



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101730731 A

(43) 申请公布日 2010.06.09

(21) 申请号 200880023403.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.05.08

C09K 11/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2007-0049004 2007.05.21 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.01.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/002573 2008.05.08

(87) PCT申请的公布数据

W02008/143416 EN 2008.11.27

(71) 申请人 葛来西雅帝史派有限公司

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李美爱 权赫柱 赵英俊 金奉玉

金圣珉 尹胜洙

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉 周承泽

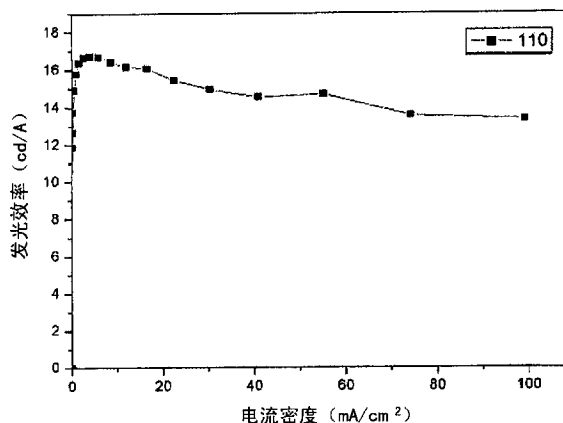
权利要求书 19 页 说明书 48 页 附图 2 页

(54) 发明名称

有机电致发光化合物和使用该化合物的有机发光二极管

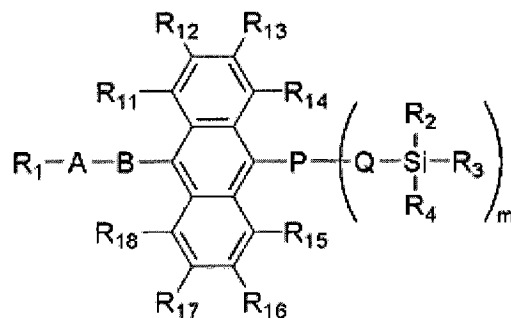
(57) 摘要

本发明涉及新颖的有机电致发光化合物和包含该化合物的有机发光二极管。因为本发明的有机电致发光化合物作为电致发光材料具有优良的发光效率和寿命性质,因此可以制造具有优良操作寿命的 OLED。

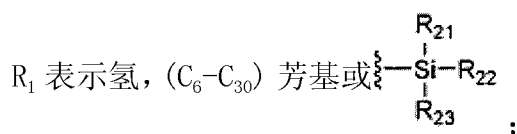


1. 一种由化学式 (1) 表示的有机电致发光化合物：

[化学式 1]



其中, A、B、P 和 Q 独立地表示:化学键、或者没有取代基或有一个或多个取代基的 (C₆-C₃₀) 亚芳基,所述取代基选自没有卤素取代基或有卤素取代基的直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、(C₆-C₃₀) 芳基和卤素;



R₂、R₃ 和 R₄ 独立地表示直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、或 (C₆-C₃₀) 芳基;

R₁₁ 至 R₁₈ 独立地表示氢、直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、或 (C₆-C₃₀) 芳基;

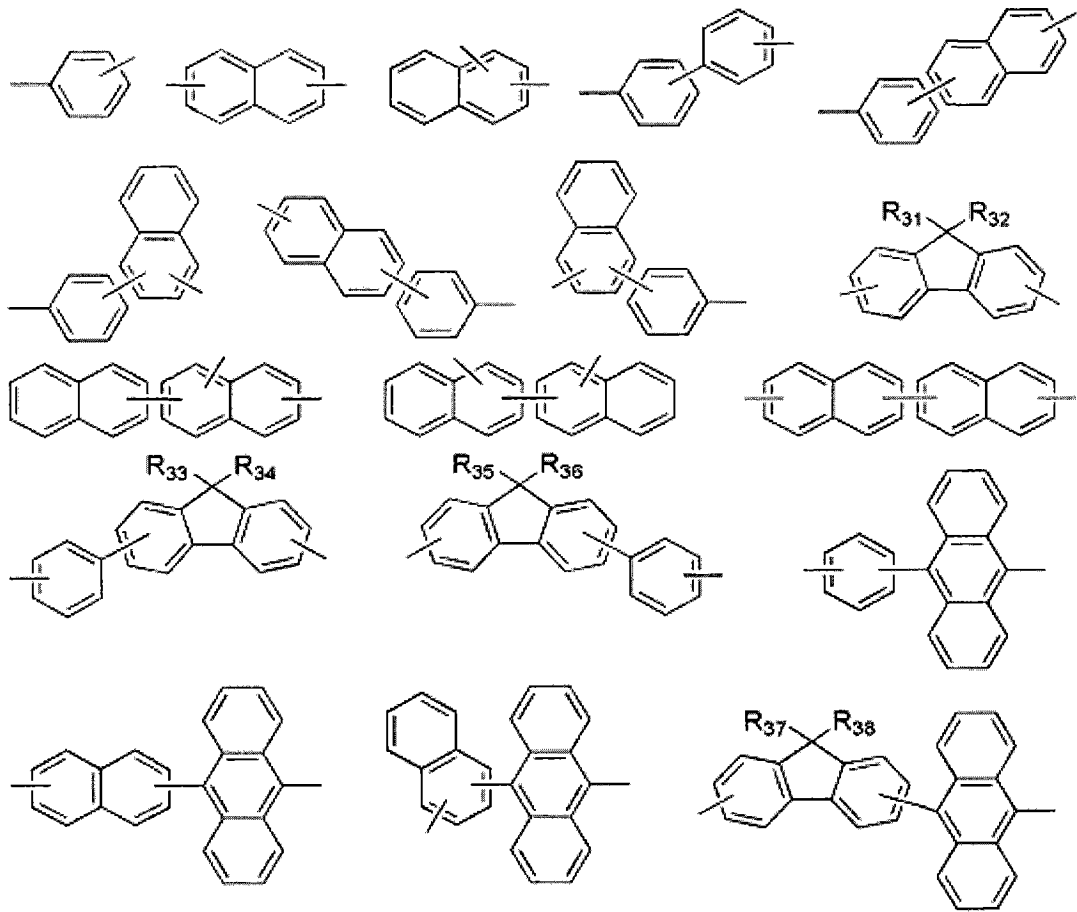
R₂₁、R₂₂ 和 R₂₃ 独立地表示直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、或 (C₆-C₃₀) 芳基;和

m 是 1 或 2 的整数;

前提是, A、B、P 和 Q 不能同时都为化学键;如果 -A-B- 和 -P-Q- 都是亚苯基, R₁ 必须表示氢;不包括 -A-B- 和 -P-Q- 都是螺二亚芳基,所述亚芳基和芳基可进一步被直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、(C₁-C₃₀) 烷氧基、卤素、(C₃-C₁₂) 环烷基、苯基、萘基或蒽基进一步取代。

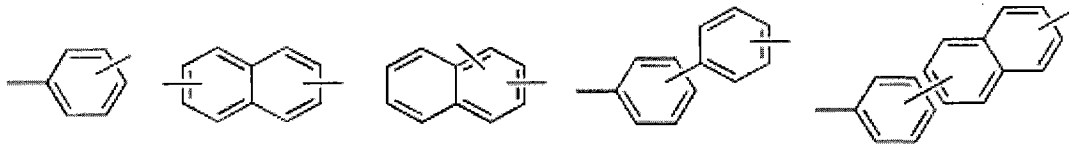
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在于, R₁ 表示氢、苯基、萘基、蒽基、联苯基、菲基、并四苯基、芴基、9,9-二甲基-芴-2-基、茈基、苯蒽基 (phenylenyl)、荧蒽基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或苯基二甲基甲硅烷基;R₂、R₃ 和 R₄ 独立地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、萘基、蒽基或芴基;R₁₁ 至 R₁₈ 独立地选自:氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、萘基、蒽基或芴基。

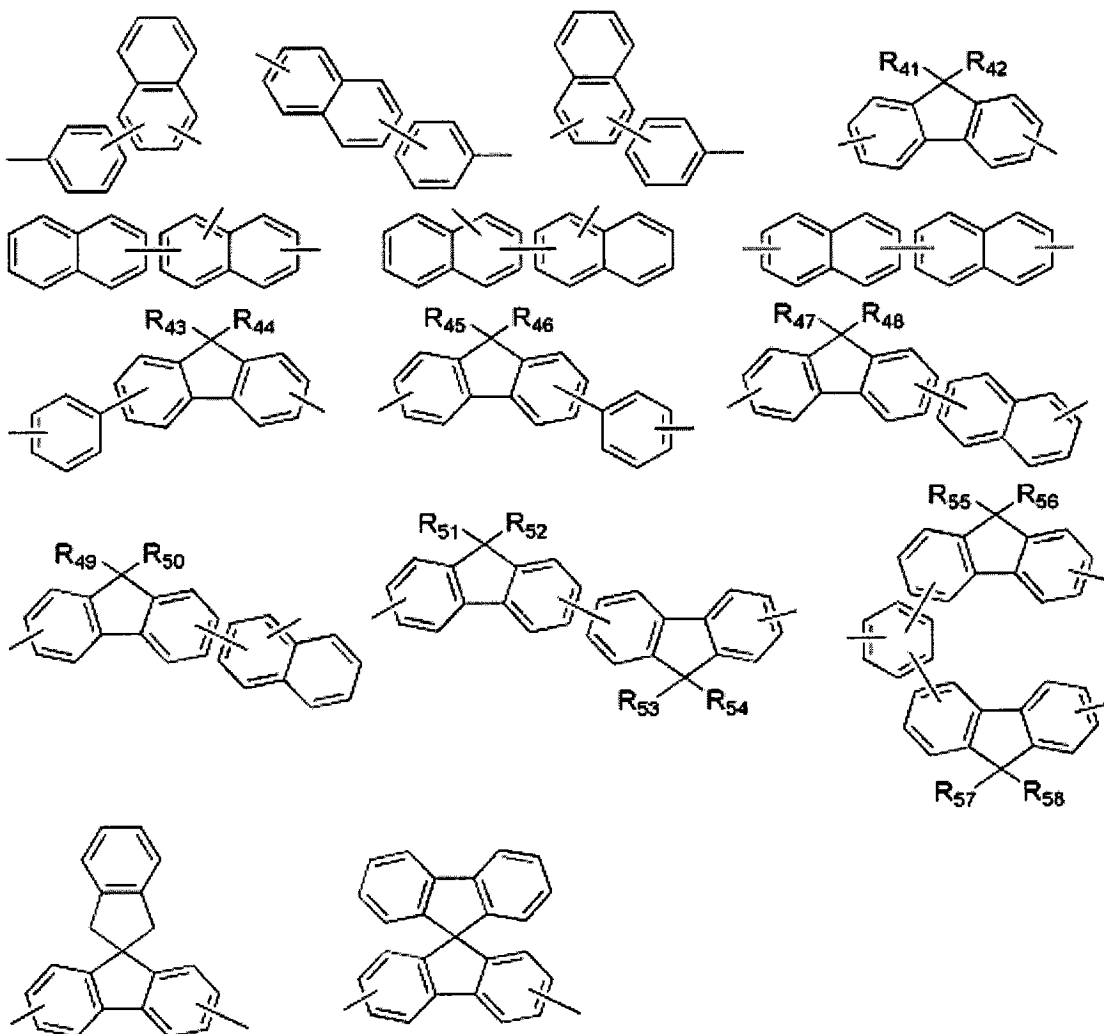
3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光化合物,其特征在于, -A-B- 选自以下结构:



其中, R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 和 R_{38} 独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、十二烷基、十六烷基、苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基或芴基。

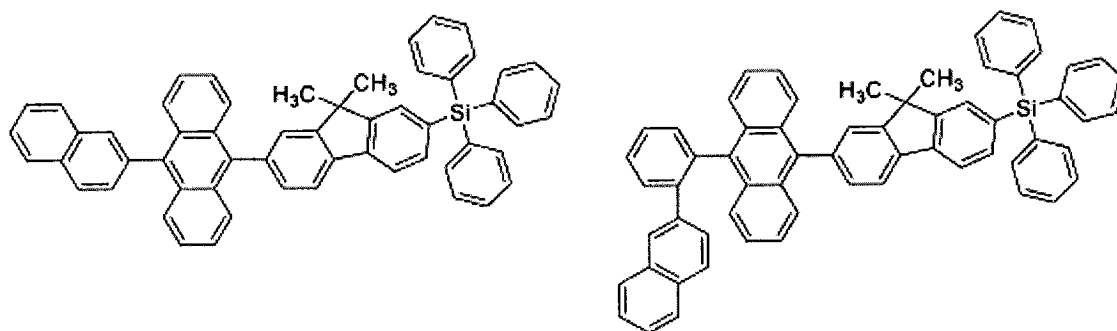
4. 如权利要求 2 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, $-P-Q-$ 选自以下结构:

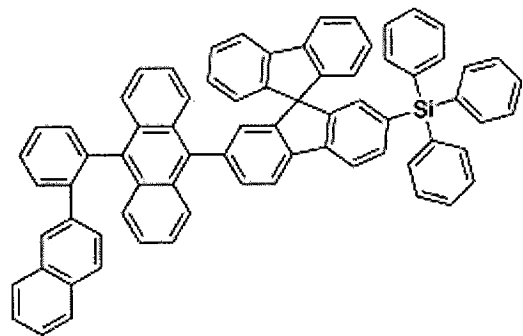
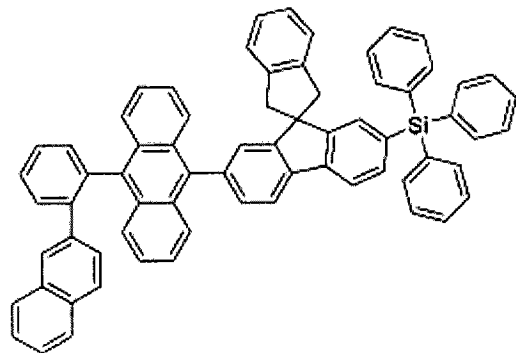
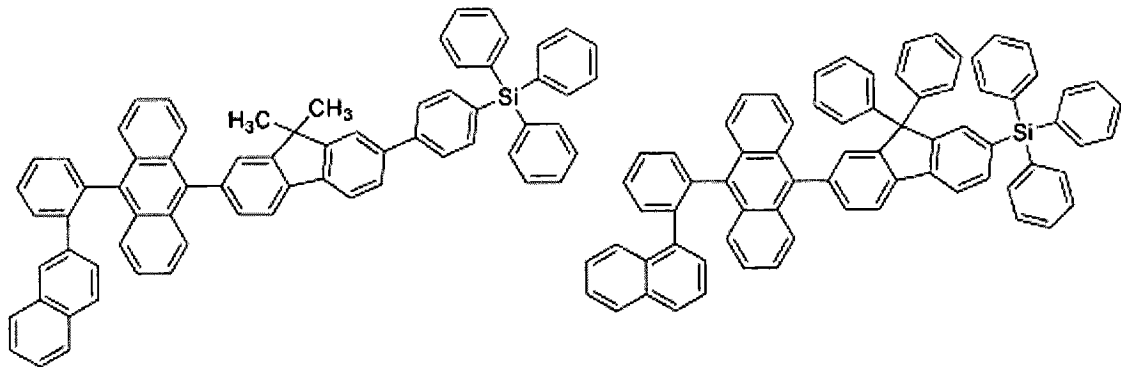
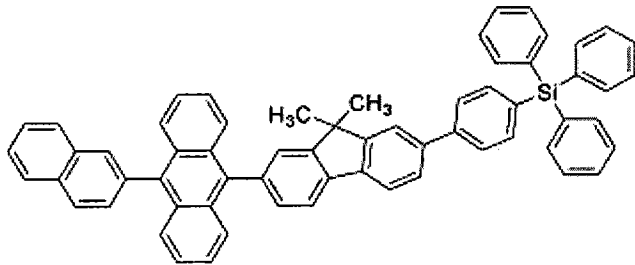
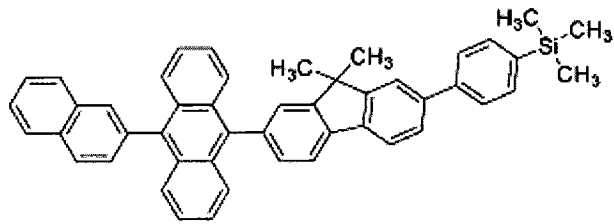
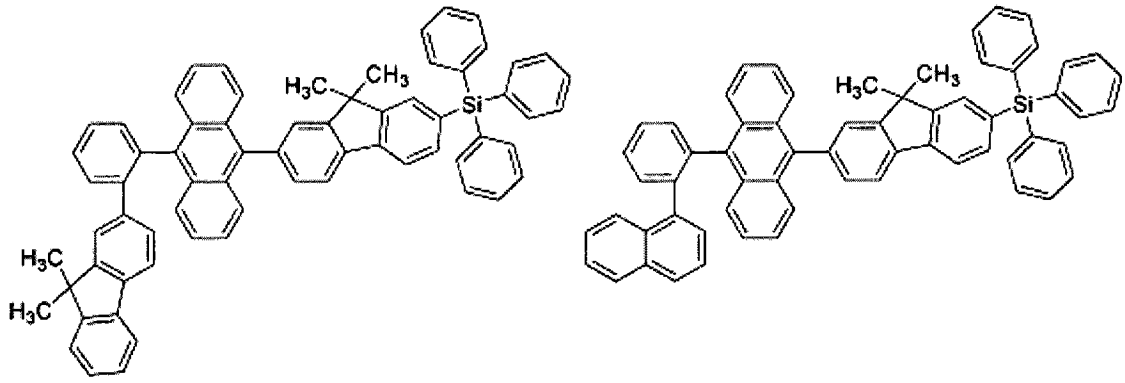


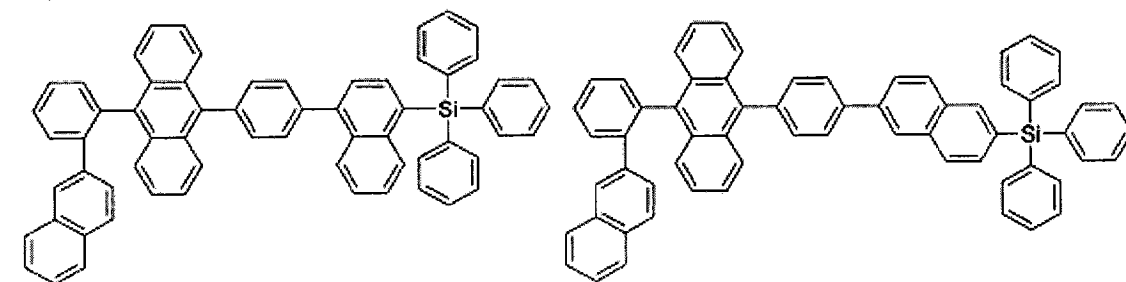
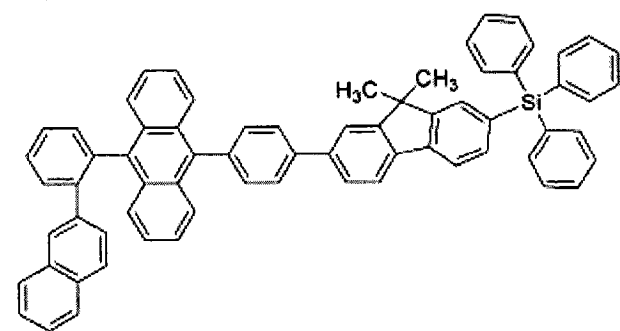
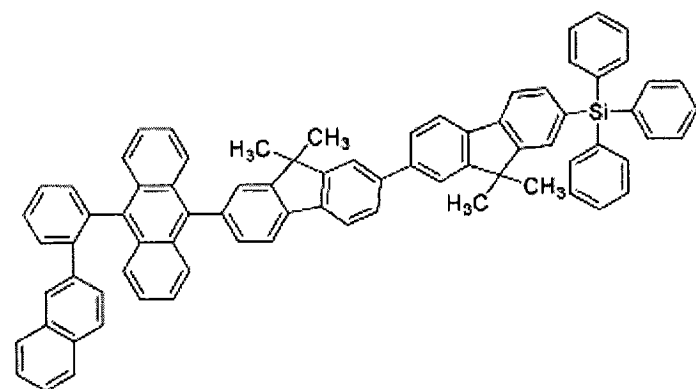
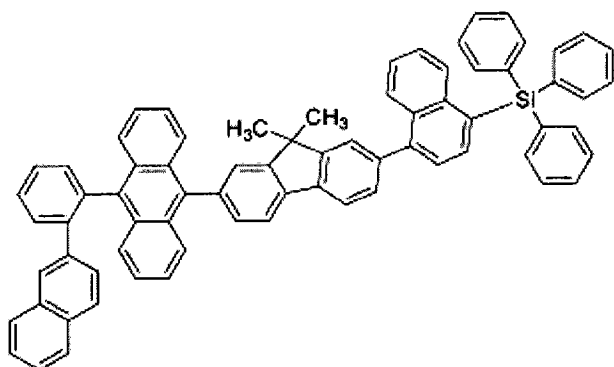
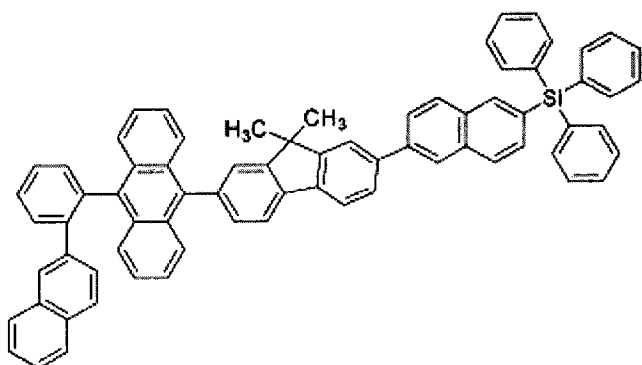


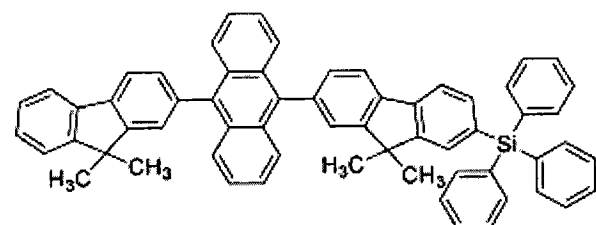
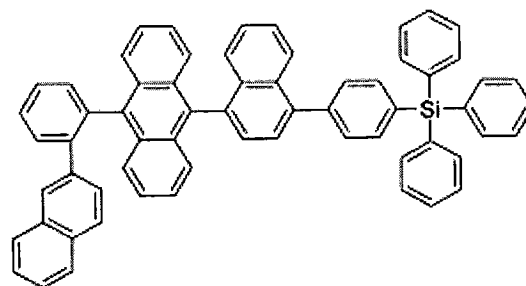
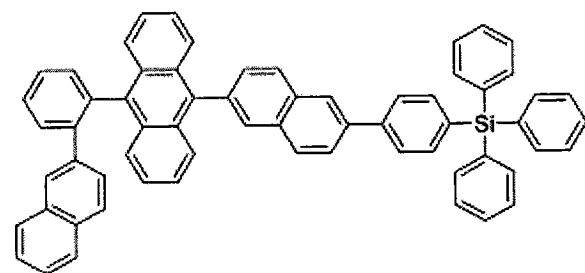
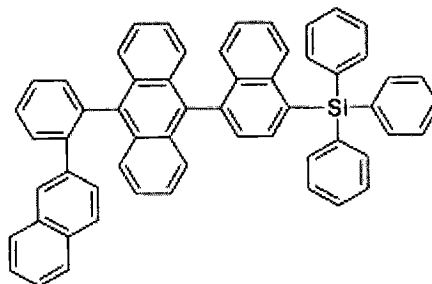
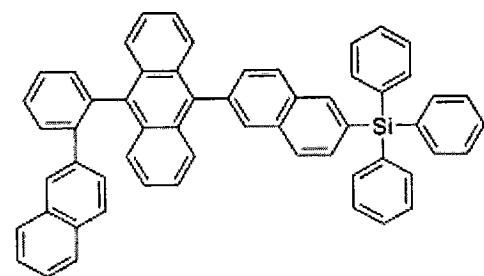
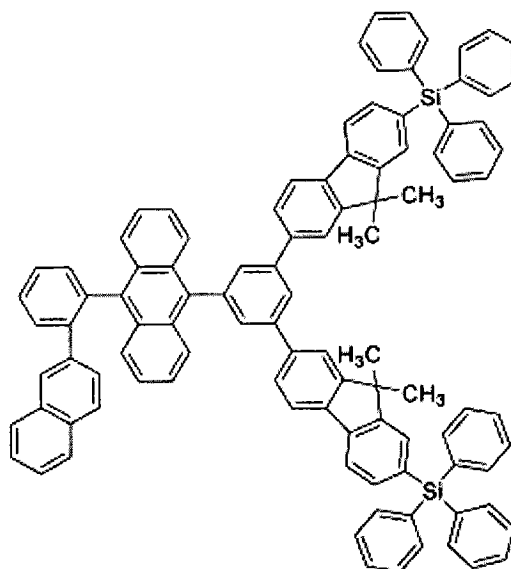
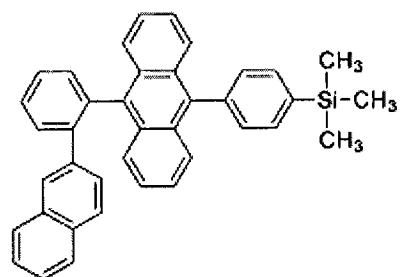
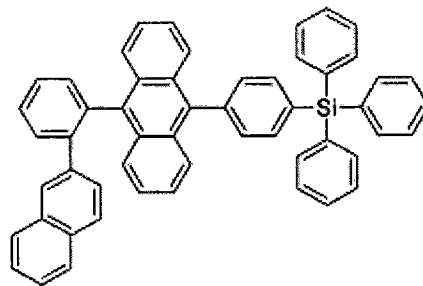
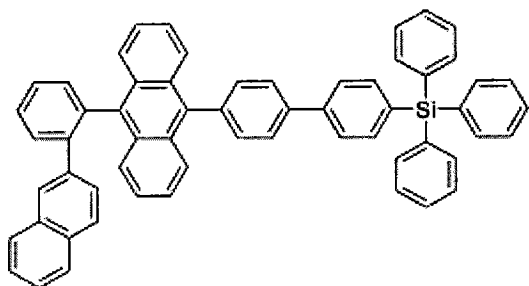
其中, R_{41} 至 R_{58} 独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、十二烷基、十六烷基、苯基、甲苯基、联苯基、苜基、萘基、蒽基或芴基。

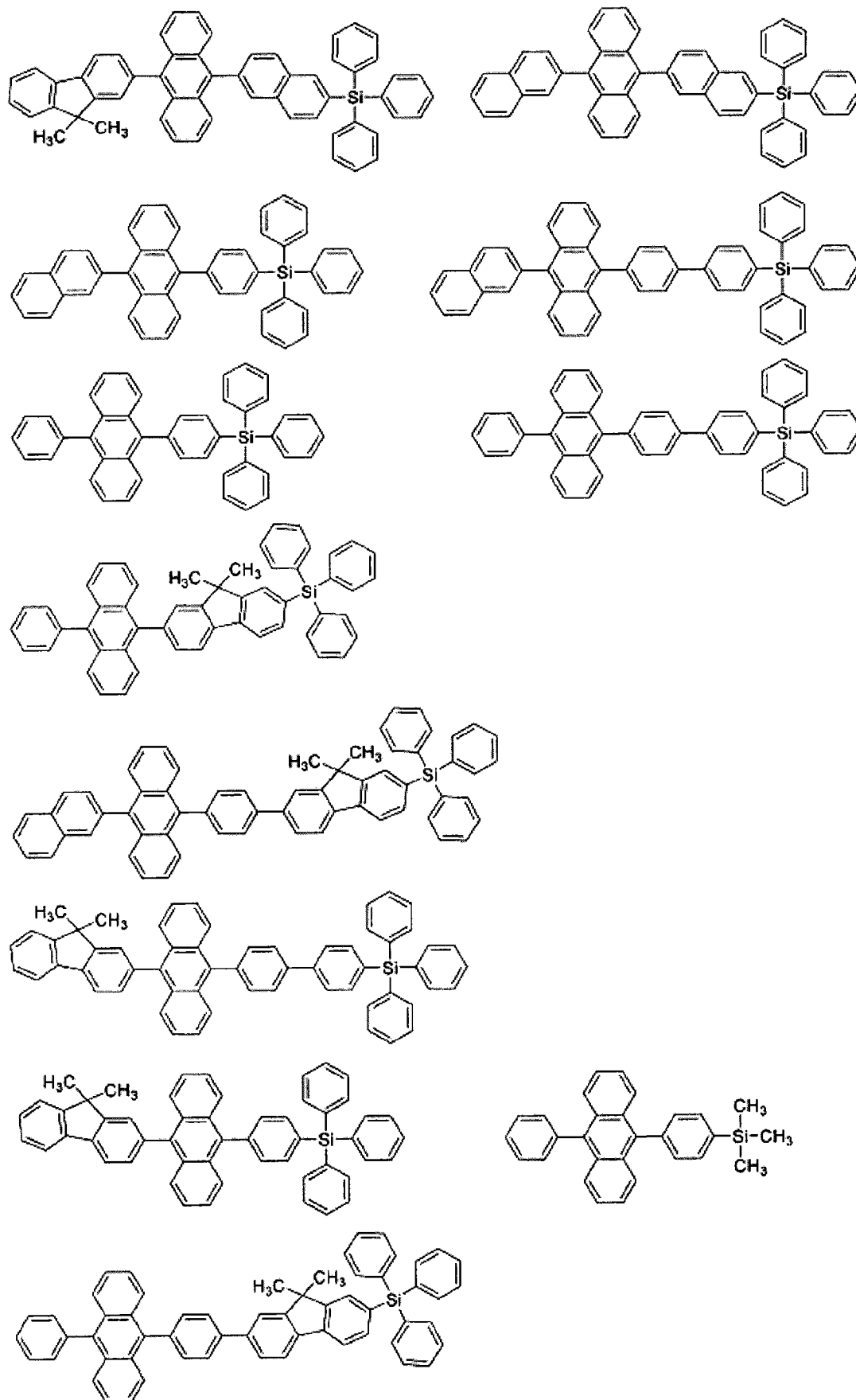
5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 所述化合物选自以下的化合物:

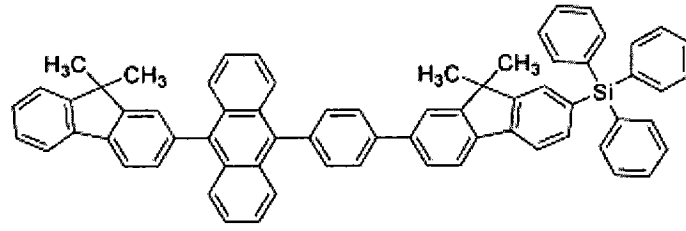




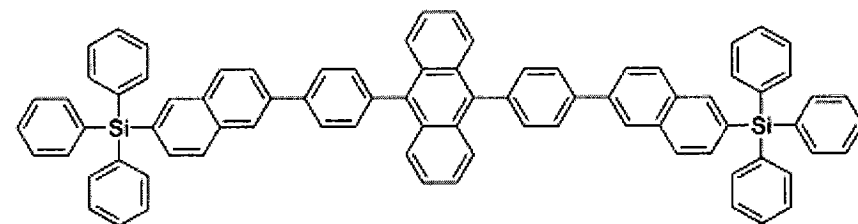
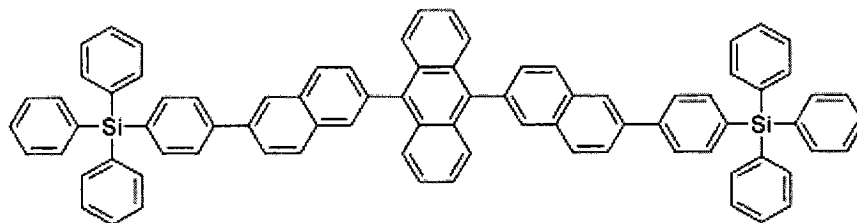
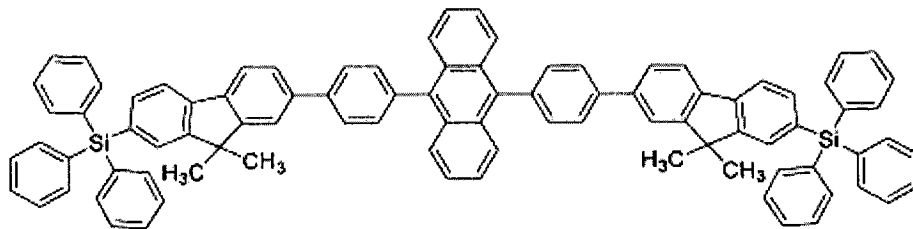
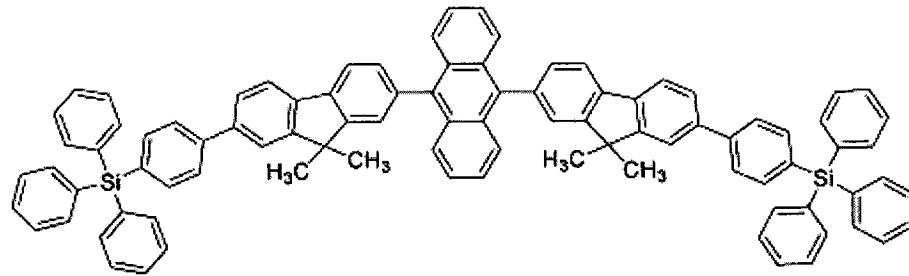
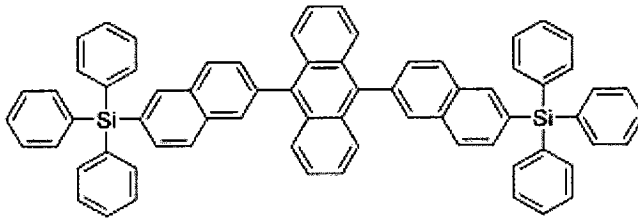
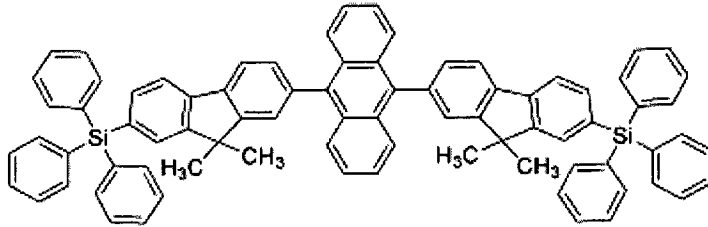


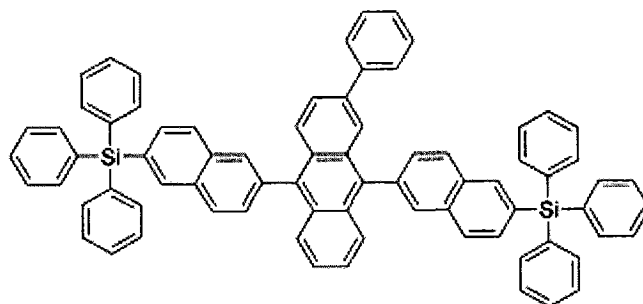
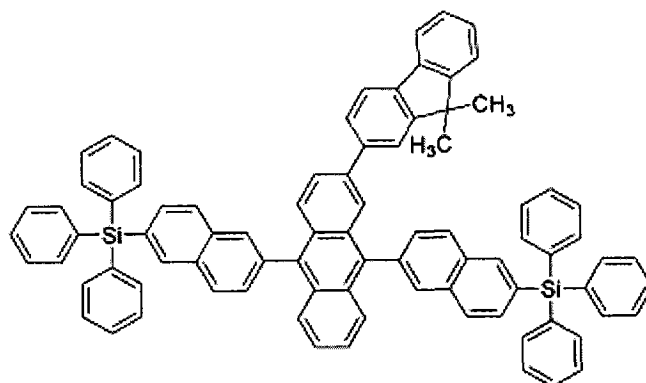
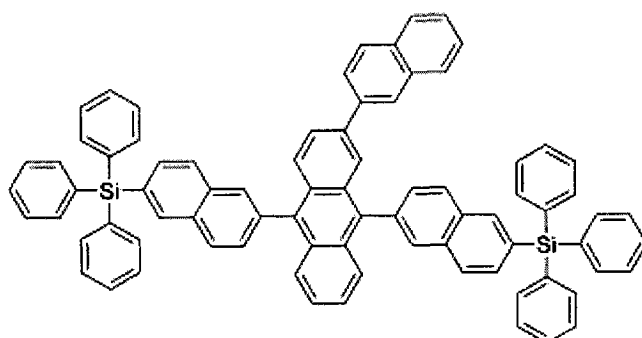
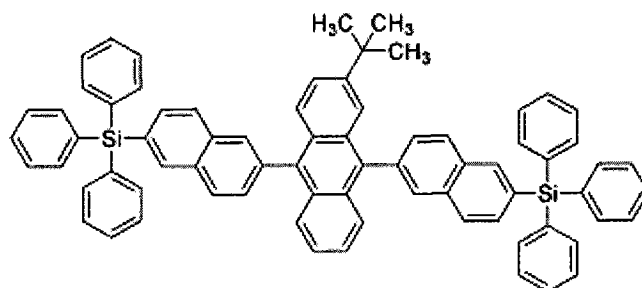
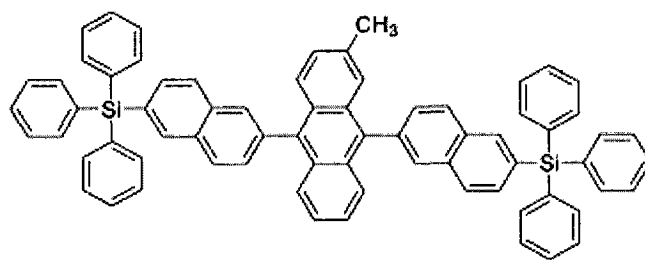


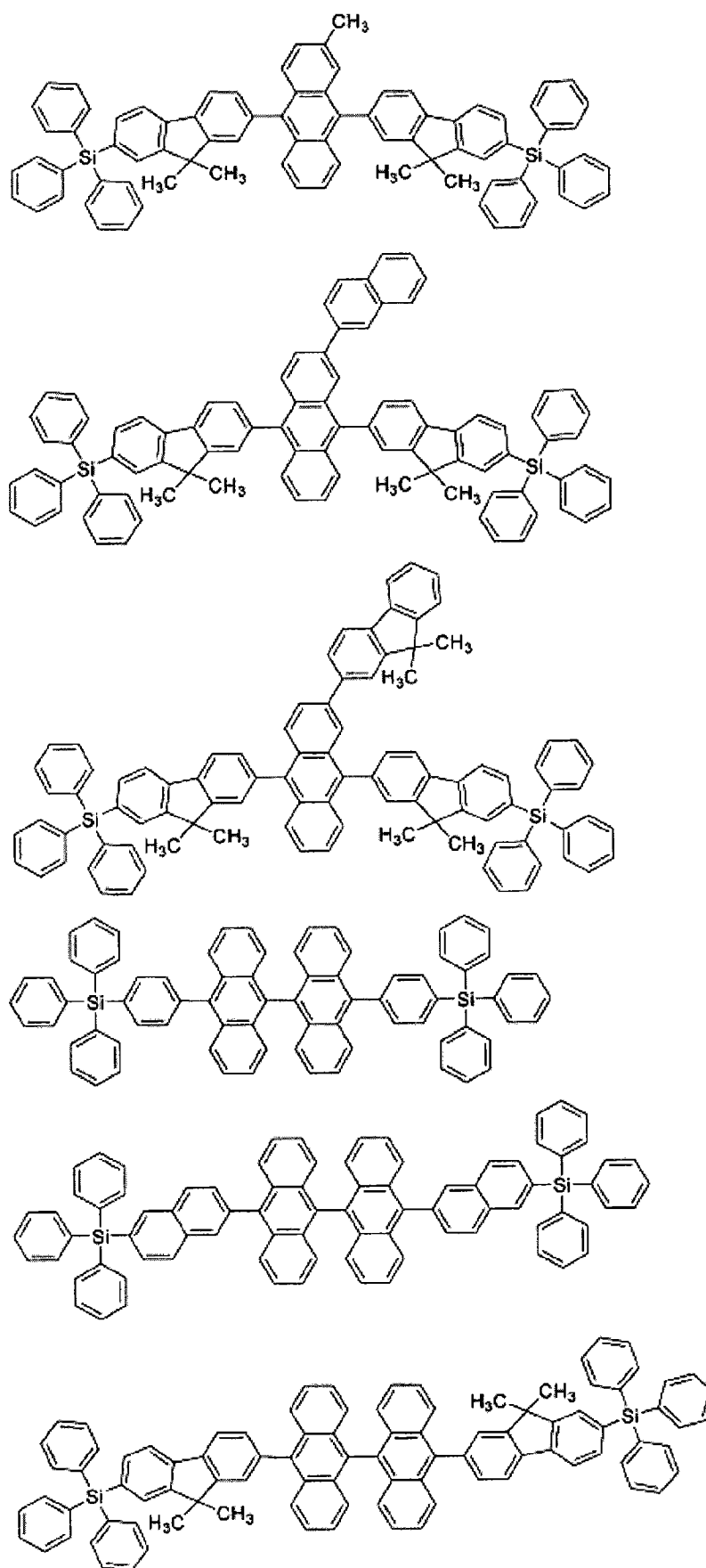




6. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述化合物选自以下的化合物:

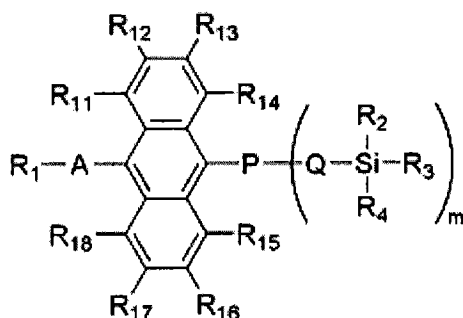






7. 一种由化学式 (2) 表示的有机电致发光化合物：

[化学式 2]



其中, A 表示没有取代基或具有直链或支链的和饱和或不饱和的 (C_1-C_{30}) 烷基取代基的亚苯基、亚萘基或亚芴基;

P 和 Q 独立地表示:化学键、或者没有取代基或具有一个或多个取代基的 (C_6-C_{30}) 亚芳基,所述取代基选自没有卤素取代基或具有卤素取代基的直链或支链的和饱和或不饱和的 (C_1-C_{30}) 烷基、(C_6-C_{30}) 芳基和卤素;

R_1 表示氢、苯基、萘基、蒽基、联苯基、菲基、并四苯基、芴基或 9,9-二甲基-芴-2-基;

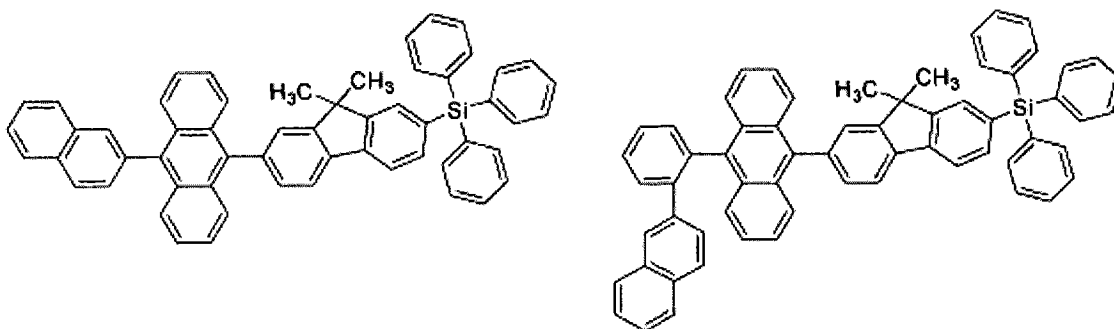
R_2 、 R_3 和 R_4 独立地表示直链或支链的和饱和或不饱和的 (C_1-C_{30}) 烷基、或 (C_6-C_{30}) 芳基;

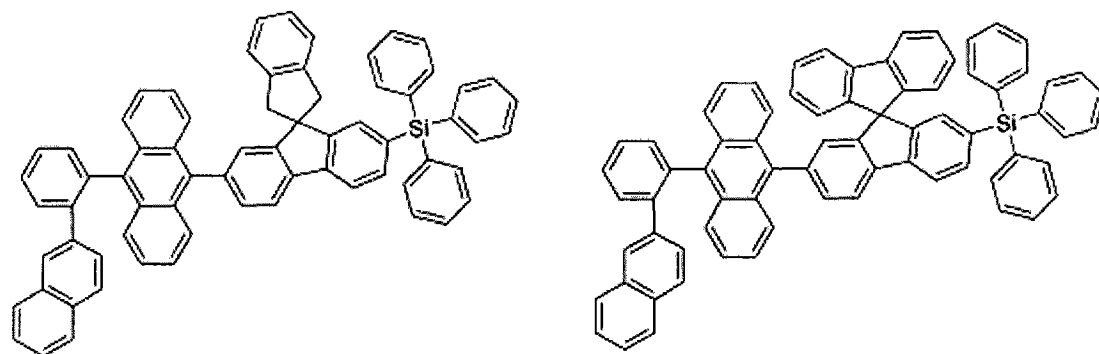
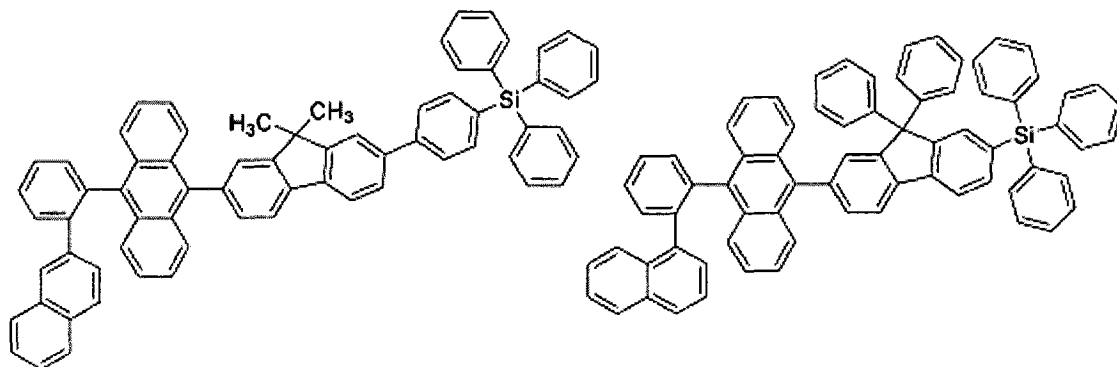
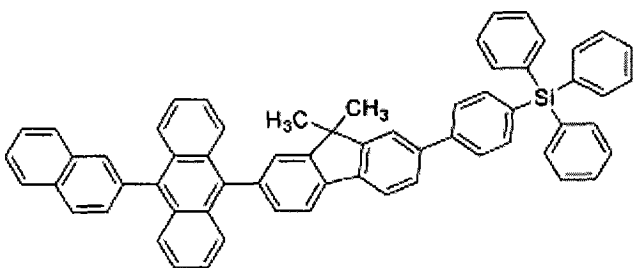
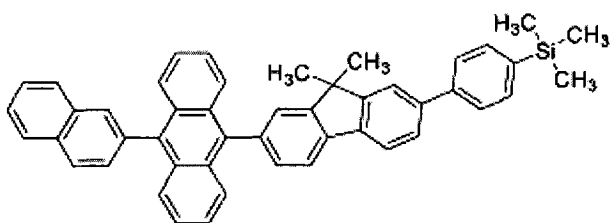
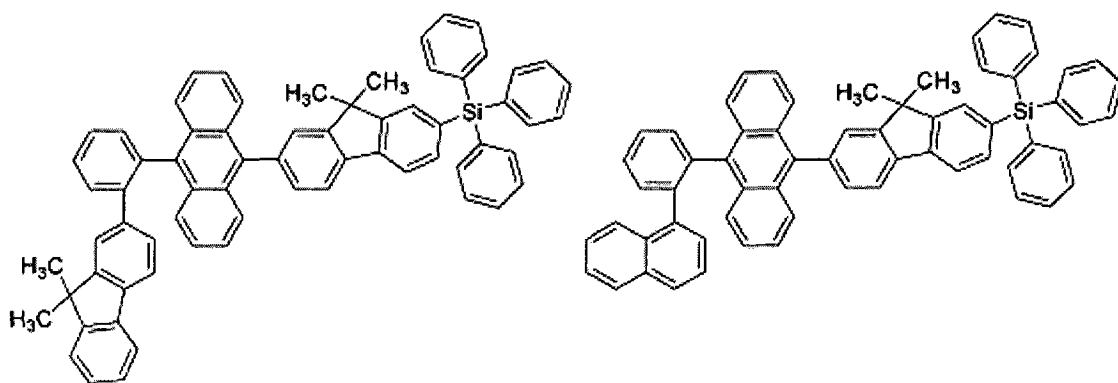
R_{11} 至 R_{18} 独立地表示氢、或直链或支链的和饱和或不饱和的 (C_1-C_{30}) 烷基、或 (C_6-C_{30}) 芳基;

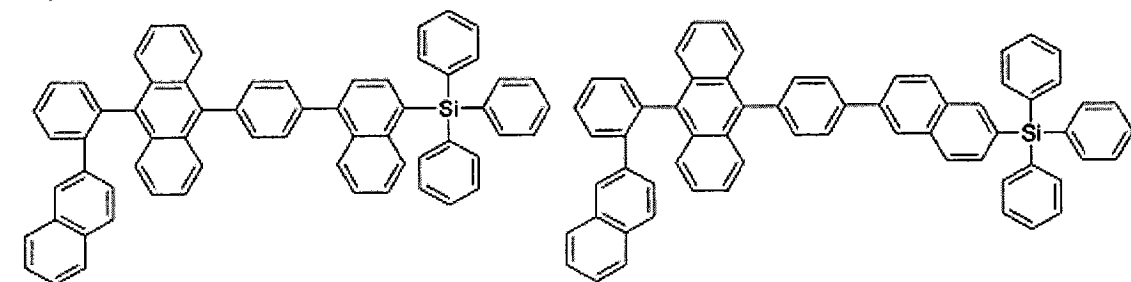
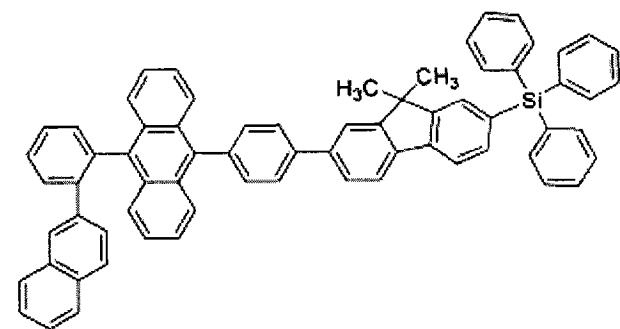
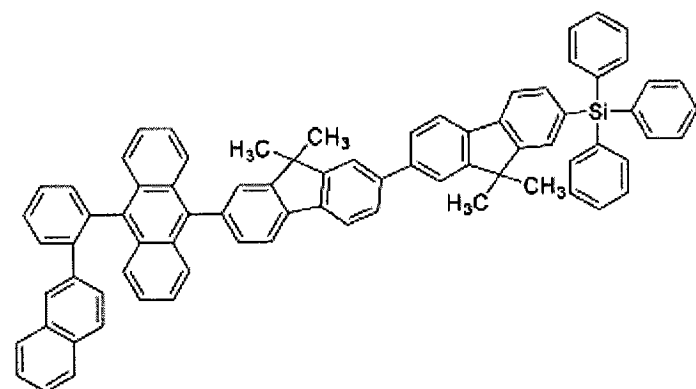
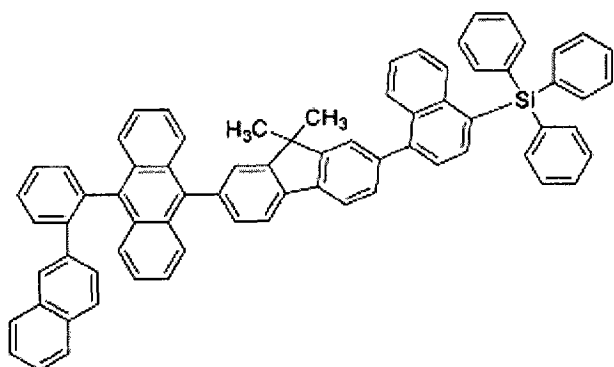
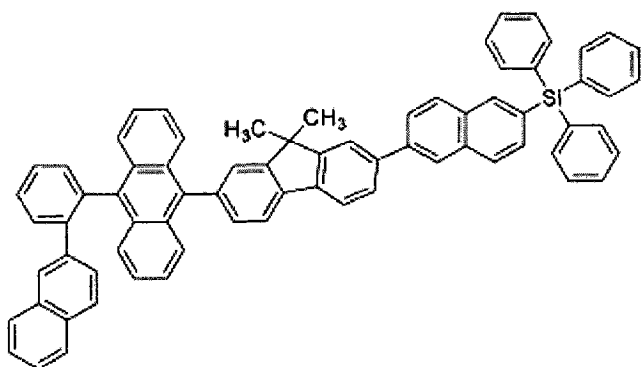
m 是 1 或 2 的整数;和

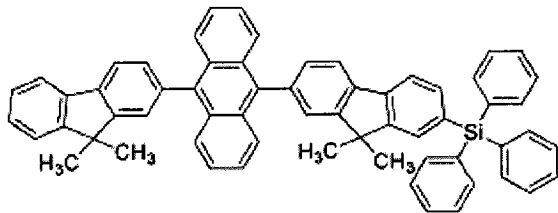
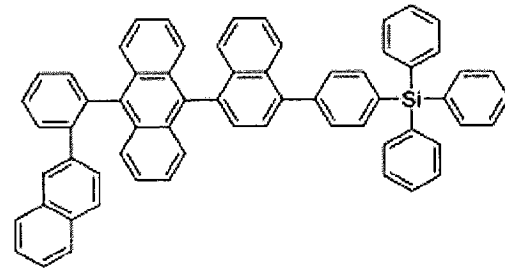
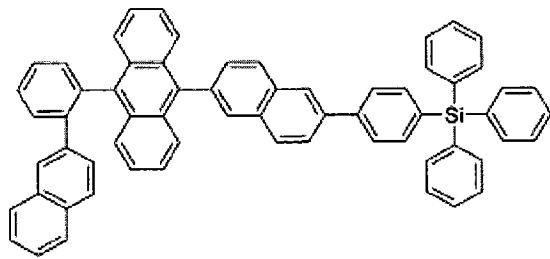
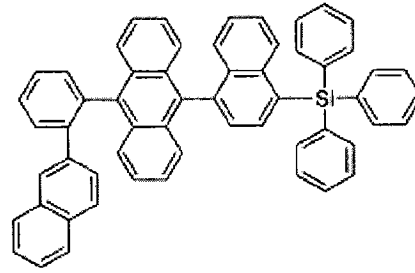
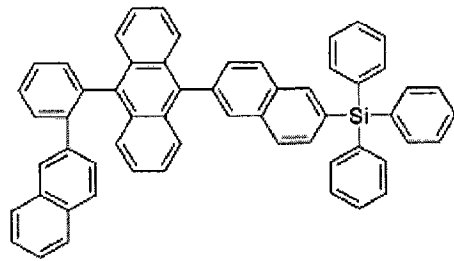
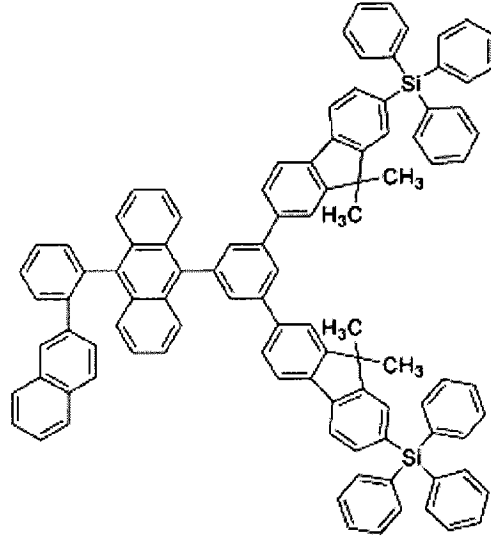
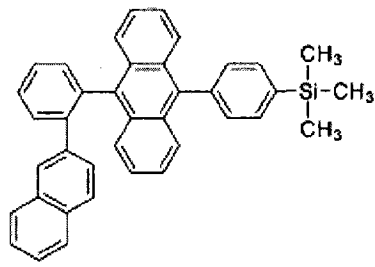
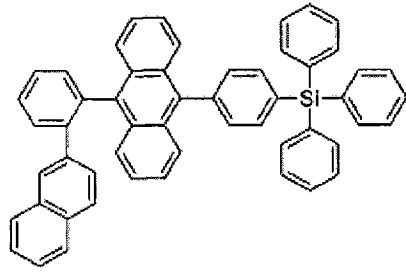
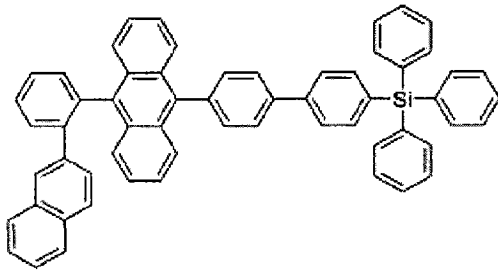
所述亚芳基或芳基可进一步被直链或支链的和饱和或不饱和的 (C_1-C_{30}) 烷基、(C_1-C_{30}) 烷氧基、卤素、(C_3-C_{12}) 环烷基、苯基、萘基或蒽基取代。

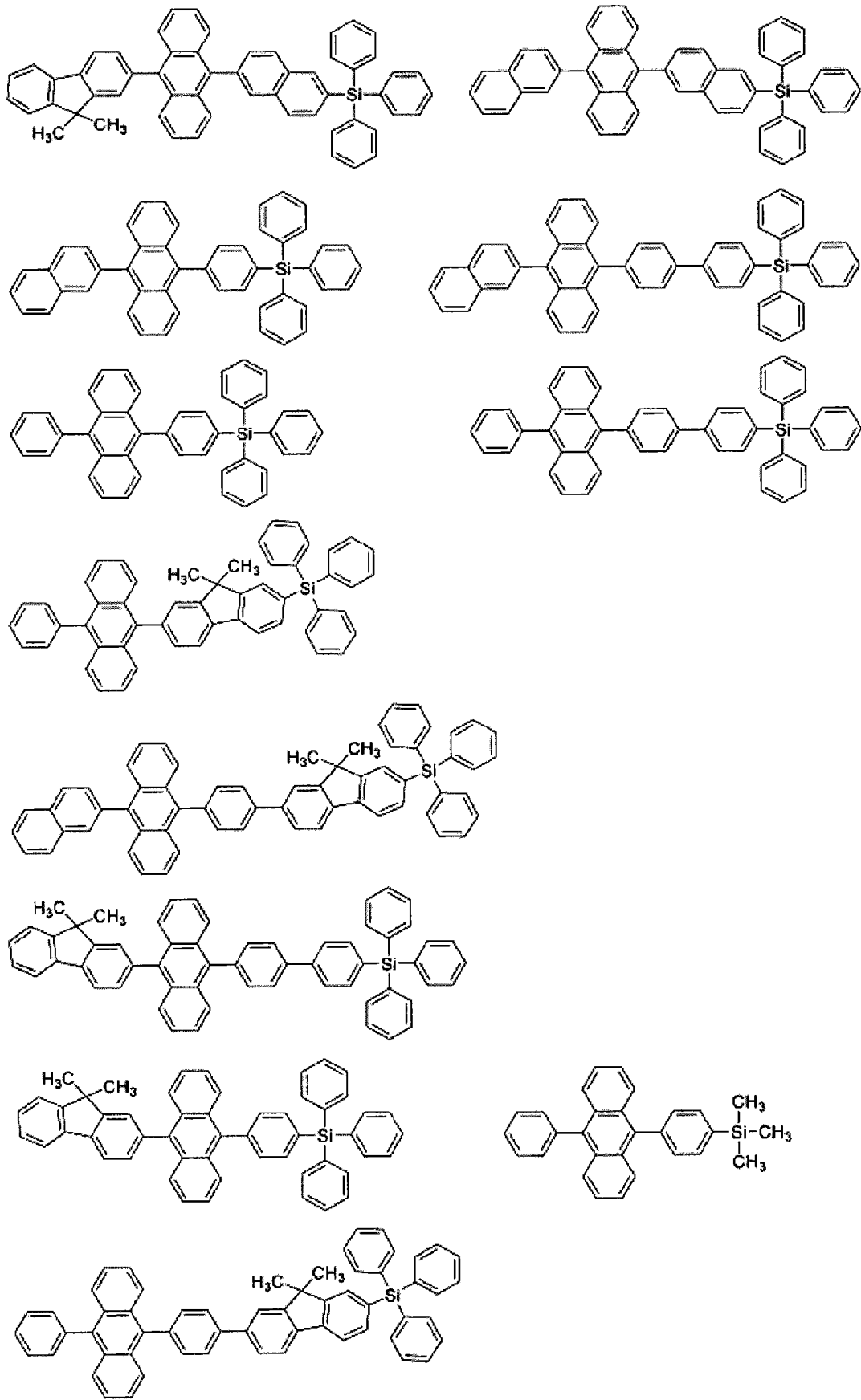
8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述化合物选自以下化合物:

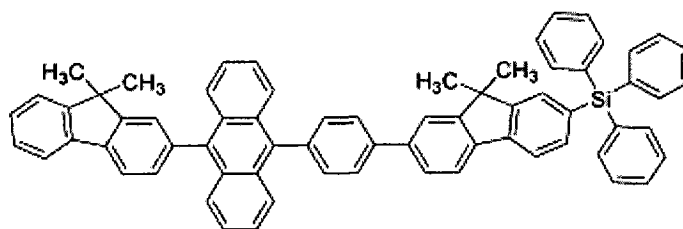






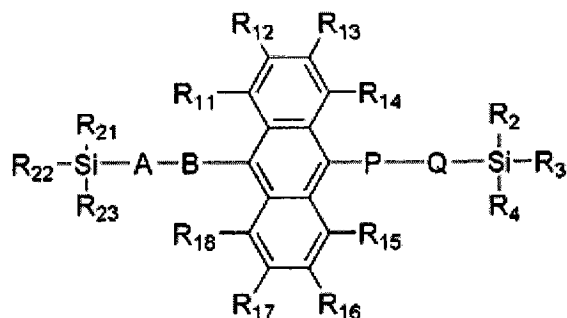






9. 一种由化学式 (3) 表示的有机电致发光化合物：

[化学式 3]



其中，

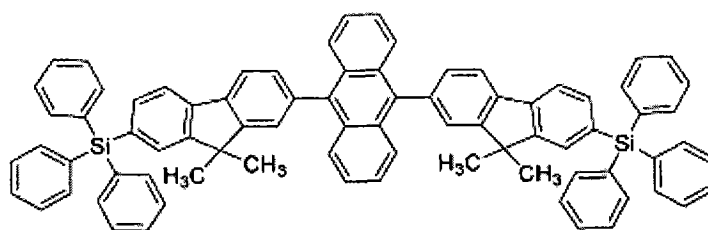
A、B、P 和 Q 独立地表示：化学键、或者没有取代基或具有一个或多个取代基的亚苯基、亚萘基、亚蒽基或亚芴基，所述取代基选自直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、(C₆-C₃₀) 芳基和卤素，前提是，A、B、P 和 Q 不能同时都为化学键；

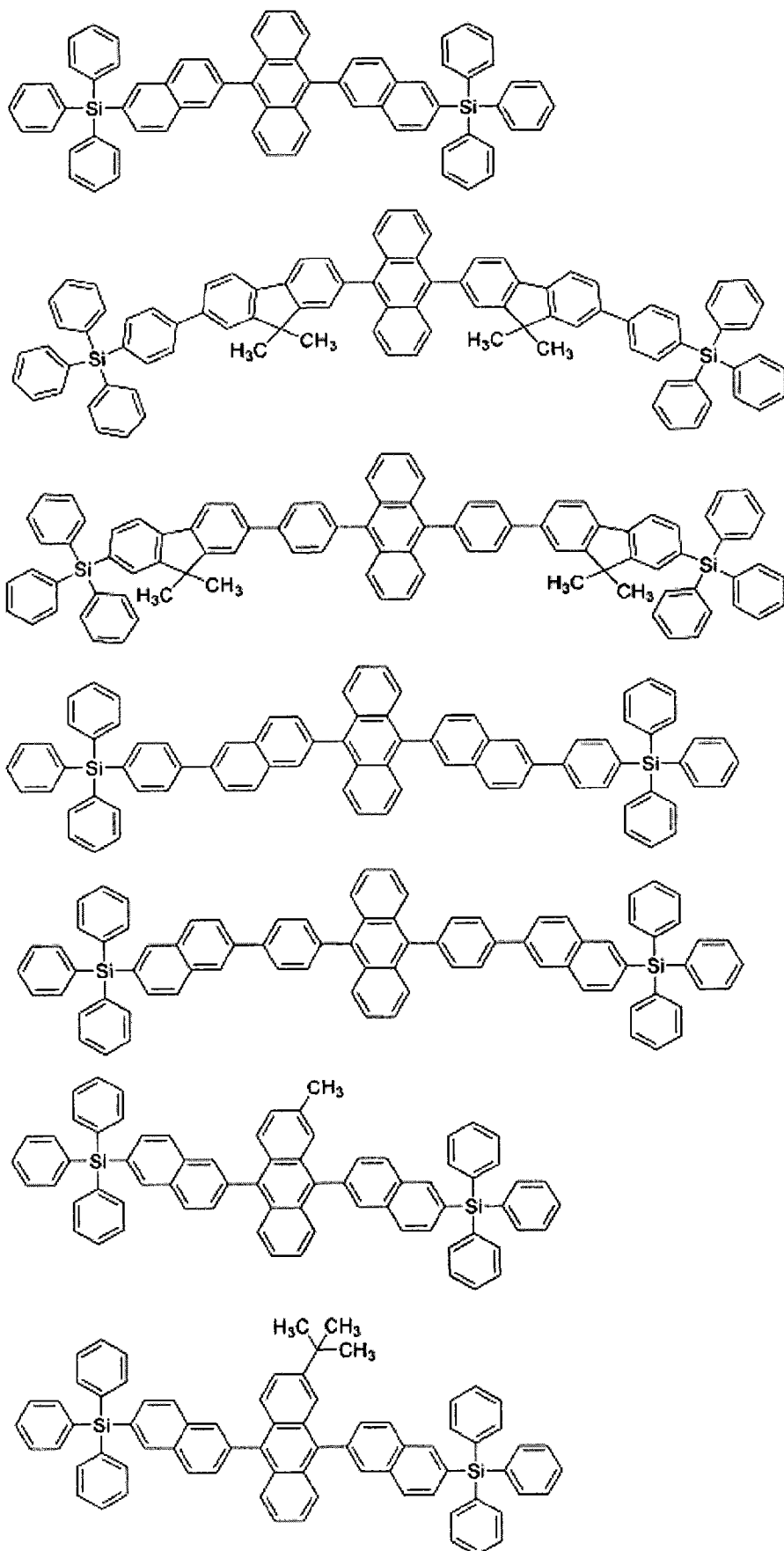
R₂、R₃ 和 R₄ 独立地表示直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、或 (C₆-C₃₀) 芳基；

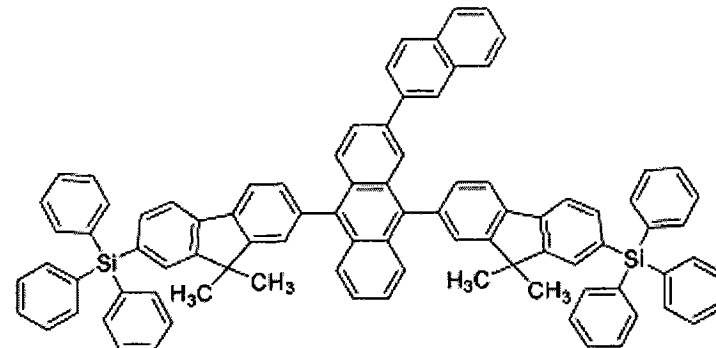
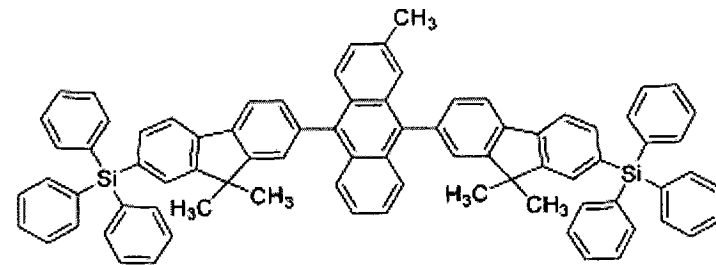
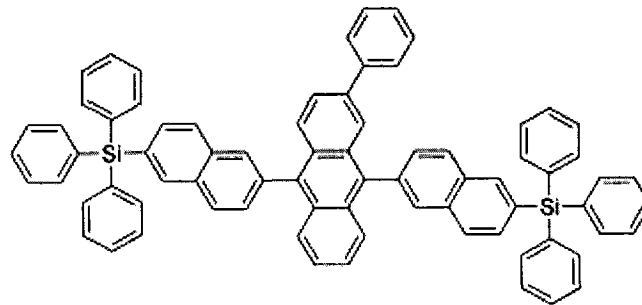
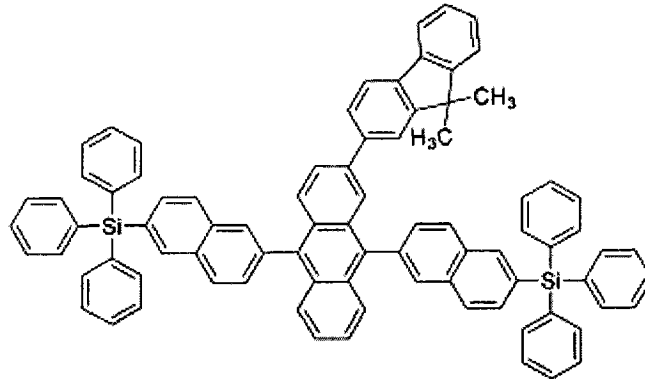
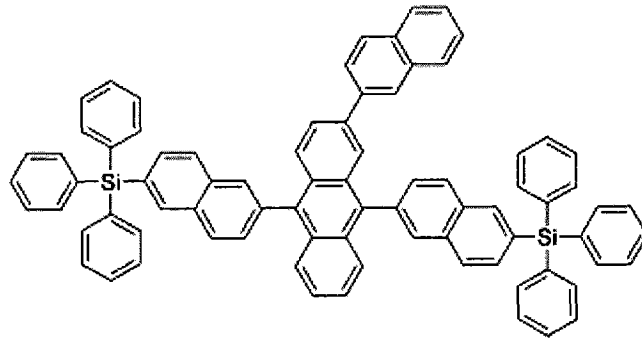
R₁₁ 至 R₁₈ 独立地表示氢、直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、或 (C₆-C₃₀) 芳基；和

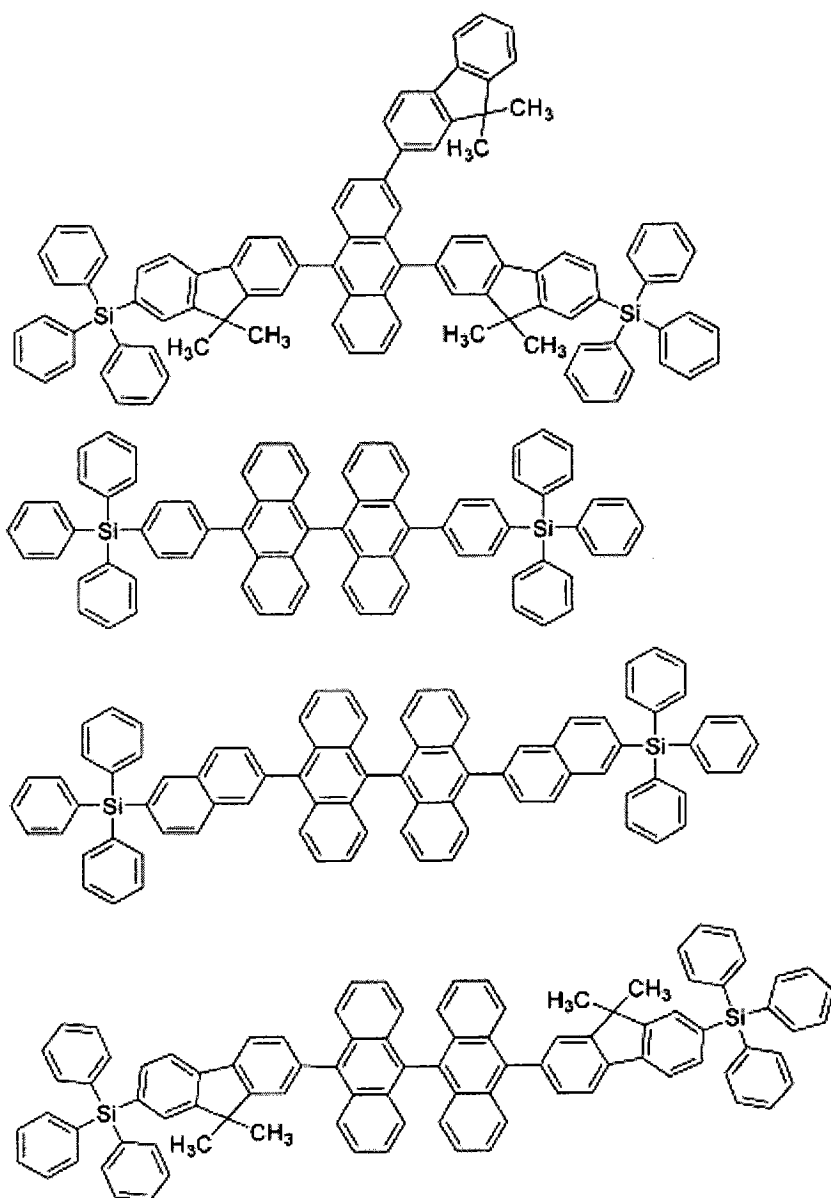
R₂₁、R₂₂ 和 R₂₃ 独立地表示直链或支链和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、或 (C₆-C₃₀) 芳基；所述芳基可进一步被直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、(C₁-C₃₀) 烷氧基、卤素、(C₃-C₁₂) 环烷基、苯基、萘基或蒽基取代。

10. 如权利要求 9 所述的有机电致发光化合物，其特征在于，所述化合物选自以下的化合物：









11. 一种有机发光二极管,该发光二极管在阴极和阳极之间包含权利要求 1-10 中任一项所述的有机电致发光化合物。

有机电致发光化合物和使用该化合物的有机发光二极管

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的有机电致发光化合物和包含该化合物的有机发光二极管。

背景技术

[0002] 随着现代社会进入信息导向的时代,在电子信息装置与人类之间发挥界面作用的显示器的重要性日益增强。作为新颖的平面显示技术,自 OLED 显示作为自发光器件的优异显示性能以来,已经在世界范围对 OLED 进行积极研究,并且因为其简单的器件机构而易于制造,使得能够制造超薄和超轻的显示器。

[0003] OLED 器件通常包括多个在由金属构成的阴极和阳极之间的有机化合物薄层。通过阴极和阳极注射的电子和空穴分别通过电子注入层和电子输运层,空穴注入层和空穴输运层运输到电致发光层,形成激子,所述激子降级至稳定态而发光。具体地,OLED 的性质很大程度上取决于所使用的有机电致发光化合物的性质。因此,已经积极地进行了性能提高的芯体有机材料的研究。

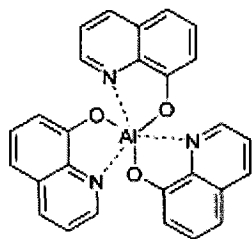
[0004] 所述芯体有机材料根据其功能可分类为电致发光材料、载流子注入和输运材料。电致发光材料可分类为主体材料和掺杂材料。通常,作为具有最优异 EL 性质的器件结构,已知包含使用主体-掺杂剂的掺杂体系的芯体有机薄膜层的结构。

[0005] 近年来,实际已使用小型显示器,因此开发高效率和长寿命的 OLED 成为一个迫切的课题。这是中等尺寸至大尺寸 OLED 板的实际使用领域中的一个重要里程碑。因此,迫切需要开发与常规芯体有机材料相比具有更优异性质的芯体有机材料。从这一点来看,主体材料、载流子注射和输运材料的开发是需要解决的重要课题之一。

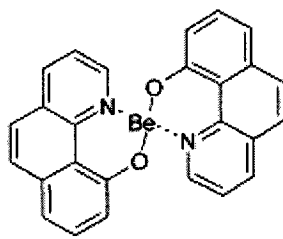
[0006] 对作为固态溶剂的主体材料和用于 OLED 中载流子注入或输运的能量递送剂或材料的合乎需要的性质是高纯度和能够真空气相沉积的适当分子量。此外,材料应能保证具有高玻璃化转变温度和高的热分解温度的热稳定性,应具有用于长寿命产品的高电化学稳定性,并容易形成无定形薄层。特别是,材料与其他相邻层的材料具有良好的粘合性以及中间层不易迁移是非常重要的。

[0007] 常规电子输运材料的代表性例子包括:铝络合物如三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq),柯达(Kodak)于1987年公开多层薄膜 OLED 之前已经使用该络合物;以及铍络合物如二(10-羟基苯并-[h]喹啉酚根)合铍(Bebq),在二十世纪九十年代中期,在日本[T. Sato et al., J. Mater. Chem. 10(2000)1151]报道了该络合物。虽然自2002年以来已实际使用 OLED,但是,出现了一些对这类材料的限制。之后,研究了许多高性能的电子输运材料,并报道它们接近实际使用。

[0008]



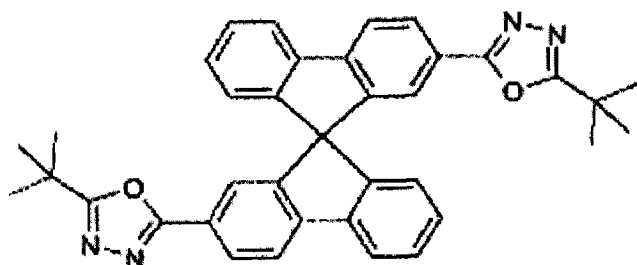
Alq



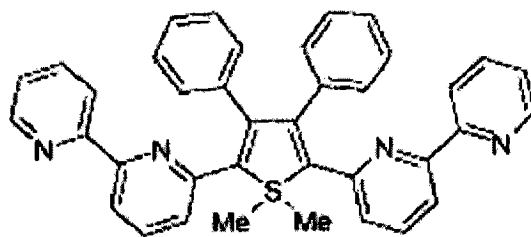
Beba

[0009] 同时,到目前为止还报道良好特性的非金属络合物的电子输运材料,包括:螺-PBD[N. Jahansson 等, Adv. Mater. 10(1998)1136], PyPySPyPy[M. Uchida 等, Chem. Mater. 13(2001)2680] 和柯达的 TPBI[Y. -T. Tao 等, Appl. Phys. Lett. 77(2000)1575]。但是,仍然存在对电致发光性质和寿命方面进行改进的各种需求。

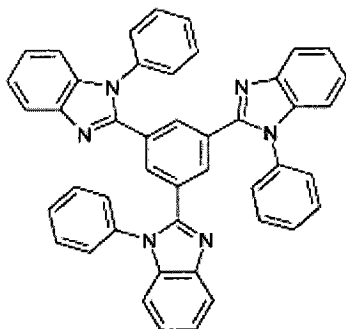
[0010]



螺-PBO



PyPySPyPy



TPBI

[0011] 特别值得注意的是,常规电子输运材料与报道的材料相比操作电压仅有很小的改进,或者显示存在器件操作寿命很大下降的问题。此外,材料显示各种不利影响,例如器件对各种颜色的寿命的偏差以及热稳定性劣化。迄今,这些不利影响妨碍了实现如合理的功率消耗和增大亮度的目标,这些一直是制造大尺寸 OLED 板时存在的问题。

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 本发明的目的是解决上述问题,并提供有机电致发光化合物,与常规电子输运材料相比,该化合物具有改进的电致发光性质,优良的器件功率效率性质和操作寿命。本发明的另一个目的是提供包含所述有机电致发光化合物的有机发光二极管。

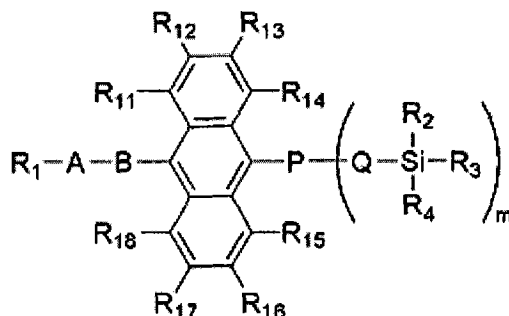
[0014] 技术解决方案

[0015] 本发明涉及由化学式 (1) 表示的有机电致发光化合物和包含该化合物的有机发光二极管。因为本发明的有机电致发光化合物具有优良的电致发光性质、器件功率效率和

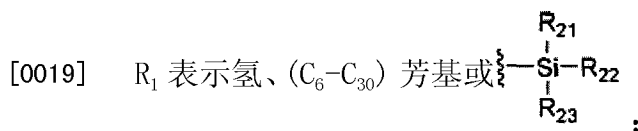
寿命性质,因此可以制造具有优良操作寿命的 OLED。

[0016] [化学式 1]

[0017]



[0018] 其中, A、B、P 和 Q 独立地表示:化学键,或者没有取代基或有一个或多个的取代基的 (C₆-C₃₀) 亚芳基,所述取代基选自没有卤素取代基或具有卤素取代基的直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基, (C₆-C₃₀) 芳基和卤素;



[0020] R₂、R₃ 和 R₄ 独立地表示直链或支链和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基或 (C₆-C₃₀) 芳基;

[0021] R₁₁ 至 R₁₈ 独立地表示氢,或者直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基或 (C₆-C₃₀) 芳基;

[0022] R₂₁、R₂₂ 和 R₂₃ 独立地表示直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基或 (C₆-C₃₀) 芳基;和

[0023] m 是 1 或 2 的整数;

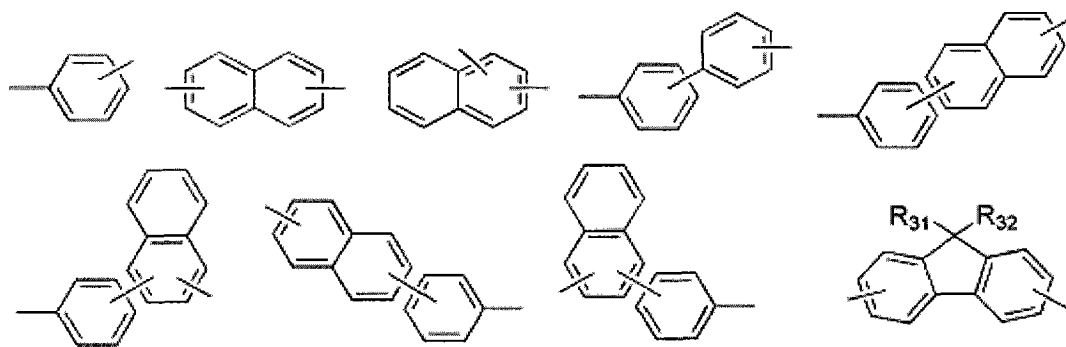
[0024] 前提是, A、B、P 和 Q 不能同时都为化学键;如果 -A-B- 和 -P-Q- 都是亚苯基,则 R₁ 必须表示氢;不包括 -A-B- 和 -P-Q- 都是螺二亚苧基 (spirobifluorenylene), 亚芳基或芳基可进一步被以下基团取代:直链或支链的和饱和或不饱和的 (C₁-C₃₀) 烷基、(C₁-C₃₀) 烷氧基、卤素、(C₃-C₁₂) 环烷基、苯基、萘基或蒽基。

[0025] 在化学式 (1) 中, R₁ 表示氢、苯基、萘基、蒽基、联苯基、菲基、并四苯基、苧基、9,9-二甲基-苧-2-基、芘基、苯蒽基 (phenylenyl)、荧蒽基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或苯基二甲基甲硅烷基;R₂、R₃ 和 R₄ 独立地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、萘基、蒽基或苧基;R₁₁ 至 R₁₈ 独立地选自:氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、萘基、蒽基和苧基。

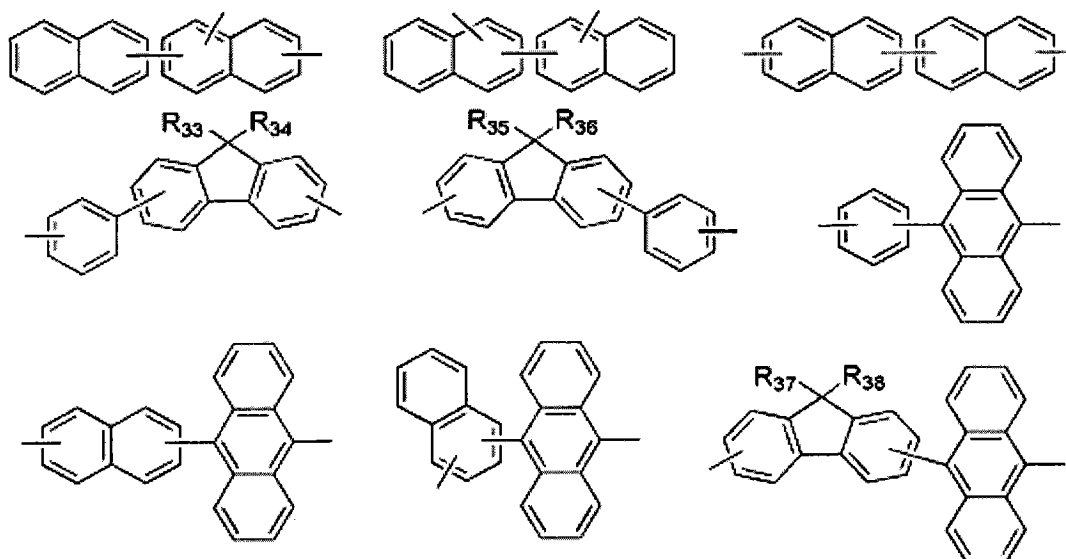
[0026] 在本发明的化学式中,如果 A 或 B 不包含任何元素而只是与 R₁ 或蒽连接,或者 P 或 Q 不包含任何元素而只是与 Si 或蒽连接,则称之为“化学键”;但是 A、B、P 和 Q 不能同时都为化学键。如果 -A-B- 和 -P-Q- 都是亚苯基, R₁ 必须表示氢;不包括 -A-B- 和 -P-Q- 都是螺二亚苧基。

[0027] 在由化学式 (1) 表示的有机电致发光化合物中, -A-B- 选自以下结构:

[0028]



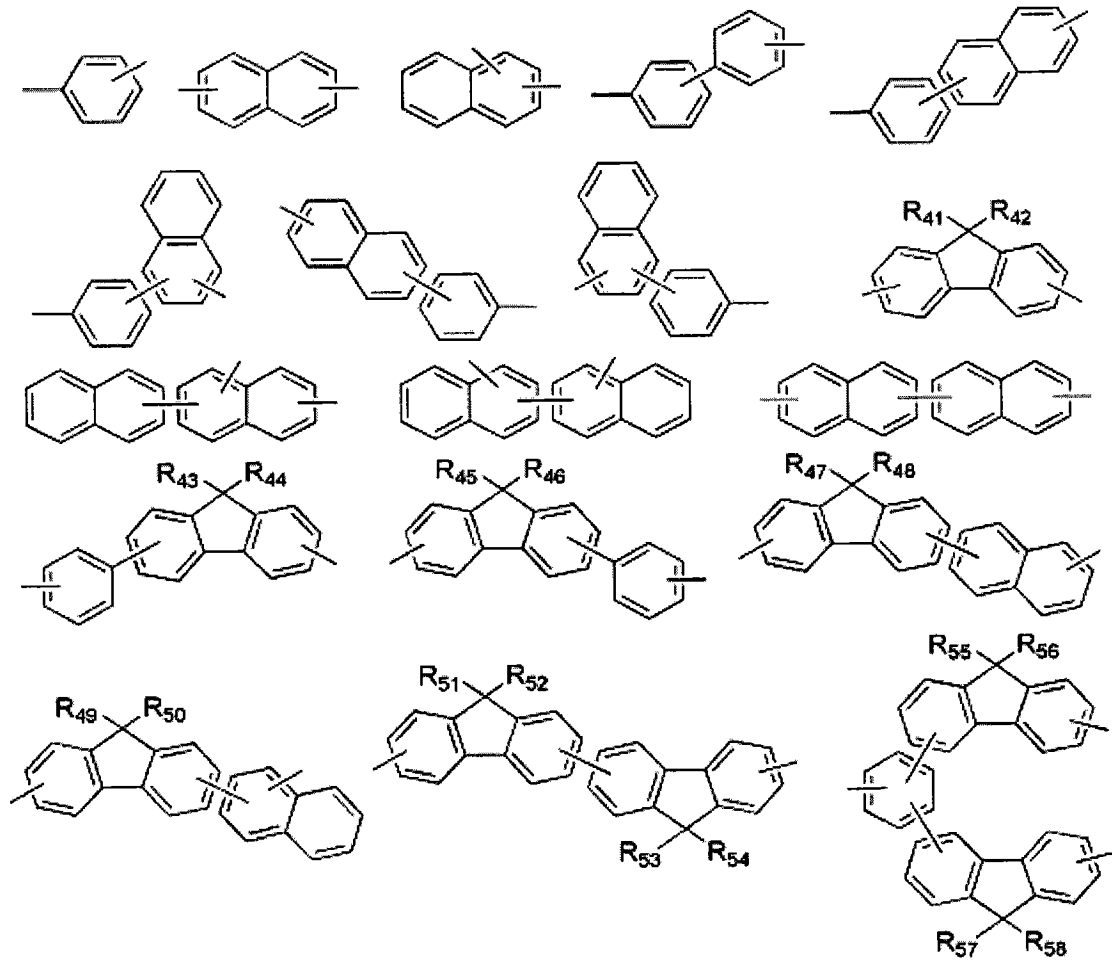
[0029]



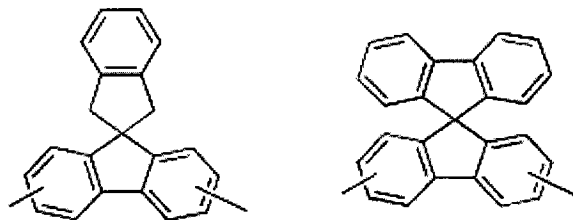
[0030] 其中, R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 和 R_{38} 独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、十二烷基、十六烷基、苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基或芴基。

[0031] 在由化学式 (1) 表示的有机电致发光化合物中, -P-Q- 选自以下结构:

[0032]



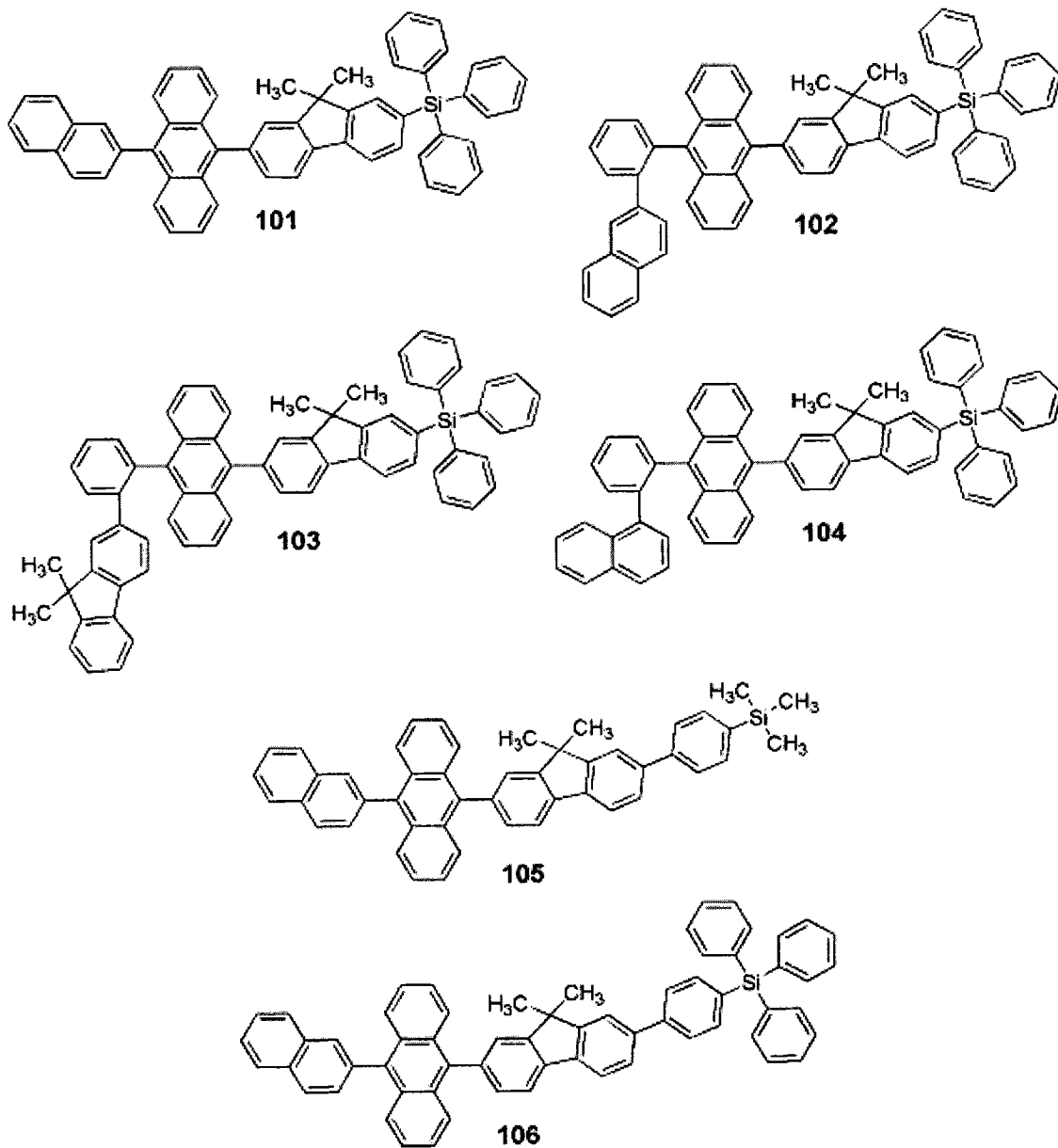
[0033]



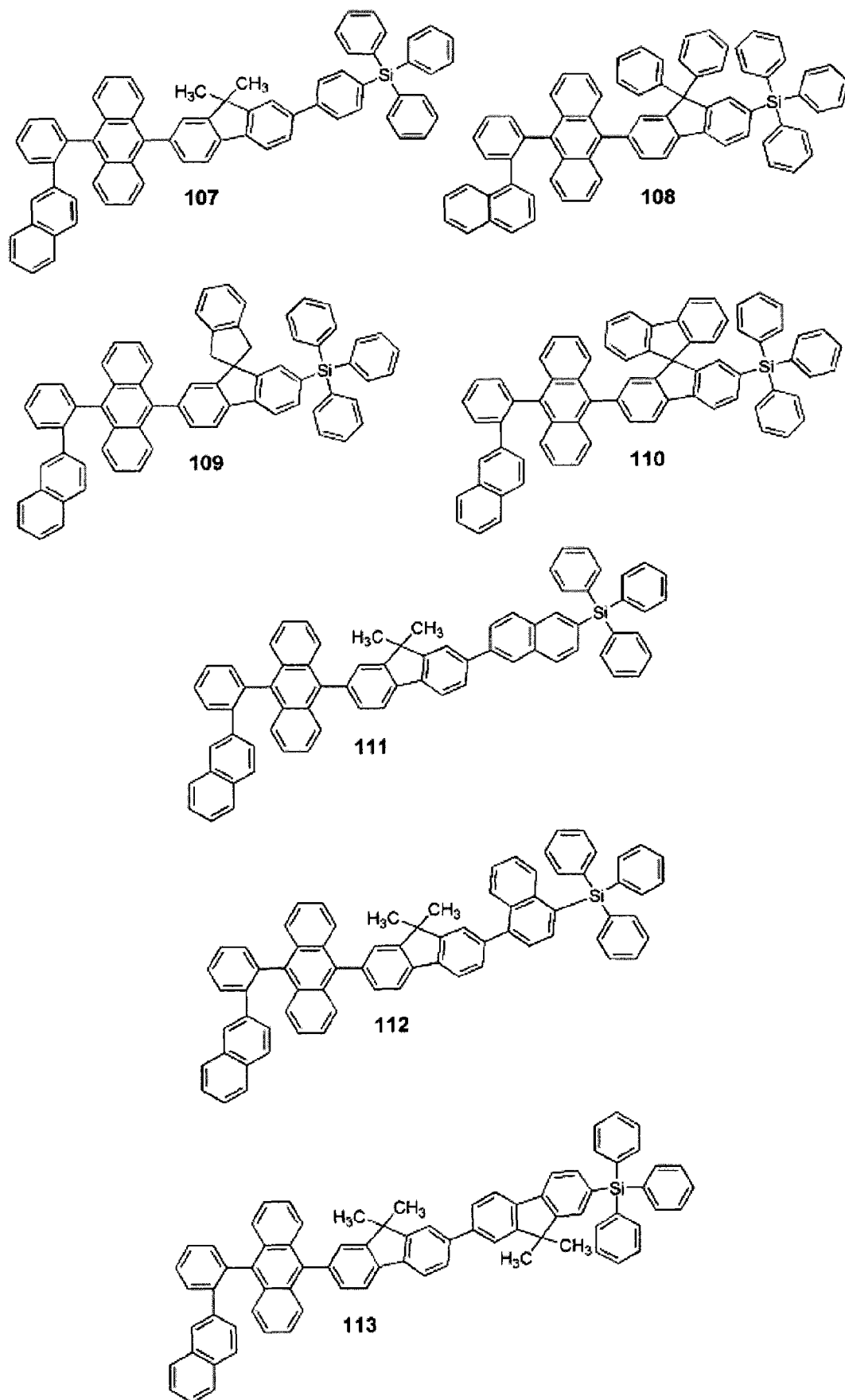
[0034] 其中, R_{41} 至 R_{58} 独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、十二烷基、十六烷基、苯基、甲苯基、联苯基、苜基、萘基、蒽基或芴基。

[0035] 本发明的有机电致发光化合物具体例子有以下化合物,但不限于这些化合物。

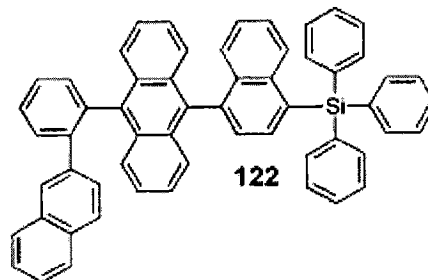
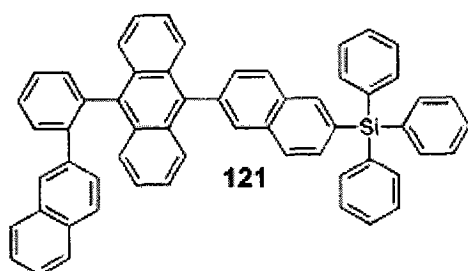
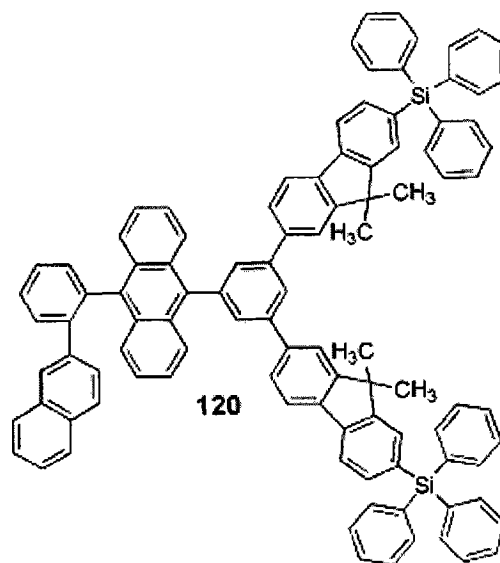
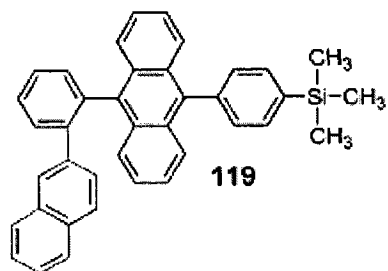
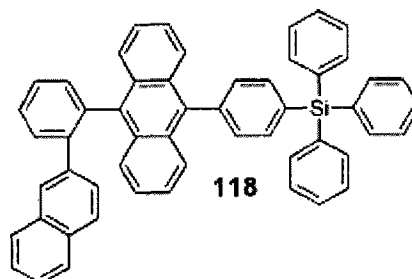
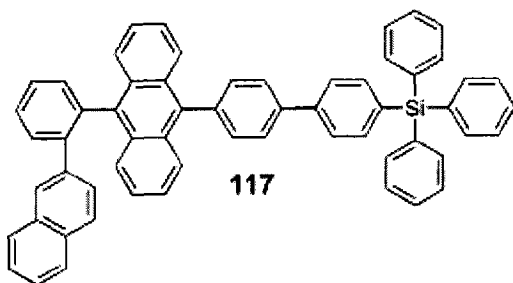
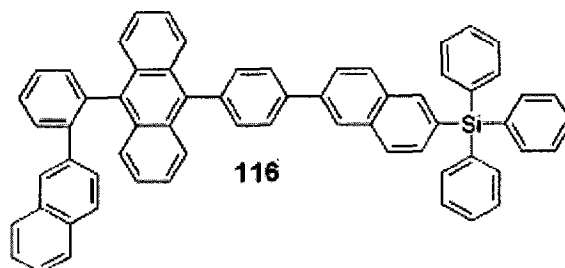
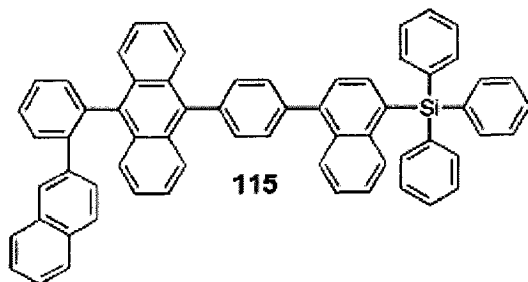
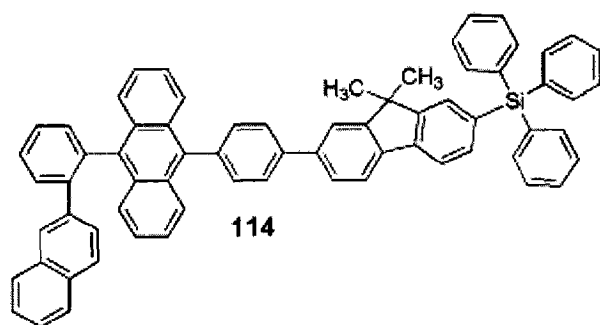
[0036]



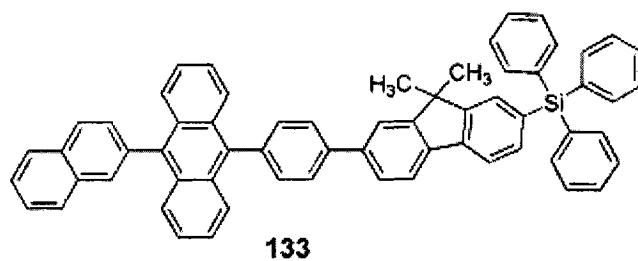
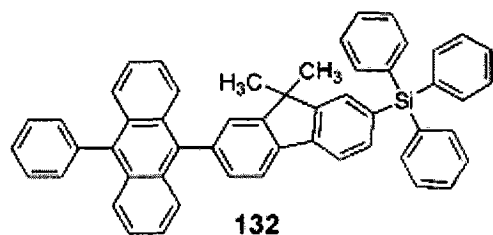
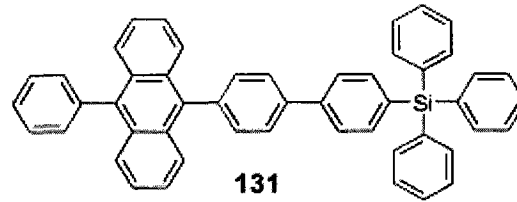
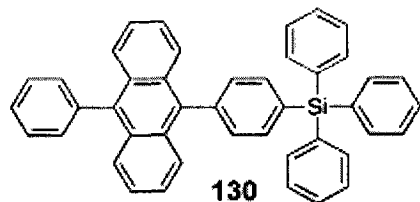
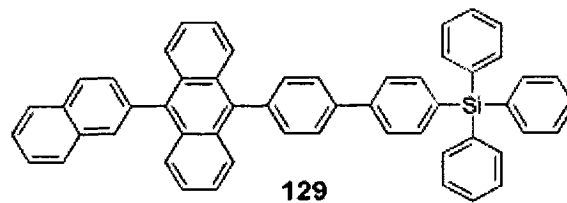
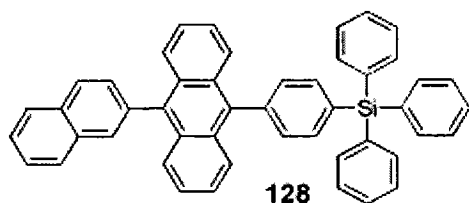
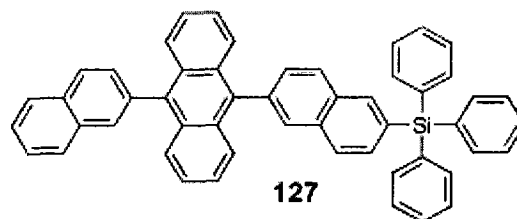
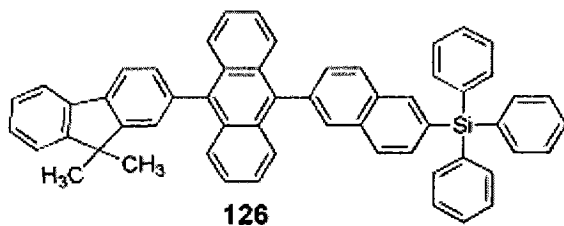
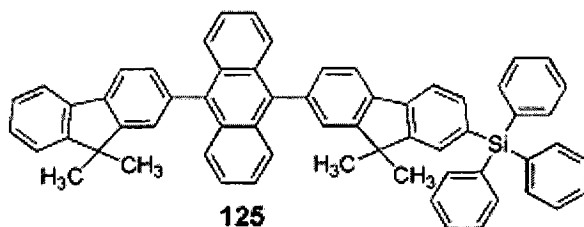
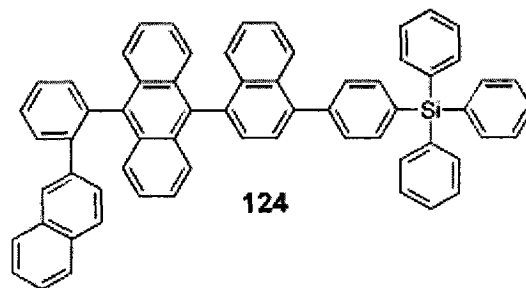
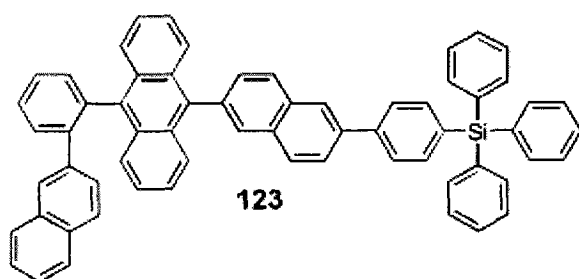
[0037]



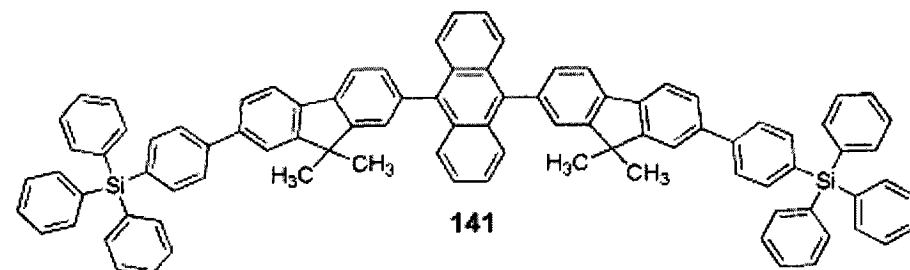
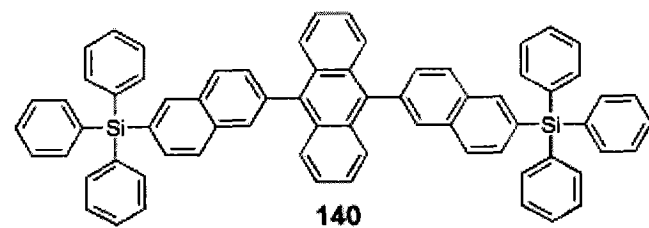
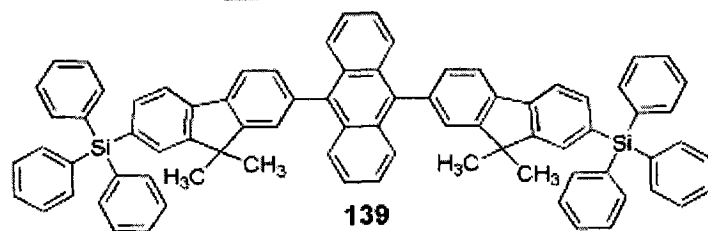
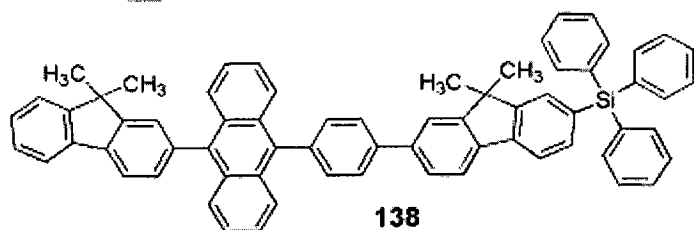
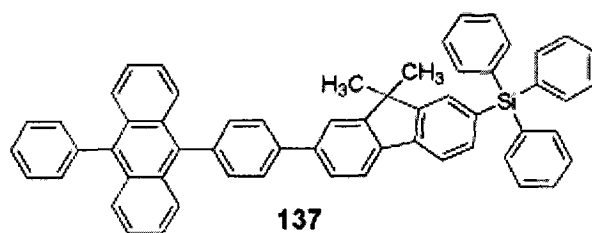
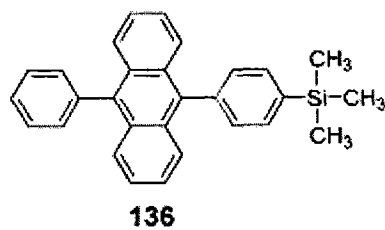
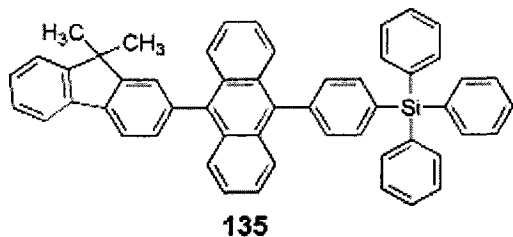
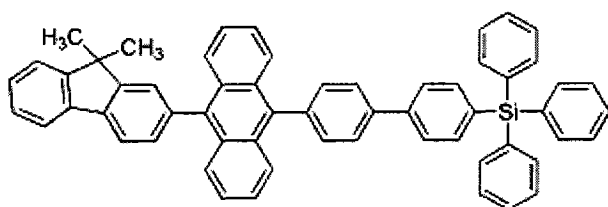
[0038]



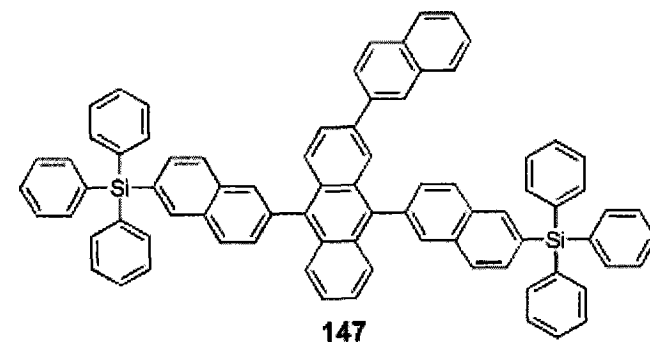
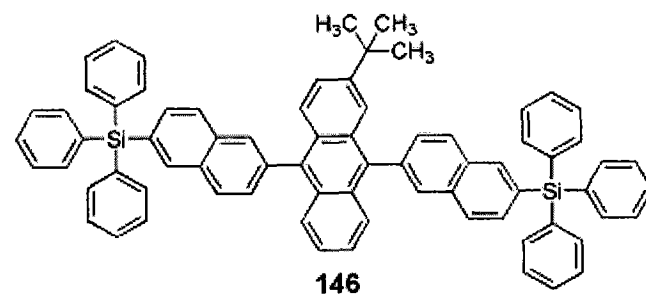
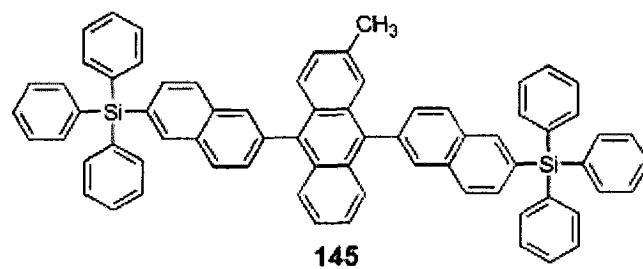
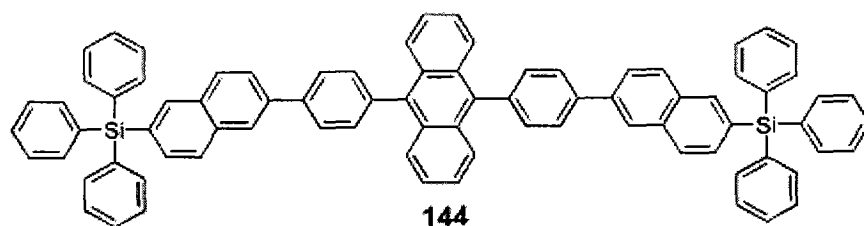
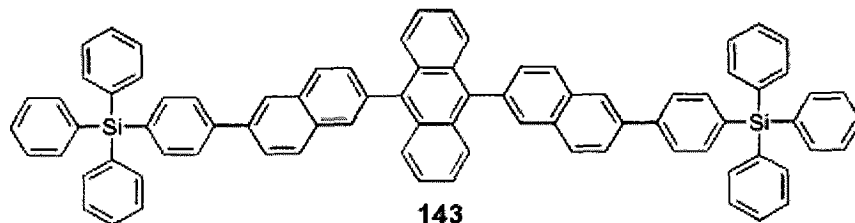
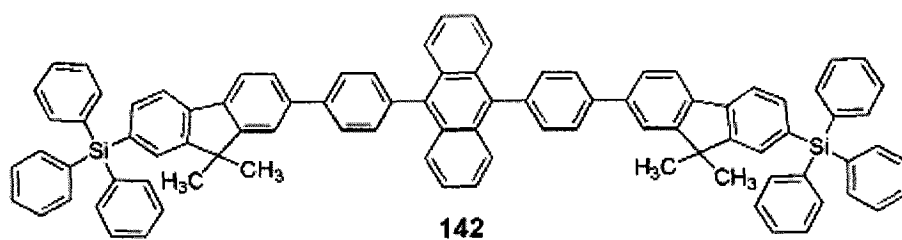
[0039]



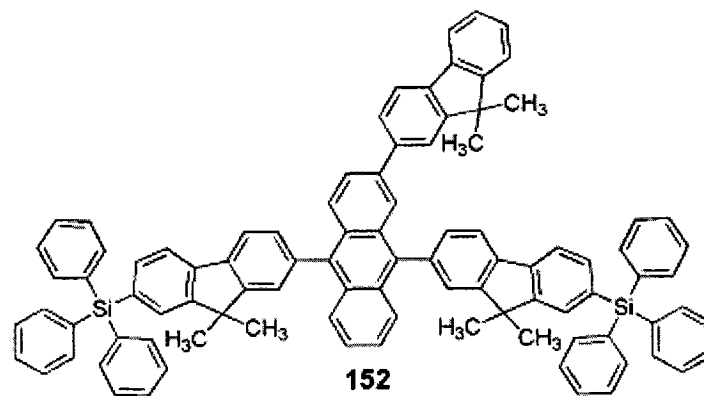
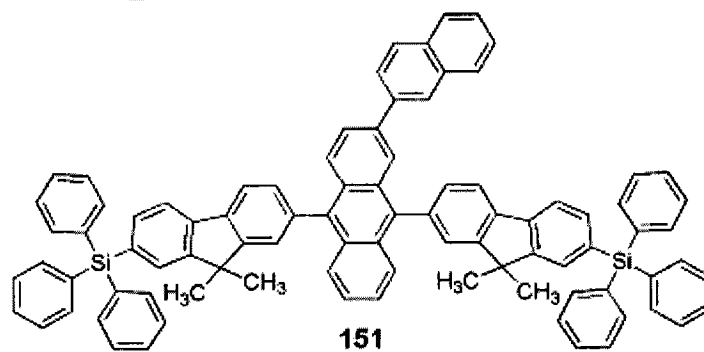
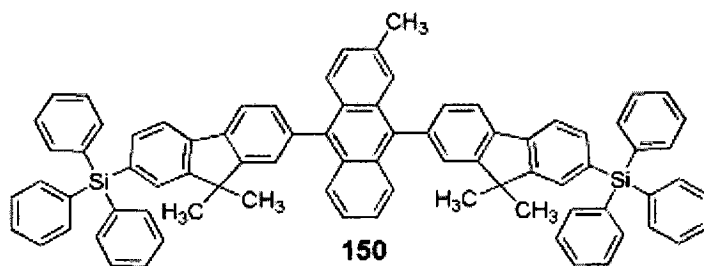
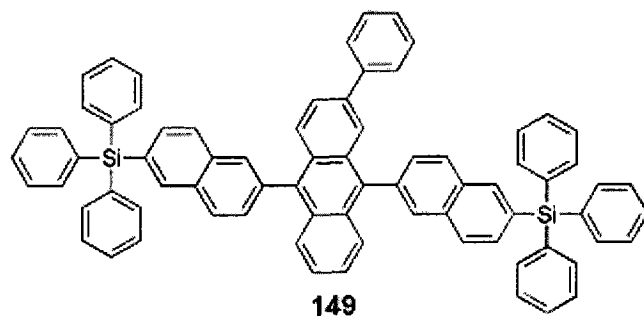
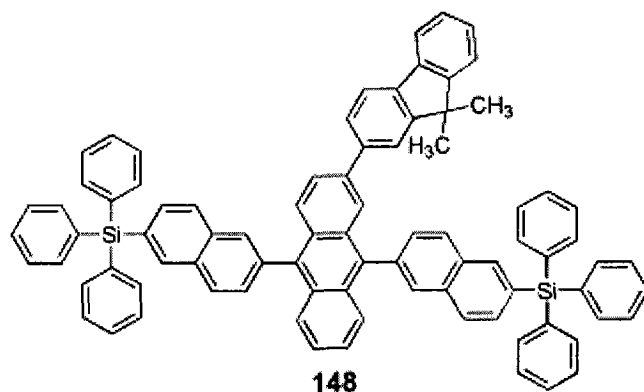
[0040]



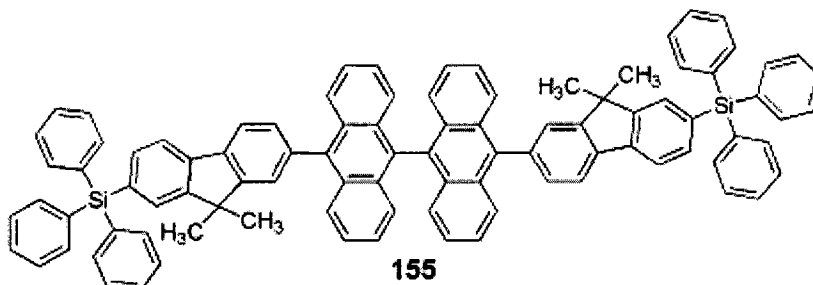
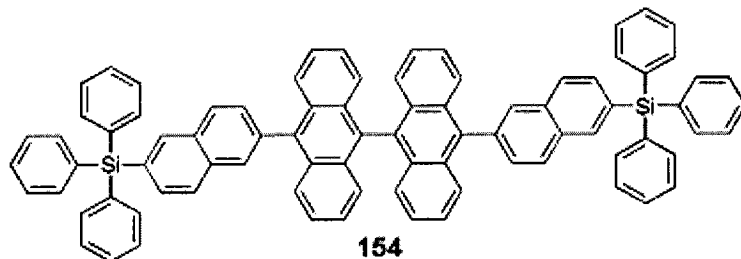
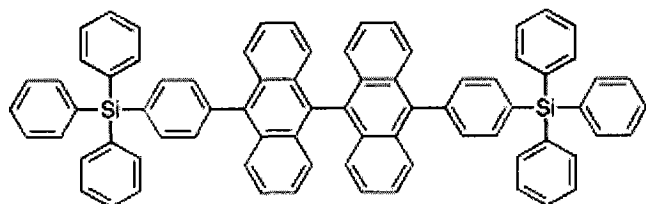
[0041]



[0042]



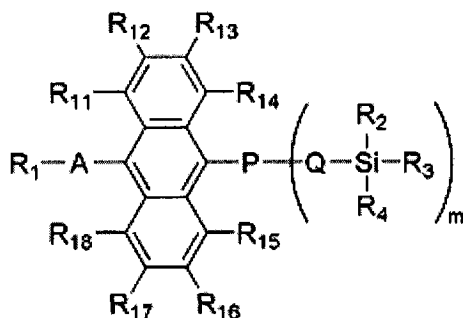
[0043]



[0044] 此外,本发明涉及由化学式(2)表示的有机电致发光化合物:

[0045] [化学式 2]

[0046]



[0047] 其中, A 表示没有取代基或具有直链或支链的和饱和或不饱和 (C_1-C_{30}) 烷基取代基的亚苯基、亚萘基或亚芴基;

[0048] P 和 Q 独立地表示:化学键,或者没有取代基或具有一个或多个取代基的 (C_6-C_{30}) 亚芳基,所述取代基选自没有卤素取代基或具有卤素取代基的直链或支链的和饱和或不饱和的 (C_1-C_{30}) 烷基, (C_6-C_{30}) 芳基和卤素;

[0049] R_1 表示氢、苯基、萘基、蒽基、联苯基、菲基、并四苯基、芴基或 9,9-二甲基-芴-2-基;

[0050] R_2 、 R_3 和 R_4 独立地表示:直链或支链的和饱和或不饱和的 (C_1-C_{30}) 烷基或 (C_6-C_{30}) 芳基;

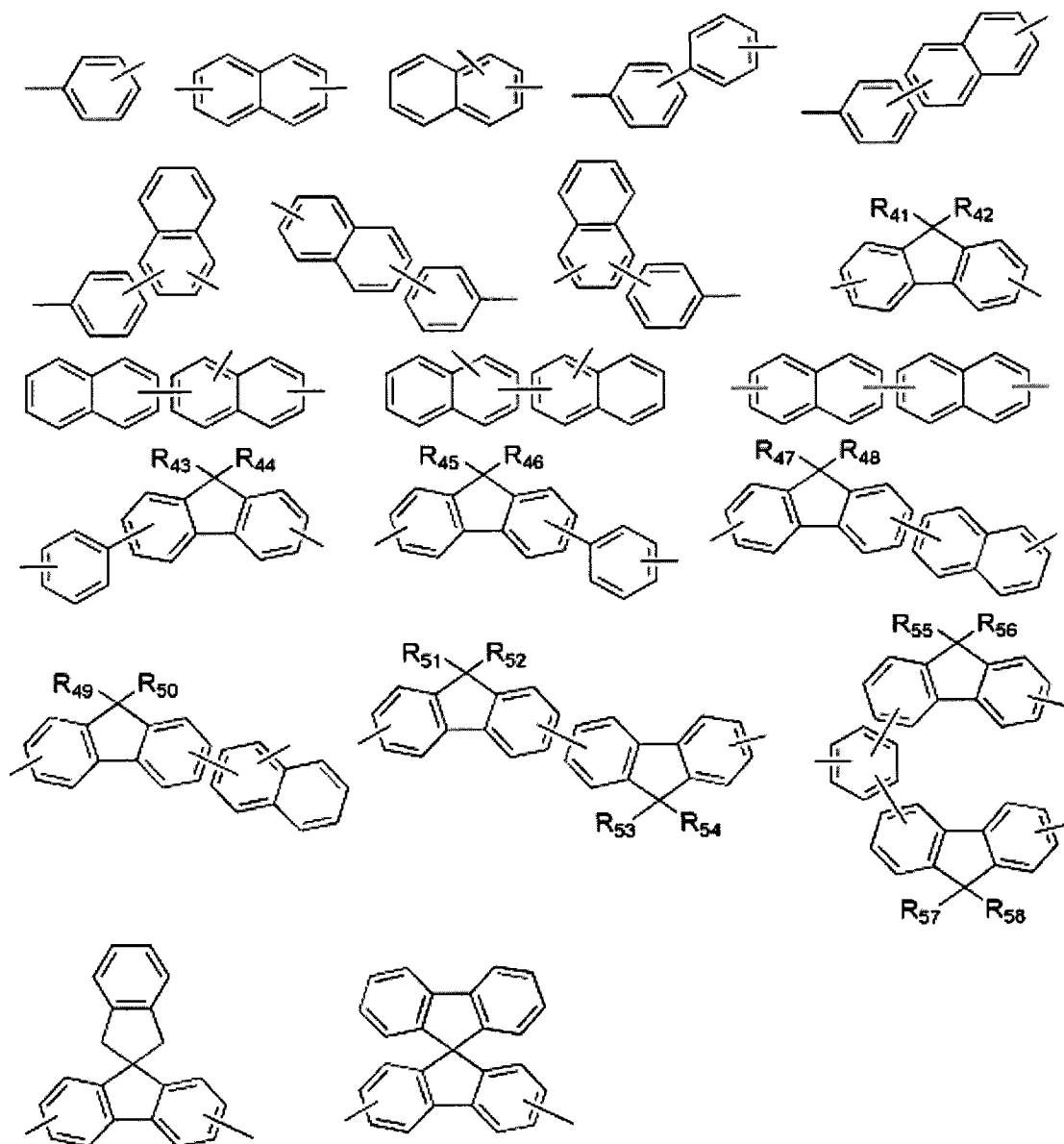
[0051] R_{11} 至 R_{18} 独立地表示氢、或者直链或支链的和饱和或不饱和的 (C_1-C_{30}) 烷基、或 (C_6-C_{30}) 芳基;

[0052] m 是 1 或 2 的整数;和

[0053] 所述亚芳基或芳基可以进一步被直链或支链的和饱和或不饱和的 (C_1-C_{30}) 烷基、(C_1-C_{30}) 烷氧基、卤素、(C_3-C_{12}) 环烷基、苯基、萘基或蒽基取代。

[0054] 在由化学式 (2) 表示的有机电致发光化合物中, -P-Q- 选自以下结构:

[0055]

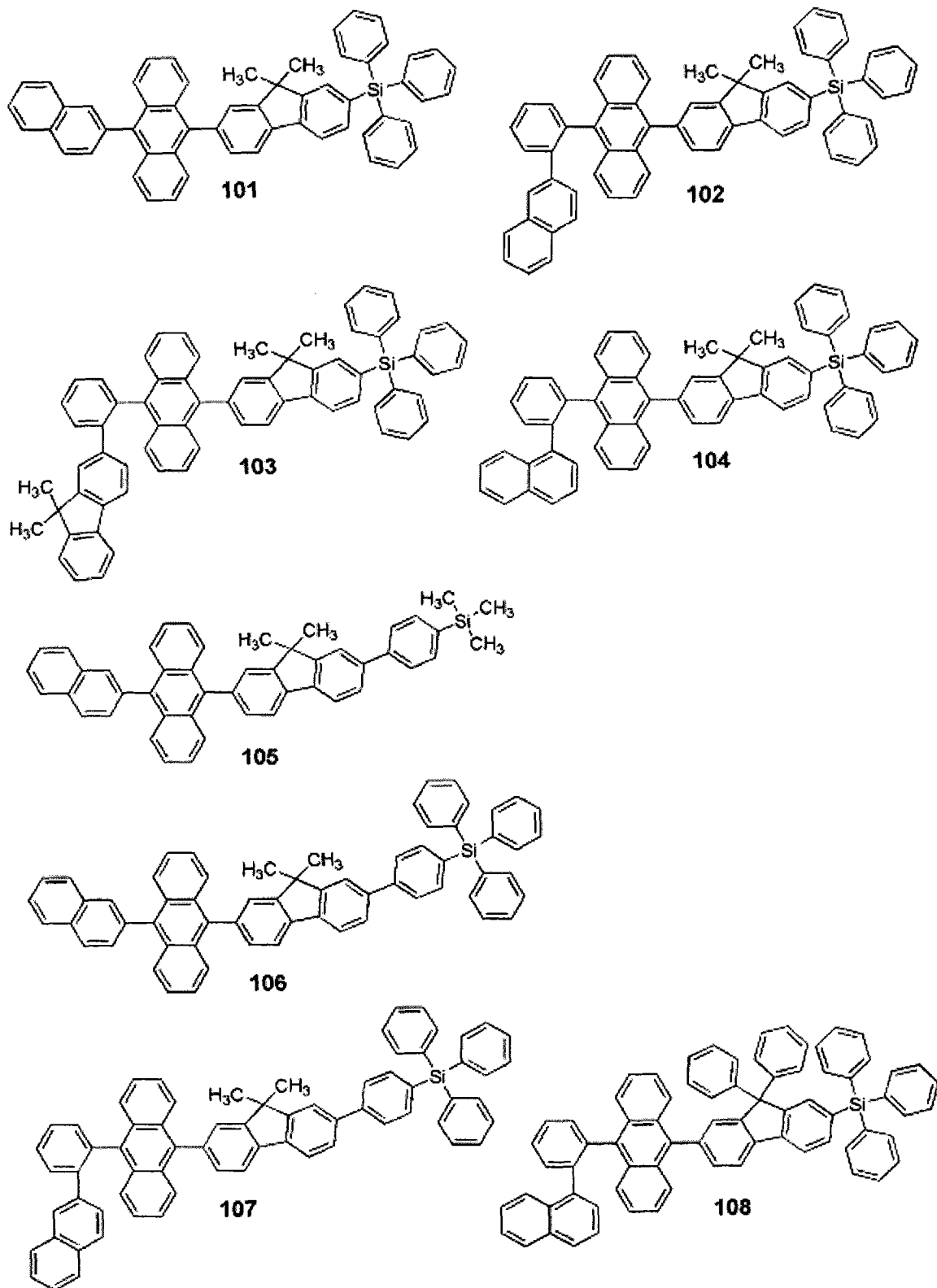


[0056] 其中, R_{41} 至 R_{58} 独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、十二烷基、十六烷基、苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基或苈基。

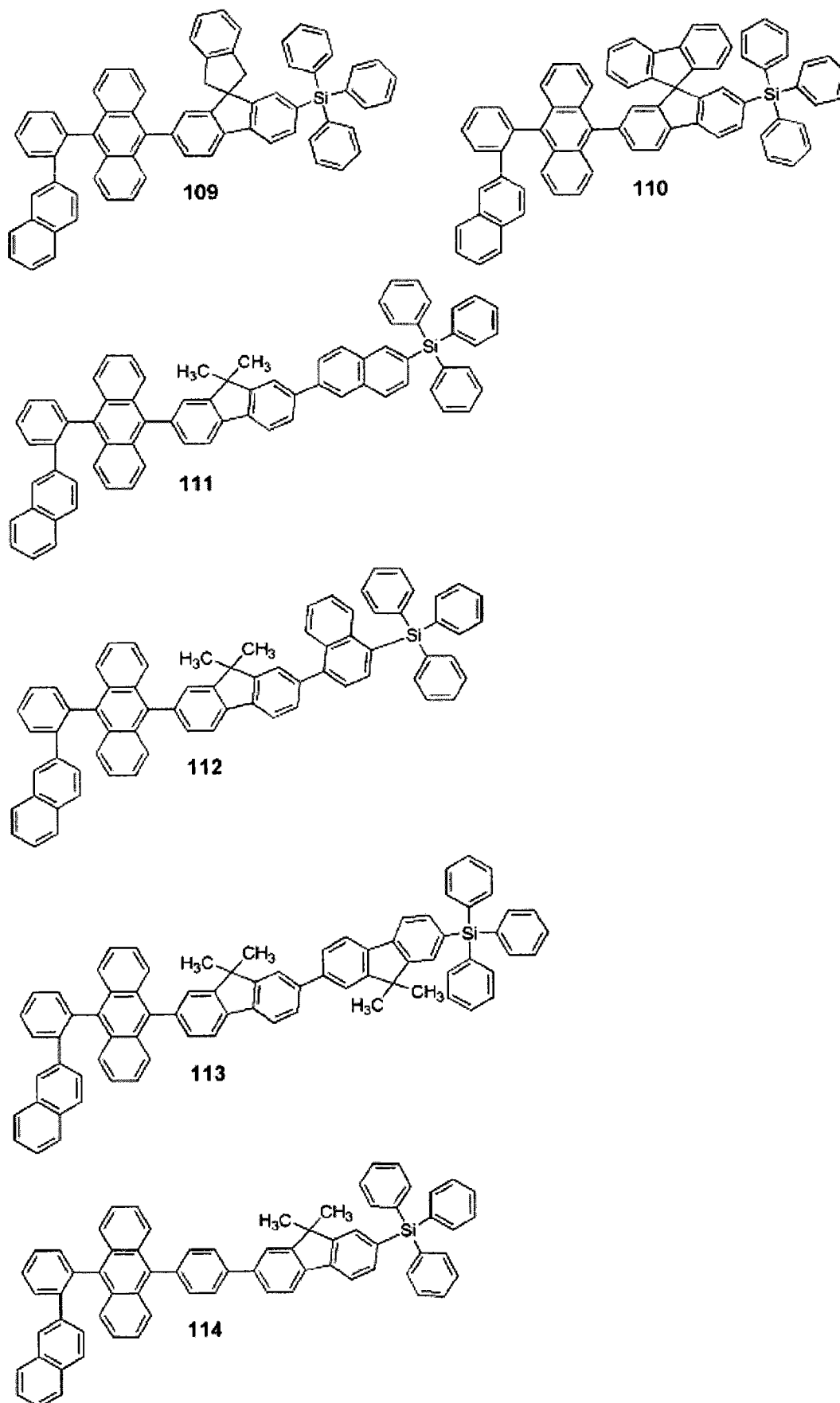
[0057] 在化学式 (2) 中, R_2 、 R_3 和 R_4 独立地表示: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、萘基、蒽基或苈基; R_{11} 至 R_{18} 独立地选自: 氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、萘基、蒽基和苈基。

[0058] 根据本发明由化学式 (2) 表示的有机电致发光化合物的具体例子有以下化合物, 但是不限于这些化合物。

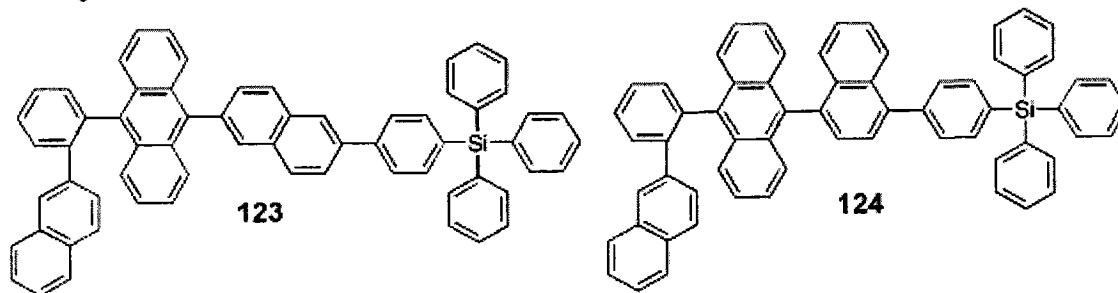
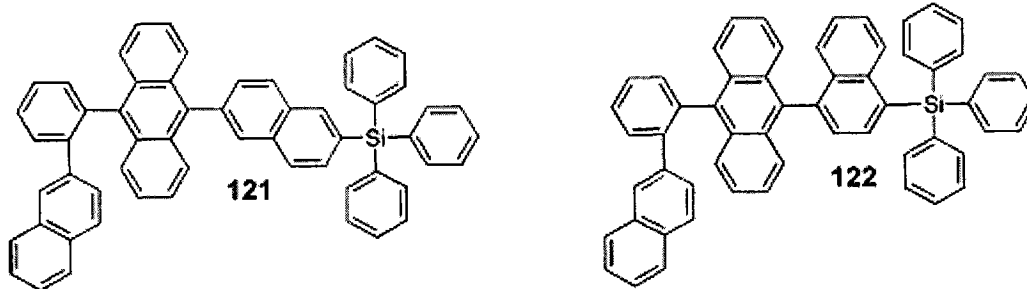
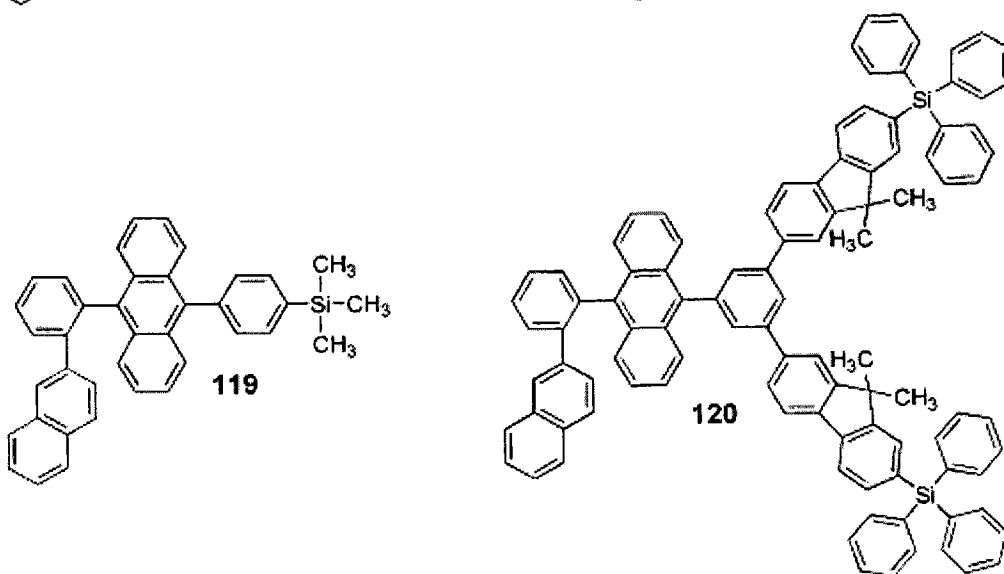
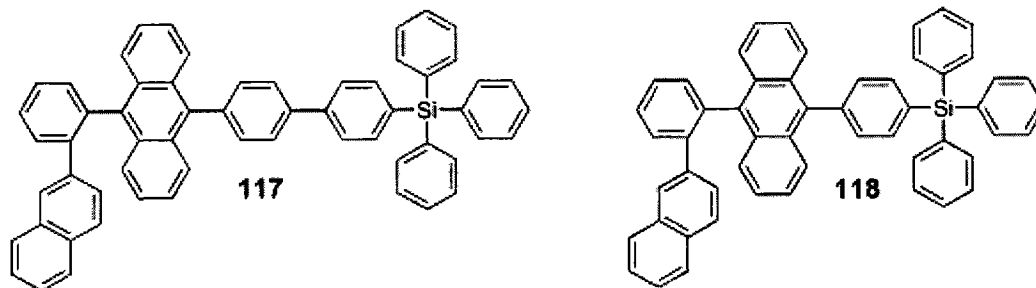
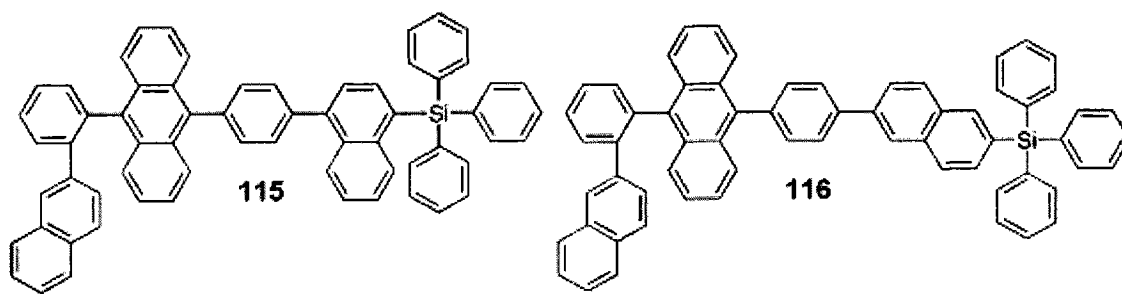
[0059]



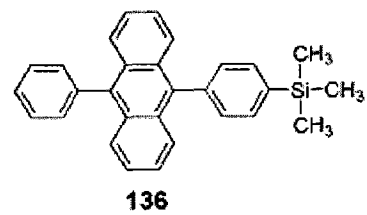
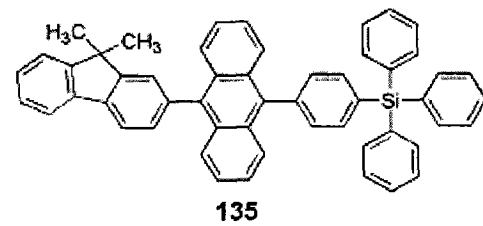
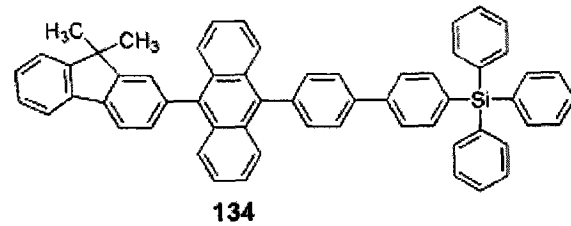
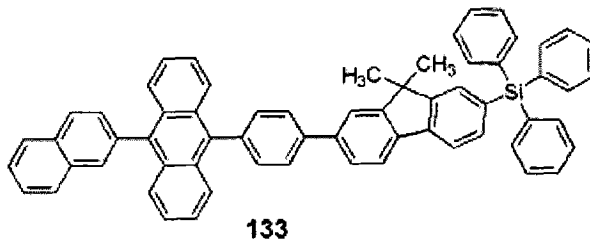
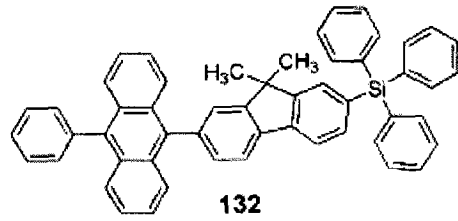
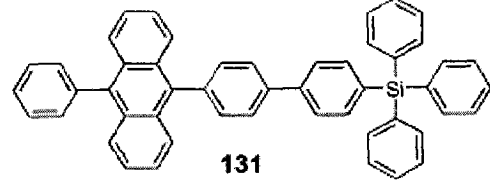
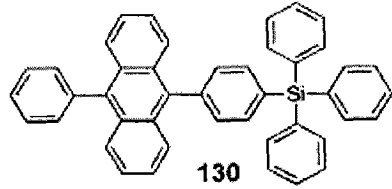
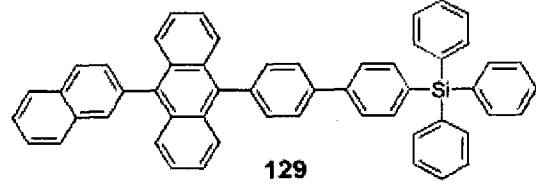
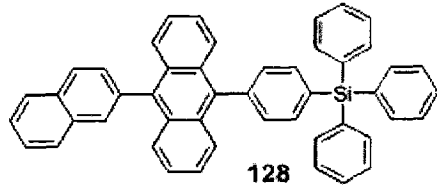
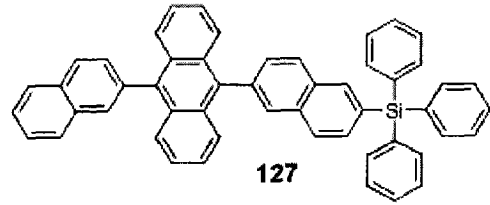
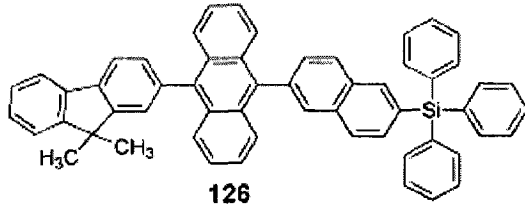
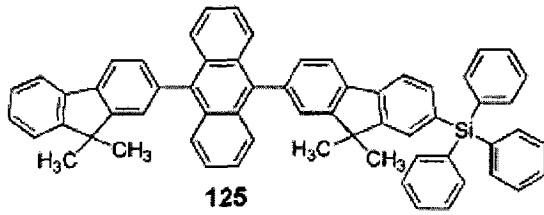
[0060]



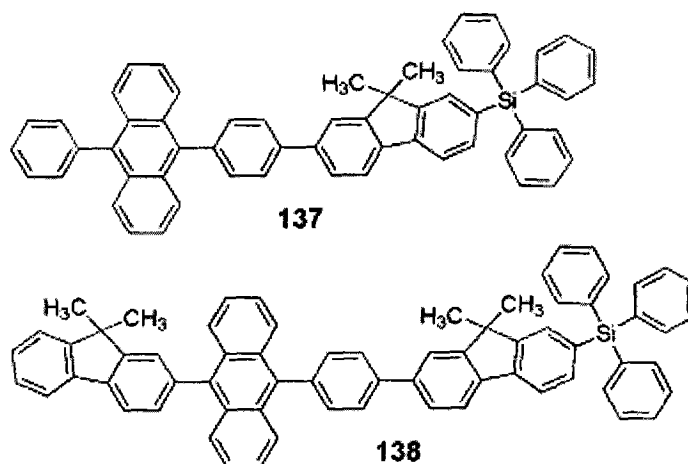
[0061]



[0062]



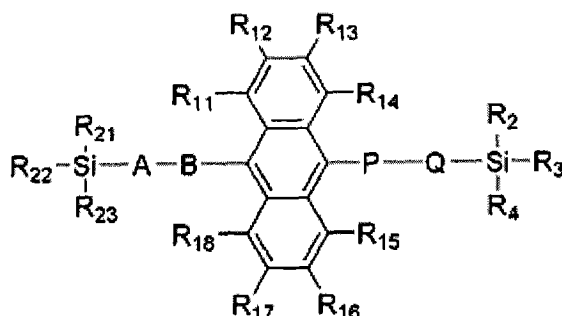
[0063]



[0064] 此外,本发明涉及由化学式(3)表示的有机电致发光化合物:

[0065] [化学式 3]

[0066]



[0067] 其中,

[0068] A、B、P 和 Q 独立地表示:化学键、或者没有取代基或具有一个或多个取代基的亚苯基、亚萘基、亚蒽基或亚芴基,所述取代基选自直链或支链的和饱和或不饱和的(C₁-C₃₀)烷基、(C₆-C₃₀)芳基和卤素,前提是,A、B、P 和 Q 不能同时都为化学键;

[0069] R₂、R₃ 和 R₄ 独立地表示直链或支链的和饱和或不饱和的(C₁-C₃₀)烷基或(C₆-C₃₀)芳基;

[0070] R₁₁ 至 R₁₈ 独立地表示氢、或直链或支链的和饱和或不饱和的(C₁-C₃₀)烷基或(C₆-C₃₀)芳基;

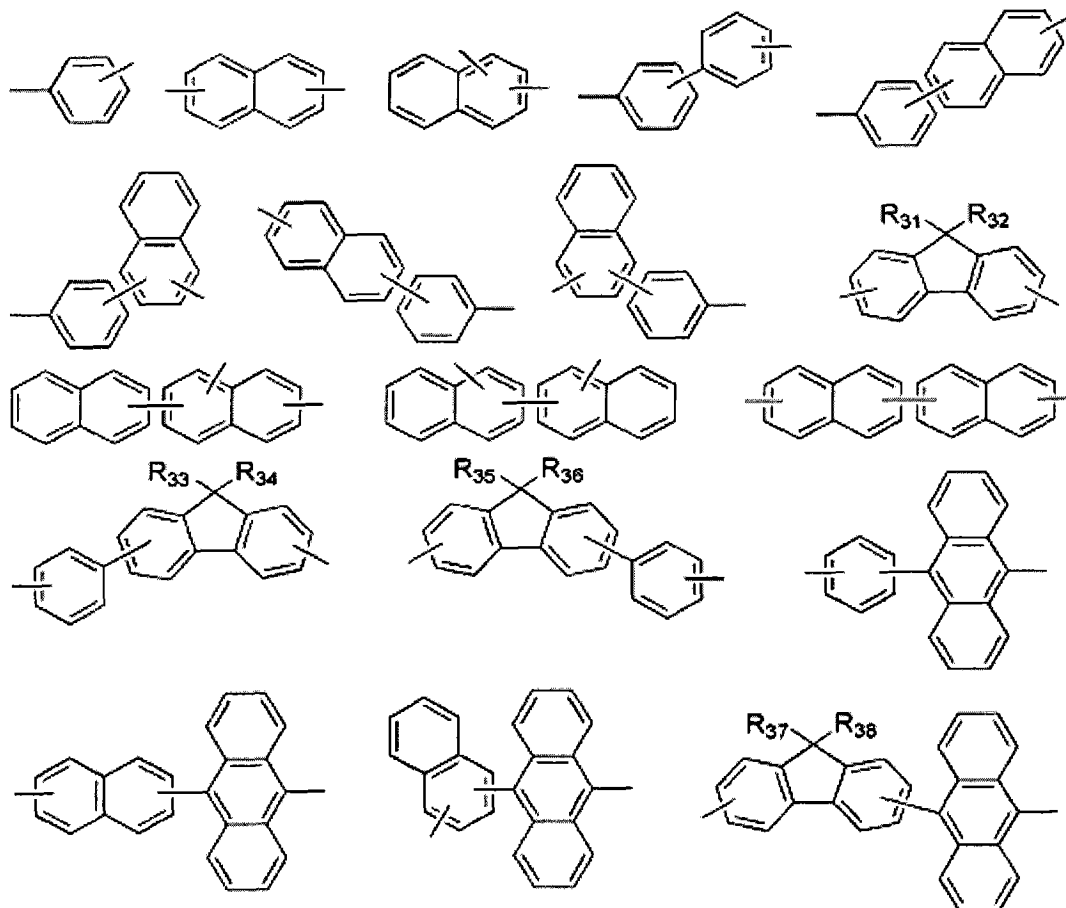
[0071] R₂₁、R₂₂ 和 R₂₃ 独立地表示直链或支链和饱和或不饱和的(C₁-C₃₀)烷基或(C₆-C₃₀)芳基;和

[0072] 所述芳基可进一步被直链或支链的和饱和或不饱和的(C₁-C₃₀)烷基、(C₁-C₃₀)烷氧基、卤素、(C₃-C₁₂)环烷基、苯基、萘基或蒽基取代。

[0073] 在化学式(3)中,R₂、R₃ 和 R₄ 独立地表示:甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、萘基、蒽基或芴基;R₁₁ 至 R₁₈ 独立地表示氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、萘基、蒽基或芴基;R₂₁、R₂₂ 和 R₂₃ 独立地选自:甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、萘基、蒽基和芴基。

[0074] 在由化学式(3)表示的有机电致发光化合物中,-A-B-选自以下结构:

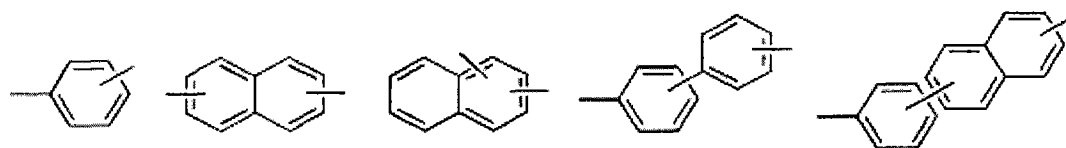
[0075]



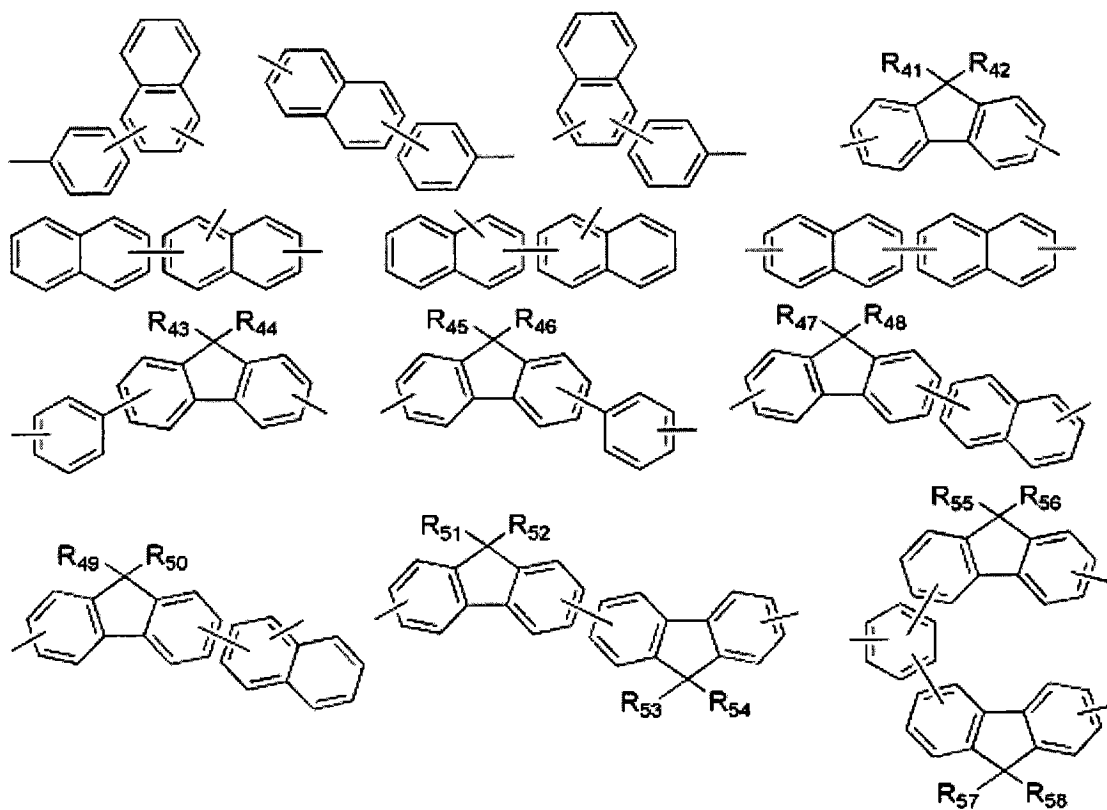
[0076] 其中, R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 和 R_{38} 独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、十二烷基、十六烷基、苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基或芴基。

[0077] 在由化学式 (3) 表示的有机电致发光化合物中, -P-Q- 选自以下结构:

[0078]



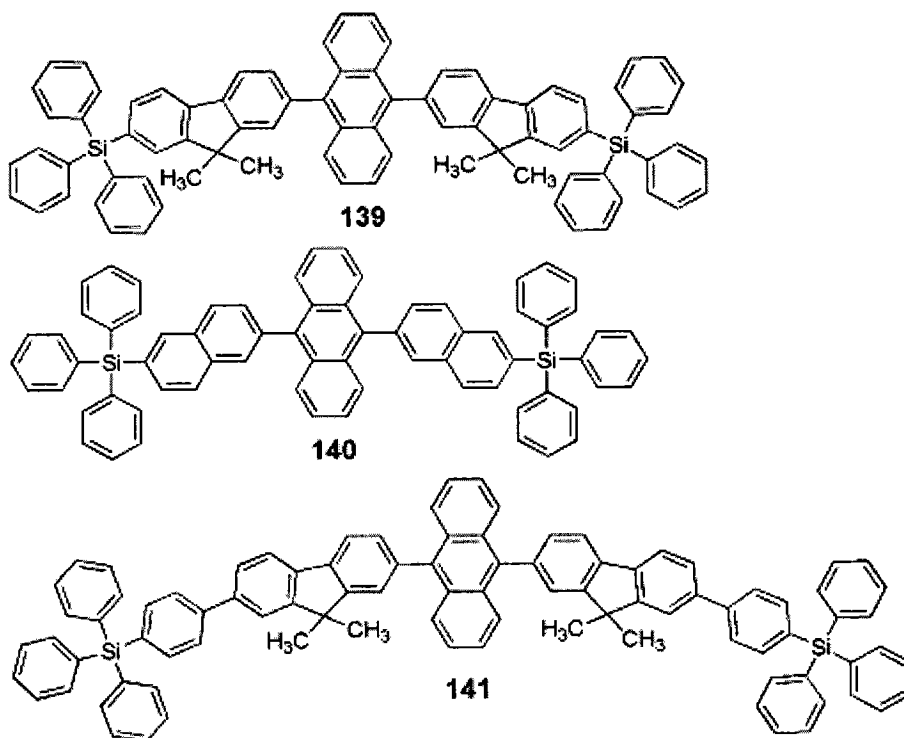
[0079]



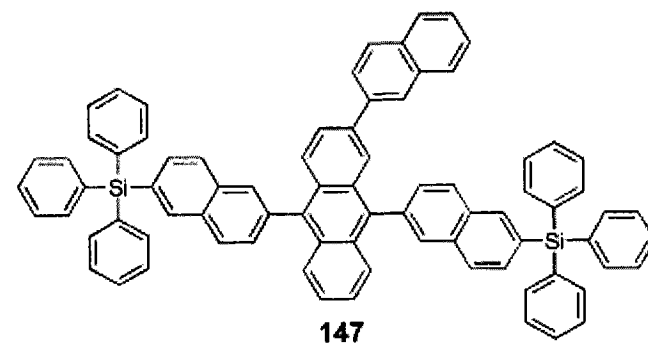
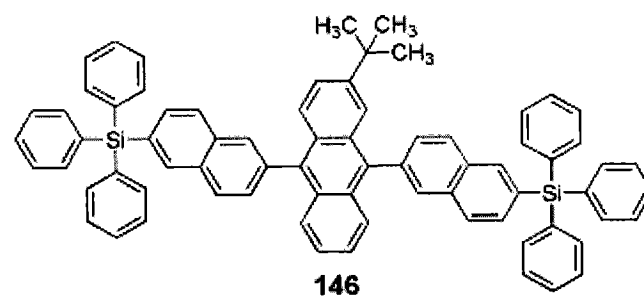
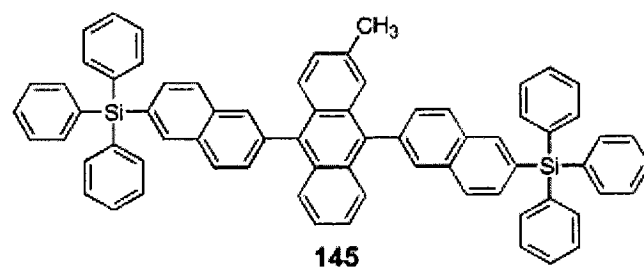
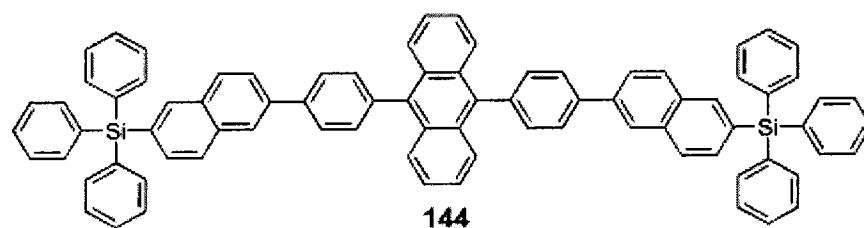
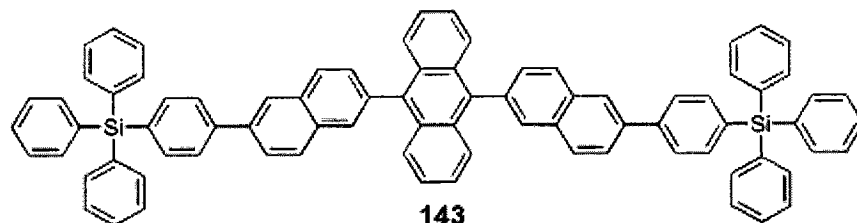
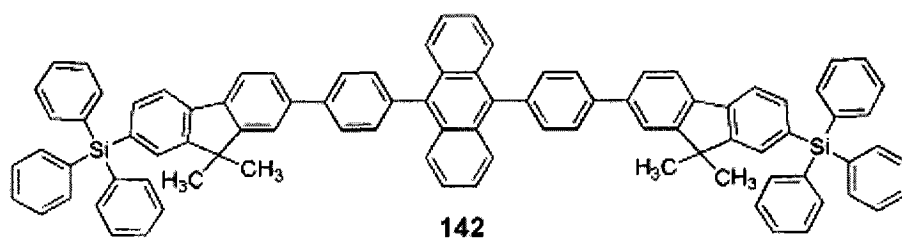
[0080] 其中, R_{41} 至 R_{58} 独立地表示氢、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、十二烷基、十六烷基、苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基或芴基。

[0081] 本发明由化学式 (3) 表示的有机电致发光化合物的具体例子有以下化合物,但是不限于这些化合物。

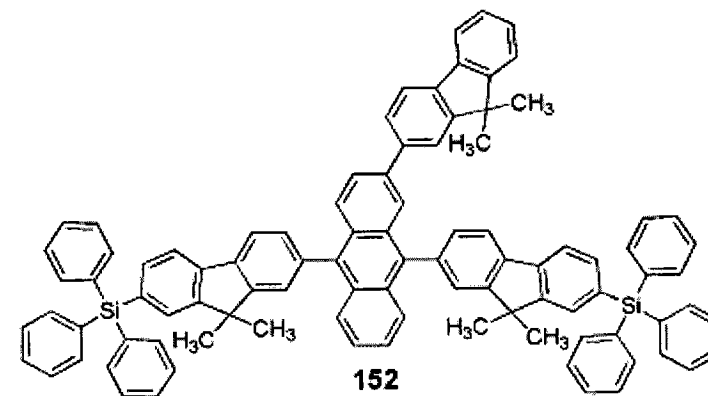
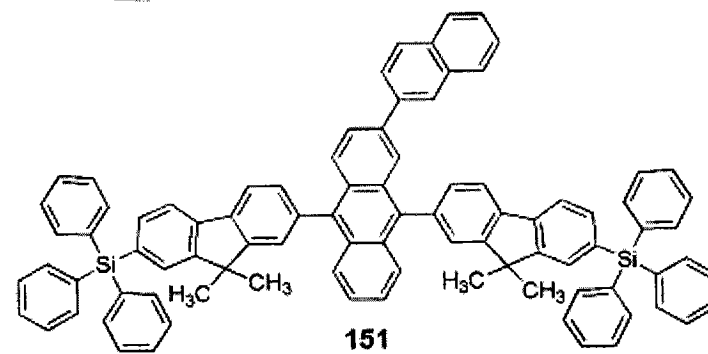
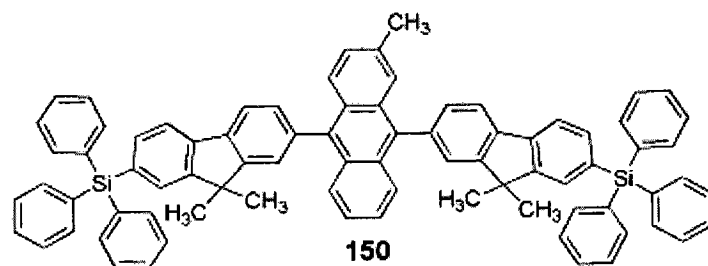
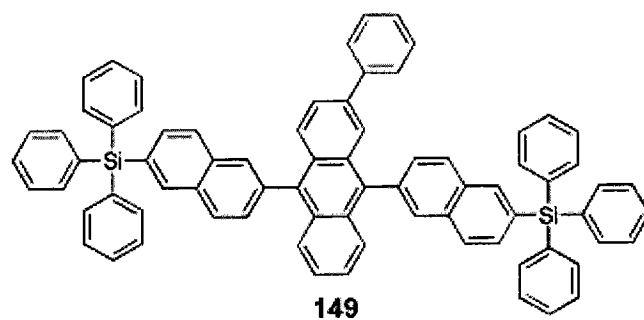
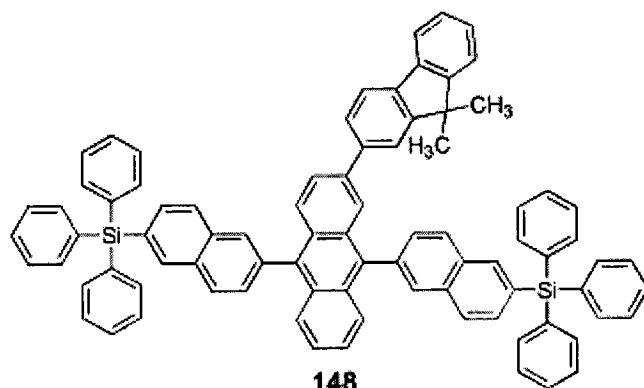
[0082]



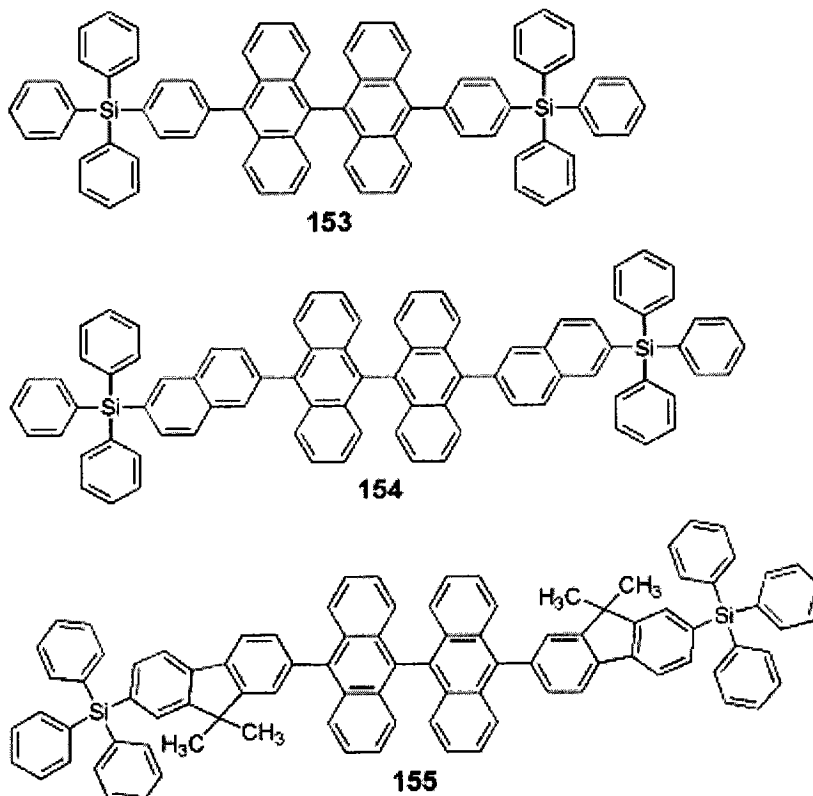
[0083]



[0084]



[0085]

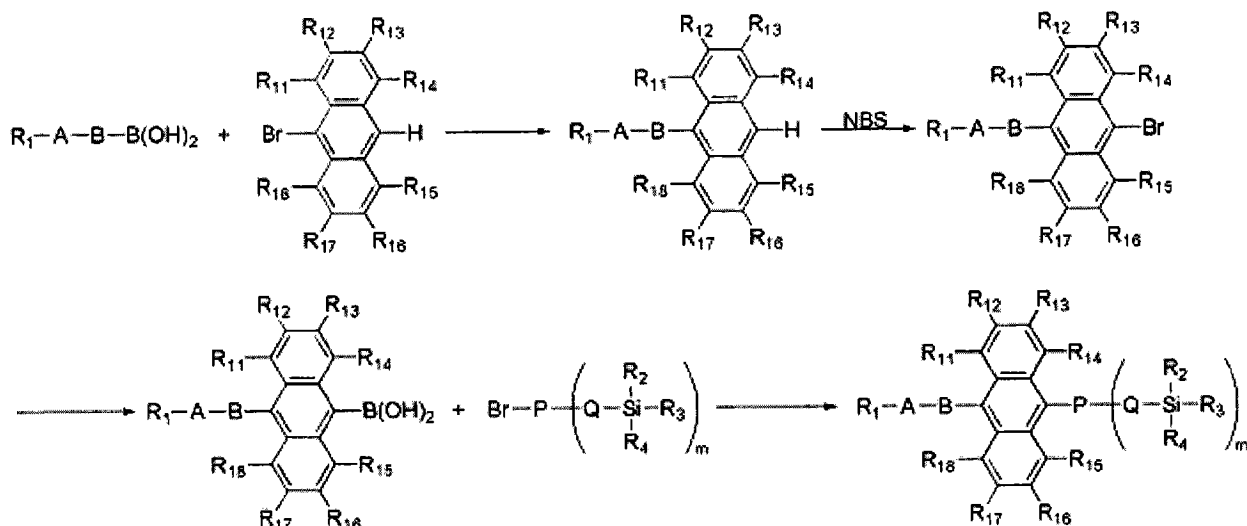


[0086] 根据本发明的有机发光二极管的具体特征是使用本发明的有机电致发光化合物作为电子输运材料。

[0087] 本发明的有机电致发光化合物可以通过由反应图解 (1) 所示的反应路线制备：

[0088] [反应图解 1]

[0089]



[0090] 其中, A, B, P, Q, R₁, R₂, R₃, R₄, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₂₁, R₂₂, R₂₃ 和 m 按照化学式 (1) 中定义。

[0091] 附图简要描述

[0092] 图 1 是 OLED 的截面图；

[0093] 图 2 显示实施例 (化合物 110) 的发光效率曲线；

[0094] 图 3 显示比较实施例 10 (化合物 110) 和比较例 1 的亮度 - 电压曲线；和

[0095] 图 4 显示比较实施例 10 (化合物 110) 和比较例 1 的功率效率 - 亮度曲线。

[0096] < 附图中重要部分的符号说明 >

[0097] 1 : 玻璃

[0098] 2 : 透明电极

[0099] 3 : 空穴注入层

[0100] 4 : 空穴运输层

[0101] 5 : 电致发光层

[0102] 6 : 电子运输层

[0103] 7 : 电子注入层

[0104] 8 : Al 阴极

[0105] 有益效果

[0106] 因为本发明的电致发光化合物作为电致发光材料具有良好的发光效率和寿命性质, 因此可以制造具有优良操作寿命的 OLED。

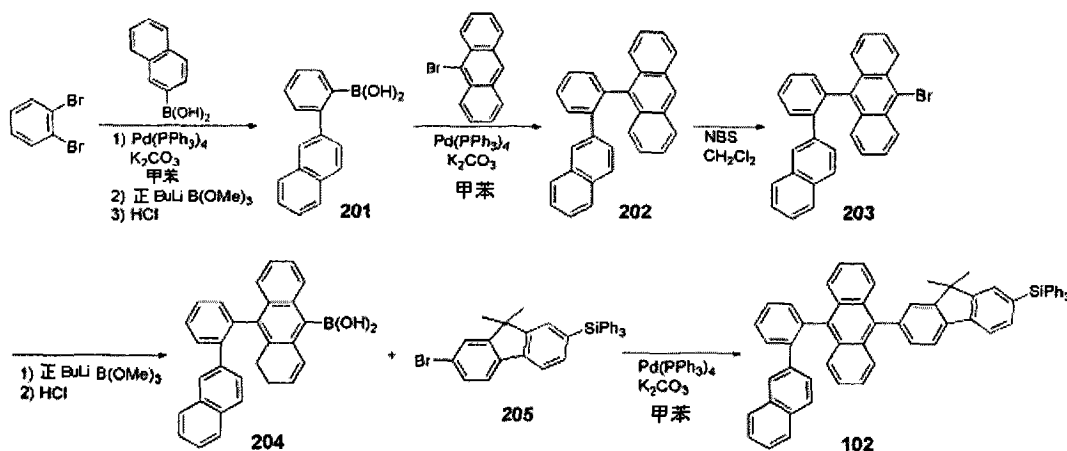
[0107] 最佳方式

[0108] 关于本发明的新颖的有机电致发光化合物、及其制备方法和由该化合物制造的器件的电致发光性质, 参照制备例和实施例进一步描述本发明, 提供制备例和实施例只是为了说明, 而不以任何方式构成对本发明的限制。

[0109] [制备例]

[0110] [制备例 1] 制备化合物 (102)

[0111]



[0112] 化合物 (201) 的制备

[0113] 在烧瓶中加入 1,2- 二溴苯 (100.0 克, 423.9 毫摩尔)、2- 萘硼酸 (80.2 克, 466.3 毫摩尔)、甲苯 (1000 毫升) 和四 (三苯基膦) 钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (24.5 克, 21.2 毫摩尔), 在氩气气氛下搅拌该混合物。然后在混合物中滴加碳酸钾水溶液 (300 毫升), 形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。通过加入蒸馏水 (2000 毫升) 将反应猝灭, 用乙酸乙酯 (1000 毫升) 萃取该反应混合物。有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (乙酸乙酯 : 己烷 = 1 : 50), 获得 1- 溴 -2-(2- 萘基) 苯 (63.59 克, 224.7 毫摩尔, 产率 : 53.0%)。

[0114] 向 1 升的圆底烧瓶中加入 1- 溴 -2-(2- 萘基) 苯 (42.0 克, 148.5 毫摩尔) 和四氢呋喃 (1000 毫升), 于 -78°C 向该烧瓶滴加正 BuLi (1.6M 己烷溶液) (89.0 毫升, 222.5 毫摩

尔)。在同样温度下搅拌该混合物 1 小时后,向反应混合物中滴加硼酸三甲酯 (24.8 毫升, 222.5 毫摩尔),将温度升高至室温。搅拌该反应混合物 12 小时,当反应完成时,加入 1M 盐酸溶液 (500 毫升),搅拌形成的混合物 5 小时。用蒸馏水 (500 毫升) 和乙酸乙酯 (600 毫升) 萃取获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并减压下浓缩。从乙酸乙酯 (80 毫升) 和甲醇 (600 毫升) 重结晶,获得化合物 (201) (27.28 克,110.0 毫摩尔,产率 :74.1%)。

[0115] 化合物 (202) 的制备

[0116] 在 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (201) (27.28 克,110.0 毫摩尔)、9- 溴葱 (28.16 克,88.0 毫摩尔)、甲苯 (500 毫升) 和四 (三苯基膦) 钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (2.45 克,2.05 毫摩尔),在氩气气氛下搅拌该混合物。然后向该混合物中滴加碳酸钾水溶液 (100 毫升),形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时,向反应混合物中加入蒸馏水 (600 毫升),然后用乙酸乙酯 (400 毫升) 萃取。有机萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷 : 己烷 = 1 : 15),获得化合物 (202) (25.20 克,66.32 毫摩尔,产率 :75.4%)。

[0117] 化合物 203 的制备

[0118] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (202) (35.20 克,92.62 毫摩尔)、N- 溴琥珀酰亚胺 (18.13 克,101.9 毫摩尔) 和二氯甲烷 (500 毫升),室温下搅拌该混合物 12 小时。当完成反应时,减压下除去溶剂。从二氯甲烷 (100 毫升) 和己烷 (500 毫升) 重结晶,获得化合物 (203) (34.51 克,75.33 毫摩尔,产率 :81.3%)。

[0119] 化合物 (204) 的制备

[0120] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (203) (42.56 克,92.62 毫摩尔) 和四氢呋喃 (1000 毫升),于 -78°C 向该烧瓶滴加正 BuLi (1.6M 己烷溶液) (55.57 毫升,138.9 毫摩尔)。在同样温度下搅拌该混合物 1 小时,向反应混合物中滴加硼酸三甲酯 (15.49 毫升,138.9 毫摩尔),将温度升高至室温。搅拌该反应混合物 12 小时,当反应完成时,加入 1M 盐酸溶液 (500 毫升),搅拌形成的混合物 5 小时。用蒸馏水 (500 毫升) 和乙酸乙酯 (400 毫升) 萃取获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并减压下浓缩。从乙酸乙酯 (50 毫升) 和甲醇 (600 毫升) 重结晶,获得化合物 (204) (30.43 克,71.78 毫摩尔,产率 :77.5%)。

[0121] 化合物 (102) 的制备

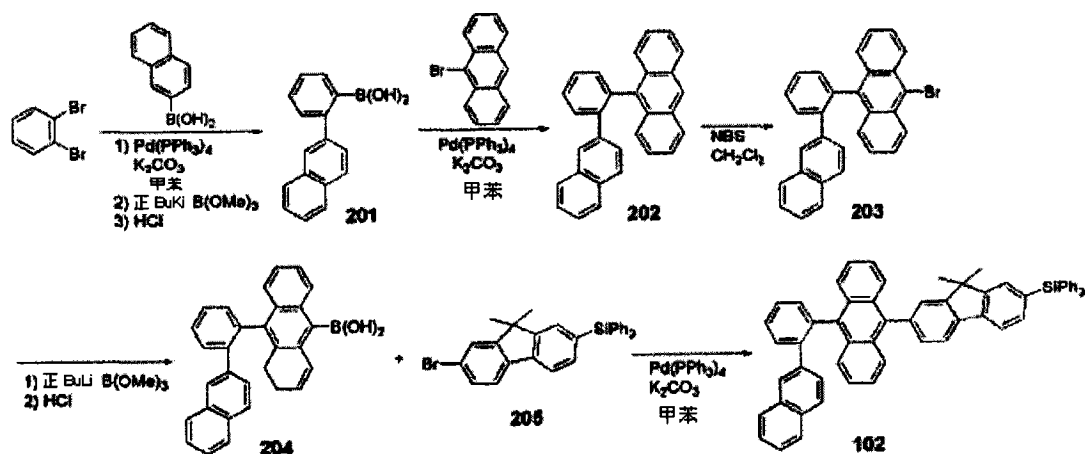
[0122] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (204) (30.43 克,71.78 毫摩尔)、化合物 (205) (30.43 克,57.42 毫摩尔)、甲苯 (500 毫升) 和四 (三苯基膦) 钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (4.15 克,3.59 毫摩尔),在氩气气氛下搅拌该混合物。然后在其中滴加碳酸钾水溶液 (200 毫升),形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时,向反应混合物中加入蒸馏水 (600 毫升),然后用乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷 : 己烷 = 1 : 10) 和从己烷重结晶,获得化合物 (102) (35.78 克,43.11 毫摩尔,产率 :75.1%),为浅黄色产物。

[0123] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.94 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.68-7.65 (m, 7H), 7.61 (d, 1H), 7.56-7.53 (m, 9H), 7.38-7.35 (m, 9H), 7.33-7.27 (m, 8H), 1.65 (s, 6H)

[0124] MS/FAB $\text{C}_{63}\text{H}_{46}\text{Si}$ 830.34 (测量值)。831.12 (计算值)

[0125] [制备例 2] 化合物 (103) 的制备

[0126]

[0127] 化合物 (206) 的制备

[0128] 向 1 升圆底烧瓶中加入 1,2-二溴苯 (100 克, 423.9 毫摩尔)、2-(9,9'-二甲基) 芴硼酸 (111.0 克, 466.3 毫摩尔)、甲苯 (1000 毫升) 和四(三苯基膦) 钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (24.5 克, 21.2 毫摩尔), 在氩气气氛下搅拌该混合物。然后在混合物中滴加碳酸钾水溶液 (300 毫升), 形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时, 在反应混合物中加入蒸馏水 (1500 毫升), 然后用乙酸乙酯 (800 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (乙酸乙酯: 己烷 = 1 : 30), 获得产物, 1-溴-2-(9,9'-二甲基) 芴基苯 (75.52 克, 217.0 毫摩尔, 产率: 51.2%)。

[0129] 向 1 升圆底烧瓶中加入 1-溴-2-(9,9'-二甲基) 芴基苯 (51.68 克, 148.5 毫摩尔) 和四氢呋喃 (1000 毫升), 于 -78°C 向该烧瓶滴加正 BuLi (1.6M 己烷溶液) (89.0 毫升, 222.5 毫摩尔)。在同样温度下搅拌该混合物 1 小时, 向反应混合物中滴加硼酸三甲酯 (24.8 毫升, 222.5 毫摩尔), 将温度升高至室温。搅拌该反应混合物 12 小时, 当反应完成时, 在其中加入 1M 盐酸溶液 (500 毫升, 搅拌形成的混合物 5 小时)。用蒸馏水 (500 毫升) 和乙酸乙酯 (400 毫升) 萃取获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。从乙酸乙酯 (50 毫升) 和甲醇 (600 毫升) 重结晶, 获得化合物 (206) (29.31 克, 93.34 毫摩尔, 产率: 62.9%)。

[0130] 化合物 (207) 的制备

[0131] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (206) (34.54 克, 110.0 毫摩尔)、9-溴蒽 (28.16 克, 88.0 毫摩尔), 甲苯 (500 毫升) 和四(三苯基膦) 钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (2.45 克, 2.05 毫摩尔), 在氩气气氛下搅拌该混合物。然后在其中滴加碳酸钾水溶液 (100 毫升), 形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时, 在反应混合物中加入蒸馏水 (500 毫升), 然后用乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷: 己烷 = 1 : 15), 获得化合物 (207) (32.34 克, 72.51 毫摩尔, 产率: 82.4%)。

[0132] 化合物 (208) 的制备

[0133] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (207) (41.44 克, 92.62 毫摩尔)、N-溴琥珀酰亚胺 (18.13 克, 101.9 毫摩尔) 和二氯甲烷 (250 毫升), 室温下搅拌该混合物 12 小时。当完成反应时, 减压下除去溶剂。从二氯甲烷 (150 毫升) 和己烷 (800 毫升) 重结晶, 获得化合物 (208) (30.52 克, 58.24 毫摩尔, 产率: 62.9%)。

[0134] 化合物 (209) 的制备

[0135] 向 500 毫升的圆底烧瓶中加入化合物 (208) (48.53 克, 92.62 毫摩尔) 和四氢呋喃 (800 毫升), 于 -78°C 向该烧瓶滴加正 BuLi (1.6M 己烷溶液) (55.57 毫升, 138.9 毫摩尔)。在同样温度下搅拌该混合物 1 小时, 向反应混合物中滴加硼酸三甲酯 (15.49 毫升, 138.9 毫摩尔), 将温度升高至室温。搅拌该反应混合物 12 小时, 当反应完成时, 在其中加入 1M 盐酸溶液 (400 毫升), 搅拌形成的混合物 5 小时。用蒸馏水 (500 毫升) 和乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。从乙酸乙酯 (100 毫升) 和甲醇 (800 毫升) 重结晶, 获得化合物 (209) (32.33 克, 65.98 毫摩尔, 产率: 71.2%)。

[0136] 化合物 (103) 的制备

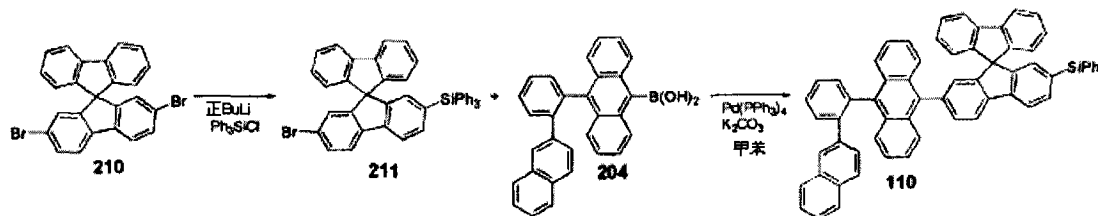
[0137] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (209) (35.17 克, 71.78 毫摩尔)、化合物 (205) (30.43 克, 57.42 毫摩尔)、甲苯 (600 毫升) 和四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (4.15 克, 3.59 毫摩尔), 在氩气气氛下搅拌该混合物。然后在其中滴加碳酸钾水溶液 (100 毫升), 形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时, 在反应混合物中加入蒸馏水 (500 毫升), 然后用乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷: 己烷 = 1 : 10) 和从己烷重结晶, 获得化合物 (103) (31.76 克, 35.45 毫摩尔, 产率: 61.7%), 为淡黄色产物。

[0138] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 7.94 (d, 1H), 7.90 (d, 2H), 7.84-7.82 (m, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.68-7.65 (m, 5H), 7.62 (d, 2H), 7.57-7.54 (m, 9H), 7.38-7.34 (m, 10H), 7.33-7.27 (m, 7H), 1.67 (s, 6H), 1.66 (s, 6H)

[0139] MS/FAB $\text{C}_{69}\text{H}_{52}\text{Si}$ 896.38 (测量值)。897.23 (计算值)

[0140] [制备例 3] 化合物 (110) 的制备

[0141]

**[0142] 化合物 (211) 的制备**

[0143] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (210) (43.90 克, 92.62 毫摩尔) 和四氢呋喃 (1000 毫升), 于 -78°C 向该烧瓶滴加正 BuLi (1.6M 己烷溶液) (55.57 毫升, 138.9 毫摩尔)。在同样温度下搅拌该混合物 1 小时, 向反应混合物中滴加氯化三苯基甲硅烷 (40.95 克, 138.9 毫摩尔), 将温度升高至室温。搅拌该反应混合物 12 小时, 当反应完成时, 在其中加入蒸馏水 (1000 毫升)。用乙酸乙酯 (800 毫升) 萃取获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷: 己烷 = 1 : 25), 获得化合物 (211) (34.22 克, 52.33 毫摩尔, 产率: 56.5%)。

[0144] 化合物 (110) 的制备

[0145] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (211) (34.22 克, 52.33 毫摩尔)、化合物 (204) (27.74 克, 65.42 毫摩尔)、甲苯 (500 毫升) 和四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (3.72 克, 3.22 毫摩尔), 在氩气气氛下搅拌该混合物。然后在其中滴加碳酸钾水溶液 (100 毫升), 形成的

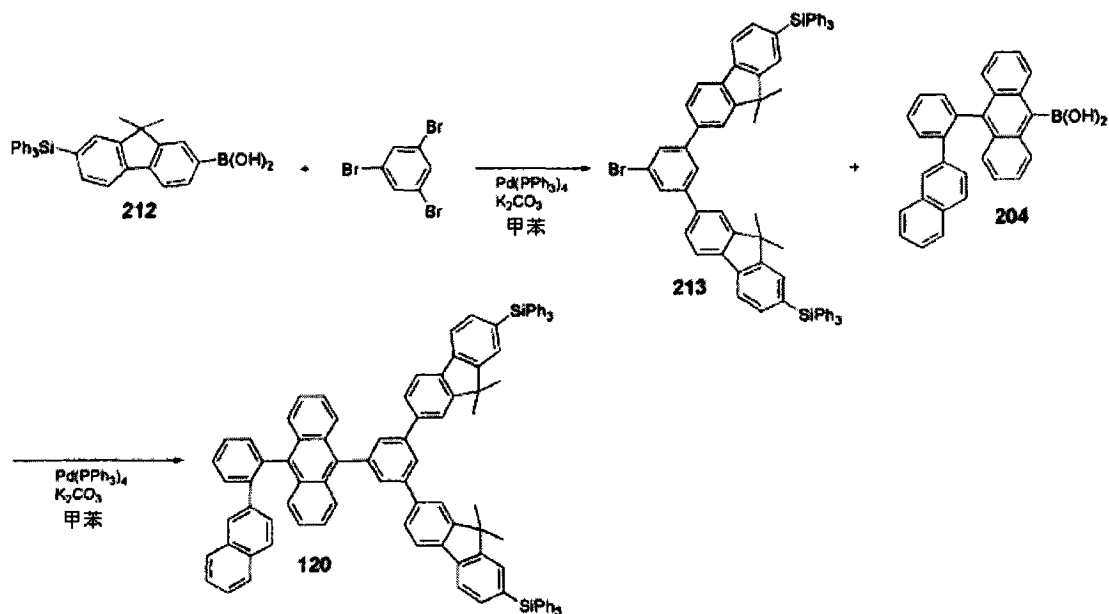
混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时,在反应混合物中加入蒸馏水 (800 毫升),然后用乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷:己烷=1:7) 和从己烷重结晶,获得化合物 (110) (33.56 克,35.22 毫摩尔,产率:67.3%),为淡黄色产物。

[0146] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 7.94 (d, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.79 (s, 2H), 7.74-7.72 (m, 3H), 7.69-7.66 (m, 6H), 7.62-7.58 (m, 6H), 7.56-7.52 (m, 9H), 7.40-7.35 (m, 11H), 7.33-7.28 (m, 8H), 7.20-7.16 (m, 4H)。

[0147] MS/FAB $\text{C}_{73}\text{H}_{46}\text{Si}$ 952.35 (测量值)。953.25 (计算值)

[0148] [制备例 4] 化合物 (120) 的制备

[0149]



[0150] 化合物 (213) 的制备

[0151] 向 250 毫升的圆底烧瓶中加入化合物 (212) (10.55 克, 21.23 毫摩尔)、1,3,5-三溴苯 (4.457 克, 14.15 毫摩尔)、甲苯 (150 毫升) 和四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.654 克, 0.567 毫摩尔),在氩气气氛下搅拌该混合物。然后在其中滴加碳酸钾水溶液 (50 毫升),形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时,向反应混合物中加入蒸馏水 (300 毫升),用乙酸乙酯 (150 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷:己烷=1:20) 和从二氯甲烷 (10 毫升) 和己烷 (100 毫升) 重结晶,获得化合物 (213) (4.987 克, 4.714 毫摩尔,产率:33.3%),为淡黄色产物。

[0152] 化合物 (120) 的制备

[0153] 向 250 毫升的圆底烧瓶中加入化合物 (213) (4.987 克, 4.714 毫摩尔)、化合物 (204) (2.409 克, 5.681 毫摩尔)、甲苯 (100 毫升) 和四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.274 克, 0.237 毫摩尔),在氩气气氛下搅拌该混合物。然后向其中滴加碳酸钾水溶液 (50 毫升),形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时,向反应混合物中加入蒸馏水 (500 毫升),用乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷:己烷=1:8) 和从己烷重结晶,获得化

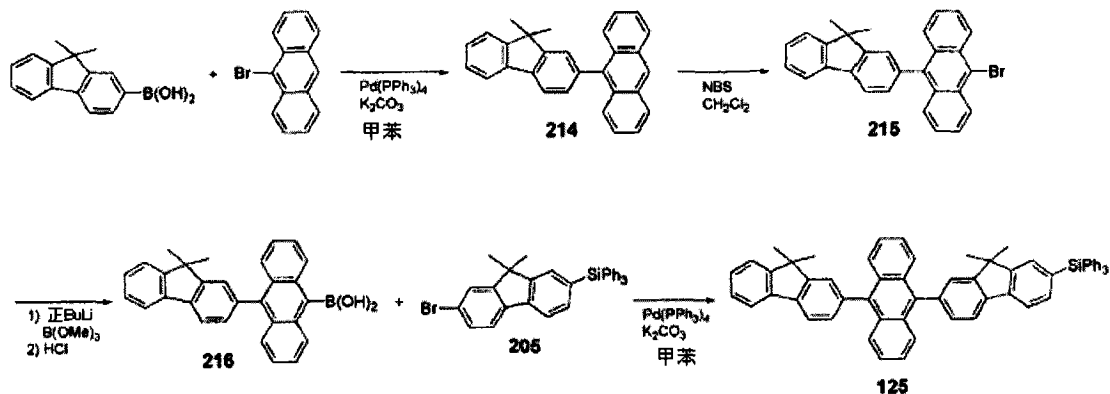
合物 (120) (2.354 克, 1.733 毫摩尔, 产率 :36.8%), 为淡黄色产物。

[0154] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) : δ = 8.07(s, 2H), 7.96(d, 2H), 7.91(s, 1H), 7.85(s, 2H), 7.75(d, 1H), 7.70-7.65(m, 11H), 7.63(d, 2H), 7.56-7.52(m, 15H), 7.51(d, 2H), 7.39-7.35(m, 18H), 7.34-7.27(m, 8H), 1.67(s, 12H)

[0155] MS/FAB $\text{C}_{102}\text{H}_{76}\text{Si}_2$ 1356.55(测量值)。1357.87(计算值)

[0156] [制备例 5] 化合物 (125) 的制备

[0157]



[0158] 化合物 (214) 的制备

[0159] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入 9,9'-二甲基芴-2-硼酸 (26.18 克, 110.0 毫摩尔)、9-溴蒽 (28.16 克, 88.0 毫摩尔)、甲苯 (500 毫升) 和四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (2.45 克, 2.05 毫摩尔), 在氩气气氛下搅拌该混合物。然后滴加碳酸钾水溶液 (100 毫升), 形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时, 向反应混合物中加入蒸馏水 (500 毫升), 用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷: 己烷 = 1 : 15), 获得化合物 (214) (22.23 克, 59.92 毫摩尔, 产率 :68.1%)。

[0160] 化合物 (215) 的制备

[0161] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (214) (22.23 克, 59.92 毫摩尔)、N-溴琥珀酰亚胺 (11.73 克, 65.91 毫摩尔) 和二氯甲烷 (250 毫升), 室温下搅拌该混合物 12 小时。当完成反应时, 减压下除去溶剂。从二氯甲烷 (10 毫升) 和己烷 (100 毫升) 重结晶, 获得化合物 (215) (15.18 克, 33.81 毫摩尔, 产率 :56.4%)。

[0162] 化合物 (216) 的制备

[0163] 向 500 毫升的圆底烧瓶中加入化合物 (215) (37.51 克, 83.36 毫摩尔) 和四氢呋喃 (500 毫升), 于 -78°C 向该烧瓶滴加正 BuLi (1.6M 己烷溶液) (50.01 毫升, 125.0 毫摩尔)。搅拌该混合物 1 小时后, 在反应混合物中滴加硼酸三甲酯 (13.94 毫升, 125.0 毫摩尔), 将温度升高至室温。搅拌该反应混合物 12 小时, 当反应完成时, 在其中加入 1M 盐酸溶液 (200 毫升), 搅拌形成的混合物 5 小时。加入蒸馏水 (500 毫升), 用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取该混合物。萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (乙酸乙酯: 己烷 = 2 : 1), 获得化合物 (216) (29.98 克, 72.42 毫摩尔, 产率 :86.9%)。

[0164] 化合物 (125) 的制备

[0165] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (216) (29.72 克, 71.78 毫摩尔)、化合物 (205) (30.43 克, 57.42 毫摩尔)、甲苯 (500 毫升) 和四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (4.15 克, 3.59

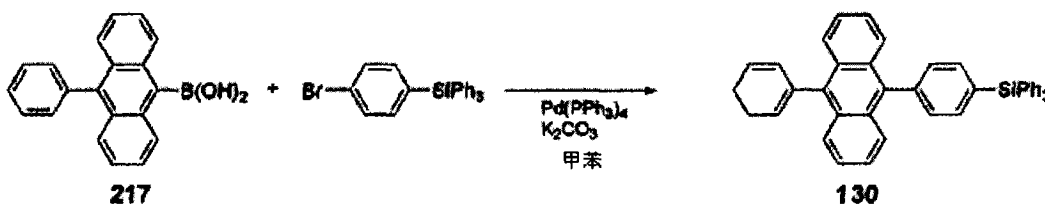
毫摩尔),在氩气气氛下搅拌该混合物。然后滴加碳酸钾水溶液(100 毫升),形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时,向反应混合物中加入蒸馏水(600 毫升),然后用乙酸乙酯(500 毫升)萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化(二氯甲烷:己烷=1:10)和从己烷重结晶,获得化合物(125)(31.12 克,37.90 毫摩尔,产率:66.0%),为淡黄色产物。

[0166] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 7.96(\text{d}, 1\text{H}), 7.90(\text{d}, 2\text{H}), 7.86(\text{t}, 1\text{H}), 7.83(\text{s}, 1\text{H}), 7.78(\text{s}, 2\text{H}), 7.69\text{--}7.66(\text{m}, 5\text{H}), 7.62(\text{d}, 2\text{H}), 7.58\text{--}7.53(\text{m}, 7\text{H}), 7.40(\text{t}, 1\text{H}), 7.38\text{--}7.35(\text{m}, 9\text{H}), 7.34\text{--}7.28(\text{m}, 5\text{H}), 1.68(\text{s}, 6\text{H}), 1.67(\text{s}, 6\text{H})$ 。

[0167] MS/FAB $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{Si}$ 820.35(测量值)。821.13(计算值)

[0168] [制备例 6] 化合物(130)的制备

[0169]



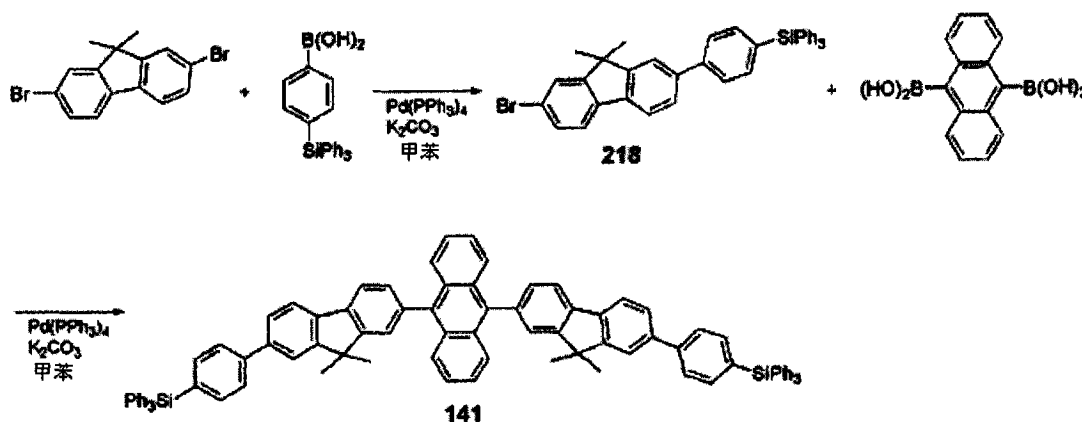
[0170] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物(217)(11.9 克,39.7 毫摩尔)、4-三苯基甲硅烷基-溴苯(15.0 克,36.1 毫摩尔)、甲苯(150 毫升)和四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(2.1 克,1.8 毫摩尔),在氩气气氛下搅拌该混合物。然后滴加碳酸钾水溶液(60 毫升),形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时,向反应混合物中加入蒸馏水(300 毫升),然后用乙酸乙酯(200 毫升)萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥,过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化(二氯甲烷:己烷=1:10)和从己烷重结晶,获得化合物(130)(10.6 克,18.1 毫摩尔,产率:50.0%),为淡黄色产物。

[0171] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 7.22(\text{m}, 1\text{H}), 7.32\text{--}7.36(\text{m}, 15\text{H}), 7.48\text{--}7.54(\text{m}, 8\text{H}), 7.58\text{--}7.67(\text{m}, 8\text{H})$ 。

[0172] MS/FAB $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Si}$ 588.23(测量值)589.23(计算值)

[0173] [制备例 7] 化合物(141)的制备

[0174]



[0175] 化合物(218)的制备

[0176] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入 2,7-二溴-9,9'-二甲基芴(11.97 克,34.0 毫摩尔)、4-三苯基甲硅烷基-苯基硼酸(15.5 克,40.8 毫摩尔)、甲苯(200 毫升)和四(三苯

基磷) 钯 (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.96 克, 1.70 毫摩尔), 在氩气气氛下搅拌该混合物。然后滴加碳酸钾水溶液 (50 毫升), 形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时, 向反应混合物中加入蒸馏水 (300 毫升), 然后用乙酸乙酯 (200 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (乙酸乙酯: 己烷 = 1 : 50), 获得化合物 (218) (8.23 克, 13.54 毫摩尔, 产率 : 39.8%)。

[0177] 化合物 (141) 的制备

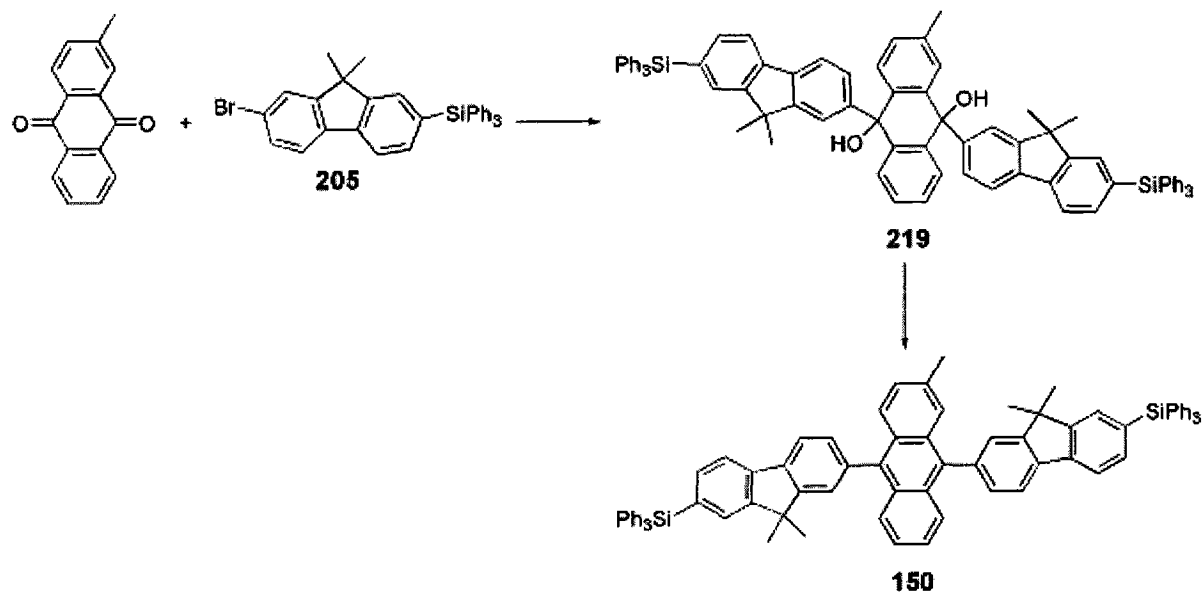
[0178] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (218) (43.64 克, 71.78 毫摩尔)、9,10-蒽二硼酸 (7.956 克, 29.91 毫摩尔)、甲苯 (250 毫升) 和四 (三苯基磷) 钯 (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (4.15 克, 3.59 毫摩尔), 在氩气气氛下搅拌该混合物。然后滴加碳酸钾水溶液 (100 毫升), 形成的混合物在搅拌和回流条件下加热 4 小时。当完成反应时, 向反应混合物中加入蒸馏水 (400 毫升), 用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷: 己烷 = 1 : 10) 和从己烷重结晶, 获得化合物 (141) (12.31 克, 9.99 毫摩尔, 产率 : 33.4%), 为淡黄色产物。

[0179] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 7.92$ (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.69-7.66 (m, 4H), 7.64-7.60 (m, 8H), 7.58 (d, 4H), 7.58-7.52 (m, 12H), 7.39-7.34 (m, 18H), 7.33-7.31 (m, 4H), 1.66 (s, 12H)。

[0180] MS/FAB $\text{C}_{92}\text{H}_{70}\text{Si}_2$, 1230.50 (测量值)。1231.71 (计算值)

[0181] [制备例 8] 化合物 (150) 的制备

[0182]



[0183] 化合物 (219) 的制备

[0184] 在 500 毫升的圆底烧瓶中, 将化合物 (205) (29.89 克, 56.24 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (150 毫升)。于 -78°C , 向该烧瓶滴加正 BuLi (2.5M 己烷溶液) (22.49 毫升, 56.24 毫摩尔)。在同样温度下搅拌该混合物 1 小时, 向反应混合物中加入 2-甲基蒽醌 (5 克, 22.49 毫摩尔), 将温度升高至室温。搅拌该反应混合物 12 小时, 当反应完成时, 加入蒸馏水 (300 毫升), 形成的混合物用乙酸乙酯 (200 毫升) 萃取。获得的有机萃取物用无水硫酸镁干燥, 过滤并减压下浓缩。从己烷重结晶, 获得化合物 (219) (16.10 克, 14.28 毫摩尔)。

[0185] 化合物 (150) 的制备

[0186] 向 500 毫升圆底烧瓶中加入化合物 (219) (16.10 克, 14.27 毫摩尔)、碘化钾 (9.48 克, 57.11 毫摩尔) 和一水合次膦酸钠 (12.10 克, 114.22 毫摩尔), 并在其中加入乙酸 (150 毫升)。于 100°C 搅拌混合物 12 小时, 冷却至室温。当完成反应时, 向反应混合物中加入蒸馏水 (300 毫升), 减压下过滤产生的固体。固体用碳酸钾水溶液洗涤后, 通过硅胶柱色谱纯化 (二氯甲烷: 己烷 = 1 : 10), 获得化合物 (150) (6.25 克, 5.71 毫摩尔, 产率: 40.05%)。

[0187] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3): $\delta = 7.95$ (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.69-7.65 (m, 4H), 7.62-7.59 (m, 3H), 7.58-7.52 (m, 12H), 7.47 (s, 1H), 7.41-7.34 (m, 18H), 7.33-7.31 (m, 2H), 7.20 (d, 1H), 2.46 (s, 3H), 1.67 (s, 12H)。

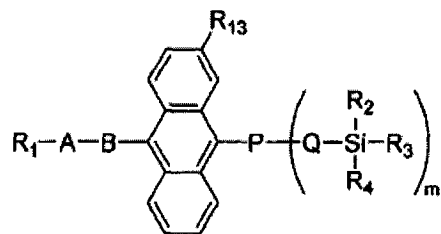
[0188] MS/FAB $\text{C}_{81}\text{H}_{64}\text{Si}_2$, 1092.45 (测量值)。1093.55 (计算值)

[0189] [制备例 9-55]

[0190] 按照制备例 1-8 所述的步骤制备表 1 所列的化合物, 这些化合物的 NMR 数据示于表 2。

[0191] 表 1

[0192]



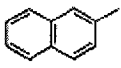

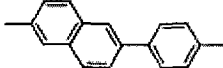



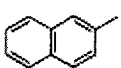

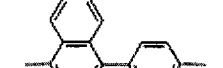



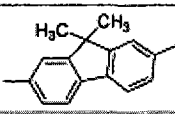
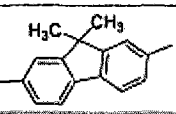
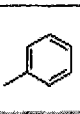
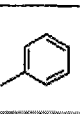
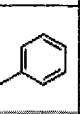
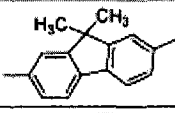
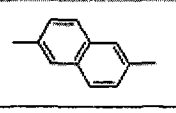
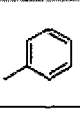
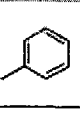
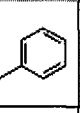
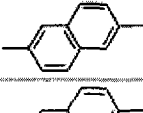
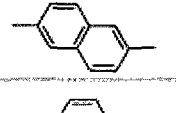
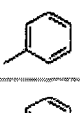
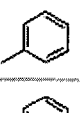
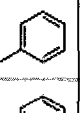
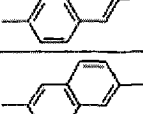
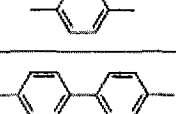
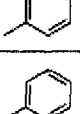
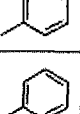
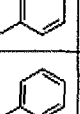
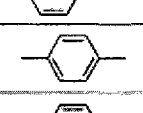
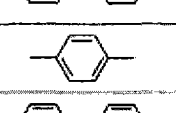
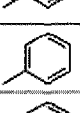
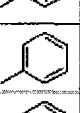
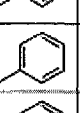
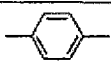
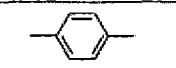




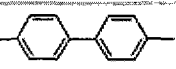




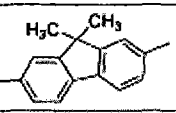



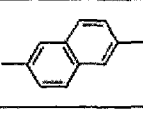
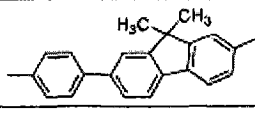



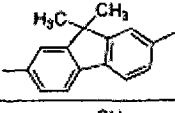
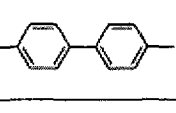



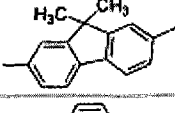
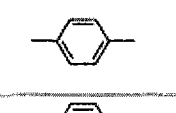



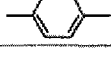
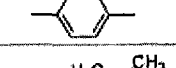
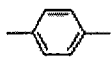
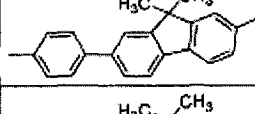



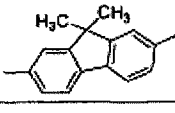
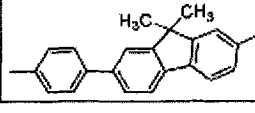



[0193]

编号	R ₁	-A-B-	-P-Q-	R ₂	R ₃	R ₄	R ₁₃	m
101	H						H	1
102							H	1
103							H	1
104							H	1
105	H			-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	1
106	H						H	1
107							H	1
108							H	1
109							H	1

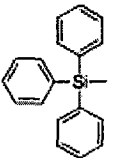
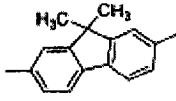
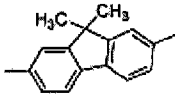



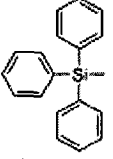
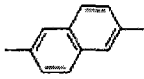
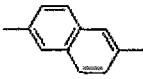



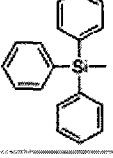
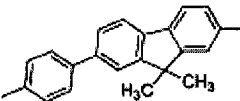
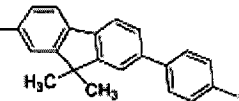



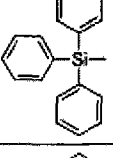
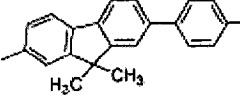
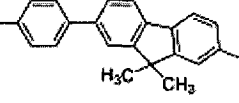



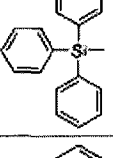
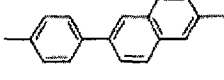
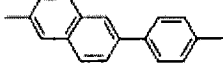



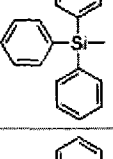
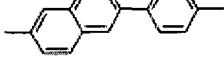
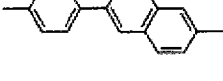



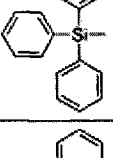
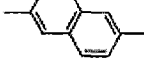
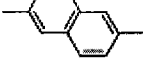



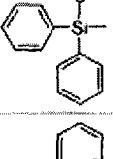
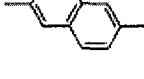
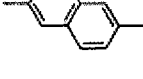



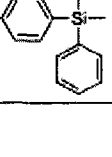
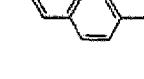




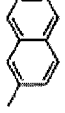
[0194]

110							H	1
111							H	1
112							H	1
113							H	1
114							H	1
115							H	1
116							H	1
117							H	1
118							H	1
119				-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	1
120							H	2
121							H	1
122							H	1

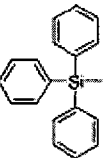
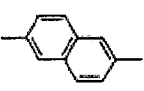
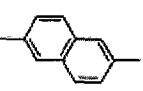



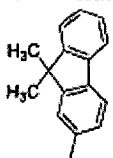
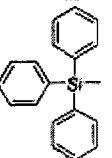
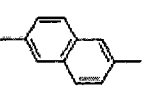
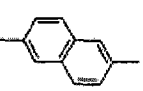




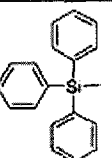
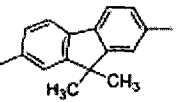
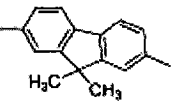



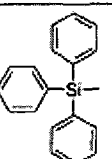
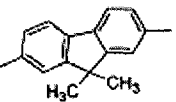
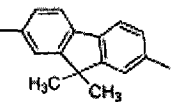



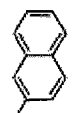
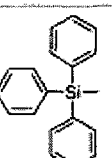
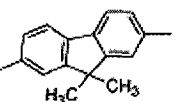
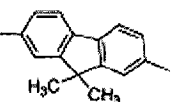



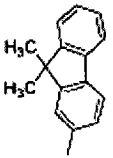
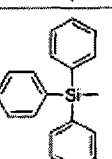
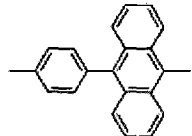




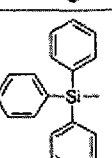
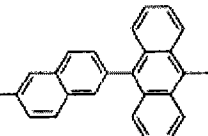
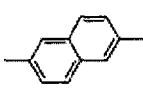



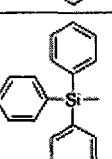
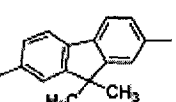
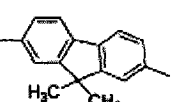



[0195]

123							H	1
124							H	1
125	H						H	1
126	H						H	1
127	H						H	1
128	H						H	1
129	H						H	1
130	H						H	1
131	H						H	1
132	H						H	1
133	H						H	1
134	H						H	1
135	H						H	1
136	H			-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	1
137	H						H	1
138	H						H	1

[0196]

139							H	1
140							H	1
141							H	1
142							H	1
143							H	1
144							H	1
145							-CH ₃	1
146							-C(CH ₃) ₃	1
147								1

[0197]

148								1
149								1
150							-CH ₃	1
151								1
152								1
153							H	1
154							H	1
155							H	1

[0198] 表 2

[0199]

化合物 编号	¹ HNMR
101	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.94 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.69-7.65 (m, 7H), 7.56-7.53 (m, 7H), 7.38-7.35 (m, 9H), 7.33-7.31 (m, 6H), 1.67 (s, 6H)

化合物 编号	¹ HNMR
102	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.94 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.68-7.65 (m, 7H), 7.61 (d, 1H), 7.56-7.53 (m, 9H), 7.38-7.35 (m, 9H), 7.33-7.27 (m, 8H), 1.65 (s, 6H)
103	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.94 (d, 1H), 7.90 (d, 2H), 7.84-7.82 (m, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.68-7.65 (m, 5H), 7.62 (d, 2H), 7.57-7.54 (m, 9H), 7.38-7.34 (m, 10H), 7.33-7.27 (m, 7H), 1.67 (s, 6H), 1.66 (s, 6H)
104	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.94 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.69-7.66 (m, 7H), 7.63-7.60 (m, 2H), 7.56-7.53 (m, 9H), 7.39-7.35 (m, 10H), 7.32-7.27 (m, 8H), 1.67 (s, 6H)
105	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.91 (d, 2H), 7.89 (s, 1H), 7.78 (s, 2H), 7.73 (d, 1H), 7.68-7.65 (m, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.55-7.53 (d, 3H), 7.46 (d, 2H), 7.33-7.30 (m, 6H), 1.67 (s, 6H), 0.66 (s, 9H)
106	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.91 (d, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.77 (s, 2H), 7.74-7.72 (m, 1H), 7.68-7.66 (m, 6H), 7.60 (d, 4H), 7.58 (d, 2H), 7.54 (d, 7H), 7.38-7.35 (m, 9H), 7.33-7.31 (m, 6H), 1.66 (s, 6H)
107	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.92 (s, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.73 (d, 1H), 7.69-7.66 (m, 6H), 7.62-7.57 (m, 6H), 7.55-7.52 (m, 9H), 7.38-7.35 (m, 9H), 7.33-7.27 (m, 8H), 1.67 (s, 6H)
108	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.93 (d, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.75 (d, 1H), 7.69-7.66 (m, 6H), 7.63-7.58 (m, 6H), 7.56-7.53 (m, 9H), 7.38-7.35 (m, 9H), 7.33-7.28 (m, 8H), 7.18-7.14 (t, 4H), 7.09-7.05 (m, 6H)

化合物编号	¹ HNMR
109	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.95 (d, 2H), 7.91 (s, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.75 (d, 1H), 7.69-7.66 (m, 6H), 7.62-7.58 (m, 6H), 7.56-7.52 (m, 9H), 7.38-7.36 (m, 9H), 7.32-7.28 (m, 8H), 7.22-7.18 (m, 4H), 3.62 (d, 2H), 3.38 (d, 2H)
110	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.94 (d, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.79 (s, 2H), 7.74-7.72 (m, 3H), 7.69-7.66 (m, 6H), 7.62-7.58 (m, 6H), 7.56-7.52 (m, 9H), 7.40-7.35 (m, 11H), 7.33-7.28 (m, 8H), 7.20-7.16 (m, 4H)
111	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.93 (d, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.80 (d, 1H), 7.78 (s, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.71-7.65 (m, 6H), 7.62 (d, 3H), 7.58-7.54 (m, 10H), 7.39-7.35 (m, 9H), 7.33-7.27 (m, 8H), 1.66 (s, 6H)

[0200]

112	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.93 (d, 2H), 7.91 (s, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.75 (d, 1H), 7.68-7.63 (m, 10H), 7.40-7.36 (m, 9H), 7.33-7.29 (m, 10H), 1.67 (s, 6H)
113	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.96 (d, 1H), 7.92 (d, 3H), 7.90 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.80-7.78 (m, 3H), 7.75 (d, 1H), 7.70-7.66 (m, 7H), 7.62 (m, 3H), 7.57-7.53 (m, 9H), 7.40-7.35 (m, 9H), 7.34-7.28 (m, 8H), 1.67 (s, 12H)
114	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.95 (d, 1H), 7.93 (d, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.70-7.66 (m, 7H), 7.62 (d, 1H), 7.58-7.52 (m, 13H), 7.40-7.35 (m, 9H), 7.33-7.27 (m, 8H), 1.67 (s, 6H)
115	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.90 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.71-7.67 (m, 9H), 7.65 (d, 1H), 7.58-7.53 (m, 13H), 7.40-7.35 (m, 9H), 7.34-7.27 (m, 10H)
116	¹ HNMR (400MHz, CDCl ₃) : δ = 7.97 (s, 1H), 7.90 (s, 2H), 7.79 (d, 1H), 7.75 (d, 2H), 7.71-7.68 (m, 6H), 7.62 (d, 1H), 7.58-7.54 (m, 14H), 7.41-7.36 (m, 9H), 7.33-7.28 (m, 8H)

112	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.93$ (d, 2H), 7.91 (s, 1H), 7.80 (s, 2H), 7.75 (d, 1H), 7.68-7.63 (m, 10H), 7.40-7.36 (m, 9H), 7.33-7.29 (m, 10H), 1.67 (s, 6H)
117	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.91$ (s, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.70-7.67 (m, 6H), 7.62 (d, 2H), 7.59 (d, 2H), 7.56-7.53 (m, 13H), 7.39-7.35 (m, 9H), 7.34-7.28 (m, 8H)
118	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.91$ (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.69-7.66 (m, 6H), 7.62 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.58-7.53 (m, 9H), 7.39-7.35 (m, 9H), 7.34-7.27 (m, 8H)
119	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.91$ (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.70-7.67 (m, 6H), 7.57-7.54 (m, 5H), 7.46 (d, 2H), 7.34-7.28 (m, 8H), 0.65 (s, 9H)
120	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 8.07$ (s, 2H), 7.96 (d, 2H), 7.91 (s, 1H), 7.85 (s, 2H), 7.75 (d, 1H), 7.70-7.65 (m, 11H), 7.63 (d, 2H), 7.56-7.52 (m, 15H), 7.51 (d, 2H), 7.39-7.35 (m, 18H), 7.34-7.27 (m, 8H), 1.67 (s, 12H)
121	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.97$ (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.73 (m, 2H), 7.69-7.66 (m, 6H), 7.62 (d, 1H), 7.58-7.53 (m, 10H), 7.39-7.35 (m, 9H), 7.34-7.28 (m, 8H)
122	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.90$ (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.69-7.65 (m, 9H), 7.64 (d, 1H), 7.58-7.53 (m, 9H), 7.39-7.35 (m, 9H), 7.34-7.28 (m, 10H)
123	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.91$ (s, 3H), 7.74 (d, 3H), 7.69-7.66 (m, 6H), 7.61 (d, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.57-7.53 (m, 11H), 7.39-7.35 (m, 9H), 7.34-7.28 (m, 8H)
124	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.91$ (s, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.69-7.66 (m, 8H), 7.60 (d, 4H), 7.58 (d, 2H), 7.58-7.53 (m, 9H), 7.39-7.35 (m, 9H), 7.34-7.28 (m, 10H)

[0201]

125	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (d, 1H), 7.90 (d, 2H), 7.86 (t, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.78 (s, 2H), 7.69–7.66 (m, 5H), 7.62 (d, 2H), 7.58–7.53 (m, 7H), 7.40 (t, 1H), 7.38–7.35 (m, 9H), 7.34–7.28 (m, 5H), 1.68 (s, 6H), 1.67 (s, 6H)
126	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (s, 1H), 7.91 (d, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.86 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.69–7.66 (m, 4H), 7.60 (d, 2H), 7.58–7.53 (m, 8H), 7.39 (t, 1H), 7.38–7.35 (m, 9H), 7.34–7.27 (m, 5H), 1.67 (s, 6H)
127	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.75 (d, 2H), 7.69–7.66 (m, 6H), 7.62 (d, 1H), 7.58–7.53 (m, 8H), 7.39–7.35 (m, 9H), 7.34–7.31 (m, 6H)
128	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.89 (s, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.69–7.65 (m, 6H), 7.61 (d, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.57–7.53 (m, 7H), 7.40–7.33 (m, 9H), 7.33–7.29 (m, 6H)
129	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.32–7.36 (m, 15H), 7.54–7.58 (m, 13H), 7.60–7.67 (m, 8H), 7.73 (m, 1H), 7.89 (m, 1H)
130	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.22 (m, 1H), 7.32–7.36 (m, 15H), 7.48–7.54 (m, 8H), 7.58–7.67 (m, 8H)
131	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.22 (m, 1H), 7.32–7.36 (m, 15H), 7.48–7.58 (m, 10H), 7.60–7.67 (m, 10H)
132	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 1.67 (s, 6H), 7.23 (m, 1H), 7.32–7.36 (m, 15H), 7.48–7.57 (m, 9H), 7.60–7.67 (m, 6H), 7.77 (m, 1H), 7.90–7.94 (m, 2H)
133	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 1.67 (s, 6H), 7.32–7.36 (m, 15H), 7.54–7.60 (m, 12H), 7.66–7.67 (m, 7H), 7.73–7.77 (m, 2H), 7.80–7.83 (m, 2H), 7.89–7.94 (m, 2H)

125	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.96$ (d, 1H), 7.90 (d, 2H), 7.86 (t, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.78 (s, 2H), 7.69–7.66 (m, 5H), 7.62 (d, 2H), 7.58–7.53 (m, 7H), 7.40 (t, 1H), 7.38–7.35 (m, 9H), 7.34–7.28 (m, 5H), 1.68 (s, 6H), 1.67 (s, 6H)
134	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.67$ (s, 6H), 7.28 (m, 1H), 7.32–7.38 (m, 14H), 7.54–7.58 (m, 13H), 7.60–7.67 (m, 7H), 7.77 (m, 1H), 7.84–7.90 (m, 2H)
135	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.67$ (s, 6H), 7.28 (m, 1H), 7.32–7.38 (m, 14H), 7.54–7.58 (m, 9H), 7.60–7.67 (m, 7H), 7.77 (m, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.90 (m, 1H)
136	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 0.66$ (s, 9H), 7.22 (m, 1H), 7.32 (m, 6H), 7.46–7.48 (m, 4H), 7.54 (m, 2H), 7.67 (m, 4H)
137	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.67$ (s, 6H), 7.22 (m, 1H), 7.32–7.36 (m, 15H), 7.48–7.54 (m, 14H), 7.60–7.67 (m, 5H), 7.77 (m, 1H), 7.83 (m, 1H), 7.90 (m, 1H)
138	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.67$ (s, 12H), 7.28 (m, 1H), 7.32–7.36 (m, 14H), 7.54–7.55 (m, 11H), 7.60–7.67 (m, 7H), 7.77 (m, 2H), 7.83–7.84 (m, 2H), 7.90–7.94 (m, 3H)

[0202]

139	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.95$ (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.69–7.65 (m, 6H), 7.62 (d, 2H), 7.58–7.53 (m, 12H), 7.39–7.33 (m, 18H), 7.33–7.30 (m, 4H), 1.68 (s, 12H)
140	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.96$ (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.69–7.66 (m, 4H), 7.62 (d, 2H), 7.58–7.52 (m, 14H), 7.39–7.34 (m, 18H), 7.33–7.31 (m, 4H)
141	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.92$ (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.69–7.66 (m, 4H), 7.64–7.60 (m, 8H), 7.58 (d, 4H), 7.58–7.52 (m, 12H), 7.39–7.34 (m, 18H), 7.33–7.31 (m, 4H), 1.66 (s, 12H)

139	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.95 (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.69-7.65 (m, 6H), 7.62 (d, 2H), 7.58-7.53 (m, 12H), 7.39-7.33 (m, 18H), 7.33-7.30 (m, 4H), 1.68 (s, 12H)
142	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (d, 2H), 7.92 (d, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.69-7.65 (m, 6H), 7.62 (d, 2H), 7.58-7.52 (m, 20H), 7.39-7.34 (m, 18H), 7.33-7.30 (m, 4H), 1.65 (s, 12H)
143	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.69-7.66 (m, 4H), 7.63 (d, 2H), 7.59-7.52 (m, 22H), 7.39-7.34 (m, 18H), 7.33-7.31 (m, 4H)
144	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.91 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.76 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.69-7.66 (m, 4H), 7.62 (d, 4H), 7.59 (d, 4H), 7.58-7.52 (m, 16H), 7.40-7.34 (m, 18H), 7.33-7.31 (m, 4H)
145	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.69-7.67 (m, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.61 (d, 1H), 7.60-7.50 (m, 14H), 7.46 (s, 1H), 7.40-7.29 (m, 20H), 7.18 (d, 1H), 2.39 (s, 3H)
146	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.69-7.67 (m, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.61 (d, 1H), 7.60-7.50 (m, 14H), 7.46 (s, 1H), 7.40-7.29 (m, 2H), 7.18 (d, 1H), 1.40 (s, 9H)
147	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (s, 2H), 7.90 (s, 4H), 7.79 (d, 2H), 7.76-7.73 (m, 4H), 7.69-7.65 (m, 4H), 7.63-7.60 (m, 2H), 7.58-7.52 (m, 16H), 7.40-7.33 (m, 18H), 7.32-7.29 (m, 4H)
148	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (s, 2H), 7.92 (d, 1H), 7.90 (s, 3H), 7.85 (d, 1H), 7.79-7.76 (m, 3H), 7.74-7.71 (m, 3H), 7.68-7.66 (m, 2H), 7.62-7.59 (m, 3H), 7.58-7.52 (m, 16H), 7.41-7.33 (m, 19H), 7.32-7.28 (m, 3H), 1.67 (s, 6H)
149	^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 7.96 (s, 2H), 7.90 (s, 3H), 7.78-7.76 (d, 2H), 7.75-7.73 (d, 2H), 7.68-7.66 (m, 3H), 7.62-7.60 (d, 2H), 7.58-7.52 (m, 15H), 7.50-7.47 (m, 2H), 7.41-7.34 (m, 18H), 7.33-7.29 (m, 4H), 7.22 (t, 1H)

139	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.95$ (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.69-7.65 (m, 6H), 7.62 (d, 2H), 7.58-7.53 (m, 12H), 7.39-7.33 (m, 18H), 7.33-7.30 (m, 4H), 1.68 (s, 12H)
150	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.95$ (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.69-7.65 (m, 4H), 7.62-7.59 (m, 3H), 7.58-7.52 (m, 12H), 7.47 (s, 1H), 7.41-7.34 (m, 18H), 7.33-7.31 (m, 2H), 7.20 (d, 1H), 2.46 (s, 3H), 1.67 (s, 12H)
151	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.94$ (d, 2H), 7.92-7.89 (m, 4H), 7.85-7.83 (s, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.75-7.73 (m, 2H), 7.69-7.64 (m, 6H), 7.62-7.60 (d, 2H), 7.59-7.48 (m, 14H), 7.46-7.33 (m, 18H), 7.33-7.30 (m, 4H), 1.67 (s, 12H)
152	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.95$ (d, 2H), 7.92-7.89 (m, 4H), 7.85-7.83 (m, 3H), 7.78 (s, 3H), 7.74 (d, 1H), 7.69-7.66 (m, 4H), 7.62-7.59 (m, 3H), 7.58-7.48 (m, 14H), 7.46-7.33 (m, 18H), 7.34-7.32 (m, 2H), 7.29-7.27 (m, 2H), 1.68 (s, 12H), 1.66 (s, 6H)
153	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.70$ -7.66 (m, 8H), 7.61 (d, 4H), 7.58 (d, 4H), 7.57-7.52 (m, 12H), 7.41-7.34 (m, 18H), 7.34-7.30 (m, 8H)
154	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.95$ (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.79-7.77 (d, 2H), 7.75-7.73 (m, 2H), 7.70-7.64 (m, 8H), 7.60 (d, 2H), 7.59-7.48 (m, 14H), 7.42-7.28 (m, 26H)
155	$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.94$ (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.73-7.63 (m, 10H), 7.60 (d, 2H), 7.59 (d, 2H), 7.59-7.49 (m, 12H), 7.46-7.33 (m, 18H), 7.33-7.25 (m, 8H), 1.68 (s, 12H)

[0203]

[0204] [实施例 1-55] 使用本发明的化合物制造 OLED

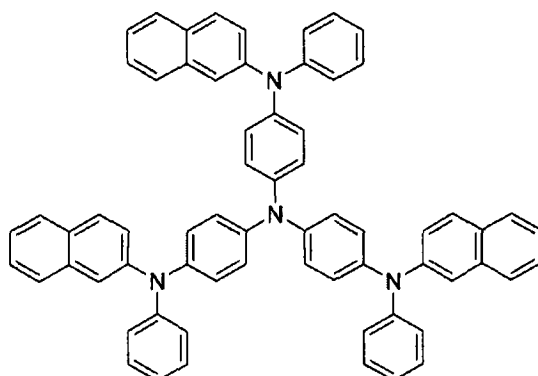
[0205] 使用本发明的电子运输层材料, 制造如图 1 所示的 OLED。

[0206] 首先, 用以下物质按次序对由玻璃 (1) 制备的用于 OLED 的透明电极 ITO 的薄膜 ($15 \Omega / \square$) (2) 进行超声清洗: 三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水, 使用之前储存在异丙醇中。

[0207] 然后, 将 ITO 基片安装在真空气相沉积设备的基片折叠器中, 并将 4,4',4''-三(N,

N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺(2-TNATA)放入该真空气相沉积设备的小室内,然后对该室抽气使室内真空达到 10^{-6} 托。在该室施加电流以蒸发2-TNATA,因而在ITO基片上气相沉积60纳米厚的空穴注入层(3)。

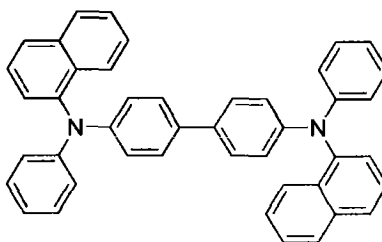
[0208]



2-TNATA

[0209] 然后,在该真空气相沉积设备的另一个小室内加入N,N'-二(α-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺(NPB),在该室上施加电流,以蒸发NPB,因而在空穴注入层上气相沉积20纳米厚度的空穴输运层(4)。

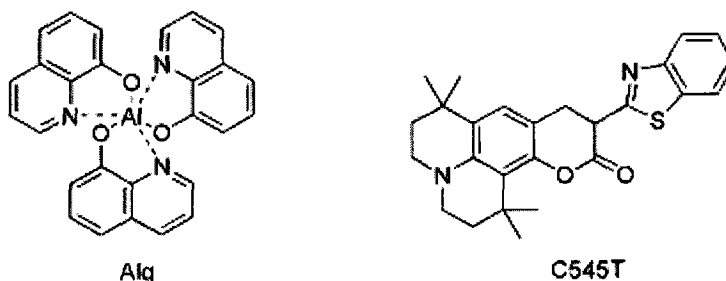
[0210]



NPB

[0211] 在形成空穴注入层和空穴输运层后,通过如下步骤气相沉积电致发光层。在真空气相沉积设备的一个小室加入三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)作为电致发光主体材料,在另一个小室加入香豆素545T(C545T)。通过以不同的速率蒸发掺杂两种物质,在空穴输运层上气相沉积30纳米厚度的电致发光层(5)。以Alq为基准,掺杂浓度优选为2-5摩尔%。

[0212]

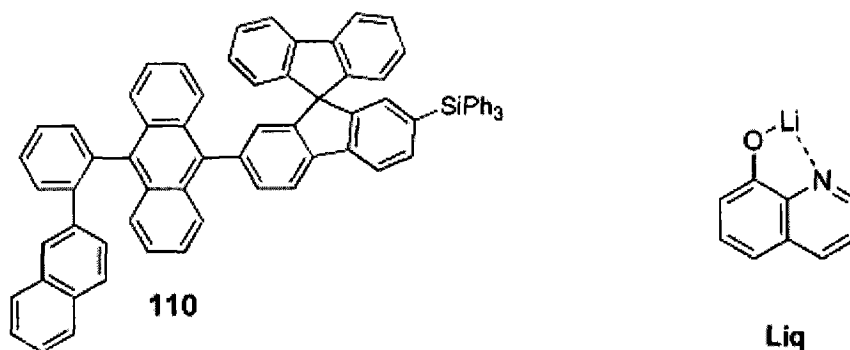


Alq

C545T

[0213] 然后,气相沉积20纳米厚度的按照本发明制备的一种化合物(例如,化合物110)作为电子输运层(6),然后气相沉积1-2纳米厚度的喹啉酚锂(lithiumquinolate)(Liq)作为电子注入层(7)。然后,使用另一个真空气相沉积设备,气相沉积150纳米厚度的Al阴极(8),制造OLED。

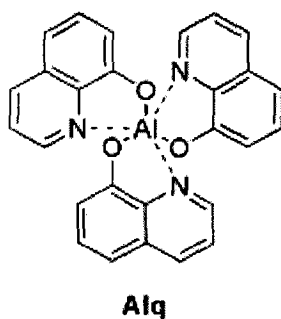
[0214]



[0215] [比较例 1] 使用常规 EL 材料制造 OLED

[0216] 按照与实施例 1 中所述相同的步骤形成空穴注入层 (3)、空穴运输层 (4) 和电致发光层 (5), 气相沉积 20 纳米厚度的具有以下结构的 Alq (三 (8-羟基喹啉)-铝 (III) 作为电子运输层 (6), 然后气相沉积 1-2 纳米厚度的喹啉酚锂 (Liq) 作为电子注入层 (7)。使用另一个真空气相沉积设备, 气相沉积 150 纳米厚度的 Al 阴极 (8), 制造 OLED。

[0217]



[0218] [测试例 1] 测试 OLED 的性质

[0219] 在 $1,000\text{cd}/\text{m}^2$ 条件下测定包含按照本发明在实施例 1-155 制备的有机电致发光化合物 (化合物 101-155) 之一的 OLED 和包含常规电致发光化合物的比较例的 OLED 的电流发光效率和功率效率, 测试结果列于表 3。

[0220] 表 3

[0221]

	电子运输层材料	在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 操作电压 (V)	在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 发光效率 (cd/A)	在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 功率效率 (lm/W)	色坐标 (x, y)
实施例 2	化合物 102	5	15	9.4	0.28, 0.65
实施例 3	化合物 103	5	15.1	10.5	0.28, 0.65
实施例 10	化合物 110	4.5	16.7	11.6	0.28, 0.64
实施例 20	化合物 120	4.5	15.5	10.8	0.28, 0.64
实施例 25	化合物 125	5	15	9.4	0.29, 0.63

	电子输运层材料	在 1000cd/m ² 操作电压 (V)	在 1000cd/m ² 发光效率 (cd/A)	在 1000cd/m ² 功率效率 (lm/W)	色坐标 (x, y)
实施例 30	化合物 130	4.5	14	9.7	0.27, 0.62
实施例 41	化合物 141	5	14.4	9.0	0.29, 0.65
实施例 50	化合物 150	5	14.7	9.2	0.29, 0.65
比较例 1	Alq ₃	6	11.6	6.1	0.30, 0.65

[0222] 由表 3 可知, 化合物 (110) 作为电子输运材料 (实施例 10) 显示最高的功率效率。特别是, 实施例 10 的化合物 (110) 和实施例 20 的化合物 (120) 作为电子输运层, 其功率效率为常规材料 Alq 的 2 倍。

[0223] 图 2 是使用化合物 (110) 作为电子输运材料时的发光效率曲线。图 3 和图 4 分别是亮度 - 电压以及功率效率 - 亮度曲线, 图 3 和图 4 比较了使用本发明的化合物 (110) 与 Alq 作为电子输运层的情况。

[0224] 由表 3 显示使用本发明开发的化合物作为电子输运层的性质, 可确定本发明开发的化合物与常规物质相比在性能方面显示优良的性质。

[0225] 特别是发现, 使用本发明材料的 OLED 因为降低操作电压而改进功率消耗是来自于改进电流性质, 而不是来自仅仅提高发光效率。

[0226] 工业应用

[0227] 本发明的化合物用于电子输运层的优点在于这些化合物通过显著降低操作电压并提高电流效率而能够明显提高功率效率。因此, 预期所述材料能够大大地有助于降低 OLED 功率消耗。

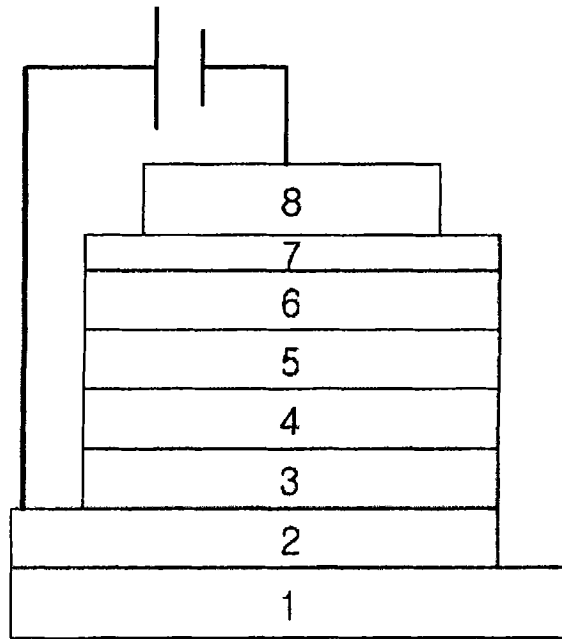


图 1

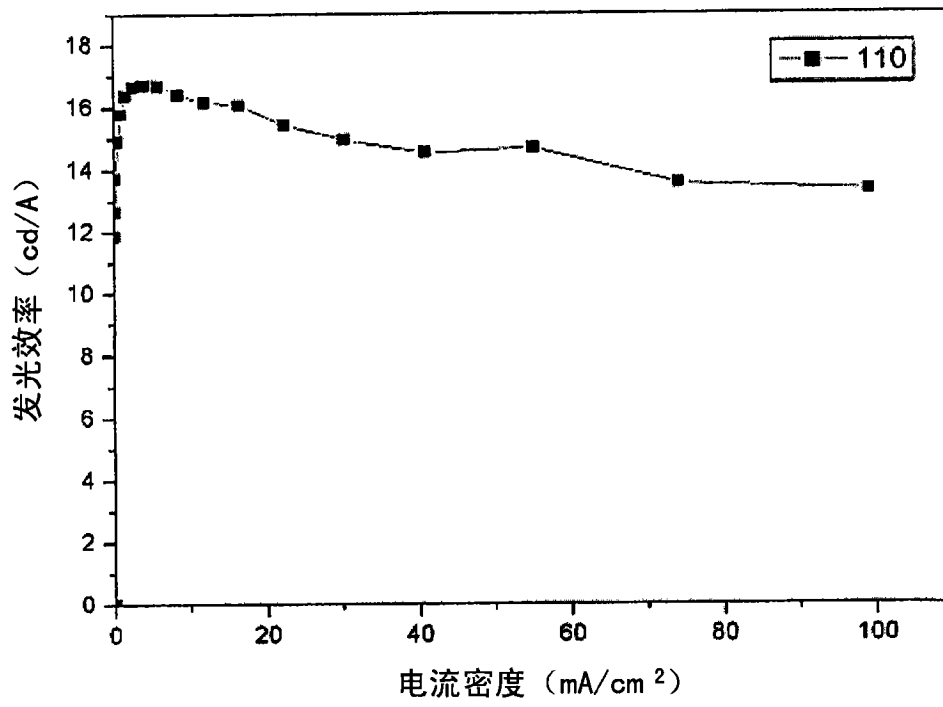


图 2

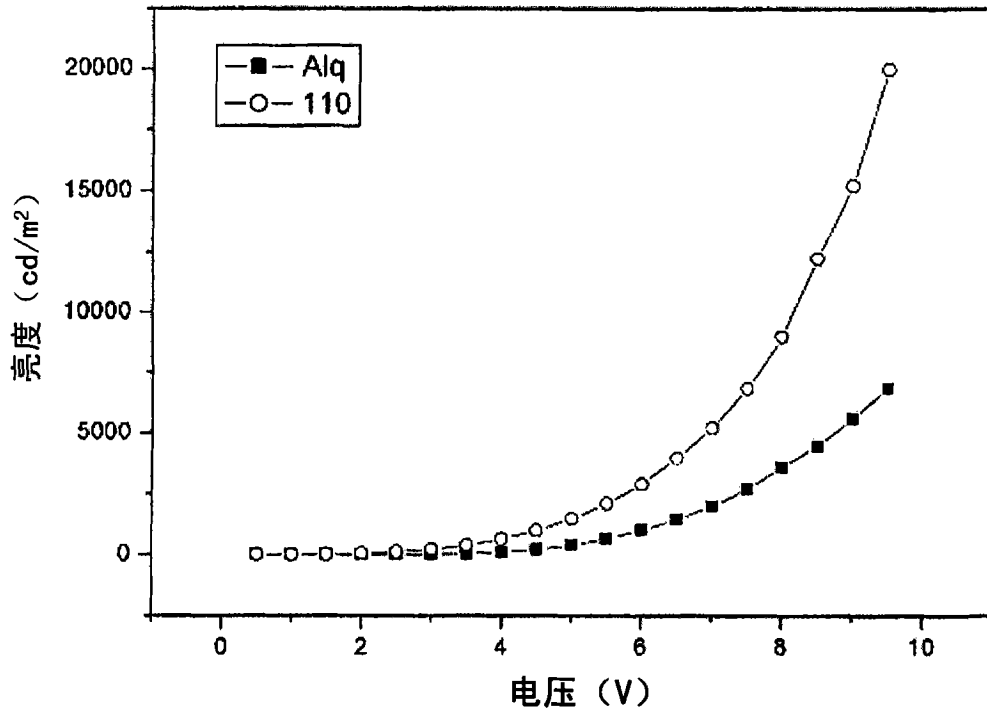


图 3

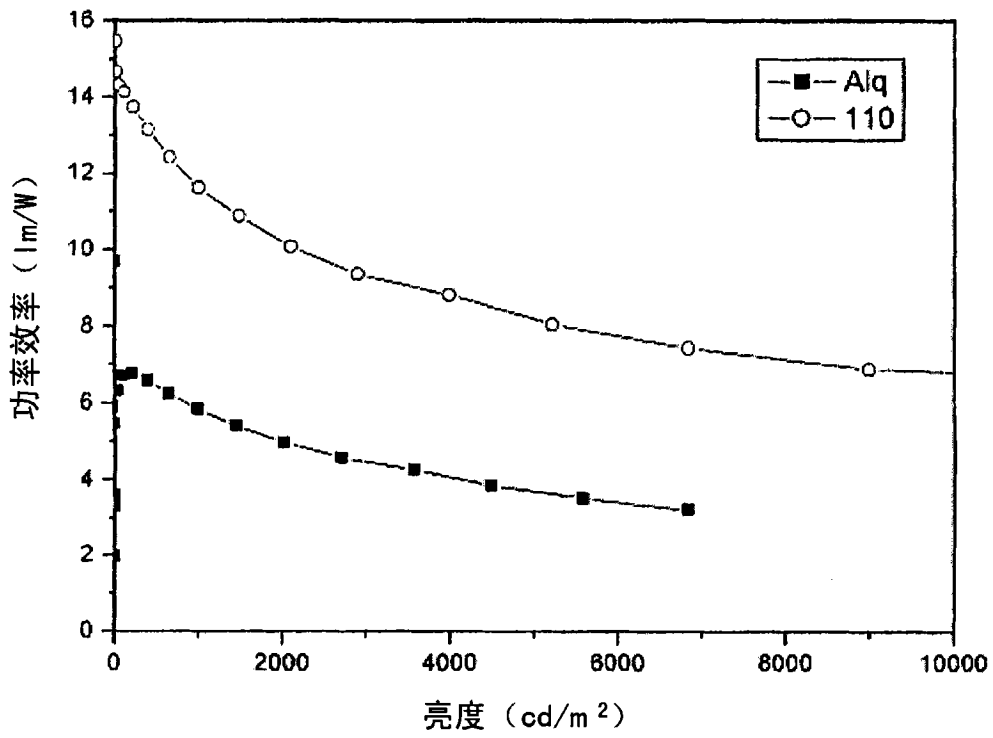


图 4

专利名称(译)	有机电致发光化合物和使用该化合物的有机发光二极管		
公开(公告)号	CN101730731A	公开(公告)日	2010-06-09
申请号	CN200880023403.0	申请日	2008-05-08
申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
[标]发明人	李美爱 权赫柱 赵英俊 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
发明人	李美爱 权赫柱 赵英俊 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09K2211/1007 H01L51/5048 C09K2211/1014 H01L51/0094 C09K11/06 H01L51/0058		
代理人(译)	郭辉 周承泽		
优先权	1020070049004 2007-05-21 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及新颖的有机电致发光化合物和包含该化合物的有机发光二极管。因为本发明的有机电致发光化合物作为电致发光材料具有优良的发光效率和寿命性质，因此可以制造具有优良操作寿命的OLED。

