



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101855315 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 06

(21) 申请号 200880115350. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 11. 07

*G09K 11/06* (2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2007-0113852 2007. 11. 08 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/006588 2008. 11. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02009/061156 EN 2009. 05. 14

(71) 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 洪性侗 赵昱东 裴在顺 金芝垠

南玄 张俊起 全炳宣 朱文奎

张惠荣

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理

有限公司 11225

代理人 黄丽娟 朱梅

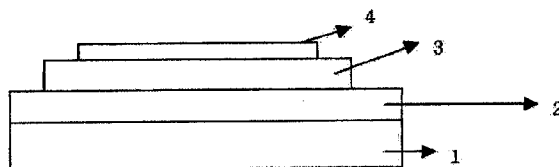
权利要求书 38 页 说明书 53 页 附图 1 页

(54) 发明名称

新型化合物以及使用该新型化合物的有机发光器件

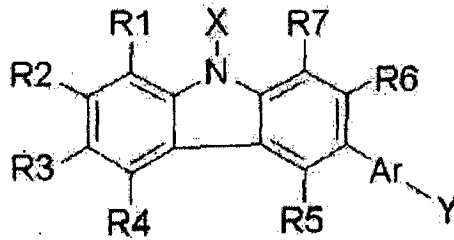
(57) 摘要

本发明提供了一类新型化合物,其能大幅提升有机发光器件的寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性。本发明还提供了在有机化合物层中包含所述有机化合物的有机发光器件。



1. 一种下列通式 1 的化合物：

[通式 1]



其中, X 为  $-(A)_m-(B)_n$ ,

Y 为  $-(B)_p$ ,

Ar 是具有 6~40 个碳原子的亚芳基,其由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代;或者是二价杂环基,其由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代;

A 为芳基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代;

B 为芳胺基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代;或为包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基所取代或未取代;

m 和 n 分别为 1~10 之间的整数和 0~10 之间的整数,p 为 1~10 之间的整数,以及

R1~R7 各自独立地选自:氢;烷基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代;烷氧基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代;芳基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代;氨基,其由选自烷基、烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基中的一个或多个取代基取代;硝基;和卤素,且所述 R1 至 R7 可与其邻近的基团形成脂肪族缩合环或杂环缩合环。

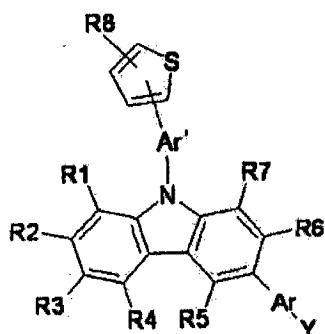
2. 如权利要求 1 所述的通式 1 的化合物,其中所述通式 1 的 A 选自苯基、联苯基、三联苯基、苊基、萘基、蒽基、菲基、蒽基和蒽基。

3. 如权利要求 1 所述的通式 1 的化合物,其中当通式 1 的 B 为杂环时,其选自噻吩基、咪唑基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基、和吡啶基。

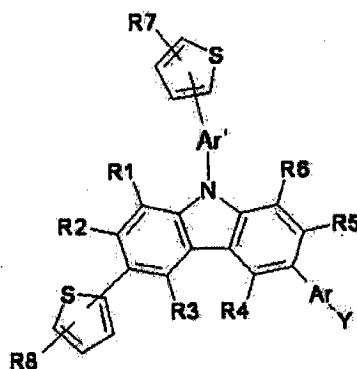
4. 如权利要求 1 所述的通式 1 的化合物,其中所述通式 1 的化合物由以下通式 2 和通

式 3 之一表示：

[ 通式 2 ]



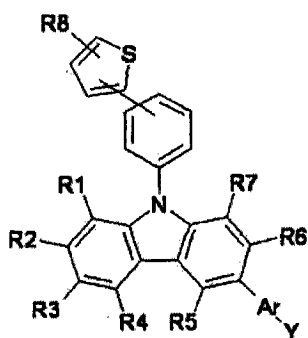
[ 通式 3 ]



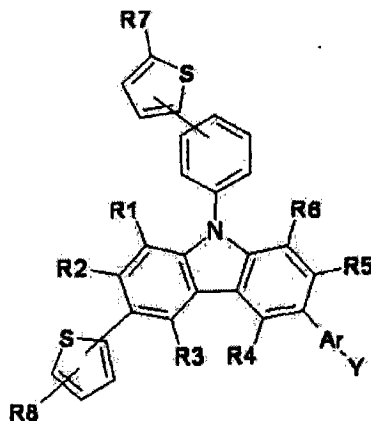
其中,所述的 Ar' 各自独立地选自苯基、联苯基、三联苯基、苊基、萘基、蒽基、菲基、芘基和蒾基,且 Ar、Y、以及 R1 ~ R8 与通式 1 中的 Ar、Y、以及 R1 ~ R7 的限定相同。

5. 如权利要求 1 所述的通式 1 的化合物,其中所述通式 1 的化合物由以下通式 2-1 和通式 3-1 之一表示：

[ 通式 2-1 ]



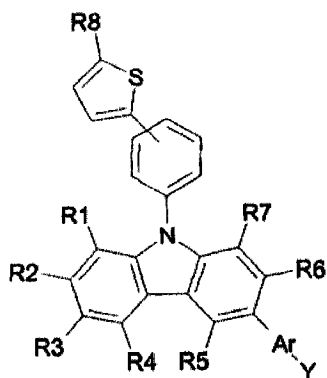
[ 通式 3-1 ]



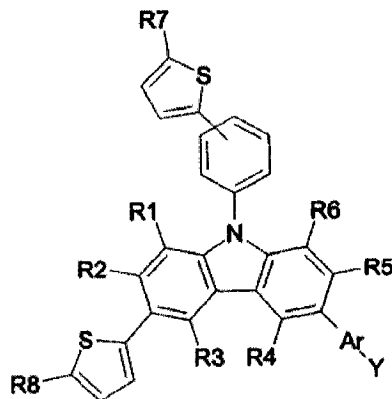
其中,所述 Ar、Y、和 R1 ~ R8 与通式 1 中的 Ar、Y、以及 R1 ~ R7 的限定相同。

6. 如权利要求 1 所述的通式 1 的化合物,其中所述通式 1 的化合物由以下通式 2-2 和通式 3-2 之一表示：

[ 通式 2-2 ]



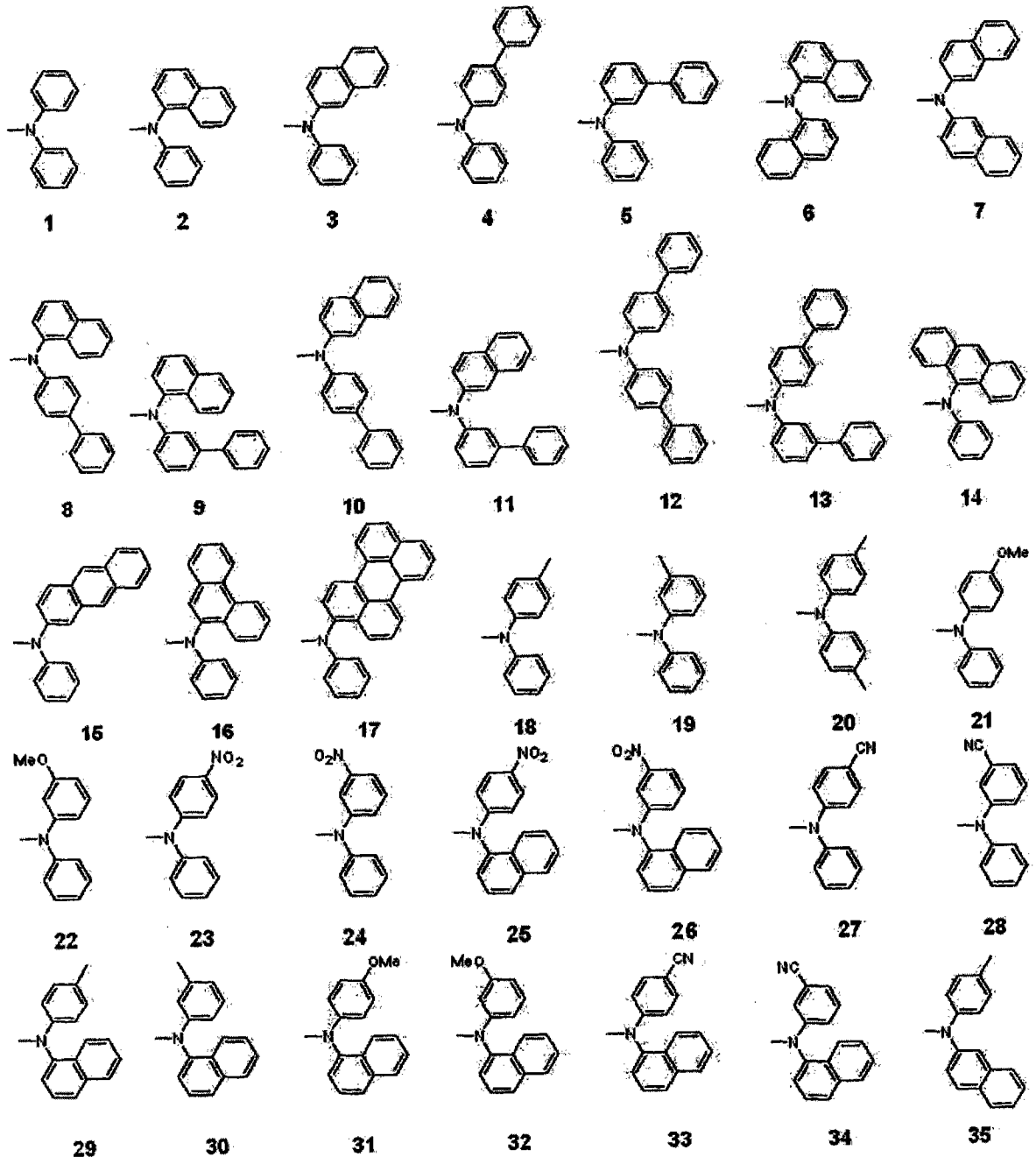
[ 通式 3-2 ]

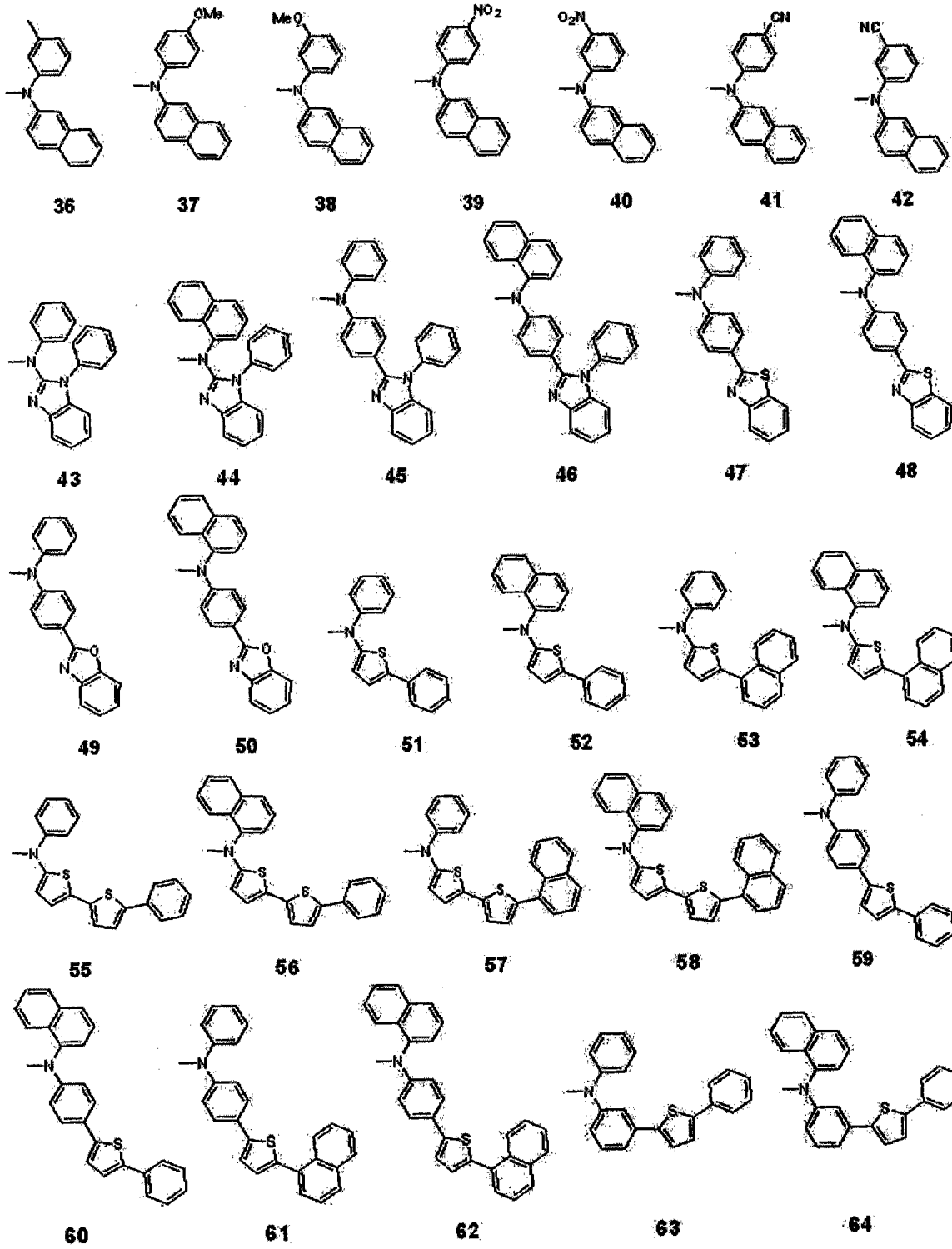


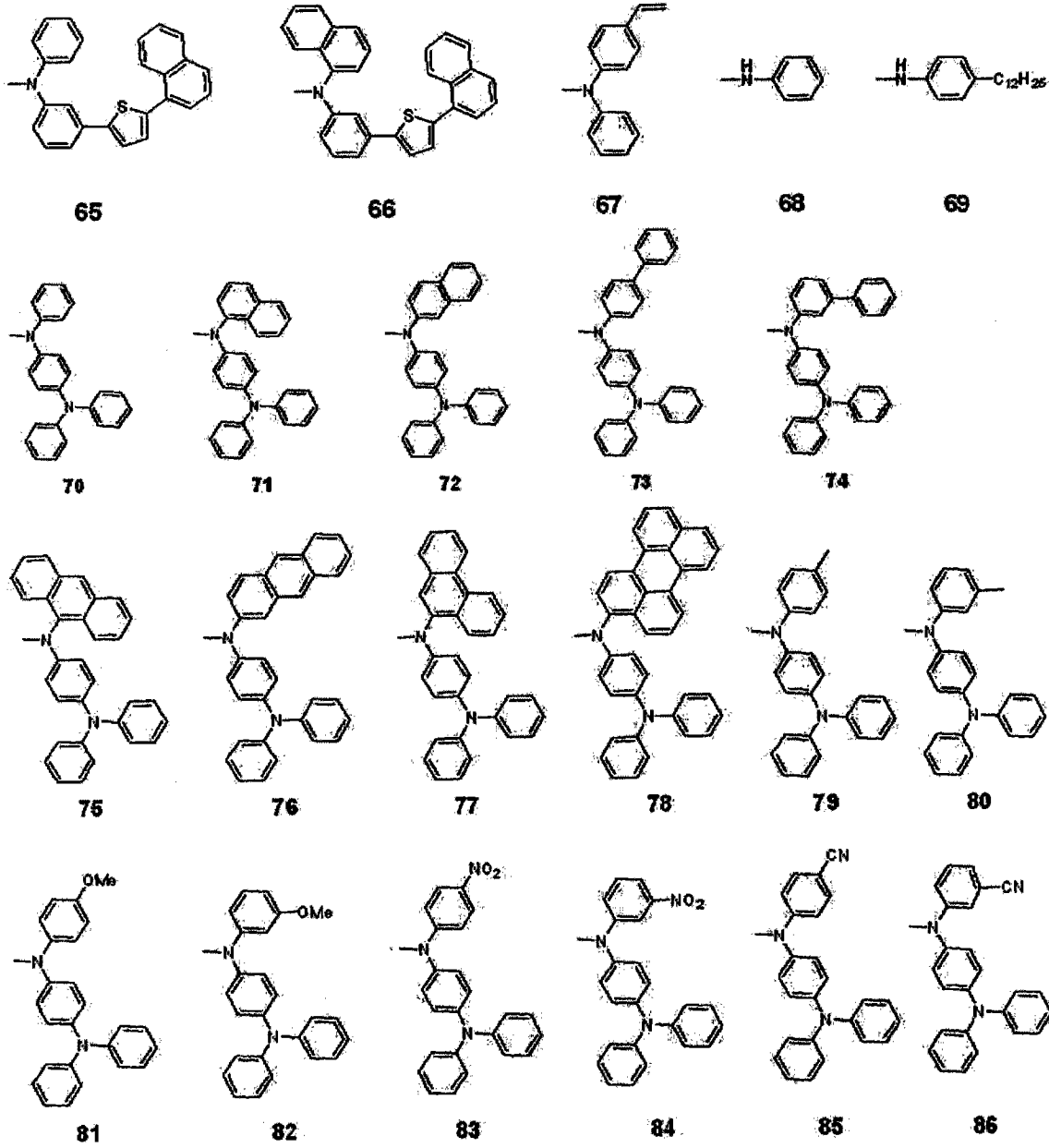
其中,所述 Ar、Y、和 R1 ~ R8 与通式 1 中的 Ar、Y、以及 R1 ~ R7 的限定相同。

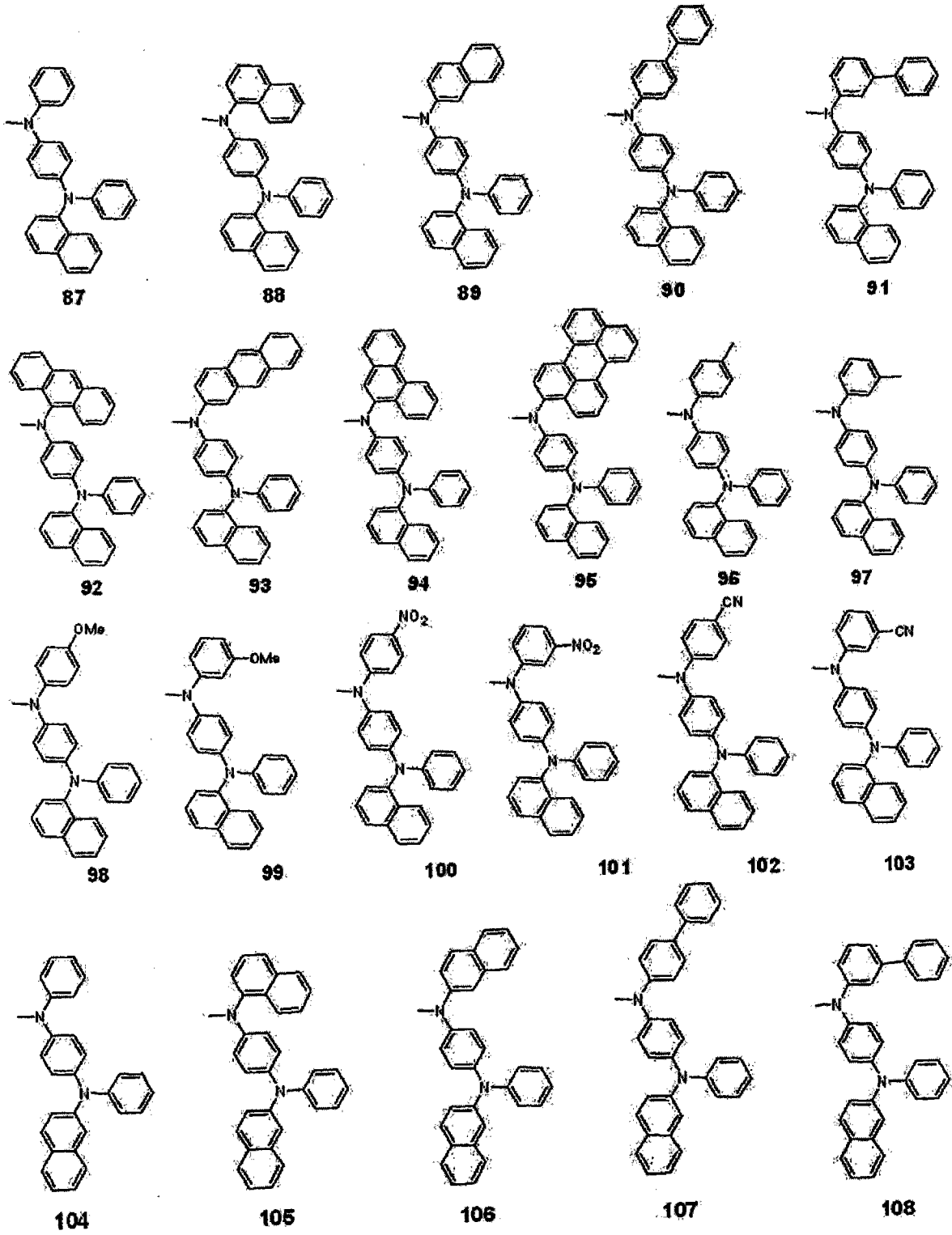
7. 如权利要求 1 所述的通式 1 的化合物,其中当通式 1 的 B 为芳氨基时,其为任一下列

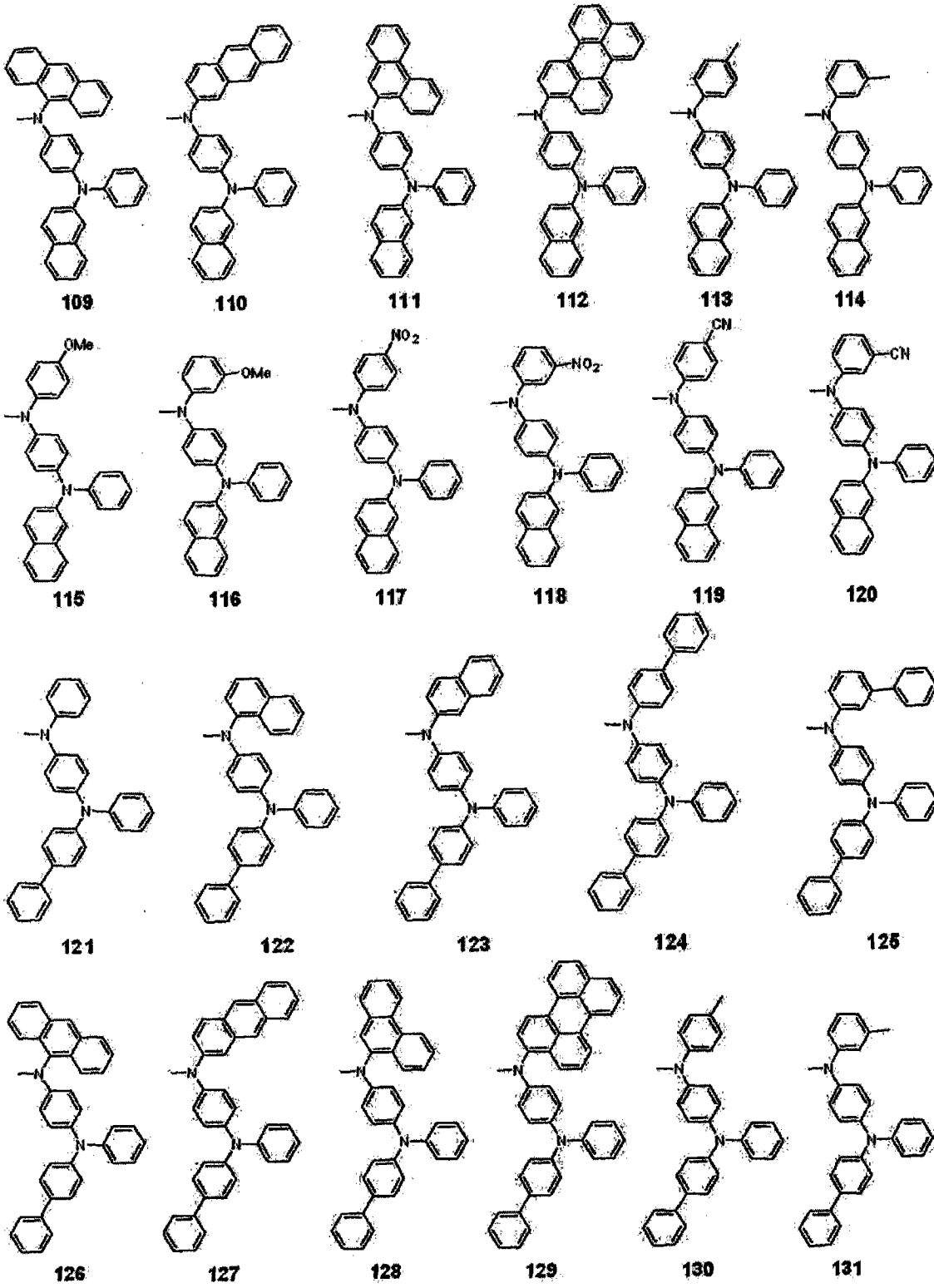
基团：

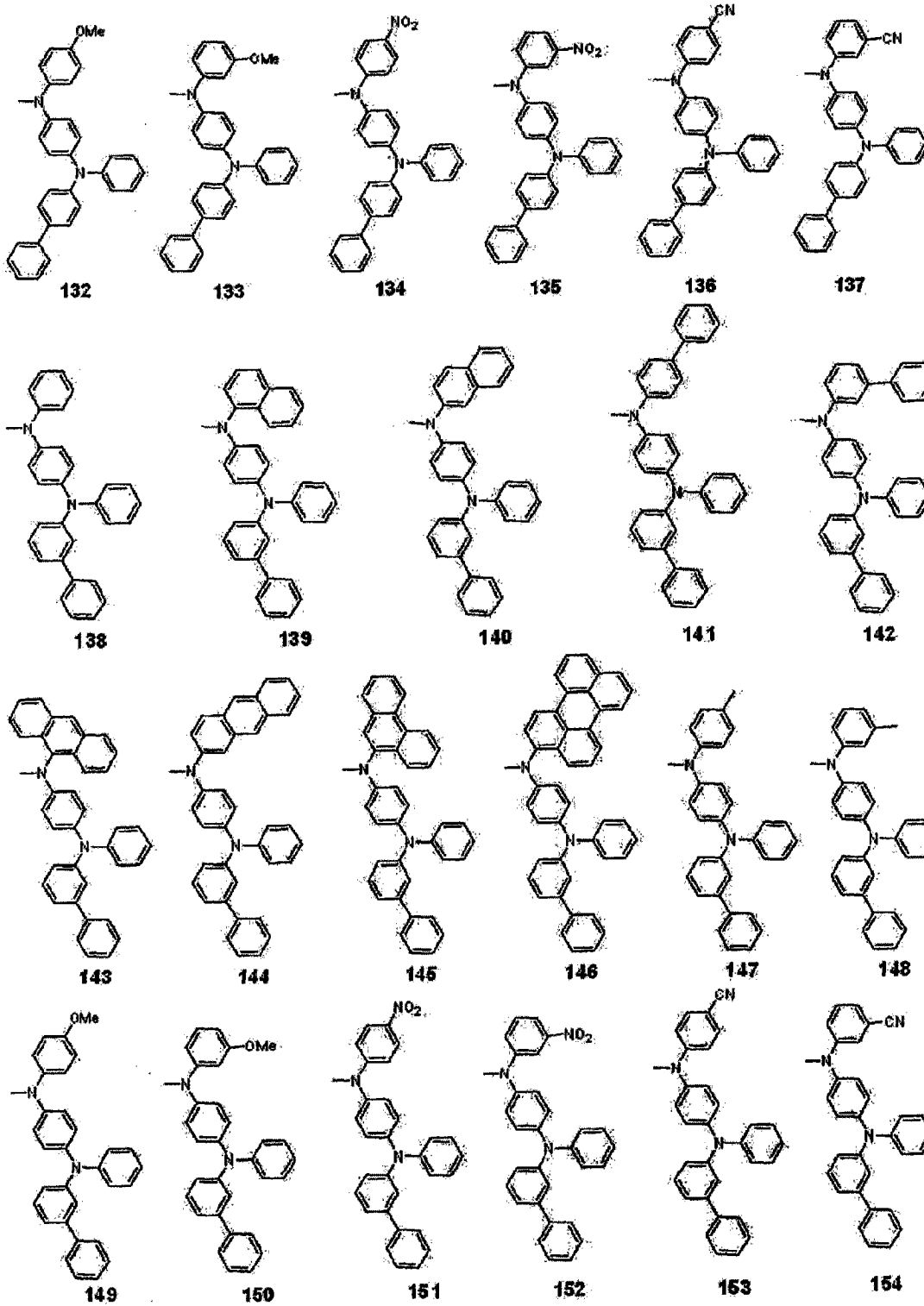


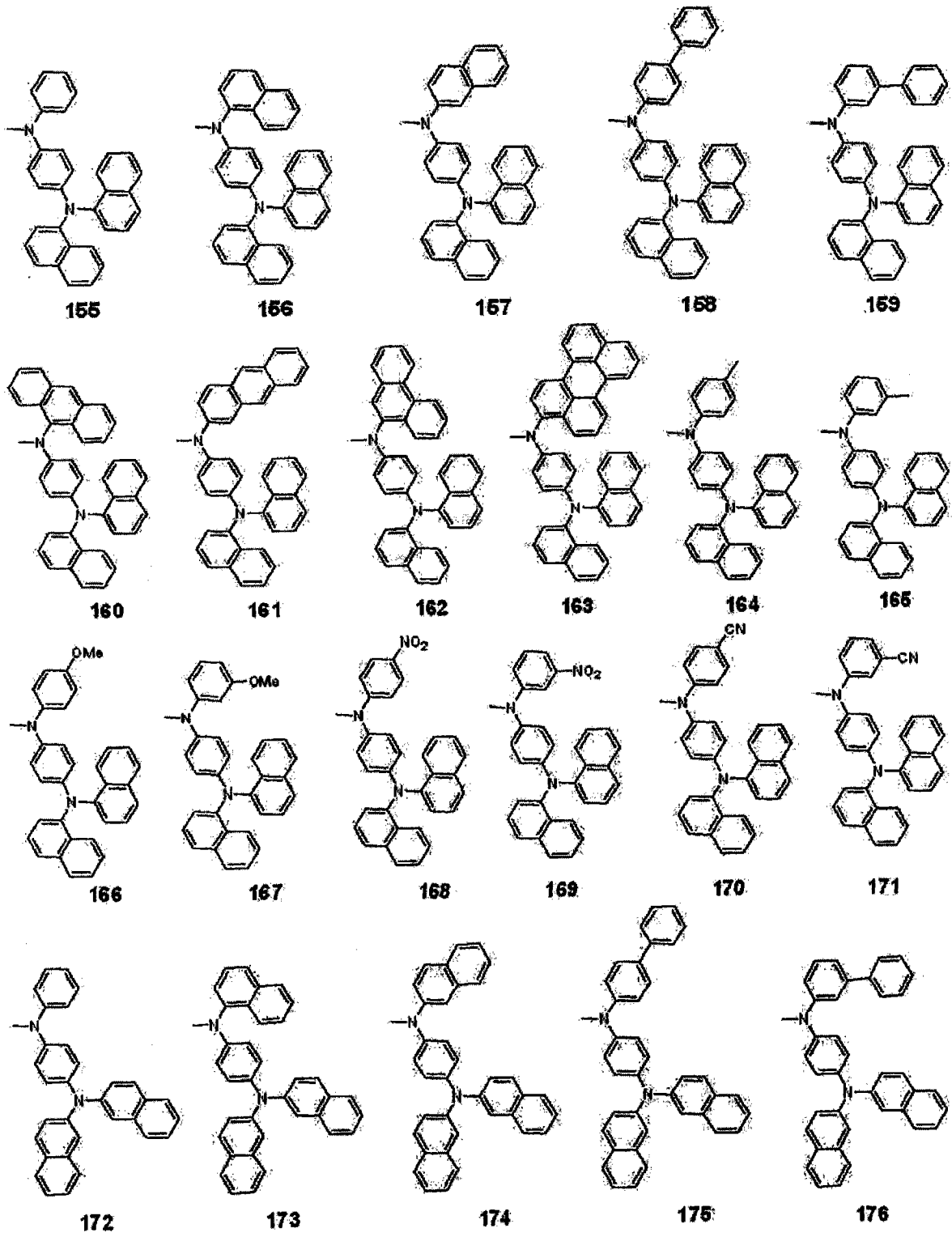




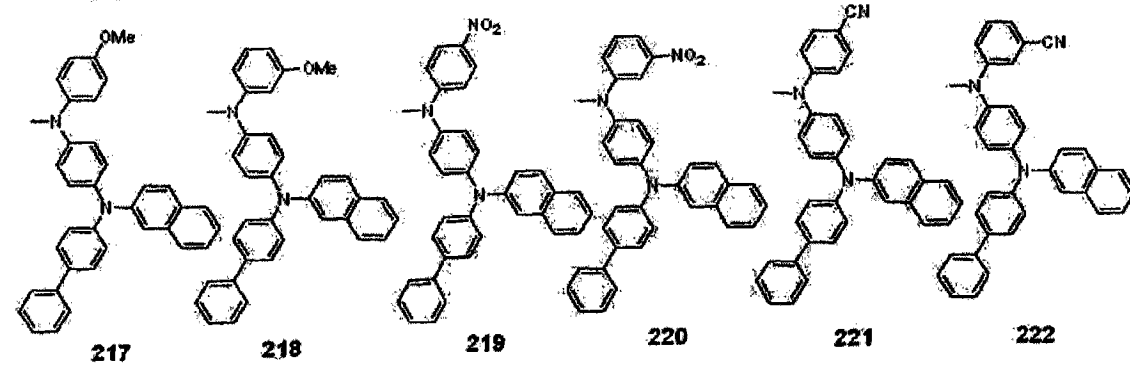
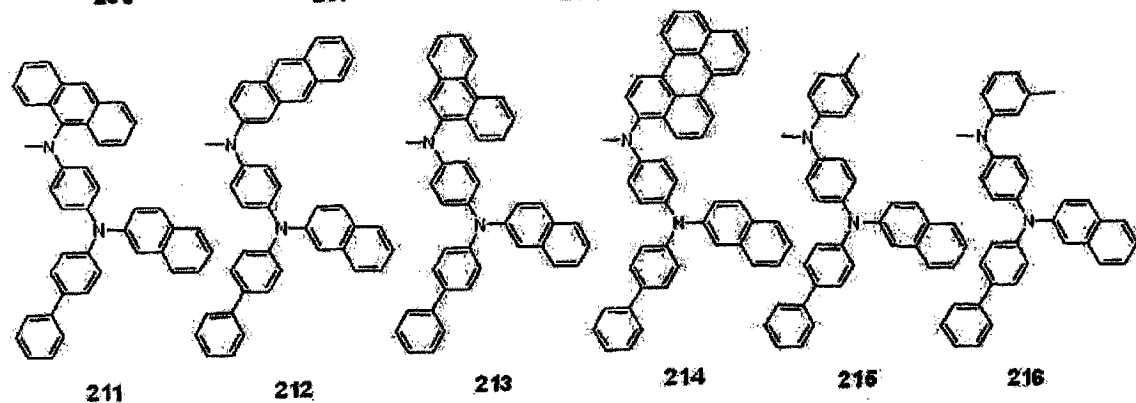
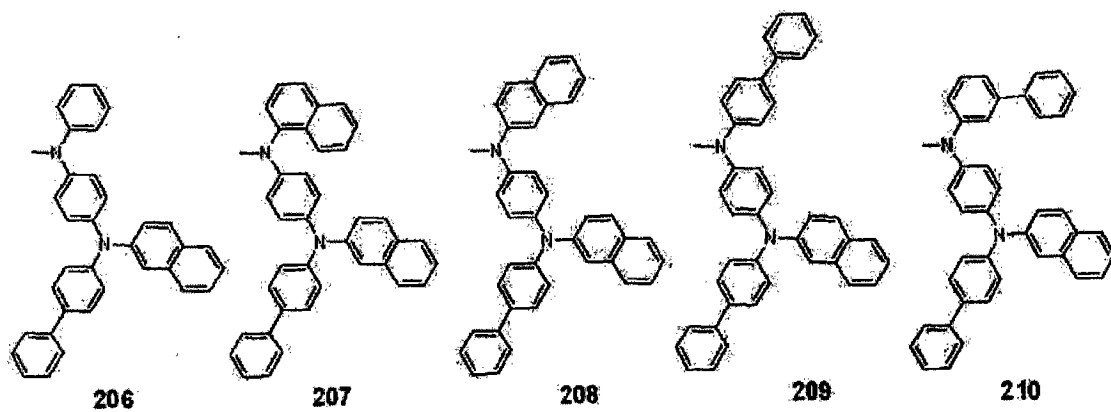
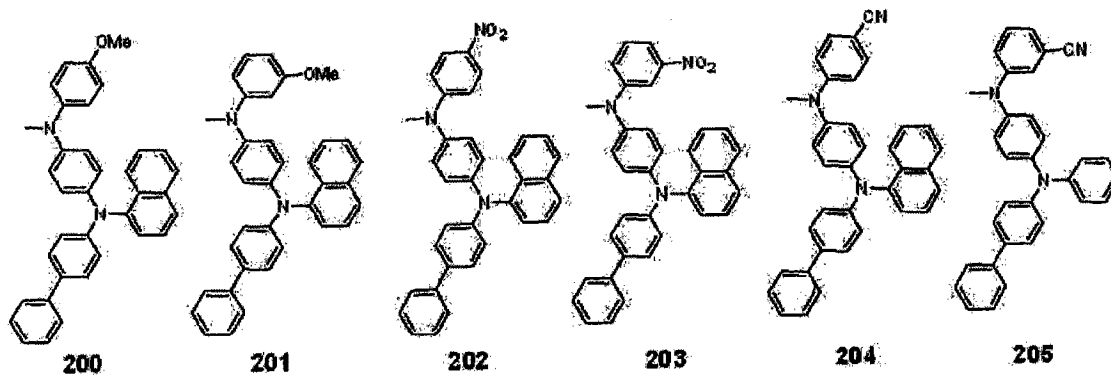


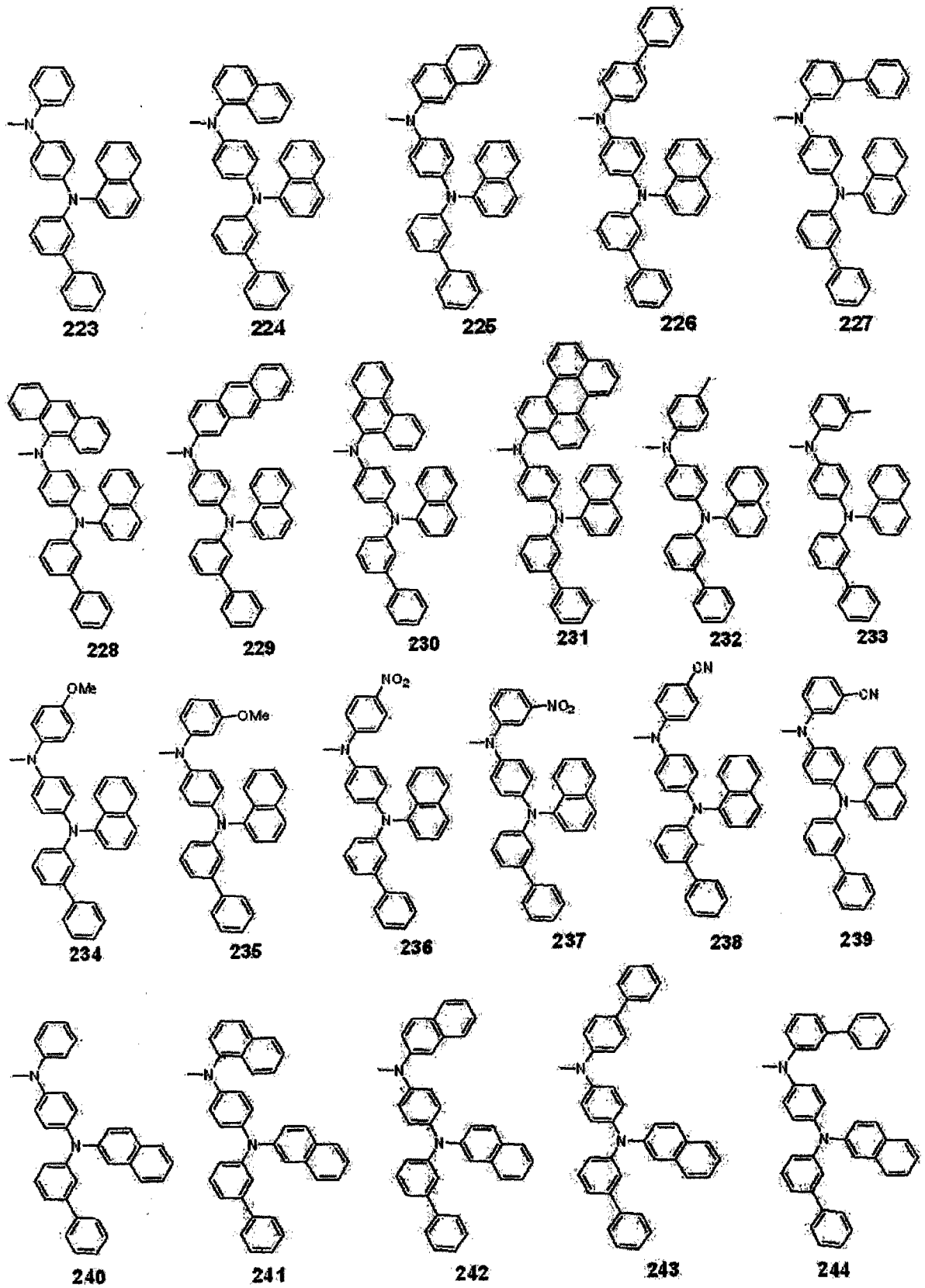


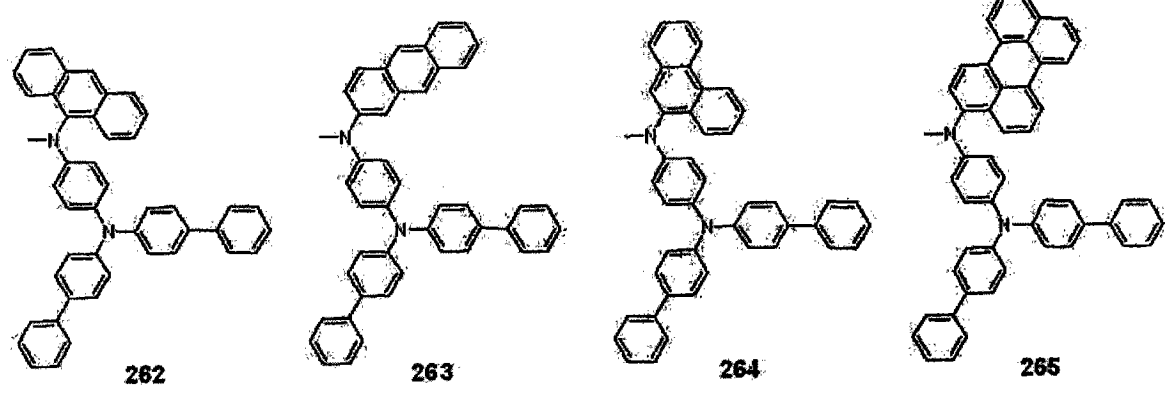
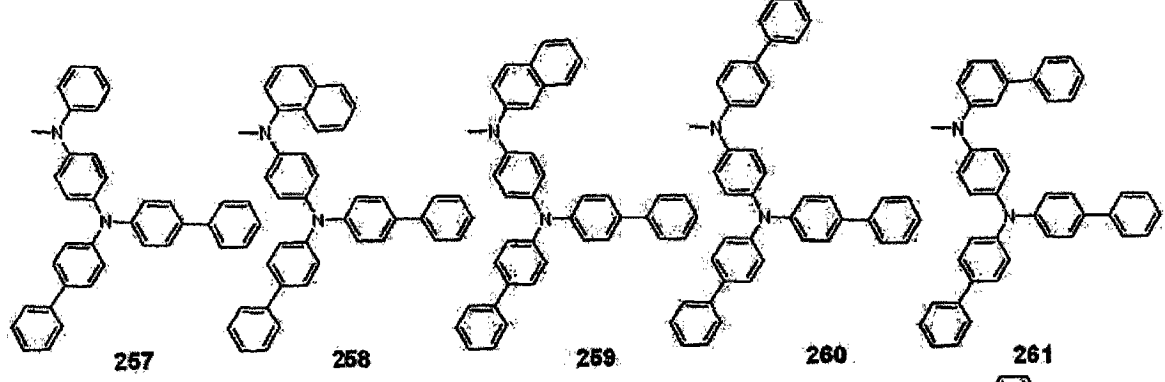
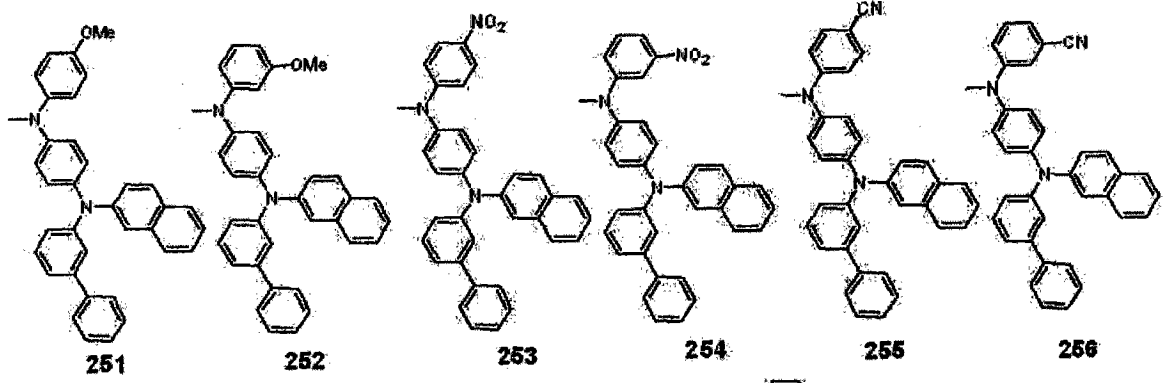
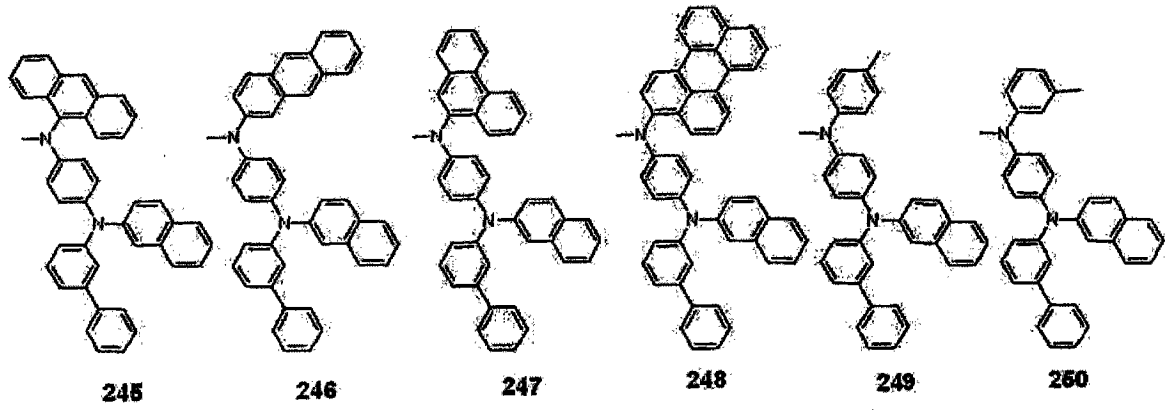


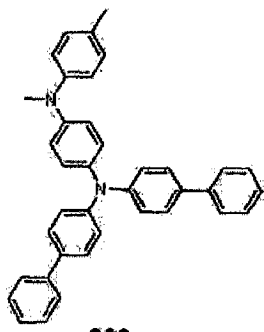




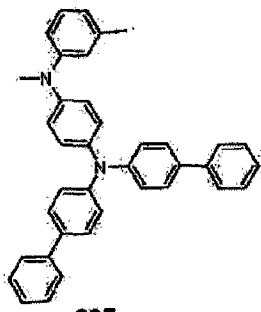




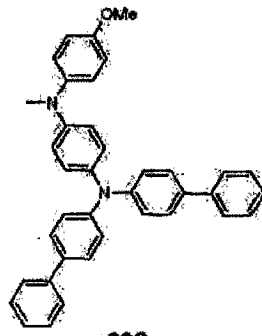




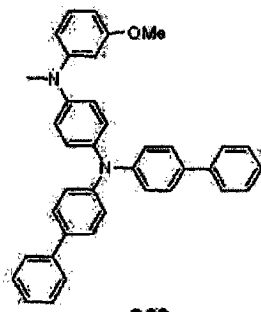
266



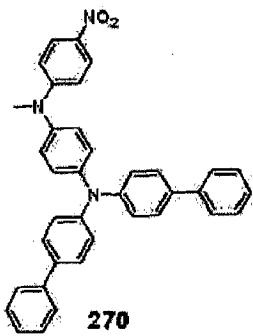
267



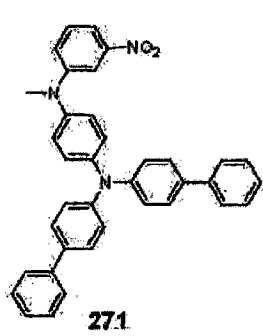
268



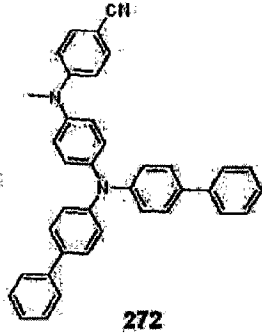
269



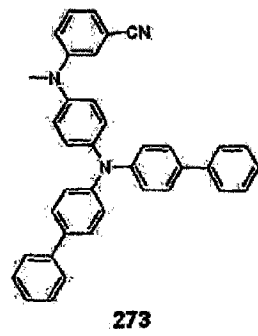
270



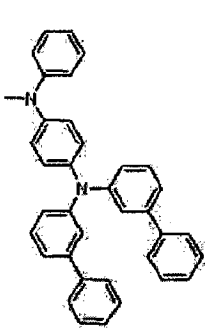
271



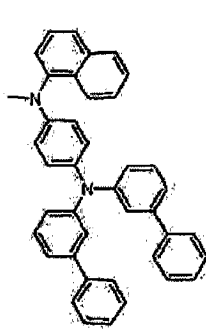
272



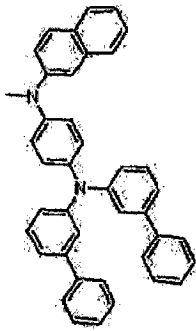
273



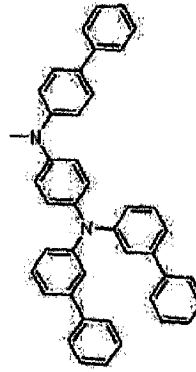
274



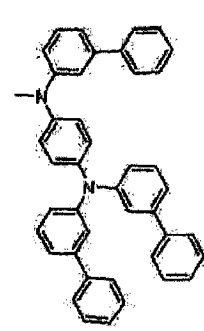
275



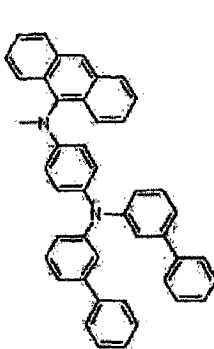
276



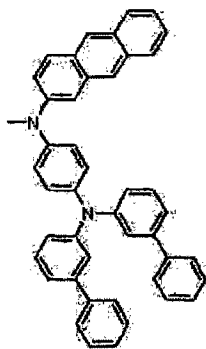
277



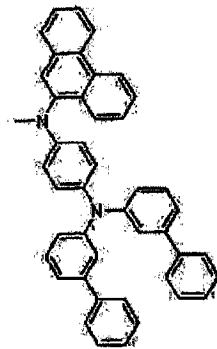
278



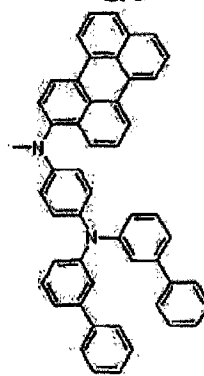
279



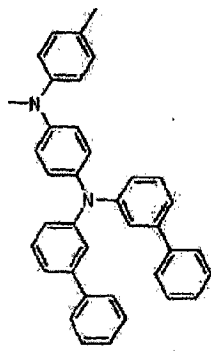
280



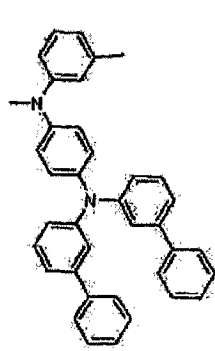
281



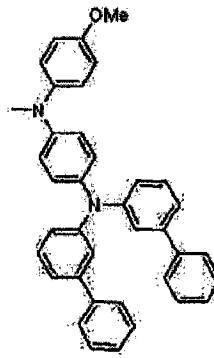
282



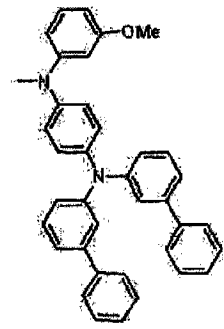
283



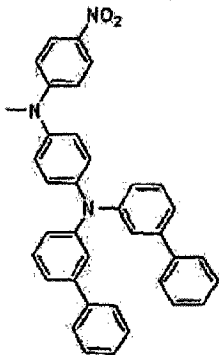
284



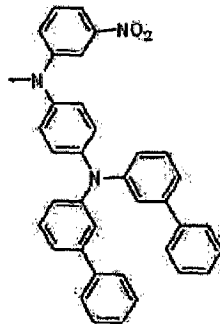
285



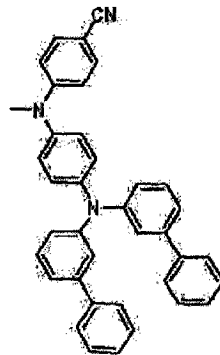
286



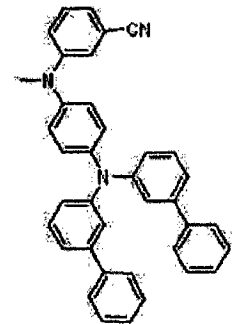
287



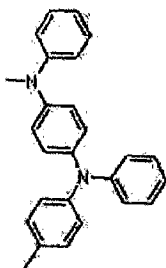
288



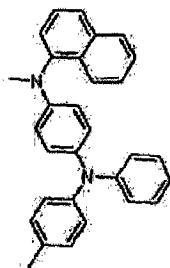
289



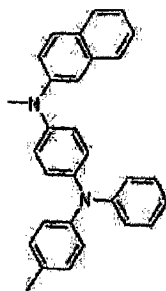
290



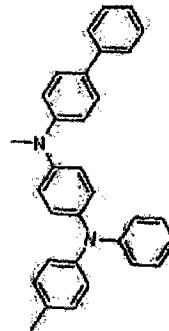
291



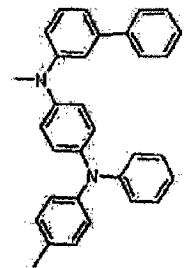
292



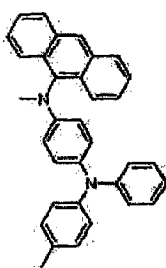
293



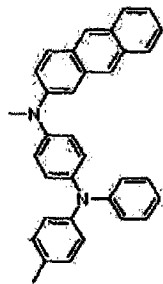
294



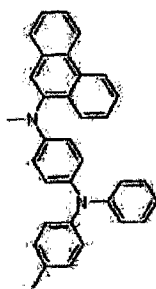
295



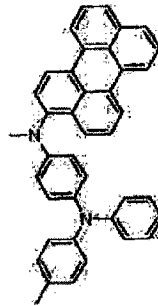
296



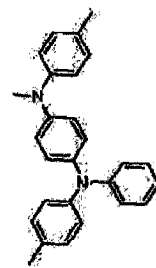
297



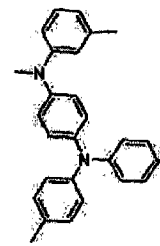
298



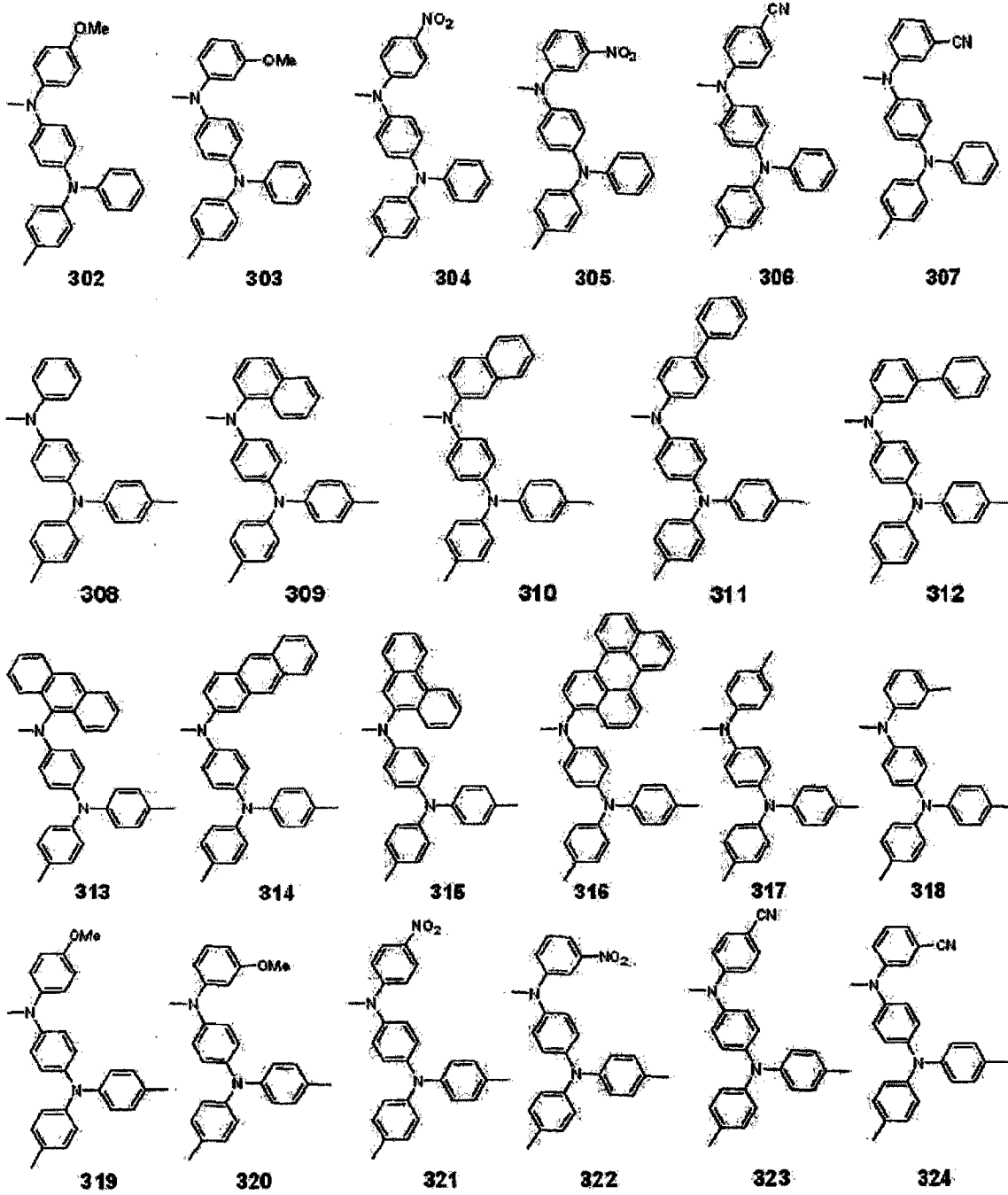
299

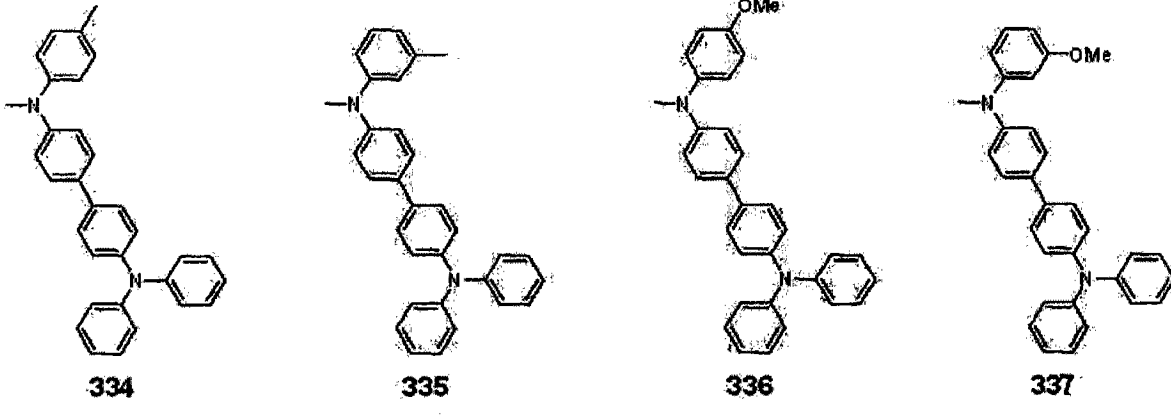
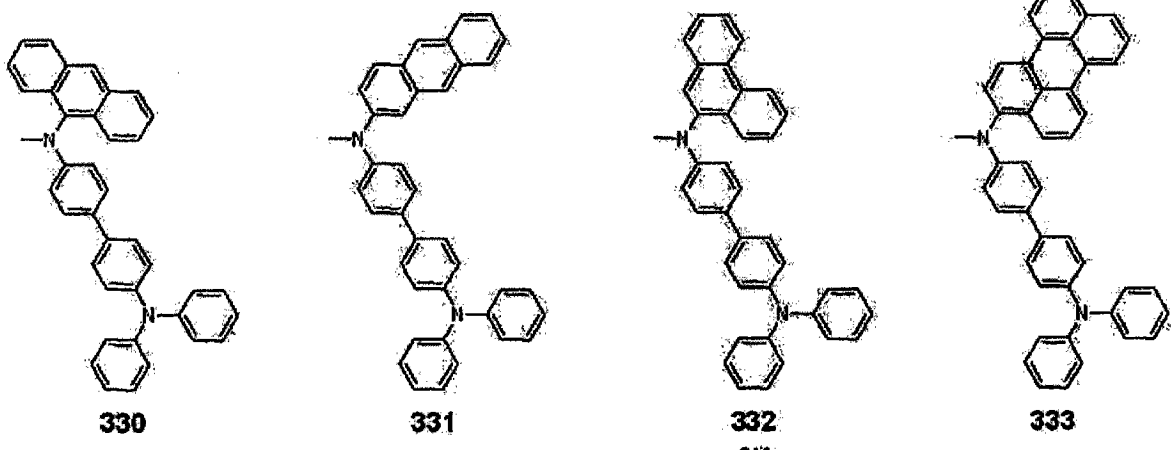
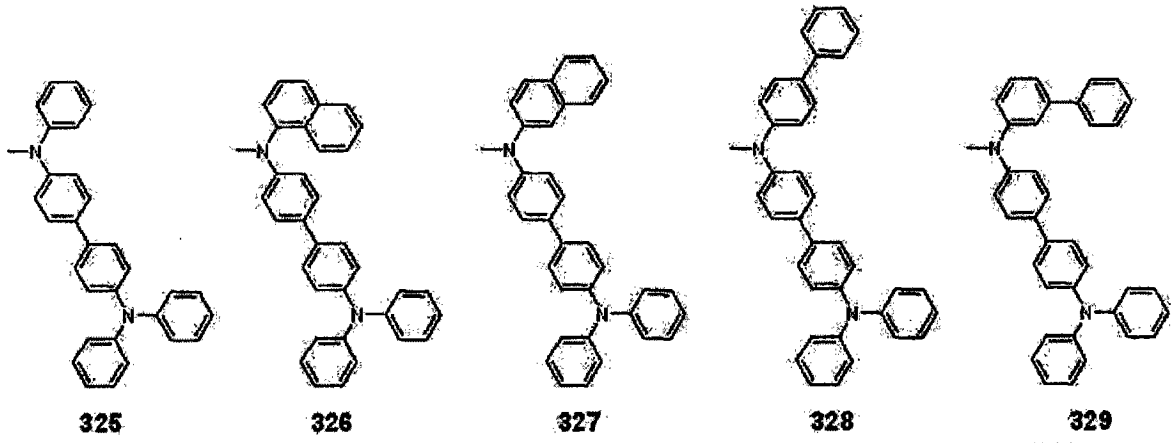


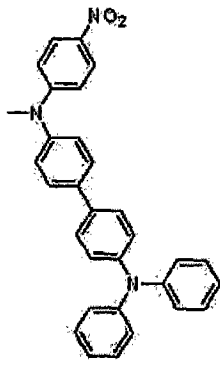
300



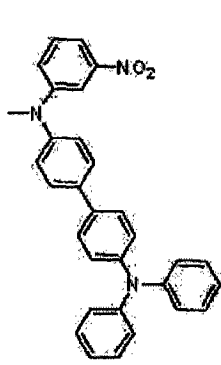
301



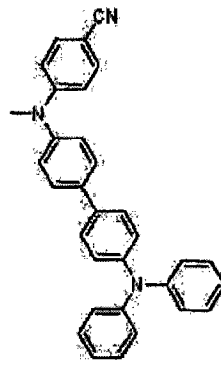




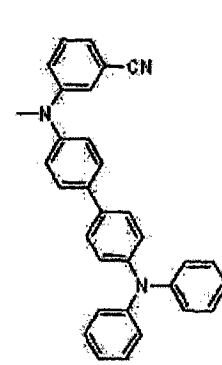
338



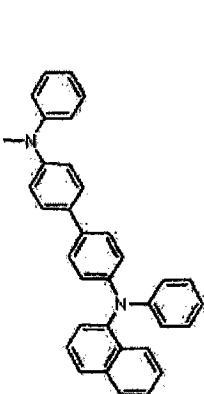
339



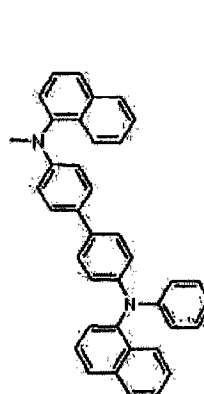
340



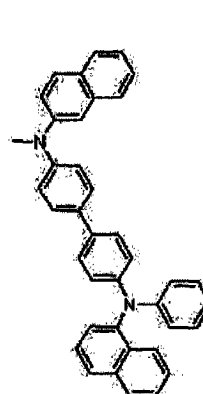
341



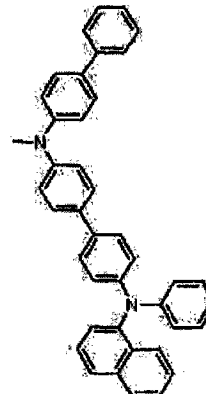
342



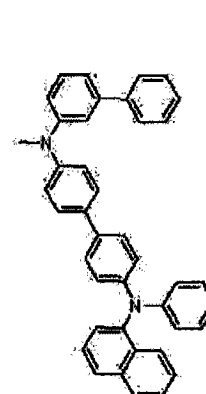
343



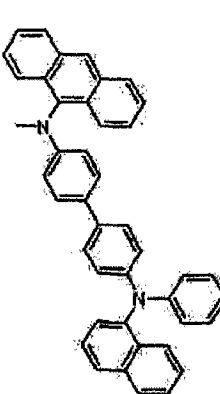
344



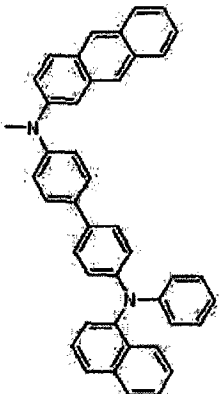
345



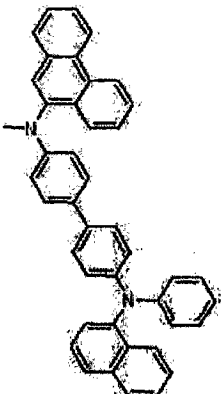
346



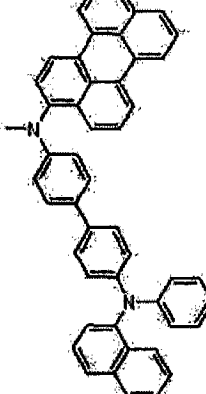
347



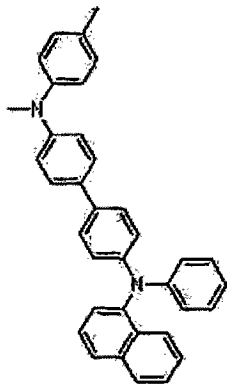
348



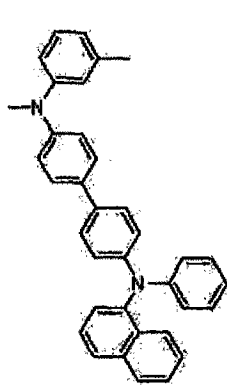
349



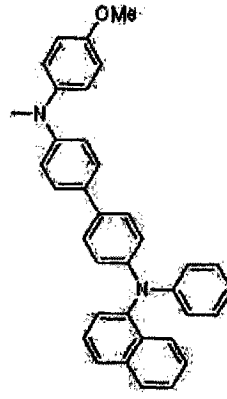
350



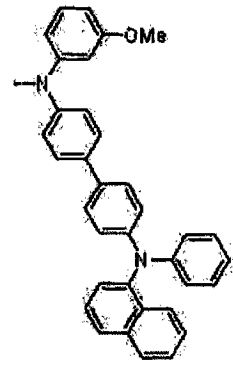
351



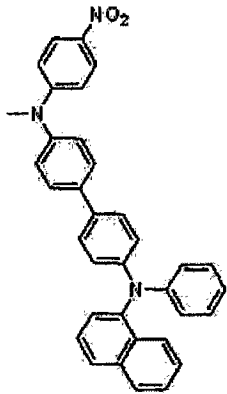
352



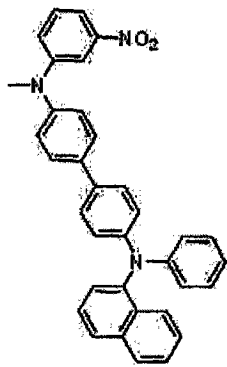
353



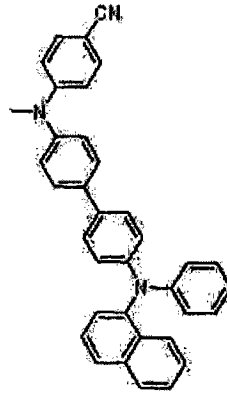
354



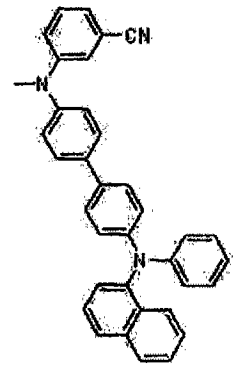
355



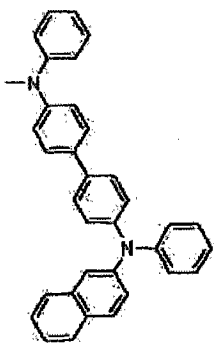
356



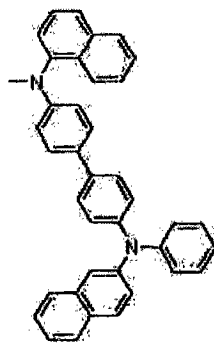
357



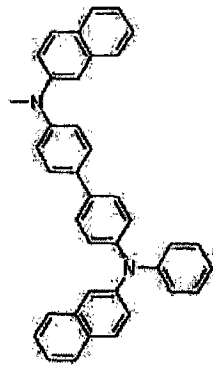
358



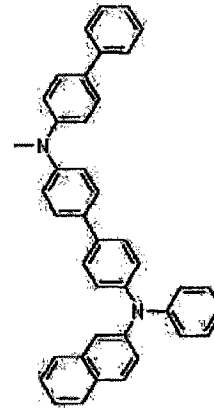
359



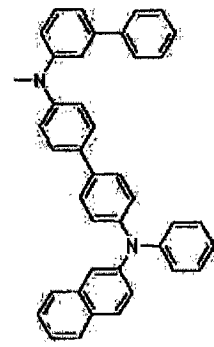
360



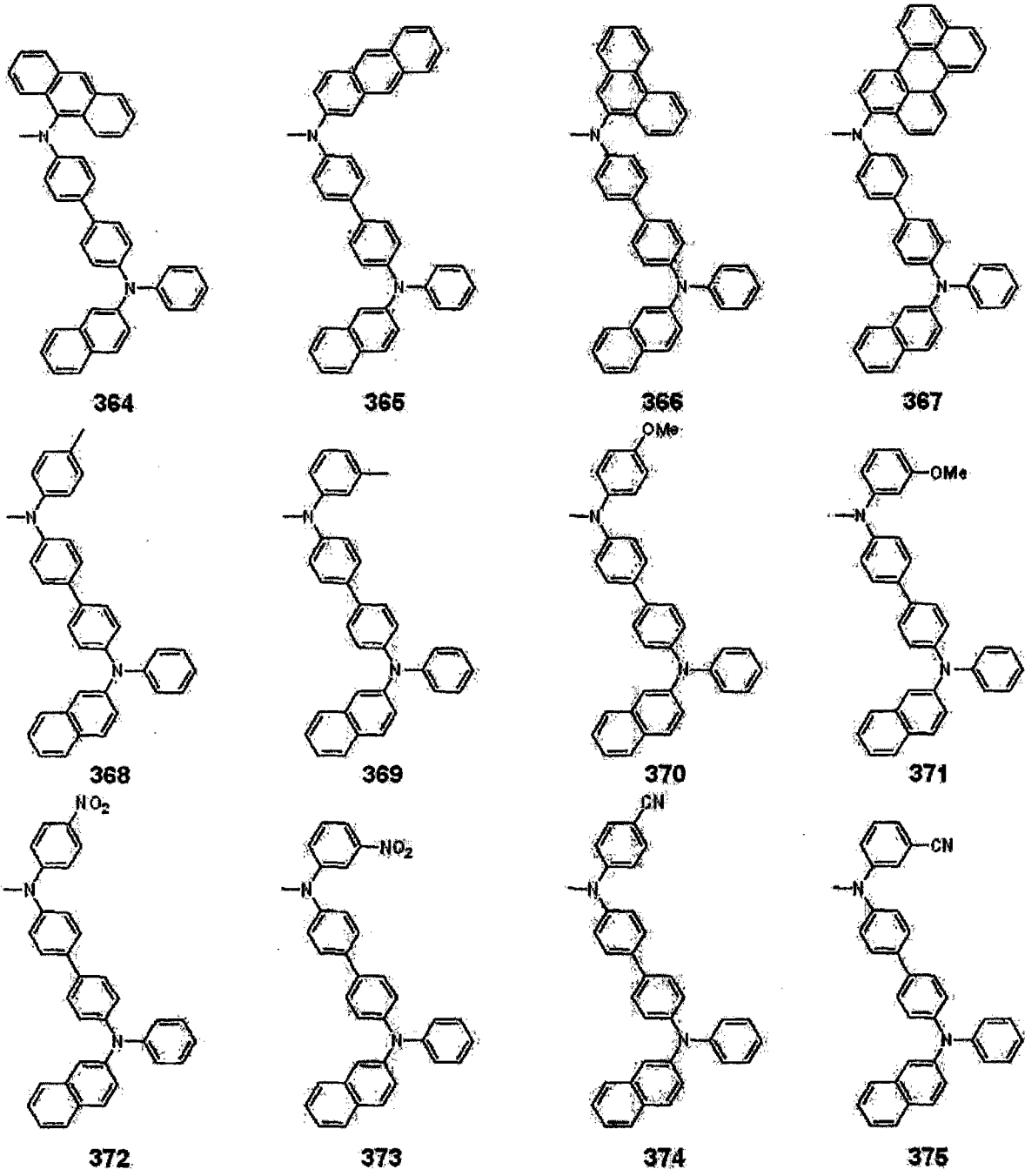
361

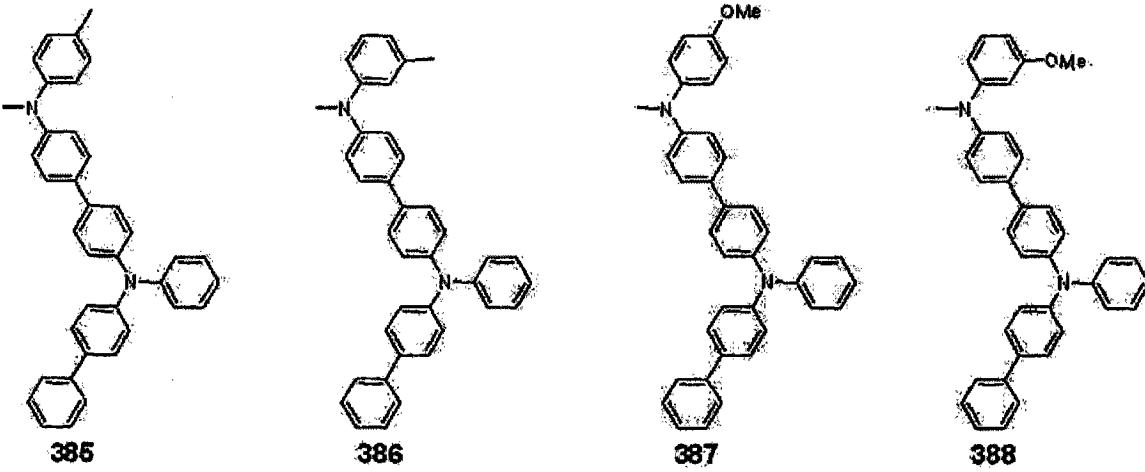
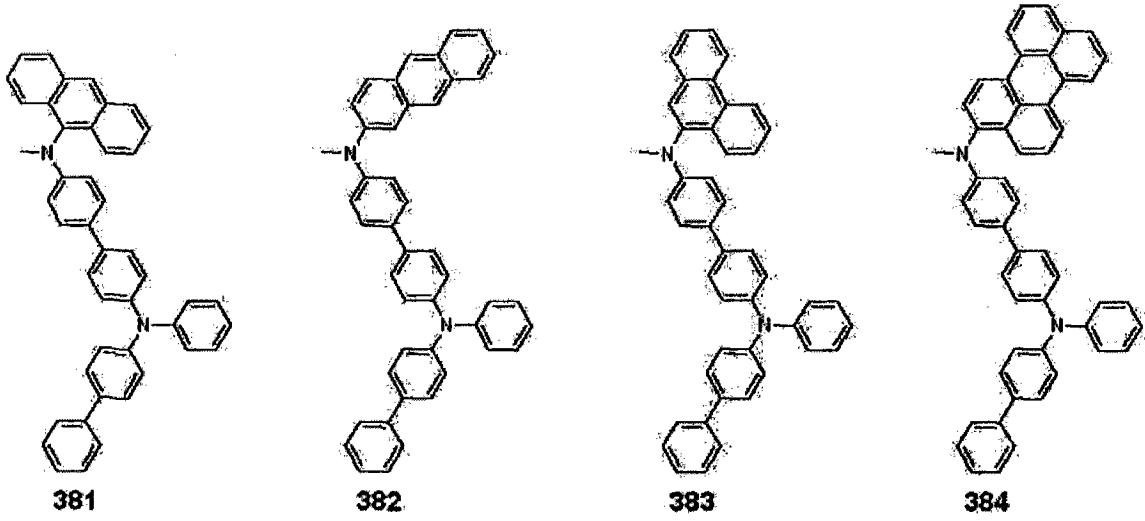
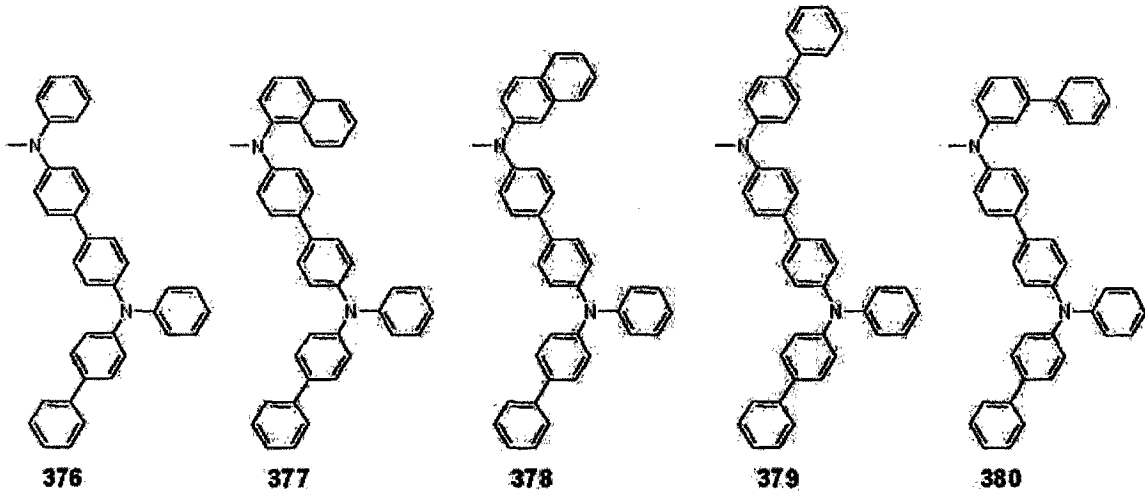


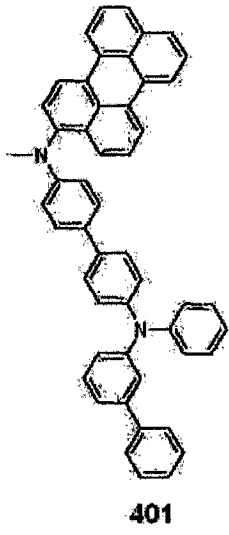
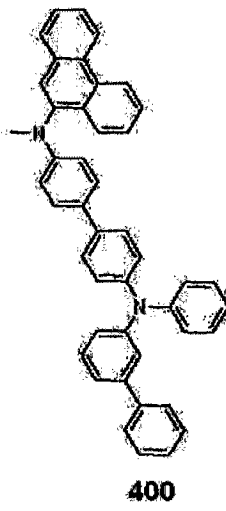
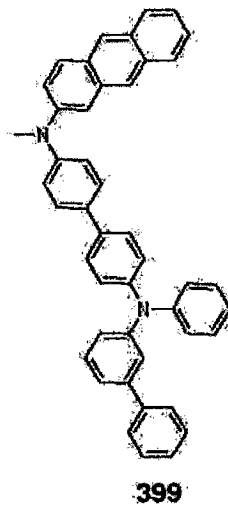
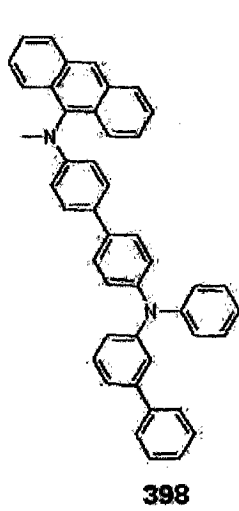
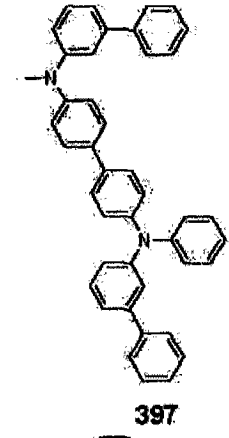
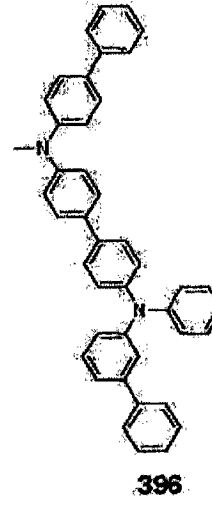
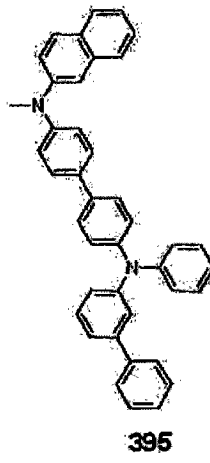
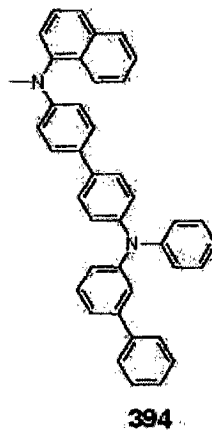
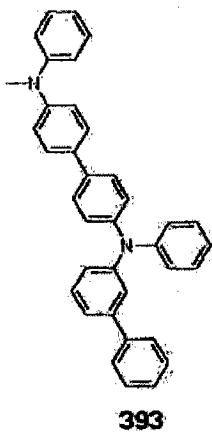
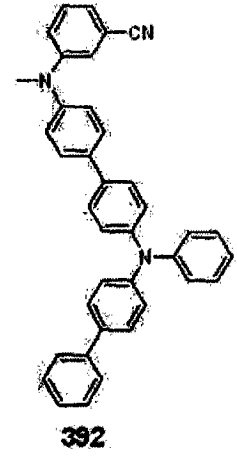
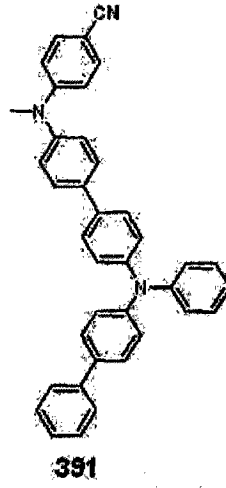
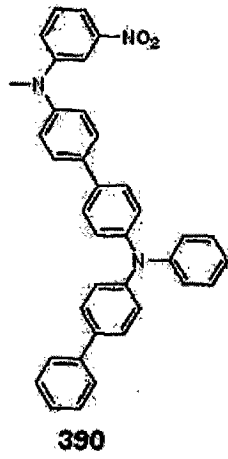
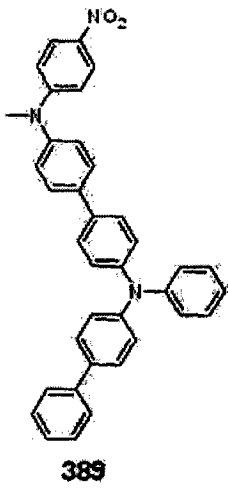
362

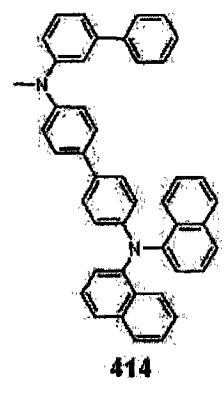
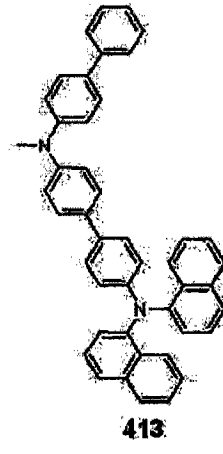
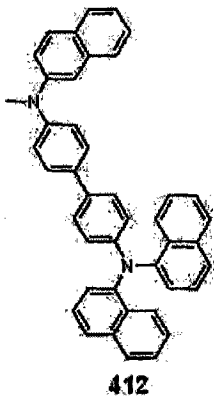
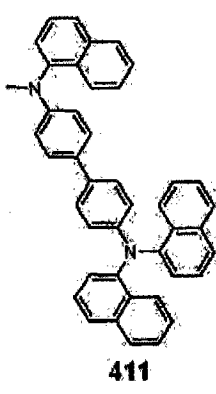
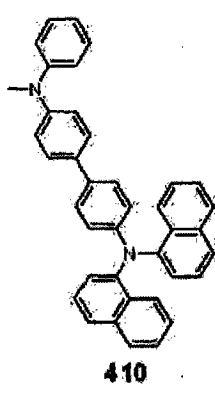
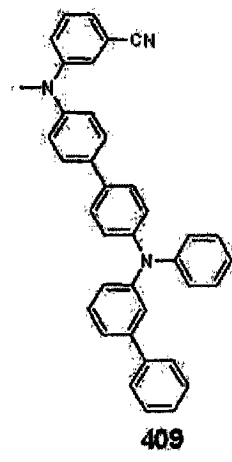
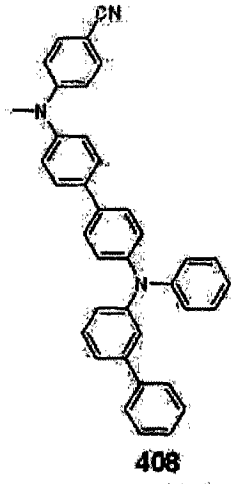
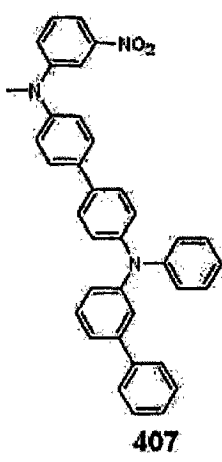
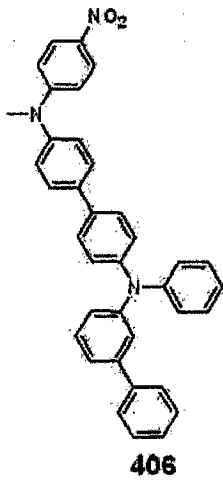
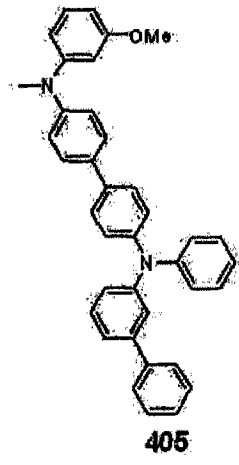
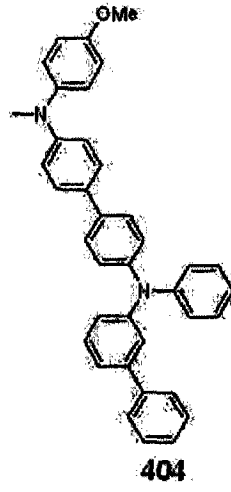
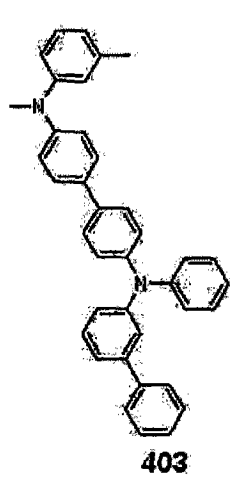
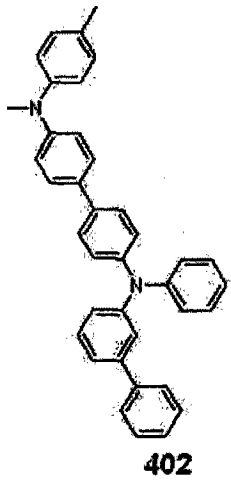


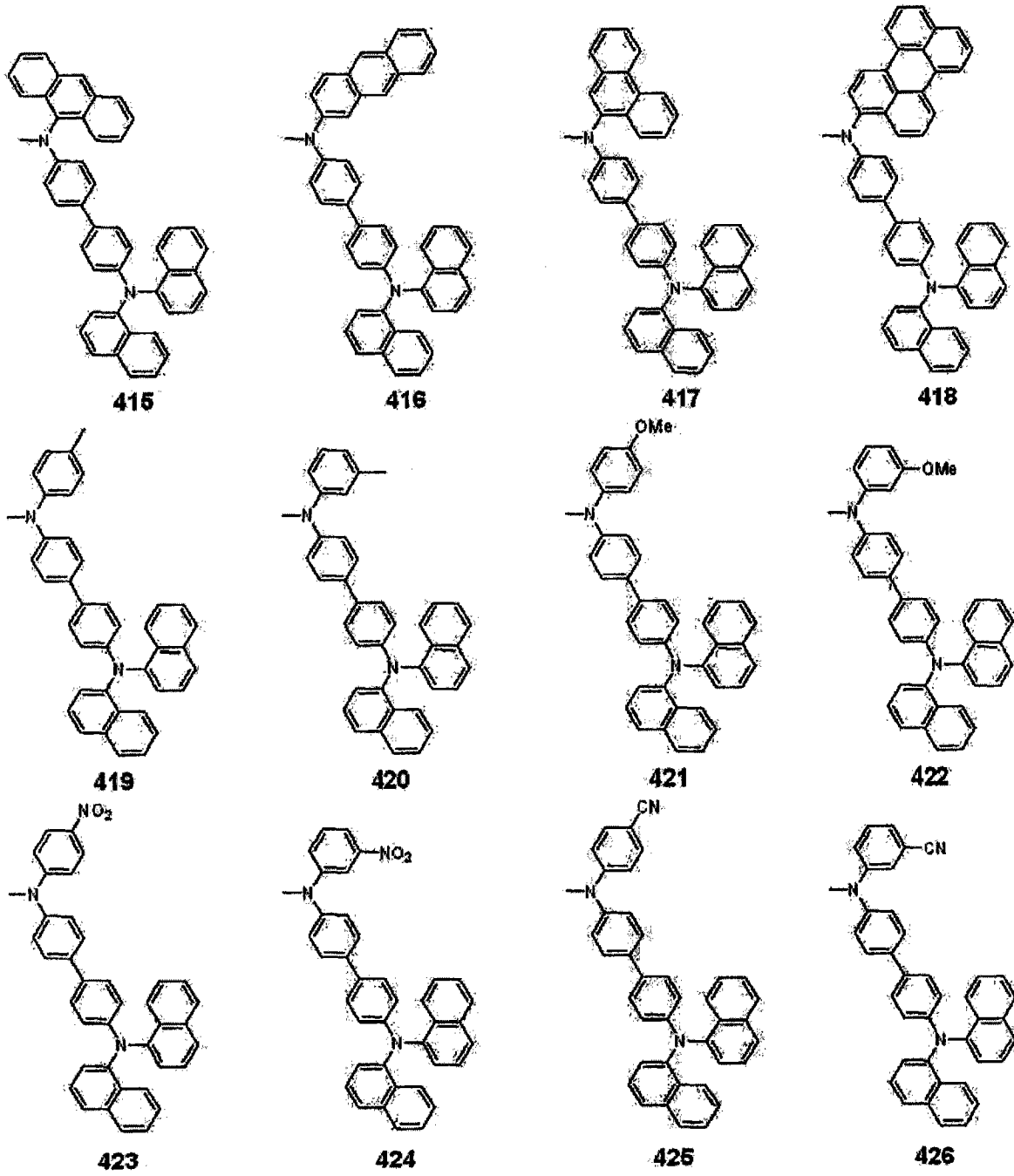
363



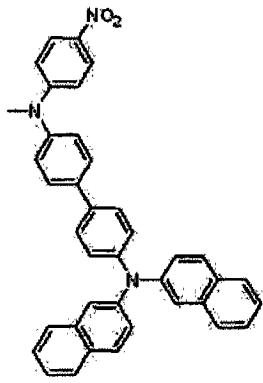




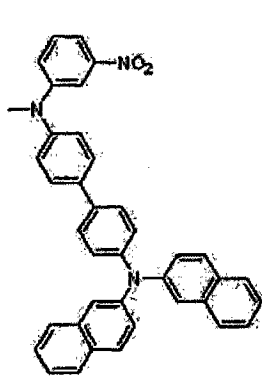




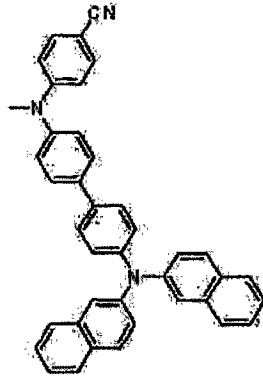




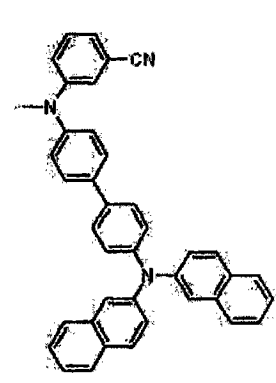
440



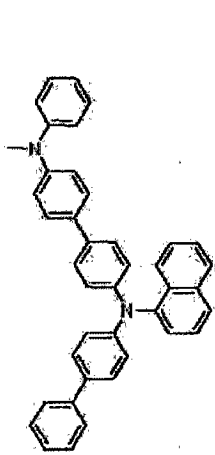
441



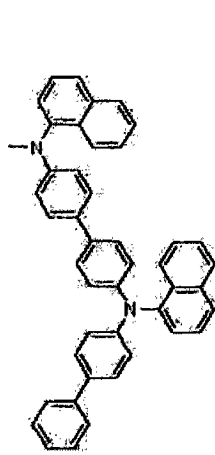
442



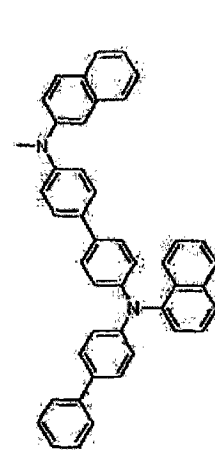
443



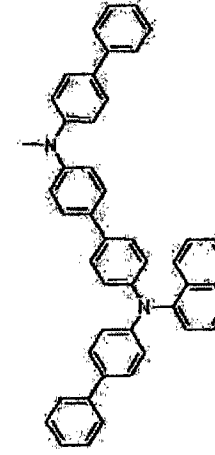
444



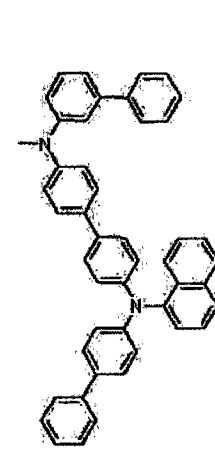
445



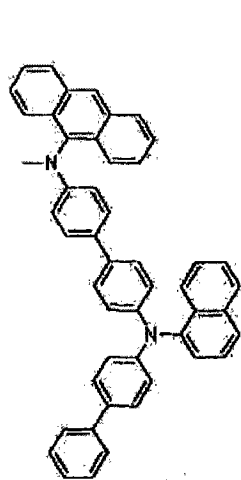
446



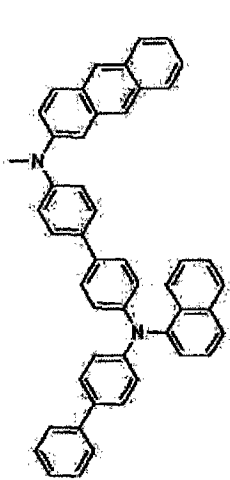
447



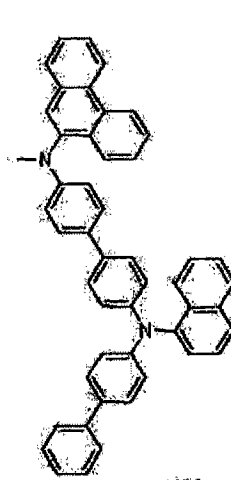
448



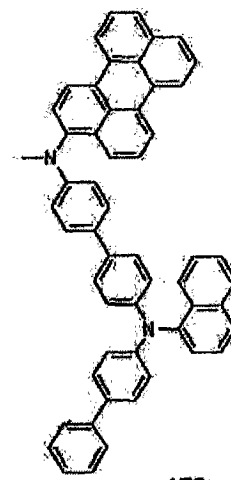
449



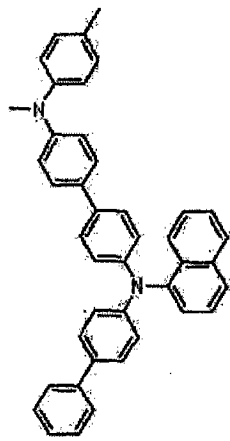
450



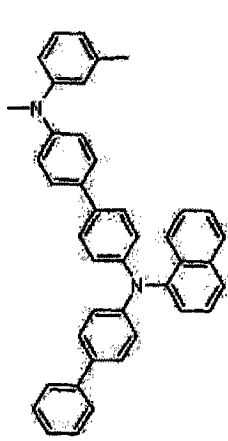
451



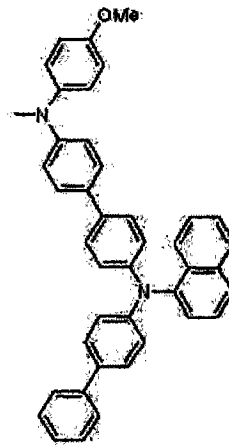
452



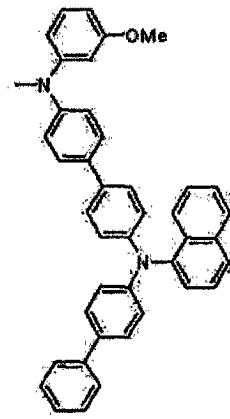
453



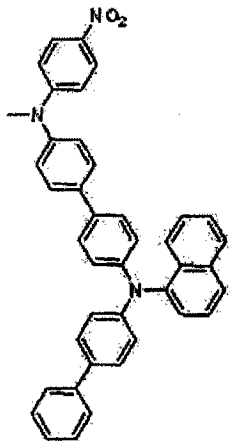
454



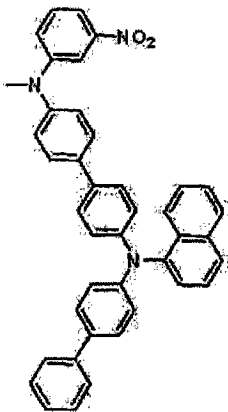
455



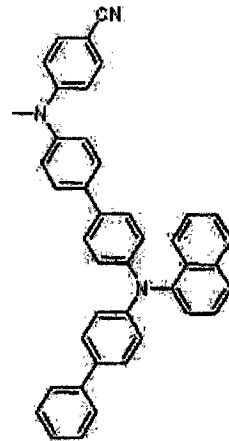
456



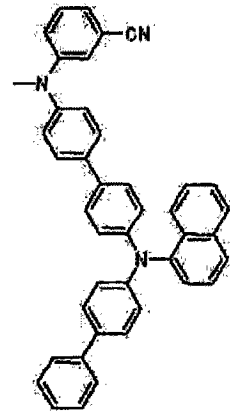
457



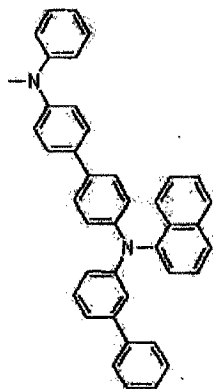
458



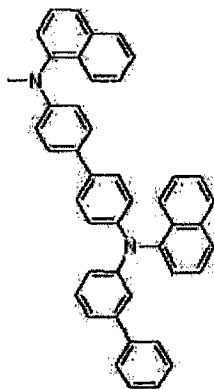
459



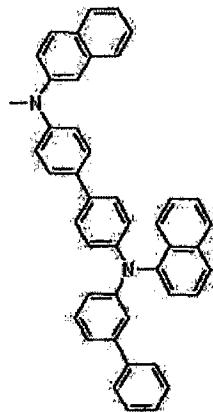
460



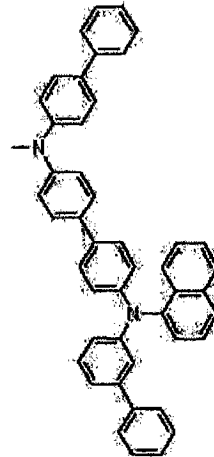
461



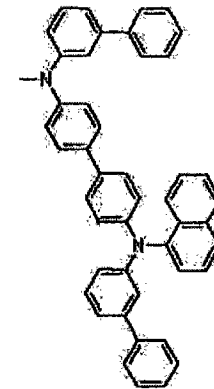
462



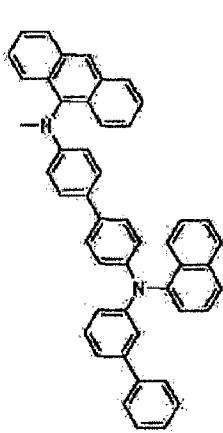
463



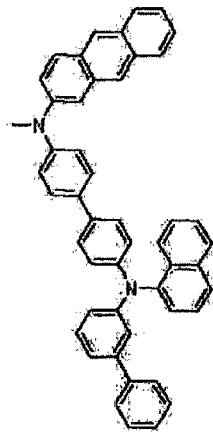
464



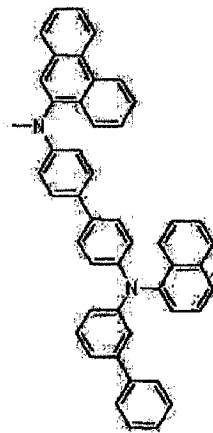
465



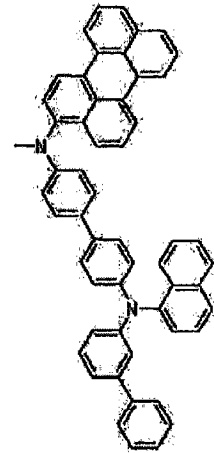
466



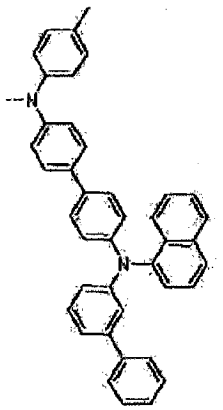
467



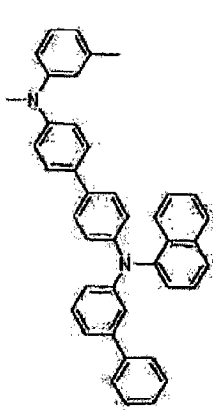
468



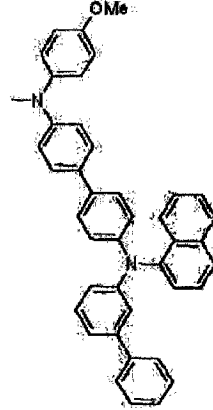
469



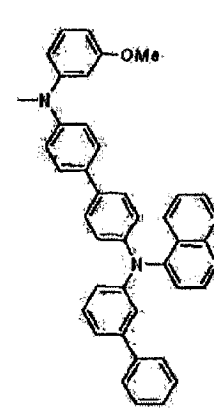
470



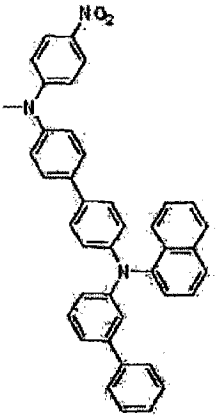
471



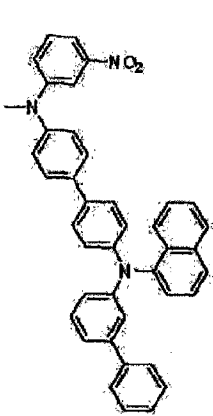
472



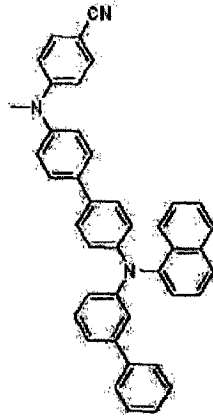
473



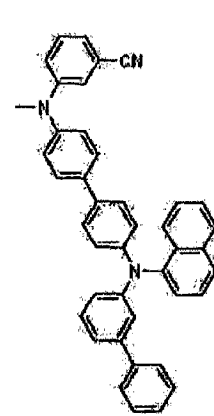
474



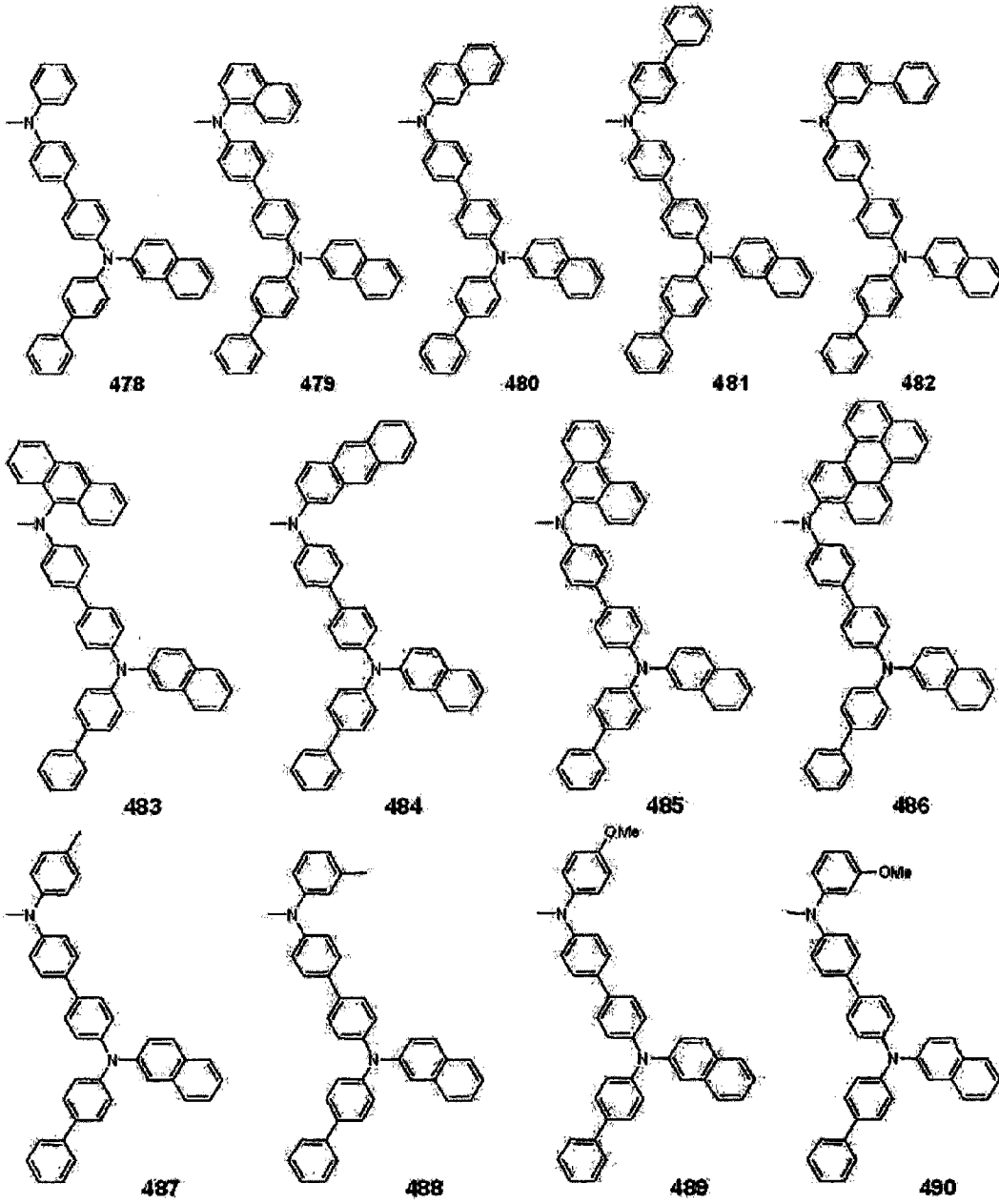
475

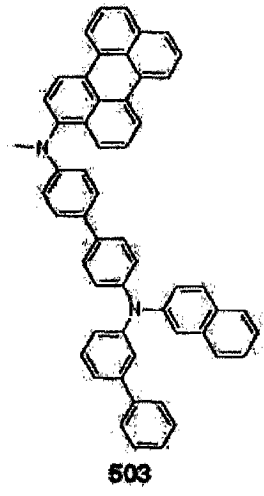
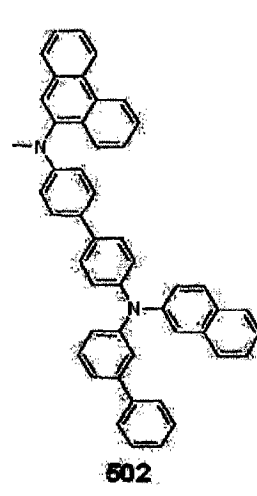
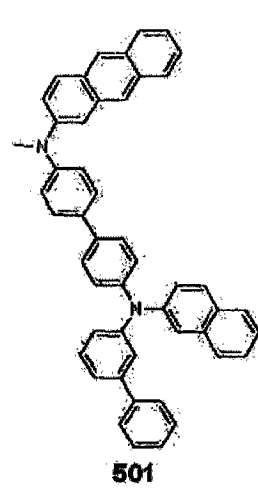
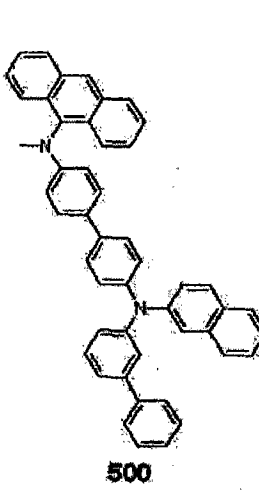
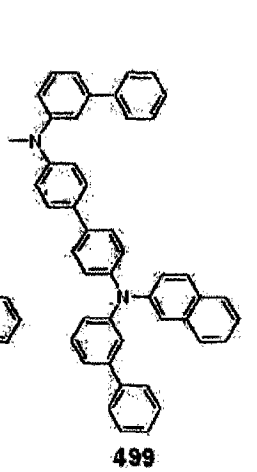
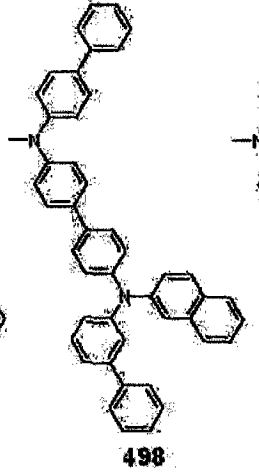
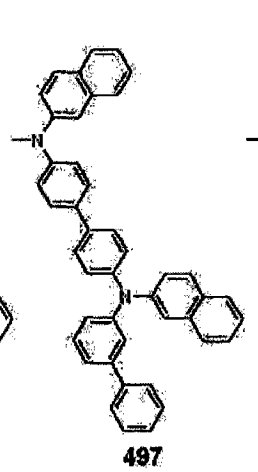
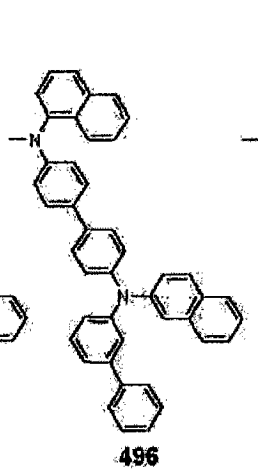
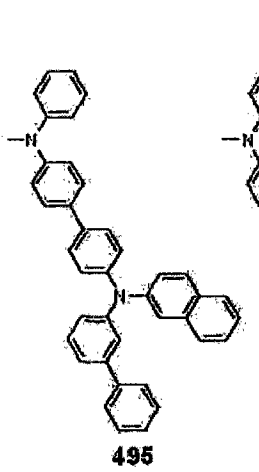
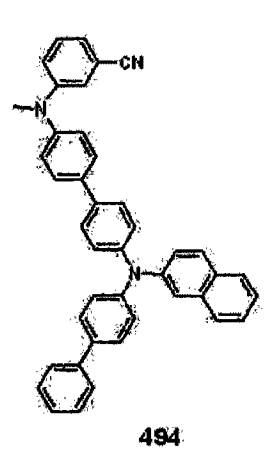
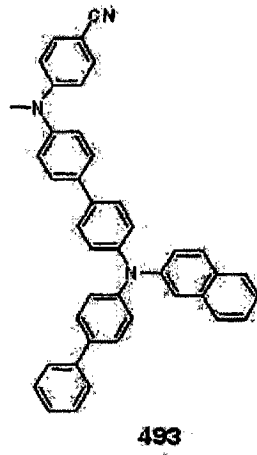
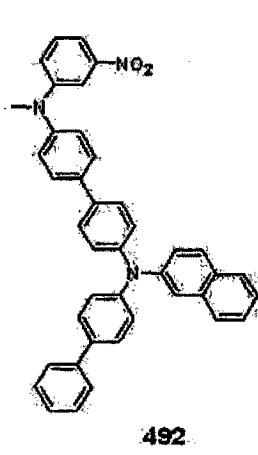
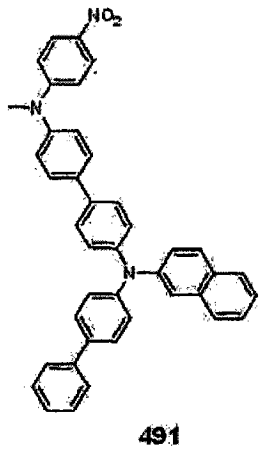


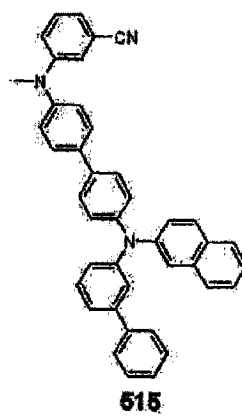
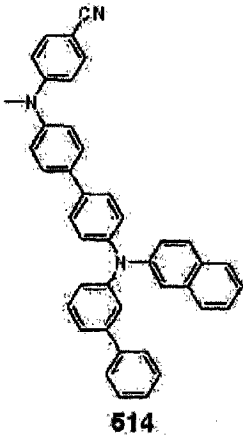
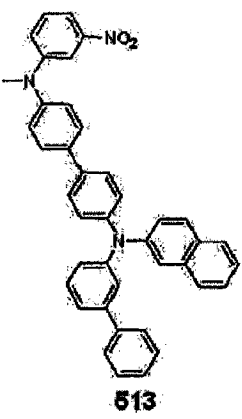
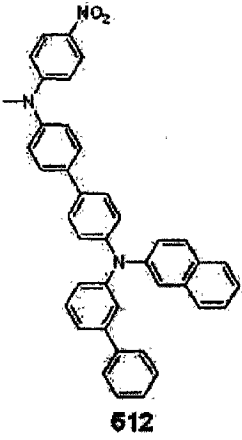
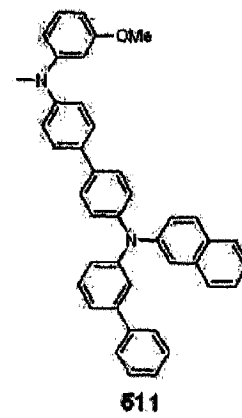
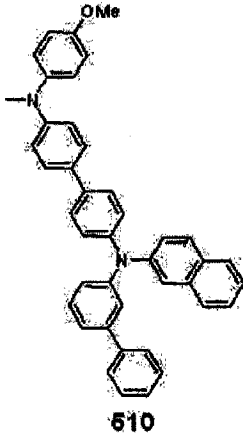
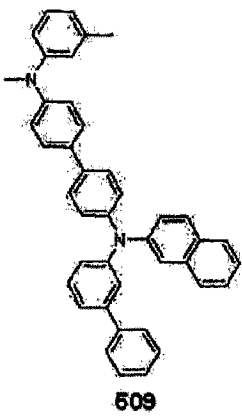
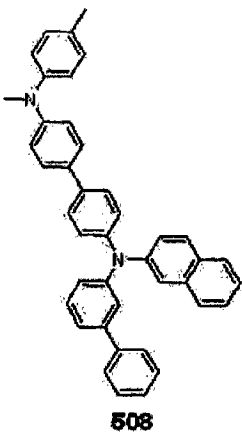
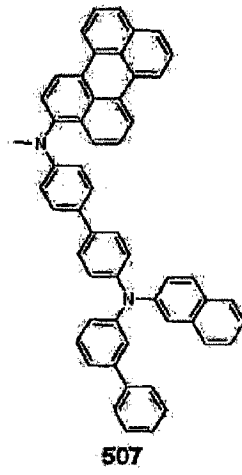
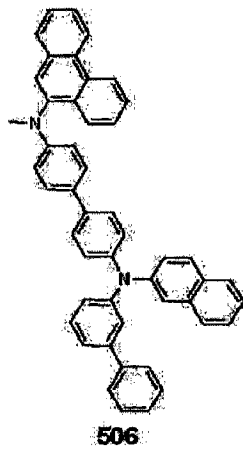
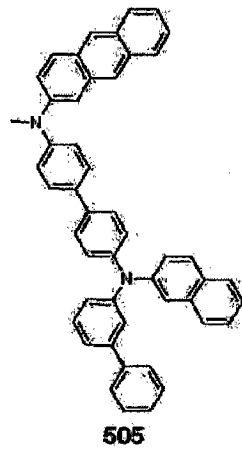
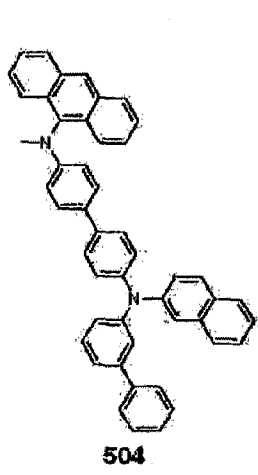
476

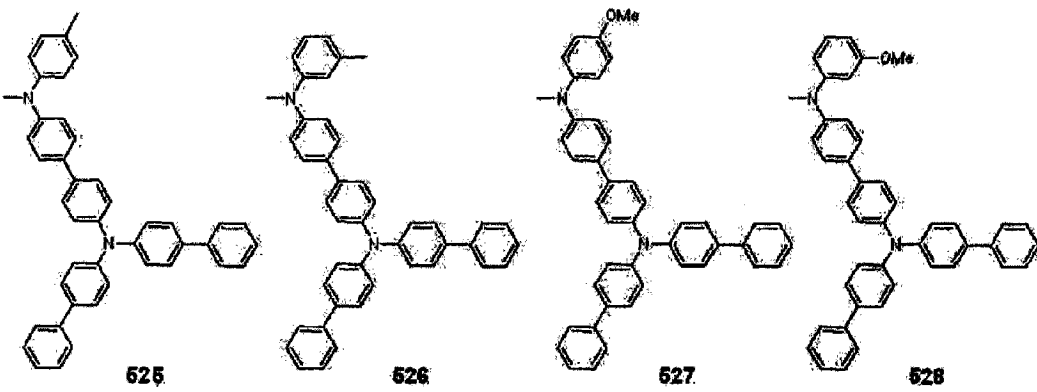
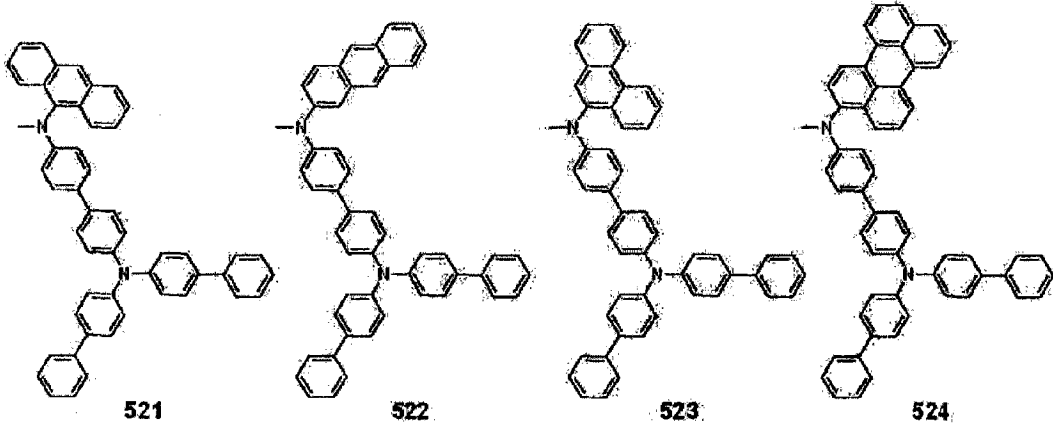
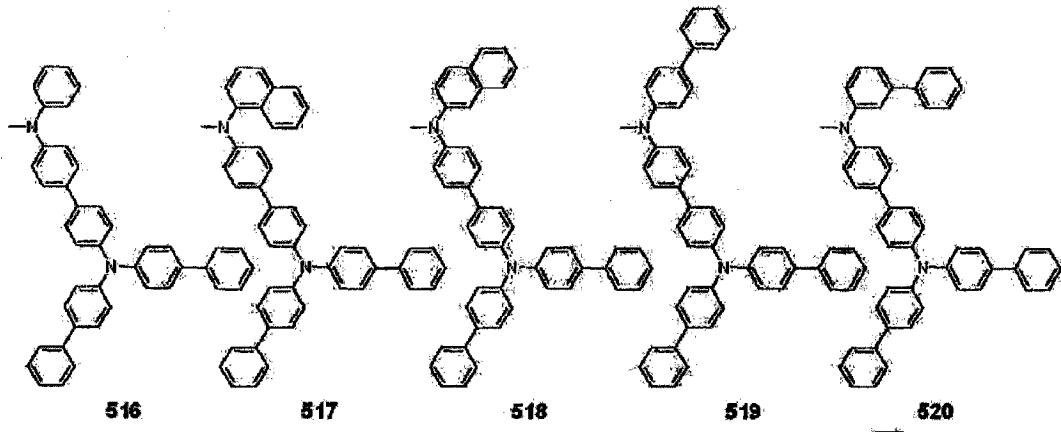


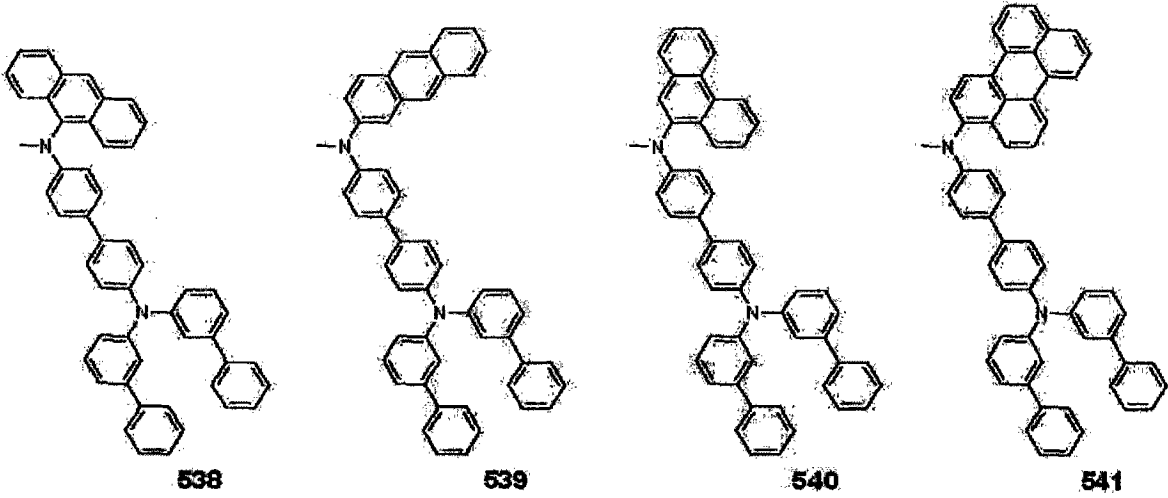
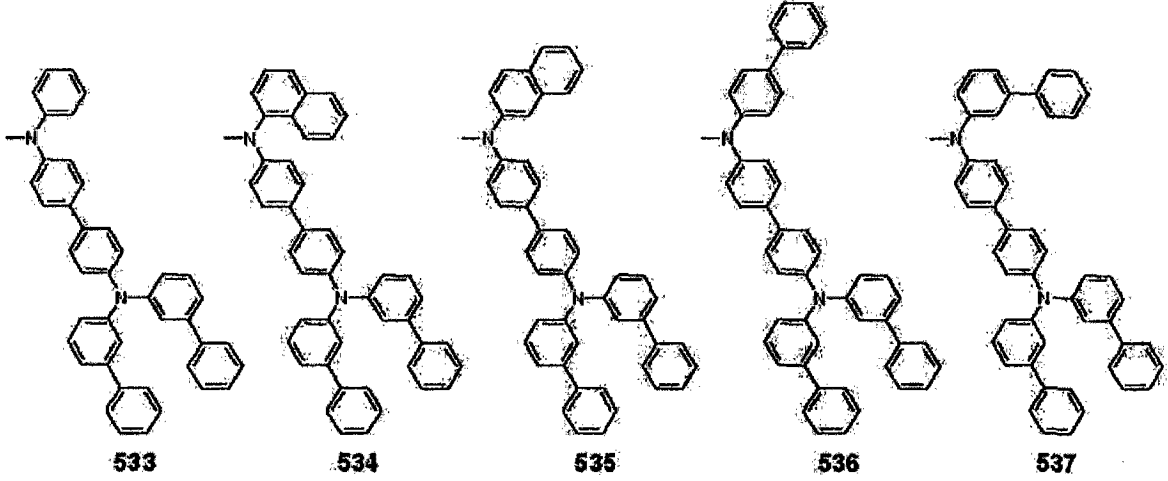
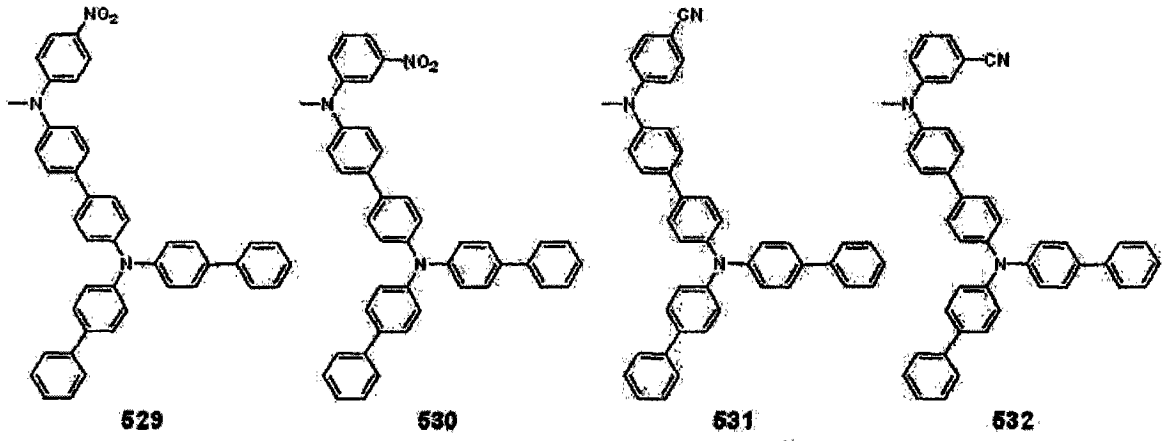
477

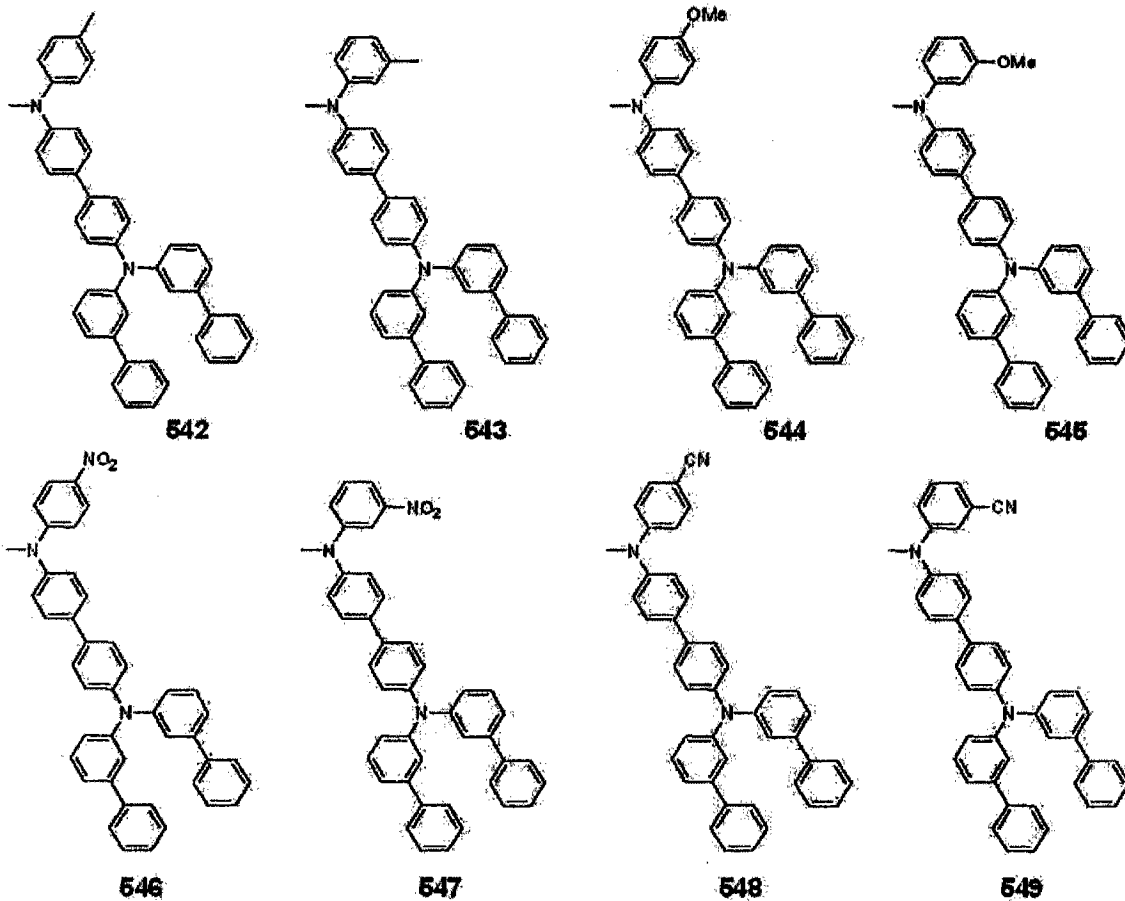








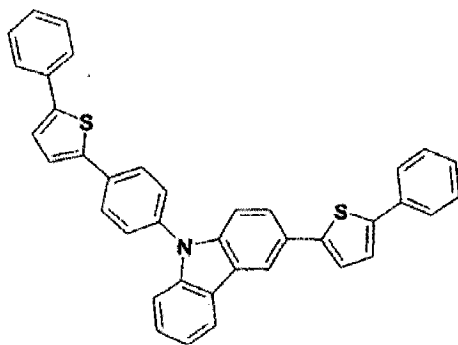




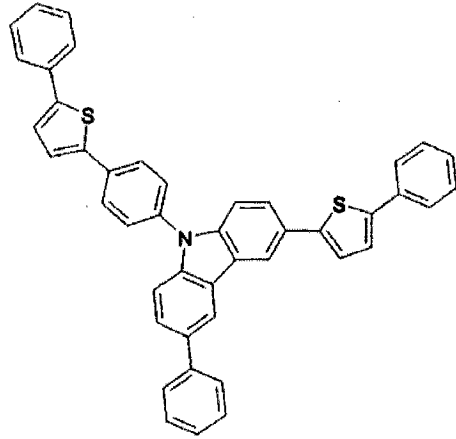
8. 如权利要求 1 所述的通式 1 的化合物,其中通式 1 的 Ar 为亚苯基。

9. 如权利要求 1 所述的通式 1 的化合物,其中所述通式 1 的化合物为以下式 4 ~ 式 15 中的任一化合物:

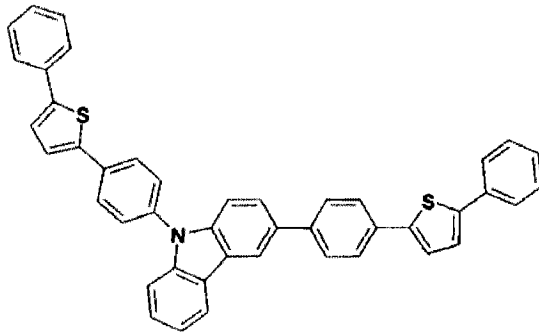
[式 4]



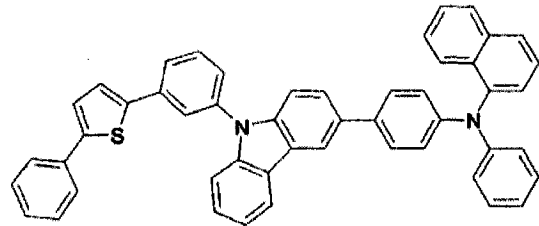
[式 5]



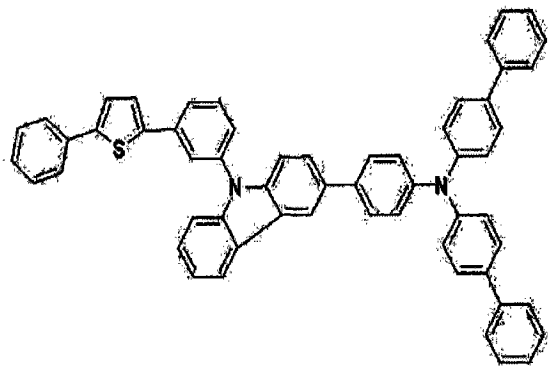
[式 6]



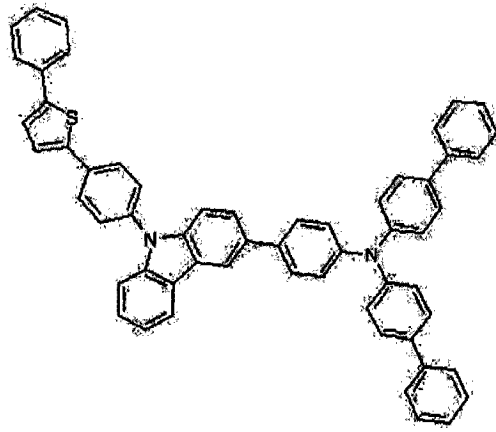
[式 7]



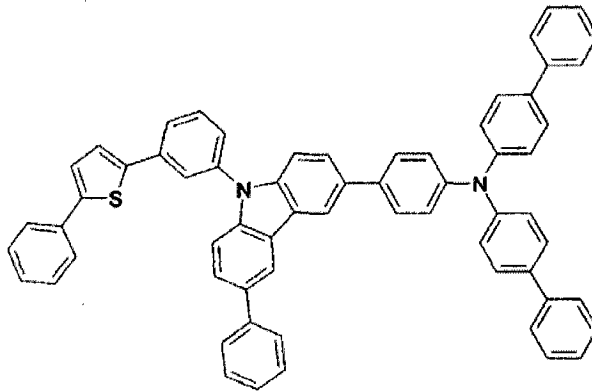
[式 8]



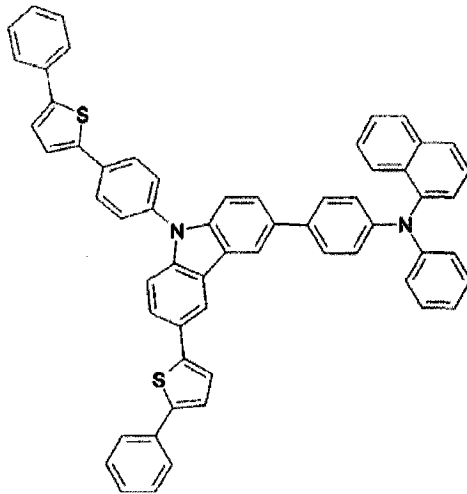
[式 9]



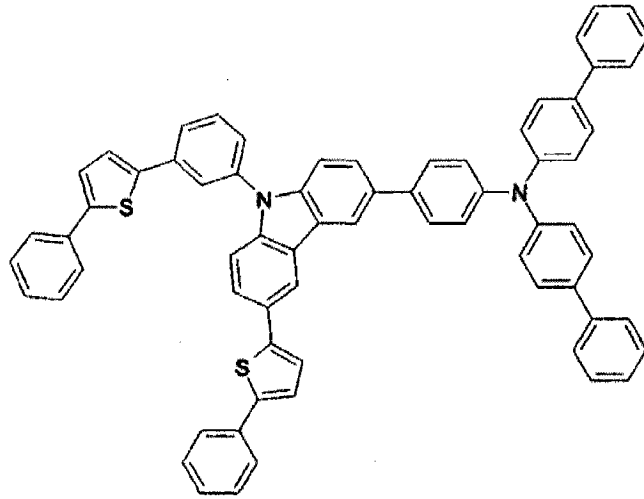
[ 式 10 ]



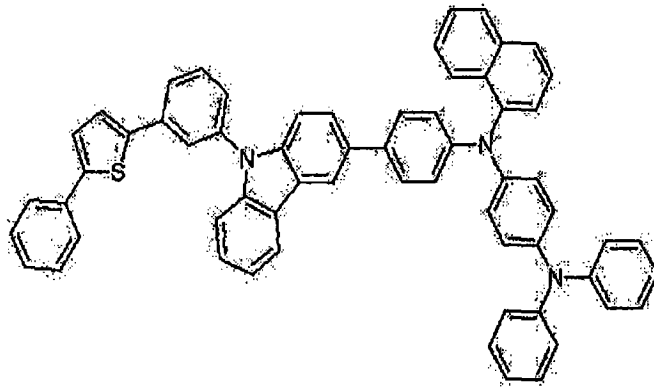
[ 式 11 ]



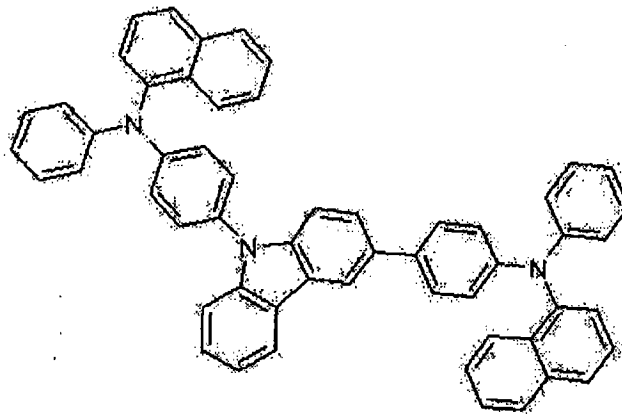
[ 式 12 ]



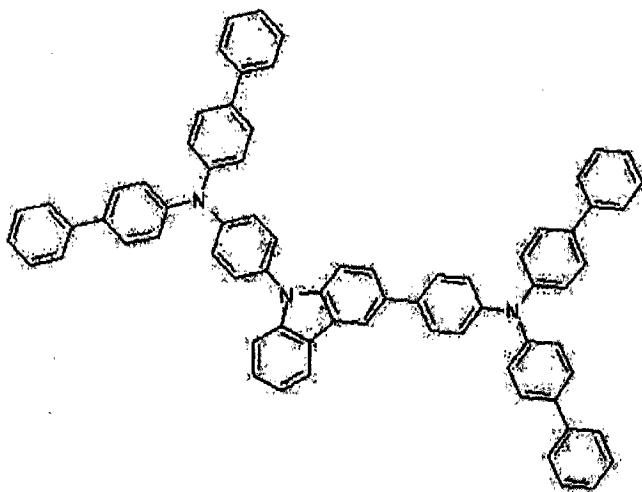
[式 13]



[式 14]



[式 15]



10. 一种有机发光器件,其包括依次层叠的下列各层:第一电极;有机材料层,其包含一层或多层且具有发光层;以及第二电极,其中,所述有机发光器件包含一层或多层的有机材料层,所述有机材料层包含如权利要求1所述的通式1的化合物、或包含向其中引入了热固性基团或光固化官能团的通式1的化合物。

11. 如权利要求10所述的有机发光器件,其中,所述有机材料层包含空穴传输层,且所述空穴传输层包含通式1的化合物、或包含向其中引入了热固性基团或光固化官能团的通式1的化合物。

12. 如权利要求10所述的有机发光器件,其中,所述有机材料层包含空穴注入层,且所述空穴注入层包含通式1的化合物、或包含向其中引入了热固性基团或光固化官能团的通式1的化合物。

13. 如权利要求10所述的有机发光器件,其中,所述有机材料层包含同时注入并传输空穴的层,且该层包含通式1的化合物、或包含向其中引入了热固性基团或光固化官能团的通式1的化合物。

14. 如权利要求10所述的有机发光器件,其中,所述有机材料层包含电子注入和传输层,且所述电子注入和传输层包含通式1的化合物、或包含向其中引入了热固性基团或光固化官能团的通式1的化合物。

15. 如权利要求10所述的有机发光器件,其中,所述发光层包含通式1的化合物、或包含向其中引入了热固性基团或光固化官能团的通式1的化合物。

## 新型化合物以及使用该新型化合物的有机发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光器件,其中,有机化合物层包括一种能大幅提升有机发光器件的寿命、效率、电化学稳定性、以及热稳定性的新型化合物。本发明要求于2007年11月18日向韩国知识产权局提交的序列号为10-2007-0113852的韩国专利申请的优先权,并在此将其公开的全部内容通过引用方式并入本申请。

### 背景技术

[0002] 有机发光现象是经由特定有机分子的内部过程,将电流转换成可见光的一个例子。这种有机发光现象基于以下机理。当有机材料层置于阳极与阴极之间时,如果在两电极间施加电压,电子与空穴会由阴极与阳极注入到该有机材料层中。而注入至有机材料层中的电子与空穴会复合形成激子(exciton),且当激子被还原到基态时发光。基于上述机理的有机发光器件通常包括阴极、阳极、和置于其间的有机材料层,例如,有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、和电子传输层。

[0003] 在有机发光器件中使用的材料大部分为纯有机材料或是有机材料与金属的复合物。在有机发光器件中使用的材料,可依照其功能分类为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、或电子注入材料。与此相关的是,容易被氧化、且当氧化时具有电化学稳定性的具有p型特性的有机材料大多数情况下被用作空穴注入材料或空穴传输材料。同时,容易被还原、且当还原时具有电化学稳定性的具有n型特性的有机材料大多数情况下被用作电子注入材料。作为发光层材料,优选的是同时具有p型以及n型特性的有机材料,这种材料在氧化以及还原时都稳定。同样优选的是,对于激子向光的转化,当激子形成时具有高发光效率的材料。

[0004] 此外,优选的是,用于有机发光器件的材料进一步具有以下特性。

[0005] 首先,用于有机发光器件的材料优选具有优异的热稳定性。其原因在于,当电荷在有机发光器件中移动时会产生焦耳热。近来用作空穴传输层材料的NPB,因其玻璃化转变温度为100℃以下,因此难以应用在需要高电流的有机发光器件中。

[0006] 其次,为了制备能在低电压下驱动且具有高效率的有机发光器件,注入到有机发光器件中的空穴及电子必须被顺利地传输至发光层,且必须不会被释放至发光层以外。为达此目的,用于有机发光器件的材料需具有适当的带隙和适当的HOMO或LUMO能级。目前用作以溶液涂布法制备的有机发光器件中的空穴传输材料的PEDOT:PSS的LUMO能级低于作为发光层材料的有机材料,因此难以制备高效率且长寿命的有机发光器件。

[0007] 此外,用于有机发光器件的材料需具有优异的化学稳定性、电荷迁移率(mobility)、以及与电极或相邻层间的界面特性。也就是说,用于有机发光器件的材料必须不会因湿气或氧气而明显变形。并且,需确保适当的空穴或电子迁移率,以在有机发光器件的发光层中的平衡空穴与电子的密度,从而生成尽可能多的激子。此外,其必须与包含金属或金属氧化物的电极具有良好的界面,以确保器件稳定性。

[0008] 因此,需要开发满足上述现有技术中的需求的发光材料。

## 发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 因此,本发明的目的是提供一种有机发光器件,其包含杂环化合物(heterocompound)衍生物,该杂环化合物衍生物可以满足可用于有机发光器件的材料所需的条件,例如,适当的能级、电化学稳定性和热稳定性,且该杂环化合物衍生物具有这样的化学结构,依其取代基,能够起到有机发光器件所需的多种作用。

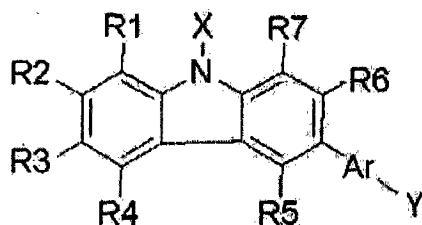
[0011] 解决方案

[0012] 本发明提供具有如下述通式 1 的化合物。

[0013] 此外,本发明提供一种有机发光器件,其包含:第一电极;有机材料层,其具有一层或多层且包含发光层;以及第二电极,其中所述第一电极、有机材料层、和第二电极形成层状结构,且该有机材料层的至少一层包括下列通式 1 的化合物或其中引入了热固性或光可交联性官能团的通式 1 的化合物。

[0014] [通式 1]

[0015]



[0016] 其中, X 为  $-(A)_m-(B)_n$ ,

[0017] Y 为  $-(B)_p$ ,

[0018] Ar 是具有 6~40 个碳原子的亚芳基,其由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代;或者是二价杂环基,其由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的一个或多个取代基取代或未取代;

[0019] A 为芳基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代;

[0020] B 为芳胺基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代;或为包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基所取代或未取代;

[0021] m 和 n 分别为 1~10 之间的整数和 0~10 之间的整数, p 为 1~10 之间的整数,以及

[0022] R1~R7 各自独立地选自:氢;烷基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代;烷氧基,其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧

基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代；芳基，其由选自卤素、烷基、烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基中的一个或多个取代基取代或未取代；氨基，其由选自烷基、烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳烯基中的一个或多个取代基取代；硝基；和卤素，且所述 R1 至 R7 可与其邻近的基团形成脂肪族缩合环或杂环缩合环。

[0023] 有益效果

[0024] 本发明的化合物可用作有机发光器件中的有机材料层材料，尤其是空穴注入材料和 / 或空穴传输材料，且当该化合物用在有机发光器件中时，由于该化合物的热稳定性，可降低器件的驱动电压、提高发光效率并改善器件的寿命特性。

### 附图说明

[0025] 图 1 图示了一种有机发光器件，其包括基板 1、阳极 2、发光层 3 和阴极 4；以及

[0026] 图 2 图示了一种有机发光器件，其包括基板 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4。

### 具体实施方式

[0027] 以下将详述通式 1 中的取代基。

[0028] 通式 1 的 R1 ~ R7 中，对烷基、烷氧基、以及烯基中的碳原子的数量没有特别限制，但其优选为 1 ~ 20 之间。

[0029] 包含在所述化合物中的烷基的长度并不会影响该化合物的共轭链长 (conjugation length)，但可能会辅助性地影响将该化合物应用至有机发光器件的方法，例如，应用真空沉淀法或溶液涂布法。

[0030] 通式 1 中的 R1 至 R7 的芳基的示例性例子包括，但不限于：单环芳香环，如苯基、联苯基、三联苯基、以及茈基；以及多环芳香环，如萘基、蒽基、菲基、芘基、以及茈基。

[0031] 通式 1 中的 R1 至 R7 的杂环基的示例性例子包括，但不限于：噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基、以及吲哚基。

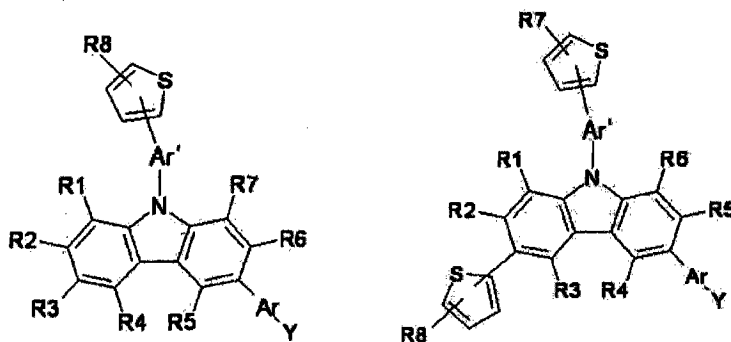
[0032] 通式 1 中的 A 为芳基，示例性例子优选包括，但不限于：单环芳香环，如苯基、联苯基、三联苯基、以及茈基；以及多环芳香环，如萘基、蒽基、菲基、芘基、以及茈基。

[0033] 当通式 1 中的 B 为杂环时，其示例性例子优选包括，但不限于：噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基、以及吲哚基。

[0034] 通式 1 所示化合物优选为由下列通式 2 和通式 3 之一所表示的化合物。

[0035] [通式 2] [通式 3]

[0036]



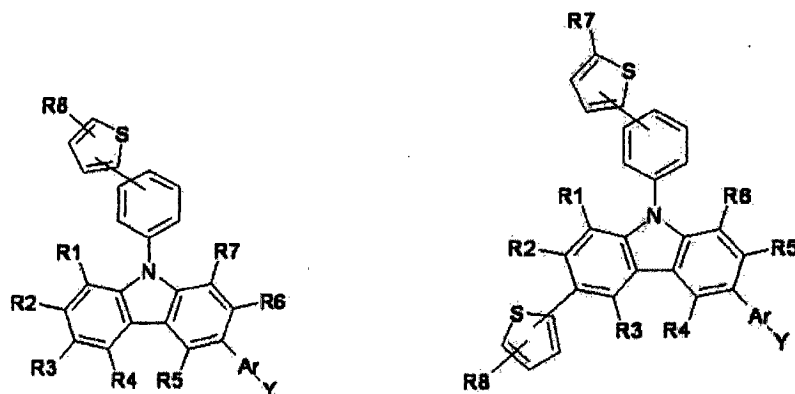
[0037] 通式 2 和通式 3 中, Ar' 各自独立地选自: 苯基、联苯基、三联苯基、苊基、萘基、蒽基、菲基、芘基、以及茚基, 且 Ar、Y、以及 R1 ~ R8 与通式 1 中的 Ar、Y、以及 R1 ~ R7 的限定相同。

[0038] 此外, 通式 1 所示化合物可优选为由下列通式 2-1 和通式 3-1 之一所表示的化合物。

[0039] [通式 2-1]

[通式 3-1]

[0040]



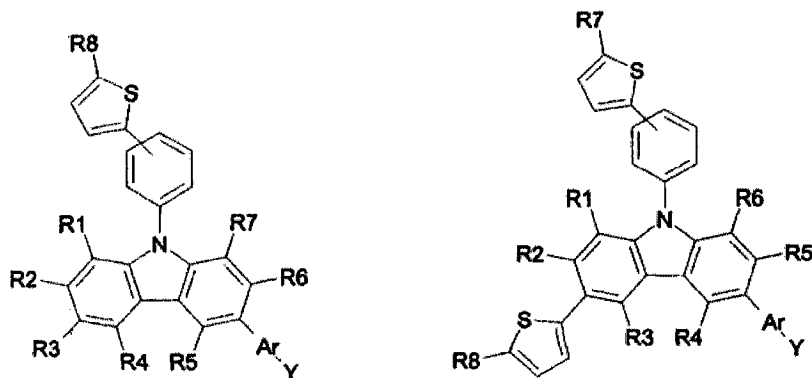
[0041] 通式 2-1 和通式 3-1 中, Ar、Y、和 R1 ~ R8 与通式 1 中的 Ar、Y、以及 R1 ~ R7 的限定相同。

[0042] 此外, 通式 1 所示化合物可优选为由下列通式 2-2 和通式 3-2 之一所表示的化合物。

[0043] [通式 2-2]

[通式 3-2]

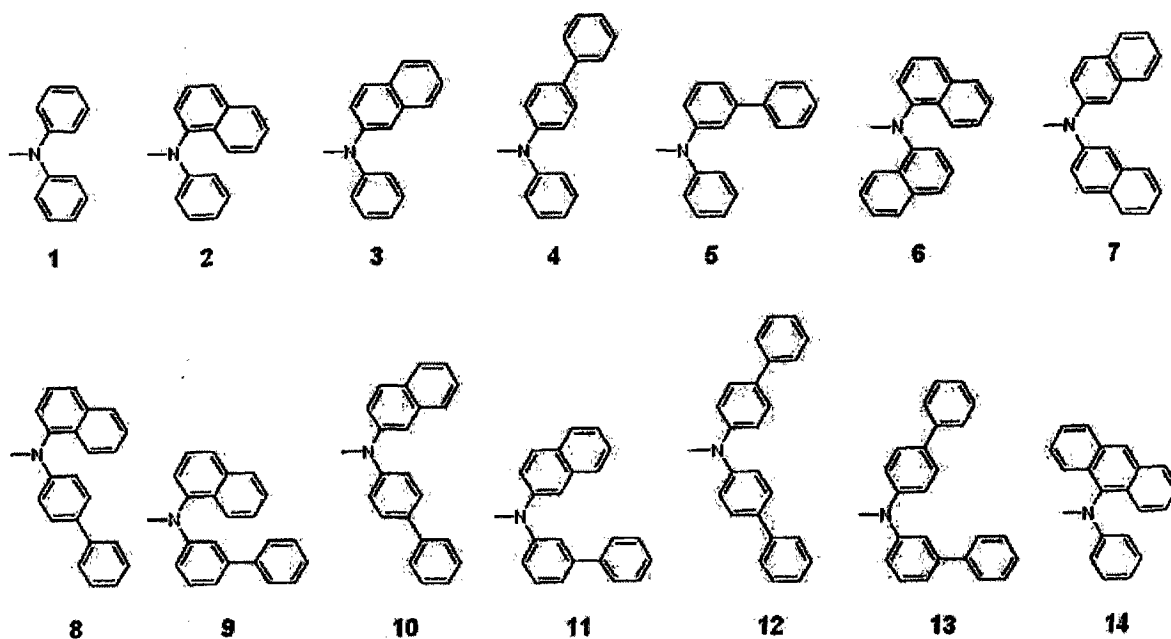
[0044]



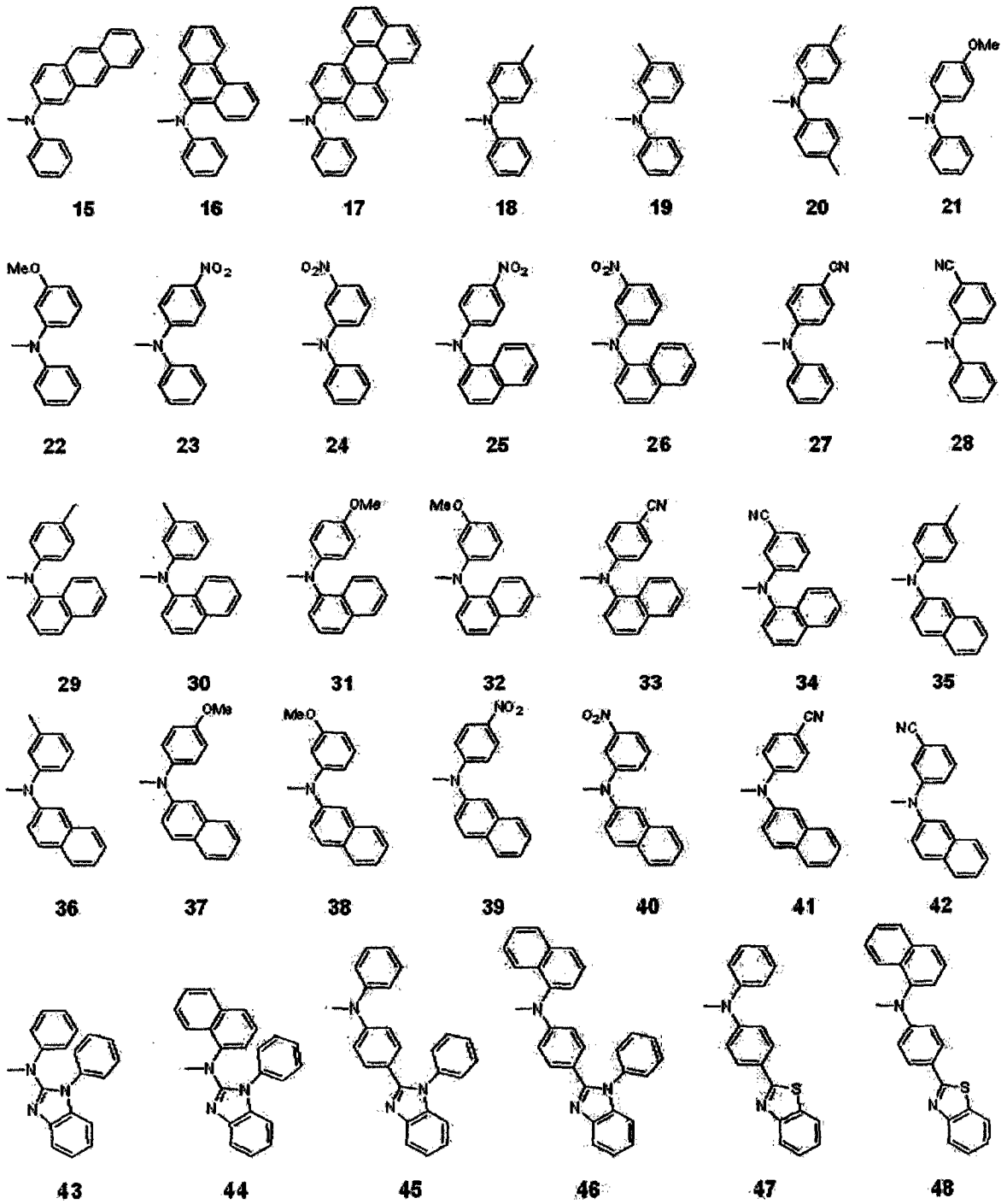
[0045] 通式 2-2 和通式 3-2 中, Ar、Y、和 R1 ~ R8 与通式 1 中的 Ar、Y、以及 R1 ~ R7 的限定相同。

[0046] 此外,对芳胺基,其示例性例子优选包括以下基团,但不限于此。

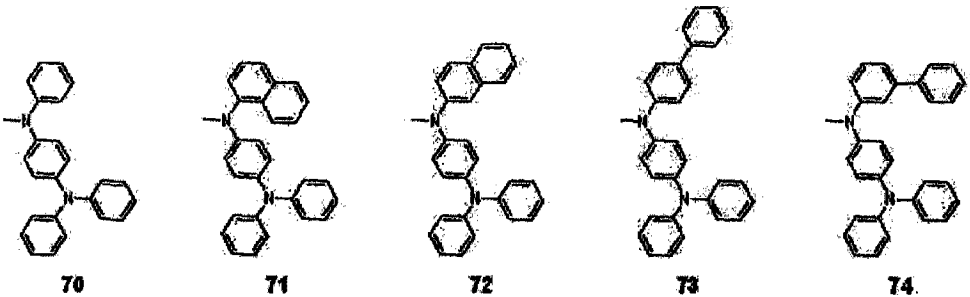
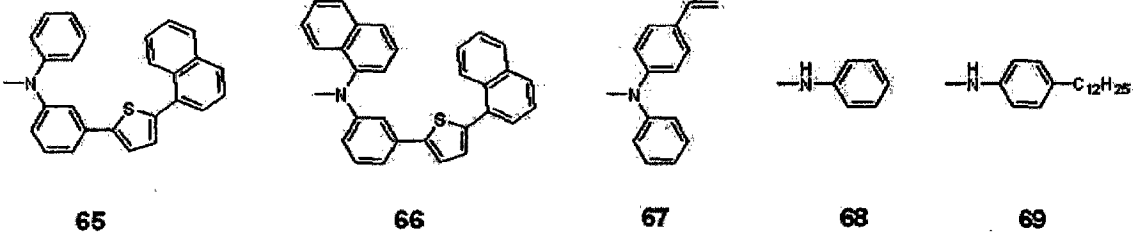
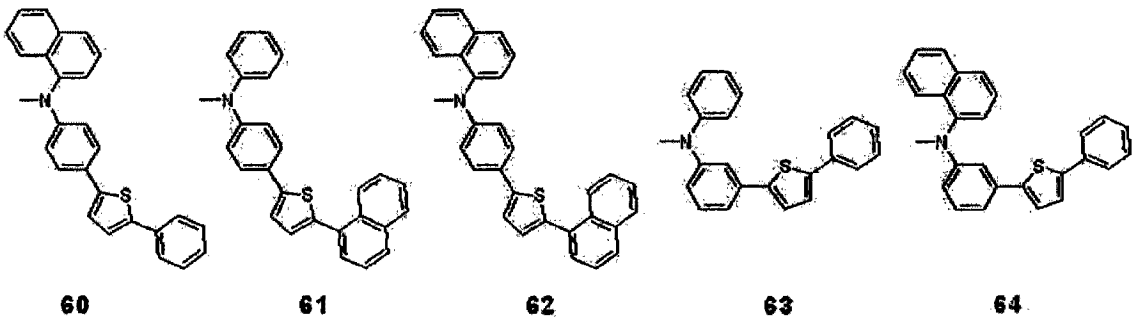
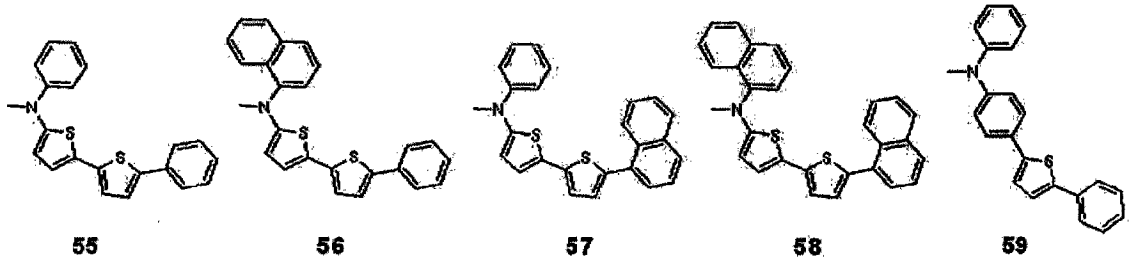
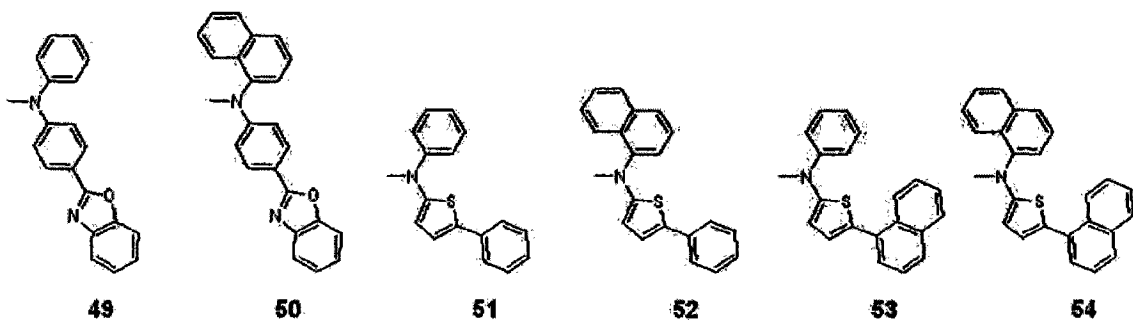
[0047]



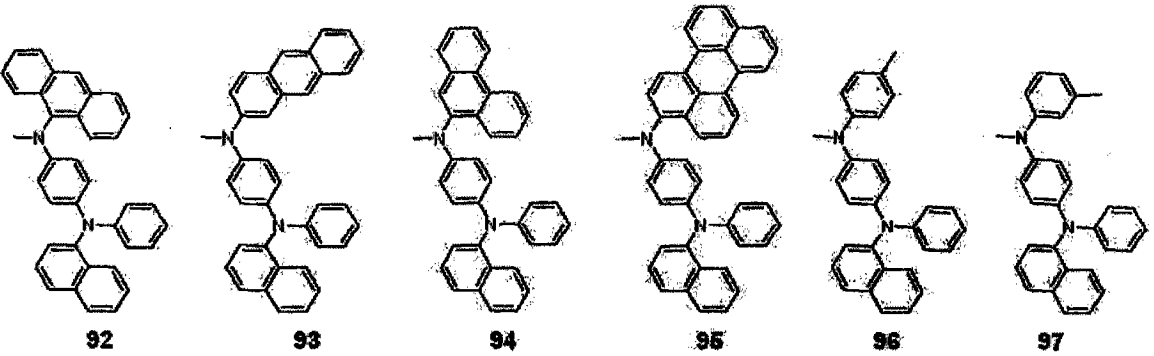
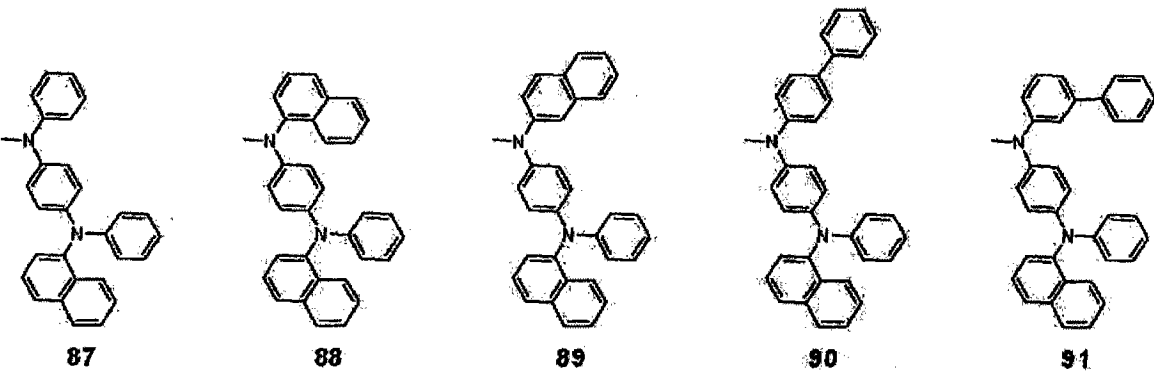
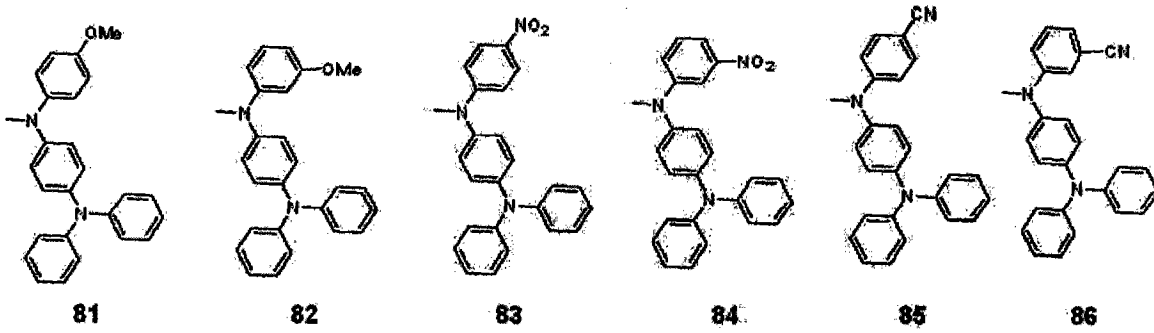
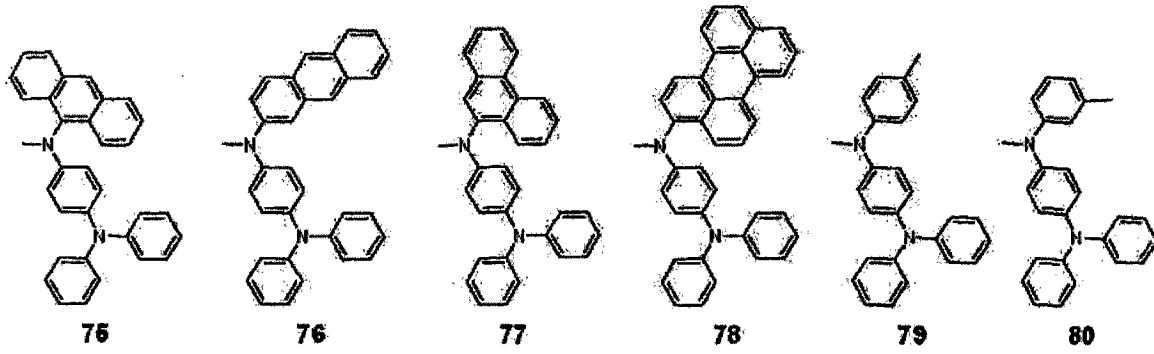
[0048]



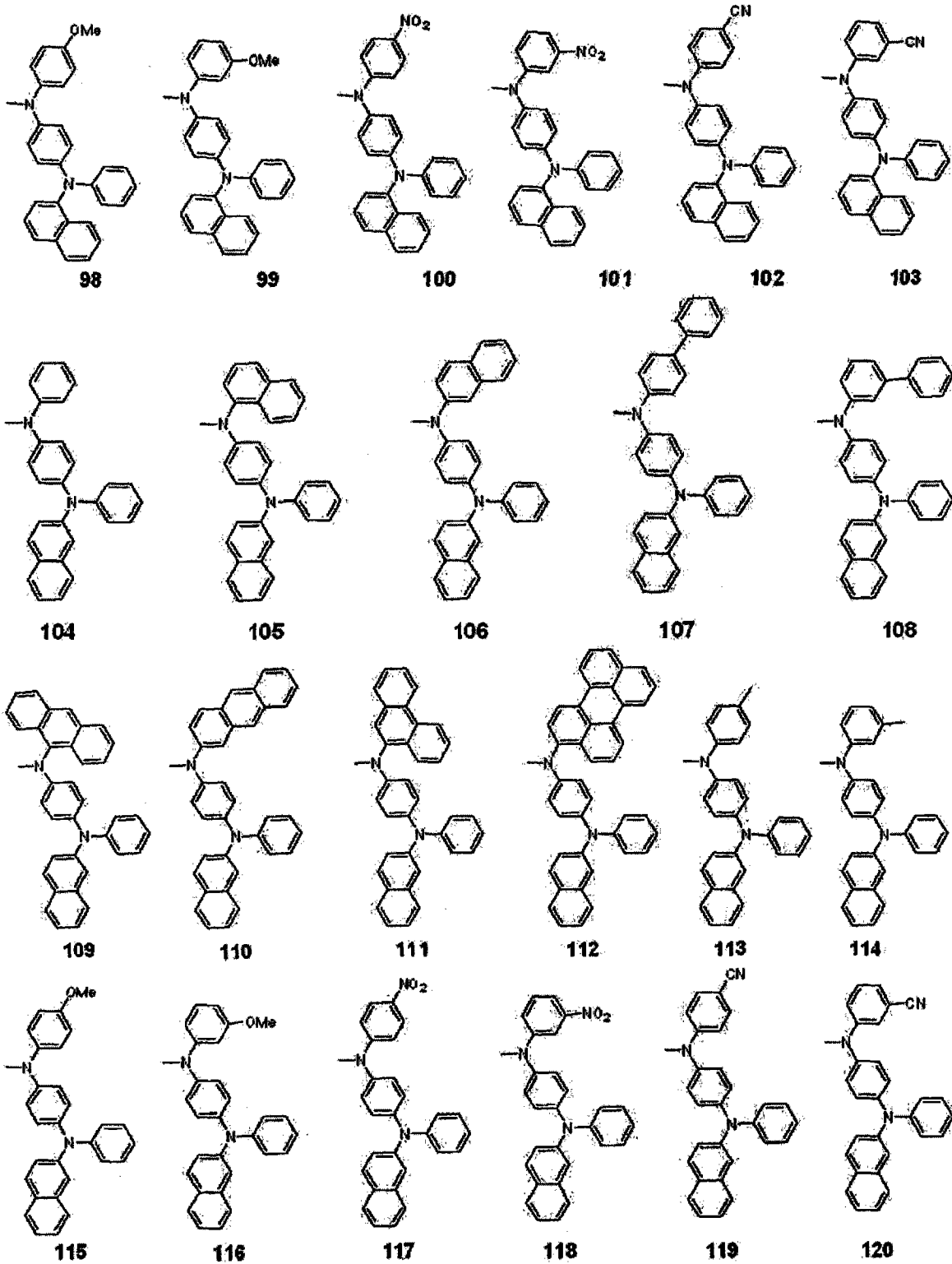
[0049]



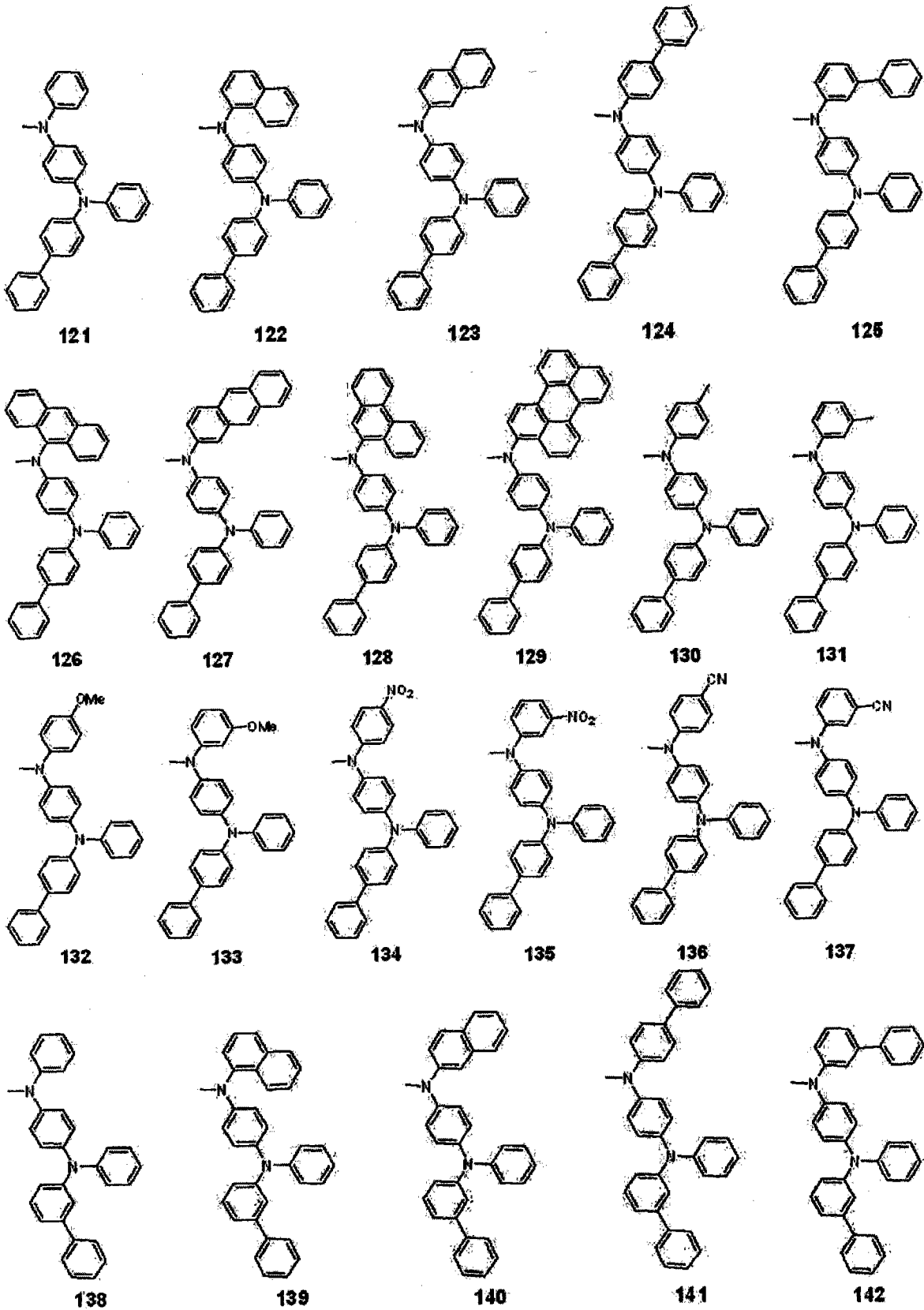
[0050]



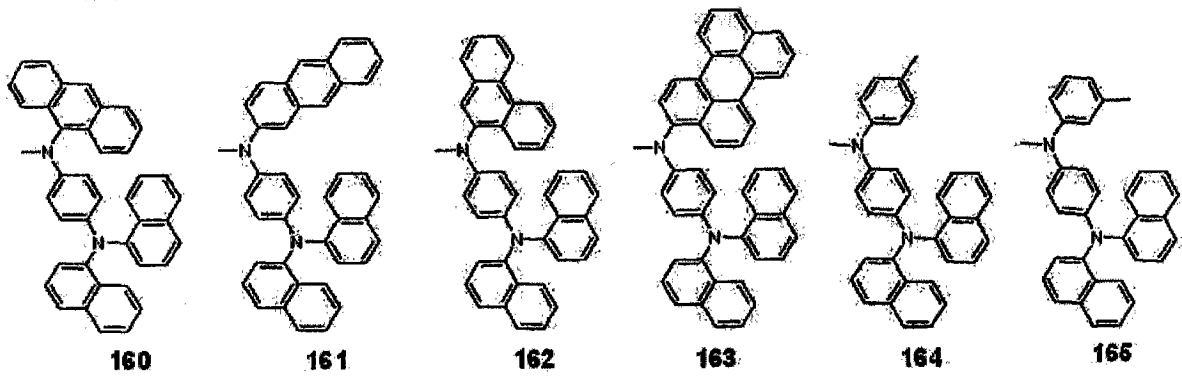
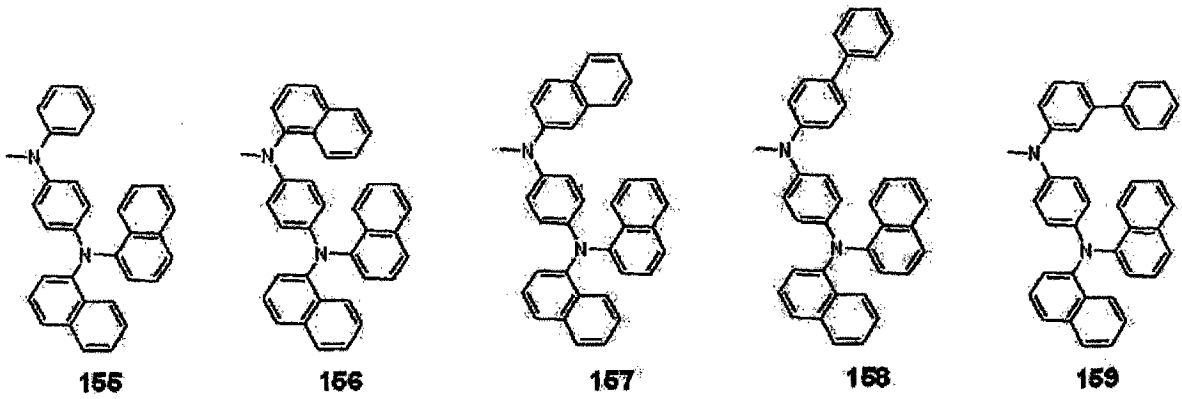
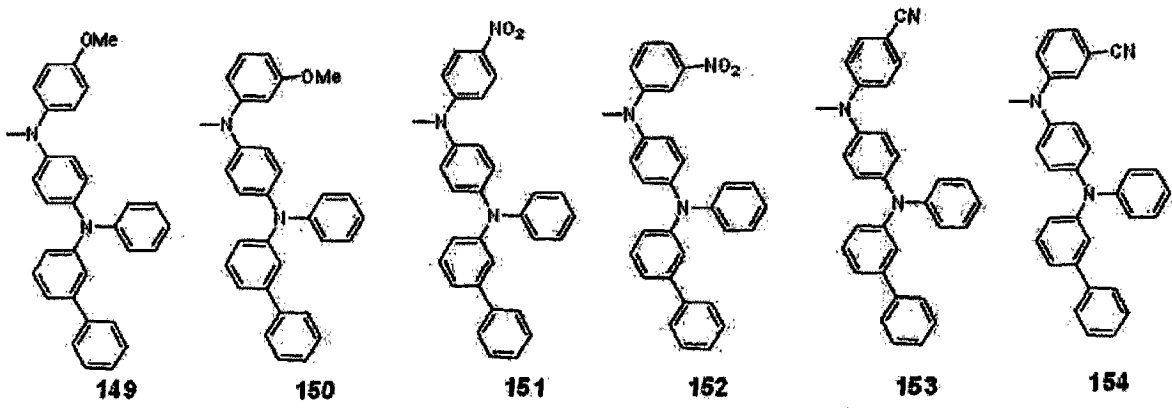
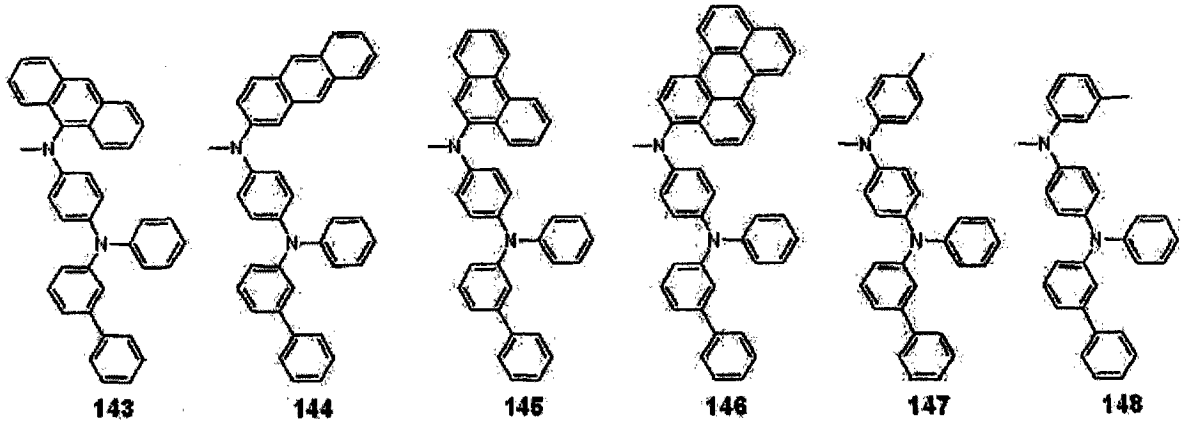
[0051]



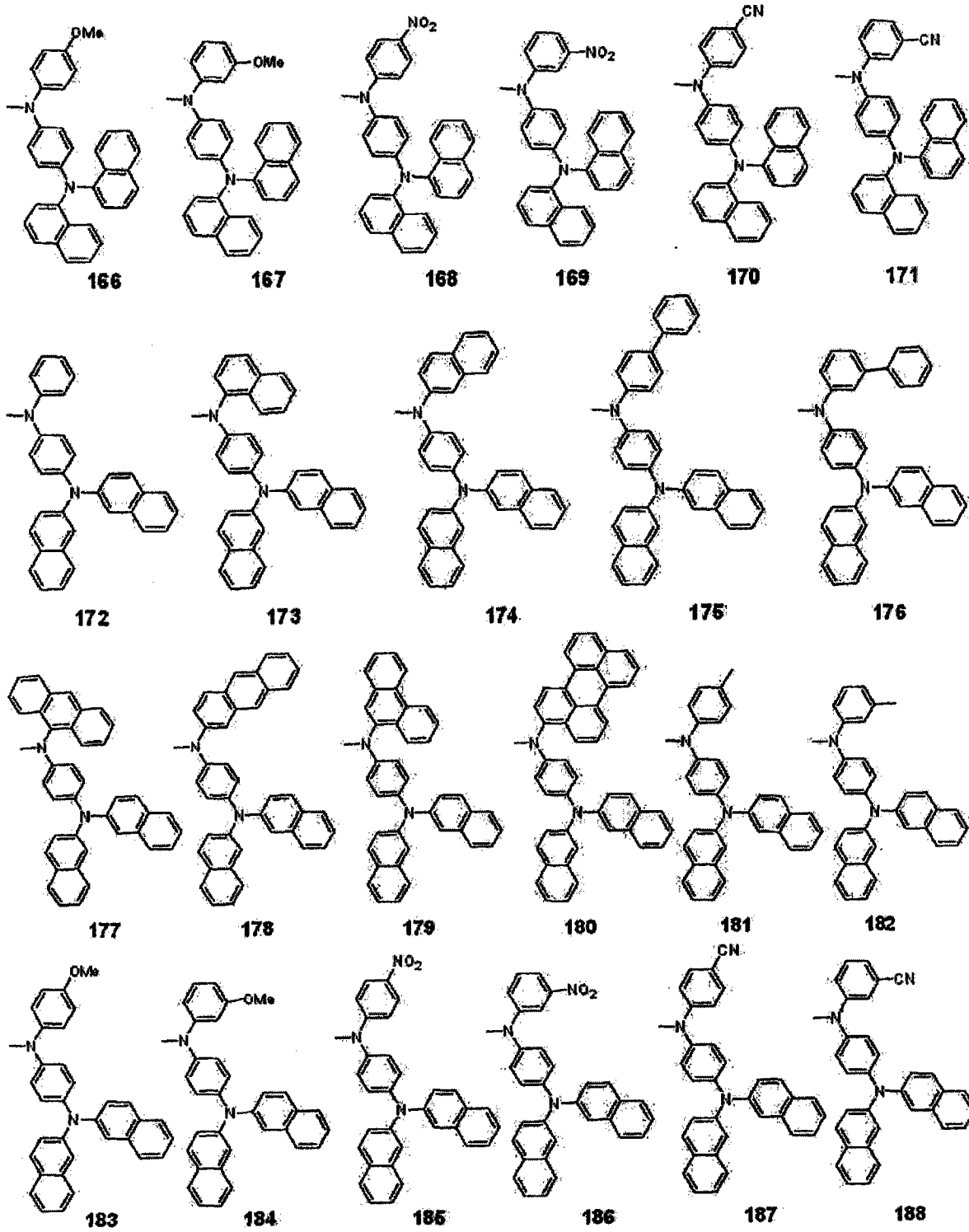
[0052]



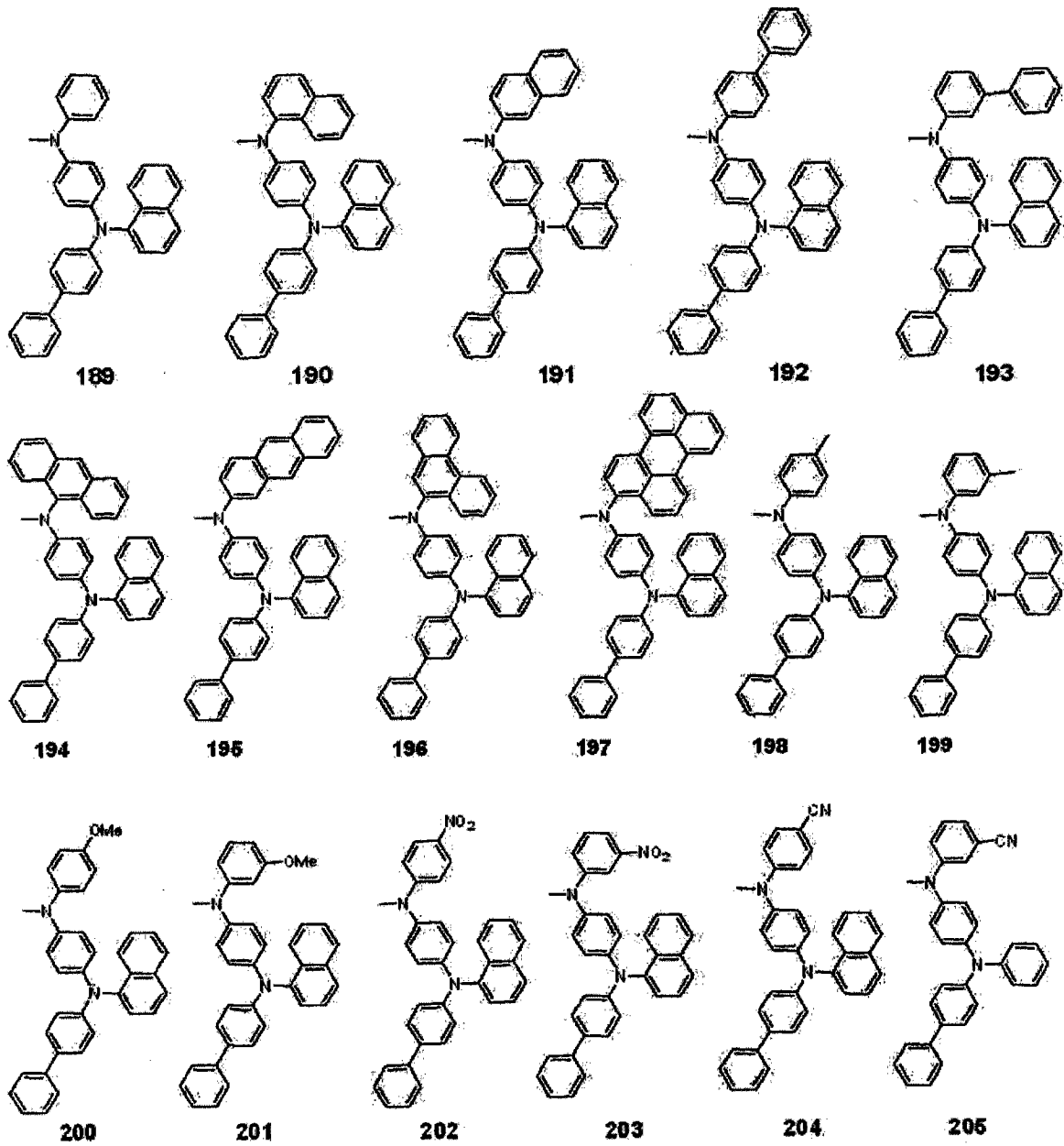
[0053]



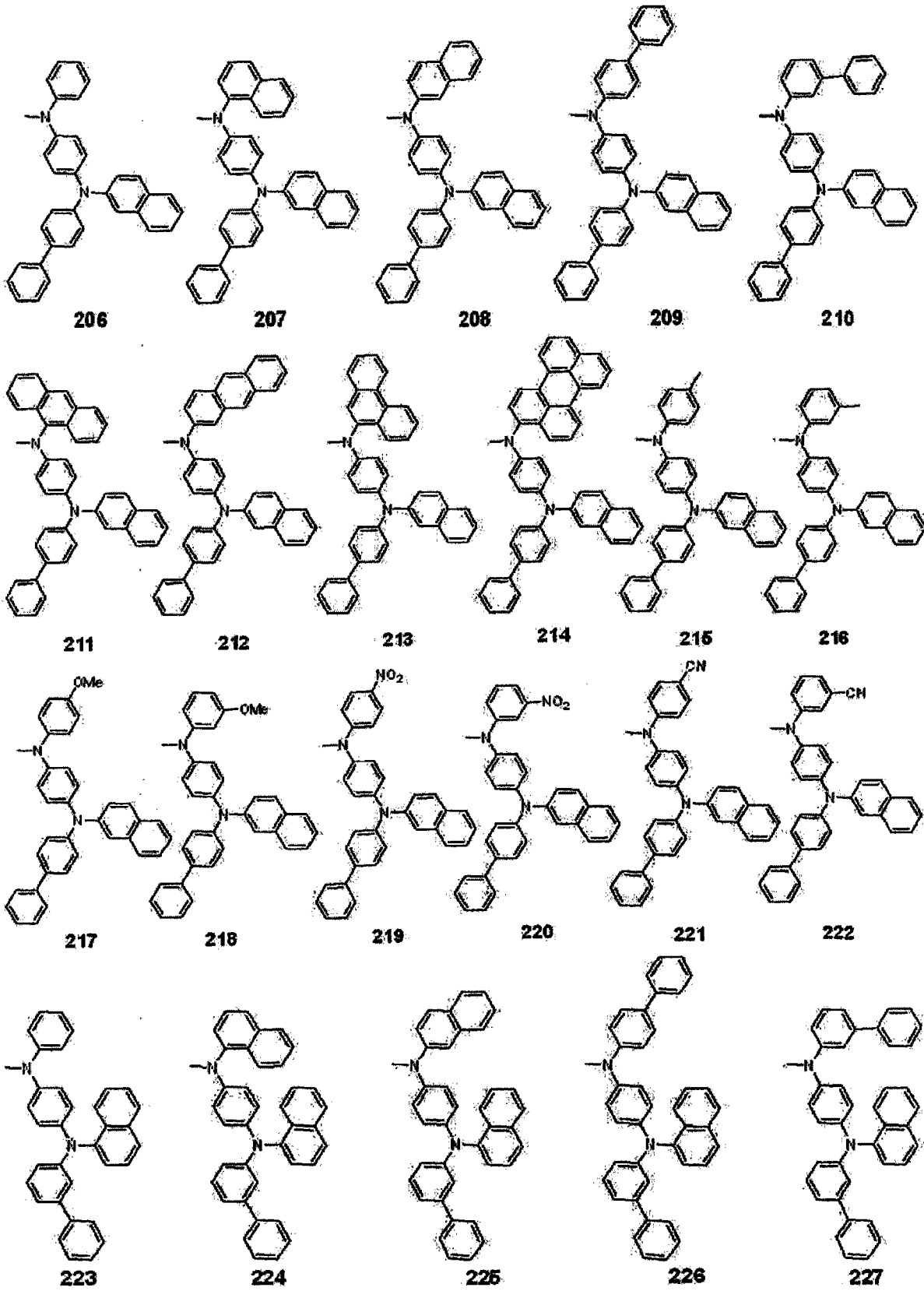
[0054]



[0055]

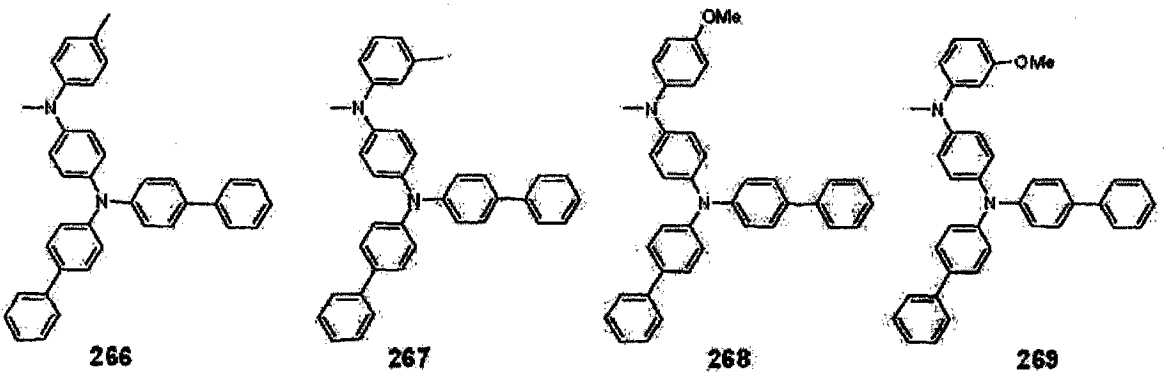
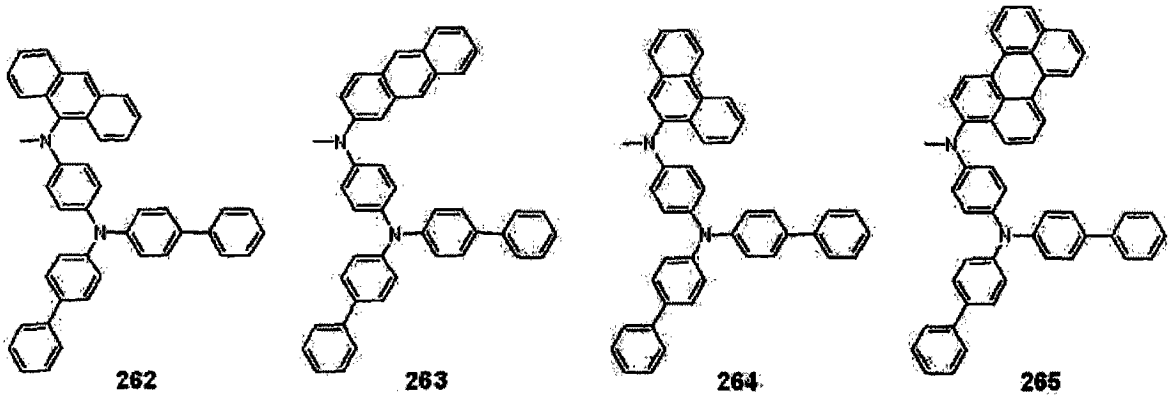
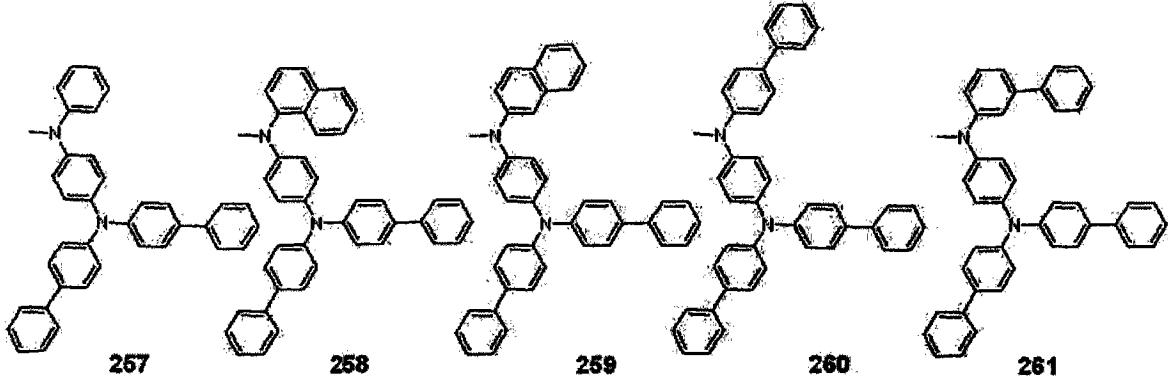
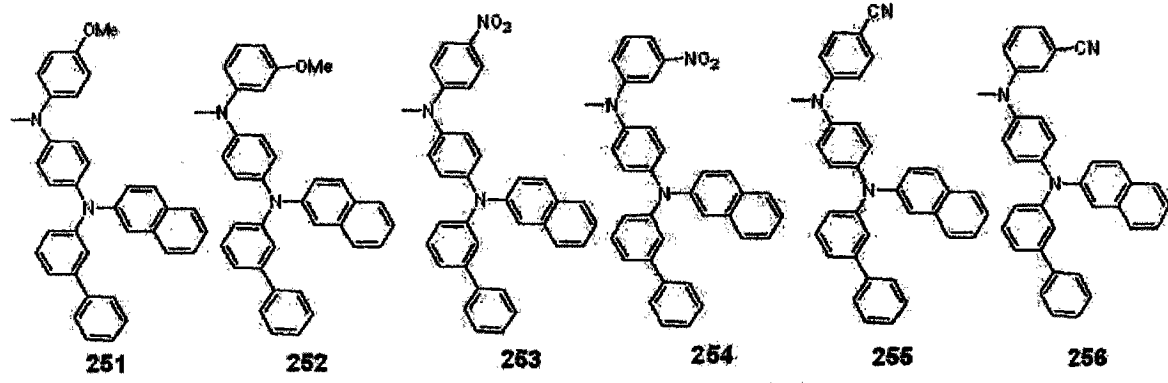


[0056]

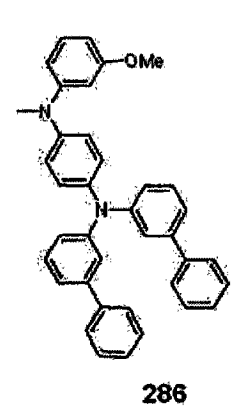
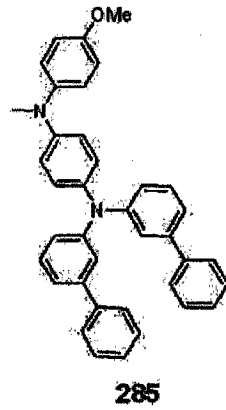
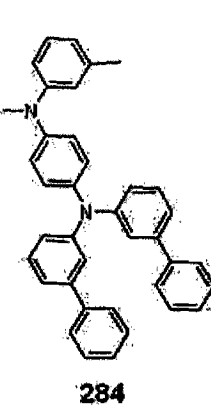
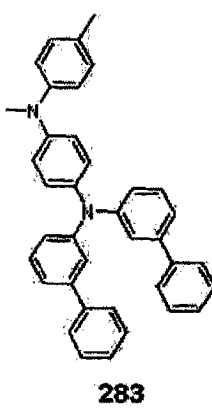
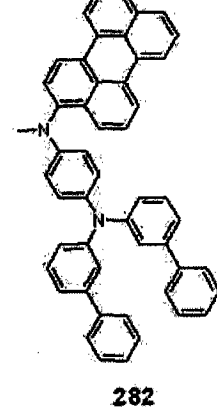
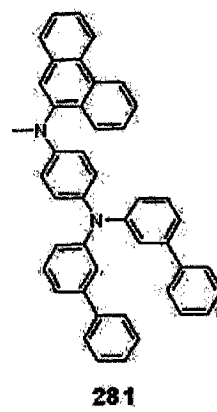
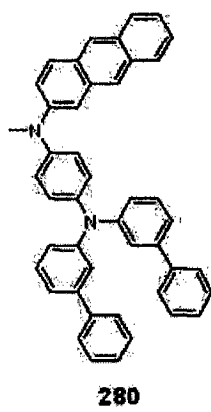
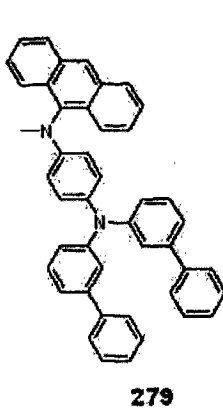
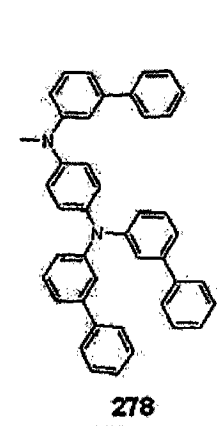
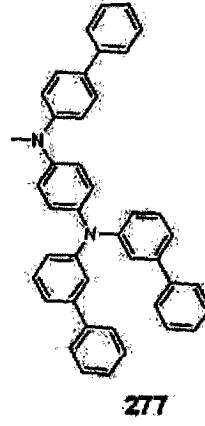
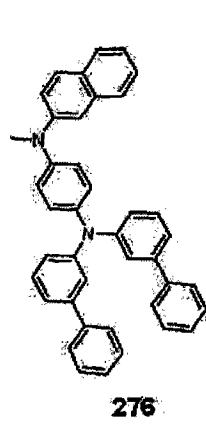
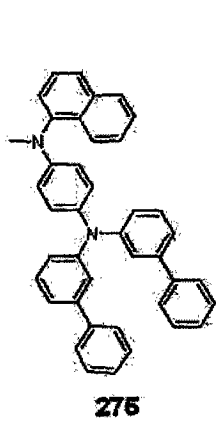
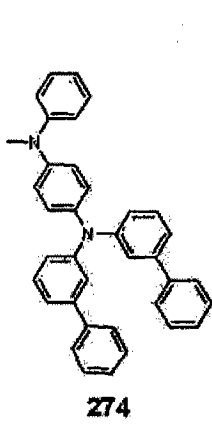
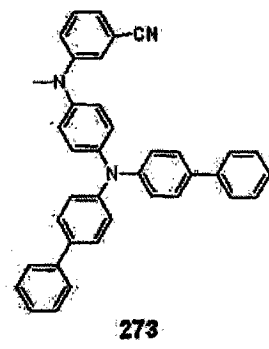
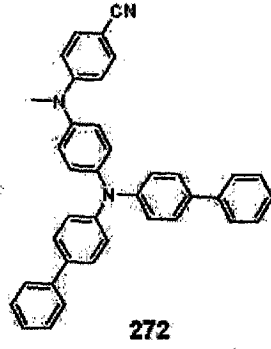
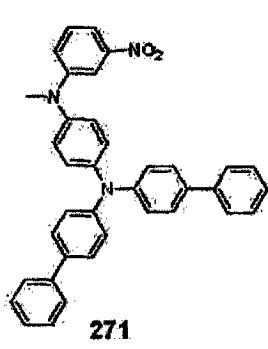
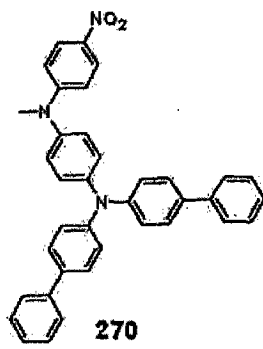


[0057]

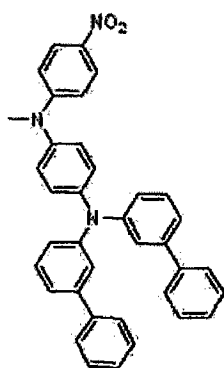




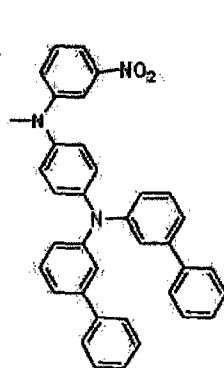
[0059]



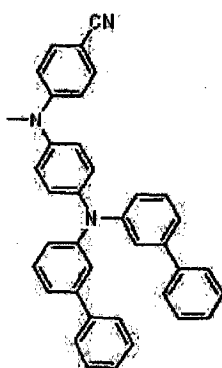
[0060]



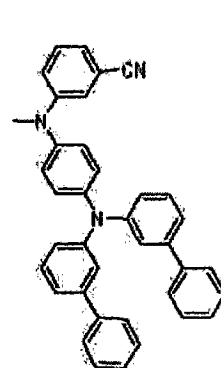
287



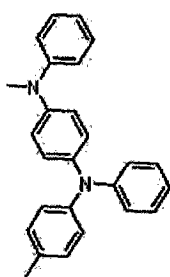
288



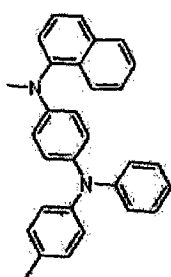
289



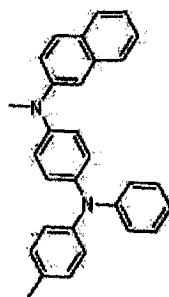
290



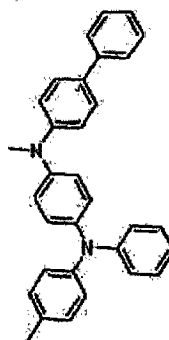
291



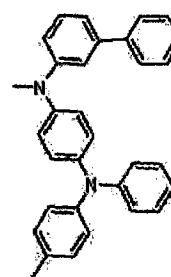
292



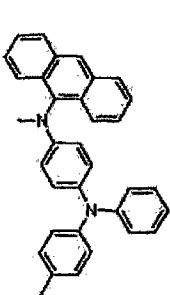
293



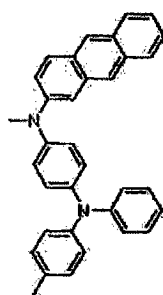
294



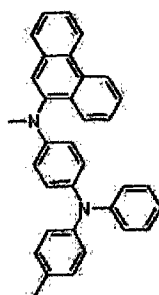
295



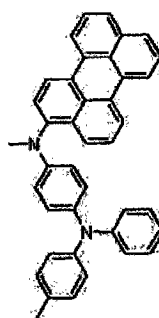
296



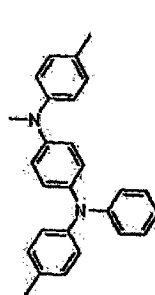
297



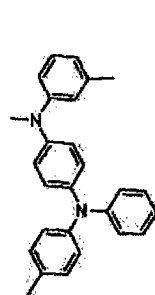
298



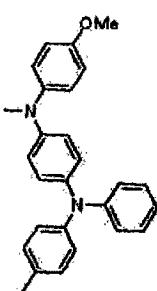
299



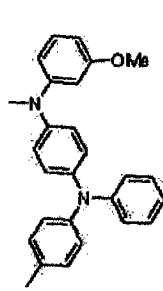
300



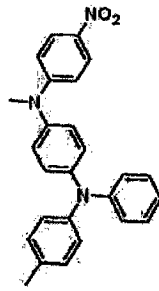
301



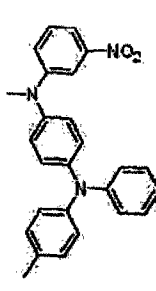
302



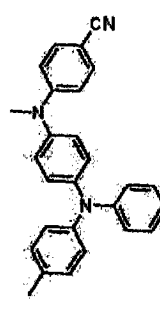
303



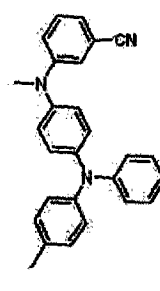
304



305

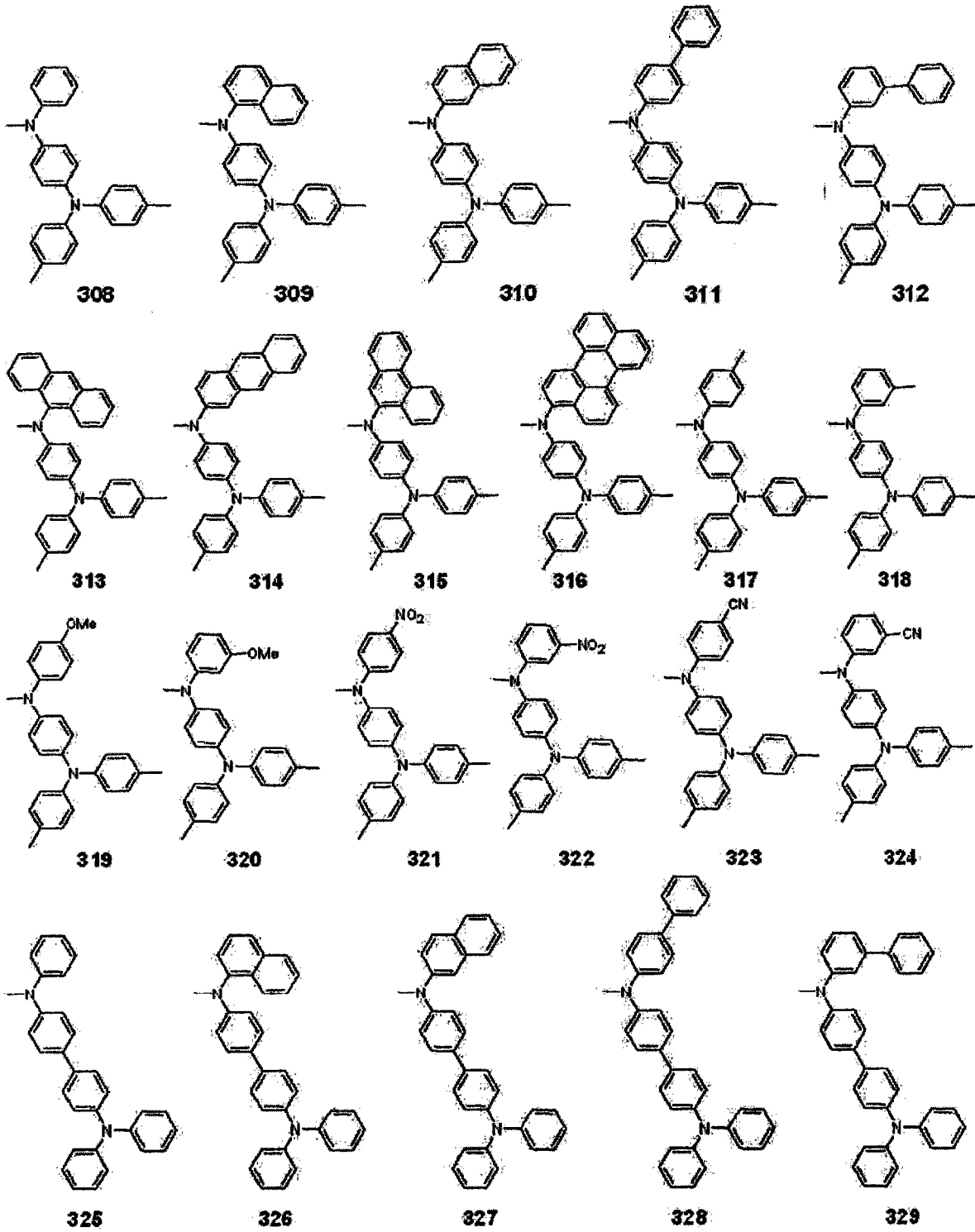


306

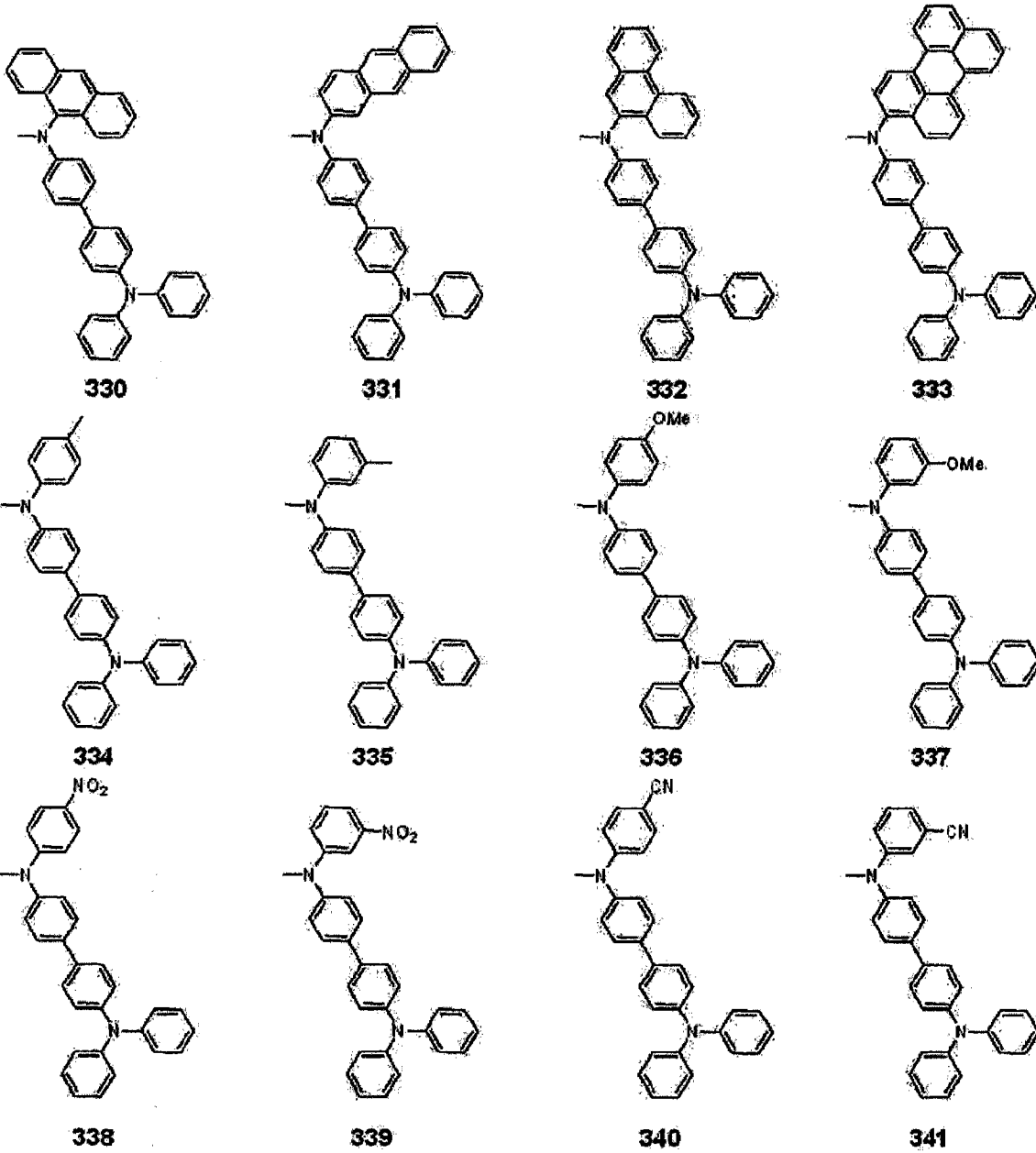


307

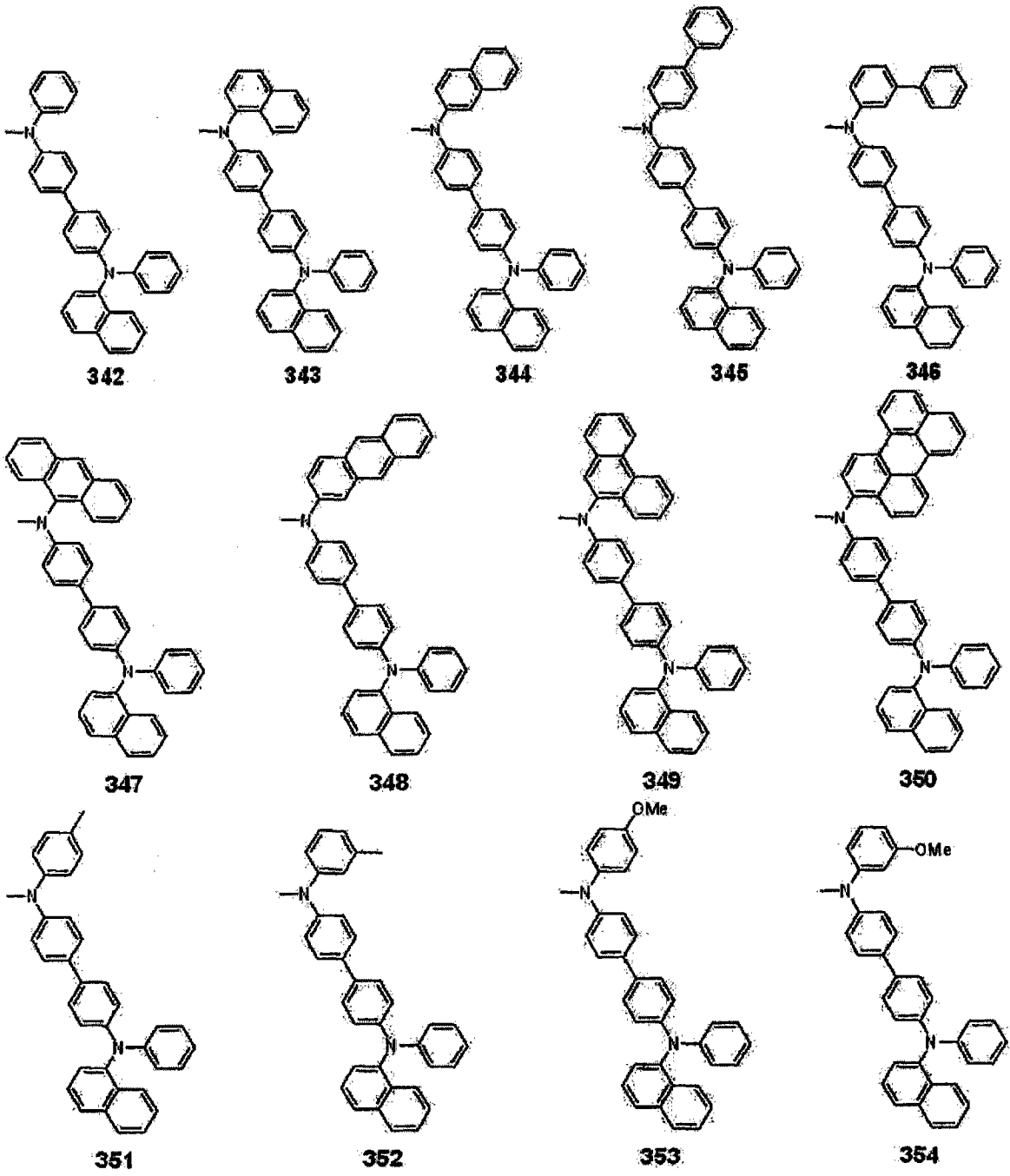
[0061]



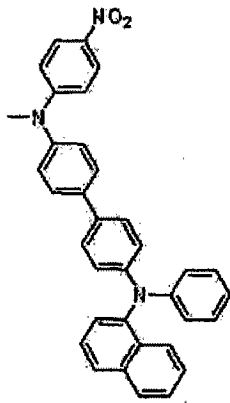
[0062]



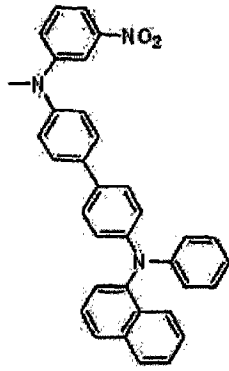
[0063]



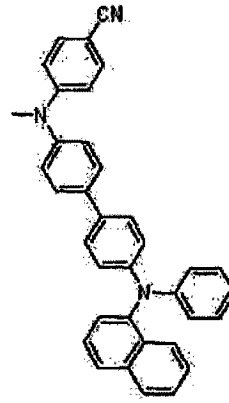
[0064]



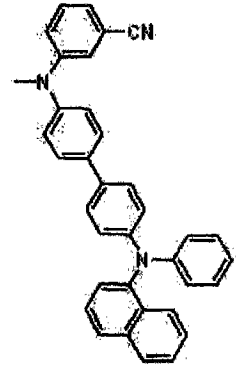
355



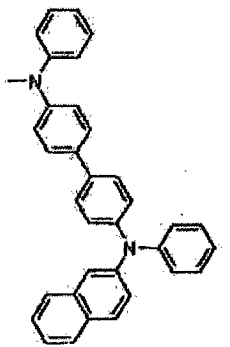
356



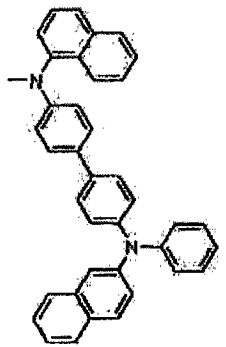
357



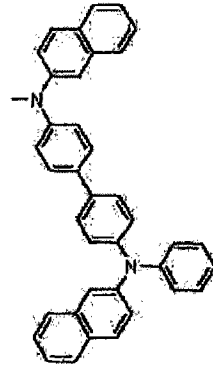
358



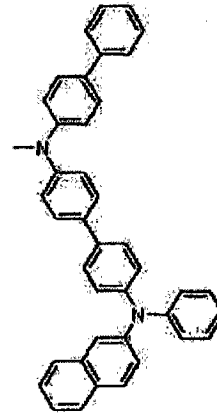
359



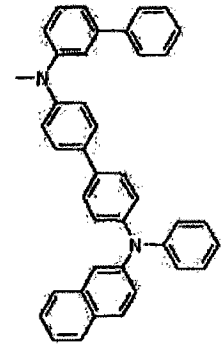
360



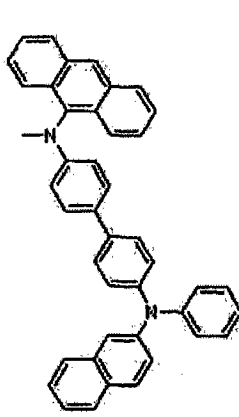
361



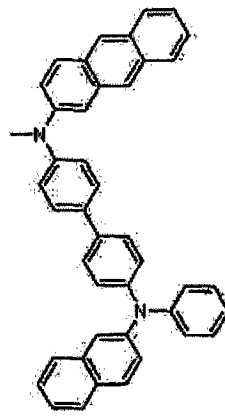
362



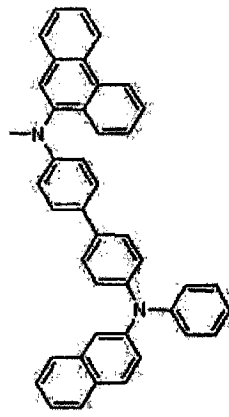
363



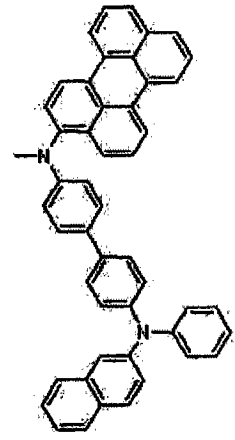
364



365

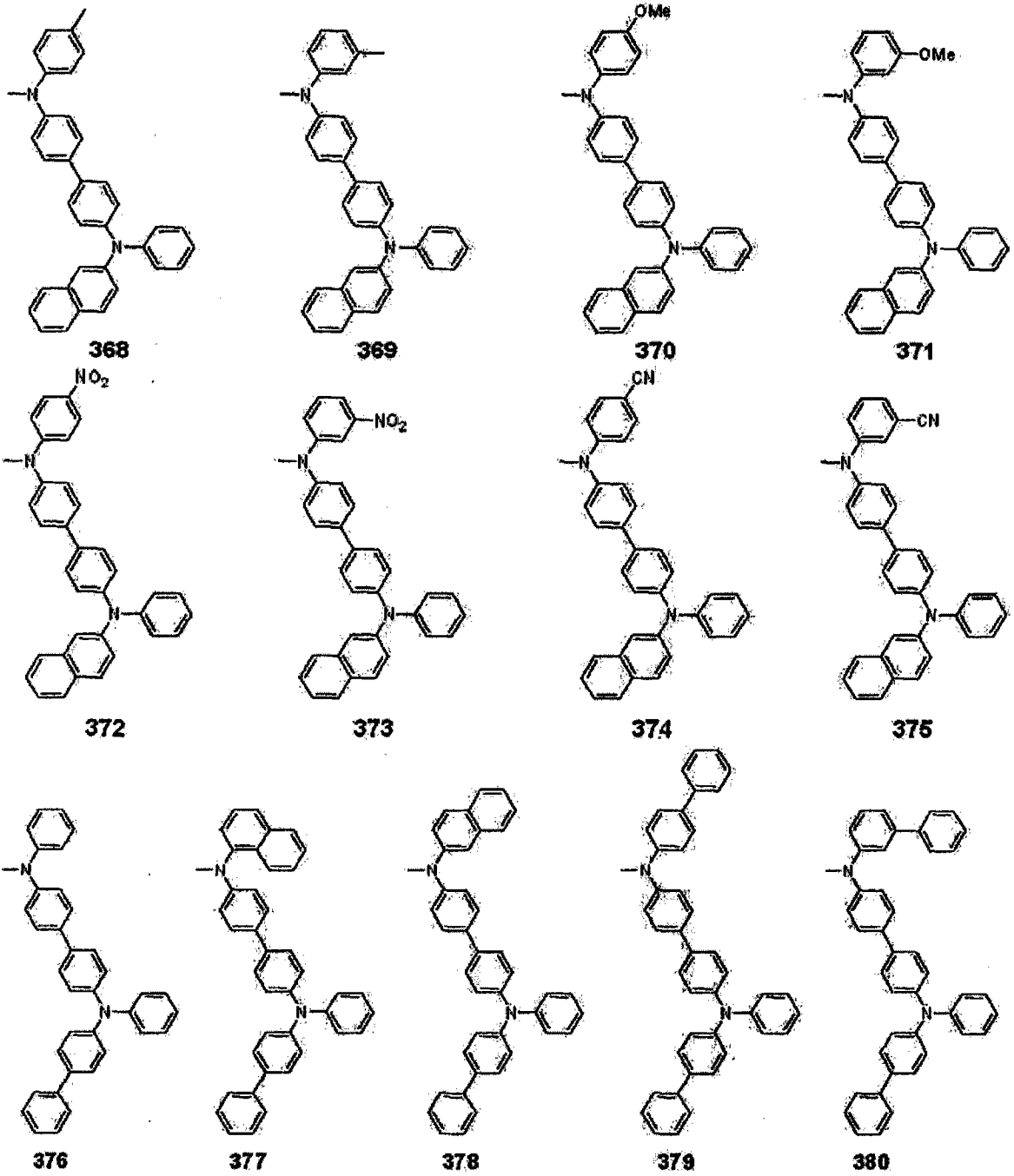


366

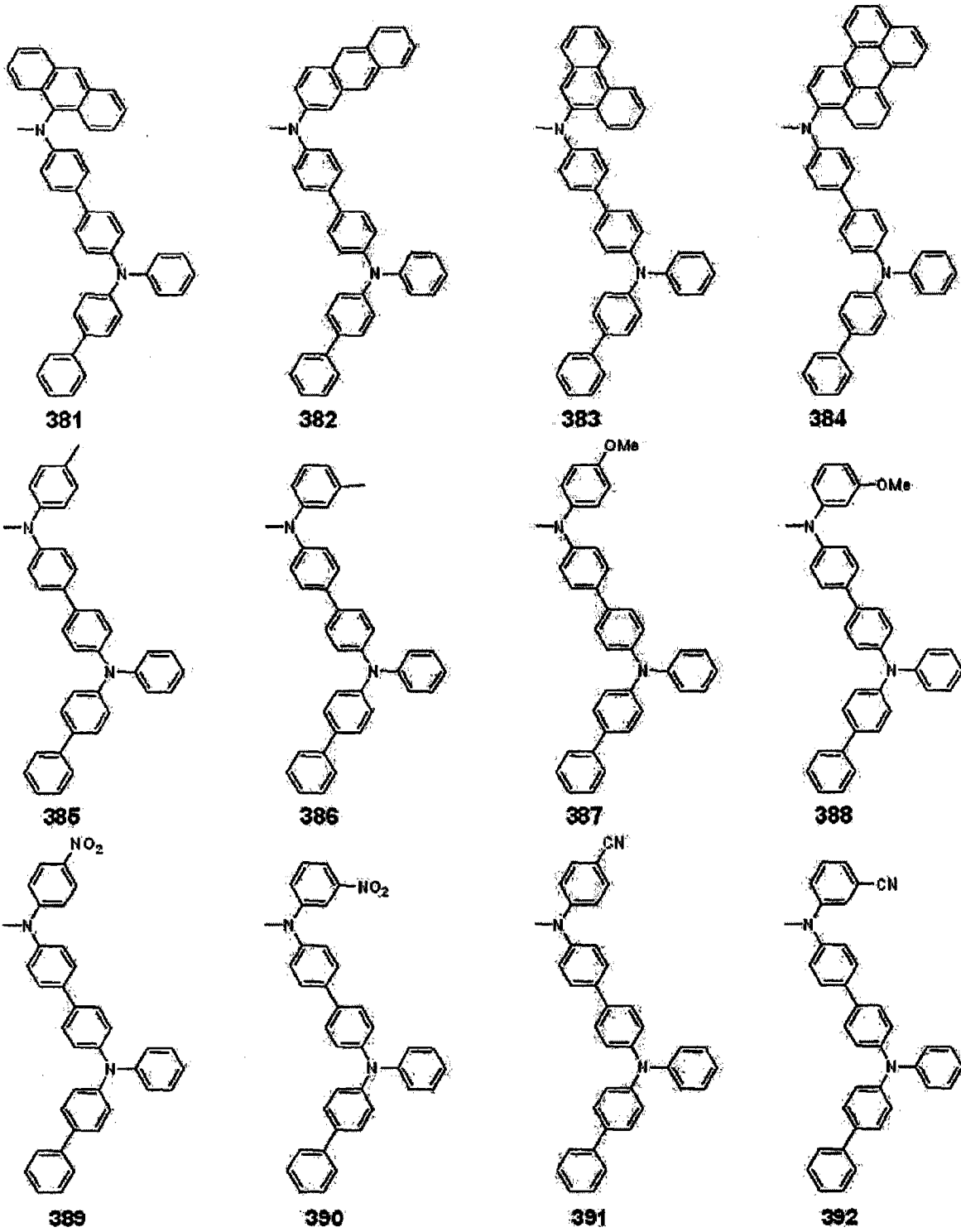


367

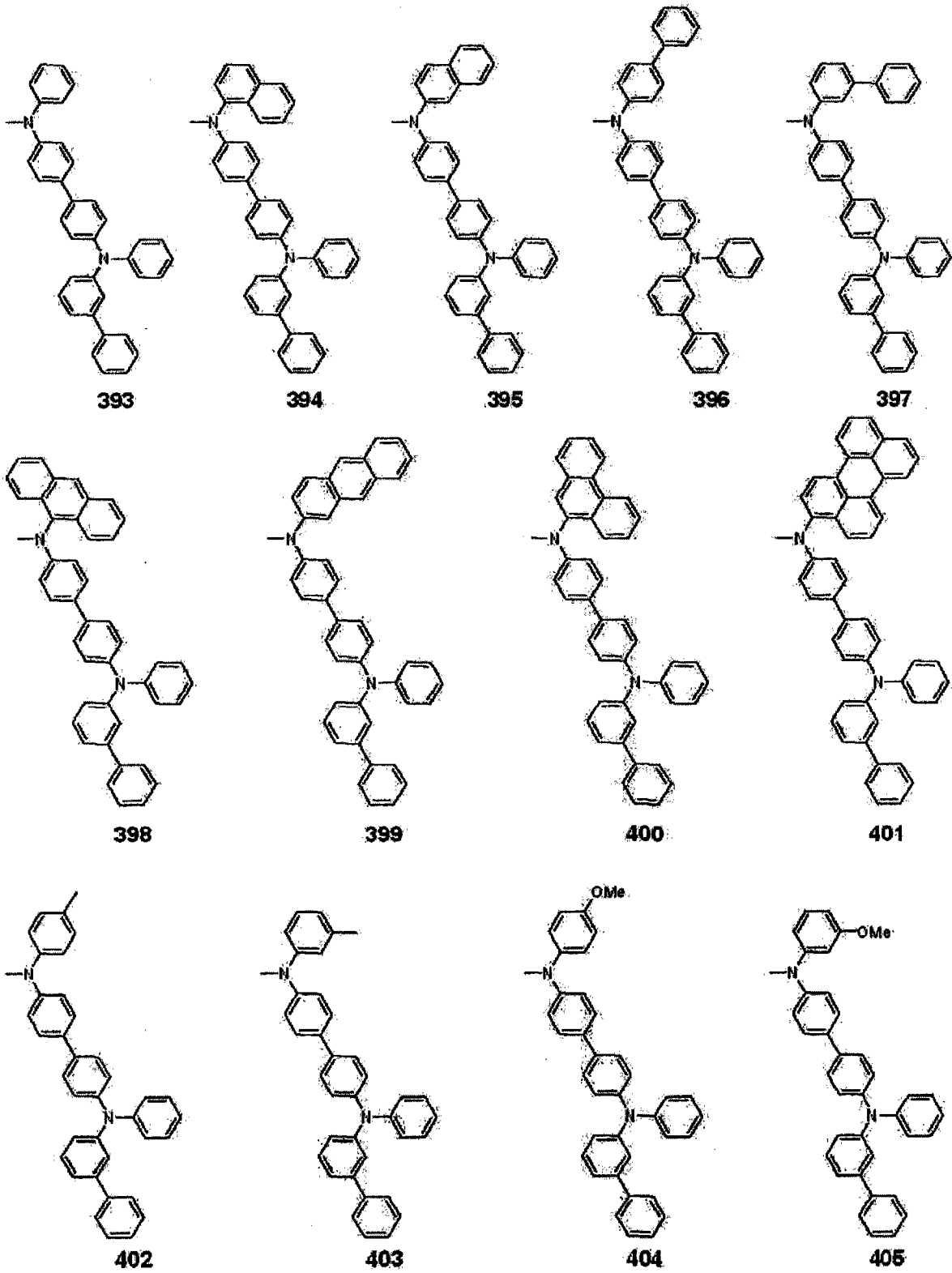
[0065]



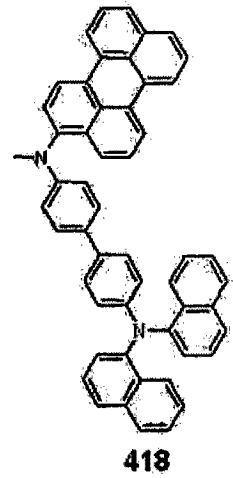
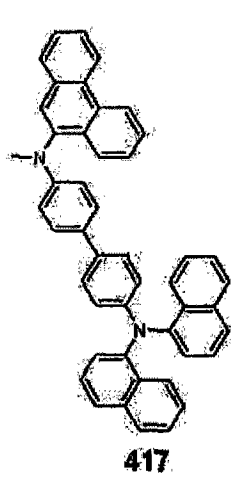
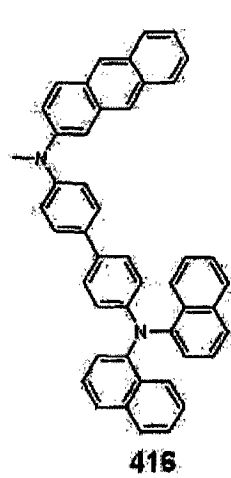
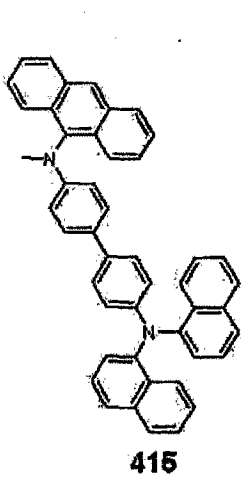
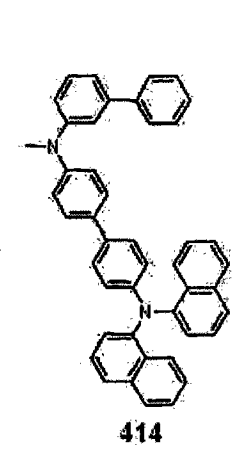
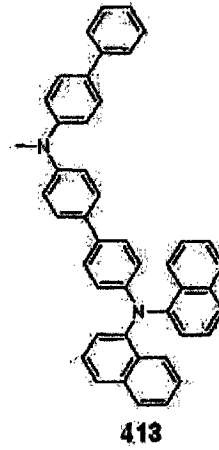
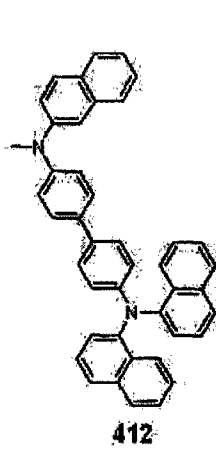
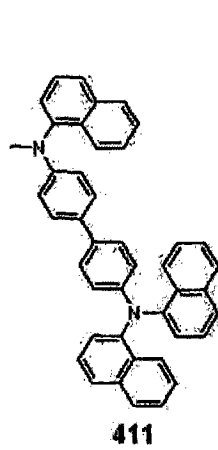
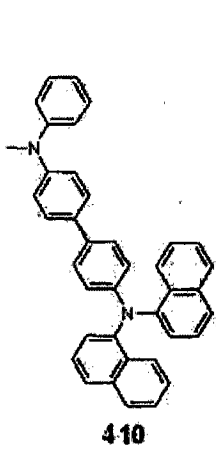
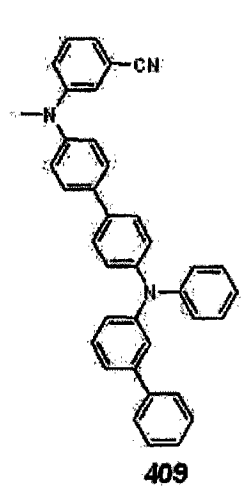
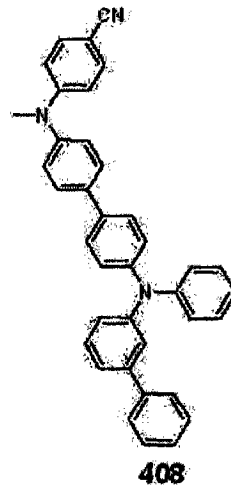
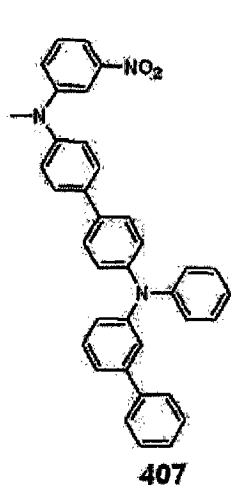
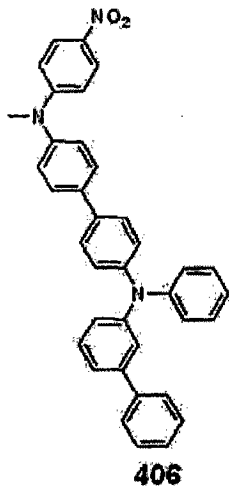
[0066]



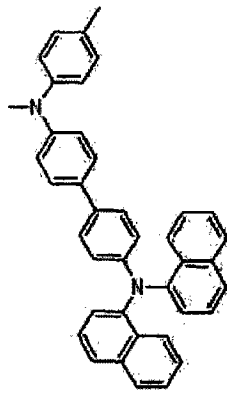
[0067]



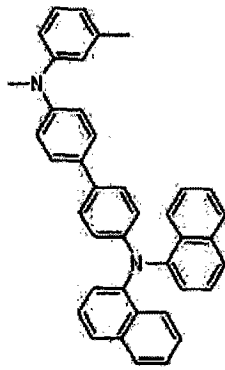
[0068]



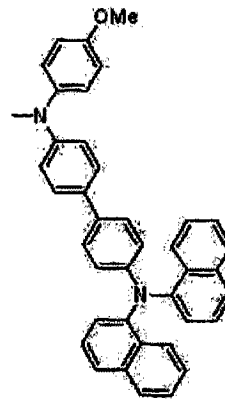
[0069]



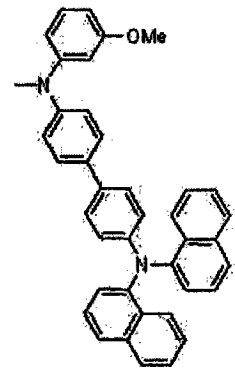
419



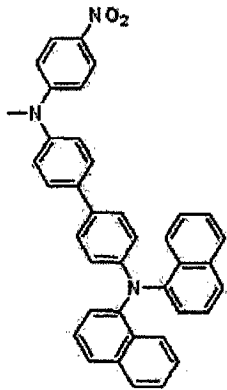
420



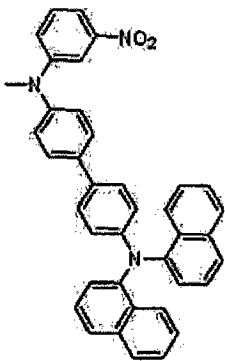
421



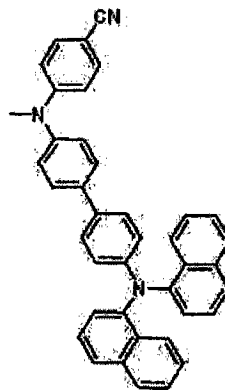
422



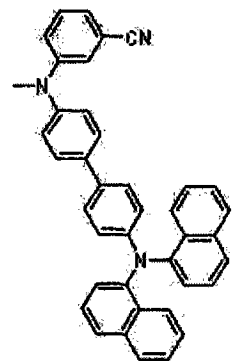
423



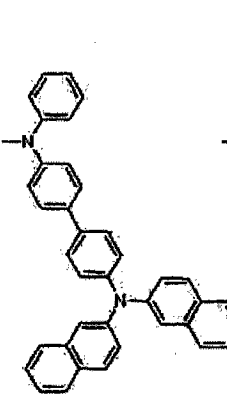
424



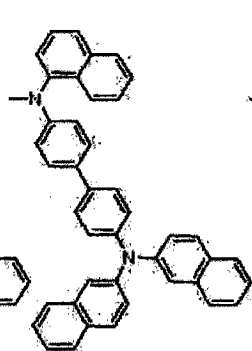
425



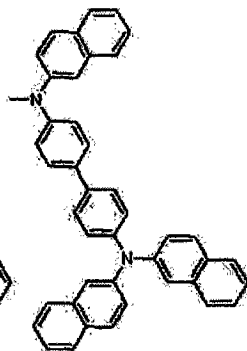
426



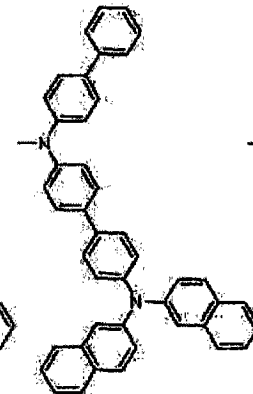
427



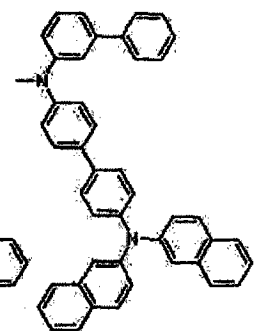
428



429

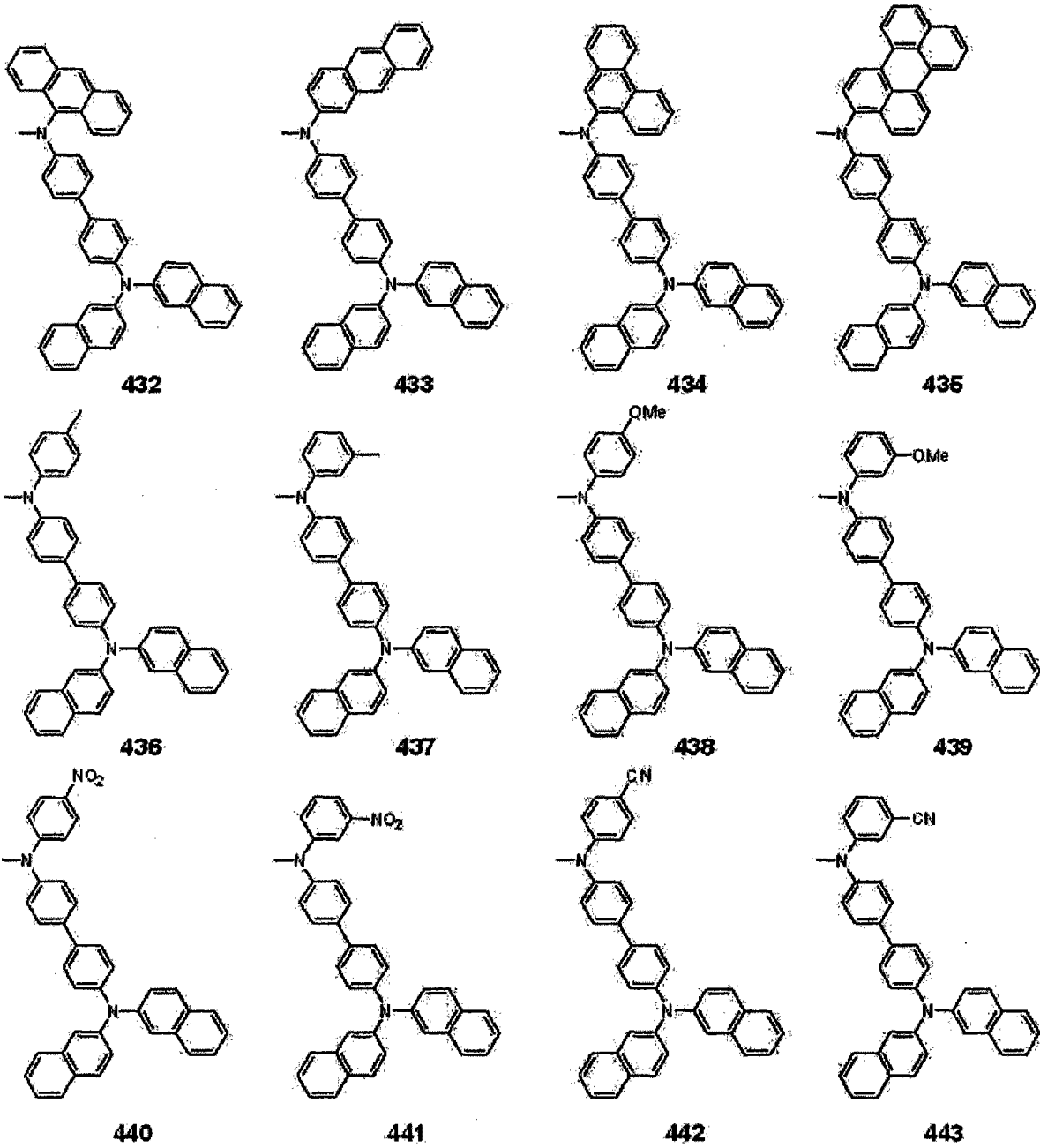


430

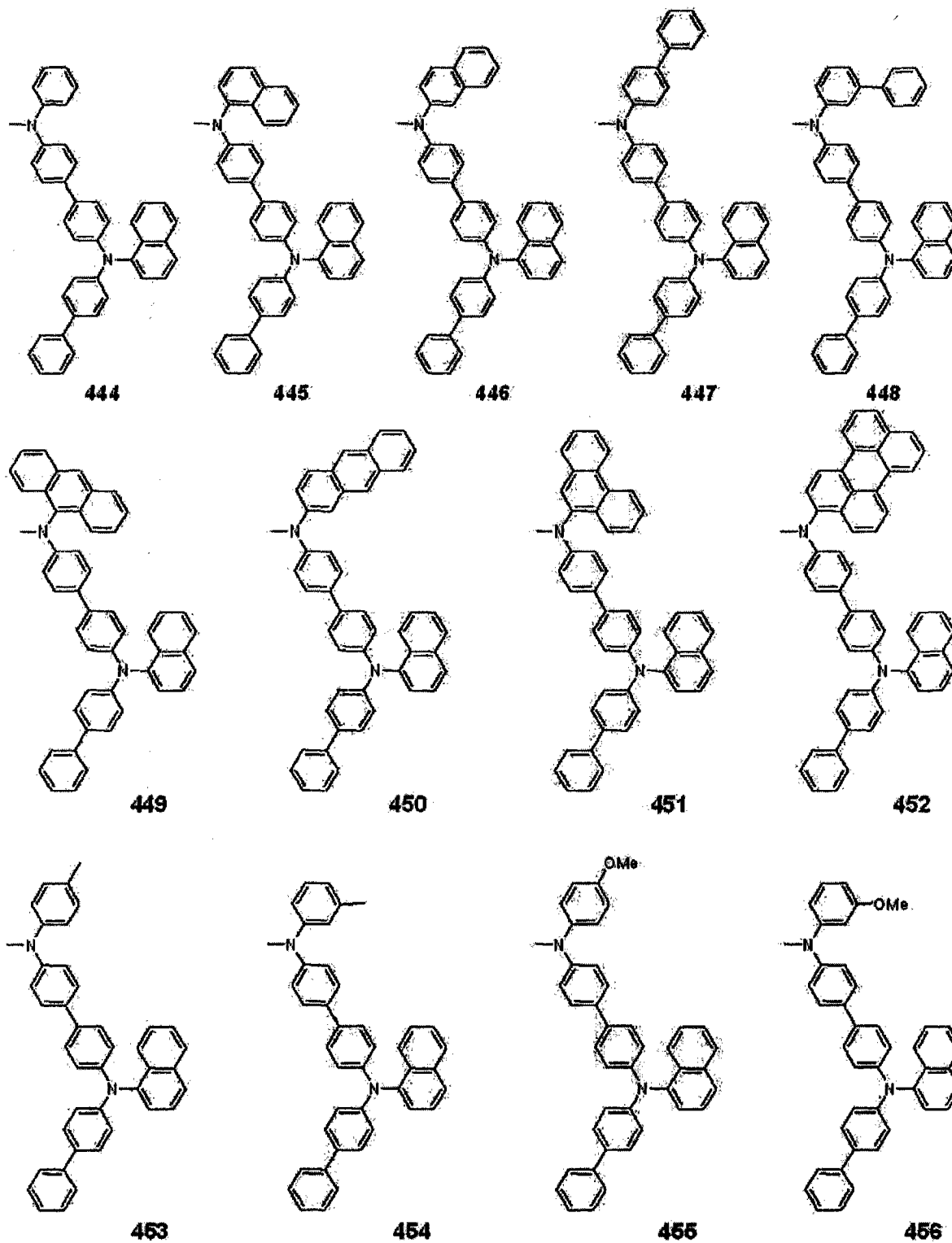


431

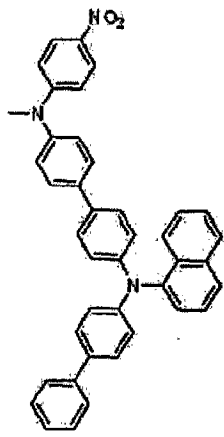
[0070]



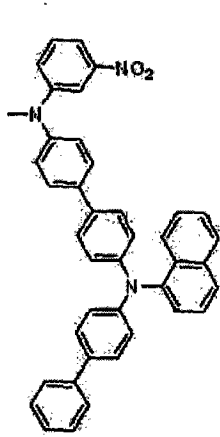
[0071]



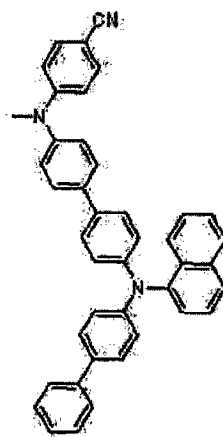
[0072]



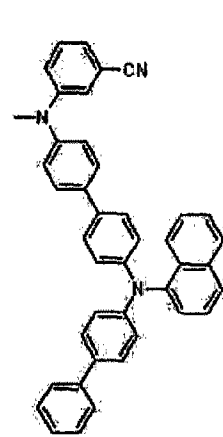
457



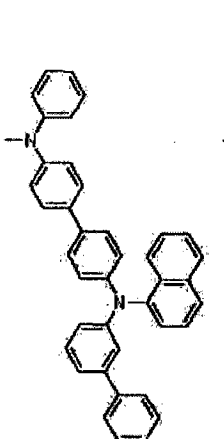
458



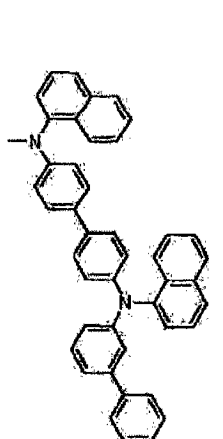
459



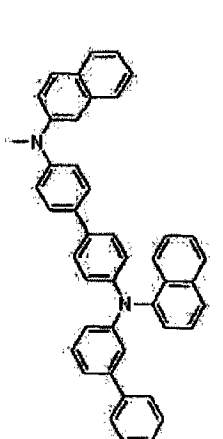
460



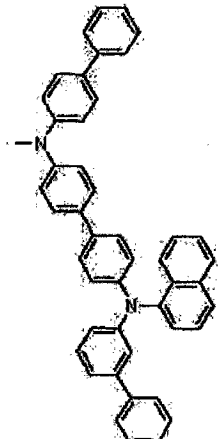
461



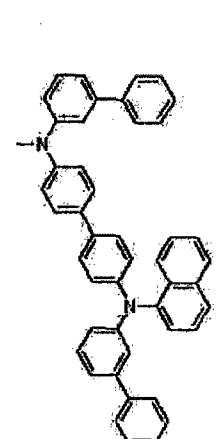
462



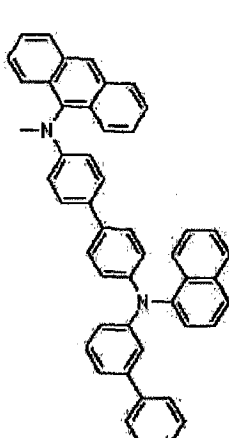
463



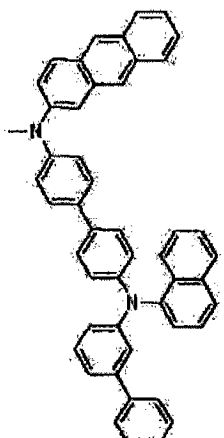
464



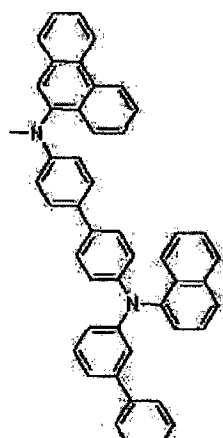
465



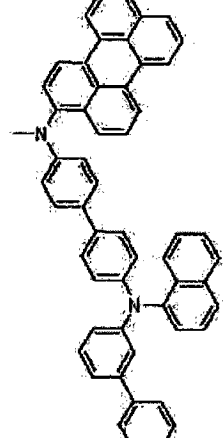
466



467

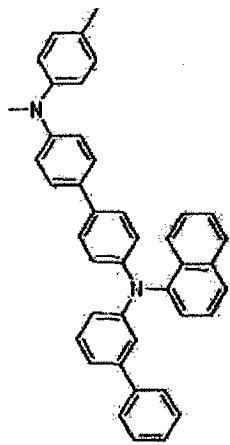


468

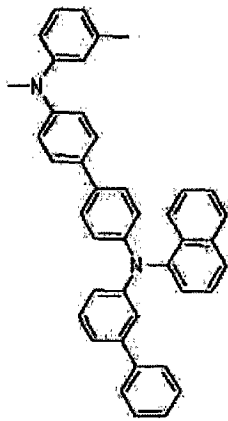


469

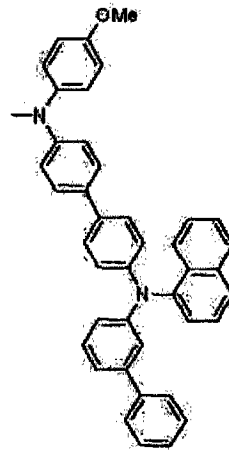
[0073]



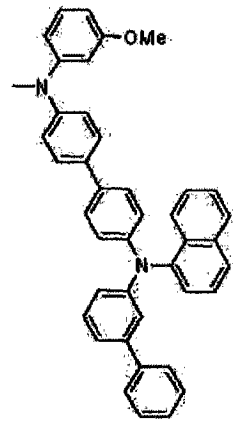
470



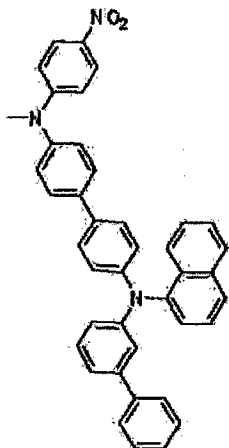
471



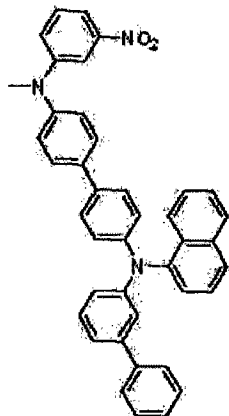
472



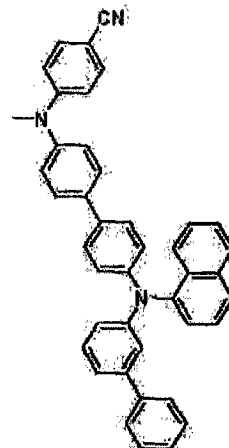
473



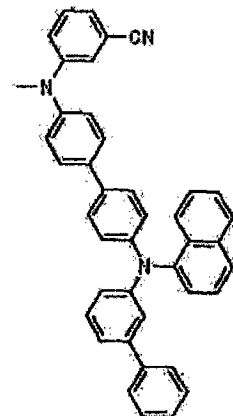
474



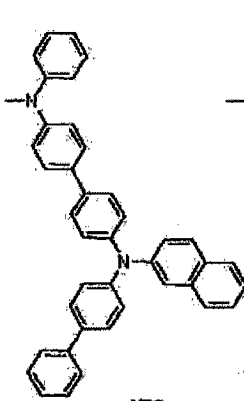
475



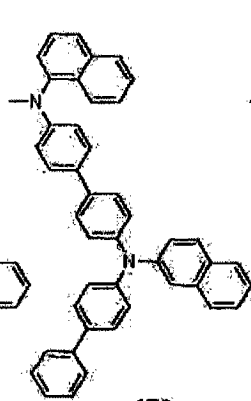
476



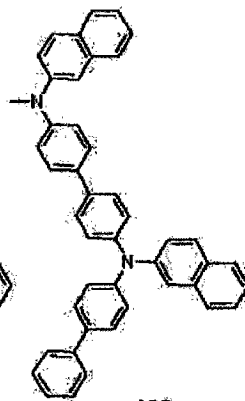
477



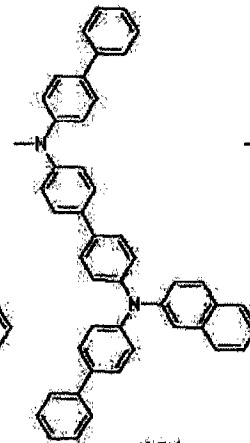
478



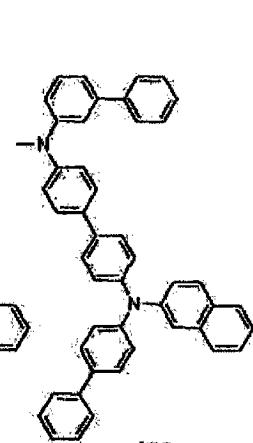
479



480

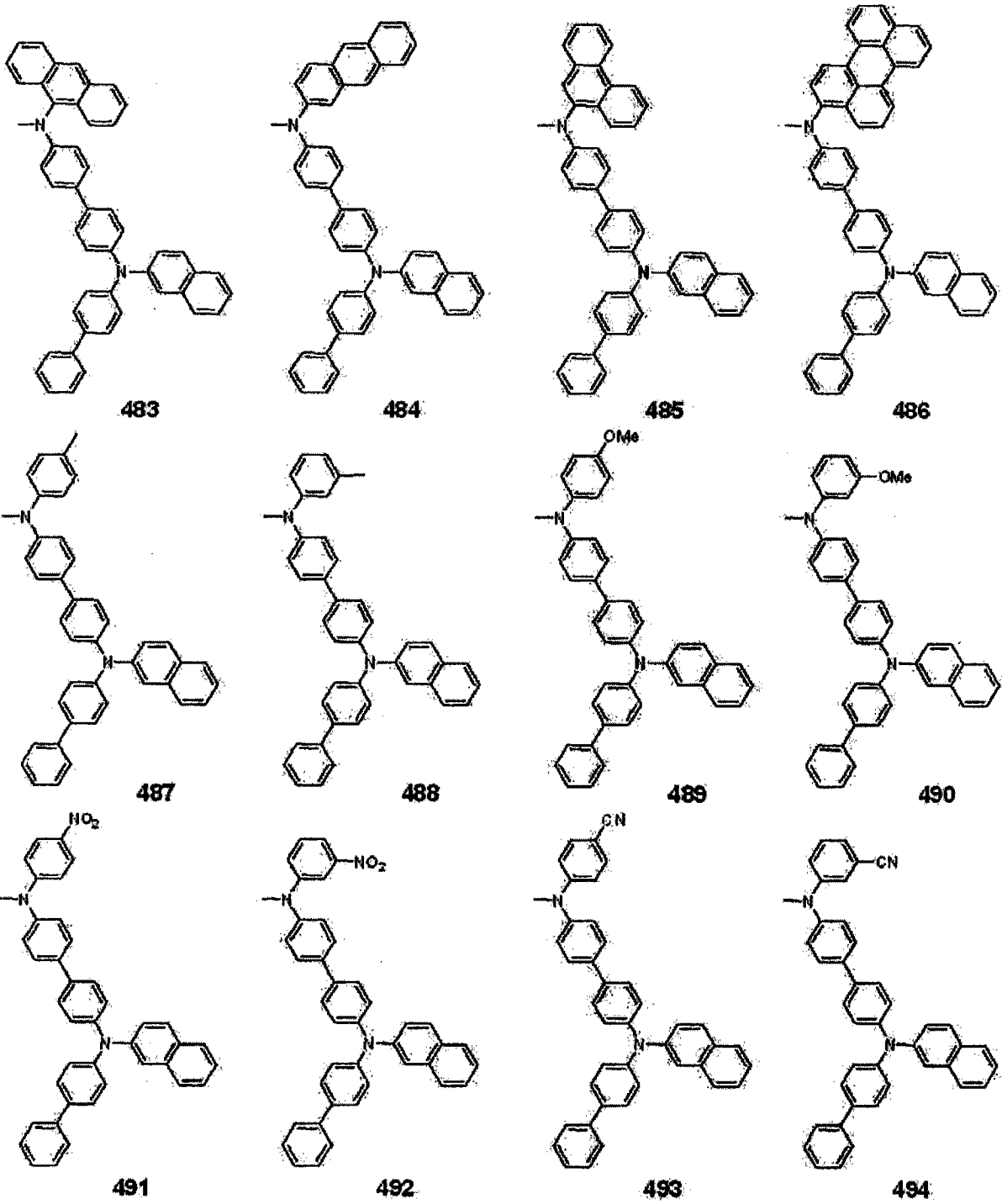


481

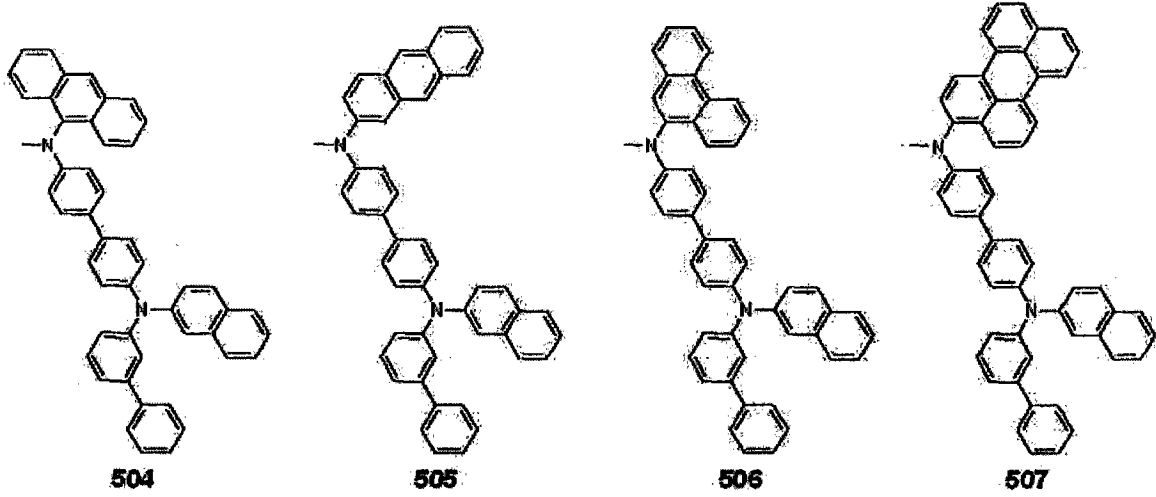
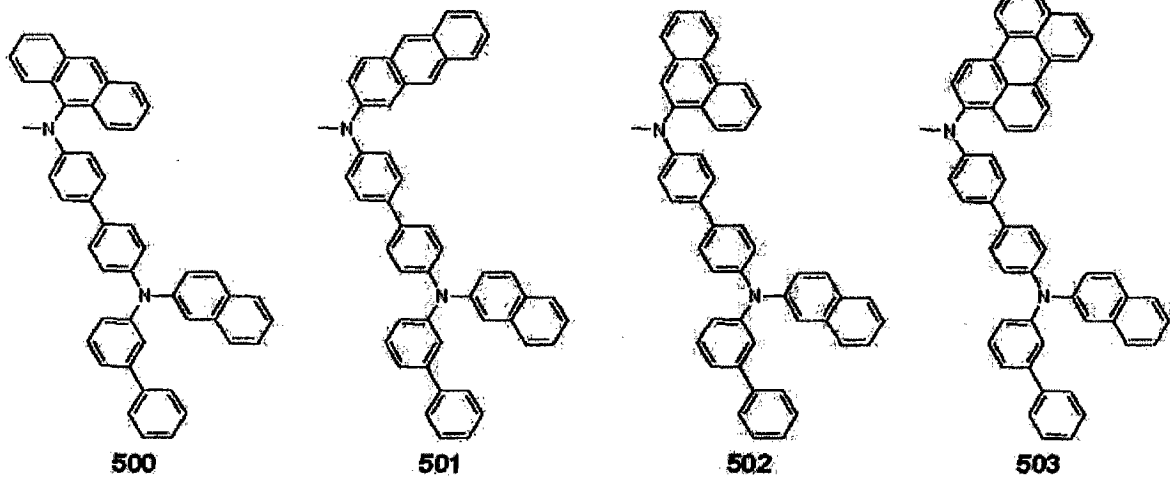
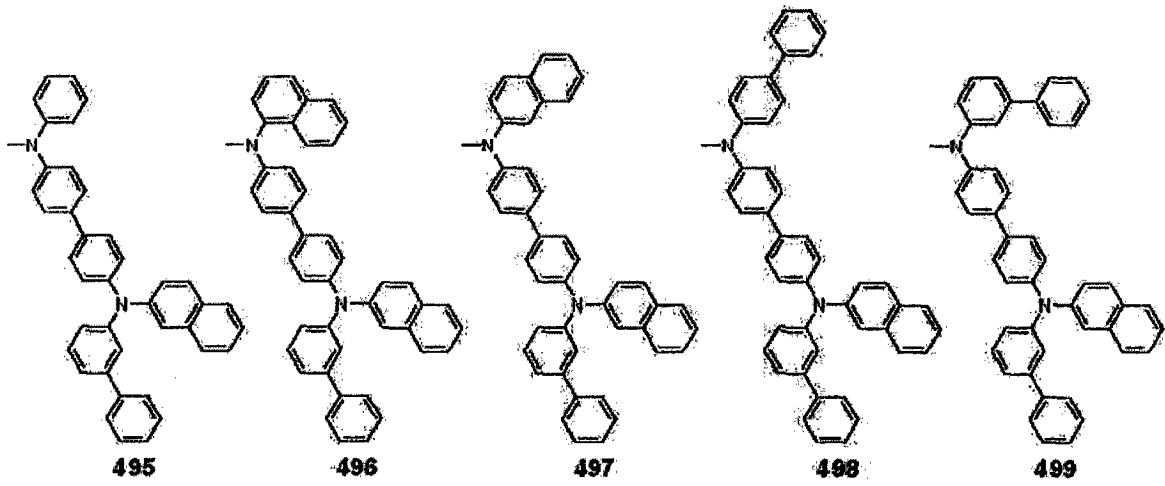


482

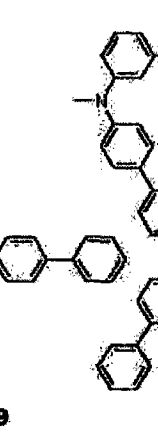
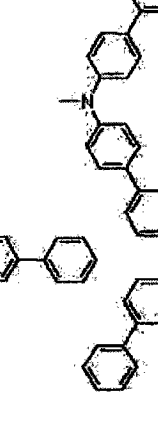
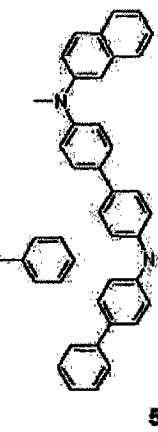
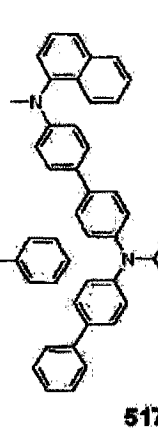
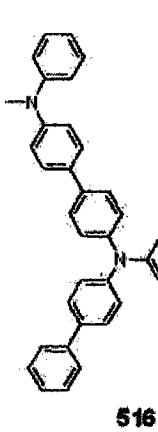
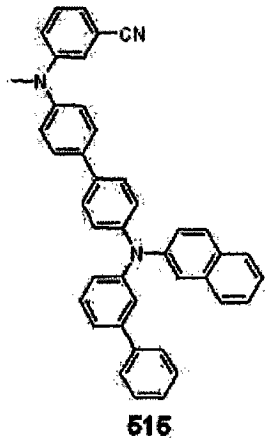
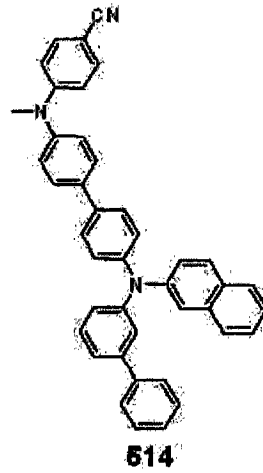
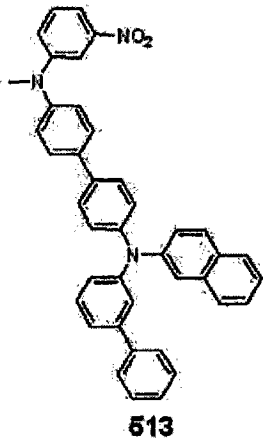
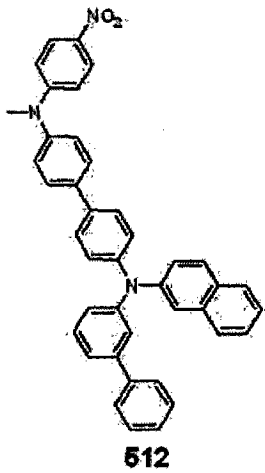
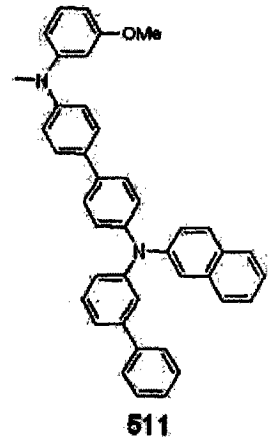
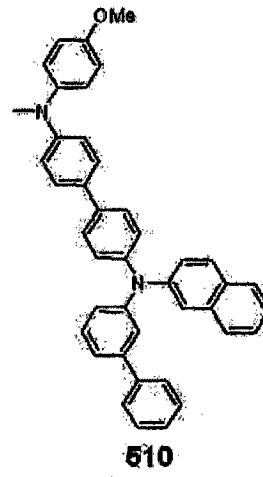
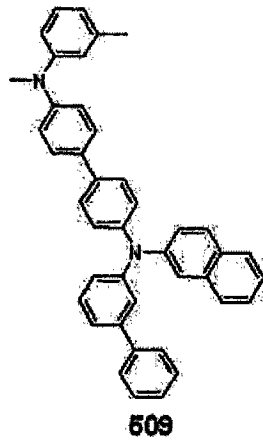
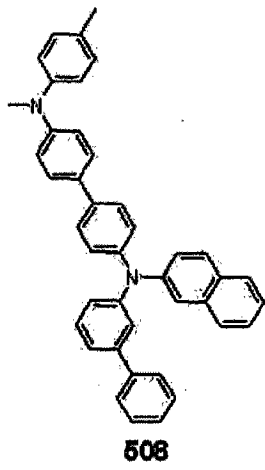
[0074]



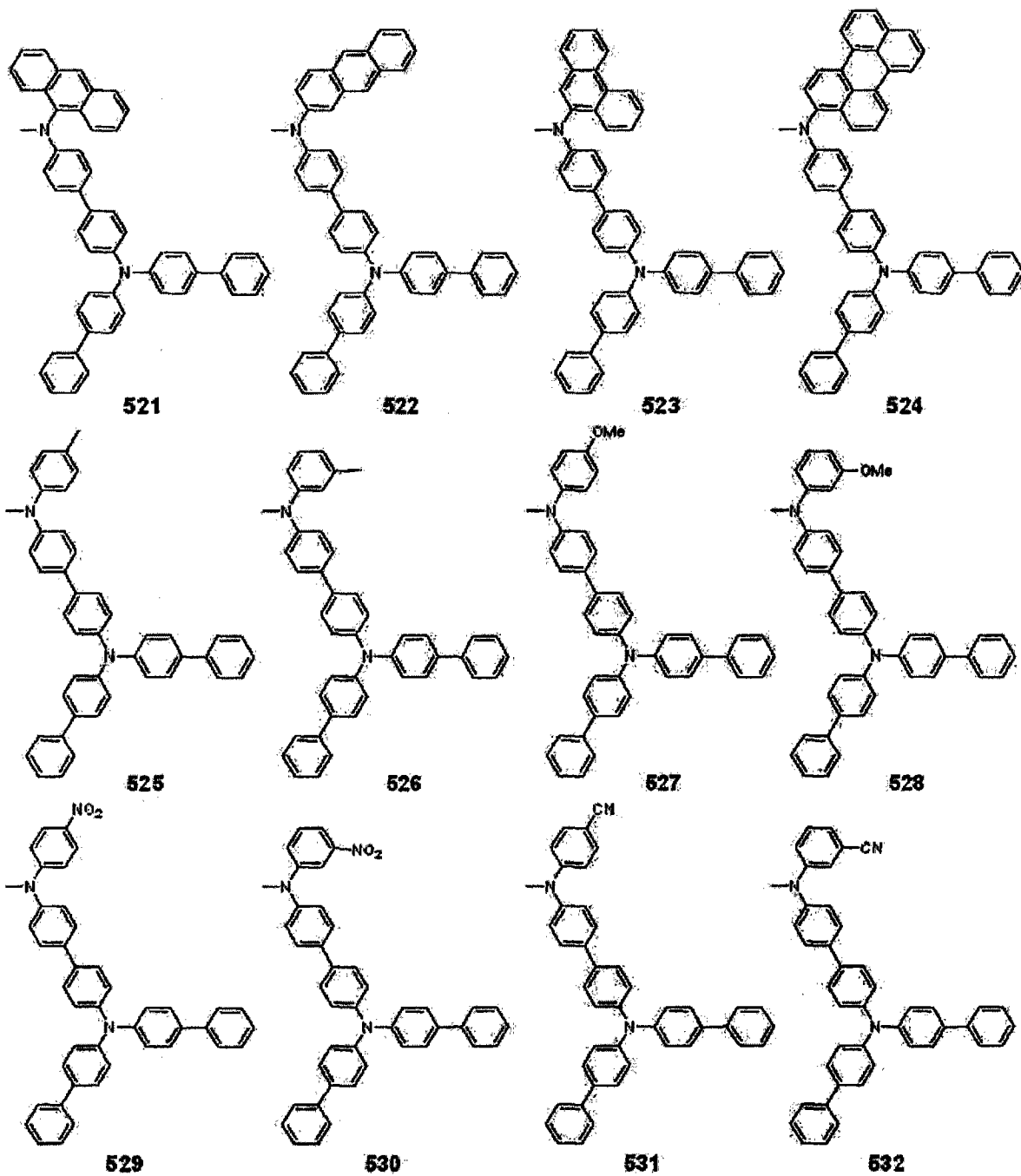
[0075]



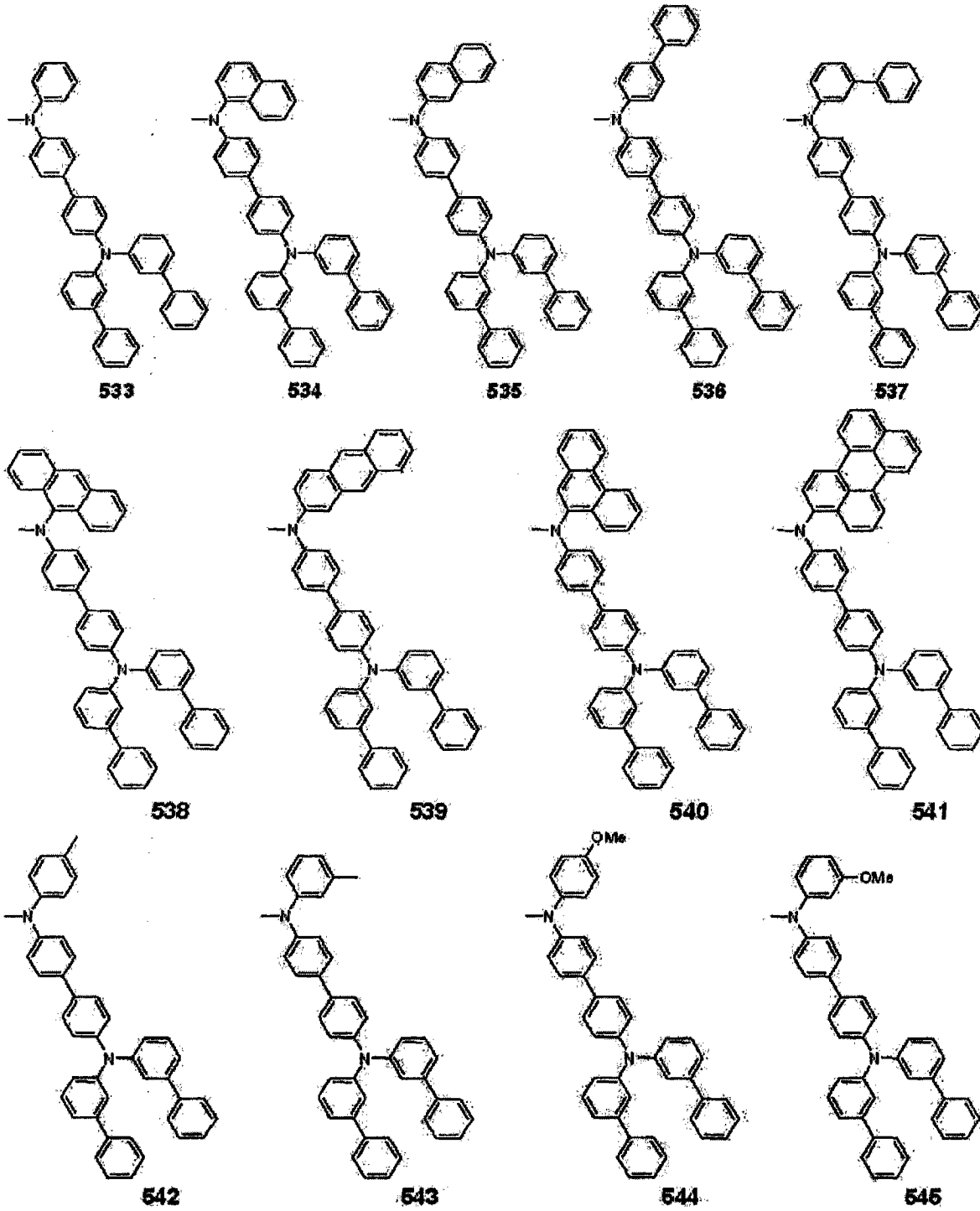
[0076]



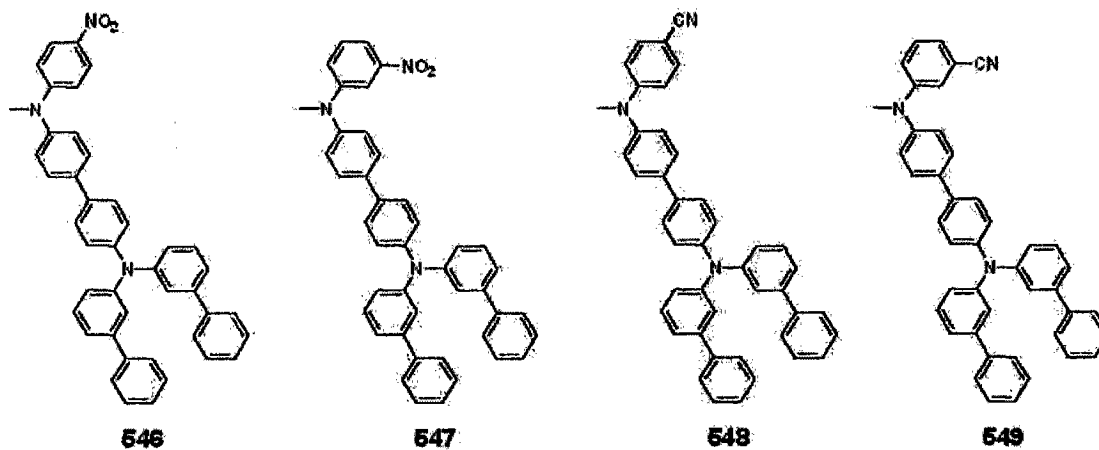
[0077]



[0078]



[0079]

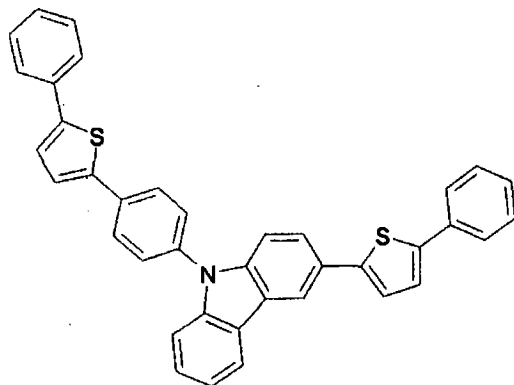


[0080] Ar 优选为亚苯基。

[0081] 通式 1 所示化合物优选为由下列式 4 ~ 式 15 表示的化合物。

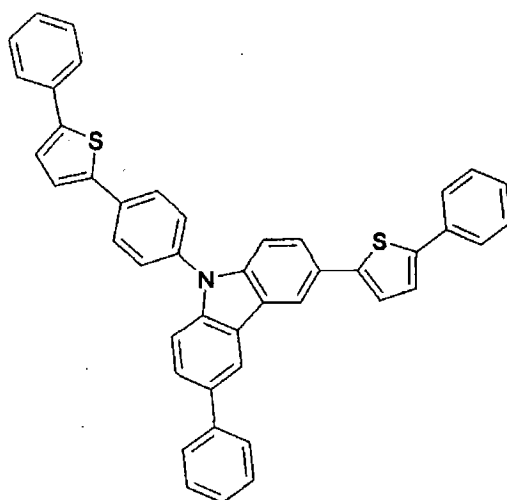
[0082] [式 4]

[0083]



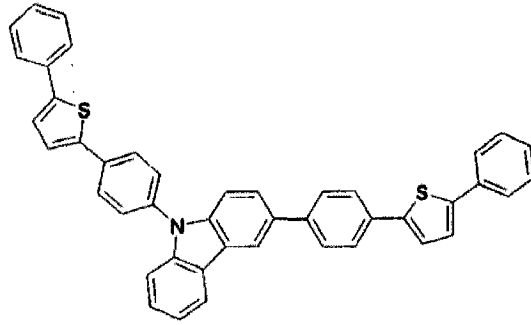
[0084] [式 5]

[0085]



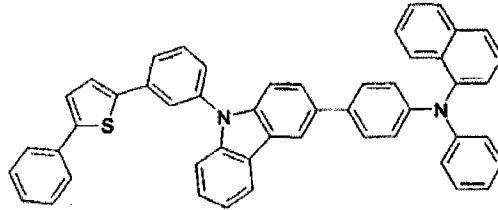
[0086] [式 6]

[0087]



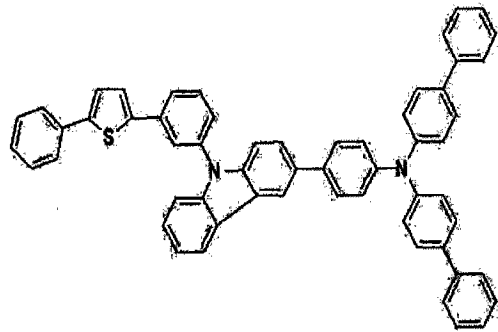
[0088] [式 7]

[0089]



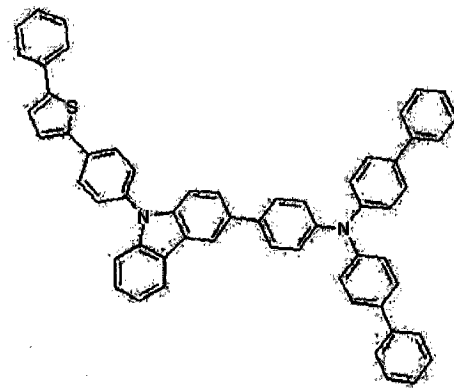
[0090] [式 8]

[0091]



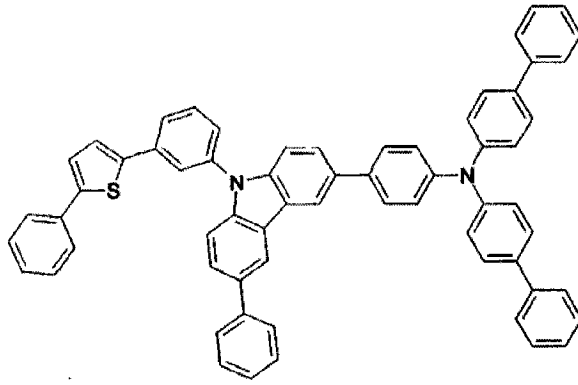
[0092] [式 9]

[0093]



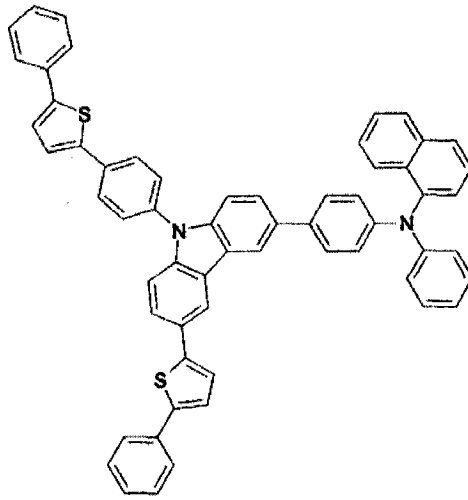
[0094] [式 10]

[0095]



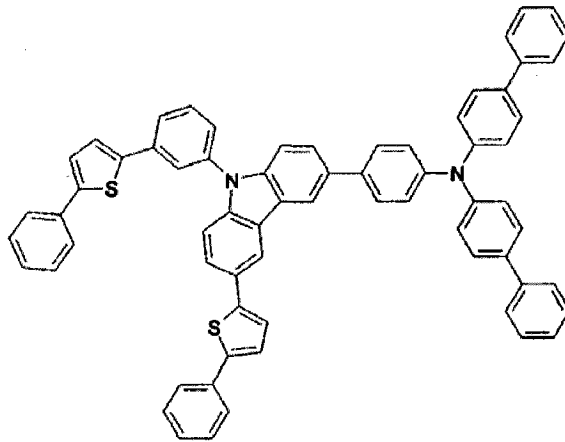
[0096] [式 11]

[0097]



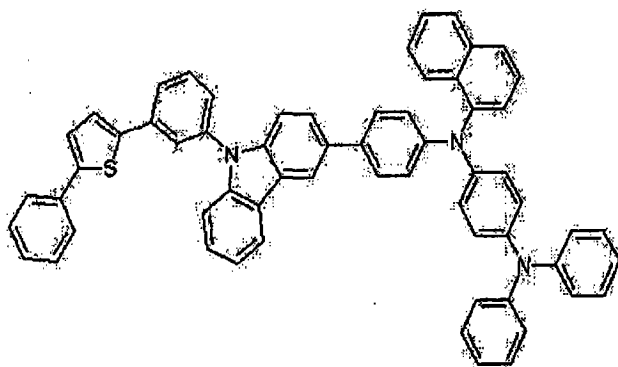
[0098] [式 12]

[0099]



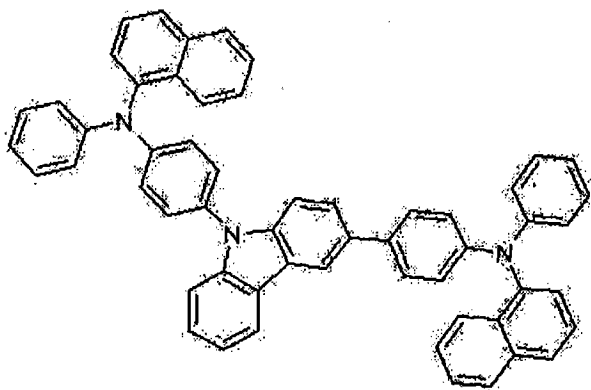
[0100] [式 13]

[0101]



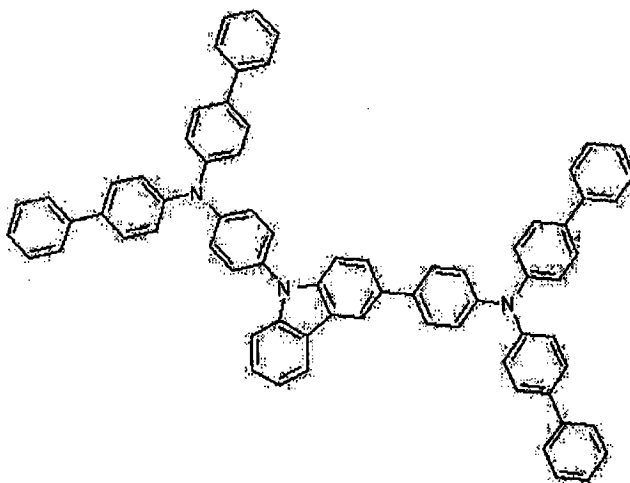
[0102] [式 14]

[0103]



[0104] [式 15]

[0105]



[0106] 通过使用通式 1 所示的母核结构,即,一种这样的结构,其中,将亚芳基取代在咪唑的 R5 与 R6 间的碳位置上作为母核结构,且向该母核结构上引入包括如下结构的多种取代基,该结构各自独立地包括:氢,重氢;含有 1~20 个碳原子的脂肪烃;芳香烃;由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃基和杂环基中的一个或多个取代基所取代的芳香烃;由芳香烃基所取代的硅基;杂环基;由选自硝基、腈基、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃基和杂环基中的一个或多个取代基所取代的杂环基;由含有 1~20 个碳原子的烃基或具有 6~20 个碳原子的芳香烃基所取代的噻吩基;或由芳香烃基所取代的硼基,当将通式 1 的化合物用作在有机发光器件中使用的有机材料层时,通式 1 的化合物可以具有所需的

性能。

[0107] 化合物的共轭链长与能带隙有密切关系。具体地说,当化合物的共轭链长增加时,能带隙减少。如上所述,由于共轭结构被限制在通式 1 的化合物的母核结构中,因此该母核结构具有大的能带隙。

[0108] 如上所述,在本发明中,将各种取代基引入至具有大能带隙的母核结构的 R1 ~ R7 以及 X 与 Y 位置,从而可以得到具有不同能带隙的化合物。一般而言,通过将取代基引入至具有大能带隙的母核结构中容易控制能带隙;但通过将取代基引入至具有小能带隙的核心结构中则不易控制能带隙。此外,本发明中,通过将不同取代基引入至核心结构的 R1 ~ R7 以及 X 与 Y 位置上,可以控制化合物的 HOMO 以及 LUMO 能级。

[0109] 另外,通过将不同取代基引入至母核结构中,可得到具有取代基自身固有性质的化合物。例如,可将在有机发光器件制备中经常被应用于空穴注入层材料、空穴传输层材料、发光层材料、以及电子传输层材料的取代基引入至母核结构中以制备出能满足各个有机材料层的需求的材料。

[0110] 由于通式 1 化合物的母核结构包括了胺结构,因此其具有适合于有机发光器件中的空穴注入和 / 或空穴传输材料的能级。本发明中,在通式 1 所示的化合物中,根据取代基选择具有适合能级的化合物来用在有机发光器件中,因此可实现具有低驱动电压以及高发光效率的器件。

[0111] 此外,将不同的取代基引入至母核结构中,从而可精确的控制能带隙,并改善与有机材料间的界面特性,因此可使化合物应用于不同场合。

[0112] 此外,通过控制包含在取代基 B 中的胺基的数量,可精确控制 HOMO 和 LUMO 能级以及能带隙,且可改善与有机材料间的界面特性,因此可使化合物应用于不同场合。

[0113] 同时,由于通式 1 的化合物具有高玻璃化转变温度 (Tg),因此其具有优异的热稳定性。这种热稳定性的提高是给器件提供驱动稳定性的重要因素。

[0114] 此外,在制备有机发光器件期间,通式 1 的化合物可使用真空沉淀法或溶液涂布法而用于形成有机材料层。与此相关的是,溶液涂布法的示例性例子包括,但不限于:旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷雾法和辊涂法。

[0115] 本发明的有机发光器件可使用已知材料通过已知方法制备,其改进仅在于有机材料层的至少一层含有本发明的化合物,即通式 1 的化合物。

[0116] 本发明的有机发光器件的有机材料层可为单层结构,或其中层叠了至少两层有机材料层的多层结构。例如,本发明的有机发光器件可包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层作为有机材料层。然而,有机发光器件的结构并不限于此,而是可含有较少层数的有机材料层。

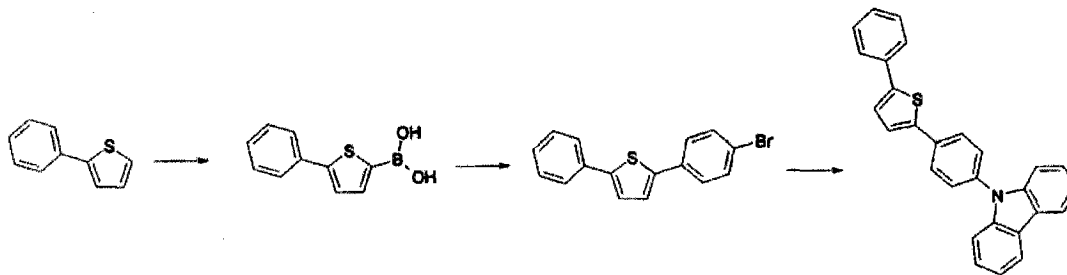
[0117] 此外,本发明的有机发光器件可以通过,例如,在基板上依次层叠的第一电极、有机材料层、以及第二电极来制备。与此相关的是,可使用物理气相沉积 (PVD) 法,如溅射法或电子束蒸镀法,但其方法并不限于此。

[0118] 实施例

[0119] 通过以下的制备实施例可更好地理解通式 1 所示化合物的制备方法。然而,阐述下列制备实施例以及实验实施例是为了举例说明本发明,而不应理解为限制本发明。

[0120] < 制备实施例 1 > 式 4 所示化合物的制备

[0121]



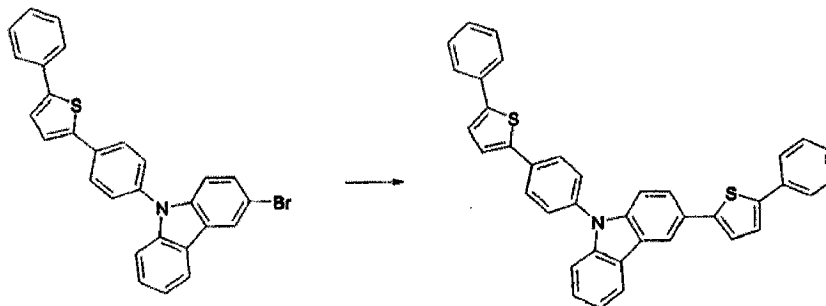
[0122] 化合物 A

化合物 B

化合物 C

化合物 D

[0123]



[0124] 化合物 E

式 4

[0125] &lt; 制备实施例 1-1&gt; 化合物 A 的制备

[0126] 将 2-溴噻吩 (20g, 122.7mmol) 和苯硼酸 (18g, 147.6mmol) 溶于四氢呋喃 (300ml) 中以后, 加入 4N 碳酸钾水溶液 (130ml) 和四(三苯基膦) 钯 (0) (2.9g, 2.5mmol) 并搅拌加热。待反应结束后, 将有机层分离并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用己烷重结晶得到化合物 A (14.6g, 产率 74%;  $[M+H]^+ = 161$ )。

[0127] &lt; 制备实施例 1-2&gt; 化合物 B 的制备

[0128] 将制备实施例 1-1 中所制得的化合物 A (18g, 112.3mmol) 溶于无水四氢呋喃中, 在  $-78^{\circ}\text{C}$  逐滴加入正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 49.4ml, 123.5mmol), 并搅拌 1 小时。向其中加入硼酸三甲酯 (15.1g, 145.3mmol), 搅拌 1 小时, 向其中加入 2N 盐酸水溶液 (80ml) 并加热至常温。将有机层分离后, 使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用己烷重结晶得到化合物 B (15.2g, 产率 66%;  $[M+H]^+ = 205$ )。

[0129] &lt; 制备实施例 1-3&gt; 化合物 C 的制备

[0130] 将制备实施例 1-2 中所制得的化合物 B (15g, 73.5mmol) 和 4-溴-3-碘苯 (20.8g, 73.5mmol) 溶于四氢呋喃 (250ml) 中, 加入 4N 碳酸钾水溶液 (75ml) 和四(三苯基膦) 钯 (0) (1.7g, 1.5mmol) 并搅拌加热。待反应结束后, 将有机层分离并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用乙醇重结晶得到化合物 C (14.8g, 产率 64%;  $[M+H]^+ = 316$ )。

[0131] &lt; 制备实施例 1-4&gt; 化合物 D 的制备

[0132] 将在制备实施例 1-3 中所制得的化合物 C (14g, 44.4mmol)、咪唑 (7.5g, 44.9mmol)、叔丁醇钠 (5.5g, 57.2mmol)、以及二(三叔丁基膦) 钯 (0) (0.23g, 0.45mmol) 分散于二甲苯 (300ml) 中以后, 将其在搅拌状态下进行回流。反应结束后, 冷却至常温, 并将制得的固体滤出。依次用水和乙醇洗涤得到化合物 D (14.7g, 产率 82%;  $[M+H]^+ = 402$ )。

[0133] &lt; 制备实施例 1-5&gt; 化合物 E 的制备

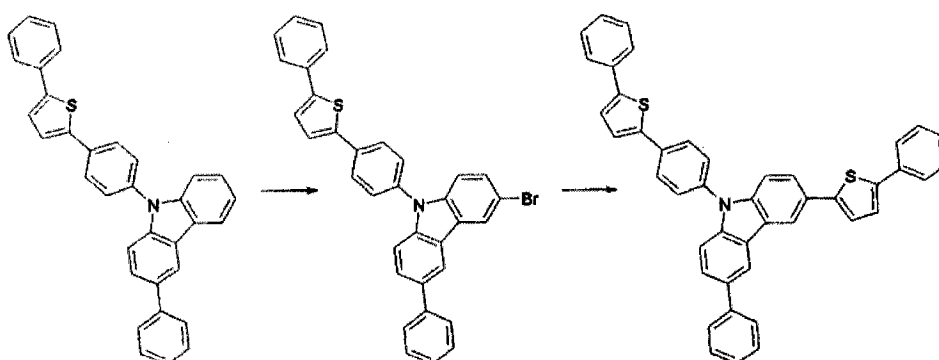
[0134] 将制备实施例 1-4 中所制得的化合物 D (14g, 34.9mmol) 溶于氯仿 (300ml) 中, 加入 N-溴丁二酰亚胺 (6.3g, 35.4mmol), 并在常温下搅拌。反应结束后, 倒入水, 并将有机层分离, 接着使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 E (14.3g, 产率 85%;  $[M+H]^+ = 481$ )。

[0135] < 制备实施例 1-6> 式 4 化合物的制备

[0136] 将制备实施例 1-5 中所制得的化合物 E (13g, 27mmol) 以及制备实施例 1-2 中所制得的化合物 B (5.5g, 27mmol) 溶于四氢呋喃 (200ml) 中, 加入 4N 碳酸钾水溶液 (30ml) 与四 (三苯基膦) 钯 (0) (0.62g, 0.54mmol) 并搅拌加热。待反应结束后, 将有机层分离并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到式 4 化合物 (10.7g, 产率 71%;  $[M+H]^+ = 560$ )。

[0137] < 制备实施例 2> 式 5 所示化合物的制备

[0138]



[0139] 化合物 A

化合物 B

式 5

[0140] < 制备实施例 2-1> 化合物 A 的制备

[0141] 将制备实施例 1-5 中所制得的化合物 E (10g, 20.8mmol) 和苯硼酸 (2.7g, 22.1mmol) 溶于四氢呋喃 (300ml) 中以后, 向其中加入 4N 碳酸钾水溶液 (25ml) 与四 (三苯基膦) 钯 (0) (0.49g, 0.42mmol) 并搅拌加热。待反应结束后, 将有机层分离并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃及己烷重结晶得到化合物 A (8.2g, 产率 83%;  $[M+H]^+ = 478$ )。

[0142] < 制备实施例 2-2> 化合物 B 的制备

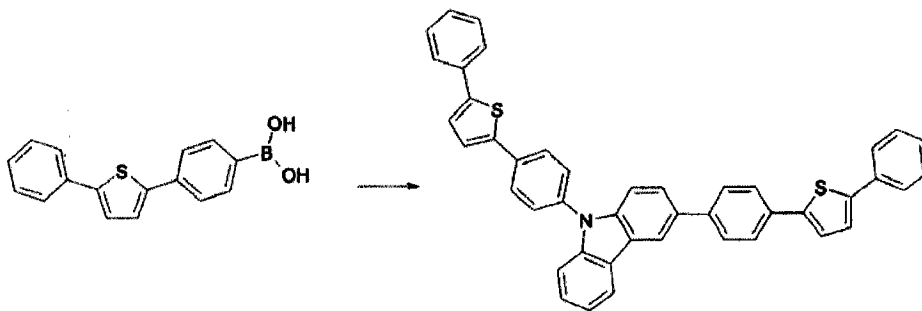
[0143] 将制备实施例 2-1 中所制得的化合物 A (8g, 16.7mmol) 溶于氯仿 (200ml) 中, 加入 N-溴丁二酰亚胺 (3g, 16.9mmol), 并在常温下搅拌。反应结束后, 倒入水, 并将制备的固体滤出。依次用水和乙醇洗涤得到化合物 B (8.2g, 产率 88%;  $[M+H]^+ = 557$ )。

[0144] < 制备实施例 2-3> 式 5 化合物的制备

[0145] 将制备实施例 2-2 中所制得的化合物 B (5g, 9mmol) 以及制备实施例 1-2 中所制得的化合物 B (1.9g, 9.3mmol) 溶于四氢呋喃 (150ml) 中, 加入 4N 碳酸钾水溶液 (12ml) 与四 (三苯基膦) 钯 (0) (0.2g, 0.18mmol) 并搅拌加热。待反应结束后, 将有机层分离并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到式 5 化合物 (3.9g, 产率 68%;  $[M+H]^+ = 636$ )。

[0146] < 制备实施例 3> 式 6 所示化合物的制备

[0147]



[0148] 化合物 A 式 6

[0149] < 制备实施例 3-1> 化合物 A 的制备

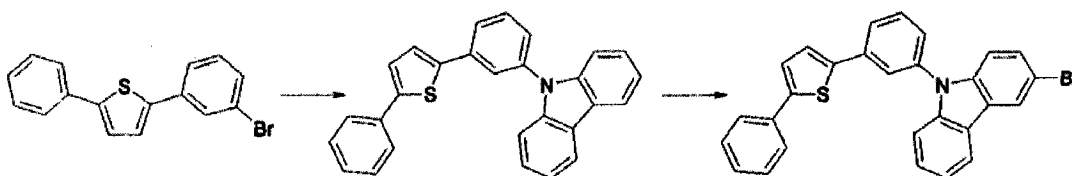
[0150] 将制备实施例 1-3 中所制得的化合物 C (10g, 31.7mmol) 溶于无水四氢呋喃中, 在  $-78^{\circ}\text{C}$  逐滴加入正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 13.8ml, 34.5mmol), 并搅拌 1 小时。向其中加入硼酸三甲酯 (4.3g, 41.4mmol), 搅拌 1 小时, 向其中加入 2N 盐酸水溶液 (20ml) 并加热至常温。将有机层分离后, 使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用己烷重结晶得到化合物 A (5.4g, 产率 61%;  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 281$ )。

[0151] < 制备实施例 3-2> 式 6 化合物的制备

[0152] 将制备实施例 3-1 中所制得的化合物 A (5g, 17.8mmol) 以及制备实施例 1-5 中所制得的化合物 E (8.5g, 17.7mmol) 溶于四氢呋喃 (150ml) 中, 加入 4N 碳酸钾水溶液 (20ml) 与四 (三苯基膦) 钯 (0) (0.42g, 0.36mmol) 并搅拌加热。待反应结束后, 将有机层分离并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到式 6 化合物 (8.2g, 产率 73%;  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 636$ )。

[0153] < 制备实施例 4> 式 7 所示化合物的制备

[0154]

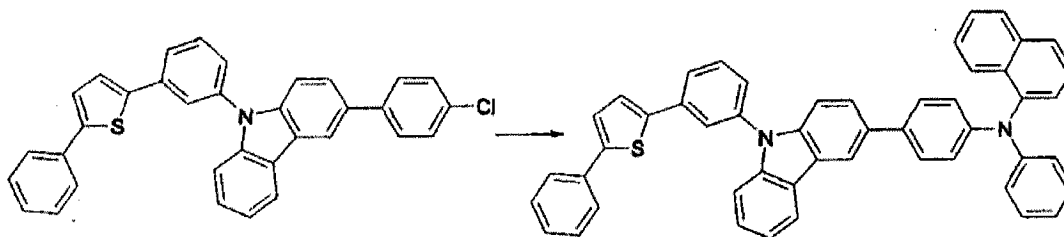


[0155] 化合物 A

化合物 B

化合物 C

[0156]



[0157] 化合物 D 式 7

[0158] < 制备实施例 4-1> 化合物 A 的制备

[0159] 将制备实施例 1-2 中所制得的化合物 B (15g, 73.5mmol) 和 3-溴-1-碘苯 (20.8g, 73.5mmol) 溶于四氢呋喃 (180ml) 中, 加 4N 碳酸钾水溶液 (75ml) 和四 (三苯基膦) 钯 (0) (1.7g, 1.5mmol) 并搅拌加热。待反应结束后, 将有机层分离并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃 / 己烷 = 1/10 的溶剂进行柱分离得到化合物 A (14.4g, 产率 62%;  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 316$ )。

[0160] < 制备实施例 4-2> 化合物 B 的制备

[0161] 将制备实施例 4-1 中所制得的化合物 A(14g, 44.4mmol)、咪唑 (7.5g, 44.9mmol)、叔丁醇钠 (5.5g, 57.2mmol)、以及二(三叔丁基膦)钯(0) (0.23g, 0.45mmol) 分散于二甲苯 (300ml) 中以后, 将其在搅拌状态进行回流。反应结束后, 冷却至常温, 并将制得的固体滤出。将其依次用水和乙醇洗涤得到化合物 B(15.1g, 产率 85%;  $[M+H]^+ = 402$ )。

[0162] < 制备实施例 4-3> 化合物 C 的制备

[0163] 将制备实施例 4-2 中所制得的化合物 B(15g, 37.4mmol) 溶于氯仿 (300ml) 中, 加入 N-溴丁二酰亚胺 (6.7g, 37.6mmol), 并在常温下搅拌。反应结束后, 倒入水, 将有机层分离, 并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 C(14.2g, 产率 79%;  $[M+H]^+ = 481$ )。

[0164] < 制备实施例 4-4> 化合物 D 的制备

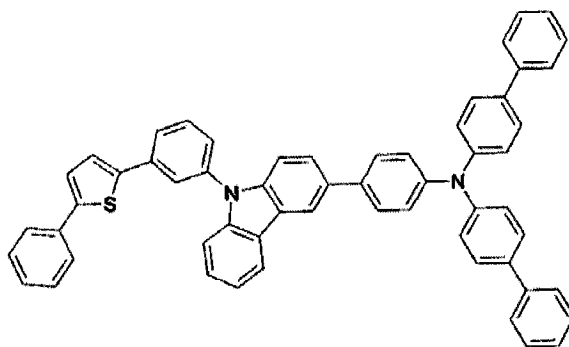
[0165] 将制备实施例 4-3 中所制得的化合物 C(13g, 27mmol) 以及 4-氯苯基硼酸盐 (4.3g, 27.5mmol) 溶于四氢呋喃 (300ml) 中, 向其中加入 4N 碳酸钾水溶液 (33ml) 与四(三叔丁基膦)钯(0) (0.62g, 0.54mmol) 并搅拌加热。待反应结束后, 将有机层分离并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 D(9.5g, 产率 69%;  $[M+H]^+ = 512$ )。

[0166] < 制备实施例 4-5> 式 7 化合物的制备

[0167] 在制备实施例 4-4 中制备出化合物 D(8g, 15.6mmol) 以后, 将 N-苯基-1-萘胺 (3.8g, 17.3mmol)、叔丁醇钠 (2g, 20.8mmol)、以及二(三叔丁基膦)钯(0) (0.08g, 0.16mmol) 分散于二甲苯 (300ml) 中, 将其在搅拌状态进行回流。反应结束后, 冷却至常温, 向其中加入酸性白土并搅拌。过滤以后, 减压蒸馏, 将其使用四氢呋喃/己烷 = 1/7 的溶剂进行柱分离得到式 7 化合物 (6.4g, 产率 59%;  $[M+H]^+ = 695$ )。

[0168] < 制备实施例 5> 式 8 所示化合物的制备

[0169]



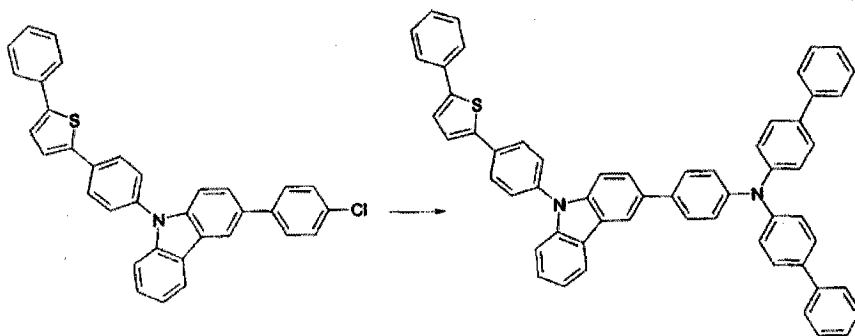
[0170] 式 8

[0171] < 制备实施例 5-1> 式 8 化合物的制备

[0172] 将制备实施例 4-4 中所制得的化合物 D(8g, 15.6mmol)、二(4-联苯基)胺 (bis(4-biphenyl)amine, 5.5g, 17.1mmol)、叔丁醇钠 (2g, 20.8mmol)、以及二(三叔丁基膦)钯(0) (0.08g, 0.16mmol) 分散于二甲苯 (250ml) 中以后, 将其在搅拌状态进行回流。反应结束后, 冷却至常温, 向其中加入酸性白土并搅拌。过滤后, 将其减压蒸馏, 并使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到式 8 化合物 (7.8g, 产率 63%;  $[M+H]^+ = 797$ )。

[0173] < 制备实施例 6> 式 9 所示化合物的制备

[0174]



[0175] 化合物 A 式 9

[0176] &lt; 制备实施例 6-1 &gt; 化合物 A 的制备

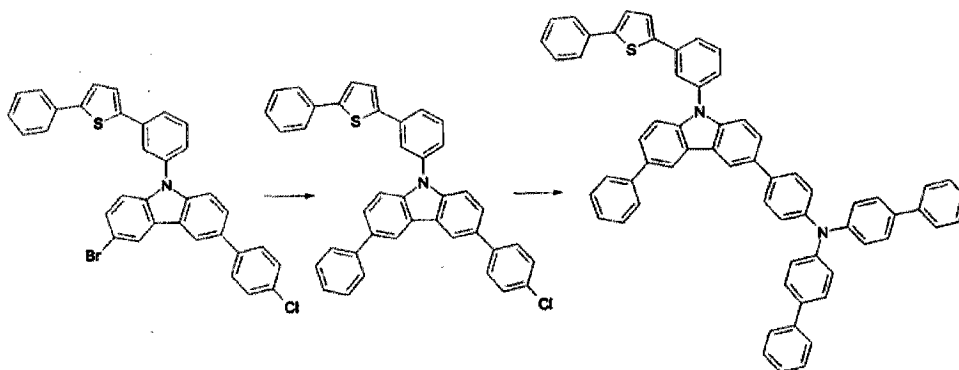
[0177] 将制备实施例 1-5 中所制得的化合物 E (10g, 20.8mmol) 以及 4-氯苯基硼酸盐 (3.6g, 23mmol) 溶于四氢呋喃 (250ml) 中, 向其中加入 4N 碳酸钾水溶液 (22ml) 与四(三苯基膦) 钯 (0) (0.49g, 0.42mmol) 并搅拌加热。待反应结束后, 将有机层分离并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 A (7g, 产率 66%;  $[M+H]^+ = 512$ )。

[0178] &lt; 制备实施例 6-2 &gt; 式 9 化合物的制备

[0179] 在将制备实施例 6-1 中所制得的化合物 A (5g, 15.6mmol)、二(4-联苯基) 胺 (3.4g, 10.6mmol)、叔丁醇钠 (1.2g, 12.6mmol)、以及二(三叔丁基膦) 钯 (0) (0.05g, 0.1mmol) 分散于二甲苯 (150ml) 中以后, 将其在搅拌状态进行回流。反应结束后, 冷却至常温, 并将制得的固体滤出。将滤得的固体溶于氯仿后, 向其中加入酸性白土并搅拌。过滤后, 将其减压蒸馏, 并使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到式 9 化合物 (5.2g, 产率 67%;  $[M+H]^+ = 797$ )。

[0180] &lt; 制备实施例 7 &gt; 式 10 所示化合物的制备

[0181]



[0182] 化合物 A 化合物 B 式 10

[0183] &lt; 制备实施例 7-1 &gt; 化合物 A 的制备

[0184] 将制备实施例 4-4 中所制得的化合物 D (10g, 19.5mmol) 溶于氯仿 (300ml) 中, 加入 N-溴丁二酰亚胺 (3.7g, 20.8mmol), 并在常温下搅拌。反应结束后, 倒入水, 将有机层分离, 并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 A (8.9g, 产率 77%;  $[M+H]^+ = 591$ )。

[0185] &lt; 制备实施例 7-2 &gt; 化合物 B 的制备

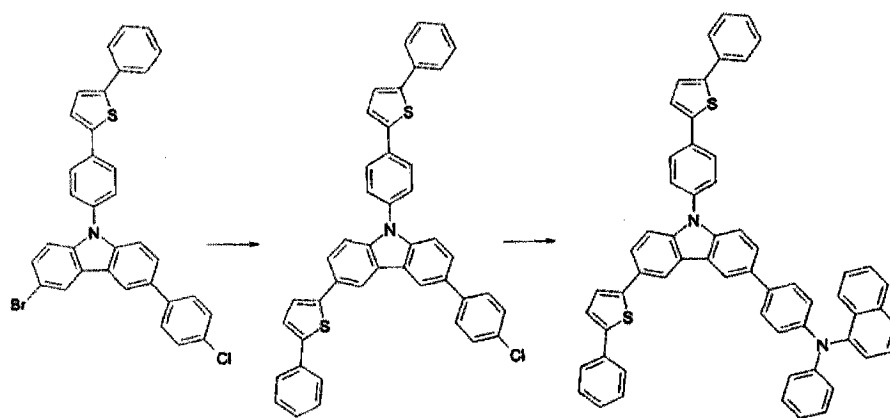
[0186] 将制备实施例 7-1 中所制得的化合物 A(8g, 13.5mmol) 以及 4- 氯苯基硼酸盐 (2.3g, 14.7mmol) 溶于四氢呋喃 (200ml) 中, 向其中加入 4N 碳酸钾水溶液 (15ml) 与四 (三苯基膦) 钯 (0) (0.31g, 0.27mmol) 并搅拌加热。反应结束后, 将制备的固体滤出。将滤得的固体使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 B(5.2g, 产率 65%;  $[M+H]^+ = 588$ )。

[0187] < 制备实施例 7-3> 式 10 化合物的制备

[0188] 在将制备实施例 7-2 中所制得的化合物 B(5g, 8.5mmol)、二 (4- 联苯基) 胺 (3g, 9.3mmol)、叔丁醇钠 (1.1g, 11.4mmol)、以及二 (三叔丁基膦) 钯 (0) (0.05g, 0.1mmol) 分散于二甲苯 (150ml) 中以后, 将其在搅拌状态进行回流。反应结束后, 冷却至常温, 向其中加入酸性白土并搅拌。过滤后, 将其减压蒸馏, 并使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到式 10 化合物 (4.5g, 产率 61%;  $[M+H]^+ = 873$ )。

[0189] < 制备实施例 8> 式 11 所示化合物的制备

[0190]



[0191] 化合物 A                      化合物 B                      式 11

[0192] < 制备实施例 8-1> 化合物 A 的制备

[0193] 将制备实施例 6-1 中所制得的化合物 A(10g, 19.5mmol) 溶于氯仿 (300ml) 中, 加入 N- 溴丁二酰亚胺 (3.7g, 20.8mmol), 并在常温下搅拌。反应结束后, 倒入水, 将有机层分离, 并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 A(9.4g, 产率 82%;  $[M+H]^+ = 591$ )。

[0194] < 制备实施例 8-2> 化合物 B 的制备

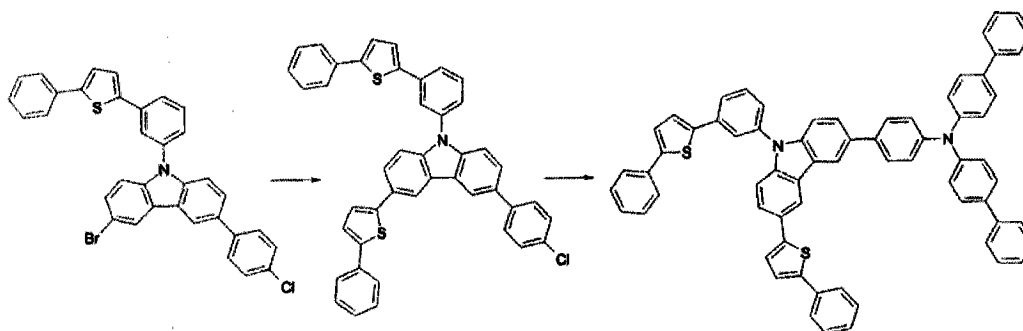
[0195] 将制备实施例 8-1 中所制得的化合物 A(8g, 13.5mmol) 以及制备实施例 1-2 中所制得的化合物 B(3g, 14.7mmol) 溶于四氢呋喃 (150ml) 中, 加入 4N 碳酸钾水溶液 (15ml) 与四 (三苯基膦) 钯 (0) (0.31g, 0.27mmol) 并搅拌加热。反应结束后, 将制备的固体滤出。将滤得的固体使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 B(6.2g, 产率 69%;  $[M+H]^+ = 670$ )。

[0196] < 制备实施例 8-3> 式 11 化合物的制备

[0197] 在将制备实施例 8-2 中所制得的化合物 B(6g, 9mmol)、N- 苯基 -1- 萘胺 (2.1g, 9.6mmol)、叔丁醇钠 (1.1g, 11.7mmol)、和二 (三叔丁基膦) 钯 (0) (0.05g, 0.1mmol) 分散于二甲苯 (100ml) 中以后, 将其在搅拌状态进行回流。反应结束后, 冷却至常温, 向其中加入酸性白土并搅拌。过滤以后, 减压蒸馏, 将其使用四氢呋喃 / 己烷 = 1/6 的溶剂进行柱分离得到式 11 化合物 (3.8g, 产率 49%;  $[M+H]^+ = 853$ )。

[0198] < 制备实施例 9> 式 12 所示化合物的制备

[0199]



[0200] 化合物 A                      化合物 B                      式 12

[0201] &lt; 制备实施例 9-1&gt; 化合物 A 的制备

[0202] 将制备实施例 4-4 中所制得的化合物 D (10g, 19.5mmol) 溶于氯仿 (300ml) 中, 加入 N-溴丁二酰亚胺 (3.7g, 20.8mmol), 并在常温下搅拌。反应结束后, 倒入水, 将有机层分离, 并使用无水硫酸镁干燥。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 A (9.1g, 产率 79%;  $[M+H]^+ = 591$ )。

[0203] &lt; 制备实施例 9-2&gt; 化合物 B 的制备

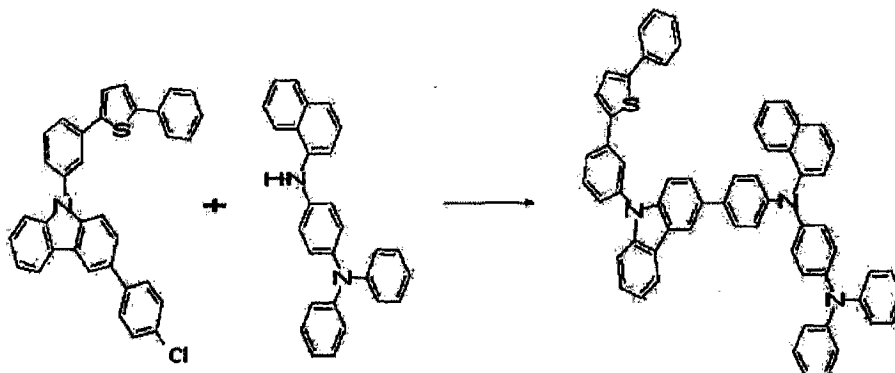
[0204] 将制备实施例 9-1 中所制得的化合物 A (9g, 15.2mmol) 和制备实施例 1-2 中所制得的化合物 B (3.4g, 16.7mmol) 溶于四氢呋喃 (150ml) 中, 加入 4N 碳酸钾水溶液 (18ml) 与四(三苯基膦)钯 (0) (0.35g, 0.3mmol) 并搅拌加热。反应结束后, 将制备的固体滤出。将滤得的固体使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到化合物 B (7.3g, 产率 72%;  $[M+H]^+ = 670$ )。

[0205] &lt; 制备实施例 9-3&gt; 式 12 化合物的制备

[0206] 在将制备实施例 9-2 中所制得的化合物 B (6g, 9mmol)、二(4-联苯基)胺 (3g, 9.3mmol)、叔丁醇钠 (1.1g, 11.4mmol)、以及二(三叔丁基膦)钯 (0) (0.05g, 0.1mmol) 分散于二甲苯 (150ml) 中以后, 将其在搅拌状态进行回流。反应结束后, 冷却至常温, 并将制得的固体滤出。将滤得的固体溶于氯仿, 向其中加入酸性白土并搅拌及过滤。减压蒸馏后, 将其使用四氢呋喃和乙醇重结晶得到式 12 化合物 (5.6g, 产率 65%;  $[M+H]^+ = 955$ )。

[0207] &lt; 制备实施例 10&gt; 式 13 化合物的制备

[0208]



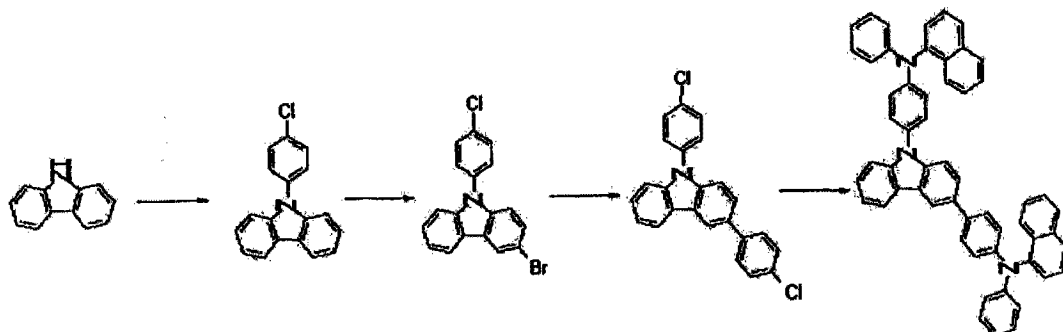
[0209] 式 13

[0210] 将制备实施例 6 中所制得的化合物 A (4g, 7.8mmol) 和胺化合物 (3.17g, 8.2mmol) 溶于 150ml 二甲苯中, 加入叔丁醇钠 (1.9g, 19.5mmol) 和 20mg 的  $Pd[P(t-Bu)_3]_2$  (0.06mmol), 在氮气气氛下回流 5 小时。

[0211] 在反应溶液中加入蒸馏水使反应终止,并萃取出有机层。将其使用正己烷/四氢呋喃=10/1的溶剂进行柱分离,在石油醚中搅拌,并真空干燥得到式13化合物(3.4g,产率50%)。MS:[M+H]<sup>+</sup>=861。

[0212] <制备实施例11>式14化合物的制备

[0213]



[0214] 式 A 式 B 式 C 式 14

[0215] (1) 式 A 化合物的制备

[0216] 将吡啶(17.5g,104.8mmol)溶于二甲基乙酰胺(100ml)中,向其中加入4-氯碘苯(25g,104.8mmol)、Cu(13.3g,209.6mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(43.5g,314.4mmol),并回流12小时。

[0217] 将反应溶液过滤后,浓缩,并使用EtOH重结晶得到式A化合物(24.8g,产率85%)。MS:[M+H]<sup>+</sup>=278。

[0218] (2) 式 B 化合物的制备

[0219] 将步骤(1)中制备的式A化合物(24.8g,89.3mmol)溶于氯仿(200ml)中,向其中加入N-溴丁二酰亚胺(15.9g,89.3mmol),并在常温下搅拌5小时。

[0220] 在反应溶液中加入蒸馏水使反应终止,并萃取出有机层。将反应溶液浓缩以后,在不进行纯化处理的情况下进行下一反应。MS:[M+H]<sup>+</sup>=357。

[0221] (3) 式 C 化合物的制备

[0222] 将步骤(2)中所制得的式B化合物(31.7g,89mmol)和4-氯苯基硼酸(15.3g,97.9mmol)溶于THF(150ml)中,并向其中加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.1g,1.78mmol)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O水溶液(6g/100ml,356mmol),将其进行回流24小时。

[0223] 在反应溶液中加入蒸馏水使反应终止,并萃取出有机层。将反应溶液浓缩,并使用正己烷/四氢呋喃=10/1的溶剂进行柱分离以后,将其在EtOH中搅拌,过滤,并真空干燥得到式C化合物(8.9g,产率26%)。MS:[M+H]<sup>+</sup>=388。

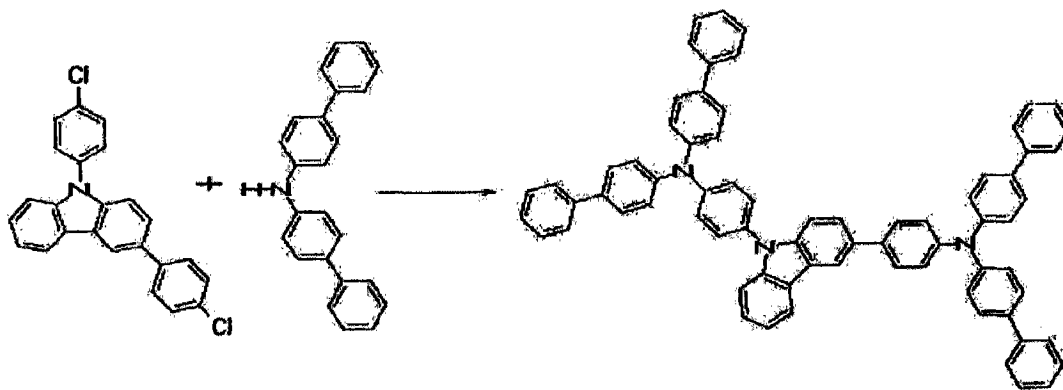
[0224] (4) 式 14 化合物的制备

[0225] 将步骤(3)中所制得的式C化合物(4.9g,12.6mmol)和N-苯基-1-萘胺(6.9g,31.5mmol)溶于150ml的二甲苯,加入叔丁醇钠(3g,31.5mmol)、双(二亚苄基丙酮)钯(0)(bis(dibenzylideneacetone)palladium,0.28g,0.5mmol)、和50wt%的三叔丁基膦甲苯溶液(0.24ml,0.5mmol),在氮气气氛下回流5小时。

[0226] 在反应溶液中加入蒸馏水使反应终止,并萃取出有机层。将其使用正己烷/四氢呋喃=10/1的溶剂进行柱分离,在EtOH中搅拌,过滤,并真空干燥得到式14化合物(1.8g,产率19%)。MS:[M+H]<sup>+</sup>=754。

[0227] <制备实施例12>式15化合物的制备

[0228]



[0229] 式 15

[0230] 将制备实施例 11 的步骤 (3) 中所制得的式 C 化合物 (4g, 10.3mmol) 和二联苯胺 (bisdiphenylamine, 8.28g, 25.8mmol) 溶于 150ml 的二甲苯中, 向其中加入叔丁醇钠 (2.47g, 25.8mmol) 和  $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$  (0.2g, 0.4mmol), 并在氮气气氛下回流 5 小时。

[0231] 在反应溶液中加入蒸馏水使反应终止, 并萃取出有机层。将其使用正己烷 / 四氢呋喃 = 10/1 的溶剂进行柱分离, 在石油醚中搅拌, 并真空干燥得到式 15 化合物 (6.9g, 产率 70%)。MS:  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 958$ 。

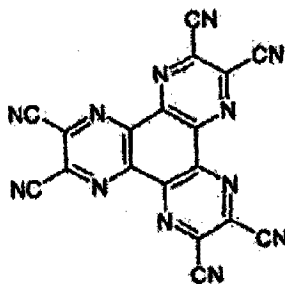
[0232] &lt; 实验实施例 1 &gt;

[0233] 在玻璃基板上涂布厚度  $1500\text{\AA}$  的 ITO (氧化铟锡) 以形成薄膜, 将该玻璃基板放置于溶有洗涤剂的蒸馏水中, 并使用超声波清洗。在此, 使用 Fischer 公司生产的产品作为洗涤剂, 并使用由 Millipore 公司制备的过滤器通过二次过滤制备蒸馏水。在清洗 ITO 玻璃基板 30 分钟后, 用蒸馏水进行超声清洗 10 分钟两次。在用蒸馏水清洗完成后, 在异丙醇、丙酮、以及甲醇溶剂中进行超声清洗、然后进行干燥。接着, 将其移至等离子体清洗机中。接着, 将该基板使用氧等离子体在 85W 清洗 5 分钟, 然后移至真空蒸镀机中。

[0234] 在通过上述方法制备的透明 ITO 电极上通过加热将下式所示的六腈六氮杂苯并菲 (以下简称“HAT”) 真空沉积  $500\text{\AA}$  的厚度, 以形成空穴注入层。

[0235] [HAT]

[0236]

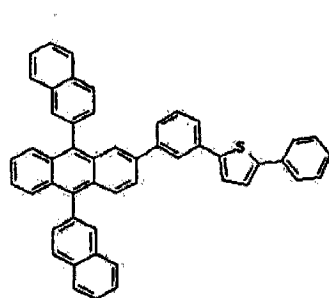


[0237] 在所述空穴注入层上通过加热将实施例 1 中制备的式 4 所示化合物真空沉积  $400\text{\AA}$  的厚度, 以形成空穴传输层。

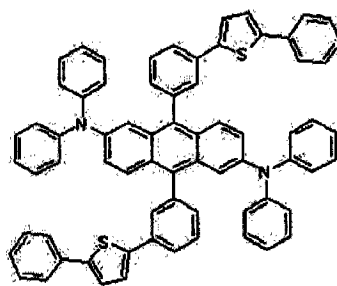
[0238] 随后, 在所述空穴传输层上将下述的 GH 和 GD 以 20 : 1 的膜厚比真空沉积  $300\text{\AA}$  的厚度, 以形成发光层。

[0239]

[GH]



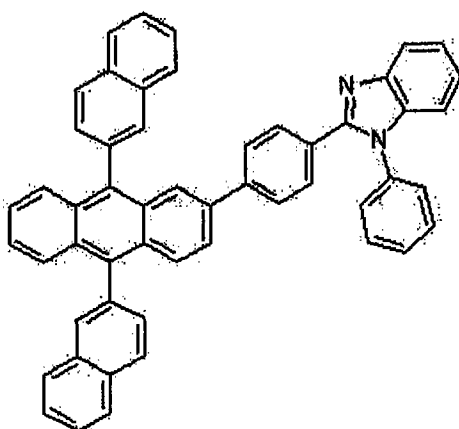
[GD]



[0240] 在所述发光层上,将下述电子传输材料真空沉积**200Å**的厚度以形成电子注入层以及电子传输层。

[0241] [电子传输材料]

[0242]



[0243] 将**12Å**厚度的氟化锂 (LiF) 和**2000Å**厚度的铝依次沉积在所述电子注入层和电子传输层上以形成阴极。

[0244] 上述步骤中,有机材料的沉积速度维持在  $0.4 \sim 0.7 \text{Å/sec}$ ,氟化锂和铝在阴极上的沉积速度分别为维持在  $0.3 \text{Å/sec}$  和  $2 \text{Å/sec}$ ,且在沉积中真空度维持在  $2 \times 10^{-7}$  至  $5 \times 10^{-8} \text{ torr}$ 。

[0245] 向上述制备的发光器件中应用 4.8V 的正向电流密度,结果,在 26cd/A 观察到绿光,其中在  $50 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下色坐标为 (0.32,0.66),且 90%亮度的寿命为 180 小时。

[0246] <实验实施例 2>

[0247] 除了使用式 5 所示的化合物代替实验实施例 1 中的式 4 所示化合物以外,进行相同的步骤以制备有机 EL 器件。

[0248] 向上述制备的发光器件中应用 4.7V 的正向电流密度,结果,在 27cd/A 观察到绿光,其中在  $50 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下色坐标为 (0.33,0.64),且 90%亮度的寿命为 200 小时。

[0249] <实验实施例 3>

[0250] 除了使用式 6 所示的化合物代替实验实施例 1 中的式 4 所示化合物以外,进行相同的步骤以制备有机 EL 器件。

[0251] 向上述制备的发光器件中应用 4.8V 的正向电流密度,结果,在 29cd/A 观察到绿光,其中在  $50 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下色坐标为 (0.33,0.65),且 90%亮度的寿命为 210 小时。

[0252] <实验实施例 4>

[0253] 除了使用式 7 所示的化合物代替实验实施例 1 中的式 4 所示化合物以外,进行相同的步骤以制备有机 EL 器件。

[0254] 向上述制备的发光器件中应用 4.6V 的正向电流密度,结果,在 28cd/A 观察到绿光,其中在 50mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下色坐标为 (0.32,0.65),且 90%亮度的寿命为 190 小时。

[0255] < 实验实施例 5>

[0256] 除了使用式 8 所示的化合物代替实验实施例 1 中的式 4 所示化合物以外,进行相同的步骤以制备有机 EL 器件。

[0257] 向上述制备的发光器件中应用 4.7V 的正向电流密度,结果,在 30cd/A 观察到绿光,其中在 50mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下色坐标为 (0.32,0.64),且 90%亮度的寿命为 250 小时。

[0258] < 实验实施例 6>

[0259] 除了使用式 9 所示的化合物代替实验实施例 1 中的式 4 所示化合物以外,进行相同的步骤以制备有机 EL 器件。

[0260] 向上述制备的发光器件中应用 4.6V 的正向电流密度,结果,在 29cd/A 观察到绿光,其中在 50mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下色坐标为 (0.31,0.65),且 90%亮度的寿命为 240 小时。

[0261] < 实验实施例 7>

[0262] 除了使用式 10 所示的化合物代替实验实施例 1 中的式 4 所示的化合物以外,进行相同的步骤以制备有机 EL 器件。

[0263] 向上述制备的发光器件中应用 4.5V 的正向电流密度,结果,在 31cd/A 观察到绿光,其中在 50mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下色坐标为 (0.32,0.65),且 90%亮度的寿命为 270 小时。

[0264] < 实验实施例 8>

[0265] 除了使用式 11 所示的化合物代替实验实施例 1 中的式 4 所示化合物以外,进行相同的步骤以制备有机 EL 器件。

[0266] 向上述制备的发光器件中应用 4.4V 的正向电流密度,结果,在 31cd/A 观察到绿光,其中在 50mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下色坐标为 (0.32,0.66),且 90%亮度的寿命为 270 小时。

[0267] < 实验实施例 9>

[0268] 除了使用式 12 所示的化合物代替实验实施例 1 中的式 4 所示化合物以外,进行与实验实施例 1 相同的步骤以制备有机 EL 器件。

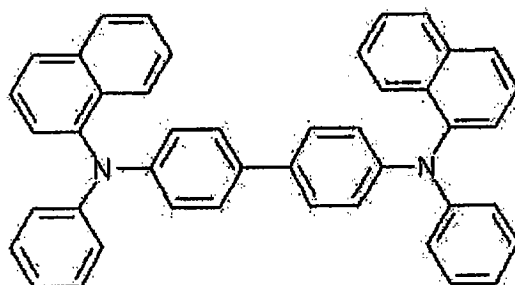
[0269] 向上述制备的发光器件中应用 4.4V 的正向电流密度,结果,在 32cd/A 观察到绿光,其中在 50mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下色坐标为 (0.33,0.65),且 90%亮度的寿命为 280 小时。

[0270] < 对比实施例 1>

[0271] 除了使用下式所示的 4,4' - 二 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (4,4' -bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl, NPB) 代替实验实施例 1 中的式 4 所示化合物以外,进行与相同的步骤以制备有机 EL 器件。

[0272]

## [NPB]



[0273] 向上述制备的发光器件中应用 4.6V 的正向电流密度,结果,在 26cd/A 观察到绿光,其中在  $50\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下色坐标为 (0.32,0.64),且 90%亮度的寿命为 140 小时。

[0274] [工业实用性]

[0275] 构造了本发明的化合物,从而使得增加了与空穴和电子相关的稳定性,同时没有由于将重氢引入咪唑中而较大地改变咪唑的性质。这些化合物可用作有机发光器件中的有机材料层材料,尤其是空穴注入材料和 / 或空穴传输材料,且当这些化合物用于有机发光器件中时,由于化合物的热稳定性,可降低器件的驱动电压、提高发光效率并改善器件的寿命特性。

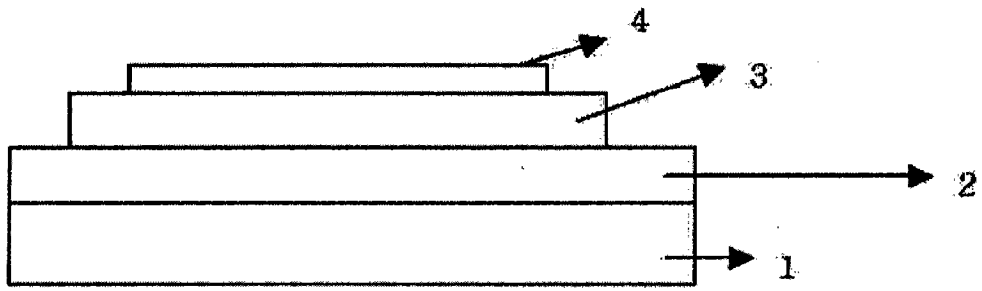


图 1

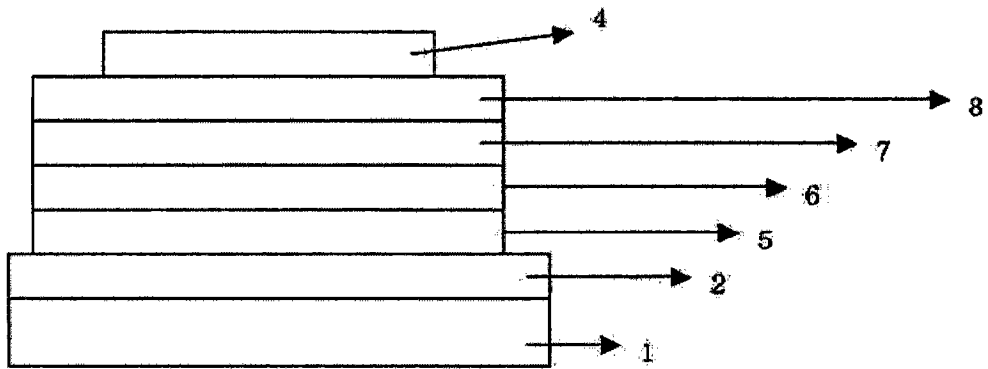


图 2

专利名称(译)	新型化合物以及使用该新型化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN101855315A</a>	公开(公告)日	2010-10-06
申请号	CN200880115350.5	申请日	2008-11-07
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
[标]发明人	洪性侁 赵昱东 裴在顺 金芝垠 南玄 张俊起 全炳宣 朱文奎 张惠荣		
发明人	洪性侁 赵昱东 裴在顺 金芝垠 南玄 张俊起 全炳宣 朱文奎 张惠荣		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0072 C09K2211/1092 C09K2211/1029 H01L51/0061 H01L51/5048 C07D409/14 H01L51/0068 H01L51/5088 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C07D409/10		
代理人(译)	黄丽娟 朱梅		
优先权	1020070113852 2007-11-08 KR		
其他公开文献	CN101855315B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供了一类新型化合物，其能大幅提升有机发光器件的寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性。本发明还提供了在有机化合物层中包含所述有机化合物的有机发光器件。

