



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103619989 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201280029198. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 06. 12

G09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/50 (2006. 01)

10-2011-0056777 2011. 06. 13 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/004627 2012. 06. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/173369 KO 2012. 12. 20

(71) 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 申昌桓 金公谦 权赫俊 李东勋

李珍永 张焚在 张俊起 李炯珍

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 侯婧 钟守期

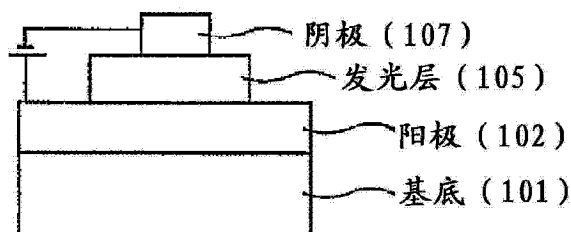
权利要求书10页 说明书32页 附图2页

(54) 发明名称

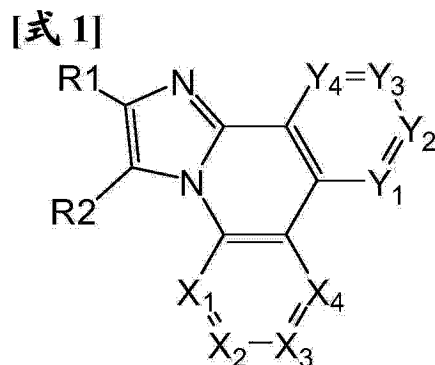
新的化合物以及使用其的有机电子器件

(57) 摘要

本发明提供了一种新的化合物以及使用其的有机电子二极管。本发明化合物在有机发光二极管(包括有机电子二极管)中可以充当发光材料,例如空穴注入、空穴传输、电子注入和传输等,并且本发明的有机电子二极管具有优异的效率、驱动电压和寿命特性。

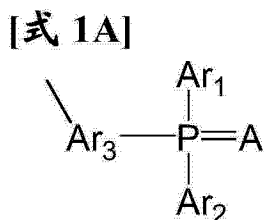


1. 一种由以下式 1 表示的化合物：



其中

X_1 为 N 或 CR3, X_2 为 N 或 CR4, X_3 为 N 或 CR5, X_4 为 N 或 CR6, Y_1 为 N 或 CR7, Y_2 为 N 或 CR8, Y_3 为 N 或 CR9, Y_4 为 N 或 CR10, X_1 至 X_4 和 Y_1 至 Y_4 不全为 N, R3 至 R10 各自独立地为 $-(L)p-(Y)q$ 或由式 1A 表示的基团, R3 至 R10 中至少一种为由式 1A 所表示的基团, p 为 0 至 10 的整数, q 为 1 至 10 的整数, 并且 R3 至 R10 的两个或多个相邻的基团可以形成单环或多环,



L 为氧 ; 硫 ; 取代或未取代的氮 ; 取代或未取代的磷 ; 取代或未取代的亚芳基 ; 取代或未取代的亚烯基 ; 取代或未取代的亚苄基 ; 取代或未取代的亚呋唑基 ; 或含有一个或多个 N、O 和 S 原子的取代或未取代的杂亚芳基,

Y 为氢 ; 重氢 ; 卤素基团 ; 腈基 ; 硝基 ; 羟基 ; 取代或未取代的环烷基 ; 取代或未取代的烷氧基 ; 取代或未取代的芳氧基 ; 取代或未取代的烷基硫氧基 ; 取代或未取代的芳基硫氧基 ; 取代或未取代的烷基磺氧基 ; 取代或未取代的芳基磺氧基 ; 取代或未取代的烯基 ; 取代或未取代的甲硅烷基 ; 取代或未取代的硼基 ; 取代或未取代的烷基胺基 ; 取代或未取代的芳烷基胺基 ; 取代或未取代的芳基胺基 ; 取代或未取代的杂芳基胺基 ; 取代或未取代的芳基 ; 取代或未取代的苄基 ; 取代或未取代的呋唑基 ; 或含有一个或多个 N、O 和 S 原子的取代或未取代的杂环基,

R1 和 R2 可以彼此连接形成取代或未取代的脂族、芳族或杂芳族单环或多环, 并且在 R1 和 R2 不形成环的情况下, R1 和 R2 彼此相同或不同并且各自独立地为氢、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{40}$ 环烷基 ; 取代或未取代的 $C_6 \sim C_{60}$ 芳基 ; 取代或未取代的 $C_2 \sim C_{40}$ 烯基 ; 或取代或未取代的 $C_2 \sim C_{60}$ 杂环基,

通过连接 R1、R2 以及 R1 和 R2 彼此连接而形成的芳族或杂芳族单环和多环可以各自独立地被 $-(L)p-(Y)q$ 所取代,

在两个或多个 L 和两个或多个 Y 存在的情况下, L 和 Y 各自独立地相同或彼此不同,

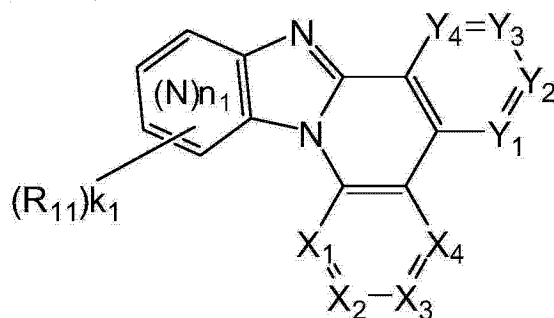
A 各自独立地为 O、S 或 Se,

Ar_1 和 Ar_2 各自独立地为取代或未取代的芳基 ; 或含有一个或多个 N、O 和 S 原子的取代或未取代的杂环基,

Ar₃ 各自独立地为取代或未取代的亚芳基 ;或含有一个或多个 N、O 和 S 原子的取代或未取代的杂亚芳基。

2. 权利要求 1 的化合物,其中式 1 由以下式 2 表示 :

[式 2]



其中

X₁ 至 X₄, 和 Y₁ 至 Y₄ 如式 1 所定义,

(N)_{n₁} 中的 N 是指氮原子并且还指氮原子可以取代苯环中的碳原子,

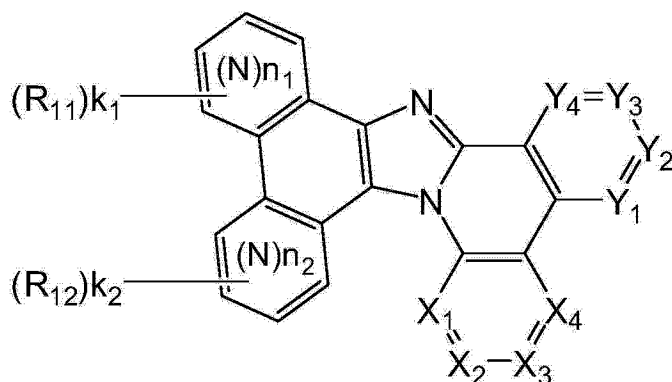
(N)_{n₁} 中的 n₁ 为 0 至 6 的整数,

R₁₁ 为与式 1 的 R₃ 至 R₁₀ 的定义相同, 并且

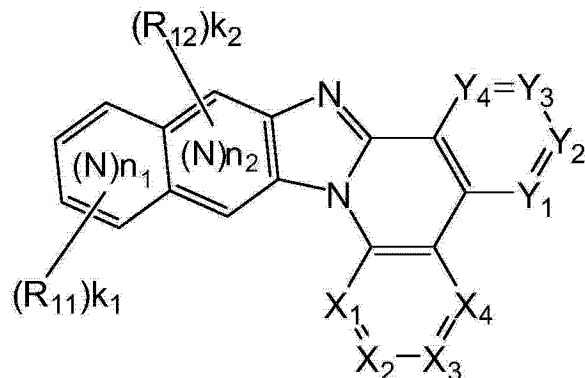
k₁ 为 0 至 4 的整数。

3. 权利要求 1 的化合物,其中式 1 由以下式 3 或式 4 表示 :

[式 3]



[式 4]



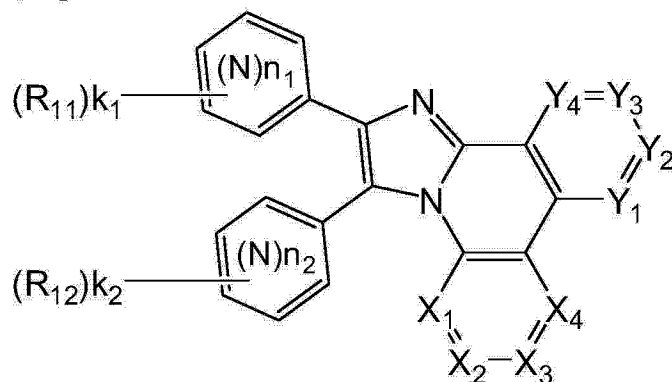
其中

X₁ 至 X₄, 和 Y₁ 至 Y₄ 如式 1 所定义,

(N) n_1 和 (N) n_2 中 N 的是指氮原子并且还指氮原子可以取代苯环中的碳原子，
 (N) n_1 中的 n_1 为 0 至 2 的整数，
 (N) n_2 中的 n_2 为 0 至 2 的整数，
 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地与式 1 的 R3 至 R10 的定义相同，并且
 k_1 为 0 至 4 的整数，并且 k_2 为 0 至 4 的整数。

4. 权利要求 1 的化合物，其中式 1 由以下式 5 表示：

[式 5]



其中

X_1 至 X_4 , 和 Y_1 至 Y_4 如式 1 所定义，

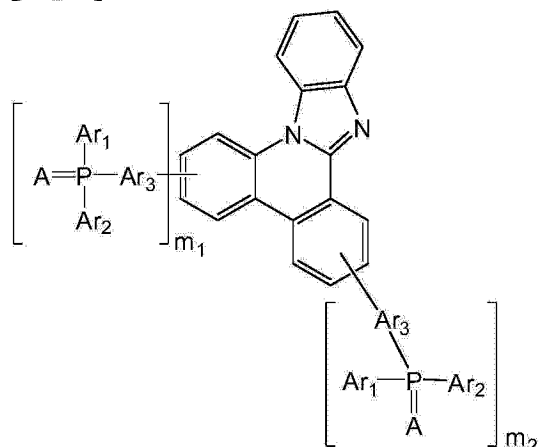
(N) n_1 和 (N) n_2 中 N 的是指氮原子并且还指氮原子可以取代苯环中的碳原子，
 (N) n_1 中的 n_1 为 0 至 2 的整数，
 (N) n_2 中的 n_2 为 0 至 2 的整数，

R_{11} 和 R_{12} 各自独立地与式 1 的 R3 至 R10 的定义相同，并且

k_1 为 0 至 4 的整数，并且 k_2 为 0 至 4 的整数。

5. 权利要求 1 的化合物，其中式 1 由以下式 6 表示：

[式 6]



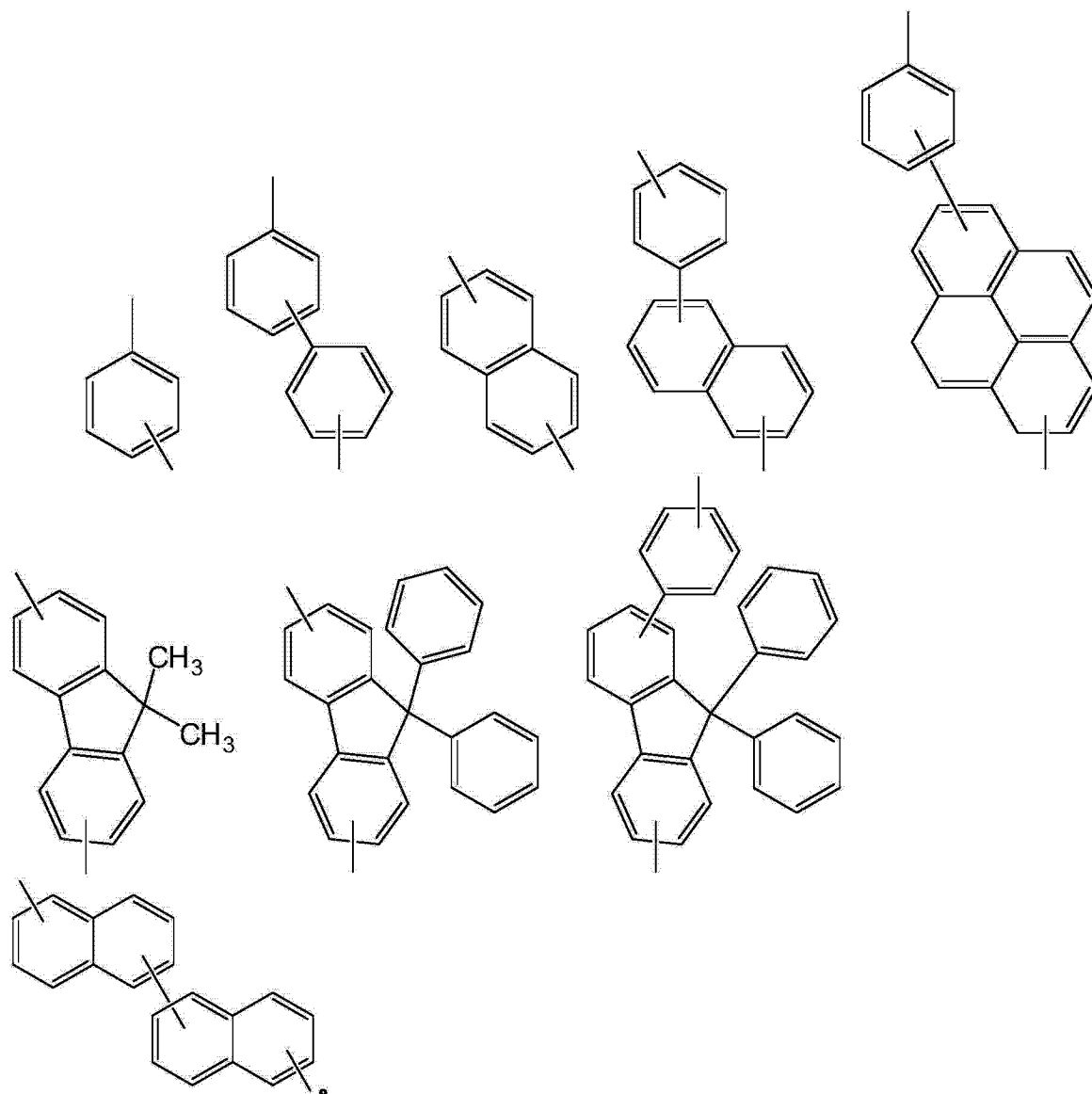
其中

Ar_1 至 Ar_3 , 和 A 如式 1 所定义，并且

m_1 为 0 至 4 的整数， m_2 为 0 至 4 的整数，并且 m_1 和 m_2 不同时为 0。

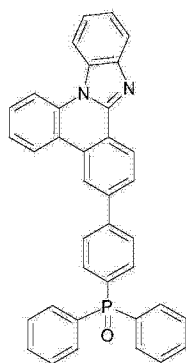
6. 权利要求 1 的化合物，其中 Ar_3 为选自以下的取代或未取代的亚芳基：亚苯基、亚联苯基、亚萘基、联二萘基、亚蒽基、亚芴基、crycenylene 基和亚菲基。

7. 权利要求 1 的化合物, 其中 Ar_3 为选自以下式的亚芳基:



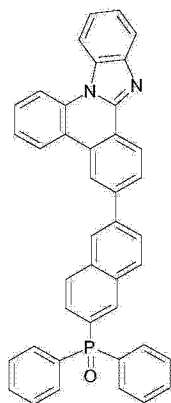
8. 权利要求 1 的化合物, 其中由式 1 表示的化合物为由下式任意之一所表示:

[式 1-1]



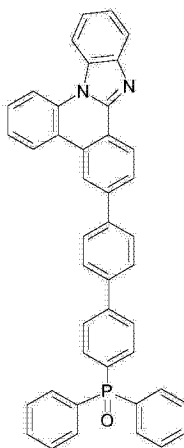
[式 1-5]

[式 1-2]

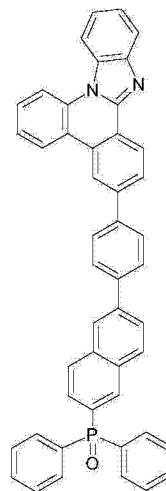


[式 1-6]

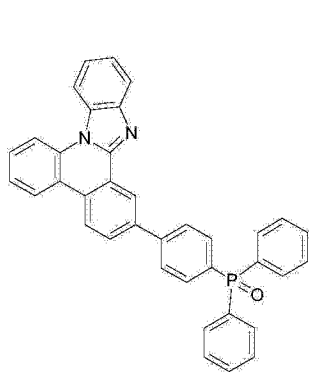
[式 1-3]



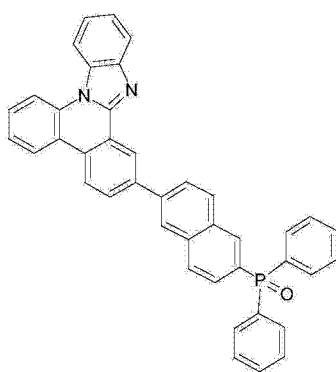
[式 1-4]



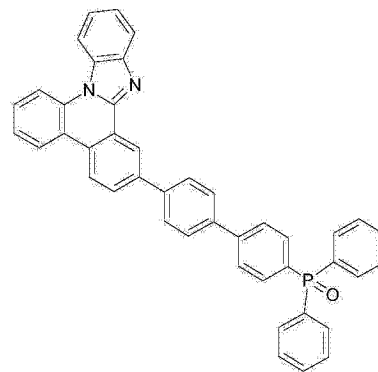
[式 1-7]



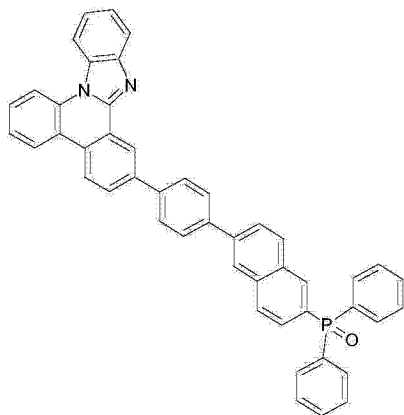
[式 1-8]



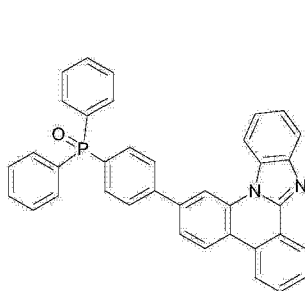
[式 1-9]



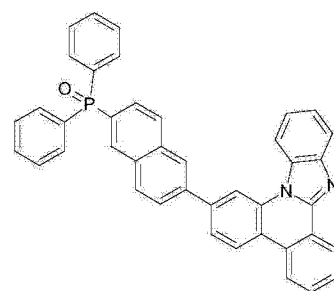
[式 1-10]



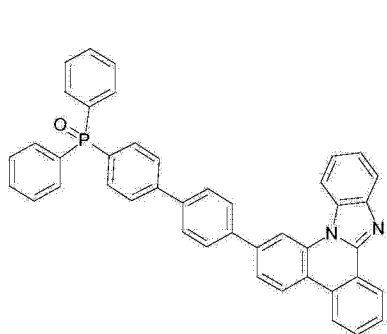
[式 1-11]



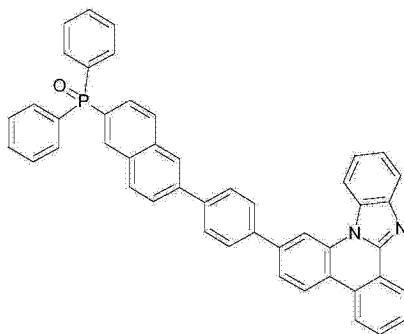
[式 1-12]



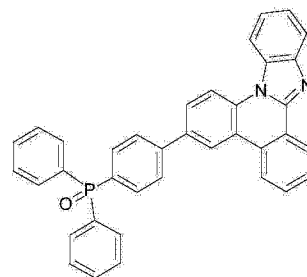
[式 1-13]



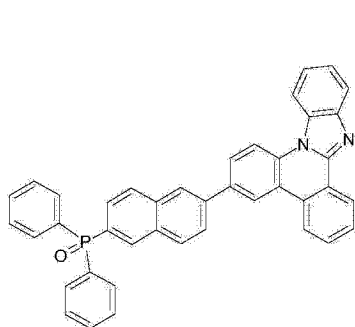
[式 1-14]



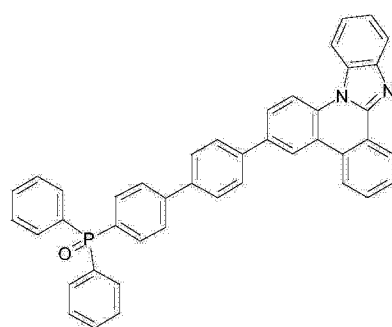
[式 1-15]



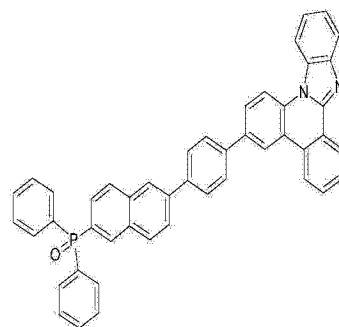
[式 1-16]



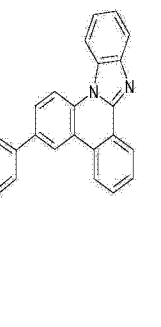
[式 1-17]



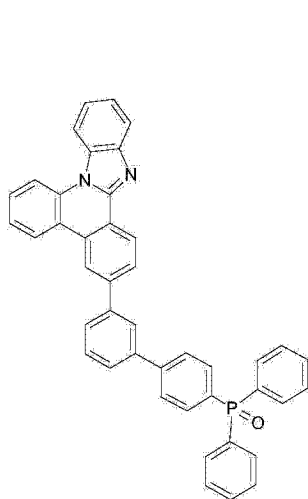
[式 1-18]



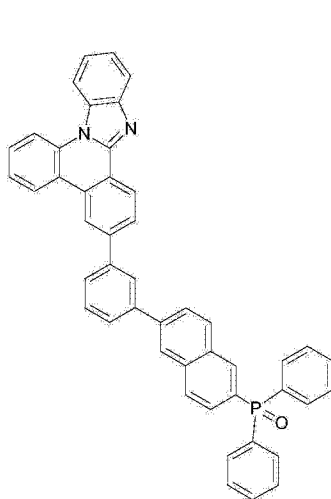
[式 1-19]



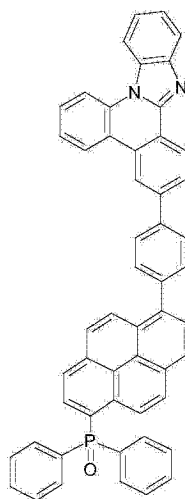
[式 1-20]



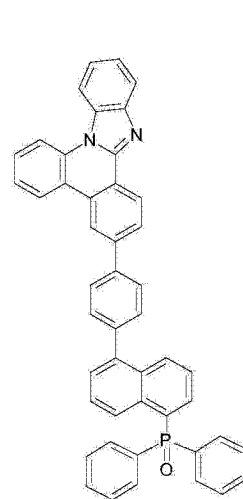
[式 1-21]



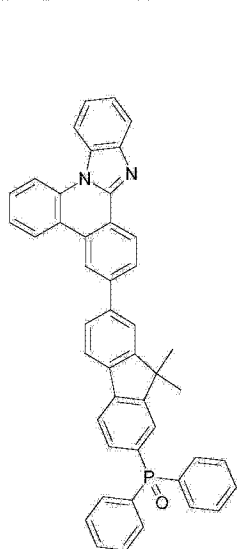
[式 1-22]



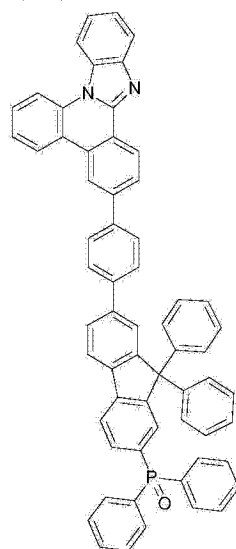
[式 1-23]



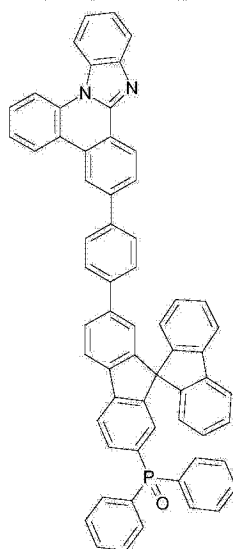
[式 1-24]



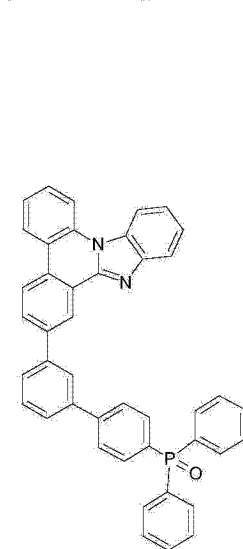
[式 1-25]



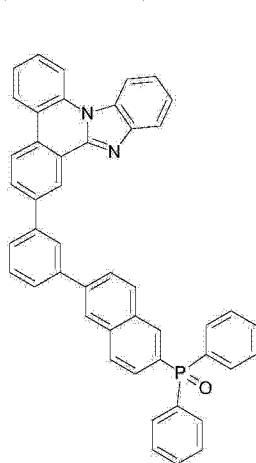
[式 1-26]



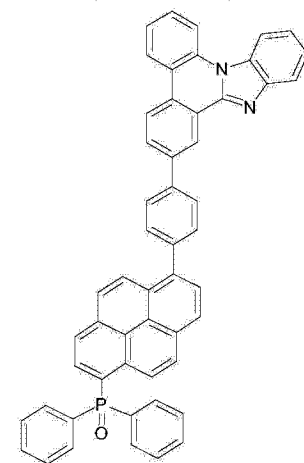
[式 1-27]



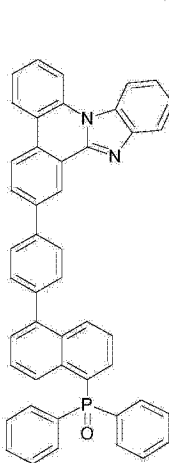
[式 1-28]



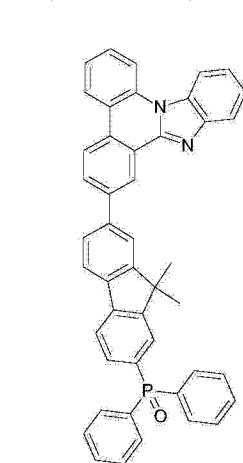
[式 1-29]



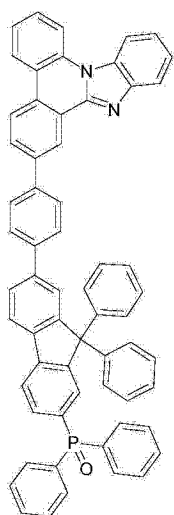
[式 1-30]



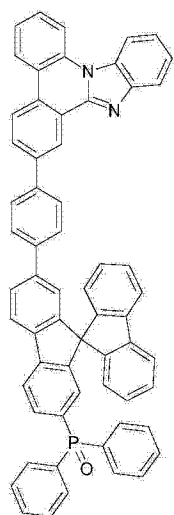
[式 1-31]



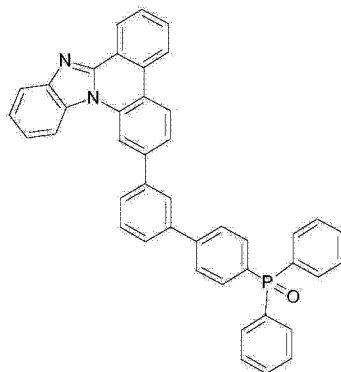
[式 1-32]



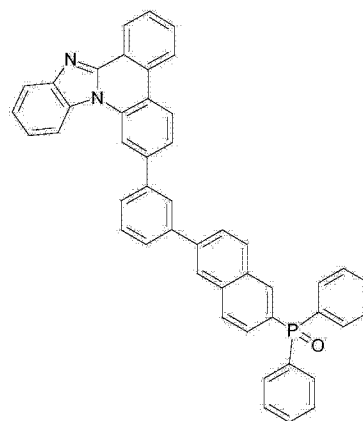
[式 1-33]



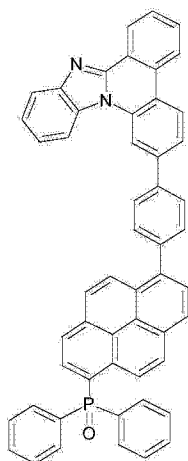
[式 1-34]



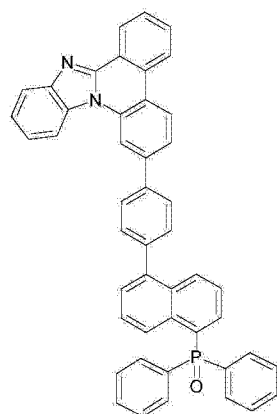
[式 1-35]



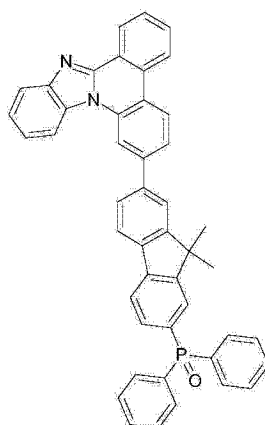
[式 1-36]



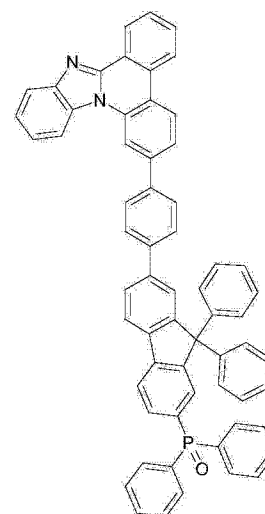
[式 1-37]



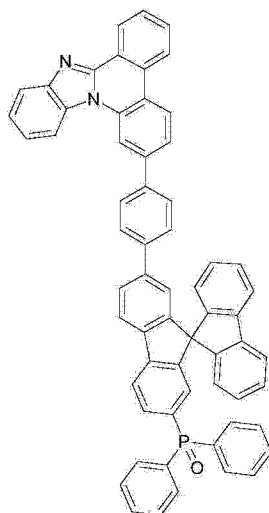
[式 1-38]



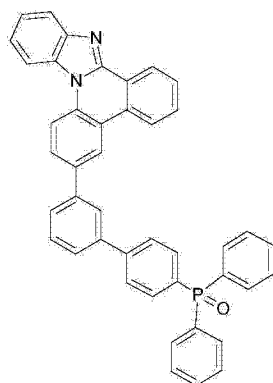
[式 1-39]



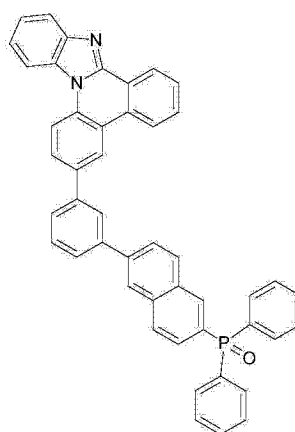
[式 1-40]



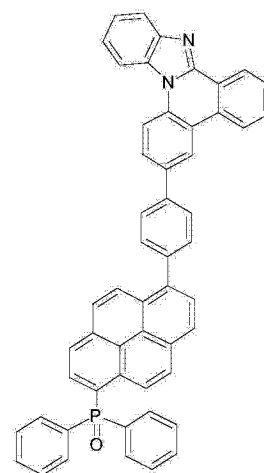
[式 1-41]



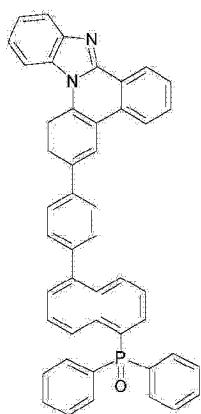
[式 1-42]



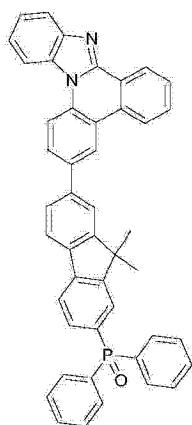
[式 1-43]



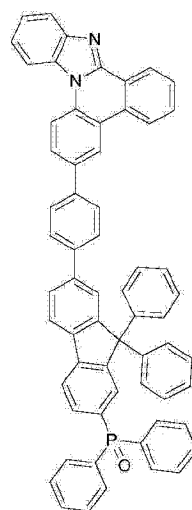
[式 1-44]



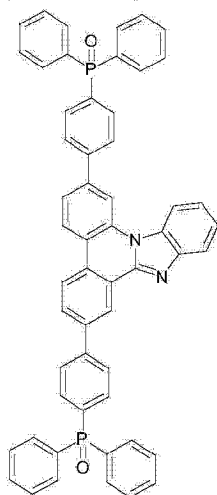
[式 1-41]



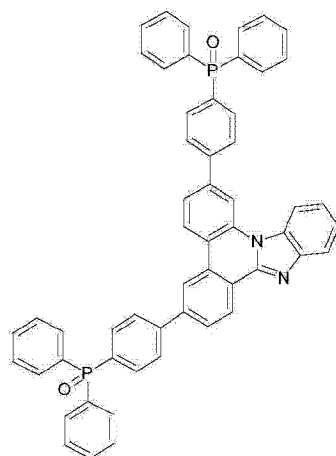
[式 1-42]



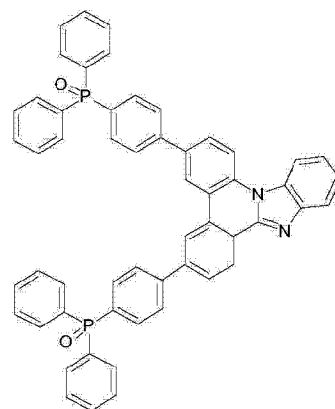
[式 1-43]



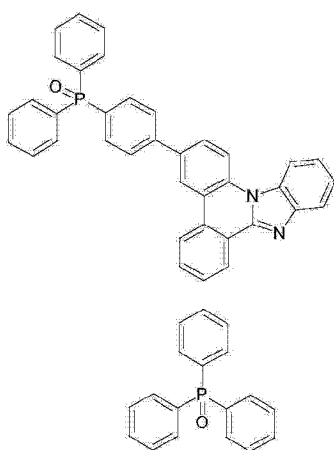
[式 1-44]



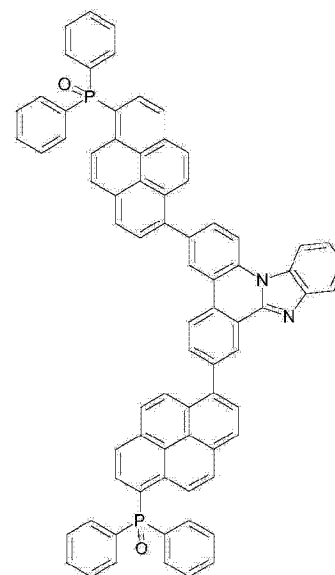
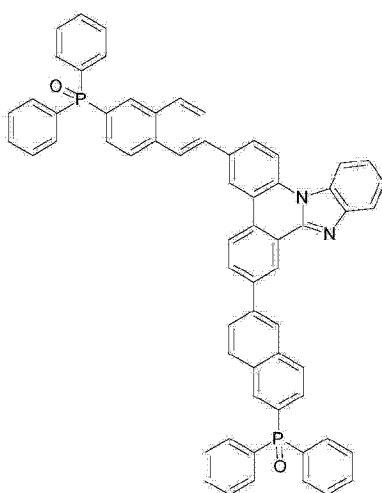
[式 1-45]

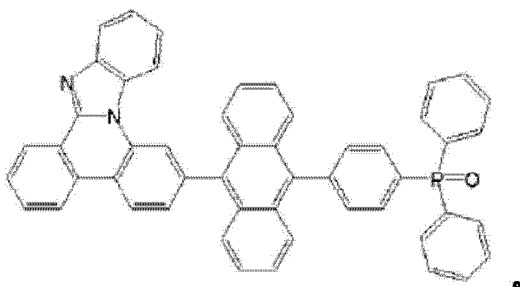


[式 1-46]



[式 1-47]





9. 一种有机电子二极管,其包括第一电极、第二电极,和一个或多个插入至第一电极和第二电极之间的有机层,其中一个或多个有机层的层包括由权利要求 1 至 8 中任一项所表示的化合物。

10. 权利要求 9 的有机电子二极管,其中有机层包括一层或多层空穴注入层、空穴传输层,和同时进行空穴注入和空穴传输的层,并且所述层的一层或多层包括由式 1 所表示的化合物。

11. 权利要求 9 的有机电子二极管,其中有机层包括有机层包括发光层,并且所述发光层包括由式 1 所表示的化合物。

12. 权利要求 9 的有机电子二极管,其中有机层包括一层或多层电子传输层、电子注入层,和同时进行电子传输和电子注入的层,并且所述层的一层或多层包括由式 1 所表示的化合物。

13. 权利要求 9 的有机电子二极管,其中有机电子二极管选自有机发光二极管、有机磷光二极管、有机太阳能电池、有机光电导体(OPC)和有机晶体管。

新的化合物以及使用其的有机电子器件

技术领域

[0001] 本申请要求 2011 年 6 月 13 日在 KIPO 提交的第 10-2011-0056777 号韩国专利申请的优先权,其公开全文以引用的方式纳入本说明书。

[0002] 本发明涉及新的化合物以及使用其的有机电子二极管。

背景技术

[0003] 在本说明书中,有机电子二极管为使用有机半导体材料的电子二极管,并且要求电极和有机半导体材料之间的空穴和 / 或电子交换。有机电子二极管根据操作原理主要可以分为以下两类。第一,存在一种电极,其中激子(exciton)在有机层中通过由外部光源流通至二极管的光子而形成,激子分为电子和空穴,并且电子和空穴传输至不同的电极并且用作电源(电压源)。第二,存在一种电极,其中空穴和 / 或电子注入至形成电极界面的有机半导体材料层,所述注入通过在两个或多个电极之间施加电压或电流以通过注入的电子和空穴而操作二极管。

[0004] 有机电子二极管的实例包括有机发光二极管、有机太阳能电池、有机光电导体(OPC) 鼓、有机晶体管等,并且所有的有机电子二极管需要电子 / 空穴注入材料、电子 / 空穴射出材料、电子 / 空穴传输材料或发光材料以驱动二极管。在下文中,主要详细描述有机发光二极管,但是在有机电子二极管中,所有的电子 / 空穴注入材料、电子 / 空穴射出材料或电子 / 空穴传输材料或发光材料均基于相同的原理操作。

[0005] 一般而言,有机发光现象是指通过使用有机材料而将电能转化为光能的现象。使用有机发光现象的有机发光二极管具有通常含有阳极、阴极和阳极与阴极之间的有机层的结构。在此,大部分有机层具有由不同的材料构成的多层结构以提高有机发光二极管的效率和稳定性,并且例如可以包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等。在有机发光二极管的结构中,如果电压施加至两个电极之间,则空穴由阳极注入并且电子由阴极注入至有机层,并且当注入的空穴和电子彼此相遇时,形成激子,并且当激子落至基态时发光。已知有机发光二极管具有特性如磁光发射性、高亮度、高效率、低驱动电压、宽视角、高对比度和高响应速度。

[0006] 在有机发光二极管中,在有机层中使用的材料根据其功能可以分为有机发光材料和电荷传输材料,例如空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料等。有机发光材料根据其发光颜色可以分为实现更好的自然颜色所需的发蓝光材料、发绿光材料和发红光材料和有机发黄光和橙光材料。此外,宿主 / 掺杂剂体系可以用作发光材料以提高色纯度并且通过传输能量而提高发光效率。原理为如果少量具有比主要形成发光层的宿主的能带带隙更小的能带带隙和优异的发光效率的掺杂剂与发光层混合,则在宿主中产生的激子传输至掺杂剂以高效率发光。在该情况下,由于宿主的波长移动至掺杂剂的波长带宽,根据使用的掺杂剂的种类而可以获得所需的光波长。

[0007] 为充分示出上述有机发光二极管的优异的特性,在二极管中构成有机层的材料例如空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料等应该预先被

稳定且有效的材料支撑,但是用于有机发光材料的稳定的和有效的有机材料的开发仍不充分,使得需要开发一种新的材料。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明人发现一种具有新的结构的化合物。此外,本发明人发现以下事实:在通过使用新的化合物而形成有机发光二极管的有机层的情况下,二极管效率提高、驱动电压降低并且稳定性提高。

[0010] 因此,本发明致力于提供一种新的化合物以及使用其的有机电子器件。

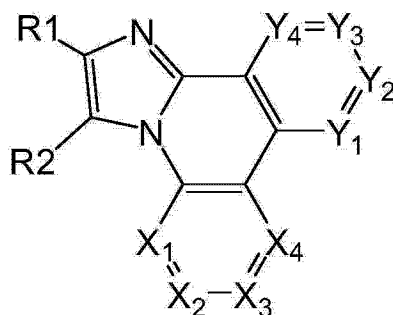
[0011] 技术方案

[0012] 本发明的示例性的实施方案提供由以下式 1 表示的化合物:

[0013]

[式 1]

[0014]

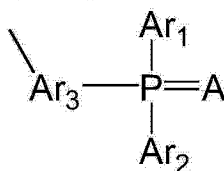


[0015] 在式 1 中,

[0016] X_1 为 N 或 CR3, X_2 为 N 或 CR4, X_3 为 N 或 CR5, X_4 为 N 或 CR6, Y_1 为 N 或 CR7, Y_2 为 N 或 CR8, Y_3 为 N 或 CR9, Y_4 为 N 或 CR10, X_1 至 X_4 和 Y_1 至 Y_4 不全为 N, R3 至 R10 各自独立地为 $-(L)_p-(Y)_q$ 或由式 1A 表示的基团, R3 至 R10 中至少一种为由式 1A 所表示的基团, p 为 0 至 10 的整数, q 为 1 至 10 的整数, 并且 R3 至 R10 的两个或多个相邻的基团可以形成单环或多环,

[0017]

[式 1A]



[0018] L 为氧;硫;取代或未取代的氮;取代或未取代的磷;取代或未取代的亚芳基;取代或未取代的亚烯基;取代或未取代的亚苄基;取代或未取代的亚呋唑基;或含有一个或多个 N、O 和 S 原子的取代或未取代的杂亚芳基,

[0019] Y 为氢;重氢;卤素基团;腈基;硝基;羟基;取代或未取代的环烷基;取代或未取代的烷氧基;取代或未取代的芳氧基;取代或未取代的烷基硫氧基;取代或未取代的芳基硫氧基;取代或未取代的烷基磺氧基;取代或未取代的芳基磺氧基;取代或未取代的烯基;

取代或未取代的甲硅烷基 ;取代或未取代的硼基 ;取代或未取代的烷基胺基 ;取代或未取代的芳烷基胺基 ;取代或未取代的芳基胺基 ;取代或未取代的杂芳基胺基 ;取代或未取代的芳基 ;取代或未取代的茚基 ;取代或未取代的呋唑基 ;或含有一个或多个 N、O 和 S 原子的取代或未取代的杂环基,

[0020] R1 和 R2 可以彼此连接以形成取代或未取代的脂族、芳族或杂芳族单环或多环,并且在 R1 和 R2 不形成环的情况下,R1 和 R2 彼此相同或不同并且各自独立地为氢、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{40}$ 环烷基 ;取代或未取代的 $C_6 \sim C_{60}$ 芳基 ;取代或未取代的 $C_2 \sim C_{40}$ 烯基 ;或取代或未取代的 $C_2 \sim C_{60}$ 杂环基,

[0021] 通过连接 R1、R2 以及 R1 和 R2 彼此连接而形成的芳族或杂芳族单环和多环可以各自独立地被 $-(L)_p-(Y)_q$ 所取代,

[0022] 在两个或多个 L 和两个或多个 Y 存在的情况下,L 和 Y 各自独立地相同或彼此不同,

[0023] A 各自独立地为 O、S 或 Se,

[0024] Ar_1 和 Ar_2 各自独立地为取代或未取代的芳基 ;或含有一个或多个 N、O 和 S 原子的取代或未取代的杂环基,

[0025] Ar_3 各自独立地为取代或未取代的亚芳基 ;或含有一个或多个 N、O 和 S 原子的取代或未取代的杂亚芳基。

[0026] 本发明另一示例性的实施方案提供含有第一电极、第二电极和插入至第一电极和第二电极之间的一个或多个有机层的有机电子二极管,其中有机层的一个或多个层包括由式 1 所表示的化合物。

[0027] 有益效果

[0028] 根据本发明的新的化合物通过引入芳基、杂芳基、芳基胺基等而可以用作有机发光二极管和有机电子二极管的有机层材料。根据本发明式 1 所表示的化合物用作有机层材料的有机发光二极管和有机电子二极管具有优异的效率、驱动电压和寿命特性。

[0029] 附图简述

[0030] 图 1 说明具有以下结构的有机发光二极管的实例,其中阳极 102、发光层 105 和阴极 107 顺序层压在基底 101 上。

[0031] 图 2 说明具有以下结构的有机发光二极管的实例,其中阳极 102、空穴注入层 / 空穴传输层和发光层 105、电子传输层 106 和阴极 107 顺序层压在基底 101 上。

[0032] 图 3 说明具有以下结构的有机发光二极管的实例,其中基底 101、阳极 102、空穴注入层 103、空穴传输层和发光层 105、电子传输层 106 和阴极 107 顺序层压。

[0033] 图 4 说明具有以下结构的有机发光二极管的实例,其中基底 101、阳极 102、空穴注入层 103、空穴传输层 104、电子传输层和发光层 105,和阴极 107 顺序层压。

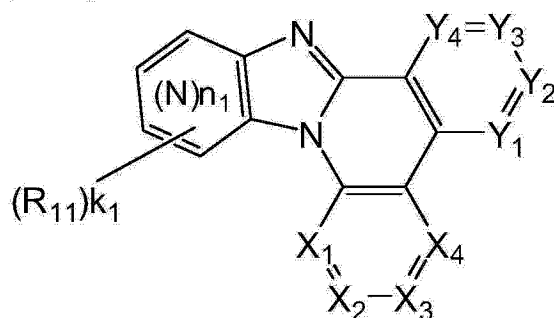
[0034] 最佳实施方式

[0035] 在下文中,更详细说明本发明。

[0036] 本发明的新的化合物由式 1 表示。

[0037] 在式 1 中,在 R1 和 R2 彼此连接以形成环的情况下,该化合物可以由下式 2 表示。

[0038]

[式 2]

[0039] 在式 2 中,

[0040] X_1 至 X_4 , 和 Y_1 至 Y_4 如式 1 所定义,

[0041] $(N)_{n_1}$ 中的 N 是指氮原子并且还指氮原子可以取代苯环中的碳原子,

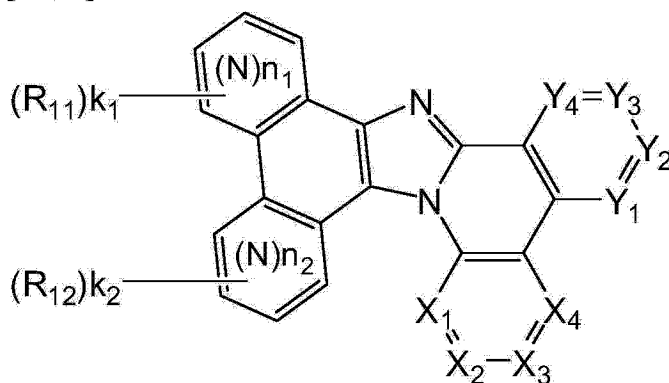
[0042] $(N)_{n_1}$ 中的 n_1 为 0 至 6 的整数,

[0043] R_{11} 为与式 1 的 R_3 至 R_{10} 的定义相同, 并且

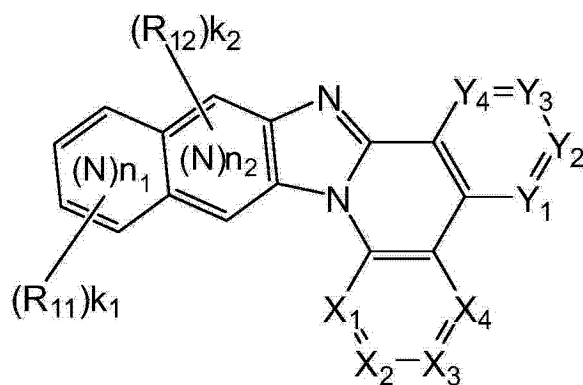
[0044] k_1 为 0 至 4 的整数。

[0045] 在式 1 中, 在 R_1 和 R_2 彼此连接以形成两个或多个环的多环的情况下, 该化合物可以由以下式 3 或 4 表示。

[0046]

[式 3]**[式 4]**

[0047]



[0048] 在式 3 和 4 中,

[0049] X_1 至 X_4 , 和 Y_1 至 Y_4 如式 1 所定义,

[0050] (N) n_1 和 (N) n_2 中 N 的是指氮原子并且还指氮原子可以取代苯环中的碳原子,

[0051] (N) n_1 中的 n_1 为 0 至 2 的整数,

[0052] (N) n_2 中的 n_2 为 0 至 2 的整数,

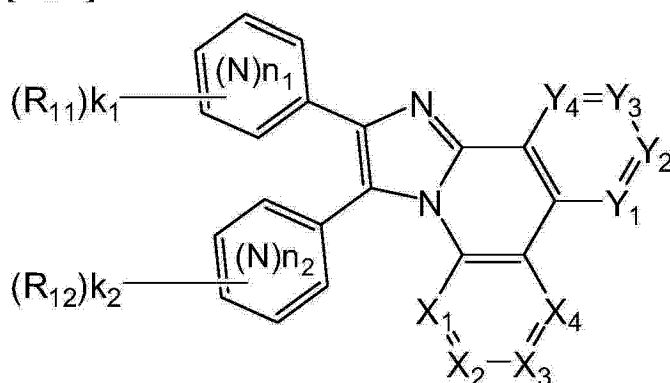
[0053] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地与式 1 的 R3 至 R10 的定义相同, 并且

[0054] k_1 为 0 至 4 的整数, 并且 k_2 为 0 至 4 的整数。

[0055] 在式 1 中, 在 R1 和 R2 未形成环的情况下, R1 和 R2 可以为被 R_{11} 和 R_{12} 取代或未取代的苯基或被 R_{11} 和 R_{12} 取代或未取代并且包括氮(N)原子的六边形杂芳环基。例如, 式 1 可以由以下式 5 所表示。

[0056]

[式 5]



[0057] 在式 5 中,

[0058] X_1 至 X_4 , 和 Y_1 至 Y_4 如式 1 所定义,

[0059] (N) n_1 和 (N) n_2 中 N 的是指氮原子并且还指氮原子可以取代苯环中的碳原子,

[0060] (N) n_1 中的 n_1 为 0 至 2 的整数,

[0061] (N) n_2 中的 n_2 为 0 至 2 的整数,

[0062] R_{11} 和 R_{12} 各自独立地与式 1 的 R3 至 R10 的定义相同, 并且

[0063] k_1 为 0 至 4 的整数, 并且 k_2 为 0 至 4 的整数。

[0064] 在本发明化合物中, 以下更详细地描述式 1 的取代基。

[0065] 烷基可以为直链或支链, 并且碳原子数不特别限制, 但是优选为 1 至 12。其具体的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基等, 但不限于此。

[0066] 烯基可以为直链或支链, 并且碳原子数不特别限制, 但是优选为 2 至 12。其具体的实例包括连接至芳基的烯基如苊基和苯乙烯基, 但不限于此。

[0067] 炔基可以为直链或支链, 并且碳原子数不特别限制, 但是优选为 2 至 12。其具体的实例包括乙炔基、丙炔基等, 但不限于此。

[0068] 优选环烷基具有 3 至 12 个碳原子并且不具有空间位阻。其具体的实例包括环戊基、环己基等, 但不限于此。

[0069] 优选环烯基具有 3 至 12 个碳原子, 并且其更具体的实例可以包括在五元环或六元环中具有亚乙烯基的环状化合物, 但不限于此。

[0070] 优选烷氧基具有 1 至 12 个碳原子, 并且其更具体的实例可以包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基等, 但不限于此。

[0071] 优选芳氧基具有 6 至 20 个碳原子, 并且其更具体的实例可以包括苯氧基、环己氧

基、萘氧基、二苯氧基等,但不限于此。

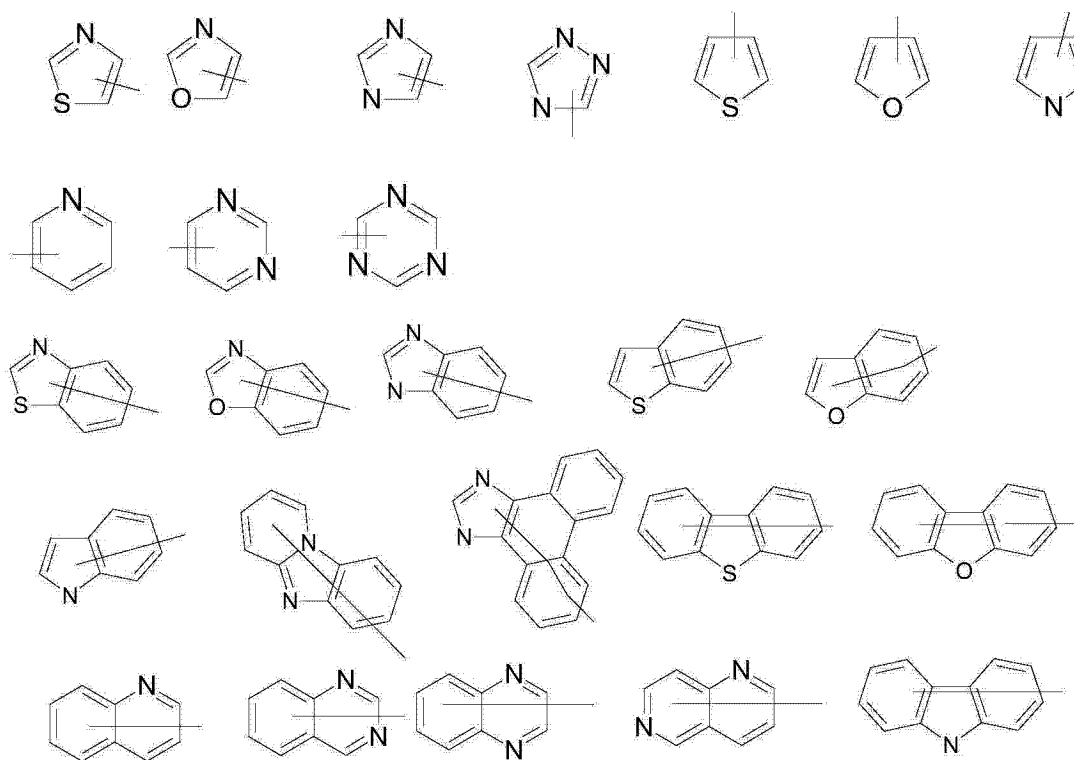
[0072] 优选烷基胺基具有 1 至 30 个碳原子,并且其更具体的实例可以包括甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺等,但是不限于此。

[0073] 优选芳基胺基具有 5 至 30 个碳原子,并且其更具体的实例包括苯胺基、萘胺基、二苯胺基、蒽基胺基、3-甲基-苯胺基、4-甲基苯胺基、2-甲基-二苯胺基、9-甲基-蒽基胺基、二苯基胺基、苯基萘基胺基、二甲苯胺基、苯基二甲苯胺基、三苯基胺基等,但不限于此。

[0074] 芳基可以为单环或多环,并且氮原子的数量不特别限定,但是优选为 6 至 40。单环芳基的实例可以包括苯基、联苯基、三苯基、芪等,并且多环芳基的实例可以包括萘基、蒽基、菲基、芘基、花基、cryxeny1 基等,但不限于此。

[0075] 杂芳基为含有 O、N、S 或 P 的杂原子的环状基团,并且碳原子数不特别限制,但是优选为 3 至 30。杂环基团的实例包括呋唑基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基、acrydyl 基等,并且以下结构的化合物为优选的,但不限于此。

[0076]



[0077] 卤素基团的实例可以包括氟、氯、溴、碘等,但不限于此。

[0078] 亚芳基的具体的实例可以包括亚苯基、亚联苯基、亚萘基、联二萘基、亚蒽基、亚芴基、crycenylene 基、亚菲基等,但不限于此。

[0079] 杂环烷基的实例可以包括含有杂原子如 N、S 或 O 的环状基团。

[0080] 此外,在本说明书中,术语“取代或未取代的”是指被一个或多个选自以下的取代基所取代:重氢、卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、杂芳基、呋唑基、芳胺基,和被芳基取代或未取代的苄基,和腈基,或者没有取代基。

[0081] 式 1 的 R₁、R₂、X₁ 至 X₄、Y₁ 至 Y₄、Ar₁ 至 Ar₃ 和 A 还可以被另外的取代基所取代,并且其实例可以包括卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基压烷基、芳基、杂芳基、呋

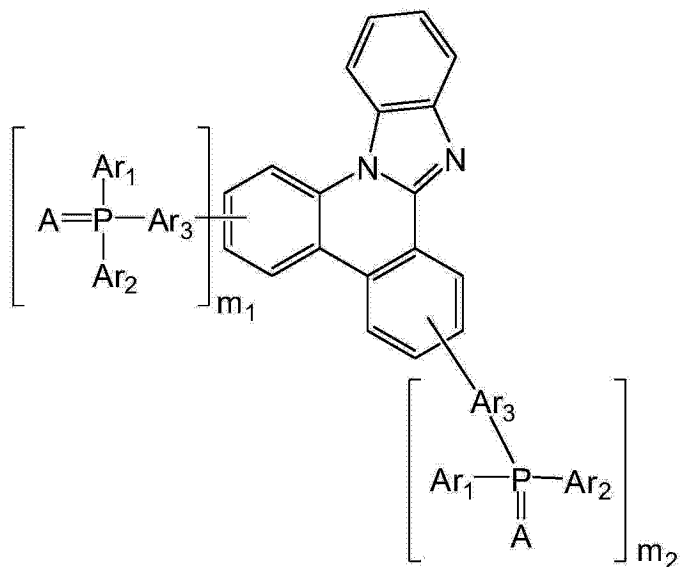
唑基、芳胺基、被芳基取代或未取代的茚基、腈基等,但是不限于此。

[0082] 在本发明中,式 1 可以由以下式 6 所表示,但不限于此。

[0083]

[式 6]

[0084]



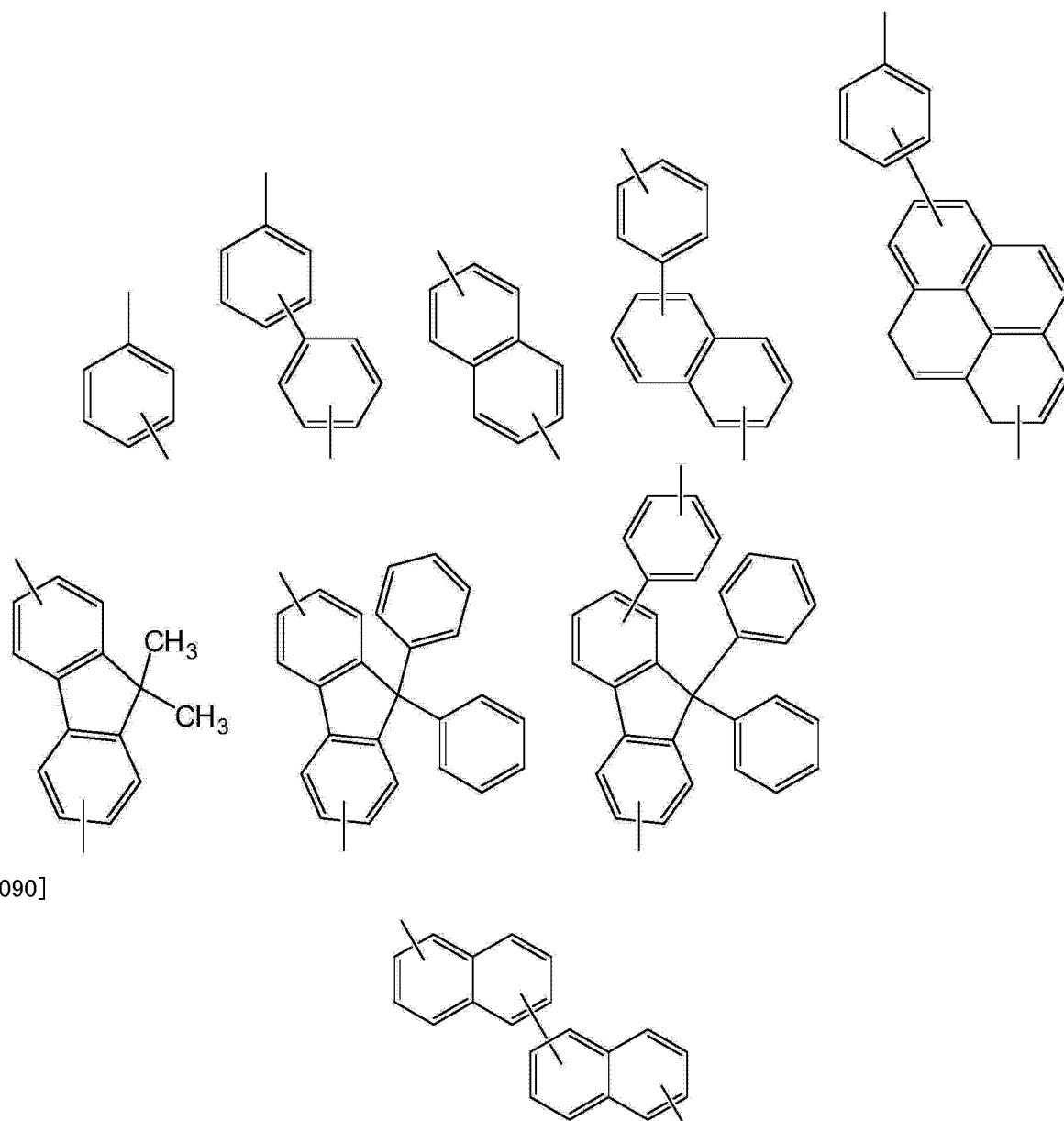
[0085] 在式 6 中, Ar_1 至 Ar_3 , 和 A 如式 1 所定义, 并且

[0086] m_1 为 0 至 4 的整数, m_2 为 0 至 4 的整数, 并且 m_1 和 m_2 不同时为 0。

[0087] 式 1 的 Ar_3 可以为选自以下的取代或未取代的亚芳基: 亚苯基、亚联苯基、亚萘基、联二萘基、亚蒽基、亚茚基、crycenylene 基和亚菲基。

[0088] 此外, 式 1 的 Ar_3 可以为选自以下式的亚芳基:

[0089]

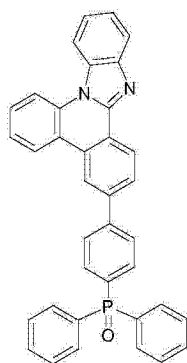


[0090]

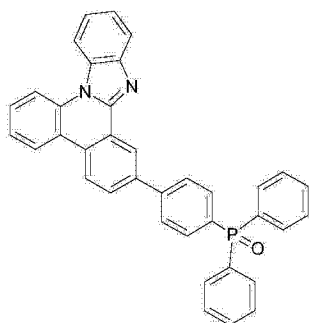
[0091] 由式 1 表示的化合物的优选的具体的实例包括以下化合物,但不限于此。

[0092]

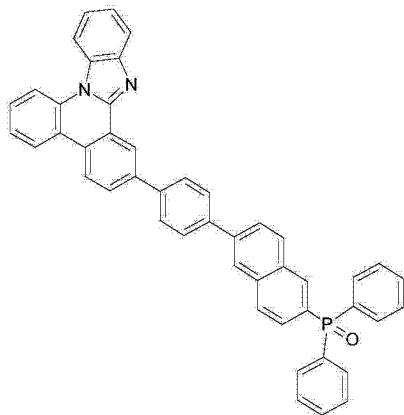
[式 1-1]



[式 1-5]

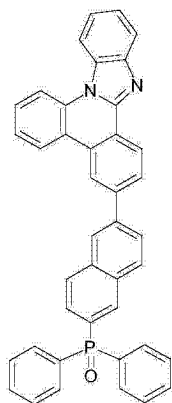


[式 1-8]

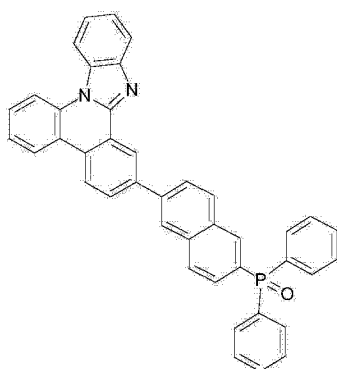


[式 1-11]

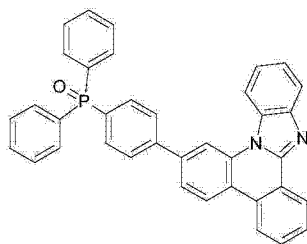
[式 1-2]



[式 1-6]

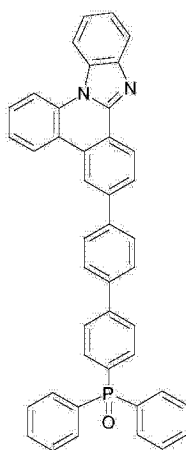


[式 1-9]

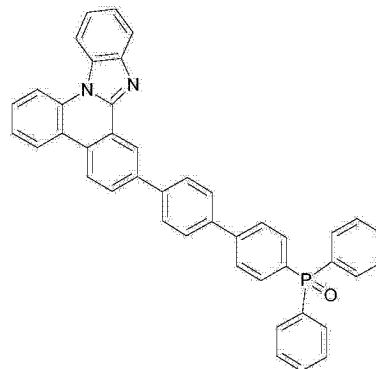


[式 1-12]

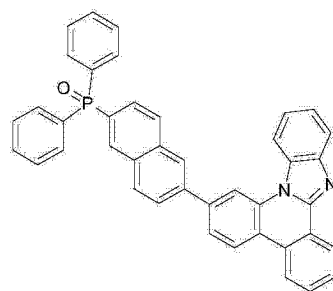
[式 1-3]



[式 1-7]

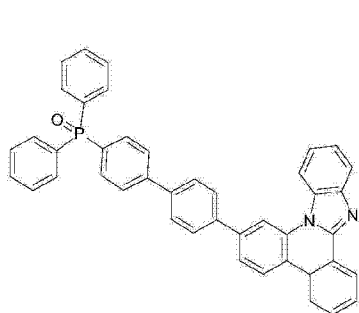


[式 1-10]

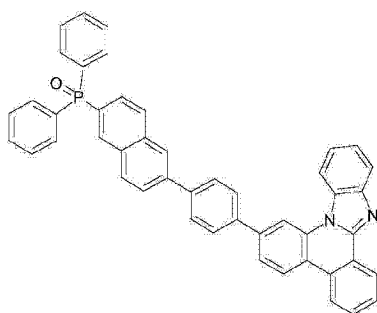


[式 1-13]

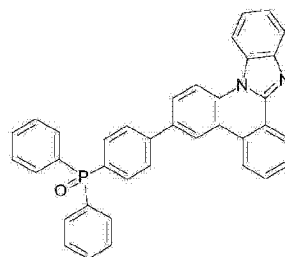
[0093]



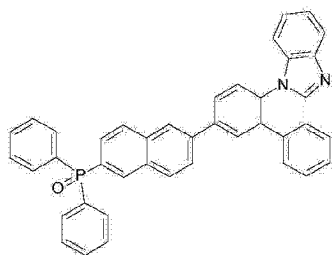
[式 1-14]



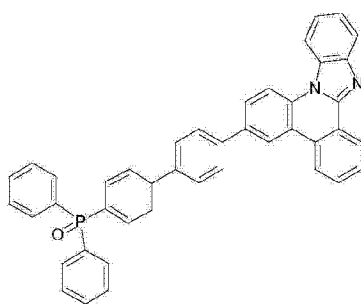
[式 1-15]



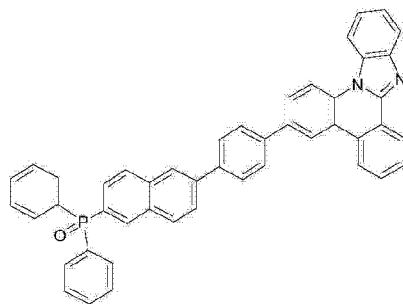
[式 1-16]



[式 1-17]

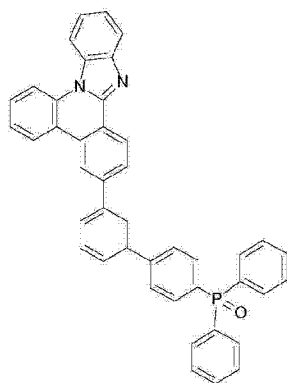


[式 1-18]

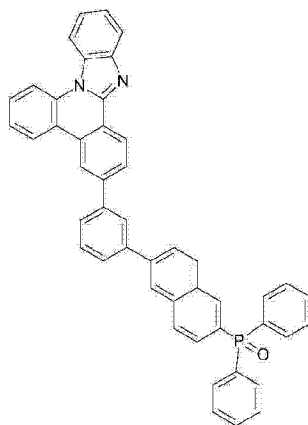


[式 1-19]

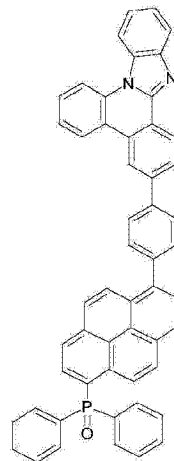
[式 1-20]



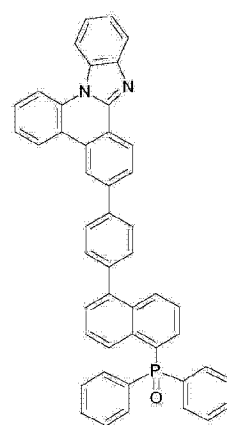
[式 1-21]



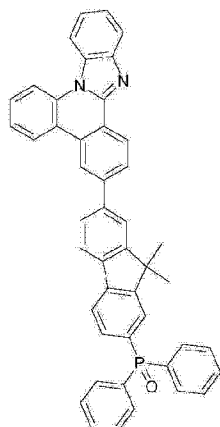
[式 1-22]



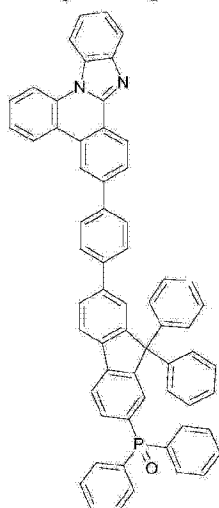
[式 1-23]



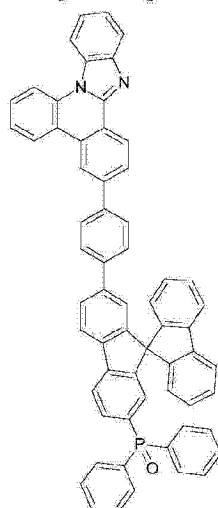
[式 1-24]



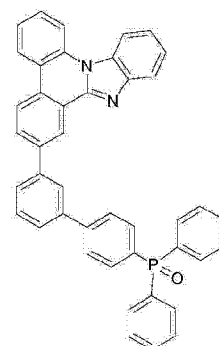
[式 1-25]



[式 1-26]

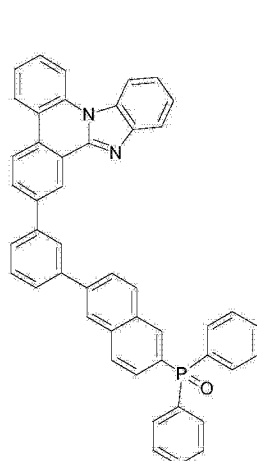


[式 1-27]

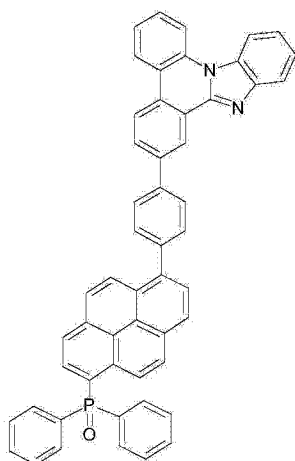


[式 1-28]

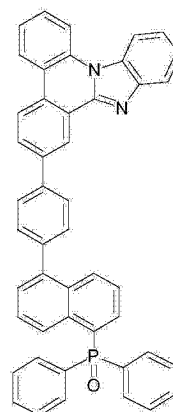
[0094]



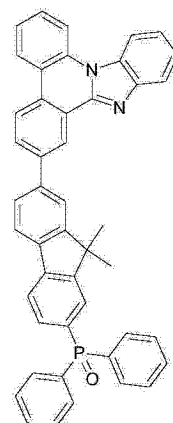
[式 1-29]



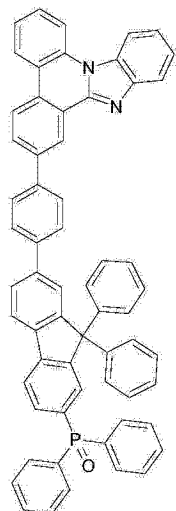
[式 1-30]



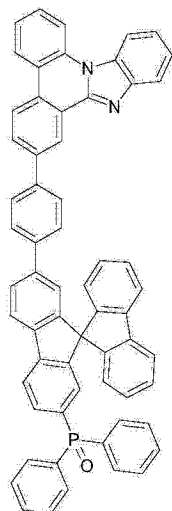
[式 1-31]



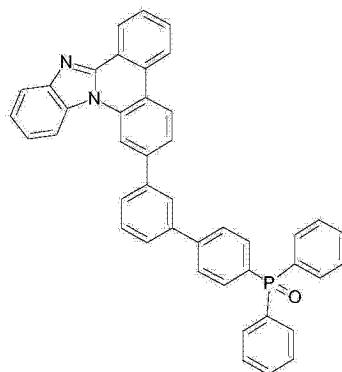
[式 1-32]



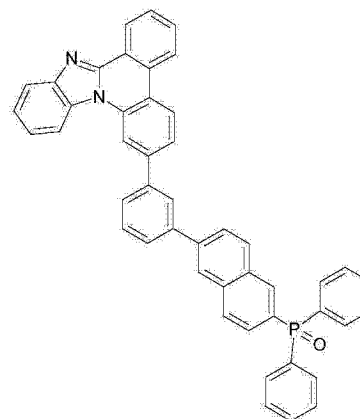
[式 1-33]



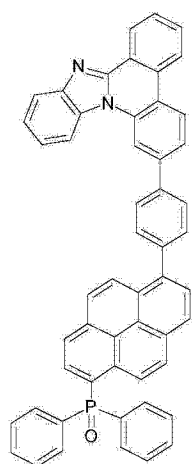
[式 1-34]



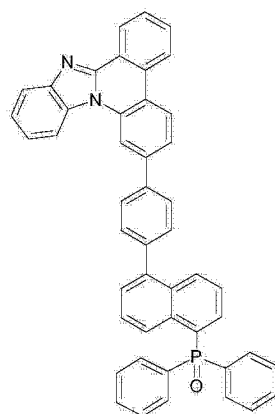
[式 1-35]



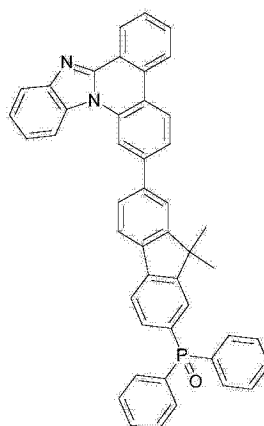
[式 1-36]



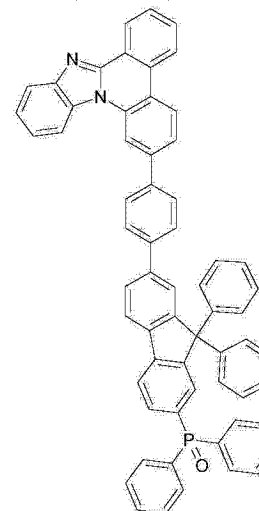
[式 1-37]



[式 1-38]

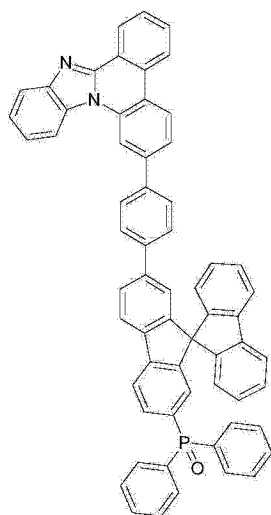


[式 1-39]

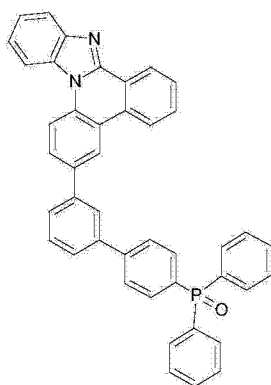


[式 1-40]

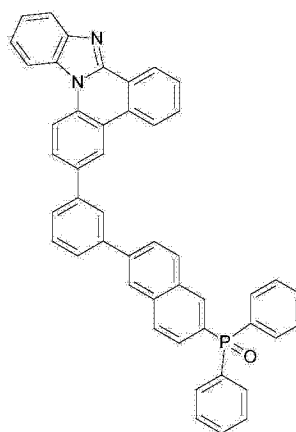
[0095]



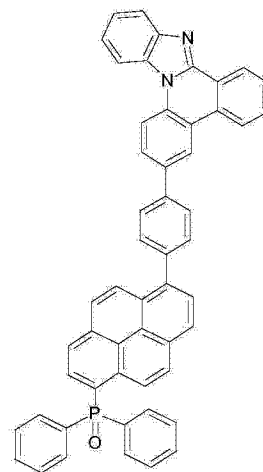
[式 1-41]



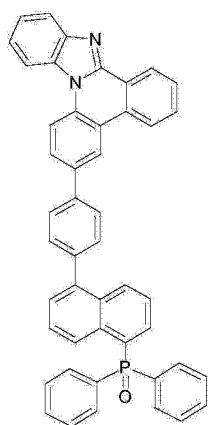
[式 1-42]



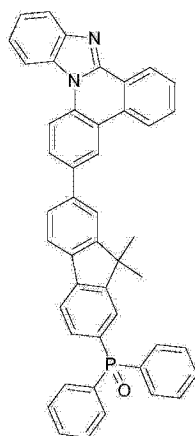
[式 1-43]



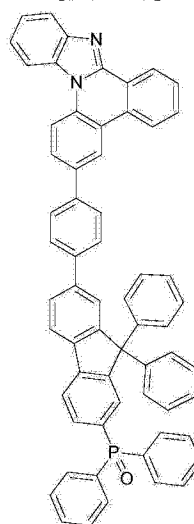
[式 1-44]



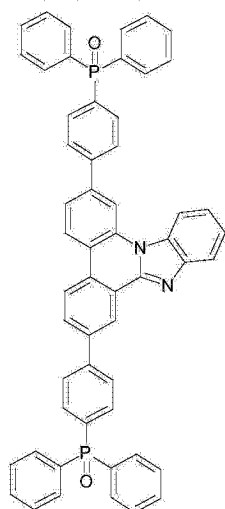
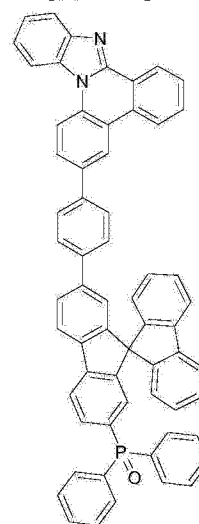
[式 1-41]



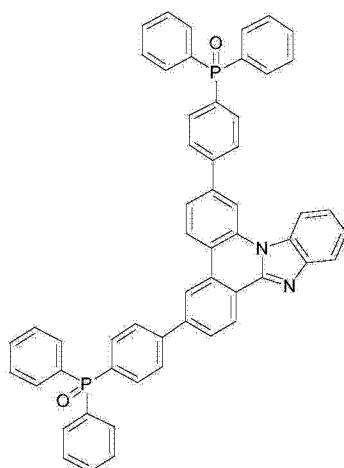
[式 1-42]



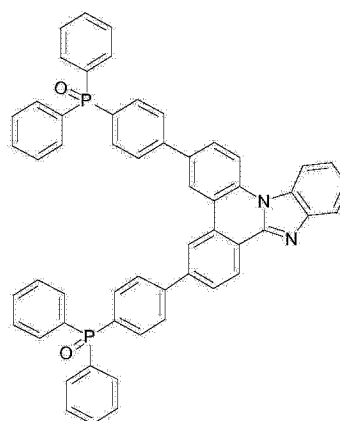
[式 1-43]



[式 1-44]

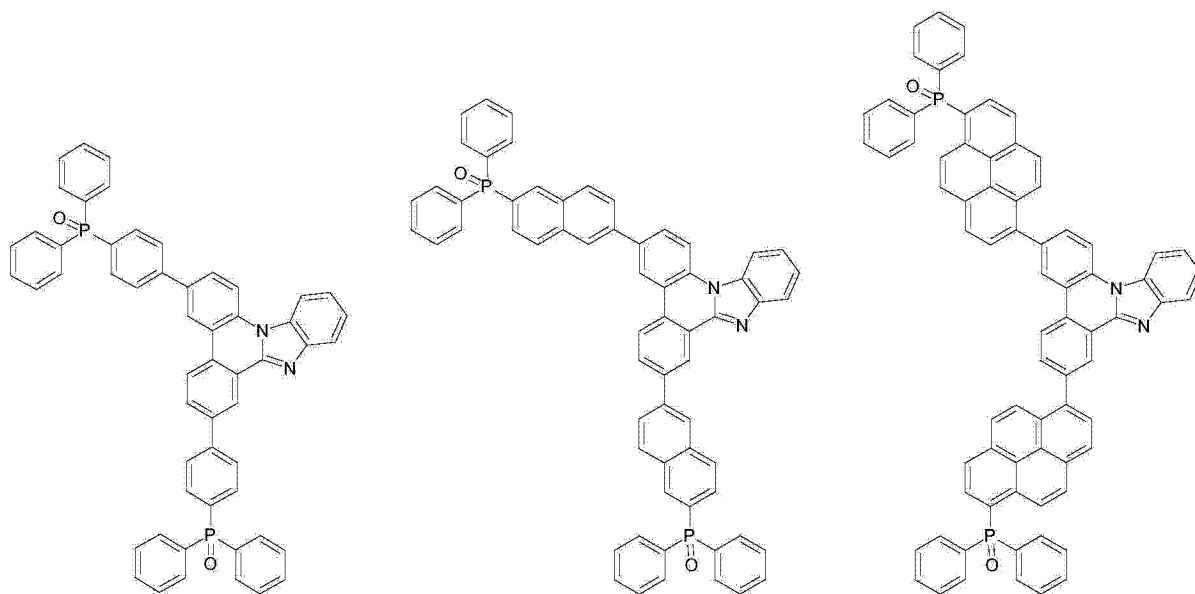


[式 1-45]

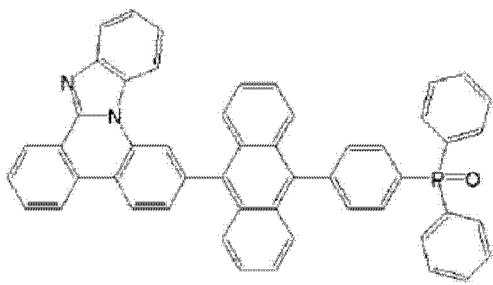


[式 1-46]

[0096]



[式 1-47]



[0097] 在下文中,将描述制备式 1 所表示的化合物的方法。

[0098] 式 1 所表示的化合物可以通过使用本领域已知的常用方法而制备,如缩合反应和 Suzuki 偶联反应。

[0099] 式 1 所表示的化合物具有适于用于有机发光二极管中使用的有机层的特性,其通过将各种取代基引入至上述式所表示的核心结构。即使化合物用于有机发光二极管的任何层,式 1 所表示的化合物可以具有特性,而且特别是可以具有以下特性。

[0100] 取代或未取代的芳胺基团引入的化合物适于发光层和空穴注入层和空穴传输层的材料,并且含 N 杂环基团引入的化合物适于电子注入层、电子传输层和空穴阻隔层的材料。

[0101] 化合物的共轭长度与能带带隙具有密切的关系。具体地,能带带隙随共轭长度提高而降低。如上所述,由于式 1 所示的化合物的核心包括有限的共轭,所以核心具有从小的能带带隙至大的能带带隙的特性。

[0102] 此外,具有引入的取代基的固有特性的化合物可以通过将各种取代基引入至如上所述核心结构而合成。例如,当制造有机发光二极管时,使用的空穴注入层的材料和空穴传输层的材料可以为具有能够根据 HOMO 而传输空穴的能带的化合物并且可以根据 LUMO 而防止电子由发光层移出。特别地,本发明化合物的核心结构可以具有对电子稳定的特性,因此有助于提高二极管的寿命。可以制备通过将用于有机发光层的材料和有机传输层的材料而引入取代基构成的衍生物,以使各种芳胺基掺杂剂、芳基掺杂剂和含金属的掺杂剂具有合

适的能带带隙。

[0103] 此外,能带带隙可以精密地控制,有机材料之间的界面特性可以提高,并且通过将各种取代基引入至核心结构而使材料的目的变为多样。

[0104] 同时,由于式 1 表示的化合物具有高的玻璃化转变温度 (T_g),所以热稳定性优异。该热稳定性提高是使二极管具有驱动稳定性的重要的因素。

[0105] 此外,本发明有机电子二极管为含有第一电极、第二电极,和一个或多个插入至第一电极和第二电极之间的有机层的有机电子二极管,并且一个或多个有机层的层包括式 1 所表示的化合物。

[0106] 本发明有机电子二极管可以通过常规有机电子二极管的制备方法和材料而制造,除了一个或多个有机层使用上述化合物而形成。

[0107] 当制造有机电子二极管时,式 1 化合物可以通过真空沉积方法和溶液涂覆方法而作为有机层而形成。在此,溶液涂覆方法的实例包括旋涂、浸涂、喷墨印刷、筛网印刷、喷施方法、辊涂等,但不限于此。

[0108] 本发明有机电子二极管的有机层可以通过单层结构而构成,而且可以通过两层或多层有机层层压的多层结构构成。例如,本发明有机电子二极管可以具有含有空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等的结构作为有机层。然而,有机电子二极管的结构不限于此,而是可以包括更少量的有机层。

[0109] 因此,在本发明的有机电子二极管中,有机层可以包括一个或多个空穴注入层、空穴传输层的层,和同时进行空穴注入和空穴传输的层,并且一个或多个上述层可以包括式 1 所表示的化合物。

[0110] 此外,有机层可以包括发光层,并且有机发光层可以包括式 1 所表示的化合物。

[0111] 此外,有机层可以包括一层或多层电子传输层、电子注入层,和同时进行电子传输和电子注入的层,并且一个或多个层可以包括式 1 所表示的化合物。

[0112] 在具有多层结构的有机层中,式 1 化合物可以包括于发光层,同时进行空穴注入 / 空穴传输和发光的层,同时进行空穴传输和发光的层,同时进行电子传输和发光等的层。

[0113] 例如,本发明有机发光二极管的结构可以具有如图 1 至 4 所示的结构,但是不限于此。

[0114] 图 1 说明具有以下结构的有机发光二极管的实例,其中阳极 102、发光层 105 和阴极 107 顺序层压在基底 101 上。在上述结构中,式 1 化合物可以包括于发光层 105 中。

[0115] 图 2 说明具有以下结构的有机发光二极管的实例,其中阳极 102、空穴注入层 / 空穴传输层和发光层 105、电子传输层 106 和阴极 107 顺序层压在基底 101 上。在上述结构中,式 1 化合物可以包括于空穴注入 / 空穴传输和发光层 105 中。

[0116] 图 3 说明具有以下结构的有机发光二极管的实例,其中基底 101、阳极 102、空穴注入层 103、空穴传输层和发光层 105、电子传输层 106 和阴极 107 顺序层压。在上述结构中,式 1 化合物可以包括于空穴注入 / 空穴传输和发光层 105 中。

[0117] 图 4 说明具有以下结构的有机发光二极管的实例,其中基底 101、阳极 102、空穴注入层 103、空穴传输层 104、电子传输层和发光层 105,和阴极 107 顺序层压。在上述结构中,式 1 化合物可以包括于电子传输和发光层 105 中。

[0118] 在本发明的有机电子二极管中,更优选式 1 所表示的化合物包括于电子传输层,

同时进行电子传输和电子注入的层或发光层。

[0119] 例如,本发明有机发光二极管可以通过以下方法而制造使具有导电性的金属或金属氧化物或其合金沉积在基底上而形成阳极,所述沉积通过使用 PVD 方法(物理气相沉积)方法如溅射或 e- 光束蒸发,形成含有空穴注入层、空穴传输层、发光层和在其上的电子传输层的有机层,并且沉积能够在其上用作阴极的材料。除该方法外,有机发光二极管可以通过在基底上顺序沉积阴极材料、有机层、阳极材料而制造。

[0120] 有机材料可以为含有空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层等的多层结构,但是不限于此并且可以为单层结构。此外,有机层可以通过使用各种聚合物材料不通过沉积方法而是通过溶剂方法而以较少数量的层而制造,所述溶剂方法例如旋涂、浸涂、刮片法、筛网印刷、喷墨印刷和热传递方法。

[0121] 一般而言,优选阳极材料为具有大的功函数以平稳地将空穴注入至有机层的材料。能够用于本发明的阳极材料的具体的实例为金属如钪、铬、铜、锌和金或其合金;金属氧化物如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO);金属和氧化物的结合如 ZnO:Al 或 SnO₂:Sb;和导电聚合物如聚(3-甲基化合物)、聚[3,4-(乙烯-1,2-二氧基)化合物](PEDT)、聚吡咯和聚苯胺,但不限于此。

[0122] 一般而言,优选阴极材料为具有小的功函数以使电子容易地注入至有机层的材料。阴极材料的具体的实例包括金属如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钪、锂、钪、铝、银、锡和铅或其合金;多层金属结构如 LiF/Al 或 LiO₂/Al 等,但不限于此。

[0123] 空穴注入材料为在低电压下能够良好地接收空穴的材料,并且优选空穴注入材料的 HOMO(最高分子占有轨道)为阳极材料功函数与其周围有机层的 HOMO 之间。空穴注入材料的具体的实例包括金属紫菜碱、低聚噻吩、芳胺基有机金属、六腈六唑三苯基有机材料、喹吡基有机材料、二萘嵌苯基有机材料、蒽醌和聚苯胺、聚化合物基导电聚合物等,但不限于此。

[0124] 空穴传输材料为能够由阳极或空穴注入层接收空穴并且将空穴传输至发光层的材料,并且优选为对空穴具有大的迁移率的材料。其具体的实例包括芳胺基有机材料、导电聚合物、共轭部分和非共轭部分存在于一一起的嵌段共聚物等,但不限于此。

[0125] 发光材料为接收来自空穴传输层和电子传输层的空穴和电子并且将空穴和电子结合以发出可见光区域的光的材料,并且优选为对荧光或磷光具有优异的光子效率的材料。其具体的实例包括 8-羟基-喹啉铝络合物(Alq₃);喹啉基化合物;二聚苯乙烯基化合物;Ba1q;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;苯并噻唑、苯并噻唑和苯并咪唑基化合物;聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)-基聚合物;螺化合物;聚芴、lubrene 等,但不限于此。

[0126] 电子传输材料为能够良好地从阴极接收电子并且将电子传输至发光层的材料,并且优选为对电子具有大的迁移率的金属。其具体的实例包括 8-羟基喹啉 Al 络合物、含 Alq₃ 的络合物;有机基团化合物;羟基黄酮金属络合物等,但不限于此。

[0127] 本发明有机发光二极管根据所使用的材料可以为顶部发光型、底部发光型、或两侧均发光型。

[0128] 本发明化合物可以通过类似于施加至有机发光二极管的原理的原理而施加至有机电子二极管如有机太阳能电池、有机光电导体和有机晶体管。

[0129] 因此,有机电子二极管可以选自有机发光二极管、有机磷光二极管、有机太阳能电

池、有机光电导体和有机晶体管。

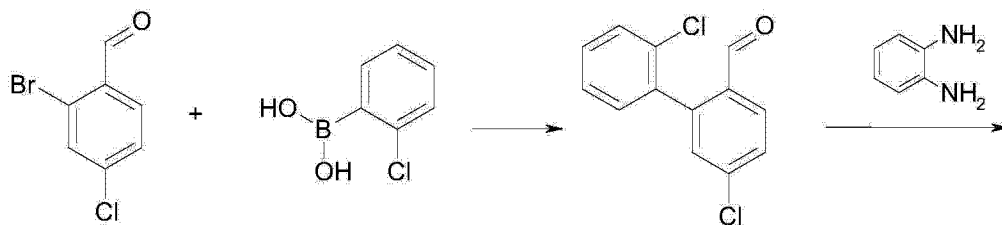
[0130] 本发明实施方式

[0131] 根据以下用于解释的实施例可以获得对本发明的更好的理解,但这不应理解为限制本发明。

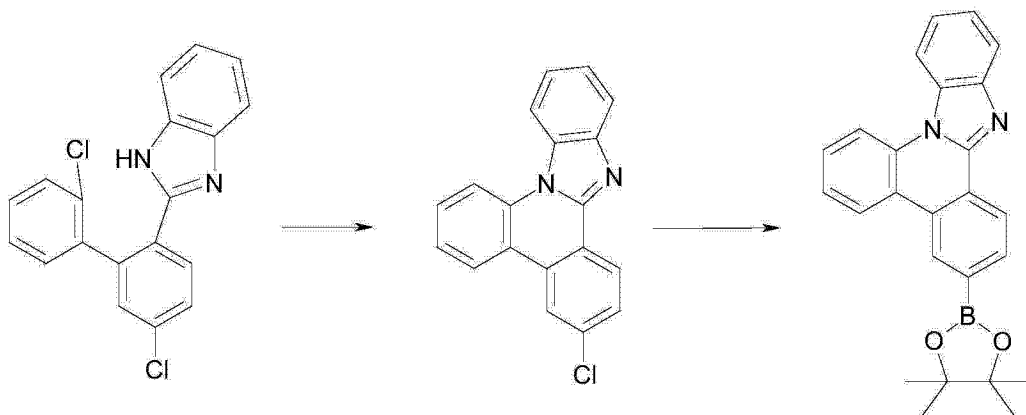
[0132] < 实施例 >

[0133] < 制备实施例 1> 以下式 1-1 化合物的合成

[0134]



[结构式 1-1A]

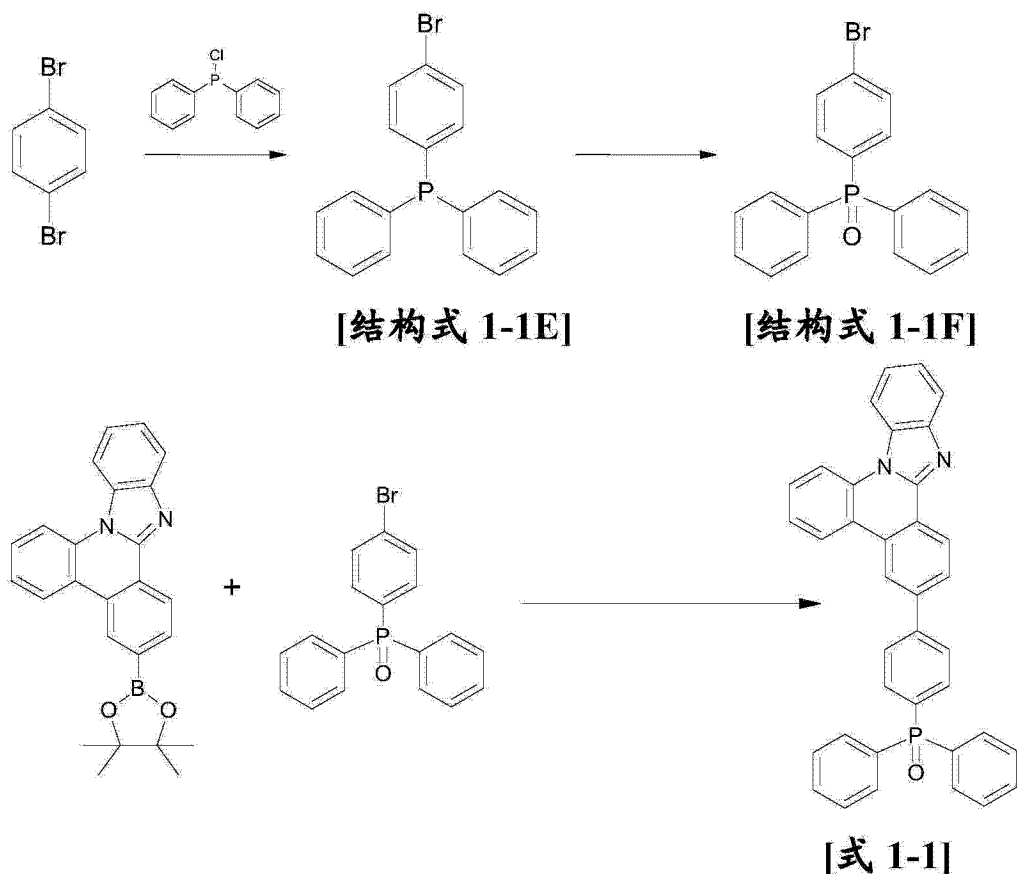


[结构式 1-1B]

[结构式 1-1C]

[结构式 1-1D]

[0135]



[0136] 结构式 1-1A 的制备

[0137] 将 2-溴-4-氯苯甲醛 (11g, 50mmol) 和 2-氯苯基硼酸 (7.8g, 50mmol) 溶解于四氢呋喃 (100ml) 中, 并且然后加热, 并且向其中加入 100ml 的 2M 碳酸钾水溶液和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.5g, 0.5mmol), 并且搅拌 12 小时。温度降低至常温后, 移除水层并且移除有机溶剂以获得结构式 1-1A 的褐色油状物 (12g, 收率 96%)。

[0138] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=251$

[0139] 结构式 1-1B 的制备

[0140] 将结构式 1-1A (12g, 48mmol) 和 1,2-二氨基苯 (6.2g, 57mmol) 溶解于乙醇 (200ml), 并且向其中加入将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (10.9g, 57mmol) 溶解于水 (20ml) 的溶液, 并且加热和搅拌 6 小时。冷却至常温后, 加入水 (300ml), 并且过滤生成的固体以获得结构式 1-1B (14g, 收率 84%)。

[0141] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=339$

[0142] 结构式 1-1C 的制备

[0143] 将结构式 1-1B (14g, 41mmol) 和 Na^tBuO (4g, 41mmol) 溶解于二甲基乙酰胺 (200ml) 中并且然后加热。进行搅拌 3 小时, 冷却至常温, 加入乙醇, 并且过滤生成的固体以获得结构式 1-1C (12g, 收率 95%)。

[0144] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=305$

[0145] 结构式 1-1D 的制备

[0146] 将结构式 1-1C (12g, 40mmol)、双(频那醇)二硼 (12g, 47mmol) 和乙酸钾 (12g, 118mmol) 溶解于二氧杂环己烷 (150mL) 中, 温度升高至 50℃, 向其中加入

$\text{Pd}(\text{DBA})_2$ (0.23g, 0.4mmol) 和 $\text{P}(\text{Cy})_3$ (0.22g, 0.8mmol), 加热并且搅拌 12 小时。反应溶液冷却至室温后, 向其中加入蒸馏水 (100mL), 并且用二氯甲烷萃取 (100mL \times 3)。浓缩有机层并且通过乙醇重结晶以获得结构式 1-1D (14g, 收率 90%)。

[0147] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=397$

[0148] 结构式 1-1E 的制备

[0149] 将二溴苯 (20g, 85mmol) 溶解于四氢呋喃 (100ml) 中, 并且然后冷却至 -78°C 。缓慢地逐滴加入正丁基锂 (2.5M, 37ml, 93mmol) 后, 进行搅拌 30 分钟。缓慢地逐滴加入氯化二苯基膦 (17g, 76mmol), 并且然后搅拌 3 小时, 将温度升高至常温, 向其中加入水 (100ml), 并且通过四氢呋喃进行萃取。浓缩有机层并且通过己烷重结晶而获得结构式 1-1E (20g, 收率 70%)。

[0150] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=342$

[0151] 结构式 1-1F 的制备

[0152] 结构式 1-1E (20g, 58mmol) 溶解于三氯甲烷 (200ml) 后, 向其中加入过氧化氢 (20ml), 并且搅拌 12 小时。通过加入 MgSO_4 并且进行搅拌而移除水后, 通过过滤进行浓缩并且通过己烷进行重结晶以获得结构式 1-1F (18g, 收率 85%)。

[0153] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=358$

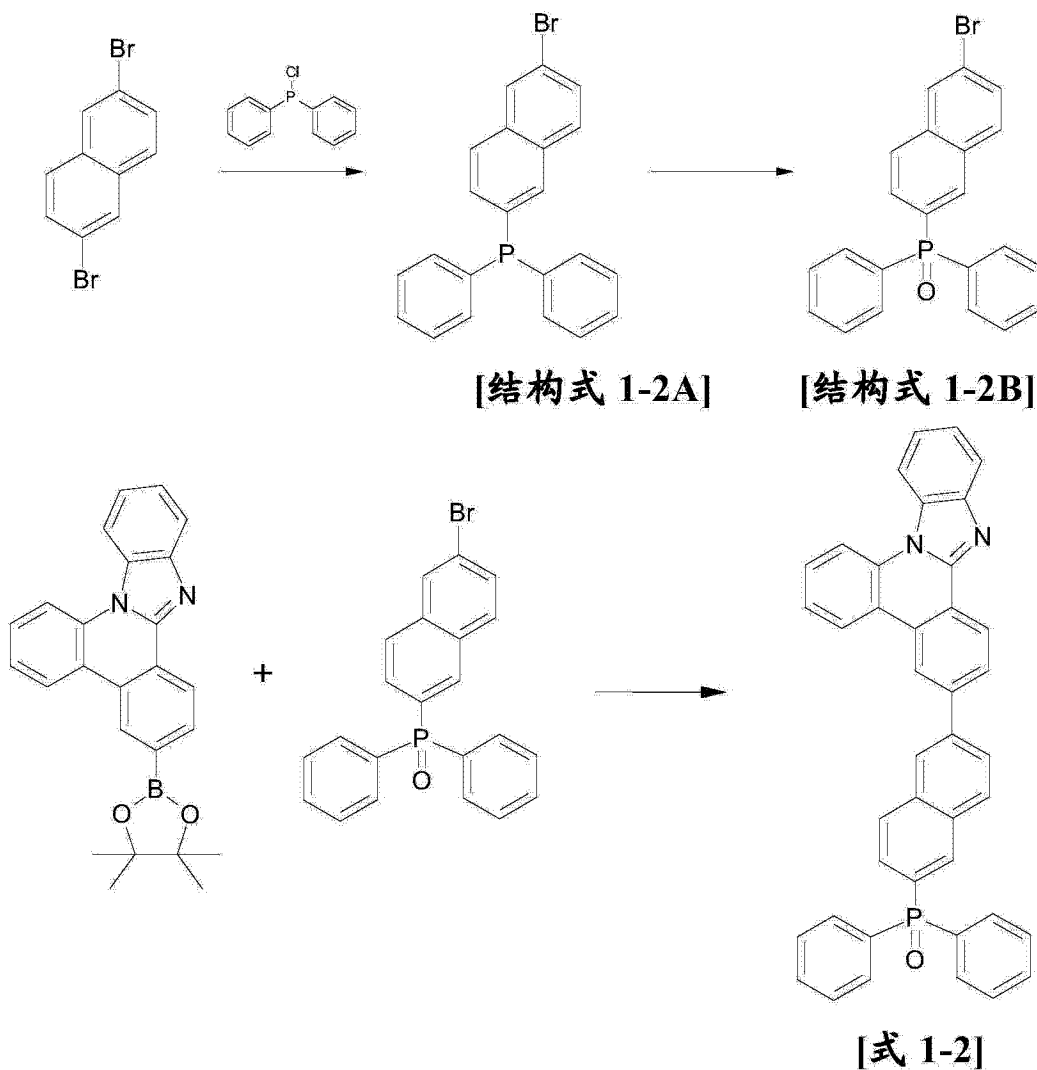
[0154] 式 1-1 的制备

[0155] 结构式 1-1D (8.9g, 22.4mmol) 和结构式 1-1F (8g, 22.4mmol) 通过加热而完全溶解于四氢呋喃 (200ml) 后, 加入 100ml 的 2M 碳酸钾水溶液和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.26g, 0.22mmol) 并且搅拌 12 小时。温度降低至常温后, 移除水层并且过滤所生成的固体。所过滤的固体用四氢呋喃和丙酮重结晶以获得式 1-1 (8g, 收率 65%)。

[0156] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=545$

[0157] < 制备实施例 2> 下式 1-2 化合物的合成

[0158]



[0159] 结构式 1-2A 的制备

[0160] 结构式 1-2A 通过与结构式 1-1E 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用 2, 6- 二溴萘而不是 1, 4- 二溴苯。

[0161] MS: $[M+H]^+=392$

[0162] 结构式 1-2B 的制备

[0163] 结构式 1-2B 通过与结构式 1-1F 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用式 1-2A 而不是结构式 1-1E。

[0164] MS: $[M+H]^+=408$

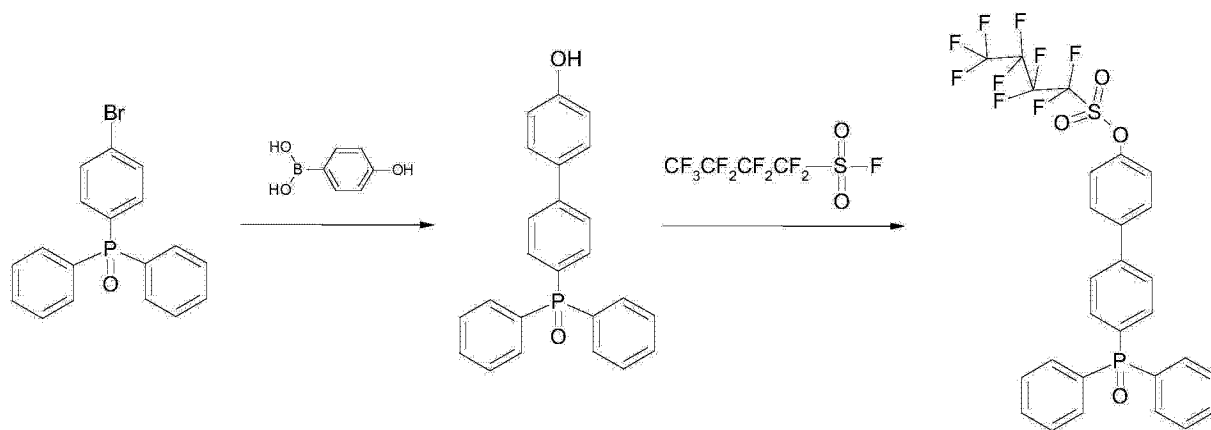
[0165] 式 1-2 的制备

[0166] 式 1-2 通过与式 1-1 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-2B 而不是结构式 1-1F。

[0167] MS: $[M+H]^+=595$

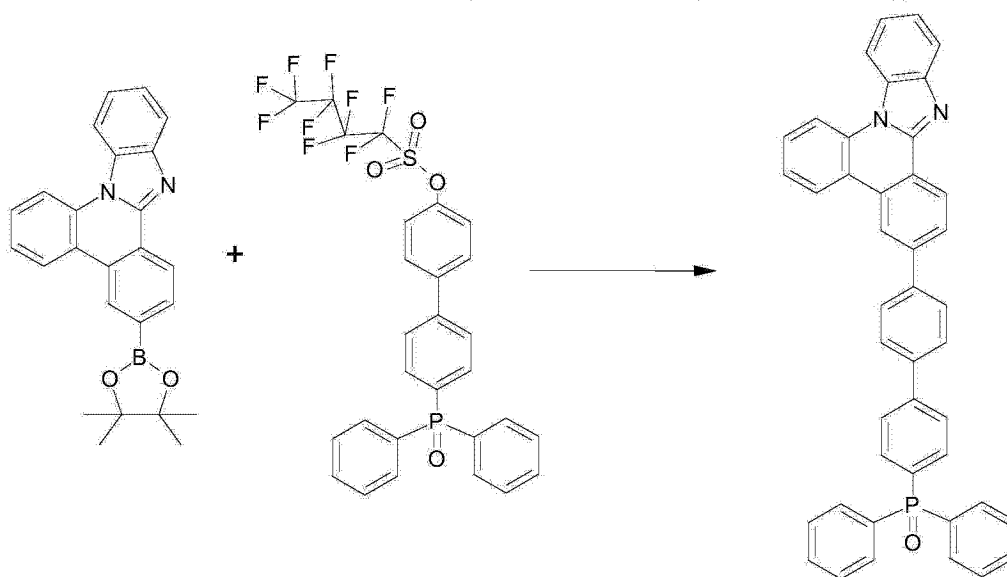
[0168] < 制备实施例 3> 下式 1-3 化合物的合成

[0169]



[结构式 1-3A]

[结构式 1-3B]



[式 1-3]

[0170] 结构式 1-3A 的制备

[0171] 结构式 1-1F (8g, 22.4mmol) 和 4-羟基苯基硼酸 (3.1g, 22.4mmol) 通过加热而完全溶解于四氢呋喃 (200ml) 后, 加入 100ml 的 2M 碳酸钾水溶液和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.26g, 0.22mmol) 并且搅拌 12 小时。温度降低至常温后, 萃取有机层, 并且生成的固体通过吹出溶剂而过滤。所过滤的固体用四氢呋喃和己烷重结晶而获得结构式 1-3A (7g, 收率 84%)。

[0172] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=371$

[0173] 结构式 1-3B 的制备

[0174] 结构式 1-3A (7g, 18.9mmol) 溶解于乙腈 (200ml) 后, 加入全氟丁烷磺酰氯 (2.9g, 20.8mmol) 和 100ml 的 2M 碳酸钾水溶液, 加热并且搅拌 12 小时。温度降低至常温后, 萃取有机层, 并且生成的固体通过吹出溶剂而过滤。所过滤的固体用氯仿和己烷重结晶而获得结构式 1-3B (9.5g, 收率 75%)。

[0175] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+=653$

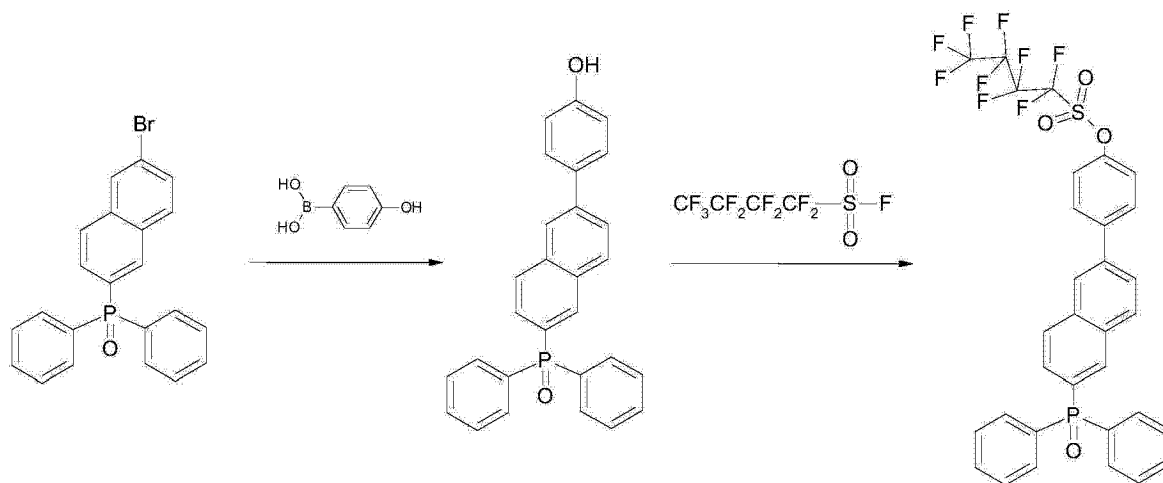
[0176] 式 1-3 的制备

[0177] 式 1-3 通过使用与式 1-1 的制备方法相同的方法而获得, 不同之处在于使用 1-3B 而不是结构式 1-1F。

[0178] MS: $[M+H]^+=621$

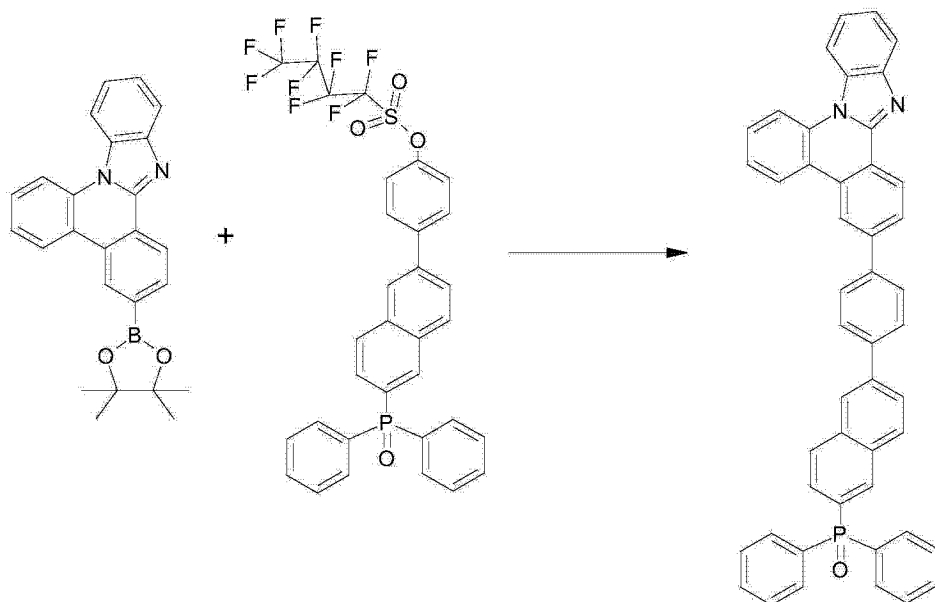
[0179] < 制备实施例 4> 下式 1-4 化合物的合成

[0180]



[结构式 1-4A]

[结构式 1-4B]



[式 1-4]

[0181] 结构式 1-4A 的制备

[0182] 结构式 1-4A 通过与结构式 1-3A 的制备方法相同的方法而获得, 不同之处在于使用结构式 1-2B 而不是结构式 1-1F。

[0183] MS: $[M+H]^+=421$

[0184] 结构式 1-4B 的制备

[0185] 结构式 1-4B 通过与结构式 1-3B 制备方法的相同的方法而获得, 不同之处在于使用结构式 1-4A 而不是结构式 1-3A。

[0186] MS: $[M+H]^+=703$

[0187] 式 1-4 的制备

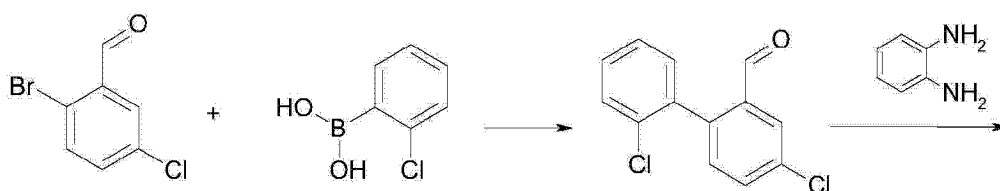
[0188] 式 1-4 通过与式 1-1 的制备方法相同的方法而获得, 不同之处在于使用结构式

1-4B 而不是结构式 1-1F。

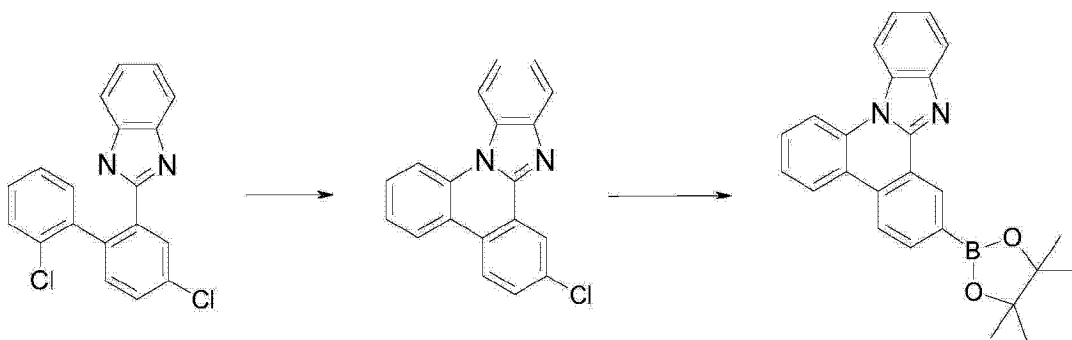
[0189] MS: $[M+H]^+=671$

[0190] < 制备实施例 5> 下式 1-5 化合物的合成

[0191]



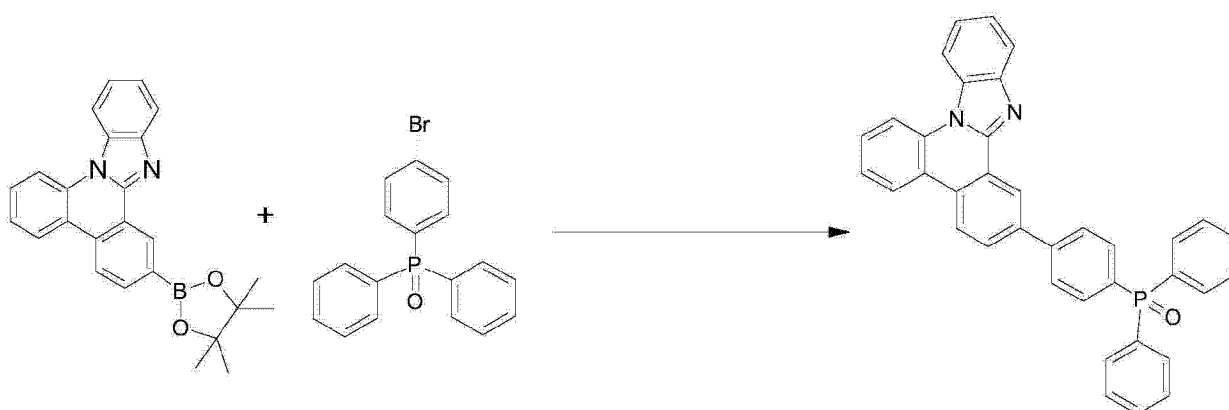
[结构式 1-5A]



[结构式 1-5B]

[结构式 1-5C]

[结构式 1-5D]



[式 1-5]

[0192] 结构式 1-5A 的制备

[0193] 结构式 1-5A 通过与结构式 1-1A 的制备方法相同的方法而获得, 不同之处在于使用 2-溴-5-氯苯甲醛而不是 2-溴-4-氯苯甲醛。

[0194] MS: $[M+H]^+=251$

[0195] 结构式 1-5B 的制备

[0196] 结构式 1-5B 通过与结构式 1-1B 的制备方法相同的方法而获得, 不同之处在于使用结构式 1-5A 而不是结构式 1-1A。

[0197] MS: $[M+H]^+=339$

[0198] 结构式 1-5C 的制备

[0199] 结构式 1-5C 通过与结构式 1-1C 的制备方法相同的方法而获得, 不同之处在于使

用结构式 1-5B 而不是结构式 1-1B。

[0200] MS: $[M+H]^+=303$

[0201] 结构式 1-5D 的制备

[0202] 结构式 1-5D 通过与结构式 1-1D 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-5C 而不是结构式 1-1C。

[0203] MS: $[M+H]^+=395$

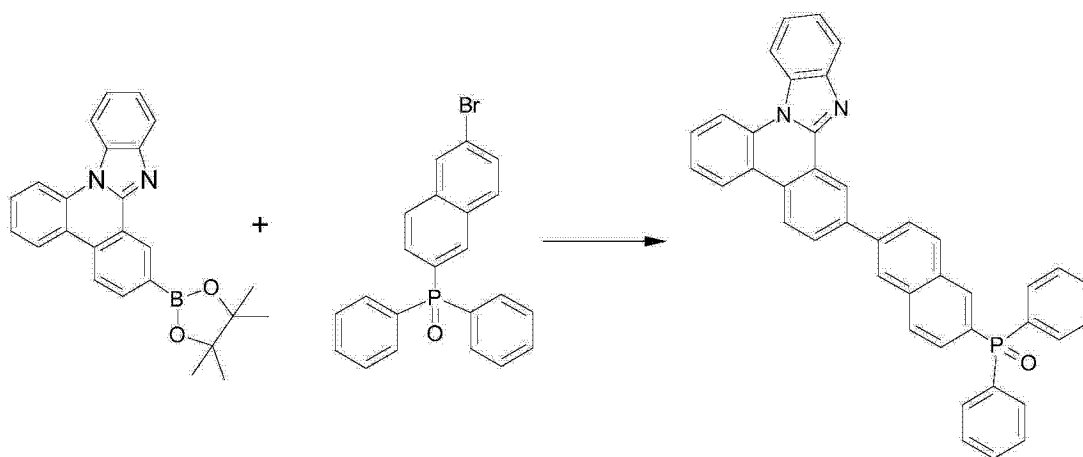
[0204] 式 1-5 的制备

[0205] 式 1-5 通过与式 1-1 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-5D 而不是结构式 1-1D。

[0206] MS: $[M+H]^+=545$

[0207] < 制备实施例 6> 下式 1-6 化合物的合成

[0208]



[式 1-6]

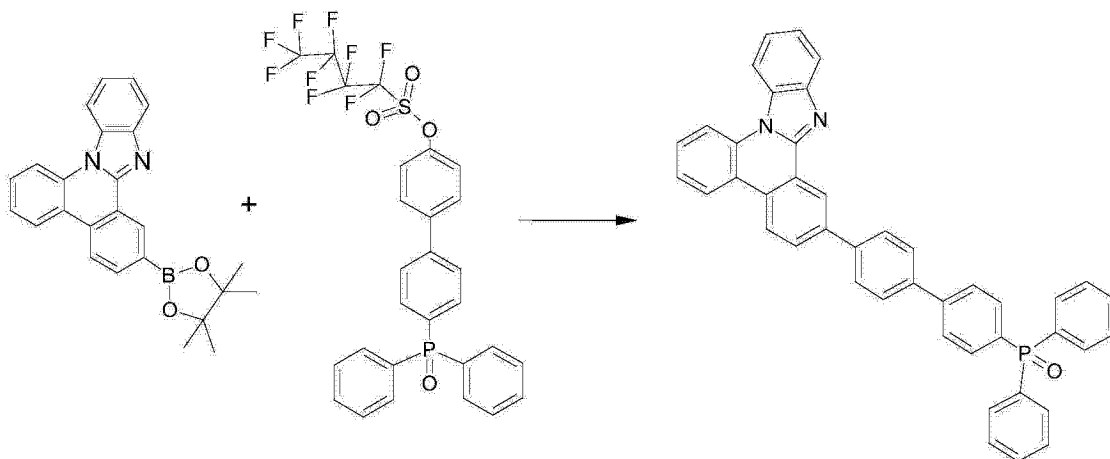
[0209] 式 1-6 的制备

[0210] 式 1-6 通过与式 1-2 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-5D 而不是结构式 1-1D。

[0211] MS: $[M+H]^+=595$

[0212] < 制备实施例 7> 下式 1-7 化合物的合成

[0213]



[式 1-7]

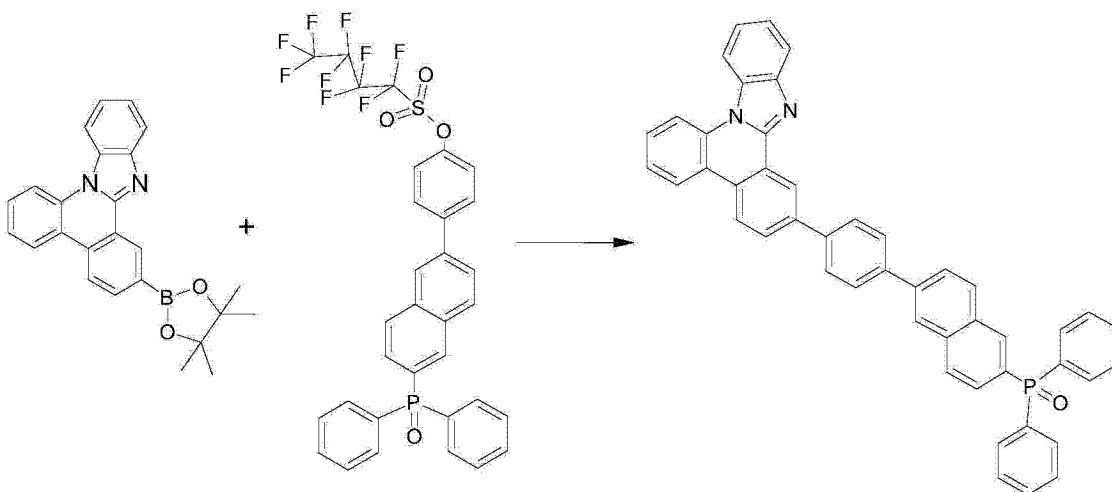
[0214] 式 1-7 的制备

[0215] 式 1-7 通过与式 1-3 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-5D 而不是结构式 1-1D。

[0216] MS: $[M+H]^+ = 621$

[0217] <制备实施例 8> 下式 1-8 化合物的合成

[0218]



[式 1-8]

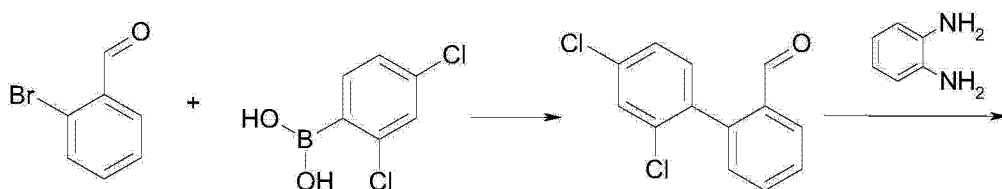
[0219] 式 1-8 的制备

[0220] 式 1-8 通过与式 1-4 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-5D 而不是结构式 1-1D。

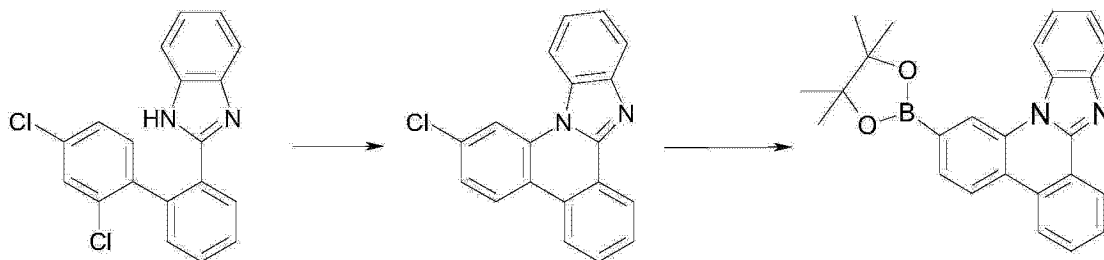
[0221] MS: $[M+H]^+ = 671$

[0222] <制备实施例 9> 下式 1-9 化合物的合成

[0223]



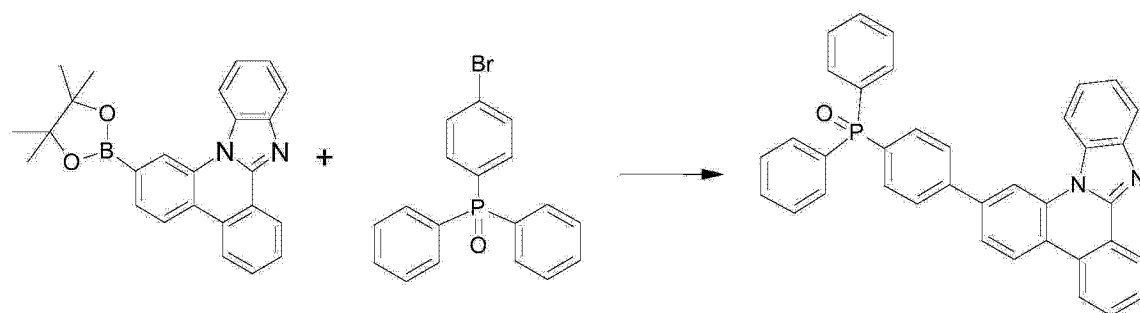
[结构式 1-9A]



[结构式 1-9B]

[结构式 1-9C]

[结构式 1-9D]



[式 1-9]

[0224] 结构式 1-9A 的制备

[0225] 结构式 1-9A 通过与结构式 1-1A 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用 2,4-二氯苯基硼酸而不是 2-溴-4-氯苯甲醛和 2-溴苯甲醛 2-氯苯基硼酸。

[0226] MS: $[M+H]^+=251$

[0227] 结构式 1-9B 的制备

[0228] 结构式 1-9B 通过与结构式 1-1B 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-9A 而不是结构式 1-1A。

[0229] MS: $[M+H]^+=339$

[0230] 结构式 1-9C 的制备

[0231] 结构式 1-9C 通过与结构式 1-1C 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-9B 而不是结构式 1-1B。

[0232] MS: $[M+H]^+=303$

[0233] 结构式 1-9D 的制备

[0234] 结构式 1-9D 通过与结构式 1-1D 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-9C 而不是结构式 1-1C。

[0235] MS: $[M+H]^+=395$

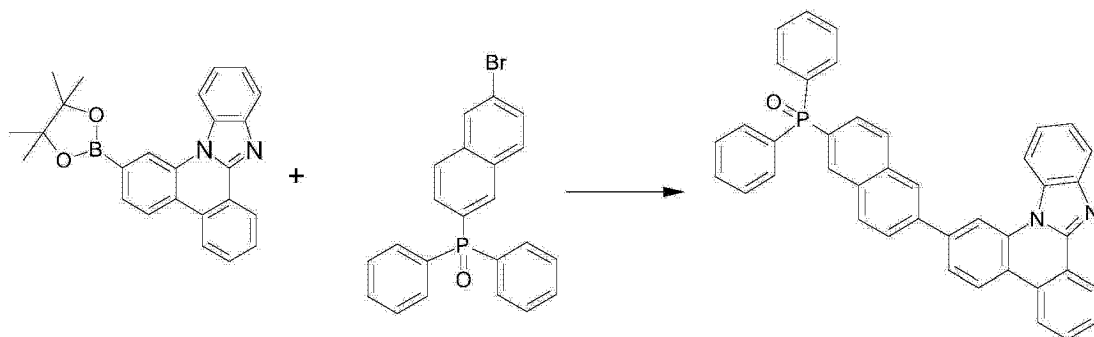
[0236] 式 1-9 的制备

[0237] 式 1-9 通过与结构式 1-1 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-9D 而不是结构式 1-1D。

[0238] MS: $[M+H]^+=545$

[0239] < 制备实施例 10> 下式 1-10 化合物的合成

[0240]



[式 1-10]

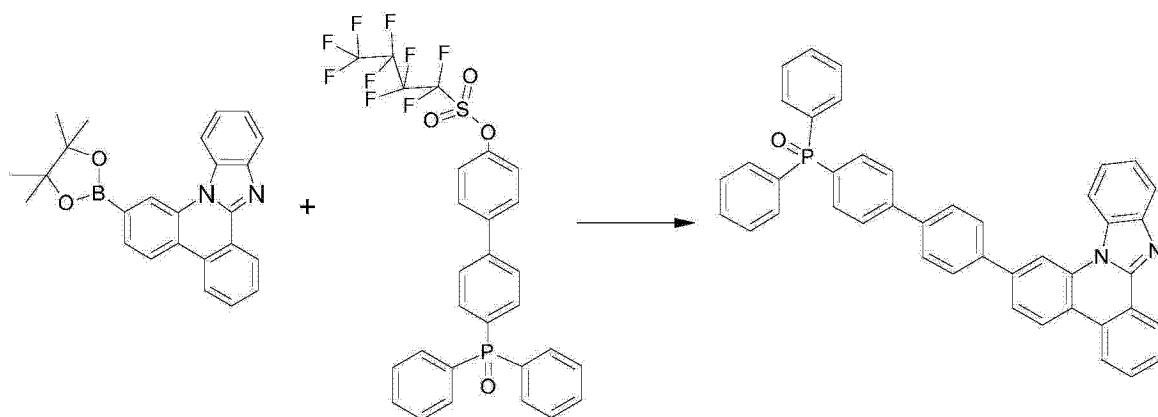
[0241] 式 1-10 的制备

[0242] 式 1-10 通过与式 1-2 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-9D 而不是结构式 1-1D。

[0243] MS: $[M+H]^+=595$

[0244] < 制备实施例 11> 下式 1-11 化合物的合成

[0245]



[式 1-11]

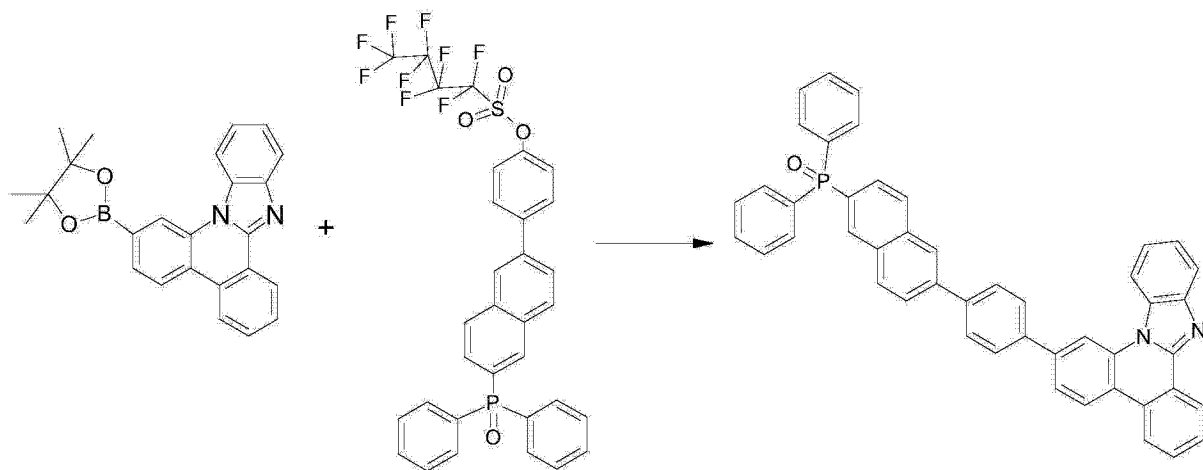
[0246] 式 1-11 的制备

[0247] 式 1-11 通过与式 1-3 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-9D 而不是结构式 1-1D。

[0248] MS: $[M+H]^+=621$

[0249] < 制备实施例 12> 下式 1-12 化合物的合成

[0250]

**[式 1-12]**

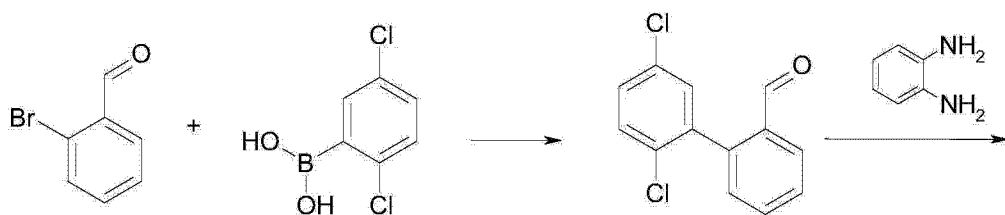
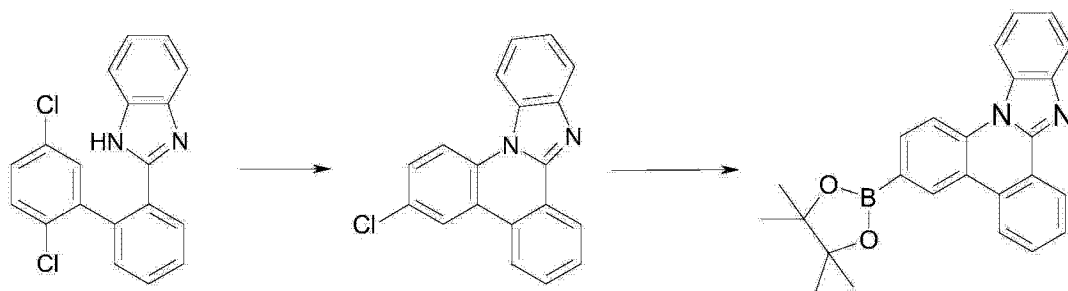
[0251] 式 1-12 的制备

[0252] 式 1-12 通过与式 1-4 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-9D 而不是结构式 1-1D。

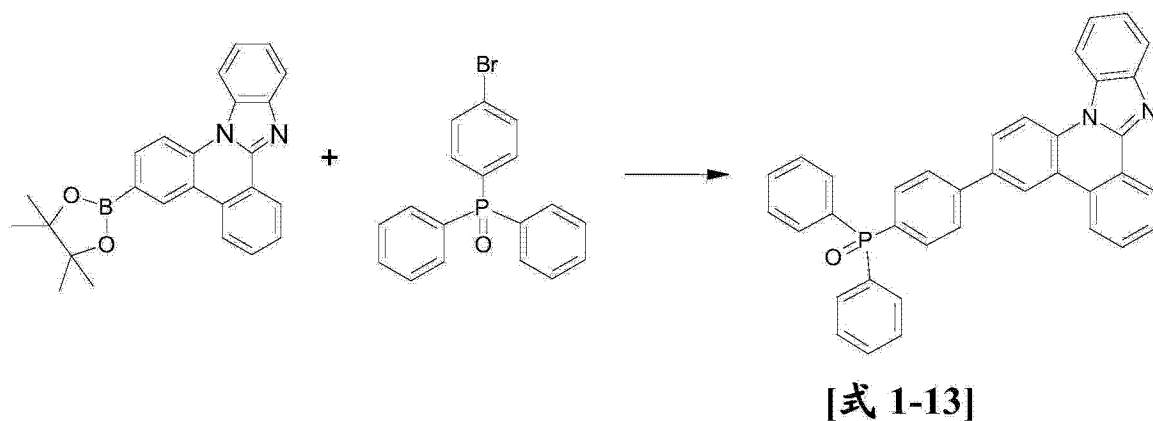
[0253] MS: $[M+H]^+=671$

[0254] <制备实施例 13> 下式 1-13 化合物的合成

[0255]

**[结构式 1-13A]****[结构式 1-13B]****[结构式 1-13C]****[结构式 1-13D]**

[0256]



[0257] 结构式 1-13A 的制备

[0258] 结构式 1-13A 通过与结构式 1-1A 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用 2, 5- 二氯苯基硼酸而不是 2- 溴 -4- 氯苯甲醛和 2- 溴苯甲醛 2- 氯苯基硼酸。

[0259] MS: $[M+H]^+=251$

[0260] 结构式 1-13B 的制备

[0261] 结构式 1-13B 通过与结构式 1-1B 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-13A 而不是结构式 1-1A。

[0262] MS: $[M+H]^+=339$

[0263] 结构式 1-13C 的制备

[0264] 结构式 1-13C 通过与结构式 1-1C 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-13B 而不是结构式 1-1B。

[0265] MS: $[M+H]^+=303$

[0266] 结构式 1-13D 的制备

[0267] 结构式 1-13D 通过与结构式 1-1D 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-13C 而不是结构式 1-1C。

[0268] MS: $[M+H]^+=395$

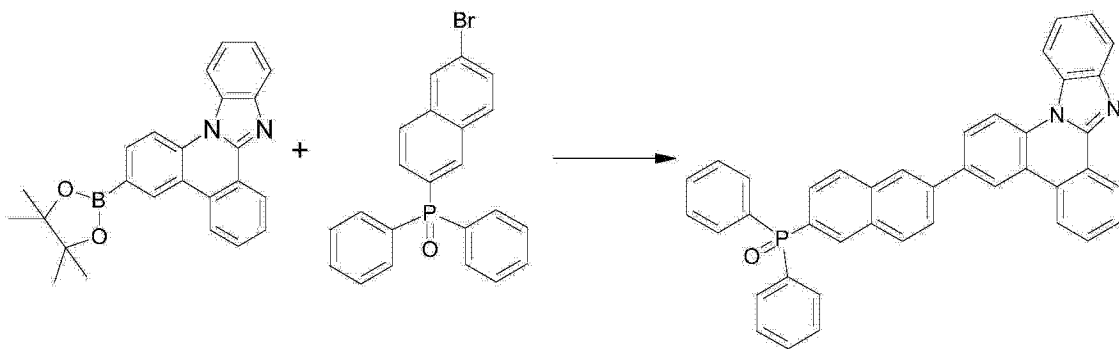
[0269] 式 1-13 的制备

[0270] 结构式 1-13 通过与结构式 1-1 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-13D 而不是结构式 1-1D。

[0271] MS: $[M+H]^+=545$

[0272] < 制备实施例 14> 下式 1-14 化合物的合成

[0273]



[式 1-14]

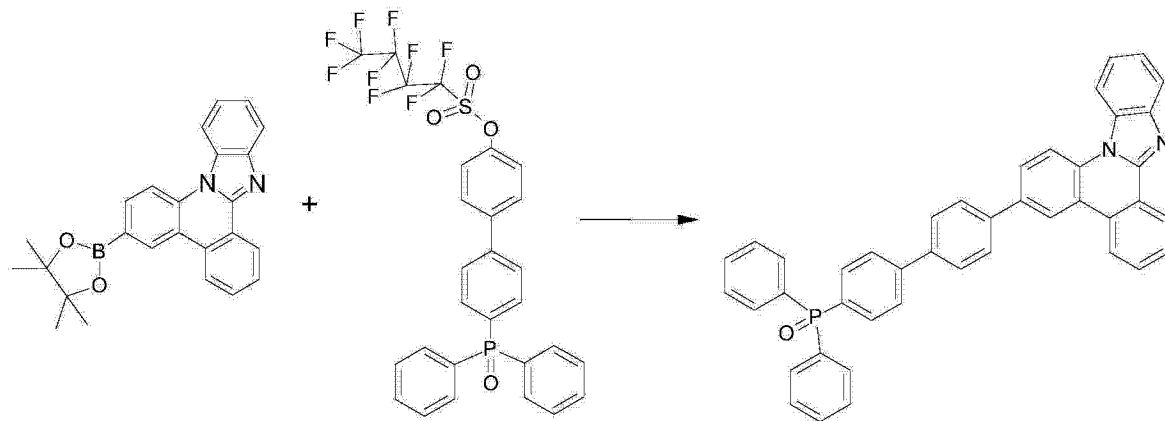
[0274] 式 1-14 的制备

[0275] 式 1-14 通过与式 1-2 的制备方法相同的方法而获得, 不同之处在于使用结构式 1-13D 而不是结构式 1-1D。

[0276] MS: $[M+H]^+=595$

[0277] <制备实施例 15> 下式 1-15 化合物的合成

[0278]



[式 1-15]

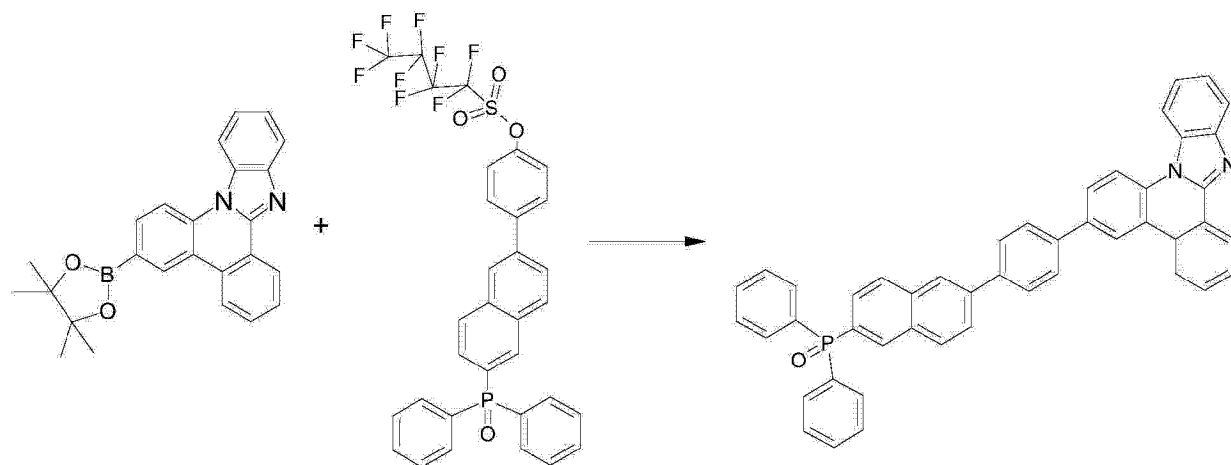
[0279] 式 1-15 的制备

[0280] 式 1-15 通过与式 1-3 的制备方法相同的方法而获得, 不同之处在于使用结构式 1-13D 而不是结构式 1-1D。

[0281] MS: $[M+H]^+ = 621$

[0282] < 制备实施例 16> 下式 1-16 化合物的合成

[0283]



[式 1-16]

[0284] 式 1-16 的制备

[0285] 式 1-16 通过与式 1-4 的制备方法相同的方法而获得,不同之处在于使用结构式 1-13D 而不是结构式 1-1D。

[0286] MS: $[M+H]^+ = 671$

[0287] < 实施例 1 >

[0288] 将在玻璃基底上施加厚度为 **1000 Å** 的 ITO (氧化铟锡) 薄膜的玻璃基底浸入至具有在其中溶解有分散剂的蒸馏水中以用超声波清洗。在该情况下,由 Fisher Co. 制造的产品用作洗涤剂,并且蒸馏水为通过由 Millipore Co. 制造的产品的过滤器过滤两次的蒸馏水。将 ITO 清洗 30 分钟,并且然后通过蒸馏水将超声波清洗重复两次,10 分钟。用蒸馏水完成清洗后,顺序使用溶剂如异丙醇、丙酮和甲醇进行超声波清洗,并且将所得的产物干燥。

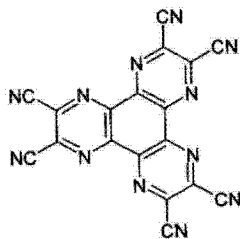
[0289] 通过热真空沉积而在由此制备的 ITO 透明电极上将六腈六氮杂苯并菲 (Hexanitride hexaazatriphenylene) 施加至厚度为 **500 Å** 以形成空穴注入层。在作为传输空穴的材料的 NPB (**400 Å**) 在真空状态下在其上沉积后,宿主 H1 和掺杂剂 D1 化合物在真空状态下沉积至厚度为 **300 Å** 而作为发光层。此后,将制备实施例 1 中合成的式 1-1 和 LiQ 通过热真空沉积而一起施加(**200 Å**)而作为电子注入和传输层。将厚度为 **12 Å** 的喹啉锂 (LiQ) 和厚度为 **2,000 Å** 的铝顺序沉积在电子传输层上以形成阴极,由此制造有机发光二极管。

[0290] E1 用作电子传输层的对比实施例。

[0291] 在上述过程中,有机材料的沉积速度保持为 **1 Å / 秒**,喹啉锂的沉积速度保持为 **0.2 Å / 秒**,并且铝的沉积速度保持为 3 至 **7 Å / 秒**。

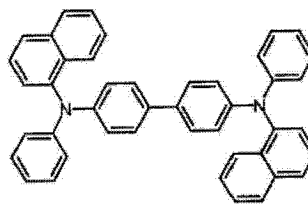
[0292]

[六腈六氮杂苯并菲]

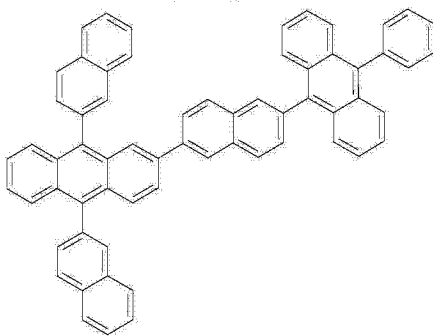


[H1]

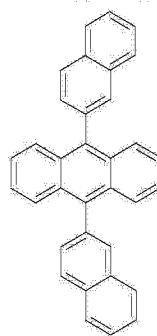
[NPB]



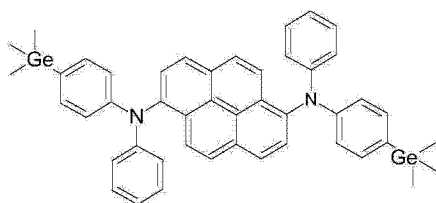
[H2]



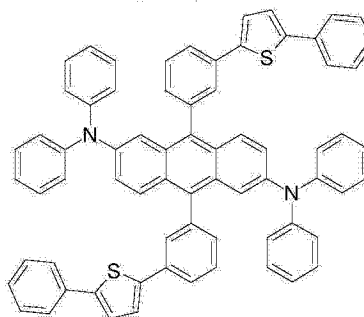
[D1]



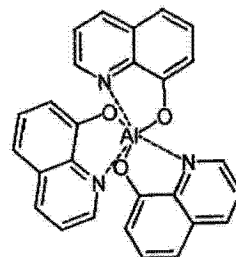
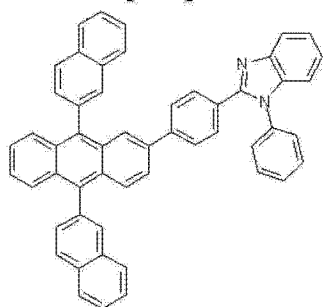
[D2]



[E1]



[Alq3]



[0293] < 实施例 2>

[0294] 进行相同的实验,不同之处在于使用式 1-5 而不是式 1-1 作为实施例 1 中的电子传输层。

[0295] < 实施例 3>

[0296] 进行相同的实验,不同之处在于使用式 1-7 而不是式 1-1 作为实施例 1 中的电子传输层。

[0297] < 实施例 4>

[0298] 进行相同的实验,不同之处在于使用式 1-8 而不是式 1-1 作为实施例 1 中的电子传输层。

[0299] < 对比实施例 1>

[0300] 进行相同的实验,不同之处在于使用式 E1 而不是式 1-1 作为实施例 1 中的电子传输层。

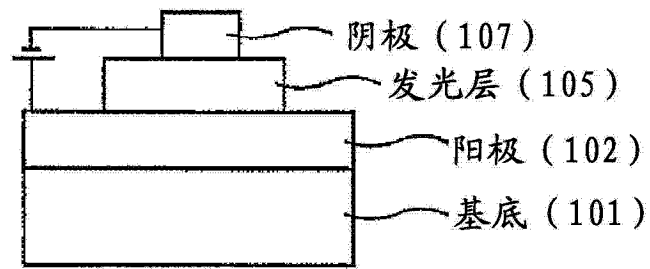
[0301] 如上述实施例,通过使用所述化合物作为电子传输层材料而制造的有机发光二极管的实验结果记载于表 1 中。

[0302] [表 1]

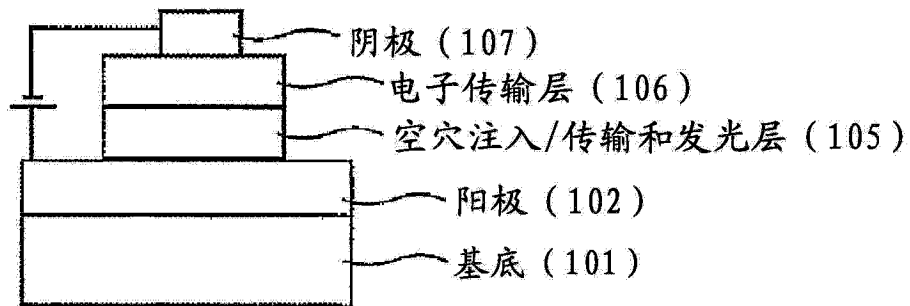
[0303]

实验实施例 (5 mA/cm ²)	ETL 材料	电压(V)	效率(cd/A)	彩色坐标 (x, y)	寿命(Td5) (小时)
对比实施例 1	E1	4.21	19.05	(0.314, 0.650)	94
实施例 1	式 1-1	5.17	16.00	(0.315, 0.650)	498
实施例 2	式 1-5	5.22	18.29	(0.314, 0.655)	150
实施例 3	式 1-7	5.00	18.29	(0.311, 0.654)	366
实施例 4	式 1-8	4.96	17.52	(0.315, 0.655)	366

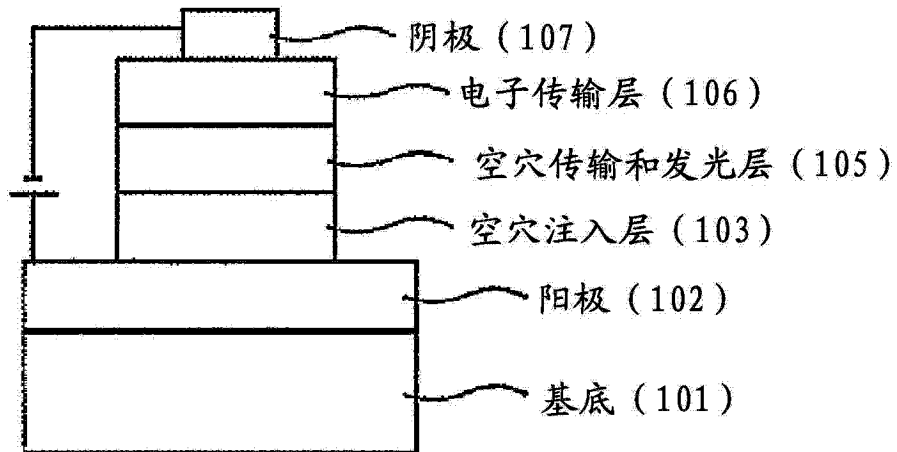
[0304] 如上所述,根据本发明的新的化合物可以通过引入各种取代基团等而用作有机发光二极管和有机电子二极管的有机层材料。使用本发明式 1 所表示的化合物作为有机层材料的有机发光二极管和有机电子二极管具有优异的效率、驱动电压和寿命特性。



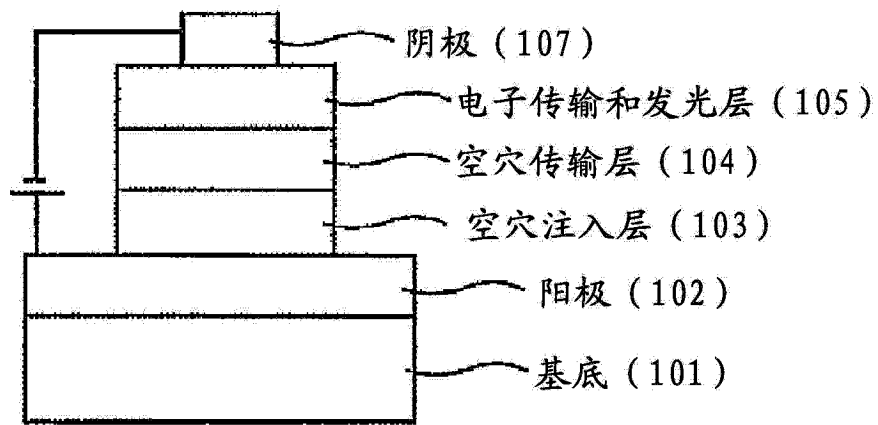
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

专利名称(译)	新的化合物以及使用其的有机电子器件		
公开(公告)号	CN103619989A	公开(公告)日	2014-03-05
申请号	CN201280029198.5	申请日	2012-06-12
[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	申昌桓 金公谦 权赫俊 李东勋 李珍永 张焚在 张俊起 李炯珍		
发明人	申昌桓 金公谦 权赫俊 李东勋 李珍永 张焚在 张俊起 李炯珍		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0081 C09K2211/1044 H01L51/0068 H01L51/0077 H01L51/0072 C09K2211/1007 H05B33/10 C07D471/04 H01L51/0058 C09K2211/1014 H01L51/0052 H01L51/5072 H01L51/006 C07D487/04 C09K11/06 C09K2211/1011 Y02E10/549 C07F9/6561 C09B57/00 Y10S428/917 H01L51/0062 H01L51/5056 H01L51/5088 H01L51/5092		
代理人(译)	侯婧		
优先权	1020110056777 2011-06-13 KR		
其他公开文献	CN103619989B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种新的化合物以及使用其的有机电子二极管。本发明化合物在有机发光二极管 (包括有机电子二极管) 中可以充当发光材料, 例如空穴注入、空穴传输、电子注入和传输等, 并且本发明的有机电子二极管具有优异的效率、驱动电压和寿命特性。

