



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103189469 A

(43) 申请公布日 2013.07.03

(21) 申请号 201180051960.5 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2011.08.26 C09K 11/06(2006.01)
(30) 优先权数据 C07D 209/70(2006.01)
10-2010-0083318 2010.08.27 KR C07D 491/02(2006.01)
10-2011-0083247 2011.08.22 KR C07D 495/02(2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 C07F 7/02(2006.01)
2013.04.26 H01L 51/54(2006.01)
H01L 27/32(2006.01)
(86) PCT申请的申请数据
PCT/KR2011/006314 2011.08.26
(87) PCT申请的公布数据
W02012/026780 EN 2012.03.01
(71) 申请人 罗门哈斯电子材料韩国有限公司
地址 韩国忠清南道
(72) 发明人 慎孝壬 李秀镛 安熙春 金荣信
徐美兰 赵英俊 权赫柱 李暻周
金奉玉
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 项丹

权利要求书13页 说明书47页

(54) 发明名称

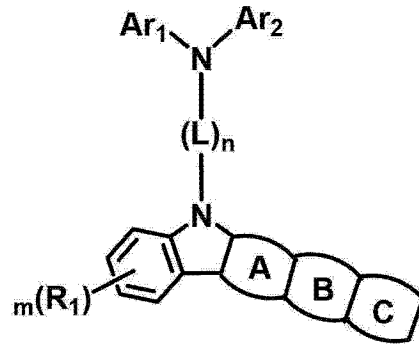
新有机电致发光化合物和使用该化合物的有
机电致发光器件

(57) 摘要

提供了新的有机电致发光化合物和使用该化
合物的有机电致发光器件。因为使用有机电致发
光化合物作为空穴传输材料或者空穴注入材料
的有机电致发光器件具有优良的发光效率和优异
的使用寿命特性,它被用于制造具有更好运行寿
命以及由于功率效率的提升所导致的能耗减少的
OLED 器件。

1. 一种由如下化学式 1 表示的有机电致发光化合物：

化学式 1



其中, 环 A 和环 C 独立地表示 ;

环 B 表示 ;

X_1 和 X_2 独立地表示 CR_3 或 N ;

Y_1 和 Y_2 独立地表示化学键、-O-、-S-、-C($R_{11}R_{12}$)-、-Si($R_{13}R_{14}$)- 或者 -N(R_{15})-, 仅排除 Y_1 和 Y_2 都是化学键的情况 ;

R_1 至 R_3 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、氰基、硝基或羟基, 并且当具有两个或更多个 R_1 或 R_2 时, 它们相互连接形成环结构 ;

L 表示取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基或者取代或未取代的 (C2-C30) 杂亚芳基, 并且当具有两个或更多个 L 时, 它们相互连接形成环结构 ;

Ar_1 和 Ar_2 独立地表示取代或未取代的 ;

Y_3 和 Y_4 独立地表示化学键、-O-、-S-、-C($R_{16}R_{17}$)-、-Si($R_{18}R_{19}$)- 或者 -N(R_{20})-, 仅排除 Y_3 和 Y_4 都是化学键的情况 ;

R_{11} 至 R_{20} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基, 或者它们可分别通过具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基或者具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基与相邻取代基连接形成脂环、单环或多环芳环 ;

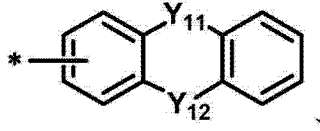
m 和 n 独立地表示 0-4 的整数, 当 m 和 n 是大于或等于 2 的整数时, 每个 R_1 和 L 可相同或不同 ;

p 表示 0-2 的整数, 当 p=2 时, 每个 R_2 可相同或不同 ; 以及

所述杂环烷基、杂芳基和杂亚芳基包含一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂

原子。

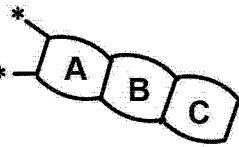
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 L 、 Ar_1 、 Ar_2 以及 R_{11} 至 R_{20} 的取代基可分别被选自下组的一个或多个取代基进一步取代:氘、卤素、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C6-C30) 芳基取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、5-元至 7-元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 5-元至 7-元杂环烷基、(C3-C30) 环烷基、与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、

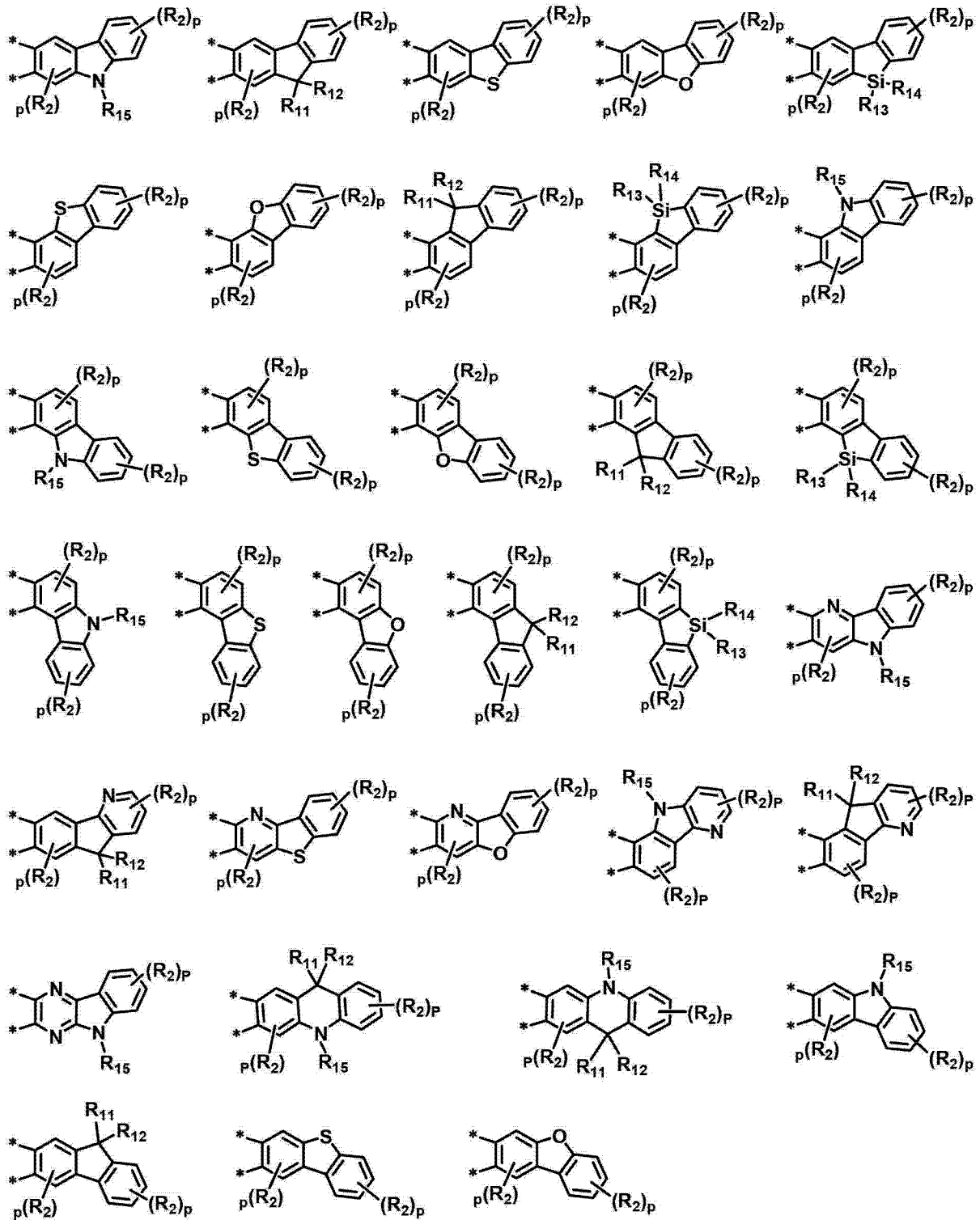


氰基、咪唑基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、 $-OR_{21}$ 、 $-SR_{22}$ 、 $-NR_{23}R_{24}$ 、 $-PR_{25}R_{26}$ 、 $-SiR_{27}R_{28}R_{29}$ 、硝基和羟基,且 Y_{11} 和 Y_{12} 独立地表示化学键、 $-C(R_{31}R_{32})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R_{33})-$,仅排除 Y_{11} 和 Y_{12} 都是化学键的情况;并且 R_{21} 至 R_{29} 以及 R_{31} 至 R_{33} 独立地表示 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C2-C30) 杂芳基或者 (C3-C30) 环烷基。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在于,

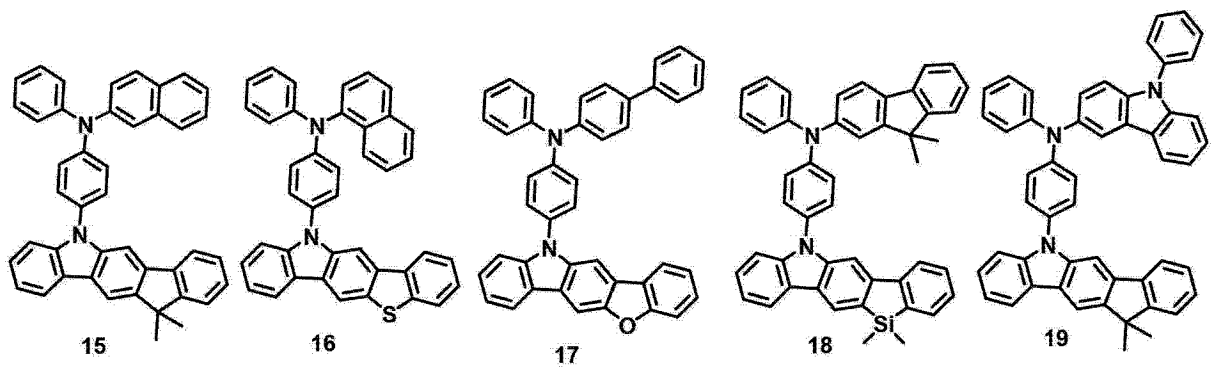
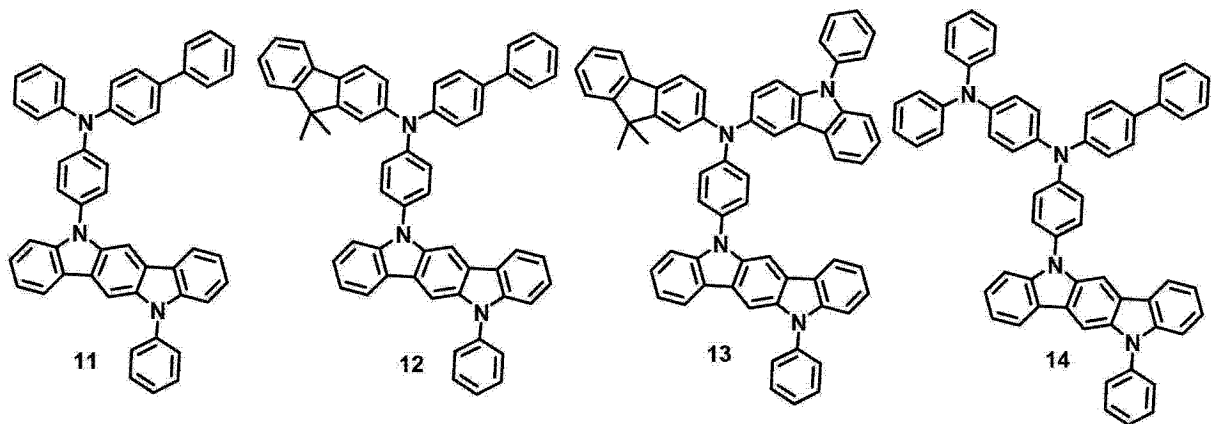
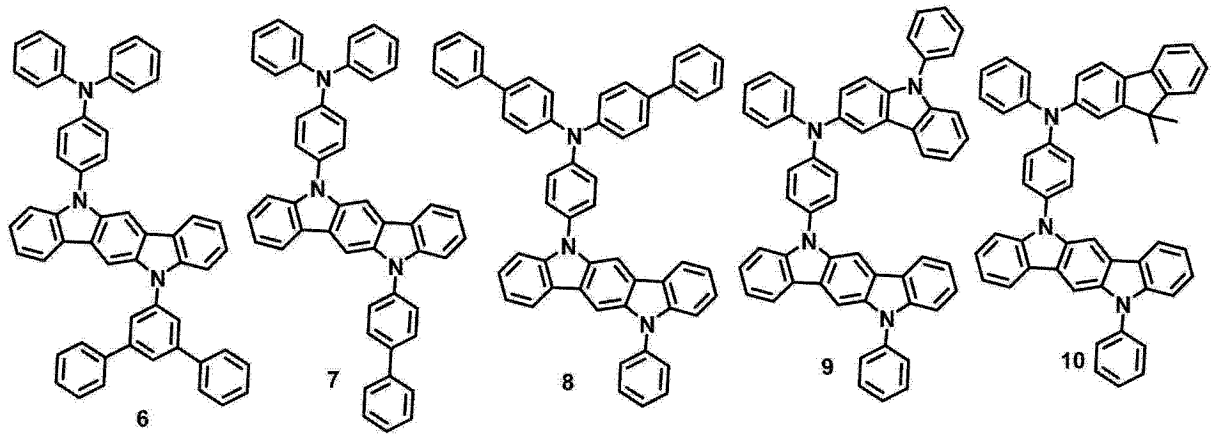
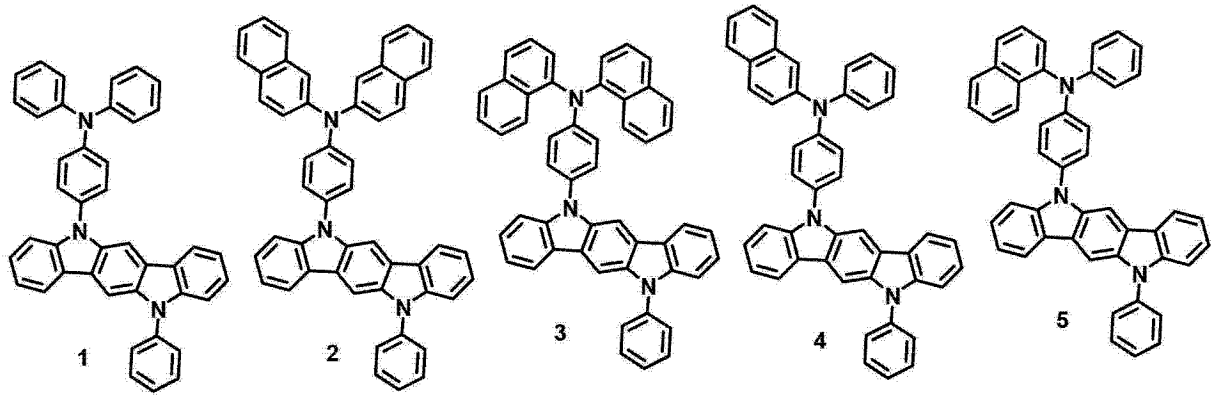
所述化学式 1 的 * 选自以下结构:

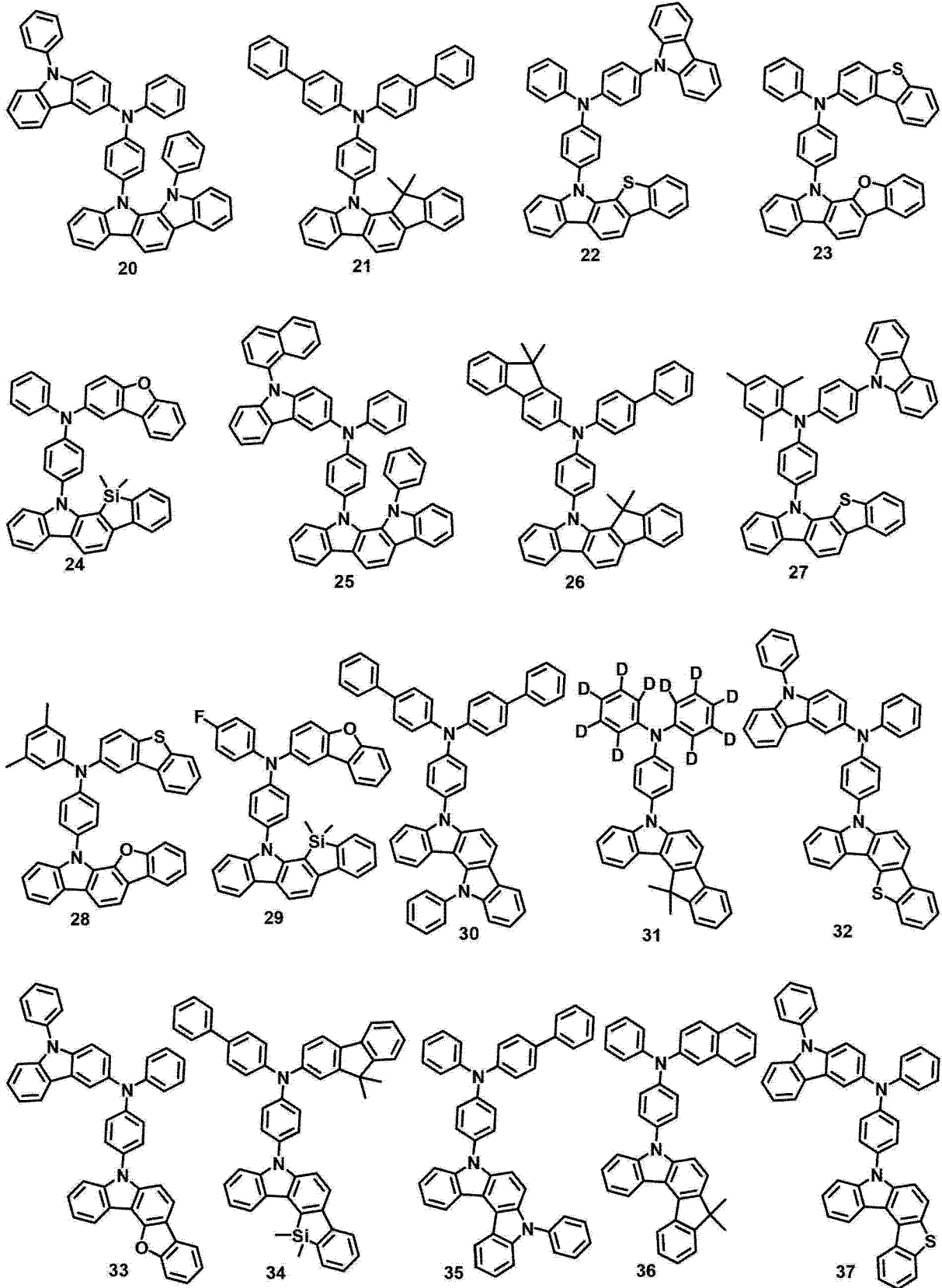


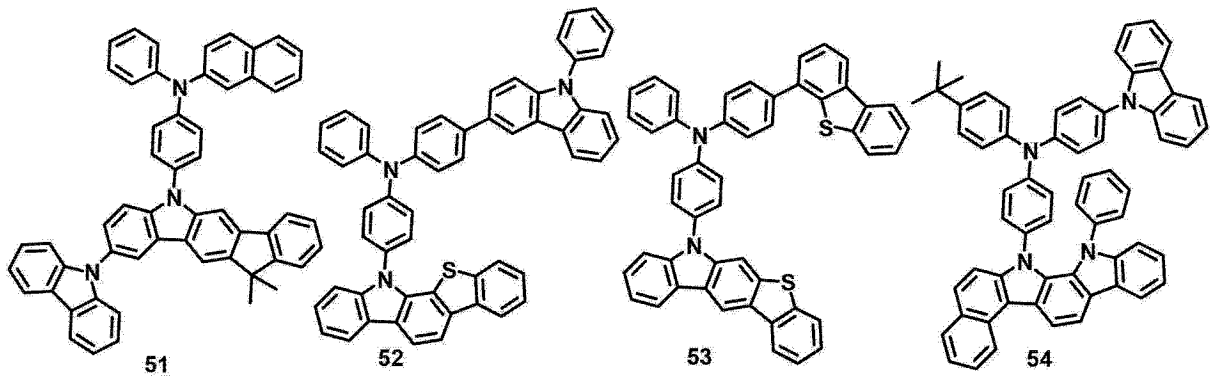
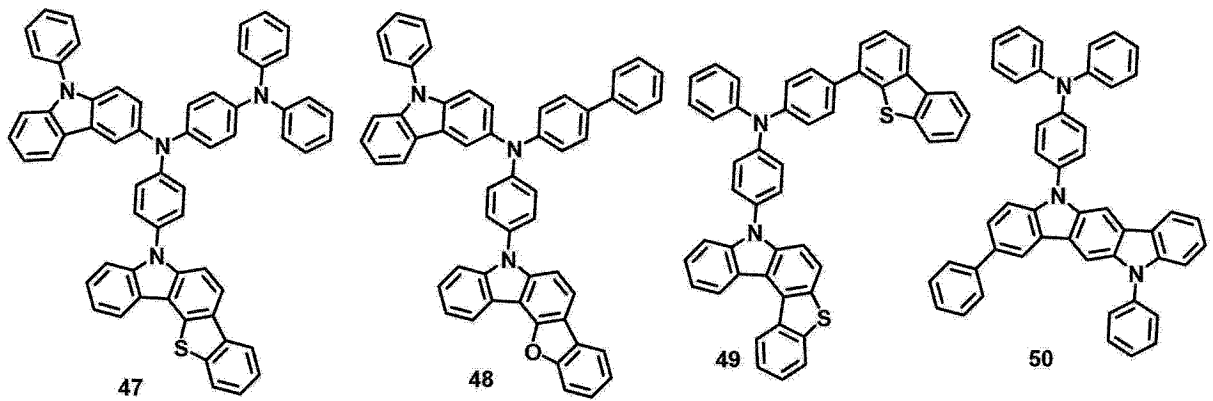
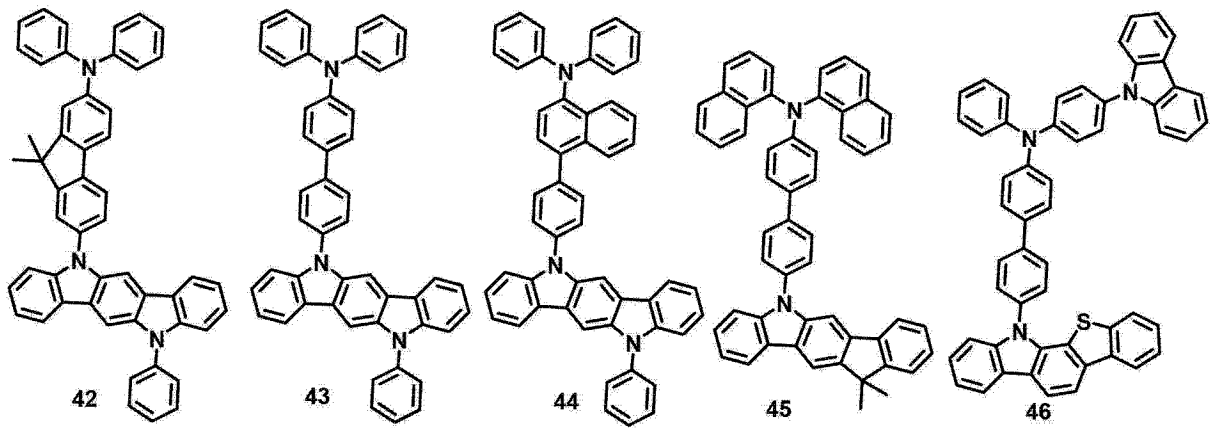
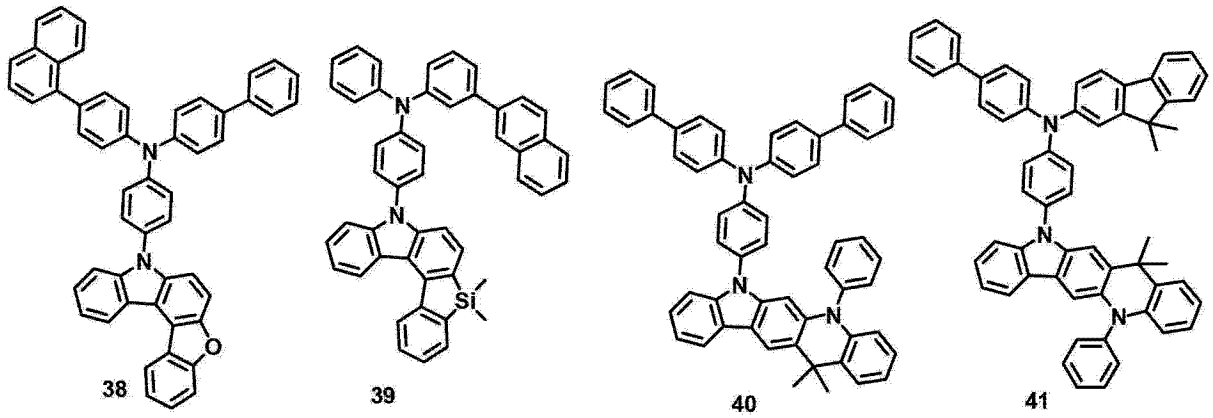


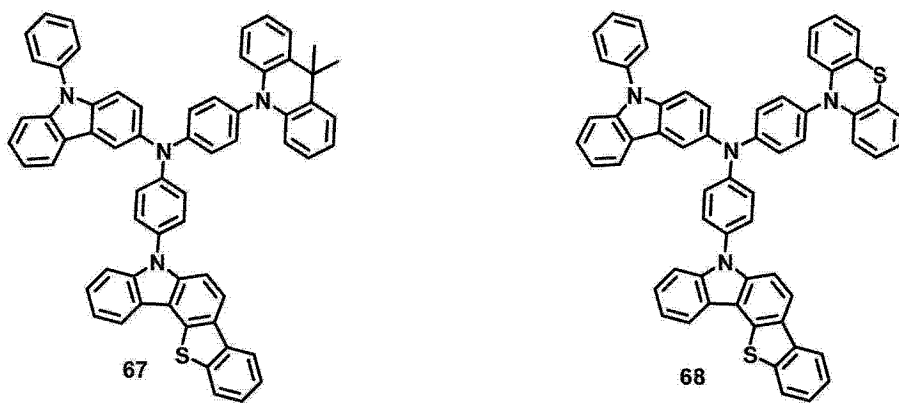
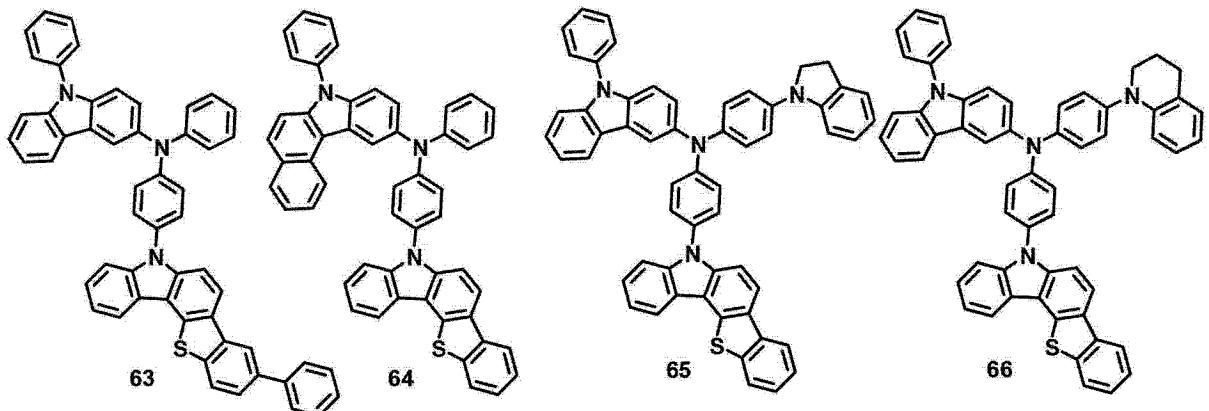
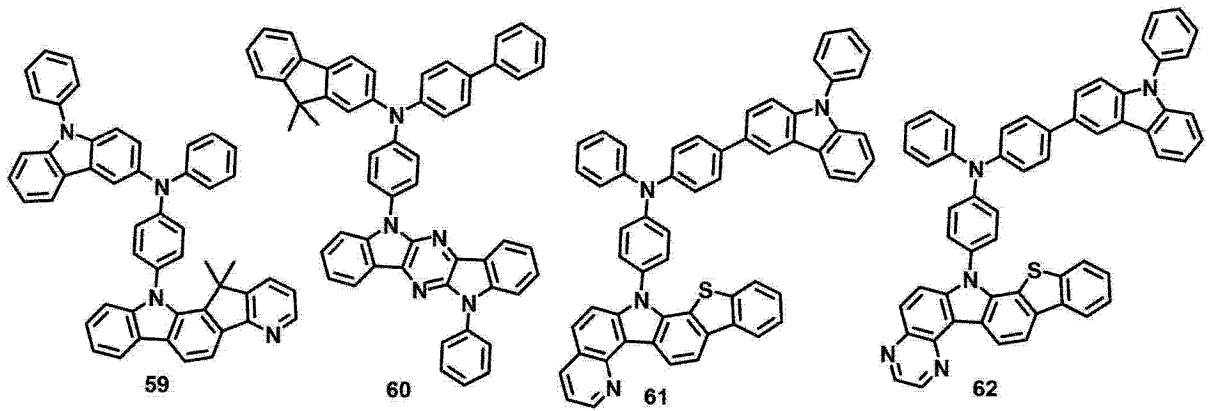
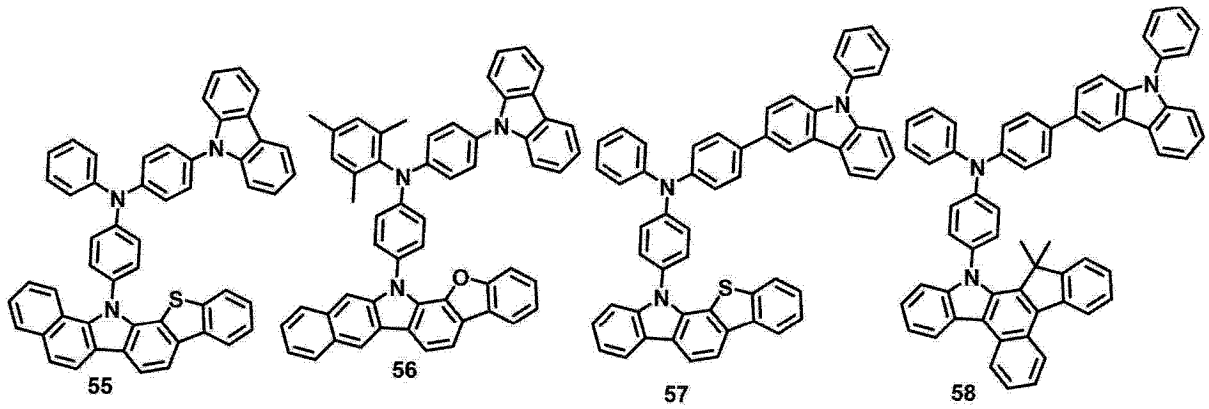
其中, R_2 、 R_{11} 至 R_{15} 、以及 p 的定义与权利要求 1 的定义相同。

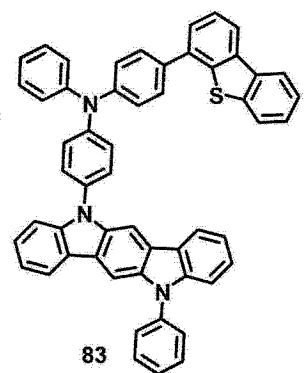
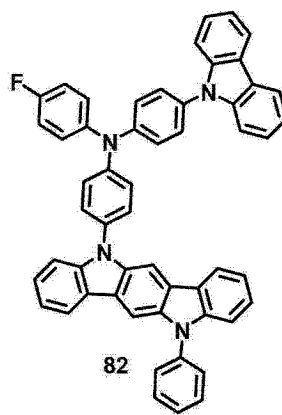
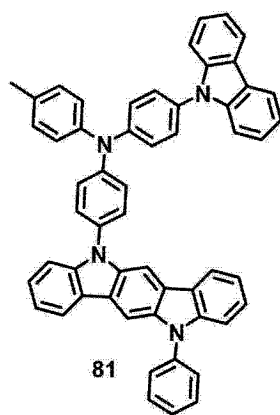
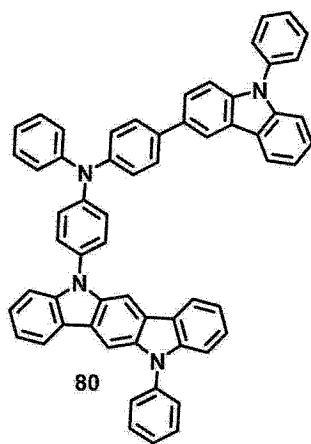
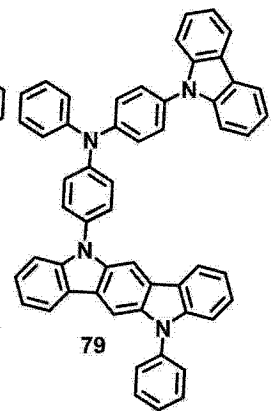
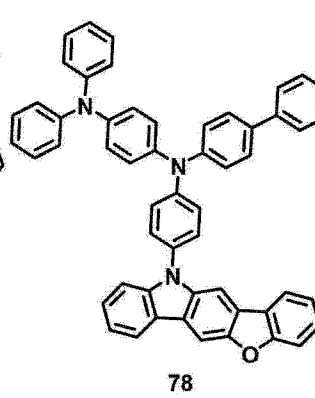
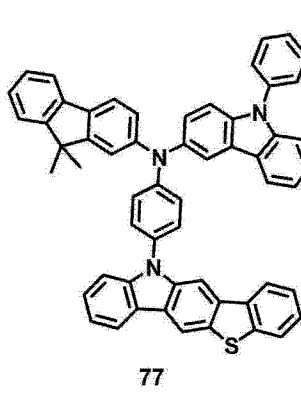
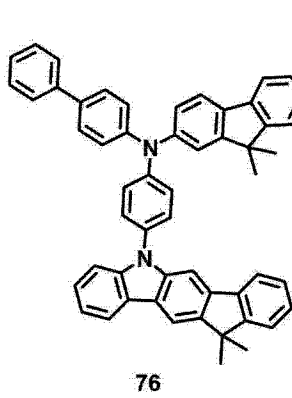
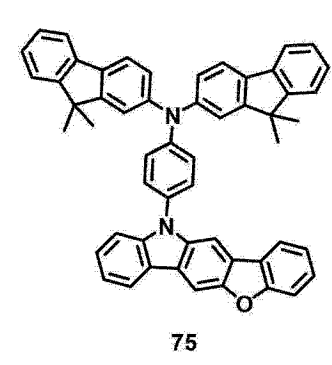
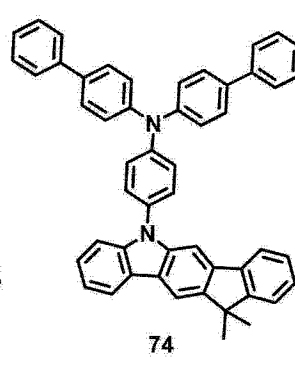
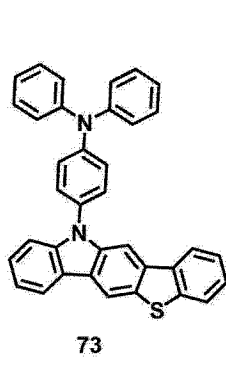
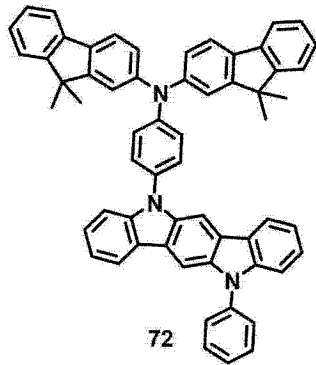
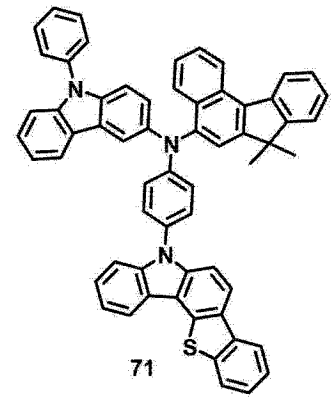
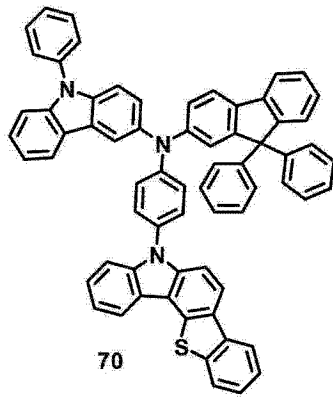
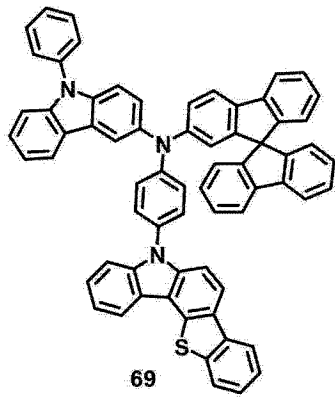
4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 所述化合物选自下述化合物:

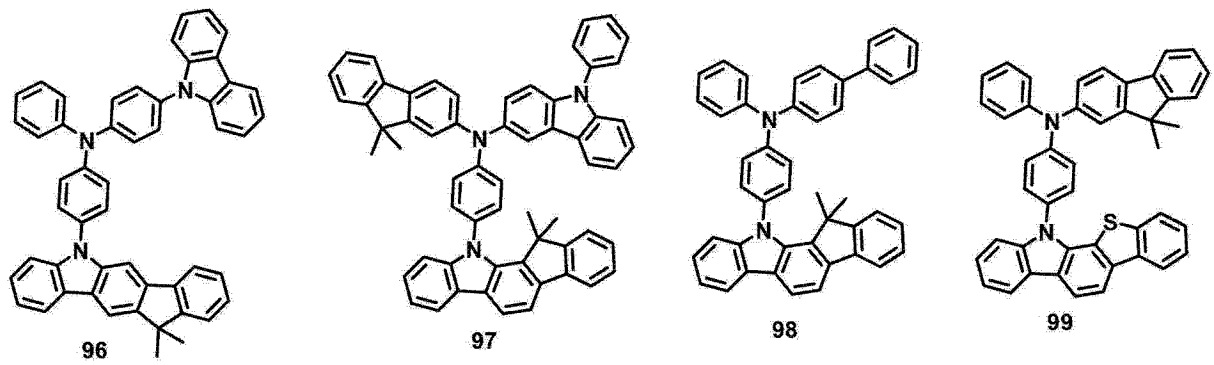
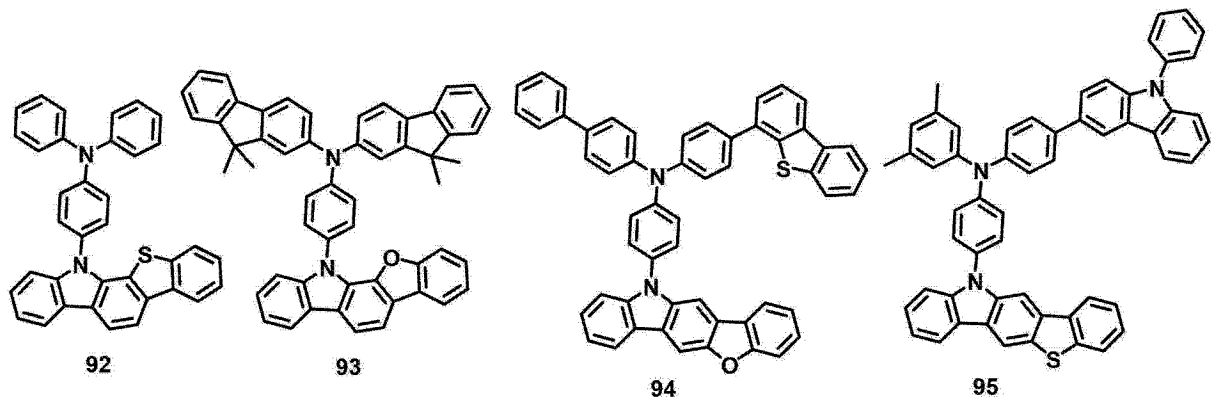
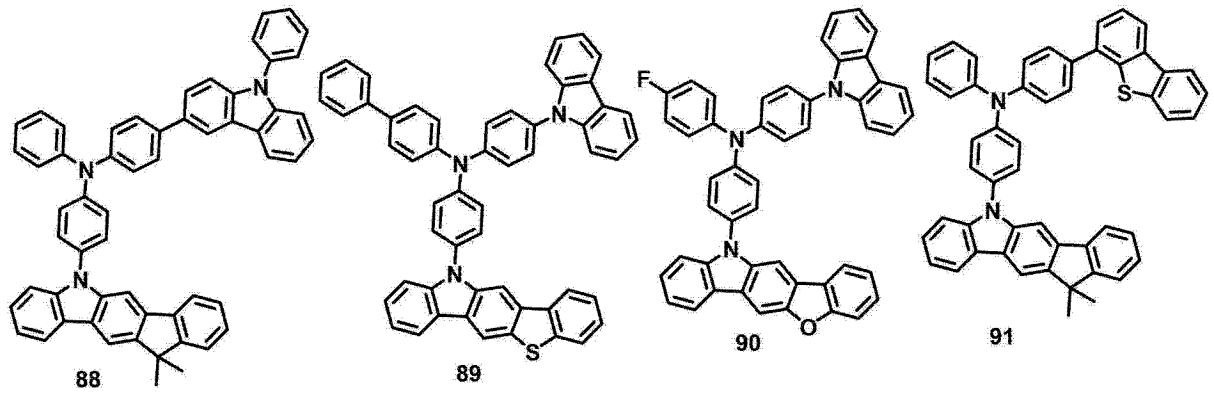
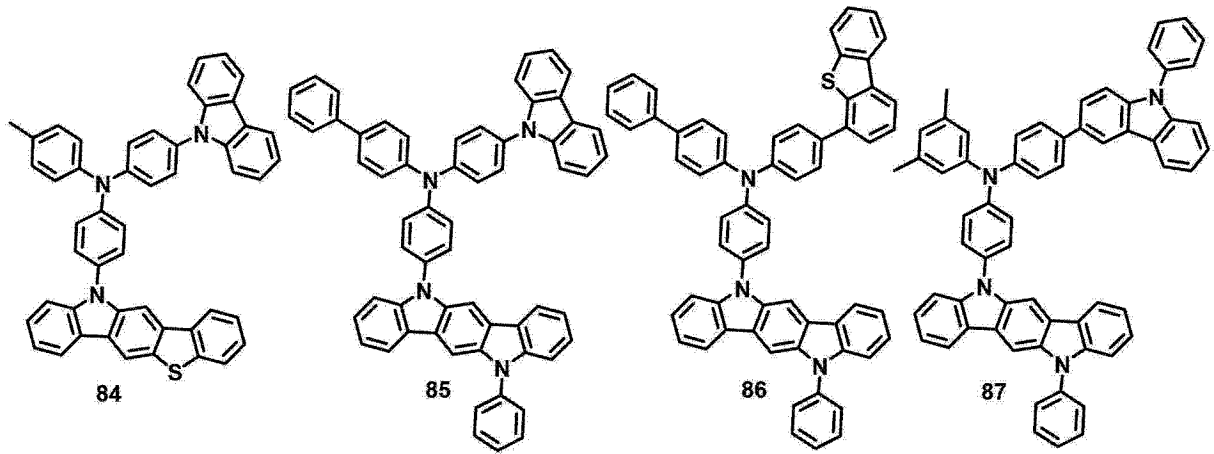


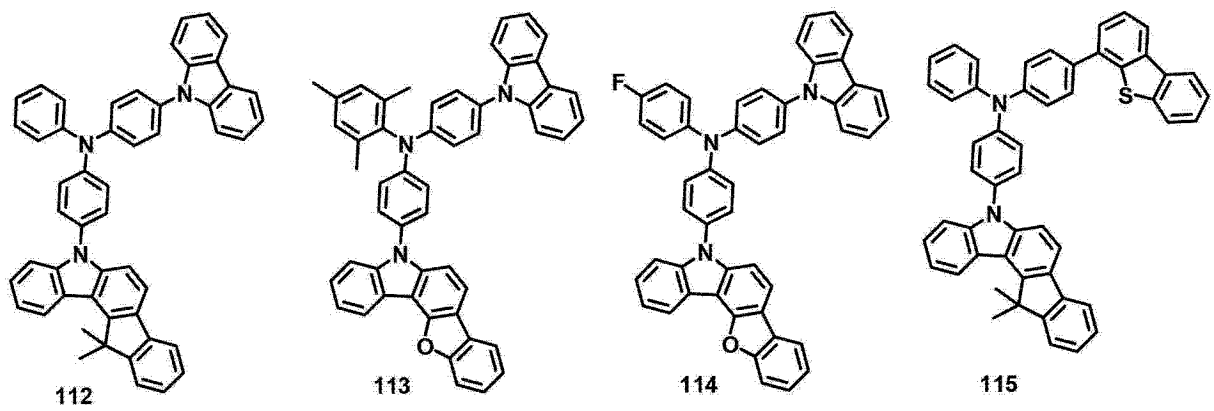
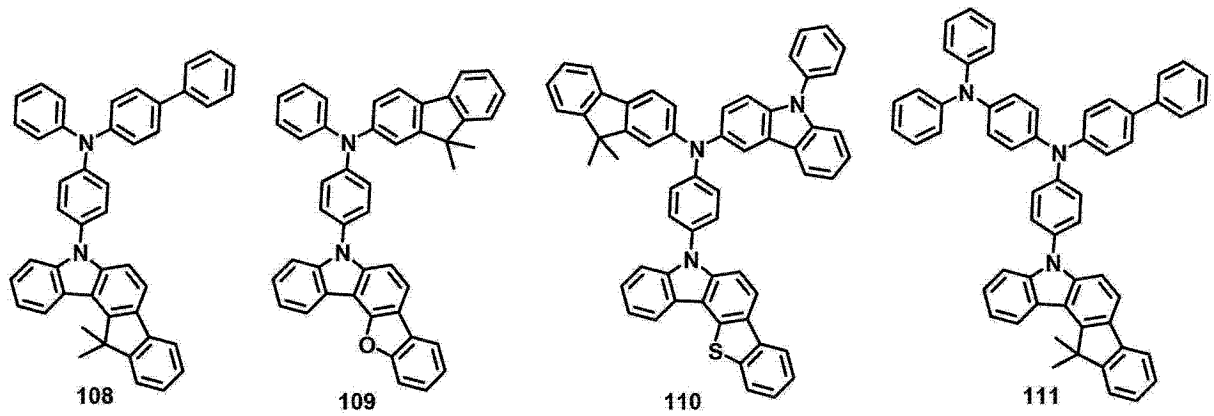
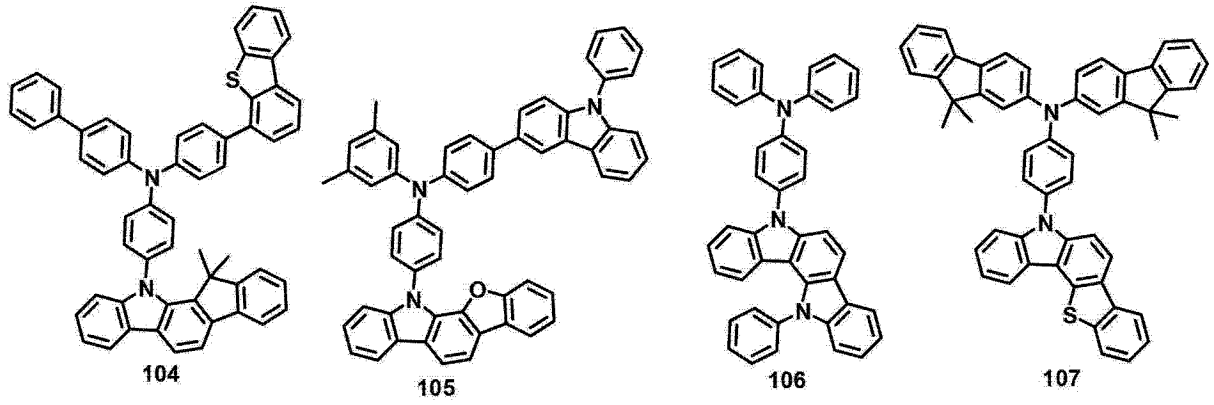
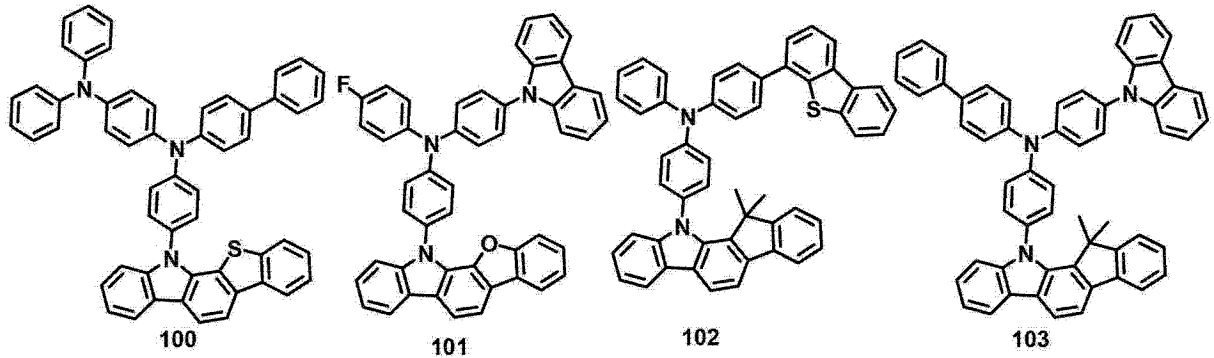


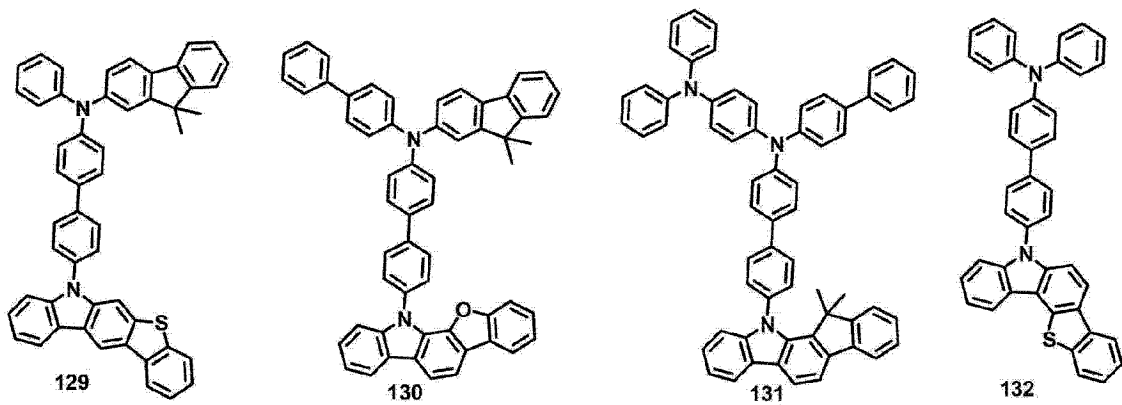
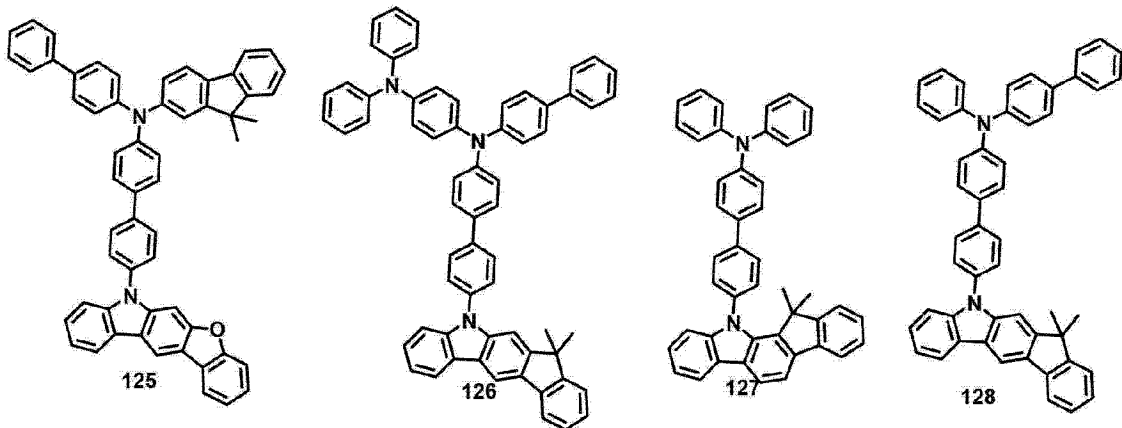
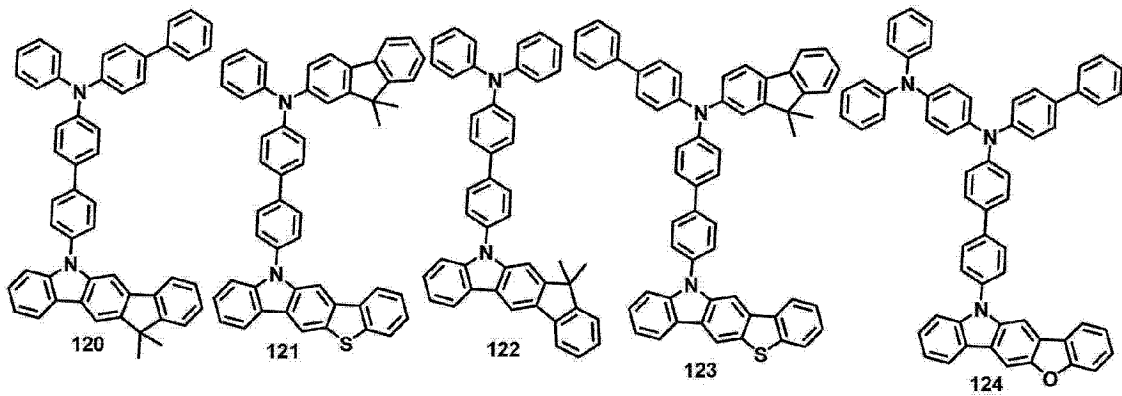
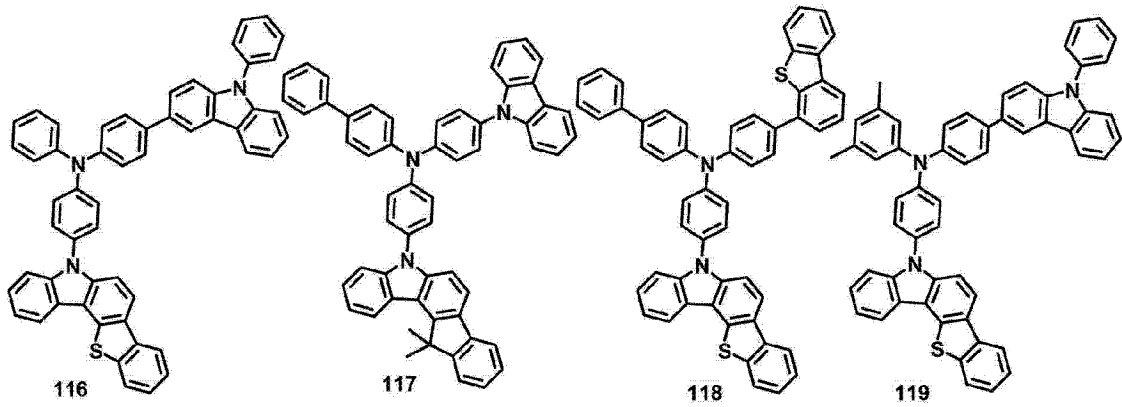


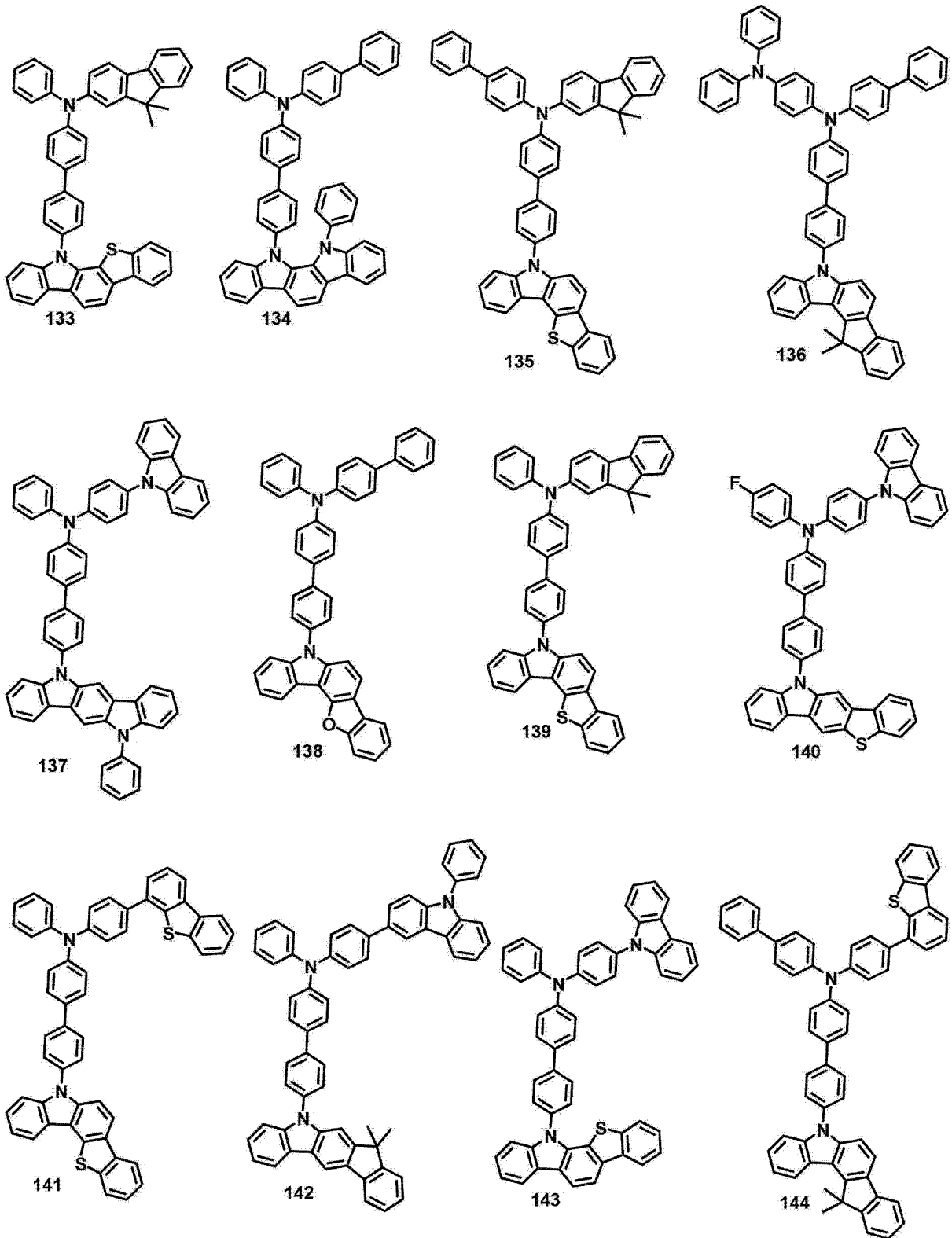


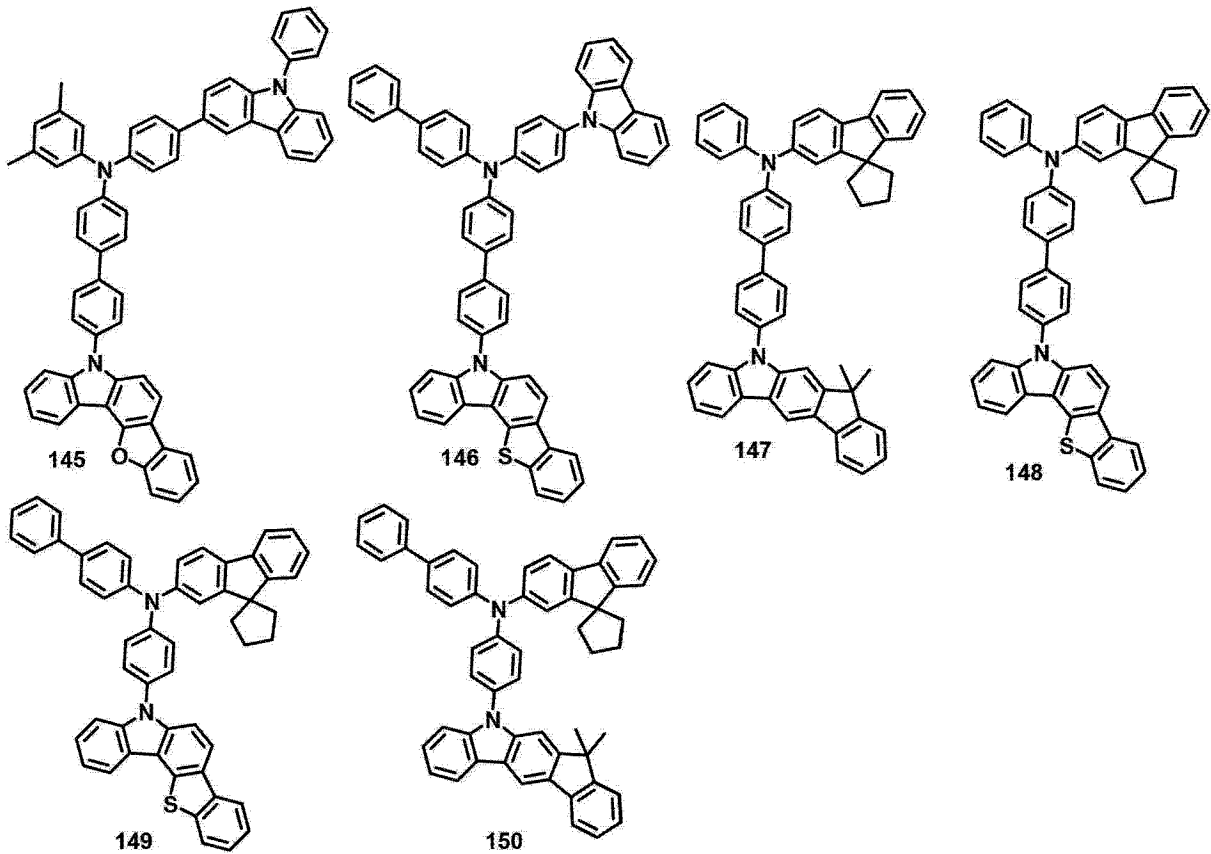












5. 一种有机电致发光器件,所述器件包含权利要求 1-4 中任一项所述的有机电致发光化合物。

6. 如权利要求 5 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光化合物用作空穴注入材料或者空穴传输材料。

7. 如权利要求 6 所述的有机电致发光器件,其特征在于,该器件包含第一电极;第二电极;插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,所述有机层包含化学式 1 表示的一种或多种有机电致发光化合物。

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层还包含选自元素周期表中第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期的过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的一种或多种金属或络合物。

9. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层包含电致发光层和电荷产生层。

10. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层还包含一层或多层发射红光、绿光和蓝光的有机电致发光层,以发射白光。

新有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及新有机电致发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件,更具体地涉及适合用作空穴传输材料或空穴注入材料的新有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。

技术背景

[0002] 目前广泛使用液晶显示器(LCD),其是具有低功耗和轻量化的非发射性显示器,但是其具有复杂的运行系统和包括响应时间和对比度在内的并不令人满意的性能。因此,目前有机电致发光器件作为下一代平板显示器正受到关注,并对它们进行深入研究。

[0003] 在显示器件中,电致发光(EL)器件是优选的,因为它们作为自发射显示器件提供宽视角、优异的对比度和快速响应速率。伊斯曼柯达公司(Eastman Kodak)在1987年首先开发了一种有机EL器件,该器件使用低分子量芳族二胺和铝配合物作为形成电致发光层的物质 [Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

[0004] 有机电致发光器件的发光机制是:当电荷注入到形成在电子注入电极(阴极)和空穴注入电极(阳极)之间的有机层时,形成电子-空穴对,电子-空穴对湮灭时发光。所述器件可以在挠性透明基材(例如塑料)上形成,也可在相比等离子体显示平板或无机电致发光显示器低的电压(10V或更低)下运行,需要较少的功耗并具有优异的色彩。

[0005] 可以将有机EL器件的有机材料大体分为电致发光材料和电荷传输材料。所述电致发光材料直接涉及电致发光颜色和发光效率,需要以下数种特性,例如固态的高荧光量子产率、电子和空穴的高迁移率、真空沉积时的低降解性、均匀薄膜成型性和稳定性。

[0006] 同时,空穴注入和传输材料包括铜酞菁(CuPc)、NPB、TPD、MTDATA(4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺)等。空穴注入或传输层中使用这些材料的器件在效率和操作寿命上有问题。这是因为当有机EL器件在高电流条件下驱动时,在阳极和空穴注入层之间产生了热应力。所述热应力明显降低了器件的工作寿命。另外,由于用于空穴注入层的有机材料具有非常高的空穴迁移性,可打破所述空穴-电子的电荷平衡,并降低量子产率(cd/A)。

[0007] 已知使薄膜具有良好稳定性的无定形化合物提高了有机EL器件的工作寿命。玻璃化转变温度(T_g)是无定形态的量度。MTDATA的玻璃化转变温度为76°C,并不能具有高的无定形态。这些材料在有机EL设备的工作寿命以及发光效率方面并不令人满意,这是由空穴注入和传输性质决定的。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 因此,本发明针对现有技术存在的问题,本发明的一个目的是提供具有比常规空穴注入或空穴传输材料更好的发光效率和器件使用寿命且具有优异主链结构的有机电致

发光化合物,并提供采用此新有机电致发光化合物作为空穴注入层或空穴传输层的新有机电致发光器件。

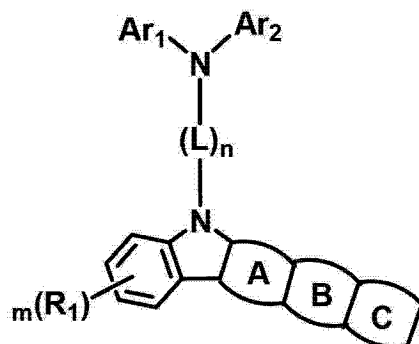
[0010] 技术方案

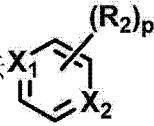
[0011] 本发明提供如下化学式 1 表示的有机电致发光化合物,以及包含所述有机电致发光化合物的有机电致发光器件。在有机电致发光器件的空穴注入层或空穴传输层中含有本发明的有机电致发光化合物,从而降低了装置的运行电压并增加了装置的发光效率。

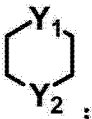
[0012] 在一个方面,本发明提供用如下化学式 1 表示的有机电致发光化合物。

[0013] 化学式 1

[0014]



[0015] 其中,环 A 和环 C 独立地表示  ;

[0016] 环 B 表示  ;

[0017] X_1 和 X_2 独立地表示 CR_3 或 N ;

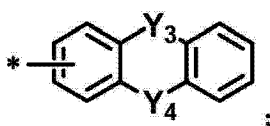
[0018] Y_1 和 Y_2 独立地表示化学键、-O-、-S-、-C($R_{11}R_{12}$)-、-Si($R_{13}R_{14}$)- 或者 -N(R_{15})-, 仅排除 Y_1 和 Y_2 同时是化学键的情况 ;

[0019] R_1 至 R_3 独立地表述氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、氰基、硝基或羟基, 并且当具有两个或更多个 R_1 或 R_2 时, 它们相互连接形成环结构 ;

[0020] L 表示取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基或者取代或未取代的 (C2-C30) 杂亚芳基, 并且当具有两个或更多个 L 时, 它们相互连接形成环结构 ;

[0021] Ar_1 和 Ar_2 独立地表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基, 或者

[0022]



[0023] Y_3 和 Y_4 独立地表示化学键、-O-、-S-、-C($R_{16}R_{17}$)-、-Si($R_{18}R_{19}$)- 或者 -N(R_{20})-, 仅排除 Y_3 和 Y_4 同时是化学键的情况;

[0024] R_{11} 至 R_{20} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基, 或者它们可分别通过具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基或者具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基与相邻取代基连接形成脂环、单环或多环芳环;

[0025] m 和 n 独立地表示 0-4 的整数, 当 m 和 n 是大于或等于 2 的整数时, 每个 R_1 和 L 可相同或不同;

[0026] p 表示 0-2 的整数, 当 $p=2$ 时, 每个 R_2 可相同或不同; 以及

[0027] 所述杂环烷基、杂芳基和杂亚芳基包含一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子;

[0028] 本文所用术语“烷基”和其他含有“烷基”部分的取代基包括直链和支链部分, 并且“环烷基”包括单环烃以及多环烃, 例如取代或未取代的金刚烷基或者取代或未取代的 (C7-C30) 二环烷基。本文所用术语“芳基”指的是通过从芳香烃去除一个氢原子得到的有机基团, 包括 4 元至 7 元、具体为 5 元或 6 元的单环或稠环, 甚至还可以包括通过单键连接的多个芳基的结构。它们的具体例子包括但不限于: 苯基、萘基、联苯基(biphenyl)、三联苯基(terphenyl)、蒽基、茛基、茛基、菲基(phenanthryl)、苯并 [9, 10] 菲基(triphenylenyl)、芘基、芘基(perylenyl)、蒽基(chrysenyl)、并四苯基(naphthacenylyl)、荧蒽基(fluoranthenylyl) 等。所述萘基包括 1- 萘基和 2- 萘基, 所述蒽基包括 1- 蒽基、2- 蒽基和 9- 蒽基, 所述茛基包括 1- 茛基、2- 茛基、3- 茛基、4- 茛基和 9- 茛基, 所述并四苯基(naphthacenylyl) 包括 1- 并四苯基、2- 并四苯基和 9- 并四苯基。所述芘基包括 1- 芘基、2- 芘基和 4- 芘基, 所述联苯基包括 2- 联苯基、3- 联苯基和 4- 联苯基, 所述三联苯基包括对- 三联苯基-4- 基、对- 三联苯基-3- 基、对- 三联苯基-2- 基、间- 三联苯基-4- 基、间- 三联苯基-3- 基和间- 三联苯基-2- 基, 所述茛基包括 1- 茛基、2- 茛基、3- 茛基、4- 茛基和 9- 茛基。

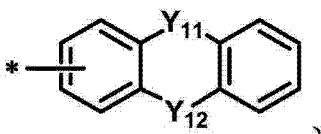
[0029] 本文所用术语“杂芳基”表示包含 1-4 个选自 B、N、O、S、P、P(=O)、Si 和 Se 的杂原子作为芳环骨架原子, 并且其他芳环骨架原子为碳的芳基基团。它可以是与一个或多个苯环缩合得到的 5 元或 6 元单环杂芳基或多环杂芳基, 且可以是部分饱和的。在本发明中, “杂芳基”包含一个或多个杂芳基通过单键连接的结构。所述杂芳基包括二价芳基, 其中环中的杂原子可被氧化或季铵化以形成例如 N- 氧化物或季铵盐。它们具体例子包括但不限于, 单环杂芳基例如呋喃基、噁吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、呋咱基(furazanylyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等; 多环杂芳基例如苯并呋喃基(benzofuranylyl)、苯并苯硫基、二苯并呋喃基、二苯并苯硫基、异苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁唑基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基(cinnolinyl)、喹唑啉基、喹喔啉基(quinoxalinylyl)、咔唑基、菲啶基(phenanthridinylyl)、苯并间二氧杂环戊烯基(benzodioxolylyl)、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噁嗪基等; 及其 N- 氧化物(例如吡啶基 N- 氧化物、喹啉基 N- 氧化物); 或其季铵盐等。吡咯基包括: 1- 吡咯基、2- 吡咯基和 3- 吡咯基; 吡啶基包括 2- 吡啶基、3- 吡啶基和 4- 吡啶基; 吲哚

基包括 1- 吡啶基、2- 吡啶基、3- 吡啶基、4- 吡啶基、5- 吡啶基、6- 吡啶基和 7- 吡啶基；异吡啶基包括 1- 异吡啶基、2- 异吡啶基、3- 异吡啶基、4- 异吡啶基、5- 异吡啶基、6- 异吡啶基和 7- 异吡啶基；咪唑基包括 2- 咪唑基和 3- 咪唑基；苯并咪唑基包括 2- 苯并咪唑基、3- 苯并咪唑基、4- 苯并咪唑基、5- 苯并咪唑基、6- 苯并咪唑基和 7- 苯并咪唑基；异苯并咪唑基包括 1- 异苯并咪唑基、3- 异苯并咪唑基、4- 异苯并咪唑基、5- 异苯并咪唑基、6- 异苯并咪唑基和 7- 异苯并咪唑基；喹啉基包括 3- 喹啉基、4- 喹啉基、5- 喹啉基、6- 喹啉基、7- 喹啉基和 8- 喹啉基；异喹啉基包括 1- 异喹啉基、3- 异喹啉基、4- 异喹啉基、5- 异喹啉基、6- 异喹啉基、7- 异喹啉基和 8- 异喹啉基；喹喔啉基包括 2- 喹喔啉基、5- 喹喔啉基和 6- 喹喔啉基；咪唑基包括 1- 咪唑基、2- 咪唑基、3- 咪唑基、4- 咪唑基和 9- 咪唑基；菲基包括 1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基、6- 菲基、7- 菲基、8- 菲基、9- 菲基和 10- 菲基；吡啶基包括 1- 吡啶基、2- 吡啶基、3- 吡啶基、4- 吡啶基和 9- 吡啶基；菲咯啉基包括 1, 7- 菲咯啉-2-基、1, 7- 菲咯啉-3-基、1, 7- 菲咯啉-4-基、1, 7- 菲咯啉-5-基、1, 7- 菲咯啉-6-基、1, 7- 菲咯啉-8-基、1, 7- 菲咯啉-9-基、1, 7- 菲咯啉-10-基、1, 8- 菲咯啉-2-基、1, 8- 菲咯啉-3-基、1, 8- 菲咯啉-4-基、1, 8- 菲咯啉-5-基、1, 8- 菲咯啉-6-基、1, 8- 菲咯啉-7-基、1, 8- 菲咯啉-9-基、1, 8- 菲咯啉-10-基、1, 9- 菲咯啉-2-基、1, 9- 菲咯啉-3-基、1, 9- 菲咯啉-4-基、1, 9- 菲咯啉-5-基、1, 9- 菲咯啉-6-基、1, 9- 菲咯啉-7-基、1, 9- 菲咯啉-8-基、1, 9- 菲咯啉-10-基、1, 10- 菲咯啉-2-基、1, 10- 菲咯啉-3-基、1, 10- 菲咯啉-4-基、1, 10- 菲咯啉-5-基、2, 9- 菲咯啉-1-基、2, 9- 菲咯啉-3-基、2, 9- 菲咯啉-4-基、2, 9- 菲咯啉-5-基、2, 9- 菲咯啉-6-基、2, 9- 菲咯啉-7-基、2, 9- 菲咯啉-8-基、2, 9- 菲咯啉-10-基、2, 8- 菲咯啉-1-基、2, 8- 菲咯啉-3-基、2, 8- 菲咯啉-4-基、2, 8- 菲咯啉-5-基、2, 8- 菲咯啉-6-基、2, 8- 菲咯啉-7-基、2, 8- 菲咯啉-9-基、2, 8- 菲咯啉-10-基、2, 7- 菲咯啉-1-基、2, 7- 菲咯啉-3-基、2, 7- 菲咯啉-4-基、2, 7- 菲咯啉-5-基、2, 7- 菲咯啉-6-基、2, 7- 菲咯啉-8-基、2, 7- 菲咯啉-9-基和 2, 7- 菲咯啉-10-基；吩嗪基包括 1- 吩嗪基和 2- 吩嗪基；吩噻嗪基包括 1- 吩噻嗪基、2- 吩噻嗪基、3- 吩噻嗪基、4- 吩噻嗪基和 10- 吩噻嗪基；吩噁嗪基包括 1- 吩噁嗪基、2- 吩噁嗪基、3- 吩噁嗪基、4- 吩噁嗪基和 10- 吩噁嗪基；噁唑基包括 2- 噁唑基、4- 噁唑基和 5- 噁唑基；噁二唑基包括 2- 噁二唑基和 5- 噁二唑基；咪唑基包括 3- 咪唑基；二苯并咪唑基包括 1- 二苯并咪唑基、2- 二苯并咪唑基、3- 二苯并咪唑基和 4- 二苯并咪唑基；二苯并苯硫基包括 1- 二苯并苯硫基、2- 二苯并苯硫基、3- 二苯并苯硫基和 4- 二苯并苯硫基。

[0030] 本文所用术语“(C1-C30) 烷基”包括 (C1-C20) 烷基或 (C1-C10) 烷基，且术语“(C6-C30) 芳基”包括 (C6-C20) 芳基或 (C6-C12) 芳基。术语“(C2-C30) 杂芳基”包括 (C2-C20) 杂芳基或 (C2-C12) 杂芳基，术语“(C3-C30) 环烷基”可包括 (C3-C20) 环烷基或 (C3-C7) 环烷基。术语“(C2-C30) 烯基或炔基”包括 (C2-C20) 烯基或炔基或者 (C2-C10) 烯基或炔基。

[0031] 在本文所用表述“取代或未取代的”或者“有或没有取代基”中，术语“取代的(有取代基)”表示未取代的取代基进一步被取代基取代。 R_1 、 R_2 、 R_3 、L、 Ar_1 、 Ar_2 以及 R_{11} 至 R_{20} 的取代基可分别被选自下组的一个或多个取代基进一步取代：氘、卤素、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C6-C30) 芳基取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、5- 元至 7- 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基、(C3-C30) 环烷基、与一个

或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、
[0032]



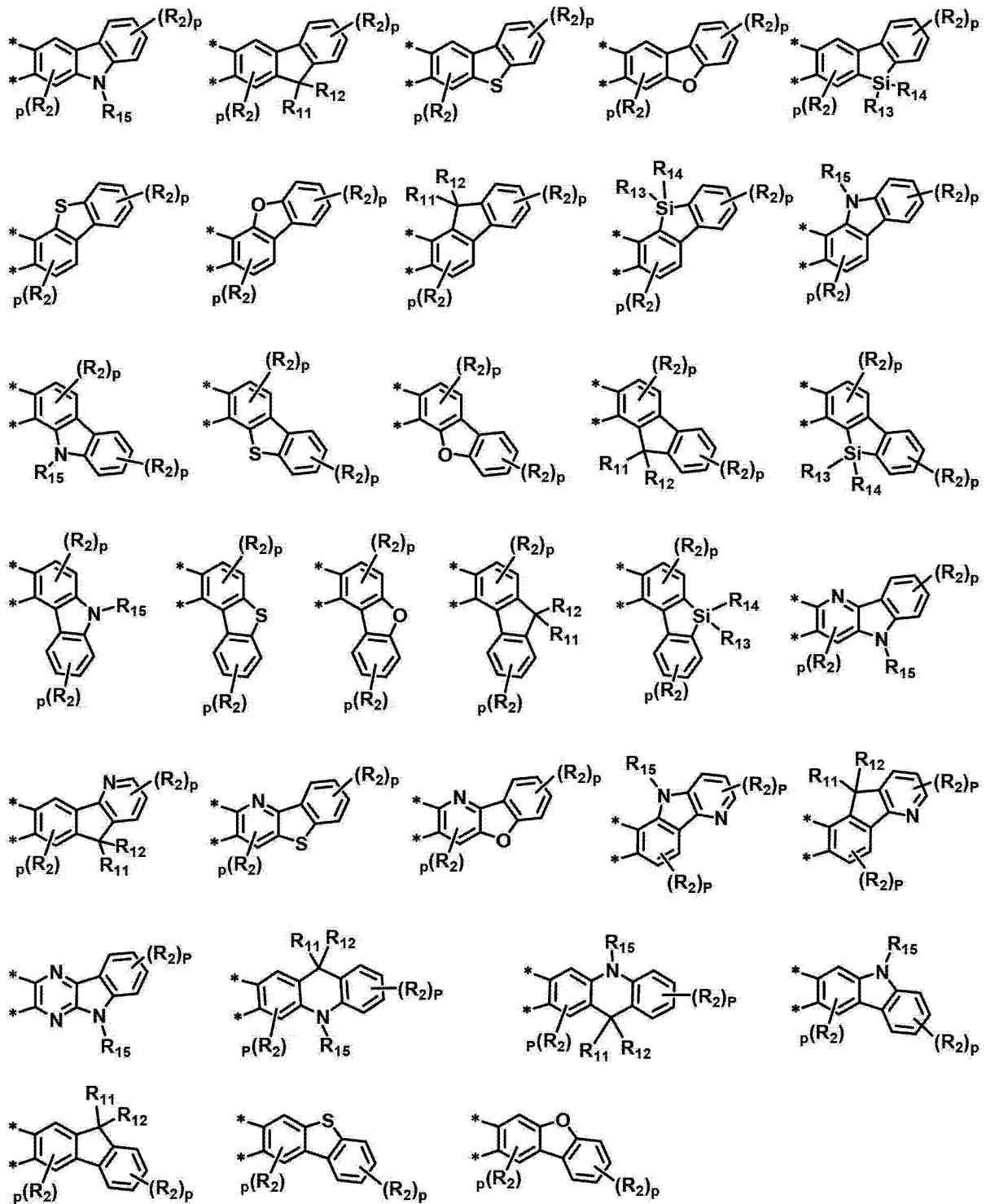
[0033] 氰基、咪唑基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、-OR₂₁、-SR₂₂、-NR₂₃R₂₄、-PR₂₅R₂₆、-SiR₂₇R₂₈R₂₉、硝基和羟基, 且 Y₁₁ 和 Y₁₂ 独立地表示化学键、-C(R₃₁R₃₂)-、-O-、-S- 或 -N(R₃₃)-, 仅排除 Y₁₁ 和 Y₁₂ 都是化学键的情况; 并且 R₂₁ 至 R₂₉ 以及 R₃₁ 至 R₃₃ 独立地表示 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C2-C30) 杂芳基或者 (C3-C30) 环烷基。

[0034] 在化学式 1 中, 环 A 与二氢吡啶环稠合, 表示 6- 元芳环或 6- 元含氮杂

芳环, 环 B 与环 A 稠合, 表示 5- 元或 6- 元环, 环 C 与环 B 稠合, 表示 6- 元芳环或 6- 元含氮杂芳环。

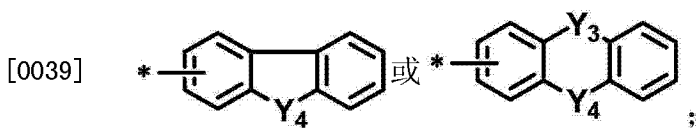
[0035] 此外, 化学式 1 的 * 选自以下结构, 但不限于此。

[0036]



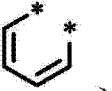

[0037] 其中, R_2 、 R_{11} 至 R_{15} 、以及 p 的定义与化学式 1 相同。

[0038] 具体来说, L 表示 (C6-C30) 亚芳基; Ar_1 和 Ar_2 独立地表示 (C6-C30) 芳基、(C2-C30) 杂芳基、

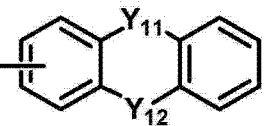


[0040] Y_3 和 Y_4 独立地表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{16}R_{17})-$ 或 $-N(R_{20})-$; R_{16} 、 R_{17} 和 R_{20} 独立地表示 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基或 (C2-C30) 杂芳基, 或者 R_{16} 和 R_{17} 可通过取代或未取代的有

或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或者通过取代或未取代的有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烯基连接形成脂环或者单环或多环芳环; R_1 表示氢、(C6-C30) 芳基或 (C2-C30) 杂芳基, 或者可以

通过  或者  与相邻取代基连接; L 的亚芳基, Ar_1 和 Ar_2 芳基、杂芳

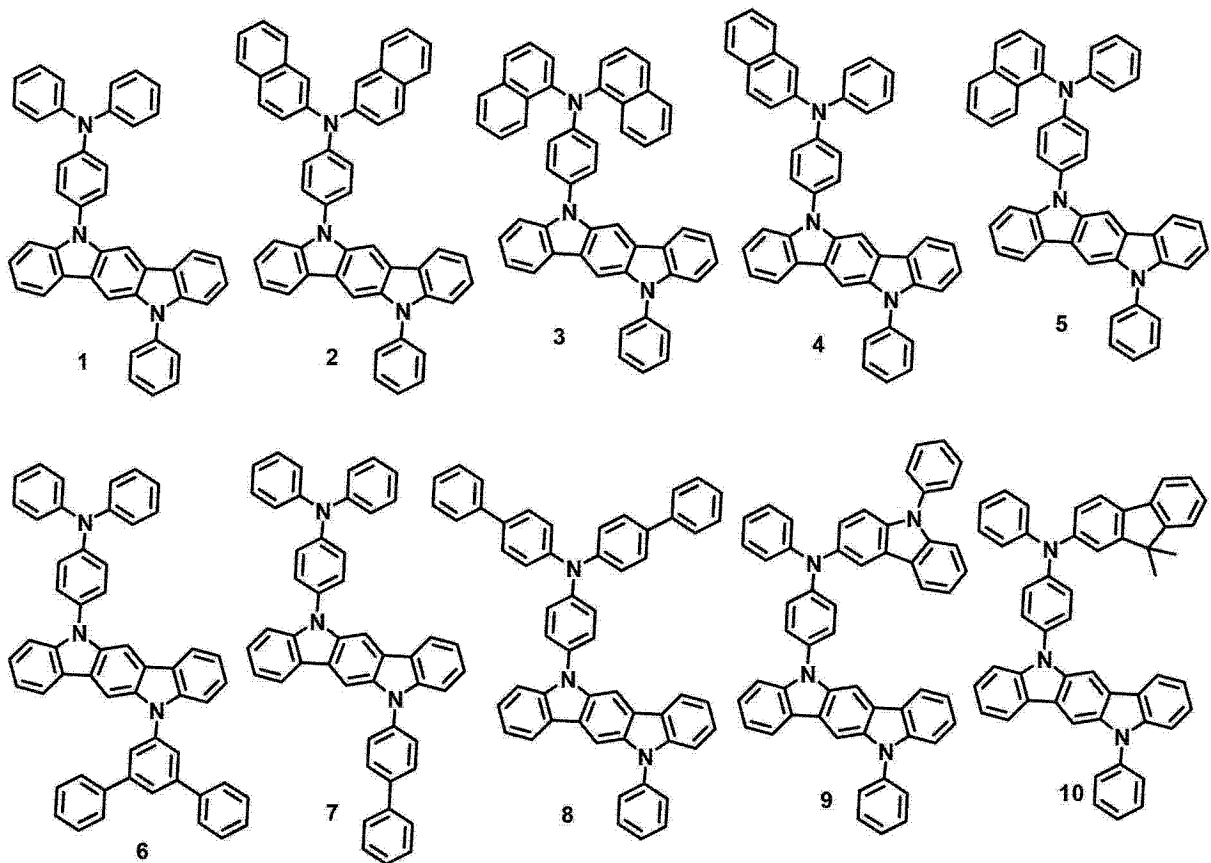
基, R_{16} 、 R_{17} 和 R_{20} 的烷基、芳基或杂芳基, R_1 的芳基或杂芳基可以被一个或多个选自下组的取代基进一步取代: 氘、卤素、卤素取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、(C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、5- 元至 7- 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的

5- 元至 7- 元杂环烷基、*  咪唑基, 以及 $-NR_{23}R_{24}$, Y_{11} 和 Y_{12} 独立地表示

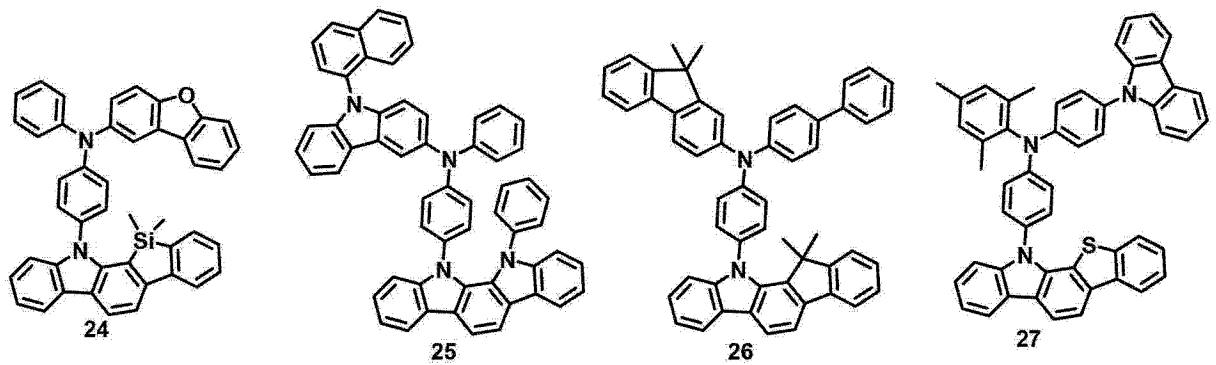
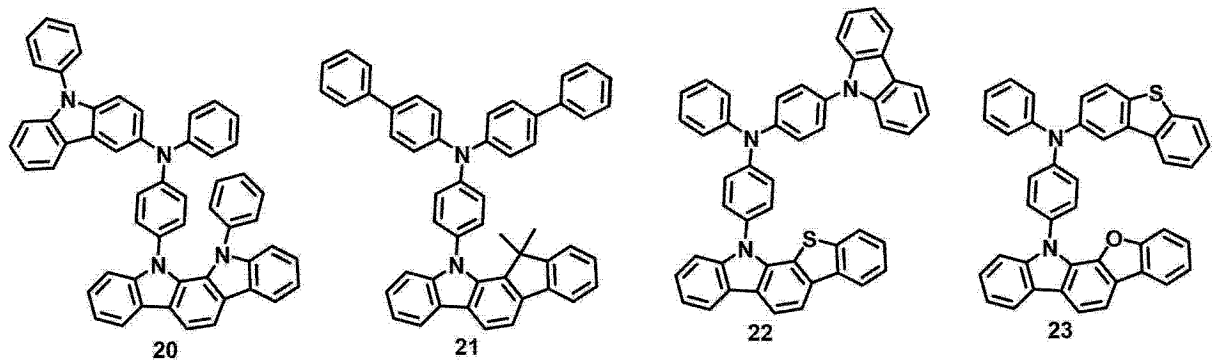
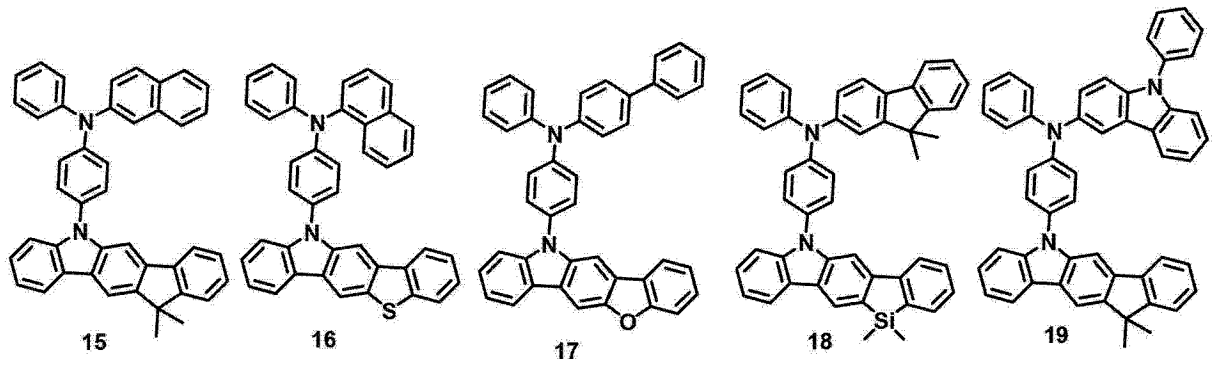
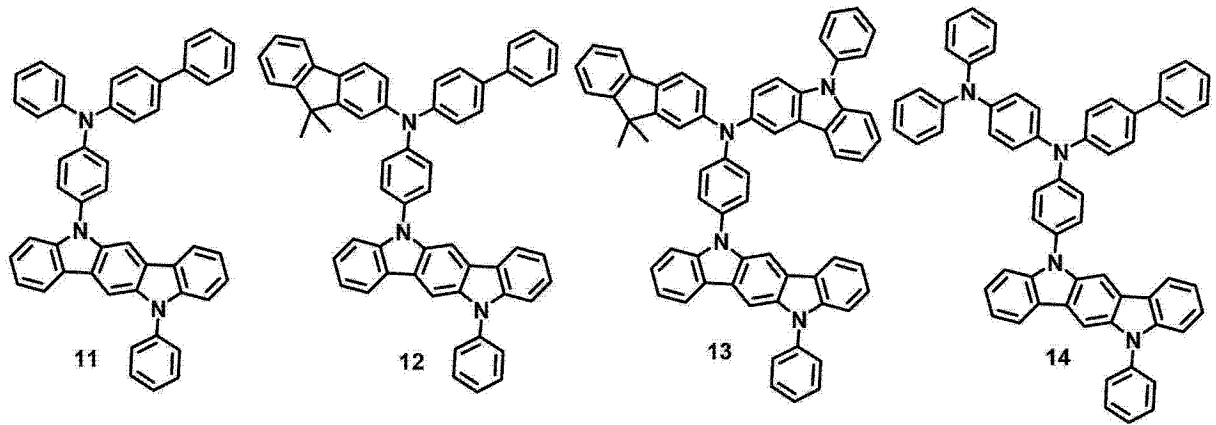
$-C(R_{31}R_{32})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或者 $-N(R_{30})-$; R_{23} 、 R_{24} 、 R_{31} 、 R_{32} 和 R_{33} 独立地表示 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基或者 (C2-C30) 杂芳基。

[0041] 本发明的有机电致发光化合物可列举为下述化合物, 但它们并不对本发明构成限制:

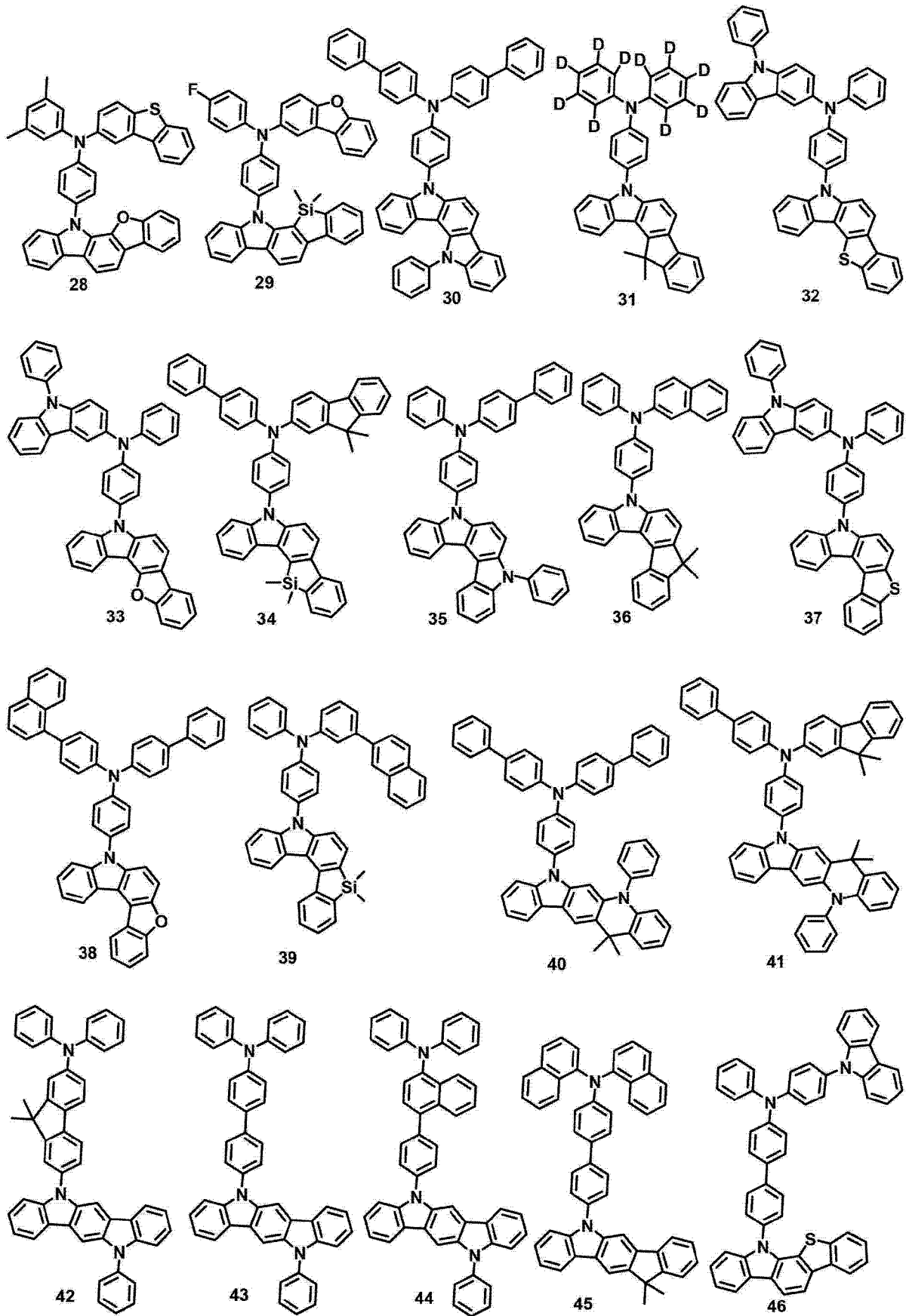
[0042]



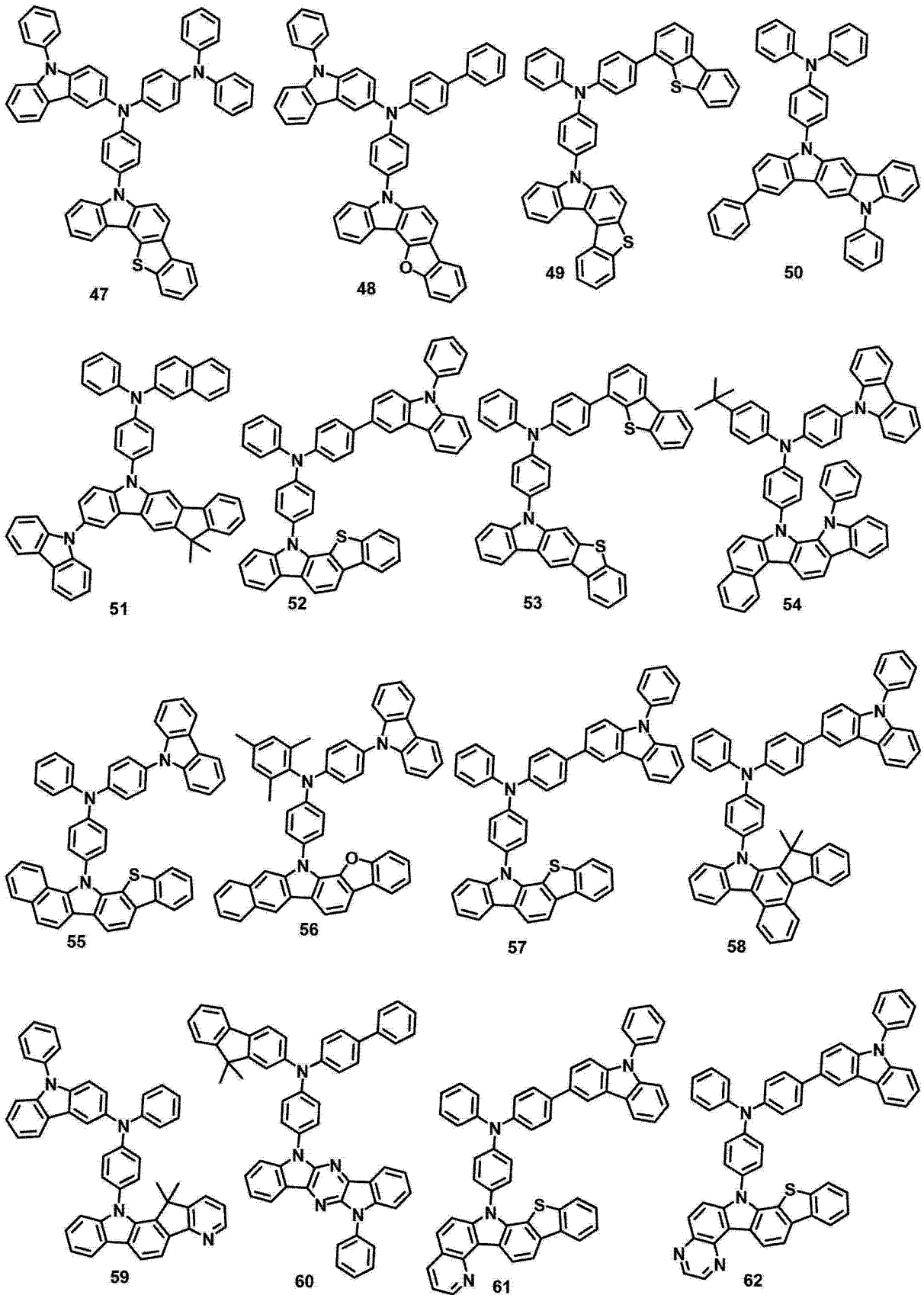
[0043]



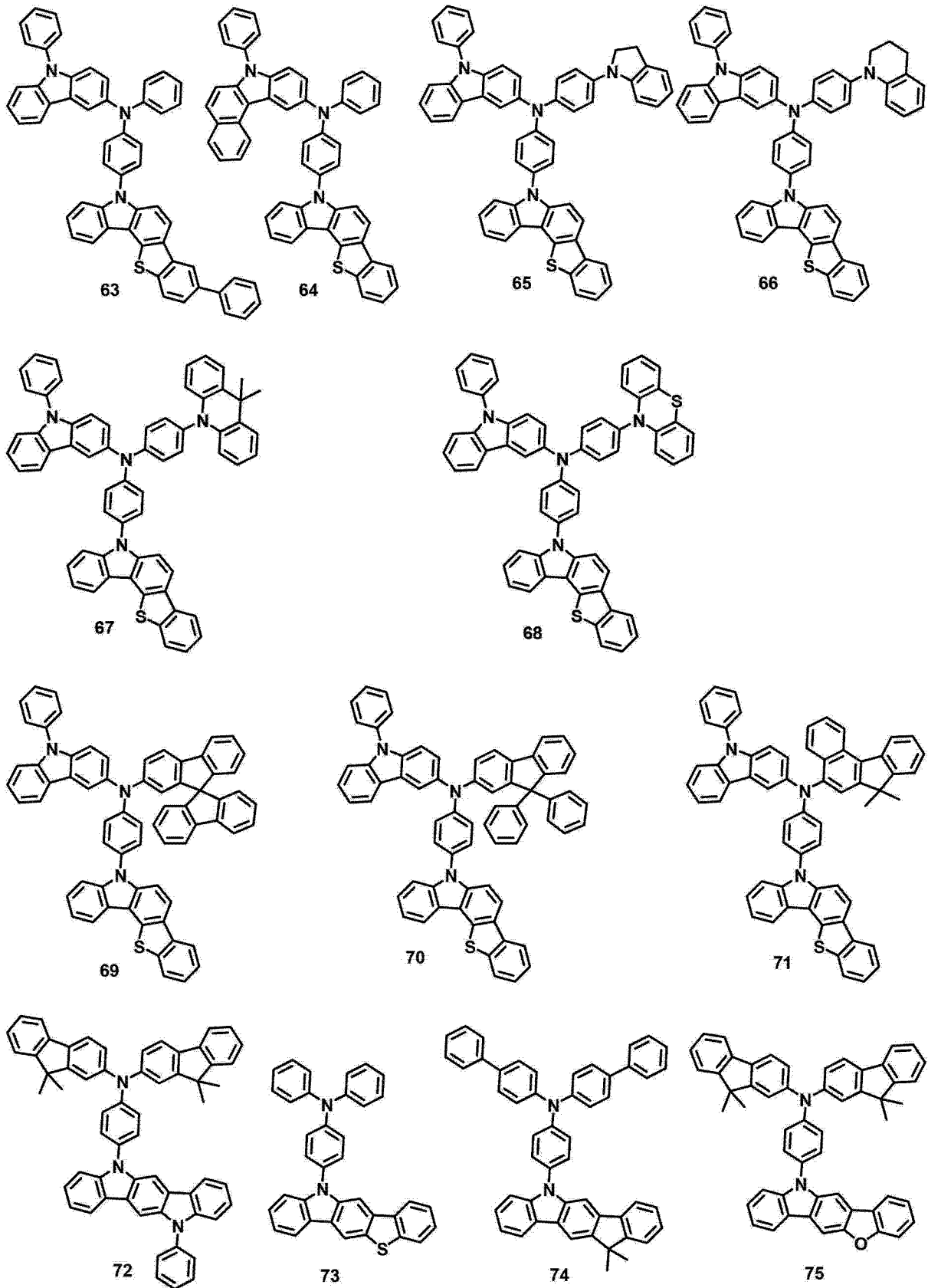
[0044]



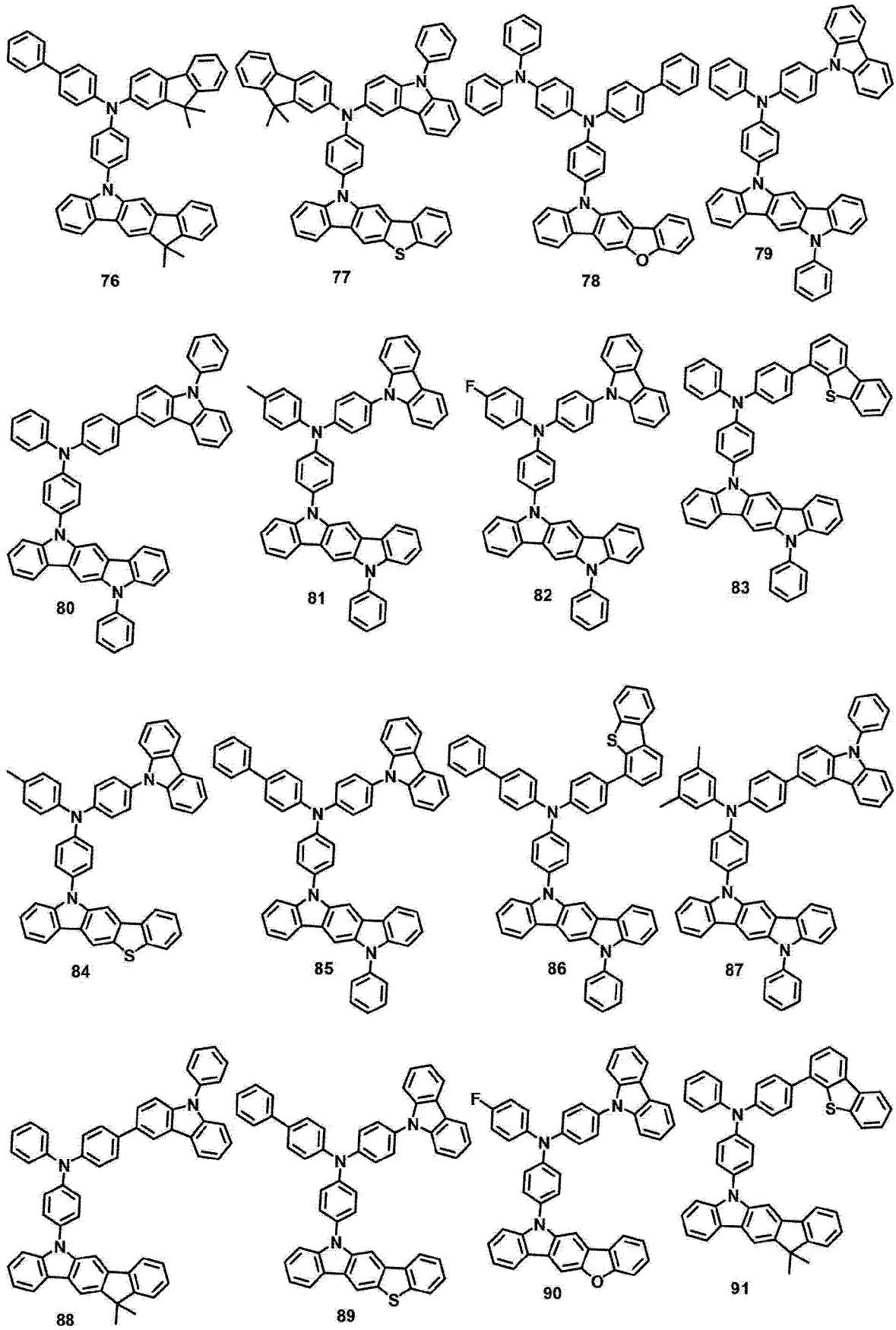
[0045]



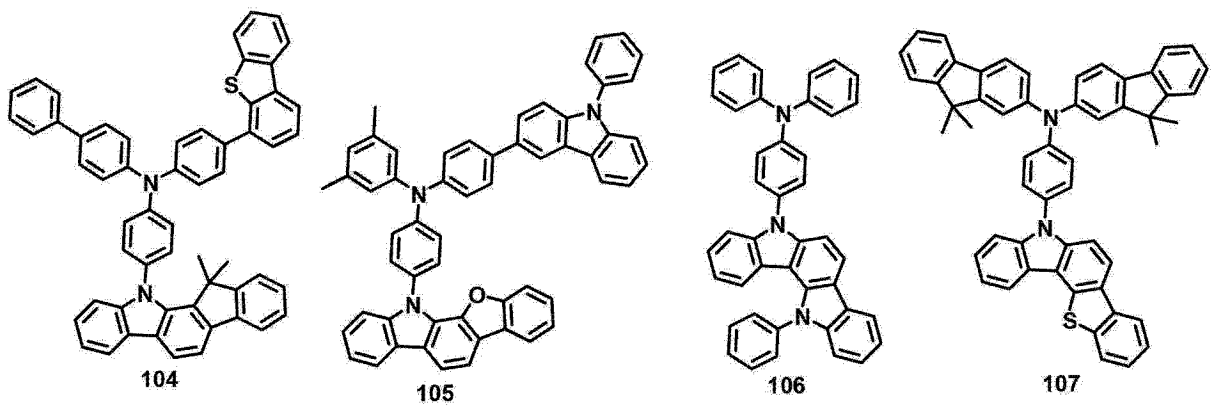
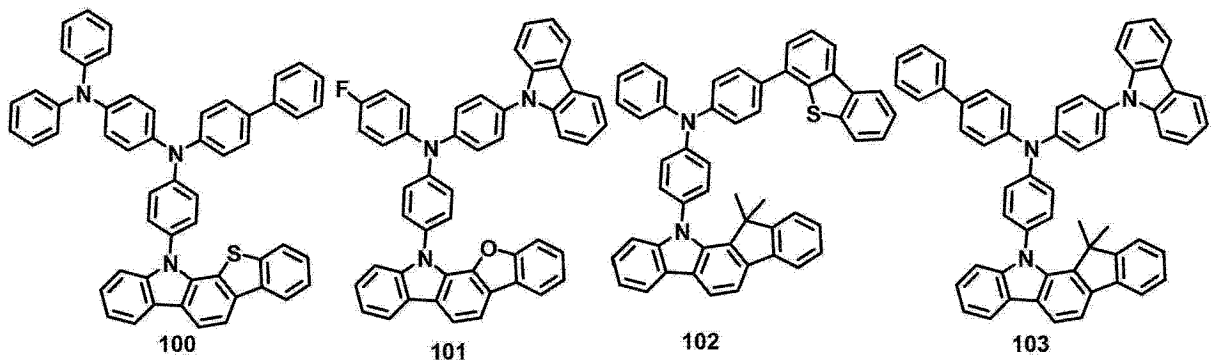
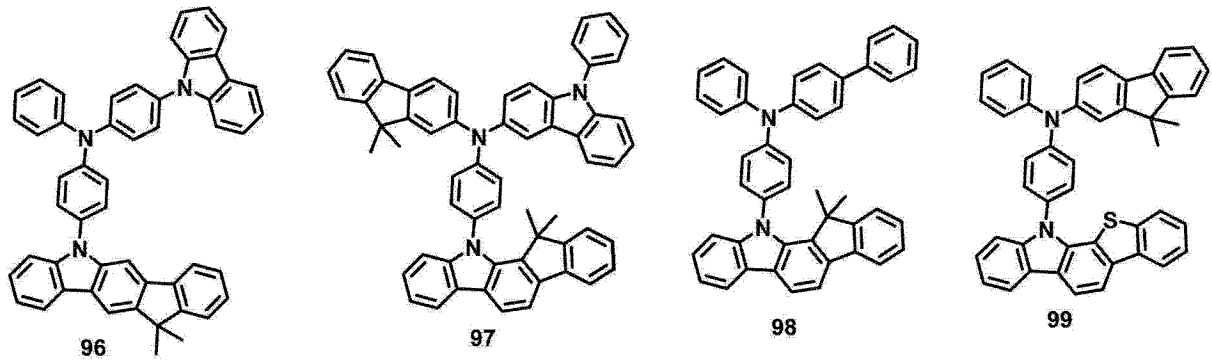
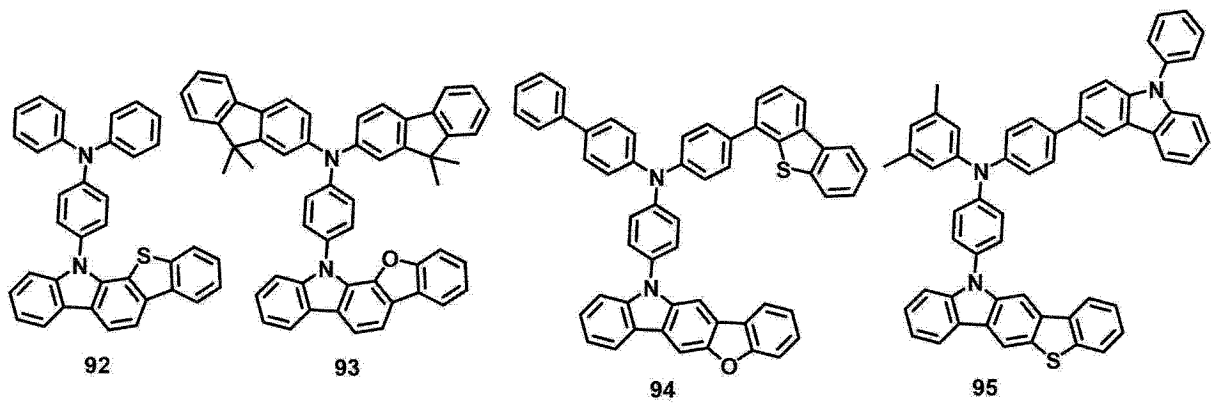
[0046]



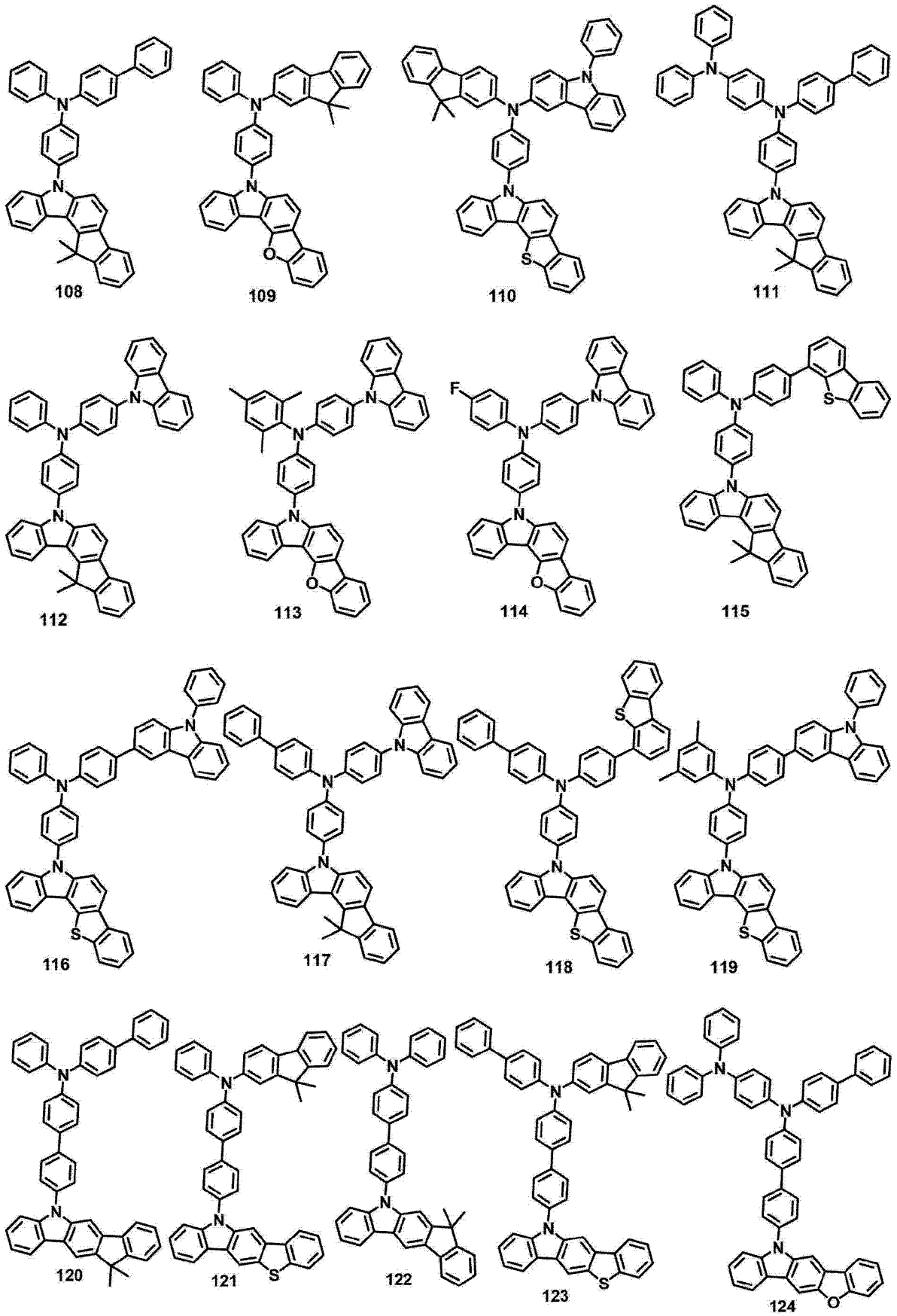
[0047]



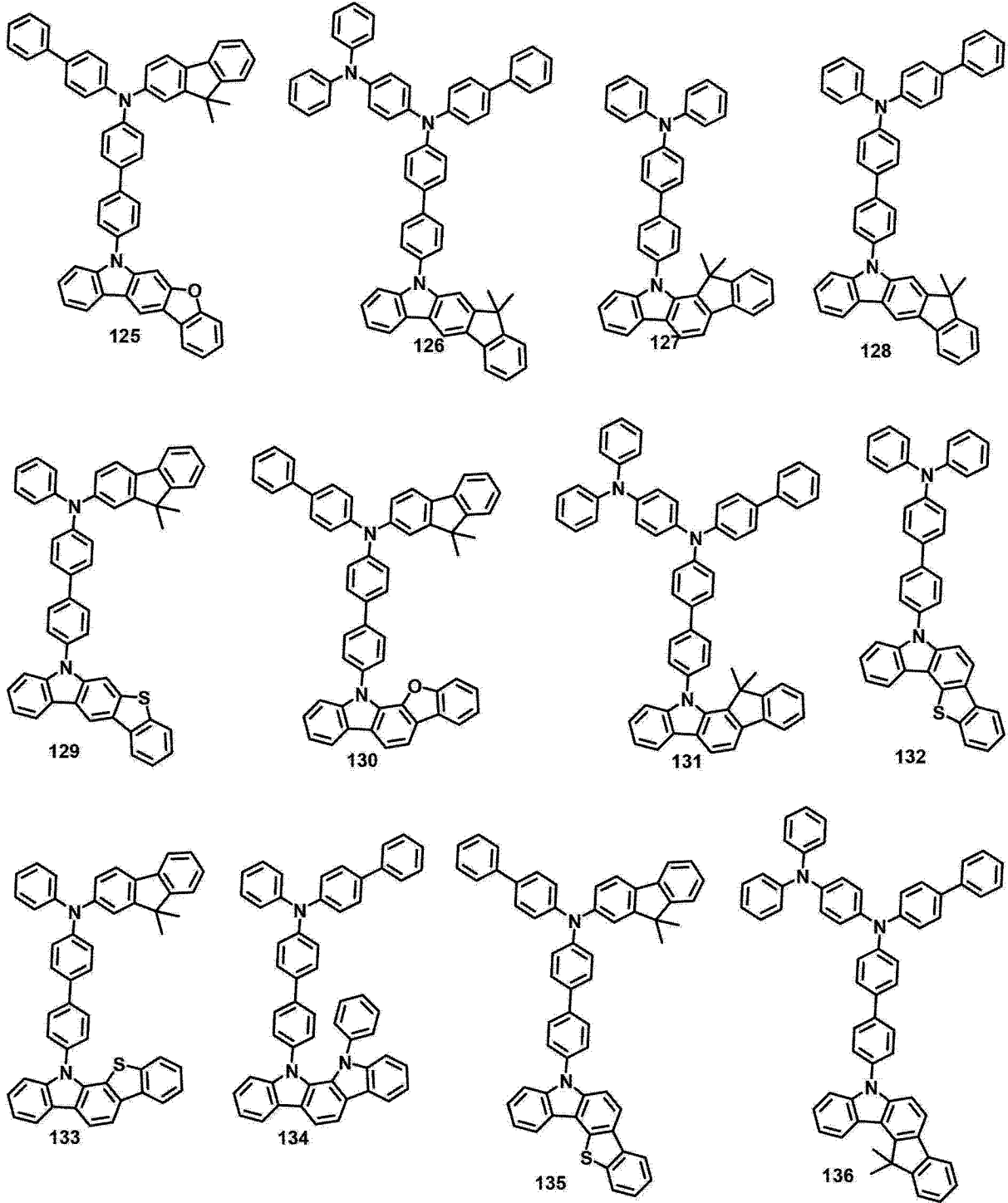
[0048]



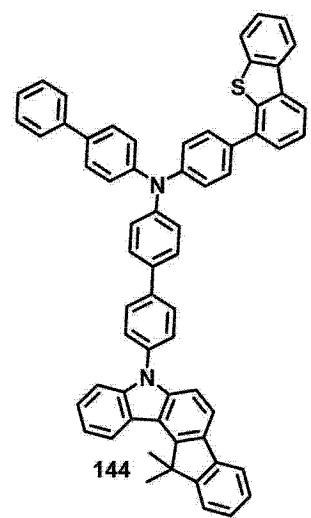
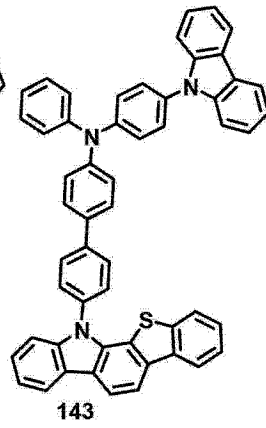
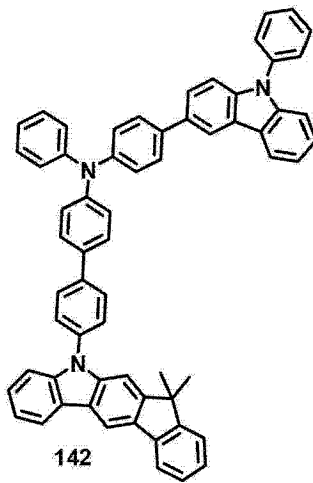
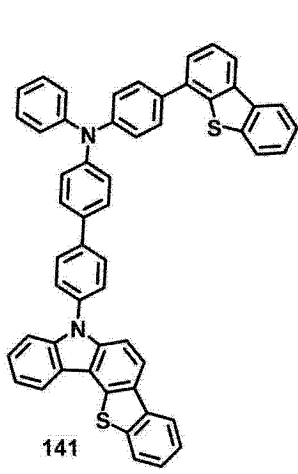
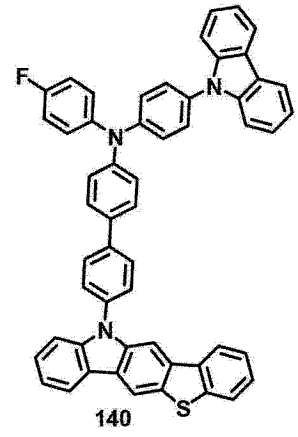
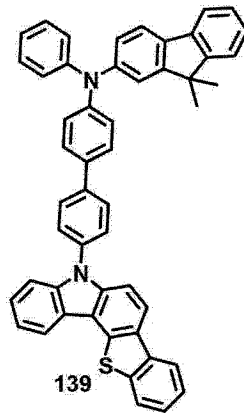
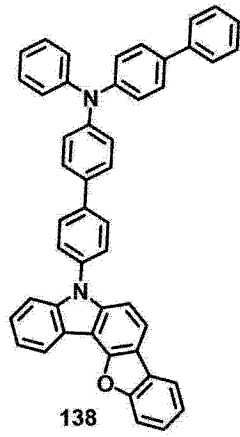
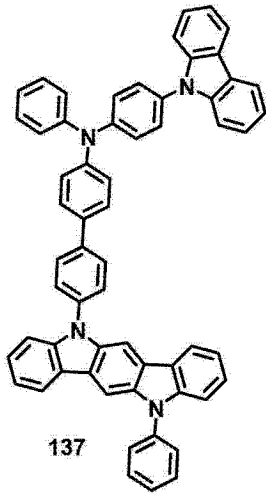
[0049]



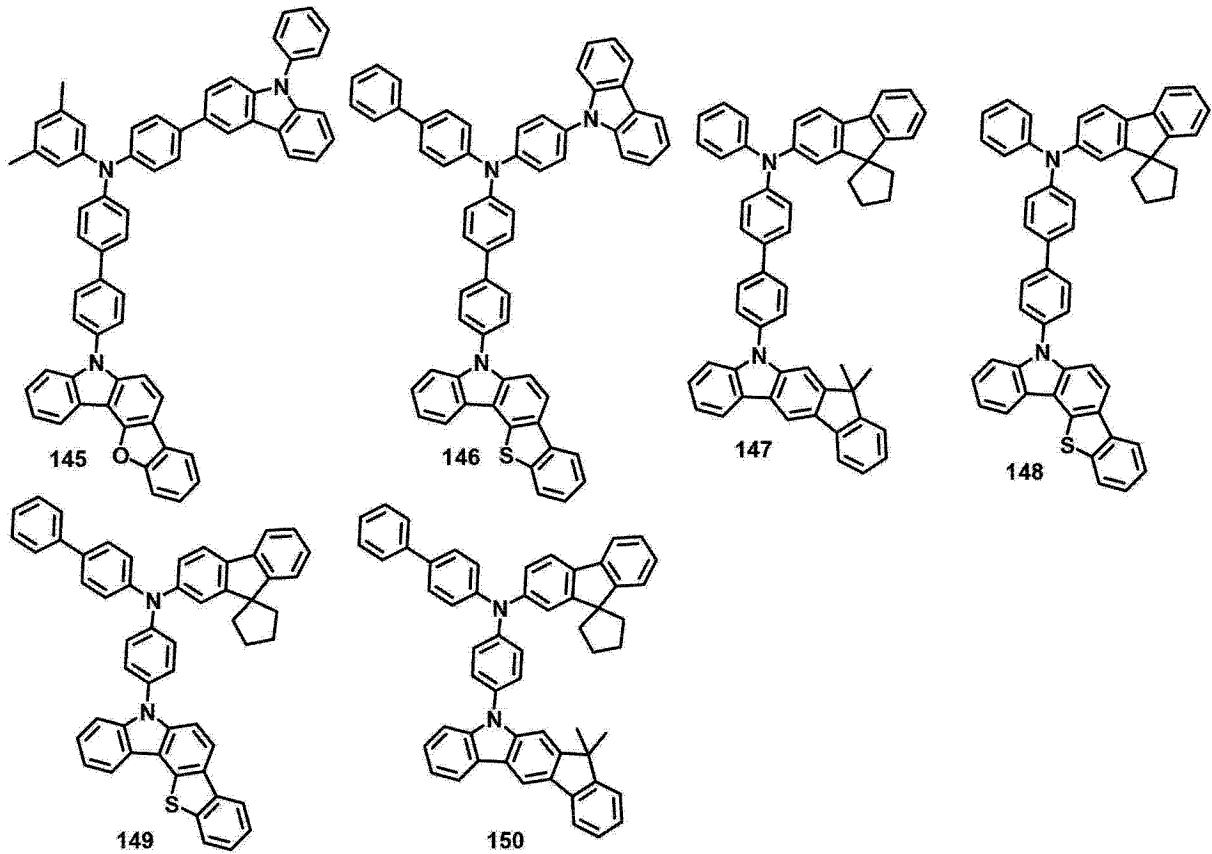
[0050]



[0051]



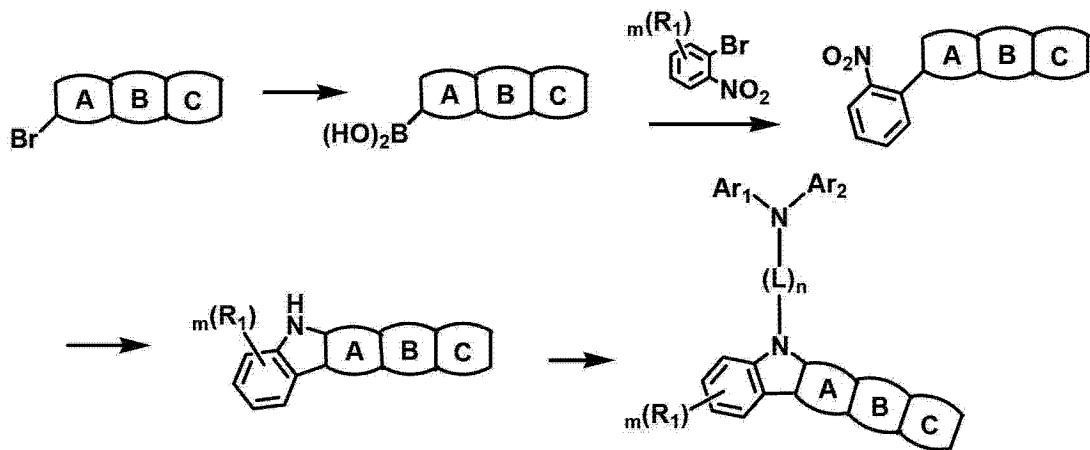
[0052]



[0053] 本发明的有机电致发光化合物可例如下述方案 1 所示来制备,但不限于此。

[0054] [方案 1]

[0055]



[0056] 其中, A、B、C、 R_1 、L、 Ar_1 、 Ar_2 、m 和 n 与化学式 1 的定义相同。

[0057] 此外,本发明提供一种有机电致发光器件,其中本发明的有机电致发光化合物用作空穴注入材料或空穴传输材料。

[0058] 当化学式 1 表示的本发明的有机电致发光化合物用于空穴注入层或者空穴传输层时,它可用于制造由于改善的功率效率而消耗更少功率的 OLED 器件。

[0059] 本发明的有机电致发光器件包含第一电极;第二电极;插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,所述有机层包括化学式 1 表示的一种或多种有机电致发光化合物。

[0060] 此外,除了包含化学式 1 的一种或多种有机电致发光化合物层之外,有机层还可包含一层或多层电致发光层。电致发光层还可包含一种或多种掺杂剂或基质。用于本发明的有机电致发光器件的掺杂剂或基质没有特别的限制,但是可选自如下化学式 2-6:

[0061] 化学式 2

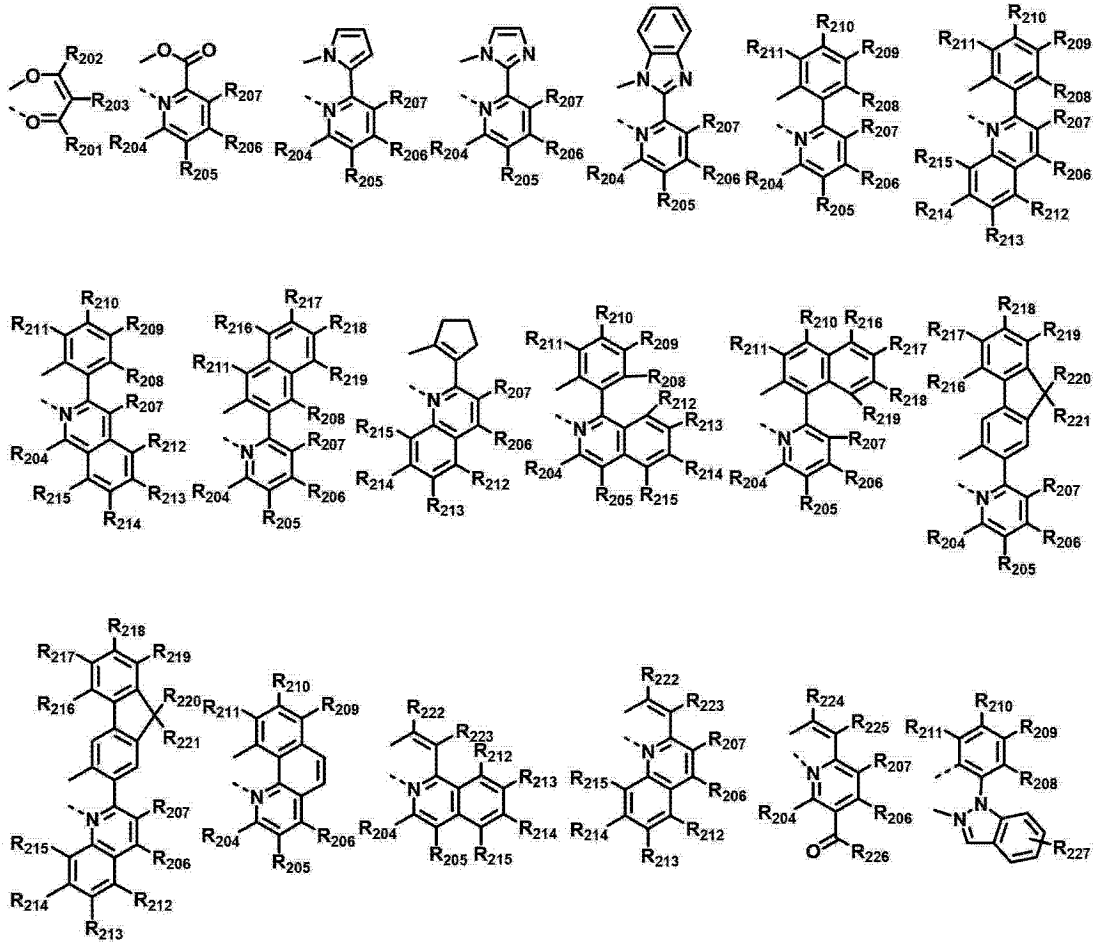
[0062] $M^1 L^{101} L^{102} L^{103}$

[0063] 其中,

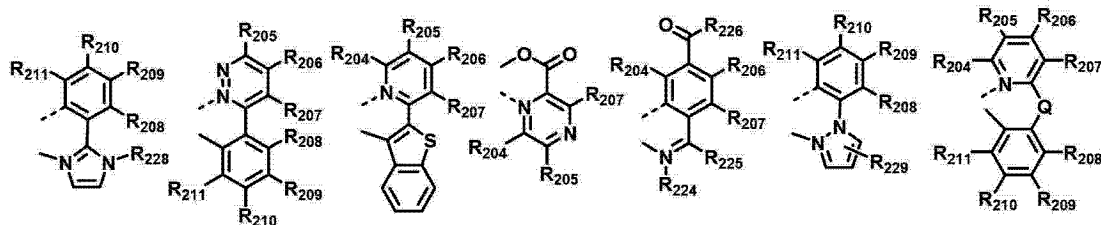
[0064] M^1 表示 Ir、Pt、Pd 或者 Os;

[0065] 配体 L^{101} 、 L^{102} 和 L^{103} 独立地选自下述结构:

[0066]



[0067]



[0068] R_{201} 至 R_{203} 独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素;

[0069] R_{204} 至 R_{219} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取

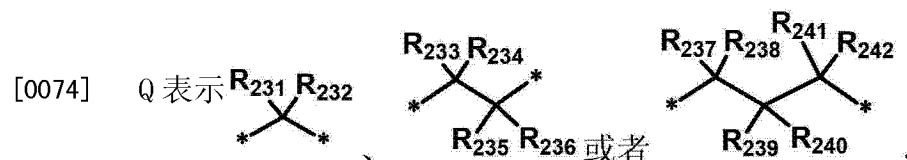
代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的单-(C1-C30) 烷基氨基或者取代或未取代的二-(C1-C30) 烷基氨基、取代或未取代的单-(C6-C30) 芳基氨基或者取代或未取代的二-(C6-C30) 芳基氨基、 SF_5 、取代或未取代的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基或者卤素；

[0070] R_{220} 至 R_{223} 独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基或者 (C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；

[0071] R_{224} 和 R_{225} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、卤素取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者卤素, 或者 R_{224} 和 R_{225} 可通过具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C12) 亚烷基或者具有或不具有稠环的取代或未取代的 (C3-C12) 亚烯基与相邻取代基连接形成脂环、单环或多环芳环；

[0072] R_{226} 表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基或卤素；

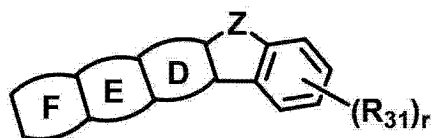
[0073] R_{227} 至 R_{229} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素；以及



[0075] 其中, R_{231} 至 R_{242} 独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、卤素、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、氰基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基, 或者它们可通过亚烷基或者亚烯基与相邻取代基连接形成螺环或稠环, 或者通过亚烷基或者亚烯基与 R_{207} 或 R_{208} 连接形成饱和或不饱和稠环。

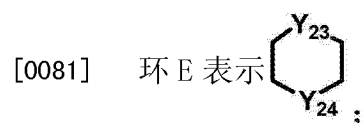
[0076] 化学式 3

[0077]



[0078] 其中,

[0079] Z 表示 -O-、-S-、 $-\text{C}(\text{R}_{41}\text{R}_{42})-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{43}\text{R}_{44})-$ 或者 $-\text{N}(\text{R}_{45})-$ ；



[0082] Y_{21} 和 Y_{22} 独立地表示 CH 或 N；

[0083] Y_{23} 和 Y_{24} 独立地表示化学键、-O-、-S-、 $-\text{C}(\text{R}_{41}\text{R}_{42})-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{43}\text{R}_{44})-$ 或者 $-\text{N}(\text{R}_{45})-$, 仅排除 Y_{23} 和 Y_{24} 都是化学键的情况；

[0084] R_{31} 和 R_{32} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基、硝基或者羟基, 或者它们可以通过有或没有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基或者有或没有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基与相邻取代基连接以形成脂环、单环或多环芳环;

[0085] R_{41} 至 R_{45} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基或者有或没有取代基的取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基, 或者它们可分别与相邻取代基连接以形成环;

[0086] r 和 q 独立地表示 0-4 的整数, 并且当 r 和 q 是大于或等于 2 的整数时, 每个 R_{31} 和 R_{32} 可以相同或不同, 或者它们可分别与相邻取代基连接以形成环;

[0087] 所述杂环烷基和杂芳基包含一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。

[0088] 化学式 4

[0089] $(Cz-L_2)_a-M$

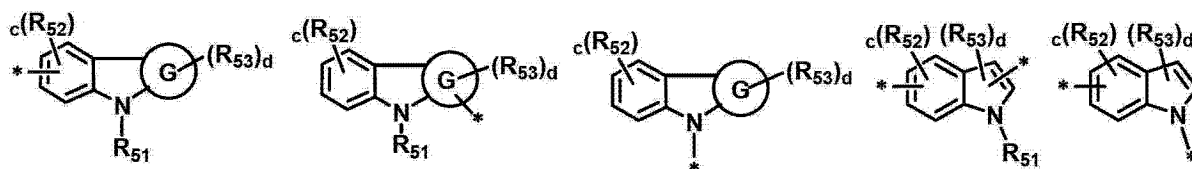
[0090] 化学式 5

[0091] $(Cz)_b-L_2-M$

[0092] 其中,

[0093] Cz 选自以下结构:

[0094]



[0095] 环 G 表示 (C6-C30) 脂环、(C6-C30) 芳环或者 (C2-C30) 杂芳环;

[0096] R_{51} 和 R_{53} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、与一个或多个取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、氰基、硝基、羟基、 $-BR_{61}R_{62}$ 、 $-PR_{63}R_{64}$ 、 $-P(=O)R_{65}R_{66}$ 、 $R_{67}R_{68}R_{69}Si-$ 、 $-NR_{70}R_{71}$ 或 $-YR_{72}$, 或者它们可通过取代或未取代的有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或者取代或未取代的有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烯基与相邻取代基连接形成脂环、单环或多环芳环, 所形成的脂环、单环或多环芳环的碳原子被选自氮、氧、硫的一个或多个杂原子取代; 并且每个 R_{52} 和 R_{53} 可相互相同或不同;

[0097] Y 表示 O 或 S;

[0098] R_{61} 至 R_{72} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂

环烷基、与一个或多个取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、氰基、硝基或羟基；

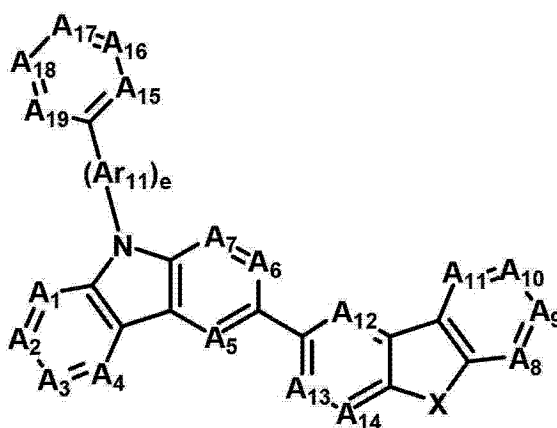
[0099] L_2 表示化学键、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基；

[0100] M 表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基；

[0101] a, b, c 和 d 独立地表示 0-4 的整数。

[0102] 化学式 6

[0103]



[0104] 其中，

[0105] A_1 至 A_{19} 独立地表示 CR_{81} 或 N；

[0106] X 表示 $-C(R_{82}R_{83})-$ 、 $-N(R_{84})-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-Si(R_{85})(R_{86})-$ 、 $-P(R_{87})-$ 、 $-P(=O)(R_{88})-$ 或者 $-B(R_{89})-$ ；

[0107] Ar_{11} 表示取代或未取代的 (C6-C40) 亚芳基或者取代或未取代的 (C2-C40) 杂亚芳基；仅排除 $e=0$ 且 A_{15} 至 A_{19} 同时是 CR_{81} 的情况；

[0108] R_{81} 至 R_{89} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基、氰基、三氟甲基、 $-NR_{91}R_{92}$ 、 $-BR_{93}R_{94}$ 、 $-PR_{95}R_{96}$ 、 $-P(=O)R_{97}R_{98}$ 、 $R_{99}R_{100}R_{101}Si-$ 、 $R_{102}Y_{21}-$ 、 $R_{103}C(=O)-$ 、 $R_{104}C(=O)O-$ 、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C2-C30) 炔基、羧基、硝基或者羟基，或者它们可通过取代或未取代的有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或者取代或未取代的有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烯基与相邻取代基连接形成脂环、单环或多环芳环；

[0109] R_{91} 至 R_{98} 独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C2-C30) 杂芳基；

[0110] R_{99} 至 R_{101} 独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基或者取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；

[0111] Y_{21} 表示 S 或者 O；

[0112] R_{102} 表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基或者取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；

[0113] R_{103} 表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C6-C30) 芳氧基；

[0114] R_{104} 表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C6-C30) 芳氧基；

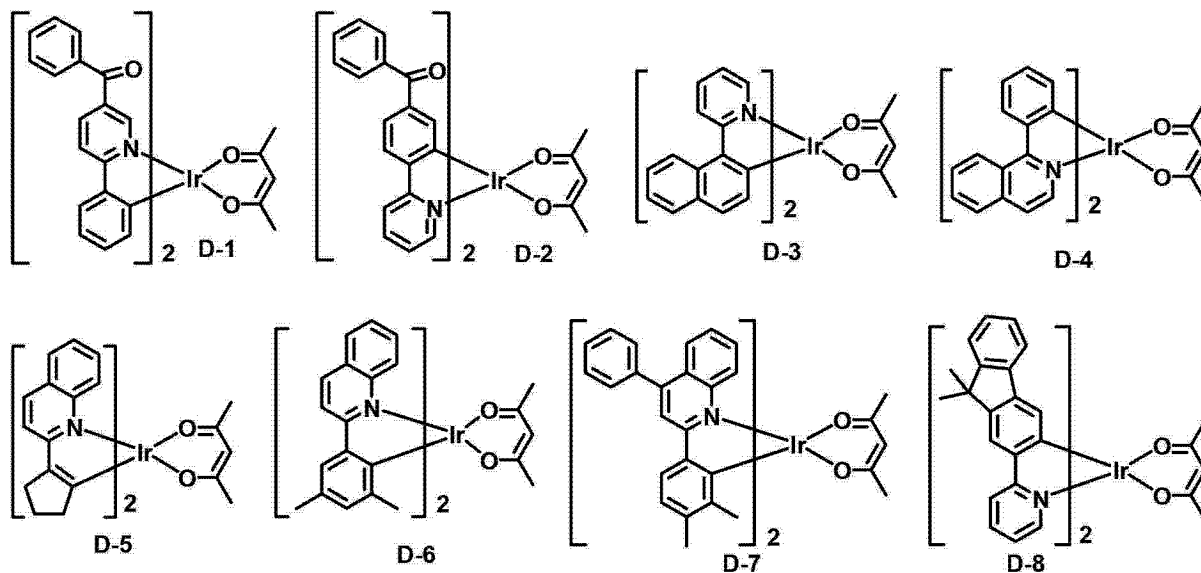
[0115] e 表示 0-2 的整数。

[0116] 所述杂环烷基、杂芳基和杂亚芳基包含一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子；

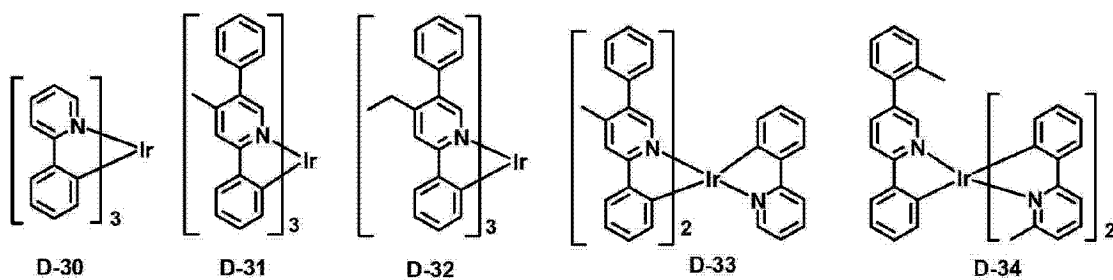
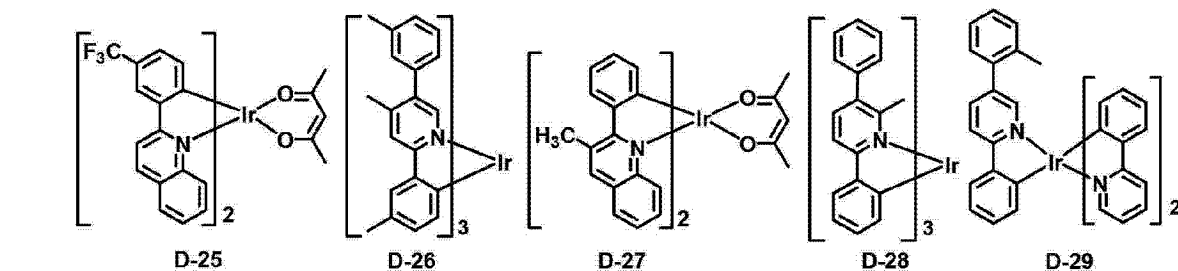
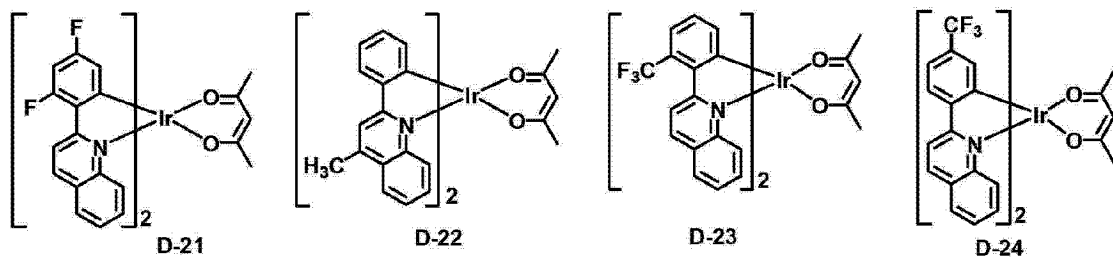
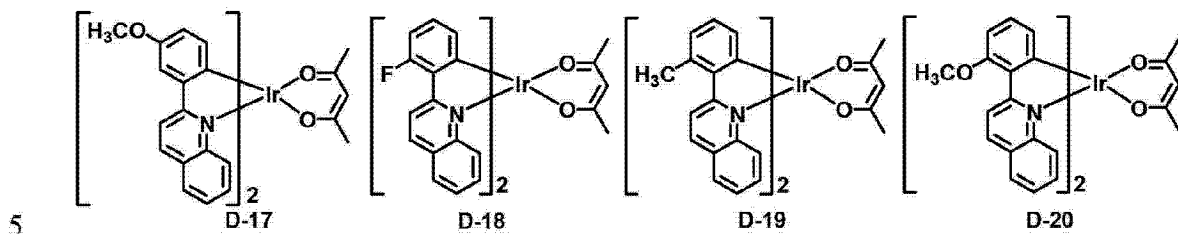
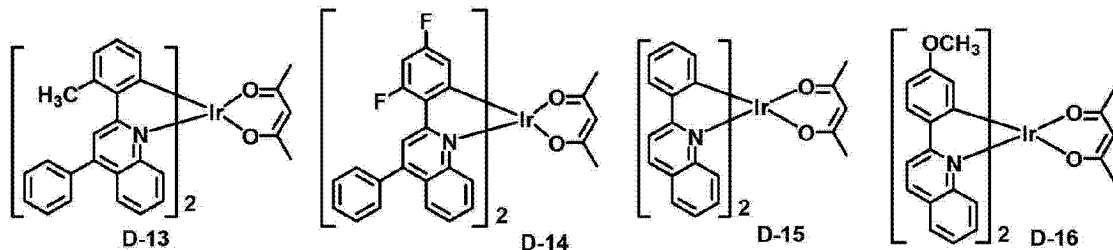
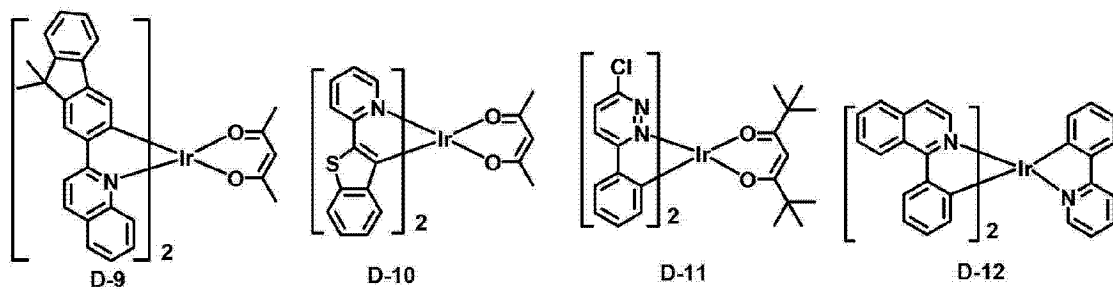
[0117] 在化学式 2-6 所用术语“取代或未取代的”中，术语“取代的”表示未取代的取代基被取代基进一步取代。所述取代基表示选自化学式 1 中基团所表示的相同基团的一个或多个取代基。

[0118] 具体来说，化学式 2-6 可用如下化合物：

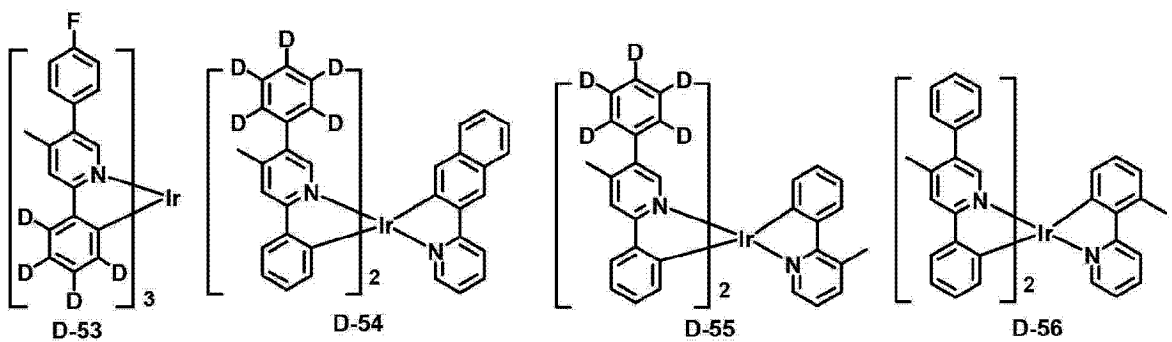
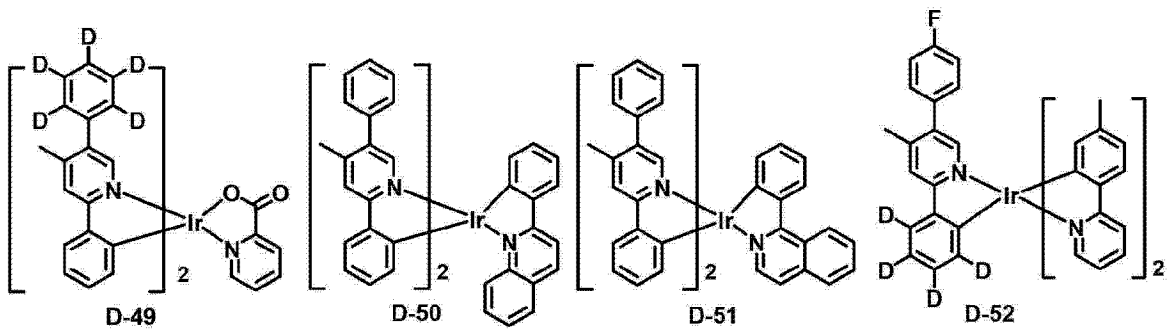
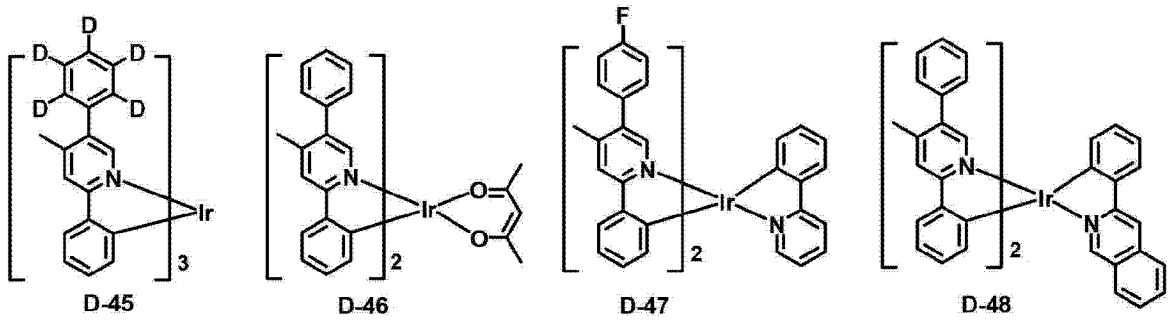
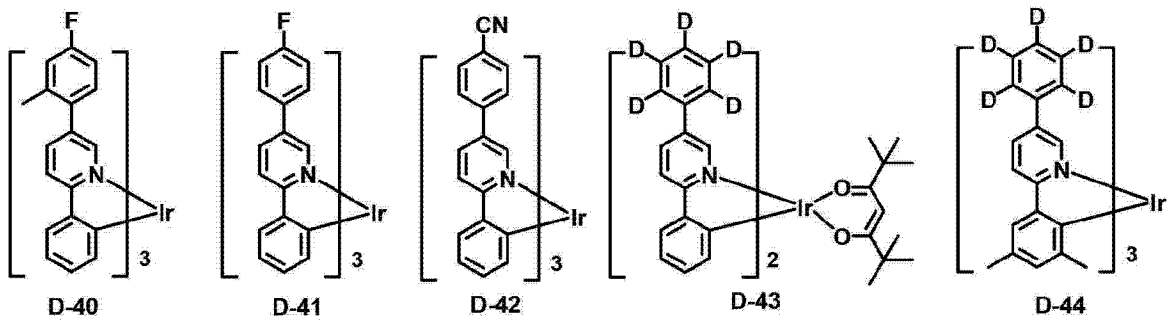
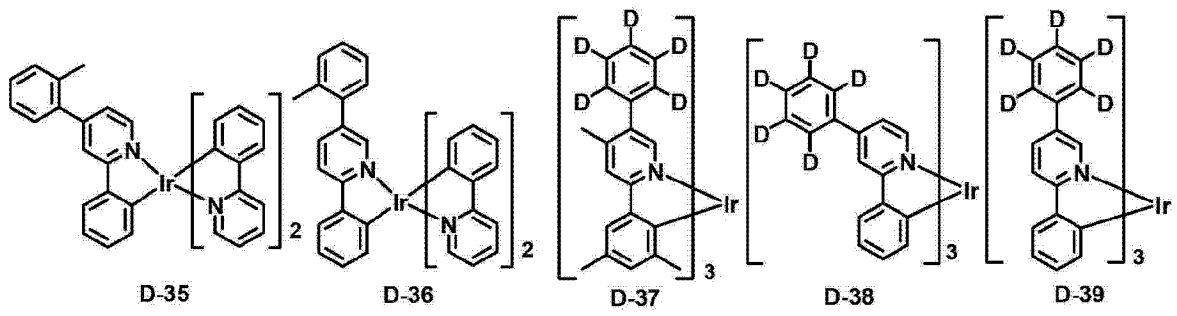
[0119]



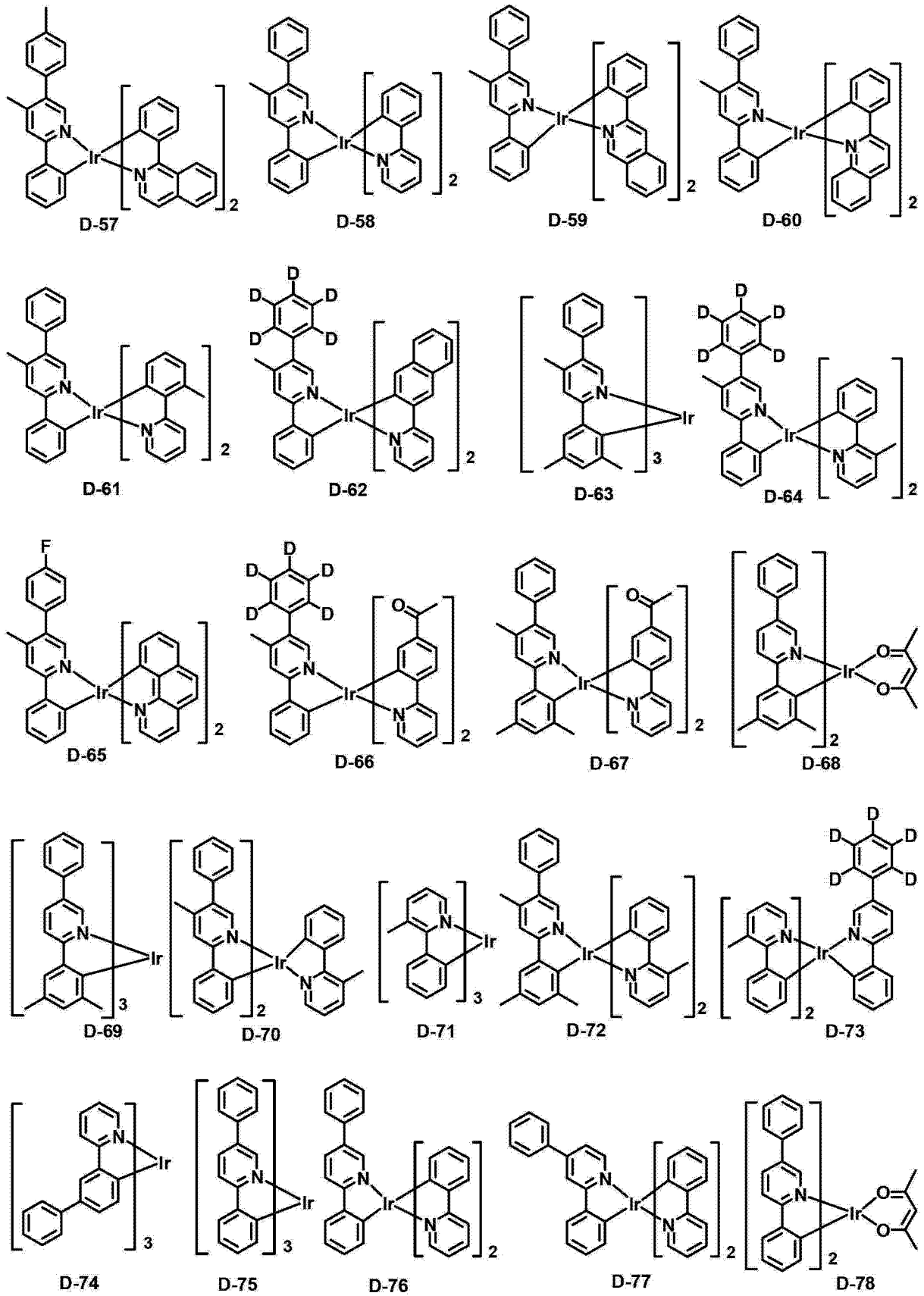
[0120]



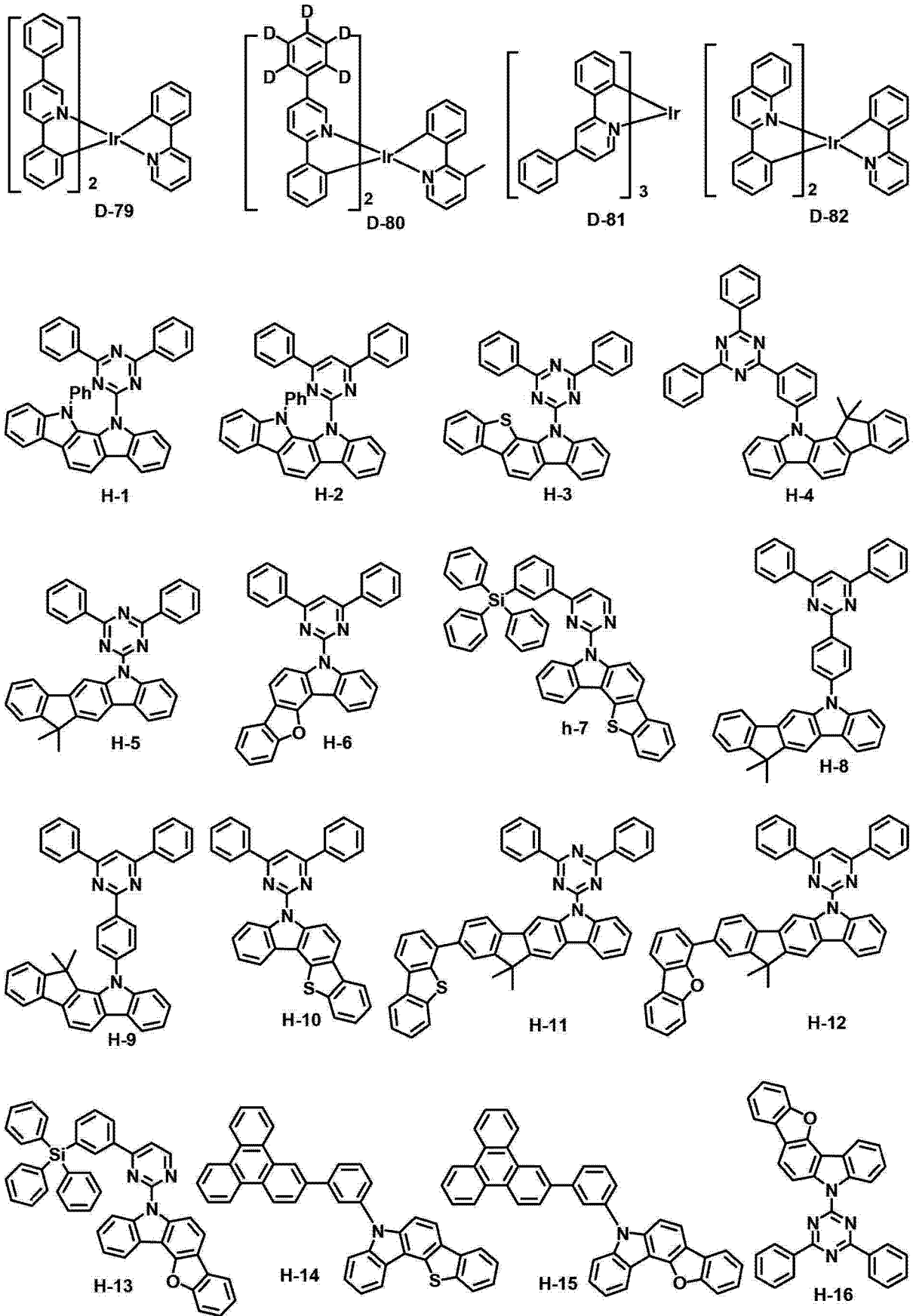
[0121]



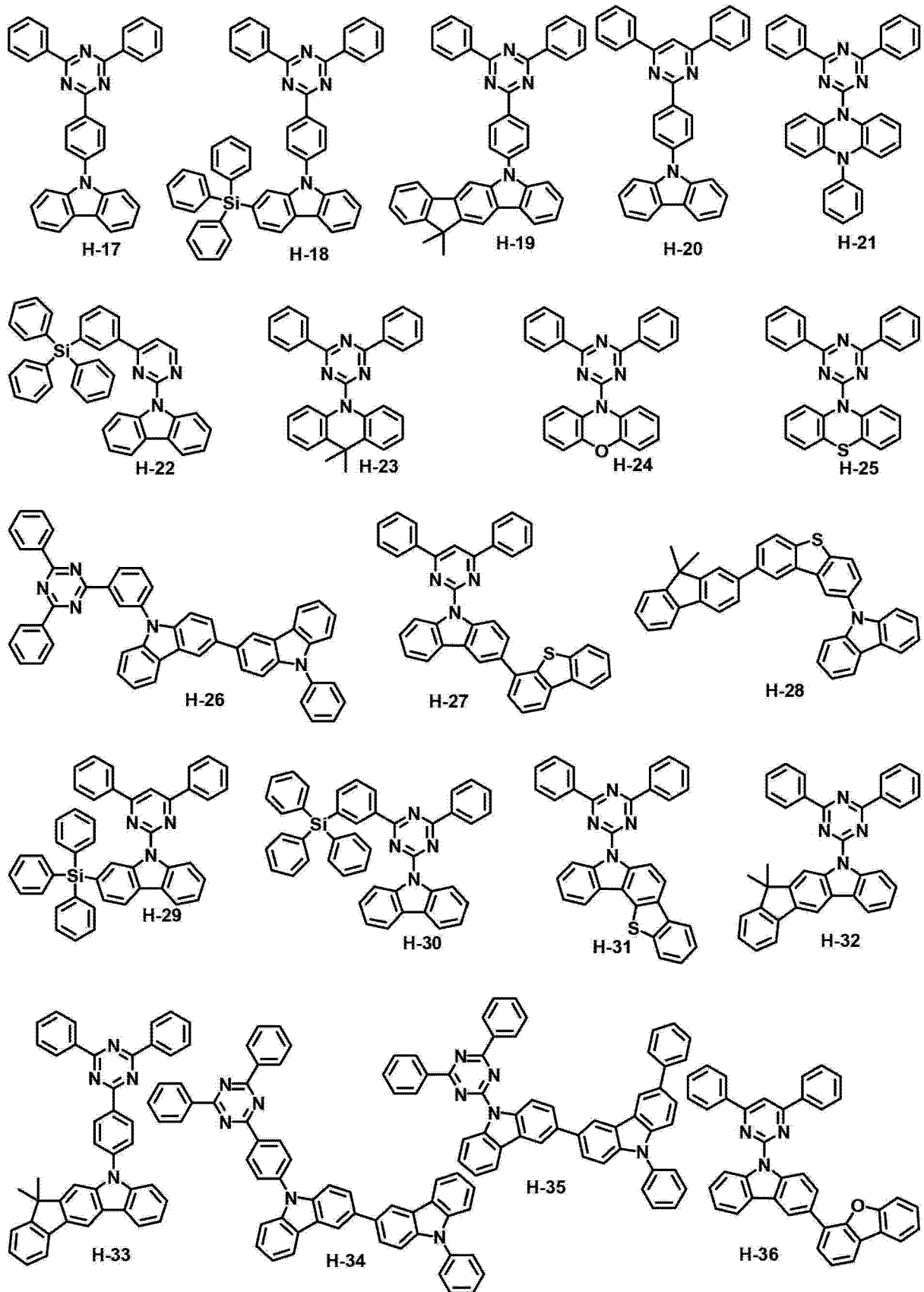
[0122]



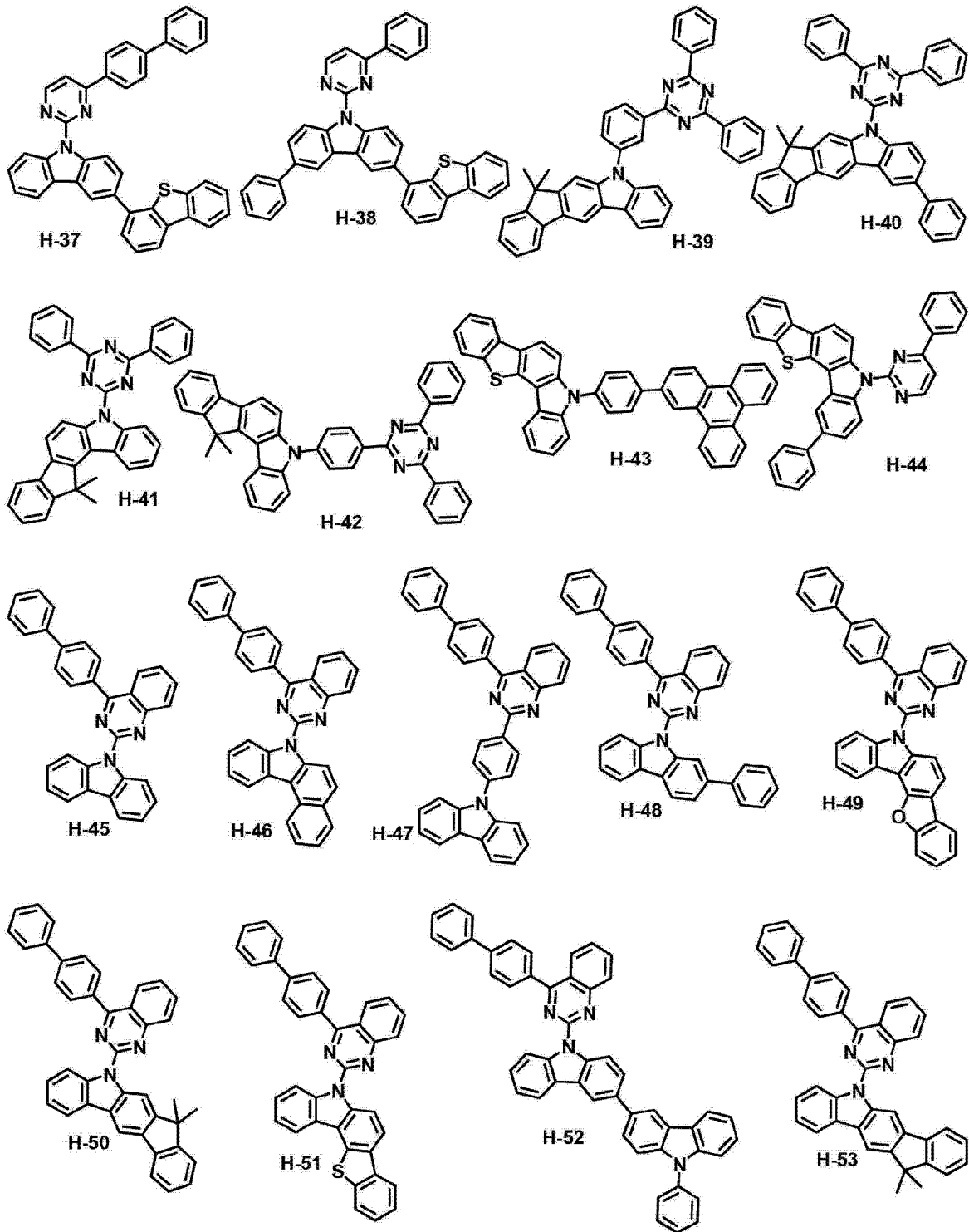
[0123]



[0124]



[0125]



5

[0126] 本发明的有机电致发光器件包含化学式 1 表示的有机电致发光化合物,还可包含一种或多种选自芳胺化合物和苯乙烯基胺化合物的化合物,所述芳胺化合物和苯乙烯基胺化合物的具体例子如韩国专利申请第 10-2008-0060393 号的说明书第 212 至 224 段所述,但不限于此。

[0127] 在本发明的有机电致发光器件中,除了化学式 1 表示的有机电致发光化合物以外,有机层还可包括一种或多种选自元素周期表第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期的过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的金属或络合化合物。所述有机层可包括电致发光层和电荷产生层。

[0128] 可实现具有独立发光模式的像素结构的有机电致发光器件,其中同时平行图案化(pattern)包含本发明化学式 1 的有机电致发光化合物作为子像素的有机电致发光器件,所述一个或多个子像素包含一种或多种选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag 的金属化合物。

[0129] 另外,除了所述化学式 1 表示的有机电致发光化合物之外,所述有机层还可同时包括一种或多种发射蓝光、绿光或红光的有机电致发光层,以实现发射白光的有机电致发光器件。发蓝光、绿光或红光的化合物的例子可以是韩国专利申请第 10-2008-0123276、10-2008-0107606 或 10-2008-0118428 号所述的化合物,但不限于此。

[0130] 在本发明的有机电致发光器件中,选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(以下称为“表面层”)可设置在电极对中的一个或两个电极的内表面上。更具体地说,硅或铝的金属硫属化物(包括氧化物)层可置于电致发光介质层的阳极表面上,且金属卤化物层或金属氧化物层可置于所述电致发光介质层的阴极表面上。从而得到工作稳定性。例如,硫属化物可以是 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等。例如,金属卤化物可以是 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等。例如,金属氧化物可以是 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0131] 在本发明的有机电致发光器件中,也优选在所制备的电极对的至少一个表面上设置电子传输化合物和还原性掺杂剂的混合区,或者空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区。在该情况下,由于电子传输化合物被还原成阴离子,从而促进电子从混合区注入以及传输到电致发光介质。另外,由于空穴传输化合物被氧化形成阳离子,从而促进空穴从混合区注入和传输到电致发光介质。优选的氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物。优选的还原性掺杂剂包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属及其混合物。此外,具有两层或更多层电致发光层的发白光的电致发光器件可使用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备。

[0132] 发明的有益的效果

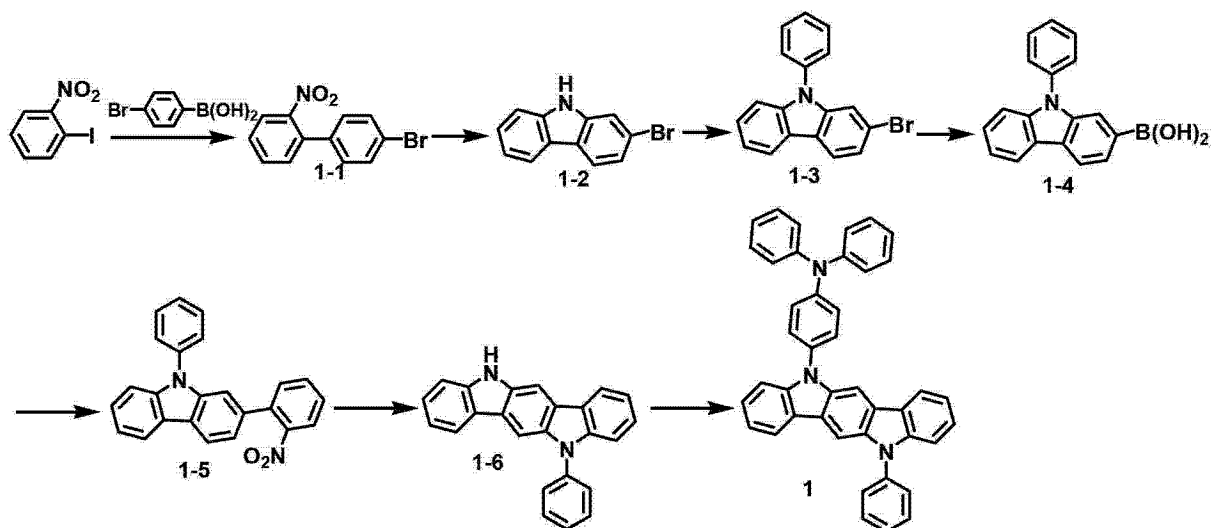
[0133] 根据本发明,有机电致发光化合物可用作空穴传输材料或者空穴注入材料,从而得到的有机电致发光器件可以具有良好的发光效率,并具有优异的材料使用寿命性能,并可用于制造具有非常优异运行寿命且由于提高了功率效率而降低功率消耗的 OLED 器件。

[0134] 发明的具体实施方式

[0135] 下文参照本发明的代表性化合物进一步描述本发明的有机电致发光化合物,及其制备方法和器件的电致发光性能。但是这些实施例仅用于描述实施方式目的,并没有限制本发明的范围。

[0136] [制备例 1] 制备化合物 1

[0137]



[0138] 化合物 1-1 的制备

[0139] 向 500mL 甲苯中加入 2-碘苯 30g (120.4mmol)、4-溴苯基硼酸 26g (132.5mmol)、Pd(PPh₃)₄ 6.9g (6.02mmol) 和 2M 的 Na₂CO₃ 150mL, 混合物在 100℃ 加热。4 小时之后, 将混合物在室温下冷却, 并用乙酸乙酯萃取。在用蒸馏水清洗, 用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 1-1, 28g (100.68mmol, 83.33%)。

[0140] 化合物 1-2 的制备

[0141] 向 300mL 亚磷酸三乙酯中加入化合物 1-1 28g (100.68mmol), 并在 150℃ 搅拌 6 小时。在室温冷却后, 混合物减压蒸发, 并用乙酸乙酯萃取。所得物质用蒸馏水清洗。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 1-2, 11g (44.69mmol, 44.38%)。

[0142] 化合物 1-3 的制备

[0143] 混合化合物 1-2 30g (101.29mmol)、碘苯 41.3g (202.59mmol)、CuI 9.6g (50.64mmol)、Cs₂CO₃ 82.5g (253.2mmol) 以及甲苯 600mL, 并在 50℃ 加热。向混合物中加入乙二胺 6.8mL (101.29mmol), 回流搅拌混合物。14 小时后, 混合物在室温下冷却, 并向其中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取所得混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 1-3, 32g (85.96mmol, 84.86%)。

[0144] 化合物 1-4 的制备

[0145] 将化合物 1-3 32g (85.96mmol) 溶于 300mL THF, 并在 -78℃ 向混合物中缓慢加入正丁基锂 37.8mL (94.55mmol, 2.5M 在己烷中)。1 小时后, 向混合物中加入硼酸三甲酯 12.4mL (111.7mmol)。在室温下搅拌混合物 12 小时之后, 向经过搅拌的混合物中加入蒸馏水, 用乙酸乙酯萃取混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 1-4, 20g (59.31mmol, 69.00%)。

[0146] 化合物 1-5 的制备

[0147] 混合化合物 1-4 20g (59.31mmol)、1-溴-2-硝基苯 14.3g (71.17mmol)、Pd(PPh₃)₄ 2.7g (2.37mmol)、2M 的 Na₂CO₃ 75mL、甲苯 300mL 以及乙醇 70mL, 回流搅拌。5 小时后, 混合物在室温下冷却, 并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 1-5, 20g (48.25mmol, 81.36%)。

[0148] 化合物 1-6 的制备

[0149] 在向化合物 1-5 20g (48.25mmol) 加入 200mL 亚磷酸三乙酯后, 混合物在 150℃ 搅

拌 6 小时,并在室温下冷却。在进行减压蒸馏之后,用乙酸乙酯萃取混合物,所得物质用蒸馏水清洗。用 $MgSO_4$ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 1-6, 7g (18.30mmol, 37.93%)。

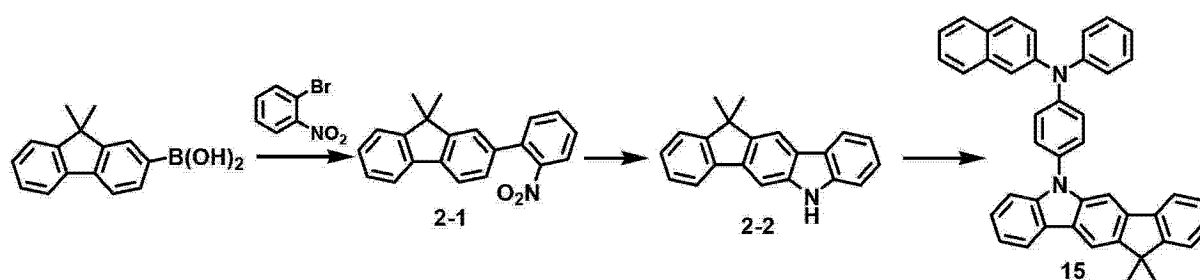
[0150] 化合物 1 的制备

[0151] 混合化合物 1-67g (18.30mmol)、4-溴-N,N-二苯基苯胺 11.9g (36.60mmol)、CuI 1.7g (9.15mmol)、 K_3PO_4 11.6g (54.90mmol) 以及甲苯 100mL,并在 50℃ 加热。向混合物中加入乙二胺 1.2mL (18.30mmol) 之后,回流搅拌混合物。14 小时后,混合物在室温下冷却,并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 $MgSO_4$ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 1, 8g (17.44mmol, 95.33%)。

[0152] MS/FAB 实测值 576, 理论值 575.70

[0153] [制备例 2] 制备化合物 15

[0154]



[0155] 化合物 2-1 的制备

[0156] 向 1L 双颈 RBF 中加入 1-溴-2-硝基苯 15g (0.074mol) 之后,混合 9,9-二甲基-9H-芴-2-基硼酸 23g (0.096mol)、 $Pd(PPh_3)_4$ 2g (0.003mol)、 Na_2CO_3 (2M) 111mL 和乙醇 111mL。向混合物加入 200mL 甲苯之后,将混合物在 120℃ 搅拌加热 3 小时。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 $MgSO_4$ 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱色谱法纯化得到化合物 2-1, 22g (95%)。

[0157] 化合物 2-2 的制备

[0158] 向 1L 双颈 RBF 加入化合物 2-1 24g (0.076mol) 之后,向混合物中加入亚磷酸三乙酯 200mL 和 1,2-二氯苯 200mL,在 140℃ 搅拌加热 12 小时。反应完成后,蒸馏溶剂。用蒸馏水清洗所得物质,并用乙酸乙酯萃取。用 $MgSO_4$ 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱色谱法纯化得到化合物 2-2, 7g (33%)。

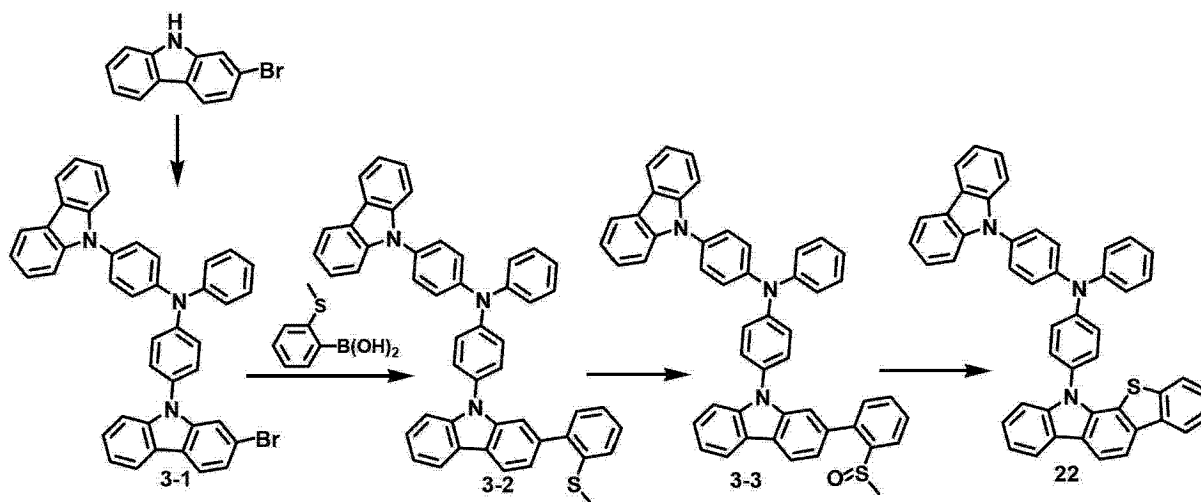
[0159] 化合物 15 的制备

[0160] 混合化合物 2-27g (18.30mmol)、N-(4-溴苯基)-N-苯基萘-2-胺 (N-(4-溴苯基)-N-苯基萘-2-胺) 13.7g (36.60mmol)、CuI 1.7g (9.15mmol)、 K_3PO_4 11.6g (54.90mmol) 以及甲苯 100mL,并在 50℃ 加热。向混合物中加入乙二胺 1.2mL (18.30mmol),回流搅拌混合物。14 小时后,混合物在室温下冷却,并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 $MgSO_4$ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 15, 8g (17.44mmol, 95.33%)。

[0161] MS/FAB 实测值 577, 理论值 576.73

[0162] [制备例 3] 制备化合物 22

[0163]



[0164] 化合物 3-1 的制备

[0165] 混合 2-溴-9H-咔唑 7g (18.30mmol)、N-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)-4-溴-N-苯基苯胺 13.7g (36.60mmol)、CuI 1.7g (9.15mmol)、 K_3PO_4 11.6g (54.90mmol) 以及甲苯 100mL，并在 50℃ 加热。加入乙二胺 1.2mL (18.30mmol) 之后，回流搅拌混合物。14 小时后，混合物在室温下冷却，并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 $MgSO_4$ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后，通过柱分离得到化合物 3-1，8g (17.44mmol, 95.33%)。

[0166] 化合物 3-2 的制备

[0167] 混合化合物 3-1 12g (37.42mmol)、2-(甲硫基)苯基硼酸 7.5g (44.69mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$ 2.15g (1.6mmol)、2M 的 Na_2CO_3 水溶液 45ml 和 THF 200ml，然后回流搅拌。5 小时之后，将混合物在室温下冷却，并用乙酸乙酯萃取。所得物质用蒸馏水清洗。用 $MgSO_4$ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后，通过柱分离得到化合物 3-2，10g (27.36mmol, 73.47%)。

[0168] 化合物 3-3 的制备

[0169] 向 100ml 乙酸中加入化合物 3-2 10g (27.36mmol)，并向混合物中缓慢加入 H_2O_2 2.65ml (30.09mmol, 35%)。混合物在室温下搅拌 12 小时，减压蒸馏掉乙酸。用二氯甲烷萃取所得物质，并用 $NaHCO_3$ 溶液中和。用 $MgSO_4$ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后，得到化合物 3-3，10g (26.21mmol, 95.79%)。

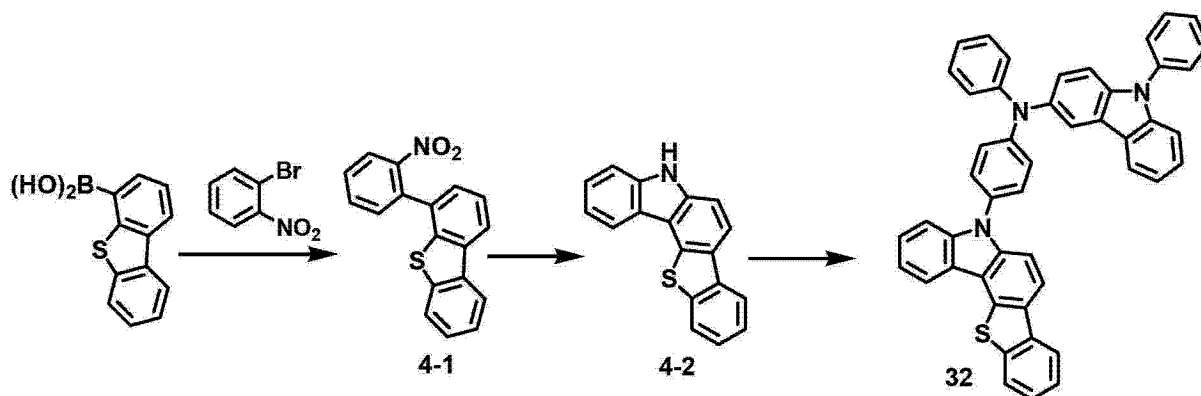
[0170] 化合物 22 的制备

[0171] 化合物 3-3 10g (26.21mmol) 与三氟甲磺酸 70mL 混合，在 100℃ 搅拌 5 小时。经过搅拌的混合物在室温下冷却，加入到 100mL 的混合物 (吡啶 : 蒸馏水 = 1:5)。混合物回流搅拌并在室温下冷却之后，加压过滤所得固体。通过柱分离得到化合物 22，6g (17.16mmol, 65.47%)。

[0172] MS/FAB 实测值 682，理论值 681.84

[0173] [制备例 4] 制备化合物 32

[0174]



[0175] 化合物 4-1 的制备

[0176] 混合二苯并 [b, d] 噻吩 -4- 基硼酸 10g (43.84mmol)、溴代硝基苯 8.85g (43.84mmol)、2M 的 Na_2CO_3 溶液 70ml、甲苯 200ml 和乙醇 70ml, 并回流搅拌。5 小时之后, 将混合物在室温下冷却, 并用乙酸乙酯萃取混合物。所得物质用蒸馏水清洗。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 4-1, 10g (32.74mmol, 74.68%)。

[0177] 化合物 4-2 的制备

[0178] 混合化合物 4-1 10g (32.74mmol) 与 100mL 亚磷酸三乙酯, 并在 150 °C 搅拌 7 小时。在室温下冷却混合物并进行减压蒸馏之后, 使用乙酸乙酯通过重结晶得到化合物 4-2, 7g (25.60mmol, 78.19%)。

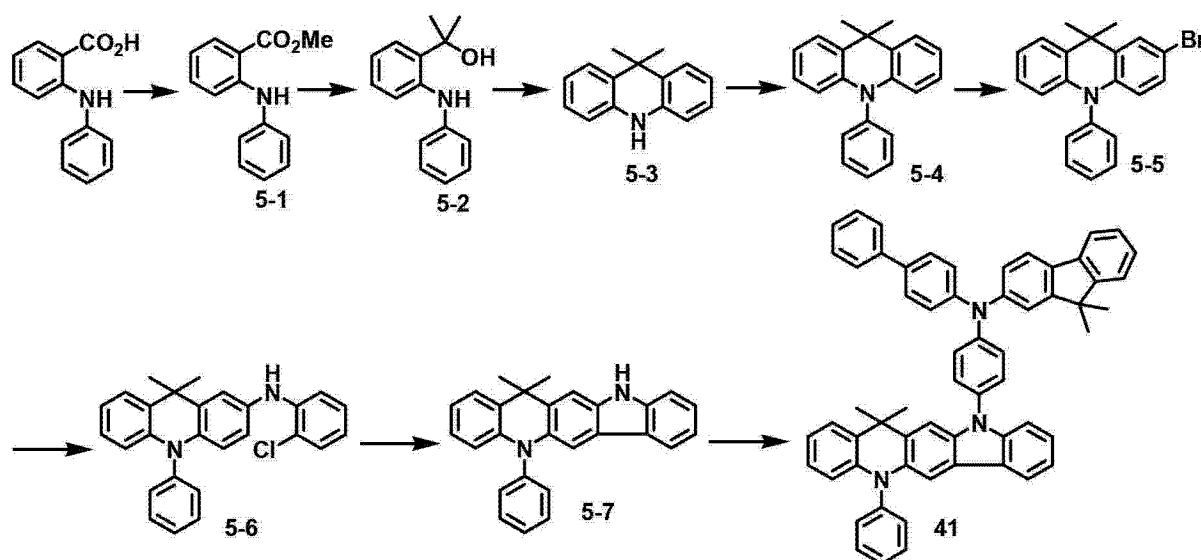
[0179] 化合物 32 的制备

[0180] 混合化合物 4-2 7g (25.60mmol)、N-(4-溴苯基)-N,9-二苯基-9H-吡啶-3-胺 10.44g (51.21mmol)、CuI 2.5g (12.80mmol)、 K_3PO_4 16.30g (76.82mmol) 以及甲苯 200mL, 并在 50 °C 加热。向混合物中加入乙二胺 1.72mL (25.60mmol)。混合物回流搅拌 12 小时, 在室温下冷却, 并用乙酸乙酯萃取。用 NaHCO_3 溶液清洗所得物质。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 32, 8g (22.89mmol, 89.41%)。

[0181] MS/FAB 实测值 682, 理论值 681.84

[0182] [制备例 5] 制备化合物 41

[0183]



[0184] 化合物 5-1 的制备

[0185] 将 2-(苯基氨基)苯甲酸 50g (0.23mol) 溶于 1L 的 MeOH 之后,将混合物加入冰浴中,并在 0℃ 搅拌 10 分钟。在 0℃ 缓慢加入 SOCl_2 60mL (0.58mol) 之后,混合物在 90℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得混合物,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱色谱法使用乙酸乙酯作为洗脱溶剂纯化得到化合物 5-1, 47g (92%)。

[0186] 化合物 5-2 的制备

[0187] 将化合物 5-190g (0.3mol) 加入 1.5L 的 THF 之后,向混合物中缓慢加入 MeMgBr (3.0M) 462mL (1.38mol), 混合物在室温下搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水中和和所得混合物,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱色谱法使用乙酸乙酯作为洗脱溶剂纯化得到化合物 5-2, 80g (90%)。

[0188] 化合物 5-3 的制备

[0189] 将化合物 5-280g (0.35mol) 加入 1.7L 的 H_3PO_4 之后,混合物在室温下搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水中和所得的混合物。过滤所产生的固体,同时用水清洗。用二氯甲烷溶解固体,用 NaOH 萃取并中和。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,使用己烷通过重结晶得到化合物 5-3, 64g (87%)。

[0190] 化合物 5-4 的制备

[0191] 将化合物 5-364g (0.30mol)、溴苯 52.8g (0.33mol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 1.37g (6.11mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 50% 7.3mL (15.28mmol) 以及 NaOt-Bu 58g (0.61mol) 溶于 1.2L 甲苯中,混合物在 120℃ 搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水中和所得混合物,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱色谱法使用乙酸乙酯作为洗脱溶剂纯化得到化合物 5-4, 71g (81%)。

[0192] 化合物 5-5 的制备

[0193] 将化合物 5-420g (0.07mol) 溶于 800mL 的 DMF 中,在 0℃ 搅拌 10 分钟。缓慢加入 NBS 12.5g (0.07mol) 的 350mL 的 DMF 溶液之后,混合物在 0℃ 搅拌 6 小时。反应完成之后,用蒸馏水中和所得混合物,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱色谱法使用乙酸乙酯作为洗脱溶剂纯化得到化合物 5-5, 21g (84%)。

[0194] 化合物 5-6 的制备

[0195] 将化合物 5-520g (0.054mol)、2-氯苯胺 8.4g (0.065mol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 370mg (1.64mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 50% 3.6mL (5.49mmol) 以及 Cs_2CO_3 35.7g (0.109mol) 溶于 300mL 甲苯中,在 120℃ 搅拌 4 小时。反应完成之后,用蒸馏水中和所得混合物,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱色谱法使用乙酸乙酯作为洗脱溶剂纯化得到化合物 5-6, 13.6g (60%)。

[0196] 化合物 5-7 的制备

[0197] 将化合物 5-612.6g (0.03mol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 1.37mg (6.13mmol)、四氟硼酸二-叔丁基-(甲基)膦 3g (12.26mmol) 以及 Cs_2CO_3 50g (0.15mol) 溶于 240mL 的 DMA,在 190℃ 搅拌 4 小时。反应完成之后,用蒸馏水中和所得混合物,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱色谱法使用乙酸乙酯作为洗脱溶剂纯化得到化合物 5-7, 7g (70%)。

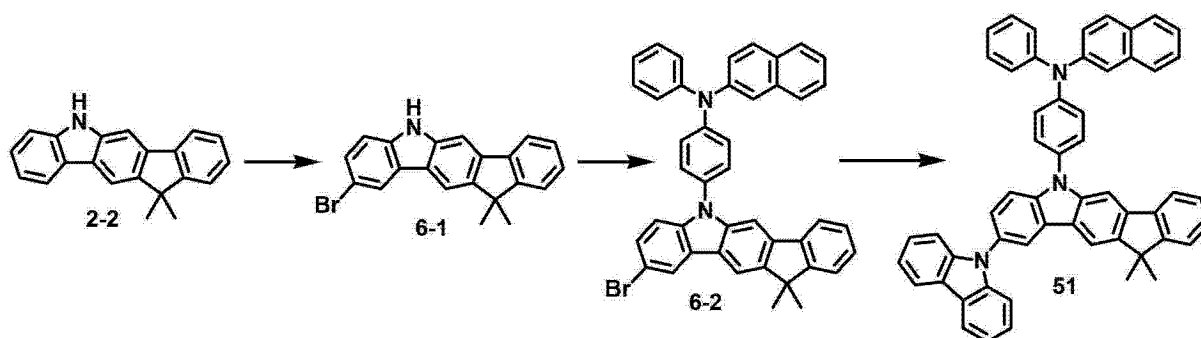
[0198] 化合物 41 的制备

[0199] 混合化合物 5-77g(25.60mmol)、N-(二苯基-4-基)-N-(4-溴苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺 10.44g(51.21mmol)、CuI 2.5g(12.80mmol)、K₃PO₄ 16.30g(76.82mmol) 以及甲苯 200mL,并在 50℃ 加热。向混合物中加入乙二胺 1.72mL(25.60mmol)。混合物回流搅拌 12 小时之后,在室温下冷却混合物,并用乙酸乙酯萃取。用 NaHCO₃ 溶液清洗所得物质。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 41, 8g(22.89mmol, 89.41%)。

[0200] MS/FAB 实测值 811, 理论值 810.04

[0201] [制备例 6] 制备化合物 51

[0202]



[0203] 化合物 6-1 的制备

[0204] 将化合物 2-28.1g(0.028mol) 加入 1L 双颈 RBF 中,向混合物中加入 300mL 的 DMF。混合物在 0℃ 回流搅拌 10 分钟。将 NBS 5.08g(0.028mol) 溶于 300mL 的 DMF 并将混合物缓慢地加入到反应物之后,混合物在 0℃ 回流搅拌 6 小时。反应完成之后,用蒸馏水中和所得混合物,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO₄ 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱色谱法使用乙酸乙酯作为洗脱溶剂纯化得到化合物 6-1, 9g(87%)。

[0205] 化合物 6-2 的制备

[0206] 混合化合物 6-17g(18.30mmol)、N-(4-溴苯基)-N-苯基萘-2-胺 13.7g(36.60mmol)、CuI 1.7g(9.15mmol)、K₃PO₄ 11.6g(54.90mmol) 以及甲苯 100mL,并在 50℃ 加热。向混合物中加入乙二胺 1.2mL(18.30mmol),回流搅拌。14 小时后,混合物在室温下冷却,并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 6-2, 8g(17.44mmol, 95.33%)。

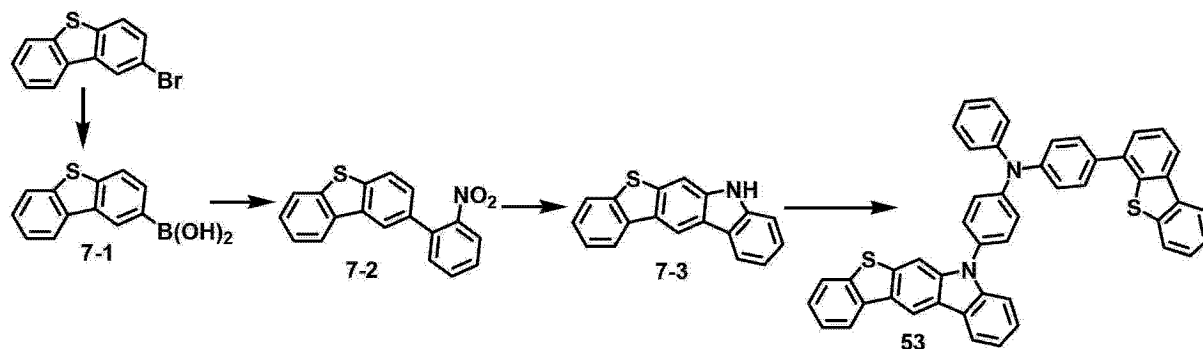
[0207] 化合物 51 的制备

[0208] 混合化合物 6-27g(18.30mmol)、9H-咔唑 13.7g(36.60mmol)、CuI 1.7g(9.15mmol)、K₃PO₄ 11.6g(54.90mmol) 以及甲苯 100mL,并在 50℃ 加热。向混合物中加入乙二胺 1.2mL(18.30mmol),回流搅拌。14 小时后,混合物在室温下冷却,并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 51, 8g(17.44mmol, 95.33%)。

[0209] MS/FAB 实测值 742, 理论值 741.92

[0210] [制备例 7] 制备化合物 53

[0211]



[0212] 化合物 7-1 的制备

[0213] 将 2-溴二苯并 [b, d] 噻吩 74g (216.3mmol) 溶于 1.5L 的 THF 中, 在 -78°C 缓慢加入正丁基锂 86.5mL (216.3mmol, 2.5M 在己烷中)。1 小时后, 向混合物中加入硼酸三甲酯 28.9mL (259.6mmol), 在室温下搅拌 12 小时。向混合物中加入蒸馏水, 所述混合物用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 使用乙酸乙酯和己烷进行重结晶得到化合物 7-1, 40g (136.8mmol, 62.96%)。

[0214] 化合物 7-2 的制备

[0215] 混合化合物 7-140g (136.8mmol)、碘硝基苯 37.4g (150.5mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 6.32g (5.47mmol)、2M 的 Na_2CO_3 170mL 以及甲苯 700mL, 在 100°C 搅拌 4 小时。混合物在室温下冷却之后, 向其中加入蒸馏水, 并用乙酸乙酯萃取所述混合物。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 7-2, 28g (72.86mmol, 52.94%)。

[0216] 化合物 7-3 的制备

[0217] 混合化合物 7-228g (72.86mmol) 与 300mL 亚磷酸三乙酯, 并在 150°C 搅拌 12 小时。混合物在室温下冷却并进行减压蒸馏之后, 用乙酸乙酯萃取所述混合物, 并用所得物质清洗所得物质。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 7-3, 11g (31.22mmol, 43.05%)。

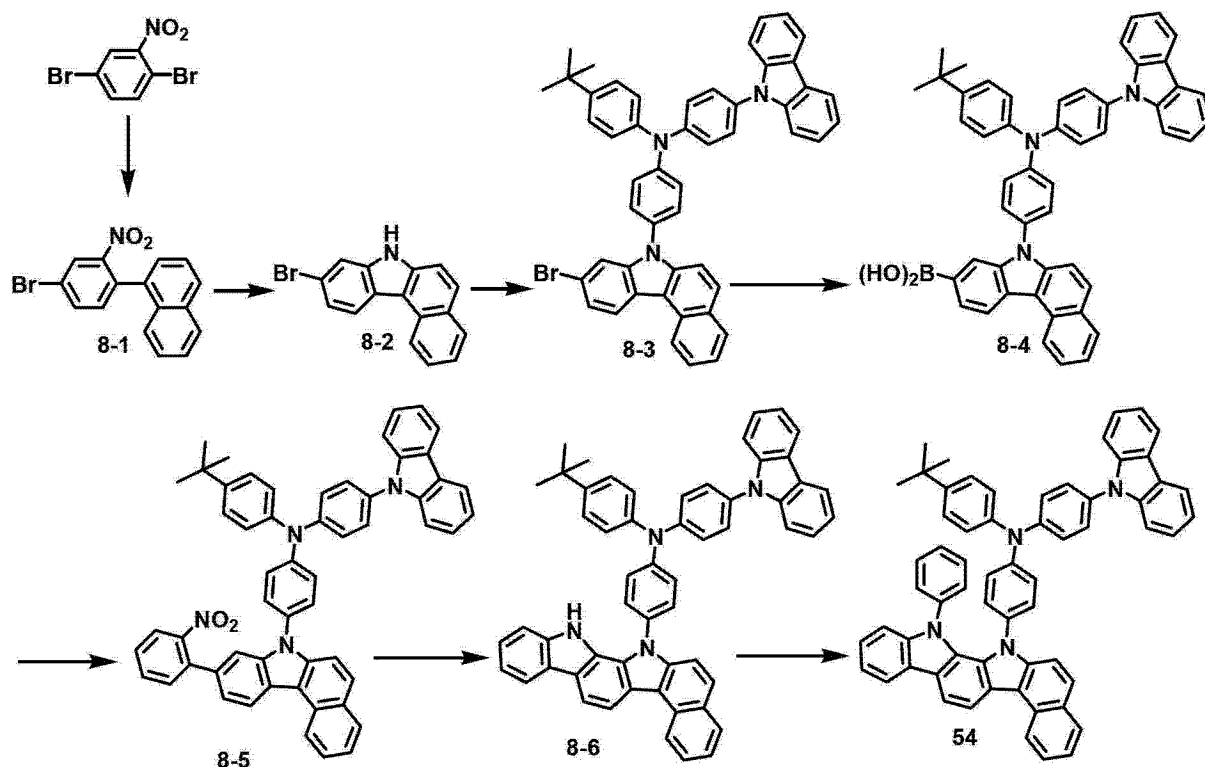
[0218] 化合物 53 的制备

[0219] 混合化合物 7-37g (18.30mmol)、4-溴-N-(4-(二苯并 [b, d] 噻吩-4-基)苯基)-N-苯基苯胺 13.7g (36.60mmol)、 CuI 1.7g (9.15mmol)、 K_3PO_4 11.6g (54.90mmol) 以及甲苯 100mL, 并在 50°C 加热。加入乙二胺 1.2mL (18.30mmol), 并回流搅拌。14 小时后, 混合物在室温下冷却, 并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 53, 8g (17.44mmol, 95.33%)。

[0220] MS/FAB 实测值 699, 理论值 698.90

[0221] [制备例 8] 制备化合物 54

[0222]



[0223] 化合物 8-1 的制备

[0224] 混合 2,5-二溴硝基苯 50g(177.99mmol)、1-萘硼酸 36.7g(213.59mmol)、Pd(PPh₃)₄ 10.28g(8.89mmol)、2M 的 Na₂CO₃(533.97mmol)、甲苯 700mL 以及乙醇 200mL, 在 100℃ 搅拌 5 小时。混合物在室温下冷却之后, 向其中加入蒸馏水, 并用乙酸乙酯萃取所述混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 8-1, 50g(152.36mmol, 85.60%)。

[0225] 化合物 8-2 的制备

[0226] 混合化合物 8-150g(152.36mmol) 和亚磷酸三乙酯 500mL, 在 150℃ 搅拌 7 小时。混合物在室温冷却并进行减压蒸馏之后, 用乙酸乙酯萃取所述混合物。所得物质用蒸馏水清洗。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 8-2, 30g(101.29mmol, 66.64%)。

[0227] 化合物 8-3 的制备

[0228] 混合化合物 8-230g(101.29mmol)、N-(4-(9H-咪唑-9-基)苯基)-4-溴-N-(4-叔丁基-苯基)苯胺 41.3g(202.59mmol)、CuI 9.6g(50.64mmol)、Cs₂CO₃ 82.5g(253.2mmol) 以及甲苯 600mL, 并在 50℃ 加热。加入乙二胺 6.8mL(101.29mmol), 并回流搅拌。14 小时后, 混合物在室温下冷却, 并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 8-3, 32g(85.96mmol, 84.86%)。

[0229] 化合物 8-4 的制备

[0230] 将化合物 8-332g(85.96mmol) 溶于 300mL 的 THF 中, 并在 -78℃ 缓慢加入正丁基锂 37.8mL(94.55mmol, 2.5M 在己烷中)。1 小时后, 向混合物中加入硼酸三甲酯 12.4mL(111.7mmol)。在室温下搅拌混合物 12 小时之后, 向混合物中加入蒸馏水, 用乙酸乙酯萃取混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后, 通过柱分离得到化合物 8-4, 20g(59.31mmol, 69.00%)。

[0231] 化合物 8-5 的制备

[0232] 混合化合物 8-420g(59.31mmol)、1-溴-2-硝基苯 14.3g(71.17mmol)、Pd(PPh₃)₄ 2.7g(2.37mmol)、2M 的 Na₂CO₃ 75mL、甲苯 300mL 以及乙醇 70mL,回流搅拌。5 小时后,混合物在室温下冷却,并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 8-5,20g(48.25mmol, 81.36%)。

[0233] 化合物 8-6 的制备

[0234] 混合化合物 8-520g(48.25mmol) 与 200mL 亚磷酸三乙酯,并在 150℃ 搅拌 6 小时。混合物在室温冷却并进行减压蒸馏之后,用乙酸乙酯萃取所述混合物。所得物质用蒸馏水清洗。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 8-6,7g(18.30mmol, 37.93%)。

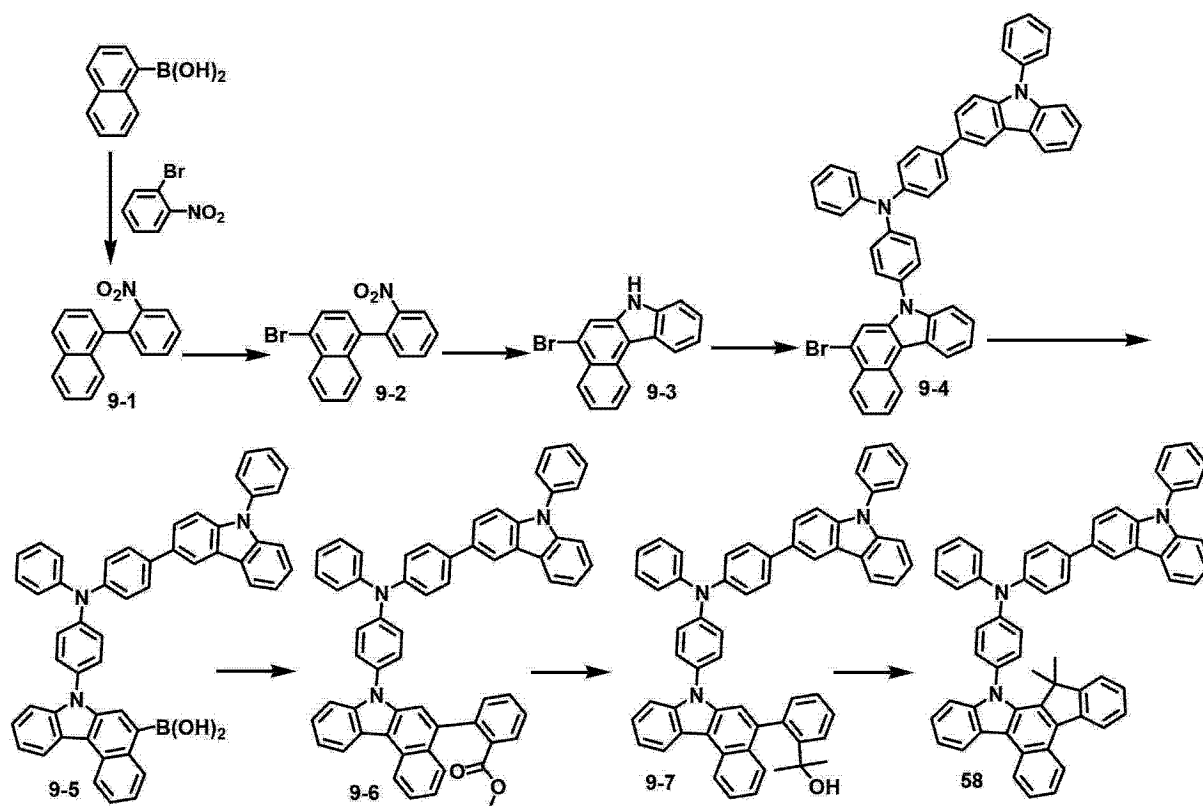
[0235] 化合物 54 的制备

[0236] 混合化合物 8-630g(101.29mmol)、碘苯 41.3g(202.59mmol)、CuI 9.6g(50.64mmol)、Cs₂CO₃ 82.5g(253.2mmol) 以及甲苯 600mL,并在 50℃ 加热。向混合物中加入乙二胺 6.8mL(101.29mmol),回流搅拌。14 小时后,混合物在室温下冷却,并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO₄ 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 54,32g(85.96mmol, 84.86%)。

[0237] MS/FAB 实测值 848, 理论值 847.06

[0238] [制备例 9] 制备化合物 58

[0239]



[0240] 化合物 9-1 的制备

[0241] 混合 1-萘硼酸 10.2g(59.4mmol)、1-溴-2-硝基苯 10.0g(49.5mmol)、Pd(PPh₃)₄ 1.7g(1.4mmol)、2M 的 K₂CO₃ 水溶液 75mL、甲苯 200mL 以及乙醇 100mL,回流搅拌 12

小时。混合物用蒸馏水清洗,并用乙酸乙酯萃取。用无水 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,在所得残留物上通过柱分离得到化合物 9-1, 9.0g (73.7%)。

[0242] 化合物 9-2 的制备

[0243] 将化合物 9-19.0g (36.1mmol) 和 N-溴代琥珀酰亚胺 7.6g (43.3mmol) 溶于二氯甲烷 300mL 中,在室温下搅拌 12 小时。在减压蒸馏所得固体之后,用蒸馏水、甲醇和己烷清洗,得到化合物 9-2, 9.6g (81.3%)。

[0244] 化合物 9-3 的制备

[0245] 混合化合物 9-29.6g (29.3mmol) 和 $\text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水合草酸铁) 72.2g (175.5mmol), 在 205℃ 加热 30 分钟。混合物在室温下冷却之后,用乙酸乙酯萃取所述混合物,用蒸馏水清洗所得物质。使用甲苯重结晶得到化合物 9-3, 5.2g (60.5%)。

[0246] 化合物 9-4 的制备

[0247] 混合化合物 9-330g (101.29mmol)、4-溴-N-苯基-N-(4-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)苯基)苯胺) 41.3g (202.59mmol)、 CuI 9.6g (50.64mmol)、 Cs_2CO_3 82.5g (253.2mmol) 以及甲苯 600mL, 并在 50℃ 加热。向混合物中加入乙二胺 6.8mL (101.29mmol), 回流搅拌。14 小时后,混合物在室温下冷却,并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 9-4, 32g (85.96mmol, 84.86%)。

[0248] 化合物 9-5 的制备

[0249] 将化合物 9-423.1g (62.07mmol) 溶于 500mL 的 THF, 并在 -78℃ 向混合物中缓慢加入正丁基锂 29.79mL (74.48mmol, 2.5M 在己烷中)。1 小时后,向混合物中加入硼酸三甲酯 10.38mL (93.10mmol)。在室温下搅拌混合物 12 小时之后,向混合物中加入蒸馏水,用乙酸乙酯萃取混合物。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,使用乙酸乙酯和己烷进行重结晶得到化合物 9-5, 14g (67%)。

[0250] 化合物 9-6 的制备

[0251] 混合化合物 9-514g (41.79mmol)、2-溴苯甲酸甲酯 13.51g (45.97mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.9g (1.67mmol)、2M 的 Na_2CO_3 60mL 以及甲苯 200mL, 回流搅拌。12 小时后,混合物在室温下冷却,并向混合物中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 9-6, 8.8g (42%)。

[0252] 化合物 9-7 的制备

[0253] 将化合物 9-68.8g (17.53mmol) 溶于 200mL 的 THF 中,并向混合物中加入溴化甲基镁 14.60mL (43.82mmol, 3.0M 在二乙醚中)。在 60℃ 加热混合物。6 小时后,混合物在室温下冷却,并向其中加入蒸馏水。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 9-7, 6.6g (74%)。

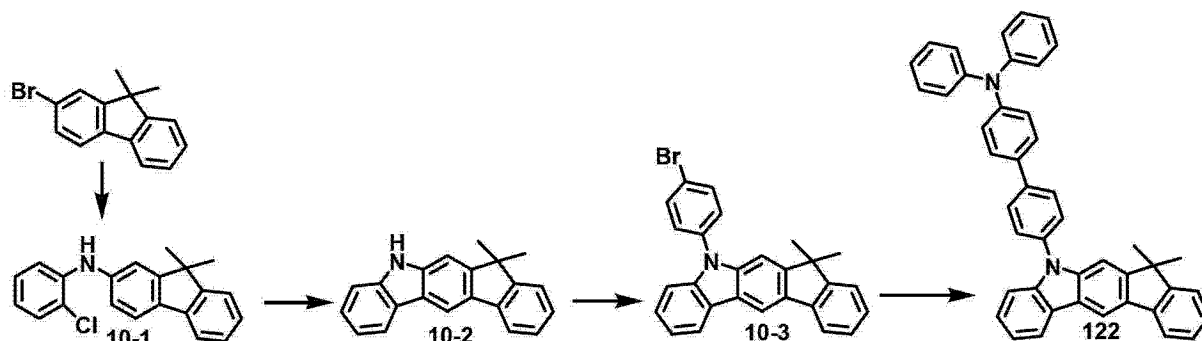
[0254] 化合物 58 的制备

[0255] 混合化合物 9-76.6g (13.14mmol)、乙酸 50mL 以及磷酸 50mL, 在 50℃ 搅拌 5 小时。混合物在室温下冷却并用 NaOH 溶液中和。用乙酸乙酯萃取该混合物。用 MgSO_4 去除水分并在减压下进行蒸馏之后,通过柱分离得到化合物 58, 5.1g (80%)。

[0256] MS/FAB 实测值 819, 理论值 818.01

[0257] [制备例 10] 制备化合物 122

[0258]

[0259] 化合物 10-1 的制备

[0260] 混合 2-溴-9,9-二甲基-9H-芴 60g (0.219mol)、2-氯苯胺 56g (0.439mol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 1.5g (0.006mol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 14mL (0.021mol) 以及 CsCO_3 143g (0.439mol), 向混合物中加入甲苯 600mL。混合物在 120℃ 搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后, 通过柱纯化得到化合物 10-1, 65g (92%)。

[0261] 化合物 10-2 的制备

[0262] 向化合物 10-1 65g (0.20mol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 2.3g (0.01mol)、四氟硼酸二-叔丁基-(甲基)膦 5.9g (0.02mol) 以及 Na_2CO_3 64g (0.60mol) 的混合物中加入 1000mL 的 DMA 之后, 混合物在 190℃ 搅拌 16 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后, 通过柱纯化得到化合物 10-2, 31g (54%)。

[0263] 化合物 10-3 的制备

[0264] 向化合物 10-2 31g (0.061mol)、CuI 2.3g (0.012mol)、乙二胺 3.3mL (0.049mol) 以及 K_3PO_3 16g (0.074mol) 的混合物中加入甲苯 130mL 之后, 混合物在 120℃ 搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后, 通过柱纯化得到化合物 10-3, 7.8g (72%)。

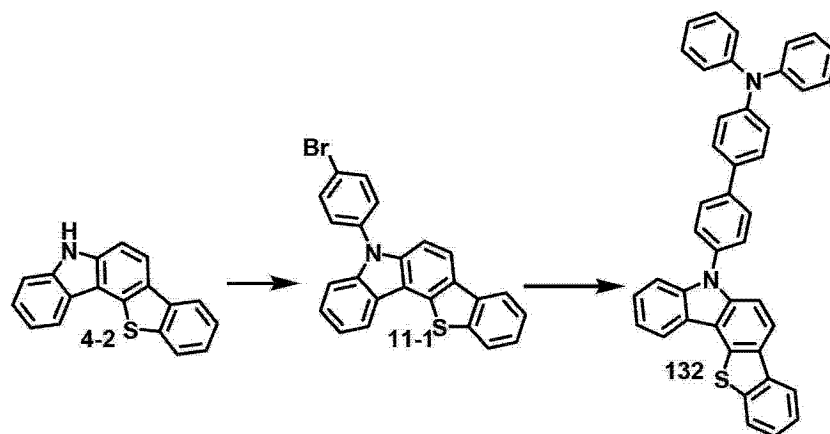
[0265] 化合物 122 的制备

[0266] 化合物 10-3 4g (0.009mol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸 3.1g (0.010mol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 527mg (0.4mmol)、 K_2CO_3 (2M) 14mL、EtOH 14mL 以及甲苯 28mL 的混合物在 120℃ 搅拌 8 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后, 通过柱纯化得到化合物 122, 2.6g (47%)。

[0267] MS/FAB 实测值 603, 理论值 602.76

[0268] [制备例 11] 制备化合物 132

[0269]



[0270] 化合物 11-1 的制备

[0271] 化合物 4-2 10g (36.6mmol)、碘-4-溴苯 20g (73.2mmol)、CuI 3.5g (18.3mmol)、乙二胺 4.5mL (73.2mmol)、 K_3PO_4 19.4g (91.5mmol) 以及甲苯 200mL 的混合物在 120°C 搅拌过夜。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 $MgSO_4$ 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱纯化得到化合物 11-1, 7.7g (49%)。

[0272] 化合物 132 的制备

[0273] 化合物 11-1 17g (16.3mmol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸 5.6g (19.6mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$ 0.95g (0.82mmol)、 K_2CO_3 6g (40.8mmol)、甲苯 60mL、EtOH 20mL 以及 H_2O 20mL 的混合物在 100°C 搅拌过夜。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 $MgSO_4$ 去除有机层的水分并用旋转蒸发器去除溶剂之后,通过柱纯化得到化合物 132, 5.4g (56%)。

[0274] MS/FAB 实测值 593, 理论值 592.75

[0275] 以下化合物是根据制备实施例 1-11 制备的化合物。

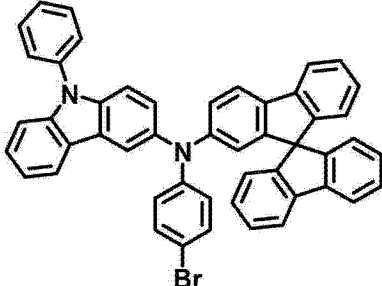
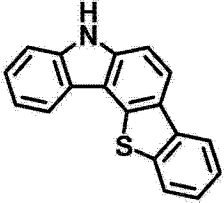
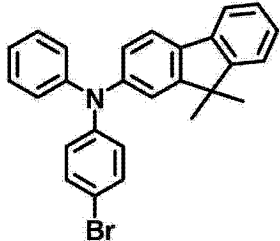
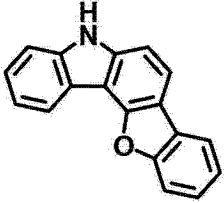
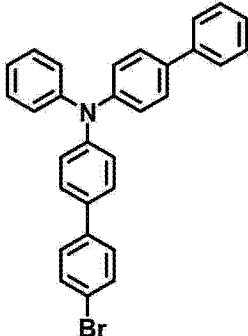
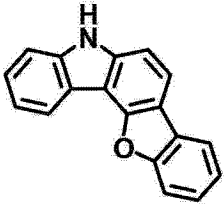
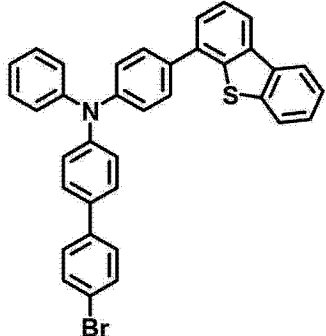
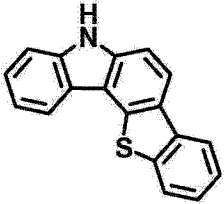
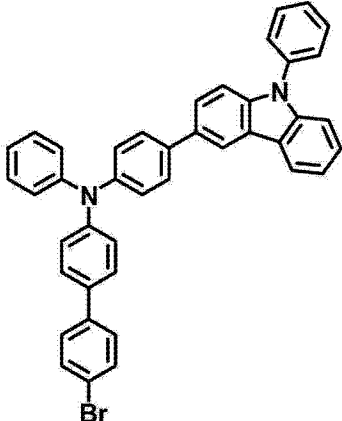
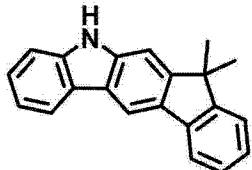
[0276]

化合物	中间体 A	中间体 B	MS/FAB	
			实测值	理论值

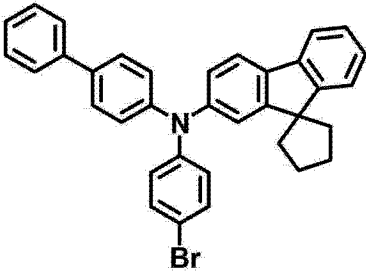
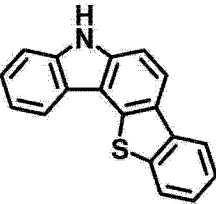
[0277]

14			819	818.34
19			692	691.30
20			741	740.29
31			537	536.30
42			692	691.30
43			652	651.27

[0278]

69			920	919.30
109			617	616.25
138			653	652.25
141			775	774.22
142			844	843.36

[0279]

149			735	734.28
-----	---	--	-----	--------

[0280] [实施例 1] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0281] 通过使用本发明的电致发光材料制备 OLED 器件。首先,将由玻璃制成的用于 OLED 的透明电极 ITO 薄膜 ($15 \Omega / \square$) (购自三星康宁公司 (Samsung-Corning)) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声清洗,并在使用之前储存在异丙醇中。然后,将 ITO 基片装在真空沉积设备的基片固定器中,将 2-TNATA (4, 4', 4''-三 (N, N-(2-萘基)-苯基氨基) 三苯胺) 置于真空沉积设备的小室 (cell) 中,然后排气,使室内真空度最高达到 10^{-6} 托。接着,向所述小室施加电流以蒸发 2-TNATA,从而在 ITO 基片上形成厚度为 60nm 的空穴注入层。然后,将化合物 1 放入真空沉积设备的另一个小室中,通过向所述小室施加电流来蒸发化合物 1,从而在所述空穴注入层上形成厚度为 20nm 的空穴传输层。

[0282] 在形成空穴注入层和空穴传输层后,在其上面形成电致发光层,具体如下。将作为基质的 CBP [4, 4'-N, N'-二咔唑-联苯] 放置在真空气相沉积设备的小室中,将作为掺杂剂的 $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ [二-(1-苯基异喹啉基)铱 (III) 乙酰丙酮酸盐] 放置在真空气相沉积设备的另一室中。以不同的速率蒸发两种材料,这样以 4-重量% 在空穴传输层上气相沉积 30nm 厚的电致发光层。

[0283] 之后,将二 (2-甲基-8-喹啉酯 (quinolinato)) (对苯基苯酚根合 (phenolato)) 铝 (III) (BALq) 气相沉积到电致发光层上作为空穴阻隔层,厚度为 10nm。在电致发光层上气相沉积 20nm 厚的三 (8-羟基喹啉)-铝 (III) (Alq3) 作为电子传输层。然后,在气相沉积 1nm 厚的 Liq (喹啉合锂) 作为电子注入层后,使用另一台真空气相沉积设备形成 150nm 厚的 Al 阴极,以制造 OLED。

[0284] 用于 OLED 的每种化合物通过在 10^{-6} 托条件下真空升华进行纯化。

[0285] 作为结果,确认 6.9V 的电压下电流流动为 13.8 mA/cm^2 ,发射了 1020 cd/m^2 的红光。

[0286] [实施例 2] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0287] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 19 作为空穴传输材料。

[0288] 作为结果,确认 6.7V 的电压下电流流动为 14.3 mA/cm^2 ,发射了 1060 cd/m^2 的红光。

[0289] [实施例 3] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0290] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 31 作为空穴传输材料。

[0291] 作为结果,确认 6.7V 的电压下电流流动为 13.9 mA/cm^2 ,发射了 1044 cd/m^2 的红光。

[0292] [实施例 4] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0293] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 69 作为空穴传输材料。

[0294] 作为结果,确认 6.8V 的电压下电流流动为 14.2 mA/cm^2 ,发射了 1015 cd/m^2 的红光。

[0295] [实施例 5] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0296] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 1 作为空穴传输材料,并使用有机铱络合物 $(\text{Ir}(\text{ppy})_3)$ [三(2-苯基吡啶)铱] 作为电致发光层上的电致发光掺杂剂,含量为 15 重量%。

[0297] 结果,证实 6.6V 的电压下电流流动为 $3.8\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1065\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0298] [实施例 6] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0299] 如实施例 5 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 20 作为空穴传输材料。

[0300] 结果,证实 6.6V 的电压下电流流动为 $3.9\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1070\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0301] [实施例 7] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0302] 如实施例 5 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 31 作为空穴传输材料。

[0303] 结果,证实 6.7V 的电压下电流流动为 $3.7\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1085\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0304] [实施例 8] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0305] 如实施例 5 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 42 作为空穴传输材料。

[0306] 结果,证实 6.6V 的电压下电流流动为 $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1055\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0307] [实施例 9] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0308] 如实施例 5 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 43 作为空穴传输材料。

[0309] 结果,证实 6.6V 的电压下电流流动为 $3.6\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1080\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0310] [实施例 10] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0311] 如实施例 5 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 14 代替 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯基胺(2-TNATA) 作为空穴传输材料。

[0312] 结果,证实 6.6V 的电压下电流流动为 $3.7\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1050\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0313] [实施例 11] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0314] N^1, N^1 -([1,1'-二苯基]-4,4'-二基)二(N^1 -(萘-1-基)- N^4, N^4 -二苯基苯-1,4-二胺)用作空穴注入材料,然后在室中排气至高达 10^{-6} 托的真空。然后向小室施加电流以蒸发 N^1, N^1 -([1,1'-二苯基]-4,4'-二基)二(N^1 -(萘-1-基)- N^4, N^4 -二苯基苯-1,4-二胺),从而在 ITO 基片上形成 60nm 厚的空穴注入层。然后,将化合物 122 放入真空沉积器件的另一个小室中,通过向所述小室施加电流来蒸发化合物 122,从而在所述空穴注入层上形成厚度为 20nm 的空穴传输层。

[0315] 在形成空穴注入层和空穴传输层后,在其上面形成电致发光层,具体如下。分别在真空气相沉积设备的一个小室中加入 H-31 作为基质并在另一个小室中加入 D-58 作为掺杂剂之后,两个小室以不同速率蒸发并以 15 重量%进行掺杂,从而在空穴传输层上沉积 30nm 厚的电致发光层。之后将 2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑放入空穴传输层的小室中,将喹啉酸锂(Liq)放入另一小室中。两个小室以相同的速率蒸发并以 50 重量%掺杂,以沉积厚度为 30nm 的空穴传输层。然后,在气相沉积 1nm 厚的喹啉合锂(Liq)作为电子注入层后,使用另一台真空气相沉积设备形成 150nm 厚的 Al

阴极,以制造 OLED。

[0316] 用于 OLED 的每种化合物通过在 10^{-6} 托条件下真空升华进行纯化。

[0317] 结果,证实 5.4V 的电压下电流流动为 $11.5\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $6200\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0318] [实施例 12] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0319] 使用实施例 11 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于化合物 132 用作空穴传输材料,H-1 用作基质,D-71 用作掺杂剂。

[0320] 结果,证实 4.0V 的电压下电流流动为 $6.32\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $3300\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0321] [实施例 13] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0322] 使用实施例 11 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于化合物 138 用作空穴传输材料,H-34 用作基质,D-31 用作掺杂剂。

[0323] 结果,证实 3.6V 的电压下电流流动为 $2.8\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1500\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0324] [实施例 14] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0325] 使用实施例 11 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于化合物 149 用作空穴传输材料,H-39 用作基质,D-31 用作掺杂剂。

[0326] 结果,证实 3.1V 的电压下电流流动为 $1.59\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0327] [实施例 15] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0328] 使用实施例 11 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于化合物 109 用作空穴传输材料,H-45 用作基质,D-6 用作掺杂剂,掺杂为 4 重量 %。

[0329] 结果,证实 4.0V 的电压下电流流动为 $7.5\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1065\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[0330] [实施例 16] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0331] 使用实施例 15 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于化合物 141 用作空穴传输材料,H-49 用作基质,D-6 用作掺杂剂。

[0332] 结果,证实 5.2V 的电压下电流流动为 $17.0\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $2210\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[0333] [实施例 17] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0334] 使用实施例 15 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于化合物 142 用作空穴传输材料,H-52 用作基质,D-6 用作掺杂剂。

[0335] 结果,证实 5.6V 的电压下电流流动为 $32.1\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $3700\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[0336] [实施例 18] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0337] 使用实施例 15 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于化合物 149 用作空穴传输材料,H-53 用作基质,D-9 用作掺杂剂。

[0338] 结果,证实 6.0V 的电压下电流流动为 $12.9\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1710\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[0339] [比较例 1] 使用现有技术的电致发光材料制造 OLED 器件

[0340] 用与实施例 1 相同的方法制造 OLED 器件,不同的是在真空气相沉积设备的一个小室内使用 N,N'-二(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺[NPB]代替本发明的化合物作为空穴传输材料。

[0341] 结果,证实 8.2V 的电压下电流流动为 $20.0\text{mA}/\text{cm}^2$,发射了 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光。

[0342] [比较例 2] 使用现有技术的电致发光材料制造 OLED 器件

[0343] 用与实施例 5 相同的方法制造 OLED 器件,不同的是在真空气相沉积设备的一个小室内使用 N,N'-二(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺[NPB]代替本发明的化合物作为

空穴传输材料。

[0344] 结果,证实 6.0V 的电压下电流流动为 5.0mA/cm²,发射了 1183cd/m² 的绿光。

[0345] [比较例 3] 使用现有技术的电致发光材料制造 OLED 器件

[0346] 使用实施例 11 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于 NPB 用作空穴传输材料,H-1 用作基质,D-30 用作掺杂剂。

[0347] 结果,证实 3.0V 的电压下电流流动为 4.62mA/cm²,发射了 1000cd/m² 的绿光。

[0348] [比较例 4] 使用现有技术的电致发光材料制造 OLED 器件

[0349] 使用实施例 15 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于 NPB 用作空穴传输材料,H-46 用作基质,D-9 用作掺杂剂。

[0350] 结果,证实 4.6V 的电压下电流流动为 13.2mA/cm²,发射了 1000cd/m² 的红光。

[0351] 证实相比于传统材料,本发明的有机电致发光化合物展现出优异的电致发光性质。通过增加三重态,本发明的有机电致发光化合物能非常有效地阻挡防止三重态激子迁移离开电致发光层。因此,还有一个好处,由于磷光的优异的电致发光效率,制造了非常优异的 OLED 器件。

[0352] 虽然出于阐述的目的描述了本发明的优选实施方式,但是本领域技术人员应理解,各种改进、增加和替代方式也是可能的,它们不背离所附权利要求书所限定的本发明的范围和精神。

[0353] 工业应用性

[0354] 根据本发明,有机电致发光化合物可用作空穴传输材料或者空穴注入材料,从而得到的有机电致发光器件可以具有良好的发光效率,并具有优异的材料使用寿命性能,并可用于制造具有非常优异运行寿命且由于提高了功率效率而降低功率消耗的 OLED 器件。

专利名称(译)	新有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN103189469A	公开(公告)日	2013-07-03
申请号	CN201180051960.5	申请日	2011-08-26
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料韩国有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料韩国有限公司		
[标]发明人	慎孝壬 李秀镛 安熙春 金荣佶 徐美兰 赵英俊 权赫柱 李曠周 金奉玉		
发明人	慎孝壬 李秀镛 安熙春 金荣佶 徐美兰 赵英俊 权赫柱 李曠周 金奉玉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/70 C07D491/02 C07D495/02 C07F7/02 H01L51/54 H01L27/32		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/104 C09K2211/1051 H01L51/0071 H01L51/50		
代理人(译)	项丹		
优先权	1020100083318 2010-08-27 KR 1020110083247 2011-08-22 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供了新的有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。因为使用有机电致发光化合物作为空穴传输材料或者空穴注入材料的有机电致发光器件具有优良的发光效率和优异的使用寿命特性，它被用于制造具有更好运行寿命以及由于功率效率的提升所导致的能耗减少的OLED器件。

