

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880014887.2

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101679851A

[22] 申请日 2008.4.5

[21] 申请号 200880014887.2

[30] 优先权

[32] 2007.4.5 [33] KR [31] 10-2007-0033521

[32] 2008.4.4 [33] KR [31] 10-2008-0031843

[86] 国际申请 PCT/KR2008/001943 2008.4.5

[87] 国际公布 WO2008/123722 英 2008.10.16

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.5

[71] 申请人 印可得株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 郑光春 赵显南 朴益奎 柳志勋

玄爱兰 郑润浩

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 庞东成

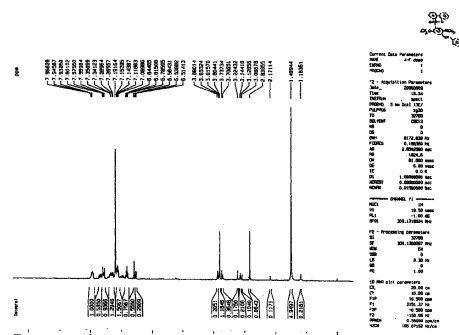
权利要求书 10 页 说明书 28 页 附图 7 页

[54] 发明名称

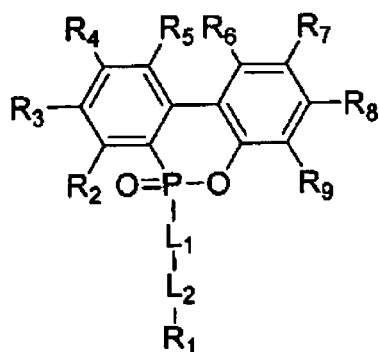
磷杂菲化合物及使用该磷杂菲化合物的有机
发光二极管

[57] 摘要

本发明涉及具有优异发光性的新型磷杂菲化合物
和使用该磷杂菲化合物的有机发光二极管
(OLED)。



1. 由以下化学式 1 表示的磷杂菲化合物,
化学式 1



在化学式 1 中, L_1 是化学键或 (C_2-C_{10}) 亚烯基、 (C_6-C_{30}) 亚芳基或 NR_{11} , 并且 L_1 的亚烯基或亚芳基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代: (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_2-C_{30}) 杂芳基、 (C_6-C_{30}) 芳基 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_1-C_{22}) 烷基 (C_6-C_{30}) 芳基、卤素、 (C_1-C_{10}) 烷基甲硅烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基甲硅烷基、羧酸、氰基或 OR_{31} ;

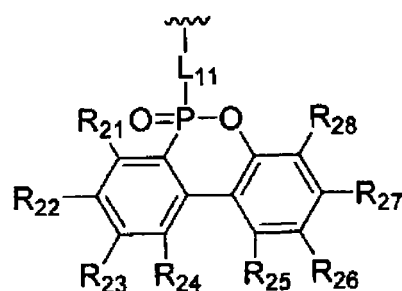
L_2 是 (C_2-C_{10}) 亚烯基、 (C_2-C_{10}) 亚炔基、 (C_6-C_{30}) 亚芳基、 (C_2-C_{30}) 杂亚芳基或 $-Ar_1-A-Ar_2-$, 并且 L_2 的亚烯基、亚芳基或杂亚芳基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代: (C_1-C_{22}) 烷基、卤素、氰基、羧酸、 (C_1-C_{10}) 烷基甲硅烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基甲硅烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_2-C_{30}) 杂芳基、 (C_6-C_{30}) 芳基 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_1-C_{22}) 烷基 (C_6-C_{30}) 芳基或 OR_{31} ;

Ar_1 和 Ar_2 彼此独立且为 (C_6-C_{30}) 亚芳基或 (C_2-C_{30}) 杂亚芳基, Ar_1 和 Ar_2 的亚芳基或杂亚芳基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代: (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_6-C_{30}) 芳氧基、 (C_2-C_{30}) 杂芳基、卤素、 (C_1-C_{10}) 烷基甲硅烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基甲硅烷基、 (C_1-C_{22}) 烷氧基、羧酸或氰基;

A 是 NR_{12} 、 $(O=)PR_{13}$ 、 $SiR_{14}R_{15}$ 、 SO_2 或 O;

R_1 是氢、 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_2-C_{30}) 杂芳基、卤素、氰基、 (C_1-C_{22}) 烷氧基、 (C_6-C_{30}) 芳氧基、 (C_6-C_{30}) 芳磺酰基、单或二 (C_1-C_{10}) 烷基氨基、单或二 (C_6-C_{30}) 芳基氨基、 (C_2-C_7) 烯氧基、 (C_2-C_7) 炔氧基、 (C_2-C_7)

烯羰氧基、(C₂-C₇)炔羰氧基、(C₁-C₁₀)烷基甲硅烷基、(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基或



，并且 R₁ 的烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、芳磺酰基、烷基氨基、芳基氨基、烯氧基、炔氧基、烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代：(C₁-C₁₀)烷基、卤素、氰基、硝基、羧酸、(C₆-C₃₀)芳基、单或二(C₁-C₁₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基、(C₁-C₁₀)烷基甲硅烷基或(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基；

L₁₁ 是化学键或(C₂-C₁₀)亚烯基、(C₆-C₃₀)亚芳基或 NR₁₆，并且 L₁₁ 的亚烯基或亚芳基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代：(C₁-C₂₂)烷基、(C₁-C₂₂)烷氧基、(C₃-C₂₂)环烷基、(C₆-C₃₀)芳基、氰基、卤素、氨基、单或二(C₁-C₁₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基、硝基或羟基；

R₂~R₉ 彼此独立且为氢、(C₁-C₂₂)烷基、包含氧、氮或硫的(C₁-C₂₂)烷基、(C₁-C₂₂)烷氧基、(C₃-C₂₂)环烷基、(C₃-C₂₂)环烷基(C₁-C₂₂)烷基、(C₆-C₃₀)芳基、卤素、氰基、氨基、单或二(C₁-C₁₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基、羟基、硝基、单或二苄基氨基或(C₃-C₁₀)环烷基氨基，并且 R₂~R₉ 通过(C₃-C₅)亚烷基或(C₃-C₅)亚烯基与相邻取代基的碳结合以形成稠环，稠环的碳不被替换或被替换为选自氧、硫或氮的杂原子，R₂~R₉ 的烷基、烷氧基、环烷基、环烷基烷基、芳基或氨基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代：(C₁-C₁₀)烷基、卤素、(C₆-C₃₀)芳基、(C₁-C₁₀)烷基甲硅烷基或(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基；

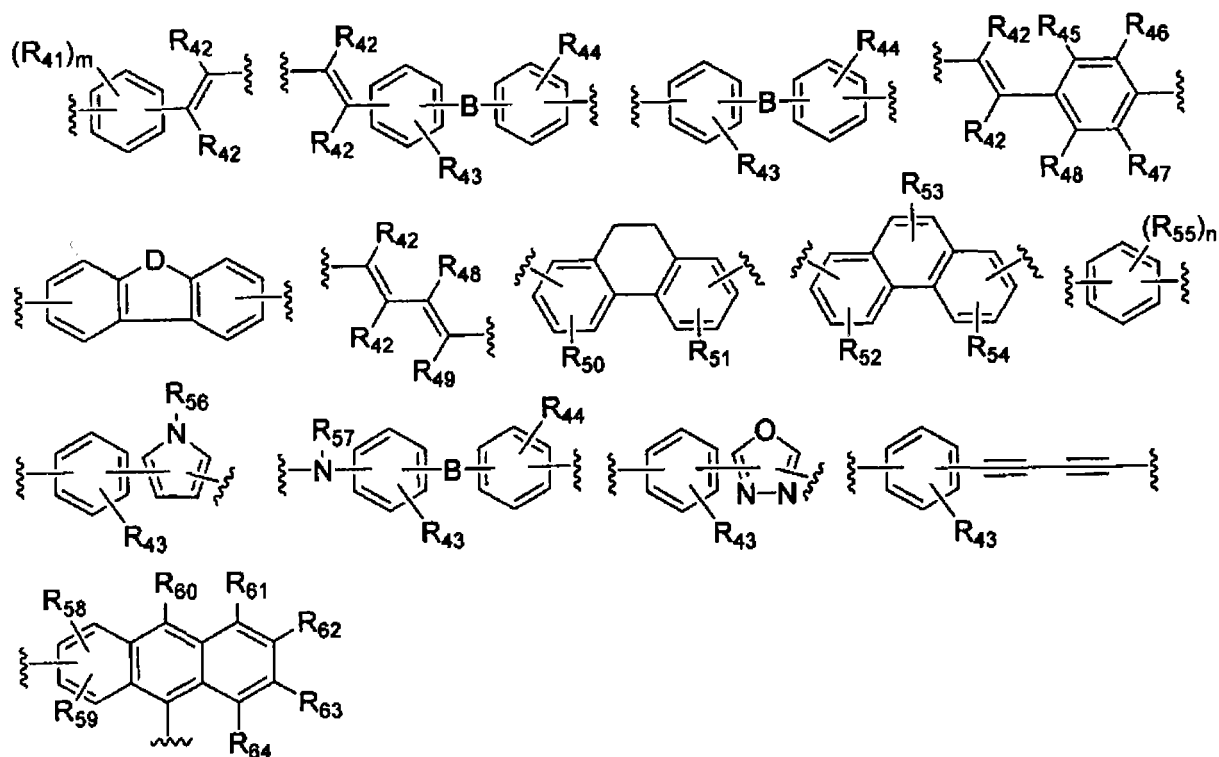
R₁₁~R₁₆ 彼此独立且为(C₁-C₂₂)烷基、(C₃-C₂₂)环烷基、(C₆-C₃₀)芳基、单或二(C₁-C₁₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基或氨基，并且 R₁₁~R₁₆ 的烷基、环烷基或芳基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取

代：卤素、 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_1-C_{22}) 烷氧基、包含氧、氮或硫的至少一种的3元至7元杂环烷基，或氰基；

$R_{21} \sim R_{28}$ 彼此独立且为氢、 (C_1-C_{22}) 烷基、包含氧、氮或硫的 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_1-C_{22}) 烷氧基、 (C_3-C_{22}) 环烷基、 (C_3-C_{22}) 环烷基 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、卤素、氰基、氨基、单或二 (C_1-C_{10}) 烷基氨基、单或二 (C_6-C_{30}) 芳基氨基、羟基、硝基、单或二苄基氨基或 (C_3-C_{10}) 环烷基氨基，并且 $R_{21} \sim R_{28}$ 通过 (C_3-C_5) 亚烷基或 (C_3-C_5) 亚烯基与相邻取代基的碳结合以形成稠环，稠环的碳不被替换或被替换为选自氧、硫或氮的杂原子， $R_{21} \sim R_{28}$ 的烷基、烷氧基、环烷基、环烷基烷基、芳基或氨基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代： (C_1-C_{10}) 烷基、卤素、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_1-C_{10}) 烷基甲硅烷基或 (C_6-C_{30}) 芳基甲硅烷基；并且

R_{31} 是 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_2-C_{10}) 烯基或 (C_1-C_{22}) 烷羰基，并且 R_{31} 的烷基、芳基或烷羰基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代：包含N、O和S的至少一种的3元至5元杂环烷基、 (C_3-C_{22}) 环烷基、 (C_2-C_{10}) 炔基、 (C_2-C_{10}) 烯基、氰基或卤素。

2. 如权利要求1所述的磷杂菲化合物，其中 $\{L_1-L_2\}$ 选自以下结构：



B 是化学键或 NR_{71} 、 $(O=)PR_{71}$ 、 $SiR_{73}R_{74}$ 、 SO_2 或 O；

D 是 $\text{CR}_{81}\text{R}_{82}$ 、 NR_{83} 、O、S 或 SO_2 ;

R_{31} 是 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ 烯基或 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷羰基, 并且 R_{31} 的烷基、烯基或烷羰基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代: 包含 N、O 和 S 的至少一种的 3 元至 5 元杂环烷基、 $(\text{C}_3\text{-C}_{22})$ 环烷基、 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ 炔基、 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ 烯基、氰基或卤素;

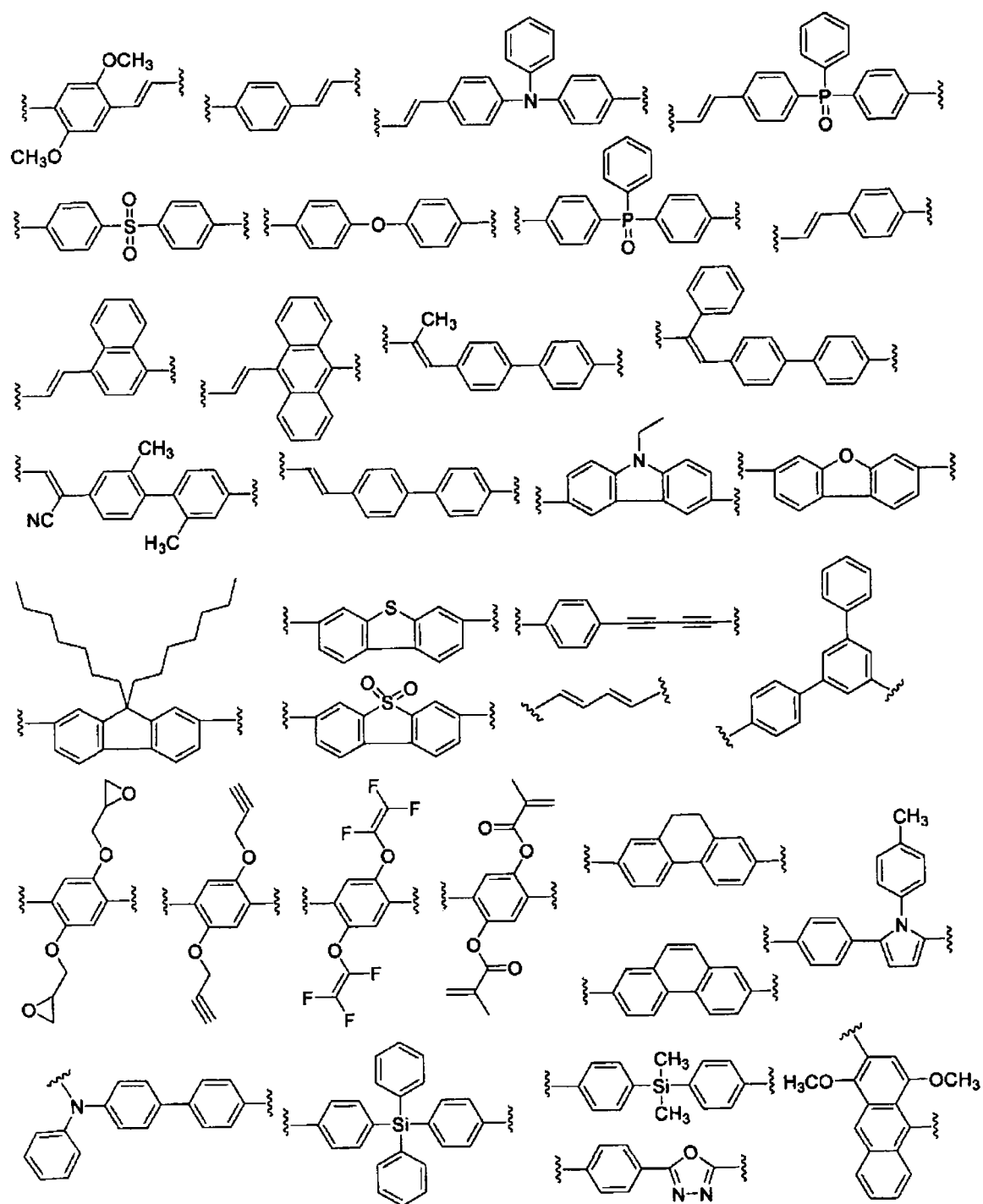
$\text{R}_{41}\sim\text{R}_{64}$ 彼此独立且为氢、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、卤素、 $(\text{C}_2\text{-C}_{30})$ 杂芳基、氰基、羧酸、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基甲硅烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基甲硅烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基或 OR_{31} , 或者 R_{45} 和 R_{46} 或 R_{47} 和 R_{48} 与 $(\text{C}_3\text{-C}_5)$ 亚烷基或 $(\text{C}_3\text{-C}_5)$ 亚烯基偶联以形成稠环, 并且所述稠环的碳不被替换或被替换为选自氧、硫或氮的杂原子;

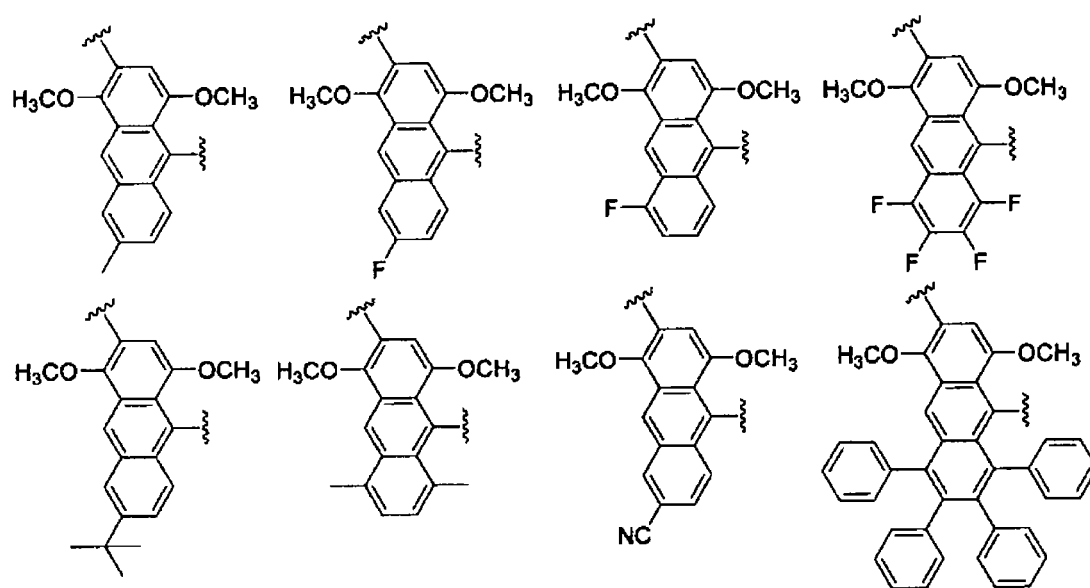
$\text{R}_{71}\sim\text{R}_{74}$ 彼此独立且为 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_3\text{-C}_{22})$ 环烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、单或二 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基氨基、单或二 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基氨基或氨基, 并且 $\text{R}_{71}\sim\text{R}_{74}$ 的烷基、环烷基或芳基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代: 卤素、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷氧基、包含氧、氮或硫的至少一种的 3 元至 7 元杂环烷基, 或氰基;

$\text{R}_{81}\sim\text{R}_{83}$ 彼此独立且为氢、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、卤素、 $(\text{C}_2\text{-C}_{30})$ 杂芳基、氰基、羧酸、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基甲硅烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基甲硅烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基或 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷氧基; 并且

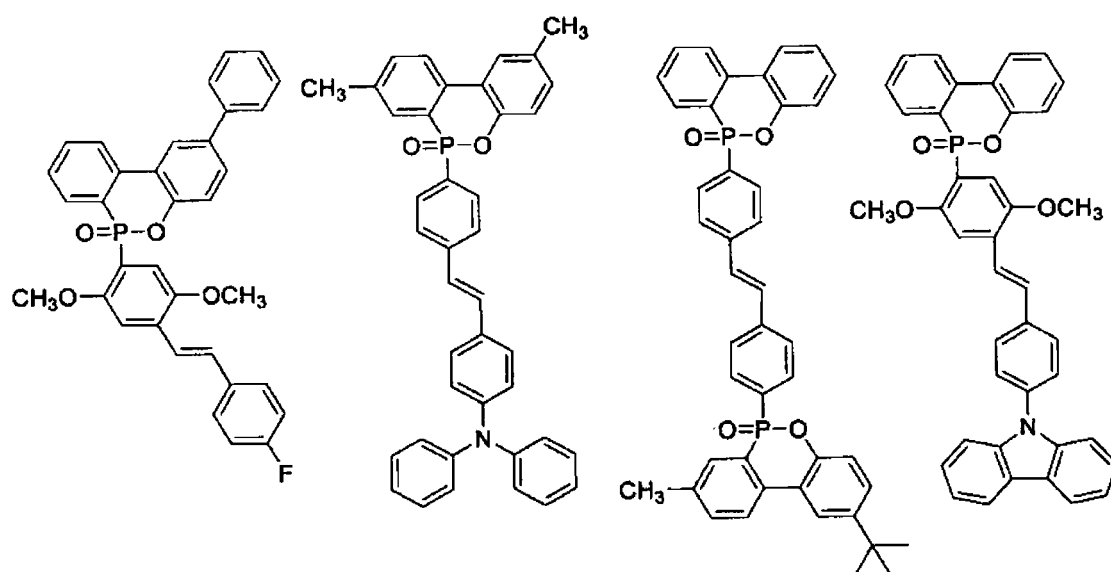
m 和 n 彼此独立且为 1~4 的整数。

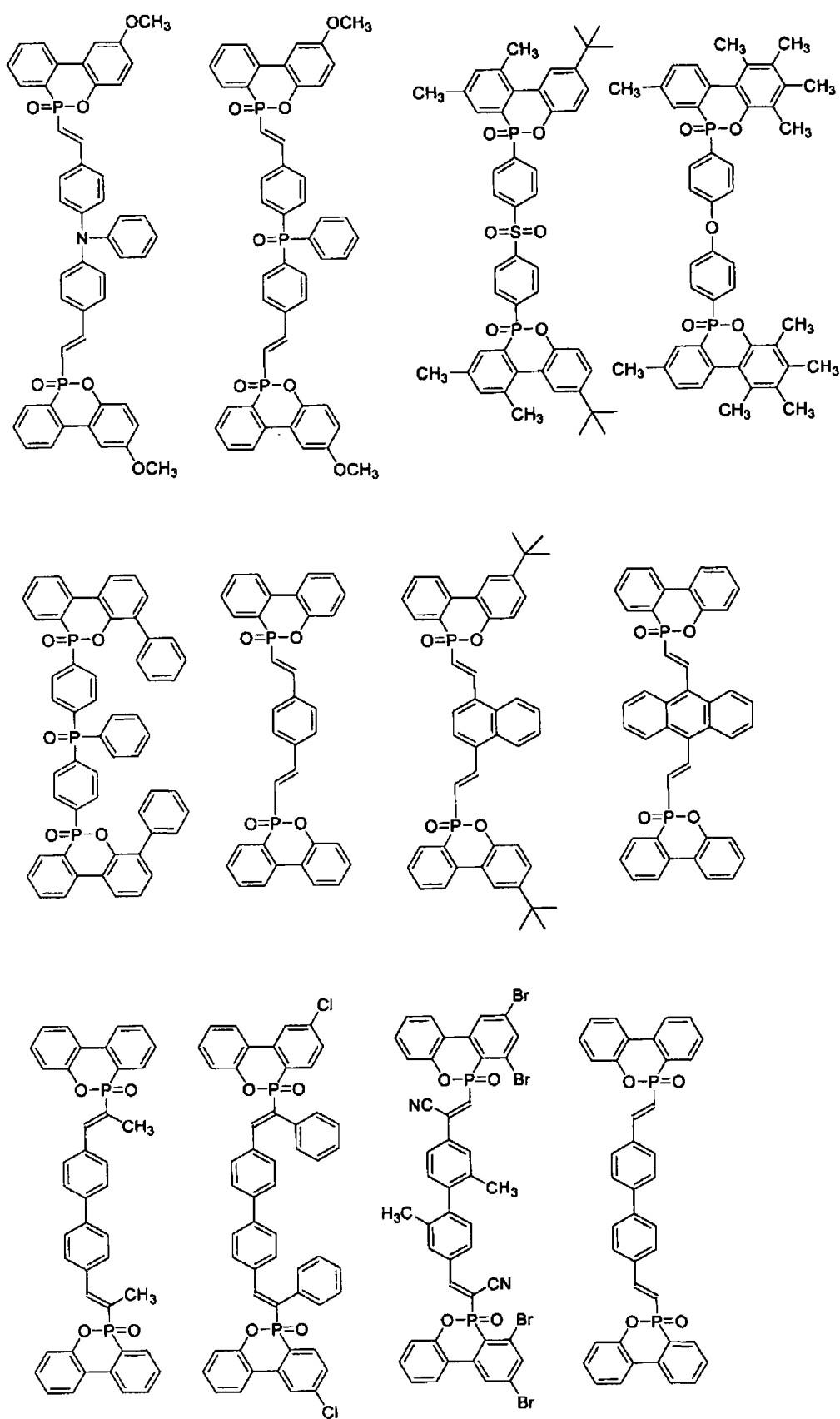
3. 如权利要求 1 所述的磷杂菲化合物, 其中 $\text{--L}_1\text{--L}_2\text{--}$ 选自以下结构:

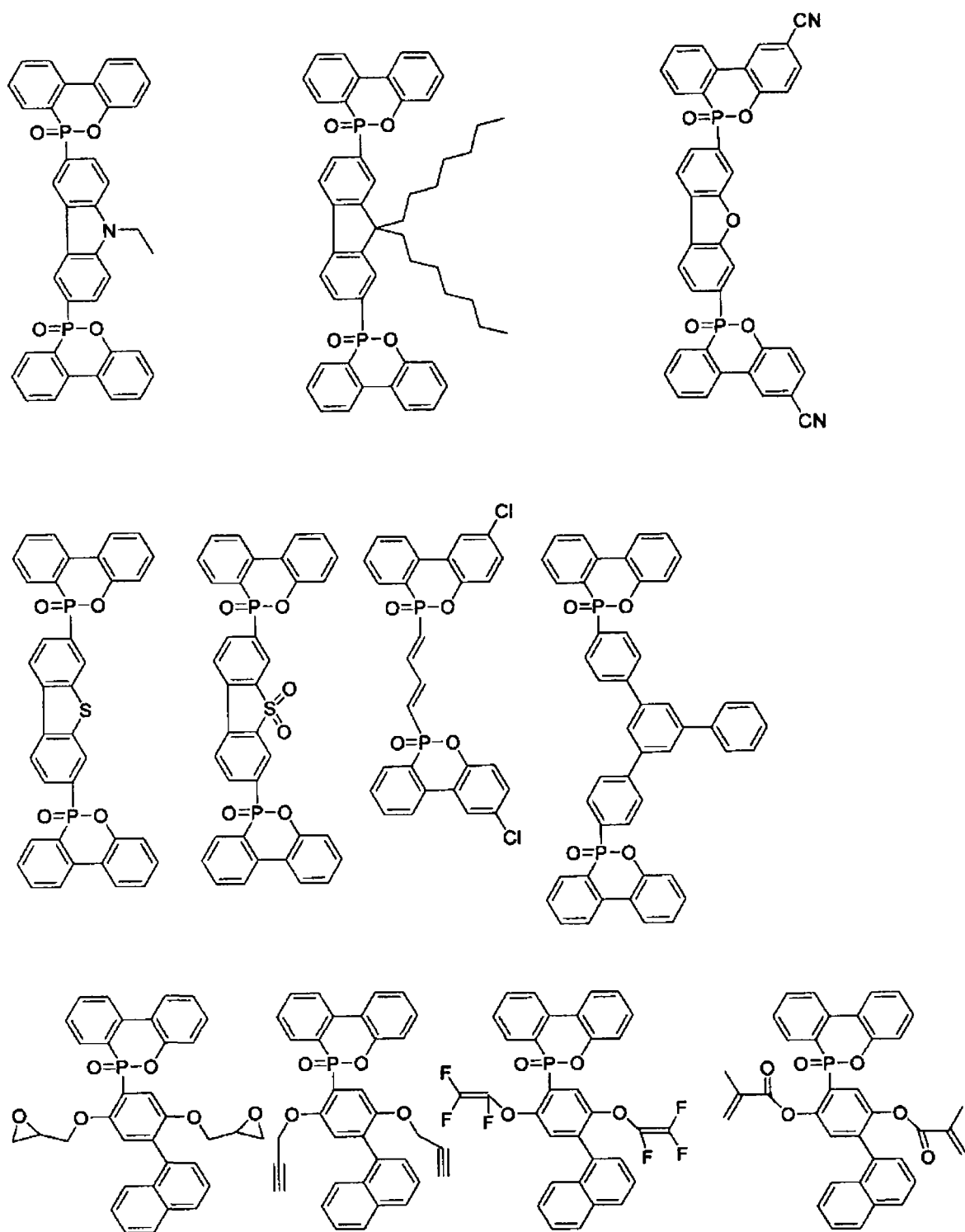


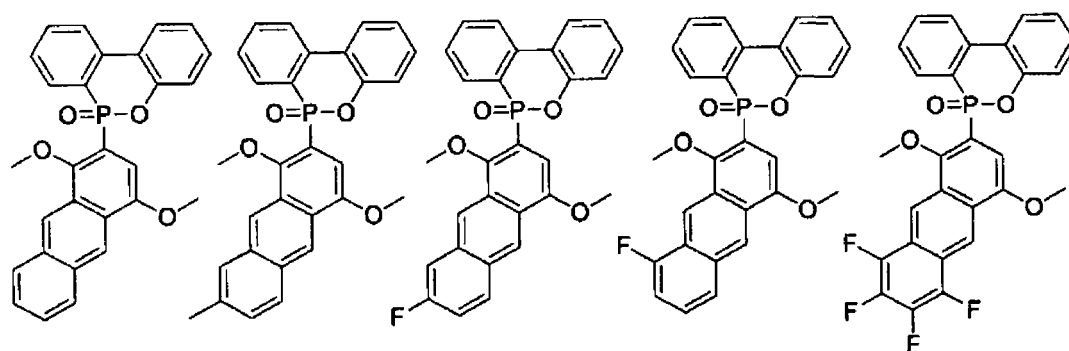
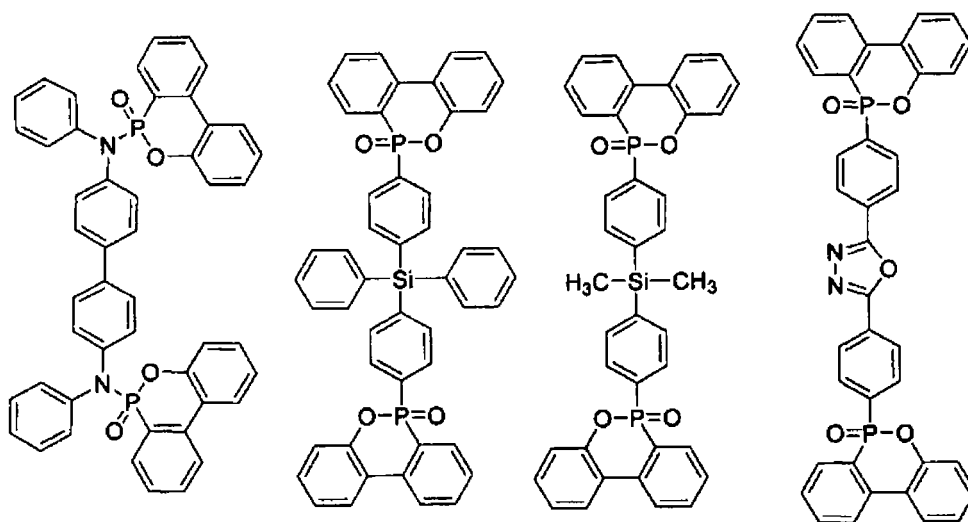
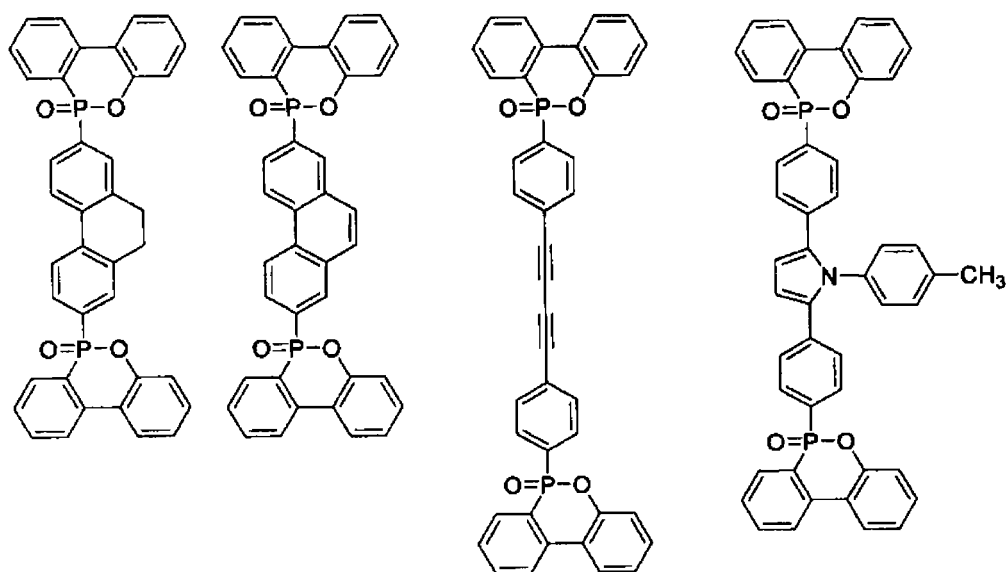


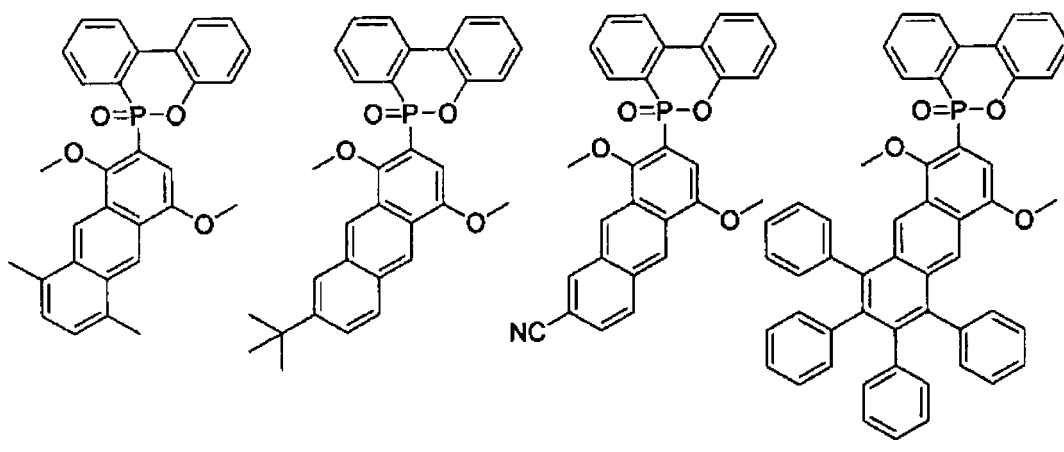
4. 如权利要求3所述的磷杂菲化合物，其中所述磷杂菲化合物选自以下化合物：











5. 一种包含权利要求 1~4 中任一项所述的磷杂菲化合物的有机发光二极管。

6. 如权利要求 5 所述的有机发光二极管，其中，所述磷杂菲化合物包含在选自电子输送层、发光层或其混合功能层的层中。

7. 一种包含权利要求 1~4 中任一项所述的磷杂菲化合物的有机半导体器件。

磷杂菲化合物及使用该磷杂菲化合物的有机发光二极管

技术领域

本发明涉及作为具有发光性的磷化合物的磷杂菲化合物和使用该磷杂菲化合物的具有优异的发光性的有机发光二极管（下文称作 OLED）。

背景技术

作为自发光显示器的 OLED 具有宽视角、快响应速度和低电压驱动等几大优点，目前已被用作下一代平板显示器。

普通的 OLED 基本由以有机化合物制成的多层薄膜结构构成，所述多层薄膜结构例如有位于 OLED 的阴极和阳极之间的空穴输送层、发光层、电子输送层和空穴输送层等。OLED 利用以下原理：在两个电极之间施加电流时，通过由阴极注入电子和由阳极注入空穴而在发光层重组电子与空穴，并在能级由激发态下降至基态的过程中发光。

自从 Eastman Kodak Co. (USA) 于 1987 年率先开发出的使用芳香二胺和 Alq3 作为形成发光层的材料的 OLED (Appl. Phys. Lett. p913, (1987)) 为世人所知以来，旨在改进蔡基二胺类发光材料（美国专利第 6549345 号公报）、荧光型发光材料（美国专利第 6803121 号公报）（例如蒽类材料）和磷型发光材料（例如具有更高效率的使用铍络合物的发光材料）（美国专利第 6858327 号公报）的性能的研究一直都在进行之中。如今，OLED 已被实际应用于手机等小型平板显示器上。

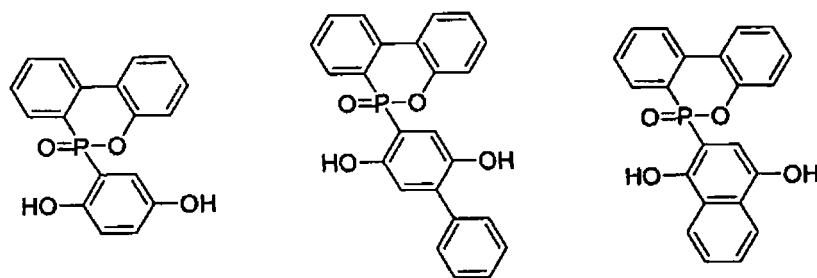
作为到目前为止所知的发蓝光化合物，有由 Idemitsu Kosan (EP 388, 768 (1990), 日本九州大学 (PRO, SRIE, 1910, 180 (1993))) 开发的联苯二烯 (distryl) 类蒽衍生物等。然而，发蓝光材料的发光效率低于其它颜色的发光体，因而应该进一步改进薄膜稳定性和耐热性等。

此外，常见的是，使用基质材料作为磷型发光材料以通过能量传递使效率最大化。例如，作为低分子磷基质，有 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯 (CBP)、

1,3-二(9-咔唑基)苯(mCP)等(Journal of Materials chemistry (2003) 13, 2157-2163; Journal of Materials chemistry (2005) 15, 2304-2315); 作为聚合磷基质, 有聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)等。近来, C.W. Tang 的团队报道了具有单层结构和多层结构的有机发光二极管使用聚合的聚乙烯基咔唑作为磷基质, 而不是使用 CBP 和 mCP 作为磷基质(J. Appl. Phys., Vol.92, No.7, 3447)。然而, 该有机发光二极管具有以下缺点, 即, 在被长时间驱动时会因生成的驱动热而使器件劣化。具体而言, 由于 mCP 等材料具有低玻璃化转变温度 T_g , 因而在器件被驱动时容易结晶为薄膜材料, 由此产生因驱动热引起色纯度变化和器件寿命缩短的重大缺陷。因此, 在长时间和高效率的 OLED 的材料开发中, 除了将色纯度和效率考虑为重要变量之外, 也将耐热性考虑为重要变量。

通过引入其为磷化合物的磷杂菲衍生物作为 OLED 用材料, 本发明人经过不懈努力, 已经开发出具有优异的发光性和耐热性的材料, 并且已经成功地使用所述材料进行了 OLED 构造。

磷杂菲衍生物过去仅用作阻燃剂等(韩国专利第 1993-3867 号公报), 但极少有用作 OLED 用材料的实例。在相关技术的美国专利公开第 2002-0193522 号中, 已知包含磷杂菲化合物的高分子材料被用作 OLED 用材料。作为包含在高分子材料中的磷杂菲化合物, 已知以下三种化合物。然而, 已知技术限于以下三种化合物, 并且不适用于 EL (电致发光)。



发明内容

技术问题

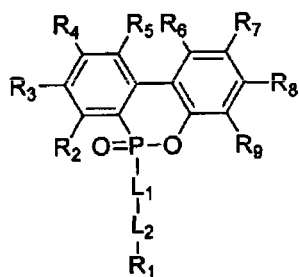
本发明的一个目的在于提供具有耐热性和优异的发光性的磷杂菲化合物, 所述耐热性和优异的发光性是实现如上所述的高效率和长使用寿命的器件所必需的。本发明的另一目的在于提供含有制备的磷杂菲化合

物作为发光材料的有机发光二极管。

技术方案

本发明涉及用作 OLED 用核心材料的由以下化学式 1 表示的具有优异的耐热性和发光性的磷杂菲化合物，和包含所述磷杂菲化合物作为发光材料的有机发光二极管。

[化学式 1]



在化学式 1 中, L_1 是化学键或 (C_2-C_{10}) 亚烯基、 (C_6-C_{30}) 亚芳基或 NR_{11} , 并且 L_1 的亚烯基或亚芳基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代: (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_2-C_{30}) 杂芳基、 (C_6-C_{30}) 芳基 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_1-C_{22}) 烷基 (C_6-C_{30}) 芳基、卤素、 (C_1-C_{10}) 烷基甲硅烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基甲硅烷基、羧酸、氰基或 OR_{31} ;

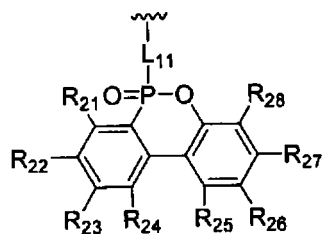
L_2 是 (C_2-C_{10}) 亚烯基、 (C_2-C_{10}) 亚炔基、 (C_6-C_{30}) 亚芳基、 (C_2-C_{30}) 杂亚芳基或 $-Ar_1-A-Ar_2-$, 并且 L_2 的亚烯基、亚芳基或杂亚芳基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代: (C_1-C_{22}) 烷基、卤素、氰基、羧酸、 (C_1-C_{10}) 烷基甲硅烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基甲硅烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_2-C_{30}) 杂芳基、 (C_6-C_{30}) 芳基 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_1-C_{22}) 烷基 (C_6-C_{30}) 芳基或 OR_{31} ;

Ar_1 和 Ar_2 彼此独立且为 (C_6-C_{30}) 亚芳基或 (C_2-C_{30}) 杂亚芳基, 并且 Ar_1 和 Ar_2 的亚芳基或杂亚芳基不被取代或进一步被选自下述基团的至少一种取代: (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_6-C_{30}) 芳氧基、 (C_2-C_{30}) 杂芳基、卤素、 (C_1-C_{10}) 烷基甲硅烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基甲硅烷基、 (C_1-C_{22}) 烷氧基、羧酸或氰基;

A 是 NR_{12} 、 $(O=)PR_{13}$ 、 $SiR_{14}R_{15}$ 、 SO_2 或 O;

R_1 是氢、 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_2-C_{30}) 杂芳基、卤素、氰基、 (C_1-C_{22}) 烷氧基、 (C_6-C_{30}) 芳氧基、 (C_6-C_{30}) 芳磺酰基、单或二 (C_1-C_{10}) 烷基

氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基、(C₂-C₇)烯氧基、(C₂-C₇)炔氧基、(C₂-C₇)烯羰氧基、(C₂-C₇)炔羰氧基、(C₁-C₁₀)烷基甲硅烷基、(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基或



，并且 R₁ 的烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、芳磺酰基、烷基氨基、芳基氨基、烯氧基、炔氧基、烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代：(C₁-C₁₀)烷基、卤素、氰基、硝基、羧酸、(C₆-C₃₀)芳基、单或二(C₁-C₁₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基、(C₁-C₁₀)烷基甲硅烷基或(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基；

L₁₁ 是化学键或(C₂-C₁₀)亚烯基、(C₆-C₃₀)亚芳基或 NR₁₆，并且 L₁₁ 的亚烯基或亚芳基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代：(C₁-C₂₂)烷基、(C₁-C₂₂)烷氧基、(C₃-C₂₂)环烷基、(C₆-C₃₀)芳基、氰基、卤素、氨基、单或二(C₁-C₁₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基、硝基或羟基；

R₂~R₉ 彼此独立且为氢、(C₁-C₂₂)烷基、包含氧、氮或硫的(C₁-C₂₂)烷基、(C₁-C₂₂)烷氧基、(C₃-C₂₂)环烷基、(C₃-C₂₂)环烷基(C₁-C₂₂)烷基、(C₆-C₃₀)芳基、卤素、氰基、氨基、单或二(C₁-C₁₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基、羟基、硝基、单或二苄基氨基或(C₃-C₁₀)环烷基氨基，并且 R₂~R₉ 通过(C₃-C₅)亚烷基或(C₃-C₅)亚烯基与相邻取代基的碳结合以形成稠环，稠环的碳可以被替换为选自氧、硫或氮的杂原子，并且 R₂~R₉ 的烷基、烷氧基、环烷基、环烷基烷基、芳基或氨基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代：(C₁-C₁₀)烷基、卤素、(C₆-C₃₀)芳基、(C₁-C₁₀)烷基甲硅烷基或(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基；

R₁₁~R₁₆ 彼此独立且为(C₁-C₂₂)烷基、(C₃-C₂₂)环烷基、(C₆-C₃₀)芳基、单或二(C₁-C₁₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基或氨基，并且 R₁₁~R₁₆ 的烷基、环烷基或芳基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代：卤素、(C₁-C₂₂)烷基、(C₆-C₃₀)芳基、(C₁-C₂₂)烷氧基、包含氧、氮或硫的至少一种的 3 元至 7 元杂环烷基，或氰基；

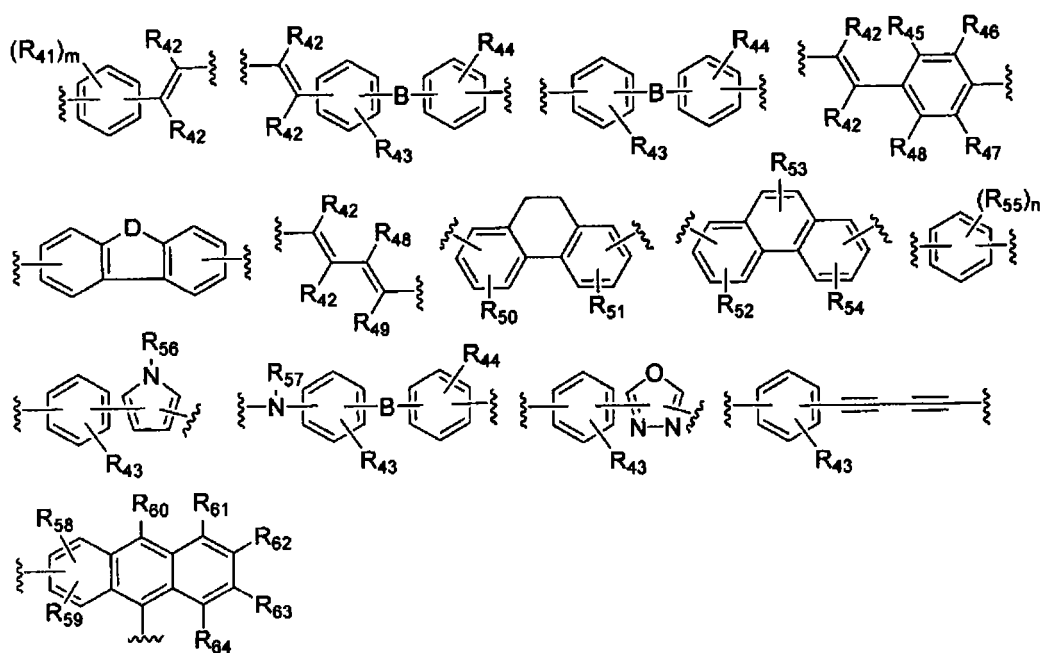
$R_{21} \sim R_{28}$ 彼此独立且为氢、 (C_1-C_{22}) 烷基、包含氧、氮或硫的 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_1-C_{22}) 烷氧基、 (C_3-C_{22}) 环烷基、 (C_3-C_{22}) 环烷基 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、卤素、氰基、氨基、单或二 (C_1-C_{10}) 烷基氨基、单或二 (C_6-C_{30}) 芳基氨基、羟基、硝基、单或二苄基氨基或 (C_3-C_{10}) 环烷基氨基，并且 $R_{21} \sim R_{28}$ 通过 (C_3-C_5) 亚烷基或 (C_3-C_5) 亚烯基与相邻取代基的碳结合以形成稠环，稠环的碳可以被替换为选自氧、硫或氮的杂原子，并且 $R_{21} \sim R_{28}$ 的烷基、烷氧基、环烷基、环烷基烷基、芳基或氨基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代： (C_1-C_{10}) 烷基、卤素、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_1-C_{10}) 烷基甲硅烷基或 (C_6-C_{30}) 芳基甲硅烷基；并且

R_{31} 是 (C_1-C_{22}) 烷基、 (C_6-C_{30}) 芳基、 (C_2-C_{10}) 烯基或 (C_1-C_{22}) 烷羰基，并且 R_{31} 的烷基、芳基或烷羰基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代：包含 N、O 和 S 的至少一种的 3 元至 5 元杂环烷基、 (C_3-C_{22}) 环烷基、 (C_2-C_{10}) 炔基、 (C_2-C_{10}) 烯基、氰基或卤素。

(C_6-C_{30}) 芳基优选为 (C_6-C_{18}) 芳基，更优选为 (C_6-C_{12}) 芳基。芳基的具体实例可以包括诸如苯基、萘基、联苯基、四氢萘基、茛满基、茱基、菲基、蒽基、三亚苯基(triphenylenyl)、芘基、crycenyl 和萘并萘基等芳香基。

(C_2-C_{30}) 杂芳基优选为 (C_3-C_{18}) 杂芳基，更优选为 (C_3-C_{12}) 杂芳基。杂芳基可以包含选自 N、O、P 或 S 的 1~3 个杂原子作为芳环结构原子，其中其它芳环结构原子是指芳基的碳。杂芳基包括例如通过氧化或季盐化环中的杂原子而形成 N-氧化物或季盐的二价芳基。代表性的实例可以包括呋喃基、吡喃基、异苯并呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、异噻唑基、异噁唑基、四唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、氮茛基、异吲哚基、吲哚基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、喹啉基、吡啶基、菲啶基和与它们相应的 N-氧化物（例如，吡啶基 N-氧化物、喹啉基 N-氧化物），和它们的季盐等，但不限于这些实例。

在本发明的化学式 1 的磷杂菲化合物中， $\text{---}L_1\text{---}L_2\text{---}$ 选自但不限于以下结构：



B 是化学键或 NR_{71} 、 $(\text{O}=\text{PR}_{71})$ 、 $\text{SiR}_{73}\text{R}_{74}$ 、 SO_2 或 O；

D 是 $\text{CR}_{81}\text{R}_{82}$ 、 NR_{83} 、O、S 或 SO_2 ；

R_{31} 是 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ 烯基或 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷羰基，并且 R_{31} 的烷基、烯基或烷羰基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代：包含 N、O 和 S 的至少一种的 3 元至 5 元杂环烷基、 $(\text{C}_3\text{-C}_{22})$ 环烷基、 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ 炔基、 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ 烯基、氰基或卤素；

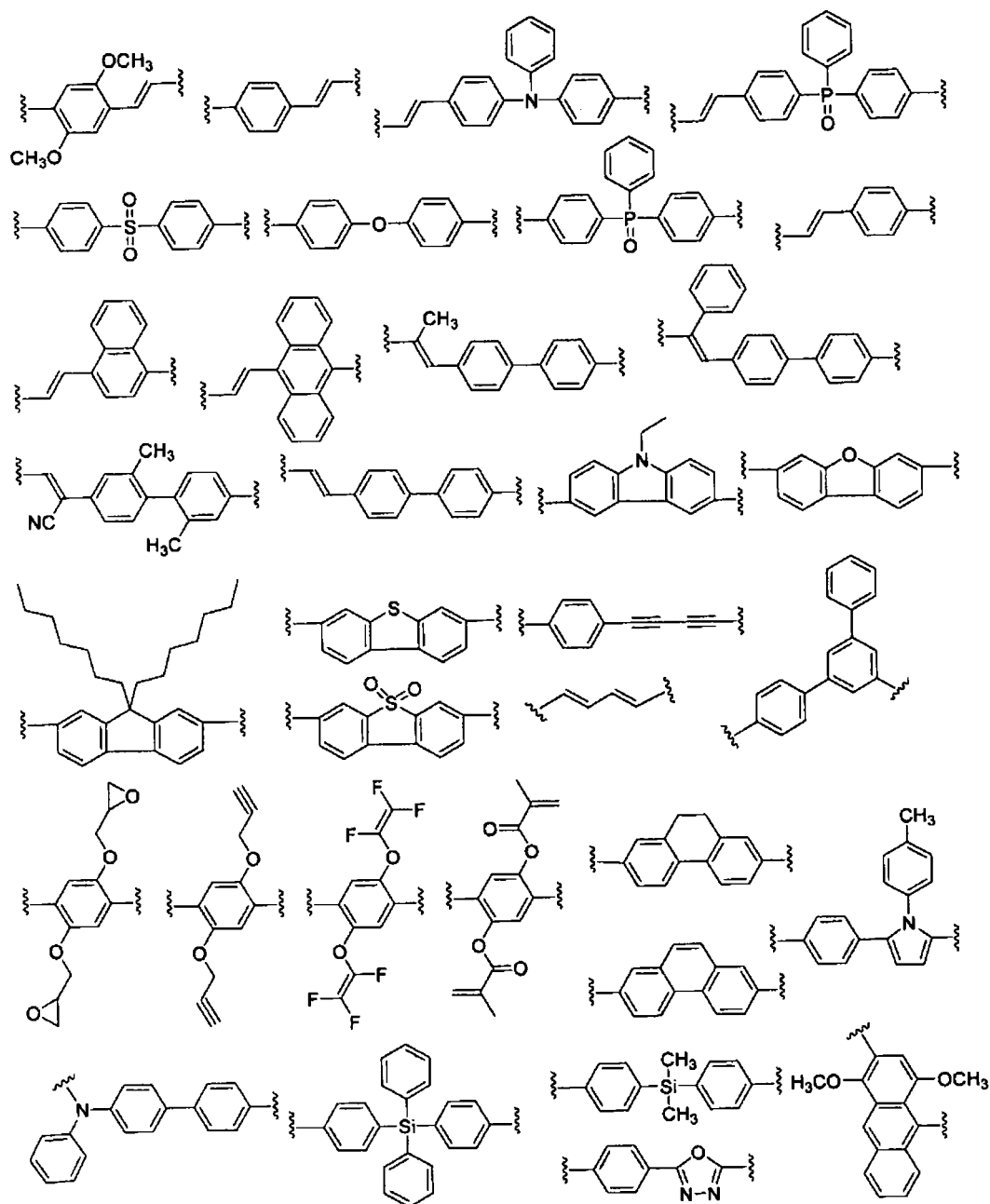
$\text{R}_{41}\sim\text{R}_{64}$ 彼此独立且为氢、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、卤素、 $(\text{C}_2\text{-C}_{30})$ 杂芳基、氰基、羧酸、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基甲硅烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基甲硅烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基或 OR_{31} ，或者 R_{45} 和 R_{46} 或 R_{47} 和 R_{48} 与 $(\text{C}_3\text{-C}_5)$ 亚烷基或 $(\text{C}_3\text{-C}_5)$ 亚烯基偶联以形成稠环，并且稠环的碳可以被替换为选自氧、硫或氮的杂原子；

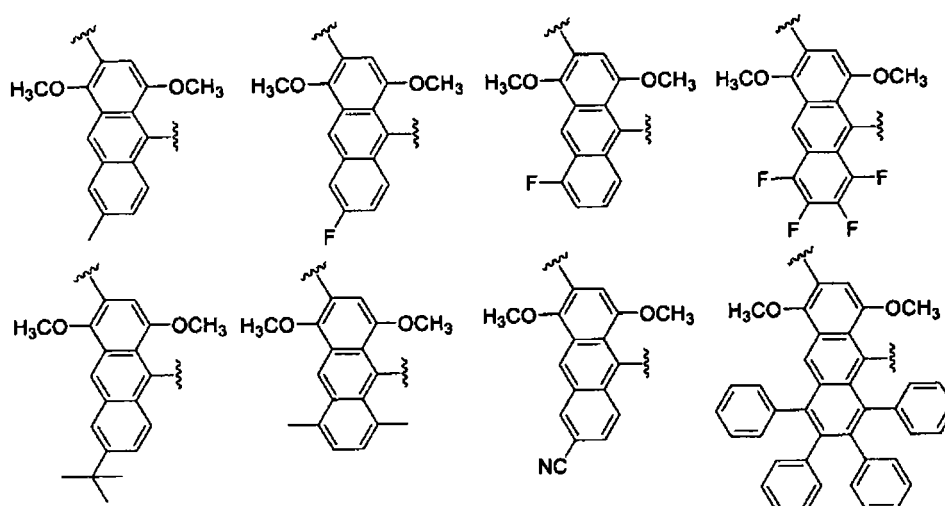
$\text{R}_{71}\sim\text{R}_{74}$ 彼此独立且为 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_3\text{-C}_{22})$ 环烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、单或二 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基氨基、单或二 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基氨基或氨基，并且 $\text{R}_{71}\sim\text{R}_{74}$ 的烷基、环烷基或芳基可以进一步被选自下述基团的至少一种取代：卤素、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷氧基、包含氧、氮或硫的至少一种的 3 元至 7 元杂环烷基，或氰基；

$\text{R}_{81}\sim\text{R}_{83}$ 彼此独立且为氢、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基、卤素、 $(\text{C}_2\text{-C}_{30})$ 杂芳基、氰基、羧酸、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 烷基甲硅烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基甲硅烷基、 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基、 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷基 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 芳基或 $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ 烷氧基；并且

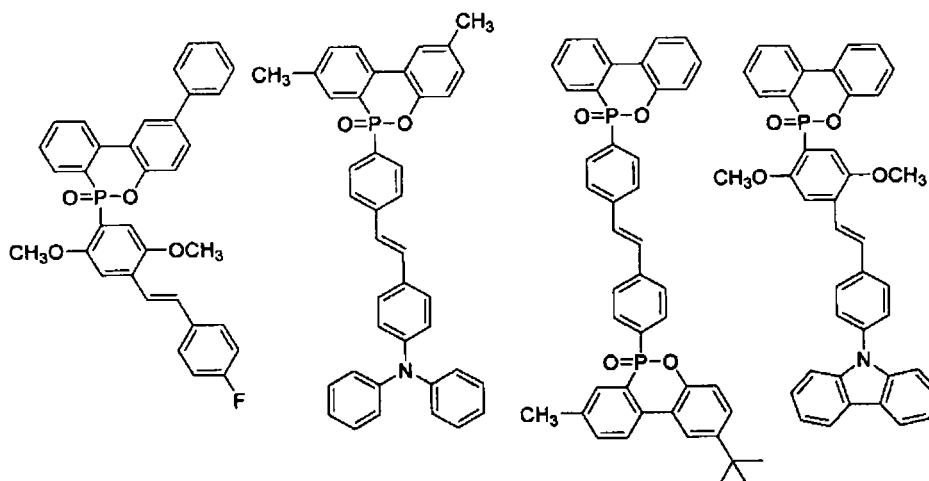
m 和 n 彼此独立且为 1~4 的整数。

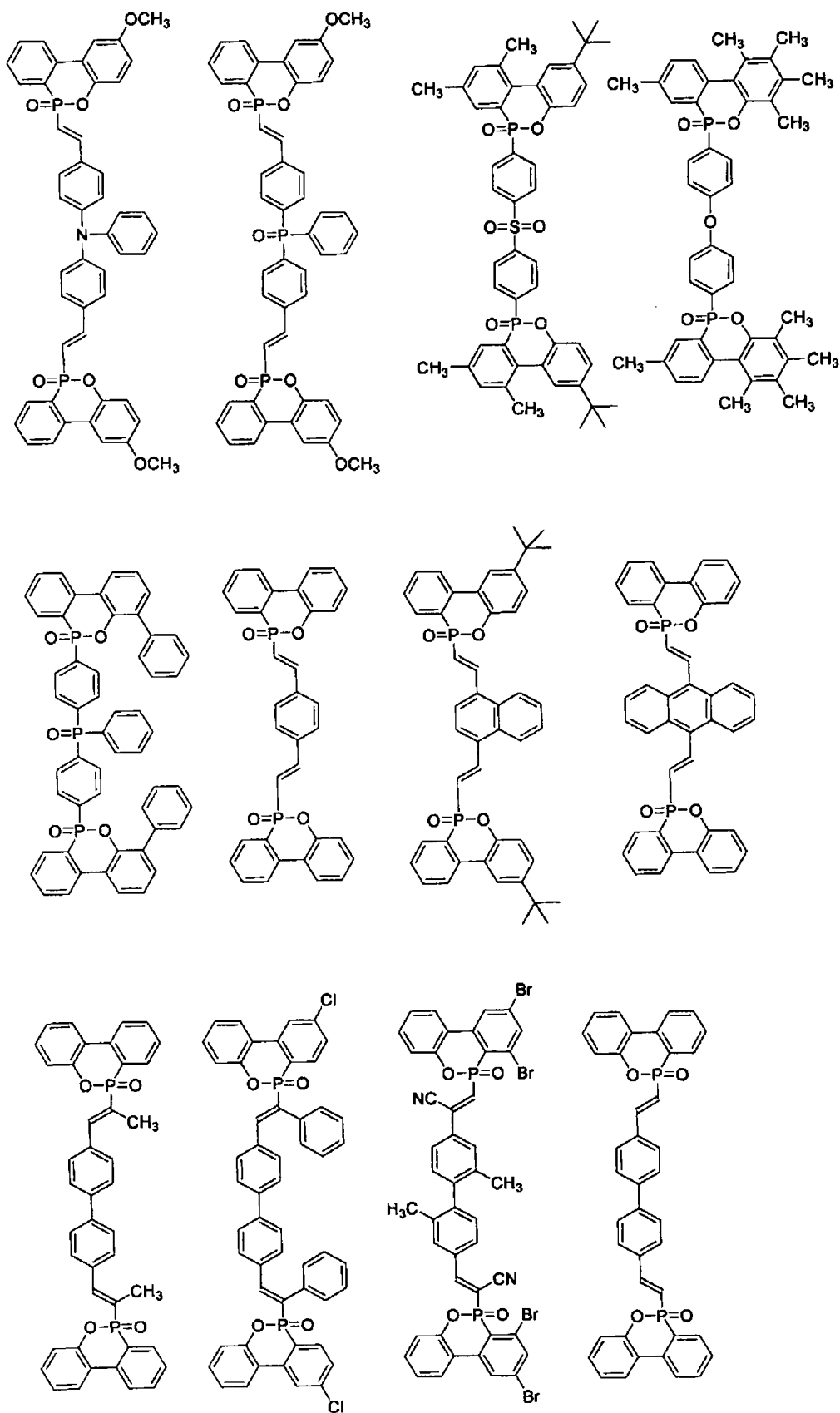
具体而言, $\text{---L}_1\text{---L}_2\text{---}$ 选自以下化学结构:

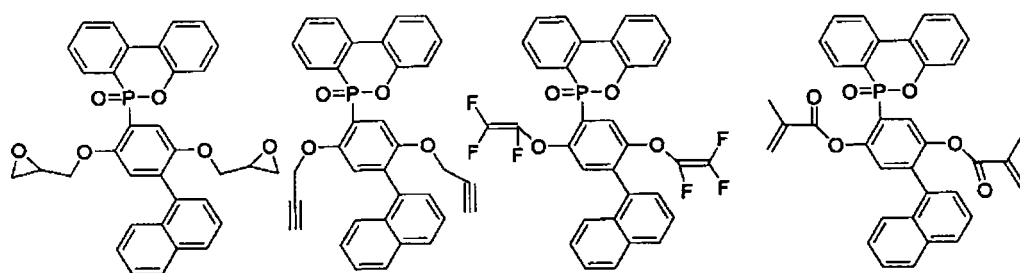
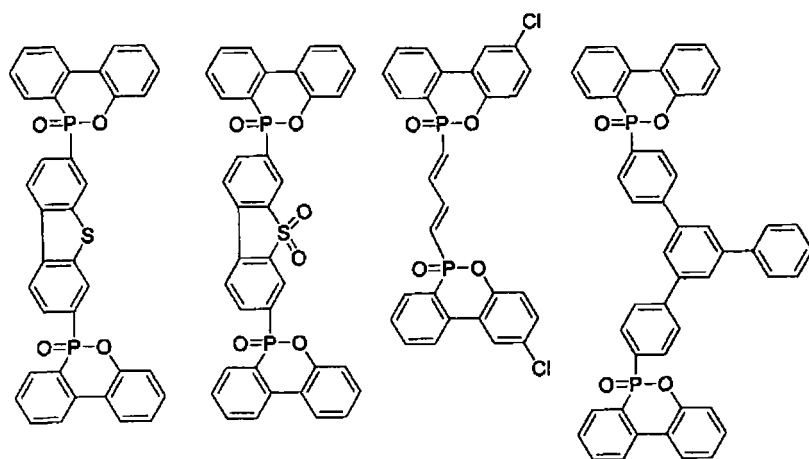
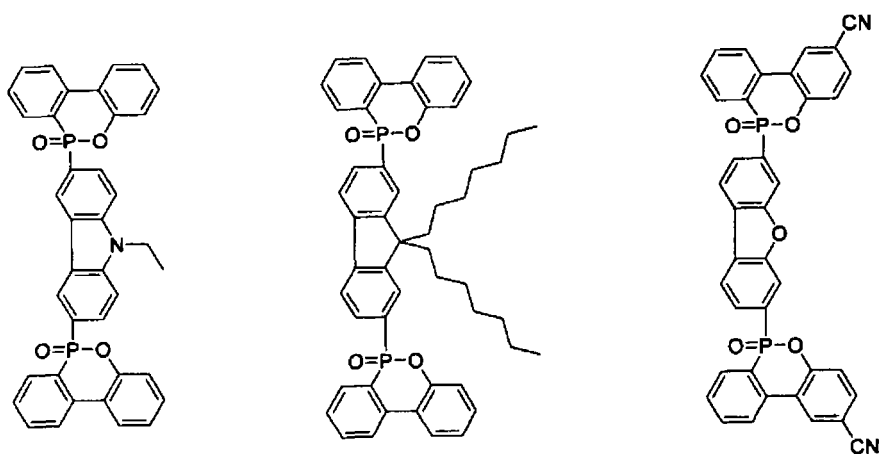


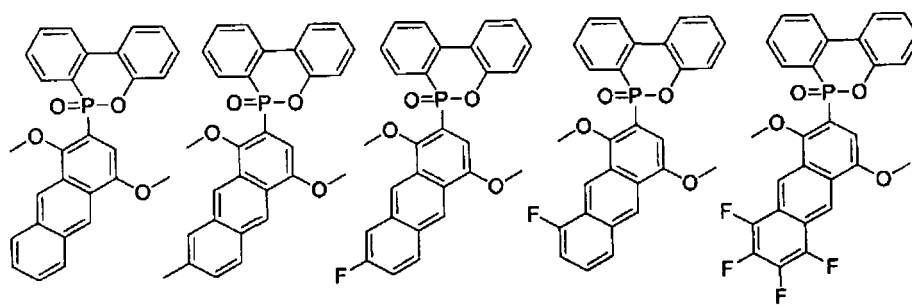
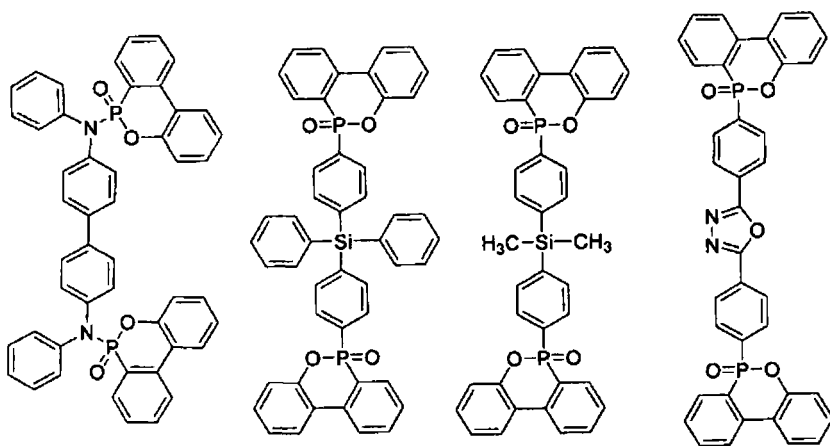
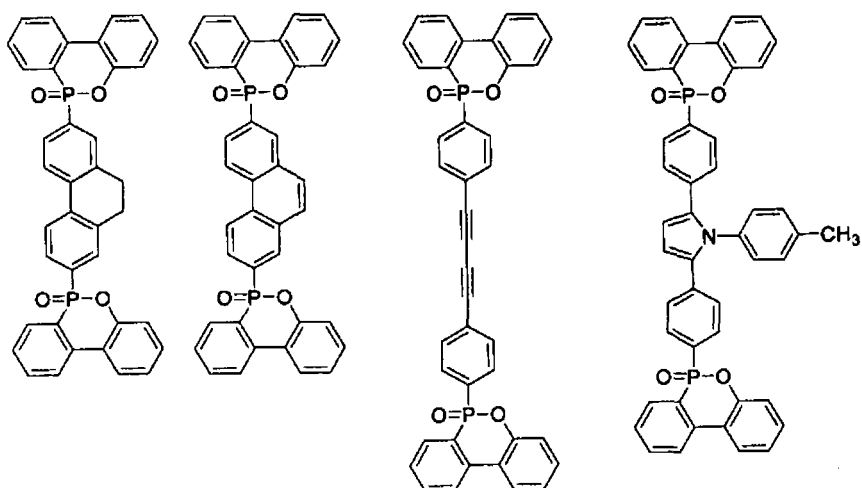


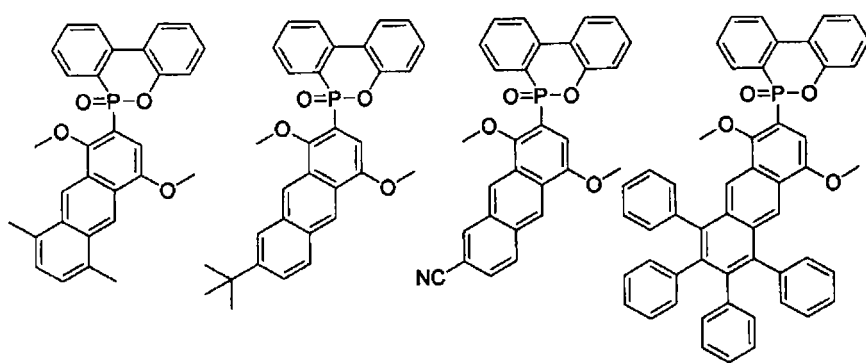
本发明的磷杂菲化合物可以由以下化合物说明，但是本发明不限于以下化合物。











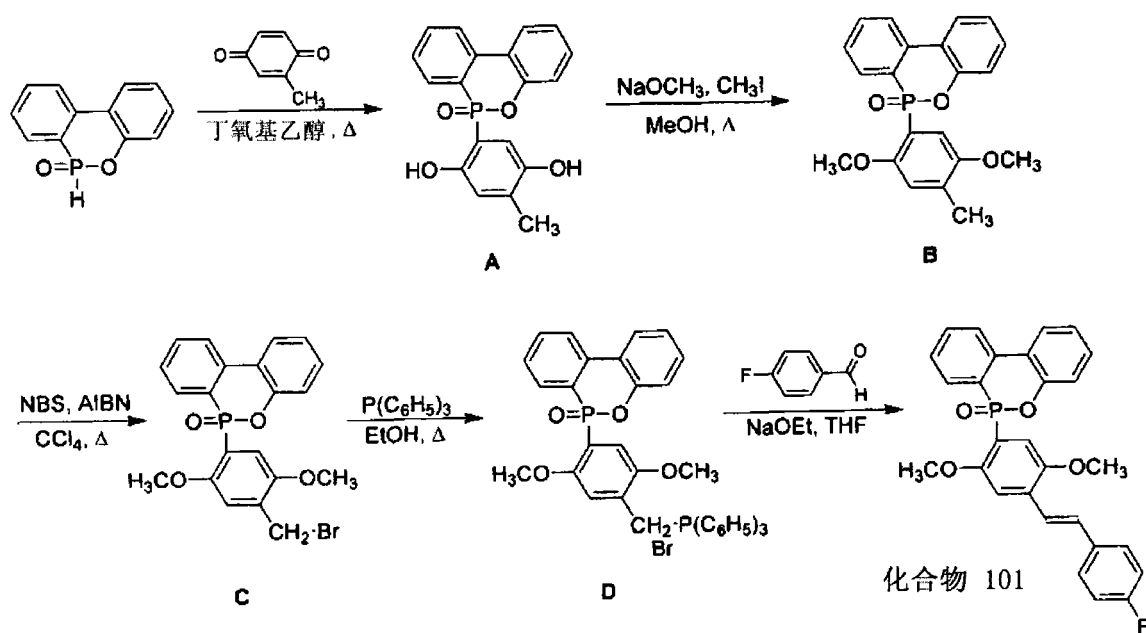
有利效果

本发明还提供了有机 EL 二极管，其中，电子输送层、发光层和发光/电子输送层包含由化学式 1 表示的磷杂菲化合物。由化学式 1 表示的磷杂菲化合物可用作电子输送材料或发光材料。特别是，本发明的磷杂菲化合物可用作电子输送材料。因此，电子输送层或发光层包含本发明的磷杂菲化合物的 OLED 可在低电能下被驱动，并且即使被长时间驱动时亦能保持发光效率，这使得可实现 OLED 的长使用寿命。

此外，在制备本发明的由化学式 1 表示的磷杂菲化合物时，可以使用包括此处所述的方法在内的任何已知方法，只要最终材料的结构相同即可。换言之，用于制备本发明的由化学式 1 表示的磷杂菲化合物的溶剂、反应温度、浓度或催化剂等不受特别限制，并与制备收率无关。例如，下面将详细描述反应式 1。

在反应式 1 的情况中，通过磷杂菲衍生物与醌的加成反应可以合成酚形式的衍生物。为将合成的衍生物制为卤代甲基，对羟基进行烷氧基化。卤代甲基与三苯基膦反应，使得其被合成为能够进行维蒂希（Wittig）反应的前体。在使用四氢呋喃等有机溶剂的情况下，用于维蒂希反应的单体（通常为磷盐和苯甲醛衍生物）与诸如钠或烷基锂等强碱催化剂反应。

[反应式 1]



附图说明

通过结合附图提供的优选实施方式的下述描述，本发明的上述及其它目的、特征和优点将变得显而易见，附图中：

图 1 是第一实施方式制备的化合物 101 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱；

图 2 是应用了第一实施方式所制备的化合物 101 的 OLED 的紫外吸收(UV-vis)和光致发光(PL)谱；

图 3 是应用了第八实施方式所制备的化合物 108 的 OLED 的紫外吸收(UV-vis)和光致发光(PL)谱；

图 4 是应用了第九实施方式所制备的化合物 109 的 OLED 的紫外吸收(UV-vis)和光致发光(PL)谱；

图 5 是应用了第一实施方式所制备的化合物 101 的 OLED 的电致发光(EL)谱；

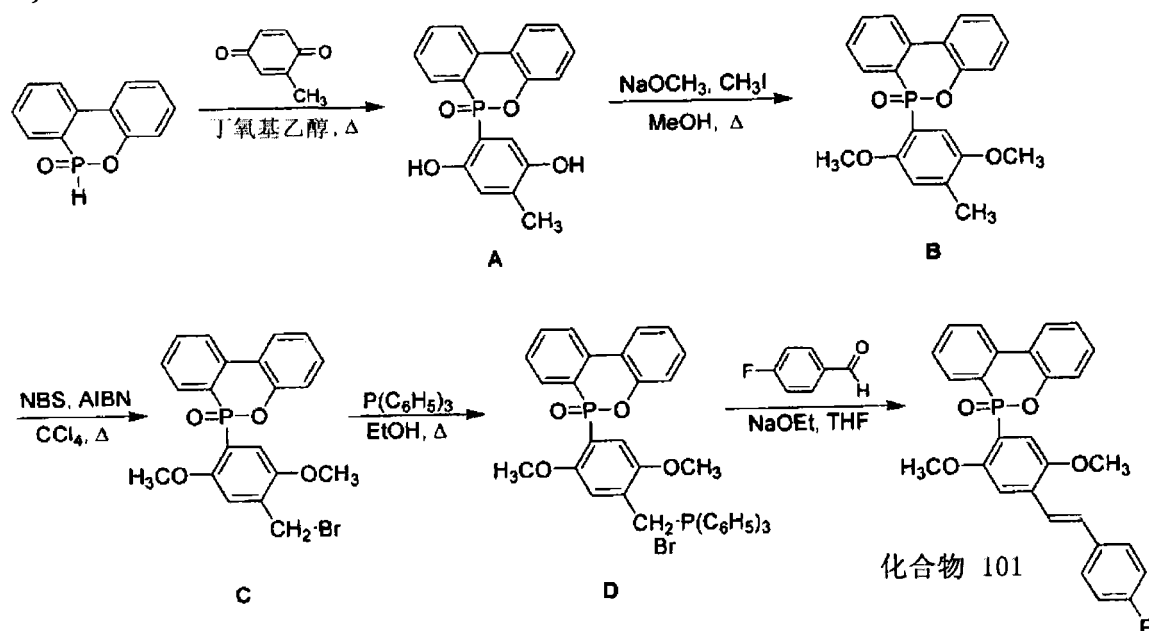
图 6 是应用了第八实施方式所制备的化合物 108 的 OLED 的电致发光(EL)谱；和

图 7 是应用了第九实施方式所制备的化合物 109 的 OLED 的电致发光(EL)谱。

具体实施方式

下面将参考本发明的实施方式, 描述制备本发明的新型磷杂菲化合物的方法。然而, 提供以下实施方式的目的在于帮助理解本发明, 因此, 本发明的范围不限于这些实施方式。

[第一实施方式] 10-{4'-[2-(4-氟苯基)-乙烯基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(化合物 101)的合成



10-(4'-甲基-2',5'-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(化合物 A)的合成

将 200g (0.93mol) 9,10-二羟基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、107g (0.88mol) 甲基-1,4-苯醌和 300ml 2-丁氧基乙醇放入氩气氛围下的 1000ml 的单口圆底烧瓶中, 然后加热回流 12 小时。反应完成后, 将其于常温缓缓冷却以产生沉淀。使用甲醇在减压下过滤沉淀从而获得目标化合物, 即, 254g(收率: 81%)作为白色固体的 10-(4'-甲基-2',5'-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(化合物 A)。

^1H NMR (CDCl_3), $\delta=2.15(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$, $6.24(\text{d}, 1\text{H}, \text{芳基})$, $6.75(\text{d}, 1\text{H}, \text{芳基})$, $7.08\sim 7.96(\text{m}, 8\text{H}, \text{芳基})$

10-(4'-甲基-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(化合物 B)的合成

在将 20 g (0.06 mol) 10-(4'-甲基-2',5'-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(化合物 A)和 200 ml 甲醇放入氩气氛围下的 500ml

单口圆底烧瓶中并于其中搅拌时，依次向该烧瓶中加入 7 g (0.13 mol) 甲醇钠和 83 g (0.59 mol) 碘甲烷。然后，将它们加热回流 4 小时。反应完成后，进一步向其中加入 100 ml 甲醇，并用 200 ml 的乙酸乙酯萃取三次。使用蒸馏水洗涤经萃取的滤液两次，并用无水硫酸镁对其进行干燥，然后在减压下过滤，从而获得目标化合物，即，12.6g（收率：58%）作为白色固体的 10-(4'-甲基-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 B）。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta=2.17(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$, $3.14(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $3.81(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $6.56(\text{d}, 1\text{H}, \text{芳基})$, $7.03\sim 7.94(\text{m}, 9\text{H}, \text{芳基})$

10-(4'-溴甲基-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 C）的合成

在将 1 g (27 mmol) 10-(4'-甲基-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 B）和 200 ml 四氯甲烷放入氩气氛围下的 100ml 单口圆底烧瓶中并于其中搅拌时，依次向该烧瓶中加入 0.02 g (1.08 mmol) AIBN 和 0.97 g (54 mmol) N-溴代琥珀酰亚胺。然后，将它们加热回流 12 小时。反应完成后，向其中进一步加入 80 ml 二氯甲烷，使用蒸馏水洗涤两次，并用无水硫酸镁对其进行干燥，然后在减压下过滤，从而获得 1.23 g 棕色固体。使用展开液（乙酸乙酯/正己烷：1/2）通过快速色谱法将副产物分离出来，从而获得目标化合物，即，0.42 g（收率：33%）作为白色固体的 10-(4'-溴甲基-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 C）。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta=3.14(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $3.86(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $4.41(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_2\text{Br})$, $6.72(\text{d}, 1\text{H}, \text{芳基})$, $7.08\sim 7.95(\text{m}, 9\text{H}, \text{芳基})$

10-(4'-三苯基溴化磷-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 D）的合成

将 14.85 g (0.03 mol) 10-(4'-溴甲基-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 C）和 100mg 乙醇放入 500ml 单口圆底烧瓶中并于其中搅拌，然后向该烧瓶中加入 10.26 g (0.04 mol) 三苯基磷。然后，将它们加热回流 4 小时。反应完成后，将其于常温缓缓冷却。

使用乙醚过滤冷却后产生的沉淀从而获得目标化合物, 即, 23.31 g (收率: 99%) 作为白色固体的 10-(4'-三苯基溴化磷-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 D)。

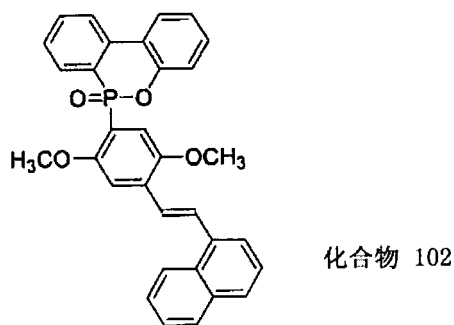
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta=3.14(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $3.26(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $5.15(\text{t}, 1\text{H}, \text{CH}_2\text{P})$, $5.67(\text{t}, 1\text{H}, \text{CH}_2\text{P})$, $7.16\sim 8.00(\text{m}, 15\text{H}, \text{芳基})$

10-{4'-[2-(4-氟苯基)-乙烯基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 101) 的合成

在将 5 g (69.6 mmol) 10-(4'-三苯基溴化磷-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 D)、0.95 g (76.6 mmol) 4-氟苯甲醛和 50ml 无水四氢呋喃放入氩气氛围下的 100 ml 单口圆底烧瓶中并于其中搅拌后, 向其中缓缓滴入 3.3 ml (21% 的乙醇溶液, 83.5 mmol) 21% 的乙醇钠。于常温将它们搅拌 2 小时。反应完成后, 将其在减压下蒸发。利用展开液 (乙酸乙酯/正己烷: 1/1) 由该混合物获得目标化合物, 即, 2.92g (收率: 89%) 作为白色固体的 10-{4'-[2-(4-氟苯基)-乙烯基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 101)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta=2.83(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $3.80(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $6.51\sim 7.96(\text{m}, 16\text{H}, \text{乙烯基和芳基})$

[第二实施方式] 10-{4'-[2-(萘)-乙烯基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 102) 的合成

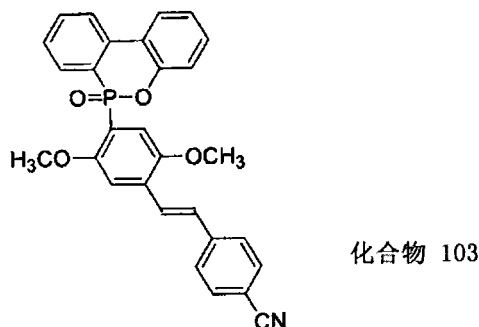


在将 1 g (69.6 mmol) 10-(4'-三苯基溴化磷-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 D)、0.21 g (13.9 mmol) 1-萘甲醛和 50 ml 无水四氢呋喃放入氩气氛围下的 100 ml 单口圆底烧瓶中并于其中搅拌后, 向其中缓缓滴入 3.3 ml (21% 的乙醇溶液, 83.5 mmol) 21% 的乙醇钠。于常温将它们搅拌 2 小时。反应完成后, 将其在减压下蒸发。

利用展开液（乙酸乙酯/正己烷：1/1）由该混合物获得目标化合物，即，0.39 g（收率：56%）作为白色固体的 10-{4'-[2-(萘)-乙烯基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 102）。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta=2.83(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $3.80(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $6.51\sim 7.96(\text{m}, 19\text{H}, \text{乙烯基和芳基})$

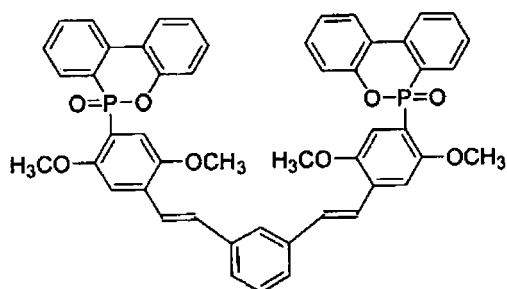
[第三实施方式] 10-{4'-[2-(氰基苯基)-乙烯基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 103）的合成



在将 1 g (14 mmol) 10-(4'-三苯基溴化磷-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 D）、0.2 g (15.4 mmol) 4-氰基苯甲醛和 30 ml 无水四氢呋喃放入氩气氛围下的 50 ml 单口圆底烧瓶中并于其中搅拌后，向其中缓缓滴入 0.66 ml（21%的乙醇溶液，16.8 mmol）21%的乙醇钠。于常温将它们搅拌 2 小时。反应完成后，将其在减压下蒸发。利用展开液（乙酸乙酯/正己烷：1/1）由该混合物获得目标化合物，即，0.42 g（收率：65%）作为白色固体的 10-{4'-[2-(4-氰基苯基)-乙烯基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 103）。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta=3.30(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $3.94(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $6.92\sim 7.93(\text{m}, 16\text{H}, \text{乙烯基和芳基})$

[第四实施方式] 10-{4'-[2-(3-苯基乙烯基)]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)-乙烯基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 104）的合成

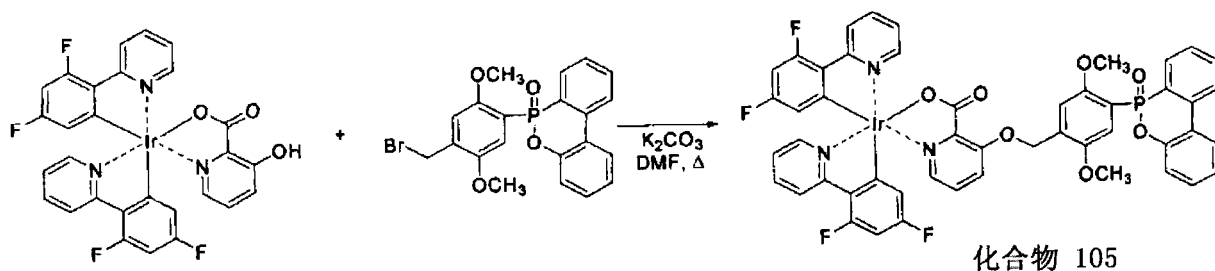


化合物 104

在将 1 g (14 mmol) 10-(4'-三苯基溴化磷-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 D)、0.1 g (15.4 mmol) 苯 1,3-甲醛和 50 ml 无水四氢呋喃放入氩气氛围下的 50 ml 单口圆底烧瓶中并于其中搅拌后, 向其中缓缓滴入 0.66 ml (21% 的乙醇溶液, 16.8 mmol) 21% 的乙醇钠。于常温将它们搅拌 2 小时。反应完成后, 将其在减压下蒸发。利用展开液 (乙酸乙酯/正己烷: 1/1) 由该混合物获得目标化合物, 即, 0.23 g (收率: 20%) 作为白色固体的 10-{4'-[2-(3-苯基乙烯基)]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)-乙烯基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 104)。

^1H NMR(CDCl_3), δ =3.22(s, 3H, OCH_3), 3.70(s, 3H, OCH_3), 6.40~7.96(m, 28H, 乙烯基和芳基)

[第五实施方式] 10-{4'-[2-(FIrpic)]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 105) 的合成



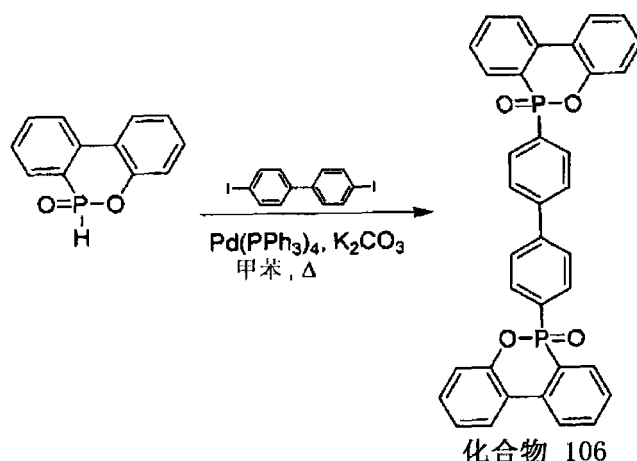
化合物 105

将 0.72 g (0.11 mmol) FIrpic 醇和 0.5 g (0.11 mmol) 10-(4'-溴甲基-2',5'-二甲氧基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物与 15 ml 二甲基甲酰胺在 100 ml 烧瓶中混合, 并向该烧瓶中加入 0.46 g (0.33 mmol) 碳酸钾。加入后, 通过在 100°C 加热回流 48 小时使其反应。反应后, 向其中加入 100 ml 二氯甲烷, 然后用水洗涤以产生滤液。通过硫酸镁除去滤液中的水。在减压下除去二氯甲烷并进行浓缩, 从而获得目标化合物, 即, 0.98 g (收率: 81%) 作为黄色固体的 10-{4'-[2-(FIrpic)]-2',5'-二甲氧基

基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 105）。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta=3.24(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $3.71(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $4.52(\text{s}, 2\text{H}, \text{CH}_2)$, $6.40\sim 7.96(\text{m}, 27\text{H}, \text{乙烯基和芳基})$

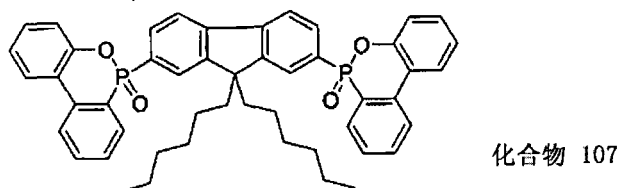
[第六实施方式] 10-联苯基-(4-(9-氧杂-10-磷杂菲)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 106）的合成



将 10 g (0.05 mol) 9,10-二羟基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、6.4g (0.05 mol) 碳酸钾、9.38 g (0.023 mol) 4-4'-碘联苯、1.6 g (23 mmol) 钯催化剂和 60 ml 二氧六环放入氩气氛围下的 100 ml 单口圆底烧瓶中。将它们加热回流 24 小时。反应完成后，将其于常温缓缓冷却，在减压下蒸馏，并溶解在二氯甲烷溶液中，使用蒸馏水洗涤数次。通过硫酸镁对其进行干燥并过滤，以在减压下除去和浓缩溶剂，并通过硅胶柱色谱法（乙酸乙酯:己烷=1:1）提纯，从而获得目标化合物，即，18.32 g（收率：68%）作为白色固体的 10-联苯基-(4-(9-氧杂-10-磷杂菲)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 106）。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, $\delta=6.56(\text{d}, 1\text{H}, \text{芳基})$, $7.01\sim 7.99(\text{m}, 23\text{H}, \text{芳基})$

[第七实施方式] 9,9-二己基-(2,7-(9-氧杂-10-磷杂菲)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)蒽（化合物 107）的合成

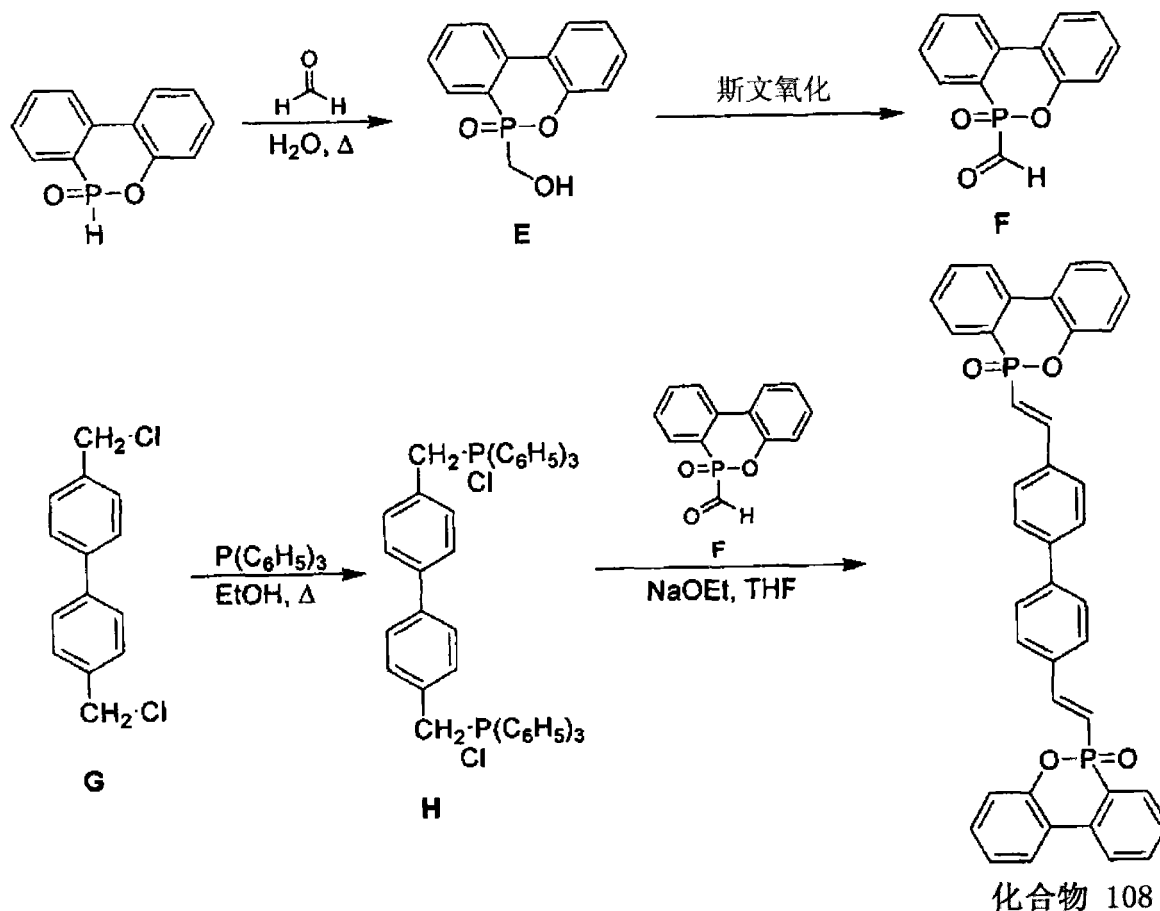


将 10 g (0.05 mol) 9,10-二羟基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、6.4g

(0.05mmol)碳酸钾、13.5 g (0.023 ml) 4,4'-碘-9,9'-二己基芴、1.6 g (23 mmol) 钯催化剂和 100 ml 二氧六环放入氩气氛围下的 100 ml 单口圆底烧瓶中。将它们加热回流 48 小时。反应完成后, 将其于常温缓缓冷却, 在减压下蒸馏, 并溶解在二氯甲烷溶液中, 然后使用蒸馏水洗涤数次。通过硫酸镁对其进行干燥并过滤, 以在减压下除去和浓缩溶剂, 然后通过硅胶柱色谱法(乙酸乙酯:己烷=1:1)提纯, 从而获得目标化合物, 即, 14.4 g (收率: 40%) 作为白色固体的 9,9-二己基-(2,7-(9-氧杂-10-磷杂菲)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)芴(化合物 107)。

^1H NMR(CDCl_3), δ =0.35~2.1(m, 26H, 二己基), 7.05~8.29(m, 22H, 芳基)

[第八实施方式] 10-(2-对-9-氧杂-10-磷杂菲-乙烯基)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(化合物 108)的合成



(10-氧-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-基)-甲醇(化合物 E)的合成

将 20 g (0.09 mol) 9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物和 3.0 g (0.10 mol)多

聚甲醛溶解在 100 ml 蒸馏水中，然后加热回流 6 小时。反应完成后，将其于常温冷却，同时缓缓添加乙醚以产生沉淀。过滤产生的沉淀，并在减压烘箱中进行干燥，从而获得目标化合物，即，20.3 g（收率：89%）作为白色固体的(10-氧-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-基)-甲醇（化合物 E）。

(10-氧-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-基)-甲醛（化合物 F）的合成

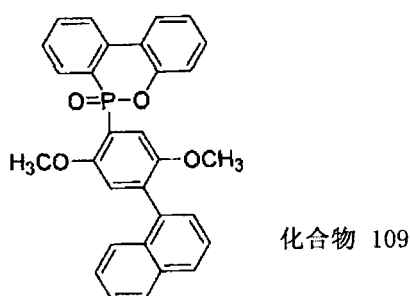
使用干冰和丙酮冷却 100 ml 纯化的无水二氯甲烷。冷却完成后，加入 42.5 ml (0.05 mol) 乙二酰氯和 5.76 ml (0.08 mol) 二甲基亚砷。然后，将它们搅拌 10 分钟。接下来，向其中加入 10 g (0.04 mol) (10-氧-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-基)-甲醇（化合物 E）。之后，将它们搅拌 1 小时。然后，向其中缓缓加入 22 ml 三乙胺。随后，于常温将它们搅拌 12 小时。反应完成后，向其中加入 100 ml 蒸馏水。然后，使用二氯甲烷萃取溶液。使用 1N 盐酸水溶液、饱和碳酸氢钠溶液或饱和盐水等处理萃取液，并使用无水硫酸镁对其进行干燥。在减压下过滤经干燥的溶液，并在减压下对其进行蒸发，从而获得棕色溶液。将获得的产物用于紧随其后的步骤中的反应。

10-(2-对-9-氧杂-10-磷杂菲-乙烯基)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 108）的合成

加入 7.73 g (0.03 mol) 上述产物、12.7 g (0.02 mol) 磷盐和 100 ml 无水四氢呋喃以制得悬浮液。然后，对它们进行搅拌，同时向其中滴入 21% 的乙醇钠溶液。滴入完成后将它们搅拌 24 小时。然后，添加 100 ml 乙酸乙酯。接下来，使用蒸馏水洗涤数次，使用无水硫酸镁干燥该溶液，在减压下过滤并在减压下蒸发，从而获得深黄色固体。使用乙酸乙酯:己烷 (1:1) 展开液提纯产生的固体以除去副产物（即，三苯基氧化物），从而获得目标化合物，即，6.42 g（收率：32%）作为白色固体的 10-(2-对-9-氧杂-10-磷杂菲-乙烯基)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 108）。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ =5.40(d, 4H, 乙烯基), 6.88~8.89(m, 24H, 芳基)

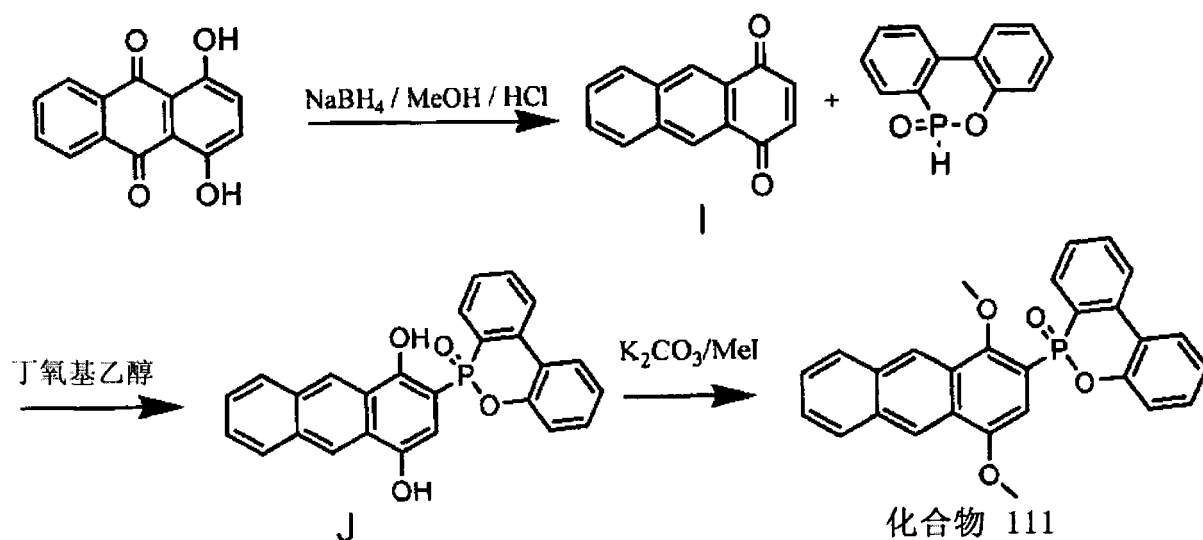
[第九实施方式] 10-{4'-[2-萘基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 109）的合成



将 3.97 g (0.02 mol) 9,10-二羟基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、4.05 g (0.02 mol) 2-萘基-1,4-苯醌和 10 ml 2-乙氧基乙醇放入氩气氛围下的 100ml 单口圆底烧瓶中。将它们加热回流 12 小时。反应完成后，将其于常温缓缓冷却以产生沉淀。使用甲醇在减压下过滤该沉淀，从而获得 3.61g 浅色粉末。向该粉末中依次加入 4.5 g (0.03 mol) 碘甲烷、4.43 g (0.03 mol) 碳酸钾和 50 ml 丙酮，并对其加热回流 4 小时。反应完成后，使用二氯甲烷和蒸馏水对其进行萃取。使用无水硫酸镁干燥，然后在减压下过滤以除去溶剂，从而获得目标化合物，即，3.6 g (收率：44%) 作为白色固体的 10-{4'-[2-萘基]-2',5'-二甲氧基苯基}-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 109)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=2.15(\text{s}, 3\text{H}, \text{OCH}_3)$, $6.24(\text{d}, 1\text{H}, \text{芳基})$, $6.75(\text{d}, 1\text{H}, \text{芳基})$, $7.08\sim 7.96(\text{m}, 8\text{H}, \text{芳基})$

[第十实施方式] 10-(1,4-二甲氧基萘-2-基)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (化合物 111) 的合成



1,4-萘醌 (化合物 I) 的合成

将 25 g 1,4-二羟基-萘醌和 250 ml 无水甲醇放入氩气氛围下的 500 ml

圆底烧瓶中，并在 0℃ 缓缓添加 15.7 g NaBH₄。经过 1 小时后，在 0℃ 向该混合物中缓缓加入 6N HCl，以产生橙色沉淀。过滤该沉淀，然后使用水和甲醇进行洗涤。将该沉淀物再沉淀于二氯甲烷和醚中，从而获得目标化合物，即，15.3 g（收率：70%）作为橙色固体的 1,4-蒽醌（化合物 I）。

¹H NMR(CDCl₃): δ=7.06(d, 2H), 7.70(q, 2H), 8.06(q, 2H), 8.60(s, 2H)

2-(10-氧-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-基)蒽-1,4-二醇（化合物 J）的合成

将 17 g 1,4-蒽醌（化合物 I）、21 g 的 9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物和 110 ml 2-丁氧基乙醇放入氩气氛围下的 500 ml 圆底烧瓶中。然后，将它们加热回流 4 小时。在高温真空下除去 2-丁氧基乙醇，然后利用柱色谱(乙酸乙酯:正己烷=1:1)提纯，从而获得目标化合物，即，14.6 g（收率：42%）作为固体的 2-(10-氧-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-基)蒽-1,4-二醇（化合物 J）。

¹H NMR(丙酮-d₆): δ=8.46(s, 1H), 8.25(d, 1H), 8.20(t, 1H), 8.04(d, 1H), 7.89(t, 1H), 7.84(s, 1H), 7.78(t, 1H), 7.64(d, 1H), 7.55(m, 1H), 7.49(m, 5H), 7.29(d, 2H), 6.73(d, 1H)

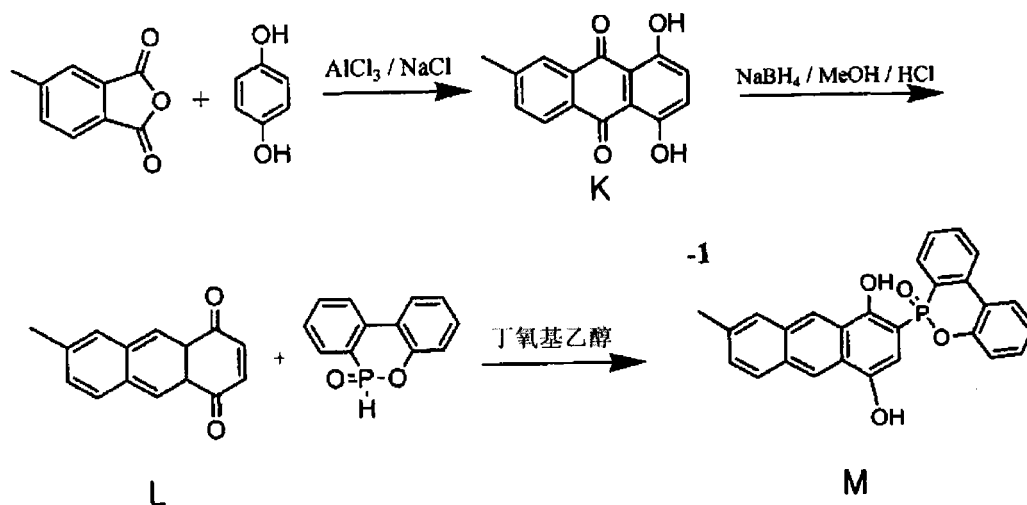
10-(1,4-二甲氧基蒽-2-基)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 111）的合成

将 5 g 2-(10-氧-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-基)-蒽-1,4-二醇、6.5 g K₂CO₃、5 ml CH₃I 和 100 ml 丙酮放入 250 ml 圆底烧瓶中。然后，将它们加热回流 4 小时。反应完成后，除去丙酮。接下来，使用水和乙酸乙酯对其进行萃取，然后再沉淀于 THF 和己烷中，从而获得 1.5 g（收率：30%）作为固体的 10-(1,4-二甲氧基蒽-2-基)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 111）。

¹H NMR(丙酮-d₆): δ=8.73(s, 1H), 8.27(q, 1H), 8.22(t, 1H), 8.07(q, 1H), 8.01(t, 1H), 7.84(s, 1H), 7.80(t, 1H), 7.67(d, 1H), 7.57(m, 1H), 7.50(m, 3H), 7.40(d, 1H), 7.30(d, 1H), 6.77(d, 1H), 4.05(s, 6H)

[第十一实施方式] 10-(1,4-二甲氧基-7-甲基-蒽-2-基)-9-氧杂-10-磷杂

菲-10-氧化物（化合物 112）的合成

1,4-二羟基-6-甲基-蒽醌（化合物 K）

将 50 g 的 4-甲基邻苯二甲酸酐、34 g 氢醌、120 g 氯化铝和 24 g NaCl 放入 500 ml 锥形瓶中。将它们在 250℃ 搅拌 10 分钟。在反应进行过程中产生红色固体。降低加热温度，然后向其中加入水和 HCl 以产生橙色固体。对其进行过滤，然后再沉淀于 THF 和己烷中，从而获得目标化合物，即，16.7 g（收率：35%）作为橙色固体的 1,4-二羟基-6-甲基-蒽醌（化合物 K）。

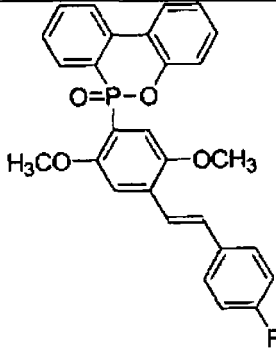
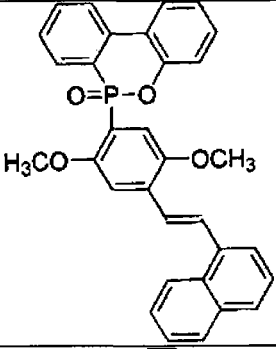
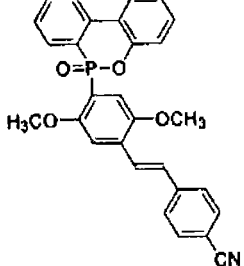
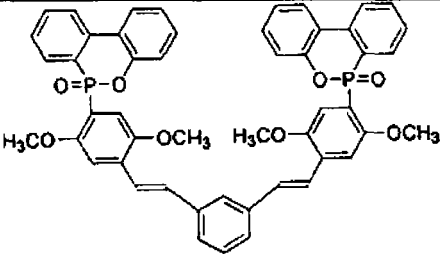
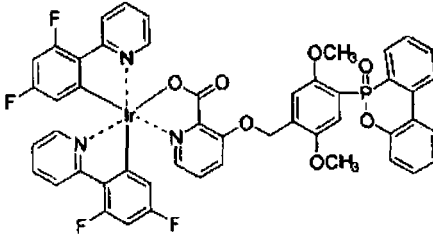
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ =12.92(s, 1H), 12.88(s, 1H), 8.21(d, 1H), 8.11(s, 1H), 7.61(d, 1H), 7.28(s, 1H), 2.54(s, 3H)

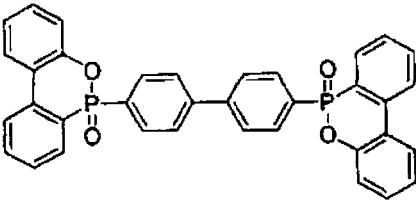
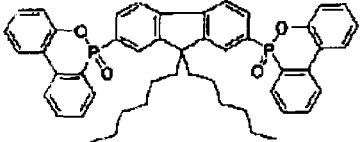
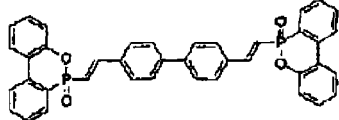
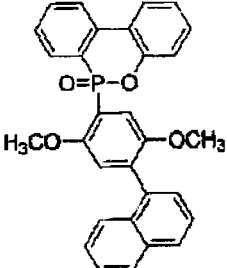
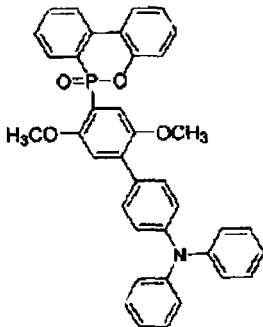
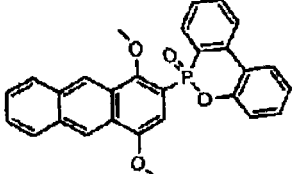
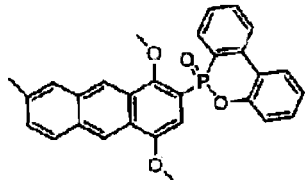
通过与第十实施方式相同的方法，制备 6-甲基-1,4-蒽醌（化合物 L）、7-甲基-2-(10-氧-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-基)-蒽-1,4-二醇（化合物 M）和 10-(1,4-二甲氧基-7-甲基-蒽-2-基)-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（化合物 112）。

[测试例] 紫外和光致发光性质测试

本发明所合成的化合物的 UV-vis 和光致发光（下文称为 PL）的测量值列于表 1 中。使用 Shimatzu UV/Vis 分光光度计来测量 UV-vis，使用来自 Perkin Elmer Co. 的 LS55 发光分光计来测量 PL。使用二氯甲烷溶液制备测量样品。以波长为单位获得制备的样品的 UV-vis 谱和 PL 性质，其中 UV-vis 峰表示极值。

[表 1] 化合物结构和 UV/PL 数据

编号	结构	分子式 (分子量)	UV(CH ₂ Cl ₂) I _{max} (nm)	PL(CH ₂ Cl ₂) I _{max} (nm)
化合物 101		C ₂₈ H ₂₂ FO ₄ P (472.12)	355	415
化合物 102		C ₃₂ H ₂₅ O ₄ P (504.15)	356	440
化合物 103		C ₂₉ H ₂₂ NO ₄ P (479.13)	368	463
化合物 104		C ₅₀ H ₄₀ O ₈ P ₂ (830.22)	353	420
化合物 105		C ₄₉ H ₃₃ F ₄ IrN ₃ O ₇ P (1075.16)	265	511

化合物 106		$C_{36}H_{24}O_4P_2$ (582.11)	270	407
化合物 107		$C_{49}H_{48}O_4P_2$ (762.30)	318	345
化合物 108		$C_{40}H_{28}O_4P_2$ (634.15)	270	243
化合物 109		$C_{30}H_{23}O_4P$ (478.13)	327	418
化合物 110		$C_{38}H_{30}NO_4P$ (595.19)	386	557
化合物 111		$C_{28}H_{21}O_4P$ (452.44)	257	441
化合物 112		$C_{29}H_{23}O_4P$ (466.46)	257	437

电致发光性质评价 I

为进行电致发光（下文称作 EL）性质测试，如下制备最常用形式的有机发光二极管，所述二极管由阴极、空穴注入层、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层和阳极构成。

通过在图案化的 ITO 透明电极上沉积膜厚为 60 nm 的 4,4',4''-三

(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)-三苯胺膜（下文称为‘2-TNATA 膜’）来形成空穴注入层，并在该 2-TNATA 膜上形成膜厚为 15 nm 的 4,4-二[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯膜（下文称为‘NPD 膜’）。NPD 膜起到空穴输送层的作用。

接下来，通过在 NPD 膜上沉积膜厚为 30 nm 的化合物 101、化合物 103 或化合物 104 来形成发光层，并在该膜上沉积膜厚为 5 nm 的 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-二氮杂菲膜（下文称为‘BCP 膜’），以形成空穴阻止层。然后，在该膜上沉积膜厚为 30 nm 的三(8-羟基喹啉)铝膜（下文称为‘Alq 膜’），以形成电子注入层。

最后，在该膜上形成厚 1 nm 的 Li/F 膜，并于其上沉积金属铝（膜厚为 200 nm），以形成金属阴极，由此制备有机发光二极管。

电致发光性质评价 II

为进行电致发光（下文称作 EL）性质测试，如下制备最常用形式的有机发光二极管，所述二极管由阴极、空穴注入层、空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层和阳极构成。

通过在图案化的 ITO 透明电极上沉积膜厚为 40 nm 的 4,4',4"-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)-三苯胺膜（下文称为‘2-TNATA 膜’）来形成空穴注入层，并在该 2-TNATA 膜上形成膜厚为 10 nm 的 4,4-二[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯膜（下文称为‘NPD 膜’）。NPD 膜起到空穴输送层的作用。

接下来，通过在 NPD 膜上沉积膜厚为 40 nm 的化合物 112 来形成发光层，并在该膜上沉积膜厚为 10 nm 的 4,7-二苯基-1,10-二氮杂菲膜（下文称为‘BPhen 膜’），以形成空穴阻止层。

最后，在该膜上形成厚 1 nm 的 Li/F 膜，并于其上沉积金属铝（膜厚为 200 nm），以形成金属阴极，由此制备有机发光二极管。

下表 2 表示了化合物 112 的电致发光性质。

[表 2]

	开启(V)	E.Q.E	效率 (cd/A)	效率 (lm/A)	色度坐标(CIE)	ELmax (nm)
化合物 112	3.4	1.56	2.06	1.13	0.16, 0.16	450

工业实用性

本发明的新型磷杂菲化合物可以用作 OLED 的核心材料，也可以用于光学开关、传感器、模块、波导器或光存储器的材料，或者用于放大、非线性光学材料、光电导体或光吸收器等。

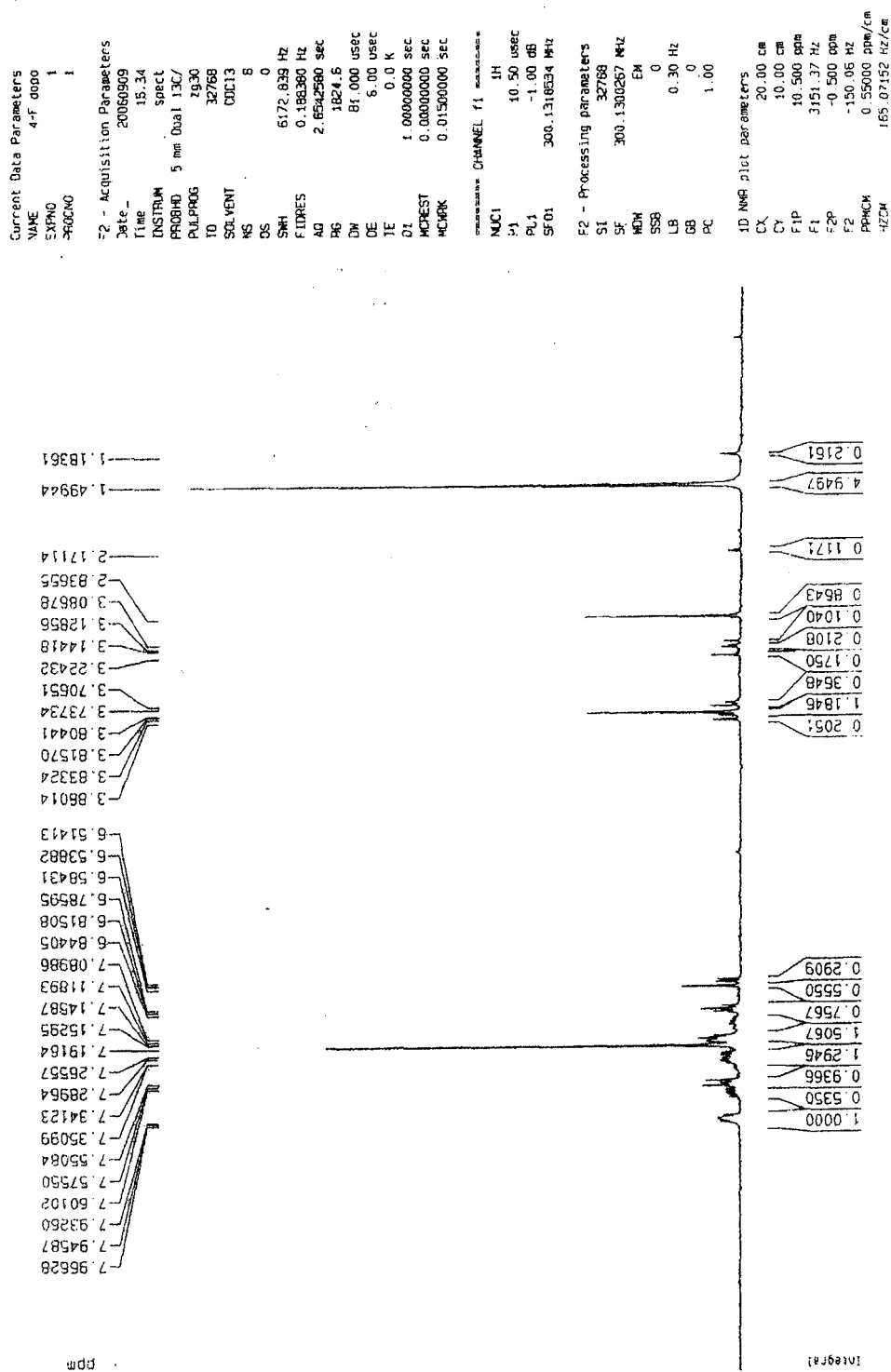
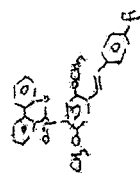


图1

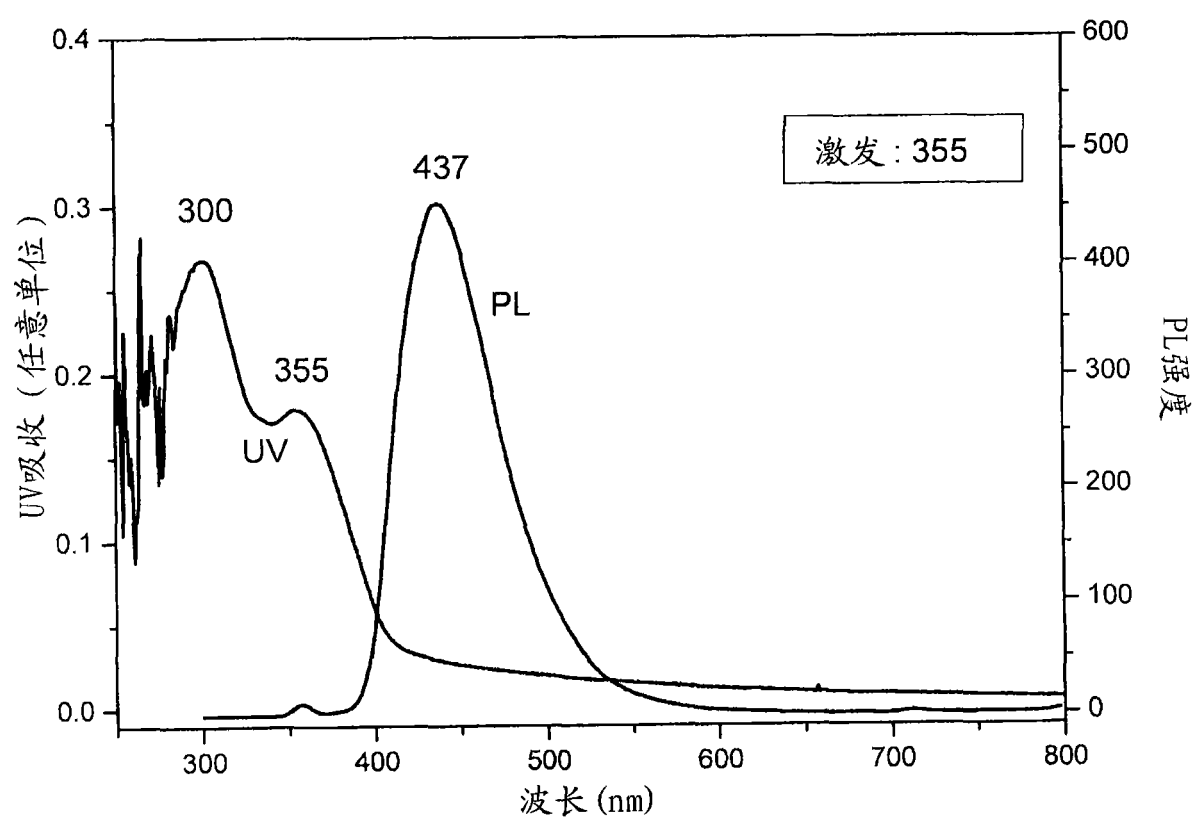


图 2

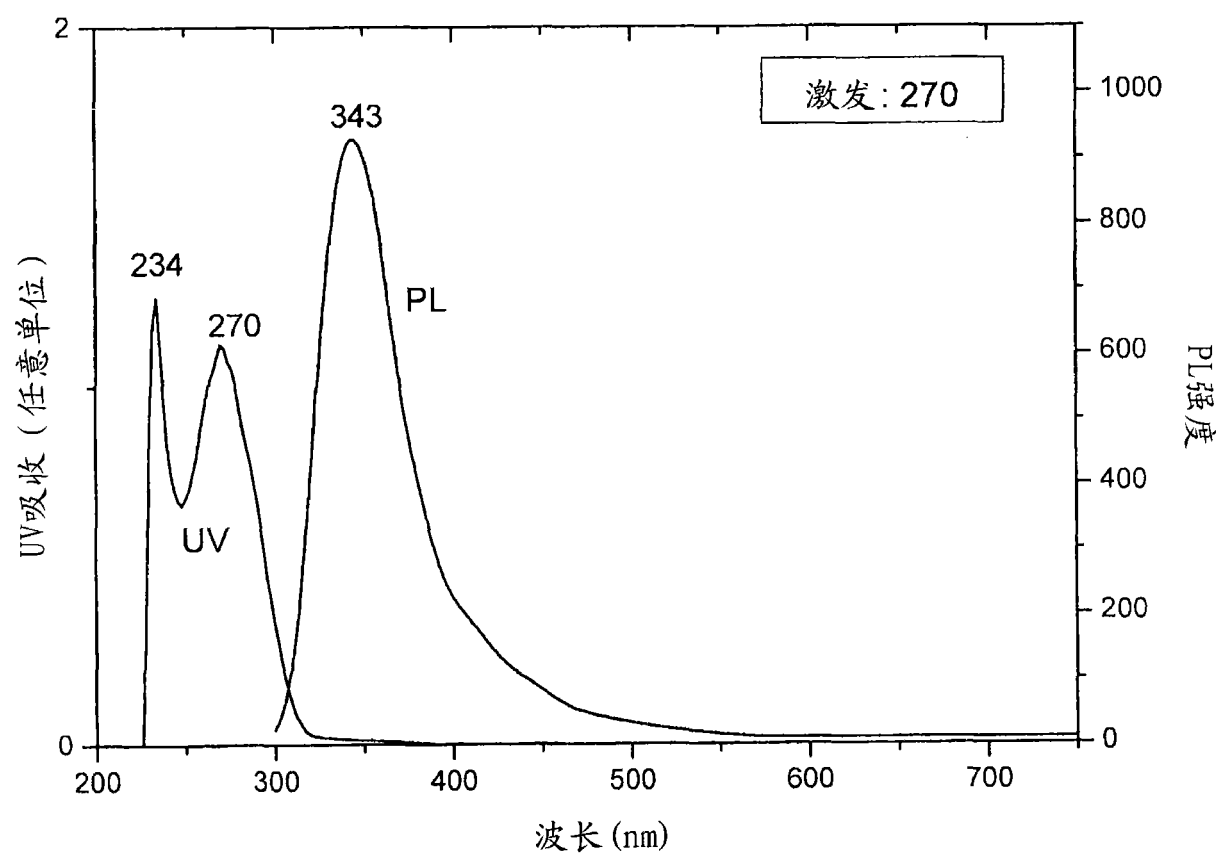


图 3

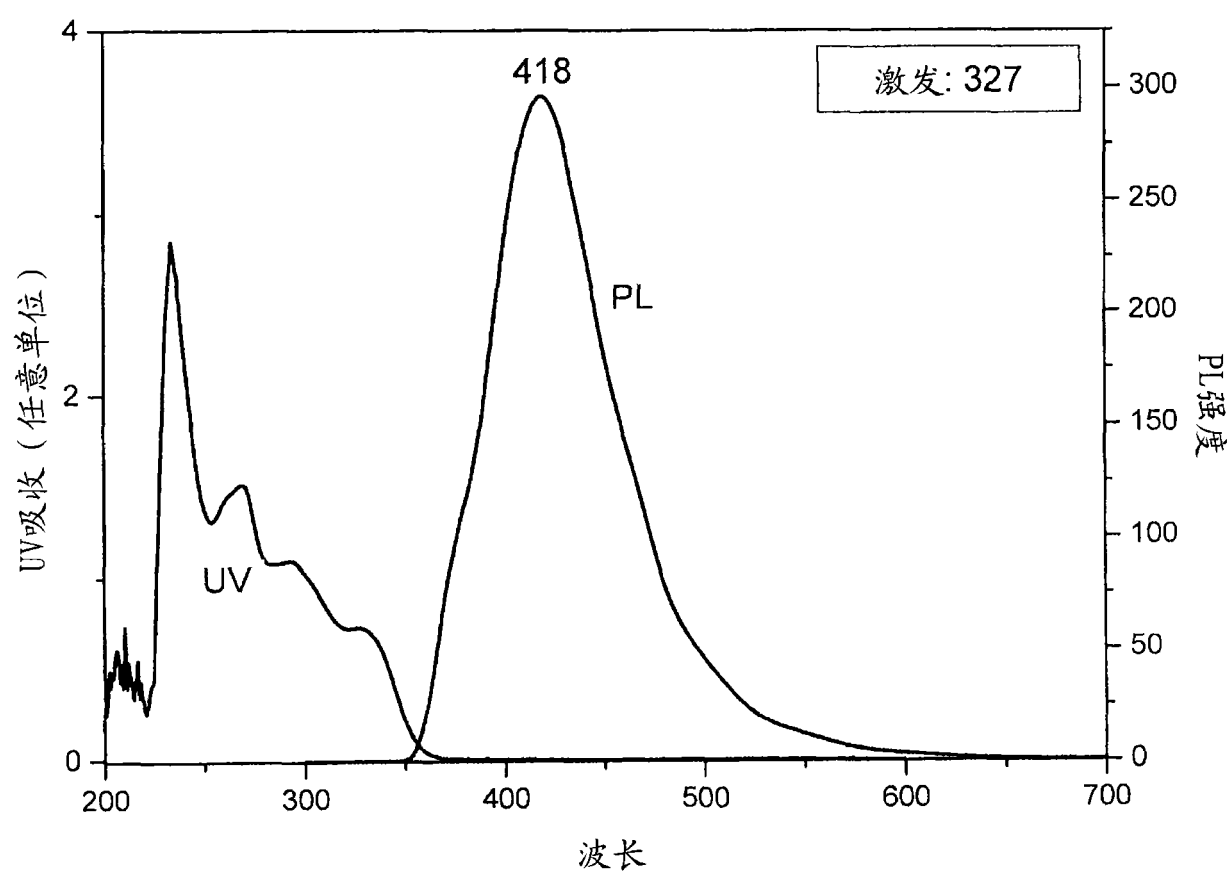


图4

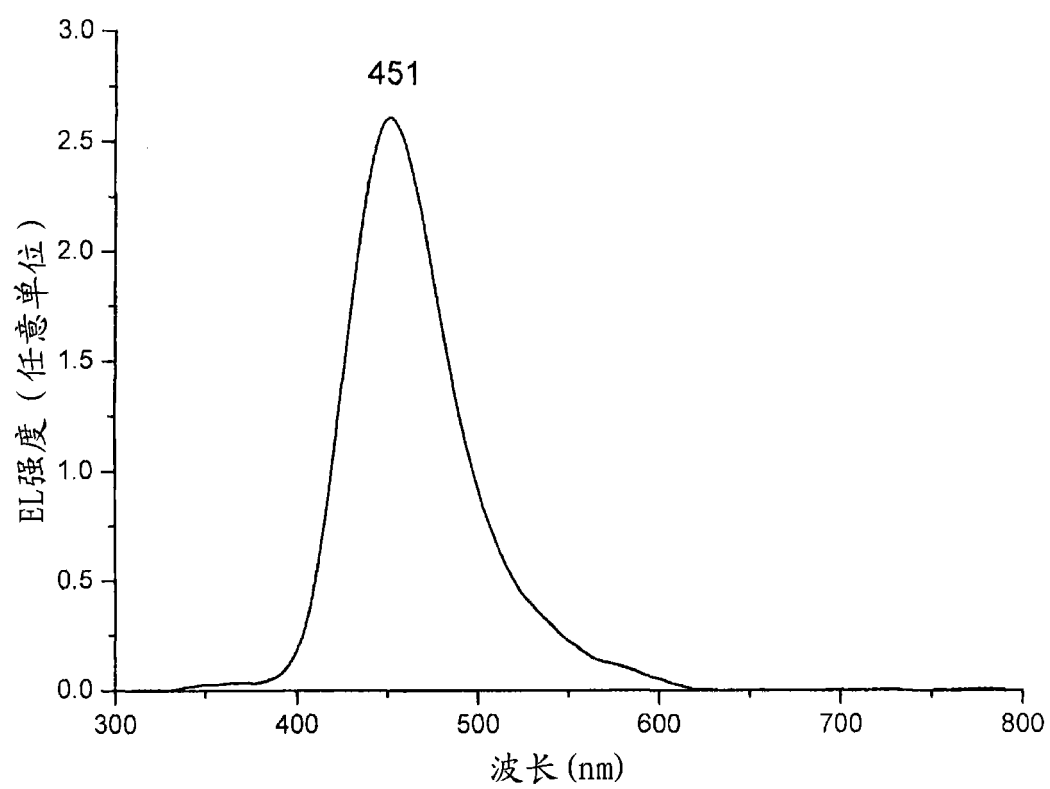


图5

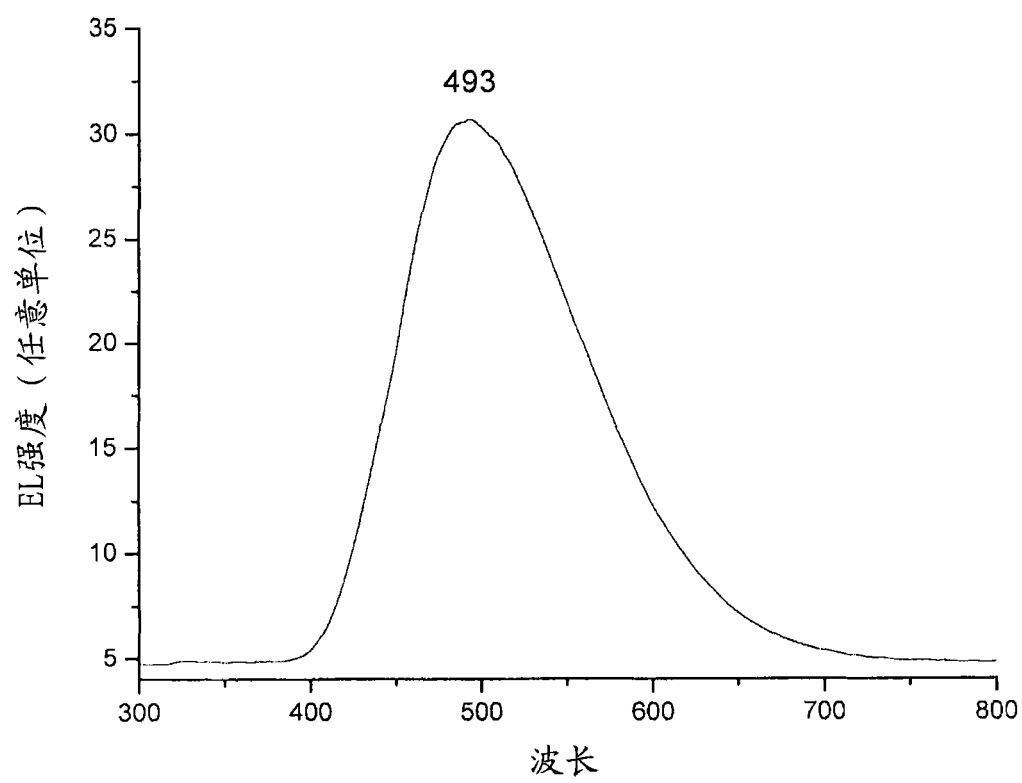


图6

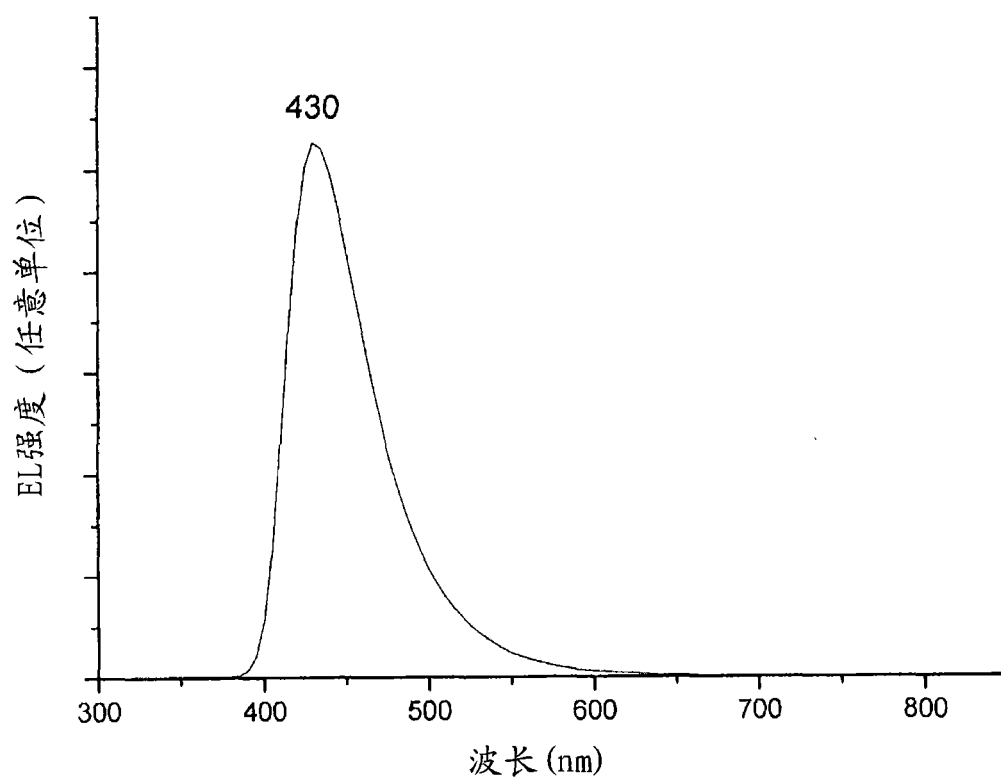


图7

专利名称(译)	磷杂菲化合物及使用该磷杂菲化合物的有机发光二极管		
公开(公告)号	CN101679851A	公开(公告)日	2010-03-24
申请号	CN200880014887.2	申请日	2008-04-05
[标]申请(专利权)人(译)	印可得株式会社		
申请(专利权)人(译)	印可得株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	印可得株式会社		
[标]发明人	郑光春 赵显南 朴益奎 柳志勋 玄爱兰 郑润浩		
发明人	郑光春 赵显南 朴益奎 柳志勋 玄爱兰 郑润浩		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/005 H01L51/5048 C08G61/12 C08G2261/5222 C07F9/657172 C09K2211/1096 H01L51/0094 C07F15/0033 C09K11/06 C08G2261/3422 C08G2261/226 C08G2261/344 C07F9/657181 H01L51/0059 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0052 H01L51/0085 H01L51/5016		
优先权	1020080031843 2008-04-04 KR 1020070033521 2007-04-05 KR		
其他公开文献	CN101679851B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及具有优异发光性的新型磷杂菲化合物和使用该磷杂菲化合物的有机发光二极管(OLED)。

