



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106977468 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201610811483.2 C07D 239/26(2006.01)

(22)申请日 2013.05.13 C07D 401/14(2006.01)

(30)优先权数据 C07D 213/06(2006.01)

10-2012-0076493 2012.07.13 KR C09K 11/06(2006.01)

(62)分案原申请数据 H01L 51/46(2006.01)

201380034790.9 2013.05.13 H01L 51/54(2006.01)

(71)申请人 株式会社LG化学 H01L 51/30(2006.01)

地址 韩国首尔

(72)发明人 李相彬 李东勋 李浩勇 金公谦

张俊起 洪性侁 申昌桓 李炯珍

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 高世豪

(51)Int. Cl.

C07D 251/24(2006.01)

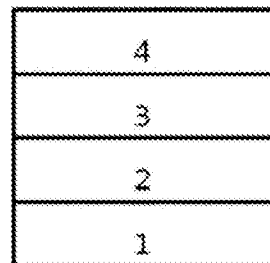
权利要求书6页 说明书51页 附图1页

(54)发明名称

杂环化合物及包含其的有机电子器件

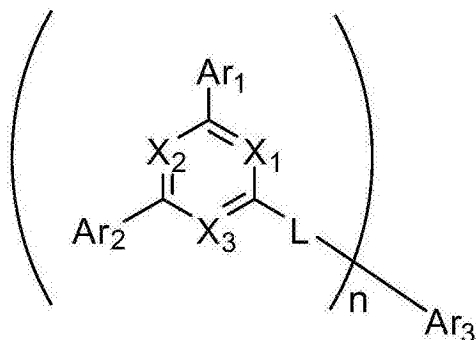
(57)摘要

本发明提供一种新型化合物,其能够显著延长有机杂环器件的使用期限,并显著改善其功效、电化学稳定性和热稳定性;以及提供一种于其有机化合物层包含该化合物的有机杂环器件。



1. 一种杂环化合物,由下式1所表示:

式1



其中

n为2,

X₁至X₃为相同或不同的,且各自独立地为三价杂原子或CH,且X₁至X₃中至少一个是三价杂原子,

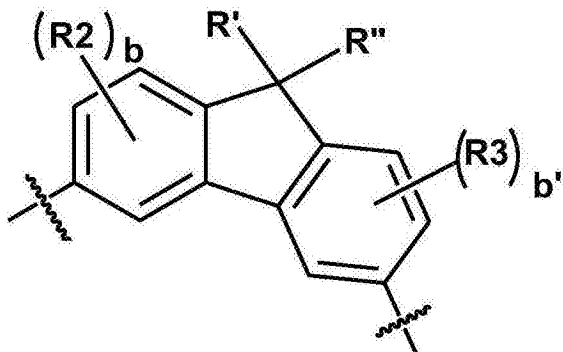
Ar₁和Ar₂为相同或不同的,且各自独立地为取代或未取代的芳基或杂环基,

L为直接键、取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的亚烯基、取代或未取代的亚苄基或具有选自O、N、S和P的杂原子的取代或未取代的杂环基,以及

Ar₃选自取代或未取代的3,6-茚基以及取代或未取代的1,8-茚基。

2. 权利要求1的杂环化合物,其中,X₁至X₃为相同或不同的,且各自独立地为N或CH,X₁至X₃中至少一个为N。

3. 权利要求1的杂环化合物,其中,Ar₃选自以下结构的任意一种:



b和b' 各自为1至3中的整数,

R₂和R₃为相同或不同的,且各自独立地为氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷基硫氧基、取代或未取代的芳基硫氧基、取代或未取代的烷基亚磺酰基、取代或未取代的芳基亚磺酰基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的硼基、取代或未取代的胺基、取代或未取代的烷基胺基、取代或未取代的芳烷基胺基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的杂芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的咪唑基或包含至少一个选自N、O、S及P的杂原子的取代或未取代的杂环基,

R' 和R'' 为相同或不同的,且各自独立地选自氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、取代或

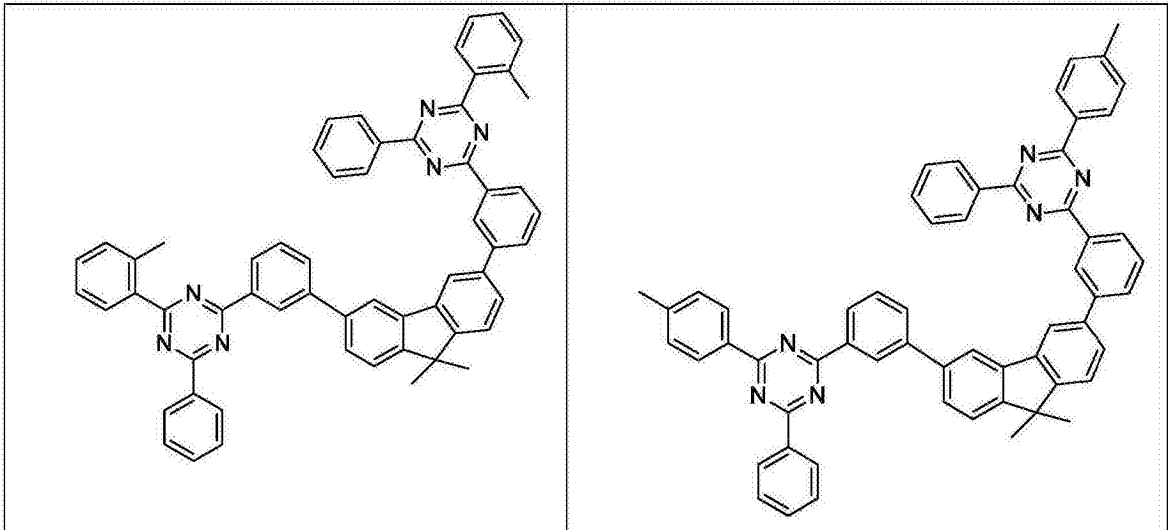
未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷基硫氧基、取代或未取代的芳基硫氧基、取代或未取代的烷基亚磺酰基、取代或未取代的芳基亚磺酰基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的硼基、取代或未取代的胺基、取代或未取代的烷基胺基、取代或未取代的芳烷基胺基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的杂芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的咪唑基和包含至少一个选自N、O、S和P的杂原子的取代或未取代的杂环基；或可形成具有脂族、芳族、脂族杂环或芳族杂环的缩合环；或形成螺键。

4. 权利要求1的杂环化合物，其中，Ar₁和Ar₂为相同或不同的，且各自独立地为取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的联苯基或取代或未取代的吡啶基。

5. 权利要求1的杂环化合物，其中，L为直接键或取代或未取代的亚苯基。

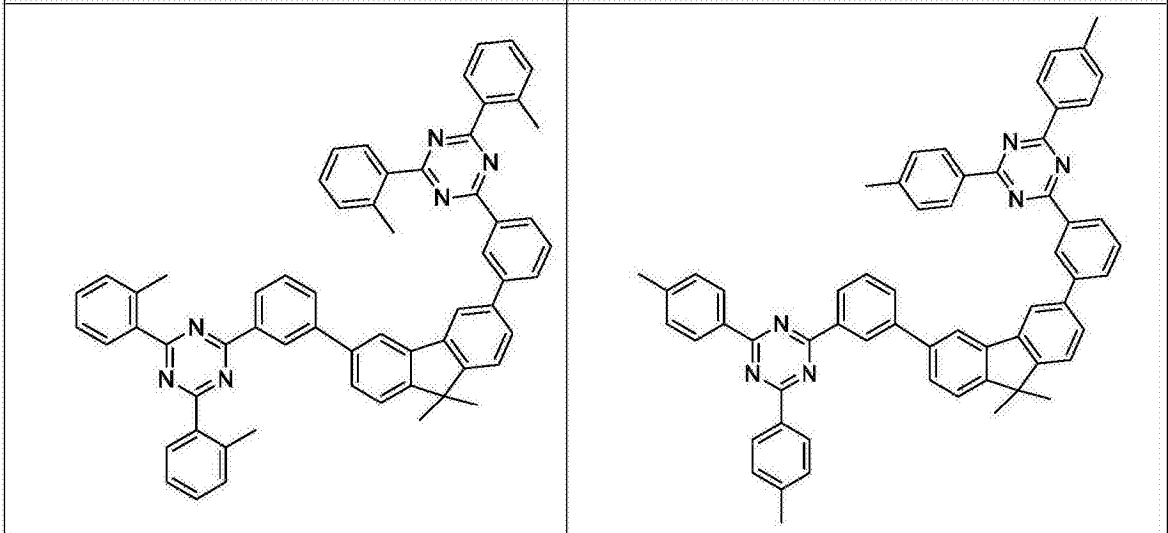
6. 权利要求1的杂环化合物，其中，由式1所表示的化合物为以下化合物1-e-1至1-e-10和2-e-1至2-e-8中的任意一种：

化合物 1-e-1	化合物 1-e-2
-----------	-----------



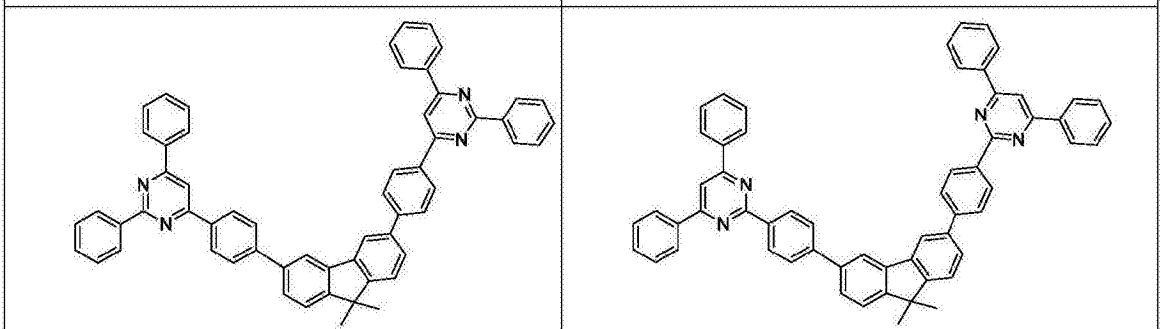
化合物 1-e-9

化合物 1-e-10



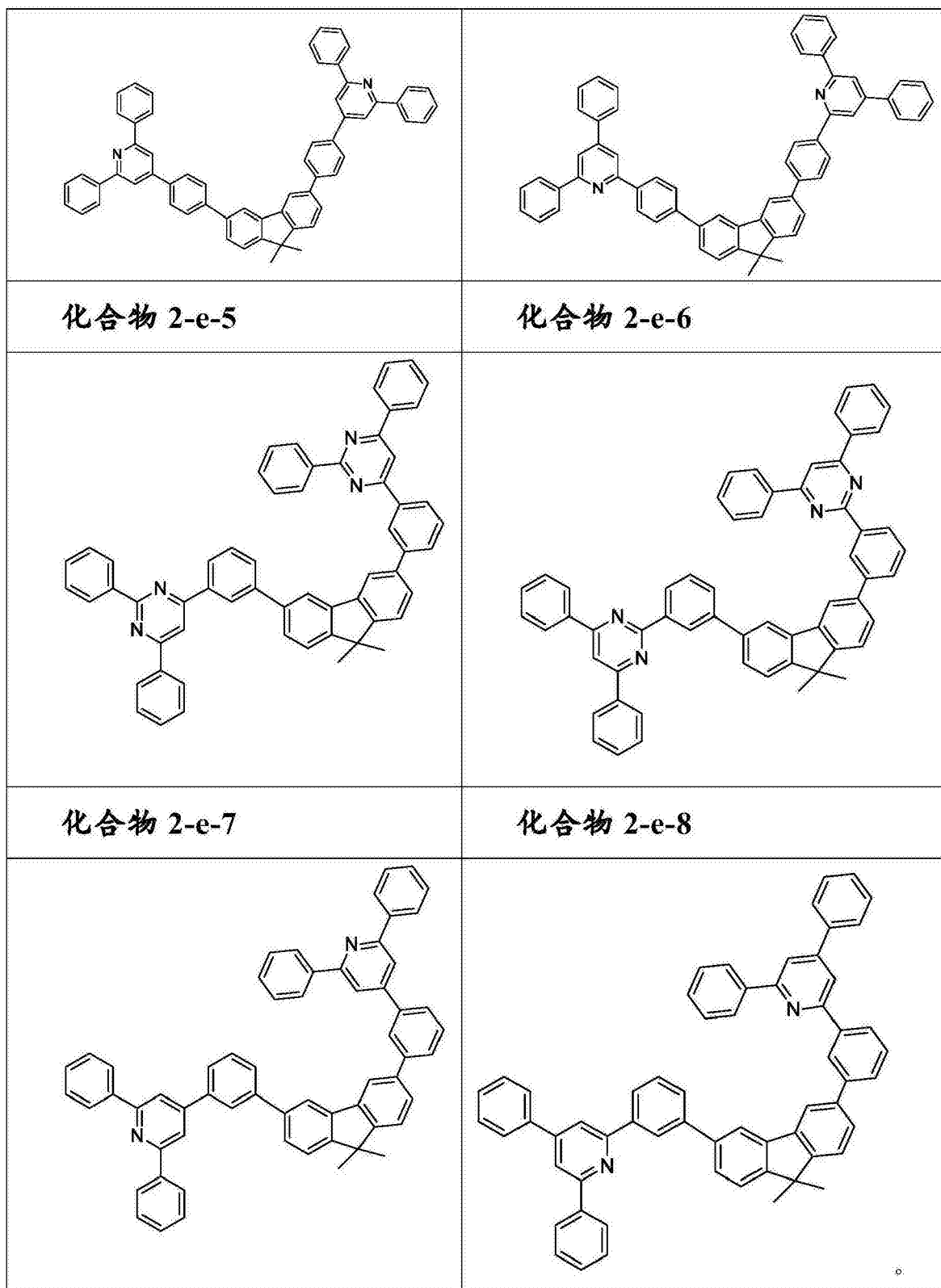
化合物 2-e-1

化合物 2-e-2



化合物 2-e-3

化合物 2-e-4



7. 一种有机电子器件,其包括:第一电极、第二电极和一个或多个插置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,其中有机材料层中的一个或多个包含权利要求1至6中任一项的杂环化合物。

8. 权利要求7的有机电子器件,其中,有机电子器件选自有机发光器件、有机太阳能电池和有机晶体管。

9. 权利要求7的有机电子器件,其中,有机电子器件为有机发光器件,其包括第一电极、第二电极和一个或多个插置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,其中有机材料层中的一个或多个包含杂环化合物。

10. 权利要求9的有机电子器件,其中,有机材料层包括空穴注入层或空穴传输层,所述空穴注入层或空穴传输层包含杂环化合物。

11. 权利要求9的有机电子器件,其中,有机材料层包括发光层,所述发光层包含作为主体的杂环化合物。

12. 权利要求9的有机电子器件,其中,有机材料层包括电子传输层,所述电子传输层包含杂环化合物。

13. 权利要求9的有机电子器件,其中,除了包含杂环化合物的有机材料层以外,有机材料层还包括空穴注入层或空穴传输层,所述空穴注入层或空穴传输层包含具有芳氨基、咪唑基或苯并咪唑基的化合物。

14. 权利要求9的有机电子器件,其中,包含杂环化合物的有机材料层包括:作为主体的杂环化合物和作为掺杂物的另一有机化合物、金属或金属化合物。

15. 权利要求7的有机电子器件,其中,有机电子器件为有机太阳能电池,其包括第一电极、第二电极和一个或多个插置于第一电极和第二电极之间且包括光敏层的有机材料层,其中有机材料层中的一个或多个包含杂环化合物。

16. 权利要求15的有机电子器件,其中,有机材料层包括电子传输层,所述电子传输层包含杂环化合物。

17. 权利要求15的有机电子器件,其中,有机材料层包括光敏层,所述光敏层包含杂环化合物。

18. 权利要求15的有机电子器件,其中,有机材料层包括电子供体和电子受体,其中电子供体或电子受体包含杂环化合物。

19. 权利要求7的有机电子器件,其中,有机电子器件为有机晶体管,其包括源极、漏极、栅极和一个或多个有机材料层,其中有机材料层中的一个或多个包含杂环化合物。

20. 权利要求19的有机电子器件,其中,有机材料层包括电荷产生层,所述电荷产生层包含杂环化合物。

杂环化合物及包含其的有机电子器件

[0001] 本申请是名为“杂环化合物及包含其的有机电子器件”、申请日为2013年5月13日、申请号为201380034790.9的中国发明专利申请的分案申请。申请201380034790.9是根据专利合作条约提交的国际申请PCT/KR2013/004231进入中国国家阶段的国家申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种新型杂环化合物和含有该杂环化合物的有机电子器件。

[0003] 本发明要求于2012年7月13日提交的韩国专利申请第10-2012-0076493号的优先权,其公开内容通过引证方式纳入本说明书。

背景技术

[0004] 如本说明书中所用,术语“有机电子器件”意指一种需要利用空穴和/或电子在电极和有机材料之间电荷交换的器件。该有机电子器件依据其运作原则大致可分为以下二种类型。第一种类型的电子器件,其具有下述结构:其中通过光子从外部光源进入该器件,以于有机材料层中形成激子,然后激子分离为电子和空穴,其中电子和空穴被转移至不同电极以作为电流源(电压源);另一种类型的电子器件,其具有下述结构:其中将电压和电流施加到2种或多种电极上,从而将空穴和/或电子注入到位于电极界面处的有机半导体中,并且利用所注入的电子和空穴操作该器件。

[0005] 有机电子器件的实例包括有机发光器件、有机太阳能电池、有机晶体管等,其均需要空穴注入材料、空穴传输材料、电子注入材料、电子传输材料或发光材料来驱动该器件。下文中,将主要且具体地描述有机发光器件,但是在上述有机电子器件中,空穴注入材料或空穴传输材料、电子注入材料或电子传输材料、或发光材料的注入功能均依据相似原理。

[0006] 通常,术语“有机发光现象”意指一种利用有机材料将电能转化为光能的现象。利用有机发光现象的有机发光器件通常具有一种结构,其包括阳极、阴极和插置于其间的有机材料层。在本说明书中,有机层通常具有多层结构,其包括若干由不同材料制成的层,以提高有机发光器件的效率和稳定性。例如,有机材料层可由空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等组成。在具有该结构的有机发光器件中,当在两电极间施加电压时,来自阳极的空穴和来自阴极的电子被注入到有机材料层中,被注入的空穴和电子彼此结合以形成激子。随后当激子降至基态时会有光线射出。

[0007] 目前持续需要开发用于上述有机发光器件的新材料,且还需要开发其他用于上述有机电子器件的材料。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 国际专利申请公开号W0 2003/012890

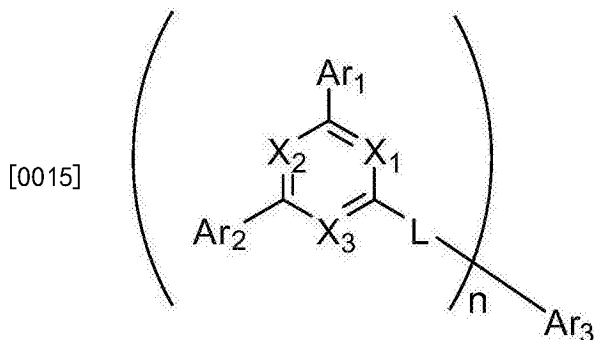
发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 因此,本发明的目的是提供一种杂环化合物,其具有下述化学结构:根据取代基的不同,其可提供有机电子器件所需的多种功能;以及提供一种包含该杂环化合物的有机电子器件。

[0013] 技术方案

[0014] 本发明提供一种化合物,由下式1所表示:



[0016] 其中

[0017] n为2,

[0018] X₁至X₃为相同或不同的,且各自独立地为三价杂原子或CH,且X₁至X₃中至少一个是三价杂原子,

[0019] Ar₁和Ar₂为相同或不同的,且各自独立地为取代或未经取代的芳基或杂环基,

[0020] L为直接键、取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的亚烯基、取代或未取代的亚苧基(fluorenylene)或具有选自O、N、S和P的杂原子的取代或未取代的杂环基,以及

[0021] Ar₃选自取代或未取代的2,7-萘基、取代或未取代的1,2-萘基、取代或未取代的1,3-萘基、取代或未取代的1,6-萘基、取代或未取代的1,7-萘基、取代或未取代的1,8-萘基、取代或未取代的2,3-萘基、取代或未取代的3,6-茚基、取代或未取代的1,8-茚基。

[0022] 本发明还提供一种有机电子器件,其包括第一电极、第二电极和一个或多个插置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,其中,一个或多个有机材料层包含式1的杂环化合物。

[0023] 有益效果

[0024] 本发明的新型化合物可被用作有机电子器件(包括有机发光器件)中有机材料层的材料。本发明新型化合物的使用可改善有机电子器件(包括有机发光器件)的效率,降低该器件的启动电压和/或增加该器件的寿命。

附图说明

[0025] 图1显示了由基板1、阳极2、发光层3和阴极4组成的有机发光器件的一个实例。

[0026] 图2显示了由基板1、阳极2、空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7、电子传输层8和阴极4组成的有机发光器件的一个实例。

具体实施方式

[0027] 本发明提供一种由上式1所表示的化合物。

[0028] 在本发明中,三价杂原子的实例包括,但不限于,N和P。

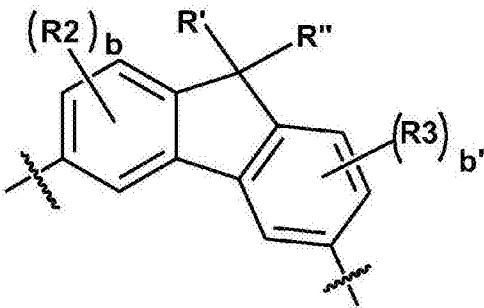
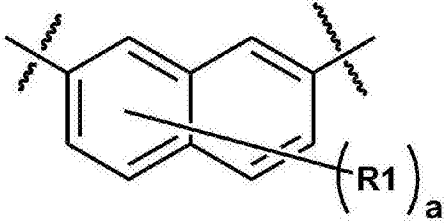
[0029] 在本发明的一个实施方案中,三价杂原子为N。

[0030] 在本发明的一个实施方案中, X_1 至 X_3 为相同或不同的,且各自独立地为N或CH, X_1 至 X_3 中至少一个为N。

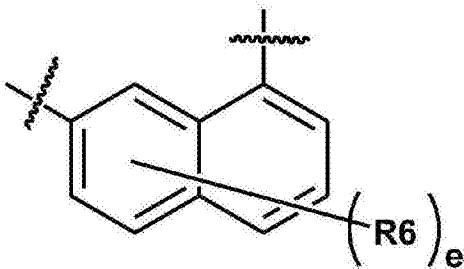
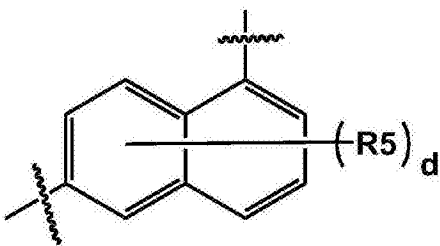
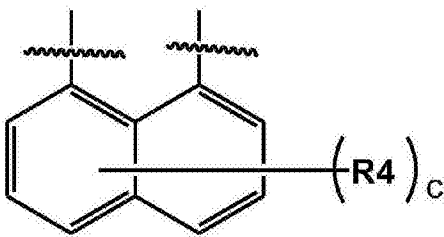
[0031] 在本发明的一个实施方案中, n 为2。

[0032] 在本发明的一个实施方案中,当 n 为2时, X_1 至 X_3 、 Ar_1 至 Ar_3 以及 L 可以是相同或不同的。

[0033] 在本发明的一个实施方案中, Ar_3 选自以下结构:



[0034]

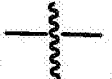



[0035] 其中 a 、 c 、 d 和 e 各自为1至6中的整数,

[0036] b 和 b' 各自为1至3中的整数,

[0037] R_1 至 R_6 为相同或不同的,且各自独立地为氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷基硫氧基、取代或未取代的芳基硫氧基、取代或未取代的烷基亚磺酰基(alkylsulfoxy group)、取代或未取代的芳基亚磺酰基(arylsulfoxy group)、取代或未取代的烯基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的硼基(boron group)、取代或未取代的胺基、取代或未取代的烷基胺基、取代或未取代的芳烷基胺基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的杂芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的咪唑基或包含至少一个选自N、O、S及P的杂原子的取代或未取代的杂环基,

[0038] R' 和 R'' 为相同或不同的,且各自独立地选自氢、氘、卤素基团、腈基、硝基、羟基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷基硫氧基、取代或未取代的芳基硫氧基、取代或未取代的烷基亚磺酰基、取代或未取代的芳基亚磺酰基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的硼基、取代或未取代的胺基、取代或未取代的烷基胺基、取代或未取代的芳烷基胺基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的杂芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的咪唑基和包含至少一个选自N、O、S和P的杂原子的取代或未取代的杂环基;或可形成具有脂族、芳族、脂族杂环或芳族杂环的缩合环;或可形成螺键(spiro linkage)。

[0039] 在本发明中,  意指连接至其他取代基的部分。在一个实施方案中,

 可连接至式1中的L。在另一实施方案中,可连接至含有 X_1 至 X_3 的杂环,此时L为直接键。

[0040] 在本发明的一个实施方案中, Ar_1 和 Ar_2 为相同或不同的,且各自独立地为取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基或取代或未取代的吡啶基。

[0041] 在另一实施方案中,L为直接键或者为取代或未取代的亚苯基。

[0042] 下文将对取代基的实例进行描述,但不限于此。

[0043] 在本发明中,烷基可以是直链或支链的,其中对碳原子的数量没有特别限制,但优选为1-50。烷基的具体实例包括,但不限于,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基和庚基。

[0044] 在本发明中,烯基可以是直链或支链的,其中对碳原子的数量没有特别限制,但优选为2-50。烯基的具体实例包括,但不限于,芳基取代的烯基如均二苯乙烯基(stylbenyl group)和苯乙烯基(styrenyl group)。

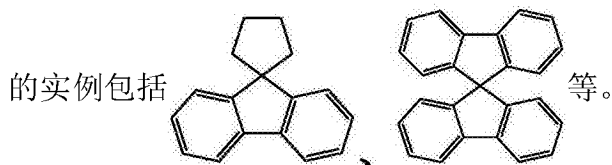
[0045] 在本发明中,烷氧基可以是直链或支链的,其中对碳原子的数量没有特别限制,但优选为1-50。

[0046] 在该化合物中,烷基、烯基和烷氧基的长度不会影响该化合物的共轭长度(conjugation length),仅影响将化合物涂布到有机电子器件上的方法,例如,真空沉积法或溶液涂布法,因此对于这些基团的碳原子数量没有特别限制。

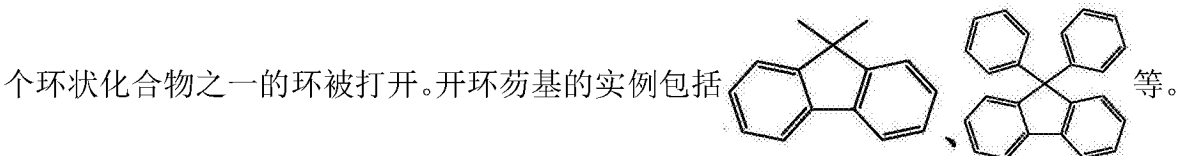
[0047] 在本发明中,对环烷基没有特别限制,但优选包含3-60个碳原子。环烷基的优选实例包括环戊基和环己基。

[0048] 在本发明中,卤素基团的实例包括氟、氯、溴或碘。

[0049] 在本发明中,苈基具有下述结构:其中二个环状有机物由同一原子彼此连接,苈基



[0050] 在本发明中,苈基包括具有下述结构的开环苈基:其中由同一原子彼此连接的两个环状化合物之一的环被打开。开环苈基的实例包括



[0051] 在本发明中,对胺基的碳原子数量没有特别限制,但优选为1-50。胺基的具体实例包括,但不限于,甲胺基、二甲胺基、乙胺基、二乙胺基、苯胺基、萘胺基、联苯胺基、蒽胺基、9-甲基-蒽胺基、二苯胺基、苯萘胺基、联甲苯胺基(ditolylamine group)、苯基甲苯胺基以及三苯胺基。

[0052] 在本发明中,芳胺基的实例包括取代或未取代的单芳胺基、取代或未取代的二芳胺基或取代或未取代的三芳胺基。芳胺基的芳基可以是单环芳基或多环芳基。含有二个或多个芳基的芳胺基可包括单环芳胺基、多环芳胺基或同时包括单环芳胺基和多环芳胺基。

[0053] 芳胺基的具体实例包括,但不限于,苯胺基、萘胺基、联苯胺基、蒽胺基、3-甲基-苯胺基、4-甲基-萘胺基、2-甲基-联苯胺基、9-甲基-蒽胺基、联苯胺基、苯萘胺基、联甲苯胺基、苯基甲苯胺基、咪唑基和三苯胺基。

[0054] 在本发明中,对芳氧基、芳基硫氧基、芳基亚磺酰基和芳烷基胺基各自的碳原子数量没有特别限制,但优选为6-50。芳氧基、芳基硫氧基、芳基亚磺酰基和芳烷基胺基的各自的芳基具有如上定义。

[0055] 在本发明中,烷基硫氧基、烷基亚磺酰基、烷基胺基和芳烷基胺基的各自的烷基具有如上定义。

[0056] 在本发明中,杂芳胺基的杂芳基可选自上述杂环基的实例。

[0057] 在本发明中,亚芳基、亚烯基、亚苈基和杂亚芳基各自为二价芳基、烯基、苈基和杂芳基。这些基团除了为二价基团外,均具有上述对芳基、烯基、苈基和杂芳基的定义。

[0058] 如本说明书中所用,术语“取代或未取代”意指未取代的或被一个或多个选自以下的基团取代:氘、卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、甲硅烷基、芳烯基、芳基、芳氧基、烷基硫氧基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、硼基、烷基胺基、芳烷基胺基、芳胺基、杂芳基、咪唑基、芳胺基、苈基、腈基、硝基、羟基、氰基和包含至少一个选自N、O、S和P的杂原子的杂环基。

[0059] 本发明提供一种由上式1所表示的新型杂环化合物。该化合物由于具有结构专一性而被用于有机电子器件中的有机材料层。

[0060] 在一个实施方案中,Ar₃为取代或未取代的2,7-萘基、取代或未取代的1,8-萘基、取代或未取代的1,6-萘基、取代或未取代的1,7-萘基、取代或未取代的3,6-苈基。

[0061] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为2,7-萘基。

[0062] 在另一实施方案中,Ar₃为1,8-萘基。

[0063] 在另一实施方案中,Ar₃为1,7-萘基。

[0064] 在另一实施方案中,Ar₃为1,6-萘基。

[0065] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为3,6-芴基。在这种情况下,该化合物所具有的电子供体作用可以进一步增强,从而可增加电子被注入和传输至发光层的效率。为此,该化合物可在电压和效率方面具有优异的特性。

[0066] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为芳基取代的2,7-萘基。

[0067] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为苯基取代的2,7-萘基。

[0068] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为芳基取代的1,8-萘基。

[0069] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为苯基取代的1,8-萘基。

[0070] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为芳基取代的1,7-萘基。

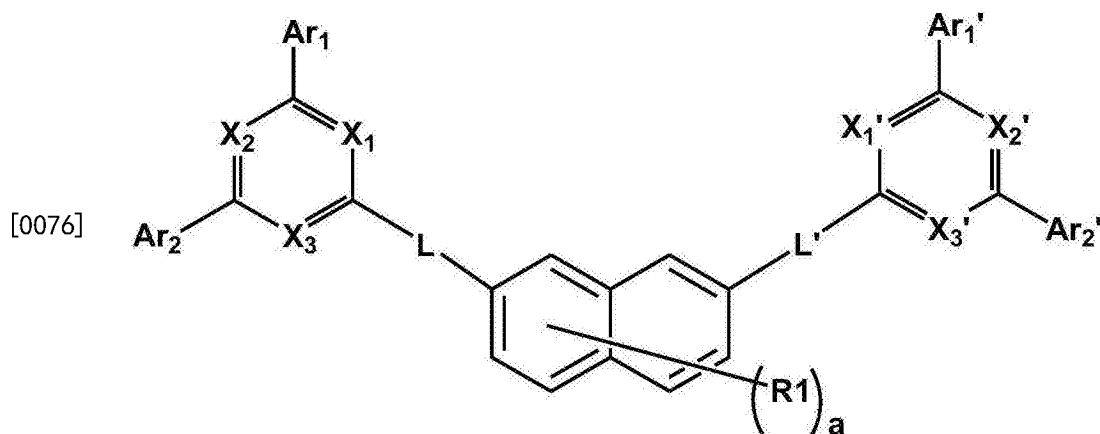
[0071] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为苯基取代的1,7-萘基。

[0072] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为芳基取代的1,6-萘基。

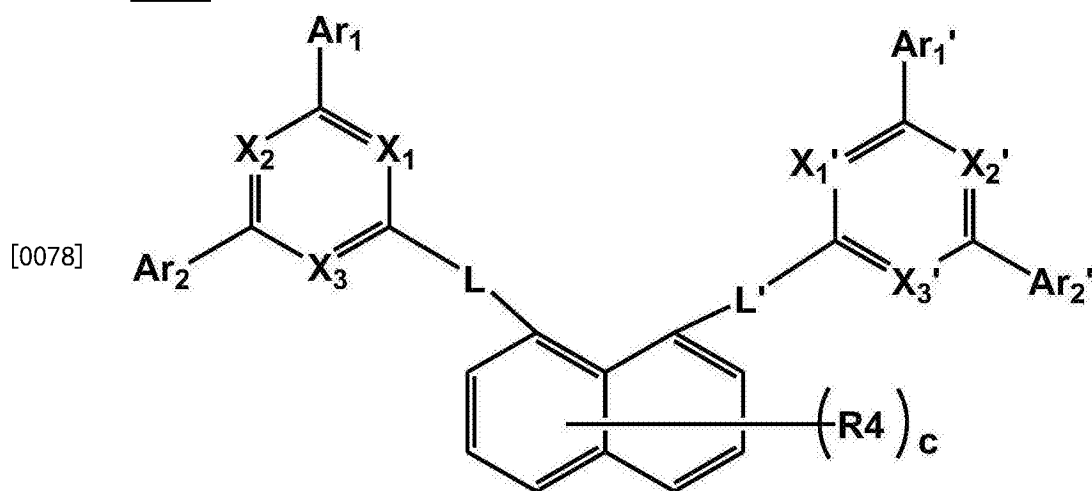
[0073] 在本发明的一个实施方案中,Ar₃为苯基取代的1,6-萘基。

[0074] 在本发明的一个实施方案中,由式1所表示的化合物可由下式1-a、1-b、1-c、1-d和1-e中的任意一个表示:

[0075] 式1-a

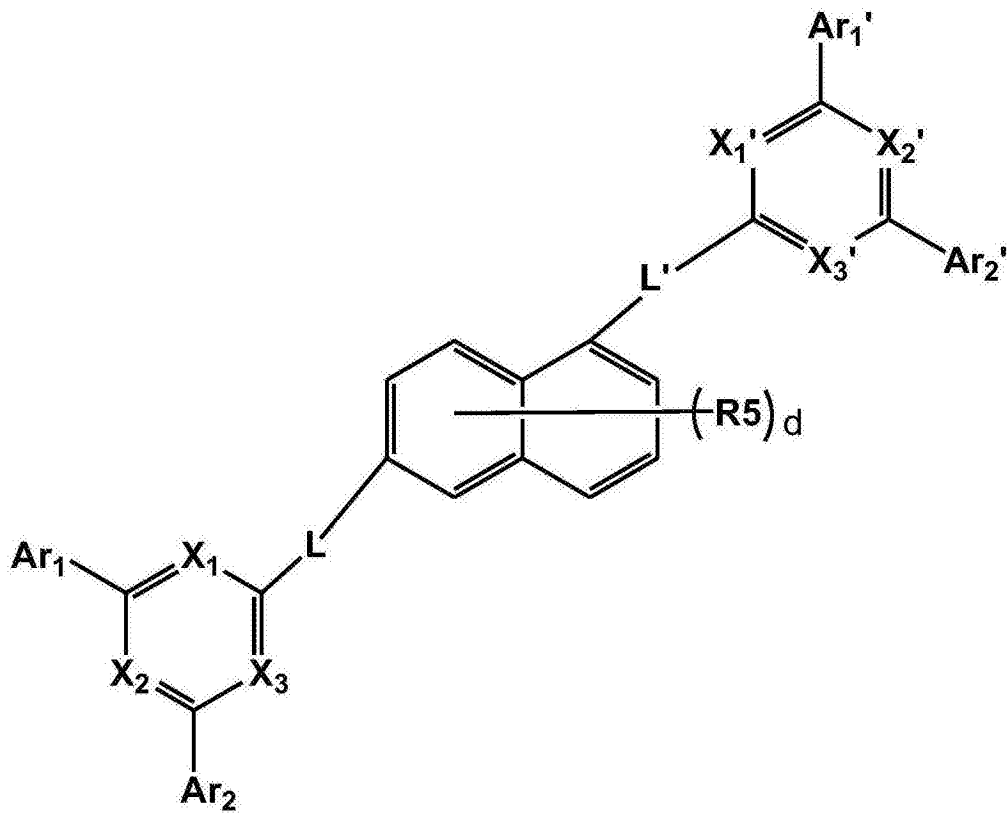


[0077] 式1-b



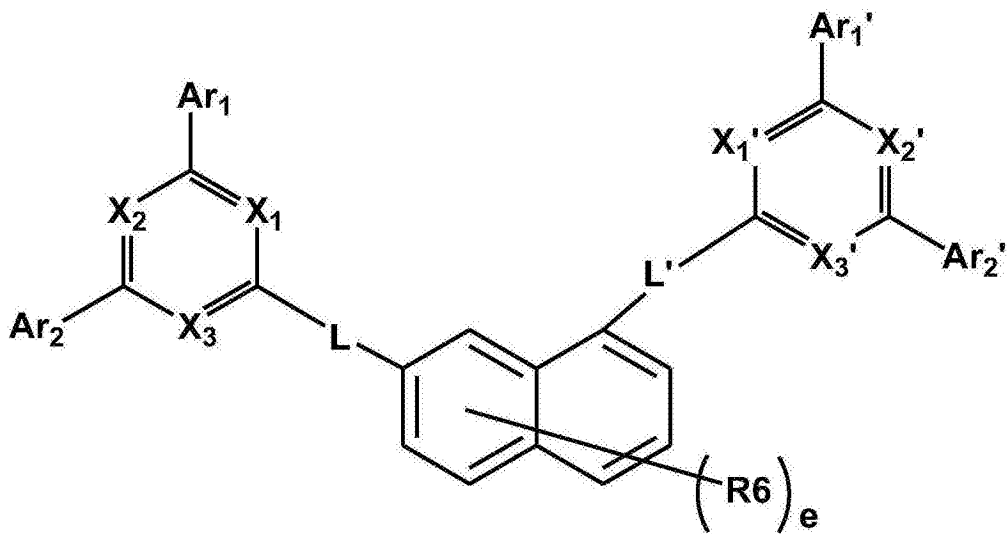
[0079] 式1-c

[0080]

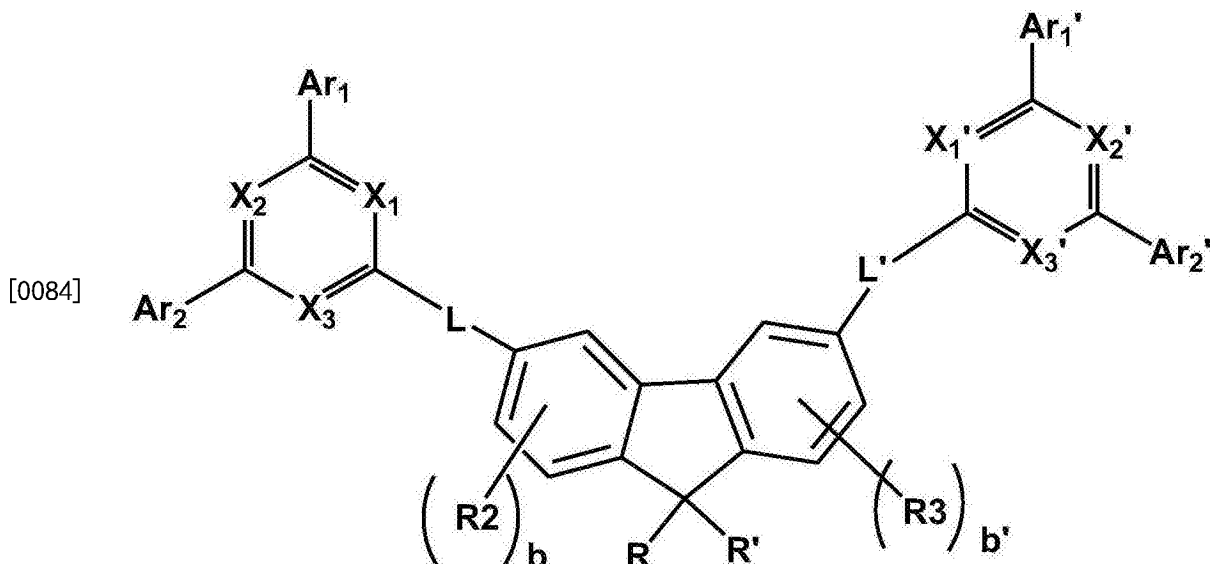


[0081] 式1-d

[0082]



[0083] 式1-e



[0085] 其中

[0086] Ar_1 、 Ar_2 、 L 和 X_1 至 X_3 均具有在上式1中的定义，

[0087] Ar_1' 、 Ar_2' 、 L' 和 X_1' 至 X_3' 各自与 Ar_1 、 Ar_2 、 L 和 X_1 至 X_3 的定义相同，以及

[0088] R_1 至 R_6 、 a 、 b 、 b' 、 c 、 d 和 e 具有如上定义。

[0089] 在本发明的一个实施方案中，在式1的 X_1 至 X_3 中至少一个为三价杂原子。

[0090] 具体而言， X_1 至 X_3 中至少一个为N或P。

[0091] 在本发明的一个实施方案中， X_1 至 X_3 均为N。

[0092] 在本发明的一个实施方案中， X_1 为N， X_2 和 X_3 可为CH。

[0093] 在本发明的一个实施方案中， X_2 为N， X_1 和 X_3 可为CH。

[0094] 在本发明的一个实施方案中， X_3 为N， X_1 和 X_2 可为CH。

[0095] 在本发明的一个实施方案中， X_1 和 X_2 可为N，在这种情况下， X_3 为CH。

[0096] 在本发明的一个实施方案中， X_1 和 X_3 可为N，在这种情况下， X_2 为CH。

[0097] 在本发明的一个实施方案中， X_2 和 X_3 可为N，在这种情况下， X_1 为CH。

[0098] 在本发明的一个实施方案中，当式1的 n 为2时，连接于 Ar_3 的结构可为相同或不同的。

[0099] 在本发明的另一实施方案中，式1的 Ar_1 和 Ar_2 可为取代或未取代的芳基或杂芳基。

[0100] 具体而言， Ar_1 和 Ar_2 可为相同或不同的，且可各自独立地为取代或未取代的苯基、取代或未取代的联苯基、取代或未取代的吡啶基或取代或未取代的萘基。

[0101] 在本发明的一个实施方案中， Ar_1 和 Ar_2 可为相同或不同的，且可各自独立地为烷基取代的苯基、烷氧基取代的苯基、卤素取代的苯基或三氟取代的苯基。

[0102] 在本发明的一个实施方案中， Ar_1 和 Ar_2 可为相同或不同的，且可各自独立地为烷基取代的联苯基、烷氧基取代的联苯基、卤素取代的联苯基或三氟取代的联苯基。

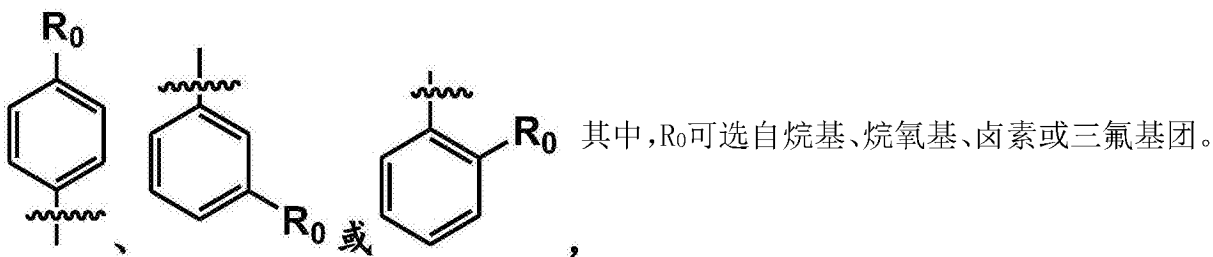
[0103] 在本发明的一个实施方案中， Ar_1 和 Ar_2 可为相同或不同的，且可各自独立地为烷基取代的吡啶基、烷氧基取代的吡啶基、卤素取代的吡啶基或三氟取代的吡啶基。

[0104] 在本发明的一个实施方案中， Ar_1 和 Ar_2 可为相同或不同的，且可各自独立地为烷基取代的萘基、烷氧基取代的萘基、卤素取代的萘基或三氟取代的萘基。

[0105] 在本发明的一个实施方案中， Ar_1 和 Ar_2 可为相同或不同的，且可各自独立地为甲基

取代的苯基、甲氧基取代的的苯基、氟取代的苯基或三氟取代的苯基。

[0106] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且可各自独立地为



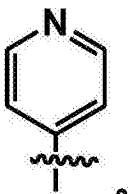
[0107] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且可各自独立地为甲基取代的联苯基、甲氧基取代的的联苯基、氟取代的联苯基或三氟取代的联苯基。

[0108] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且可各自独立地为甲基取代的吡啶基、甲氧基取代的吡啶基、氟取代的吡啶基或三氟取代的吡啶基。

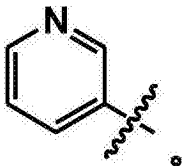
[0109] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且可各自独立地为甲基取代的萘基、甲氧基取代的萘基、氟取代的萘基或三氟取代的萘基。

[0110] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且可各自独立地为苯基、联苯基、吡啶基或萘基。

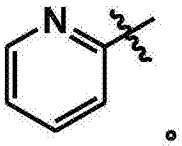
[0111] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且可各自独立地为



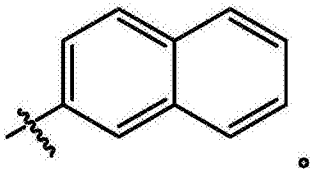
[0112] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且可各自独立地为



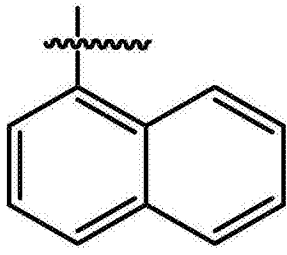
[0113] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且可各自独立地为



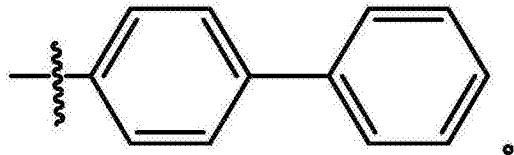
[0114] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同, 且可各自独立地为



[0115] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且各自独立地为



[0116] 在本发明的一个实施方案中, Ar₁和Ar₂可为相同或不同的, 且各自独立地为



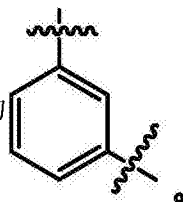
[0117] 在本发明中,  意指Ar₁或Ar₂被连接至包括式1的X₁至X₃的杂环。

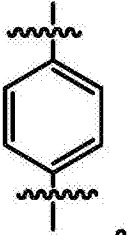

[0118] 在本发明的另一实施方案中, L可为直接键、取代或未取代的亚芳基、取代或未取代的亚烯基、取代或未取代的亚苄基或具有一个选自O、N、S和P的杂原子的取代或未经取代的杂亚芳基。

[0119] 具体而言, L可为直接键、取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚萘基(naphthalene)、取代或未取代的亚苄基、取代或未取代的亚吡啶基或取代或未取代的亚联苯基。

[0120] 在本发明的一个实施方案中, L可为亚苯基、亚萘基、亚苄基、亚吡啶基或亚联苯基。

[0121] 在本发明的一个实施方案中, L可为直接键。

[0122] 在本发明的一个实施方案中, L可为亚苯基。具体而言, L可为  在另一

实施方案中, L可为  在本发明中,  意指L被连接至包括式1的X₁至X₃的杂

环或Ar₃。

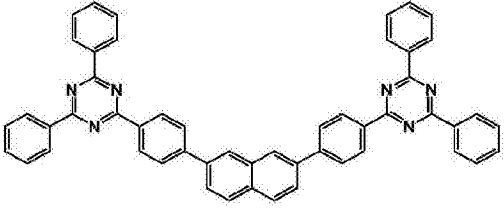
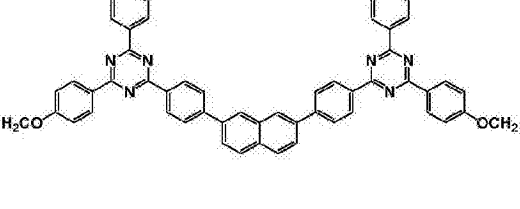
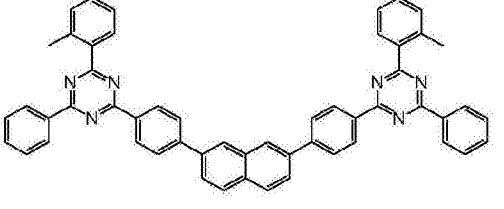
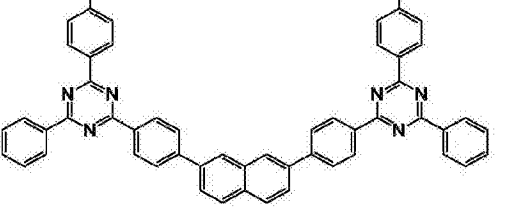
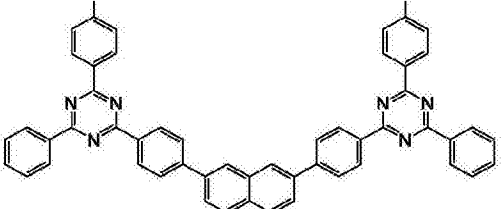
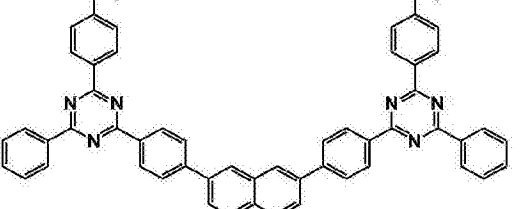
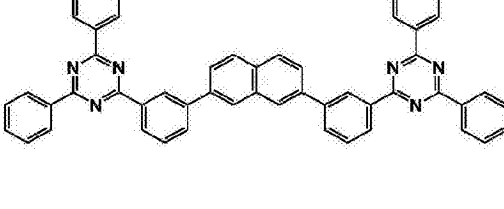
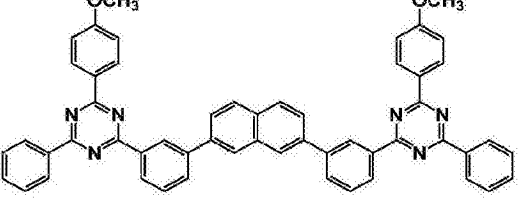
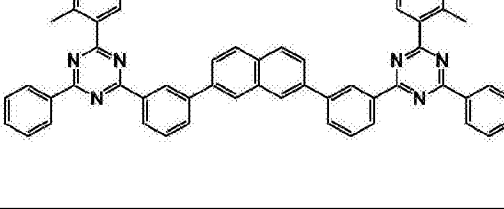
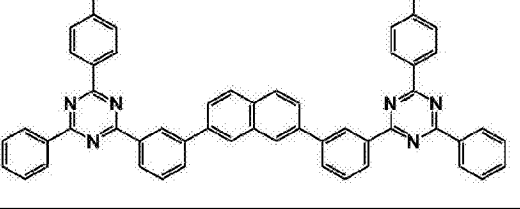
[0123] 在本发明的一个实施方案中, 由式1所表示的化合物可为以下化合物中的任一种: 1-a-1至1-a-16、2-a-1至2-a-11、3-a-1至3-a-4、1-b-1至1-b-16、2-b-1至2-b-11、3-b-1至3-b-4、1-c-1至1-c-16、2-c-1至2-c-11、3-c-1至3-c-4、1-d-1至1-d-16、2-d-1至2-d-11、3-d-1至3-d-4、1-e-1至1-e-10和2-e-1至2-e-8。

[0124] 在本发明的一个实施方案中, 由式1-a所表示的化合物可为以下化合物1-a-1至1-a-16、2-a-1至2-a-11和3-a-1至3-a-4中的任意一种:

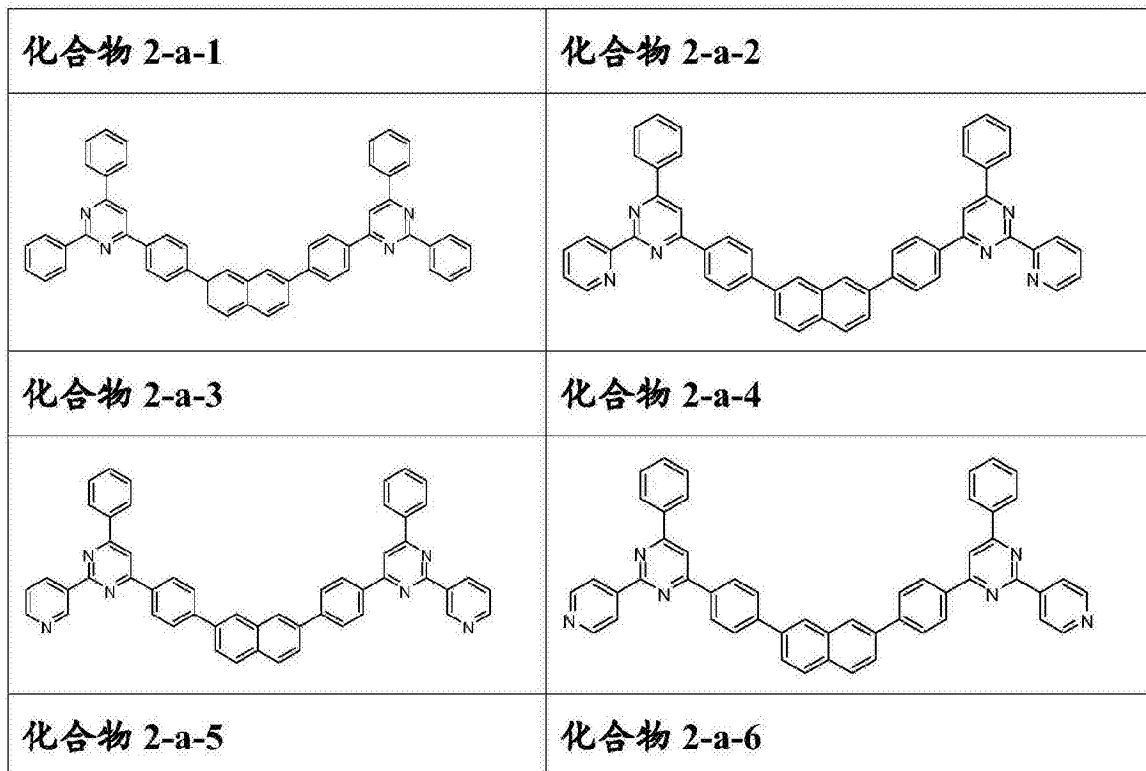
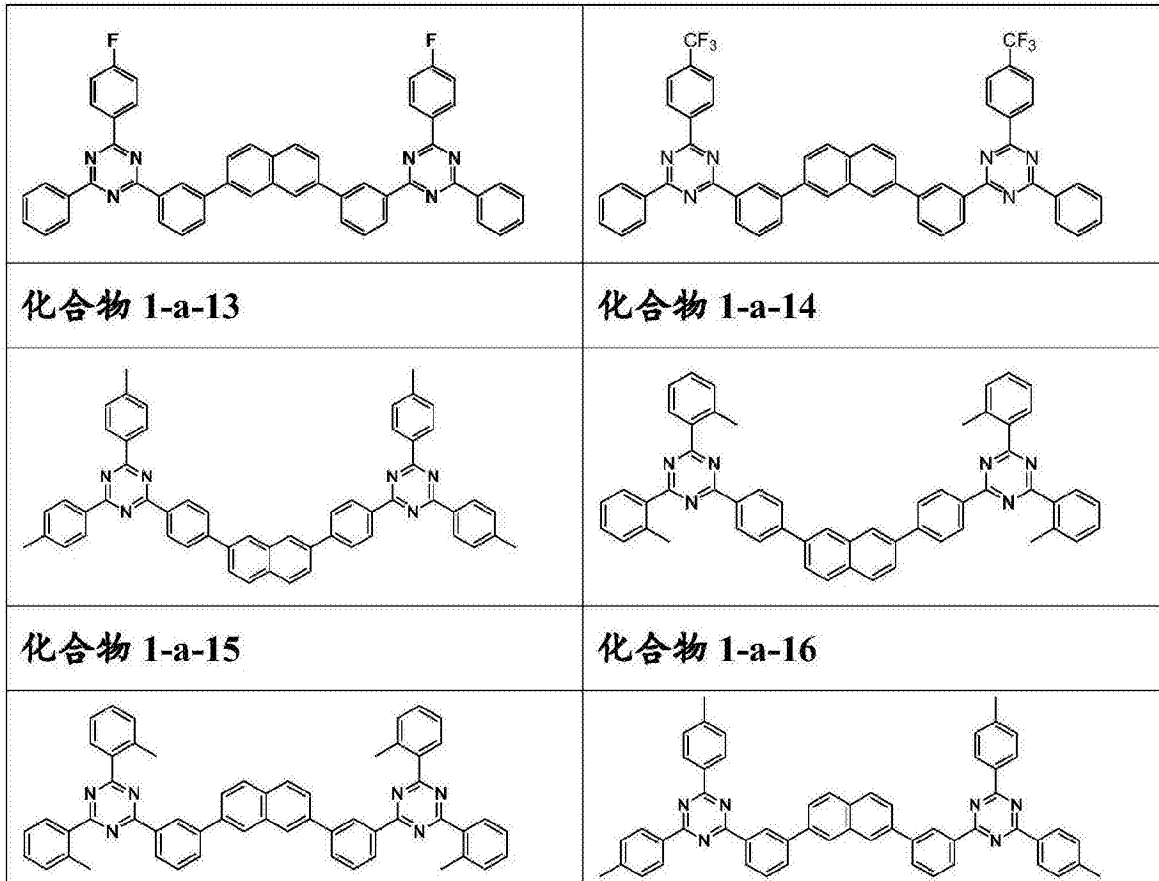
[0125]

化合物 1-a-1	化合物 1-a-1
-----------	-----------

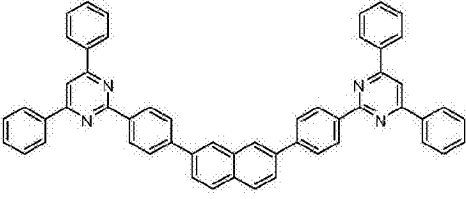
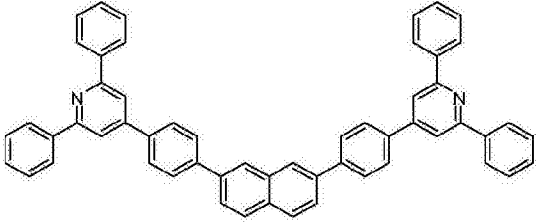
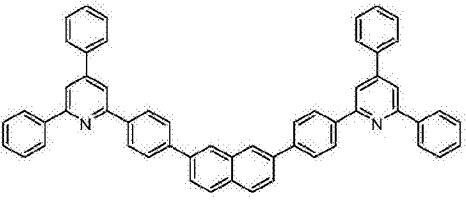
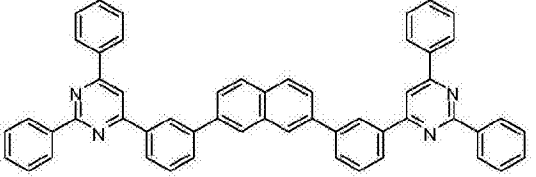
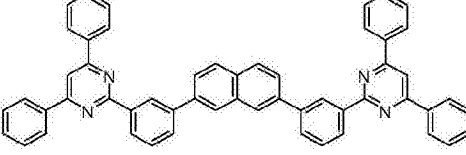
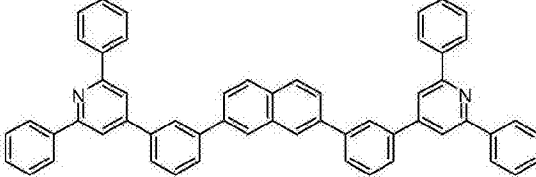
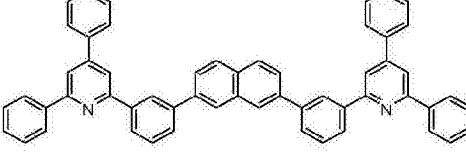
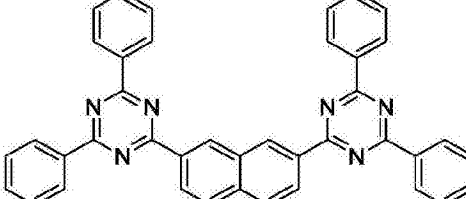
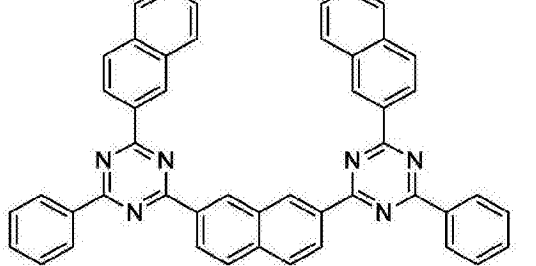
[0126]

	
化合物 1-a-3	化合物 1-a-4
	
化合物 1-a-5	化合物 1-a-6
	
化合物 1-a-7	化合物 1-a-8
	
化合物 1-a-9	化合物 1-a-10
	
化合物 1-a-11	化合物 1-a-12

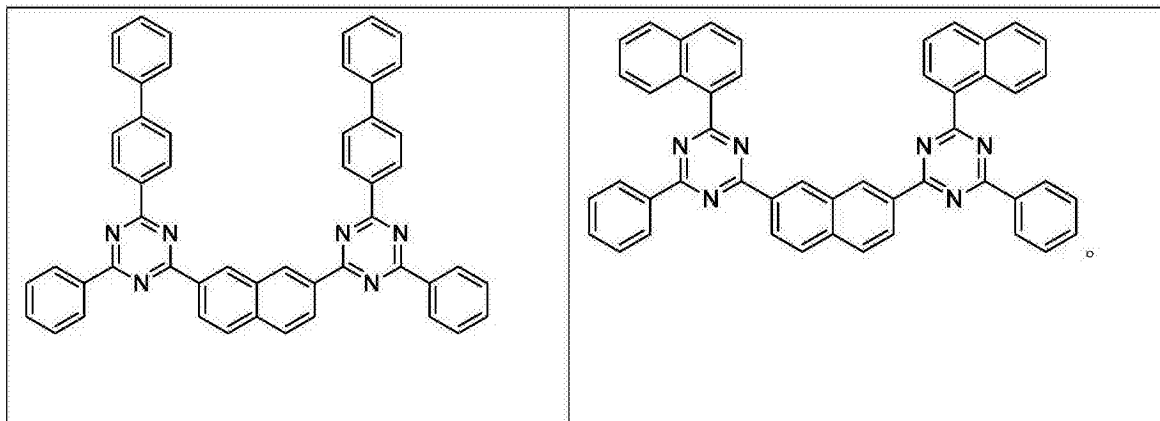
[0127]



[0128]

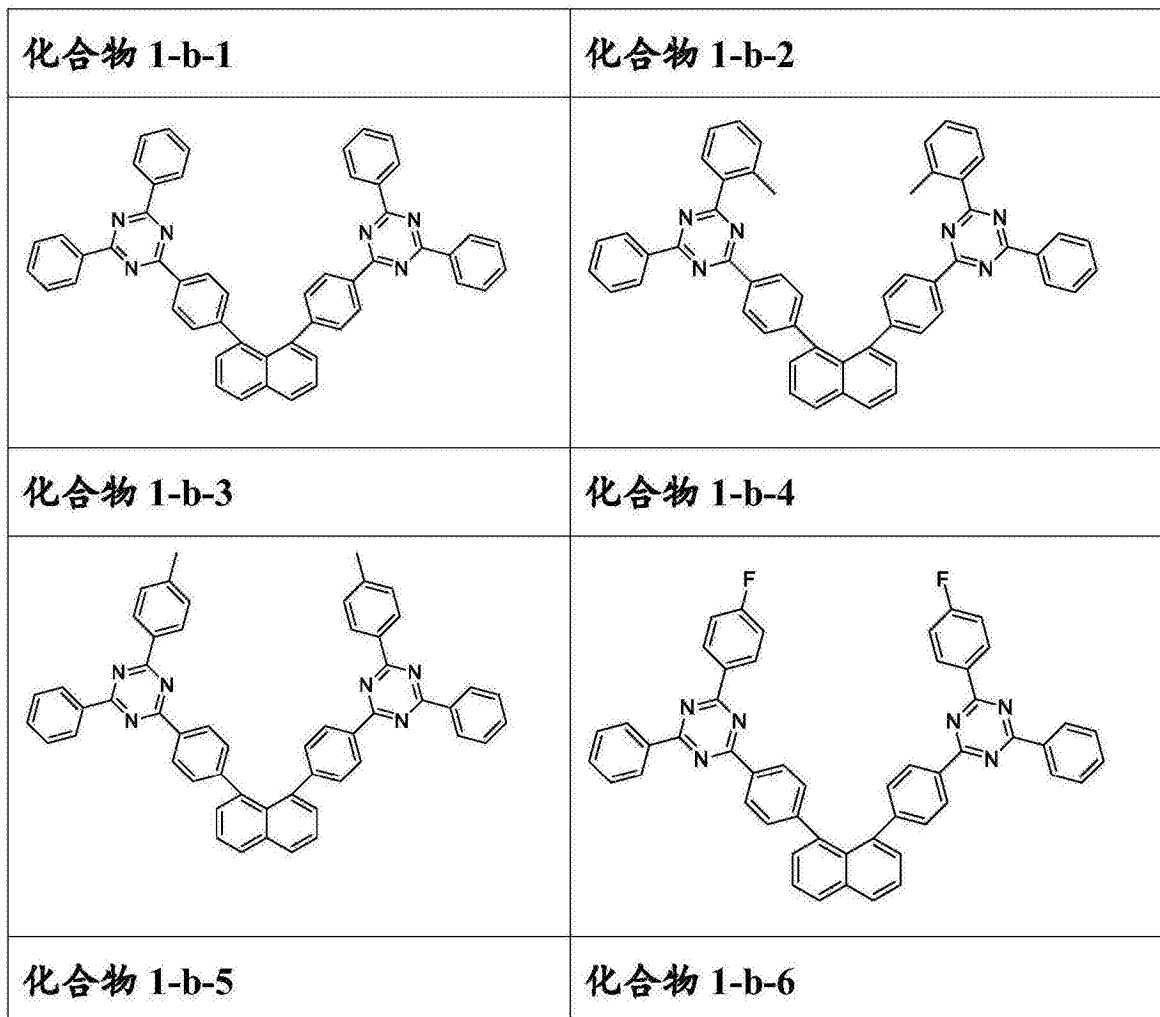
	
<p>化合物 2-a-7</p>	<p>化合物 2-a-8</p>
	
<p>化合物 2-a-9</p>	<p>化合物 2-a-10</p>
	
<p>化合物 2-a-11</p>	
	
<p>化合物 3-a-1</p>	<p>化合物 3-a-2</p>
	
<p>化合物 3-a-3</p>	<p>化合物 3-a-4</p>

[0129]

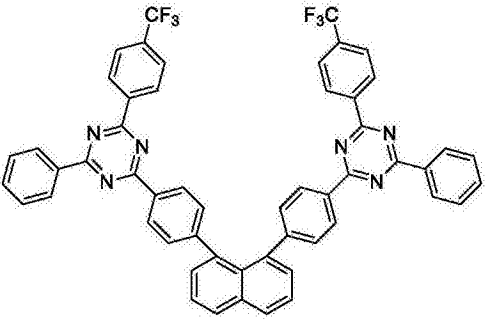
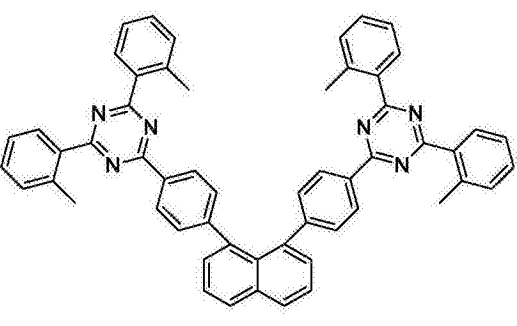
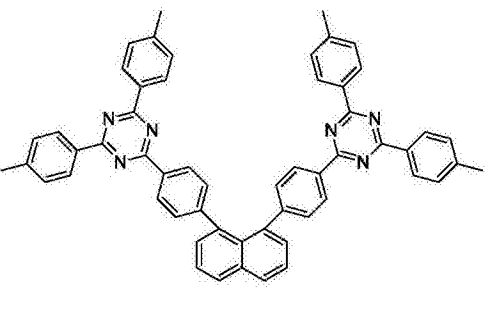
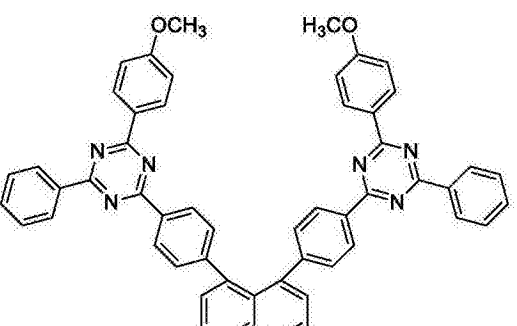
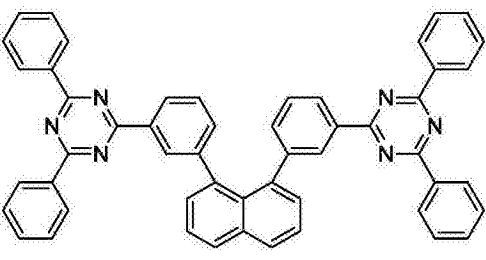
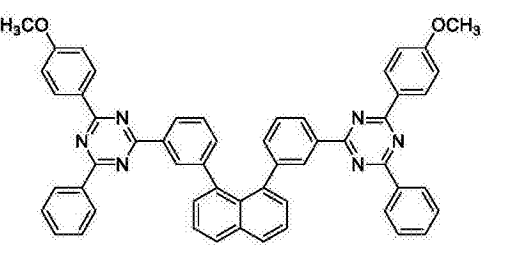
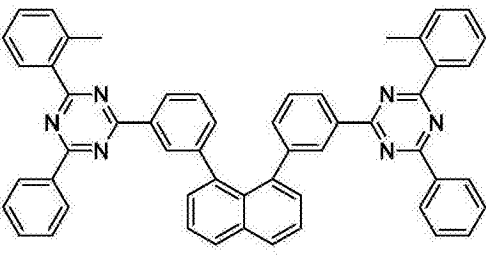
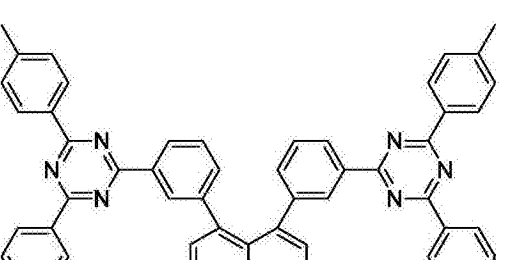


[0130] 在本发明的一个实施方案中,由式1-b所表示的化合物可为以下化合物1-b-1至1-b-16、2-b-1至2-b-11和3-b-1至3-b-4中的任意一种。

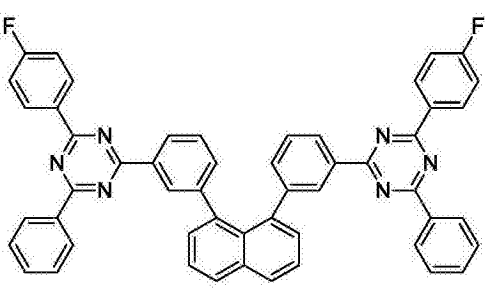
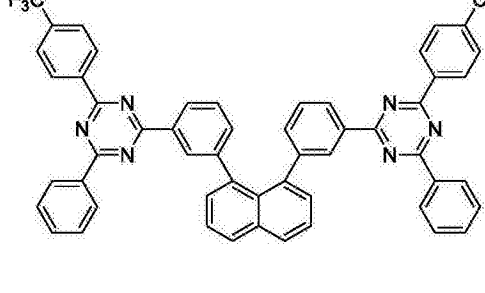
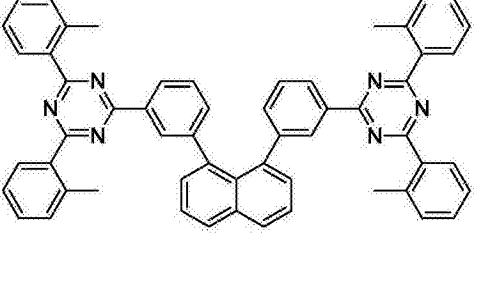
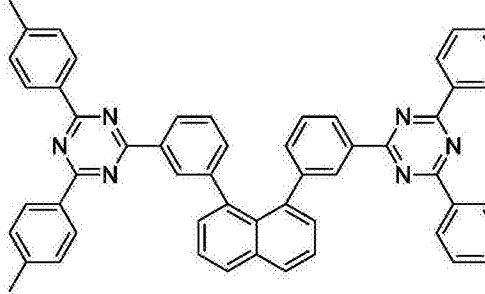
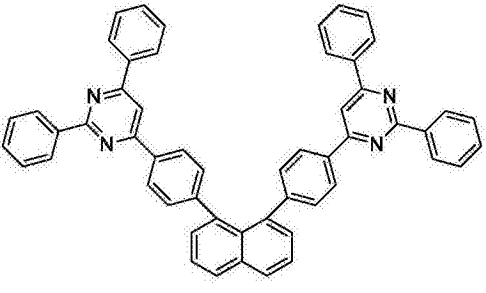
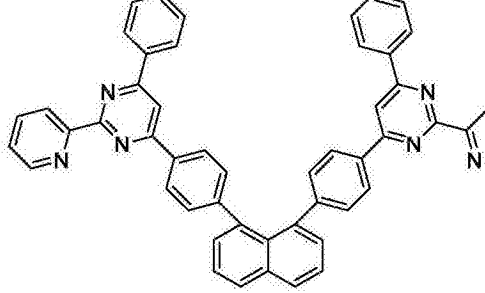
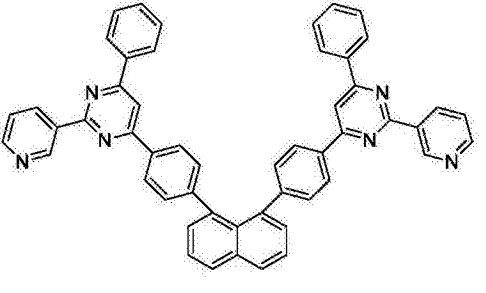
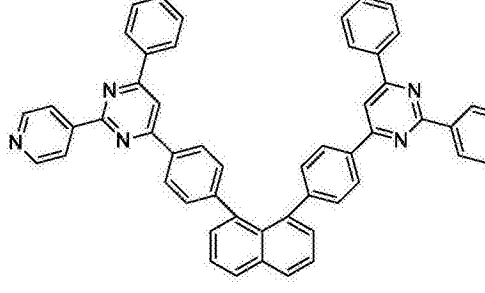
[0131]



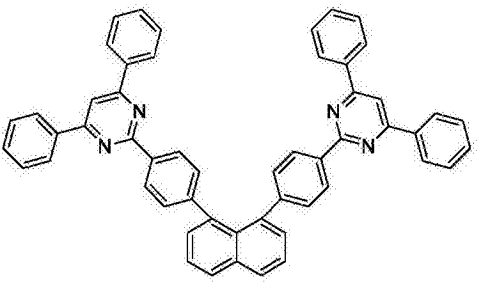
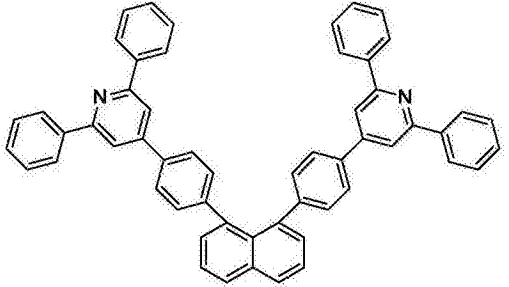
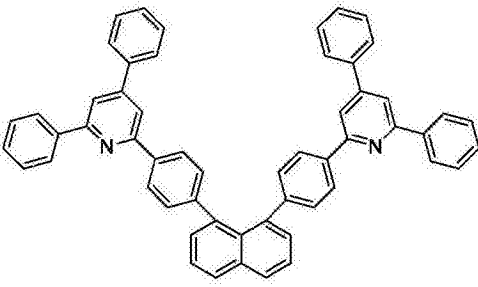
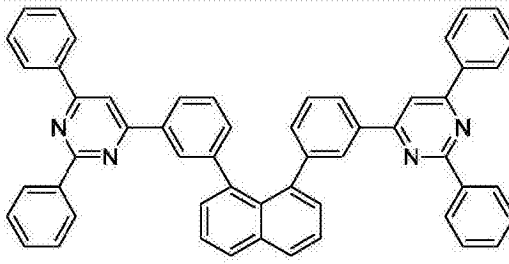
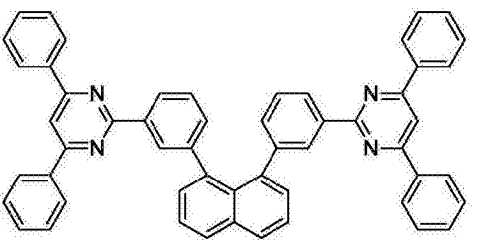
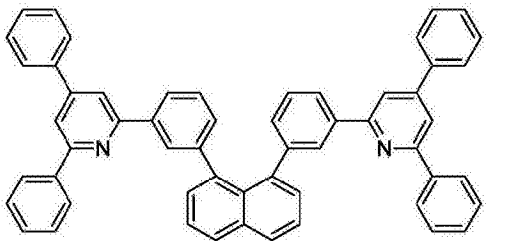
[0132]

	
化合物 1-b-7	化合物 1-b-8
	
化合物 1-b-9	化合物 1-b-10
	
化合物 1-b-11	化合物 1-b-12
	
化合物 1-b-13	化合物 1-b-14

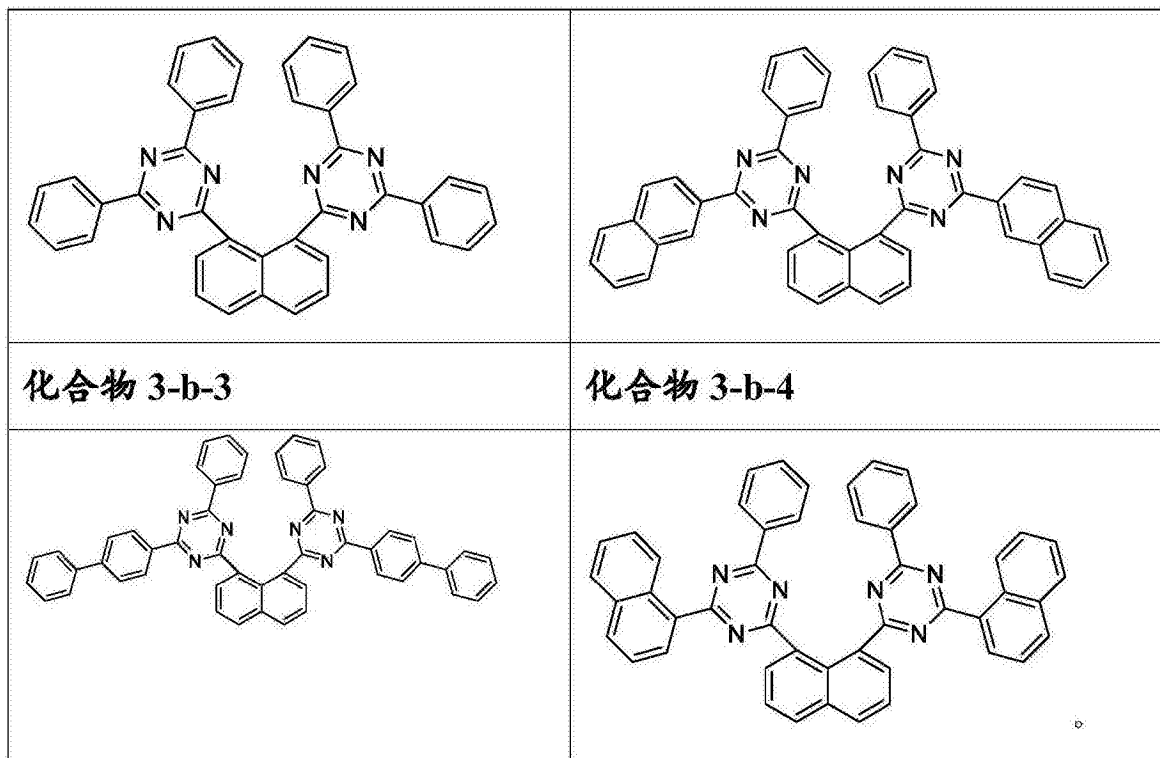
[0133]

	
化合物 1-b-15	化合物 1-b-16
	
化合物 2-b-1	化合物 2-b-2
	
化合物 2-b-3	化合物 2-b-4
	
化合物 2-b-5	化合物 2-b-6

[0134]

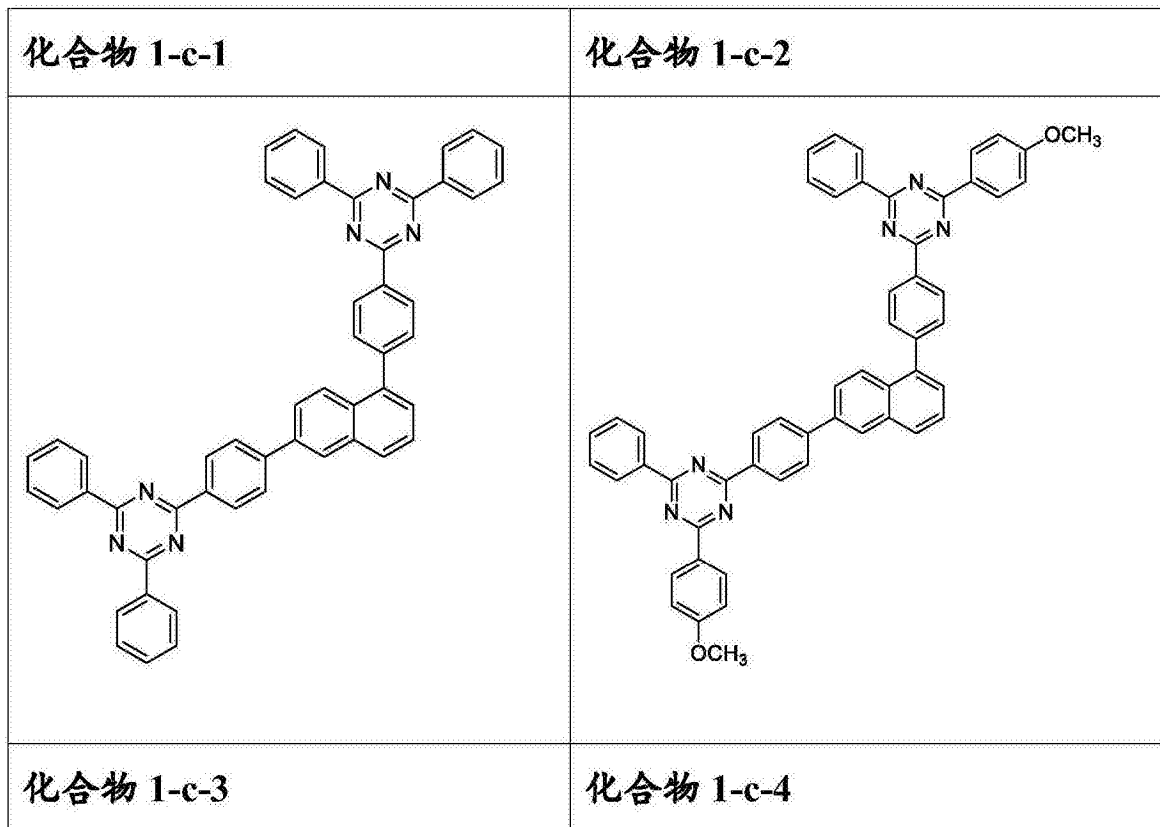
	
化合物 2-b-7	化合物 2-b-8
	
化合物 2-b-9	化合物 2-b-10
	
化合物 2-b-11	
化合物 3-b-1	化合物 3-b-2

[0135]

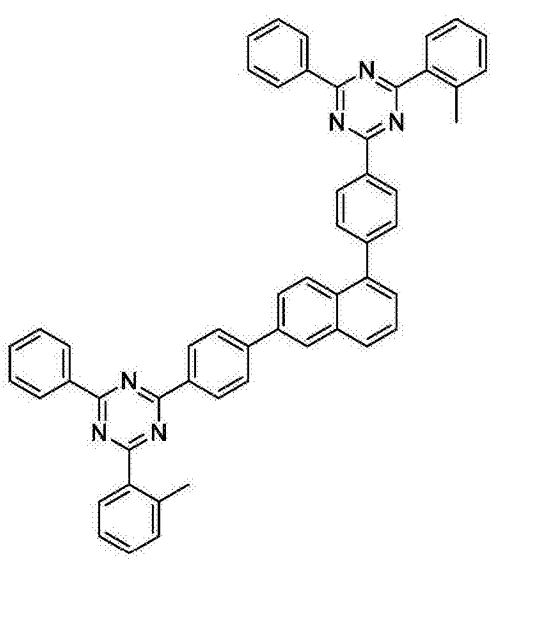
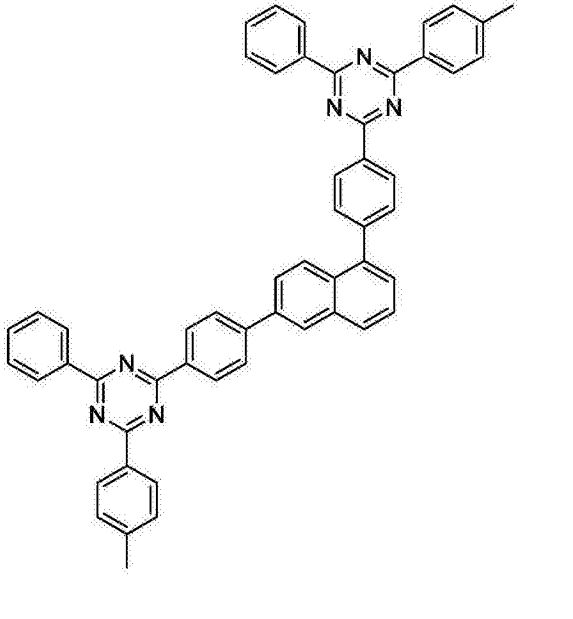
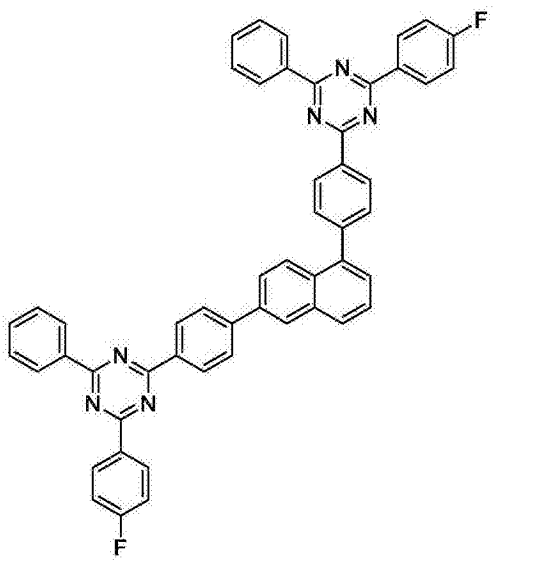
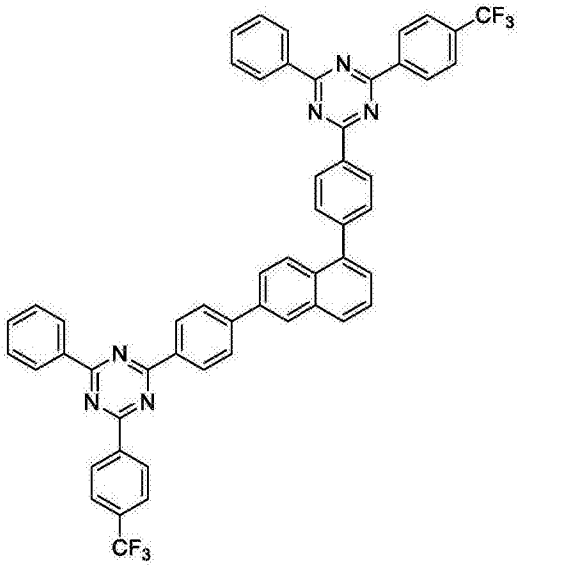


[0136] 在本发明的一个实施方案中,由式1-c所表示的化合物可为以下化合物1-c-1至1-c-16、2-c-1至2-c-11和3-c-1至3-c-4中的任意一种。

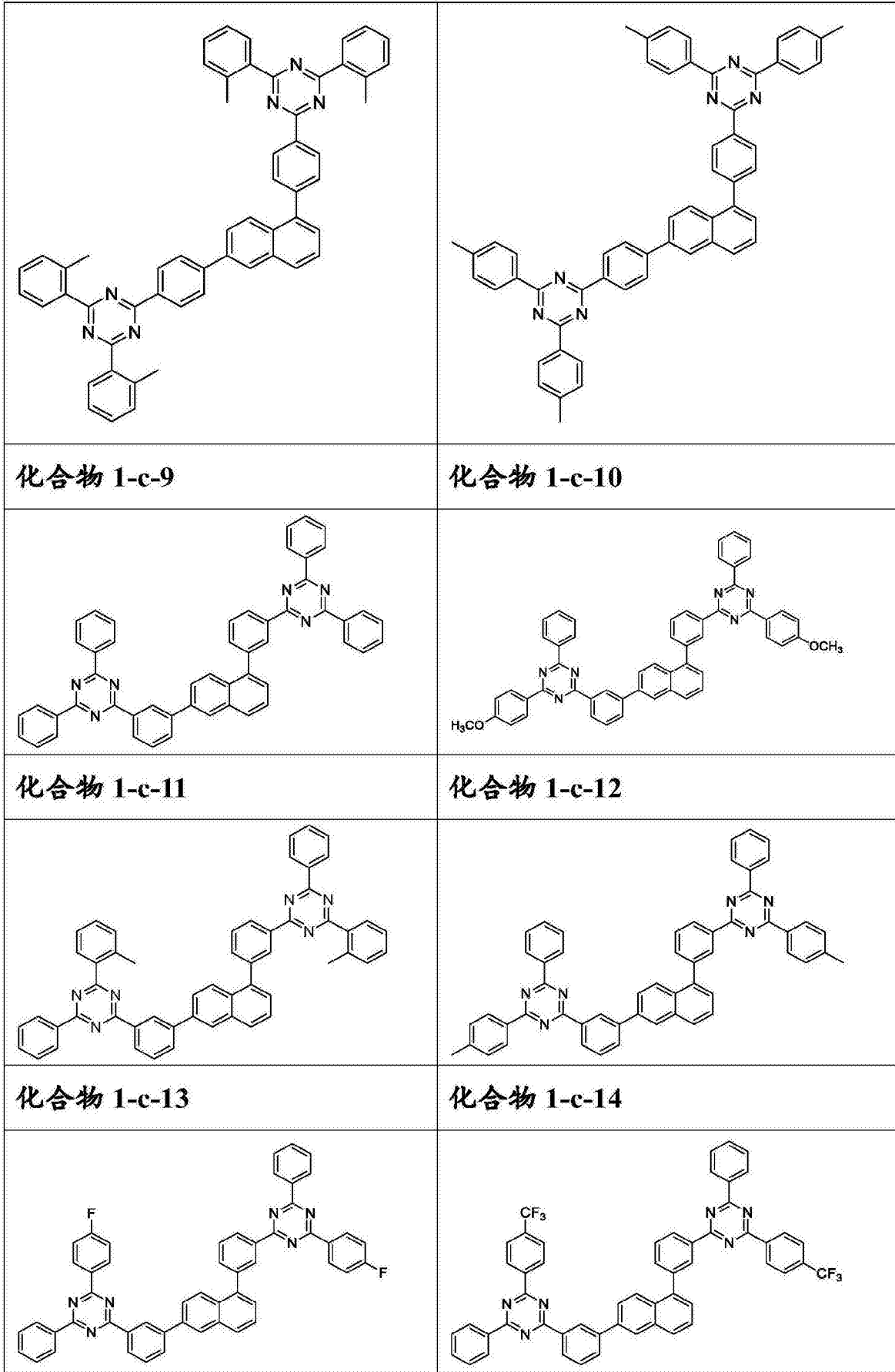
[0137]



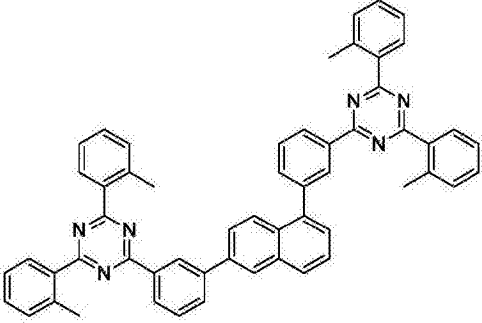
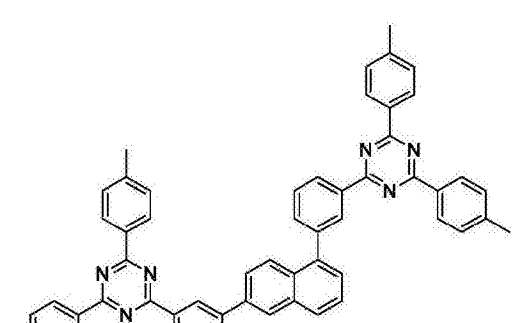
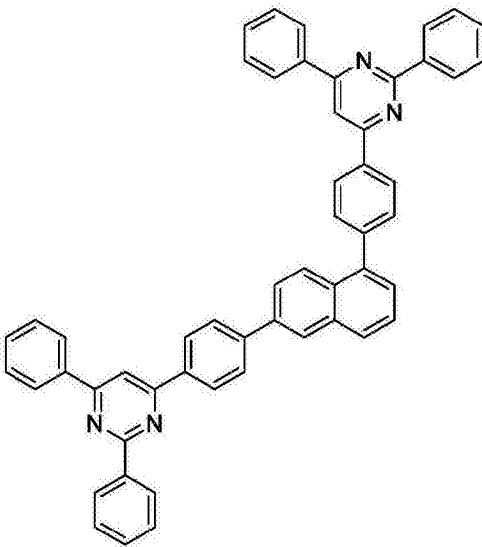
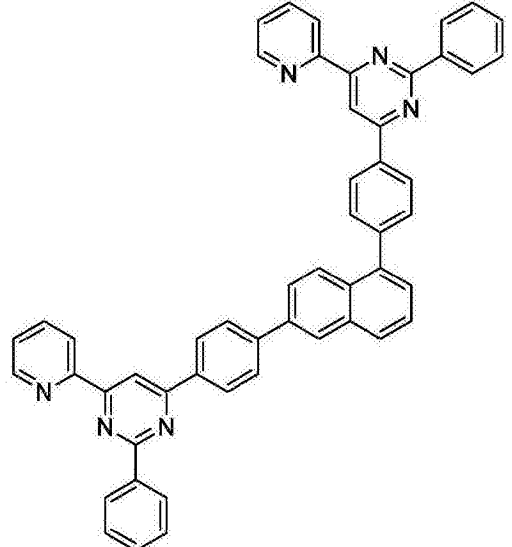
[0138]

	
化合物 1-c-5	化合物 1-c-6
	
化合物 1-c-7	化合物 1-c-8

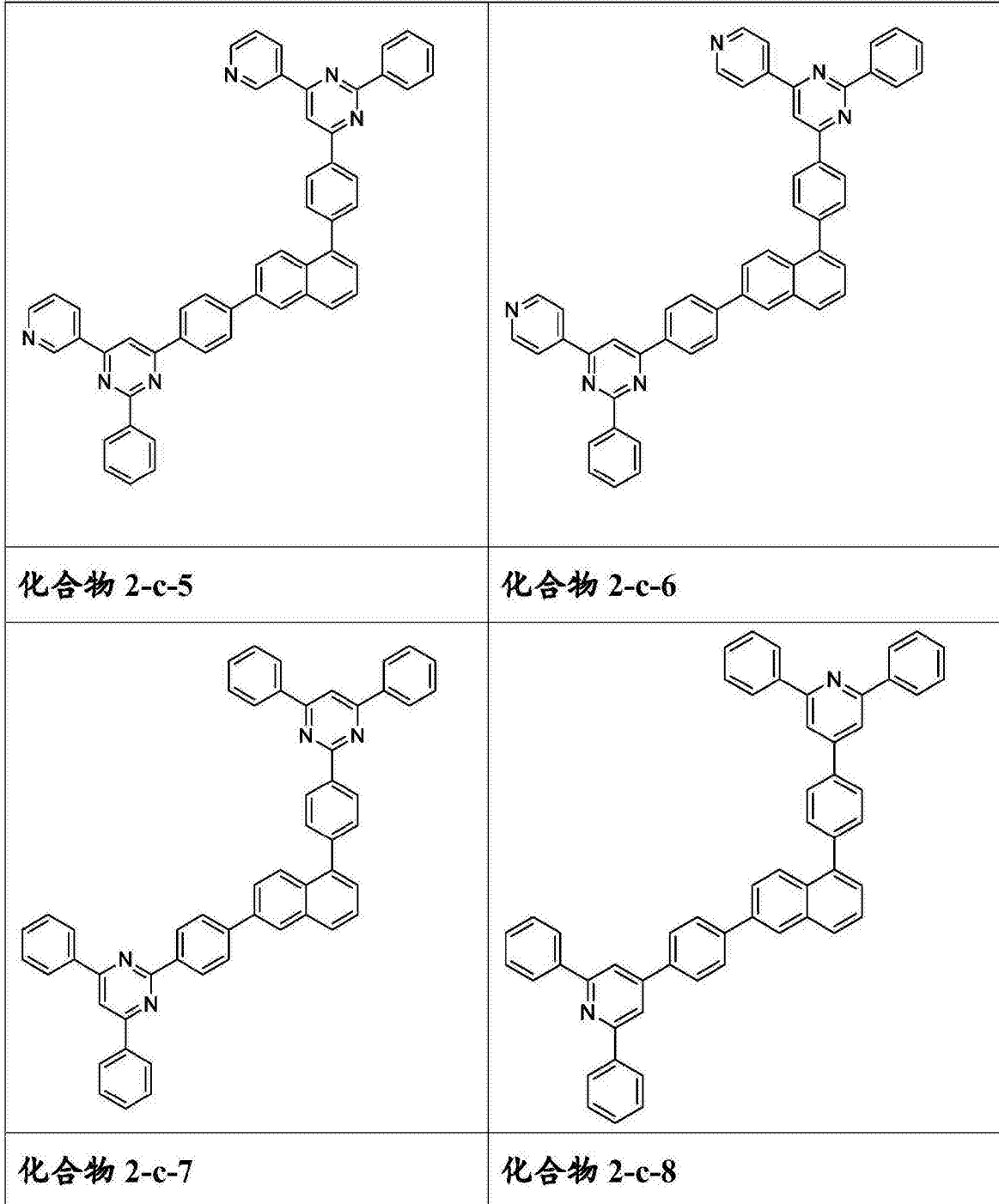
[0139]



[0140]

化合物 1-c-15	化合物 1-c-16
 <p>Chemical structure of compound 1-c-15: A central 1,2,4-triazole ring is substituted with a 2-methylphenyl group, a 4-methylphenyl group, and a 4-(naphthalen-1-yl)phenyl group. The 4-methylphenyl group is further substituted with a 4-methylphenyl group.</p>	 <p>Chemical structure of compound 1-c-16: A central 1,2,4-triazole ring is substituted with a 4-methylphenyl group, a 4-(naphthalen-1-yl)phenyl group, and a 4-(4-methylphenyl)phenyl group.</p>
化合物 2-c-1	化合物 2-c-2
 <p>Chemical structure of compound 2-c-1: A central 1,2,4-triazole ring is substituted with a phenyl group, a 4-(naphthalen-1-yl)phenyl group, and a 4-(4-(1,2,4-triazol-5-yl)phenyl)phenyl group.</p>	 <p>Chemical structure of compound 2-c-2: A central 1,2,4-triazole ring is substituted with a 3-pyridyl group, a phenyl group, and a 4-(naphthalen-1-yl)phenyl group.</p>
化合物 2-c-3	化合物 2-c-4

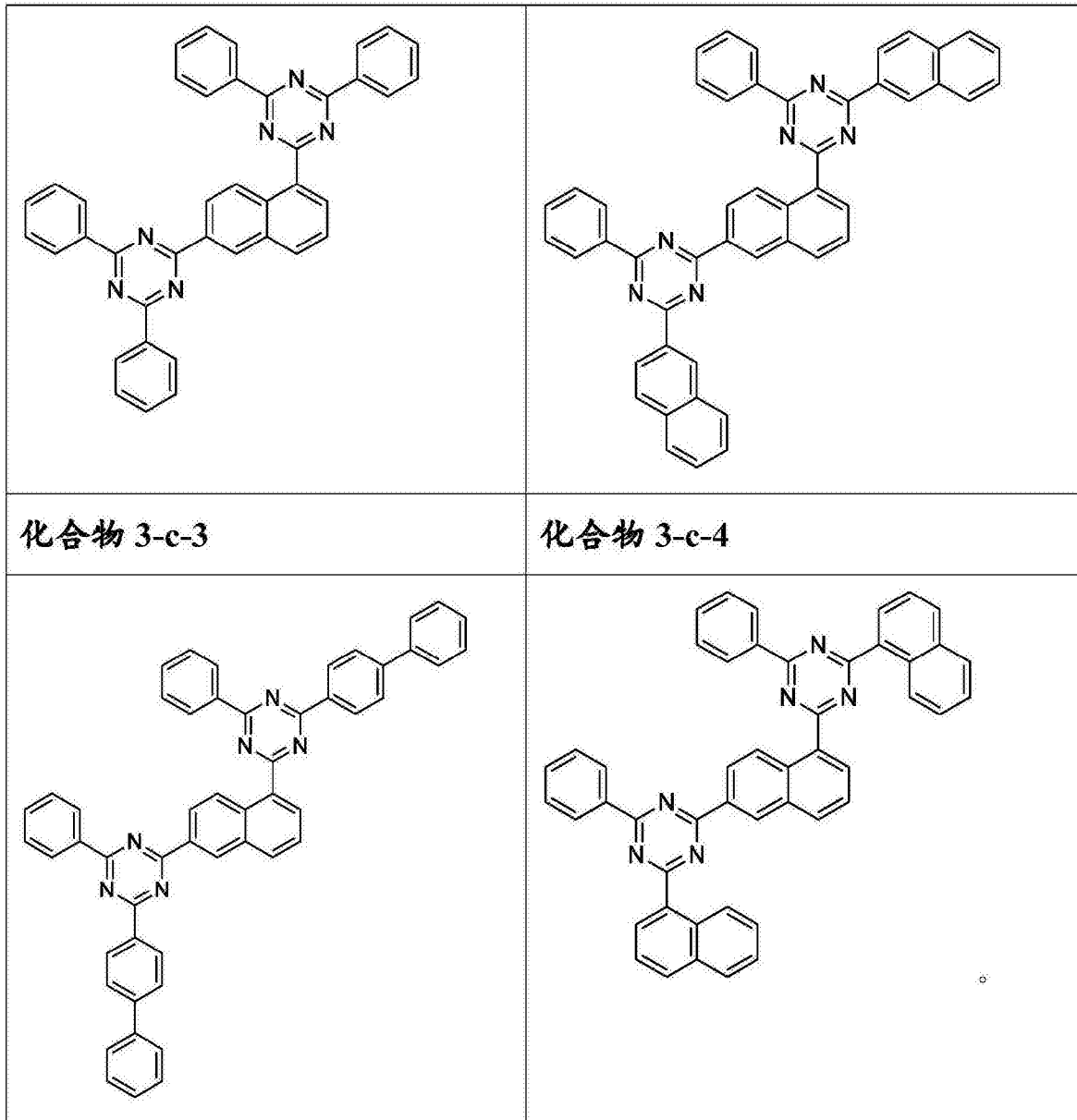
[0141]



[0142]

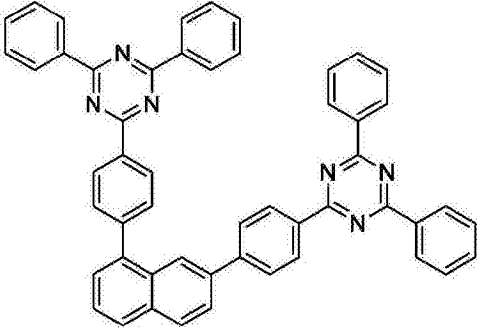
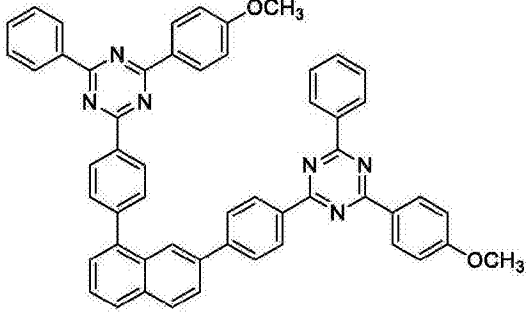
化合物 2-c-9	化合物 2-c-10
化合物 2-c-11	
化合物 3-c-1	化合物 3-c-2

[0143]

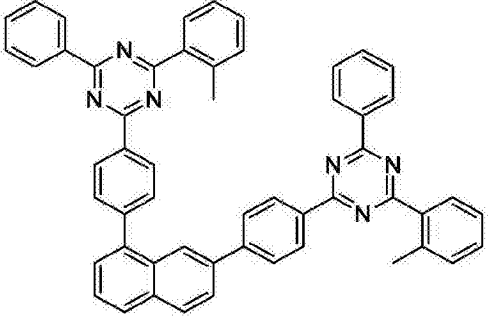
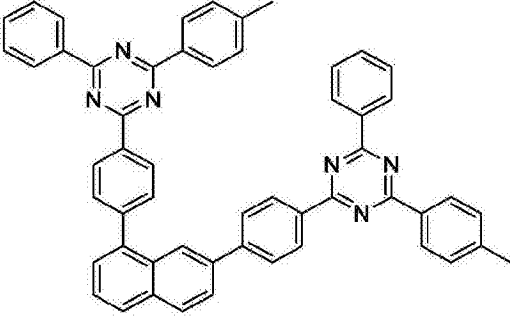
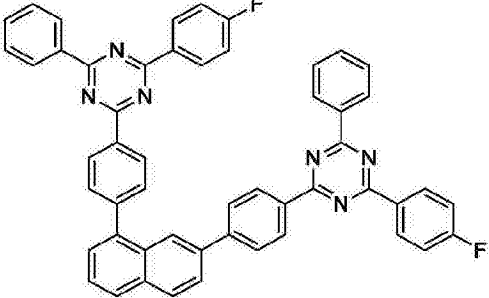
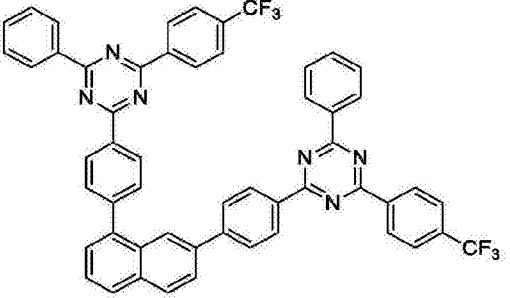
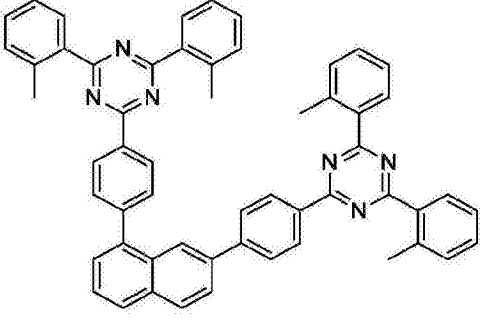
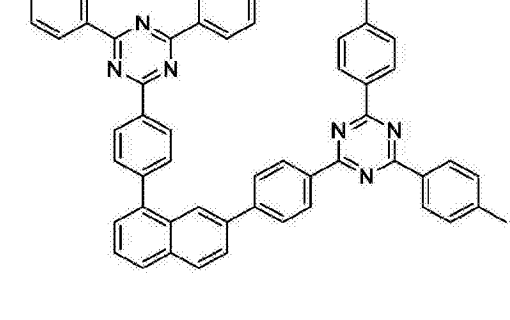
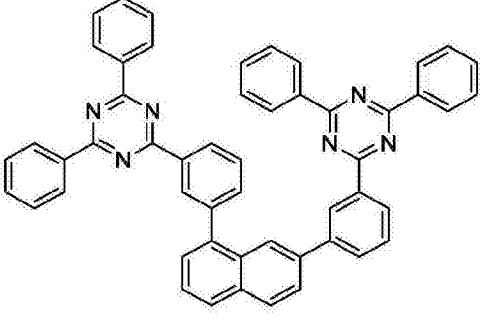
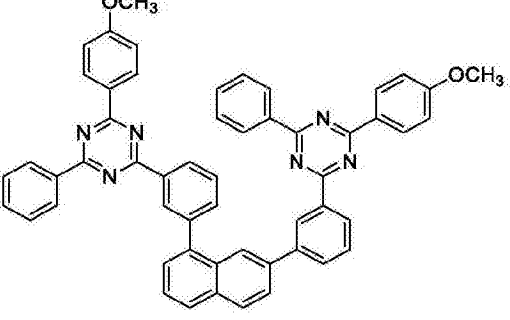


[0144] 在本发明的一个实施方案中,由式1-d所表示的化合物可为以下化合物1-d-1至1-d-16、2-d-1至2-d-11和3-d-1至3-d-4中的任意一种:

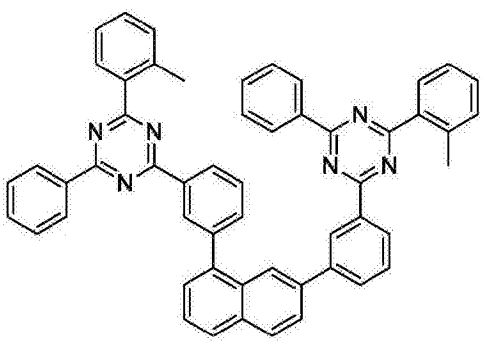
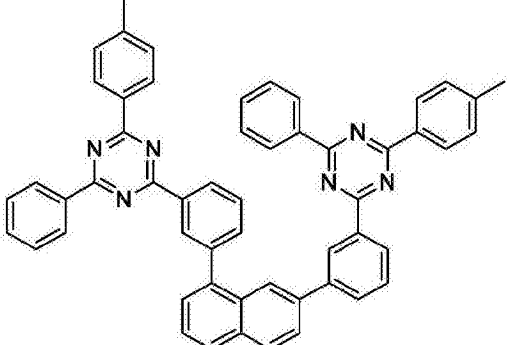
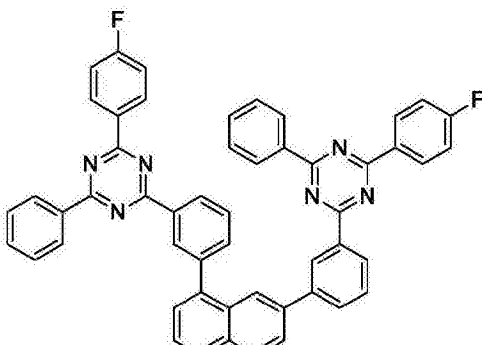
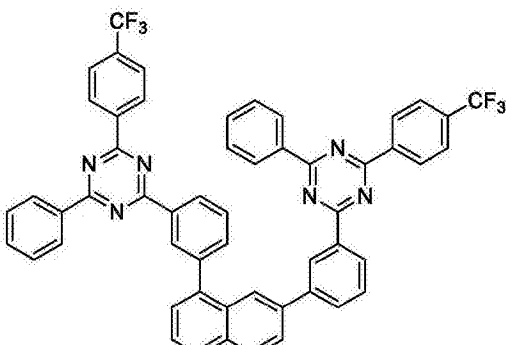
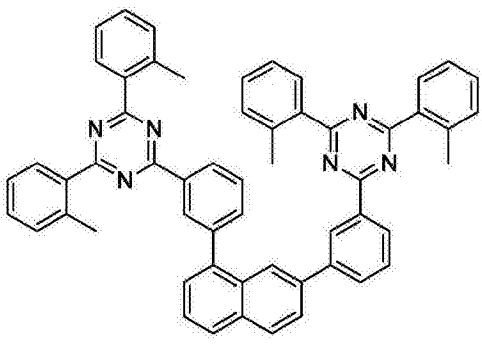
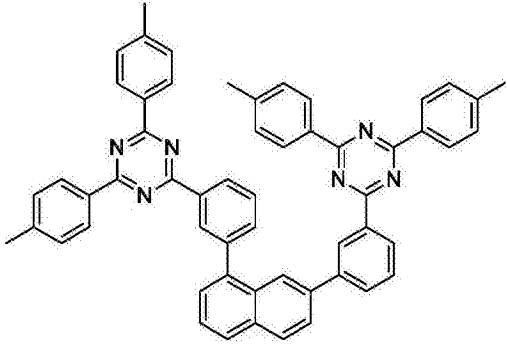
[0145]

化合物 1-d-1	化合物 1-d-2
 <p>Chemical structure of compound 1-d-1: A 1,2,4-triazole ring substituted with two phenyl groups and a 4-(naphthalen-1-yl)phenyl group.</p>	 <p>Chemical structure of compound 1-d-2: A 1,2,4-triazole ring substituted with a phenyl group, a 4-methoxyphenyl group, and a 4-(naphthalen-1-yl)phenyl group.</p>
化合物 1-d-3	化合物 1-d-4

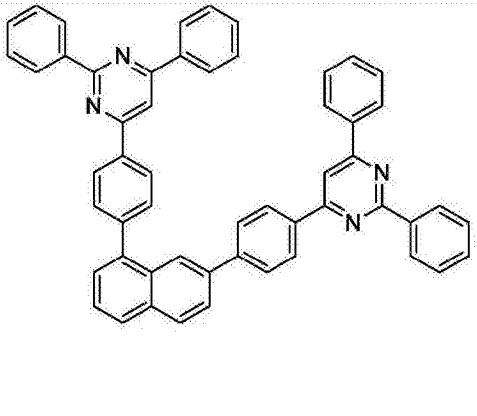
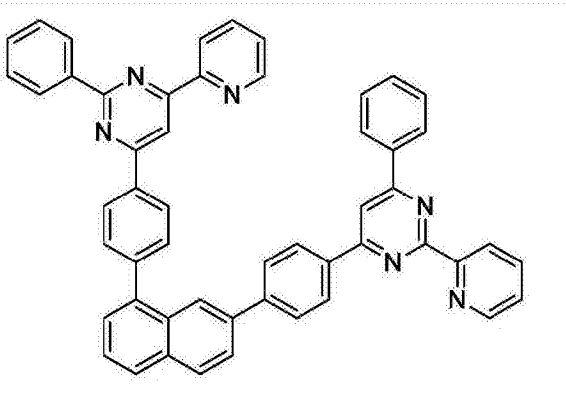
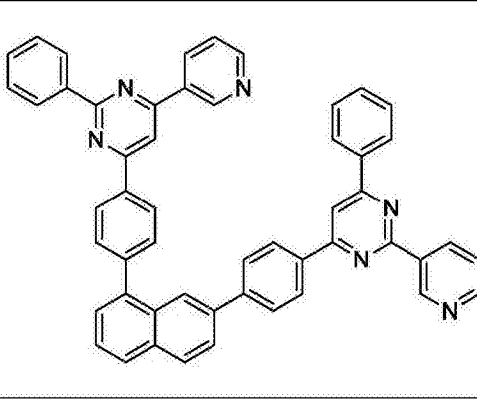
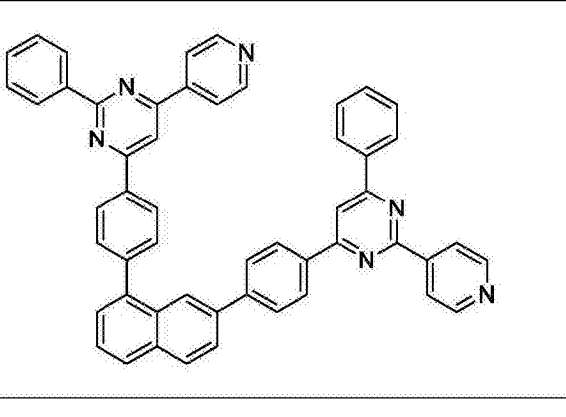
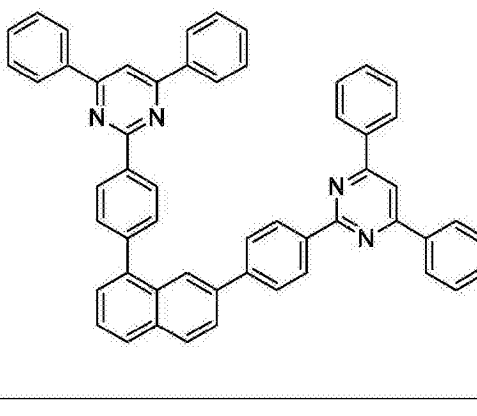
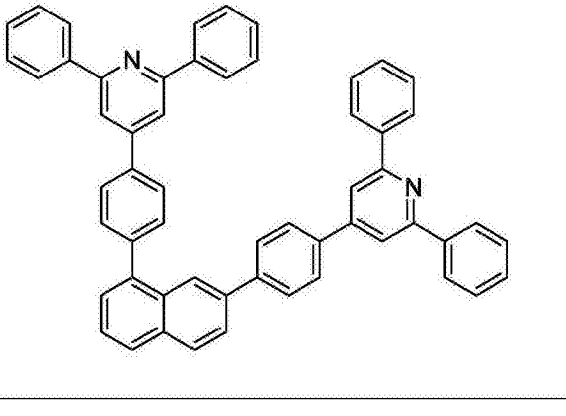
[0146]

	
<p>化合物 1-d-5</p>	<p>化合物 1-d-6</p>
	
<p>化合物 1-d-7</p>	<p>化合物 1-d-8</p>
	
<p>化合物 1-d-9</p>	<p>化合物 1-d-10</p>
	
<p>化合物 1-d-11</p>	<p>化合物 1-d-12</p>

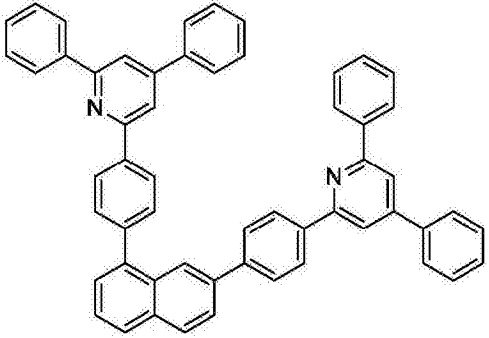
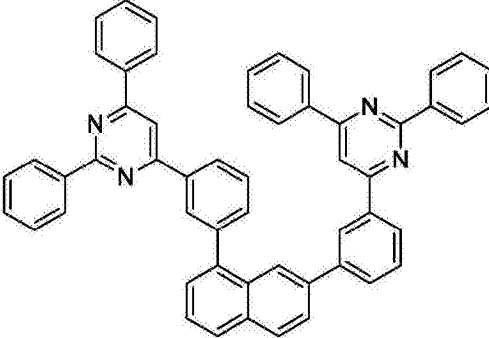
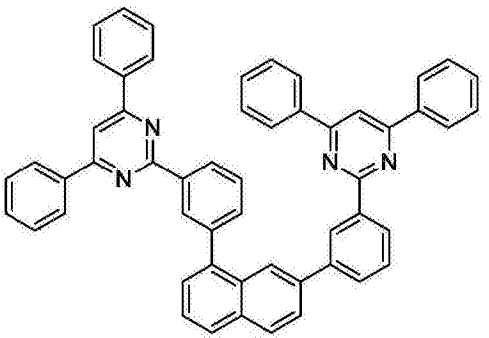
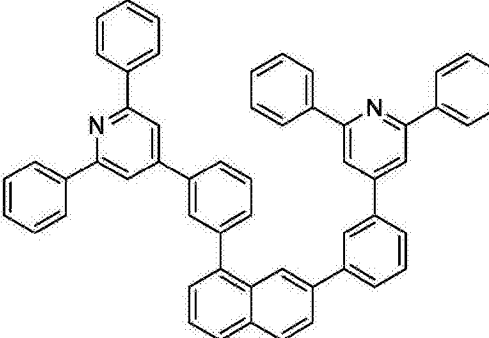
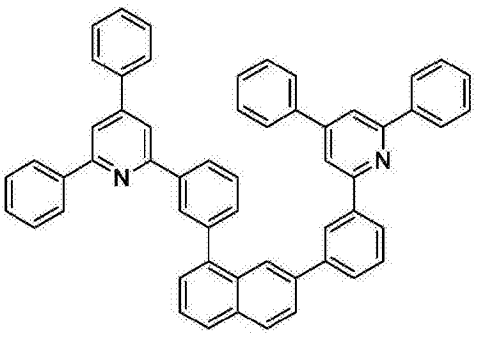
[0147]

	
化合物 1-d-13	化合物 1-d-14
	
化合物 1-d-15	化合物 1-d-16
	
化合物 2-d-1	化合物 2-d-2

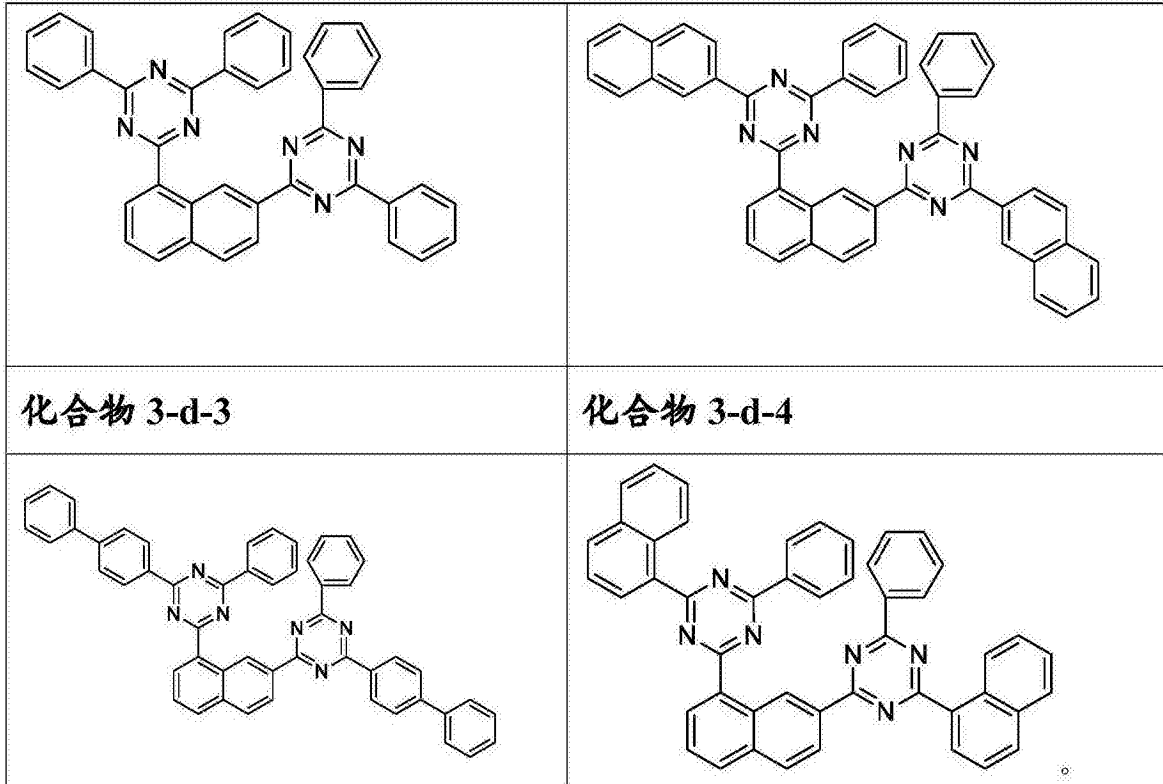
[0148]

	
化合物 2-d-3	化合物 2-d-4
	
化合物 2-d-5	化合物 2-d-6
	
化合物 2-d-7	化合物 2-d-8

[0149]

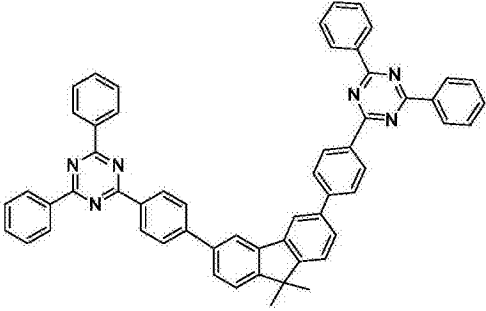
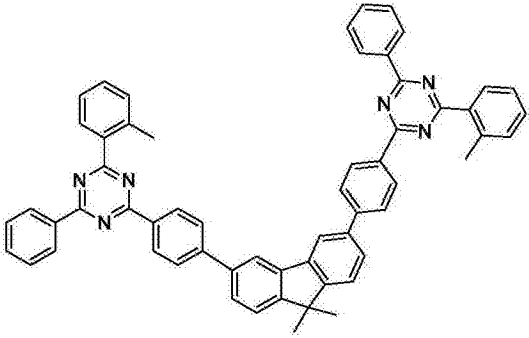
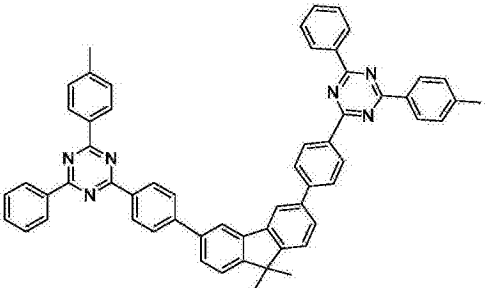
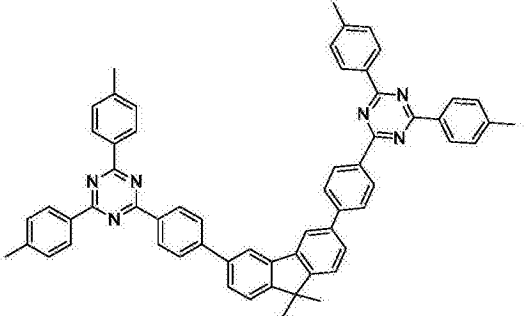
	
化合物 2-d-9	化合物 2-d-10
	
化合物 2-d-11	
	
化合物 3-d-1	化合物 3-d-2

[0150]

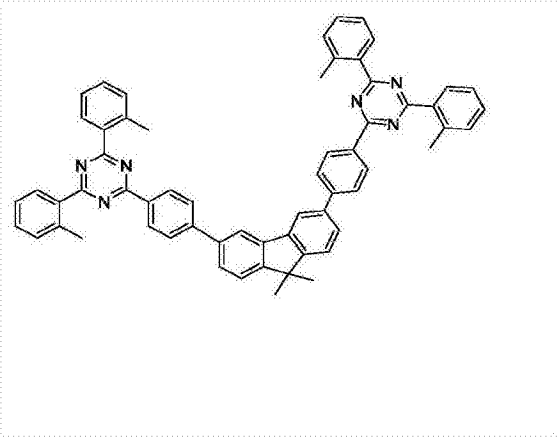
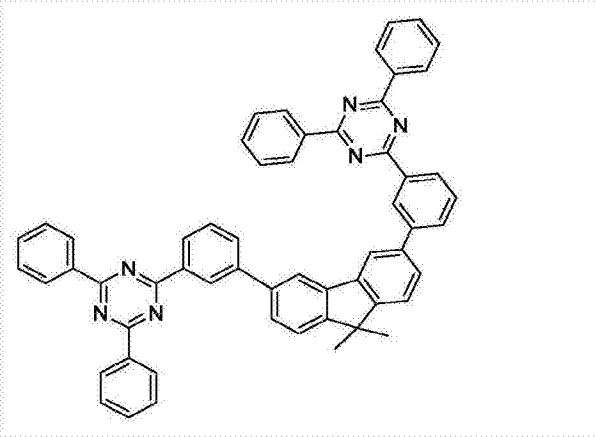
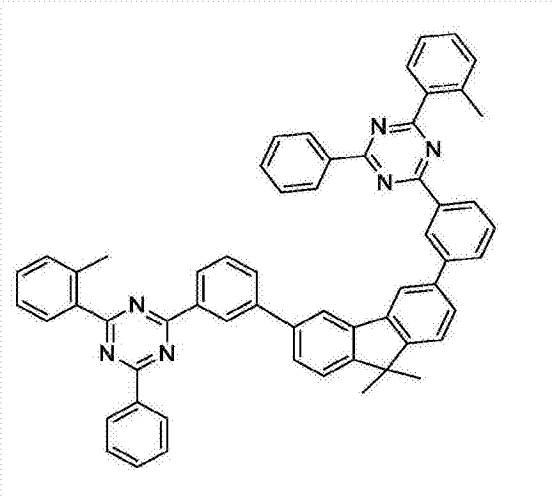
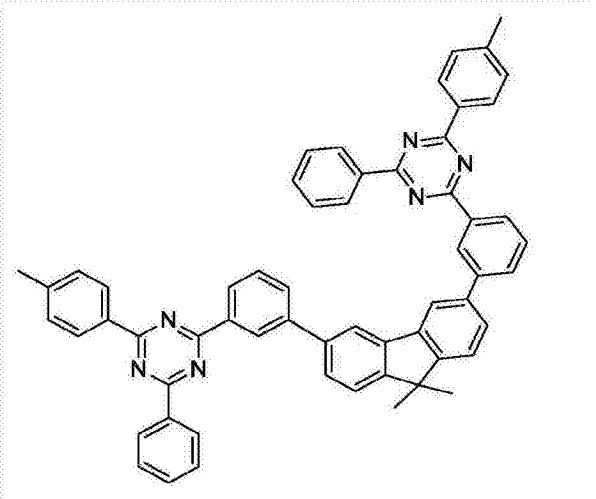
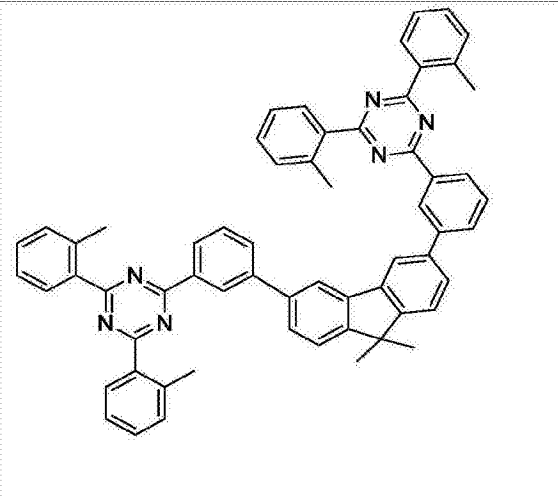
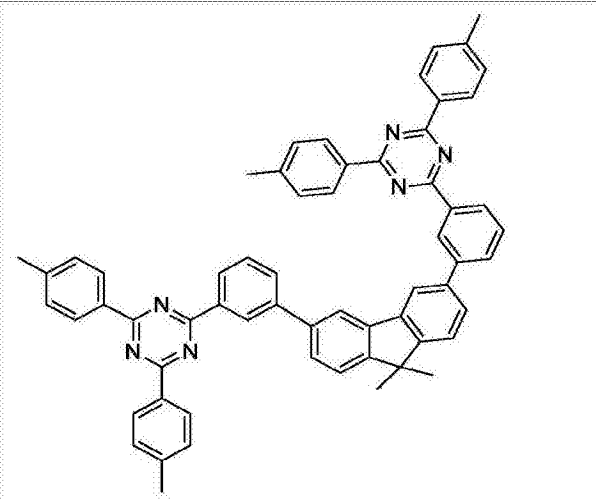


[0151] 在本发明的一个实施方案中,由式1-e所表示的化合物可为以下化合物1-e-1至1-e-10和2-e-1至2-e-8中的任意一种:

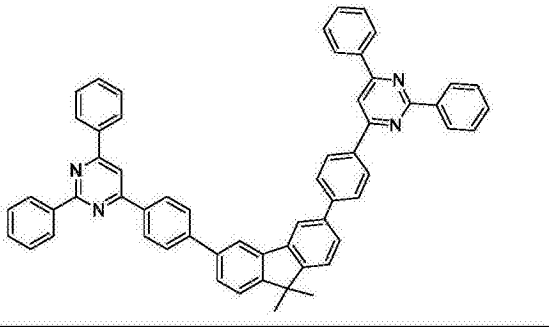
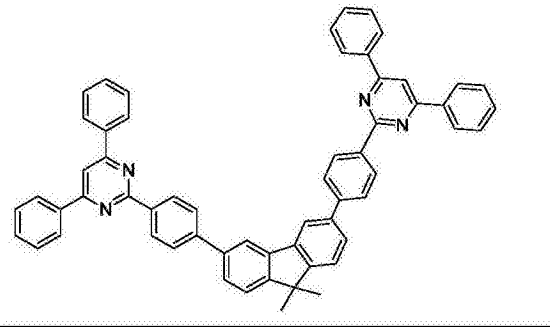
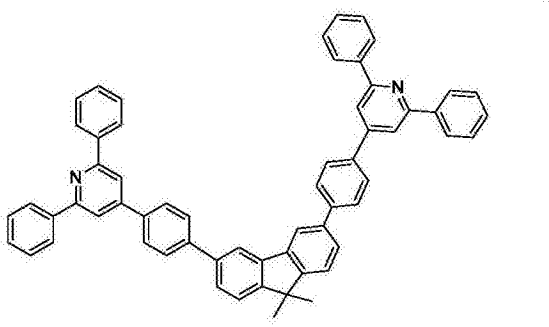
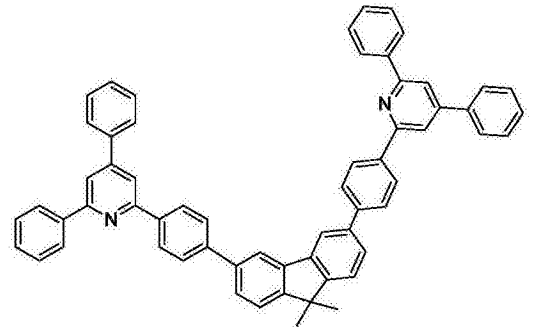
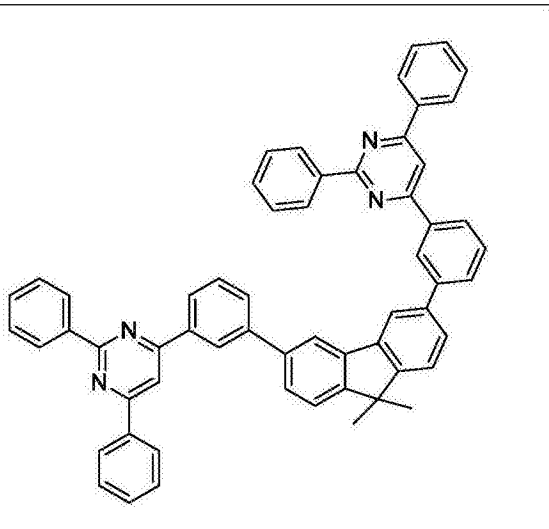
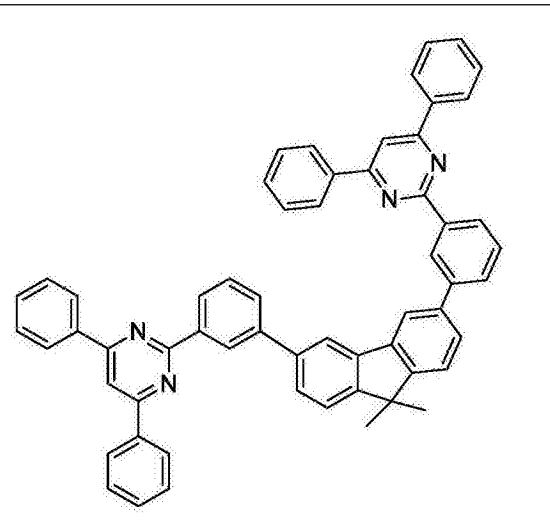
[0152]

化合物 1-e-1	化合物 1-e-2
	
化合物 1-e-3	化合物 1-e-4
	
化合物 1-e-5	化合物 1-e-6

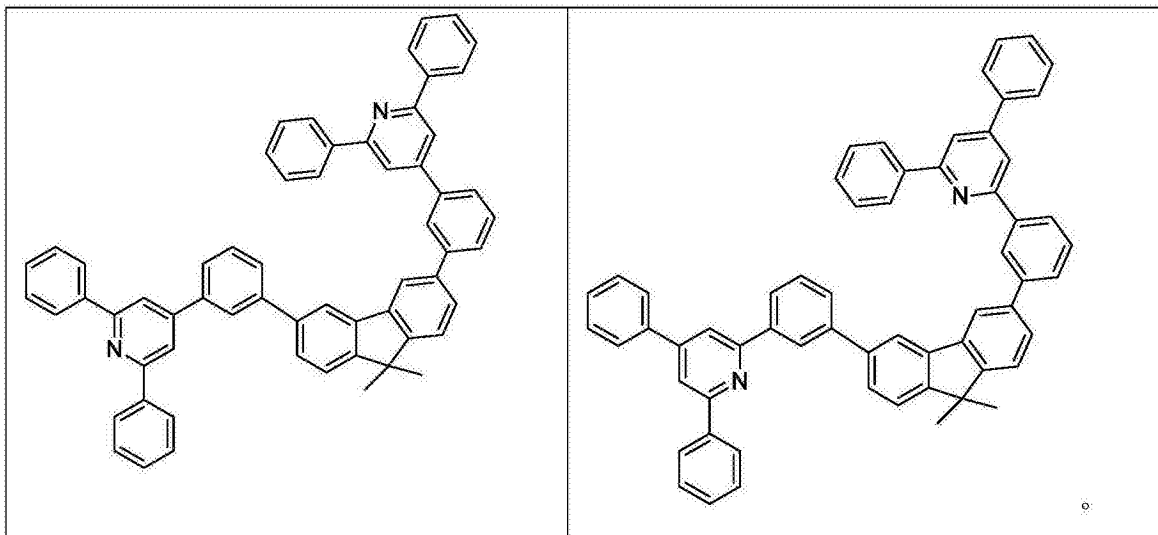
[0153]

	
化合物 1-e-7	化合物 1-e-8
	
化合物 1-e-9	化合物 1-e-10
	
化合物 2-e-1	化合物 2-e-2

[0154]

	
化合物 2-e-3	化合物 2-e-4
	
化合物 2-e-5	化合物 2-e-6
	
化合物 2-e-7	化合物 2-e-8

[0155]



[0156] 由于向杂环结构(其为式1所示的核心结构)中引入了多种取代基,因此式1的化合物具有稳定特性,适于用作有机电子器件中的有机材料层。

[0157] 化合物的共轭长度和能带隙彼此间具有紧密联系。具体而言,当化合物的共轭长度增加时,能带隙减少。如上所述,式1化合物的核心结构具有有限的共轭长度,因而具有高的能带隙。

[0158] 在本发明中,通过向具有上述高能带隙的核心结构的 Ar_1 至 Ar_3 和 R_1 至 R_6 位置引入多种取代基,可合成具有多种能带隙的化合物。通过向具有高能带隙的核心结构引入取代基来控制能带隙通常是比较容易。然而,当核心结构具有低能带隙时,很难通过向核心结构中引入取代基来控制能带隙以使其具有高能级。此外,在本发明中,还可通过向具有上述核心结构的 Ar_1 至 Ar_3 及 R_1 至 R_6 位置引入多种取代基来控制该化合物的HOMO及LUMO能级。

[0159] 此外,当多种取代基被引入上述核心结构时,可合成具有所引入取代基的固有特性的化合物。例如,当主要用于有机电子器件中空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的材料的取代基被引入上述核心结构时,可合成能够满足各有机材料层所需条件的材料。

[0160] 因为式1化合物的核心结构中包含杂环结构,所以该化合物可具有适当的能级,从而适于用作有机发光器件中的空穴注入材料和/或空穴传输材料。在本发明中,当具有适当能级(归因于所引入的取代基)的化合物选自式1的化合物且被用于有机发光器件时,该器件可具有低的驱动电压和高的光学效率。

[0161] 此外,当多种取代基,特别是氢或氘,被引入至核心结构时,可精细控制能带隙,同时可提高有机电子器件中有机材料之间的界面特性,并且式1的化合物可用于多种用途。

[0162] 同时,由于其具有高的玻璃转化温度(T_g),因此式1的化合物具有优异的热稳定性。热稳定性的增加是提供器件驱动稳定性的重要因素。

[0163] 基于下述的制备实施例可制备式1的化合物。

[0164] 通过利用 Ar_1 、 Ar_2 和L取代式1的杂环(包含 X_1 至 X_3),然后将两个取代的杂环(包含 X_1 至 X_3)结合至 Ar_3 ,可制备式1的杂环化合物。

[0165] 除了由式1-a-1至1-a-16、2-a-1至2-a-11、3-a-1至3-a-4、1-b-1至1-b-16、2-b-1

至2-b-11、3-b-1至3-b-4、1-c-1至1-c-16、2-c-1至2-c-11、3-c-1至3-c-4、1-d-1至1-d-16、2-d-1至2-d-11、3-d-1至3-d-4、1-e-1至1-e-10以及2-e-1至2-e-8所表示的化合物之外,由式1所表示的其他化合物可通过改变X₁至X₃的杂原子数目以及Ar₁至Ar₃和L的取代基来制备。

[0166] 本发明还提供一种包含式1化合物的有机电子器件。

[0167] 在本发明的一个实施方案中,有机电子器件可具有以下结构:包括第一电极、第二电极以及一个或多个插置于第一电极和第二电极之间的有机材料层。

[0168] 有机电子器件可选自有机发光器件、有机太阳能电池和有机晶体管。

[0169] 在本发明的一个实施方案中,有机电子器件可为有机发光器件。

[0170] 在本发明的一个实施方案中,提供了一种包括第一电极、第二电极和一个或多个插置于第一电极与第二电极之间的有机材料层的有机发光器件,其中一个或多个有机材料层包含由式1所表示的杂环化合物。

[0171] 本发明的有机发光器件的有机材料层可具有单层结构或多层结构,所述多层结构由两个或多个有机材料层组成。例如,本发明的有机发光器件可具有包括有机材料层的结构,所述有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层以及电子注入层。然而,有机发光器件的结构不限于此,且可包括较少数目的有机材料层。

[0172] 因此,在本发明中的另一实施方案中,有机发光器件的有机材料层可包括一个或多个空穴注入层、空穴传输层、既可进行空穴注入也可进行空穴传输的层,且上述层中的一个或多个可包含由式1所表示的化合物。

[0173] 具体而言,有机发光器件的有机材料层可包括空穴注入层,所述空穴注入层可包含由式1所表示的化合物。在另一实施方案中,有机发光器件的有机材料层可包括空穴传输层,所述空穴传输层可包含由式1所表示的化合物。在另一实施方案中,有机发光器件的有机材料层可包括空穴传输层和空穴注入层,其中空穴传输层和空穴注入层可包含由式1所表示的化合物。

[0174] 此外,有机材料层可包括发光层,其中发光层可包含由式1所表示的化合物。在一个实施方案中,由式1所表示的化合物可作为发光层的主体。在另一实施方案中,包含由式1所表示的化合物的有机材料层可包括作为主体的式1化合物,还可包括作为掺杂物的另一有机化合物、金属或金属化合物。

[0175] 此外,有机材料层可包括电子传输层、电子注入层或既可进行电子注入也可进行电子传输的层中的一个或多个,且上述层中的一个或多个可包含由式1所表示的化合物。

[0176] 具体而言,有机发光器件的有机材料层可包括电子注入层,其中电子注入层可包含由式1所表示的化合物。在另一个实施方案中,有机发光器件的有机材料层可包括电子传输层,其中电子传输层可包含由式1所表示的化合物。在另一实施方案中,有机发光器件的有机材料层可包括电子传输层和电子注入层,其中电子传输层和电子注入层可包含由式1所表示的化合物。

[0177] 在这种多层有机层结构中,发光层,可进行所有空穴注入、空穴传输和发光的层,既可进行空穴传输也可发光的层,或既可进行电子传输也可发光的层,均可包含由式1所表示的化合物。

[0178] 在另一实施方案中,除了包含由式1所表示的杂环化合物的有机材料层以外,有机

发光器件的有机材料层还可包括空穴注入层或空穴传输层,所述空穴注入层或空穴传输层包含一种具有芳氨基、咪唑基或苯并咪唑(benzcarbazole)基团的化合物。

[0179] 在本发明的一个实施方案中,有机电子器件可为有机太阳能电池。

[0180] 在本发明的一个实施方案中,提供了一种有机太阳能电池,其包括第一电极、第二电极和一个或多个插置于第一电极和第二电极之间且包括光敏层的有机材料层,其中有机材料层中的一个或多个包含由式1所表示的杂环化合物。

[0181] 在本发明的一个实施方案中,有机太阳能电池可包括电子传输层,其中电子传输层可包含由式1所表示的化合物。

[0182] 在另一实施方案中,光敏层可包含由式1所表示的化合物。

[0183] 在另一实施方案中,有机太阳能电池可包括光敏层、电子供体、电子受体,其中光敏层、电子供体和电子受体可包含由式1所表示的化合物。

[0184] 在本发明的一个实施方案中,当有机太阳能电池接收到来自外部光源的光子时,在电子供体与和电子受体之间会生成电子和空穴。所生成的空穴通过电子供体层被传输至阳极。

[0185] 在本发明的一个实施方案中,有机太阳能电池可进一步包括额外的有机材料层。为了减少其中的有机材料层数量,有机太阳能电池可包括具有多种功能的材料。

[0186] 在本发明的一个实施方案中,有机电子器件可为有机晶体管。

[0187] 在本发明的一个实施方案中,提供了一种有机晶体管,其包括源极、漏极、栅极和一个或多个有机材料层。

[0188] 在本发明的一个实施方案中,有机晶体管可包括电荷产生层,其中电荷产生层可包含由式1所表示的化合物。

[0189] 在本发明的另一实施方案中,有机晶体管可包括绝缘层,其中绝缘层可位于基板和栅极上。

[0190] 当有机电子器件包括若干有机材料层时,这些有机材料层可由相同或不同的材料制成。

[0191] 在本发明的一个实施方案中,有机电子器件可具有图1和2所示的结构,但不限于此。

[0192] 图1描述了一种有机电子器件,其具有以下结构:其中基板1、阳极2、发光层3和阴极4依序沉积。在此结构中,发光层3可包含由式1所表示的化合物。

[0193] 图2描述了一种有机电子器件,其具有以下结构:其中基板1、阳极2、空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7、电子传输层8和阴极4依序沉积。在此结构中,空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7和电子传输层8中的一个或多个可包含由式1所表示的化合物。

[0194] 本发明的有机电子器件可使用本领域中已知的相同材料和方法进行生产,不同之处在于一个或多个有机材料层可包含本发明的化合物,即,式1的化合物。

[0195] 例如,可通过在基板上依序沉积第一电极、一个或多个有机材料层和第二电极来制造本发明的有机电子器件。具体而言,有机电子器件可通过以下步骤进行生产:使用物理气相沉积(PVD)法(例如溅镀或电子束蒸镀)将金属、导电金属氧化物或其合金沉积在基板上以形成阳极;在阳极上形成包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层;随后在其上沉积可用于形成阴极的材料。此外,还可通过在基板上依序沉积阴极材

料、一个或多个有机材料层和阳极材料来制造有机电子器件。

[0196] 此外,在制造有机电子器件期间,除了物理气相沉积法,还可使用溶液涂布法将式1的化合物制成有机材料层。如本说明书中所用,术语“溶液涂布法”意指旋转涂布、浸渍涂布、刮刀涂布、喷墨印刷、网印、喷涂、辊式涂布等,但不限于此。

[0197] 此外,还可通过在基板上依序沉积阴极材料、有机材料层和阳极材料来制造有机电子器件(国际专利申请公开号WO 2003/012890)。然而,制造方法不限于上述方法。

[0198] 阳极材料优选为具有高功函数(work function)的材料,以便容易地将空穴注入有机层。可用于本发明的阳极材料的具体实例包括,但不限于,金属,例如钒、铬、铜、锌或金,或者它们的合金;金属氧化物,例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO);金属/氧化物组合物,例如ZnO:Al或SnO₂:Sb;以及导电聚合物,例如聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(乙烯-1,2-二氧基)噻吩](PEDOT)、聚吡咯和聚苯胺。

[0199] 阴极材料优选为具有低功函数的材料,以便容易地将电子注入有机材料层。阴极材料的具体实例包括,但不限于,金属,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅,或者它们的合金;以及多层材料,例如LiF/Al或LiO₂/Al。

[0200] 空穴注入材料是一种在低电压下容易接收来自阳极的空穴的材料,并且空穴注入材料的HOMO(最高占据分子轨道)优选位于阳极材料的功函数和周围有机材料层的HOMO之间。空穴注入材料的具体实例包括,但不限于,金属卟啉系有机材料、寡聚噻吩系有机材料、芳胺系有机材料、六腈六氮杂苯并菲(hexanitriple hexaazatriphenylene)系有机材料、喹吡啉酮系有机材料、茈系有机材料、葱醌系导电聚合物、聚苯胺系导电聚合物或聚噻吩系导电聚合物等。

[0201] 空穴传输材料优选为具有高空穴迁移率的材料,其能够将空穴从阳极或空穴注入层转移至发光层。空穴传输材料的具体实例包括,但不限于,芳胺系有机材料、导电聚合物以及具有接合部分和非接合部分的嵌段共聚物。

[0202] 发光材料是一种能够通过接受来自空穴传输层和电子传输层的空穴和电子并将所接收的空穴和电子进行结合来发射可见光的材料,并且优选为具有高的荧光和磷光量子效率的材料。发光材料的具体实例包括,但不限于,8-羟基喹啉铝络合物(Alq₃);咪唑系化合物;二聚苯乙烯(dimerized styryl)化合物;BA1q;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;苯并噻唑、苯并噻唑与苯并咪唑系化合物;聚(p-亚苯基亚乙烯基)(PPV)系化合物;螺环化合物;以及如聚芴及红荧烯的化合物。

[0203] 电子传输材料是一种能够容易地接收来自阴极的电子并将所接收的电子转移至发光层的材料。优选具有高电子迁移率的材料。电子传输材料的具体实例包括,但不限于,8-羟基喹啉铝络合物;包含Alq₃的复合物;有机自由基化合物;以及羟基黄酮金属络合物。

[0204] 根据所使用的材料,本发明的有机电子器件可为前侧发光型、后侧发光型或两侧发光型。

[0205] 实施例

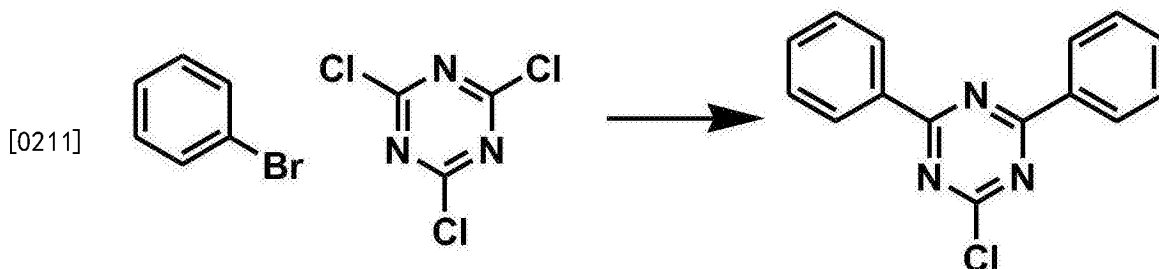
[0206] 下文将参考制备实施例和实验实施例对本发明进行更详细地描述,但本发明的范围不受这些制备实施例和实验实施例的限制。

[0207] 制备实施例

[0208] 制备实施例1:化合物1-a-1的制备

[0209] 1) 化合物1-A的合成

[0210] [化合物1-A]



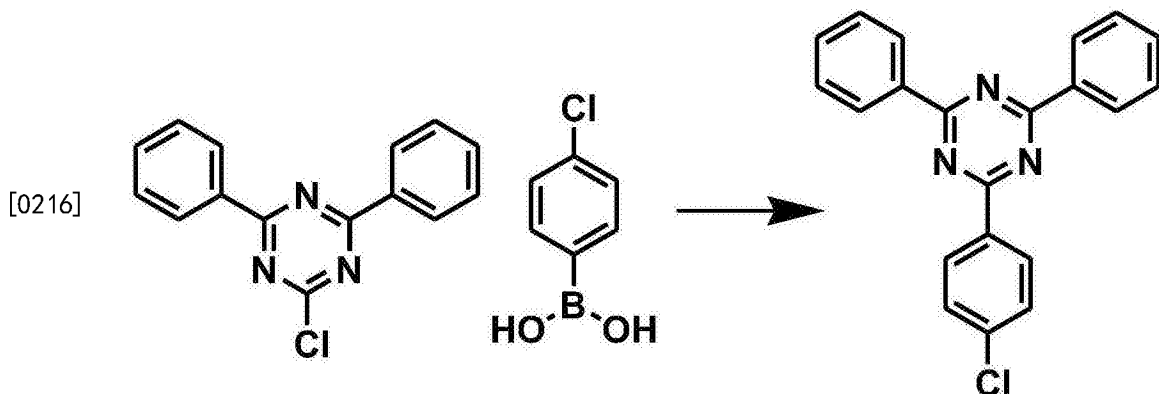
[0212] 在氮气气氛下,将镁(9.7g,0.40mol)和碘(1.02g,8mmol)悬浮在80ml的无水四氢呋喃溶剂中以制备悬浮液,随后在1小时内,将溶解在150ml无水四氢呋喃溶剂中的溴化苯(62.8g,0.4mol)溶液缓慢逐滴加入至该悬浮液中。混合物加热回流3小时。将混合物冷却至室温,然后将溶解在150ml无水四氢呋喃中的1,3,5-三氯三嗪(27.6g,0.15mol)溶液缓慢逐滴加入至混合物中,然后回流搅拌该混合物约5小时。反应完成后,在减压条件下通过蒸馏将反应溶液中的有机溶剂除去,然后在乙醇中对残余物进行重结晶,由此获得化合物1-A(39g,产率:73.5%)。

[0213] MS $[M+H]^+ = 268$

[0214] 2) 化合物1-B的合成

[0215] [化合物 1-A]

[化合物 1-B]

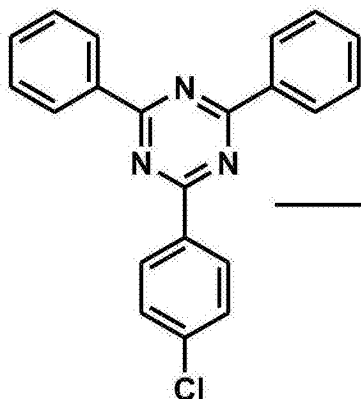


[0217] 在氮气气氛下,将化合物1-A(37.1g,0.14mol)和4-氯苯基硼酸(23.8g,0.15mol)完全溶解于150ml四氢呋喃,然后向其中加入80ml 2M碳酸钾水溶液和四-(三苯基膦)钯(3.2g,2.7mmol)。然后,将化合物加热搅拌5h。然后将混合物的温度降至室温,除去水层。使用无水硫酸镁干燥残余物,在减压条件下浓缩,并通过柱层析法(四氢呋喃:己烷=1:6)进行纯化,由此获得化合物1-B(34g,产率:72%)。

[0218] MS $[M+H]^+ = 344$

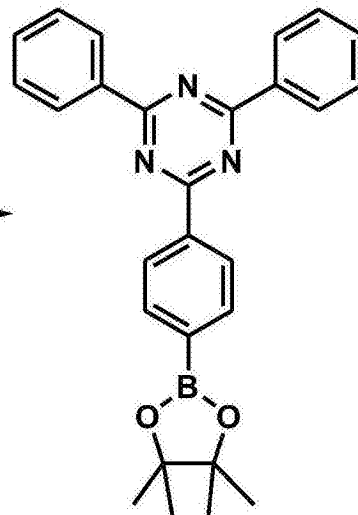
[0219] 3) 化合物1-C的合成

[化合物 1-B]



[0220]

[化合物 1-C]



[0221] 在氮气气氛下,将化合物1-B(34g,98.9mmol)、双戊酰二硼(27.6g,108mmol)和乙酸钾(29.1g,296mmol)彼此混合,随后将该混合物加入至100ml二氧六环中并加热搅拌。在加热回流条件下,将双(二亚苄基丙酮)钯(1.7g,2.94mmol)和三环己基膦(1.6g,5.9mmol)加入至该混合物中,并搅拌10h。反应完成后,将反应溶液冷却至室温并进行过滤,将滤液加入到水中,并用氯仿进行萃取,之后用无水硫酸镁干燥有机层。在减压条件下,对所得物质进行蒸馏,并在乙醇中进行重结晶,由此获得化合物1-C(35g,产率:81%)。

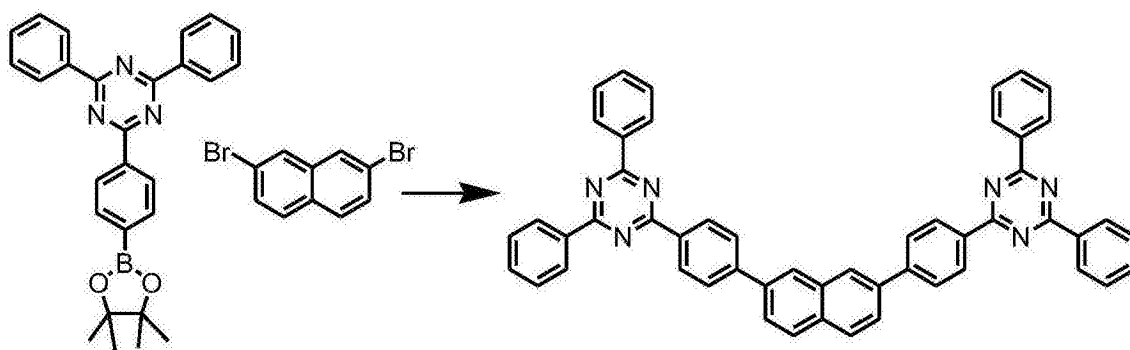
[0222] MS $[M+H]^+ = 436$

[0223] 4) 化合物1-a-1的合成

[0224]

[化合物 1-C]

[化合物 1-a-1]



[0225] 将化合物1-C(16.4g,37.7mmol)和2,7-二溴萘(5.1g,17.9mmol)完全溶解在四氢呋喃(50ml)中,并向其中加入2M碳酸钾水溶液(30ml)和四-(三苯基膦)钯(400mg,0.34mmol)。将该混合物加热搅拌2h。然后,将混合物冷却至室温以完成反应,在除去碳酸钾溶液后,过滤出白色固体。使用四氢呋喃和乙醇各清洗白色固体一次,由此获得化合物1-a-1(12.0g,产率:92%)。

[0226] MS $[M+H]^+ = 743$

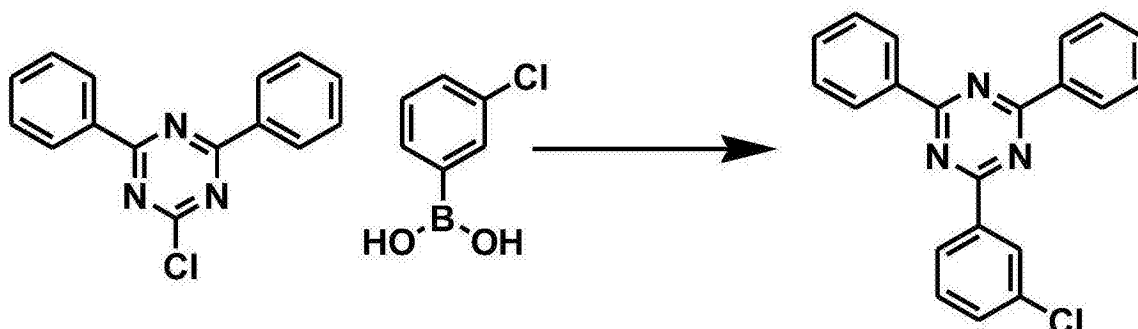
[0227] 制备实施例2:化合物1-a-7的制备

[0228] 1) 化合物2-A的合成

[0229]

[化合物 1-A]

[化合物 2-A]



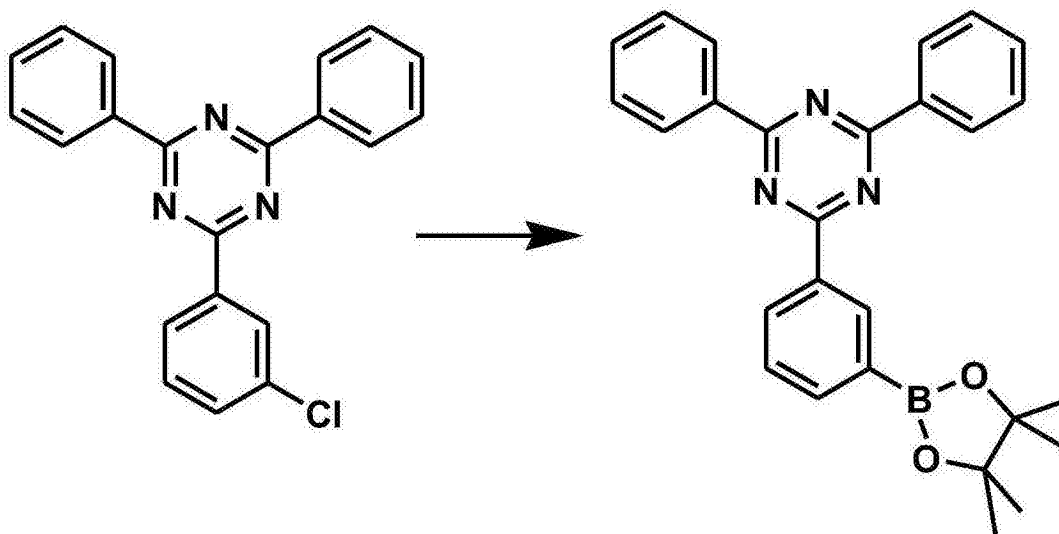
[0230] 在氮气气氛下,将化合物1-A (30.0g,0.11mol) 和3-氯苯基硼酸 (19.2g,0.12mol) 完全溶解于200ml四氢呋喃,然后向其中加入2M碳酸钾水溶液 (100ml) 和四-(三苯基膦) 钯 (2.5g,2.2mmol)。然后,将化合物加热搅拌6h。将混合物的温度降至室温,除去水层。使用无水硫酸镁干燥残余物,在减压条件下浓缩,并通过柱层析法 (四氢呋喃:己烷=1:6) 进行纯化,由此获得化合物2-A (31g,产率:82%)。

[0231] MS $[M+H]^+ = 344$

[0232] 2) 化合物2-B的合成

[化合物 2-A]

[化合物 2-B]



[0233]

[0234] 在氮气气氛下,将化合物2-A (14.5g,42.2mmol)、双戊酰二硼 (12.9g,50.6mmol) 和乙酸钾 (12.3g,1236mmol) 彼此混合,随后将该混合物加入至100ml二氧六环中并加热搅拌。在加热回流条件下,将双(二亚苄基丙酮) 钯 (727mg,1.26mmol) 和三环己基膦 (709mg,2.52mmol) 加入至该混合物中,并搅拌10h。反应完成后,将反应溶液冷却至室温并进行过滤,将滤液加入到水中,并用氯仿进行萃取,之后用无水硫酸镁干燥有机层。在减压条件下,对所得物质进行蒸馏,并在乙醇中进行重结晶,由此获得化合物2-B (17g,产率:94%)。

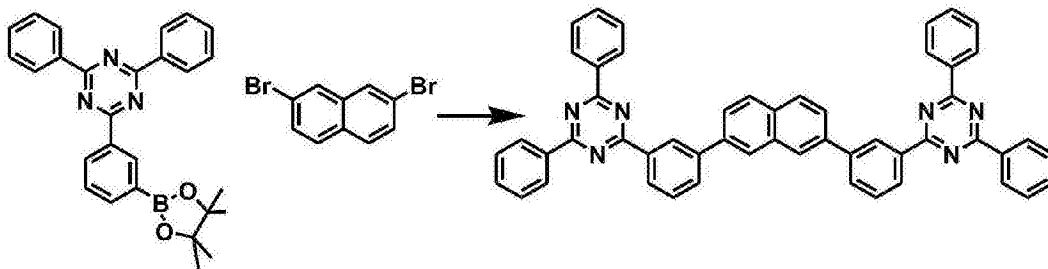
[0235] MS $[M+H]^+ = 436$

[0236] 3) 化合物1-a-7的合成

[0237] [化合物 2-B]

[化合物 1-a-7]

[0238]

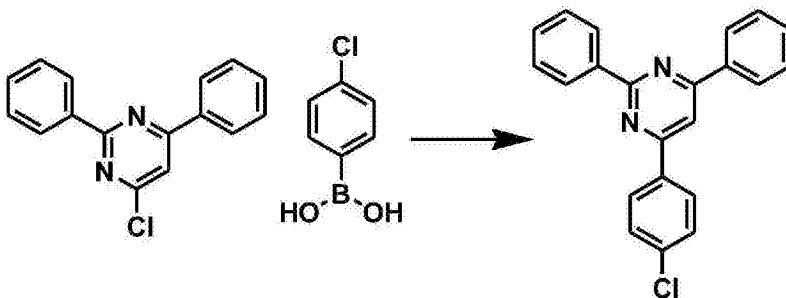


[0239] 将化合物2-B (17.3g, 39.7mmol) 和2,7-二溴萘 (5.4g, 18.9mmol) 完全溶解在50ml 四氢呋喃中,并向其中加入2M碳酸钾水溶液 (30ml) 和四-(三苯基膦) 钯 (436mg, 0.37mmol)。将该混合物加热搅拌2h。然后,将混合物冷却至室温以完成反应,在除去碳酸钾溶液后,过滤出白色固体。使用四氢呋喃和乙醇各清洗白色固体一次,由此获得化合物1-a-7 (12.2g, 产率:87%)。

[0240] MS $[M+H]^+ = 743$ [0241] 制备实施例3:化合物2-a-1的制备[0242] 1) 化合物3-A的合成

[0243] [化合物3-A]

[0244]



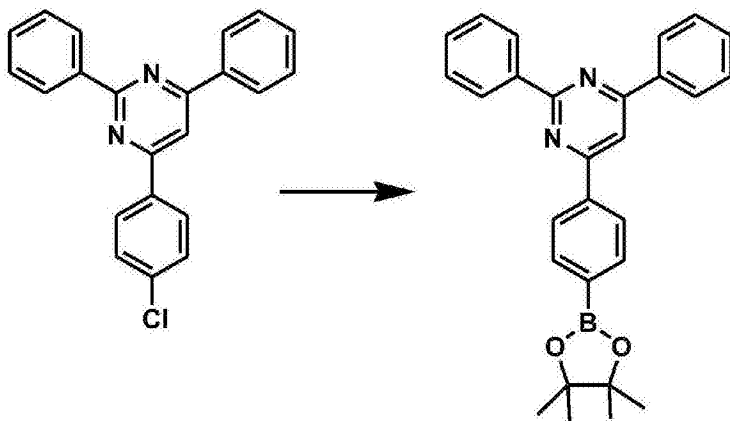
[0245] 以与化合物1-B的方法相同的方法来制备化合物3-A,不同之处在于使用4-氯-2,6-二苯基嘧啶而非化合物1-A。

[0246] MS $[M+H]^+ = 343$ [0247] 2) 化合物3-B的合成

[0248] [化合物 3-A]

[化合物 3-B]

[0249]



[0250] 以与化合物1-C的方法相同的方法来制备化合物3-B,不同之处在于使用化合物3-

A而非化合物1-B。

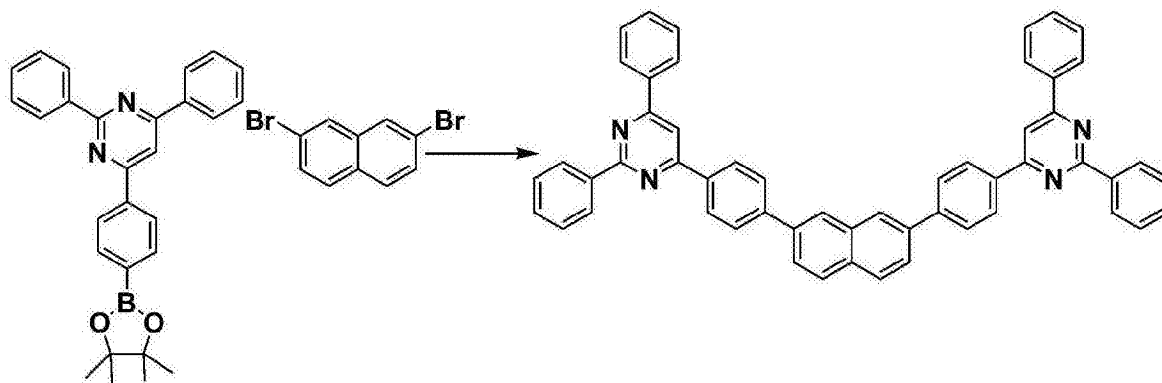
[0251] MS $[M+H]^+ = 435$

[0252] 3) 化合物2-a-1的合成

[0253]

[化合物 3-B]

[化合物 2-a-1]



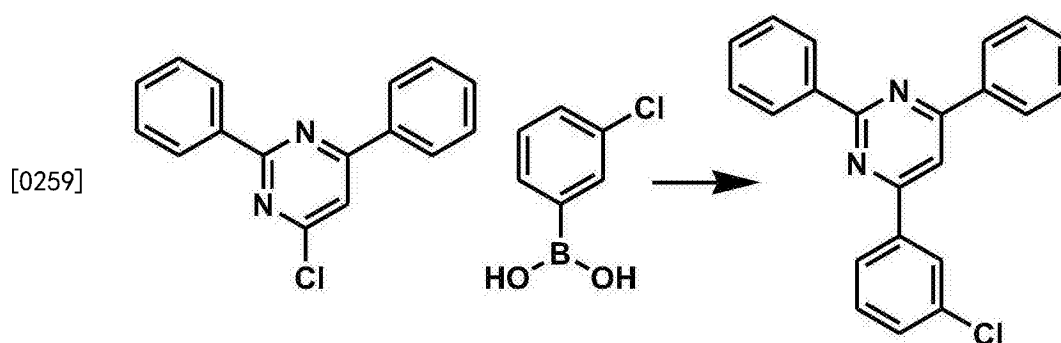
[0254] 以与化合物1-a-1的方法相同的方法来制备化合物2-a-1,不同之处在于使用化合物3-B而非化合物1-C。

[0255] MS $[M+H]^+ = 741$

[0256] 制备实施例4: 化合物2-a-8的制备

[0257] 1) 化合物4-A的合成

[0258] [化合物4-A]



[0260] 以与化合物1-B的方法相同的方法来制备化合物4-A,不同之处在于使用3-氯-2,6-二苯基嘧啶而非化合物1-A。

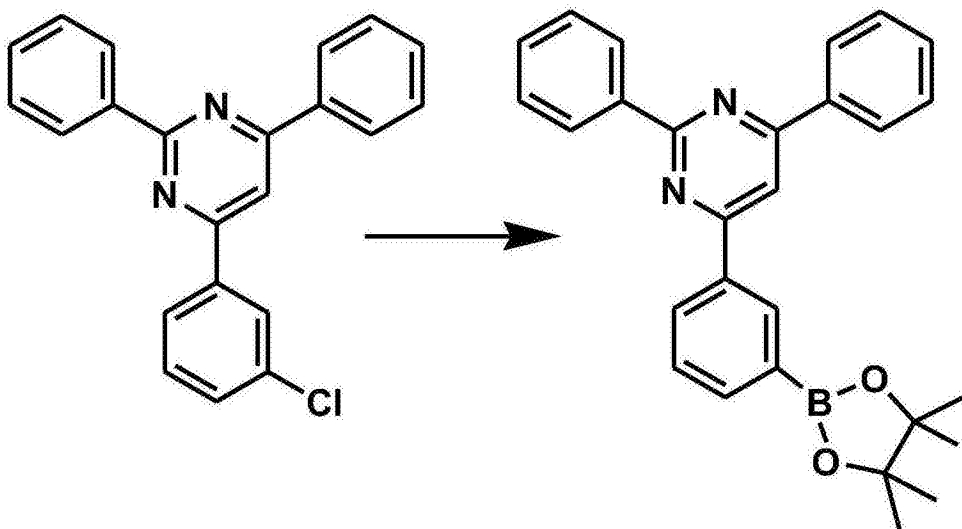
[0261] MS $[M+H]^+ = 341$

[0262] 2) 化合物4-B的合成

[化合物 4-A]

[化合物 4-B]

[0263]



[0264] 以与化合物1-C的方法相同的方法来制备化合物4-B,不同之处在于使用化合物4-A而非化合物1-B。

[0265] MS $[M+H]^+ = 435$

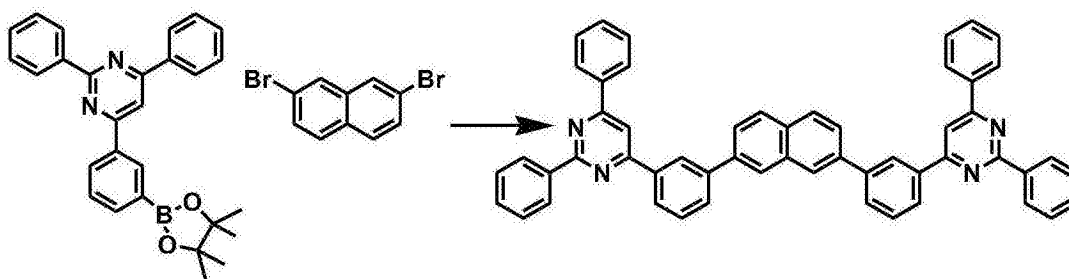
[0266] 3) 化合物2-a-8的合成

[0267]

[化合物 4-B]

[化合物 2-a-8]

[0268]

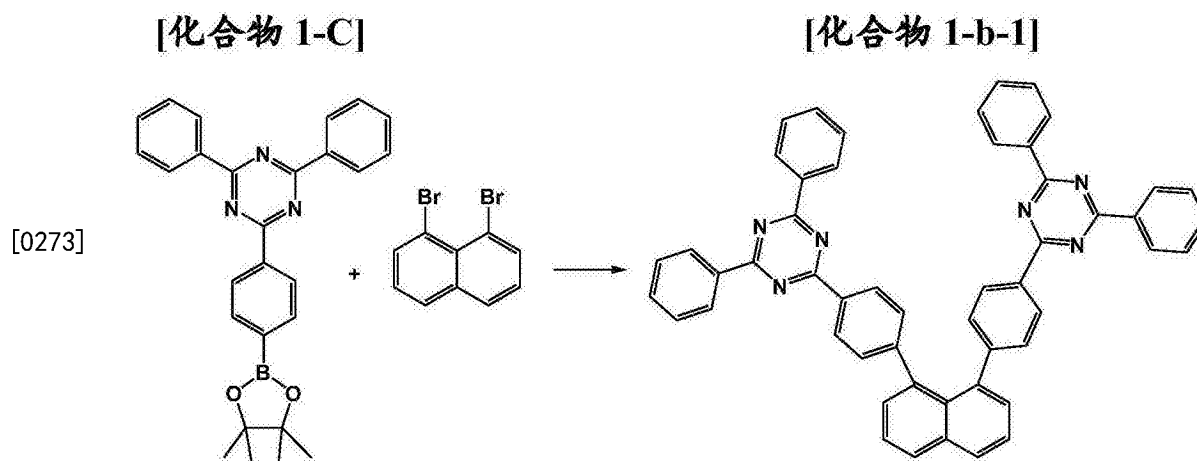


[0269] 以与化合物1-a-1的方法相同的方法来制备化合物2-a-8,不同之处在于使用化合物4-B而非化合物1-C。

[0270] MS $[M+H]^+ = 741$

[0271] 制备实施例5:化合物1-b-1的制备

[0272] 1) 化合物1-b-1的合成

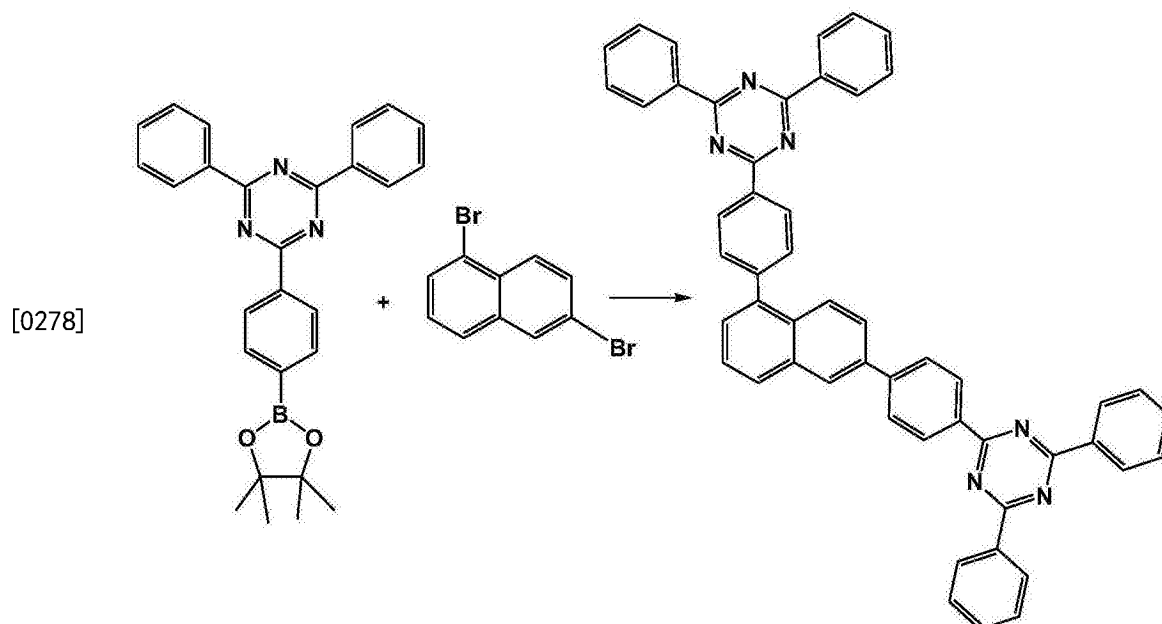


[0274] 以与化合物1-a-1的方法相同的方法来制备化合物1-b-1,不同之处在于使用1,8-二溴萘而非2,7-二溴萘。

[0275] MS $[M+H]^+ = 743$

[0276] 制备实施例6:化合物1-c-1的制备

[0277] 1) 化合物1-c-1的合成



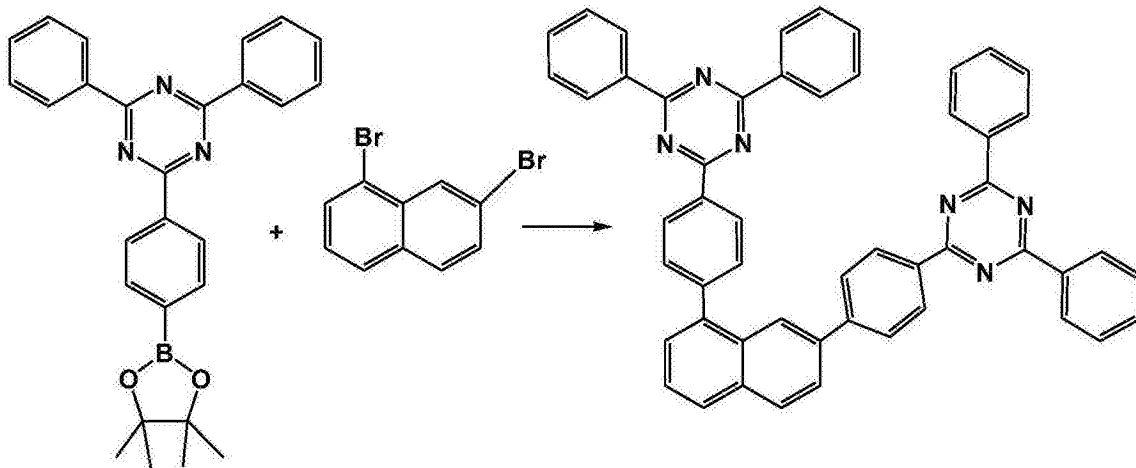
[0279] 以与化合物1-a-1的方法相同的方法来制备化合物1-c-1,不同之处在于使用1,6-二溴萘而非2,7-二溴萘。

[0280] MS $[M+H]^+ = 743$

[0281] 制备实施例7:化合物1-d-1的制备

[0282] 1) 化合物1-d-1的合成

[0283]



[0284] 以与化合物1-a-1的方法相同的方法来制备化合物1-d-1,不同之处在于使用1,7-二溴萘而非2,7-二溴萘。

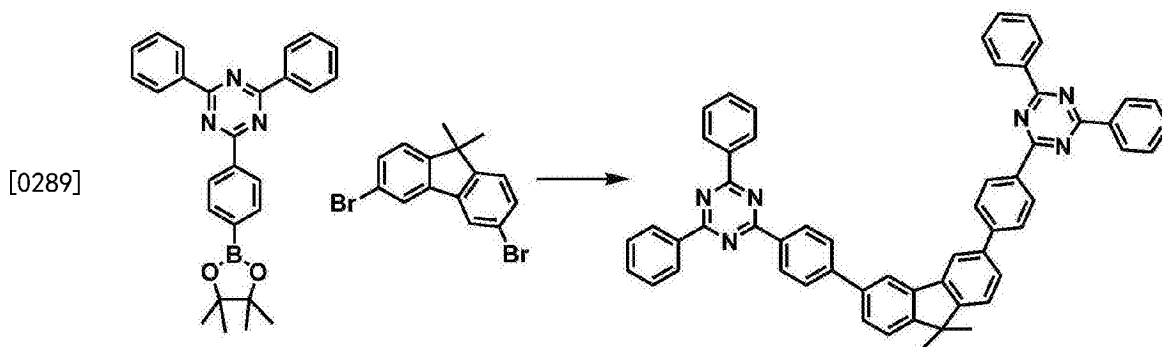
[0285] MS $[M+H]^+ = 743$

[0286] 制备实施例8:化合物1-e-1的制备

[0287] 1) 化合物1-e-1的合成

[0288] **[化合物 1-C]**

[化合物 1-e-1]



[0290] 以与化合物1-a-1的方法相同的方法来制备化合物1-e-1,不同之处在于使用3,6-二溴-9,9-二甲基-9H-芴而非2,7-二溴萘。

[0291] MS $[M+H]^+ = 809$

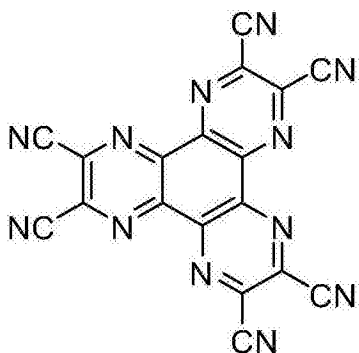
[0292] 实验实施例1

[0293] 将涂布有**1000 Å**厚度ITO(氧化铟锡)的玻璃基板放置于溶解有清洁剂的蒸馏水中,并进行超声清洗。在此,所用清洁剂是由Fischer Co.生产的产品,蒸馏水是经过滤器(Millipore Co.)两次过滤的蒸馏水。在ITO被清洗30min后,使用蒸馏水超声清洗两次历时10min。在用蒸馏水清洗完成后,使用溶剂如异丙醇、丙酮、甲醇等对基板进行超声清洗,并干燥,之后将其转移到等离子清洗机中。随后,使用氧等离子体清洗基板5min,然后将其转移到真空蒸发器中。

[0294] 在如上所述所制造的透明ITO电极上,通过热真空沉积法将具有下式的六氮杂三苯并苯(hexaazatriphenylene, HAT)沉积至厚度为**500 Å**,以形成空穴注入层:

[0295] [HAT]

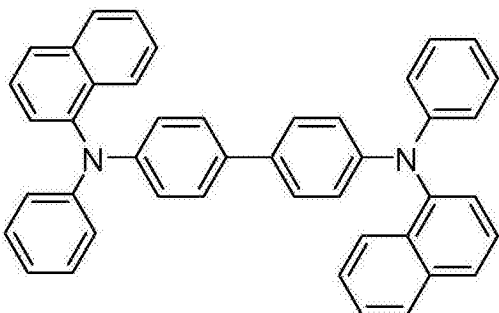
[0296]



[0297] 在该空穴注入层上,将下式的4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯氨基]联苯(NPB),其为空穴传输材料,真空沉积至厚度为**400 Å**,以形成空穴传输层:

[0298] [NPB]

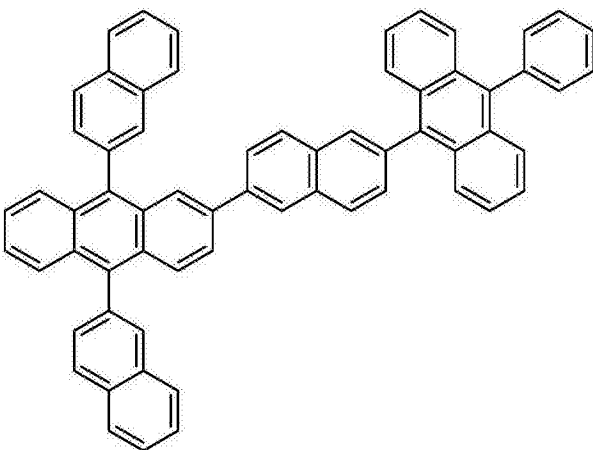
[0299]



[0300] 在该空穴传输层上,将具有以下结构式的BH与BD的25:1 (w/w) 混合物,真空沉积至厚度为**300 Å**,以形成发光层:

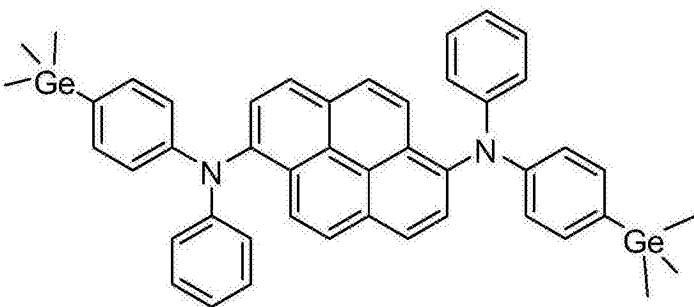
[0301] [BH]

[0302]

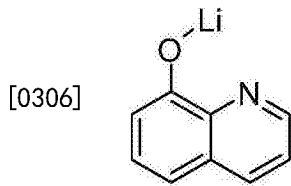


[0303] [BD]

[0304]



[0305] [LiQ]



[0307] 在该发光层上,将化合物1-a-1(于上述制备实施例1中制备)与羟基喹啉锂(LiQ)的1:1(w/w)混合物真空沉积至厚度为**300 Å**,以形成电子注入层和电子传输层。在该电子注入层和电子传输层上,将氟化锂(LiF)和铝依序沉积至厚度分别为**12 Å**和**2000 Å**,以形成阴极。

[0308] 在上述用于制造有机发光器件的过程中,有机材料的沉积速率维持在**0.4-0.7 Å/秒**,用于形成阴极的氟化锂和铝的沉积速率分别维持在**0.3 Å/秒**和**2 Å/秒**,沉积期间的真空强度维持在 2×10^{-7} 至 5×10^{-6} 托。

[0309] 实验实施例2

[0310] 以与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用化合物1-a-7而非化合物1-a-1。

[0311] 实验实施例3

[0312] 以与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用化合物2-a-1而非化合物1-a-1。

[0313] 实验实施例4

[0314] 以与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用化合物2-a-8而非化合物1-a-1。

[0315] 实验实施例5

[0316] 以与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用化合物1-b-1而非化合物1-a-1。

[0317] 实验实施例6

[0318] 以与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用化合物1-c-1而非化合物1-a-1。

[0319] 实验实施例7

[0320] 以与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用化合物1-d-1而非化合物1-a-1。

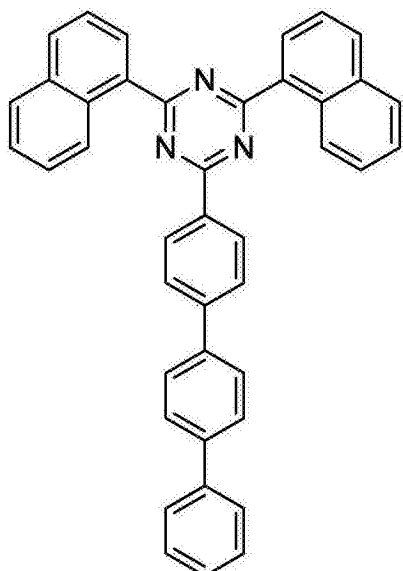
[0321] 实验实施例8

[0322] 以与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用化合物1-e-1而非化合物1-a-1。

[0323] 对比实施例1

[0324] 以与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用以下化合物ET1而非化合物1-a-1:

[0325] [ET1]

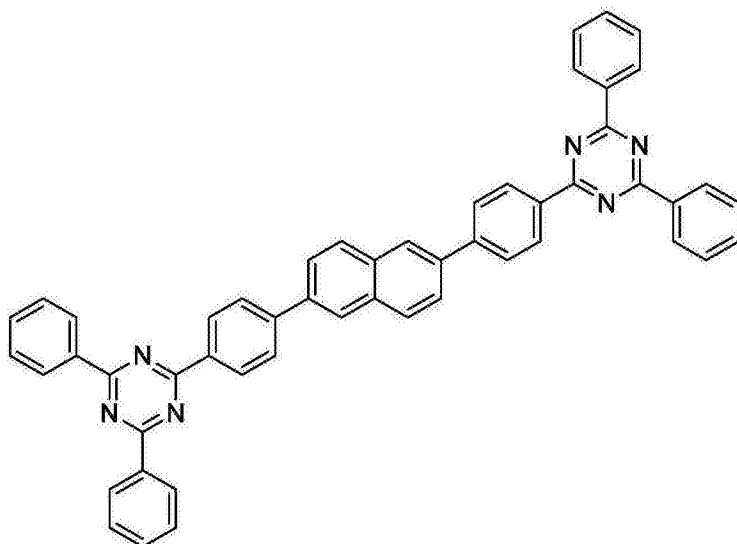


[0326]

[0327] 对比实施例2

[0328] 与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用以下化合物ET2而非化合物1-a-1:

[0329] [ET2]



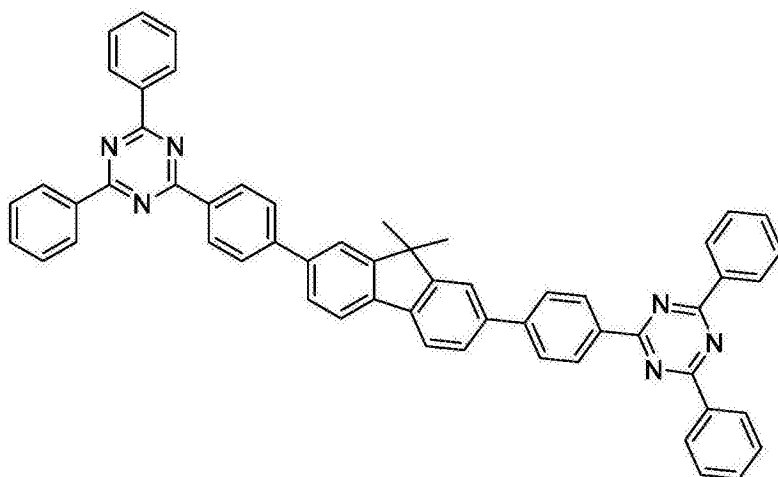
[0330]

[0331] 对比实施例3

[0332] 与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用以下化合物ET3而非化合物1-a-1:

[0333] [ET3]

[0334]

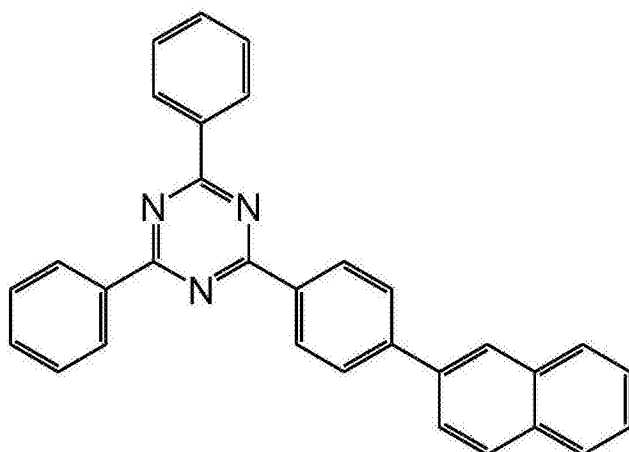


[0335] 对比实施例4

[0336] 与上述实验实施例1的方法相同的方法来制造有机发光器件,不同之处在于使用以下化合物ET4而非化合物1-a-1:

[0337] [ET4]

[0338]



[0339] 当将电流施加于在实验实施例1至8和对比实施例1至4中所制造的每个有机发光器件上时,所得结果如下表1所示。

[0340] 表1

[0341]

	化合物	电压 (V@10 mA/cm ²)	效率 (cd/A@10 mA/cm ²)	色坐标(x, y)
实验实施例 1	化合物 1-a-1	3.98	4.23	(0.138, 0.127)

[0342]

实验实施例 2	化合物 1- a-7	3.75	5.15	(0.139, 0.122)
实验实施例 3	化合物 2- a-1	3.86	5.04	(0.138, 0.126)
实验实施例 4	化合物 2- a-8	3.85	5.51	(0.138, 0.127)
实验实施例 5	化合物 1- b-1	3.77	5.22	(0.137, 0.125)
实验实施例 6	化合物 1- c-1	3.83	5.19	(0.136, 0.127)
实验实施例 7	化合物 1- d-1	3.82	5.18	(0.136, 0.127)
实验实施例 8	化合物 1- e-1	3.84	5.27	(0.136, 0.125)
对比实施例 1	ET1	4.02	3.95	(0.136, 0.130)
对比实施例 2	ET2	4.13	3.87	(0.136, 0.126)
对比实施例 3	ET3	4.05	4.01	(0.135, 0.125)
对比实施例 4	ET4	4.07	3.89	(0.135, 0.130)

[0343] 如上表1所示,实验实施例1至4与对比实施例2之间的比较显示:当Ar₃为2,7-萘基时的传输电子能力和注入电子能力均优于当Ar₃为2,6-萘基时的传输电子能力和注入电子

能力。

[0344] 如上表1所示,实验实施例5与对比实施例2之间的比较显示:当Ar₃为1,8-萘基时的传输电子能力和注入电子能力均优于当Ar₃为2,6-萘基时的传输电子能力和注入电子能力。

[0345] 如上表1所示,实验实施例6与对比实施例2之间的比较显示:当Ar₃为1,8-萘基时的传输电子能力和注入电子能力均优于当Ar₃为2,6-萘基时的传输电子能力和注入电子能力。

[0346] 如上表1所示,实验实施例7与对比实施例2之间的比较显示:当Ar₃为1,6-萘基时的传输电子能力和注入电子能力均优于当Ar₃为2,6-萘基时的传输电子能力和注入电子能力。

[0347] 如上表1所示,实验实施例8与对比实施例2之间的比较显示:当Ar₃为1,7-萘基时的传输电子能力和注入电子能力均优于当Ar₃为2,6-萘基时的传输电子能力和注入电子能力。

[0348] 如上表1所示,实验实施例5与对比实施例3之间的比较显示:当Ar₃为3,6-茛基时的传输电子能力和注入电子能力均优于当Ar₃为2,7-茛基时的传输电子能力和注入电子能力。

[0349] 上表1的结果显示:本发明的化合物具有优异的传输电子能力和注入电子能力,这表明其可应用于有机发光器件。

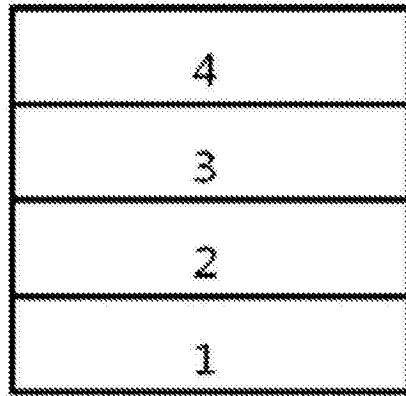


图1

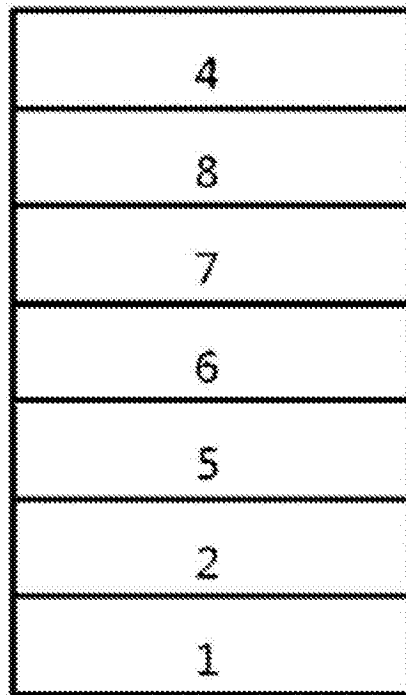


图2