



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104271702 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201380022523. X *C07D 401/14* (2006. 01)
(22) 申请日 2013. 05. 02 *C07D 403/14* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C07D 405/14* (2006. 01)
10-2012-0046247 2012. 05. 02 KR *C07D 409/14* (2006. 01)
C07F 7/10 (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *H01L 27/32* (2006. 01)
2014. 10. 28 *H01L 51/54* (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据 *H05B 33/14* (2006. 01)
PCT/KR2013/003813 2013. 05. 02
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/165192 EN 2013. 11. 07
(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 梁绶晋 姜熙龙 李仙优 梁正恩
全志松 慎孝壬 罗弘烨 李暻周
赵英俊 权赫柱 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 胡嘉倩
(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006. 01)

权利要求书7页 说明书24页

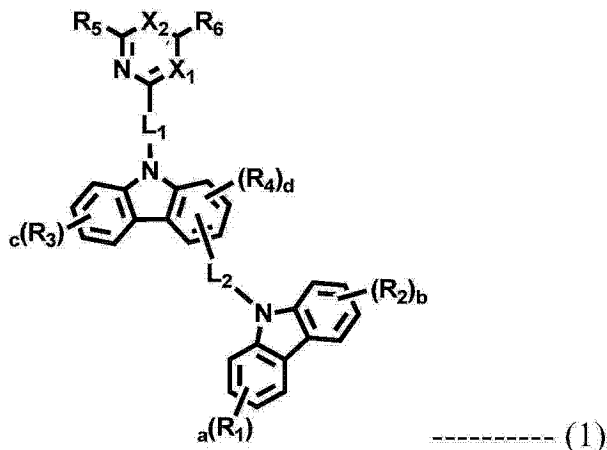
(54) 发明名称

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

(57) 摘要

本发明涉及新颖的有机电致发光化合物以及
含有该化合物的有机电致发光器件。根据本发
明的有机电致发光化合物具有优异的发光效率、
功率效率和寿命特性。使用本发明的化合物可
制备具有长操作寿命的 OLED 器件。此外,该
化合物可提高该器件的功率效率以降低总功率
消耗。

1. 一种由以下通式 1 表示的有机电致发光化合物：



其中

L₁ 和 L₂ 各自独立地表示单键、取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基；

X₁ 和 X₂ 各自独立地表示 CR₇ 或 N；

R₁-R₄ 和 R₇ 各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、取代或未取代的 (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、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 (C3-C30) 环烯基、取代或未取代的 3 元至 7 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、-NR₁₁R₁₂、-SiR₁₃R₁₄R₁₅、-SR₁₆、-OR₁₇、-COR₁₈ 或 -B(OR₁₉)(OR₂₀)；或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 30 元脂环或芳环，所述脂环或芳环的碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代；

R₅ 和 R₆ 各自独立地表示氢、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 5 元至 30 元杂芳基、-NR₁₁R₁₂ 或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅；

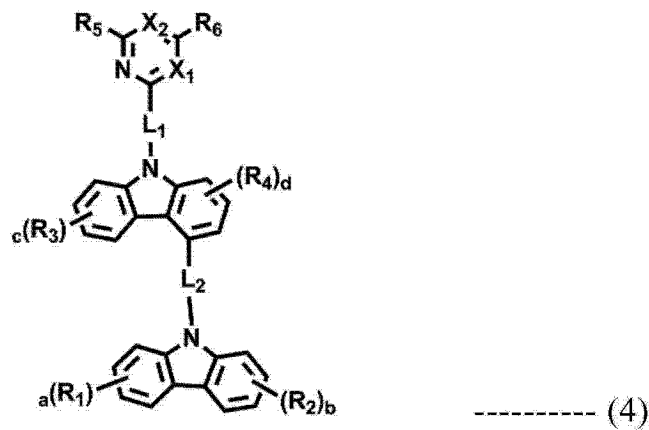
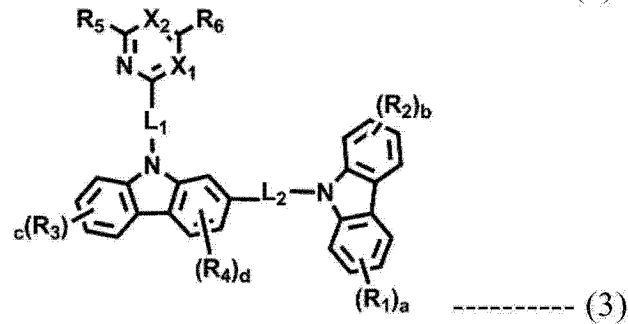
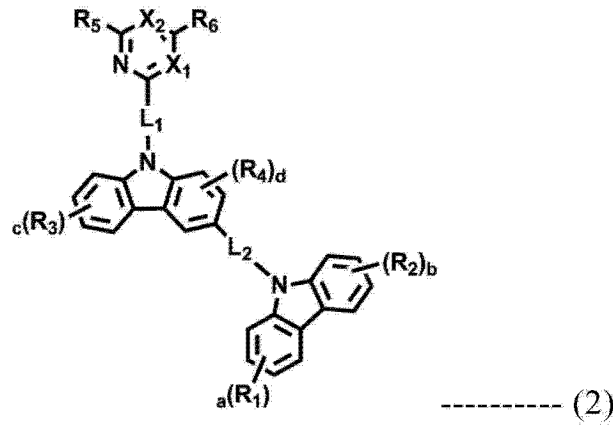
R₁₁-R₂₀ 各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C2-C30) 炔基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烯基、取代或未取代的 3 元至 7 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基；或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 30 元脂环或芳环，所述脂环或芳环的碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代；

a、b 和 c 各自独立地表示 1-4 的整数，其中当 a、b 或 c 是大于或等于 2 的整数时，每一个 R₁、每一个 R₂ 或者每一个 R₃ 可以是相同或不同的；

d 表示 1-3 的整数；其中当 d 是等于或大于 2 的整数时，每一个 R₄ 可以是相同或不同的；

所述杂亚芳基和杂芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子；以及所述杂环烷基含有至少一个选自 O、S 和 N 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，所述由通式 1 表示的化合物由选自通式 2-4 中的一个表示：



其中 L_1, L_2, X_1, X_2, R_1 至 R_6, a, b, c 和 d 如权利要求 1 所定义。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 在 L_1, L_2, R_1 至 R_7, R_{11} 至 R_{20} 中, 取代的 (C1-C30) 烷基、取代的 (C2-C30) 烯基、取代的 (C2-C30) 炔基、取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代的 (C3-C30) 环烷基、取代的 (C3-C30) 环烯基、取代的 3 元至 7 元杂环烷基、取代的 (C6-C30) (亚) 芳基、取代的 5 元至 30 元杂 (亚) 芳基的取代基各自独立地是至少一种选自下组的基团: 氘; 卤素; 氰基; 羧基; 硝基; 羟基; (C1-C30) 烷基; 卤代 (C1-C30) 烷基; (C2-C30) 烯基; (C2-C30) 炔基; (C1-C30) 烷氧基; (C1-C30) 烷硫基; (C3-C30) 环烷基; (C3-C30) 环烯基; 3 元至 7 元杂环烷基; (C6-C30) 芳氧基; (C6-C30) 芳硫基; 未取代或被 (C6-C30) 芳基取代的 5 元至 30 元杂芳基; 未取代或被 5 元至 30 元杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基; 三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基; 三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基; 二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基; (C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基; 氨基; 单或二 (C1-C30) 烷基氨基; 单或二 (C6-C30) 芳基氨基; (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基; (C1-C30) 烷基羰基; (C1-C30) 烷氧基羰基; (C6-C30) 芳基羰基; 二 (C6-C30) 芳基硼基; 二 (C1-C30) 烷基硼基; (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基硼基; (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基; 和 (C1-C30) 烷基

(C6-C30) 芳基。

4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在在于,在式 1 中

L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 5 元至 15 元杂亚芳基或取代或未取代的 (C6-C20) 亚芳基;

X_1 和 X_2 各自独立地表示 CR_7 或 N,其中 R_7 表示氢、取代或未取代的 (C₆-C₃₀) 芳基,或取代或未取代的 5- 至 15 元杂芳基。

R_1 至 R_4 各自独立地表示氢、卤素、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$;或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 30 元脂环或芳环;其中 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基, R_{13} 至 R_{15} 各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基,或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基;

R_5 和 R_6 各自独立地表示氢、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$; R_{13} 至 R_{15} 各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基,或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基。

5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在在于,在式 1 中

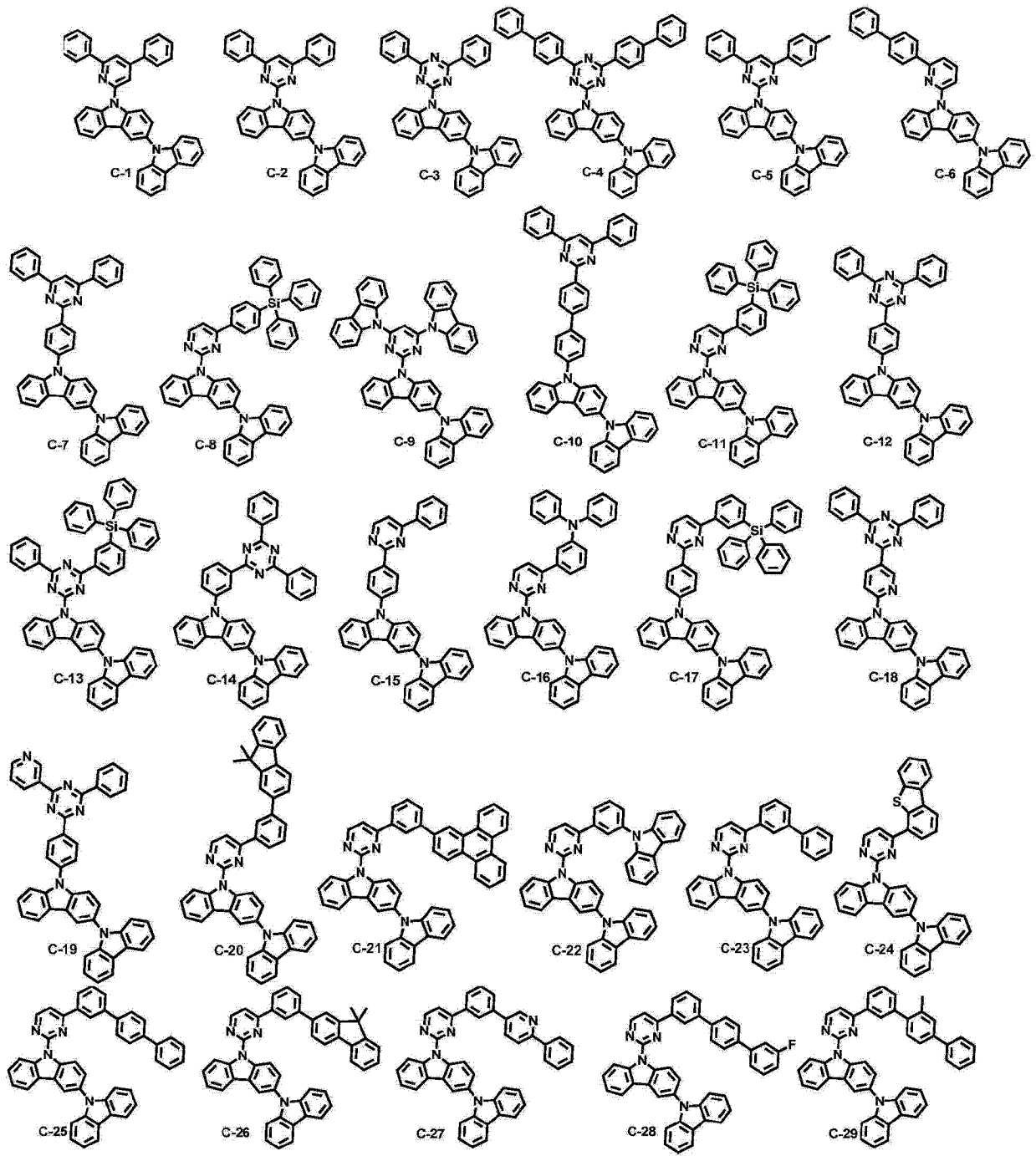
L_1 和 L_2 各自独立地表示单键;未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 15 元杂亚芳基;或未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C20) 亚芳基;

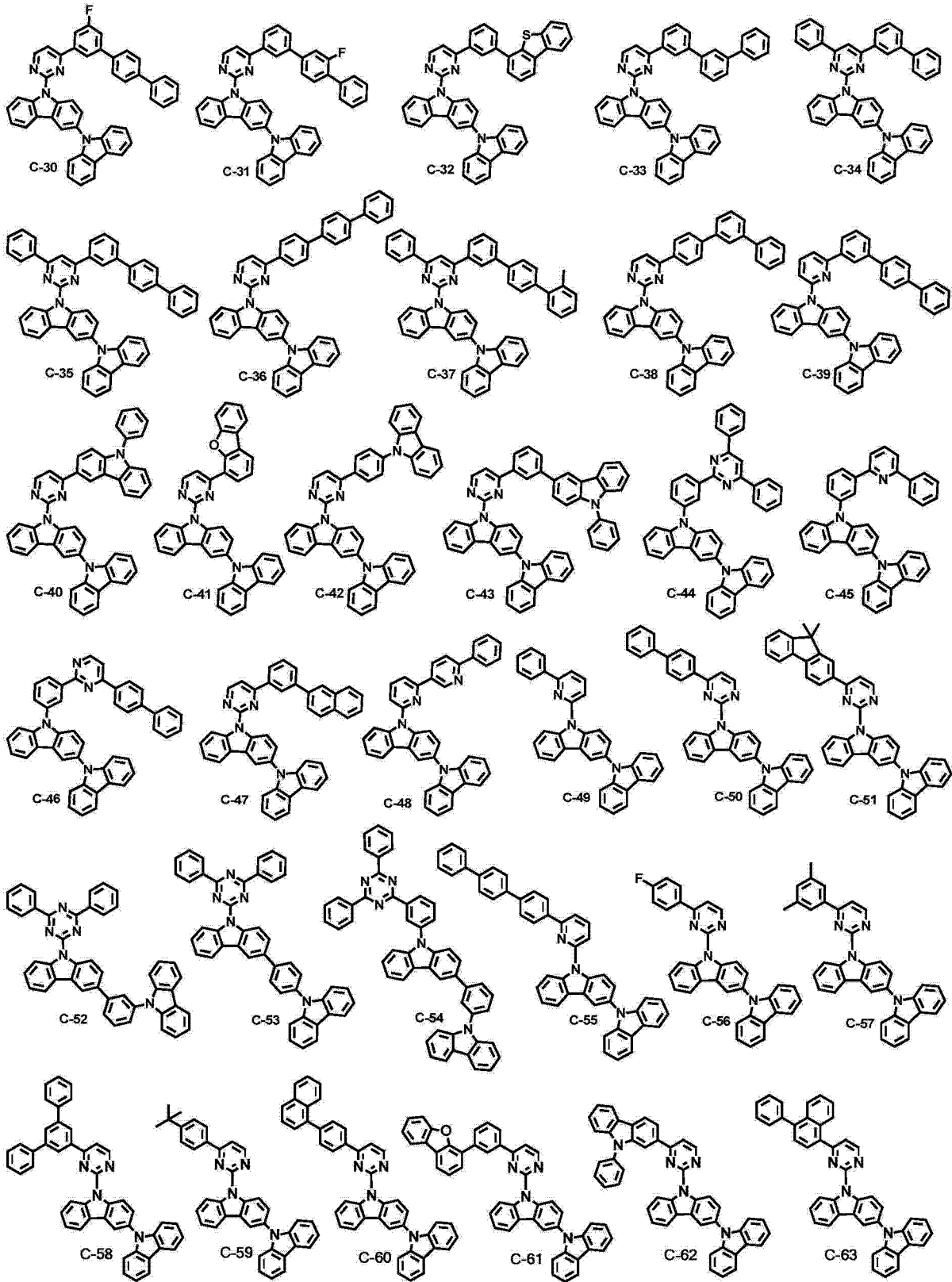
X_1 和 X_2 各自独立地表示 CR_7 或 N;其中 R_7 表示氢、未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 15 元杂芳基;或未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C20) 芳基;

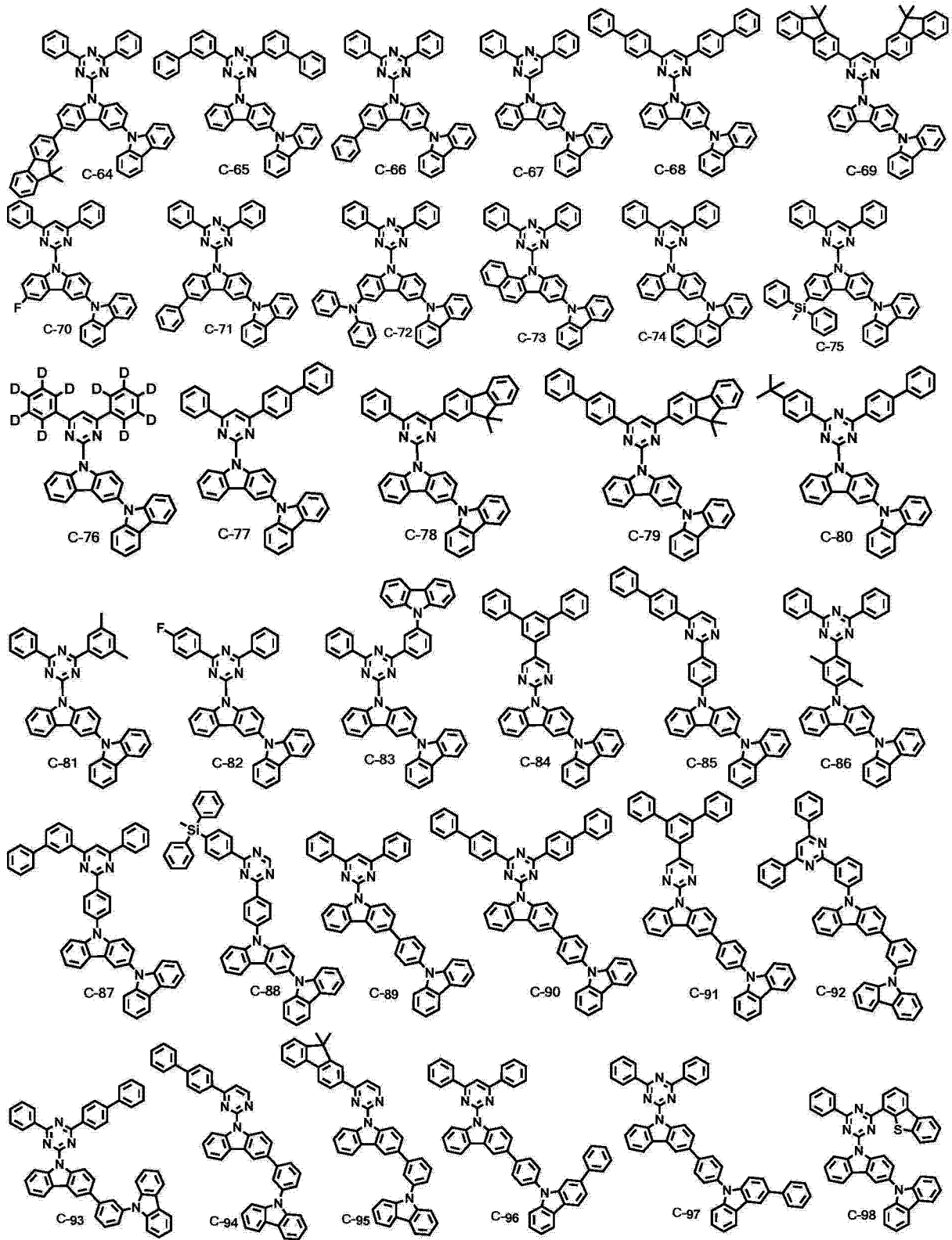
R_1 至 R_4 各自独立地表示氢、卤素、未取代的或被 (C1-C6) 烷基取代的 (C6-C20) 芳基、未取代的或被 (C1-C6) 烷基取代的 5 元至 15 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$;或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 15 元芳环;其中 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示未取代的 (C6-C20) 芳基、未取代的 5 元至 15 元杂芳基, R_{13} 至 R_{15} 各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基,或未取代的 (C6-C15) 芳基;

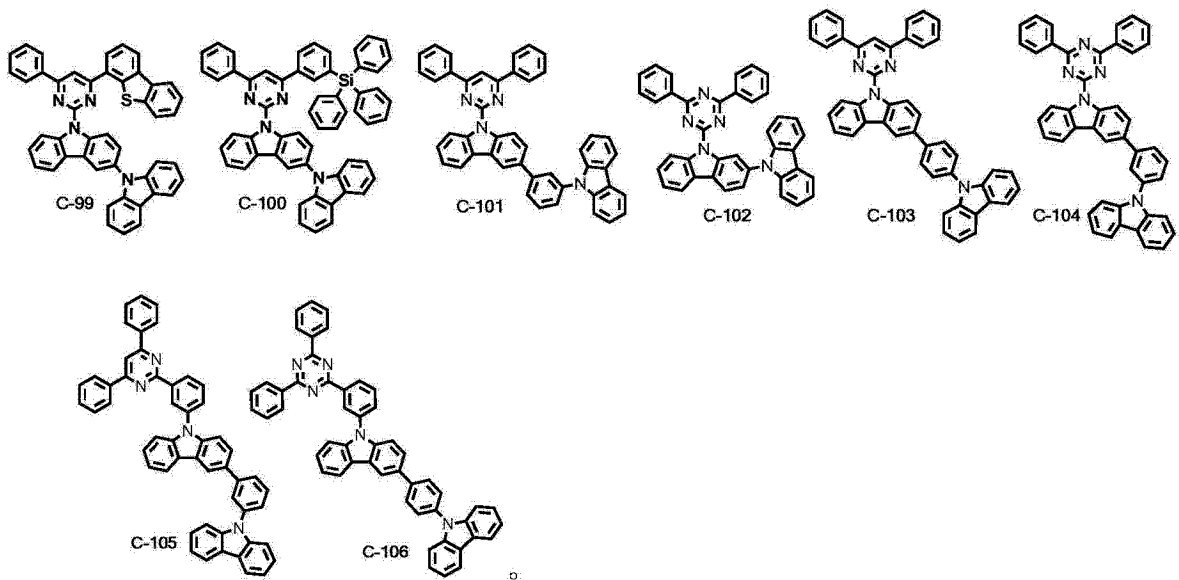
R_5 和 R_6 各自独立地表示氢、未取代的或被氘、卤素、(C1-C6) 烷基、(C6-C20) 芳基、三 (C6-C15) 芳基甲硅烷基、二 (C6-C15) 芳基氨基、(C1-C6) 烷基 (C6-C20) 芳基、(C1-C6) 烷基二 (C6-C15) 芳基甲硅烷基或 5 元至 15 元杂芳基取代的 (C6-C20) 芳基、未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C12) 芳基取代的 5 元至 15 元杂芳基、或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$,其中 R_{13} 至 R_{15} 各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基或未取代的 (C6-C15) 芳基。

6. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在在于,所述由通式 1 表示的化合物选自下组:









7. 一种包含权利要求 1 所述的有机电致发光化合物的有机电致发光器件。

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

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的有机电致发光化合物以及包含该化合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 电致发光 (EL) 器件是自发光器件。当在阳极和阴极之间施加电荷时,空穴和电子分别从阳极和阴极注入。所述空穴和电子重新结合以形成激子。该 EL 器件发射与能隙的波长对应的光,这是因为激子转变成基态而发生的。

[0003] 光发射分为荧光和磷光,荧光是使用在单线态中的激子;磷光是使用在三线态中的激子。从量子机理来看,与荧光发光材料相比,磷光发光材料提高了约 4 倍的发光效率。

[0004] 在 EL 器件中,发光染料(掺杂剂)可与基质材料一起用作发光材料以改善颜色纯度、发光效率和稳定性。由于当使用基质材料/掺杂剂体系作为发光材料时基质材料对 EL 器件的效率和特性影响很大,因此基质材料的选择很重要。

[0005] 虽然常规磷光基质材料,如 4,4-N,N-二咔唑联苯(CBP)提供的电流效率比荧光材料更高,但其驱动电压很高。因此,在功率效率上优势很少。此外,所述器件的发光效率和操作寿命仍然需要改善。

[0006] 韩国专利公开 No. 0948700 公开了一种有机电致发光化合物和包含该化合物的 OLED,所述有机电致发光化合物中芳基咔唑结构被含氮的杂芳基取代。

[0007] 但是,上述现有技术未直接公开这样的化合物,所述化合物中 9H-咔唑基团在咔唑结构的 3-位被取代,取代或未取代的杂芳基被直接或间接地取代在咔唑结构的 9-位。此外,上述文献中公开的化合物在其发光效率、寿命特性和驱动电压方面仍然需要改善。

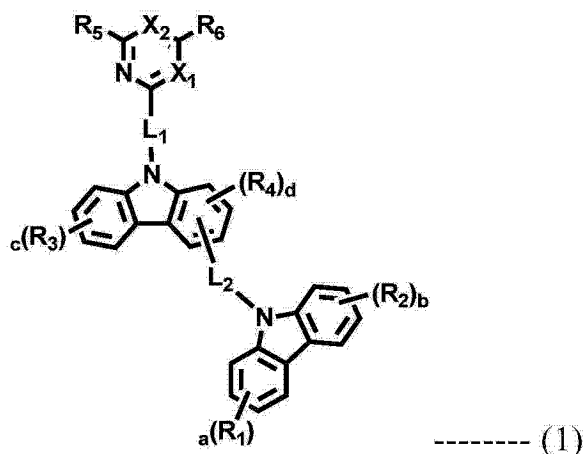
发明内容

[0008] 待解决的问题

[0009] 实现本发明以满足上述本领域的需求。本发明的目的首先是提供一种有机电致发光化合物,该有机电致发光化合物使器件具有低驱动电压、高发光效率和功率效率以及长寿命;其次是提供一种包含所述有机电致发光化合物的高效长寿命的有机电致发光器件。

[0010] 本发明的发明人发现可以通过如下通式 1 表示的有机电致发光化合物来实现上述目的:

[0011]



[0012] 其中

[0013] L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基；

[0014] X_1 和 X_2 各自独立地表示 CR_7 或 N；

[0015] R_1 - R_4 和 R_7 各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、取代或未取代的 (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、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 (C3-C30) 环烯基、取代或未取代的 3 元至 7 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 、 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-SR_{16}$ 、 $-OR_{17}$ 、 $-COR_{18}$ 或 $-B(OR_{19})(OR_{20})$ ；或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 30 元脂环或芳环，所述脂环或芳环的碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代；

[0016] R_5 和 R_6 各自独立地表示氢、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 5 元至 30 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ ；

[0017] R_{11} - R_{20} 各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、取代或未取代的 (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、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 (C3-C30) 环烯基、取代或未取代的 3 元至 7 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基；或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 30 元脂环或芳环，所述脂环或芳环的碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代；

[0018] a、b 和 c 各自独立地表示 1-4 的整数，其中当 a、b 或 c 是大于或等于 2 的整数时，每一个 R_1 、每一个 R_2 或者每一个 R_3 可以是相同或不同的；

[0019] d 表示 1-3 的整数；其中当 d 是等于或大于 2 的整数时，每一个 R_4 可以是相同或不同的；

[0020] 所述杂亚芳基和杂芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子；以及

[0021] 所述杂环烷基含有至少一个选自 O、S 和 N 的杂原子。

[0022] 发明的效果

[0023] 本发明的有机电致发光化合物可提供高发光效率和功率效率、良好的寿命特性和低驱动电压。因此，使用本发明的化合物可制备具有高电流效率、长操作寿命和低功率消耗

的 OLED 器件。

[0024] 本发明实施方式

[0025] 下面将详细描述本发明。但是，以下描述是用于解释本发明，而不是为了以任意方式限制本发明的范围。

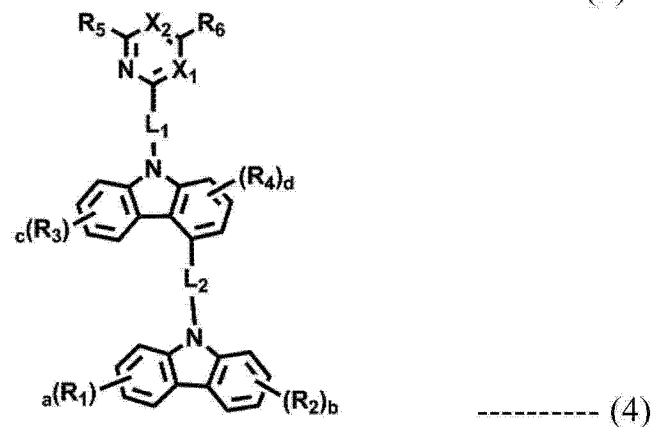
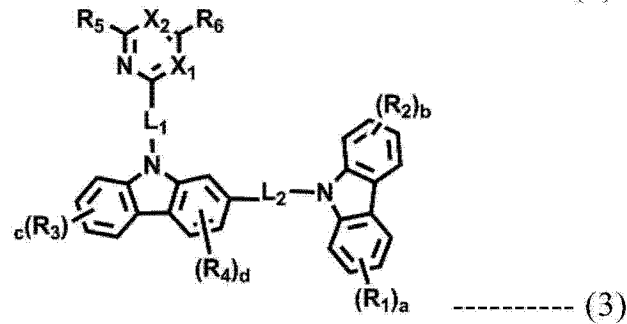
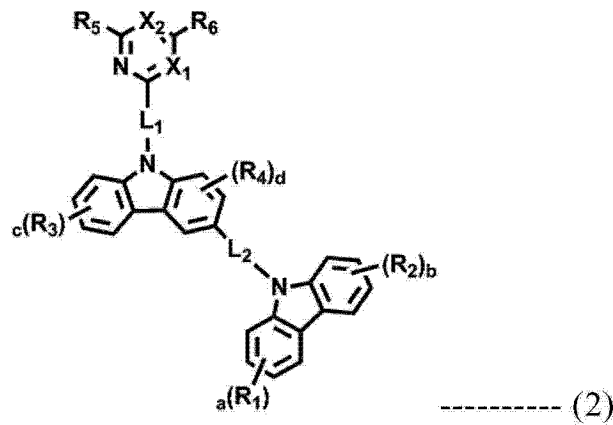
[0026] 本发明涉及用上述通式 1 表示的有机电致发光化合物，包括所述化合物的有机电致发光材料，以及包括所述材料的有机电致发光器件。

[0027] 下文将详细描述用上述通式 1 表示的该有机电致发光化合物。

[0028] 本文中，“(C1-C30) 烷基”表示具有 1-30 个碳原子的直链或支链烷基，其中碳原子的数量优选为 1-20，更优选为 1-10，并且包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等；“(C2-C30) 烯基”表示具有 2-30 个碳原子的直链或支链烯基，其中碳原子的数量优选为 2-20，更优选为 2-10，并且包括乙烯基、1- 丙烯基、2- 丙烯基、1- 丁烯基、2- 丁烯基、3- 丁烯基、2- 甲基丁 -2- 烯基等；“(C2-C30) 炔基”是具有 2-30 个碳原子的直链或支链炔基，其中碳原子的数量优选为 2-20，更优选为 2-10，并且包括乙炔基、1- 丙炔基、2- 丙炔基、1- 丁炔基、2- 丁炔基、3- 丁炔基、1- 甲基戊 -2- 炔基等；“(C1-C30) 烷氧基”是具有 1-30 个碳原子的直链或支链烷氧基，其中碳原子的数量优选为 1-20，更优选为 1-10，并且包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、1- 乙基丙氧基等；“(C3-C30) 环烷基”是具有 3-30 个碳原子的单环烃或多环烃，其中碳原子的数量优选为 3-20，更优选为 3-7，并且包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等；“(C6-C30) 环亚烷基”是从具有 6-30 个，优选具有 6-20 个，更优选具有 6 或 7 个碳原子的环烷基去除一个氢形成的；“3 元至 7 元杂环烷基”是具有至少一个杂原子和 3-7 个环骨架原子的环烷基，所述杂原子选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P，优选选自 N、O 和 S，并且包括四氢呋喃、吡咯烷、四氢噻吩 (thiolan)、四氢吡喃等；“(C6-C30) (亚) 芳基”是衍生自具有 6-30 个碳原子的芳烃的单环或稠环，其中碳原子的数量优选为 6-20，更优选为 6-12，并且包括苯基、联苯基、三联苯基、萘基、茚基、菲基、蒽基、茛基、茛基、茛基、茛基、茛基 (naphthacenylyl)、荧蒽基 (fluoranthenylyl) 等；“5 元至 30 元杂 (亚) 芳基”是具有至少一个、优选 1-4 个杂原子和 5-30 个环骨架原子的芳基，所述杂原子选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P；其是单环或与至少一个苯环稠合的稠环；其优选具有 5-21 个、更优选具有 5-15 个环骨架原子；其可以是部分饱和的；其可以将至少一个杂芳基或芳基基团与杂芳基通过单键连接形成；并且其包括单环型杂芳基，包括呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基 (furazanylyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等；以及稠环型杂芳基，包括苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噻唑基、苯并噻唑基、异吡啶基、吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹唑啉基、喹啉基、喹啉基、喹啉基、喹啉基、吩噻嗪基、菲啶基、苯并间二氧杂环戊烯基等。此外，“卤素”包括 F、Cl、Br 和 I。

[0029] 所述由通式 1 表示的有机电致发光化合物由选自通式 2-4 中的一个通式表示：

[0030]



[0031] 其中 L_1 , L_2 , X_1 , X_2 , R_1 至 R_6 , a , b , c 和 d 如式 1 所定义。

[0032] 本文所用术语“取代或未取代的”中的“取代”指的是某个官能团中的氢原子被另一个原子或基团（即取代基）取代。

[0033] 在 L_1 , L_2 , R_1 至 R_7 , R_{11} 至 R_{20} 中, 取代的 (C1-C30) 烷基、取代的 (C2-C30) 烯基、取代的 (C2-C30) 炔基、取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代的 (C3-C30) 环烷基、取代的 (C3-C30) 环烯基、取代的 3 元至 7 元杂环烷基、取代的 (C6-C30) (亚) 芳基、取代的 5 元至 30 元杂 (亚) 芳基的取代基各自独立地是至少一种选自下组的基团: 氘; 卤素; 氰基; 羧基; 硝基; 羟基; (C1-C30) 烷基; 卤代 (C1-C30) 烷基; (C2-C30) 烯基; (C2-C30) 炔基; (C1-C30) 烷氧基; (C1-C30) 烷硫基; (C3-C30) 环烷基; (C3-C30) 环烯基; 3 元至 7 元杂环烷基; (C6-C30) 芳氧基; (C6-C30) 芳硫基; 未取代或被 (C6-C30) 芳基取代的 5 元至 30 元杂芳基; 未取代或被 5 元至 30 元杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基; 三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基; 三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基; 二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基; (C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基; 氨基; 单或二 (C1-C30) 烷基氨基; 单或二 (C6-C30) 芳基氨基; (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基; (C1-C30) 烷基羰基; (C1-C30) 烷氧基羰基; (C6-C30) 芳基羰基; 二 (C6-C30) 芳基

硼基 ; 二 (C1-C30) 烷基硼基 ; (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基硼基 ; (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基 ; 和 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基, 优选至少一种选自下组的基团 : 氘 ; 卤素 ; (C1-C30) 烷基 ; 卤代 (C1-C30) 烷基 ; (C6-C30) 芳基 ; (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基 ; 5 元至 30 元杂芳基 ; 三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基 ; 三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基 ; 二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基 ; (C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基 ; 氨基 ; 单 - 或二 - (C1-C30) 烷基氨基 ; 单 - 或二 - (C6-C30) 芳基氨基 ; (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基 ; 羟基 ; 和 (C1-C30) 烷氧基 ; 更优选至少一种选自下组的基团 : 氘 ; 卤素 ; (C1-C6) 烷基 ; (C6-C20) 芳基 ; (C1-C6) 烷基 (C6-C20) 芳基 ; 5 元至 20 元杂芳基 ; 二 (C6-C12) 芳基氨基 ; 三 (C6-C12) 芳基甲硅烷基 ; 和 (C1-C6) 烷基二 (C6-C12) 芳基甲硅烷基。

[0034] 上述式 (1) 中, L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基, 优选各自独立地表示单键、取代或未取代的 5 元至 15 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C20) 亚芳基, 更优选各自独立地表示单键、未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 15 元杂亚芳基、或者未取代或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C20) 亚芳基。

[0035] X_1 和 X_2 各自独立地表示 CR_7 或 N, 其中 R_7 表示氢、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基, 或取代或未取代的 5- 至 15 元杂芳基, 更优选表示氢、未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 15 元杂芳基、或未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C20) 芳基。

[0036] R_1 - R_4 各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、取代或未取代的 (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、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 (C3-C30) 环烯基、取代或未取代的 3 元至 7 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 、 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-SR_{16}$ 、 $-OR_{17}$ 、 $-COR_{18}$ 或 $-B(OR_{19})(OR_{20})$, 或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 30 元脂环或芳环, 所述脂环或芳环的碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代 ; 优选各自独立地表示氢、卤素、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$, 或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 30 元脂环或芳环 ; 更优选各自独立地表示氢、卤素、未取代的或被 (C1-C6) 烷基取代的 (C6-C20) 芳基、未取代的或被 (C1-C6) 烷基取代的 5 元至 15 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$, 或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 15 元芳环。本文中, R_{11} 和 R_{12} 优选各自独立地表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基, 更优选各自独立地表示未取代的 (C6-C20) 芳基或未取代的 5 元至 15 元杂芳基。 R_{13} 至 R_{15} 优选各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基, 更优选各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基或未取代的 (C6-C15) 芳基。

[0037] R_5 和 R_6 各自独立地表示氢、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 5 元至 30 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$, 优选各自独立地表示氢、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$, 更优选各自独立地表示氢、取代或未取代的 (C6-C20) 芳基、未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C12) 芳基取代的 5 元至 15 元杂芳基、或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 。本文中, 取代的

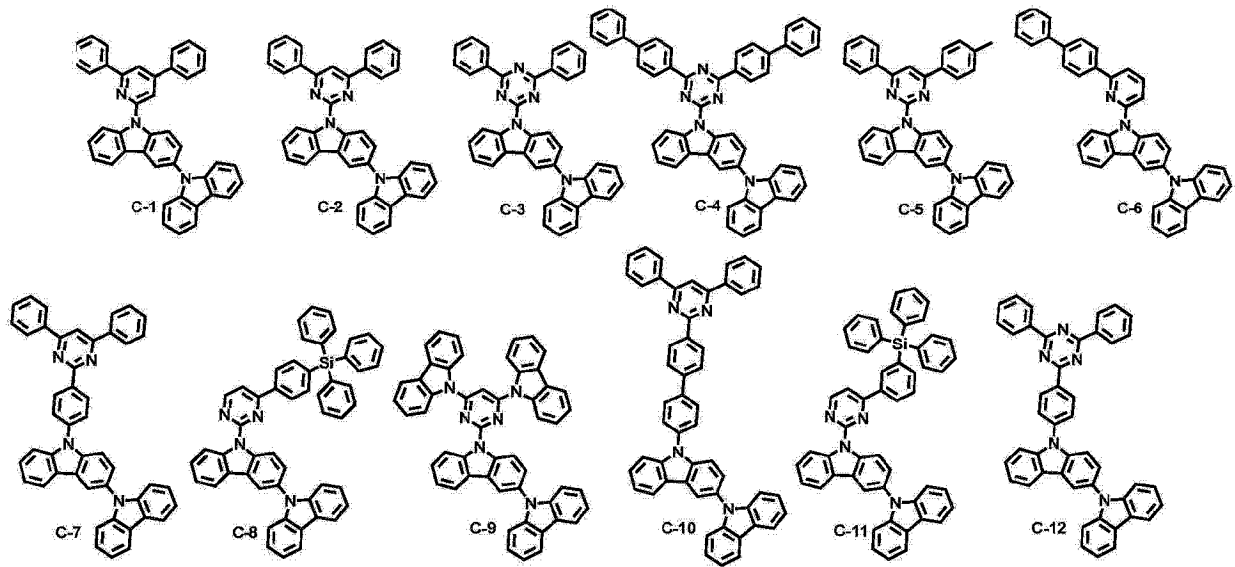
(C6-C30) 烷基优选被氘、卤素、(C1-C6) 烷基、(C6-C20) 芳基、(C1-C6) 烷基 (C6-C20) 芳基、5 元至 15 元杂芳基、二 (C6-C15) 芳基氨基、三 (C6-C15) 芳基甲硅烷基或 (C1-C6) 烷基二 (C6-C15) 芳基甲硅烷基。R₁₃ 至 R₁₅ 优选各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基, 更优选各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基或未取代的 (C6-C15) 芳基。

[0038] 根据本发明的一个实施方式, 上述式 (1) 中, L₁ 和 L₂ 各自独立地表示单键、取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基; X₁ 和 X₂ 各自独立地表示 CR₇ 或 N, 其中 R₇ 表示氢、取代或未取代的 (C₆-C₃₀) 芳基, 或取代或未取代的 5- 至 15 元杂芳基; R₁ 至 R₄ 各自独立地表示氢、卤素、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、-NR₁₁R₁₂ 或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅, 或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 30 元脂环或芳环; 其中 R₁₁ 和 R₁₂ 各自独立地表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基, R₁₃ 至 R₁₅ 各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基, 或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基; R₅ 和 R₆ 各自独立地表示氢、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅, 其中 R₁₃ 至 R₁₅ 各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基。

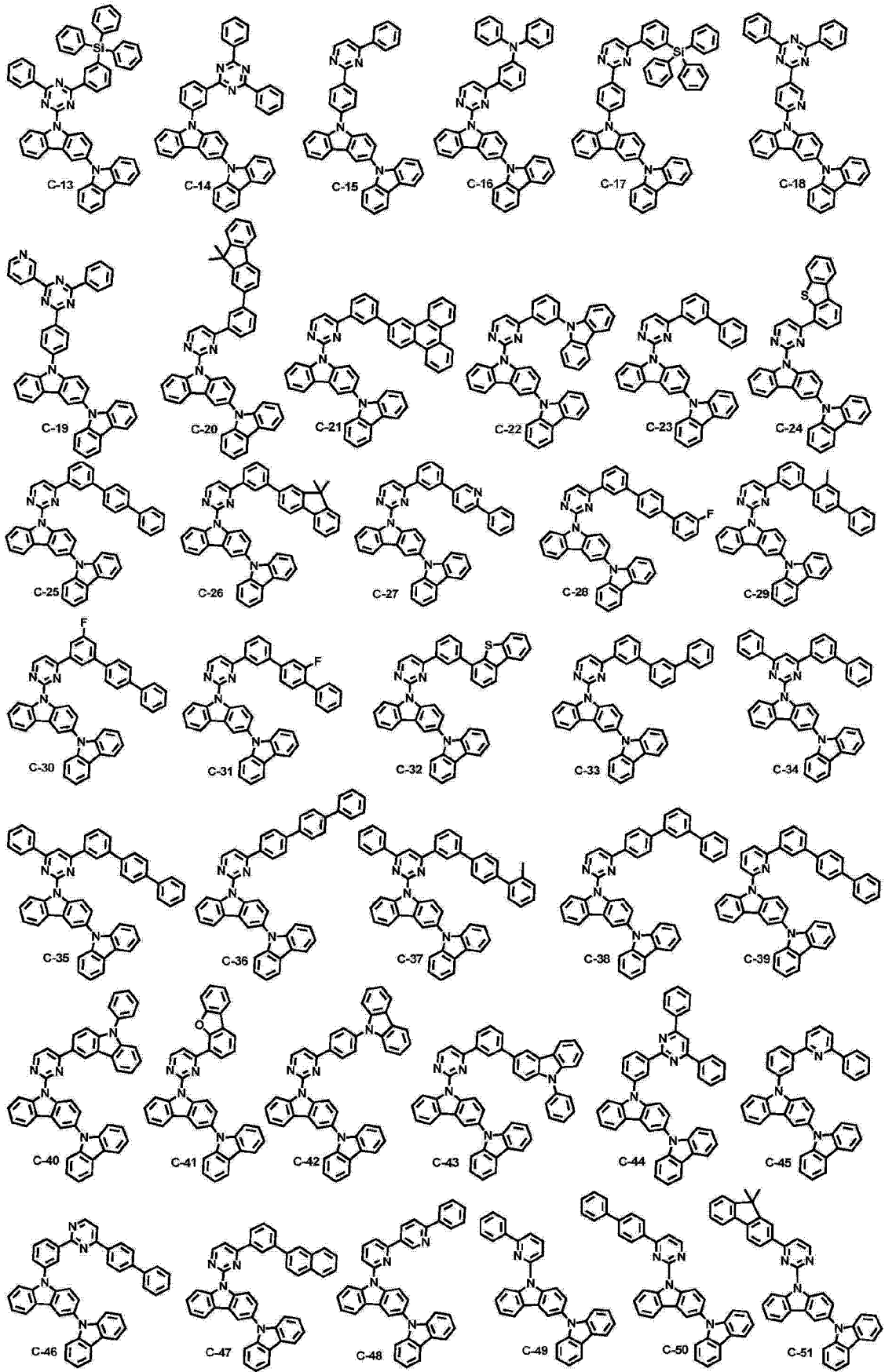
[0039] 根据本发明的另一个实施方式, 上述式 (1) 中, L₁ 和 L₂ 各自独立地表示单键、未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 15 元杂亚芳基、或未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C20) 亚芳基; X₁ 和 X₂ 各自独立地表示 CR₇ 或 N, 其中 R₇ 表示氢、未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 15 元杂芳基, 或未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C20) 芳基; R₁ 至 R₄ 各自独立地表示氢、卤素、未取代的或被 (C1-C6) 烷基取代的 (C6-C20) 芳基、未取代的或被 (C1-C6) 烷基取代的 5 元至 15 元杂芳基、-NR₁₁R₁₂ 或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅, 或与相邻的取代基相连以形成单环或多环、3 元至 15 元芳环; 其中 R₁₁ 和 R₁₂ 各自独立地表示未取代的 (C6-C20) 芳基、未取代的 5 元至 15 元杂芳基, R₁₃ 至 R₁₅ 各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基, 或未取代的 (C6-C15) 芳基; R₅ 和 R₆ 各自独立地表示氢、未取代的或被氘、卤素、(C1-C6) 烷基、(C6-C20) 芳基、三 (C6-C15) 芳基甲硅烷基、二 (C6-C15) 芳基氨基、(C1-C6) 烷基 (C6-C20) 芳基、(C1-C6) 烷基二 (C6-C15) 芳基甲硅烷基、或 5 元至 15 元杂芳基取代的 (C6-C20) 芳基、未取代的或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C12) 芳基取代的 5 元至 15 元杂芳基; 或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅, 其中 R₁₃ 至 R₁₅ 各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基、或未取代的 (C6-C15) 芳基。

[0040] 本发明的代表性机电致发光化合物包括以下化合物, 但不限于此:

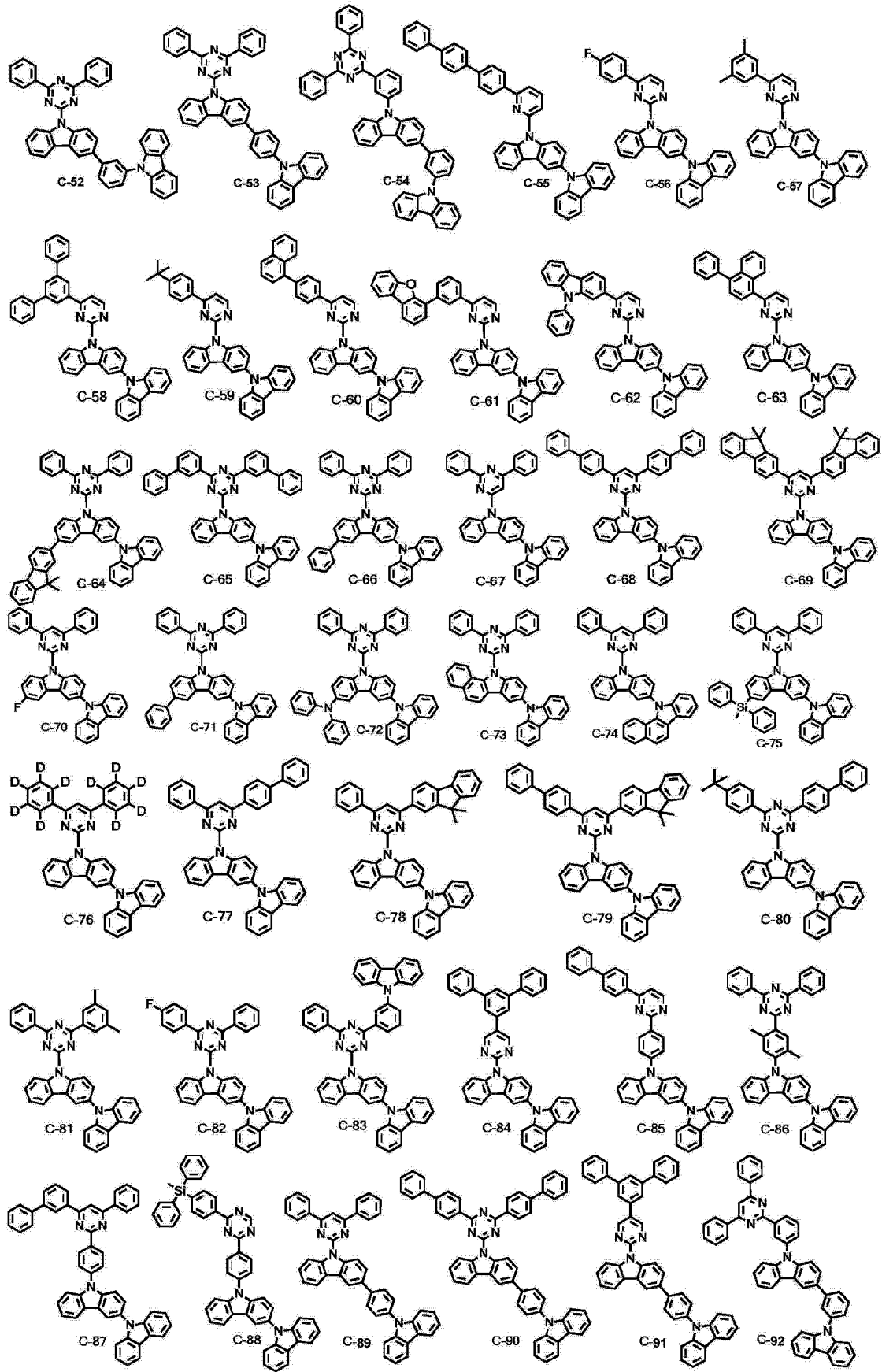
[0041]



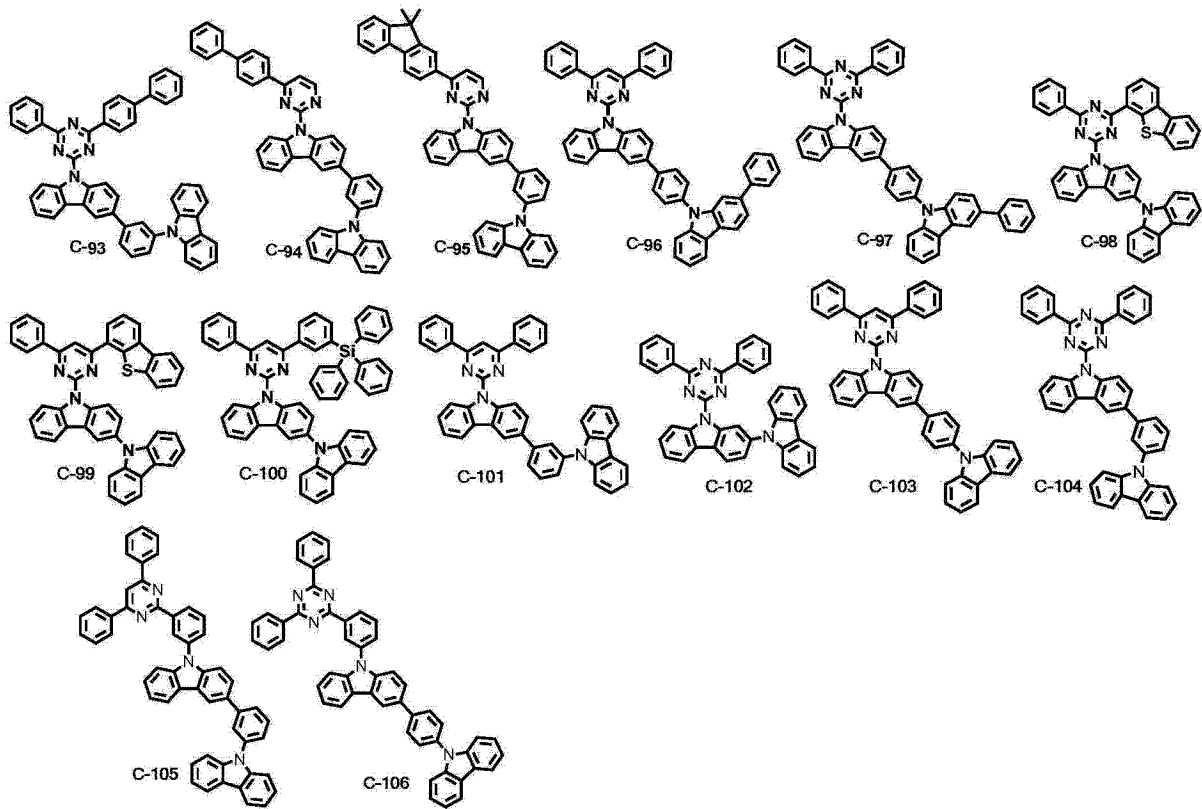
[0042]



[0043]



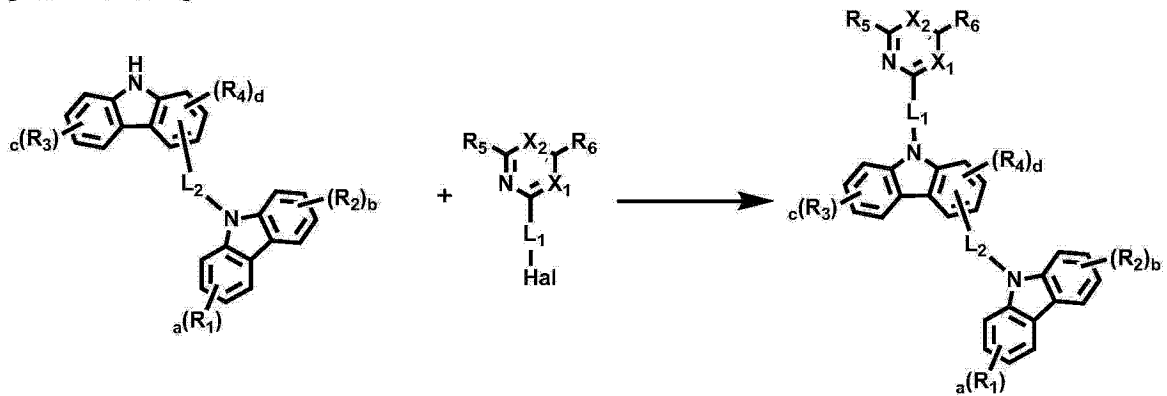
[0044]



[0045] 本发明的有机电致发光化合物可通过本领域技术人员已知的合成方法,例如铃木反应 (Suzuki reaction) 或乌尔曼反应 (Ullman reaction) 制备。例如,可根据下述反应方案 1 来制备。

[0046]

[反应方案 1]



[0047] 其中, L_1 、 L_2 、 R_1 至 R_6 、 X_1 、 X_2 、 a 、 b 、 c 和 d 如上通式 1 所定义, Hal 表示卤素。

[0048] 在本发明的另一个实施方式中提供了包括通式 1 的有机电致发光化合物的有机电致发光材料,以及包括所述材料的有机电致发光器件。

[0049] 上述材料可只包括本发明的有机电致发光化合物,或者还可包括通常用于有机电致发光材料的常规材料。

[0050] 所述有机电致发光器件包括第一电极、第二电极以及所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层。所述有机层可包含至少一种本发明通式 1 的有机电致发光化合物。

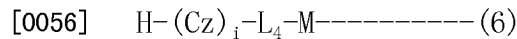
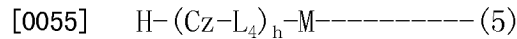
[0051] 所述第一和第二电极中一个是阳极,另一个是阴极。所述有机层包括发光层,以及

至少一层选自下组的层：空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、中间层和空穴阻挡层。

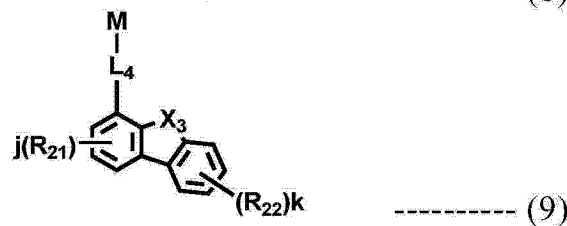
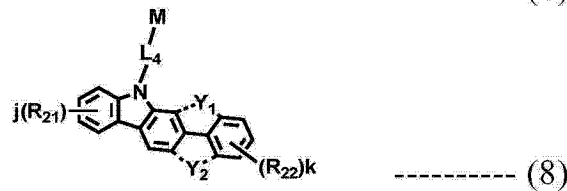
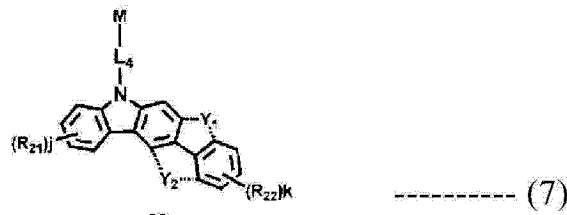
[0052] 可在发光层中包含本发明的有机电致发光化合物。当在发光层中使用时，可包含该化合物作为基质材料。优选地，该发光层还可包括至少一种掺杂剂。

[0053] 如果需要，可额外包含一种非本发明有机电致发光化合物的化合物作为第二基质材料。

[0054] 该第二基质材料可以来自任何已知的磷光基质。具体地，从发光效率来看，选自下述通式 5-9 化合物的磷光基质是优选的。

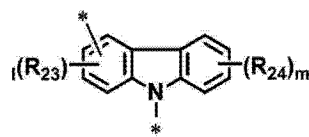


[0057]



[0058] 其中，Cz 表示以下结构；

[0059]



[0060] X_3 表示 -O- 或 -S-；

[0061] $R_{21}-R_{24}$ 各自独立地表示氢、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 5 元至 30 元杂芳基、或 $R_{25}R_{26}R_{27}Si-$ ；

[0062] $R_{25}-R_{27}$ 各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；

[0063] L_4 表示单键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基、或取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基或；

[0064] M 表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基；

[0065] Y_1 和 Y_2 表示各自独立地表示 -O-、-S-、-N(R_{31})- 或 -C(R_{32})(R_{33})-，前提是 Y_1 和 Y_2 不能同时存在；

[0066] R_{31} - R_{33} 各自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、或取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基, 且 R_{32} 和 R_{33} 可以是相同或不同的;

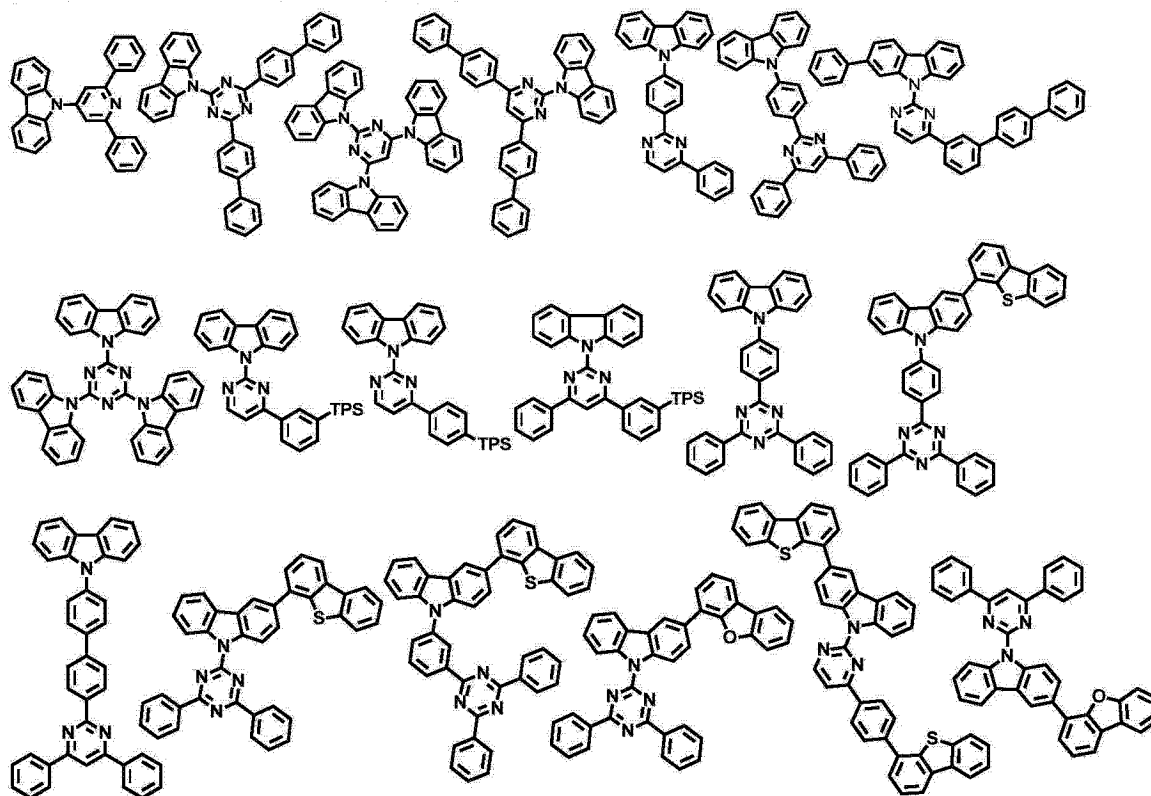
[0067] h 和 i 各自独立地表示 1-3 的整数;

[0068] j 、 k 、 l 和 m 各自独立地表示 0-4 的整数; 以及

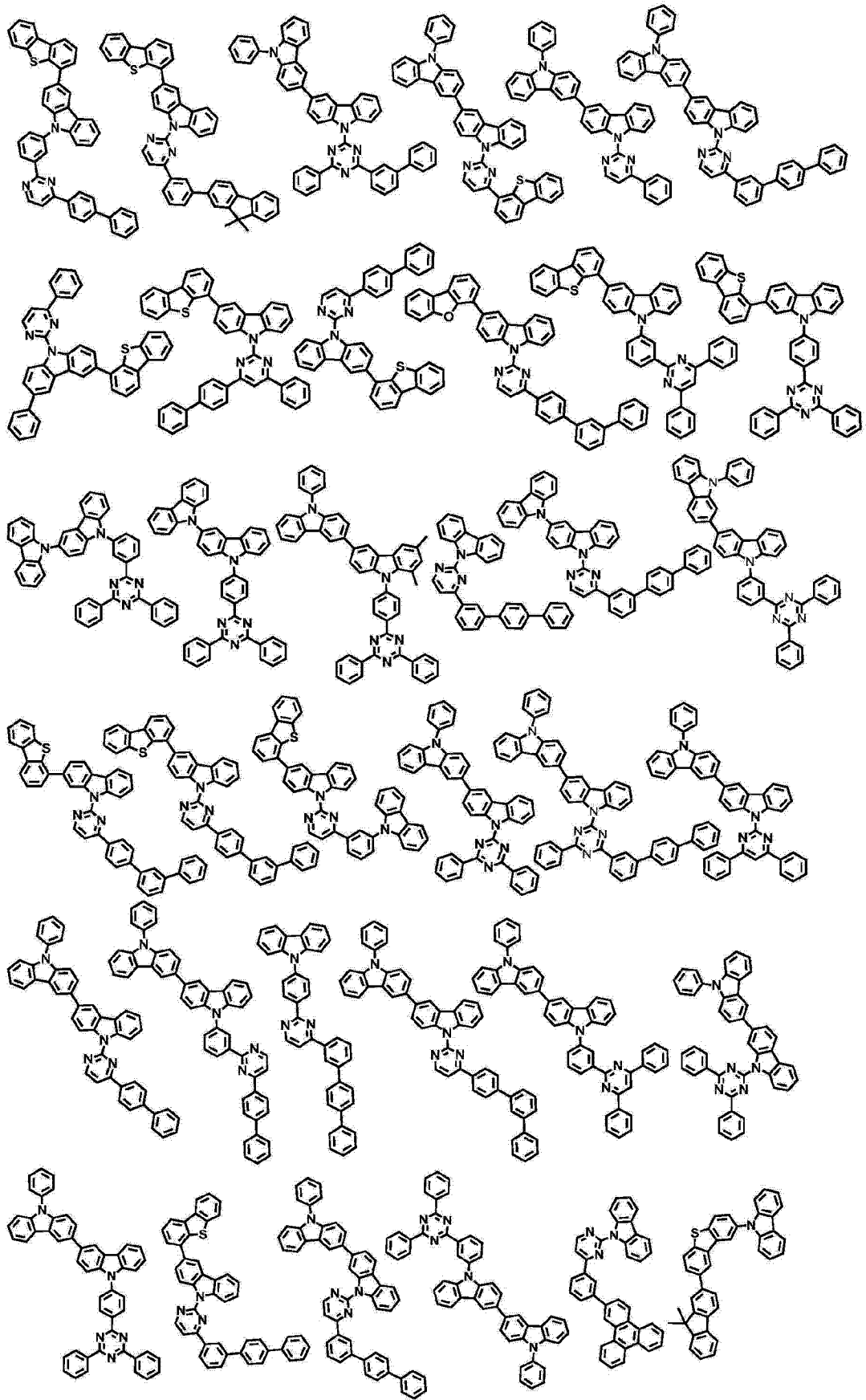
[0069] 当 h 、 i 、 j 、 k 、 l 或 m 是等于或大于 2 的整数时, 每个 (Cz- L_4)、每个 (Cz)、每个 R_{21} 、每个 R_{22} 、每个 R_{23} 或每个 R_{24} 可以是相同或不同的。

[0070] 具体地, 优选的第二基质材料的例子如下所示:

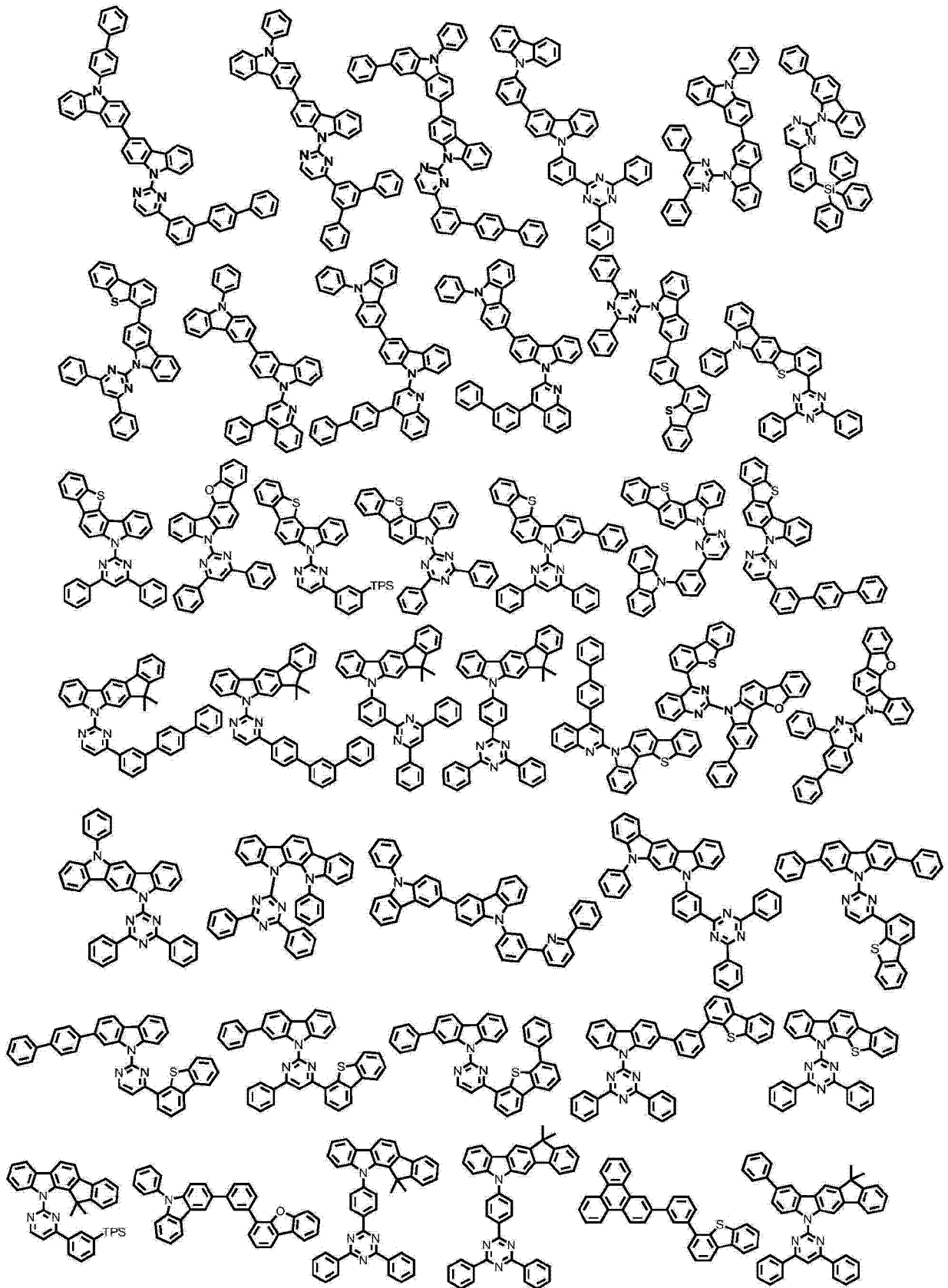
[0071]



[0072]



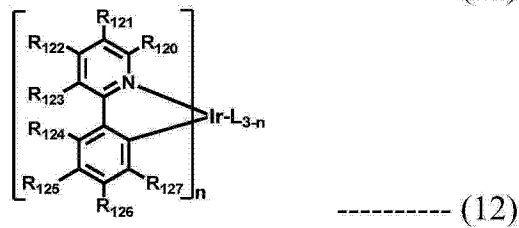
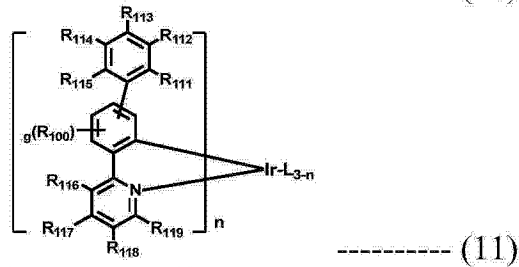
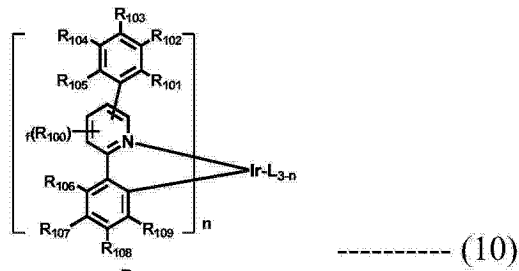
[0073]



[0074] 本发明的电致发光器件中包含的掺杂剂材料优选选自铱、铜和铂的金属化的络合物；更优选为铱、铜和铂的邻位金属化的 (ortho-metallated) 络合物；更优选为邻位金属化的铱络合物。

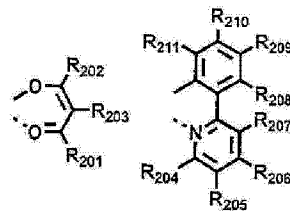
[0075] 该掺杂剂可以选自下述通式 10-12 代表的化合物。

[0076]



[0077] 其中 L 选自以下结构：

[0078]



[0079] R_{100} 表示氢、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基；

[0080] R_{101} - R_{109} 和 R_{111} - R_{123} 各自独立地表示氢、氘、卤素、未取代或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、氰基、或取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基； R_{120} - R_{123} 的相邻取代基可相互结合形成稠环，如取代或未取代的喹啉；

[0081] R_{124} - R_{127} 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；其中当 R_{124} - R_{127} 是芳基时，相邻取代基可相互连接以形成稠环，如取代或未取代的茚；

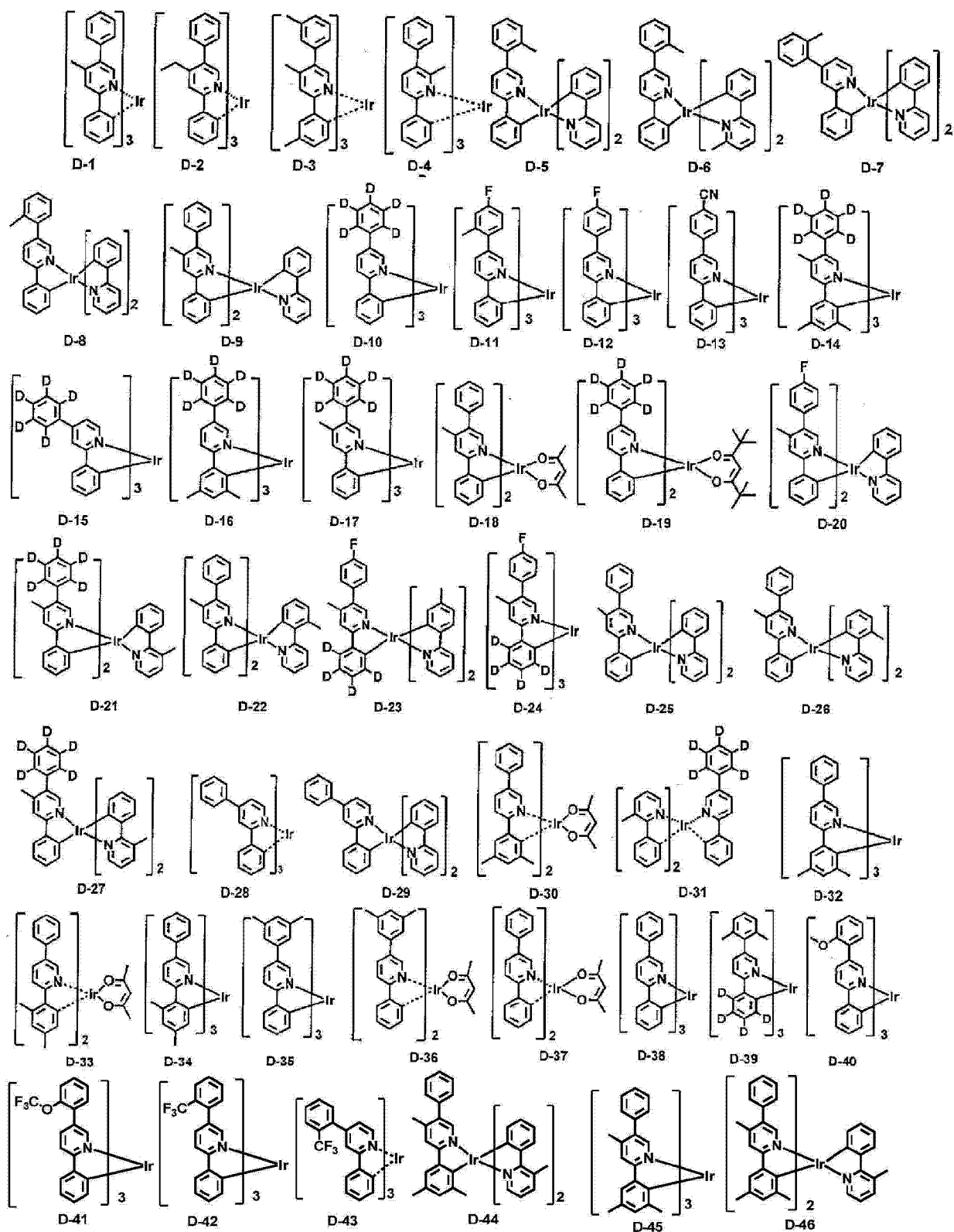
[0082] R_{201} - R_{211} 各自独立地表示氢、氘、卤素、未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基；

[0083] f 和 g 各自独立地表示 1-3 的整数；当 f 或 g 是大于或等于 2 的整数时，每一个 R_{100} 可以是相同或不同的；以及

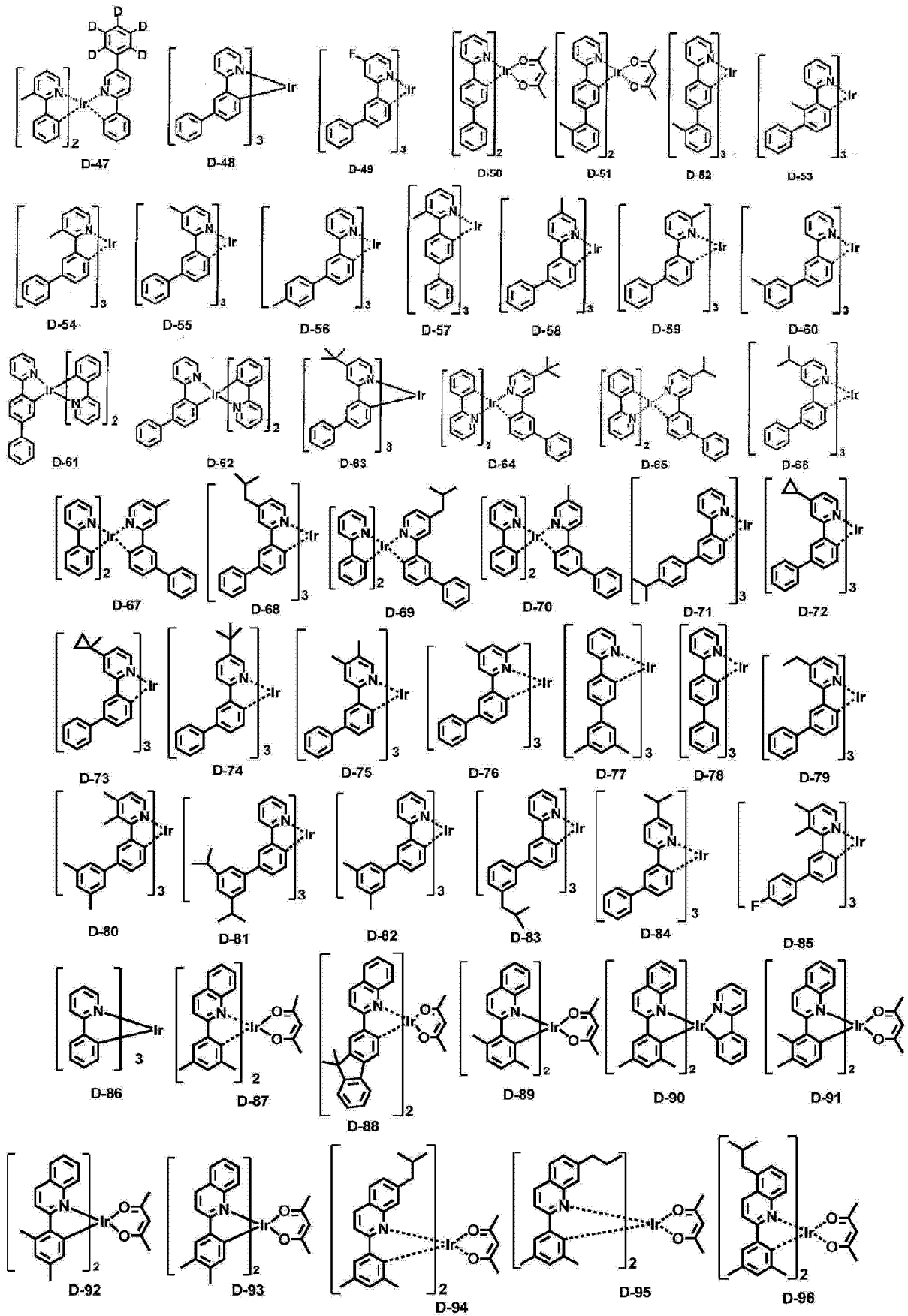
[0084] n 是 1-3 的整数。

[0085] 具体地，所述掺杂剂材料包括以下物质：

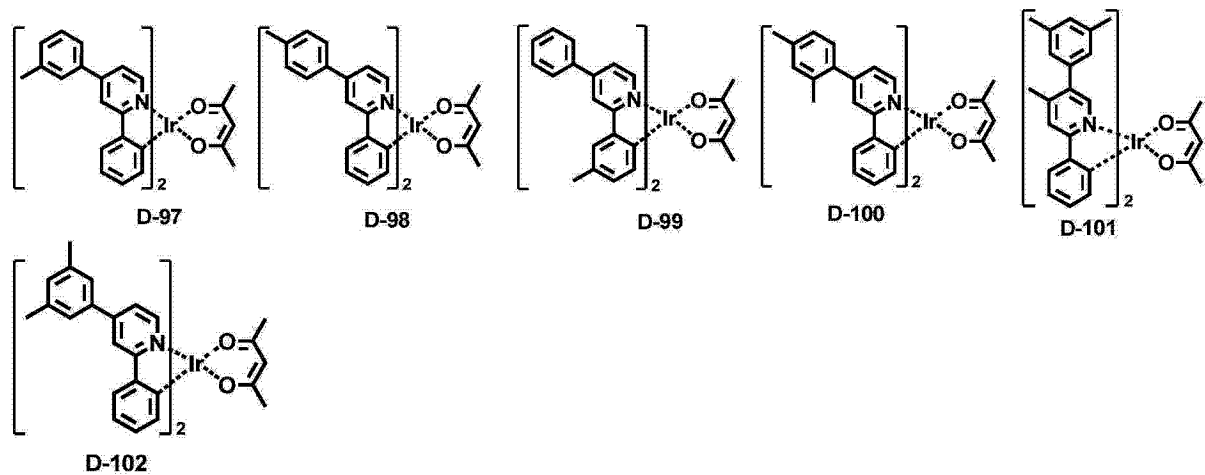
[0086]



[0087]



[0088]



[0089] 在本发明的另一个实施方式中,提供用于有机电致发光器件的材料。含有本发明化合物的材料作为基质材料。当包含本发明的化合物作为基质材料(第一基质材料)时,可在用于有机电致发光器件的材料中包含另一种化合物作为第二基质材料,其中第一基质材料与第二基质材料的比例可为 1:99-99:1。

[0090] 此外,本发明的有机电致发光器件包括第一电极、第二电极以及所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层。所述有机层可包含用于本发明有机电致发光器件的材料。

[0091] 除了通式 1 表示的有机电致发光化合物之外,本发明的有机电致发光器件还可包括至少一种选自基于芳胺的化合物和基于苯乙烯基芳胺的化合物的化合物。

[0092] 在本发明的有机电致发光器件中,所述有机层还可包含至少一种选自元素周期表第 1 族金属、第 2 族金属、第四周期过渡金属、第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的有机金属的金属,或者至少一种包含所述金属的络合物。所述有机层还可以包括电荷产生层。

[0093] 此外,除了含有本发明有机电致发光化合物之外,本发明的有机电致发光器件还可通过进一步包含至少一层发光层来整体上发射白光,所述发光层包含本领域已知的蓝光电致发光化合物、红光电致发光化合物或者绿光电致发光化合物。同样,如果需要,该器件中可包含黄光或橘色光发光层。

[0094] 根据本发明,可以优选在一个或两个电极的内表面上放置至少一层选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(以下称为“表面层”)。具体地,优选将硅或铝的硫属化物(包括氧化物)层放置在电致发光介质层的阳极表面上,优选将金属卤化物层或金属氧化物层放置在电致发光介质层的阴极表面上。所述表面层为有机电致发光器件提供了工作稳定性。优选地,所述硫属化物包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等;所述金属卤化物包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等;所述金属氧化物包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0095] 优选地,在本发明的有机电致发光器件中,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可放置在电极对中的至少一个表面上。在这种情况下,电子传输化合物被还原成阴离子,这样电子从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。此外,空穴传输化合物被氧化成阳离子,从而空穴从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。优选地,所述氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受

体化合物；所述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。可以采用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备具有两层或更多层电致发光层并发射白光的电致发光器件。

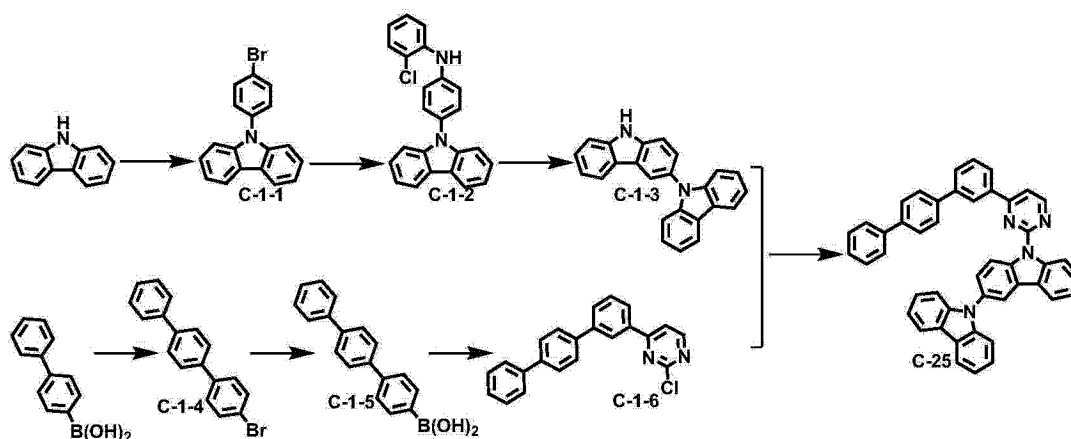
[0096] 为了形成本发明有机电致发光器件的各层，可采用干成膜法如真空蒸镀、溅射、等离子体和离子电镀方法，或湿成膜法如旋涂、浸涂和流涂方法。

[0097] 当采用湿成膜法时，可通过将形成每层的材料溶解或扩散至任何合适溶剂中来形成薄膜，所述溶剂例如乙醇、氯仿、四氢呋喃、二噁烷等。所述溶剂可以是任何溶剂，只要形成各层的材料可在其中溶解或扩散，并且在成膜能力上没有问题即可。

[0098] 下文参照以下实施例详细描述所述有机电致发光化合物、所述化合物的制备方法、以及包含本发明化合物的器件的发光性质。

[0099] 实施例 1：化合物 C-25 的制备

[0100]



[0101] 化合物 C-1-1 的制备

[0102] 将咪唑 (25g, 149.5mmol)、1-碘-4-溴苯 (126mL, 448.5mmol)、CuI (14.2g, 74.7mmol)、乙二胺 (5mL, 74.7mmol) 和 K_3PO_4 (95g, 448.5mmol) 溶解于甲苯 (450mL) 之后，将反应混合物在 $120^\circ C$ 下回流搅拌 24 小时。反应完成之后，用乙酸乙酯 (EA) 从混合物中萃取有机层；用硫酸镁去除剩余的水分；干燥；然后用柱分离剩余的产物得到化合物 C-1-1 (42g, 85%)。

[0103] 化合物 C-1-2 的制备

[0104] 将化合物 C-1-1 (25g, 77.6mmol)、2-氯苯胺 (24.4mL, 232.7mmol)、乙酸钪 (697mg, 3.1mmol)、三叔丁基膦 (1.53mL, 6.2mmol) 和叔丁醇钾 (21.7g, 193.9mmol) 溶解在 215mL 甲苯中之后，在 $120^\circ C$ 条件下回流搅拌混合物 24 小时。反应完成之后，用乙酸乙酯 (EA) 从混合物中萃取有机层；用硫酸镁去除剩余的水分；干燥；然后用柱分离剩余的产物得到化合物 C-1-2 (19g, 73%)。

[0105] 化合物 C-1-3 的制备

[0106] 将化合物 C-1-2 (19g, 56.8mmol)、乙酸钪 (638mg, 2.84mmol)、四氟硼酸三叔丁基膦 (1.64g, 5.68mmol) 和 K_2CO_3 (23.5g, 170.4mmol) 溶解在二甲基乙酰胺 (DMA) 中，在 $180^\circ C$ 条件下回流搅拌混合物 24 小时。反应完成之后，用乙酸乙酯 (EA) 从混合物中萃取有机层；用硫酸镁去除剩余的水分；干燥；然后用柱分离剩余的产物得到化合物 C-1-3 (15g, 80%)。

[0107] 化合物 C-1-4 的制备

[0108] 将 4-联苯基硼酸 (14.3g, 72mmol), 1-碘-3-溴苯 (30.6g, 108.3mmol), Pd(PPh₃)₄ (3.3g, 2.9mmol) 和 Na₂CO₃ (22.9g, 216mmol) 溶解在 500mL 甲苯和 120mLEtOH 的混合溶剂中之后, 在 120℃ 条件下搅拌混合物 24 小时。反应之后, 缓慢加入蒸馏水以完成反应; 用乙酸乙酯 (EA) 从混合物中萃取有机层; 用硫酸镁去除剩余的水分; 干燥; 然后用柱分离剩余的产物得到化合物 C-1-4 (20g, 90%)。

[0109] 化合物 C-1-5 的制备

[0110] 将化合物 C-1-4 (25g, 80.8mmol) 溶解于四氢呋喃 THF (610mL) 之后, 将混合物冷却到 -78℃。10 分钟后, 缓慢添加 n-BuLi (48.5mL, 121.2mmol, 2.5M 己烷溶液), 并将该反应混合物搅拌 1 小时。然后, 向混合物缓慢加入硼酸三甲基酯 (18mL, 161.7mmol), 并搅拌 24 小时。反应完成之后, 向混合物中加入 1M HCl; 用乙酸乙酯 (EA) 萃取; 用硫酸镁去除剩余的水分; 干燥; 然后将剩余的产物用氯甲烷 (MC)/ 己烷重结晶, 得到化合物 C-1-5 (16g, 73%)。

[0111] 化合物 C-1-6 的制备

[0112] 将化合物 C-1-5 (16g, 58.3mmol), 2,4-二氯嘧啶 (11.3g, 75.8mmol), Pd(PPh₃)₄ (3.4g, 2.91mmol) 和 Na₂CO₃ (15.4g, 146mmol) 溶解在 300mL 甲苯和 70mLEtOH 的混合溶剂中之后, 在 120℃ 条件下搅拌混合物 24 小时。反应之后, 缓慢加入蒸馏水以完成反应; 用乙酸乙酯 (EA) 从混合物中萃取有机层; 用硫酸镁去除剩余的水分; 干燥; 然后用柱分离剩余的产物得到化合物 C-1-6 (10g, 50%)。

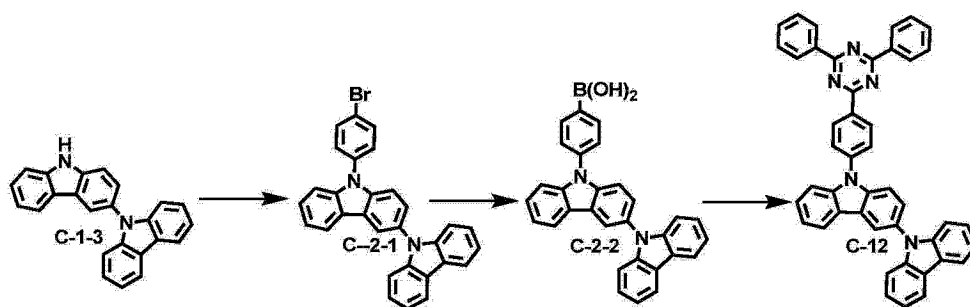
[0113] 化合物 C-25 的制备

[0114] 将 NaH (1.3mg, 32.5mmol) 溶解在二甲基甲酰胺 (DMF) 中之后, 搅拌混合物。将化合物 C-1-3 (7g, 21mmol) 溶解在 DMF 中之后, 向上述反应物中加入所述混合物, 并搅拌 1 小时。然后, 将化合物 C-1-6 (8.6g, 25.2mmol) 溶解在 DMF 中并搅拌之后, 将搅拌了 1 小时的上述混合物加入混合物中, 然后在室温下搅拌 24 小时。反应之后, 过滤得到的固体, 用乙酸乙酯清洗, 柱色谱纯化得到化合物 C-25 (5g, 38%)。

[0115] MS/FAB 的实测值 639; 计算值 638.76

[0116] 实施例 2: 化合物 C-12 的制备

[0117]



[0118] 化合物 C-2-1 的制备

[0119] 将化合物 C-1-3 (10g, 0.03mol)、1-溴-4-碘苯 (17g, 0.06mol)、CuI (3g, 0.01mol) 和 K₃PO₄ (16.5g, 0.07mmol) 溶解于 160mL 甲苯之后, 在 80℃ 搅拌混合物 10 分钟。然后, 向混合物中加入乙二胺 (1mL, 0.01mol), 在 140℃ 搅拌 12 小时。反应完成之后, 用乙酸乙酯萃取混合物; 用 MgSO₄ 干燥有机层; 过滤; 减压去除溶剂; 然后用柱分离剩余的产物以得到化合物 C-2-1 (13.6g, 85%)。

[0120] 化合物 C-2-2 的制备

[0121] 在氮气条件下搅拌 200mL 无水四氢呋喃 (THF) 和化合物 C-2-1 (13.6g, 0.028mol) 的混合物的同时, 在 -78°C 条件下向混合物中缓慢加入 n-BuLi (17mL, 2.25M 己烷溶液)。随后, 在 -78°C 下将该混合物搅拌 1 小时, 在 -78°C 下向该混合物中缓慢加入 $\text{B}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ (13mL, 0.06mol) 之后, 将该混合物加热至室温, 并反应 12 小时。反应完成之后, 用乙酸乙酯萃取混合物; 用 MgSO_4 干燥有机层; 过滤; 减压去除溶剂; 然后重结晶剩余的产物以得到化合物 C-2-2 (10.5g, 83%)。

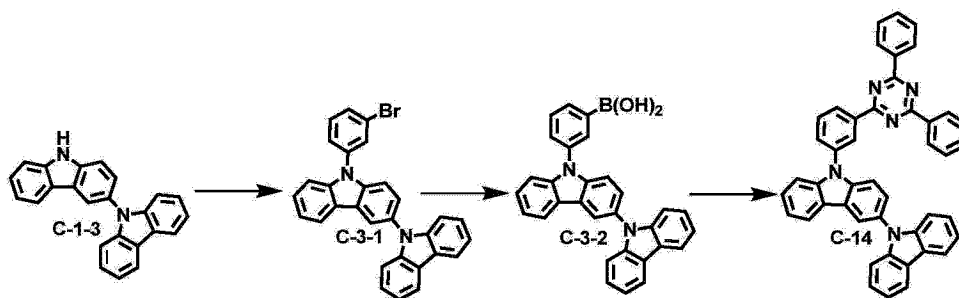
[0122] 化合物 C-12 的制备

[0123] 将化合物 C-2-2 (10.5g, 0.02mol)、2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (7.5g, 0.03mol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.34g, 0.001mol) 和 K_2CO_3 (9.63g, 0.07mol) 溶解于甲苯 (116mL)、EtOH (30mL) 和 H_2O (35mL) 的混合溶剂之后, 在 60°C 下将反应混合物搅拌 12 小时。反应完成之后, 用乙酸乙酯萃取混合物; 用 MgSO_4 干燥有机层; 过滤; 减压去除溶剂; 然后重结晶剩余的产物以得到化合物 C-12 (6.2g, 42%)。

[0124] MS/FAB 的实测值 640; 计算值 639.75

[0125] 实施例 3: 化合物 C-14 的制备

[0126]

**[0127] 化合物 C-3-1 的制备**

[0128] 将化合物 C-1-3 (10g, 0.03mol)、1,3-二溴苯 (120g, 0.09mol)、CuI (3g, 0.5mol) 和 K_3PO_4 (16.5g, 0.07mmol) 溶解于 160mL 甲苯之后, 在 80°C 搅拌混合物 10 分钟。然后向混合物中加入乙二胺 (1mL, 0.01mol) 并在 140°C 搅拌 12 小时。反应完成之后, 用乙酸乙酯萃取混合物; 用 MgSO_4 干燥有机层; 过滤; 减压去除溶剂; 然后用柱分离剩余的产物以得到化合物 C-3-1 (10.2g, 68%)。

[0129] 化合物 C-3-2 的制备

[0130] 在氮气条件下搅拌 160mL THF 和化合物 C-3-1 (10.2g, 0.021mol) 的混合物的同时, 在 -78°C 条件下向混合物中缓慢加入 n-BuLi (13mL, 2.25M 己烷溶液)。随后, 在 -78°C 下将该混合物搅拌 1 小时, 在 -78°C 下向该混合物中缓慢加入 $\text{B}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ (9.6mL, 0.04mol) 之后, 将该混合物加热至室温, 并反应 12 小时。反应完成之后, 用乙酸乙酯萃取混合物; 用 MgSO_4 干燥有机层; 过滤; 减压去除溶剂; 然后重结晶剩余的产物以得到化合物 C-3-2 (7.3g, 77%)。

[0131] 化合物 C-14 的制备

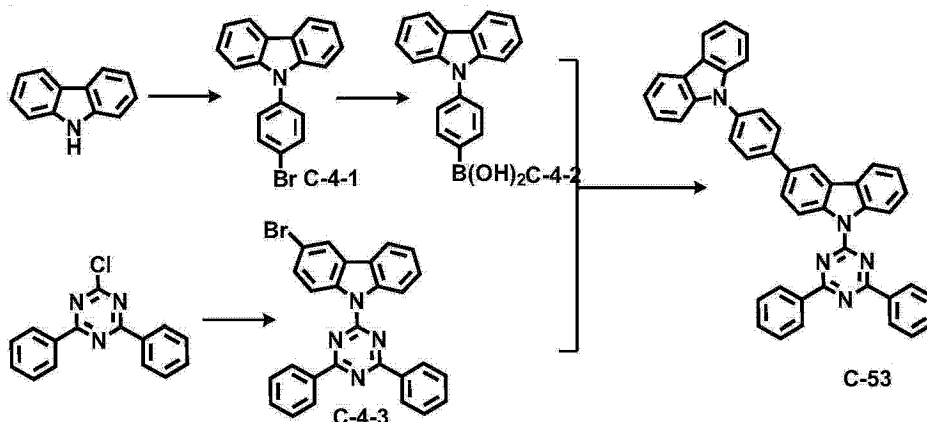
[0132] 将化合物 C-3-2 (7.3g, 0.02mol)、2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (5.2g, 0.02mol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.93g, 0.0008mol) 和 K_2CO_3 (6.7g, 0.04mol) 溶解于甲苯 (80mL)、EtOH (20mL) 和蒸馏水 (25mL) 的混合溶剂之后, 在 60°C 下将反应混合物搅拌 12 小时。反应完成之后, 用乙酸乙酯萃取混合物; 用 MgSO_4 干燥有机层; 过滤; 减压去除溶剂; 然

后重结晶剩余的产物以得到化合物 C-14 (3.9g, 38%)。

[0133] MS/FAB 的实测值 640 ; 计算值 639.75

[0134] 实施例 4 : 化合物 C-53 的制备

[0135]



[0136] 化合物 C-4-1 的制备

[0137] 在 500mL 圆底烧瓶中将 9H-吡唑 (20g, 119.6mmol)、1-溴-4-碘苯 (68g, 240.3mmol)、CuI (11.4g, 59.8mmol)、乙二胺 (8 毫升, 119.6mmol)、 K_3PO_4 (50.88g, 240mmol) 与甲苯 (200 毫升) 混合之后, 在回流条件下将混合物搅拌 5 小时。反应完成之后, 混合物冷却至室温; 用二氯甲烷 (DCM) 和 H_2O 萃取; 用 $MgSO_4$ 干燥 DCM 层。然后, 减压浓缩 DCM 层, 通过硅胶柱过滤。然后, 将所得溶液在减压下浓缩, 得到化合物 C-4-1 (33.8g, 85%)。

[0138] 化合物 C-4-2 的制备

[0139] 在 500mL 圆底烧瓶中将化合物 C-4-1 (10g, 31.0mmol) 和 150mL THF 混合之后, 将混合物冷却至 $-78^{\circ}C$ 。然后, 向混合物中加入 2.5M 正丁基锂 (14.8mL, 37.2mmol), 1 小时之后, 向混合物中加入硼酸异丙酯 (10.73mL, 46.5mmol)。19 小时之后, 用 EA 和 H_2O 萃取混合物, 用 $MgSO_4$ 干燥 EA 层。然后, 浓缩 EA 层, 以得到化合物 C-4-2 (6.42g, 72%)。

[0140] 化合物 C-4-3 的制备

[0141] 在 500mL 圆底烧瓶中将 3-溴吡唑 (10g, 40.63mmol) 和 300mL DMF 混合之后, 将混合物冷却至 $0^{\circ}C$ 。然后, 向混合物中加入 NaH, 并搅拌 10 分钟。然后, 加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (13.05g, 48.76mmol), 混合物在室温下进行反应。17 小时之后, 混合物用 MeOH 淬灭, 过滤得到化合物 C-4-3 (18.75g, 96%)。

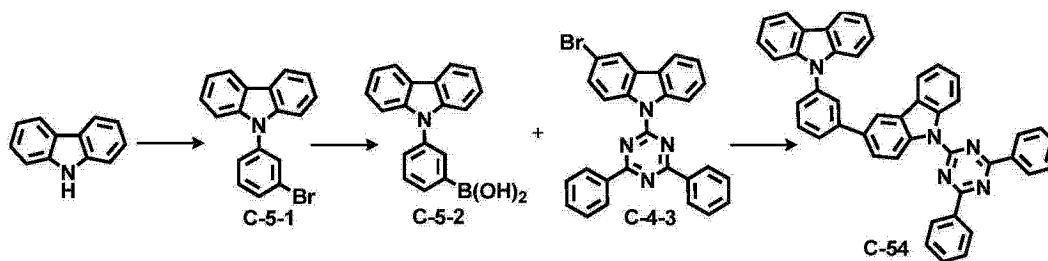
[0142] 化合物 C-53 的制备

[0143] 在 500mL 圆底烧瓶中混合化合物 C-4-2 (3.5g, 12.19mmol), 化合物 C-4-3 (7g, 14.63mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (422.0mg, 0.36mmol), K_2CO_3 (3.36g, 24.38mmol), 甲苯 80mL, EtOH 20mL, 和 H_2O 20mL 之后, 回流搅拌混合物。15 小时之后, 通过硅胶柱过滤得到的白色固体, 得到化合物 C-53 (1.5g, 19%)。

[0144] MS/FAB 的实测值 640 ; 计算值 639.75

[0145] 实施例 5 : 化合物 C-54 的制备

[0146]



[0147] 化合物 C-5-1 的制备

[0148] 在 1L 圆底烧瓶中将 9H-喹唑 (60g, 350.8mmol)、1-溴-3-碘苯 (202g, 717.6mmol)、CuI (33.4g, 175.4mmol)、乙二胺 (23 毫升, 350.8mmol)、 K_3PO_4 (152.1g, 717.6mmol) 与甲苯 (400 毫升) 混合之后, 在回流条件下将混合物搅拌 23 小时。反应完成之后, 混合物冷却至室温; 用 DCM 和 H_2O 萃取; 用 $MgSO_4$ 干燥 DCM 层。然后, 减压浓缩 DCM 层, 通过硅胶柱过滤。然后, 将所得溶液在减压下浓缩, 得到化合物 C-5-1 (68g, 61%)。

[0149] 化合物 C-5-2 的制备

[0150] 在 500mL 圆底烧瓶中将化合物 C-5-1 (10g, 31.0mmol) 和 150mL THF 混合之后, 将混合物冷却至 $-78^\circ C$ 。然后, 向混合物中加入 2.5M 正丁基锂 (14.8mL, 37.2mmol), 1 小时之后, 向混合物中加入硼酸异丙酯 (10.73mL, 46.5mmol)。18 小时之后, 用 EA 和 H_2O 萃取混合物, 用 $MgSO_4$ 干燥 EA 层。然后, 浓缩 EA 层, 以得到化合物 C-5-2 (6.42g, 68%)。

[0151] 化合物 C-54 的制备

[0152] 在 500mL 圆底烧瓶中混合化合物 C-5-2 (3.0g, 10.4mmol), 化合物 C-4-3 (6g, 12.5mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (362mg, 0.31mmol), K_2CO_3 (2.88g, 20.89mmol), 甲苯 80mL, EtOH 20mL, 和 H_2O 20mL 之后, 回流搅拌混合物。17 小时之后, 结束反应, 用 DCM 和 H_2O 萃取混合物, 减压浓缩 DCM 层。然后, 用硅胶柱过滤浓缩的 DCM 层, 得到化合物 C-54 (1.2g, 18%)。

[0153] MS/FAB 的实测值 640; 计算值 639.75

[0154] 器件实施例 1: 使用本发明化合物制造 OLED 器件

[0155] 使用本发明的化合物来制造 OLED 器件。用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水依次对用于有机发光二极管 (OLED) 器件的玻璃基材上的透明电极氧化铟锡 (ITO) 薄膜 ($15\Omega/sq$) (韩国三星康宁公司 (Samsung Corning)) 进行超声清洗, 然后储存在异丙醇中。接着, 将 ITO 基材安装在真空气相沉积设备的基材夹具 (holder) 上。将 $N^1, N^{1'} - ([1, 1' - 联苯基] - 4, 4' - 二基) 二 (N^1 - (萘 - 1 - 基) - N^4, N^4 - 二苯基苯 - 1, 4 - 二胺)$ 引入所述真空气相沉积设备的室中, 然后对所述设备的室压进行控制以达到 10^{-6} 托。接着, 向所述室施加电流以蒸发上述引入的物质, 从而在 ITO 基材上形成厚度为 60nm 的空穴注入层。然后, 将 $N, N' - 二 (4 - 联苯基) - N, N' - 二 (4 - 联苯基) - 4, 4' - 二氨基联苯$ 引入所述真空气相沉积设备的另一个室中, 通过向该室施加电流以进行蒸发, 从而在所述空穴注入层上形成厚度为 20nm 的空穴传输层。之后, 将化合物 C-25 引入真空气相沉积设备的一个室中作为基质材料, 并将化合物 D-1 引入另一个室中作为掺杂剂。将两种材料以不同的速率进行蒸发, 并以 15 重量% (以基质材料和掺杂剂的总重量为基准计) 的掺杂量进行沉积, 从而在空穴传输层上形成厚度为 30nm 的发光层。然后, 将 2-(4-(9, 10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑引入一个室中, 并将 8-羟基喹啉合锂 (lithium quinolate) 引入另一个室中。将两种材料以相同的速率进行蒸发, 并分别以 50 重量% 的掺杂量进行沉积, 从

而在发光层上形成厚度为 30nm 的电子传输层。然后,在电子传输层上沉积了厚度为 2nm 的 8-羟基喹啉合锂作为电子注入层之后,通过另一真空气相沉积设备在电子注入层上沉积厚度为 150nm 的 Al 阴极。从而,制备了 OLED 器件。制备 OLED 器件所用的所有材料,在使用前通过在 10^{-6} 托条件下的真空升华进行纯化。

[0156] 制备的 OLED 器件在 3.8V 的驱动电压下发射出亮度为 $1060\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光且电流密度为 $2.00\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0157] 器件实施例 2:使用本发明化合物制造 OLED 器件

[0158] 用与器件实施例 1 同样的方式制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-12 作为基质,使用化合物 D-9 作为发光材料的掺杂剂。

[0159] 制备的 OLED 器件在 3.1V 的驱动电压下发射出亮度为 $1050\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光且电流密度为 $2.88\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0160] 器件实施例 3:使用本发明化合物制造 OLED 器件

[0161] 用与器件实施例 1 同样的方式制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-14 作为基质,使用化合物 D-9 作为发光材料的掺杂剂。

[0162] 制备的 OLED 器件在 3.2V 的驱动电压下发射出亮度为 $1040\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光且电流密度为 $2.63\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0163] 比较例 1:使用常规电致发光化合物制造 OLED 器件

[0164] 以器件实施例 1 同样的方法制备 OLED 器件,不同之处在于用化合物 D-5 沉积发光层作为发光材料的基质,化合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [三(2-苯基嘧啶)铱]作为掺杂剂在另一个室中;沉积二(2-甲基-8-羟基喹啉合(quinolinato))4-苯基苯酚铝(III)以在发光层上形成 10nm 厚的空穴阻挡层。

[0165] 制备的 OLED 器件在 4.9V 的驱动电压下发射出亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光且电流密度为 $2.86\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0166] 已证实,本发明的有机电致发光化合物比常规基质材料具有更优异的发光效率。值得注意的是,使用本发明的化合物作为发光基质材料的器件具有优异的发光特性。此外,该化合物可通过降低驱动电压来提高该器件的功率效率,以降低总功率消耗。

专利名称(译)	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		
公开(公告)号	CN104271702A	公开(公告)日	2015-01-07
申请号	CN201380022523.X	申请日	2013-05-02
[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	梁绶晋 姜熙龙 李仙优 梁正恩 全志松 慎孝壬 罗弘焯 李曦周 赵英俊 权赫柱 金奉玉		
发明人	梁绶晋 姜熙龙 李仙优 梁正恩 全志松 慎孝壬 罗弘焯 李曦周 赵英俊 权赫柱 金奉玉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/14 C07D403/14 C07D405/14 C07D409/14 C07F7/10 H01L27/32 H01L51/54 H05B33/14		
CPC分类号	C07F7/0812 H01L51/5012 H01L51/0067 H01L51/0072 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C07D403/14 C07D409/14 C07D401/14 C09K2211/185 C07F15/0033 C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/0074 C07D405/14 H01L51/0073 H01L51/0054 C09K2211/1088 C09K2211/1059 H01L51/0094 C09K2211/1044		
优先权	1020120046247 2012-05-02 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及新颖的有机电致发光化合物以及含有该化合物的有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光化合物具有优异的发光效率、功率效率和寿命特性。使用本发明的化合物可制备具有长操作寿命的OLED器件。此外，该化合物可提高该器件的功率效率以降低总功率消耗。

