



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104903422 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201380069616. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 04

C09K 11/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 209/82(2006. 01)

10-2012-0126545 2012. 11. 09 KR

H01L 51/50(2006. 01)

10-2013-0104023 2013. 08. 30 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 07. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/008866 2013. 10. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/073791 EN 2014. 05. 15

(71) 申请人 SK 化学株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 姜周植 朴正镐 全锡云 慎镛竣

张有美 杨南喆 朴宰均 李松

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

有限责任公司 11290

代理人 杨国强 张淑珍

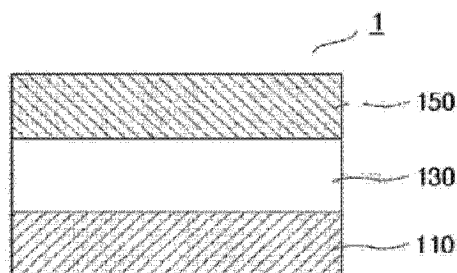
权利要求书9页 说明书35页 附图1页

(54) 发明名称

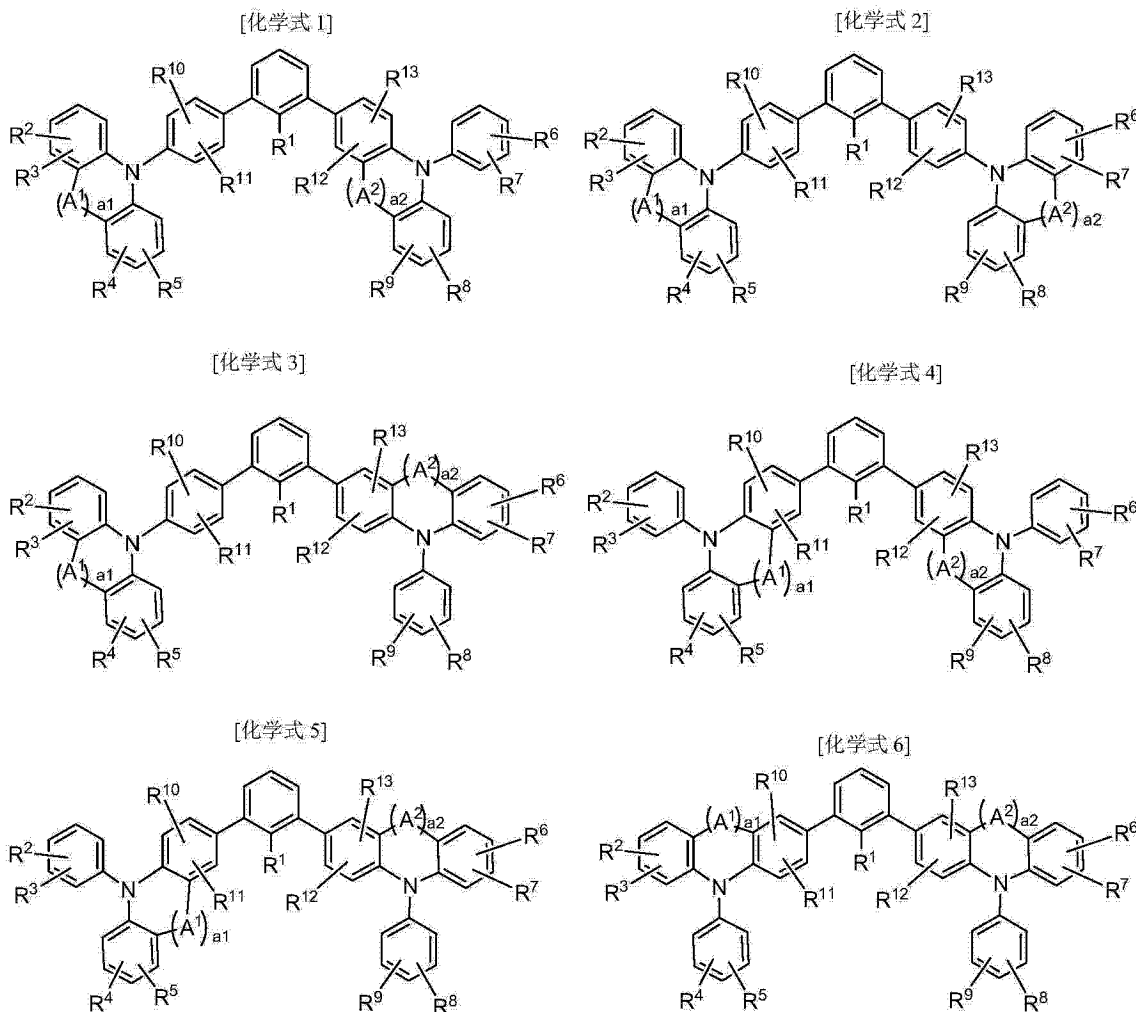
用于有机电致发光器件的化合物以及含有该化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及用于有机电致发光器件的化合物以及含有该化合物的有机电致发光器件。用于包含该化合物的有机电致发光器件的这种化合物在热稳定性和发光效率方面得到改善。当将这种化合物用作空穴传输层材料时,磷光发光材料的三重态能量得到增加,从而改善了有机电致器件的效能。



1. 一种用于有机电致发光器件的化合物,所述化合物由选自于以下化学式 1 至化学式 6 中的任意一个化学式表示:



其中, R¹为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团;

R^2 至 R^{13} 彼此相同或不同,并且 R^2 至 R^{13} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团,或者 R^2 至 R^{13} 中的至少一个进一步和与其连接的碳原子相邻的碳原子偶联,以形成取代或未取代的稠合C3-C30环烷基基团、取代或未取代的稠合C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的稠合C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的稠合C1-C30杂芳基基团;

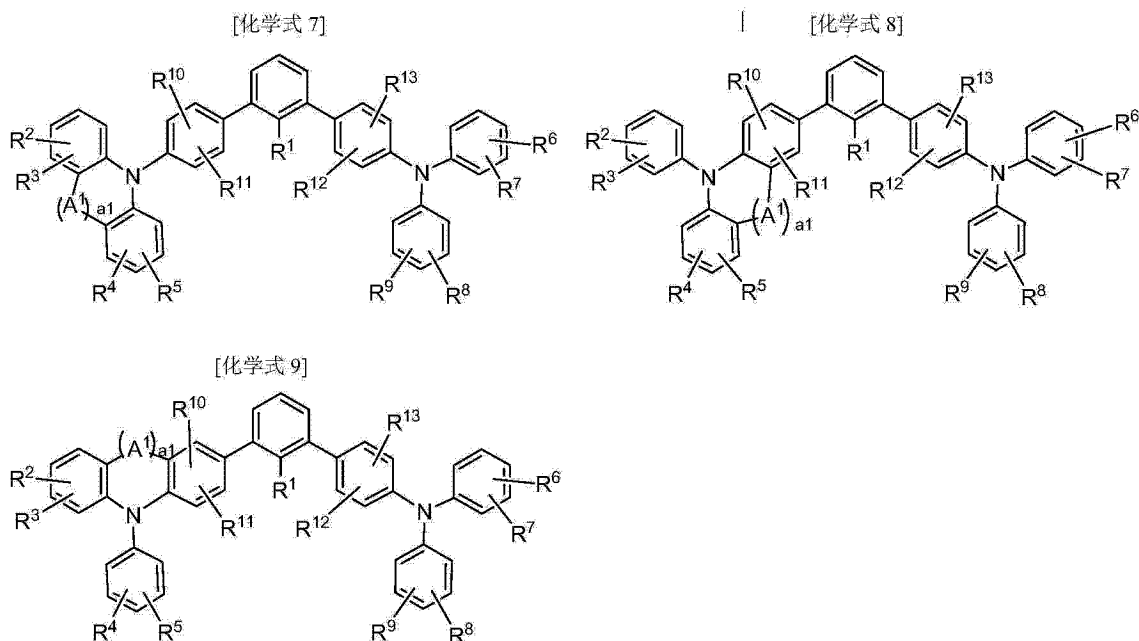
A¹和A²彼此相同或不同,并且A¹和A²各自独立地为价键或 .

R¹⁴和R¹⁵彼此相同或不同,并且R¹⁴和R¹⁵各自独立地为氢原子或者取代或未取代的C1-C30 烷基基团;

a1 为 0 或 1；

a2 为 0 或 1。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 所述化合物由选自于以下化学式 7 至化学式 9 中的任一个化学式表示:



其中, R¹为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团;

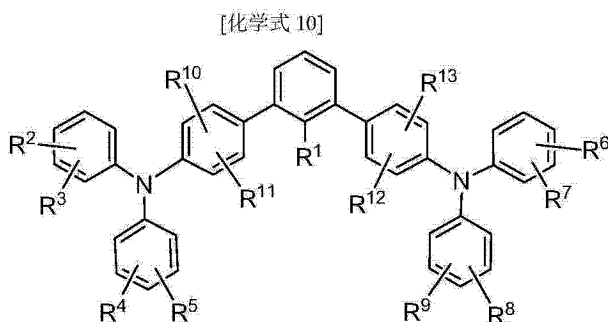
R^2 至 R^{13} 彼此相同或不同,并且 R^2 至 R^{13} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团,或者 R^2 至 R^{13} 中的至少一个进一步和与其连接的碳原子相邻的碳原子偶联,以形成取代或未取代的稠合C3-C30环烷基基团、取代或未取代的稠合C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的稠合C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的稠合C1-C30杂芳基基团;

A¹为价键或 .

R¹⁴和R¹⁵彼此相同或不同,并且R¹⁴和R¹⁵各自独立地为氢原子或者取代或未取代的C1-C30 烷基基团;

a1 为 0 或 1。

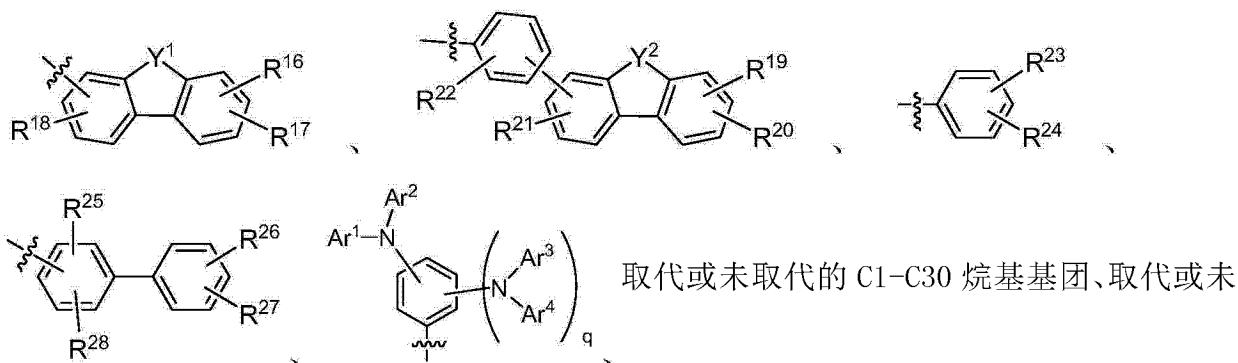
3. 如权利要求 1 所述的化合物, 所述化合物由以下化学式 10 表示:



其中, R^1 为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团;

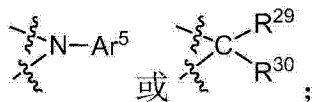
R^2 至 R^{13} 彼此相同或不同, 并且 R^2 至 R^{13} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团, 或者 R^2 至 R^{13} 中的至少一个进一步和与其连接的碳原子相邻的碳原子偶联, 以形成取代或未取代的稠合 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的稠合 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的稠合 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的稠合 C1-C30 杂芳基基团。

4. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中, R^1 为氢原子、



取代的 C3-C30 环烷基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团;

Y^1 和 Y^2 彼此相同或不同, 并且 Y^1 和 Y^2 各自独立地为氧原子、硫原子、



Ar^5 为取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团;

R^{29} 和 R^{30} 彼此相同或不同, 并且 R^{29} 和 R^{30} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团;

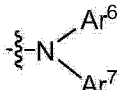
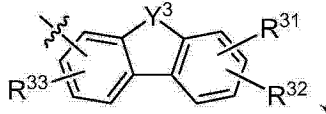
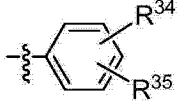
Ar^1 至 Ar^4 彼此相同或不同, 并且 Ar^1 至 Ar^4 各自独立地为取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团, 或者 Ar^1 和 Ar^2 以及 Ar^3 和 Ar^4 分别连同它们之间的氮原子共同连接形成取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团, 或者 Ar^1 至 Ar^4 中的至少一个进一步和与其相连的氮原子的 β 位上的碳原子偶联, 以形成取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团;

q 为 0 或 1;

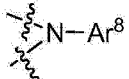
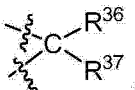
R^{16} 至 R^{28} 彼此相同或不同, 并且 R^{16} 至 R^{28} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取

代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团。

5. 如权利要求 1 所述的化合物,其中, R^2 至 R^{13} 彼此相同或不同,并且 R^2 至 R^{13} 各自独立

地为氢原子、、、 取代或未取代的 C1-C30

烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团；

Y^3 为氧原子、硫原子、 或 ；

Ar^8 为取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团；

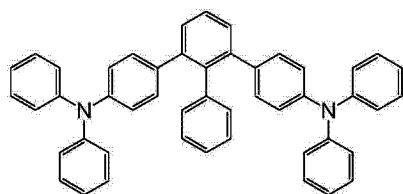
R^{36} 和 R^{37} 彼此相同或不同,并且 R^{36} 和 R^{37} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团；

Ar^6 和 Ar^7 彼此相同或不同,并且 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地为取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团,或者 Ar^6 和 Ar^7 连同它们之间的氮原子共同连接形成取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团,或者 Ar^6 和 Ar^7 中的至少一个进一步和与其相连的氮原子的 β 位上的碳原子偶联,以形成取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团；

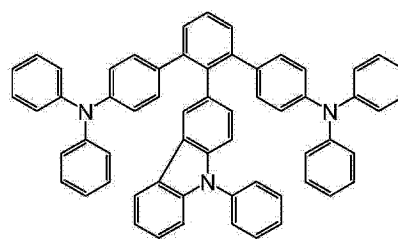
R^{31} 至 R^{35} 彼此相同或不同,并且 R^{31} 至 R^{35} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团。

6. 如权利要求 5 所述的化合物,其中, Ar^6 和 Ar^7 彼此相同或不同,并且 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地为取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团。

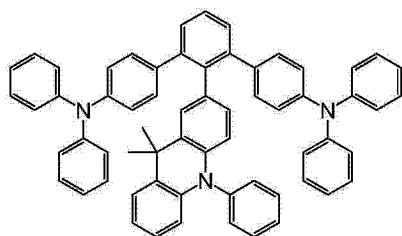
7. 如权利要求 1 所述的化合物,所述化合物为选自于由以下化学式表示的化合物 1 至化合物 35 中的任意一个化合物：



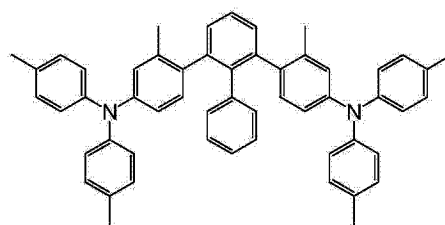
1



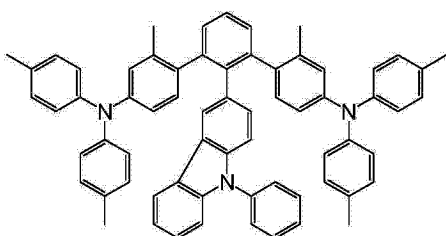
2



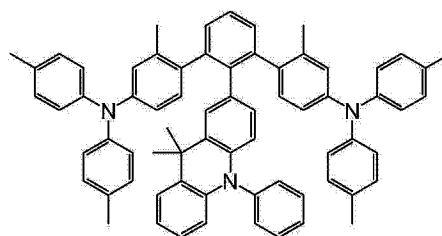
3



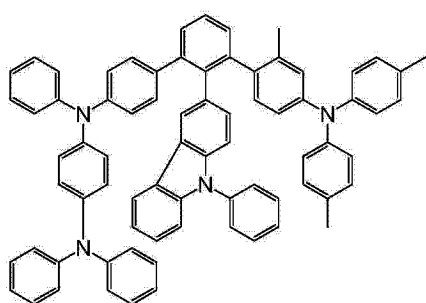
4



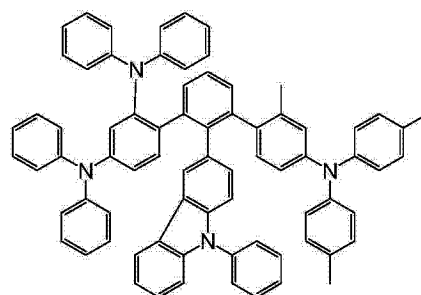
5



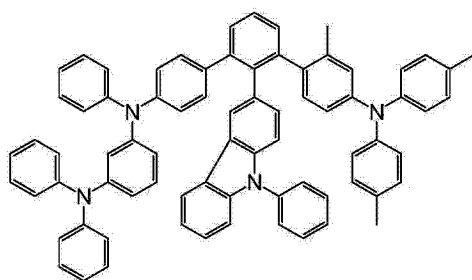
6



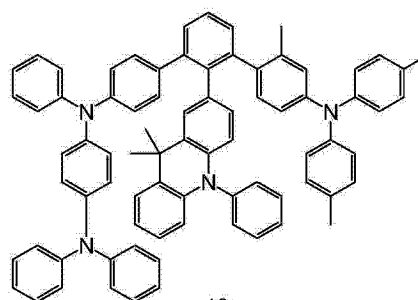
7



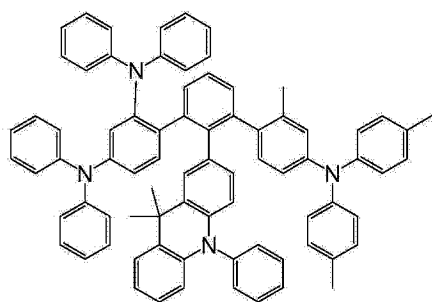
8



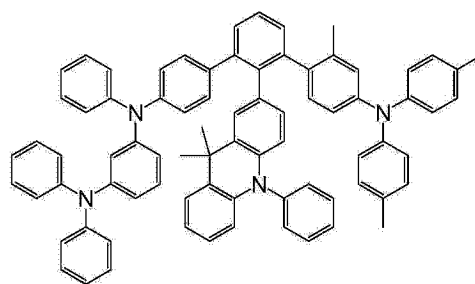
9



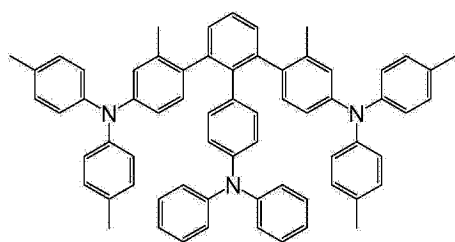
10



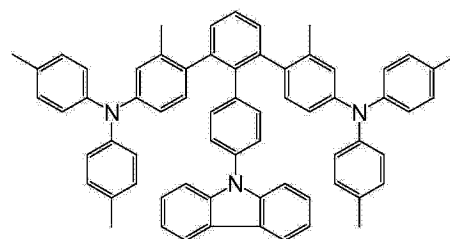
11



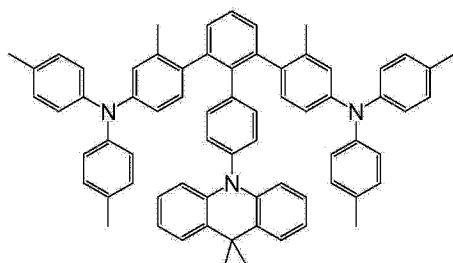
12



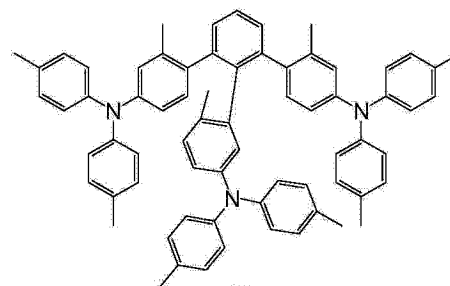
13



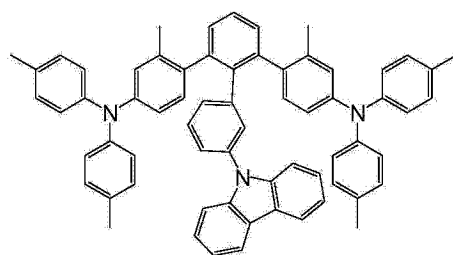
14



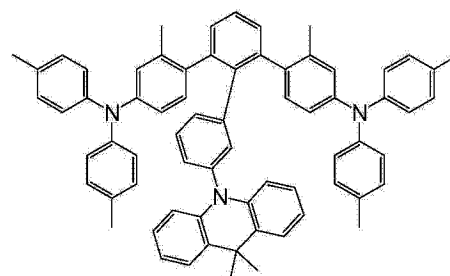
15



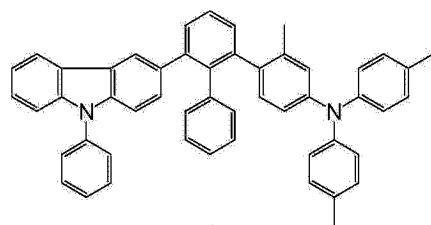
16



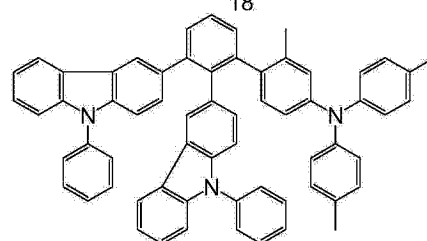
17



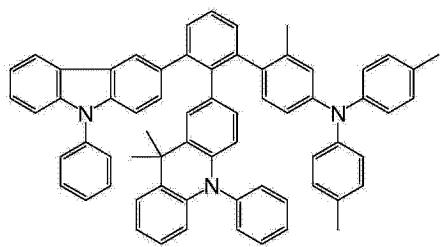
18



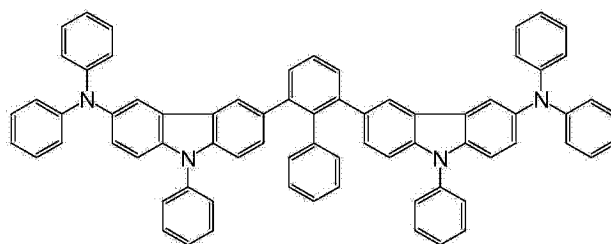
19



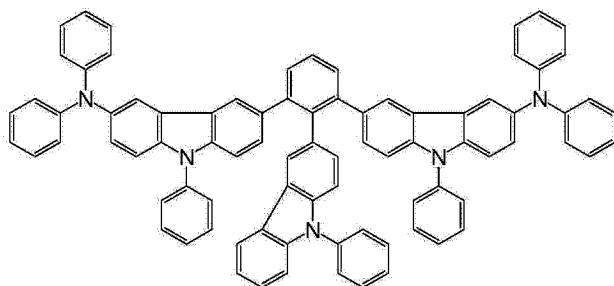
20



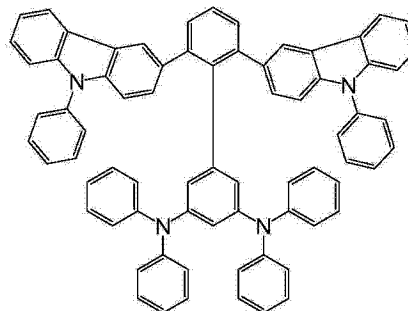
21



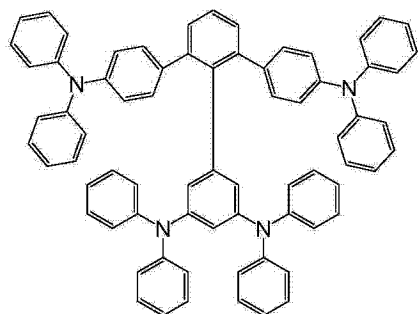
22



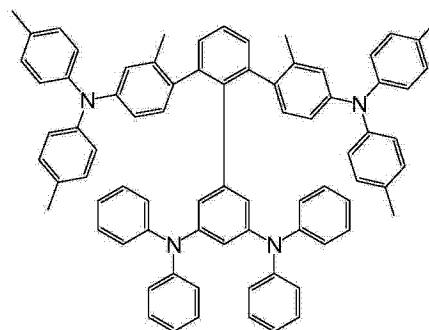
23



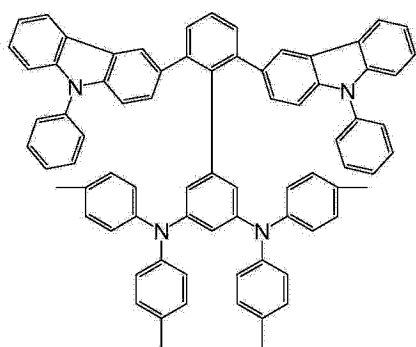
24



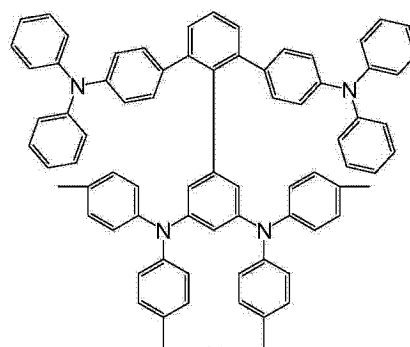
25



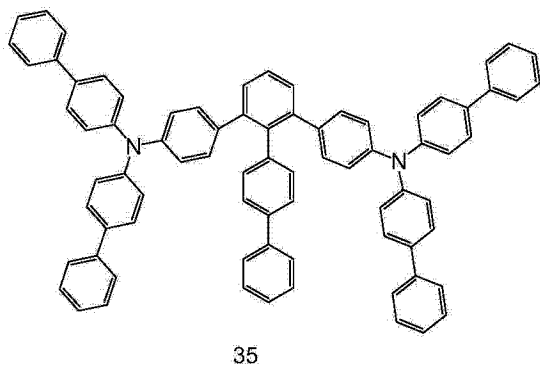
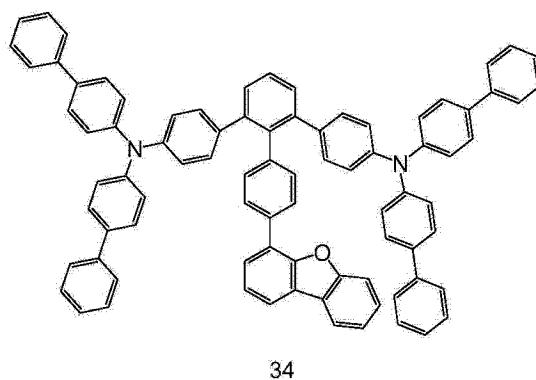
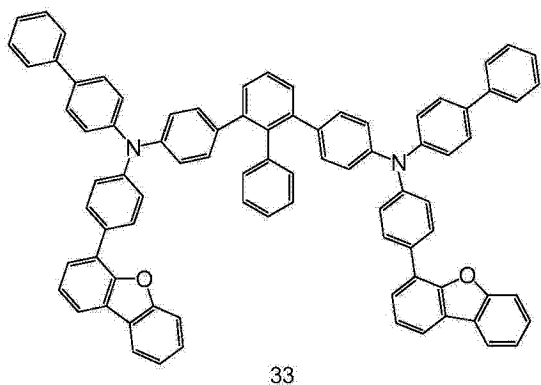
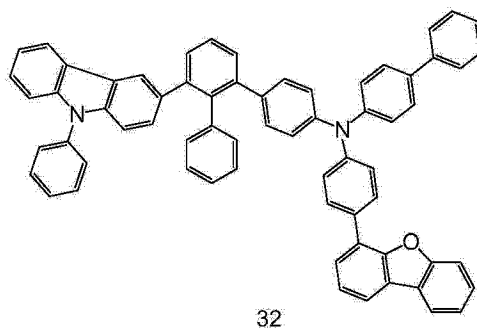
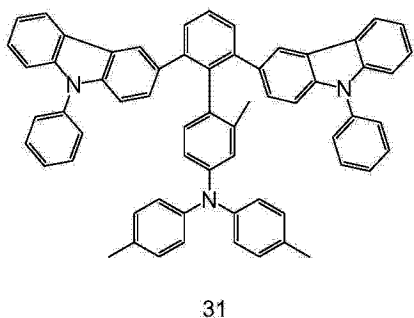
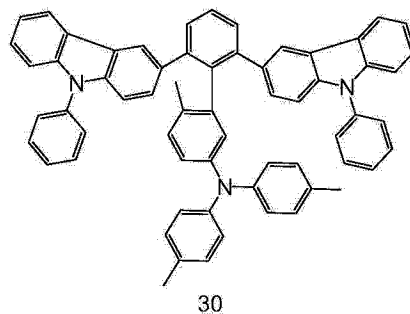
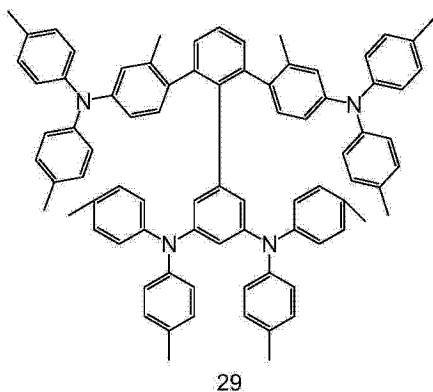
26



27



28



8. 一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件含有权利要求1的化合物。

9. 一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包含第一电极、第二电极、以及位于所述第一电极和所述第二电极之间的单个有机层或多个有机层,其中,选自于所述单个有机层或所述多个有机层中的一个或多个有机层含有权利要求1的化合物。

10. 如权利要求9所述的有机电致发光器件,其中,所述单个有机层或所述多个有机层包含发光层。

11. 如权利要求 9 所述的有机电致发光器件,其中,所述多个有机层包含发光层,并且所述多个有机层进一步包含选自于以下层中的一种或多种: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。

12. 如权利要求 10 所述的有机电致发光器件,其中,所述发光层含有主体和掺杂剂。

用于有机电致发光器件的化合物以及含有该化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于有机电致发光器件的化合物以及含有该化合物的有机电致发光器件,更具体而言,本发明涉及用于有机电致发光器件的基于胺的化合物以及含有所述化合物的有机电致发光器件,所述化合物具有高的发光效率。

背景技术

[0002] 相比其它平板显示器(例如,液晶显示器(LCD)、等离子显示板(PDP)、场发射显示器(FED)等),有机电致发光(EL)器件具有较简单的结构、各种加工优势、较高的亮度、卓越的视角特性、较快的响应速度、以及较低的驱动电压,因此也将其充分开发,以用作平板显示器(例如,壁挂式TV等)的光源,或者作为显示器、照明器、广告板等的背光单元。

[0003] 通常,当将直流电压施加至有机EL器件时,从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子重组形成电子空穴对,即,激子(excitons)。当激子回到稳定基态,则与之相应的能量转移至发光材料,由此转化成光。

[0004] 为了提高有机EL器件的效能和稳定性,自从Eastman Kodak Company的C. W. Tang等通过在两个相反电极之间形成串联有机薄膜,制成了以低电压运行的有机EL器件(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, vol. 51, pp. 913, 1987),针对用于具有多层薄膜结构的有机EL器件的有机材料一直在进行广泛且深入的研究。此类串联有机EL器件的效能和寿命与薄膜材料的分子结构密切相关。例如,取决于薄膜材料的结构、特别是主体材料(host material)、空穴传输层材料或电子传输层材料的结构,量子效率可极大地变化。当材料的热稳定性降低时,材料可能在高温或驱动温度结晶,从而不期望地缩短器件的寿命。

[0005] 目前已知用于有机EL器件的空穴传输材料是有问题的,因为由使用真空沉积形成的薄膜在热学和电学方面不稳定,所以会由于在器件驱动时生成的热而迅速结晶,薄膜材料同时也会改变,从而使器件的发光效率不期望地恶化。此外,被称为暗点的不发光部分可能逐渐出现,并且在恒流驱动中电压可能会增加,从而不期望地损坏设备。

[0006] 同时,由于三重态能量(triplet energy)低,使用磷光发光材料的有机EL器件不限制发光层的发光材料中产生的三重态激子,从而不期望地降低了器件的发光效率。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 因此,本发明的目的为提供用于有机EL器件的化合物,所述化合物具有高的热稳定性、高的三重态能量以及空穴传输(hole transport)能力。

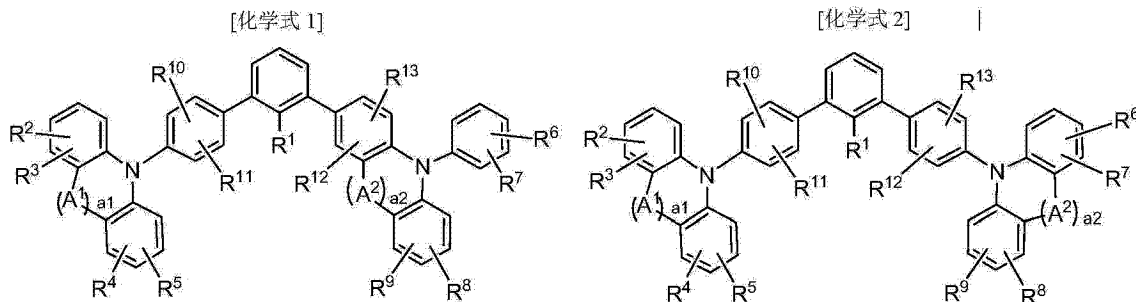
[0009] 本发明的另一目的为提供有机EL器件,所述有机EL器件包含如上所述的化合物,因此所述有机EL器件在热稳定性和发光效率方面得到改善,其中,上述化合物用作与发光层接触的空穴传输层材料,由此提高了三重态能量,最终改善了该有机EL器件的效能。

[0010] 然而,本发明的技术问题不限于上述提及的问题,而未提及的其它问题能够由本领域技术人员从以下说明中明显地了解到。

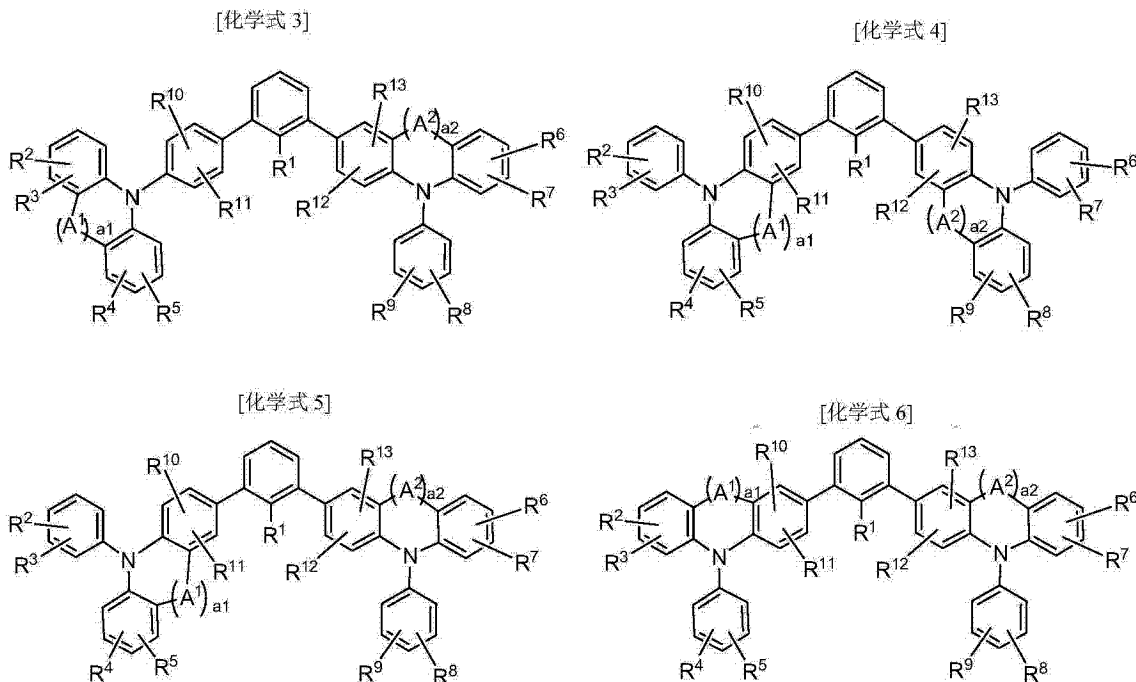
[0011] 技术方案

[0012] 为了完成上述目的,本发明的一个方面提供了用于有机 EL 器件的化合物,所述化合物由选自于以下化学式 1 至化学式 6 中的任意一个化学式表示:

[0013]



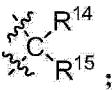
[0014]



[0015] 在化学式 1 至化学式 6 中：

[0016] 其中, R¹为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团;

[0017] R^2 至 R^{13} 彼此相同或不同,并且 R^2 至 R^{13} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团,或者 R^2 至 R^{13} 中的至少一个进一步和与其连接的碳原子相邻的碳原子偶联,以形成取代或未取代的稠合C3-C30环烷基基团、取代或未取代的稠合C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的稠合C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的稠合C1-C30杂芳基基团;

[0018] A^1 和 A^2 彼此相同或不同,并且 A^1 和 A^2 各自独立地为价键或 ;

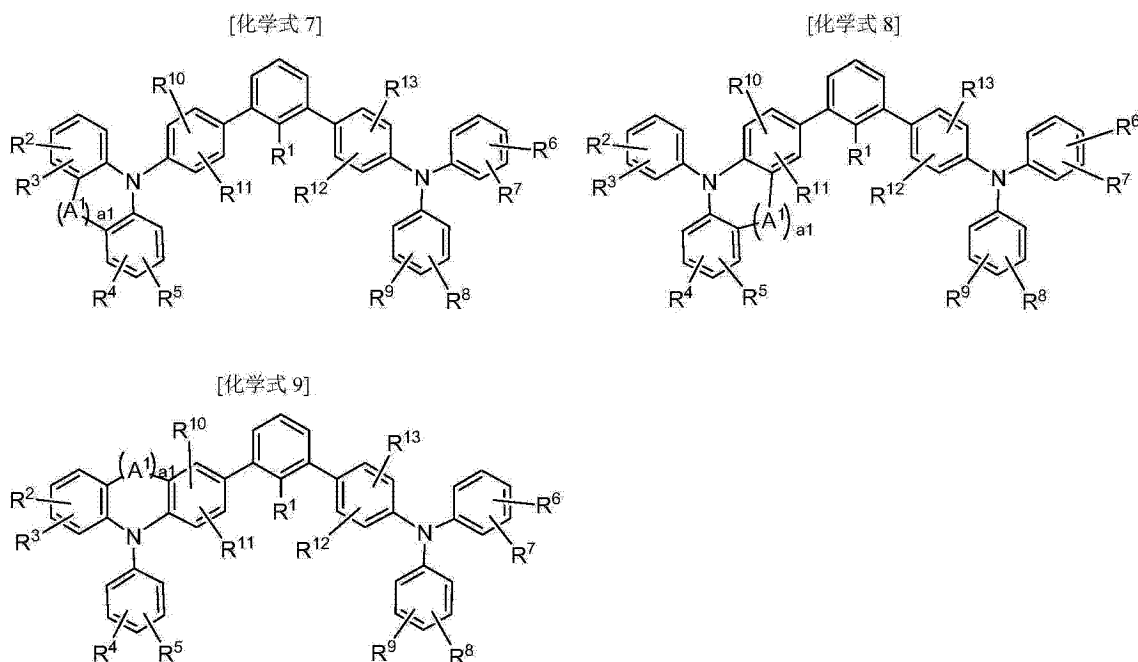
[0019] R^{14} 和 R^{15} 彼此相同或不同,并且 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地为氢原子或者取代或未取代的C1-C30烷基基团;

[0020] a1 为 0 或 1;

[0021] a2 为 0 或 1。

[0022] 根据本发明的优选实施方式,用于有机EL器件的化合物由选自于以下化学式7至化学式9中的任意一个化学式表示:

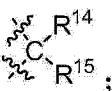
[0023]



[0024] 在化学式7至化学式9中:

[0025] 其中, R^1 为氢原子、取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团;

[0026] R^2 至 R^{13} 彼此相同或不同,并且 R^2 至 R^{13} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团,或者 R^2 至 R^{13} 中的至少一个进一步和与其连接的碳原子相邻的碳原子偶联,以形成取代或未取代的耦合C3-C30环烷基基团、取代或未取代的耦合C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的耦合C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的耦合C1-C30杂芳基基团;

[0027] A^1 为价键或 ;

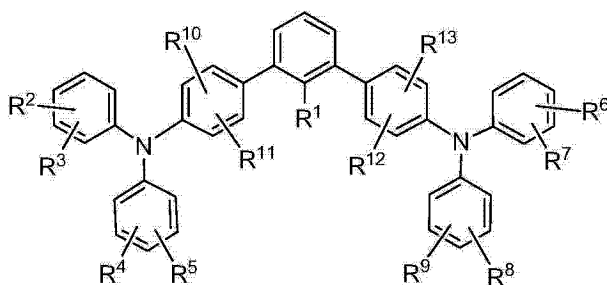
[0028] R^{14} 和 R^{15} 彼此相同或不同,并且 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地为氢原子或者取代或未取代的C1-C30烷基基团;

[0029] a1 为 0 或 1。

[0030] 根据本发明的优选实施方式,用于有机 EL 器件的化合物由下列化学式 10 表示:

[0031]

[化学式 10]

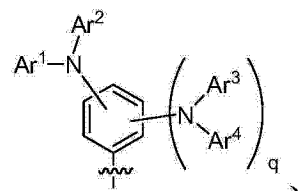
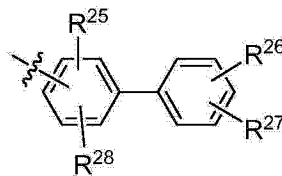
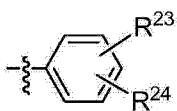
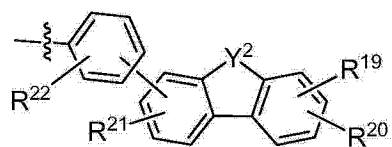
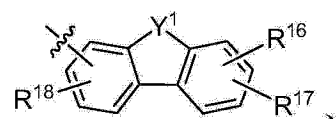


[0032] 在化学式 10 中:

[0033] 其中, R^1 为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团;

[0034] R^2 至 R^{13} 彼此相同或不同,并且 R^2 至 R^{13} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团,或者 R^2 至 R^{13} 中的至少一个进一步和与其连接的碳原子相邻的碳原子偶联,以形成取代或未取代的稠合 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的稠合 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的稠合 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的稠合 C1-C30 杂芳基基团。

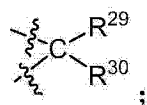
[0035] 根据本发明的优选实施方式, R^1 为氢原子、



取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基

团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团;

[0036] Y^1 和 Y^2 彼此相同或不同,并且 Y^1 和 Y^2 各自独立地为氧原子、硫原子、 或



[0037] Ar^5 为取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团;

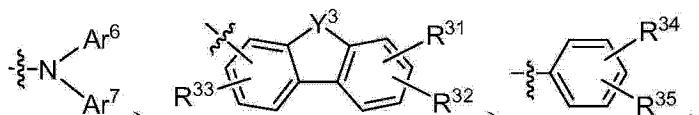
[0038] R^{29} 和 R^{30} 彼此相同或不同,并且 R^{29} 和 R^{30} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团;

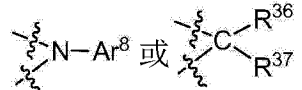
[0039] Ar^1 至 Ar^4 彼此相同或不同,并且 Ar^1 至 Ar^4 各自独立地为取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团,或者 Ar^1 和 Ar^2 以及 Ar^3 和 Ar^4 分别连同它们之间的氮原子共同连接形成取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团,或者 Ar^1 至 Ar^4 中的至少一个进一步和与其相连的氮原子的 β 位上的碳原子偶联,以形成取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团;

[0040] q 为0或1;

[0041] R^{16} 至 R^{28} 彼此相同或不同,并且 R^{16} 至 R^{28} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团。

[0042] 根据本发明的优选实施方式,其中, R^2 至 R^{13} 彼此相同或不同,并且 R^2 至 R^{13} 各自独立地为氢原子、

取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团;

[0043] Y^3 为氧原子、硫原子、;

[0044] Ar^8 为取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团;

[0045] R^{36} 和 R^{37} 彼此相同或不同,并且 R^{36} 和 R^{37} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团;

[0046] Ar^6 和 Ar^7 彼此相同或不同,并且 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地为取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团,或者 Ar^6 和 Ar^7 连同它们之间的氮原子共同连接形成取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团,或者 Ar^6 和 Ar^7 中的至少一个进一步和与其相连的氮原子的 β 位上的碳原子偶联,以形成取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团;

[0047] R^{31} 至 R^{35} 彼此相同或不同,并且 R^{31} 至 R^{35} 各自独立地为氢原子、取代或未取代的C1-C30烷基基团、取代或未取代的C3-C30环烷基基团、取代或未取代的C1-C30杂环烷基基团、取代或未取代的C6-C30芳基基团、或者取代或未取代的C1-C30杂芳基基团。

[0048] 根据本发明的优选实施方式,其中, Ar^6 和 Ar^7 彼此相同或不同,并且 Ar^6 和 Ar^7 各

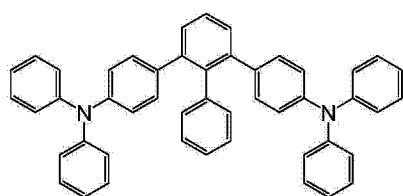
自独立地为取代或未取代的 C1-C30 烷基基团、取代或未取代的 C3-C30 环烷基基团、取代或未取代的 C1-C30 杂环烷基基团、取代或未取代的 C6-C30 芳基基团、或者取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团。

[0049] 取代或未取代的 C6-C30 芳基基团的实例可包括取代或未取代的苯基基团、取代或未取代的联苯基团、取代或未取代的三联苯基团、取代或未取代的萘基基团、取代或未取代的蒽基基团、取代或未取代的菲基基团、取代或未取代的芴基基团、取代或未取代的螺环芴基 (spirofluorenyl) 基团、取代或未取代的芘基基团、或者取代或未取代的茈基 (perylene) 基团。

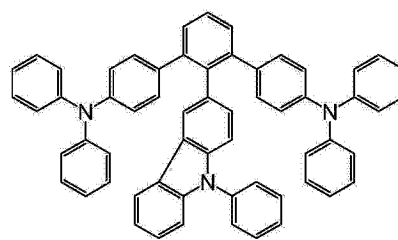
[0050] 取代或未取代的 C1-C30 杂芳基基团的实例可包括取代或未取代的吡啶基基团、取代或未取代的嘧啶基基团、取代或未取代的三嗪基基团、取代或未取代的噻吩基基团、取代或未取代的吡咯基基团、取代或未取代的苯并噻吩基基团、取代或未取代的吡唑基基团、取代或未取代的咪唑并 [1, 2-a] 吡啶基基团、取代或未取代的苯并咪唑基基团、取代或未取代的吡唑基基团、取代或未取代的吩噻嗪基基团、取代或未取代的吩嗪基基团、取代或未取代的呋唑基基团、取代或未取代的二苯并噻吩基基团、取代或未取代的咪唑基基团、取代或未取代的三唑基基团、取代或未取代的四唑基基团、取代或未取代的噁二唑基基团、取代或未取代的噁三唑基基团、取代或未取代的噻三唑基基团、取代或未取代的苯并三唑基基团、取代或未取代的吡嗪基基团、取代或未取代的哒嗪基基团、取代或未取代的嘌呤基基团、取代或未取代的喹啉基基团、取代或未取代的异喹啉基基团、取代或未取代的酞嗪基基团、取代或未取代的萘吡啶基 (naphpyridinyl) 基团、取代或未取代的喹噁啉基基团、取代或未取代的喹唑啉基基团、取代或未取代的吡啶基基团、或者取代或未取代的菲咯啉基基团。优选有用的基团为取代或未取代的吡啶基基团、取代或未取代的嘧啶基基团、取代或未取代的三嗪基基团、取代或未取代的噻吩基基团、取代或未取代的吡咯基基团、取代或未取代的苯并噻吩基基团、取代或未取代的吡唑基基团、取代或未取代的咪唑并 [1, 2-a] 吡啶基基团、取代或未取代的苯并咪唑基基团、取代或未取代的吡唑基基团、取代或未取代的吩噻嗪基基团、取代或未取代的吩嗪基基团、取代或未取代的呋唑基基团、或者取代或未取代的二苯并噻吩基基团。

[0051] 根据本发明的优选实施方式,用于有机 EL 器件的化合物可为选自由以下化学式表示的化合物 1 至化合物 35 中的任意一个化合物:

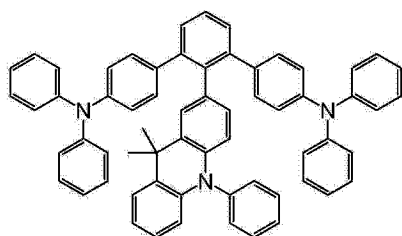
[0052]



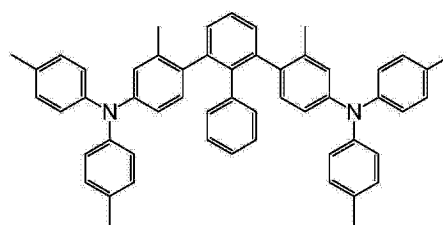
1



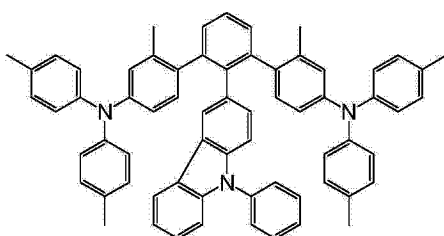
2



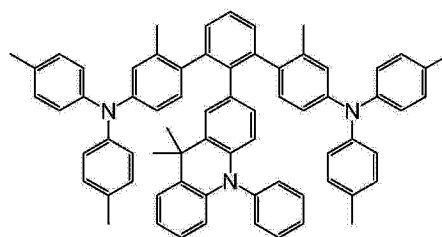
3



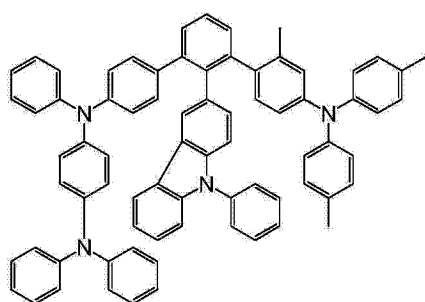
4



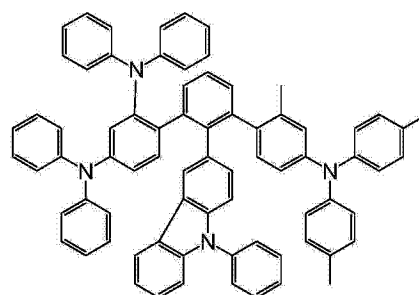
5



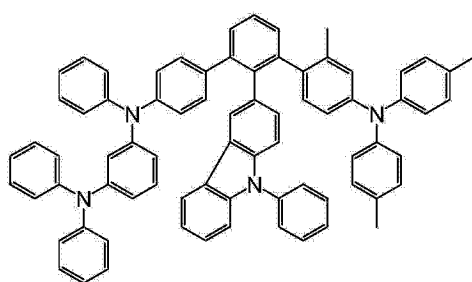
6



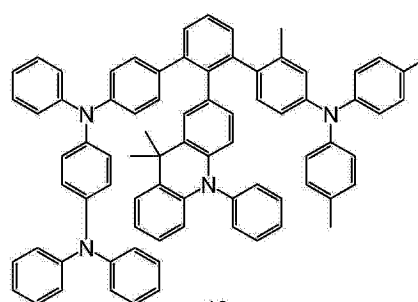
7



8

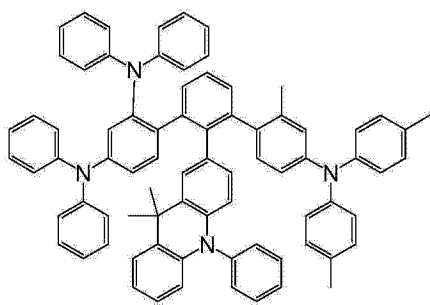


9

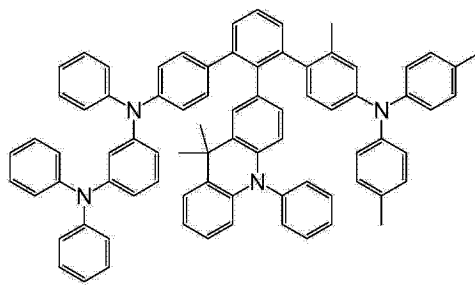


10

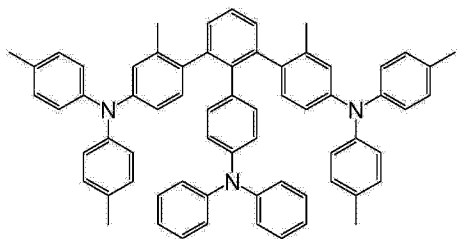
[0053]



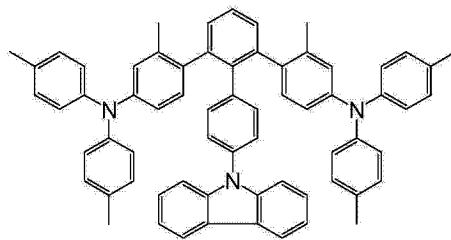
11



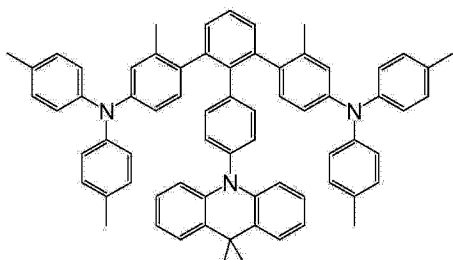
12



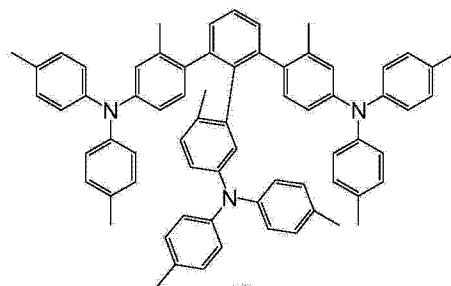
13



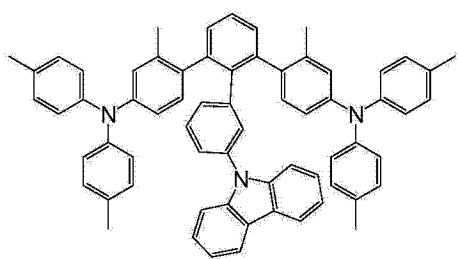
14



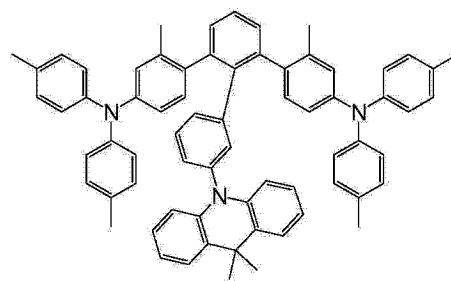
15



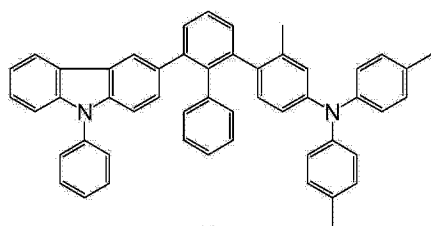
16



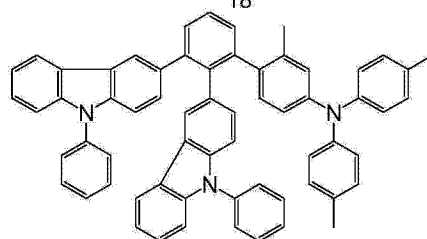
17



18

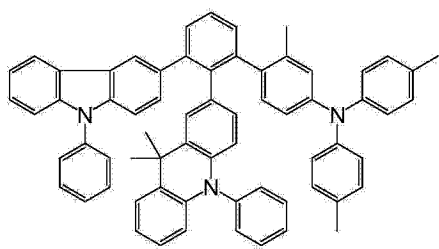


19

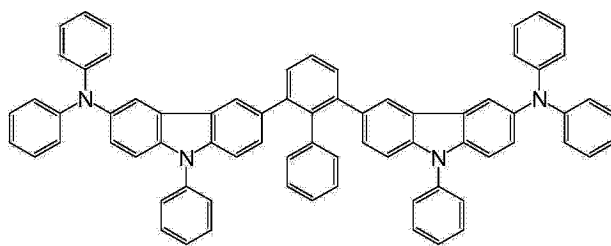


20

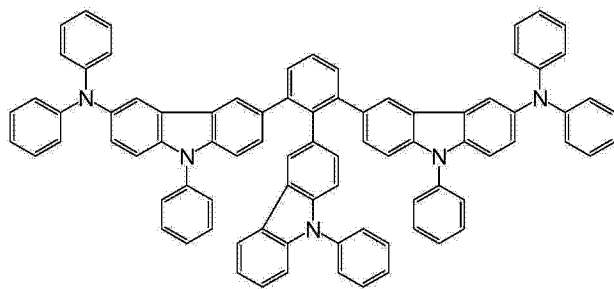
[0054]



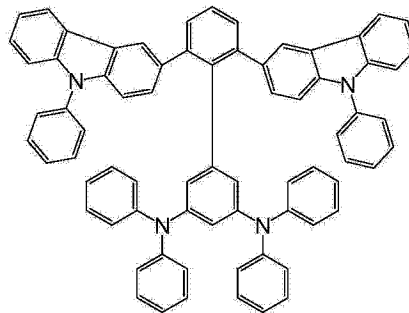
21



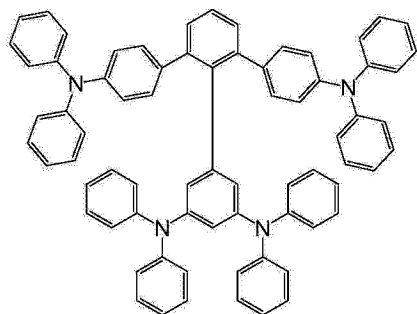
22



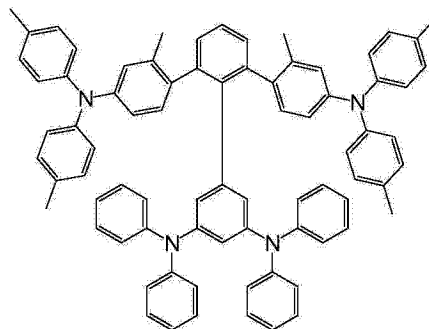
23



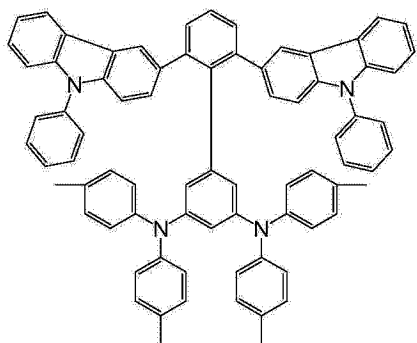
24



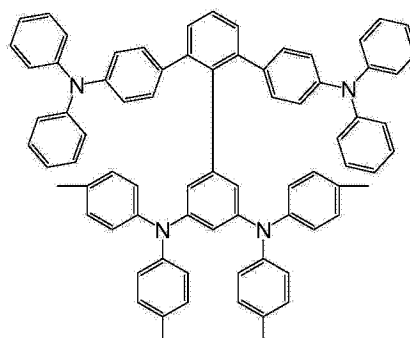
25



26

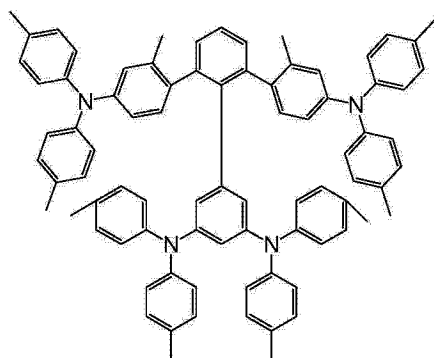


27

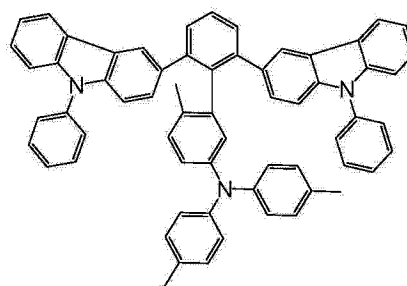


28

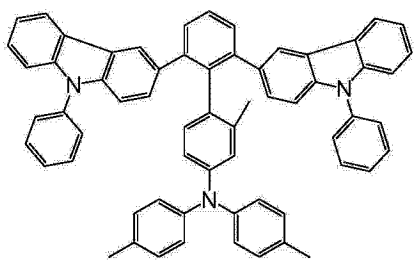
[0055]



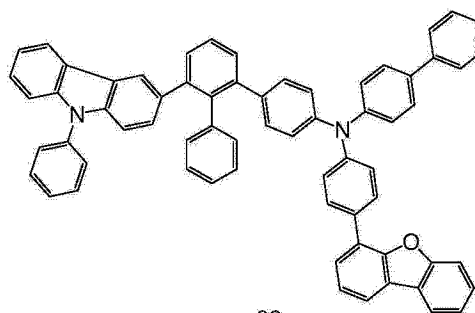
29



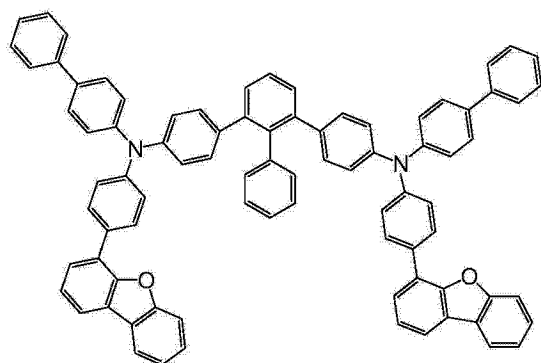
30



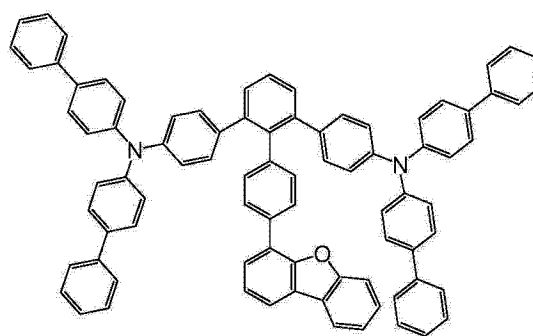
31



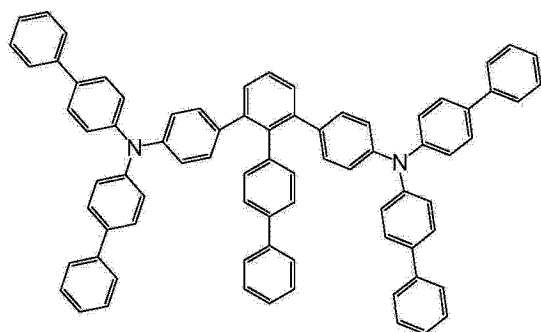
32



33



34



35

[0056] 根据本发明的实施方式,可提供有机电致发光 (EL) 器件,所述有机 EL 器件含有本发明所述的用于有机 EL 器件的化合物。

[0057] 根据本发明的实施方式,有机 EL 器件可包含第一电极、第二电极、以及位于第一电极和第二电极之间的单个有机层或多个有机层,并且选自于该单个有机层或多个有机层中的一个或多个有机层可含有本发明所述的用于有机 EL 器件的化合物。

[0058] 根据本发明的实施方式,单个有机层或多个有机层可包含发光层。

[0059] 根据本发明的实施方式,多个有机层可包含发光层,并且多个有机层可进一步包

含选自于以下层中的一种或多种：电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层 (hole blocking layer)、电子阻挡层、空穴传输层以及空穴注入层。

[0060] 根据本发明的实施方式，发光层可含有主体和掺杂剂。

[0061] 有益效果

[0062] 根据本发明的实施方式，在本发明的化合物中，两个苯基基团结合于中心苯环的间位，并且二芳基胺结合于各苯基基团的对位，从而表现出优异的 HOMO 和 LUMO 能量水平，因此获得了具有高的三重态能量的用于有机电致发光 (EL) 器件的化合物。

[0063] 此外，使用该化合物的有机 EL 器件的热稳定性和发光效率得到改善，并且将该化合物用作空穴传输层材料能够使磷光发光材料的三重态能量提高，从而改善了有机 EL 器件的效能。

附图说明

[0064] 结合所附附图，从以下详细的说明中将能更清楚地理解本发明的上述及其它的目的、特征和优势，其中：

[0065] 图 1 为阐明本发明实施方式所述的有机 EL 器件的横截面视图；并且

[0066] 图 2 为阐明本发明另一实施方式所述的有机 EL 器件的横截面视图。

具体实施方式

[0067] 可对本发明进行各种修改，并且本发明可具有各种各样的实施方式，而且本发明旨在说明特定的实施方式。然而，下列说明并不限制本发明的特定实施方式，应理解为包括本发明的精神和范围内的所有变体、等同物或替代物。此外，在本发明的说明中，当确定对相关领域的详细说明可能模糊化本发明的要旨时，将省略对该相关领域的说明。

[0068] 同时，在以下说明中，术语“第一”和“第二”等用于将某一组件与其它组件区分开来，但不应理解为此类组件的构造被该术语所限制。例如，在本发明的范围内，第一组件可被称为第二组件，第二组件可被称为第一组件。

[0069] 同时，当提到任意一个组件在另一组件上“形成 (formed)”或“堆叠 (stacked)”时，该任意一种组件可直接连接至另一组件的整个表面或一个表面，或者可在二者之间另外插入其它的组件。

[0070] 除非另有说明，单数表述包括复数表述。在本申请中，术语“包括 / 包含 (include)”和“具有 (have)”用于指明存在本申请文件中描述的特征、数量、步骤、操作、组件、部分或上述的组合，但不旨在排除未排除的一种或多种不同特征、数量、步骤、操作、组件、部分或上述的组合的存在或者其它可能性。

[0071] 除非另有定义，本文所用的术语“价键”意思是指单键、双键或三键。

[0072] 除非另有定义，本文所用的术语“取代的 (substituted)”意思是指取代基或化合物上的至少一个氢被以下基团取代：氘、卤素基团、羟基基团、氨基基团、C1-C30 胺基团、硝基基团、C1-C30 甲硅烷基基团、C1-C30 烷基基团、C1-C30 烷基甲硅烷基基团、C3-C30 环烷基基团、C1-C30 杂环烷基基团、C6-C30 芳基基团、C1-C30 杂芳基基团、C1-C20 烷氧基基团、C1-C10 三氟烷基基团或者氰基基团。

[0073] 此外，在卤素基团、羟基基团、氨基基团、C1-C30 胺基、C1-C30 甲硅烷基基团、

C1-C30 烷基基团、C1-C30 烷基甲硅烷基基团、C3-C30 环烷基基团、C6-C30 芳基基团、C1-C20 烷氧基基团、C1-C10 三氟烷基基团或者氰基基团中,在上述基团被取代的情况下,两个相邻的取代基可稠合形成环。

[0074] 除非另有定义,本文所用的术语“杂 (hetero)”意思是指含有 1 ~ 4 个杂原子、其余为碳的官能团,所述杂原子选自于由 N、O、S 和 P 所组成的组。

[0075] 除非另有定义,本文所用的术语“上述的组合 / 其组合 (combination thereof)”意思是指两个以上取代基通过接头彼此偶联,或者两个以上取代基彼此缩合。

[0076] 除非另有定义,本文所用的术语“氢 (hydrogen)”意思是指氢、氘或氚。

[0077] 除非另有定义,本文所用的术语“烷基基团”意思是指脂肪族烃基团。

[0078] 烷基基团可为不具有任何双键或三键的“饱和烷基基团”。

[0079] 烷基基团可为具有至少一个双键或三键的“不饱和烷基基团”。

[0080] 术语“亚烯基 (alkenylene group)”意思是指在至少两个碳原子间具有至少一个碳-碳双键的官能团,术语“亚炔基 (alkynylene group)”意思是指在至少两个碳原子间具有至少一个碳-碳三键的官能团。无论烷基基团为饱和或者不饱和,该烷基基团均可作为支链的、直链的或环状的。

[0081] 烷基基团可为 C1-C30 烷基基团、优选 C1-C20 烷基基团、更优选 C1-C10 烷基基团、并更加优选 C1-C6 烷基基团。

[0082] 例如,C1-C4 烷基基团表示含有 1 ~ 4 个碳原子的烷基链,特别是选自于由如下基团所组成的组中的烷基链:甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基以及叔丁基。

[0083] 烷基基团的具体实例包括:甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、异丁基基团、叔丁基基团、戊基基团、己基基团、乙烯基基团、丙烯基基团、丁烯基基团、环丙基基团、环丁基基团、环戊基基团、环己基基团等。

[0084] “胺基团”包括芳基胺基团、烷基胺基团、芳基烷基胺基团、或烷基芳基胺基团。

[0085] 术语“环烷基基团”是指单环官能团或稠环式多环(即,共用相邻碳原子对的环)官能团。

[0086] 术语“杂环烷基基团”意思是指含有 1 ~ 4 个杂原子、其余为碳的环烷基基团,所述杂原子选自于由 N、O、S 和 P 所组成的组。在杂环烷基基团为稠环的情况中,至少一个环可含有 1 ~ 4 个杂原子。

[0087] 术语“芳族基团”意思是指下述环状官能团,其中,所有环原子均具有 p 轨道,并且这些 p 轨道形成共轭。芳族基团的具体实例包括芳基基团和杂芳基基团。

[0088] 术语“芳基基团”是指单环官能团或稠环式(即,共用相邻碳原子对的环)官能团。

[0089] 术语“杂芳基基团”意思是指含有 1 ~ 4 个杂原子、其余为碳的芳基基团,所述杂原子选自于由 N、O、S 和 P 所组成的组。在杂芳基基团为稠环的情况中,至少一个环可含有 1 ~ 4 个杂原子。

[0090] 在芳基基团和杂芳基基团中,环原子的数量为碳的数量和非碳原子数量的总和。

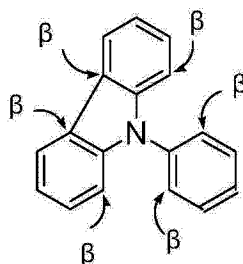
[0091] 当将烷基和芳基结合使用作为“烷基芳基基团”或“芳基烷基基团”时,“烷基”和“芳基”分别具有如上所述的含义。

[0092] 术语“芳基烷基基团”意思是指芳基取代的烷基自由基(例如,苄基),并包含在烷基基团中。

[0093] 术语“烷基芳基基团”意思是指烷基取代的芳基自由基,并包含在芳基基团中。

[0094] 在任何一个原子的“ β 位的碳原子”这一术语是指与所述一个原子连接的另一原子相邻的碳原子。例如,在氮原子的 β 位的碳原子为如下化学式中由箭头所指的碳原子。

[0095]



[0096] 下面为参考附图对本发明实施方式进行的说明,其中,将相同或相似的组件指定为相同的附图标记,并省略了对相同或相似组件的重复说明。

[0097] 参考图 1 和图 2,根据本发明的实施方式,可提供有机 EL 器件 1,所述有机 EL 器件 1 含有本发明所述的用于有机 EL 器件的化合物。

[0098] 根据本发明的另一实施方式,有机 EL 器件包括第一电极 110、第二电极 150、以及第一电极和第二电极之间的单个有机层或多个有机层 130,并且选自于单个有机层或多个有机层 130 中的一个或多个有机层可包含本发明所述的用于有机 EL 器件的化合物。

[0099] 因此,单个有机层或多个有机层 130 可包含发光层 134。

[0100] 同时,多个有机层 130 可包含发光层 134,并且多个有机层 130 可进一步包含选自以下层中的一种或多种: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。

[0101] 发光层 134 可含有主体和掺杂剂。

[0102] 有机 EL 器件优选由透明基板支持。透明基板材料并不特别限定,只要该透明基板具有良好的机械强度、热稳定性和透明度即可。该透明基板材料的实例可包括玻璃、透明塑料膜等。

[0103] 本发明所述的有机 EL 器件的阳极材料可包括功函数为 4eV 以上的金属、合金、导电化合物或上述材料的混合物。阳极材料的具体实例可包括 Au 金属或透明导电材料,例如 CuI、ITO(铟锡氧化物)、 SnO_2 和 ZnO。阳极膜的厚度优选设置为 10 ~ 200nm。

[0104] 本发明所述的有机 EL 器件的阴极材料可包括功函数低于 4eV 的金属、合金、导电化合物或上述材料的混合物。阴极材料的具体实例可包括 Na、Na-K 合金、钙、镁、锂、锂合金、铟、铝、镁合金或铝合金。另外,可使用铝 / AlO_2 、铝 / 锂、镁 / 银或者镁 / 铟。阴极膜的厚度优选设置为 10 ~ 200nm。

[0105] 为了增加有机 EL 器件的发光效率,一个或多个电极优选具有 10% 以上的透光率。电极的薄层电阻优选为数百 Ω/mm 以下。电极的厚度落入 10nm ~ 1 μm 、优选 10 ~ 400nm 的范围。可使用上述电极材料,通过气相沉积(例如,化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)等)或溅射将此类电极制造成薄膜的形式。

[0106] 当使用本发明所述的用于有机 EL 器件的化合物来适应本发明的目的时,已知的空穴传输材料、空穴注入材料、发光层材料、用于发光层的主体材料、电子传输材料和电子注入材料可在各个有机层中单独使用,或者可与本发明所述的用于有机 EL 器件的材料选

择性地结合使用。

[0107] 空穴传输材料的实例可包括：卟啉化合物衍生物，包括 N,N-二吡啶基-3,5-苯(mCP)、聚(3,4-亚乙氧基噻吩)：聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)、N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺(NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二氨基联苯(TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二萘基-4,4'-二氨基联苯、N,N,N',N'-四对甲苯基-4,4'-二氨基联苯、N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯、1,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟啉铜(II)等；三芳胺衍生物，包括在其主链或侧链中具有芳香族叔胺的聚合物、1,1-双(4-二-对甲苯基氨基苯基)环己烷、N,N,N-三(对甲苯基)胺和 4,4',4'-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯胺；吡啶衍生物，包括 N-苯基吡啶和聚乙烯基吡啶；酞菁衍生物，包括无金属酞菁和铜酞菁；星型胺(starburst amine)衍生物；基于烯胺二苯乙烯(enaminestilbene)的衍生物；含芳香族叔胺的苯乙烯基胺化合物的衍生物；聚硅烷等。

[0108] 电子传输材料的实例可包括二苯基氧化膦-4-(三苯基甲硅烷基)苯基(TSP01)、Alq₃、2,5-二芳基sylo1衍生物(PyPySPyPy)、全氟化合物(PF-6P)、八取代环辛四烯化合物(COT)等。

[0109] 在本发明所述的有机 EL 器件中，可将电子注入层、电子传输层、空穴传输层和空穴注入层以含有一种或多种上述化合物的单个层的形式来提供，或者以含有不同种化合物的多个堆叠层的形式来提供。

[0110] 发光材料可包括例如：光致发光荧光材料、荧光光亮剂、激光染料、有机闪烁体和荧光分析试剂。发光材料的具体实例包括：基于吡啶的化合物；基于氧化膦的化合物；基于吡啶的氧化膦化合物；聚芳烃化合物，包括双((3,5-二氟-4-氰基苯基)吡啶)吡啶甲酸铱(FCNIrpic)、双(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)、蒽、菲、芘、蒽(chrysene)、芘(perylene)、蒽(coronene)、红荧烯(rubrene)和喹吖啶酮；低聚亚苯基化合物，包括四联苯；用于液体闪烁的闪烁体，包括 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-噻唑基)苯、1,4-双(5-苯基-2-噻唑基)苯、2,5-双(5-叔丁基-2-苯并噻唑基)噻吩、1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1,6-二苯基-1,3,5-己三烯和 1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯；8-羟基喹啉(oxine)衍生物的金属络合物；香豆素染料；二氰基亚甲基吡喃染料；二氰基亚甲基噻喃染料；多甲川(polymethine)染料；氧代苯并蒽(oxobenzanthracene)染料；咕吨染料；carbostyryl 染料；花染料；噻吩化合物；二苯乙烯衍生物；螺环化合物；噻二唑化合物等。

[0111] 可使用已知方法(例如，真空沉积、旋涂(spin coating)或铸造)以薄膜形式提供本发明所述的有机 EL 器件的各个层，或者可使用各种层材料来制备本发明所述的有机 EL 器件的各个层。各层的厚度不特别限定，但可根据材料性质适当地进行设置，并通常可确定为 2~5,000nm。

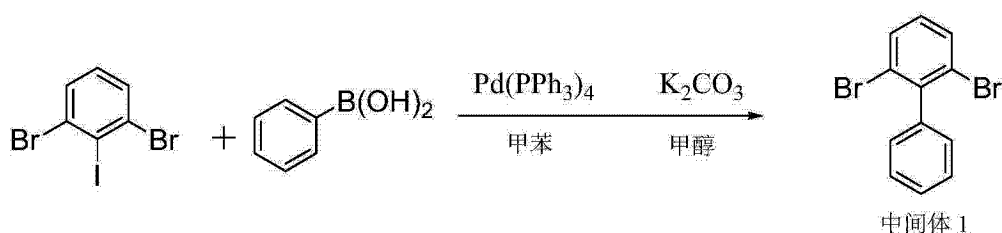
[0112] 因为本发明所述的用于有机 EL 器件的化合物可经受真空沉积，所以薄膜形成过程简单，并易于获得基本上不具有针孔的均一薄层。

[0113] 通过下列实施例，可在用于有机 EL 器件的化合物的合成和含有该化合物的有机 EL 器件的制造方面获得对本发明更好的理解，提出下列实施例以用于说明本发明，而不应将其解释为对本发明的限定。

[0114] 实施例

[0115] 制备实施例 1 : 中间体 1 的合成

[0116]

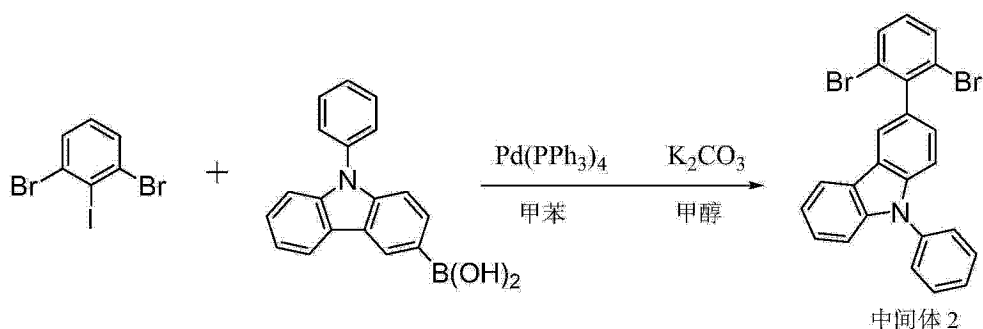


[0117] 在氮气氛围下,在 250mL 三颈圆底烧瓶中放置 6g 的 1,3-二溴-2-碘苯、2.2g 的苯基硼酸、1.5g 的四(三苯基膦)钯(0)、4.6g 的碳酸钾、60ml 甲苯和 20ml 甲醇,并在 65℃下搅拌 4hrs。将反应溶液冷却,并用二氯甲烷和水进行萃取。将萃取溶液浓缩,然后使用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂进行柱层析,并浓缩,从而得到 6.08g 作为中间体 1 的 2,6-二溴联苯(产率:70%)。

[0118] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) δ 7.64-7.62(d, 2H), 7.47-7.44(dd, 2H), 7.43-7.42(d, 1H), 7.21-7.20(dd, 2H), 7.08-7.04(dd, 1H)

[0119] 制备实施例 2 : 中间体 2 的合成

[0120]

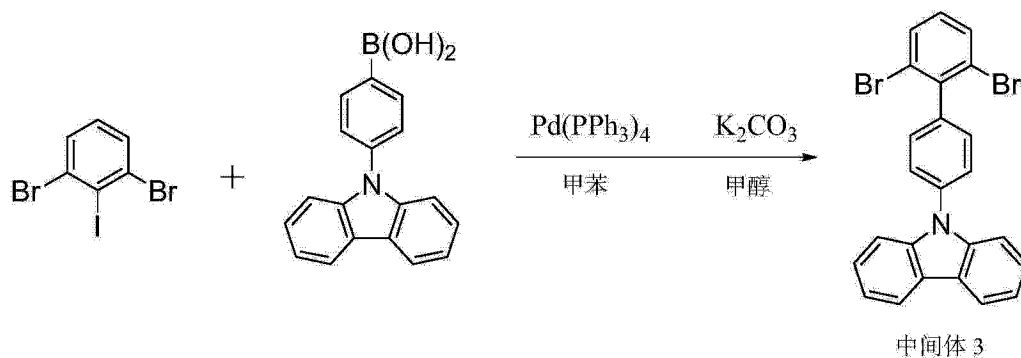


[0121] 除了使用 4.7g 9-苯基-9H-吡唑-3-基-3-硼酸替代苯基硼酸外,与制备实施例 1 中相同的方式得到 3.6g 作为中间体 2 的 3-(2,6-二溴苯基)-9-苯基-9H-吡唑(产率:56%)。

[0122] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) δ 8.13-8.12(d, 1H), 7.98(s, 1H), 7.68-7.66(d, 2H), 7.63-7.60(m, 4H), 7.49-7.47(m, 2H), 7.42-7.40(m, 2H), 7.33-7.23(m, 2H), 7.10-7.071(dd, 1H)

[0123] 制备实施例 3 : 中间体 3 的合成

[0124]

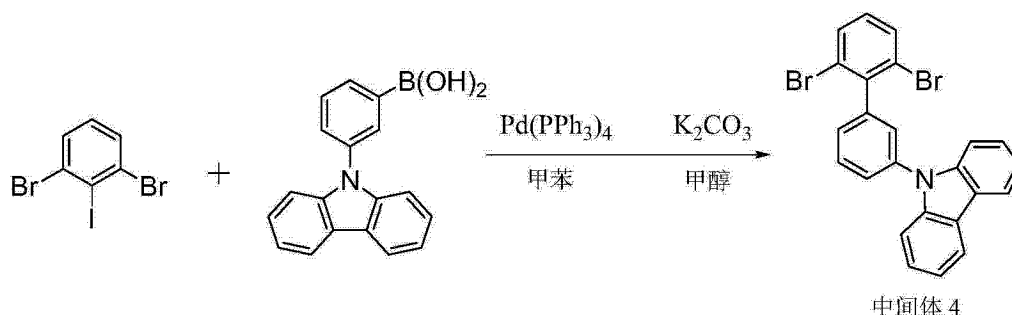


[0125] 除了使用 4.7g 4-(9H-吡唑-9-基)苯基硼酸替代苯基硼酸外,与制备实施例

3 中相同的方式得到 3.5g 作为中间体 3 的 3-(2',6'-二溴联苯-4-基)-9H-咔唑 (产率: 44%)。

[0126] 制备实施例 4: 中间体 4 的合成

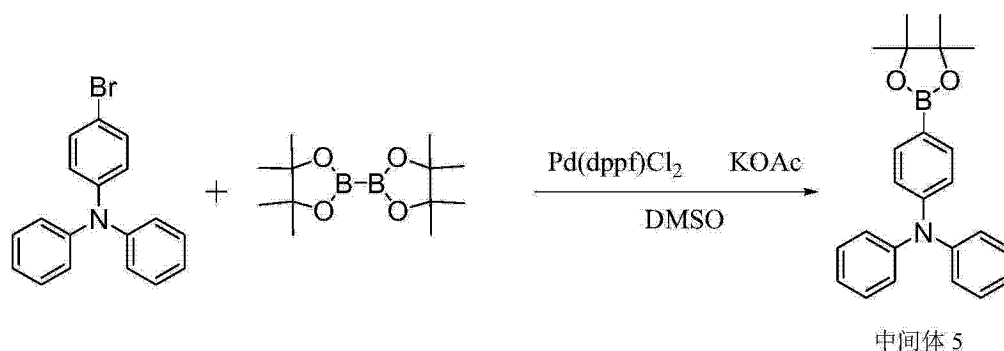
[0127]



[0128] 除了使用 4.7g 3-(9H-咔唑-9-基)苯基硼酸替代苯基硼酸外,以与制备实施例 2 中相同的方式得到 3.5g 作为中间体 4 的 3-(2',6'-二溴联苯-3-基)-9H-咔唑 (产率: 44%)。

[0129] 制备实施例 5: 中间体 5 的合成

[0130]

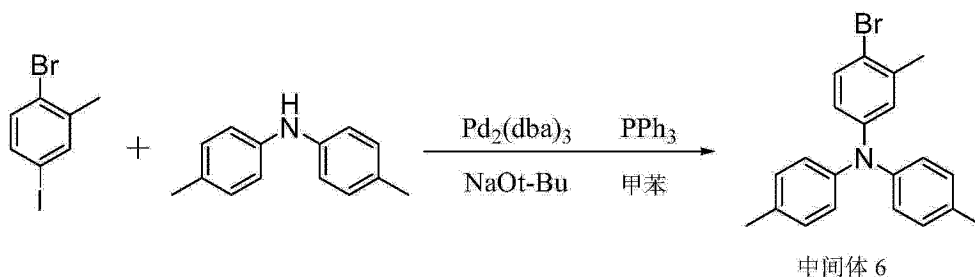


[0131] 在氮气氛围中,在三颈圆底烧瓶中放置 10g 的 N-(4-溴苯基)-N-苯基苯胺、11.7g 的双(频那醇)二硼酸酯、9.1g 的乙酸钾、0.76g 的 [1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钯(II) 和 100ml 的 DMSO,并在 80℃ 下搅拌 10hr。将反应溶液冷却,并用二氯甲烷和水萃取。将萃取的溶液浓缩,然后使用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂进行柱层析,并浓缩,从而得到 3.9g 作为中间体 5 的 N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-N-苯基苯胺 (产率: 38%)。

[0132] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.57 (s, 1H), 7.49-7.48 (d, 1H), 7.26-7.24 (dd, 1H), 7.22-7.20 (m, 4H), 7.17 (d, 1H), 7.07-7.03 (d, 4H), 6.98-6.95 (dd, 2H), 1.31-1.28 (m, 12H)

[0133] 制备实施例 6: 中间体 6 的合成

[0134]

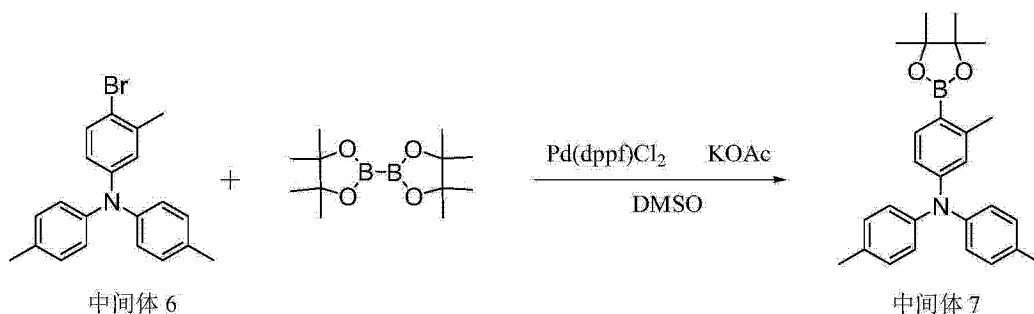


[0135] 在氮气氛围中,在三颈圆底烧瓶中放置 20g 的 2-溴-5-碘甲苯、12.6g 的二苯基胺、19.4g 的叔丁氧基钠、0.5g 的三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、0.3g 的三苯基膦和 200ml 甲苯,并在 80℃ 下搅拌。反应完成后,将反应溶液用二氯甲烷和水萃取,浓缩,然后使用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂进行柱层析,并浓缩,从而得到 17g 作为中间体 6 的 4-溴-3-甲基-N,N-二苯基苯胺(产率:74%)。

[0136] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) δ 7.31-7.29(d, 1H), 7.05-7.04(d, 4H), 6.96-6.94(d, 4H), 6.89(s, 1H), 6.71-6.69(dd, 1H)

[0137] 制备实施例 7:中间体 7 的合成

[0138]

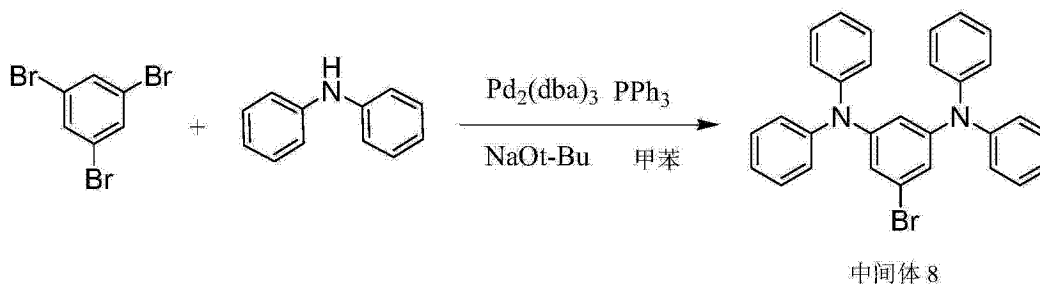


[0139] 除了使用中间体 6 替代 N-(4-溴苯基)-N-苯基苯胺外,以与制备实施例 5 中相同的方式得到 10g 作为中间体 7 的 4-甲基-N-(3-甲基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-N-对甲苯基苯胺(产率:52%)。

[0140] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) δ 7.79-7.78(d, 1H), 7.12-7.16(dd, 1H), 7.06-6.94(m, 9H), 2.31-2.20(m, 9H)

[0141] 制备实施例 8:中间体 8 的合成

[0142]

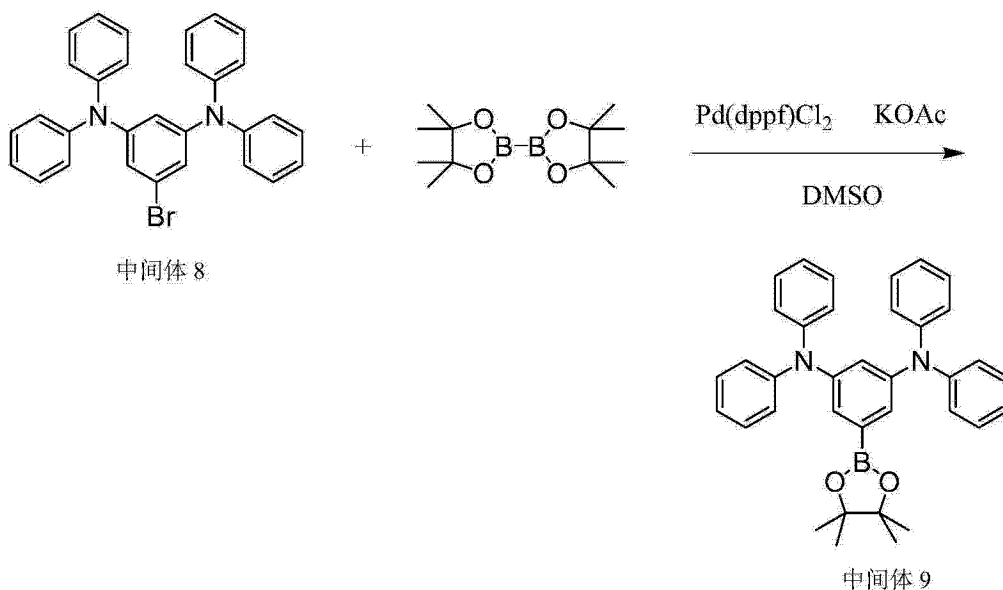


[0143] 使用 9g 1,3,5-三溴苯和 8g 二苯胺,以与制备实施例 6 中相同的方式得到 5g 中间体 8,5-双(二苯胺)-1-溴苯(产率:35%)。

[0144] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) δ 7.24-7.21(t, 8H), 7.08-7.06(d, 8H), 7.02-7.00(t, 4H), 6.75-6.74(d, 2H), 6.71-6.70(d, 1H)

[0145] 制备实施例 9:中间体 9 的合成

[0146]

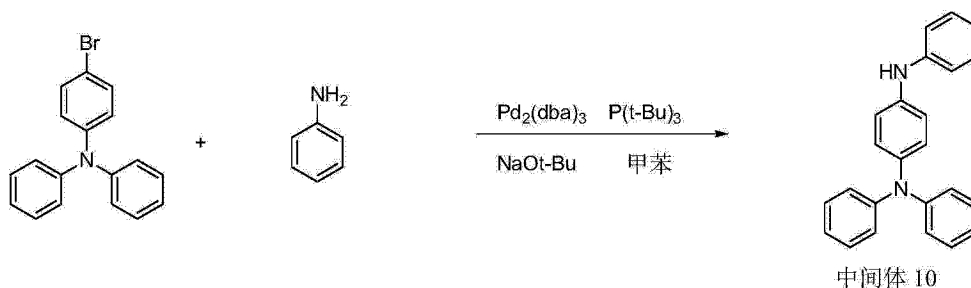


[0147] 除了使用 10g 作为中间体 8 的 3,5-双(二苯胺)-1-溴苯外,以与制备实施例 7 中相同的方式得到 5g 作为中间体 9 的 3,5-双(二苯胺)-1-频那醇硼酸酯基苯(产率:35%)。

[0148] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.20-7.19(d, 2H), 7.19-7.16(t, 8H), 7.02-7.01(d, 8H), 6.94-6.91(m, 5H), 1.26(s, 12H)

[0149] 制备实施例 10: 中间体 10 的合成

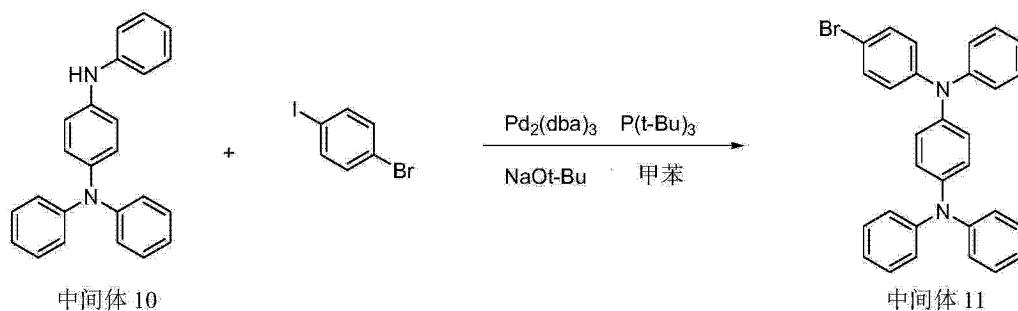
[0150]



[0151] 在氮气氛下,在 250mL 三颈圆底烧瓶中放置 10g 的 4-溴-N,N-二苯基苯胺、4.4g 的苯胺、6g 的叔丁氧基钠、0.8g 的三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、0.4g 的三(叔丁基)膦和 100ml 甲苯,并在 90℃ 下搅拌 12 小时。反应完成后,将反应溶液用二氯甲烷萃取并浓缩,然后使用二氯甲烷和正己烷进行柱层析并浓缩,从而得到 6.6g 作为中间体 10 的 N,N,N'-三苯基苯-1,4-二胺(产率:65%)。

[0152] 制备实施例 11: 中间体 11 的合成

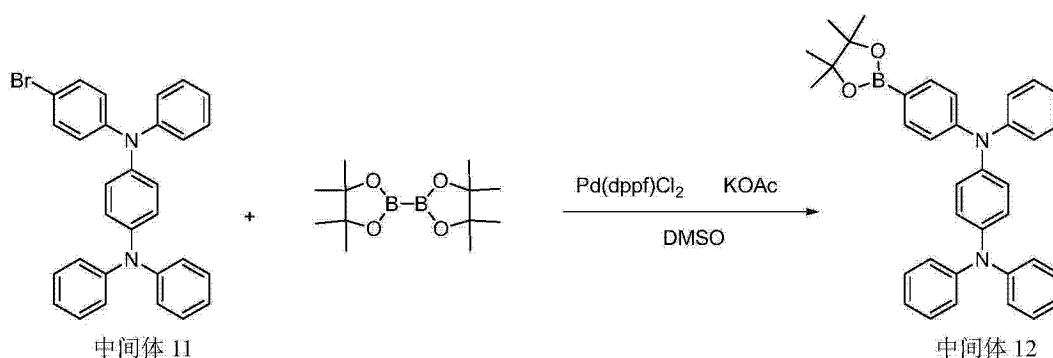
[0153]



[0154] 使用 6.6g 在制备实施例 10 中制备的中间体 10 和 4.6g 4-溴-碘苯, 以与制备实施例 10 中相同的方式得到 4.6g 作为中间体 11 的 N-(4-溴苯基)-N,N',N'-三苯基苯-1,4-二胺 (产率:50%)。

[0155] 制备实施例 12: 中间体 12 的合成

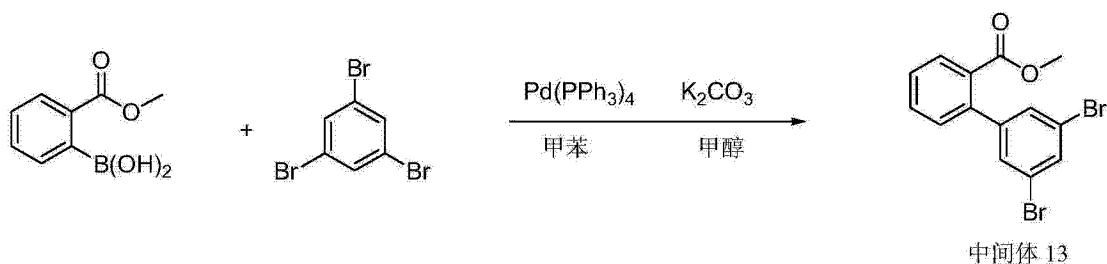
[0156]



[0157] 使用 4.6g 中间体 11 以与制备实施例 7 中相同的方式得到 2.2g 作为中间体 12 的 N¹-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-N¹,N⁴,N⁴-三苯基苯-1,4-二胺 (产率:50%)。

[0158] 制备实施例 13: 中间体 13 的合成

[0159]

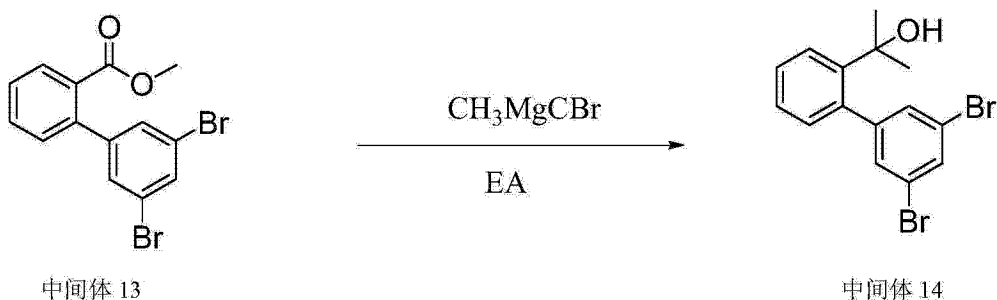


[0160] 使用 10g 2-(甲氧基羰基)苯硼酸和 19g 1,3,5-三溴苯, 以与制备实施例 1 中相同的方式得到 11g 作为中间体 13 的 2-甲氧基羰基-3',5'-二溴联苯 (产率:54%)。

[0161] ^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.91-7.88 (d, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.54-7.52 (t, 1H), 7.46-7.44 (t, 1H), 7.39-7.38 (s, 2H), 7.30-7.29 (d, 1H)

[0162] 制备实施例 14: 中间体 14 的合成

[0163]

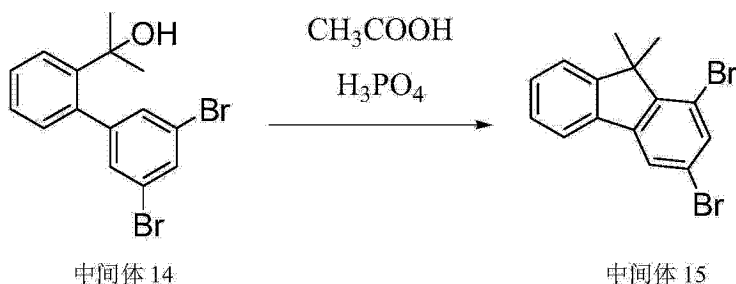


[0164] 将制备实施例 13 中合成的中间体 13 溶于 THF 中,然后逐滴加入 40ml 甲基溴化镁溶液 (3.0M,处于 THF 中),并在 60℃下搅拌 12 小时。将反应混合物冷却,并用乙酸乙酯和水进行萃取,使用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂进行柱层析并浓缩,从而得到 11g 作为中间体 14 的 2-(3',5'-二溴联苯-2-基)-丙烷-2-醇 (产率:82%)。

[0165] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) δ 7.64-7.60(m, 2H), 7.40(s, 2H), 7.37-7.34(t, 1H), 7.25-7.23(m, 1H), 7.01(d, 1H), 1.50(s, 1H)

[0166] 制备实施例 15:中间体 15 的合成

[0167]

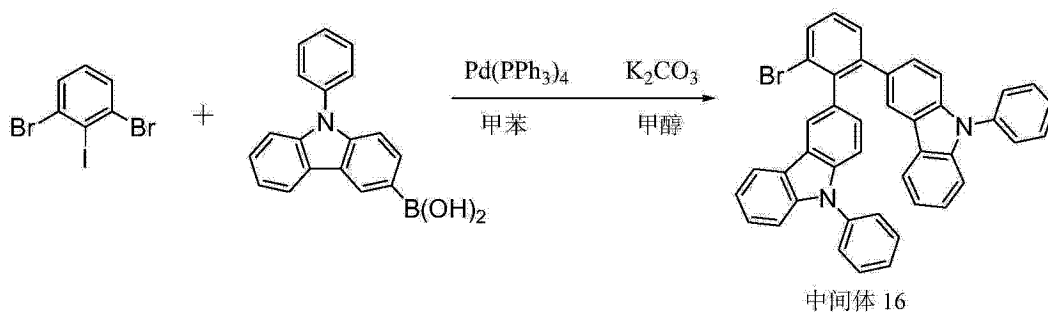


[0168] 将制备实施例 14 中合成的中间体 14 溶于 200ml 乙酸和 300ml 磷酸中,然后在 120℃下搅拌 12 小时。将反应溶液冷却,用水进行洗涤,用乙酸乙酯进行萃取,使用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂进行柱层析并浓缩,从而得到 5g 作为中间体 15 的 1,3-二溴-9,9-二甲基-9H-芴 (产率:44%)。

[0169] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) δ 7.79(s, 1H), 7.65-7.64(d, 1H), 7.593(s, 1H), 7.43-7.42(d, 1H), 7.40-7.32(m, 2H), 1.62(s, 6H)

[0170] 制备实施例 16:中间体 16 的合成

[0171]

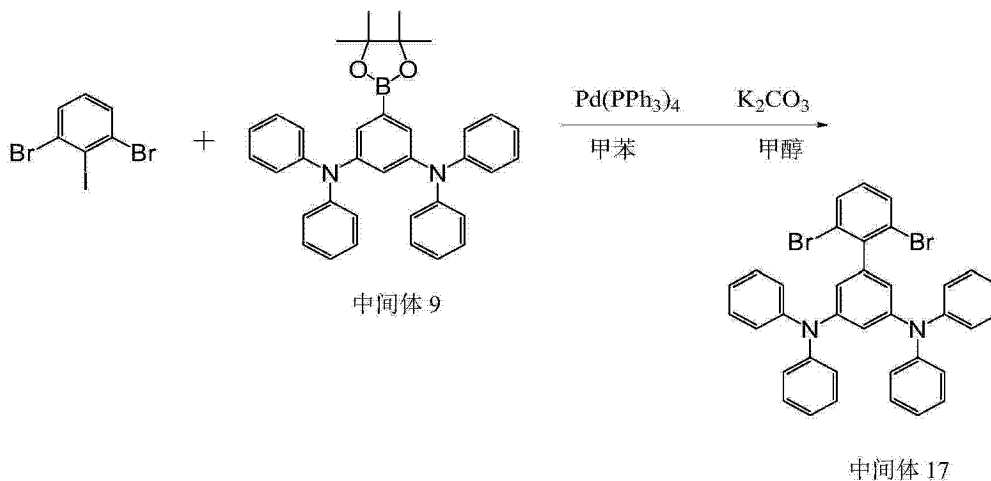


[0172] 除了使用 10g 的 9-苯基-9H-吡唑-3-基-3-硼酸外,以与制备实施例 2 中相同的方式得到 3.5g 作为中间体 16 的 3-(2-溴-6-(9-苯基-9H-吡唑-3-基)苯基)-9-苯基-9H-吡唑 (产率:33%)。

[0173] ^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 8.02-8.01 (d, 1H), 7.97-7.96 (t, 3H), 7.74-7.73 (d, 1H), 7.53-7.49 (m, 7H), 7.45-7.39 (d, 2H), 7.38-7.30 (m, 7H), 7.23-7.19 (m, 3H), 7.16-7.14 (d, 1H), 7.08-7.04 (m, 2H)

[0174] 制备实施例 17 : 中间体 17 的合成

[0175]

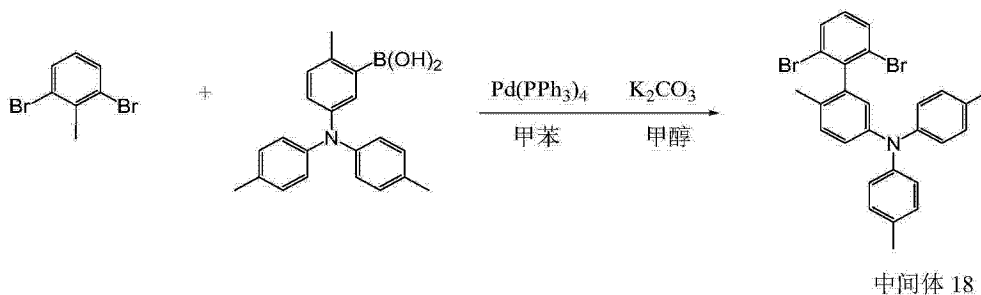


[0176] 除了使用制备实施例 9 中制备的中间体 9 替代苯基硼酸外, 以与制备实施例 2 中相同的方式得到 3g 作为中间体 17 的 5-(2,6-二溴苯基)- $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^3, \text{N}^3$ -四苯基苯-1,3-二胺 (产率: 30%)。

[0177] ^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.54-7.47 (d, 2H), 7.21-7.19 (m, 8H), 7.14-7.09 (m, 8H), 6.83-6.82 (t, 1H), 6.54-6.52 (d, 2H)

[0178] 制备实施例 18 : 中间体 18 的合成

[0179]

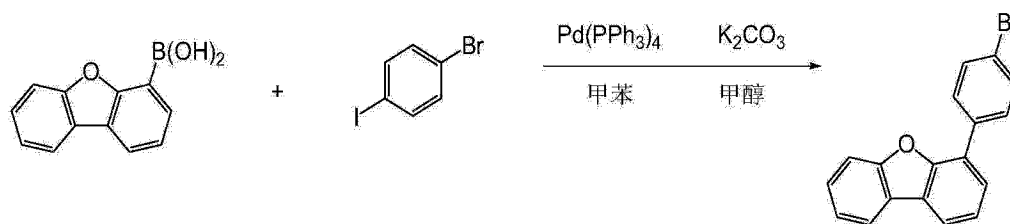


[0180] 除了使用 5.5g 的 5-(二-对甲苯基氨基)-2-甲基苯基硼酸替代 1,3-二溴-2-碘苯外, 以与制备实施例 1 中相同的方式得到 2.4g 作为中间体 18 的 N-(3-(2,6-二溴苯基)-4-甲基苯基)-4-甲基-N-对甲苯基苯胺 (产率: 28%)。

[0181] ^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.59-7.53 (d, 2H), 7.13-7.12 (d, 1H), 7.03-7.00 (m, 9H), 6.98-6.96 (dd, 1H), 6.81-6.80 (s, 1H), 2.29-2.28 (s, 9H)

[0182] 制备实施例 19 : 中间体 19 的合成

[0183]



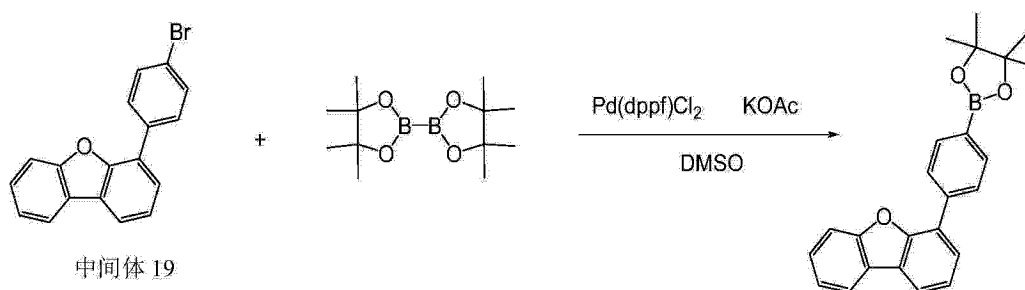
中间体 19

[0184] 通过将 10g 的二苯并呋喃-4-硼酸与 20g 的 4-溴碘苯反应得到 14.1g 中间体 19 (产率:94%)。

[0185] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) δ 8.00–7.98 (d, 1H), 7.95–7.94 (d, 1H), 7.80–7.79 (d, 2H), 7.67–7.65 (d, 2H), 7.60–7.58 (d, 1H), 7.57–7.55 (d, 1H), 7.47–7.46 (t, 1H), 7.43–7.41 (t, 1H), 7.38–7.35 (t, 1H)

[0186] 制备实施例 20: 中间体 20 的合成

[0187]



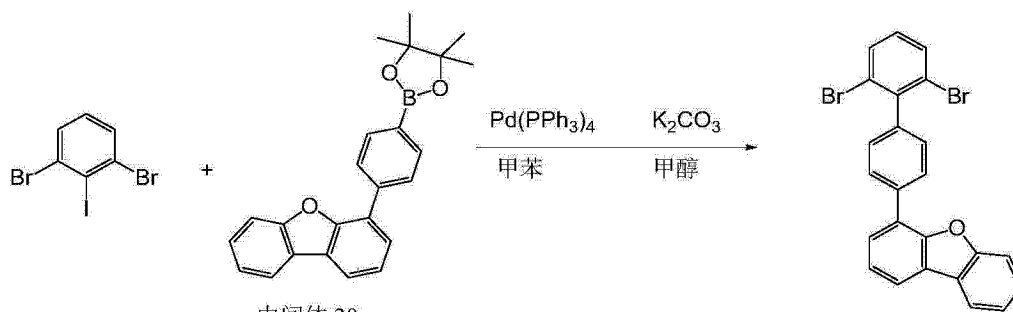
中间体 20

[0188] 使用 8g 中间体 19, 以与制备实施例 5 中相同的方式得到 7.7g 中间体 20 (产率:84%)。

[0189] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.99–7.97 (d, 3H), 7.95–7.94 (d, 1H), 7.92–7.91 (d, 2H), 7.62–7.61 (d, 1H), 7.59–7.58 (d, 1H), 7.47–7.45 (t, 1H), 7.44–7.41 (t, 1H), 7.37–7.34 (t, 1H), 1.35 (s, 12H)

[0190] 制备实施例 21: 中间体 21 的合成

[0191]



中间体 21

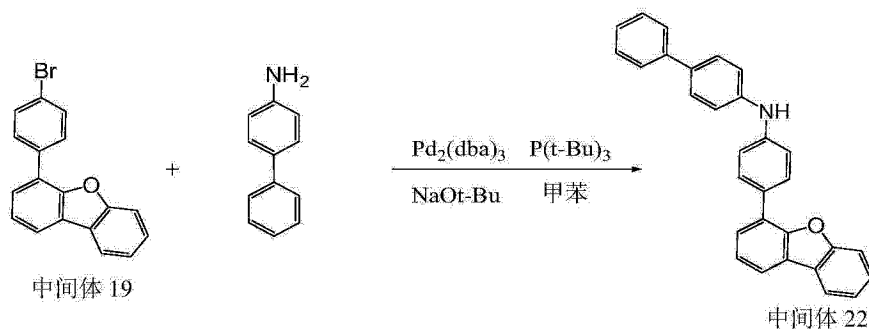
[0192] 使用 4g 的中间体 20 和 4g 的 1,3-二溴-2-碘苯, 以与制备实施例 1 中相同的方式得到 2g 中间体 21 (产率:40%)。

[0193] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) δ 8.07–8.05 (d, 2H), 8.01–7.99 (d, 1H), 7.96–7.95 (d, 1H), 7.72–7.71 (d, 1H), 7.68–7.66 (d, 2H), 7.65–7.64 (d, 1H), 7.49–7.44 (m, 2H), 7.39–7.38 (m, 3

H), 7.11-7.08 (t, 1H)

[0194] 制备实施例 22 : 中间体 22 的合成

[0195]

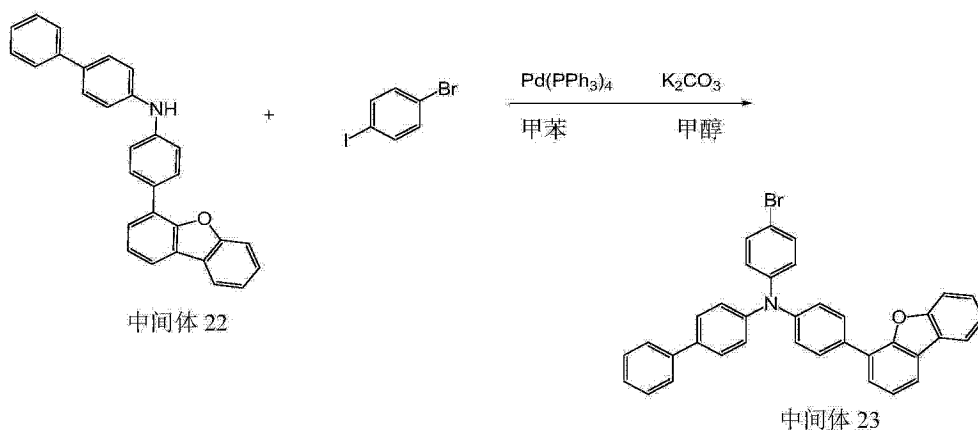


[0196] 除了使用 6g 制备实施例 19 中制备的中间体 19 和 3.5g 的 4-联苯胺外, 以与制备实施例 6 中相同的方式得到 5.8g 中间体 22 (产率 : 76%)。

[0197] ^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 8.01-7.98 (d, 1H), 7.91-7.87 (m, 3H), 7.61-7.55 (m, 6H), 7.47-7.40 (m, 4H), 7.38-7.35 (t, 1H), 7.33-7.30 (t, 1H), 7.28-7.23 (m, 4H), 5.93 (s, 1H)

[0198] 制备实施例 23 : 中间体 23 的合成

[0199]

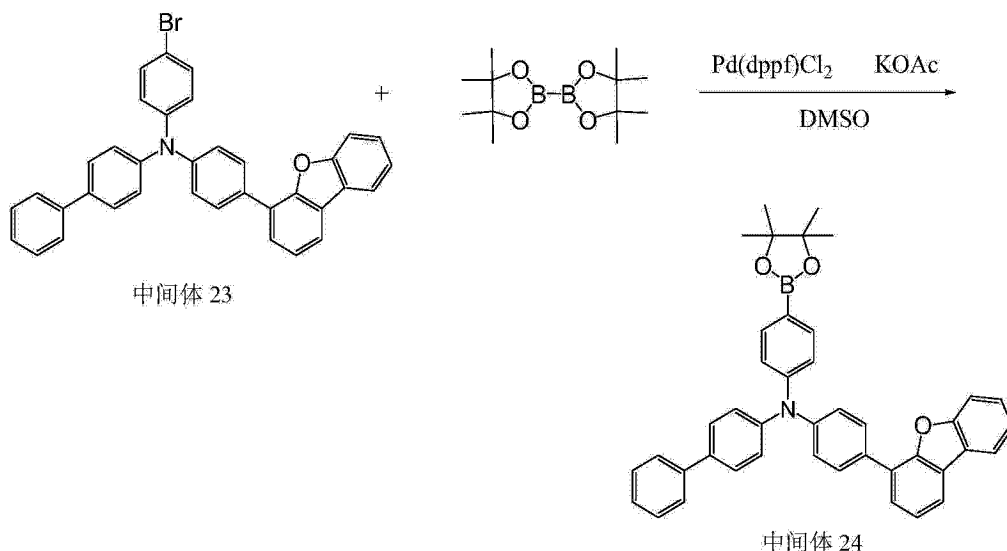


[0200] 除了使用 5.8g 制备实施例 22 中制备的中间体 22 和 6g 的 1-溴-4-碘苯外, 以与制备实施例 22 中相同的方式得到 4.5g 中间体 23 (产率 : 59%)。

[0201] ^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.99-7.98 (d, 1H), 7.92-7.90 (d, 1H), 7.87-7.85 (d, 2H), 7.61-7.58 (t, 4H), 7.54-7.52 (d, 2H), 7.46-7.32 (m, 8H), 7.27-7.22 (m, 4H), 7.11-7.09 (d, 2H)

[0202] 制备实施例 24 : 中间体 24 的合成

[0203]

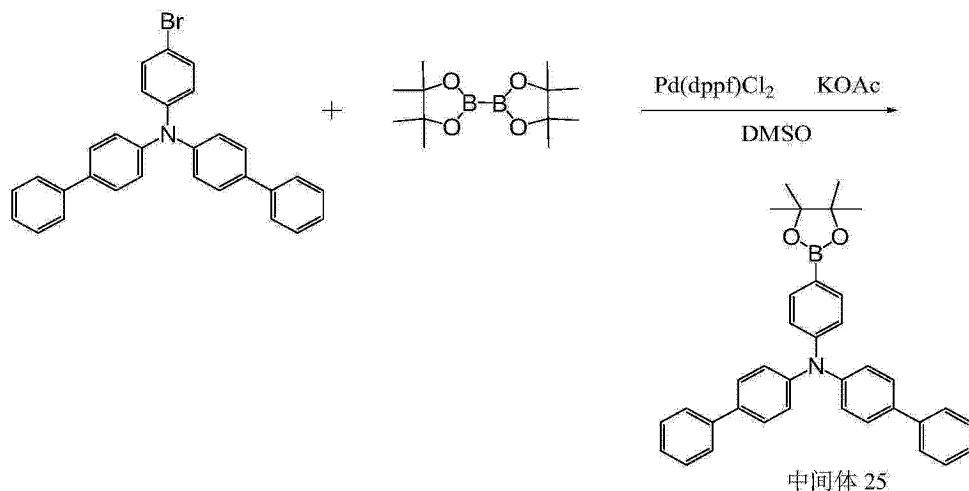


[0204] 除了使用 4.4g 制备实施例 23 中制备的中间体 23 外, 以与制备实施例 7 中相同的方式得到 4.1g 中间体 24 (产率: 87%)。

[0205] ^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.99–7.98 (d, 1H), 7.91–7.90 (d, 1H), 7.86–7.85 (d, 2H), 7.74–7.73 (d, 2H), 7.61–7.59 (m, 4H), 7.54–7.52 (d, 2H), 7.46–7.40 (m, 4H), 7.36–7.25 (m, 6H), 7.20–7.15 (d, 2H), 1.34 (s, 12H)

[0206] 制备实施例 25: 中间体 25 的合成

[0207]

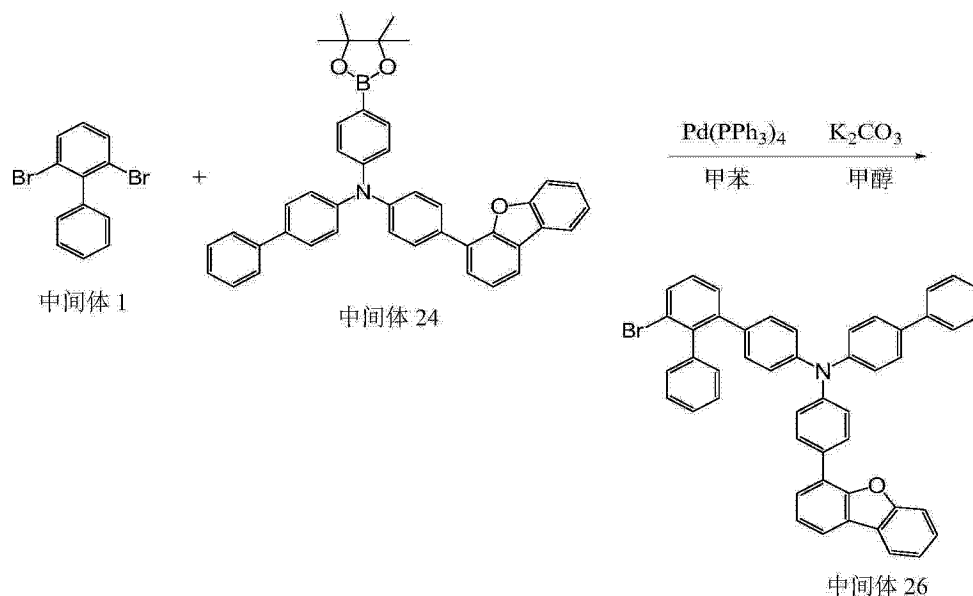


[0208] 使用 10g N-(联苯-4-基)-N-(4-溴苯基)-联苯-4-胺, 以与制备实施例 24 中相同的方式得到 10g 中间体 25 (产率: 94%)。

[0209] ^1H NMR (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.72–7.71 (d, 2H), 7.59–7.58 (d, 4H), 7.51–7.50 (d, 4H), 7.44–7.41 (t, 4H), 7.33–7.30 (t, 2H), 7.21–7.20 (d, 4H), 7.14–7.13 (d, 2H), 1.36 (s, 12H)

[0210] 制备实施例 26: 中间体 26 的合成

[0211]

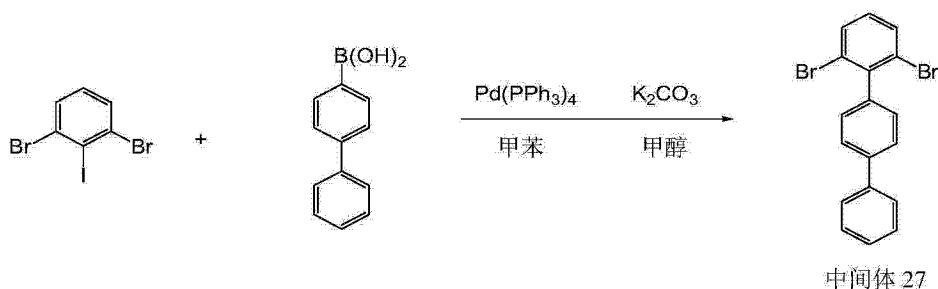


[0212] 使用 1.8g 中间体 1 和 3.5g 中间体 24, 以与制备实施例 21 中相同的方式得到 2.1g 中间体 26 (产率: 51%)。

[0213] ¹H NMR (CDCl₃, 600MHz) δ 7.99–7.98 (d, 1H), 7.91–7.90 (d, 1H), 7.84–7.82 (d, 2H), 7.68–7.67 (d, 1H), 7.61–7.58 (m, 4H), 7.50–7.41 (m, 7H), 7.33–7.32 (t, 1H), 7.30–7.27 (m, 5H), 7.18–7.12 (m, 6H), 6.98–6.93 (m, 4H)

[0214] 制备实施例 27: 中间体 27 的合成

[0215]

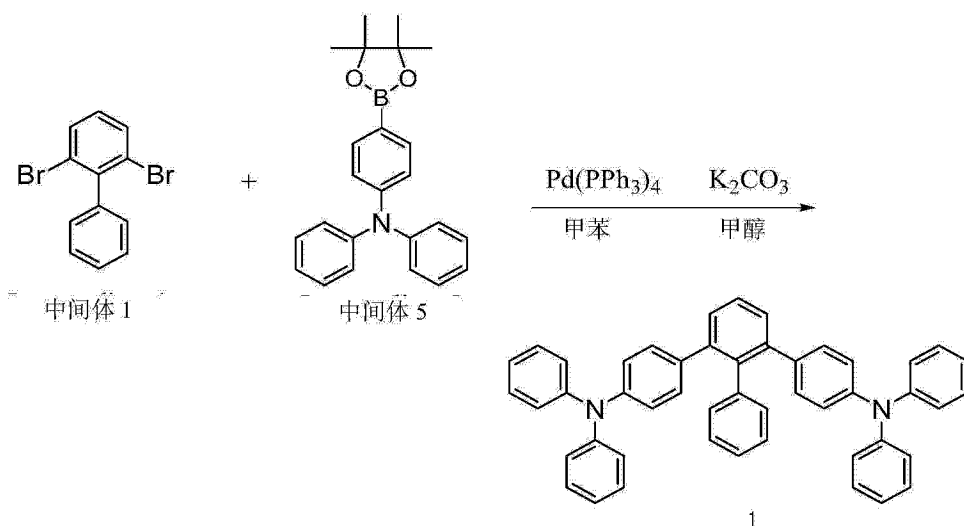


[0216] 除了将 2.7g 4-联苯硼酸用来替代中间体 21 外,以与制备实施例 21 中相同的方式得到 1.1g 中间体 27(产率:21%)。

[0217] ¹H NMR (CDCl₃, 600MHz) δ 7.70–7.67 (t, 4H), 7.65–7.64 (d, 2H), 7.47–7.44 (t, 2H), 7.37–7.35 (t, 1H), 7.29–7.28 (d, 2H), 7.09–7.06 (1H)

[0218] 实施例 1: 化合物 1 的合成

[0219]



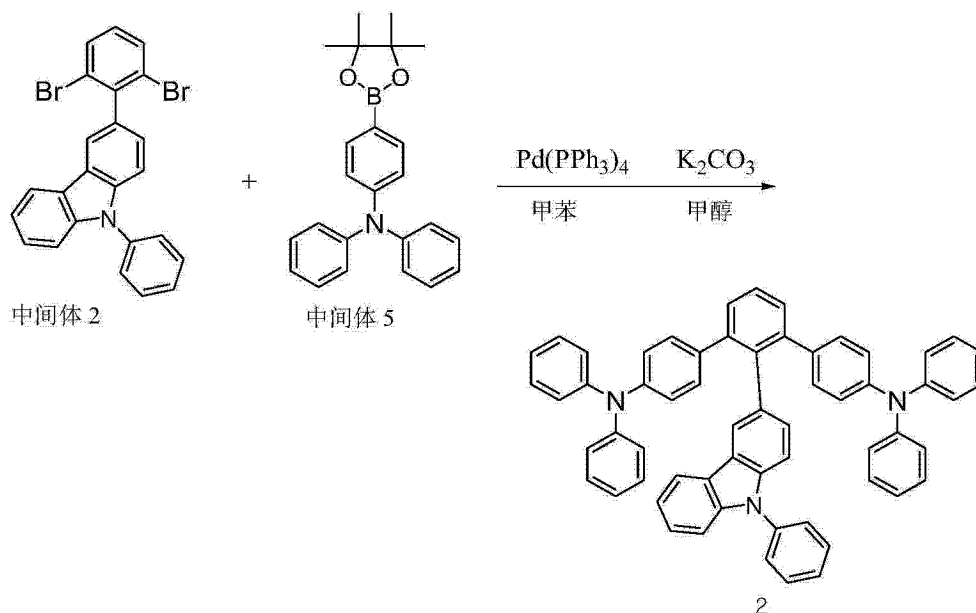
[0220] 在氮气氛围下,在 250mL 三颈圆底烧瓶中放置 2.3g 中间 1、4.7g 中间 5、0.7g 四(三苯基膦)钯(0)、2.5g 碳酸钾、25ml 甲苯和 10ml 甲醇,并在 65℃下搅拌 4hr。将反应溶液冷却,并用二氯甲烷和水进行萃取。将萃取的溶液浓缩,然后使用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂进行柱层析,并进行浓缩和重结晶,从而得到 2g 化合物 1(产率:43%)。

[0221] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz}) \delta$ 7.45–7.43(t, 2H), 7.23–7.19(t, 10H), 7.06–7.01(m, 14H), 6.98–6.95(t, 3H), 6.93–6.91(t, 3H), 6.86–6.84(d, 4H)

[0222] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$:640.9

[0223] 实施例 2:化合物 2 的合成

[0224]



[0225] 除了使用中间 2 替代中间 1 外,以与实施例 1 中相同的方式制备得到 2.6g 化合物 2(产率:43%)。

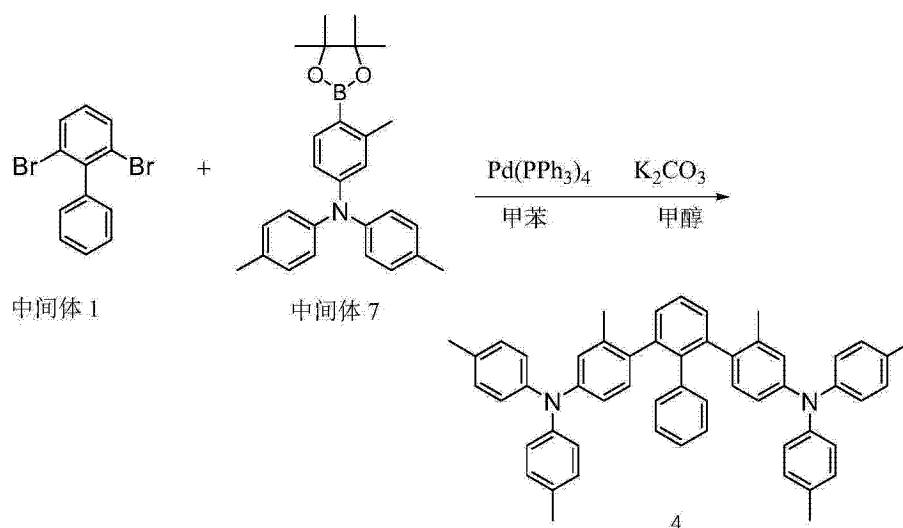
[0226] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz}) \delta$ 7.89–7.84(d, 2H), 7.60–7.57(m, 5H), 7.44–7.38(m, 13H), 7.27–7.25(d, 1H), 7.02–7.00(d, 1H), 6.89–6.73(m, 20H), 6.63–6.59(s, 1H)

[0227] Tg:103℃

[0228] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$:805.9

[0229] 实施例 3 : 化合物 4 的合成

[0230]



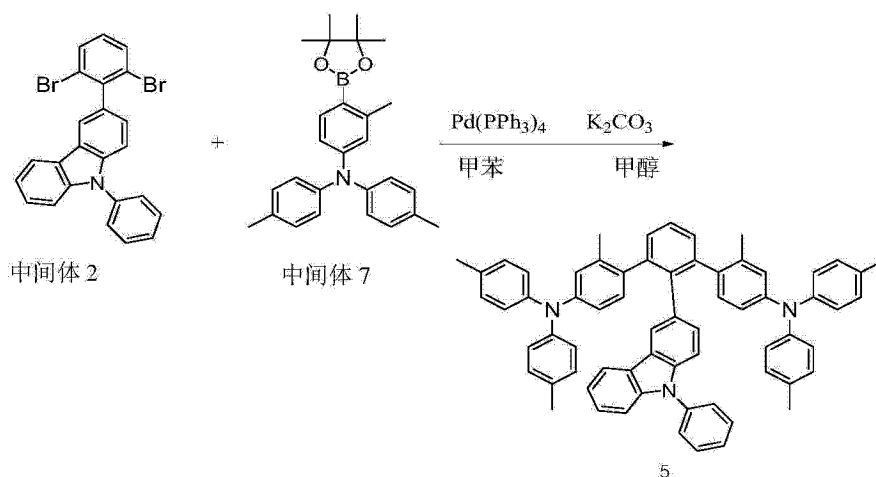
[0231] 除了使用 6.5g 中间 体 7 替代中间 体 5 外, 以与实施例 1 中相同的方式制备得到 2.4g 化合物 4 (产率 : 52%)。

[0232] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.42–7.38 (dd, 1H), 7.33–7.32 (d, 2H), 7.01–7.00 (d, 9H), 6.95–6.93 (t, 3H), 6.88–6.86 (dd, 8H), 6.81–6.77 (m, 2H), 6.72–6.71 (d, 3H), 6.67–6.64 (d, 2H), 2.28 (s, 18H)

[0233] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$: 725.4

[0234] 实施例 4 : 化合物 5 的合成

[0235]



[0236] 除了使用中间 体 7 替代中间 体 5 外, 以与实施例 2 中相同的方式制备得到 1.4g 化合物 5 (产率 : 45%)。

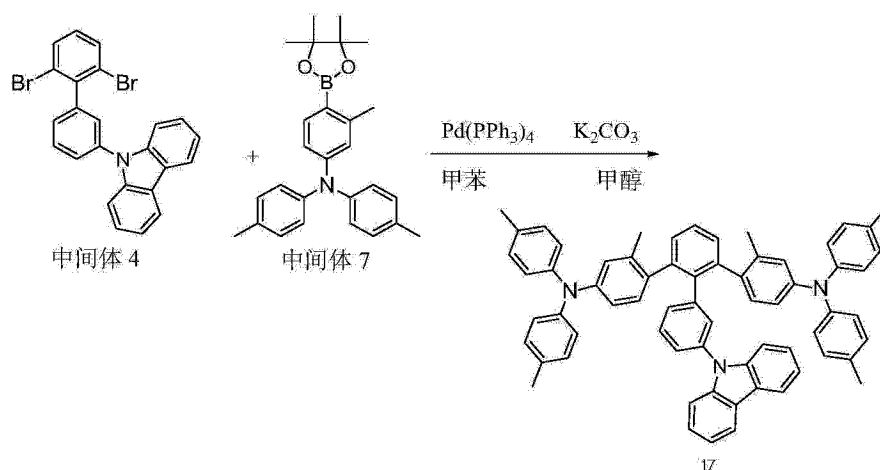
[0237] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.89–7.84 (d, 2H), 7.60–7.57 (m, 5H), 7.44–7.38 (m, 7H), 7.27–7.25 (d, 1H), 7.02–7.00 (d, 1H), 6.89–6.73 (m, 20H), 6.63–6.59 (s, 1H), 2.22 (s, 18H)

[0238] T_g : 133°C

[0239] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$: 890.4

[0240] 实施例 5 : 化合物 17 的合成

[0241]



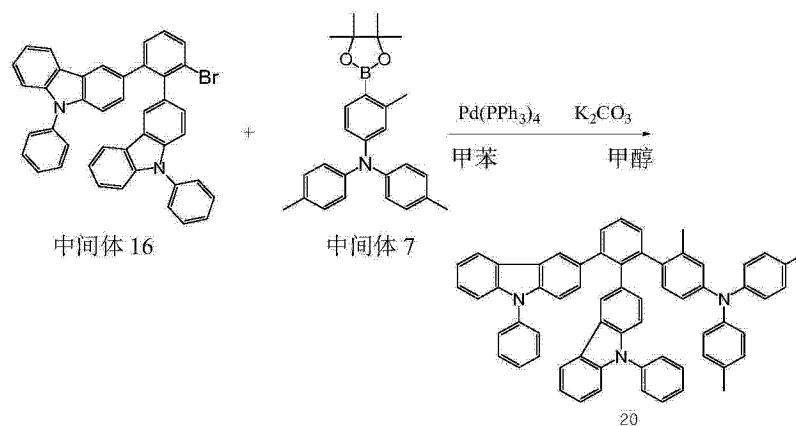
[0242] 除了使用中间体 4 替代中间体 2 外,以与实施例 4 中相同的方式制备得到 1g 化合物 17 (产率:32%)。

[0243] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) δ 8.09–8.07 (d, 2H), 7.42–7.40 (d, 1H), 7.33–7.19 (m, 9H), 7.08–7.00 (m, 10H), 6.98–6.88 (m, 12H), 6.84–6.80 (m, 2H), 6.72 (s, 1H), 2.30 (s, 18H)

[0244] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$:890.9

[0245] 实施例 6:化合物 20 的合成

[0246]



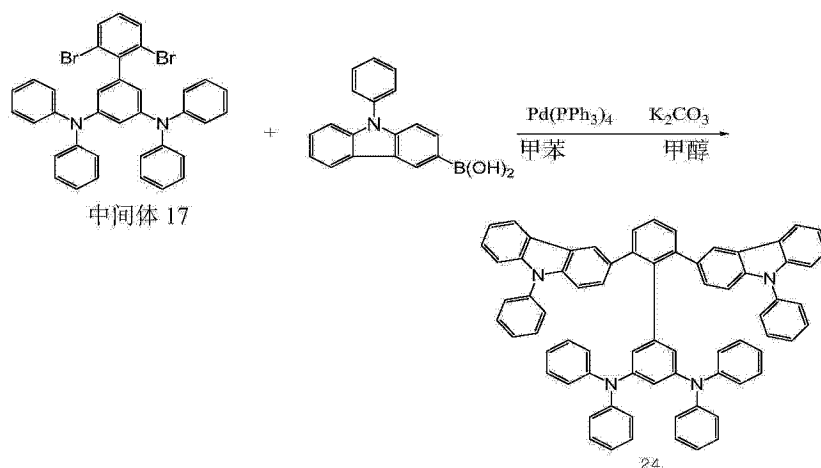
[0247] 除了使用 1.6 中间体 16 替代中间体 2 外,以与实施例 4 中相同的方式制备得到 1g 化合物 20 (产率:63%)。

[0248] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) δ 8.10 (s, 1H), 8.01–8.00 (d, 1H), 7.64–7.61 (d, 1H), 7.52–7.32 (m, 24H), 7.25–7.21 (t, 2H), 7.08 (s, 2H), 6.81–6.71 (m, 7H)

[0249] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$:846.8

[0250] 实施例 7:化合物 24 的合成

[0251]



[0252] 除了使用 2.5 中间体 17 和 2.5g 的 9-苯基-9H-咔唑-3-基-3-硼酸代替中间体 16 和中间体 17 外,以与实施例 6 中相同的方式制备得到 1.6g 化合物 24(产率:43%)。

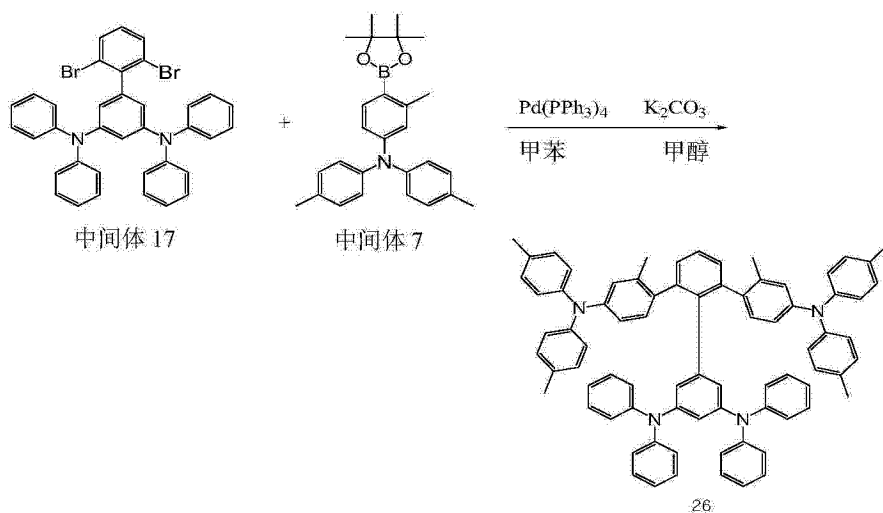
[0253] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz}) \delta$ 8.07-8.06(d, 2H), 7.88(s, 2H), 7.63-7.62(t, 4H), 7.58-7.57(d, 4H), 7.50-7.47(m, 10H), 7.36-7.34(m, 4H), 7.27(s, 1H), 6.74-6.71(t, 8H), 6.66-6.64(t, 4H), 6.56-6.54(d, 8H), 6.43(s, 2H), 6.30(s, 1H)

[0254] T_g : 129°C

[0255] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$: 971.6

[0256] 实施例 8: 化合物 26 的合成

[0257]



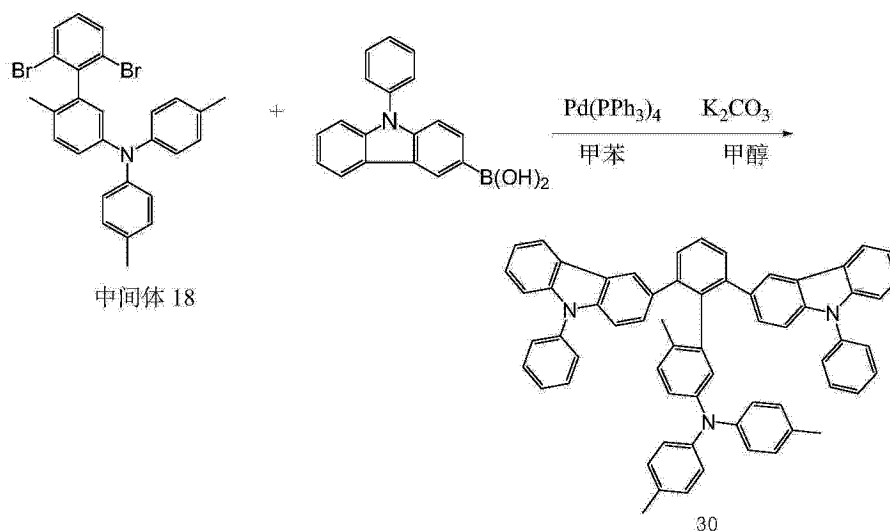
[0258] 除了使用 2.6 中间体 7 代替 9-苯基-9H-咔唑-3-基-3-硼酸外,以与实施例 7 中相同的方式制备得到 0.8g 化合物 26(产率:30%)。

[0259] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz}) \delta$ 7.59-7.58(d, 1H), 7.29-7.25(t, 1H), 7.18-7.16(d, 2H), 7.06-7.02(m, 18H), 7.01-6.97(d, 3H), 6.85-6.75(m, 21H), 6.58(s, 1H), 6.30(s, 1H), 2.30(s, 18H)

[0260] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1059

[0261] 实施例 9: 化合物 30 的合成

[0262]



[0263] 除了使用 2.4 中间体 18 替代中间体 17 外, 以与实施例 7 中相同的方式制备得到 1.4g 化合物 30 (产率 :37%)。

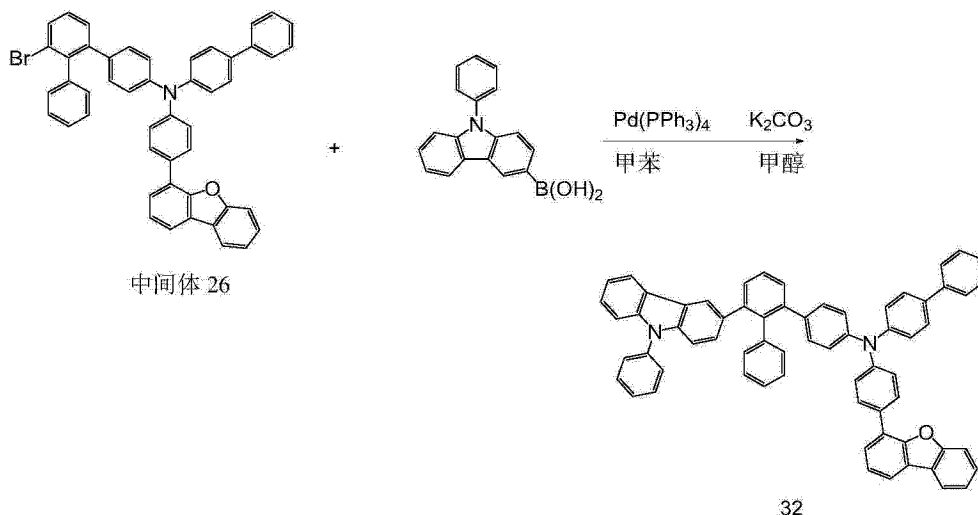
[0264] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) 8.07–8.06 (d, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.63–7.62 (t, 4H), 7.58–7.57 (d, 4H), 7.50–7.47 (m, 10H), 7.29–7.25 (t, 1H), 7.18–7.16 (d, 2H), 7.01–6.97 (d, 3H), 6.85–6.75 (m, 10H), 2.30 (s, 9H)

[0265] T_g :138 $^{\circ}\text{C}$

[0266] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$:846.7

[0267] 实施例 10 :化合物 32 的合成

[0268]



[0269] 除了使用 1.7 中间体 26 替代中间体 18 外, 以与实施例 9 中相同的方式制备得到 1.1g 化合物 32 (产率 :55%)。

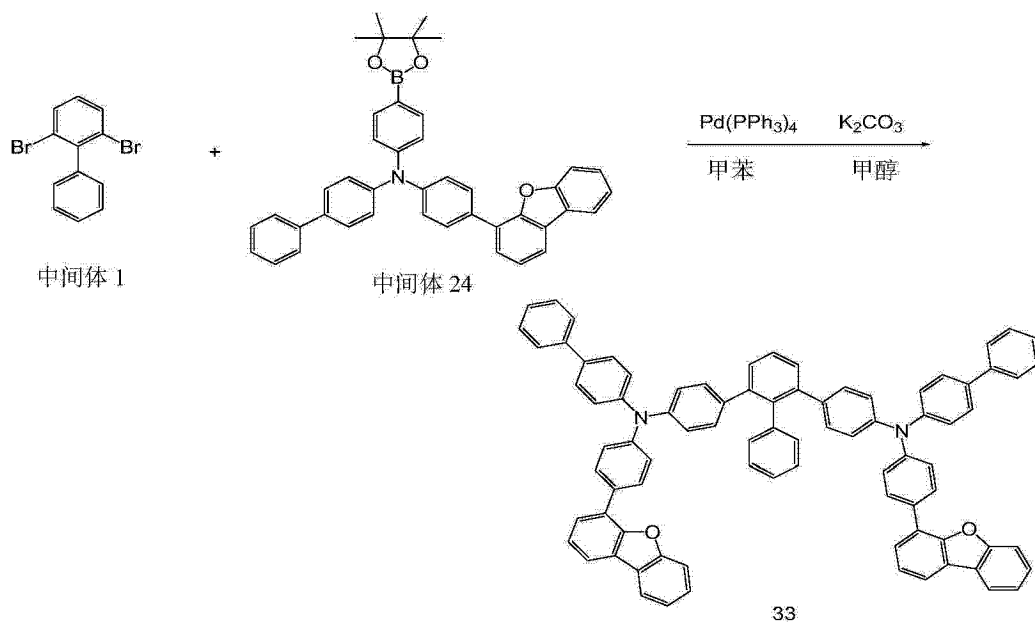
[0270] ^1H NMR(CDCl_3 , 600MHz) :8.07–8.06 (d, 2H), 7.99–7.98 (d, 2H), 7.91–7.89 (d, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.83–7.82 (d, 4H), 7.61–7.58 (m, 4H), 7.51–7.49 (d, 4H), 7.47–7.40 (m, 8H), 7.37–7.30 (m, 4H), 7.22–7.18 (m, 4H), 7.11 (s, 2H), 7.01 (s, 4H), 6.93–6.92 (t, 2H)

[0271] T_g :148.6 $^{\circ}\text{C}$

[0272] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$:880.8

[0273] 实施例 11 :化合物 33 的合成

[0274]



[0275] 除了使用7g中间体24替代中间体5外,以与实施例1中相同的方式制备得到3.8g化合物33(产率:60%)。

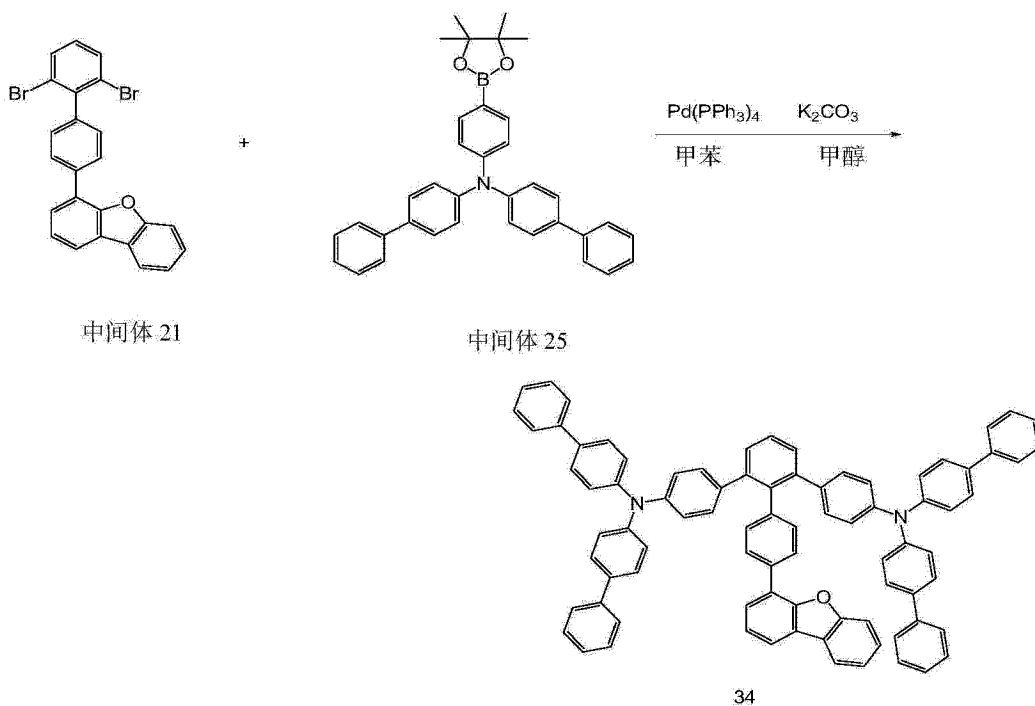
[0276] ¹H NMR (CDCl₃, 600MHz) δ 7.99–7.98 (d, 2H), 7.91–7.89 (d, 2H), 7.83–7.82 (d, 4H), 7.61–7.58 (m, 8H), 7.51–7.49 (d, 6H), 7.47–7.40 (m, 8H), 7.37–7.30 (m, 4H), 7.22–7.18 (m, 10H), 7.11 (s, 2H), 7.01 (s, 8H), 6.93–6.92 (t, 2H)

[0277] T_g :151.6℃

[0278] LC/Mass $[M+H]^+$: 1125.1

[0279] 实施例 12: 化合物 34 的合成

[0280]



[0281] 使用 2.1g 中间体 21 和 4.6g 中间体 25, 以与制备实施例 1 中相同的方式得到 2.2g

中间体 34 (产率:45%)。

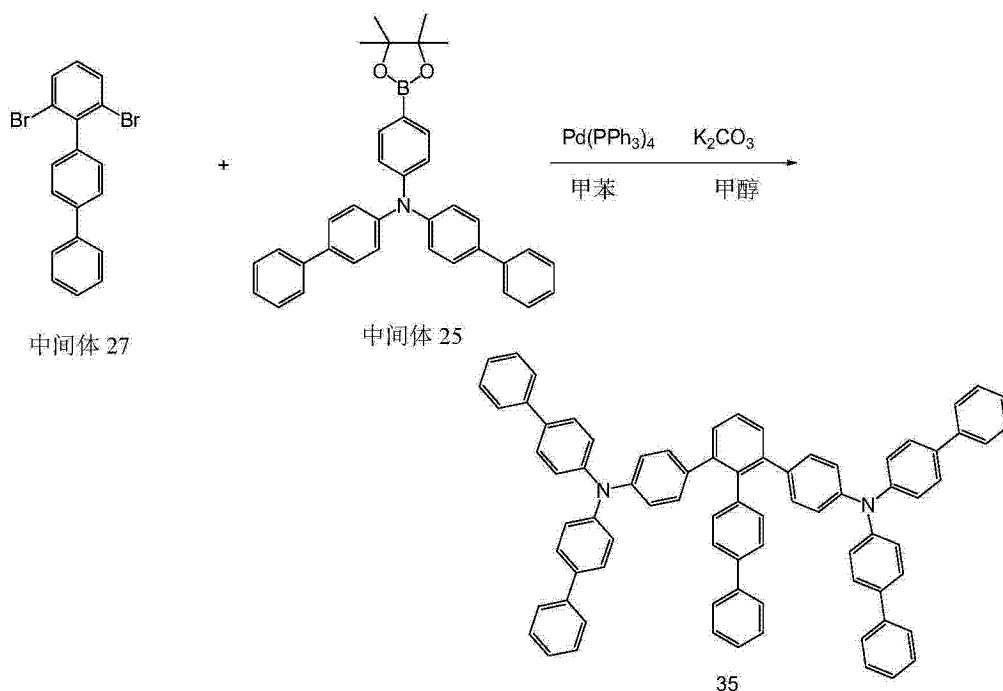
[0282] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) δ 8.00-7.99 (d, 1H), 7.90-7.89 (d, 1H), 7.80-7.79 (d, 2H), 7.67-7.66 (d, 1H), 7.59-7.57 (d, 1H), 7.53 (s, 3H), 7.43-7.41 (d, 8H), 7.39 (s, 1H), 7.36-7.34 (m, 18H), 7.28-7.27 (d, 4H), 7.12-7.11 (d, 8H), 7.08-7.05 (t, 6H), 7.00-6.99 (d, 4H)

[0283] T_g :142.9°C

[0284] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$:1110.7

[0285] 实施例 13:化合物 35 的合成

[0286]



[0287] 除了使用 1.1g 中间体 27 替代中间体 21 外,以与实施例 12 中相同的方式制备得到 2.5g 化合物 35 (产率:89%)。

[0288] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 600MHz) δ 7.63-7.61 (d, 2H), 7.51-7.50 (d, 10H), 7.41-7.38 (m, 18H), 7.37 (s, 2H), 7.34-7.33 (d, 2H), 7.31-7.29 (t, 4H), 7.11-7.10 (d, 8H), 7.03-7.01 (d, 4H), 6.97-6.93 (m, 6H)

[0289] T_g :139.8°C

[0290] LC/Mass $[\text{M}+\text{H}]^+$:1020.4

[0291] 器件实施例 1:含有化合物 1 作为第二空穴传输层材料的有机 EL 器件的制造

[0292] 将涂覆有厚度为 100nm 的 ITO (铟锡氧化物) 薄膜的玻璃基板用异丙醇溶剂进行超声洗涤,干燥,并放置于等离子清洗系统中,使用氧等离子体清洗基板 5min,然后转移进真空沉积系统中。

[0293] 将由此制备的 ITO 透明电极用作阳极,并将 DNTPD [N,N'-二苯基-N,N'-双-[4-(苯基-间甲苯基氨基)-苯基]-联苯-4,4'-二胺] 真空沉积在 ITO 基板上,从而形成厚度为 50nm 的空穴注入层。随后,将 TBDB [N,N,N',N'-四(4-联苯)-二氨基亚联苯基] 真空沉积至 30nm 厚度,从而形成第一空穴传输层,并使用化合物 5 在第一空穴传输层上形成厚度为 10nm 的第二空穴传输层。在第二空穴传输层上真空沉积厚度为

30nm 的作为主体的 GH1 和 6vol% 作为掺杂剂的 GD1, 从而形成发光层。

[0294] 之后使用 GH1 在发光层上形成厚度为 10nm 的空穴阻挡层, 并使用 Alq_3 (三(8-羟基喹啉)-铝(III)) 在空穴阻挡层上形成厚度为 20nm 的电子传输层。随后, 在电子传输层上真空沉积 2nm 厚的 Liq[喹啉锂] 和 100nm 厚的 Al 以形成阴极, 由此制造出有机 EL 器件。

[0295] 器件实施例 2 至器件实施例 4

[0296] 除了使用由下表 1 表示的化合物替代化合物 5 作为第二空穴传输层外, 以与器件实施例 1 中相同的方式制造器件实施例 2 至器件实施例 4 的有机 EL 器件。

[0297] 比较器件实施例 1: 含有 TBDB 作为第二空穴传输层材料的有机 EL 器件的制造

[0298] 除了使用 TBDB 来替代化合物 5 作为第二空穴传输层外, 以与器件实施例 1 中相同的方式制造有机 EL 器件。

[0299] 器件实施例 5: 含有化合物 32 作为第二空穴传输层材料的有机 EL 器件的制造

[0300] 将涂覆有厚度为 100nm 的 ITO(铟锡氧化物) 薄膜的玻璃基板用异丙醇溶剂进行超声洗涤, 干燥, 并放置于等离子清洗系统中以使用氧等离子体清洗基板 5min, 然后转移进真空沉积系统中。

[0301] 将由此制备的 ITO 透明电极用作阳极, 并将 DNTPD[N,N'-二苯基-N,N'-双-[4-(苯基-间甲苯基氨基)-苯基]-联苯-4,4'-二胺] 真空沉积在 ITO 基板上, 从而形成厚度为 30nm 的空穴注入层。随后, 将 HATCN[1,4,5,8,9,11-六氮杂三亚苯-六腈] 真空沉积至 5nm 厚度, 以形成中间层, 再将 TBDB[N,N,N',N'-四(4-联苯)-二氨基亚联苯基] 真空沉积至 20nm 厚度, 以形成第一空穴传输层, 并使用化合物 32 在第一空穴传输层上形成厚度为 40nm 的第二空穴传输层。在空穴传输层上将 GH1 和 GH2 的 1:3 体积比的混合物(作为主体) 以及 11.5vol% 的 GD1(作为掺杂剂) 真空沉积至 40nm 厚度, 从而形成发光层。

[0302] 之后, 使用位于空穴阻挡层上的 DNABI[2-[4-(9,10-二-萘-2-基-蒽-2-基)-苯基]-1-苯基-1H-苯并咪唑], 在发光层上形成厚度为 20nm 的电子传输层。随后, 在电子传输层上真空沉积 2nm 厚的 Liq[喹啉锂] 和 100nm 厚的 Al 以形成阴极, 由此制造出有机 EL 器件。

[0303] 器件实施例 6 至器件实施例 8

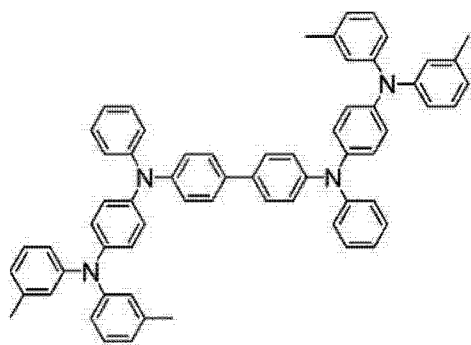
[0304] 除了使用由下表 2 所示的化合物替代化合物 32 用作第二空穴传输层外, 以与器件实施例 5 中相同的方式制造器件实施例 6 至器件实施例 8 的有机 EL 器件。

[0305] 比较器件实施例 2: 含有 TBDB 作为第二空穴传输层材料的有机 EL 器件的制造

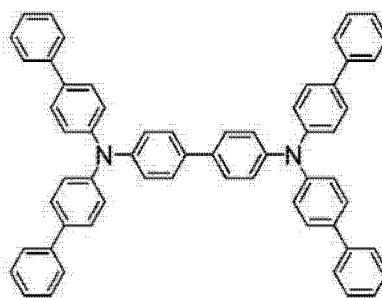
[0306] 除了使用 TBDB 作为第二空穴传输层来替代化合物 32 外, 以与器件实施例 5 中相同的方式制造有机 EL 器件。

[0307] 器件实施例和比较器件实施例中使用的 DNTPD、TBDB、GH1、GH2、GD1、 Alq_3 和 DNABI 的化学式如下所示:

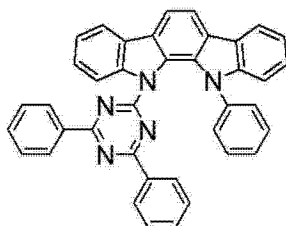
[0308]



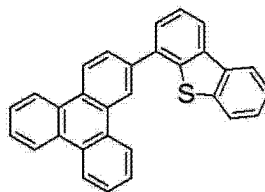
DNTPD



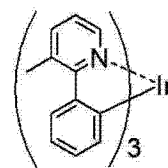
TBDB



GH1

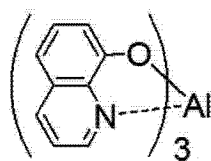
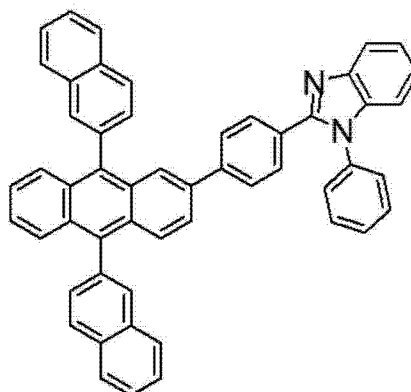


GH2



GD1

[0309]

Alq₃

DNABI

[0310] 对有机 EL 器件性能的评价

[0311] 在 1000cd/m² 的亮度下对器件实施例 1 至器件实施例 4 以及对比器件实施例 1 的器件的性能进行评价。结果显示在下表 1 中。[0312] 同时,在 1000cd/m² 的亮度下对器件实施例 5 至器件实施例 8 以及对比器件实施例 2 的器件的性能进行评价。结果显示在下表 2 中。

[0313] 表 1

[0314] [表 1]

[0315]

	第二空穴传输层材料	电流密度 (mA/cm ²)	亮度效率 (cd/A)	色坐标 CIE (x, y)
器件实施例 1	化合物 5	2.61	38.50	0.32, 0.62
器件实施例 2	化合物 20	2.33	43.10	0.33, 0.62
器件实施例 3	化合物 24	1.96	51.14	0.33, 0.62
器件实施例 4	化合物 30	2.41	41.88	0.33, 0.62
比较器件实施例 1	TBDB	3.53	30.34	0.33, 0.62

[0316] 表 2

[0317] [表 2]

[0318]

	第二空穴传输层材料	电流密度 (mA/cm ²)	亮度效率 (cd/A)	色坐标 CIE (x, y)
器件实施例 5	化合物 32	2.2	46.8	0.34, 0.61
器件实施例 6	化合物 33	2.2	48.0	0.34, 0.62
器件实施例 7	化合物 34	2.0	49.7	0.34, 0.61
器件实施例 8	化合物 35	2.2	49.6	0.33, 0.62
比较器件实施例 2	TBDB	2.2	43.0	0.33, 0.62

[0319] 电流密度是指：在所制造的有机 EL 器件中，当电压从 0V 增加至 10V 时，使用电流-电压表 (Keithley 2635A Source Meter) 对各单元器件的电流进行测量，并用测量的电流值除以面积，从而获得电流密度。

[0320] 亮度效率是指：在所制造的有机 EL 器件中，当电压从 0V 增加至 10V 时，使用亮度计 (Minolta CS-2000) 对亮度进行测量，并用测量的亮度值除以电流值，从而得到亮度效率。

[0321] 根据表 1 和表 2 可知，相比于使用作为传统材料时的 TBDB 的情况，由使用本发明所述的化合物作为第二空穴传输层材料制造有机 EL 器件的结果显而易见的是，所有器件均表现出电流密度降低和亮度效率增加的优异性能。

[0322] 虽然出于说明目的公开了本发明的优选实施方式，本领域技术人员将能够理解，在不脱离所附权利要求书中所公开的本发明的范围和精神的情况下，各种修改、添加和替换是可能的。

[0323] 工业实用性

[0324] 根据本发明的实施方式，在本发明的化合物中，两个苯基基团结合于中心苯环的间位，并且二芳基胺结合于各苯基基团的对位，从而表现出优异的 HOMO 和 LUMO 能量水平，因此获得了具有高的三重态能量的用于有机电致发光 (EL) 器件的化合物。

[0325] 此外，使用该化合物的有机 EL 器件的热稳定性和发光效率得到改善，并且将该化合物用作空穴传输层材料能够使磷光发光材料的三重态能量提高，从而改善了有机 EL 器件的效能。

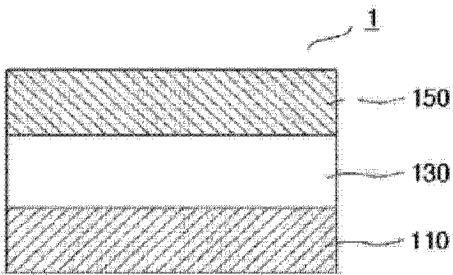


图 1

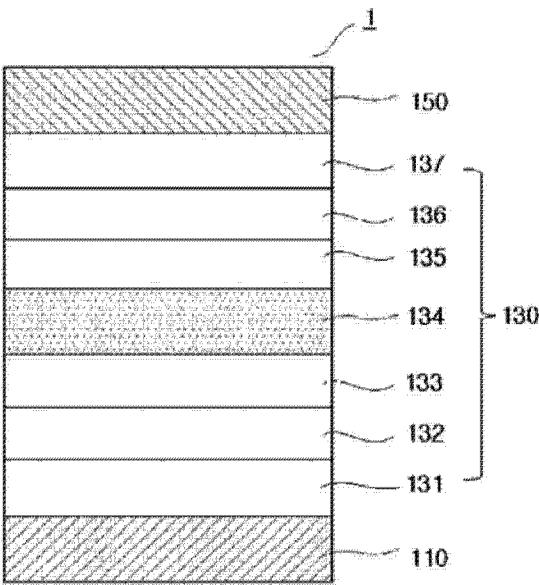


图 2

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的化合物以及含有该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104903422A	公开(公告)日	2015-09-09
申请号	CN201380069616.8	申请日	2013-10-04
[标]申请(专利权)人(译)	SK化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	SK化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	SK化学株式会社		
[标]发明人	姜周植 朴正镐 全锡云 慎镛埈 张有美 杨南喆 朴宰均 李松		
发明人	姜周植 朴正镐 全锡云 慎镛埈 张有美 杨南喆 朴宰均 李松		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0059 C07C211/54 C07D209/86 C07D219/02 C07D307/91 C07D401/10 C07D405/12 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1088 H01L51/0054 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5004 H01L51/5056 H01L51/5221		
代理人(译)	杨国强 张淑珍		
优先权	1020120126545 2012-11-09 KR 1020130104023 2013-08-30 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及用于有机电致发光器件的化合物以及含有该化合物的有机电致发光器件。用于包含该化合物的有机电致发光器件的这种化合物在热稳定性和发光效率方面得到改善。当将这种化合物用作空穴传输层材料时，磷光发光材料的三重态能量得到增加，从而改善了有机电致器件的效能。

