

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D498/04

C07D487/04

C07D517/04

H05B 33/14

/(C07D498/04,235:00,
263:00)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410092164.8

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1637000A

[22] 申请日 2004.9.30

[21] 申请号 200410092164.8

[30] 优先权

[32] 2003.10.7 [33] KR [31] 69702/2003

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李锡宗 金荣国 黄哲焕 梁承珏
金喜妍 都永洛 宋主翰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 关立新 庞立志

权利要求书 12 页 说明书 39 页 附图 6 页

[54] 发明名称 含有咪唑环的化合物和有机电致发光显示器件

[57] 摘要

提供了一种含咪唑环的化合物及使用了该化合物的有机电致发光(EL)显示器件。含咪唑环的化合物可以被单独或与掺杂剂一起作为例如电致发光层的有机膜材料使用。使用了由含咪唑环的化合物制成的有机膜的有机EL器件改善了亮度、效率、驱动电压和色纯度特性。

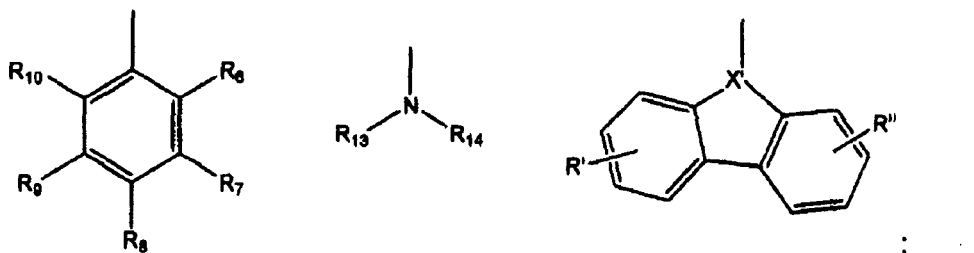
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种下式 (1) 的含咪唑环的化合物:



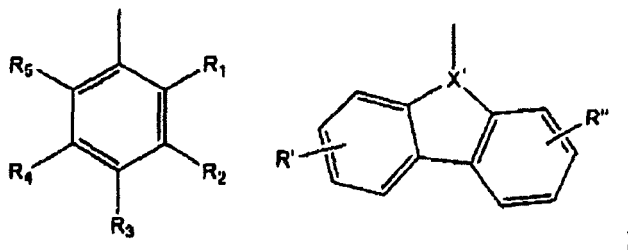
5

其中 A 选自



10

B 选自



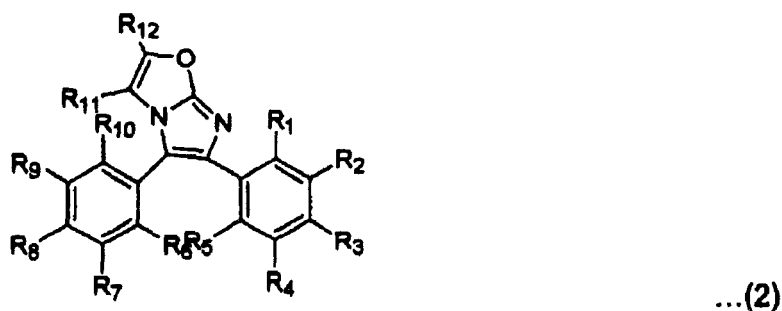
X 是 O, NH 或 Se; X' 是 C 或 N; R₁~R₁₂ 各自独立地选自于氢、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C4-C30 环烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂丙烯酰基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基、氨基、取代或未取代的 C1-C30 烷氨基、取代或未取代的 C6-C30 芳氨基、氰基、硝基、羟基、卤素原子、取代或未取代的 C6-C30 芳基磺酰基和取代或未取代的 C1-C30 烷基磺酰基, 其中 R₁ 至 R₁₂

中相邻的基团之间能够结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环;

- R' 和 R'' 各自是单取代或多取代的基团, 选自于氢、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C4-C30 环烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂丙烯酰基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基、氨基、取代或未取代的 C1-C30 烷氨基、取代或未取代的 C6-C30 芳氨基、氰基、硝基、羟基、卤素原子、取代或未取代的 C6-C30 芳基磺酰基和取代或未取代的 C1-C30 烷基磺酰基, 其中 R' 和 R'' 能够结合在一起形成饱和或不饱和的环; 和

R₁₃ 和 R₁₄ 各自独立地选自于取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基和取代或未取代的 C3-C30 杂芳基。

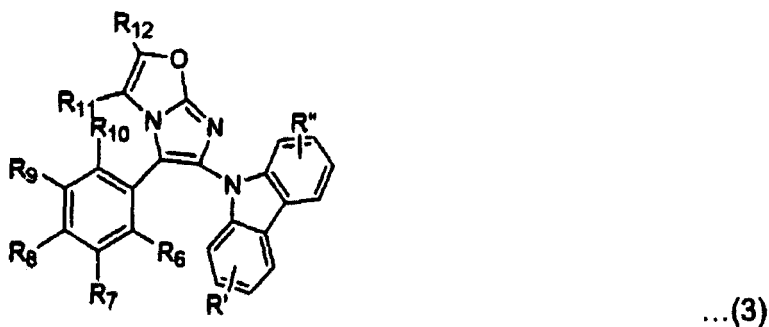
2. 按照权利要求 1 的具有下式 (2) 的含咪唑环的化合物,



15

其中 R₁~R₁₀ 与权利要求 1 中的定义相同, 并且 R₁₁ 和 R₁₂ 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环。

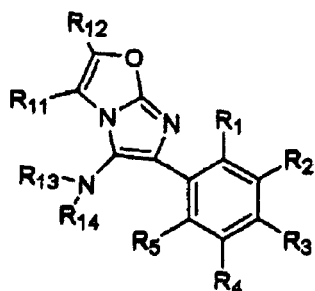
3. 按照权利要求 1 的有下式 (3) 的含咪唑环的化合物,



- 20 其中 R₆~R₁₀ 与权利要求 1 中的定义相同, R₁₁ 和 R₁₂ 都是氢或结合在一起形成

取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

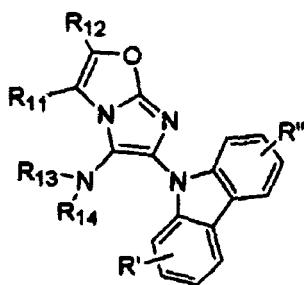
4. 按照权利要求 1 的有下式 (4) 的含咪唑环的化合物,



...(4)

5 其中 R₁~R₅ 与权利要求 1 中的定义相同, R₁₁ 和 R₁₂ 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R₁₃ 和 R₁₄ 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

5. 按照权利要求 1 的有下式 (5) 的含咪唑环的化合物,

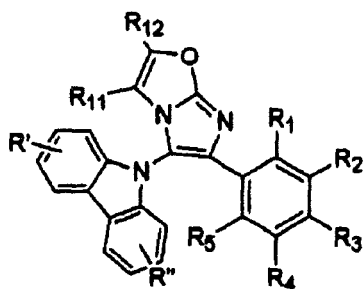


...(5)

10

其中, R₁₁ 和 R₁₂ 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, R₁₃ 和 R₁₄ 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

6. 按照权利要求 1 的有下式 (6) 的含咪唑环的化合物,



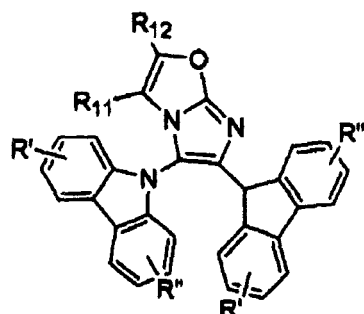
...(6)

15

其中, R₁~R₅ 与权利要求 1 中的定义相同, R₁₁ 和 R₁₂ 都是氢或结合在一起形成

取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

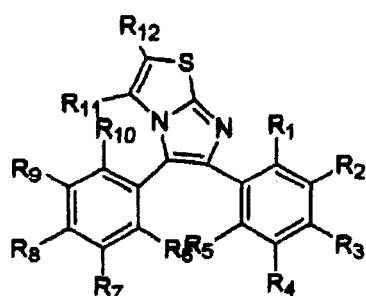
7. 按照权利要求 1 的有下式 (7) 的含咪唑环的化合物,



...(7)

5 其中, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 与权利要求 1 中的定义相同。

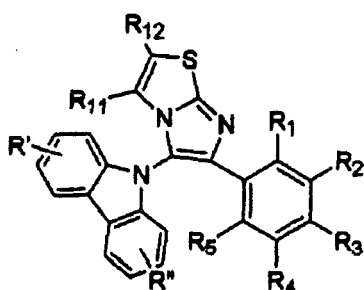
8. 按照权利要求 1 的有下式 (8) 的含咪唑环的化合物,



...(8)

10 其中, $R_1 \sim R_{10}$ 与权利要求 1 中的定义相同, 并且 R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环。

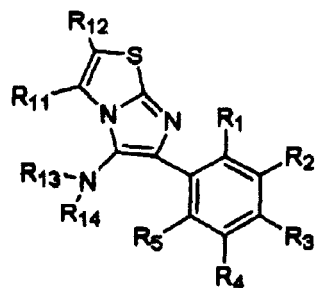
9. 按照权利要求 1 的有下式 (9) 的含咪唑环的化合物,



...(9)

其中, $R_1 \sim R_6$ 与权利要求 1 中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

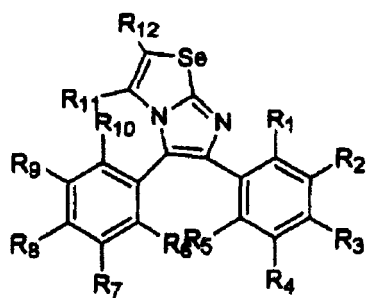
10. 按照权利要求1的有下式(10)的含咪唑环的化合物,



...(10)

其中, R_1 至 R_5 与权利要求1中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

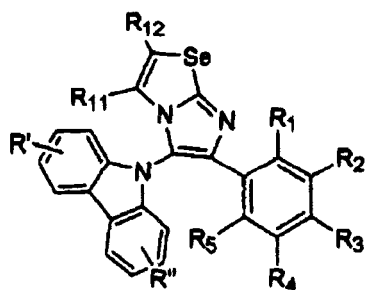
11. 按照权利要求1的有下式(11)的含咪唑环的化合物,



...(11)

10 其中, $R_1 \sim R_{10}$ 与权利要求1中的定义相同, 并且 R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C6-C30 饱和或不饱和的环。

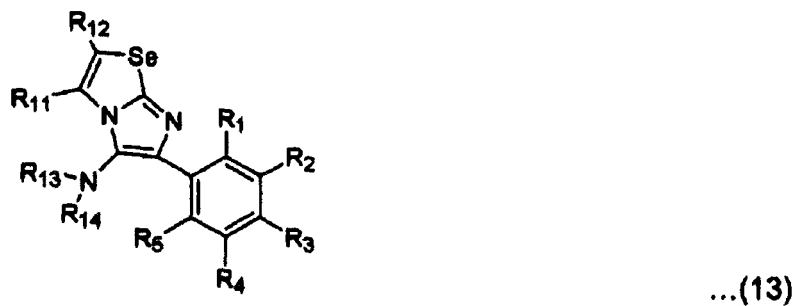
12. 按照权利要求1的有下式(12)的含咪唑环的化合物,



...(12)

15 其中, $R_1 \sim R_5$ 与权利要求1中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

13. 按照权利要求1的有下式(13)的含咪唑环的化合物,

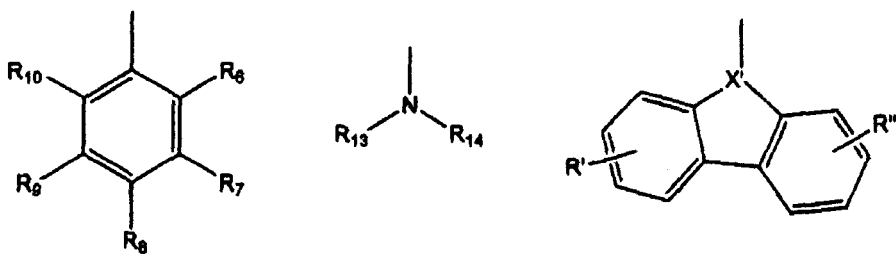


其中, $R_1 \sim R_5$ 与权利要求1中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

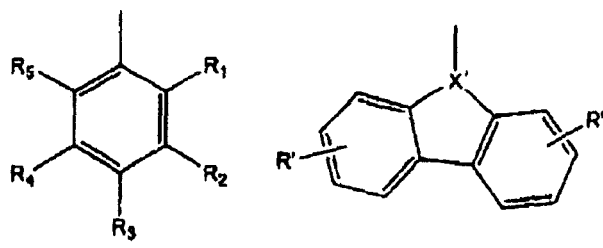
14. 一种在一对电极之间含有有机膜的有机电致发光显示器件, 所述有机膜包括有下式(1)的含咪唑环的化合物,



10 其中 A 选自



B 选自



X 是 O, NH 或 Se; X' 是 C 或 N; $R_1 \sim R_{12}$ 各自独立地选自于氢、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C4-C30 环烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂丙烯酰基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、
5 取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基、氨基、取代或未取代的 C1-C30 烷氨基、取代或未取代的 C6-C30 芳氨基、氰基、硝基、羟基、卤素原子、取代或未取代的 C6-C30 芳基磺酰基和取代或未取代的 C1-C30 烷基磺酰基, 其中 R_1 至 R_{12} 中相邻的基团之间能够结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环;

10 R' 和 R'' 各自是单取代或多取代的基团, 选自于氢、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C4-C30 环烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂丙烯酰基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基、氨基、取代或未取代的 C1-C30 烷氨基、取代或
15 未取代的 C6-C30 芳氨基、氰基、硝基、羟基、卤素原子、取代或未取代的 C6-C30 芳基磺酰基和取代或未取代的 C1-C30 烷基磺酰基, 其中 R' 和 R'' 能够结合在一起形成饱和或不饱和的环; 和

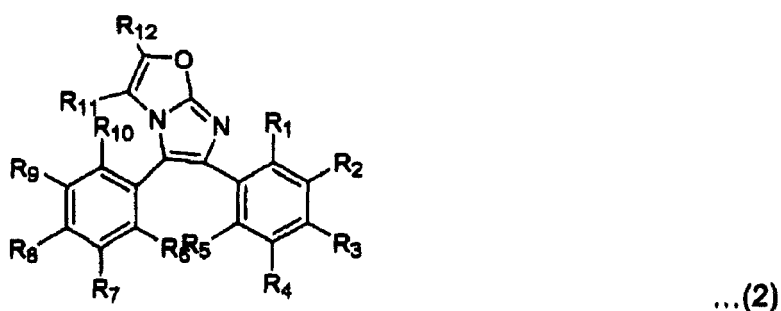
R_{13} 和 R_{14} 各自独立地选自取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基和取代或未取代的 C3-C30 杂芳基。

20 15. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中有机膜是电致发光层。

16. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中电致发光层进一步含有发射可见光的磷光掺杂剂或荧光掺杂剂。

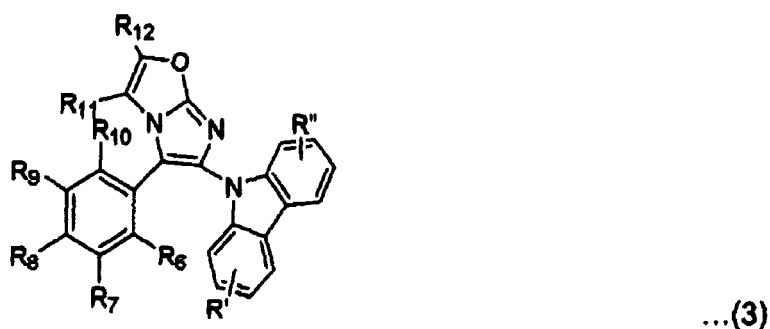
25 17. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中有机膜是空穴注入层或空穴传输层。

18. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物具有下式 (2):



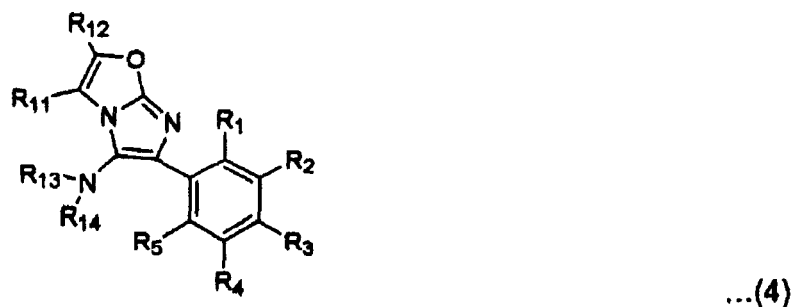
其中 $R_1 \sim R_{10}$ 与权利要求 14 中的定义相同, 并且 R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环。

- 5 19. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (3):



其中 $R_6 \sim R_{10}$ 与权利要求 14 中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成
10 取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

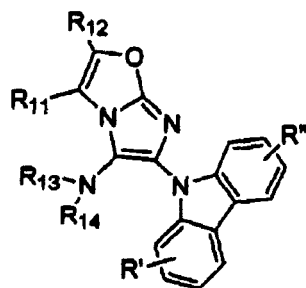
20. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (4):



其中 $R_1 \sim R_5$ 与权利要求 14 中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成

取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

21. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (5):

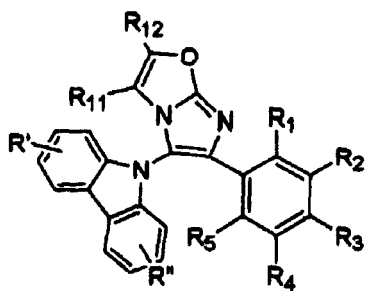


...(5)

5

其中, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

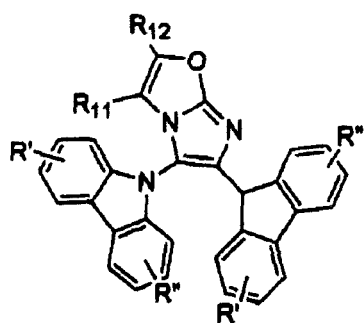
22. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (6):



...(6)

其中, R_1 至 R_5 与权利要求 14 中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

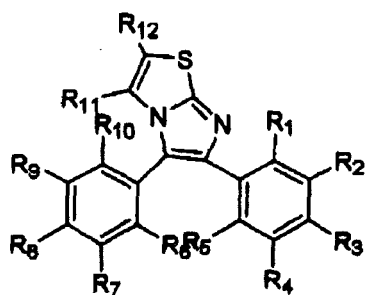
23. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (7):



... (7)

其中, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 与权利要求 14 中的定义相同。

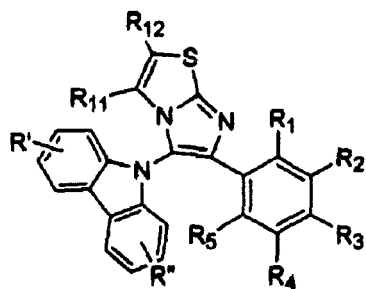
- 5 24. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (8):



... (8)

其中, $R_1 \sim R_{10}$ 与权利要求 14 中的定义相同, 并且 R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环。

- 10 25. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (9):

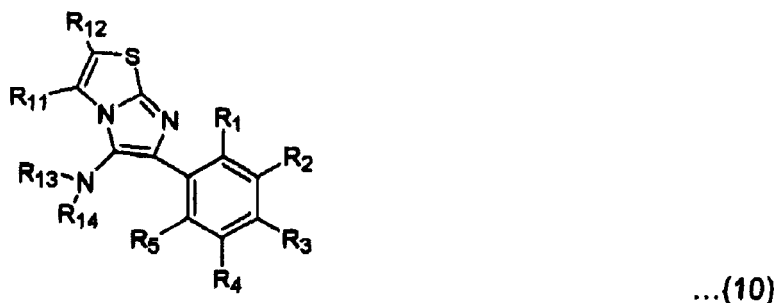


... (9)

其中, $R_1 \sim R_5$ 与权利要求 14 中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形

成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

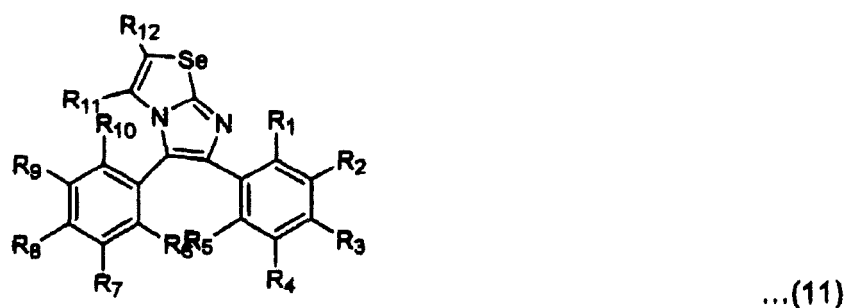
26. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (10):



5

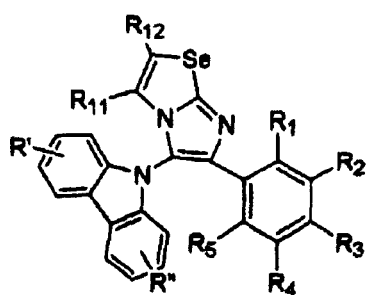
其中, R₁ 至 R₅ 与其要求 14 中的定义相同, R₁₁ 和 R₁₂ 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R₁₃ 和 R₁₄ 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

27. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (11):



其中, R₁~R₁₀ 与权利要求 14 中的定义相同, 并且 R₁₁ 和 R₁₂ 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C6-C30 饱和或不饱和的环。

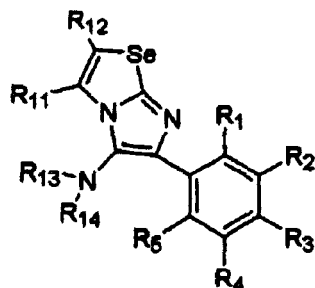
28. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (12):



...(12)

其中, $R_1 \sim R_5$ 与权利要求 14 中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

29. 按照权利要求 14 的有机电致发光显示器件, 其中式 (1) 化合物有下式 (13):



...(13)

其中, $R_1 \sim R_5$ 与权利要求 14 中的定义相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

含有咪唑环的化合物 和有机电致发光显示器件

5

背景技术

本申请要求韩国知识产权局的韩国专利申请 No.2003-69702（申请日为2003年10月7日）的优先权，申请的全部公开内容引入本文作为参考。

1. 技术领域

10 本发明涉及一种含咪唑环的化合物和使用了该化合物的有机电致发光显示器件。更尤其涉及高效率、高亮度、低能耗的有机电致发光显示器件。该显示器件是用含咪唑环的化合物以各种颜色（如红色、绿色、蓝色等）作为磷光或荧光掺杂剂的主体。

2. 相关技术描述

15 电致发光（EL）器件已知作为自发光显示器，其具有大视角、高反差和短响应时间的优点。根据电致发光层所使用的材料不同，可将 EL 器件划分为无机 EL 器件或有机 EL 器件。与无机 EL 器件相比，有机 EL 器件的优势是有更高的亮度，更低的驱动电压，更短的响应时间和显示更宽范围颜色的能力。

典型的有机 EL 器件包括在基底上表面上的阳极。在阳极上顺序形成空穴传输层、电致发光层、电子传输层和阴极。空穴传输层、电致发光层和电子传输层是由有机化合物制成的薄膜。

具有上述结构的有机 EL 器件按照以下原理工作。当在阳极和阴极之间加上电压时，从阳极注入的空穴经过空穴传输层迁入电致发光层。从阴极注入的电子经过电子传输层迁入电致发光层并在此与空穴结合生成激子（exciton）。
25 当激子从激发态跃迁到基态时，电致发光层中的分子发光形成可视图象。当激子从单重态（S1）跃迁到基态（S0）时发生的光发射称为“荧光”，当激子从三重（T1）态跃迁到基态时发生的光发射称为“磷光”。荧光仅利用了 25% 的单重态激子（75%是三重态激子），因而限制了发射效率。然而，磷光利用了 75%的三重态激子和 25%的单重态激子，以致 100%内量子效率能够理论上
30 达到的。

已经开发了用 Ir (ppy)₃ 和 PtOEP 作为掺杂剂的高效率的绿色和红色有机 EL 器件, 以实现有效三重(磷光)态发射, 其中 Ir (ppy)₃ 是有重原子, 例如具有强自旋轨道键的 Ir 或 Pt 的磷光色料。在有机 EL 器件中使用 CBP (4, 4'-N, N'-二吡啶联苯) 作为主体。

5 然而, 这种有机 EL 器件只有 150 小时的短寿命, 因为 CBP 的玻璃化温度很低, 仅 110°C, 并有结晶的可能, 所以它不适于商业用途。

发明概要

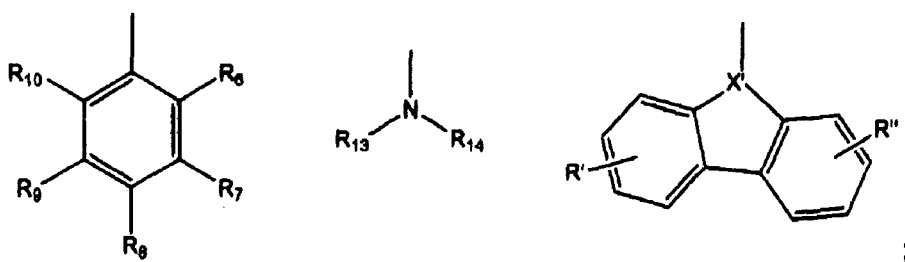
10 本发明提供一种适用于任何颜色例如红色、绿色、蓝色和白色的荧光和磷光掺杂剂的主体材料, 所述主体材料有改善的电稳定性, 更好的电荷传输能力, 高的玻璃化温度并且不结晶。

本发明还提供一种高效率、低电压、高亮度、长寿命的有机电致发光 (EL) 器件。

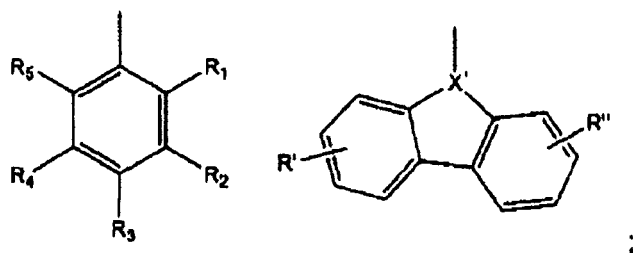
本发明的一方面是提供了一种含咪唑环的下式 (1) 的化合物:



15 其中 A 选自



B 选自:



X 是 O, NH 或 Se; X' 是 C 或 N; $R_1 \sim R_{12}$ 各自独立地选自于氢、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C4-C30 环烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂丙烯酰基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基、氨基、取代或未取代的 C1-C30 烷氨基、取代或未取代的 C6-C30 芳氨基、氰基、硝基、羟基、卤素原子、取代或未取代的 C6-C30 芳基磺酰基和取代或未取代的 C1-C30 烷基磺酰基, 其中 R_1 至 R_{12} 中相邻的基团之间能够结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环;

10 R' 和 R'' 各自是单取代或多取代的基团, 选自于氢、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C4-C30 环烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂丙烯酰基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基、氨基、取代或未取代的 C1-C30 烷氨基、取代或未取代的 C6-C30 芳氨基、氰基、硝基、羟基、卤素原子、取代或未取代的 C6-C30 芳基磺酰基和取代或未取代的 C1-C30 烷基磺酰基, 其中 R' 和 R'' 能够结合在一起形成饱和或不饱和的环; 和

R_{13} 和 R_{14} 各自独立地选自于取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基和取代或未取代的 C3-C30 杂芳基。

20 本发明的另一个方面是提供一种在一对电极之间包括含有上述具有咪唑环化合物的有机膜的有机 EL 器件。

附图简述

参考附图对本发明的示范性实施方案进行详细描述, 从而可使本发明的上述和其它特征和优点更加清楚, 其中:

25 图 1 是一个普通的有机电致发光 (EL) 显示器件的剖面图;

图 2 是本发明的化合物 (VIII-2) 的紫外光谱和光致发光 (PL) 光谱;

图 3 是含有本发明的化合物 (VIII-3) 的溶液的 PL 光谱;

图 4 是用本发明的化合物 (VIII-3) 形成的薄膜的 PL 光谱;

30 图 5 是用本发明的化合物 (VIII-3) 和聚甲基丙烯酸甲酯形成的薄膜的 PL 光谱;

图6是说明用本发明的化合物(VIII-3)的热解重量分析(TGA)结果图;

图7是本发明的化合物(VIII-3)的差示扫描量热(DSC)曲线;

图8是含本发明的化合物(VIII-5)的溶液的PL光谱;

图9是含本发明的化合物(VIII-5)的溶液的紫外光谱和PL光谱;

5 图10是含本发明的化合物(VIII-9)的溶液的紫外光谱和PL光谱;和

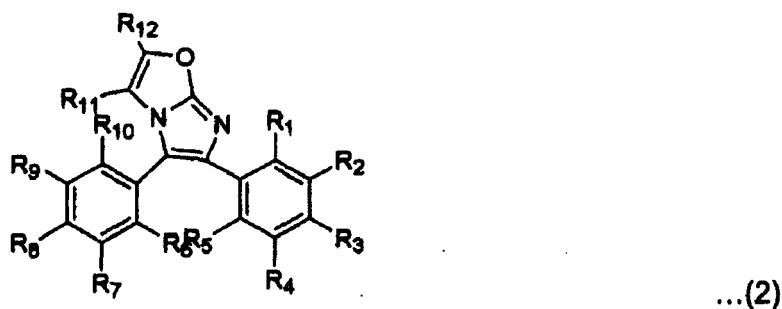
图11是含本发明的化合物(VIII-11)的溶液的紫外光谱和PL光谱。

发明详述

下面来描述本发明的实施方案。

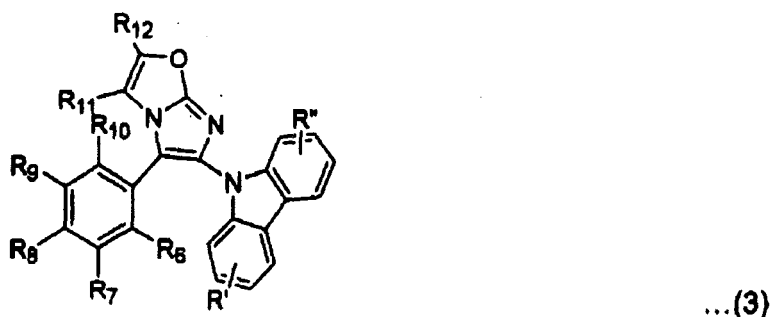
在上述式(1)中, $R_1 \sim R_{12}$ 中相邻的基团可结合在一起形成取代或未取代
10 的 C2-C30 饱和或不饱和的环。所述饱和或不饱和的环可以是取代或未取代的
C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基、取代或未取代的 C2-C30
杂芳基等。这些基团的例子包括苯基、萘基等。

根据 A 和 B 的结合, 上面式(1)化合物可以是下面式(2)至式(13)
的化合物之一。

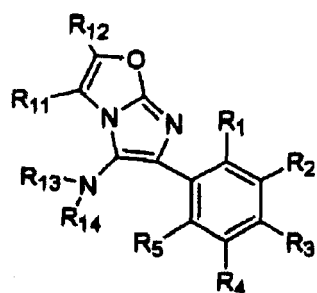


15

在上面式(2)中, $R_1 \sim R_{10}$ 与上述描述相同, 并且 R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合
在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环。

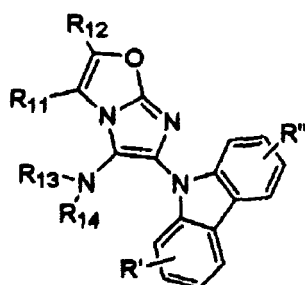


在上面式(3)中, $R_6 \sim R_{10}$ 与上述描述相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一
20 起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。



...(4)

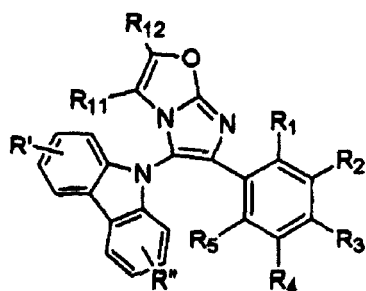
在上面式(4)中, $R_1 \sim R_5$ 与上述描述相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。



...(5)

5

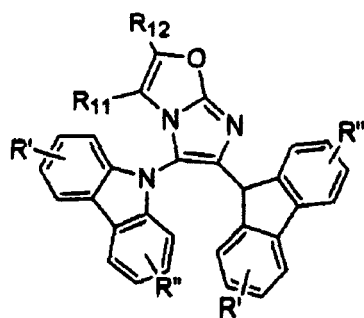
在上面式(5)中, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基, 并且 R' 和 R'' 都是氢。



...(6)

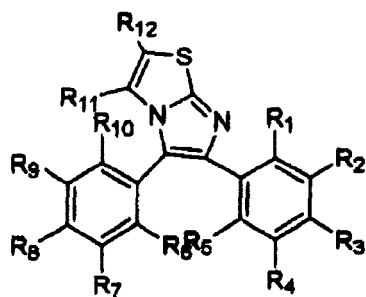
10

在上面式(6)中, $R_1 \sim R_5$ 与上述描述相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。



...(7)

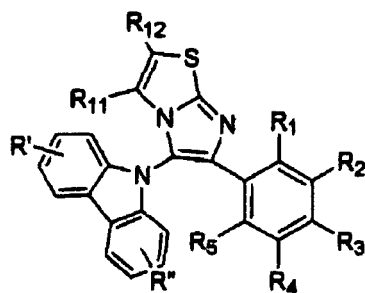
在上面式(7)中, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 与上述描述相同。



...(8)

5

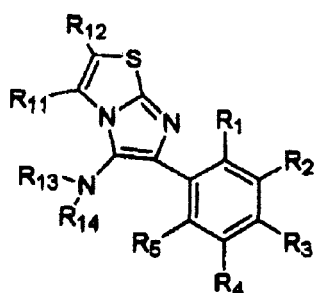
在上面式(8)中, $R_1 \sim R_{10}$ 与上述描述相同, 并且 R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环。



...(9)

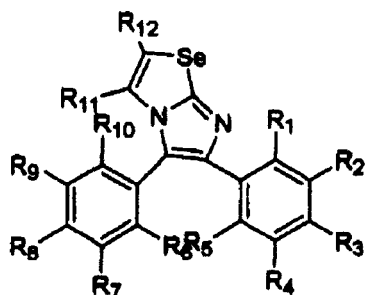
10

在上面式(9)中, $R_1 \sim R_5$ 与上述描述相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。



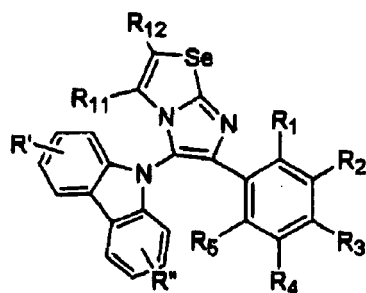
...(10)

在上面式 (10) 中, $R_1 \sim R_5$ 与上述描述相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。



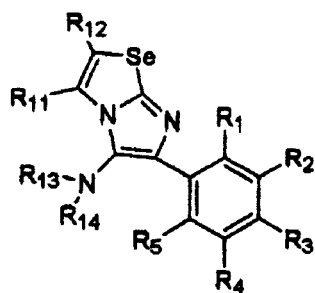
...(11)

在上面式 (11) 中, $R_1 \sim R_{10}$ 与上述描述相同, 并且 R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C6-C30 饱和或不饱和的环。



...(12)

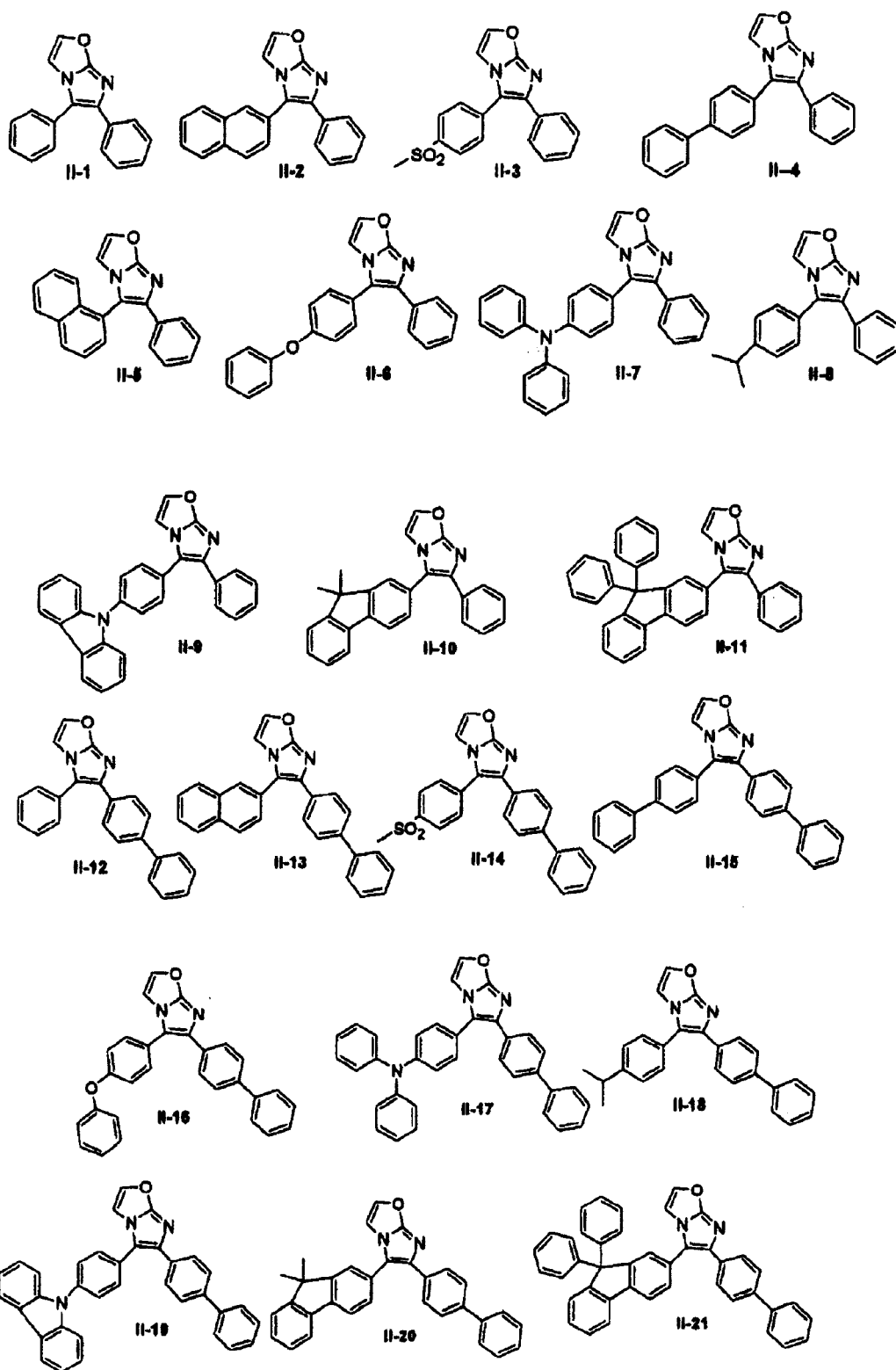
在上面式 (12) 中, $R_1 \sim R_5$ 与上述描述相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R' 和 R'' 都是氢。

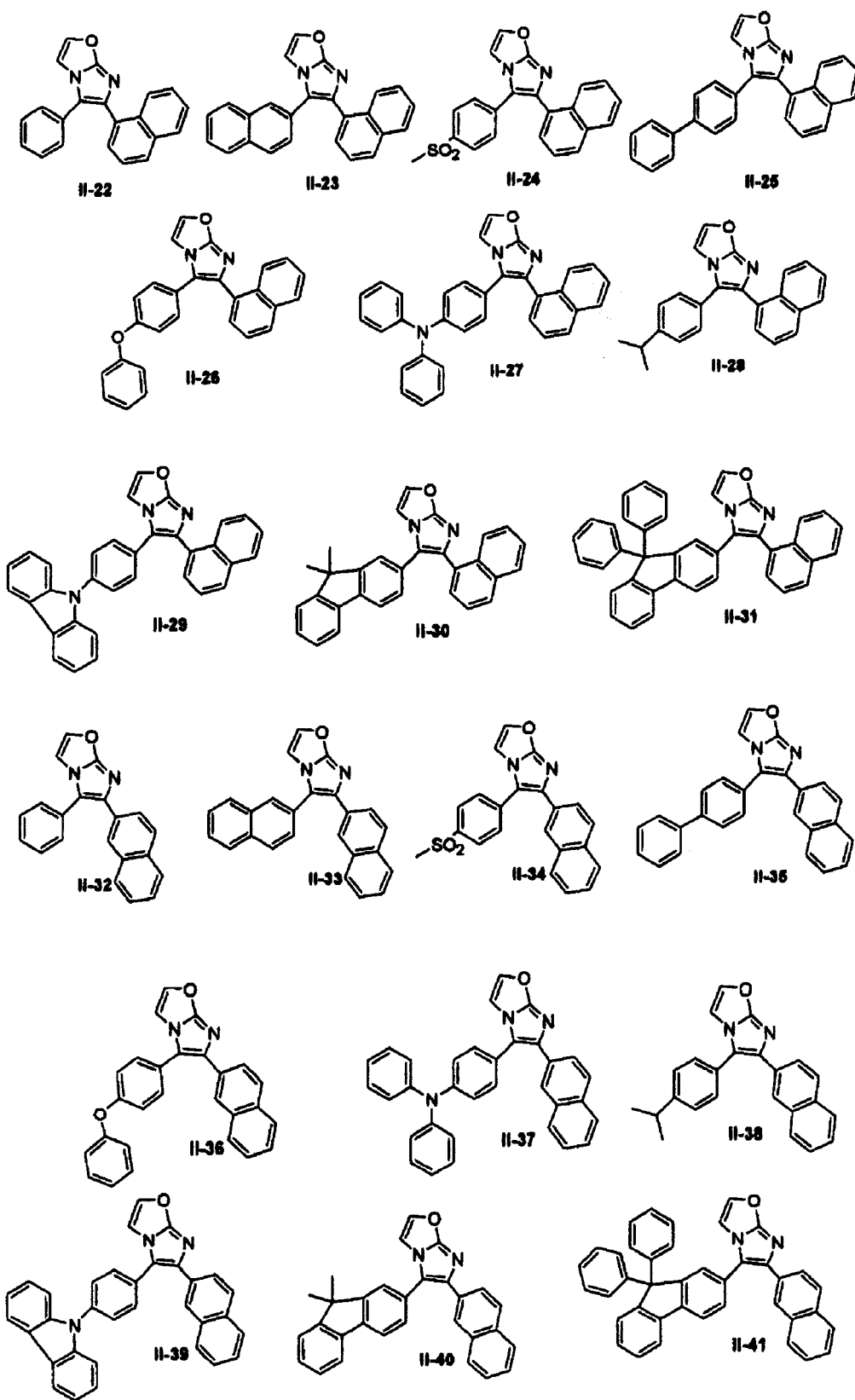


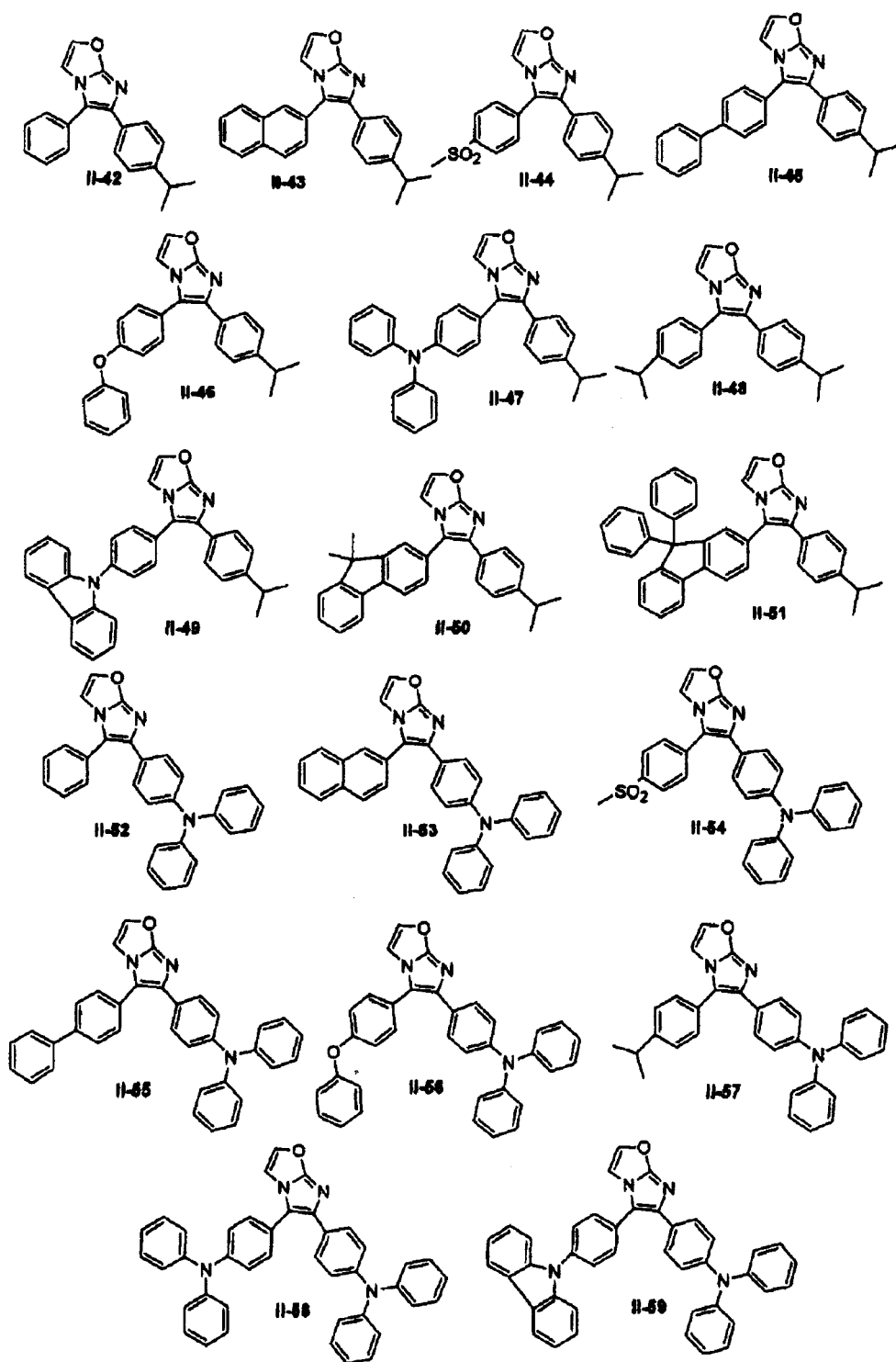
...(13)

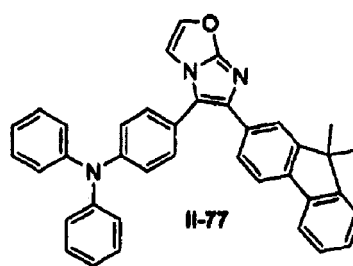
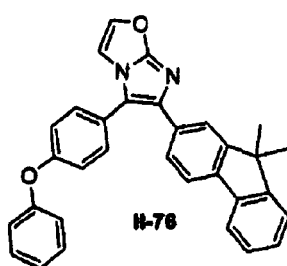
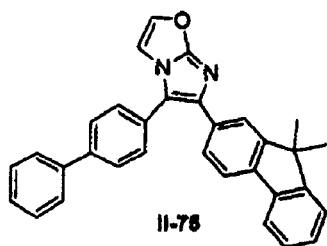
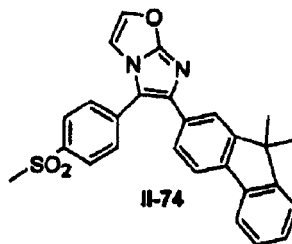
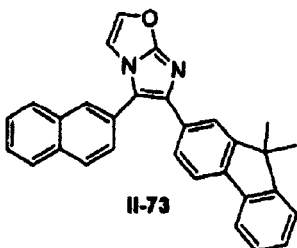
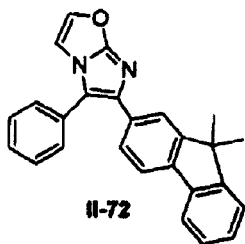
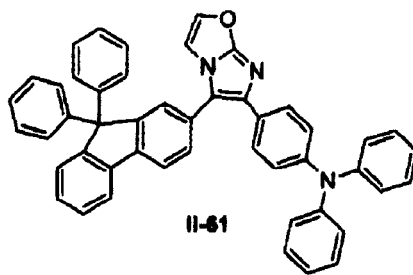
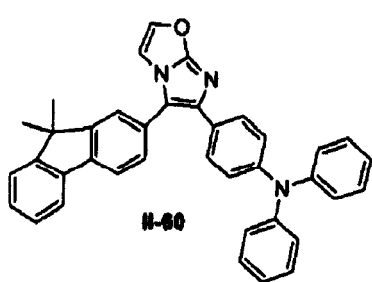
在上面式 (13) 中, $R_1 \sim R_5$ 与上述描述相同, R_{11} 和 R_{12} 都是氢或结合在一起形成取代或未取代的 C2-C30 饱和或不饱和的环, 并且 R_{13} 和 R_{14} 各自独立地是取代或未取代的 C6-C30 芳基或取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

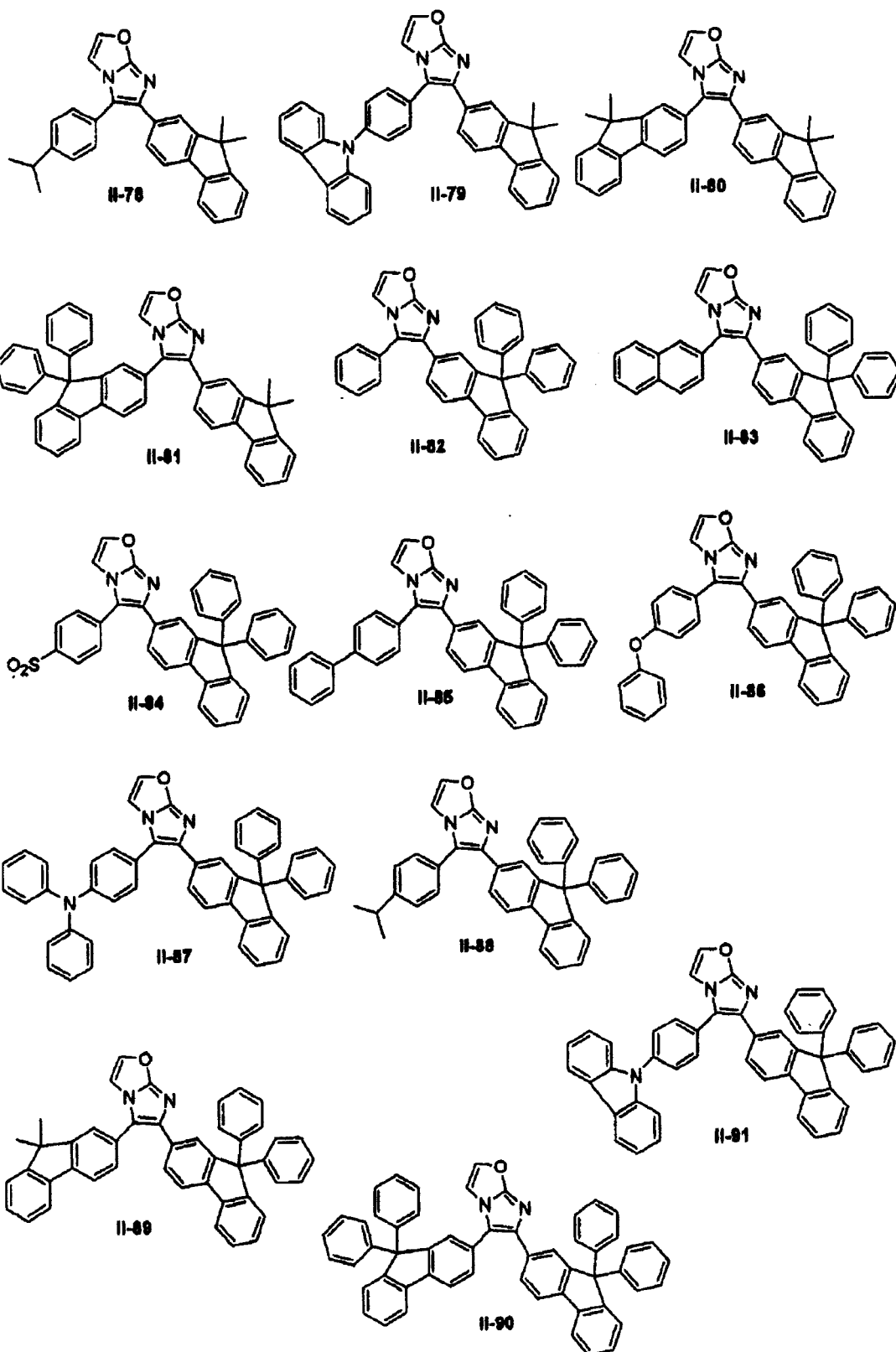
上面式 (2) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。

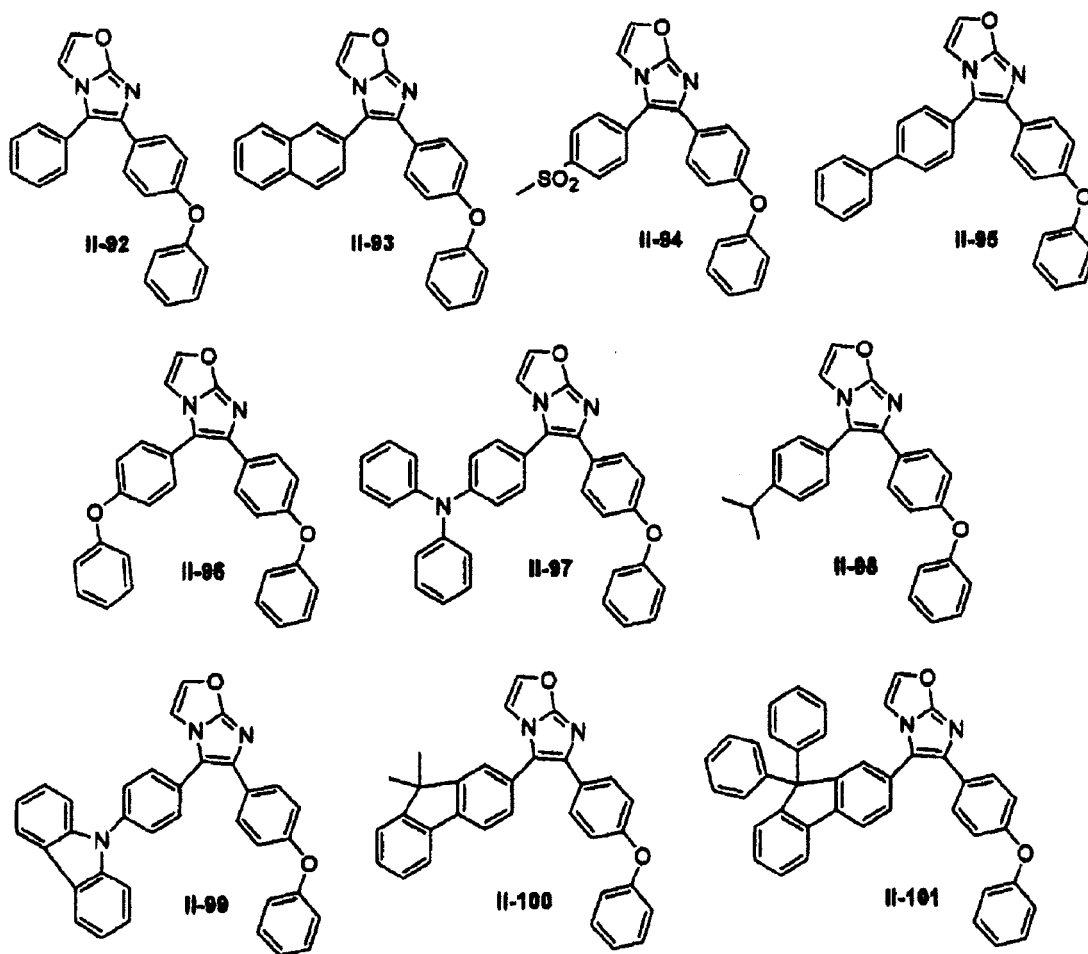


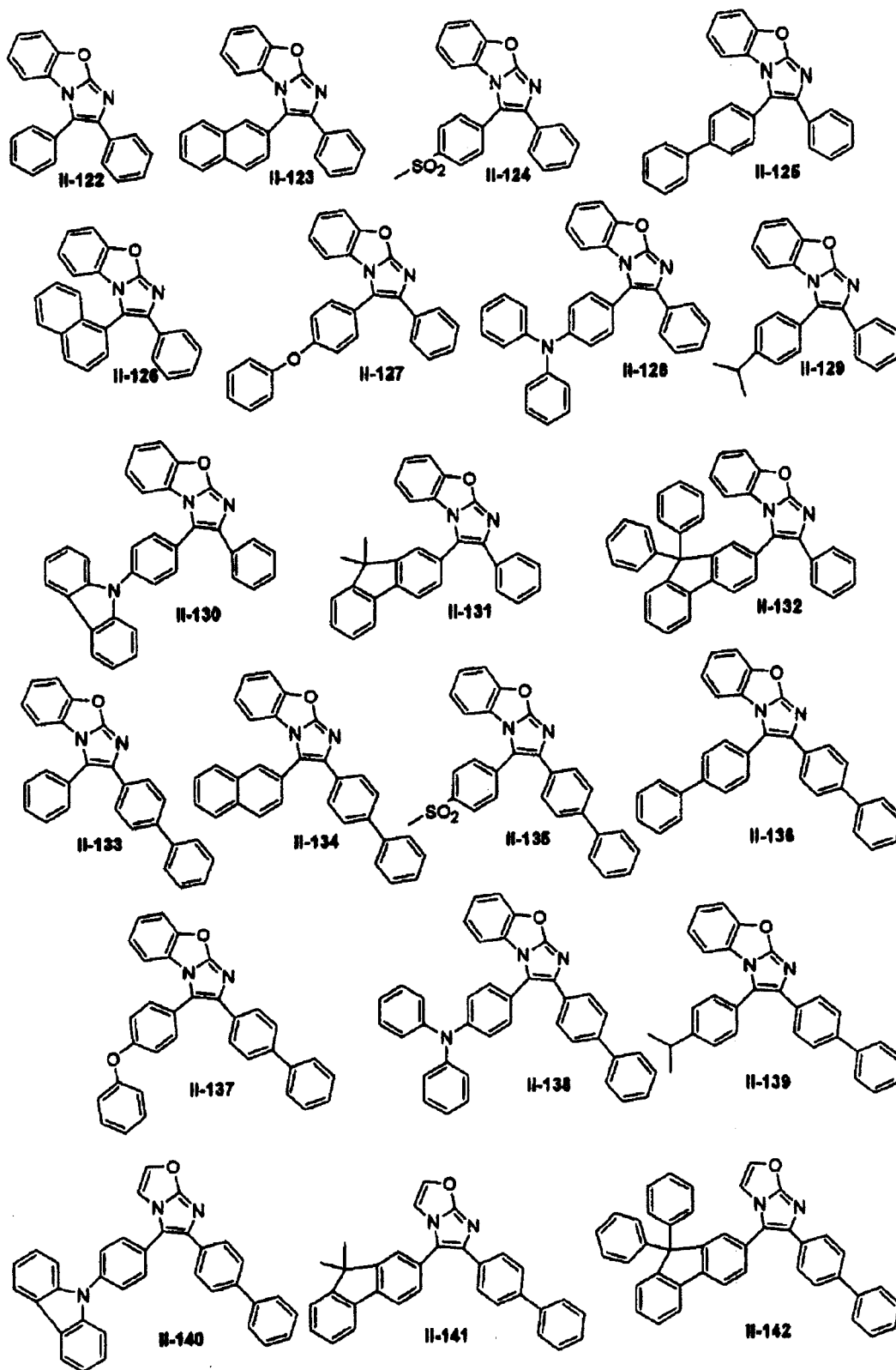


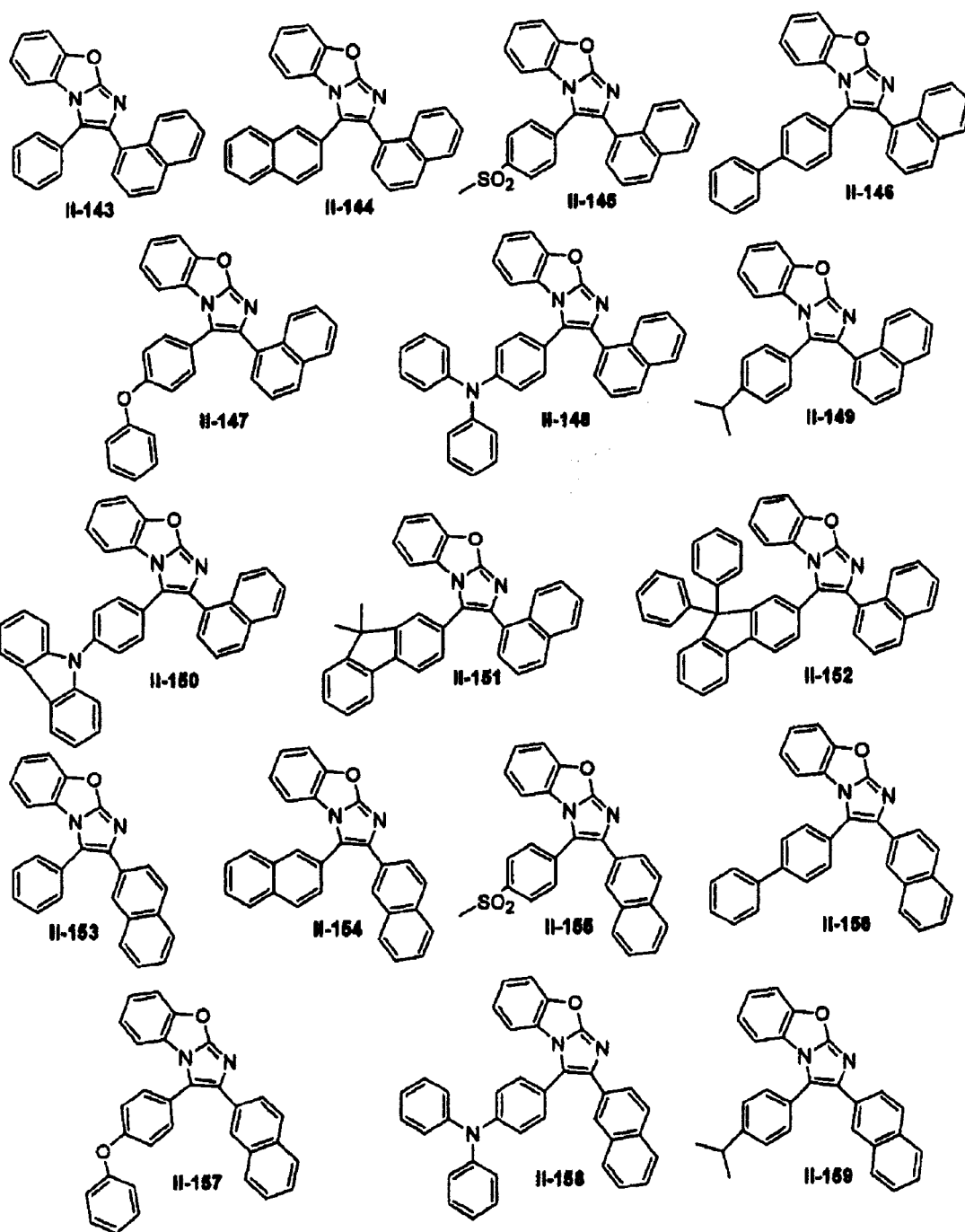


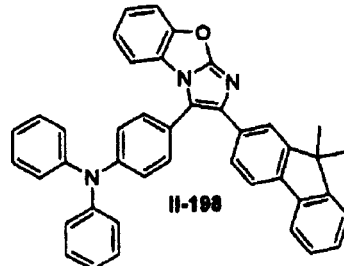
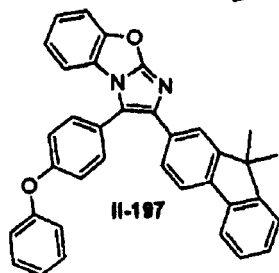
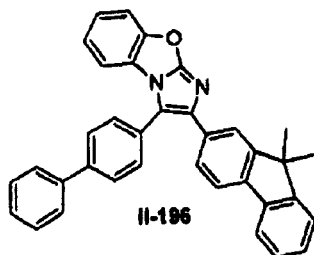
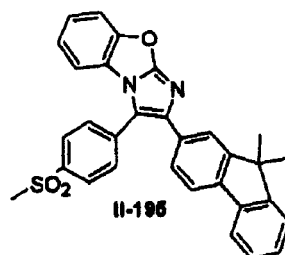
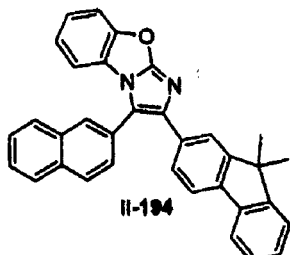
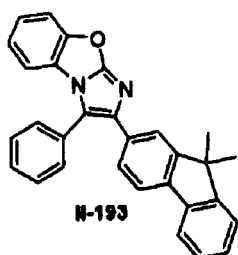
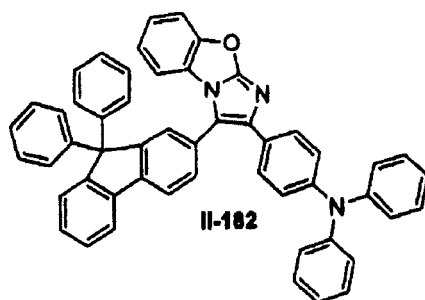
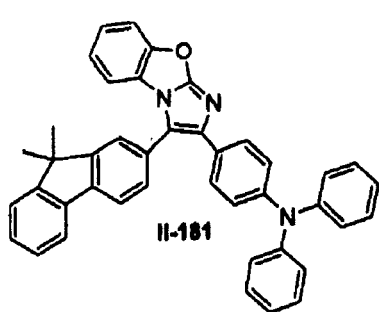


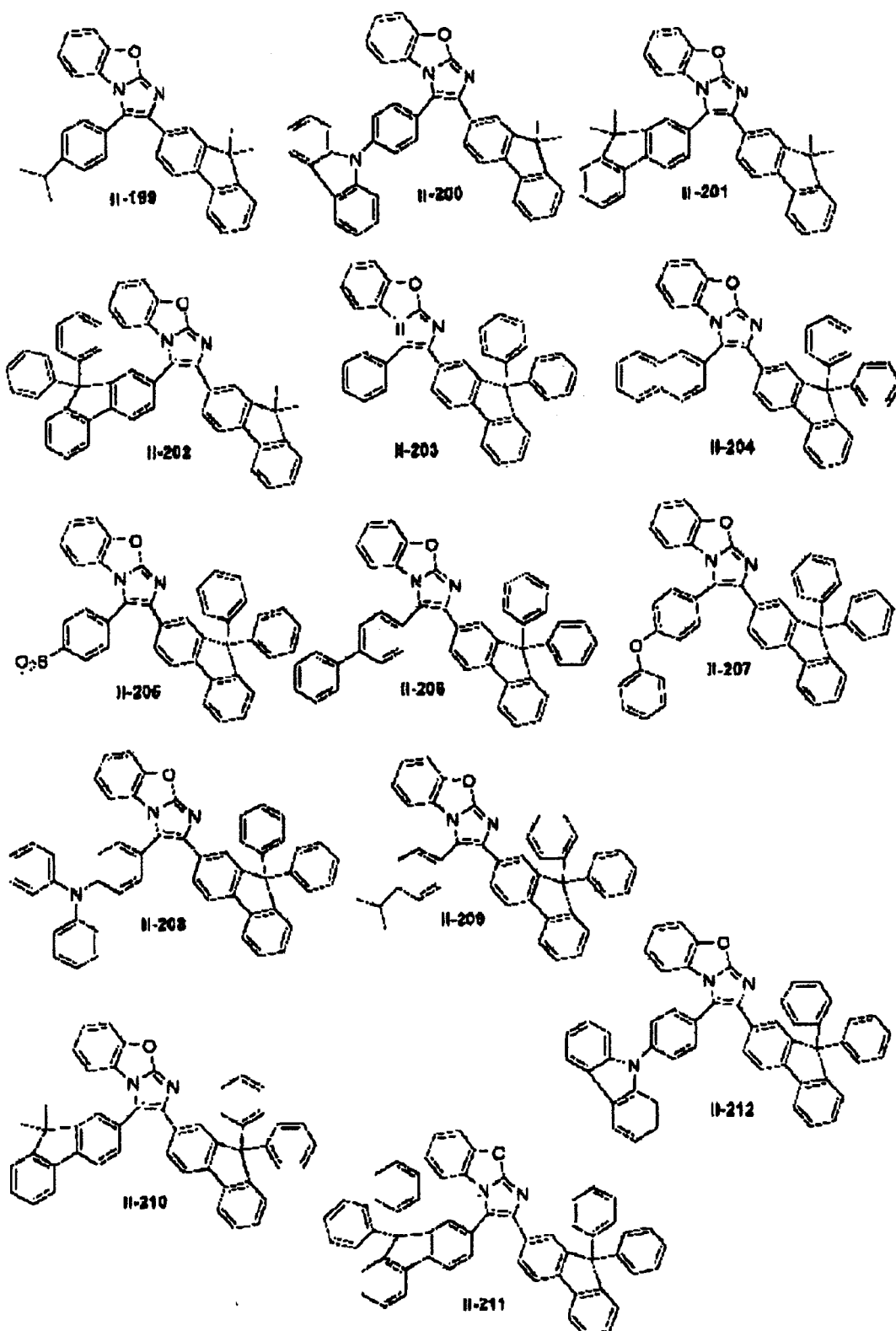


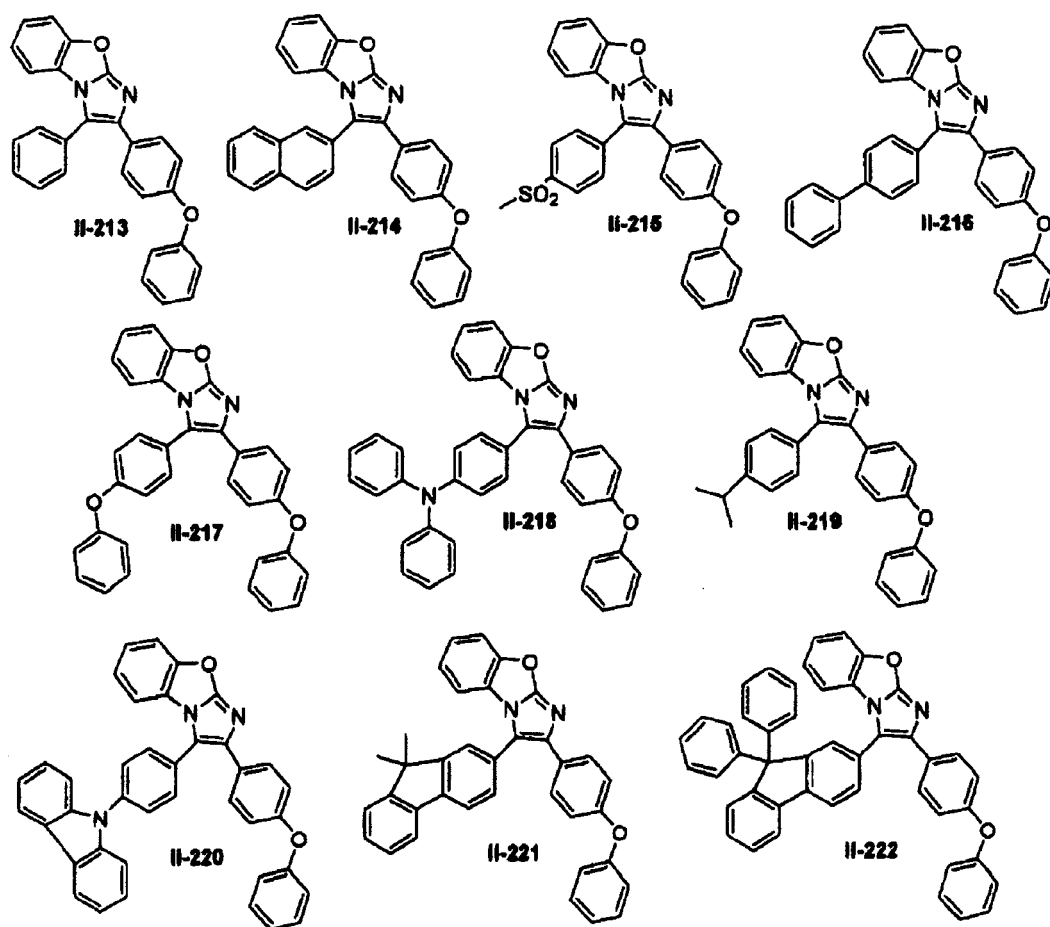




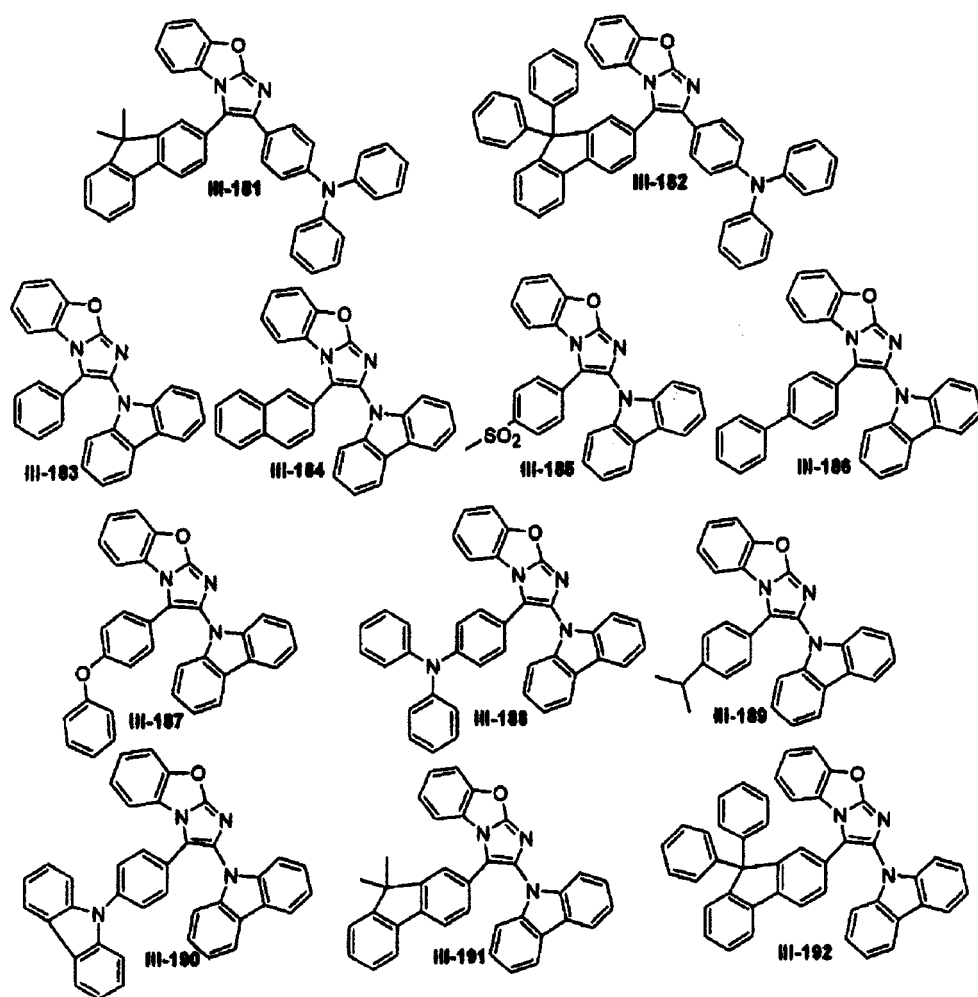




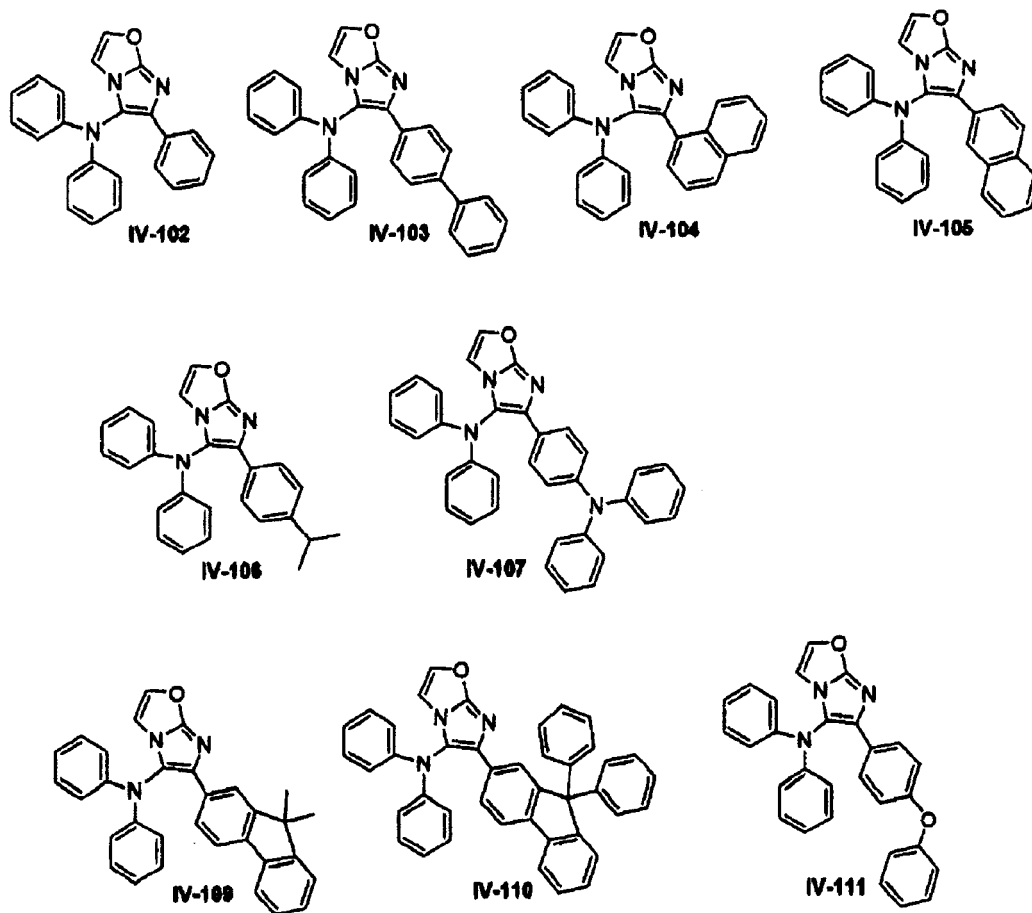


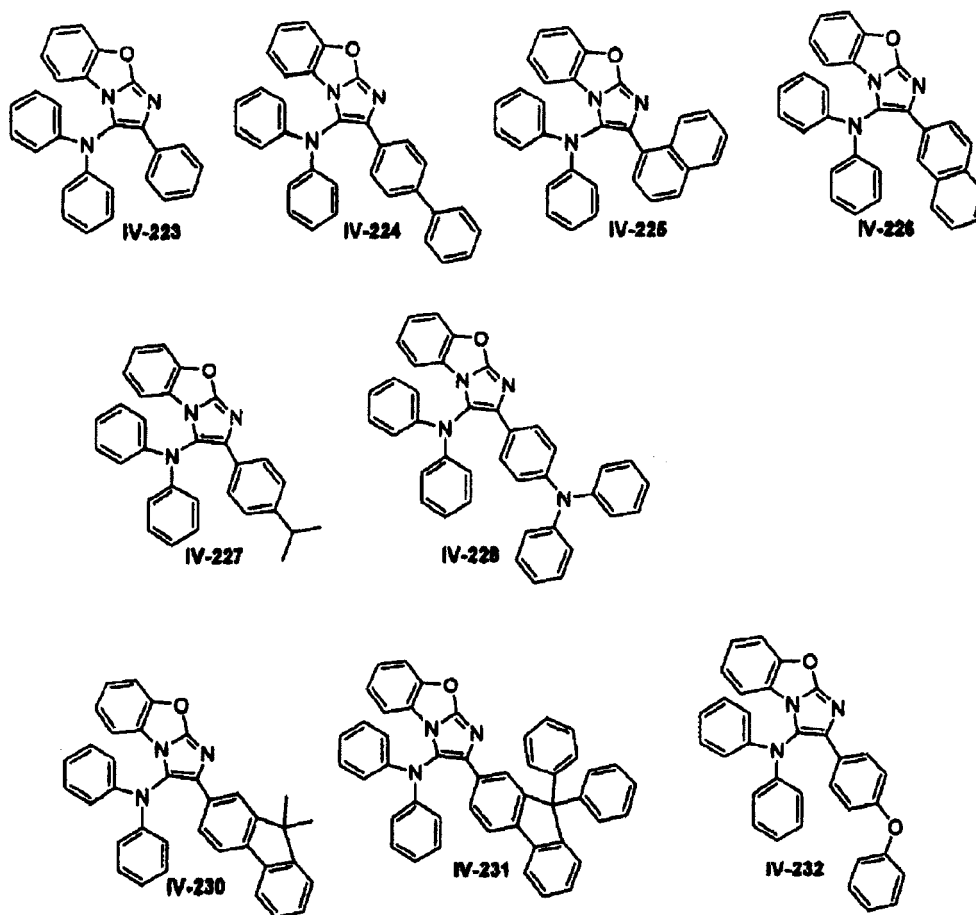


上面式 (3) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。

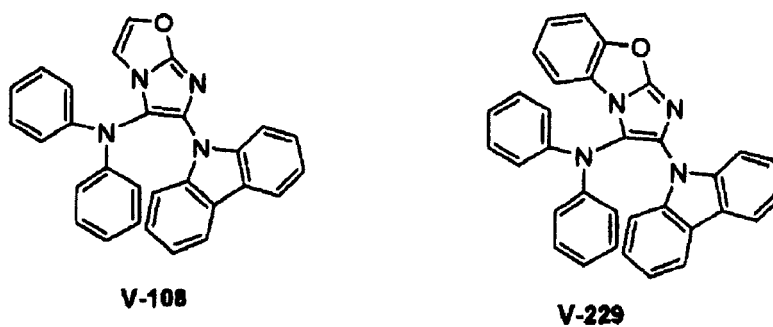


上面式(4)化合物的例子包括下面结构式的化合物。

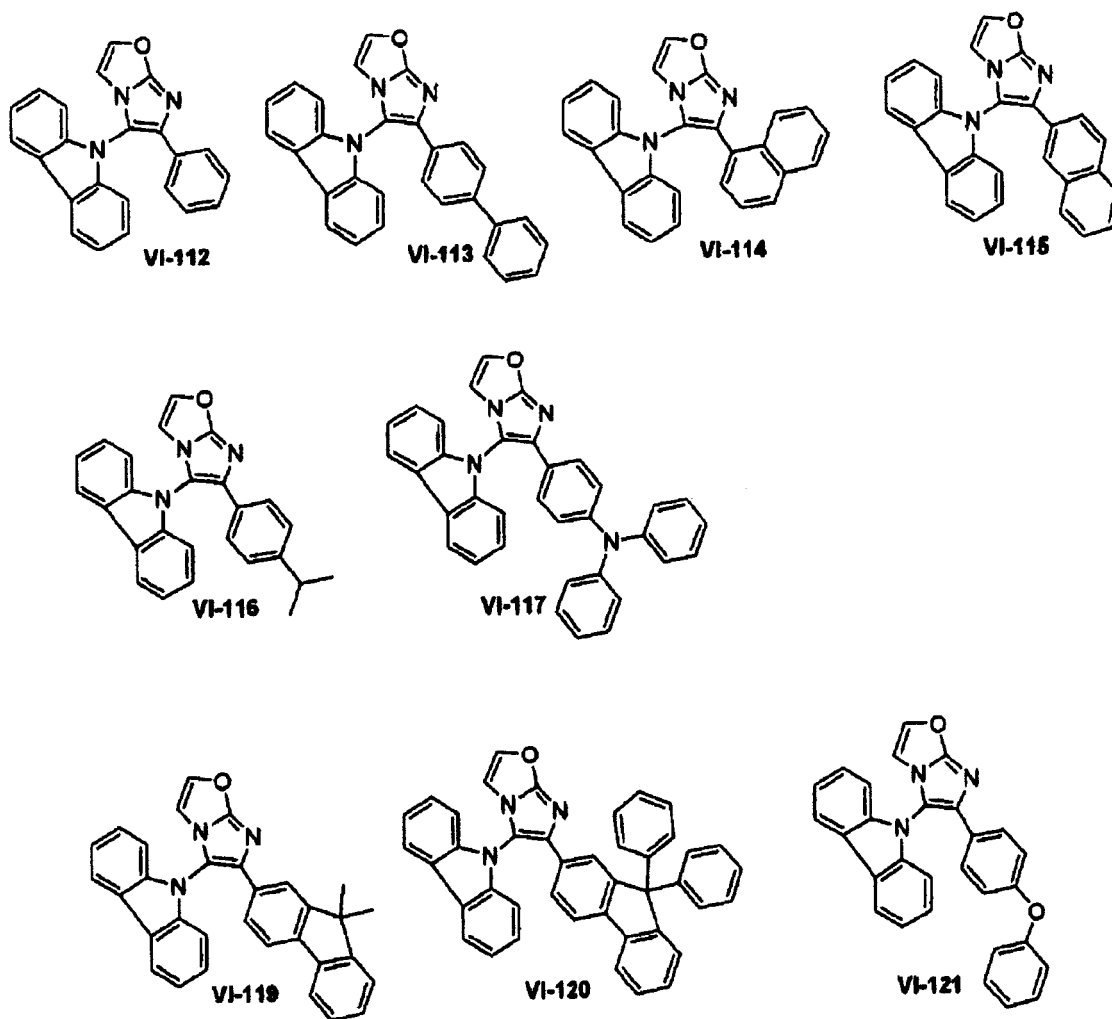


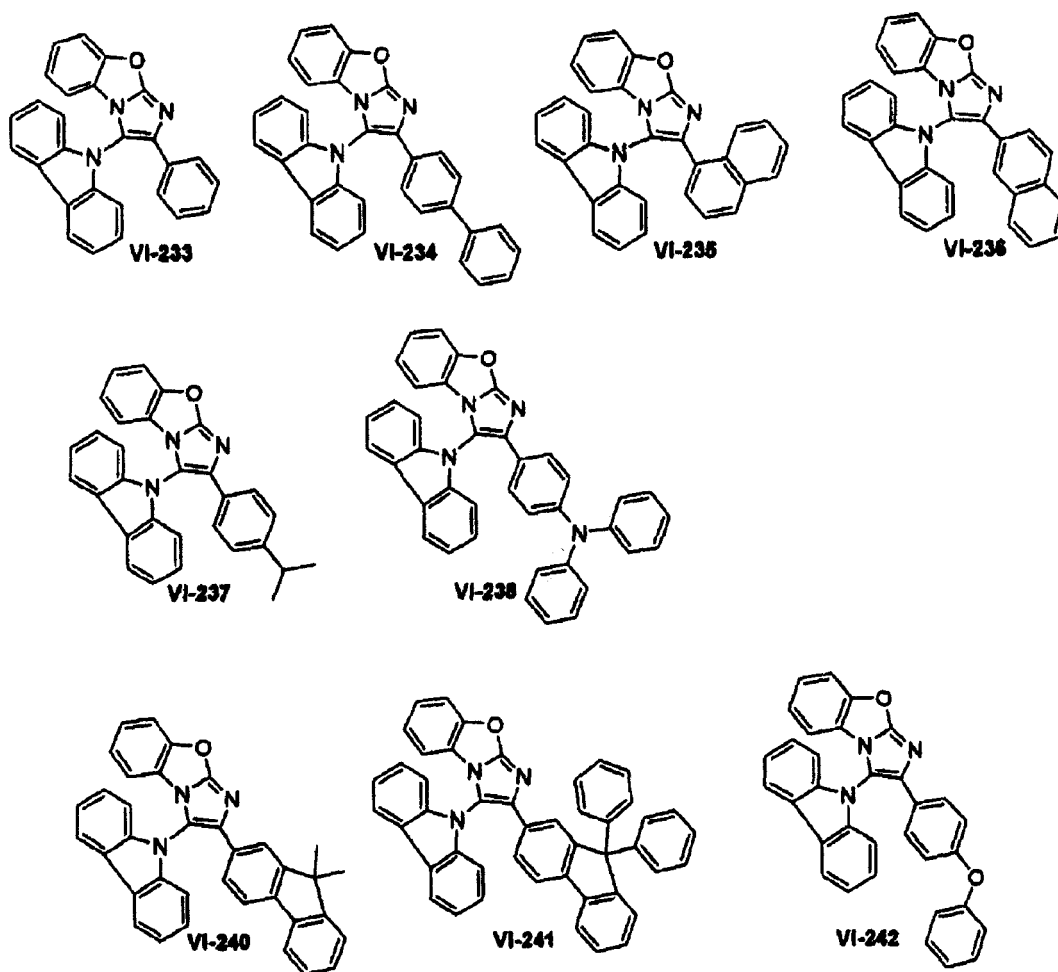


上面式 (5) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。

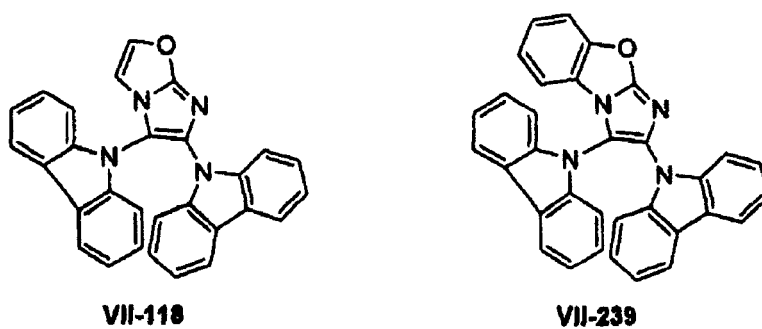


5 上面式 (6) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。



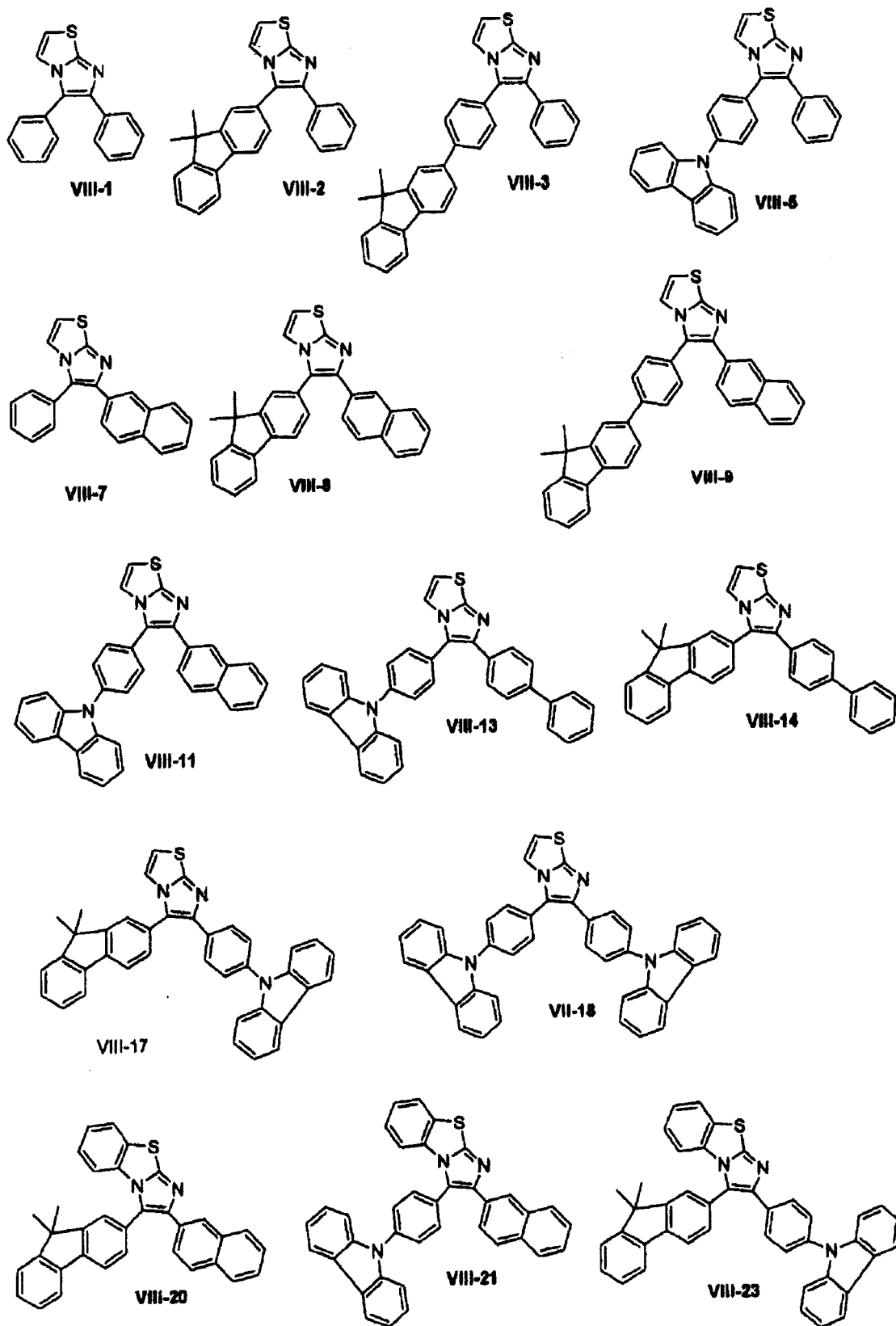


上面式 (7) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。

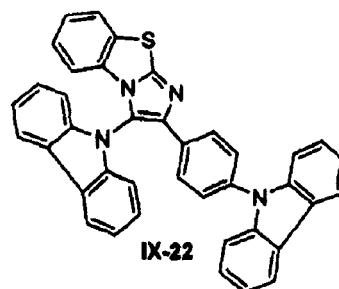
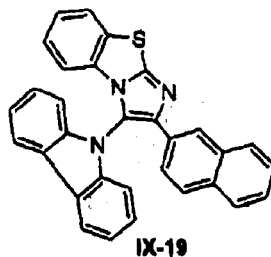
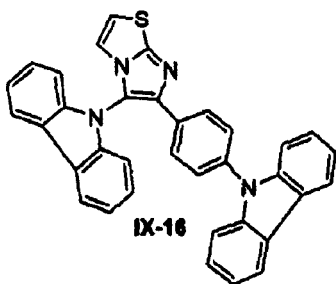
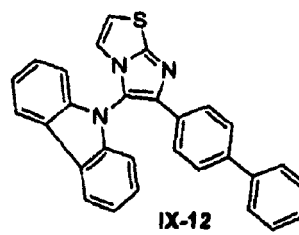
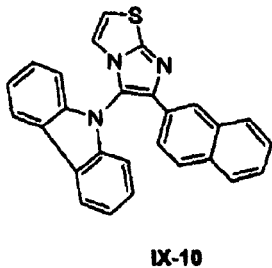
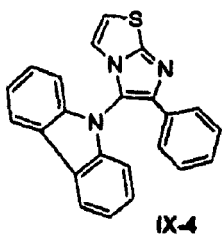


5

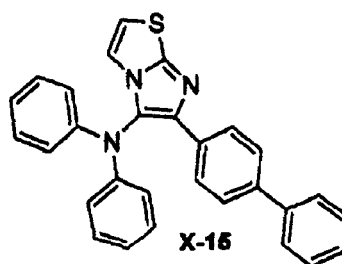
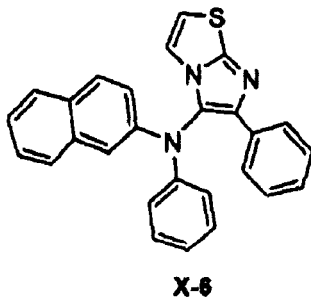
上面式 (8) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。



上面式 (9) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。

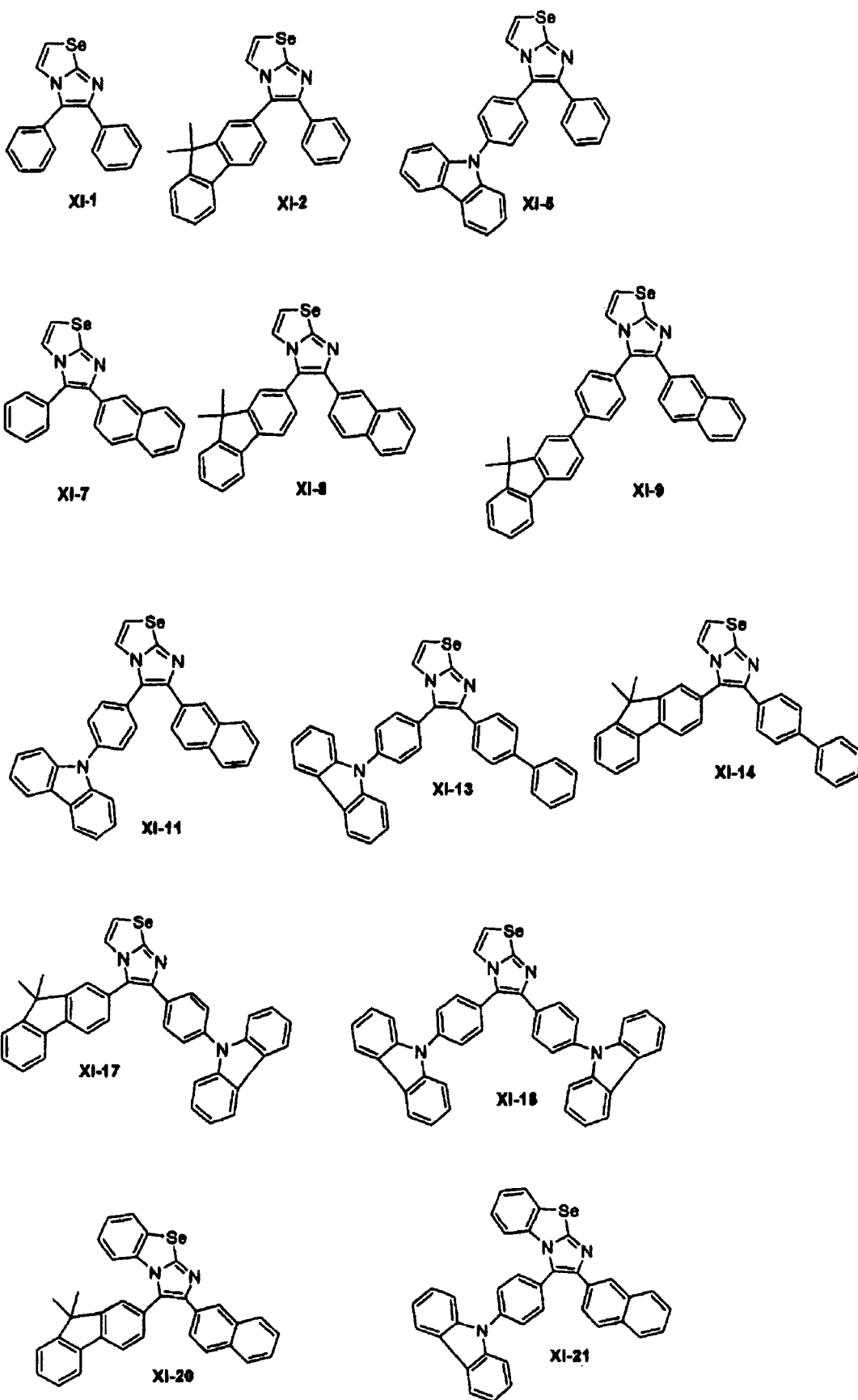


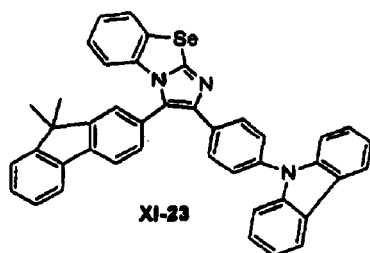
上面式 (10) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。



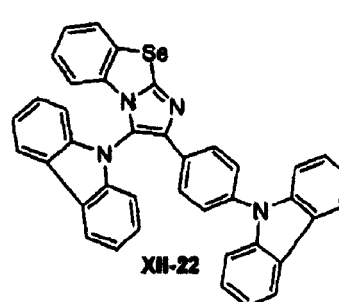
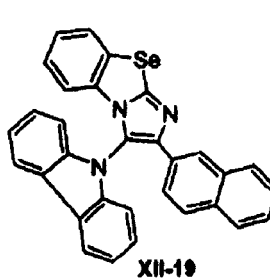
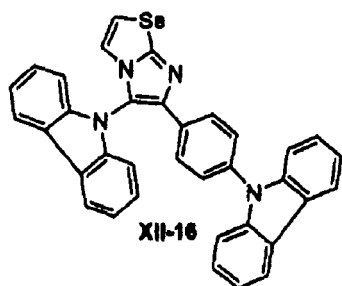
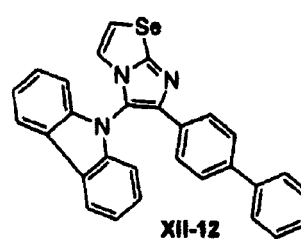
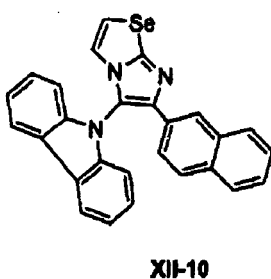
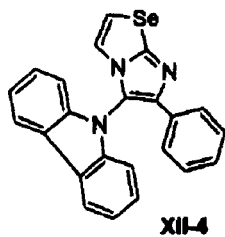
5

上面式 (11) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。

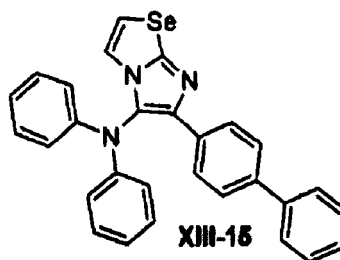
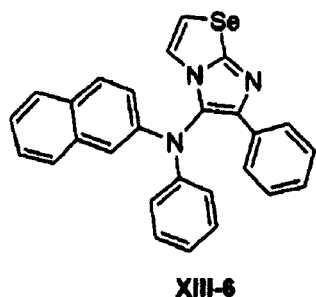




上面式 (12) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。



5 上面式 (13) 化合物的例子包括下面结构式的化合物。

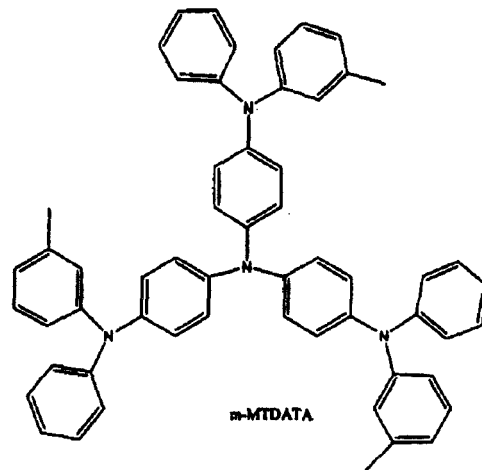
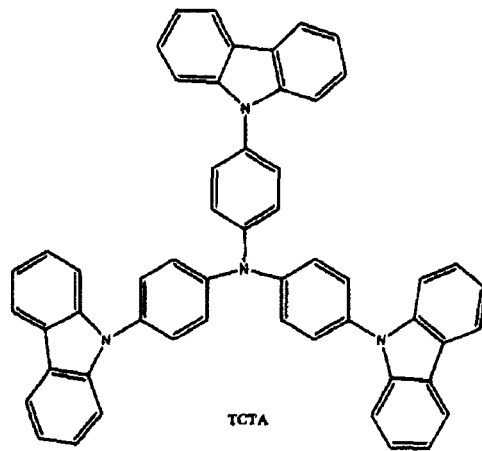


上述本发明的含咪唑环的式 (1) 化合物具有强蓝色光发射和空穴传输特性并能够有效地用作蓝色发光材料和磷光及荧光主体材料。以下将描述用含咪唑环的化合物制成的有机膜制造有机电致发光器件的方法。

10 图 1 是说明典型的有机 EL 显示器件结构的剖面图。如图 1 所示, 通过在基底表面涂敷阳极材料形成阳极。可以使用任何在有机 EL 器件中普通使用的

基底。优选的基底实例包括玻璃基底和透明塑料基底，因为这些基底易处理、防水、并有均匀的表面。阳极材料的实例包括铟锡氧化物 (ITO)、铟锌氧化物 (IZO)、氧化锡 (SnO_2)、氧化锌 (ZnO) 等，它们是透明的并有高电导率。

- 5 用热真空沉积法或旋涂法在阳极上涂敷空穴注入层材料形成空穴注入层 (HIL)。HIL 材料的实例包括但不限于星爆式 (Starburst) 胺 CuPc、TCTA、m-MTDATA、m-MTDAPB 等。



- 10 用热真空沉积法或旋涂法在 HIL 上涂 HTL 材料形成空穴传输层 (HTL)。HIL 材料的实例包括但不限于 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'二胺 (TPD)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基对二氨基联苯 (α -NPD) 等。

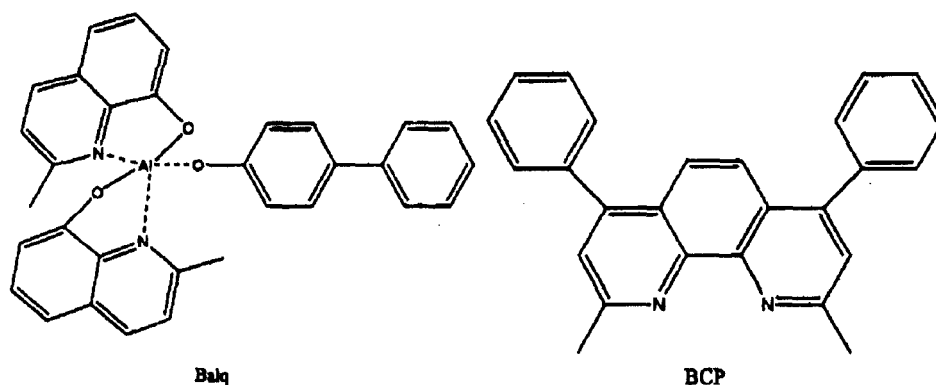
在 HTL 上形成电致发光层 (EML)。可用任何材料制得 EML，例如由上

面的式(1)化合物单独制成或结合掺杂剂制成。在后一种情况中,式(1)化合物作为发射主体,用于举例说明的可一同使用的荧光掺杂剂包括 IDE102、IDE105,它们可以从 Idemitsu Co.购得。用于举例说明的可一同使用的磷光掺杂剂包括 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (绿色),在这里“ppy”是苯基吡啶的缩写,(4,6-F2ppy)₂Irpic (参考文献: Chihaya Adachi 等, Appl.Phys. Lett., 79,2082-2084, 2001), PtOEP[八乙基卟啉合铂(II)]等。

根据所用材料可用任何方法形成 EML,例如,用热真空共沉积法。

相对于 100 重量份 EML 材料(用作主体的式(1)化合物的量加掺杂剂的量),掺杂剂的量可以在 0.1~20 重量份范围,优选 0.5~12 重量份。如果掺杂剂的量少于 0.1 重量份,加掺杂剂的作用就微不足道了;如果掺杂剂的量大于 20 重量份,在磷光和荧光中都会出现不希望的浓度淬灭(concentration quenching)。

通过真空沉积或旋涂在 EML 上形成电子传输层(ETL)。ETL 合适的材料包括但不限于 Alq₃。当 EML 含有磷光掺杂剂时,可以在 EML 上通过热真空沉积另外形成空穴阻挡层(HBL),以防止三重态激子或空穴迁入 ETL。可将任何能够传输电子并比发射化合物有更高离子化电位的材料用于 HBL。HBL 材料的典型例子包括 Balq, BCP 等。



电子注入层(EIL)可以任选地在 ETL 上形成。用于 EIL 材料的例子包括但不限于 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 等。接下来,通过用热真空沉积在 EIL 上涂敷金属形成阴极,以完成有机 EL 器件的制造。适合用于阴极的金属包括 Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In、Mg-Ag 等。透射阴极(transmittive cathode)也可使用 ITO、IZO 等来形成,以制成正面发射器件。如果需要,本发明的包

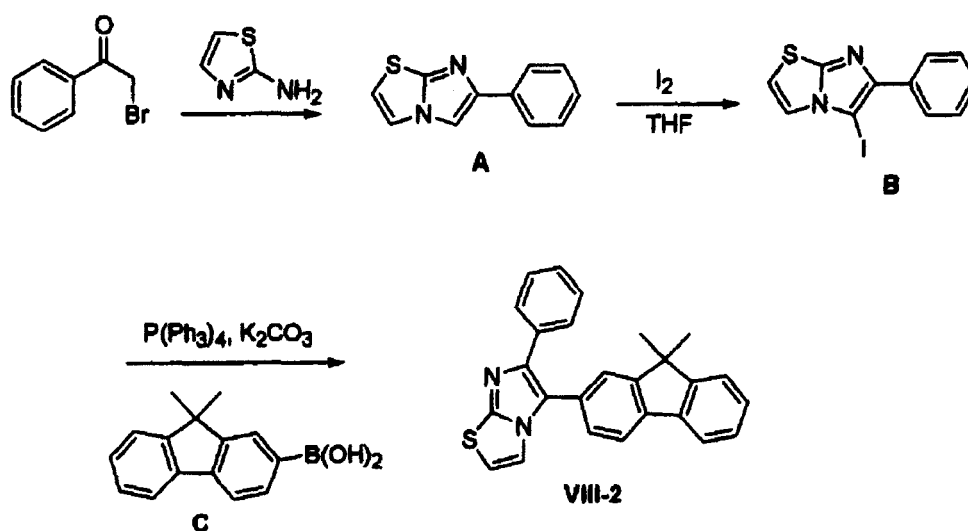
括阳极、HIL、HTL、EML、HBL、ETL、EIL 和阴极的有机 EL 显示器件可有额外的单或双中间层。

参考以下实施来将更详细地描述本发明。下列实施例用于说明性目的，并不意图限制本发明的范围。

5 合成实施例 1: 化合物 (VIII-2) 的合成

按照以下反应图式 (1) 合成化合物 (VIII-2) :

反应图式 (1)



1) 中间体(A)的合成

10 6 g (50 mmol) 的溴苯乙酮溶解于 250 mL 的 DME 中，在该溶液中加入 10 g (50 mmol) 固体 2-氨基噻唑，在室温搅拌 5 小时，回流 12 小时。反应产物减压蒸馏除去溶剂，加入 250 mL 二氯甲烷溶解剩余产物。溶液用 10% 碳酸钠溶液调节溶液 pH 到 pH 10 以分离二氯甲烷相。剩余水相用 200 mL 二氯甲烷萃取二次。收集的有机相用硫酸镁干燥，从干燥的产物中蒸发溶剂，将得到的产
15 品用硅胶柱色谱法纯化，以 84% 的产率得到中间体 (A) 8.4 g。

2) 中间体 (B) 的合成

1g 中间体 (A) 溶解于 15 mL 吡啶中，向其中加入 1.9 g (7.5 mmol) 的碘，在 50°C 搅拌 5 小时。加入饱和草酸溶液终止反应，用 20 mL 二氯甲烷萃取三次。收集有机相并用硫酸镁干燥，从干燥的产物中蒸发溶剂，得到的产品用硅
20 胶柱色谱纯化，以 73% 的产率得到中间体 (B) 1.1 g。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.00 (d, 2H), 7.47-7.42 (m, 7H), 7.37-7.32

(m, 1H), 6.90(s, 1H)

3) 中间体 (C) 的合成

将 1.63 g (6 mmol) 的 2-溴-9, 9'-二甲基芴溶解于 20 mL 的 THF 中, 在 -78 °C 逐滴加入 2.5M 正丁基锂的丁基正己烷 3.2 mL (7.8 mmol), 并搅拌 2 小时。

- 5 将 2mL (18 mmol) 硼酸三甲酯加入到反应溶液中, 在相同温度下搅拌 3 小时, 并进一步在室温搅拌 12 小时。用 12M 盐酸水溶液将调 pH 至 1, 在室温搅拌溶液 2 小时。用 4 M 的 NaOH 溶液调 pH 至 14, 用二乙醚萃取三次, 每次 50mL。收集的有机相用硫酸镁干燥并从干燥的产物中蒸发溶剂, 然后将得到的产品用硅胶柱色谱纯化, 以 72% 的产率得到中间体 (C) 白色固体 1g。

- 10 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.32 (s, 2H), 7.91-7.90 (m, 2H), 7.51 (s, 1H), 7.39 (s, 2H), 1.63(s, 6H)

4) 化合物 (VIII-2) 的合成

- 将 90 mg (0.276 mmol) 的中间体 (B) 和 73 g (0.276 mmol) 的中间体 (C) 溶解于 3mL 的 THF 中, 依次加入 7 mg (0.005 mmol) 的四(三苯基膦)合钯 (tetrakis(triphenylphosphine)palladium) 和 190 mg (1.38 mmol) K_2CO_3 的 3mL 蒸馏水溶液, 在 75 °C 搅拌 12 小时。反应溶液用乙酸乙酯萃取三次, 每次 5 mL。收集的有机相用硫酸镁干燥, 从干燥的产物中蒸发溶剂, 然后将得到的产品用硅胶柱色谱纯化, 以 95% 的产率得到化合物 (VIII-2) 100 mg。用 $^1\text{H NMR}$ 鉴定化合物的结构。

- 20 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 7.80(d, 1H), 7.75(dd, 1H), 7.66(dd, 2H), 7.48-7.42(m, 4H), 7.37-7.34(m, 2H), 7.27-7.21(m, 3H), 6.84(d, 1H), 1.44 (s, 6H)

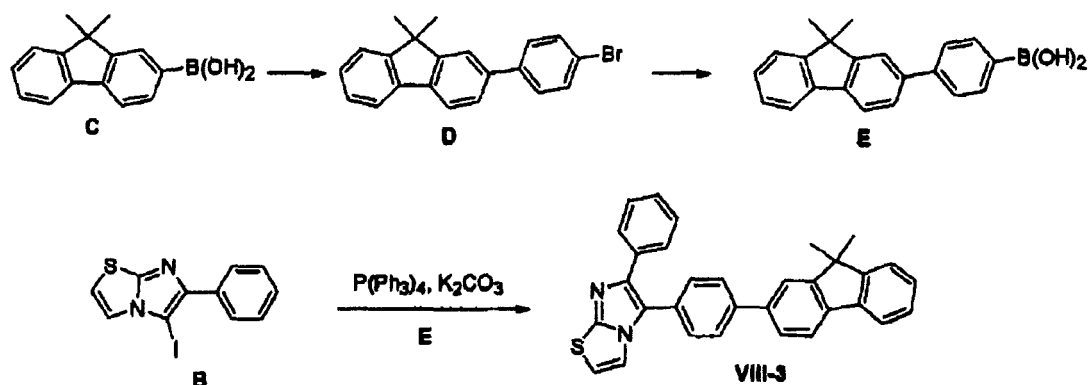
将在合成实施例 1 中得到的化合物 (VIII-2) 用 CHCl_3 稀释至 0.2 mM 用于 UV 测定。结果显示, 化合物 (VIII-2) 在 327.5nm 有最大吸收峰 (见图 2)。

- 25 将化合物 (VIII-2) 用 CHCl_3 稀释至 10 mM 测定其 PL 特性, 结果显示, 化合物 (VIII-2) 在 423nm 有最大发射峰 (见图 2)。在 NTSC 色度坐标系中, 该化合物在这个波长的色纯度是 $\text{CIE}(x, y): 0.1959, 0.0907$ 。

合成实施例 2: 化合物 (VIII-3) 的合成

按照以下反应图式 (2) 合成化合物 (VIII-3)

- 30 反应图式 (2)



1) 中间体 (D) 的合成

将 100mg (0.42 mmol) 的中间体 (C) 和 250mg (1.05 mmol) 的 1,4-二溴苯溶解于 5mL 的 THF 中, 依次加入 10 mg (0.008 mmol) 的四(三苯基磷)合铯和 580 mg (4.2 mmol) 碳酸钾在 3mL 蒸馏水中的溶液, 在 75°C 搅拌 12 小时。反应溶液用乙酸乙酯萃取三次, 每次 10mL。收集的有机相用硫酸镁干燥, 从干燥的产物中蒸发溶剂, 得到的产品用硅胶柱色谱纯化, 以 67% 的产率得到中间体 (D) 100mg。用 1H NMR 鉴定中间体 (D) 的结构。

1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 7.78(s, 1H), 7.75-7.73(m, 1H), 7.60-7.55 (m, 3H), 7.54-7.50(m, 3H), 7.46-7.43(m, 1H), 7.37-7.31 (m, 2H), 1.53 (s, 6H)

2) 中间体 (E) 的合成

560 mg (1.6 mmol) 的中间体 (D) 溶解于 10mL 的 THF 中, 在 -78°C 滴加 2.5M 正丁基锂的丁基正己烷溶液 0.85 mL (2.08 mmol), 并搅拌 2 小时。将 0.45 mL (4 mmol) 硼酸三甲酯加入到反应溶液中, 在相同温度下搅拌 3 小时, 进一步在室温搅拌 12 小时。用 12 M 的盐酸水溶液调 pH 至 1 后, 在室温搅拌溶液 2 小时, 之后用 4 M NaOH 溶液调 pH 至 14, 用乙醚萃取处理三次, 每次 50 mL。收集的有机相用硫酸镁干燥, 从干燥产物中蒸发溶剂, 然后用硅胶柱色谱纯化产品, 以 77% 的产率得到中间体 (E) 白色固体 390 mg。

3) 化合物 (VIII-3) 的合成

以与化合物 (VIII-2) 合成的相同方式使 90 mg (0.276 mmol) 的化合物 (B) 和 95 mg (0.276 mmol) 的中间体 (E) 反应, 以 87% 的产率得到化合物 (VIII-3) 112mg。用升华和纯化设备, 在 1 兆氮气气氛中于 300°C 将该化合物升华和纯化, 得到白

色固体化合物。用 ^1N NMR 鉴定该化合物的结构。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 7.81 (d, 1H), 7.77-7.74 (m, 3H), 7.71-7.67 (m, 3H), 6.64 (dd, 1H), 7.56-7.52 (m, 2H), 7.48-7.44 (m, 2H), 7.37-7.28 (m, 4H), 7.27-7.24 (m, 1H), 6.83 (d, 1H), 1.56 (s, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz)
5 δ (ppm) 154.4, 153.9, 149.1, 143.7, 141.3, 139.3, 138.9, 138.7, 134.5, 129.4, 129.2, 128.3, 127.8, 127.6, 127.4, 127.2, 127.1, 126.0, 122.6, 122.5, 121.2, 120.4, 120.2, 117.5, 112.5, 46.9, 27.3

将合成实施例 2 中得到的化合物 (VIII-3) 用 CHCl_3 稀释到 0.2 mM 用于 UV 测定, 如结果所示, 化合物 (VIII-3) 在 326.5nm 有最大吸收峰。将化合物 (VIII-3) 用 CHCl_3 稀释到 10 mM, 在 326.5nm 测定其 PL 特性, 结果是, 最大发射峰在 418nm (见图 3)。在 NTSC 色度坐标系中, 该化合物在这个波长的色纯度是 CIE(x, y): 0.1664, 0.0562。

把由化合物 (VIII-3) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 以 15:1 (重量) 的比例溶解, 所得到的溶液旋涂于玻璃基底 (1.0T, 50mm \times 50mm) 上形成薄膜, 测定膜的 PL 特性, 结果是, 最大的发射峰出现在 425nm (见图 4)。在 NTSC 色度坐标系中, 所述膜在这个波长的色纯度是 CIE(x, y): 0.1594, 0.0264。用作为荧光主体的化合物 (VIII-3) 与 5% (重量) 的作为蓝色荧光掺杂剂的 IDE 105 (购自 Idemitsu Co.) 的混合物涂敷薄膜, 测定薄膜的 PL 特性并与蓝色荧光主体 IDE 140 (购自 Idemitsu Co.) 的 PL 特性比较 (见图 5)。在 444nm, 化合物 (VIII-3) 有比 IDE 140 大得多的最大吸收峰。

用 AC-2 (UV 吸收光谱和离子化电位测定系统) 测定的结果显示, HOMO (最高占据分子轨道) 能级是 5.79 eV, LUMO (最低占据分子轨道) 能级是 2.64 eV。

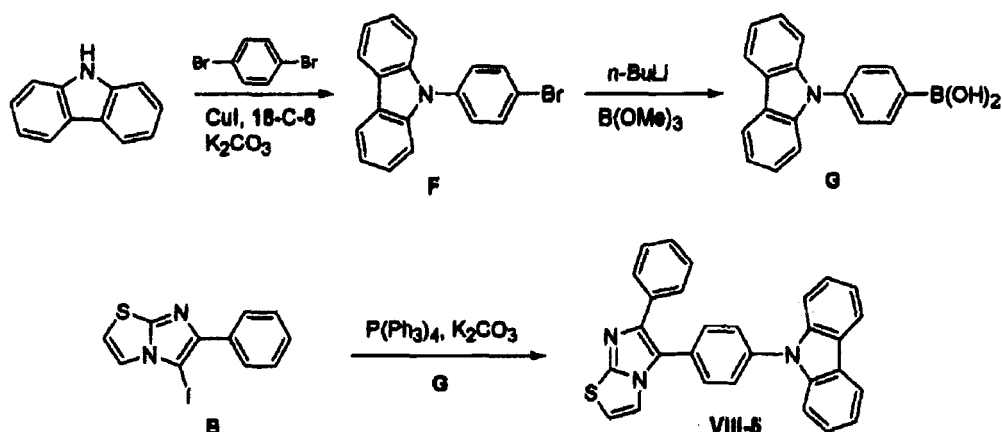
用化合物 (VIII-3) 进行热重分析 (TGA) 和差示扫描量热法 (DSC) 测定。热分析在 N_2 气氛中进行, 在室温到 600 $^\circ\text{C}$ 的温度范围以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度进行 TGA, DSC 进行的温度范围为从室温到 400 $^\circ\text{C}$ 。

结果显示, 化合物 (VIII-3) 的 T_d 为 278 $^\circ\text{C}$, T_g 为 107 $^\circ\text{C}$ 以及 T_m 为 194 $^\circ\text{C}$ (见图 6 和图 7)。

合成实施例 3: 化合物 (VIII-5) 的合成

按照以下反应图式 (3) 合成化合物 (VIII-5)

反应图式 (3)



1) 中间体 (F) 的合成

将 335 mg (2 mmol) 的吲唑, 1.2 g (5 mmol) 的 1,4-二溴苯, 76 mg (0.4 mmol) 的 CuI, 1.1 g (8 mmol) 的 K_2CO_3 和 10mg (0.04 mmol) 的 18-冠-6 溶解于 5mL 的 DMPU[1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-(1H)-咪唑酮]中, 在 170 °C 加热 8 小时。冷却至室温, 过滤出固体反应产物, 将少量的氨水加入滤液, 随后用乙醚洗三次, 每次 10mL。洗过的二乙醚相在减压下用 $MgSO_4$ 干燥得到粗品, 用硅胶柱色谱纯化粗品, 以 75% 的产率得到中间体 (F) 固体 480 mg。

1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.12 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.43-7.34 (m, 6H), 7.30-7.26 (m, 2H)

中间体 (G) 的合成

将 200 mg (0.62 mmol) 的中间体 (F) 溶解于 3mL 的 THF 中, 在 -78 °C 滴加 2.5M 正丁基锂的丁基正己烷溶液 0.325 mL (0.806 mmol), 搅拌 2 小时。将 0.2 mL (1.86 mmol) 的硼酸三甲酯加到反应溶液中, 在相同温度下搅拌 3 小时, 再在室温搅拌 12 小时。将溶液用 12M 的盐酸水溶液调 pH 至 1, 所述溶液在室温搅拌 2 小时, 之后用 4M 的 NaOH 溶液调 pH 至 14, 每次用 50 mL 的二乙醚萃取三次。收集的有机相用硫酸镁干燥并从干燥产物中蒸发溶剂, 然后用硅胶柱色谱纯化产品, 以 81% 的产率得到中间体 (G) 白色固体 145mg。

化合物 (VIII-5) 的合成

使 28mg (0.087 mmol) 的中间体 (B) 和 25mg (0.087 mmol) 的中间体 (G) 以与化合物 (VIII-2) 合成的相同方式反应, 以 71% 的产率得到化合物 (VIII-5) 27mg, 用 1H NMR 鉴定该化合物的结构。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.16 (d, 2H), 7.72-7.68 (m, 6H), 7.55-7.50 (m, 3H), 7.47-7.43 (m, 2H), 7.38-7.28 (m, 5H), 6.88 (d, 1H)

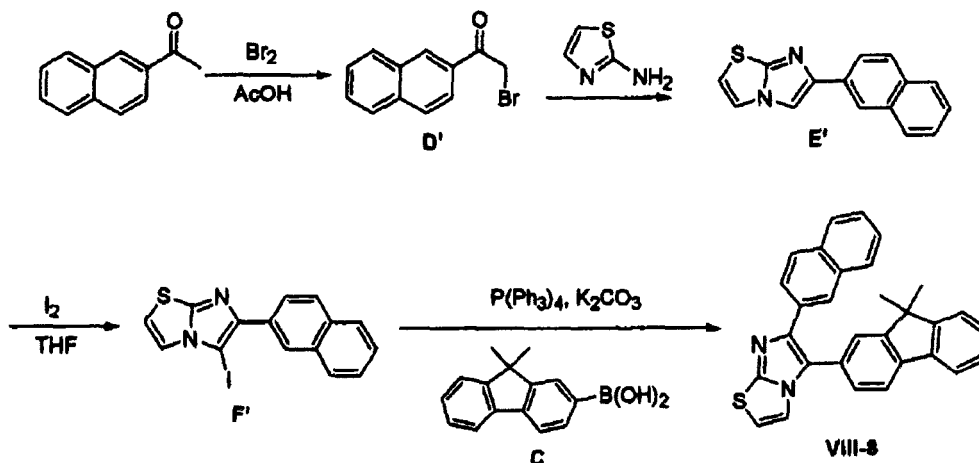
将合成实施例3中得到的化合物(VIII-5)用 CHCl_3 稀释成0.2 mM用于UV光谱测定,结果显示,化合物(VIII-5)在323.5nm有最大吸收峰。

- 5 化合物(VIII-5)用 CHCl_3 稀释成10 mM,在323.5nm测定其PL特性。结果是,化合物(VIII-5)在417nm有最大发射峰(见图8)。在NTSC色度坐标系中,化合物(VIII-5)在这个波长的色纯度是 $\text{CIE}(x, y): 0.1981, 0.1183$ 。

合成实施例4: 化合物(VIII-8)的合成

按照以下反应图式(4)合成化合物(VIII-8)

10 反应图式(4)



1) 中间体(D')的合成

- 15 将17g (100 mmol)乙酰苯溶解在300mL的 CCl_4 中,冷却至室温,加入催化量的无水HCl,滴加100 mmol的溴,在相同温度下搅拌3小时,再在室温搅拌至溴的颜色消失,随后,用冰水洗三次。洗过的 CCl_4 相用硫酸镁干燥,然后在减压下得到粗品。粗品用己烷重结晶,以80%的产率得到中间体(D')固体19.9g。

2) 中间体(E')的合成

- 20 将249 mg (1 mmol)的中间体(D')溶解于5mL的DML中,将0.1g (1 mmol)固体2-氨基噻唑加到溶液中,在室温搅拌5小时,并回流12小时。在减压下蒸馏反应物除去溶剂,加250 mL二氯甲烷溶解残留物。用10%的碳酸钠溶液调溶液的pH至10,以分离二氯甲烷相。剩余水相用10mL二氯甲烷萃取二次,

收集的有机相用硫酸镁干燥并从干燥物中蒸发溶剂，用硅胶柱色谱纯化产品，以87%的产率得到中间体(E') 218mg。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.37 (s, 1H), 7.89-7.80 (m, 5H), 7.48-7.40 (m, 3H), 6.81 (d, 1H)

5 中间体(F')的合成

将200mg (0.8 mmol)的中间体(E')溶解于4mL的吡啶中，将300mg (1.2 mmol)碘滴加其中，在50°C搅拌5小时，加入饱和草酸溶液终止反应。用5 mL二氯甲烷萃取三次。收集的有机相用硫酸镁干燥并从干燥物中蒸发溶剂，然后用硅胶柱色谱纯化产品，以50%的产率得到中间体(F') 150mg。

10 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.48 (s, 1H), 8.14 (dd, 1H), 7.93-7.81 (m, 3H), 7.49-7.45 (m, 3H), 6.93 (d, 1H)

化合物(VIII-8)的合成

20mg (0.053 mmol)的中间体(F)和14mg (0.053 mmol)的中间体(C)以如化合物(VIII-2)合成的相同方式反应，以75%的产率得到化合物(VIII-8) 18mg，
15 用 $^1\text{H NMR}$ 鉴定该化合物的结构。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.25 (s, 1H), 7.83 (d, 1H) 7.78-7.67 (m, 5H), 7.54-7.37 (m, 8H), 6.86 (d, 1H), 1.43 (s, 6H)

将合成实施例4中得到的化合物(VIII-8)用 CHCl_3 稀释成0.2 mM用于UV光谱测定，结果显示，化合物(VIII-8)在328.5nm处有最大吸收峰。

20 化合物(VIII-8)用 CHCl_3 稀释成10 mM，在328.5nm测定其PL特性，如结果所示，化合物(VIII-8)在426nm有最大发射峰(见图9)。在NTSC色度坐标系中，化合物(VIII-8)在这个波长的色纯度是CIE(x, y): 0.1711, 0.0773。

合成实施例5: 化合物(IX-9)的合成

25 将20mg (0.053 mmol)中间体(F')和17mg (0.053 mmol)中间体(G')以与化合物(VIII-2)合成的相同方式反应，以78%的产率得到化合物(IX-9) 20mg，用 $^1\text{H NMR}$ 鉴定该化合物结构。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.25 (s, 1H), 7.83 (d, 1H) 7.78-7.67 (m, 5H), 7.54-7.37 (m, 8H), 6.86 (d, 1H), 1.43 (s, 6H)

30 将合成实施例5中得到的化合物(IX-9)用 CHCl_3 稀释成0.2 mM用于UV光谱测定，结果显示，化合物(IX-9)在327nm处有最大吸收峰。

化合物 (IX-9) 用 CHCl_3 稀释成 10 mM, 在 327 nm 测定其 PL 特性, 如结果所示, 化合物 (IX-9) 在 429nm 有最大发射峰 (见图 10)。在 NTSC 色度坐标系中, 化合物 (IX-9) 在这个波长的色纯度是 $\text{CIE}(x, y): 0.1661, 0.0718$ 。

合成实施例 5: 化合物 (XI-11) 的合成

5 将 20mg (0.053 mmol) 中间体 (F') 和 14mg (0.053 mmol) 中间体 (C') 以与化合物 (VIII-2) 合成的相同方式反应, 以 75% 的产率得到化合物 (XI-11) 18mg, 用 $^1\text{H NMR}$ 鉴定该化合物的结构。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm), 8.24 (s, 1H), 8.17 (d, 2H), 7.84-7.68 (m, 8H), 7.57 (d, 1H), 7.53 (d, 2H), 7.48-7.44 (m, 4H), 7.33 (dd, 2H), 6.92
10 (d, 1H)

将合成实施例 6 中得到的化合物 (XI-11) 用 CHCl_3 稀释成 0.2 mM 用于 UV 光谱测定, 结果显示, 化合物 (XI-11) 在 325.5nm 处有最大吸收峰。

化合物 (XI-11) 用 CHCl_3 稀释成 10 mM, 在 325.5nm 测定其 PL 特性, 如结果所示, 化合物 (XI-11) 在 421nm 处有最大发射峰 (见图 11)。在 NTSC
15 色度坐标系中, 化合物 (XI-11) 在这个波长的色纯度是 $\text{CIE}(x, y): 0.1823, 0.0941$ 。

由上述对溶液和薄膜进行的 PL 特性测定的结果显示, 含咪唑环的化合物在 417-229 nm 范围有最大吸收峰, 在 NTSC 色度坐标系中, 在 x 坐标为 0.15-0.19 范围和 y 坐标为 0.03-0.11 范围, 所述含咪唑环的化合物有高色纯度 $\text{CIE}(x, y)$ 。

20 实施例 1

具有 $10 \Omega/\text{cm}^2$ 电阻的钢锡氧化物 (ITO) 基底 (购自 Coming Co.) 作为阳极, 在阳极上真空沉积 IDE 406 (购自 Idemitsu Co.) 至 600 Å 厚度形成空穴注入层。接下来, 在空穴注入层上真空沉积 IDE 320 (购自 Idemitsu Co.) 至 300 Å 厚度形成空穴传输层。在空穴传输层上真空沉积由化合物 (VIII-2) 和 IDE 105
25 (购自 Idemitsu Co.) 90:10 (重量比) 的混合物至 300 Å 厚度形成电致发光层。

接下来, 在电致发光层上真空沉积 Balq 至 50 Å 厚度形成空穴阻挡层。在空穴阻挡层上真空沉积 Alq3 至 200 Å 厚度形成电子传输层。用真空沉积法在电子传输层上依次沉积 LiF 至厚度 10 Å 和 Al 至厚度 3000 Å 形成阴极, 从而制得完整的有机 EL 显示器件。
30

测定了实施例 1 制得的有机 EL 显示器件的亮度、效率、驱动电压和色纯度，结果发现，所述有机 EL 显示器件的亮度、效率、驱动电压和色纯度等性能都已得到改善。

5 如上所述，本发明的含咪唑环的上面所述的式 (1) 化合物可单独或与掺杂剂结合使用作为有机薄膜材料，例如电致发光层材料。此外，可用含咪唑环的化合物的有机膜制造改善了亮度、效率、驱动电压和色纯度的有机 EL 显示器件。

10 虽然本发明用示范性实施方案进行了特别的描述和图示，但应该理解在不偏离下列权利要求所限定的本发明的精神与范围的情况下，本领域普通技术人员可对其进行各种形式和细节上的改变。

阴极
EIL
ETL
HBL
EML
HTL
HIL
阳极
基底

图 1

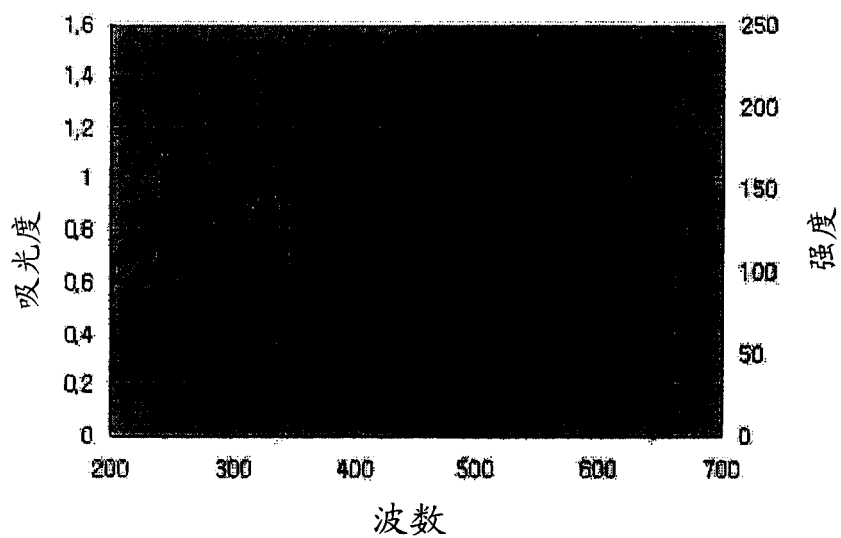


图 2

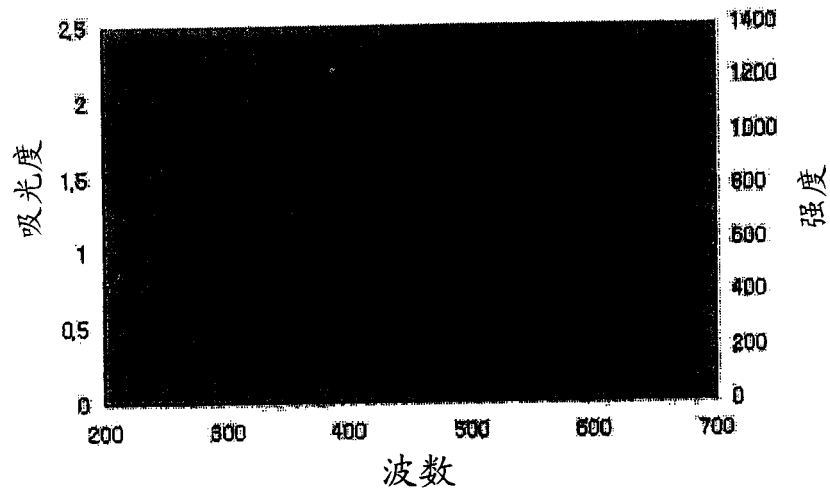


图 3

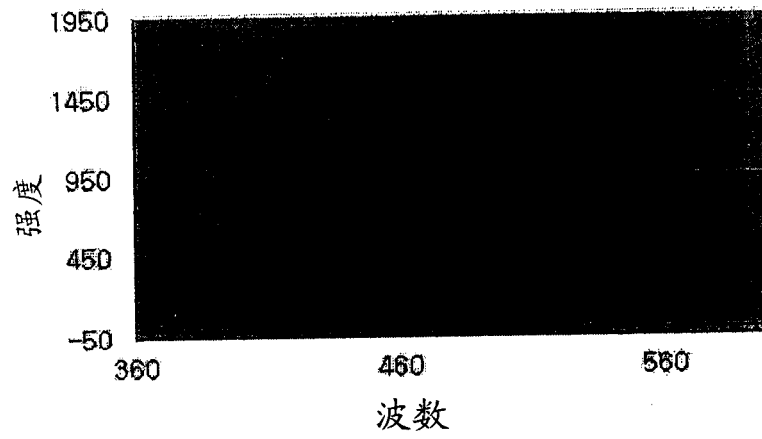


图 4

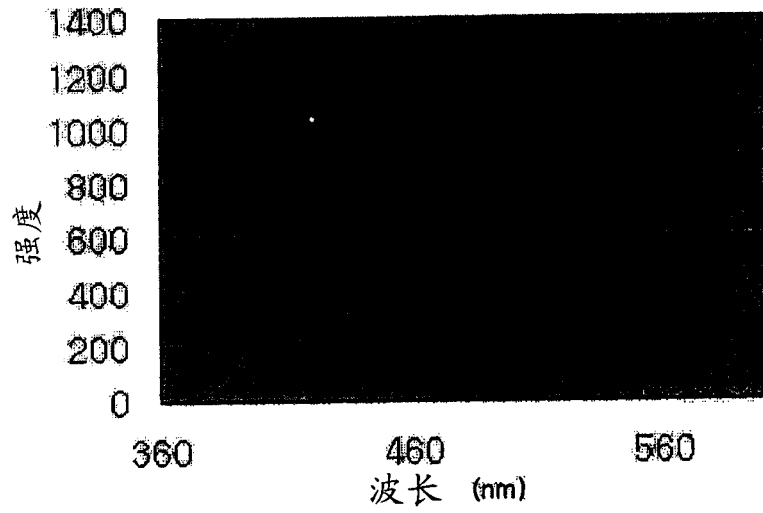


图 5

样品: 8DL8H-7 (N2)
大小: 3.2420 mg
方法: klm
备注: N2/100ml

TGA

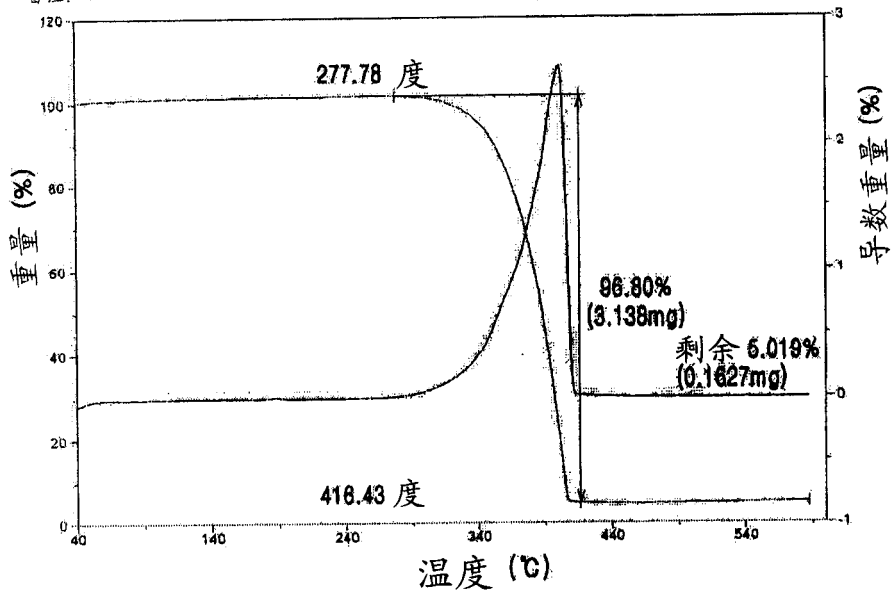


图 6

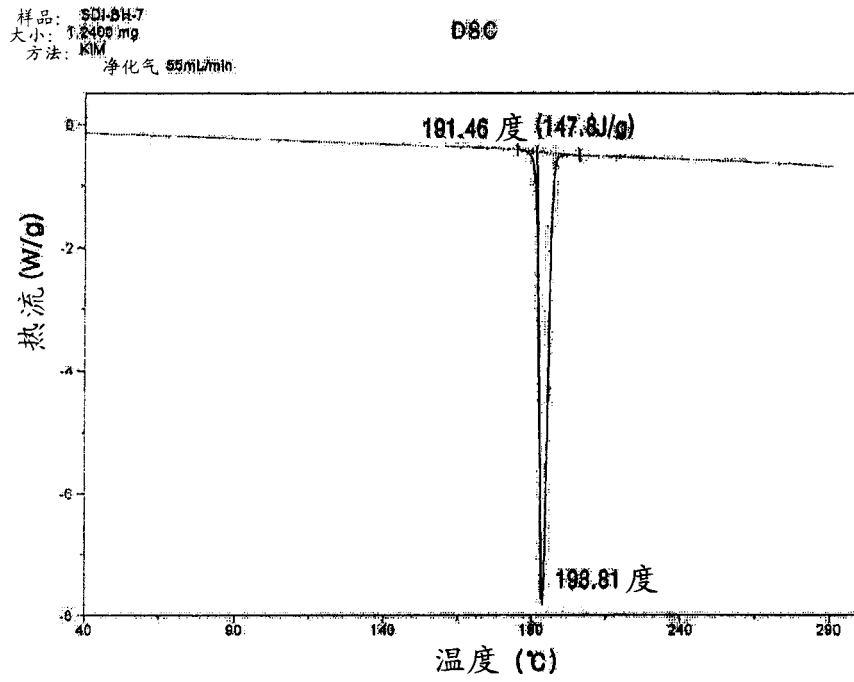


图 7

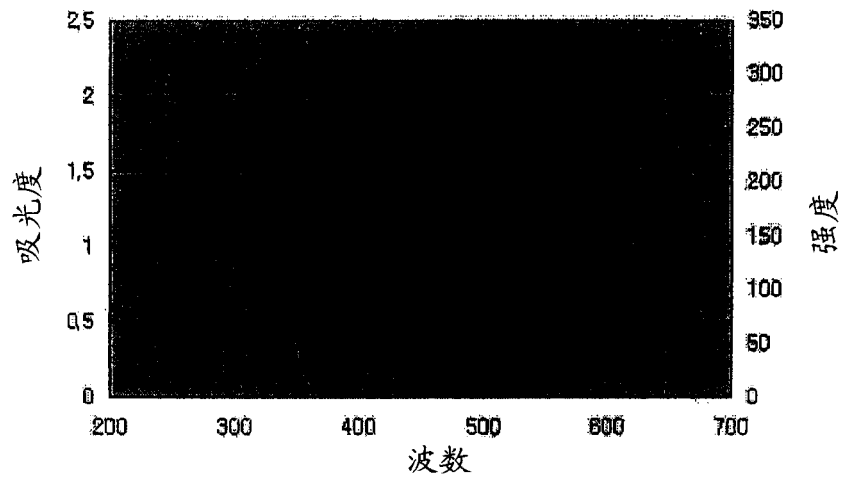


图 8

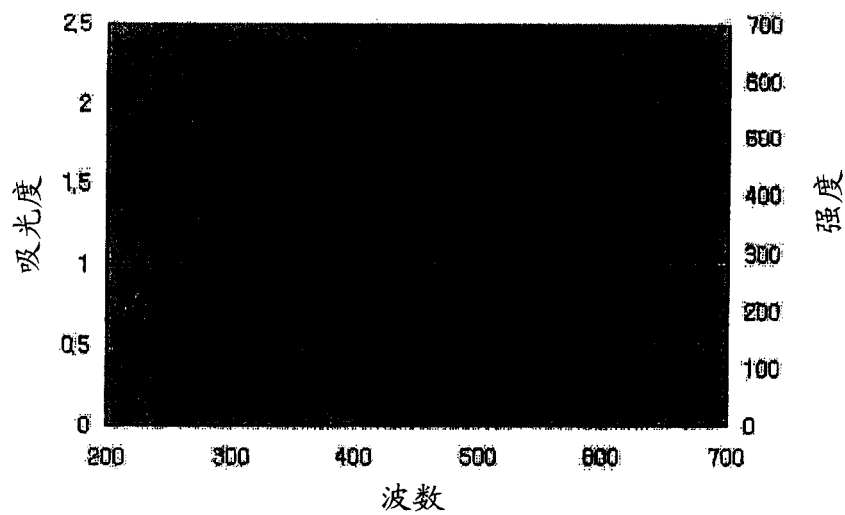


图 9

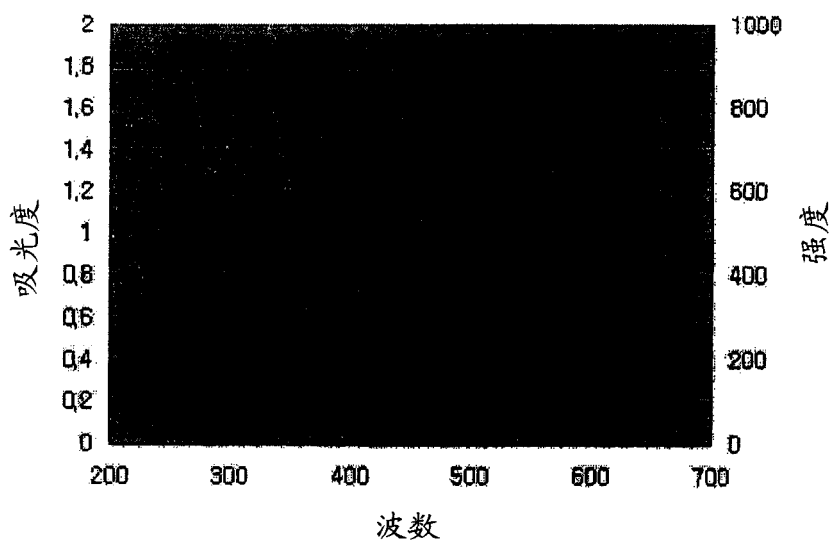


图 10

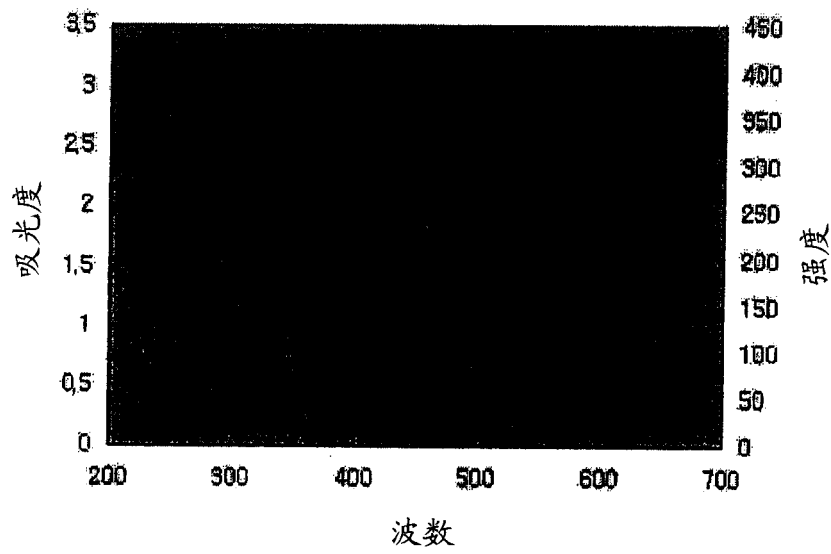


图 11

专利名称(译)	含有咪唑环的化合物和有机电致发光显示器件		
公开(公告)号	CN1637000A	公开(公告)日	2005-07-13
申请号	CN200410092164.8	申请日	2004-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	李锡宗 金荣国 黄哲焕 梁承珏 金喜妍 都永洛 宋主翰		
发明人	李锡宗 金荣国 黄哲焕 梁承珏 金喜妍 都永洛 宋主翰		
IPC分类号	H01L51/50 C07D498/04 C07D513/04 C07D517/04 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14 C07D487/04		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D513/04 C09K11/06 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/104 C09K2211/1044 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	关立新 庞立志		
优先权	1020030069702 2003-10-07 KR		
其他公开文献	CN1637000B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供了一种含咪唑环的化合物及使用了该化合物的有机电致发光(EL)显示器件。含咪唑环的化合物可以被单独或与掺杂剂一起作为例如电致发光层的有机膜材料使用。使用了由含咪唑环的化合物制成的有机膜的有机EL器件改善了亮度、效率、驱动电压和色纯度特性。



...(1)