



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 109790455 A

(43)申请公布日 2019.05.21

(21)申请号 201780057564.0

(22)申请日 2017.08.22

(30)优先权数据

10-2016-0128230 2016.10.05 KR

10-2017-0098913 2017.08.04 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2017/009141 2017.08.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/066812 EN 2018.04.12

(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 李琇炫 金修植 姜熙龙 金宾瑞

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

G07D 487/04(2006.01)

G07D 403/04(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

G07D 401/14(2006.01)

权利要求书6页 说明书33页

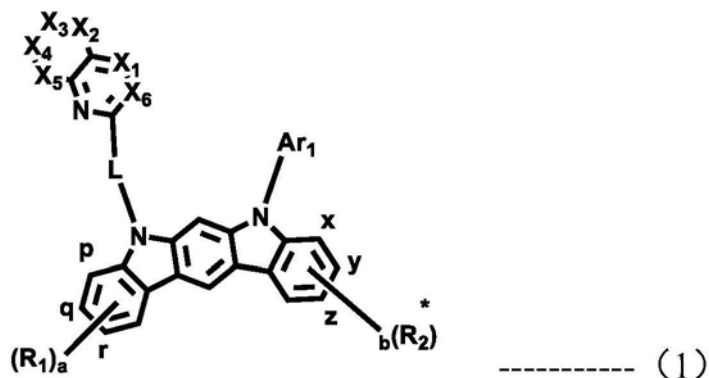
(54)发明名称

有机电致发光化合物和包括其的有机电致发光装置

(57)摘要

本发明涉及一种有机电致发光化合物和包括其的有机电致发光装置。本发明的有机电致发光化合物可以提供具有低驱动电压和/或高功率效率特性的有机电致发光装置。

1. 一种由下式1表示的有机电致发光化合物，



其中

x和y两者、y和z两者、p和q两者，以及q和r两者中的至少一个与式1-a中的*位置耦合，其限制条件为排除x和y两者、和y和z两者同时与式1-a中的*位置耦合的情况，以及p和q两者、和q和r两者同时与式1-a中的*位置耦合的情况；

L表示单键、经取代或未经取代的(C6-C30)亚芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)亚杂芳基；

X₁至X₆各自独立地表示N或CR₄，其限制条件为X₁至X₆中的至少一个表示N；

Ar₁表示经取代或未经取代的(C6-C30)芳基，或经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基；

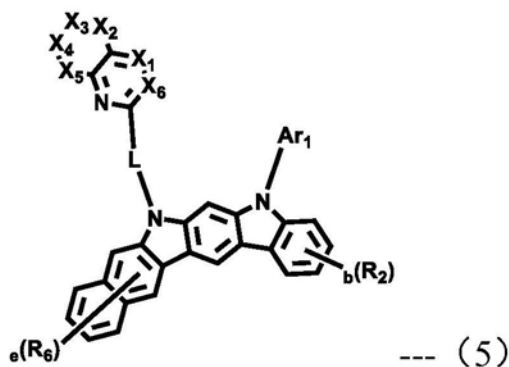
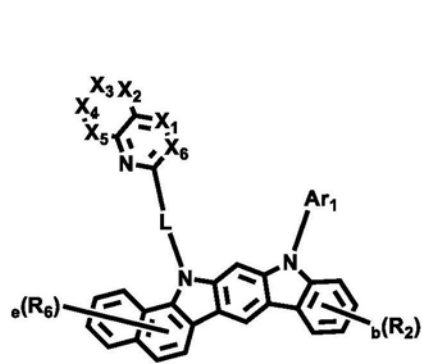
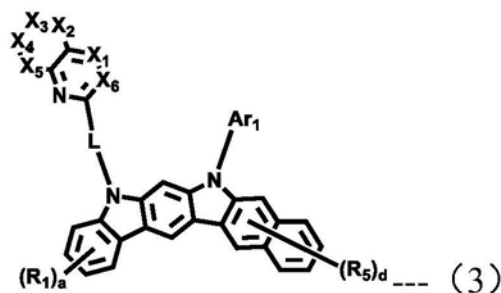
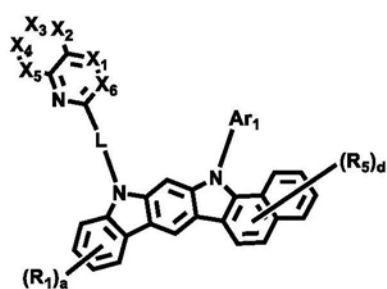
R₁至R₄各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基、经取代或未经取代的(3至7元)杂环烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、-NR₁₁R₁₂、-SiR₁₃R₁₄R₁₅、-SR₁₆、-OR₁₇、氰基、硝基或羟基；

R₁₁至R₁₇各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基、经取代或未经取代的(3至7元)杂环烷基、或经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基；或键联至相邻取代基以形成经取代或未经取代的单环或多环(3至30元)脂环族环或芳香族环，或其组合，其可以包括至少一个选自氮、氧和硫的杂原子；

a至c各自独立地表示1至4的整数，其中如果a至c各自独立地为2或大于2的整数，那么R₁至R₃各自可以相同或不同；且

所述(亚)杂芳基或所述杂环烷基含有至少一个选自B、N、O、S、Si和P的杂原子。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物，其中式1由下式2至式5中的任一个表示：



其中

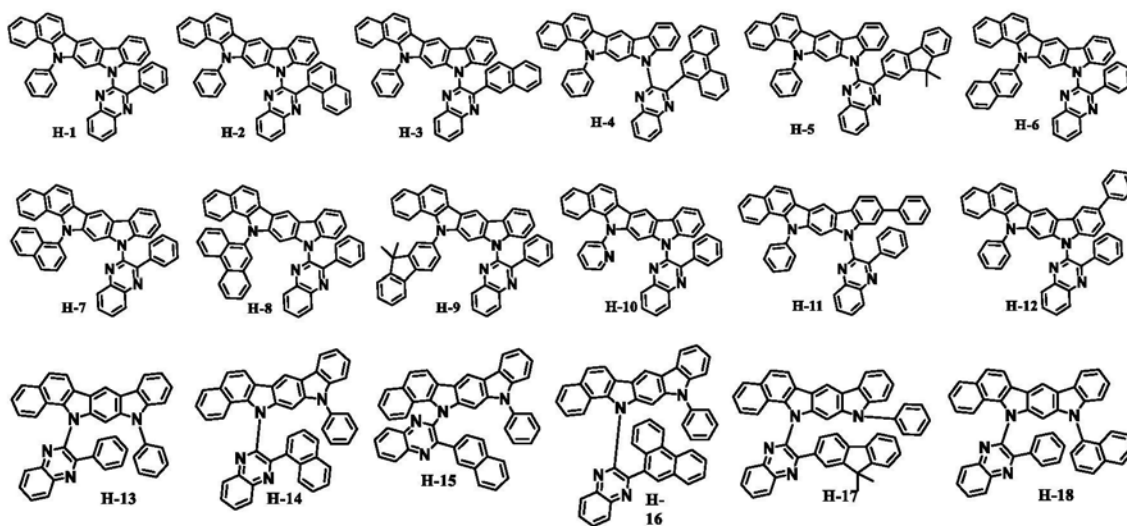
L、Ar₁、R₁、R₂、X₁至X₆、a和b根据权利要求1中所定义，

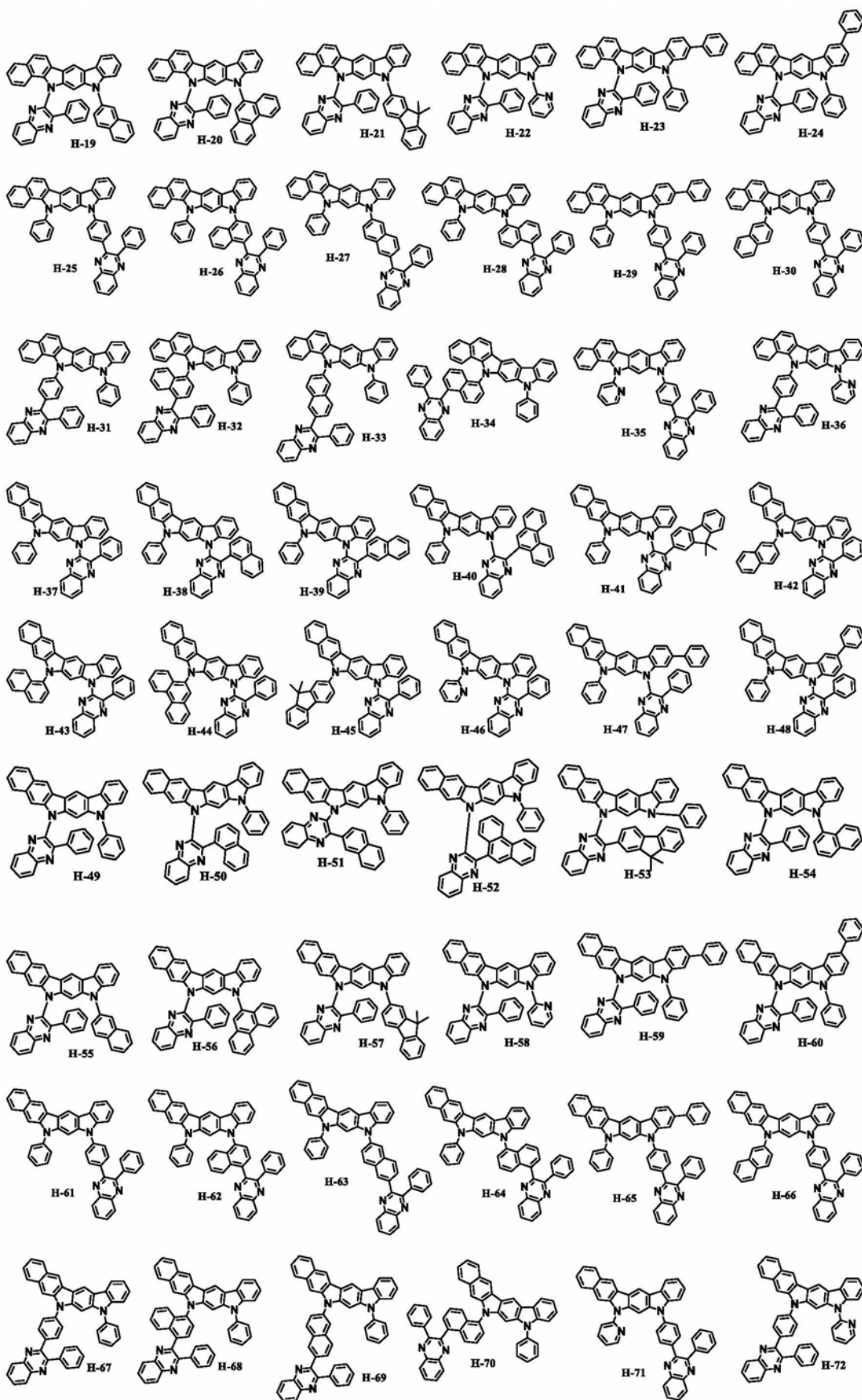
R₅和R₆各自独立地如R₁和R₂中所定义，

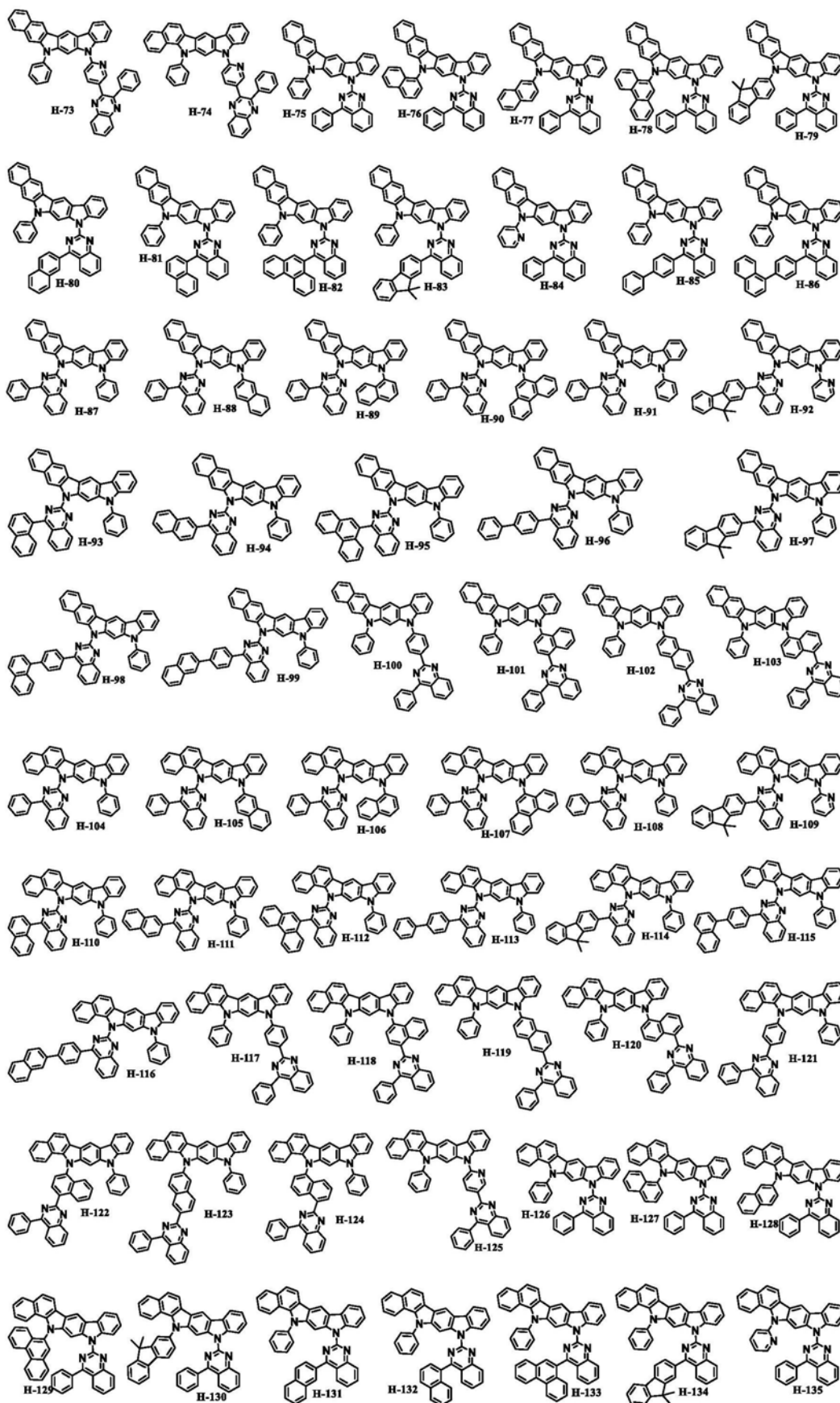
d和e各自独立地表示1至6的整数，其中如果d和e各自独立地为2或大于2的整数，那么R₅和R₆各自可以相同或不同。

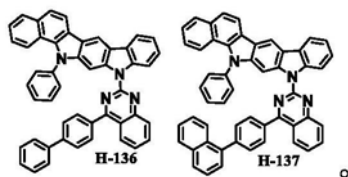
3. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物，其中L、Ar₁、R₁至R₄和R₁₁至R₁₇中的所述经取代烷基、所述经取代(亚)芳基、所述经取代(亚)杂芳基、所述经取代环烷基、所述经取代杂环烷基、所述经取代芳烷基和所述经取代单环或多环脂环族环或芳香族环或其组合的取代基各自独立地为选自由以下组成的组的至少一个：氘；卤素；氰基；羧基；硝基；羟基；(C1-C30)烷基；卤基(C1-C30)烷基；(C2-C30)烯基；(C2-C30)炔基；(C1-C30)烷氧基；(C1-C30)烷硫基；(C3-C30)环烷基；(C3-C30)环烯基；(3至7元)杂环烷基；(C6-C30)芳氧基；(C6-C30)芳基硫基；(C6-C30)芳基；(5至30元)杂芳基；三(C1-C30)烷基硅烷基；三(C6-C30)芳基硅烷基；二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硅烷基；(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基硅烷基；胺基；单或二(C1-C30)烷基胺基；单或二(C6-C30)芳基胺基；(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基胺基；(C1-C30)烷基羰基；(C1-C30)烷氧羰基；(C6-C30)芳基羰基；二(C6-C30)芳基硼羰基；二(C1-C30)烷基硼羰基；(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼羰基；(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基；和(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光化合物，其中所述由式1表示的化合物选自由以下组成的组：









5. 一种有机电致发光材料,包括根据权利要求1所述的有机电致发光化合物。
6. 一种有机电致发光装置,包括根据权利要求1所述的有机电致发光化合物。
7. 根据权利要求6所述的有机电致发光装置,其中包括所述有机电致发光化合物作为主体。
8. 一种显示系统,包括根据权利要求1所述的有机电致发光化合物。

有机电致发光化合物和包括其的有机电致发光装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光化合物和一种包括其的有机电致发光装置。

背景技术

[0002] 电致发光装置(EL装置)为自身发光显示装置,其优势在于其提供较宽视角、较高对比率和较快反应时间。首个有机EL装置由伊士曼柯达(Eastman Kodak)在1987年通过使用小芳香族二胺分子和铝络合物作为用于形成发光层的材料而开发[《应用物理学快报(Appl. Phys. Lett.)》51, 913, 1987]。

[0003] 有机EL装置(OLED)通过施加电至有机发光材料将电能改变为光,并且通常包括阳极、阴极和形成于两个电极之间的有机层。有机EL装置的有机层必要时可以包括空穴注入层、空穴传输层、空穴辅助层、发光辅助层、电子阻挡层、发光层(含有主体和掺杂剂材料)、电子缓冲层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等。用于有机层中的材料视功能而定可以分类成空穴注入材料、空穴传输材料、空穴辅助材料、发光辅助材料、电子阻挡材料、发光材料、电子缓冲材料、空穴阻挡材料、电子传输材料、电子注入材料等。在有机EL装置中,来自阳极的空穴和来自阴极的电子通过施加电压而注入至发光层中,并且通过使空穴与电子重组产生具有高能量的激子。有机发光化合物通过能量移动至激发态并且当有机发光化合物从激发态返回至基态时从能量发光。

[0004] 决定有机EL装置的发光效率的最重要因素是发光材料。发光材料需要具有以下特征:高量子效率、电子和空穴的高移动程度,和形成的发光材料层的均匀性和稳定性。发光材料根据发光颜色分类为发蓝光材料、发绿光材料和发红光材料,并且进一步包含发黄光材料或发橙光材料。此外,发光材料在功能方面分类为主体材料和掺杂剂材料。近来,迫切地需要研发具有高效率 and 长寿命的有机EL装置。具体来说,考虑到中等和大尺寸OLED面板必需的EL特性,迫切需要研发优于惯用材料的极佳发光材料。

[0005] 尽管惯用材料提供良好发光特征,但其具有以下缺点:(1) 归因于其低玻璃态化温度和不良热稳定性,其可能在真空高温沉积工艺期间发生降解,并且所述装置的寿命可能缩短。(2) 有机电致发光装置的功率效率是以 $[(\pi/\text{电压}) \times \text{电流效率}]$ 给出,并且功率效率与电压成反比。尽管,与包括萤光材料的有机电致发光装置相比,包括磷光主体材料的有机电致发光装置提供较高电流效率(cd/A),但明显较高的驱动电压也是必要的。因此,就功率效率(lm/W)来说不存在优点。(3) 另外,有机电致发光装置的操作寿命短,并且改良发光效率仍然是必需的。因此,为了实现有机EL装置的极佳特性,应适当选择装置中构成有机层的材料,尤其是构成发光材料的主体或掺杂剂。

[0006] 同时,通常使用吡啶并咪唑衍生物作为主体HOMO组分以便改良有机电致发光装置的电压特性。然而,需要改良惯用吡啶并咪唑以便进一步降低驱动电压。

[0007] 韩国专利第1313730号公开吡啶并咪唑化合物作为有机电致发光化合物,但未特定公开苯并-吡啶并咪唑结构。

[0008] 韩国专利申请特许公开第2015-77513号出于HOMO的观点公开[c] 苯并-吡啶并咪

唑结构作为有机电致发光化合物,但未特定公开[a]苯并-吡啶并咪唑或[b]苯并-吡啶并咪唑结构。

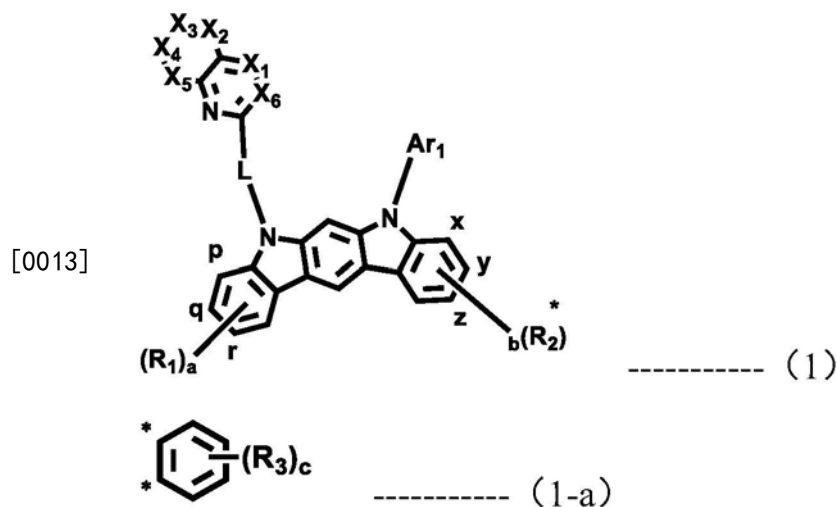
发明内容

[0009] 待解决的问题

[0010] 本发明的目的是提供有效制造具有低驱动电压和/或高功率效率特性的有机电致发光装置的有机电致发光化合物。

[0011] 问题解决方案

[0012] 作为对解决上文的技术问题充分研究的结果, 诸位发明人发现有机电致发光装置可以通过包括苯并-吡啶并咪唑衍生物, 尤其[a]苯并-吡啶并咪唑或[b]苯并-吡啶并咪唑衍生物而实现低驱动电压和/或改良的功率效率。特定来说, 上文的目标可以通过以下式1表示的有机电致发光化合物实现:



[0014] 其中

[0015] x和y两者、y和z两者、p和q两者、和q和r两者中的至少一个与式1-a中的*位置耦合,其限制条件为排除x和y两者、和y和z两者同时与式1-a中的*位置耦合的情况,以及p和q两者、和q和r两者同时与式1-a中的*位置耦合的情况;

[0016] L表示单键、经取代或未经取代的(C6-C30)亚芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)亚杂芳基；

[0017] X_1 至 X_6 各自独立地表示N或 CR_4 ,其限制条件为 X_1 至 X_6 中的至少一个表示N;

[0018] Ar₁表示经取代或未经取代的(C6-C30)芳基,或经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基;

[0019] R₁至R₄各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基、经取代或未经取代的(3至7元)杂环烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、-NR₁₁R₁₂、-SiR₁₃R₁₄R₁₅、-SR₁₆、-OR₁₇、氰基、硝基或羟基；

[0020] R₁₁至R₁₇各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基、经取代或未经取代的(3至7元)杂环烷基、或经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基;或键联至相邻取代基以形成

经取代或未经取代的单环或多环(3至30元)脂环族环或芳香族环或其组合,其可以包括至少一个选自氮、氧和硫的杂原子;

[0021] a至c各自独立地表示1至4的整数,其中如果a至c各自独立地为2或大于2的整数,那么R₁至R₃各自可相同或不同;且

[0022] (亚)杂芳基或杂环烷基含有至少一个选自B、N、O、S、Si和P的杂原子。

[0023] 本发明的效应

[0024] 通过包括根据本发明的有机电致发光化合物,有可能提供具有低驱动电压和/或高功率效率特性的有机电致发光装置。

具体实施方式

[0025] 在下文中,将详细描述本发明。然而,以下描述打算解释本发明,并且不意味以任何方式限制本发明的范围。

[0026] 在本发明中,术语“有机电致发光化合物”意味可用于有机电致发光装置中并且可以包括于构成有机电致发光装置的任何层(必要时)中的化合物。

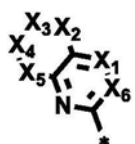
[0027] 在本发明中,术语“有机电致发光材料”意味可以用于有机电致发光装置中并且可以包括至少一种化合物的材料。必要时,有机电致发光材料可以包括于构成有机电致发光装置的任何层中。举例来说,有机电致发光材料可以是空穴注入材料、空穴传输材料、空穴辅助材料、发光辅助材料、电子阻挡材料、发光材料、电子缓冲材料、空穴阻挡材料、电子传输材料、电子注入材料等。

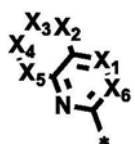
[0028] 本发明的有机电致发光材料可以包括至少一种由式1表示的化合物。尽管不限于此,但式1化合物可以包含于发光层中。在此情形下,式1化合物可以作为主体包含在内。

[0029] 在下文中,将更详细描述由式1表示的有机电致发光化合物。

[0030] 在式1中,x和y两者、y和z两者、p和q两者、和q和r两者中的至少一个与式1-a中的*位置稠合,其限制条件为排除x和y两者、和y和z两者同时与式1-a中的*位置稠合的情况,以及p和q两者、和q和r两者同时与式1-a中的*位置稠合的情况。式1中的x和y两者与式1-a中的*位置稠合的含义为式1中含有x和y的苯环和式1-a中的苯环在式1中的x和y位置处和式1-a中的两个*位置处彼此稠合以形成萘环。根据本发明的一个实施例,式1中的x和y两者、或y和z两者;和/或p和q两者、或q和r两者与式1-a中的*位置稠合以形成至少一个环。根据本发明的另一实施例,式1中的x和y两者、y和z两者、p和q两者或q和r两者与式1-a中的*位置稠合以形成至少一个环。根据本发明的另一实施例,式1中的x和y两者或y和z两者与式1-a中的*位置稠合以形成一个环。

[0031] 在式1中,L表示单键、经取代或未经取代的(C₆-C₃₀)亚芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)亚杂芳基;作为一个实施例,单键、经取代或未经取代的(C₆-C₂₅)亚芳基、或经取代或未经取代的(5至25元)亚杂芳基;并且作为另一实施例,单键、未经取代的(C₆-C₁₈)亚芳基、或未经取代的(5至18元)亚杂芳基。举例来说,L表示单键、未经取代的伸苯基、未经取代的伸萘基或未经取代的伸吡啶基。



[0032] 在式1中,  可以表示经取代或未经取代的喹喏啉基、经取代或未经取代的

喹啉基、经取代或未经取代的萘啉基 (naphthyridinyl)、经取代或未经取代的吡啶并嘧啶基、或经取代或未经取代的吡啶并吡嗪基；作为一个实施例，可以表示经取代或未经取代的喹啉基、或经取代或未经取代的喹啉基；并且作为另一实施例，可以表示经取代或未经取代的喹啉基。

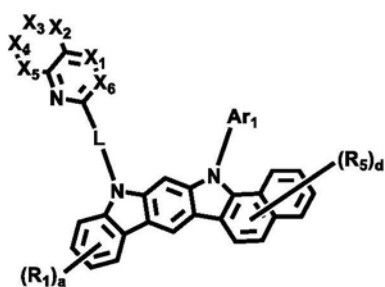
[0033] 在式1中， Ar_1 表示经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基；作为一个实施例，可以表示经取代或未经取代的(C6-C25)芳基、或经取代或未经取代的(5至25元)杂芳基；作为另一实施例，可以表示未经取代或经(C1-C6)烷基取代的(C6-C18)芳基、或未经取代的(5至18元)杂芳基；并且例如可以表示未经取代的苯基、未经取代的萘基、经二甲基取代的茚基、未经取代的菲基或未经取代的吡啶基。

[0034] 在式1中， R_1 至 R_4 各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基、经取代或未经取代的(3至7元)杂环烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、 $-NR_{11}R_{12}$ 、 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-SR_{16}$ 、 $-OR_{17}$ 、氰基、硝基或羟基；作为一个实施例，可以表示氢、或经取代或未经取代的(C6-C25)芳基；作为另一实施例，可以表示氢、或未经取代或经(C1-C6)烷基取代的(C6-C18)芳基。根据本发明的另一实施例， R_1 可以表示氢、或未经取代的(C6-C18)芳基， R_2 和 R_3 可以表示氢，并且 R_4 可以表示氢、未经取代的(C6-C18)芳基、或未经取代的(C1-C4)烷基(C6-C18)芳基。举例来说， R_1 可以表示氢、或未经取代的苯基， R_2 和 R_3 可以表示氢， R_4 可以表示氢、未经取代的苯基、未经取代的萘基、未经取代的联苯、未经取代的萘基苯基、未经取代的二甲基茚基或未经取代的菲基。另外，当 X_1 或 X_6 表示 CR_4 时， R_4 可以表示未经取代或经(C1-C6)烷基取代的(C6-C18)芳基，并且当 X_2 至 X_5 表示 CR_4 时， R_4 可以表示氢。 R_{11} 至 R_{17} 各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基、经取代或未经取代的(3至7元)杂环烷基、或经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基；或键联至相邻取代基以形成经取代或未经取代的单环或多环(3至30元)脂环族环或芳香族环或其组合，其可以包括至少一个选自氮、氧和硫的杂原子。

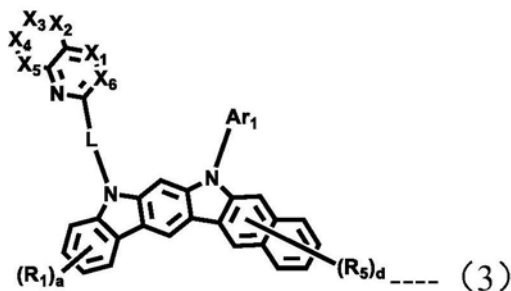
[0035] 在式1中， a 至 c 各自独立地表示1至4的整数，作为一个实施例，1或2的整数；且作为另一实施例，整数1。如果 a 至 c 各自独立地为2或大于2的整数，那么 R_1 至 R_3 各自可相同或不同。

[0036] 在式1中，(亚)杂芳基或杂环烷基含有至少一个选自B、N、O、S、Si和P的杂原子；作为一个实施例，至少一个选自N、O和S的杂原子；且作为另一实施例，至少一个N。

[0037] 根据本发明的一个实施例，式1可由以下式2至式5中的任一者表示：

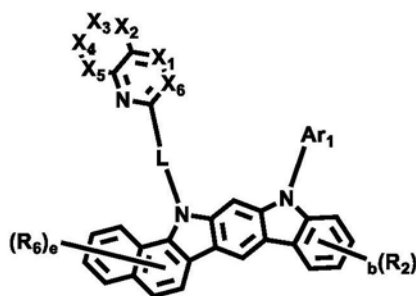


---- (2)

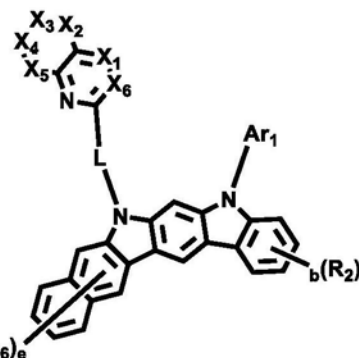


---- (3)

[0038]



---- (4)



---- (5)

[0039] 在式2至式5中, L、Ar₁、R₁、R₂、X₁至X₆、a和b如式1中所定义。

[0040] 在式2至式5中, R₅和R₆各自独立地如R₁和R₂中所定义。

[0041] 在式2至式5中, d和e各自独立地表示1至6的整数; 作为一个实施例, 1或2的整数; 并且作为另一实施例, 整数1。如果d和e各自独立地为2或大于2的整数, 那么R₅和R₆各自可相同或不同。

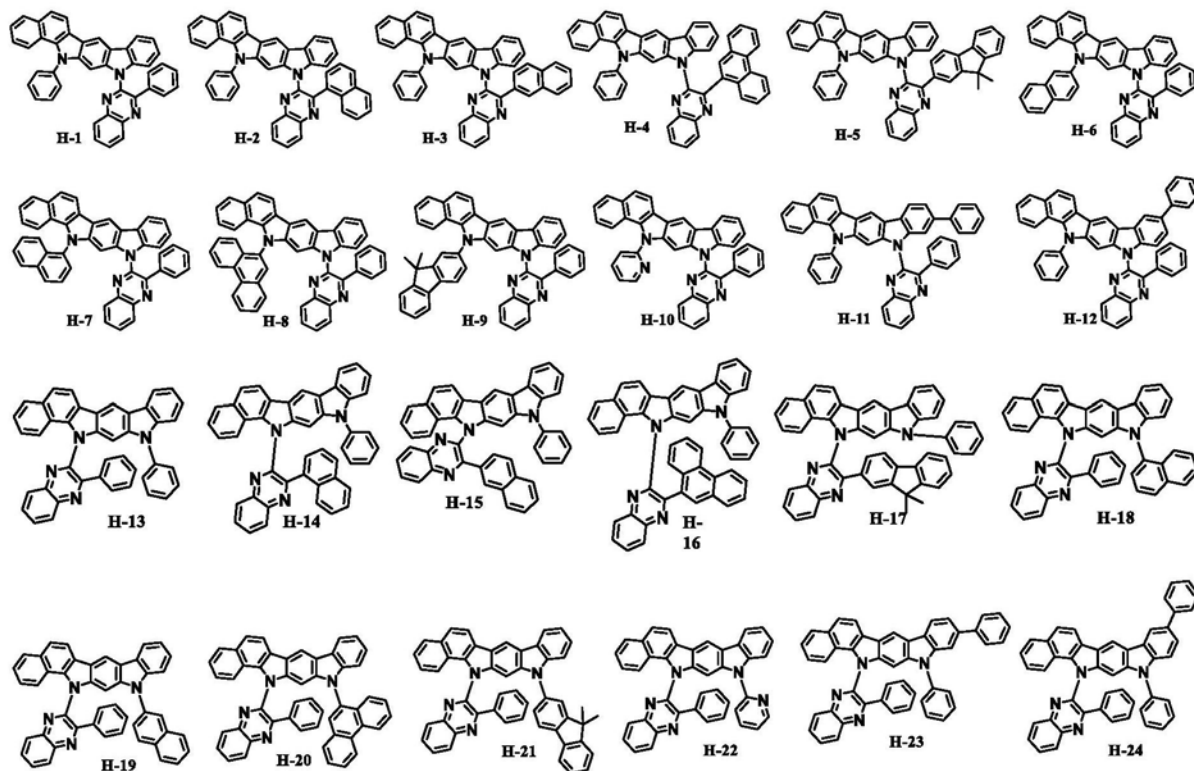
[0042] 在本文中, 术语“(C1-C30) 烷基”意味具有1至30个构成链的碳原子的直链或分支链烷基, 其中碳原子数优选为1至20, 并且更优选为1至10。上文的烷基可以包含甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。术语“(C3-C30) 环烷基”为具有3至30个环主链碳原子的单环或多环烃, 其中碳原子数优选为3至20, 且更优选为3至7。上文的环烷基可以包含环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。术语“(3至7元) 杂环烷基”为具有3至7个、优选5至7个环主链原子, 并且包含至少一个选自由以下组成的组: 由B、N、O、S、Si和P组成的组, 并且优选由以下组成的组: 由O、S和N组成的组的杂原子的环烷基。上文的杂环烷基可以包含四氢呋喃、吡咯啉、硫杂环戊烷(thiolan)、四氢吡喃等。术语“(C6-C30) (亚) 芳基”为衍生自具有6至30个环主链碳原子的芳香族烃的单环或稠环基团, 其中环主链碳原子的数目优选为6至25, 更优选6至18。上文的(亚) 芳基可以是部分饱和的, 并且可以包括螺环结构。上文的芳基可以包含苯基、联苯基、联三苯、萘基、联萘、苯基萘基、萘基苯基、苐基、苯基苐基、苯并苐基、二苯并苐基、菲基、苯基菲基、蒽基、茚基、联伸三苯基、茈基、并四苯基、茈基、屈基(chrysenyl)、稠四苯基(naphthacenyl)、苐蒽基、螺联苐等。术语“(5至30元) (亚) 杂芳基”是具有5至30个环主链原子, 并且包含至少一个、优选1至4个选自由以下组成的组: 由B、N、O、S、Si和P组成的组的杂原子的芳基。上文的(亚) 杂芳基可以是单环, 或与至少一个苯环稠合的稠环; 可以是部分饱和的; 可以通过至少一个杂芳基或芳基经单键键联至杂芳基所形成的(亚) 杂芳基; 并且可以包括螺环结构。上文的杂芳基可以包含单环类型杂芳基, 如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咕基(furazanyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基和哒

嗟基;和稠环类型杂芳基,如苯并呋喃基、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、苯并异噁唑基、苯并噁唑基、异吡啶基、吡啶基、苯并吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基(cinnoliny1)、喹唑啉基、喹喏啉基、茶啉基、咪唑基、苯并咪唑基、二苯并咪唑基、啡噁嗪基、啡噻嗪基、啡啉基、苯并间二氧杂环戊烯基和二氢吡啶基。此外,“卤素”包含F、Cl、Br和I。

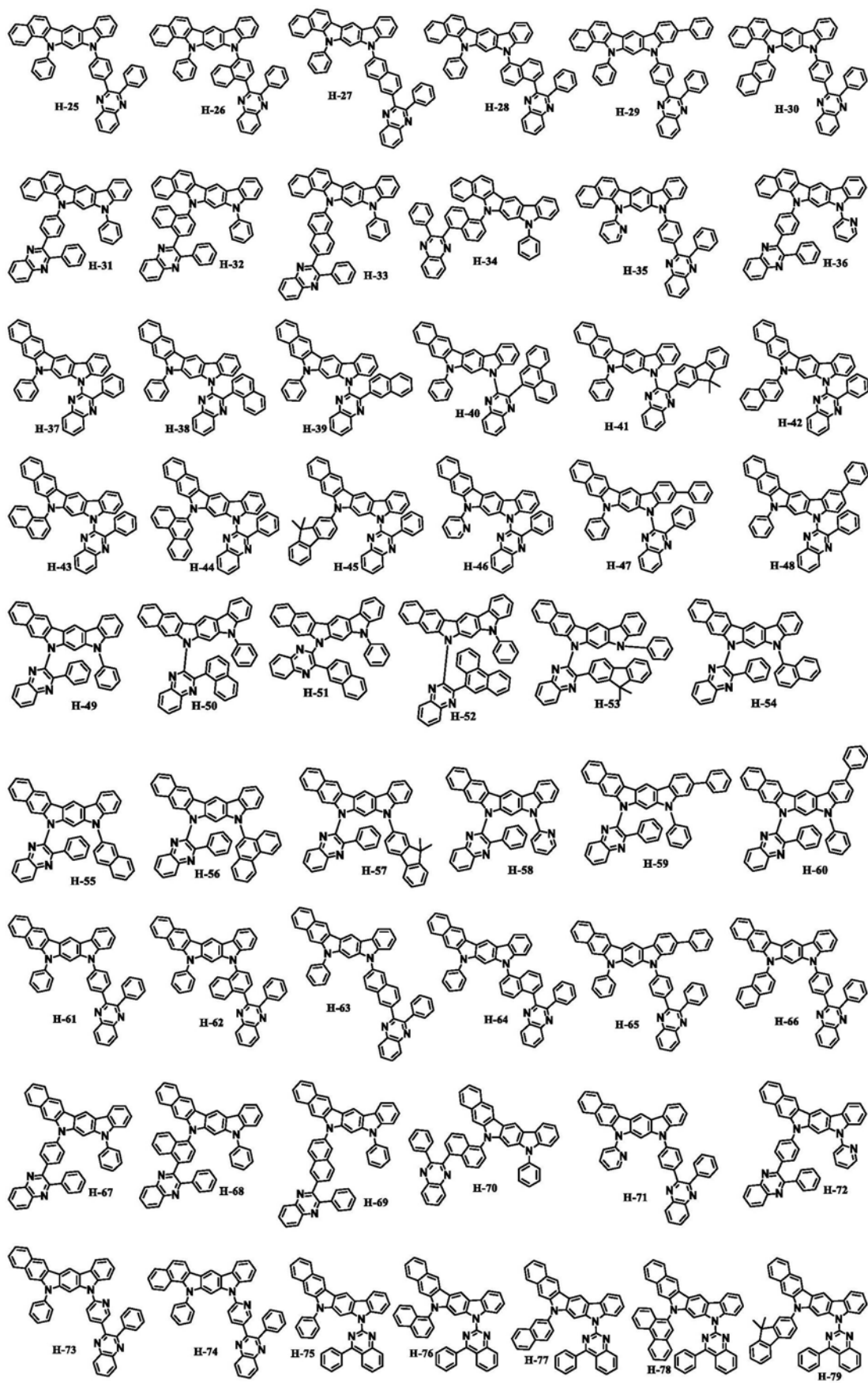
[0043] 在本文中,表述“经取代或未经取代的”中的“经取代”意味某一官能团中的氢原子经另一种原子或另一种官能团(亦即取代基)替换。式1和式1-a的L、Ar₁、R₁至R₄和R₁₁至R₁₇中的经取代烷基、经取代(亚)芳基、经取代(亚)杂芳基、经取代环烷基、经取代杂环烷基、经取代芳烷基、和经取代单环或多环脂环族环或芳香族环或其组合的取代基各自独立地为选自由以下组成的组的至少一个:氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、(C1-C30)烷基、卤基(C1-C30)烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C1-C30)烷氧基、(C1-C30)烷硫基、(C3-C30)环烷基、(C3-C30)环烯基、(3至7元)杂环烷基、(C6-C30)芳氧基、(C6-C30)芳基硫基、(C6-C30)芳基、(5至30元)杂芳基、三(C1-C30)烷基硅烷基、三(C6-C30)芳基硅烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硅烷基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基硅烷基、胺基、单或二(C1-C30)烷基胺基、单或二(C6-C30)芳胺基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳胺基、(C1-C30)烷基羰基、(C1-C30)烷氧羰基、(C6-C30)芳基羰基、二(C6-C30)芳基硼羰基、二(C1-C30)烷基硼羰基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼羰基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基和(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基;作为一个实施例,各自独立地为选自由以下组成的组的至少一个:(C1-C20)烷基、未经取代或经(C6-C25)芳基取代的(5至25元)杂芳基、(C6-C25)芳基和(C1-C20)烷基(C6-C25)芳基;作为另一实施例,各自独立地为选自由以下组成的组的至少一个:(C1-C10)烷基和(C6-C18)芳基;并且例如为选自由甲基和萘基组成的组的至少一个。

[0044] 由式1表示的化合物包含(但不限于)以下化合物:

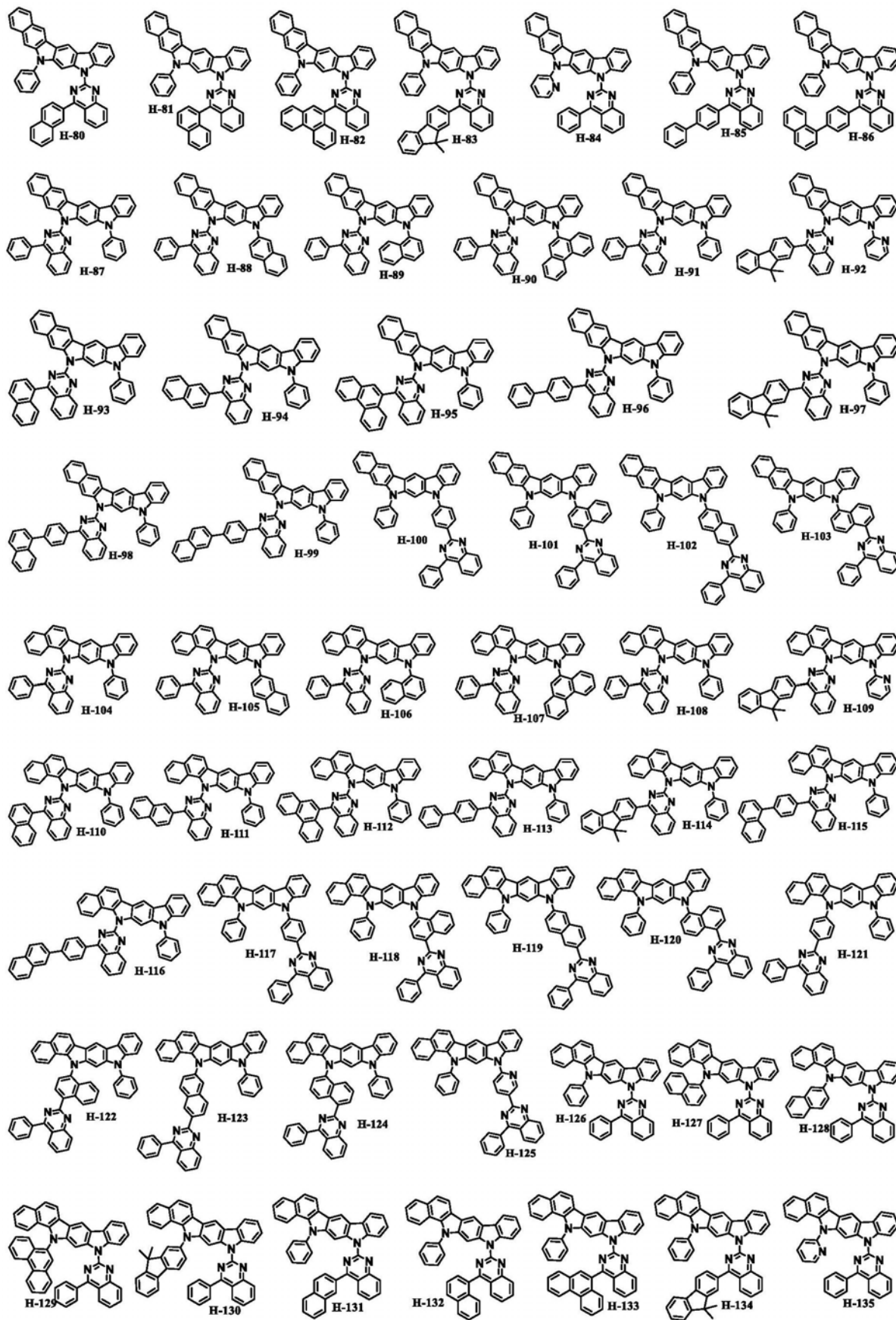
[0045]

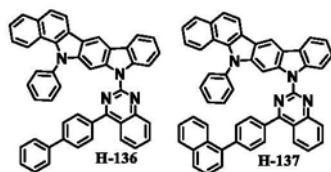


[0046]



[0047]

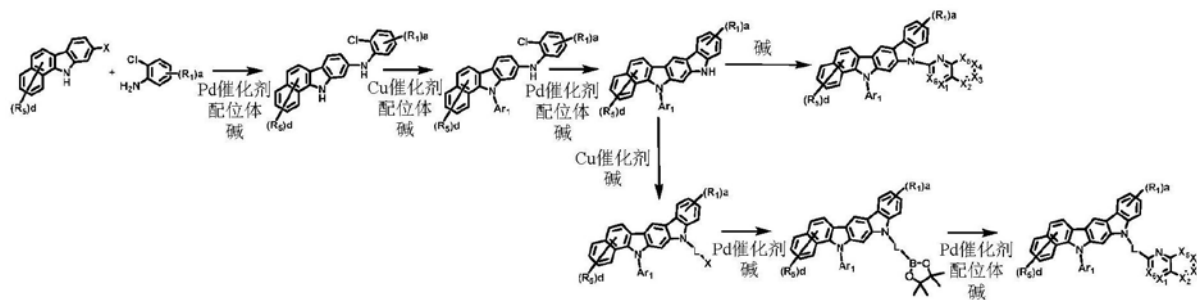




[0048] 根据本发明的式1的有机电致发光化合物可通过所属领域的技术人员已知的合成方法制备,并且例如参考以下反应流程1至5,但不限于此:

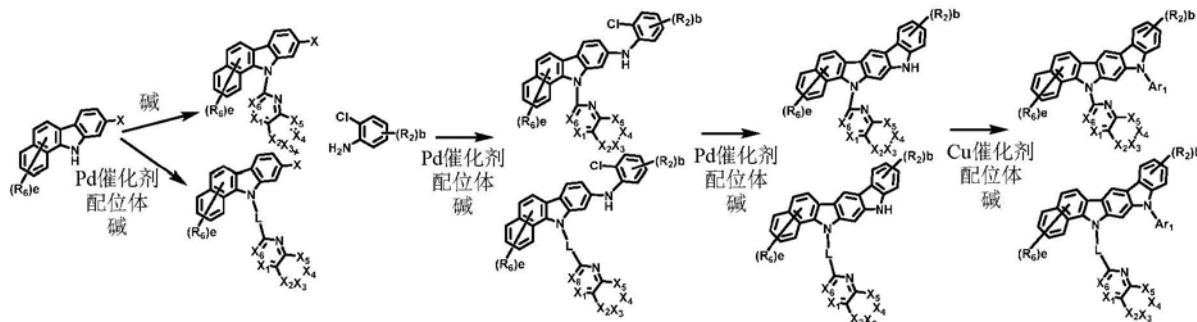
[0049] [反应流程1]

[0050]



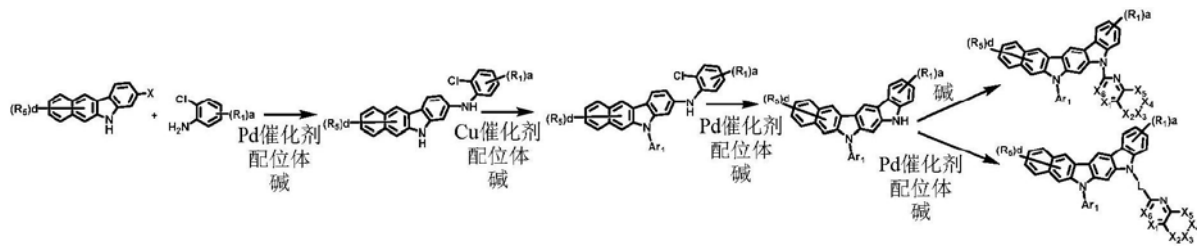
[0051] [反应流程2]

[0052]



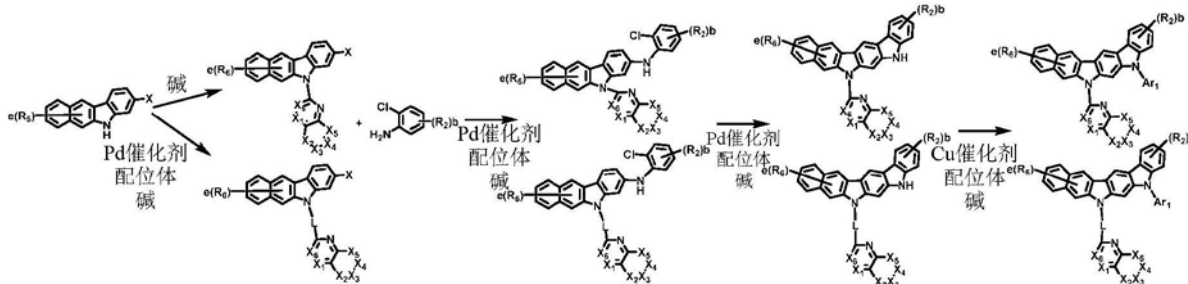
[0053] [反应流程3]

[0054]



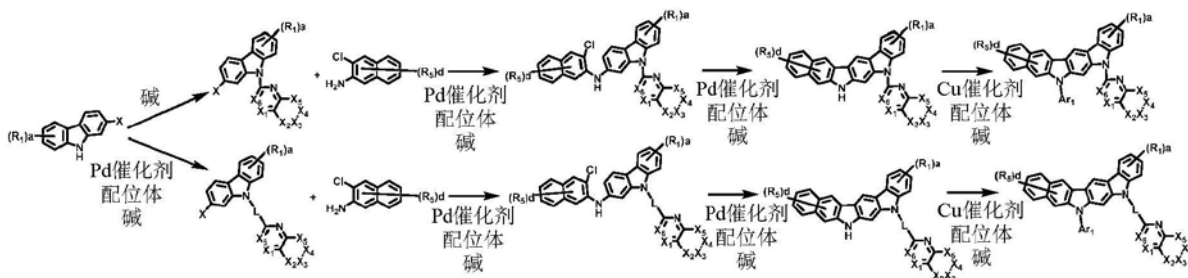
[0055] [反应流程4]

[0056]



[0057] [反应流程5]

[0058]



[0059] 在反应流程1至5中, L、Ar₁、R₁、R₂、R₅、R₆、X₁至X₆、a、b、d和e如式1至式5中所定义, 并且X表示卤素。

[0060] 本发明可以提供包括式1的有机电致发光化合物的有机电致发光材料, 和包括所述材料的有机电致发光装置。

[0061] 有机电致发光材料可由作为唯一化合物的本发明的有机电致发光化合物组成, 或可以进一步包括一般用于有机电致发光材料中的惯用材料。

[0062] 本发明的有机电致发光装置可以包括第一电极、第二电极和至少一个第一电极与第二电极之间的有机层。有机层可以包括至少一种式1的有机电致发光化合物。

[0063] 第一电极和第二电极中的一个可以是阳极, 并且另一个可以是阴极。有机层可以包括发光层, 并且可以进一步包括至少一个选自以下的层: 空穴注入层、空穴传输层、空穴辅助层、发光辅助层、电子传输层、电子注入层、间层、空穴阻挡层、电子阻挡层和电子缓冲层。

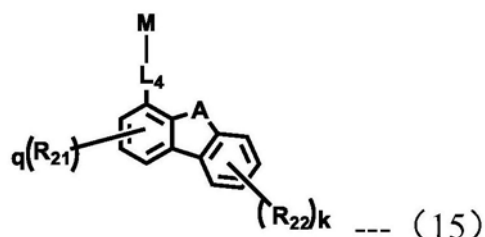
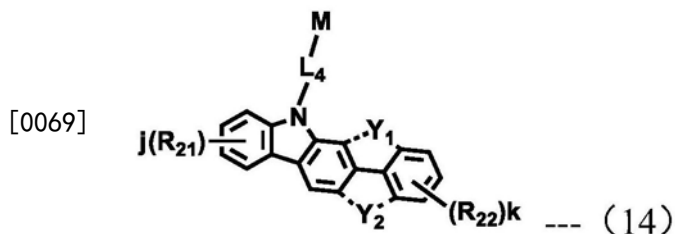
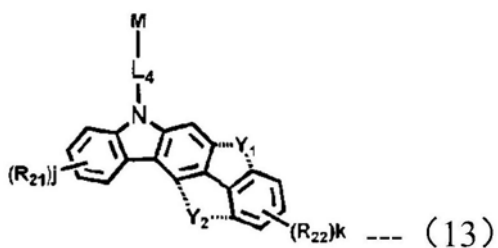
[0064] 空穴辅助层或发光辅助层可以置放于空穴传输层与发光层之间, 并且可以控制空穴传输速率。空穴辅助层或发光辅助层可以具有改良有机电致发光装置的效率和/或寿命的效果。

[0065] 由式1表示的有机电致发光化合物可以包括于发光层中。当用于发光层中时, 可以包括式1的有机电致发光化合物作为主体材料。发光层优选可以进一步包括至少一种掺杂剂。必要时, 可以进一步包括除式1的有机电致发光化合物以外的另一种化合物作为第二主体材料。在本文中, 第一主体材料与第二主体材料的重量比在1:99至99:1范围内。

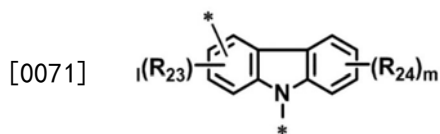
[0066] 第二主体材料可使用已知磷光主体中的任一者。就发光效率来说, 第二主体材料优选可选自自由以下式11至式16表示的化合物组成的组:

[0067] $H-(Cz-L_4)_h-M---$ (11)

[0068] $H-(Cz)_i-L_4-M---$ (12)

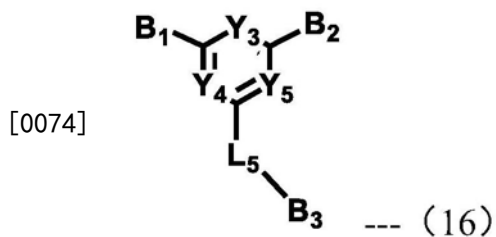


[0070] 其中Cz表示以下结构：



[0072] A表示-O-或-S-；并且

[0073] R₂₁至R₂₄各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基或-SiR₂₅R₂₆R₂₇，其中R₂₅至R₂₇各自独立地表示经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、或经取代或未经取代的(C6-C30)芳基；L₄表示单键、经取代或未经取代的(C6-C30)亚芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)亚杂芳基；M表示经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基；Y₁和Y₂各自独立地表示-O-、-S-、-NR₃₁-或-CR₃₂R₃₃-，其限制条件为Y₁和Y₂不同时存在；R₃₁至R₃₃各自独立地表示经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基；R₃₂和R₃₃可相同或不同；h和i各自独立地表示1至3的整数；j、k、l和m各自独立地表示1至4的整数；q表示1至3的整数；其中如果h、i、j、k、l、m或q表示2或大于2的整数，那么各(Cz-L₄)、各(Cz)、各R₂₁、各R₂₂、各R₂₃或各R₂₄可相同或不同；



[0075] 其中

[0076] Y_3 至 Y_5 各自独立地表示 CR_{34} 或N,其中 R_{34} 表示氢、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基;

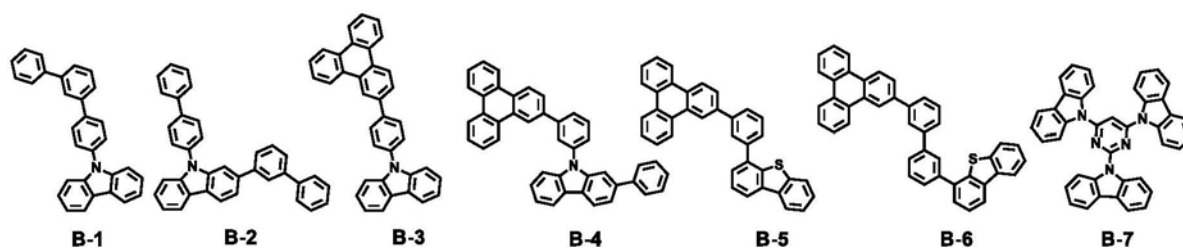
[0077] B_1 和 B_2 各自独立地表示氢、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基;

[0078] B_3 表示经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)杂芳基;并且

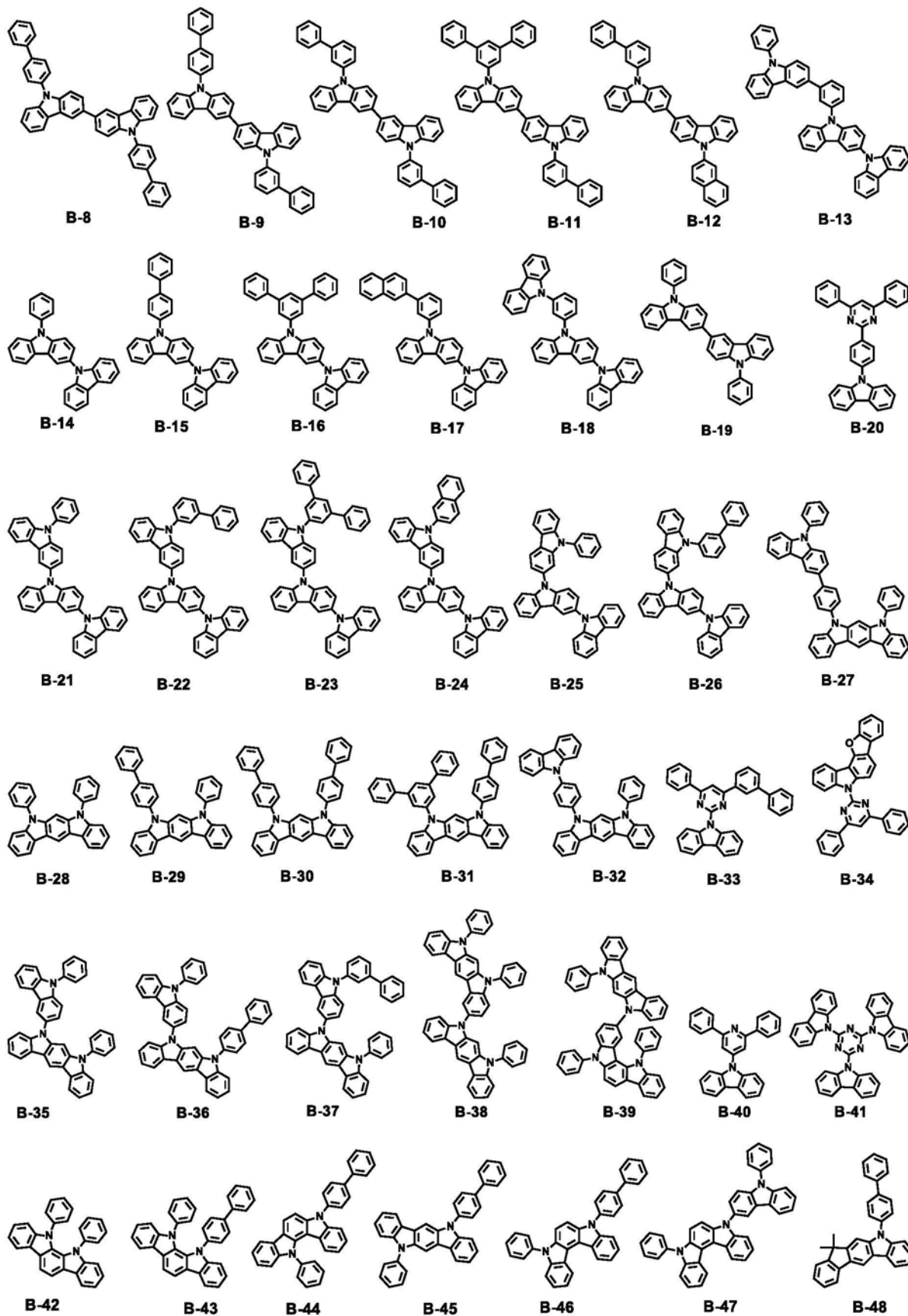
[0079] L_5 表示单键、经取代或未经取代的(C6-C30)亚芳基、或经取代或未经取代的(5至30元)亚杂芳基。

[0080] 特定来说,第二主体材料的优选实例如下,但不限于此。

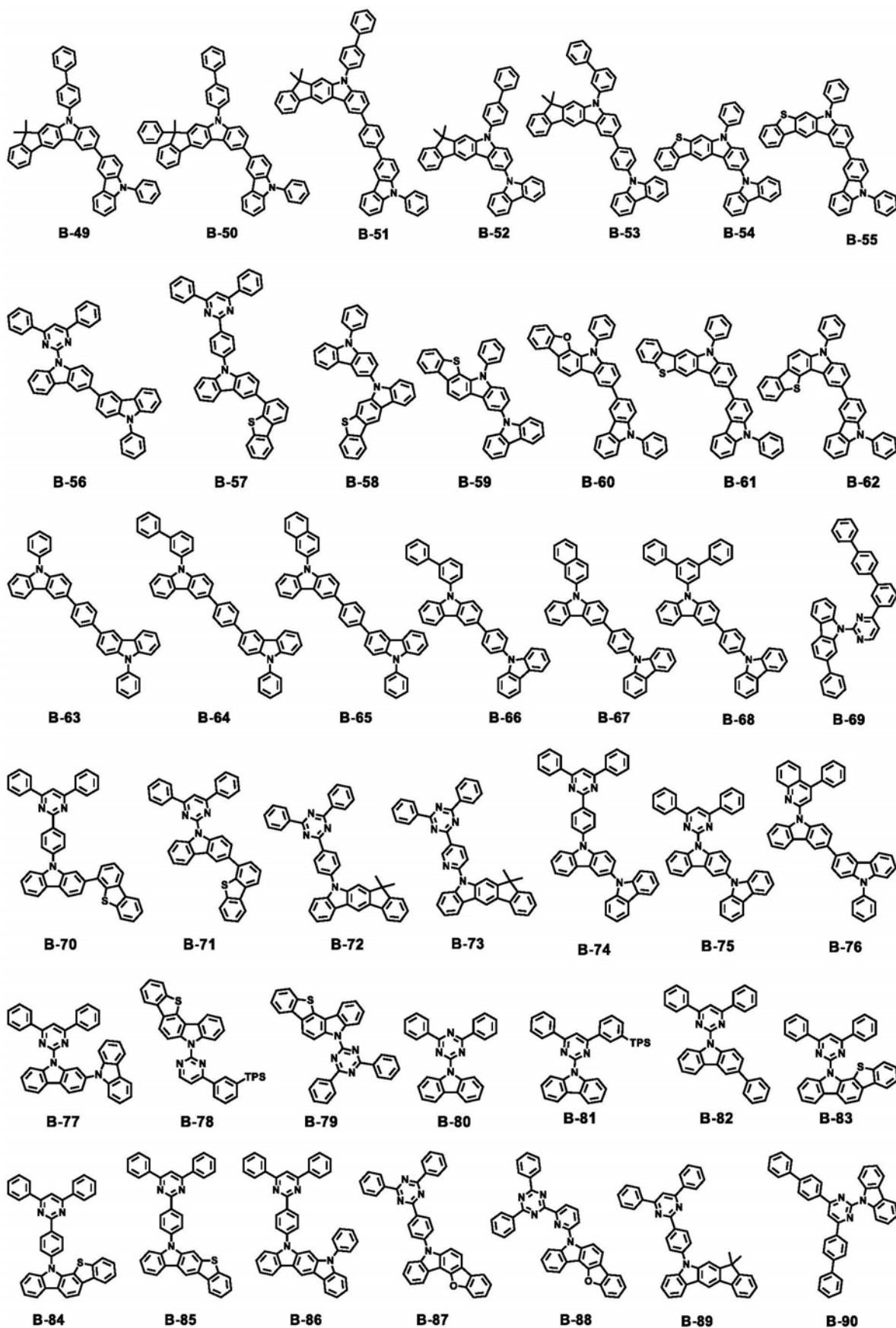
[0081]



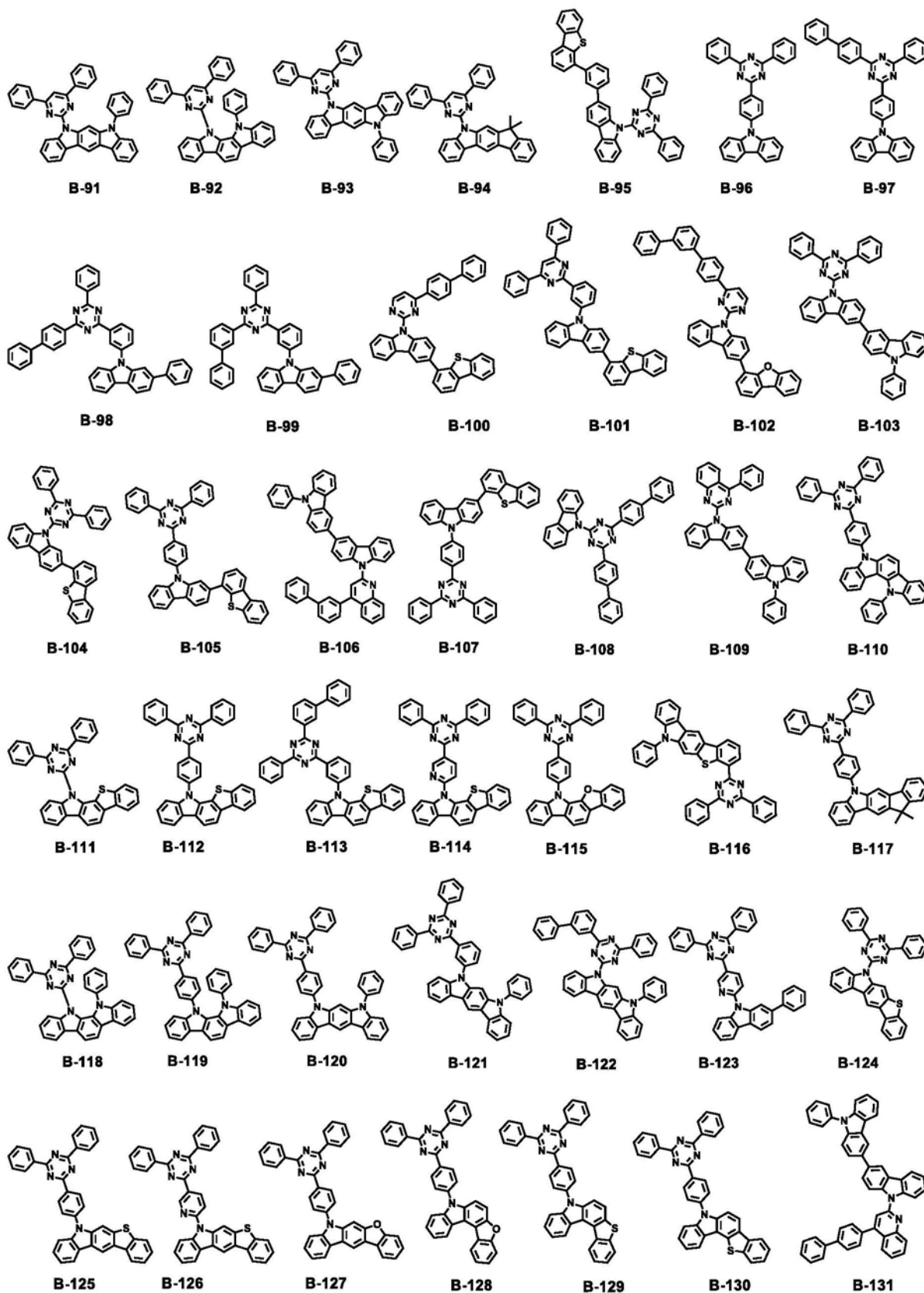
[0082]



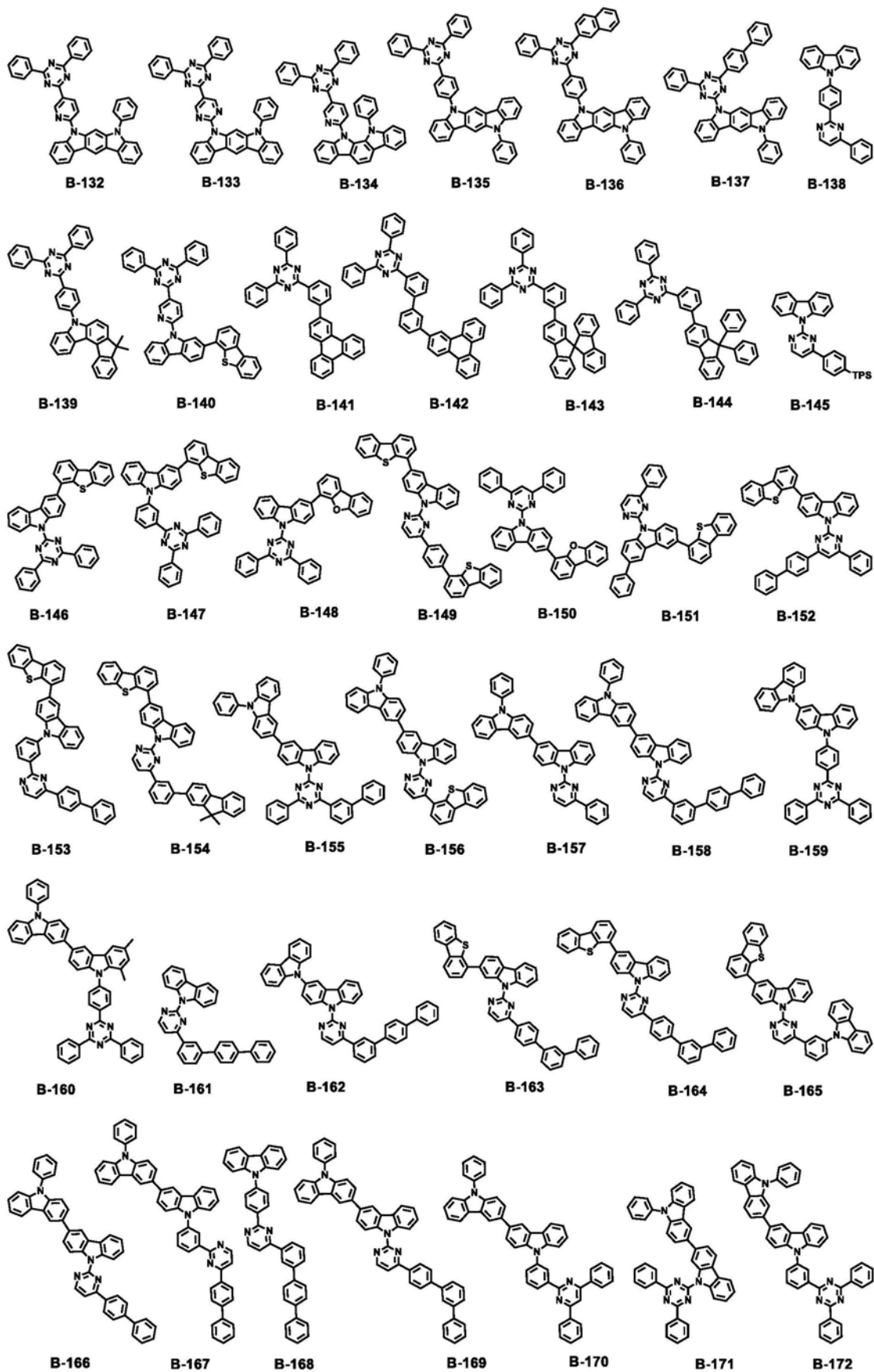
[0083]



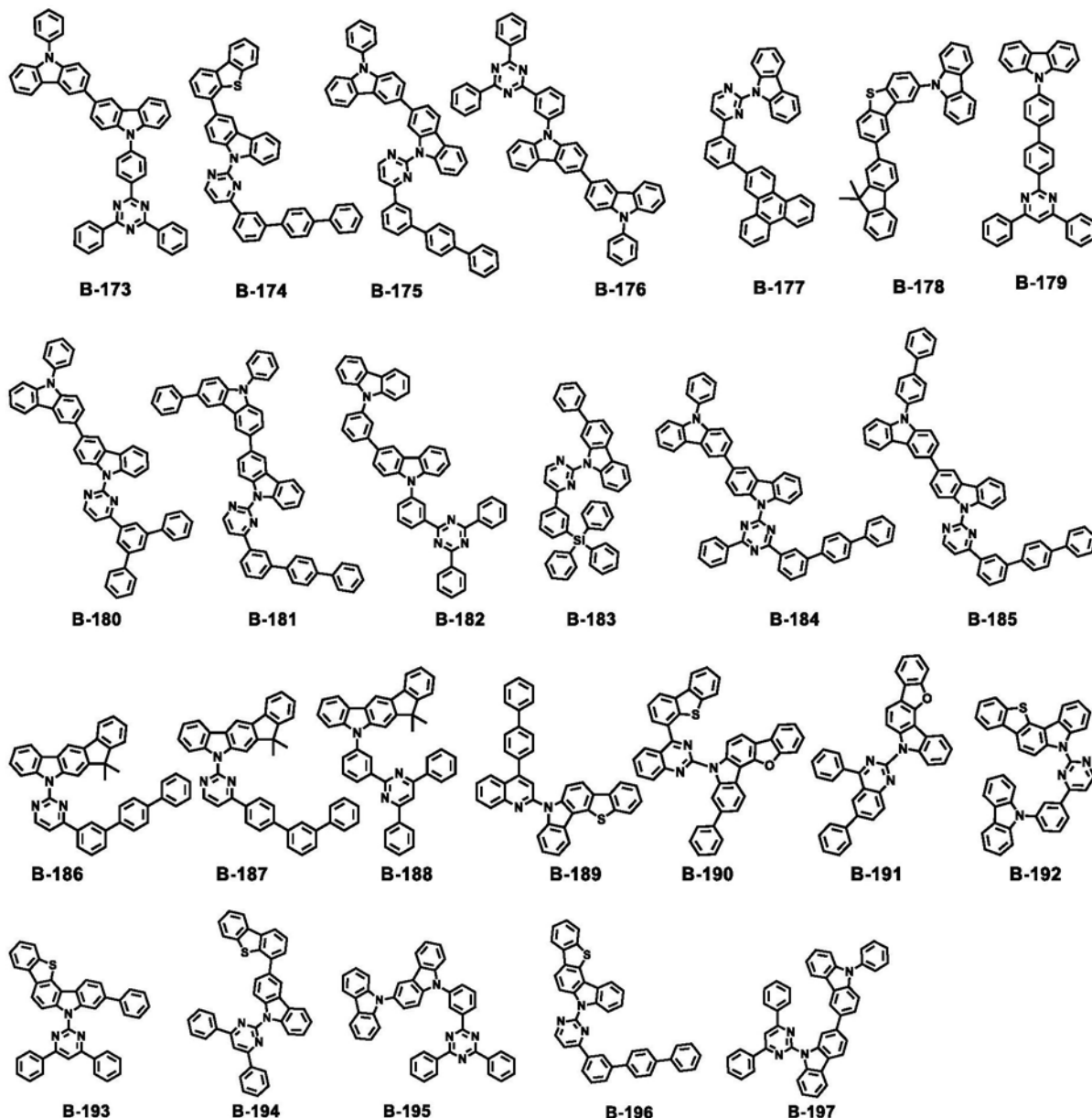
[0084]



[0085]



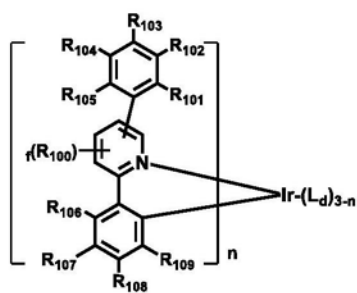
[0086]



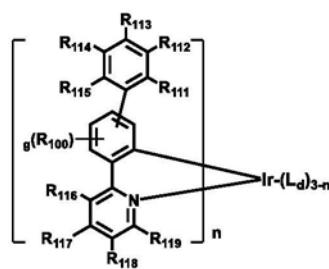
[0087] [其中,TPS表示三苯基硅烷基。]

[0088] 包括于本发明的有机电致发光装置中的掺杂剂优选为至少一种磷光掺杂剂。应用于本发明的有机电致发光装置的磷光掺杂剂材料不受特定限制,但优选可选自铱(Ir)、锇(Os)、铜(Cu)和铂(Pt)的金属化络合物,更优选选自铱(Ir)、锇(Os)、铜(Cu)和铂(Pt)的邻位金属化络合物,并且甚至更优选为邻位金属化的铱络合物。

[0089] 包括于本发明的有机电致发光装置中的掺杂剂可以包括选自由以下式101至式104表示的化合物组成的组的化合物,但不限于此:

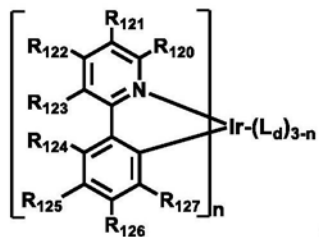


--- (101)

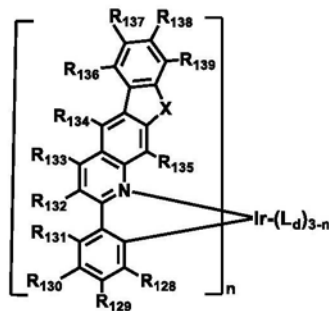


--- (102)

[0090]



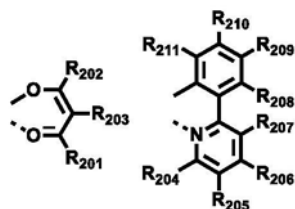
--- (103)



--- (104)

[0091] 其中, L_d选自以下结构:

[0092]



[0093] R₁₀₀、R₁₃₄和R₁₃₅各自独立地表示氢、氘、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、或经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基;

[0094] R₁₀₁至R₁₀₉和R₁₁₁至R₁₂₃各自独立地表示氢、氘、卤素、未经取代或经氘或卤素取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、氰基、或经取代或未经取代的(C1-C30)烷氧基;R₁₀₆至R₁₀₉可分别键联至相邻R₁₀₆至R₁₀₉以形成经取代或未经取代的稠环,例如未经取代或经烷基取代的茚、未经取代或经烷基取代的二苯并噻吩、或未经取代或经烷基取代的二苯并呋喃;且R₁₂₀至R₁₂₃可分别键联至相邻R₁₂₀至R₁₂₃以形成经取代或未经取代的稠环,例如未经取代或经烷基、芳基、芳烷基和烷芳基中的至少一个取代的喹啉;

[0095] R₁₂₄至R₁₃₃和R₁₃₆至R₁₃₉各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、或经取代或未经取代的(C6-C30)芳基;并且R₁₂₄至R₁₂₇可分别键联至相邻R₁₂₄至R₁₂₇以形成经取代或未经取代的稠环,例如未经取代或经烷基取代的茚、未经取代或经烷基取代的二苯并噻吩、或未经取代或经烷基取代的二苯并呋喃;

[0096] X表示CR₂₁R₂₂、O或S;

[0097] R₂₁和R₂₂各自独立地表示经取代或未经取代的(C1-C10)烷基、或经取代或未经取代的(C6-C30)芳基;

[0098] R₂₀₁至R₂₁₁各自独立地表示氢、氘、卤素、未经取代或经氘或卤素取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基、或未经取代或经烷基或氘取代的(C6-C30)芳基;并且R₂₀₈至R₂₁₁可分别键联至相邻R₂₀₈至R₂₁₁以形成经取代或未经取代的稠环,例如未经取代

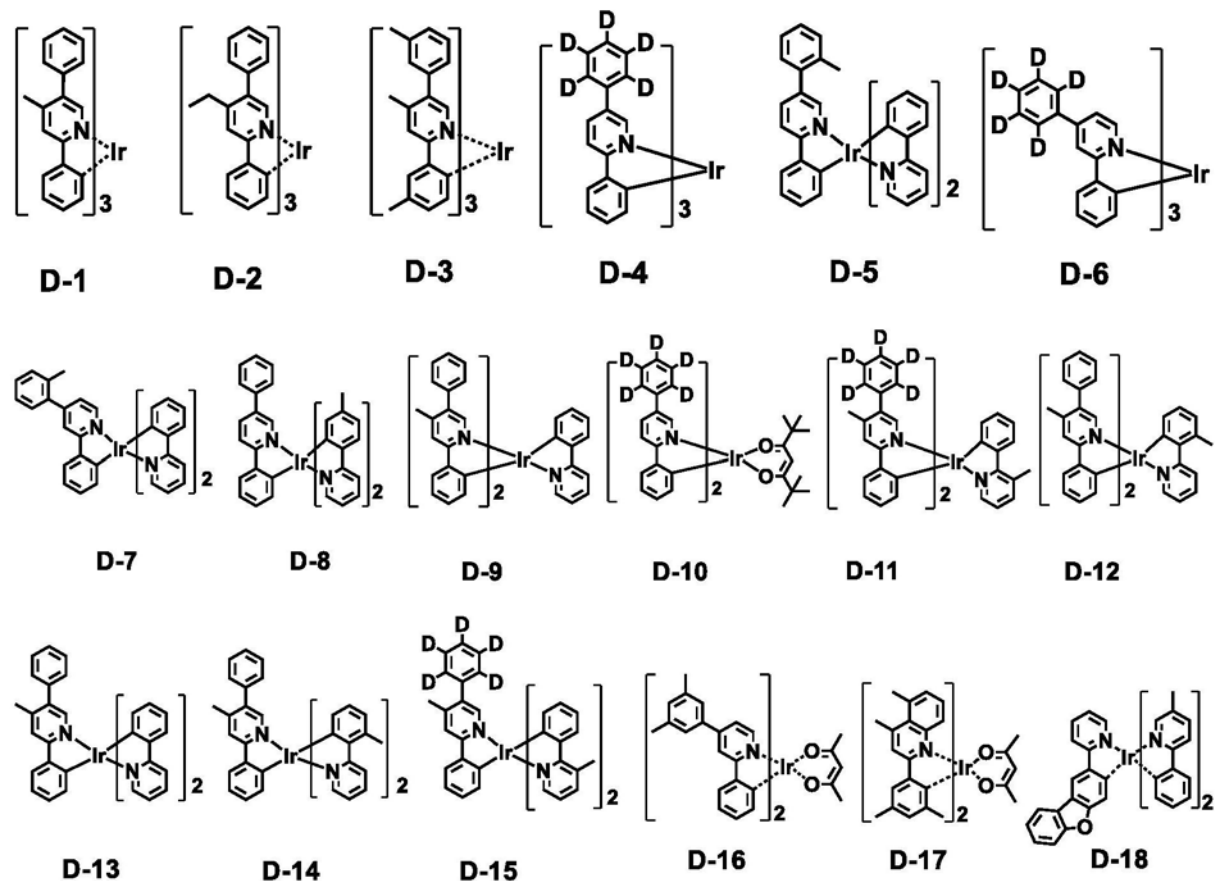
或经烷基取代的茚、未经取代或经烷基取代的二苯并噻吩、或未经取代或经烷基取代的二苯并呋喃；

[0099] f和g各自独立地表示1至3的整数；在如果f或g为2或大于2的整数的情形下，那么各R₁₀₀可相同或不同；并且

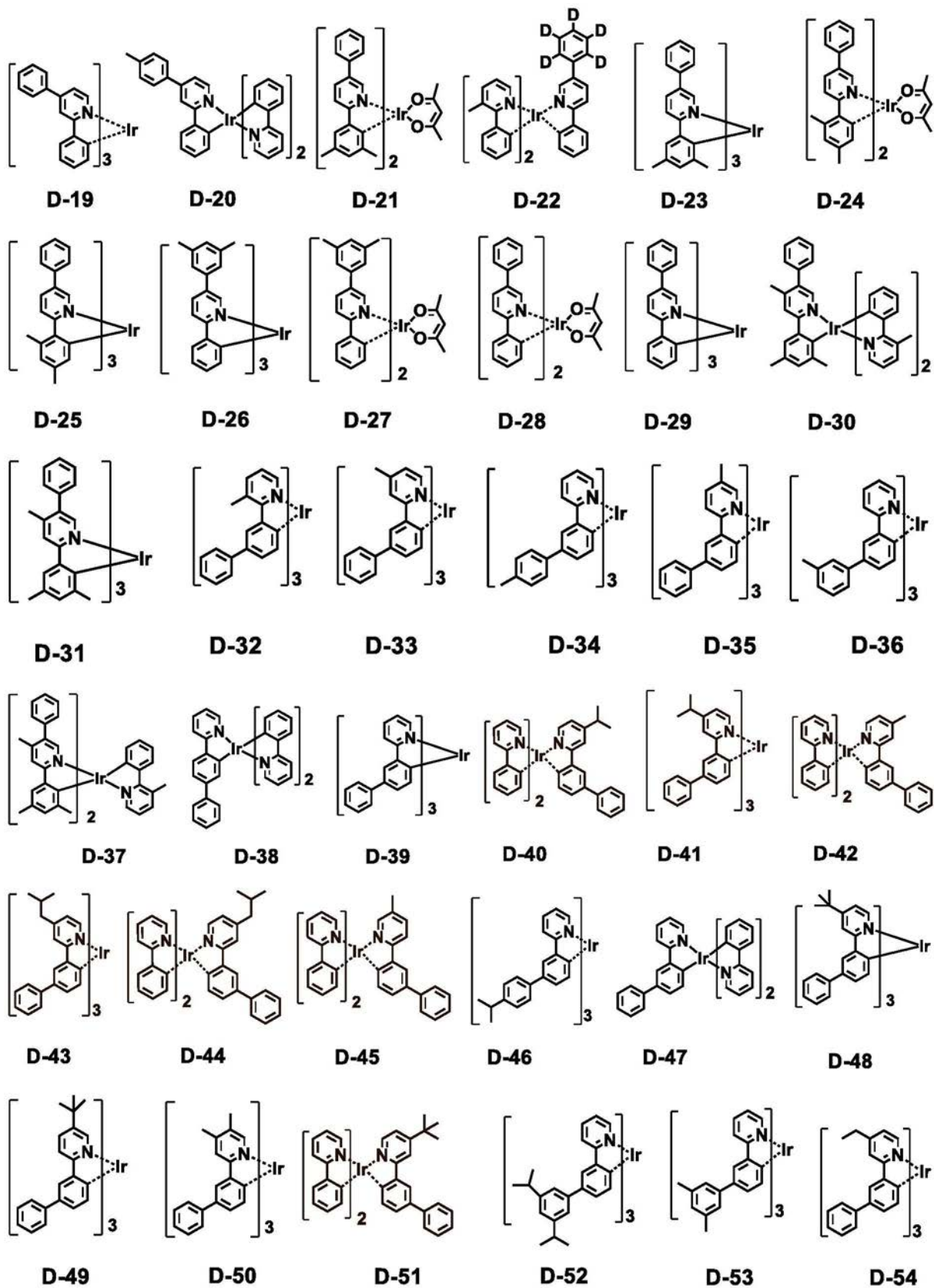
[0100] s表示1至3的整数。

[0101] 用作掺杂剂的化合物的特定实例如下，但不限于此。

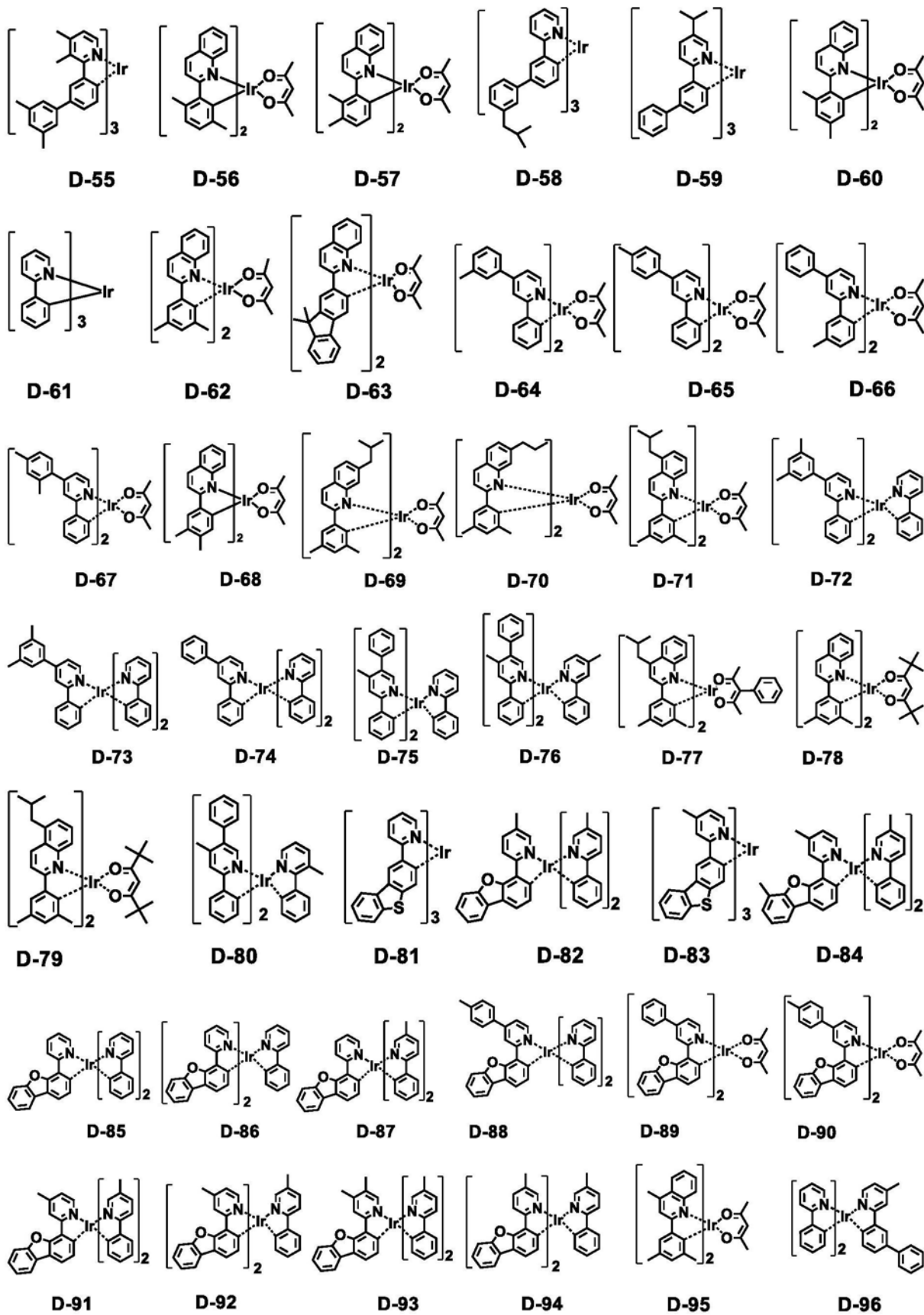
[0102]



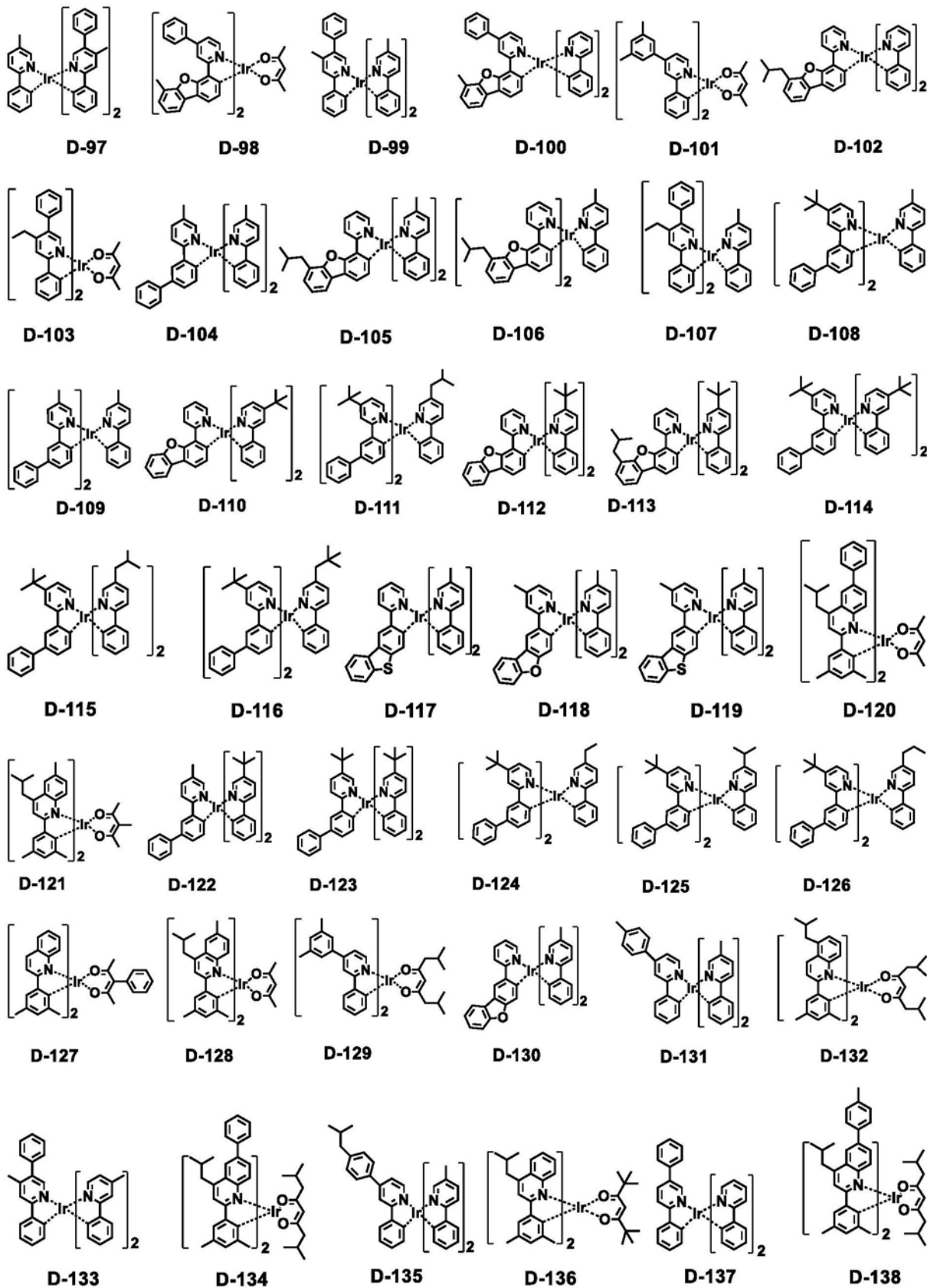
[0103]



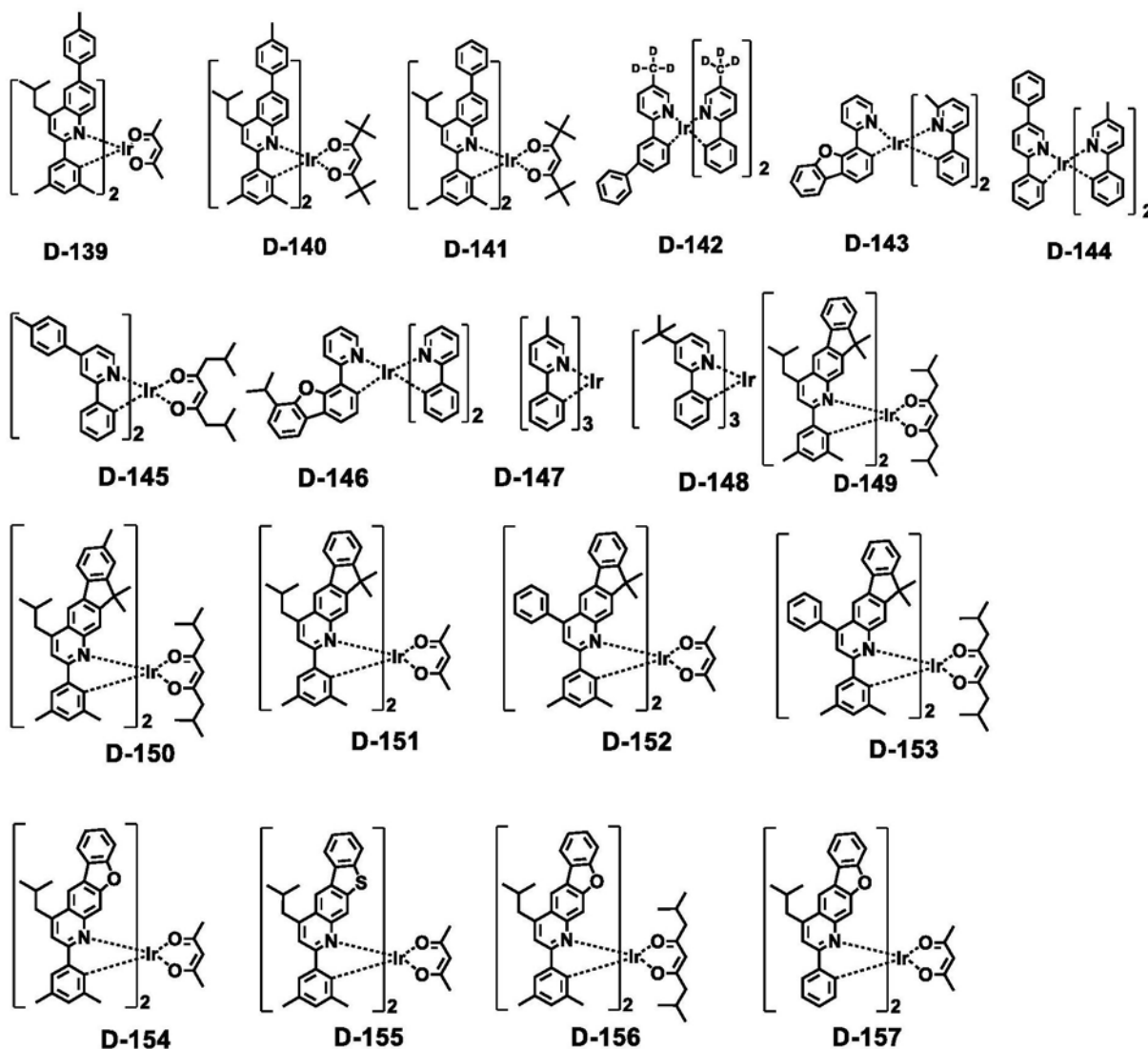
[0104]



[0105]



[0106]



[0107] 本发明的有机电致发光装置可以在有机层中进一步包括至少一种选自以下组成的组的化合物:基于芳胺的化合物和基于苯乙烯基芳基胺的化合物。

[0108] 另外,在本发明的有机电致发光装置中,有机层可以进一步包括至少一种选自以下组成的组的金属:周期表的第1族金属、第2族金属、第4周期过渡金属、第5周期过渡金属、镧系元素和d-过渡元素的有机金属,或至少一种包括所述金属的络合化合物。

[0109] 在本发明的有机电致发光装置中,至少一个选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(下文为“表层”)优选可以置放于一个或两个电极的内表面上。特定来说,硅或铝的硫属化物(包含氧化物)层优选置放于电致发光介质层的阳极表面上,并且金属卤化物层或金属氧化物层优选置放于电致发光介质层的阴极表面上。所述表层可以向有机电致发光装置提供操作稳定性。优选地,硫属化物包含 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等;金属卤化物包含 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等;并且金属氧化物包含 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0110] 在阳极与发光层之间可以使用空穴注入层、空穴传输层、空穴辅助层、发光辅助层、或电子阻挡层或其组合。空穴注入层可以使用多层以便降低从阳极至空穴传输层或电子阻挡层的空穴注入组障(或空穴注入电压)。各层中可以同时使用两种化合物。空穴传输

层或电子阻挡层也可以由多层形成。

[0111] 在发光层与阴极之间可以使用选自电子缓冲层、空穴阻挡层、电子传输层、或电子注入层或其组合的层。电子缓冲层可以使用多层以便控制电子的注入并且增强发光层与电子注入层之间的界面特性。各层中可以同时使用两种化合物。空穴阻挡层或电子传输层也可以由多层形成,并且各层可以包括两种或多种化合物。

[0112] 在本发明的有机电致发光装置中,电子传输化合物和还原性掺杂剂的混合区,或空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区优选置放于一对电极的至少一个表面上。在这种情况下,电子传输化合物还原成阴离子,并且因此变得更容易从混合区注入和传输电子至电致发光介质。此外,空穴传输化合物氧化成阳离子,并且因此变得更容易从混合区注入和传输空穴至电致发光介质。优选地,氧化性掺杂剂包含各种路易斯酸(Lewis acid)和受体化合物;并且还原性掺杂剂包含碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属和其混合物。还原性掺杂剂层可以用作电荷产生层以制备具有两个或两个以上发光层并且发射白光的有机电致发光装置。

[0113] 为了形成本发明的有机电致发光装置的各层,可以使用干式成膜方法,如真空蒸发、溅镀、等离子体和离子电镀方法;或湿式成膜方法,如旋涂、浸涂和流涂方法。本发明的第一和第二主体化合物可以共蒸发或混合蒸发。

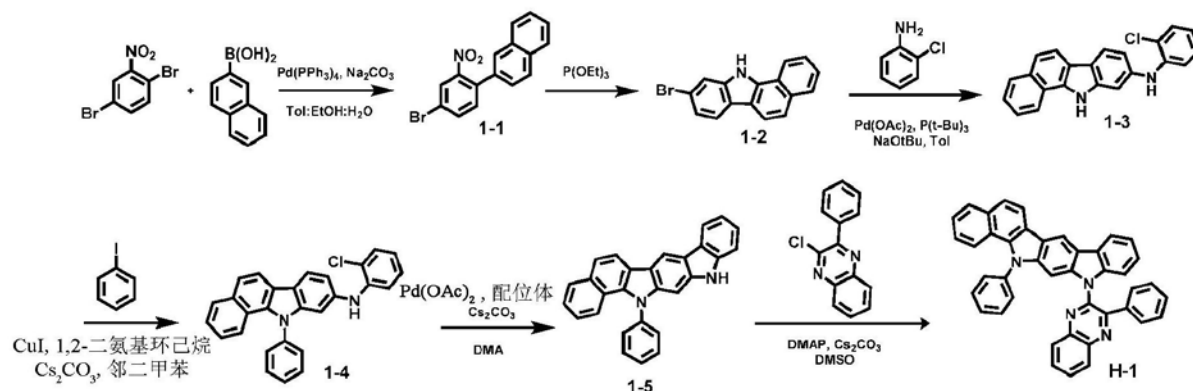
[0114] 当使用湿式成膜方法时,可以通过使形成各层的材料溶解或扩散于任何适合的溶剂中来形成薄膜,溶剂是如乙醇、氯仿、四氢呋喃、二噁烷等。溶剂可以是形成各层的材料可溶解或扩散于其中并且不存在成膜能力问题的任何溶剂。

[0115] 另外,通过使用本发明的有机电致发光装置,可以制造显示系统,例如智能手机、平板电脑、笔记本电脑、PC、TV或汽车显示系统;或照明系统,例如户外或室内照明系统。

[0116] 下文中,将参考本发明的代表性化合物详细解释本发明的化合物的制备方法和其特性。然而,本发明不限于以下实例。

[0117] 实例1:制备化合物H-1

[0118]



[0119] 制备化合物1-1

[0120] 将80g的2,5-二溴硝基苯(465mmol)、170g的2-萘基硼酸(604mmol)、16.2g的四(三苯基膦)钯($\text{Pd(PPh}_3)_4$) (13.95mmol)和123g的碳酸钠(Na_2CO_3) (1163mmol)倒入1000mL的甲苯、160mL的乙醇(EtOH)和500mL的蒸馏水中,并且混合物在回流下搅拌一天。反应完成后,使反应产物在室温下冷却,并且用蒸馏水和乙酸乙酯(EA)萃取。有机层在减压下蒸馏,并且

随后通过使用MC/己烷的柱色谱纯化以获得88g的化合物1-1 (58%)。

[0121] 制备化合物1-2

[0122] 将88g的化合物1-1 (268mmol) 倒入1.3L的亚磷酸三乙酯 ($\text{P}(\text{OEt})_3$) 中, 并且混合物在150℃下搅拌一天。反应完成后, 将反应产物在减压下浓缩, 用二氯甲烷 (MC) 萃取, 并且随后浓缩有机层。有机层通过使用MC/己烷的柱色谱纯化以获得55g的化合物1-2 (69%)。

[0123] 制备化合物1-3

[0124] 将40g的化合物1-2 (135mmol)、21mL的氯苯胺 (202mmol)、1.2g的乙酸钯 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) (5.4mmol)、5.4mL的三叔丁基膦 ($\text{P}(\text{t-Bu})_3$) (50%) (10.8mmol) 和32.5g的叔丁醇钠 (NaOt-Bu) (338mmol) 倒入390mL的甲苯中, 并且混合物在回流下搅拌一天。反应完成后, 使反应产物在室温下冷却, 并且用蒸馏水和MC萃取。有机层在减压下蒸馏, 并且随后通过使用MC/己烷的柱色谱纯化以获得22g的化合物1-3 (48%)。

[0125] 制备化合物1-4

[0126] 将22g的化合物1-3 (64.2mmol)、13mL的碘苯 (115.5mmol)、6.1g的碘化铜 (32mmol)、7.7mL的1,2-二氨基环己烷 (64.17mmol) 和41.8g的碳酸铯 (128.3mmol) 倒入350mL的邻二甲苯中, 并且混合物在回流下搅拌一天。用MC萃取反应产物。有机层在减压下蒸馏, 并且随后通过使用MC/己烷的柱色谱纯化以获得16g的化合物1-4 (58%)。

[0127] 制备化合物1-5

[0128] 将15.4g的化合物1-4 (36.76mmol)、0.83g的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3.7mmol)、2.7g的四氟硼酸三环己基膦 ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{P} \cdot \text{BF}_4$) (7.35mmol) 和36g的 Cs_2CO_3 (110.2mmol) 倒入150mL的二甲基乙酰胺 (DMA) 中, 并且混合物在180℃下搅拌一天。反应完成后, 用乙酸乙酯萃取反应产物。有机层经硫酸镁 (MgSO_4) 干燥, 过滤, 并且随后在减压下去除溶剂。所得产物通过柱色谱纯化以获得10.5g的化合物1-5 (75%)。

[0129] 制备化合物H-1

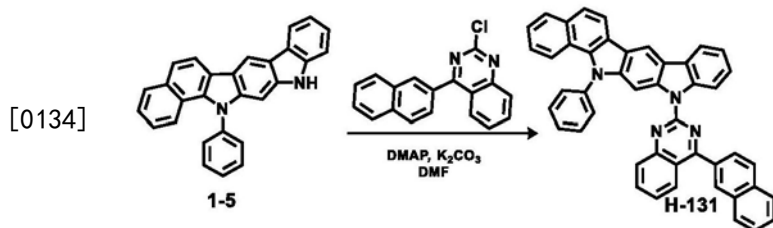
[0130] 将30.0g的化合物1-5 (78.4mmol)、23.0g的2-氯-3-苯基喹啉 (94.1mmol)、4.8g的4-二甲氨基吡啶 (39.2mmol) 和25.5g的 Cs_2CO_3 (78.4mmol) 溶解于392mL的二甲亚砜 (DMSO) 中, 在135℃下搅拌4小时, 并且随后倒入蒸馏水中。所得固体在减压下过滤。将固体溶解于MC中并且通过柱色谱纯化以获得11.7g的化合物H-1 (19.94mmol, 25%)。

[0131] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3 , δ) 8.767 (s, 1H), 8.316–8.302 (d, 1H), 8.273–8.242 (t, 2H), 8.139–8.123 (d, 1H), 7.976–7.962 (d, 1H), 7.860–7.810 (m, 2H), 7.743–7.729 (d, 1H), 7.691–7.667 (t, 1H), 7.604–7.550 (m, 3H), 7.383–7.380 (d, 1H), 7.375–7.360 (m, 3H), 7.321–7.301 (m, 3H), 7.278–7.264 (d, 1H), 7.179–7.154 (t, 1H), 7.099–7.078 (t, 1H), 7.055–7.031 (t, 2H), 6.632 (s, 1H)

[0132]

	MW	UV	PL	M.P.
H-1	586.68	280nm	594nm	312–356℃

[0133] 实例2: 制备化合物H-131



[0135] 将3.5g的化合物1-5 (9.15mmol)、3.2g的2-氯-4-(萘-2-基)喹啉 (10.98mmol)、0.6g的4-二甲氨基吡啶 (DMAP) (4.58mmol) 和3.2g的 K_2CO_3 (22.88mmol) 溶解于46mL的N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中,在120℃下搅拌3小时,并且随后倒入蒸馏水中。所得固体在减压下过滤。将固体溶解于MC中并且通过柱色谱纯化以获得3.47g的化合物H-131 (5.45mmol, 60%)。

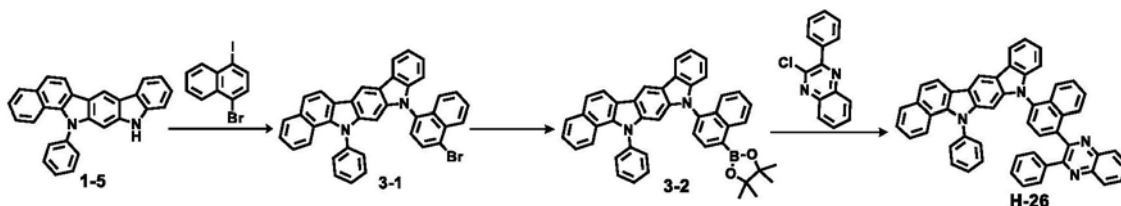
[0136] 1H NMR (600MHz, $CDCl_3$, δ) 9.086–9.072 (d, 1H), 8.878 (s, 1H), 8.811 (s, 1H), 8.373–8.359 (d, 1H), 8.309 (s, 1H), 8.254–8.243 (d, 1H), 8.160–8.147 (d, 1H), 8.074–8.060 (d, 2H), 8.010–7.960 (m, 3H), 7.907–7.879 (m, 2H), 7.768–7.754 (d, 1H), 7.712–7.687 (t, 1H), 7.665–7.651 (t, 1H), 7.518–7.479 (m, 4H), 7.433–7.379 (m, 3H), 7.272–7.247 (m, 2H), 7.205–7.166 (m, 2H)

[0137]

	MW	UV	PL	M.P.
H-131	636.74	344nm	607nm	318℃

[0138] 实例3:制备化合物H-26

[0139]



[0140] 制备化合物3-1

[0141] 将40g的化合物1-5 (101.4mmol)、87g的1-溴-4-碘萘 (26.1mmol)、367mg的 $CuSO_4$ (3.01mmol) 和28g的 K_2CO_3 (202.8mmol) 溶解于500mL的二氯苯中,在200℃下搅拌12小时。反应完成后,通过蒸馏去除反应溶剂,干燥所得产物且随后通过柱色谱纯化以获得18g的化合物3-1 (产率:30%)。

[0142] 制备化合物3-2

[0143] 将18g的化合物3-1 (30.6mmol)、9.3g的双(频哪醇根基)二硼 (36.6mmol)、2.1g的 $PdCl_2(PPh_3)_2$ (3.06mmol) 和6g的KOAc (61.2mmol) 溶解于150mL的1,4-二噁烷中,并且在120℃下回流持续12小时。反应完成后,用乙酸乙酯萃取有机层,并且使用硫酸镁去除残余水。干燥残余物并且随后通过柱色谱纯化以获得11g的化合物3-2 (产率:56.6%)。

[0144] 制备化合物H-26

[0145] 将5.6g的化合物3-2 (8.8mmol)、2.5g的2-氯-3-苯基喹啉 (10.6mmol)、3.6g的 K_2CO_3 (26.4mmol) 和0.5g的 $Pd(PPh_3)_4$ (0.44mmol) 溶解于25mL的 H_2O 、50mL的甲苯和25mL的乙醇中,并且在120℃下回流3小时。反应完成后,用乙酸乙酯萃取有机层,并且使用硫酸镁去除残余水。干燥残余物,并且随后通过柱色谱纯化以获得1.3g的化合物H-26 (产率:

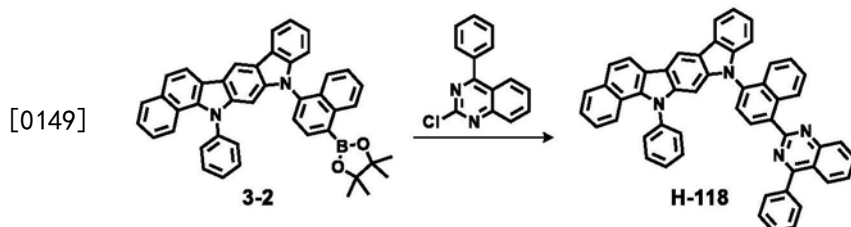
20.7%)。

[0146] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3 , δ) 8.95 (s, 1H), 8.40–8.26 (m, 4H), 7.98–7.76 (m, 5H), 7.59–7.53 (m, 5H), 7.43–7.07 (m, 17H)

[0147]

	MW	UV	PL	M.P.
H-26	712.86	342nm	604nm	198°C

[0148] 实例4:制备化合物H-118



[0150] 在烧瓶中将6g的化合物3-2 (9.4mmol)、2.73g的2-氯-4-苯基喹啉 (11.3mmol)、3.9g的 K_2CO_3 (28.2mmol) 和0.54g的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.47mmol) 溶解于25mL的 H_2O 、50mL的甲苯和25mL的乙醇中,并且在120°C下回流持续3小时。反应完成后,用乙酸乙酯萃取有机层,并且使用硫酸镁去除残余水。干燥残余物并且随后通过柱色谱纯化以获得1.7g的化合物H-118 (产率:25%)。

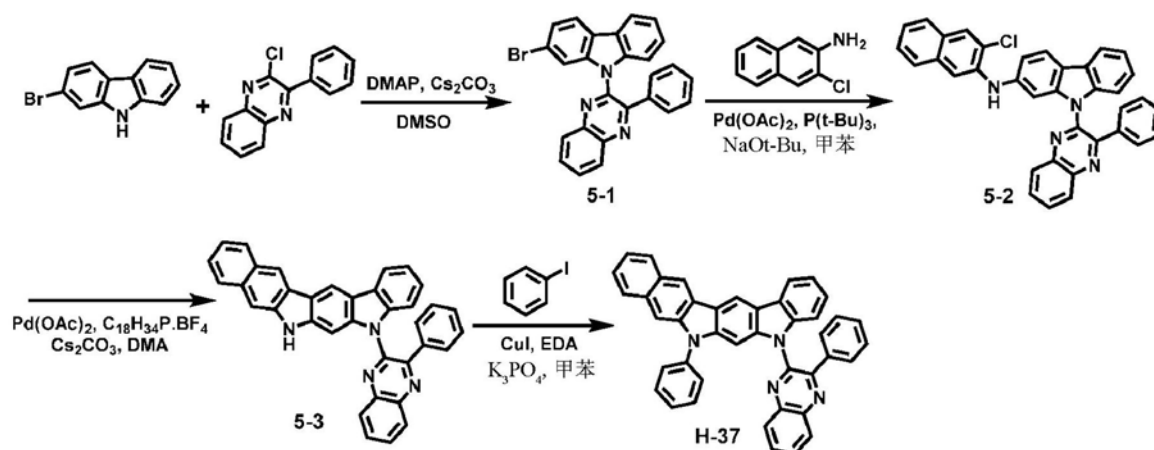
[0151] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3 , δ) 8.95 (s, 1H), 8.78–8.76 (d, $J=12\text{Hz}$, 1H), 8.39–8.23 (m, 5H), 8.00–7.90 (m, 4H), 7.76–.46 (m, 8H), 7.43–7.28 (m, 11H), 6.91–6.90 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 1H), 6.72 (s, 1H)

[0152]

	MW	UV	PL	M.P.
H-118	712.86	338nm	556nm	162°C

[0153] 实例5:制备化合物H-37

[0154]



[0155] 制备化合物5-1

[0156] 将25.0g的2-溴-9H-咔唑 (102mmol)、29.4g的2-氯-3-苯基喹啉 (122mmol)、6.3g的4-二甲胺基吡啶 (51mmol) 和33.0g的 Cs_2CO_3 (102mmol) 溶解于510mL的二甲亚砜 (DMSO) 中,在110°C下搅拌2小时,并且随后倒入蒸馏水中。所得固体在减压下过滤。将固体溶解于MC中

并且通过柱色谱纯化以获得30.0g的化合物5-1 (66%)。

[0157] 制备化合物5-2

[0158] 将14.4g的化合物5-1 (32mmol)、6.8g的3-氯萘-2-胺 (38.3mmol)、0.36g的Pd(OAc)₂ (1.6mmol)、1.6mL的P(t-Bu)₃ (50%) (3.2mmol)和7.7g的NaOt-Bu (80mmol)倒入90mL的甲苯中,并且在回流下搅拌6小时。反应完成后,使反应产物在室温下冷却,并且用蒸馏水和MC萃取。有机层在减压下蒸馏,并且随后通过使用MC/己烷的柱色谱纯化以获得13.5g的化合物5-2 (77%)。

[0159] 制备化合物5-3

[0160] 将12.5g的化合物5-2 (22.9mmol)、0.51g的Pd(OAc)₂ (2.3mmol)、1.7g的C₁₈H₃₄P.BF₄ (4.6mmol)和18.6g的Cs₂CO₃ (58mmol)倒入92mL的二甲基乙酰胺(DMA)中,并且在195℃下搅拌一天。反应完成后,用乙酸乙酯萃取反应产物。有机层经硫酸镁(MgSO₄)干燥,过滤,并且随后在减压下去除溶剂。将所得固体溶解于MC中并且通过柱色谱纯化,获得6.6g的化合物5-3 (56%)。

[0161] 制备化合物H-37

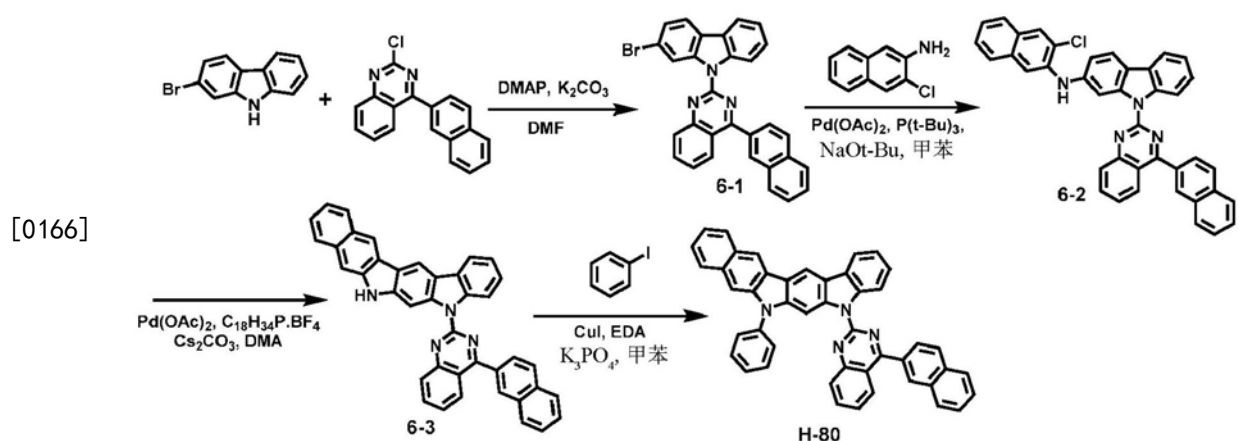
[0162] 将6.6g的化合物5-3 (12.9mmol)、2.9mL的碘苯 (25.9mmol)、1.3g的CuI (6.45mmol)、0.9mL的乙二胺 (12.9mmol)和6.9g的K₃PO₄ (32.3mmol)倒入70mL的甲苯中,并且在回流下搅拌6小时。反应产物用MC萃取,在减压下蒸馏,并且随后通过使用MC/己烷的柱色谱纯化以获得16g的化合物H-37 (58%)。

[0163] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃, δ) 8.84 (s, 1H), 8.63 (s, 1H), 8.27-8.26 (d, 1H), 8.23-8.21 (m, 1H), 8.13-8.12 (d, 1H), 8.07-8.06 (d, 1H), 7.86-7.80 (m, 3H), 7.63-7.60 (t, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.50-7.35 (m, 10H), 7.16-7.10 (m, 3H), 6.84 (s, 1H)

[0164]

	MW	M.P.
H-37	586.7	247℃

[0165] 实例6:制备化合物H-80



[0167] 制备化合物6-1

[0168] 将15.0g的2-溴-9H-咔唑 (61mmol)、21.2g的2-氯-4-(萘-2-基)喹唑啉 (73mmol)、3.8g的4-二甲氨基吡啶 (31mmol)和40g的K₂CO₃ (122mmol)溶解于300mL的DMF中,在120℃下搅拌3小时,并且随后倒入蒸馏水中。所得固体在减压下过滤。将固体溶解于MC中并且通过柱色谱纯化以获得10.3g的化合物6-1 (34%)。

[0169] 制备化合物6-2

[0170] 将10.3g的化合物6-1 (20.5mmol)、4.38g的3-氯萘-2-胺 (24.7mmol)、0.24g的Pd(OAc)₂ (1.0mmol)、1.0mL的P(t-Bu)₃ (50%) (2.1mmol)和4.93g的NaOt-Bu (51.3mmol)倒入70mL的甲苯中,并且在回流下搅拌6小时。反应完成后,使反应产物在室温下冷却,并且用蒸馏水和MC萃取。有机层在减压下蒸馏,并且随后通过使用MC/己烷的柱色谱纯化以获得9.7g的化合物6-2 (78%)。

[0171] 制备化合物6-3

[0172] 将9.7g的化合物6-2 (16.2mmol)、0.4g的Pd(OAc)₂ (1.6mmol)、1.2g的C₁₈H₃₄P·BF₄ (3.2mmol)和13.0g的Cs₂CO₃ (40.4mmol)倒入65mL的DMA中,并且在195℃下搅拌一天。反应完成后,用乙酸乙酯萃取反应产物。有机层经MgSO₄干燥,过滤,并且随后在减压下去除溶剂。将固体溶解于MC中并且通过柱色谱纯化以获得5.8g的化合物6-3 (64%)。

[0173] 制备化合物H-80

[0174] 将2.8g的化合物6-3 (5.0mmol)、1.1mL的碘苯 (10.0mmol)、0.5g的CuI (2.5mmol)、0.4mL的乙二胺 (5.0mmol)和2.7g的K₃PO₄ (12.5mmol)倒入25mL的甲苯中,并且在回流下搅拌6小时。反应产物用MC萃取,在减压下蒸馏,并且随后通过使用MC/己烷的柱色谱纯化以获得1.0g的化合物H-80 (31%)。

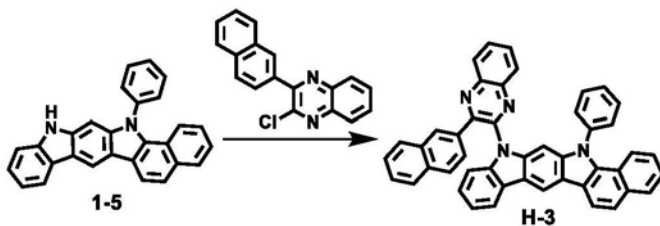
[0175] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃, δ) 9.116 (s, 1H), 9.105-9.092 (d, 1H), 8.874 (s, 1H), 8.694 (s, 1H), 8.312 (s, 1H), 8.234-8.222 (d, 1H), 8.192-8.178 (d, 1H), 8.105-8.092 (d, 1H), 8.055-8.036 (m, 2H), 8.009-7.995 (d, 1H), 7.976-7.963 (d, 1H), 7.929-7.895 (m, 2H), 7.860-7.847 (d, 1H), 7.707 (s, 1H), 7.693-7.626 (m, 4H), 7.530-7.493 (q, 2H), 7.459-7.408 (m, 3H), 7.301-7.275 (t, 2H), 7.165-7.140 (t, 1H)

[0176]

	MW	M.P.
H-80	636.7	263℃

[0177] 实例7:制备化合物H-3

[0178]



[0179] 将5.5g的化合物1-5 (14mmol)、5.0g的2-氯-3-(萘-2-基)喹啉 (17mmol)、9.3g的Cs₂CO₃ (29mmol)和0.88g的DMAP (7mmol)溶解于71mL的DMSO中,并且在100℃下回流持续18小时。反应完成后,使反应产物在室温下冷却,并且倒入蒸馏水中。反应产物用MC萃取并且经硫酸镁干燥。所得产物在减压下蒸馏,并且随后通过柱色谱纯化以获得3.4g的化合物H-3 (37%)。

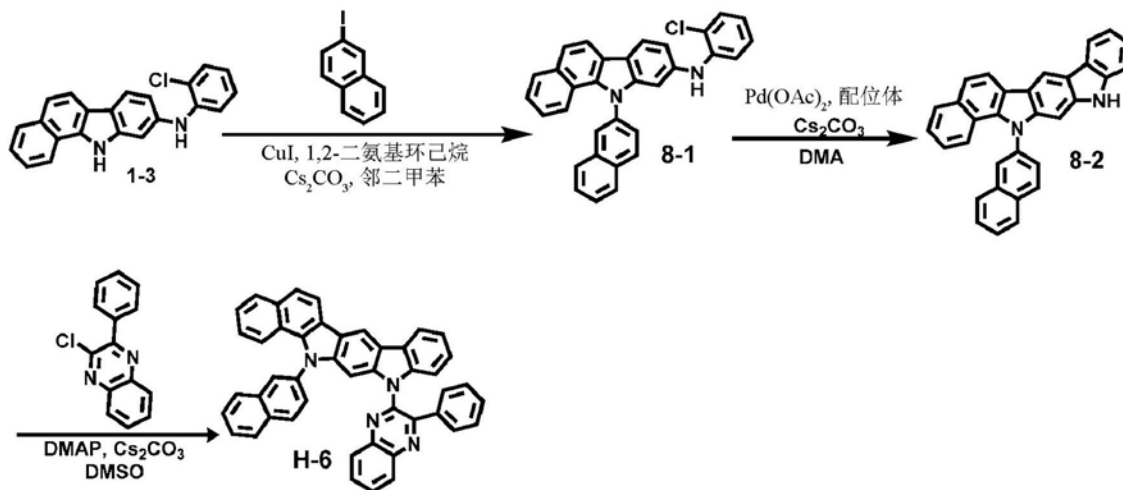
[0180] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃, δ) 8.75 (s, 1H), 8.30 (m, 1H), 8.28-8.26 (m, 2H), 8.15 (m, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.93 (d, J=8.18Hz, 1H), 7.85-7.82 (m, 2H), 7.69 (d, J=8.41Hz, 2H), 7.64-7.58 (m, 5H), 7.41-7.32 (m, 7H), 7.27-7.24 (m, 1H), 7.19 (d, J=8.57Hz, 1H), 7.13-7.10 (m, 1H), 6.88 (d, J=6.83Hz, 1H), 6.64 (s, 1H)

[0181]

	MW	UV	PL	M.P.
H-3	636.76	615nm	470nm	354°C

[0182] 实例8:制备化合物H-6

[0183]



[0184] 制备化合物8-1

[0185] 将19g的化合物1-3 (55.42mmol)、21g的2-碘苯 (83.13mmol)、6.6mL的1,2-环己二胺 (55.42mmol)、36g的 Cs_2CO_3 (110.84mmol) 和5.2g的CuI (27.71mmol) 溶解于280mL的邻二甲苯中,并且在150°C下回流持续5小时。反应完成后,用乙酸乙酯萃取有机层,并且使用硫酸镁去除残余水。干燥残余物并且随后通过柱色谱纯化以获得17.7g的化合物8-1 (77%)。

[0186] 制备化合物8-2

[0187] 将15.7g的化合物8-1 (36.29mmol)、1.6g的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (7.259mmol)、35g的 Cs_2CO_3 (108.8mmol) 和4g的 $\text{PCy}_3 \cdot \text{HBF}_4$ (10.88mmol) 溶解于300mL的DMA中,并且在150°C下回流持续5小时。反应完成后,用乙酸乙酯萃取有机层,并且使用硫酸镁去除残余水。干燥残余物并且随后通过柱色谱纯化以获得3.3g的化合物8-2 (23%)。

[0188] 制备化合物H-6

[0189] 将3.3g的化合物8-2 (7.63mmol)、2.2g的2-氯-3-苯基喹啉 (9.16mmol)、2.4g的 Cs_2CO_3 (7.63mmol) 和0.46g的DMAP (3.81mmol) 溶解于40mL的DMSO中,并且在135°C下回流持续6小时。反应完成后,使反应产物在室温下冷却并且倒入蒸馏水中。反应产物用MC萃取并且经硫酸镁干燥。所得产物在减压下蒸馏,并且随后通过柱色谱纯化以获得2.3g的化合物H-6 (47%)。

[0190] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3 , δ) 8.78 (s, 1H), 8.33–8.32 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 1H), 8.25–7.95 (m, 7H), 7.81–7.77 (m, 4H), 7.76–7.54 (m, 3H), 7.37–7.23 (m, 6H), 7.07–6.64 (m, 5H)

[0191]

	MW	UV	PL	M.P.
H-6	636.76	354nm	530nm	188°C

[0192] 在下文中,将详细解释包括本发明化合物的有机发光二极管(OLED)装置的发光特性。然而,以下实例仅说明根据本发明的OLED装置的特性,用于详细理解本发明,但本发明不受以下实例限制。

[0193] 装置实例1:制造包括本发明的有机电致发光化合物作为主体的OLED装置

[0194] 通过使用根据本发明的有机电致发光化合物制造OLED装置。依序用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水对OLED装置(日本GEOMATEC株式会社(GEOMATEC CO., LTD., Japan))的玻璃衬底上的透明电极氧化铟锡(ITO)薄膜($10\ \Omega/\text{sq}$)进行超声波洗涤,并且随后将其储存于异丙醇中。随后,将ITO衬底安装于真空气相沉积设备的衬底固持器上。将第一空穴注入层材料HI-1引入至真空气相沉积设备的一单元中,并且随后将设备腔室中的压力控制至 10^{-6} 托(torr)。其后,将电流施加至所述单元以蒸发以上引入的材料,借此在ITO衬底上形成厚度为80nm的第一空穴注入层。随后,将第二空穴注入层材料HI-2引入至真空气相沉积设备的另一单元中并且通过施加电流至所述单元进行蒸发,借此在第一空穴注入层上形成厚度为5nm的第二空穴注入层。随后将第一空穴传输层材料HT-1引入至真空气相沉积设备的另一单元中并且通过施加电流至所述单元进行蒸发,借此在第二空穴注入层上形成厚度为10nm的第一空穴传输层。随后将第二空穴传输层材料HT-4引入至真空气相沉积设备的另一单元中并且通过施加电流至所述单元进行蒸发,借此在第一空穴传输层上形成厚度为60nm的第二空穴传输层。在形成空穴注入层和空穴传输层之后,如下在其上形成发光层:将化合物H-1作为主体引入至真空气相沉积设备的一个单元中,并且将化合物D-71作为掺杂剂引入至另一单元中。沉积以主体和掺杂剂的总量计3wt%的掺杂量的掺杂剂,以在第二空穴传输层上形成厚度为40nm的发光层。随后将化合物ET-1和化合物EI-1引入至其他两个单元中并且同时蒸发,以在发光层上形成厚度为35nm的电子传输层。在电子传输层上沉积厚度为2nm的化合物EI-1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80nm的Al阴极。由此,制造出OLED装置。

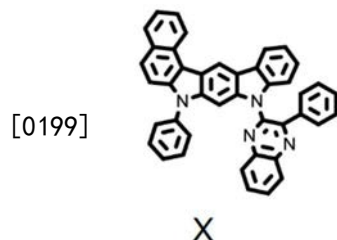
[0195]



[0196] 因此,在2.8V电压下的功率效率为28.11m/W,并且确定1000cd/m²的红色发光。

[0197] 比较实例1:制造包括惯用有机电致发光化合物作为主体的OLED装置

[0198] 以与装置实例1中相同的方式制造OLED装置,但其中改用以下化合物X作为主体。



[0200] 因此,在3.2V电压下的功率效率为26.01m/W,并且确认1000cd/m²的红色发光。

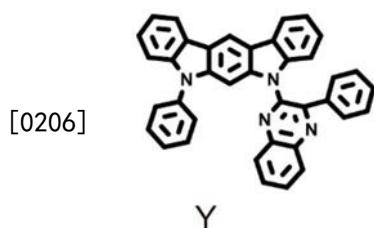
[0201] 装置实例2:制造包括本发明的有机电致发光化合物作为主体的OLED装置

[0202] 以与装置实例1中相同的方式制造OLED装置,但使用化合物HT-2作为第二空穴传输层材料,并且作为电子传输层材料的化合物ET-1和化合物EI-1沉积至厚度30nm。

[0203] 因此,在3.4V电压下的功率效率为23.51m/W,并且确认1000cd/m²的红色发光。

[0204] 比较实例2:制造包括惯用有机电致发光化合物作为主体的OLED装置

[0205] 以与装置实例2中相同的方式制造OLED装置,但其中改用以下化合物Y作为主体。



[0207] 因此,在3.9V电压下的功率效率为21.01m/W,并且确认1000cd/m²的红色发光。

[0208] 装置实例3:制造包括本发明的有机电致发光化合物作为主体的OLED装置

[0209] 以与装置实例1中相同的方式制造OLED装置,但其中改用化合物H-131作为主体。

[0210] 因此,在2.9V电压下的功率效率为19.11m/W,并且确认1000cd/m²的红色发光。

[0211] 装置实例4:制造包括本发明的有机电致发光化合物作为主体的OLED装置

[0212] 以与装置实例1中相同的方式制造OLED装置,但其中改用化合物H-37作为主体。

[0213] 因此,在3.1V电压下的功率效率为23.31m/W,并且确认1000cd/m²的红色发光。

[0214] 装置实例5:制造包括本发明的有机电致发光化合物作为主体的OLED装置

[0215] 以与装置实例1中相同的方式制造OLED装置,但其中改用化合物H-6作为主体。

[0216] 因此,在2.9V电压下的功率效率为28.21m/W,并且确认1000cd/m²的红色发光。

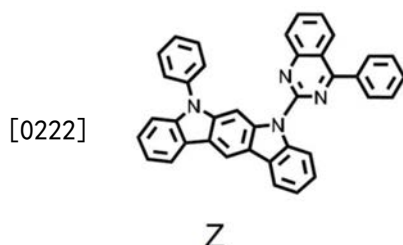
[0217] 装置实例6:制造包括本发明的有机电致发光化合物作为主体的OLED装置

[0218] 以与装置实例1中相同的方式制造OLED装置,但其中改用化合物H-3作为主体。

[0219] 因此,在2.9V电压下的功率效率为28.61m/W,并且确认1000cd/m²的红色发光。

[0220] 比较实例3:制造包括惯用有机电致发光化合物作为主体的OLED装置

[0221] 以与装置实例1中相同的方式制造OLED装置,但其中改用以下化合物Z作为主体。



[0223] 因此,在3.4V电压下的功率效率为18.91m/W,并且确认1000cd/m²的红色发光。

[0224] 由上文的装置实例1至装置实例6和比较实例1至比较实例3,包括根据本发明的有机电致发光化合物作为主体的有机电致发光装置相比于使用惯用有机电致发光化合物的有机电致发光装置具有较低驱动电压特性和较高功率效率特性。应理解这是因为可能通过根据本发明化合物的高HOMO和空穴传输层(HTL)的HOMO的协调增强空穴注入,导致空穴迁移率增加,其降低驱动电压。

[0225] 因此,可以看出使用根据本发明的有机电致发光化合物具有降低功率消耗的优势,因为用于发射具有相同亮度的光的电压较低。此外,可以看出其可能具有增加主要使用OLED面板的携带型显示系统中的电池使用时间的优势。

专利名称(译)	有机电致发光化合物和包括其的有机电致发光装置		
公开(公告)号	CN109790455A	公开(公告)日	2019-05-21
申请号	CN201780057564.0	申请日	2017-08-22
[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	李琇炫 金侈植 姜熙龙 金宾瑞		
发明人	李琇炫 金侈植 姜熙龙 金宾瑞		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 C07D403/04 H01L51/00 H01L51/50 C07D401/14		
代理人(译)	徐舒		
优先权	1020160128230 2016-10-05 KR 1020170098913 2017-08-04 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光化合物和包括其的有机电致发光装置。本发明的有机电致发光化合物可以提供具有低驱动电压和/或高功率效率特性的有机电致发光装置。

