



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104471021 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201380038179.3

(22)申请日 2013.03.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104471021 A

(43)申请公布日 2015.03.25

(30)优先权数据

10-2012-0059643 2012.06.04 KR

10-2012-0118447 2012.10.24 KR

10-2012-0151964 2012.12.24 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.01.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/002321 2013.03.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/183851 KO 2013.12.12

(73)专利权人 株式会社P&H TECH
地址 韩国京畿道

(72)发明人 玄瑞镕 尹涌浩 宋政翰

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
代理人 刘继富 王春伟

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 409/10(2006.01)

C07D 209/82(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

WO 2011133007 A2, 2011.10.27,

WO 2012046560 A1, 2012.04.12,

JP 2012049518 A, 2012.03.08,

JP 2009057307 A, 2009.03.19,

JP 2004253298 A, 2004.09.09,

WO 2011081423 A2, 2011.07.07,

JP 2009120582 A, 2009.06.04,

审查员 胡建朝

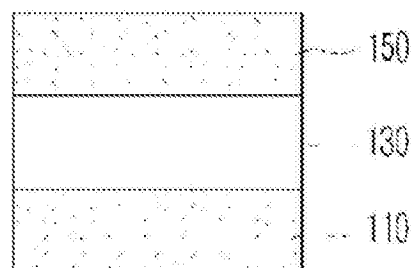
权利要求书2页 说明书54页 附图1页

(54)发明名称

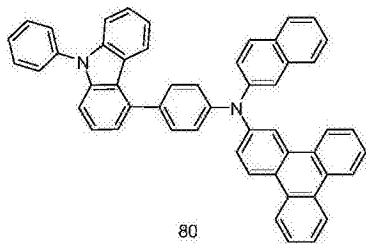
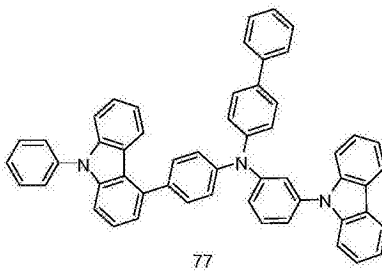
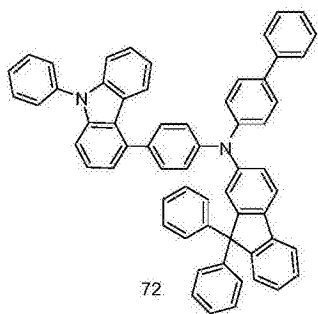
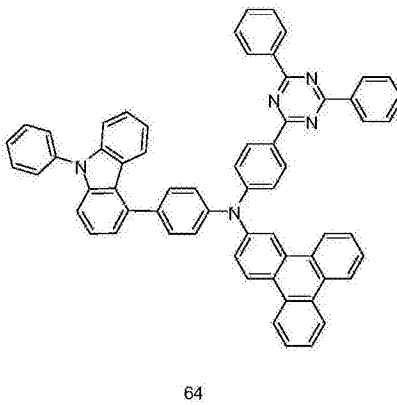
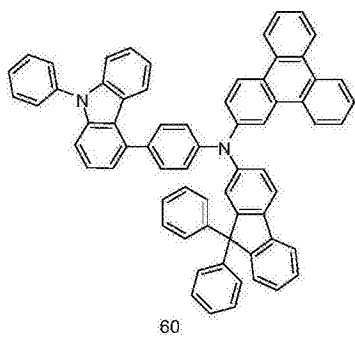
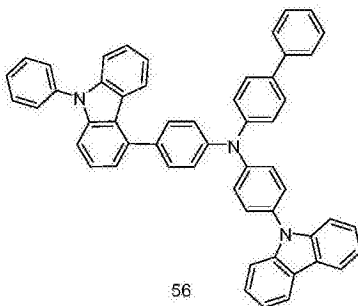
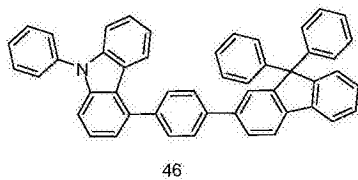
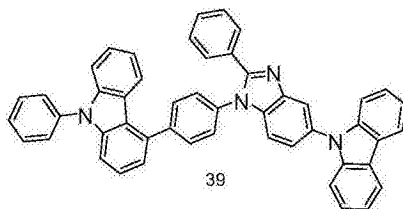
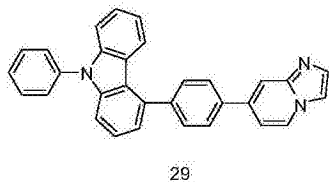
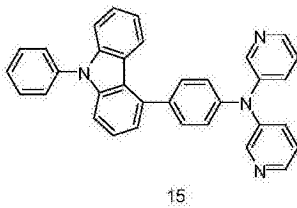
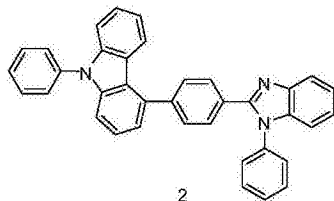
新的有机电致发光器件用化合物及包含该化合物的有机电致发光器件

(57)摘要

本发明公开了由下述结构式1或2表示的有机电致发光器件用化合物及包含该化合物的有机电致发光器件。由此,能够提供电稳定性以及电子和空穴传输能力优秀、三重态能量高而能够提高磷光发光材料的发光效率的、能够作为主体、空穴传输物质、以及电子传输物质使用的有机发光器件用化合物以及有机电致发光器件。



1. 一种选自以下式的有机电致发光器件用化合物：



2. 一种有机电致发光器件, 包含权利要求1所述的有机电致发光器件用化合物。
3. 一种有机电致发光器件, 包含第1电极、第2电极、以及介于第1电极与第2电极之间的单个或复数个有机物层, 所述有机电致发光器件的特征在于,
所述有机物层包含权利要求1所述的有机电致发光器件用化合物。
4. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件, 其特征在于,
所述单个或复数个有机物层包含发光层。
5. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件, 其特征在于,
所述复数个有机物层包含发光层, 所述复数个有机物层还包含选自电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层、电子阻挡层、空穴传输层、以及空穴注入层的1种以上。
6. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件, 其特征在于,
所述发光层包含主体和掺杂剂。

新的有机电致发光器件用化合物及包含该化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件用化合物及包含该化合物的有机电致发光器件,更详细地说,涉及能够使有机电致发光器件的发光效率提高的有机电致发光器件用化合物及包含该化合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 随着向信息化社会的转变加速,平板显示器的比重在逐渐增加。其中,目前使用最多的是LCD(liquid crystal display,液晶显示器),但是其采用的是如下方式,即,对液晶施加电压,使来自背光灯的光通过滤光镜而得到三原色,从而形成画面,相比之下,有机EL(OLED:Organic Light Emitting Diodes,有机发光二极管)作为自发光器件,视角和对比度等优秀,能够进行轻量化和薄型化,还能够使用于可弯曲性质的基板,能够进行透明、柔性显示,因此,作为下一代显示器件而备受瞩目。

[0003] 有机EL是通过阴极和阳极注入到有机物薄膜的电子和空穴通过再结合而形成激子并由形成的该激子产生特定的波长的光的现象,由Pope等于1963年从蒽(anthracene)的单晶中首次发现,此后伊士曼柯达(Eastman Kodak)公司的C.W Tang等发表了层叠型的有机EL器件(C.W Tang,S.A Vanslyke,Applied physics Letters.51卷913p,1987),此后研究开展得很活跃。

[0004] 在有机电致发光器件中使用的有机物质大体分为高分子形态和低分子形态,低分子又可以分为纯有机物质和与金属形成螯合物的金属络合物。

[0005] 高分子物质能够在高分子链结合多种功能的单元而制成多功能的物质,但是,在纯化合成物时或形成器件时存在困难,低分子物质能够合成各种特性的物质,但是,在合成显示出多功能的特性的物质方面存在极限。

[0006] 有机电致发光器件可以形成为层叠结构。层叠结构的优点是能与各功能相匹配地选择物质进行使用,通常的器件结构为,在阳极与阴极之间形成有空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层,从而使得在发光层容易地形成激子,能够提高发光效率。

[0007] 发光物质大体可分为主体物质和发光物质(掺杂剂),发光物质按照发光机理划分为荧光和磷光。

[0008] 在化合物内电子的受激状态中,单重态与三重态的比率为1:3,三重态会产生3倍左右。因此,从单重态跃迁到基态的荧光的内部量子效率仅为25%,相反,从三重态跃迁到基态的磷光的内部量子效率为75%。此外,在从单重态向三重态产生系间窜越的情况下,内部量子效率的理论极限值达到100%。利用这一点来改善发光效率的发光材料就是磷光发光材料。

[0009] 从有机物的特性考虑,难以进行磷光发光,因此,作为磷光发光材料正在开发利用了过渡金属(铱)的有机金属化合物,作为对其进行辅助的主体物质而利用有机物质。对磷

光发光物质进行辅助的物质(主体)需要带隙宽、三重态能量高。虽然电流效率和发光效率优秀的磷光物质受到青睐,但是还没有电子传输能力、空穴传输能力、热性质、电性质稳定的主体物质,特别是,还没有三重态的能量高的主体物质,因此,亟待开发。

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 本发明的目的在于,提供电稳定性以及电子和空穴传输能力优秀、三重态能量高而能够作为能够提高磷光发光材料的发光效率的主体而在发光层中使用的有机发光器件用化合物以及包括该化合物的有机电致发光器件。

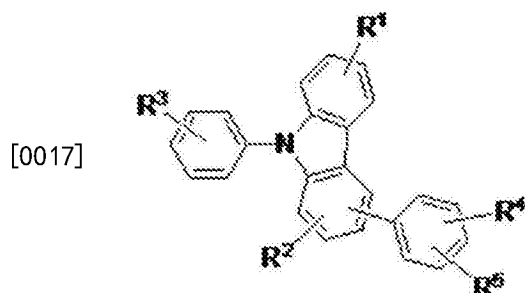
[0012] 此外,本发明的目的还在于,提供能够在有机电致发光器件的电子传输材料、空穴传输材料中使用的有机发光器件用化合物以及包含该化合物的有机电致发光器件。

[0013] 但是,本申请所要解决的课题并不限于上述的课题,本领域技术人员能够根据以下的记载清楚地理解尚未提及的其它课题。

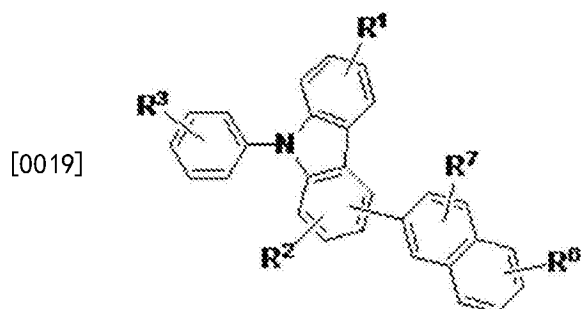
[0014] 用于解决课题的方案

[0015] 根据本发明的一个侧面,能够提供一种由下述结构式1或2表示的有机电致发光器件用化合物。

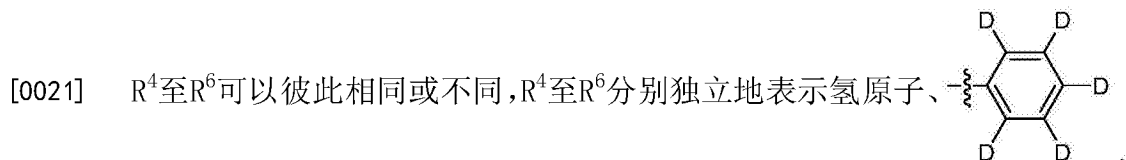
[0016] [结构式1]

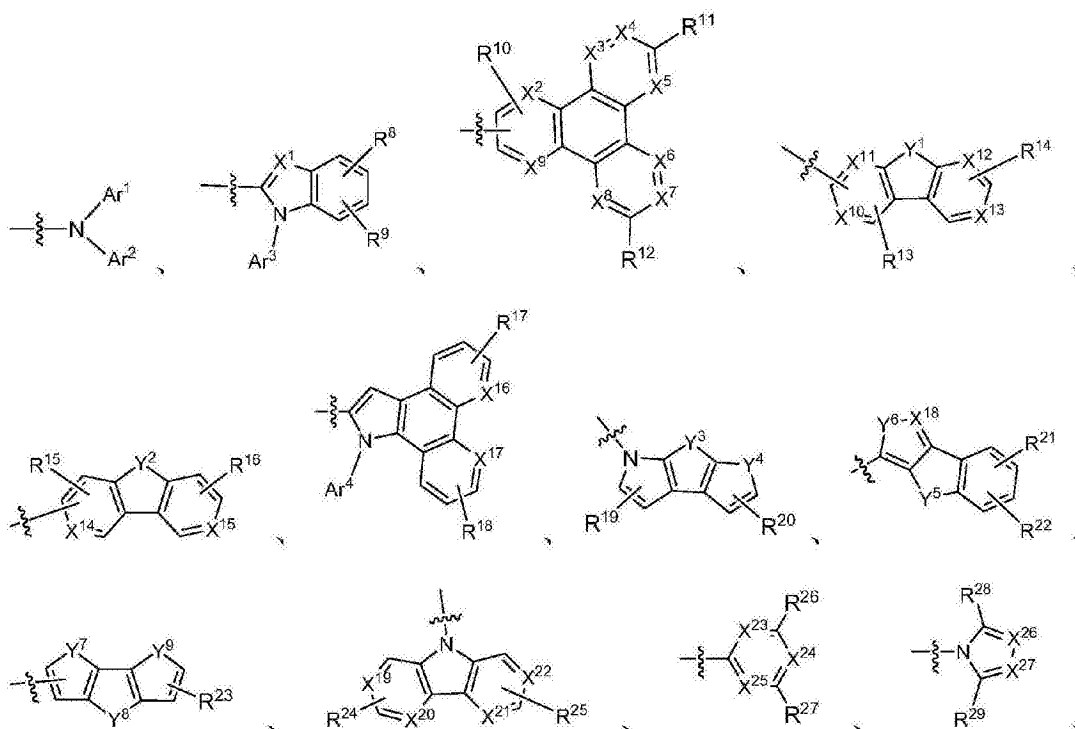


[0018] [结构式2]

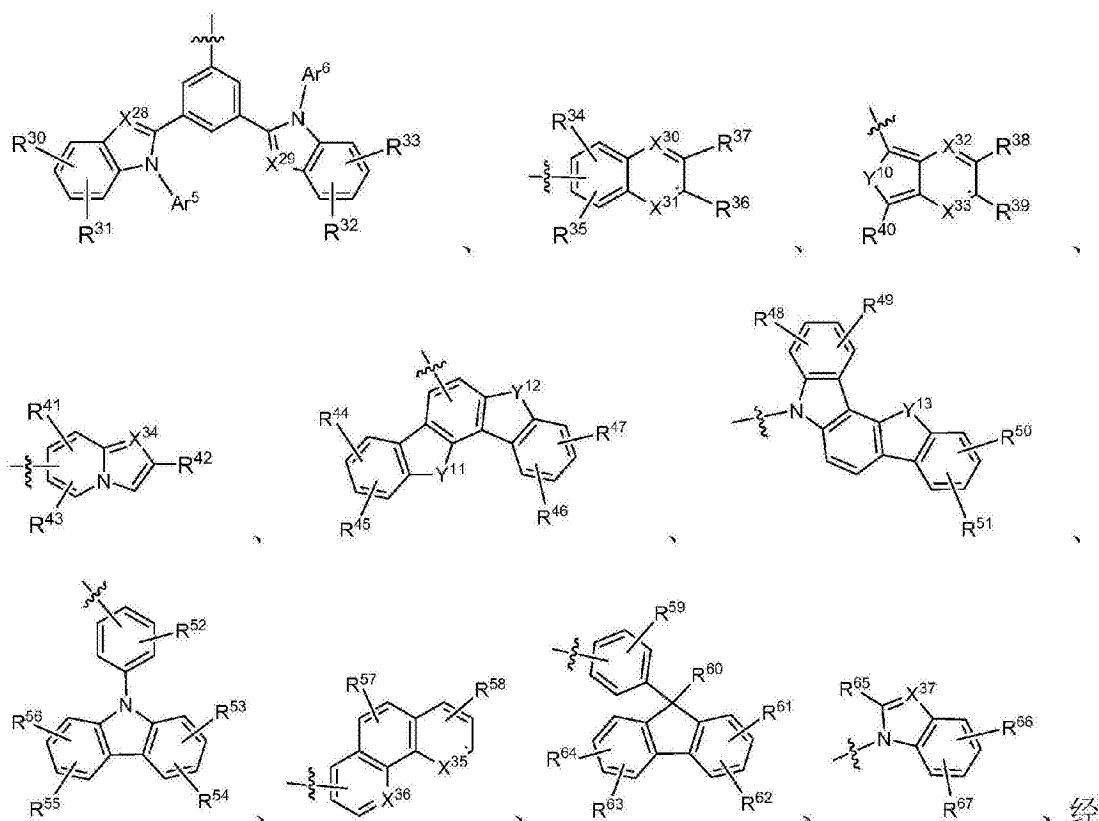


[0020] 其中,在所述结构式1或2中,



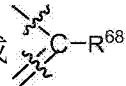


[0022]

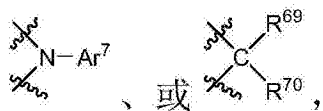


取代或未经取代的C1至C30烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、经取代或未经取代的C1至C30杂芳基、经取代或未经取代的C3至C30环烷基、或经取代或未经取代的C1至C30杂环烷基,或者R⁴至R⁶中的至少一个可通过与结合有所述R⁴至R⁶中的至少一个的碳原子的相邻碳原子再结合而形成经取代或未经取代的耦合的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的耦合的C1至C30杂环烷基、经取代或未经取代的耦合的C6至C30芳基、或经取代或未经取代的

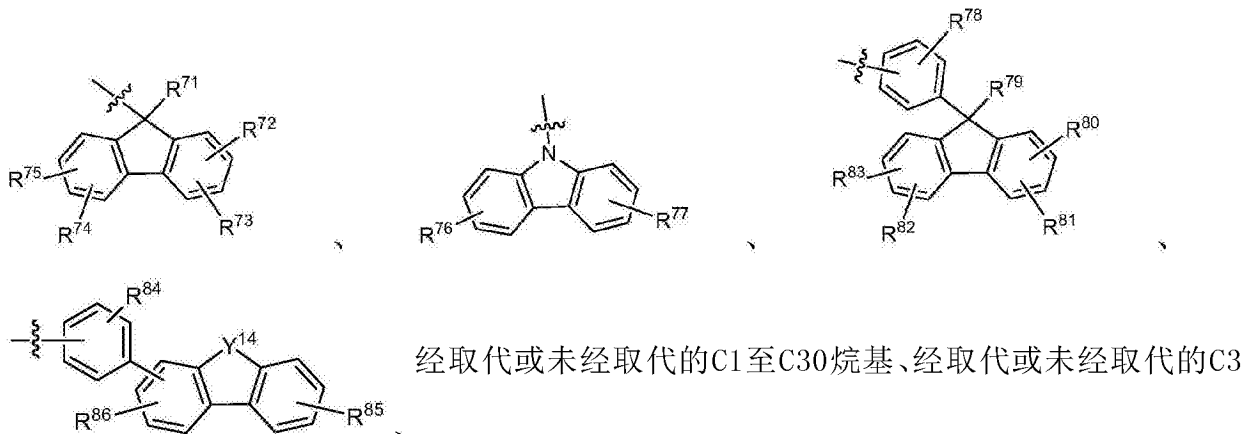
耦合的C1至C30杂芳基，

[0023] X^1 至 X^{37} 可以彼此相同或不同， X^1 至 X^{37} 分别独立地表示氮原子、或 ,

[0024] Y^1 至 Y^{13} 可以彼此相同或不同， Y^1 至 Y^{13} 分别独立地表示氧原子、硫原子、

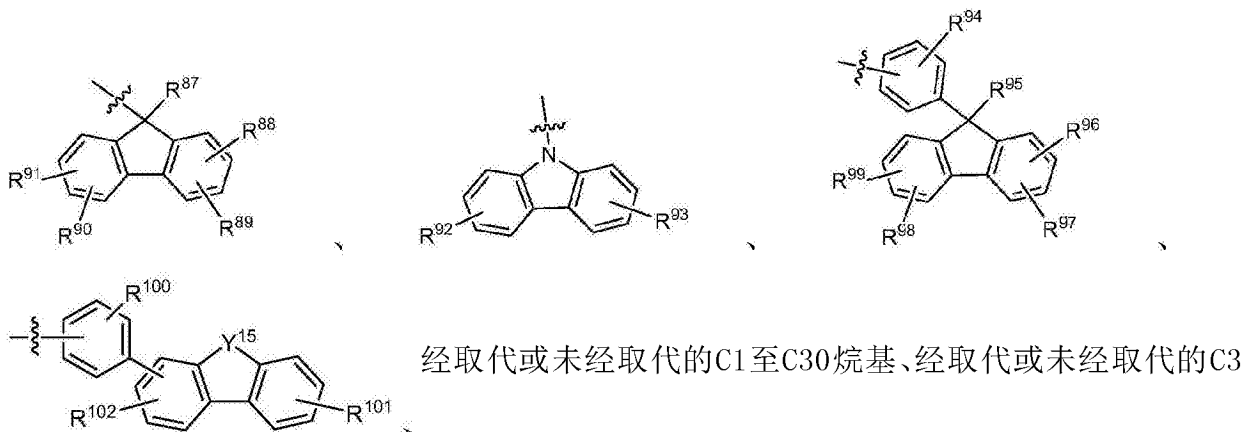


[0025] R^8 至 R^{70} 可以彼此相同或不同， R^8 至 R^{70} 分别独立地表示氢原子、



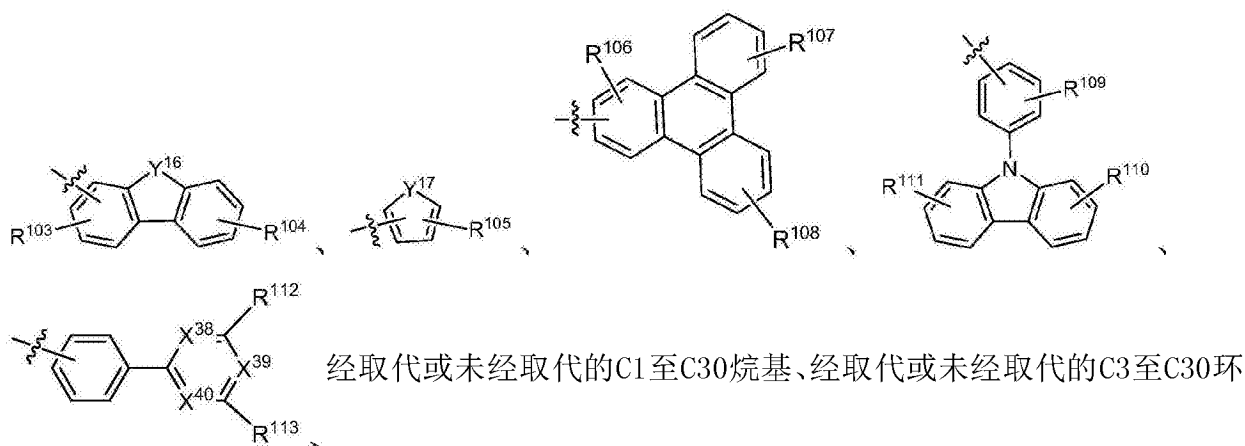
至C30环烷基、经取代或未经取代的C1至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、或经取代或未经取代的C1至C30杂芳基，或者 R^8 至 R^{70} 中的至少一个可通过与结合有所述 R^8 至 R^{70} 中的至少一个的碳原子的相邻碳原子再结合而形成经取代或未经取代的耦合的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的耦合的C1至C30杂环烷基、经取代或未经取代的耦合的C6至C30芳基、或经取代或未经取代的耦合的C1至C30杂芳基，

[0026] Ar^3 至 Ar^7 可以彼此相同或不同， Ar^3 至 Ar^7 分别独立地表示

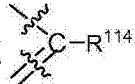


至C30环烷基、经取代或未经取代的C1至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、或经取代或未经取代的C1至C30杂芳基，

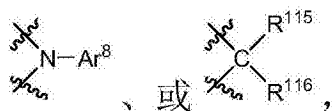
[0027] Ar^1 和 Ar^2 可以彼此相同或不同， Ar^1 和 Ar^2 分别独立地表示



烷基、经取代或未经取代的C1至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、经取代或未经取代的C1至C30杂芳基,或者 Ar^1 和 Ar^2 可以彼此结合并与它们之间的氮原子一起形成经取代或未经取代的C1至C30杂环烷基、或经取代或未经取代的C1至C30杂芳基,

[0028] X^{38} 至 X^{40} 可以彼此相同或不同, X^{38} 至 X^{40} 分别独立地表示氮原子、或 ,

[0029] Y^{14} 至 Y^{17} 可以彼此相同或不同, Y^{14} 至 Y^{17} 分别独立地表示氧原子、硫原子、



[0030] R^7 至 R^{116} 可以彼此相同或不同, R^7 至 R^{116} 彼此独立地表示经取代或未经取代的C1至C30烷基、经取代或未经取代的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的C1至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、或经取代或未经取代的C1至C30杂芳基,

[0031] Ar^8 表示经取代或未经取代的C1至C30烷基、经取代或未经取代的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的C1至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、或经取代或未经取代的C1至C30杂芳基,

[0032] R^1 至 R^3 、以及 R^7 可以彼此相同或不同, R^1 至 R^3 、以及 R^7 分别独立地表示氢原子、经取代或未经取代的C1至C30烷基、经取代或未经取代的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的C1至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、或经取代或未经取代的C1至C30杂芳基,或者 R^1 至 R^3 、以及 R^7 中的至少一个可通过与结合有所述 R^1 至 R^3 、以及 R^7 中的至少一个的碳原子的相邻碳原子再结合而形成经取代或未经取代的耦合的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的耦合的C1至C30杂环烷基、经取代或未经取代的耦合的C6至C30芳基、或经取代或未经取代的耦合的C1至C30杂芳基。

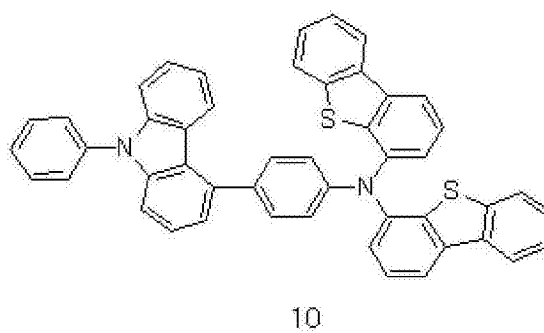
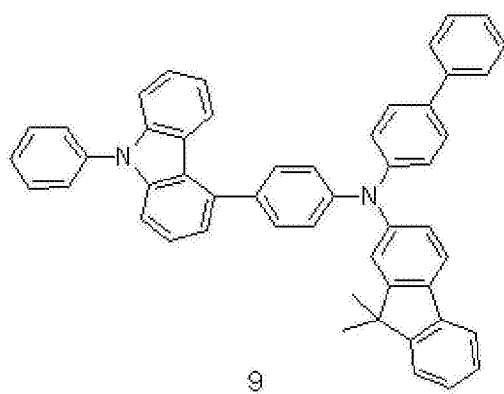
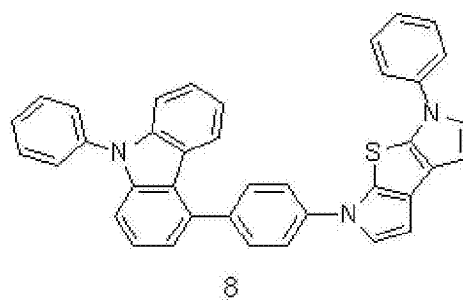
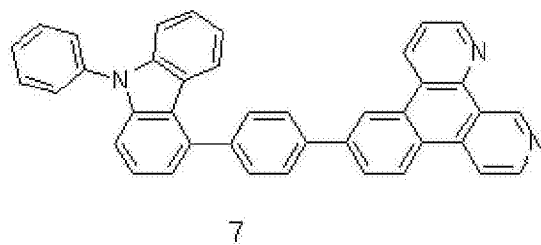
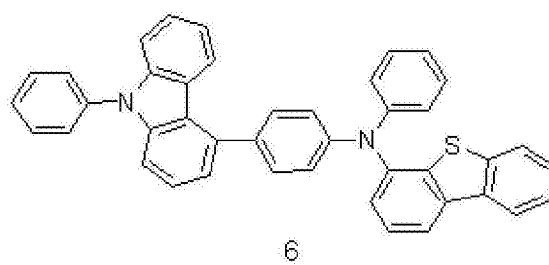
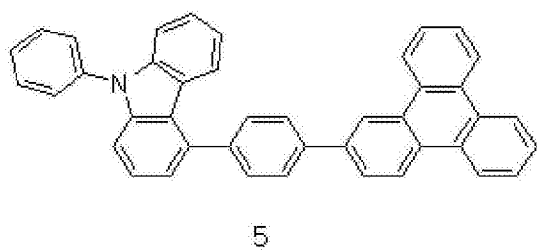
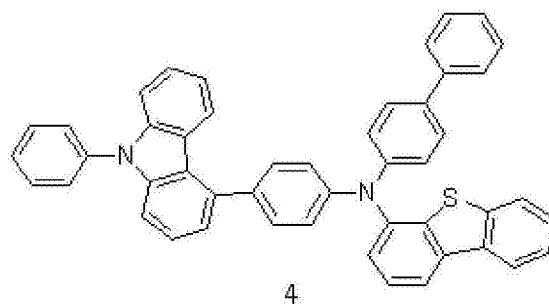
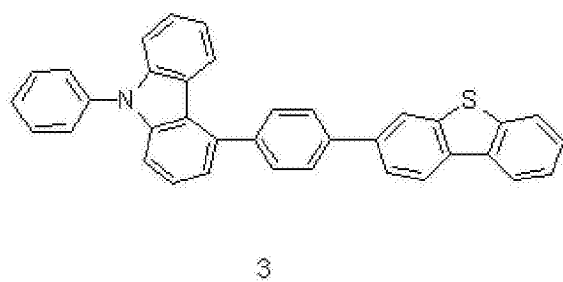
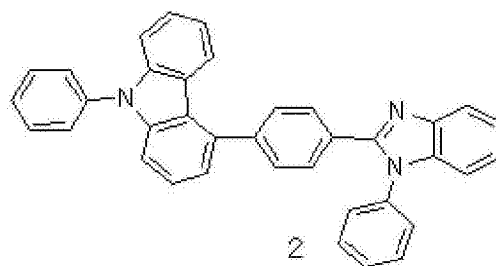
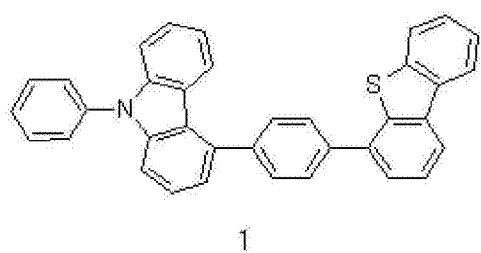
[0033] 作为所述经取代或未经取代的C6至C30芳基的例子,可以是经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的联苯基、经取代或未经取代的三联苯基、经取代或未经取代的萘基、经取代或未经取代的蒽基、经取代或未经取代的菲基、经取代或未经取代的茚基、经取代或未经取代的螺茚基、经取代或未经取代的芘基、或经取代或未经取代的茈基。

[0034] 作为所述经取代或未经取代的C2至C30杂芳基的例子,可以是经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的嘧啶基、经取代或未经取代的三嗪基、经取代或未经取代的苯硫基、经取代或未经取代的吡咯基、经取代或未经取代的苯并噻吩基

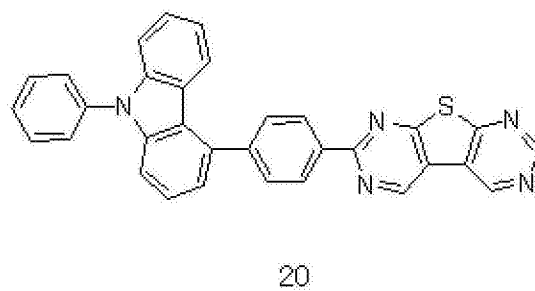
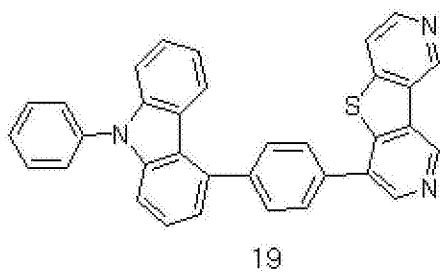
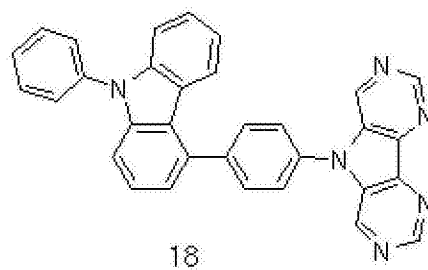
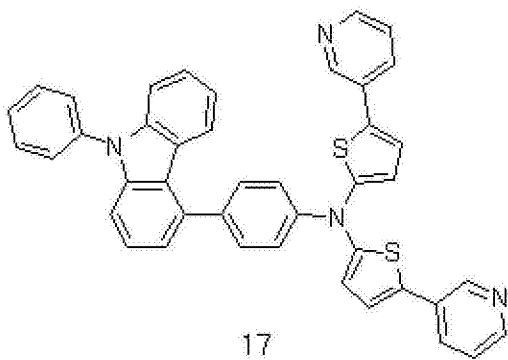
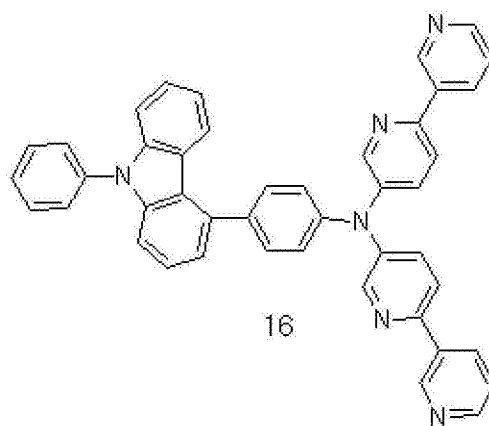
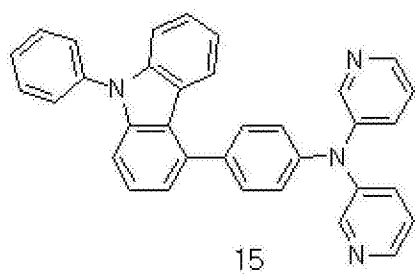
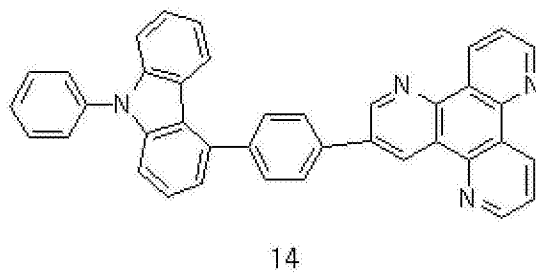
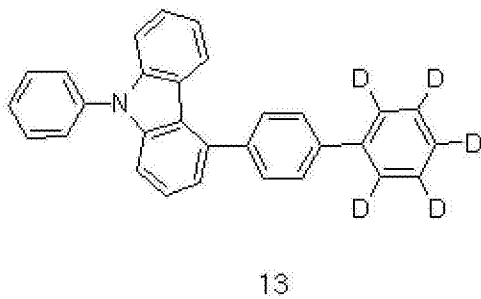
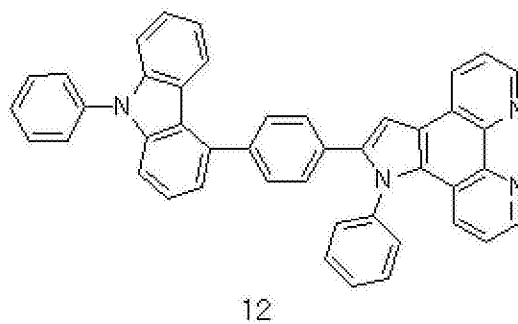
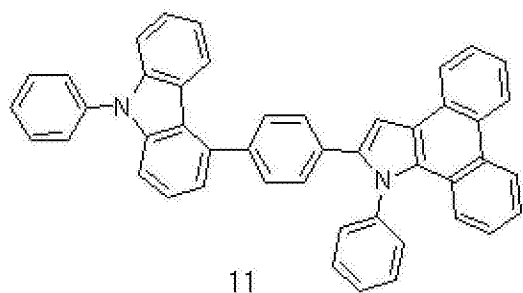
(benzothiophenyl)、经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的咪唑并[1,2-a]吡啶基、经取代或未经取代的苯并咪唑基、经取代或未经取代的吡唑基、经取代或未经取代的吩噻嗪基、经取代或未经取代的吩嗪基、经取代或未经取代的呋唑基、经取代或未经取代的二苯并噻吩基、经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的三唑基、经取代或未经取代的四唑基、经取代或未经取代的噁二唑基(oxadiazolyl)、经取代或未经取代的噁三唑基(oxatriazolyl)、经取代或未经取代的噻三唑基(thiatriazolyl)、经取代或未经取代的苯并三唑基、经取代或未经取代的吡嗪基、经取代或未经取代的哒嗪基、经取代或未经取代的嘌呤(puriny)基、经取代或未经取代的喹啉基、经取代或未经取代的异喹啉基、经取代或未经取代的酞嗪基、经取代或未经取代的萘啶(naphthyridiny)基、经取代或未经取代的喹喔啉基、经取代或未经取代的喹唑啉基、经取代或未经取代的吡啶基、或经取代或未经取代的菲咯啉(phenanthroliny)基,优选是经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的嘧啶基、经取代或未经取代的三嗪基、经取代或未经取代的苯硫基、经取代或未经取代的吡咯基、经取代或未经取代的苯并噻吩基、经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的咪唑并[1,2-a]吡啶基、经取代或未经取代的苯并咪唑基、经取代或未经取代的吡唑基、经取代或未经取代的吩噻嗪基、经取代或未经取代的吩嗪基、经取代或未经取代的呋唑基、或经取代或未经取代的二苯并噻吩基。

[0035] 所述有机电致发光器件用化合物,其特征在于,可以是选自由下述结构式表示的化合物1至92的一种有机电致发光器件用化合物。

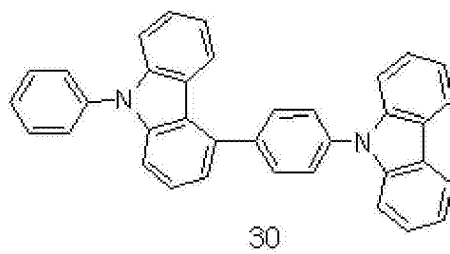
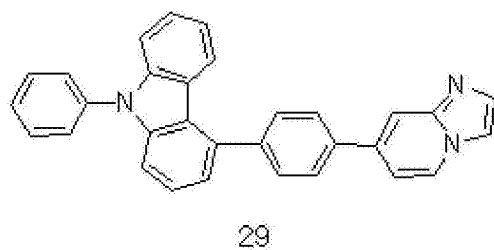
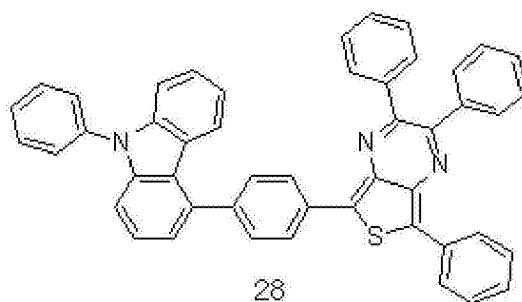
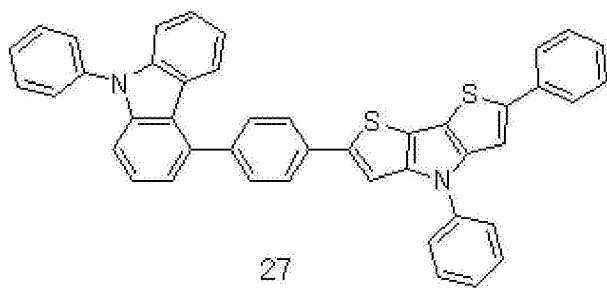
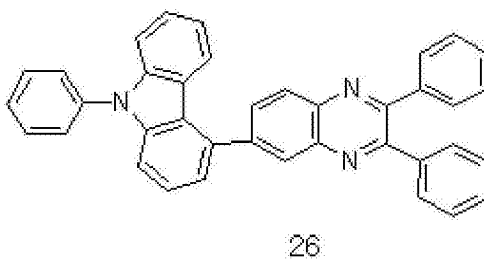
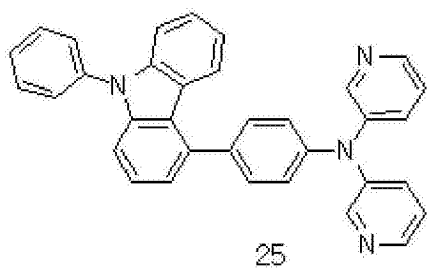
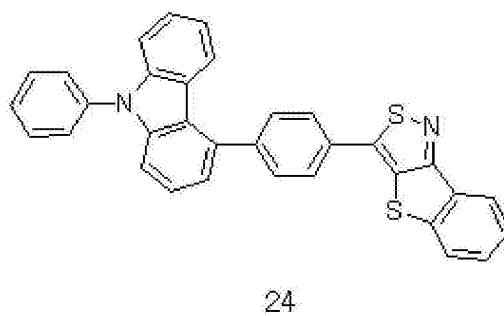
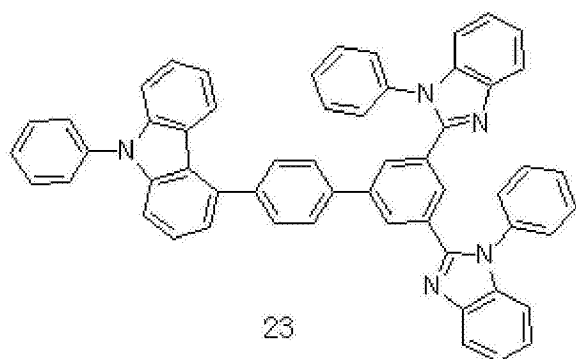
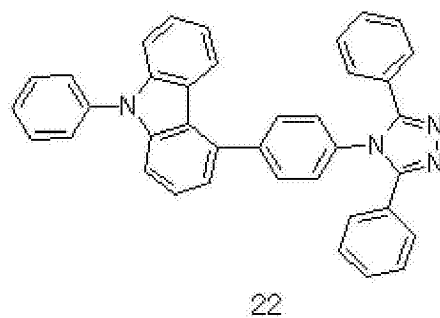
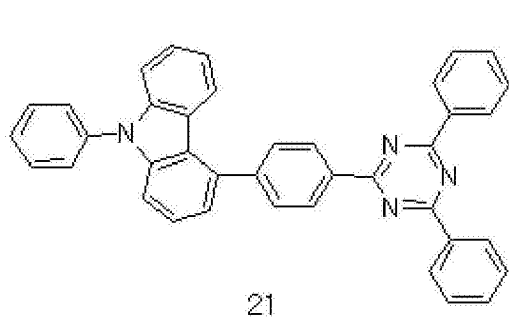
[0036]



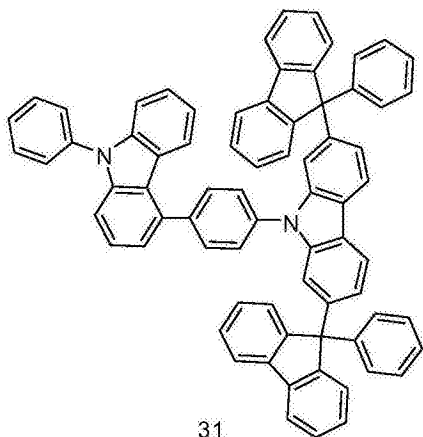
[0037]



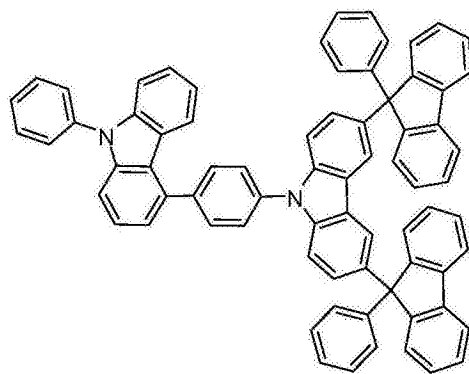
[0038]



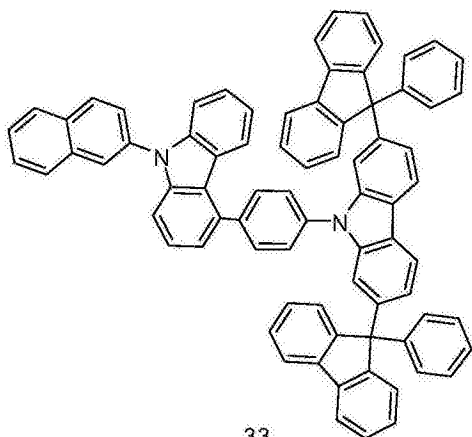
[0039]



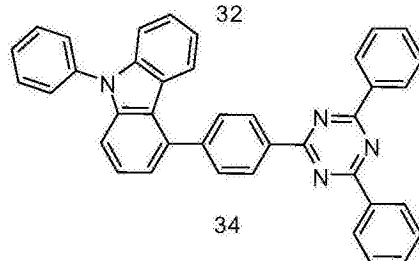
31



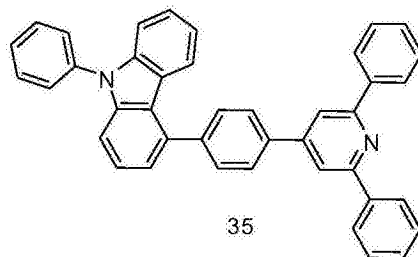
32



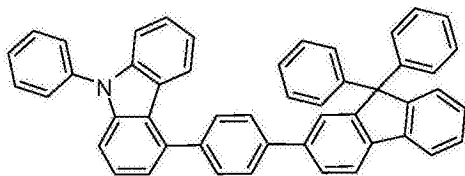
33



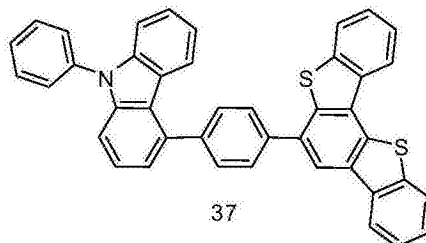
34



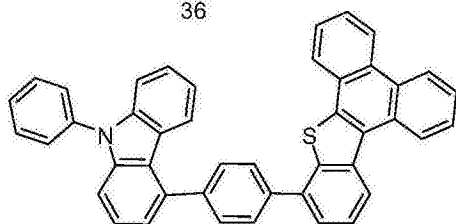
35



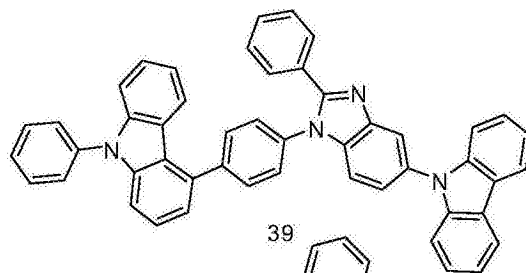
36



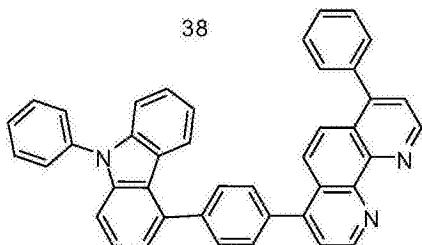
37



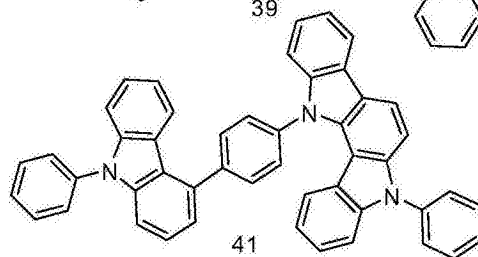
38



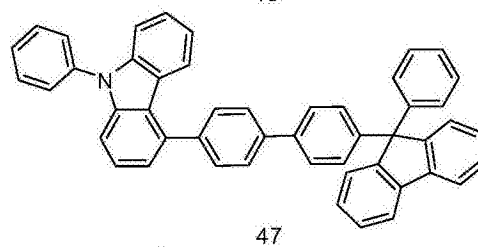
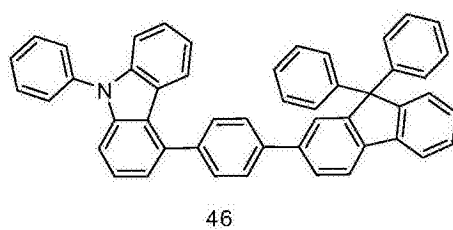
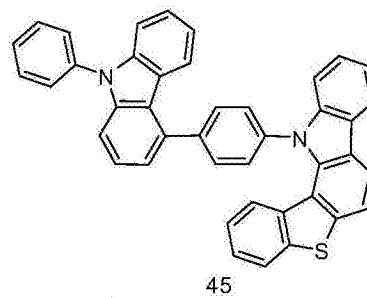
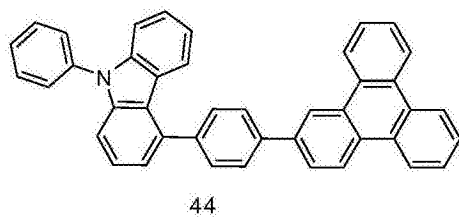
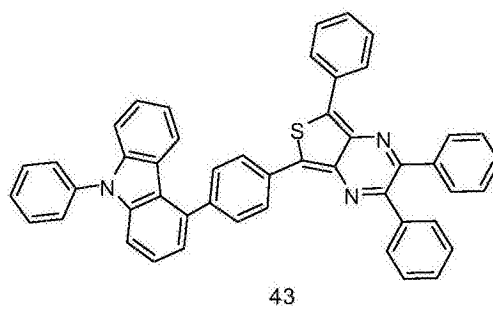
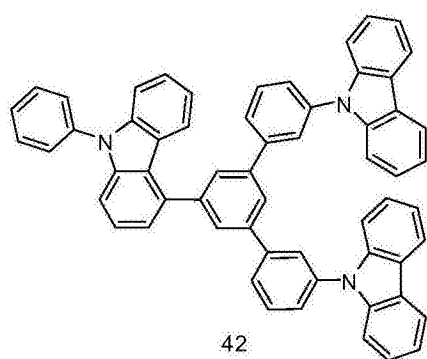
39



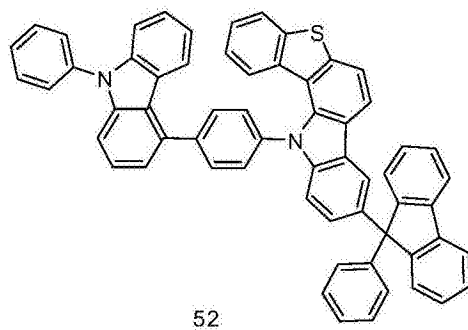
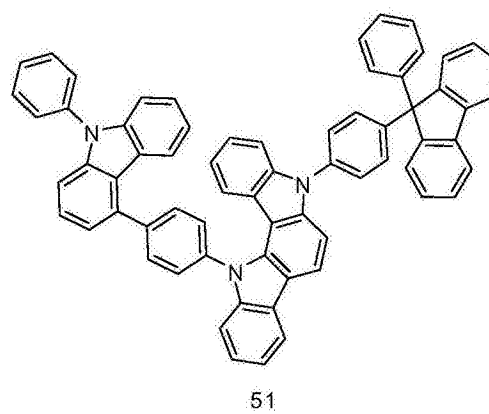
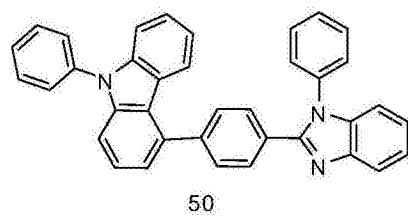
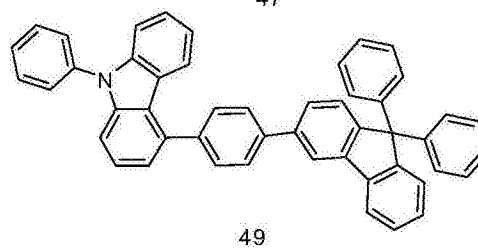
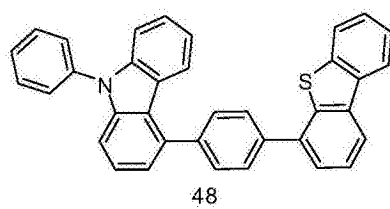
40

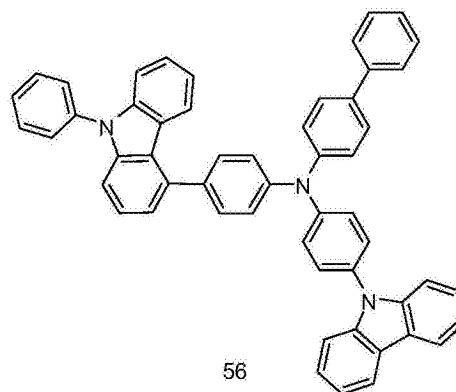
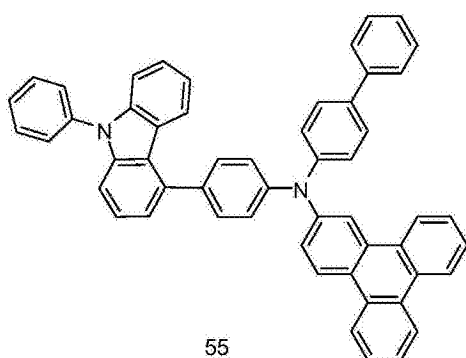
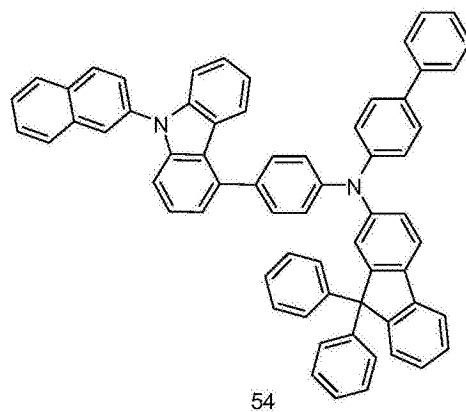
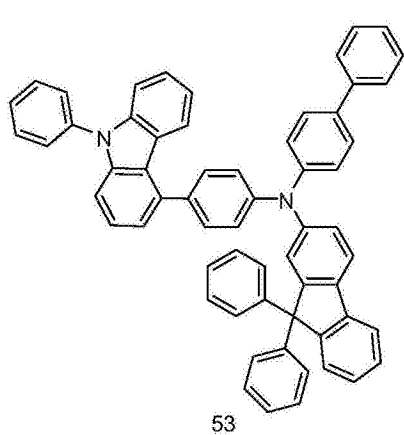


41

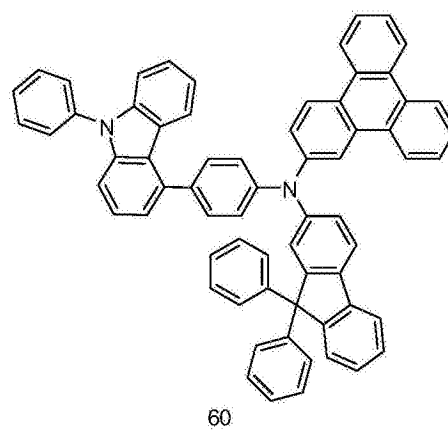
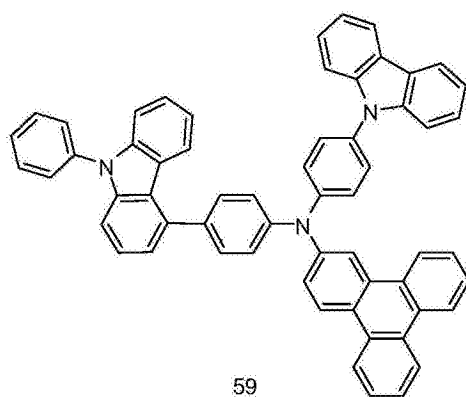
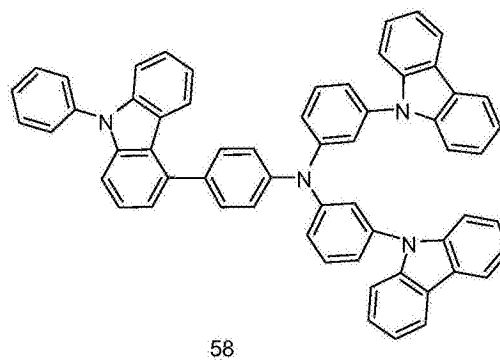
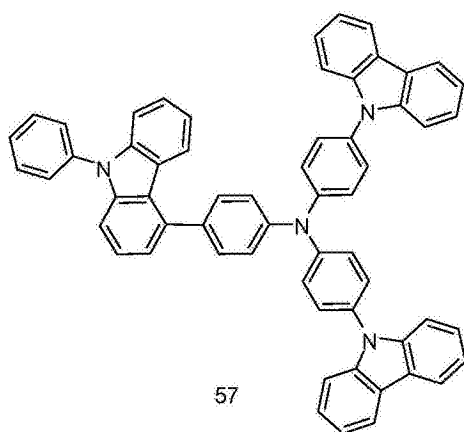


[0040]

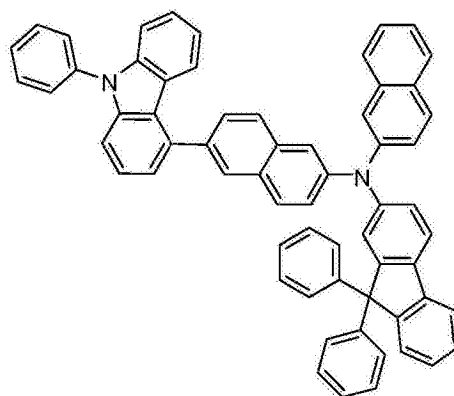
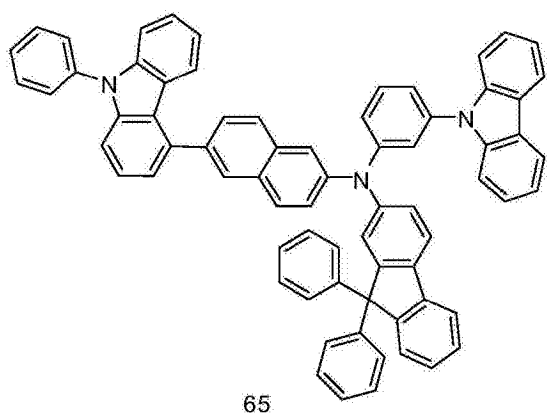
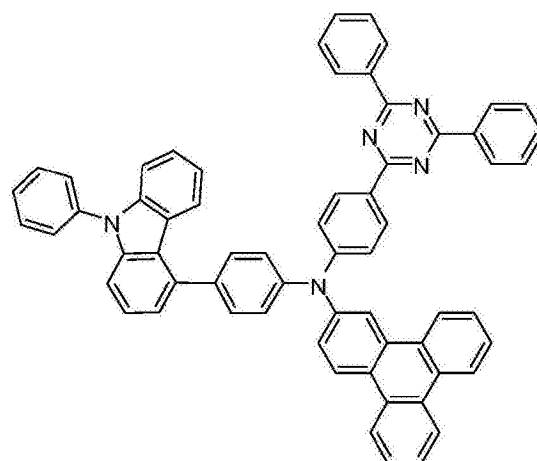
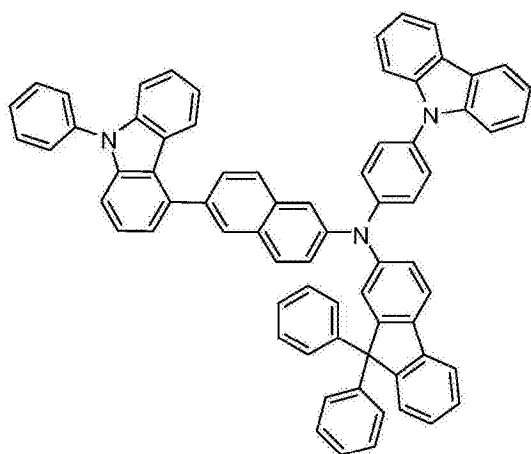
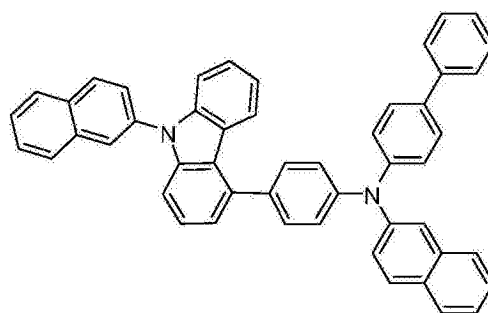
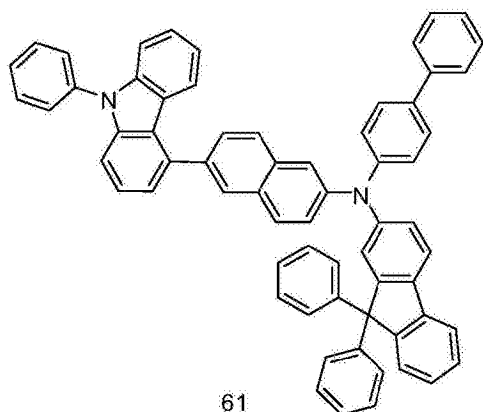




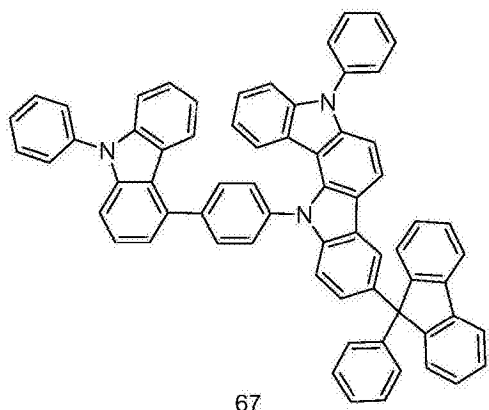
[0041]



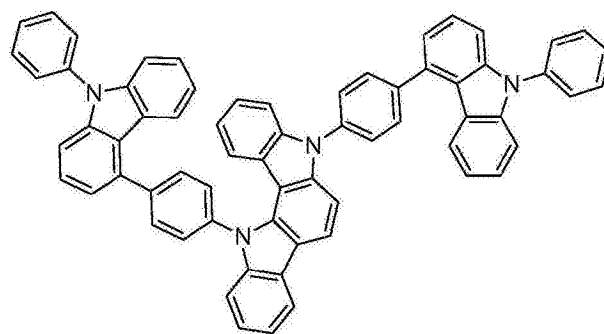
[0042]



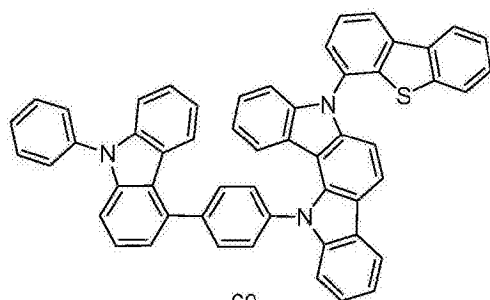
[0043]



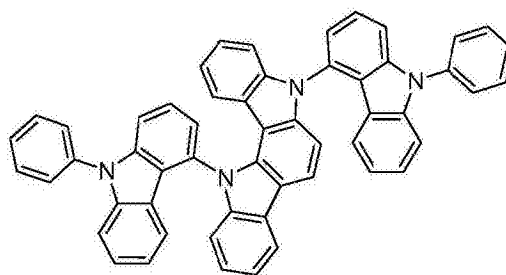
67



68

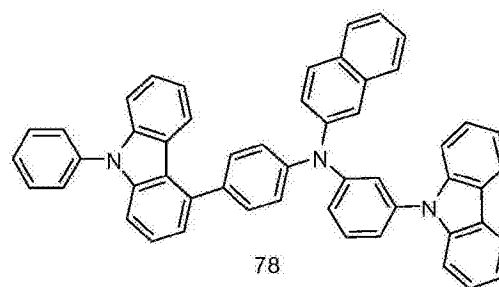
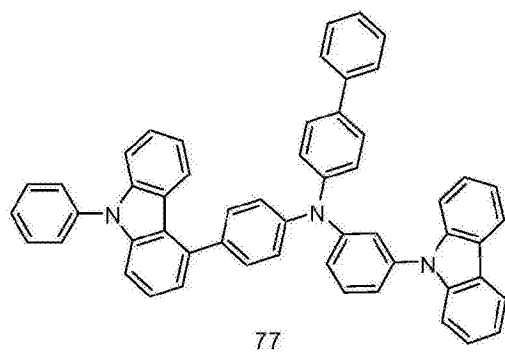
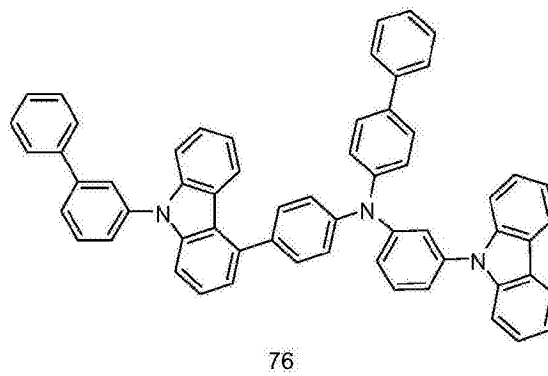
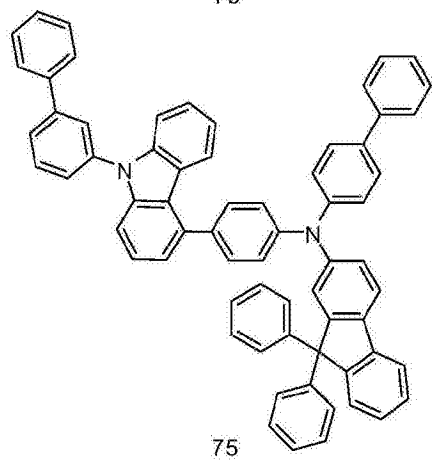
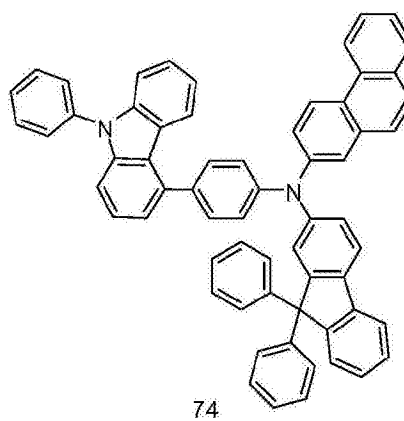
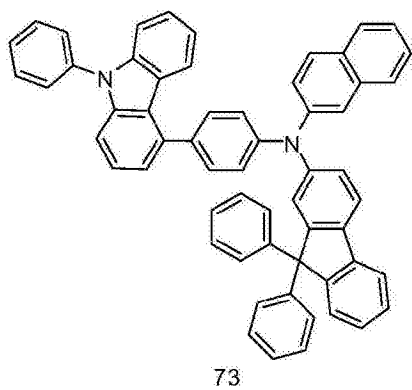
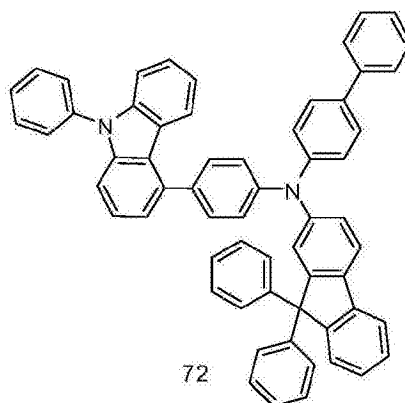
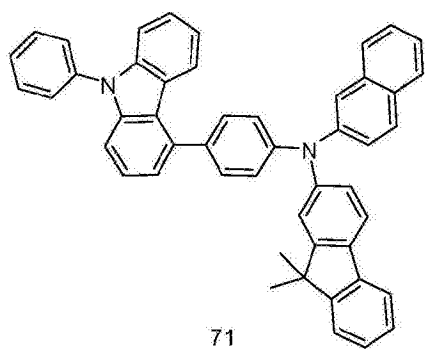


69

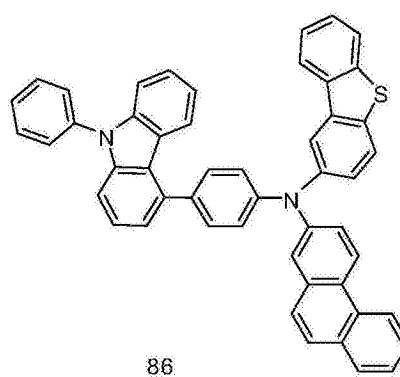
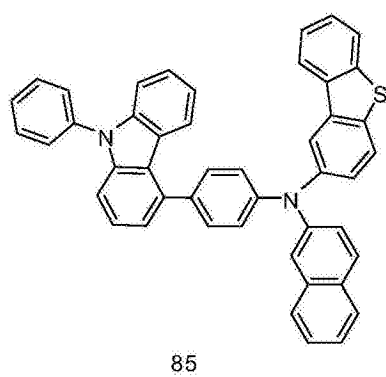
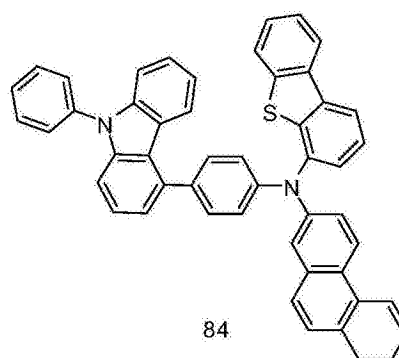
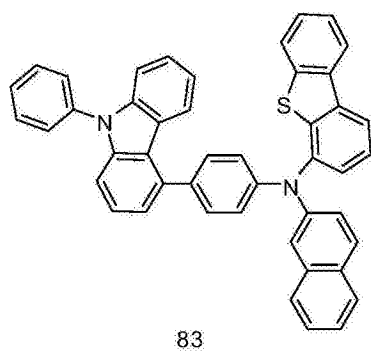
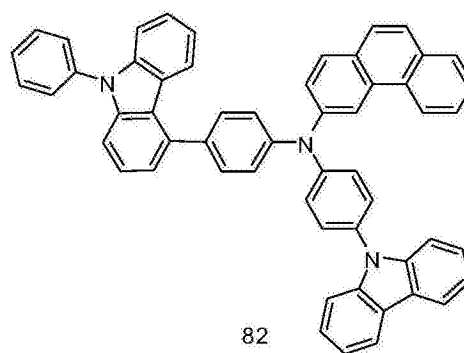
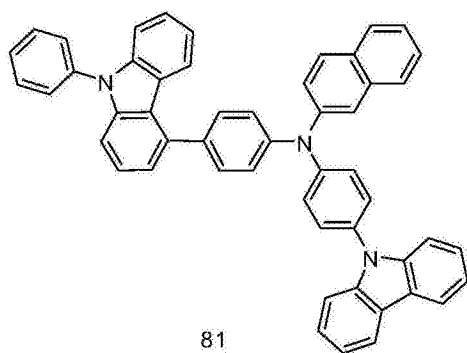
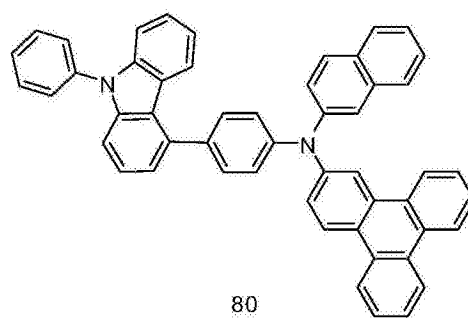
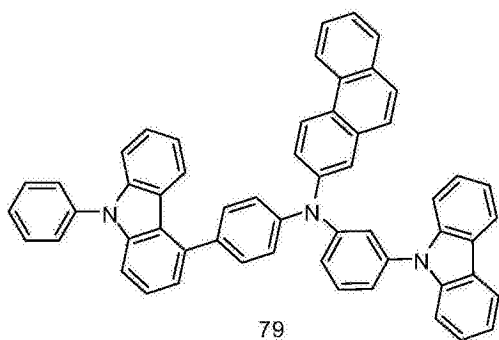


70

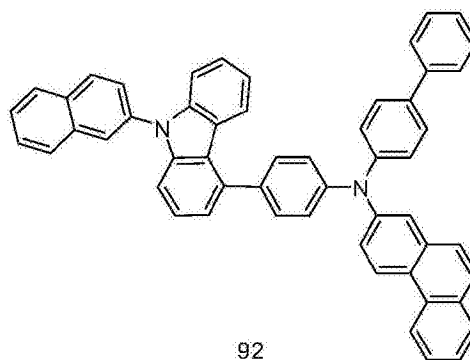
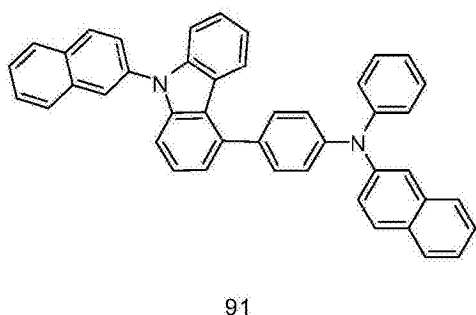
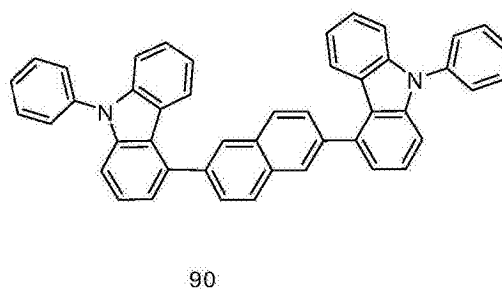
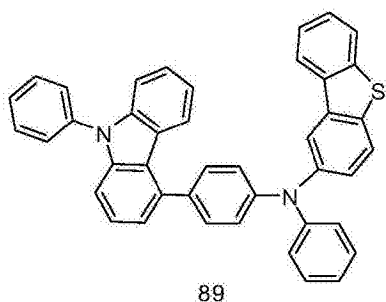
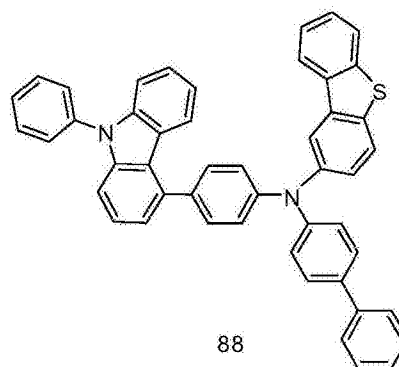
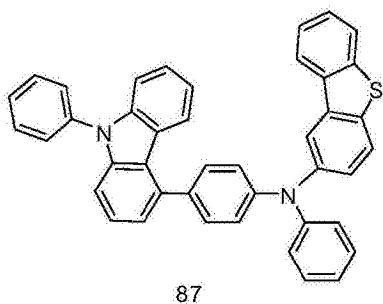
[0044]



[0045]



[0046]



[0047] 根据本发明的另一个侧面,能够提供包含所述有机电致发光器件用化合物的有机电致发光器件。

[0048] 根据本发明的另一个侧面,是一种有机电致发光器件,其包含第1电极、第2电极、以及介于第1电极与第2电极之间的单个或复数个有机物层,其中,选自所述单个或复数个有机物层的1种以上的有机物层可以包含所述有机电致发光器件用化合物。

[0049] 所述单个或复数个有机物层可以包含发光层。

[0050] 所述复数个有机物层可以包含发光层,所述复数个有机物层还可以包含选自电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层、电子阻挡层、空穴传输层、以及空穴注入层的1种以上。

[0051] 所述发光层可以包含主体和掺杂剂。

[0052] 发明效果

[0053] 本发明能够提供电稳定性以及电子和空穴传输能力优秀、三重态能量高而能够提高磷光发光材料的发光效率的主体、空穴注入物质、空穴传输物质、电子传输物质、电子注入物质、以及能够在顶部发光(top emission)方式中作为折射率优秀的密封物质使用的有机发光器件用化合物以及包含该化合物的有机电致发光器件。

附图说明

[0054] 图1是示出本发明的一个实施例的有机电致发光器件的剖面的剖面图。

[0055] 图2是示出本发明的另一个实施例的有机电致发光器件的剖面的剖面图。

具体实施方式

[0056] 本发明可以进行多种变换,可以具有多种实施例,下面对特定实施例进行例示并在详细的说明中进行详细说明。但是,这并不是将本发明限定为特定的实施方式,应理解为包含属于本发明的思想和技术范围的所有变换、均等物和代替物。在对本发明进行说明时,在判断对相关公知技术的具体说明有可能混淆本发明的要旨的情况下,将省略其详细说明。

[0057] 此外,在以下使用的包含像第1、第2等那样的序数的用语可以用于说明多种构成要素,但是,所述构成要素并不限定于所述用语。所述用语仅作为将一个构成要素与其它构成要素进行区分的目的而使用。例如,在不脱离本发明的权利范围的情况下,第1构成要素可以命名为第2构成要素,类似地,第2构成要素也可以命名为第1构成要素。

[0058] 此外,当提到某个构成要素“形成在”或“层叠在”另一个构成要素上时,可以直接附着而形成在或层叠在该另一个构成要素的表面上的整个面或一面,但是,应理解为中间还可以存在其它构成要素。

[0059] 只要在文脉上没有明确地表示不同意思,单数的表现将包含复数的表现。在本申请中,“包含”或“具有”等用语意在指定存在说明书上记载的特征、数字、步骤、动作、构成要素、部件或它们的组合,应理解为不是预先排除一个或一个以上的其它特征、数字、步骤、动作、构成要素、部件或它们的组合的存在或附加可能性。

[0060] 在本说明书中,只要没有另外进行定义,则“价键”指的是单键、双键、或三键。

[0061] 在本说明书中,只要没有另外进行定义,“取代”指的是取代基或化合物中的至少一个氢被取代为重氢、卤基、羟基、氨基、C1至C30胺基、硝基、C1至C30甲硅烷基、C1至C30烷基、C1至C30烷基甲硅烷基、C3至C30环烷基、C1至C30杂环烷基、C6至C30芳基、C1至C30杂芳基、C1至C20烷氧基、C1至C10三氟烷基或氰基。

[0062] 此外,上述进行取代的卤基、羟基、氨基、C1至C30胺基、C3至C30甲硅烷基、C1至C30烷基、C1至C30烷基甲硅烷基、C3至C30环烷基、C6至C30芳基、C1至C20烷氧基、C1至C10三氟烷基或氰基中的相邻的两个取代基可以稠合而形成环。

[0063] 在本说明书中,只要没有另外进行定义,“杂”指的是在一个官能基内含有选自N、O、S以及P构成的组的1至4个杂原子,其余是碳。

[0064] 在本说明书中,只要没有另外进行定义,“它们的组合”指的是两个以上的取代基结合为连接基,或两个以上的取代基稠合而结合。

[0065] 在本说明书中,只要没有另外进行定义,则“氢”指的是氕、氘、或氚。

[0066] 在本说明书中,只要没有另外进行定义,则“烷基(alkyl)”指的是脂肪烃基。

[0067] 烷基可以是不包含任何双键、三键的“饱和烷基(saturated alkyl)”。

[0068] 烷基也可以是包含至少一个双键或三键的“不饱和烷基(unsaturated alkyl)”。

[0069] “亚烯基(alkenylene)”指的是至少两个碳原子通过至少一个碳-碳双键构成的官

能基,“亚炔基(alkynylene)”指的是至少两个碳原子通过至少一个碳-碳三键构成的官能基。无论是饱和还是不饱和,烷基可以是支链形、直链形或环形。

[0070] 烷基可以是C1至C30烷基。更具体地说,烷基可以是C1至C20烷基、C1至C10烷基或C1至C6烷基。

[0071] 例如,C1至C4烷基在烷基链中具有1至4个碳原子,即,烷基链选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、n-丁基、异丁基、sec-丁基以及t-丁基构成的组。

[0072] 作为具体的例子,所述烷基表示甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、t-丁基、戊基、己基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

[0073] “胺基”包含芳基胺基、烷基胺基、芳基烷基胺基、或烷基芳基胺基。

[0074] “环烷基(cycloalkyl)”包含单环或稠合多环(即,共同具有多个碳原子的邻接的环)官能基。

[0075] “杂环烷基(heterocycloalkyl)”指的是,在环烷基内含有选自由N、O、S、以及P构成的组的1至4个杂原子,其余是碳。在所述杂环烷基是稠环的情况下,每个环都可以包含1至4个所述杂原子。

[0076] “芳香族(aromatic)基”指的是,环形的官能基的所有元素都具有p-轨道且这些p-轨道形成共轭(conjugation)的官能基。作为具体的例子有芳基和杂芳基。

[0077] “芳基(aryl)”包含单环或稠合多环(即,共同具有多个碳原子的邻接的环)官能基。

[0078] “杂芳基(heteroaryl)”指的是,在芳基内含有选自由N、O、S、以及P构成的组的1至4个杂原子,其余是碳。在所述杂芳基是稠环的情况下,每个环都可以包含1至4个所述杂原子。

[0079] 在芳基和杂芳基中,环的原子数是碳原子数和非碳原子数的和。

[0080] 在像“烷基芳基”或“芳基烷基”那样组合使用时,上述的烷基和芳基这些用语分别具有如上所述的意思和内容。

[0081] “芳基烷基”这一用语指的是,像苯偶酰(benzil)那样的被芳基取代的烷基原子团,属于烷基。

[0082] “烷基芳基”这一用语指的是,被烷基取代的芳基原子团,属于芳基。

[0083] 以下,参照附图对本发明的实施例进行说明,在参照附图进行说明时,对于相同或相应的构成要素标注相同的附图标记,省略对其的重复说明。

[0084] 参照图1和2,根据本发明的实施例,能够提供包含本发明的有机电致发光器件用化合物的有机电致发光器件1。

[0085] 根据本发明的另一个实施例,所述有机电致发光器件包含第1电极110、第2电极150、以及介于所述第1电极与第2电极之间的单个或复数个有机物层130,选自所述单个或复数个有机物层130的1种以上的有机物层可以包含本发明的有机发光器件用化合物。

[0086] 在此,所述单个或复数个有机物层130可以包含发光层134。

[0087] 此外,所述复数个有机物层130可以包含发光层134,所述复数个有机物层还可以包含选自电子注入层131、电子传输层132、空穴阻挡层133、电子阻挡层135、空穴传输层136、以及空穴注入层137的1种以上。

[0088] 所述发光层134可以包含主体和掺杂剂。

[0089] 优选所述有机电致发光器件被透明基板支承。作为透明基板材料,只要具有良好的机械强度、热稳定性、以及透明性就没有特别限制。作为具体的例子,可以使用玻璃、透明塑料膜等。

[0090] 作为本发明的有机电致发光器件的阳极材料,可以使用具有4eV以上的功函数的金属、合金、导电性化合物、或它们的混合物。具体地说,可举出作为金属的Au或像CuI、ITO(氧化铟锡)、SnO₂以及ZnO那样的透明导电性材料。优选阳极膜的厚度为10至200nm。

[0091] 作为本发明的有机电致发光器件的阴极材料,可以使用具有不足4eV的功函数的金属、合金、导电性化合物或它们的混合物。具体地说,可举出Na、Na-K合金、钙、镁、锂、锂合金、铟、铝、镁合金、铝合金。除此以外,还可以使用铝/AlO₂、铝/锂、镁/银或镁/铟等。优选阴极膜的厚度为10至200nm。

[0092] 为了提高有机EL器件的发光效率,优选一个以上的电极具有优选为10%以上的光透射率。优选电极的薄层电阻(sheet resistance)为几百Ω/mm以下。电极的厚度为10nm至1μm,更优选为10至400nm。这样的电极可以通过如下方法来制造,即,通过化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)这些气相沉积法或溅射法将上述的电极材料形成为薄膜。

[0093] 此外,在与本发明的目的相匹配地使用本发明的有机电致发光器件用化合物时,公知的空穴传输物质、空穴注入物质、发光层物质、发光层的主体物质、电子传输物质、以及电子注入物质可以在所述每个有机物层中单独使用或与本发明的有机电致发光器件用化合物选择性地并行使用。

[0094] 作为空穴传输物质,可举出N,N-二咔唑基-3,5-苯(N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene, mCP)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate, PEDOT:PSS)、N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯联苯胺(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine, NPD)、N,N'-联苯-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二氨基联苯(TPD)、N,N'-联苯-N,N'-二萘基-4,4'-二氨基联苯、N,N,N',N'-四-p-甲基苯基-4,4'-二氨基联苯、N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯、像铜(II) 1,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟啉等那样的卟啉(porphyrin)化合物衍生物、在主链或支链内具有芳香族叔胺的聚合体、1,1-双(4-二-p-甲基苯基氨基苯基)环己烷、N,N,N-三(p-甲基苯基)胺、像4,4',4'-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯基胺那样的三芳基胺衍生物、像N-苯基咔唑和聚乙烯咔唑那样的咔唑衍生物、像无金属酞菁染料、铜酞菁染料那样的酞菁染料衍生物、星状胺(starburst amine)衍生物、烯胺芪(enamine stilbene)类衍生物、芳香族叔胺和苯乙烯胺化合物的衍生物、以及聚硅烷等。

[0095] 作为电子传输物质,可举出联苯基氧膦-4-(三苯基甲硅烷基)苯基(diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl, TSP01)、Alq₃、2,5-二芳基噻咯衍生物(PyPySPyPy)、全氟化合物(PF-6P)、八取代环辛四烯(octasubstituted cyclooctatetraene)化合物(COTs)。

[0096] 在本发明的有机电致发光器件中,电子注入层、电子传输层、空穴传输层、以及空穴注入层可以由含有一种以上的上述化合物的单层形成,或者也可以由相互层叠的、含有不同种类的化合物的多层构成。

[0097] 作为发光材料,例如可以举出蓄光荧光材料、荧光增白剂、激光染料、有机闪烁体(scintillator)、以及荧光分析用试剂。具体地说,可举出咔唑类化合物、氧膦(phosphine

oxide) 类化合物、咪唑类氧磷化合物、双((3,5-二氟-4-苯基)吡啶)吡啶甲酸铱(bis((3,5-difluoro-4-cyanophenyl)pyridine)iridium picolinate, FCNlrpic)、三(8-羟基喹啉)合铝(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum, Alq₃)、蒽、菲(phenanthrene)、芘(pyrene)、屈(chrysene)、苝(perylene)、晕苯(coronene)、像红荧烯(rubrene)以及喹啉酮(quinacridone)那样的多芳烃(polyaromatic)化合物、像四联苯(quarterphenyl)那样的低聚亚苯基(oligo-phenylene)化合物、像1,4-双(2-甲基苯乙烯基)苯、1,4-双(4-甲基苯乙烯基)苯、1,4-双(4-甲基-5-苯基-2-噁唑基)苯、1,4-双(5-苯基-2-噁唑基)苯、2,5-双(5-*t*-丁基-2-苯并噁唑基)噻吩、1,4-联苯-1,3-丁二烯、1,6-联苯-1,3,5-己三烯、1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯那样的液体闪烁用闪烁体、喔星(oxine)衍生物的金属络合物、香豆素染料、二氰亚甲基吡喃染料、二氰亚甲基噻喃染料、聚甲炔(polymethine)染料、氧代苯并蒽(oxobenzanthracene)染料、吨(xanthene)染料、喹诺酮(carbostyryl)染料、花染料、噁(oxazine)化合物、芪(stilbene)衍生物、螺环化合物、噁二唑化合物等。

[0098] 构成本发明的有机EL器件的各层可以通过像真空沉积、旋涂(spin coating)或铸型法(casting)那样的公知的方法形成为薄膜或利用在各层中使用的材料来制造。关于这些各层的膜厚没有特别限制,可以根据材料的特性而适当地选择,但是,一般可以在2nm至5,000nm的范围内确定。

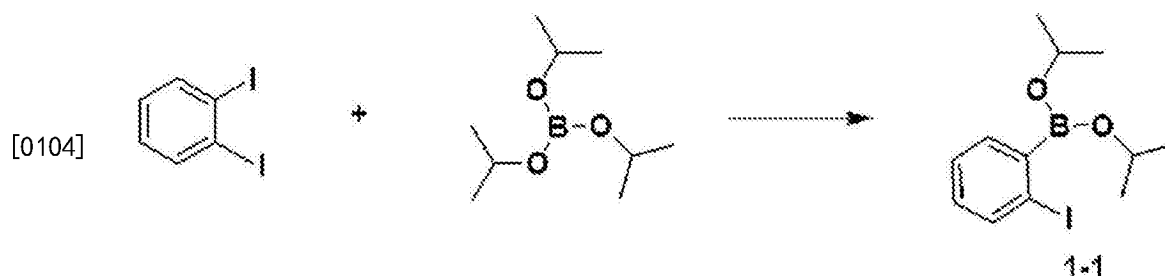
[0099] 本发明的有机电致发光器件用化合物可以通过真空沉积法形成,因此具有薄膜形成工序简便、能够容易地得到几乎没有针孔(pin hole)的均匀的薄膜的优点。

[0100] [实施例]

[0101] 以下,通过实施例对本发明的有机电致发光器件用化合物以及包含该化合物的有机电致发光器件的制造方法进行更具体的说明。但是,这只是为了进行例示,本发明的范围并不限于此。

[0102] 实施例1:合成化合物1

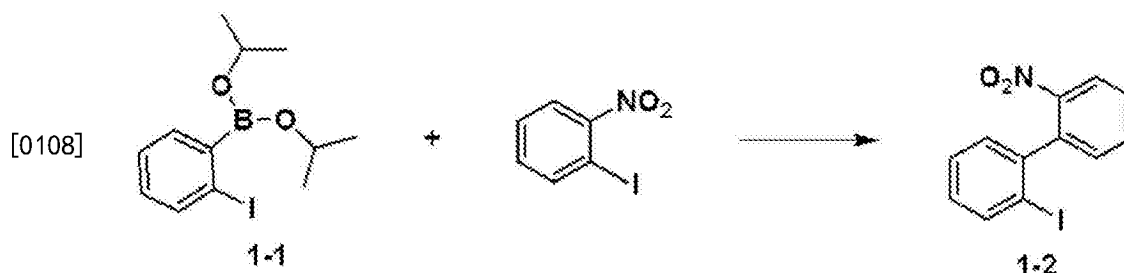
[0103] (1) 制备例1:合成中间产物1-1



[0105] 在1,2-二碘苯(1,2-diiodobenzene)(19.8g,0.06mol,西格玛奥德里奇(sigma aldrich))、硼酸三异丙酯(triisopropyl borate)(16.9g,0.09mol,西格玛奥德里奇)、催化剂CuI(1.14g,0.006mol,西格玛奥德里奇)、氢化钠(sodium hydride)(2.2g,0.09mol,西格玛奥德里奇)中加入800ml的THF,在25℃搅拌12小时而使其反应。反应结束后加入蒸馏水进行萃取进而进行柱纯化(*n*-己烷(*n*-Hexane):二氯甲烷(methylene chloride))而得到了15.3g(收率77%)中间产物1-1。

[0106] LC/MS: $m/z=331[(M+1)^+]$

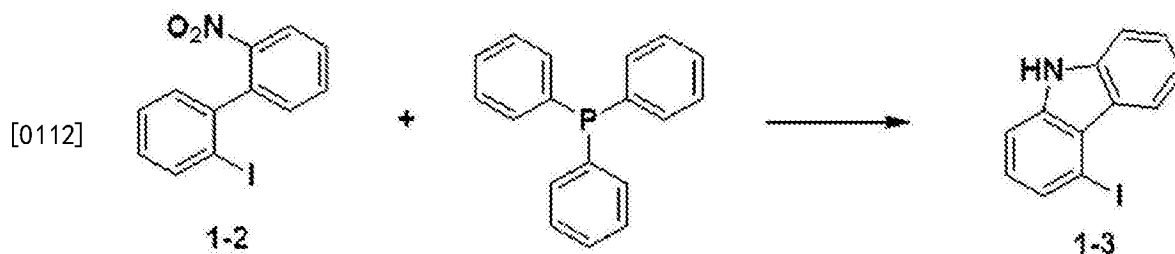
[0107] (2) 制备例1-2:合成中间产物1-2



[0109] 在中间产物1-1 (15.3g, 0.046mol)、1-碘-2-硝基苯 (1-iodo-2-nitrobenzene) (7.5g, 0.03mol, 西格玛奥德里奇)、Pd(OAc)₂ (0.34g, 0.0015mol, 西格玛奥德里奇)、P(tBu)₂Me (0.48g, 0.003mol, 西格玛奥德里奇)、KOtBu (10.1g, 0.09mol, 西格玛奥德里奇) 中加入600ml的t-丁醇 (t-Butyl alcohol), 在25℃进行搅拌而使其反应。反应结束后加入蒸馏水进行萃取进而进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.5g (收率57%) 中间产物1-2。

[0110] LC/MS: m/z = 325 [(M+1)⁺]

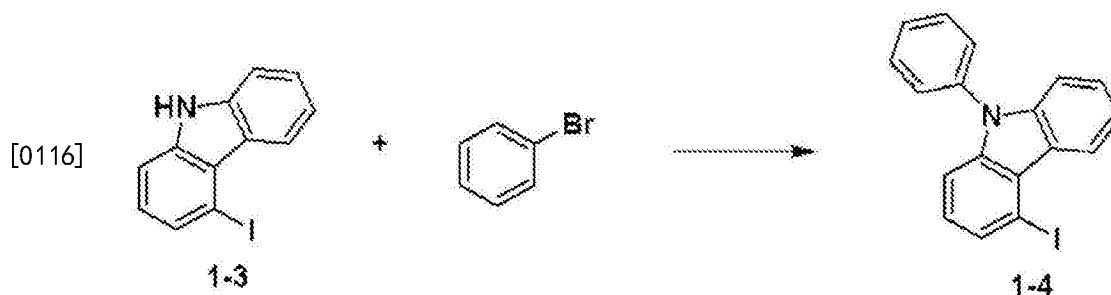
[0111] (3) 制备例1-3: 合成中间产物1-3



[0113] 在中间产物1-2 (8.5g, 0.026mol)、三苯基膦 (triphenylphosphine) (20.5g, 0.078mol, 西格玛奥德里奇) 中加入340ml的o-二氯苯 (o-dichlorobenzene), 在180℃进行回流而使其反应。反应结束后冷却并加入蒸馏水进行萃取进而进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了6.8g (收率89%) 中间产物1-3。

[0114] LC/MS: m/z = 293 [(M+1)⁺]

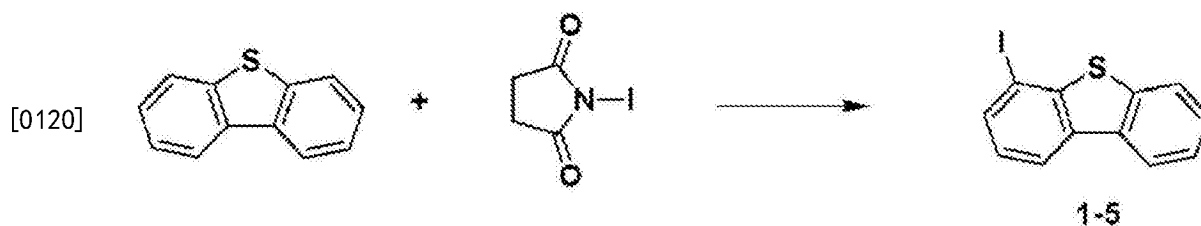
[0115] (4) 制备例1-4: 合成中间产物1-4



[0117] 在中间产物1-3 (6.8g, 0.023mol)、溴苯 (bromobenzene) (3.6g, 0.023mol, 西格玛奥德里奇)、Pd₂(dba)₃ (1.1g, 0.0012mol, 西格玛奥德里奇)、P(t-Bu)₃ (0.28g, 0.0014mol, 西格玛奥德里奇)、NaOtBu (2.7g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇) 中加入280ml的甲苯 (Toluene), 在80℃进行搅拌而使其反应。反应结束后冷却并加入蒸馏水进行萃取进而进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了6.4g (收率75%) 中间产物1-4。

[0118] LC/MS: m/z = 368 [(M+1)⁺]

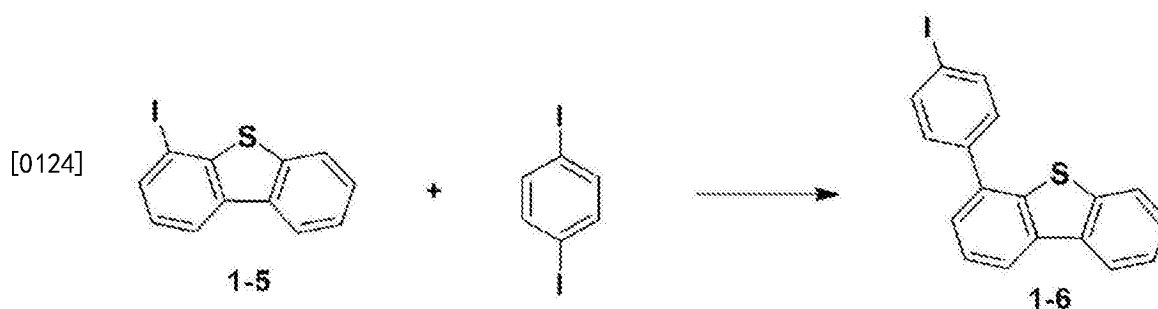
[0119] (5) 制备例1-5: 合成中间产物1-5



[0121] 加入二苯并噻吩 (Dibenzothiophene) (20g, 0.109mol, 西格玛奥德里奇)、N-碘代琥珀酰亚胺 (N-Iodosuccinimide) (12.1g, 0.054mol, 西格玛奥德里奇) 和 800ml 的溶剂氯仿/丙酮 (Solvent Chloroform/Acetone) (3:1), 在 25℃ 进行搅拌而使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷) 而得到了 9g (收率 27%) 中间产物 1-5。

[0122] LC/MS: $m/z = 310 [(M+1)^+]$

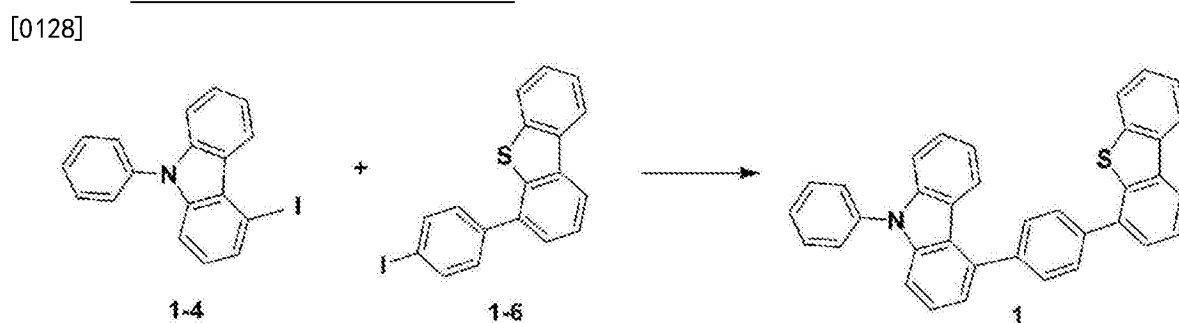
[0123] (6) 制备例 1-6: 合成中间产物 1-6



[0125] 在中间产物 1-5 (9g, 0.029mol)、1,4-二碘苯 (9.6g, 0.029mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜 (11) (0.52g, 0.0029mol, 西格玛奥德里奇)、氟化钾 (Potassium fluoride) (1.7g, 0.029mol, 西格玛奥德里奇) 中加入 360ml 的 DMSO, 在 130℃ 使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了 7.1g (收率 63%) 中间产物 1-6。

[0126] LC/MS: $m/z = 386 [(M+1)^+]$

[0127] (7) 制备例 1-7: 合成化合物 1



[0129] 在中间产物 1-6 (7.1g, 0.018mol)、中间产物 1-4 (6.4g, 0.018mol)、催化剂铜 (11) (0.33g, 0.0018mol)、氟化钾 (1.1g, 0.018mol) 中加入 280ml 的 DMSO, 在 130℃ 使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了 4.6g (收率 51%) 化合物 1。

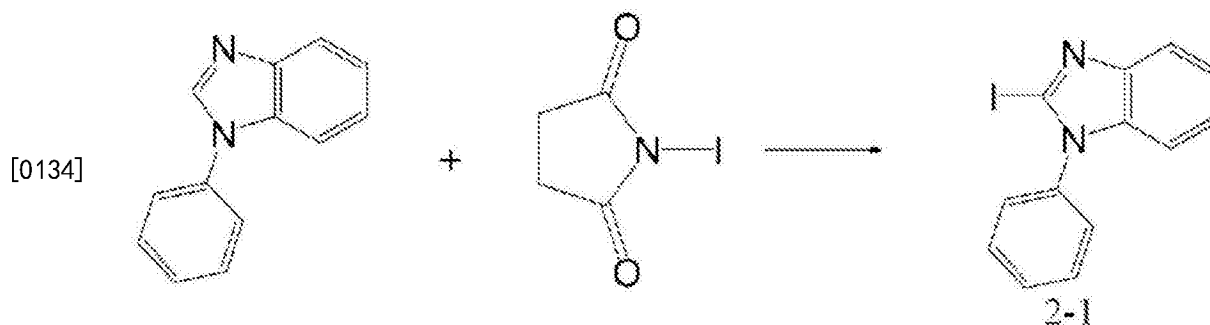
[0130] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 7.98/D, 7.52/M, 8.45/D, 8.41/D, 8.20/D) 2H (7.50/D) 3H (7.58/

M) 4H (7.25/D)

[0131] LC/MS: $m/z = 502 [(M+1)^+]$

[0132] 实施例2:合成化合物2

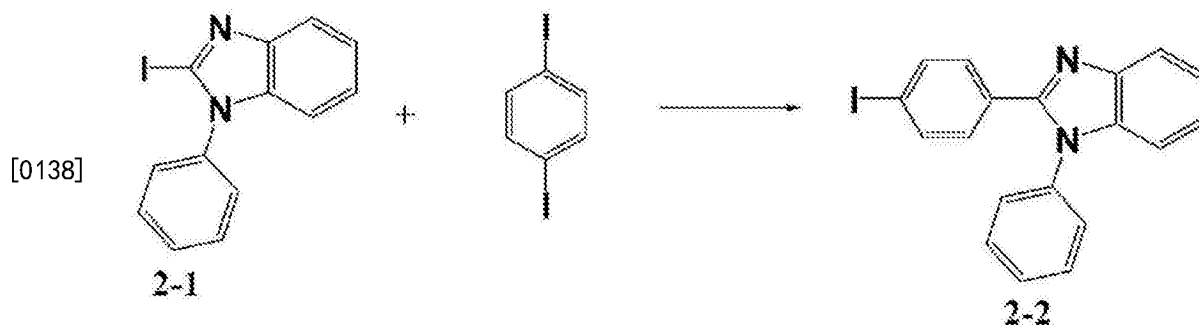
[0133] (1) 制备例2-1:合成中间产物2-1



[0135] 加入1-苯基-1H-苯并[d]咪唑(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole) (21.2g, 0.109mol, 西格玛奥德里奇)、N-碘代琥珀酰亚胺(12.1g, 0.054mol) 和800ml的溶剂氯仿/丙酮(3:1), 在25℃进行搅拌而使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的相同量的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷) 而得到了9.3g (收率27%) 中间产物2-1。

[0136] LC/MS: $m/z = 320 [(M+1)^+]$

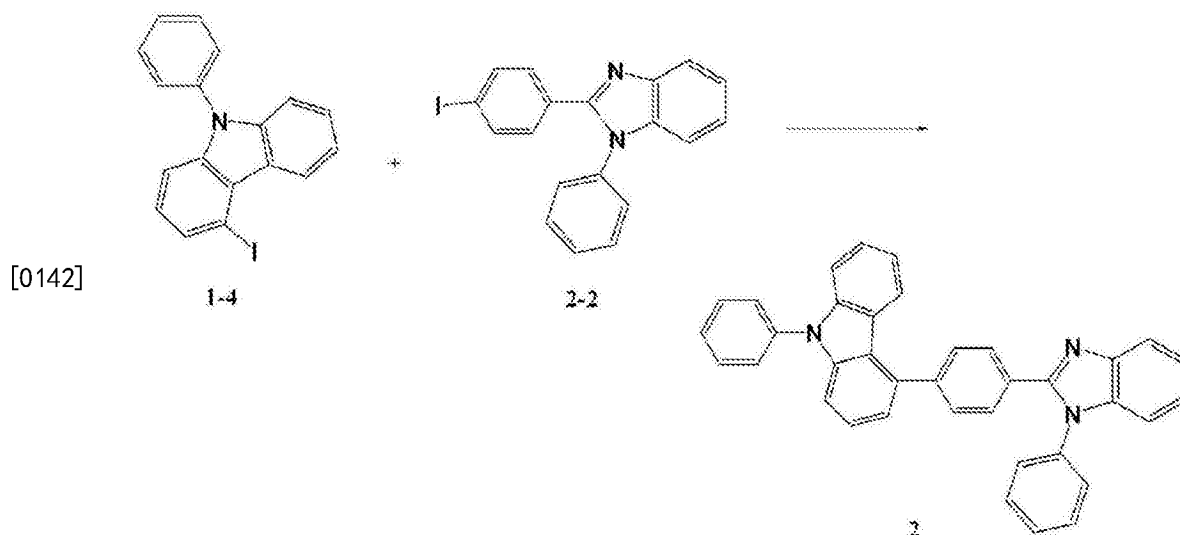
[0137] (2) 制备例2-2:合成中间产物2-2



[0139] 在中间产物2-1 (9.3g, 0.029mol)、1,4-二碘苯(9.6g, 0.029mol)、催化剂铜(II) (0.52g, 0.0029mol)、氟化钾(1.7g, 0.029mol) 中加入370ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的相同量的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了7.1g (收率62%) 中间产物2-2。

[0140] LC/MS: $m/z = 396 [(M+1)^+]$

[0141] (3) 制备例2-3:合成化合物2



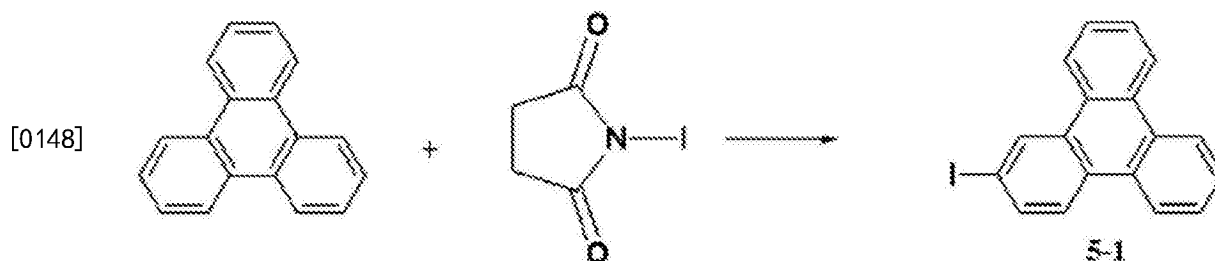
[0143] 在中间产物2-2 (7.1g, 0.018mol)、中间产物1-4 (6.4g, 0.018mol)、催化剂铜 (11) (0.33g, 0.0018mol)、氟化钾 (1.1g, 0.018mol) 中加入280ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了4.6g (收率50%) 化合物2。

[0144] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.50/M, 7.29/M, 8.12/D, 7.63/D, 7.90/D, 7.39/M, 8.10/D, 7.59/D, 8.56/D) 2H (7.45/M, 7.22/M, 7.25/D, 7.85/D) 4H (7.50/D, 7.58/M)

[0145] LC/MS: $m/z = 512 [(M+1)^+]$

[0146] 实施例3: 合成化合物5

[0147] (1) 制备例3-1: 合成中间产物5-1

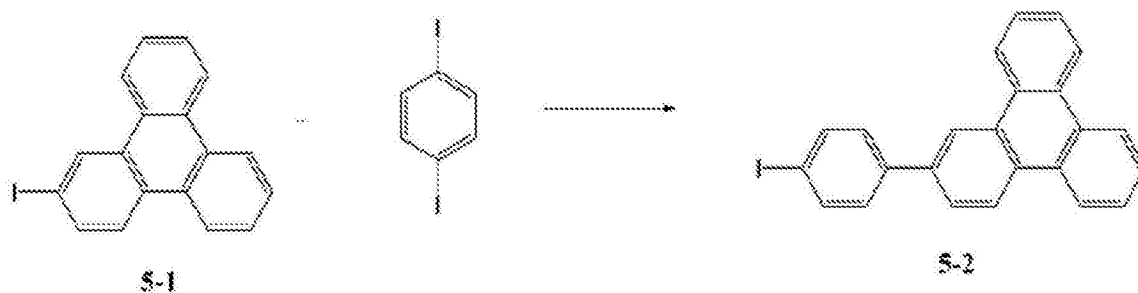


[0149] 加入三亚苯 (triphenylene) (24.9g, 0.109mol, 西格玛奥德里奇)、N-碘代琥珀酰亚胺 (12.1g, 0.054mol) 和800ml的溶剂氯仿/丙酮 (3:1), 在25℃搅拌而使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷) 而得到了10.3g (收率24%) 中间产物5-1。

[0150] LC/MS: $m/z = 354 [(M+1)^+]$

[0151] (2) 制备例3-2: 合成中间产物5-2

[0152]

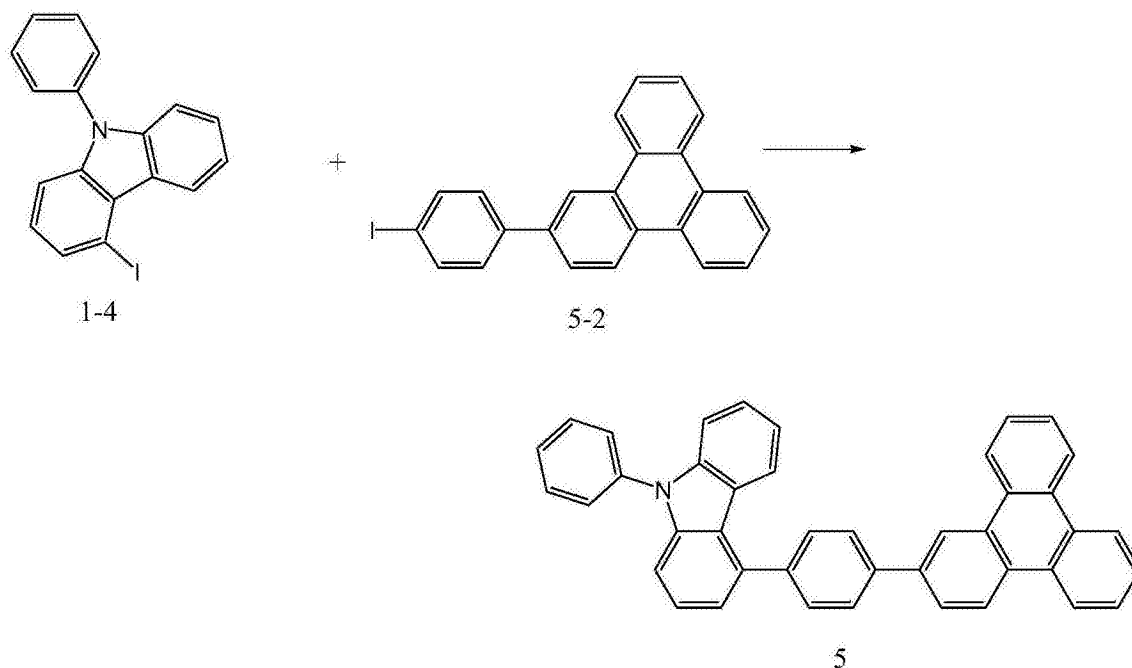


[0153] 在中间产物5-1 (10.3g, 0.029mol)、1,4-二碘苯 (9.6g, 0.029mol)、催化剂铜 (11) (0.52g, 0.0029mol)、氟化钾 (1.7g, 0.029mol) 中加入370ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了7.7g (收率62%) 中间产物5-2。($m/z=430$)

[0154] LC/MS: $m/z=430$ [$(M+1)^+$]

[0155] (3) 制备例3-3: 合成化合物5

[0156]



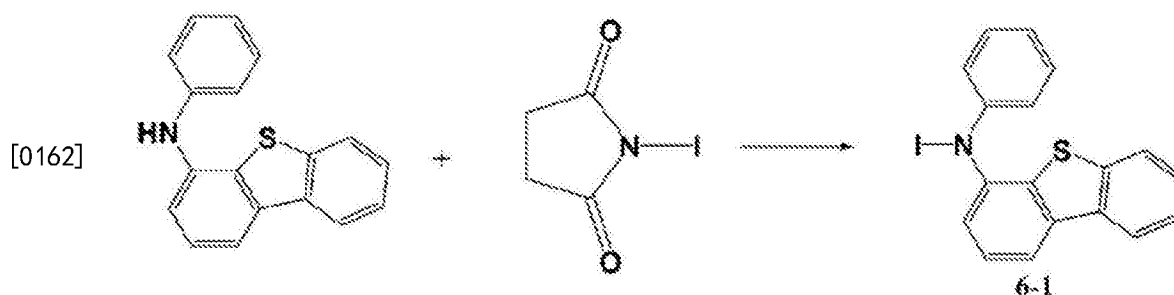
[0157] 在中间产物5-2 (7.7g, 0.018mol)、中间产物1-4 (6.4g, 0.018mol)、催化剂铜 (11) (0.33g, 0.0018mol)、氟化钾 (1.1g, 0.018mol) 中加入280ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了4.6g (收率47%) 化合物5。

[0158] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.63/D, 7.29/M, 7.90/D, 7.39/M, 8.34/D, 8.99/D) 2H (8.10/D, 8.93/D, 7.88/M, 7.82/M, 7.50/D, 7.58/M) 3H (8.12/D) 4H (7.25/D)

[0159] LC/MS: $m/z=546$ [$(M+1)^+$]

[0160] 实施例4: 合成化合物6

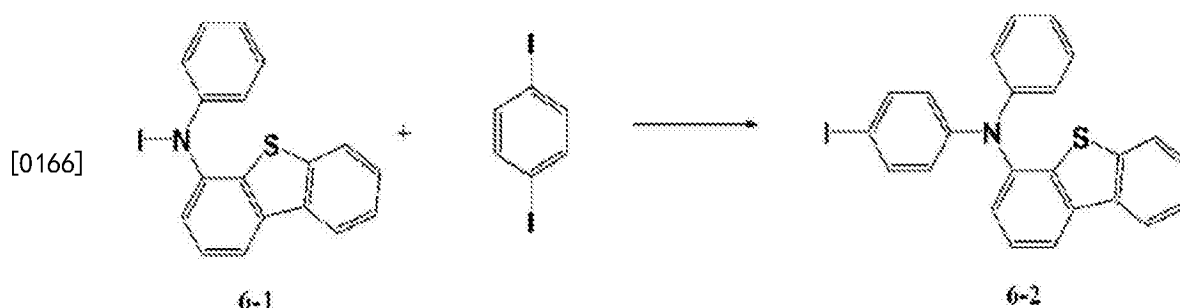
[0161] (1) 制备例4-1: 合成中间产物6-1



[0163] 加入N-苯基二苯并[b,d]噻吩-4-胺(N-phenyldibenzo[b,d] thiophene-4-amine) (30g, 0.109mol, 西格玛奥德里奇)、N-碘代琥珀酰亚胺(12.1g, 0.054mol) 和800ml的溶剂氯仿/丙酮(3:1), 在25℃进行搅拌而使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷) 而得到了11.6g (收率24%) 中间产物6-1。

[0164] LC/MS: $m/z = 401 [(M+1)^+]$

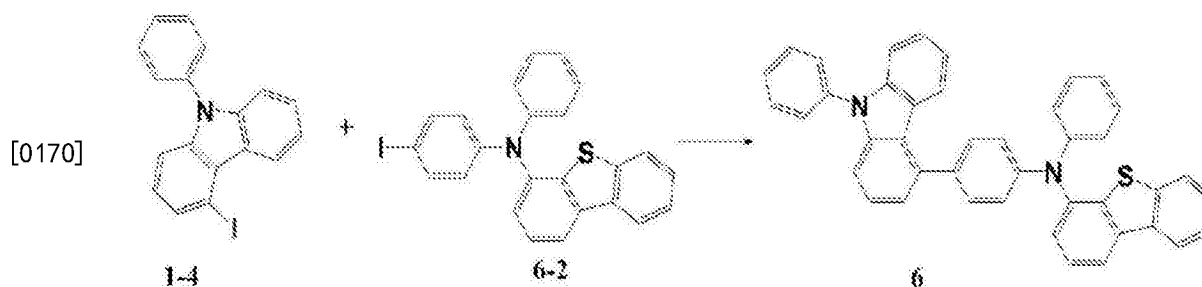
[0165] (2) 制备例4-2: 合成中间产物6-2



[0167] 在中间产物6-1 (11.6g, 0.029mol)、1,4-二碘苯(9.6g, 0.029mol)、催化剂铜(11) (0.52g, 0.0029mol)、氟化钾(1.7g, 0.02mol) 中加入370ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率62%) 中间产物6-2。

[0168] LC/MS: $m/z = 477 [(M+1)^+]$

[0169] (3) 制备例4-3: 合成化合物6



[0171] 在中间产物6-2 (8.6g, 0.018mol)、中间产物1-4 (6.4g, 0.018mol)、催化剂铜(11) (0.33g, 0.0018mol)、氟化钾(1.1g, 0.018mol) 中加入280ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了4.6g (收率43%) 化合物6。

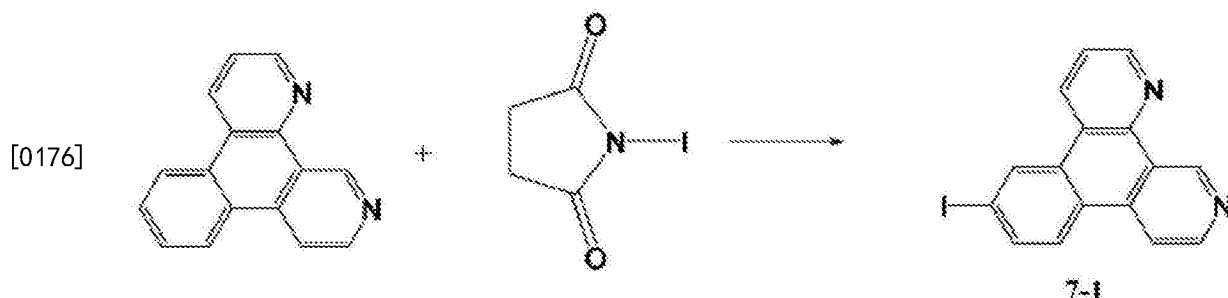
[0172] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.45/M, 7.63/D, 7.29/M, 8.12/D, 7.90/D, 7.39/M, 8.10/D, 6.81/M, 6.86/D, 7.27/M, 7.81/D, 8.45/D, 7.52/M, 7.98/D) 2H (7.50/M, 7.50/D,

7.58/M, 7.54/D, 6.69/D, 7.20/M, 6.63/D)

[0173] LC/MS: $m/z = 593 [(M+1)^+]$

[0174] 实施例5: 合成化合物7

[0175] (1) 制备例5-1: 合成中间产物7-1

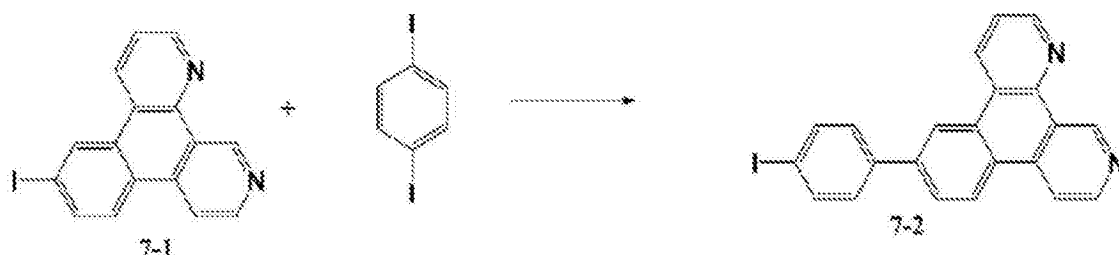


[0177] 加入苯并[f][1,9]菲罗啉 (benzo[f][1,9]phenanthroline) (25.1g, 0.109mol, 西格玛奥德里奇)、N-碘代琥珀酰亚胺 (12.1g, 0.054mol) 和800ml的溶剂氯仿/丙酮 (3:1), 在25℃进行搅拌而使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的相同量的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷) 而得到了10.3g (收率27%) 中间产物7-1。

[0178] LC/MS: $m/z = 356 [(M+1)^+]$

[0179] (2) 制备例5-2: 合成中间产物7-2

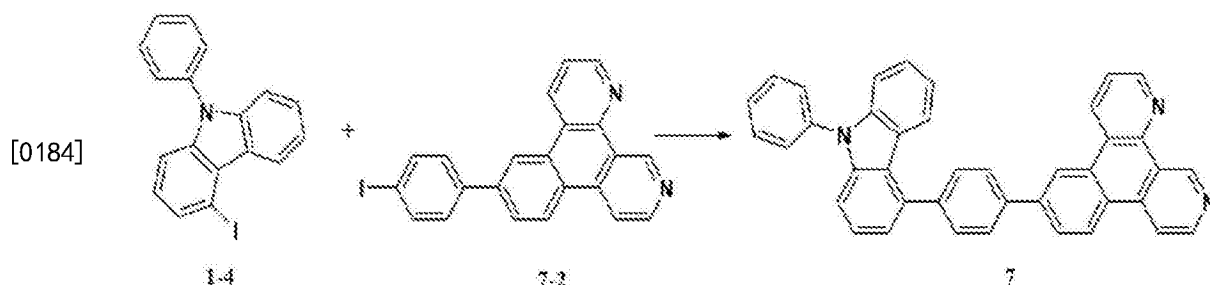
[0180]



[0181] 在中间产物7-1 (11.6g, 0.029mol)、1,4-二碘苯 (9.6g, 0.029mol)、催化剂铜 (11) (0.52g, 0.0029mol)、氟化钾 (1.7g, 0.029mol) 中加入370ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的相同量的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率69%) 中间产物7-2。

[0182] LC/MS: $m/z = 432 [(M+1)^+]$

[0183] (3) 制备例5-3: 合成化合物7



[0185] 在中间产物7-2 (8.6g, 0.020mol)、中间产物1-4 (6.8g, 0.020mol)、催化剂铜 (11) (0.38g, 0.0020mol)、氟化钾 (1.2g, 0.020mol) 中加入300ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的相同量的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷:

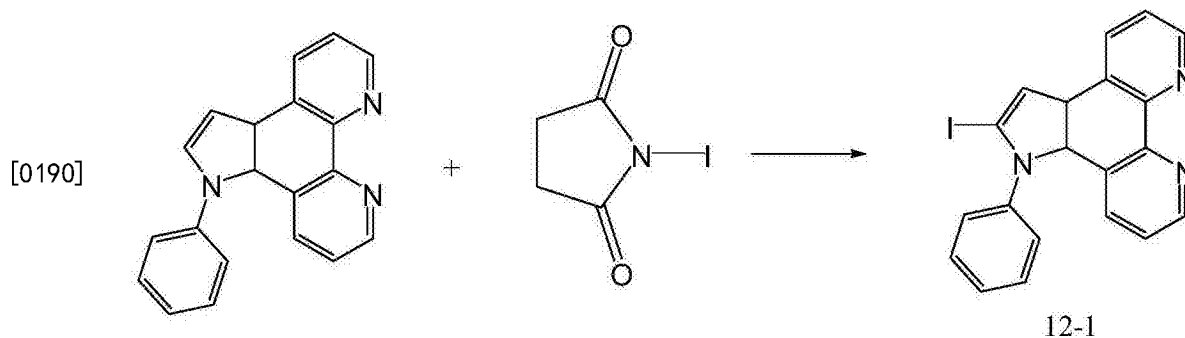
二氯甲烷)而得到了4.6g (收率42%) 化合物7。

[0186] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.63/D, 7.29/M, 8.12/D, 7.90/D, 7.39/M, 8.10/D, 7.58/M, 8.83/D, 8.38/D, 8.34/S, 7.73/D, 8.06/D, 7.50/D, 8.45/D, 8.91/S) 2H (7.50/D, 7.58/M) 4H (7.25/D)

[0187] LC/MS: $m/z = 548 [(M+1)^+]$

[0188] 实施例6: 合成化合物12

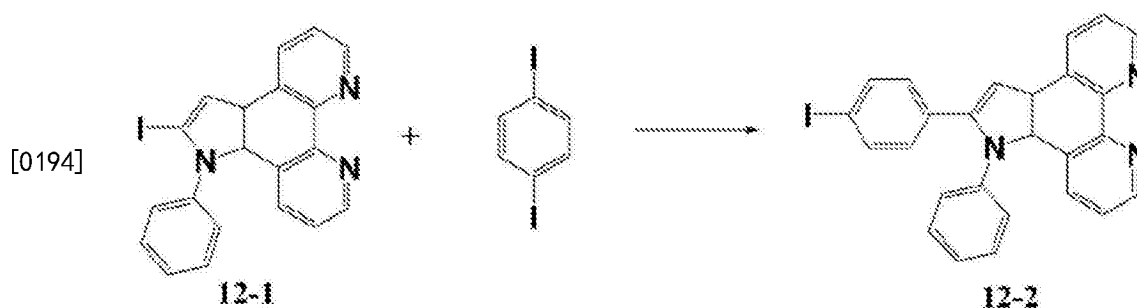
[0189] (1) 制备例6-1: 合成中间产物12-1



[0191] 加入5-苯基-5,7a-二氢-4bH-吡咯并[3,2-f][1,10]菲罗啉 (5-phenyl-5,7a-dihydro-4bH-pyrrolo[3,2-f][1,10]phenanthroline) (32.4g, 0.109mol, 西格玛奥德里奇)、N-碘代琥珀酰亚胺 (12.1g, 0.054mol) 和800ml的溶剂氯仿/丙酮 (3:1), 在25℃进行搅拌而使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷) 而得到了10.3g (收率22%) 中间产物12-1。

[0192] LC/MS: $m/z = 423 [(M+1)^+]$

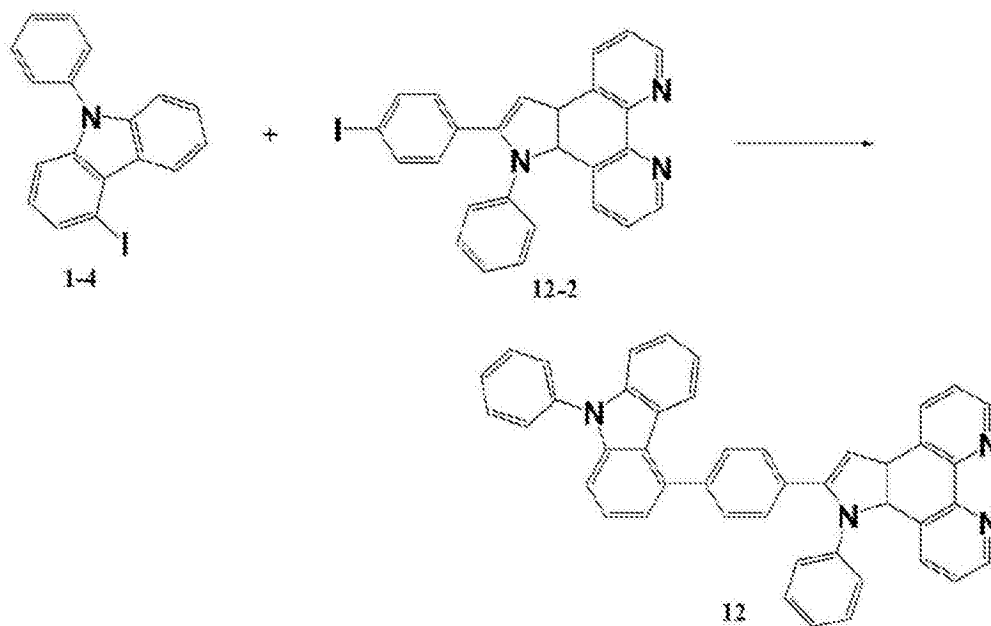
[0193] (2) 制备例6-2: 合成中间产物12-2



[0195] 在中间产物12-1 (10.3g, 0.024mol)、1,4-二碘苯 (7.9g, 0.024mol)、催化剂铜 (11) (0.43g, 0.0024mol)、氟化钾 (1.4g, 0.024mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率72%) 中间产物12-2。

[0196] LC/MS: $m/z = 499 [(M+1)^+]$

[0197] (3) 制备例6-3: 合成化合物12



[0198]

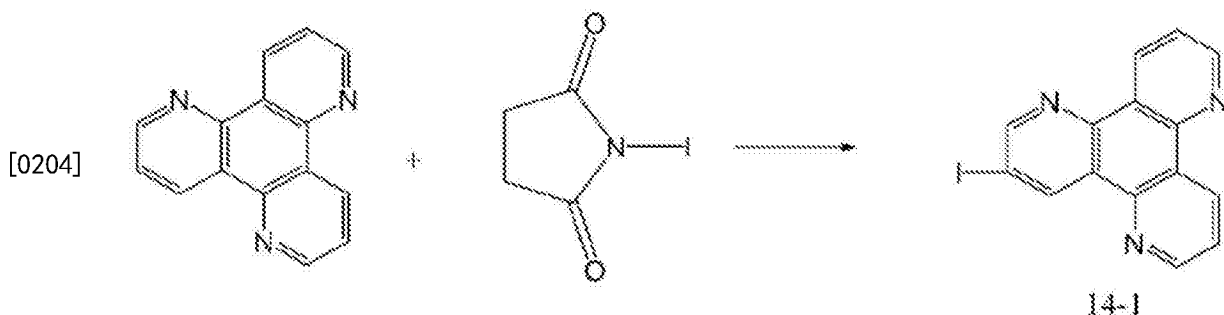
[0199] 在中间产物12-2 (8.6g, 0.017mol)、中间产物1-4 (6.8g, 0.017mol)、催化剂铜 (11) (0.33g, 0.0017mol)、氟化钾 (1.1g, 0.017mol) 中加入300ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了4.6g (收率44%) 化合物12。

[0200] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.63/D, 7.29/M, 8.12/D, 7.90/D, 7.39/M, 8.10/D, 6.77/M, 5.07/S, 4.07/S, 4.32/S, 7.48/D, 8.51/D, 7.67/D, 6.94/M, 8.53/D, 6.81/M) 2H (7.50/D, 7.59/D, 7.44/D, 7.58/M, 6.60/D, 7.23/M)

[0201] LC/MS: $m/z = 615$ [$(M+1)^+$]

[0202] 实施例7: 合成化合物14

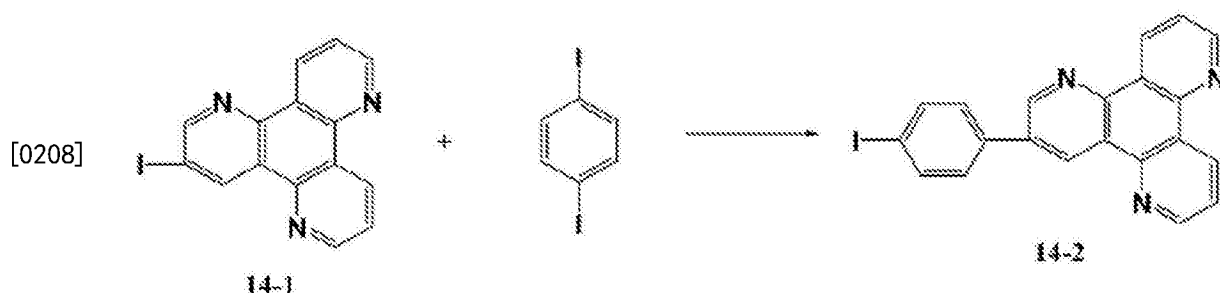
[0203] (1) 制备例7-1: 合成中间产物14-1



[0205] 加入吡啶并[2,3-f][1,7]菲罗啉 (pyrido[2,3-f][1,7]phenanthroline) (25.2g, 0.109mol, 西格玛奥德里奇)、N-碘代琥珀酰亚胺 (12.1g, 0.054mol) 和800ml的溶剂氯仿/丙酮 (3:1), 在25℃进行搅拌而使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷) 而得到了10.3g (收率26%) 中间产物14-1。

[0206] LC/MS: $m/z = 357$ [$(M+1)^+$]

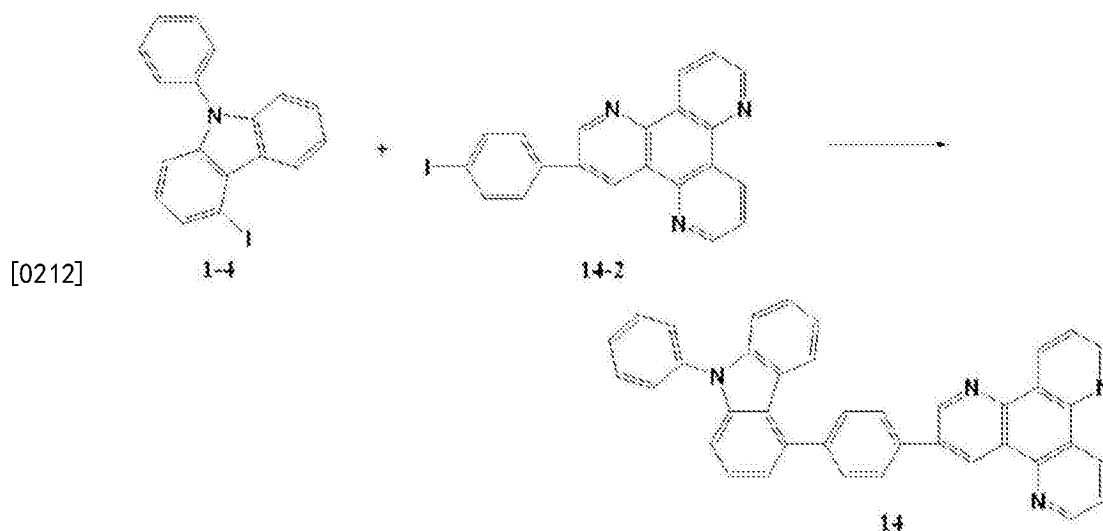
[0207] (2) 制备例7-2: 合成中间产物14-2



[0209] 在中间产物14-1 (10.3g, 0.029mol)、1,4-二碘苯 (9.4g, 0.029mol)、催化剂铜 (11) (0.33g, 0.0029mol)、氟化钾 (1.7g, 0.029mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的量的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率68%) 中间产物14-2。

[0210] LC/MS: $m/z = 499 [(M+1)^+]$

[0211] (3) 制备例7-3: 合成化合物14



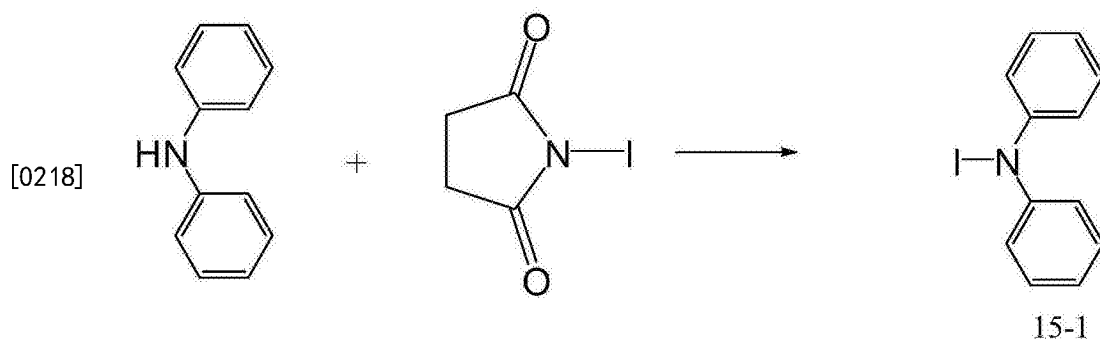
[0213] 在中间产物14-2 (8.6g, 0.020mol)、中间产物1-4 (8.0g, 0.020mol)、催化剂铜 (11) (0.38g, 0.0020mol)、氟化钾 (1.2g, 0.020mol) 中加入300ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的量的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了4.6g (收率42%) 化合物14。

[0214] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.63/D, 7.29/M, 8.12/D, 7.90/D, 7.39/M, 8.10/D, 8.57/S, 8.22/S) 2H (8.38/D, 8.83/D, 7.50/D) 4H (7.25/D, 7.58/M)

[0215] LC/MS: $m/z = 549 [(M+1)^+]$

[0216] 实施例8: 合成化合物15

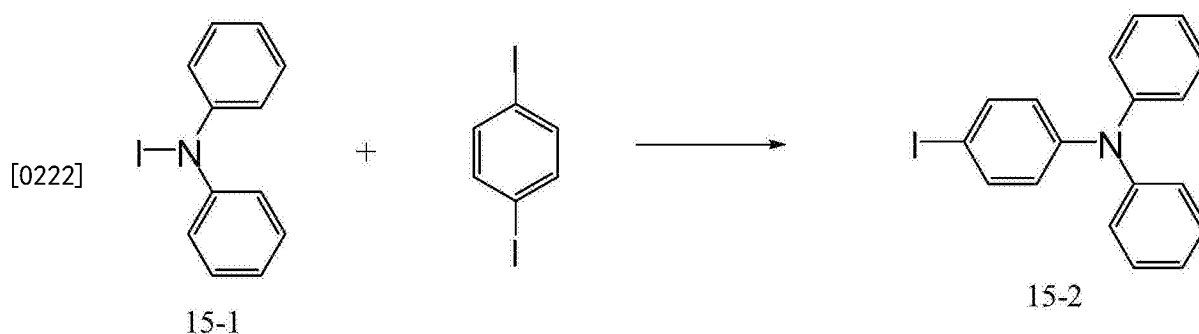
[0217] (1) 制备例8-1: 合成中间产物15-1



[0219] 加入二苯胺 (18.4g, 0.109mol, 西格玛奥德里奇)、N-碘代琥珀酰亚胺 (12.1g, 0.054mol) 和 800ml 的溶剂氯仿/丙酮 (3:1), 在 25℃ 进行搅拌而使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷) 而得到了 10.3g (收率 32%) 中间产物 15-1。

[0220] LC/MS: $m/z = 295 [(M+1)^+]$

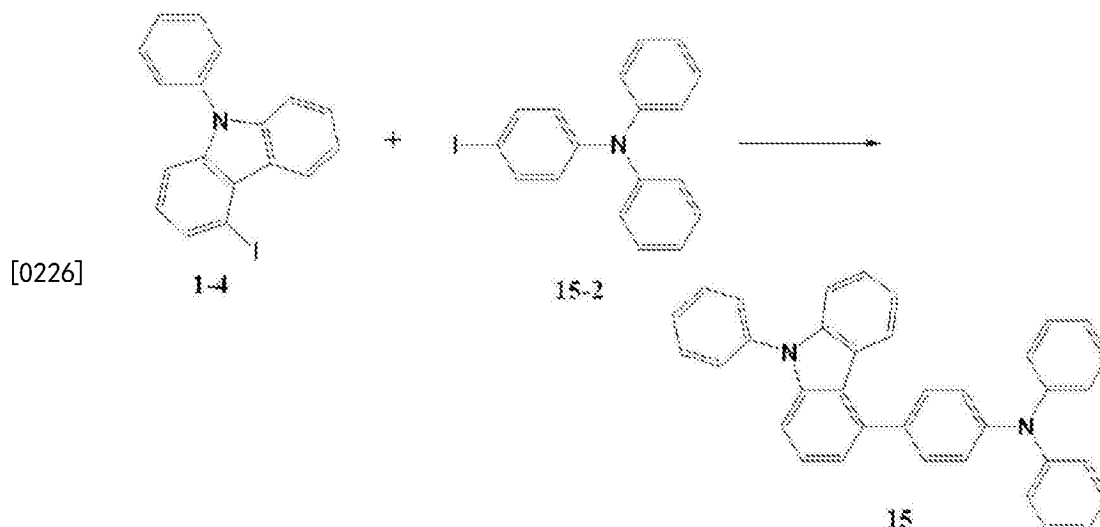
[0221] (2) 制备例 8-2: 合成中间产物 15-2



[0223] 在中间产物 15-1 (10.3g, 0.035mol)、1,4-二碘苯 (11.3g, 0.035mol)、催化剂铜 (11) (0.40g, 0.0029mol)、氟化钾 (2.05g, 0.029mol) 中加入 400ml 的 DMSO, 在 130℃ 使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了 8.6g (收率 66%) 中间产物 15-2。

[0224] LC/MS: $m/z = 371 [(M+1)^+]$

[0225] (3) 制备例 8-3: 合成化合物 15



[0227] 在中间产物 15-2 (8.6g, 0.023mol)、中间产物 1-4 (9.2g, 0.023mol)、催化剂铜 (11)

(0.44g, 0.0020mol)、氟化钾(1.4g, 0.020mol) 中加入340ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了4.6g (收率41%) 化合物15。

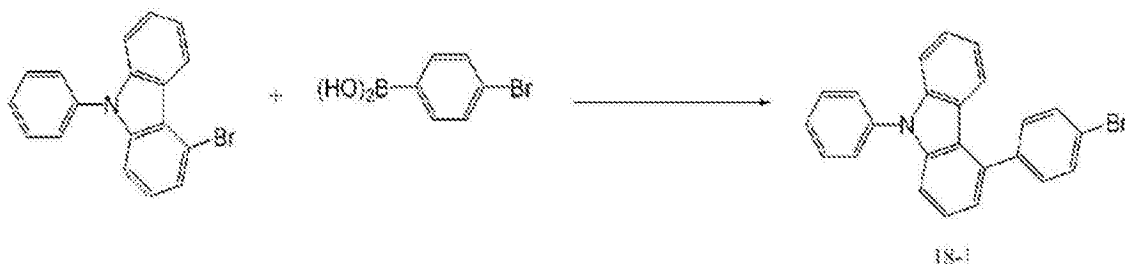
[0228] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.63/D, 7.29/M, 8.12/D, 7.90/D, 7.39/M, 8.10/D) 2H (6.81/M, 6.69/D, 7.54/D, 7.50/D, 7.58/M) 4H (7.20/M, 6.63/D)

[0229] LC/MS: $m/z = 487 [(M+1)^+]$

[0230] 实施例9: 合成化合物18

[0231] (1) 制备例9-1: 合成中间产物18-1

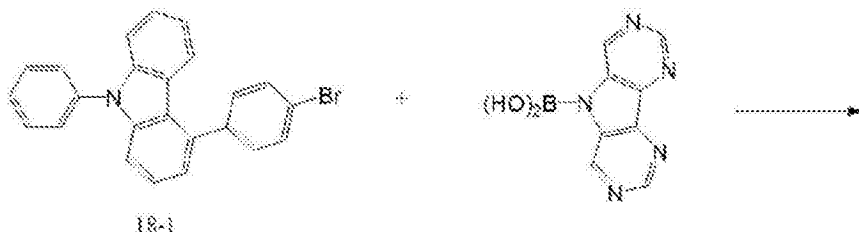
[0232]



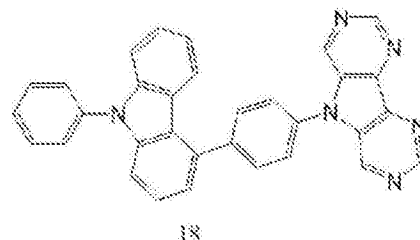
[0233] 在4-溴-9-苯基-9H-咔唑 (4-bromo-9-phenyl-9H-carbazole) (10g, 0.031mol, 西格玛奥德里奇)、4-溴苯硼酸 (4-bromophenylboronic acid) (7.5g, 0.037mol, 西格玛奥德里奇)、 $\text{Pd}(\text{pph})_4$ (1.0g, 0.0009mol, 西格玛奥德里奇)、 NaOH (3.7g, 0.093mol, 西格玛奥德里奇) 中加入360ml的THF, 在氮气环境下回流搅拌3小时而使其反应。在使反应混合物冷却后进行二氯甲烷(dichloromethane) 萃取, 然后进行硅胶柱纯化(MC:HEX) 而得到了9.1g (收率74%) 中间产物18-1。

[0234] LC/MS: $m/z = 398 [(M+1)^+]$

[0235] (2) 制备例9-2: 合成化合物18



[0236]

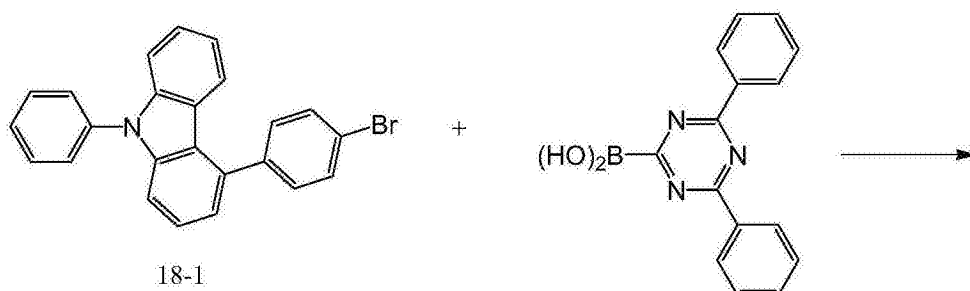


[0237] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、9H-吡啶并[3,4-b]吲哚-9-基硼酸 (9H-pyrido[3,4-b]indol-9-yl boronic acid) (5.9g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率77%) 化合物18。

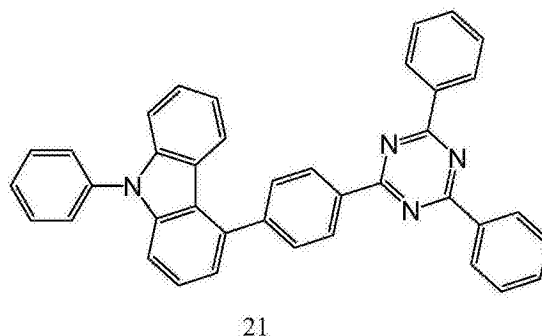
[0238] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ ppm, 1H (7.45/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.33/M, 7.94/D, 7.59/D, 7.43/M) 2H (8.78/S, 9.26/S, 7.68/D, 7.50/D, 7.58/D) 3H (7.79/D)

[0239] LC/MS: $m/z = 489$ [$(\text{M}+1)^+$]

[0240] 实施例10:合成化合物21



[0241]



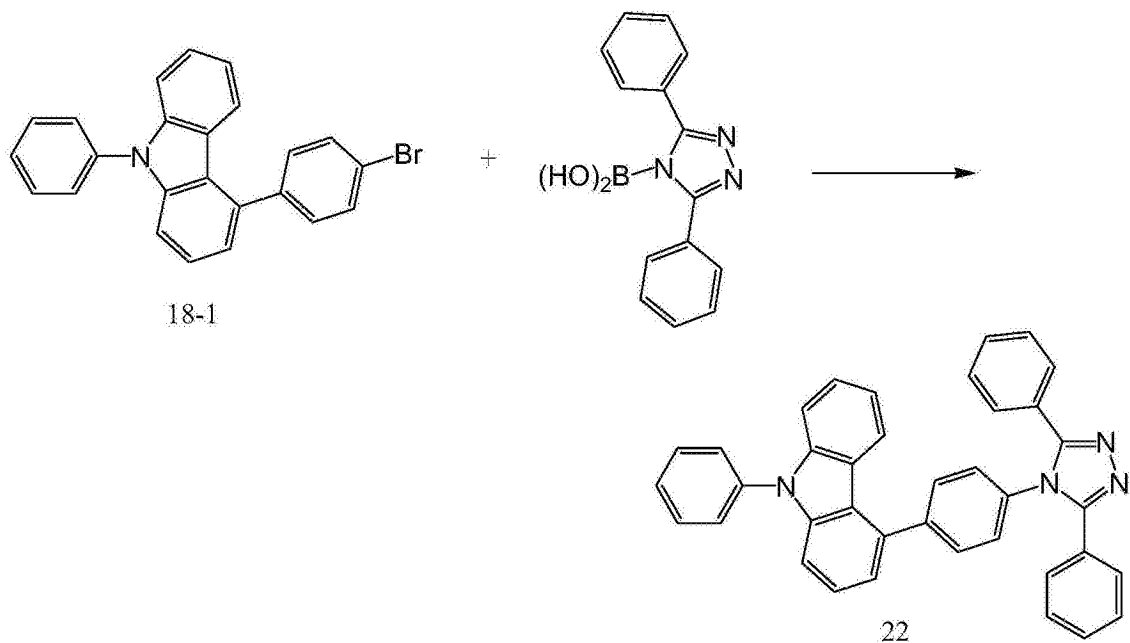
[0242] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、4,6-联苯-1,3,5-三嗪-2-基硼酸 (4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-ylboronic acid) (7.8g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(11) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率68%) 化合物21。

[0243] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ ppm, 1H (7.25/M, 7.45/M, 7.33/M, 8.55/D, 7.94/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D) 2H (7.41/M, 7.85/D, 7.25/D, 7.50/D, 7.58/D) 4H (8.28/D, 7.51/M)

[0244] LC/MS: $m/z = 551$ [$(\text{M}+1)^+$]

[0245] 实施例11:合成化合物22

[0246]

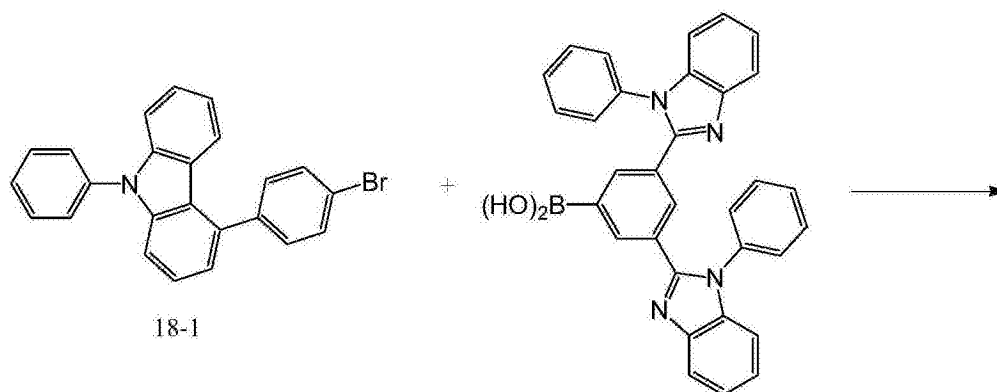


[0247] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、3,5-联苯-4H-1,2,4-三唑-4-基硼酸 (7.4g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (69%) 化合物22。

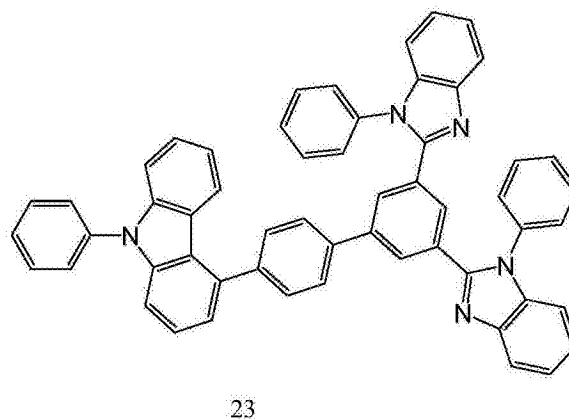
[0248] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.43/M) 2H (7.41/M, 7.68/D, 7.50/D, 7.58/M) 3H (7.79/D) 4H (7.51/M, 8.28/D)

[0249] LC/MS: $m/z = 539$ [$(\text{M}+1)^+$]

[0250] 实施例12: 合成化合物23



[0251]



23

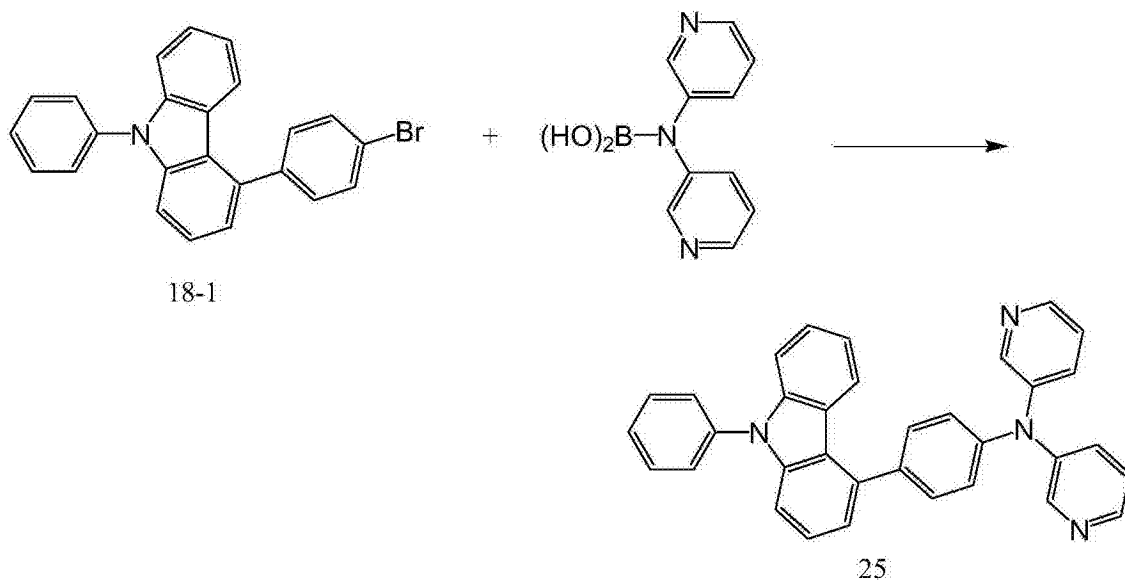
[0252] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、3,5-双(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基硼酸 (3,5-bis(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenylboronic acid) (14.2g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率48%) 化合物 23。

[0253] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (8.55/D, 7.33/M, 7.94/D, 7.25/M, 7.43/M, 7.79/D) 2H (8.56/D, 7.58/D) 3H (7.59/D, 7.45/M, 7.66/S) 4H (7.58/M, 7.25/D, 7.22/M) 6H (7.50/D)

[0254] LC/MS: $m/z = 780 [(M+1)^+]$

[0255] 实施例13: 合成化合物25

[0256]

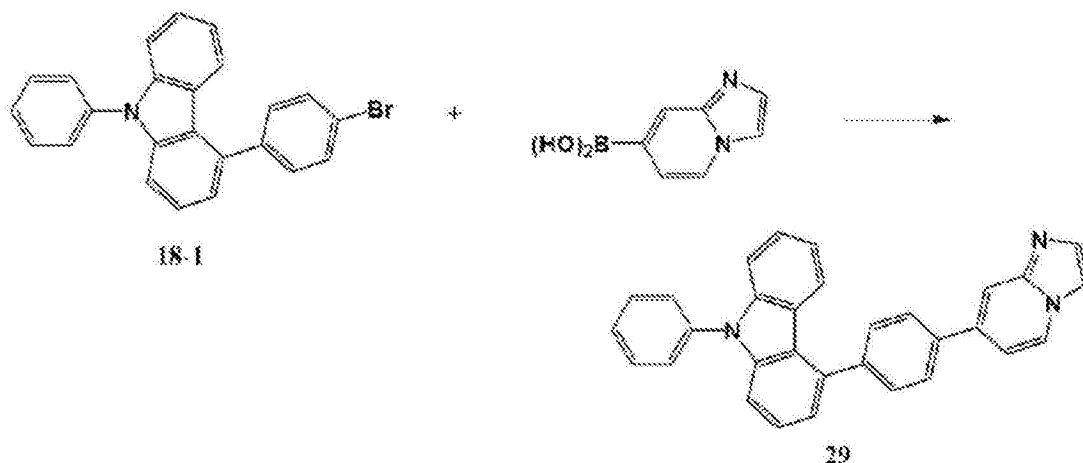


[0257] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、二吡啶-3-基胺硼酸(dipyridin-3-ylboramidic acid) (6.0g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol)中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率77%) 化合物25。

[0258] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D) 2H (7.58/M, 7.50/D, 7.54/D, 6.69/D, 8.04/S, 8.09/D, 7.36/M, 7.27/D)

[0259] LC/MS: $m/z = 489 [(M+1)^+]$

[0260] 实施例14: 合成化合物29



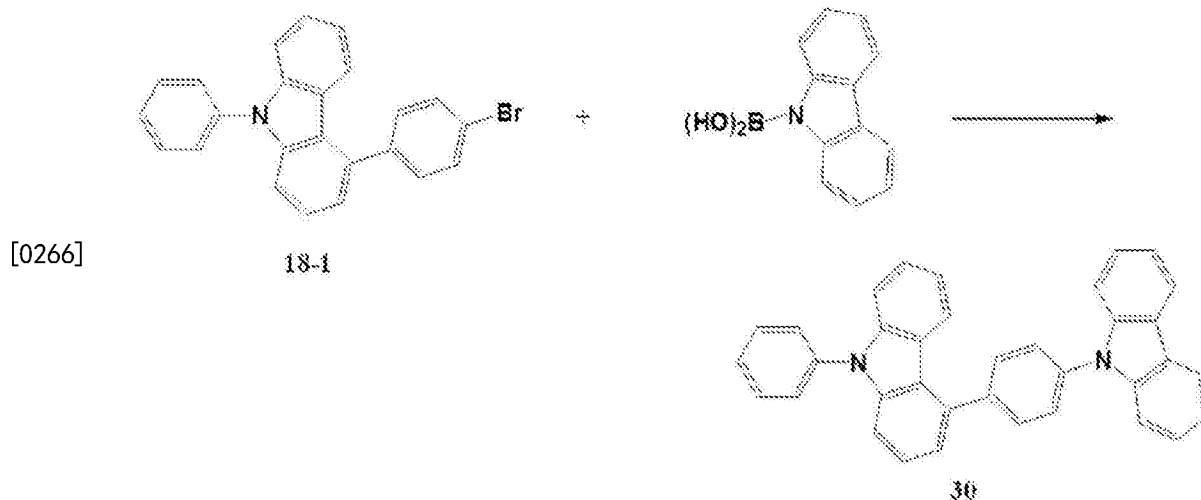
[0262] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、咪唑并[1,2-a]吡啶-7-基硼酸(imidazo[1,2-a]pyridin-7-ylboronic acid) (4.5g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol)中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率86%) 化合物29。

[0263] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.25/M, 7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 8.55/D, 7.59/D,

D, 7.43/M, 7.79/D, 7.73/S, 6.87/D, 8.54/D) 2H (7.48/D, 7.50/D, 7.58/M) 4H (7.25/D)

[0264] LC/MS: $m/z = 435 [(M+1)^+]$

[0265] 实施例15: 合成化合物30

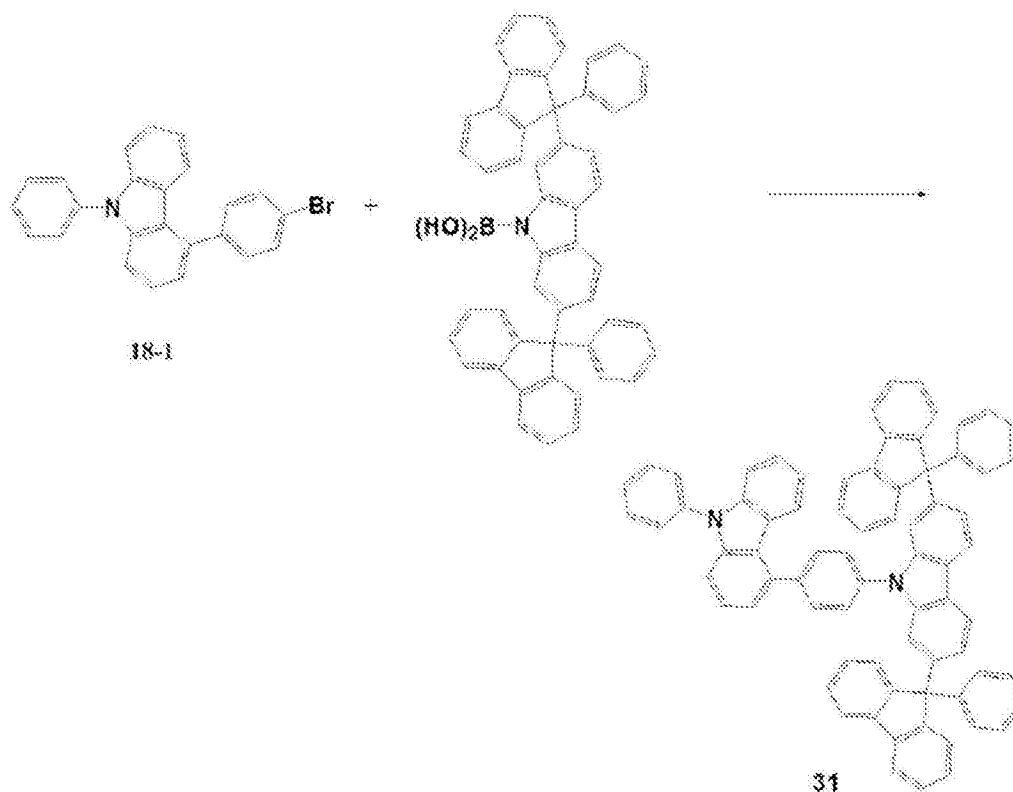


[0267] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、9H-咔唑-9-基硼酸 (9H-carbazol-9-ylboronic acid) (5.9g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率63%) 化合物30。

[0268] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ_{ppm} , 1H (7.50/M, 7.63/D, 7.29/M, 8.12/D, 7.45/M, 7.59/D, 7.43/M) 2H (7.50/D, 7.68/D, 7.58/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D) 3H (7.79/D)

[0269] LC/MS: $m/z = 485 [(M+1)^+]$

[0270] 实施例16: 合成化合物31



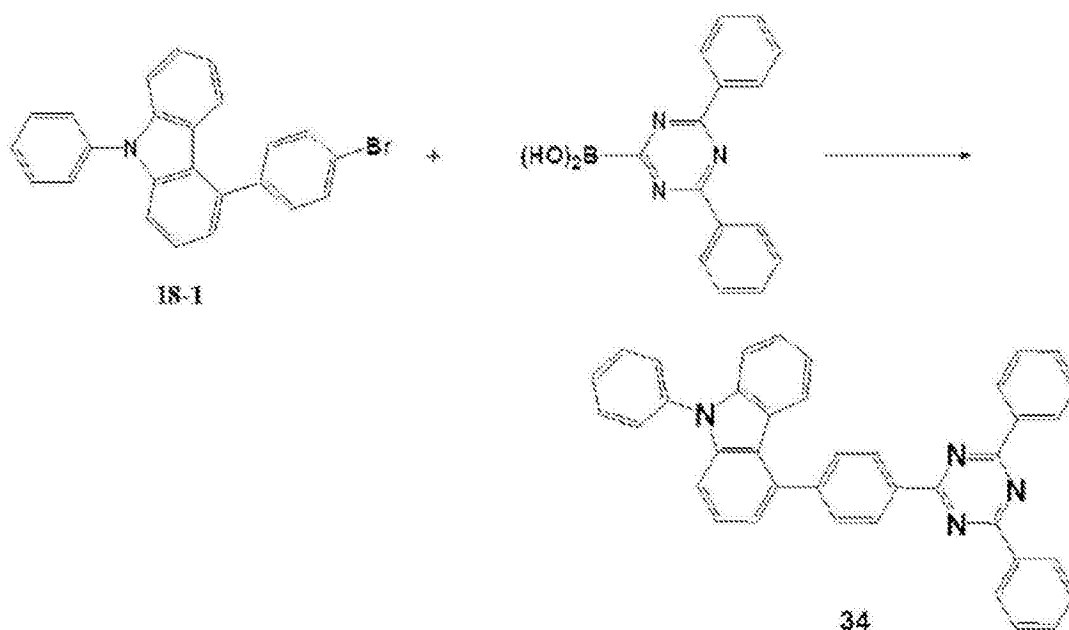
[0271]

[0272] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、2,7-双(9-苯基-9H-芴-9-基)-9H-咔唑-9-基硼酸(2,7-bis(9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9H-carbazol-9-ylboronic acid) (18.9, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol)中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷:二氯甲烷)而得到了15.9g(收率69%)化合物31。

[0273] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.28/D, 7.45/M, 7.59/D, 7.43/M, 7.55/S, 7.31/D, 8.00/D, 8.31/D, 6.80/D, 7.20/D) 2H (7.50/D, 7.55/D, 7.68/M, 7.58/M, 8.55/D, 8.55/S) 3H (7.28/M, 7.79/D) 4H (7.11/D, 7.87/D, 7.38/M) 5H (7.33/M)

[0274] LC/MS: $m/z = 966$ [$(M+1)^+$]

[0275] 实施例17: 合成化合物34

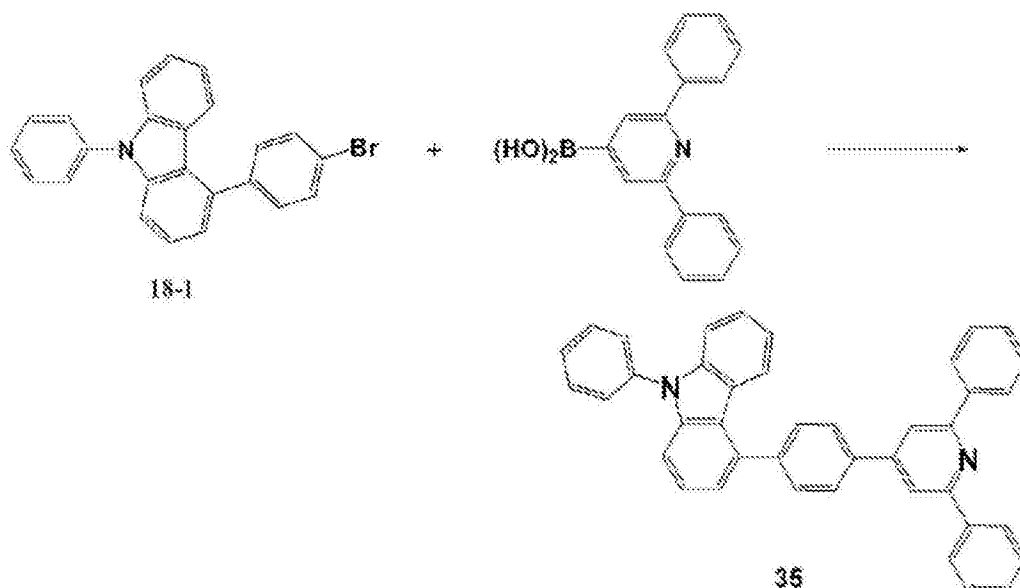


[0277] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、4,6-联苯-1,3,5-三嗪-2-基硼酸 (4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-ylboronic acid) (7.8g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(11) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率68%) 化合物34。

[0278] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.25/M, 7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 8.55/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D) 2H (7.25/D, 7.85/D, 7.41/M, 7.58/M, 7.50/D) 4H (8.28/D, 7.51/M)

[0279] LC/MS: $m/z = 551$ [$(M+1)^+$]

[0280] 实施例18: 合成化合物35



[0282] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、2,6-联苯吡啶-4-基硼酸 (2,6-diphenylpyridin-4-ylboronic acid) (7.7g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(11) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己

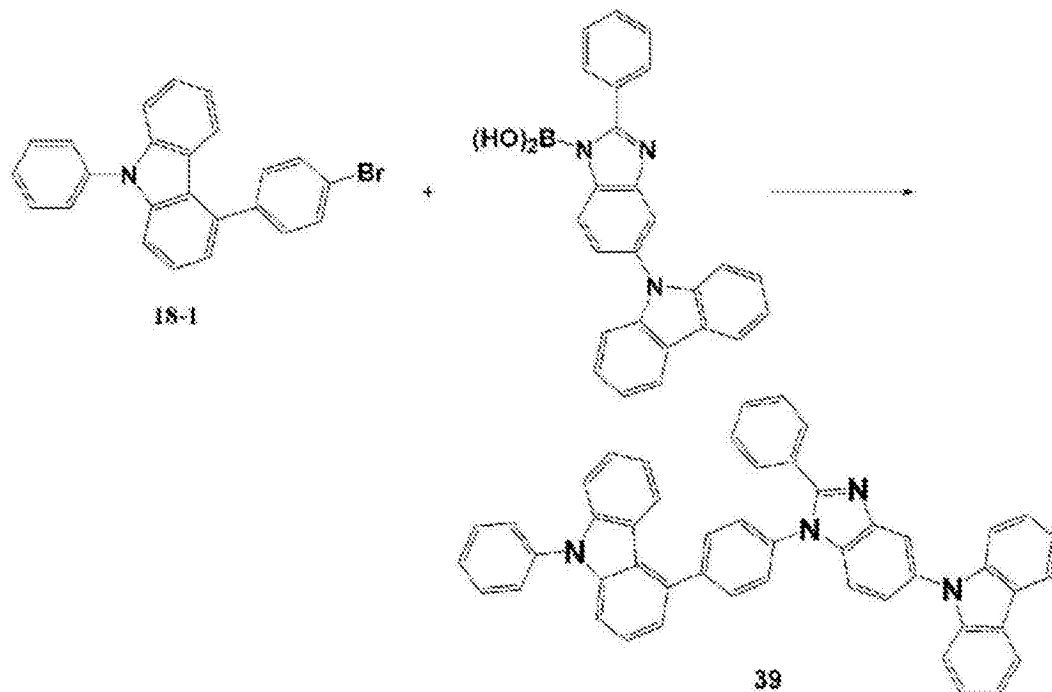
烷:二氯甲烷)而得到了10.1g(收率80%)化合物35。

[0283] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ ppm, 1H (7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D) 2H (8.20/S, 7.47/M, 7.50/D, 7.58/M) 4H (8.30/M, 7.54/M, 7.25/D)

[0284] LC/MS: $m/z = 549$ [$(M+1)^+$]

[0285] 实施例19:合成化合物39

[0286]

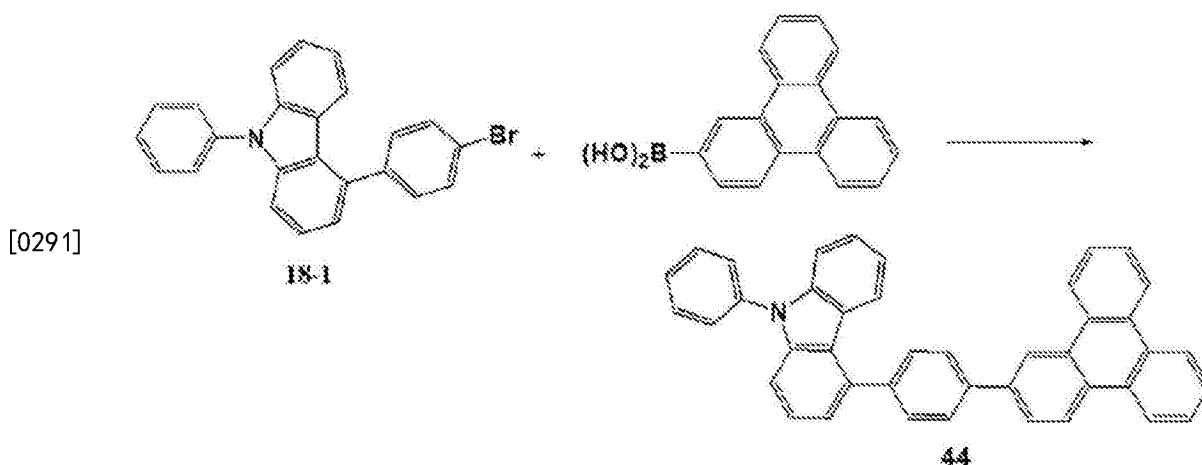


[0287] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、5-(9H-咔唑-9-基)-2-苯基-1H-苯并[d]咪唑-1-基硼酸 (5-(9H-carbazol-9-yl)-2-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-1-ylboronic acid) (11.3g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后, 添加400ml的量的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷:二氯甲烷) 而得到了9.1g (收率62%) 化合物39。

[0288] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ ppm, 1H (7.45/M, 7.90/D, 7.39/M, 8.10/D, 7.59/D, 7.15/D, 8.55/D, 7.25/M, 7.33/M, 7.94/D, 7.70/S, 7.41/M) 2H (7.50/M, 7.50/D, 7.79/D, 7.68/D, 8.28/D, 7.51/M, 7.58/M, 7.29/M, 8.12/D, 7.63/D)

[0289] LC/MS: $m/z = 677.81$ [$(M+1)^+$]

[0290] 实施例20:合成化合物44

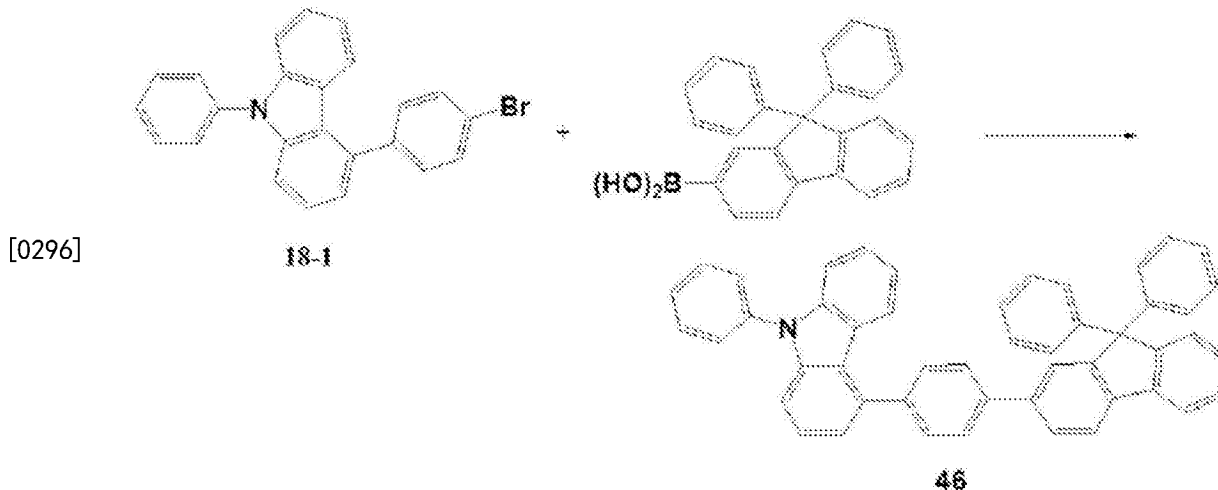


[0292] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、三苯基-2-基硼酸 (triphenyl-2-ylboronic acid) (7.6g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜 (11) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的量的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.8g (收率70%) 化合物44。

[0293] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 9.15/S, 8.04/D, 8.18/D) 2H (8.12/D, 7.82/M, 7.88/M, 8.93/D, 7.58/M, 7.50/D)

[0294] LC/MS: $m/z = 546 [(M+1)^+]$

[0295] 实施例21: 合成化合物46

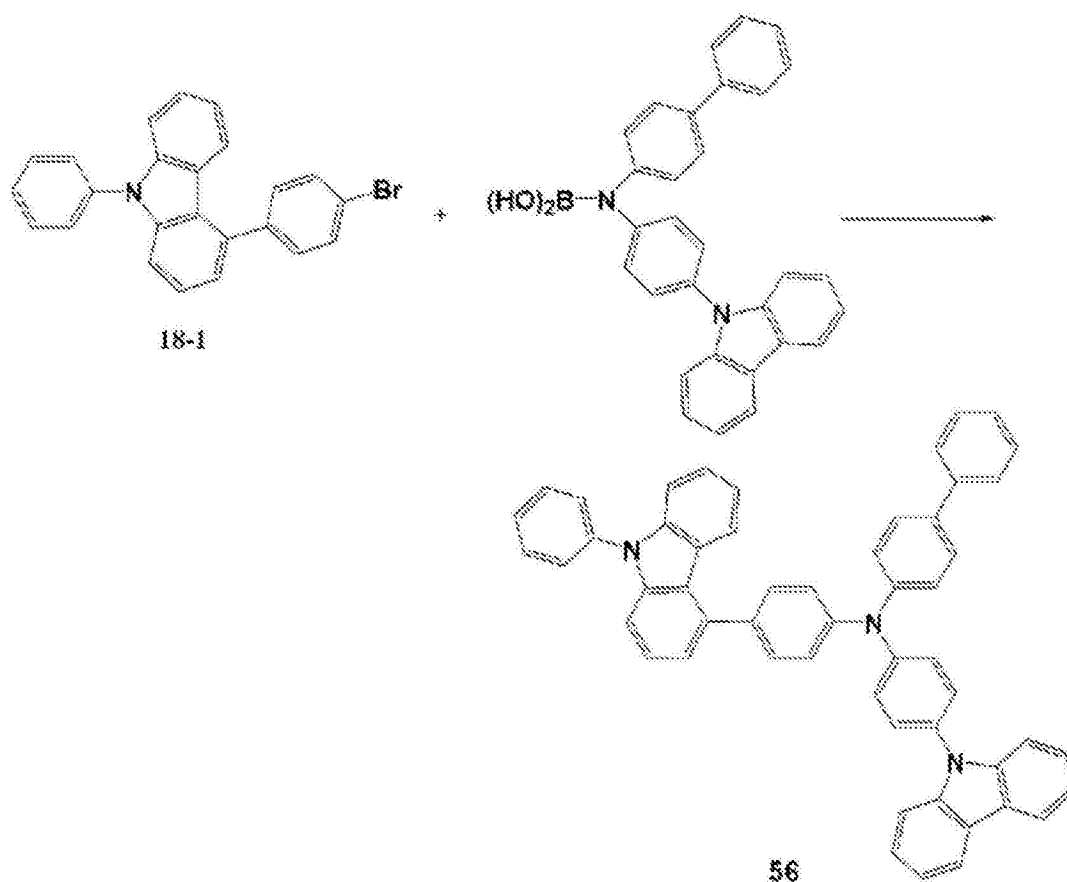


[0297] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、9,9-联苯-9H-苄-2-基硼酸 (9,9-diphenyl-9H-fluorene-2-ylboronic acid) (10.1g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜 (11) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了9.0g (收率62%) 化合物46。

[0298] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.29/M, 8.12/D, 7.90/D, 7.39/M, 8.10/D, 7.77/S, 7.93/D, 7.87/D, 7.38/M, 7.28/M, 7.55/D) 2H (7.50/D, 7.58/M, 7.63/D, 7.26/M) 4H (7.11/D, 7.33/M, 7.25/D)

[0299] LC/MS: $m/z=636[(M+1)^+]$

[0300] 实施例22:合成化合物56



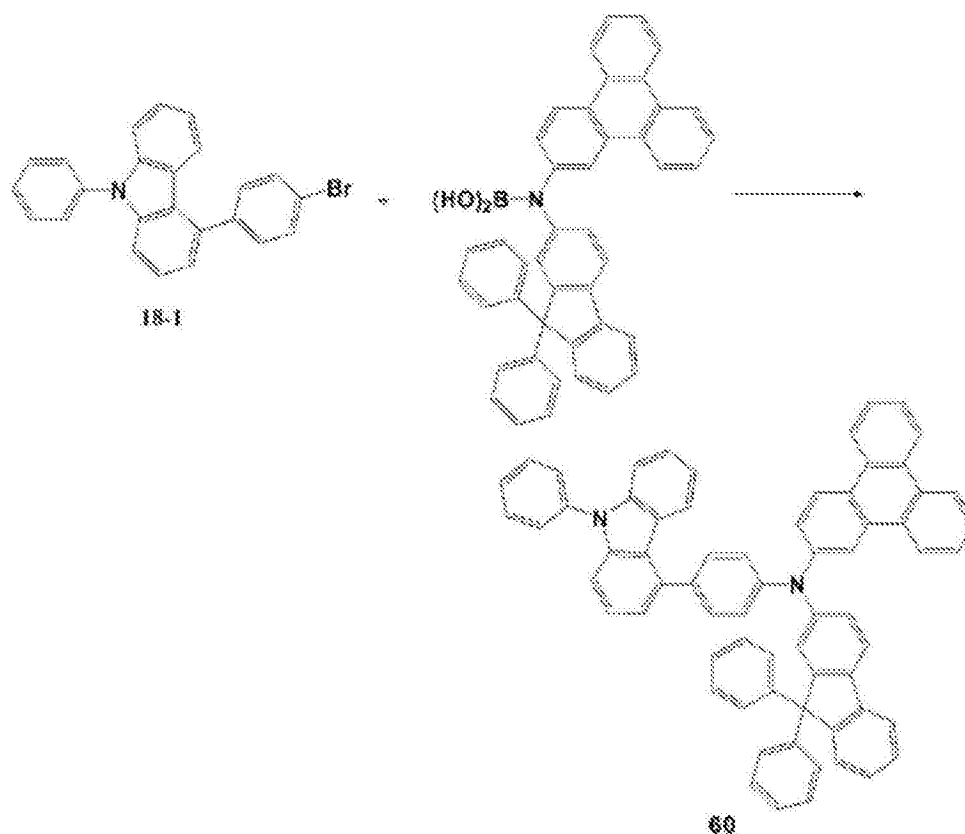
[0301]

[0302] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、4-(9H-咔唑-9-基)苯基(联苯-4-基)胺硼酸(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl(biphenyl-4-yl)boramidic acid) (12.7g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol)中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷:二氯甲烷)而得到了10.4g (收率62%) 化合物56。

[0303] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.41/M, 7.63/D, 7.50/M, 7.29/M, 8.12/D, 7.45/M, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D) 2H (7.58/M, 7.50/D, 7.54/D, 6.63/D, 7.37/D, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.51/M, 7.52/D, 7.54/M) 4H (6.69/D)

[0304] LC/MS: $m/z=728[(M+1)^+]$

[0305] 实施例23:合成化合物60



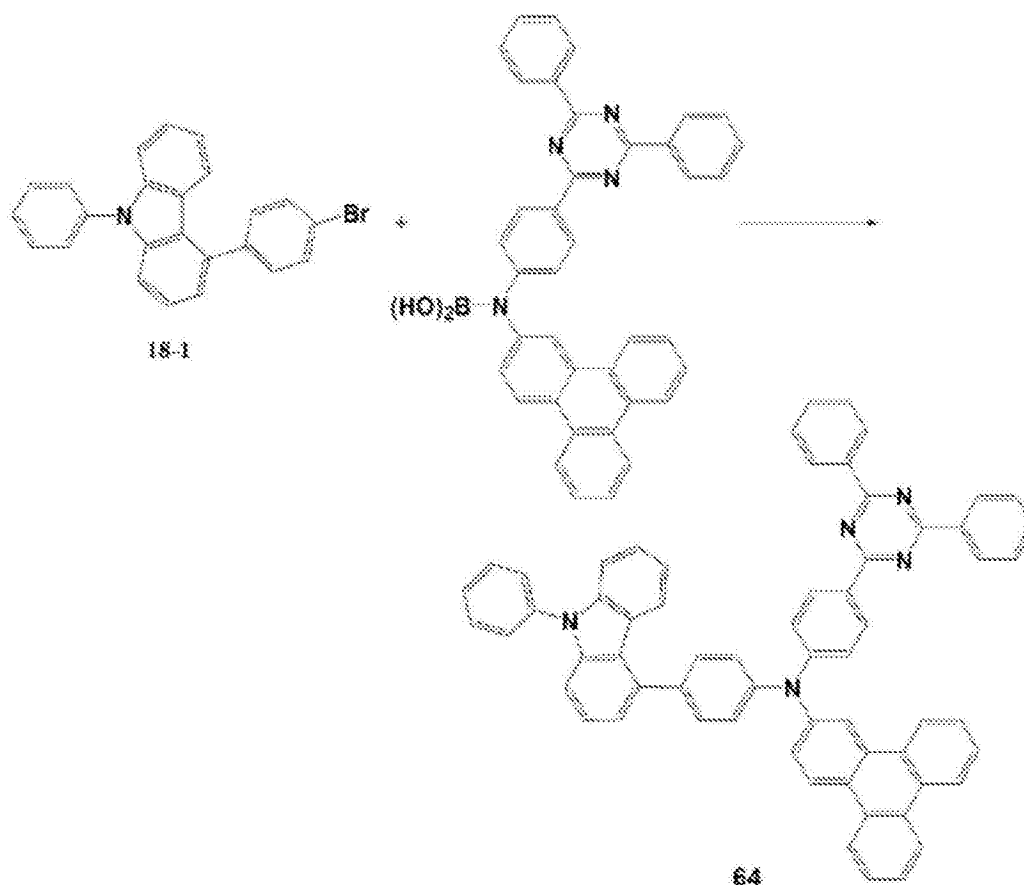
[0306]

[0307] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、9,9-联苯-9H-芴-2-基(三亚苯-2-基)胺硼酸(9,9-diphenyl-9H-fluorene-2-yl(triphenylen-2-yl)boramidic acid) (16.9g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol)中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷:二氯甲烷)而得到了14.2g (收率70%) 化合物60。

[0308] ¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δppm, 1H (7.45/M, 7.94/D, 7.25/M, 8.55/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 7.02/D, 8.13/S, 6.58/D, 7.62/D, 6.75/D, 7.55/D, 7.28/M, 7.38/M) 2H (8.12/D, 7.82/M, 7.88/M, 8.93/D, 7.50/D, 7.58/M, 7.54/D, 6.69/D, 7.26/M, 7.87/D) 4H (7.11/D) 5H (7.33/M)

[0309] LC/MS: m/z = 878 [(M+1)⁺]

[0310] 实施例24: 合成化合物64



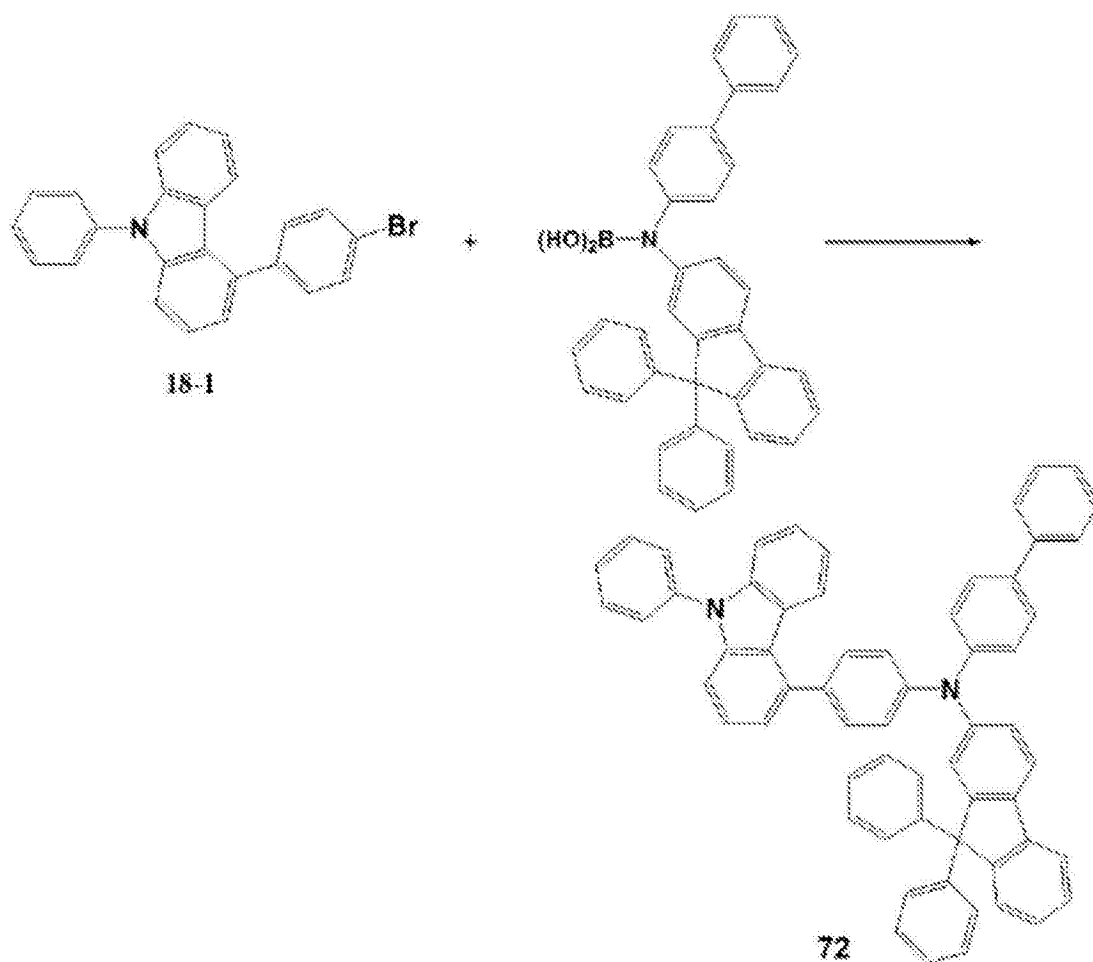
[0311]

[0312] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、4-(4,6-联苯-1,3,5-三嗪-2-基) 苯基 (三苯基-2-基) 胺硼酸 (4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl) phenyl (triphenylen-2-yl) boramidic acid) (16.6g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜 (II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的量的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了15.1g (收率76%) 化合物64。

[0313] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.45/M, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.02/D, 7.87/D, 8.13/S) 2H (8.93/D, 7.88/M, 7.82/M, 8.12/D, 7.41/M, 7.90/D, 7.54/D, 7.50/D, 7.58/M) 4H (7.51/M, 8.28/D, 6.69/D)

[0314] LC/MS: $m/z = 869 [(M+1)^+]$

[0315] 实施例25: 合成化合物72

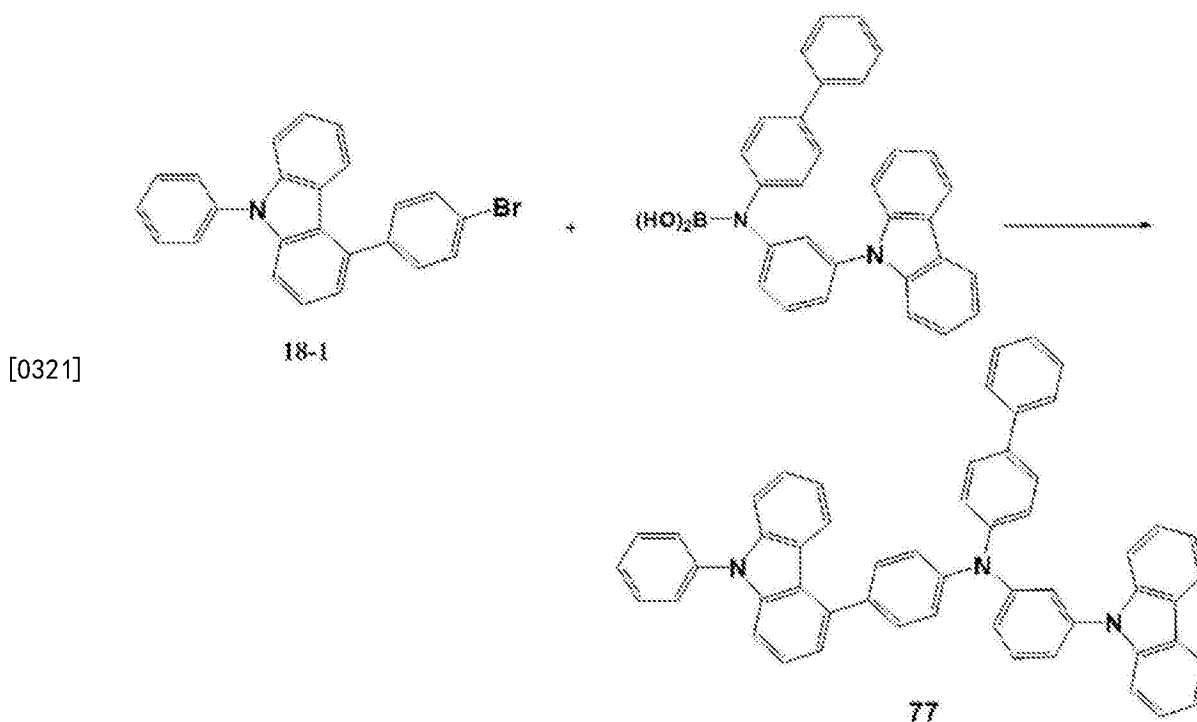


[0317] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、联苯-4-基 (9,9-联苯-9H-芴-2-基) 胺硼酸 (biphenyl-4-yl (9,9-diphenyl-9H-fluoren-2-yl) boramidic acid) (12.2g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml 的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了15.4g (收率83%) 化合物72。

[0318] H-NMR (200MHz, CDCl₃): δppm, 1H (7.45/M, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 7.94/D, 7.25/M, 8.55/D, 6.75/D, 6.58/D, 7.62/D, 7.87/D, 7.38/M, 7.28/M, 7.55/D, 7.41/M) 2H (7.50/D, 7.58/M, 7.51/M, 7.52/D, 7.26/M) 4H (7.11/D, 7.54/D, 6.69/D) 5H (7.33/M)

[0319] LC/MS: $m/z = 804$ [$(M+1)^+$]

[0320] 实施例26:合成化合物77

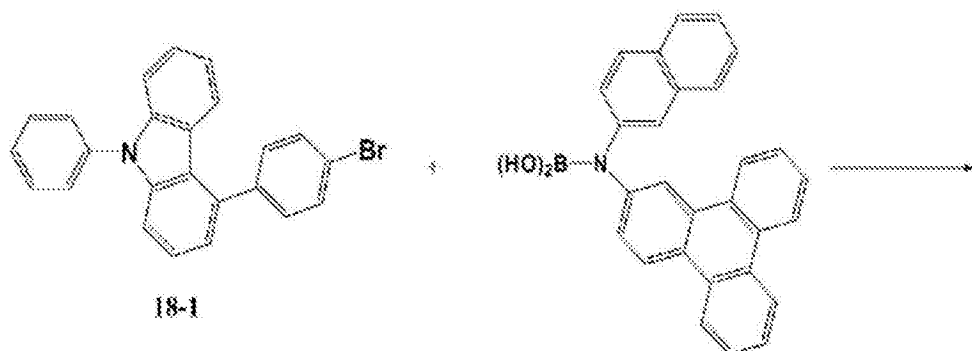


[0322] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、3-(9H-咔唑-9-基) 苯基 (联苯-4-基) 胺硼酸 (3-(9H-carbazol-9-yl) phenyl (biphenyl-4-yl) boramidic acid) (12.7g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾 (1.65g, 0.023mol) 中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了8.6g (收率51%) 化合物77。

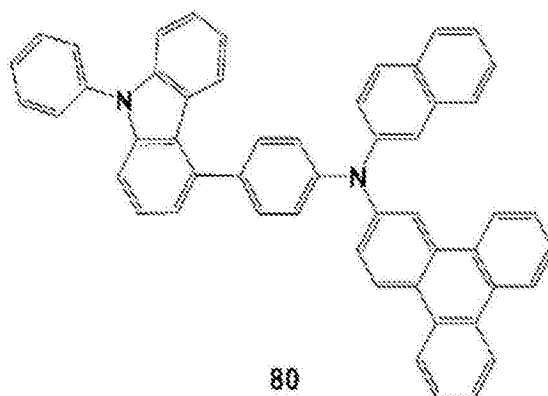
[0323] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 7.41/M, 6.63/D, 7.20/M, 6.86/D, 7.63/D, 6.50/S, 7.29/M, 8.12/D) 2H (7.50/D, 7.51/M, 7.52/D, 7.58/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D) 4H (7.54/D, 6.69/D)

[0324] LC/MS: $m/z = 728 [(M+1)^+]$

[0325] 实施例27: 合成化合物80



[0326]

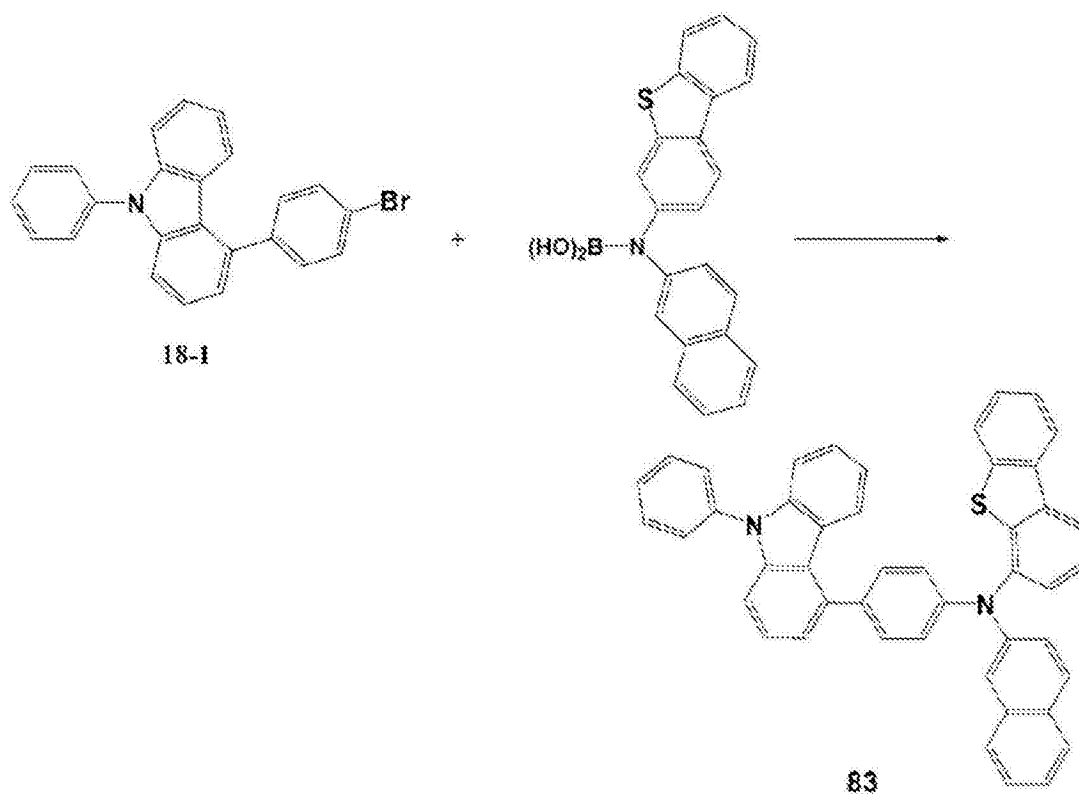


[0327] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、萘-2-基(三苯基-2-基)胺硼酸(naphthalen-2-yl(triphenyl-2-yl)boramidic acid) (11.6g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(11) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol)中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷: 二氯甲烷)而得到了8.6g (收率54%) 化合物80。

[0328] 1H -NMR (200MHz, $CDCl_3$): δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 7.02/D, 7.87/D, 8.13/S, 7.49/D, 7.84/D, 7.88/D, 7.36/M, 7.77/D, 7.74/S) 2H (8.93/D, 7.88/M, 7.82/M, 8.12/D, 7.54/D, 6.69/D, 7.50/D, 7.58/M)

[0329] LC/MS: m/z = 687 [$(M+1)^+$]

[0330] 实施例28: 合成化合物83



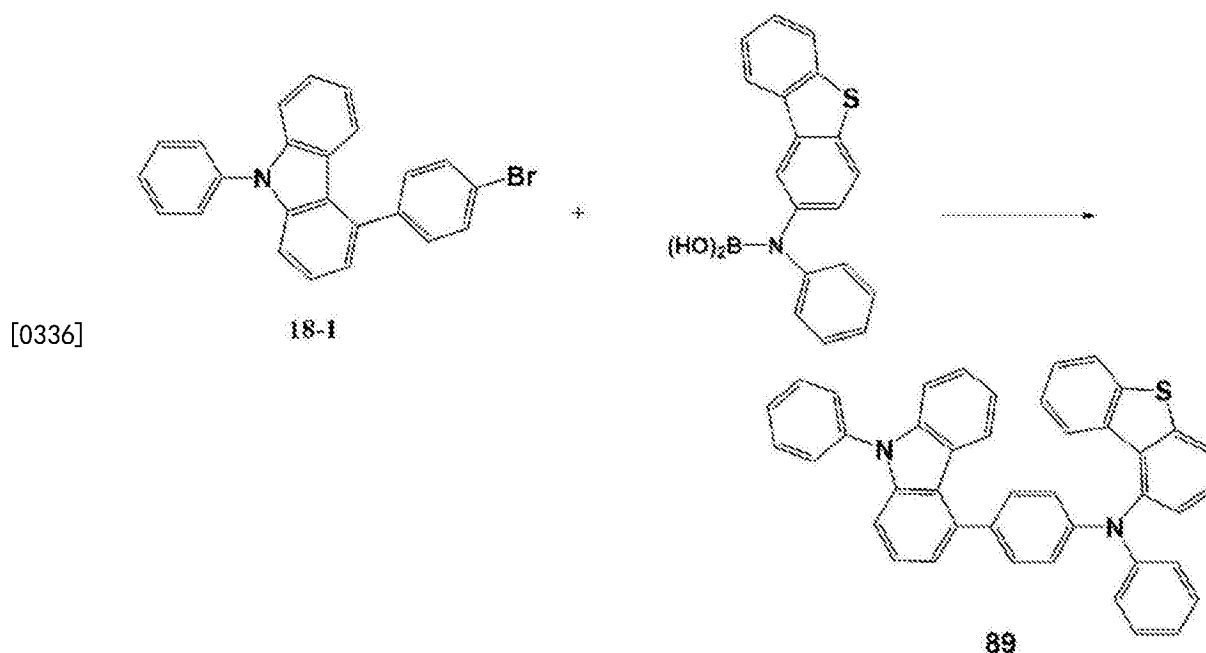
[0331]

[0332] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、二苯并[b,d]噻吩-3-基(萘-2-基)胺硼酸(dibenzo[b,d]thiophen-3-yl(naphthalen-2-yl)boramidic acid) (10.0g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol)中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷: 二氯甲烷)而得到了8.6g (收率58%) 化合物83。

[0333] ¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δppm, 1H (7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 7.98/D, 7.52/M, 8.45/D, 7.36/M, 7.88/D, 7.81/D, 7.27/D, 6.86/D, 7.49/D, 7.84/D, 7.74/S, 7.77/D) 2H (7.50/M, 7.50/D, 6.69/D, 7.58/M, 7.54/D)

[0334] LC/MS: m/z = 643 [(M+1)⁺]

[0335] 实施例29: 合成化合物89



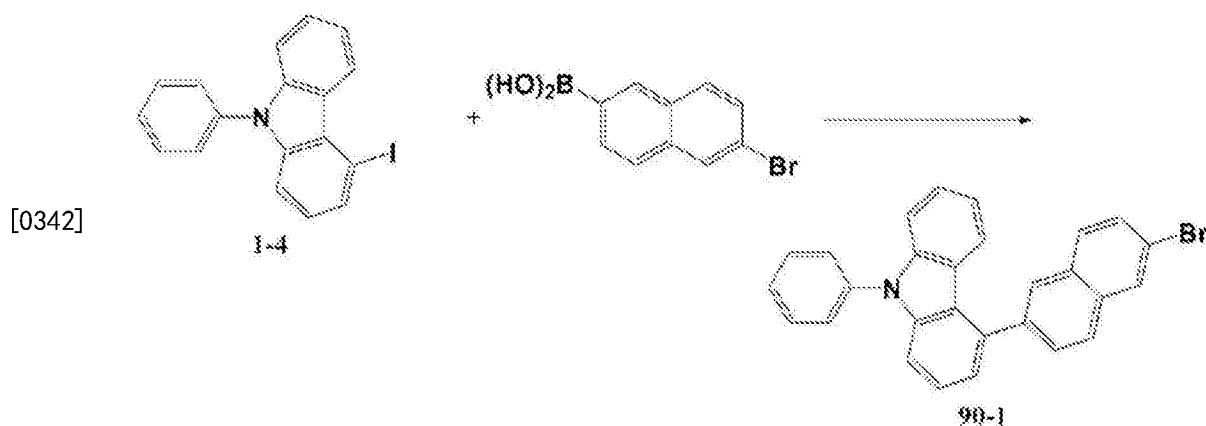
[0337] 在中间产物18-1 (9.1g, 0.023mol)、二苯并[b,d]噻吩-2-基(苯基)胺硼酸(dibenzo[b,d]thiophen-2-yl(phenyl)boramidic acid) (8.9g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol)中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷:二氯甲烷)而得到了9.0g (收率66%) 化合物89。

[0338] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H (7.50/M, 7.45/M, 7.33/M, 7.94/D, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 7.98/D, 7.98/D, 8.55/D, 8.45/D, 7.52/M, 6.88/D, 6.63/D, 7.34/D) 2H (7.50/D, 6.63/D, 7.54/D, 7.58/M, 7.25/M, 7.20/M, 6.69/D)

[0339] LC/MS: $m/z = 593 [(M+1)^+]$

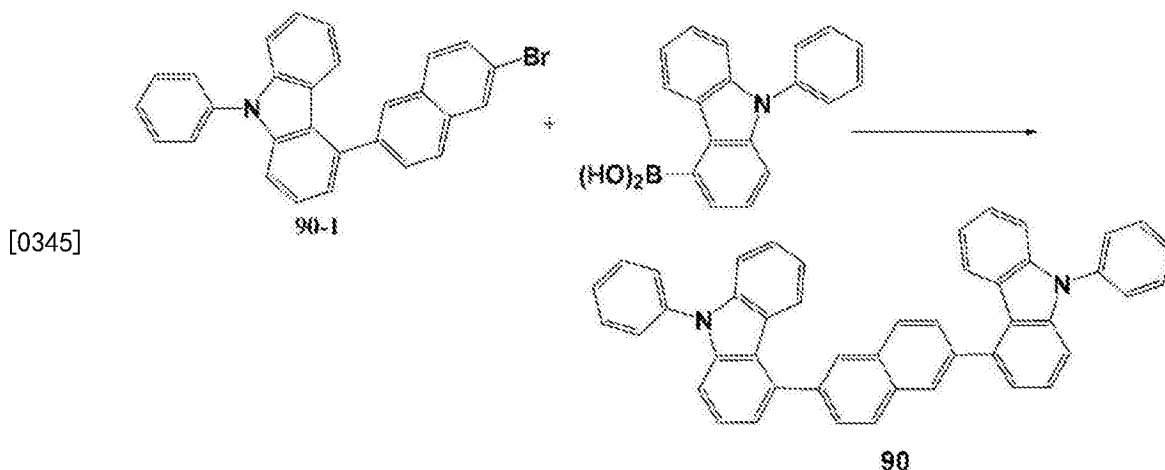
[0340] 实施例30: 合成化合物90

[0341] (1) 制备例30-1: 合成中间产物90-1



[0343] 在中间产物1-4 (8.5g, 0.023mol)、6-溴萘-2-基硼酸(6-bromonaphthalen-2-ylboronic acid) (8.0g, 0.028mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.29g, 0.0023mol)、氟化钾(1.65g, 0.023mol)中加入400ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化(n-己烷:二氯甲烷)而得到了7.5g (收率73%) 中间产物90-1。

[0344] (2) 制备例30-2:合成化合物90



[0346] 在中间产物90-1 (7.5g, 0.016mol)、9-苯基-9H-咔唑-4-基硼酸 (9-phenyl-9H-carbazol-4-ylboronic acid) (5.7g, 0.020mol, 西格玛奥德里奇)、催化剂铜(II) (0.20g, 0.0016mol)、氟化钾 (1.14g, 0.023mol) 中加入300ml的DMSO, 在130℃使其反应。在使反应混合物冷却后添加与反应溶剂的量相同的水进行萃取, 然后进行柱纯化 (n-己烷: 二氯甲烷) 而得到了6.5g (收率67%) 化合物90。

[0347] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 2H (8.55/D, 7.33/M, 7.58/S, 7.94/D, 7.25/D, 7.45/M, 7.59/D, 7.43/M, 7.79/D, 7.73/D, 7.92/D) 4H (7.50/D, 7.58/M)

[0348] LC/MS: $m/z = 611 [(M+1)^+]$

[0349] 在本发明的实施例中使用的缩写词如下。

[0350] NPB: N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺 (N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine)

[0351] Ir(ppy)₃: 三(2-苯基吡啶)合铱 (Iridium, tris(2-phenylpyridine))

[0352] Balq: 双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯-4-羟基)合铝 (Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,08)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum)

[0353] Alq₃: 三(8-羟基喹啉)合铝 (III) (tris(8-quinolinolato)-aluminium(III))

[0354] CBP: (4,4'-N,N'-二咔唑)联苯 ((4,4'-N,N'-dicarbazole)biphenyl)

[0355] 器件实施例1: 将化合物1作为发光层的主体材料而制造有机电致发光器件

[0356] 在用ITO进行镀覆的玻璃基板上沉积NPB而形成120nm的空穴传输层, 接着, 将Ir(ppy)₃作为掺杂剂, 以9%速度(比率)沉积化合物1, 即, 通过以0.1nm/秒的沉积速度沉积化合物1、以0.009nm/秒的沉积速度沉积Ir(ppy)₃, 从而以使沉积速度比率为8%的方式掺杂Ir(ppy)₃, 在空穴传输层上以30nm的厚度形成发光层。在其上以10nm的厚度沉积Balq而形成防止空穴穿过发光层而向电子传输层移动的空穴阻挡层, 在其上沉积Alq₃而形成厚度为40nm的电子传输层, 在其上沉积氟化锂而形成厚度为1nm的电子注入层。在电子注入层上沉积铝而形成120nm的阴极而制造有机电致发光器件。

[0357] 此时, 关于各物质的沉积速度, 作为有机物质的化合物1、NPB、Alq₃、Balq以0.1nm/秒的速度进行沉积, 氟化锂以0.01nm/秒的速度进行沉积, 铝以0.5nm/秒的速度进行沉积。

[0358] 器件实施例2至26

[0359] 除了代替化合物1而使用了下述表1记载的发光材料以外, 以与器件实施例1相同

的方法制造了器件实施例2至14的有机电致发光器件。

[0360] 器件实施例27

[0361] 除了代替化合物1而使用CBP((4,4-N,N-二咔唑)联苯)作为主体物质、代替NPB使用化合物6作为空穴传输物质以外,以与器件实施例1相同的方法制造了有机电致发光器件。

[0362] 器件实施例28至35

[0363] 除了代替化合物6而使用了下述表1记载的空穴传输材料以外,以与器件实施例27相同的方法制造了器件实施例28至35的有机电致发光器件。

[0364] 器件比较例1

[0365] 除了代替上述化合物1而使用(4,4-N,N-二咔唑)联苯(CBP)作为发光材料以外,以与器件实施例1相同的方法制造了有机电致发光器件。

[0366] 以下,在下述表1中示出按照上述器件实施例1至35和器件比较例1制造的有机电致发光器件的特性的比较结果。

[0367] [表1]

[0368]

	发光材料 (主体)	空穴传输材料	驱动电压 (在 1000cd/m ² 时的 V)	发光效率 (cd/A)	颜色
器件实施例 1	化合物 1	NPB	5.1	35	绿色
器件实施例 2	化合物 2	NPB	5.9	30	绿色
器件实施例 3	化合物 5	NPB	6.0	25	绿色
器件实施例 4	化合物 6	NPB	5.4	22	绿色
器件实施例 5	化合物 7	NPB	4.5	25	绿色
器件实施例 6	化合物 12	NPB	5.9	26	绿色
器件实施例 7	化合物 14	NPB	5.2	27	绿色
器件实施例 8	化合物 15	NPB	5.5	31	绿色
器件实施例 9	化合物 18	NPB	5.1	27	绿色
器件实施例 10	化合物 21	NPB	5.4	29	绿色
器件实施例 11	化合物 22	NPB	5.5	22	绿色
器件实施例 12	化合物 23	NPB	5.0	34	绿色
器件实施例 13	化合物 29	NPB	4.9	30	绿色
器件实施例 14	化合物 30	NPB	5.7	20	绿色
器件实施例 15	化合物 31	NPB	5.7	24	绿色
器件实施例 16	化合物 34	NPB	5.9	25	绿色
器件实施例 17	化合物 35	NPB	5.6	26	绿色
器件实施例 18	化合物 39	NPB	5.7	24	绿色
器件实施例 19	化合物 44	NPB	5.8	28	绿色
器件实施例 20	化合物 46	NPB	5.8	26	绿色
器件实施例 21	化合物 56	NPB	6.0	25	绿色
器件实施例 22	化合物 60	NPB	6.1	20	绿色
器件实施例 23	化合物 64	NPB	5.2	22	绿色

[0369]

器件实施例 24	化合物 72	NPB	5.9	21	绿色
器件实施例 25	化合物 77	NPB	5.8	23	绿色
器件实施例 26	化合物 80	NPB	5.4	26	绿色
器件实施例 27	CBP	化合物 6	5.5	22	绿色
器件实施例 28	CBP	化合物 15	6.0	21	绿色
器件实施例 29	CBP	化合物 25	5.4	22	绿色
器件实施例 30	CBP	化合物 56	5.4	22	绿色
器件实施例 31	CBP	化合物 64	5.3	20	绿色
器件实施例 32	CBP	化合物 77	5.8	22	绿色
器件实施例 33	CBP	化合物 80	5.4	21	绿色
器件实施例 34	CBP	化合物 83	5.2	21	绿色
器件实施例 35	CBP	化合物 89	5.9	20	绿色
器件比较例 1	CBP	NPB	7.5	17	绿色

[0370] 驱动电压以及发光效率的测量

[0371] 在将上面制作的有机发光器件(基板大小:25×25mm²/沉积面积:2×2mm²)固定在1VL测量组件(CS-2000+夹具+1VL程序)之后,一边使电流以1mA/m²的步长上升一边测量沉积面的发光亮度(cd/m²)、驱动电压(V)、电流密度(A/m²)、发光效率(cd/A),将亮度为1000cd/m²时的驱动电压和发光效率示于上述表1。

[0372] 根据表1可知,在本发明的有机电致发光器件用化合物作为有机电致发光器件的发光层的主体物质使用或作为空穴传输材料使用时,与将以往的CBP作为发光材料使用或将NPB作为空穴传输材料使用时相比,驱动电压大幅降低、发光效率大幅提高。

[0373] 产业上的可利用性

[0374] 本发明能够提供电稳定性以及电子和空穴传输能力优秀、三重态能量高而能够提高磷光发光材料的发光效率的主体、空穴注入物质、空穴传输物质、电子传输物质、电子注入物质、以及能够在顶部发光(top emission)方式中作为折射率优秀的密封物质使用的有机发光器件用化合物以及包含该化合物的有机电致发光器件。

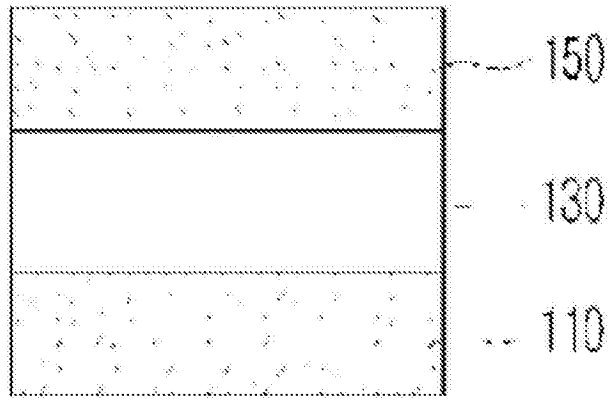


图1

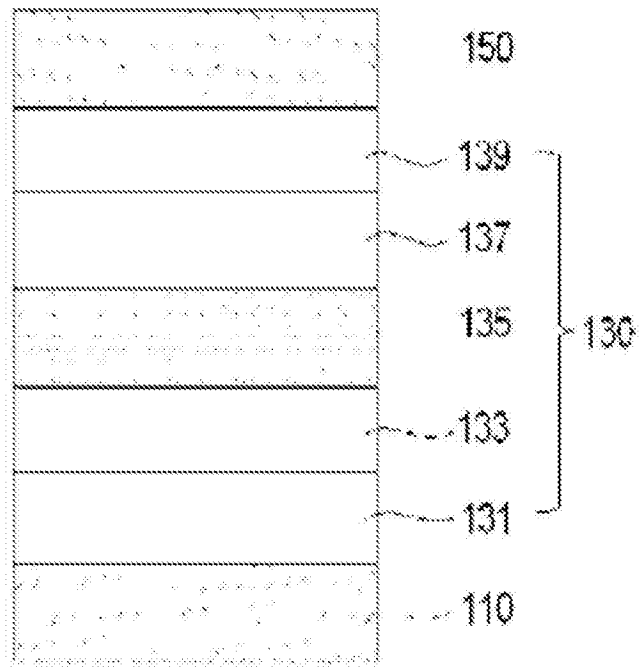


图2

专利名称(译)	新的有机电致发光器件用化合物及包含该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104471021B	公开(公告)日	2017-05-24
申请号	CN201380038179.3	申请日	2013-03-21
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社P&H技术		
申请(专利权)人(译)	株式会社P&H技术		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社P&H技术		
[标]发明人	玄瑞镕 尹涌浩 宋政翰		
发明人	玄瑞镕 尹涌浩 宋政翰		
IPC分类号	C09K11/06 C07D409/10 C07D209/82 H01L51/50		
CPC分类号	C07D209/82 C07D333/72 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 H05B33/14		
代理人(译)	王春伟		
优先权	1020120059643 2012-06-04 KR 1020120118447 2012-10-24 KR 1020120151964 2012-12-24 KR		
其他公开文献	CN104471021A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了由下述结构式1或2表示的有机电致发光器件用化合物及包含该化合物的有机电致发光器件。由此，能够提供电稳定性以及电子和空穴传输能力优秀、三重态能量高而能够提高磷光发光材料的发光效率的、能够作为主体、空穴传输物质、以及电子传输物质使用的有机发光器件用化合物以及有机电致发光器件。

