



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103703003 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201280036650. 0 *C07D 401/14* (2006. 01)
(22) 申请日 2012. 06. 08 *C07D 405/14* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C07D 409/14* (2006. 01)
10-2011-0055657 2011. 06. 09 KR *C07D 491/048* (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C09K 11/06* (2006. 01)
2014. 01. 23 *H01L 51/50* (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2012/004530 2012. 06. 08
(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/169821 EN 2012. 12. 13
(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 李美子 赵英俊
(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
(51) Int. Cl.
C07D 487/04 (2006. 01)
C07D 401/04 (2006. 01)

权利要求书6页 说明书17页

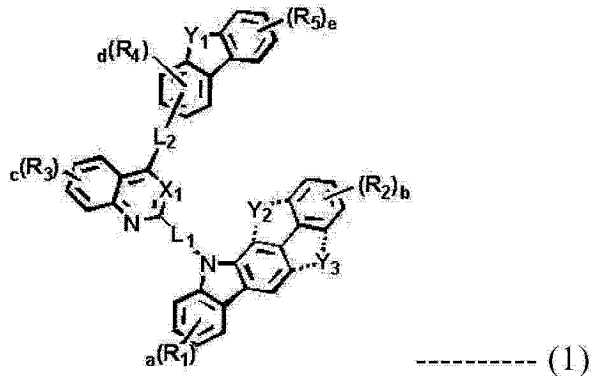
(54) 发明名称

用于有机电子材料的新化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及新颖的化合物以及包含该化合物的有机电致发光器件。由于本发明的化合物具有很高的的传输电子效率,因而在制备器件时可以防止结晶。此外,所述化合物具有良好的成层性,可改善器件的电流特性。因此,它们可制备出具有较低的驱动电压和提高的功率效率的有机电致发光器件。

1. 一种以下通式 1 表示的化合物：



式中，

L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 3 元至 30 元杂亚芳基、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基或者取代或未取代的 (C6-C30) 环亚烷基；

X_1 表示 CH 或 N；

Y_1 至 Y_3 各自独立地表示 -O-、-S-、 $-CR_6R_7-$ 或 $-NR_8-$ ，前提是 Y_2 和 Y_3 不同时存在；

R_1 至 R_5 各自独立地表示氢、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 3 元至 30 元杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5 元至 7 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、 $-NR_{11}R_{12}$ 、 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-SR_{16}$ 、 $-OR_{17}$ 、氰基、硝基或羟基；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环的 (C5-C30) 脂环或芳环，其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子代替；

R_6 至 R_8 和 R_{11} 至 R_{17} 各自独立地表示氢、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 3 元至 30 元杂芳基；取代或未取代的 5 元至 7 元杂环烷基、或取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基；或者它们与相邻取代基相连以形成螺环或稠合的螺环；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环的 (C5-C30) 脂环或芳环，其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子代替；

a、b、c 和 e 各自独立地表示 1-4 的整数，当 a、b、c 或 e 是大于或等于 2 的整数时，每一个 R_1 、每一个 R_2 、每一个 R_3 或每一个 R_5 是相同或不同的；

d 表示 1-3 的整数；当 d 是大于或等于 2 的整数时，每一个 R_4 是相同或不同的；以及所述杂环烷基和杂（亚）芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。

2. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，所述 L_1 和 L_2 、 R_1 至 R_5 、 R_6 至 R_8 以及 R_{11} 至 R_{17} 基团中所述取代的（亚）烷基、取代的烯基、取代的炔基、取代的环亚烷基、取代的环烷基、取代的杂环烷基、取代的（亚）芳基、取代的杂（亚）芳基和取代的芳环的取代基各自独立地是至少一种选自下组的基团：氘；卤素；未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基；(C6-C30) 芳基；未取代的或用 (C1-C30) 烷基或 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基；(C3-C30) 环烷基；3 元至 7 元杂环烷基；三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基；三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基；二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基；(C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基；(C2-C30) 烯基；(C2-C30) 炔基；氰基；咪唑基；二 (C1-C30) 烷基氨基；未取代的或被 (C1-C30) 烷基取代的二 (C6-C30) 芳基氨基；(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基；二 (C6-C30) 芳基硼基；二 (C1-C30) 烷基硼基；(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基硼基；(C6-C30)

芳基 (C1-C30) 烷基 ; (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基 ; 羧基 ; 硝基和羟基。

3. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 所述 L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、3 元至 30 元杂亚芳基、(C6-C30) 亚芳基或 (C6-C30) 环亚烷基 ;

X_1 是 CH 或 N ;

Y_1 至 Y_3 各自独立地表示 -O-、-S-、-CR₆R₇- 或 -NR₈-, 前提是 Y_2 和 Y_3 不同时存在 ;

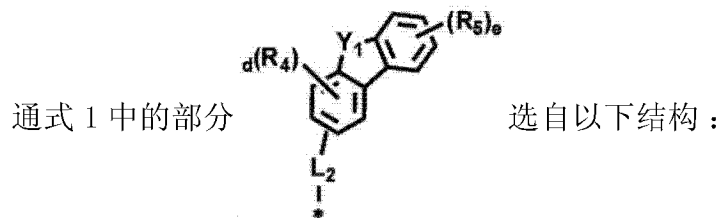
R_1 至 R_5 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基、N- 唑基、-NR₁₁R₁₂ 或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅ ; 或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环的 (C5-C30) 脂环或芳环, 其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代 ;

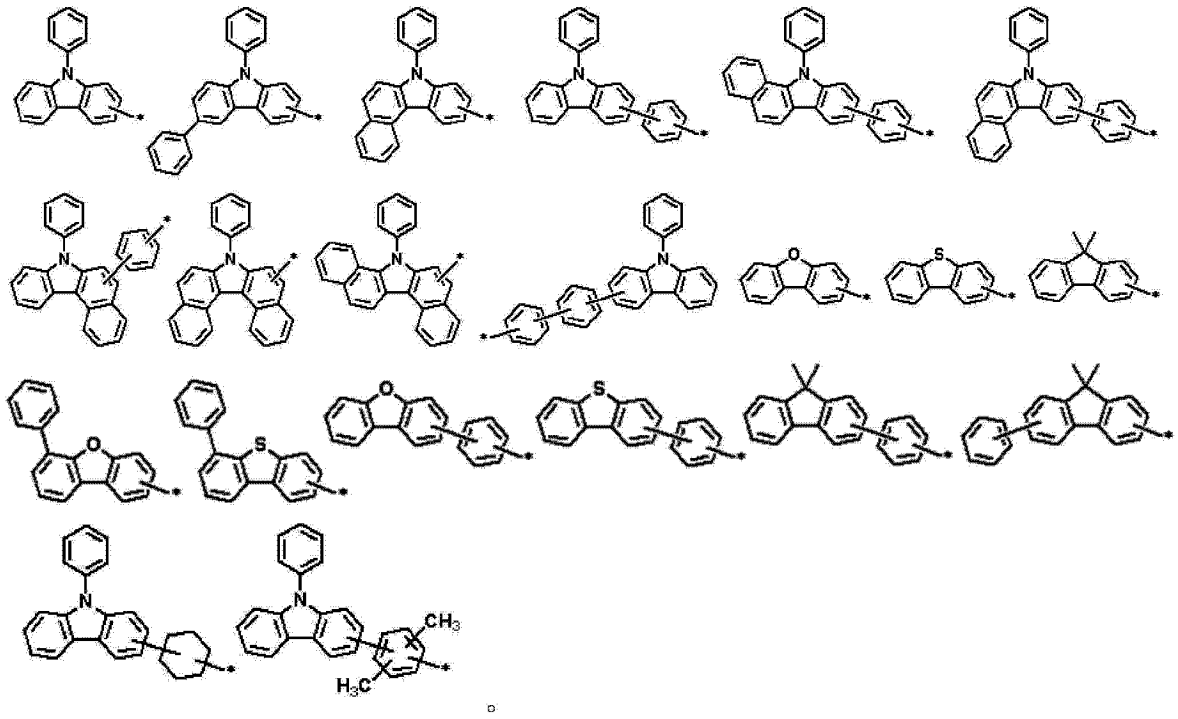
R_6 至 R_8 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基 ; 或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环的 (C5-C30) 脂环或芳环, 其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代 ;

R_{11} 至 R_{15} 各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基 ; 以及

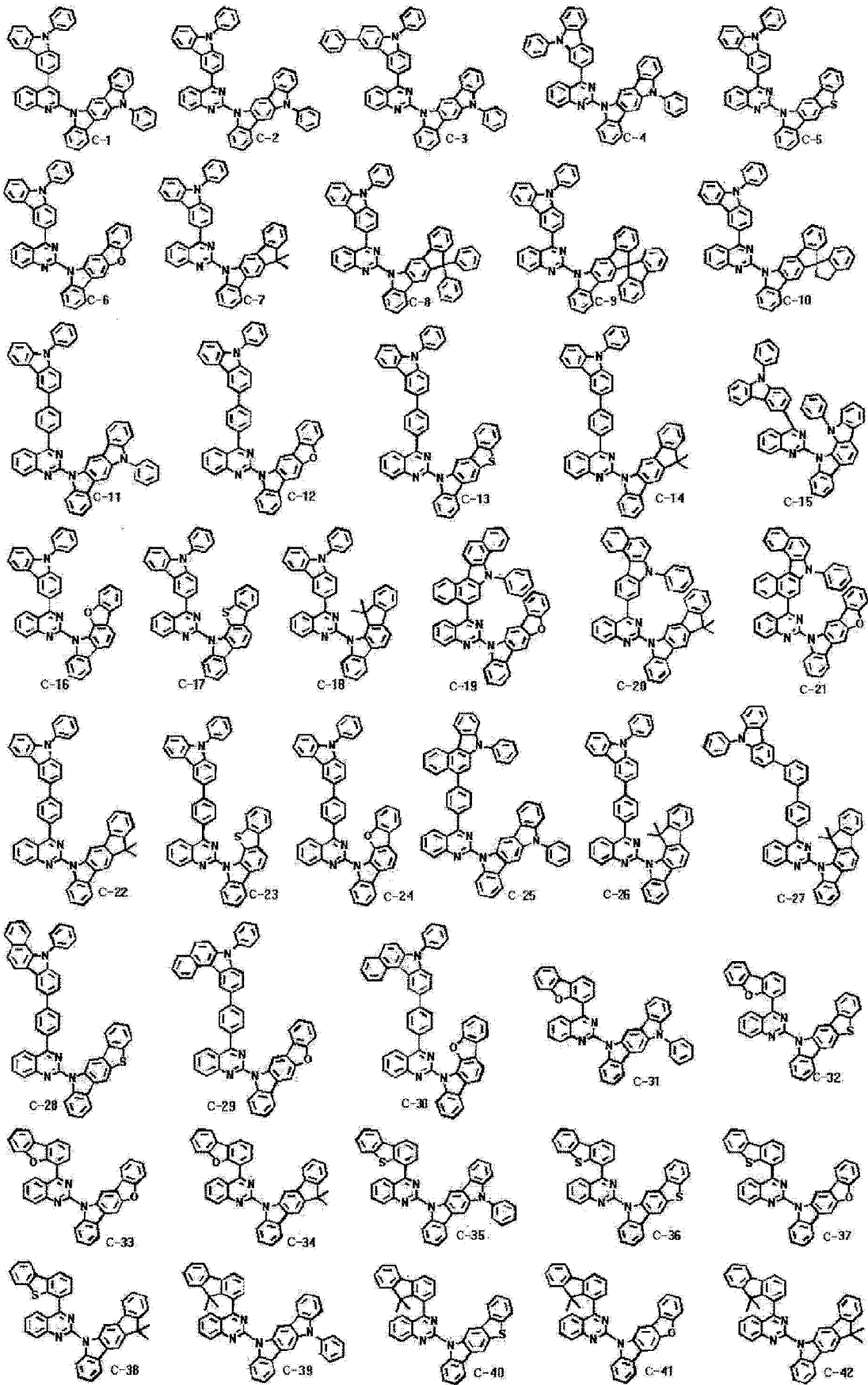
所述 L_1 和 L_2 中的亚芳基、杂亚芳基和环亚烷基, 以及 R_1 至 R_5 和 R_{11} 至 R_{15} 中的烷基、芳基和杂芳基可以被至少一个选自以下的基团取代 : 氘 ; 卤素 ; 未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基 ; (C6-C30) 芳基 ; (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基 ; 未取代的或被 (C1-C30) 烷基或 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基 ; (C3-C30) 环烷基 ; 三 (C6-C30) 芳基甲基硅烷基 ; 未取代的或被 (C1-C30) 烷基取代的二 (C6-C30) 芳基氨基 ; 以及 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基。

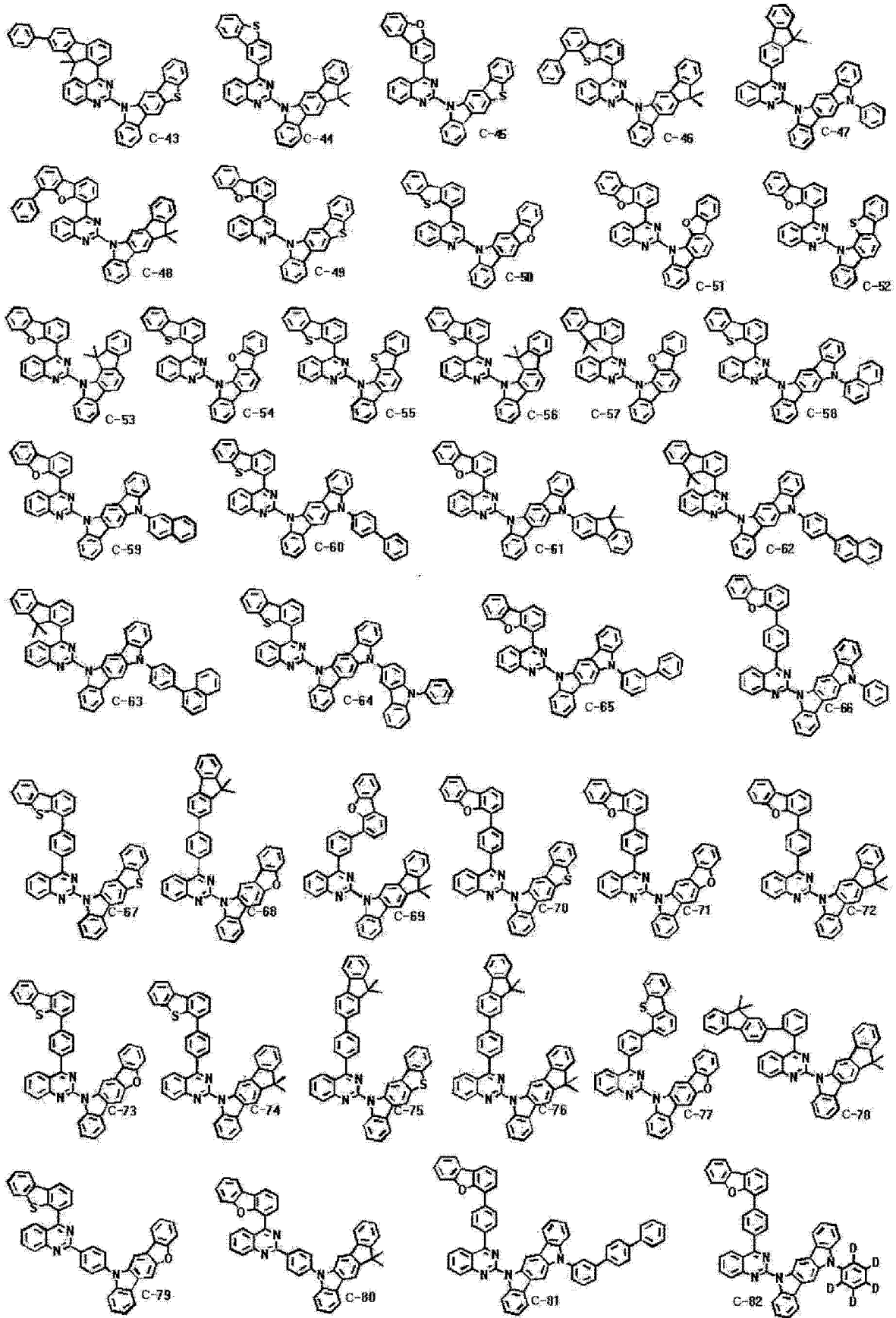
4. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于,

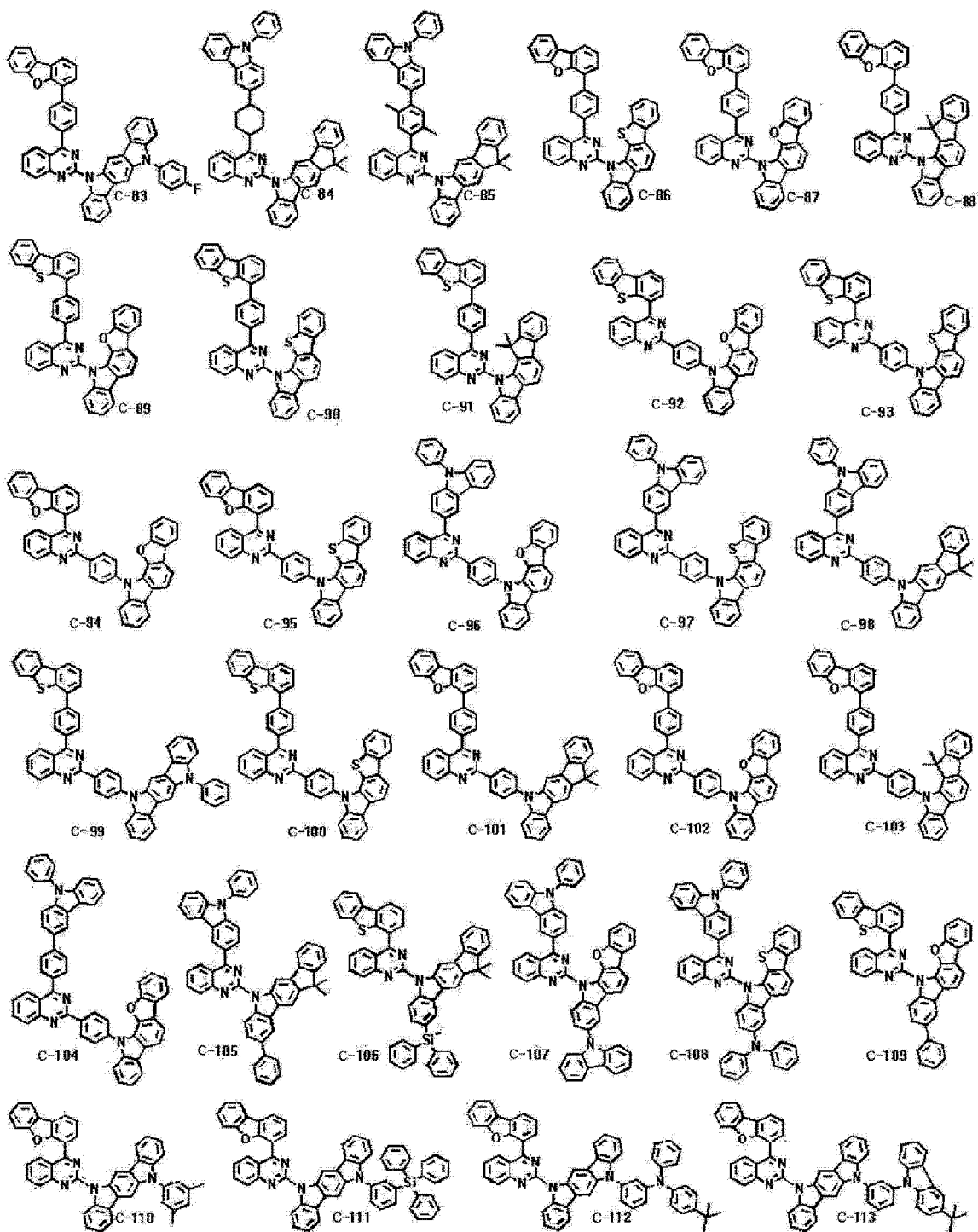




5. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于,所述由通式 1 表示的化合物选自下组:







6. 一种包含如权利要求 1 所述的化合物的有机电致发光器件。

用于有机电子材料的新化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件

发明领域

[0001] 本发明涉及用于有机电子材料的新化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件。

[0002] 发明背景

[0003] 电致发光(EL)器件是一种自发光器件,其相对于其他类型的显示器件的优势在于提供了更宽的可视角、更高的对比度并具有更快速的响应时间。伊斯曼柯达公司(Eastman Kodak)通过使用小分子(芳族二胺)和铝配合物作为形成发光层的材料,首先开发了一种有机EL器件[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

[0004] 有机EL器件中决定发光效率的最重要的因素是发光材料。迄今为止,荧光材料被广泛地用作发光材料。但是,从电致发光机理来看,磷光材料理论上能显示出比荧光材料高四(4)倍的发光效率。因此,近年来,人们已经对磷光材料进行了研究。铱(III)络合物是众所周知的磷光材料,包括二(2-(2'-苯并噻吩基)-吡啶根合-N, C3')(乙酰丙酮酸根合)铱((acac)Ir(btp)₂)、三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₃)和二(4,6-二氟苯基吡啶合-N, C2)吡啶甲酸根合(picolinato)铱(Firpic),分别作为红色、绿色和蓝色材料。特别是近来在日本、欧洲和美国,人们正在对大量磷光材料进行研究。

[0005] 目前,已知4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)是最广泛用作磷光物质的基质材料。此外,已知具有高效率的有机EL器件使用浴铜灵(BCP)或二(2-甲基-8-羟基喹啉合(quinolate))(4-苯基苯酚)铝(III)(BA1q)用于空穴阻挡层;日本先锋公司(Pioneer)等开发了一种高性能有机EL器件,其采用了BA1q的衍生物作为基质材料。

[0006] 虽然这些含磷基质材料提供了优良的发光特性,但是它们具有如下缺点:(1)由于它们的低玻璃化转变温度和差的热稳定性,所以在真空的高温沉积过程中它们可能发生分解。(2)因为有机EL器件的功率效率是由[(π /电压)×电流效率]确定的,功率效率与电压成反比,因此应当采用较高的功率效率从而降低功耗。虽然包含磷光材料的有机EL器件提供比包含荧光材料的有机EL器件更高的电流效率(cd/A),但是当常规材料例如BA1q或CBP用作磷光基质材料时,相比采用荧光材料的有机EL器件,必须采用高得多的驱动电压。因此,对于功率效率(lm/W)而言没有可取之处。(3)此外,有机EL器件的工作寿命较短,并且仍然需要改善发光效率。

[0007] 国际专利公开第W02006/049013号揭示了用于有机电致发光材料的化合物,所述化合物具有稠合双环基团作为骨架结构。但是,该文献没有揭示稠合的咔唑化合物,该化合物被含氮稠合双环基团取代,该稠合双环基团被芳环稠合的杂环烷基或环烷基取代。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明的目的是提供一种用于有机电子材料的化合物,该化合物具有优良的结构,使得器件具有高发光效率和长工作寿命并具有合适的色坐标;本发明还提供了一种采

[0026] 下面将详细描述本发明。但是，以下描述是用于解释本发明，而不是为了以任意方式限制本发明的范围。

[0027] 本发明涉及用上式 1 表示的用于有机电子材料的化合物以及包含该化合物的有机电致发光器件。

[0028] 本文中，“(C1-C30)(亚)烷基”表示具有 1-30 个碳原子的直链或支链(亚)烷基，其中碳原子的数量优选为 1-20，更优选为 1-10，并且包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等，但不限于此；“(C2-C30)(亚)烯基”表示具有 2-30 个碳原子的直链或支链(亚)烯基，其中碳原子的数量优选为 2-20，更优选为 2-10，并且包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基丁-2-烯基等，但不限于此；“(C2-C30)炔基”是具有 2-30 个碳原子的直链或支链炔基，其中碳原子的数量优选为 2-20，更优选为 2-10，并且包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基戊-2-炔基等，但不限于此；“(C1-C30)烷氧基”是具有 1-30 个碳原子的直链或支链烷氧基，其中碳原子的数量优选为 1-20，更优选为 1-10，并且包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、1-乙基丙氧基等，但不限于此；“(C3-C30)环烷基”是具有 3-30 个碳原子的单环烃或多环烃，其中碳原子的数量优选为 3-20，更优选为 3-7，并且包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等，但不限于此；“(C6-C30)环亚烷基”是从具有 6-30 个，优选具有 6-20 个，更优选具有 6 或 7 个碳原子的环烷基去除一个氢形成的；“5 元至 7 元杂环烷基”是具有至少一个杂原子和 5-7 个环骨架原子的环烷基，所述杂原子选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P，优选选自 N、O 和 S，并且包括四氢呋喃、吡咯烷、四氢噻吩(thiolan)、四氢吡喃等，但不限于此；“(C6-C30)(亚)芳基”是衍生自具有 6-30 个碳原子的芳烃的单环或稠环，其中碳原子的数量优选为 6-20，更优选为 6-12，并且包括苯基、联苯基、三联苯基、萘基、茚基、菲基、蒽基、茛满基、茛基、苯并[9,10]菲基、芘基、并四苯基(tetracenylyl)、芘基(perylenylyl)、蒽基(chrysenylyl)、萘并萘基(naphthacenylyl)、荧蒽基(fluoranthenylyl)等，但不限于此；“3 元至 30 元杂(亚)芳基”是具有至少一个、优选 1-4 个杂原子和 3-30 个环骨架原子的芳基，所述杂原子选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P；其是单环或与至少一个苯环稠合的稠环；其优选具有 5-21 个、更优选具有 5-12 个环骨架原子；其可以是部分饱和的；其可以将至少一个杂芳基或芳基基团与杂芳基通过单键连接形成；并且其包括单环型杂芳基，包括呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基(furazanylyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等；以及稠环型杂芳基，包括苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁唑基、异吡啶基、吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、咪唑基、吩噻嗪基、菲啶基、苯并间二氧杂环戊烯基等，但不限于此。此外，“卤素”包括 F、Cl、Br 和 I。

[0029] 本文所用术语“取代或未取代的”中的“取代”指的是某个官能团中的氢原子被另一个原子或基团(即取代基)取代。

[0030] L_1 、 L_2 、 R_1 至 R_5 、 R_6 至 R_8 以及 R_{11} 至 R_{17} 基团中所述取代的(亚)烷基、取代的烯基、取代的炔基、取代的环亚烷基、取代的环烷基、取代的杂环烷基、取代的(亚)芳基、取代的杂(亚)芳基和取代的芳环的取代基各自独立地优选是至少一种选自下组的基团：氘、卤素、未取代的或用卤素取代的(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、未取代的或用(C1-C30)烷

基或 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基、(C3-C30) 环烷基、3 元至 7 元杂环烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、咪唑基、二 (C1-C30) 烷基氨基、未取代的或用 (C1-C30) 烷基取代的二 (C6-C30) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基、二 (C6-C30) 芳基硼基、二 (C1-C30) 烷基硼基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基硼基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、羧基、硝基和羟基；更优选是至少一种选自下组的基团：氘、卤素、未取代的或用卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、未取代的或用 (C1-C30) 烷基或 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基、(C3-C30) 环烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、未取代的或用 (C1-C30) 烷基取代的二 (C6-C30) 芳基氨基和 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基；更优选是至少一种选自下组的基团：氘、氟、甲基、苯基、萘基、联苯基、三苯基甲硅烷基、用叔丁基取代的二苯基氨基、用叔丁基取代的咪唑基。

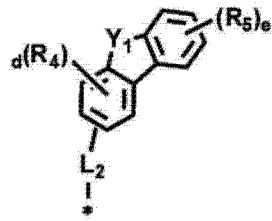
[0031] 在以上通式 1 中， L_1 和 L_2 各自独立地优选是单键、未取代的或用 (C1-C6) 烷基取代的 (C6-C12) 亚芳基，或未取代的 (C6-C30) 环亚烷基，更优选为单键、亚苯基、亚联苯基、二甲基亚苯基或亚环己基。

[0032] 在以上通式 1 中， Y_1 至 Y_3 各自独立地表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR_6R_7-$ 或 $-NR_8-$ ，其中 R_6 和 R_8 各自独立地优选是氢、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、或取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环的 (C5-C30) 脂环或芳环，其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代；更优选为 (C1-C6) 烷基；未取代的或被氘取代的 (C6-C20) 芳基、卤素、(C1-C6) 烷基、(C6-C12) 芳基、三 (C6-C12) 芳基甲硅烷基、被 (C1-C6) 烷基取代的二 (C6-C12) 芳基氨基或者被 (C1-C6) 烷基取代的 5 元至 21 元杂芳基；未取代的或被 (C6-C12) 芳基取代的 5 元至 21 元杂芳基；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环 (C5-C30) 脂环或芳环；更优选甲基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、萘基苯基、被氘取代的苯基、被氟取代的苯基、被甲基取代的苯基、被三苯基甲硅烷基取代的苯基、被二苯基氨基取代的苯基，其中所述二苯基氨基被叔丁基取代；被咪唑基取代的苯基，其中所述咪唑基被叔丁基取代；被甲基取代的苄基；或者被苯基取代的咪唑基；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环 (C5-C30) 脂环或芳环。

[0033] 在以上通式 1 中， R_1 至 R_5 各自独立地优选为氢、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 3 元至 30 元杂芳基、N-咪唑基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ ；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环 (C5-C30) 脂环或芳环，其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子取代，其中 R_{11} 至 R_{15} 各自独立地优选为取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基，更优选未取代的 (C1-C6) 烷基、未取代的 (C6-C12) 芳基或未取代的 5 元至 21 元杂芳基，更优选甲基、苯基或咪唑基。

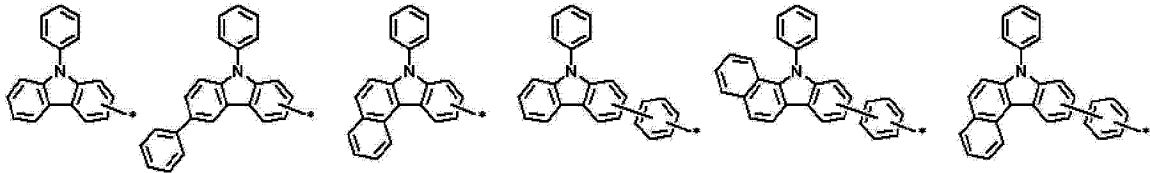
[0034] 在以上通式 1 中， R_1 至 R_5 各自独立地更优选为未取代的 (C6-C20) 芳基、未取代的 5 元至 21 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ ；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环 (C5-C30) 脂环或芳环，更优选苯基、咪唑基、二苯基氨基或甲基二苯基甲硅烷基；它们与相邻取代基相连以形成单环或多环 (C5-C30) 脂环或芳环。

[0035] 在上述通式 1 中,

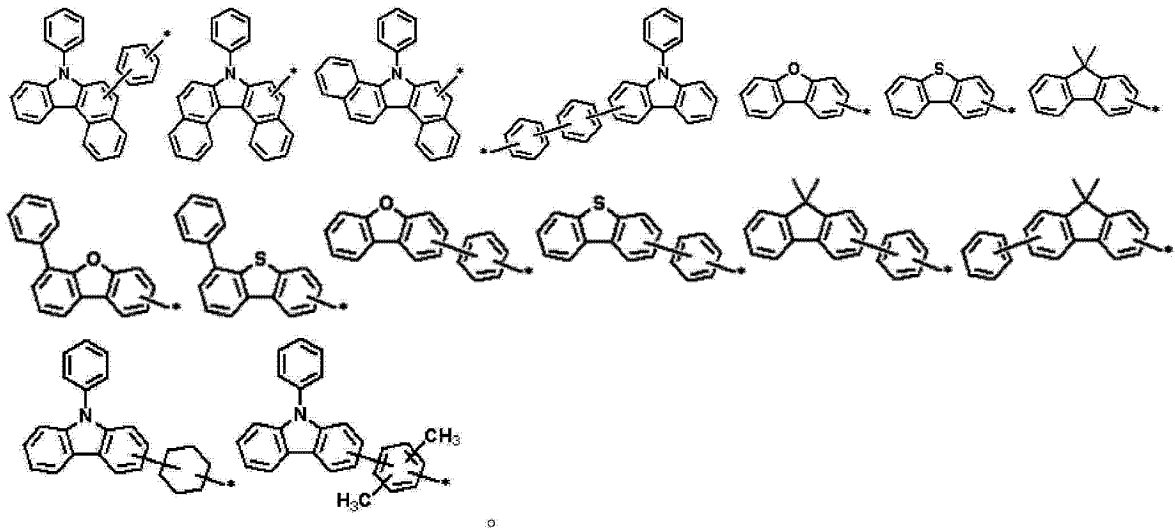


选自以下结构,但不限于此:

[0036]

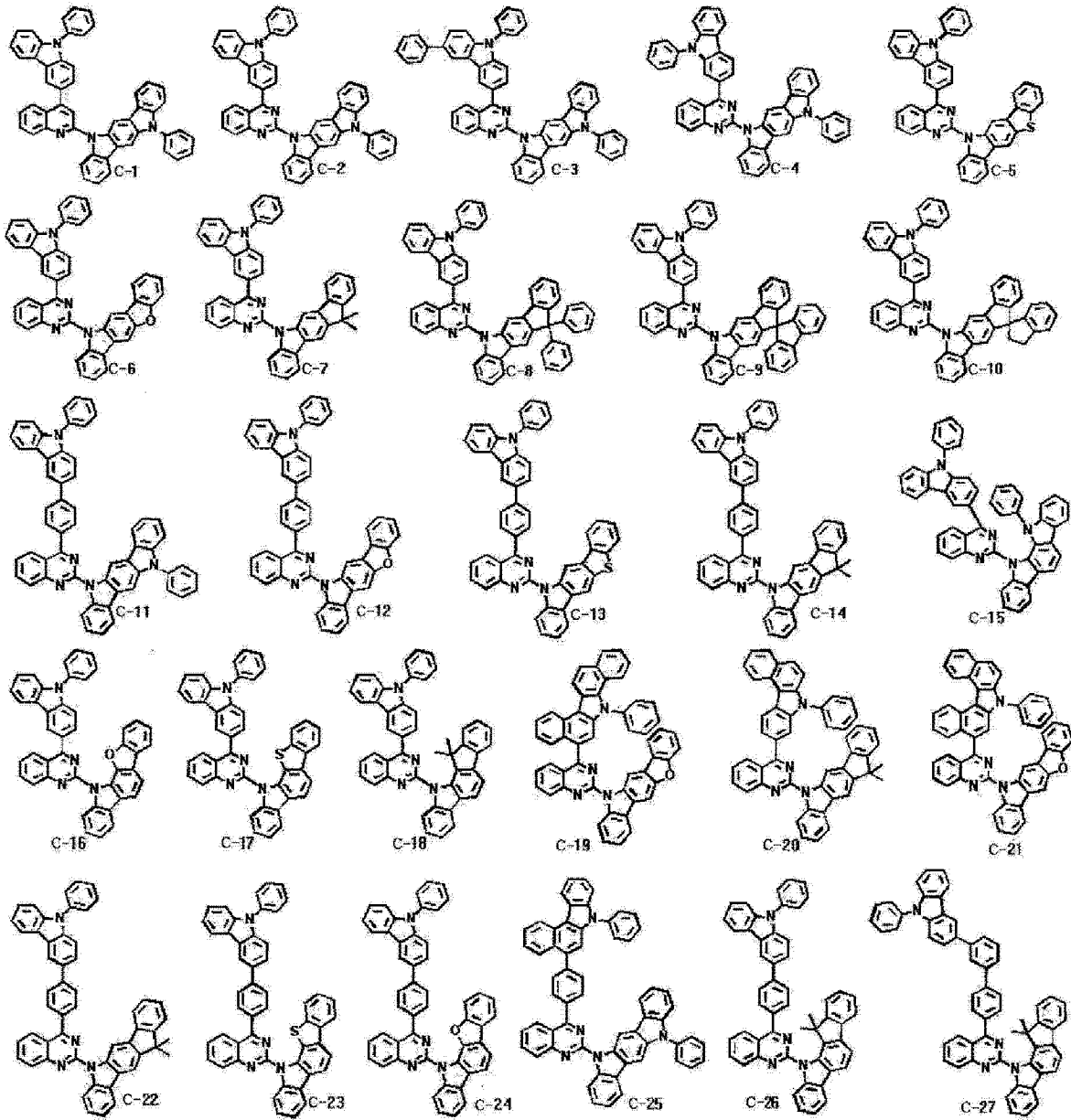


[0037]

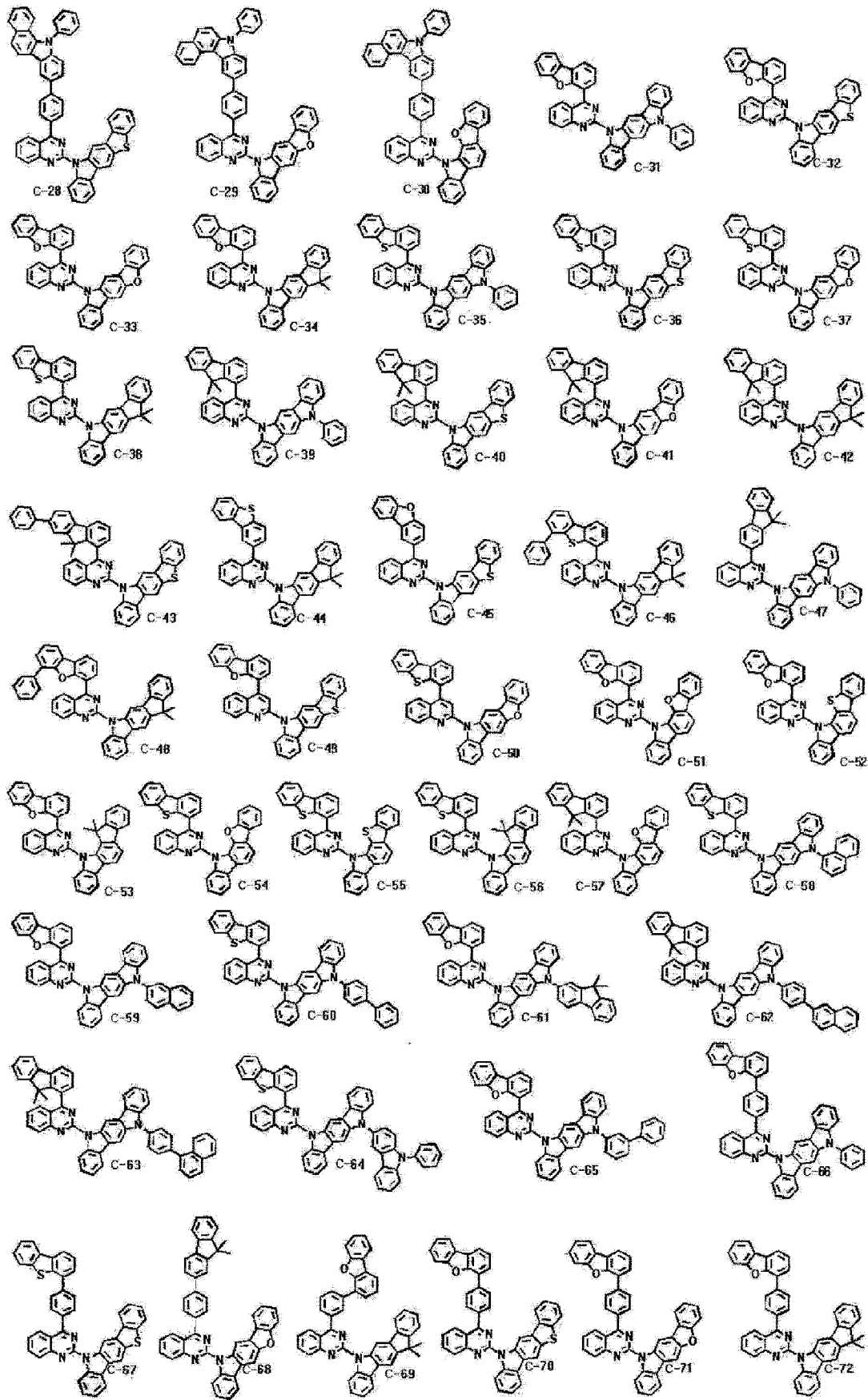


[0038] 本发明的代表性化合物包括以下化合物,但不限于此:

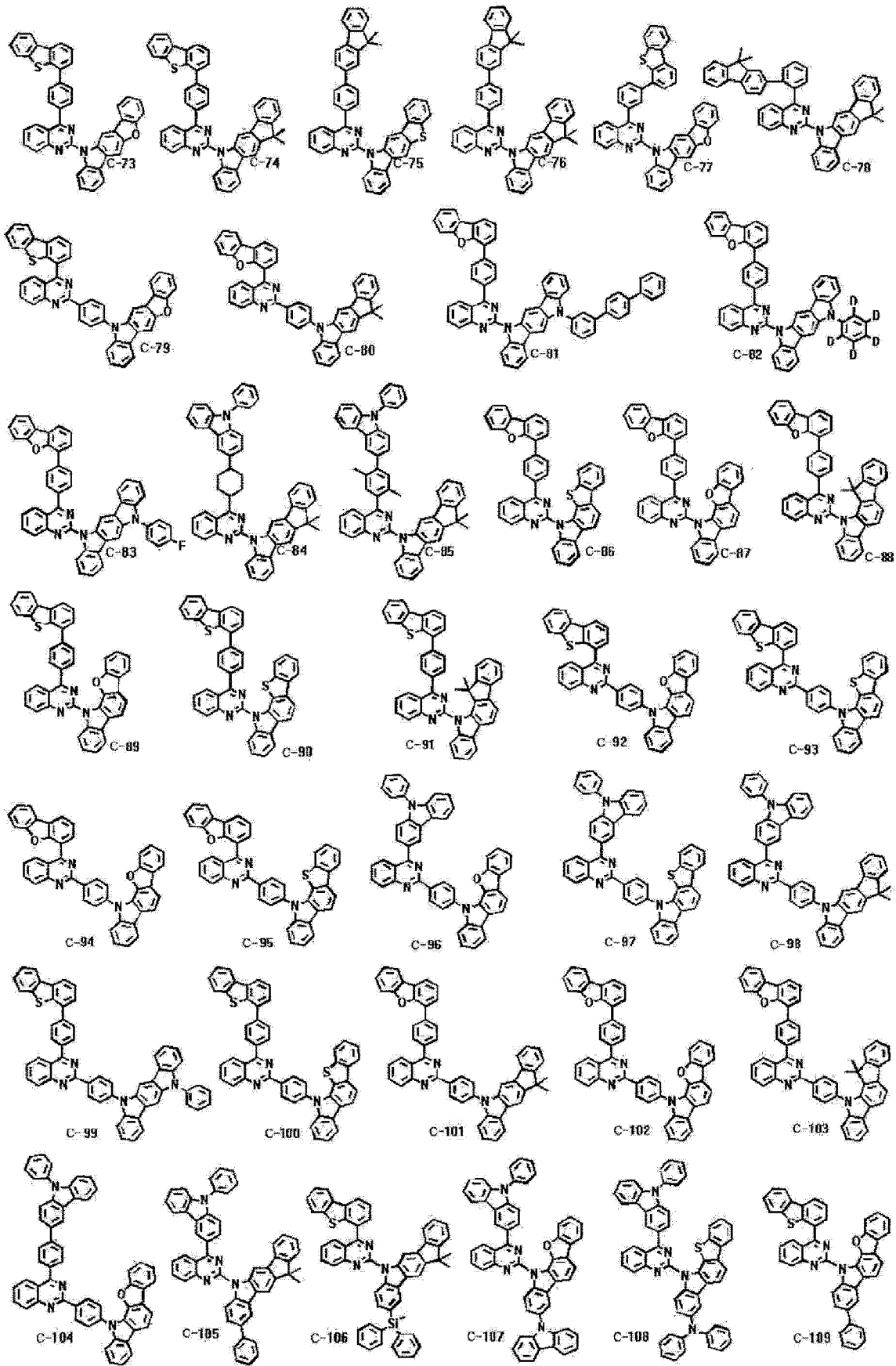
[0039]



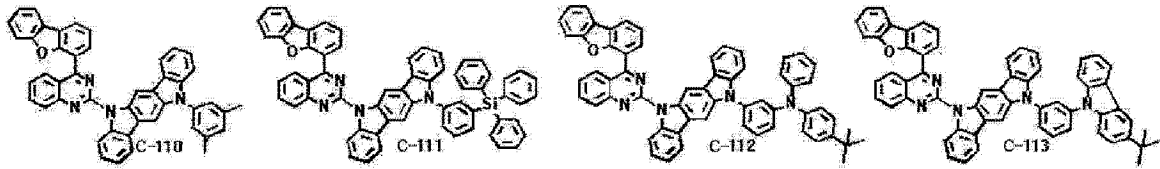
[0040]



[0041]



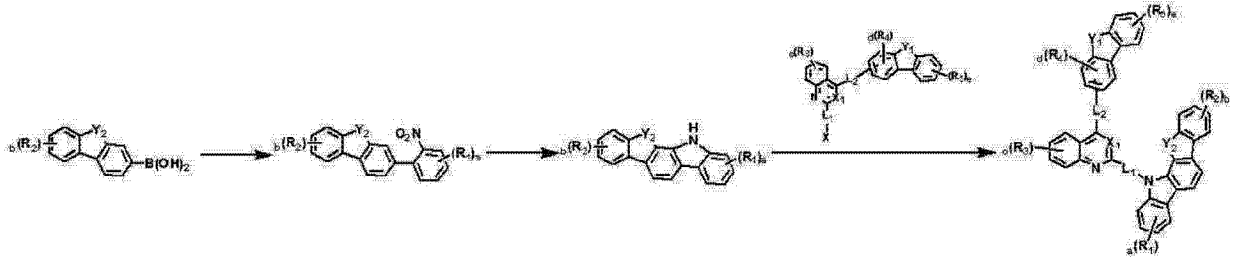
[0042]



[0043] 本发明用于有机电子材料的化合物可通过以下反应方案来制备。

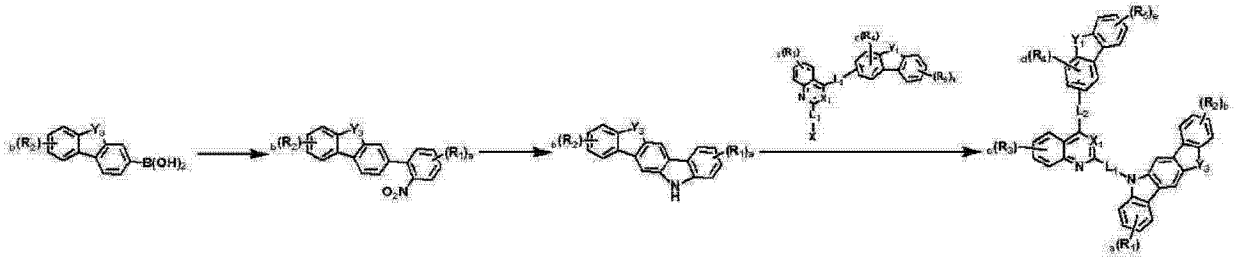
[0044] [反应方案 1]

[0045]



[0046] [反应方案 2]

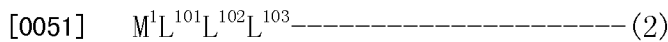
[0047]



[0048] 其中, R₁ 至 R₅、Y₁ 至 Y₃、X₁、L₁、L₂、a、b、c、d 和 e 如上式 1 所定义, X 表示卤素。

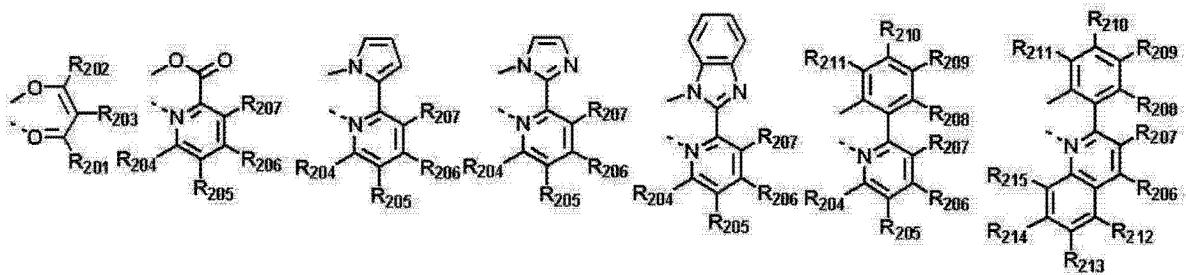
[0049] 此外,本发明提供了一种包含通式 1 化合物的有机电致发光器件。所述有机电致发光器件包括第一电极、第二电极以及所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层。所述有机层包含至少一种本发明通式 1 的化合物。此外,所述有机层包括发光层,其中包含通式 1 的化合物作为基质材料。

[0050] 此外,与本发明的基质材料一起使用用于有机电致发光器件的磷光掺杂剂可选自由以下通式 2 表示的化合物:

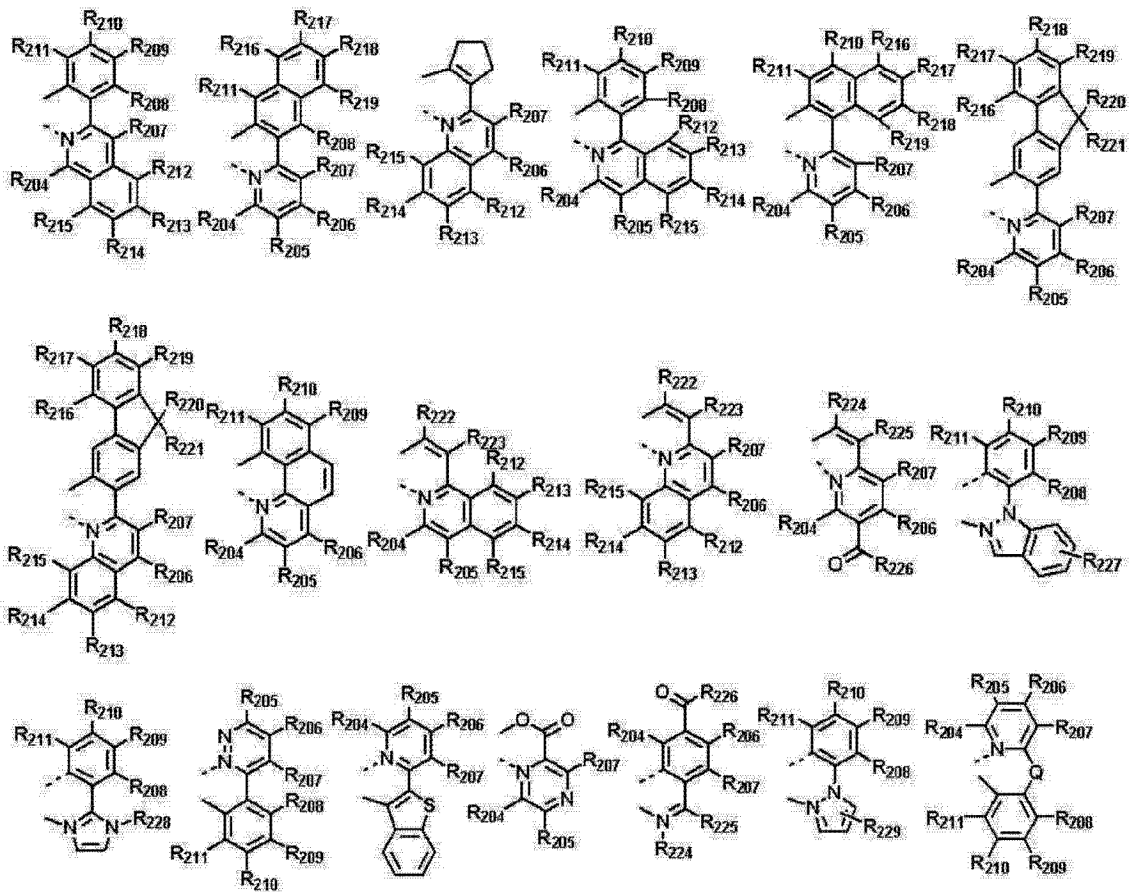


[0052] 其中 M¹ 选自 Ir、Pt、Pd 和 Os ; L¹⁰¹、L¹⁰² 和 L¹⁰³ 各自独立地选自如下结构:

[0053]



[0054]



;

[0055] R_{201} 至 R_{203} 各自独立地表示氢、氘、未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、未取代的或被 (C1-C30) 烷基取代的 (C6-C30) 芳基、或者卤素；


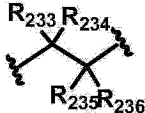
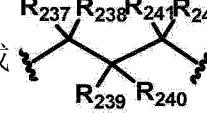
[0056] R_{204} 至 R_{219} 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的单-或二-(C1-C30) 烷基氨基、取代或未取代的单-或二-(C6-C30) 芳基氨基、 SF_5 、取代或未取代的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基或者卤素；

[0057] R_{220} 至 R_{223} 各自独立地表示氢、氘、未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、或者未取代的或被 (C1-C30) 烷基取代的 (C6-C30) 芳基；

[0058] R_{224} 和 R_{225} 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者卤素，或者 R_{224} 和 R_{225} 可通过具有或不具有稠环的 (C3-C12) 亚烷基或 (C3-C12) 亚烯基彼此相连以形成单环或多环的脂环或芳环；

[0059] 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 5 元至 30 元杂芳基或者卤素；

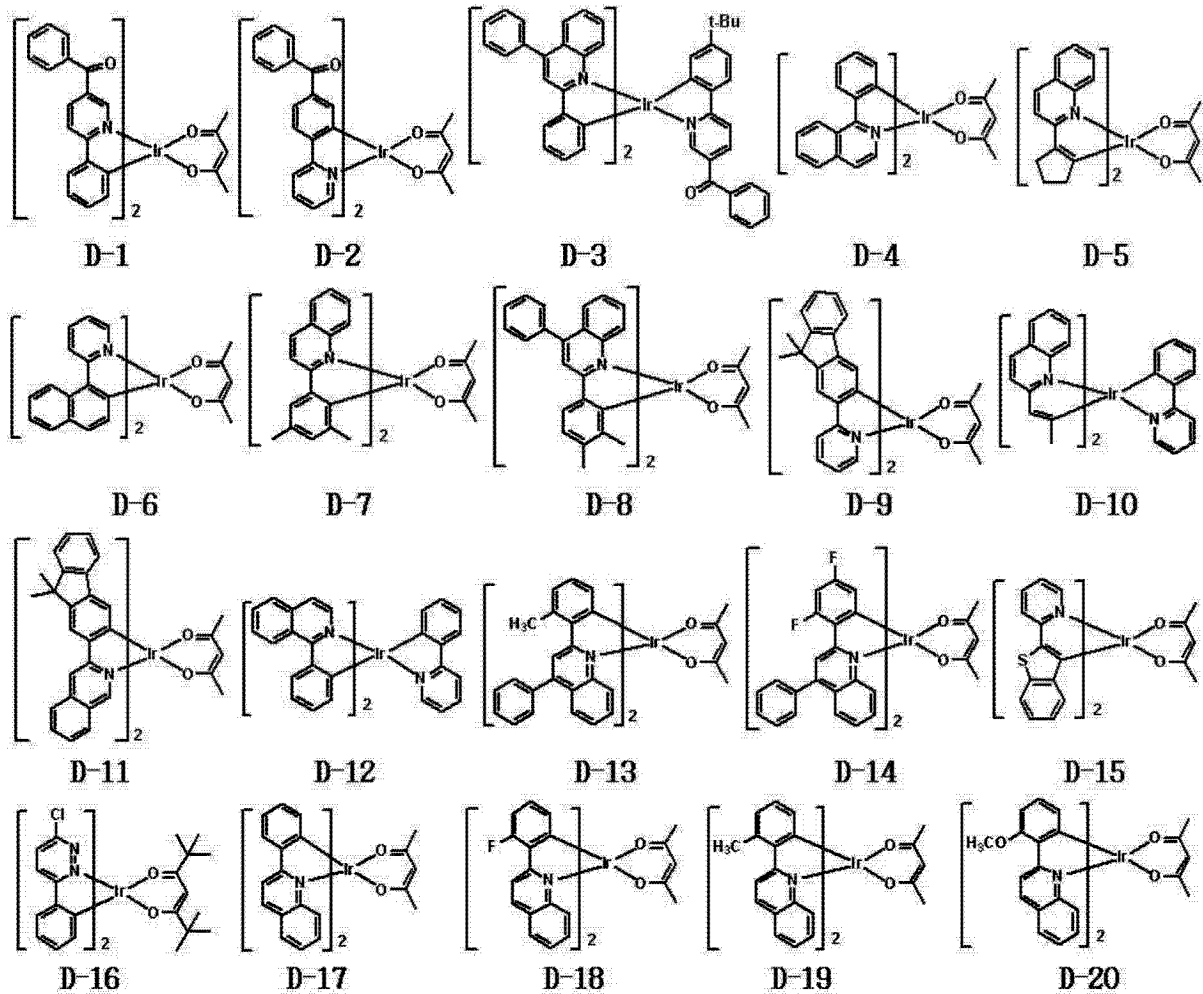
[0060] R_{227} 至 R_{229} 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者卤素；

[0061] Q 表示 、 或 ； R_{231} 至 R_{242} 各自独立地表示氢、

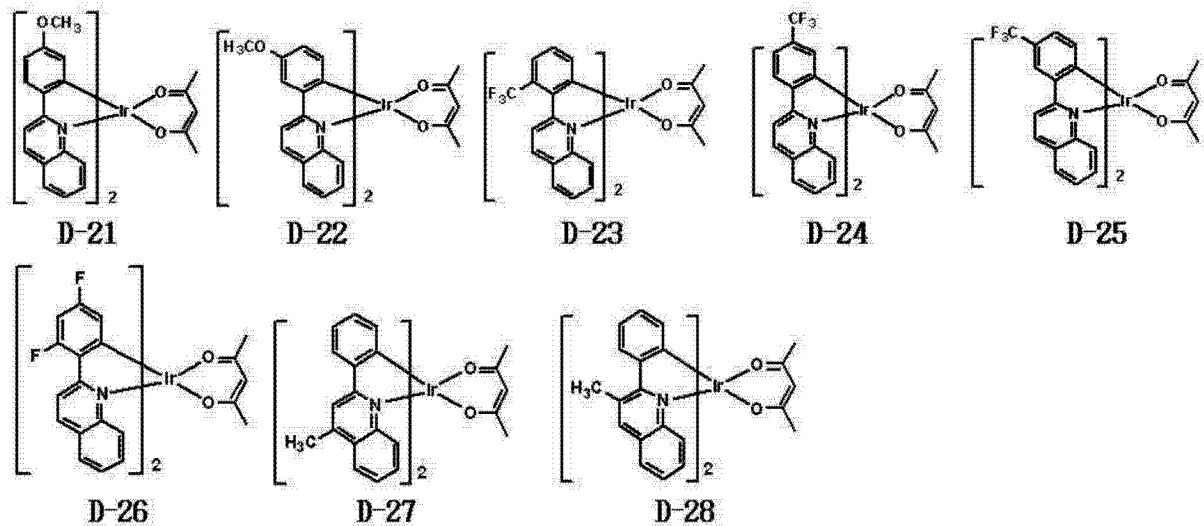
氘、未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、卤素、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、氰基或者取代或未取代的 (C5-C30) 环烷基, 或者 R_{231} 至 R_{242} 中的每一个可通过 (C2-C30) 亚烷基或 (C2-C30) 亚烯基与相邻取代基相连以形成螺环或稠环, 或者可通过 (C2-C30) 亚烷基或 (C2-C30) 亚烯基与 R_{207} 或 R_{208} 相连以形成饱和或不饱和的稠环。

[0062] 通式 2 的掺杂剂包括以下这些, 但不限于此:

[0063]



[0064]



[0065] 除了通式 1 表示的化合物之外,本发明的有机电致发光器件还可包括至少一种选自基于芳胺的化合物和基于苯乙烯基芳胺的化合物的化合物。

[0066] 在本发明的有机电致发光器件中,所述有机层还可包含至少一种选自元素周期表第 1 族金属、第 2 族金属、第四周期过渡金属、第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的有机金属的金属,或者至少一种包含所述金属的络合物。所述有机层可包括发光层和电荷产生层。

[0067] 此外,除了本发明的化合物之外,所述有机电致发光器件可通过进一步包含至少一层发光层来发射白光,所述发光层包含蓝光电致发光化合物、红光电致发光化合物或者绿光电致发光化合物。

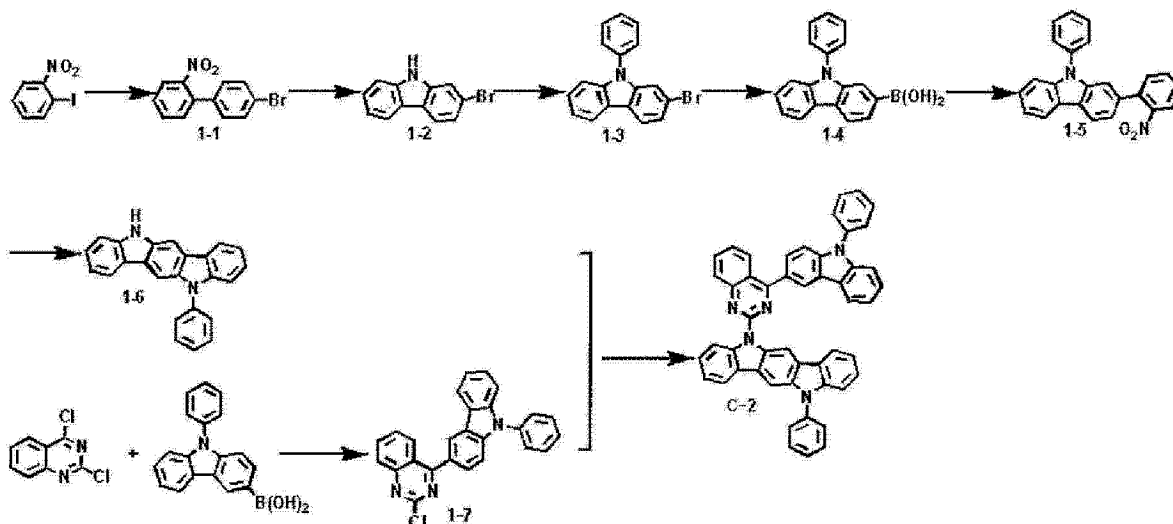
[0068] 优选地,在本发明的有机电致发光器件中,可以在一个或两个电极的内表面上放置至少一层选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(以下称为“表面层”)。具体地,优选将硅或铝的硫属化物(包括氧化物)层放置在电致发光介质层的阳极表面上,将金属卤化物层或金属氧化物层放置在电致发光介质层的阴极表面上。所述表面层为有机电致发光器件提供了工作稳定性。优选地,所述硫属化物包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等;所述金属卤化物包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等;所述金属氧化物包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0069] 优选地,在本发明的有机电致发光器件中,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可放置在电极对中的至少一个表面上。在这种情况下,电子传输化合物被还原成阴离子,这样电子从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。此外,空穴传输化合物被氧化成阳离子,从而空穴从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。优选地,所述氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物,所述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。可以采用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备具有两层或更多层电致发光层并发射白光的电致发光器件。

[0070] 下文参照以下实施例详细描述本发明的用于有机电子材料的化合物、所述化合物的制备方法、以及包含所述化合物的器件的发光性质:

[0071] 制备实施例 1: 化合物 C-2 的制备

[0072]



[0073] 化合物 1-1 的制备

[0074] 将 2-碘苯 (30 克, 120.4 毫摩尔)、4-溴苯基硼酸 (26 克, 132.5 毫摩尔) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (6.9 克, 6.02 毫摩尔) 加入 2M Na_2CO_3 (150 毫升) 和甲苯 (500 毫升) 的混合物中之后, 在 100°C 条件下对该反应混合物进行加热。4 小时后, 将该反应混合物冷却至室温, 用乙酸乙酯 (EA) 萃取, 用蒸馏水洗涤, 用 MgSO_4 干燥, 进行减压蒸馏, 并通过柱过滤以获得化合物 1-1 (28 克, 100.68 毫摩尔, 83.33%)。

[0075] 化合物 1-2 的制备

[0076] 将化合物 1-1 (28 克, 100.68 毫摩尔) 与 300 毫升亚磷酸三乙酯混合之后, 在 150°C 下将反应混合物搅拌 6 小时。将反应混合物冷却至室温, 进行减压蒸馏, 用乙酸乙酯萃取, 并用蒸馏水洗涤。用 MgSO_4 干燥反应混合物, 进行减压蒸馏, 通过柱过滤, 得到化合物 1-2 (11 克, 44.69 毫摩尔, 44.38%)。

[0077] 化合物 1-3 的制备

[0078] 将化合物 1-2 (30 克, 101.29 毫摩尔)、碘苯 (41.3 克, 202.59 毫摩尔)、 CuI (9.6 克, 50.64 毫摩尔) 和 Cs_2CO_3 (82.5 克, 253.2 毫摩尔) 与甲苯 (600 毫升) 混合后, 在 50°C 条件下对反应混合物进行加热。将乙二胺 (EDA) (6.8 毫升, 101.29 毫摩尔) 加入该反应混合物中, 并进行回流搅拌。14 小时后, 将该反应混合物冷却至室温, 且向其中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取反应混合物, 用 MgSO_4 干燥, 进行减压蒸馏, 通过柱过滤, 得到化合物 1-3 (32 克, 85.96 毫摩尔, 84.86%)。

[0079] 化合物 1-4 的制备

[0080] 将化合物 1-3 (32 克, 85.96 毫摩尔) 溶于四氢呋喃 (THF) (300 毫升) 中, 在 -78°C 的温度下向反应混合物中缓慢加入 2.5M $n\text{-BuLi}$ 的己烷 (37.8 毫升, 94.55 毫摩尔) 溶液。1 小时后, 加入硼酸三甲酯 (12.4 毫升, 111.7 毫摩尔)。将反应混合物搅拌 12 小时, 向反应混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取反应混合物, 用 MgSO_4 干燥, 进行减压蒸馏, 通过柱过滤, 得到化合物 1-4 (20 克, 59.31 毫摩尔, 69.00%)。

[0081] 化合物 1-5 的制备

[0082] 将化合物 1-4 (20 克, 59.31 毫摩尔)、1-溴-2-硝基苯 (14.3 克, 71.17 毫摩尔)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.7 克, 2.37 毫摩尔)、2M Na_2CO_3 (75 毫升)、甲苯 (300 毫升) 和乙醇 (70 毫升) 混合后, 对反应混合物进行回流搅拌。5 小时后, 将该反应混合物冷却至室温, 且向反应混合

物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取反应混合物,用 MgSO_4 干燥,进行减压蒸馏,通过柱过滤,得到化合物 1-5 (20 克, 48.25 毫摩尔, 81.36%)。

[0083] 化合物 1-6 的制备

[0084] 将化合物 1-5 (20 克, 48.25 毫摩尔) 与 200 毫升亚磷酸三乙酯混合之后,在 150°C 下将反应混合物搅拌 6 小时。将反应混合物冷却至室温,进行减压蒸馏,用乙酸乙酯萃取,并用蒸馏水洗涤。用 MgSO_4 干燥反应混合物,进行减压蒸馏,通过柱过滤,得到化合物 1-6 (7 克, 18.30 毫摩尔, 37.93%)。

[0085] 化合物 1-7 的制备

[0086] 将 2,4-二氯喹唑啉 (30 克, 151 毫摩尔)、9-苯基-9H-吡唑-3-基硼酸 (15.6 克, 75.3 毫摩尔)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.6 克, 2.3 毫摩尔) 和 Na_2CO_3 (16 克, 150 毫摩尔) 溶于甲苯 (300 毫升) 和蒸馏水 (75 毫升) 的混合物之后,将反应混合物在 90°C 下搅拌 2 小时。对所得有机层进行减压蒸馏,然后用 MeOH 进行研磨。将所得固体溶于二氯甲烷 (MC) 中,通过二氧化硅过滤,然后用 MC 和己烷进行研磨,以得到化合物 1-7 (9.3 克, 51.4%)。

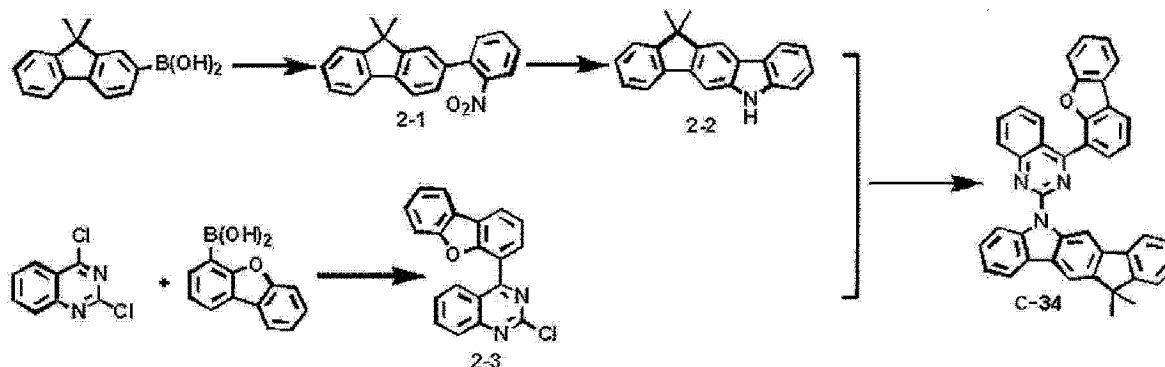
[0087] 化合物 C-2 的制备

[0088] 将化合物 1-6 (4.9 克, 14.7 毫摩尔) 和化合物 1-7 (5 克, 15.8 毫摩尔) 悬浮于 80 毫升二甲基甲酰胺 (DMF) 之后,在室温下向该混合物中加入 60%NaH (948 毫克, 22 毫摩尔)。将所得反应混合物搅拌 12 小时。在添加纯化水 (1L) 之后,对混合物进行减压过滤。所得固体用 MeOH/EA 进行研磨,溶于 MC 中,通过二氧化硅进行过滤,然后用二氯甲烷 (MC) / 正己烷进行研磨,得到化合物 C-2 (5.3g, 51.5%)。

[0089] MS/FAB 的实测值 702 ; 计算值 701.81

[0090] 制备实施例 2 : 化合物 C-34 的制备

[0091]



[0092] 化合物 2-1 的制备

[0093] 将 1-溴-2-硝基苯 (15 克, 0.074 摩尔) 加入 1 升两颈圆底烧瓶中,加入 9,9-二甲基-9H-芴-2-基硼酸 (23 克, 0.096 摩尔)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4.2 克, 0.003 摩尔)、2M Na_2CO_3 (111 毫升) 和 111 毫升乙醇,并加入甲苯 (200 毫升),在 120°C 下将该反应混合物在加热的同时搅拌 3 小时。反应终止之后,用蒸馏水清洗反应混合物,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 干燥所得的有机层,使用旋转蒸发器除去有机溶剂。通过柱色谱纯化所得物质,得到化合物 2-1 (22 克, 95%)。

[0094] 化合物 2-2 的制备

[0095] 将化合物 2-1 (24 克, 0.076 摩尔) 加入 1 升两颈圆底烧瓶中,加入 200 毫升亚磷

酸三乙酯和 200 毫升 1,2-二氯苯,在 140°C 下将该反应混合物在加热的同时搅拌 12 小时。反应终止后,蒸馏掉溶剂,用蒸馏水对反应混合物进行洗涤,用乙酸乙酯萃取。用 $MgSO_4$ 干燥所得有机层,使用旋转蒸发器除去有机溶剂。通过柱色谱纯化所得物质,得到化合物 2-2 (7 克, 33%)。

[0096] 化合物 2-3 的制备

[0097] 将 2,4-二氯喹啉 (50 克, 251 毫摩尔) 和二苯并 [b, d] 呋喃-4-基硼酸 (53.2 克, 251 毫摩尔) 溶解于甲苯 (1L) 和水 (200mL) 的混合物中之后,向该反应混合物中添加 $Pd(PPh_3)_4$ (14.5 克, 12.5 毫摩尔) 和碳酸钠 (80 克, 755 毫摩尔)。将该反应混合物在 80°C 下搅拌 20 小时之后,将其冷却至室温。在用 200mL 氯化铵水溶液终止该反应后,用 1L 乙酸乙酯萃取反应混合物,再用 1L 二氯甲烷萃取水性层。用无水硫酸镁对所得的有机层进行干燥,并在减压条件下除去有机溶剂。通过硅胶过滤所得固体,在减压条件下除去溶剂。用 100mL 乙酸乙酯洗涤所得固体,得到化合物 2-3 (50g, 74%)。

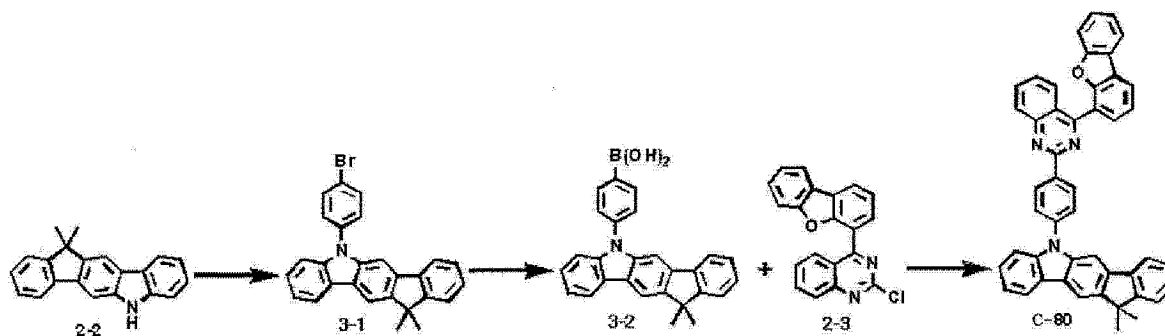
[0098] 化合物 C-34 的制备

[0099] 将化合物 2-2 (34.6 克, 122 毫摩尔) 溶解于 DMF 中后,向反应混合物中缓慢加入 60%NaH (5.9 克, 148 毫摩尔),在室温下搅拌 1 小时。向反应混合物中加入化合物 2-3 (51 克, 147 毫摩尔),在室温下搅拌 20 小时。向反应混合物中缓慢滴加冰水以终止该反应,过滤以得到所制备的固体。用水 (1 升) 洗涤所得固体,然后用 MeOH (1 升) 洗涤。干燥所得固体,将其溶于 $CHCl_3$ (4 升) 中,通过硅胶过滤以除去无机材料。除去所得溶液中的溶剂,以得到固体。将所得固体在 DMF 中重结晶,以获得化合物 C-34 (41g, 58%)。

[0100] MS/FAB 的实测值 578 ;计算值 577.67

[0101] 制备实施例 3 :化合物 C-80 的制备

[0102]



[0103] 化合物 3-1 的制备

[0104] 在将化合物 2-2 (9.7 克, 34.3mol)、1-溴-4-碘苯 (48.5 克, 171.4 毫摩尔)、CuI (3.3 克, 17.1 毫摩尔)、 K_3PO_4 (21.8 克, 102.9 毫摩尔) 和乙二胺 (2.3 毫升, 34.3 毫摩尔) 加入甲苯 (500 毫升) 之后,在回流条件下将反应混合物搅拌 24 小时。用乙酸乙酯萃取反应混合物,进行减压蒸馏,然后用 MC 和己烷通过柱进行过滤,得到化合物 3-1 (12.0 克, 80.1%)。

[0105] 化合物 3-2 的制备

[0106] 将化合物 3-1 (12.1 克, 27.5 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (250 毫升) 之后,在 -78°C 下向反应混合物中添加 2.5M n-BuLi 的己烷 (17.6 毫升, 44 毫摩尔) 溶液,将反应混合物搅拌 1 小时。将该反应混合物搅拌 2 小时,同时向反应混合物中缓慢添加 $B(Oi-Pr)_3$ (12.6 毫

升,55毫摩尔)。通过添加2M HCl来使得反应混合物的反应停止后,用蒸馏水和乙酸乙酯对反应混合物进行萃取。用MC和己烷对所得物质进行重结晶,得到化合物3-2(6.7克,60%)。

[0107] 化合物C-80的制备

[0108] 将化合物2-3(3.2克,9.2毫摩尔)、化合物3-2(3.7克,9.2毫摩尔)、Pd(PPh₃)₄(532mg,0.46毫摩尔)和Na₂CO₃(2.9克,27.6毫摩尔)溶解于甲苯(55mL)、EtOH(14mL)和蒸馏水(14mL)的混合物中之后,在90°C下将该反应混合物搅拌2小时。然后用蒸馏水和EA对反应混合物进行萃取,通过柱用MC和己烷进行过滤,得到化合物C-80(4.5克,75%)。

[0109] MS/FAB的实测值654;计算值653.77

[0110] 实施例1:使用本发明的化合物的OLED器件的制造

[0111] 使用本发明的化合物来制造OLED器件。用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水依次对用于有机发光二极管(OLED)器件(韩国三星康宁公司(Samsung Corning, Republic of Korea))的玻璃基材上的透明电极氧化铟锡(ITO)薄膜(15Ω/sq)进行超声清洗,然后储存在异丙醇中。接着,将ITO基材安装在真空气相沉积设备的基材夹具(holder)上。将N¹,N^{1'}-([1,1'-联苯]-4,4'-二基)二(N¹-(萘-1-基)-N⁴,N^{4'}-二苯基苯-1,4-二胺)引入所述真空气相沉积设备的室中,然后对所述设备的室压进行控制以达到10⁻⁶托。接着,向所述室施加电流以蒸发上述引入的物质,从而在ITO基材上形成厚度为60nm的空穴注入层。然后,将N,N'-二(4-联苯基)-N,N'-二(4-联苯基)-4,4'-二氨基联苯引入所述真空气相沉积设备的另一个室中,通过向该室施加电流以进行蒸发,从而在所述空穴注入层上形成厚度为20nm的空穴传输层。之后,将化合物C-5引入真空气相沉积设备的一个室中作为基质材料,并将化合物D-11引入另一个室中作为掺杂剂。将两种材料以不同的速率进行蒸发,并以4重量%的掺杂量进行沉积,以在空穴传输层上形成厚度为30nm的发光层。然后,将2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑引入一个室中,并将喹啉合锂引入另一个室中。将两种物质以相同的速率进行蒸发,并以50重量%的掺杂量进行沉积,以在发光层上形成厚度为30nm的电子传输层。然后,在电子传输层上沉积了厚度为2nm的喹啉合锂作为电子注入层之后,通过另一真空气相沉积设备在电子注入层上沉积厚度为150nm的Al阴极。从而,制备了OLED器件。用于制备OLED器件所用的所有材料通过在10⁻⁶托条件下的真空升华进行纯化。

[0112] 制备的OLED器件在5.1V的驱动电压下发射出亮度为1,135cd/m²的红光且电流密度为15.2mA/cm²。此外,在5000尼特的亮度下降至该亮度的90%的最短时间为70小时。

[0113] 实施例2:使用本发明的化合物的OLED器件的制造

[0114] 使用与实施例1相同的方法制备OLED器件,不同之处在于使用化合物C-11作为基质材料,使用化合物D-11作为掺杂剂。

[0115] 制备的OLED器件在4.9V的驱动电压下发射出亮度为1,010cd/m²的红光且电流密度为12.2mA/cm²。此外,在5000尼特的亮度下降至该亮度的90%的最短时间为80小时。

[0116] 实施例3:使用本发明的化合物的OLED器件的制造

[0117] 使用与实施例1相同的方法制备OLED器件,不同之处在于使用化合物C-34作为基质材料,使用化合物D-7作为掺杂剂。

[0118] 制备的OLED器件在6.0V的驱动电压下发射出亮度为1,090cd/m²的红光且电流密

度为 $7.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外,在 5000 尼特的亮度下降至该亮度的 90% 的最短时间为 140 小时。

[0119] 实施例 4:使用本发明的化合物的 OLED 器件的制造

[0120] 使用与实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-80 作为基质材料,使用化合物 D-7 作为掺杂剂。

[0121] 制备的 OLED 器件在 5.8V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,180\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光且电流密度为 $7.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外,在 5000 尼特的亮度下降至该亮度的 90% 的最短时间为 100 小时。

[0122] 实施例 5:使用本发明的化合物的 OLED 器件的制造

[0123] 使用与实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-103 作为基质材料,使用化合物 D-6 作为掺杂剂。

[0124] 制备的 OLED 器件在 5.1V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,100\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光且电流密度为 $16.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外,在 5000 尼特的亮度下降至该亮度的 90% 的最短时间为 90 小时。

[0125] 比较例 1:使用常规电致发光化合物制造 OLED 器件

[0126] 使用与实施例 1 相同的方法来制备 OLED 器件,不同之处在于,通过使用 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)作为基质材料并使用化合物 D-11 作为掺杂剂,在空穴传输层上沉积厚度为 30nm 的发光层,通过使用二(2-甲基-8-羟基喹啉合(quinolinato))4-苯基苯酚铝(III)沉积厚度为 10nm 的空穴阻挡层。

[0127] 制备的 OLED 器件在 8.2V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,000\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光且电流密度为 $20.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外,在 5000 尼特的亮度下降至该亮度的 90% 的最短时间为 10 小时。

[0128] 与常规材料相比,本发明用于有机电子材料的化合物具有优异的发光特性。此外,采用本发明的化合物作为基质材料的器件不仅具有优异的发光特性,而且通过降低驱动电压使功率效率增大,由此可改善能耗。