



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103140564 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180047022. 8

H01L 51/50(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 29

C07D 209/82(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 27/32(2006. 01)

10-2010-0074290 2010. 07. 30 KR

H05B 33/14(2006. 01)

10-2011-0075593 2011. 07. 29 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 03. 28

JP 特开 2009-130094 A, 2009. 06. 11, 说明书第 135 段化合物 15、第 170 页化合物 IR-1、158-164, 182 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 特开 2010-45281 A, 2010. 02. 25, 说明书第 38 段化合物 1-1、3-2.

PCT/KR2011/005618 2011. 07. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 张晓默

W02012/015274 KO 2012. 02. 02

(73) 专利权人 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 金修植 李秀镛 金荣佶 李孝姬

李琇炫 金贤 赵英俊 权赫柱

李暲周 金奉玉 金圣珉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 15/00(2006. 01)

权利要求书13页 说明书38页

(54) 发明名称

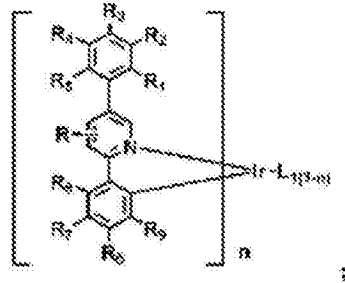
使用电致发光化合物作为发光材料的电致发光器件

(57) 摘要

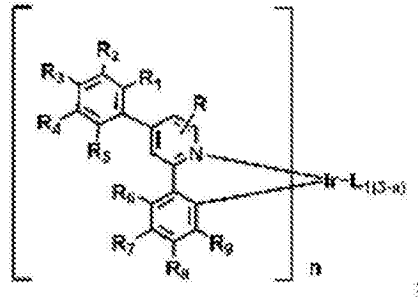
本发明提供了一种有机电致发光器件,它具有高效的基质-掺杂剂能量传输机制,因此基于改进的电子密度分布展现出特定的高效电致发光性能。有机电致发光器件还克服了低初始效率和短暂使用寿命的缺陷,实现各种颜色的高效和长寿命的高性能电致发光性能。

1. 一种有机电致发光器件, 其中有机层插入基材上的阳极和阴极之间, 所述有机层包含电致发光层, 所述电致发光层含有如下化学式 6 或 7 表示的一种或多种掺杂剂化合物以及如下化学式 2-5 表示的一种或多种基质化合物:

化学式6



化学式7



其中,

L_1 表示有机配体;

R表示氢、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C1-C30)烷氧基、取代或未取代的(C6-C30)芳基或者取代或未取代的(C3-C30)杂芳基;

R_1 至 R_5 独立地表示氢、氘、卤素、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、氰基、硝基、 $BR_{11}R_{12}$ 、 $PR_{13}R_{14}$ 、 $P(=O)R_{15}R_{16}$ 、 $R_{17}R_{18}R_{19}Si-$ 或者取代或未取代的(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基;

R_6 至 R_9 表示氢、氘、卤素、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C1-C30)芳基、取代或未取代的(C5-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、氰基、硝基、 $BR_{11}R_{12}$ 、 $PR_{13}R_{14}$ 、 $P(=O)R_{15}R_{16}$ 、 $R_{17}R_{18}R_{19}Si-$ 、 $NR_{20}R_{21}$ 、 $R_{22}Y-$ 、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(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基, 或者它们与相邻取代基连接形成稠环;

R_{11} 至 R_{22} 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(C3-C30)杂芳基;

Y表示S或者O;

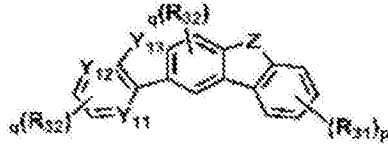
n表示1-3的整数;

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;

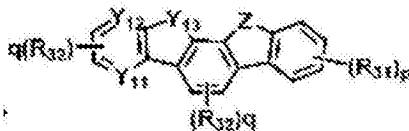
化学式2

所述化学式2选自如下化学式10、12或13:

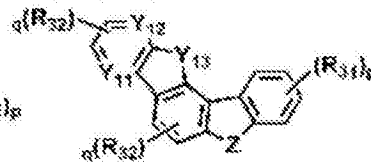
化学式 10



化学式 12、



化学式 13



其中，

Z 表示 $-N(R_{45})-$ ；

Y_{11} 至 Y_{12} 独立地表示 C 和 N；

Y_{13} 独立地表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_{41}R_{42})-$ 、 $-Si(R_{43}R_{44})-$ 或者 $-N(R_{45})-$ ；

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 (C3-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) 烷基甲硅烷基基团、取代或未取代的 (C1-C30) 芳基甲硅烷基基团、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基基团、氰基、硝基或者羟基，或者它们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；

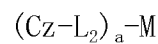
R_{41} 至 R_{45} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基，或者它们与相邻取代基连接以形成环；

p 和 q 独立地表示 0-4 的整数；

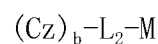
当 p 或 q 表示大于 2 的整数时， R_{31} 和 R_{32} 可以分别相同或不同，并且它们可以与相邻取代基连接成环；以及

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；

化学式 3

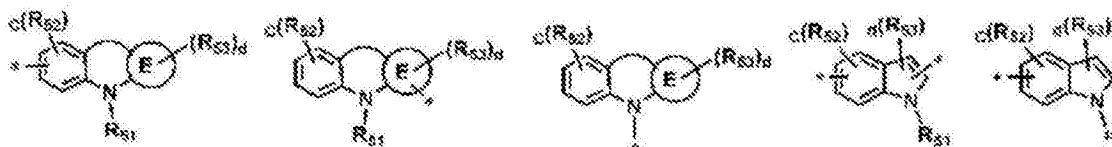


化学式 4



其中，

Cz 选自以下结构：



环 E 表示 (C6-C30) 环烷基、(C6-C30) 芳基或者 (C5-C30) 杂芳基；

R_{51} 至 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 (C3-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、 $BR_{11}R_{12}$ 、 $PR_{13}R_{14}$ 、 $P(=O)R_{15}R_{16}$ 、 $R_{17}R_{18}R_{19}Si-$ 、 $NR_{20}R_{21}$ 、 $-YR_{22}$ ，或者它们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可以被选自氮、氧、硫的一个或多个杂原子取代；以及

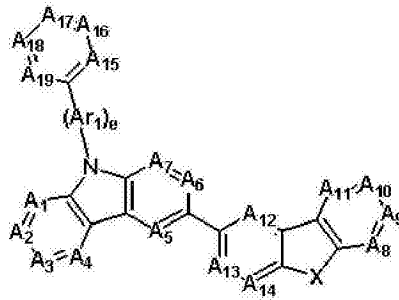
每个 R_{52} 或 R_{53} 可以相互相同或不同；

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 (C5-C30) 杂芳基；

M 表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的嘧啶、取代或未取代的三嗪；

a 至 d 独立地表示 0-4 的整数；

化学式 5



其中，

A_1 到 A_{19} 独立地表示 CR_{61} 或 N；

X 表示 $-C(R_{62}R_{63})-$ 、 $-N(R_{64})-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-Si(R_{65})(R_{66})-$ 、 $-P(R_{67})-$ 、 $-P(=O)(R_{68})-$ 或者 $-B(R_{69})-$ ；

Ar_1 表示取代或未取代的 (C6-C40) 亚芳基或者取代或未取代的 (C3-C40) 杂亚芳基；仅排除当 $e = 0$ 且 A_{15} 至 A_{19} 同时是 CR_{61} 的情况，

R_{61} 至 R_{69} 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 (C3-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、与一个或多个芳环稠合的取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、氰基、三氟甲基、 $NR_{71}R_{72}$ 、 $BR_{73}R_{74}$ 、 $PR_{75}R_{76}$ 、 $P(=O)R_{77}R_{78}$ 、 $R_{79}R_{80}R_{81}Si-$ 、 $R_{82}Y_{21}-$ 、 $R_{83}C(=O)-$ 、 $R_{84}C(=O)O-$ 、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、单环或多环芳环或者杂芳环；

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；

R_{71} 至 R_{78} 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 (C3-C30) 杂芳基；

R_{79} 至 R_{81} 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，

Y_{21} 表示 S 或 O，

R_{82} 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，

R_{83} 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，

R_{84} 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，以及

e 表示 0 或 2 的整数。

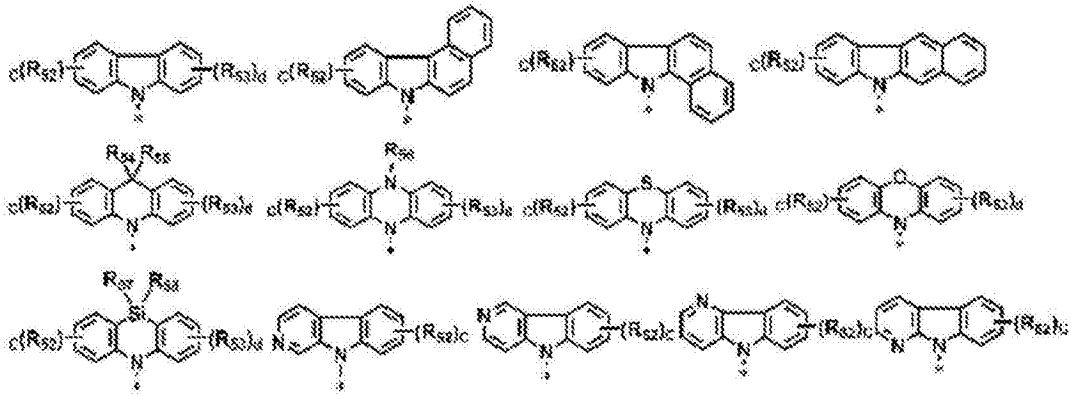
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述进一步取代 R 、 R_1 至 R_9 、 R_{11} 至 R_{12} 、 R_{31} 至 R_{32} 、 R_{41} 至 R_{45} 、 R_{51} 至 R_{53} 、 R_{61} 至 R_{69} 、 R_{71} 至 R_{84} 、 L_2 、 M 和 Ar_1 的取代基独立地选自下组中的一个或多个：氘、卤素、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、(C6-C30) 芳基-取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基、5-元至 7-元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 5-元至 7-元杂环烷基、(C3-C30) 环烷基、与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、 $R_{91}R_{92}R_{93}Si-$ 、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、咪唑基、 $NR_{94}R_{95}$ 、 $BR_{96}R_{97}$ 、 $PR_{98}R_{99}$ 、 $P(=O)R_{100}R_{101}$ 、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、 $R_{102}S-$ 、 $R_{103}O-$ 、 $R_{104}C(=O)-$ 、 $R_{105}C(=O)O-$ 、羧基、硝基或羟基，

R_{91} 至 R_{103} 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 (C3-C30) 杂芳基或者取代或未取代的 5-元至 7-元杂环烷基，或者它们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可以被选自氮、氧、硫的一个或多个杂原子取代；以及

R_{104} 至 R_{105} 表示 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳基或者 (C6-C30) 芳氧基。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，化学式 3-4 的 C_z 由如下结构表示：

:

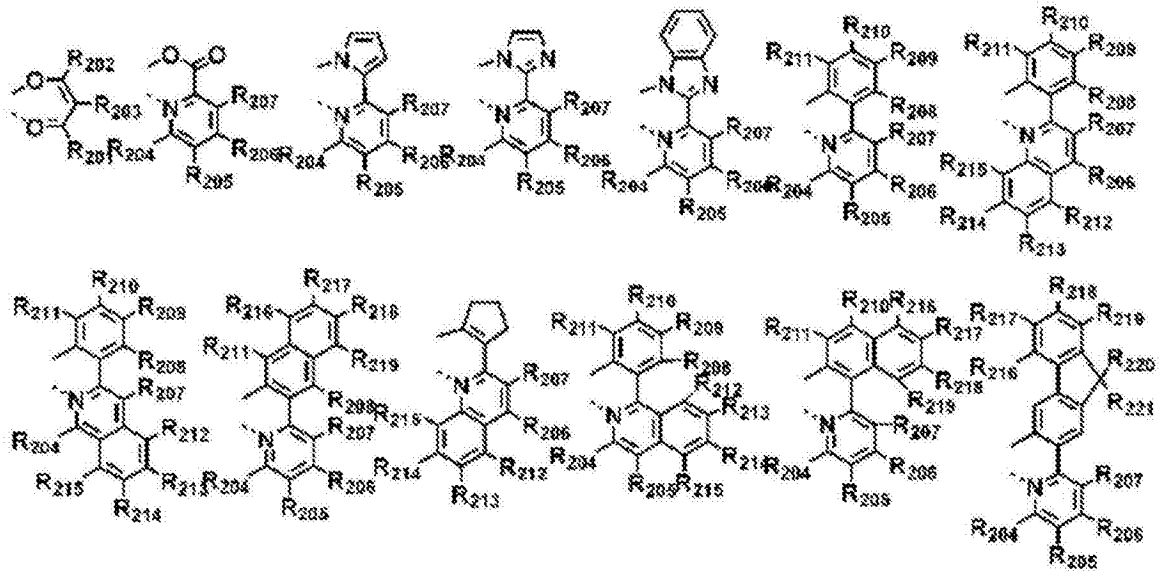


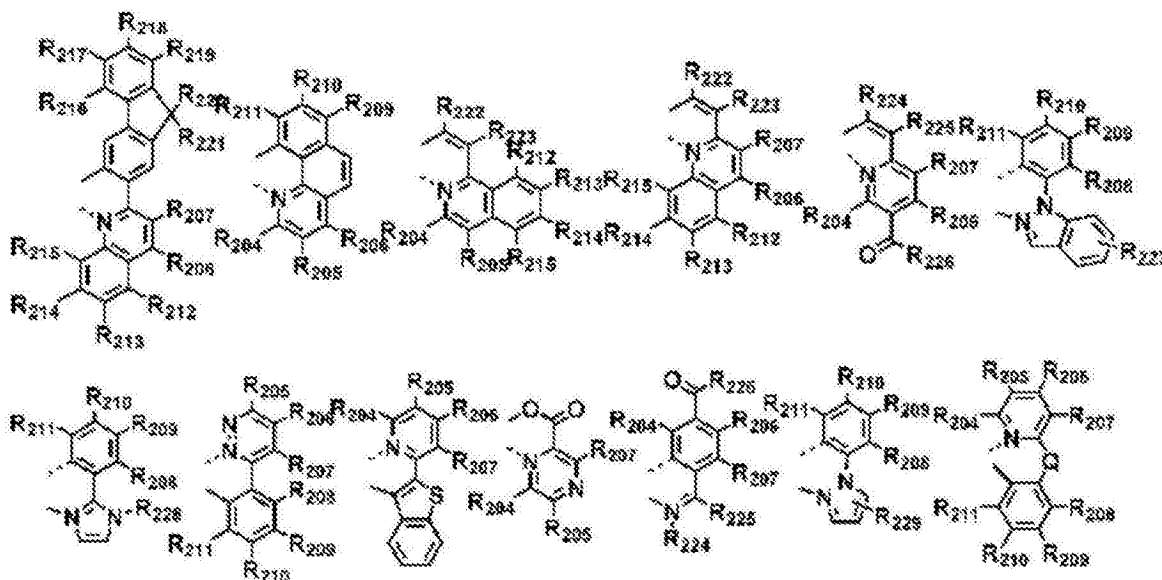
其中，

R₅₂、R₅₃、c 和 d 的定义与化学式 3 和 4 相同；以及

R₅₄ 至 R₅₈ 独立地表示卤素、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 (C3-C30) 杂芳基或咪唑基。

4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述由化学式 6 或 7 表示的 L₁ 选自以下结构：





其中，

R₂₀₁至 R₂₀₃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；

R₂₀₄至 R₂₁₉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、SF₅、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；

R₂₂₀至 R₂₂₃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；

R₂₂₄和 R₂₂₅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,或者 R₂₂₄和 R₂₂₅通过有或没有稠环的 (C3-C12) 亚烷基或者有或者没有稠环的 (C3-C12) 亚烯基连接形成脂环、单环或多环芳环；

R₂₂₆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 (C5-C30) 杂芳基或卤素；

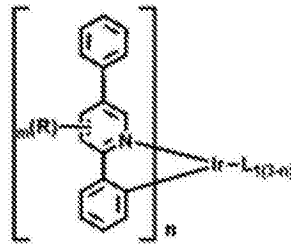
R₂₂₇至 R₂₂₉独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素；



R₂₃₁至 R₂₄₂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 (C5-C30) 环烷基,或者它们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 R₂₀₇或 R₂₀₈连接形成饱和或不饱和稠环。

5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述化学式 6 或 7 由如下化学式 14 表示,所述化学式 2-5 由如下化学式 10、12 以及化学式 3-5 表示:

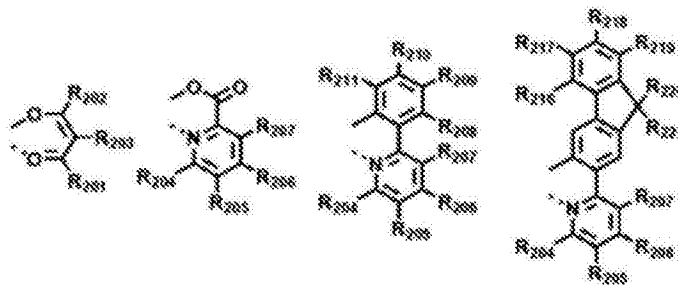
化学式 14



其中,

R 表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基;

L₁选自下述结构:



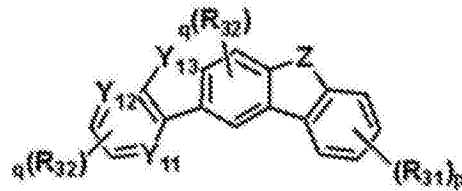
R₂₀₁至 R₂₀₃独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素;

R₂₀₄至 R₂₁₉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、SF₅、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、氰基或卤素;

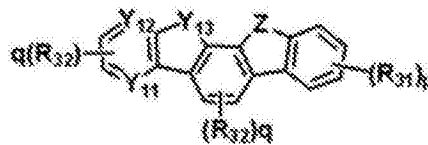
R₂₂₀至 R₂₂₁独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基或者 (C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基;以及

n 表示 1-3 的整数, m 为 1;

化学式 10



化学式 12



其中，

Z 表示 $-N(R_{45})-$ ；

Y_{11} 至 Y_{12} 表示 C；

Y_{13} 表示 $-N(R_{45})-$ ；

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 (C3-C30) 杂芳基、取代的 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 芳基甲硅烷基以及取代或未取代的 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基；

R_{41} 至 R_{42} 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) 芳基以及取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基，

R_{45} 表示未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基以及取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基，

p 和 q 独立地表示 0-4 的整数；当 p 或 q 表示大于 2 的整数时， R_{31} 和 R_{32} 可以分别相互相同或不同；

化学式 3

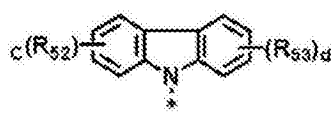
$(Cz-L_2)_a-M$

化学式 4

$(Cz)_b-L_2-M$

其中，

Cz 具有如下结构：



R_{52} 至 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 (C3-C30) 杂芳基、 $R_{17}R_{18}R_{19}Si-$ ； R_{17} 至 R_{19} 独立地表示取代或

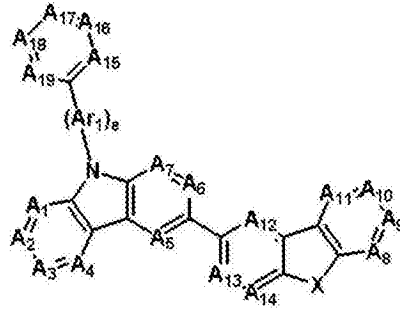
未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；每一个 R_{52} 或 R_{53} 可以相互相同或不同；

L_2 表示化学键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基以及取代或未取代的 (C5-C30) 杂亚芳基；

M 表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的嘧啶、取代或未取代的三嗪；

a 至 d 独立地表示 0-4 的整数；

化学式 5



其中，

A_1 至 A_{14} 表示 CR_{61} ；

A_{15} 至 A_{19} 独立地表示 CR_{61} 或 N，

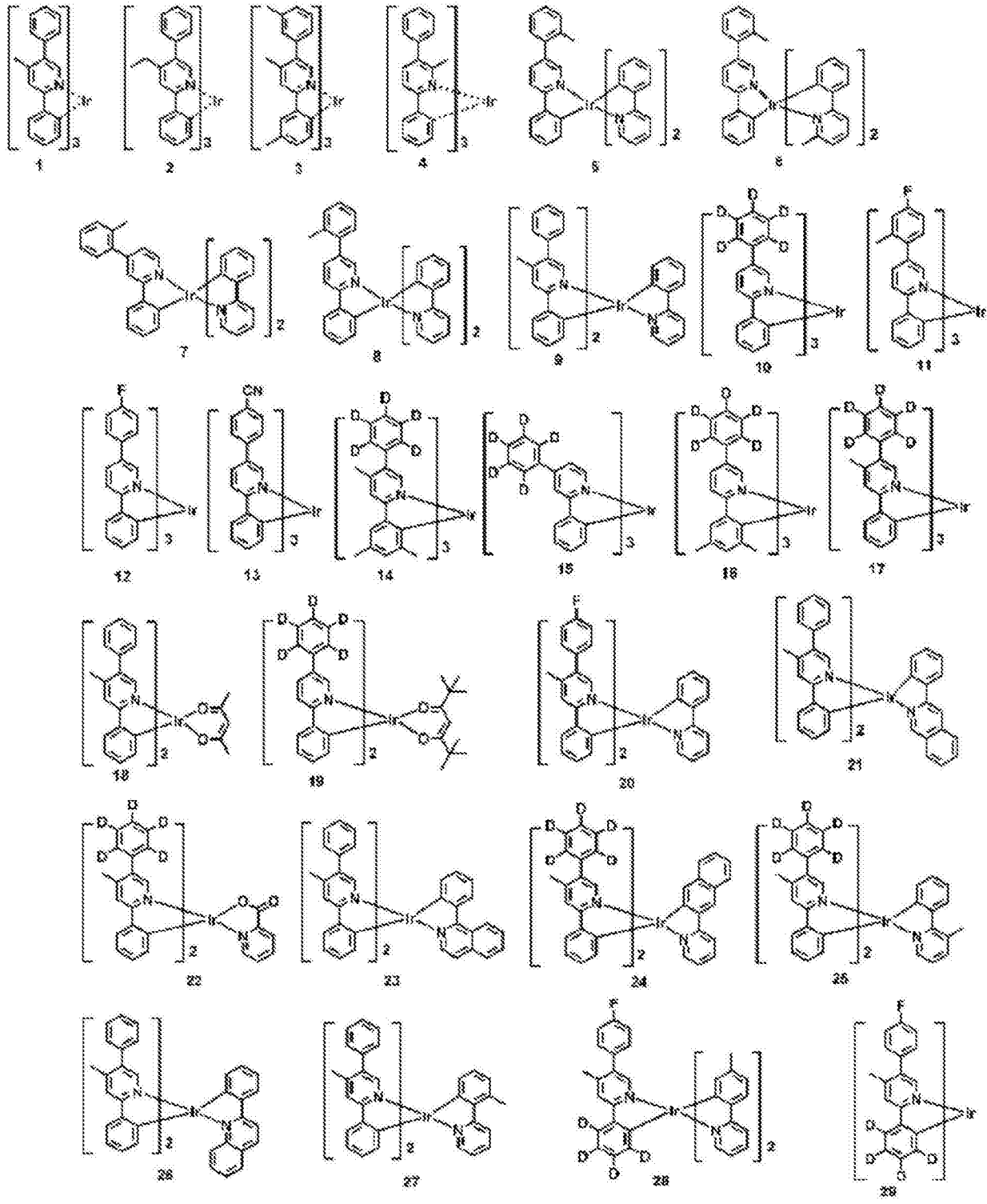
X 表示 $-N(R_{64})-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 和 $-Si(R_{65})(R_{66})-$ ；

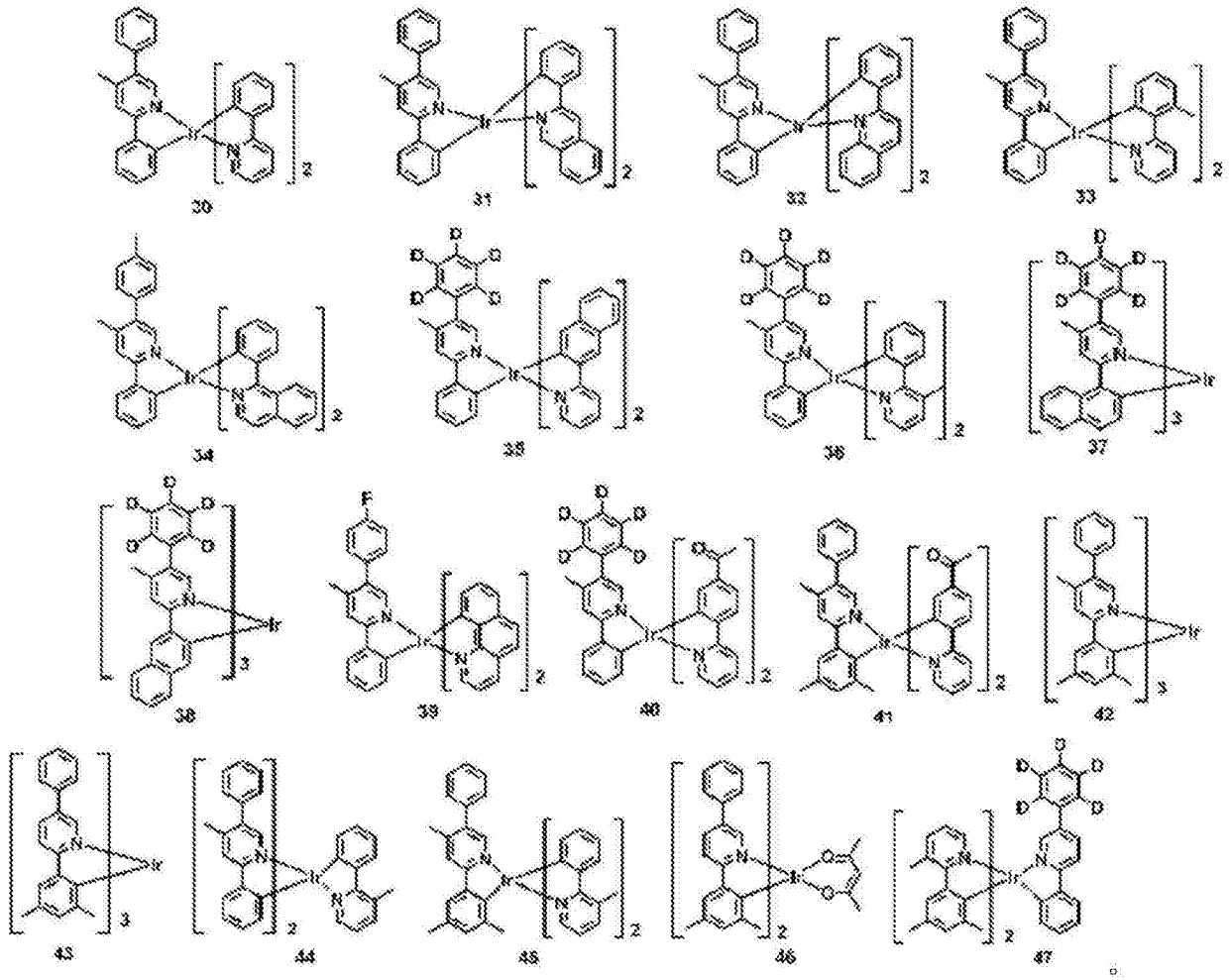
Ar_1 表示取代或未取代的 (C6-C40) 亚芳基以及取代或未取代的 (C3-C40) 杂亚芳基；仅排除当 $e = 0$ 且 A_{15} 至 A_{19} 同时表示 CR_{61} 的情况，

R_{61} 以及 R_{64} 至 R_{66} 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 (C3-C30) 杂芳基、 $NR_{71}R_{72}$ 以及 $R_{79}R_{80}R_{81}Si-$ ，

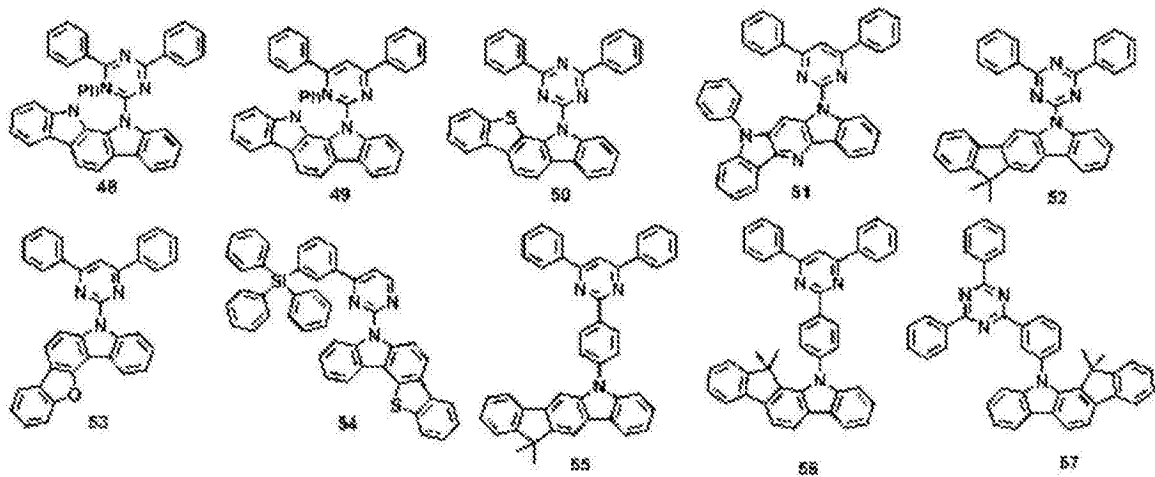
R_{71} 至 R_{72} 独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基， R_{79} 至 R_{81} 独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基或者取代或未取代的 (C6-C30) 芳基，e 表示 0-2 的整数。

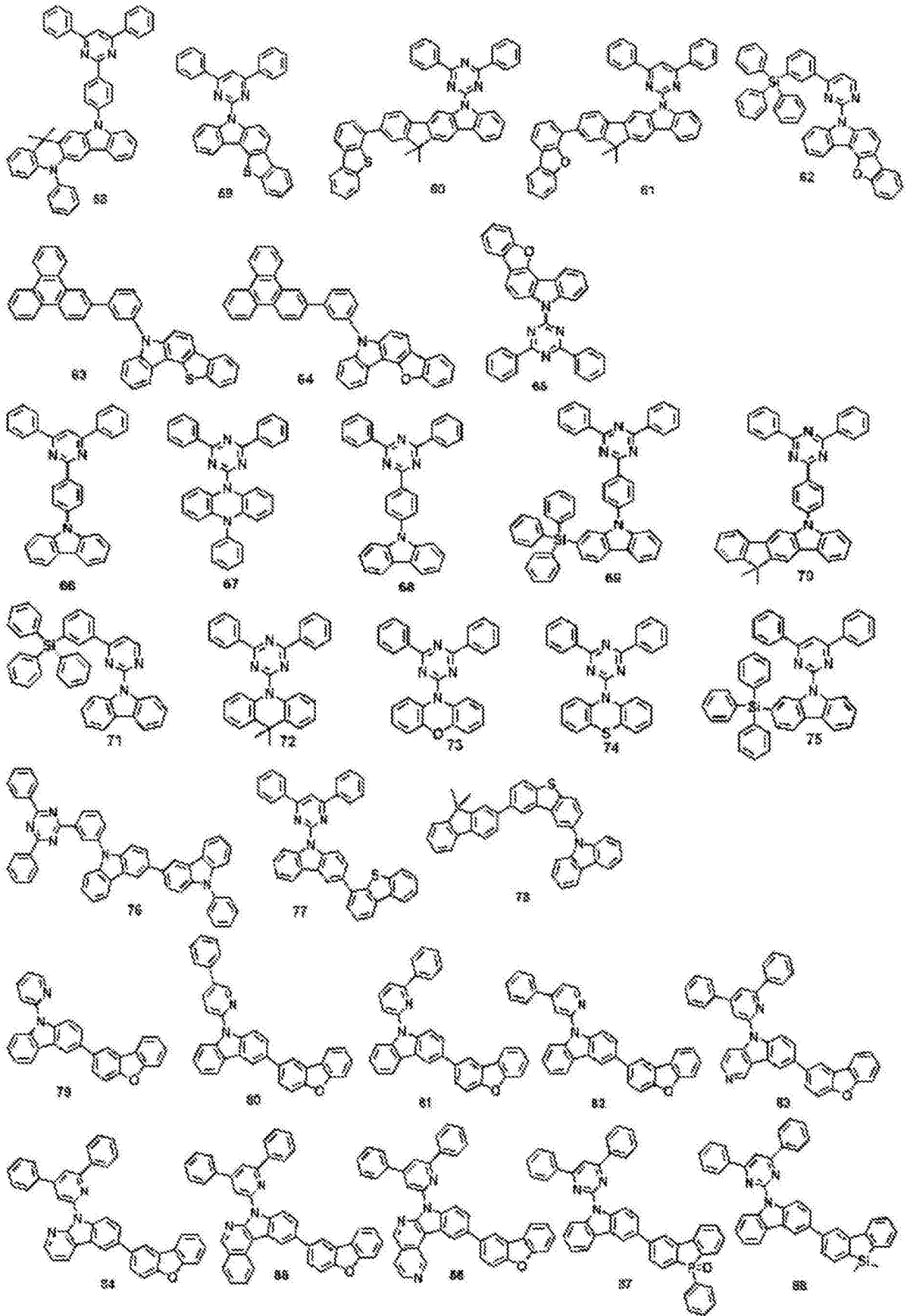
6. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述化学式 6 或 7 选自下述结构：

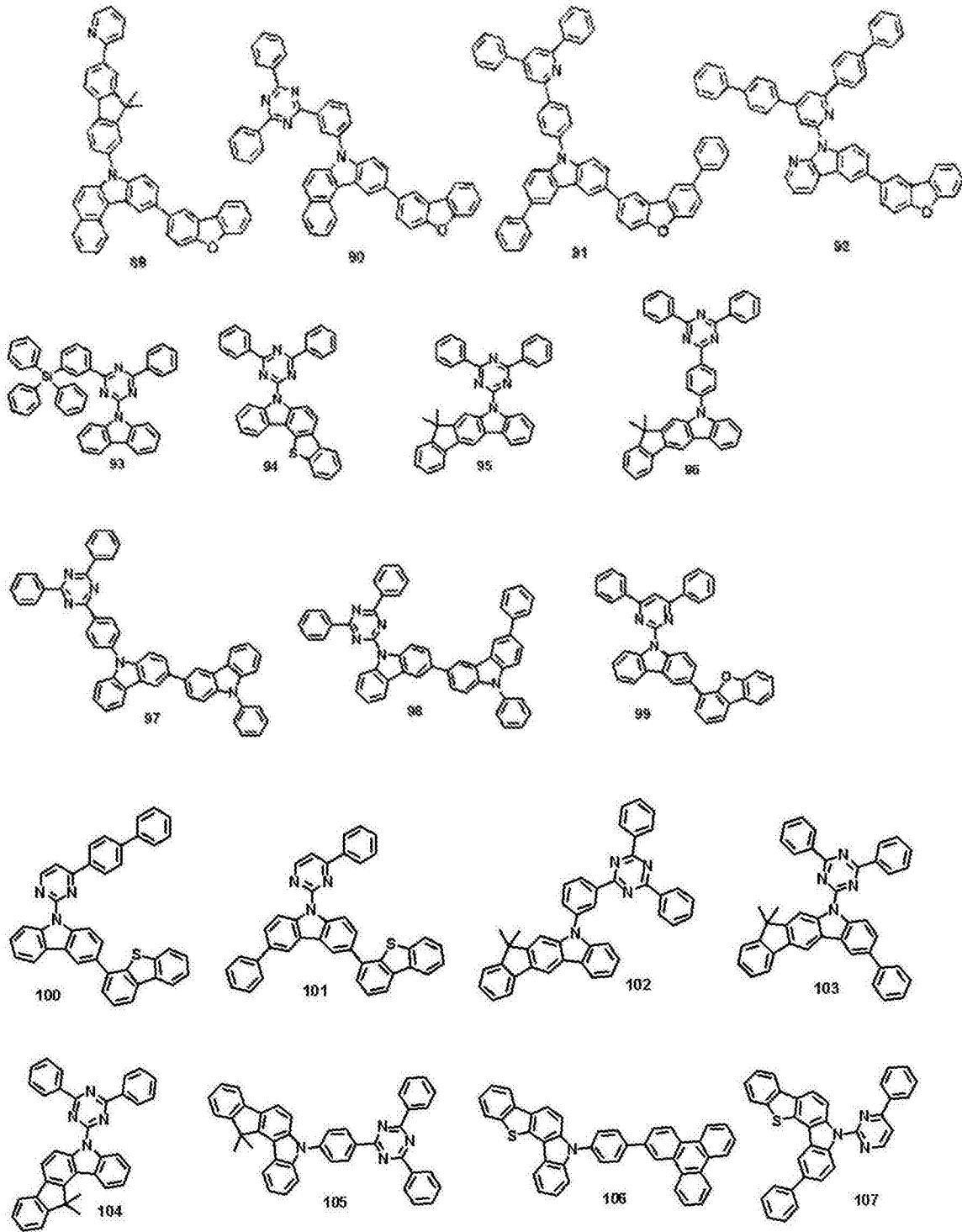




7. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述化学式 2-4 选自下述结构:







8. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机层同时包含电致发光层和电荷产生层。

9. 如权利要求 1 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、绿光或蓝光的有机电致发光层, 以发射白光。

10. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 以电致发光层中基质化合物计, 掺杂剂化合物的掺杂浓度在小于 20 重量% 的范围内。

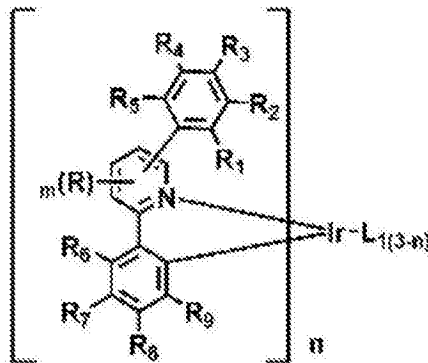
使用电致发光化合物作为发光材料的电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件,更具体地涉及这样一种有机电致发光器件,其中有机层插入基材上的阳极和阴极之间,所述有机层包含电致发光层,所述电致发光层含有如下化学式 1 表示的一种或多种掺杂剂化合物以及如下化学式 2-5 表示的一种或多种基质化合物。

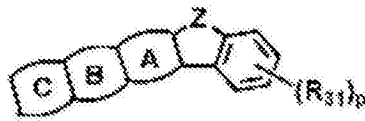
[0002] 化学式 1

[0003]



[0004] 化学式 2

[0005]



[0006] 化学式 3

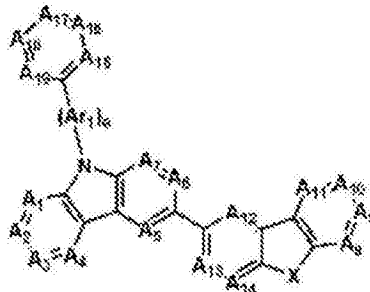
[0007] $(Cz-L_2)_a-M$

[0008] 化学式 4

[0009] $(Cz)_b-L_2-M$

[0010] 化学式 5

[0011]



技术背景

[0012] 在显示器件中,电致发光器件 (EL 器件) 是自发光显示器件,相比于 LCD,具有更宽可视角、优异的对比度和快速响应速度的优势。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材料 [Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

[0013] 在有机 EL 器件中,当电荷注入到电子注入电极(阴极)和空穴注入电极(阳极)之间形成的有机膜时,电子和空穴形成配对,然后湮灭同时发光。有机 EL 器件的优点在于,它可以在挠性透明基材(例如塑料)上形成元件,可在相比等离子体显示平板或无机 EL 显示器低的电压(10V 或更低)下驱动。此外,有机 EL 器件需要较少的功耗并具有优异的色彩。同时,有机 EL 器件展现 3 种颜色,红色、绿色和蓝色,因此它作为下一代的彩色显示器件得到许多人的关注。

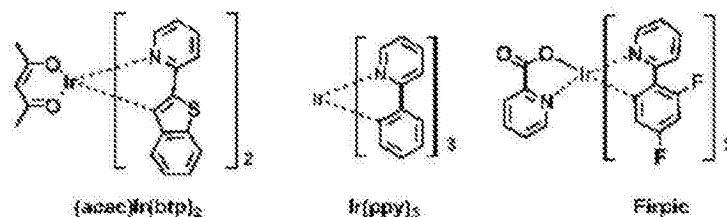
[0014] 可以将有机 EL 器件的有机材料大体分为电致发光材料和电荷传输材料。所述电致发光材料直接涉及电致发光颜色和发光效率,需要以下数种性能,例如固态的高荧光量子产率、电子和空穴的高迁移率、真空沉积时的低降解性以及均匀薄膜的成型性。

[0015] 从功能来说,电致发光材料可以分为基质材料和掺杂剂材料。通常,器件的结构如下,通过用已知具有优异 EL 性能的掺杂剂掺杂基质来形成电致发光层。近年来,发展具有高效率 and 长寿命的有机 EL 器件成为最迫切问题,特别是考虑到中-大尺寸 OLED 面板所需的 EL 性能水平,发展比现有电致发光材料更优异的材料是迫切需求的。为此,起了固态溶剂作用的基质材料以及能量转化元件需要具有高纯度和适当的分子量,以实现真空沉积。此外,由于高玻璃转化温度和高热分解温度,基质材料需要保证高热稳定性,并且由于长寿命性能,基质材料需要保证高电化学稳定性。除此之外,基质材料需要易于形成无定形薄膜,并具有优异的与相邻其他层的材料的粘合强度,使得不会发生层间移动。

[0016] 虽然迄今为止广泛地使用荧光材料作为电致发光材料,起了决定 OLED 发光效率的最重要因素,但是从电致发光机理来看,开发磷光材料是已知理论上能够将发光效率提高最高到 4 倍的最好方法。

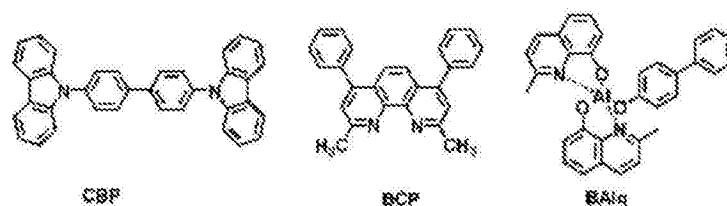
[0017] 迄今为止,已知基于铱(III)络合物的磷光体电致发光材料,(acac)Ir(btp)₂、Ir(ppy)₃ 以及 Firpic 分别作为红色、绿色和蓝色磷光材料。近年来,韩国、日本和欧洲正在对许多磷光材料进行研究,因此预期能发现进一步改进的磷光体材料。

[0018]



[0019] 作为磷光电致发光体的基质材料,CBP 是目前为止最广为人知的,并且已知采用了 CBP 或 BA1q 的空穴阻隔层的高效 OLED。

[0020]



[0021] 现有材料从电致发光性能来看具有优势。但是,由于现有材料的低玻璃转化温度

和较差的热稳定性,当在真空中进行高温沉积过程时它们可能会发生变形。由于 OLED 的功率效率 = (π / 电压) × 电流,所以功率效率与电压成反比。因此,为了降低 OLED 的能耗,需要提升功率效率。相比于使用荧光电致发光材料的 OLED,使用实际磷光电致发光材料的 OLED 的电流效率 (cd/A) 较高。但是,相比于使用荧光材料的 OLED,使用现有材料如 BA1q 或 CBP 作为磷光电致发光材料的基质的 OLED,其驱动电压较高,因此从功效效率 (lm/w) 来看并无巨大优势。

[0022] 技术问题

[0023] 作为本发明人为了解决现有技术的劣势所做努力的结果,可以通过在基材上的阳极和阴极之间插入有机层来实现具有高色彩纯度、高对比度和长寿命性能的有机电致发光器件,所述有机层包含通过特定化合物的组合制造的电致发光层。

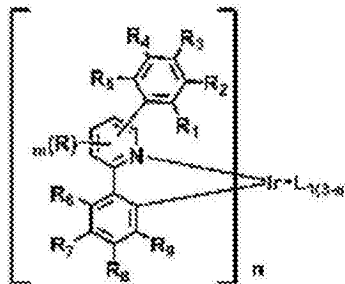
[0024] 本发明的一个目的是提供一种有机电致发光器件,其中在基材上的阳极和阴极之间插入有机层,所述有机层包含电致发光层,所述电致发光层含有一种或多种基质化合物以及一种或多种掺杂剂化合物,从而该有机电致发光器件具有优异的发光效率、高色彩纯度、低驱动电压和长寿命性能。

[0025] 技术方案

[0026] 本发明涉及有机电致发光器件,更具体地涉及这样一种有机电致发光器件,其中有机层插入基材上的阳极和阴极之间,所述有机层包含电致发光层,所述电致发光层含有如下化学式 1 表示的一种或多种掺杂剂化合物以及如下化学式 2-5 表示的一种或多种基质化合物。

[0027] 化学式 1

[0028]



[0029] 其中,

[0030] L_1 表示有机配体;

[0031] R表示氢、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C1-C30)烷氧基、取代或未取代的(C6-C30)芳基或者取代或未取代的(C3-C30)杂芳基;

[0032] R_1 至 R_5 独立地表示氢、氘、卤素、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、氰基、硝基、 $BR_{11}R_{12}$ 、 $PR_{13}R_{14}$ 、 $P(=O)R_{15}R_{16}$ 、 $R_{17}R_{18}R_{19}Si-$ 或者取代或未取代的(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基;

[0033] R_6 至 R_9 表示氢、氘、卤素、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C1-C30)芳基、取代或未取代的(C5-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、氰基、硝基、 $BR_{11}R_{12}$ 、 $PR_{13}R_{14}$ 、 $P(=O)R_{15}R_{16}$ 、 $R_{17}R_{18}R_{19}Si-$ 、 $NR_{20}R_{21}$ 、 $R_{22}Y-$ 、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(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基,或者它们与相邻取代基连接形成稠环;

[0034] R_{11} 至 R_{22} 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 (C3-C30) 杂芳基；

[0035] Y 表示 S 或者 O；

[0036] n 和 m 独立地表示 1-3 的整数；

[0037] 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。

[0038] 化学式 2

[0039]



[0040] 其中，

[0041] Z 表示 -O-、-S-、-C($R_{41}R_{42}$)-、-Si($R_{43}R_{44}$)- 或者 -N(R_{45})-；

[0042] 环 A 和环 C 独立地表示 ；

[0043] 环 B 表示 ；

[0044] Y_{11} 至 Y_{12} 独立地表示 C 和 N；

[0045] Y_{13} 至 Y_{14} 独立地表示化学键、-O-、-S-、-C($R_{41}R_{42}$)-、-Si($R_{43}R_{44}$)- 或者 -N(R_{45})-；仅排除 Y_{13} 和 Y_{14} 同时表示化学键的情况；

[0046] 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 (C3-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) 烷基甲硅烷基基团、取代或未取代的 (C1-C30) 芳基甲硅烷基基团、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基基团、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；

[0047] 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 (C3-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基，或者它们与相邻取代基连接以形成环；

[0048] p 和 q 独立地表示 0-4 的整数；

[0049] 当 p 或 q 表示大于 2 的整数时， R_{31} 和 R_{32} 可以分别相同或不同，并且它们可以与相邻取代基连接成环；以及

[0050] 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。

[0051] 化学式 3

[0052] $(Cz-L_2)_a-M$

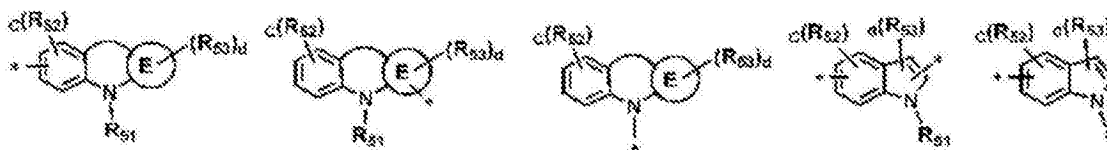
[0053] 化学式 4

[0054] $(Cz)_b-L_2-M$

[0055] 其中,

[0056] Cz 选自以下结构:

[0057]



[0058] 环 E 表示 (C6-C30) 环烷基、(C6-C30) 芳基或者 (C5-C30) 杂芳基;

[0059] R_{51} 至 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 (C3-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、 $BR_{11}R_{12}$ 、 $PR_{13}R_{14}$ 、 $P(=O)R_{15}R_{16}$ 、 $R_{17}R_{18}R_{19}Si-$ 、 $NR_{20}R_{21}$ 、 $-YR_{22}$ ，或者它们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可以被选自氮、氧、硫的一个或多个杂原子取代;以及

[0060] 每个 R_{52} 或 R_{53} 可以相互相同或不同;

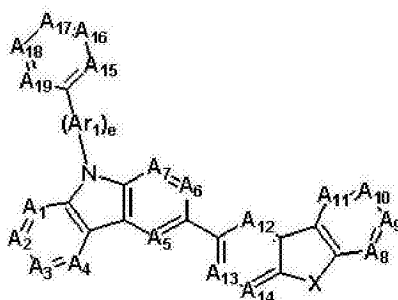
[0061] L_2 表示化学键、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C5-C30) 杂芳基;

[0062] M 表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或者取代或未取代的 (C5-C30) 杂芳基;

[0063] a 至 d 独立地表示 0-4 的整数。

[0064] 化学式 5

[0065]



[0066] 其中,

[0067] A_1 到 A_{19} 独立地表示 CR_{61} 或 N;

[0068] X 表示 $-C(R_{62}R_{63})-$ 、 $-N(R_{64})-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-Si(R_{65})(R_{66})-$ 、 $-P(R_{67})-$ 、 $-P(=O)(R_{68})-$ 或者 $-B(R_{69})-$;

[0069] Ar_1 表示取代或未取代的 (C6-C40) 亚芳基或者取代或未取代的 (C3-C40) 杂亚芳基;仅排除当 $e = 0$ 且 A_{15} 至 A_{19} 同时是 CR_{61} 的情况,

[0070] R_{61} 至 R_{69} 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) 环烷基稠环的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C3-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、与一个或多个芳环稠合的取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、氰基、三氟甲基、 $\text{NR}_{71}\text{R}_{72}$ 、 $\text{BR}_{73}\text{R}_{74}$ 、 $\text{PR}_{75}\text{R}_{76}$ 、 $\text{P}(=\text{O})\text{R}_{77}\text{R}_{78}$ 、 $\text{R}_{79}\text{R}_{80}\text{R}_{81}\text{Si}-$ 、 $\text{R}_{82}\text{Y}_{21}-$ 、 $\text{R}_{83}\text{C}(=\text{O})-$ 、 $\text{R}_{84}\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、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、单环或多环芳环或者杂芳环;

[0071] 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;

[0072] R_{71} 至 R_{78} 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 (C3-C30) 杂芳基;

[0073] R_{79} 至 R_{81} 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,

[0074] Y_{21} 表示 S 或 O,

[0075] R_{82} 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,

[0076] R_{83} 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,

[0077] R_{84} 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, 以及

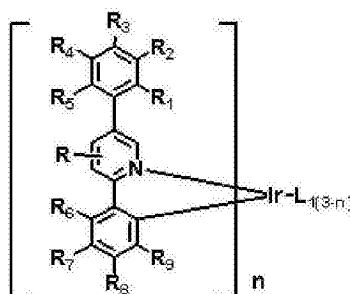
[0078] e 表示 0 或 2 的整数。

[0079] 本发明的有机电致发光器件具有基质-掺杂剂能量传输机制, 因此基于改进的电子密度分布展现出某些高效电致发光性能。此外, 本发明的有机电致发光器件可以克服低起始效率, 短运行寿命性能等, 实现各种颜色的高效和长寿命的高性能电致发光性能。

[0080] 在本发明的有机电致发光器件中, 包含化学式 1 表示的化合物作为掺杂剂, 所述掺杂剂可包含化学式 6 和 7 表示的化合物, 包含化学式 2 表示的化合物作为基质, 所述基质可包含化学式 8-13 表示的化合物, 如上化学式 3-4 中的 Cz 可包含以下结构, 但不限于此。

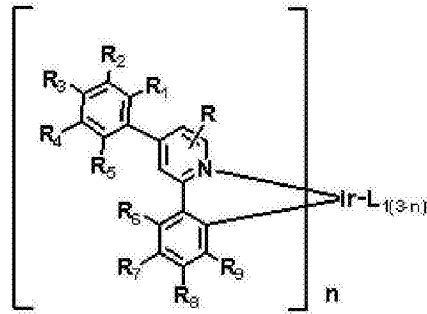
[0081] 化学式 6

[0082]



[0083] 化学式 7

[0084]



[0085] 其中,

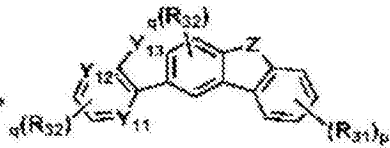
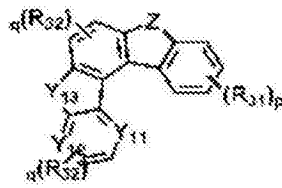
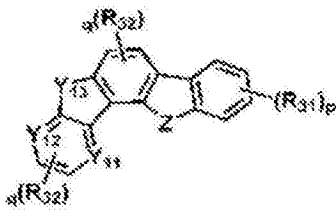
[0086] R、R₁-R₉、L₁和 n 的定义与化学式 1 相同。

[0087] 化学式 8、

化学式 9、

化学式 10

[0088]

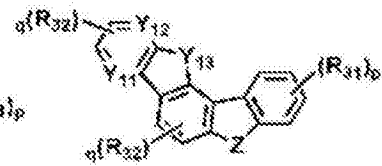
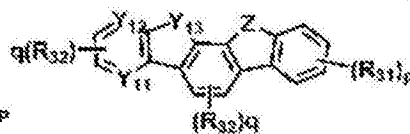
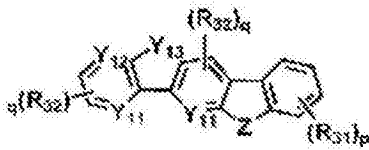


[0089] 化学式 11、

化学式 12、

化学式 13

[0090]

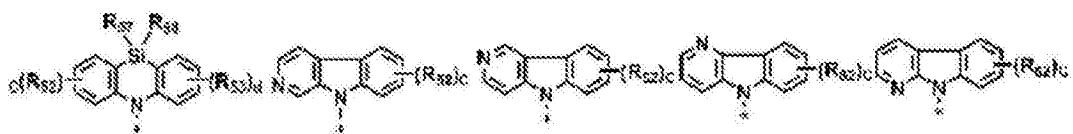
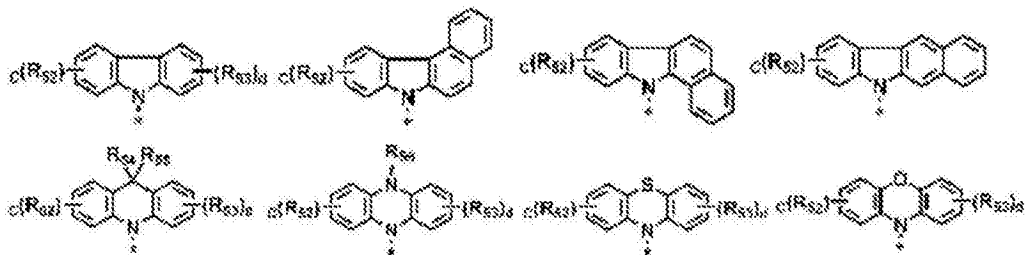


[0091] 其中,

[0092] R₃₁、R₃₂、Y₁₁至 Y₁₃、Z、p 和 q 的定义与化学式 2 相同,

[0093] 其中化学式 3-4 中的 Cz 选自以下结构:

[0094]



[0095] 其中,

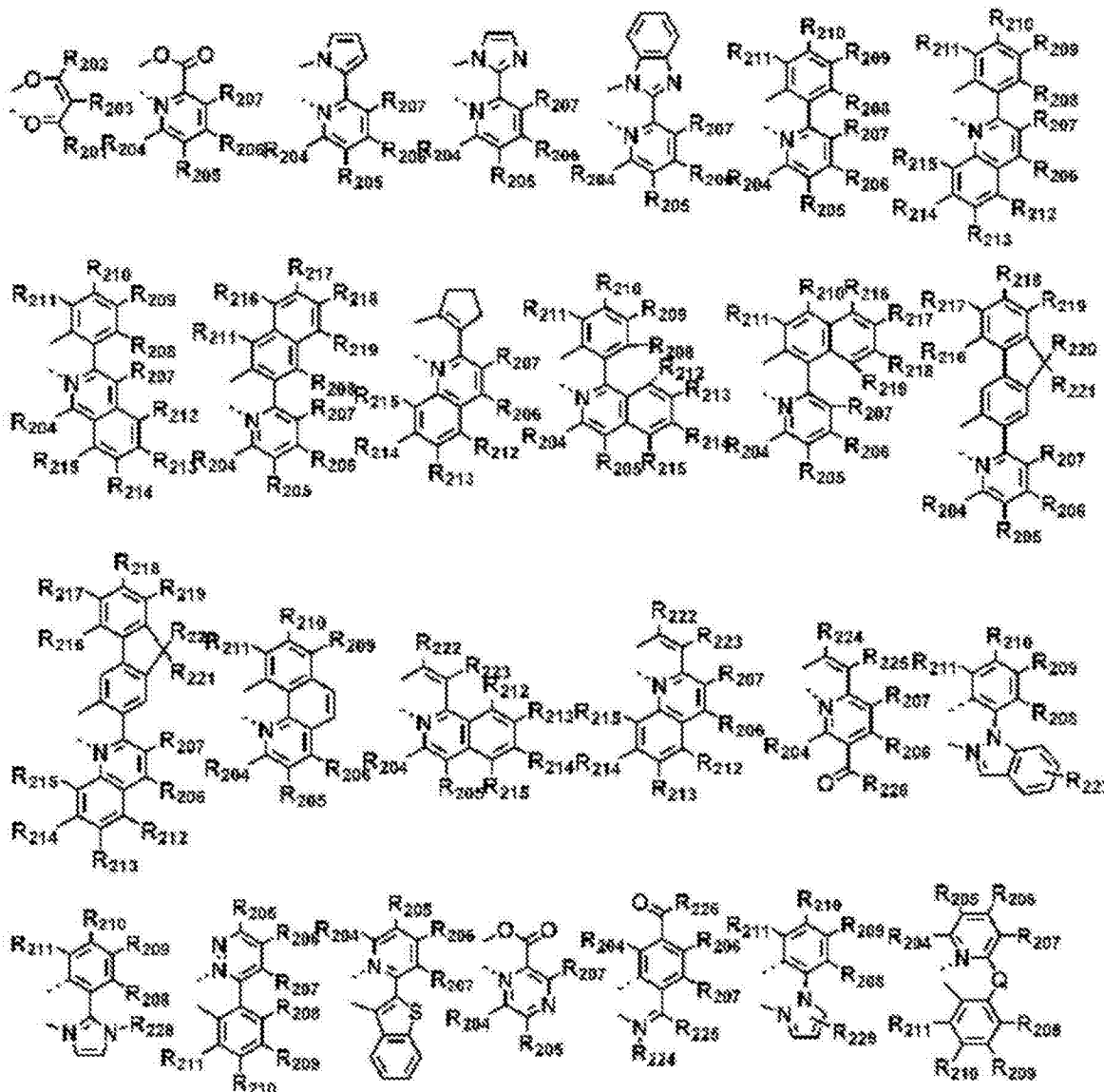
[0096] R₅₂、R₅₃、c 和 d 的定义与化学式 3-4 相同;以及

[0097] R₅₄至 R₅₈独立地表示卤素、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 (C3-C30) 杂芳基或呋唑基。

[0098] 此外, 化学式 1 中表示的 L_1 可选自以下结构, 但不限于此:

[0099]



[0100] 其中,

[0101] 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;


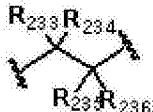

[0102] R_{204} 至 R_{219} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的单-(C1-C30) 烷基氨基或者取代或未取代的二-(C1-C30) 烷基氨基、取代或未取代的单-(C6-C30) 芳基氨基或者取代或未取代的二-(C6-C30) 芳基氨基、 SF_5 、取代或未取代的三(C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的二(C1-C30) 烷基(C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的三(C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基或者卤素;

[0103] 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;

[0104] R_{224} 和 R_{225} 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, 或者 R_{224} 和 R_{225} 通过有或没有稠环的 (C3-C12) 亚烷基或有或者没有稠环的 (C3-C12) 亚烯基连接形成脂环、单环或多环芳环;

[0105] 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 (C5-C30) 杂芳基或卤素;

[0106] 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;

[0107] Q 表示  或者  以及  ,

[0108] 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 (C5-C30) 环烷基, 或者它们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。

[0109] 本文所用术语取代包括“烷基”、“烷氧基”, 此外“烷基”部分可包括直链和支链部分, 并且“环烷基”可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, 可包括适当的 4 个至 7 个环原子、优选为 5 个或 6 个环原子的单环或稠环, 甚至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 (perylene)、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。所述菲基包括 1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基和 9- 菲基, 所述并四苯基包括 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- 基基团、对 - 三联苯基 -3- 基基团、对 - 三联苯基 -2- 基基团、间 - 三联苯基 -4- 基基团、间 - 三联苯基 -3- 基基团和间 - 三联苯基 -2- 基基团。

[0110] 所述茛基包括 1- 茛基、2- 茛基、3- 茛基、4- 茛基和 9- 茛基。本文所用术语“杂芳基”表示包含 1-4 个选自 B、N、O、S、P (= O)、Si 和 P 的杂原子作为芳环骨架原子、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形式。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形成例如 N- 氧化物或季铵盐。它们具体例子包括但并不限于, 单环杂芳基例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、噁唑基、噁二唑基、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; 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、苯并噁唑基、噁唑基、异噁唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、喹啉基、喹啉基、喹啉基 (cinnolinyl)、喹啉基、喹啉基 (quinoxalinylyl)、喹啉基、菲啶基 (phenanthridinylyl)、苯并间二氧杂环戊烯基

(benzodioxolyl)、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；吡啶基包括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。本文所用术语“(C1-C30)烷基”可包括(C1-C20)烷基或者(C1-C10)烷基，术语“(C6-C30)芳基”可包括(C6-C20)芳基或者(C6-C12)芳基。术语“(C3-C30)杂芳基”可包括(C3-C20)杂芳基或(C3-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”可包括(C2-C20)烯基或炔基或者(C2-C10)烯基或炔基。

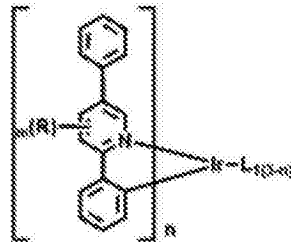
[0111] 本文所用表述“取代或未取代的”中的表述“取代”指的是被未取代的取代基进一步取代。本文中，进一步取代R₁至R₉、R₁₁至R₁₂、R₃₁至R₃₂、R₄₁至R₄₅、R₅₁至R₅₃、R₆₁至R₆₉、R₇₁至R₈₄、L₂、M和A₁的取代基独立地选自下组中的一个或多个：氘、卤素、被卤素取代或未取代的(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、被(C6-C30)芳基取代或未取代的(C3-C30)杂芳基、

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、 $R_{91}R_{92}R_{93}Si-$ 、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、氰基、咪唑基、 $NR_{94}R_{95}$ 、 $BR_{96}R_{97}$ 、 $PR_{98}R_{99}$ 、 $P(=O)R_{100}R_{101}$ 、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基、 $R_{102}S-$ 、 $R_{103}O-$ 、 $R_{104}C(=O)-$ 、 $R_{105}C(=O)O-$ 、羧基、硝基或羟基； R_{91} 至 R_{103} 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(C3-C30)杂芳基或者取代或未取代的5-元至7-元杂环烷基，或者它们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相连接以形成脂环、单环或多环芳环，所形成的脂环、单环或多环芳环的碳原子可被一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子取代； R_{104} 和 R_{105} 表示(C1-C30)烷基、(C1-C30)烷氧基、(C6-C30)芳基或者(C6-C30)芳氧基。

[0112] 特别地，证实当选择化学式 14 的化合物作为掺杂剂，选择化学式 8 和 10、化学式 11-12 以及化学式 3-5 的化合物作为基质时，显示出更高效的发光性能，得到高效和长寿命性能的高性能有机电致发光器件。

[0113] 化学式 14

[0114]

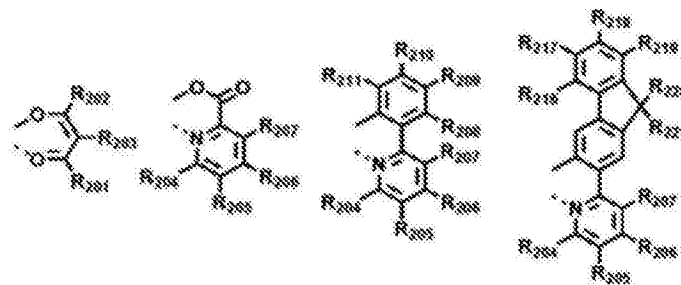


[0115] 其中，

[0116] R 表示取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C6-C30)芳基；

[0117] L_1 选自下述结构：

[0118]



[0119] 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；

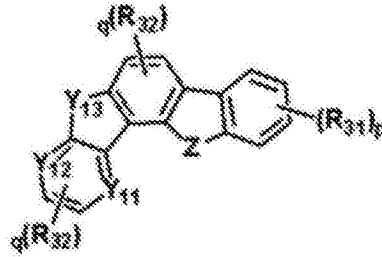
[0120] R_{204} 至 R_{219} 独立地表示氢、氘、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C6-C30)芳基、 SF_5 、取代或未取代的三(C1-C30)烷基甲硅烷基、取代或未取代的二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基甲硅烷基、取代或未取代的三(C6-C30)芳基甲硅烷基、氰基或卤素；

[0121] R_{220} 至 R_{221} 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；以及

[0122] n 和 m 独立地表示 1-3 的整数。

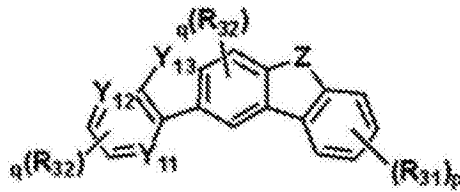
[0123] 化学式 8

[0124]



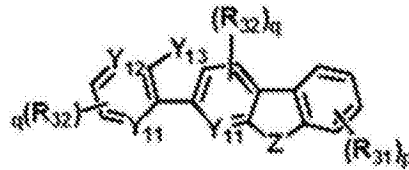
[0125] 化学式 10

[0126]



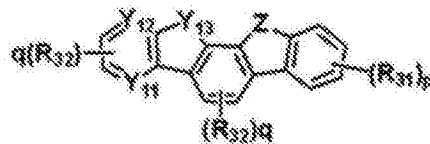
[0127] 化学式 11

[0128]



[0129] 化学式 12

[0130]



[0131] 其中，

[0132] Z 表示 -O-、-S-、-C(R₄₁R₄₂)-、-N(R₄₅)-；

[0133] Y₁₁至 Y₁₂表示 C；

[0134] Y₁₃表示 -N(R₄₅)-；

[0135] R₃₁和 R₃₂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 (C3-C30) 杂芳基、取代的 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 芳基甲硅烷基以及取代或未取代的 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基；

[0136] R₄₁至 R₄₂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) 芳基以及取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基，

[0137] R₄₅表示未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基以及取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基，

[0138] p 和 q 独立地表示 0-4 的整数；当 p 或 q 表示大于 2 的整数时，R₃₁和 R₃₂可以分别

相互相同或不同。

[0139] 化学式 3

[0140] $(Cz-L_2)_a-M$

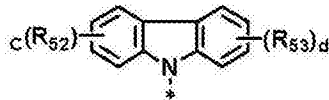
[0141] 化学式 4

[0142] $(Cz)_b-L_2-M$

[0143] 其中，

[0144] Cz 具有如下结构：

[0145]



[0146] R_{52} 至 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(C3-C30)杂芳基、 $R_{17}R_{18}R_{19}Si-$ ； R_{17} 至 R_{19} 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；每一个 R_{52} 或 R_{53} 可以相互相同或不同；

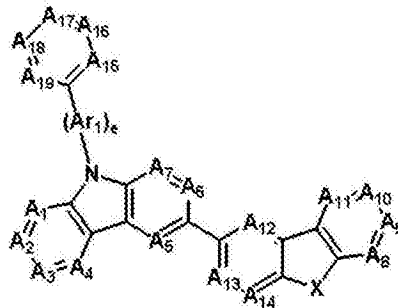
[0147] L_2 表示化学键、取代或未取代的(C6-C30)亚芳基以及取代或未取代的(C5-C30)杂亚芳基；

[0148] M表示取代或未取代的(C6-C30)芳基以及取代或未取代的(C5-C30)杂芳基；

[0149] a至d独立地表示0-4的整数。

[0150] 化学式 5

[0151]



[0152] 其中，

[0153] A_1 至 A_{14} 表示 CR_{61} ；

[0154] A_{15} 至 A_{19} 独立地表示 CR_{61} 或N，

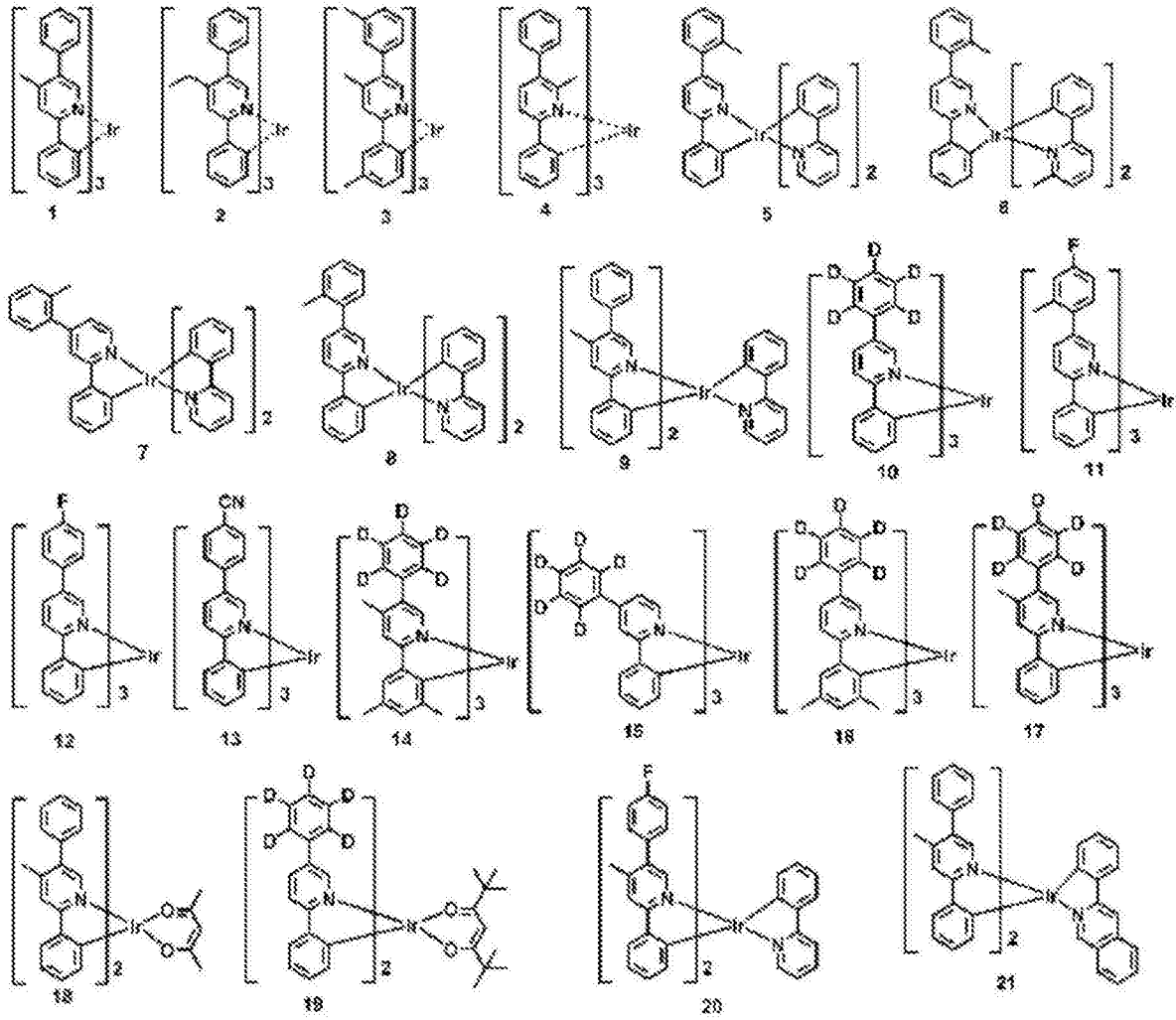
[0155] X表示 $-N(R_{64})-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 和 $-Si(R_{65})(R_{66})-$ ；

[0156] Ar_1 表示取代或未取代的(C6-C40)亚芳基以及取代或未取代的(C3-C40)杂亚芳基；仅排除当 $e = 0$ 且 A_{15} 至 A_{19} 同时表示 CR_{61} 的情况，

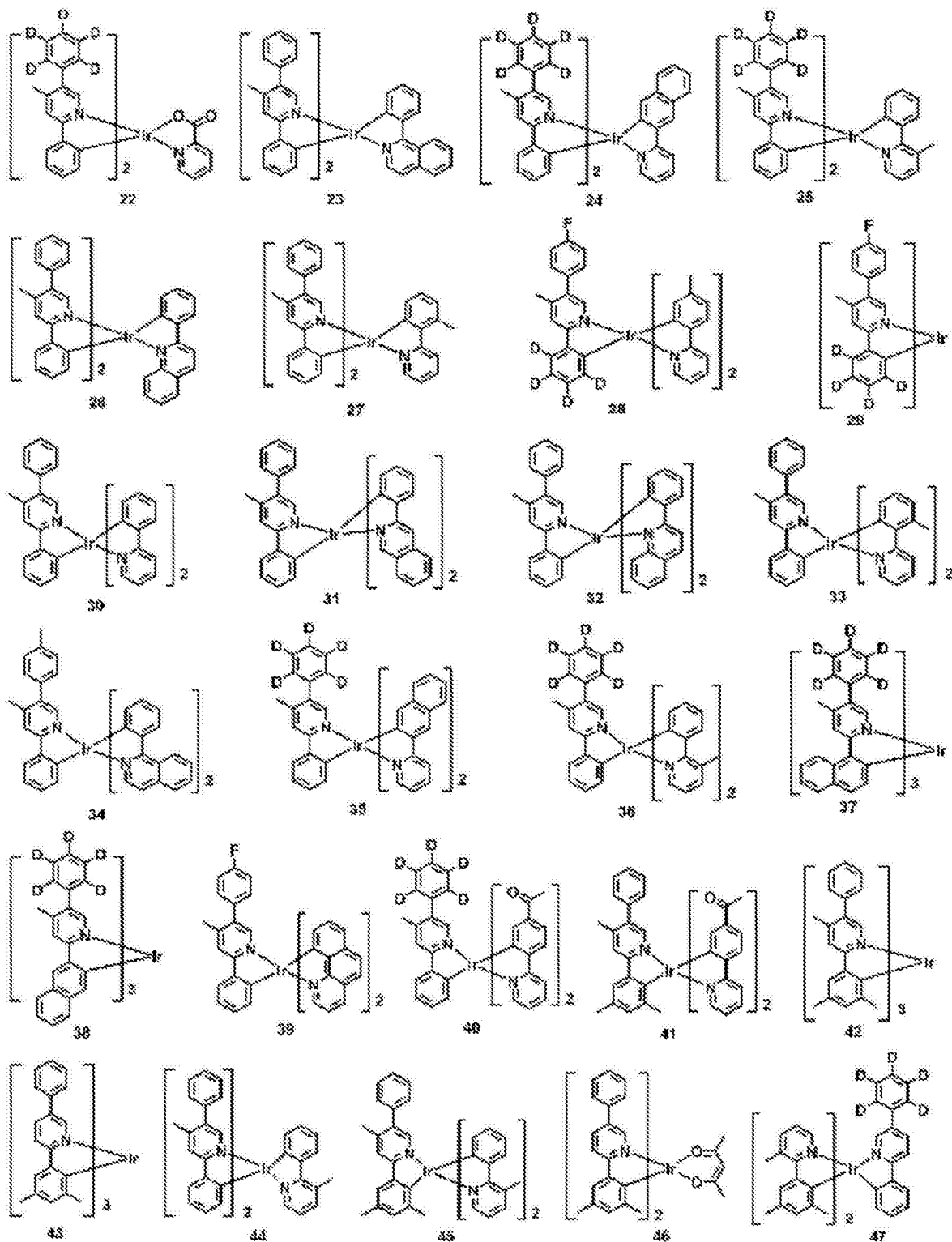
[0157] R_{61} 以及 R_{64} 至 R_{66} 独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C6-C30)芳基、取代或未取代的(C3-C30)杂芳基、 $NR_{71}R_{72}$ 以及 $R_{79}R_{80}R_{81}Si-$ ，

[0158] R_{71} 至 R_{72} 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(C3-C30)杂芳基， R_{79} 至 R_{81} 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，e表示0-2的整数。化学式1的有机电致发光化合物的可例举为以下化合物，但是它们并不对本发明构成限制。

[0159]

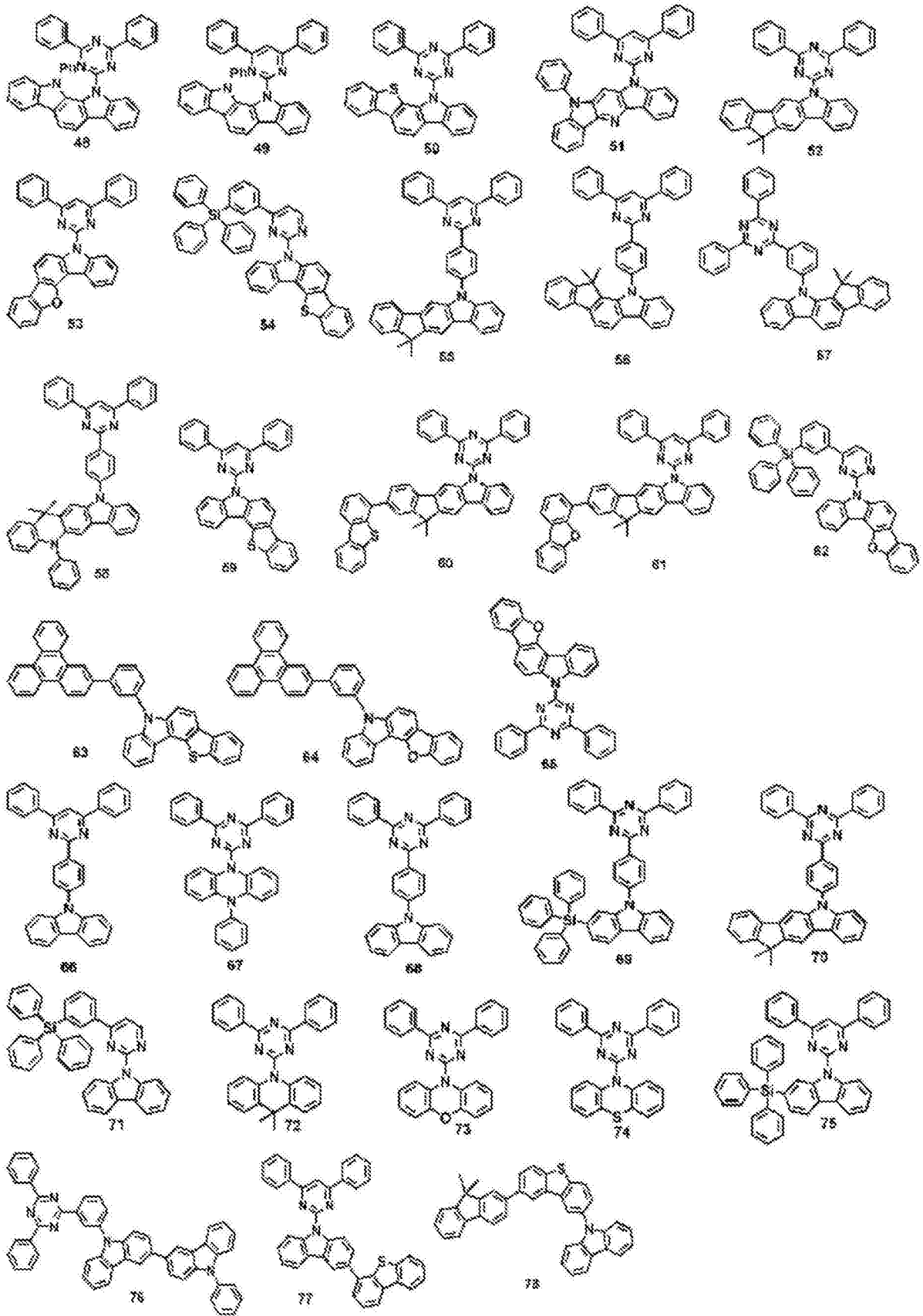


[0160]

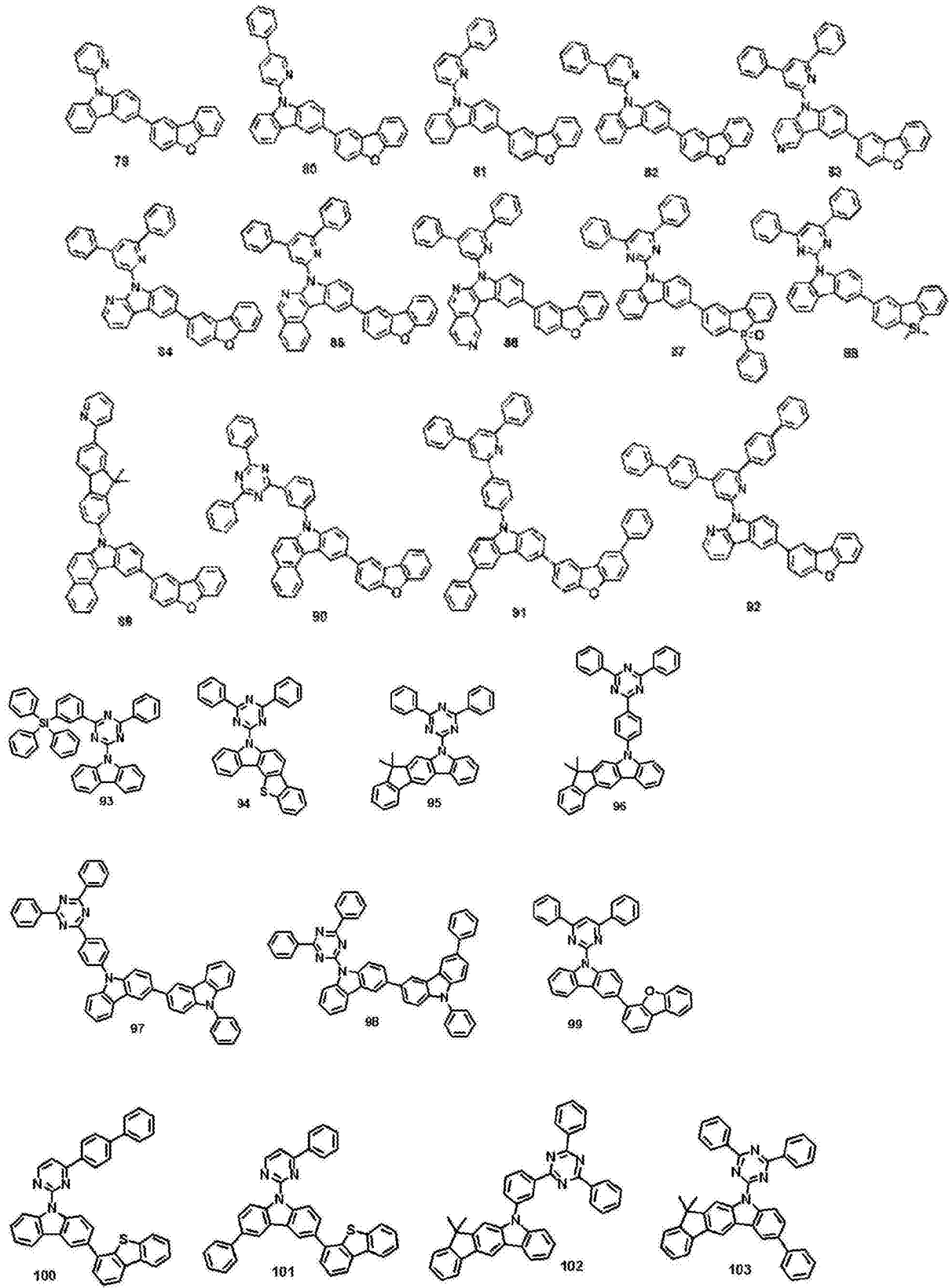


[0161] 化学式 2-5 的有机电致发光化合物的可列举为以下化合物,但是它们并不对本发明构成限制。

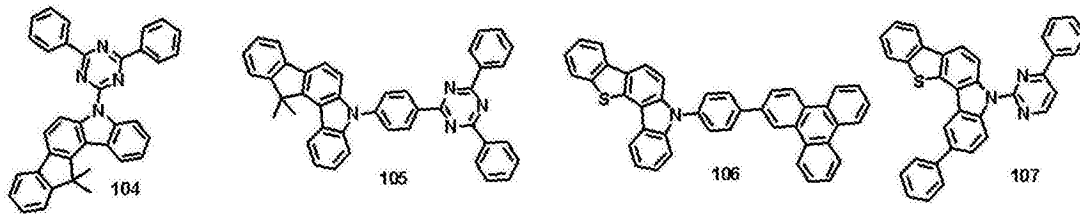
[0162]



[0163]



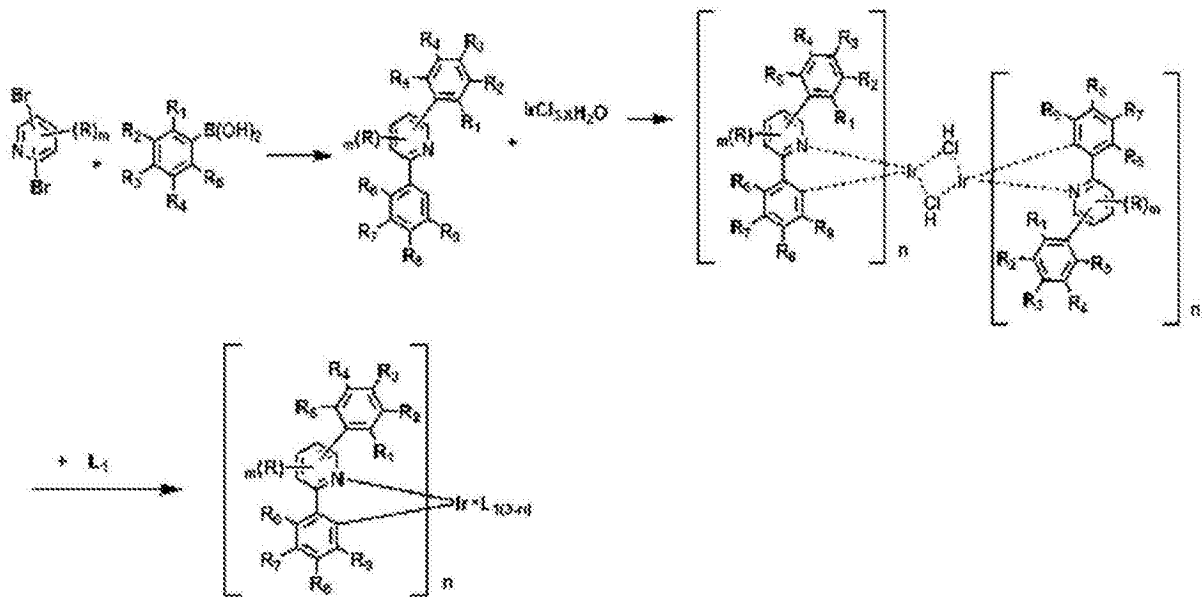
[0164]



[0165] 可以如方案 1 所示制备化学式 1 的化合物。以下制备方法并不旨在限制化学式 1 的有机电致发光化合物的制备方法，以下制备方法的改进对于本领域技术人员是显而易见的。

[0166] [方案 1]

[0167]



[0168] 在方案 1 中， L_1 、 R 、 R_1 - R_9 、 n 和 m 的定义与化学式 1 相同。

[0169] 电致发光层指的是发生电致发光的层。它可以是单层或者两层或更多层堆叠在一起的多层。在本发明中使用掺杂剂和基质组合的情况下，可以证实发光效率有了明显的提升。

[0170] 此外，以电致发光层中基质化合物计，掺杂剂化合物的掺杂浓度在小于 20 重量% 的范围内。

[0171] 在本发明的有机电致发光器件中，除了化学式 1-4 的有机电致发光化合物以外，所述有机层还可包含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。所述有机层可包含电致发光层和电荷产生层。

[0172] 在本发明的有机电子器件中，有机层可包含化学式 1-4 的有机电致发光化合物，同时包含一种或多种选自芳胺基化合物和苯乙烯基芳胺基化合物的化合物。所述芳胺基化合物或苯乙烯基芳胺基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。化学式 2-4 的有机电致发光化合物的具体例子参见韩国专利申请第 10-2009-0027221 号、第 10-2009-0027256 号、第 10-2009-0037519 号、第 10-2009-0062882 号、第 10-2009-0067370 号、第 10-2009-0073260 号、第 10-2009-0123174

号、第 10-2010-0007866 号或者第 10-2010-0040384 号,但不限于此。

[0173] 此外,除了同时是有机电致发光化合物的情况外,所述有机层还可包含一层或多层含有红色、绿色或蓝色电致发光化合物,从而制造发射白光的有机电致发光器件。发射红光、绿光或蓝光的化合物的例子参见韩国专利申请第 10-2008-0123276、10-2008-0107606 或 10-2008-0118428 号,但不限于此。

[0174] 在本发明的有机电致发光器件中,优选将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”)设置在电极对的至少一侧的内表面上。具体地,优选将硅和铝金属的硫属化物(包括氧化物)层设置在电致发光介质层的阳极表面上,将金属卤化物层或金属氧化物层设置在电致发光介质层的阴极表面上。这能够得到驱动稳定性。硫属化物的例子可以包括 SiO_x ($1 \leq X \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq X \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等,金属卤化物的例子可以包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等,金属氧化物的例子可以包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0175] 在本发明的有机电致发光器件中,还优选在所制备的电极对中的至少一个的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。因此,电子传输化合物被还原成阴离子,这有助于将电子从混合区注入或传输到电致发光介质中。此外,空穴传输化合物被氧化形成阳离子,这有助于将空穴从混合区注入或传输到电致发光介质中。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,还原性掺杂剂层可用作电荷产生层,以制造具有两层或更多层电致发光层的白色有机电致发光器件。

[0176] 有益的效果

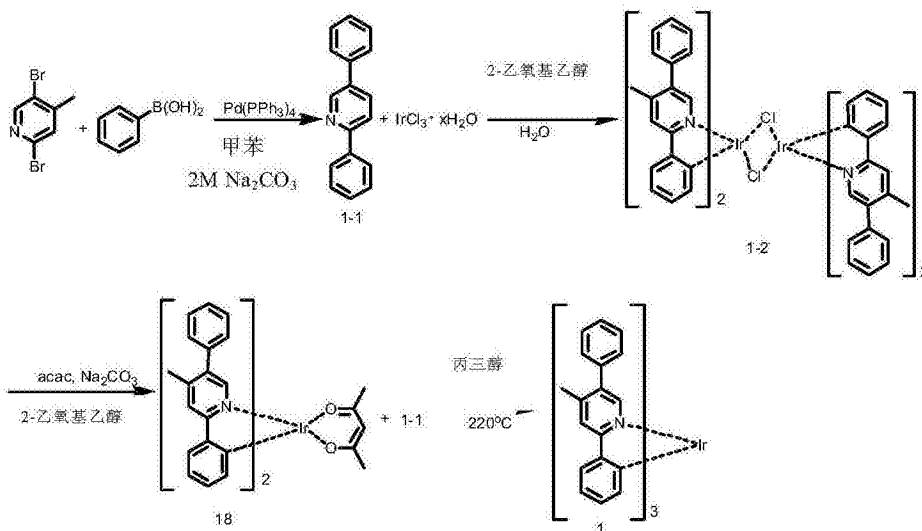
[0177] 如上所述,相比于使用现有电致发光材料的器件,使用本发明的特定掺杂剂-基质有机电致发光化合物的有机电致发光器件具有较低驱动电压下更好的发光效率和更长使用寿命。认为掺杂剂和基质的特定组合具有比较合适的能量水平以具有优异的发光效率和长使用寿命。

[0178] 本发明的实施方式

[0179] 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。

[0180] [制备例 1] 制备化合物 1

[0181]



[0182] 化合物 1-1 的制备

[0183] 在存在氮气的情况下,将 2,5-二溴-4-甲基吡啶 30g(120mmol)、苯基硼酸 44g(359mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 8.3g(7.17mmol) 溶于 400mL 甲苯、200mL 乙醇和 300mL 2M 的 Na_2CO_3 中,然后 120°C 回流搅拌。反应完成 2 小时后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 1-1(15.3g,61mmol)。

[0184] 化合物 1-2 的制备

[0185] 将化合物 1-2 20.1g(82mmol)、氯化铱 (IrCl_3) 11g(37mmol)、2-乙氧基乙醇 450mL 以及蒸馏水 150mL 放入反应器中,然后回流搅拌 24 小时。反应完成之后,将所得物质冷却到室温,过滤沉淀的固体物。然后用水和甲烷清洗得到的固体,并用己烷重结晶,从而得到化合物 1-2,17g(12mmol)。

[0186] 化合物 18 的制备

[0187] 将化合物 1-2 17g(12mmol)、 Na_2CO_3 7.6g(71mmol) 和 2,4-戊二酮 3.7ml(37mmol) 溶于 200mL 2-乙氧基乙醇中,然后回流搅拌 5 小时。反应完成之后,将所得物质冷却到室温,过滤沉淀固体物。使用硅胶柱层析对得到的固体进行分离并重结晶,从而得到黄色晶体化合物 18,13g(17mmol)。

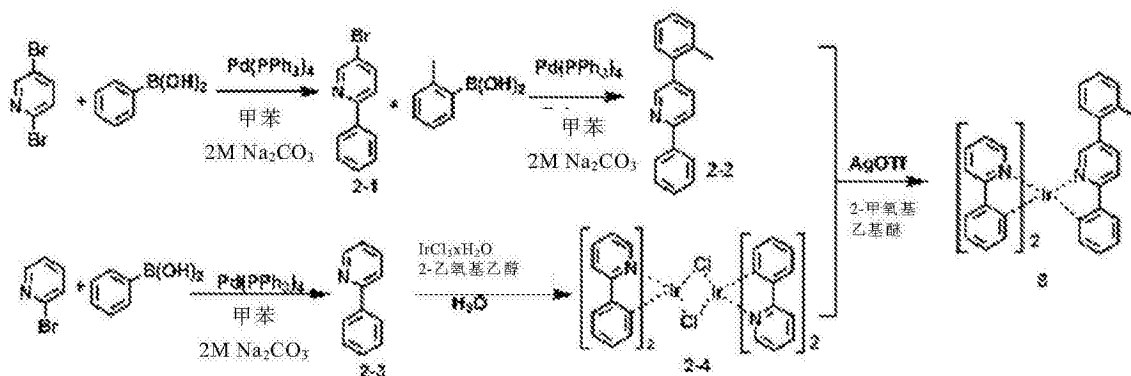
[0188] 化合物 1 的制备

[0189] 将化合物 18 8g(10.2mmol)、化合物 1-1 5g(20mmol) 以及 100mL 丙三醇在 220°C 回流搅拌 12 小时,然后冷却至室温。用水和甲醇清洗所得到的混合物,然后溶于二氯甲烷,之后使用硅胶柱层析进行分离,从而得到铱络合化合物的黄色晶体,化合物 1,6g(7mmol)。

[0190] MS/FAB 实测值 926, 计算值 925.15

[0191] [制备例 2] 制备化合物 8

[0192]



[0193] 化合物 2-1 的制备

[0194] 以用于化合物 1-1 的制备例 1 的制备方法相同的方式处理 2,5-二溴吡啶 5g (21mmol), 从而得到化合物 2-1, 4g (17mmol)。

[0195] 化合物 2-2 的制备

[0196] 在存在氮气的情况下, 将化合物 2-1 4g (17mmol)、邻甲苯基硼酸 2.8g (20mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1g (0.9mmol) 溶于 80mL 甲苯、40mL 乙醇和 40mL 2M 的 Na_2CO_3 中, 然后 120℃ 回流搅拌。反应完成 2 小时后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 2-2 (4g, 15mmol)。

[0197] 化合物 2-3 的制备

[0198] 以用于化合物 1-1 的制备例 1 的制备方法相同的方式处理 2-溴吡啶 5g (21mmol), 从而得到化合物 2-3, 4g (17mmol)。

[0199] 化合物 2-4 的制备

[0200] 加入化合物 2-3 4g (15mmol)、氯化铱 (IrCl_3) 2g (6.8mmol)、2-乙氧基乙醇 90mL 以及蒸馏水 30mL, 回流搅拌 24 小时。反应完成之后, 将所得物质冷却到室温, 过滤沉淀的固体物。然后用水和甲烷清洗得到的固体, 并用己烷重结晶, 从而得到化合物 2-4, 3g (2mmol)。

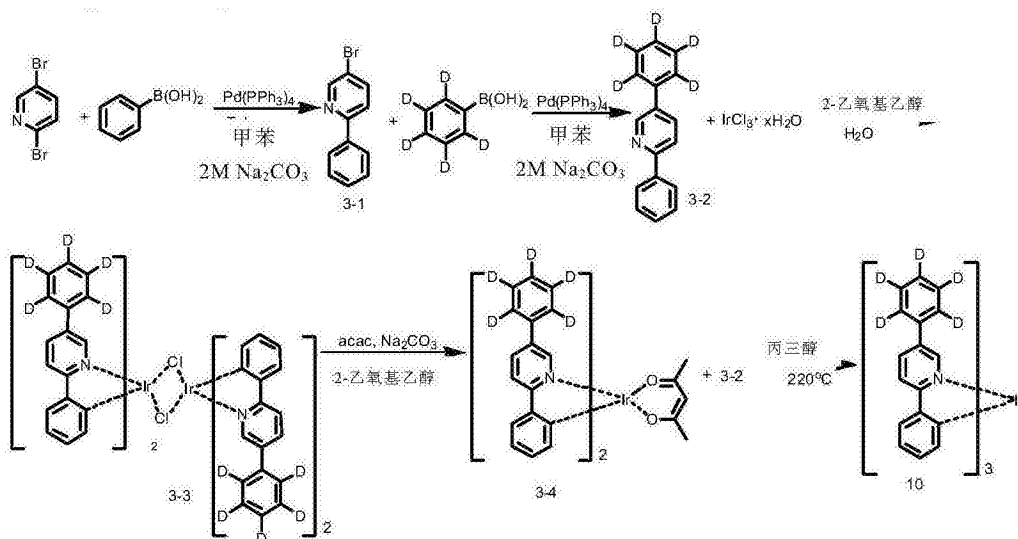
[0201] 化合物 8 的制备

[0202] 将化合物 2-4 14g (13mmol)、化合物 2-2 9.8g (39mmol)、 AgCF_3SO_3 10g (39mmol) 和 2-甲氧基-乙基醚 50mL 回流搅拌 12 小时, 然后冷却至室温。用水和甲醇清洗所得到的混合物, 然后溶于甲醇, 之后使用硅胶柱层析进行分离, 从而得到铱络合化合物的红色晶体, 化合物 8, 3.5g (4.5mmol)。

[0203] MS/FAB 实测值 745, 计算值 744.90

[0204] [制备例 3] 制备化合物 10

[0205]



[0206] 化合物 3-1 的制备

[0207] 以用于化合物 1-1 的制备例 1 的制备方法相同的方式处理 2,5-二溴吡啶 5g (21mmol), 从而得到化合物 3-1, 2.6g (11mmol)。

[0208] 化合物 3-2 的制备

[0209] 在存在氮气的情况下, 将化合物 3-1 2.6g (11mmol)、 d^5 -苯基硼酸 1.8g (13mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.7g (0.6mmol) 溶于 40mL 甲苯、20mL 乙醇和 20mL 2M 的 Na_2CO_3 中, 然后 120°C 回流搅拌。反应完成 2 小时后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 3-2 (2.2g, 9.3mmol)。

[0210] 化合物 3-3 的制备

[0211] 加入化合物 3-2 2.2g (9.3mmol)、氯化铱 (IrCl_3) 1.1g (4.2mmol)、2-乙氧基乙醇 45mL 以及蒸馏水 15mL, 回流搅拌 24 小时。反应完成之后, 将所得物质冷却到室温, 过滤沉淀的固体物。然后用水和甲烷清洗得到的固体, 并用己烷重结晶, 从而得到化合物 3-3, 1.9g (1.4mmol)。

[0212] 化合物 3-4 的制备

[0213] 将化合物 3-3 1.9g (1.4mmol)、 Na_2CO_3 0.82g (8.4mmol) 和 2,4-戊二酮 2.3ml (4.2mmol) 溶于 30mL 2-乙氧基乙醇中, 然后回流搅拌 5 小时。反应完成之后, 将所得物质冷却到室温, 过滤沉淀的固体物。使用硅胶柱层析对得到的固体进行分离并重结晶, 从而得到黄色晶体, 化合物 3-4, 0.67g (0.9mmol)。

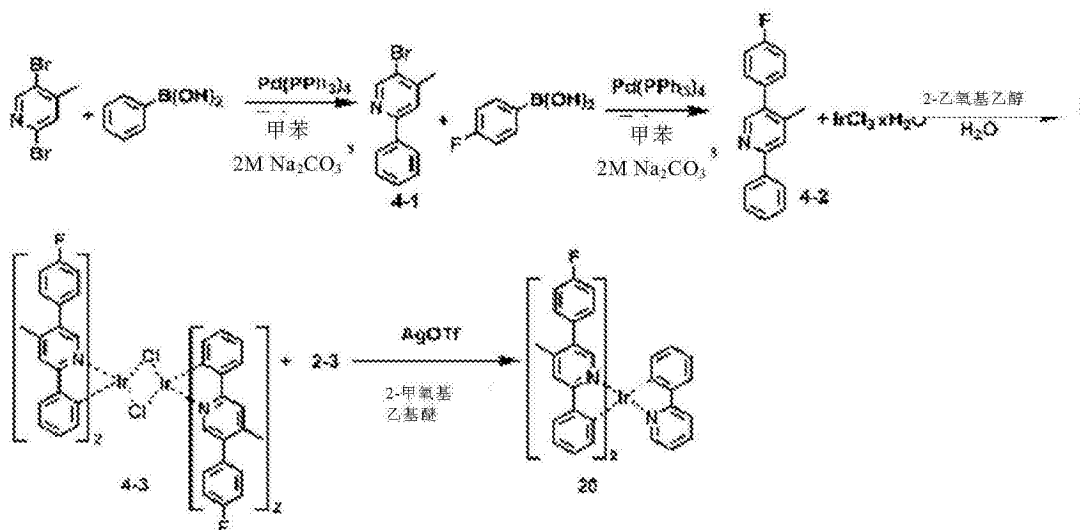
[0214] 化合物 10 的制备

[0215] 将化合物 3-4 1.4g (1.8mmol)、化合物 3-2 0.85g (3.6mmol) 以及 20mL 丙三醇在 220°C 回流搅拌 12 小时, 然后冷却至室温。用水和甲醇清洗混合物, 溶于二氯甲烷, 并使用硅胶柱层析进行分离, 从而得到铱络合化合物的黄色晶体, 化合物 10, 0.8g (0.9mmol)。

[0216] MS/FAB 实测值 899, 计算值 898.16

[0217] [制备例 4] 制备化合物 20

[0218]



[0219] 化合物 4-1 的制备

[0220] 以用于化合物 1-1 的制备例 1 的制备方法相同的方式处理 2,5-二溴-4-甲基吡啶 5g (21mmol), 从而得到化合物 4-1, 4g (17mmol)。

[0221] 化合物 4-2 的制备

[0222] 在存在氮气的情况下, 将化合物 4-1 4g (17mmol)、4-氟苯基硼酸 2.8g (20mmol) 和 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 1g (0.9mmol) 溶于 80mL 甲苯、40mL 乙醇和 40mL 2M 的 Na_2CO_3 中, 然后 120°C 回流搅拌。反应完成 2 小时后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 4-2 (4g, 15mmol)。

[0223] 化合物 4-3 的制备

[0224] 加入化合物 4-2 4g (15mmol)、氯化铱 (IrCl_3) 2g (6.8mmol)、2-乙氧基乙醇 90mL 以及蒸馏水 30mL, 回流搅拌 24 小时。反应完成之后, 将所得物质冷却到室温, 过滤沉淀的固体物。然后用水和甲烷清洗得到的固体, 并用己烷重结晶, 从而得到化合物 4-3, 3g (2mmol)。

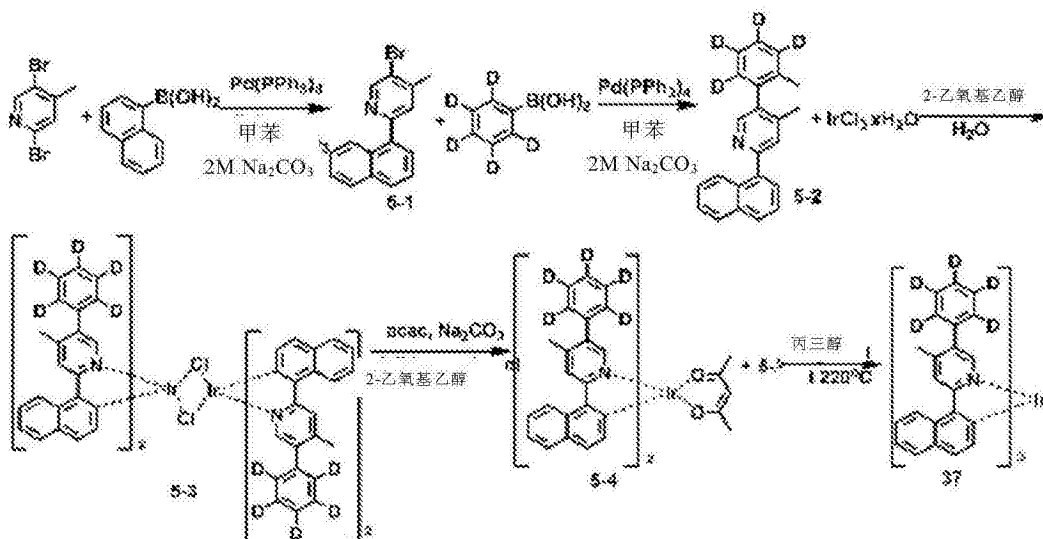
[0225] 化合物 20 的制备

[0226] 将化合物 4-3 14g (13mmol)、化合物 2-3 9.8g (39mmol)、 AgCF_3SO_3 10g (39mmol) 和 2-甲氧基-乙基醚 50mL 回流搅拌 12 小时并冷却至室温。用水和甲醇清洗所得物质, 溶于甲醇, 并使用硅胶柱层析进行分离, 从而得到铱络合化合物的红色晶体, 化合物 20, 3.5g (4.5mmol)。

[0227] MS/FAB 实测值 782, 计算值 871.01

[0228] [制备例 5] 制备化合物 37

[0229]



[0230] 化合物 5-1 的制备

[0231] 在存在氮气的情况下,将 2,5-二溴-4-甲基吡啶 5g(21mmol)、萘-1-基硼酸 2.6g(21mmol) 和 Pd(PPh₃)₄1.3g(1.1mmol) 溶于 50mL 甲苯、25mL 乙醇和 25mL 2M 的 Na₂CO₃ 中,然后 120℃ 回流搅拌。反应完成 2 小时后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO₄ 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 5-1(2.6g, 11mmol)。

[0232] 化合物 5-2 的制备

[0233] 在存在氮气的情况下,将化合物 5-1 2.6g(11mmol)、d⁵-苯基硼酸 1.8g(13mmol) 和 Pd(PPh₃)₄0.7g(0.6mmol) 溶于 40mL 甲苯、20mL 乙醇和 20mL 2M 的 Na₂CO₃ 中,然后 120℃ 回流搅拌。反应完成 2 小时后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO₄ 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 5-2(2.2g, 9.3mmol)。

[0234] 化合物 5-3 的制备

[0235] 加入化合物 5-2 2.2g(9.3mmol)、氯化铱 (IrCl₃)1.1g(4.2mmol)、2-乙氧基乙醇 45mL 以及蒸馏水 15mL,回流搅拌 24 小时。反应完成之后,将所得物质冷却到室温,过滤沉淀的固体物。然后用水和甲烷清洗得到的固体,并用己烷重结晶,从而得到化合物 5-3, 1.9g(1.4mmol)。

[0236] 化合物 5-4 的制备

[0237] 将化合物 5-3 1.9g(1.4mmol)、Na₂CO₃0.82g(8.4mmol) 和 2,4-戊二酮 2.3ml(4.2mmol) 溶于 30mL 2-乙氧基乙醇中,然后回流搅拌 5 小时。反应完成之后,将所得物质冷却到室温,过滤沉淀的固体物。使用硅胶柱层析对得到的固体进行分离并重结晶,从而得到黄色晶体,化合物 5-4,0.67g(0.9mmol)。

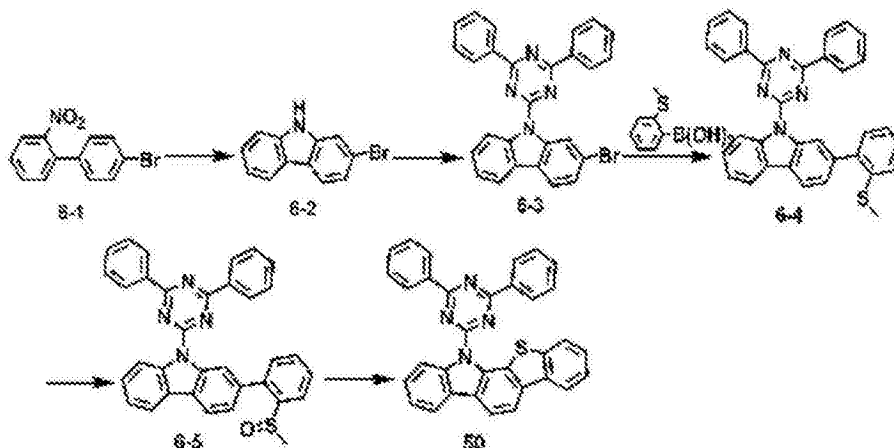
[0238] 化合物 37 的制备

[0239] 将化合物 5-4 1.4g(1.8mmol)、化合物 5-2 以及 20mL 丙三醇在 220℃ 回流搅拌 12 小时,然后冷却至室温。用水和甲醇清洗混合物,溶于二氯甲烷,并使用硅胶柱层析进行分离,从而得到铱络合化合物的黄色晶体,化合物 37,0.8g(0.9mmol)。

[0240] MS/FAB 实测值 1091, 计算值 1090.42

[0241] [制备例 6] 制备化合物 50

[0242]



[0243] 化合物 6-2 的制备

[0244] 化合物 6-1 28g(100.68mmol) 与 300mL 亚磷酸三乙酯混合, 然后在 150℃ 搅拌混合物。6 小时之后, 将所得物质冷却至室温, 然后减压蒸馏, 之后用 EA 萃取并用蒸馏水清洗。然后用 $MgSO_4$ 干燥, 减压蒸馏, 然后进行柱分离, 从而得到化合物 6-2, 11g(44.69mmol, 44.38%)。

[0245] 化合物 6-3 的制备

[0246] 混合化合物 6-2 11g(44.69mmol)、2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 18.23g(89.39mmol)、CuI 4.25g(22.34mmol)、 K_3PO_4 28.4g(134.09mmol)、甲苯 200ml, 然后将混合物加热至 50℃。向其中加入乙二胺 3.01ml(44.69mmol), 然后回流搅拌。14 小时之后, 将所得物质冷却至室温, 然后向其中加入蒸馏水, 之后用 EA 萃取并用硫酸镁干燥。然后减压蒸馏所得物质, 之后色谱柱分离, 从而得到化合物 6-3, 12g(37.24mmol, 83.32%)。

[0247] 化合物 6-4 的制备

[0248] 混合化合物 6-3 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, 将所得物质冷却至室温, 然后用 EA 萃取, 之后用蒸馏水清洗。然后用 $MgSO_4$ 干燥, 减压蒸馏, 然后进行柱分离, 从而得到化合物 6-4, 10g(27.36mmol, 73.47%)。

[0249] 化合物 6-5 的制备

[0250] 向 100ml 乙酸中加入化合物 6-4 10g(27.36mmol), 并向其中缓慢加入 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, 并用 $NaHCO_3$ 水溶液中和。然后用 $MgSO_4$ 干燥, 进行减压蒸馏, 从而得到化合物 6-5, 10g(26.21mmol, 95.79%)。

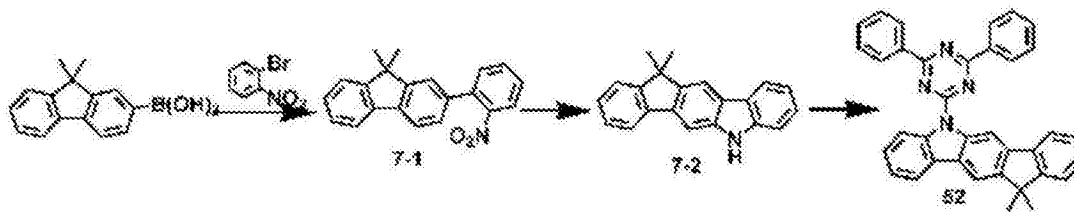
[0251] 化合物 50 的制备

[0252] 混合化合物 6-5 10g(26.21mmol) 与 70mL 三氟甲烷磺酸, 然后在 100℃ 搅拌混合物。5 小时后, 将所得物质冷却至室温, 然后加入到 100mL 吡啶-蒸馏水(比例为 1:5)中。所得物质回流搅拌 1 小时并冷却至室温。减压蒸馏所产生的固体, 之后色谱柱分离, 从而得到化合物 50, 6g(17.16mmol, 65.47%)。

[0253] MS/FAB 实测值 505, 计算值 504.60

[0254] [制备例 7] 制备化合物 52

[0255]



[0256] 化合物 7-1 的制备

[0257] 向 1L 双颈 RBF 中加入 1-溴-2-硝基苯 15g (0.074mol), 并向其中加入 9,9-二甲基-9H-芴-2-基硼酸 23g (0.096mol)、Pd(PPh₃)₄·2g (0.003mol)、Na₂CO₃ (2M) 111mL 和 EtOH 111mL, 并向其中加入 200mL 甲苯。然后将所得混合物加热至 120℃, 然后搅拌 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 MgSO₄ 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 7-1, 22g (95%)。

[0258] 化合物 7-2 的制备

[0259] 向 1L 双颈 RBF 中加入化合物 7-1 24g (0.076mol), 并向其中加入亚磷酸三乙酯 200ml 和 1,2-二氯苯 200ml。将所得混合物加热至 140℃, 然后搅拌 12 小时。反应完成之后, 蒸馏掉溶剂, 之后用蒸馏水清洗并用乙酸乙酯萃取。用 MgSO₄ 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 7-2, 7g (33%)。

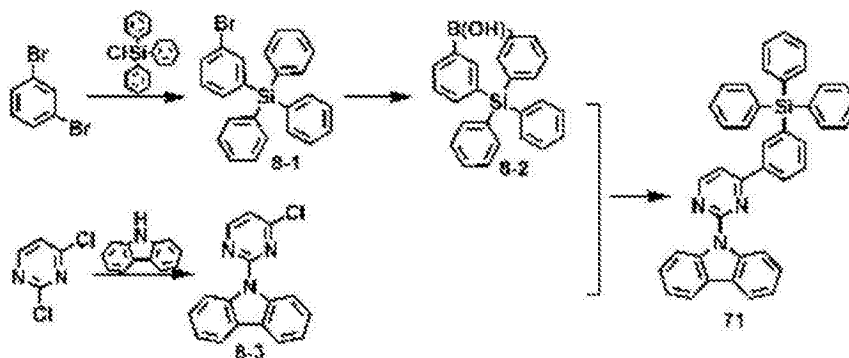
[0260] 化合物 52 的制备

[0261] 将 NaH (矿物油中 60%) 575mg (14.38mmol) 稀释在 DMF 30mL 中。将化合物 7-2 2.5g (11.50mmol) 溶于 DMF 20mL 中, 将得到的溶液加入到如上稀释的溶液中。然后混合的溶液在室温搅拌 1 小时。将 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 3.0g (11.50mmol) 溶于 DMF 20mL 中, 然后将该溶液加入到上述经过搅拌的溶液中。将所得混合物在室温下搅拌 3 小时, 并向其中加入 50mL 的水。减压过滤所产生的固体, 用 DMF 和 EA 对得到的固体进行重结晶, 从而得到化合物 52, 2.8g (54%)。

[0262] MS/FAB 实测值 515, 计算值 514.62

[0263] [制备例 8] 制备化合物 71

[0264]



[0265] 化合物 8-1 的制备

[0266] 将 1,3-二溴苯 20g (84.77mmol) 溶于 THF 500mL 中, 然后冷却至 -78℃ 的温度。向其中缓慢加入 n-BuLi 2.5M 33.9mL (84.77mmol), 然后在 -78℃ 的温度搅拌 1 小时。将氯代三苯基硅烷 ((C₆H₅)₃SiCl) 29.9g 溶于 THF 100mL 中, 并将该溶液加入上述反应混合物中。将

所得混合物缓慢升温到室温,并搅拌 12 小时。然后依次用 EA 进行萃取,用蒸馏水和 NaCl 水溶液清洗,用 MgSO_4 干燥,减压蒸馏,以 MC:MeOH = 1:10 的比例重结晶,从而得到化合物 8-1, 18g (95%)。

[0267] 化合物 8-2 的制备

[0268] 将化合物 8-1 20g (90.06mmol) 溶于 THF 600mL 中,然后冷却至 -78°C 。向其中缓慢加入 n-BuLi 2.5M 43.2mL (108.08mmol),然后在 -78°C 的温度搅拌 1 小时。向其中加入硼酸三甲酯 16.06mL (144.11mmol)。将所得混合物缓慢升温到室温,并搅拌 12 小时。然后依次用 EA 进行萃取,用蒸馏水和 NaCl 水溶液清洗,用 MgSO_4 干燥,减压蒸馏,以 MC:MeOH = 1:10 的比例重结晶,从而得到化合物 8-2, 12g (35%)。

[0269] 化合物 8-3 的制备

[0270] 将 NaH (矿物油中 60%) 3.3g (83.90mmol) 稀释在 DMF 10mL 中。将咪唑 11.2g (67.12mmol) 溶于 DMF 60mL 中,并将该溶液加入到上述反应溶液中,然后室温下搅拌 1 小时。将 2,4-二氯嘧啶 10g (67.12mmol) 溶于 DMF 60mL 中,将该溶液加入到上述反应溶液中。将所得物质在室温下搅拌 4 小时,然后向其中加入 40mL 的蒸馏水。然后依次用 MC 进行萃取,用蒸馏水和 NaCl 水溶液清洗,用 MgSO_4 干燥,减压蒸馏,用色谱柱纯化,从而得到化合物 8-3, 4.0g (21%)。

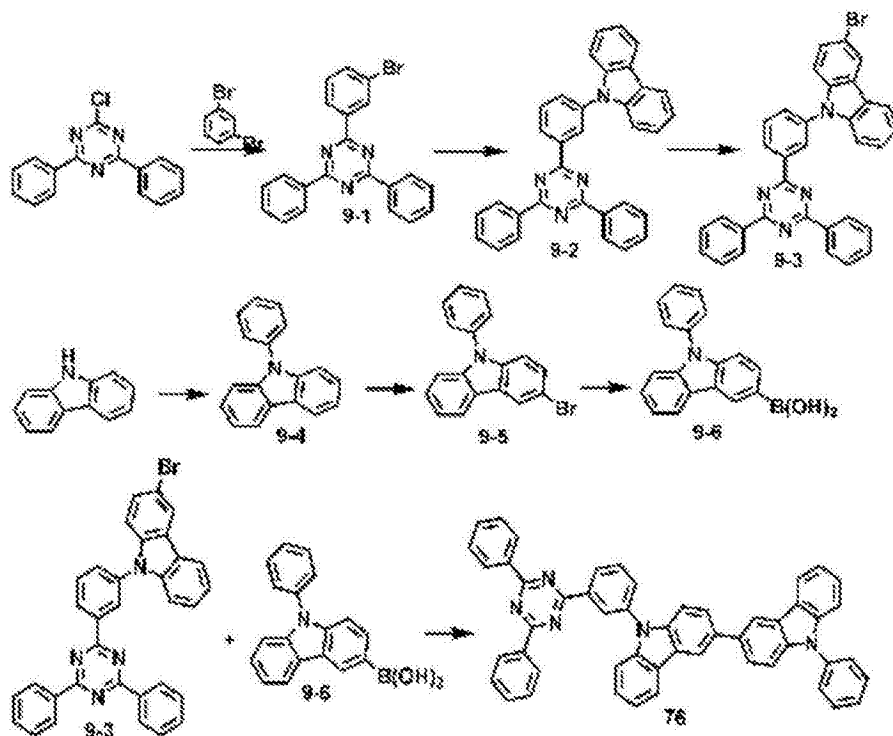
[0271] 化合物 71 的制备

[0272] 加入化合物 8-3 3.8g (13.58mmol)、化合物 8-2 6.2g (16.30mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 784mg (0.67mmol)、2M 的 Na_2CO_3 水溶液 70mL、EtOH 50mL 和甲苯 200mL,然后在 120°C 回流搅拌 12 小时。将所得物质冷却至室温,之后用 EA 萃取,用蒸馏水和 NaCl 水溶液清洗,并用 EA 重结晶,从而得到化合物 71, 5.5g (69%)。

[0273] MS/FAB 实测值 580, 计算值 579.76

[0274] [制备例 9] 制备化合物 76

[0275]



[0276] 化合物 9-1 的制备

[0277] 将 1,3-二溴苯 28g(0.119mol) 溶于 THF 60mL, 然后在 -78°C 将 $n\text{-BuLi}$ 47.5mL 缓慢滴加入其中, 之后搅拌 1 小时。将 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 47.5mL 缓慢滴加入其中, 在温度缓慢上升之后, 将所得混合物在室温下搅拌 5 小时。反应完成之后, 依次进行 EA 和蒸馏水的萃取并进行柱分离, 从而得到化合物 9-1, 15.7g(40.43mmol, 40.4%)。

[0278] 化合物 9-2 的制备

[0279] 向 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.46g、 NaOt-bu 7.9g(82.20mmol)、甲苯 100mL 和 $\text{P}(\text{t-bu})_3$ 2mL(4.11mmol, 甲苯中 50%) 中加入 9H-吡唑 10g(41.10mmol) 和化合物 9-1 15.7g(40.43mmol), 并回流搅拌。10 小时后, 将所得物质冷却至室温。向其中加入蒸馏水, 之后用 EA 萃取, 用 MgSO_4 干燥, 减压干燥, 并进行柱分离, 从而得到化合物 9-2, 12.5g(26.34mmol, 65.2%)。

[0280] 化合物 9-3 的制备

[0281] 向单颈烧瓶中加入化合物 9-2 12.5g(26.34mmol), 然后在真空环境下对其填充氩气。向其中加入四氢呋喃 500mL, 之后在 0°C 搅拌 10 分钟。向其中加入 NBS 7.35g(40.78mmol), 在室温下搅拌一天。反应完成之后, 用蒸馏水和 EA 萃取得到的反应物。用 MgSO_4 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后用己烷和 EA 作为洗脱 (developing) 溶剂进行柱色谱法纯化得到化合物 9-3, 9.8g(17.71mmol, 67.3%)。

[0282] 化合物 9-4 的制备

[0283] 将 9H-吡唑 70g(0.42mmol)、碘苯 46mL、Cu 40g、碳酸钾 174g、18-冠-6 9g 和 1,2-二氯苯 2L 全部加入, 然后回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 依次用 EA 萃取, 用 MgSO_4 干燥, 减压蒸馏, 柱分离, 从而得到化合物 9-4, 63.4g(260.58mmol, 62%)。

[0284] 化合物 9-5 的制备

[0285] 向单颈烧瓶中加入化合物 9-4 63.4g(260.58mmol), 然后在真空环境下对其

填充氩气。向其中加入四氢呋喃 500mL,然后在 0℃ 搅拌 10 分钟。向其中加入 NBS 7.35g(40.78mmol),在室温下搅拌一天。反应完成之后,用蒸馏水和 EA 萃取得到的反应物。用 $MgSO_4$ 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后用己烷和 EA 作为洗脱溶剂进行柱色谱法纯化得到化合物 9-5,52.4g(162.63mmol, 62.4%)。

[0286] 化合物 9-6 的制备

[0287] 向单颈烧瓶中加入化合物 9-5 52.4g(162.63mmol),然后在真空环境下对其填充氩气。将四氢呋喃 500mL 加入其中,然后在 -78℃ 搅拌 10 分钟。向其中滴加入 n-BuLi (2.5M, 在己烷中) 15.8mL(39.45mmol),然后在 -78℃ 搅拌 1 小时 30 分钟。在 -78℃ 向其中加入硼酸三甲酯 4.85mL(39.45mmol),然后在 -78℃ 搅拌 30 分钟,之后在室温搅拌 4 小时。反应完成之后,用蒸馏水和 EA 萃取得到的反应物。用 $MgSO_4$ 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后用己烷和 EA 作为洗脱溶剂进行柱色谱法纯化得到化合物 11-6, 20.3g(70.70mmol, 43%)。

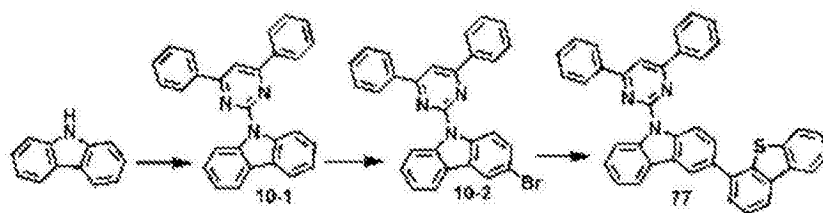
[0288] 化合物 76 的制备

[0289] 加入化合物 9-3 9.8g(17.71mmol)、化合物 9-6 20.3g(70.70mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$ 0.8g(0.7mmol)、2M 的 Na_2CO_3 水溶液 20mL、甲苯 100mL 和乙醇 50mL,然后回流搅拌 12 小时。然后,依次用 EA 萃取,用 $MgSO_4$ 干燥,减压蒸馏,柱分离,从而得到化合物 76, 5.7g(7.96mmol, 50%)。

[0290] MS/FAB 实测值 716, 计算值 715.84

[0291] [制备例 10] 制备化合物 77

[0292]



[0293] 化合物 10-1 的制备

[0294] 将 NaH 1.57g(39.36mmol, 60%, 在矿物油中)与 DMF 70mL 混合,并将 2-氯-4,6-二苯基嘧啶 7g(26.24mmol)溶于 DMF 60mL 中。1 小时后,将 9H-吡唑溶于 DMF 70mL 中,之后搅拌 10 小时。然后,依次加入水,用 EA 萃取,用 $MgSO_4$ 干燥,减压蒸馏,柱分离,从而得到化合物 10-1, 7g(14.78mmol, 56.33%)。

[0295] 化合物 10-2 的制备

[0296] 向单颈烧瓶中加入化合物 10-1 7g(14.78mmol),然后在真空环境下对其填充氩气。向其中加入四氢呋喃 500mL,然后在 0℃ 搅拌 10 分钟。向其中加入 NBS 7.35g(40.78mmol),在室温下搅拌一天。反应完成之后,用蒸馏水和 EA 萃取得到的反应物。用 $MgSO_4$ 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后用己烷和 EA 作为洗脱溶剂进行柱色谱法纯化得到化合物 10-2, 5.7g(11.97mmol, 80.9%)。

[0297] 化合物 77 的制备

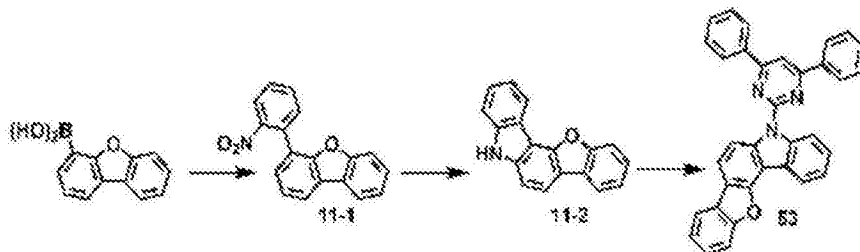
[0298] 加入化合物 10-2 5.0g(17.4mmol)、二苯并[b,d]噻吩-4-基硼酸 5.2g(20.88mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$ 0.8g(0.7mmol)、2M 的 K_2CO_3 水溶液 20mL、甲苯 100mL 和乙醇

50mL, 然后回流搅拌 12 小时。然后, 依次用去离子水清洗, 用 EA 萃取, 用 $MgSO_4$ 干燥, 减压蒸馏, 柱分离, 从而得到化合物 77 4.3g (10.48mmol, 60%)。

[0299] MS/FAB 实测值 580, 计算值 579.71

[0300] [制备例 11] 制备化合物 53

[0301]



[0302] 化合物 11-1 的制备

[0303] 混合二苯并 [b, d] 咪喃 -4- 基硼酸 10g (43.84mmol)、溴代硝基苯 8.85g (43.84mmol)、2M 的 Na_2CO_3 水溶液 70ml、甲苯 200ml 和乙醇 70ml, 然后回流搅拌。5 小时之后, 将所得物质冷却至室温, 然后用 EA 萃取, 之后用蒸馏水清洗。然后, 依次用 $MgSO_4$ 干燥, 减压蒸馏, 柱分离, 从而得到化合物 11-1, 10g (32.74mmol, 74.68%)。

[0304] 化合物 11-2 的制备

[0305] 化合物 11-1 10g (32.74mmol) 与 100mL 亚磷酸三乙酯混合, 然后将混合物在 $150^\circ C$ 搅拌 7 小时。将所得物质冷却至室温, 减压蒸馏, 并用 EA 重结晶, 从而得到化合物 11-2, 7g (25.60mmol, 78.19%)。

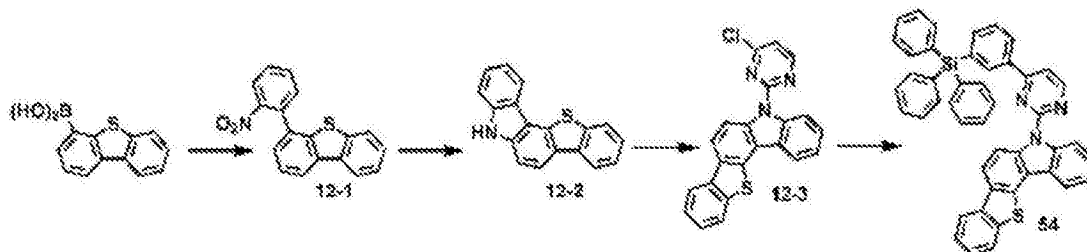
[0306] 化合物 53 的制备

[0307] 将 NaH (矿物油中 60%) 3.3g (83.90mmol) 稀释在 DMF 10mL 中。将化合物 11-2 18.3g (67.12mmol) 溶于 DMF 60mL 中, 并将该溶液加入到上述反应溶液中, 然后室温下搅拌 1 小时。将 2- 氯 -4, 6- 二苯基嘧啶 10g (67.12mmol) 溶于 DMF 60mL 中, 将该溶液加入到上述反应溶液中。将所得物质在室温下搅拌 4 小时, 然后向其中加入 40mL 的蒸馏水。然后依次用 MC 进行萃取, 用蒸馏水和 $NaCl$ 水溶液清洗, 用 $MgSO_4$ 干燥, 减压蒸馏, 用色谱柱纯化, 从而得到化合物 53, 5.4g (14.0mmol, 21%)。

[0308] MS/FAB 实测值 504, 计算值 503.62

[0309] [制备例 12] 制备化合物 54

[0310]



[0311] 化合物 12-1 的制备

[0312] 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 水溶液 70ml、甲苯 200ml 和乙醇 70ml, 然后回流搅拌。5 小时之后, 将所得物质冷却至室温, 然后用 EA 萃取, 之后用蒸馏水清洗。然后, 依次用 $MgSO_4$ 干

燥,减压蒸馏,柱分离,从而得到化合物 12-1, 10g(32.74mmol, 74.68%)。

[0313] 化合物 12-2 的制备

[0314] 化合物 12-1 10g(32.74mmol) 与 100mL 亚磷酸三乙酯混合,然后将混合物在 150℃ 搅拌 7 小时。将所得物质冷却至室温,减压蒸馏,并用 EA 重结晶,从而得到化合物 12-2, 7g(25.60mmol, 78.19%)。

[0315] 化合物 12-3 的制备

[0316] 将 NaH(矿物油中 60%) 3.3g(83.90mmol) 稀释在 DMF 10mL 中。将化合物 12-2 18.3g(67.12mmol) 溶于 DMF 60mL 中,并将该溶液加入到上述反应溶液中,然后搅拌 1 小时。将 2,4-二氯嘧啶 10g(67.12mmol) 溶于 DMF 60mL 中,将该溶液加入到上述反应溶液中。将所得物质在室温下搅拌 4 小时,然后向其中加入 40mL 的蒸馏水。然后依次用 EA 进行萃取,用蒸馏水和 NaCl 水溶液清洗,用 MgSO₄ 干燥,减压蒸馏,用色谱柱纯化,从而得到化合物 12-3, 5.4g(14.0mmol, 21%)。

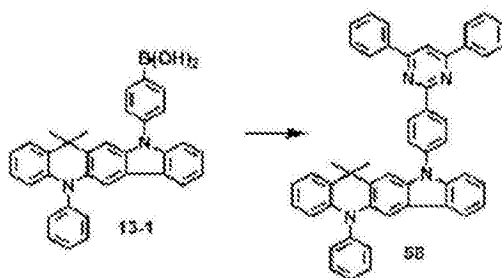
[0317] 化合物 54 的制备

[0318] 加入化合物 12-3 5.2g(13.58mmol)、化合物 8-2 6.2g(16.30mmol)、Pd(PPh₃)₄ 784mg(0.67mmol)、2M 的 Na₂CO₃ 水溶液 70mL、乙醇 50mL 和甲苯 200mL,然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。将所得物质冷却至室温,之后用 EA 萃取,用蒸馏水和 NaCl 水溶液清洗,并用 EA 重结晶,从而得到化合物 54, 6.4g(69%)。

[0319] MS/FAB 实测值 686, 计算值 685.91

[0320] [制备例 13] 制备化合物 58

[0321]



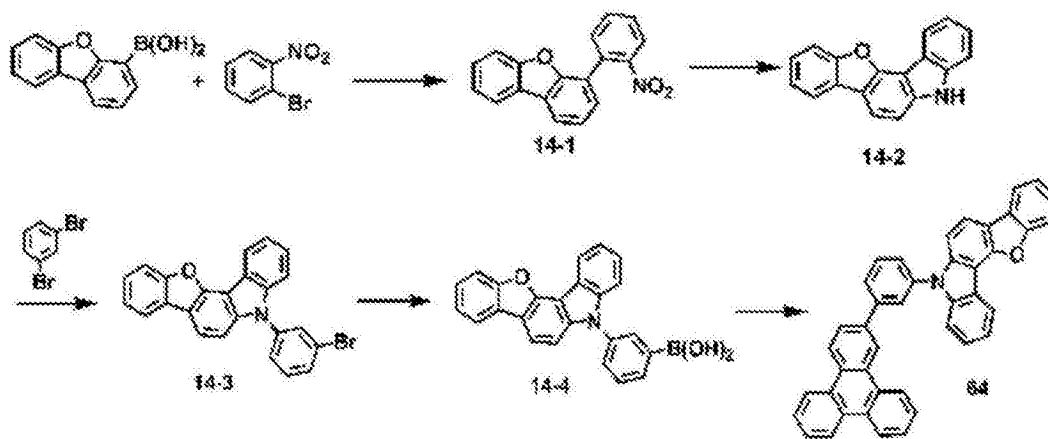
[0322] 化合物 58 的制备

[0323] 将 2-氯-4,6-二苯基嘧啶 2.7g(10.11mmol)、化合物 13-1 5g(10.11mmol)、Pd(PPh₃)₄ 584mg(0.50mmol)、K₂CO₃ (2M) 15mL 和 EtOH 15mL 溶于 30mL 甲苯中,之后在 120℃ 加热。将所得物质搅拌 3 小时,然后在反应完成之后,用蒸馏水清洗所得反应物,然后用乙酸乙酯萃取。用 MgSO₄ 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 58, 5g(72%)。

[0324] MS/FAB 实测值 681, 计算值 680.84

[0325] [制备例 14] 制备化合物 64

[0326]



[0327] 化合物 14-1 的制备

[0328] 将二苯并 [b, d] 呋喃-4-基硼酸 45g (0.21mol)、1-溴-2-硝基苯 39g (0.19mol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 11.1g (0.0096mol)、 K_2CO_3 (2M) 290mL 和乙醇 290mL 加入 1L 双颈 RBF 中,并向其中加入甲苯 580mL。将所得混合物加热至 120°C ,然后搅拌 4 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 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 14-1, 47g (85%)。

[0329] 化合物 14-2 的制备

[0330] 将化合物 14-1 47g (0.16mol)、亚磷酸三乙酯 600mL 和 1,2-二氯苯 300mL 加入到 1L 双颈 RBF 中。将所得混合物加热至 150°C ,然后搅拌 12 小时。反应完成之后,蒸馏掉溶剂,之后用蒸馏水清洗并用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 14-2, 39g (81%)。

[0331] 化合物 14-3 的制备

[0332] 将化合物 14-2 15g (0.058mol)、1,3-二溴苯 82g (0.349mol)、 CuI 5.5g (2.91mmol)、 K_3PO_4 25g (0.11mol)、乙二胺 4mL (0.058mol) 和甲苯 500mL 加入到 1L 双颈 RBF 中。将所得混合物加热至 75°C ,然后搅拌 12 小时。反应完成之后,过滤所得反应物以去除 Cu ,之后用蒸馏水清洗并用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 14-3, 17.1g (71%)。

[0333] 化合物 14-4 的制备

[0334] 将化合物 14-3 17g (0.041mol) 加入 1L 双颈 RBF 中,之后真空条件下干燥,然后填充氮气。向其中加入 THF 300mL,然后将反应混合物冷却至 -78°C 。向其中缓慢加入 $n\text{-BuLi}$ (2, 5M) 24.7ml (0.061mol),然后在维持低温状态的同时搅拌 1 小时。在 -78°C 将 $\text{B}(\text{i-pro})_3$ 314.2mL (0.061mmol) 加入其中,之后搅拌 12 小时。反应完成之后,向所得反应物中加入 1M 的 HCl ,然后在 10 分钟后用 EA 进行萃取。用 MgSO_4 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 14-4, 13.8g (90%)。

[0335] 化合物 64 的制备

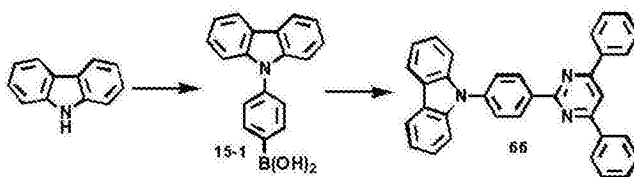
[0336] 将 2-溴苯并 [9,10] 菲 7.2g (23.44mmol)、化合物 14-4 13.2g (35.16mmol)、 $\text{Pd}(\text{oAc})_2$ 790mg (3.51mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 4.7mL (7.03mmol) 和 K_3PO_4 (2M) 46mL (93.76mmol) 加入到 500mL 双颈 RBF 中,并向其中加入乙醇 46mL 和甲苯 200mL。将所得混合物加热至 120°C ,然后搅拌 2 小时。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO_4 干燥

有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 64, 5.8g(44%)。

[0337] MS/FAB 实测值 560, 理论值 559.65

[0338] [制备例 15] 制备化合物 66

[0339]



[0340] 化合物 15-1 的制备

[0341] 将 咪唑 (30g, 0.18mol)、1,4-二溴苯 (85g, 0.36mol)、CuI (34g, 0.18mol)、 K_3PO_4 (114g, 0.54mol) 和 甲苯 (1200ml) 加入 500mL 圆底烧瓶中, 将所得混合物在 120℃ 搅拌 10 分钟。然后将 乙二胺 (24ml, 0.36mol) 加入其中, 之后在 120℃ 搅拌 12 小时。反应完成之后, 对所得物质用 乙酸乙酯 进行萃取, 之后色谱柱法纯化, 从而得到化合物。将该化合物 (13g, 0.04mol) 加入 1000mL 无水圆底烧瓶中, 之后将 干燥 THF (200mL) 加入其中, 然后在 -78℃ 的氮气下, 搅拌的同时将 n-BuLi (20ml, 2.25M 的己烷溶液) 缓慢加入其中。所得混合物在 -78℃ 搅拌 1 小时, 之后在 -78℃ 将 $B(OMe)_3$ (6.7ml, 0.06mol) 缓慢加入其中, 然后将温度上升至室温, 然后反应 12 小时。反应完成之后, 对所得物质用 乙酸乙酯 进行萃取, 然后用 $MgSO_4$ 干燥有机层, 之后进行过滤。减压去除溶剂, 之后用柱色谱纯化, 从而得到作为白色固体的化合物 15-1 (8.5g, 73%)。

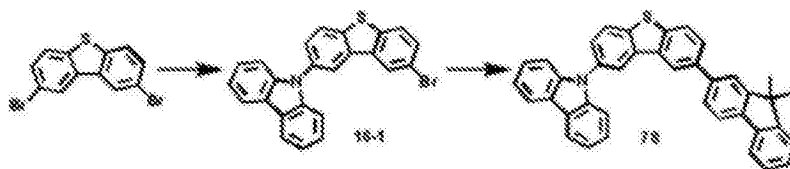
[0342] 化合物 66 的制备

[0343] 向化合物 15-1 (6.4g, 0.02mol) 中加入 2-氯-4,6-二苯基嘧啶 (5.0g, 0.02mol)、 $Pd(PPh_3)_4$ (1.0g, 0.0009mol)、2M 的 Na_2CO_3 (100ml)、甲苯 (200ml) 和 EtOH (70ml), 将所得混合物在 120℃ 搅拌 12 小时。反应完成之后, 对所得物质用 乙酸乙酯 进行萃取, 然后用 $MgSO_4$ 干燥有机层, 之后进行过滤。减压去除溶剂, 之后用 DMF 重结晶, 从而得到化合物 66 (3.7g, 41%)。

[0344] MS/FAB 实测值 474, 理论值 473.57

[0345] [制备例 16] 制备化合物 78

[0346]



[0347] 化合物 16-1 的制备

[0348] 将 2,8-二溴二苯并[b,d]噻吩 20g (0.12mol)、咪唑 82g (2 当量)、CuI 11.4g (0.5 当量) 和 K_3PO_4 76.1g (3 当量) 加入双颈烧瓶中, 然后在真空环境下对其填充氮气。然后将 甲苯 (0.1M) 加入其中, 之后在 80℃ 回流搅拌。当温度达到 80℃, 将 乙二胺 8mL (1 当量) 加入其中, 之后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 将 NH_4Cl (水溶液) 100mL 加入其中, 并去除 Cu。用 EA 和 H_2O 萃取有机层, 之后用 $MgSO_4$ 干燥, 然后减压蒸馏所得到的有机层。用柱色谱法分离得到的有机层, 从而得到化合物 16-1, 36g (70% 产率)。

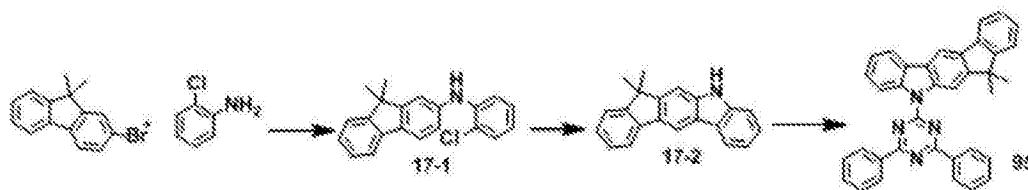
[0349] 化合物 78 的制备

[0350] 加入化合物 16-1 13.8g(0.03mol)、9,9-二甲基-9H-芴-2-基硼酸 11.5g(1.5 当量)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 2.3g(1.5 当量)、2.5M 的 Na_2CO_3 15.4g、季铵氯化物 336 5mL、甲苯 160mL、EtOH 80mL 和 H_2O 73mL, 然后在 110°C 回流搅拌 3 小时 30 分钟。反应完成之后, 用 EA 和蒸馏水对所得物质进行萃取, 之后用 MgSO_4 干燥, 溶于 CHCl_3 , 硅胶过滤。收集有机层, 然后通过使用旋转蒸发器产生固体。使用 DMF 对产生的固体进行重结晶, 之后对固体进行硅胶过滤。再次通过旋转蒸发器使用有机层产生固体, 之后通过 EA 和 THF 重结晶, 从而得到化合物 78, 8g(49% 产率)。

[0351] MS/FAB 实测值 542, 理论值 541.70

[0352] [制备例 17] 制备化合物 95

[0353]



[0354] 化合物 17-1 的制备

[0355] 将 2-溴-9,9-二甲基-9H-芴 (50g, 0.183mol)、2-氯苯胺 (57ml, 0.549mol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.6g, 0.007mol)、 $\text{NaO}-t\text{-Bu}$ (44g, 0.458mol)、甲苯 (500ml) 和 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (7.2ml, 0.0146mol) 加入 1000mL 圆底烧瓶中, 所得混合物在 120°C 搅拌 12 小时。反应完成之后, 对所得物质用乙酸乙酯进行萃取, 然后用 MgSO_4 干燥有机层, 之后进行过滤。减压去除溶剂, 之后用柱色谱纯化, 从而得到作为白色固体的化合物 17-1 (32g, 55%)。

[0356] 化合物 17-2 的制备

[0357] 加入化合物 17-1 (32g, 0.1mol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.1g, 0.005mol)、二-叔丁基甲基膦 HBF_4 (2.48g, 0.01mol)、 K_2CO_3 (42g, 0.30mol) 和 DMA (550ml), 然后在 200°C 搅拌 12 小时。反应完成之后, 对所得物质用乙酸乙酯进行萃取, 然后用 MgSO_4 干燥有机层, 之后进行过滤。减压去除溶剂, 之后用柱色谱纯化, 从而得到化合物 17-2 (14g, 47%)。

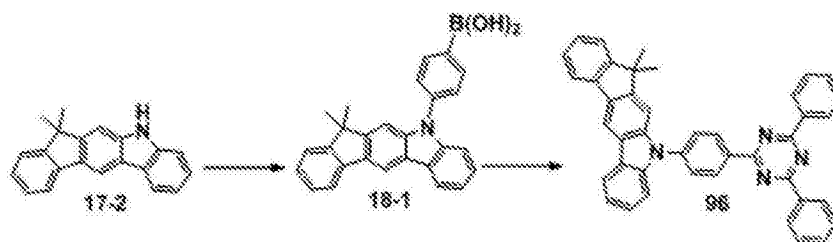
[0358] 化合物 95 的制备

[0359] 将化合物 17-2 (5g, 17.64mmol) 和 2-氯-4,6-二苯基三嗪 (5.6g, 21.17mmol) 溶于 DMF (100ml)。将 NaH (1.05g, 26.46mmol) 缓慢加入其中, 之后在室温下搅拌 12 小时。将蒸馏水加入其中, 加压过滤固体, 之后柱色谱法纯化, 从而得到化合物 95 (3.9g, 42.96%)。

[0360] MS/FAB 实测值 514, 理论值 514.62

[0361] [制备例 18] 制备化合物 96

[0362]



[0363] 化合物 18-1 的制备

[0364] 将化合物 17-2 (32g, 0.11mol)、1-溴-4-碘苯 (95.8g, 0.339mol)、CuI (13g, 0.068mol)、 K_3PO_4 (86.3g, 0.41mol) 和甲苯 (700ml) 加入 500mL 圆底烧瓶中, 将所得混合物在 80°C 搅拌 10 分钟。然后将乙二胺 (18.3ml, 0.27mol) 加入其中, 之后在 140°C 搅拌 12 小时。反应完成之后, 对所得物质用乙酸乙酯进行萃取, 之后色谱柱法纯化, 从而得到化合物。将该化合物 (46g, 0.10mol) 加入 2000mL 无水圆底烧瓶中, 之后将干燥 THF (800mL) 加入其中, 然后在 -78°C 的氮气下, 搅拌的同时将 n-BuLi (63ml, 2.25M 的己烷溶液) 加入其中。所得混合物在 -78°C 搅拌 1 小时, 之后在 -78°C 将 $B(O-iPr)_3$ (48ml, 0.21mol) 缓慢加入其中, 然后将温度上升至室温, 然后反应 12 小时。反应完成之后, 对所得物质用乙酸乙酯进行萃取, 然后用 $MgSO_4$ 干燥有机层, 之后进行过滤。减压去除溶剂, 之后重结晶, 从而得到作为白色固体的化合物 18-1 (32.8g, 78%)。

[0365] 化合物 96 的制备

[0366] 加入化合物 18-1 (32.8g, 0.08mol)、2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (26.1g, 0.098mol)、 $Pd(PPh_3)_4$ (4.7g, 0.004mol)、 K_2CO_3 (33.7g, 0.244mol)、甲苯 (410ml)、EtOH (100ml) 和 H_2O (120ml), 将所得混合物在 120°C 搅拌 12 小时。反应完成之后, 对所得物质用乙酸乙酯进行萃取, 然后用 $MgSO_4$ 干燥有机层, 之后进行过滤。减压去除溶剂, 之后重结晶, 从而得到化合物 96 (12g, 30%)。

[0367] MS/FAB 实测值 591, 理论值 590.71

[0368] [实施例 1] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0369] 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 基片安装在真空沉积设备的基片夹 (folder) 中, 将 N1, N1'-(二苯基-4,4'-二基)二(N1-(萘-2-基)-N4, N4'-二苯基苯-1,4-二胺) 置于真空沉积设备的小室 (cell) 中, 然后排气, 直至室内真空度达到 10^{-6} 托。接着, 向所述小室施加电流以进行蒸发, 从而在 ITO 基片上形成厚度为 120nm 的空穴注入层。然后, 向真空气相沉积设备的另一个小室中加入 N4, N4', N4'-四(二苯基-4-基)二苯基-4,4'-二胺, 向所述小室施加电流进行蒸发, 从而在所述空穴注入层上形成厚度为 20nm 的空穴传输层。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。将作为基质的化合物 53 放置在真空气相沉积设备的小室中, 将作为掺杂剂的化合物 1 放置在真空气相沉积设备的另一室中。两种材料以不同的速率蒸发进行低于 20 重量%的掺杂, 从而在所述空穴传输层上形成厚度为 40nm 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) 放入真空沉积设备的小室中, 将喹啉酸 (quinolate) 锂放入真空沉积设备的另一小室中。然后两种材料以不同的速率蒸发进行 30-70 重量%的掺杂, 从而在所述电致发光层上形成厚度为 30nm 的电子传输层。接着, 沉积厚度为 1-2nm 的喹啉酸锂作为电子注入层, 然后通过使用另一真空沉积设备沉积厚度为 150nm 的 Al 阴极, 从而制得 OLED 器件。根据材料, 每种化合物通过在 10^{-6} 托条件下真空升华进行纯化。

[0370] 作为结果, 4.0V 的电压下电流流动为 $3.0mA/cm^2$, 确认发射了 $2038cd/m^2$ 的绿光。

[0371] [实施例 2] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0372] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 54 作为基质。

[0373] 作为结果,3.6V 的电压下电流流动为 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1035\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0374] [实施例 3] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0375] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 59 作为基质。

[0376] 作为结果,3.7V 的电压下电流流动为 $1.56\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1020\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。15000 尼特的亮度下,发光减少 90% 需要 40 小时。

[0377] [实施例 4] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0378] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 62 作为基质。

[0379] 作为结果,3.7V 的电压下电流流动为 $1.91\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1105\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0380] [实施例 5] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0381] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 63 作为基质。

[0382] 作为结果,3.0V 的电压下电流流动为 $1.9\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1070\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0383] [实施例 6] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0384] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,化合物 63 和 48 以相同的速度蒸发并用作基质。

[0385] 作为结果,3.0V 的电压下电流流动为 $1.73\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $760\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。15000 尼特的亮度下,发光减少 90% 需要 35 小时。

[0386] [实施例 7] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0387] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 65 作为基质。

[0388] 作为结果,3.4V 的电压下电流流动为 $2.3\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1220\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0389] [实施例 8] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0390] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 66 作为基质。

[0391] 作为结果,4.0V 的电压下电流流动为 $3.2\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1760\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。15000 尼特的亮度下,发光减少 90% 需要 32 小时。

[0392] [实施例 9] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0393] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 71 作为基质。

[0394] 作为结果,4.1V 的电压下电流流动为 $2.2\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1030\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0395] [实施例 10] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0396] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 77 作为基质。

[0397] 作为结果,3.7V 的电压下电流流动为 $2.08\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1020\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0398] [实施例 11] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0399] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,化合物 78 和 48 以相同的速度蒸发并用作基质。

[0400] 作为结果,4.3V 的电压下电流流动为 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $820\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。15000 尼特的亮度下,发光减少 90% 需要 33 小时。

[0401] [实施例 12] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0402] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 94 作为基质。

[0403] 作为结果,3.8V 的电压下电流流动为 $1.92\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1060\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0404] [实施例 13] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0405] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 95 作为基质。

[0406] 作为结果,3.3V 的电压下电流流动为 $2.81\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1315\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0407] [实施例 14] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0408] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 96 作为基质。

[0409] 作为结果,2.8V 的电压下电流流动为 $2.49\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $860\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0410] [实施例 15] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0411] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,对于电致发光材料,使用化合物 97 作为基质。

[0412] 作为结果,3.5V 的电压下电流流动为 $2.1\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1018\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

[0413] [比较例 1] 使用现有技术的电致发光材料制造 OLED 器件

[0414] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,通过使用 CBP[4,4'-N,N'-二吡啶-联苯 (biphenyl)] 作为基质, Ir(ppy)₃ (三 (2-苯基吡啶) 铱) 作为掺杂剂,在空穴传输层上沉积厚度为 30nm 的电致发光层作为电致发光材料,通过使用 BA1q[二 (2-甲基-8-喹啉酯) (对苯基苯酚根 (phenolato)) 铝 (III) 沉积厚度为 10nm 的空穴阻隔层。

[0415] 作为结果,6.0V 的电压下电流流动为 $5.0\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1183\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。15000 尼特的亮度下,发光减少 90% 需要 0.5 小时。

[0416] [比较例 2] 使用现有技术的电致发光材料制造 OLED 器件

[0417] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,通过使用化合物 66 作为基质和 Ir(ppy)₃ [三 (2-苯基吡啶) 铱] 作为掺杂剂在空穴传输层上沉积厚度为 30nm 的电致发光层作为电致发光材料。

[0418] 作为结果,4.6V 的电压下电流流动为 $1.89\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $920\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。15000 尼特的亮度下,发光减少 90% 需要 11 小时。

[0419] [比较例 3] 使用现有技术的电致发光材料制造 OLED 器件

[0420] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,通过使用化合物 66 作为基质和化合物 30 作为掺杂剂在空穴传输层上沉积厚度为 30nm 的电致发光层作为电致发光材料。

[0421] 作为结果,4.4V 的电压下电流流动为 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$,确认发射了 $1120\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光。

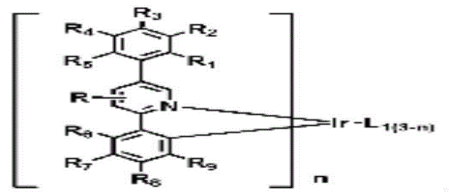
15000 尼特的亮度下,发光减少 90%需要 28 小时。

[0422] 测试数据证实,当在电致发光层上同时使用示例性实施方式的特定基质和三(4-甲基-2,5-二苯基吡啶)铱时,展现出优异的发光效率和长使用寿命。此外,当掺杂剂与两种基质使用时,示例性实施方式的掺杂剂展现出优异性能。

专利名称(译)	使用电致发光化合物作为发光材料的电致发光器件		
公开(公告)号	CN103140564B	公开(公告)日	2015-11-25
申请号	CN201180047022.8	申请日	2011-07-29
[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	金侈植 李秀镛 金荣佶 李孝姬 李琇炫 金贤 赵英俊 权赫柱 李曠周 金奉玉 金圣珉		
发明人	金侈植 李秀镛 金荣佶 李孝姬 李琇炫 金贤 赵英俊 权赫柱 李曠周 金奉玉 金圣珉		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50 C07D209/82 H01L27/32 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0067 C07B59/00 C07D209/82 C07D403/04 C07D403/10 C07D403/14 C07D405/14 C07D409/04 C07D471/04 C07D487/04 C07D491/04 C07D495/04 C07F15/0033 C09B17/00 C09B21/00 C09B57/00 C09B57/10 C09B69/008 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0054 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/0077 H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/5016 H01L2251/308 H05B33/14 Y02B20/181 H01L2251/30		
代理人(译)	项丹		
优先权	1020100074290 2010-07-30 KR 1020110075593 2011-07-29 KR		
其他公开文献	CN103140564A		
外部链接	Espacenet SIPO		
摘要(译)			

本发明提供了一种有机电致发光器件，它具有高效的基质-掺杂剂能量传输机制，因此基于改进的电子密度分布展现出特定的高效电致发光性能。有机电致发光器件还克服了低初始效率和短暂使用寿命的缺陷，实现各种颜色的高效和长寿命的高性能电致发光性能。

化学式6



化学式7

