

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 7 月 13 日 (13.07.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/117960 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07D 409/04 (2006.01) *C07D 221/20* (2006.01)
C07D 405/04 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/089861
- (22) 国际申请日: 2016 年 7 月 13 日 (13.07.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610006395.5 2016 年 1 月 4 日 (04.01.2016) CN
- (71) 申请人: 京东方科技集团股份有限公司 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区酒仙桥路 10 号, Beijing 100015 (CN)。合肥鑫晟光电科技有限公司 (HEFEI XINSHENG OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市新站区工业园, Anhui 230011 (CN)。
- (72) 发明人: 陈建 (CHEN, Jian); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。陆相晚 (YUK, Sang Man); 中国北京市经济技术开发区地泽

路 9 号, Beijing 100176 (CN)。李宾 (LI, Bin); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。朱涛 (ZHU, Tao); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。袁慧芳 (YUAN, Huifang); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。唐文浩 (TANG, Wen-hao); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。方群 (FANG, Qun); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。尹海斌 (YIN, Haibin); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。董安鑫 (DONG, Anxin); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。

(74) 代理人: 北京市柳沈律师事务所 (LIU, SHEN & ASSOCIATES); 中国北京市海淀区彩和坊路 10 号 1 号楼 10 层, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

[见续页]

(54) Title: COMPOUND AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 发明名称: 化合物及其制备方法、有机电致发光器件

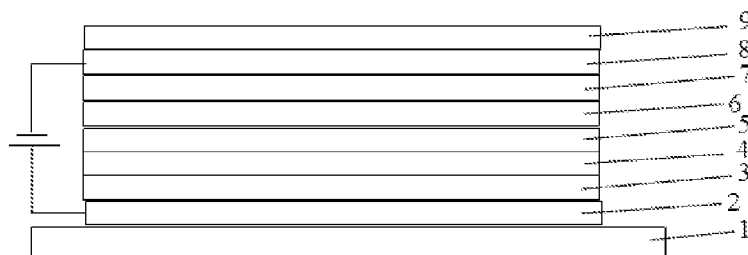
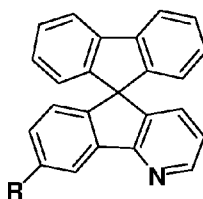


图 1



(I)

(57) Abstract: A compound and a preparation method therefor, and an organic electroluminescent device. The compound has a general formula as shown by formula I, wherein the R group is a substituent containing N, O or S atoms. The compound is applied to a host material of a light-emitting layer for preparing an organic electroluminescent device, and can improve the light-emitting efficiency of same.

(57) 摘要: 一种化合物及其制备方法、有机电致发光器件。所述化合物具有如式 I 所示的通式, 其中, R 基为含有 N、O 或 S 原子的取代基。将该化合物应用于发光层的主体材料制备有机电致发光器件可以提高发光效率。



WO 2017/117960 A1



LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

化合物及其制备方法、有机电致发光器件

技术领域

5 本发明的实施例涉及一种化合物及其制备方法、有机电致发光器件。

背景技术

有机电致发光器件是一种自发光器件，该发光器件包括阴极、阳极以及设置于阴极和阳极之间的发光层。对该有机电致发光器件施加电压时，从阴极注入的电子和从阳极注入的空穴在发光中心复合形成分子激子，分子激子在回到基态时释放出能量并发光。有机电致发光器件具有电压低、亮度高、视角宽、响应快和温度适应性好等特点，其广泛地应用于电视机、手机、MP3等电子产品的显示器中。

有机电致发光材料一般分为单线态荧光染料和三线态磷光染料，但单线态荧光染料和三线态磷光染料具有较强的浓度淬灭效应，会降低发光层的发光效率，导致有机发光器件的发光性能降低。目前，有机电致发光器件多采用主客体结构，即将荧光染料或磷光染料作为客体材料以一定的浓度掺杂在主体材料中，以避免浓度淬灭和三线态-三线态的湮灭，进而提高器件的发光性能。

20 1999 年 Forrest 和 Thompson 等将绿色磷光材料 Ir(ppy)_3 以 6wt% 的浓度掺杂在 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯 (CBP) 的主体材料中，获得的绿光有机电致发光器件的最大外量子效率达 10%。不过 CBP 的三重激发态能量只有 2.56eV，若掺杂具有高三线态激发能量的蓝色磷光材料，会发生能量回传给主体材料的现象，使器件的外量子效率下降至 5.7%。为了进一步提高蓝色磷光器件的发光效率，必须使用高三线态能量的主体材料。

25 2003 年 Forrest 研发出了 N,N'-二咔唑基-3,5-取代苯 (mCP)，mCP 可以将 CBP 的共轭体系缩小，将其三线态能量上升至 2.9eV，使器件的外部量子效率提升至 7.8%。但 mCP 的玻璃化转变温度较低，材料本身的稳定性不高；另外，mCP 在器件中表现为注入的电子和空穴不平衡，导致器件中空穴过剩，从而降低了有机电致发光器件的发光效率。

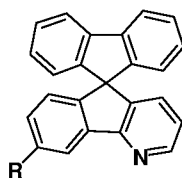
因此，希望提供一种化合物作为有机电致发光器件的主体材料，该主体

材料不仅三线态能量高、材料本身稳定、电子和空穴平衡，还能提高有机电致发光器件的发光效率。

发明内容

5 本发明的实施例提供了一种化合物及其制备方法以及有机电致发光器件，将该化合物应用于有机电致发光器件的主体材料，可解决目前主体材料性能不稳定、电子和空穴不平衡的技术问题，可提高有机电致发光器件的发光效率。

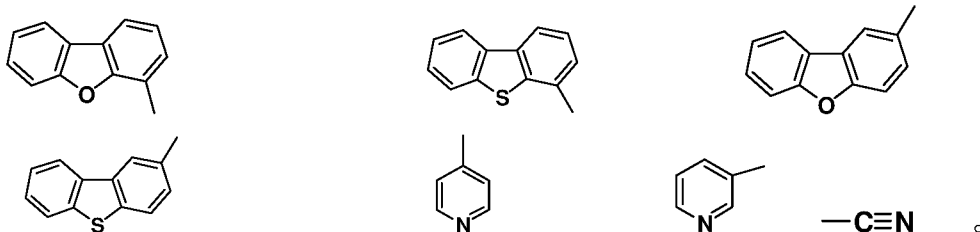
10 本发明的至少一个实施例提供了一种化合物，该化合物具有如式 I 所示的通式：



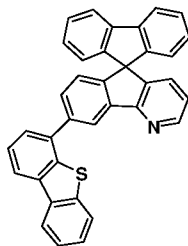
式 I

其中，R 基为含有 N、O 或 S 原子的取代基。

15 例如，在本发明一实施例提供的化合物中，所述 R 基为下述基团中的一种：



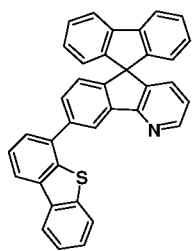
例如，在本发明一实施例提供的化合物中，所述化合物如式 I-1 所示：



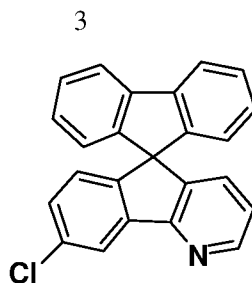
式 I-1

本发明的至少一个实施例还提供一种化合物的制备方法，包括：

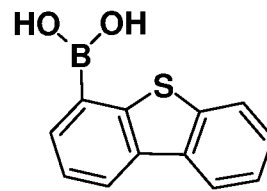
偶联步骤：式 II 所示化合物与式 III 所示化合物进行偶联反应，得到式 I-1 所示化合物；



式 I-1



式 II



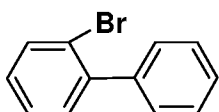
式 III。

例如，在本发明一实施例提供的制备方法中，在所述偶联步骤中，用催化剂进行催化。

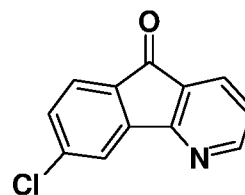
5 例如，在本发明一实施例提供的制备方法中，所述催化剂包括四三苯基磷钯。

例如，在本发明一实施例提供的制备方法中，所述式 II 所示化合物和所述式 III 所示化合物的摩尔比为 1: 1.05~1: 1.2。

例如，在本发明一实施例提供的制备方法中，所述式 II 所示化合物通过
10 式 IV 所示化合物与式 V 所示化合物反应得到；



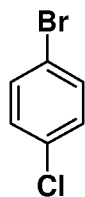
式 IV



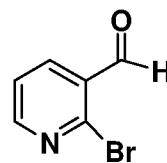
式 V。

例如，在本发明一实施例提供的制备方法中，所述式 IV 所示化合物和所述式 V 所示化合物的摩尔比为 1: 1.0~1: 2.0。

15 例如，在本发明一实施例提供的制备方法中，所述式 V 所示化合物通过式 VI 所示化合物与式 VII 所示化合物反应得到；



式 VI



式 VII。

本发明的至少一个实施例还提供一种有机电致发光器件，该有机电致发
20 光器件的有机发光层的主体材料为上述中的化合物。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对实施例的附图

作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅涉及本发明的一些实施例,而非对本发明的限制。

图 1 为一种有机发光二极管的结构;

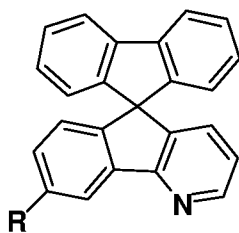
图 2 为实施例 4 和对比例 4 中有机发光二极管的电致发光光谱。

5

具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例的附图,对本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于所描述的本发明的实施例,本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

本发明的实施例提供一种化合物,该化合物的通式如式 I 所示:



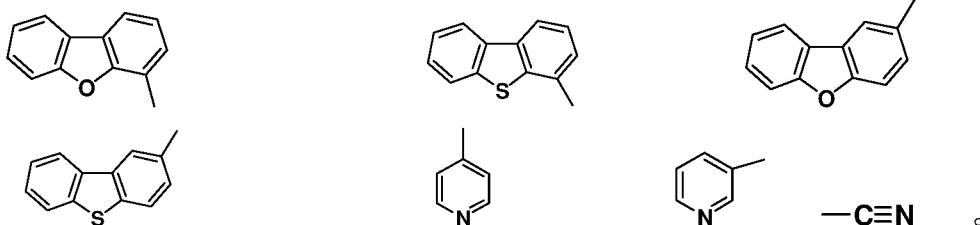
式 I

15 其中, R 基为含有 N、O 或 S 原子的取代基。

例如,该化合物含有 4-氮杂螺环基团,该基团具有一定的立体结构,如果将含有该基团的化合物用于有机电致发光器件的有机发光层的主体材料,可以减弱分子间的聚集作用,即减小浓度淬灭,从而提高有机发光二极管的发光效率;该基团中含有吸电子能力强的氮原子,可增强其电子传输的能力,从而保证在有机发光层中电子和空穴传输的平衡,提高有机发光二极管的发光效率;另外,含有该基团的化合物具有较好的成模性以及热稳定性,将该化合物用于有机电致发光器件(如:有机发光二极管)的有机发光层时,可以提高有机电致发光器件的寿命和发光效率。

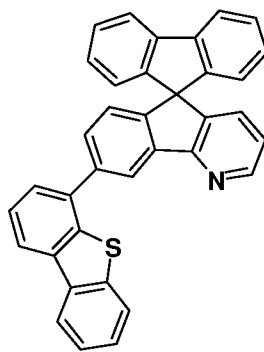
例如, R 基为下述基团中的一种:

25



例如，在该化合物中引入 R 基，R 基中含有氮原子、氧原子或硫原子，氮原子、氧原子和硫原子均具有较强的吸电子能力，可增强其传输电子的能力，将其应用于有机发光层中时，可保证电子和空穴传输的平衡，提高有机发光二极管的发光效率。其中，R 基还可以选用咔唑基、二苯胺基、三苯胺基和二苯基磷氧基。

例如，示例性地，该化合物如式 I-1 所示：

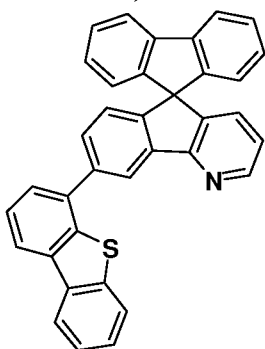


式 I-1

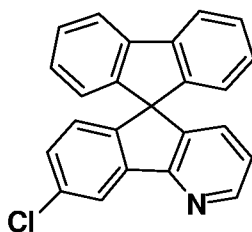
例如，在该化合物中，引入了 2-苯并噻吩作为取代基，该取代基含有硫原子，硫原子具有较强的吸电子能力，可增强其传输电子的能力，将其应用于有机电致发光器件时，可保证有机发光层中电子和空穴传输的平衡，提高有机发光二极管的发光效率。

本发明的实施例还提供了如式 I-1 所示化合物的制备方法，包括：

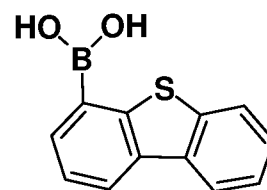
偶联步骤：式 II 所示化合物与式 III 所示化合物进行偶联反应，得到式 I-1 所示化合物；



式 I-1



式 II



式 III

例如，应用本发明的实施例中的制备方法，式 I-1 所示化合物的收率可达到 95% 以上。

例如，在偶联步骤中，可用催化剂进行催化反应。

例如，该催化剂包括四三苯基磷钯。

例如，式 II 所示化合物与式 III 所示化合物进行偶联反应时，式 II 所示化合物和式 III 所示化合物的摩尔比为 1: 1.05~1: 1.2。在偶联步骤中，采用该摩尔比范围的式 II 所示化合物和式 III 所示化合物，所得产物(式 I-1 所示化合物)的收率较高。

5 例如，在偶联步骤中用四三苯基膦钯作为催化剂进行催化反应，反应效果更好。

例如，示例性地，该偶联步骤如下：将 1.0 摩尔的式 II 所示化合物（6-氯-4-氮杂螺双茛）和 1.05~1.2 摩尔的式 III 所示化合物（二苯并噻吩-4-硼酸）加入反应器中，加入占式 II 所示化合物质量百分比为 0.5~5% 的四三苯基膦钯作为催化剂，再加入四氢呋喃做溶剂，以及浓度为 2mol/L 的 K_2CO_3 溶液，在氩气作为保护气的条件下回流 24 小时，冷却后用二氯甲烷萃取，萃取后的有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，用二氯甲烷/石油醚（体积比优选 1:5）过硅胶柱，旋干后得到式 I-1 所示化合物（6-(4 二苯并噻吩)-4-氮杂螺双茛），其收率在 95% 以上。

15 例如，式 II 所示化合物可通过式 IV 所示化合物与式 V 所示化合物反应得到；



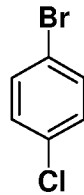
例如，利用该方法制备得到的式 II 所示化合物的收率可达到 80% 以上。

20 例如，式 IV 所示化合物和式 V 所示化合物的摩尔比为 1: 1.0~2.0。例如，采用该摩尔比范围的式 IV 所示化合物和式 V 所示化合物反应，式 II 所示化合物的收率会更高。

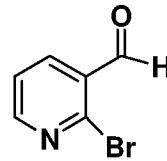
例如，示例性地，该步骤如下：将 1.0 摩尔的式 IV 所示化合物（2-溴联苯）加入反应器中，用氩气作为保护气，加入无水四氢呋喃作为溶剂，然后冷却至 $-70^{\circ}C \sim -78^{\circ}C$ ，缓慢滴加 1.0~1.2 摩尔的摩尔浓度为 2mol/L 的丁基锂溶液，反应 5~8 小时后加入 1.0~2.0 摩尔式 V 所示的化合物（4-氮杂茛酮），继续反应 5~8 小时，加入无水甲醇淬灭后加入二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，旋干后的中间体直接加入适量的醋酸和适量的盐酸，加热回流 5~8 小时，点板跟踪，确认反应完毕后用二氯甲烷萃取，有机层用无

水硫酸钠干燥后旋干，粗品用二氯甲烷/石油醚（体积比优选 1:5）过柱，旋干后得到式 II 所示化合物（6-氯-4-氮杂螺双芴）的收率大于 80.5%。

例如，式 V 所示化合物通过式 VI 所示化合物与式 VII 所示化合物反应得到；



式 VI



式 VII

例如，采用式 VI 所示化合物与式 VII 所示化合物反应得到的式 V 所示化合物的收率可达 83.7%以上。

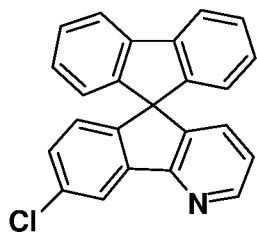
例如，式 VI 所示化合物和式 VII 所示化合物为在丁基锂存在时形成的中间体，该中间体为在醋酸铅存在下关环生成的如式 VI 所示的化合物。在该条件下制备的式 V 所示的化合物的收率更高。

例如，示例性地，该步骤的操作如下：将式 VI 所示化合物（对溴氯苯）加入反应器中，在氩气作为保护气的条件下，加入无水四氢呋喃做溶剂，冷却至 -70°C ~ -78 °C，缓慢滴加 1.0~2.0 摩尔的摩尔浓度为 2mol/L 的丁基锂溶液，反应 5~8 小时，加入无水甲醇淬灭后加入二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，在旋干后的中间体中直接加入适量醋酸钯（例如，占式 VI 所示化合物的质量百分含量为 20%的醋酸钯）和适量（占式 VI 所示化合物的质量百分含量为 75%的无水醋酸钾）无水醋酸钾，保持酸性环境进行关环反应，继续反应 10~12 小时，点板跟踪，确认反应完毕后加入二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，用二氯甲烷/石油醚（例如，体积比 1:5）过柱，旋干得到 4-氮杂芴酮，该 4-氮杂芴酮的收率大于 83%。

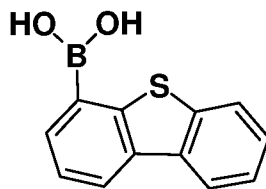
本发明的实施例还提供一种有机电致发光器件，该有机电致发光器件中有机发光层的主体材料为上述中通式如式 I 所示的化合物。进一步地，例如，该有机电致发光器件中有机发光层的主体材料为上述中通式如式 I-1 所示的化合物。

例如，本发明实施例的有机电致发光器件（如：有机发光二极管）能正常发光，且其最高亮度、最高电流效率和最高功率效率均得到了极大的提高。

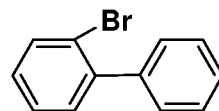
实施例 1~3 为本发明实施例中通式为式 I-1 所示化合物的制备方法，实施例中用到的化合物如下所示：



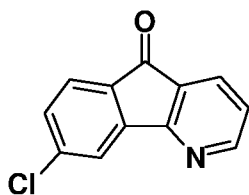
式 II



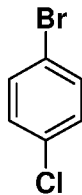
式 III



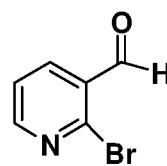
式 IV



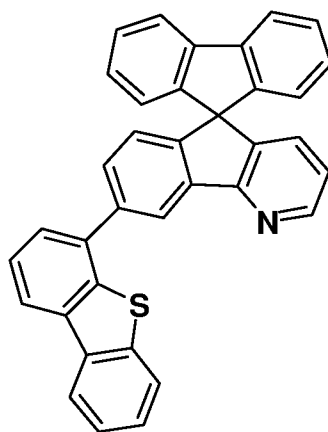
式 V



式 VI



式 VII



式 I-1

实施例 1

在本实施例中，首先通过式 VI 所示化合物与式 VII 所示化合物反应得到式 V 所示的化合物。示例性地，该步骤的操作如下：将式 VI 所示的化合物（对溴氯苯）加入反应器中，在氩气作为保护气的条件下，加入无水四氢呋喃做溶剂，冷却至 -70°C 缓慢滴加 1.0 摩尔的摩尔浓度为 2mol/L 的丁基锂溶液，反应 5~8 小时，加入无水甲醇淬灭后加入二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，在旋干后的中间体中直接加入适量的醋酸钯和适量的无水醋酸钾，继续反应 10 小时，点板跟踪，确认反应完毕后加入二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，用二氯甲烷/石油醚（体积比为 1:5）过柱，旋干得 4-氯杂芴酮。

然后通过式 IV 所示化合物与式 V 所示化合物反应得到式 II 所示化合物。示例性地，该步骤的操作如下：将 1.0 摩尔的式 IV 所示的化合物（2-溴联苯）加入反应器中，用氩气作为保护气，加入无水四氢呋喃作为溶剂，然后冷却

至-70 °C, 缓慢滴加 1.0 摩尔的摩尔浓度为 2mol/L 的丁基锂溶液, 反应 5 小时后加入 1.0 摩尔式 V 所示化合物 (4-氮杂茛酮), 继续反应 5 小时, 加入无水甲醇淬灭, 后加入二氯甲烷萃取, 有机层用无水硫酸钠干燥后旋干, 旋干后的中间体直接加入适量的醋酸和适量的盐酸, 保持酸性环境, 加热回流 5 小时, 点板跟踪, 确认反应完毕后用二氯甲烷萃取, 有机层用无水硫酸钠干燥后旋干, 粗品用二氯甲烷/石油醚 (体积比为 1:5) 过柱, 旋干得式 II 所示化合物 (6-氯-4-氮杂螺双茛)。

最后通过式 II 所示化合物与式 III 所示化合物进行偶联反应得到式 I-1 所示化合物。示例性地, 该步骤的操作如下: 将 1.0 摩尔的式 II 所示化合物 (6-氯-4-氮杂螺双茛) 和 1.05 摩尔的式 III 所示化合物 (二苯并噻吩-4-硼酸) 加入反应器中, 加入占式 II 所示化合物质量百分比为 0.5% 的四三苯基膦钯作为催化剂, 加入四氢呋喃做溶剂, 以及摩尔浓度为 2mol/L 的 K_2CO_3 溶液, 在氩气作为保护气的条件下回流 24 小时, 冷却后用二氯甲烷萃取, 萃取后的有机层用无水硫酸钠干燥后旋干, 用二氯甲烷/石油醚 (体积比为 1:5) 过硅胶柱, 旋干后得到式 I-1 所示化合物 (6-(4 二苯并噻吩)-4-氮杂螺双茛)。

实施例 2

在本实施例中, 首先通过式 VI 所示化合物与式 VII 所示化合物反应得到合成式 V 所示化合物。示例性地, 该步骤的操作如下: 将式 VI 所示的化合物 (对溴氯苯) 加入反应器中, 在氩气作为保护气的条件下, 加入无水四氢呋喃做溶剂, 冷却至-78 °C, 缓慢滴加 2.0 摩尔的摩尔浓度为 2mol/L 的丁基锂溶液, 反应 8 小时, 加入无水甲醇淬灭后加入二氯甲烷萃取, 有机层用无水硫酸钠干燥后旋干, 在旋干后的中间体中直接加入适量醋酸钯和适量无水醋酸钾, 继续反应 12 小时, 点板跟踪, 确认反应完毕后加入二氯甲烷萃取, 有机层用无水硫酸钠干燥后旋干, 用二氯甲烷/石油醚 (体积比为 1:5) 过柱, 旋干得 4-氮杂茛酮。

然后通过式 IV 所示化合物与式 V 所示化合物反应得到式 II 所示的化合物。示例性地, 该步骤的操作如下: 将 1.0 摩尔的式 IV 所示化合物 (2-溴联苯) 加入反应器中, 用氩气作为保护气, 加入无水四氢呋喃作为溶剂, 然后冷却至-78 °C, 缓慢滴加 1.2 摩尔的摩尔浓度为 2mol/L 的丁基锂溶液, 反应 8 小时后加入 2.0 摩尔式 V 所示的化合物 (4-氮杂茛酮), 继续反应 8 小时, 加入无水甲醇淬灭, 后加入二氯甲烷萃取, 有机层用无水硫酸钠干燥后旋干,

旋干后的中间体直接加入适量醋酸和适量盐酸，保持酸性环境，加热回流 8 小时，点板跟踪，确认反应完毕后用二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，粗品用二氯甲烷/石油醚（体积比为 1:5）过柱，旋干得式 II 所示化合物（6-氯-4-氮杂螺双茛）。

- 5 最后通过式 II 所示化合物与式 III 所示化合物进行偶联反应得到式 I-1 所示的化合物。示例性地，该步骤的操作如下：将 1.0 摩尔的式 II 所示化合物（6-氯-4-氮杂螺双茛）和 1.2 摩尔的式 III 所示化合物（二苯并噻吩-4-硼酸）加入反应器中，加入占式 II 所示化合物质量百分比为 5% 的四三苯基膦钯作为催化剂，加入四氢呋喃做溶剂，以及摩尔浓度为 2mol/L 的 K_2CO_3 溶液，
10 在氩气作为保护气得条件下回流 24 小时，冷却后用二氯甲烷萃取，萃取后的有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，用二氯甲烷/石油醚（体积比为 1:5）过硅胶柱，旋干后得到式 I-1 所示化合物（6-(4 二苯并噻吩)-4-氮杂螺双茛）。

实施例 3

- 在本实施例中，首先通过式 VI 所示化合物与式 VII 所示化合物反应得到合成式 V 所示化合物。示例性地，该步骤的操作如下：将式 VI 所示化合物（对溴氯苯）加入反应器中，用氩气作为保护气，加入无水四氢呋喃做溶剂，冷却至 $-75^\circ C$ ，缓慢滴加 1.5 摩尔的摩尔浓度为 2mol/L 的丁基锂溶液，反应 6 小时后加入无水甲醇淬灭后加入二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，在旋干后的中间体中直接加入适量醋酸钯和适量无水醋酸钾，
15 继续反应 11 小时，点板跟踪，确认反应完毕后加入二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，用二氯甲烷/石油醚（体积比为 1:5）过柱，旋干得 4-氮杂茛酮。

- 然后通过式 IV 所示化合物与式 V 所示化合物反应得到式 II 所示化合物。示例性地，该步骤的操作如下：将 1.0 摩尔的式 IV 所示化合物（2-溴联苯）
25 加入反应器中，用氩气作为保护气，加入无水四氢呋喃作为溶剂，然后冷却至 $-74^\circ C$ ，缓慢滴加 1.1 摩尔的摩尔浓度为 2mol/L 的丁基锂溶液，反应 6 小时后加入 1.5 摩尔的式 V 所示化合物（4-氮杂茛酮），继续反应 6 小时，加入无水甲醇淬灭，后加入二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，旋干后的中间体直接加入适量醋酸和适量盐酸，加热回流 7 小时后，点板跟踪，
30 确认反应完毕后用二氯甲烷萃取，有机层用无水硫酸钠干燥后旋干，粗品用二氯甲烷/石油醚（体积比为 1:5）过柱，旋干得式 II 所示化合物（6-氯-4-氮

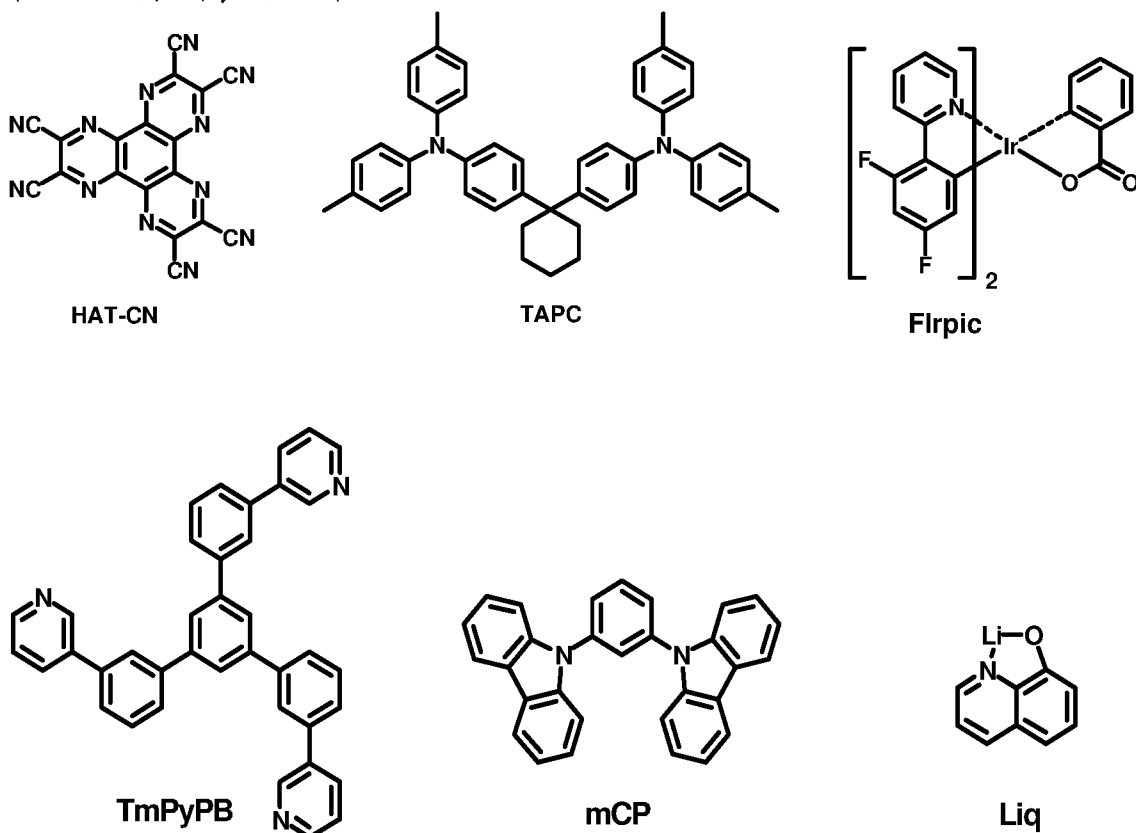
杂螺双芴)。

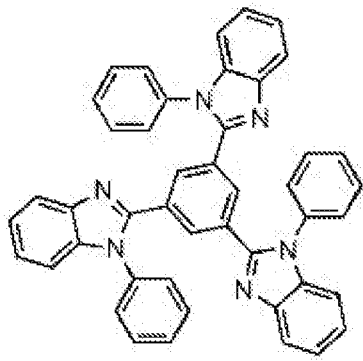
最后通过式 II 所示化合物与式 III 所示化合物进行偶联反应得到式 I-1 所示化合物。示例性地, 该步骤的操作如下: 将 1.0 摩尔式 II 所示的化合物 (6-氯-4-氮杂螺双芴) 和 1.1 摩尔式 III 所示的化合物 (二苯并噻吩-4-硼酸) 加入反应器中, 加入占式 II 所示化合物质量百分比为 3% 的四三苯基膦钯作为催化剂, 加入四氢呋喃做溶剂, 以及摩尔浓度为 2mol/L 的 K_2CO_3 溶液, 在氩气作为保护气得条件下回流 24 小时, 冷却后用二氯甲烷萃取, 萃取后的有机层用无水硫酸钠干燥后旋干, 用二氯甲烷/石油醚 (体积比为 1:5) 过硅胶柱, 旋干后得到式 I-1 所示化合物 (6-(4 二苯并噻吩)-4-氮杂螺双芴)。

10 采用本发明的实施例 1~3 中的方法均可制备式 I-1 所示的化合物, 且式 I-1 所示化合物的收率均在 95% 以上。

取实施例 3 中得到的化合物进行核磁谱图检测, 检测得到的数据如下:
 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$): 8.48~8.41(m, 3H), 8.20(d, $J=8.5$, 1H), 8.09(s, 1H), 7.98(s, 1H), 7.87(d, $J=8.5$, 1H), 8.50~8.58(m, 5H), 7.28~7.38(m, 7H), 6.67(s, 1H), 由此可知, 得到的化合物为式 I-1 所示化合物。

在下述描述中涉及到的化合物 HAT-CN、TAPC、Firpic、TmPyPB、mCP、Liq 和 TPBi 分别表示如下:





TPBi

采用本发明的化合物制备得到的有机电致发光器件包括有机发光二极管。

- 5 如图 1 所示, 有机发光二极管的结构依次包括: 基片 1、阳极层 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、有机发光层 5、电子传输层 6、电子注入层 7、阴极层 8 和封装薄膜 9。基片 1 采用 ITO 透明导电玻璃基板; 空穴注入层采用三氧化钼 (MoO_3) 或 2,3,6,7,10,11-六氟基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯 (HAT-CN); 空穴传输层采用硝基苯酚丁酸酯(NPB)、CBP 或 TAPC, 电子
- 10 传输层采用 TPBi、4,7-二苯基-1,10-菲啰啉(Bphen)或1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯(TmPyPB); 有机发光二极管的有机发光层可以为单层发光层也可以为多层发光层, 每层发光层可以为单掺杂结构也可以为多掺杂结构。发光颜色不限 (例如为红、黄、蓝、绿或白色), 磷光染料包括 FIrpic、三(2-苯基吡啶)合铱($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)、乙酰丙酮酸二(2-苯基吡啶)铱($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$)、三(1-苯基-异喹啉)合铱(III)($\text{Ir}(\text{piq})$)或(乙酰丙酮)双(2-甲基二苯并[F,H]喹喔啉)合铱
- 15 ($\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$)等。阴极可以采用金属及金属混合物的结构, 例如 Mg: Al、Li: Al 等, 也可以选用常见的电子注入层/金属层 (如 LiF/Al、Liq/Al) 的阴极结构, 其中电子注入层可以为碱金属、碱土金属、过渡金属的单质、化合物或混合物等。

20 实施例 4

在本实施例中, 采用上述化合物作为发光层的主体材料制备有机发光二极管, 在对比例 4 中选用 mCP 作为主体材料制备有机发光二极管, 而其他条件与实施例 4 完全相同, 然后对制备得到的有机发光二极管的性能进行检测。

例如, 采用本发明实施例中式 I-1 所示化合物作为有机发光二极管中有机发光层的主体材料, Flrpic 为蓝色磷光染料, 有机发光二极管的结构如图 1 所示, 依次为: 基片 1、阳极层 2、空穴注入层 3、空穴传输层 4、有机发光层 5、电子传输层 6、电子注入层 7、阴极层 8 和封装薄膜 9, 其中, 基板 1 选用 ITO 透明导电玻璃基板, 空穴注入层 3 选用 HAT-CN(厚度 10nm), 电子注入层选用 TAPC(厚度为 45nm), 有机发光层的主体材料为式 I-1 所示化合物, 客体材料为掺杂浓度为 8% 的 Flrpic 蓝色磷光染料, 电子传输层选用 TmPyPB(厚度为 40nm), 电子注入层选用 Liq(厚度为 2nm), 阴极层选用 Al(厚度为 120nm)。

有机发光二极管的制备过程如下: 将 ITO 透明导电玻璃基板 1 放入清洗剂中进行超声处理, 先用去离子水冲洗, 再用去离子水、丙酮、乙醇反复清洗三次, 在洁净的环境下烘烤至完全除去水分, 用紫外灯和臭氧处理 ITO 透明导电玻璃基板。把处理后的 ITO 透明导电玻璃基板置于真空腔内, 抽真空至 $3.0 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ Pa, 在 ITO 透明导电玻璃基板上真空蒸镀 HAT-CN 作为空穴注入层, 蒸镀速率为 $0.25 \text{ \AA/s}$, 镀膜厚度为 10nm; 在空穴注入层之上真空蒸镀 TAPC 作为空穴传输层, 蒸镀速率为 $2 \text{ \AA/s}$, 镀膜厚度为 45nm; 然后采用双源蒸镀的工艺方法, 以本发明实施例中的化合物 I-1 作为主体材料, 采用 Flrpic 蓝色磷光染料作为客体材料制备有机发光层, 控制蒸镀速率为 $2 \text{ \AA/s}$, 镀膜厚度为 20nm, Flrpic 的掺杂浓度为 8%。在有机发光层上真空蒸镀一层 TmPyPB 作为电子传输层, 蒸镀速率为 $2 \text{ \AA/s}$, 镀膜厚度为 40nm; 在电子传输层上真空蒸镀 Liq 作为电子注入层和 Al 层作为阴极。

对比例 4

在本对比例中采用化合物 mCP 作为有机发光二极管的主体材料, 其器件结构以及制备过程的其它条件均同实施例 4。

有机发光二极管的电流-亮度-电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统 (Keithley 2400 Sourcemeter、Keithley 2000 Currentmeter) 完成; 电致发光光谱是由 Photo research 公司 PR655 光谱仪测量的, 所有测量均在室温大气中完成。

根据图 2 示出的实施例 4 (曲线 a) 和对比例 4 (曲线 b) 的有机发光二极管的电致发光光谱可以看出, 实施例 4 的和对比例 4 制备得到的有机发光二极管均能正常发光, 且实施例 4 中的有机发光二极管的发光效率对比

例 4 中的有机发光二极管的发光效率高。

对实施例 4 和对比例 4 进行了最大亮度、最大电流效率、最大功率效率测试，测试结果如表 1 所示：

表 1

有机发光 二极管	最大亮 度 cd/m ²	最大电流 效率 cd/A	最大功率 效率 lm/W
实施例 4	11220	44.0	40.1
比较例 4	5494	20.0	12.3

5 根据表 1 的数据可以看出，实施例 4 的最大亮度、最大电流效率、最大功率效率均高于对比例 4，由此可以看出，使用本发明实施例中的化合物作为有机发光二极管的有机发光层的主体材料可以有效的提高有机发光二极管的发光效率，本发明实施例中的化合物适用于有机发光二极管的有机发光层的主体材料。

10 本发明实施例的有益效果如下：

本发明实施例中的化合物可以作为有机发光层的主体材料，可用于有机电致发光器件中。本发明实施例中的化合物作为主体材料，具有较高的三线态能量，可以提升有机电致发光器件的外部量子效率。作为主体材料其玻璃化温度较高，性能稳定，且其可以使电子和空穴的注入达到平衡，提高有机电致发光器件发光效率。

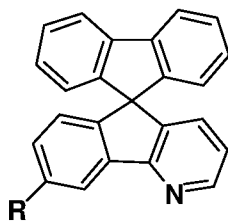
15 显然，本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动或变型而不脱离本发明的精神和范围。如果这些修改或变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动或变型在内。

20 以上所述仅是本发明的示范性实施方式，而非用于限制本发明的保护范围，本发明的保护范围由所附的权利要求确定。

本申请要求于 2016 年 1 月 04 日递交的中国专利申请第 201610006395.5 号的优先权，在此全文引用上述中国专利申请公开的内容以作为本申请的一部分。

权利要求书

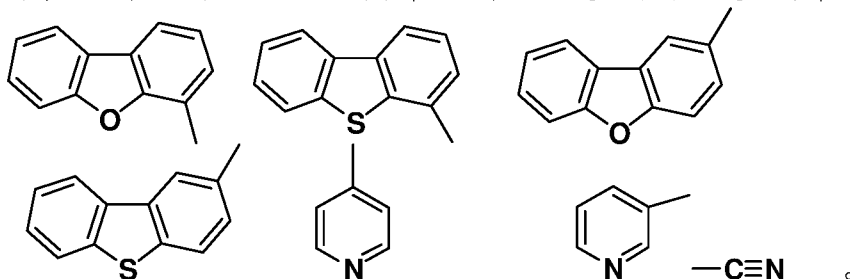
1、一种化合物，具有如式 I 所示的通式：



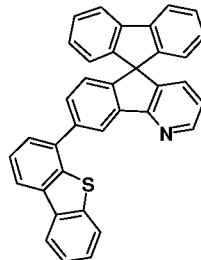
式 I

其中，R 基为含有 N、O 或 S 原子的取代基。

2、如权利要求 1 所述的化合物，其中，所述 R 基为下述基团中的一种：



3、如权利要求 2 所述的化合物，其中，所述化合物如式 I-1 所示：

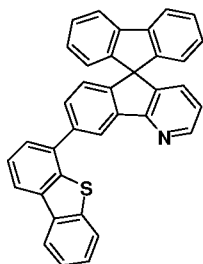


式 I-1

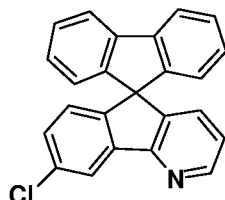
4、一种化合物的制备方法，该化合物如式 I-1 所示，该方法包括：

偶联步骤：式 II 所示化合物与式 III 所示化合物进行偶联反应，得到所

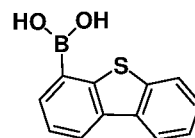
述式 I-1 所示化合物；



式 I-1



式 II



式 III

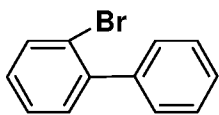
5、如权利要求 4 所述的制备方法，其中，在所述偶联步骤中，用催化

剂进行催化。

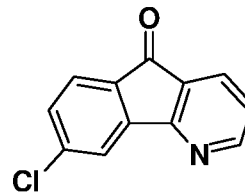
6、如权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述催化剂包括四三苯基膦钯。

7、如权利要求 4-6 中任一项所述的制备方法，其中，所述式 II 所示化合物和所述式 III 所示化合物的摩尔比为 1: 1.05~1: 1.2。

8、如权利要求 4 所述的制备方法，其中，所述式 II 所示化合物通过式 IV 所示化合物与式 V 所示化合物反应得到；



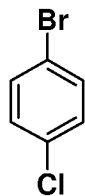
式 IV



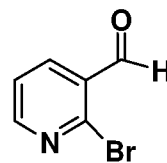
式 V

9、如权利要求 8 所述的制备方法，其中，所述式 IV 所示化合物和所述式 V 所示化合物的摩尔比为 1: 1.0~1: 2.0。

10、如权利要求 8 所述的制备方法，其中，所述式 V 所示化合物由式 VI 所示化合物与式 VII 所示化合物反应得到；



式 VI



式 VII

11、一种有机电致发光器件，包括相对设置的阴极和阳极以及设置在阴极和阳极之间的有机发光层，其中，所述有机发光层的主体材料为如权利要求 1-3 中任一所述的化合物。

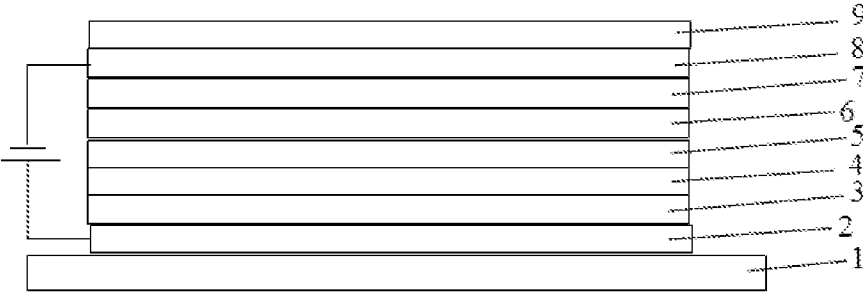


图 1

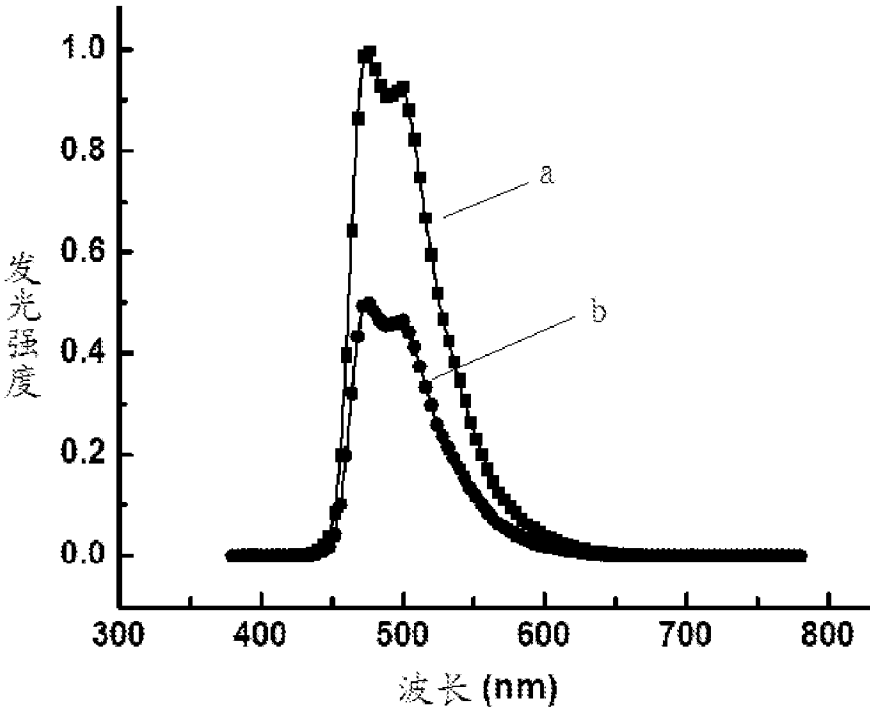


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/089861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 409/04 (2006.01) i; C07D 405/04 (2006.01) i; C07D 401/04 (2006.01) i; C07D 221/20 (2006.01) i; H01L 51/54 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 409/-, C07D 405/-, C07D 401/-, C07D 221/-, H01L 51/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, STN: electroluminescent, emitting, spiro, couple

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 20150060808 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD. et al.), 05 March 2015 (05.03.2015), see description, page 1, paragraphs [0006]-[0014], pages 5-6, paragraph [0097], pages 8-9, paragraph [0135] and page 39, paragraph [0249]	1-9, 11
Y	US 20150060808 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD. et al.), 05 March 2015 (05.03.2015), see description, page 1, paragraphs [0006]-[0014], pages 5-6, paragraph [0097], pages 8-9, paragraph [0135] and page 39, paragraph [0249]	10
Y	DHARA, S. et al., "Synthesis of Azafluorenone via Oxidative Intramolecular Heck Cyclization", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 54, 26 October 2012 (26.10.2012), pages 63-65, see page 64, scheme 2, table 2	10
A	CN 102911145 A (SOOCHOW UNIVERSITY), 06 February 2013 (06.02.2013), see the whole document	1-11
A	WO 2006081973 A1 (MERCK PATENT GMBH et al.), 10 August 2006 (10.08.2006), see the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 September 2016 (22.09.2016)

Date of mailing of the international search report
14 October 2016 (14.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
LIU, Guangyu
Telephone No.: (86-10) **82246709**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/089861

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 20150060808 A1	05 March 2015	KR 20150026114 A	11 March 2015
CN 102911145 A	06 February 2013	None	
WO 2006081973 A1	10 August 2006	EP 1844060 B1	17 November 2010
		AT 488522 T	15 December 2010
		CN 101115762 A	30 January 2008
		JP 2008528646 A	31 July 2008
		US 2008161567 A1	03 July 2008
		DE 502006008326 D1	30 December 2010
		EP 1844060 A1	17 October 2007
		KR 20070100965 A	15 October 2007

A. 主题的分类		
C07D 409/04(2006.01)i; C07D 405/04(2006.01)i; C07D 401/04(2006.01)i; C07D 221/20(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C07D 409/-, C07D 405/-, C07D 401/-, C07D 221/-, H01L 51/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, STN: 电致发光, 螺, 偶联, electroluminescent, emitting, spiro, couple		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	US 20150060808 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD. 等) 2015年 3月 5日 (2015 - 03 - 05) 参见说明书第1页第[0006]-[0014]段, 第5-6页第[0097]段, 第8-9页第[0135]段, 第39页第[0249]段	1-9, 11
Y	US 20150060808 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD. 等) 2015年 3月 5日 (2015 - 03 - 05) 参见说明书第1页第[0006]-[0014]段, 第5-6页第[0097]段, 第8-9页第[0135]段, 第39页第[0249]段	10
Y	DHARA, S. et al. "Synthesis of azafluorenone via oxidative intramolecular Heck cyclization." Tetrahedron Letters, 第54卷, 2012年 10月 26日 (2012 - 10 - 26), 第63-65页, 参见第64页Scheme 2, Table 2	10
A	CN 102911145 A (苏州大学) 2013年 2月 6日 (2013 - 02 - 06) 参见全文	1-11
A	WO 2006081973 A1 (MERCK PATENT GMBH等) 2006年 8月 10日 (2006 - 08 - 10) 参见全文	1-11
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2016年 9月 22日		2016年 10月 14日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		刘广宇
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)82246709

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/089861

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	20150060808	A1	2015年 3月 5日	KR	20150026114	A	2015年 3月 11日
CN	102911145	A	2013年 2月 6日	无			
WO	2006081973	A1	2006年 8月 10日	EP	1844060	B1	2010年 11月 17日
				AT	488522	T	2010年 12月 15日
				CN	101115762	A	2008年 1月 30日
				JP	2008528646	A	2008年 7月 31日
				US	2008161567	A1	2008年 7月 3日
				DE	502006008326	D1	2010年 12月 30日
				EP	1844060	A1	2007年 10月 17日
				KR	20070100965	A	2007年 10月 15日