



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103221406 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201180055527. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 09. 16

C07D 403/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 405/14 (2006. 01)

10-2010-0091545 2010. 09. 17 KR

C09K 11/06 (2006. 01)

10-2011-0092422 2011. 09. 14 KR

C07D 403/14 (2006. 01)

C07D 409/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01L 51/54 (2006. 01)

2013. 05. 17

H01L 27/32 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2011/006810 2011. 09. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02012/036482 EN 2012. 03. 22

(71) 申请人 罗门哈斯电子材料韩国有限公司

地址 韩国忠清南道

(72) 发明人 慎孝壬 黄守振 金希淑 尹石根

李美子 金南均 赵英俊 权赫柱

李暻周 金奉玉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

权利要求书17页 说明书32页

(54) 发明名称

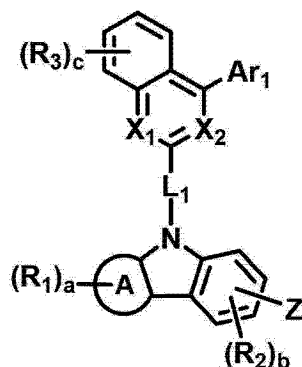
新有机电致发光化合物和使用该化合物的有
机电致发光器件

(57) 摘要

提供了新的有机电致发光化合物和使用该化
合物的有机电致发光器件。由于本发明的有机电
致发光化合物具有良好的发光效率和优异的寿命
性能,因此它可用于制造在工作寿命方面极优异
的 OLED 器件,并且该器件由于改进的功率效率而
消耗较少的功率。

1. 一种由如下化学式 1 表示的有机电致发光化合物：

化学式 1



其中：

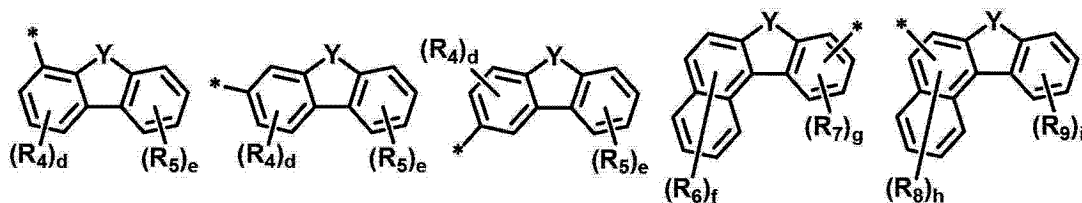
环 A 表示单环或多环芳环；

X_1 和 X_2 独立地表示 N 或 CR'；

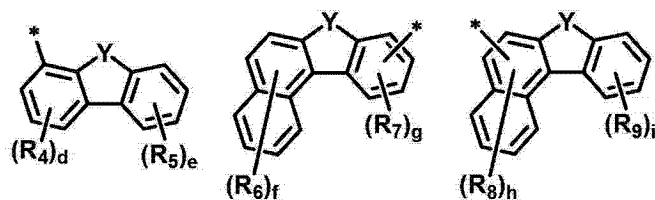
L_1 表示单键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂亚芳基或取代或未取代的 (C3-C30) 环亚烷基；

Ar_1 表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或者取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基；

Z 独立地选自以下结构：



并且当所述环 A 是单环芳环时，Z 仅选自以下结构：



Y 表示 -O-、-S-、-C($R_{11}R_{12}$)-、-Si($R_{13}R_{14}$)- 或 -N(R_{15})-；

R_1 至 R_9 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5- 至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、与一个或多个 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与取代或未取代的一个或多个芳环稠合的 5- 至 7- 元杂环烷基、与取代或未取代的一个或多个芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基、-NR₁₆R₁₇、-SiR₁₈R₁₉R₂₀、-SR₂₁、-OR₂₂、氰基、硝基或羟基；或者 R_1 至 R_9 可以通过具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基或取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基与相邻取代基相连形成脂环和单环或多环芳环，并且所述脂环和单环或多环芳环的碳原子可以被一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子取代；

R' 以及 R₁₁ 至 R₂₂ 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 至 7- 元杂环烷基或取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基 ; 或者它们可通过具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基或取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基与相邻取代基相连形成脂环和单环或多环芳环, 并且所述脂环和单环或多环芳环的碳原子可以被一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子取代 ;

a、c、e 和 i 独立地表示 1 至 4 的整数, 并且当 a、c、e 和 i 是大于或等于 2 的整数时, 各 R₁、R₃、R₅ 和 R₉ 可以相同或彼此不同 ;

b、d 和 g 独立地表示 1 至 3 的整数, 并且当 b、d 和 g 是大于或等于 2 的整数时, 各 R₂、R₄ 和 R₇ 可以相同或彼此不同 ;

f 表示 1 至 6 的整数, 并且当 f 是大于或等于 2 的整数时, 各 R₆ 可以相同或彼此不同 ;

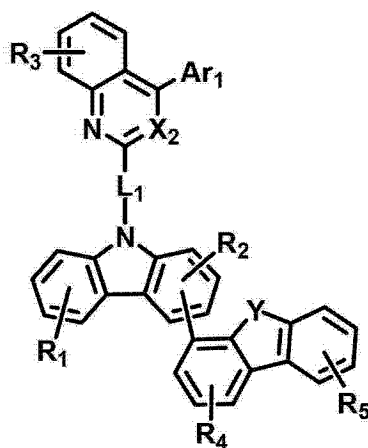
h 表示 1 至 5 的整数, 并且当 h 是大于或等于 2 的整数时, 各 R₈ 可以相同或彼此不同 ; 以及

所述杂芳环、杂亚芳基、杂环烷基和杂芳基包含一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。

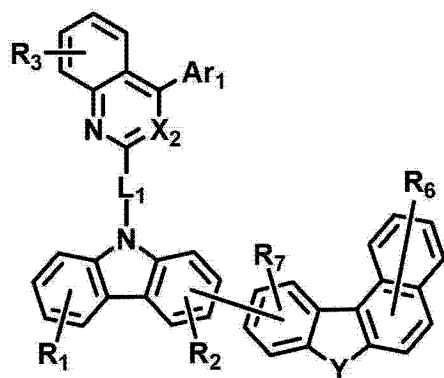
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 各取代基 L₁、Ar₁、R₁ 至 R₉、R 以及 R₁₁ 至 R₂₂ 还被选自下组的一个或多个取代基取代 : 氘、卤素、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C6-C30) 芳基取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、5- 至 7- 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 5- 至 7- 元杂环烷基、(C3-C30) 环烷基、与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、R^aR^bR^cSi-、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、呋唑基、-NR^dR^e、-BR^fR^g、-PR^hRⁱ、-P(=O)R^jR^k、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、R^lT-、R^mC(=O)-、R^mC(=O)O-、羧基、硝基和羟基, 其中 R^a 至 R^l 独立地表示 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基或 (C2-C30) 杂芳基 ; T 是 S 或 O ; R^m 表示 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳基或 (C6-C30) 芳氧基。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 所述化合物选自由以下化学式 2-9 所表示的化合物 :

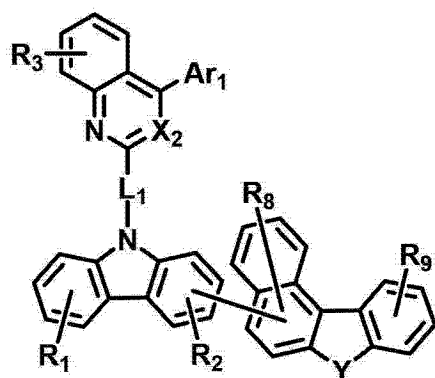
化学式 2



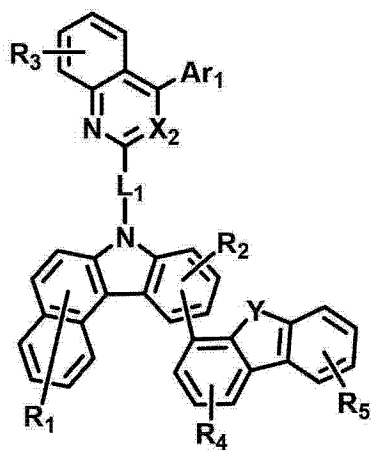
化学式 3



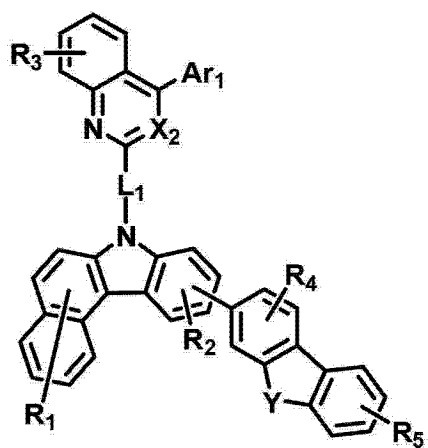
化学式 4



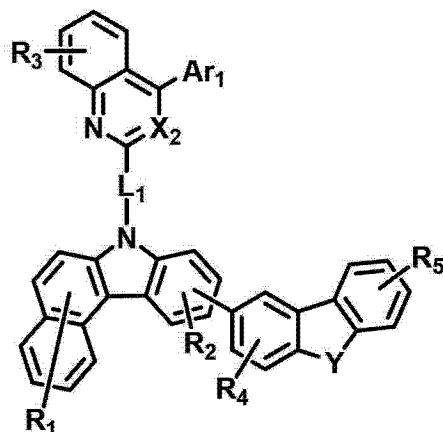
化学式 5



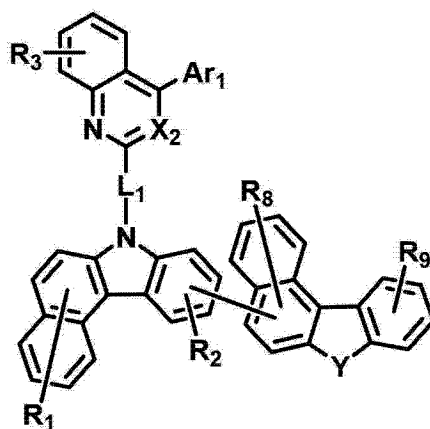
化学式 6



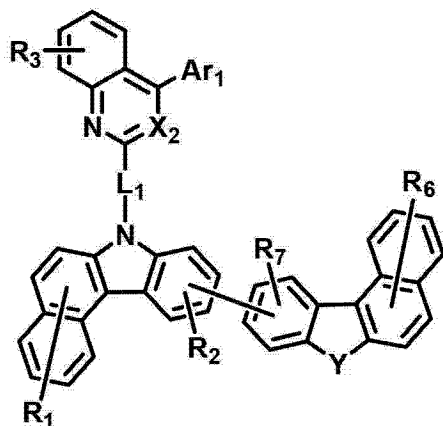
化学式 7



化学式 8



化学式 9

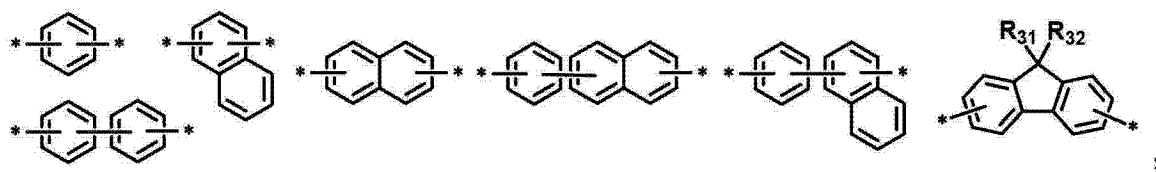


式中, X_2 是 N 或 CH; Y 是 -O-, -S-, -C($R_{11}R_{12}$)- 或 -N(R_{15})-; L_1 表示单键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基、或取代或未取代的 (C2-C30) 杂亚芳基; Ar_1 表示氢、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基; R_1 至 R_9 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、 $NR_{16}R_{17}$ 或 $SiR_{18}R_{19}R_{20}$; R_{11} 、 R_{12} 、 R_{15} 和 R_{16} 至 R_{20} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基; 或者 R_{16} 和 R_{17} 可通过具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基或取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基相连接形成脂环或单环或多环芳环, 并且所述脂环和单环或多环芳环的碳原子可以被

一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子取代。

4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, X_2 表示 N 或 CH; Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{11}R_{12})-$ 或 $-N(R_{15})-$;

L_1 表示单键或者选自以下结构亚芳基:

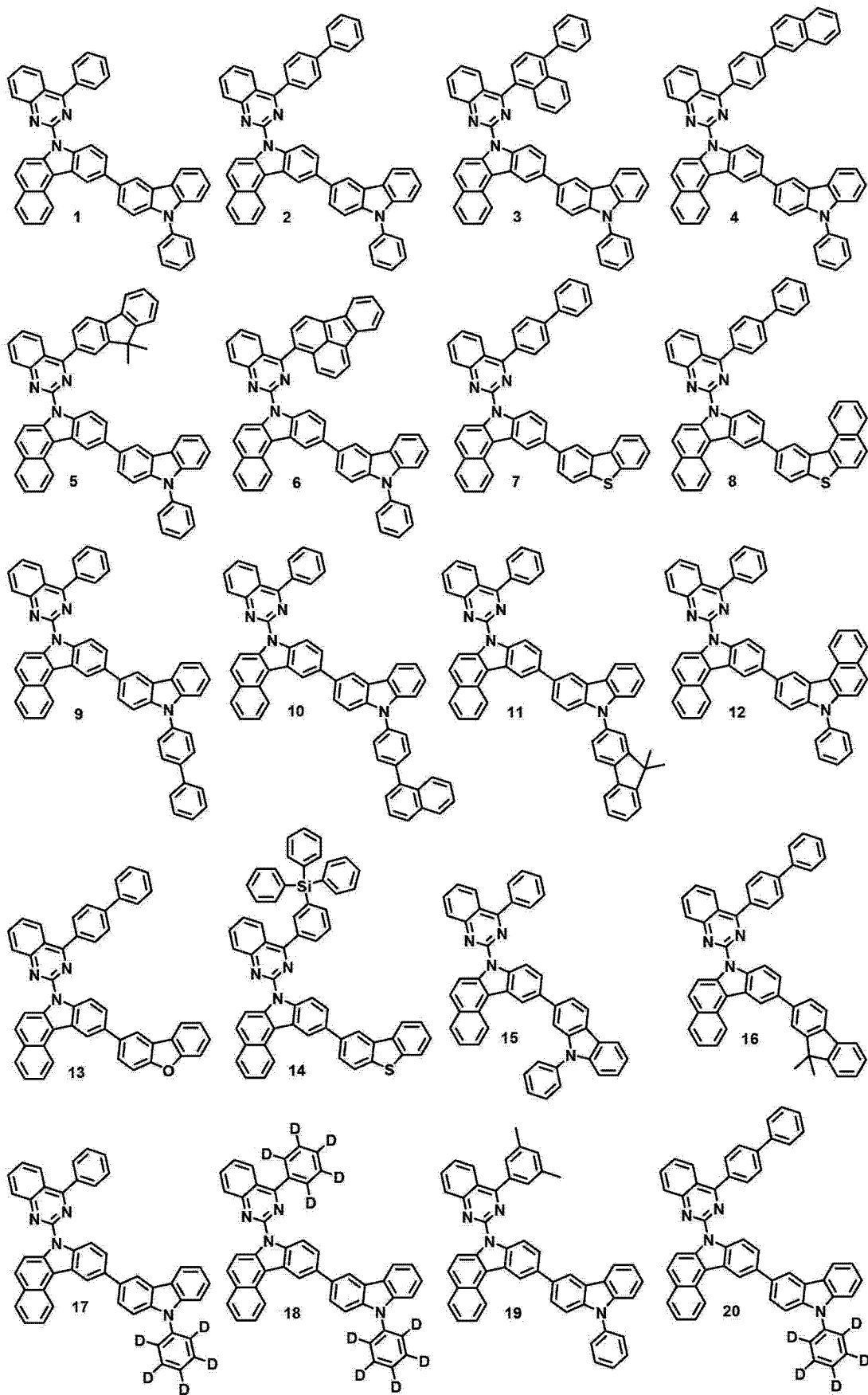


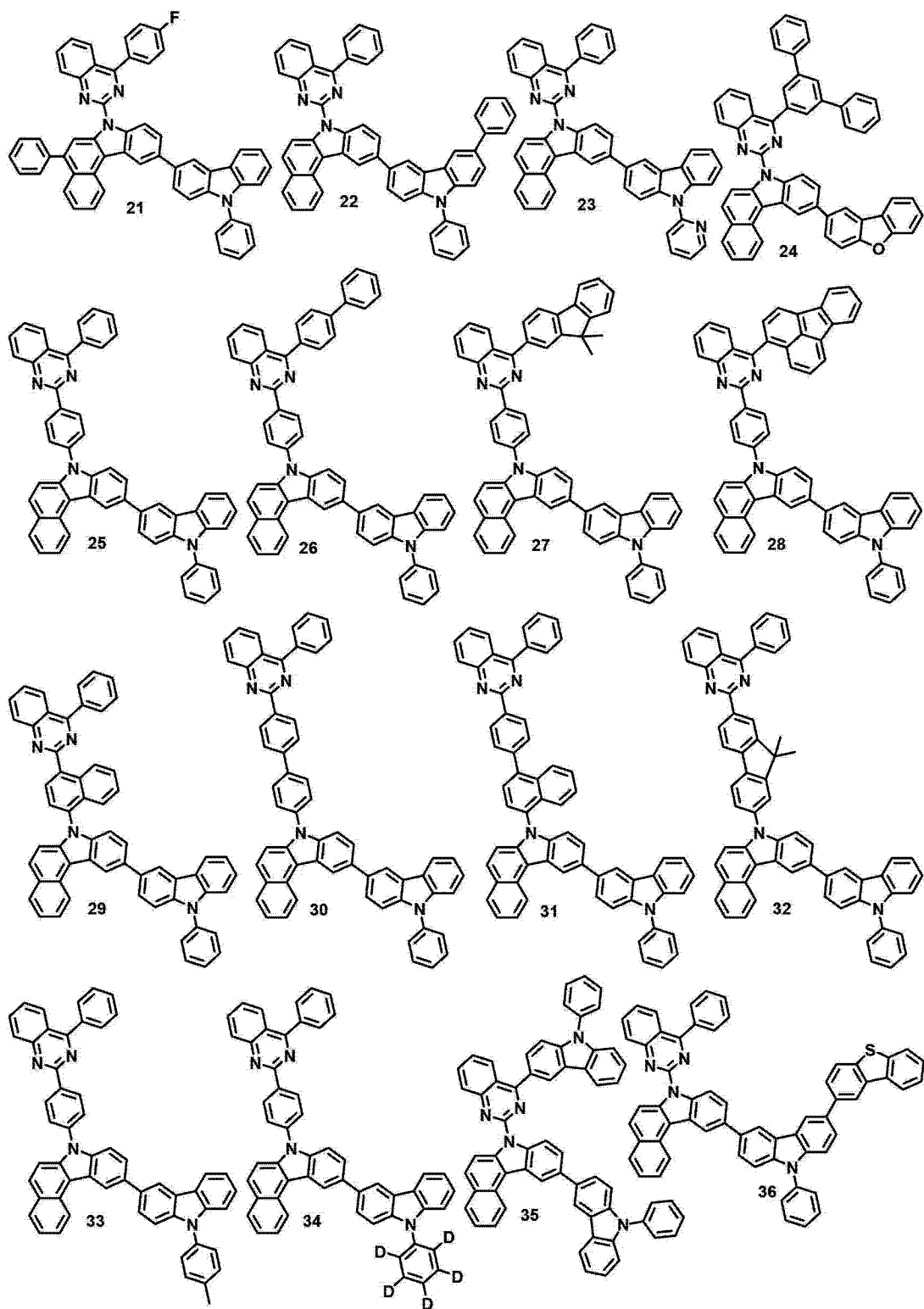
R_{31} 和 R_{32} 独立地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、萘基、吡啶基或喹啉基;

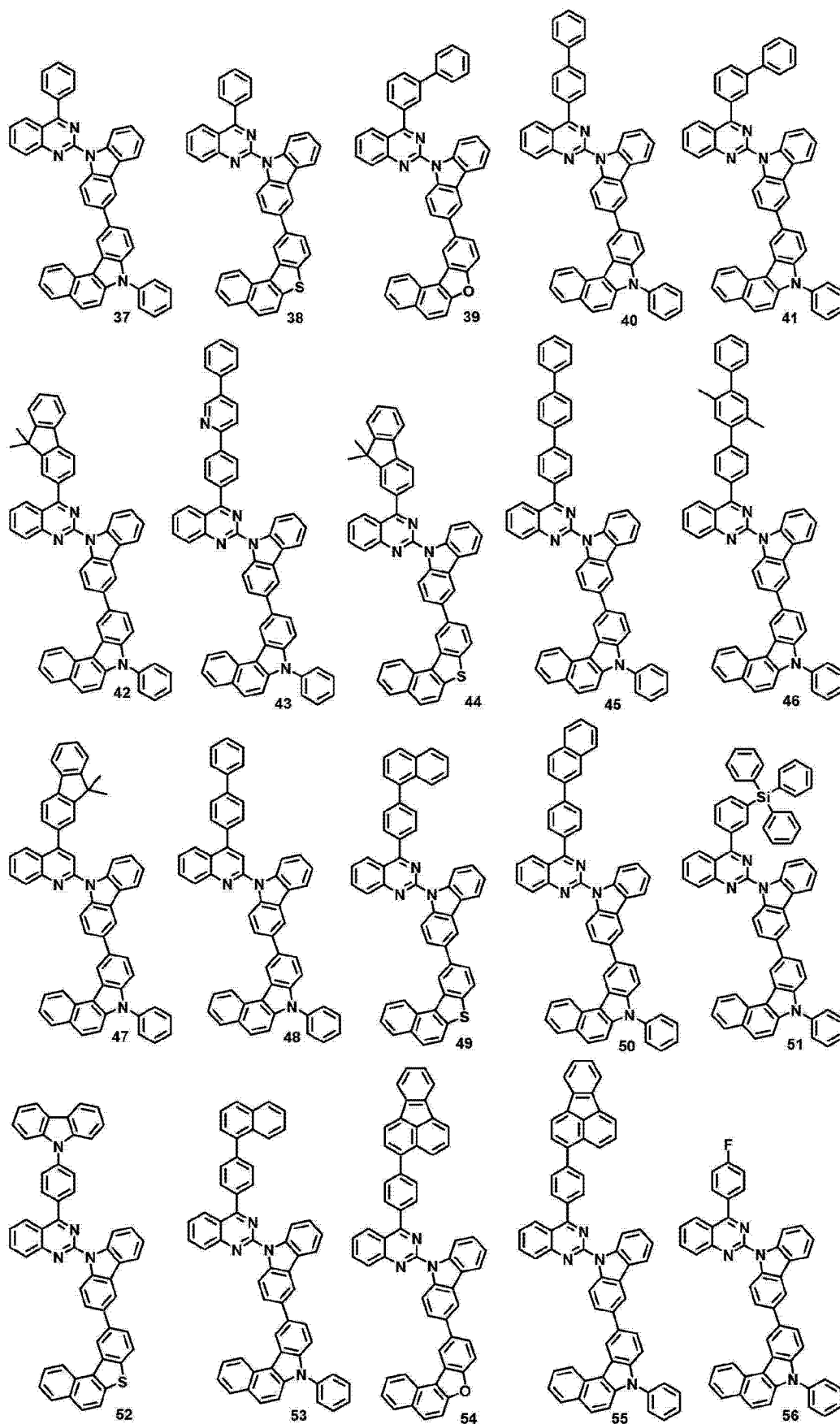
Ar_1 表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、9,9-二苯基芴基、9,9-二甲基芴基、荧蒽基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或 N-苯基咪唑基, 并且 Ar_1 的苯基、联苯基、三联苯基、萘基和咪唑基还可被一个或多个选自下组的取代基取代: 氘、氟、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、三苯基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、苯基、萘基、9,9-二苯基芴基、9,9-二甲基芴基、苯基吡啶基、咪唑基、荧蒽基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基; 以及

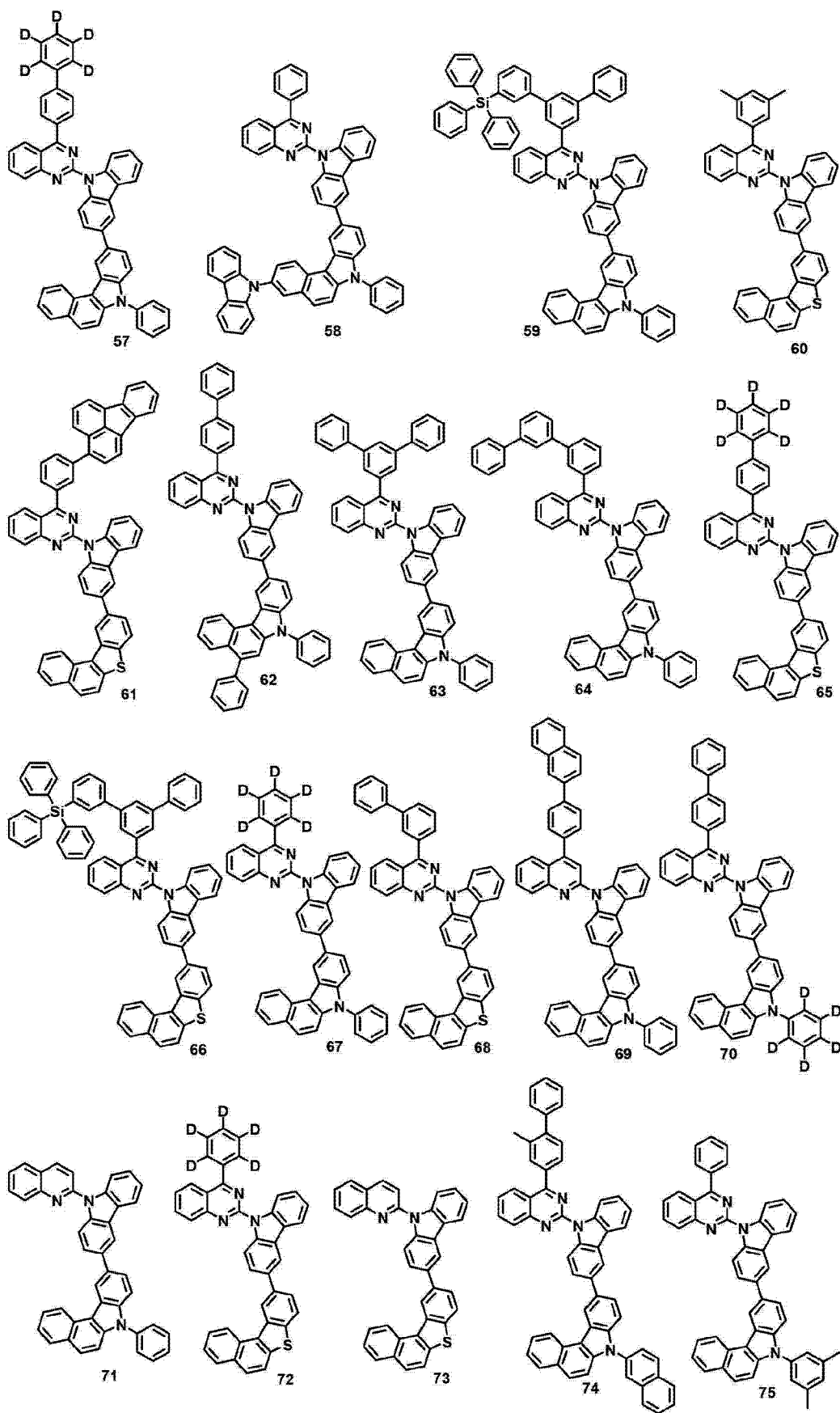
R_1 至 R_9 独立地表示氢、氘、苯基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、氨基或咪唑基; R_{11} 、 R_{12} 和 R_{15} 独立地表示氢、氘、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、9,9-二苯基芴基、9,9-二甲基芴基、萘基、吡啶基、N-苯基咪唑基或喹啉基, 并且 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{15} 的苯基还可被一个或多个选自下组的取代基取代: 氘、卤素、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基和萘基, 并且 R_{11} 和 R_{12} 可相互连接形成环。

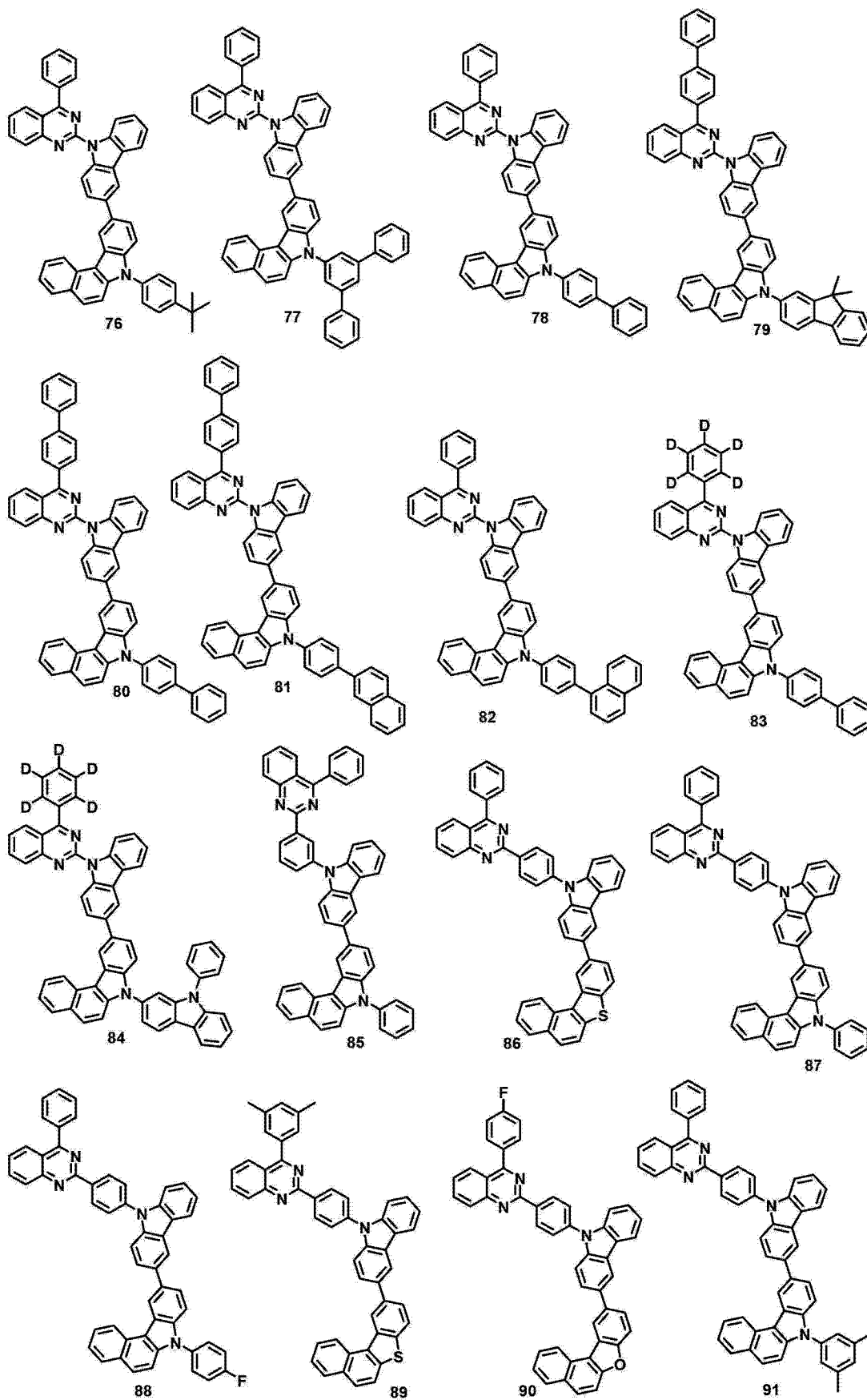
5. 如权利要求 4 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 该化合物选自以下化合物:

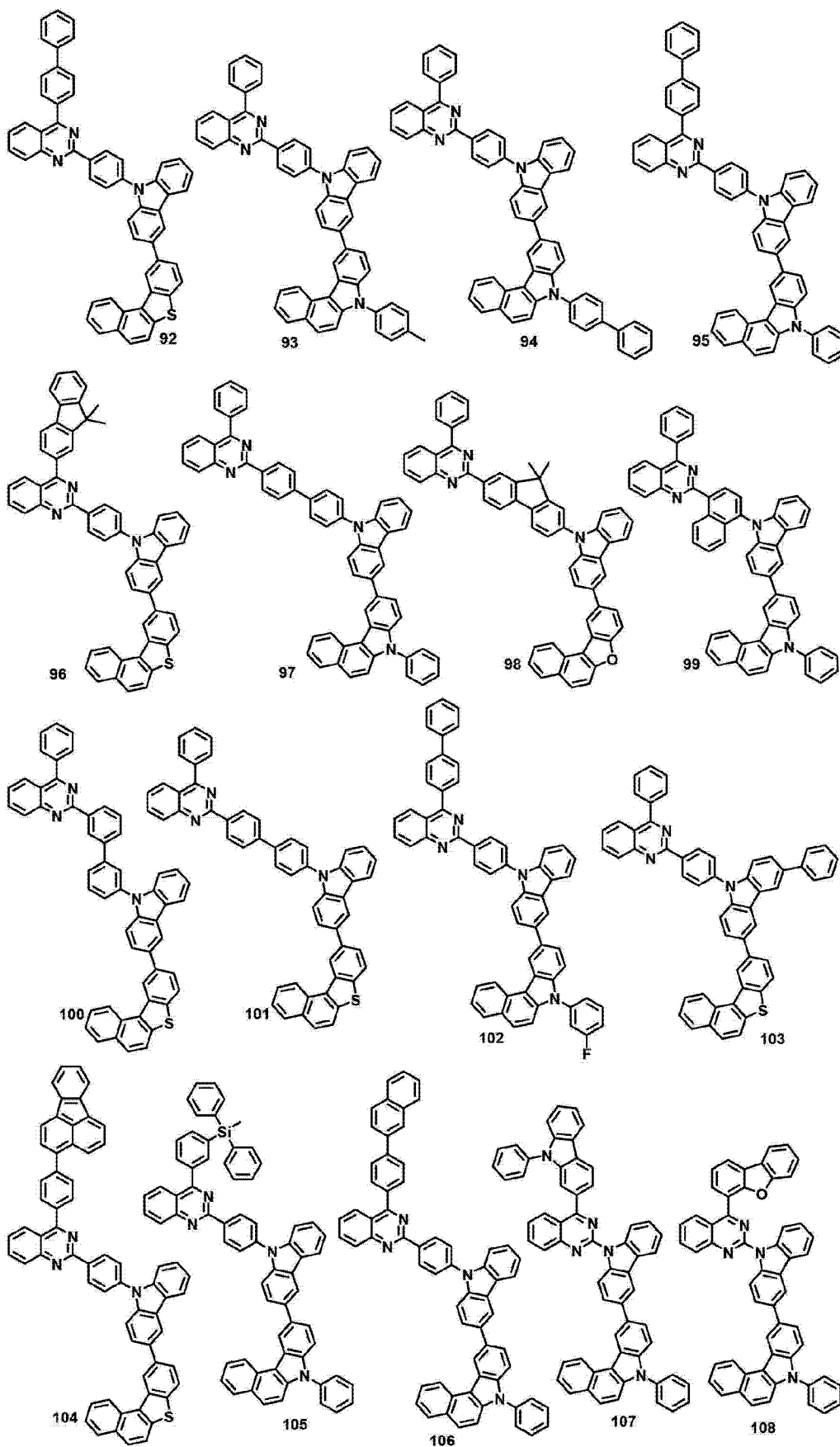


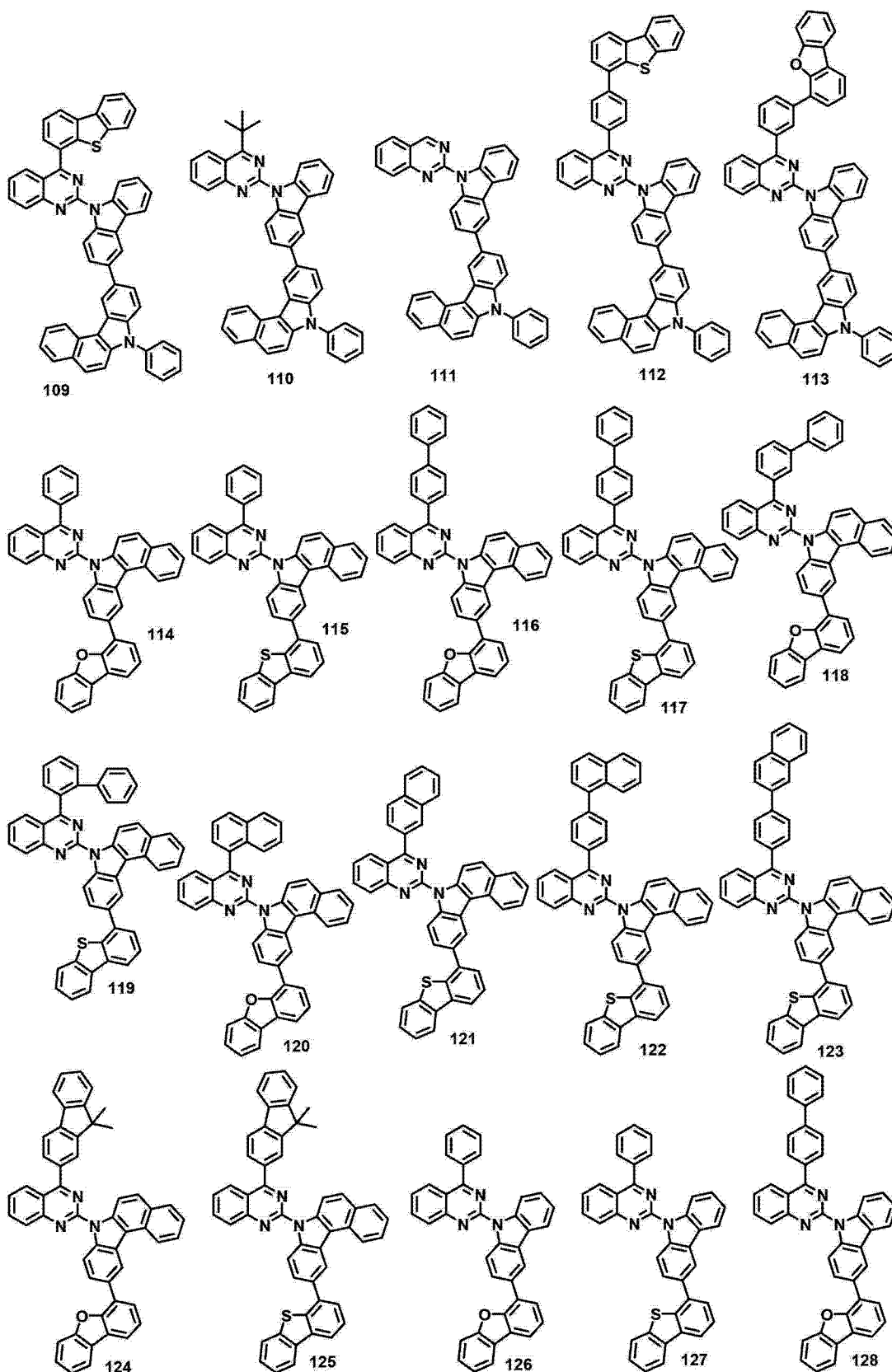


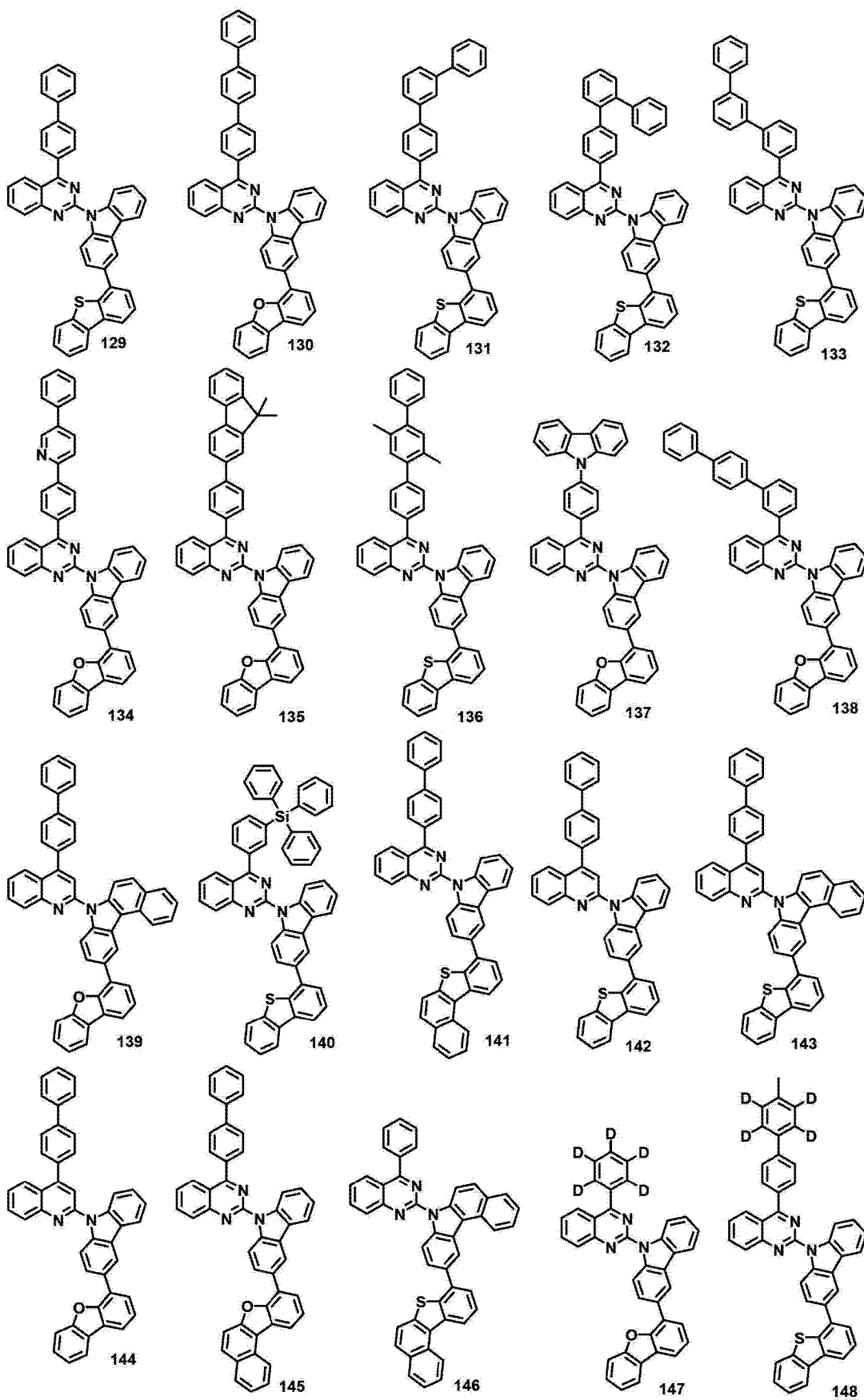


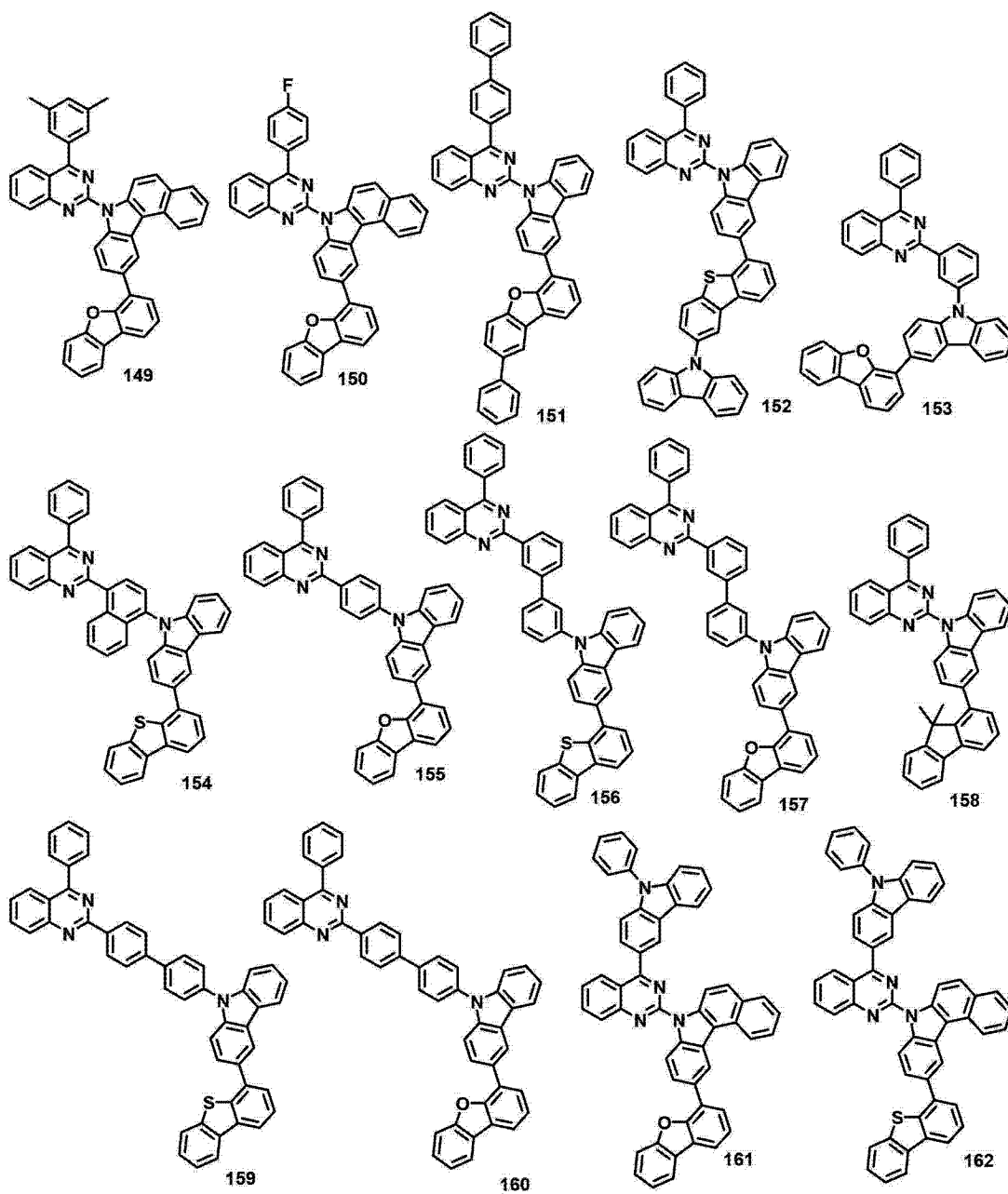


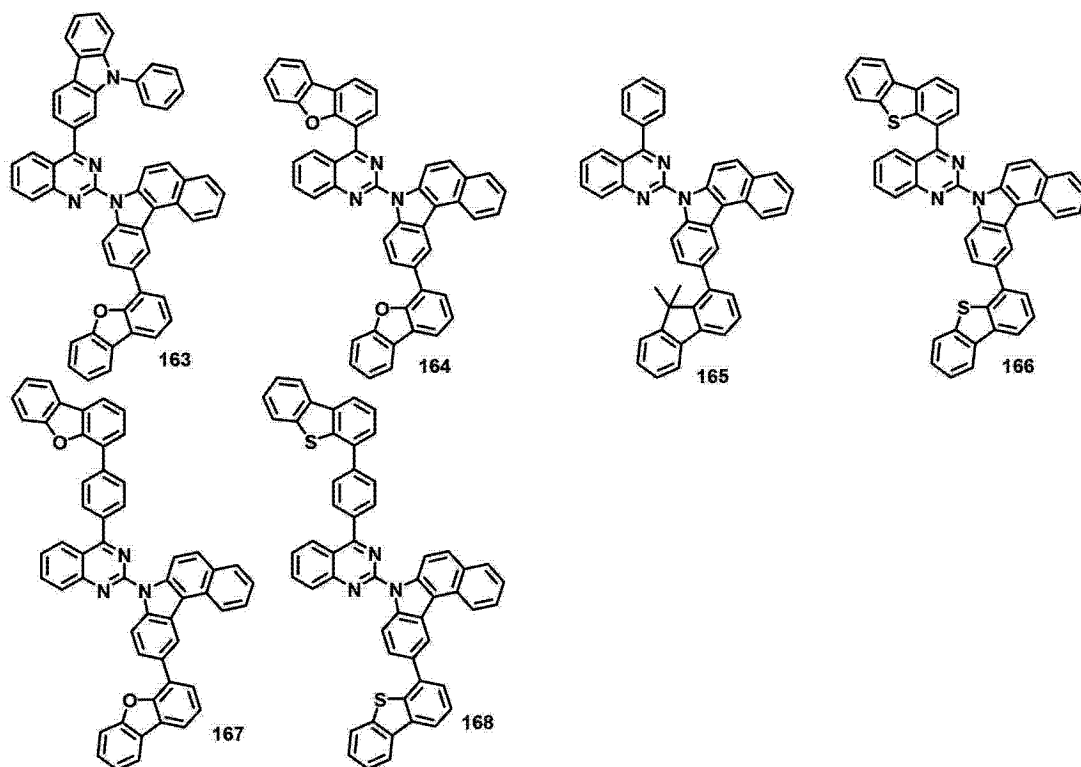








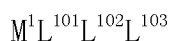




6. 一种有机电致发光器件,该器件包含如权利要求 1-5 中任一项所述的有机电致发光化合物。

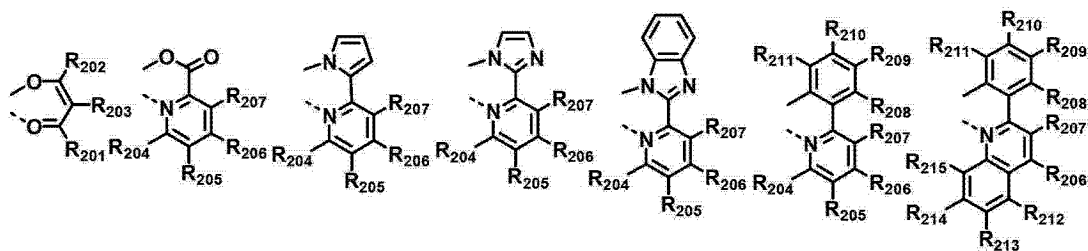
7. 如权利要求 6 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述器件包含第一电极;第二电极;插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,其中所述有机层包含一种或多种有机电致发光化合物和一种或多种由以下化学式 10 表示的磷光掺杂剂,

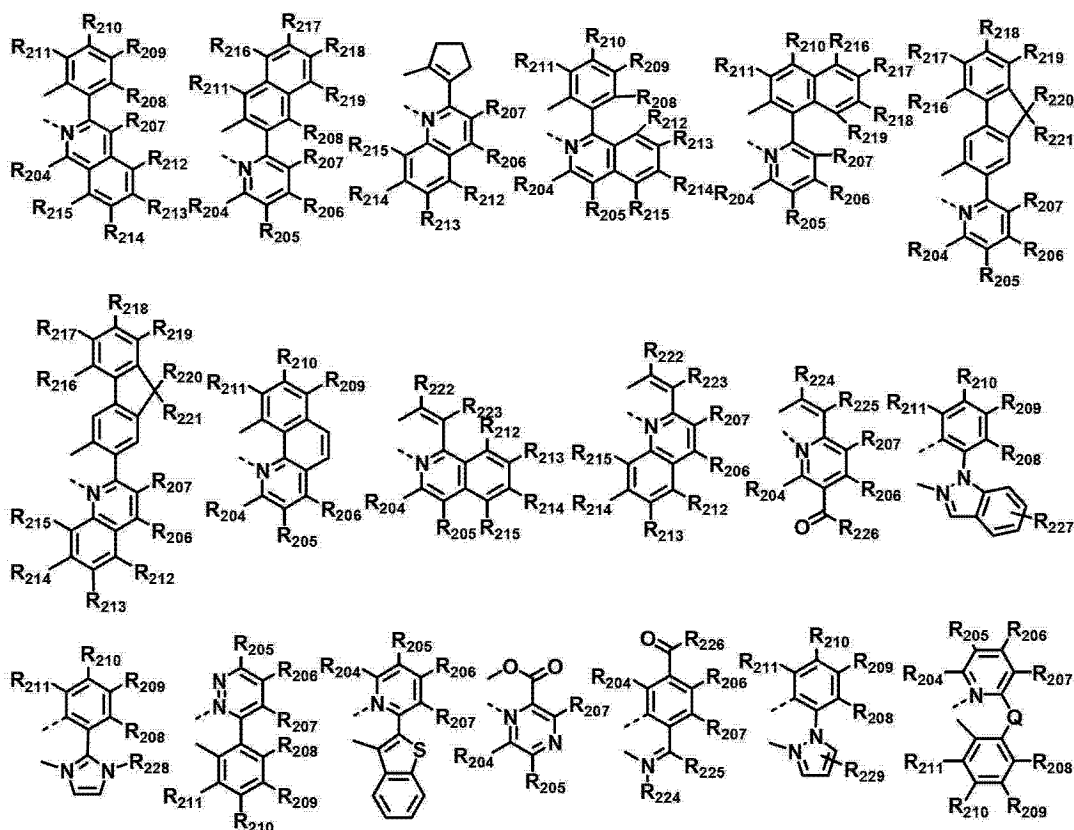
化学式 10



其中:

M^1 是选自元素周期表第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第 16 族的金属,配体 L^{101} 、 L^{102} 、和 L^{103} 独立地选自以下结构:





R_{201} 至 R_{203} 独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素；

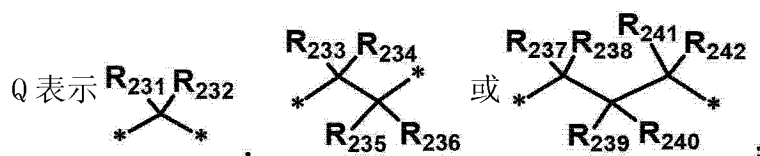
R_{204} 至 R_{219} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的单-(C1-C30) 烷基氨基或者取代或未取代的二-(C1-C30) 烷基氨基、取代或未取代的单-(C6-C30) 芳基氨基或者取代或未取代的二-(C6-C30) 芳基氨基、 SF_5 、取代或未取代的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基或者卤素；

R_{220} 至 R_{223} 独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基或者 (C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；

R_{224} 和 R_{225} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素, 或者 R_{224} 和 R_{225} 可通过具有或不具有稠环的 (C3-C12) 亚烯基或 (C3-C12) 亚烷基连接形成脂环和单环或多环芳环；

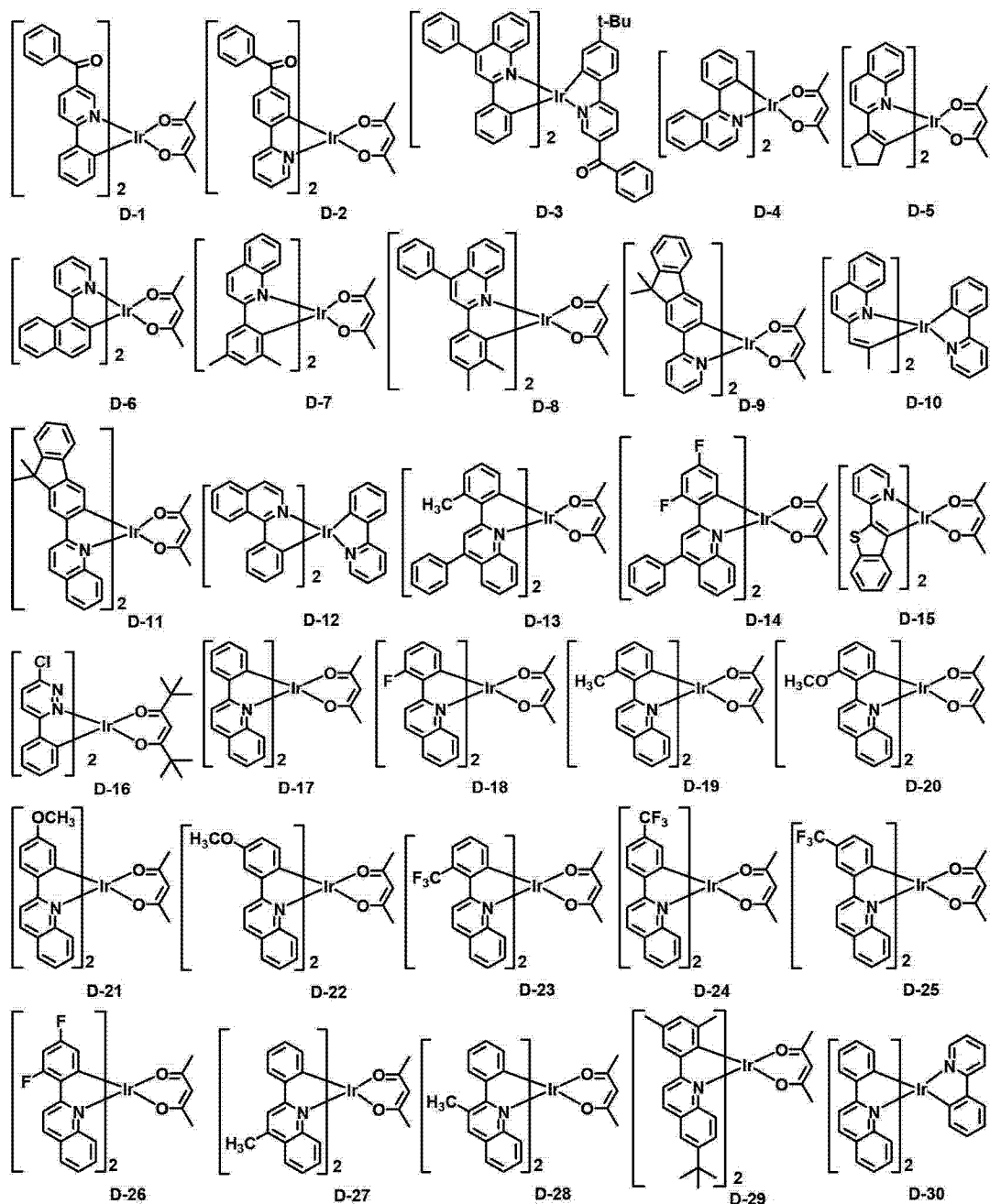
R_{226} 表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基或卤素；

R_{227} 至 R_{229} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素；以及



R_{231} 至 R_{242} 独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、卤素、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、氰基或取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基, 或者它们可通过亚烷基或者亚烯基与相邻取代基连接形成螺环或稠环, 或者可通过亚烷基或者亚烯基与 R_{207} 或 R_{208} 连接形成饱和或不饱和稠环。

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述磷光掺杂剂选自以下化合物:



9. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机层包含电致发光层和电荷产生层。

10. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机层还包含一层或多层发射红光、绿光和蓝光的有机电致发光层, 以发射白光。

新机电致发光化合物和使用该化合物的机电致发光器件

技术领域

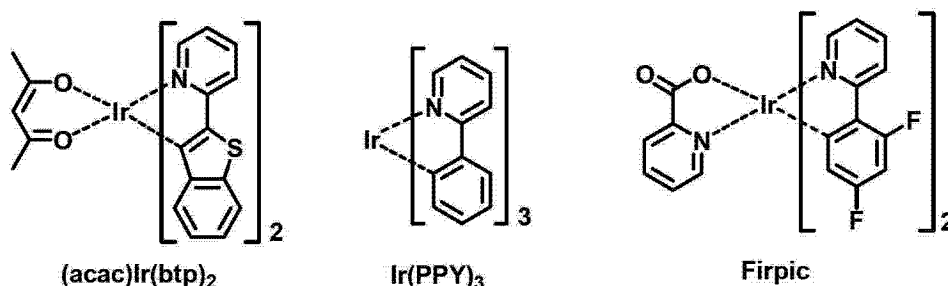
[0001] 本发明涉及新颖的机电致发光化合物以及包括该化合物的机电致发光器件。

技术背景

[0002] 在显示器件中,自发射显示器件的电致发光(EL)器件是优选的,因为它们提供宽视角、优异的对比度和快速的响应速率。伊斯曼柯达公司(Eastman Kodak)在1987年首先开发了一种有机EL器件,该器件使用低分子量芳香族二胺和铝配合物作为形成电致发光层的物质[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

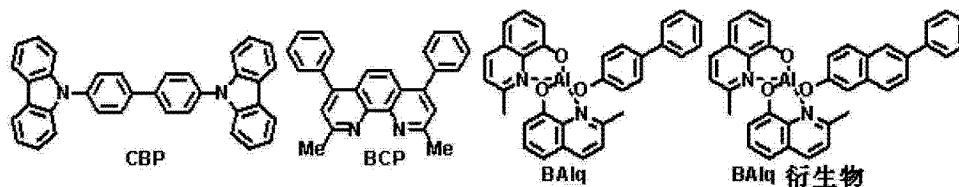
[0003] 决定有机发光二极管(OLED)的发光效率的最重要因素是电致发光材料。尽管到目前为止荧光材料已经广泛用作电致发光材料,但是从电致发光机理来看,开发磷光材料是理论上将发光效率提高最高到4倍的最好途径之一。到目前为止,铱(III)络合物是众所周知的一种磷光材料,包括(acac)Ir(btp)₂、Ir(ppy)₃和Firpic,分别作为红色、绿色和蓝色磷光材料。具体来说,许多磷光材料目前已经在日本、欧洲和美国进行研究。

[0004]



[0005] 目前,已知CBP是最广泛用作磷光材料的基质材料。已经报道了使用包含BCP、BAIq等的空穴阻挡层的高效OLED。先锋公司(日本)等已经报道了使用BAIq衍生物作为基质的高性能OLED。

[0006]



[0007] 尽管这些材料提供了良好的电致发光特性,但是由于它们具有低的玻璃化转变温度和差的热稳定性,在真空中的高温沉积加工过程中可能会发生降解,因而不利的。因为OLED的功率效率是由(π /电压)×电流效率确定的,所以功率效率与电压成反比。需要高的功率效率来降低OLED的功率消耗。实际上,使用磷光材料的OLED提供比使用荧光材料的OLED好得多的电流效率(cd/A)。但是,当现有材料例如BAIq、CBP等用作磷光材料的基质时,相比使用荧光材料的OLED在功率效率(lm/W)方面没有明显优势,这是因为驱动电压

较高。另外,使用此类材料的 OLED 器件的寿命也不令人满意。

[0008] 另一方面,国际专利申请第 W02006/049013 号揭示了一种用于有机电致发光材料的化合物,其主链具有稠合二环基团。然而,该文献并没有具体揭示具有以下两种特征的化合物:用与芳环稠合的环烷基或杂环烷基取代的咔唑主链和含氮稠合二环基团。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 因此,本发明注意到相关技术存在的问题,本发明的一个目的在于提供具有主链的有机电致发光化合物,从而相对于常规材料能提供更好的发光效率和具有合适的色坐标的器件寿命。

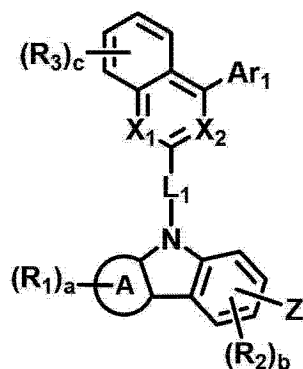
[0011] 本发明的另一个目的在于提供具有高效率 and 长工作寿命的有机电致发光器件,该发光器件使用所述有机电致发光化合物作为电致发光材料。

[0012] 技术方案

[0013] 提供了一种用于如下化学式 1 表示的有机电致发光化合物的化合物,以及使用该化合物的有机电致发光器件。由于本发明的有机电致发光化合物具有优越的发光效率和优异的寿命性质,它可用于制造 OLED 器件,该器件具有极优越的工作寿命并且由于改进的功率效率而消耗较少的功率。

[0014] 化学式 1

[0015]



[0016] 其中:

[0017] 环 A 表示单环或多环芳环;

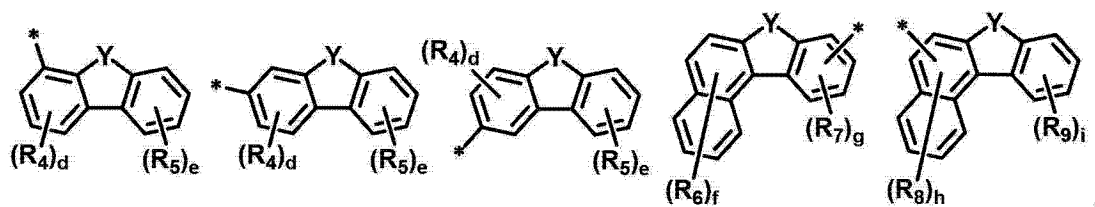
[0018] X_1 和 X_2 独立地表示 N 或 CR';

[0019] L_1 表示单键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂亚芳基或取代或未取代的 (C3-C30) 环亚烷基;

[0020] Ar_1 表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或者取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基;

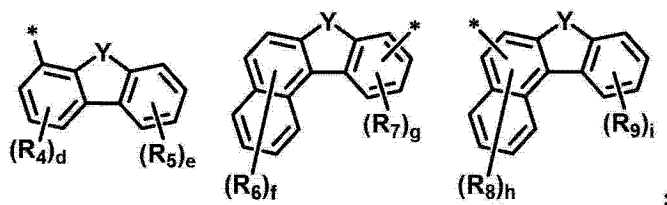
[0021] Z 独立地选自以下结构:

[0022]



[0023] 并且当所述环 A 是单环芳环时, Z 仅选自以下结构:

[0024]



[0025] Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{11}R_{12})-$ 、 $-Si(R_{13}R_{14})-$ 或 $-N(R_{15})-$;

[0026] R_1 至 R_9 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5- 至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、与一个或多个 (C3-C30) 环烷基耦合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与取代或未取代的一个或多个芳环耦合的 5- 至 7- 元杂环烷基、与取代或未取代的一个或多个芳环耦合的 (C3-C30) 环烷基、 $-NR_{16}R_{17}$ 、 $-SiR_{18}R_{19}R_{20}$ 、 $-SR_{21}$ 、 $-OR_{22}$ 、氰基、硝基或羟基;或者 R_1 至 R_9 可以通过具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基或取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基与相邻取代基相连形成脂环和单环或多环芳环, 并且该脂环和单环或多环芳环的碳原子可以被一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子取代;

[0027] R' 以及 R_{11} 至 R_{22} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 至 7- 元杂环烷基或取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基;或者它们可通过具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基或取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基与相邻取代基相连形成脂环和单环或多环芳环, 并且该脂环和单环或多环芳环的碳原子可以被一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子取代;

[0028] a、c、e 和 i 独立地表示 1 至 4 的整数, 并且当 a、c、e 和 i 是大于或等于 2 的整数时, 各 R_1 、 R_3 、 R_5 和 R_9 可以相同或彼此不同;

[0029] b、d 和 g 独立地表示 1 至 3 的整数, 并且当 b、d 和 g 是大于或等于 2 的整数时, 各 R_2 、 R_4 和 R_7 可以相同或彼此不同;

[0030] f 表示 1 至 6 的整数, 并且当 f 是大于或等于 2 的整数时, 各 R_6 可以相同或彼此不同;

[0031] h 表示 1 至 5 的整数, 并且当 h 是大于或等于 2 的整数时, 各 R_8 可以相同或彼此不同;以及

[0032] 所述杂芳环、杂亚芳基、杂环烷基和杂芳基包含一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。

[0033] 本文所用术语“烷基”、“烷氧基”和其它含有“烷基”部分的取代基包括直链和支链部分, 并且“环烷基”包括多环烃环(例如取代或未取代的金刚烷基或者取代或未取代的

(C7-C30) 二环烷基) 以及单环烃环。本文所用术语“芳基”指的是通过从芳香烃去除一个氢原子得到的有机基团,其可包括 4- 至 7- 元、特别是 5- 或 6- 元的单环或稠环,甚至还包括通过单键连接的多个芳基的结构。其具体例子包括但不限于:苯基、萘基、联苯基、三联苯基、蒽基、茛基、茛基、茛基、菲基、苯并 [9, 10] 菲基(triphenylenyl)、芘基、芘基(perylene)、蒽基(chrysenyl)、并四苯基(naphthaceny)、荧蒽基(fluorantheny)等。所述萘基包括 1- 萘基和 2- 萘基,所述蒽基包括 1- 蒽基、2- 蒽基和 9- 蒽基,所述菲基包括 1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基和 9- 菲基,所述并四苯基(naphthaceny)包括 1- 并四苯基、2- 并四苯基和 9- 并四苯基。所述芘基包括 1- 芘基、2- 芘基和 4- 芘基,所述联苯基包括 2- 联苯基、3- 联苯基和 4- 联苯基,所述三联苯基包括对-三联苯基-4-基、对-三联苯基-3-基、对-三联苯基-2-基、间-三联苯基-4-基、间-三联苯基-3-基和间-三联苯基-2-基,所述茛基包括 1- 茛基、2- 茛基、3- 茛基、4- 茛基和 9- 茛基。

[0034] 本文所用术语“杂芳基”表示包含 1-4 个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子作为芳环骨架原子,并且其他芳环骨架原子为碳的芳基基团。它可以是与一个或多个苯环缩合得到的 5 元或 6 元单环杂芳基或多环杂芳基,且可以是部分饱和的。在本发明中,“杂芳基”包含通过单键连接的一个或多个杂芳基的结构。所述杂芳基包括二价芳基,其中环中的杂原子可被氧化或季铵化,形成例如 N-氧化物或季铵盐。它们具体的例子包括但不限于,单环杂芳基例如呋喃基、噻吩基(thiophenyl)、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、呋咱基(furazanyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等;多环杂芳基例如苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、异苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噻唑基、苯并噻唑基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基(cinnolinyl)、喹唑啉基、喹喔啉基(quinoxaliny)、咔唑基、菲啶基(phenanthridiny)、苯并间二氧杂环戊烯基(benzodioxolyl)、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基等;及其 N-氧化物(例如吡啶基 N-氧化物、喹啉基 N-氧化物);或其季铵盐等。

[0035] 吡咯基包括:1- 吡咯基、2- 吡咯基和 3- 吡咯基;吡啶基包括 2- 吡啶基、3- 吡啶基和 4- 吡啶基;吲哚基包括 1- 吲哚基、2- 吲哚基、3- 吲哚基、4- 吲哚基、5- 吲哚基、6- 吲哚基和 7- 吲哚基;异吲哚基包括 1- 异吲哚基、2- 异吲哚基、3- 异吲哚基、4- 异吲哚基、5- 异吲哚基、6- 异吲哚基和 7- 异吲哚基;呋喃基包括 2- 呋喃基和 3- 呋喃基;苯并呋喃基包括 2- 苯并呋喃基、3- 苯并呋喃基、4- 苯并呋喃基、5- 苯并呋喃基、6- 苯并呋喃基和 7- 苯并呋喃基;异苯并呋喃基包括 1- 异苯并呋喃基、3- 异苯并呋喃基、4- 异苯并呋喃基、5- 异苯并呋喃基、6- 异苯并呋喃基和 7- 异苯并呋喃基;喹啉基包括 3- 喹啉基、4- 喹啉基、5- 喹啉基、6- 喹啉基、7- 喹啉基和 8- 喹啉基;异喹啉基包括 1- 异喹啉基、3- 异喹啉基、4- 异喹啉基、5- 异喹啉基、6- 异喹啉基、7- 异喹啉基和 8- 异喹啉基;喹喔啉基包括 2- 喹喔啉基、5- 喹喔啉基和 6- 喹喔啉基;咔唑基包括 1- 咔唑基、2- 咔唑基、3- 咔唑基、4- 咔唑基和 9- 咔唑基;菲啶基包括 1- 菲啶基、2- 菲啶基、3- 菲啶基、4- 菲啶基、6- 菲啶基、7- 菲啶基、8- 菲啶基、9- 菲啶基和 10- 菲啶基;吡啶基包括 1- 吡啶基、2- 吡啶基、3- 吡啶基、4- 吡啶基和 9- 吡啶基;菲咯啉基包括 1, 7- 菲咯啉-2-基、1, 7- 菲咯啉-3-基、1, 7- 菲咯啉-4-基、1, 7- 菲咯啉-5-基、1, 7- 菲咯啉-6-基、1, 7- 菲咯啉-8-基、1, 7- 菲咯啉-9-基、1, 7- 菲咯啉-10-基、1, 8- 菲咯啉-2-基、1, 8- 菲咯啉-3-基、1, 8- 菲咯啉-4-基、1, 8- 菲咯啉-5-基、1, 8- 菲咯啉-6-基、

1, 8-菲咯啉-7-基、1, 8-菲咯啉-9-基、1, 8-菲咯啉-10-基、1, 9-菲咯啉-2-基、1, 9-菲咯啉-3-基、1, 9-菲咯啉-4-基、1, 9-菲咯啉-5-基、1, 9-菲咯啉-6-基、1, 9-菲咯啉-7-基、1, 9-菲咯啉-8-基、1, 9-菲咯啉-10-基、1, 10-菲咯啉-2-基、1, 10-菲咯啉-3-基、1, 10-菲咯啉-4-基、1, 10-菲咯啉-5-基、2, 9-菲咯啉-1-基、2, 9-菲咯啉-3-基、2, 9-菲咯啉-4-基、2, 9-菲咯啉-5-基、2, 9-菲咯啉-6-基、2, 9-菲咯啉-7-基、2, 9-菲咯啉-8-基、2, 9-菲咯啉-10-基、2, 8-菲咯啉-1-基、2, 8-菲咯啉-3-基、2, 8-菲咯啉-4-基、2, 8-菲咯啉-5-基、2, 8-菲咯啉-6-基、2, 8-菲咯啉-7-基、2, 8-菲咯啉-9-基、2, 8-菲咯啉-10-基、2, 7-菲咯啉-1-基、2, 7-菲咯啉-3-基、2, 7-菲咯啉-4-基、2, 7-菲咯啉-5-基、2, 7-菲咯啉-6-基、2, 7-菲咯啉-8-基、2, 7-菲咯啉-9-基和 2, 7-菲咯啉-10-基；吩噻基包括 1-吩噻基和 2-吩噻基；吩噻嗪基包括 1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基和 10-吩噻嗪基；吩噻嗪基包括 1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基和 10-吩噻嗪基；噁唑基包括 2-噁唑基、4-噁唑基和 5-噁唑基；噁二唑包括 2-噁二唑基和 5-噁二唑基；呋咱基包括 3-呋咱基；二苯并呋喃基包括 1-二苯并呋喃基、2-二苯并呋喃基、3-二苯并呋喃基和 4-二苯并呋喃基；二苯并噻吩基包括 1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基和 4-二苯并噻吩基。

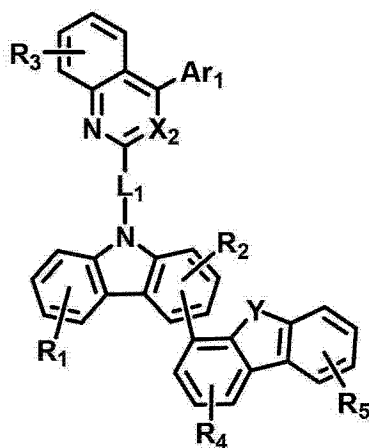
[0036] 本文所用术语“(C1-C30) 烷基”包括 (C1-C20) 烷基或 (C1-C10) 烷基，术语“(C6-C30) 芳基”包括 (C6-C20) 芳基。术语“(C2-C30) 杂芳基”包括 (C2-C20) 杂芳基，术语“(C3-C30) 环烷基”包括 (C3-C20) 环烷基或 (C3-C7) 环烷基。术语“(C2-C30) 烯基或炔基”包括 (C2-C20) 烯基或炔基，或者 (C2-C10) 烯基或炔基。

[0037] 在本文所用表述“取代或未取代的”(或者“具有或不具有取代基”)中，术语“取代的(具有取代基)”表示未取代的取代基进一步被取代基取代。 L_1 、 Ar_1 、 R_1 至 R_9 、 R 以及 R_{11} 至 R_{22} 的各取代基还可被选自下组的一个或多个取代基取代：氘、卤素、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C6-C30) 芳基取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、5-至 7-元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 5-至 7-元杂环烷基、(C3-C30) 环烷基、与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、 $R^aR^bR^cSi-$ 、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、呋唑基、 $-NR^dR^e$ 、 $-BR^fR^g$ 、 $-PR^hR^i$ 、 $-P(=O)R^jR^k$ 、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、 R^lT- 、 $R^mC(=O)-$ 、 $R^mC(=O)O-$ 、羧基、硝基和羟基，其中 R^a 至 R^l 独立地表示 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基或 (C2-C30) 杂芳基； T 是 S 或 O； R^m 表示 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳基或 (C6-C30) 芳氧基。

[0038] 所述有机电致发光化合物可由以下化学式 2-9 来表示。

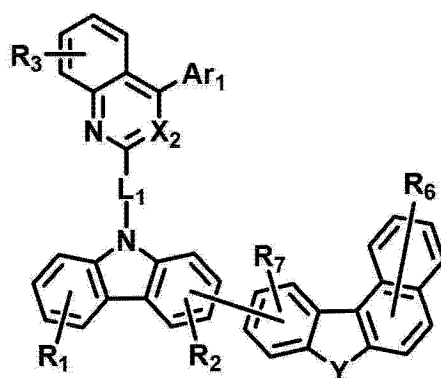
[0039] 化学式 2

[0040]



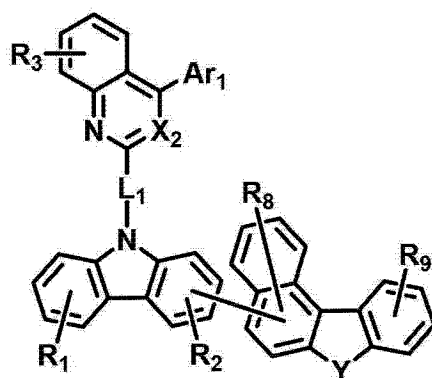
[0041] 化学式 3

[0042]



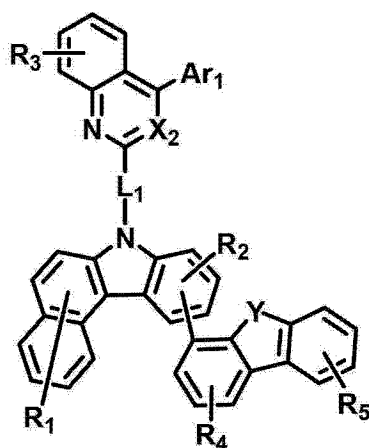
[0043] 化学式 4

[0044]



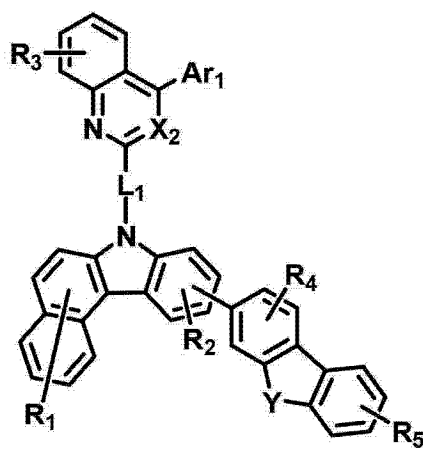
[0045] 化学式 5

[0046]



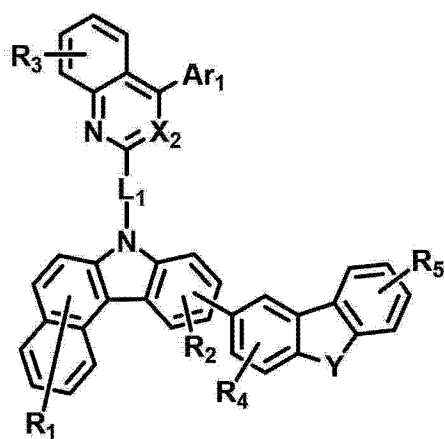
[0047] 化学式 6

[0048]



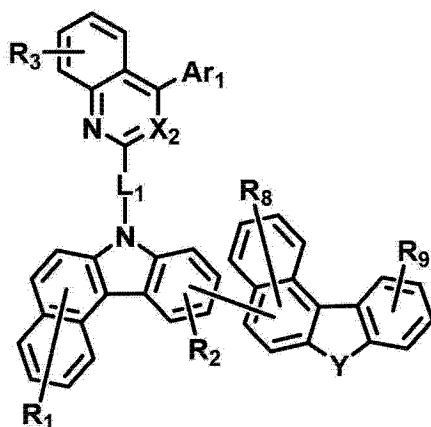
[0049] 化学式 7

[0050]



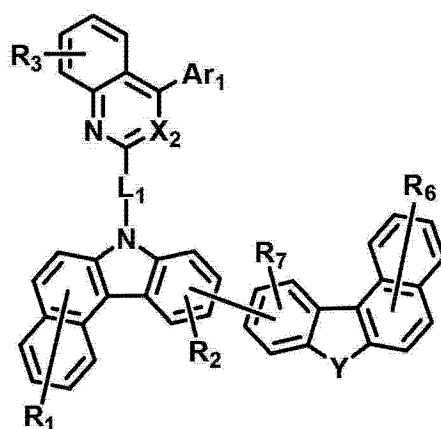
[0051] 化学式 8

[0052]



[0053] 化学式 9

[0054]

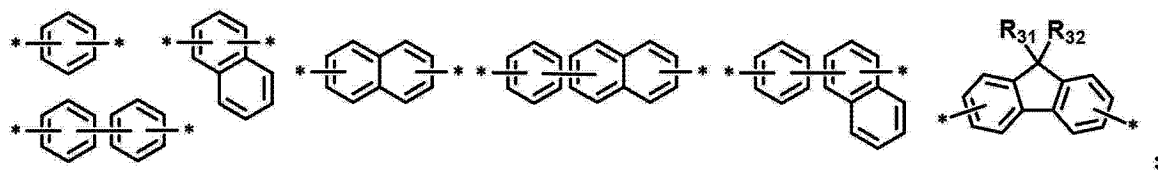


[0055] 式中, X_2 是 N 或 CH; Y 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{11}R_{12})-$ 或 $-N(R_{15})-$; L_1 表示单键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基、或取代或未取代的 (C2-C30) 杂亚芳基; Ar_1 表示氢、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基; R_1 至 R_9 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、 $NR_{16}R_{17}$ 或 $SiR_{18}R_{19}R_{20}$; R_{11} 、 R_{12} 、 R_{15} 和 R_{16} 至 R_{20} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基; 或者 R_{16} 和 R_{17} 可通过具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基或取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基相连接形成脂环或单环或多环芳环, 并且该脂环和单环或多环芳环的碳原子可以被一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子取代。

[0056] 具体而言, X_2 表示 N 或 CH; Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{11}R_{12})-$ 或 $-N(R_{15})-$;

[0057] L_1 表示单键或者选自以下结构亚芳基:

[0058]



[0059] R_{31} 和 R_{32} 独立地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲

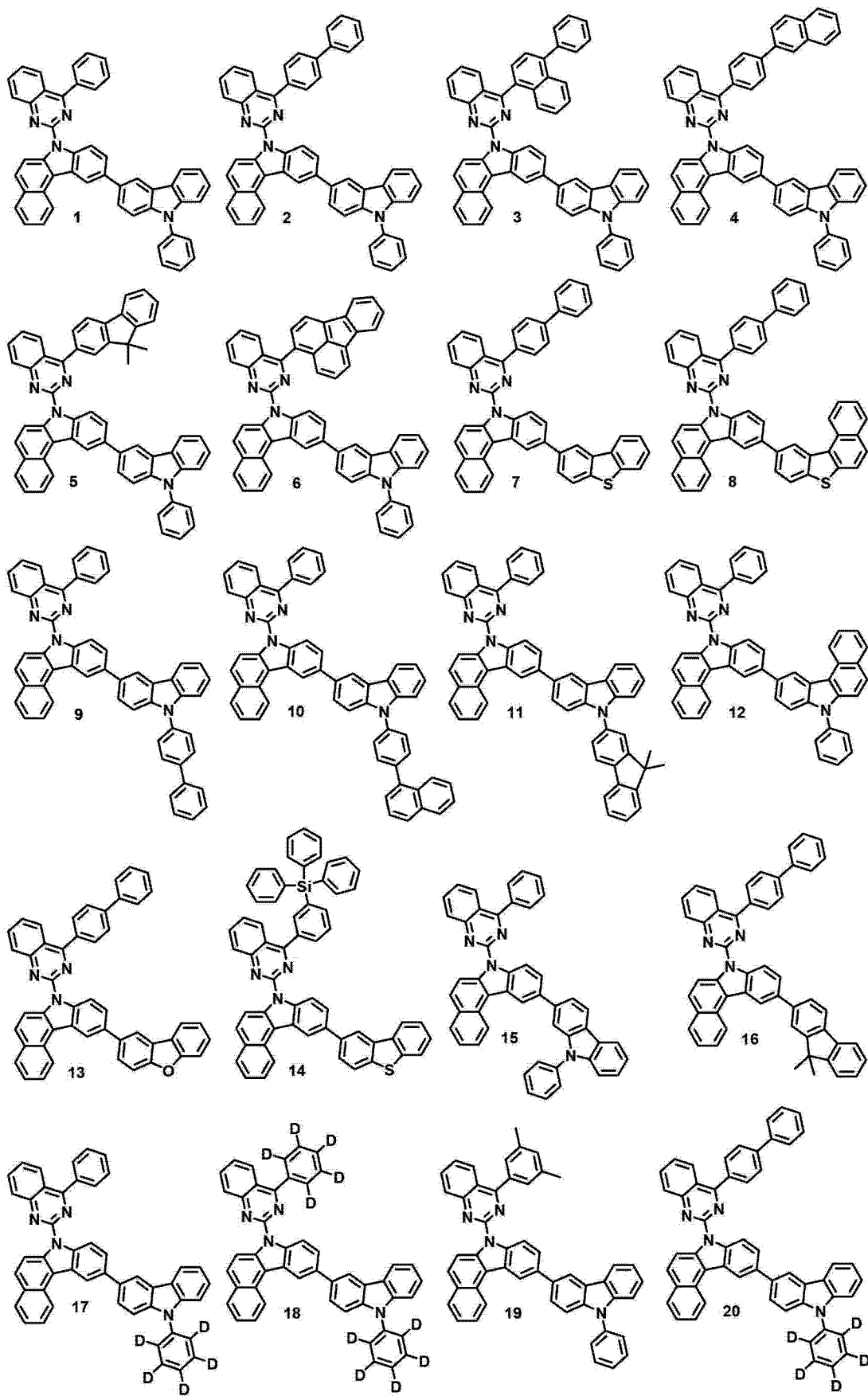
基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、萘基、吡啶基或喹啉基；

[0060] Ar_1 表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、9,9-二苯基芴基、9,9-二甲基芴基、荧蒽基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或 N-苯基吡啶基，并且 Ar_1 的苯基、联苯基、三联苯基、萘基和吡啶基还可被一个或多个选自下组的取代基取代：氘、氟、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、三苯基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、苯基、萘基、9,9-二苯基芴基、9,9-二甲基芴基、苯基吡啶基、吡啶基、荧蒽基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基；以及

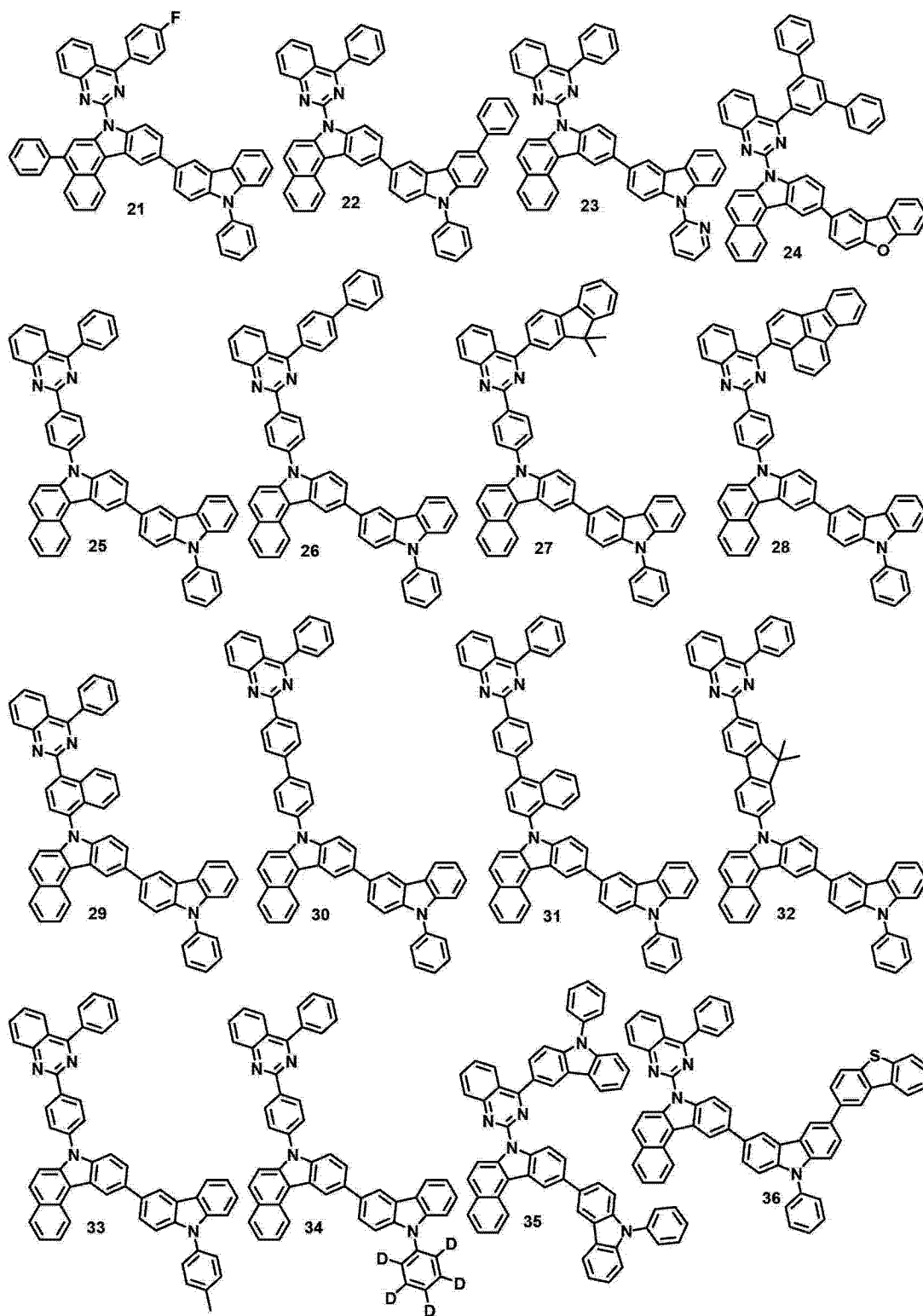
[0061] R_1 至 R_9 独立地表示氢、氘、苯基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、氨基或吡啶基； R_{11} 、 R_{12} 和 R_{15} 独立地表示氢、氘、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、9,9-二苯基芴基、9,9-二甲基芴基、萘基、吡啶基、N-苯基吡啶基或喹啉基，并且 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{15} 的苯基还可被一个或多个选自下组的取代基取代：氘、卤素、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基和萘基，并且 R_{11} 和 R_{12} 可相互连接形成环。

[0062] 本发明的有机电致发光化合物可列举为下述化合物，但它们并不对本发明构成限制：

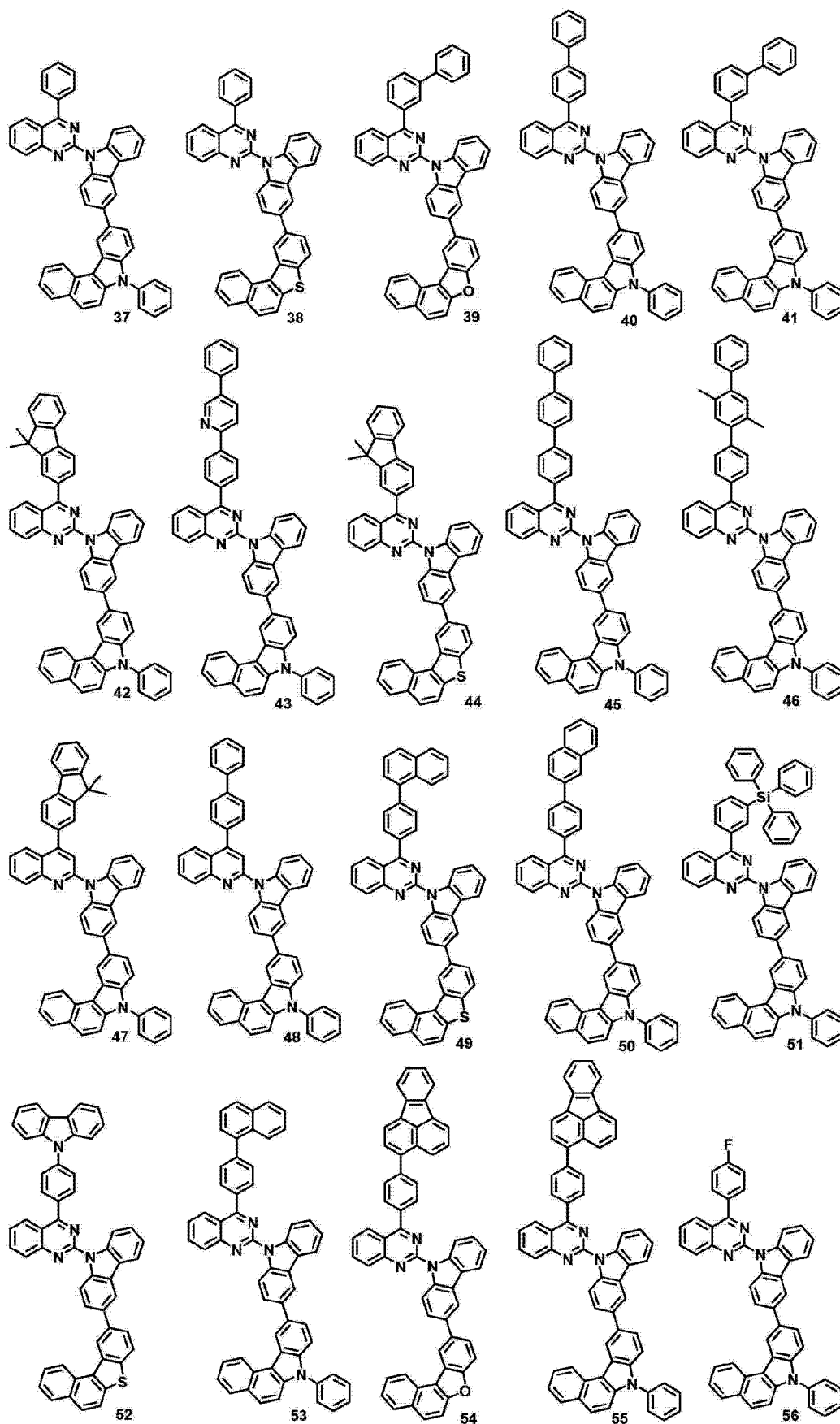
[0063]



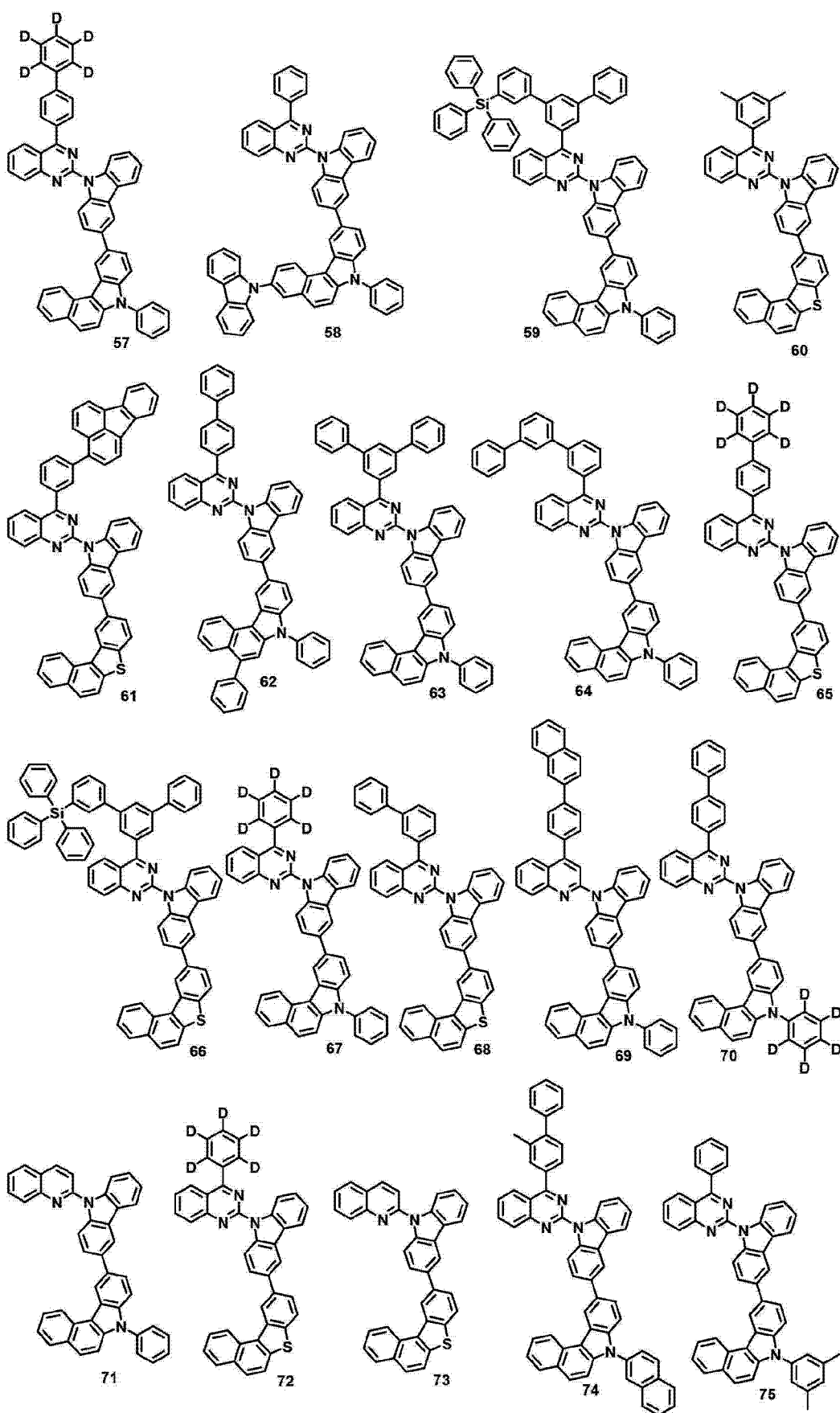
[0064]



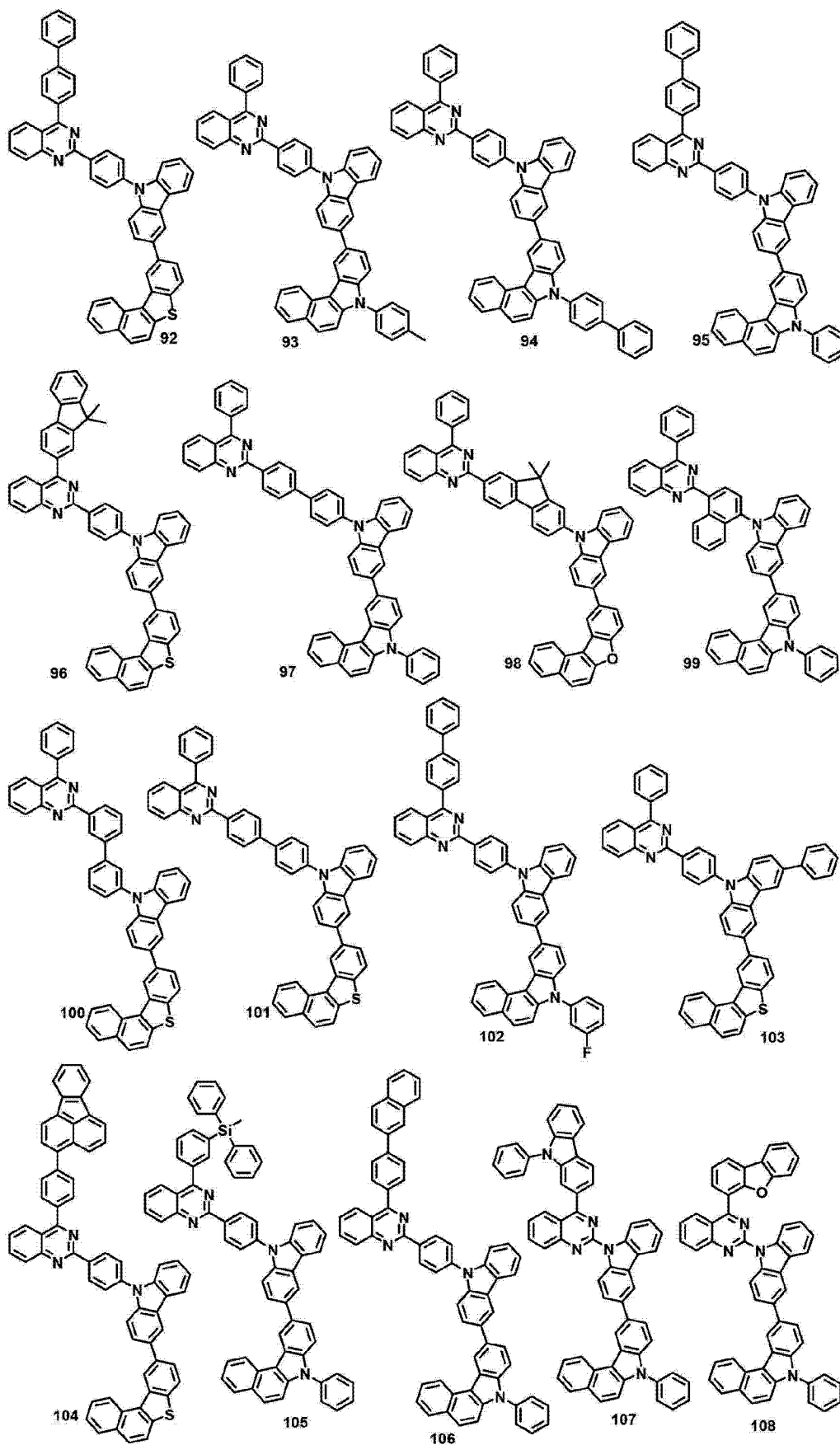
[0065]



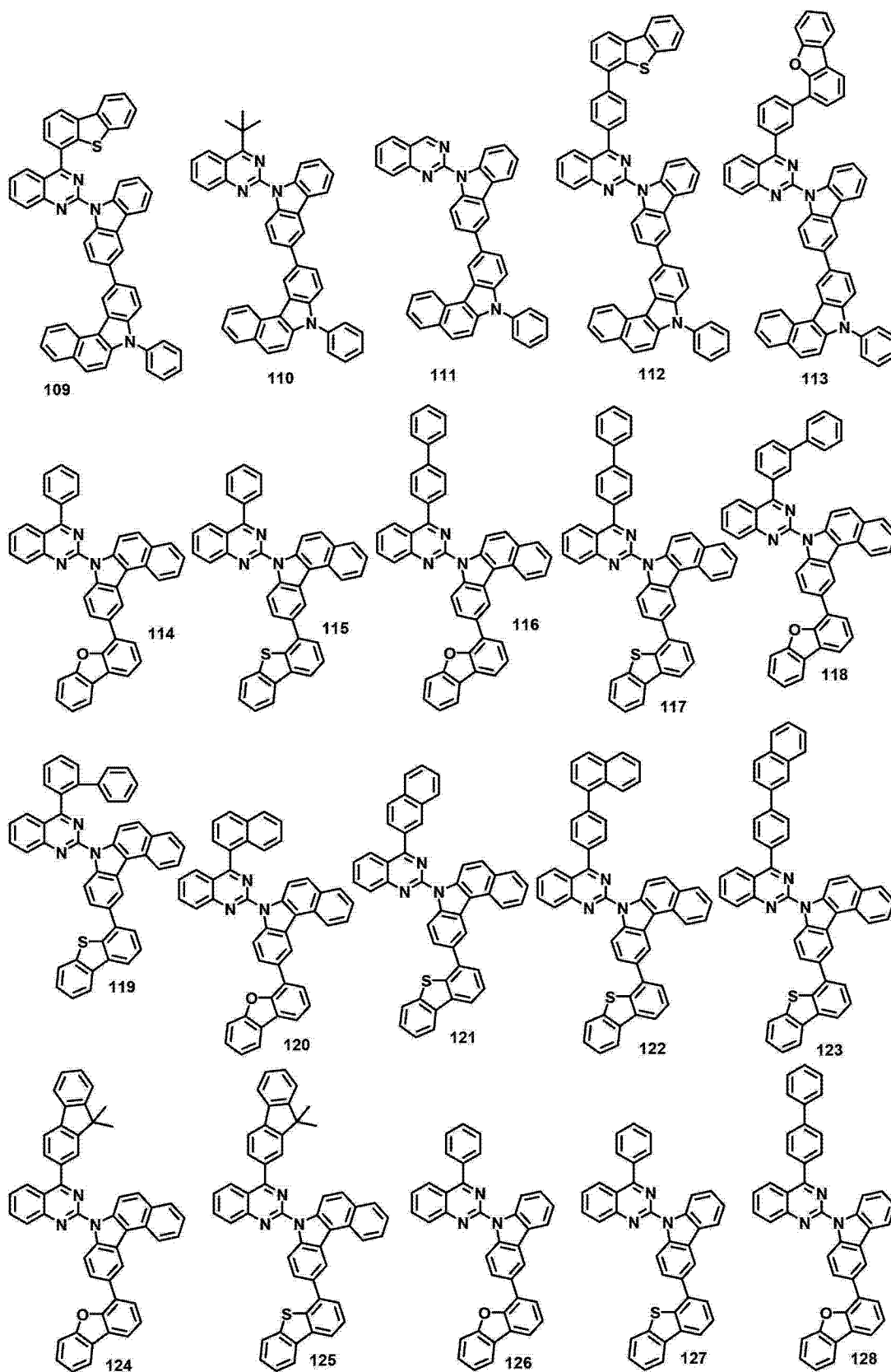
[0066]



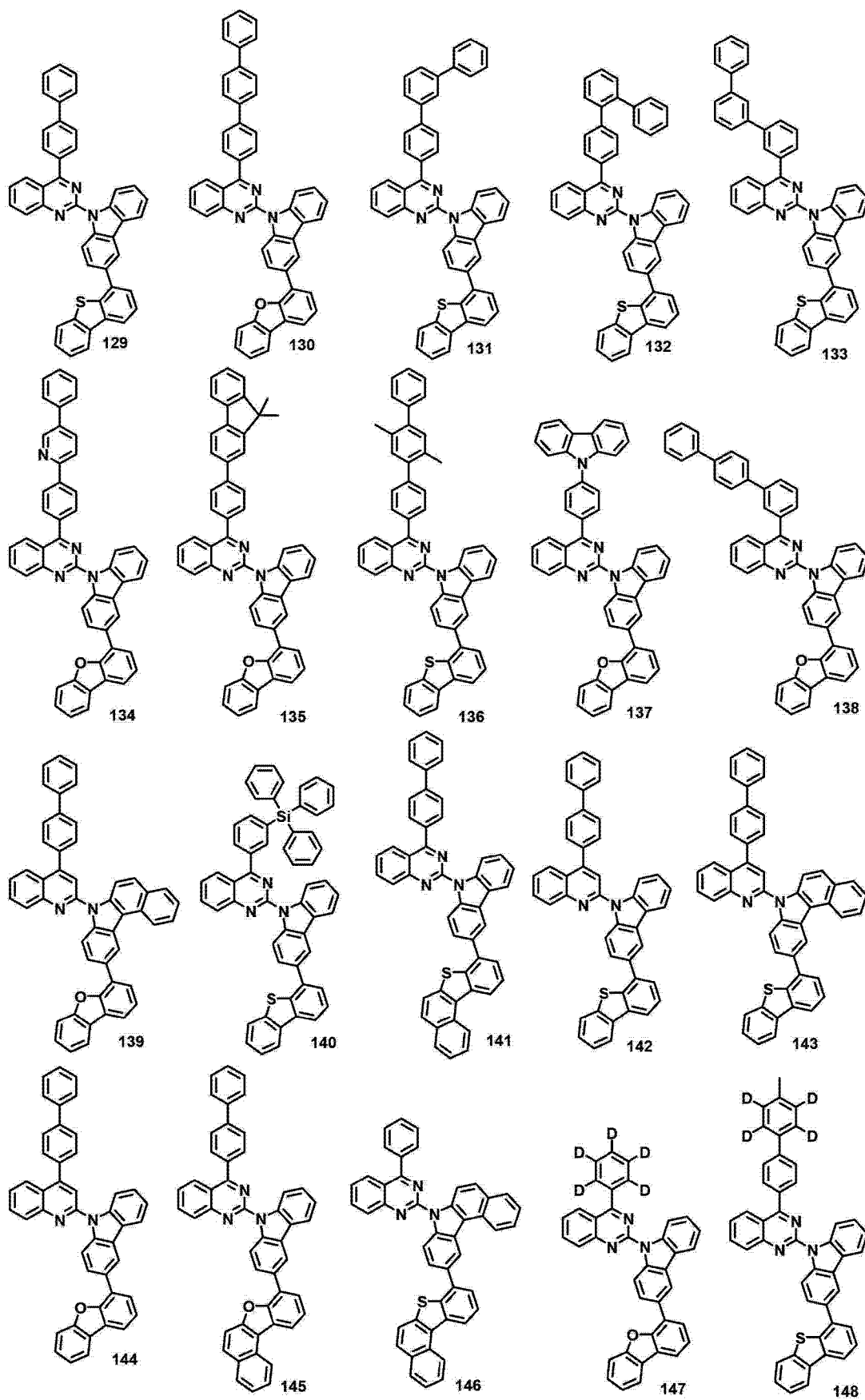
[0067]



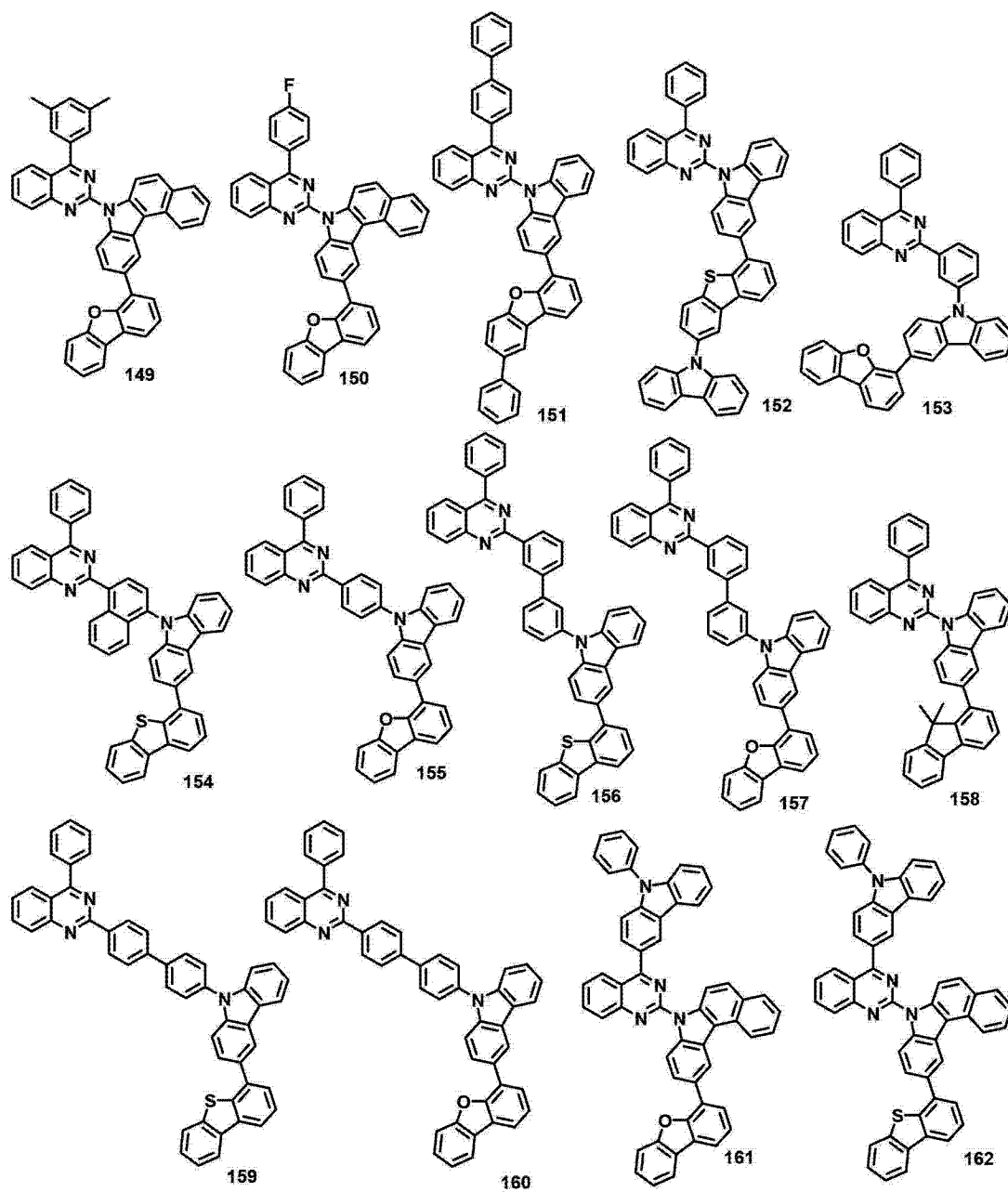
[0069]



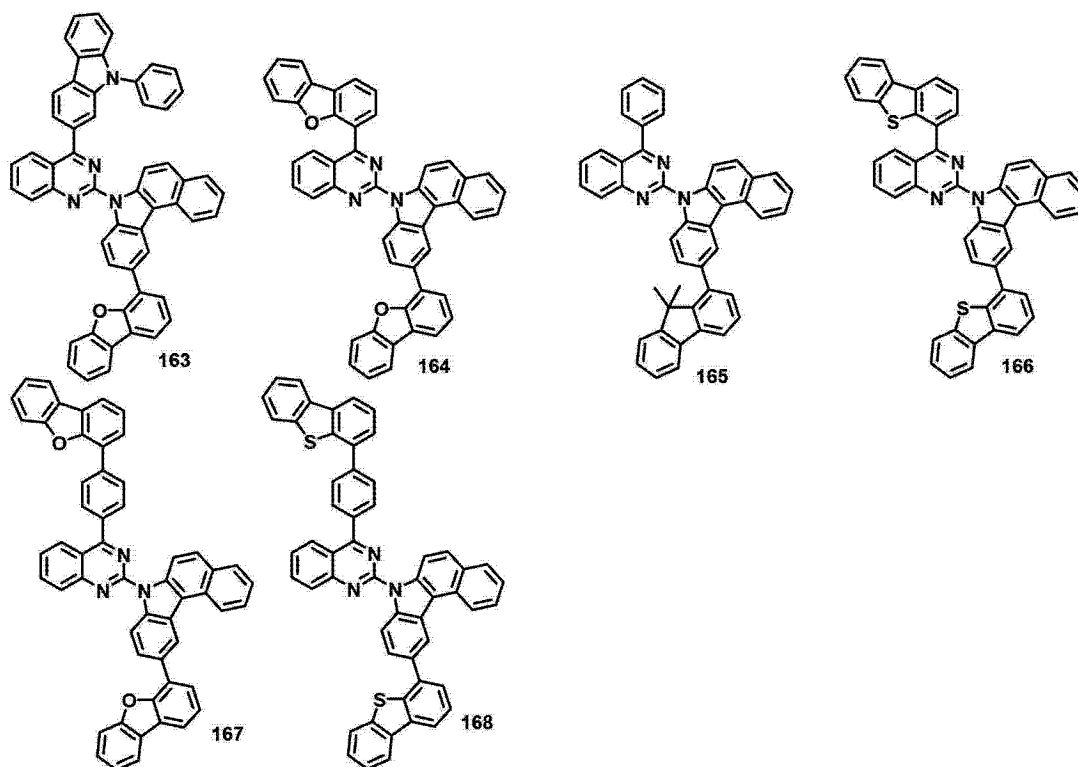
[0070]



[0071]



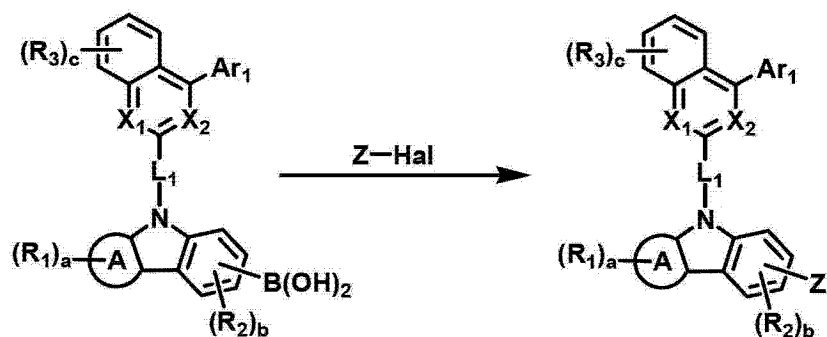
[0072]



[0073] 可以如（例如）以下方案 1 所示来制备本发明的有机电致发光化合物，但不限于此。

[0074] [方案 1]

[0075]



[0076] 在方案 1 中，环 A、 X_1 、 X_2 、 L_1 、 Ar_1 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、a、b、c 和 Z 与化学式 1 所定义的相同；Hal 表示卤素。

[0077] 提供了一种有机电致发光器件，它包含第一电极；第二电极；和插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层，其中所述有机层包含由化学式 1 表示的一种或多种有机电致发光化合物。所述有机层包括电致发光层，并且化学式 1 的有机电致发光化合物可用作所述电致发光层中的基质。

[0078] 在电致发光层中，当化学式 1 的有机电致发光化合物用作基质时，包含一种或多种磷光掺杂剂。用于本发明的有机电致发光器件的磷光掺杂剂并没有具体限制，但可选自如下化学式 10 所表示的化合物：

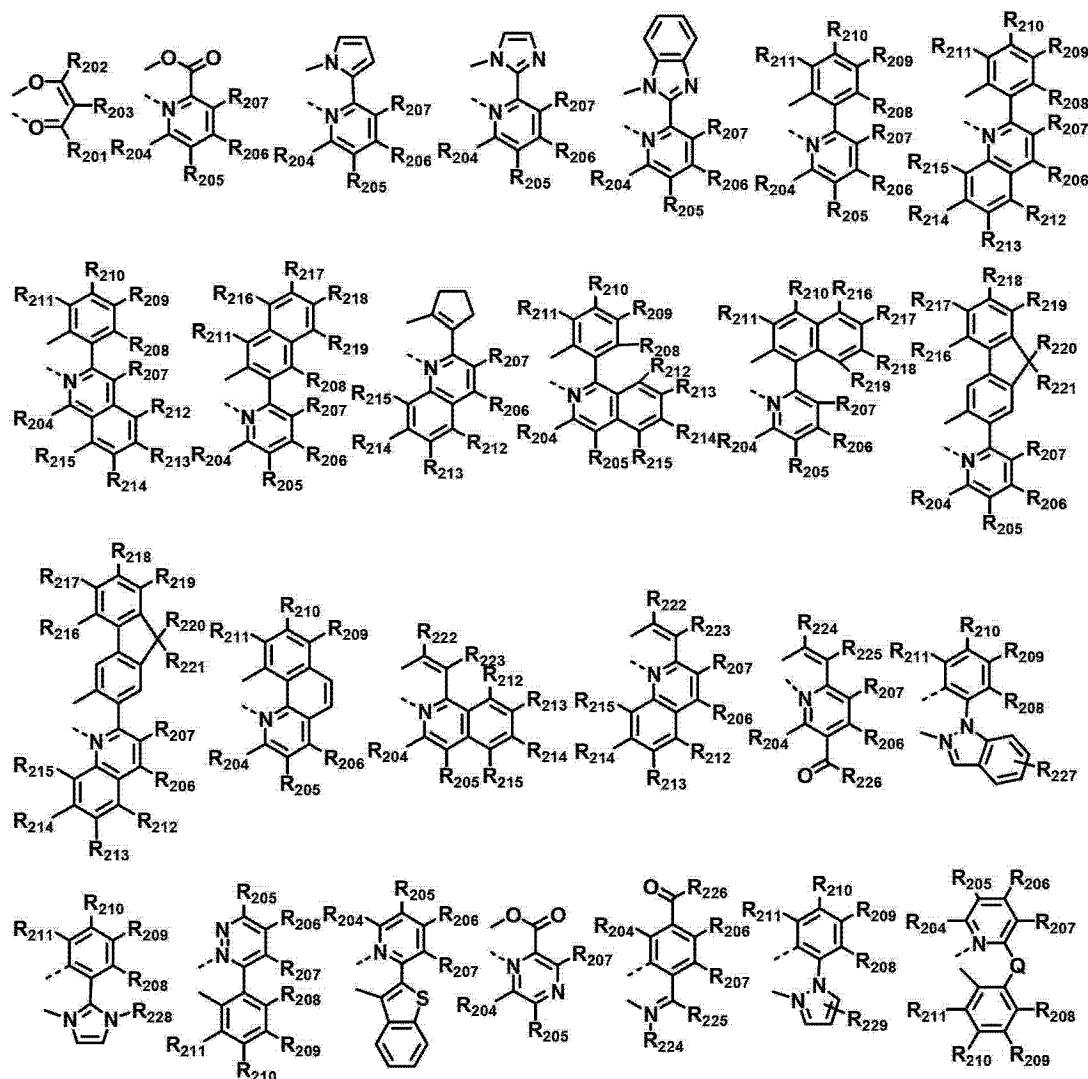
[0079] 化学式 10

[0080] $M^1L^{101}L^{102}L^{103}$

[0081] 其中：

[0082] M^1 是选自元素周期表第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第 16 族的金属，配体 L^{101} 、 L^{102} 、和 L^{103} 独立地选自以下结构：

[0083]



[0084] R_{201} 至 R_{203} 独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素；

[0085] R_{204} 至 R_{219} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的单-(C1-C30) 烷基氨基或者取代或未取代的二-(C1-C30) 烷基氨基、取代或未取代的单-(C6-C30) 芳基氨基或者取代或未取代的二-(C6-C30) 芳基氨基、 SF_5 、取代或未取代的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基或者卤素；

[0086] R_{220} 至 R_{223} 独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基或者 (C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；

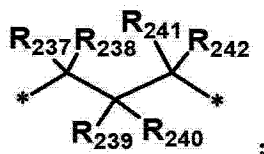
[0087] R_{224} 和 R_{225} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的

(C6-C30) 芳基或卤素, 或者 R_{224} 和 R_{225} 可通过具有或不具有稠环的 (C3-C12) 亚烯基或 (C3-C12) 亚烷基连接形成脂环和单环或多环芳环;

[0088] R_{226} 表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基或卤素;

[0089] R_{227} 至 R_{229} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素; 以及

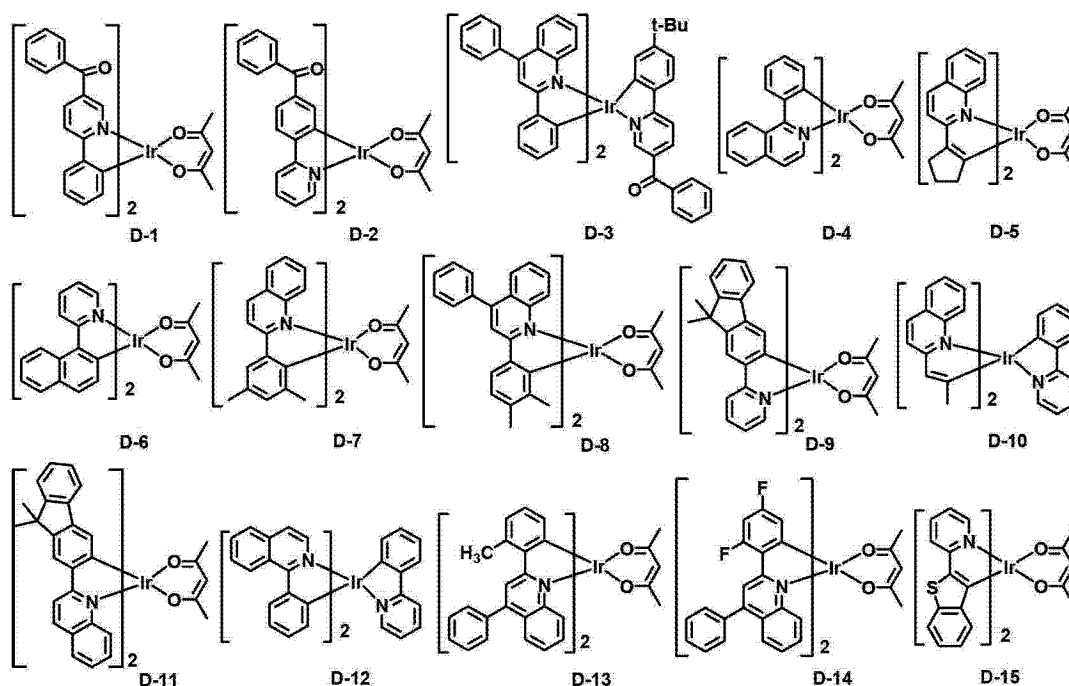
[0090]



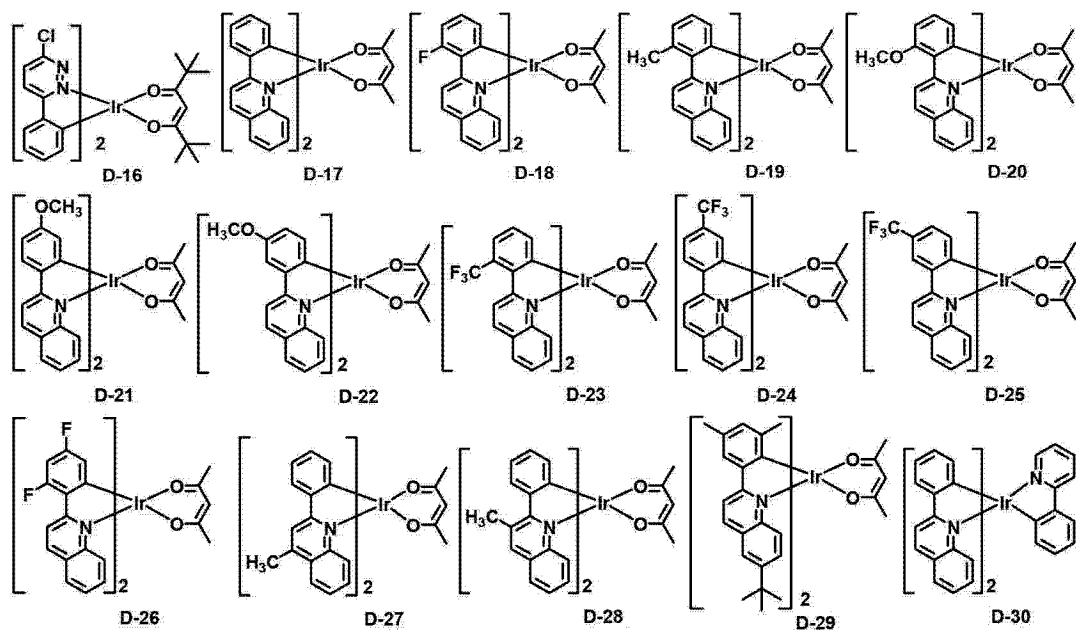
[0091] R_{231} 至 R_{242} 独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、卤素、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、氰基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基, 或者它们可通过亚烷基或者亚烯基与相邻取代基连接形成螺环或稠环, 或者可通过亚烷基或者亚烯基与 R_{207} 或 R_{208} 连接形成饱和或不饱和的稠环。

[0092] 化学式 10 的掺杂剂化合物可列举为以下化合物, 但不限于此:

[0093]



[0094]



[0095] 在本发明的有机电子器件中,除了化学式 1 所表示的有机电致发光化合物以外,所述有机层还可同时包括一种或多种选自芳胺化合物和苯乙烯基芳胺化合物的化合物。所述芳胺化合物或苯乙烯基芳胺化合物的例子参见韩国专利申请第 10-2008-0123276、10-2008-0107606 或 10-2008-0118428 号,但不限于此。

[0096] 此外,在本发明的有机电致发光器件中,除了化学式 1 所表示的有机电致发光化合物以外,所述有机层还可包括一种或多种选自元素周期表第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的金属或络合物。所述有机层可包含电致发光层和电荷产生层。

[0097] 另外,除了所述化学式 1 表示的有机电致发光化合物之外,所述有机层还可同时包括一种或多种发射蓝光、绿光或红光的有机电致发光层,以实现发射白光的有机电致发光器件。发蓝光、绿光或红光的化合物的例子可以是韩国专利申请第 10-2008-0123276、10-2008-0107606 或 10-2008-0118428 号所述的化合物,但不限于此。

[0098] 在本发明的有机电致发光器件中,选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(以下称为“表面层”)可放置在电极对中的一个或两个电极的内表面上。更具体地说,硅或铝的金属硫属化物(包括氧化物)层可置于电致发光介质层的阳极表面上,金属卤化物层或金属氧化物层可置于所述电致发光介质层的阴极表面上。从而得到工作稳定性。例如,硫属化物可以是 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等。例如,金属卤化物可以是 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等。例如,金属氧化物可以是 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0099] 在本发明的有机电致发光器件中,也优选在所制备的电极对的至少一个表面上设置电子传输化合物和还原性掺杂剂的混合区,或者空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区。在该情况下,由于电子传输化合物被还原成阴离子,从而促进电子从混合区注入并传输到电致发光介质。另外,由于空穴传输化合物被氧化形成阳离子,从而促进空穴从混合区注入并传输到电致发光介质。优选的氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物。优选的还原性掺杂剂包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属及其混合物。此外,具有两层

或更多层电致发光层的发白光的电致发光器件可通过使用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备。

[0100] 本发明的有益的效果

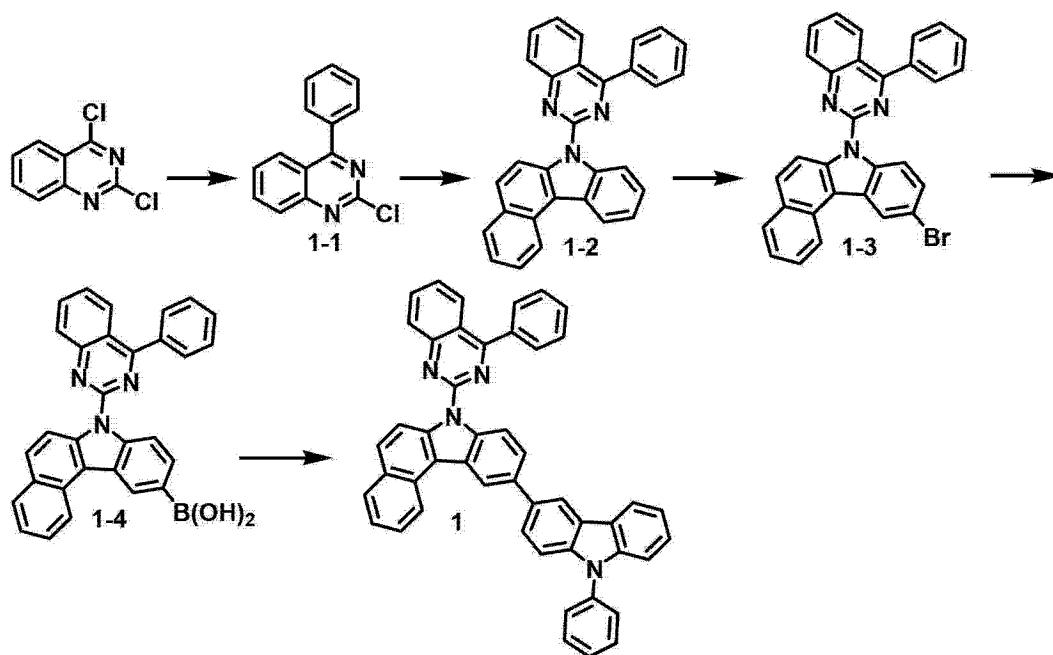
[0101] 根据本发明,有机电致发光化合物可具有高发光效率并且可具有优异的材料寿命,可用于制备具有极优越工作寿命的 OLED 器件。

[0102] 本发明的实施方式

[0103] 下文以本发明的代表性化合物为例,对本发明的有机电致发光化合物、其制备方法以及该器件的电致发光性质进行进一步描述。但是这些实施例仅用于说明实施方式目的,并不旨在限制本发明的范围。

[0104] [制备例 1] 制备化合物 1

[0105]



[0106] 化合物 1-1 的制备

[0107] 将 2,4-二氯喹唑啉 (8.1 克, 40.6 毫摩尔)、苯基硼酸 (5.0 克, 40.6 毫摩尔)、甲苯 200 毫升、50 毫升乙醇和 50 毫升水进行混合, 再加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.9 克, 1.64 毫摩尔) 和 K_2CO_3 (12.9 克, 122 毫摩尔)。将该混合物在 120°C 下搅拌 5 小时, 并冷却至室温, 然后用 200 毫升氯化铵水溶液终止该反应。用 500 毫升乙酸乙酯 (EA) 对该混合物进行萃取, 再用 50 毫升蒸馏水对其进行洗涤。用无水 MgSO_4 对获得的有机层进行干燥, 在减压条件下去除有机溶剂。随后, 进行硅胶过滤并重结晶, 得到化合物 1-1 (6.6 克, 68%)。

[0108] 化合物 1-2 的制备

[0109] 在回流下对 7H-苯并[c]吡啶 (8.9 克, 41.10 毫摩尔)、化合物 1-1 (11.9 克, 49.32 毫摩尔)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.46 克、 NaOt-Bu 7.9 克, 82.20 毫摩尔)、100 毫升甲苯、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (2 毫升, 4.11 毫摩尔, 50% 的甲苯溶液) 进行搅拌。10 小时后, 将该混合物冷却至室温, 且向其中加入蒸馏水。用 EA 对所得到的混合物进行萃取, 用无水 MgSO_4 干燥, 再在减压条件下进行干燥。随后, 进行柱分离, 得到化合物 1-2 (14.5 克, 84%)。

[0110] 化合物 1-3 的制备

[0111] 将化合物 1-2 (14.3 克, 33.98 毫摩尔) 置入单颈烧瓶中, 形成真空气氛, 再用氩气对该烧瓶进行填充。加入 THF (500 毫升), 在 0℃ 下将该混合物搅拌 10 分钟。加入 NBS (7.35 克, 40.78 毫摩尔), 在室温下将该混合物搅拌一天。终止反应, 用蒸馏水和 EA 对所得混合物进行萃取。用无水 MgSO_4 对有机层进行干燥, 使用旋转蒸发仪除去溶剂, 再使用己烷和 EA 作为显影剂进行柱色谱, 得到化合物 1-3 (14.6 克, 85%)。

[0112] 化合物 1-4 的制备

[0113] 将化合物 1-3 (13.2 克, 26.30 毫摩尔) 置入单颈烧瓶中, 形成真空气氛, 再用氩气对该烧瓶进行填充。加入 500 毫升 THF, 在 -78℃ 下将该混合物搅拌 10 分钟。逐滴加入正-BuLi (2.5M 的己烷溶液) (15.8 毫升, 39.45 毫摩尔), 在 -78℃ 下将该混合物搅拌 1 小时 30 分钟。在 -78℃ 下加入硼酸三甲酯 (4.85 毫升, 39.45 毫摩尔)。在 -78℃ 下搅拌该混合物 30 分钟, 然后在室温下搅拌 4 小时。终止反应, 用蒸馏水和 EA 对所得混合物进行萃取。用无水 MgSO_4 对有机层进行干燥, 使用旋转蒸发仪除去溶剂, 再使用己烷和 EA 作为显影剂进行柱色谱, 得到化合物 1-4 (6.9 克, 18.05 毫摩尔, 65%)。

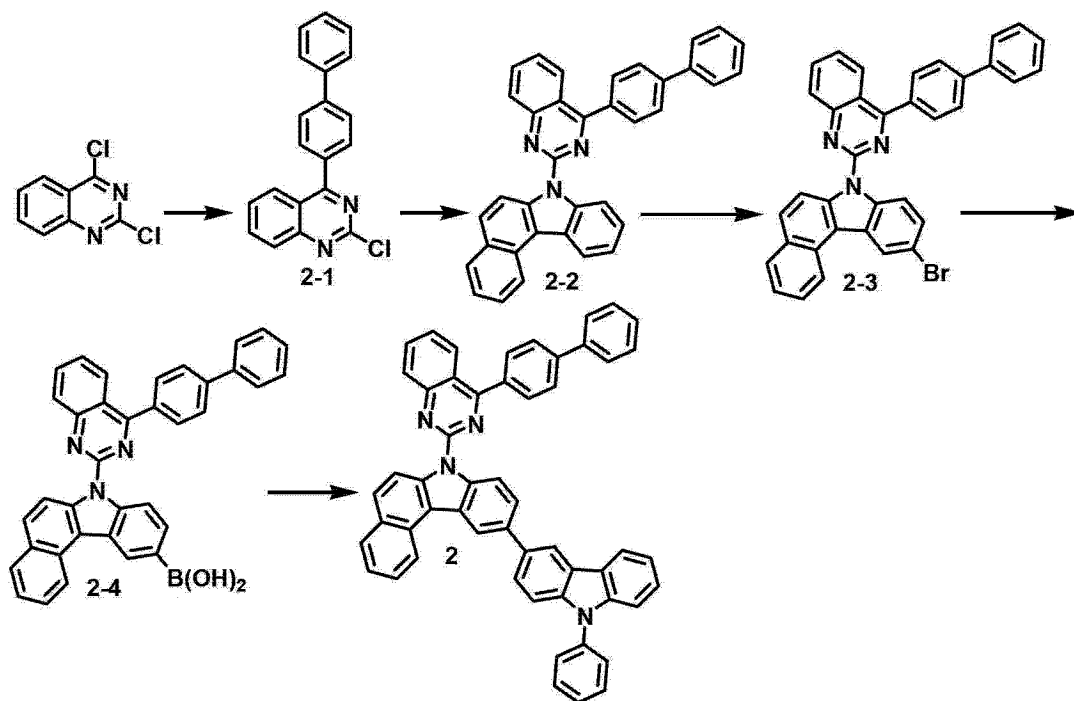
[0114] 化合物 1 的制备

[0115] 在回流下将化合物 1-4 (8.1 克, 17.4 毫摩尔)、3-溴-9-苯基-9H-吡唑 (6.7 克, 20.88 毫摩尔)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.8 克, 0.7 毫摩尔)、20 毫升 2M K_2CO_3 水溶液、100 毫升甲苯和 50 毫升乙醇搅拌 12 小时。用蒸馏水对该混合物进行洗涤, 并用 EA 进行萃取。用无水 MgSO_4 干燥, 在减压下进行蒸馏, 并进行柱分离, 得到化合物 1 (6.8 克, 10.3 毫摩尔, 58%)。

[0116] MS/FAB: 663 (实测), 662.78 (计算)

[0117] [制备例 2] 制备化合物 2

[0118]



[0119] 化合物 2-1 的制备

[0120] 将 2,4-二氯喹唑啉 (8.1 克, 40.6 毫摩尔)、联苯基苯基硼酸 (8.0 克, 40.6 毫摩尔)、200 毫升甲苯、50 毫升乙醇和 50 毫升水进行混合, 再加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.9 克, 1.64 毫摩

尔) 和 K_2CO_3 (12.9 克, 122 毫摩尔)。将该混合物在 $120^\circ C$ 下搅拌 5 小时, 并冷却至室温, 用 200 毫升氯化铵水溶液终止反应。用 500 毫升 EA 对该混合物进行萃取, 用 50 毫升蒸馏水对其进行洗涤。用无水 $MgSO_4$ 对获得的有机层进行干燥, 在减压条件下去除有机溶剂。随后, 进行硅胶过滤并重结晶, 得到化合物 2-1 (8.2 克, 25.9 毫摩尔, 64%)。

[0121] 化合物 2-2 的制备

[0122] 通过与制备化合物 1-2 相同的方法制备化合物 2-2 (9.5 克, 19.1 毫摩尔, 74%)。

[0123] 化合物 2-3 的制备

[0124] 通过与制备化合物 1-3 相同的方法制备化合物 2-3 (9.0 克, 15.6 毫摩尔, 82%)。

[0125] 化合物 2-4 的制备

[0126] 通过与制备化合物 1-4 相同的方法制备化合物 2-4 (4.0 克, 7.4 毫摩尔, 47%)。

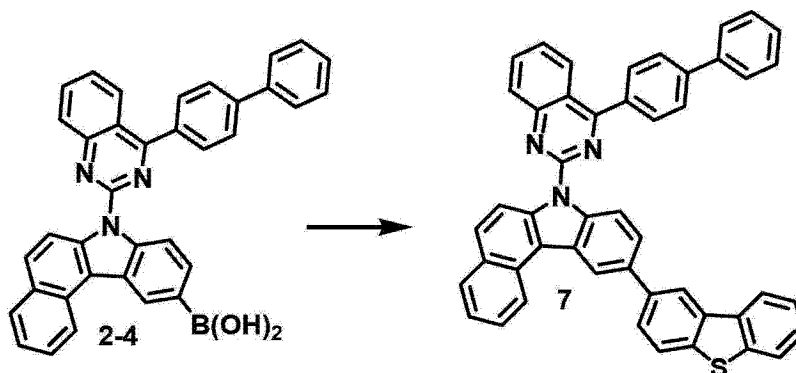
[0127] 化合物 2 的制备

[0128] 通过与制备化合物 1 相同的方法由化合物 2-4 (4.0 克, 7.4 毫摩尔) 和 3-溴-9-苯基-9H-吡唑 (6.7 克, 20.88 毫摩尔) 来制备化合物 2 (2.8 克, 4.6 毫摩尔, 51%)。

[0129] MS/FAB : 739 (实测), 738.87 (计算)

[0130] [制备例 3] 制备化合物 7

[0131]



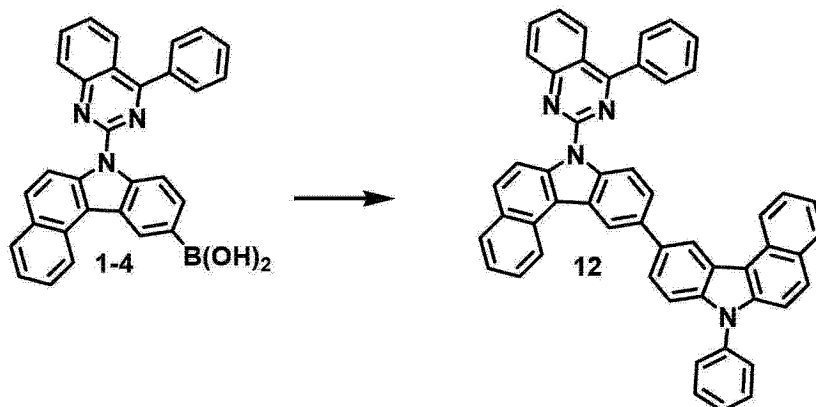
[0132] 化合物 7 的制备

[0133] 通过与制备化合物 1 相同的方法由化合物 2-4 (4.0 克, 7.4 毫摩尔) 和 2-溴代二苯并[b, d]噻吩 (5.5 克, 20.88 毫摩尔) 来制备化合物 7 (2.8 克, 4.6 毫摩尔, 51%)。

[0134] MS/FAB : 604 (实测), 603.73 (计算)

[0135] [制备例 4] 制备化合物 12

[0136]



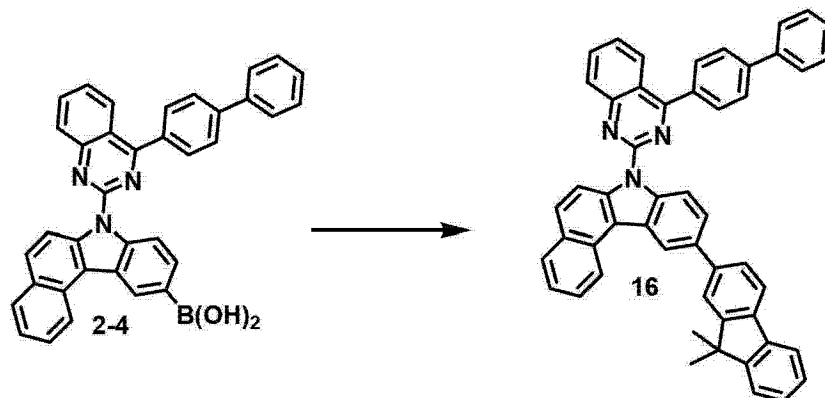
[0137] 化合物 12 的制备

[0138] 通过与制备化合物 1 相同的方法由化合物 1-4(6.9 克, 18.05 毫摩尔) 和 10- 溴 -7- 苯基 -7H- 苯并 [c] 咪唑 (7.8 克, 20.88 毫摩尔) 来制备化合物 12(6.8 克, 9.5 毫摩尔, 53%)。

[0139] MS/FAB: 713(实测), 712.84(计算)。

[0140] [制备例 5] 制备化合物 16

[0141]



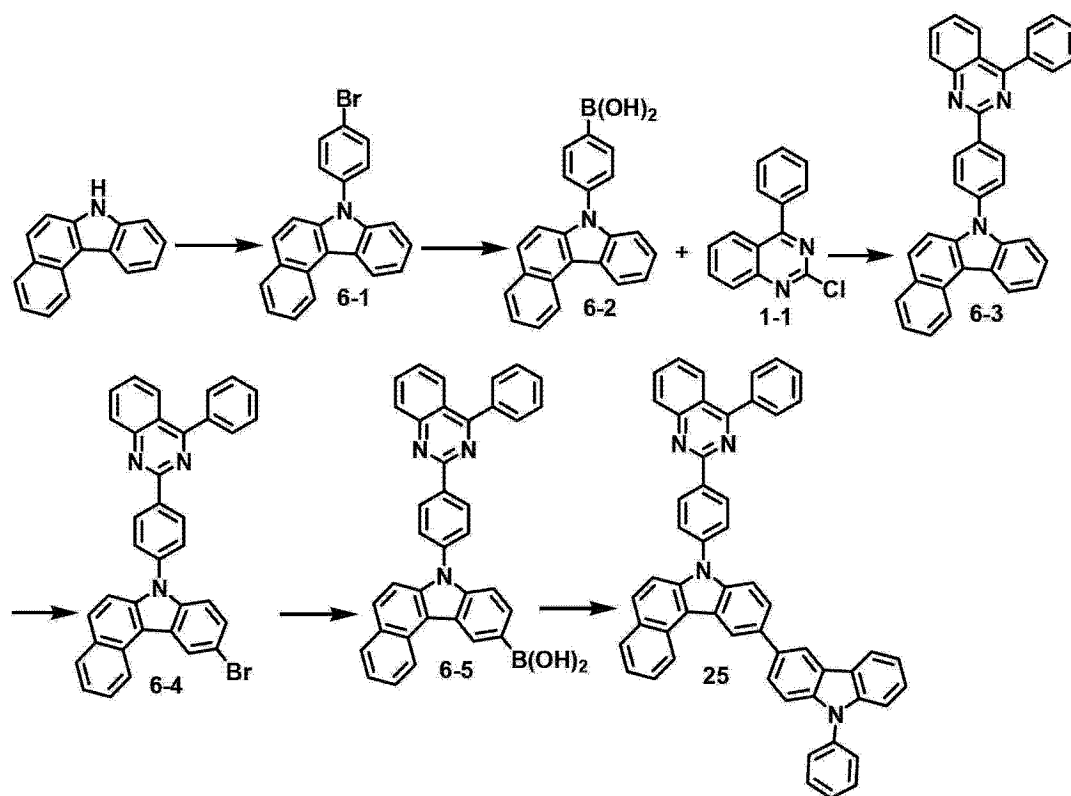
[0142] 化合物 16 的制备

[0143] 通过与制备化合物 1 相同的方法由化合物 2-4(9.8 克, 18.05 毫摩尔) 和 2- 溴 -9,9- 二甲基 -9H- 芴 (5.7 克, 20.88 毫摩尔) 来制备化合物 16(7.6 克, 11.0 毫摩尔, 61%)。

[0144] MS/FAB: 690(实测), 689.84(计算)

[0145] [制备例 6] 制备化合物 25

[0146]



[0147] 化合物 6-1 的制备

[0148] 将 7H- 苯并 [c] 吡啶 (20 克, 92 毫摩尔) 和 1- 溴 -4- 碘苯 (43.5 克, 184 毫摩尔) 溶解于 500 毫升甲苯中, 并添加 CuI (8.8 克, 46 毫摩尔)、二氨基乙烷 (6.2 毫升, 92 毫摩尔) 和 K_3PO_4 (8.7 克, 276 毫摩尔), 再将该混合物回流 30 小时。将该混合物冷却至室温, 并用 50 毫升 2.0M HCl 水溶液终止该反应。用 1 升 EA 对所得混合物进行萃取, 再用 50 毫升蒸馏水对其进行洗涤。用无水 $MgSO_4$ 对获得的有机层进行干燥, 在减压条件下去除有机溶剂。再进行硅胶柱色谱, 得到化合物 6-1 (19 克, 56%)。

[0149] 化合物 6-2 的制备

[0150] 将化合物 6-1 (19 克, 51 毫摩尔) 溶解于 250 毫升 THF 中, 再冷却至 $-78^\circ C$, 并在 $-78^\circ C$ 下加入正 $n-BuLi$ (2.5M 的己烷溶液) (24.5 毫升)。将该混合物在 $-78^\circ C$ 下搅拌 1 小时, 加入 $B(OMe)_3$ (8.5 毫升), 然后将该混合物搅拌 2 小时, 用 100 毫升氯化铵水溶液终止该反应。用 500 毫升 EA 对所得混合物进行萃取, 再用 100 毫升蒸馏水对其进行洗涤。用无水 $MgSO_4$ 对获得的有机层进行干燥, 在减压条件下去除有机溶剂。然后进行重结晶, 得到化合物 6-2 (14 克, 81%)。

[0151] 化合物 6-3 的制备

[0152] 将化合物 1-1 (3.3 克, 13.7 毫摩尔) 和化合物 6-2 (5.5 克, 16.4 毫摩尔) 与 100 毫升甲苯、20 毫升乙醇和 20 毫升水进行混合, 加入 $Pd(PPh_3)_4$ (1.6 克, 1.4 毫摩尔) 和 K_2CO_3 (5.7 克, 41.1 毫摩尔)。将该混合物在 $120^\circ C$ 下搅拌 5 小时, 并冷却至室温, 用 20 毫升氯化铵水溶液终止反应。用 250 毫升 EA 对该混合物进行萃取, 用 30 毫升蒸馏水对其进行洗涤。用无水 $MgSO_4$ 对获得的有机层进行干燥, 在减压条件下去除有机溶剂。然后进行硅胶过滤和重结晶, 得到化合物 6-3 (4.9 克, 9.8 毫摩尔, 72%)。

[0153] 化合物 6-4 的制备

[0154] 通过与制备化合物 1-3 相同的方法制备化合物 6-4 (4.3 克, 7.5 毫摩尔, 76%)。

[0155] 化合物 6-5 的制备

[0156] 通过与制备化合物 1-4 相同的方法制备化合物 6-5 (1.7 克, 3.1 毫摩尔, 43%)。

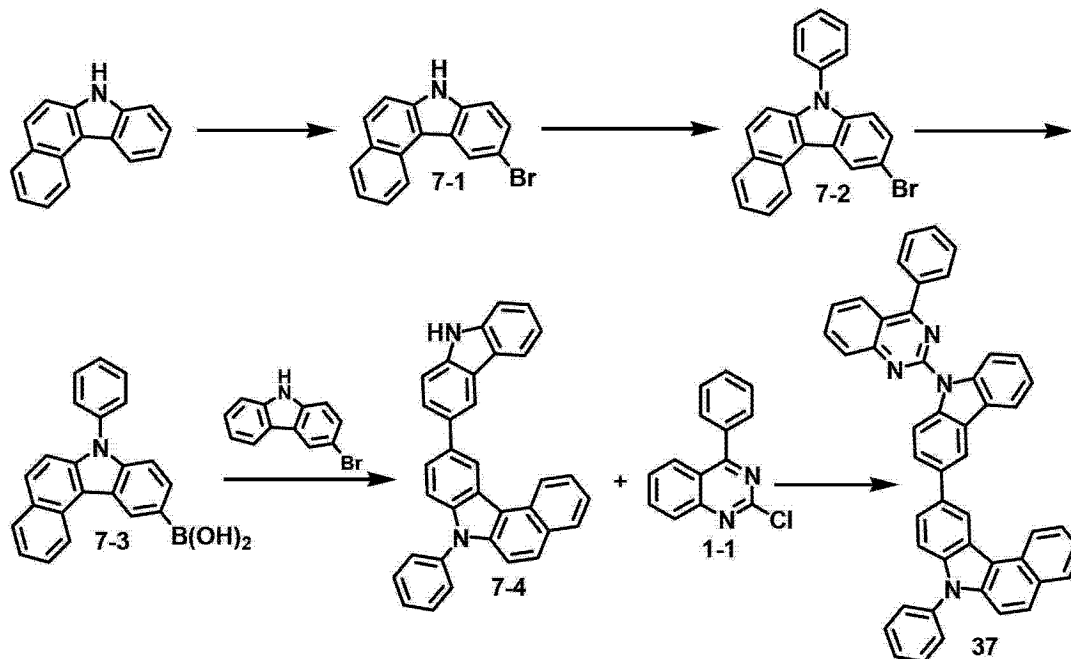
[0157] 化合物 25 的制备

[0158] 通过与制备化合物 1 相同的方法由化合物 6-5 (9.8 克, 18.05 毫摩尔) 和 3-溴-9-苯基-9H-吡唑 (6.7 克, 20.88 毫摩尔) 制备化合物 25 (7.6 克, 10.3 毫摩尔, 57%)。

[0159] MS/FAB: 739 (实测), 738.87 (计算)

[0160] [制备例 7] 制备化合物 37

[0161]



[0162] 化合物 7-1 的制备

[0163] 将 7H-苯并[c]吡唑 (50 克, 0.23 摩尔) 溶解于 1.4 升 DMF 中, 加入 NBS (41 克, 0.23 摩尔), 然后在室温条件下将该混合物搅拌 24 小时。反应终止后, 用 EA 对所得混合物进行萃取, 将有机层在减压条件下进行蒸馏。然后进行硅胶柱分离, 得到化合物 7-1 (53.2 克, 78%)。

[0164] 化合物 7-2 的制备

[0165] 将化合物 7-1 (30 克, 0.10 摩尔)、碘苯 (22.6 毫升, 0.20 毫摩尔)、CuI (9.6 克, 0.05 摩尔)、Cs₂CO₃ (99 克, 0.030 摩尔) 和 EDA (13.7 毫升, 0.20 摩尔) 加入至 500 毫升甲苯中, 并在回流下搅拌 24 小时。用 EA 对该混合物进行萃取, 在减压条件下进行蒸馏, 并用 MC/Hex 进行柱分离, 得到化合物 7-2 (20 克, 53%)。

[0166] 化合物 7-3 的制备

[0167] 将化合物 7-2 (18 克, 48.4 毫摩尔) 溶解在 250 毫升 THF 中, 在 -78℃ 下加入 2.5M 正-BuLi (在己烷中) (23.2 毫升, 58.0 毫摩尔), 然后将该混合物搅拌 1 小时。缓慢添加 B(Oi-Pr)₃ (16.7 毫升, 72.5 毫摩尔), 将该溶液搅拌 2 小时。添加 2M HCl, 并用蒸馏水和 EA 对该混合物进行猝灭和提取。再使用 MC 和 Hex 进行重结晶, 得到化合物 7-3 (13.6 克, 83.4%)。

[0168] 化合物 7-4 的制备

[0169] 将化合物 7-3 (13.6 克, 40.3 毫摩尔)、溴代呋唑 (9.9 克, 40.3 毫摩尔)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.3 克, 2.0 毫摩尔)、 K_2CO_3 (13.4 克, 96.7 毫摩尔)、200 毫升甲苯和 48 毫升蒸馏水进行混合, 再在 90°C 下搅拌 2 小时。在减压条件下对有机层进行蒸馏, 并用 MeOH 进行研磨。将获得的固体溶解于 MC 中, 二氧化硅过滤, 并用 MC 和己烷进行研磨, 得到化合物 7-4 (15 克, 81%)。

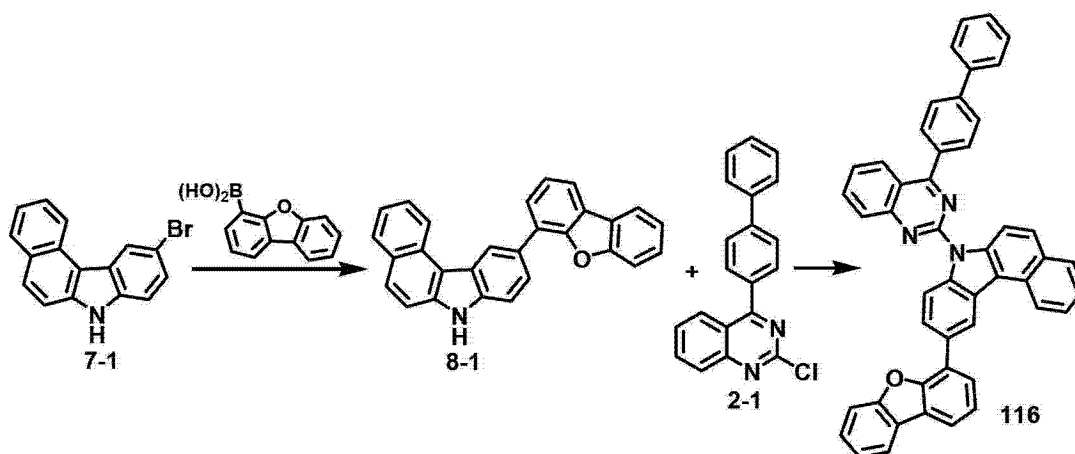
[0170] 化合物 37 的制备

[0171] 将化合物 1-1 (4 克, 16.6 毫摩尔) 和化合物 7-4 (7.6 克, 16.6 毫摩尔) 悬浮于 80 毫升 DMF 中, 在室温条件下添加 60% NaH (1.1 克, 28.2 毫摩尔), 将该混合物搅拌 12 小时。添加 1 升蒸馏水, 并在减压条件下对该混合物进行过滤。用 MeOH/EA 对所得固体进行研磨, 溶解于 MC 中, 进行二氧化硅过滤, 再用 MC/ 正己烷进行研磨, 得到化合物 37 (2.4 克, 21.8%)。

[0172] MS/FAB 的实测值 662.78, 理论值 662.25

[0173] [制备例 8] 制备化合物 116

[0174]



[0175] 化合物 8-1 的制备

[0176] 将化合物 7-1 (10 克, 33.8 毫摩尔)、二苯并 [b, d] 呋喃 -4- 基硼酸 (8.6 克, 40.56 毫摩尔)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 克, 1.7 毫摩尔)、 K_2CO_3 (34 克, 321 毫摩尔)、60 毫升甲苯、12 毫升 EtOH 和 12 毫升纯化水进行混合, 再在 120°C 下搅拌 15 小时。反应终止后, 将所得混合物静置, 除去水层, 然后将有机层浓缩。然后进行硅胶柱纯化, 得到化合物 8-1 (10.2 克, 78%)。

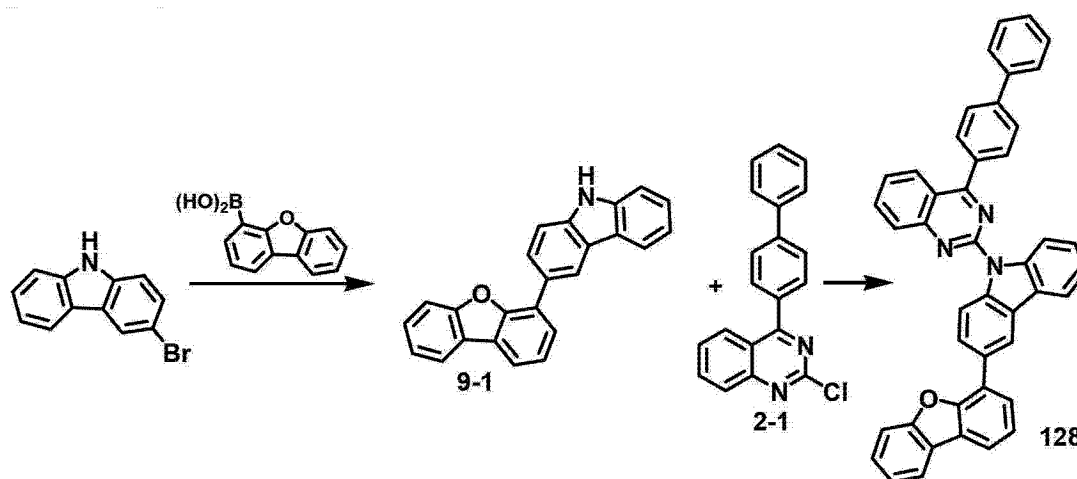
[0177] 化合物 116 的制备

[0178] 将化合物 8-1 (3 克, 7.8 毫摩尔) 和化合物 2-1 (2.1 克, 7.8 毫摩尔) 悬浮于 30 毫升 DMF 中, 在室温条件下添加 60% NaH (376 毫克, 9.4 毫摩尔), 将该混合物搅拌 12 小时。添加 500 毫升纯化水, 并在减压条件下对该混合物进行过滤。依次用 MeOH/EA、DMF 和 EA/THF 对获得的固体进行研磨。将获得的产物溶解于 MC 中, 二氧化硅过滤, 并用 MeOH/EA 进行研磨, 得到化合物 116 (2.4 克, 46%)。

[0179] MS/FAB 的实测值 663.76, 理论值 663.23

[0180] [制备例 9] 制备化合物 128

[0181]



[0182] 化合物 9-1 的制备

[0183] 将 3-溴-9H-咔唑 (5 克, 20.32 毫摩尔)、二苯并 [b, d] 呋喃-4-基硼酸 (4.7 克, 22.35 毫摩尔)、 K_2CO_3 (7 克, 50.79 毫摩尔)、 $Pd(PPh_3)_4$ (1.17 克, 1.01 毫摩尔)、100 毫升甲苯、25 毫升 EtOH 和 25 毫升纯化水进行混合, 再在 $100^\circ C$ 下搅拌 3 小时。反应终止后, 将该混合物冷却至室温, 将其静置, 除去水层。将有机层浓缩, 再使用硅胶柱进行纯化, 得到化合物 9-1 (4.3 克, 64%)。

[0184] 化合物 128 的制备

[0185] 将化合物 2-1 (3 克, 8.99 毫摩尔) 和化合物 9-1 (3.14 克, 9.89 毫摩尔) 悬浮于 50 毫升无水 DMF 中, 在室温下添加 60% NaH (0.54 克, 13.5 毫摩尔)。室温下搅拌该混合物 5 小时。反应终止后, 逐滴加入 3 毫升 MeOH, 由于过量的 MeOH 而获得固体, 进行硅胶柱纯化、用 EA 进行悬浮, 过滤, 再用 THF 进行结晶, 得到化合物 128 (1 克, 18%)。

[0186] MS/FAB 的实测值 613.70, 理论值 613.22

[0187] [实施例 1] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0188] 使用本发明的有机电子材料的化合物制造 OLED 器件。首先, 将由玻璃制成的用于 OLED 的透明电极 ITO 薄膜 ($15 \Omega / \square$) (购自三星康宁公司 (Samsung-Corning)) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声清洗, 在使用之前保存于异丙醇中。然后, 将 ITO 基片装在真空沉积设备的基片夹 (folder) 中, 将 $N^1, N^{1'} - ([1, 1' - \text{联苯基}] - 4, 4' - \text{二基}) - 2$ ($N^1 - (\text{萘} - 1 - \text{基}) - N^4, N^4 - \text{二苯基苯} - 1, 4 - \text{二胺}$) 置于真空沉积设备的小室 (cell) 中, 然后排气至室内真空度最高达到 10^{-6} 托。接着, 向所述小室施加电流使其蒸发, 从而在 ITO 基片上沉积厚度为 60 纳米的空穴注入层。随后, 将 $N, N' - \text{二}(4 - \text{联苯基}) - N, N' - \text{二}(4 - \text{联苯基}) - 4, 4' - \text{二氨基联苯基}$ 置于真空沉积设备的另一个小室中, 通过向该小室施加电流以使 NPB 蒸发, 从而在所述空穴注入层上沉积厚度为 20 纳米的空穴传输层。在形成空穴注入层和空穴传输层后, 在其上面形成电致发光层, 具体如下。在真空气相沉积设备内, 将作为基质的化合物 1 置于一个小室中, 将作为掺杂剂的化合物 D-11 置于另一个小室中。以不同的速率使这两种材料蒸发, 使得发生 4 重量% 的掺杂, 从而厚度为 30 纳米的电致发光层气相沉积在空穴传输层上。随后, 将 2-(4-(9, 10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并 [d] 咪唑置于一个小室中, 将喹啉合锂另一个小室内, 然后将这两种材料以相同的速率进行蒸发, 使得发生 50 重量% 掺杂, 从而在所述电致发光层上气相沉积厚度为 30 纳米的电子传输层。接着, 气相沉积厚度为 2 纳米的 Liq (喹啉合锂) 作为电子注入层, 然

后使用另一真空气相沉积设备来气相沉积厚度为 150 纳米的 Al 阴极,从而制得 OLED。

[0189] 在使用前,用于 OLED 器件的各化合物通过在 10^{-6} 托下真空升华得以纯化。

[0190] 结果为,证实在 4.4V 的电压下电流流动为 8.8 毫安/厘米²,并且发射 900cd/m² 的红光。

[0191] [实施例 2] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0192] 使用与实施例 1 相同的方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,在电致发光层中使用化合物 2 作为基质材料,并使用 D-7 作为掺杂剂。

[0193] 结果为,证实在 4.9V 的电压下电流流动为 22.9 毫安/厘米²,并且发射 2710cd/m² 的红光。

[0194] [实施例 3] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0195] 使用与实施例 1 相同的方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,在电致发光层中使用化合物 25 作为基质材料。

[0196] 结果为,证实在 4.8V 的电压下电流流动为 16.9 毫安/厘米²,并且发射 1780cd/m² 的红光。

[0197] [实施例 4] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0198] 使用与实施例 1 相同的方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,在电致发光层中使用化合物 37 作为基质材料,并使用 D-7 作为掺杂剂。

[0199] 结果为,证实在 5.5V 的电压下电流流动为 41.2 毫安/厘米²,并且发射 4800cd/m² 的红光。

[0200] [实施例 5] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0201] 使用与实施例 1 相同的方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,在电致发光层中使用化合物 128 作为基质材料,并使用 D-7 作为掺杂剂。

[0202] 结果为,证实在 4.2V 的电压下电流流动为 8.7mA/cm²,并且发射 900cd/m² 的红光。

[0203] [实施例 6] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0204] 使用与实施例 1 相同的方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,在电致发光层中使用化合物 139 作为基质材料,并使用 D-7 作为掺杂剂。

[0205] 结果为,证实在 4.1V 的电压下电流流动为 3.2mA/cm²,并且发射 400cd/m² 的红光。

[0206] [比较例 1] 使用现有技术的电致发光材料的 OLED 器件的电致发光性质

[0207] 通过与实施例 1 相同的方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,使用 4,4'-N,N'-二吡啶-联苯基作为基质以及化合物 D-11 作为掺杂剂通过气相沉积获得电致发光层,使用二(2-甲基-8-羟基喹啉合(quinolinato))4-苯基苯酚铝(III)在所述电致发光层和电子传输层之间气相沉积获得厚度为 10 纳米的空穴阻挡层。

[0208] 结果为,证实在 8.2V 的电压下电流流动为 20.0mA/cm²,并且发射 1000cd/m² 的红光。

[0209] 证实相比于常规材料,本发明的有机电致发光化合物展现出优异的电致发光性质。使用本发明的有机电致发光化合物作为基质材料的器件能展现出优异的电致发光性质并能够降低工作电压,从而增加功率效率,并进而改进功率消耗。

[0210] 虽然出于阐述的目的描述了本发明的优选实施方式,但是本领域技术人员应理解,各种改进、增加和替代方式也是可能的,不背离所附权利要求书所限定的本发明的范围

和精神。

[0211] 工业应用性

[0212] 根据本发明,有机电致发光化合物可具有高发光效率并且可具有优异的材料寿命,可用于制备具有极优越工作寿命的 OLED 器件。