



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680043578.9

[43] 公开日 2008 年 11 月 26 日

[11] 公开号 CN 101313047A

[22] 申请日 2006.11.22

[21] 申请号 200680043578.9

[30] 优先权

[32] 2005.11.22 [33] KR [31] 10-2005-0112046

[32] 2006.11.21 [33] KR [31] 10-2006-0115344

[86] 国际申请 PCT/KR2006/004922 2006.11.22

[87] 国际公布 WO2007/061218 英 2007.5.31

[85] 进入国家阶段日期 2008.5.21

[71] 申请人 葛来西雅帝史派有限公司

地址 韩国首尔

[72] 发明人 权赫柱 赵英俊 尹胜洙 金奉玉
金圣珉

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 庞东成

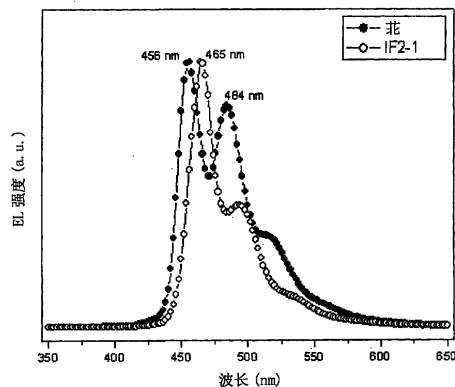
权利要求书 9 页 说明书 32 页 附图 4 页

[54] 发明名称

有机电致发光化合物和使用该化合物的显示器装置

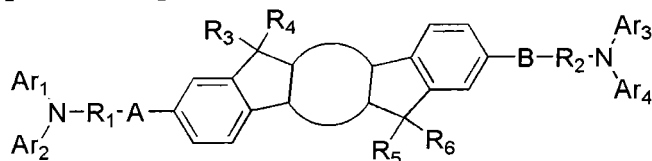
[57] 摘要

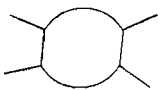
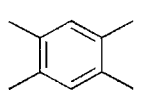
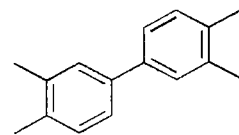
本发明涉及具有茚并芴骨架或联芴骨架的新型有机电致发光化合物，以及采用该化合物作为电致发光材料的显示器。本发明的有机电致发光化合物显示出良好的电致发光效率和优异的寿命特性，因此可有利地制备具有良好操作寿命的 OLED 装置。

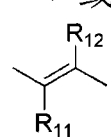
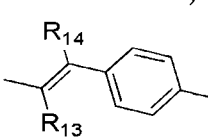


1. 一种有机电致发光化合物，所述化合物由化学式 1 表示：

[化学式 1]



其中， 代表  或  ，

A 和 B 独立地代表化学键、 或  ，

R_1 和 R_2 独立地代表芳环或具有两个以上芳环的稠合多环芳环；

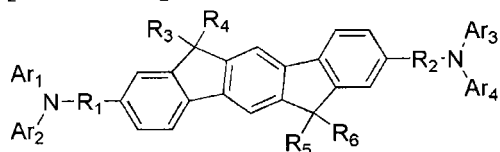
$R_3 \sim R_6$ 独立地代表有或没有卤素取代基的直链或支化的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_5 \sim C_8$ 环烷基、或者有或没有卤素取代基的芳基；

$R_{11} \sim R_{14}$ 独立地代表氢、 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_5 \sim C_8$ 环烷基、或者有或没有卤素取代基的芳基；

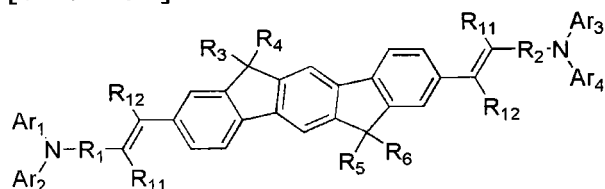
$Ar_1 \sim Ar_4$ 独立地代表芳环或具有两个以上芳环的稠合多环芳环。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，所述化合物由化学式 2~6 之一表示：

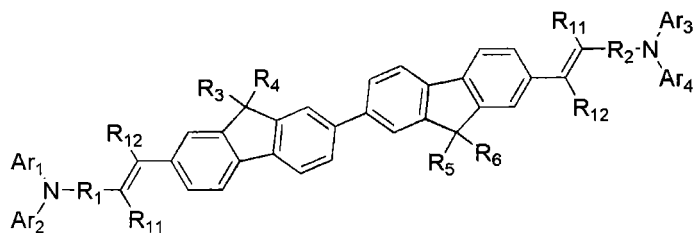
[化学式 2]



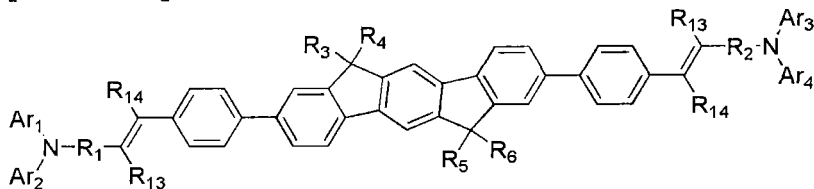
[化学式 3]



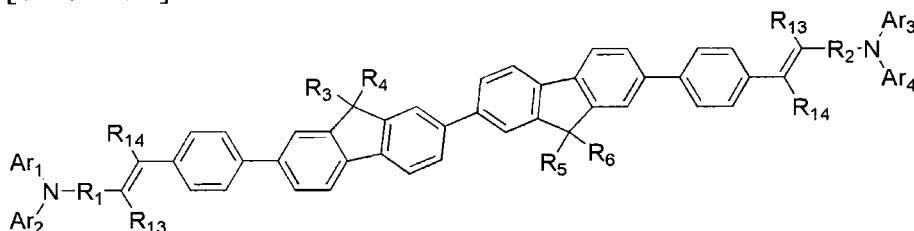
[化学式 4]



[化学式 5]



[化学式 6]



其中， R_1 和 R_2 独立地代表芳环或具有两个以上芳环的稠合多环芳环；

$R_3 \sim R_6$ 独立地代表有或没有卤素取代基的直链或支化的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_5 \sim C_8$ 环烷基、或者有或没有卤素取代基的芳基；

$R_{11} \sim R_{14}$ 独立地代表氢、 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_5 \sim C_8$ 环烷基、或者有或没有卤素取代基的芳基；

$Ar_1 \sim Ar_4$ 独立地代表芳环或具有两个以上芳环的稠合多环芳环。

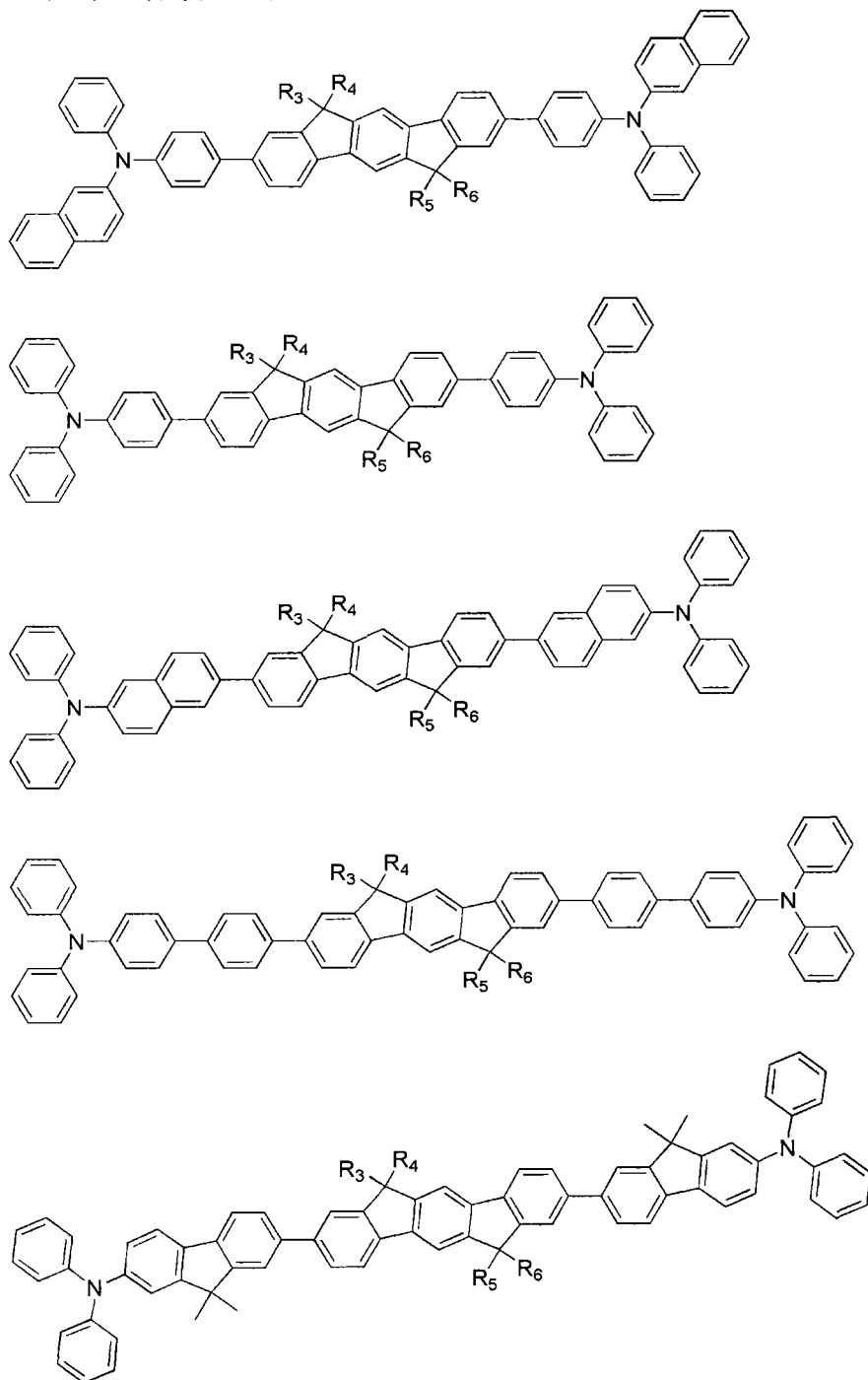
3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光化合物，其中化学式 2~6 中的 R_1 和 R_2 选自亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚并四苯基、亚芘基、亚芴基和联苯基；

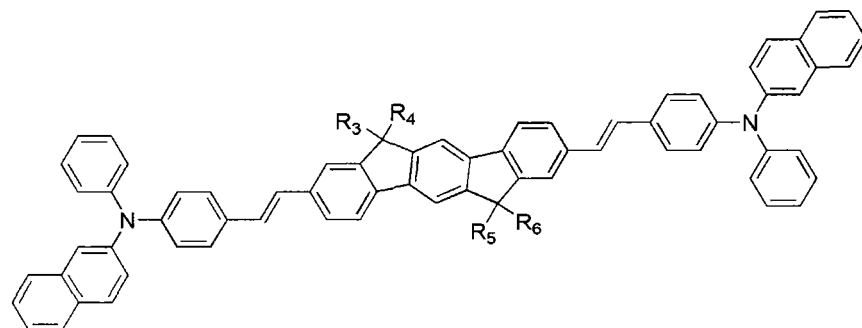
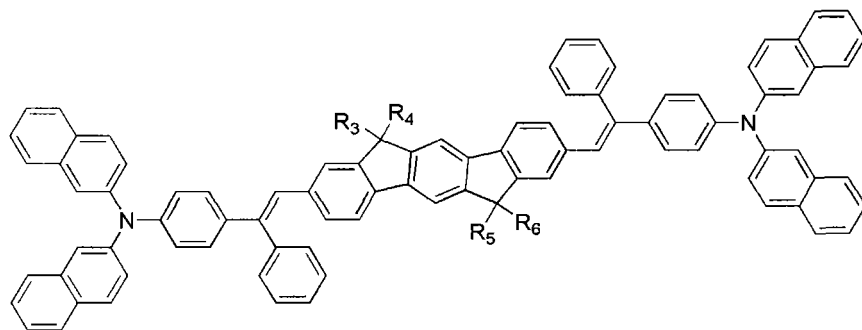
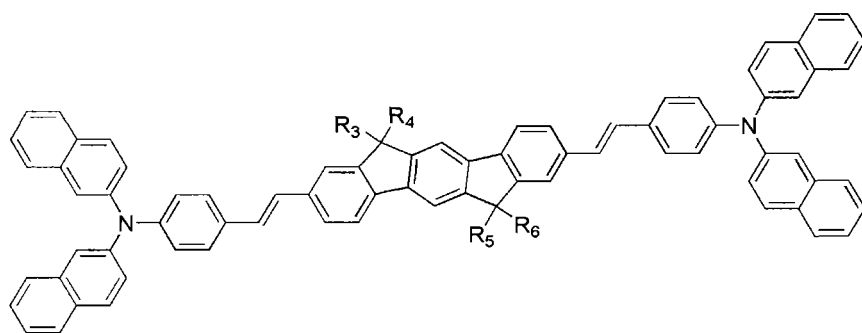
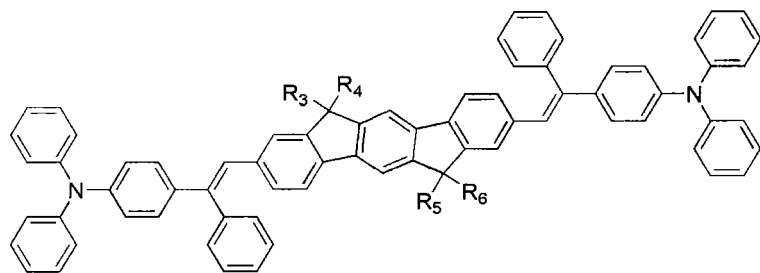
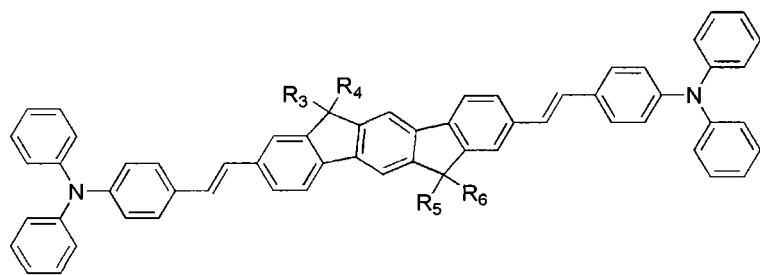
$R_3 \sim R_6$ 代表甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、三氟甲基、五氟乙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、苯基、甲苯基、1-萘基、2-萘基、2-氟苯基或 4-氟苯基；

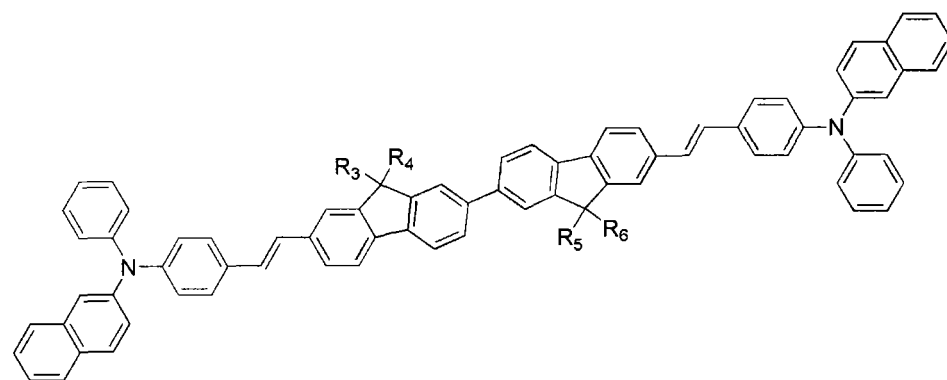
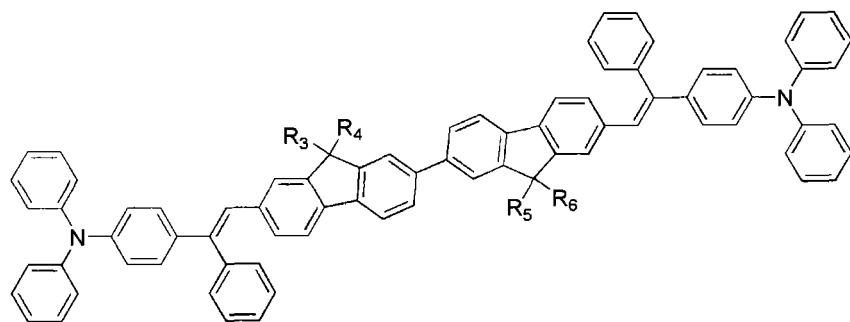
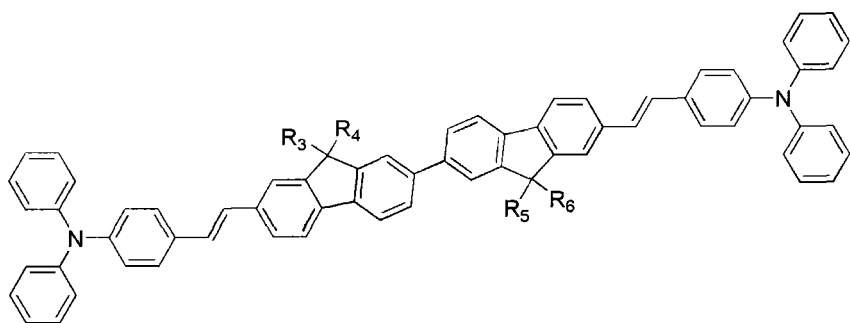
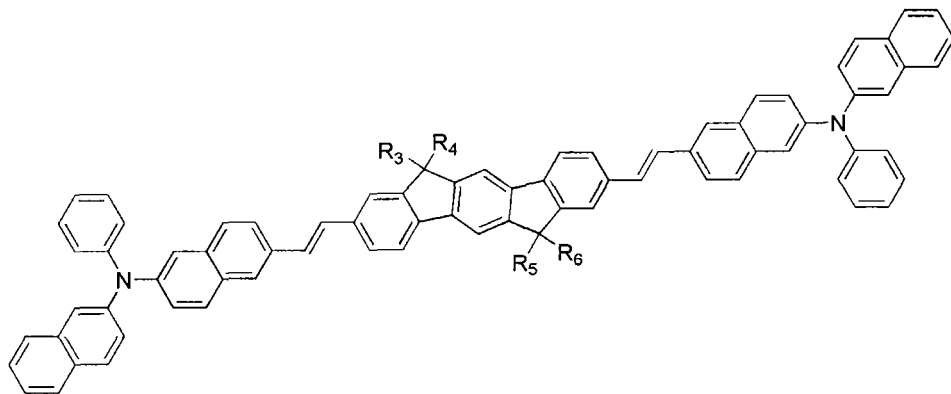
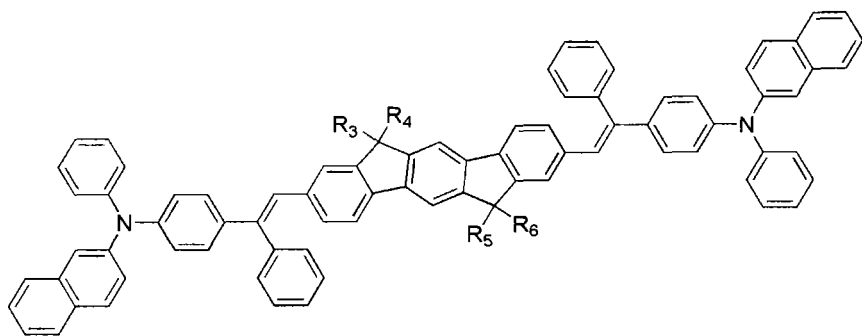
$R_{11} \sim R_{14}$ 代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、苯基、甲苯基、1-萘基、2-萘基、2-氟苯基或 4-氟苯基；并且

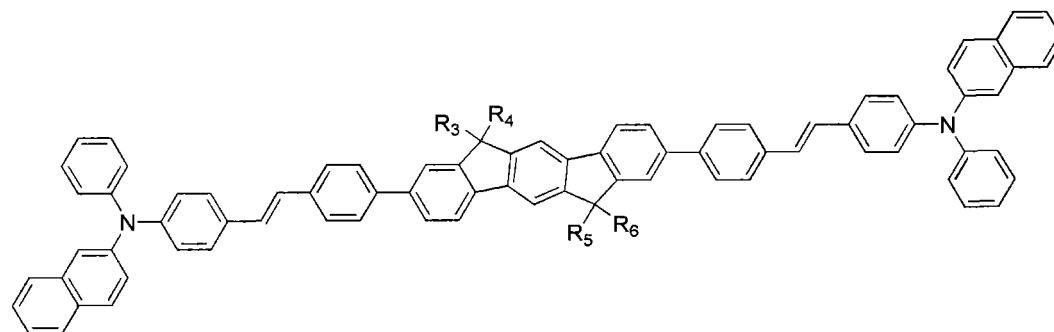
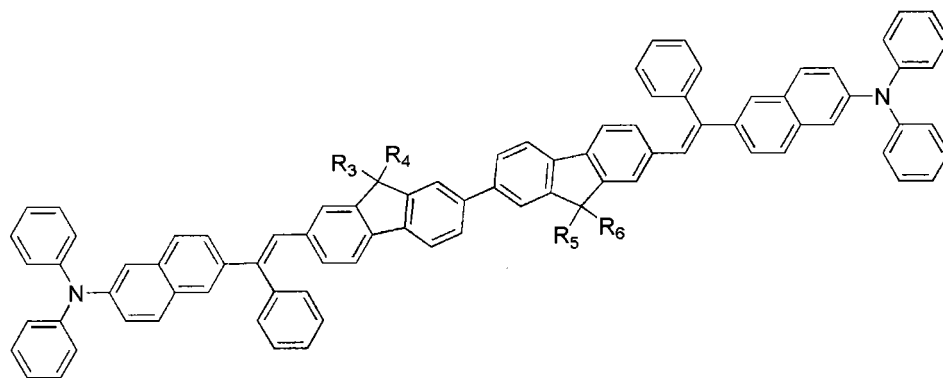
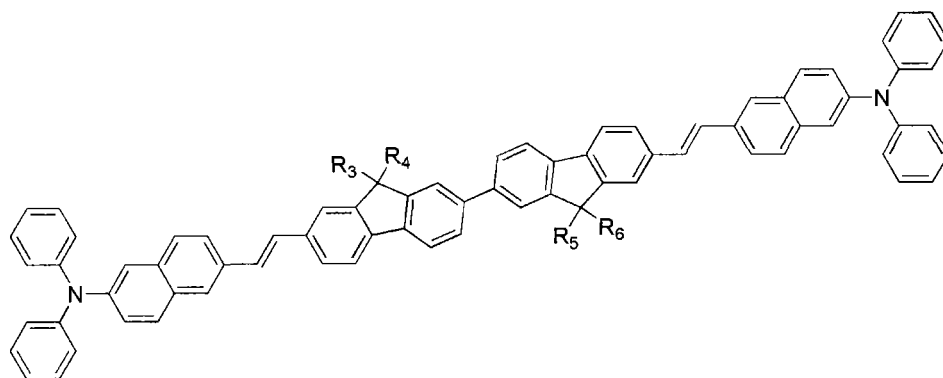
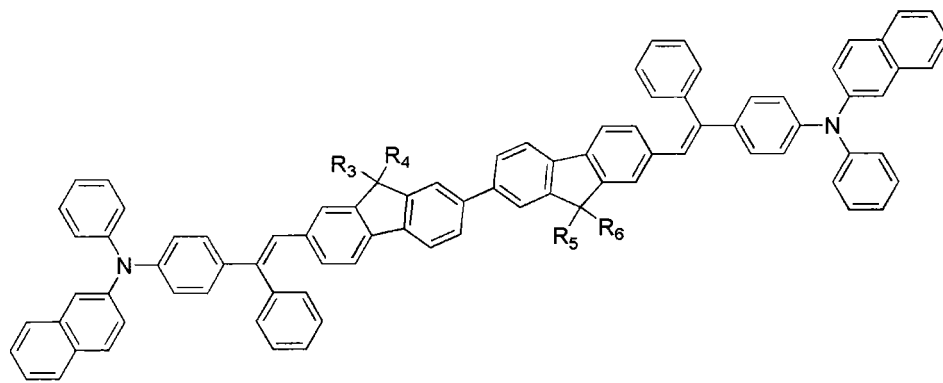
$Ar_1 \sim Ar_4$ 代表苯基、甲苯基、二甲苯基、吡啶基、联苯基、萘基、蒽基、菲基、并四苯基、茚基、芘基、苝基或花基。

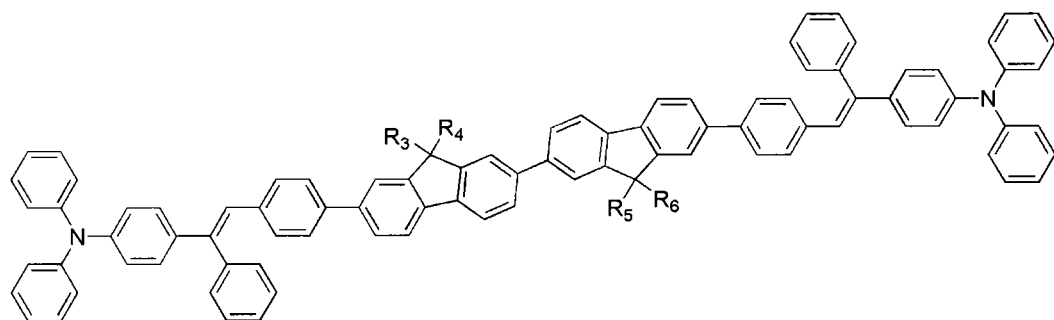
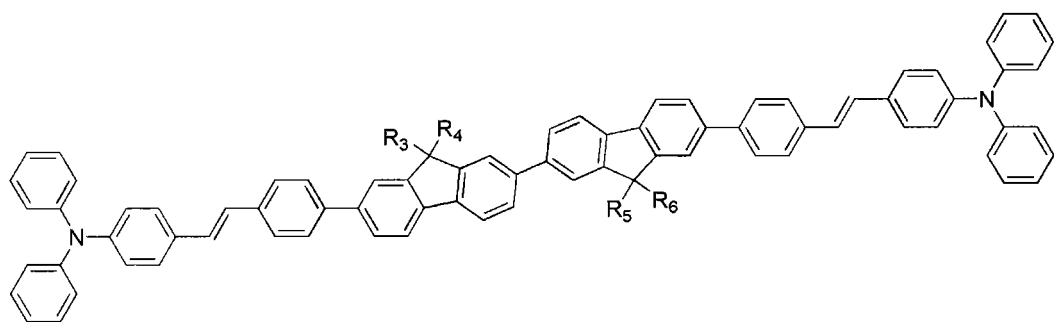
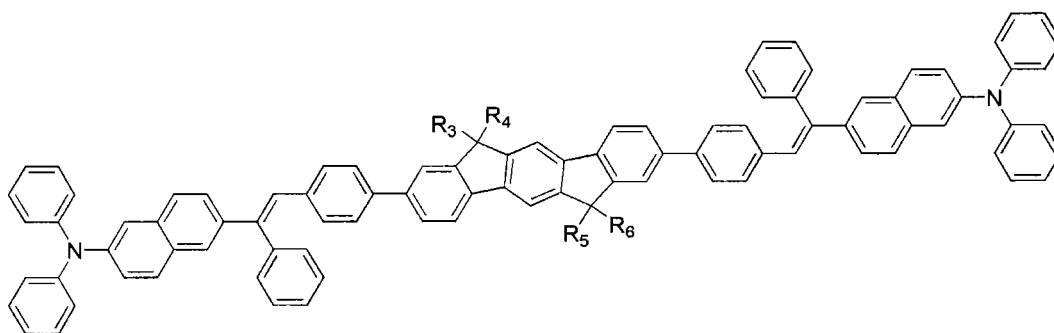
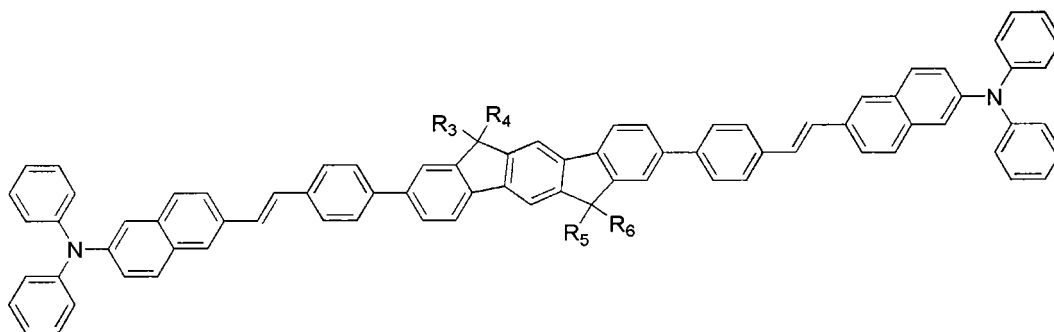
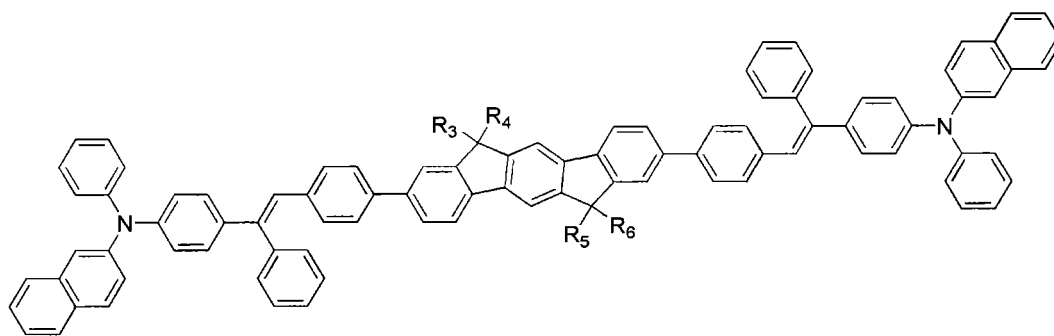
4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光化合物，所述化合物选自由下述化学式代表的化合物：

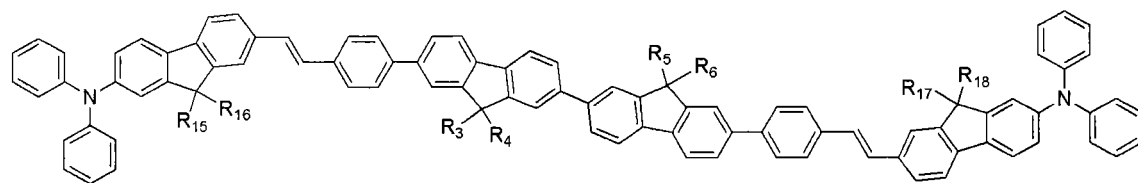
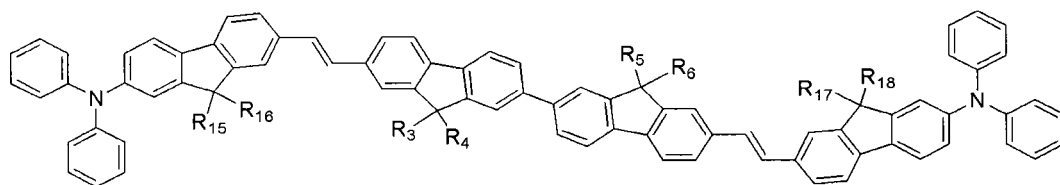
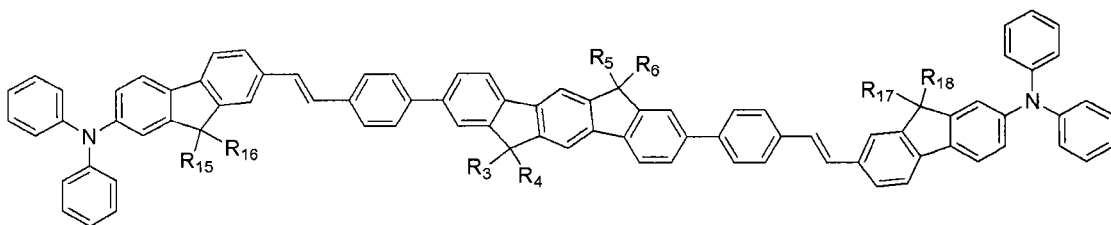
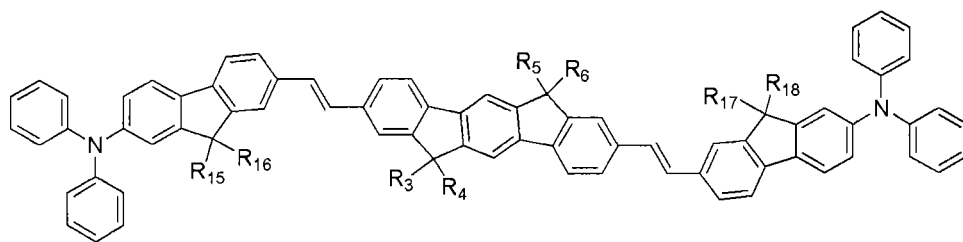
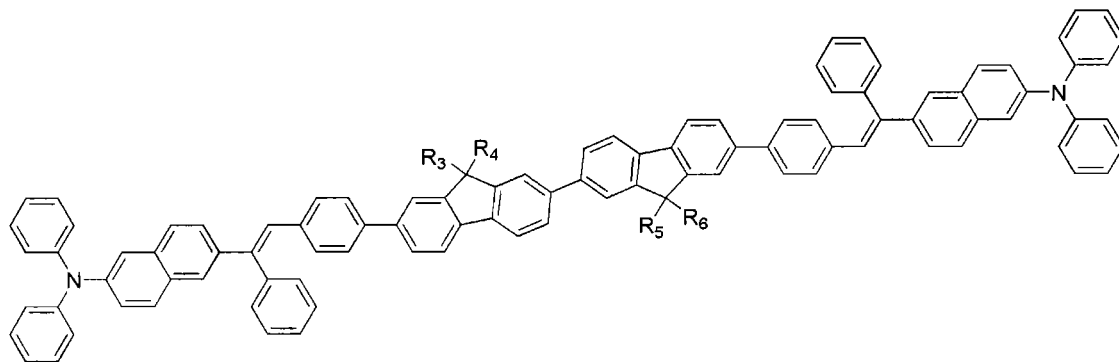
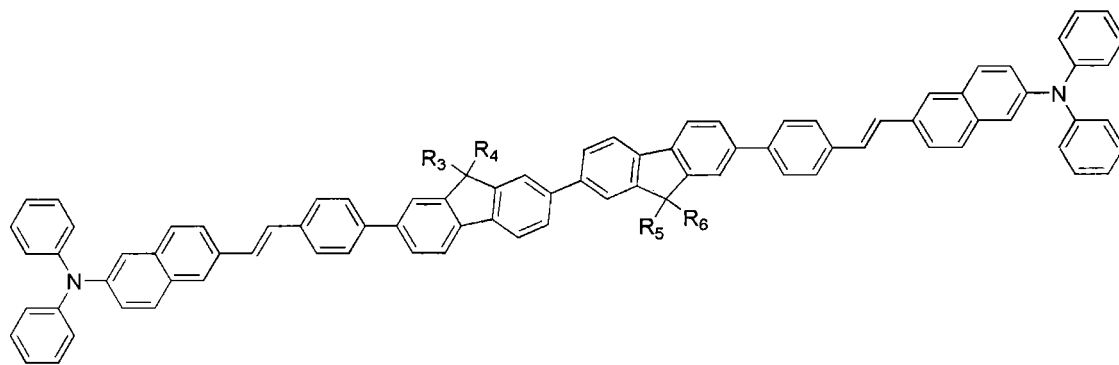


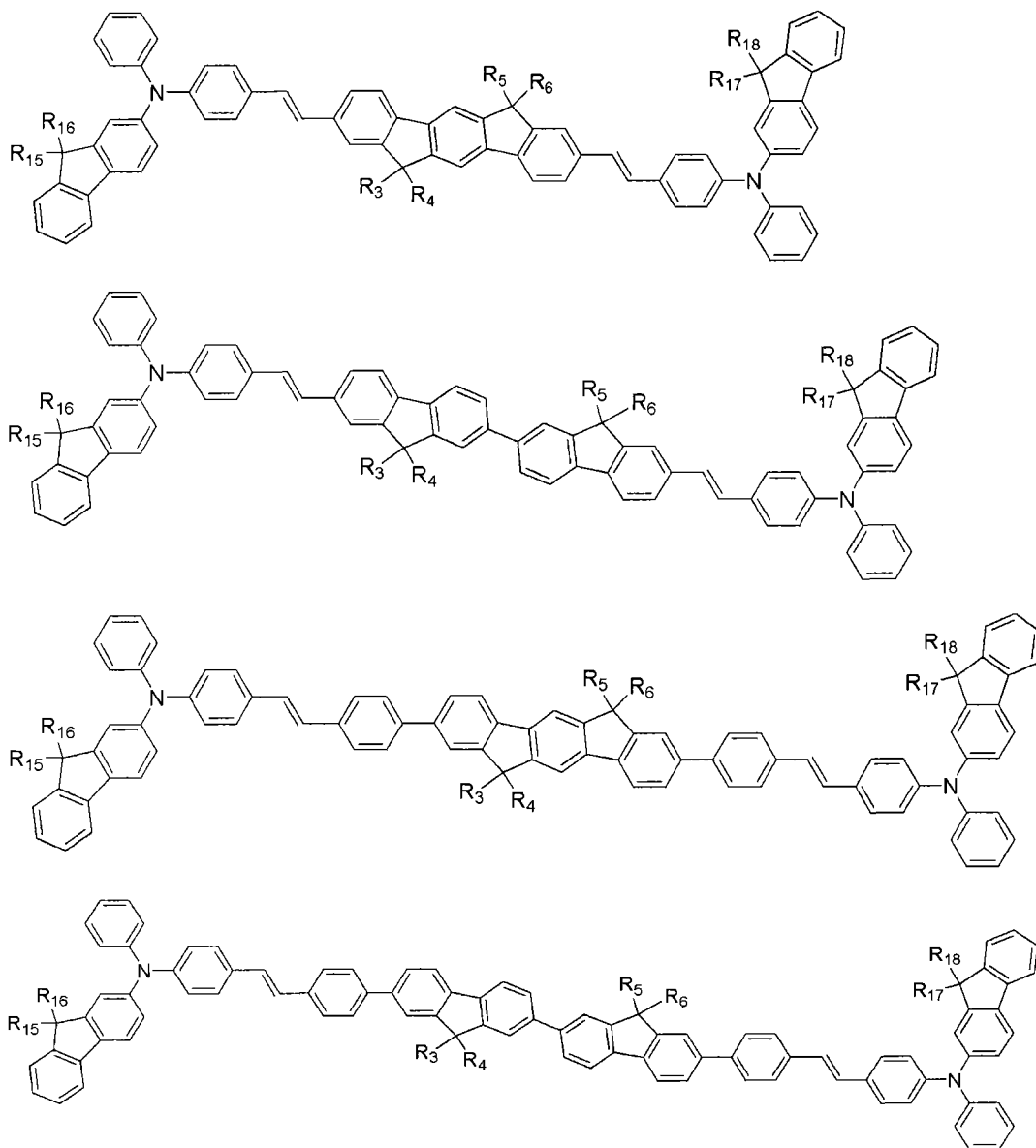












其中R₃~R₆代表甲基或乙基，R₁₅~R₁₈代表甲基、乙基或苯基。

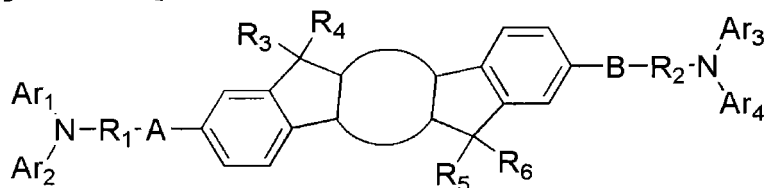
5. 一种有机电致发光装置，所述装置包含阳极；阴极；和所述阳极和阴极间的权利要求 1~4 任一项所述的有机电致发光化合物。

有机电致发光化合物和使用该化合物的显示器装置

技术领域

本发明涉及化学式 1 所代表的新型有机电致发光化合物和采用所述化合物作为电致发光材料的显示器装置。

[化学式 1]



背景技术

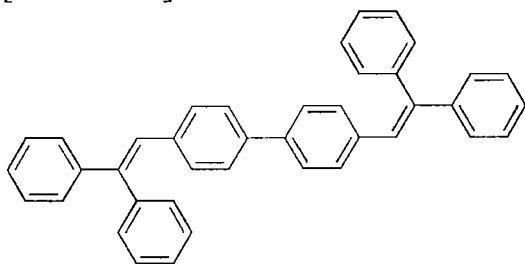
在开发具有较高效率和较长寿命的有机电致发光装置方面，最重要的问题是高性能的电致发光材料的开发。由如今的电致发光材料的发展看来，与绿色电致发光材料相比，实际上红色或蓝色电致发光材料显示更低的电致发光特性。为了实现全色显示，采用三种电致发光材料（红色、绿色和蓝色），并且这三种材料中具有最低特性的材料最终决定整体面板的性能。因此，具有较高效率和较长寿命的蓝色或红色电致发光材料的开发是提高整体有机电致发光装置的特性的重大问题。

作为蓝色电致发光材料，已开发了二苯基蒽、四苯基丁二烯和二苯乙烯基苯衍生物等，但已知这些化合物具有较低的薄膜稳定性，因此它们易于结晶。Idemitsu [H. Takailin, H. Higashi, C. Hosokawa, EP 388,768 (1990)]已开发出具有改善的薄膜稳定性的二苯基二苯乙烯型蓝色电致发光材料，其中侧链的苯基抑制了结晶。日本九州大学(Kyushu University) [Pro. SPIE, 1910, 180 (1993)]已开发出因吸电子体和供电子体而具有改善的薄膜稳定性的二苯乙烯基蒽衍生物。

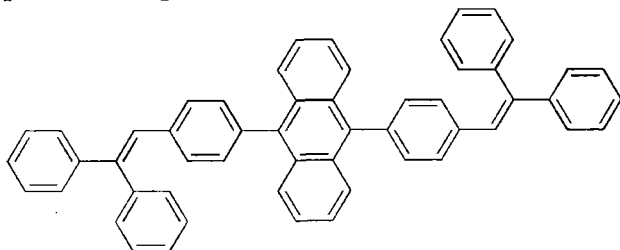
此外，在 EP 1063869 A1 (Idemitsu Kosan Company Limited)、韩国专利 2000-0048006 号公报 (Eastman Kodak Company, USA)和日本专利

1996-333569 号公报中披露的来自 Idemitsu Kosan 的化学式 A 的 DPVBi、诸如化学式 B 的 DPVDPAN 等芳基乙烯衍生物、来自柯达公司的化学式 C 的二萘基蒽和化学式 D 的四(叔丁基)芘体系已广泛用作蓝色电致发光材料。

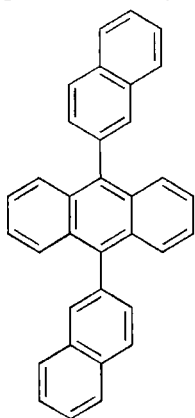
[化学式 A]



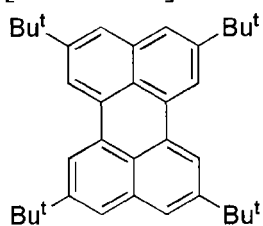
[化学式 B]



[化学式 C]



[化学式 D]



由于化学式 A 的 DPVBi 有热稳定性问题(具有 100°C 以下的较低玻璃化转变温度), 所以化学式 B 的 DPVDPAN (其中在所述 DPVBi 的

联苯基内插入有蒽)通过将玻璃化转变温度升高到 105°C 而具有改善的热稳定性。然而,作为蓝色电致发光材料的色纯度和电致发光效率并不完全令人满意。

同时,当电致发光波长从当前状态转变为更长的波长时,蓝色电致发光在电致发光效率方面变得有利,但无法达到纯净的蓝色,因此存在将其用于需要纯净蓝色的电致发光材料的全色有机电致发光显示器中的难题。

因此,由于常规的蓝色电致发光化合物比其他颜色的电致发光化合物具有更低的电致发光效率,所以为了开发蓝色电致发光装置或全色电致发光装置,新型蓝色电致发光材料的开发是一个紧迫课题。

发明内容

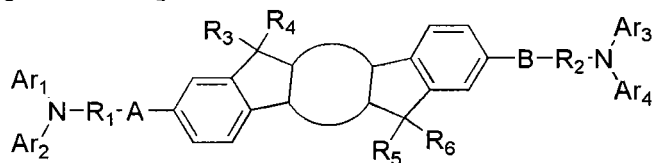
[技术问题]

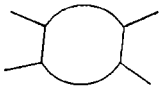
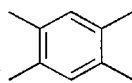
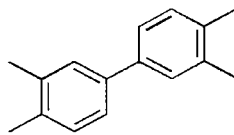
与常规材料相比,本发明显著改善了电致发光材料中作为溶剂或能量载体的主体(host)的性能。本发明的一个目的是提供具有优异的电致发光效率和非常良好的操作寿命的有机电致发光化合物。本发明的另一个目的是提供含有所述新型有机电致发光化合物的有机电致发光装置。

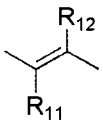
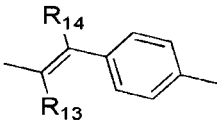
[技术方案]

本发明涉及一种由化学式 1 代表的新型有机电致发光化合物和采用所述化合物作为电致发光材料的显示器装置:

[化学式 1]



其中,  代表  或 ,

A 和 B 独立地代表化学键、 或 ,

R₁ 和 R₂ 独立地代表芳环或具有两个以上芳环的稠合多环芳环;

$R_3 \sim R_6$ 独立地代表有或没有卤素取代基的直链或支化的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_5 \sim C_8$ 环烷基、或者有或没有卤素取代基的芳基；

$R_{11} \sim R_{14}$ 独立地代表氢、 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_5 \sim C_8$ 环烷基、或者有或没有卤素取代基的芳基；

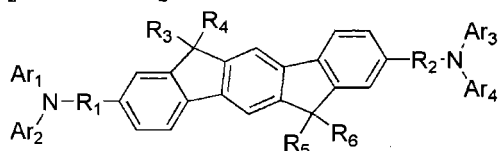
$Ar_1 \sim Ar_4$ 独立地代表芳环或具有两个以上芳环的稠合多环芳环。

在本发明的化学式中，当 A 或 B 中没有元素而 R_1 或 R_2 简单连接时是指“化学键”。

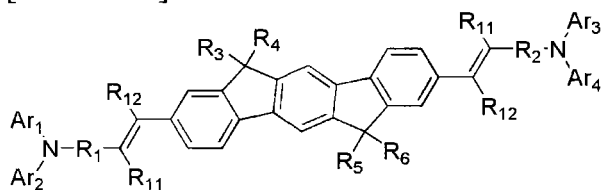
由于本发明的有机电致发光化合物能够容易地以高产率制备并具有较高的电致发光特性，因此是有利的。

本发明的化学式 1 的化合物包括由化学式 2~6 代表的化合物：

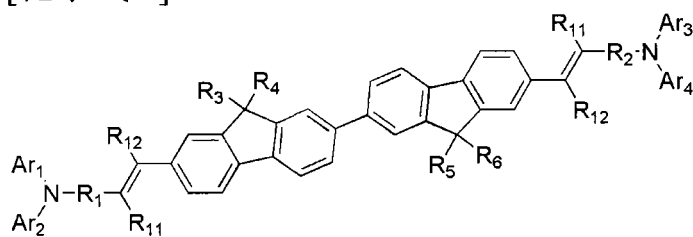
[化学式 2]



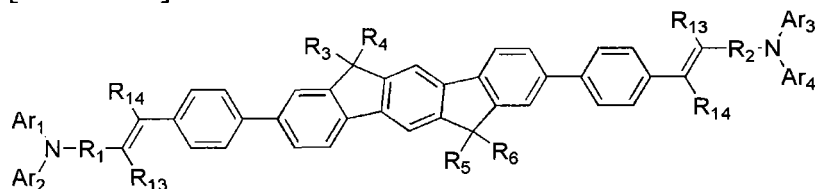
[化学式 3]



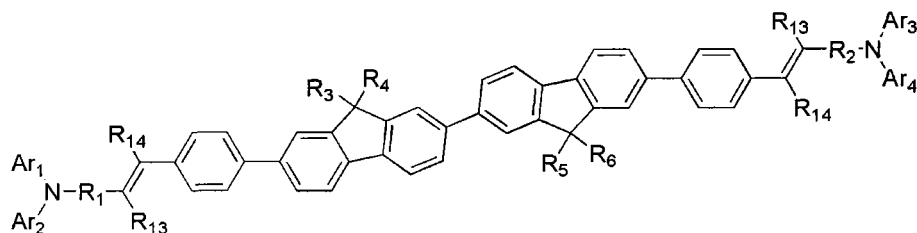
[化学式 4]



[化学式 5]

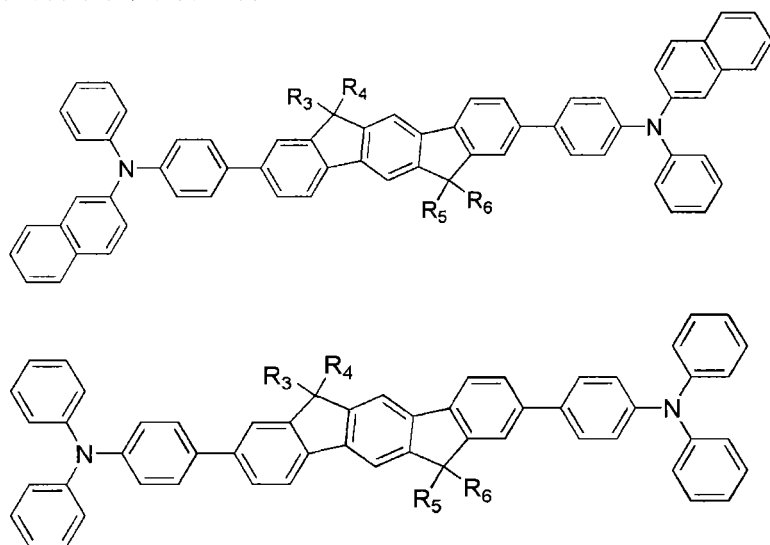


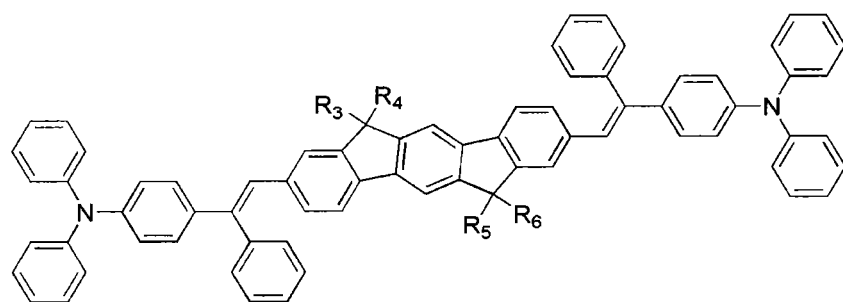
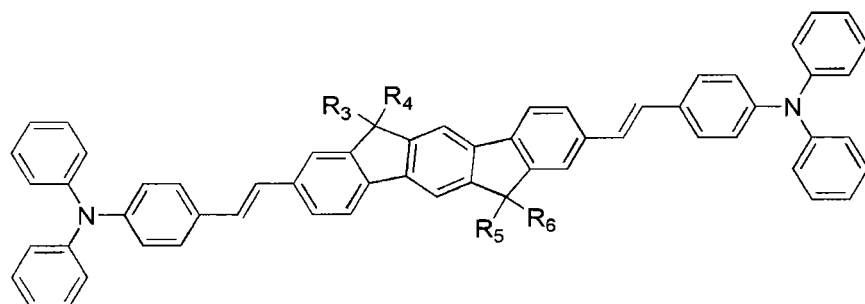
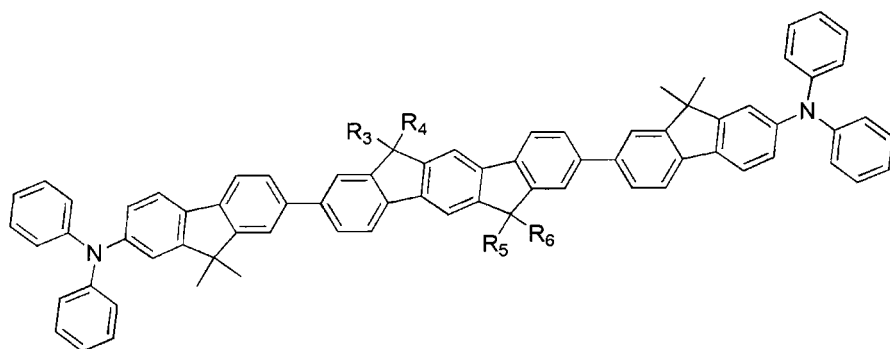
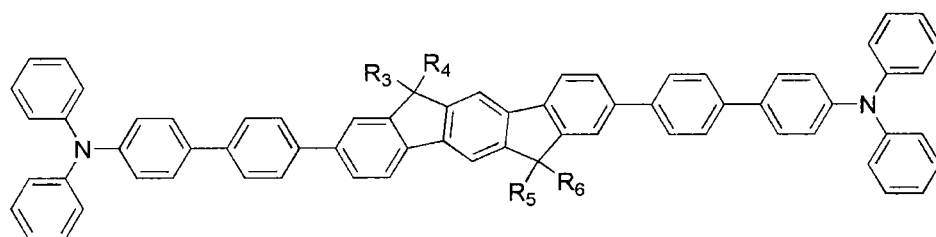
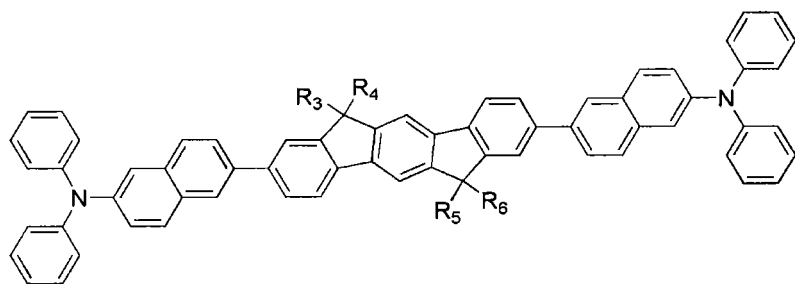
[化学式 6]

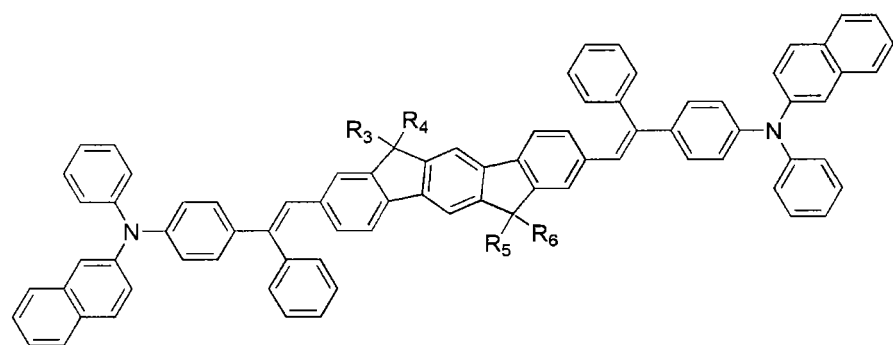
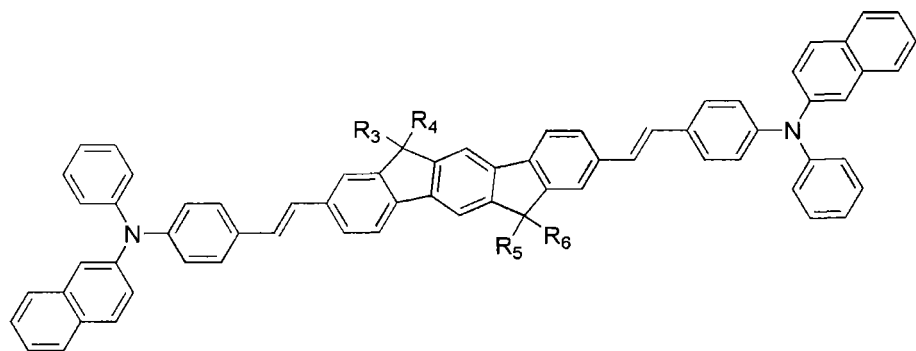
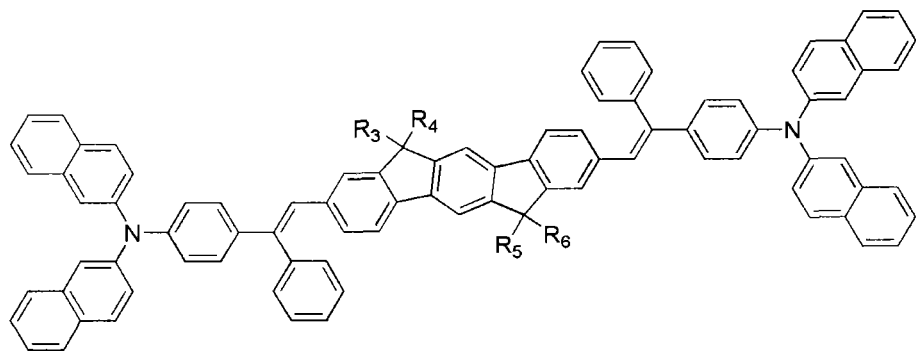
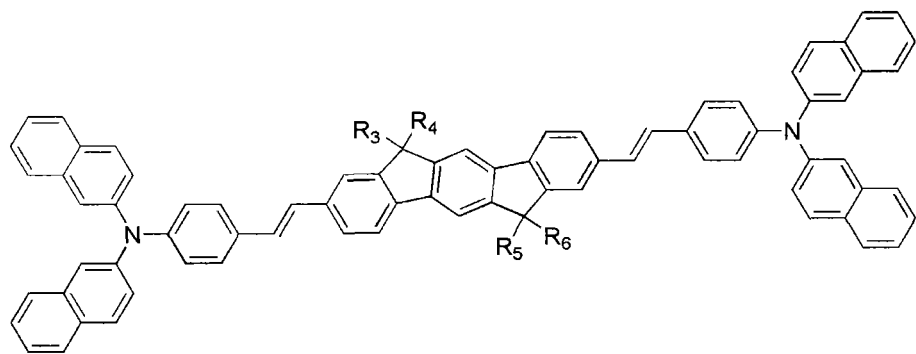


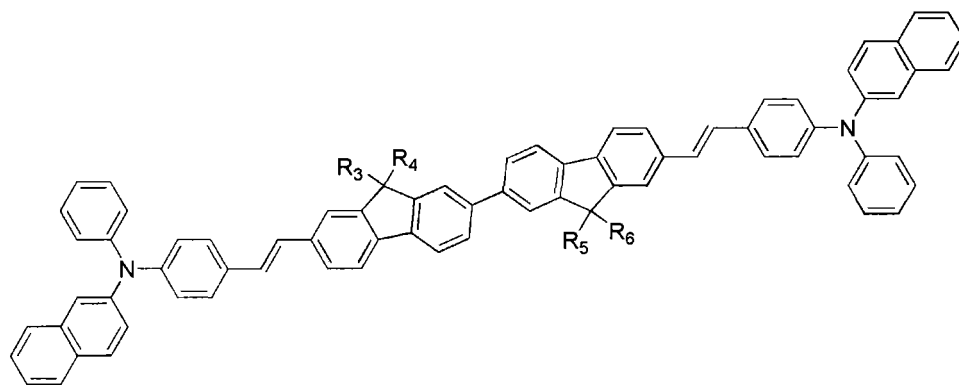
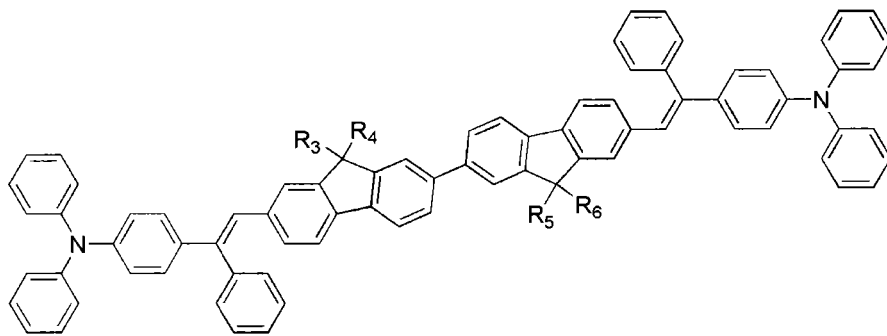
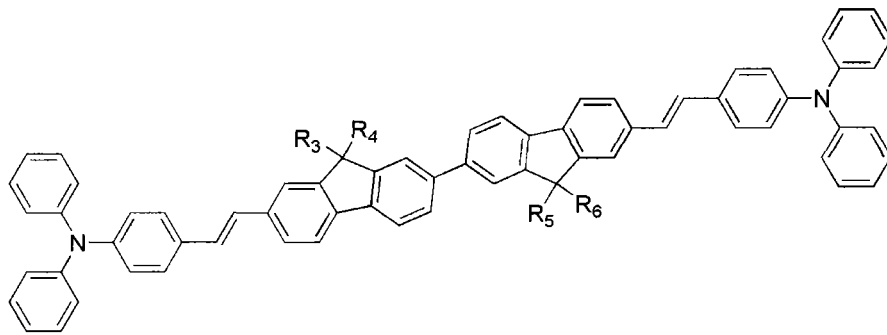
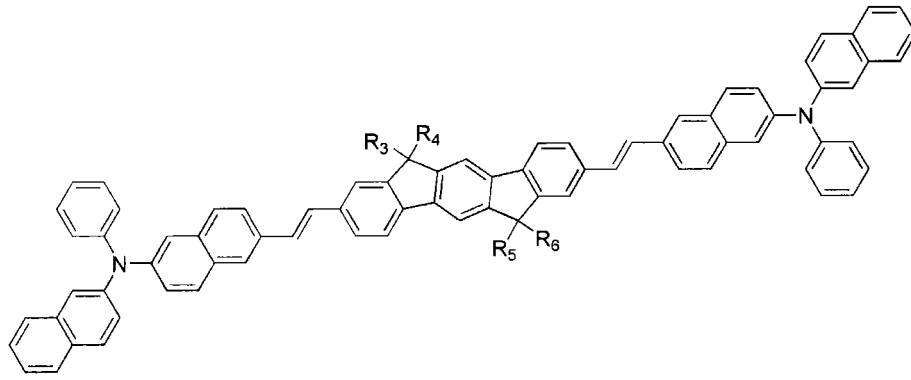
在化学式 2~化学式 6 所代表的化合物中, R_1 和 R_2 独立地代表芳基或具有两个以上芳环的稠合多环芳环, $R_3 \sim R_6$ 独立地代表有或没有卤素取代基的直链或支化的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_5 \sim C_8$ 环烷基、或者有或没有卤素取代基的芳基, $R_{11} \sim R_{14}$ 独立地代表氢、 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_5 \sim C_8$ 环烷基、或者有或没有卤素取代基的芳基, $Ar_1 \sim Ar_4$ 独立地代表芳环或具有两个以上芳环的稠合多环芳环。

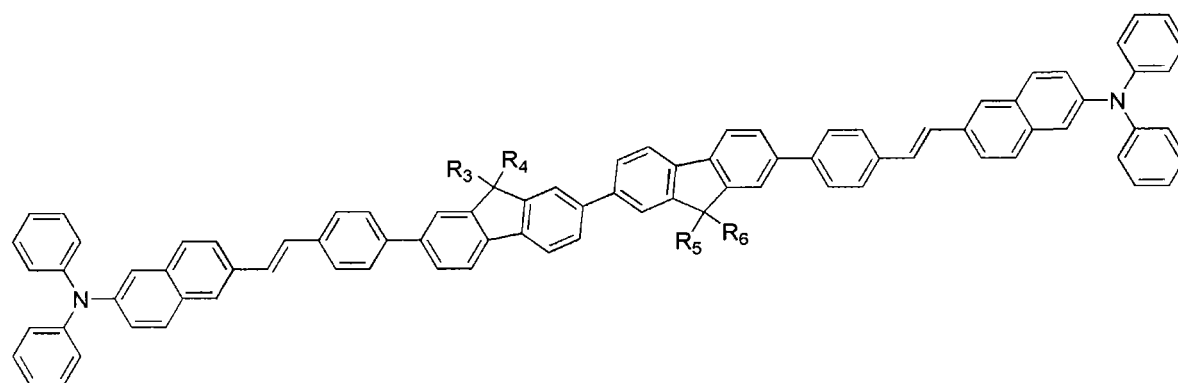
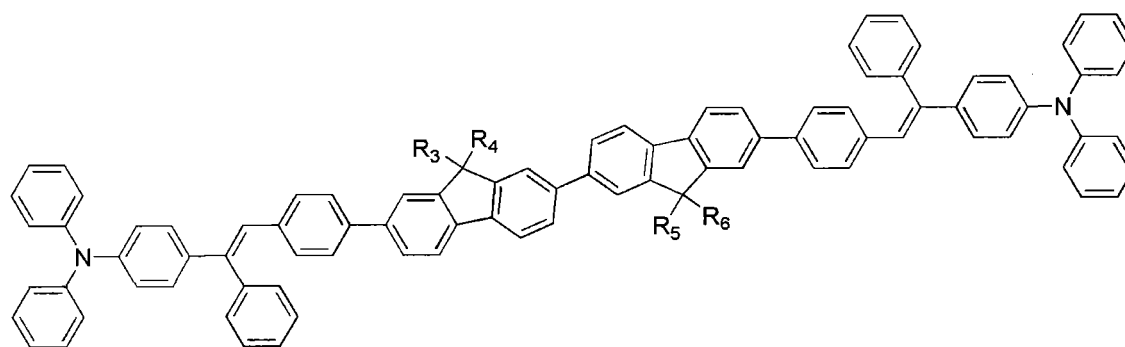
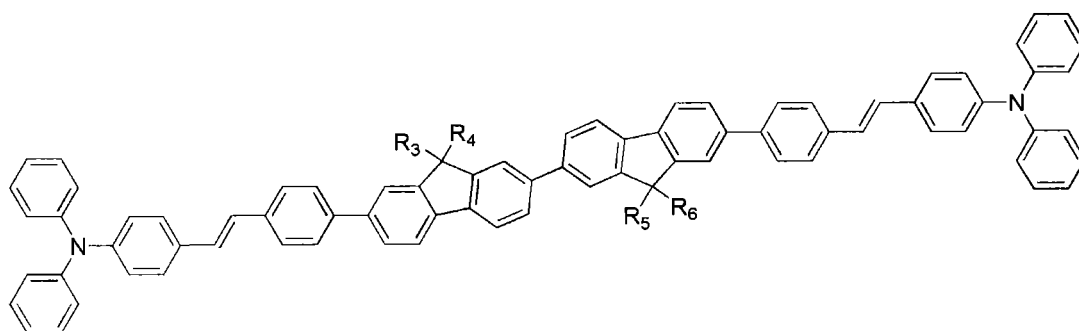
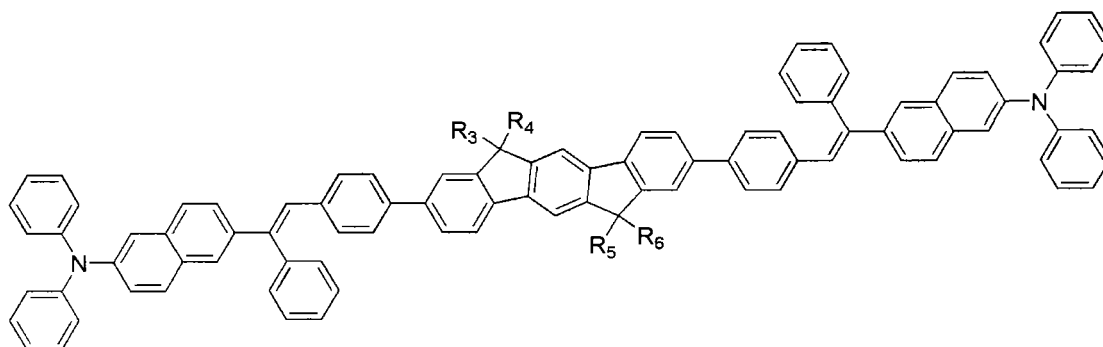
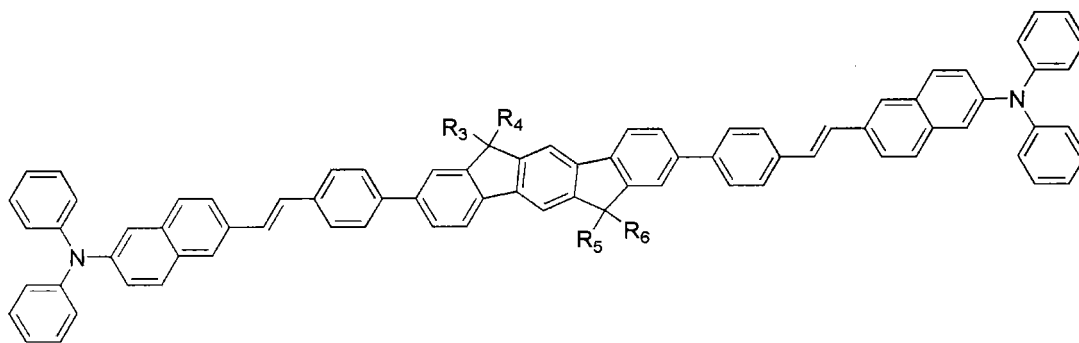
化学式 2~6 中的 R_1 和 R_2 的具体实例包括亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚并四苯基、亚芘基、亚芴基和联苯基, $R_3 \sim R_6$ 是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、三氟甲基、五氟乙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、苯基、甲苯基、1-萘基、2-萘基、2-氟苯基或 4-氟苯基, $R_{11} \sim R_{14}$ 是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、苯基、甲苯基、1-萘基、2-萘基、2-氟苯基或 4-氟苯基, $Ar_1 \sim Ar_4$ 是苯基、甲苯基、二甲苯基、吡啶基、联苯基、萘基、蒽基、菲基、并四苯基、芘基、芘基、芴基或芘基。每个化学式 2~6 的有机电致发光化合物都可具体例示为具有下述结构的化合物:

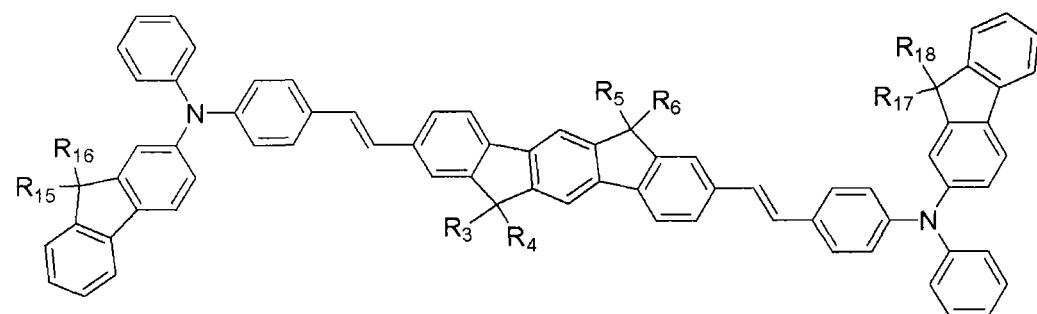
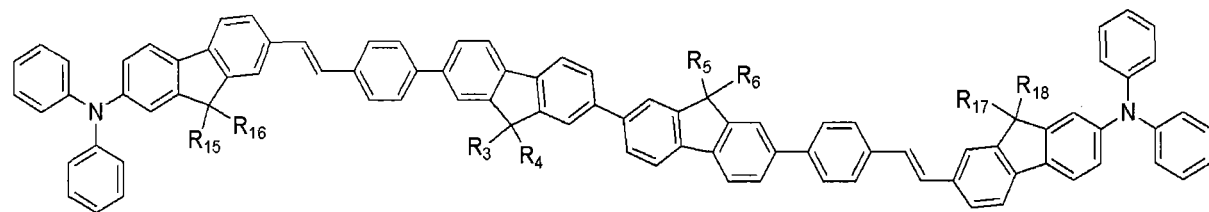
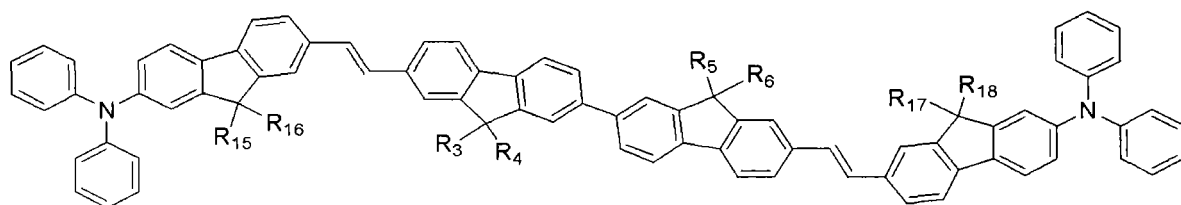
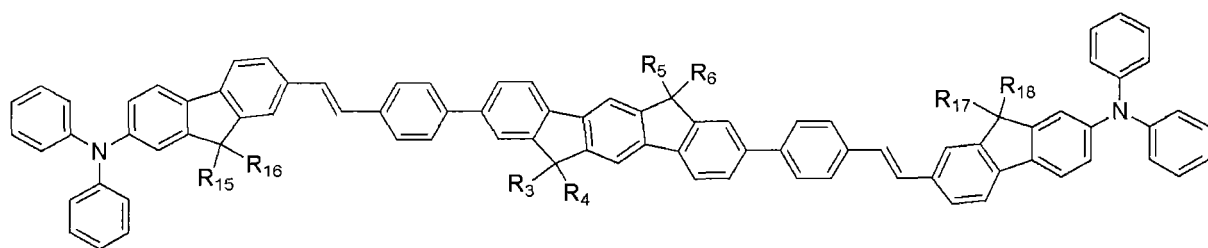
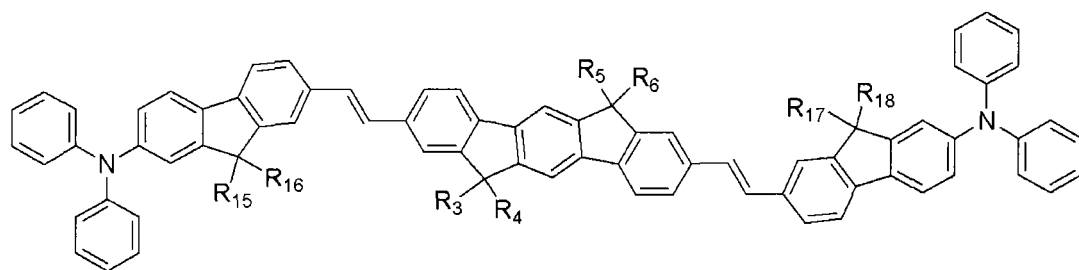
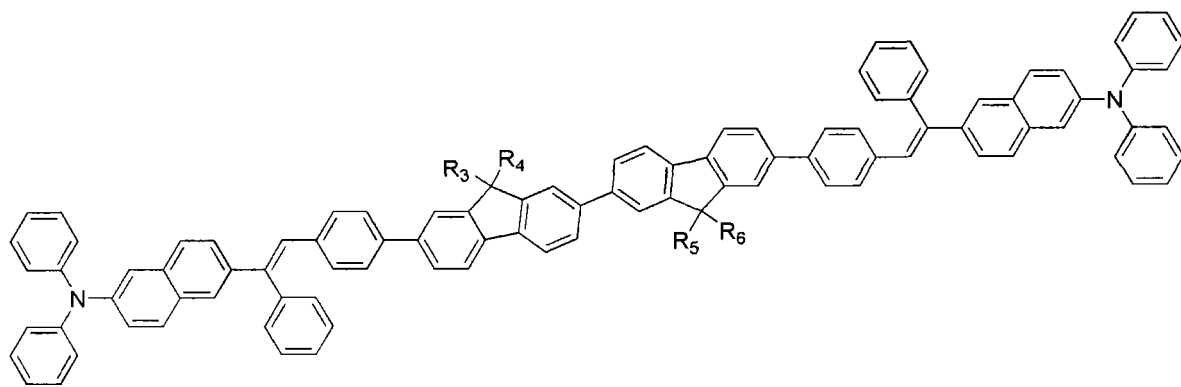


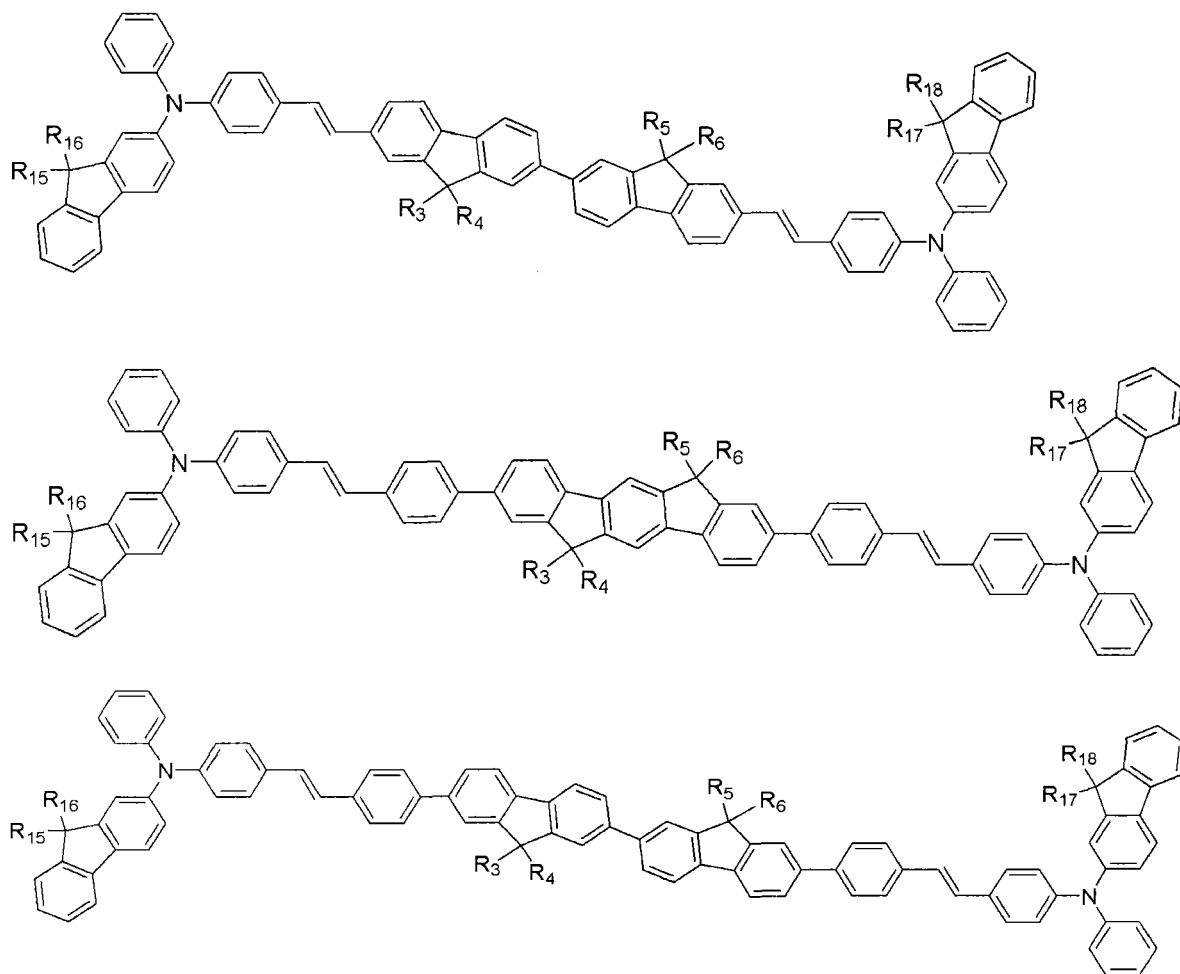








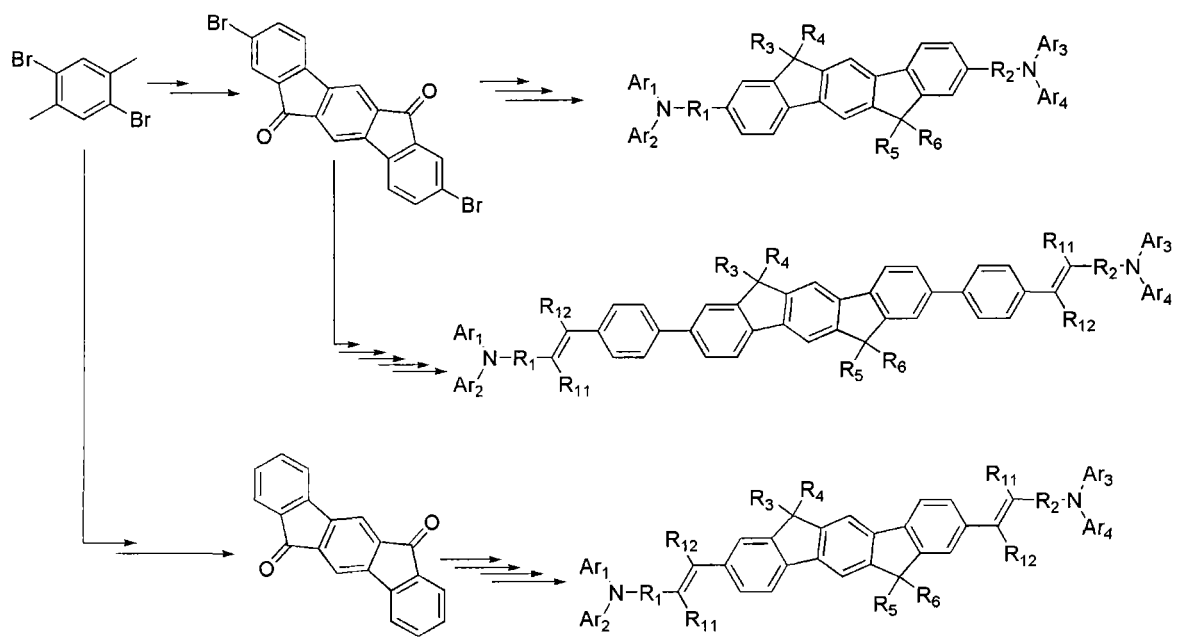




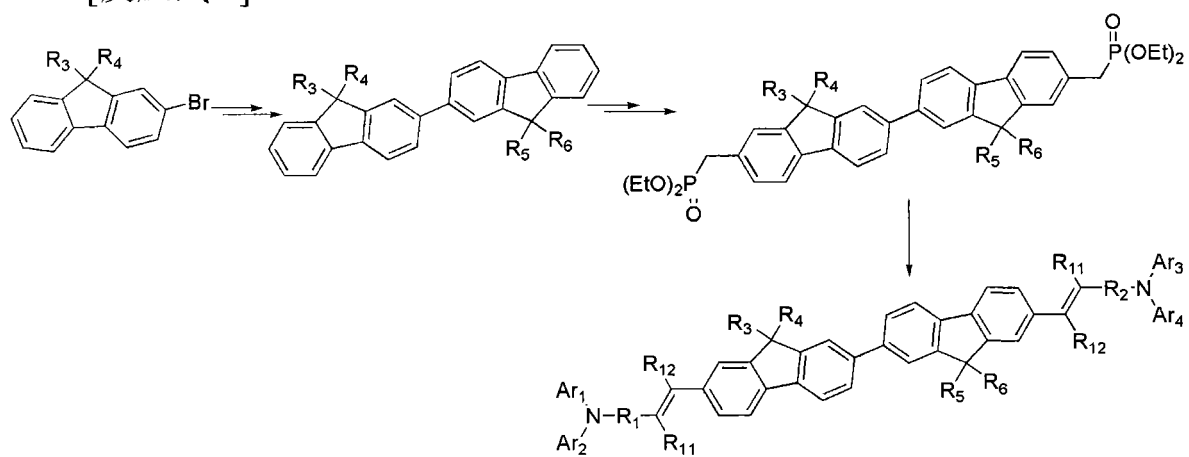
其中 R₃~R₆ 代表甲基或乙基, R₁₅~R₁₈ 代表甲基、乙基或苯基。

作为有机电致发光化合物, 化学式 2、3 或 5 所代表的每一个化合物都可通过反应式 1 所代表的反应路线制备, 化学式 4 的化合物可通过反应式 2 的反应路线制备, 化学式 6 的化合物可通过反应式 3 的反应路线制备。

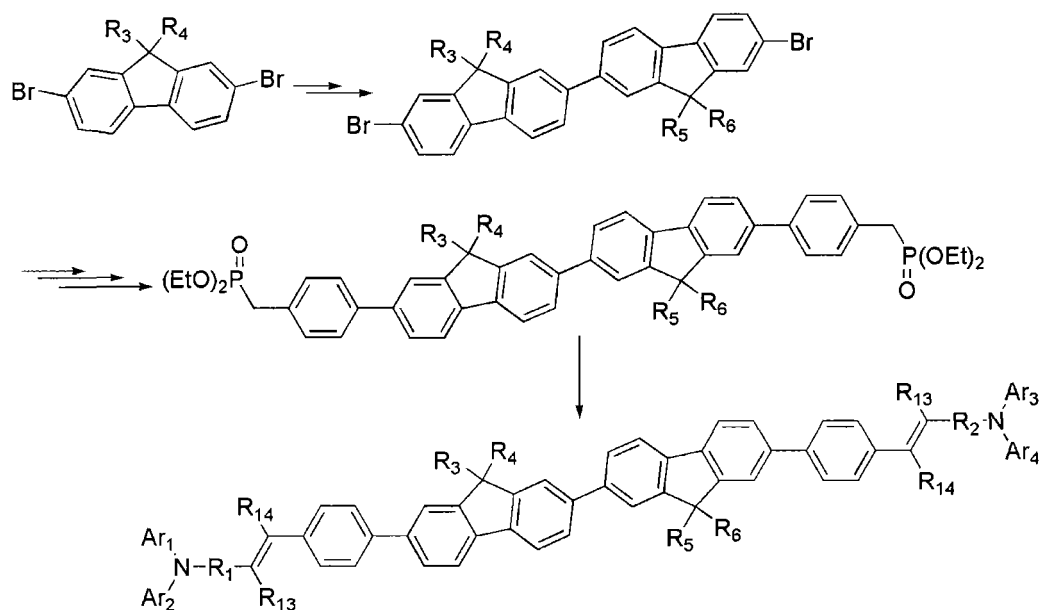
[反应式 1]



[反应式 2]



[反应式 3]



附图说明

图 1 是显示采用本发明的 IF2-1 作为电致发光材料的 OLED 的 EL 谱和比较例 1 的 EL 谱的曲线图；

图 2 是显示了采用本发明的 IF2-1 作为电致发光材料的 OLED 的电流密度相对于电压的变化的曲线图；

图 3 是显示了采用本发明的 IF2-1 作为电致发光材料的 OLED 的亮度相对于操作电压的变化的曲线图；

图 4 是显示了采用本发明的 IF2-1 作为电致发光材料的 OLED 的电致发光效率相对于电流密度的变化的曲线图。

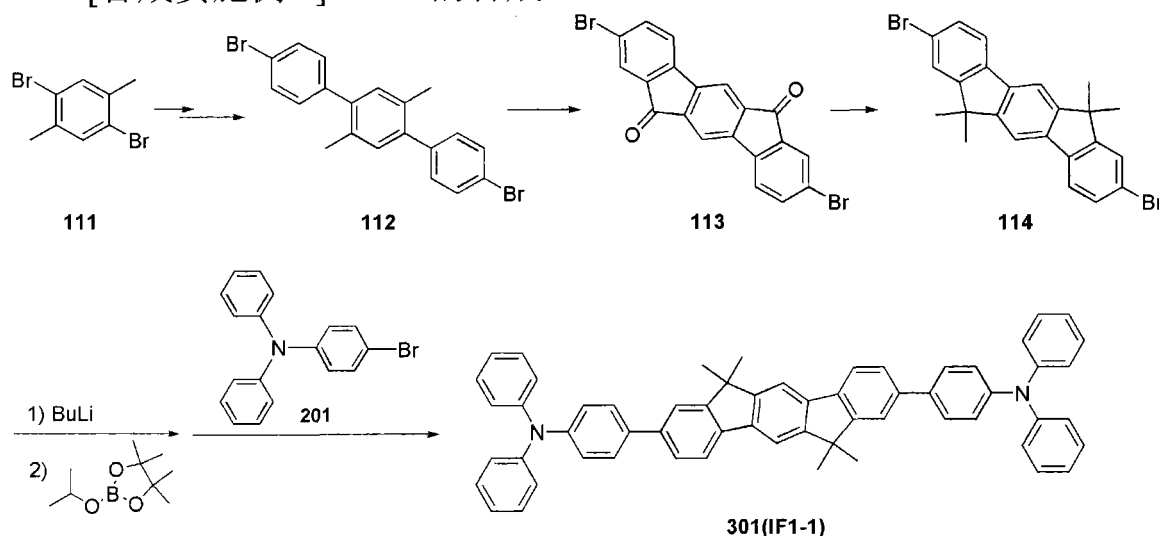
具体实施方式

下述说明将更充分地显示本发明其他的和进一步的目的、特征和优势。

实施例

通过参考本发明的代表性化合物，在本发明的电致发光化合物、制备所述化合物的方法和采用所述化合物的装置的电致发光特性方面对本发明进行进一步描述，提供代表性化合物仅为了说明而无意以任何方式进行限制。

[合成实施例 1] IF1-1 的合成



将 2,5-二溴二甲苯(2.0 g, 7.60 mmol)作为化合物(111)溶于 50 mL THF 中, 在 -80°C 将叔丁基锂 (1.5 当量)添加到 2,5-二溴二甲苯的 THF 溶液 (50 mL)中, 并在氮气氛围下在 -40°C 将所得溶液搅拌 12 小时。搅拌完成后, 将 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧环戊硼烷 (4.3 g, 23.1 mmol) 添加到其中, 同时使反应混合物的温度保持在 -80°C , 从而提供化合物(111)的硼酸酯化合物 (2.31 g, 6.42 mmol), 并将所得的化合物(111)的硼酸酯化合物(2.3 g)溶于 50 mL THF 中。向此溶液中添加 1-溴-4-碘苯(3.80 g, 13.4 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.5 g, 1.29 mmol)和 2M 的碳酸钙水溶液(20 mL), 并将所得的混合物加热回流 10 小时。从由此形成的沉淀中得到化合物 (112) (2.14 g, 5.14 mmol)。

将化合物(112) (2.14 g)溶于 20 ml 吡啶中, 并将 2M 的高锰酸钾水溶液(15 ml)加入其中, 从而在化合物(112)的末端提供羧酸。将从有机层提取物中得到的固体放入硫酸中, 并将混合物在 80°C 加热 12 小时。所述硫酸溶液的温度降低到室温后, 将所述溶液倒入碎冰中。提取由此形成的固体, 从而得到化合物 (113) (1.70 g, 3.86 mmol)。

将化合物(113) (1.70 g)添加到二乙二醇(30 ml)中, 并将水合肼(0.58 g, 11.6 mmol)和氢氧化钾(0.5 g)加入其中, 将所得混合物加热回流 48 小时。加热回流完成后, 将反应混合物冷却到室温, 并用乙酸乙酯萃取, 从而得到茚并芴 (indinofluorene) 化合物。干燥后, 将所述化合物溶于 30 ml

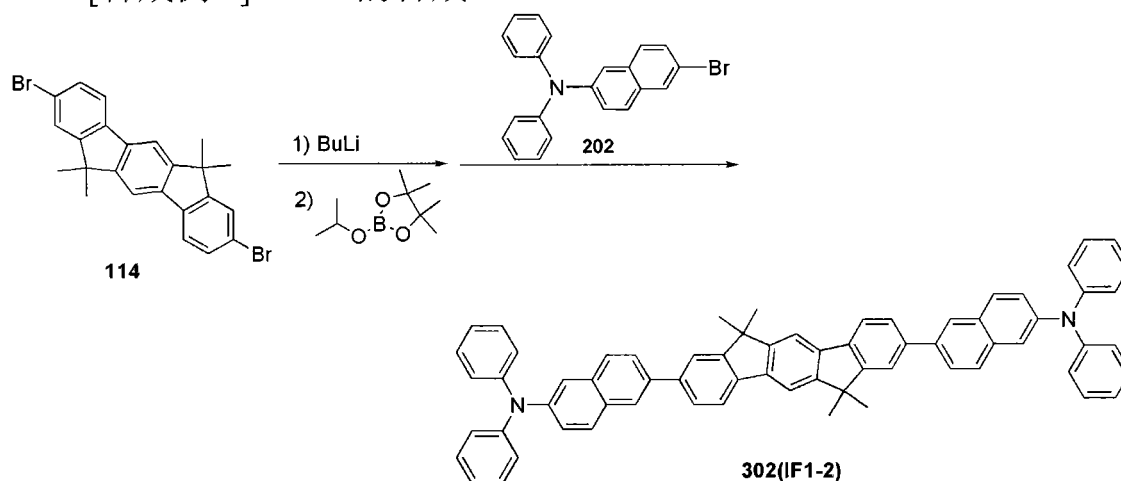
THF 中，并在氮气氛围下将碘甲烷(2.20 g, 15.5 mmol)在-78℃加入其中，然后将 1.8 M 的正丁基锂的 THF 溶液(15 ml)缓慢加入其中。将混合物搅拌 1 小时后，将温度升高到室温，并再次搅拌混合物，通过缓慢加入 50 ml 水来终止反应。反应完成后，将反应混合物从有机层中提取出来并彻底干燥，从而得到化合物 (114) (1.17 g, 2.50 mmol)。

将化合物(114) (1.17 g) 溶于 THF (30 ml)中，并将 1.5 当量的叔丁基锂加入其中。通过使用 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧环戊硼烷 (1.4 g, 7.53 mmol)制备作为化合物(114)的硼酸酯化合物(1.33 g, 2.37 mmol)。将由此得到的化合物(114)的硼酸酯化合物 (1.33 g)溶于 30 ml 的 THF 溶液中，并将化合物 (201) (1.56 g, 4.81 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.56 g, 0.48 mmol) 和 2M 的碳酸钙水溶液 (10 ml)加入其中。将反应混合物加热回流 12 小时后，用乙酸乙酯提取由此形成的沉淀。重结晶和干燥后，以 24.7%的总产率得到化合物(301, IF1-1) (1.50 g, 1.88 mmol)作为目标化合物。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.55 (m, 12 H), 6.6-6.65 (m, 4 H), 7.0-7.05 (m, 8 H), 7.2-7.25 (d, 4 H), 7.65 (d, 2 H), 7.73 (d, 2 H), 7.80 (s, 2 H), 8.0-8.1 (d, 2 H)。

MS/FAB: 796 (测定值), 797.06 (计算值)。

[合成例 2] IF1-2 的合成

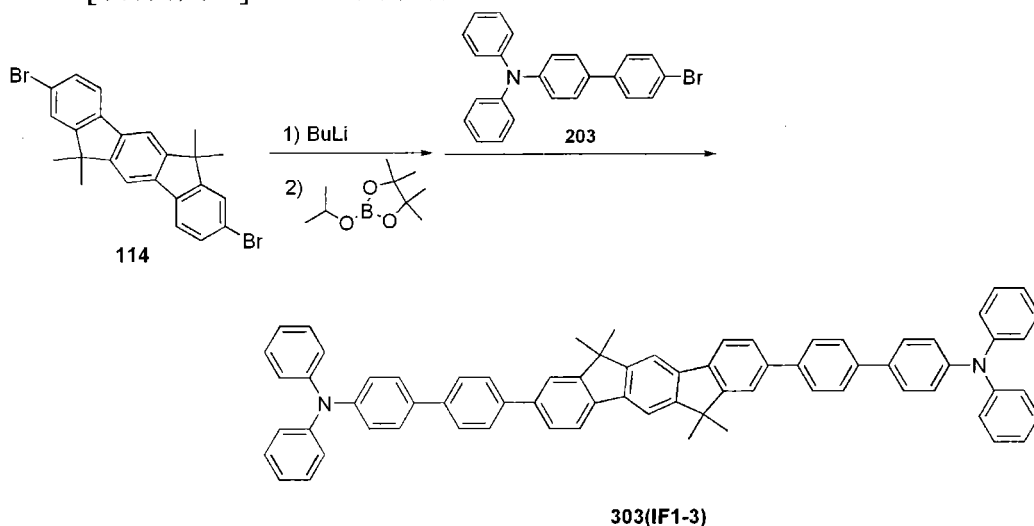


除了采用化合物 114 (1.0 g, 2.14 mmol) 和代替化合物 201 的化合物 202 (1.61 g, 4.30 mmol)外，根据与合成例 1 相同的步骤以 19.0%的总产率得到化合物(302, IF1-2) (1.16 g, 1.30 mmol)作为目标化合物。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (m, 8 H), 6.6-6.65 (m, 4 H), 6.75-6.8 (m, 4 H), 7.0-7.05 (m, 8 H), 7.45-7.55 (m, 6 H), 7.65 (d, 2 H), 7.75-7.85 (m, 6 H), 8.0-8.05 (d, 2 H)。

MS/FAB: 896 (测定值), 897.19 (计算值)。

[合成例 3] IF1-3 的合成

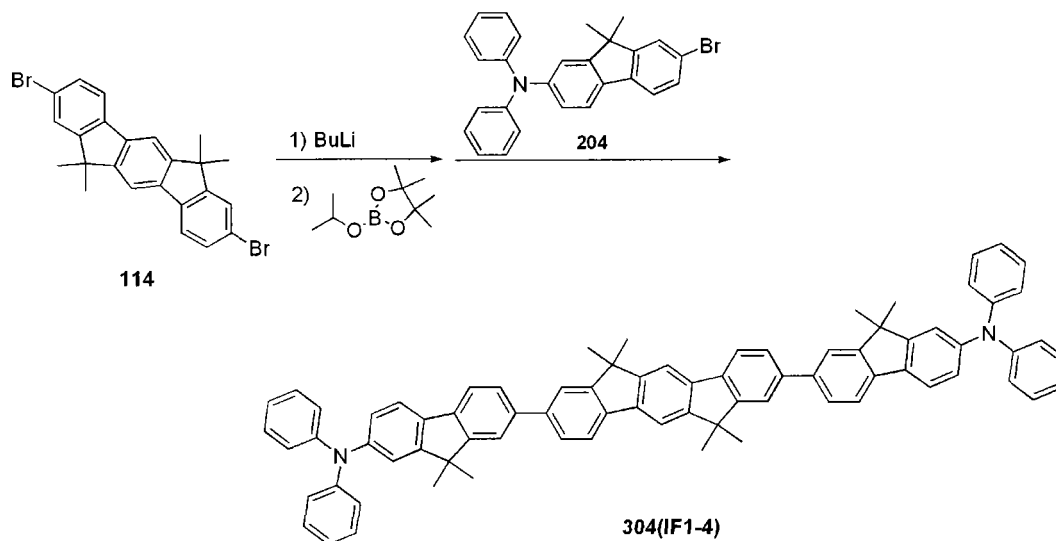


除了采用化合物 114 (1.0 g, 2.14 mmol) 和代替化合物 201 的化合物 203 (1.72 g, 4.30 mmol)外, 根据与合成例 1 相同的步骤以 17.2%的总产率得到化合物(303, IF1-3) (1.12 g, 1.18 mmol)作为目标化合物。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.55 (m, 12 H), 6.6-6.65 (m, 4 H), 7.0-7.05 (m, 8 H), 7.2-7.25 (d, 4 H), 7.55-7.57 (d, 8 H), 7.65 (d, 2 H), 7.75 (s, 2 H), 7.8 (s, 2 H), 8.0-8.05 (d, 2 H)。

MS/FAB: 948 (测定值), 949.26 (计算值)。

[合成 4] IF1-4 的合成

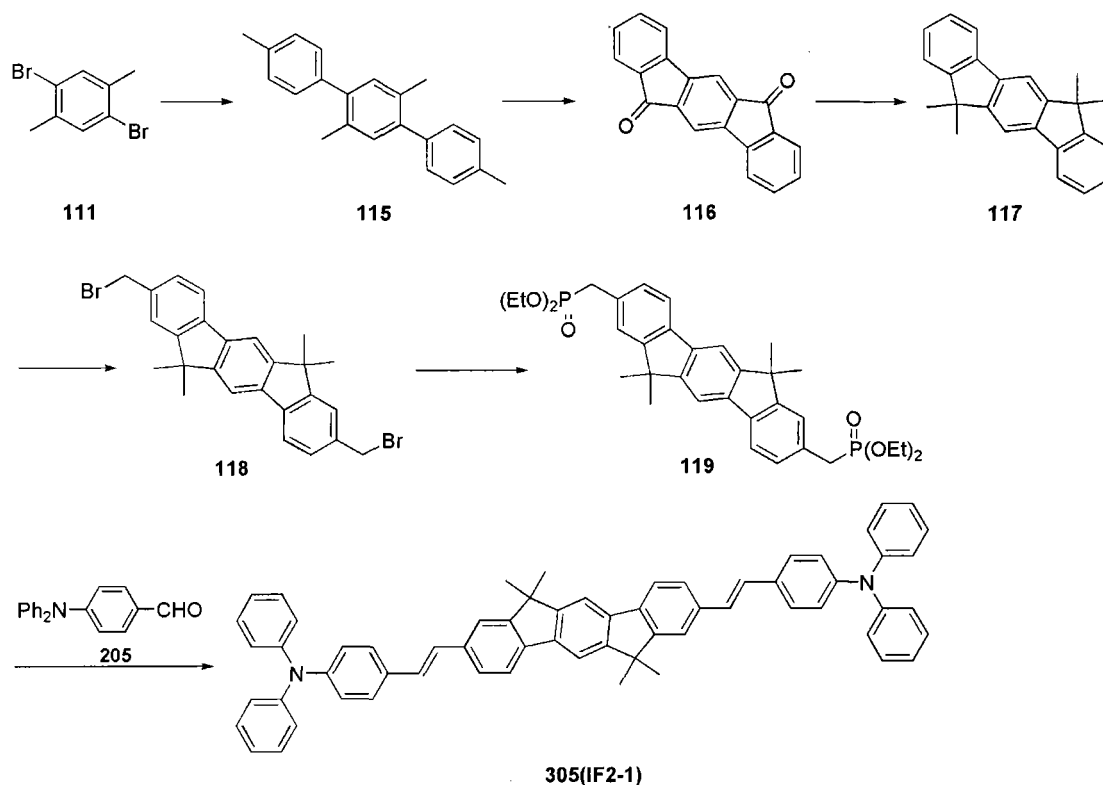


除了采用化合物 114 (1.0 g, 2.14 mmol) 和代替化合物 201 的化合物 204 (1.90 g, 4.32 mmol)外, 根据与合成例 1 相同的步骤以 13.4%的总产率得到化合物(304, IF1-4) (0.95 g, 0.92 mmol)作为目标化合物。

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 1.63-1.65 (d, 24 H), 6.45-6.50 (d, 8 H), 6.55-6.65 (m, 6 H), 6.75 (s, 2 H), 7.0-7.05 (m, 8 H), 7.58-7.65 (m, 6 H), 7.73-7.85 (m, 6 H), 8.0-8.05 (d, 2 H)。

MS/FAB: 1028 (测定值), 1029.39(计算值)。

[合成例 5] IF2-1 的合成



将 2,5-二溴二甲苯(2.0 g, 7.60 mmol)溶于 50 ml THF 中, 并将苯基硼酸(1.95 g, 16.0 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.95 g, 1.68 mmol)和 2M 的碳酸钙水溶液(25 ml)添加到 2,5-二溴二甲苯的 THF 溶液(50 ml)中, 将所得的混合物加热回流 10 小时。从由此形成的沉淀中得到化合物(115) (1.86 g, 7.2 mmol)。

将化合物(115) (1.86 g)溶于 20 ml 吡啶中, 并将 2M 的高锰酸钾水溶液(15 ml)加入其中, 从而在所述化合物的末端提供羧酸。将从有机层的提取物中获得的固体放入硫酸中, 并将混合物在 80°C 加热 12 小时。所述硫酸溶液的温度降低到室温后, 将溶液倒入碎冰中。将由此形成的固体提取出来从而得到化合物(116) (1.64 g, 5.82 mmol)。

将化合物(116) (1.64 g)加入到二乙二醇(30 ml)中, 并将水合肼(0.85 g, 17.0 mmol)和氢氧化钾 (0.8 g)加入其中, 将所得混合物加热回流 48 小时。加热回流完成后, 将反应混合物冷却到室温, 并由乙酸乙酯提取, 从而得到茚并芴化合物。干燥后, 将所述化合物溶于 30 ml THF 中, 并在氮气氛围下在 -78°C 将碘甲烷(1.65 g, 11.6 mmol)加入其中, 然后将 1.8M 的正丁基锂的 THF 溶液 (12 ml)缓慢加入其中。将混合物搅拌 1 小时后, 将温度升高到室温, 并将混合物再次搅拌 24 小时, 通过缓慢添加 50 ml 水

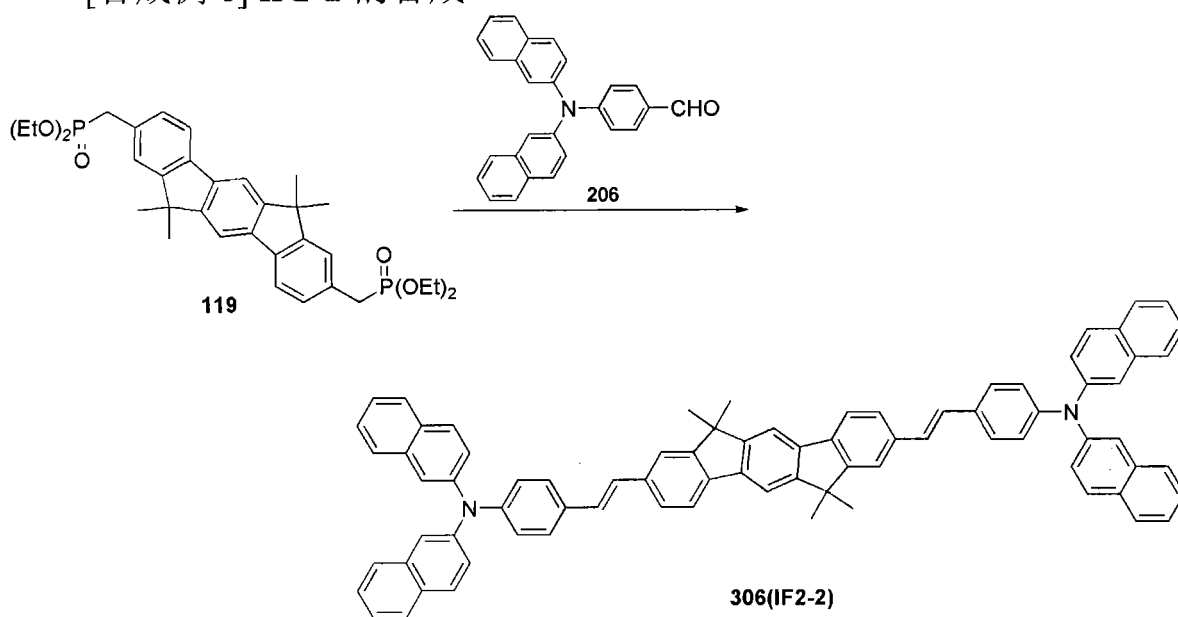
来终止反应。反应完成后，将反应混合物从有机层中提取出来并彻底干燥，从而得到化合物 (117) (1.25 g, 4.03 mmol)。

将化合物(117) (1.25 g, 4.03 mmol)和低聚甲醛(1.8 g)添加到 35%的 HBr 的乙酸溶液(15 ml)中，并将混合物在 60℃加热 24 小时。然后将反应混合物的温度降低到室温，提取并干燥，从而得到化合物 (118) (1.34 g, 2.70 mmol)，将所得的化合物 118 装入反应容器中。在 0℃将亚磷酸三乙酯(2.0 g, 12.0 mmol)加入其中，并将混合物在 150℃加热 4 小时。反应完成后，通过真空蒸馏除去残留的亚磷酸三乙酯，并由乙酸乙酯提取残留物从而得到化合物(119) (1.4 g, 2.30 mmol)。将化合物 (119) (1.4 g)和化合物 (205) (1.30 g, 4.76 mmol)溶于 THF (30 ml)中，并将 1.6 M 的叔丁醇钾的 THF 溶液(5 ml)逐滴添加到混合溶液中。将温度缓慢升高到室温以完成反应。然后将过量的水倒入其中从而产生固体，然后将所得固体过滤。由 THF-甲醇重结晶后，以 19.1%的总产率得到化合物 (305, IF2-1) (1.23 g, 1.45 mmol)作为目标化合物。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (m, 12 H), 6.6-6.65 (m, 4 H), 6.95-7.05 (m, 12 H), 7.15-7.2 (d, 4 H), 7.57-7.6 (d, 2 H), 7.7-7.75 (d, 4 H), 7.9-8.0 (d, 2 H)。

MS/FAB: 848(测定值), 849.14(计算值)。

[合成例 6] IF2-2 的合成

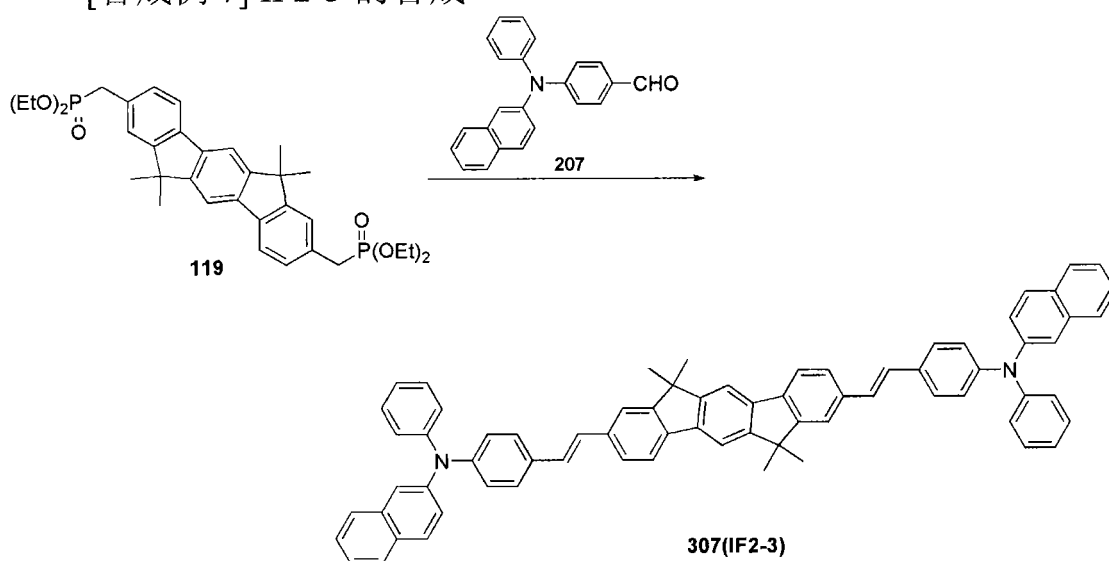


除了采用化合物 119 (1.0 g, 1.64 mmol)和代替化合物 205 的化合物 206 (1.28 g, 3.43 mmol)外, 根据与合成例 5 相同的步骤以 16.8%的总产率得到化合物(306, IF2-2) (0.95 g, 0.91 mmol)作为目标化合物。

^1H NMR (200MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.50 (d, 4 H), 6.75-6.8 (m, 8 H), 7.0 (d, 4 H), 7.15-7.3 (m, 12 H), 7.4-7.6 (m, 14 H), 7.7-7.75 (d, 4 H), 7.9-8.0 (d, 2 H)。

MS/FAB: 1048 (测定值), 1049.38(计算值)。

[合成例 7] IF2-3 的合成

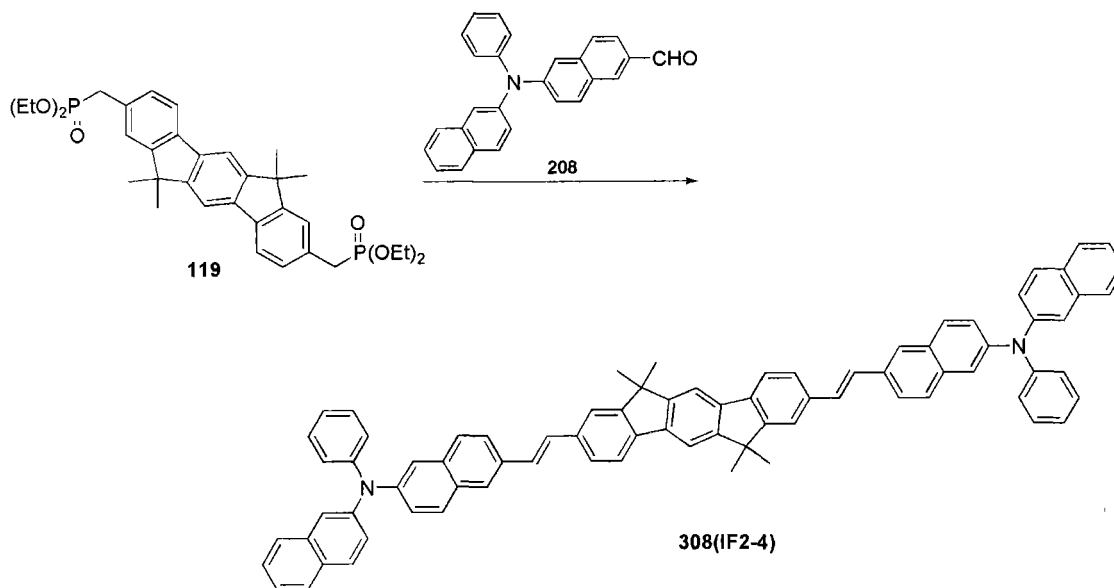


除了采用化合物 119 (1.0 g, 1.64 mmol)和代替化合物 205 的化合物 207 (1.10 g, 3.41 mmol)外, 根据与合成例 5 相同的步骤以 20.0%的总产率得到化合物(307, IF2-3) (0.92 g, 1.08 mmol)作为目标化合物。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (d, 8 H), 6.6-6.65 (m, 2 H), 6.75-6.8 (m, 4 H), 6.95-7.25 (m, 16 H), 7.4-7.6 (m, 8 H), 7.7-7.75 (d, 4 H), 7.9-8.0 (d, 2 H)。

MS/FAB: 948(测定值), 949.26(计算值)。

[合成例 8] IF2-4 的合成

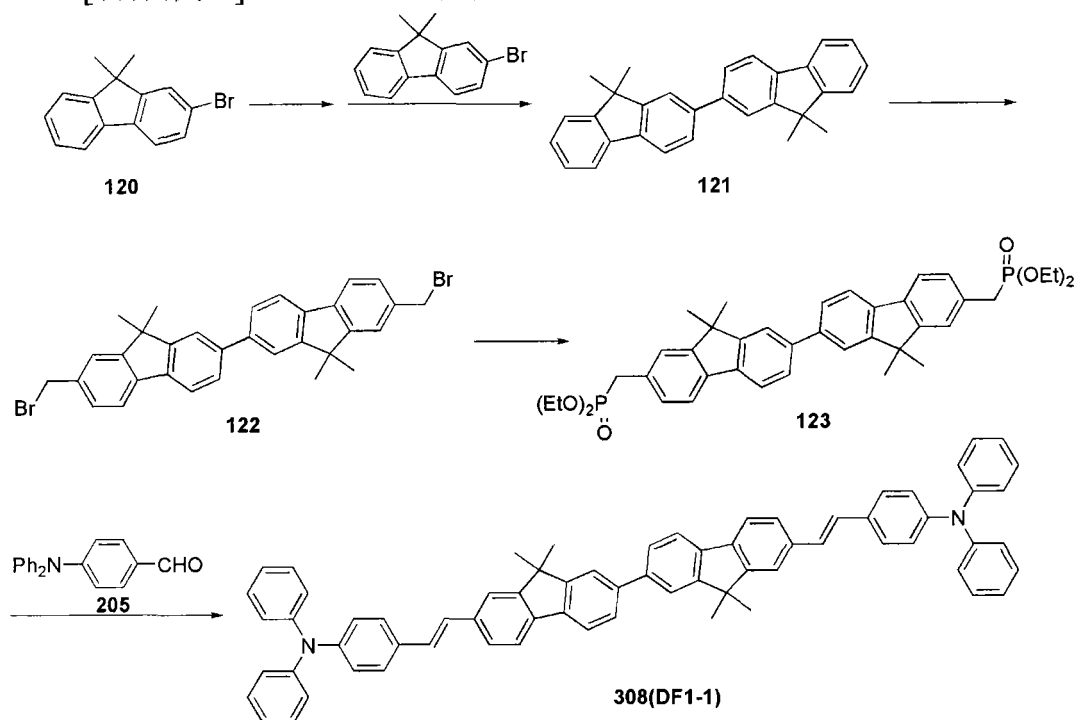


除了采用化合物 119 (1.0 g, 1.64 mmol)和代替化合物 205 的化合物 208 (1.28 g, 3.43 mmol)外, 根据与合成例 5 相同的步骤以 12.6%的总产率得到化合物(308, IF2-4) (0.71 g, 0.68 mmol)作为目标化合物。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (d, 4 H), 6.6-6.65 (m, 2 H), 6.75-6.8 (m, 8 H), 6.95-7.1 (m, 10 H), 7.2-7.25 (m, 2 H), 7.35-7.6 (m, 14 H), 7.7-7.75 (d, 6 H), 7.9-8.0 (d, 2 H)。

MS/FAB: 1048(测定值), 1049.38(计算值)。

[合成例 9] DF1-1 的合成



将 2-溴-9,9-二甲基芴(2.0 g, 7.33 mmol)作为化合物(120)溶于 50 ml THF 中,并在-80℃将叔丁基锂(1.5 当量)添加到 2-溴-9,9-二甲基芴的 THF 溶液 (50 ml)中,在氮气氛围下将所得溶液在-40℃搅拌 12 小时。

搅拌完成后,将 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧环戊硼烷(4.3 g, 23.1 mmol)加入其中,同时将反应混合物的温度保持在-80℃,从而得到化合物(120)的硼酸酯化合物(2.16 g, 6.75 mmol),并将所得的化合物(120)的硼酸酯化合物(2.16 g)溶于 50 ml THF 中。将 2-溴-9,9-二甲基芴 (1.92 g, 7.03 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.97 g, 0.84 mmol)和 2M 的碳酸钙水溶液 (15 ml)添加到所述溶液中,并将所得混合物加热回流 10 小时。从由此形成的沉淀中得到化合物 (121) (2.26 g, 5.85 mmol)。

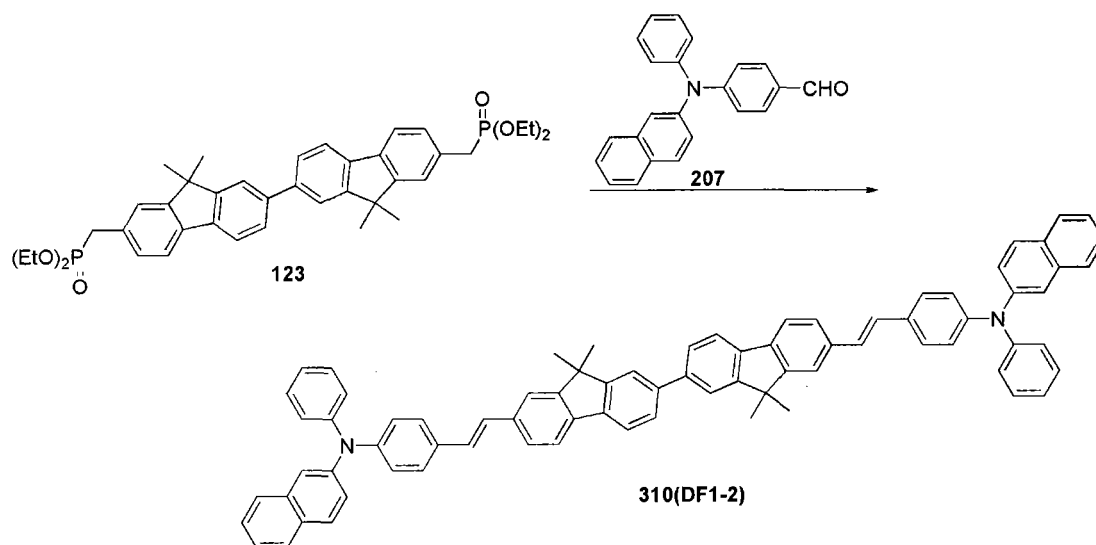
将化合物(121) (2.26 g)和低聚甲醛(2.6 g)添加到 35%的 HBr 的乙酸溶液(20 ml)中,并将混合物在 60℃加热 24 小时。然后将反应混合物的温度降低到室温,提取并干燥,从而得到化合物 (122) (2.64 g, 4.62 mmol)。将化合物(122) (2.64 g)装入反应容器中。在 0℃将亚磷酸三乙酯(3.42 g, 20.6 mmol)加入其中,并将混合物在 150℃加热 4 小时。反应完成后,通过真空蒸馏除去残留的亚磷酸三乙酯,并由乙酸乙酯提取残留物从而得到化合物(123) (2.13 g, 3.10 mmol)。

将化合物 (123) (2.13 g)和化合物 (205) (1.86 g, 6.81 mmol)溶于 THF (40 ml)中,并在 0℃将 1.6 M 的叔丁醇钾的 THF 溶液(10 ml)逐滴添加到混合溶液中。将温度缓慢升高到室温以完成反应。然后将过量的水倒入其中从而产生固体,然后将所述固体过滤。由 THF-甲醇重结晶后,以 22.8%的总产率得到化合物 (309, DF1-1) (1.54 g, 1.67 mmol)作为目标化合物。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (m, 12 H), 6.6-6.65 (m, 4 H), 6.95-7.05 (m, 12 H), 7.15-7.2 (d, 4 H), 7.5-7.65 (m, 4 H), 7.7-7.8 (m, 4 H), 7.85-7.9 (d, 4 H)。

MS/FAB: 924 (测定值), 925.24 (计算值)。

[合成例 10] DF1-2 的合成

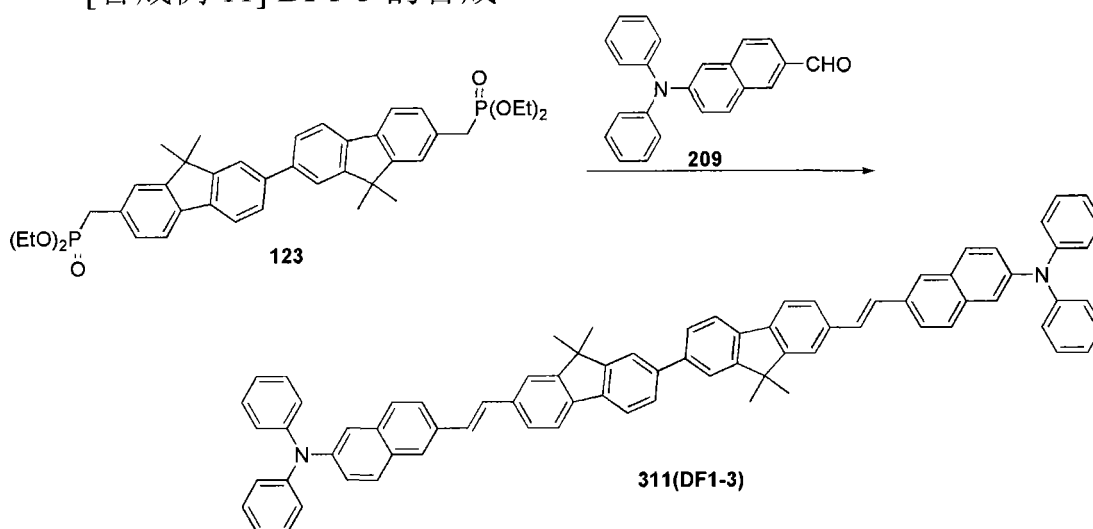


除了采用化合物 123 (1 g, 1.46 mmol)和代替化合物 205 的化合物 207 (1.03 g, 3.19 mmol)外, 根据与合成例 9 相同的步骤以 24.9%的总产率得到化合物(310, DF1-2) (0.88 g, 0.86 mmol)作为目标化合物。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (m, 8 H), 6.6-6.65 (m, 2 H), 6.75-6.8 (m, 4 H), 6.95-7.25 (m, 16 H), 7.35-7.6 (m, 10 H), 7.7-7.8 (d, 4 H), 7.8-7.9 (d, 4 H)。

MS/FAB: 1024 (测定值), 1025.36 (计算值)。

[合成例 11] DF1-3 的合成

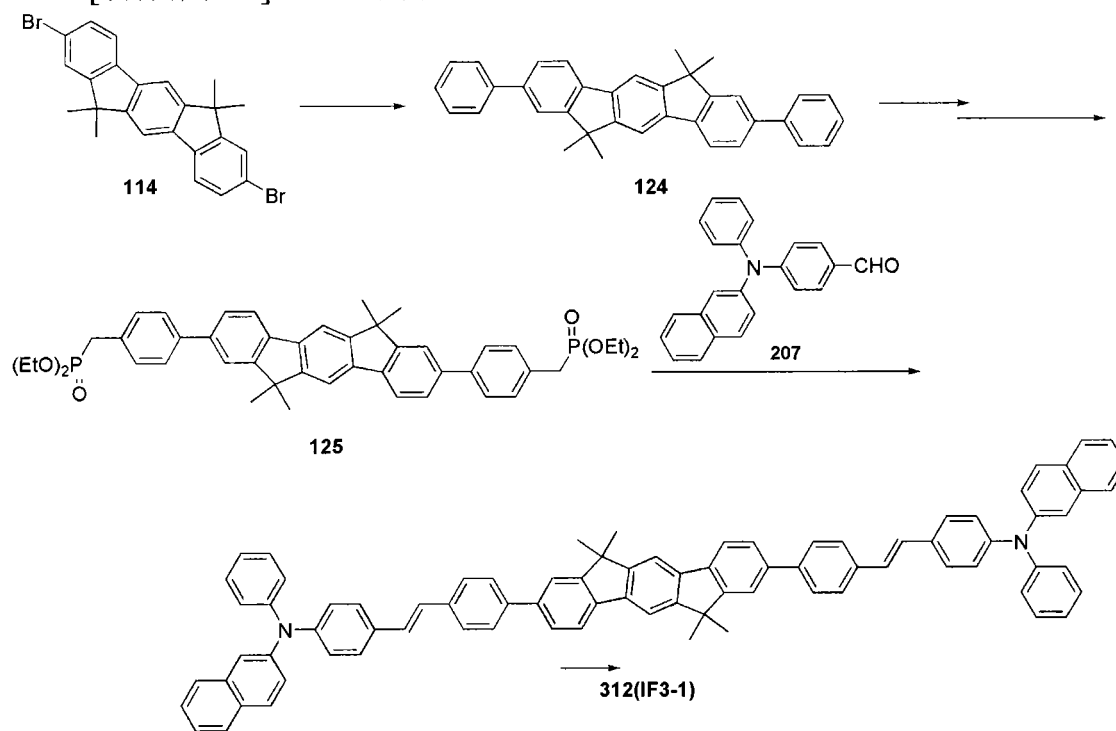


除了采用化合物 123 (1 g, 1.46 mmol)和代替化合物 205 的化合物 209 (1.03 g, 3.19 mmol)外, 根据与合成例 9 相同的步骤以 15.9%的总产率得到化合物(311, DF1-3) (0.56 g, 0.55 mmol)作为目标化合物。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (m, 8 H), 6.6-6.65 (m, 4 H), 6.75-6.8 (m, 4 H), 6.95-7.05 (m, 12 H), 7.35-7.6 (m, 10 H), 7.7-7.8 (t, 6 H), 7.8-7.9 (d, 4 H)。

MS/FAB: 1024(测定值), 1025.36(计算值)。

[合成例 12] IF3-1 的合成



将苯基硼酸(1.10 g, 9.02 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.04 g, 0.90 mmol)和 2M 的碳酸钙水溶液(15 ml)添加至化合物(114) (2.0 g, 4.27 mmol)的 THF 溶液(50 ml)中, 并将所得的混合物加热回流 10 小时。从由此形成的沉淀中得到化合物(124) (1.80 g, 3.90 mmol)。

将化合物(124) (1.80 g)和低聚甲醛(1.7 g)添加到 35% 的 HBr 的乙酸溶液(20 ml)中, 并将混合物在 60°C 加热 24 小时。然后将反应混合物的温度降低到室温, 提取并干燥, 从而得到溴甲基衍生物, 然后将该衍生物装入反应容器中。在 0°C 将亚磷酸三乙酯(2.57 g, 15.5 mmol)加入其中, 并将混合物在 150°C 加热 4 小时。反应完成后, 通过真空蒸馏除去残留的亚磷酸三乙酯, 并由乙酸乙酯提取残留物从而得到化合物(125) (1.66 g, 2.18 mmol)。

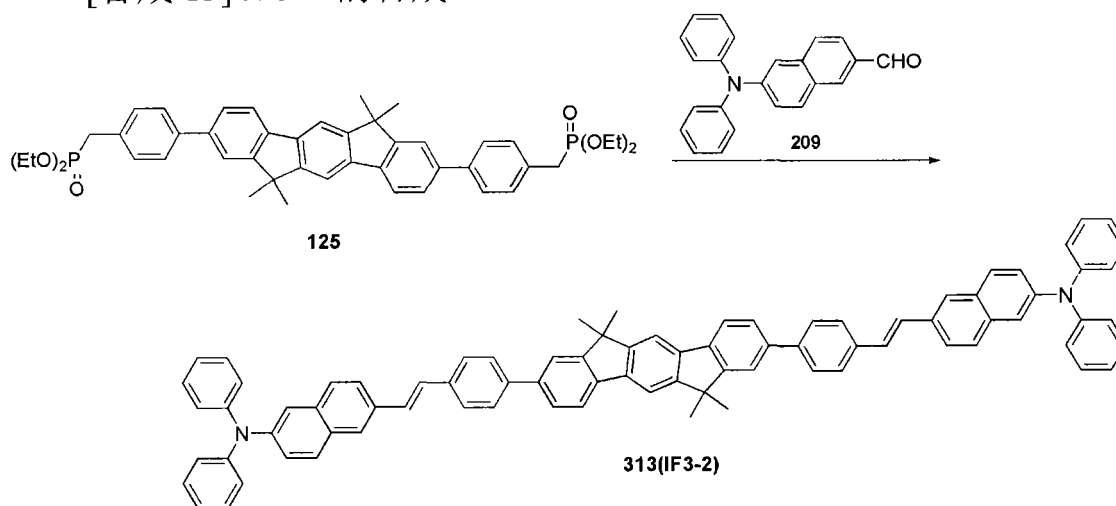
将化合物 (125) (1.66 g)和化合物 (207) (1.48 g, 4.58 mmol)溶于 THF

(50 ml)中,并在 0°C 将 1.6 M 的叔丁醇钾的 THF 溶液(8 ml)逐滴添加到混合溶液中。将温度缓慢升高到室温以完成反应。然后将过量的水倒入其中从而产生固体,然后将所述固体过滤。由乙醇重结晶后,以 38.6% 的总产率得到化合物 (312, IF3-1) (1.65 g, 1.65 mmol)作为目标化合物。

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (m, 8 H), 6.6-6.65 (m, 2 H), 6.75-6.8 (m, 4 H), 6.95-7.3 (m, 16 H), 7.4-7.6 (m, 14 H), 7.65 (d, 2 H), 7.75 (s, 2 H), 7.8 (s, 2 H), 7.95-8.05 (d, 2 H)。

MS/FAB: 1100(测定值), 1101.46(计算值)。

[合成 13] IF3-2 的合成

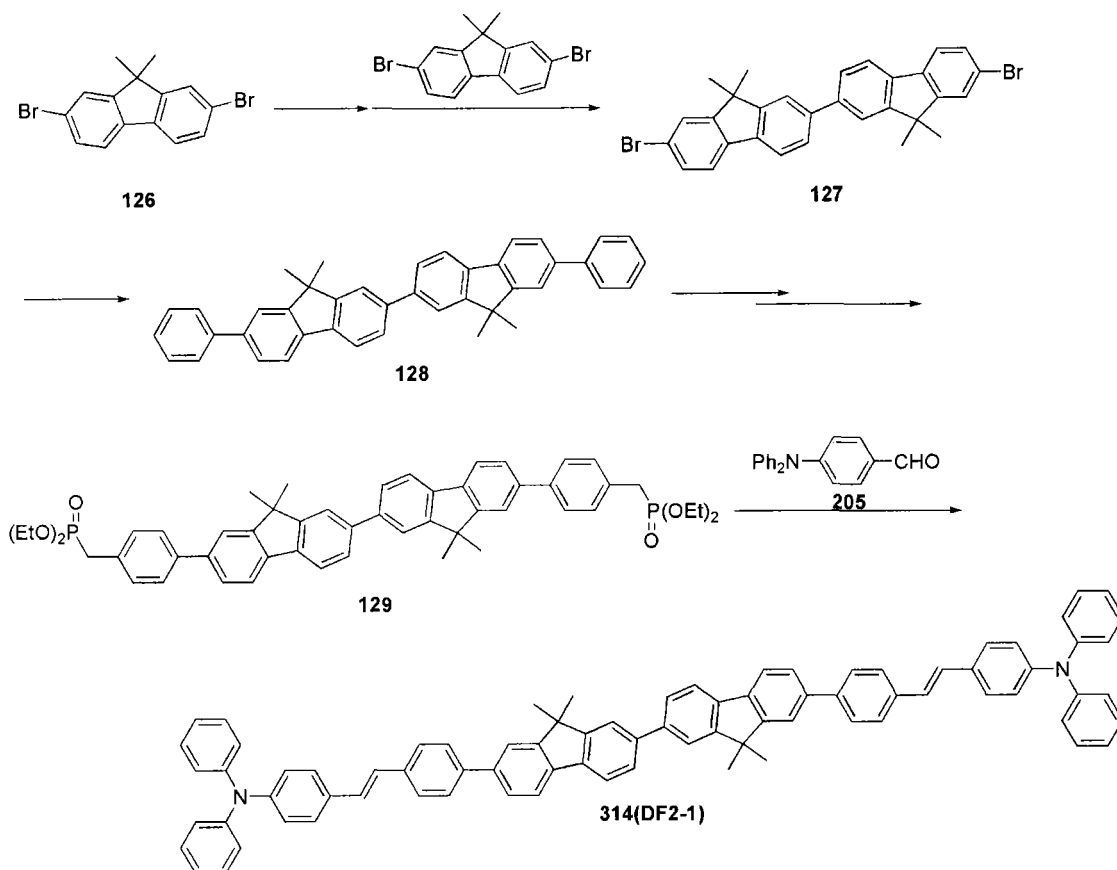


除了采用化合物 125 (1 g, 1.31 mmol)和代替化合物 207 的化合物 209 (0.90 g, 2.79 mmol)外,根据与合成例 12 相同的步骤以 30.4% 的总产率得到化合物(313, IF3-2) (0.86 g, 0.78 mmol)作为目标化合物。

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (m, 8 H), 6.6-6.65 (m, 4 H), 6.75-6.8 (m, 4 H), 6.95-7.05 (m, 12 H), 7.4-7.55 (m, 14 H), 7.65 (d, 2 H), 7.7-7.75 (d, 4 H), 7.8 (s, 2 H), 7.95-8.05 (d, 2 H)。

MS/FAB: 1100(测定值), 1101.46(计算值)。

[合成例 14] DF2-1 的合成



在 -80°C 将 1.5 当量的叔丁基锂添加到 2,7-二溴-9,9-二甲基芴(2.0 g, 5.68 mmol) (作为化合物(126)) 的 THF (50 ml)溶液中,并在氮气氛围下在 -40°C 将所得溶液搅拌 12 小时。

搅拌完成后,将 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧环戊硼烷 (0.95 g, 5.11 mmol)添加到其中,同时使反应混合物的温度保持在 -80°C ,从而得到化合物(126)的硼酸酯化合物(1.86 g, 4.66 mmol),并将所得的化合物(126)的硼酸酯化合物(1.86 g)溶于 50 mL THF 中。向此溶液中添加 2,7-二溴-9,9-二甲基芴(1.56 g, 4.43 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.67 g, 0.58 mmol)和 2M 的碳酸钙水溶液(10 mL),并将所得的混合物加热回流 10 小时。从由此形成的沉淀中得到化合物(127) (2.12 g, 3.90 mmol)。

向化合物(127) (2.12 g, 4.27 mmol)的 THF 溶液(50 ml)添加苯基硼酸 (1.00 g, 8.20 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.18 g, 1.02 mmol)和 2M 的碳酸钙水溶液 (20 ml),并将所得的混合物加热回流 10 小时。从由此形成的沉淀中得到化合物(128) (1.87 g, 3.48 mmol)。

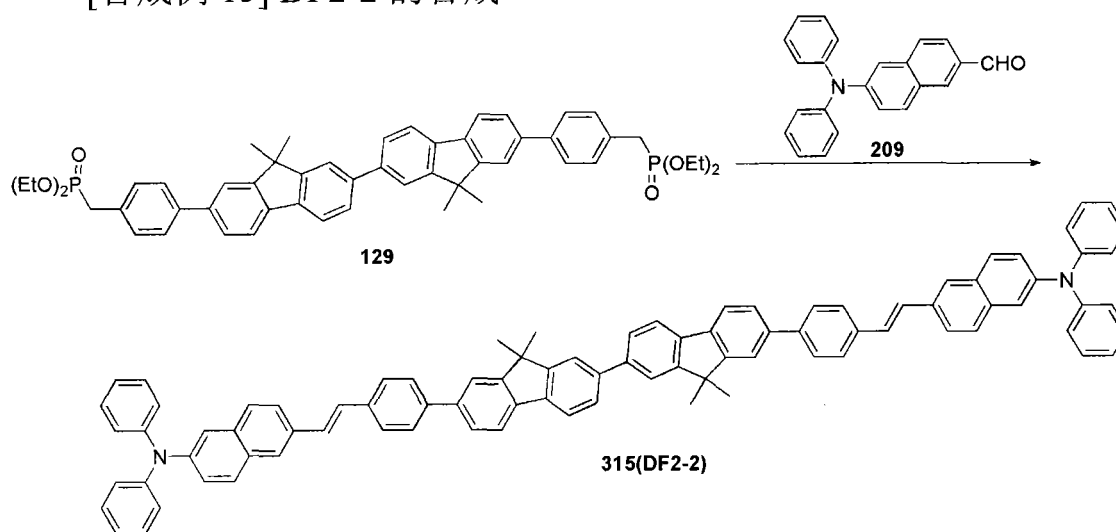
将化合物(128) (1.87 g)和低聚甲醛(1.8 g)添加到 35% 的 HBr 的乙酸溶

液(15 ml)中, 并将混合物在 60°C 加热 24 小时。然后将反应混合物的温度降低到室温, 提取并干燥, 从而得到溴甲基衍生物, 将该衍生物装入反应容器中。在 0°C 将亚磷酸三乙酯(2.30 g, 13.9 mmol)逐滴加入其中, 并将混合物在 150°C 加热 4 小时。反应完成后, 通过真空蒸馏除去残留的亚磷酸三乙酯, 并由乙酸乙酯提取残留物从而得到化合物(129) (1.32 g, 1.57 mmol)。

将化合物 (129) (1.32 g)和化合物 (205) (0.90 g, 3.30 mmol)溶于 THF (30 ml)中, 并在 0°C 将 1.6 M 的叔丁醇钾的 THF 溶液(6 ml)逐滴添加到混合溶液中。将温度缓慢升高到室温以完成反应。然后将过量的水倒入其中从而产生固体, 然后将所述固体过滤。用乙醇重结晶后, 以 21.0% 的总产率得到化合物 (314, DF2-1) (1.28 g, 1.19 mmol)作为目标化合物。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (m, 12 H), 6.6-6.65 (m, 4 H), 6.95-7.05 (m, 12 H), 7.15-7.2 (m, 4 H), 7.45-7.5 (d, 8 H), 7.55-7.6 (m, 4 H), 7.75-7.8 (d, 4 H), 7.85-7.9 (d, 4 H)。

[合成例 15] DF2-2 的合成



除了采用化合物 129 (1.0 g, 1.19 mmol)和代替化合物 205 的化合物 209 (0.93 g, 2.88 mmol)外, 根据与合成例 14 相同的步骤以 17.0% 的总产率得到化合物(315, DF2-2) (0.86 g, 0.73 mmol)作为目标化合物。

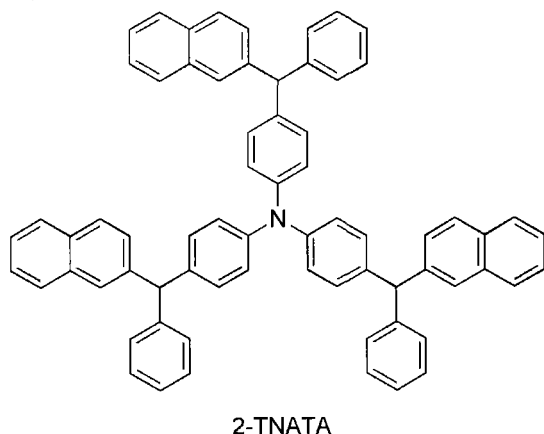
$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 12 H), 6.45-6.5 (m, 8 H), 6.6-6.8 (m, 8 H), 6.95-7.05 (m, 12 H), 7.35-7.6 (m, 18 H), 7.7-7.8 (t, 6 H), 7.85-7.9 (d, 4 H)。

MS/FAB: 1176 (测定值), 1177.56 (计算值)。

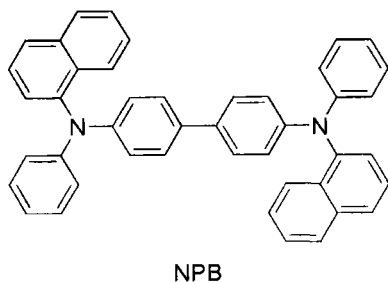
[实施例 1] 通过使用本发明的化合物制备 OLED 装置
制备了具有采用电致发光材料的结构的 OLED 装置。

首先, 将得自 OLED 用玻璃的透明电极 ITO 薄膜(15Ω/□)依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水超声洗涤, 并在使用前存放在异丙醇中。

然后, 将 ITO 基板装在真空气相沉积装置的基板夹具 (substrate folder) 上, 将由以下结构式表示的 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺 (2-TNATA) 加入真空气相沉积装置的样品槽中, 然后对其通风以使室内的真空度至多为 10^{-6} 托。向该样品槽施加电流以使 2-TNATA 蒸发, 从而在 ITO 基板上气相沉积厚度为 60 nm 的空穴注入层。

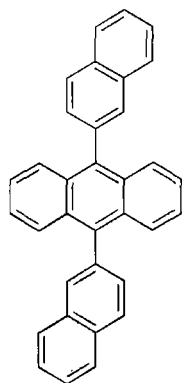


然后, 将 N,N'-双(α-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB) 加入所述真空气相沉积装置中的另一个样品槽内, 向该槽施加电流以使 NPB 蒸发, 从而在空穴注入层上气相沉积厚度为 20 nm 的空穴输送层。

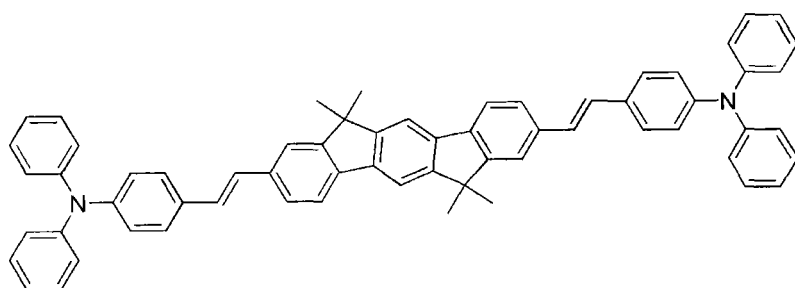


形成空穴注入层和空穴输送层后, 在它们之上如下气相沉积电致发光层。在所述真空气相沉积装置的一个样品槽内加入由下述结构式代表的二萘基蒽(DNA), 在另一个样品槽中加入本发明化合物的电致发光材料 (例如化合物 IF2-1), 以 100:1 的气相沉积比在所述空穴输送层上气相沉

积厚度为 30 nm 的电致发光层。

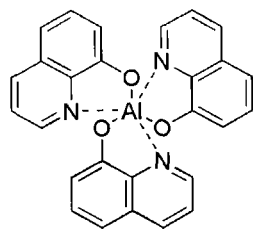


DNA

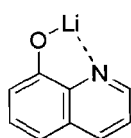


IF2-1

然后, 将由下述结构式代表的三(8-羟基喹啉)铝(III) (Alq)气相沉积为厚度为 20 nm 的电子输送层, 并将由下述结构式代表的喹啉酸锂(Liq)气相沉积为厚度为 1 nm~2 nm 的电子注入层。其后, 通过使用另一个气相沉积装置气相沉积厚度为 150 nm 的铝阴极, 以制造 OLED。



Alq



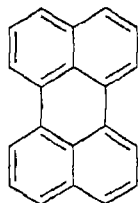
Liq

在所述 OLED 装置中采用的各材料均通过在 10^{-6} 托下进行真空升华而纯化, 并用作 OLED 用电致发光材料。

[比较例 1] 采用常规电致发光材料制备 OLED

根据实施例 1 中所述的相同的步骤形成空穴注入层和空穴输送层, 并将二萘基蒽(DNA)作为蓝色电致发光材料加入所述气相沉积装置的一个样品槽中, 同时将具有下述结构式的花加入另一个样品槽中作为另一

种蓝色电致发光材料。然后，以 100:1 的气相沉积比在所述空穴输送层上气相沉积厚度为 30 nm 的电致发光层。



茈

然后，根据实施例 1 中所述的相同的步骤气相沉积电子输送层和电子注入层，并通过使用另一个真空气相沉积装置气相沉积厚度为 150 nm 的铝阴极，以制造 OLED。

[实施例 2] 所制造的 OLED 的电致发光特性

在 500 cd/m² 和 2000 cd/m² 分别测量由实施例 1 制备的包含本发明的有机电致发光化合物的 OLED 和由比较例 1 制备的包含常规电致发光化合物的 OLED 的电致发光效率，其结果列于表 1。由于低亮度范围内的发光特性和应用于面板的发光特性对蓝色电致发光材料而言非常重要，因此为了反映这些特性，特别将约 2000 cd/m² 的亮度数据设为标准。

[表 1]

编号	EL材料1	EL材料2	EL峰(nm)	EL效率(cd/A)		颜色坐标		EL效率/Y
				@500 cd/m ²	@2,000 cd/m ²	X	Y	
1	DNA	IF1-1	451	3.67	2.89	0.155	0.137	26.8
2	DNA	IF1-2	435	2.90	2.04	0.151	0.092	31.5
3	DNA	IF1-3	435	3.01	2.32	0.151	0.094	32.0
4	DNA	IF1-4	438	2.95	2.20	0.151	0.093	31.7
5	DNA	IF2-1	465	11.27	12.81	0.154	0.195	65.7
6	DNA	IF2-2	465	11.71	12.37	0.166	0.202	61.2
7	DNA	IF2-3	465	10.33	12.87	0.169	0.208	61.9
8	DNA	IF2-4	461	8.02	10.90	0.158	0.192	56.8
9	DNA	DF1-1	456	7.70	8.35	0.149	0.146	57.2
10	DNA	DF1-2	456	7.07	8.41	0.158	0.155	54.3
11	DNA	DF1-3	455	6.73	7.81	0.147	0.128	61.0
12	DNA	IF3-1	453	6.61	6.76	0.155	0.132	51.2
13	DNA	IF3-2	452	5.60	5.80	0.150	0.126	44.5
14	DNA	DF2-1	450	5.11	5.09	0.168	0.104	49.1
15	DNA	DF2-2	448	4.50	4.62	0.157	0.103	44.8
比较例1	DNA	茈	456, 484	4.45	3.62	0.160	0.200	22.3

从表 1 可以看出, 基于显示相同的量子效率趋势的“发光效率/Y”值, 将采用有机电致发光化合物作为电致发光材料的 OLED 装置与采用众所周知的 DNA:苝作为常规电致发光材料的比较例的 OLED 装置进行比较。结果, 采用本发明的有机电致发光化合物的 OLED 装置比比较例的 OLED 装置显示更高的“发光效率/Y”值。

鉴于本发明的有机电致发光化合物显示更高的“发光效率/Y”值的事实, 发现作为本发明的有机电致发光化合物的基本骨架的茚并芴是具有较高量子效率的材料。此外, 发现与常规的电致发光化合物相比, 本发明的有机电致发光化合物能实现更高的效率和色纯度。特别对 IF2、DF1 和 IF3 系列的情况而言, 与常规电致发光化合物相比, 其“发光效率/Y”值提高了 3 倍以上。

总的来说, 对于包含双键(主要以苝为基础)的结构的情况, 证实了性能的显著提高。在通过双键形成化学键的分子结构(而不是仅将芳基简单连接的那些分子结构)的情况下, 性能得以提高, 据推设其原因是由于分子结构中的各芳环轨道间的重叠有所改善。

从表 1 中证实了与常规材料相比, 本发明的化合物的“发光效率/Y”值显示至少两倍的性能改善, 这归因于本发明的茚并芴骨架和联芴骨架的大大改善有价值的特性的作用。

如上所述, 本发明的有机电致发光化合物可用作高效率的蓝色电致发光材料, 因此与常规的蓝色电致发光材料相比在 OLED 的亮度、能耗和寿命方面具有很大的优势。

[工业实用性]

本发明的有机电致发光化合物具有良好的电致发光效率和优异的寿命特性, 因此可提供具有很长的操作寿命的 OLED。

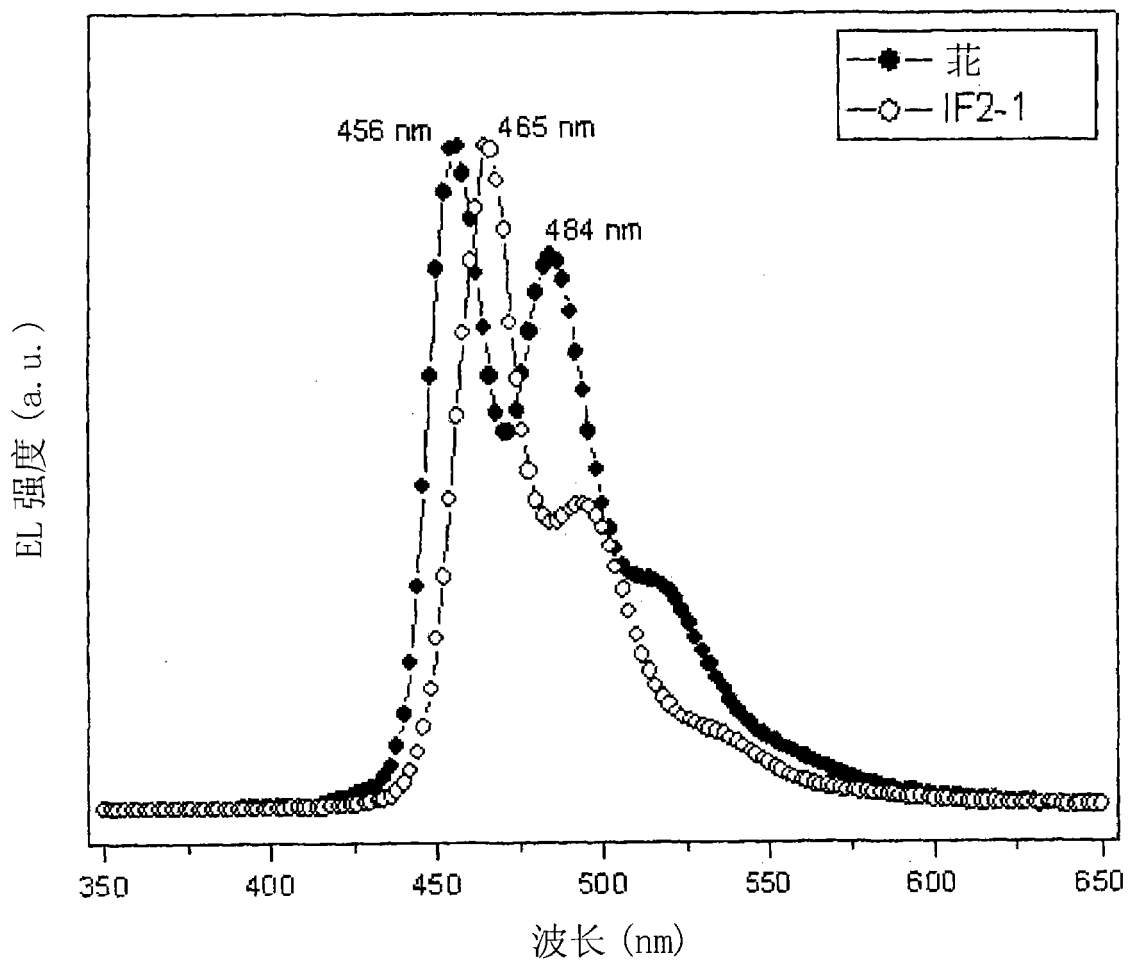


图 1

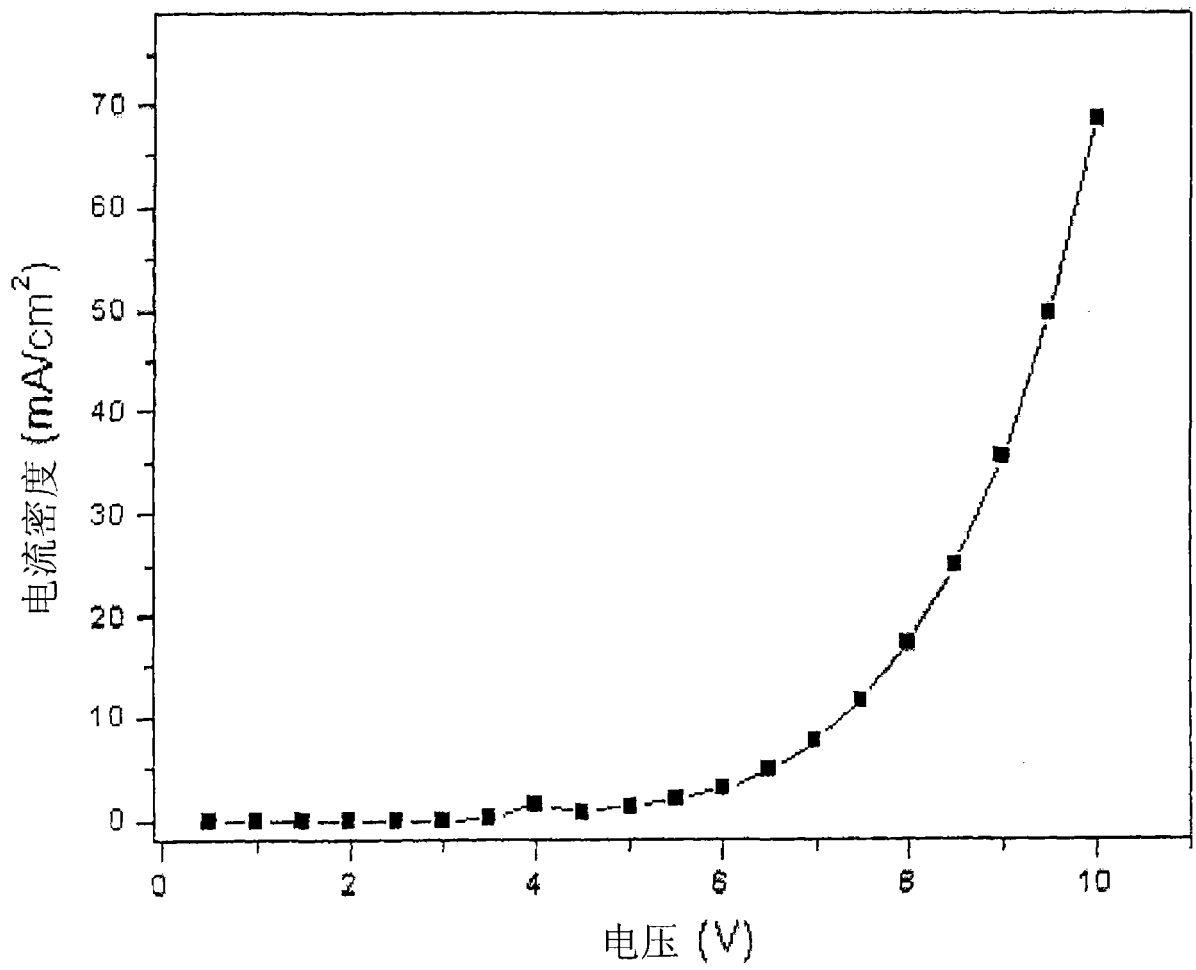


图 2

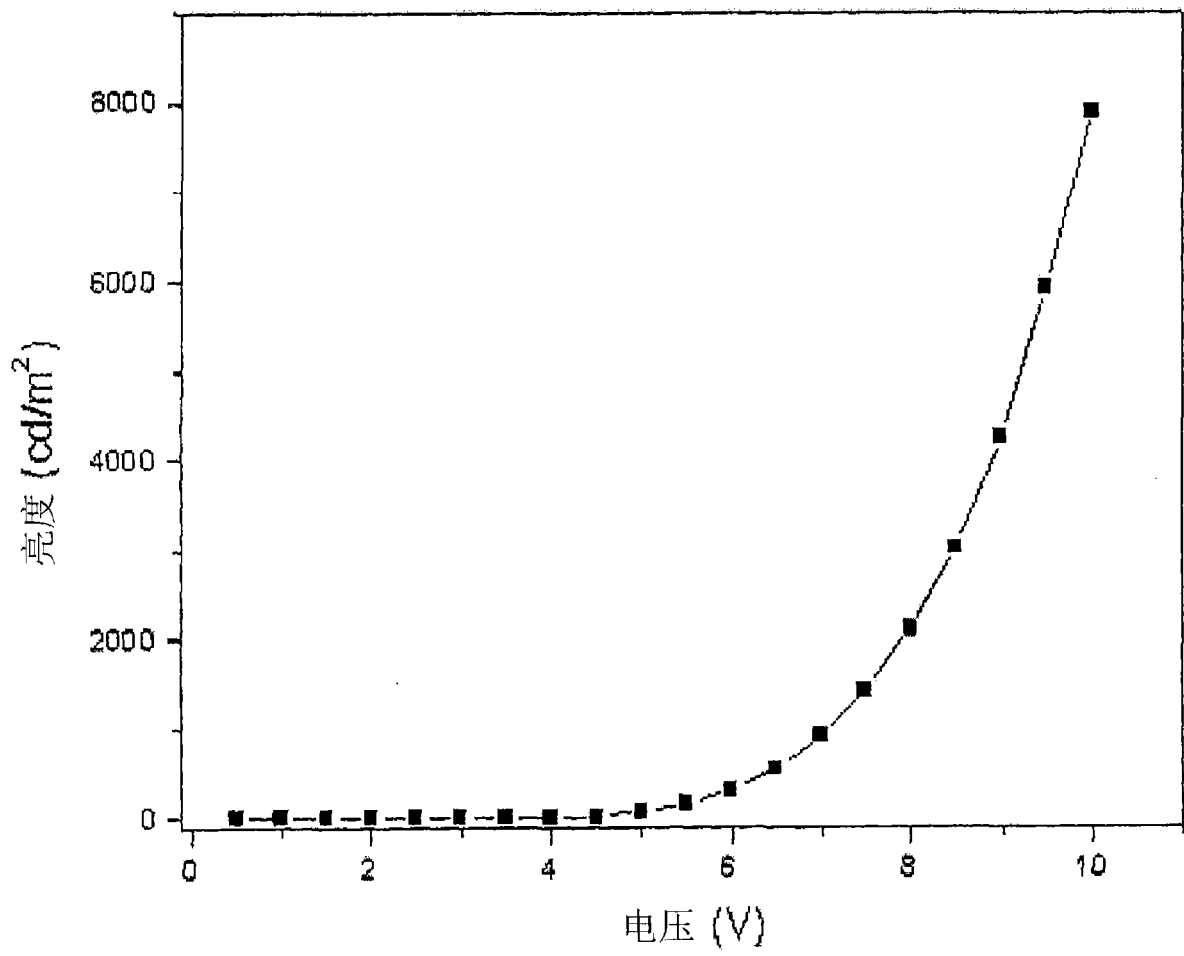


图 3

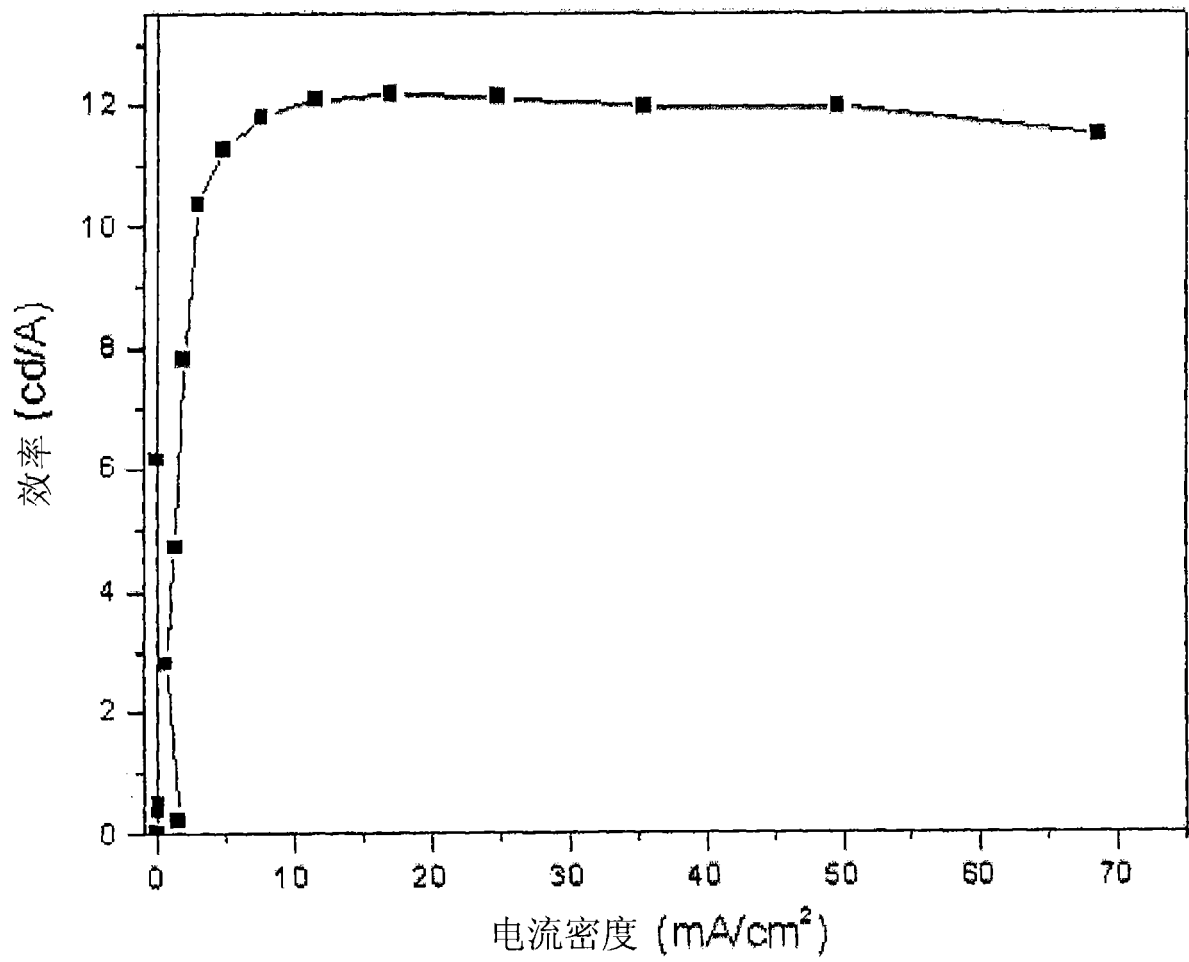


图 4

专利名称(译)	有机电致发光化合物和使用该化合物的显示器装置		
公开(公告)号	CN101313047A	公开(公告)日	2008-11-26
申请号	CN200680043578.9	申请日	2006-11-22
申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
[标]发明人	权赫柱 赵英俊 尹胜洙 金奉玉 金圣珉		
发明人	权赫柱 赵英俊 尹胜洙 金奉玉 金圣珉		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/006 H01L51/0055 H01L2251/308 C09K2211/1014 H05B33/14		
优先权	1020060115344 2006-11-21 KR 1020050112046 2005-11-22 KR		
其他公开文献	CN101313047B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及具有茚并芴骨架或联芴骨架的新型有机电致发光化合物，以及采用该化合物作为电致发光材料的显示器。本发明的有机电致发光化合物显示出良好的电致发光效率和优异的使用寿命特性，因此可有利地制备具有良好操作寿命的OLED装置。

