



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1993446 B

(45) 授权公告日 2010.07.21

(21) 申请号 200580026755.8

(22) 申请日 2005.02.04

(30) 优先权数据

10-2004-0041434 2004.06.07 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.02.07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2005/000354 2005.02.04

(87) PCT申请的公布数据

W02005/121274 EN 2005.12.22

(73) 专利权人 葛来西雅帝史派有限公司

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金奉玉 金修植 韩勳 金星民

金贞莲 曹圭成 郑昭永 润胜洙

权赫柱 赵英俊 金永宽 金圣珉

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 李建忠

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6614176 B2, 2003.09.02, 全文.

US 6310360 B1, 2001.10.30, 全文.

US 5908581 A, 1999.06.01, 全文.

CN 1441028 A, 2003.09.10, 全文.

CN 1478136 A, 2004.02.25, 全文.

审查员 张恒君

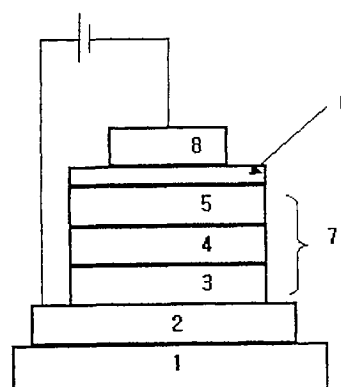
权利要求书 14 页 说明书 30 页 附图 4 页

(54) 发明名称

红色电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件

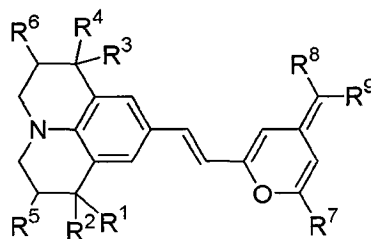
(57) 摘要

本发明涉及有机电致发光化合物、它们的制备方法和使用它们作为电致发光材料的电致发光器件。



1. 下列化学式 1 表示的有机电致发光化合物：

化学式 1



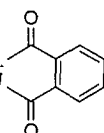
式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立, 并且所述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是氢、具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基、 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、烯丙基、芳烷基、稠环或 $R^{11}R^{12}R^{13}Si-$,

其中所述的 R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 连接到 $C_5 \sim C_{10}$ 亚烷基上, 这样形成螺环;

当所述的 R^1 和 R^5 或 R^3 和 R^6 连接到 $C_3 \sim C_5$ 亚烷基上时, 它们可以形成稠环, 并且连接在所述亚烷基上的所述稠环的所述亚烷基的碳被 $R^{14}R^{15}Si$ 取代, 可以形成稠合的硅杂环烷基;

所述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的所述烷基、环烷基、烯丙基和芳烷基可以进一步具有二个以上的 $R^{11}R^{12}R^{13}Si-$ 取代基;

R^7 是氢、具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基、 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、烯丙基、芳烷基或稠环;

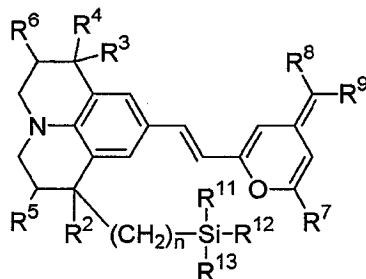
R^8 和 R^9 都是 $-CN$, 或当它们与  结合时形成 1,3-萘满二酮环;

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 彼此相同或不同, 各自可以是具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基、 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、烯丙基或芳烷基, 其中所述 R^{11} 和 R^{12} 或 R^{14} 和 R^{15} 连接到 $C_4 \sim C_{10}$ 亚烷基或亚烯基上, 这样形成螺环; 和

当 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的二个以上包括所述取代基时, 所述 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的其余取代基可以是氢、具有取代基或没有取代基的具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基, 但是当 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所有四个取代基全部由氢或仅由碳和氢组成时, 排除选自 $C_1 \sim C_{10}$ 支链或直链烷基的基团。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 所述化合物以下列化学式 2 表示:

化学式 2



式中 n 是 $0 \sim 10$ 的整数;

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立, 并且所述 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是氢、具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基、 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、烯丙基、芳烷基、稠环或 $R^{11}R^{12}R^{13}Si-$, 其中 R^3 和 R^4 连接到 $C_5 \sim C_{10}$ 亚烷基上, 这样形成螺环;

当所述 R^3 和 R^6 连接到 $C_3 \sim C_5$ 亚烷基上时,它们可以形成稠环,连接到所述亚烷基上的稠环的亚烷基的碳被 $R^{14}R^{15}Si$ 取代,并且可以形成稠合的硅杂环烷基;和

所述烷基、环烷基、烯丙基、芳烷基和稠环可以进一步具有 $R^{11}R^{12}R^{13}Si$ - 取代基。

3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光化合物,其中:

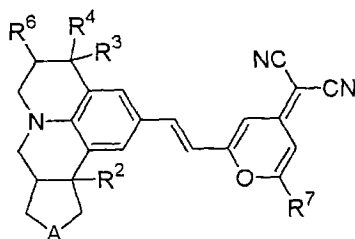
所述 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、环戊基、2-甲基环戊基、3-甲基环己基、环庚基、苯基、甲代苯基、萘基、苄基、3-苯基丙基、2-苯基丙基、金刚烷基、4-戊基双环[2.2.2]辛基、降冰片烯基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三正丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三正戊基甲硅烷基、三异戊基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三对甲代苯基甲硅烷基和二甲基环己基甲硅烷基;

其中 R^{11} 和 R^{12} 可以形成连接在亚烷基或亚烯基上的甲基硅杂环戊基、甲基硅杂环戊烯基、甲基硅杂环己基或乙基硅杂环己基;和

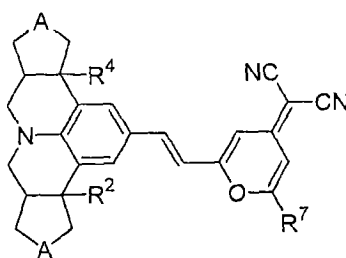
所述烷基、环烷基、烯丙基、芳烷基和稠环可以进一步具有三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三正丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三正戊基甲硅烷基、三异戊基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三对甲代苯基甲硅烷基或二甲基环己基甲硅烷基取代基。

4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,所述化合物以下列化学式 3 或 4 表示:

化学式 3



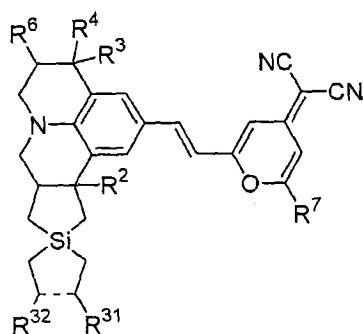
化学式 4



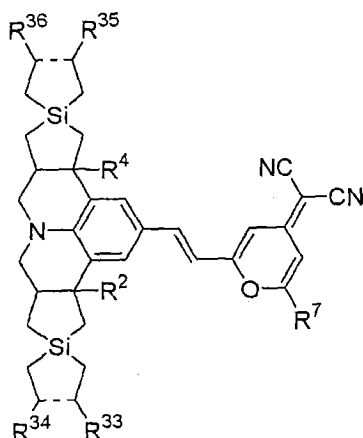
式中取代基 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 和 R^7 与化学式 1 或 2 中的那些基团相同;所述 A 相互独立地是 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 等;并且包含 A 的稠环的亚烷基中的一个碳可以被 $R^{14}R^{15}Si$ 取代,形成稠合的硅杂环烷基。

5. 如权利要求 4 所述的有机电致发光化合物,所述化合物以下列化学式 5 或 6 表示:

化学式 5



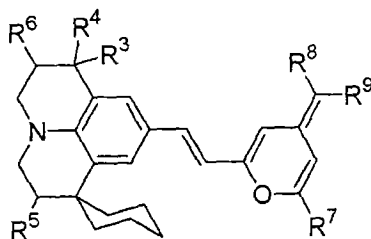
化学式 6



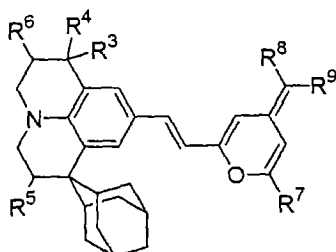
式中，“——”是指单键或双键； R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 相互独立地是氢、 $C_1 \sim C_5$ 直链或支链烷基；并且 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 和 R^7 与化学式 1 或 2 的取代基相同。

6. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，所述化合物为下列化学式 7 或 8 所示的包含螺环的化合物：

化学式 7



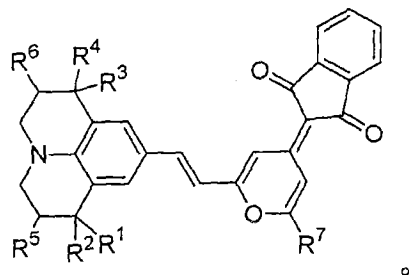
化学式 8



式中， R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 与化学式 2 所示的那些基团相同。

7. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，所述化合物以下列化学式 9 表示：

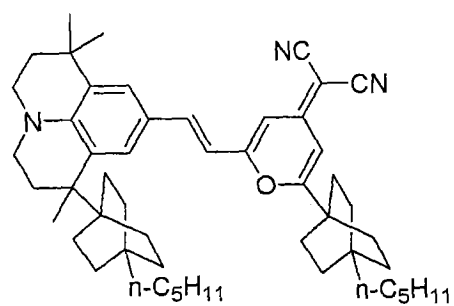
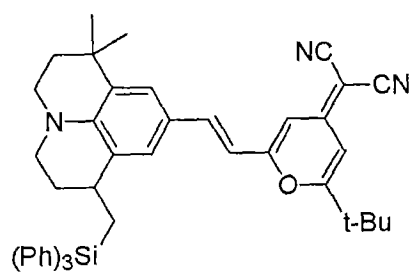
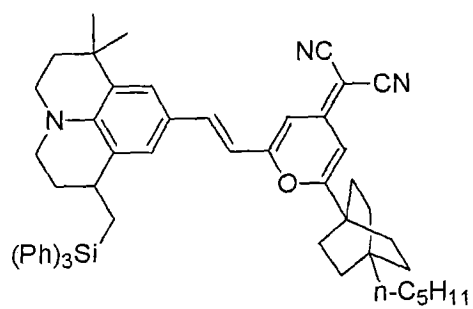
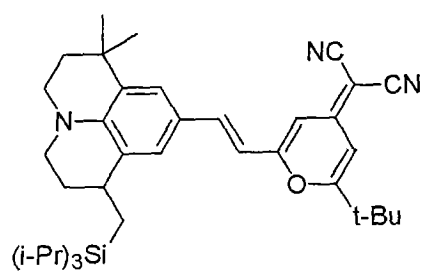
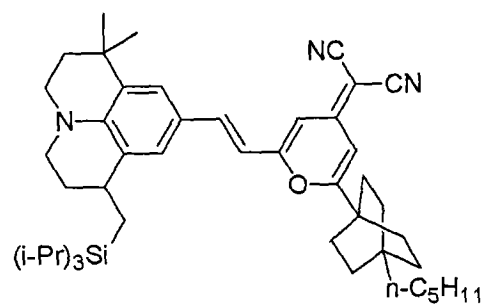
化学式 9

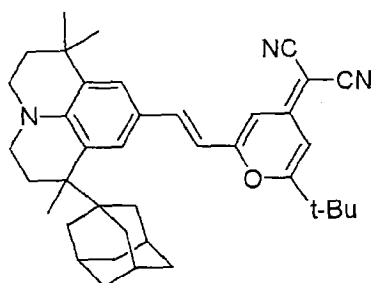
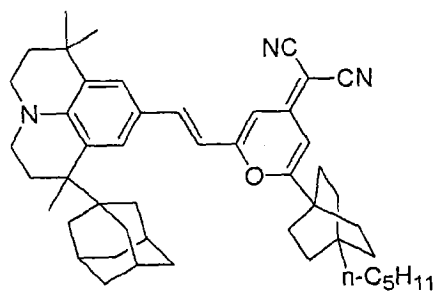
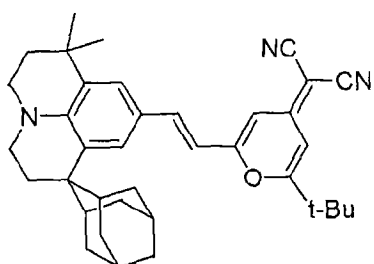
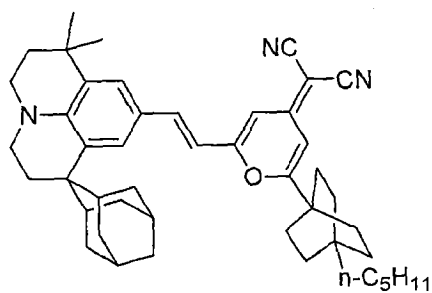
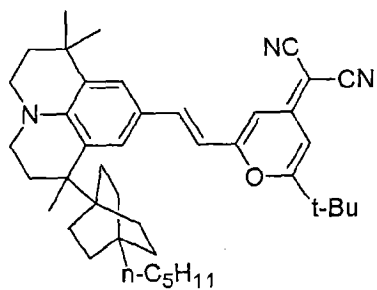


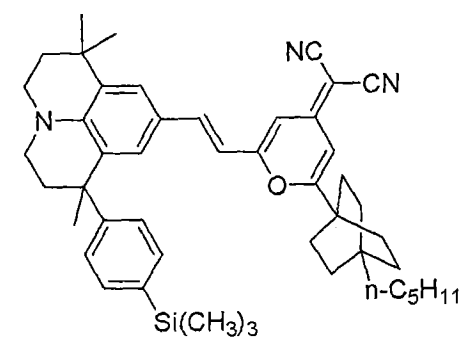
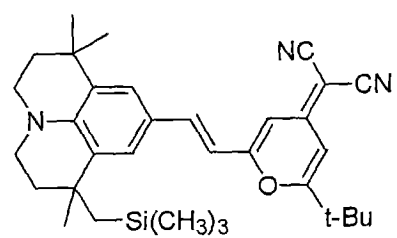
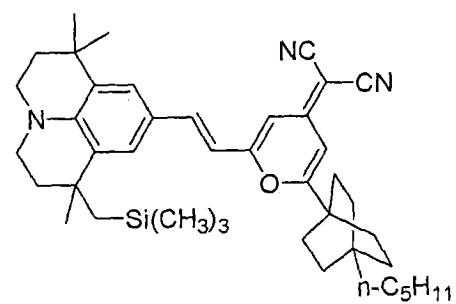
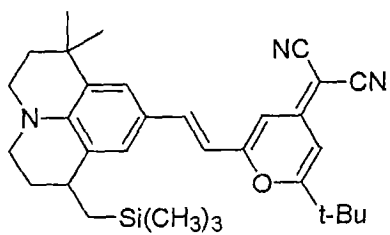
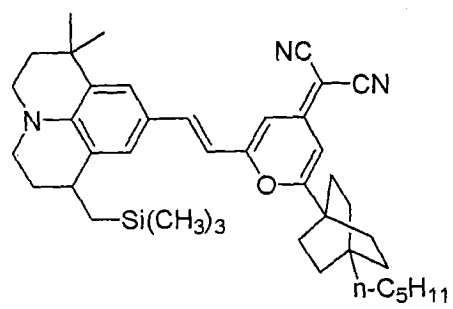
8. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 其中:

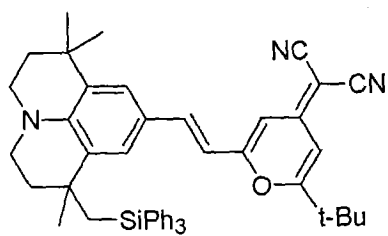
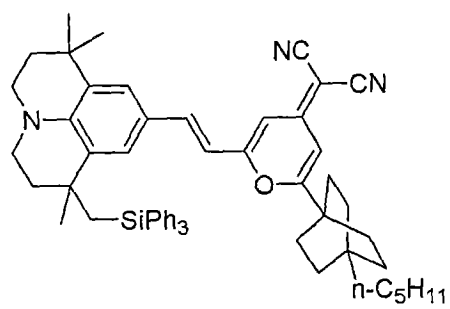
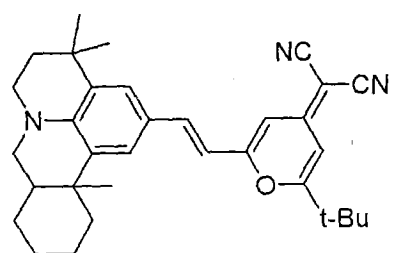
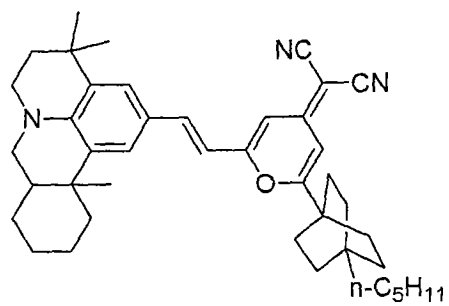
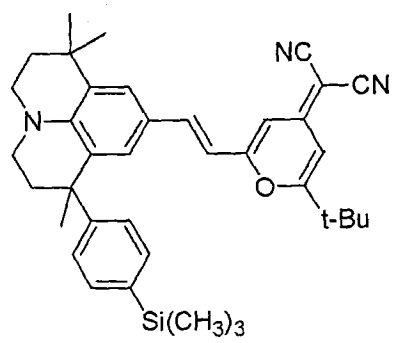
所述 R^7 各自独立地选自: 氢; 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、环戊基、2-甲基环戊基、3-甲基环己基、环庚基、苯基、甲代苯基、萘基、苄基、3-苯基丙基、2-苯基丙基、金刚烷基、4-戊基双环 [2. 2. 2] 辛基和降冰片烯基。

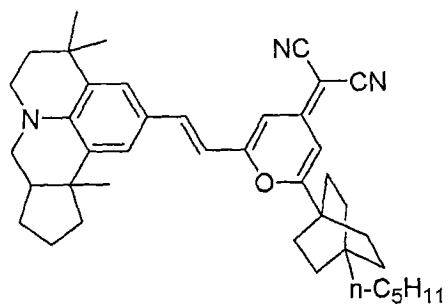
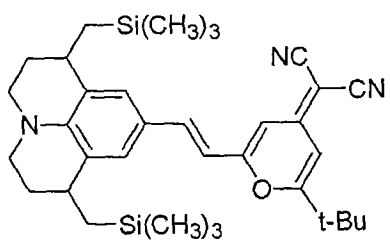
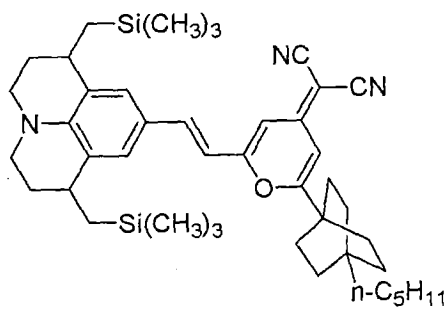
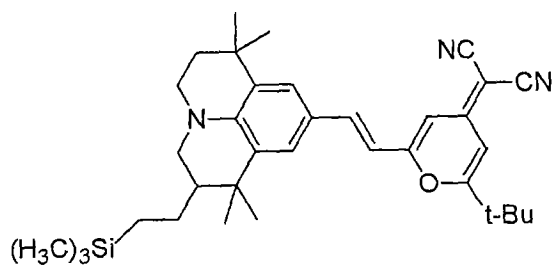
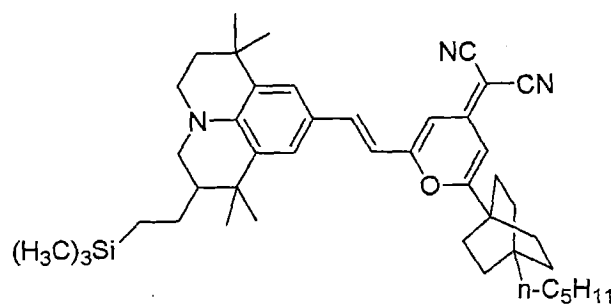
9. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 所述化合物选自下列化合物:

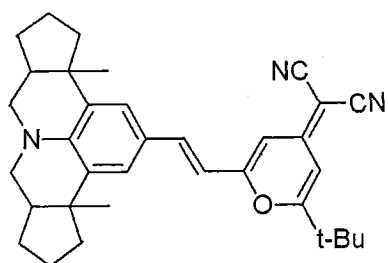
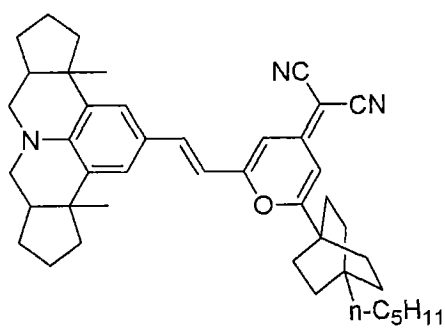
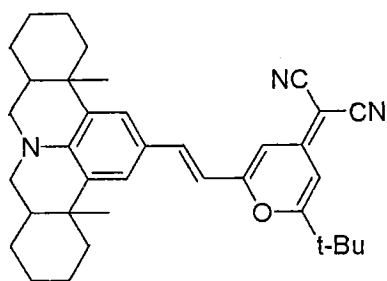
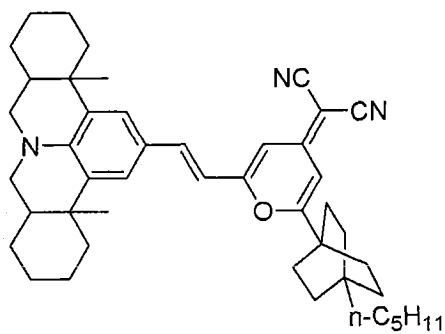
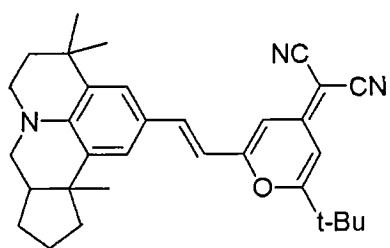


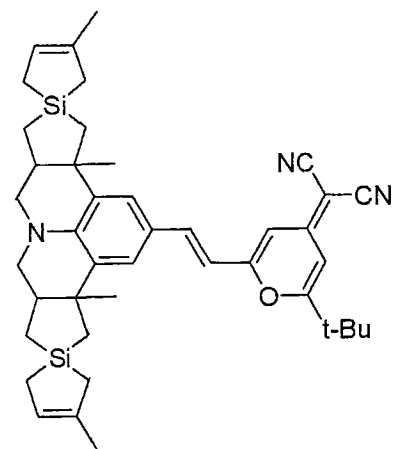
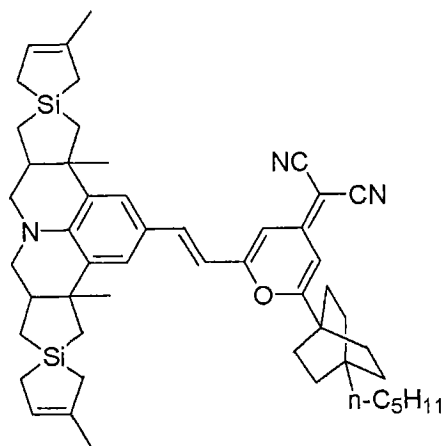
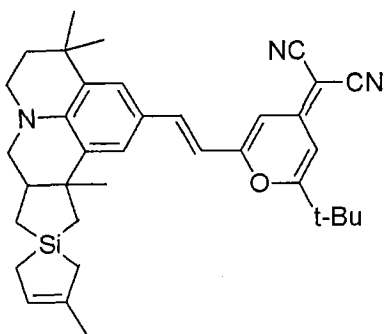
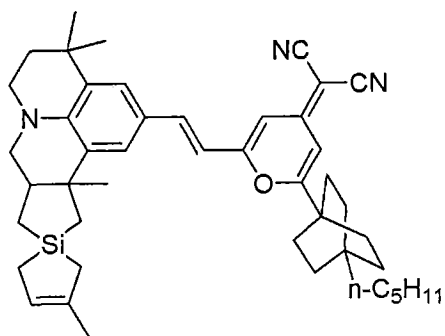


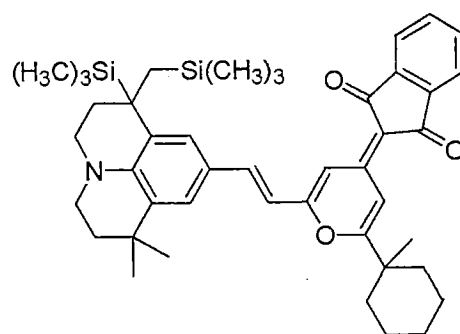
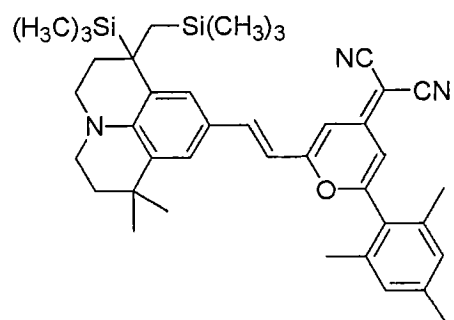
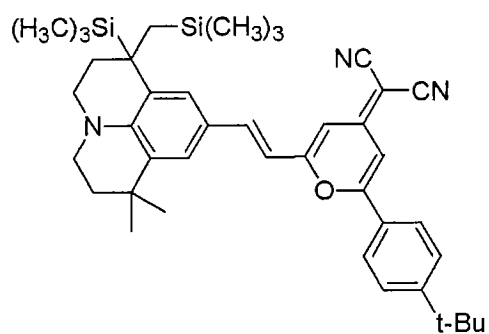
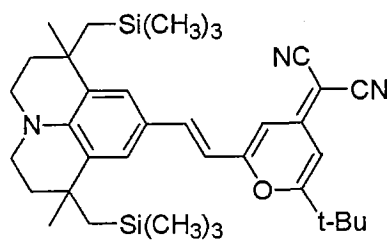






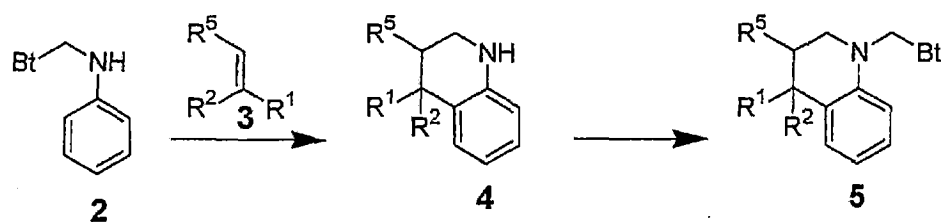




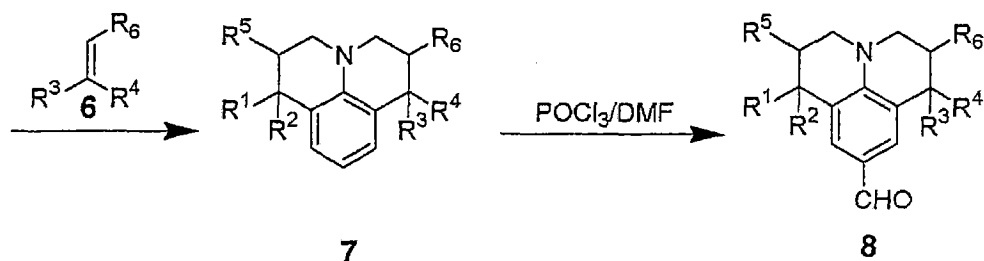


10. 如权利要求 1 中化学式 1 所示的所述有机电致发光化合物的制备方法,所述制备方法包括化学反应式 11 中所示的如下步骤:

化学反应式 11



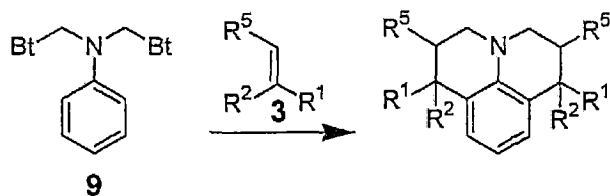
Bt= 苯并三唑基



a) 使被苯并三唑基甲烷取代的苯胺衍生物 (2) 与烯烃衍生物 (3) 反应, 合成四氢喹啉衍生物 (4); b) 由所述的四氢喹啉衍生物 (4) 制备被苯并三唑基甲烷取代的四氢喹啉衍生物 (5), 和使所述的被苯并三唑基甲烷取代的四氢喹啉衍生物 (5) 与另一种烯烃衍生物 (6) 反应, 从而合成久洛里定基衍生物 (7); c) 由所述的久洛里定基衍生物 (7) 合成久洛里定基醛衍生物 (8); 和 d) 使所述的久洛里定基醛衍生物 (8) 与吡喃衍生物反应。

11. 如权利要求 1 的化学式 1 所示的所述有机电致发光化合物的制备方法, 所述制备方法包括化学反应式 12 所示的步骤:

化学反应式 12



Bt= 苯并三唑基

10

使二 (苯并三唑基甲基) 苯胺 (9) 与所述的烯烃衍生物 (3) 反应制备久洛里定基衍生物 (10)。

12. 有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机电致发光器件包含权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的有机电致发光化合物作为红色电致发光材料。

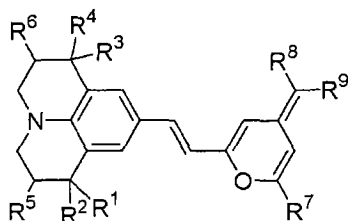
红色电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及下列化学式 1 表示的有机电致发光化合物、它们的制备方法和使用它们作为电致发光材料的电致发光器件：

[0002] 化学式 1

[0003]



背景技术

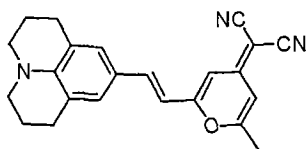
[0004] 在高效长寿命有机电致发光器件的开发中,最重要因素是高性能电致发光材料的开发。实际上,从电致发光材料的开发来看,与绿色电致发光材料相比,红色或蓝色电致发光材料的发光特性明显较低。为了实现全色显示,使用三种电致发光材料(即红色、绿色和蓝色),所以,在这三种材料中具有最低特性的材料决定着整个显示板的性能。因此,高效长寿命蓝色或红色电致发光材料的开发是改进所有有机电致发光器件特性的关键课题。

[0005] 目前所知的红色电致发光材料的色纯度和发光效率还没有达到满意的水平。在大多数材料的情况下,已经采用了掺杂体系,其主要原因是,由于在相同红色电致发光分子间的浓度消光效应(Concentration quenching effect),难以使用高浓度的薄层构造高性能的电致发光器件。即,分之间的距离越远,发光特性越有利。另外,还不能通过降低对大于630nm的纯红色波长范围的颜色敏感度,从而容易地得到高效红色发光特性。

[0006] 因此,只要能防止红色电致发光分子间的接近,并可将发光波长移到比现在的水平更长的波长,就可以开发出高效长寿命的红色电致发光材料。

[0007] 在红色电致发光材料中,从发光效率和色纯度的角度看,已经知道 DCM2 (4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(久洛里定基-9-烯基)-4H-吡喃) 的衍生物是优异的。为了降低红色电致发光材料的浓度消光效应,在上述 DCM2 的衍生物的相关研究中,已经知道使用大体积取代基来减小分子间靠近的方法。

[0008]

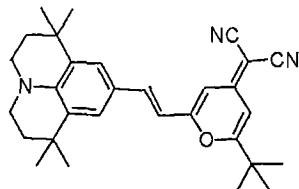


DCM2

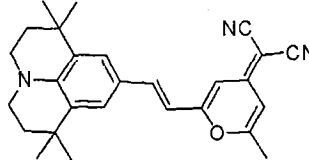
[0009] Eastman-Kodak Company 的 C. H. Chen 公布了 DCJTb (4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛里定基-9-烯基)-4H-吡喃), 在目前报道的红色电致发

光材料中,它表现出最优异的效率。该材料的开发采用了引入大体积取代基的概念,它以 DCJT(4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛里定基-9-烯基)-4H-吡喃)为相同骨架。在 DCJTB 的情况中,不仅看到由于 DCJT 的甲基转变成大体积叔丁基而使该材料的内部消光效应迅速降低,而且证实 DCJTB 的波长或发光效率明显改进。

[0010]



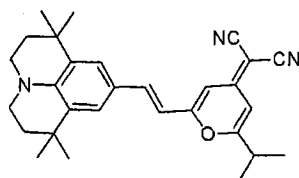
DCJTB



DCJT

[0011] 还报道了一种称为 DCJTI(4-(二氰基亚甲基)-2-异丙基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛里定基-9-烯基)-4H-吡喃)的同类材料,其中,DCJT 中的甲基转变成了异丙基。

[0012]



DCJTI

[0013] 同时,本发明的发明人通过在常规的 4-(二氰基亚甲基)-6-(1,1,7,7-四甲基久洛里定基-9-烯基)-4H-吡喃结构的 2 位上引入例如金刚烷基、4-戊基双环[2.2.2]辛基等稠环大体积取代基,从而开发了一种具有合适的发光特性的高性能红色电致发光材料,并将该发明公开在韩国专利公开第 2004-93679 号公报中。

发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 为了开发与常规红色电致发光材料相比具有优异的发光特性的电致发光材料,本发明的发明人继续进行了研究。他们认识到,通过 (i) 防止电致发光分子间接近,和 (ii) 将把电致发光材料的发光波长移到长波长的思想用到电致发光材料分子的设计上,使用由作为给电子体部分的久洛里定基和作为受电子体部分的吡喃部分所诱导的极性能量的作用,由此可以开发出高性能红色电致发光材料。他们通过在作为给电子体部分的久洛里定基的特定位置上引入产生空间位阻的特定性能的取代基,从而开发出了具有比常规红色电致发光材料更优异的发光特性的电致发光材料。

[0016] 因此,本发明的目的是提供甚至在高浓度也具有优异的发光效率的红色电致发光化合物,并提供采用上述电致发光化合物的有机电致发光器件。

[0017] 解决方案的技术手段

[0018] 本发明涉及有机电致发光化合物、它们的制备方法和使用它们作为电致发光材料的电致发光器件。

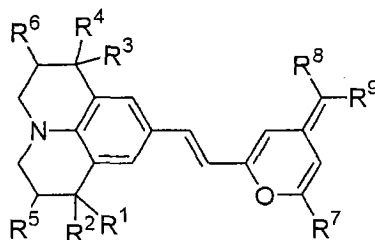
[0019] 本发明的有机电致发光化合物具有:因在久洛里定基上引入能产生空间位阻的稠

环而导致的性能得以改进的平面结构;可有利地作用于固体薄层中的分子间靠近的空间位阻;和通过有效的能量传递机理而产生的显著增加的发光效率。通常,作为红色发光材料的 DCJTb 的缺点在于,不仅由于电致发光掺杂剂分子在掺杂到基质时捕获了电流即载流子而降低了发光效率,而且由于流过整个器件的充电量降低而降低了亮度。本发明的发明人注意到通过将能够增加电导率的官能团引入到掺杂剂中可以消除这些缺点的事实,于是,通过引入甲硅烷基或烷基甲硅烷基以改进电导率,从而大大地改善了常规 DCJTb 的缺点。

[0020] 本发明的有机电致发光化合物具体地是下列化学式 1 表示的有机化合物:

[0021] 化学式 1

[0022]

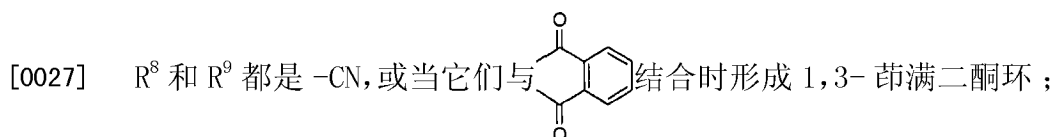


[0023] 式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地可以是氢、具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基、 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、烯丙基、芳烷基、稠环或 $R^{11}R^{12}R^{13}Si-$, 其中 R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 连接到 $C_5 \sim C_{10}$ 亚烷基上, 这样形成螺环;

[0024] 当 R^1 和 R^5 或 R^3 和 R^6 连接到 $C_3 \sim C_5$ 亚烷基上时, 它们可形成稠环, 连接在上述亚烷基上的稠环的亚烷基的碳被 $R^{14}R^{15}Si$ 取代, 可以形成稠合的硅杂环烷基;

[0025] 上述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的烷基、环烷基、烯丙基和芳烷基可以进一步具有二个以上的 $R^{11}R^{12}R^{13}Si-$ 取代基;

[0026] R^7 是氢、具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基、 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、烯丙基、芳烷基或稠环;



[0027] R^8 和 R^9 都是 $-CN$, 或当它们与上述结构结合时形成 1,3-茚满二酮环;

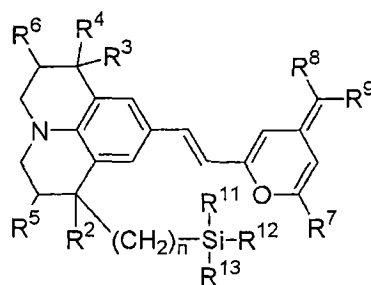
[0028] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 彼此相同或不同, 分别可以是具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基、 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、烯丙基或芳烷基, 其中 R^{11} 和 R^{12} 或 R^{14} 和 R^{15} 连接到 $C_4 \sim C_{10}$ 亚烷基或亚烯基上, 这样形成螺环。

[0029] 当 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的二个以上包括上述取代基时, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的其余取代基可以是氢、具有取代基或没有取代基的具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基, 但是当 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所有四个取代基全部由氢或仅由碳和氢组成时, 排除选自 $C_1 \sim C_{10}$ 支链或直链烷基的基团。

[0030] 本发明的化学式 1 表示的化合物包括下列化学式 2 表示的化合物:

[0031] 化学式 2

[0032]



[0033] 式中 n 是 $0 \sim 10$ 的整数；

[0034] R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相互独立地是氢、具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基、 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、烯丙基、芳烷基、稠环或 $R^{11}R^{12}R^{13}Si-$ ，其中 R^3 和 R^4 连接到 $C_5 \sim C_{10}$ 亚烷基上，这样形成螺环；

[0035] 当 R^3 和 R^6 连接到 $C_3 \sim C_5$ 亚烷基上时，它们可以形成稠环，连接到上述亚烷基上的稠环的亚烷基的碳被 $R^{14}R^{15}Si <$ 取代，可以形成稠合的硅杂环烷基；

[0036] 上述烷基、环烷基、烯丙基、芳烷基和稠环可以进一步具有 $R^{11}R^{12}R^{13}Si-$ 取代基；和

[0037] R^7 、 R^8 和 R^9 如化学式 1 所示。

[0038] 化学式 2 所示的化合物的 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 的具体例子相互独立地包括氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、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、例如环戊基、2-甲基环戊基、3-甲基环己基、环庚基等环烷基、苯基、甲代苯基 (toluyl)、萘基、苄基、3-苯基丙基、2-苯基丙基、金刚烷基、4-戊基双环 [2.2.2] 辛基、降冰片烯基 (norbornene)、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三正丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三正戊基甲硅烷基、三异戊基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三对甲代苯基甲硅烷基和二甲基环己基甲硅烷基；

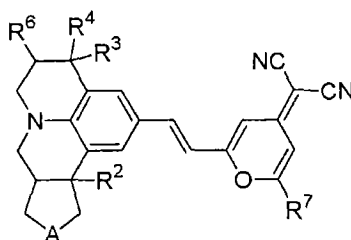
[0039] 其中 R^{11} 和 R^{12} 可以形成连接在亚烷基或亚烯基上的甲基硅杂环戊基、甲基硅杂环戊烯基、甲基硅杂环己基或乙基硅杂环己基；和

[0040] 上述烷基、环烷基、烯丙基、芳烷基和稠环可以进一步具有三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三正丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三正戊基甲硅烷基、三异戊基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三对甲代苯基甲硅烷基或二甲基环己基甲硅烷基取代基。

[0041] 同时，本发明的红色电致发光化合物包括当相互独立的 R^1 和 R^5 或 R^3 和 R^6 连接到 $C_3 \sim C_5$ 亚烷基上时形成稠环的化学式 3 和 4 所示的化合物。

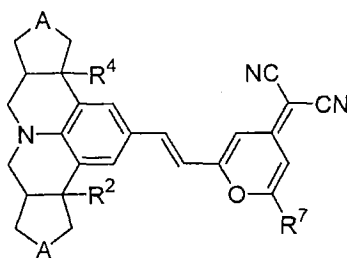
[0042] 化学式 3

[0043]



[0044] 化学式 4

[0045]

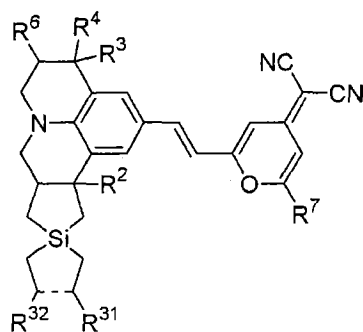


[0046] 式中取代基 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 和 R^7 与化学式 1 或 2 中的那些基团相同；“A”可以相互独立地是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等；包含“A”的稠环的亚烷基中的一个碳可以被 $R^{14}R^{15}\text{Si}$ 取代，形成稠合的硅杂环烷基。由此形成的硅杂环烷基的具体例子包括二甲基硅杂环戊烷、乙基甲基硅杂环戊烷、二乙基硅杂环戊烷、二苯基硅杂环戊烷、二甲基硅杂环己烷、二乙基硅杂环己烷、二苯基硅杂环己烷等， R^{14} 和 R^{15} 连接到 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ 亚烷基或亚烯基上，包括在硅杂环戊烷、硅杂环戊烯和硅杂环己烷中形成的螺环。

[0047] 上述化学式 3 或 4 的硅杂环烷烃包括下列化学式 5 或 6 所示的有机电致发光化合物：

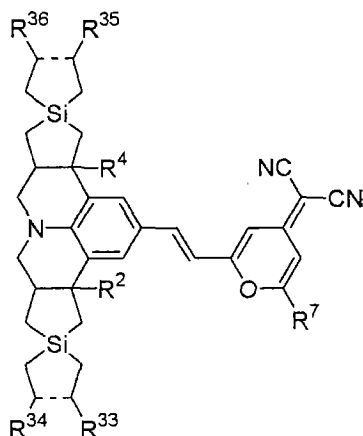
[0048] 化学式 5

[0049]



[0050] 化学式 6

[0051]

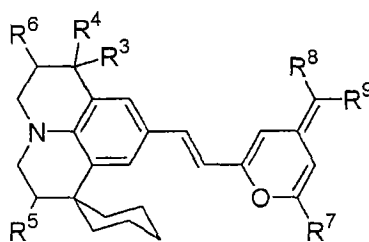


[0052] 式中，“—”是指单键或双键； R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 相互独立地是氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 直链或支链烷基； R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 和 R^7 与化学式 1 或 2 的取代基相同。

[0053] 另外，本发明的红色电致发光化合物包括当化学式 1 的取代基中的相互独立的 R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 连接到 $\text{C}_3 \sim \text{C}_5$ 亚烷基上时形成螺环的化学式 7 和 8 所示的化合物。

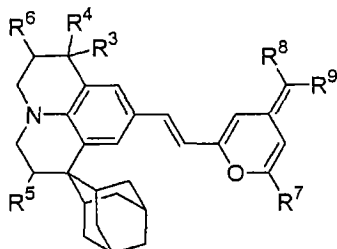
[0054] 化学式 7

[0055]

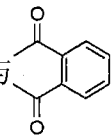


[0056] 化学式 8

[0057]



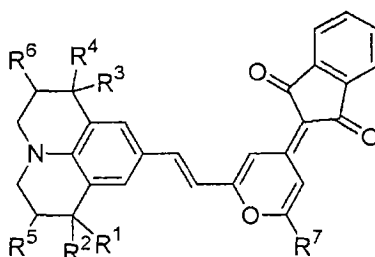
[0058] 式中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 与化学式 2 所示的那些基团相同。

[0059] 同时, R^8 和 R^9 均可以是化学式 3 ~ 6 所示的 $-CN$, 或与  结合时形成 1,3-蒽

满二酮环, 进一步形成下列化学式 9 所示的化合物:

[0060] 化学式 9

[0061]

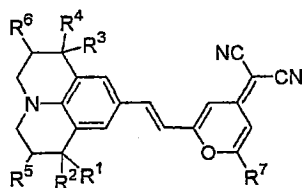


[0062] 化学式 1 ~ 9 的 R^7 取代基的具体例子相互独立地包括: 氢; 具有 $C_1 \sim C_{10}$ 链长的支链或直链烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基和正壬基; $C_5 \sim C_7$ 环烷基, 例如环戊基、2-甲基环戊基、3-甲基环己基和环庚基; 烯丙基, 例如苯基、甲代苯基和萘基; 芳烷基, 例如苄基、3-苯基丙基和 2-苯基丙基; 和稠环, 例如金刚烷基、4-戊基双环 [2.2.2] 辛基和降冰片烯基。在上述稠环中不希望具有大于 20 个的碳原子, 由于这样可能降低电导率。

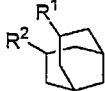
[0063] 下面的表 1 ~ 4 表示本发明的红色电致发光化合物范围中的具体例子:

[0064] 表 1

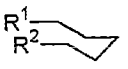
[0065]



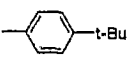
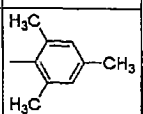
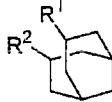
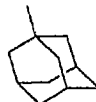
[0066]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
218	 Si(<i>i</i> -Pr) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 n-C ₈ H ₁₁
220	 Si(Ph) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 n-C ₈ H ₁₁
222	 n-C ₈ H ₁₁	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 n-C ₈ H ₁₁
224			-CH ₃	-CH ₃	H	H	 n-C ₈ H ₁₁
226		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 n-C ₈ H ₁₁
228	 Si(CH ₃) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 n-C ₈ H ₁₁
230	 Si(CH ₃) ₃	-Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 n-C ₈ H ₁₁
236	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 n-C ₈ H ₁₁
238	 Si(Ph) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 n-C ₈ H ₁₁

[0067]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
240	 Si(Ph) ₃	H	 Si(Ph) ₃	H	H	H	 _{n-C₉H₁₁}
246	 Si(<i>i</i> -Pr) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 _{n-C₉H₁₁}
248	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 _{n-C₉H₁₁}
250	 Si(CH ₃) ₃	H	 Si(CH ₃) ₃	H	H	H	 _{n-C₉H₁₁}
252			-CH ₃	-CH ₃	H	H	 _{n-C₉H₁₁}
256	 Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 _{n-C₉H₁₁}
258	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	 Si(CH ₃) ₃	H	 _{n-C₉H₁₁}
294		H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
296		H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
302	-Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
304	-Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	 _{H₃C}

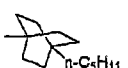
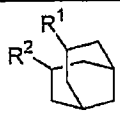
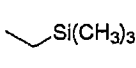
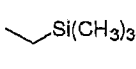
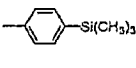
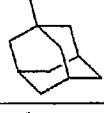
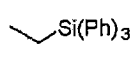
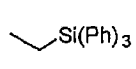
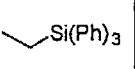
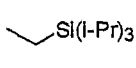
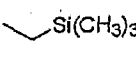
[0068]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
306	-Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
308	-Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
310	-Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
218T	 Si(i-Pr) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
220T	 Si(Ph) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
222T	 n-C ₈ H ₁₇	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
224T			-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
226T		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
228T	 Si(CH ₃) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
230T	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
236T	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基

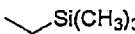
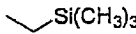
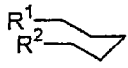
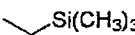
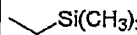
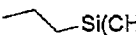
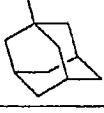
[0069]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
238T	 Si(Ph) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
240T	 Si(Ph) ₃	H	 Si(Ph) ₃	H	H	H	叔丁基
246T	 Si(i-Pr) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
248T	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
250T	 Si(CH ₃) ₃	H	 Si(CH ₃) ₃	H	H	H	叔丁基
252T	$\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}$ 		-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
256T	 Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
258T	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	 Si(CH ₃) ₃	H	叔丁基
294T		H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
218A	 Si(i-Pr) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
220A	 Si(Ph) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	

[0070]

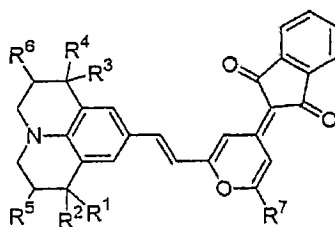
化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
222A		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
224A			-CH ₃	-CH ₃	H	H	
226A		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
228A		H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
230A		-Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
236A		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
238A		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
240A		H		H	H	H	
246A		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
248A		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	

[0071]

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
250A		H		H	H	H	
252A			-CH ₃	-CH ₃	H	H	
256A			-CH ₃	-CH ₃	H	H	
258A	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃		H	

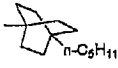
[0072] 表 2

[0073]



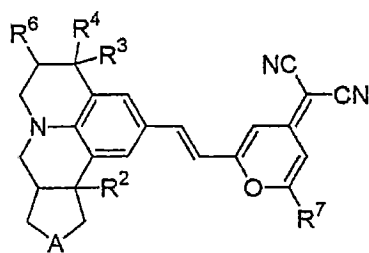
[0074]

[0075]

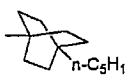
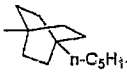
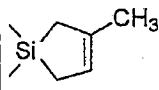
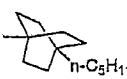
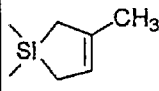
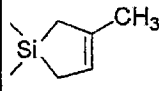
化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
270	-Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
312	-Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
314	-Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
320	-Si(CH ₃) ₃	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
219T	 Si(i-Pr) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
239T	 Si(Ph) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
241T	 Si(Ph) ₃	H	 Si(Ph) ₃	H	H	H	叔丁基
247T	 Si(i-Pr) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
249T	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	叔丁基
251T	 Si(CH ₃) ₃	H	 Si(CH ₃) ₃	H	H	H	叔丁基
化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
219A	 Si(i-Pr) ₃	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
239A	 Si(Ph) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
241A	 Si(Ph) ₃	H	 Si(Ph) ₃	H	H	H	
247A	 Si(i-Pr) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
249A	 Si(CH ₃) ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	H	
251A	 Si(CH ₃) ₃	H	 Si(CH ₃) ₃	H	H	H	

[0076] 表 3

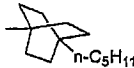
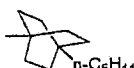
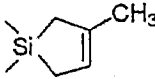
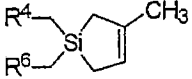
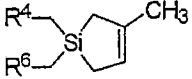
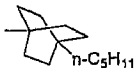
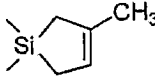
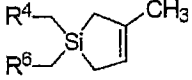
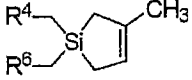
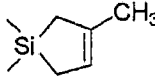
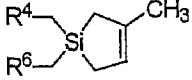
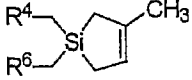
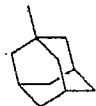
[0077]



[0078]

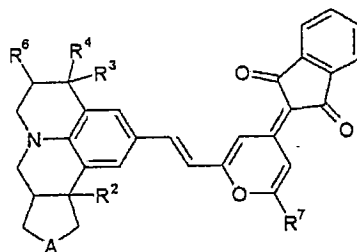
化合物	A	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	R ₇
234	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	 n-C ₅ H ₁₁
234T	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	叔丁基
234A	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	
254	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	 n-C ₅ H ₁₁
254T	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	叔丁基
254A	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	
260		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	 n-C ₅ H ₁₁
260T		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	叔丁基
260A		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	

[0079]

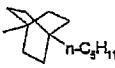
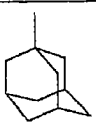
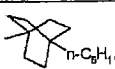
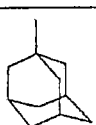
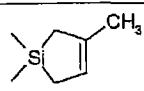
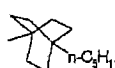
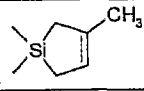
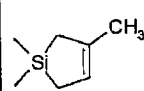
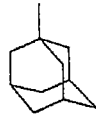
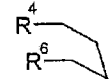
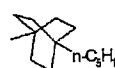
化合物	A	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	R ₇
235	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			
235T	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			叔丁基
235A	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			
255	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			
255T	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			叔丁基
255A	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			
261		-CH ₃	-CH ₃			
261T		-CH ₃	-CH ₃			叔丁基
261A		-CH ₃	-CH ₃			

[0080] 表 4

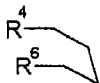
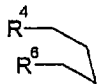
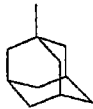
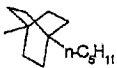
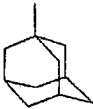
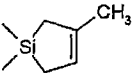
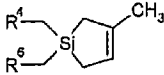
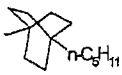
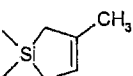
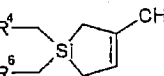
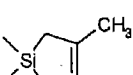
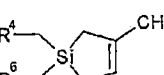
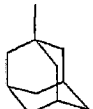
[0081]



[0082]

化合物	A	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	R ₇
334	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	
334T	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	叔丁基
334A	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	
354	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	
354T	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	叔丁基
354A	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	
360		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	
360T		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	叔丁基
360A		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	H	
335	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			

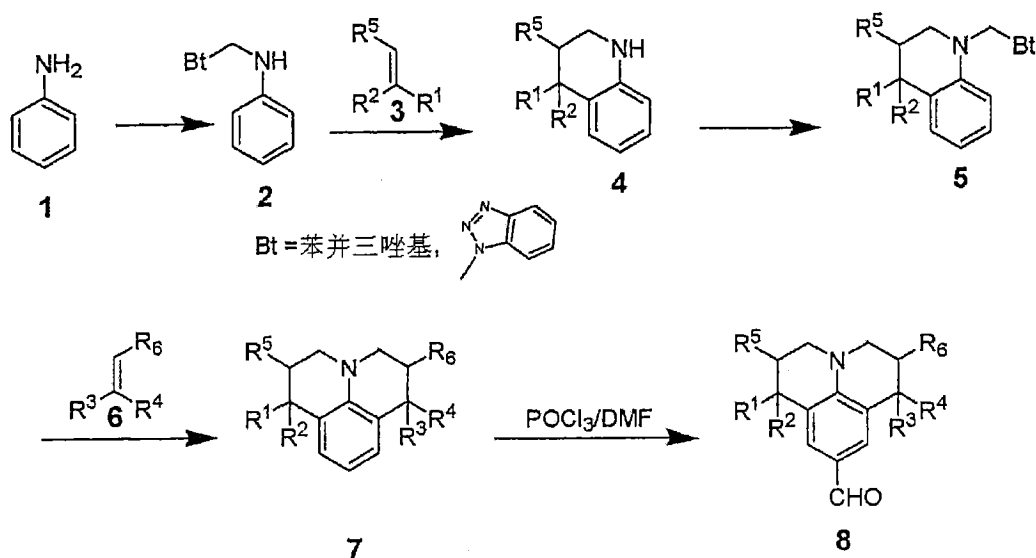
[0083]

化合物	A	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	R ₇
335T	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			叔丁基
336A	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			
355	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			
355T	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			叔丁基
335A	-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃			
361		-CH ₃	-CH ₃			
361T		-CH ₃	-CH ₃			叔丁基
361A		-CH ₃	-CH ₃			

[0084] 本发明的红色电致发光化合物的制备方法参照下列化学反应式 1 ~ 3 说明如下。
 化学式 1 表示制备作为本发明化合物的给电子体部分的久洛里定基衍生物的反应步骤。

[0085] 化学反应式 1

[0086]



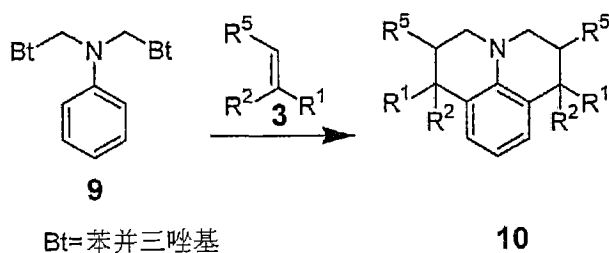
[0087] 使用迪安-斯达克 (Dean-Stark) 反应装置等,使原料苯胺 (1) 与 1H- 苯并三唑-甲醇或苯并三唑和甲醛的混合溶液一起脱水,以便得到被苯并三唑基甲烷取代的苯胺 (2),然后通过苯胺衍生物 (2) 与烯烃衍生物 (3) 之间的弗瑞德-克来福特 (Friedel-Crafts) 烷基化成环反应制备四氢喹啉衍生物 (4)。在成环反应中,优选在催化剂 SnCl_4 下在约 -78°C 的低温下使它们反应。

[0088] 通过苯并三唑甲烷再次在四氢喹啉衍生物 (4) 的剩余氢位置上的取代反应,制备被苯并三唑甲烷取代的四氢喹啉衍生物 (5),之后,通过此前进行的弗瑞德-克来福特反应制备久洛里定基衍生物 (7),在 POCl_3/DMF (二甲基甲酰胺) 条件下,使上述化合物 (7) 反应制备久洛里定基醛 (8) 衍生物。

[0089] 如果需要制备 $\text{R}^1 = \text{R}^3$ 、 $\text{R}^2 = \text{R}^4$ 和 $\text{R}^5 = \text{R}^6$ 的久洛里定基衍生物,如下列化学反应式 12 所示,可以在用苯胺制备二(苯并三唑基甲基)苯胺 (9) 之后,使烯烃衍生物 (3) 反应,从而一次制备该久洛里定基衍生物。

[0090] 化学反应式 12

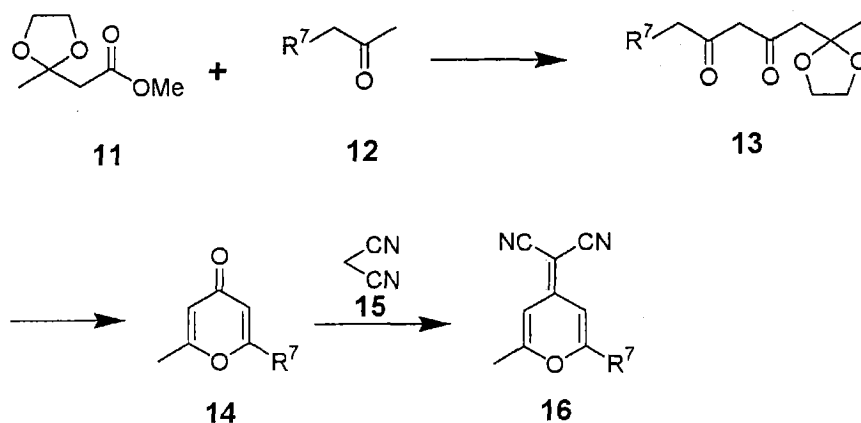
[0091]



[0092] 下面参照化学反应式 2 和 3 解释本发明的作为给电子体部分的吡喃衍生物 (16) 或 (18) 的制备方法:

[0093] 化学反应式 2

[0094]

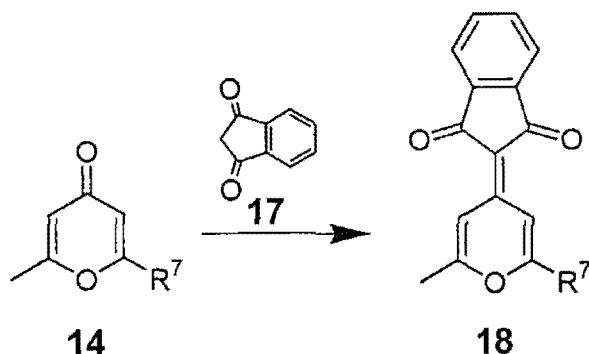


[0095] 如化学反应式 2 所示,在制备吡喃衍生物中,通过在碱性条件下使酮基被保护的乙酰基乙酸甲酯 (11) 与酮基被保护的酮衍生物 (12) 偶联,从而制备酮基被保护的三酮化合物 (13)。上述步骤使用的碱可以使用通常使用的任何碱,但是优选使用大体积的碱,例如 LDA、双 (三甲基甲硅烷基) 钠酰胺 (NaN(TMS)₂) 等,根据所用碱的性能选择合适的温度进行反应。这样制备的三酮化合物 (13) 在酸性溶液中脱去保护基团和成环,以制得吡喃衍生物 (14),之后,在酸性或碱性条件下使它与丙二腈 (15) 反应,由此制得本发明的化合物的受电子体部分。

[0096] 同时,除了被二氰基取代的吡喃衍生物外,还可以使 1,3- 茚满二酮与吡喃衍生物 (14) 反应来制备被茚满二酮取代的吡喃衍生物 (18)。

[0097] 化学反应式 3

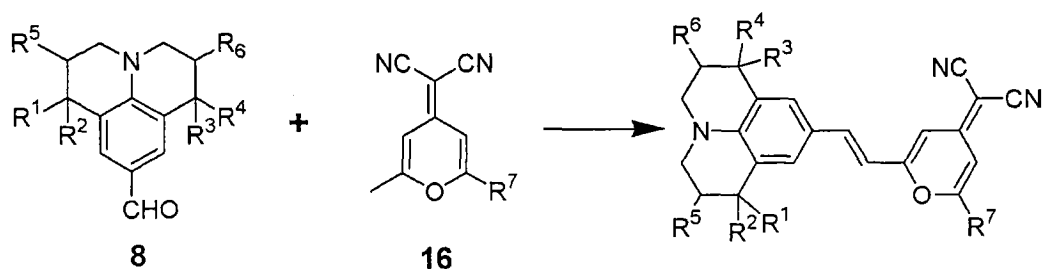
[0098]



[0099] 在碱性条件下,使上述步骤制备的作为给电子体部分的久洛里定基醛衍生物 (8) 与作为受电子体部分的吡喃衍生物 (16) 或 (18) 反应,从而制备本发明的红色电致发光化合物。使用的碱可以使用任何普通碱,但是优选使用例如哌啶等弱碱。

[0100] 化学反应式 4

[0101]



附图说明

[0102] 很容易达到对本发明的更为完整的理解,并清楚地看到本发明的附带优点,因为当参照下列详细说明并结合附图进行考虑时,将能对其具有更好的理解。

[0103] 图 1 表示实施例 5 中制备的有机电致发光器件的结构;

[0104] 图 2 表示化学式 b 表示的 DCJTb 的电致发光谱图;

[0105] 图 3 表示实施例 3 中合成的化合物 234T 的电致发光谱图;

[0106] 图 4 表示实施例 9 中描述的化合物 234T 的电流密度 - 电压特性;

[0107] 图 5 表示实施例 9 中描述的化合物 234T 的亮度 - 电压特性;

[0108] 图 6 表示实施例 6 中描述的化合物 234T 的发光效率 - 亮度特性;和

[0109] 图 7 表示实施例 7 中描述的化合物 234T 的色坐标 - 亮度特性。

[0110] 实施例

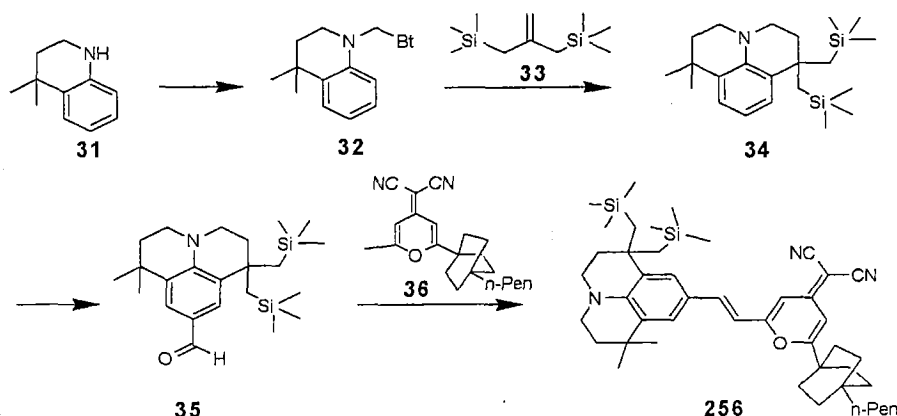
[0111] 下面将基于本发明的实施例,举例说明本发明的红色电致发光化合物的制备方法,同时还给出了本发明的红色电致发光化合物特性的评价方法和评价结果。

[0112] 实施例 1

[0113] 化合物 256 的合成

[0114] 化学反应式 5

[0115]



[0116] 以化学式 5 所示的步骤合成目标化合物 256。

[0117] 将 0.5g (3.1 毫摩尔) 化合物 31 (四氢喹诺酮衍生物)、0.55g (3.7 毫摩尔) 1H- 苯并三唑 -1- 甲醇和 1.5g 分子筛 (4 Å) 溶解在 8mL THF (四氢呋喃) 中,在 50 ~ 60°C 下加热直到 1H- 苯并三唑 -1- 甲醇完全溶解。加热的物质在室温下静置 20 小时,随后筛出分子筛,吹出 THF,从而得到化合物 32。

[0118] 向 10mL 的溶有 2- 亚甲基 -1,3- 亚丙基 - 双 (三氯硅烷) (33) 的 THF 溶液中,在氮气下慢慢加入 34mL 甲基锂 (在二乙醚中,1.6M)。该混合物在室温下搅拌 12 小时,慢慢加入 10mL 甲醇。该混合物搅拌 10 分钟,用醚萃取,制得 0.52g 化合物 33。

[0119] 将 0.5g (3.1 毫摩尔) 化合物 31、化合物 32 和 0.6g (3.1 毫摩尔) 化合物 33 溶解在二氯甲烷中,在 -78°C 和氮气下加入 3.1mL SnCl₄ (在二氯甲烷中,1.0M)。该混合物在室温下搅拌 12 小时。在 0°C 下用饱和的氢氧化钠水溶液使该反应终止,用二氯甲烷萃取反应混合物,制得 0.35g 化合物 34。

[0120] 接着,在 0°C 和氮气下将 0.27mL (2.88 毫摩尔) POCl₃ 投入 2mL DMF 中,该溶液在室

温下搅拌 1 小时。将 0.72g (1.92 毫摩尔) 化合物 34 溶解于其中, 加到 3mL DMF 中, 该反应混合物在 40℃ 下搅拌 12 小时。用饱和氢氧化钠水溶液使该反应终止, 用乙酸乙酯萃取该反应混合物, 制得 0.210g 化合物 35。

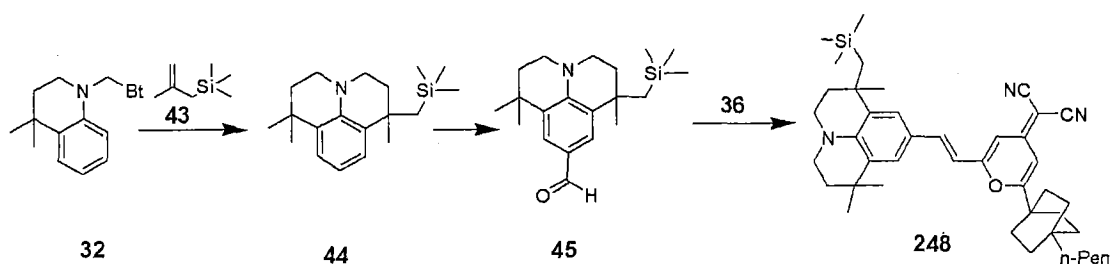
[0121] 将 0.358g (0.89 毫摩尔) 化合物 35 和 0.3g (0.89 毫摩尔) 化合物 36 溶解在 12mL 乙醇中, 向该混合物中加入 0.44mL (4.45 毫摩尔) 哌啶。然后安装装有分子筛 (4 Å) 的迪安-斯达克分水器, 该混合物在氮气和 120℃ 下加热 7 小时。在 12 小时之后, 将反应物质冷却至 0℃, 过滤出作为反应产物的沉淀物, 用二氯甲烷和正己烷重结晶, 这样制得 0.42g 目标化合物 256 (合成产率 67%)。

[0122] 实施例 2

[0123] 化合物 248 的合成

[0124] 化学反应式 6

[0125]



[0126] 以化学反应式 6 所示的步骤合成目标化合物 248。

[0127] 将 0.5g (3.1 毫摩尔) 化合物 32 和 0.54mL (3.1 毫摩尔) 甲代烯丙基三甲基硅烷 (43) 溶解在二氯甲烷中, 在 -78℃ 下将 3.1mL SnCl_4 (在二氯甲烷中, 1.0M) 慢慢加到该混合溶液中。以实施例 1 中合成化合物 34 的相同方法制得 0.37g 化合物 44。然后, 使用上述合成的 0.37g (1.22 毫摩尔) 化合物 44, 以实施例 1 中合成化合物 35 的相同方法制得 0.29g 化合物 45。

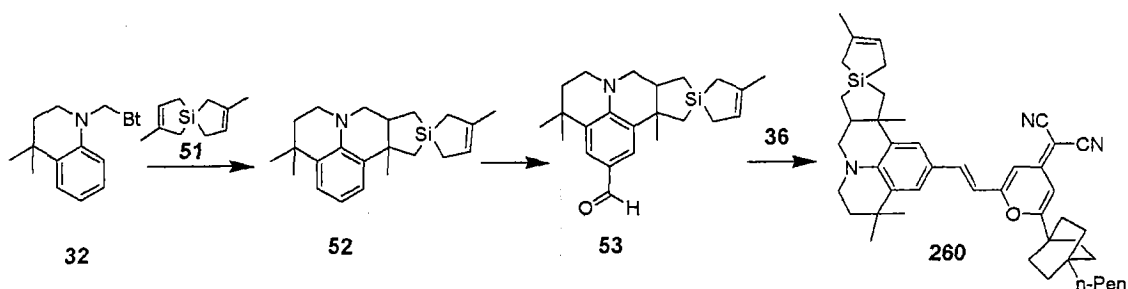
[0128] 将 0.29g (0.89 毫摩尔) 化合物 45、0.3g (0.89 毫摩尔) 化合物 36 和 0.44mL (4.45 毫摩尔) 哌啶溶解在 12mL 乙醇中, 以实施例 1 中合成化合物 256 的相同方法使该混合溶液反应得到沉淀物。然后, 这些沉淀物在二氯甲烷和正己烷中重结晶, 得到 0.410g 目标化合物 248 (合成产率 71%)。

[0129] 实施例 3

[0130] 化合物 260 的合成

[0131] 化学反应式 7

[0132]



[0133] 以化学反应式 7 所示的步骤合成目标化合物 260。

[0134] 以实施例 1 中合成化合物 33 的相同方法, 使用 0.50g (3.1 毫摩尔) 化合物 32 和

0.54mL(3.1 毫摩尔)2,7-二甲基-5-硅杂螺[4.4]-壬-2,7-二烯(51)制得0.70g化合物52。然后,以合成化合物35的相同方法,使用0.70g(2.07 毫摩尔)这样得到的化合物52制得0.65g化合物53。

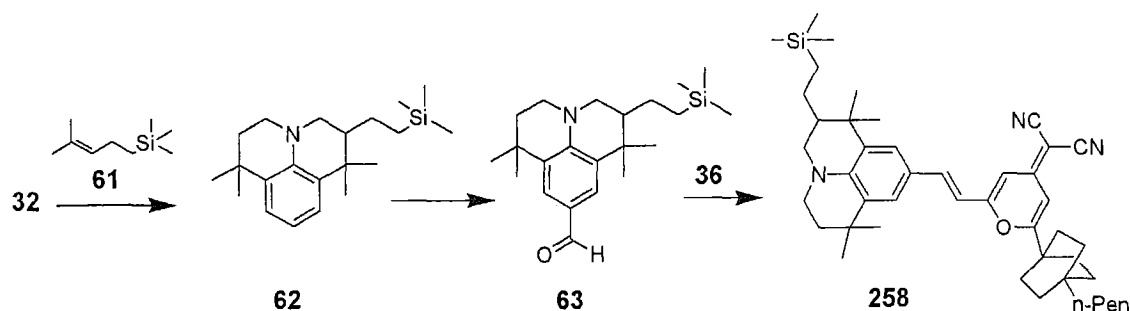
[0135] 使用实施例1中合成化合物256的相同方法,使用0.31g(0.85 毫摩尔)化合物53、0.28g(0.85 毫摩尔)化合物36和0.42mL(4.25 毫摩尔)哌啶在10mL乙醇中的混合溶液,得到作为反应产物的沉淀物。这些沉淀物使用乙酸乙酯重结晶,得到0.31g目标化合物260(合成产率53%)。

[0136] 实施例4

[0137] 化合物258的合成

[0138] 化学反应式8

[0139]



[0140] 以化学反应式8所示的步骤合成目标化合物258。

[0141] 将3.4mL氯化(三甲基甲硅烷基甲基)镁(在二乙醚中,1.0M,3.4 毫摩尔)与10mL THF混合,将溶解在5mL THF中的4-溴-2-甲基-2-丁烯慢慢加到溶液中。在室温下搅拌该混合溶液12小时,用NH₄Cl水溶液终止该反应和用醚萃取该反应产物,得到0.49g化合物61。以实施例1中合成化合物34的相同方法,使用0.51g(3.16 毫摩尔)化合物32和0.49g(3.16 毫摩尔)化合物61,制得0.40g化合物62。另外,以实施例1中合成化合物35的相同方法,使用0.40g(1.2 毫摩尔)该化合物62制得0.26g化合物63。

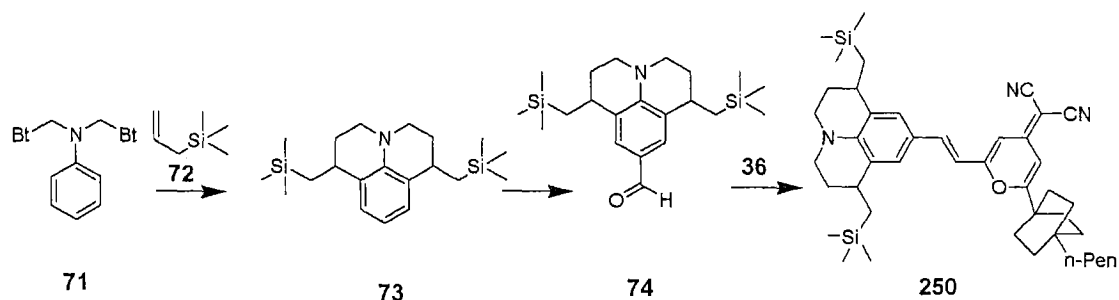
[0142] 以实施例1中合成化合物256的相同方法,使用0.26g(0.72 毫摩尔)化合物63、0.24g(0.72 毫摩尔)化合物36和0.36mL(3.63 毫摩尔)哌啶在10mL乙醇中的混合溶液,得到作为反应产物的沉淀物。这样得到的沉淀物用正己烷和乙醇重结晶,得到0.25g目标化合物258(合成产率51%)。

[0143] 实施例5

[0144] 化合物250的合成

[0145] 化学反应式9

[0146]



[0147] 以化学反应式 9 所示的步骤制备目标化合物 250。

[0148] 将 0.58mL (6.4 毫摩尔) 苯胺、2.3g (19.3 毫摩尔) 苯并三唑和 1.9mL (37% 的水溶液, 25.7 毫摩尔) 甲醛溶解在 20mL 甲苯中, 使用迪安-斯达克分水器将该混合溶液回流 12 小时。然后冷却至室温, 加入 10mL 甲苯, 该混合物在 0℃ 下保持 24 小时。过滤这样得到的沉淀物, 从残余溶液中除去甲苯, 得到化合物 71。

[0149] 将这样制备的化合物 71 和 2.1mL (12.9 毫摩尔) 烯丙基三甲基硅烷 (72) 溶解在 20mL 二氯甲烷中, 在氮气和 -78℃ 下慢慢加入 12.8mL (在二氯甲烷中, 1.0M, 12.9 毫摩尔) SnCl_4 。在以合成化合物 12 的相同方法制得 0.60g 化合物 73 之后, 以实施例 1 中合成化合物 35 的相同方法, 使用 0.60g (1.7 毫摩尔) 化合物 73 制得 0.28g 目标化合物 74。

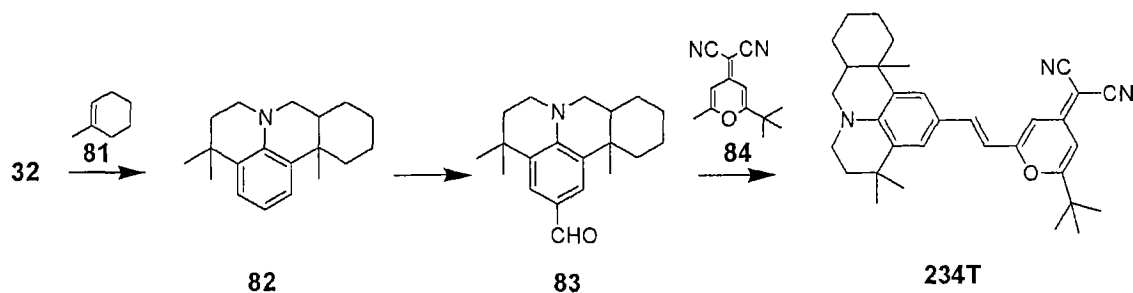
[0150] 将 0.30g (0.78 毫摩尔) 化合物 74、0.27g (0.78 毫摩尔) 化合物 36 和 0.39mL (3.94 毫摩尔) 哌啶溶解在 10mL 乙醇中。然后, 利用柱色谱法和重结晶法 (二氯甲烷、正己烷), 对以合成化合物 256 的相同方法制得的反应产物即沉淀物提纯, 得到 0.43g 目标化合物 250 (合成产率 80%)。

[0151] 实施例 6

[0152] 化合物 234T 的合成

[0153] 化学反应式 10

[0154]



[0155] 以化学反应式 10 所示的步骤制备目标化合物 234T。

[0156] 以实施例 1 中合成化合物 34 的相同方法, 使用 0.48g (3.0 毫摩尔) 化合物 32 和 0.36mL (3.0 毫摩尔) 1-甲基-1-环己烯 (81) 制得 0.49g 化合物 82。以实施例 1 中合成化合物 35 的相同方法, 使用 0.49g (1.8 毫摩尔) 这样得到的化合物 82 制得 0.39g 化合物 83。

[0157] 将 0.39g (1.3 毫摩尔) 化合物 83、0.28g (1.3 毫摩尔) 化合物 84 和 0.6mL (6.5 毫摩尔) 哌啶溶解在 10mL 乙醇中, 以实施例 1 中合成化合物 256 的相同方法使它们反应, 得到作为反应产物的沉淀物。然后, 用正己烷和二氯甲烷重结晶这样得到的沉淀物, 得到 0.36g 目标化合物 234T (合成产率 58%)。

[0158] 根据本发明的合成方法合成的部分化合物的熔点、 $^1\text{H-NMR}$ 和质谱数据表示在下表 5 中:

[0159] 表 5

[0160]

化合物编号	熔点 (°C)	¹ HNMR 分析 (δ)	质谱
218	148		
220	178	7.53-7.51 (m, 6H), 7.47-7.44 (m, 3H), 7.39-7.36 (m, 6H), 7.15 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.67 (d, 1H), 6.52 (d, 1H), 6.42 (d, 1H), 6.07 (d, 1H), 3.46-3.44 (m, 1H), 3.34-3.20 (m, 3H), 3.12-3.09 (m, 1H), 1.89-1.83 (m, 6H), 1.75-1.65 (m, 4H), 1.57-1.54 (m, 6H), 1.36 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.21 (s, 2H), 1.36-1.20 (m, 8H), 0.92 (t, 3H)	820.46
222	200		
224	288		
226	268		
228	238	7.25 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.56 (d, 1H), 6.39 (d, 1H), 3.29 (m, 2H), 3.23 (m, 1H), 1.87-1.84 (m, 6H), 1.75 (m, 4H), 1.52 (m, 6H), 1.33 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.23-1.15 (m, 8H), 0.97 (m, 1H), 0.90 (t, 3H), 0.91-0.87 (m, 1H), 0.09 (s, 9H)	633.41
230	206		
234	266		
236	198	7.43 (d, 2H), 7.34 (d, 1H), 7.22 (d, 1H), 7.08 (d, 2H), 7.07 (s, 1H), 6.52 (d, 1H), 6.39 (s, 1H), 6.37 (d, 1H), 3.21 (m, 2H), 3.09 (m, 1H), 2.17 (m, 2H), 1.80-1.78 (m, 6H), 1.75 (s, 3H), 1.51-1.48 (m, 6H), 1.39 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.30-1.15 (m, 8H), 0.88 (t, 3H), 0.24 (s, 9H)	709.45
240	125		
246	128	7.29 (d, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 6.43 (s, 1H), 6.40 (d, 1H), 3.29 (m, 4H), 2.19-2.01 (m, 6H), 1.78 (m, 4H), 1.56-1.54 (m, 8H), 1.43 (s, 2H), 1.33-1.12 (m, 18H), 1.02-0.92 (m, 20H)	
254	268		
256	200	7.29 (d, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.16 (d, 1H), 6.59 (d, 1H), 6.43 (d, 1H), 6.40 (d, 1H), 3.31 (t, 4H), 1.87 (m, 8H), 1.76 (t, 2H), 1.53 (m, 6H), 1.32 (s, 6H), 1.21 (s, 4H), 1.26-1.20 (m, 8H), 0.92 (t, 3H), 0.03 (s, 9H), -0.04 (s, 9H)	719.47
258	204	7.27 (d, 1H), 7.24 (s, 2H), 6.58 (d, 1H), 6.43 (d, 1H), 6.426 (d, 1H), 4.43 (m, 1H), 3.35 (t, 2H), 3.09 (m, 1H), 1.87 (m, 6H), 1.78 (m, 3H), 1.56 (m, 6H), 1.35 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 0.913 (t, 3H), 0.94-0.89 (m, 2H), 0.62 (m, 1H), 0.41 (m, 2H), 0.011 (s, 9H)	675.46

[0161] [0161]

化合物编号	熔点 (°C)	NMR 分析	质谱
260	238	7.27 (s, 1H), 7.22 (d, 1H), 7.23 (s, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.41 (d, 1H), 5.47 (d, 1H), 3.37-3.29 (m, 3H), 2.08 (m, 1H), 1.87-1.84 (m, 6H), 1.79-1.62 (m, 5H), 1.54 (m, 6H), 1.53-1.26 (m, 4H), 1.35 (s, 6H), 1.27 (s, 3H), 1.26-1.22 (m, 8H), 1.17-1.03 (m, 3H), 0.90 (t, 3H), 0.66-0.61 (m, 1H)	683.43
270	230		
294	300		
296	278		
300	180		
302	198		
304	120		
306	250		
308	208		
310	204		
312	210		
314	218		
320	178		

[0162] 实施例 7

[0163] 有机电致发光器件的制备和评价 (方法 1)

[0164] 使用本发明所合成的红色电致发光化合物作为电致发光掺杂剂制备图 1 所示的有机电致发光器件。

[0165] 依次使用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水超声波洗涤透明电极 ITO 薄层 (2) ($15\ \Omega/\square$), 投入异丙醇中, 保持, 然后使用, 该透明电极 ITO 薄层 (2) 由用于有机电致发光的玻璃 (1) (Samsung-Corning 产) 制得。

[0166] 将 ITO 基片安装在真空蒸发设备的基片架上, 将化学式 106 表示的 N, N'-双(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB) 放入真空蒸发设备的池中, 然后抽真空直到腔中的真空度达到 10^{-6} 托。给该池施加电流并蒸发 NPB, 在 ITO 基片上沉积 40nm 厚的空穴传递层 (3)。

[0167] 接着, 将化学式 107 表示的三(8-羟基喹啉)铝 (Alq) 放入上述真空蒸发装置的另一个池中, 将实施例 1~6 合成的电致发光掺杂剂放在另一个池中。然后, 通过以不同的速度蒸发和掺杂上述两种材料, 在上述空穴传递层上沉积 20nm 厚的电致发光层 (4), 以 Alq 为基础, 电致发光掺杂剂的掺杂浓度为 1 摩尔%~10 摩尔%。

[0168] 此后, 以与 NPB 的情况相同的方法, 在上述电致发光层上沉积 40nm 厚的 Alq 作为电子传输层 (5)。另外, 再沉积 2nm 厚的化学式 110 所示的喹啉酸锂 (LiQ) 作为电子注入层 (6)。

[0169] 如上所述, 在形成有机层 (7) 之后, 使用另一个真空蒸发装置, 沉积 Al 阴极 (8) 以具有 150nm 的厚度, 从而制备图 1 所示的有机电致发光器件。

[0170] 实施例 8

[0171] 有机电致发光器件的制备和评价 (方法 2)

[0172] 使用本发明所合成的红色电致发光化合物作为电致发光掺杂剂制备有机电致发光器件。

[0173] 依次使用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水超声波洗涤透明电极 ITO 薄层 (2) ($15\ \Omega/\square$), 投入异丙醇中, 保持, 然后使用, 所述透明电极 ITO 薄层 (2) 由用于有机电致发光的玻璃 (1) (Samsung-Corning 产) 制得。

[0174] 将 ITO 基片安装在真空蒸发设备的基片架上, 将化学式 106 表示的 N, N'-双(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB) 放入真空蒸发设备的池中, 然后抽真空直到腔中的真空度达到 10^{-6} 托。给该池施加电流并蒸发 NPB, 在 ITO 基片上沉积 40nm 厚的空穴传递层 (3)。

[0175] 接着, 将化学式 107 表示的 Alq 和化学式 108 表示的红荧烯放入上述真空蒸发装置的另外两个池中, 将实施例 1~6 合成的电致发光掺杂剂放在另一个池中。然后, 通过以不同的速度蒸发和掺杂上述三种材料, 在上述空穴传递层上沉积 20nm 厚的电致发光层 (4), 以 Alq 为基础, 红荧烯的掺杂浓度为 50 摩尔%~150 摩尔%, 电致发光掺杂剂的掺杂浓度为 1 摩尔%~10 摩尔%。

[0176] 此后, 以与 NPB 的情况相同的方法, 在上述电致发光层上沉积 40nm 厚的 Alq 作为电子传输层 (5)。另外, 再沉积 2nm 厚的化学式 110 所示的喹啉酸锂 (Liq) 作为电子注入层 (6)。

[0177] 如上所述, 在形成有机层 (7) 之后, 使用另一个真空蒸发装置, 沉积 Al 阴极 (8) 以具有 150nm 的厚度, 从而制备图 1 所示的有机电致发光器件。

[0178] 实施例 9

[0179] 有机电致发光器件的制备和评价 (方法 3)

[0180] 使用本发明所制得的红色电致发光化合物作为电致发光掺杂剂制备有机电致发光器件。

[0181] 依次使用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水超声波洗涤透明电极 ITO 薄层 (2) ($15 \Omega / \square$), 投入异丙醇中, 保持, 然后使用, 所述透明电极 ITO 薄层 (2) 由用于有机电致发光的玻璃 (1) (Samsung-Corning 产) 制得。

[0182] 将 ITO 基片安装在真空蒸发设备的基片架上, 将化学式 106 表示的 N, N'-双(α -萘基)-N, N'-二苯基-4, 4'-二胺 (NPB) 放入真空蒸发设备的池中, 然后抽真空直到腔中的真空度达到 10^{-6} 托。给该池施加电流并蒸发 NPB, 在 ITO 基片上沉积 40nm 厚的空穴传递层 (3)。

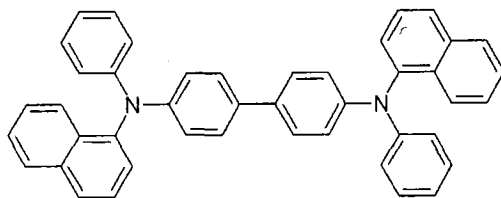
[0183] 接着, 将化学式 107 表示的 Alq 和化学式 108 表示的红荧烯放入上述真空蒸发装置的另外两个池中, 将实施例 1~6 合成的电致发光掺杂剂放在另一个池中。然后, 通过以不同的速度蒸发和掺杂上述三种材料, 在上述空穴传递层上沉积 20nm 厚的电致发光层 (4), 以 Alq 为基础, 红荧烯的掺杂浓度为 50 摩尔%~150 摩尔%, 电致发光掺杂剂的掺杂浓度为 1 摩尔%~10 摩尔%。

[0184] 此后, 在该有机层上沉积 10nm 厚的化学式 109 所示的 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-邻二氮杂菲 (BCP) 作为空穴传递层。另外, 以与 NPB 的情况相同的方法, 在上述电致发光层上沉积 40nm 厚的 Alq 作为电子传输层 (5)。再者, 再沉积 2nm 厚的化学式 110 所示的喹啉酸锂 (Liq) 作为电子注入层 (6)。

[0185] 如上所述, 在形成有机层 (7) 之后, 使用另一个真空蒸发装置, 沉积 Al 阴极 (8) 以具有 150nm 的厚度, 从而制备图 1 所示的有机电致发光器件。

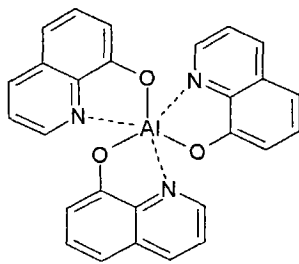
[0186] 化学式 106

[0187]



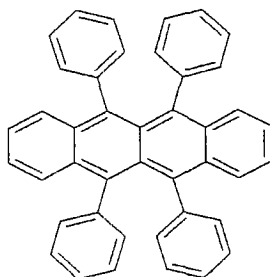
[0188] 化学式 107

[0189]



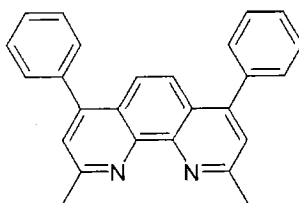
[0190] 化学式 108

[0191]



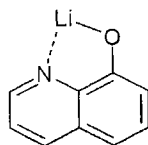
[0192] 化学式 109

[0193]



[0194] 化学式 110

[0195]



[0196] 本发明的红色电致发光化合物的发光性能的分析结果表示在表 6 中。

[0197] 与已知具有最好的发光性能的材料 DCJTb 相比,本发明的材料表现出显著改进的发光性能。在最大发光波长的情况中,它们一般地表现出相似的波段,与 DCJTb 相比,许多材料在更长的波段表现出发光峰。还证实不存在作为基质的 Alq (化学式 107 所示) 的峰。

[0198] 具有甲硅烷基取代基的化合物组表现出装置的电流密度增加,结果证实了发光效率的增加。并且,含有稠环的化合物组显示,由于空间位阻效应,在发光波长基本维持的情况下,发光效率得到改进。

[0199] 在受电子体部分被茚满二酮基取代而不是被二氰基取代的化合物组的情况中,色坐标得到明显改进,并且发光效率没有降低。

[0200] 表 6

[0201] 本发明开发的材料的有机电致发光 (EL) 器件的评价结果 (Alq :三 (8-羟基喹啉) 铝 ;Red :红色电致发光化合物 ;Rub、Rubrene :红荧烯)

[0202]

化合物	EL (nm)	效率 (cd/A) 1,000 cd/m ²	12 V 时的电流密度、 亮度和色坐标	构成
218	610	1.34	5.7, 70, (0.611, 0.384)	Alq:Red218 2% 400/200/400
220	596	5.32	11.8, 627, (0.533, 0.449)	Alq:Red220 1% 400/200/400
	612	3.82	10.7, 352, (0.606, 0.392)	Alq70%+Rub 30%:Red220 1% 400/200/400
222	604	3.21	18.1, 587, (0.554, 0.431)	Alq:Red222 1% 400/200/400
228	612	1.71	38.8, 561, (0.582, 0.404)	Alq:Red228 1% 400/200/400
230	608	4.62	14.3, 626, (0.568, 0.420)	Alq:Red230 1% 400/200/400
	618	4.0	252.5, 7218, (0.633, 0.364)	Alq+Rub 40%:Red230 2% 600/200/300/400
234	604	5.5	15.4, 741, (0.57, 0.421)	Alq:Red234 1% 400/200/400
	602	4.7	269, 11540, (0.555, 0.42)	Alq:Red234 0.6% 400/200/400
	618	1.8	208, 3525, (0.608, 0.381)	Alq:Red234 2% 400/200/400
	612	3.65	342, 7324, (0.59, 0.401)	Alq+Rub 30%:Red234 0.6% 400/200/400
	626	1.33	139.6, 1825, (0.611, 0.382)	Alq:Red234 3% 500/300/500
236	598	6.15	15.8, 918, (0.546, 0.443)	Alq:Red236 1% 400/200/400
	608	4.2	18.1, 682, (0.578, 0.420)	Alq70%+Rub 30%:Red236 1% 400/200/400

[0203]

化合物	EL (nm)	效率 (cd/A) 1,000 cd/m ²	12 V 时的电流密度、 亮度和色坐标	构成
234T	626	4.47	266.5, 8765, (0.631, 0.365)	Alq+Rub50%:Red234T 2% 100/400/300/500
238	612	2.28	237.4, 4849, (0.582, 0.408)	Alq:Red238 2% 600/200/300/400
	614	2.26	161.5, 3577, (0.593, 0.401)	Alq:Red238 2%/BCP 600/200/300/100/300
	618	4.16	342.7, 8895, (0.607, 0.387)	Alq+Rub 40%:Red238 2% 600/200/300/400
250	606	2.45	352, 13510, (0.553, 0.417)	Alq:Red250 0.6% 400/200/400
254	604	5.7	150,7409, (0.537, 0.446)	Alq:Red254 0.6% 400/200/400
	604	1.46	386.8, 5029, (0.6, 0.391)	Alq:Red254 2% 400/200/400
	614	3.3	465.7, 7170, (0.589, 0.404)	Alq+Rub 30%:Red254 0.6% 400/200/400
256	612	2.15	170, 3474, (0.599, 0.388)	Alq:Red256 2% 400/200/400
	620	4.76	272, 8716, (0.623, 0.372)	Alq+Rub 30%:Red256 2% 500/300/500
260	604	5.5	329, 14910, (0.548, 0.424)	Alq:Red260 0.6% 400/200/400
	612	1.90	302.4, 5476, (0.585, 0.402)	Alq:Red260 2% 400/200/400
	620	3.9	313, 7520, (0.61, 0.385)	Alq+Rub 40%:Red260 2% 600/200/300/400
334	636	4.7	317, 11400, (0.653, 0.340)	Alq+Rubrene 40%:Red 334 2% 600/200/300/400
354	638	3.6	330, 10560, (0.656, 0.335)	Alq+Rubrene 40%:Red 354 2% 600/200/300/400
335	642	3.3	297, 9520, (0.660, 0.328)	Alq+Rubrene 40%:Red 335 2% 600/200/300/400

[0204] 工业实用性

[0205] 如上述详细说明,与常规二氰基久洛里定基(DCJ)类荧光材料相比,本发明的红色电致发光化合物具有很优异的发光性能,并且由于其优异的色纯度而非常适合制备纯红色有机电致发光板,此外对于制备高效有机电致发光板非常有效。

[0206] 本领域的技术人员明显看到,在不脱离本发明的范围或精神的前提下,可以对所公开的方法和产物进行许多修改和变化。考虑到这里公开的本发明的说明和操作,本领域的技术人员将会明白本发明的其它实施方案。应将本文的说明和例子看作仅仅是示例性的,本发明的实际范围和精神由所附的权利要求限定。

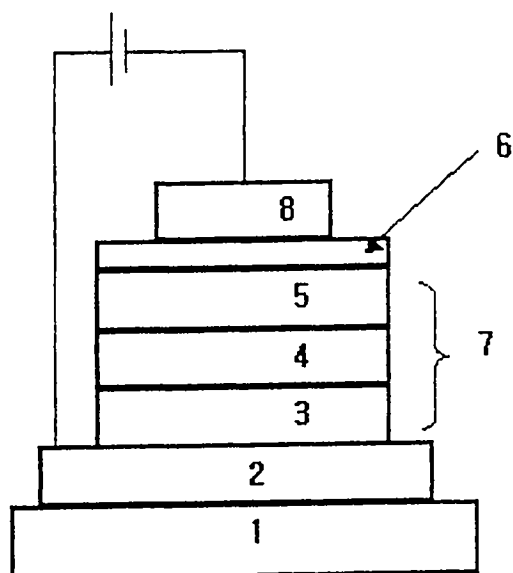


图 1

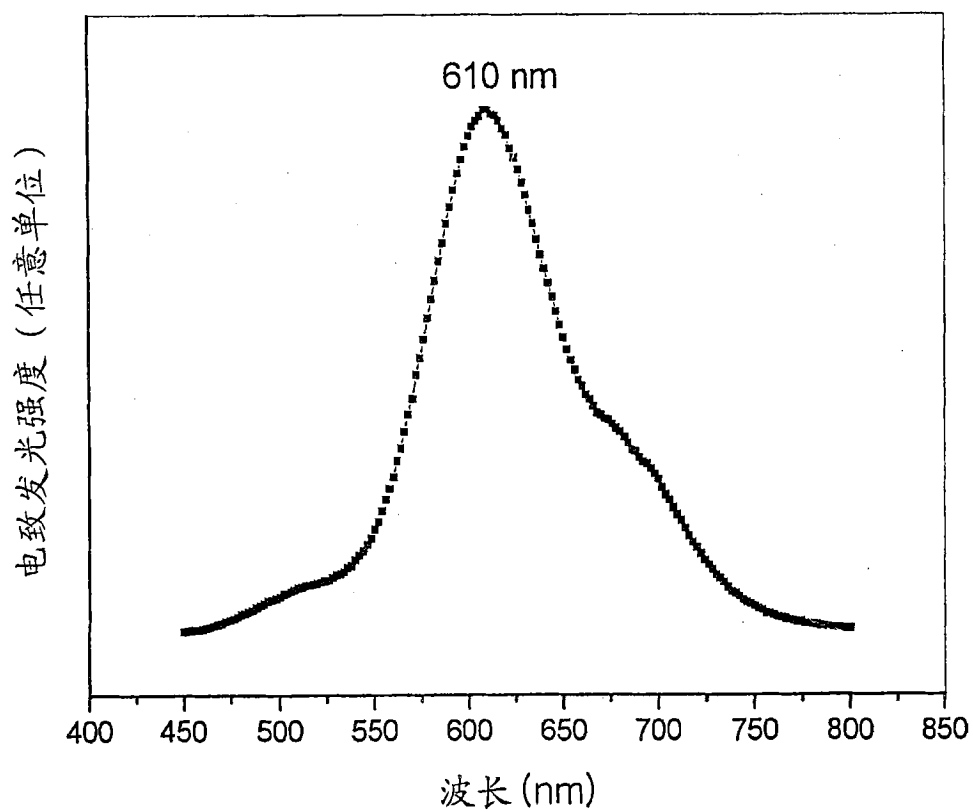


图 2

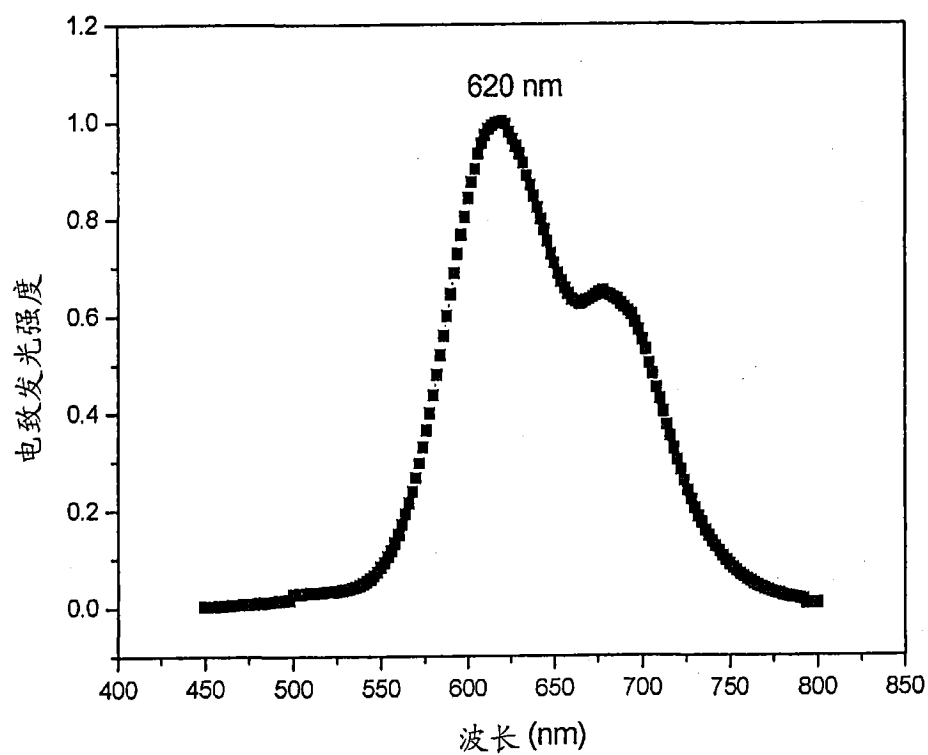


图 3

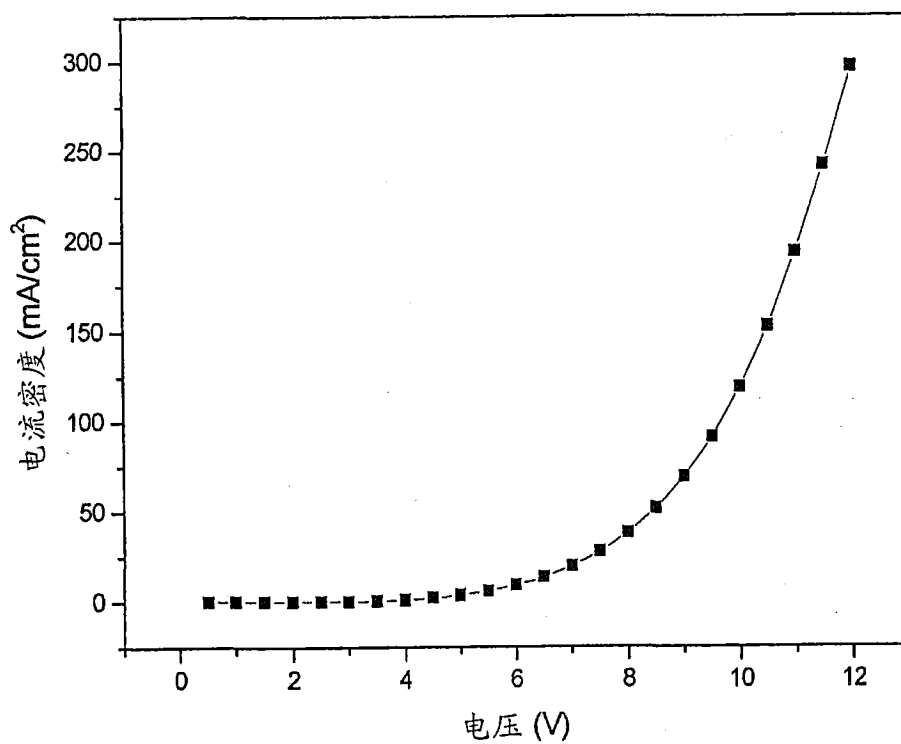


图 4

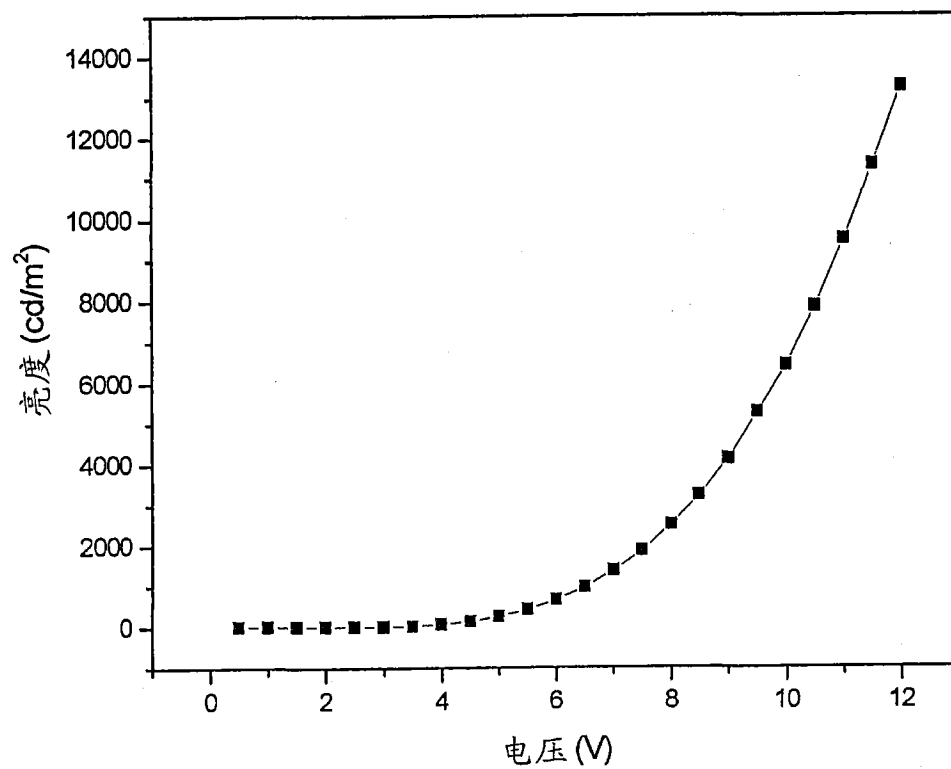


图 5

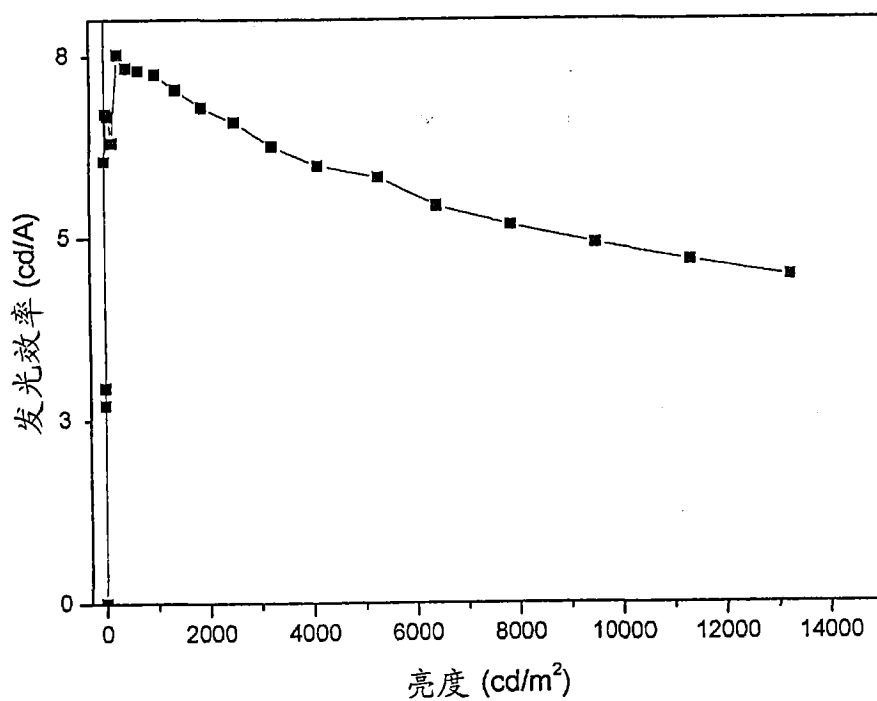


图 6

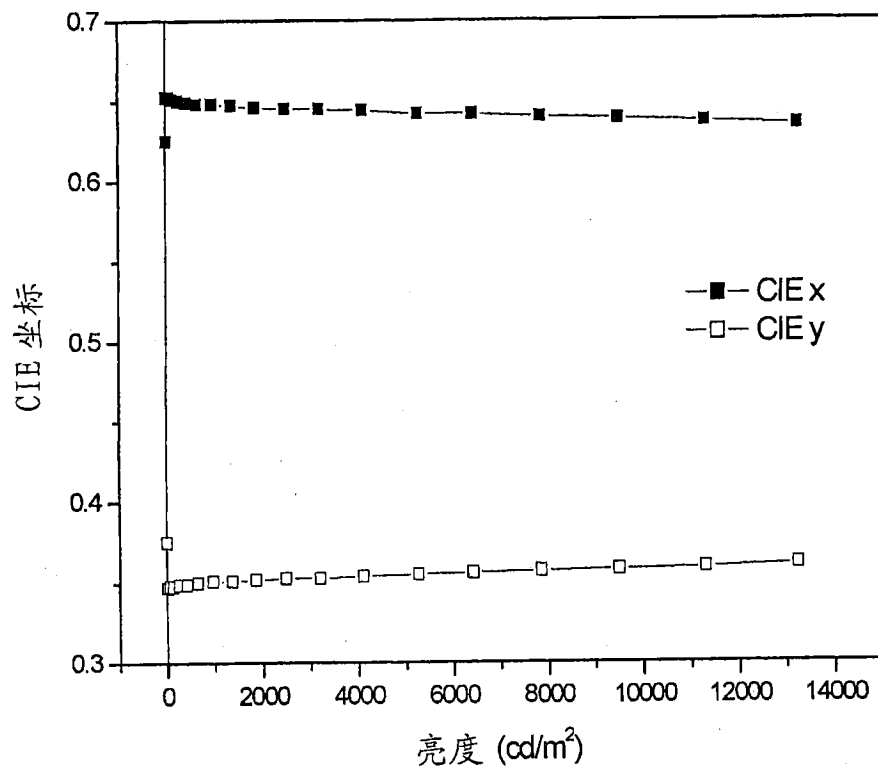


图 7

专利名称(译)	红色电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN1993446B	公开(公告)日	2010-07-21
申请号	CN200580026755.8	申请日	2005-02-04
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	金奉玉 金侈植 韩勳 金星民 金贞莲 曹圭成 郑昭永 润胜洙 权赫柱 赵英俊 金永宽 金圣珉		
发明人	金奉玉 金侈植 韩勳 金星民 金贞莲 曹圭成 郑昭永 润胜洙 权赫柱 赵英俊 金永宽 金圣珉		
IPC分类号	H01L51/00 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/50 C07D471/06		
CPC分类号	C09K2211/181 C09K2211/1011 H01L51/5012 C07F7/0812 C07F7/0816 C09K2211/1029 H01L51/006 H01L51/0051 H01L51/0077 H01L51/0094 C09K2211/1007 C09K11/06 C09K2211/186 C09K2211/1088 H01L51/0059 H05B33/14 C09K2211/1014 H01L2251/308 H01L51/0064 C07D471/06 H01L51/0081 H01L51/0065		
代理人(译)	李建忠		
优先权	1020040041434 2004-06-07 KR		
其他公开文献	CN1993446A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光化合物、它们的制备方法和使用它们作为电致发光材料的电致发光器件。

