、N或Si作为杂原子,包括具有2至60个碳原子的单环或多环,并且可以另外地被另一取代基取代。在此,多环意指其中杂环烷基与另一环状基团直接连接或稠合的基团。在此,另一环状基团也可以是杂环烷基,但也可以是另一种环状基团,例如环烷基、芳基、杂芳基等。杂环烷基的碳原子数可以为2至60,具体地为2至40,更具体地为3至20。

[0179] 在本说明书中,芳基包括具有6至60个碳原子的单环或多环,并且可以另外地被另

一取代基取代。在此,多环意指其中芳基与另一环状基团直接连接或稠合的基团。在此,另一环状基团也可以是芳基,但也可以是另一种环状基团,例如环烷基、杂环烷基、杂芳基等。芳基包括螺环基团。芳基的碳原子数可以为6至60,具体地为6至40,更具体地为6至25。芳基的具体实例包括苯基、联苯基、三苯基、萘基、蒽基、**蒾**基、菲基、茈基、茈萘基、茈蒽基、三亚苯基、非那烯基、茈萘基、并四苯基、并五苯基、茈萘基、茈萘基、茈萘基、螺二茈萘基、2,3-二氢-1H-茈萘基、其稠合环状基团等,但不限于此。

[0180] 在本说明书中,螺环基团是包含螺环结构的基团,并且可以具有15至60个碳原子。例如,螺环基团可以包括其中2,3-二氢-1H-茈萘基或环己烷基与茈萘基螺环键合的结构。具体地,以下螺环基团可以包括以下结构式的基团中的任一者。



[0182] 在本说明书中,杂芳基包含S、O、Se、N或Si作为杂原子,包括具有2至60个碳原子的单环或多环,并且可以另外地被另一取代基取代。在此,多环意指其中杂芳基与另一环状基团直接连接或稠合的基团。在此,另一环状基团也可以是杂芳基,但也可以是另一种环状基团,例如环烷基、杂环烷基、芳基等。杂芳基的碳原子数可以为2至60,具体地为2至40,更具体地为3至25。杂芳基的具体实例包括吡啶基、吡咯基、噻啶基、哒嗪基、咪唑基、噻吩基、咪唑基、吡唑基、**噁**唑基、异**噁**唑基、噻唑基、异噻唑基、三唑基、呋咱基、**噁**二唑基、噻二唑基、二噻唑基、四唑基、吡喃基、噻喃基、二嗪基、**噁**嗪基、噻嗪基、二**噁**英基、三嗪基、四嗪基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、异喹唑啉基、喹唑啉基、萘啶基、吡啶基、菲啶基、咪唑并吡啶基、二氮杂萘基、三氮杂茈萘基、吡啶基、吡啶基、苯并噻唑基、苯并**噁**唑基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、呋唑基、苯并呋唑基、二苯并呋唑基、吩嗪基、二苯并噻咯基、螺二(二苯并噻咯)、二氢吩嗪基、吩**噁**嗪基、菲啶基、咪唑并吡啶基、噻吩基、吡啶并[2,3-a]咪唑基、吡啶并[2,3-b]咪唑基、二氢吡啶基、10,11-二氢-二苯并[b,f]吡啶基、9,10-二氢吡啶基、菲啶基、吩噻嗪基、酞嗪基、萘啶基、菲咯啉基、苯并[c][1,2,5]噻二唑基、5,10-二氢二苯并[b,e][1,4]氮杂甲硅烷基、吡啶并[1,5-c]喹唑啉基、吡啶并[1,2-b]咪唑基、吡啶并[1,2-a]咪唑并[1,2-e]二氢吡啶基、5,11-二氢茈萘并[1,2-b]咪唑基等,但不限于此。

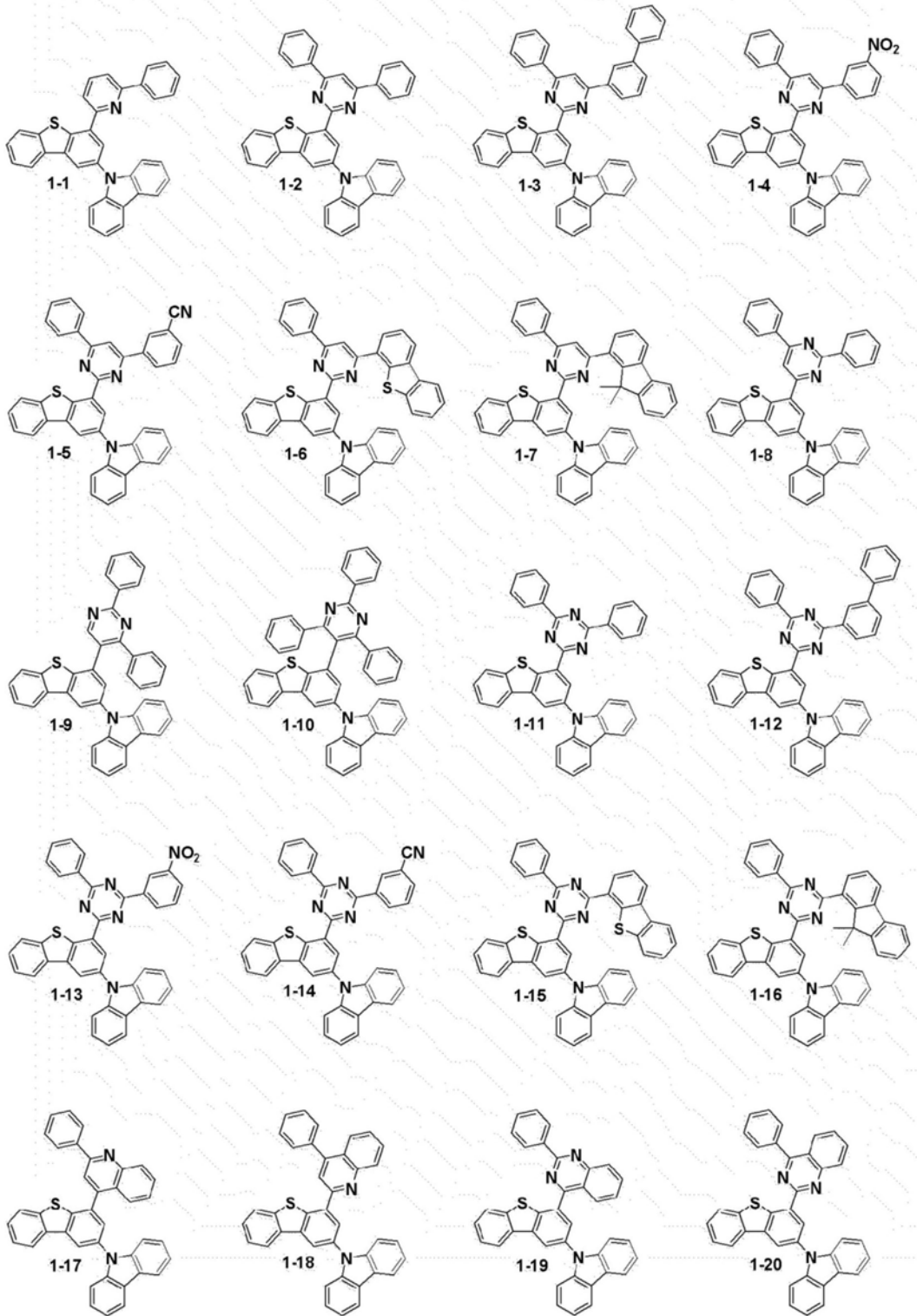
[0183] 在本说明书中,胺基可以选自:单烷基胺基;单芳基胺基;单杂芳基胺基; $-\text{NH}_2$;二烷基胺基;二芳基胺基;二杂芳基胺基;烷基芳基胺基;烷基杂芳基胺基;和芳基杂芳基胺基,并且其碳原子数没有特别限制,但优选为1至30。胺基的具体实例包括甲基胺基、二甲基胺基、乙基胺基、二乙基胺基、苯基胺基、萘基胺基、联苯基胺基、二联苯基胺基、蒽基胺基、9-甲基-蒽基胺基、二苯基胺基、苯基萘基胺基、二甲苯基胺基、苯基甲苯基胺基、三苯基胺基、联苯基萘基胺基、苯基联苯基胺基、联苯基茈萘基胺基、苯基三亚苯基胺基、联苯基三亚苯基胺基等,但不限于此。

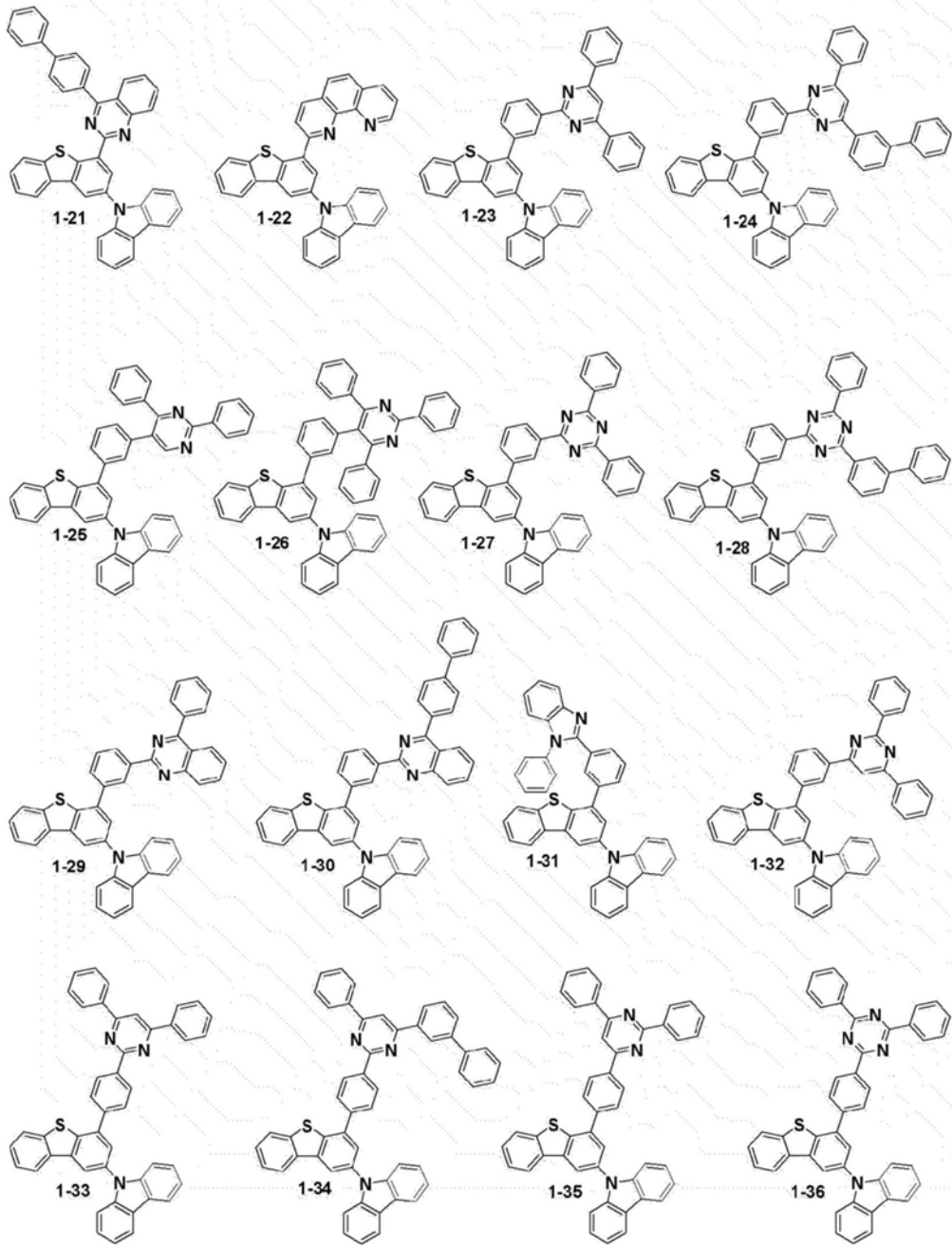
[0184] 在本说明书中,亚芳基意指芳基中存在两个键合位置,即二价基团。可以应用芳基

的上述描述,不同之处在于亚芳基各自为二价基团。此外,亚杂芳基意指杂芳基中存在两个键合位置,即二价基团。可以应用杂芳基的上述描述,不同之处在于这些各自为二价基团。

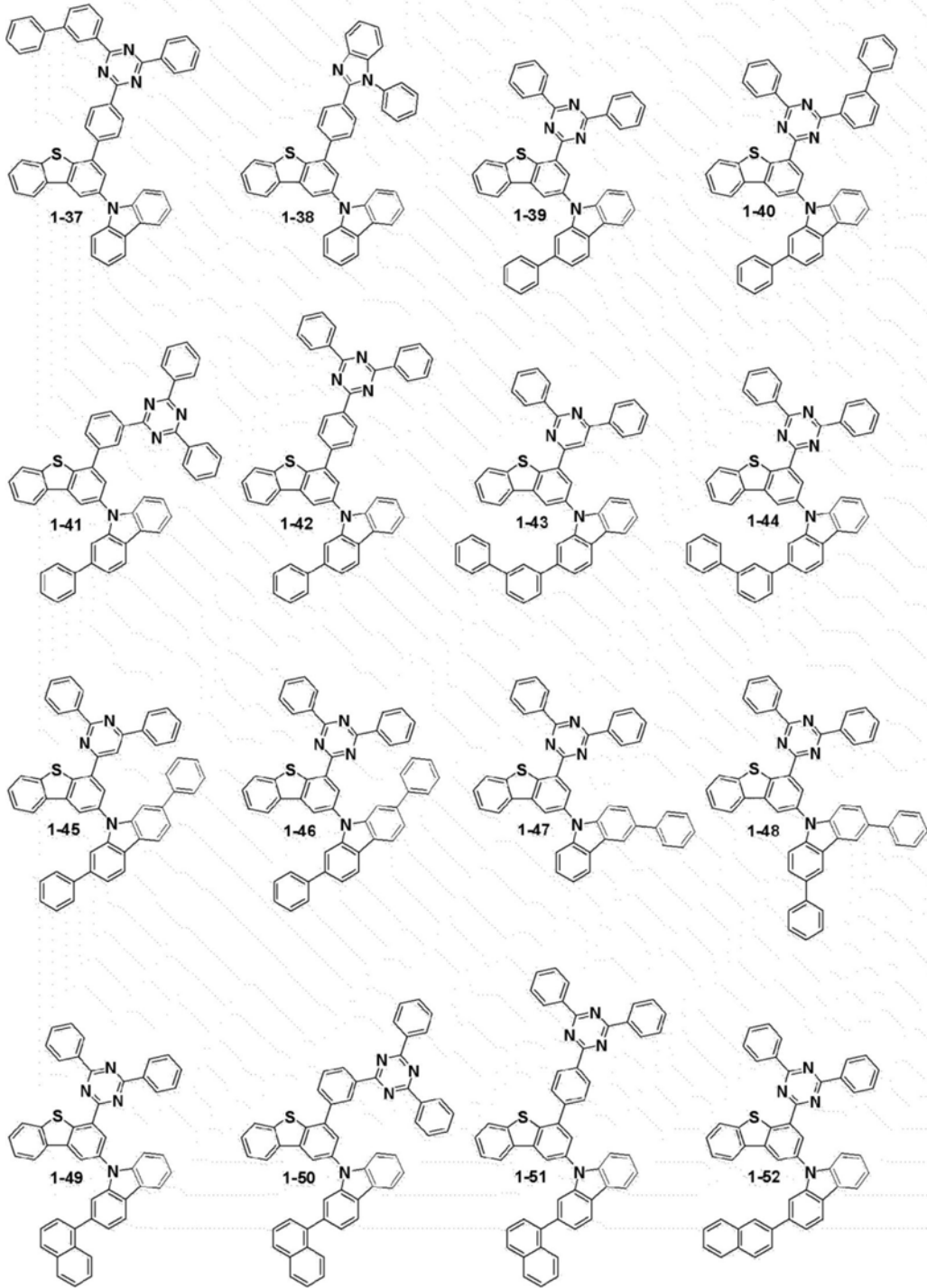
[0185] 根据本申请的一个示例性实施方案,化学式1可以由以下化合物中的任一者表示,但不限于此。

[0186]

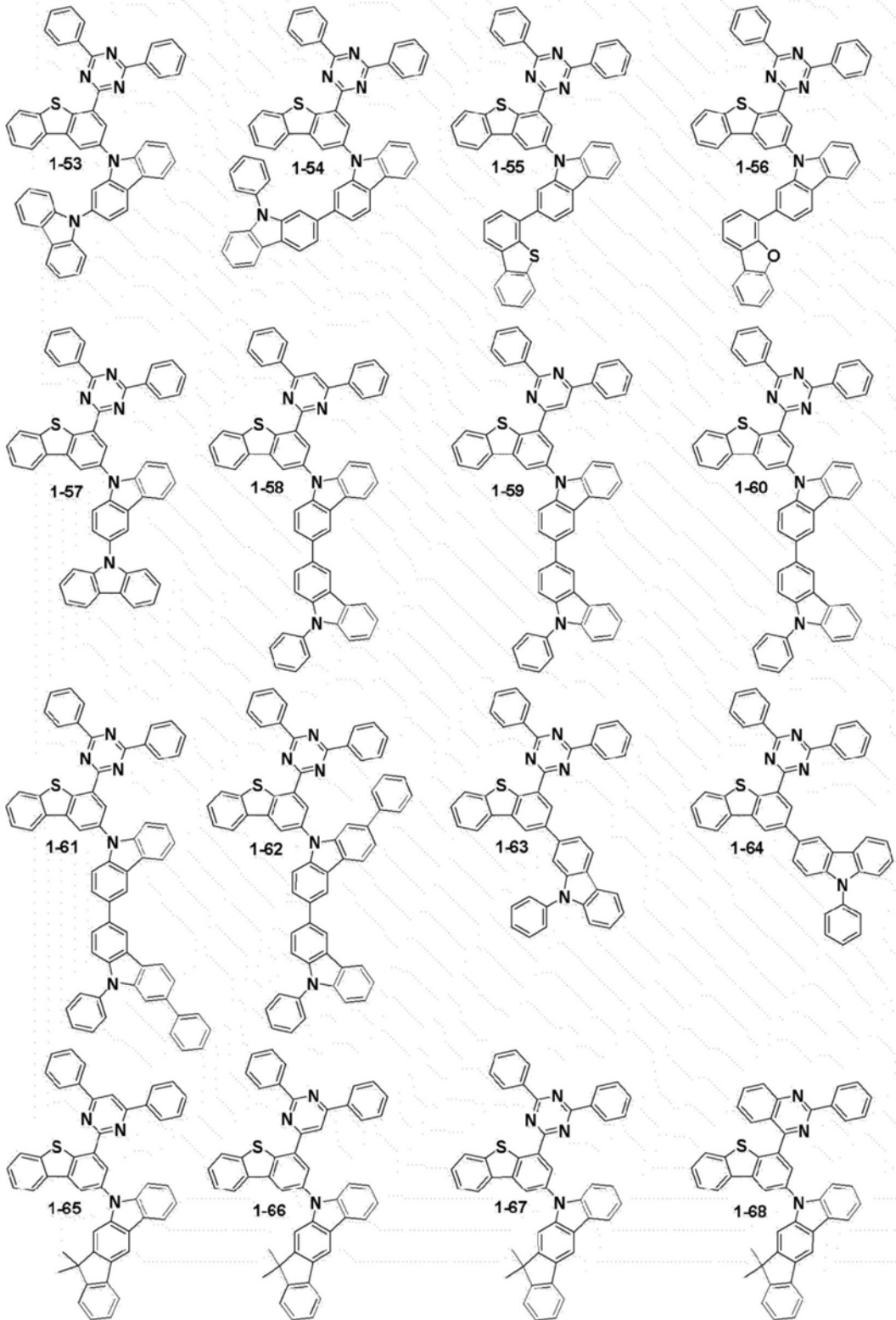




[0187]

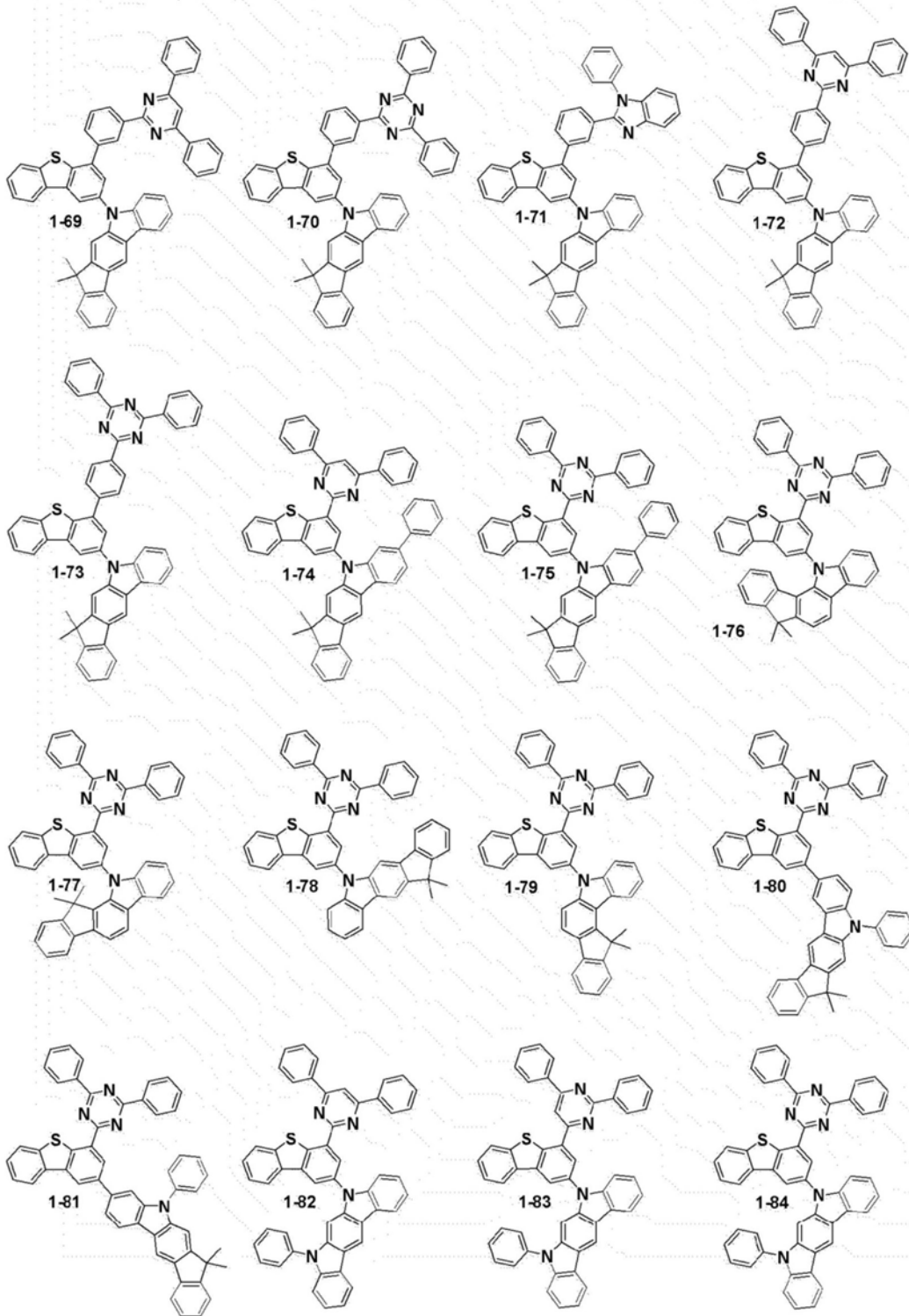


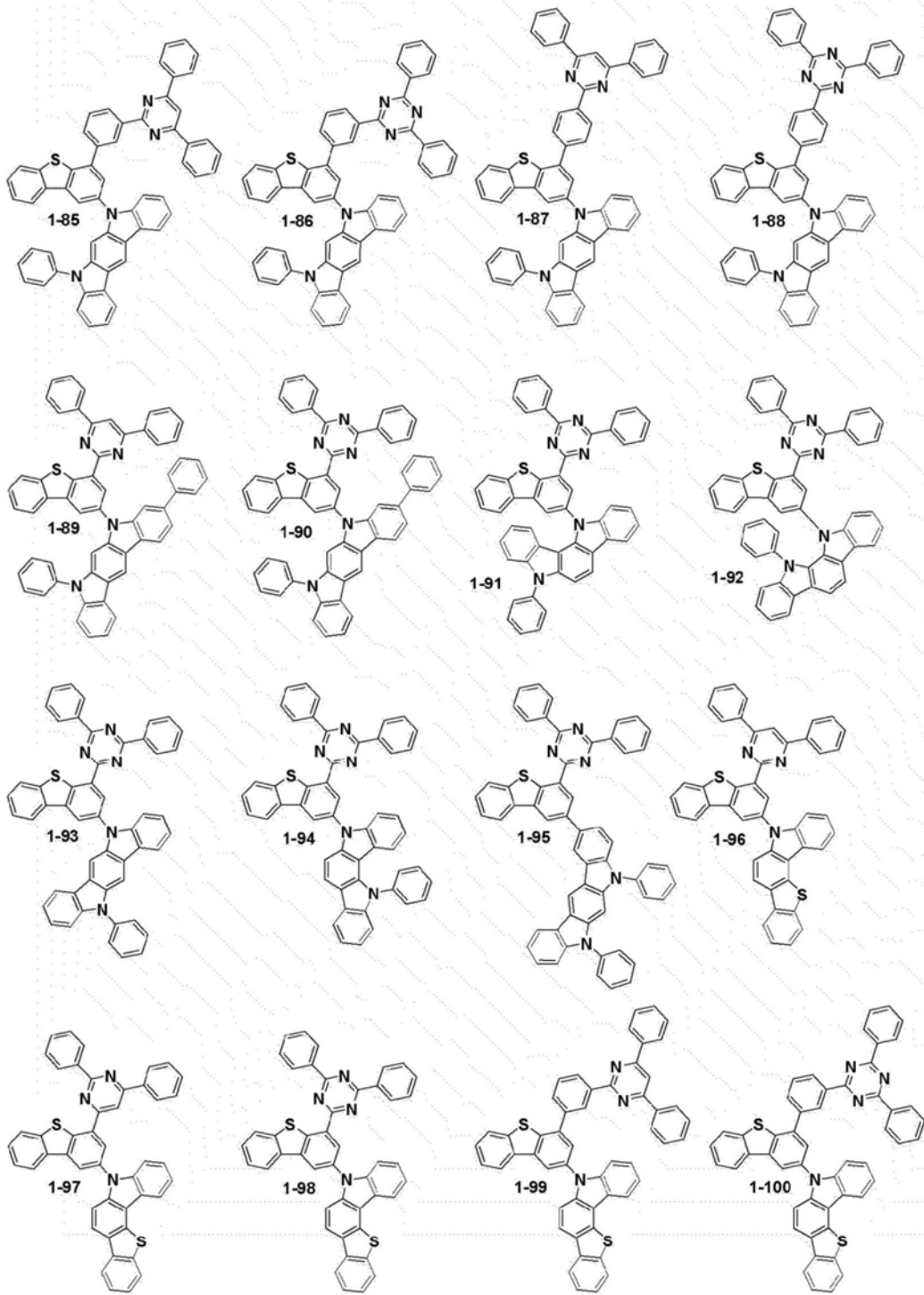
[0188]



[0189]

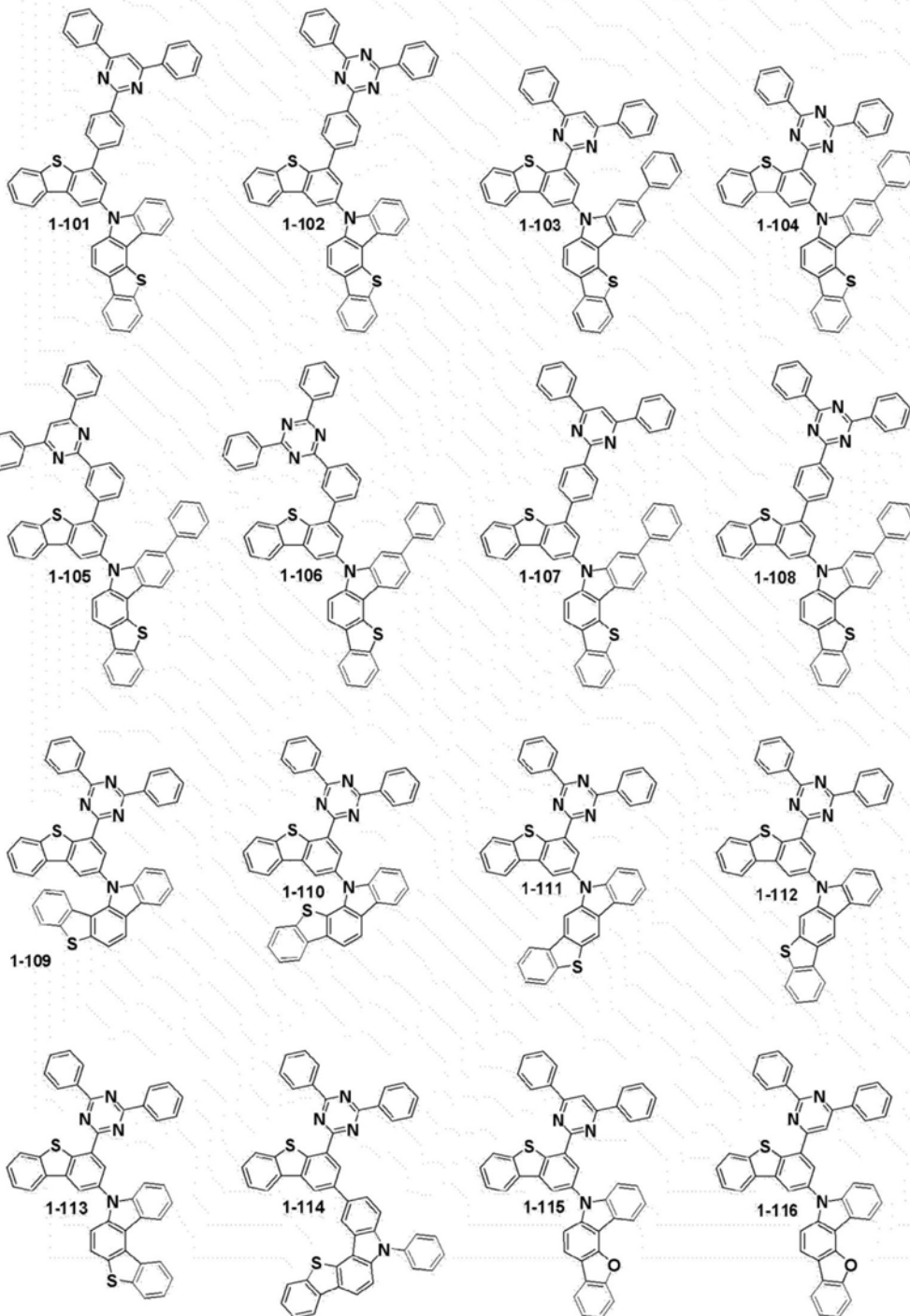
[0190]



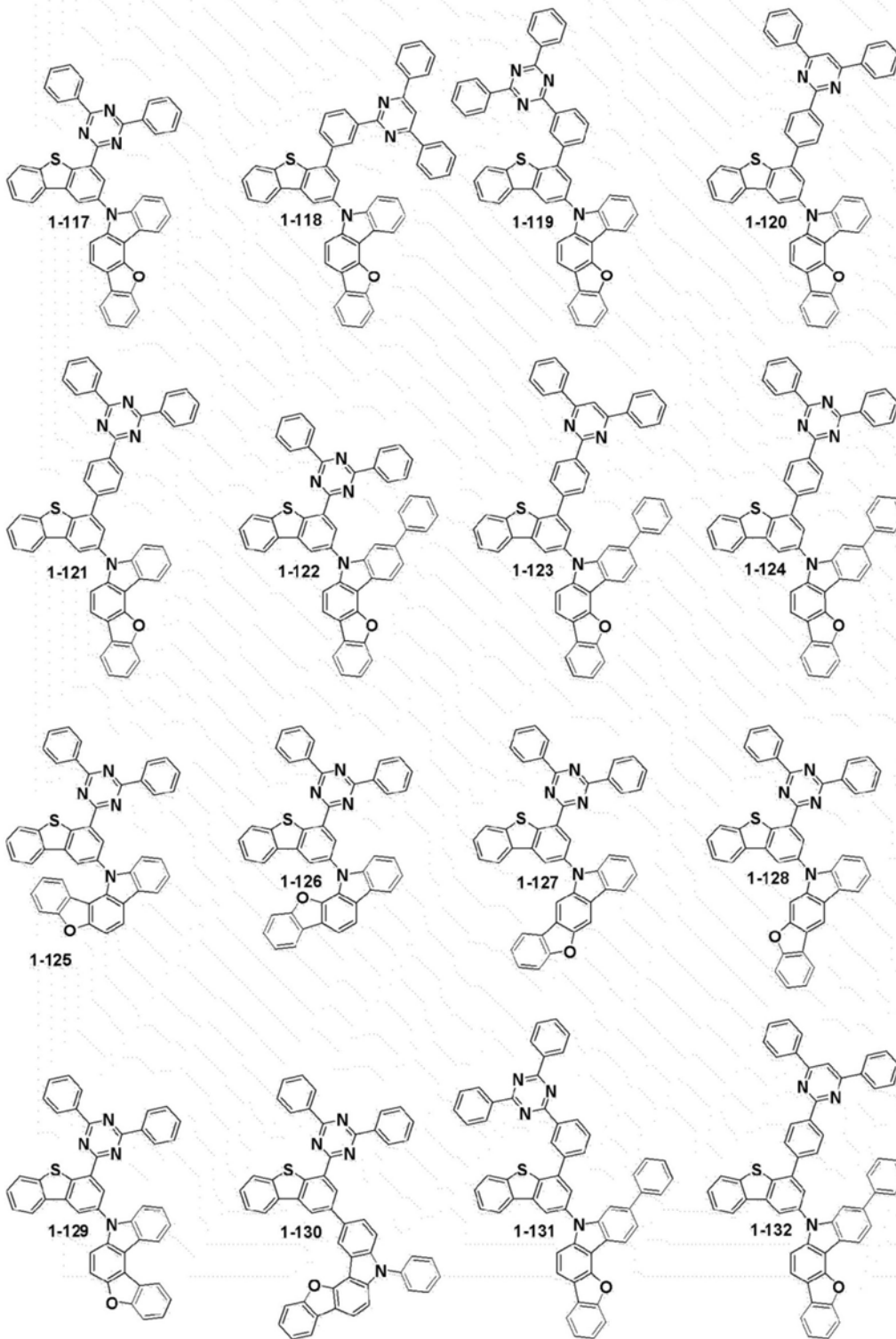


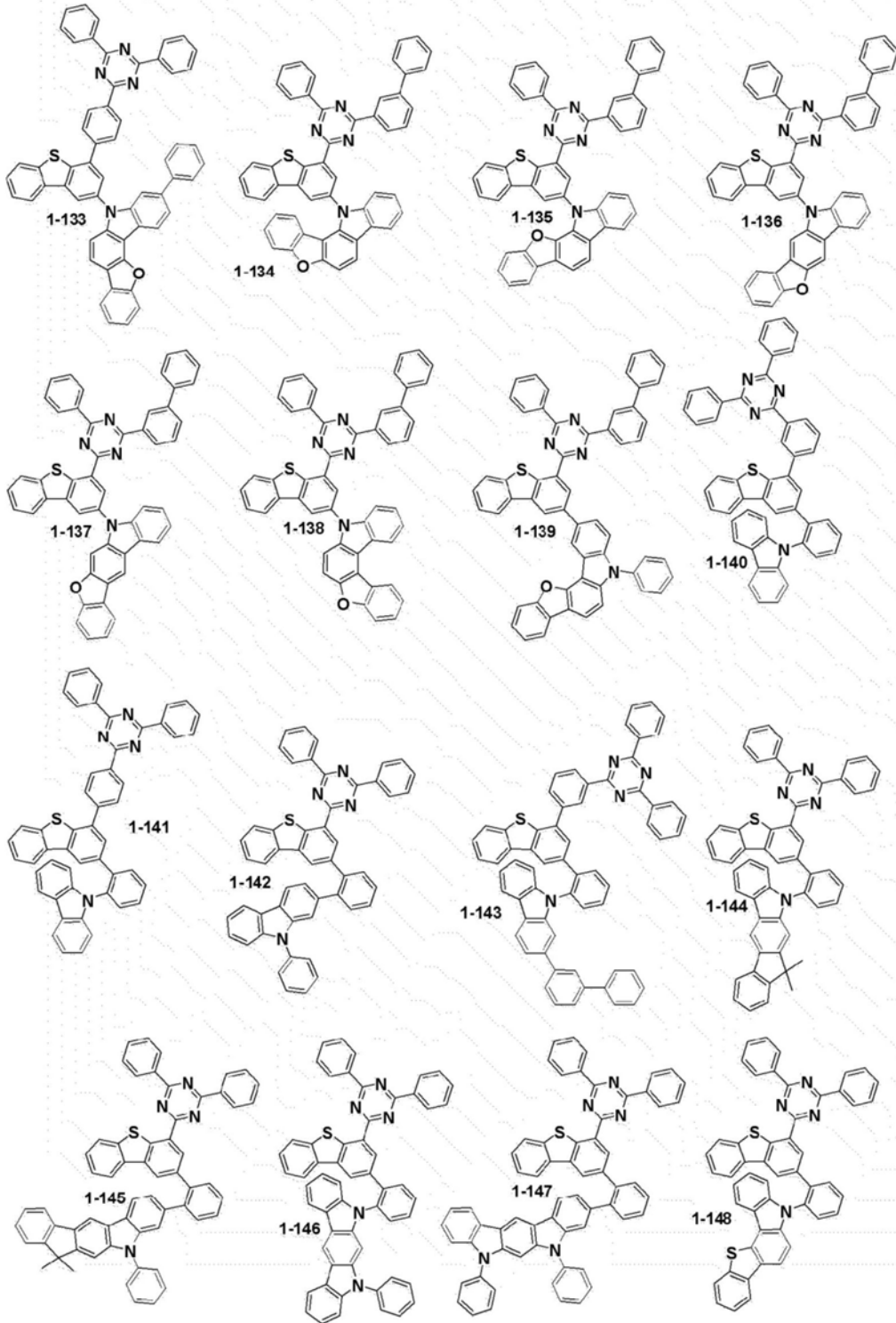
[0191]

[0192]

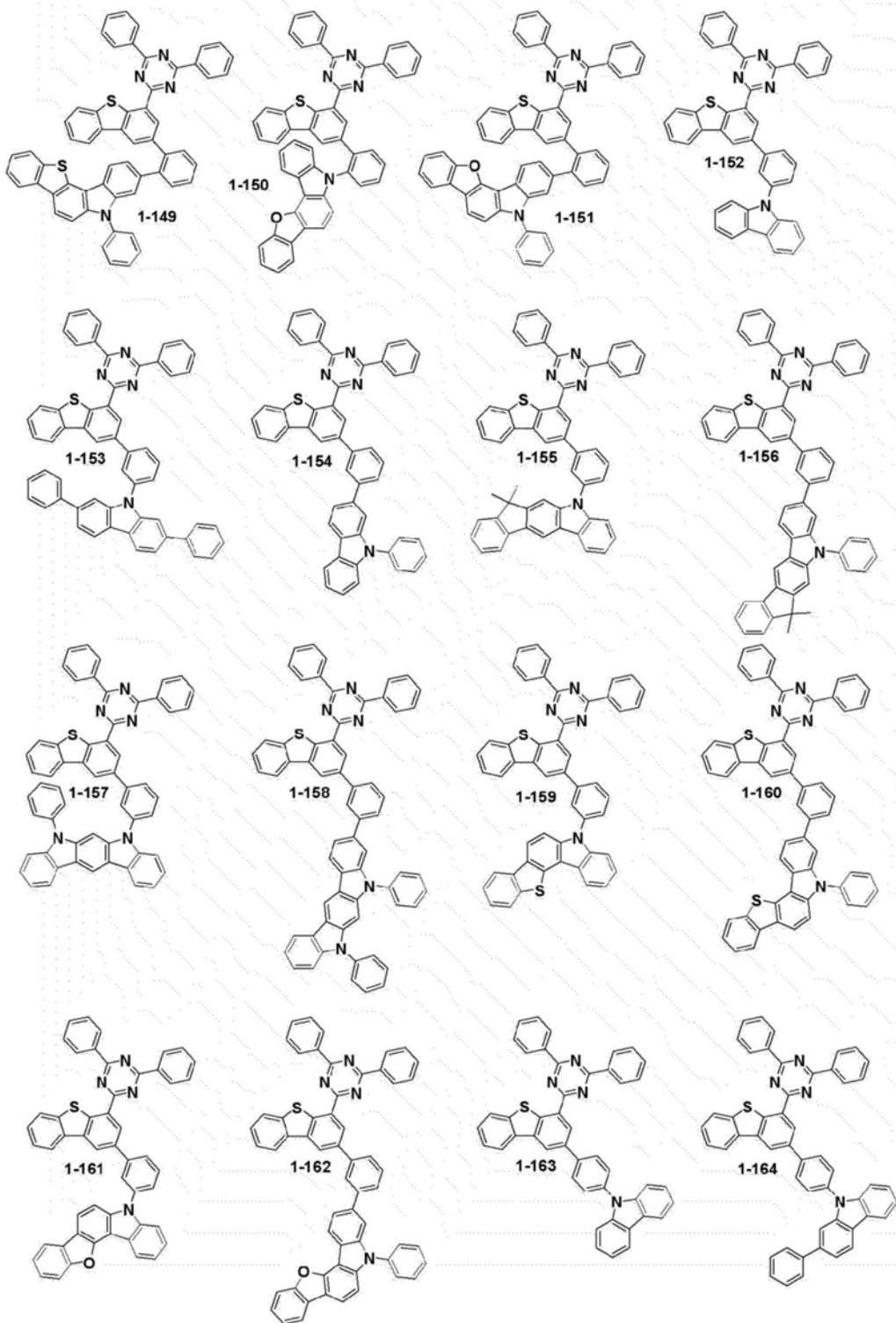


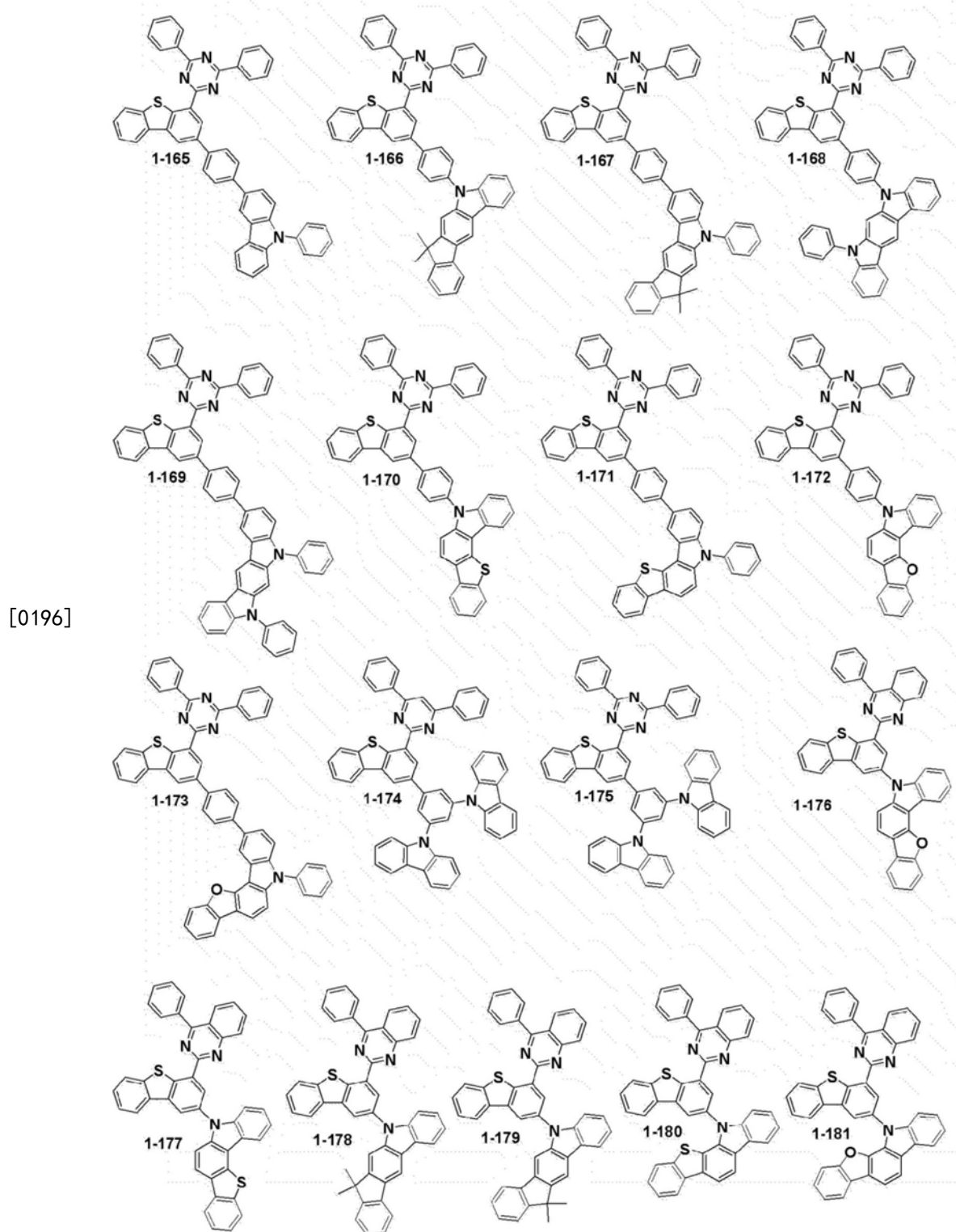
[0193]





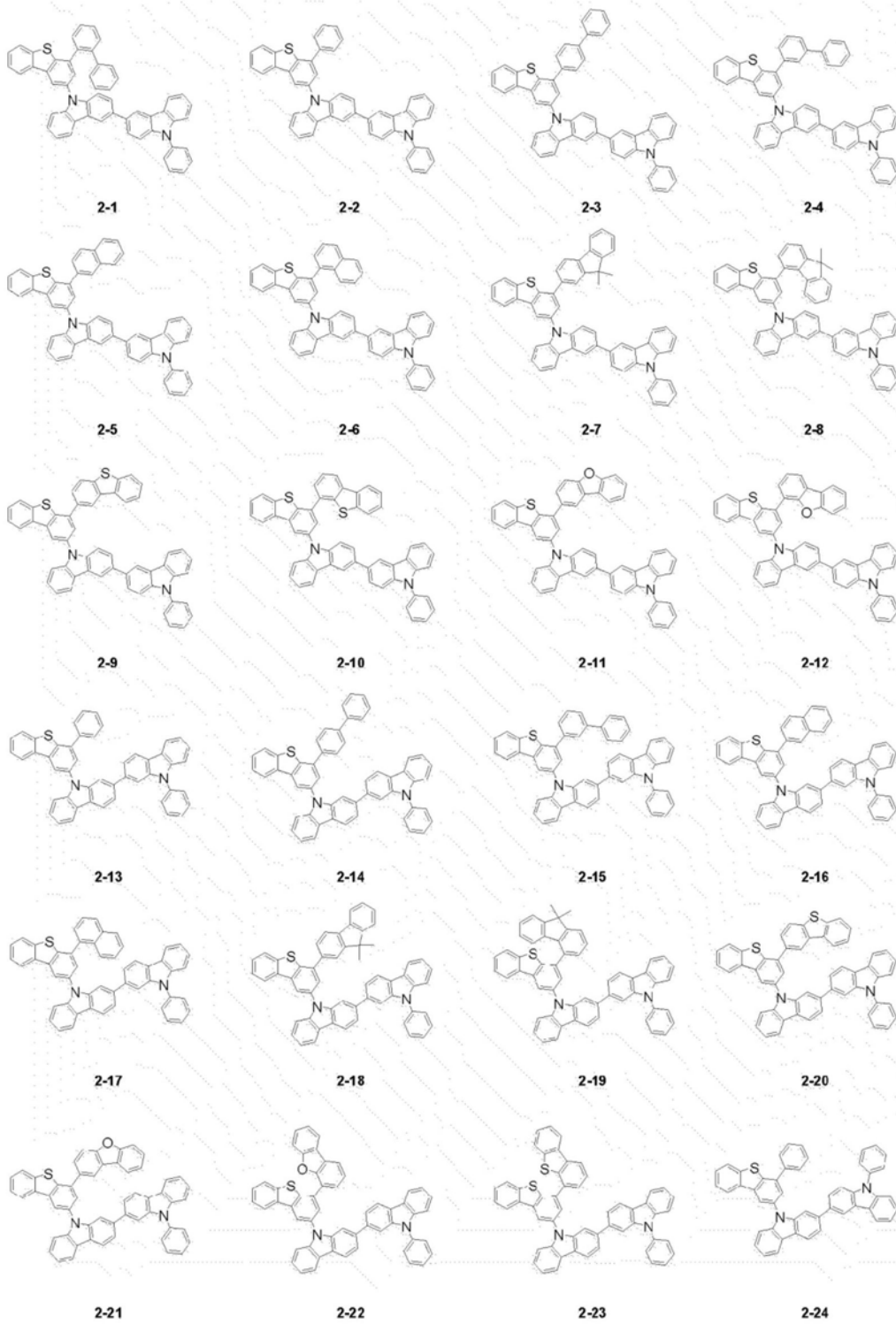
[0194]

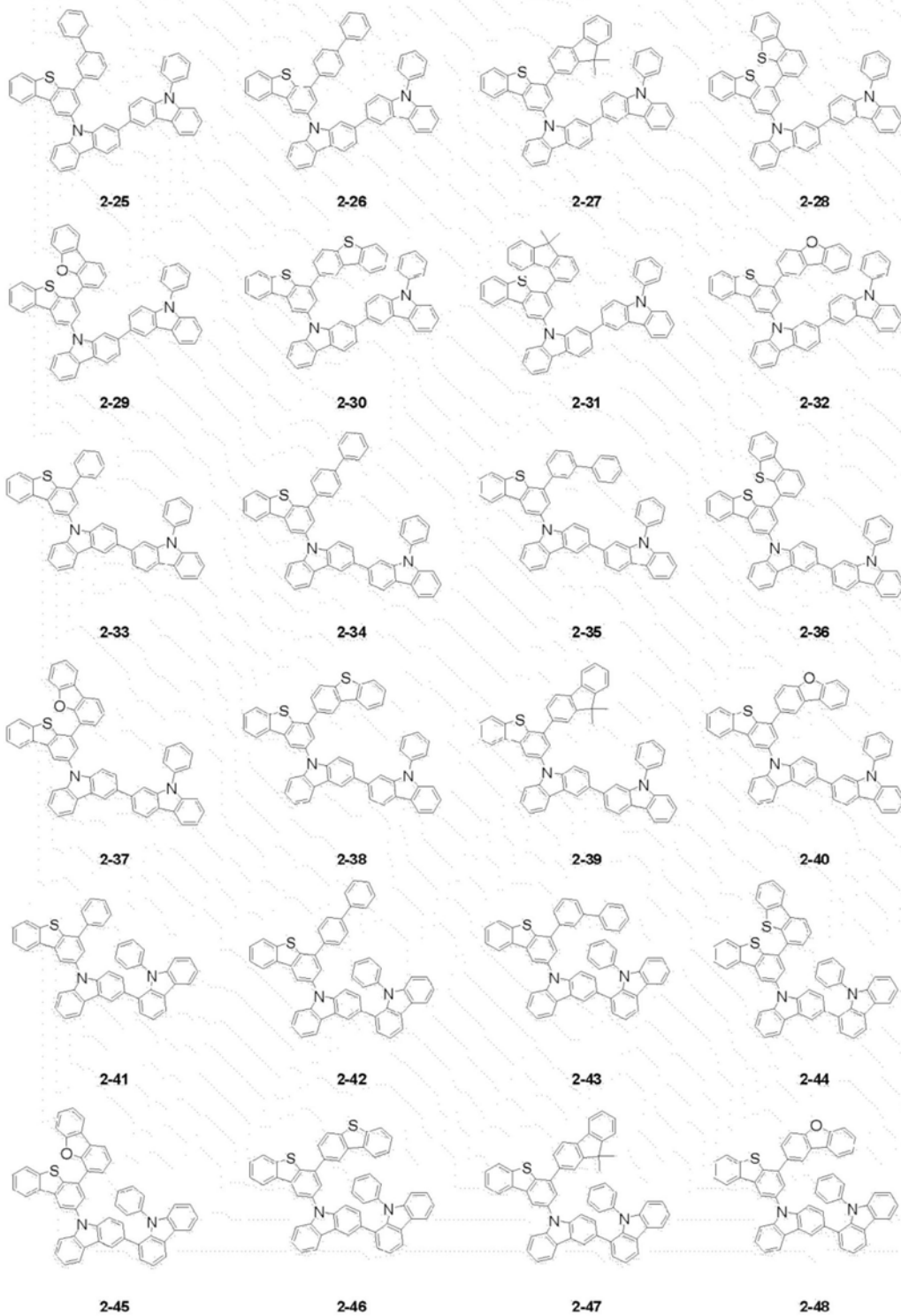




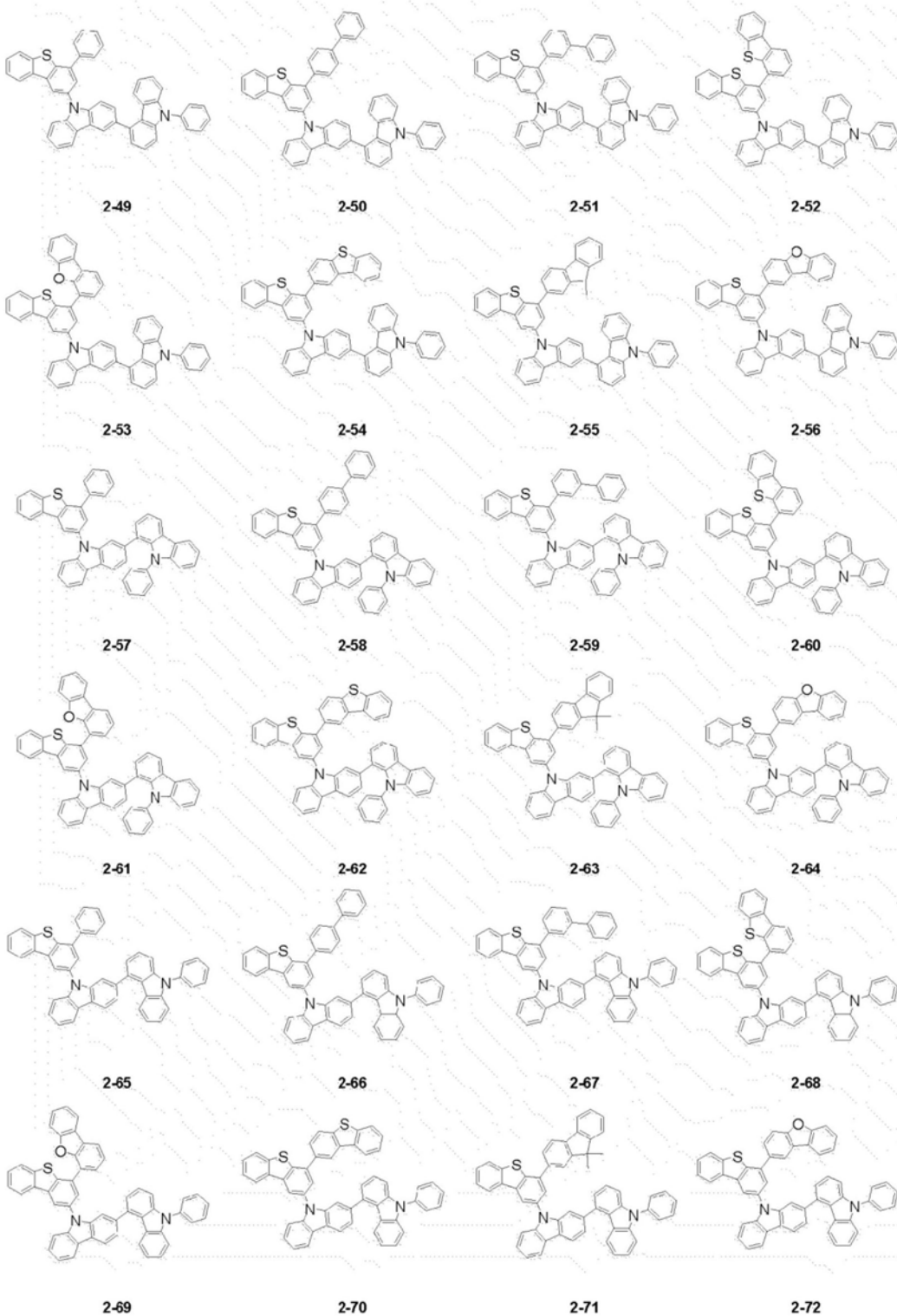
[0197] 根据本申请的一个示例性实施方案,化学式2可以由以下化合物中的任一者表示,但不限于此。

[0198]



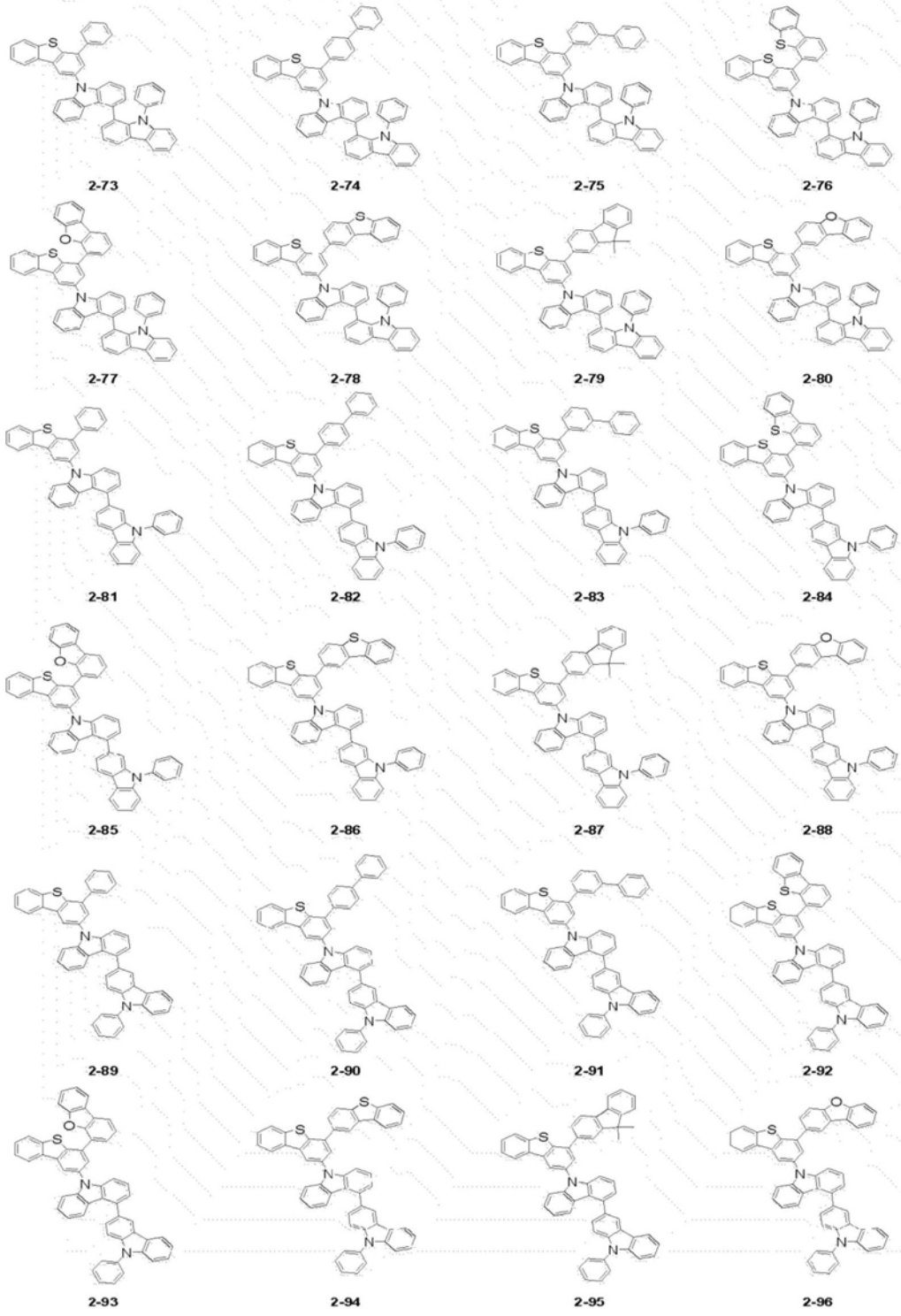


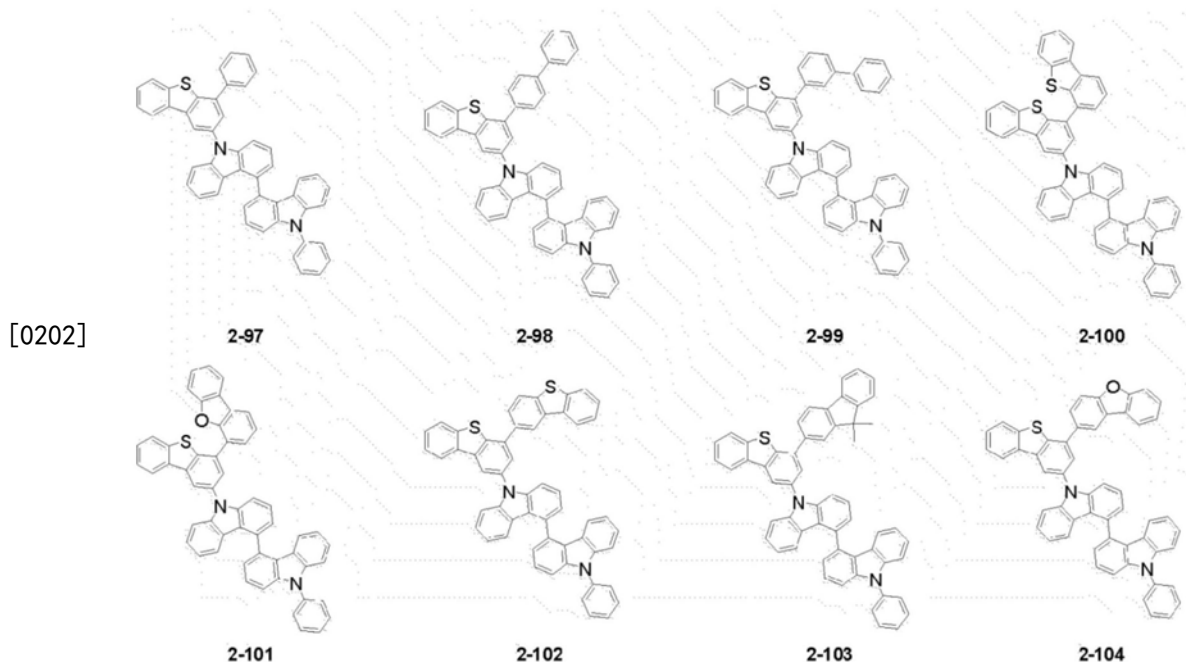
[0199]



[0200]

[0201]





[0203] 此外,可以通过将各种取代基引入化学式1和2的结构中来合成具有所引入的取代基的固有特性的化合物。例如,可以通过将用于制备有机发光器件的空穴注入层材料、空穴传输用材料、发光层材料、电子传输层材料和电荷产生层材料通常使用的取代基引入核心结构中来合成满足各个有机材料层所需的条件的材料。

[0204] 此外,可以通过将不同的取代基引入化学式1和2的结构中来精细调节能带隙,同时,可以改善有机材料之间的界面处的特性并使材料的用途多样化。

[0205] 同时,所述杂环化合物具有高的玻璃化转变温度(T_g),并因此具有优异的热稳定性。热稳定性的增加成为向器件提供驱动稳定性的重要因素。

[0206] 根据本申请的一个示例性实施方案的杂环化合物可以通过多步化学反应来制备。首先制备一些中间化合物,并且化学式1或2的化合物可以由中间化合物来制备。更具体地,根据本申请的一个示例性实施方案的杂环化合物可以基于以下将描述的制备例来制备。

[0207] 此外,本申请的另一个示例性实施方案提供了用于有机发光器件的有机材料层的组合物,其包含由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的化合物二者。

[0208] 由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的化合物的具体含量与上述的那些相同。

[0209] 组合物中的由化学式1表示的杂环化合物:由化学式2表示的化合物的重量比可以为1:10至10:1、1:8至8:1、1:5至5:1、1:2至2:1,但不限于此。

[0210] 所述组合物可以在形成用于有机发光器件的有机材料时使用,并且特别地,可以更优选地在形成发光层的主体时使用。

[0211] 所述组合物为其中两种或更多种化合物简单混合的形式,也可以在形成有机发光器件的有机材料层之前将粉末态的材料混合,还可以在等于或高于合适温度的温度下将液态的化合物混合。所述组合物在等于或低于每种材料的熔点的温度下处于固态,并且如果调节温度则可以保持为液体。

[0212] 本申请的另一个示例性实施方案提供了包含由化学式1表示的杂环化合物的有机发光器件。

[0213] 此外,根据本申请的一个示例性实施方案的有机发光器件包括正电极、负电极和设置在正电极与负电极之间的一个或更多个有机材料层,其中有机材料层的一个或更多个层包含由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的化合物。

[0214] 根据本申请的一个示例性实施方案的有机发光器件可以通过用于制造有机发光器件的典型方法和材料来制造,不同之处在于通过使用上述的由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的杂环化合物来形成一个或更多个有机材料层。

[0215] 在制造有机发光器件时,由化学式1表示的化合物和由化学式2表示的杂环化合物不仅可以通过真空沉积法形成为有机材料层,而且可以通过溶液涂覆法形成为有机材料层。在此,溶液涂覆法意指旋涂、浸涂、喷墨印刷、丝网印刷、喷涂法、辊涂等,但不限于此。

[0216] 具体地,根据本申请的一个示例性实施方案的有机发光器件包括正电极、负电极和设置在正电极与负电极之间的一个或更多个有机材料层,其中有机材料层的一个或更多个包含由化学式1表示的杂环化合物。

[0217] 此外,根据本申请的一个示例性实施方案的有机发光器件包括正电极、负电极和设置在正电极与负电极之间的一个或更多个有机材料层,其中有机材料层的一个或更多个层包含由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的杂环化合物。

[0218] 图1至图3例示了根据本申请的一个示例性实施方案的有机发光器件的电极和有机材料层的堆叠顺序。然而,本申请的范围不旨在受这些附图限制,并且本领域已知的有机发光器件的结构也可以应用于本申请。

[0219] 根据图1,示出了其中正电极(200)、有机材料层(300)和负电极(400)依次堆叠在基底(100)上的有机发光器件。然而,有机发光器件不仅仅限于这样的结构,并且如图2所示,也可以实现其中负电极、有机材料层和正电极依次堆叠在基底上的有机发光器件。

[0220] 图3例示了有机材料层是多层的情况。根据图3的有机发光器件包括空穴注入层(301)、空穴传输层(302)、发光层(303)、空穴阻挡层(304)、电子传输层(305)和电子注入层(306)。然而,本申请的范围不受如上所述的堆叠结构限制,并且根据需要,可以省略除发光层之外的其他层,并且还可以添加另外的必要功能层。

[0221] 根据本说明书的有机发光器件可以通过本领域已知的材料和方法来制造,不同之处在于有机材料层中的一个或更多个层包含由化学式1表示的杂环化合物,或者包含由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的杂环化合物二者。

[0222] 由化学式1表示的杂环化合物可以单独构成有机发光器件的有机材料层的一个或更多个层。然而,根据需要,可以将由化学式1表示的杂环化合物与另外的材料混合以构成有机材料层。

[0223] 由化学式1表示的杂环化合物可以用作用于有机发光器件中的电子传输层、空穴阻挡层或发光层等的材料。作为实例,由化学式1表示的杂环化合物可以用作用于有机发光器件的电子传输层、空穴传输层或发光层的材料。

[0224] 此外,由化学式1表示的杂环化合物可以用作用于有机发光器件中的发光层的材料。作为实例,由化学式1表示的杂环化合物可以用作用于有机发光器件中的发光层的磷光主体的材料。

[0225] 此外,根据需要,包含由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的杂环化合物的有机材料层可以另外地包含另外的材料。

[0226] 由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的杂环化合物可以用作用于有机发光器件中的电荷产生层的材料。

[0227] 由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的杂环化合物可以用作用于有机发光器件中的电子传输层、空穴阻挡层和发光层等的材料。作为实例,由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的杂环化合物可以用作用于有机发光器件的电子传输层、空穴传输层或发光层的材料。

[0228] 此外,由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的化合物可以用作用于有机发光器件中的发光层的材料。作为实例,由化学式1表示的杂环化合物和由化学式2表示的化合物可以用作用于有机发光器件中的发光层的磷光主体的材料。

[0229] 在根据本申请的一个示例性实施方案的有机发光器件中,除化学式1的杂环化合物和化学式2的杂环化合物之外的材料将在以下例示,但提供这些材料仅是为了例示,而不用来限制本申请的范围,并且可以用本领域公知的材料代替。

[0230] 作为用于正电极的材料,可以使用具有相对高的功函数的材料,并且可以使用透明导电氧化物、金属或导电聚合物等。正电极材料的具体实例包括:金属,例如钒、铬、铜、锌和金,或其合金;金属氧化物,例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO);金属和氧化物的组合,例如ZnO:Al或SnO₂:Sb;聚合物,例如聚(3-甲基化合物)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧基)化合物](PEDOT)、聚吡咯和聚苯胺;等等,但不限于此。

[0231] 作为用于负电极的材料,可以使用具有相对低的功函数的材料,并且可以使用金属、金属氧化物或导电聚合物等。负电极材料的具体实例包括:金属,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅,或其合金;多层结构材料,例如LiF/Al或LiO₂/Al;等等,但不限于此。

[0232] 作为空穴注入材料,也可以使用公知的空穴注入材料,并且可以使用例如:酞菁化合物,例如美国专利第4356429号中公开的铜酞菁;或者文献[Advanced Material,6,第677页(1994)]中描述的星爆型胺衍生物,例如三(4-吡啶-9-基苯基)胺(TCTA)、4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯基胺(m-MTDATA)、1,3,5-三[4-(3-甲基苯基苯基氨基)苯基]苯(m-MTDAPB);为可溶性导电聚合物的聚苯胺/十二烷基苯磺酸或聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯);聚苯胺/樟脑磺酸;或者聚苯胺/聚(4-苯乙烯-磺酸酯);等等。

[0233] 作为空穴传输材料,可以使用吡啶啉衍生物、基于芳基胺的衍生物、茈萘衍生物、三苯基二胺衍生物等,并且也可以使用低分子量材料或聚合物材料。

[0234] 作为电子传输材料,可以使用喹啉二唑衍生物、蒽醌二甲烷及其衍生物、苯醌及其衍生物、萘醌及其衍生物、蒽醌及其衍生物、四氰基蒽醌二甲烷及其衍生物、茚酮衍生物、二苯基二氰基乙烯及其衍生物、二苯酚合苯醌衍生物、8-羟基喹啉及其衍生物的金属配合物等,并且也可以使用低分子量材料和聚合物材料。

[0235] 作为电子注入材料,例如,本领域代表性地使用LiF,但本申请不限于此。

[0236] 作为发光材料,可以使用红色、绿色或蓝色发光材料,并且根据需要,可以将两种或更多种发光材料混合并使用。在这种情况下,将两种或更多种发光材料作为单独的供应源沉积或使用,或者预混合以作为单一供应源沉积和使用。此外,作为发光材料,可以使用荧光材料,但也可以使用磷光材料。作为发光材料,可以单独使用通过使各自从正电极和负电极注入的空穴和电子结合而发光的材料,但也可以使用其中主体材料和掺杂剂材料一起

工作以发光的材料。

[0237] 当将发光材料的主体混合并使用时,可以混合并使用同一系列的主体,也可以混合并使用不同系列的主体。例如,选自n型主体材料或p型主体材料的两种或更多种材料可以用作用于发光层的主体材料。

[0238] 根据使用的材料,根据本申请的一个示例性实施方案的有机发光器件可以是顶部发光型、底部发光型或双侧发光型。

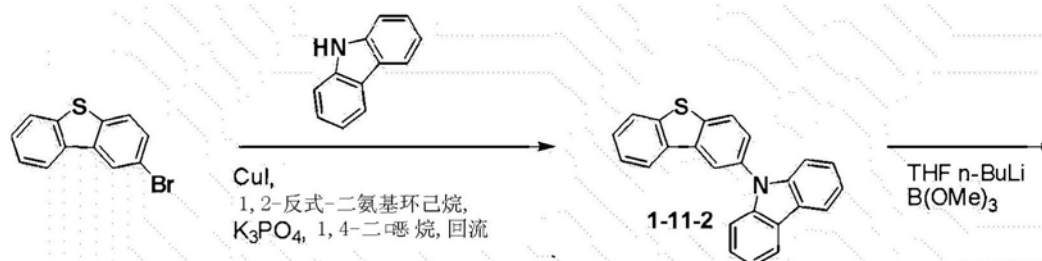
[0239] 甚至在包括有机太阳能电池、有机光电导体、有机晶体管等的有机电子器件中,根据本申请的一个示例性实施方案的杂环化合物也可以通过与应用于有机发光器件的原理类似的原理起作用。

具体实施方式

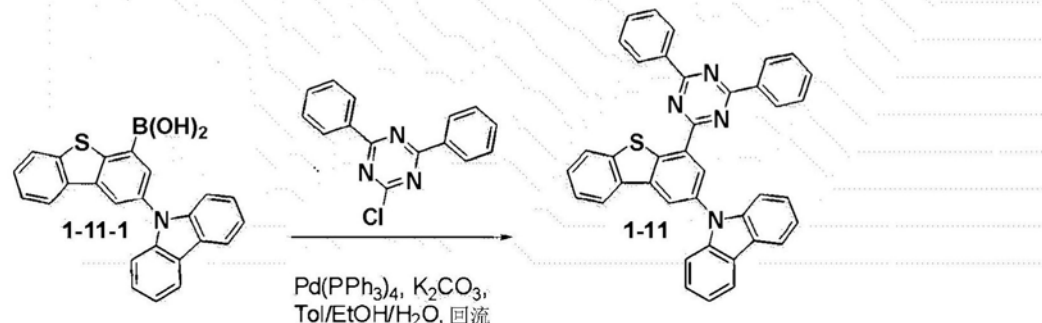
[0240] 在下文中,将通过实施例更详细地描述本说明书,但提供这些实施例仅为了例示本申请,并且不旨在限制本申请的范围。

[0241] <实施例>

[0242] <制备例1>化合物1-11-2的制备



[0243]



[0244] 1) 化合物1-11-2的制备

[0245] 将5.0g (19.0mM) 2-溴二苯并[b,d]噻吩、2.6g (15.8mM) 9H-吡唑、3.0g (15.8mM) CuI、1.9mL (15.8mM) 反式-1,2-二氨基环己烷和3.3g (31.6mM) K₃PO₄溶解在100mL 1,4-二噁烷中,然后将所得溶液回流24小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得4.7g (85%) 目标化合物1-11-2。

[0246] 2) 化合物1-11-1的制备

[0247] 在-78℃下将7.4mL (18.6mM) 2.5M n-BuLi滴加到包含5g (14.3mM) 化合物1-11-2和100mL THF的混合溶液中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时。将4.8mL (42.9mM) 硼酸三甲酯(B(OMe)₃)滴加到反应混合物中,并将所得混合物在室温下搅拌2小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除

去溶剂。反应产物通过柱色谱 (DCM:MeOH=100:3) 纯化并用DCM重结晶以获得3.9g (70%) 目标化合物1-11-1。

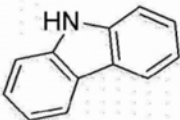
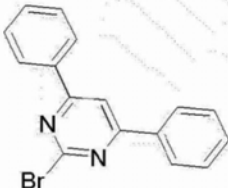
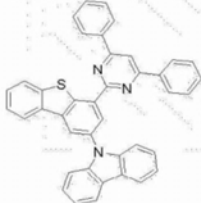
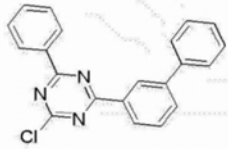
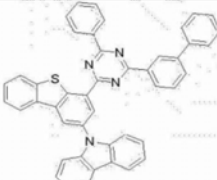
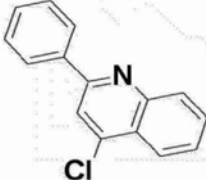
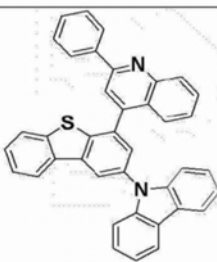
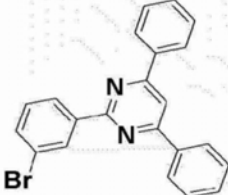
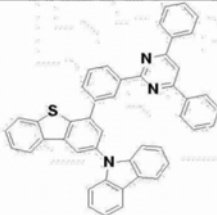
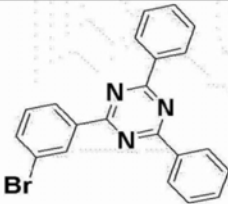
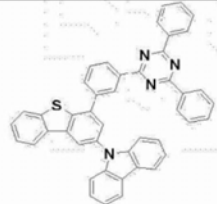
[0248] 3) 化合物1-11的制备

[0249] 将7.5g (19.0mM) 化合物1-11-1、5.1g (19.0mM) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、1.1g (0.95mM) Pd(PPh₃)₄和5.2g (38.0mM) K₂CO₃溶解在100/20/20mL甲苯/EtOH/H₂O中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱 (DCM:己烷=1:3) 纯化并用甲醇重结晶以获得7.7g (70%) 目标化合物1-11。

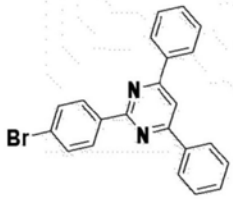
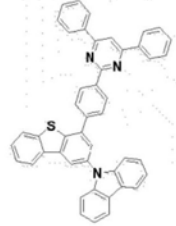
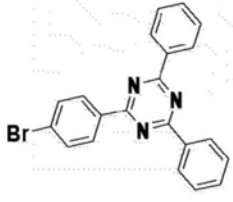
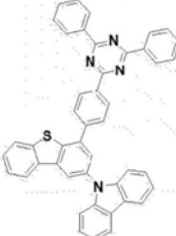
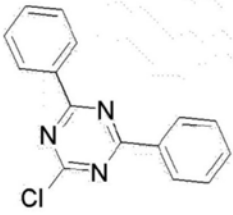
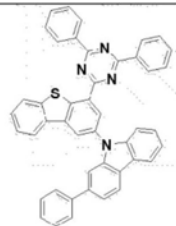
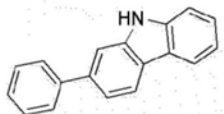
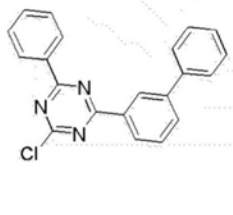
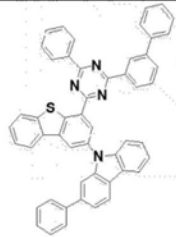
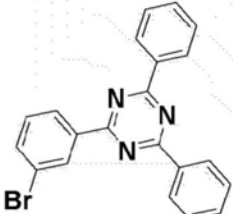
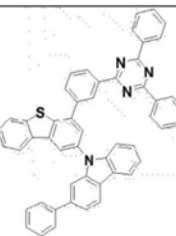
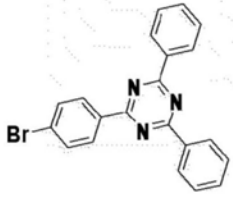
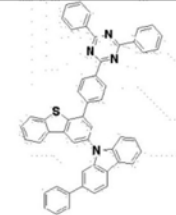
[0250] 目标化合物A以与制备例1中的制备相同的方式制备和合成,不同之处在于在制备例1中使用下表1中的中间体A代替9H-吡唑,并使用下表1中的中间体B代替2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪。

[0251] [表1]

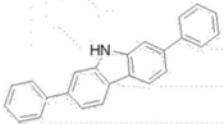
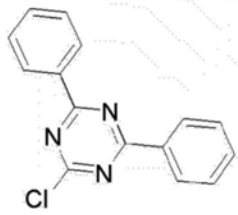
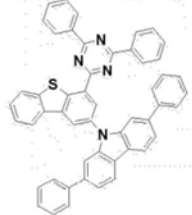
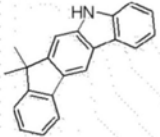
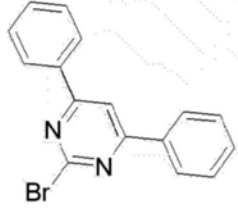
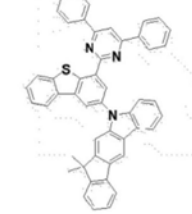
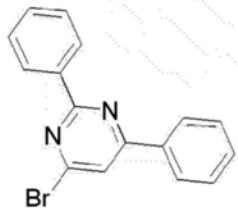
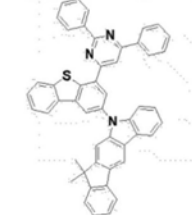
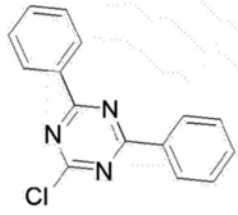
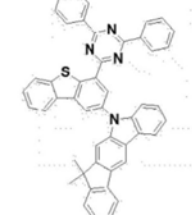
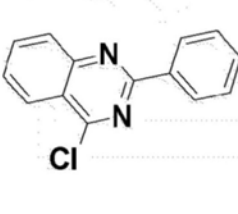
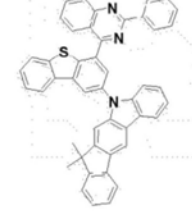
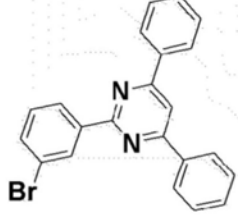
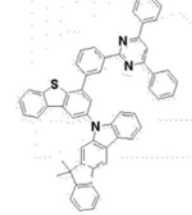
[0252]

化合物编号	中间体A	中间体B	目标化合物A	总产率
1-2				41%
1-12				42%
1-17				43%
1-23				46%
1-27				45%

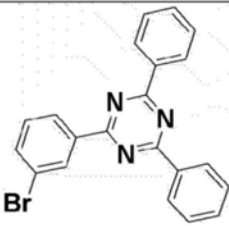
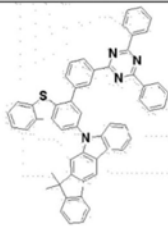
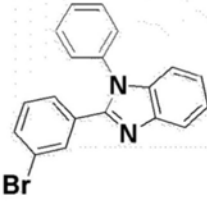
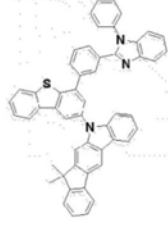
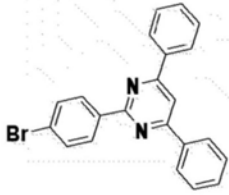
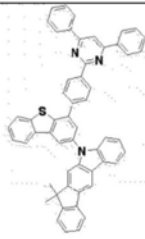
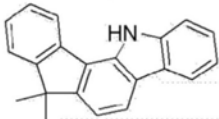
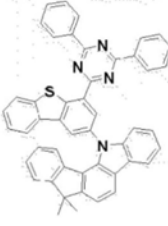
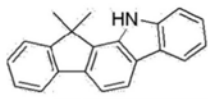
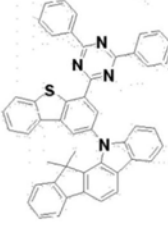
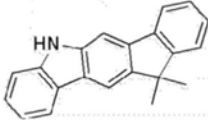
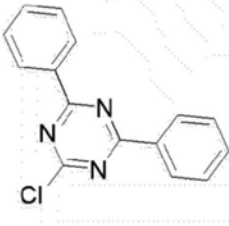
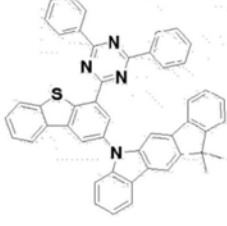
[0253]

1-33				43%
1-36				41%
1-39				48%
1-40				49%
1-41				47%
1-42				45%

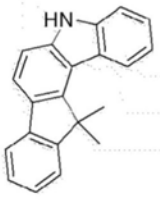
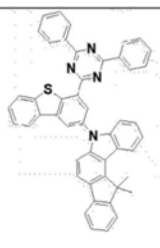
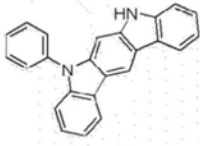
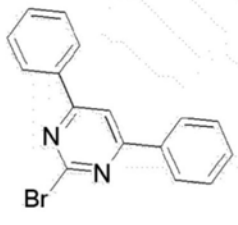
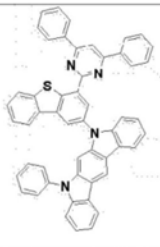
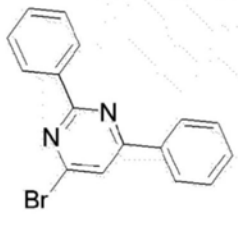
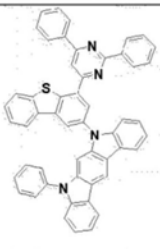
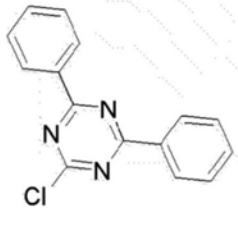
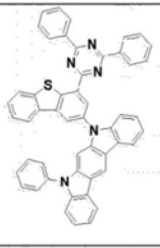
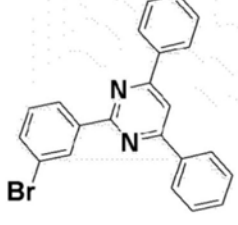
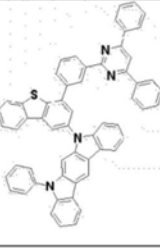
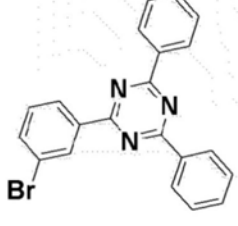
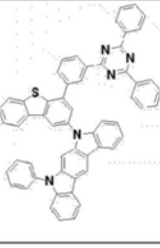
[0254]

1-46				48%
1-65				44%
1-66				46%
1-67				47%
1-68				44%
1-69				46%

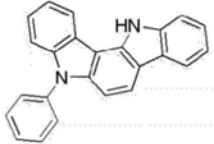
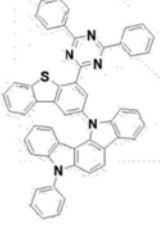
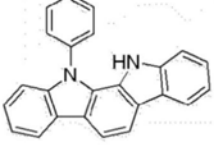
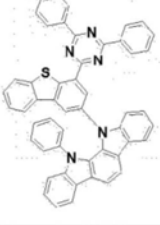
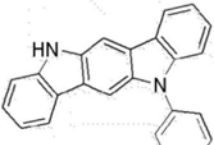
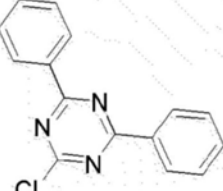
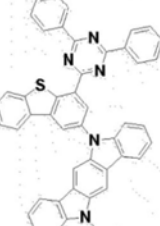
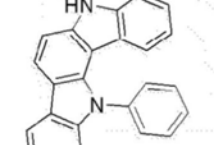
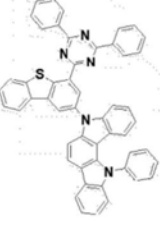

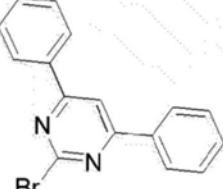
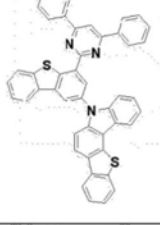
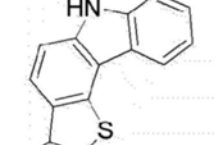
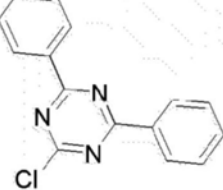
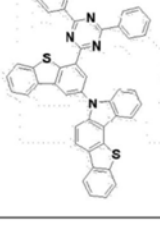
[0255]

1-70				11%
1-71				43%
1-72				42%
1-76				45%
1-77				46%
1-78				47%

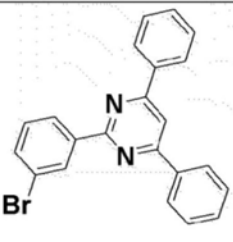
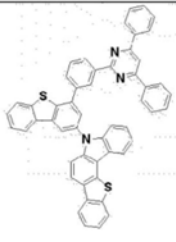
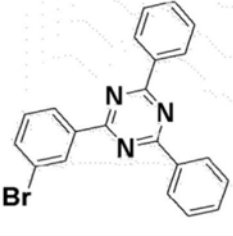
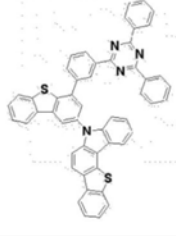
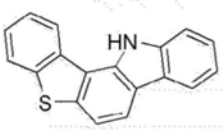
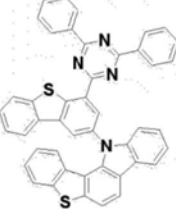
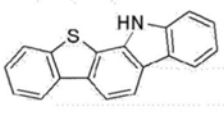
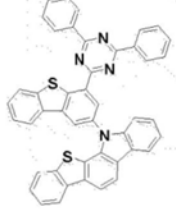
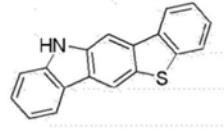
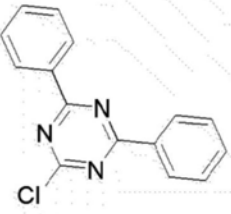
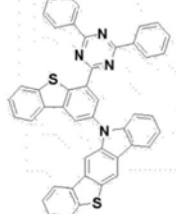
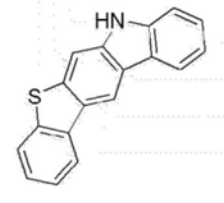
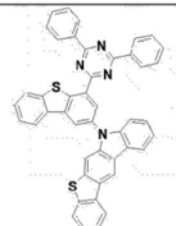
[0256]

1-79				48%
1-82				49%
1-83				43%
1-84				44%
1-85				45%
1-86				43%

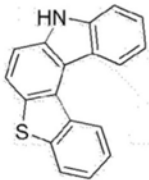
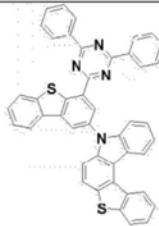
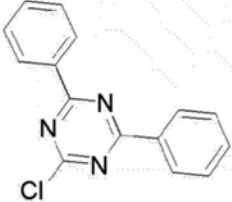
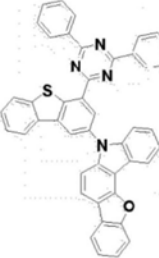
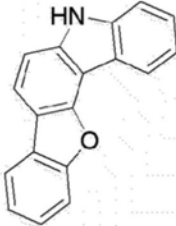
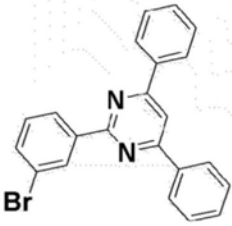
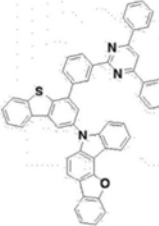
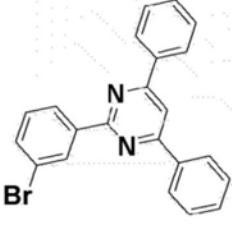
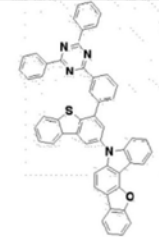
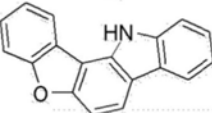
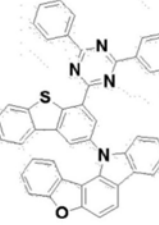
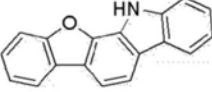
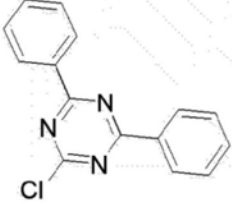
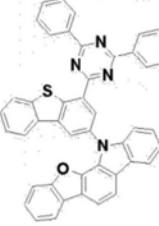
[0257]

1-91				46%
1-92				47%
1-93				47%
1-94				44%
1-96				46%
1-98				43%

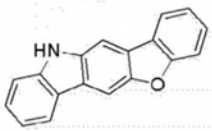
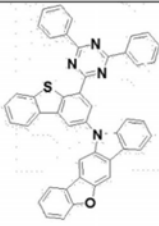
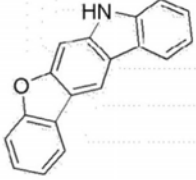
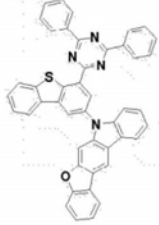
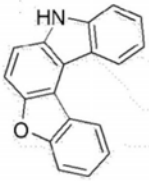
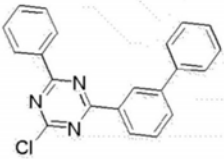
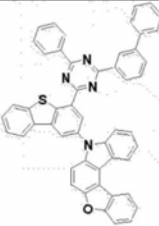
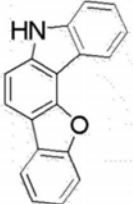
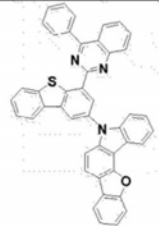
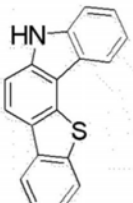
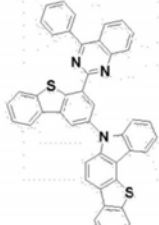
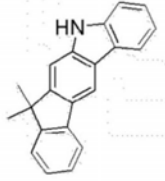
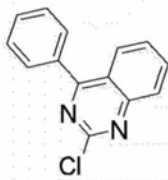
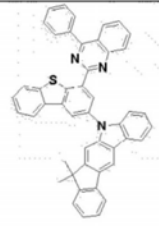
[0258]

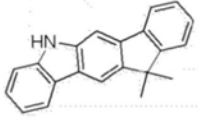
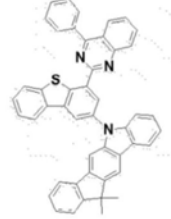
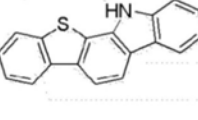
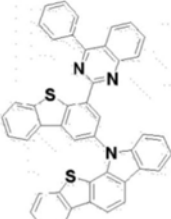
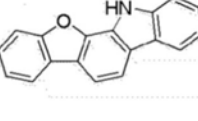
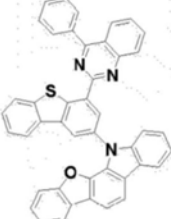
1-99				43%
1-100				42%
1-109				41%
1-110				42%
1-111				42%
1-112				45%

[0259]

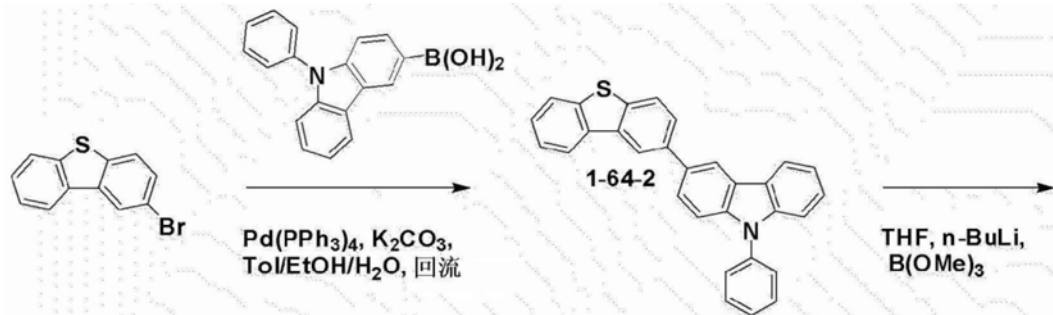
1-113				45%
1-117				46%
1-118				49%
1-119				46%
1-125				43%
1-126				44%

[0260]

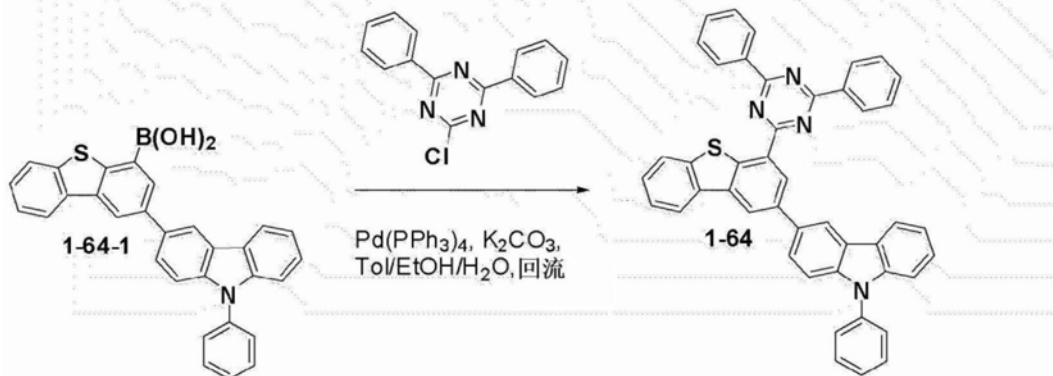
1-127				45%
1-128				42%
1-138				47%
1-176				48%
1-177				49%
1-178				44%

1-179				44%
1-180				43%
1-181				46%

[0262] <制备例2>化合物1-64的制备



[0263]



[0264] 1) 化合物1-64-2的制备

[0265] 将5.0g (19.0mM) 2-溴二苯并[b,d]噻吩、5.5g (19.0mM) (9-苯基-9H-咔唑-3-基) 硼酸、1.1g (0.95mM) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和5.2g (38.0mM) K_2CO_3 溶解在100/20/20mL甲苯/EtOH/ H_2O 中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经 MgSO_4 干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用己烷重结晶以获得5.7g (70%)目标化合物1-64-2。

[0266] 2) 化合物1-64-1的制备

[0267] 在-78℃下将7.4mL (18.6mM) 2.5M n-BuLi滴加到包含6.1g (14.3mM) 化合物1-64-2和100mL THF的混合溶液中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时。将4.8mL (42.9mM) 硼酸三甲酯(B(OMe)₃)滴加到反应混合物中,并将所得混合物在室温下搅拌2小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:MeOH=100:3)纯化并用DCM重结晶以获得4.7g (70%) 目标化合物1-64-1。

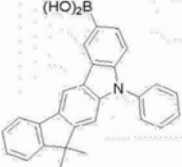
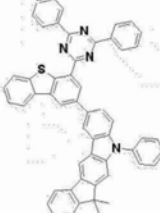
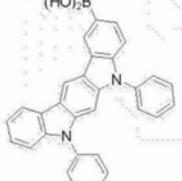
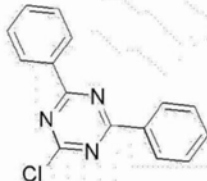
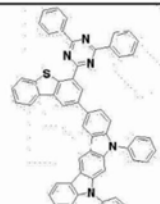
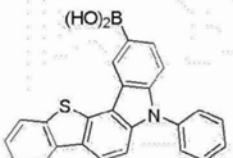
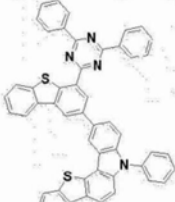
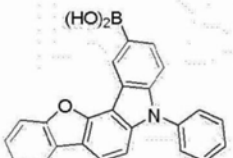
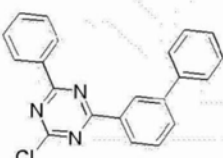
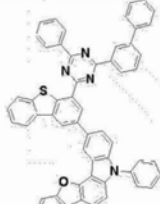
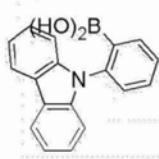
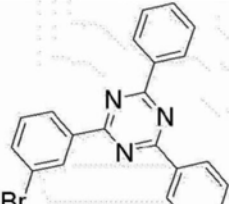
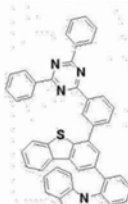
[0268] 3) 化合物1-64的制备

[0269] 将8.9g (19.0mM) 化合物1-64-1、5.1g (19.0mM) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、1.1g (0.95mM) Pd(PPh₃)₄和5.2g (38.0mM) K₂CO₃溶解在100/20/20mL 甲苯/EtOH/H₂O中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得8.7g (70%) 目标化合物1-64。

[0270] 目标化合物B以与制备例2中的制备相同的方式制备和合成,不同之处在于在制备例2中使用下表2中的中间体C代替(9-苯基-9H-吡唑-3-基)硼酸,并使用下表2中的中间体D代替2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪。

[0271] [表2]

[0272]

化合物编号	中间体C	中间体D	目标化合物B	总产率
1-80				34%
1-95				35%
1-114				37%
1-139				36%
1-140				38%

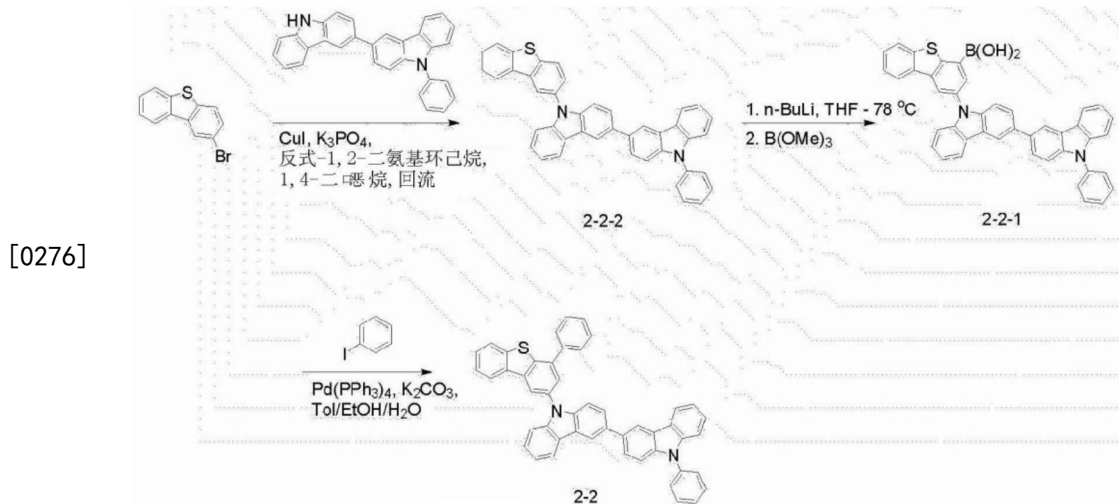
[0273]

1-155				40%
1-156				39%
1-157				39%
1-158				37%
1-160				36%
1-162				37%

[0274]

1-163				33%
1-164				34%
1-165				36%
1-170				37%
1-172				33%
1-174				38%

[0275] <制备例3>化合物2-2的合成



[0277] 1) 化合物2-2-2(参照1)的制备

[0278] 将4.2g (15.8mM) 2-溴二苯并[b,d]噻吩、6.5g (15.8mM) 9-苯基-9H,9'H-3,3'-联咪唑、3.0g (15.8mM) CuI 、1.9mL (15.8mM) 反式-1,2-二氨基环己烷和3.3g (31.6mM) K_3PO_4 溶解在100mL 1,4-二噁烷中,然后将所得溶液回流24小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经 MgSO_4 干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得7.9g (85%)目标化合物2-2-2。

[0279] 2) 化合物2-2-1的制备

[0280] 在 -78°C 下将7.4mL (18.6mM) 2.5M $n\text{-BuLi}$ 滴加到包含8.4g (14.3mmol) 化合物2-2-1和100mL THF的混合溶液中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时。将4.8mL (42.9mmol) 硼酸三甲酯滴加到反应混合物中,并将所得混合物在室温下搅拌2小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经 MgSO_4 干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:MeOH=100:3)纯化并用DCM重结晶以获得3.9g (70%)目标化合物2-2-1。

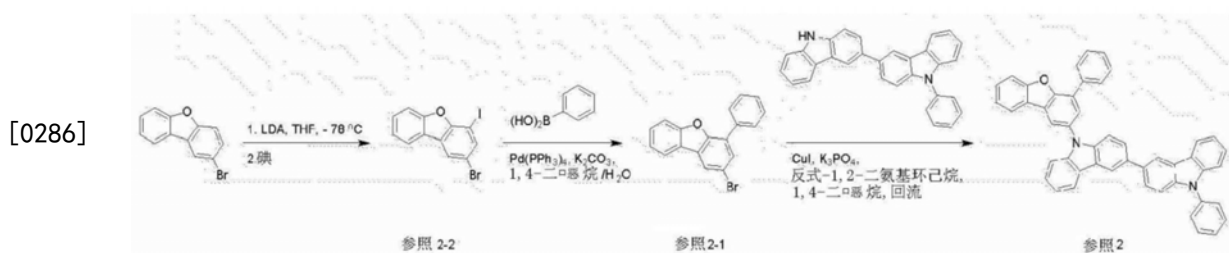
[0281] 3) 化合物2-2的制备

[0282] 将6.7g (10.5mM) 化合物2-2-1、2.1g (10.5mM) 碘苯、606mg (0.52mM) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和2.9g (21.0mM) K_2CO_3 溶解在100/20/20mL 甲苯/EtOH/ H_2O 中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经 MgSO_4 干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得4.9g (70%)目标化合物2-2。

[0283] <制备例4>化合物2-3的合成

[0284] 目标化合物2-3 (83%) 通过以与化合物2-2的制备相同的方式进行制备而获得,不同之处在于使用4-碘-1,1'-联苯代替化合物2-2的制备中的碘苯。

[0285] <制备例5>化合物参照2的合成



[0287] 1) 化合物参照2-2的制备

[0288] 在-78℃下将88.0mL (157.8mM) 1.8M LDA滴加到包含30.0g (121.4mM) 2-溴二苯并呋喃和300mL THF的混合溶液中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时。将11.0g (42.9mmol) 碘放入反应混合物中,并将所得混合物在室温下搅拌2小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM)纯化并用MeOH重结晶以获得23.1g (51%) 目标化合物参照2-2。

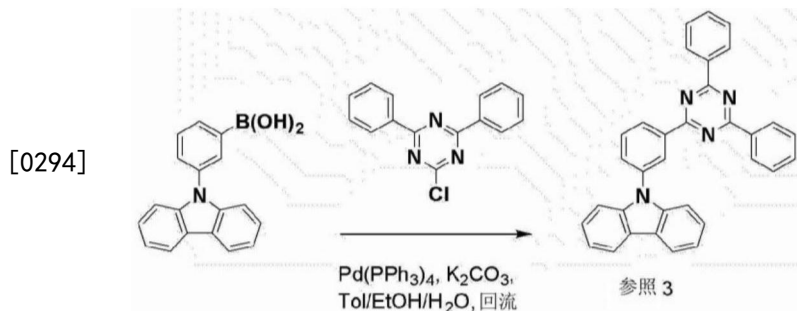
[0289] 2) 化合物参照2-1的制备

[0290] 将3.9g (10.5mM) 化合物参照2-2、1.3g (10.5mM) 苯硼酸、606mg (0.52mM) Pd(PPh₃)₄和2.9g (21.0mM) K₂CO₃溶解在100/20/20mL 甲苯/EtOH/H₂O中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得2.4g (70%) 目标化合物参照2-1。

[0291] 3) 化合物参照2的制备

[0292] 将5.1g (15.8mM) 化合物参照2-1、6.5g (15.8mM) 9-苯基-9H,9'H-3,3'-联咪唑、3.0g (15.8mM) CuI、1.9mL (15.8mM) 反式-1,2-二氨基环己烷和3.3g (31.6mM) K₃PO₄溶解在100mL 1,4-二噁烷中,然后将所得溶液回流24小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得8.7g (85%) 目标化合物参照2。

[0293] <制备例6>化合物参照3的制备



[0295] 将5.5g (19.0mmol) (3-(9H-咪唑-9-基)苯基)硼酸、5.1g (19.0mM) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、1.1g (0.95mM) Pd(PPh₃)₄和5.2g (38.0mM) K₂CO₃溶解在100/20/20mL 甲苯/乙醇/H₂O中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得6.3g (70%) 目标化合物参照3。

[0296] <制备例7>化合物2-7的合成

[0297] 化合物2-7通过使用2-溴-9,9-二甲基-9H-芴代替化合物2-2的制备中的碘苯而获

得(产率69%)。

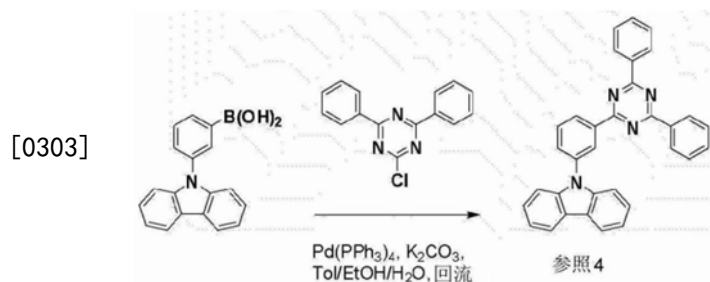
[0298] <制备例8>化合物2-9的合成

[0299] 化合物2-9通过使用2-溴二苯并[b,d]噻吩代替化合物2-2的制备中的碘苯而获得(产率72%)。

[0300] <制备例9>化合物2-11的合成

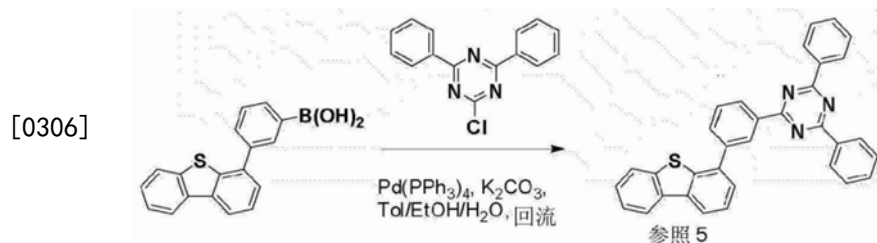
[0301] 化合物2-11通过使用2-溴二苯并[b,d]呋喃代替化合物2-2的制备中的碘苯而获得(产率68%)。

[0302] <制备例10>化合物参照4的制备



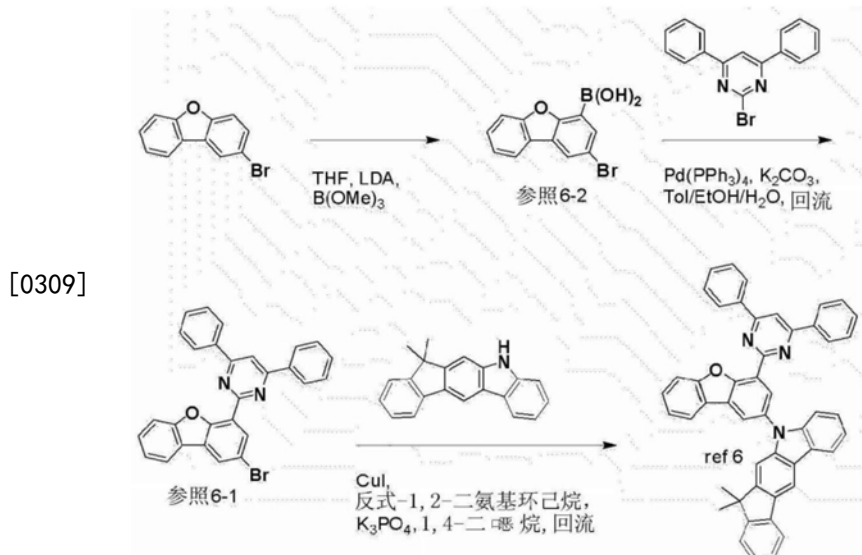
[0304] 将5.5g (19.0mmol) (3-(9H-咔唑-9-基)苯基)硼酸、5.1g (19.0mmol) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、1.1g (0.95mmol) Pd (PPh₃)₄和5.2g (38.0mmol) K₂CO₃溶解在100/20/20mL甲苯/乙醇/H₂O中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得6.3g (70%)化合物参照4。

[0305] <制备例11>化合物参照5的制备



[0307] 将5.8g (19.0mmol) (3-(二苯并[b,d]噻吩-4-基)苯基)硼酸、5.1g (19.0mmol) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、1.1g (0.95mmol) Pd (PPh₃)₄和5.2g (38.0mmol) K₂CO₃溶解在100/20/20mL甲苯/乙醇/H₂O中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得6.5g (70%)化合物参照5。

[0308] <制备例12>化合物参照6的合成



[0310] 1) 化合物参照6-2的制备

[0311] 在-78℃下将11.4mL (22.8mM) 2.0M二异丙基胺锂滴加到包含4.7g (19.0mM) 2-溴二苯并[b,d]呋喃和100mL THF的混合溶液中,并将所得混合物在-78℃下搅拌1小时。将4.8mL (42.9mM) 硼酸三甲酯滴加到反应混合物中,并将所得混合物在室温下搅拌2小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:MeOH=100:3)纯化并用DCM重结晶以获得3.9g (70%) 化合物参照6-2。

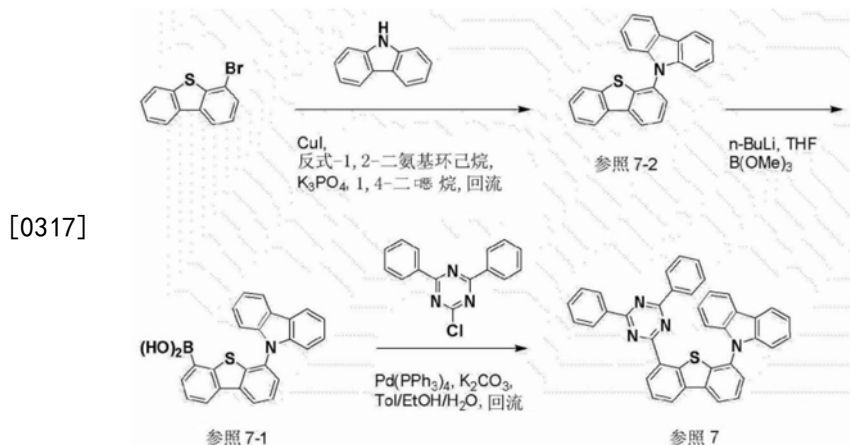
[0312] 2) 化合物参照6-1的制备

[0313] 将5.5g (19.0mM) 化合物参照6-2、5.9g (19.0mM) 2-溴-4,6-二苯基嘧啶、1.1g (0.95mM) Pd(PPh₃)₄和5.2g (38.0mM) K₂CO₃溶解在100/20/20mL甲苯/乙醇/H₂O中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用己烷重结晶以获得6.3g (70%) 化合物参照6-1。

[0314] 3) 化合物参照6的制备

[0315] 将9.1g (19.0mM) 化合物参照6-1、4.5g (15.8mM) 7,7-二甲基-5,7-二氢茚并[2,1-b]吡啶、3.0g (15.8mM) CuI、1.9mL (15.8mM) 反式-1,2-二氨基环己烷和3.3g (31.6mM) K₃PO₄溶解在100mL 1,4-二噁烷中,然后将所得溶液回流24小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经MgSO₄干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得9.1g (85%) 化合物参照6。

[0316] <制备例13>化合物参照7的合成



[0318] 1) 化合物参照7-2的制备

[0319] 将5.0g (19.0mM) 4-溴二苯并[b,d]噻吩、2.6g (15.8mM) 9H-吲唑、3.0g (15.8mM) CuI、1.9mL (15.8mM) 反式-1,2-二氨基环己烷和3.3g (31.6mM) K_3PO_4 溶解在100mL 1,4-二噁烷中,然后将所得溶液回流24小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经 MgSO_4 干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得4.7g (85%) 化合物参照7-2。

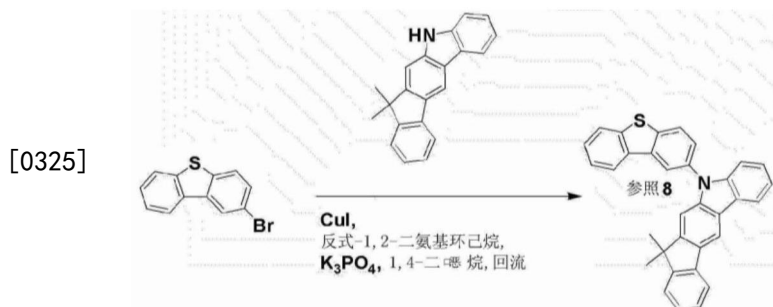
[0320] 2) 化合物参照7-1的制备

[0321] 在 -78°C 下将7.4mL (18.6mM) 2.5M n-BuLi滴加到包含5.0g (14.3mM) 化合物参照7-2和100mL THF的混合溶液中,并将所得混合物在室温下搅拌1小时。将4.8mL (42.9mM) 硼酸三甲酯滴加到反应混合物中,并将所得混合物在室温下搅拌2小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经 MgSO_4 干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:MeOH=100:3)纯化并用DCM重结晶以获得3.9g (70%) 目标化合物参照7-1。

[0322] 3) 化合物参照7的制备

[0323] 将7.5g (19.0mM) 化合物参照7-1、5.1g (19.0mM) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、1.1g (0.95mM) $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 和5.2g (38.0mM) K_2CO_3 溶解在100/20/20mL甲苯/乙醇/ H_2O 中,然后将所得溶液回流12小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经 MgSO_4 干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得7.7g (70%) 化合物参照7。

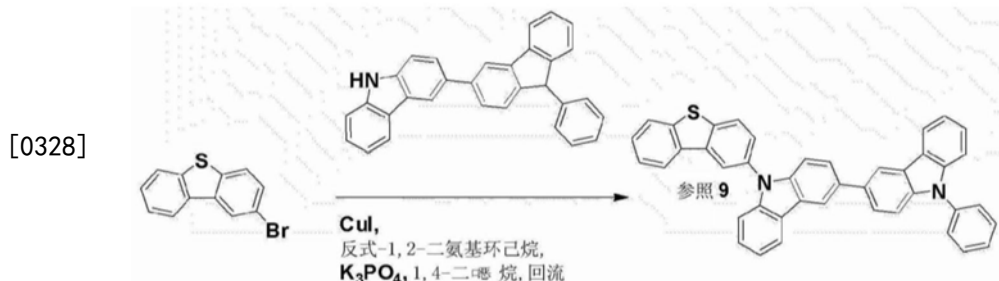
[0324] <制备例14>化合物参照8的合成



[0326] 将5.0g (19.0mM) 2-溴二苯并[b,d]噻吩、4.5g (15.8mM) 7,7-二甲基-5,7-二氢茚并[2,1-b]喹啉、3.0g (15.8mM) CuI、1.9mL (15.8mM) 反式-1,2-二氨基环己烷和3.3g (31.6mM)

K_3PO_4 溶解在100mL 1,4-二噁烷中,然后将所得溶液回流24小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经 $MgSO_4$ 干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得7.3g (85%) 化合物参照8。

[0327] <制备例15>化合物参照9的合成



[0329] 将4.2g (15.8mM) 2-溴二苯并[b,d]噻吩、6.5g (15.8mM) 9-苯基-9H,9'H-3,3'-联咪唑、3.0g (15.8mM) CuI 、1.9mL (15.8mM) 反式-1,2-二氨基环己烷和3.3g (31.6mM) K_3PO_4 溶解在100mL 1,4-二噁烷中,然后将所得溶液回流24小时。在反应完成之后,在室温下向其中添加蒸馏水和DCM,进行萃取,有机层经 $MgSO_4$ 干燥,然后通过旋转蒸发器除去溶剂。反应产物通过柱色谱(DCM:己烷=1:3)纯化并用甲醇重结晶以获得7.9g (85%) 化合物参照9。

[0330] 化合物以与制备例中相同的方式来制备,并且其合成确认结果示于表3至23中。

[0331] [表3]

HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-2}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (404nm)}(\text{eV})$				
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.81			
化合物 1-2	1.45	-6.14	3.07	-3.07

[0333] [表4]

HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-11}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (432nm)}(\text{eV})$				
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.80			
化合物 1-11	1.48	-6.18	2.87	-3.31

[0335] [表5]

HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-23}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (367nm)}(\text{eV})$				
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.82			
化合物 1-23	1.38	-6.06	3.38	-2.68

[0337] [表6]

	HOMO = $-5.5 - (E_{\text{ox}}(\text{化合物 1-27}) - E_{\text{ox}}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (369nm)}(\text{eV})$				
[0338]	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO	
	NPB	0.80			
	化合物 1-27	1.37	-6.07	3.36	-2.71

[0339] [表7]

	HOMO = $-5.5 - (E_{\text{ox}}(\text{化合物 1-33}) - E_{\text{ox}}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (378nm)}(\text{eV})$				
[0340]	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO	
	NPB	0.83			
	化合物 1-33	1.45	-6.11	3.28	-3.82

[0341] [表8]

	HOMO = $-5.5 - (E_{\text{ox}}(\text{化合物 1-39}) - E_{\text{ox}}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (433nm)}(\text{eV})$				
[0342]	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO	
	NPB	0.76			
	化合物 1-39	1.41	-6.15	2.86	-3.29

[0343] [表9]

	HOMO = $-5.5 - (E_{\text{ox}}(\text{化合物 1-41}) - E_{\text{ox}}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (366nm)}(\text{eV})$				
[0344]	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO	
	NPB	0.78			
	化合物 1-41	1.40	-6.12	3.39	-2.73

[0345] [表10]

	HOMO = $-5.5 - (E_{\text{ox}}(\text{化合物 1-65}) - E_{\text{ox}}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (416nm)}(\text{eV})$				
[0346]	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO	
	NPB	0.79			
	化合物 1-65	1.22	-5.93	2.98	-2.95

[0347] [表11]

[0348]

	HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-66}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (425nm)}(\text{eV})$			
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.77			
化合物 1-66	1.19	-5.93	2.92	-3.01

[0349] [表12]

[0350]

	HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-67}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (452nm)}(\text{eV})$			
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.76			
化合物 1-67	1.16	-5.89	2.74	-3.15

[0351] [表13]

[0352]

	HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-69}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (371nm)}(\text{eV})$			
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.78			
化合物 1-69	1.13	-5.86	3.34	-2.52

[0353] [表14]

[0354]

	HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-70}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (371nm)}(\text{eV})$			
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.76			
化合物 1-70	1.14	-5.88	3.34	-2.54

[0355] [表15]

[0356]

	HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-71}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (371nm)}(\text{eV})$			
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.77			
化合物 1-71	1.15	-5.88	3.34	-2.54

[0357] [表16]

[0358]

HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-78}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (438nm)}(\text{eV})$				
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.78			
化合物 1-78	1.30	-6.02	2.83	-3.19

[0359] [表17]

[0360]

HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-82}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (426nm)}(\text{eV})$				
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.78			
化合物 1-82	1.09	-5.81	2.91	-2.90

[0361] [表18]

[0362]

HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-84}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (463nm)}(\text{eV})$				
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.77			
化合物 1-84	1.08	-5.80	2.68	-3.12

[0363] [表19]

[0364]

HOMO = $-5.5 - (E_{ox}(\text{化合物 1-99}) - E_{ox}(\text{NPB}))(\text{eV})$ 带隙 = $1240 / \text{UV吸收边沿 (364nm)}(\text{eV})$				
	E_{ox}	HOMO	带隙	LUMO
NPB	0.83			
化合物 1-99	1.36	-6.03	3.41	-2.62

[0365] [表20]

[0366]

	Td (信号值:95%)	Tg
化合物1-2	442.04°C	-
化合物1-11	426.38°C	-
化合物1-23	473.62°C	141.91°C
化合物1-27	464.07°C	-
化合物1-33	478.83°C	153.06°C
化合物1-39	460.32°C	151.88°C
化合物1-41	484.24°C	157.88°C
化合物1-65	467.84°C	179.13°C
化合物1-66	463.00°C	179.38°C
化合物1-67	461.79°C	185.05°C
化合物1-69	492.45°C	179.99°C

化合物1-70	482.96°C	185.05°C
化合物1-71	461.10°C	169.72°C
化合物1-78	462.82°C	180.63°C
化合物1-82	495.17°C	-
化合物1-84	492.52°C	188.83°C
化合物1-99	523.67°C	176.50°C

[0367] [表21]

化合物	¹ H NMR(CDCl ₃ , 200Mz)
1-2	$\delta = 9.26(1H, d), 8.51(1H, d), 8.41\sim 8.39(4H, m), 8.23(2H, d), 8.18(1H, d), 8.13(1H, s), 8.06(1H, d), 7.62\sim 7.43(12H, m), 7.34(2H, t)$
1-11	$\delta = 9.32(1H, d), 8.90\sim 8.88(4H, m), 8.61(1H, d), 8.25(2H, d), 8.21(1H, d), 8.12(1H, d), 7.65\sim 7.45(12H, m), 7.37(2H, t)$
1-12	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45\sim 8.36(4H, m), 8.19(1H, d), 7.93\sim 8.00(4H, m), 7.73\sim 7.77(4H, m), 7.35\sim 7.61(12H, m), 7.20\sim 7.20(2H, m)$
1-17	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.30(2H, d), 7.90\sim 8.12(6H, m), 7.78(1H, t), 7.47\sim 7.69(10H, m), 7.25\sim 7.33(3H, m)$
1-23	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45\sim 8.38(2H, m), 8.23\sim 8.19(2H, m), 8.00\sim 7.93(8H, m), 7.77\sim 7.73(2H, m), 7.58\sim 7.49(11H, m), 7.35(1H, t), 7.20\sim 7.16(2H, m)$
1-27	$\delta = 9.27(1H, s), 8.89(1H, d), 8.79(4H, m), 8.41(1H, d), 8.21(3H, m), 8.05(1H, d), 7.93(1H, d), 7.87(1H, d), 7.77(1H, t), 7.64\sim 7.46(12H, m), 7.32(2H, t)$
1-33	$\delta = 8.92(2H, d), 8.36(1H, d), 8.32(4H, m), 8.21\sim 8.16(3H, m), 8.07(1H, s), 8.01(2H, d), 7.94(1H, d), 7.61\sim 7.44(12H, m), 7.32(2H, t)$
1-36	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.36(4H, d), 8.19(1H, d), 8.00\sim 7.93(5H, m), 7.77(1H, s), 7.58\sim 7.49(10H, m), 7.35(1H, t), 7.25\sim 7.16(4H, m)$
1-39	$\delta = 9.35(1H, s), 8.90(4H, d), 8.64(1H, s), 8.30\sim 8.20(3H, m), 8.13(1H, d), 7.71(1H, s), 7.66\sim 7.45(14H, m), 7.38\sim 7.33(3H, m)$
1-40	$\delta = 9.38(1H, s), 9.24(1H, s), 8.87(3H, d), 8.64(1H, s), 8.30\sim 8.21(3H, m), 8.08(1H, d), 7.90(1H, d), 7.80(2H, d), 7.72\sim 7.32(19H, d)$
1-41	$\delta = 9.30(1H, s), 8.90(1H, d), 8.80(4H, d), 8.43(1H, s), 8.26\sim 8.20(3H, m), 8.03(1H, d), 7.93(1H, d), 7.87(1H, s), 7.77(1H, t), 7.72(1H, s), 7.67(1H, d), 7.60\sim 7.47(11H, m), 7.41\sim 7.29(4H, m)$
1-42	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.36\sim 8.31(5H, m), 8.00\sim 7.91(6H, m), 7.77\sim 7.74(4H, m), 7.56\sim 7.35(12H, m), 7.25(2H, d), 7.16(1H, t)$

[0368]

[0369]

1-46	$\delta = 8.62(1H, d), 8.45(1H, d), 8.36\sim 8.31(5H, m), 8.22(1H, m), 8.00(1H, s), 7.93\sim 7.91(2H, m), 7.77\sim 7.74(7H, m), 7.50\sim 7.41(14H, m)$
1-64	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.36(4H, d), 8.22(1H, s), 7.99\sim 7.89(5H, m), 7.77(1H, d), 7.62\sim 7.49(13H, m), 7.35(1H, t), 7.16(1H, t)$
1-65	$\delta = 9.33(1H, d), 8.59(1H, d), 8.53(1H, s), 8.42(4H, m), 8.28(1H, d), 8.22(1H, d), 8.15(1H, s), 8.09(1H, d), 7.90(1H, d), 7.59\sim 7.51(10H, m), 7.50\sim 7.34(4H, m), 7.17(1H, m), 1.53\sim 1.50(6H, d)$
1-66	$\delta = 8.96(2H, d), 8.60(1H, s), 8.53(1H, s), 8.46(1H, s), 8.29\sim 8.23(4H, m), 8.19(1H, s), 8.10(1H, d), 7.90(1H, d), 7.66\sim 7.59(4H, m), 7.56\sim 7.51(4H, m), 7.47\sim 7.38(6H, m), 7.31(1H, m), 1.53\sim 1.50(6H, d)$
1-67	$\delta = 9.39(1H, s), 8.90(4H, d), 8.68(1H, s), 8.54(1H, s), 8.30(1H, d), 8.25(1H, d), 8.15(1H, d), 7.91(1H, d), 7.64\sim 7.52(10H, m), 7.47\sim 7.35(4H, m), 7.29(1H, t), 1.53\sim 1.50(6H, d)$
1-68	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.24(1H, d), 7.94\sim 7.88(3H, m), 7.80\sim 7.74(4H, m), 7.57\sim 7.49(7H, m), 7.38\sim 7.33(3H, m), 7.24\sim 7.16(4H, m), 7.05(1H, m), 1.69(6H, s)$
1-69	$\delta = 9.26(1H, s), 8.84(1H, d), 8.49(1H, s), 8.43(1H, s), 8.31(4H, m), 8.25\sim 8.20(2H, m), 8.07(1H, s), 7.95(2H, t), 7.88(2H, s), 7.73(1H, t), 7.55(10H, m), 7.45\sim 7.28(5H, m), 1.53\sim 1.50(6H, d)$
1-70	$\delta = 9.26(1H, s), 8.84(1H, d), 8.49(1H, s), 8.43(1H, s), 8.31(4H, m), 8.25\sim 8.20(2H, m), 8.07(1H, s), 7.71(1H, t), 7.55(10H, m), 7.45\sim 7.28(5H, m), 1.53\sim 1.50(6H, d)$
1-71	$\delta = 8.54(1H, s), 8.33(1H, s), 8.30(1H, d), 8.15(1H, d), 7.96(1H, d), 7.89(4H, t), 7.78(1H, s), 7.59\sim 7.50(3H, m), 7.44\sim 7.25(11H, m), 7.23\sim 7.14(4H, m), 6.85(1H, t), 1.53\sim 1.50(6H, d)$
1-72	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.24\sim 8.23(2H, m), 8.00\sim 7.88(10H, m), 7.77\sim 7.74(2H, m), 7.56\sim 7.49(10H, m), 7.38\sim 7.35(2H, m), 7.25(2H, d), 7.16(1H, t), 1.69(6H, s)$

[0370]

1-78	$\delta = 9.36$ (1H, s), 8.89(2H, d), 8.64(1H, s), 8.27~8.21(3H, m), 8.13 (1H, d), 7.79(1H, s), 7.67~7.50(9H, m), 7.47~7.35(4H, m), 7.30~7.17(2H, m), 1.69(6H, s)
1-82	$\delta = 9.31$ (1H, s), 8.92(1H, s), 8.57(1H, s), 8.43(4H, m), 8.35(1H, d), 8.31(1H, d), 8.18(2H, m), 8.05(1H, d), 7.63~7.47(11H, m), 7.45~7.28(7H, m), 7.20(1H, m)
1-83	$\delta = 8.55$ (1H, d), 8.45(1H, d), 8.35(2H, d), 8.23~8.19(2H, m), 8.00~7.93(5H, m), 7.77(1H, s), 7.62~7.49(16H, m), 7.40~7.35(2H, m), 7.20~7.16(2H, m)
1-84	$\delta = 9.39$ (1H, s), 8.92(1H, s), 8.90(4H, m), 8.62(1H, s), 8.37~8.33(2H, m), 8.19(1H, d), 8.11(1H, d), 7.67~7.47(11H, m), 7.45~7.28(7H, m), 7.30(2H, m), 7.20(1H, m)
1-93	$\delta = 8.55$ (1H, d), 8.45(1H, d), 8.28(4H, d), 8.12(1H, d), 7.90~7.98(3H, m), 7.29~7.69(21H, m)
1-96	$\delta = 8.55$ (1H, d), 8.45(2H, m), 8.23(1H, s), 7.90~8.08(5H, m), 7.79(4H, d), 7.69(1H, s), 7.25~7.52(13H, m)
1-98	$\delta = 8.55$ (1H, d), 8.45(1H, d), 8.36(4H, d), 8.05~7.93(5H, m), 7.77(1H, s), 7.56~7.49(10H, m), 7.35~7.33(2H, m), 7.16(1H, t)
1-99	$\delta = 9.25$ (1H, s), 8.85(1H, d), 8.45(1H, s), 8.38(1H, d), 8.32(4H, m), 8.22(3H, m), 8.07(1H, s), 8.00(2H, t), 7.94(2H, m), 7.76~7.66(3H, m), 7.66~7.47(12H, m)
1-100	$\delta = 8.55$ (1H, d), 8.45(2H, m), 8.28(4H, d), 8.24(1H, d), 7.90~8.05(5H, m), 7.69~7.70(2H, m), 7.23~7.57(15H, m)
1-110	9.31(1H, s), 9.29(1H, s), 8.81(4H, d), 8.30~8.58(7H, m), 7.30~7.79(13H, m)
1-117	$\delta = 8.55$ (1H, d), 8.45(1H, d), 8.28(4H, d), 7.89~7.94(5H, m), 7.66~7.69(2H, m), 7.25~7.52(12H, m), 7.13(1H, d)

[0371]

1-119	$\delta = 8.57(1H, d), 8.46(1H, d), 8.28(4H, d), 8.24(1H, d), 7.89\sim 7.98(5H, m), 7.66\sim 7.70(3H, m), 7.25\sim 7.57(14H, m), 7.13(1H, d)$
1-126	$\delta = 8.56(1H, d), 8.45(1H, d), 8.28(4H, d), 7.89\sim 7.98(5H, m), 7.66\sim 7.69(2H, m), 7.25\sim 7.53(13H, m)$
1-163	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.36(4H, d), 8.22\sim 8.19(2H, m), 7.99\sim 7.91(8H, m), 7.58\sim 7.49(10H, m), 7.35(1H, t), 7.20\sim 7.16(2H, m)$
1-170	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(2H, m), 8.28(4H, d), 7.94\sim 8.05(5H, m), 7.75\sim 7.79(3H, m), 7.68(2H, d), 7.25\sim 7.53(13H, m)$
1-172	$\delta = 8.57(1H, d), 8.45(1H, d), 8.28(4H, d), 7.89\sim 7.98(5H, m), 7.66\sim 7.79(6H, m), 7.25\sim 7.52(12H, m)$
1-176	$\delta = 8.58(1H, d), 8.45(1H, d), 8.16(1H, d), 7.79\sim 7.94(9H, m), 7.25\sim 7.69(12H, m)$
1-177	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45\sim 8.46(2H, m), 8.16(1H, d), 7.83\sim 8.05(9H, m), 7.69(1H, s), 7.25\sim 7.58(11H, m)$
1-178	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.09\sim 8.16(2H, m), 7.79\sim 7.98(7H, m), 7.24\sim 7.69(13H, m), 1.72(6H, s)$
1-179	$\delta = 8.57(1H, d), 8.47(1H, d), 8.09\sim 8.16(3H, m), 7.79\sim 7.98(7H, m), 7.69(1H, s), 7.24\sim 7.61(12H, m), 1.72(6H, s)$
1-180	$\delta = 8.54(1H, d), 8.44\sim 8.46(2H, m), 8.16(1H, d), 7.79\sim 8.05(9H, m), 7.69(1H, s), 7.25\sim 7.60(11H, m)$
1-181	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.16(1H, d), 7.79\sim 7.98(9H, m), 7.25\sim 7.69(13H, m)$

[0372]

2-2	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.30(1H, d), 8.19(1H, d), 8.13(1H, d), 8.00\sim 7.89(6H, m), 7.77(2H, m), 7.62\sim 7.35(15H, m), 7.20\sim 7.16(2H, m)$
2-3	$\delta = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.30(1H, d), 8.19(1H, d), 8.13(1H, d), 8.00\sim 7.89(6H, m), 7.77(4H, m), 7.62\sim 7.41(13H, m), 7.25\sim 7.16(6H, m)$
2-7	$\delta = 8.55 (1H, d), 8.45 (1H, d), 8.30 (1H, d), 8.19\sim 8.09 (3H, m), 8.00\sim 7.89 (8H, m), 7.78\sim 7.77 (3H, m), 7.62\sim 7.49 (10H, m), 7.38\sim 7.16 (5H, m), 1.69 (6H, s)$
2-9	$\delta = 8.55 (1H, d), 8.45 (2H, d), 8.30 (1H, d), 8.19\sim 8.12 (4H, m), 8.00\sim 7.89 (8H, m), 7.77 (2H, m), 7.62\sim 7.49 (11H, m), 7.35 (1H, t), 7.21\sim 7.16 (2H, m)$
2-11	$\delta = 8.55 (1H, d), 8.45 (1H, d), 8.30 (1H, d), 8.19 (1H, d), 8.13 (1H, d), 8.00\sim 7.77 (12H, m), 7.62\sim 7.31 (13H, m), 7.20\sim 7.16 (2H, m)$

[0373] [表22]

[0374]

化合物	FD-MS	化合物	FD-MS
1-2	m/z= 579.18 (C ₄₀ H ₂₅ N ₃ S=579.72)	1-11	m/z= 580.17 (C ₃₉ H ₂₄ N ₄ S=580.71)
1-12	m/z= 656.20 (C ₄₅ H ₂₈ N ₄ S=656.81)	1-17	m/z= 552.17 (C ₃₉ H ₂₄ N ₂ S=552.69)
1-23	m/z= 655.21 (C ₄₆ H ₂₉ N ₃ S=655.81)	1-27	m/z= 656.20 (C ₄₅ H ₂₈ N ₄ S=656.80)
1-33	m/z= 655.21 (C ₄₆ H ₂₉ N ₃ S=655.81)	1-36	m/z= 656.20 (C ₄₅ H ₂₈ N ₄ S=656.80)
1-39	m/z= 656.20 (C ₄₅ H ₂₈ N ₄ S=656.80)	1-40	m/z= 732.23 (C ₅₁ H ₃₂ N ₄ S=732.90)
1-41	m/z= 732.23 (C ₅₁ H ₃₂ N ₄ S=732.89)	1-42	m/z= 732.23 (C ₅₁ H ₃₂ N ₄ S=732.89)
1-46	m/z= 732.23 (C ₅₁ H ₃₂ N ₄ S=732.89)	1-64	m/z= 656.20 (C ₄₅ H ₂₈ N ₄ S=656.80)
1-65	m/z= 695.24 (C ₄₉ H ₃₃ N ₃ S=695.87)	1-66	m/z= 695.24 (C ₄₉ H ₃₃ N ₃ S=695.87)
1-67	m/z= 696.23 (C ₄₈ H ₃₂ N ₄ S=696.86)	1-68	m/z= 669.22 (C ₄₇ H ₃₁ N ₃ S=669.83)
1-69	m/z= 771.27 (C ₅₅ H ₃₇ N ₃ S=771.97)	1-70	m/z= 772.27 (C ₅₄ H ₃₆ N ₄ S=772.96)
1-71	m/z= 733.26 (C ₅₂ H ₃₅ N ₃ S=733.93)	1-72	m/z= 772.27 (C ₅₄ H ₃₆ N ₄ S=772.96)
1-78	m/z= 696.23 (C ₄₈ H ₃₂ N ₄ S=696.86)	1-82	m/z= 744.23 (C ₅₂ H ₃₂ N ₄ S=744.90)
1-83	m/z= 744.23 (C ₅₂ H ₃₂ N ₄ S=744.90)	1-84	m/z= 745.23 (C ₅₁ H ₃₁ N ₅ S=745.89)
1-93	m/z= 745.23 (C ₅₁ H ₃₁ N ₅ S=745.89)	1-96	m/z= 685.16 (C ₄₆ H ₂₇ N ₃ S ₂ =685.86)

[0375]

1-98	m/z= 686.16 (C ₄₅ H ₂₆ N ₄ S ₂ =686.84)	1-99	m/z= 761.20 (C ₅₁ H ₃₁ N ₃ S ₂ =761.95)
1-100	m/z= 762.19 (C ₅₁ H ₃₀ N ₄ S ₂ =762.94)	1-110	m/z= 686.16 (C ₄₅ H ₂₆ N ₄ S ₂ =686.84)
1-117	m/z= 670.18 (C ₄₅ H ₂₆ N ₄ OS=670.78)	1-119	m/z= 746.21 (C ₅₁ H ₃₀ N ₄ OS=746.88)
1-126	m/z= 670.18 (C ₄₅ H ₂₆ N ₄ OS=670.78)	1-163	m/z= 656.80 (C ₄₅ H ₂₈ N ₄ S=656.20)
1-170	m/z= 762.19 (C ₅₁ H ₃₀ N ₄ S ₂ =762.94)	1-172	m/z= 746.21 (C ₅₁ H ₃₀ N ₄ OS=746.88)
1-176	m/z= 643.17 (C ₄₄ H ₂₅ N ₃ OS=643.75)	1-177	m/z= 659.15 (C ₄₄ H ₂₅ N ₃ S ₂ =659.82)
1-178	m/z= 669.22 (C ₄₇ H ₃₁ N ₃ S=669.83)	1-179	m/z= 669.22 (C ₄₇ H ₃₁ N ₃ S=669.83)
1-180	m/z= 659.15 (C ₄₄ H ₂₅ N ₃ S ₂ =659.82)	1-181	m/z= 643.17 (C ₄₄ H ₂₅ N ₃ OS=643.75)

[0376] [表23]

[0377]

化合物	FD-质量	化合物	FD-质量
2-1	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-2	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)
2-3	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-4	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-5	m/z= 716.90(C52H32N2S=716.23)	2-6	m/z= 716.90(C52H32N2S=716.23)
2-7	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-8	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)
2-9	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)	2-10	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-11	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-12	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-13	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-14	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-15	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-16	m/z= 716.90(C52H32N2S=716.23)
2-17	m/z= 716.90(C52H32N2S=716.23)	2-18	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)
2-19	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-20	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-21	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-22	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-23	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)	2-24	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)
2-25	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-26	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-27	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-28	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)

[0378]

2-29	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-30	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-31	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-32	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-33	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-34	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-35	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-36	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-37	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-38	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-39	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-40	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-41	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-42	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-43	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-44	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-45	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-46	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-47	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-48	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-49	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-50	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-51	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-52	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-53	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-54	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-55	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-56	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-57	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-58	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)

[0379]

2-59	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-60	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-61	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-62	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-63	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-64	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-65	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-66	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-67	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-68	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-69	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-70	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-71	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-72	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-73	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-74	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-75	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-76	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-77	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-78	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-79	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-80	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-81	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-82	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-83	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-84	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-85	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-86	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-87	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-88	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)

[0380]

2-89	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-90	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-91	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-92	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-93	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-94	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-95	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-96	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)
2-97	m/z= 666.84(C48H30N2S=666.21)	2-98	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)
2-99	m/z= 742.94(C54H34N2S=742.24)	2-100	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-101	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)	2-102	m/z= 772.98(C54H32N2S2=772.20)
2-103	m/z= 783.00(C57H38N2S=782.28)	2-104	m/z= 756.92(C54H32N2OS=756.22)

[0381] 表21示出了NMR值,表22和23示出了通过场解吸质谱(field desorption mass spectrometry,FD-MS)测量的值。

[0382] 图4示出了化合物1-2在363nm的波长下的LTPL的测量图。

[0383] 图5示出了化合物1-2在238nm的波长下的PL的测量图。

[0384] 图6示出了化合物1-2的UV吸收光谱。

[0385] 图7示出了化合物1-11在339nm的波长下的LTPL的测量图。

[0386] 图8示出了化合物1-11在234nm的波长下的PL的测量图。

[0387] 图9示出了化合物1-11的UV吸收光谱。

[0388] 图10示出了化合物1-23在241nm的波长下的LTPL的测量图。

[0389] 图11示出了化合物1-23在241nm的波长下的PL的测量图。

[0390] 图12示出了化合物1-23的UV吸收光谱。

[0391] 图13示出了化合物1-27在340nm的波长下的LTPL的测量图。

[0392] 图14示出了化合物1-27在241nm的波长下的PL的测量图。

[0393] 图15示出了化合物1-27的UV吸收光谱。

[0394] 图16示出了化合物1-33在291nm的波长下的LTPL的测量图。

[0395] 图17示出了化合物1-33在239nm的波长下的PL的测量图。

[0396] 图18示出了化合物1-33的UV吸收光谱。

[0397] 图19示出了化合物1-39在259nm的波长下的LTPL的测量图。

[0398] 图20示出了化合物1-39在259nm的波长下的PL的测量图。

[0399] 图21示出了化合物1-39的UV吸收光谱。

[0400] 图22示出了化合物1-41在260nm的波长下的LTPL的测量图。

- [0401] 图23示出了化合物1-41在260nm的波长下的PL的测量图。
- [0402] 图24示出了化合物1-41的UV吸收光谱。
- [0403] 图25示出了化合物1-65在361nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0404] 图26示出了化合物1-65在235nm的波长下的PL的测量图。
- [0405] 图27示出了化合物1-65的UV吸收光谱。
- [0406] 图28示出了化合物1-66在360nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0407] 图29示出了化合物1-66在307nm的波长下的PL的测量图。
- [0408] 图30示出了化合物1-66的UV吸收光谱。
- [0409] 图31示出了化合物1-67在361nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0410] 图32示出了化合物1-67在266nm的波长下的PL的测量图。
- [0411] 图33示出了化合物1-67的UV吸收光谱。
- [0412] 图34示出了化合物1-69在344nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0413] 图35示出了化合物1-69在308nm的波长下的PL的测量图。
- [0414] 图36示出了化合物1-69的UV吸收光谱。
- [0415] 图37示出了化合物1-70在344nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0416] 图38示出了化合物1-70在267nm的波长下的PL的测量图。
- [0417] 图39示出了化合物1-70的UV吸收光谱。
- [0418] 图40示出了化合物1-71在344nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0419] 图41示出了化合物1-71在241nm的波长下的PL的测量图。
- [0420] 图42示出了化合物1-71的UV吸收光谱。
- [0421] 图43示出了化合物1-78在361nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0422] 图44示出了化合物1-78在263nm的波长下的PL的测量图。
- [0423] 图45示出了化合物1-78的UV吸收光谱。
- [0424] 图46示出了化合物1-82在344nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0425] 图47示出了化合物1-82在307nm的波长下的PL的测量图。
- [0426] 图48示出了化合物1-82的UV吸收光谱。
- [0427] 图49示出了化合物1-84在363nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0428] 图50示出了化合物1-84在298nm的波长下的PL的测量图。
- [0429] 图51示出了化合物1-84的UV吸收光谱。
- [0430] 图52示出了化合物1-99在355nm的波长下的LTPL的测量图。
- [0431] 图53示出了化合物1-99在355nm的波长下的PL的测量图。
- [0432] 图54示出了化合物1-99的UV吸收光谱。

[0433] <实验例>

[0434] <实验例1>

[0435] 1) 有机发光器件的制造

[0436] 将其中薄薄地涂覆有厚度为1500 Å的ITO的玻璃基底用蒸馏水超声清洗。当用蒸馏水清洗完成时,将玻璃基底用溶剂例如丙酮、甲醇和异丙醇超声清洗,干燥,然后在UV清洗机中通过使用UV进行UV0处理5分钟。此后,将基底转移到等离子体清洗机(PT)中,然后在真空状态下进行等离子体处理以实现ITO功函数和除去残留膜,并转移到热沉积设备中

以实现有机沉积。

[0437] 在ITO透明电极(正电极)上形成空穴注入层4,4',4''-三[2-萘基(苯基)氨基]三苯基胺(2-TNATA)和空穴传输层N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(NPB)作为通用层。

[0438] 如下在其上热真空沉积发光层。通过使用下表24中描述的化合物作为主体并使用三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₃)作为绿色磷光掺杂剂以向主体掺杂7%的量的Ir(ppy)₃,沉积发光层至厚度为**400 Å**。此后,沉积作为空穴阻挡层的BCP至厚度为**60 Å**,并在其上沉积作为电子传输层的Alq₃至厚度为**200 Å**。最后,通过在电子传输层上沉积氟化锂(LiF)至厚度为**10 Å**以形成电子注入层,然后在电子注入层上沉积铝(Al)负电极至厚度为**1200 Å**以形成负电极来制造有机电致发光器件。

[0439] 同时,使制造OLED器件所需的所有有机化合物在对于每种材料10⁻⁶托至10⁻⁸托下经受真空升华纯化,并用于制造OLED。

[0440] 2) 有机电致发光器件的驱动电压和发光效率

[0441] 对于如上所述制造的有机电致发光器件,电致发光(electroluminescence,EL)特性通过由McScience Inc.制造的M7000来测量,并且基于其测量结果,T₉₀通过由McScience Inc.制造的寿命测量设备(M6000)在参照亮度为6000cd/m²时测量。本发明的有机电致发光器件的特性如下表24所示。

[0442] [表24]

[0443]

	化合物	驱动电压 (V)	效率 (cd/A)	色坐标 (x, y)	寿命 (T ₉₀)
实施例 1	1-2	4.05	67.2	(0.294, 0.654)	142
实施例 2	1-11	3.90	68.9	(0.293, 0.653)	151
实施例 3	1-17	3.82	60.5	(0.283, 0.643)	186
实施例 4	1-23	4.39	64.1	(0.296, 0.654)	123
实施例 5	1-27	4.19	66.1	(0.297, 0.653)	133
实施例 6	1-33	4.40	63.2	(0.305, 0.654)	120
实施例 7	1-39	3.88	69.9	(0.296, 0.652)	154
实施例 8	1-41	4.11	76.6	(0.296, 0.675)	137
实施例 9	1-64	4.00	75.6	(0.296, 0.674)	134
实施例 10	1-65	3.83	68.3	(0.272, 0.683)	149
实施例 11	1-66	4.02	67.1	(0.293, 0.654)	145
实施例 12	1-67	3.80	70.2	(0.284, 0.682)	160
实施例 13	1-69	4.26	65.4	(0.295, 0.693)	127
实施例 14	1-70	4.39	67.0	(0.296, 0.701)	140
实施例 15	1-71	4.25	64.7	(0.295, 0.675)	130
实施例 16	1-76	4.22	68.7	(0.294, 0.676)	133
实施例 17	1-77	3.91	75.5	(0.280, 0.678)	148
实施例 18	1-78	3.81	72.5	(0.281, 0.679)	158
实施例 19	1-79	3.96	67.2	(0.273, 0.688)	137
实施例 20	1-80	3.79	73.1	(0.295, 0.659)	169
实施例 21	1-82	3.91	68.2	(0.274, 0.684)	147
实施例 22	1-84	3.70	70.1	(0.293, 0.656)	156
实施例 23	1-85	3.99	69.2	(0.273, 0.687)	147
实施例 24	1-86	3.71	78.1	(0.295, 0.658)	170
实施例 25	1-91	3.98	61.2	(0.274, 0.683)	158
实施例 26	1-92	3.73	76.1	(0.293, 0.655)	159
实施例 27	1-93	3.81	67.6	(0.286, 0.650)	137

[0444]

实施例 28	1-94	4.20	66.7	(0.293, 0.664)	152
实施例 29	1-95	3.90	79.2	(0.294, 0.662)	199
实施例 30	1-96	3.79	69.3	(0.272, 0.683)	149
实施例 31	1-98	3.71	65.3	(0.271, 0.681)	179
实施例 32	1-99	4.23	62.7	(0.293, 0.654)	145
实施例 33	1-100	3.93	74.2	(0.294, 0.652)	190
实施例 34	1-109	3.82	69.4	(0.301, 0.693)	187
实施例 35	1-110	4.12	64.4	(0.302, 0.693)	227
实施例 36	1-111	3.88	68.9	(0.286, 0.685)	177
实施例 37	1-112	3.93	64.9	(0.272, 0.673)	169
实施例 38	1-113	4.25	67.7	(0.293, 0.654)	195
实施例 39	1-114	3.11	70.2	(0.314, 0.692)	178
实施例 40	1-117	3.80	67.5	(0.276, 0.651)	190
实施例 41	1-118	3.79	69.3	(0.272, 0.683)	149
实施例 42	1-119	4.29	65.1	(0.285, 0.695)	180
实施例 43	1-125	3.73	67.0	(0.276, 0.689)	190
实施例 44	1-126	4.09	72.5	(0.301, 0.685)	198
实施例 45	1-127	3.81	67.6	(0.286, 0.650)	137
实施例 46	1-128	3.91	68.2	(0.274, 0.684)	147
实施例 47	1-138	3.70	70.1	(0.293, 0.656)	156
实施例 48	1-139	4.11	76.6	(0.296, 0.675)	137
实施例 49	1-140	4.00	75.6	(0.296, 0.674)	134
实施例 50	1-155	3.83	68.3	(0.272, 0.683)	149
实施例 51	1-156	4.05	67.2	(0.294, 0.654)	142
实施例 52	1-157	3.90	68.9	(0.293, 0.653)	151
实施例 53	1-158	3.82	60.5	(0.283, 0.643)	186
实施例 54	1-160	3.73	67.0	(0.276, 0.689)	190
实施例 55	1-162	3.71	78.1	(0.295, 0.658)	170

[0445]

实施例 56	1-164	3.78	68.9	(0.286, 0.685)	177
实施例 57	1-165	4.29	65.1	(0.285, 0.695)	180
实施例 58	1-170	4.21	68.2	(0.294, 0.644)	217
实施例 59	1-172	3.81	70.1	(0.313, 0.706)	186
实施例 60	1-174	3.73	67.0	(0.276, 0.689)	190
实施例 61	1-176	3.78	68.9	(0.286, 0.685)	177
实施例 62	1-177	3.83	64.9	(0.272, 0.673)	169
实施例 63	1-178	4.25	67.7	(0.293, 0.654)	195
实施例 64	1-179	3.81	70.2	(0.314, 0.692)	178
实施例 65	1-180	.89	65.4	(0.295, 0.693)	167
实施例 66	1-181	3.73	67.0	(0.276, 0.689)	190
比较例 1	CBP	5.23	41.1	(0.285, 0.681)	50
比较例 2	参照 4	4.82	58.8	(0.294, 0.654)	55
比较例 3	参照 5	4.20	62.3	(0.284, 0.695)	31
比较例 4	参照 6	4.66	61.2	(0.296, 0.676)	80
比较例 5	参照 7	4.10	59.7	(0.276, 0.684)	82
比较例 6	参照 8	4.92	52.2	(0.286, 0.644)	65
比较例 7	参照 9	4.91	56.3	(0.286, 0.644)	73

[0446] 如由表24中的结果可以看出的,与比较例1至7中的那些相比,使用本发明的有机电致发光器件的发光层材料的有机电致发光器件具有低的驱动电压、提高的发光效率和显著改善的寿命。

[0447] 同时,当如比较例2中亚苯基位于咪唑与三嗪之间时,因为LUMO区域中的电子无法稳定,所以寿命缩短。此外,当如比较例3中没有咪唑时,空穴迁移率劣化,并且发光层中的空穴与电子之间的平衡消失,从而导致寿命缩短。此外,如比较例4中,在包含二苯并咪唑的化合物的情况下,因为LUMO区域中的电子无法稳定,所以寿命缩短。此外,当如比较例5中取代基与二苯并噻吩的第2位和第6位键合时,发光层中的空穴与电子之间的平衡消失,从而导致寿命缩短。此外,如比较例6和7中,当包含至少一个N的杂芳基不与本发明的化学式1的Ar1的位置键合时,因为没有稳定电子的取代基,所以空穴与电子之间的平衡消失,并因此获得效率降低或寿命缩短的结果。

[0448] <实验例2>有机发光器件的制造

[0449] 将其中薄薄地涂覆有厚度为1500 Å的ITO的玻璃基底用蒸馏水超声清洗。当用蒸馏水清洗完成时,将玻璃基底用溶剂例如丙酮、甲醇和异丙醇超声清洗,干燥,然后在UV清洗机中通过使用UV进行UVO处理5分钟。此后,将基底转移到等离子体清洗机(PT)中,然后在真空状态下进行等离子体处理以实现ITO功函数和除去残留膜,并转移到热沉积设备中以实现有机沉积。

[0450] 在ITO透明电极(正电极)上形成空穴注入层4,4',4''-三[2-萘基(苯基)氨基]三苯基胺(2-TNATA)和空穴传输层N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺

(NPB) 作为通用层。

[0451] 如下在其上热真空沉积发光层。如下沉积发光层至厚度为 **400 Å**：使用来自各自的供应源的化学式1中描述的化合物和化学式2中描述的化合物作为主体，并且向主体掺杂7%的量的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 作为绿色磷光掺杂剂。此后，沉积作为空穴阻挡层的BCP至厚度为 **60 Å**，并在其上沉积作为电子传输层的 Alq_3 至厚度为 **200 Å**。最后，通过在电子传输层上沉积氟化锂 (LiF) 至厚度为 **10 Å** 以形成电子注入层，然后在电子注入层上沉积铝 (Al) 负电极至厚度为 **1200 Å** 以形成负电极来制造有机电致发光器件。

[0452] 同时，使制造OLED器件所需的所有有机化合物在对于每种材料 10^{-6} 托至 10^{-8} 托下经受真空升华纯化，并用于制造OLED。

[0453] <实验例3>有机发光器件的制造

[0454] 将其中薄薄地涂覆有厚度为 **1500 Å** 的ITO的玻璃基底用蒸馏水超声清洗。当用蒸馏水清洗完成时，将玻璃基底用溶剂例如丙酮、甲醇和异丙醇超声清洗，干燥，然后在UV清洗机中通过使用UV进行UV0处理5分钟。此后，将基底转移到等离子体清洗机 (PT) 中，然后在真空状态下进行等离子体处理以实现ITO功函数和除去残留膜，并转移到热沉积设备中以实现有机沉积。

[0455] 在ITO透明电极 (正电极) 上形成空穴注入层4,4',4''-三[2-萘基(苯基)氨基]三苯基胺 (2-TNATA) 和空穴传输层N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (NPB) 作为通用层。

[0456] 如下在其上热真空沉积发光层。如下沉积发光层至厚度为 **400 Å**：将化学式1中描述的化合物和化学式2中描述的化合物预混合作为主体，然后由单一供应源通过向主体掺杂7%的量的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 作为绿色磷光掺杂剂。此后，沉积作为空穴阻挡层的BCP至厚度为 **60 Å**，并在其上沉积作为电子传输层的 Alq_3 至厚度为 **200 Å**。最后，通过在电子传输层上沉积氟化锂 (LiF) 至厚度为 **10 Å** 以形成电子注入层，然后在电子注入层上沉积铝 (Al) 负电极至厚度为 **1200 Å** 以形成负电极来制造有机电致发光器件。

[0457] 同时，使制造OLED器件所需的所有有机化合物在对于每种材料 10^{-6} 托至 10^{-8} 托下经受真空升华纯化，并用于制造OLED。

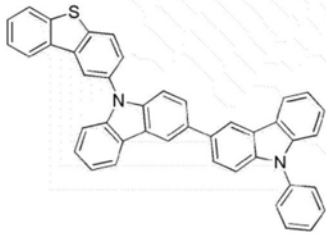
[0458] 根据实验例2和3的有机电致发光器件的驱动电压和发光效率如下。

[0459] 对于如上所述制造的有机电致发光器件，电致发光 (EL) 特性通过由McScience Inc. 制造的M7000来测量，并且基于其测量结果， T_{90} 通过由McScience Inc. 制造的寿命测量设备 (M6000) 在参照亮度为 6000cd/m^2 时测量。

[0460] 本发明的有机电致发光器件的特性如下表25至27所示。作为参照，表25是其中通过使用单独的供应源同时沉积实验例2中的两种主体化合物的实施例，表26是其中将实验例3中的两种发光化合物预混合，然后通过使用单一供应源沉积的实施例，表27是其中应用实验例2中的单一主体材料的实施例。

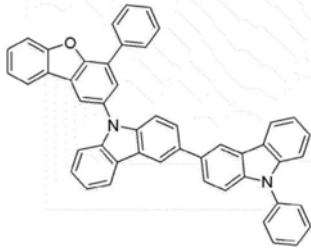
[0461] [参照1]

[0462]



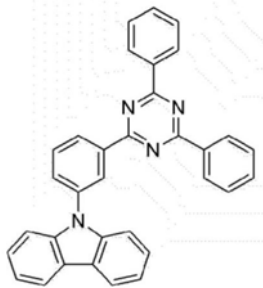
[0463] [参照2]

[0464]



[0465] [参照3]

[0466]



[0467] [表25]

[0468]

	发光层 化合物	混合物 重量比	驱动电压 (V)	效率 (cd/A)	色坐标 (x, y)	寿命 (T ₉₀)
实施例 67	1-39 : 2-2	1 : 8	4.74	53.2	(0.251, 0.714)	201
实施例 68		1 : 5	4.72	58.2	(0.241, 0.711)	224
实施例 69		1 : 2	4.33	77.2	(0.236, 0.717)	384
实施例 70		1 : 1	4.42	76.8	(0.247, 0.727)	321
实施例 71		2 : 1	4.62	70.2	(0.233, 0.714)	280
实施例 72		5 : 1	4.37	69.3	(0.243, 0.714)	178
实施例 73		8 : 1	4.24	69.0	(0.267, 0.712)	164
实施例 74	1-39 : 2-3	1 : 2	4.37	73.2	(0.241, 0.711)	373
实施例 75		1 : 1	4.48	72.8	(0.257, 0.729)	319
实施例 76		2 : 1	4.63	71.2	(0.231, 0.714)	271
实施例 77	1-40 : 2-2	1 : 2	4.36	76.2	(0.241, 0.711)	381
实施例 78		1 : 1	4.49	74.8	(0.247, 0.727)	323
实施例 79		2 : 1	4.64	72.1	(0.253, 0.694)	290
实施例 80	1-40 : 2-3	1 : 2	4.34	72.2	(0.241, 0.711)	331
实施例 81		1 : 1	4.41	70.8	(0.241, 0.714)	291
实施例 82		2 : 1	4.61	70.2	(0.231, 0.711)	259
实施例 83	1-67 : 2-2	1 : 2	4.34	77.2	(0.246, 0.717)	379
实施例 84		1 : 1	4.41	76.7	(0.251, 0.714)	311
实施例 85		2 : 1	4.66	73.1	(0.241, 0.711)	279
实施例 86	1-67 : 2-3	1 : 2	4.44	76.2	(0.246, 0.697)	340
实施例 87		1 : 1	4.51	75.7	(0.247, 0.727)	311
实施例 88		2 : 1	4.96	73.2	(0.223, 0.714)	262
实施例 89	1-46 : 2-2	1 : 2	4.46	71.2	(0.261, 0.711)	301
实施例 90		1 : 1	4.59	70.7	(0.241, 0.711)	289
实施例 91		2 : 1	4.61	69.1	(0.256, 0.717)	261

[0469]

实施例 92	1-46 : 2-3	1 : 2	4.41	70.8	(0.221, 0.691)	291
实施例 93		1 : 1	4.53	69.3	(0.247, 0.727)	269
实施例 94		2 : 1	4.59	68.2	(0.243, 0.714)	252
实施例 95	1-41 : 2-2	1 : 2	4.46	70.8	(0.267, 0.712)	296
实施例 96		1 : 1	4.60	70.4	(0.241, 0.721)	284
实施例 97		2 : 1	4.61	68.8	(0.252, 0.737)	255
实施例 98	1-41 : 2-3	1 : 2	4.41	69.3	(0.221, 0.691)	285
实施例 99		1 : 1	4.53	68.8	(0.247, 0.687)	261
实施例 100		2 : 1	4.61	67.2	(0.242, 0.714)	247
比较例 8	参照3 : 2-2	1 : 2	4.31	65.2	(0.251, 0.711)	210
比较例 9		1 : 1	4.63	63.3	(0.266, 0.707)	192
比较例 10		2 : 1	4.79	61.1	(0.241, 0.691)	182
比较例 11	参照3 : 2-3	1 : 2	4.31	64.7	(0.231, 0.721)	199
比较例 12		1 : 1	4.63	62.3	(0.266, 0.687)	189
比较例 13		2 : 1	4.79	61.2	(0.241, 0.711)	172
比较例 14	1-39 : 参照 1	1 : 2	4.33	70.3	(0.246, 0.717)	182
比较例 15		1 : 1	4.42	69.6	(0.247, 0.727)	179
比较例 16		2 : 1	4.62	68.1	(0.253, 0.694)	162
比较例 17	1-39 : 参照 2	1 : 2	4.32	69.7	(0.243, 0.714)	178
比较例 18		1 : 1	4.44	68.3	(0.241, 0.711)	174
比较例 19		2 : 1	4.45	66.2	(0.241, 0.711)	159
比较例 20	1-40 : 参照 1	1 : 2	4.36	69.7	(0.241, 0.691)	177
比较例 21		1 : 1	4.49	69.1	(0.257, 0.727)	171
比较例 22		2 : 1	4.64	68.3	(0.243, 0.714)	167
比较例 23	1-40 : 参照 2	1 : 2	4.44	68.8	(0.241, 0.714)	166
比较例 24		1 : 1	4.45	67.9	(0.241, 0.711)	165
比较例 25		2 : 1	4.36	66.6	(0.246, 0.697)	161

[0470]

比较例 26	1-67 : 参照 1	1 : 2	4.46	69.3	(0.266, 0.717)	185
比较例 27		1 : 1	4.59	69.2	(0.241, 0.714)	179
比较例 28		2 : 1	4.61	68.1	(0.241, 0.711)	171
比较例 29	1-67 : 参照 2	1 : 2	4.41	68.6	(0.247, 0.727)	183
比较例 30		1 : 1	4.53	67.2	(0.223, 0.694)	175
比较例 31		2 : 1	4.59	66.1	(0.241, 0.714)	161
比较例 32	1-46 : 参照 1	1 : 2	4.46	69.3	(0.241, 0.711)	180
比较例 33		1 : 1	4.59	68.2	(0.251, 0.691)	177
比较例 34		2 : 1	4.61	67.1	(0.246, 0.717)	163
比较例 35	1-46 : 参照 2	1 : 2	4.61	68.2	(0.251, 0.711)	172
比较例 36		1 : 1	4.41	66.4	(0.247, 0.727)	168
比较例 37		2 : 1	4.53	65.1	(0.243, 0.694)	161
比较例 38	1-41 : 参照 1	1 : 2	4.47	69.1	(0.241, 0.721)	175
比较例 39		1 : 1	4.44	67.9	(0.251, 0.693)	172
比较例 40		2 : 1	4.63	67.0	(0.246, 0.711)	158
比较例 41	1-41 : 参照 2	1 : 2	4.61	67.7	(0.251, 0.721)	167
比较例 42		1 : 1	4.35	66.1	(0.237, 0.737)	163
比较例 43		2 : 1	4.56	64.7	(0.243, 0.699)	155

[0471] [表26]

[0472]

	发光层 化合物	混合物 重量比	驱动电压 (V)	效率 (cd/A)	色坐标 (x, y)	寿命 (T ₉₀)	
实施例 101	1-39 :	1 : 8	4.72	53.7	(0.253, 0.714)	234	
实施例 102		1 : 5	4.68	58.9	(0.241, 0.691)	252	
实施例 103		1 : 2	4.33	77.2	(0.256, 0.717)	513	
实施例 104		1 : 1	4.42	76.8	(0.247, 0.727)	451	
实施例 105		2-2	2 : 1	4.62	70.2	(0.243, 0.714)	413
实施例 106		5 : 1	4.37	69.3	(0.257, 0.737)	286	
实施例 107		8 : 1	4.24	69.0	(0.243, 0.732)	262	
实施例 108	1-39	1 : 2	4.37	73.2	(0.241, 0.691)	401	
实施例 109	:	1 : 1	4.48	72.8	(0.257, 0.729)	449	
实施例 110	2-3	2 : 1	4.63	71.2	(0.241, 0.714)	401	
实施例 111	1-40	1 : 2	4.36	76.2	(0.241, 0.711)	507	
实施例 112	:	1 : 1	4.49	74.8	(0.247, 0.727)	453	
实施例 113	2-2	2 : 1	4.64	72.1	(0.233, 0.714)	423	
实施例 114	1-40	1 : 2	4.34	72.2	(0.241, 0.691)	461	
实施例 115	:	1 : 1	4.41	70.8	(0.241, 0.714)	423	
实施例 116	2-3	2 : 1	4.61	70.2	(0.231, 0.711)	381	
实施例 117	1-67	1 : 2	4.34	77.2	(0.246, 0.717)	503	
实施例 118	:	1 : 1	4.41	76.7	(0.241, 0.694)	440	
实施例 119	2-2	2 : 1	4.66	73.1	(0.231, 0.711)	409	
实施例 120	1-67	1 : 2	4.44	76.2	(0.246, 0.717)	470	
实施例 121	:	1 : 1	4.51	75.7	(0.247, 0.727)	455	
实施例 122	2-3	2 : 1	4.96	73.2	(0.253, 0.714)	396	
实施例 123	1-46	1 : 2	4.46	71.2	(0.241, 0.691)	430	
实施例 124	:	1 : 1	4.59	70.7	(0.241, 0.711)	413	
实施例 125	2-2	2 : 1	4.61	69.1	(0.236, 0.717)	396	

[0473]

实施例 126	1-46	1 : 2	4.41	70.8	(0.241, 0.711)	421
实施例 127	:	1 : 1	4.53	69.3	(0.257, 0.727)	393
实施例 128	2-3	2 : 1	4.59	68.2	(0.243, 0.694)	382
实施例 129	1-41	1 : 2	4.46	70.7	(0.241, 0.693)	425
实施例 130	:	1 : 1	4.62	70.2	(0.241, 0.721)	408
实施例 131	2-2	2 : 1	4.65	68.8	(0.236, 0.717)	391
实施例 132	1-41	1 : 2	4.41	70.2	(0.241, 0.711)	415
实施例 133	:	1 : 1	4.55	69.0	(0.257, 0.737)	387
实施例 134	2-3	2 : 1	4.60	67.9	(0.243, 0.732)	377
实施例 135	1-39:	1:2	4.32	70.2	(0.263, 0.704)	425
实施例 136	2-7	1:1	4.46	72.5	(0.251, 0.683)	386
实施例 137	1-39:	1:2	4.42	65.4	(0.271, 0.701)	395
实施例 138	2-9	1:1	4.63	67.2	(0.266, 0.697)	369
实施例 139	1-39:	1:2	4.72	67.5	(0.271, 0.705)	415
实施例 140	2-11	1:1	4.85	69.4	(0.267, 0.682)	387
实施例 141	1-46:	1:2	4.46	64.2	(0.263, 0.662)	432
实施例 142	2-7	1:1	4.69	65.5	(0.253, 0.672)	385
比较例 44	参照3	1 : 2	4.31	65.2	(0.241, 0.711)	250
比较例 45	:	1 : 1	4.63	63.3	(0.256, 0.697)	241
比较例 46	2-2	2 : 1	4.79	61.1	(0.241, 0.711)	234
比较例 47	参照3	1 : 2	4.31	64.7	(0.231, 0.711)	243
比较例 48	:	1 : 1	4.63	62.3	(0.246, 0.717)	233
比较例 49	2-3	2 : 1	4.79	61.2	(0.251, 0.691)	220
比较例 50	1-39	1 : 2	4.33	70.3	(0.246, 0.717)	249
比较例 51	:	1 : 1	4.42	69.6	(0.247, 0.727)	229
比较例 52	参照1	2 : 1	4.62	68.1	(0.243, 0.694)	221

[0474]

比较例 53	1-39	1 : 2	4.32	69.7	(0.233, 0.714)	231
比较例 54	参照 2	1 : 1	4.44	68.3	(0.241, 0.711)	221
比较例 55		2 : 1	4.45	66.2	(0.241, 0.691)	213
比较例 56	1-40	1 : 2	4.36	69.7	(0.231, 0.711)	235
比较例 57	参照 1	1 : 1	4.49	69.1	(0.247, 0.727)	220
比较例 58		2 : 1	4.64	68.3	(0.243, 0.714)	210
比较例 59	1-40	1 : 2	4.44	68.8	(0.251, 0.694)	234
比较例 60	参照 2	1 : 1	4.45	67.9	(0.241, 0.711)	221
比较例 61		2 : 1	4.36	66.6	(0.246, 0.717)	215
比较例 62	1-67	1 : 2	4.46	69.3	(0.236, 0.697)	229
比较例 63	参照 1	1 : 1	4.59	69.2	(0.241, 0.714)	215
比较例 64		2 : 1	4.61	68.1	(0.251, 0.711)	210
比较例 65	1-67	1 : 2	4.41	68.6	(0.247, 0.727)	245
比较例 66	参照 2	1 : 1	4.53	67.2	(0.243, 0.694)	234
比较例 67		2 : 1	4.59	66.1	(0.241, 0.714)	229
比较例 68	1-46	1 : 2	4.46	69.3	(0.251, 0.711)	241
比较例 69	参照 1	1 : 1	4.59	68.2	(0.241, 0.691)	235
比较例 70		2 : 1	4.61	67.1	(0.246, 0.717)	221
比较例 71	1-46	1 : 2	4.61	68.2	(0.241, 0.711)	231
比较例 72	参照 2	1 : 1	4.41	66.4	(0.237, 0.727)	227
比较例 73		2 : 1	4.53	65.1	(0.243, 0.714)	219
比较例 74	1-41	1 : 2	4.49	69.0	(0.221, 0.721)	236
比较例 75	参照 1	1 : 1	4.62	67.9	(0.231, 0.621)	230
比较例 76		2 : 1	4.63	66.6	(0.256, 0.727)	216
比较例 77	1-41	1 : 2	4.64	67.7	(0.251, 0.731)	225
比较例 78	参照 2	1 : 1	4.43	66.0	(0.257, 0.697)	222
比较例 79		2 : 1	4.55	64.7	(0.243, 0.694)	214

[0475] [表27]

[0476]

	发光层 化合物	驱动电压 (V)	效率 (cd/A)	色坐标 (x, y)	寿命 (T ₉₀)
比较例 80	2-2	4.75	51.2	(0.254, 0.724)	121
比较例 81	2-3	4.83	50.9	(0.233, 0.703)	112
比较例 82	参照1	4.83	52.4	(0.258, 0.727)	95
比较例 83	参照2	4.93	51.5	(0.247, 0.737)	83
比较例 84	参照3	4.81	55.9	(0.246, 0.727)	104

[0477] 本发明的有机发光器件包括使用主体和磷光掺杂剂的发光层,并且主体由其中两种或更多种化合物混合的主体化合物(p-n型)构成,因此,与现有技术中的包含由单一化合物构成的主体化合物的有机发光器件相比,本发明的有机发光器件具有更好的寿命特性。

[0478] 特别地,本发明的p-n型主体具有可以调节主体的比例以增加发光特性的优点,并且该优点是通过将具有良好空穴迁移率的p主体和具有良好电子迁移率的n主体适当地组合而可以实现的结果。

[0479] 此外,在本发明中,由复数种化合物构成的发光主体通过预混合成混合物,然后形成主体通过单一沉积供应源来沉积。在这种情况下,由于不进行多次沉积,因此可以改善薄膜的均匀性和薄膜特性,可以简化过程工序,可以降低成本,并且可以形成效率和寿命改善的器件。

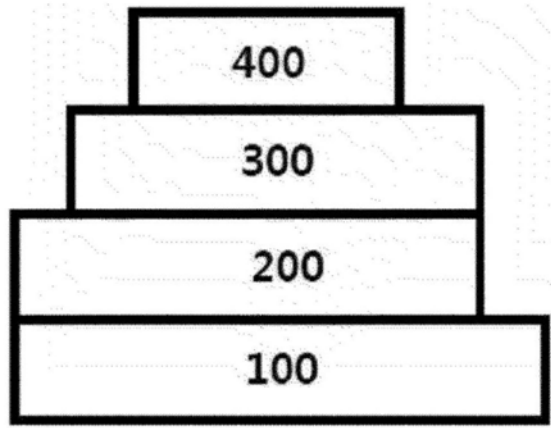


图1

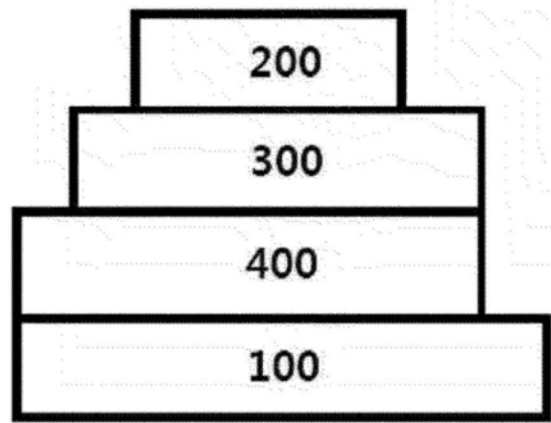


图2

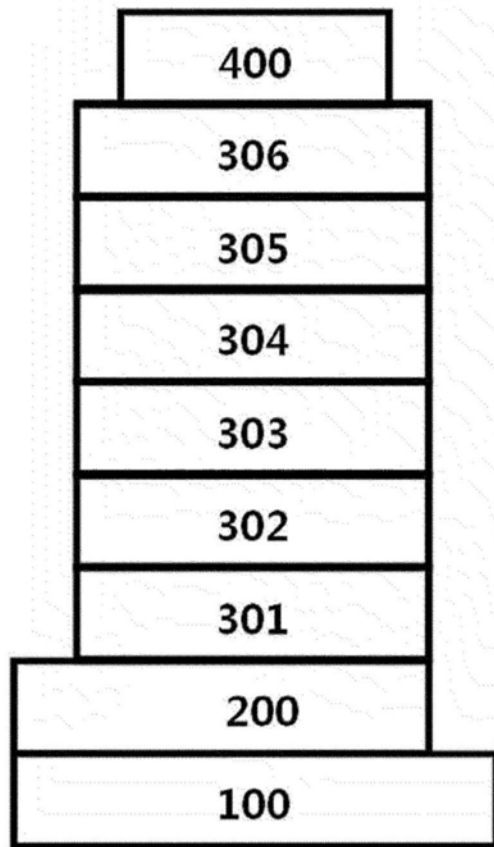


图3

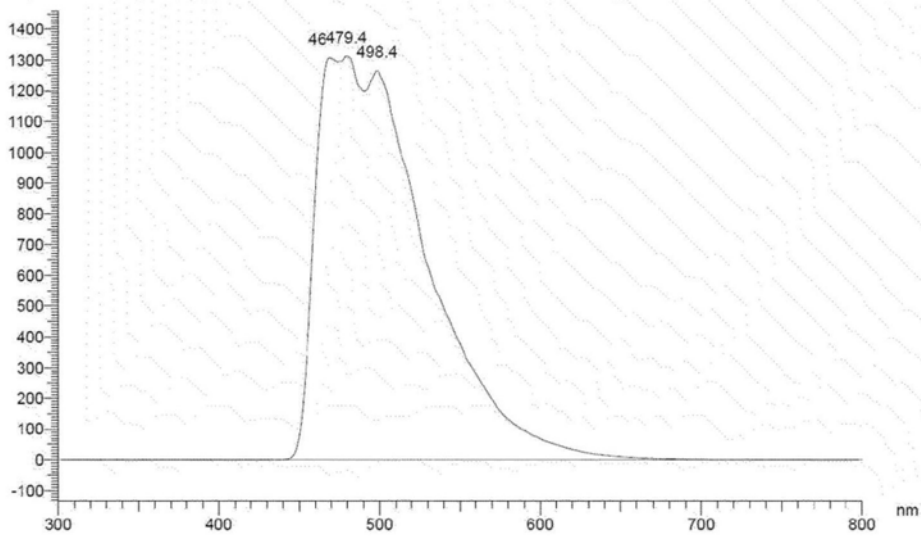


图4

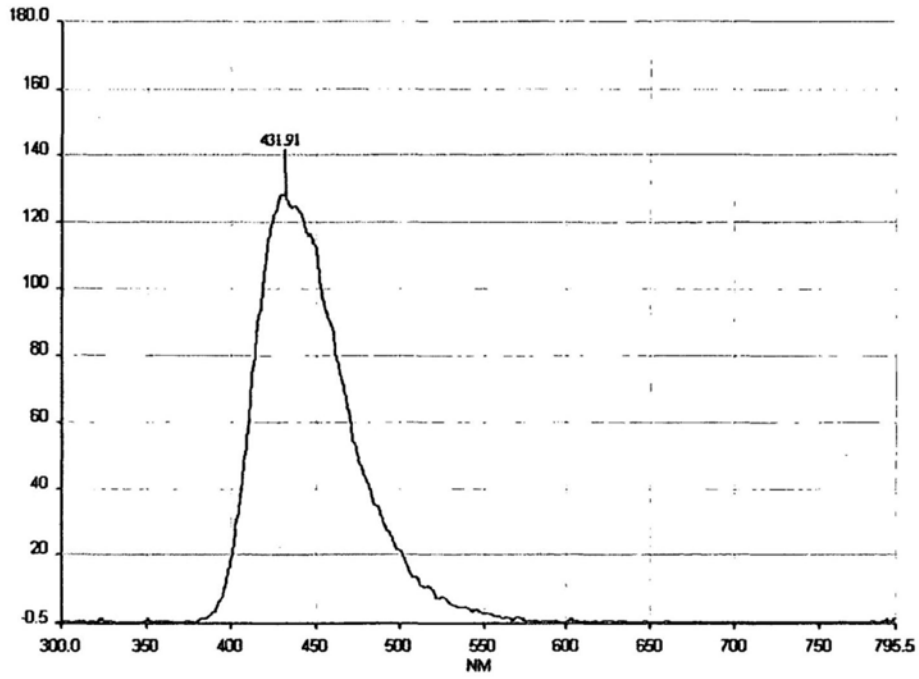


图5

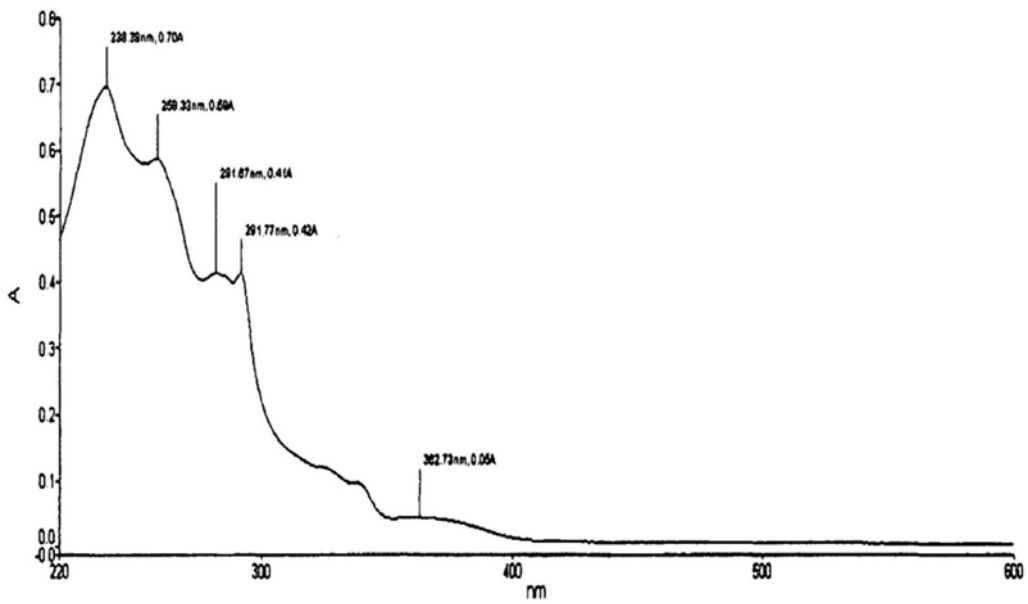


图6

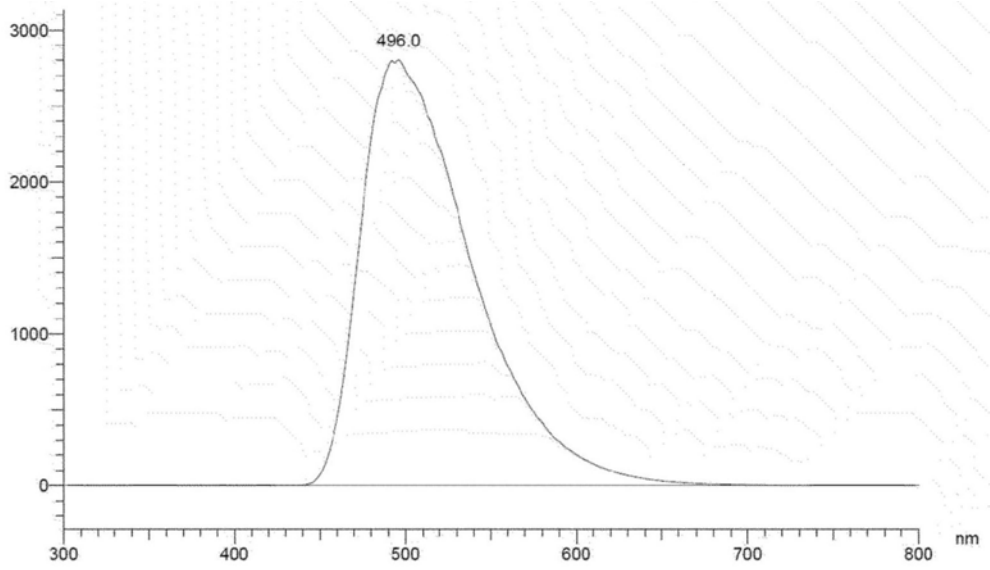


图7

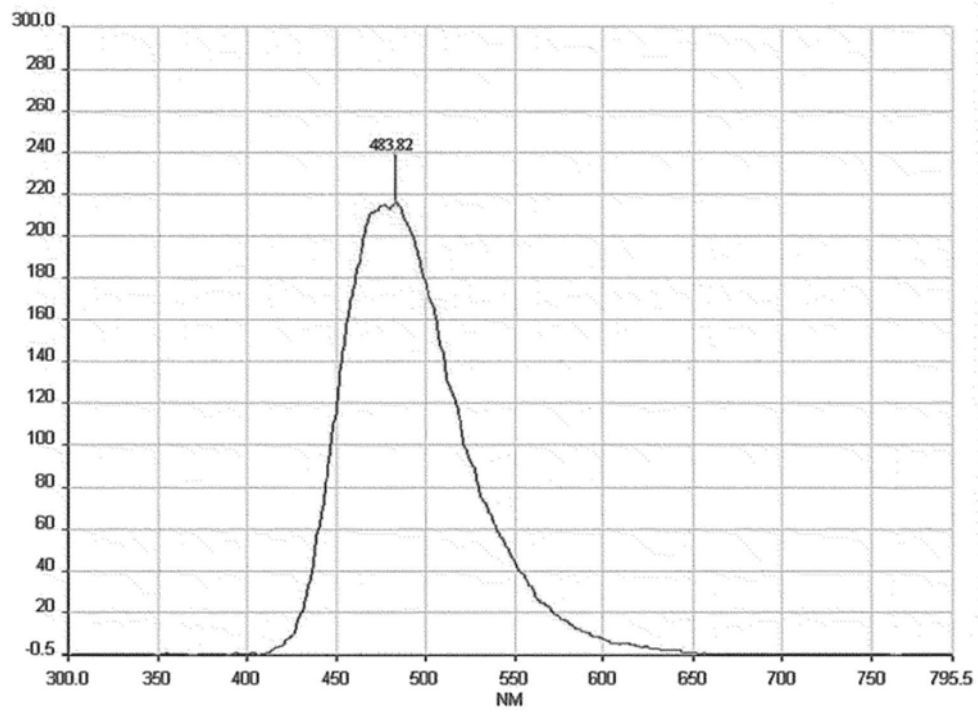


图8

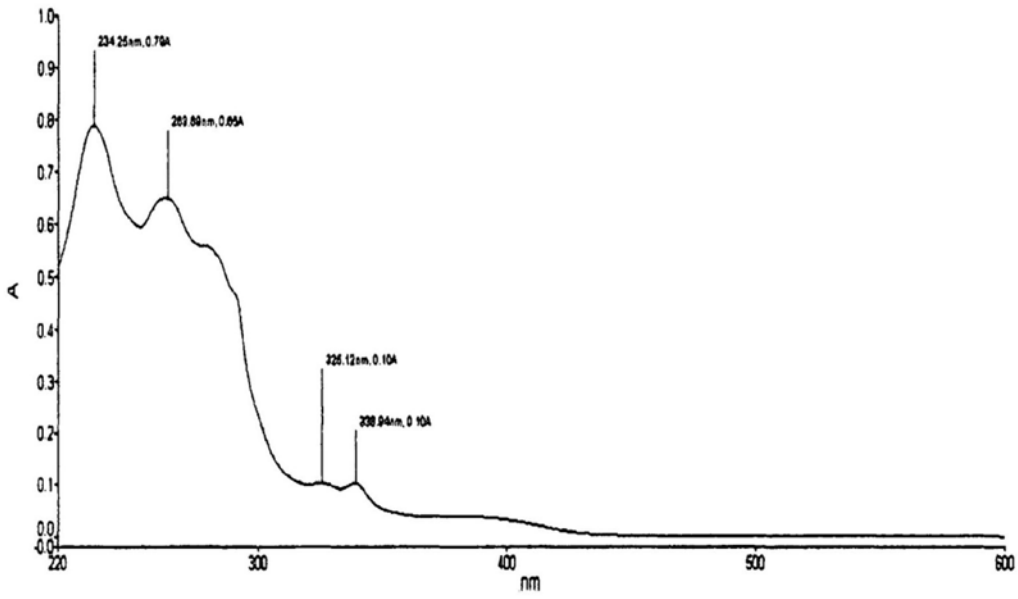


图9

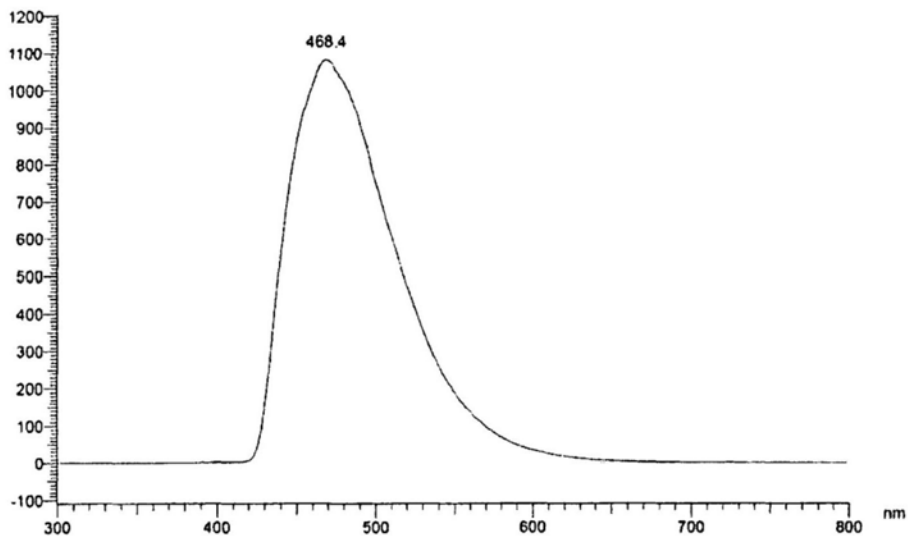


图10

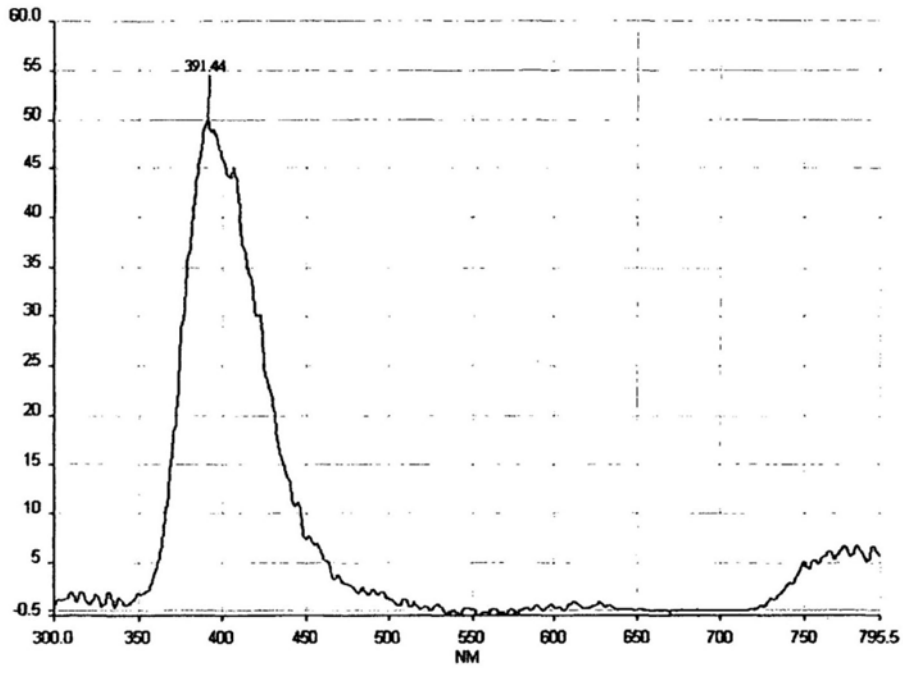


图11

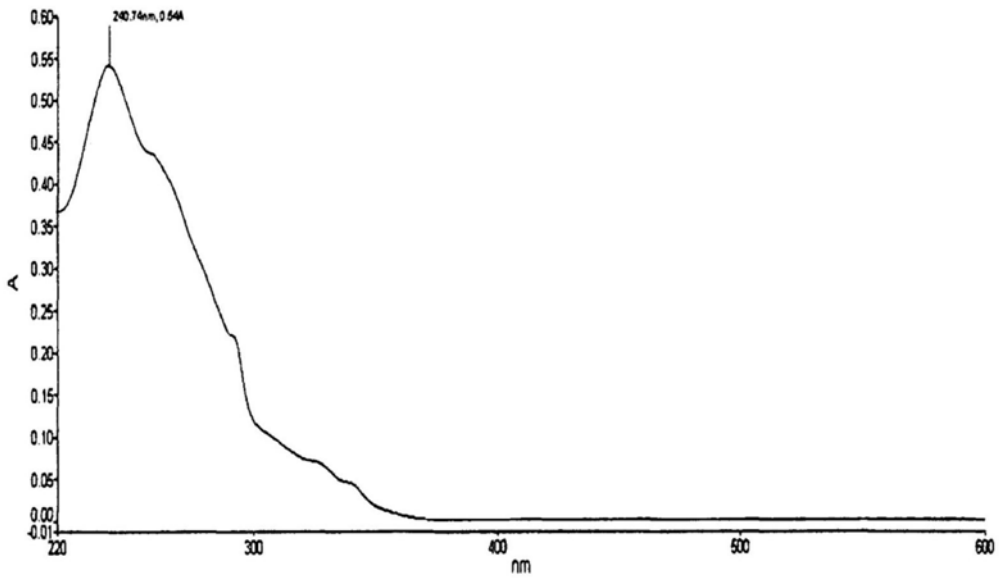


图12

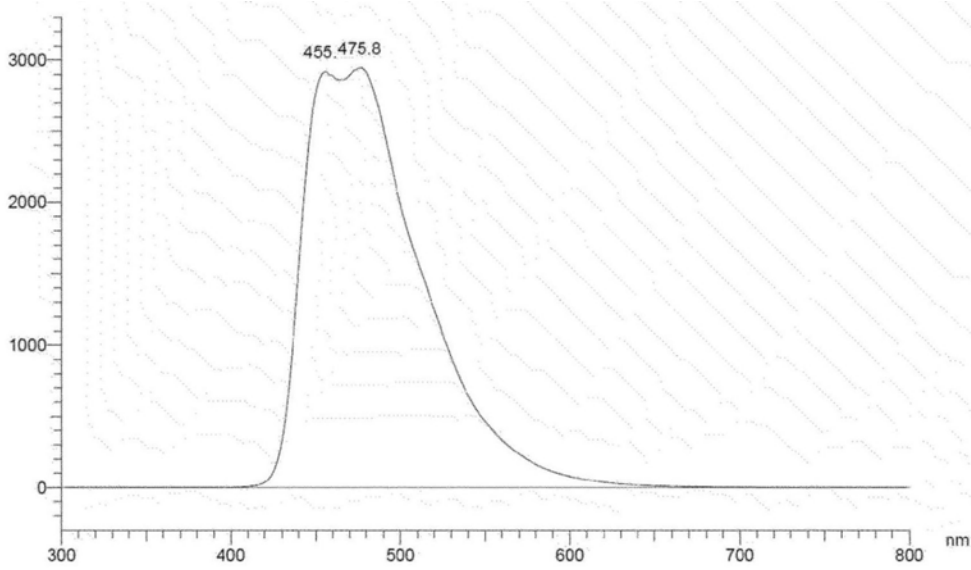


图13

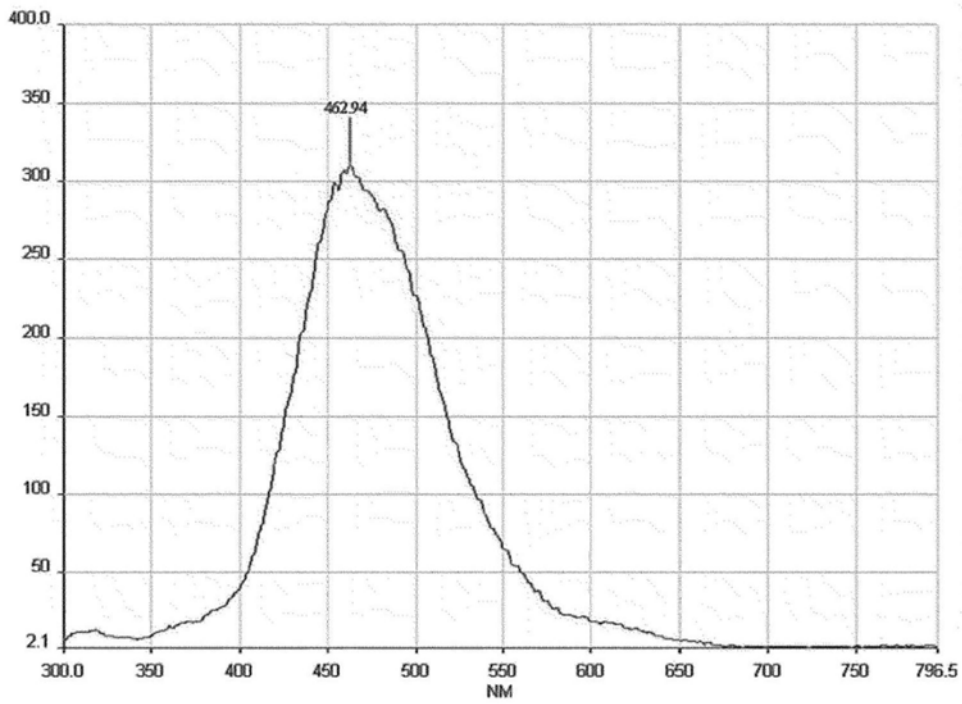


图14

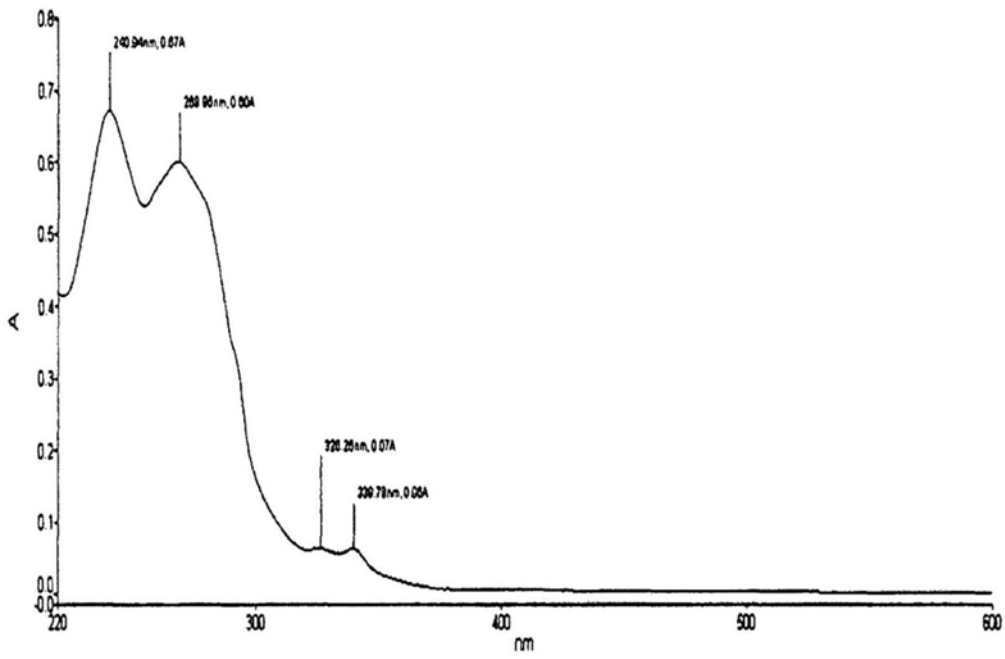


图15

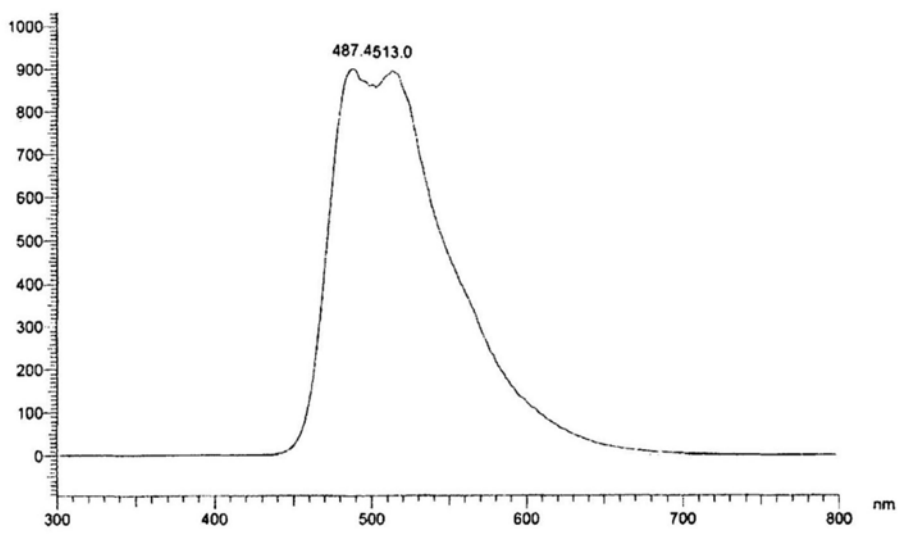


图16

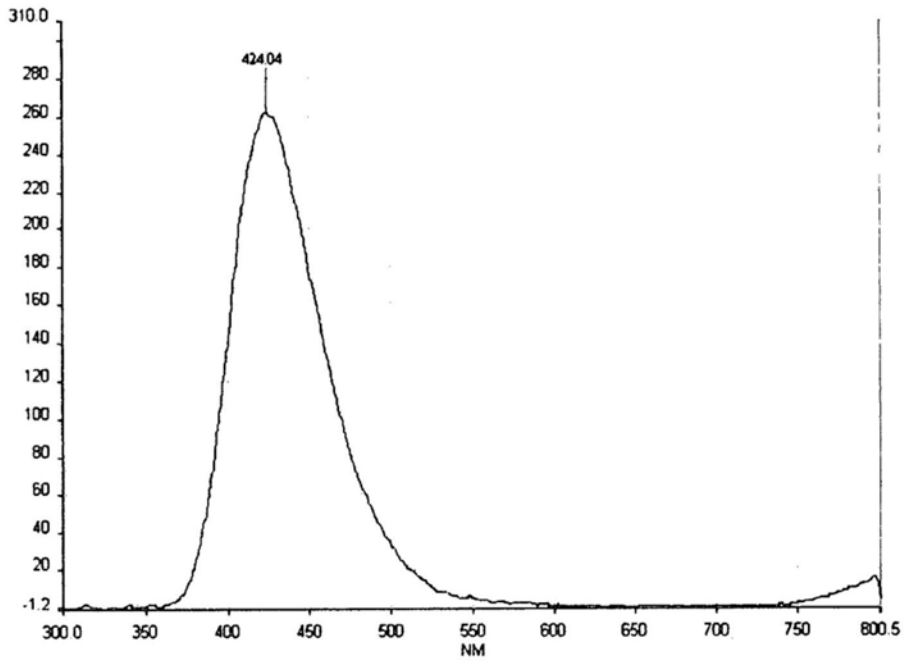


图17

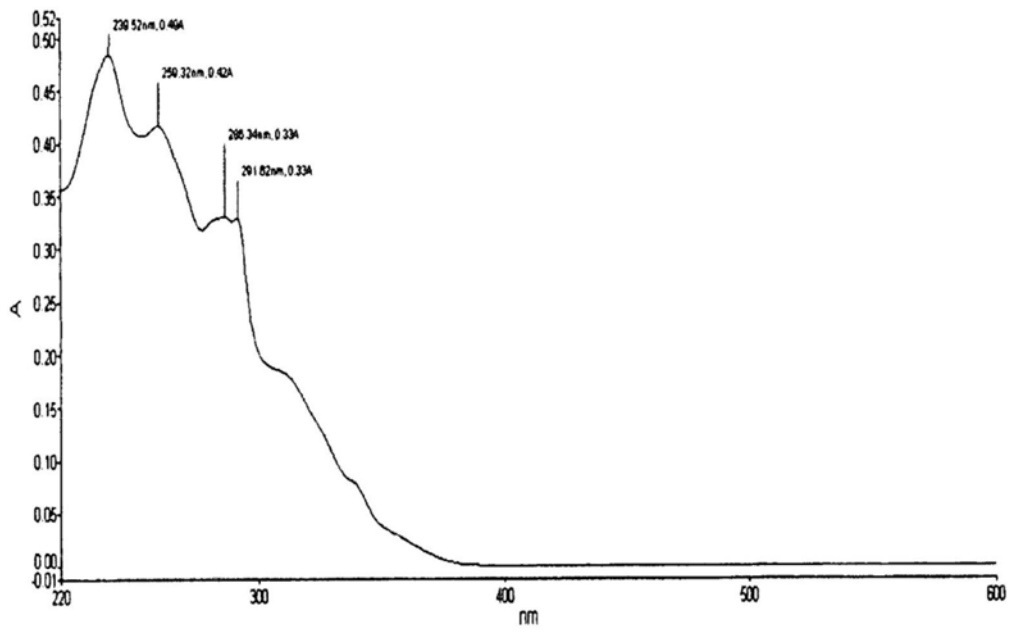


图18

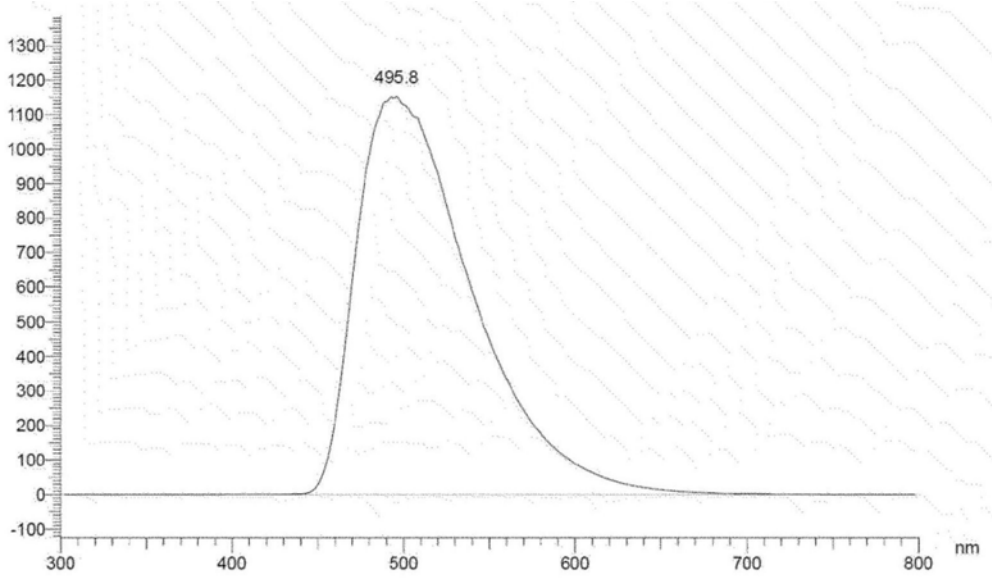


图19

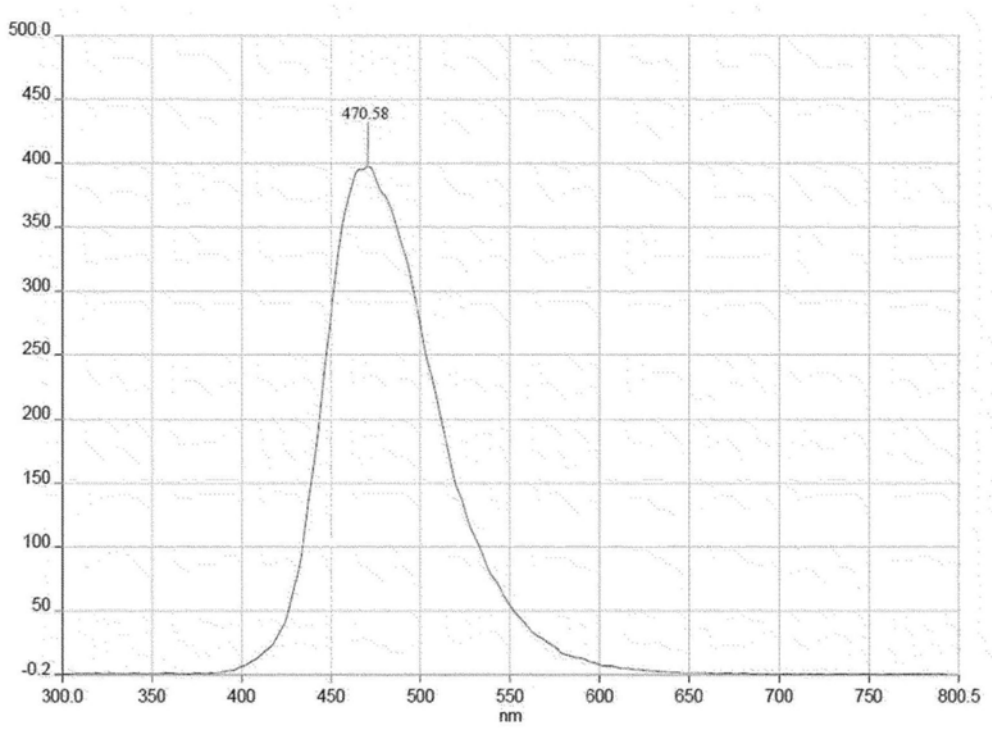


图20

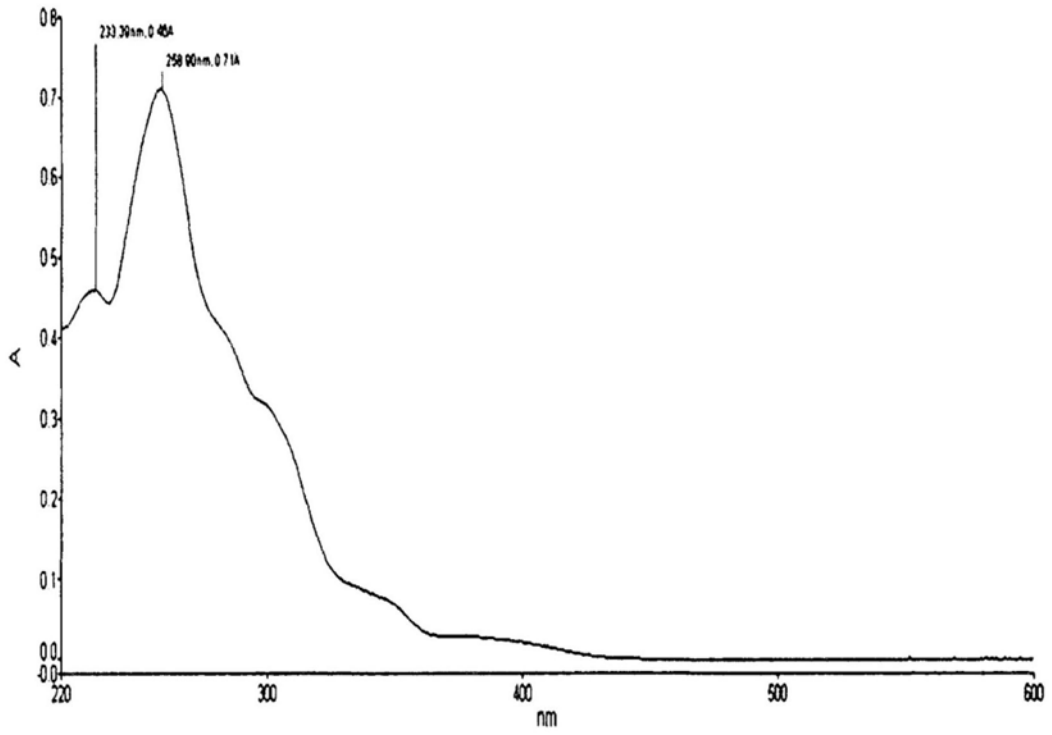


图21

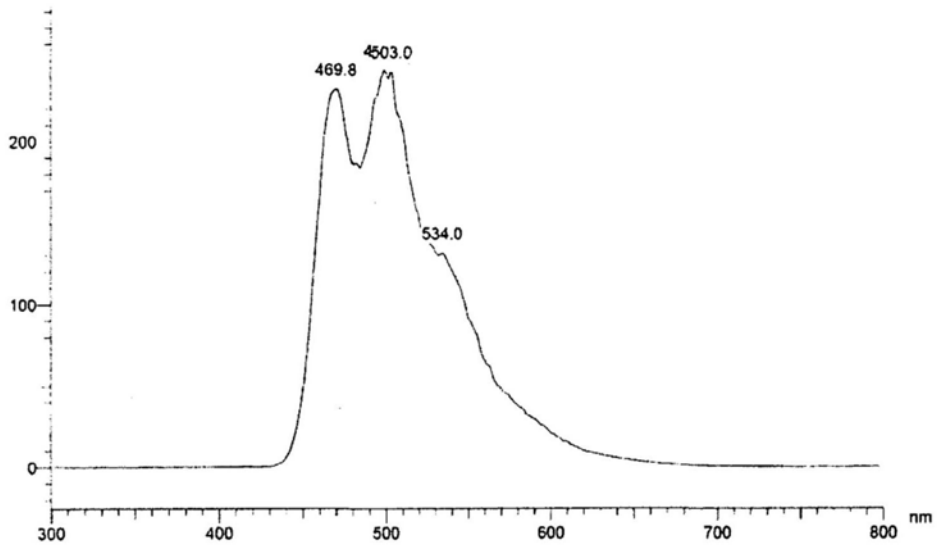


图22

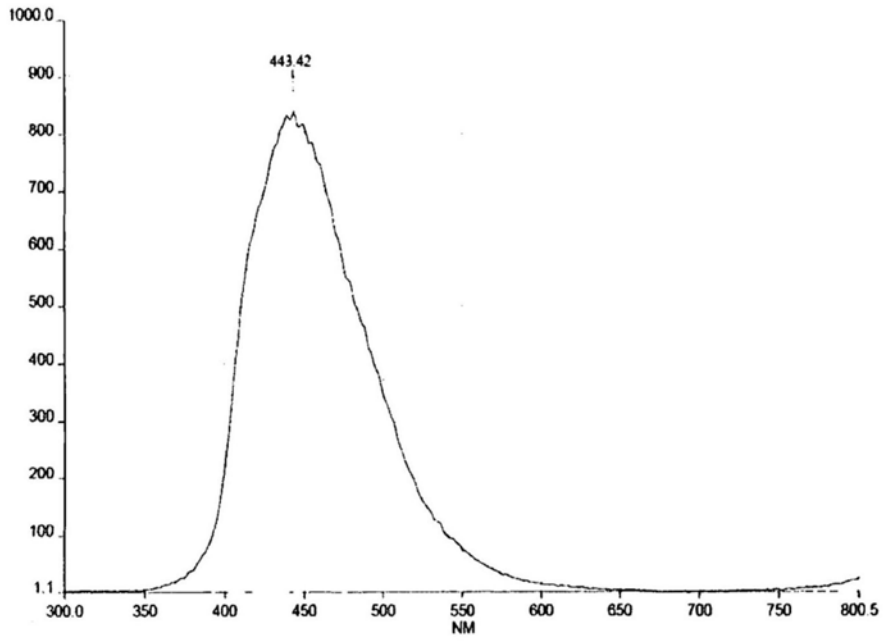


图23

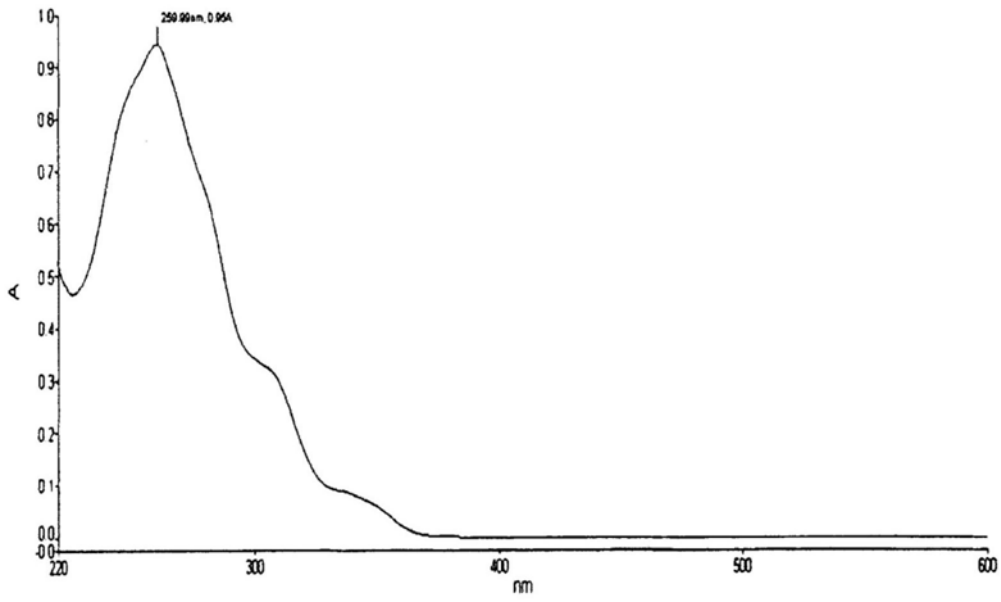


图24

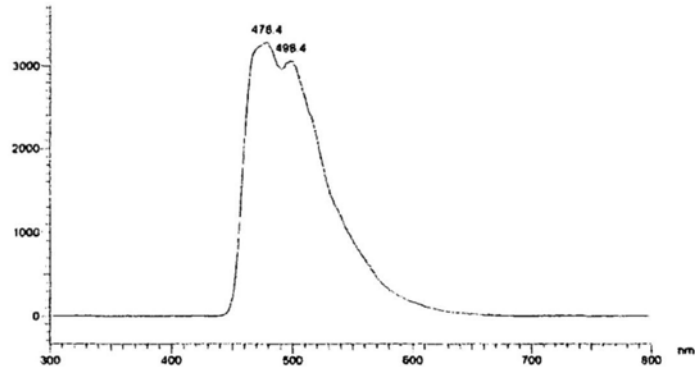


图25

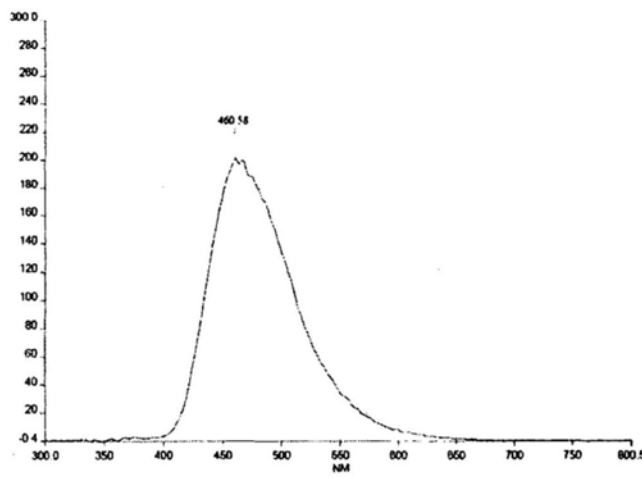


图26

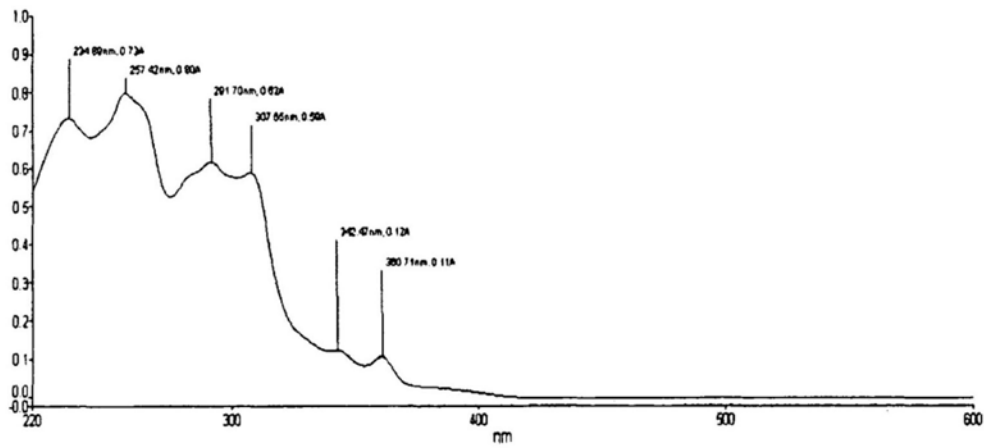


图27

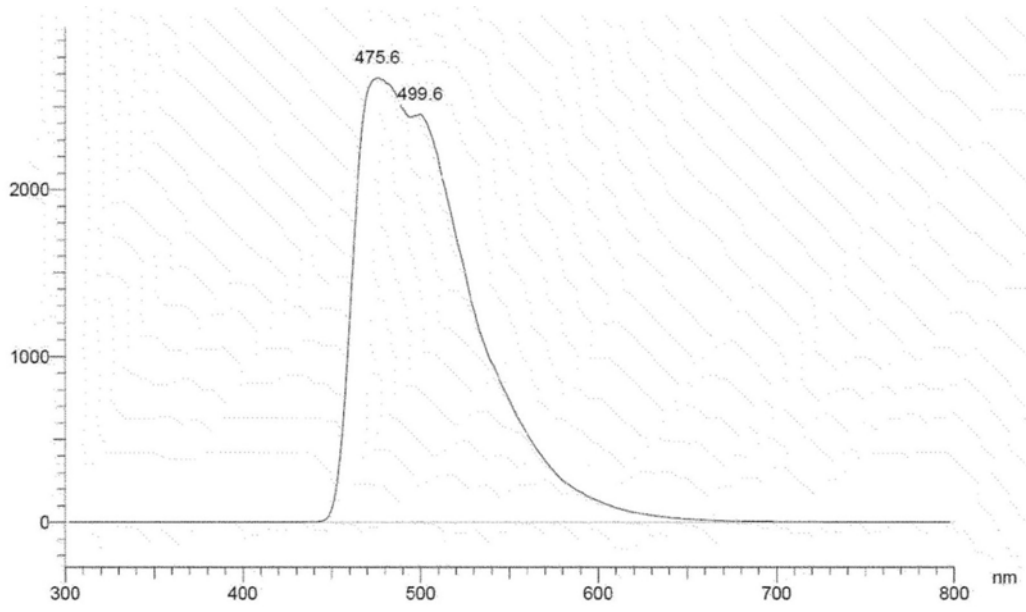


图28

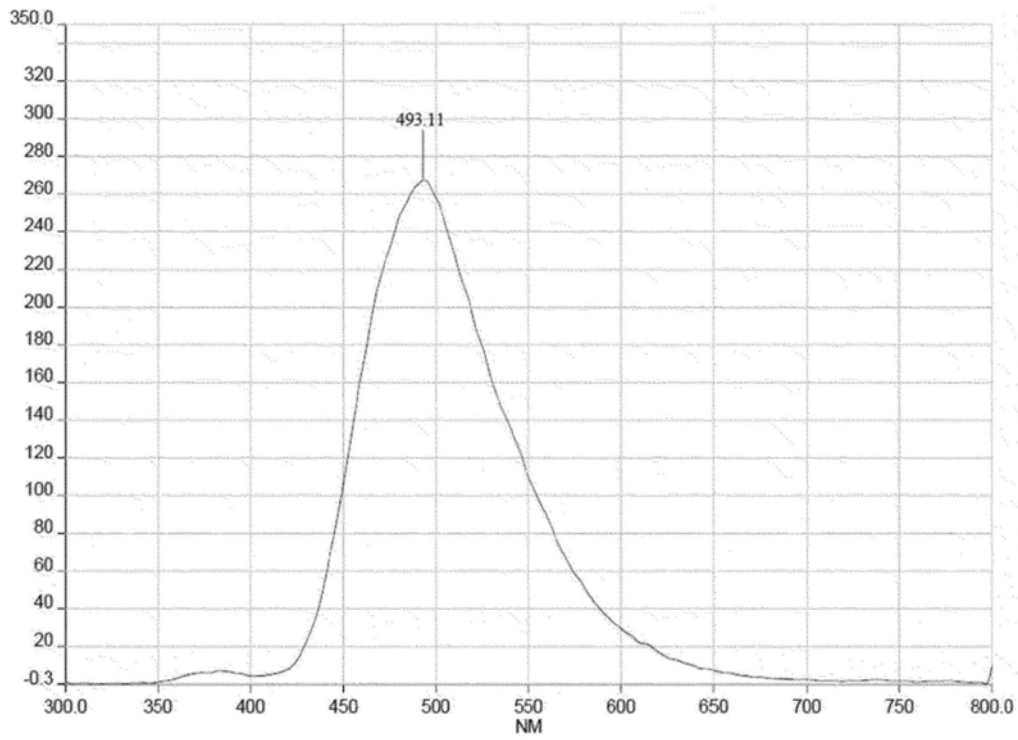


图29

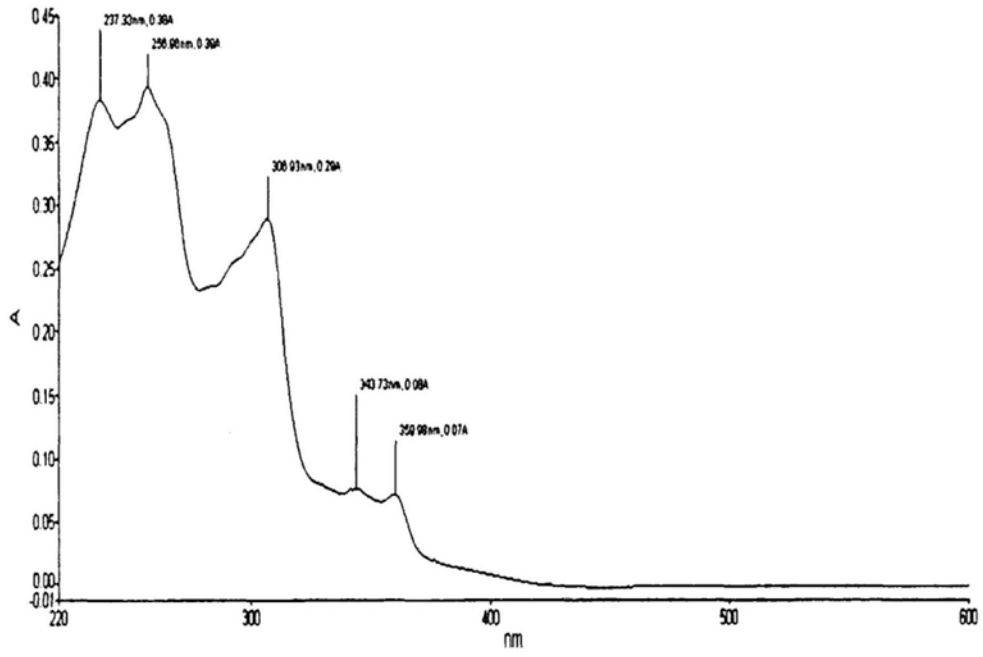


图30

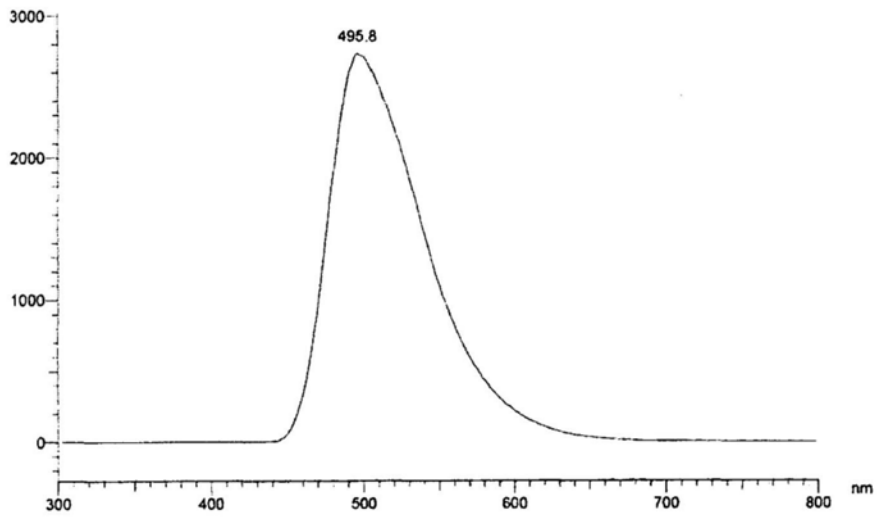


图31

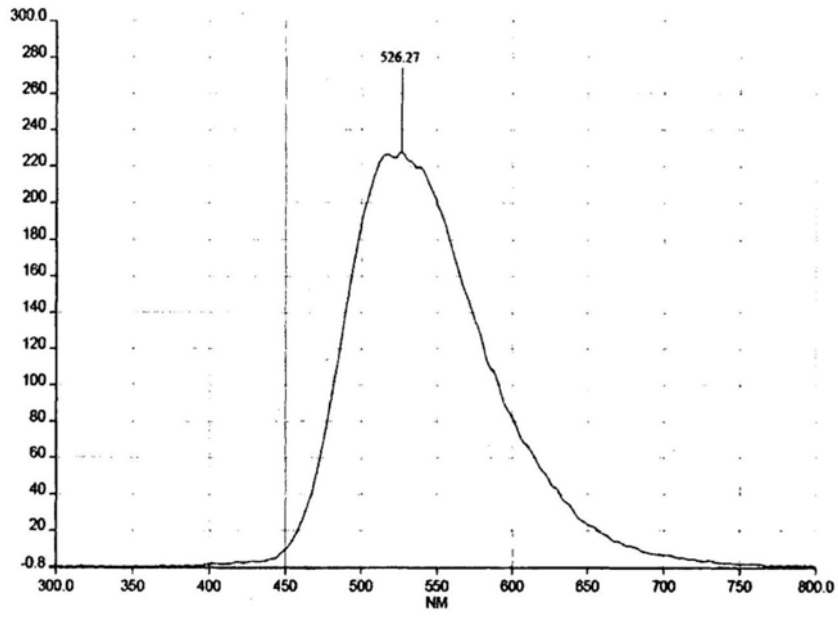


图32

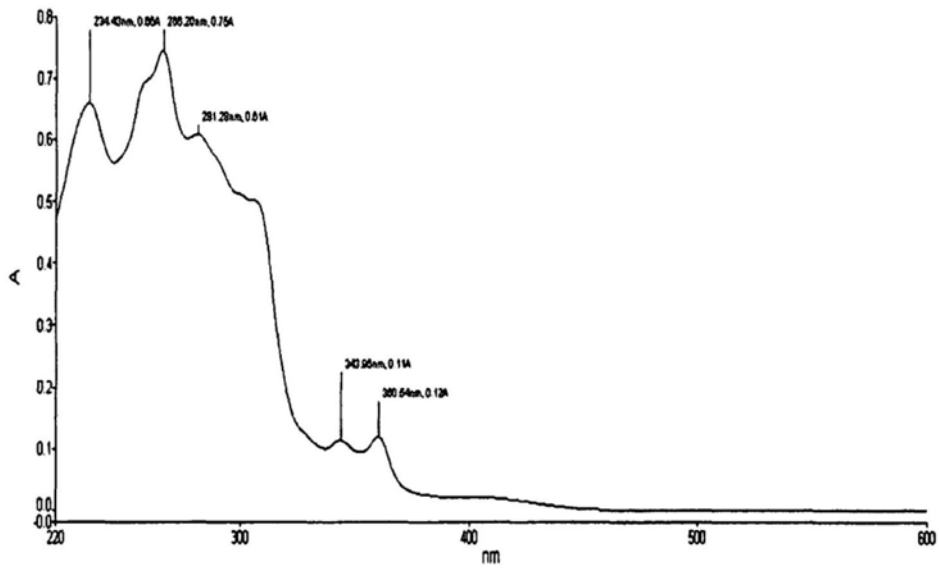


图33

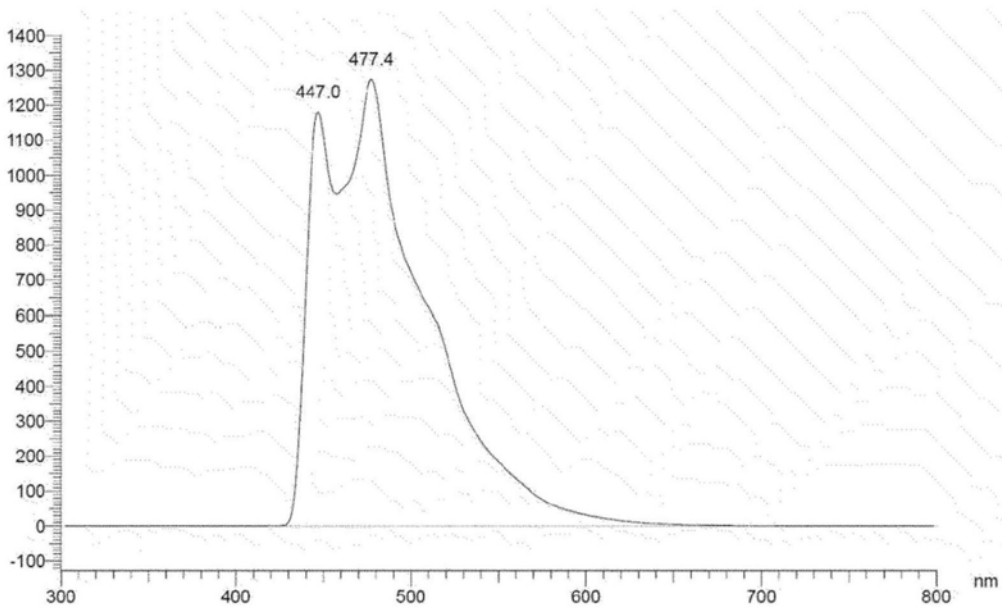


图34

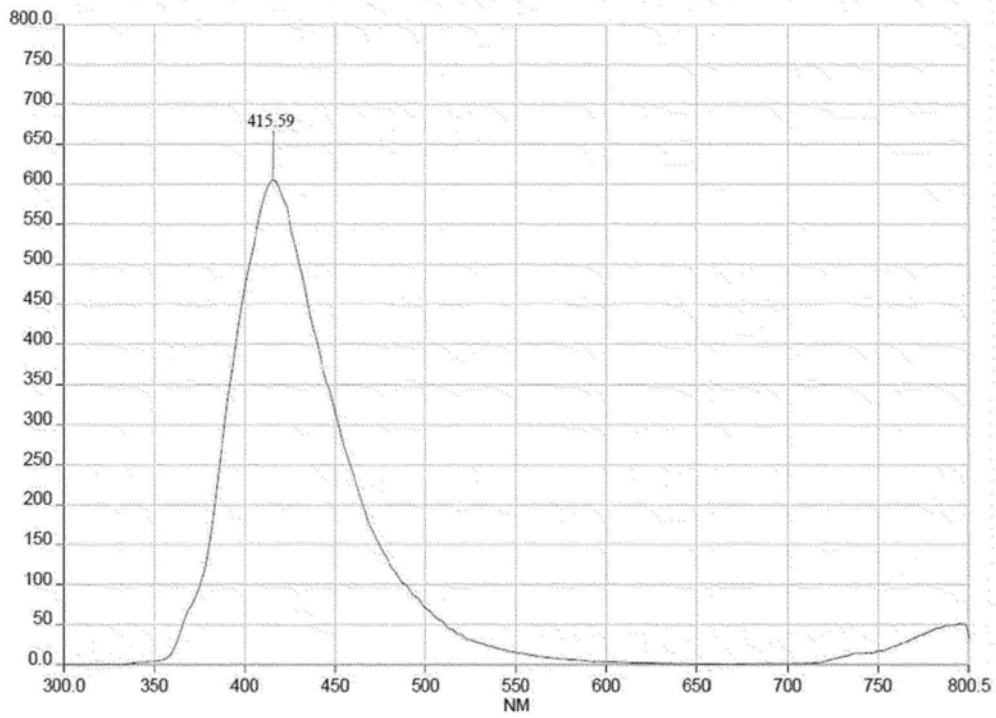


图35

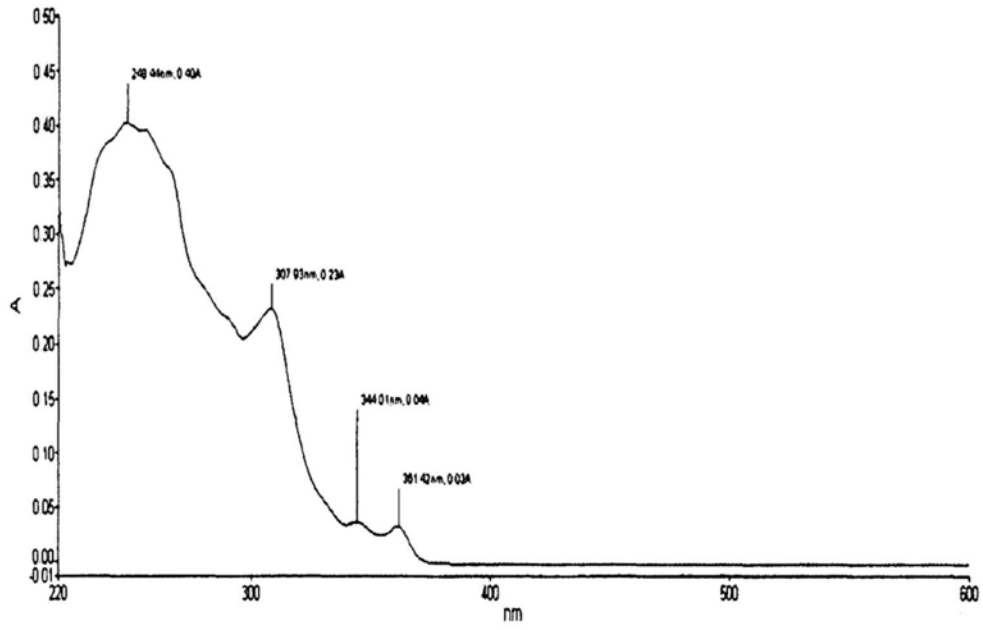


图36

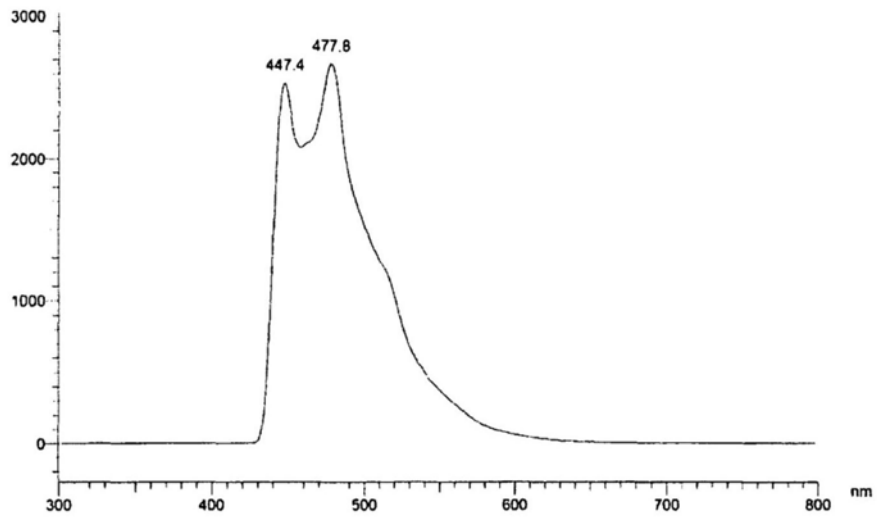


图37

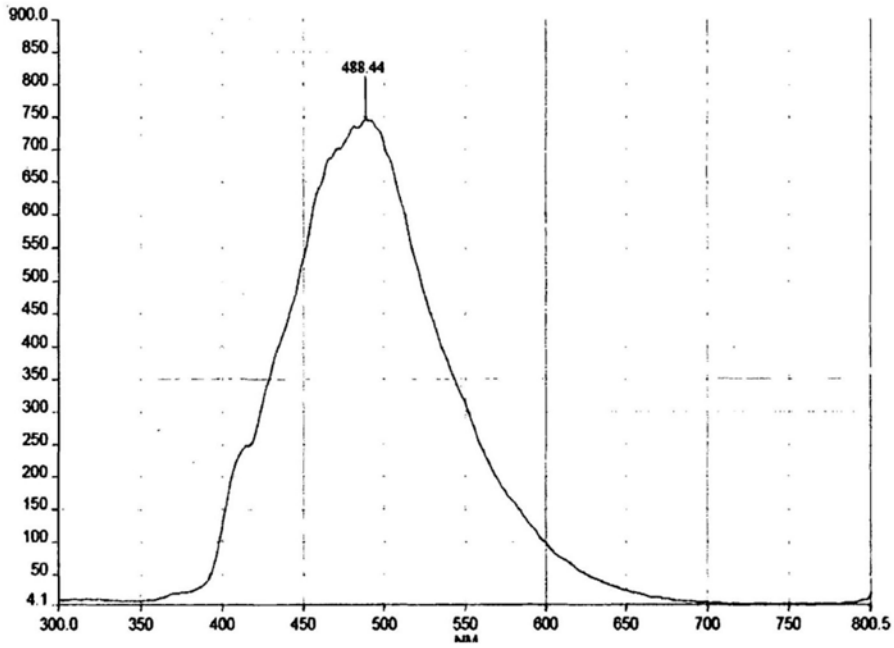


图38

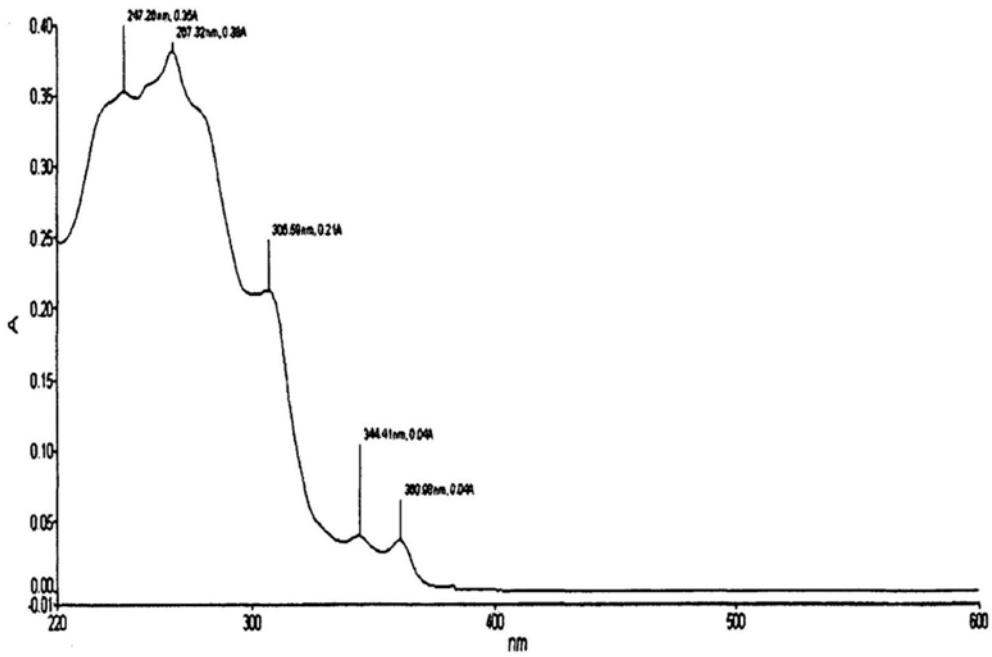


图39

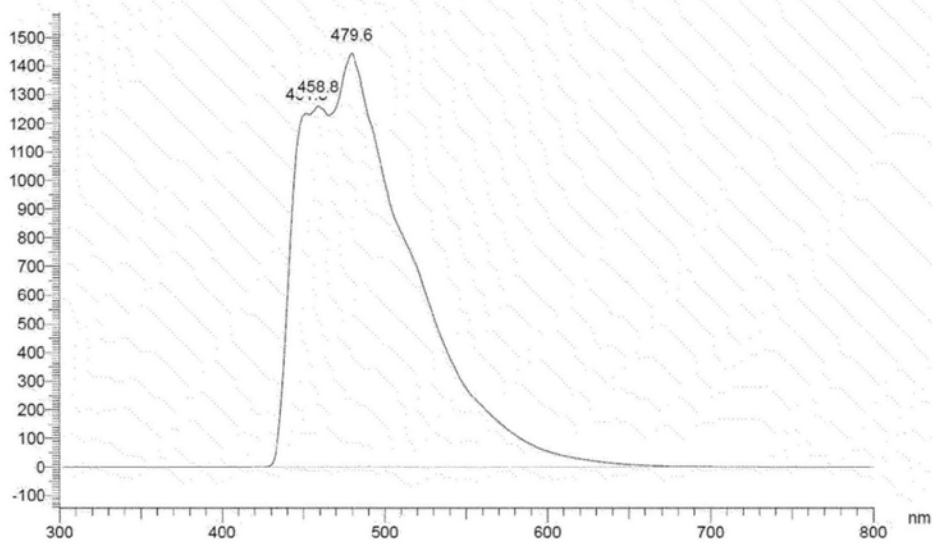


图40

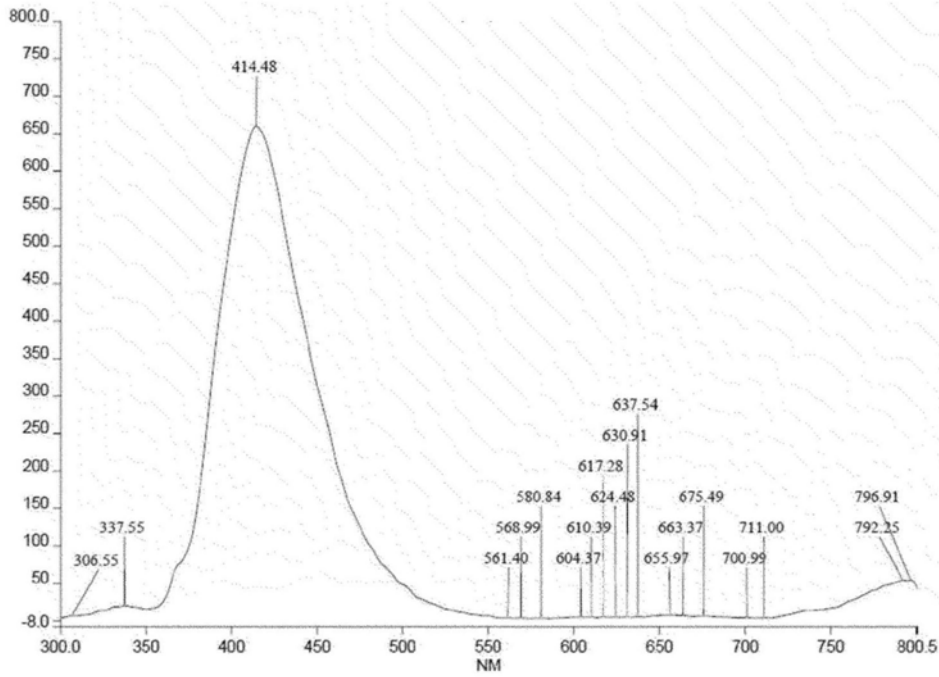


图41

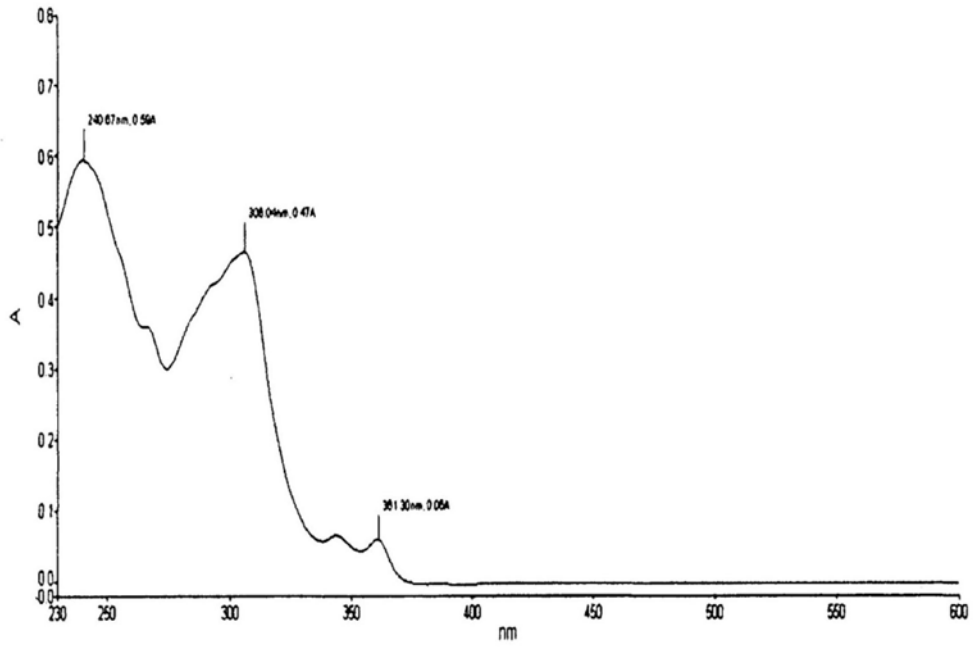


图42

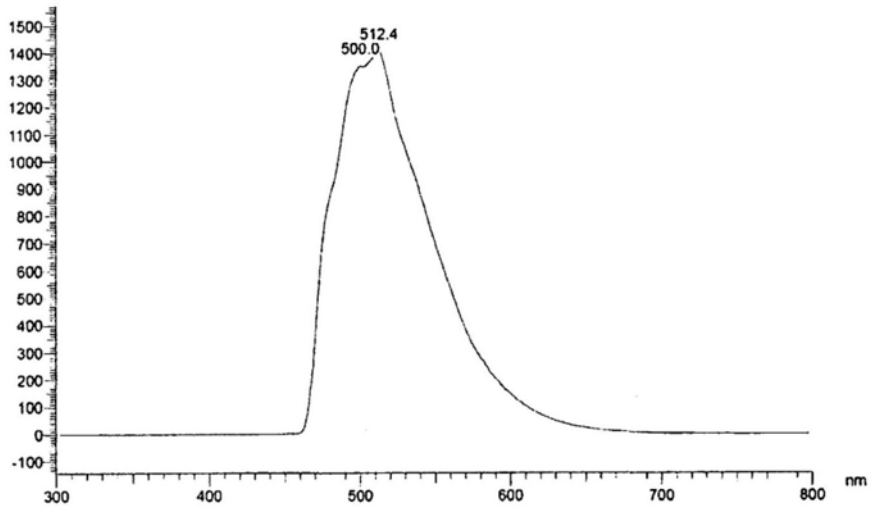


图43

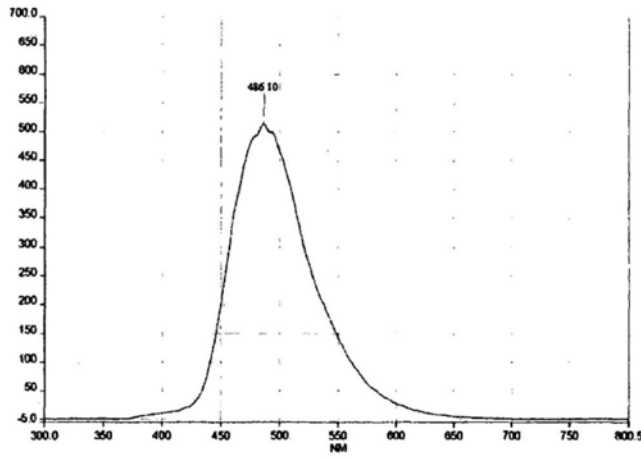


图44

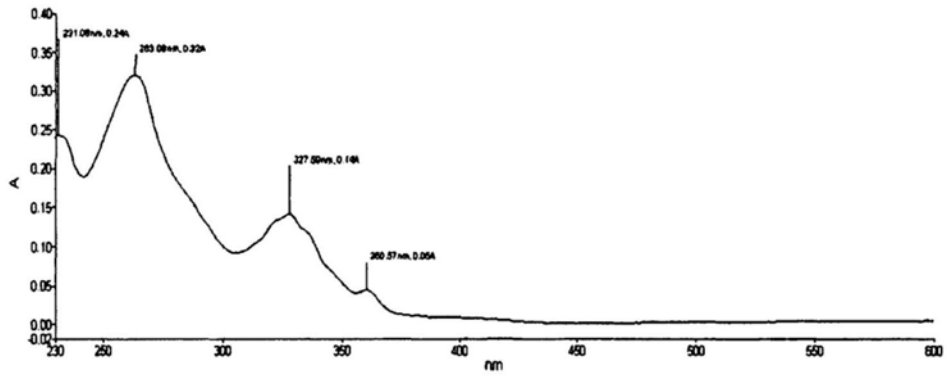


图45

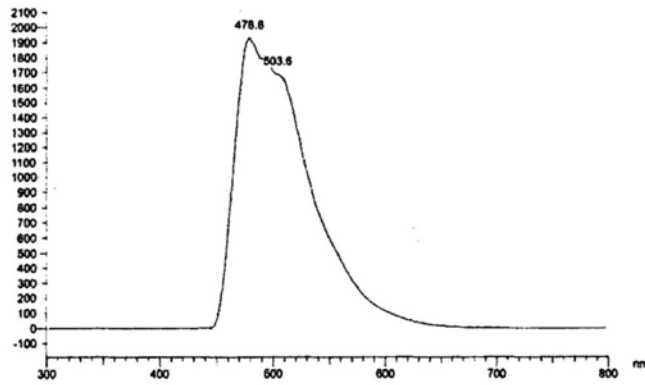


图46

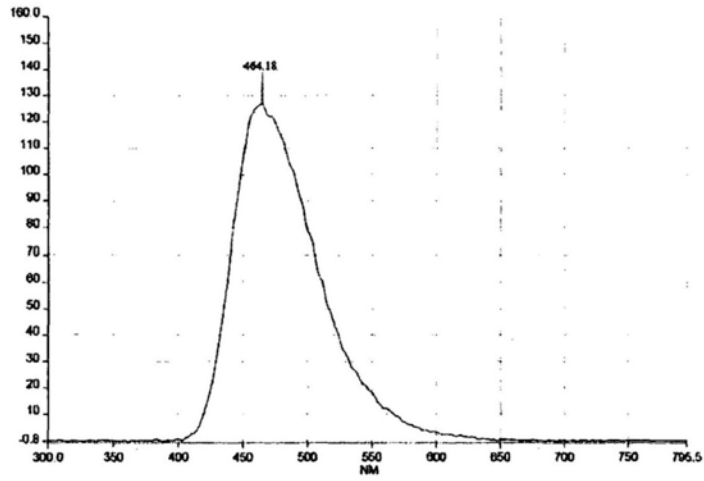


图47

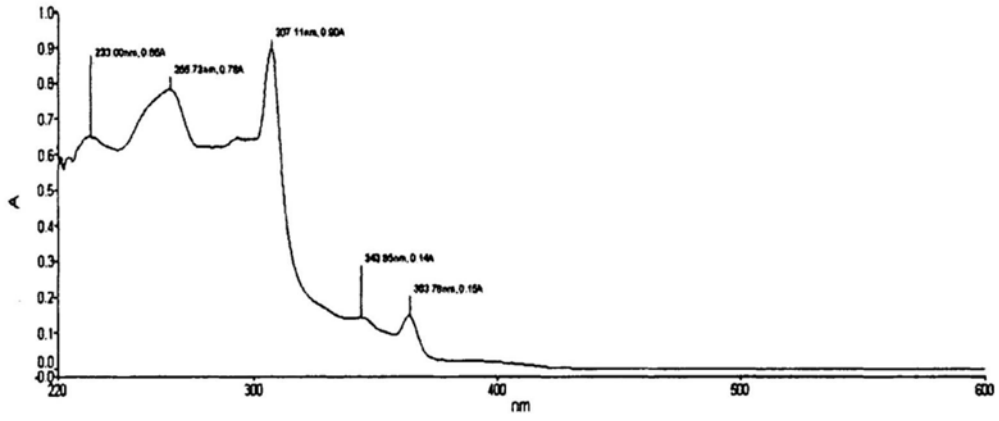


图48

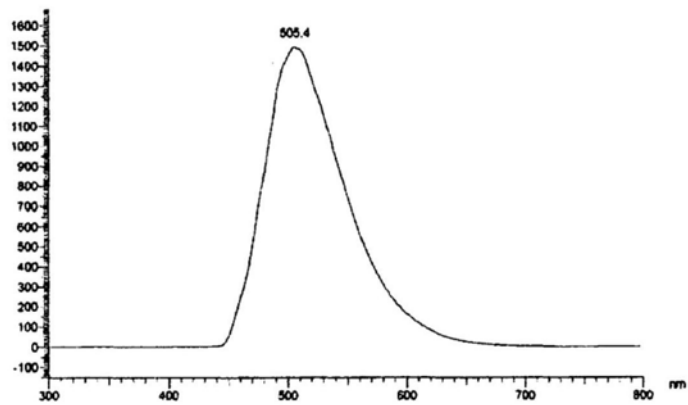


图49

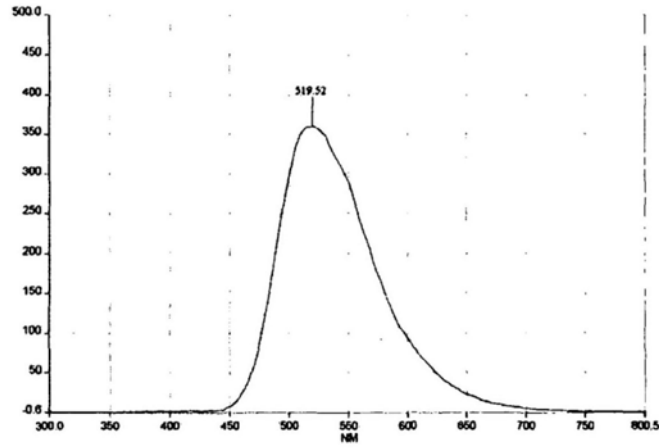


图50

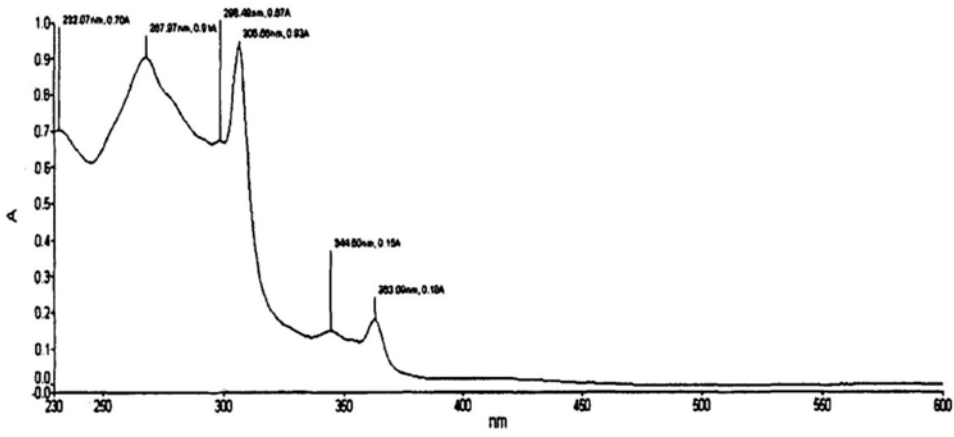


图51

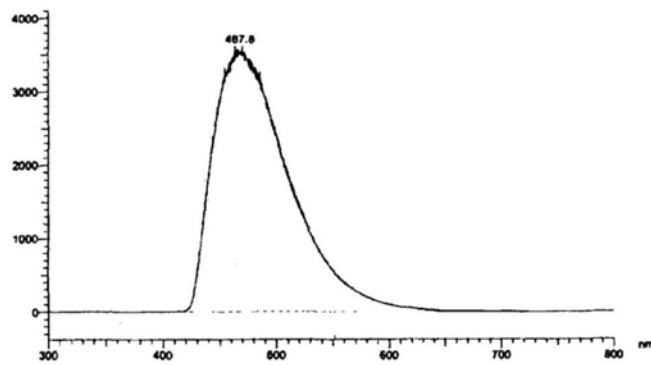


图52

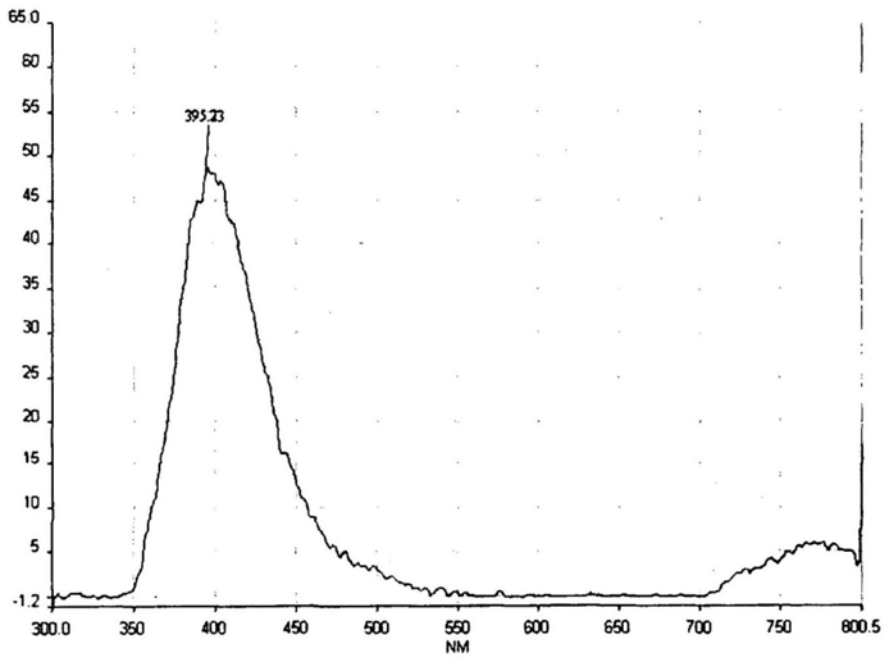


图53

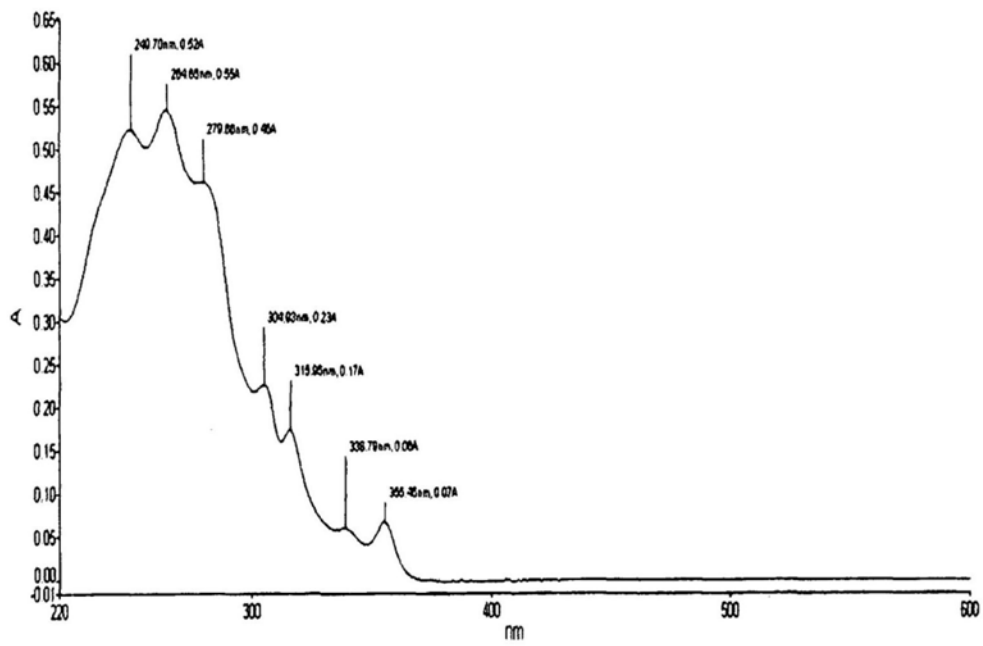


图54