



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105722946 B

(45)授权公告日 2017.08.04

(21)申请号 201480062237.0

(22)申请日 2014.09.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105722946 A

(43)申请公布日 2016.06.29

(30)优先权数据
10-2013-0116594 2013.09.30 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2014/009100 2014.09.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/046986 KO 2015.04.02

(73)专利权人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 姜敏英 李东勋 张焚在 张俊起
金性昭

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 高世豪

(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
C07D 471/04(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)

审查员 黄轲轲

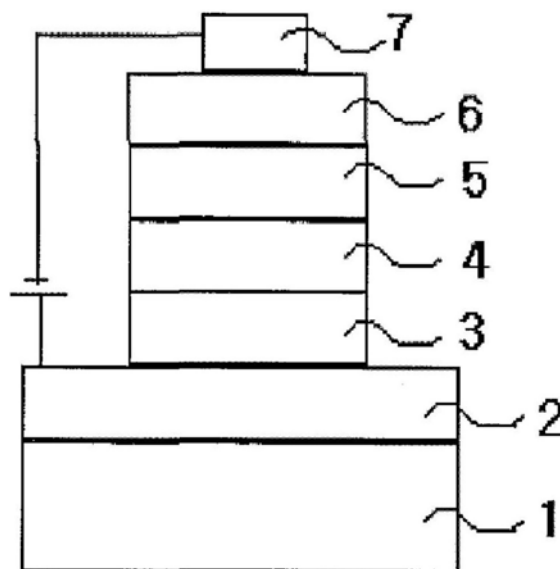
权利要求书9页 说明书46页 附图2页

(54)发明名称

杂环化合物及使用其的有机发光元件

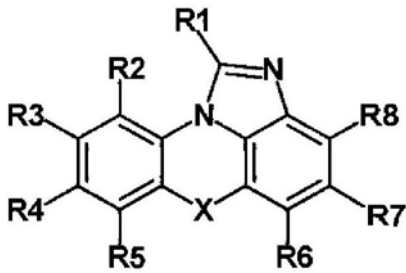
(57)摘要

提供了杂环化合物及使用其的有机发光元件。



1. 一种由以下化学式1表示的杂环化合物:

[化学式1]



其中,在化学式1中,

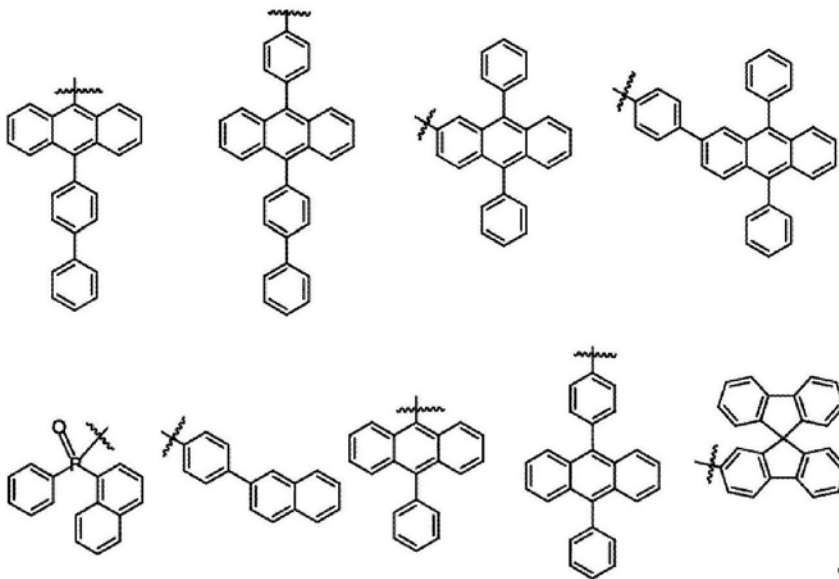
X为直接键;或CRR',

R1是氘;甲基;乙基;苯基;经被联苯基取代的苄基取代的苯基;经被苯基取代的苄基取代的苯基,

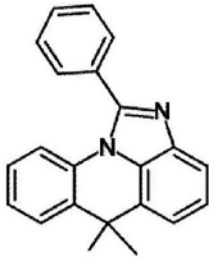
R、R' 为甲基,

R2至R8彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;未取代或经选自联苯基和苯基中的一个、两个或更多个取代基取代的苄基;经选自萘基和经苯基取代的苄基中的一个、两个或更多个取代基取代的苯基;未取代或经选自苯基和萘基中的一个、两个或更多个取代基取代的氧化膦基;或螺二苄基。

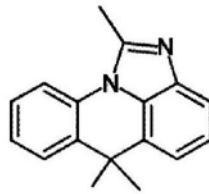
2. 根据权利要求1所述的杂环化合物,其中R2至R8彼此相同或不同,并且各自独立地为氢,或以下结构中的任一者:



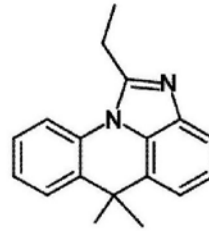
3. 根据权利要求1所述的杂环化合物,其中所述由化学式1表示的杂环化合物由以下化学式1-1至1-25中的任一者表示:



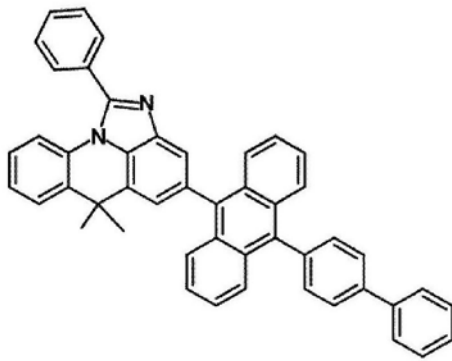
[化学式 1-1]



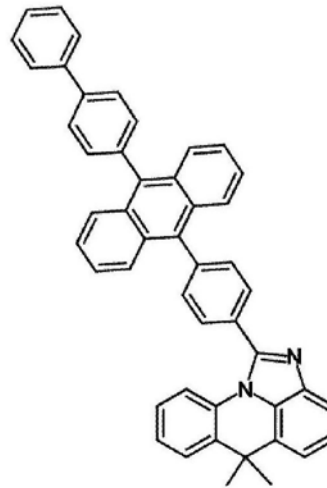
[化学式 1-2]



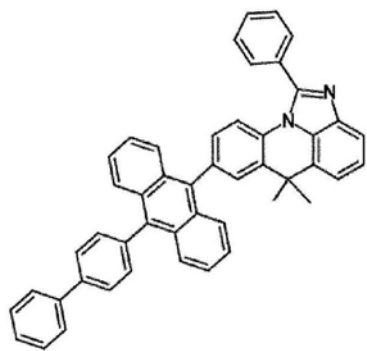
[化学式 1-3]



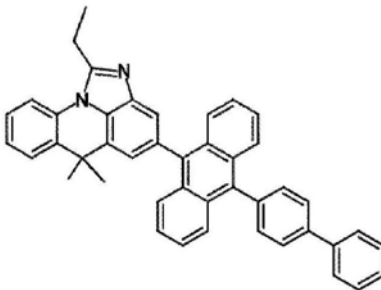
[化学式 1-4]



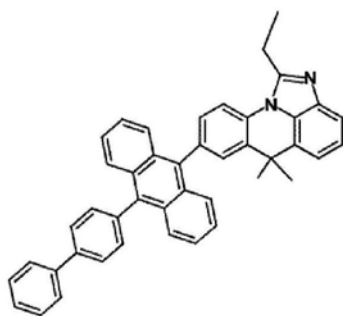
[化学式 1-5]



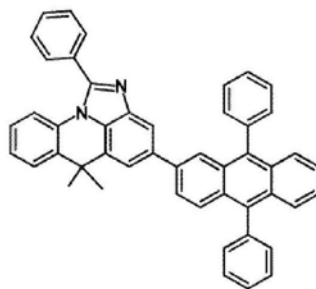
[化学式 1-6]



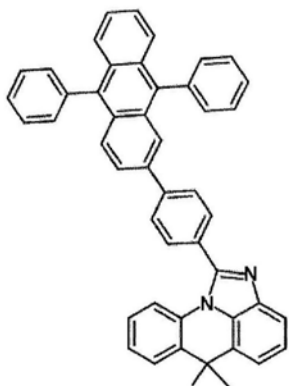
[化学式 1-7]



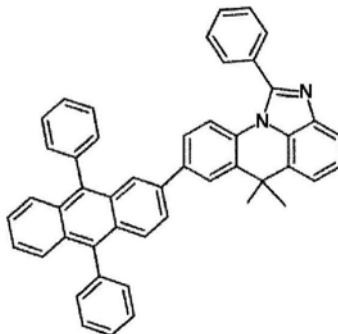
[化学式 1-8]



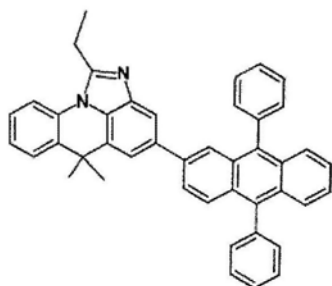
[化学式 1-9]



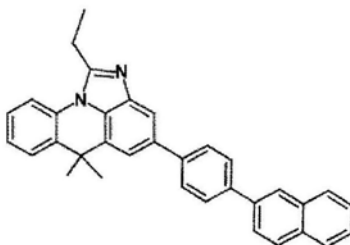
[化学式 1-10]



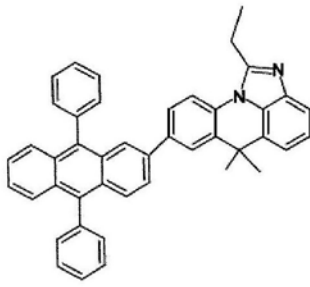
[化学式 1-11]



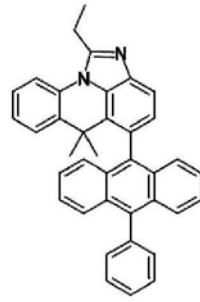
[化学式 1-12]



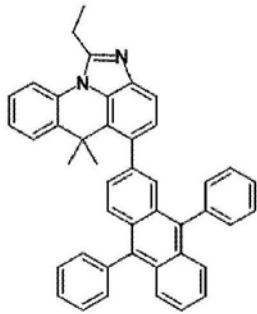
[化学式 1-13]



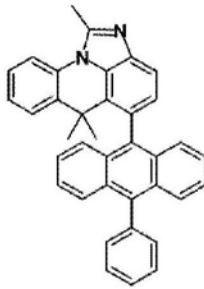
[化学式 1-14]



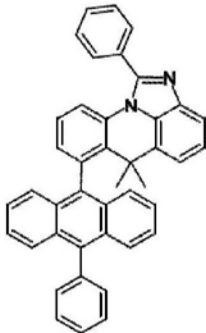
[化学式 1-15]



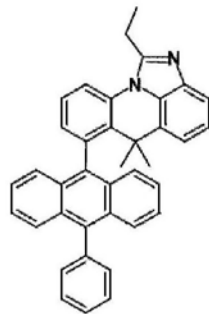
[化学式 1-16]



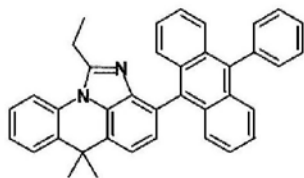
[化学式 1-17]



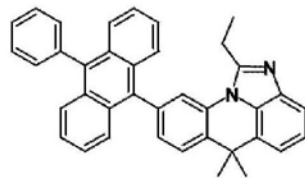
[化学式 1-18]



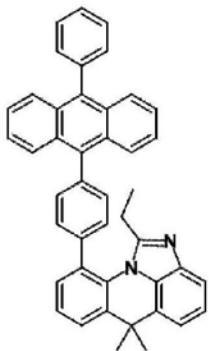
[化学式 1-19]



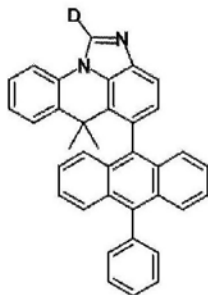
[化学式 1-20]



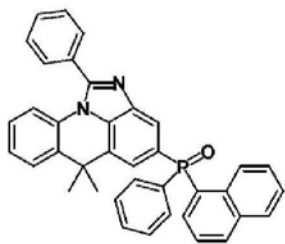
[化学式 1-21]



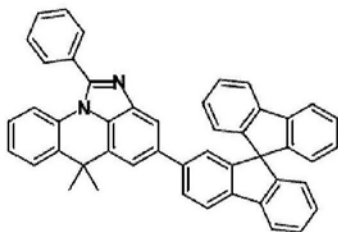
[化学式 1-22]



[化学式 1-23]

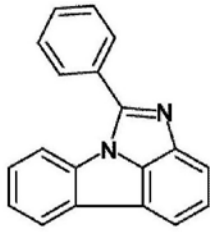


[化学式 1-24]

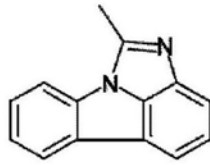


[化学式 1-25] 。

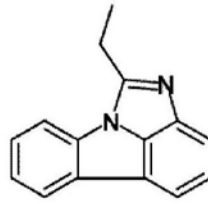
4. 根据权利要求1所述的杂环化合物,其中所述由化学式1表示的杂环化合物由以下化学式2-1至2-25中的任一者表示:



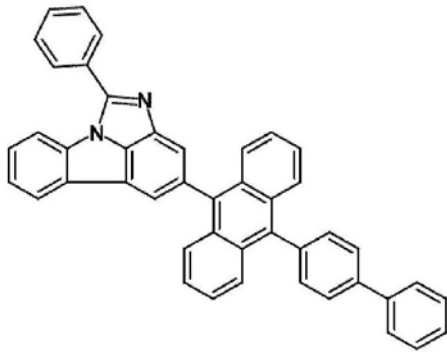
[化学式 2-1]



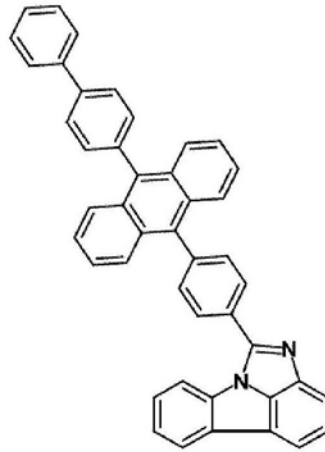
[化学式 2-2]



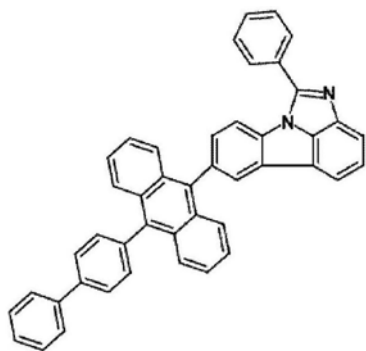
[化学式 2-3]



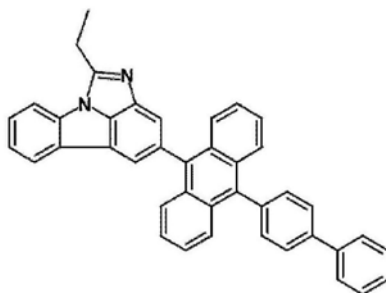
[化学式 2-4]



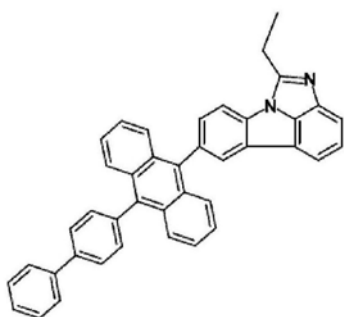
[化学式 2-5]



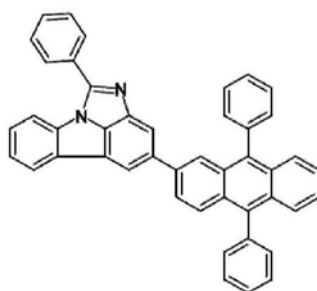
[化学式 2-6]



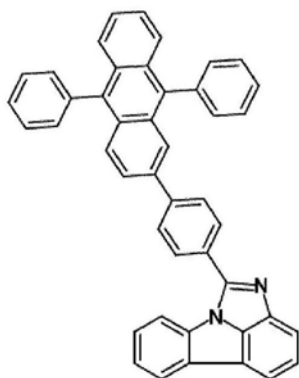
[化学式 2-7]



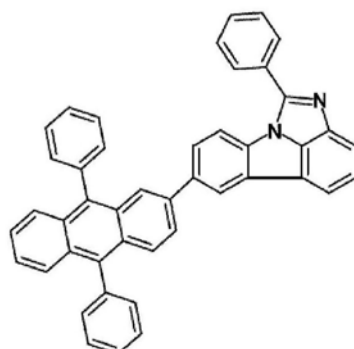
[化学式 2-8]



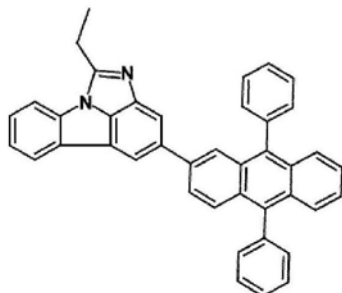
[化学式 2-9]



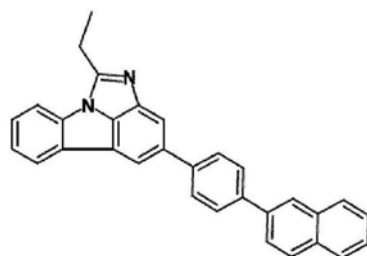
[化学式 2-10]



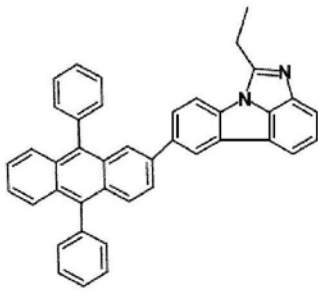
[化学式 2-11]



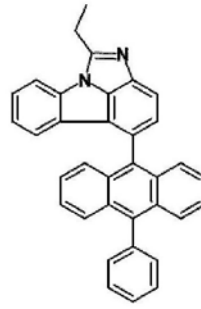
[化学式 2-12]



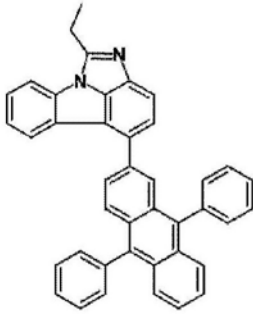
[化学式 2-13]



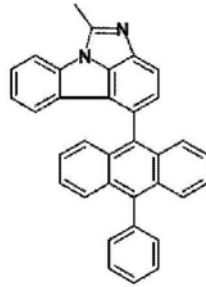
[化学式 2-14]



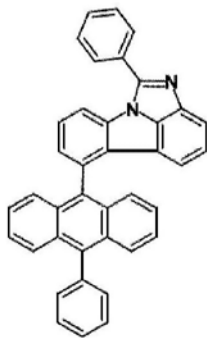
[化学式 2-15]



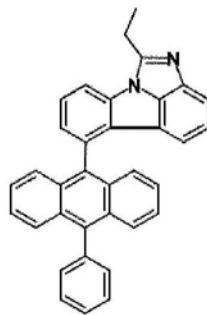
[化学式 2-16]



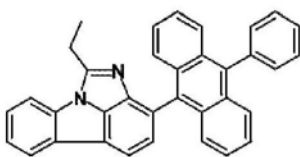
[化学式 2-17]



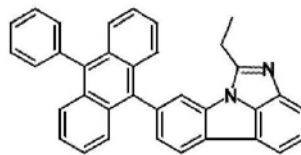
[化学式 2-18]



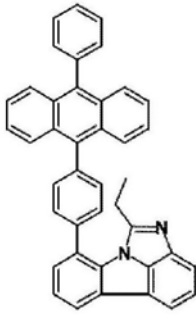
[化学式 2-19]



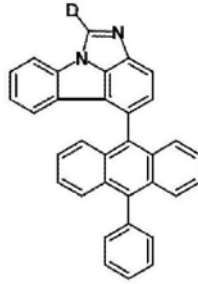
[化学式 2-20]



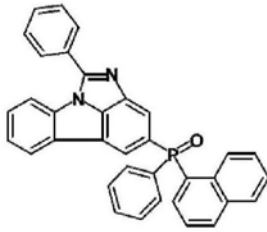
[化学式 2-21]



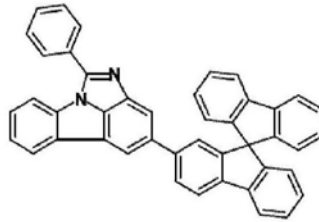
[化学式 2-22]



[化学式 2-23]



[化学式 2-24]



[化学式 2-25]。

5. 一种有机发光器件,包括:
 第一电极;
 设置成与所述第一电极相对的第二电极;和
 设置在所述第一电极和所述第二电极之间的包括发光层的一个或更多个有机材料层,
 其中所述有机材料层中的一个或更多个层包含权利要求1至4中任一项所述的杂环化合物。
6. 根据权利要求5所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包括电子传输层、电子注入层或同时进行电子传输和电子注入的层,并且所述电子传输层、所述电子注入层或所述同时进行电子传输和电子注入的层包含所述杂环化合物。
7. 根据权利要求6所述的有机发光器件,其中所述电子传输层、所述电子注入层或所述同时进行电子传输和电子注入的层仅用所述杂环化合物形成。
8. 根据权利要求6所述的有机发光器件,其中所述电子传输层、所述电子注入层或所述同时进行电子传输和电子注入的层包含所述杂环化合物作为p型主体,并且包含n型掺杂剂作为掺杂剂。
9. 根据权利要求8所述的有机发光器件,其中所述n型掺杂剂包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、或碱土金属化合物、或者其组合。
10. 根据权利要求5所述的有机发光器件,其中所述发光层包含所述杂环化合物。
11. 根据权利要求10所述的有机发光器件,其中所述发光层包含所述杂环化合物作为主体,并且包含磷掺杂剂化合物作为掺杂剂。
12. 根据权利要求5所述的有机发光器件,其中所述有机材料层还包括选自以下中的一种、两种或更多种层:空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、和空穴阻挡层。

杂环化合物及使用其的有机发光元件

技术领域

[0001] 本申请要求于2013年9月30日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请No. 10-2013-0116594的优先权和权益,其全部内容通过引用并入本文。

[0002] 本说明书涉及杂环化合物及使用其的有机发光器件。

背景技术

[0003] 有机发光现象是通过特殊有机分子的内部作用将电流转化为可见光的实例之一。有机发光现象的原理如下。

[0004] 当在阳极和阴极之间放置有机材料层并且在两电极之间施加电压时,电子和空穴分别从阴极和阳极流入有机材料层。注入到有机材料层的电子和空穴再结合以形成激子,并且当这些激子返回到基态时发出光。利用这样的原理的有机发光器件通常由阴极、阳极和放置在两者之间的有机材料层形成,所述有机材料层包括,例如,空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层。

[0005] 用于有机发光器件的材料大部分是纯有机材料或其中有机材料和金属形成络合物的络合化合物,并且可分为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料等。在此,通常使用具有p型特性(即,容易被氧化且当被氧化后处于电化学稳定态)的有机材料作为空穴注入材料或空穴传输材料。然而,通常使用具有n型特性(即,容易被还原且当被还原后处于电化学稳定态)的有机材料作为电子注入材料或电子传输材料。作为发光层材料,优选的是具有p型特性和n型特性二者(即,在氧化和还原两种状态下都处于稳定态)的材料,并且优选的是具有高发光效率的当形成激子时将激子转化为光的材料。

[0006] 因此,本领域中一直需要开发新的有机材料。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] 韩国专利申请公开No. 2007-0092667。

发明内容

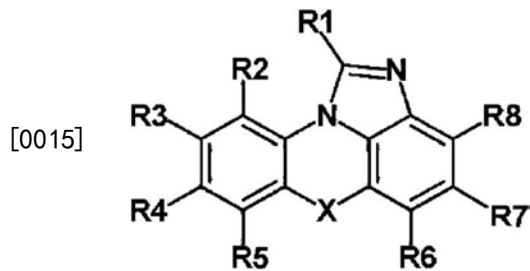
[0010] 技术问题

[0011] 本发明的一个目的是提供杂环化合物及使用其的有机发光器件。

[0012] 技术方案

[0013] 本发明提供了由以下化学式1表示的杂环化合物。

[0014] [化学式1]



[0016] 在化学式1中，

[0017] X为直接键；或CRR'，

[0018] R1是氬；卤素基团；腈基；硝基；羟基；羰基；酯基；酰亚胺基；酰胺基；经取代或未经取代的烷基；经取代或未经取代的环烷基；经取代或未经取代的烷氧基；经取代或未经取代的芳基氧基；经取代或未经取代的烷基硫基；经取代或未经取代的芳基硫基；经取代或未经取代的烷基磺酰基；经取代或未经取代的芳基磺酰基；经取代或未经取代的烯基；经取代或未经取代的甲硅烷基；经取代或未经取代的硼基；经取代或未经取代的烷基胺基；经取代或未经取代的芳烷基胺基；经取代或未经取代的芳基胺基；经取代或未经取代的杂芳基胺基；经取代或未经取代的芳基膦基；经取代或未经取代的氧化膦基；经取代或未经取代的芳基；或者经取代或未经取代的包含N、O和S原子中一者或更多者的杂环基，

[0019] R、R' 和R2至R8彼此相同或不同，且各自独立地为氢；氬；卤素基团；腈基；硝基；羟基；羰基；酯基；酰亚胺基；酰胺基；经取代或未经取代的烷基；经取代或未经取代的环烷基；经取代或未经取代的烷氧基；经取代或未经取代的芳基氧基；经取代或未经取代的烷基硫基；经取代或未经取代的芳基硫基；经取代或未经取代的烷基磺酰基；经取代或未经取代的芳基磺酰基；经取代或未经取代的烯基；经取代或未经取代的甲硅烷基；经取代或未经取代的硼基；经取代或未经取代的烷基胺基；经取代或未经取代的芳烷基胺基；经取代或未经取代的芳基胺基；经取代或未经取代的杂芳基胺基；经取代或未经取代的芳基膦基；经取代或未经取代的氧化膦基；经取代或未经取代的芳基；或者经取代或未经取代的包含N、O和S原子中一者或更多者的杂环基，或者R、R' 和R2至R8中的相邻基团彼此键合以形成脂肪族环、芳香族环、脂肪族杂环或芳香族杂环，或者形成螺键。

[0020] 本说明书提供了一种有机发光器件，其包括第一电极；设置成与所述第一电极相对的第二电极；和设置在所述第一电极和所述第二电极之间的包括发光层的一个或多个有机材料层，其中所述有机材料层中的一个或多个层包含上述杂环化合物。

[0021] 有益效果

[0022] 根据本说明书一个实施方案的杂环化合物具有适当的能级、以及优异的电化学稳定性和热稳定性。因此，包含所述化合物的有机发光器件提供了高效率和/或高驱动稳定性。

附图说明

[0023] 图1至图5是示出了根据本发明一个实施方案的有机发光器件的结构截面图。

[0024] [附图标记]

[0025] 1: 基底

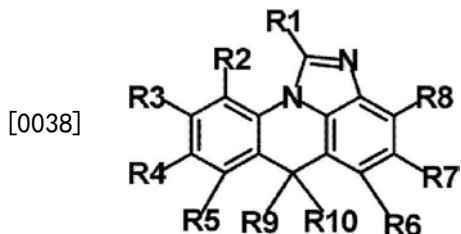
[0026] 2: 阳极

- [0027] 3:空穴注入层
 [0028] 4:空穴传输层
 [0029] 5:发光层
 [0030] 6:电子传输层
 [0031] 7:阴极

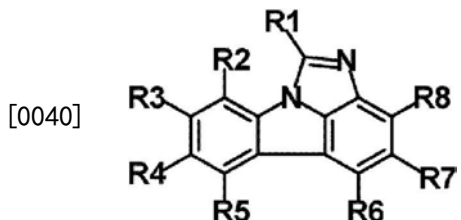
具体实施方式

- [0032] 下文中,将更详细地描述本发明。
 [0033] 本说明书的一个实施方案提供了包含由化学式1表示的杂环化合物的有机发光器件。
 [0034] 在本说明书的一个实施方案中,X是CRR'。
 [0035] 在另一个实施方案中,X是直接键。
 [0036] 在本说明书的一个实施方案中,由化学式1表示的杂环化合物由以下化学式1A或以下化学式2A表示。

[0037] [化学式1A]



[0039] [化学式2A]

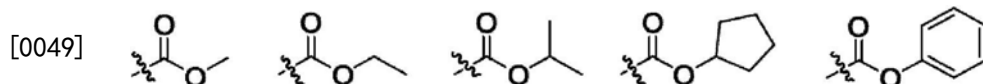


- [0041] 在化学式1A和化学式2A中,
 [0042] R1至R8与化学式1中所定义的那些相同,
 [0043] R9和R10彼此相同或不同,并且各自独立地具有与R和R'相同的定义。
 [0044] 取代基的实例如下所述,然而,取代基不限于此。
 [0045] 在本发明中,术语“经取代或未经取代的”意指经选自以下的一种或更多种取代基取代:氘、卤素基团、腈基、硝基、酰亚胺基、酰胺基、羟基、巯基、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、芳基氧基、烷基硫基、芳基硫基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、甲硅烷基、硼基、烷基胺基、芳烷基胺基、芳基胺基、杂芳基、咪唑基、芳基、苄基、芳基烷基、芳基烯基,以及包含N、O和S中一者或更多者的杂环基,或者不具有取代基;或者经上述取代基中的两个或更多个取代基连接的取代基取代,或者不具有取代基。例如,“两个或更多个取代基连接的取代基”可包括联苯基。换言之,可将联苯基解释为芳基或2个苯基连接的取代基。
 [0046] 术语“取代”意指键合至化合物的碳原子的氢原子改变为另外的取代基,并且取代的位置不受限制,只要其为氢原子被取代的位置,即,取代基可取代的位置即可,并且当两

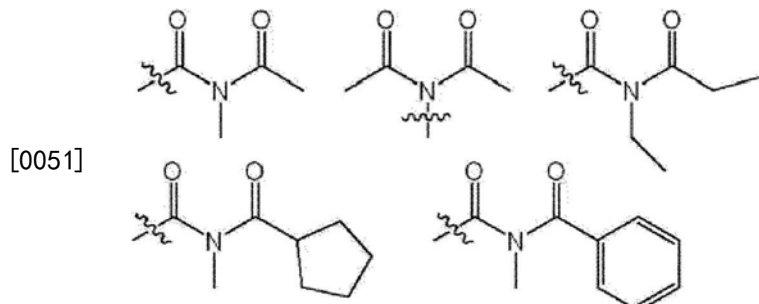
个或更多个取代基取代时,这两个或更多个取代基可彼此相同或不同。

[0047] 在本说明书中,卤素基团的实例包括氟、氯、溴或碘。

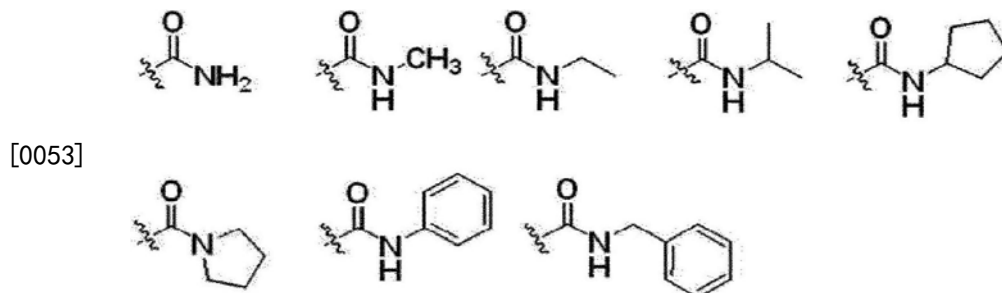
[0048] 在本说明书中,在酯基中,酯基的氧可被具有1至25个碳原子的直链烷基、支化烷基或环烷基、或者具有6至25个碳原子的芳基取代。具体地,可包括具有以下结构式的化合物,但化合物不限于此。



[0050] 在本说明书中,酰亚胺基的碳原子的数目不受特别限制,但优选是1至25。具体地,可包括具有以下结构的化合物,但化合物不限于此。



[0052] 在本说明书中,在酰胺基中,酰胺基的氮可被氢;具有1至25个碳原子的直链烷基、支化烷基或环烷基;或者具有6至25个碳原子的芳基取代一次或两次。具体地,可包括具有以下结构式的化合物,但化合物不限于此。



[0054] 在本说明书中,烷基可以是直链或支化的,并且碳原子的数目不受特别限制,但优选是1至50。其具体实例包括甲基、乙基、丙基、正丙基、异丙基、丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、1-甲基-丁基、1-乙基-丁基、戊基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、4-甲基-2-戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、庚基、正庚基、1-甲基己基、环戊基甲基、环己基甲基、辛基、正辛基、叔辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、2-丙基戊基、正壬基、2,2-二甲基庚基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、异己基、2-甲基戊基、4-甲基己基、5-甲基己基等,但不限于此。

[0055] 在本说明书中,环烷基不受特别限制,但优选具有3至60个碳原子,其具体实例包括环丙基、环丁基、环戊基、3-甲基环戊基、2,3-二甲基环戊基、环己基、3-甲基环己基、4-甲基环己基、2,3-二甲基环己基、3,4,5-三甲基环己基、4-叔丁基环己基、环庚基、环辛基等,但不限于此。

[0056] 在本说明书中,烷氧基可为直链、支化或环状的。烷氧基的碳原子的数目不受特别限制,但优选是1至20。其具体实例可包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、异丙基氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、异戊氧基、正己氧基、3,

3-二甲基丁氧基、2-乙基丁氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、苜氧基、对甲基苜氧基等，但不限于此。

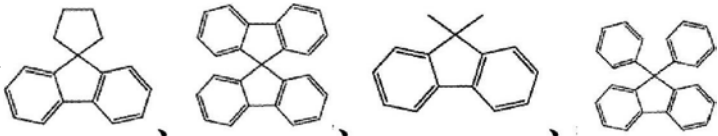
[0057] 在本说明书中，烯基可以是直链或支化的，尽管没有特别限制，但碳原子的数目优选是2至40。其具体实例可包括乙烯基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、3-甲基-1-丁烯基、1,3-丁二烯基、烯丙基、1-苯基乙烯基-1-基、2-苯基乙烯基-1-基、2,2-二苯基乙烯基-1-基、2-苯基-2-(萘基-1-基)乙烯基-1-基、2,2-双(二苯基-1-基)乙烯基-1-基、芪基、苯乙烯基等，但不限于此。

[0058] 在本说明书中，芳基可以是单环芳基或多环芳基，并且包括取代有具有1至25个碳原子的烷基或具有1至25个碳原子的烷氧基的情况。此外，本说明书中的芳基可意指芳香族环。

[0059] 当芳基为单环芳基时，碳原子的数目没有特别限制，但优选是6至25。单环芳基的具体实例可包括苯基、联苯基、三联苯基等，但不限于此。

[0060] 当芳基是多环芳基时，碳原子的数目没有特别限制，但优选是10至24。多环芳基的具体实例可包括萘基、蒽基、菲基、芘基、茈基、蒾基、芴基等，但不限于此。

[0061] 在本说明书中，芴基可经取代，并且相邻的取代基可彼此键合以形成环。

[0062] 当芴基被取代时，可包括  等。

然而，结构不限于此。

[0063] 在本说明书中，甲硅烷基具体地包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、乙烯基二甲基甲硅烷基、丙基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二苯基甲硅烷基、苯基甲硅烷基等，但不限于此。

[0064] 在本说明书中，胺基的碳原子的数目不受特别限制，但优选是1至30。胺基的具体实例包括甲基胺基、二甲基胺基、乙基胺基、二乙基胺基、苯基胺基、萘基胺基、联苯基胺基、蒽基胺基、9-甲基-蒽基胺基、二苯基胺基、苯基萘基胺基、二甲苯基胺基、苯基甲苯基胺基、三苯基胺基等，但不限于此。

[0065] 在本说明书中，芳基胺基的实例包括经取代或未经取代的单芳基胺基、经取代或未经取代的二芳基胺基，或者经取代或未经取代的三芳基胺基。芳基胺基中的芳基可为单环芳基或多环芳基。包含两个或更多个芳基的芳基胺基可包含单环芳基、多环芳基，或者同时包含单环芳基和多环芳基。

[0066] 芳基胺基的具体实例包括苯基胺基、萘基胺基、联苯基胺基、蒽基胺基、3-甲基-苯基胺基、4-甲基萘基胺基、2-甲基联苯基胺基、9-甲基蒽基胺基、二苯基胺基、苯基萘基胺基、二甲苯基胺基、苯基甲苯基胺基、唑基和三苯基胺基等，但不限于此。

[0067] 在本说明书中，芳基膦基的实例包括经取代或未经取代的单芳基膦基、经取代或未经取代的二芳基膦基，或者经取代或未经取代的三芳基膦基。芳基膦基中的芳基可为单环芳基或多环芳基。包含两个或更多个芳基的芳基膦基可包含单环芳基、多环芳基，或者同时包含单环芳基和多环芳基。

[0068] 在本说明书中，杂环基是包含O、N和S中的一者或更多者作为杂原子的杂环基，尽管没有特别限制，但碳原子的数目优选是2至60。杂环基的实例包括噻吩基、咪唑基、吡咯

基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、联吡啶基、嘧啶基、三嗪基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、吡嗪基、喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、酞嗪基、吡啶并嘧啶基、吡啶并吡嗪基、吡嗪并吡嗪基、异喹啉基、吡啶基、吡唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并呋唑基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基、菲咯啉基、噻唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻二唑基、苯并噻唑基、吩噻嗪基、二苯并呋喃基等,但不限于此。

[0069] 在本说明书中,杂芳基胺基中的杂芳基可与上述杂环基的实例相同。

[0070] 在本说明书中,芳基氧基、芳基硫基、芳基磺酰基和芳烷基胺基中的芳基与上述芳基的实例相同。芳基氧基的具体实例包括苯氧基、对甲苯氧基、间甲苯氧基、3,5-二甲基-苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、对叔丁基苯氧基、3-联苯氧基、4-联苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基、4-甲基-1-萘氧基、5-甲基-2-萘氧基、1-蒎氧基、2-蒎氧基、9-蒎氧基、1-菲氧基、3-菲氧基、9-菲氧基等,芳基硫基的实例包括苯基硫基、2-甲基苯基硫基、4-叔丁基苯基硫基等,芳基磺酰基的实例包括苯磺酰基、对甲苯磺酰基等,但实例不限于此。

[0071] 在本说明书中,烷基硫基和烷基磺酰基中的烷基与上述烷基的实例相同。烷基硫基的具体实例包括甲基硫基、乙基硫基、叔丁基硫基、己基硫基、辛基硫基等,烷基磺酰基的实例包括甲磺酰基、乙磺酰基、丙磺酰基、丁磺酰基等,但实例不限于此。

[0072] 在本说明书中,“相邻”基团意指对与取代有相应取代基的原子直接连接的原子进行取代的取代基、空间位置最接近相应取代基的取代基,或对取代有相应取代基的原子进行取代的另一个取代基。例如,苯环中邻位取代的两个取代基、以及脂肪族环中对相同的碳进行取代的两个取代基可理解为“相邻”基团。

[0073] 在本说明书的一个实施方案中,R、R' 和R₂至R₈彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;经取代或未经取代的烷基;经取代或未经取代的芳基;或者经取代或未经取代的氧化膦基。

[0074] 在本说明书的一个实施方案中,R和R' 彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;经取代或未经取代的烷基;或者经取代或未经取代的芳基。

[0075] 在本说明书的一个实施方案中,R是经取代或未经取代的烷基。

[0076] 在本说明书的一个实施方案中,R是甲基。

[0077] 在本说明书的一个实施方案中,R' 是经取代或未经取代的烷基。

[0078] 在本说明书的一个实施方案中,R' 是甲基。

[0079] 在本说明书的一个实施方案中,R₂至R₈彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;经取代或未经取代的芳基;或者经取代或未经取代的氧化膦基。

[0080] 在本说明书的一个实施方案中,R₂至R₈是氢。

[0081] 在本说明书的一个实施方案中,R₂至R₈彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的芳基。

[0082] 在本说明书的一个实施方案中,R₂至R₈彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的芳基。

[0083] 在本说明书的一个实施方案中,R₂至R₈彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的氧化膦基。

[0084] 在本说明书的一个实施方案中,R₂至R₈彼此相同或不同,并且各自独立地为经取代或未经取代的芳基。

[0085] 在本说明书的另一个实施方案中,R2至R8彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;经取代或未经取代的苯基;经取代或未经取代的萸基;经取代或未经取代的苈基;或者经取代或未经取代的氧化膦基。

[0086] 在本说明书的一个实施方案中,R2至R8彼此相同或不同,并且各自独立地为氢;未取代或经选自联苯基和苯基中的一个、两个或更多个取代基取代的萸基;未取代或经选自萘基和经苯基取代的萸基中的一个、两个或更多个取代基取代的苯基;未取代或经选自苯基和萘基中的一个、两个或更多个取代基取代的氧化膦基;或螺二苈基。

[0087] 在本说明书的一个实施方案中,R7是氢。

[0088] 在本说明书的一个实施方案中,R7是经取代或未经取代的芳基。

[0089] 在本说明书的一个实施方案中,R7是经取代或未经取代的萸基。

[0090] 在本说明书的一个实施方案中,R7是经联苯基取代的萸基。

[0091] 在本说明书的一个实施方案中,R7是经苯基取代的萸基。

[0092] 在本说明书的一个实施方案中,R7是经取代或未经取代的苯基。

[0093] 在本说明书的一个实施方案中,R7是经萘基取代的苯基。

[0094] 在本说明书的一个实施方案中,R7是经取代或未经取代的氧化膦基。

[0095] 在一个实施方案中,R7是经芳基取代的氧化膦基。

[0096] 在本说明书的一个实施方案中,R7是经苯基取代的氧化膦基。

[0097] 在另一个实施方案中,R7是经萘基取代的氧化膦基。

[0098] 在另一个实施方案中,R7是经苯基和萘基取代的氧化膦基。

[0099] 在本说明书的一个实施方案中,R6是经取代或未经取代的芳基。

[0100] 在另一个实施方案中,R6是未取代或经芳基取代的芳基。

[0101] 在本说明书的一个实施方案中,R6是经芳基取代的萸基。

[0102] 在一个实施方案中,R6是经苯基取代的萸基。

[0103] 在本说明书的一个实施方案中,R5是经取代或未经取代的芳基。

[0104] 在另一个实施方案中,R5是未取代或经芳基取代的芳基。

[0105] 在本说明书的一个实施方案中,R5是经芳基取代的萸基。

[0106] 在一个实施方案中,R5是经苯基取代的萸基。

[0107] 在本说明书的一个实施方案中,R8是经取代或未经取代的芳基。

[0108] 在另一个实施方案中,R8是未取代或经芳基取代的芳基。

[0109] 在本说明书的一个实施方案中,R8是经芳基取代的萸基。

[0110] 在一个实施方案中,R8是经苯基取代的萸基。

[0111] 在本说明书的一个实施方案中,R3是经取代或未经取代的芳基。

[0112] 在另一个实施方案中,R3是未取代或经芳基取代的芳基。

[0113] 在本说明书的一个实施方案中,R3是经芳基取代的萸基。

[0114] 在一个实施方案中,R3是经苯基取代的萸基。

[0115] 在本说明书的一个实施方案中,R2是经取代或未经取代的芳基。

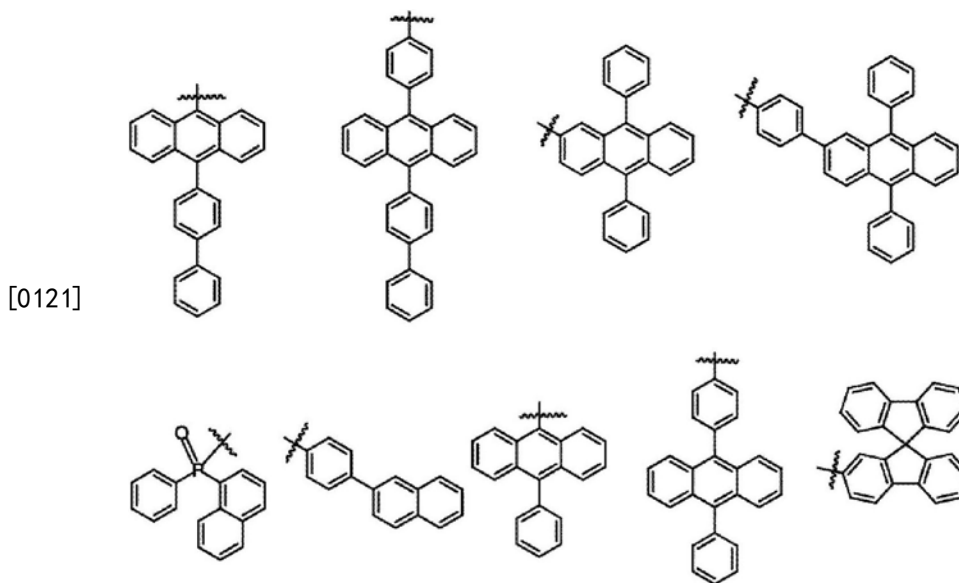
[0116] 在另一个实施方案中,R2是未取代或经芳基取代的芳基。

[0117] 在本说明书的一个实施方案中,R2是未取代或经芳基取代的苯基。

[0118] 在一个实施方案中,R2是经被芳基取代的萸基取代的苯基。

[0119] 在另一个实施方案中,R2是经被苯基取代的蒽基取代的苯基。

[0120] 在另一个实施方案中,R2至R8彼此相同或不同,并且各自独立地为氢,或以下结构中之一者。



[0122] 所述结构可以是未取代的,或者还可经选自以下的一个、两个或更多个取代基取代:氘;卤素基团;腈基;硝基;羟基;羰基;酯基;酰亚胺基;酰胺基;经取代或未经取代的烷基;经取代或未经取代的环烷基;经取代或未经取代的烷氧基;经取代或未经取代的芳氧基;经取代或未经取代的烷基硫基;经取代或未经取代的芳基硫基;经取代或未经取代的烷基磺酰基;经取代或未经取代的芳基磺酰基;经取代或未经取代的烯基;经取代或未经取代的甲硅烷基;经取代或未经取代的硼基;经取代或未经取代的烷基胺基;经取代或未经取代的芳烷基胺基;经取代或未经取代的芳基胺基;经取代或未经取代的杂芳基胺基;经取代或未经取代的芳基膦基;经取代或未经取代的氧化膦基;经取代或未经取代的芳基;以及经取代或未经取代的包含N、O和S原子中一者或更多者的杂环基。

[0123] 在本说明书的一个实施方案中,R1是氘;经取代或未经取代的芳基;或者经取代或未经取代的烷基。

[0124] 在本说明书的一个实施方案中,R1是经取代或未经取代的甲基;经取代或未经取代的乙基;或者经取代或未经取代的苯基。

[0125] 在本说明书的一个实施方案中,R1是经取代或未经取代的烷基。

[0126] 在本说明书的一个实施方案中,R1是经取代或未经取代的甲基。

[0127] 在本说明书的一个实施方案中,R1是甲基。

[0128] 在另一个实施方案中,R1是经取代或未经取代的乙基。

[0129] 在本说明书的一个实施方案中,R1是乙基。

[0130] 在本说明书的一个实施方案中,R1是经取代或未经取代的芳基。

[0131] 在本说明书的一个实施方案中,R1是经取代或未经取代的苯基。

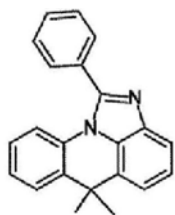
[0132] 在本说明书的一个实施方案中,R1是苯基。

[0133] 在本说明书的一个实施方案中,R1是被经取代或未经取代的蒽基取代的苯基。

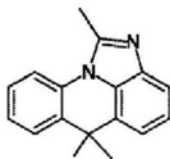
[0134] 在本说明书的一个实施方案中,R1是经被联苯基取代的蒽基取代的苯基。

[0135] 在本说明书的一个实施方案中,R1是经被苯基取代的蒽基取代的苯基。

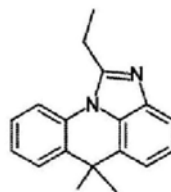
[0136] 在本说明书的一个实施方案中,由化学式1表示的杂环化合物由以下化学式1-1至1-25中的任一者表示。



[化学式 1-1]

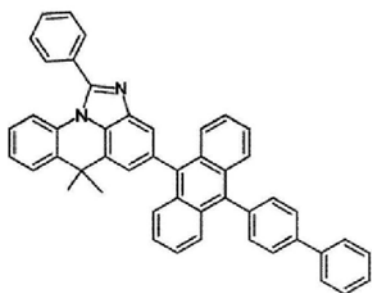


[化学式 1-2]

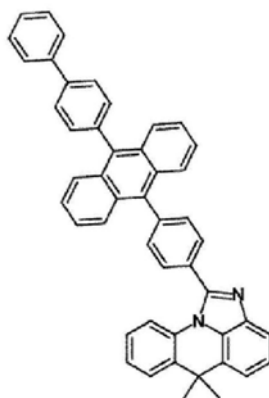


[化学式 1-3]

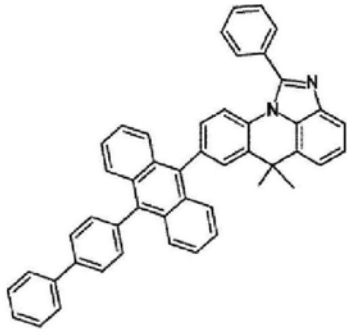
[0137]



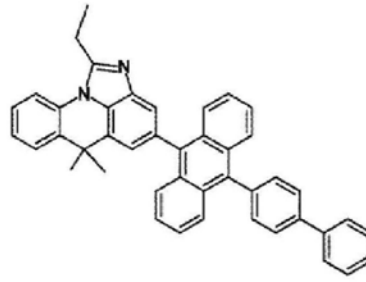
[化学式 1-4]



[化学式 1-5]

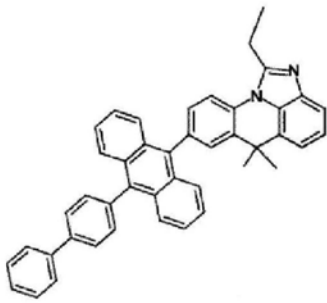


[化学式 1-6]

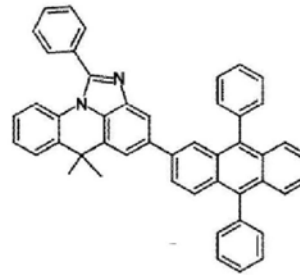


[化学式 1-7]

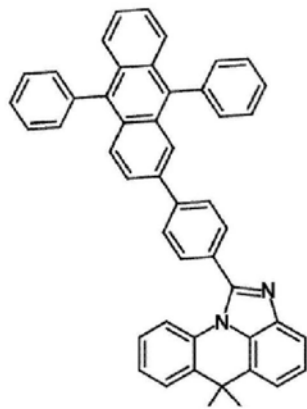
[0138]



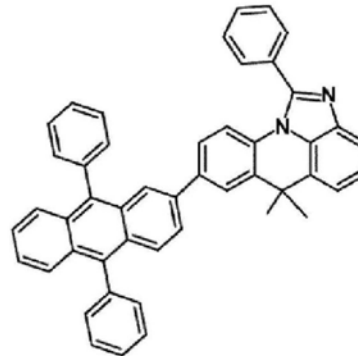
[化学式 1-8]



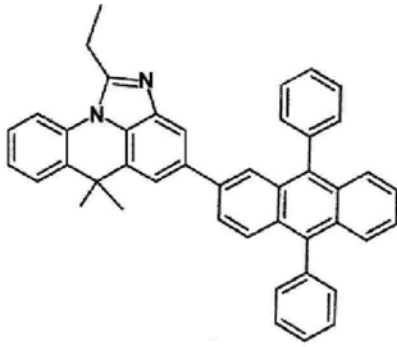
[化学式 1-9]



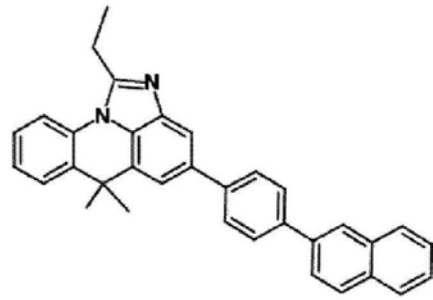
[化学式 1-10]



[化学式 1-11]

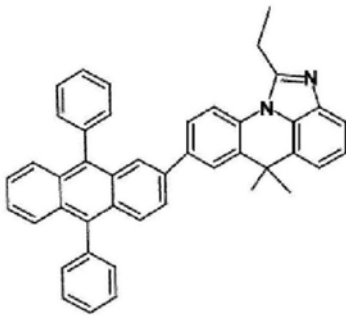


[化学式 1-12]

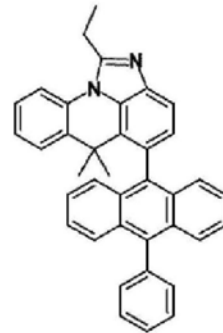


[化学式 1-13]

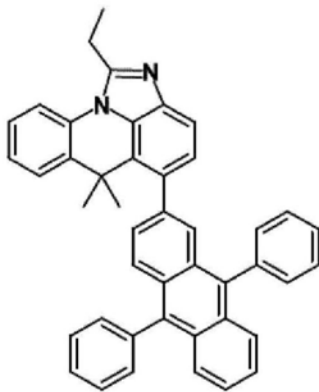
[0139]



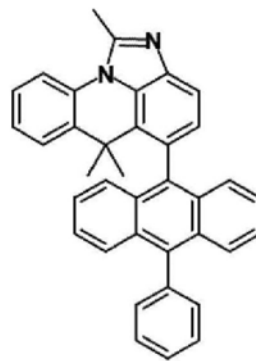
[化学式 1-14]



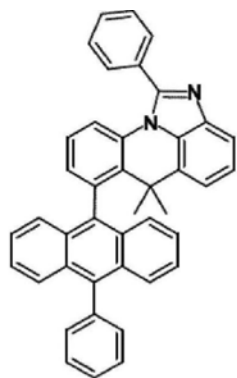
[化学式 1-15]



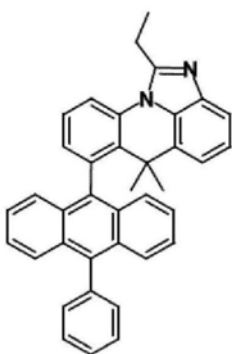
[化学式 1-16]



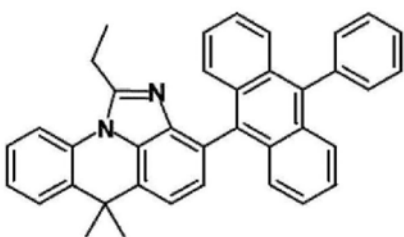
[化学式 1-17]



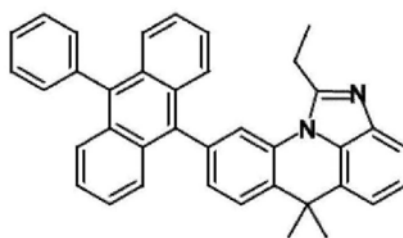
[化学式 1-18]



[化学式 1-19]

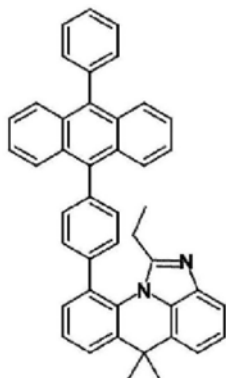


[化学式 1-20]

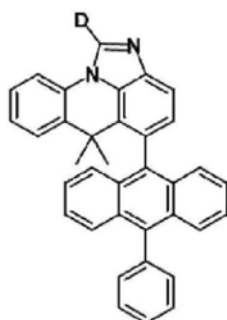


[化学式 1-21]

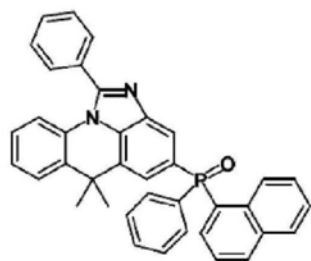
[0140]



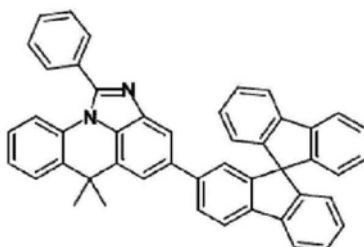
[化学式 1-22]



[化学式 1-23]

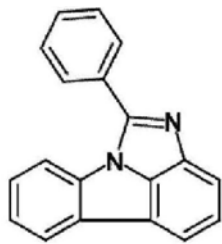


[化学式 1-24]

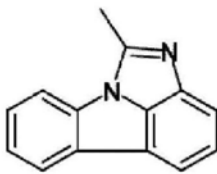


[化学式 1-25]

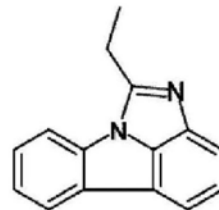
[0141] 在本说明书的一个实施方案中,由化学式1表示的杂环化合物由以下化学式2-1至2-25中的任一者表示。



[化学式 2-1]

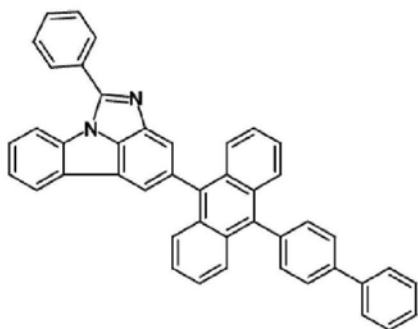


[化学式 2-2]

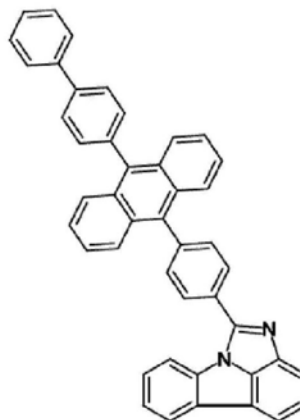


[化学式 2-3]

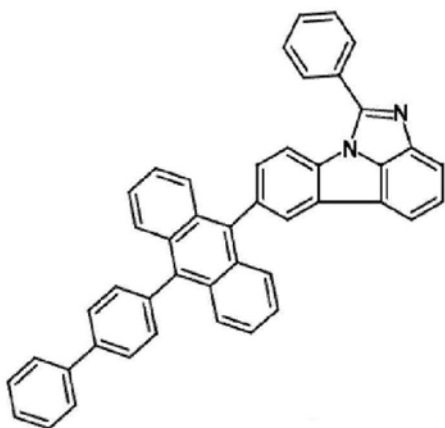
[0142]



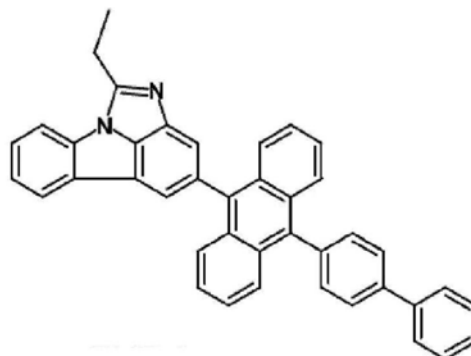
[化学式 2-4]



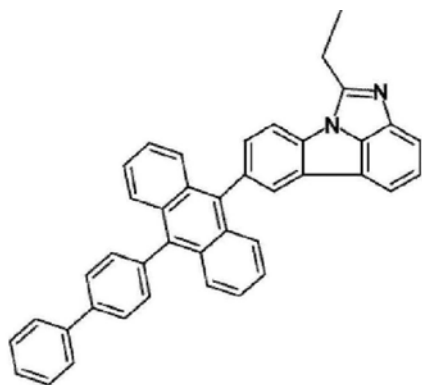
[化学式 2-5]



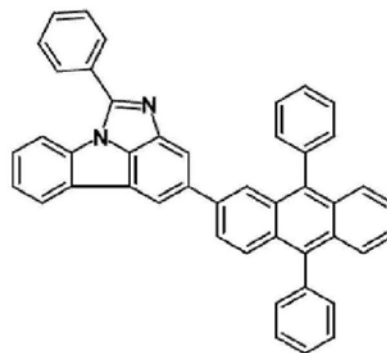
[化学式 2-6]



[化学式 2-7]

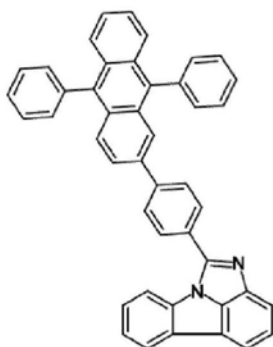


[化学式 2-8]

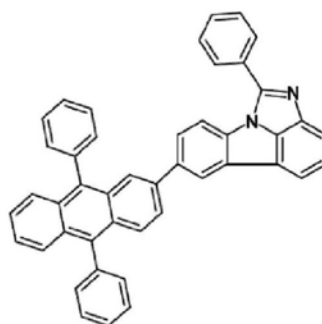


[化学式 2-9]

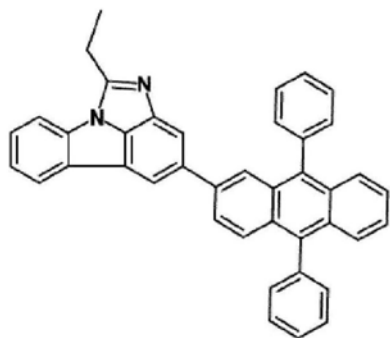
[0143]



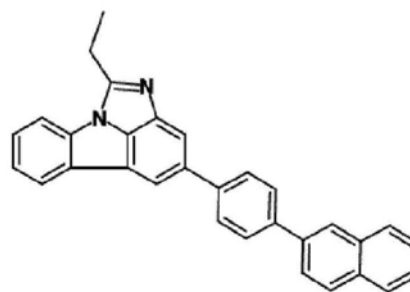
[化学式 2-10]



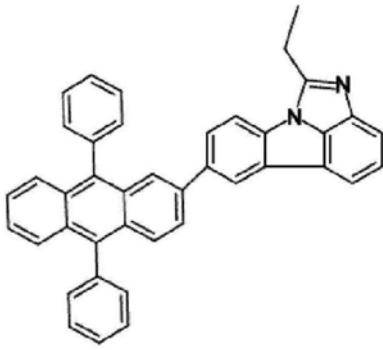
[化学式 2-11]



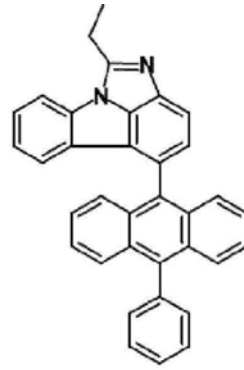
[化学式 2-12]



[化学式 2-13]

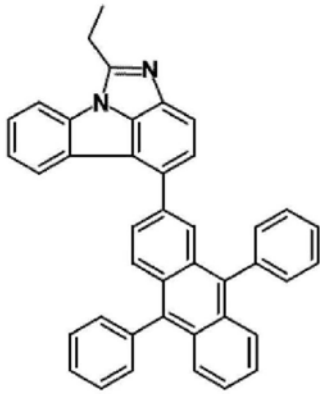


[化学式 2-14]

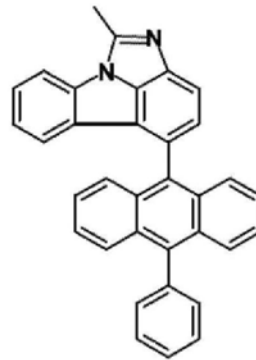


[化学式 2-15]

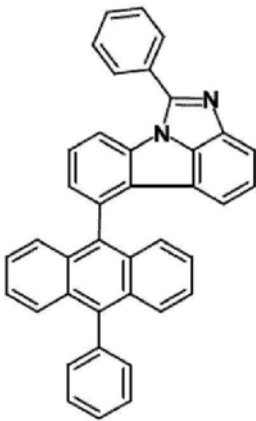
[0144]



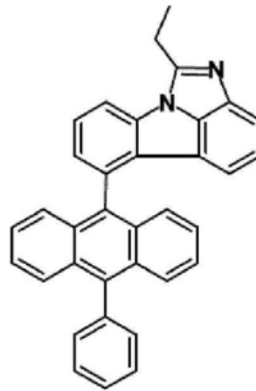
[化学式 2-16]



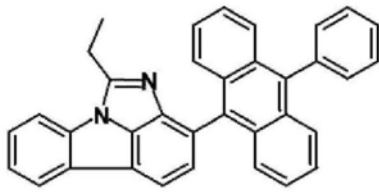
[化学式 2-17]



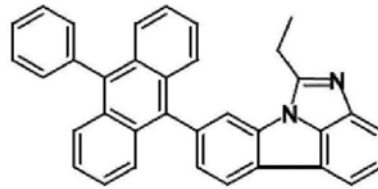
[化学式 2-18]



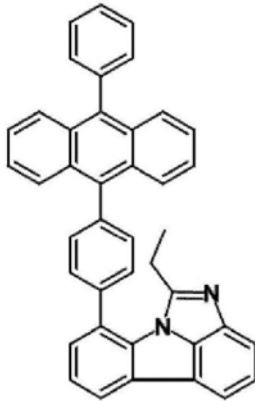
[化学式 2-19]



[化学式 2-20]

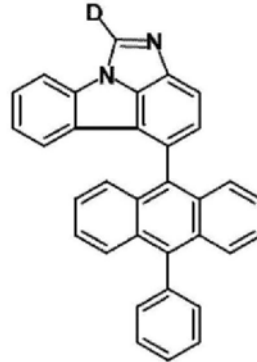


[化学式 2-21]

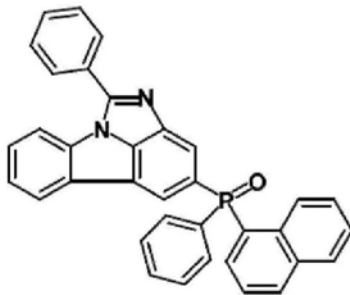


[0145]

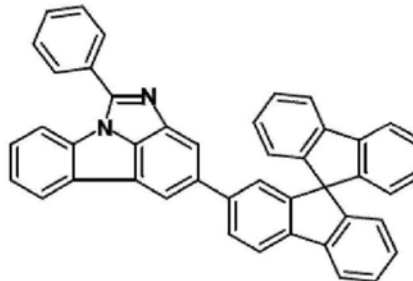
[化学式 2-22]



[化学式 2-23]



[化学式 2-24]



[化学式 2-25]

[0146] 本说明书中的化合物可基于下述制备例来制备。

[0147] 具体地,根据本说明书的一个实施方案,化学式1的杂环化合物可通过环化反应制备,并且由化学式1表示的杂环化合物可通过使经硼酸或二氧硼戊环(dioxaborolane)基团取代的R1至R9反应来制备,然而,制备方法不限于此。

[0148] 此外,本说明书提供了包含上述杂环化合物的有机发光器件。

[0149] 本说明书提供了这样的有机发光器件,其包括第一电极;设置成与所述第一电极相对的第二电极;和设置在所述第一电极和所述第二电极之间的包括发光层的一个或多个有机材料层,其中所述有机材料层中的一个或多个层包含上述杂环化合物。

[0150] 在本说明书的一个实施方案中,所述有机材料层包括电子传输层、电子注入层或同时进行电子传输和电子注入的层,并且电子传输层、电子注入层、或同时进行电子传输和

电子注入的层包含所述杂环化合物。

[0151] 在本说明书的一个实施方案中,电子传输层、电子注入层或同时进行电子传输和电子注入的层仅用所述杂环化合物形成。

[0152] 在本说明书的一个实施方案中,有机发光器件包括第一电极;设置成与所述第一电极相对的第二电极;设置在所述第一电极和所述第二电极之间的发光层;以及设置在所述发光层和所述第一电极之间或者所述发光层和所述第二电极之间的两个或更多个有机材料层,其中所述两个或更多个有机材料层中的至少一层包含所述杂环化合物。在一个实施方案中,作为所述两个或更多个有机材料层,两个或更多个层可选自电子传输层、电子注入层、同时进行电子传输和电子注入的层、和空穴阻挡层。

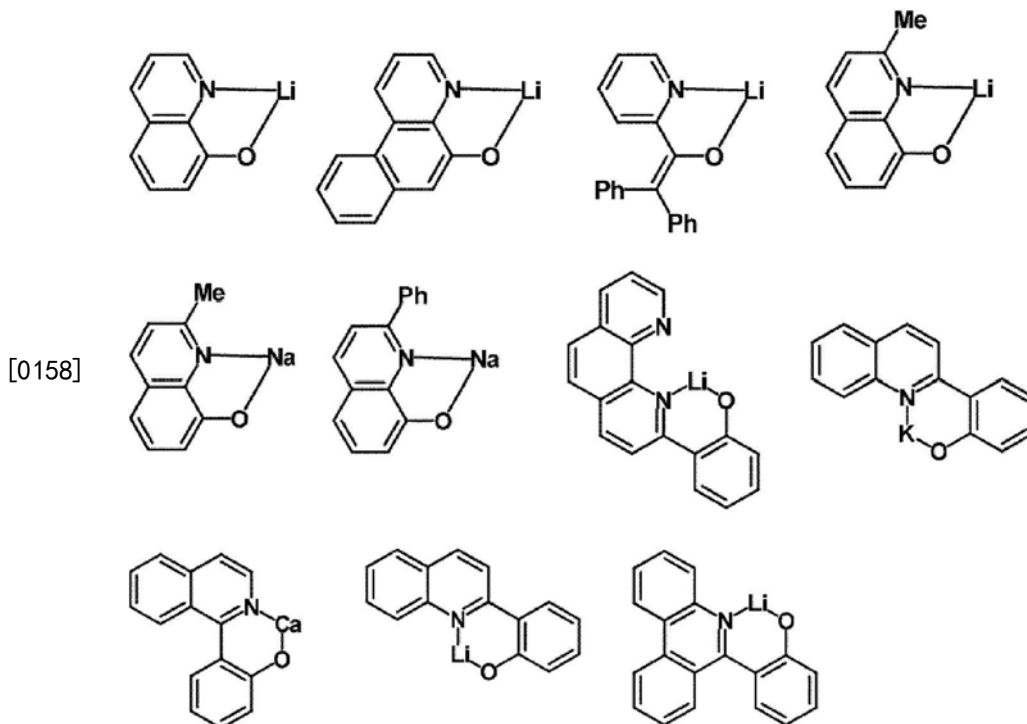
[0153] 在本说明书的一个实施方案中,所述有机材料层包括两个或更多个电子传输层,并且这两个或更多个电子传输层中的至少一层包含所述杂环化合物。具体地,在本说明书的一个实施方案中,所述杂环化合物可包含于两个或更多个电子传输层中的一层,或者两个或更多个电子传输层中的每一层。

[0154] 此外,在本说明书的一个实施方案中,当所述杂环化合物包含于两个或更多个电子传输层中的每一层时,除所述杂环化合物之外的材料可彼此相同或不同。

[0155] 在本说明书的一个实施方案中,电子传输层、电子注入层或同时进行电子传输和电子注入的层包含所述杂环化合物作为p型主体,并且包含n型掺杂剂作为掺杂剂。

[0156] 在本说明书的一个实施方案中,n型掺杂剂包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、或碱土金属化合物、或者其组合。

[0157] 在本说明书的一个实施方案中,作为n型掺杂剂,一种、两种或更多种选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、LiF、Li₂O、CsF、或以下化合物。

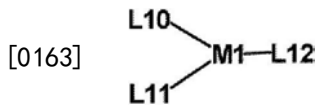


[0159] 在本说明书的一个实施方案中,发光层包含所述杂环化合物。

[0160] 在本说明书的一个实施方案中,发光层包含所述杂环化合物作为主体,并且包含磷掺杂剂化合物作为掺杂剂。

[0161] 在本说明书的一个实施方案中,磷掺杂剂化合物由以下化学式2表示。

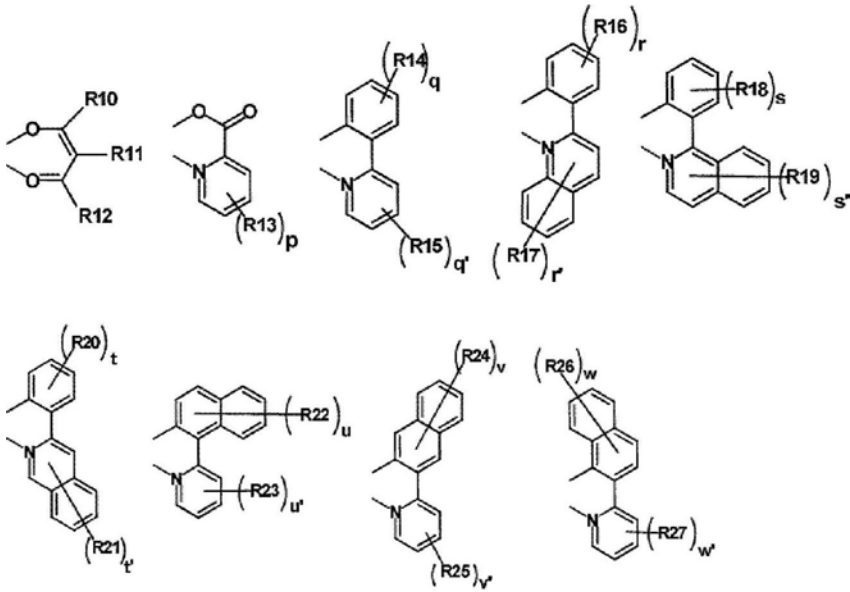
[0162] [化学式2]



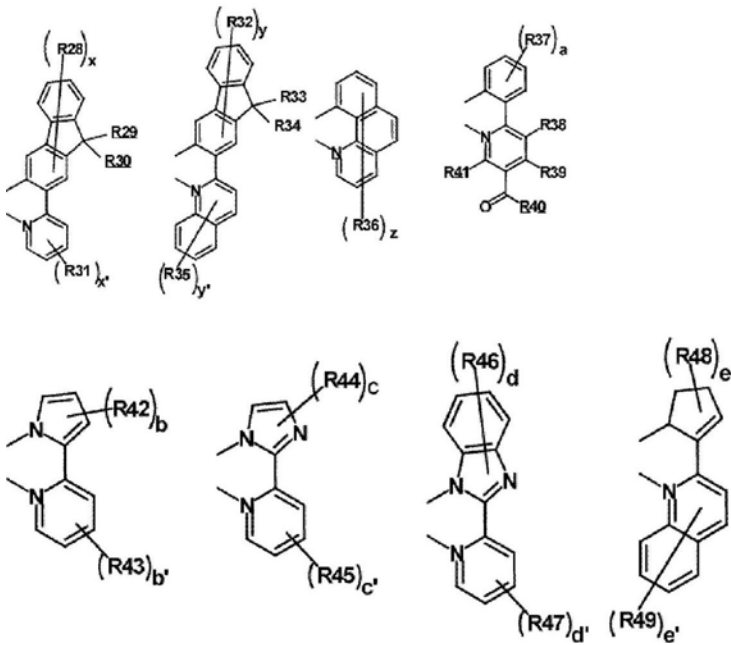
[0164] 在化学式2中,

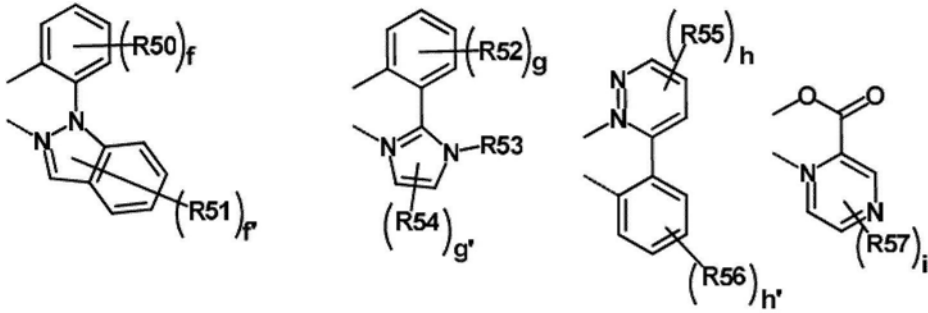
[0165] M1是Ir或Os,

[0166] L10、L11和L12彼此相同或不同,并且各自独立地为以下结构中的任一者,

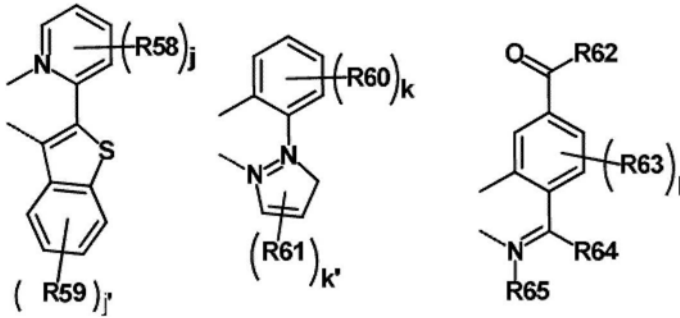


[0167]





[0168]



[0169] p、q、q'、r、s、t、u'、v'、w'、x'、a、b'、c'、d、d'、f、g、h'、j、j'和k各自是0至4的整数，

[0170] r'、s'、t'、u、v、w、x、y、y'和e'各自是0至6的整数，

[0171] b、e、h、i、k'和l是0至3的整数，

[0172] c和g'是0至2的整数，

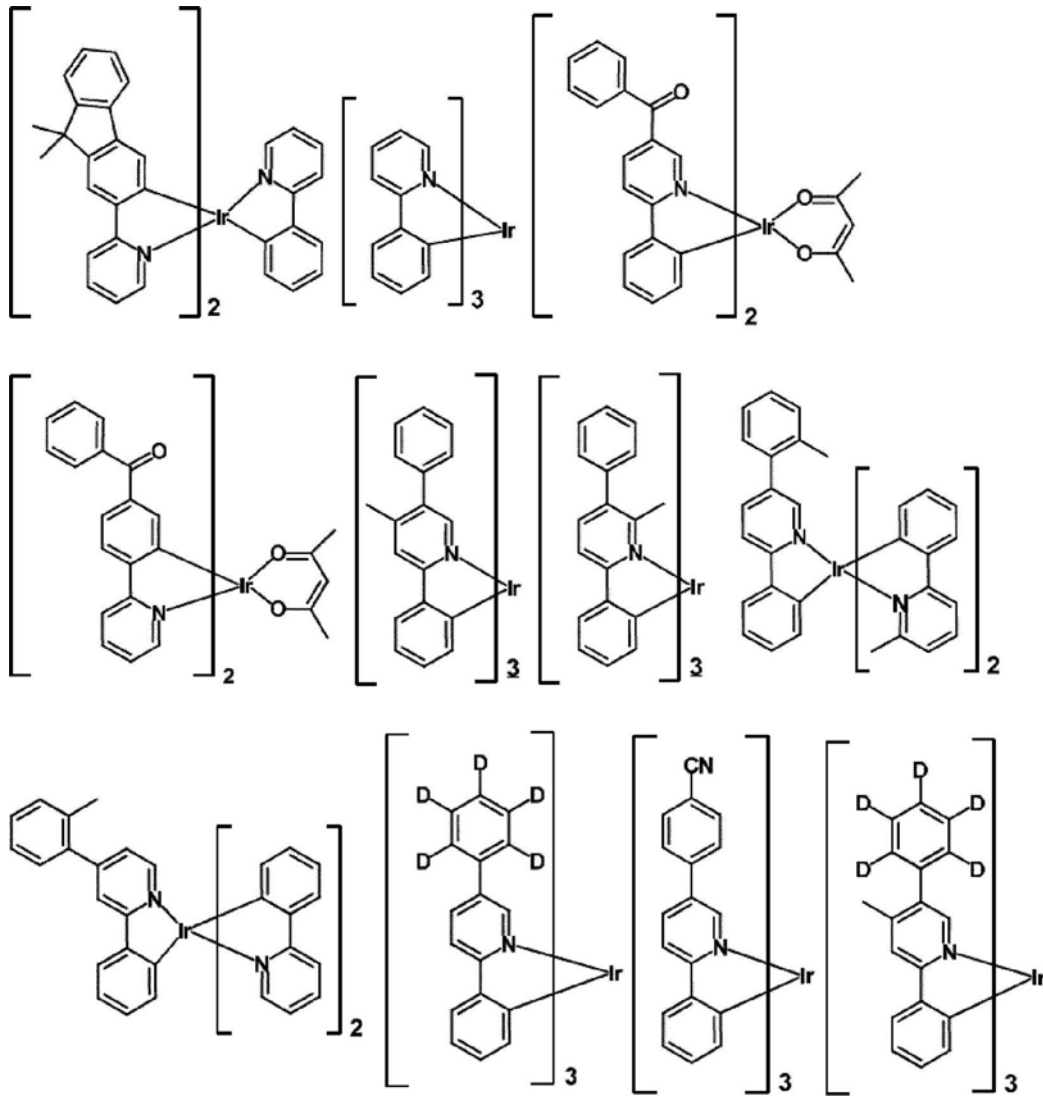
[0173] f'是0至5的整数，

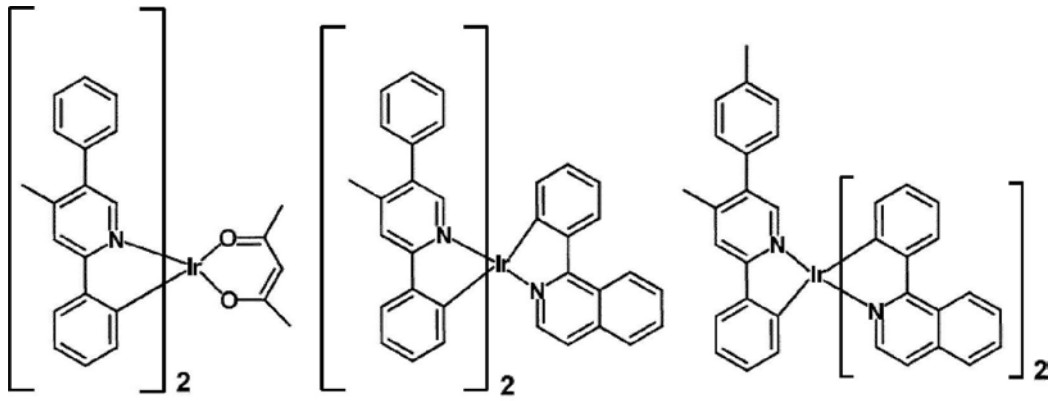
[0174] z是0至8的整数，

[0175] R10至R65彼此相同或不同，并且各自独立地选自氢；氘；卤素基团；氰基；经取代或未经取代的C₂₋₁₀烷基甲硅烷基；经取代或未经取代的C₆₋₃₀芳基甲硅烷基；经取代或未经取代的C₁₋₁₀烷基；经取代或未经取代的C₂₋₁₀烯基；经取代或未经取代的C₁₋₁₀烷氧基；经取代或未经取代的C₆₋₂₀芳基；以及经取代或未经取代的C₅₋₂₀杂环基；或者相邻基团形成单环或多环的脂肪族、芳香族、杂脂肪族或杂芳香族稠环。

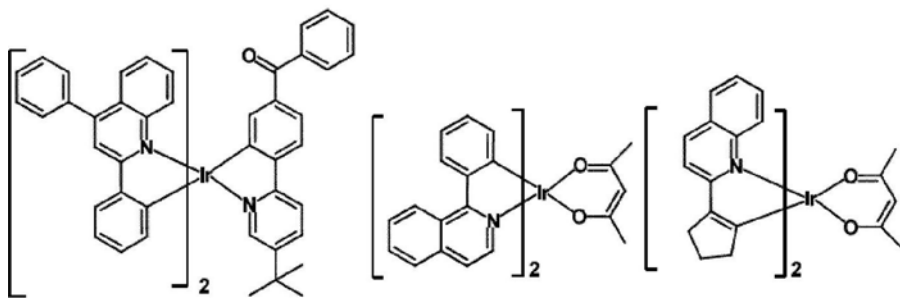
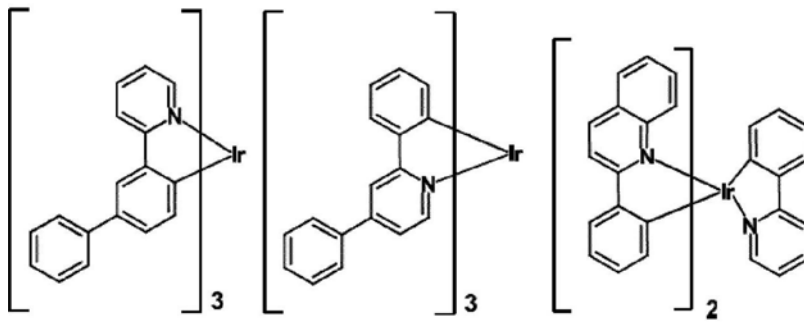
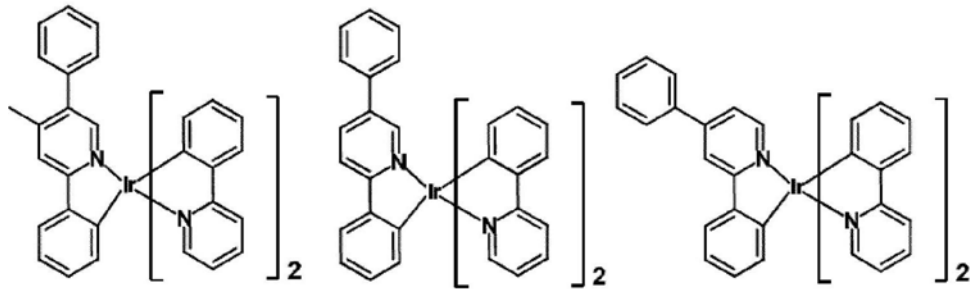
[0176] 在本说明书的一个实施方案中，由化学式2表示的磷掺杂剂化合物是以下化合物中的任一者。

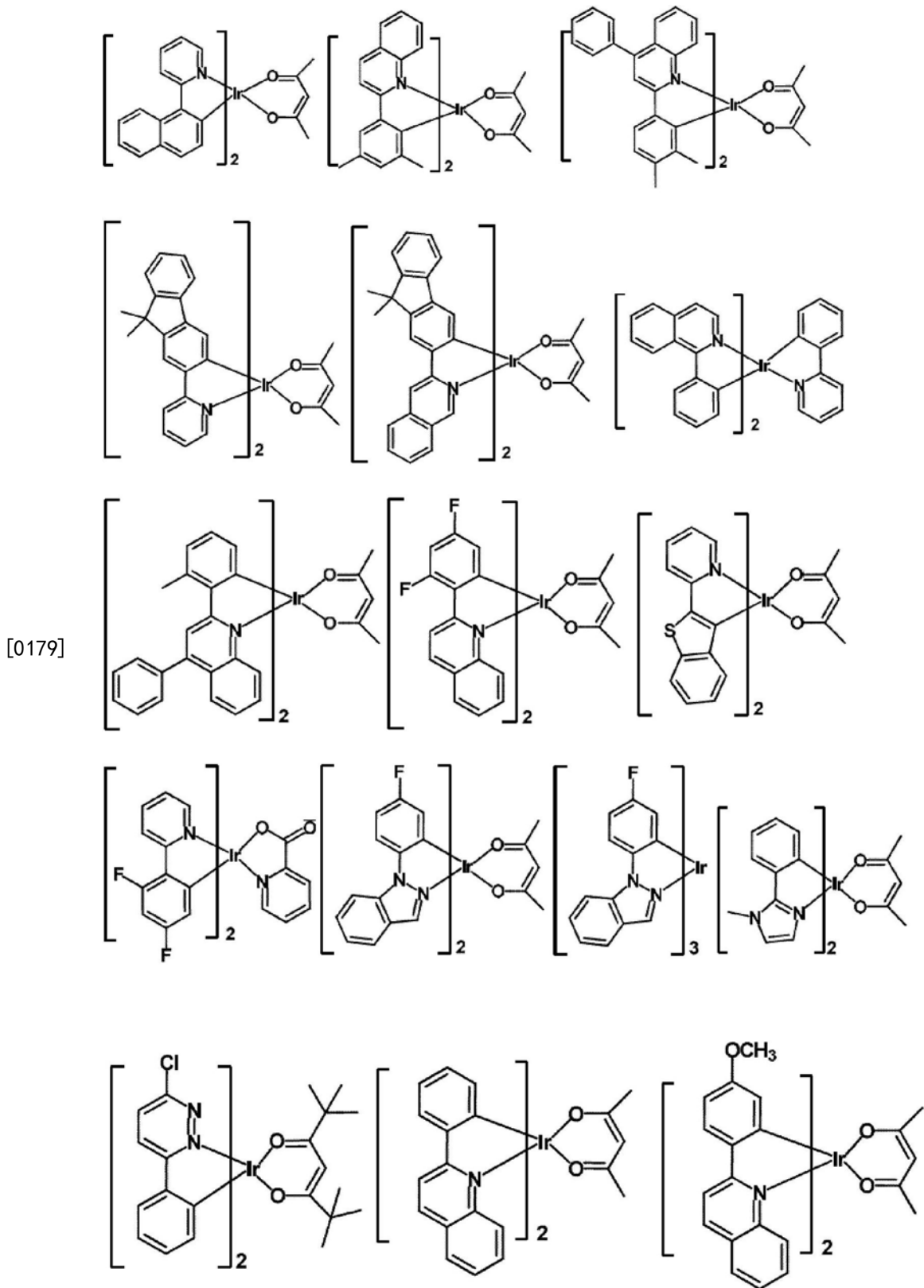
[0177]





[0178]





[0180] 在本说明书的一个实施方案中,有机材料层还包括选自以下中的一种、两种或更多种层:空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层和空穴阻挡层。

[0181] 本说明书中的有机发光器件的有机材料层可作为单层结构形成,但也可作为其中层合两个或更多个有机材料层的多层结构形成。例如,本说明书的有机发光器件可具有这样的结构,其包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等作为有机材

料层。然而,有机发光器件的结构不限于此,并且可包括较少数量的有机材料层。

[0182] 在另一个实施方案中,所述有机发光器件可以是具有如下结构的有机发光器件,其中阳极、一个或更多个有机材料层和阴极以连续顺序层合在基底上(常规型)。

[0183] 在另一个实施方案中,所述有机发光器件可以是具有如下结构的有机发光器件,其中阴极、一个或更多个有机材料层和阳极以连续顺序层合在基底上(倒置型)。

[0184] 例如,根据本发明的有机发光器件的结构示于图1至5。

[0185] 图1示出了有机发光器件的结构,其中阳极(2)、空穴注入层(3)、空穴传输层(4)、发光层(5)、电子传输层(6)和阴极(7)以连续顺序层合在基底(1)上。在这样的结构中,由化学式1表示的化合物可包含于空穴注入层(3)、空穴传输层(4)、发光层(5)或电子传输层(6)中。

[0186] 图2示出了有机发光器件的结构,其中阳极(2)、空穴注入层(3)、空穴传输层(4)、发光层(5)和阴极(7)以连续顺序层合在基底(1)上。在这样的结构中,由化学式1表示的化合物可包含于空穴注入层(3)、空穴传输层(4)或发光层(5)中。

[0187] 图3示出了有机发光器件的结构,其中阳极(2)、空穴传输层(4)、发光层(5)、电子传输层(6)和阴极(7)以连续顺序层合在基底(1)上。在这样的结构中,由化学式1表示的化合物可包含于空穴传输层(4)、发光层(5)或电子传输层(6)中。

[0188] 图4示出了有机发光器件的结构,其中阳极(2)、发光层(5)、电子传输层(6)和阴极(7)以连续顺序层合在基底(1)上。在这样的结构中,由化学式1表示的化合物可包含于发光层(5)或电子传输层(6)中。

[0189] 图5示出了有机发光器件的结构,其中阳极(2)、发光层(5)和阴极(7)以连续顺序层合在基底(1)上。在这样的结构中,由化学式1表示的化合物可包含于发光层(5)中。

[0190] 本说明书的有机发光器件可使用本领域已知的材料和方法来制备,不同之处在于所述有机材料层中的一个或更多个层包含本说明书的化合物,即,所述杂环化合物。

[0191] 例如,本说明书的有机发光器件可通过在基底上以连续顺序层合第一电极、有机材料层和第二电极来制备。在此,所述有机发光器件可如下制备:使用物理气相沉积(PVD)法如溅射或电子束蒸发法通过沉积金属、具有导电性的金属氧化物、或其合金来在基底上形成阳极;在阳极上形成包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层;然后在有机材料层上沉积能够用作阴极的材料。除该方法之外,有机发光器件还可通过在基底上以连续顺序沉积阴极材料、有机材料层和阳极材料来制备。

[0192] 此外,当制备有机发光器件时,可使用溶液涂覆法和真空沉积法来使所述杂环化合物形成为有机材料层。在此,溶液涂覆法意指旋涂、浸涂、刮涂、喷墨印刷、丝网印刷、喷涂法、辊涂等,但不限于此。

[0193] 在本说明书的一个实施方案中,所述第一电极是阴极,所述第二电极是阳极。

[0194] 在本说明书的一个实施方案中,所述第一电极是阳极,所述第二电极是阴极。

[0195] 基底根据需要可考虑光学特性和物理特性来进行选择。例如,基底优选是透明的。基底可用硬材料形成,但是也可用柔性材料如塑料形成。

[0196] 除玻璃和石英片之外,基底材料还可包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚丙烯(PP)、聚酰亚胺(PI)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)、聚甲醛(POM)、丙烯腈苯乙烯共聚物(AS)树脂、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物(ABS)树脂、三乙酰纤维

素 (TAC) 和聚芳酯 (PAR) 等,但不限于此。

[0197] 作为阴极材料,具有小功函的材料通常是优选的,使得向有机材料层的电子注入平稳。阴极材料的具体实例包括金属,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡、和铅、或其合金;多层结构材料,例如LiF/Al或LiO₂/Al等,但不限于此。

[0198] 作为阳极材料,具有大功函的材料通常是优选的,使得向有机材料层的空穴注入平稳。可用于本说明书的阳极材料的具体实例包括金属,例如钷、铬、铜、锌、和金、或其合金;金属氧化物,例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡 (ITO) 和氧化铟锌 (IZO);金属和氧化物的组合,如ZnO:Al或SnO₂:Sb;导电聚合物,例如聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(乙烯-1,2-二氧基)噻吩] (PEDOT)、聚吡咯和聚苯胺等,但不限于此。

[0199] 空穴传输层是从空穴注入层接受空穴并将空穴传输至发光层的层,作为空穴传输材料,可从阳极或空穴注入层接受空穴、将空穴移动至发光层并且对空穴具有高迁移率的材料是合适的。其具体的实例包括芳胺类有机材料、导电聚合物、同时具有共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等,但不限于此。

[0200] 空穴注入层是从电极注入空穴的层,空穴注入材料优选是这样的化合物,其具有传输空穴的能力,从而在阳极具有空穴注入效应,对发光层或发光材料具有优异的空穴注入效应,阻止发光层中产生的激子移动至电子注入层或电子注入材料,另外具有优异的薄膜形成能力。空穴注入层的最高占有分子轨道 (HOMO) 优选在阳极的功函和周围有机材料层的HOMO之间。空穴注入材料的具体实例包括金属卟啉、低聚噻吩、芳胺类有机材料、酞菁衍生物、六腈六氮杂苯并菲类有机材料、喹吡啶酮类有机材料、茈类有机材料、葱醌,以及聚苯胺和聚噻吩类导电聚合物等,但不限于此。

[0201] 发光材料是这样的材料,其能够通过分别从空穴传输层和电子传输层接受空穴和电子并使空穴和电子结合而在可见光区内发光,并且优选是对荧光和磷光具有有利量子效率的材料。其具体实例包括8-羟基喹啉铝络合物 (Alq₃);咪唑类化合物;二聚苯乙烯基化合物;BA1q;10-羟基苯并喹啉金属化合物;苯并咪唑、苯并噻唑、苯并咪唑类化合物;聚(对苯乙炔) (PPV) 类聚合物;螺环化合物;聚芴、红荧烯等,但不限于此。

[0202] 发光层可包含主体材料和掺杂剂材料。主体材料包括稠合芳香环衍生物、含杂环化合物等。具体地,稠合芳香环衍生物包括葱衍生物、茈衍生物、萘衍生物、并五苯衍生物、菲化合物、荧葱化合物等,并且含杂环化合物包括咪唑衍生物、二苯并咪唑衍生物、梯型咪唑化合物、噻啶衍生物等,但所述材料不限于此。

[0203] 掺杂剂材料包括芳香族胺衍生物、苯乙烯胺化合物、硼络合物、荧葱化合物、金属络合物等。具体地,芳香族胺衍生物为具有经取代或未经取代的芳基氨基的稠合芳香环衍生物并且包括含芳基氨基的茈、葱、**蒽**和二茛并茈等,苯乙烯胺化合物是这样的化合物,其中经取代或未经取代的芳基胺经至少一个芳基乙烯基取代,并且选自芳基、甲硅烷基、烷基、环烷基和芳基氨基中的一者、两者或更多的取代基是经取代或未经取代的。具体地,包括苯乙烯胺、苯乙烯二胺、苯乙烯三胺、苯乙烯四胺等,但苯乙烯胺化合物不限于此。此外,金属络合物包括铱络合物、铂络合物等,但不限于此。

[0204] 电子传输层是从电子注入层接受电子并且将电子传输至发光层的层,作为电子传输材料,能够有利地从阴极接受电子、将电子移动至发光层并且对电子具有高迁移率的材料是合适的。其具体实例包括8-羟基喹啉的Al络合物、包含Alq₃的络合物、有机自由基化合

物、羟基黄酮金属络合物等,但不限于此。如根据现有技术所使用的,电子传输层可与任意期望的阴极材料一起使用。具体地,合适的阴极材料的实例是具有小功函,并且其中接着是铝层或银层的常见材料。具体地,阴极材料包括铯、钡、钙、镱和钇,并且在每种情况下,接着均是铝层或银层。

[0205] 电子注入层是从电极注入电子的层,电子注入材料优选是这样的化合物,其具有传输电子的能力、具有来自阴极的电子注入效应并且对发光层或发光材料具有优异的电子注入效应,阻止发光层中产生的激子移动至电子注入层,此外,具有优异的薄膜形成能力。其具体实例包括茚酮、葱醌二甲烷、二苯酚合苯醌、噻喃二氧化物、咪唑、咪唑二唑、三唑、咪唑、茚四羧酸、亚茚基甲烷、葱酮等,及其衍生物,金属络合物化合物、含氮5-元环衍生物等,但不限于此。

[0206] 金属络合物化合物可包括8-羟基喹啉锂、双(8-羟基喹啉)锌、双(8-羟基喹啉)铜、双(8-羟基喹啉)锰、三(8-羟基喹啉)铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓、双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍、双(10-羟基苯并[h]喹啉)锌、双(2-甲基-8-喹啉)氯镓、双(2-甲基-8-喹啉)(邻甲苯酚)镓、双(2-甲基-8-喹啉)(1-萘酚)铝、双(2-甲基-8-喹啉)(2-萘酚)镓等,但不限于此。

[0207] 空穴阻挡层是阻挡空穴到达阴极的层,并且一般地可在与空穴注入层相同的条件下形成。其具体实例包括咪唑二唑衍生物或三唑衍生物、菲咯啉衍生物、BCP、铝络合物等,但不限于此。

[0208] 根据本说明书的有机发光器件根据所使用的材料可为顶部发光型、底部发光型或双面发光型。

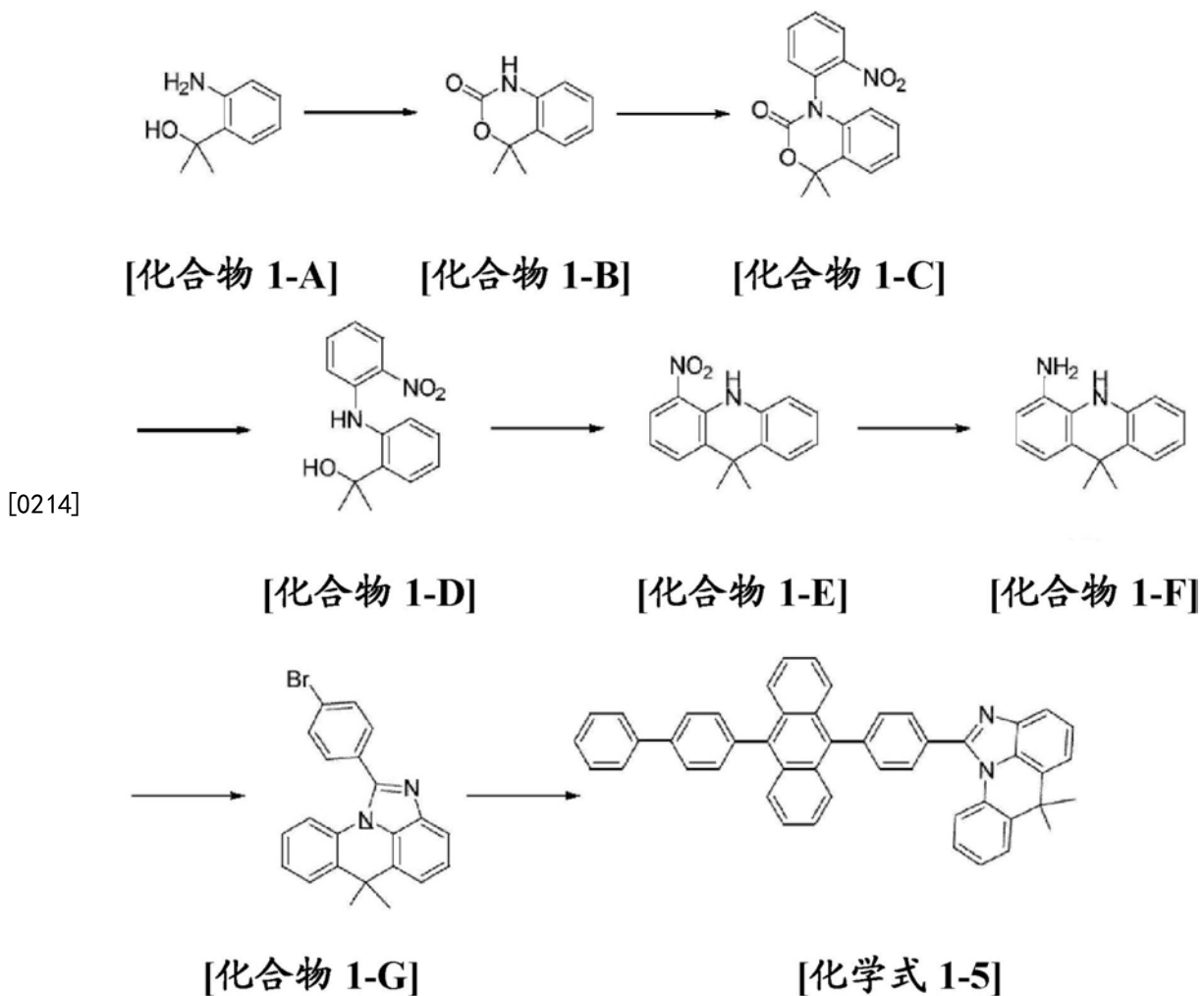
[0209] 在本说明书的一个实施方案中,除有机发光器件之外,所述杂环化合物还可包含在有机太阳能电池或有机晶体管中。

[0210] 具体实施例

[0211] 在以下实施例中将详细描述由化学式1表示的杂环化合物及包含其的有机发光器件的制造。然而,以下实施例仅用于说明性目的,本说明书的范围不限于此。

[0212] <实施例>

[0213] <合成例1>化学式1-5的合成



[0215] <合成例1-1>化合物1-A的合成

[0216] 在四氢呋喃(400ml)中稀释溴化甲基镁(3M的MeMgBr的乙醚溶液)(148ml, 443.9mmol),之后将所得物冷却至 -78°C 。向其缓慢地逐滴添加将2'-氨基苯乙酮(18.0ml, 148.0mmol)在四氢呋喃(100ml)中稀释而成的溶液。将溶液的温度升高至室温,并将所得物搅拌3小时。在反应完成之后,将混合物倾入氯化铵水溶液中,然后用乙酸乙酯萃取所得物。使用无水硫酸镁干燥有机层,并真空蒸馏以获得化合物1-A(22.4g,产率100%;MS: $[\text{M}+\text{H}]^{+}=152$)。

[0217] <合成例1-2>化合物1-B的合成

[0218] 将化合物1-A(22.4g,148.0mmol)溶解于四氢呋喃中,之后向其添加咪唑二咪唑(25.2g,155.4mmol),并在于 80°C 下加热的同时将所得物在氮气氛下搅拌12小时。在反应完成后,将所得物冷却至室温,然后用盐水和乙酸乙酯萃取。使用无水硫酸镁干燥有机层,并真空蒸馏以获得化合物1-B(26.1g,产率99.5%;MS: $[\text{M}+\text{H}]^{+}=178$)。

[0219] <合成例1-3>化合物1-C的合成

[0220] 将化合物1-B(26.1g,147.3mmol)溶解于二甲基甲酰胺中,之后向其添加2-氟硝基苯(16ml,151.7mmol)和碳酸铯(54.2g,166.4mmol),并在于 95°C 下加热的同时将所得物搅拌2小时。在反应完成之后,将所得物冷却至室温,然后用乙酸乙酯和盐水萃取。将有机层用盐水和再次洗涤两次,使用无水硫酸镁干燥,然后真空蒸馏以获得深褐色油状物。使用四

氢喹啉/己烷 (1/3) 溶液过柱油状物以获得化合物1-C (27.7g, 产率63%; MS: $[M+H]^+ = 299$)。

[0221] <合成例1-4>化合物1-D的合成

[0222] 将化合物1-C (27.7g, 92.9mmol) 分散于乙醇 (500ml) 中。向其添加5%的氢氧化钠水溶液 (260ml) 并将所得物回流3小时。在反应完成后, 在减压下移除乙醇留下约1/5的乙醇。向沉淀的固体添加水 (200ml), 将固体在减压下过滤, 用水清洗, 并真空干燥以获得化合物1-D (23.4g, 产率99.0%; MS: $[M+H]^+ = 273$)。

[0223] <合成例1-5>化合物1-E的合成

[0224] 将化合物1-D (23.4g, 92.0mmol) 分散于85%的磷酸 (400ml) 中。将所得物在室温下搅拌12小时, 然后将混合物倾入1L水中。使用水过滤红色沉淀物, 并真空干燥以获得化合物1-E (19.6g, 产率83.9%; MS: $[M+H]^+ = 255$)。

[0225] <合成例1-6>化合物1-F的合成

[0226] 将化合物1-E (19.6g, 77.1mmol) 溶解于乙醇 (20ml) 中, 之后向其添加10%的Pd-C (0.82g, 7.7mmol) 并分散, 将混合物冷却至0°C。向其缓慢地逐滴添加一水合肼 (19ml)。在50°C下加热混合物30分钟。在反应完成后, 将反应产物冷却至室温, 使用乙醇过滤, 并真空蒸馏滤液以获得化合物1-F (16.9g, 产率98.0%; MS: $[M+H]^+ = 225$)。

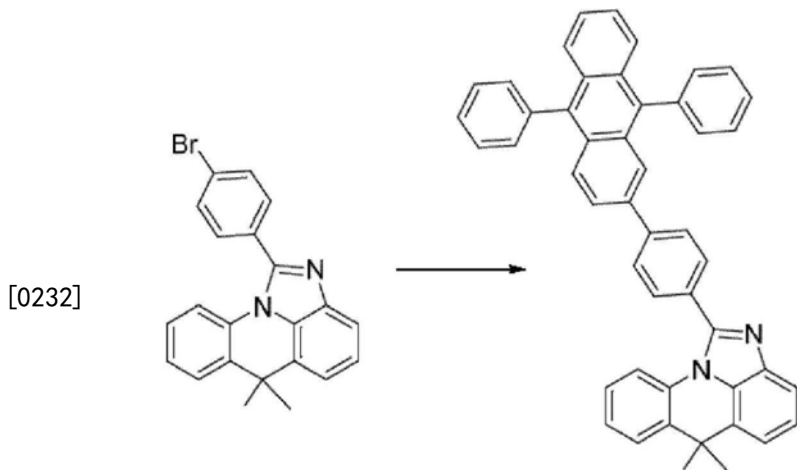
[0227] <合成例1-7>化合物1-G的合成

[0228] 将化合物1-F (16.9g, 75.6mmol) 和4-溴苯甲醛 (14.0g, 75.6mmol) 在乙酸乙酯 (100ml) 中回流1小时。在减压下去除乙酸乙酯, 将所得物溶解于氯仿 (200ml) 中, 并向其添加2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌 (DDQ) (18.9g, 83.2mmol)。在室温下搅拌混合物1小时。使用四氢喹啉/己烷 (1/3) 溶液过柱通过真空蒸馏混合物获得的黑色固体以获得化合物1-G (21.2g, 产率72.0%; MS: $[M+H]^+ = 391$)。

[0229] <合成例1-8>化学式1-5的合成

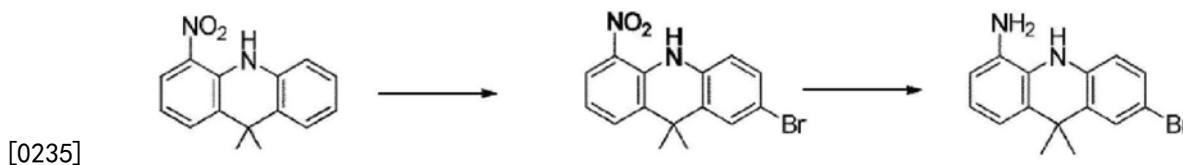
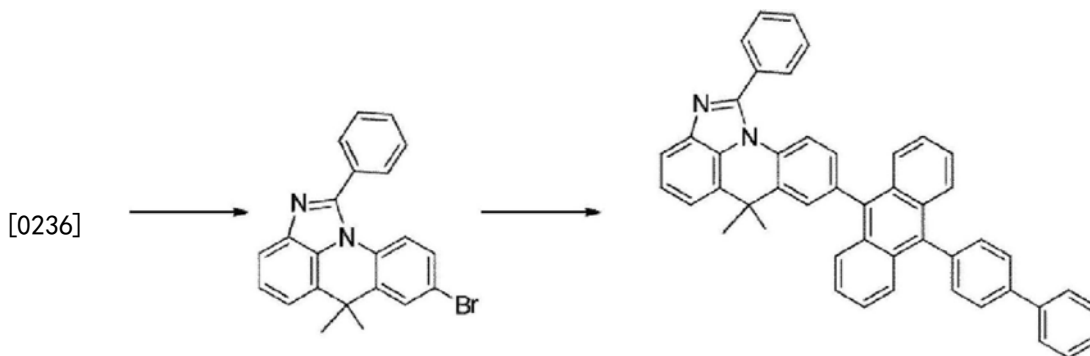
[0230] 将化合物1-G (10g, 25.7mmol) 和 (10-([1,1'-联苯基]-4-基) 蒽-9-基) 硼酸 (9.06g, 24.5mmol) 溶解于四氢喹啉中。向其添加37mL的2M碳酸钾溶液、四(三苯基膦) 钯 (0) (0.57g, 0.49mmol), 并将所得物回流12小时。在反应完成后, 将所得物冷却至室温, 过滤, 然后用水和乙醇清洗数次。使用氯仿和乙酸乙酯重结晶滤过的固体产物以获得化学式1-5的化合物 (11.6g, 产率74%; MS: $[M+H]^+ = 639$)。

[0231] <合成例2>化学式1-10的合成

**[化合物 1-G]****[化学式 1-10]**

[0233] 化学式1-10的化合物 (11.9g, 产率76%; MS: $[M+H]^+ = 639$) 以与合成例1-8中相同的方式获得, 不同之处在于使用2-(9,10-二一苯基萸-2-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环 (11.2g, 24.5mmol) 代替(10-([1,1'-联苯基]-4-基)萸-9-基)硼酸。

[0234] <合成例3>化学式1-6的合成

**[化合物 1-E]****[化合物 3-A]****[化合物 3-B]****[化合物 3-C]****[化学式 1-6]**

[0237] <合成例3-1>化合物3-A的合成

[0238] 将化合物1-E (25g, 98.4mmol) 溶解于二氯甲烷中, 之后向其添加N-溴琥珀酰亚胺 (19.3g, 108.24mmol) 和催化量的硫酸, 并遮挡光。在室温下搅拌混合物2小时, 通过真空蒸馏除去溶剂, 并用乙醚和水萃取所得物3次。使用无水硫酸镁干燥有机层, 并真空蒸馏以获得化合物3-A (30.1g, 产率92%; MS: $[M+H]^+ = 333$)。

[0239] <合成例3-2>化合物3-B的合成

[0240] 化合物3-B (22.9g, 产率98%; MS: $[M+H]^+ = 303$) 以与合成例1-6中相同的方式获

得,不同之处在于使用化合物3-B(25.7g,77.1mmol)代替化合物1-E。

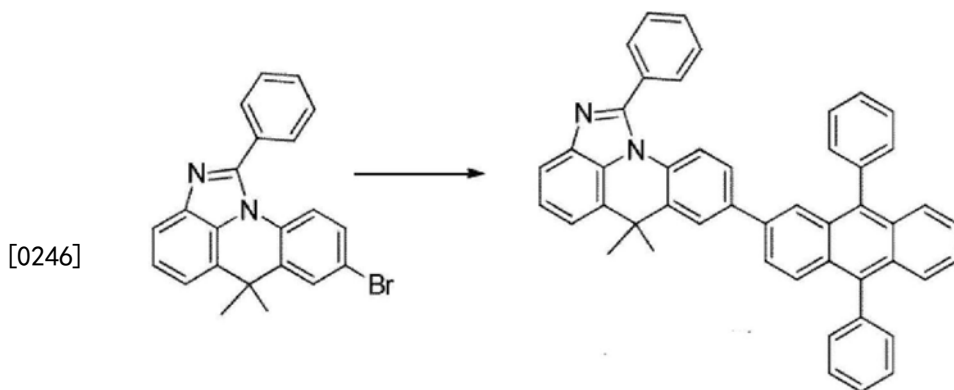
[0241] <合成例3-3>化合物3-C的合成

[0242] 化合物3-C(23.8g,产率81%;MS:[M+H]⁺=391)以与合成例1-7中相同的方式获得,不同之处在于使用化合物3-B(22.9g,75.6mmol)代替化合物1-F,并且使用苯甲醛(8.0g,75.6mmol)代替4-溴苯甲醛。

[0243] <合成例3-4>化学式1-6的合成

[0244] 化学式1-6的化合物(12.4g,产率79%;MS:[M+H]⁺=639)以与合成例1-8中相同的方式获得,不同之处在于使用化合物3-C(10g,25.7mmol)代替化合物1-G。

[0245] <合成例4>化学式1-11的合成

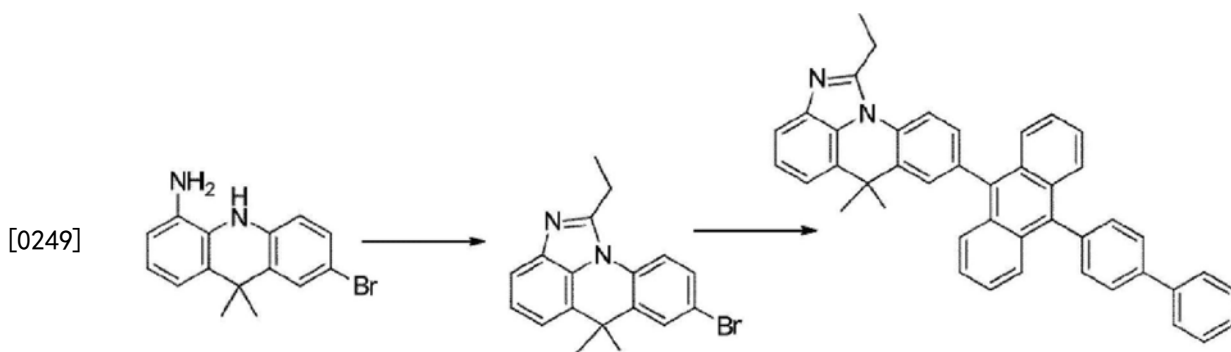


[化合物 3-C]

[化学式 1-11]

[0247] 化学式1-11的化合物(13.4g,产率82%;MS:[M+H]⁺=639)以与合成例3-4中相同的方式获得,不同之处在于使用2-(9,10-二苯基蒽-2-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环(11.2g,24.5mmol)代替(10-([1,1'-联苯基]-4-基)蒽-9-基)硼酸。

[0248] <合成例5>化学式1-8的合成



[化合物 3-B]

[化合物 5-A]

[化学式 1-8]

[0250] <合成例5-1>化合物5-A的合成

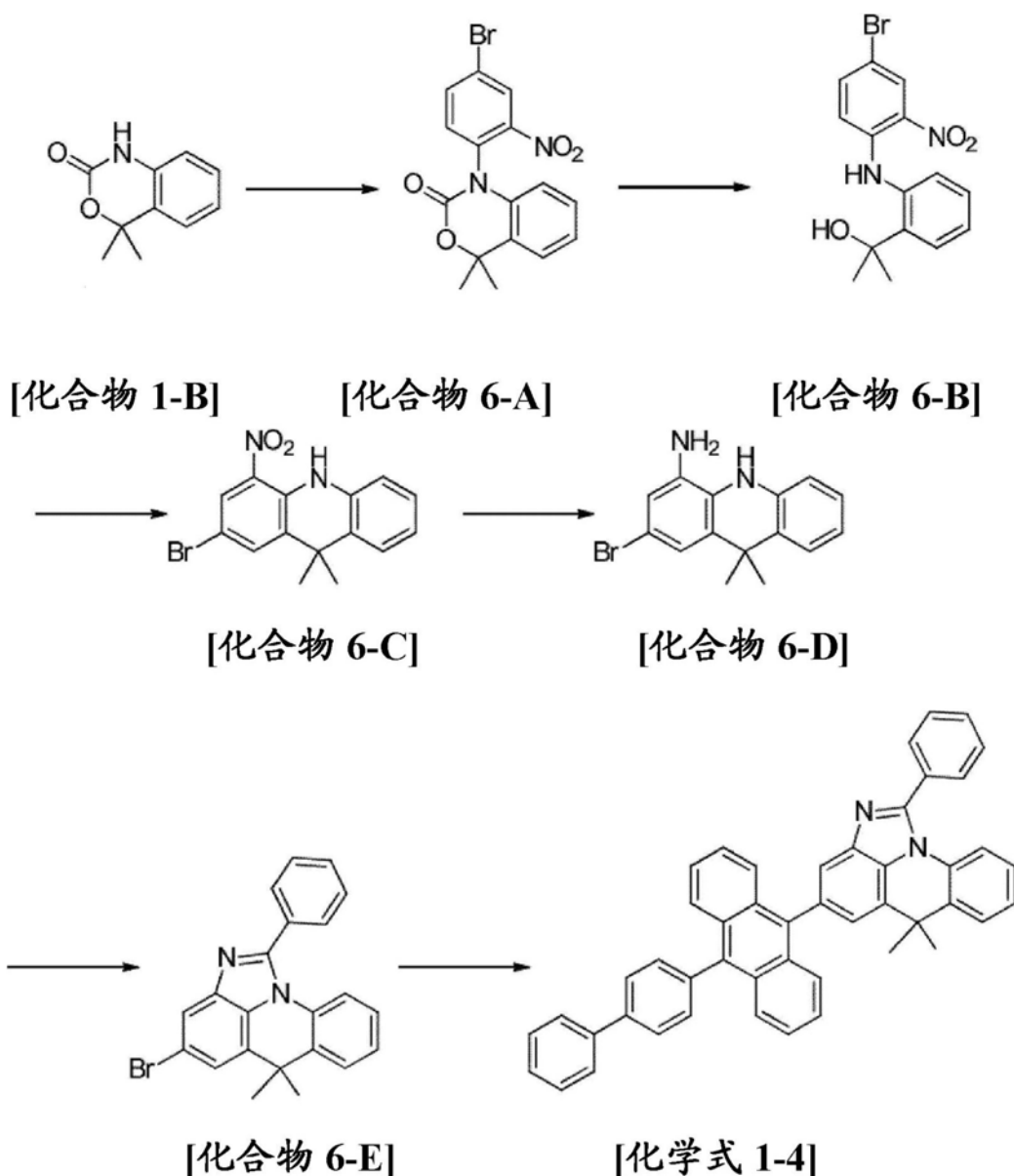
[0251] 化合物5-A(17.8g,产率69%;MS:[M+H]⁺=341)以与合成例3-3中相同的方式获得,不同之处在于使用丙醛(5.4ml,75.6mmol)代替4-溴苯甲醛。

[0252] <合成例5-2>化学式1-8的合成

[0253] 化学式1-8的化合物(12.4g,产率86%;MS:[M+H]⁺=591)以与合成例1-8中相同的

方式获得,不同之处在于使用化合物5-A (8.8g,25.7mmol) 代替化合物1-G。

[0254] <合成例6>化学式1-4的合成



[0255]

[0256] <合成例6-1>化合物6-A的合成

[0257] 化合物6-A (28.3g, 产率51%; MS: $[M+H]^+ = 377$) 以与合成例1-3中相同的方式获得,不同之处在于使用4-溴-1-氟-2-硝基苯 (18.7ml, 151.7mmol) 代替2-氟硝基苯。

[0258] <合成例6-2>化合物6-B的合成

[0259] 化合物6-B (26.4g, 产率100%; MS: $[M+H]^+ = 351$) 以与合成例1-4中相同的方式获得,不同之处在于使用化合物6-A (28.3g, 75.1mmol) 代替化合物1-C,并且使用5%的氢氧化钠水溶液 (210ml)。

[0260] <合成例6-3>化合物6-C的合成

[0261] 化合物6-C (21.8g, 产率87%; MS: $[M+H]^+ = 333$) 以与合成例1-5中相同的方式获得,不同之处在于使用化合物6-B (26.4g, 75.1mmol) 代替化合物1-D。

[0262] <合成例6-4>化合物6-D的合成

[0263] 化合物6-D (19.0g, 产率96%; MS: $[M+H]^+ = 303$) 以与合成例1-6中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物6-C (21.8g, 65.3mmol) 代替化合物1-E。

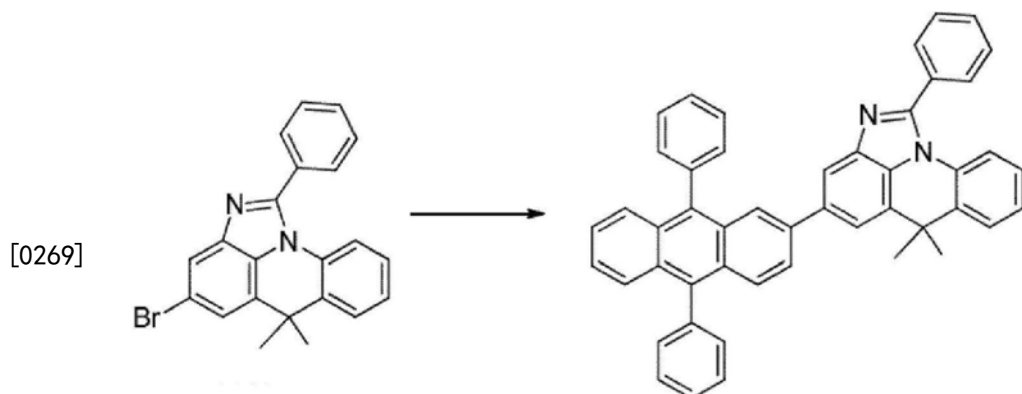
[0264] <合成例6-5>化合物6-E的合成

[0265] 化合物6-E (18.3g, 产率75%; MS: $[M+H]^+ = 391$) 以与合成例1-7中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物6-D (19.0g, 62.7mmol) 代替化合物1-F, 使用溴苯甲醛 (6.7g, 62.7mmol) 代替4-溴苯甲醛, 并且使用2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌 (DDQ) (15.7g, 69.0mmol)。

[0266] <合成例6-6>化学式1-4的合成

[0267] 化学式1-4的化合物 (13.0g, 产率83%; MS: $[M+H]^+ = 639$) 以与合成例1-8中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物6-E (10g, 25.7mmol) 代替化合物1-G。

[0268] <合成例7>化学式1-9的合成

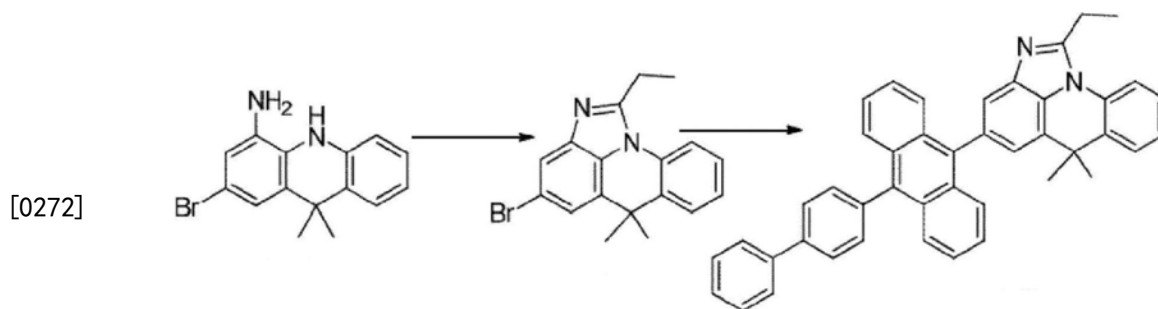


[化合物 6-E]

[化学式 1-9]

[0270] 化学式1-9的化合物 (12.5g, 产率80%; MS: $[M+H]^+ = 639$) 以与合成例4中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物6-E (10g, 25.7mmol) 代替化合物1-G。

[0271] <合成例8>化学式1-7的合成



[化合物 6-D]

[化合物 8-A]

[化学式 1-7]

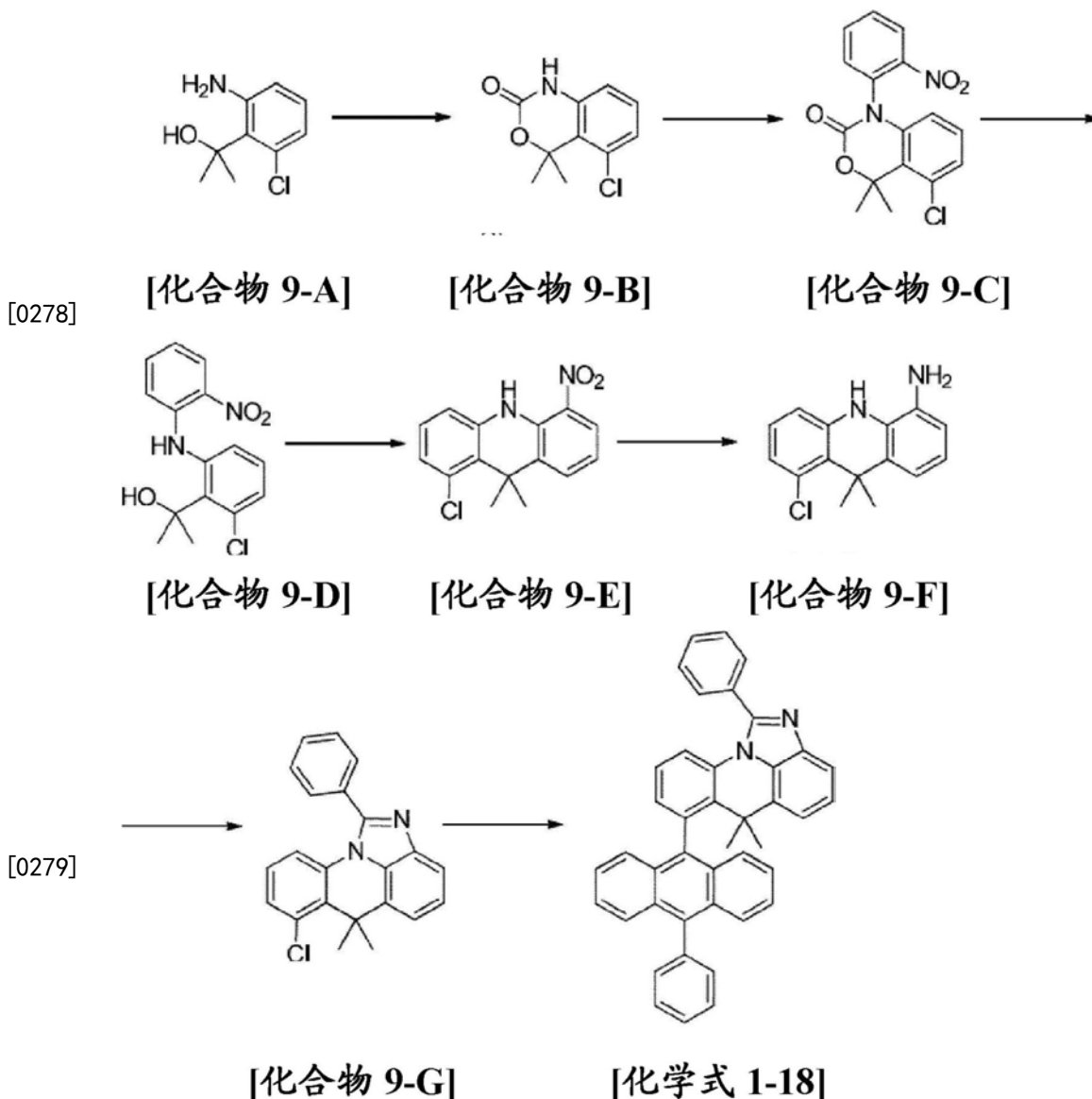
[0273] <合成例8-1>化合物8-A的合成

[0274] 化合物8-A (19.9g, 产率77%; MS: $[M+H]^+ = 341$) 以与合成例5-1中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物6-D (22.9g, 75.6mmol) 代替化合物3-B。

[0275] <合成例8-2>化学式1-7的合成

[0276] 化学式1-7的化合物 (11.6g, 产率80%; MS: $[M+H]^+ = 591$) 以与合成例5-2中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物8-A (8.6g, 25.7mmol) 代替化合物5-A。

[0277] <合成例9>化学式1-18的合成



[0280] <合成例9-1>化合物9-B的合成

[0281] 化学式9-B的化合物 (31.3g, 产率99.8%; MS: $[M+H]^+ = 212$) 以与合成例1-2中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物9-A (27.5g, 148.0mmol) 代替化合物1-A。

[0282] <合成例9-2>化合物9-C的合成

[0283] 化学式9-C的化合物 (34.3g, 产率70%; MS: $[M+H]^+ = 333$) 以与合成例1-3中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物9-B (31.2g, 147.3mmol) 代替化合物1-B。

[0284] <合成例9-3>化合物9-D的合成

[0285] 化学式9-D的化合物 (28.3g, 产率99.3%; MS: $[M+H]^+ = 307$) 以与合成例1-4中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物9-C (30.9g, 92.9mmol) 代替化合物1-C。

[0286] <合成例9-4>化合物9-E的合成

[0287] 化学式9-E的化合物 (22.6g, 产率85.1%; MS: $[M+H]^+ = 289$) 以与合成例1-5中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物9-D (28.2g, 92.0mmol) 代替化合物1-D。

[0288] <合成例9-5>化合物9-F的合成

[0289] 化学式9-F的化合物(19.2g,产率96.3%;MS: $[M+H]^+ = 259$) 以与合成例1-6中相同的方式获得,不同之处在于使用化合物9-E(17.6g,77.1mmol)代替化合物1-E。

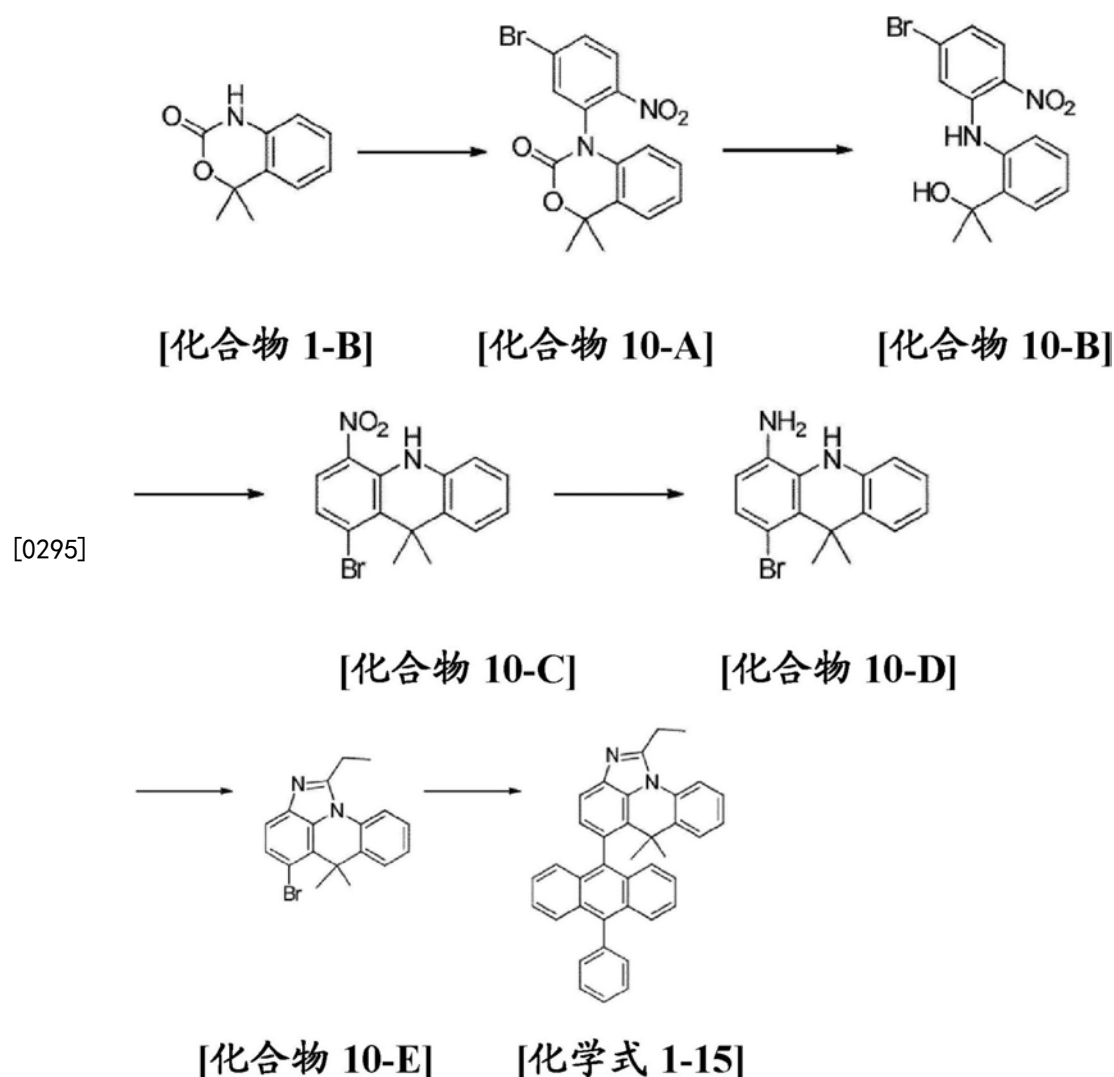
[0290] <合成例9-6>化合物9-G的合成

[0291] 以化学式9-G的化合物(20.0g,产率78%;MS: $[M+H]^+ = 345$) 与合成例1-7中相同的方式获得,不同之处在于使用化合物9-F(19.2g,74.2mmol)代替化合物1-F,使用溴苯甲醛(7.9g,74.2mmol)代替4-溴苯甲醛,并且使用2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)(18.6g,81.7mmol)。

[0292] <合成例9-7>化学式1-18的合成

[0293] 化学式1-18的化合物(12.0g,产率83%;MS: $[M+H]^+ = 563$) 以与合成例1-8中相同的方式获得,不同之处在于使用化合物9-G(8.9g,25.7mmol)代替化合物1-G,并且使用(10-苯基萸-9-基)硼酸(7.30g,24.5mmol)代替(10-([1,1'-联苯基]-4-基)萸-9-基)硼酸。

[0294] <合成例10>化学式1-15的合成



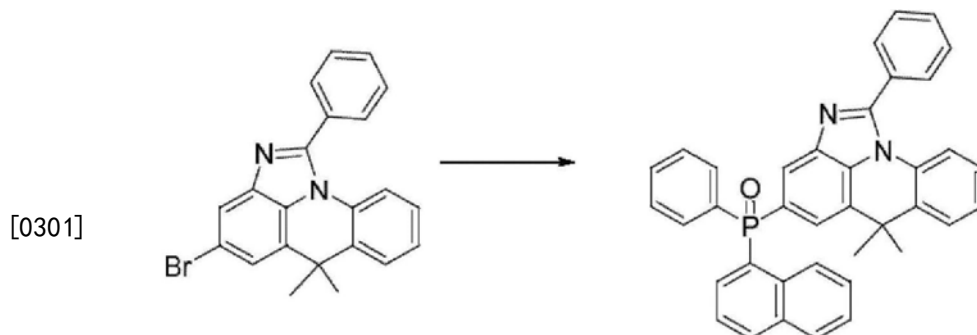
[0296] <合成例10-1>化合物10-D的合成

[0297] 化合物10-D(23.6g,产率58%;MS: $[M+H]^+ = 303$) 以与合成例6-1、6-2、6-3和6-4中相同的方式获得,不同之处在于使用4-溴-2-氟-1-硝基苯(33.4g,151.7mmol)代替4-溴-1-氟-2-硝基苯。

[0298] <合成例10-2>化学式1-15的合成

[0299] 化学式1-15的化合物 (26.1g, 产率67%; MS: $[M+H]^+ = 515$) 以与合成例8中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物10-D (22.9g, 75.6mmol) 代替化合物6-D, 并且使用 (10-苯基葱-9-基) 硼酸代替 (10-([1,1'-联苯基]-4-基) 葱-9-基) 硼酸。

[0300] <合成例11>化学式1-24的合成

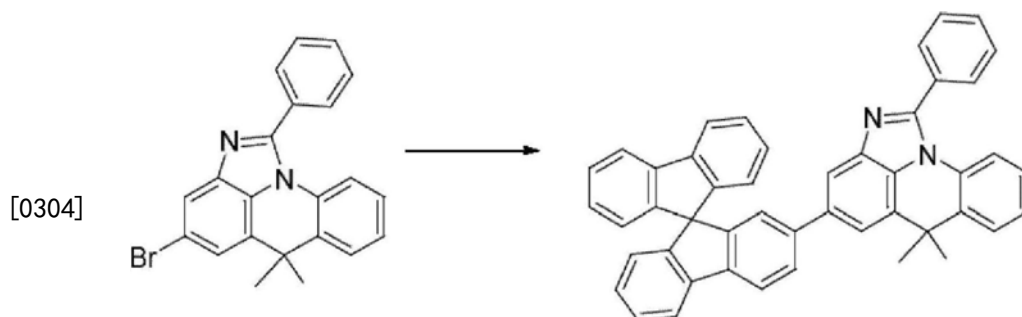


[化合物 6-E]

[化学式 1-24]

[0302] 将化合物6-E (20g, 51.4mmol)、萘-1-基(苯基)氧化膦 (19.4g, 77.1mmol)、二氯(1,3-二苯基膦基)丙烷镍 ($NiCl_2(dppp)$) (2.8g, 5.1mmol) 和碳酸铯 (33.5g, 102.8mmol) 溶解于 300ml 的二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 之后在 $100^\circ C$ 下加热混合物 1 小时。在反应完成之后, 向其添加 200ml 的水, 并将所得物冷却至室温。使用水过滤产生的固体, 并使用氯仿和乙酸乙酯重结晶以获得化学式1-24的化合物 (17.6g, 产率61%; MS: $[M+H]^+ = 561$)。

[0303] <合成例12>化学式1-25的合成



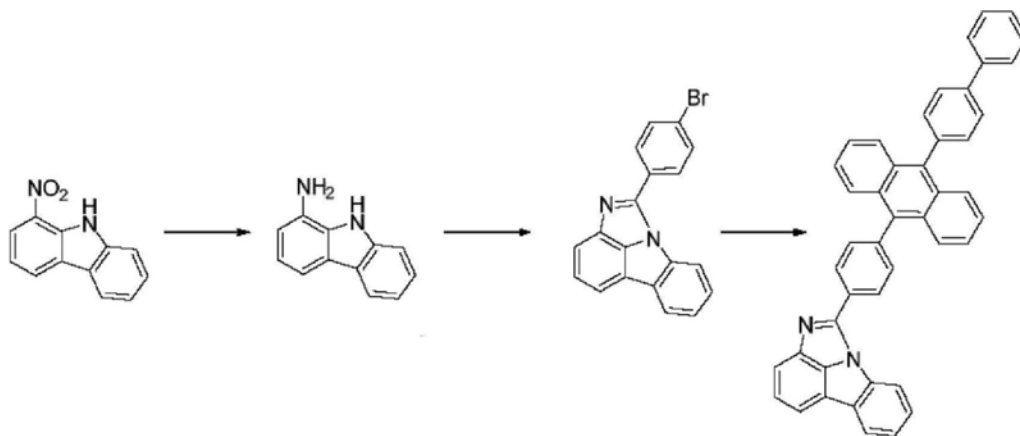
[化合物 6-E]

[化学式 1-25]

[0305] 化学式1-25的化合物 (12.0g, 产率75%; MS: $[M+H]^+ = 625$) 以与合成例6-6中相同的方式获得, 不同之处在于使用螺-9,9'-双苎-2-硼酸 (9.7g, 26.9mmol) 代替 (10-([1,1'-联苯基]-4-基) 葱-9-基) 硼酸。

[0306] <合成例13>化学式2-5的合成

[0307]



[化合物 13-A] [化合物 13-B] [化合物 13-C] [化学式 2-5]

[0308] <合成例13-1>化合物13-A的合成

[0309] 将2-溴苯胺 (20g, 116.3mmol)、1-溴-2-硝基苯 (23.5g, 116.3mmol)、双(二亚苄基丙酮) 钯(0) (3.3g, 5.82mmol)、rac-BINAP (5.4g, 8.72mmol) 和碳酸铯 (75.8g, 232.6mmol) 放置于300ml的甲苯中, 并将混合物回流12小时。在反应完成后, 除去甲苯, 并使用乙酸乙酯/己烷 (1/5) 溶液过柱所得物以获得化合物13-A (20.2g, 产率82%; MS: $[M+H]^+ = 213$)。

[0310] <合成例13-2>化合物13-B的合成

[0311] 化合物13-B (13.9g, 产率99%; MS: $[M+H]^+ = 183$) 以与合成例1-6中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物13-A (16.4g, 77.1mmol) 代替化合物1-E。

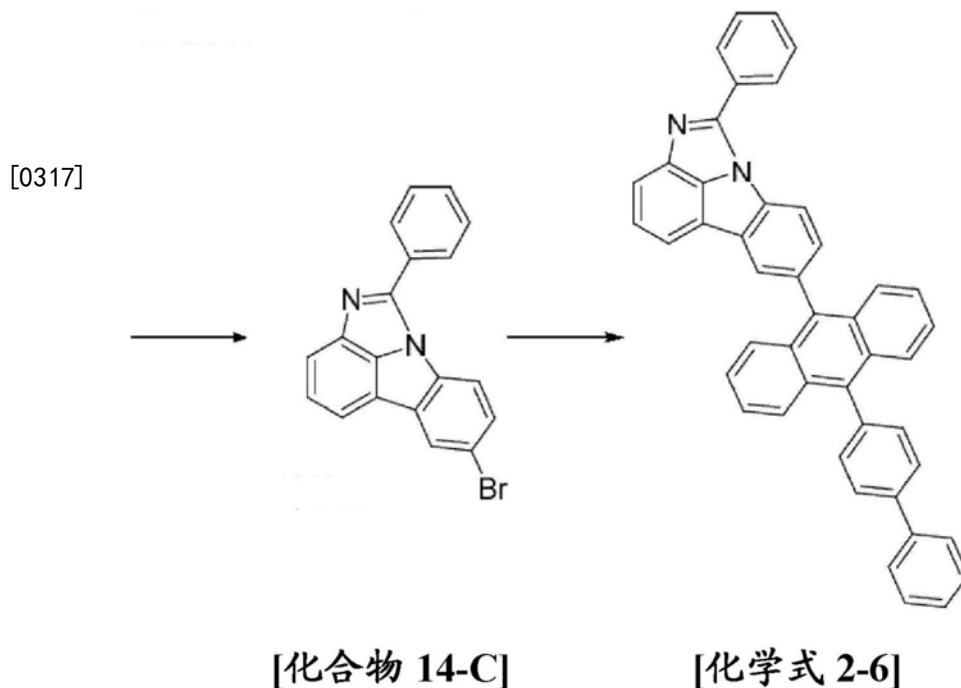
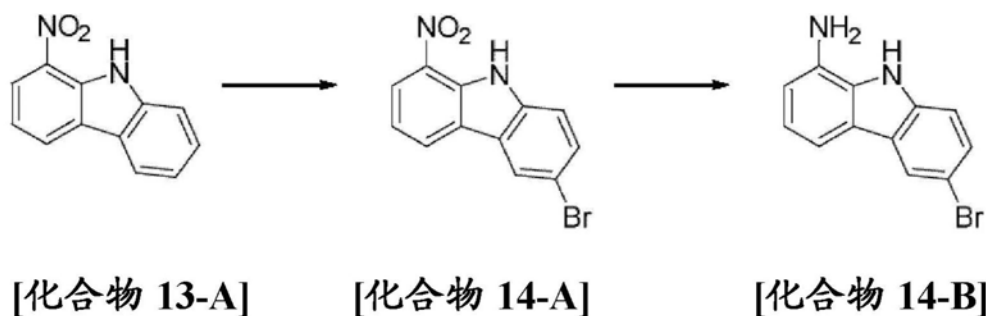
[0312] <合成例13-3>化合物13-C的合成

[0313] 化合物13-C (16.8g, 产率64%; MS: $[M+H]^+ = 347$) 以与合成例1-7中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物13-B (13.8g, 75.6mmol) 代替化合物1-F。

[0314] <合成例13-4>化学式2-5的合成

[0315] 化学式2-5的化合物 (12.3g, 产率80%; MS: $[M+H]^+ = 597$) 以与合成例1-8中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物13-C (8.9g, 25.7mmol) 代替化合物1-G。

[0316] <合成例14>化学式2-6的合成



[0318] <合成例14-1>化合物14-A的合成

[0319] 化合物14-A (25.5g, 产率89%; MS: $[M+H]^+ = 290$) 以与合成例3-1中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物13-A (20.9g, 98.4mmol) 代替化合物1-E。

[0320] <合成例14-2>化合物14-B的合成

[0321] 化合物14-B (19.9g, 产率99%; MS: $[M+H]^+ = 260$) 以与合成例1-6中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物14-A (22.4g, 77.1mmol) 代替化合物1-E。

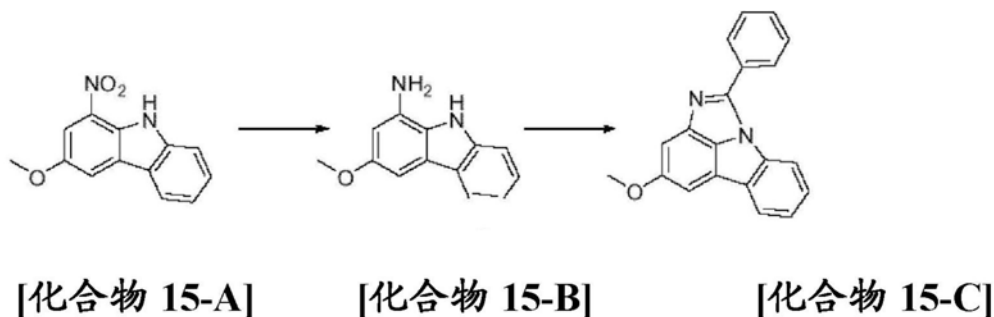
[0322] <合成例14-3>化合物14-C的合成

[0323] 化合物14-C (11.0g, 产率42%; MS: $[M+H]^+ = 347$) 以与合成例3-3中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物14-B (19.7g, 75.6mmol) 代替化合物3-B。

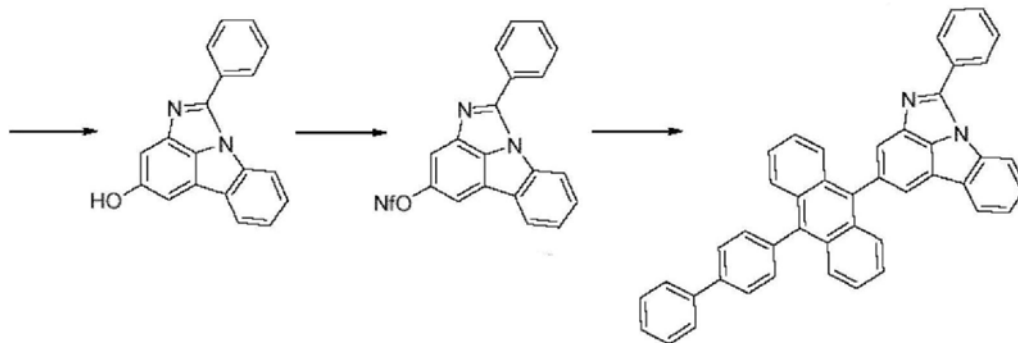
[0324] <合成例14-4>化学式2-6的合成

[0325] 化学式2-6的化合物 (12.0g, 产率78%; MS: $[M+H]^+ = 597$) 以与合成例13-4中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物14-C (8.9g, 25.7mmol) 代替化合物13-C。

[0326] <合成例15>化学式2-4的合成



[0327]



[0328] <合成例15-1>化合物15-A的合成

[0329] 化合物15-A (21.4g, 产率76%; MS: $[M+H]^+ = 243$) 以与合成例13-1中相同的方式获得, 不同之处在于使用1-溴-4-甲氧基-2-硝基苯 (27.0g, 116.3mmol) 代替1-溴-2-硝基苯。

[0330] <合成例15-2>化合物15-C的合成

[0331] 化合物15-C (13.8g, 产率60%; MS: $[M+H]^+ = 299$) 以与合成例14-2和14-3中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物15-A (18.7g, 77.1mmol) 代替化合物14-A。

[0332] <合成例15-3>化合物15-D的合成

[0333] 将碘化钠 (27.8g, 185.2mmol) 分散于乙腈 (100ml) 中, 之后向其添加水 (10ml), 并将所得物在40℃下搅拌30分钟。向其添加三甲基氯硅烷 (20.1g, 185.2mmol), 并将所得物在40℃下搅拌30分钟。向其添加化合物15-C (13.8g, 46.3mmol), 并将所得物在40℃下搅拌12小时。在反应完成之后, 用乙酸乙酯稀释反应产物, 并用水和盐水清洗所得物数次。使用硫酸镁干燥分离的有机层, 然后真空蒸馏以获得化合物15-D (11.2g, 产率85%; MS: $[M+H]^+ = 285$)。

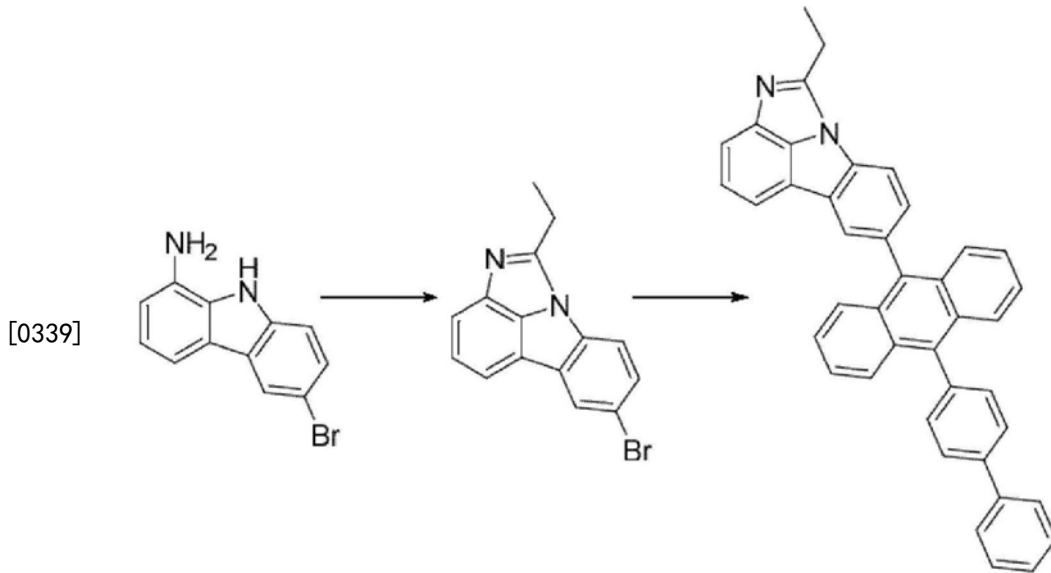
[0334] <合成例15-4>化合物15-E的合成

[0335] 将化合物15-D (11.2g, 39.4mmol) 分散于乙腈 (100ml) 中, 之后向其添加碳酸钙 (14.3g, 47.3mmol) 和九氟丁烷磺酰氟 (17.9g, 59.1mmol)。在80℃下搅拌混合物1小时。将反应产物冷却至室温, 过滤, 用乙醇和水清洗, 然后干燥以获得化合物15-E (21.2g, 产率95%; MS: $[M+H]^+ = 567$)。

[0336] <合成例15-5>化学式2-4的合成

[0337] 化学式2-4的化合物 (13.2g, 产率86%; MS: $[M+H]^+ = 597$) 以与合成例13-4中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物15-E (14.6g, 25.7mmol) 代替化合物13-C。

[0338] <合成例16>化学式2-8的合成



[化合物 14-B]

[化合物 16-A]

[化学式 2-8]

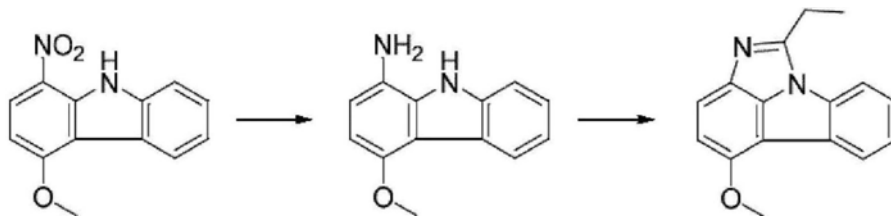
[0340] <合成例16-1>化合物16-A的合成

[0341] 化合物16-A (9.0g, 产率40%; MS: $[M+H]^+ = 299$) 以与合成例5-1中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物14-B (19.7g, 75.6mmol) 代替化合物3-B。

[0342] <合成例16-2>化学式2-8的合成

[0343] 化学式2-8的化合物 (11.1g, 产率79%; MS: $[M+H]^+ = 549$) 以与合成例5-1中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物16-A (7.7g, 25.7mmol) 代替化合物13-C。

[0344] <合成例17>化学式2-15的合成

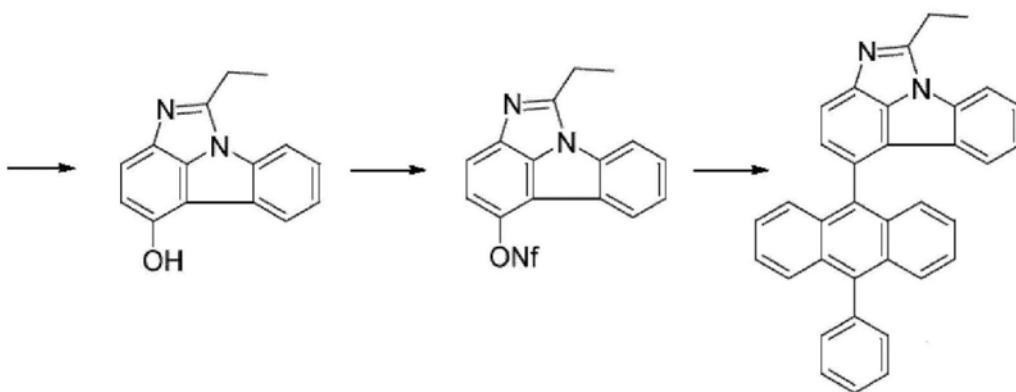


[化合物 17-A]

[化合物 17-B]

[化合物 17-C]

[0345]



[化合物 17-D]

[化合物 17-E]

[化学式 2-15]

[0346] <合成例17-1>化合物17-A的合成

[0347] 化合物17-A (27.1g, 产率52%; MS: $[M+H]^+ = 243$) 以与合成例13-1中相同的方式获得, 不同之处在于使用2-溴-4-甲氧基-1-硝基苯 (50.0g, 215.5mmol) 代替1-溴-2-硝基苯, 并且使用2-溴苯胺 (37.1g, 215.5mmol)、双(二亚苄基丙酮) 钯(0) (6.1g, 10.8mmol)、rac-BINAP (10.0g, 16.2mmol)、碳酸铯 (140.5g, 431.0mmol) 和500ml 甲苯。

[0348] <合成例17-2>化合物17-C的合成

[0349] 化合物17-C (13.2g, 产率64%; MS: $[M+H]^+ = 251$) 以与合成例15-2中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物17-A (25.0g, 103.2mmol) 代替化合物15-A, 使用丙醛 (7.4ml, 103.2mmol) 代替苯甲醛, 并且使用10%的Pd-C (1.10g, 10.3mmol) 和一水合肼 (25ml)。

[0350] <合成例17-3>化合物17-D的合成

[0351] 化合物17-D (10.0g, 产率80%; MS: $[M+H]^+ = 237$) 以与合成例15-3中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物17-C (13.2g, 52.7mmol) 代替化合物15-C。

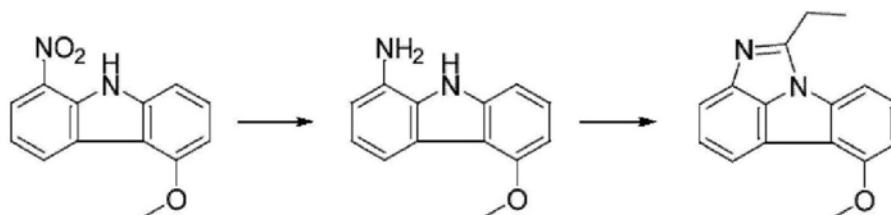
[0352] <合成例17-4>化合物17-E的合成

[0353] 化合物17-E (19.0g, 产率99%; MS: $[M+H]^+ = 455$) 以与合成例15-4中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物17-D (10g, 42.3mmol) 代替化合物15-D。

[0354] <合成例17-5>化学式2-15的合成

[0355] 化学式2-15的化合物 (9.6g, 产率83%; MS: $[M+H]^+ = 473$) 以与合成例9-7中相同的方式获得, 不同之处在于使用化合物17-E (11.7g, 25.7mmol) 代替化合物9-G。

[0356] <合成例18>化学式2-19的合成

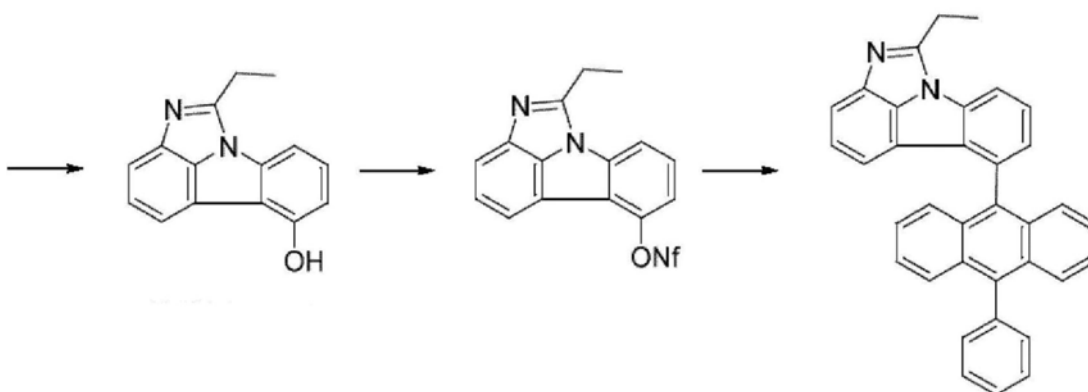


[化合物 18-A]

[化合物 18-B]

[化合物 18-C]

[0357]



[化合物 18-D]

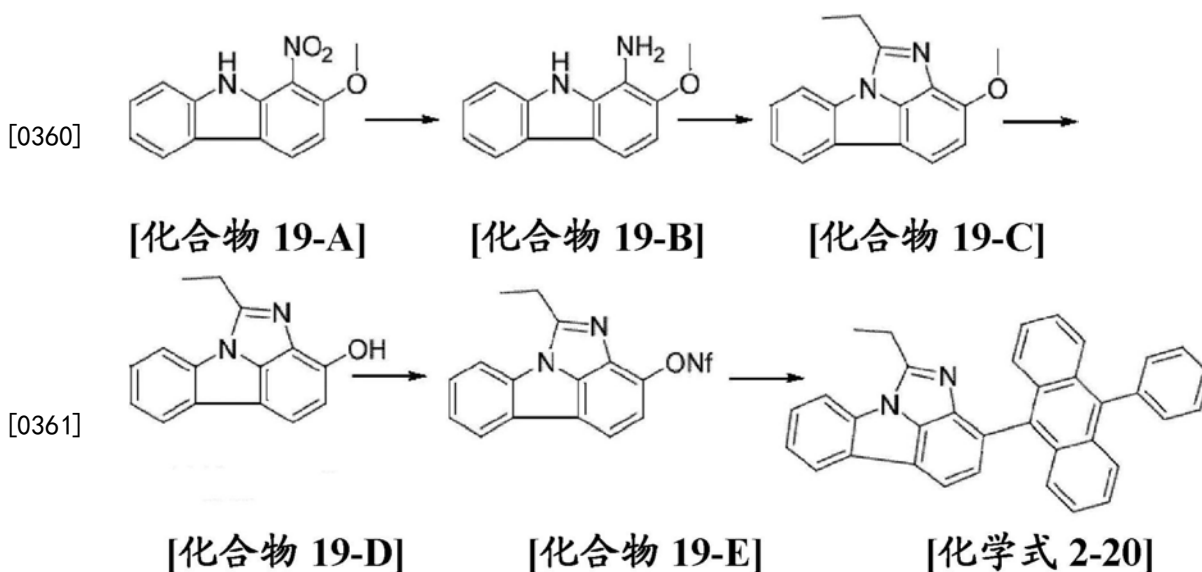
[化合物 18-E]

[化学式 2-19]

[0358] 化学式2-19的化合物 (12.4g, 产率12%; MS: $[M+H]^+ = 473$) 以与合成例17中相同的方式获得, 不同之处在于使用1-溴-2-硝基苯 (43.5g, 215.5mmol) 代替2-溴-4-甲氧基-1-硝

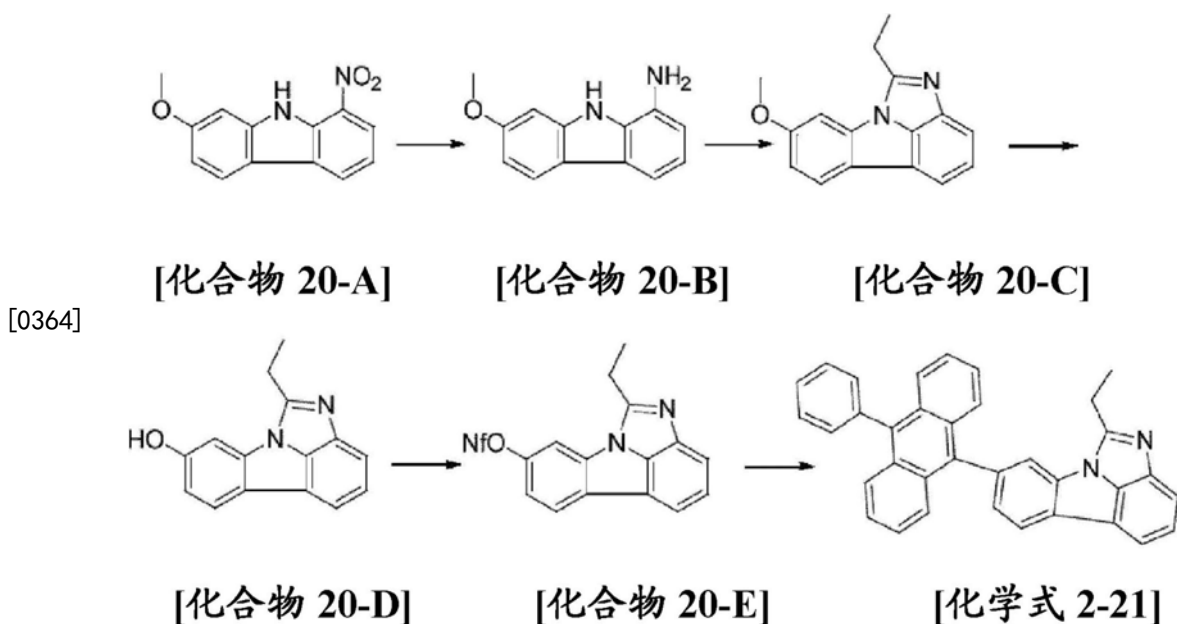
基苯,并且使用2-溴-3-甲氧基苯胺(43.5g,215.5mmol)代替2-溴苯胺。

[0359] <合成例19>化学式2-20的合成



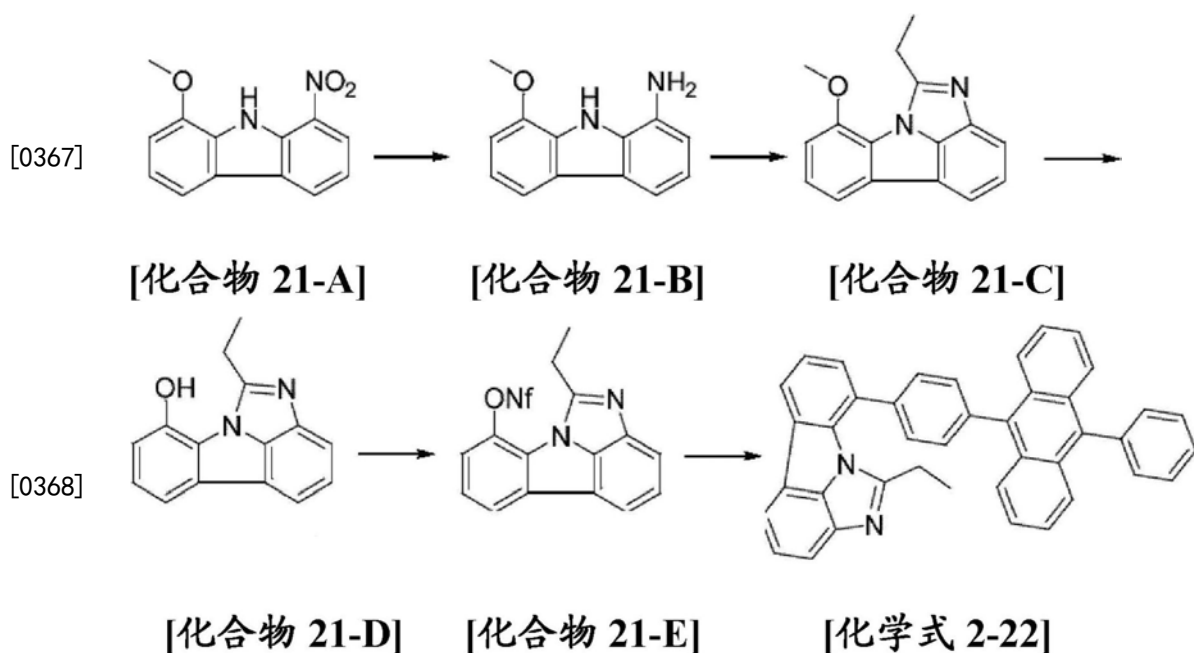
[0362] 化学式2-20的化合物(11.2g,产率11%;MS: $[M+H]^+ = 473$) 以与合成例17中相同的方式获得,不同之处在于使用1-溴-3-甲氧基-2-硝基苯(50g,215.5mmol)代替2-溴-4-甲氧基-1-硝基苯。

[0363] <合成例20>化学式2-21的合成



[0365] 化学式2-21的化合物(11.9g,产率12%;MS: $[M+H]^+ = 473$) 以与合成例17中相同的方式获得,不同之处在于使用1-溴-2-硝基苯(43.5g,215.5mmol)代替2-溴-4-甲氧基-1-硝基苯,并且使用2-溴-5-甲氧基苯胺(43.5g,215.5mmol)代替2-溴苯胺。

[0366] <合成例21>化学式2-22的合成



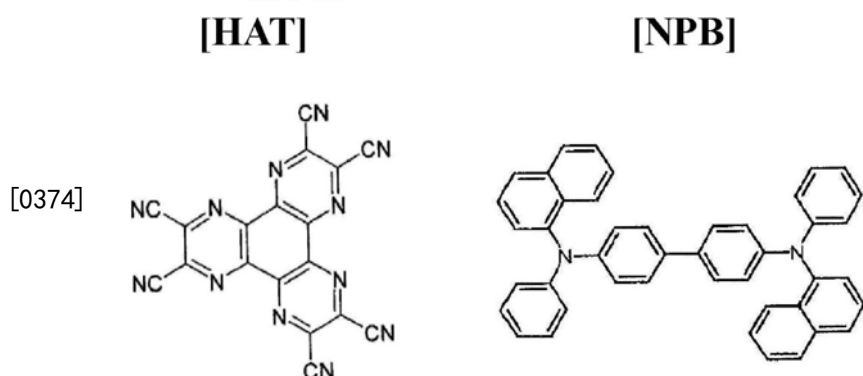
[0369] 化学式2-22的化合物(9.7g,产率8.2%;MS: $[M+H]^+ = 473$) 以与合成例17中相同的方式获得,不同之处在于使用1-溴-2-硝基苯(43.5g,215.5mmol)代替2-溴-4-甲氧基-1-硝基苯,并且使用2-溴-6-甲氧基苯胺(43.5g,215.5mmol)代替2-溴苯胺。

[0370] <实验例>

[0371] <实验例1-1>

[0372] 将其上涂覆氧化铟锡(ITO)作为薄膜至**500 Å**的厚度的玻璃基底置于其中溶解有洗涤剂的蒸馏水中,并超声清洗。使用Fischer公司的产品作为洗涤剂,而作为蒸馏水,则使用经由Millipore公司制造的过滤器过滤两次的蒸馏水。在将ITO清洗30分钟之后,使用蒸馏水重复两次超声清洗,每次10分钟。在用蒸馏水清洗完成之后,将基底用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂超声清洗,并干燥,然后转移至等离子清洗机。此外,将基底使用氧等离子体清洗5分钟,转移至真空沉积器。

[0373] 在如上制备的透明ITO电极上,通过热真空沉积以下化学式的六腈六氮杂苯并菲(HAT)形成厚度至**100 Å**的空穴注入层。



[0375] 通过真空沉积上文所示化学式的4-4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB) (**1,000 Å**) 在空穴注入层上形成空穴传输层。

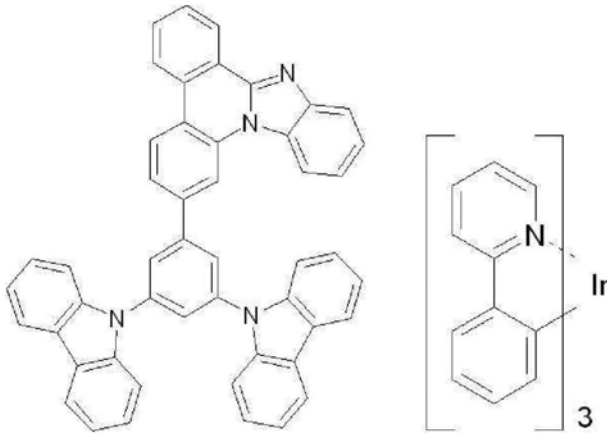
[0376] 随后,通过以10:1的重量比真空沉积以下所示的GH和GD在空穴传输层上形成膜厚

度至**230 Å**的发光层。

[GH]

[GD]

[0377]



[0378] 通过真空沉积化学式1-10的化合物在发光层上形成厚度至**350 Å**的电子注入和传输层。

[0379] 通过以连续顺序沉积氟化锂 (LiF) 至**15 Å**的厚度和铝至**2,000 Å**的厚度在电子注入和传输层上形成阴极。

[0380] 在以上过程中,使有机材料的沉积速率维持在**0.4 Å/秒**至**0.7 Å/秒**,使阴极的氟化锂和铝的沉积速率分别维持在**0.3 Å/秒**和**2 Å/秒**,并且使沉积时的真空度维持在 2×10^{-7} 至 5×10^{-8} 托,由此制造了有机发光器件。

[0381] <实验例1-2>至<实验例1-19>

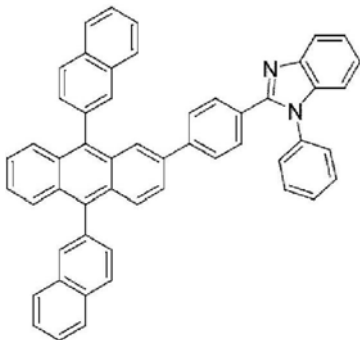
[0382] 有机发光器件以与实验例1-1中相同的方式制造,不同之处在于使用化合物1-11的化合物代替实验例1-1中化学式1-10的化合物。

[0383] <比较例1>

[0384] 有机发光器件以与实验例1-1中相同的方式制造,不同之处在于使用以下化学式ET-A的化合物代替实验例1-1中化学式1-10的化合物。

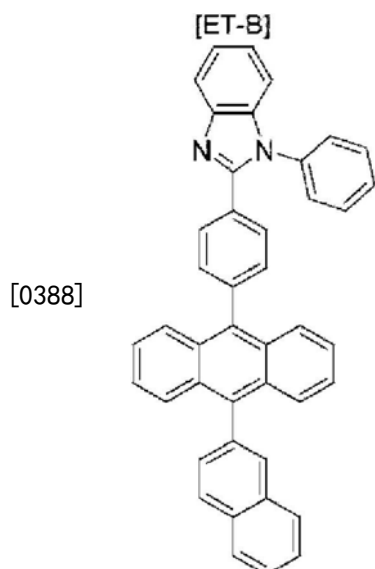
[ET-A]

[0385]



[0386] <比较例2>

[0387] 有机发光器件以与实验例1-1中相同的方式制造,不同之处在于使用以下化学式ET-B的化合物代替实验例1-1中化学式1-10的化合物。



[0389] 向实验例1-1至1-19和比较例1和2制造的有机发光器件施加电流(10mA/cm²),并且结果示于表1。

[0390] [表1]

[0391]

	化合物	电压(V)	效率(dc/A)	色坐标(x,y)
实验例1-1	1-10	3.80	41.01	(0.375,0.619)
实验例1-2	1-11	3.62	41.35	(0.374,0.621)
实验例1-3	1-9	3.78	40.60	(0.375,0.619)
实验例1-4	1-5	3.77	40.23	(0.374,0.621)
实验例1-5	1-6	3.50	42.03	(0.373,0.620)
实验例1-6	1-8	3.84	40.22	(0.374,0.622)
实验例1-7	1-4	3.81	40.19	(0.372,0.621)
实验例1-8	1-7	3.77	41.08	(0.376,0.621)
实验例1-9	1-18	3.78	42.23	(0.372,0.622)
实验例1-10	1-15	4.00	40.27	(0.374,0.618)
实验例1-11	2-5	3.58	41.15	(0.373,0.619)
实验例1-12	2-6	3.67	41.23	(0.374,0.621)
实验例1-13	2-4	3.98	41.37	(0.375,0.622)
实验例1-14	2-8	3.57	42.21	(0.371,0.623)
实验例1-15	2-15	3.69	41.99	(0.371,0.620)
实验例1-16	2-19	3.49	43.11	(0.372,0.619)
实验例1-17	2-20	3.78	41.89	(0.370,0.620)
实验例1-18	2-21	3.59	40.53	(0.372,0.621)
实验例1-19	2-22	3.78	41.25	(0.371,0.620)
比较例1	ET-A	4.01	39.67	(0.374,0.622)
比较例2	ET-B	3.98	39.99	(0.373,0.621)

[0392] 由表1的结果可以看出,表明根据本说明书一个实施方案的杂环化合物可用作有

机发光器件的有机材料层材料,并且特别地当在有机材料层中的电子注入和传输层中使用所述杂环化合物时,有机发光器件在效率、驱动电压、稳定性等方面表现出优越特性。特别地,证明所述化合物是由于优异的热稳定性、深HOMO能级和空穴稳定性而表现出优越特性。所述化合物的优势在于,其提高了有机发光器件的效率,并且由于该化合物的热稳定性而可提高器件的稳定性。

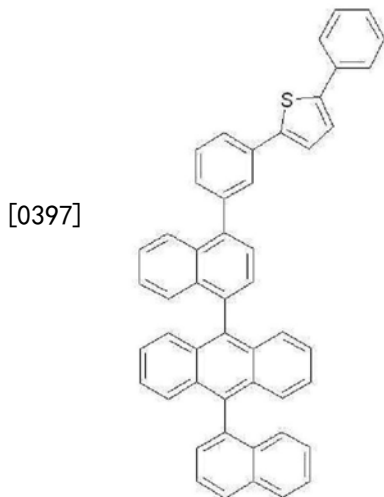
[0393] <实验例2-1>

[0394] 在如实验例1-1中制备的透明ITO电极上,通过热真空沉积上文所示化学式的六腈六氮杂苯并菲(HAT)形成厚度至**100 Å**的空穴注入层。

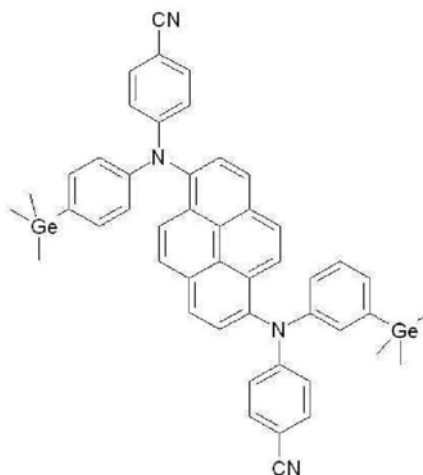
[0395] 通过以连续顺序真空沉积上文所示化学式的4-4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯基(NPB)(**700 Å**)、六腈六氮杂苯并菲(HAT)(**50 Å**)和4-4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯基(NPB)(**700 Å**)在空穴注入层上形成空穴传输层。

[0396] 随后,通过以25:1的重量比真空沉积以下所示的BH和BD在空穴传输层上形成膜厚度至**200 Å**的发光层。

[BH]

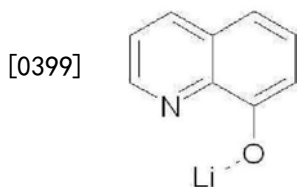


[BD]



[0398] 通过以1:1的重量比真空沉积化学式1-6的化合物和以下化学式的喹啉锂(LiQ)在发光层上形成厚度至**300 Å**的电子注入和传输层。

[LiQ]



[0400] 通过以连续顺序沉积氟化锂(LiF)至**15 Å**的厚度和铝至**2,000 Å**的厚度在电子注入和传输层上形成阴极。

[0401] 在以上过程中,使有机材料的沉积速率维持在**0.4 Å/秒**至**0.7 Å/秒**,使阴极的氟化锂和铝的沉积速率分别维持在**0.3 Å/秒**和**2 Å/秒**,并且使沉积时的真空度维持在 2×10^{-7} 至 5×10^{-8} 托,由此制造了有机发光器件。

机发光器件的有机材料层材料,并且特别地当在有机材料层中的电子注入和传输层中使用所述杂环化合物时,有机发光器件在效率、驱动电压、稳定性等方面表现出优越特性。特别地,证明所述化合物是由于优异的热稳定性、深HOMO能级和空穴稳定性而表现出优越特性。所述化合物可单独地或者可作为与n型掺杂剂如LiQ的混合物用于有机电子器件(包括有机发光器件)中。所述化合物的优势在于,其提高了有机发光器件的效率,并且由于该化合物的热稳定性而可提高器件的稳定性。

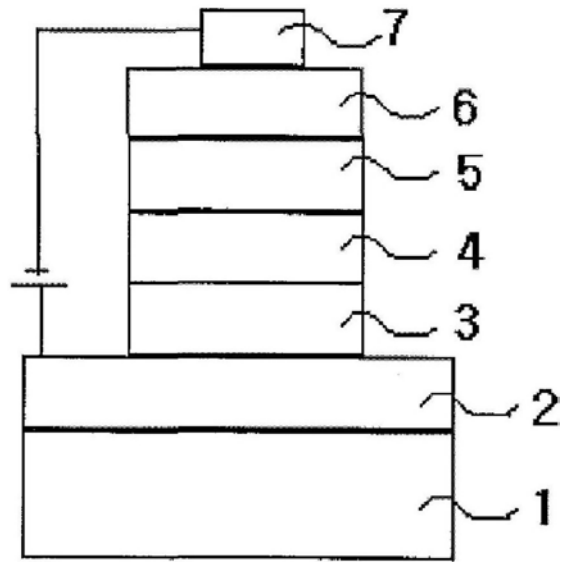


图1

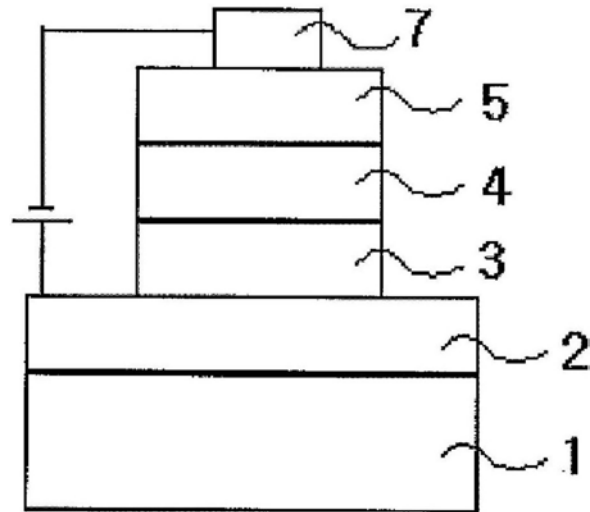


图2

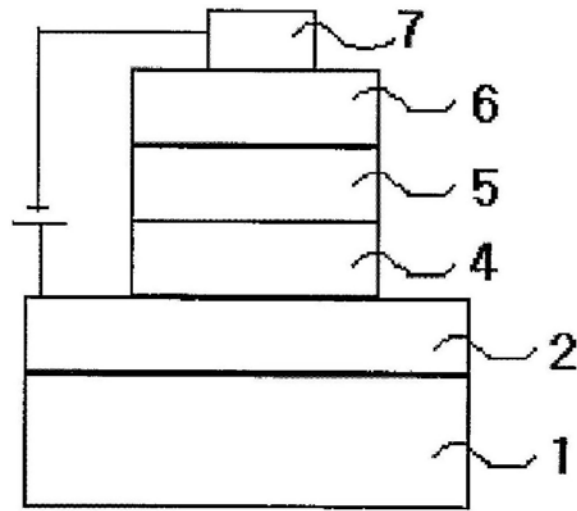


图3

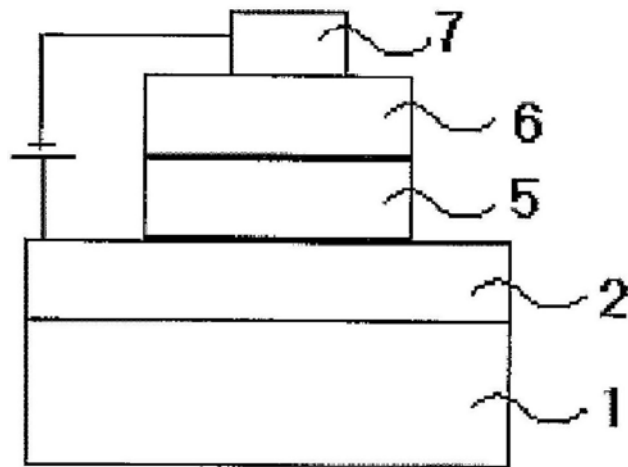


图4

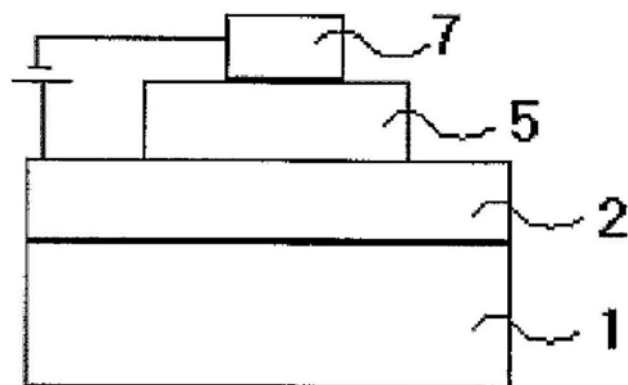


图5

专利名称(译)	杂环化合物及使用其的有机发光元件		
公开(公告)号	CN105722946B	公开(公告)日	2017-08-04
申请号	CN201480062237.0	申请日	2014-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	株式会社LG化学		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社LG化学		
[标]发明人	姜敏英 李东勋 张燮在 张俊起 金性昭		
发明人	姜敏英 李东勋 张燮在 张俊起 金性昭		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D471/06 C07D487/06 C07D498/06 C07D513/06 C07F9/6561 C07F9/65846 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1092 C09K2211/185 C09K2211/188 H01L51/0051 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0055 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0068 H01L51/0071 H01L51/0077 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5076 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5096 H01L51/5203 H05B33/20		
代理人(译)	高世豪		
优先权	1020130116594 2013-09-30 KR		
其他公开文献	CN105722946A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供了杂环化合物及使用其的有机发光元件。

