(19) 中华人民共和国国家知识产权局





(12) 发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102482571 A (43)申请公布日 2012.05.30

(21)申请号 201080022499.6

(51) Int. CI.

(22)申请日 2010.03.17

CO9K 11/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2009-0023944 2009.03.20 KR

(85)PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2010/001647 2010, 03, 17

(87) PCT申请的公布数据

W02010/107244 EN 2010.09.23

(71) 申请人 罗门哈斯电子材料韩国有限公司 地址 韩国忠清南道

(72) **发明人** 金侈植 赵英俊 权赫柱 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 陈哲锋

权利要求书 8 页 说明书 35 页

(54) 发明名称

新的有机电致发光化合物和使用该化合物的 有机电致发光设备

(57) 摘要

公开了一种新颖的有机电致发光化合物和包括该化合物的有机电致发光设备。所述有机电致化合物当用作 OLED 设备的有机电致发光材料的基质材料时,与常规基质材料相比,显示高的发光效率和优异的寿命性能。因此,它可用于制造具有非常好的工作寿命的 OLED。

1. 一种由下述化学式 1-5 之一表示的有机电致发光化合物:

化学式1

$$Z_{2}=Z_{3}$$
 Z_{1}
 Z_{4}
 Z_{8}
 Z_{7}
 $Z_{6}=Z_{5}$

化学式 2

$$Z_{2}=Z_{3}$$

$$Z_{1}$$

$$Z_{4}$$

$$Z_{5}$$

$$Z_{5}$$

$$Z_{5}$$

化学式 3

$$Z_2^{-}Z_3$$
 $Z_1^{\prime\prime}$
 Z_4
 $Z_6^{\prime\prime}$
 Z_6
 Z_5

化学式 4

$$Z_{2}^{-}Z_{3}$$
 $Z_{1}^{"}$
 Z_{4}
 Z_{8}
 $Z_{7}^{-}Z_{6}$

化学式 5

其中:

X 和 Y 独立地选自 $N(Ar_1)$, 0 和 S, 其中 Ar_1 可相互不同, 且当有两个或多个 Ar_1 基团时, Ar_1 可表示为 Ar_1 或 Ar_2 ;

 Z_1 到 Z_8 独立地选自 $C(Ar_3)$ 和 N,其中 Ar_3 可相互不同,且相邻的 Ar_3 基团可连接在一起形成环;

 Ar_1 和 Ar_2 独立地选自 (C1-C60) 烷基,(C3-C60) 环烷基,包含一个或多个选自 N、0、S、Si 和 P 的杂原子的 5- 或 6- 元杂环烷基,(C7-C60) 二环烷基,金刚烷基,(C2-C60) 烯基,(C2-C60) 炔基,(C6-C60) 芳基和 (C3-C60) 杂芳基;

 Ar_3 独立地选自氢,(C1-C60) 烷基,卤素,氰基,(C3-C60) 环烷基,包含一个或多个选自 N、0、S、Si 和 P 的杂原子的 5- 或 6- 元杂环烷基,(C7-C60) 二环烷基,金刚烷基,(C2-C60) 烯基,(C2-C60) 炔基,(C6-C60) 芳基,(C1-C60) 烷氧基,(C6-C60) 芳氧基,(C3-C60) 杂芳基,(C6-C60) 芳硫基,(C1-C60) 烷硫基,单 - 或二 (C1-C30) 烷氨基,单 - 或二 (C6-C30) 芳 氨基,三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基,二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,单 - 或二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,单 - 或二 (C1-C60) 烷基硼烷基,硝基和羟基;以及

Ar₁ 到 Ar₃ 的烷基,环烷基,杂环烷基,二环烷基,金刚烷基,烯基,炔基,芳基,烷氧基,芳氧基,杂芳基,芳硫基,烷硫基,烷氨基,芳氨基,三烷基甲硅烷基,二烷基芳基甲硅烷基,三芳基甲硅烷基,芳基硼烷基或烷基硼烷基可进一步由选自下组的一个或多个取代基取代: (C1-C60) 烷基,卤素,氰基,(C3-C60) 环烷基,包含一个或多个选自 N、O、S、Si 和 P 的杂原子的 5-或 6-元杂环烷基,(C7-C60) 二环烷基,金刚烷基,(C2-C60) 烯基,(C2-C60) 炔

基,(C6-C60) 芳基,(C1-C60) 烷氧基,(C6-C60) 芳氧基, $P(=0)R_aR_b[R_a$ 和 R_b 独立地表示 (C1-C60) 烷基或 (C6-C60) 芳基] 取代的 (C6-C60) 芳基,(C3-C60) 杂芳基,(C6-C60) 芳基 取代的 (C3-C60) 杂芳基,(C1-C60) 烷基取代的 (C3-C60) 杂芳基,(C6-C60) 芳基 (C1-C60) 烷基,(C6-C60) 芳硫基,(C1-C60) 烷硫基,单 - 或二 (C1-C30) 烷氨基,单 - 或二 (C6-C30) 芳氨基,三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基,二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,单 - 或二 (C1-C60) 烷基硼烷基,硝基和羟基,

不包括这样的情况:X和Y都是 $N(Ar_1)$ 且 Z_1 到 Z_8 都是 $C(Ar_3)$ 。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述化合物选自下述化合物:

其中:Ar1和Ar2如权利要求1所定义。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述化合物选自下述化合物:

其中:Ar₁和Ar₂如权利要求1所定义。

4. 如权利要求1所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述化合物选自下述化合物:

其中:Ar,如权利要求1所定义。

- 5. 一种有机电致发光设备,所述设备包括包括权利要求 1-4 中任一项所述的有机电致发光化合物。
- 6. 如权利要求 5 所述的有机电致发光设备,其特征在于,所述设备包括第一电极;第二电极;以及插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,所述有机层包括一种或多种权利要求 1-4 中任一项所述的有机电致发光化合物以及一种或多种磷光掺杂剂。
- 7. 如权利要求 6 所述的有机电致发光设备,其特征在于,所述有机层还包括一种或多种选自芳胺化合物和苯乙烯基芳胺化合物的胺化合物。
- 8. 如权利要求 6 所述的有机电致发光设备,其特征在于,所述有机层还包括一种或多种选自元素周期表第 1 族、第 2 族、第四周期和第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的金属或者由它们形成的络合物。
- 9. 如权利要求 6 所述的有机电致发光设备,其特征在于,所述有机层包括电致发光层和电荷产生层。
- 10. 如权利要求 6 所述的有机电致发光设备, 其特征在于, 所述设备是发白光的有机电致设备, 所述有机层同时包括一层或多层发蓝光、红光或绿光的有机电致发光层。

新的有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光 设备

技术领域

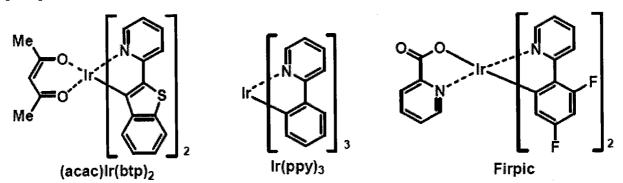
[0001] 本发明涉及新颖的有机电致发光化合物以及包含该化合物的有机电致发光设备。 更具体地说,本发明涉及用作电致发光材料的新颖的有机电致发光化合物,以及使用它们 作为基质(host)的有机电致发光设备。

背景技术

[0002] 决定 OLED(有机电致发光二极管)的发光效率的最重要因素是电致发光材料的类型。尽管到目前为止荧光材料已经广泛用作电致发光材料,但是从电致发光机理来看,开发磷光材料是理论上将发光效率提高最高到 4 倍的最好方法之一。

[0003] 到目前为止,铱(III)络合物是众所周知的一种磷光材料,包括(acac)Ir(btp)₂、Ir(ppy)₃和Firpic,分别作为红色、绿色和蓝色磷光材料。具体来说,许多磷光材料目前已经在日本、欧洲和美国进行研究。

[0004]



[0005] 作为磷光发光材料的基质材料,到目前为止最广为人知的是 4,4′-N,N′-二咔唑-联苯(bipheny1)(CBP),且已知已应用空穴阻挡层(例如 BCP 和 BA1q)的具有高效率的 OLED。先锋公司(日本)已经报道使用二(2-甲基-8-喹啉酚根(quinolinato))(对苯基苯酚根(phenolato))铝(III)(BA1q)衍生物作为基质的高性能的 OLED。 [0006]

[0007] 尽管现有技术中的材料从发光性质来看具有优势,但是它们具有低的玻璃化转变温度以及非常差的热稳定性,所以这些材料往往会在气相沉积工艺过程中在高温和真空下发生变化。在 0LED 中,定义功率效率= $(\pi/e$ LE)× 电流效率。因此,功率效率与电压成反比,且功率效率应该较高以得到较低的 0LED 功率消耗。在实际中,使用磷光电致发光材料的 0LED 显示其电流效率 (cd/A) 比使用荧光 EL 材料的 0LED 明显更高。但是,在使用常规材料例如 BA1q 和 CBP 作为磷光材料的基质材料的情况下,在功率效率 (1m/w) 方面没有明显的优势,这是因为相比使用荧光材料的 0LED 具有更高的工作电压。而且,该 0LED 不能得到满意的设备寿命。

[0008] 因此,需要开发稳定性和性能进一步改进的基质材料。

发明内容

[0009] 发明技术问题的描述

[0010] 本发明的发明人努力克服了常规技术的问题,从而发明了新颖的电致发光化合物来实现具有优异发光效率和明显延长的设备寿命的有机电致发光设备。

[0011] 因此,本发明的目的是克服上述问题并提供包括骨架的有机电致发光化合物,以相比常规基质材料得到更高的发光效率、提高的设备寿命和合适的色坐标。

[0012] 本发明的另一个目的是提供具有高效率和长寿命的有机电致发光设备,它使用该有机电致发光化合物作为电致发光材料。

[0013] 解决问题的方法

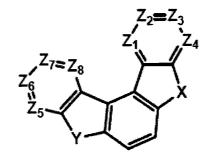
[0014] 具体地说,本发明涉及用化学式(1)-(5)之一表示的有机电致发光化合物以及包括该化合物的有机电致发光设备。由于本发明的有机电致发光化合物相比常规基质材料提供更好的发光效率和优异的寿命性能,因此可得到具有优异工作寿命的OLED。

[0015]

[化学式 1]

$$Z_8$$
 Z_7
 Z_8
 Z_7
 Z_8
 Z_7
 Z_8
 Z_8
 Z_8
 Z_8
 Z_8
 Z_8
 Z_8
 Z_8
 Z_8
 Z_8

[化学式 2]



[化学式 3]

[0016]

$$Z_{1}^{Z_{2}-Z_{3}}$$
 $Z_{1}^{Z_{2}-Z_{3}}$
 $Z_{4}^{Z_{2}-Z_{3}}$
 $Z_{6}=Z_{5}$

[化学式 4]

$$Z_1$$
 Z_2
 Z_3
 Z_4
 Z_8
 Z_7
 Z_6

[化学式 5]

[0017] 其中,

[0018] X和Y独立地选自N(Ar1),0和S,其中Ar1可相互不同,且当有两个或多个Ar1基团时,Ar1可表示为Ar1或Ar2;

[0019] Z_1 到 Z_8 独立地选自 $C(Ar_3)$ 和 N,其中 Ar_3 可相互不同,且相邻的 Ar_3 基团可连接在一起形成环;

[0020] Ar_1 和 Ar_2 独立地选自 (C1-C60) 烷基, (C3-C60) 环烷基,包含一个或多个选自 N、0、S、Si 和 P 的杂原子的 5- 或 6- 元杂环烷基, (C7-C60) 二环烷基,金刚烷基, (C2-C60) 烯基, (C2-C60) 炔基, (C6-C60) 芳基和 (C3-C60) 杂芳基;

[0021] Ar₃ 独立地选自氢,(C1-C60) 烷基, 卤素, 氰基,(C3-C60) 环烷基, 包含一个或多个选自 N、0、S、Si 和 P 的杂原子的 5- 或 6- 元杂环烷基,(C7-C60) 二环烷基,金刚烷基,(C2-C60) 烯基,(C2-C60) 炔基,(C6-C60) 芳基,(C1-C60) 烷氧基,(C6-C60) 芳氧基,(C3-C60) 杂芳基,(C6-C60) 芳硫基,(C1-C60) 烷硫基,单 - 或二 (C1-C30) 烷氨基,单 - 或二 (C6-C30) 芳氨基,三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基,二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,单 - 或二 (C1-C60) 烷基硼烷基,硝基和羟基;以及

[0022] Ar₁ 到 Ar₃ 的烷基,环烷基,杂环烷基,杂环烷基,二环烷基,金刚烷基,烯基,炔基,芳基,烷氧基,芳氧基,杂芳基,芳硫基,烷硫基,烷氨基,芳氨基,三烷基甲硅烷基,二烷基芳基甲硅烷基,三芳基甲硅烷基,芳基硼烷基或烷基硼烷基可进一步由选自下组的一个或多个取代基取代:(C1-C60) 烷基,卤素,氰基,(C3-C60) 环烷基,包含一个或多个选自 N、0、S、Si 和 P的杂原子的 5- 或 6- 元杂环烷基,(C7-C60) 二环烷基,金刚烷基,(C2-C60) 烯基,(C2-C60) 炔基,(C6-C60) 芳基,(C1-C60) 烷氧基,(C6-C60) 芳氧基,P(=0) R_aR_b[R_a和 R_b独立地表示(C1-C60) 烷基或(C6-C60) 芳基]取代的(C3-C60) 芳基,(C3-C60) 杂芳基,(C6-C60) 芳基取代的(C3-C60) 杂芳基,(C1-C60) 烷基取代的(C3-C60) 杂芳基,(C6-C60) 芳基中程烷基,单一或二(C1-C30) 烷基基,单一或二(C6-C30) 芳基甲硅烷基,单一或二(C6-C30) 芳基甲硅烷基,单一或二(C6-C30) 芳基甲硅烷基,单一或二(C6-C30) 芳基甲硅烷基,单一或二(C6-C30) 芳基硼烷基,单一或二(C1-C60) 烷基硼烷基,硝基和羟基,不包括这样的情况:X和Y都是N(Ar₁)且 Z₁到 Z₈都是C(Ar₃)。

[0023] 本文所述的包括"(C1-C60)烷基"部分的取代基可包含 1-60 个碳原子,1-20 个碳原子或 1-10 个碳原子。包括"(C6-C60)芳基"部分的取代基可包含 6-60 个碳原子,6-20 个碳原子或 6-12 个碳原子。包括"(C3-C60)杂芳基"部分的取代基可包含 3-60 个碳原子,4-20 个碳原子或 4-12 个碳原子。包括"(C3-C60)环烷基"部分的取代基可包含 3-60 个碳原子,3-20 个碳原子或 3-7 个碳原子。包括"(C2-C60)烯基或炔基"部分的取代基可包含 2-60 个碳原子,2-20 个碳原子或 2-10 个碳原子。

[0024] 本发明的术语"烷基"包括直链或支链饱和单价烃基或其组合,它们可仅由碳原子和氢原子组成。术语"烷氧基"表示 -0-烷基,其中烷基如上定义。

[0025] 本文所述术语"芳基"表示由芳香烃除去一个氢原子后得到的有机基。芳基包括单环或稠环系统,芳基的每个环适当包含 4-7 个、优选 5-6 个环原子。也可包括两个或多个芳基通过化学键结合的结构。具体例子包括苯基、萘基、联苯基(biphenyl)、蒽基、茚基、芴基、菲基(phenanthryl)、苯并 [9,10] 菲基(triphenylenyl)、芘基、菲基(perylenyl)、蔗基(chrysenyl)、并四苯基(naphthacenyl)、荧蒽基(fluoranthenyl)等,但不限于此。

[0026] 本文所述的术语"杂芳基"表示芳香环骨架原子中包含 1-4 个选自 N、0 和 S 的杂原子且剩余的芳香环骨架原子为碳原子的芳基。所述杂芳基可以是 5-或 6-元单环杂芳基或与一个或多个苯环稠合的多环杂芳基,且可以是部分饱和的。也可包括具有一个或多个通过化学键连接的杂芳基的结构。所述杂芳基可包括二价芳基,其杂原子氧化或季铵

化形成 N-氧化物、季铵盐等。具体的例子包括单环杂芳基例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基(furazany1)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基;多环杂芳基例如苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁唑基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基(cinnoliny1)、喹唑啉基、喹嗪基(quinoliziny1)、喹喔啉基(quinoxaliny1)、咔唑基、菲啶基(phenanthridiny1)、苯并间二氧杂环戊烯基(benzodioxoly1);及其相应的N-氧化物(例如吡啶基N-氧化物、喹啉基N-氧化物);及其季铵盐,但并不限于此。

[0027] 本发明的有机电致发光化合物的例子可以是下述化学式之一表示的化合物: [0028]

[0029]

[0030]

[0031] 其中: Ar₁和 Ar₂如化学式(1)-(5)中所定义。

[0032] 另外,本发明的有机电致发光化合物的例子可以是下述化学式之一表示的化合物: [0033]

[0034] 其中: Ar₁和 Ar₂如化学式(1)-(5)中所定义。

[0035] 本发明的有机电致发光化合物的具体例子可以是下述化学式之一表示的化合物:

[0036]

[0037] 其中: Ar₁和 Ar₂如化学式(1)-(5)中所定义。

[0038] 更具体地说, Ar_1 和 Ar_2 独立地表示苯基、1- 萘基或 2- 萘基或下述化学式之一表示的取代基,但是它们不限于此。

[0039]

[0040]

[0042] 本发明也提供了一种有机电致发光设备,它由第一电极、第二电极和插入所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层;其中所述有机层包括一种或多种化学式

(1)-(5) 之一表示的有机电致发光化合物。

[0043] 本发明的有机电致发光设备的特征是有机层包括电致发光层,该电致发光层包括一种或多种化学式(1)-(5)之一表示的化合物作为电致发光基质以及一种或多种磷光掺杂剂。所述掺杂剂并没有具体限制。

[0044] 本发明的有机电致发光设备还可包括一种或多种选自芳胺化合物和苯乙烯基芳胺化合物的化合物,以及一种或多种化学式(1)-(5)之一表示的有机电致发光化合物。

[0045] 在本发明的有机电致发光设备中,所述有机层还可包括一种或多种选自元素周期表第1族、第2族、第四周期和第五周期过渡金属、镧系金属和D-过渡元素的金属或其络合物,以及一种或多种化学式(1)-(5)之一表示的有机电致发光化合物。所述有机层可包括电致发光层和电荷产生层。

[0046] 除了上述有机电致发光化合物之外,所述有机电致发光设备也可包括一层或多层发蓝光、绿光或红光的有机电致发光层,以形成发白光的有机电致发光设备。

[0047] 发明的有利效果

[0048] 本发明的有机电致发光化合物用作 OLED 的有机电致发光材料的基质材料时显示 出该材料具有优良的发光效率和很好的寿命性能,所以由该化合物可制造具有非常好工作 寿命的 OLED。

[0049] 本发明的实施方式

[0050] 还通过参照制备例和实施例进一步描述本发明,以说明本发明的代表性的有机电致发光化合物、其制备方法以及电致发光设备的发光性能,但是提供这些实施例仅用于更好地理解本发明的实施方式,而不是用来以任何方式限制本发明的范围。

[0051] 制备例

[0052] 制备例 1:制备化合物(A)

[0053]

[0054] <u>制备化合物</u>(A-1)

[0055] 溴-2-硝基苯 (30g,148.5mmo1)、1-萘硼酸 (1-naphtaleneboronic acid) (30.6g,178.2mmo1),Pd (PPh₃) $_4$ (5.14g,4.45mmo1),2M K_2CO_3 水溶液 (297.01mmo1),甲苯 (500mL) 和乙醇 (200mL) 的混合物在回流条件搅拌 4 小时。将混合物冷却到室温后,向其中加入蒸馏水。所得混合物用乙酸乙酯萃取,萃取物用硫酸镁干燥,并减压蒸馏。通过柱纯化得到化合物 (A-1) (31g,124.3mmo1,84.03%)。

[0056] 制备化合物(A-2)

[0057] 化合物 (A-1) (31g,124.3mmo1) 和亚磷酸三乙酯 (300mL) 的混合物回流搅拌 10小时。将混合物冷却到室温后,减压蒸馏掉有机溶剂。向其中加入蒸馏水,且所述混合物用乙酸乙酯萃取。萃取物用硫酸镁干燥,且减压蒸馏。通过柱纯化得到化合物 (A-2) (18g,82.84mmo1,66.81%)。

[0058] 制备化合物(A-3)

[0059] 化合物 (A-2) (18g,82.84mmo1),1,5-二苯基 -3-氯吡啶 (26.4g,99.41mmo1), $Pd(0Ac)_2(1.85g,8.28mmo1), P(t-bu)_3(8.17ml,16.5mmo1), 在二甲苯中50%), NaOt-bu (23.8g,248.5mmo1) 和甲苯 (500mL) 的混合物回流搅拌 12 小时。将所述混合物冷却到室温后,向其中加入蒸馏水,且所述混合物用乙酸乙酯萃取。萃取物用硫酸镁干燥,且减压蒸馏。通过柱纯化得到化合物 (A-3) (19g,42.54mmo1,51.36%)。$

[0060] 制备化合物 (A-4)

[0061] 向化合物 (A-3) (19g, 42.54mmo1) 溶于 DMF (200mL) 的溶液中加入 NBS (8.33g, 46.80mmo1)。在室温放置 10 小时后,减压蒸馏掉有机溶剂。向其中加入蒸馏水,且所述混合物用乙酸乙酯萃取。萃取物用硫酸镁干燥,且减压蒸馏。通过柱纯化得到化合物 (A-4) (20g, 38.06mmo1, 89.47%)。

[0062] 制备化合物(A-5)

[0063] 于 -78℃向溶于 THF (200mL) 的化合物 (A-4) 溶液中缓慢加入 n-buLi (15. 22mL, 38. 06mmo1, 在己烷中 2. 5M)。搅拌 1 小时后, 向其中加入硼酸三甲酯。所述混合物缓慢升温到室温, 并搅拌 12 小时。向其中加入蒸馏水, 且所述混合物用乙酸乙酯萃取。萃取物用硫酸镁干燥, 且减压蒸馏。通过柱纯化得到化合物 (A-5) (8g, 16. 31mmo1, 42. 86%)。

[0064] 制备化合物 (A-6)

[0065] 化 合 物 (A-5) (8g,16.31mmo1), 溴 -2- 硝 基 苯 (3.95g,19.57mmo1), Pd (PPh₃)₄ (0.56g,0.48mmo1),2M K_2CO_3 水 溶 液 (16mL,32.62mmo1),甲 苯 (70mL) 和 乙 醇 (20mL) 的混合物回流搅拌。根据与合成化合物 (A-1) 相同的步骤得到化合物 (A-6) (7g,12.33mmo1,75.62%)。

[0066] 制备化合物 (A-7)

[0067] 化合物 (A-6) (7g,12.33 mmo1) 与亚磷酸三乙酯 (100 mL) 混合,且根据与合成化合物 (A-2) 相同的步骤得到化合物 (A-7) (4g,7.46 mmo1,58.33%).

[0068] 制备化合物(A)

[0069] 化 合 物 (A-7) (4g,7.46mmo1),碘 苯 (1.25mL,11.20mmo1),铜 粉 (0.71g,11.20mmo1), K_2CO_3 (3.09g),18- 冠 -6 (0.15g,0.59mmo1) 和 1,2- 二氯苯 (100mL) 的混合物回流搅拌 15 小时。将反应混合物冷却到室温后,减压蒸馏掉有机溶剂。向其中加入蒸馏水,且所述混合物用乙酸乙酯萃取。萃取物通过柱纯化得到化合物 (A) (3.6g,5.88mmo1,

78.88%).

[0070] 制备例 2:制备化合物(B)

[0071]

[0072] 制备化合物(B-1)

[0073] 1,4- 二 溴 -2,3- 二 硝 基 苯 (20g,61.36mmo1),1- 萘 硼 酸 (26g,153.42mmo1), $Pd(PPh_3)_4(3.54g,3.06mmo1)$,2M K_2CO_3 水溶液 (90mmo1),甲苯 (200mL) 和乙醇 (100mL) 的 混合物在回流条件搅拌 10 小时。将所述反应混合物冷却到室温后,向其中加入蒸馏水,且 所述混合物用乙酸乙酯萃取。萃取物用硫酸镁干燥,且减压蒸馏。通过柱纯化得到化合物 (B-1)(22g,52.32mmo1,85.28%)。

[0074] 制备化合物 (B-2)

[0075] 化合物 (B-1)(22g,52.32mmo1) 和亚磷酸三乙酯 (200mL) 混合,并在 180 ℃搅拌。根据与合成化合物 (A-2) 相同的步骤得到化合物 (B-2)(10g,28.05mmo1,53.95%).

[0076] 制备化合物(B-3)

[0077] 化 合 物 (B-2) (10g, 28.05mmo1), 2- 碘 萘 (7.1g, 28.05mmo1),铜 粉 (2.67g, 42.08mmo1), K_2CO_3 (11.63g, 84.17mmo1),18- 冠 -6 (0.59g, 2.24mmo1) 和 1, 2- 二 氯 苯 (100mL) 的混合物于 190° 回流搅拌 20 小时。冷却到室温后,减压蒸馏掉有机溶剂。向其中加入蒸馏水,且所述混合物用乙酸乙酯萃取。萃取物用硫酸镁干燥,且减压蒸馏。通过柱纯化得到化合物 (B-3) (4g, 8.28mmo1, 29.60%)。

[0078] 制备化合物(B)

[0079] 向包含溶于 DMF (20mL) 的 NaH (0. 49g, 12. 43mmo1, 在矿物油中的 60%分散液)溶液的反应容器中加入溶于 DMF (20mL) 的化合物 (B-3) (4g, 8. 28mmo1) 的溶液。1 小时后,将 2-氯-4,6-二苯基三嗪 (2. 66g, 9. 94mmo1) 溶于 DMF (20mL) 的溶液加入其中。搅拌 12 小时后,加入蒸馏水,且制得的固体减压过滤。从乙酸乙酯和 DMF 重结晶得到化合物 (B) (3. 5g, 4. 90mmo1, 59. 21%)。

[0080] 制备例3:制备化合物(C)

[0081]

[0082] 制备化合物(C-1)

[0083] 向 1,2- 环己基二酮 (42.52g,379.26mmo1) 溶于乙醇 (1000mL) 的溶液中缓慢加入 2- 萘基肼 (20g,126.42mmo1)。向其中加入乙酸 (0.28mL,5.05mmo1),且将混合物加热到 40° C。2 小时后,冷却所述混合物,并向其中加入蒸馏水。所制得的固体减压过滤得到化合物 (C-1) (17g,67.37mmo1,53.47%)。

[0084] 制备化合物 (C-2)

[0085] 向化合物(C-1)(17g,67.37mmo1)溶于乙酸(100mL)的溶液中加入三氟乙酸(10mL)。在室温搅拌2小时后,向其中加入蒸馏水。混合物用NaOH水溶液中和,并用乙酸乙酯萃取。萃取物用硫酸镁干燥,且减压蒸馏。通过柱纯化得到化合物(C-2)(11g,46.75mmo1,69.39%)。

[0086] 制备化合物 (C-3)

[0087] 根据与合成化合物 (B-3) 相同的步骤,得到化合物 (C-3) (10g,32.11mmo1,68.69%)。

[0088] 制备化合物(C-4)

[0089] 根据与合成化合物(C-1)相同的步骤,得到化合物(C-4)(12g,29.88mmo1,93.07%)。

[0090] 制备化合物(C-5)

[0091] 根据与合成化合物(C-2)相同的步骤,得到化合物(C-5)(6g,15.68mmol,52.50%)。

[0092] 制备化合物(C)

[0093] 根据与合成化合物(B)相同的步骤,得到化合物(C)(5g,8.14mmo1,51.95%)。

[0094] 制备例 4:制备化合物(D)

[0095]

$$(HO)_2B$$

$$D-1$$

$$D-2$$

$$D-3$$

$$D-3$$

$$D-3$$

$$D-3$$

$$D-3$$

[0096] 制备化合物 (D-2)

[0097] 根据与合成实施例 (A-1) 相同的步骤,但使用化合物 (D-1) 得到化合物 (D-2) (11g,38.02mmo1,89.22%).

[0098] 制备化合物 (D-3)

[0099] 根据与合成化合物 (A-2) 相同的步骤得到化合物 (D-3) (8g,31.09mmo1,81.78%)。

[0100] 制备化合物(D)

[0101] 根据与合成化合物 (B) 相同的步骤得到化合物 (D) (6g,12.30mmo1,38.70%)。制备例 5:制备化合物 E 和 F

[0102]

[0103] 制备化合物(E-2)

[0104] 根据与合成化合物 (A-1) 相同的步骤,但使用化合物 (E-1) 得到化合物 (E-2) (15g,51.85mmo1,86.51%)。

[0105] 制备化合物(E-3)

[0106] 根据与合成化合物 (A-2) 相同的步骤,得到化合物 (E-3) (6g,23.31mmo1,44.97%)。

[0107] 制备化合物(E)

[0108] 根据与合成化合物(B)相同的步骤,得到化合物(E)(5g,10.25mmo1,43.99%)。

[0109] 制备化合物 (F-1)

[0110] 根据与合成化合物(A-2)相同的步骤,得到化合物(F-1)(3g,11.65mmo1,22.48%)。

[0111] 制备化合物(F)

[0112] 根据合成化合物(B)相同的步骤,得到化合物(F)(3g,6.15mmo1,52.81%)。

[0113] 制备例 6:制备化合物 (G) 和 (H)

[0114]

[0115] 制备化合物(G-1)

[0116] 咔唑 (20g,119.6mmo1),碘 苯 (20mL,179.41mmo1),铜 (11.4g,179.41mmo1), $K_2CO_3(49g,358.8mmo1)$,18-冠-6(2.5g,9.56mmo1) 和 1,2-二氯 苯 (100mL) 的混合物于 190°C搅拌 12 小时。冷却到室温后,反应混合物减压蒸馏。向其中加入蒸馏水,且所得混合物用乙酸乙酯萃取。萃取物用硫酸镁干燥,且减压蒸馏。通过柱纯化得到化合物 (G-1) (22g,90.42mmo1,75.60%)。

[0117] 制备化合物 (G-2)

[0118] 根据与合成化合物 (A-4) 相同的步骤,得到化合物 (G-2) (25g,77.59mmo1,85.81%)。

[0119] 制备化合物 (G-3)

[0120] 根据与合成化合物 (A-5) 相同的步骤,得到化合物 (G-3) (11g,38.31mmo1,49.37%)。

[0121] 制备化合物(G-4)

[0122] 根据与合成化合物 (A-1) 相同的步骤,得到化合物 (G-4) (12g, 32. 84mmo1, 85. 72%)。

[0123] 制备化合物(G-5)

[0124] 根据与合成化合物 (A-2) 相同的步骤,进行反应 4 小时得到化合物 (G-5) (6g, 17.99mmo1,54.80%)。

[0125] 制备化合物(G)

[0126] 根据与合成化合物(B)相同的步骤,得到化合物(G)(7g,12.39mmo1,68.91%)。

[0127] 制备化合物(H-1)

[0128] 根据与合成化合物 (A-2) 相同的步骤,进行反应 4 小时得到化合物 (H-1)(2g)

5.99 mmo 1, 18.26%).

[0129] 制备化合物(H)

[0130] 根据与合成化合物(B)相同的步骤,得到化合物(H)(1.7g,3.01mmo1,50.26%)。

[0131] 根据制备例(1)-(6)的步骤制备有机电致发光化合物(TA, TB 和 TC)。这些制得的有机电致发光化合物的取代基(Ar_1 和 Ar_2)以及这些化合物的 1H NMR 和 MS/FAB 数据列在下表 1 和 2 中。

[0132] 表 1

[0133]

| 化合物 | Ar ₁ | | ¹H NMR(CDCl ₃ , 200 MHz) | MS/FAB | | |
|------|-----------------|--|---|--------|--------|--|
| | | Ar ₂ | | 测量值 | 计算值 | |
| | 苯基 | H1 | δ = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.67(15H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m) | | 611.24 | |
| | 苯基 | H4 | δ = 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.67(5H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.63(1H, s) | 612.72 | 612.23 | |
| | 苯基 | H12 | δ = 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.67(5H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m) | 613.71 | 613.23 | |
| | 苯基 H19 | δ = 7.29(1H, m), 7.45~7.5(4H, m), 7.58~7.67(5H, m), 7.8(1H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.05~8.16(5H, m), 8.54(1H, m), 9.74(1H, m) | 510.59 | 510.18 | | |
| TA-1 | 苯基 | 新 | δ = 7.29(1H, m), 7.45~7.67(11H, m), 7.94~8.01(5H, m), 8.12~8.18(3H, m), 8.54(1H, m) | 515.63 | 515.15 | |
| IA-1 | 苯基 H42 | H42 | δ = 7.25~7.33(4H, m), 7.45~7.5(5H, m), 7.58~7.67(10H, m), 7.94~7.96(5H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.54~8.55(2H, m) | 623.74 | 623.24 | |
| | 苯基 | Н69 | δ = 7.29~7.32(2H, m), 7.45~7.5(4H, m), 7.58~7.72(7H, m), 7.86(1H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.76(1H, m), 8.93(1H, m), 9.75(1H, m) | 536.62 | 536.20 | |
| | 苯基 | H78 | δ = 7.29(1H, m), 7.45~7.54(17H, m), 7.79(2H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.2(4H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m) | 687.83 | 687.27 | |
| | 苯基 | H82 | δ = 1.73(2H, m), 1.88(2H, m), 2.72(1H, m), 3.64(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.71(6H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.05(1H, m) 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m) | 695.85 | 695.30 | |

[0134]

| | 苯基 | Н90 | δ = 1.36(3H, m), 1.43(4H, m), 1.65(4H, m), 1.8(2H, m), 2.09(1H, s), 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.71(6H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.05(1H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m) | 747.93 | 747.34 |
|------|------|-----|---|--------|--------|
| | 2-萘基 | H92 | δ = 7.29(1H, m), 7.36~7.41(3H, m), 7.5~7.51(5H, m), 7.59~7.67(5H, m), 7.83(1H, m), 7.94~8(7H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m) | 687.79 | 687.24 |
| | 1-萘基 | Н94 | δ = 7.29(1H, m), 7.41(2H, m), 7.45(1H, m), 7.47~7.55(18H, m), 7.79(2H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.08~8.16(5H, m), 8.54(1H, m) | 726.86 | 726.28 |
| | Н99 | Н98 | δ = 7.25~7.29(3H, m), 7.36~7.41(3H, m), 7.5~7.51(5H, m), 7.59~7.68(7H, m), 7.79~7.85(5H, m), 7.94~8(7H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m) | 815.96 | 815.30 |
| | н100 | Н1 | δ = 1.35(9H, s), 7.05(2H, m), 7.28~7.29(3H, m), 7.46~7.54(9H, m), 7.63~7.67(3H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m) | 667.84 | 667.30 |
| | H1 | н1 | δ = 7.05(4H, m), 7.29(1H, m), 7.47~7.54(13H, m), 7.63~7.67(3H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(8H, m), 8.54(1H, m) | 764.91 | 764.29 |
| | H4 | Н4 | δ = 7.29(1H, m), 7.41(4H, m), 7.5~7.51(9H, m), 7.63~7.67(3H, m), 7.79(8H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.63(2H, s) | 766.89 | 766.28 |
| | H12 | H12 | δ = 7.29(1H, m), 7.41(4H, m), 7.5~7.51(9H, m), 7.63~7.67(3H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(8H, m), 8.54(1H, m) | 768.86 | 768.27 |
| TA 7 | 苯基 | н1 | δ = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.45~7.63(13H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.3~8.31(6H, m) | 661.79 | 661.25 |
| TA-7 | 苯基 | H4 | δ = 7.29(1H, m), 7.39~7.51(13H, m), 7.58~7.63(3H, m), 7.79(4H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.63(1H, s) | 662.78 | 662.25 |

[0135]

| | 苯基 | H12 | δ = 7.29(1H, m), 7.39~7.51(13H, m), 7.58~7.63(3H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.28~8.31(6H, m) | 663.77 | 663.24 |
|-------|--------|-----|--|--------|--------|
| | H2 H40 | H40 | δ = 7.29~7.39(5H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(7H, m), 7.58~7.63(3H, m), 7.71(1H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.28~8.34(5H, m), 8.45(1H, m) | 651.76 | 651.24 |
| | Н8 | H91 | δ = 5.6(1H, m), 6.9(1H, m), 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.5(1H, m), 7.63(1H, m), 7.91~7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.76(2H, m), 8.82(3H, m) | 539.59 | 539.19 |
| | 苯基 | H1 | δ = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.45~7.54(15H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.16(1H, m), 8.3(4H, m), 8.54~8.55(2H, m) | 611.73 | 611.24 |
| | 苯基 | Н4 | δ = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.58~7.67(6H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.16(1H, m), 8.54~8.55(2H, m), 8.63(1H, s) | 612.72 | 612.23 |
| TA-13 | 苯基 | H12 | δ = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.58~7.67(6H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.16(1H, m), 8.28(4H, m), 8.54~8.55(2H, m) | 613.71 | 613.23 |
| | H2 | Н87 | δ = 7.25~7.34(6H, m), 7.5(1H, m), 7.63~7.71(10H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.34(1H, m), 8.45(1H, m), 8.54~8.55(3H, m) | 700.83 | 700.26 |
| | H11 | Н93 | δ = 5.11(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5~7.51(5H, m), 7.63~7.71(5H, m), 7.94(1H, m), 8.05(1H, m), 8.16(1H, m), 8.28(4H, m), 8.54~8.55(2H, m), 9.2(2H, m) | 629.71 | 629.23 |
| TA-25 | 苯基 | Н1 | δ = 7.05(2H, m), 7.45~7.54(17H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(2H, m) | 661.79 | 661.25 |
| | 苯基 | H4 | $\delta = 7.41 \sim 7.51(9 \text{H, m}), 7.58 \sim 7.67(8 \text{H, m}),$ 7.79(4 H, m), 7.94 \sim 7.96(4 H, m), 8.16(2 H, m), 8.54(2 H, m), 8.63(1 H, s) | 662.78 | 662.25 |

[0136]

| | | | | , | |
|-------|-----|-----|---|--------------|--------|
| | 苯基 | H12 | δ = 7.41~7.51(9H, m), 7.58~7.67(8H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(2H, m) | 663.77 | 663.24 |
| | H7 | Н26 | δ = 7.41~7.51(6H, m), 7.58~7.67(8H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.28(2H, m), 8.54(2H, m), 8.71(2H, m) | 586.68 | 586.22 |
| | H76 | Н96 | δ = 7(1H, m), 7.26(1H, m), 7.45~7.51(4H, m), 7.58~7.71(10H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.3(2H, m), 8.5~8.54(3H, m) | 585.69 | 585.22 |
| | 苯基 | H1 | δ = 7.05(2H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.3(4H, m), 8.51~8.54(2H, m) | 661.79 | 661.25 |
| | 苯基 | Н4 | δ = 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.51~8.54(2H, m), 8.63(1H, s), (H,) | 662.78 | 662.25 |
| TA-27 | 苯基 | H12 | δ = 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.28(4H, m), 8.51~8.54(2H, m) | 663.77 | 663.24 |
| | Н24 | H35 | δ = 2.9(1H, m), 5.13(1H, m), 5.66(1H, m), 6.16(1H, m), 6.44(1H, m), 7.39(2H, m), 7.57(1H, m), 7.67(4H, m), 7.74(2H, m), 7.81(1H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.51~8.54(2H, m) | 588.66 | 588.20 |
| | Н97 | Н97 | δ = 7.41(4H, m), 7.51(8H, m), 7.57(1H, m), 7.67~7.68(8H, m), 7.79(12H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.23(2H, s), 8.51~8.54(2H, m) | 969.14 | 968.36 |
| TA-46 | 苯基 | H1 | δ = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.67(5H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m) | 611.73 | 611.24 |
| _ | 苯基 | H4 | δ = 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.67(5H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54(1H, | 612.72 | 612.23 |

[0137]

| | | | m), 8.63(1H, s) | | |
|-------|-----|-----|---|--------|--------|
| | 苯基 | H12 | δ = 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.67(5H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m) | 613.71 | 613.23 |
| | H2 | Н59 | $\delta = 7.29 \sim 7.34(2H, m), 7.4(1H, s), 7.5(1H, m), 7.55(1H, s), 7.58 \sim 7.71(5H, m), 7.81(1H, m), 7.91 \sim 7.96(3H, m), 8.06 \sim 8.16(3H, m), 8.34 \sim 8.38(3H, m), 8.45(1H, m), 8.54(1H, m), 8.83(1H, m)$ | 561.63 | 561.20 |
| | H10 | Н95 | δ = 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(8H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.68(8H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.35(1H, m), 8.54(1H, m), 9.38(1H, m) | 678.78 | 678.25 |
| | 苯基 | H1 | δ = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.3~8.31(6H, m) | 661.79 | 661.25 |
| | 苯基 | H4 | δ = 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.79(4H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.63(1H, s) | 662.78 | 662.25 |
| TA-55 | 苯基 | H12 | δ = 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.28~8.31(6H, m) | 663.77 | 663.24 |
| | H4 | H43 | δ = 7.22~7.39(7H, m), 7.4(1H, s), 7.41(2H, m), 7.5~7.51(5H, m), 7.55(1H, s), 7.62~7.63(5H, m), 7.79(4H, m), 7.91~7.97(5H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s), 8.74(1H, m) | 828.96 | 828.30 |
| | H12 | Н89 | $\delta = 1.88 \sim 1.91 (2H, m), 2.3 \sim 2.33 (4H, m), 3.22 (1H, m), 3.7 (1H, m), 7.17 (2H, s), 7.29 (1H, m), 7.39 \sim 7.41 (7H, m), 7.5 \sim 7.51 (9H, m), 7.77 (1H, m), 7.91 (3H, m), 8.12 (1H, m), 8.28 \sim 8.31 (10H, m)$ | | 898.35 |

[0138]

| | 苯基 | Н1 | δ = 7.05(2H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.3(4H, m), 8.51~8.54(2H, m) | 661.79 | 661.25 |
|-------|-----|-----|--|--------|--------|
| | 苯基 | H4 | δ = 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.51~8.54(2H, m), 8.63(1H, s), (H,) | 662.78 | 662.25 |
| TA-66 | 苯基 | H12 | δ = 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.28(4H, m), 8.51~8.54(2H, m) | 663.77 | 663.24 |
| | Н7 | H49 | $\delta = 1.72(6H, s), 6.55(2H, m), 6.63(2H, m),$ 6.73(2H, m), 7.02~7.05(4H, m), 7.37(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41(1H, m), 7.51(2H, m), 7.55(1H, s), 7.57(1H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.28(2H, m), 8.51~8.54(2H, m), 8.71(2H, m) | 793.95 | 793.32 |
| | Н18 | Н88 | δ = 1.94(4H, m), 2.96(4H, m), 3.7(1H, m), 7.1(1H, m), 7.17(2H, s), 7.42(1H, m), 7.49~7.57(4H, m), 7.67(4H, m), 7.76(1H, m), 7.86~7.96(5H, m), 8.12~8.21(4H, m), 8.48~8.54(3H, m), 8.91(1H, m) | 693.84 | 693.29 |
| | 苯基 | H1 | δ = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.67(2H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54~8.55(2H, m) | 611.73 | 611.24 |
| TA-82 | 苯基 | Н4 | δ = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(2H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54~8.55(2H, m), 8.63(1H, s) | 612.72 | 612.23 |
| | 苯基 | H12 | δ = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(2H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54~8.55(2H, m) | 613.71 | 613.23 |

[0139]

| | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | | | |
|--------|---------------------------------------|-----|---|--------|--------|
| | Н2 | H76 | δ = 7(1H, m), 7.25~7.26(2H, m), 7.33~7.34(2H, m), 7.51(1H, m), 7.57(1H, m), 7.67~7.71(5H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.3~8.34(3H, m), 8.45~8.55(4H, m) | 536.62 | 536.20 |
| | Н31 | Н80 | δ = 6.95~7.01(3H, m), 7.25~7.33(4H, m), 7.41(1H, m), 7.51(2H, m), 7.56(1H, s), 7.57~7.6(2H, m), 7.67(2H, m), 7.77~7.79(3H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54~8.55(2H, m) | 635.74 | 635.18 |
| | 苯基 | Н1 | δ = 7.05(2H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.3(4H, m), 8.54(2H, m) | 661.79 | 661.25 |
| | 苯基 | H4 | δ = 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.54(2H, m), 8.63(1H, s) | 662.78 | 662.25 |
| TA-106 | 苯基 | H12 | δ = 7.41~7.51(9H, m), 7.57~7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(4H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.28(4H, m), 8.54(2H, m) | 663.77 | 663.24 |
| | н2 | H15 | δ = 7.34(1H, m), 7.42(1H, m), 7.49(1H, m), 7.57~7.6(2H, m), 7.67~7.78(7H, m), 7.92~7.98(6H, m), 8.06~8.16(4H, m), 8.34(1H, m), 8.45(1H, m), 8.54(2H, m) | 610.70 | 610.22 |
| | н8 | н88 | δ = 1.94(4H, m), 2.96(4H, m), 3.7(1H, m), 7.1(1H, m), 7.52~7.57(3H, m), 7.67~7.71(5H, m), 7.86~7.96(4H, m), 8.05(1H, m), 8.12~8.16(3H, m), 8.48~8.54(3H, m), 8.76(2H, m), 8.82(1H, m) | 644.77 | 644.27 |
| | 苯基 | Н1 | δ = 7.05(2H, m), 7.4~7.58(15H, m), 7.67(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.16(4H, m), 8.3(4H, m) | 661.79 | 661.25 |
| TA 116 | 苯基 | H4 | $\delta = 7.4 \sim 7.58(15 \text{H, m}), 7.67(4 \text{H, m}), 7.79(4 \text{H, m}), 7.94 \sim 7.96(2 \text{H, m}), 8.16(4 \text{H, m}), 8.63(1 \text{H, s}), (H,)$ | 662.78 | 662.25 |
| TA-116 | 苯基 | H12 | $\delta = 7.4 \sim 7.58(15 \text{H, m}), 7.67(4 \text{H, m}),$ 7.94 \sim 7.96(2 \text{H, m}), 8.16(4 \text{H, m}), 8.28(4 \text{H, m}) | 663.77 | 663.24 |
| | H13 | H13 | δ = 7.4(2H, m), 7.55~7.6(4H, m), 7.67(4H, m), 7.78(2H, m), 7.91~7.98(6H, m), 8.06(2H, m), | 610.70 | 610.22 |

[0140]

| | | | 8.16(4H, m), 8.38(2H, m) | | |
|------|-----|-----|---|--------|--------|
| | H12 | Н86 | δ = 2.59(6H, s), 7.25~7.33(3H, m), 7.4~7.41(4H, m), 7.49~7.55(9H, m), 7.62~7.67(9H, m), 7.94~7.96(3H, m), 8.12~8.16(5H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m) | 933.11 | 932.36 |
| | Н1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(14H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m) | 562.66 | 562.22 |
| | H4 | 苯基 | δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41~7.63(14H, m), 7.79(4H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s), (H,) | 563.65 | 563.21 |
| | Н5 | 苯基 | δ = 7.14(2H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(8H, m), 7.7(2H, m), 7.97(1H, m), 8.12~8.15(3H, m), 8.43(2H, m), 8.53(2H, m), 9.3(2H, m) | 564.64 | 564.21 |
| | H12 | 苯基 | δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41~7.63(14H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(2H, m) | 564.64 | 564.21 |
| TB-4 | H24 | 苯基 | δ = 2.9(1H, m), 5.13(1H, m), 5.66(1H, m), 6.16(1H, m), 6.44(1H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.5(4H, m), 7.58~7.63(3H, m), 7.81(1H, m), 7.94~7.97(3H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m) | 448.52 | 448.17 |
| | H38 | 苯基 | δ = 7.16~7.22(2H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.51(16H, m), 7.97(1H, m), 8.09~8.12(2H, m), 8.28(1H, m), 8.43(2H, m) | 551.64 | 551.21 |
| | H49 | 苯基 | δ = 1.72(6H, s), 6.55(2H, m), 6.63(2H, m), 6.73(2H, m), 7.02~7.05(4H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.37(2H, m), 7.45~7.63(8H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.43(2H, m) | 616.75 | 616.26 |
| | H56 | 苯基 | δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(10H, m), 7.78(2H, m), 7.97~7.98(3H, m), 8.12(1H, m), 8.22(2H, m), 8.43(2H, m) | 510.59 | 510.18 |

[0141]

| | H72 | 苯基 | δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(10H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.4~8.47(5H, m), 8.7(1H, m), 9.24(1H, m) | 487.55 | 487.18 |
|-------|-----|----|--|--------|--------|
| | H81 | 苯基 | δ = 7.22~7.29(5H, m), 7.39~7.5(13H, m), 7.66(1H, s), 7.79(2H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.43(2H, m) | 595.71 | 595.18 |
| | H1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(14H, m), 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m) | 563.65 | 563.21 |
| | H4 | 苯基 | δ = 7.29(1H, m), 7.41~7.63(14H, m), 7.79(4H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(3H, m) | 564.64 | 564.21 |
| TB-7 | H12 | 苯基 | δ = 7.29(1H, m), 7.41~7.63(14H, m), 8.12(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m) | 565.63 | 565.20 |
| | H23 | 苯基 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.45 \sim 7.63(8H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(4H, m), 8.82(1H, s), (H,)$ | 464.48 | 464.15 |
| | H97 | 苯基 | δ = 7.29(1H, m), 7.41~7.51(16H, m), 7.79(6H, m), 8.12(1H, m), 8.23(1H, s), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m) | 640.73 | 640.24 |
| | Н1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(3H, m) | 563.65 | 563.21 |
| | H4 | 苯基 | δ = 7.22(2H, m), 7.41~7.58(12H, m), 7.79(4H, m), 7.97(2H, m), 8.43(3H, m), 8.63(1H, s) | 564.64 | 564.21 |
| TB-25 | Н9 | 苯基 | δ = 7.22(2H, m), 7.41~7.58(9H, m), 7.97(2H, m), 8.28(2H, m), 8.43(3H, m) | 490.52 | 490.17 |
| | H12 | 苯基 | δ = 7.22(2H, m), 7.41~7.58(12H, m), 7.97(2H, m), 8.28(4H, m), 8.43(3H, m) | 565.63 | 565.20 |
| | Н16 | 苯基 | δ = 7.22(2H, m), 7.45~7.58(6H, m), 7.97(2H, m), 8.43(3H, m), 8.66(2H, m), 8.74(2H, m), 9.4(1H, m) | 462.50 | 462.16 |
| TB-33 | Н1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.22(1H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.97(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m), 8.63(2H, m) | 564.64 | 564.21 |
| | H4 | 苯基 | δ = 7.22(1H, m), 7.41~7.58(12H, m), 7.79(4H, m), 7.97(1H, m), 8.43(2H, m), 8.63(3H, m) | 565.63 | 565.20 |

[0142]

| | H12 | 苯基 | δ = 7.22(1H, m), 7.41~7.58(12H, m), 7.97(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(2H, m), 8.63(2H, m) | 566.61 | 566.20 |
|-------|-----|----|---|--------|--------|
| | Н39 | 苯基 | δ = 7.05(1H, s), 7.22(1H, m), 7.41~7.51(7H, m), 7.58(4H, m), 7.94~7.97(3H, m), 8.05(2H, m), 8.24(2H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m) | 533.61 | 533.20 |
| | н89 | 苯基 | $\delta = 1.88 \sim 1.91(2\text{H, m}), 2.3 \sim 2.33(2\text{H, m}), 3.22(1\text{H, m}), 3.7(1\text{H, m}), 7.22(1\text{H, m}), 7.41 \sim 7.51(9\text{H, m}), 7.58(2\text{H, m}), 7.71(1\text{H, m}), 7.97(1\text{H, m}), 8.05(1\text{H, m}), 8.28(4\text{H, m}), 8.43(1\text{H, m}), 8.63(2\text{H, m})$ | 646.74 | 646.26 |
| | Н1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45~7.63(14H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m) | 562.66 | 562.22 |
| TB-47 | H4 | 苯基 | δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41~7.51(10H, m), 7.58~7.63(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s) | 563.65 | 563.21 |
| | Н83 | 苯基 | δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41~7.51(13H, m), 7.58~7.63(4H, m), 7.77~7.83(10H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s) | 763.82 | 763.25 |
| | Н1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.45~7.62(12H, m), 7.94~7.97(3H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m) | 563.65 | 563.21 |
| TB-48 | H4 | 苯基 | δ = 7.22(2H, m), 7.41~7.51(9H, m), 7.58~7.62(3H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.97(3H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s) | 564.64 | 564.21 |
| | Н58 | 苯基 | δ = 6.52(1H, m), 6.87(1H, m), 7.22(2H, m), 7.33(1H, m), 7.45~7.5(3H, m), 7.58~7.62(8H, m), 7.93~7.97(5H, m), 8.43(2H, m) | 525.60 | 525.20 |
| TB-49 | H1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.22~7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m) | 562.66 | 562.22 |

[0143]

| | Н4 | 苯基 | δ = 7.22~7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s) | 563.65 | 563.21 |
|-------|-----|----|---|--------|--------|
| | H47 | 苯基 | δ = 7.22~7.25(4H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.5(3H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.62(6H, m), 7.94~7.97(4H, m), 8.43(3H, m), 8.55(1H, m) | 576.65 | 576.21 |
| | H1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m) | 563.65 | 563.21 |
| тв-50 | H4 | 苯基 | δ = 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.97(2H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s) | 564.64 | 564.21 |
| | Н62 | 苯基 | $\delta = 6.59 \sim 6.63(4H, m), 6.77 \sim 6.81(2H, m),$ $6.89 \sim 6.94(4H, m), 7.2 \sim 7.22(4H, m), 7.4(1H, s),$ $7.45 \sim 7.5(3H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m),$ 7.97(2H, m), 8.43(2H, m) | 591.66 | 591.21 |
| | H1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.22~7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m) | 562.66 | 562.22 |
| TB-51 | Н4 | 苯基 | δ = 7.22~7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s) | 563.65 | 563.21 |
| | Н33 | 苯基 | $\delta = 7.22 \sim 7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45 \sim 7.5(3H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.94 \sim 7.97(2H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m), 9(1H, s)$ | 417.49 | 417.10 |
| TB_52 | Н1 | 苯基 | δ = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m) | 563.65 | 563.21 |
| TB-52 | H4 | 苯基 | δ = 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.97(2H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s) | 564.64 | 564.21 |

| 1 | | | $\delta = 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(9H, label{eq:delta})$ | |
|---|-----|-----|--|--------|
| ١ | H79 | H12 | m), 7.55(1H. s), 7.58(2H, m), 7.97(2H, m), 565,63 (| 565.20 |
| I | | | 8.28(4H. m), 8.43(2H, m) | |

[0144] 表 2

[0145]

| | Ar ₁ | 1 | MS/FAB | | |
|------|-----------------|---|--------|--------|--|
| 七合物 | | H NMR(CDCl ₃ , 200 MHz) | 测量值 | 计算值 | |
| TC-1 | н1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.32~7.38(3H, m), 7.47(2H, m), 7.53~7.54(5H, m), 7.66(1H, m), 7.89~7.94(3H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)$ | 486 56 | 486.17 | |
| | н9 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(4H, m), 7.51~7.53(3H, m), 7.66(1H, m), 7.89~7.94(3H, m), 8.28(2H, m), 8.55(1H, m)$ | | 413.13 | |
| | H12 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.51~7.53(5H, m), 7.66(1H, m), 7.89~7.94(3H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)$ | | 488.16 | |
| TC-2 | н4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.51(4H, m), 7.59(1H, m), 7.66(2H, m), 7.79(4H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 487.55 | 487.17 | |
| | H12 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.51(4H, m), 7.59(1H, m), 7.66(2H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)$ | | 488.16 | |
| | H20 | $ \delta = 7.25(1H, m), 7.32~7.38(3H, m), 7.59(1H, m), 7.66~7.67(4H, m), 7.8(2H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.7(1H, s) $ | 385.42 | 385.12 | |
| TC-3 | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32~7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.66(1H, m), 7.79(4H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 487 55 | 487.17 | |
| | H12 | $ \delta = 7.25(1H, m), 7.32 \sim 7.41(5H, m), 7.42(1H s), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.66(1H, m), 7.89 \sim 7.94(2H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m), 8.51(1H, m)$ | 488.54 | 488.16 | |
| | H94 | $\begin{array}{l} \delta = 7.25(1\text{H, m}),7.32{\sim}7.41(5\text{H, m}),7.42(1\text{H}\\ \text{s}),7.45{\sim}7.47(3\text{H, m}),7.49(1\text{H, s}),\\ 7.5{\sim}7.51(6\text{H, m}),7.58(2\text{H, m}),7.66(1\text{H, m})\\ 7.79(2\text{H, m}),7.89{\sim}7.94(2\text{H, m}),8.55(1\text{H, m}) \end{array}$ | 551.64 | 551.20 | |
| TC-4 | н1 | $\begin{split} \delta &= 7.05(2\text{H, m}),\; 7.25(1\text{H, m}),\; 7.327.38(3\text{H}),\; 7.42(1\text{H, s}),\; 7.47(2\text{H, m}),\; 7.49(1\text{H, s}),\; 7.54(4\text{H, m}),\; 7.66(1\text{H, m}),\; 7.897.94(2\text{H, m}),\; 8.3(4\text{H, m}),\; 8.55(1\text{H, m}) \end{split}$ | 486 56 | 486.17 | |
| | H4 | $\delta = 7.25(1H, m)$, $7.32 \sim 7.41(5H, m)$, $7.42(1H s)$, $7.49(1H, s)$, $7.51(4H, m)$, $7.66(1H, m)$, $7.79(4H, m)$, $7.89 \sim 7.94(2H, m)$, $8.55(1H, m)$, $8.63(1H, s)$ | 487 5 | 487.17 | |

[0146]

| | н95 | $\begin{array}{c} \delta = 7.25(1\text{H, m}),7.327.41(5\text{H, m}),7.42(1\text{H, s}),7.45(1\text{H, m}),7.49(1\text{H, s}),7.51(4\text{H, m}),\\ 7.587.66(5\text{H, m}),7.79(4\text{H, m}),\\ 7.897.94(2\text{H, m}),8.55(1\text{H, m}) \end{array}$ | |
|------|-------------|--|--|
| TC-5 | н1 | δ = 7.05(2H, m), 7.19~7.25(2H, m), 7.32~7.38(3H, m), 7.47(2H, m), 7.54(4H, m), 7.66(2H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m) | |
| | H12 | $\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$ | |
| | н50 | δ = 6.59~6.63(4H, m), 6.77(2H, m), 6.89~6.92(4H, m), 7.19~7.25(2H, m), 7.32~7.38(5H, m), 7.66(2H, m), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(1H, m) | |
| | H 70 | $ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | |
| TC-6 | H4 | $\begin{array}{l} \delta = 7.13(1\text{H, m}),7.25(1\text{H, m}),7.32{\sim}7.41(5\text{H, m}),\\ \text{m)},7.51(4\text{H, m}),7.66(1\text{H, m}),7.79(4\text{H, m}),\\ 7.89{\sim}7.94(3\text{H, m}),8.55(1\text{H, m}),8.63(1\text{H, s}),\\ \text{(H,)} \end{array}$ | |
| | H14 | $ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | |
| | H48 | $ \begin{array}{l} \delta = 7.13(1\text{H, m}),7.25(1\text{H, m}),7.32\text{\sim}7.38(3\text{H, m}),7.51(2\text{H, m}),7.62\text{\sim}7.66(5\text{H, m}),\\ 7.89\text{\sim}7.94(3\text{H, m}),8.43(2\text{H, m}),8.55(1\text{H, m}),\\ 9.34(2\text{H, m}) \end{array} $ | |
| TC-7 | H12 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | |
| | н30 | $ \begin{array}{l} \delta = 7.25(1\text{H, m}),\; 7.33(1\text{H, m}),\; 7.5{\sim}7.52(4\text{H, m}),\; 7.6(1\text{H, m}),\; 7.7(1\text{H, m}),\; 7.79(1\text{H, m}),\; \\ 7.94{\sim}7.98(3\text{H, m}),\; 8.05(1\text{H, m}),\; 8.45(1\text{H, m}),\; \\ 8.55(1\text{H, m}) \end{array} $ | |
| | н73 | $ \begin{array}{l} \delta = 7.25 (1\text{H, m}) , 7.33 (1\text{H, m}) , 7.5 \! \sim \! 7.52 (3\text{H, m}) , \\ m) , 7.6 (1\text{H, m}) , 7.94 \! \sim \! 7.99 (4\text{H, m}) , 8.05 (1\text{H, m}) , \\ m) , 8.4 \! \sim \! 8.47 (3\text{H, m}) , 8.55 (1\text{H, m}) , 8.75 (2\text{H, m}) , \\ m) \end{array} $ | |
| TC-8 | Hl | $ \begin{array}{l} \delta = 7.05 (2\text{H, m}) , 7.25 (1\text{H, m}) , 7.33 (1\text{H, m}) , \\ 7.47 \sim 7.54 (8\text{H, m}) , 7.8 (1\text{H, m}) , 7.94 \sim 7.98 (2\text{H, m}) , \\ \text{m)} , 8.08 (1\text{H, m}) , 8.3 (4\text{H, m}) , 8.45 (1\text{H, m}) , \\ 8.55 (1\text{H, m}) \end{array} \right] $ | |
| | H4 | $ \delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), \\ 7.5 \sim 7.52(6H, m), 7.79 \sim 7.8(5H, m), \\ 7.94 \sim 7.98(2H, m), 8.08(1H, m), 8.45(1H, m), \\ 8.55(1H, m), 8.63(1H, s) $ | |

[0147]

| | н96 | |
|-------|-----|---|
| | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5~7.52(6H, m), 7.78(1H, s), 7.79(4H, m), 7.86(1H, s), 7.94~7.98(2H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ |
| TC-9 | н52 | $ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |
| | н65 | $\begin{array}{l} \delta = 6.38 \text{-} 6.39 (4\text{H, m}) , 6.56 (2\text{H, m}) , 6.63 (4\text{H, m}) , \\ \text{m)} , 6.73 (1\text{H, m}) , 6.81 (2\text{H, m}) , 7.2 \text{-} 7.25 (5\text{H, m}) , \\ \text{m)} , 7.33 (1\text{H, m}) , 7.5 \text{-} 7.52 (2\text{H, m}) , 7.78 (1\text{H, 605.75}) \\ \text{s)} , 7.86 (1\text{H, s}) , 7.94 \text{-} 7.98 (2\text{H, m}) , 8.45 (1\text{H, m}) , \\ \text{m)} , 8.55 (1\text{H, m}) \end{array}$ |
| | H4 | $ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |
| TC-10 | Н6 | $ \begin{array}{l} \delta = 7.25 (1\text{H, m}) , 7.32 (1\text{H, s}) , 7.33 (1\text{H, m}) , \\ 7.41 (2\text{H, m}) , 7.5 \sim 7.52 (6\text{H, m}) , 7.78 (1\text{H, s}) , \\ 7.79 (2\text{H, m}) , 7.86 (1\text{H, s}) , 7.94 \sim 7.98 (2\text{H, m}) , \\ 8.28 (2\text{H, m}) , 8.45 (1\text{H, m}) , 8.55 (1\text{H, m}) \end{array} \right) $ |
| | н55 | $ \begin{array}{l} \delta = 6.63(4\text{H},\text{m}),6.81(2\text{H},\text{m}),6.99{\sim}7.05(4\text{H},\\ \text{m}),7.25(3\text{H},\text{m}),7.33{\sim}7.37(3\text{H},\text{m}),\\ 7.5{\sim}7.52(2\text{H},\text{m}),7.78(1\text{H},\text{s}),7.86(1\text{H},\text{s}),\\ 7.94{\sim}7.98(2\text{H},\text{m}),8.45(1\text{H},\text{m}),8.55(1\text{H},\text{m}) \end{array} \right) \ 540.68 \ 540.17 \ \ \end{array} $ |
| | H4 | |
| TC-11 | н12 | $ \begin{array}{l} \delta = 7.25 7.33 (3\text{H, m}) , 7.41 (2\text{H, m}) , \\ 7.5 7.52 (6\text{H, m}) , 7.94 7.98 (3\text{H, m}) , 8.28 (4\text{H, }}{\text{m}) , 8.45 (1\text{H, m}) , 8.55 (1\text{H, m}) \\ \end{array} $ |
| | H28 | δ = 6.47(1H, m), 6.58(1H, m), 7.25~7.33(3H, m), 7.41~7.52(8H, m), 7.58(2H, m), 7.79(2H, m), 7.94~7.98(3H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m) |
| TC-12 | H4 | $ \begin{array}{l} \delta = 7.25 (1\text{H, m}) , 7.33 (2\text{H, m}) , 7.41 (2\text{H, m}) , \\ 7.5 - 7.52 (6\text{H, m}) , 7.79 (4\text{H, m}) , 7.94 - 7.98 (2\text{H, m}) , \\ m) , 8.05 (1\text{H, m}) , 8.45 (1\text{H, m}) , 8.55 (1\text{H, m}) , \\ 8.63 (1\text{H, s}) \end{array} $ |
| | н34 | $ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ |
| | H77 | $\begin{array}{l} \delta = 7.25(1\text{H, m}),\; 7.33(2\text{H, m}),\; 7.5{\sim}7.57(3\text{H, m}),\; 7.68(2\text{H, m}),\; 7.79(2\text{H, m}),\; 7.94{\sim}7.98(2\text{H, m}),\; 8.05(1\text{H, m}),\; 8.42{\sim}8.45(2\text{H, m}),\; 8.55(1\text{H, m}),\; 8.7(1\text{H, m}),\; 9.24(1\text{H, m}) \end{array}$ |

[0148] [实施例 1-10] 使用本发明的有机电致发光化合物制造 OLED

[0149] 使用本发明的电致发光化合物制造 OLED 设备。

[0150] 首先,将由玻璃制成的用于 0LED 的透明电极 ITO 薄膜 $(15\Omega/\Box)$ (购自三星康宁公司)依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声波清洗,并在使用之前储存在异丙醇

中。

[0151] 然后,将 ITO 基片装在真空气相沉积设备的基片夹(folder)中,将由以下化学结构式表示的 4,4',4''-三 (N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺(2-TNATA)置于真空气相沉积设备的小室(cell)中,然后排气至室内真空度最高达到 10^6 托。对小室施加电流,使2-TNATA 蒸发,从而在 ITO 基片上气相沉积 60 纳米厚度的空穴注入层。

[0152] 然后,在该真空气相沉积设备的另一个小室中加入 N, N'-二(α -萘基)-N, N'-二苯基-4,4'-二胺(NPB),对小室施加电流以蒸发 NPB,从而在空穴注入层上气相沉积 20 纳米厚度的空穴输运层。

[0153]

[0154] 向气相沉积设备的一个小室中加入本发明的化合物(它已经在 10^6 托下经过真空升华纯化)(例如,化合物 TA8-H4-H2),且将电致发光掺杂剂(例如,化合物 $(piq)_2$ Ir (acac))加入另一个小室中。两种材料以不同的速率蒸发以 4-10 摩尔%的浓度进行掺杂,从而在空穴输运层上气相沉积 30 纳米厚度的电致发光层。

[0155]

[0156] 然后,将以下结构式表示的三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)气相沉积为20纳米厚度的电子输运层,将8-羟基喹啉锂(lithium quinolate)(Liq)气相沉积为1-2纳米厚的电子注入层。然后,采用另一个真空气相沉积设备,气相沉积150纳米厚的Al 阴极,制造OLED。

[0157]

[0158] [实施例 11-20] 使用本发明的电致发光化合物制造 OLED

[0159] 根据与实施例 1-10 的 OLED 相同的步骤制造 OLED,但使用本发明的化合物(例如化合物 TA4-H4-H4)作为基质材料以及下述化学式表示的有机铱络合物(Ir(ppy)₃)作为电致发光掺杂剂。

[0160]

[0161] 「比较例 1 和 2] 使用常规电致发光材料制造 OLED

[0162] 根据与本发明实施例 1 和 11 相同的步骤制造 OLED, 但是真空气相沉积设备的另一个小室中加入二 (2- 甲基 8- 喹啉酚根) (对苯基苯酚根) 铝 (III) (BA1q), 而不是本发明的电致发光化合物, 作为基质材料。

[0163]

[0164] 在 1000cd/cm² 测量实施例 1-10 和实施例 11-20(它们包括本发明的有机电致发光化合物)以及比较例 1 和 2(它们包括常规电致发光化合物)制造的 0LED 的工作电压和功率效率,结果列在表 3 和 4 中。

[0165] 由表 3 和 4 可知,本发明开发的有机电致发光化合物在设备性能方面相比常规材料具有优异的性能。

[0166] 表 3

[0167]

| | 基质材料 | | | | @ 1,000 cd/m ² | | D. |
|--------|------|-----------------|-----------------|-----------------------------|---------------------------|----------------|----------|
| | 化合物 | Ar ₁ | Ar ₂ | EL 材料 | 工作电压 (V) | 功率效率 (lm/w) | EL 颜色 |
| 实施例 1 | TA8 | H4 | H2 | (piq)2Ir(acac) | 5.9 | 3.6 | 红色 |
| 实施例 2 | TA33 | 苯基 | H74 | (piq)2Ir(acac) | 6.2 | 3.8 | 红色 |
| 实施例3 | TA45 | H97 | H69 | (piq) ₂ Ir(acac) | 4.9 | 5.1 | 红色 |
| [实施例 4 | TA74 | H12 | H12 | (piq) ₂ Ir(acac) | 6.4 | 4.0 | 红色 |
| 实施例 5 | TB27 | H27 | 苯基 | (piq) ₂ Ir(acac) | 5.7 | 3.7 | 红色 |
| 实施例 6 | TB40 | H4 | 苯基 | (piq)2Ir(acac) | 5.1 | 4.3 | 红色 |
| 实施例 7 | TC1 | Н9 | _ | (piq)2Ir(acac) | 6.0 | 3.5 | 红色 |
| 实施例8 | TC6 | H14 | | (piq)₂Ir(acac) | 5.0 | 4.8 | 红色 |
| 实施例 9 | TC9 | H52 | - | (piq)₂Ir(acac) | 5.4 | 4.5 | 红色 |
| 实施例 10 | TC12 | H34 | - | (piq)2Ir(acac) | 6.1 | 3.9 | 红色 |
| 比较例 1 | BAlq | | | (piq) ₂ Ir(acac) | 7.5 | 2.6 | 红色 |

[0168] 表 4

[0169]

| | H基质材料 | | | | @ 1,000 cd/m ² | | |
|--------------|-------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------------|----------------|--------------------------|
| į. | 化合物 | Ar ₁ | Ar ₂ | EL 材料 | '工作电压 (V) | 功率效率 (lm/w) | ── _E L ′颜色 |
| 实施例11 | TA4 | H4 | H4 | Ir(ppy) ₃ | 5.4 | 14.2 | 绿色 |
| 实施例12 | TA49 | 苯基 | H12 | Ir(ppy) ₃ | 5.7 | 14.9 | 绿色 |
| _实施例13_ | TA58 | H47 | 工 苯基 | Ir(ppy) ₃ | 5.2 | 15.7 | 绿色 |
| _实施例 14_ | TA84 | Н95 | 苯基 | Ir(ppy) ₃ | 5.1 | 16.1 | 绿色 |
| | TB3 | H79 | H2 | Ir(ppy) ₃ | 6.4 | 13.8 | 绿色 |
| | TB30 | Н96 | H14 | Ir(ppy) ₃ | 6.5 | 13.5 | 绿色 |
| _实施例17_ | TB45 | H59 | H76 | Ir(ppy) ₃ | 5.5 | 15.9 | 绿色 _ |
| 实施例 18 | TC3 | H94 | - | Ir(ppy) ₃ | 5.3 | 15.8 | 绿色 |
| _实施例 19_ | TC4 | H50 | - | Ir(ppy) ₃ | 5.6 | 14.7 | |
| | TC11 | H28 | - | Ir(ppy) ₃ | 6.3 | 13.9 | 绿色 |
| 比较例 2 | BAlq | | | Ir(ppy) ₃ | 7.8 | 8.4 | 绿色 |

[0170] 由表 3 可知,与常规材料相比,本发明开发的化合物在发光性质方面显示优异的性能。与用常规材料制造的比较例 1 的设备相比,本发明制造的设备显示优异的电流性能,从而将工作电压降低 1V 或更多。与比较例 1 的设备相比,它们还显示电流效率性能至少为前者的 1.4 倍,这是因为发光性能得到明显提高。

[0171] 由表 4 可知,当本发明开发的化合物用作绿色电致发光的基质时,与比较例 2 的设备相比,所述设备因为它们具有优异的发光性能而显示至少为前者的 1.6 倍的高得多的功率效率。与常规材料相比,优异的发光性能得到确认。特别是,与比较例 1 的设备相比,实施例 14 的设备可在降低 2.7V 的电压下工作,实施例 17 的设备显示工作电压为 5.5V,在 1000cd/m² 的功率效率为 15.91m/。

[0172] 因此,使用本发明电致发光化合物作为基质材料发出红光或绿光的设备显示优异发光性能,同时降低工作电压,这样导致特别是发绿光的设备的功率效率增加 5.1-7.71m/W,结果是改善功率消耗。



| 专利名称(译) | 新的有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光设备 | | | | | |
|----------------|--|-------------------------------|----------------------------|--|--|--|
| 公开(公告)号 | CN102482571A | 公开(公告)日 | 2012-05-30 | | | |
| 申请号 | CN201080022499.6 | 申请日 | 2010-03-17 | | | |
| [标]申请(专利权)人(译) | 罗门哈斯电子材料有限公司 | | | | | |
| 申请(专利权)人(译) | 罗门哈斯电子材料韩国有限公司 | | | | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 罗门哈斯电子材料韩国有限公司 | | | | | |
| [标]发明人 | 金 移植 赵 英 俊 权 赫 柱 金 奉 玉 金 圣 珉 尹 胜 洙 | | | | | |
| 发明人 | 金 侈 植 赵 英 俊 权 赫 柱 金 奉 玉 金 圣 珉 尹 胜 洙 | | | | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 | | | | | |
| CPC分类号 | H01L51/5012 H01L51/0072 C09B5 /0065 C09B5/2436 | 57/00 C09K2211/1029 C09K11/06 | C09B5/028 H05B33/14 H01L51 | | | |
| 代理人(译) | 陈哲锋 | | | | | |
| 优先权 | 1020090023944 2009-03-20 KR | | | | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | | | | |

摘要(译)

公开了一种新颖的有机电致发光化合物和包括该化合物的有机电致发光设备。所述有机电致化合物当用作OLED设备的有机电致发光材料的基质材料时,与常规基质材料相比,显示高的发光效率和优异的寿命性能。因此,它可用于制造具有非常好的工作寿命的OLED。

