



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105359292 A

(43) 申请公布日 2016.02.24

(21) 申请号	201480037637.6	C07C 15/60(2006.01)
(22) 申请日	2014.07.17	C07C 211/61(2006.01)
(30) 优先权数据		C07D 209/08(2006.01)
10-2013-0083982	2013.07.17 KR	C07D 209/86(2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日		C07D 215/06(2006.01)
2015.12.30		C07D 307/91(2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据		C07D 333/76(2006.01)
PCT/KR2014/006496	2014.07.17	C07D 209/30(2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据		C07D 209/42(2006.01)
W02015/009076 EN	2015.01.22	C07D 215/48(2006.01)
(71) 申请人	罗门哈斯电子材料韩国有限公司	C07F 7/10(2006.01)
地址	韩国忠清南道	C07C 25/18(2006.01)
(72) 发明人	Y-G·金 H-J·李 J-H·金	
	J-H·全 C-S·金 Y-J·曹	
	K-J·李	
(74) 专利代理机构	北京泛华伟业知识产权代理 有限公司 11280	
代理人	徐舒	
(51) Int. Cl.		
	H01L 51/54(2006.01)	
	H05B 33/14(2006.01)	
	C09K 11/06(2006.01)	

权利要求书11页 说明书27页

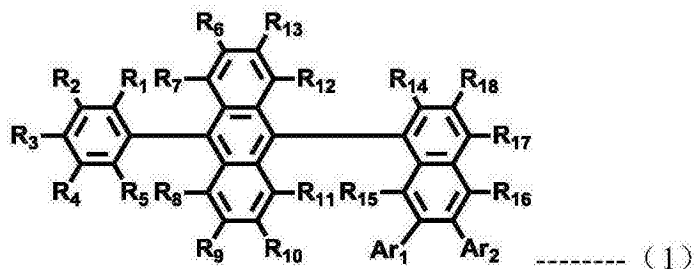
(54) 发明名称

掺杂剂化合物和主体化合物的组合及包含所述组合的有机电致发光装置

(57) 摘要

本发明涉及包含氨基-苣的掺杂剂化合物和包含二芳基取代的蒽的主体化合物的特定组合,以及包含所述特定组合的有机电致发光装置。本发明的有机电致发光装置提供的优势在于卓越的发光效率、优良的色纯度、低驱动电压,以及良好的工作使用寿命。

1. 一种由下式 1 表示的一种或多种主体化合物和由下式 2 表示的一种或多种掺杂剂化合物的组合：



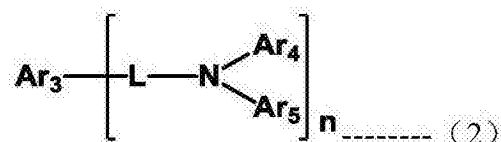
其中

R_1 到 R_{18} 各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的 (C1-C30) 烷基、经取代或未经取代的 (C3-C30) 环烷基、经取代或未经取代的 (C1-C30) 烷氧基、经取代或未经取代的 (C6-C30) 芳基、经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 杂芳基、 $-\text{SiR}_{31}\text{R}_{32}\text{R}_{33}$ 、氰基或者羟基；或者 R_1 到 R_5 ，以及 R_{14} 到 R_{18} 连接到一个或多个相邻取代基以形成单环或者多环的、经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 脂环或者芳环，其中所述环的碳原子可形成螺环结构，并且所述环的一个或多个碳原子可经至少一个选自氮、氧和硫的杂原子置换；

R_{31} 到 R_{33} 各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的 (C1-C30) 烷基、经取代或未经取代的 (C6-C30) 芳基，或者经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 杂芳基；

Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示氢、氘、经取代或未经取代的 (C6-C30) 芳基，或者经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 杂芳基；或者连接到一个或多个相邻取代基以形成单环或者多环的、经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 脂环或者芳环，其中所述环的碳原子可形成螺环结构，以及所述环的一个或多个碳原子可经至少一个选自氮、氧和硫的杂原子置换；其中 Ar_1 和 Ar_2 不同时为氢；并且

所述杂芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子；



其中

Ar_3 表示经取代或未经取代的苣；

L 表示单键、经取代或未经取代的 (C6-C30) 亚芳基，或者经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 亚杂芳基；

Ar_4 和 Ar_5 各自独立地表示经取代或未经取代的 (C6-C30) 芳基，或者经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 杂芳基；或者 Ar_4 和 Ar_5 与氮原子连接以形成单环或者多环的、经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 脂环或者芳环，所述环的一个或多个碳原子可经至少一个选自氮、氧和硫的杂原子置换；并且

n 表示 1 到 3 的整数；其中 n 是 2 或大于 2，各个 是相同或者不同的。

2. 如权利要求 1 所述的组合, 其中在式 1 和式 2 中, R_1 到 R_{18} 、 R_{31} 到 R_{33} 、 Ar_1 到 Ar_5 以及 L 中的所述经取代的烷基、所述经取代的环烷基、所述经取代的烷氧基、所述经取代的芳基、所述经取代的杂芳基、所述经取代的茛、所述经取代的亚芳基、所述经取代的亚杂芳基、所述经取代的单环或者多环的脂环或者芳环的取代基各自独立地为选自以下各项组成的群组中的至少一种: 氘、卤素、(C1-C30) 烷基、经卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳基、经 (3 到 30 元) 杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基、经氘取代的 (C6-C30) 芳基、(3 到 30 元) 杂芳基、经 (C6-C30) 芳基取代的 (3 到 30 元) 杂芳基、经 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基取代的 (3 到 30 元) 杂芳基、(C3-C30) 环烷基、(5 到 7 元) 杂环烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、单或者二 (C1-C30) 烷基氨基、单或者二 (C6-C30) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基、二 (C6-C30) 芳基硼基 (boronyl)、二 (C1-C30) 烷基硼基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基硼基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、羧基、硝基和羟基。

3. 如权利要求 1 所述的组合, 其中在式 1 中, R_1 到 R_{18} 各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的 (C1-C10) 烷基、经取代或未经取代的 (C6-C20) 芳基, 或者经取代或未经取代的 (5 到 20 元) 杂芳基; 或者 R_1 到 R_5 连接到一个或多个相邻取代基以形成单环或多环的、经取代或未经取代的 (5 到 20 元) 脂环或者芳环, 所述脂环或者芳环可形成螺环结构; 并且

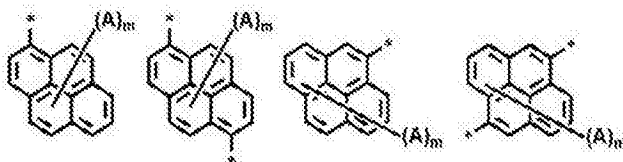
Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示经取代或未经取代的 (C6-C20) 芳基, 或者经取代或未经取代的 (5 到 20 元) 杂芳基。

4. 如权利要求 1 所述的组合, 其中在式 2 中, Ar_3 表示未经取代或经 (C1-C6) 烷基取代的茛、(C6-C15) 芳基、经氘取代的 (C6-C15) 芳基、经 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基, 或者经 (C1-C6) 烷基 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基;

L 表示单键, 或者经取代或未经取代的 (C6-C20) 亚芳基; 并且

Ar_4 和 Ar_5 各自独立地表示经取代或未经取代的 (C6-C20) 芳基, 或者经取代或未经取代的 (5 到 20 元) 杂芳基; 或者 Ar_4 和 Ar_5 与氮原子连接以形成单环或者多环的、经取代或未经取代的 (5 到 20 元) 脂环或者芳环。

5. 如权利要求 1 所述的组合, 其中在式 2 中, Ar_3 选自以下结构:

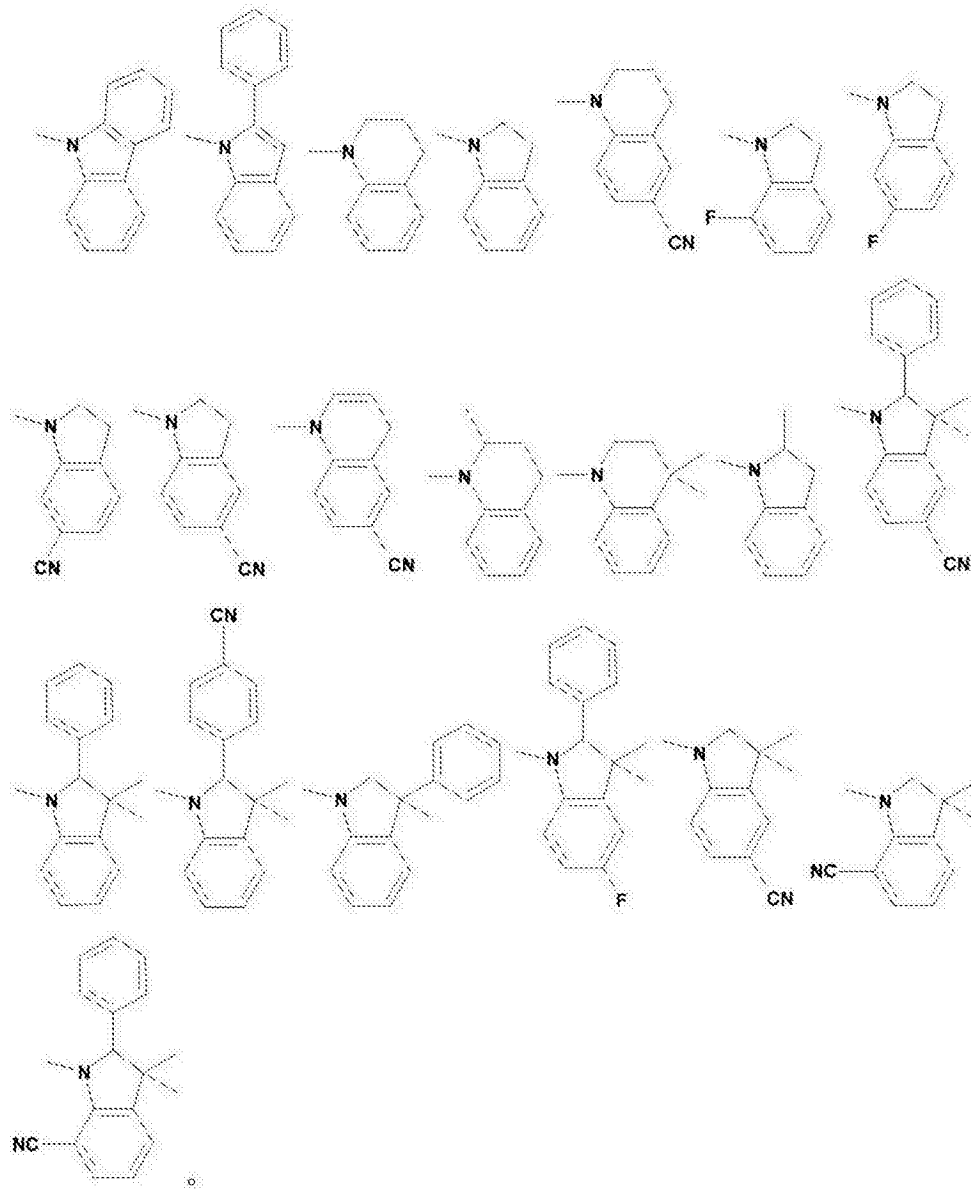


其中 A 表示氘、卤素、(C1-C30) 烷基、经卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳基、经 (3 到 30 元) 杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基、经氘取代的 (C6-C30) 芳基、(3 到 30 元) 杂芳基、经 (C6-C30) 芳基取代的 (3 到 30 元) 杂芳基、经 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基取代的 (3 到 30 元) 杂芳基、(C3-C30) 环烷基、(5 到 7 元) 杂环烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、单或者二 (C1-C30) 烷基氨基、单或者二 (C6-C30) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基、二 (C6-C30) 芳基

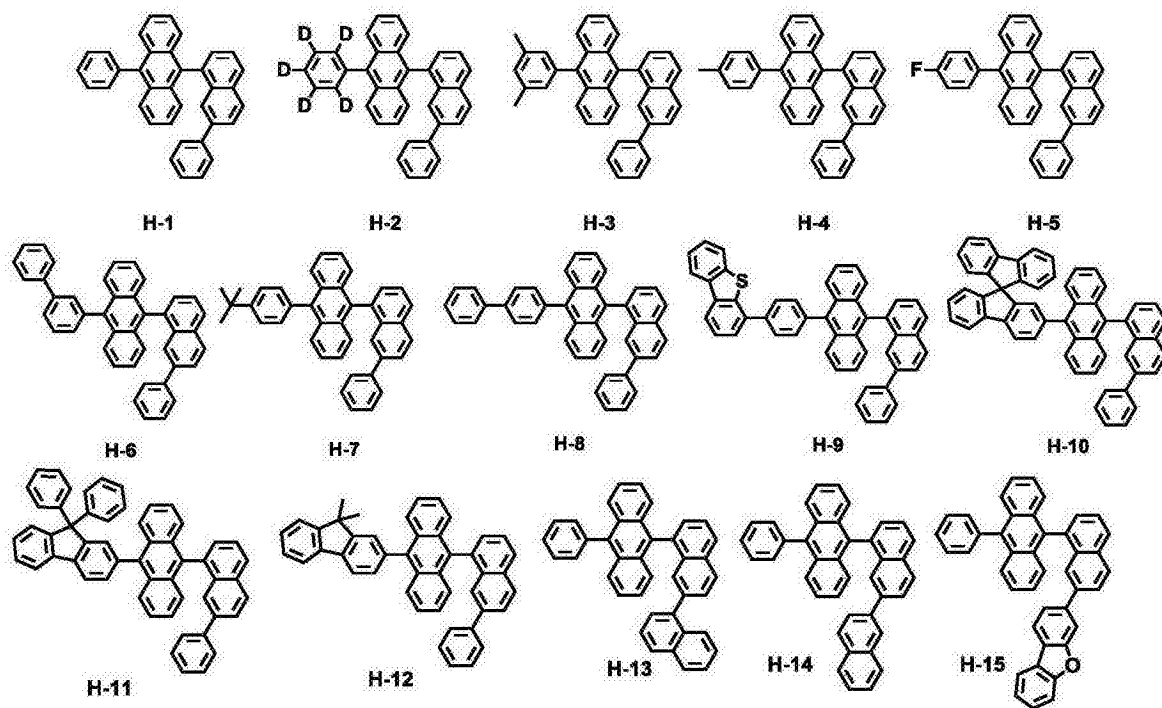
基硼基、二 (C1-C30) 烷基硼基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基硼基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、羧基、硝基和羟基 ; 并且

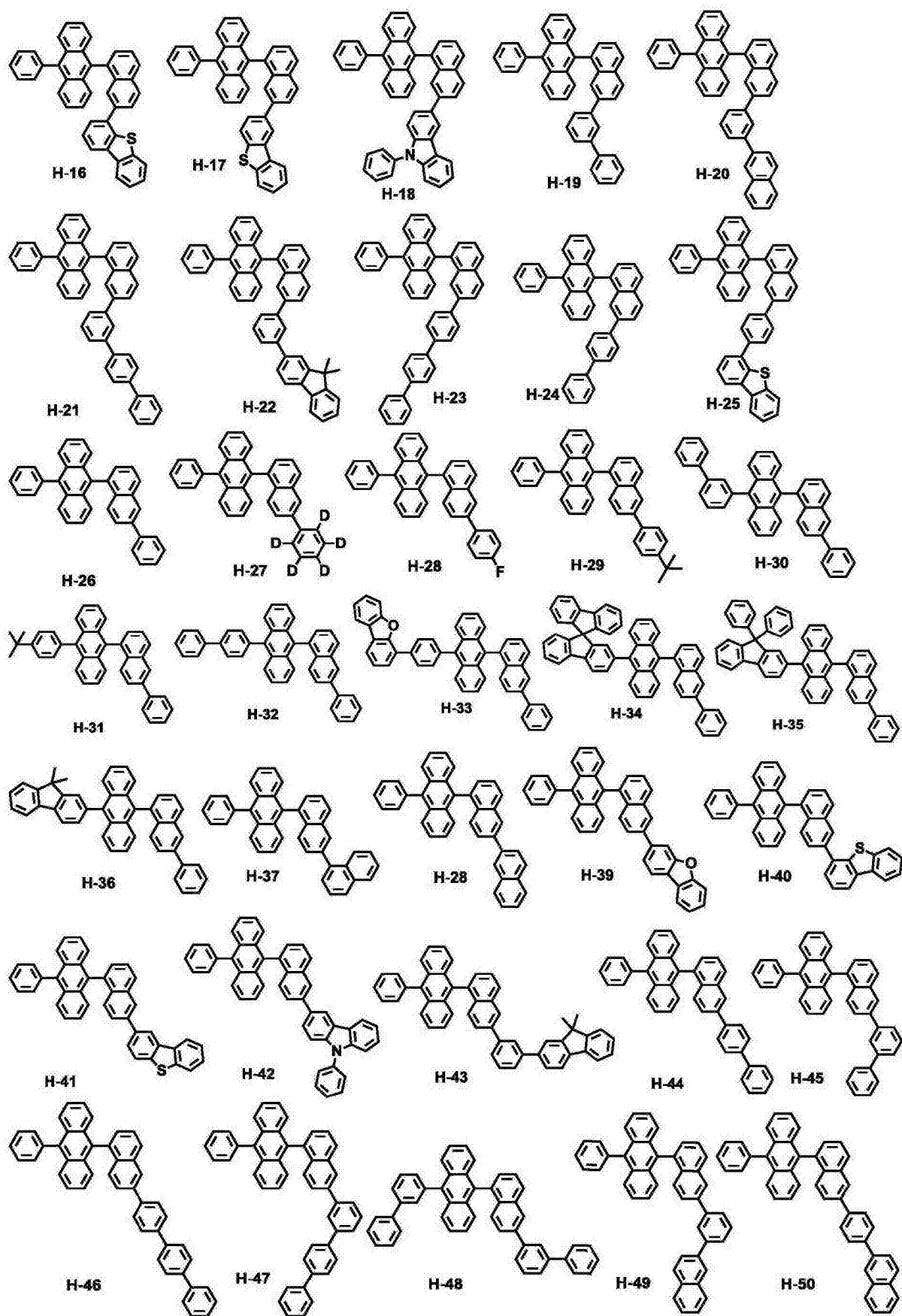
m 表示 0 到 4 的整数。

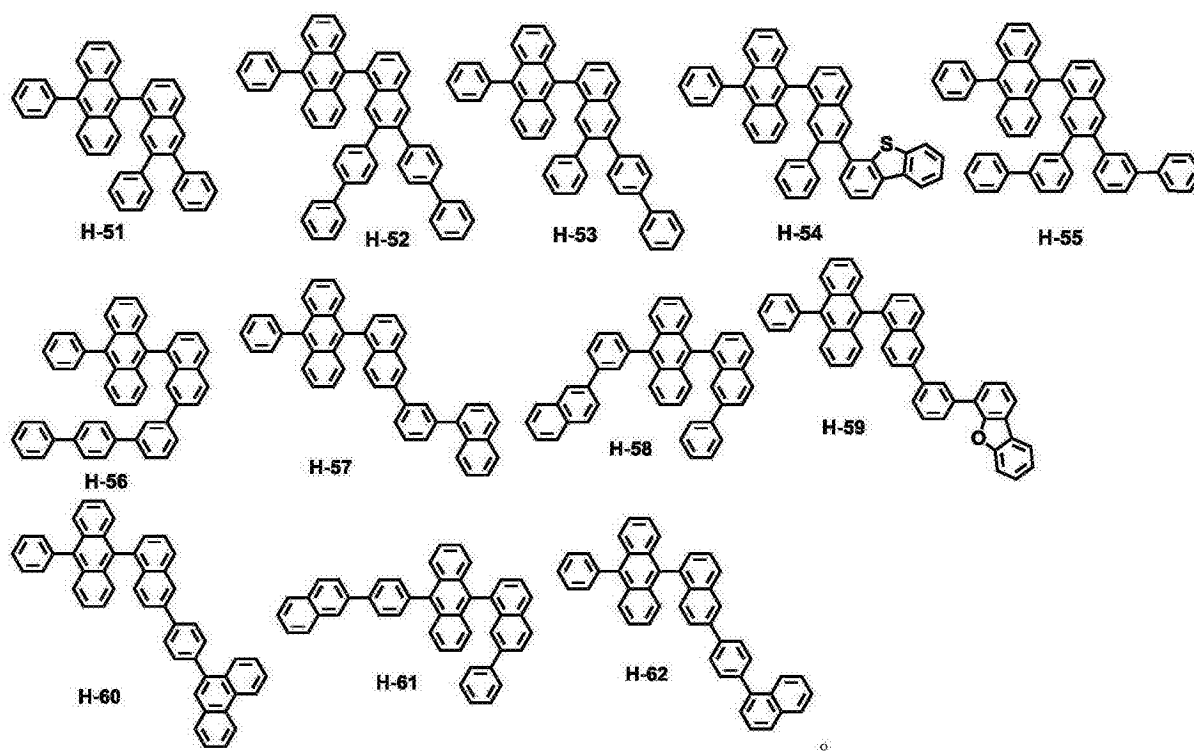
6. 如权利要求 1 所述的组合, 其中在式 2 中, Ar_4 和 Ar_5 可与氮原子连接以形成选自以下结构的环 :



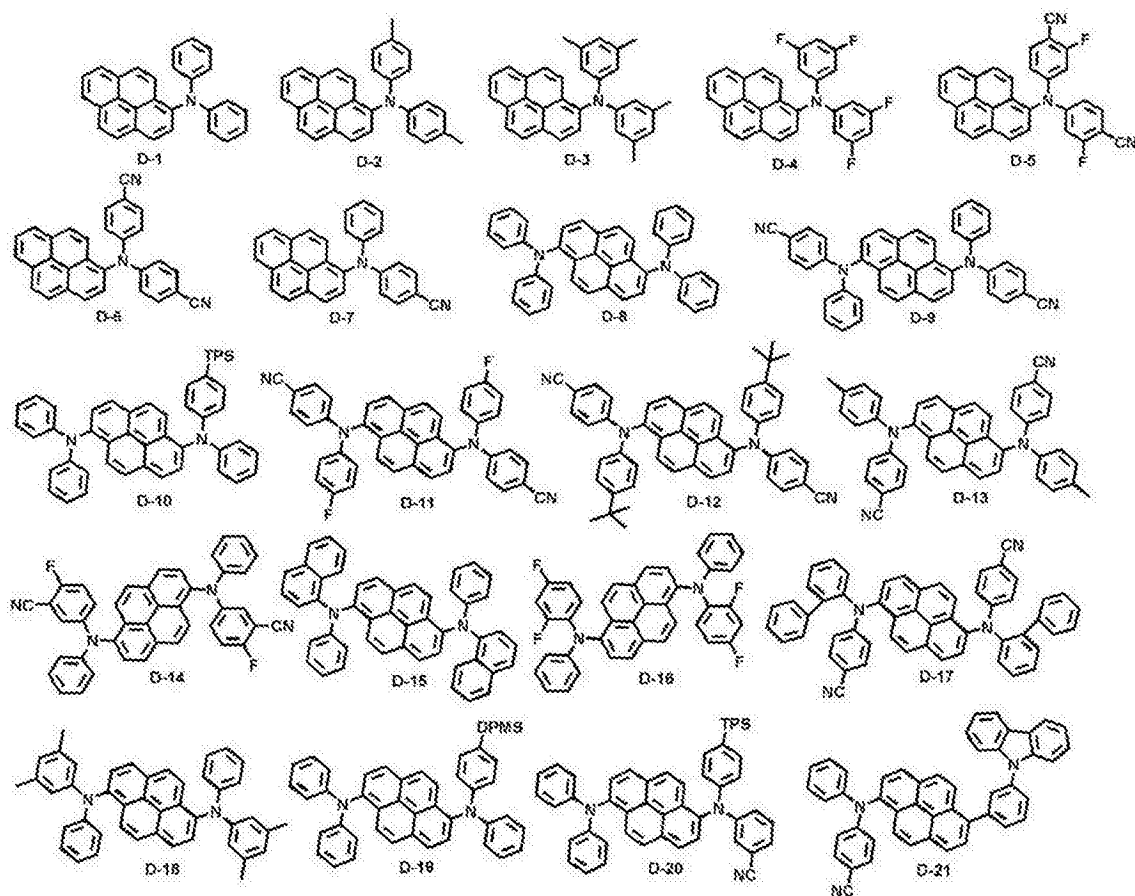
7. 如权利要求 1 所述的组合, 其中所述由式 1 表示的化合物选自由以下各项组成的群组 :

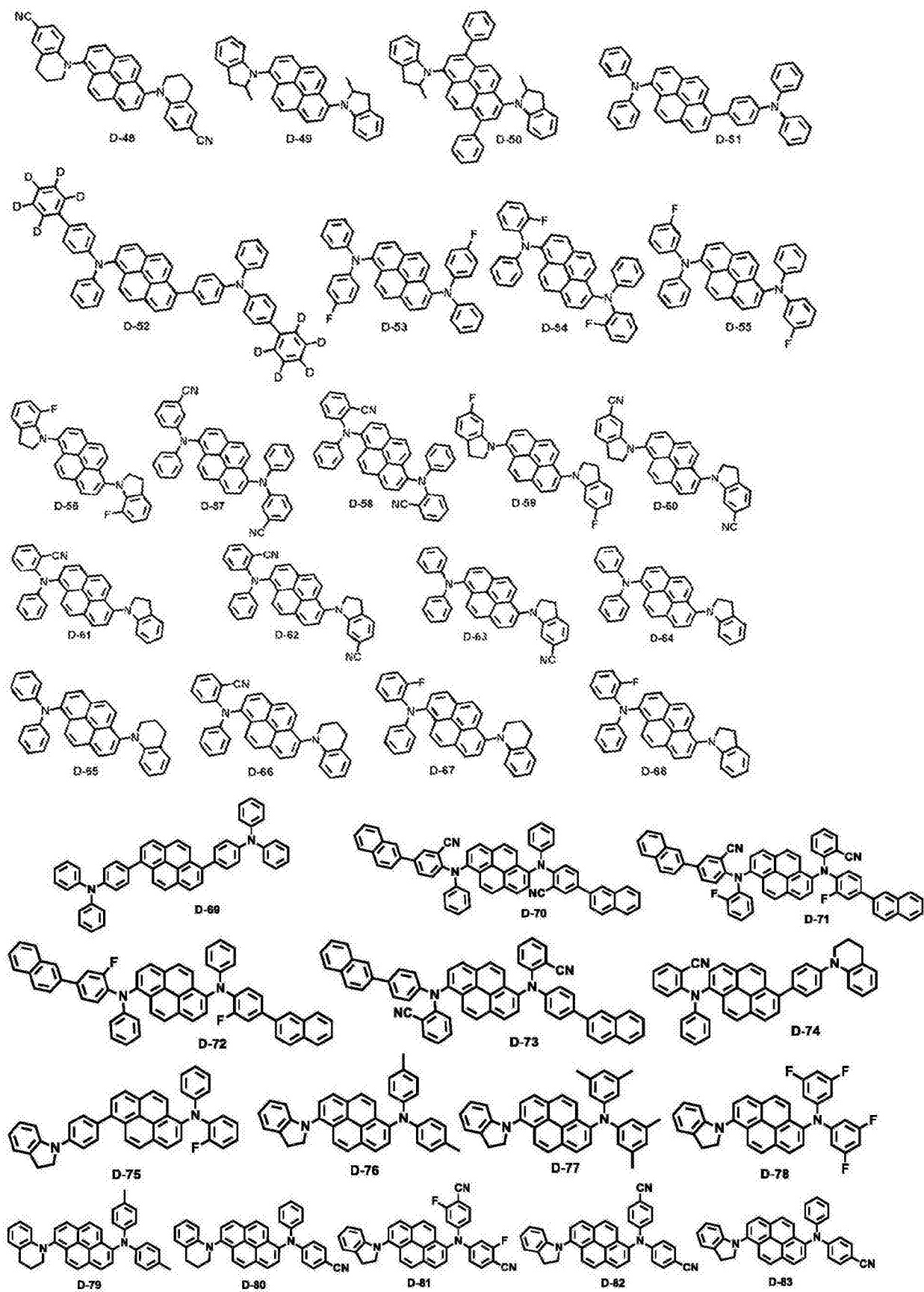


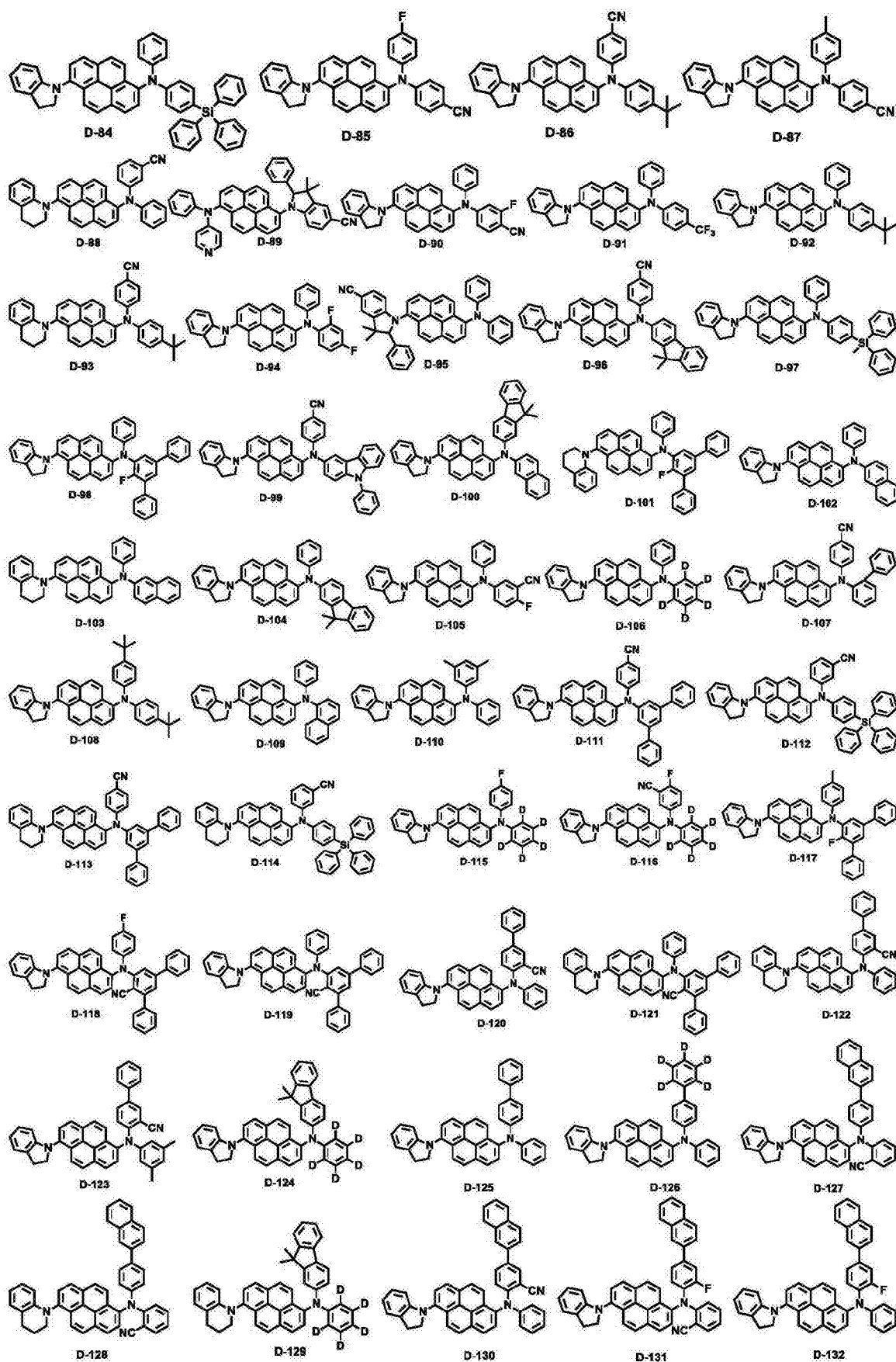


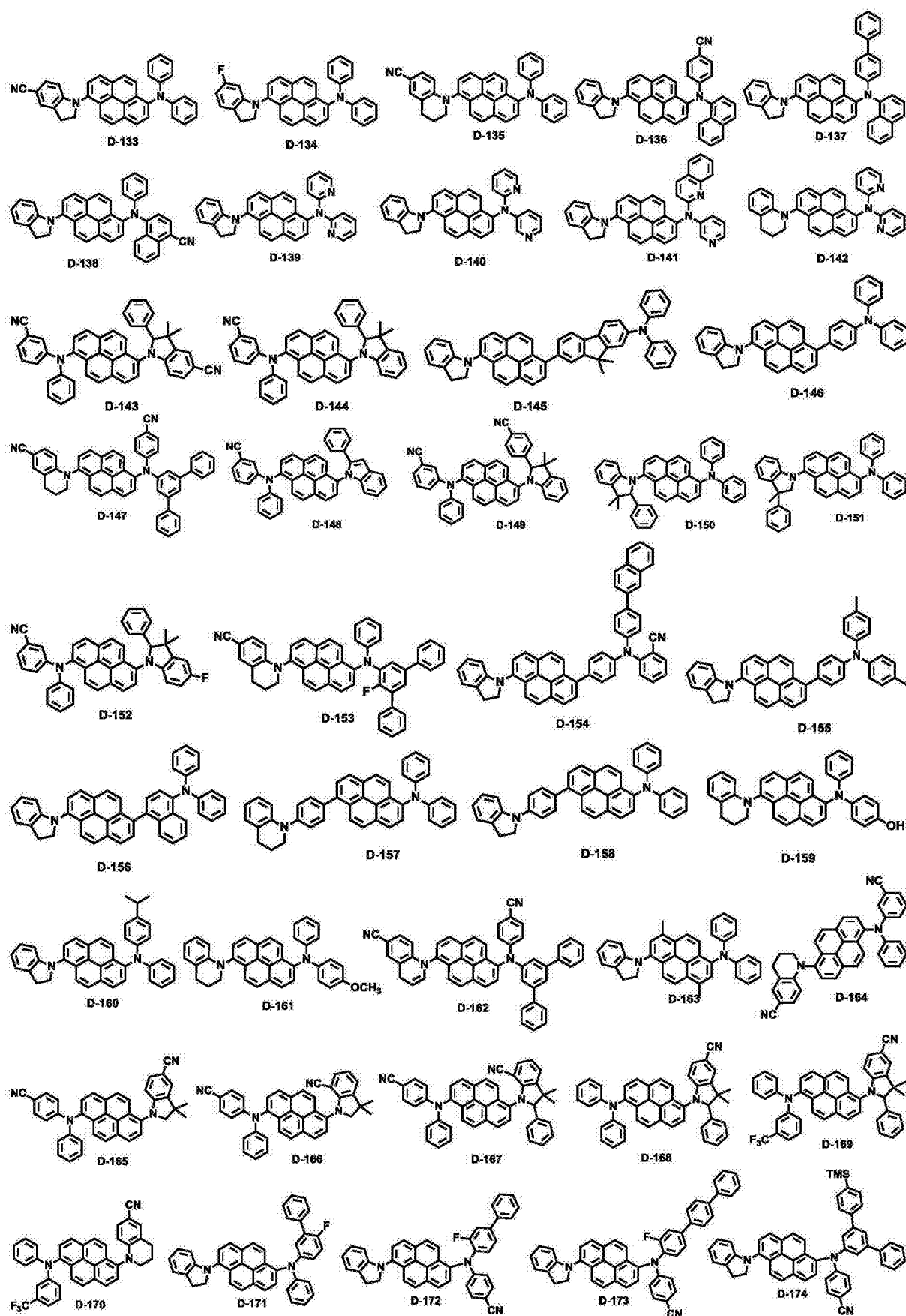


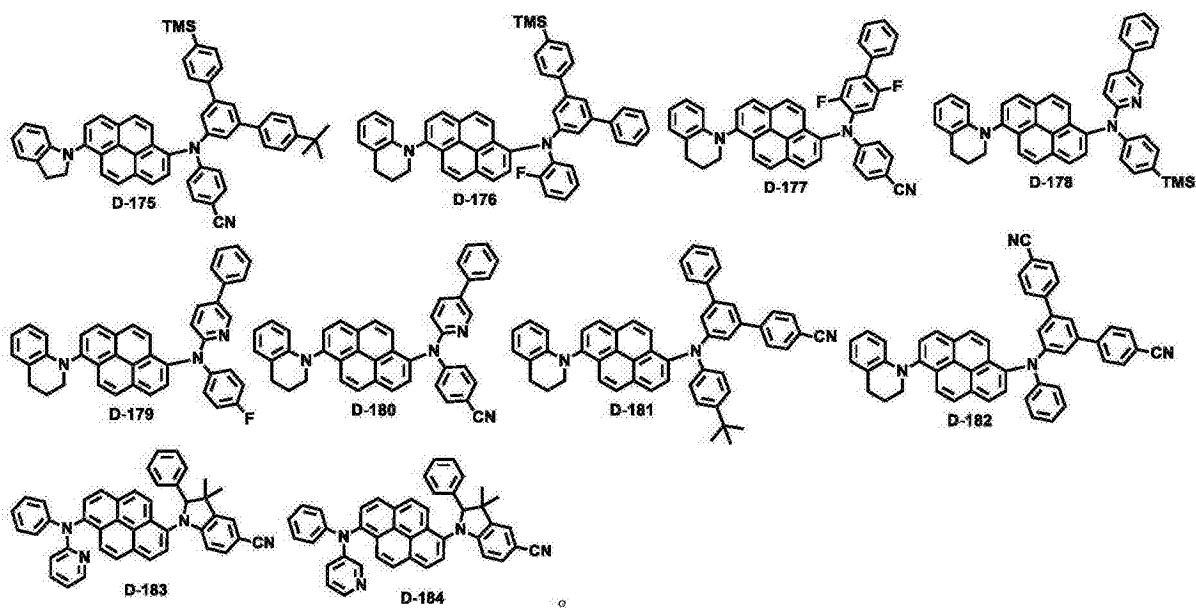
8. 如权利要求 1 所述的组合, 其中所述由式 2 表示的化合物选自由以下各项组成的群组:











9. 一种有机电致发光装置,其包含如权利要求1所述的组合。

掺杂剂化合物和主体化合物的组合及包含所述组合的有机电致发光装置

技术领域

[0001] 本发明涉及掺杂剂化合物和主体化合物的组合,以及包含所述组合的有机电致发光装置。

背景技术

[0002] 电致发光装置 (EL device) 是一种自发光装置,其具有的优势在于提供了更宽的视角、更高的对比率以及更快的响应时间。伊斯曼柯达公司 (Eastman Kodak) 通过使用芳族二胺小分子和铝络合物作为形成发光层的材料,最先开发了一种有机 EL 装置【《应用物理学快报》(Appl. Phys. Lett.) 51, 913, 1987】。

[0003] 有机 EL 装置可降低生产成本和材料成本,并且其具有的优势在于相较于液晶装置 (LCD) 提供了更宽的视角、更高的对比率,以及更快的响应时间。有机 EL 装置已经显著地发展成相较于其最先出现时具有 80 倍以上的效率和 100 倍以上的使用寿命。

[0004] 此外,有机 EL 装置有利于显示器加宽,因此显示器加宽得以迅速发展,例如出现了 40 英寸的有机 EL 装置面板。由于显示器加宽,因此希望装置有更长的使用寿命和改善的发光效率。

[0005] 为了改善有机 EL 装置的使用寿命,需要防止在装置工作期间由于所产生的焦耳热导致材料结晶。因此,需要开发具有卓越的电子注入和迁移率及高电化学稳定性的有机化合物。

[0006] 决定有机 EL 装置的发光效率的最重要因素是发光材料。所述发光材料被分类为使用单线态的激发子的荧光材料;以及使用三线态激发子的磷光材料。总的来说,使用磷光材料的有机 EL 装置具有短使用寿命,并且因此迄今为止荧光材料已经被广泛地使用。

[0007] 此外,主体/掺杂剂体系可被用作发光材料。当使用仅一种物质作为发光材料时,由于分子之间的相互作用最大的发射波长转变成较长的波长,并且由于光发射的衰减效应而发生了问题,诸如色纯度变小或者装置效率下降。主体/掺杂剂体系有利于增加色纯度、归因于能量传递的发光效率,以及稳定性。

[0008] 关于蓝色荧光主体材料,在出光兴产株式会社 (Idemitsu Kosan) 开发出 4,4'-双(2,2'-二苯乙烯基)-1,1'-联苯 (DPVBi) 之后,已经研究出并且商品化了许多材料。虽然出光兴产株式会社的蓝色材料体系和柯达公司的二萘蒽、四(叔丁基)茈体系是已知的,但是迄今为止已经进行了许多研究来开发可提供更好装置特征的蓝色荧光主体材料。

[0009] 就荧光掺杂剂而论,可针对所需的发光颜色来选择化合物,诸如基于胺的化合物、芳族化合物、螯合物如三(8-羟基喹啉)铝络合物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、双苯乙烯亚芳基 (bisstyrylarylene) 衍生物以及噻二唑衍生物。

[0010] 与此同时,当应用包含传统掺杂剂化合物和主体化合物的发光材料到有机 EL 装置时,在发光效率、功率效率、工作使用寿命等方面表现出了令人不满意的结果。尤其难

以获得具有优良使用寿命特征的蓝光发光层。

发明内容

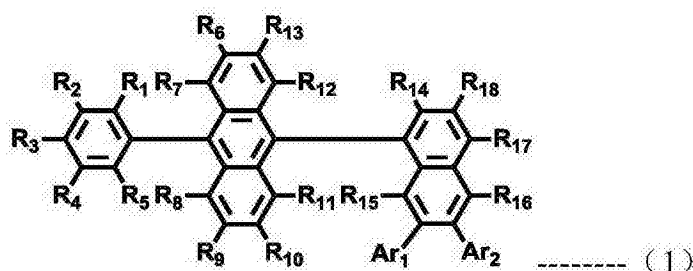
[0011] 技术问题

[0012] 本发明的第一目的为提供一种其中有机层插入在基板上的阳极和阴极之间的有机 EL 装置,其中所述有机层包括包含一种或多种掺杂剂化合物和一种或多种主体化合物的组合的发光层。本发明的第二目的为提供一种具有高发光效率、优良的色纯度、低驱动电压以及良好的工作使用寿命的有机 EL 装置。

[0013] 问题的解决方案

[0014] 为了实现上述目的,本发明提供了由下式 1 表示的一种或多种主体化合物和由下式 2 表示的一种或多种掺杂剂化合物的组合,以及包含所述组合的有机 EL 装置:

[0015]



[0016] 其中

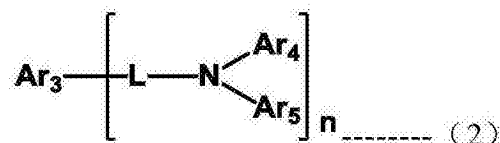
[0017] R_1 到 R_{18} 各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的 (C1-C30) 烷基、经取代或未经取代的 (C3-C30) 环烷基、经取代或未经取代的 (C1-C30) 烷氧基、经取代或未经取代的 (C6-C30) 芳基或经取代或未经取代的 (3 元到 30 元) 杂芳基、 $-\text{SiR}_{31}\text{R}_{32}\text{R}_{33}$ 、氰基或者羟基;或者 R_1 到 R_5 , 以及 R_{14} 到 R_{18} 连接到一个或多个相邻取代基以形成单环或者多环的、经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 脂环或者芳环,其中所述环的碳原子可形成螺环结构,并且所述环的一个或多个碳原子可经至少一个选自氮、氧和硫的杂原子置换;

[0018] R_{31} 到 R_{33} 各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的 (C1-C30) 烷基、经取代或未经取代的 (C6-C30) 芳基,或者经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 杂芳基;

[0019] Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示氢、氘、经取代或未经取代的 (C6-C30) 芳基,或者经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 杂芳基;或者连接到一个或多个相邻取代基以形成单环或者多环的、经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 脂环或者芳环,其中所述环的碳原子可形成螺环结构,并且所述环的一个或多个碳原子可经至少一个选自氮、氧和硫的杂原子置换;其中 Ar_1 和 Ar_2 不同时为氢;并且

[0020] 所述杂芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子;

[0021]

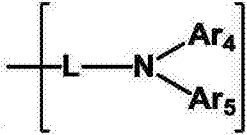


[0022] 其中

[0023] Ar_3 表示经取代或未经取代的苣;

[0024] L 表示单键、经取代或未经取代的 (C6-C30) 亚芳基, 或者经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 亚杂芳基;

[0025] Ar_4 和 Ar_5 各自独立地表示经取代或未经取代的 (C6-C30) 芳基, 或者经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 杂芳基; 或者 Ar_4 和 Ar_5 与氮原子连接以形成单环或者多环的、经取代或未经取代的 (3 到 30 元) 脂环或者芳环, 其中所述环的一个或多个碳原子可经至少一个选自氮、氧和硫的杂原子置换; 并且

[0026] n 表示 1 到 3 的整数; 其中 n 是 2 或大于 2, 各个  是相同或者不同的。

[0027] 发明的有益作用

[0028] 通过包含根据本发明的掺杂剂化合物和主体化合物的特定组合, 有可能提供具有高发光效率、优良的色纯度、低驱动电压以及良好的工作使用寿命的有机 EL 装置。

具体实施方式

[0029] 下面将详细描述本发明。然而, 以下描述是用于解释本发明, 而不是为了以任意方式限制本发明的范围。

[0030] 本发明涉及包含由式 1 表示的一种或多种主体化合物和由式 2 表示的一种或多种掺杂剂化合物的组合的有机电致发光装置。

[0031] 将详细描述由上式 1 和上式 2 表示的化合物。

[0032] 在本文中, “烷基”包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等; “烯基”包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基等; “炔基”包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-戊炔基等; “环烷基”包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等; “5 到 7 元杂环烷基”是具有选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P, 优选地 O、S 和 N 的至少一个杂原子, 以及 5 到 7 个环骨架原子, 并且包含四氢呋喃、吡咯烷、四氢噻吩 (Thiolan)、四氢吡喃等的环烷基。“芳基 (亚芳基)”是衍生自芳烃的单环或者稠环, 并且包括苯基、联苯基、三联苯基、萘基、联萘基 (binaphtyl)、苯基萘基 (phenylnaphtyl)、萘基苯基 (naphtylphenyl)、苧基、苯基苧基 (phenylfluorenyl)、苯并苧基 (benzofluorenyl)、二苯并苧基、菲基、苯基菲基、蒽基、茚基、茚满基、苯并 [9,10] 菲基 (triphenylenyl)、芘基、并四苯基 (tetracenylyl)、花基 (peryleneyl)、屈基 (chrysenyl)、萘并萘基 (naphthacenylyl)、荧蒽基 (fluoranthenylyl) 等; “3 到 30 元杂 (亚) 芳基”是具有至少一个杂原子 (优选 1 到 4 个杂原子) 和 3-30 个环骨架原子的芳基, 所述杂原子选自由 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 组成的群组; 所述杂 (亚) 芳基是单环或与至少一个苯环稠合的稠环; 所述杂 (亚) 芳基可以是部分饱和的; 所述杂 (亚) 芳基可为将至少一个杂芳基或芳基基团通过一个或多个单键连接到杂芳基基团形成的杂 (亚) 芳基; 并且所述杂 (亚) 芳基包括单环型杂芳基, 诸如呋喃基、苯硫基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咕基 (furazanylyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等, 以及稠环型杂芳基, 包括苯并呋喃基、苯并苯硫基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并苯硫基、苯并咪唑基、

苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁唑基、异吡啶基、吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、咪唑基、吩噻嗪基、菲啶基、苯并间二氧杂环戊烯基等。此外，“卤素”包括 F、Cl、Br 和 I。

[0033] 在本文中，“经取代或未经取代的”中的“经取代”指的是某个官能团中的氢原子被另一个原子或基团（即取代基）取代。在上式 1 和上式 2 的 R_1 到 R_{18} 、 R_{31} 到 R_{33} 、 Ar_1 到 Ar_5 以及 L 中，经取代的烷基、经取代的环烷基、经取代的烷氧基、经取代的芳基、经取代的杂芳基、经取代的茛、经取代的亚芳基、经取代的亚杂芳基、经取代的单环或者多环的脂环或者芳环中的取代基各自独立地为选自由以下各项组成的群组中的至少一种：氘、卤素、(C1-C30) 烷基、经卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳基、经 (3 到 30 元) 杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基、经氘取代的 (C6-C30) 芳基、(3 到 30 元) 杂芳基、经 (C6-C30) 芳基取代的 (3 到 30 元) 杂芳基、经 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基取代的 (3 到 30 元) 杂芳基、(C3-C30) 环烷基、(5 到 7 元) 杂环烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、单或者二 (C1-C30) 烷基氨基、单或者二 (C6-C30) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基、二 (C6-C30) 芳基硼基 (boronyl)、二 (C1-C30) 烷基硼基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基硼基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、羧基、硝基和羟基，并且优选地各自独立地为选自由以下各项组成的群组的至少一种：氘、卤素、(C1-C6) 烷基、卤素取代的 (C1-C6) 烷基、(C1-C6) 烷氧基、(C6-C15) 芳基、经氘取代的 (C6-C15) 芳基、(5 到 15 元) 杂芳基、经 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基、经 (C1-C6) 烷基 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基、三 (C1-C6) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C15) 烷基甲硅烷基、(C1-C6) 烷基二 (C6-C15) 芳基甲硅烷基、氰基、(C1-C6) 烷基 (C6-C15) 芳基，以及羟基。

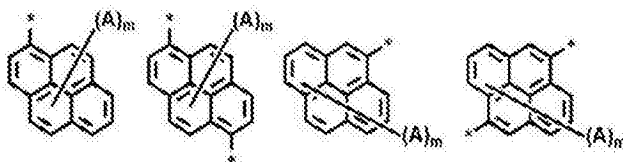
[0034] 在上式 1 中， R_1 到 R_{18} 优选地各自独立地表示氢、氘、卤素、经取代或未经取代的 (C1-C10) 烷基、经取代或未经取代的 (C6-C20) 芳基，或者经取代或未经取代的 (5 到 20 元) 杂芳基；或者 R_1 到 R_5 连接到一个或多个相邻取代基以形成单环或者多环的、经取代或未经取代的 (5 到 20 元) 脂环或者芳环，其中所述脂环或者芳环可形成螺环结构，并且更优选地 R_1 到 R_5 各自独立地表示氢、氘、卤素、(C1-C6) 烷基、(C6-C15) 芳基，或者 (5 到 15 元) 杂芳基；或者 R_1 到 R_5 连接到一个或多个相邻取代基以形成单环或多环的 (5 到 15 元) 脂环或者芳环，所述脂环或者芳环未被取代或者被用甲基或者苯基取代，所述脂环或者芳环可形成螺茛结构。

[0035] 在上式 1 中， Ar_1 和 Ar_2 优选地各自独立地表示经取代或未经取代的 (C6-C20) 芳基，或者经取代或未经取代的 (5 到 20 元) 杂芳基，并且更优选地各自独立地表示未经取代或经氘取代的 (C6-C18) 芳基、卤素、(C1-C6) 烷基、(C6-C15) 芳基、(5 到 15 元) 杂芳基，或者 (C1-C6) 烷基 (C6-C15) 芳基；或者未经取代的或经 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基。

[0036] 在上式 2 中， Ar_3 优选地表示未经取代或经 (C1-C6) 烷基取代的茛、(C6-C15) 芳基、经氘取代的 (C6-C15) 芳基、经 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基，或者经 (C1-C6) 烷基 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基。

[0037] Ar_3 优选地选自以下结构：

[0038]



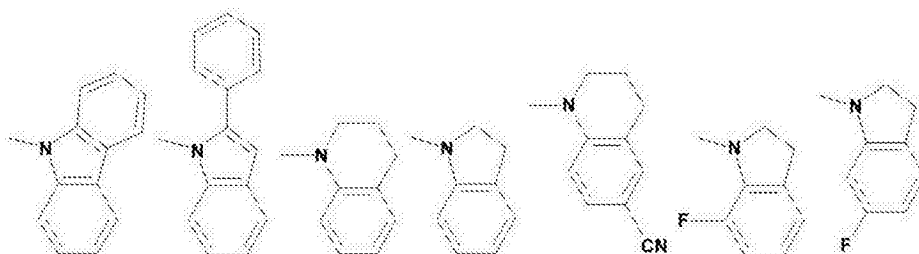
[0039] 其中 A 表示氘、卤素、(C1-C30) 烷基、经卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳基、经 (3 到 30 元) 杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基、经氘取代的 (C6-C30) 芳基、(3 到 30 元) 杂芳基、经 (C6-C30) 芳基取代的 (3 到 30 元) 杂芳基、经 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基取代的 (3 到 30 元) 杂芳基、(C3-C30) 环烷基、(5 到 7 元) 杂环烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、单或者二 (C1-C30) 烷基氨基、单或者二 (C6-C30) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基、二 (C6-C30) 芳基硼基、二 (C1-C30) 烷基硼基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基硼基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、羧基、硝基和羟基；并且 m 表示 0 到 4 的整数。A 优选地表示 (C1-C6) 烷基、(C6-C15) 芳基、经氘取代的 (C6-C15) 芳基、经 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基，或者经 (C1-C6) 烷基 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基。

[0040] 在上式 2 中，L 优选地表示单键或者经取代或未经取代的 (C6-C20) 亚芳基，并且更优选地表示单键或者未经取代或经 (C1-C6) 烷基取代的 (C6-C15) 亚芳基。

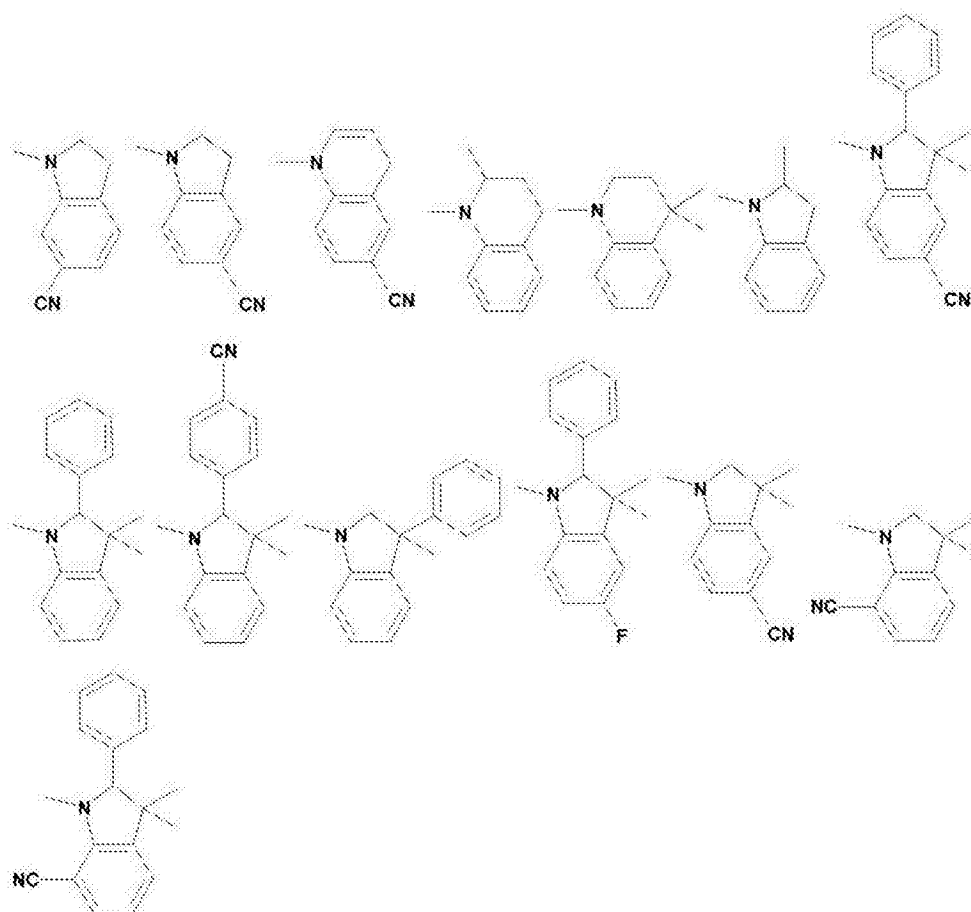
[0041] 在上式 2 中，Ar₄和 Ar₅优选地各自独立地表示经取代或未经取代的 (C6-C20) 芳基，或者经取代或未经取代的 (5-20 元) 杂芳基；或者 Ar₄和 Ar₅与氮原子连接以形成单环或者多环的、经取代或未经取代的 (5-20 元) 脂环或者芳环，并且更优选地各自独立地表示未经取代或经氘取代的 (C6-C18) 芳基、卤素、(C1-C6) 烷基、经卤素取代的 (C1-C6) 烷基、(C1-C6) 烷氧基、(C6-C15) 芳基、三 (C1-C6) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C15) 芳基甲硅烷基、(C1-C6) 烷基二 (C6-C15) 芳基甲硅烷基、氰基，或者羟基；或者未经取代或经 (C6-C15) 芳基取代的 (5 到 15 元) 杂芳基；或者 Ar₄和 Ar₅与氮原子连接以形成多环的 (5 到 15 元) 脂环或者芳环，所述脂环或者芳环未经取代或经卤素、氰基、(C1-C6) 烷基、(C6-C15) 芳基或者氰基 (C6-C15) 芳基取代。

[0042] Ar₄和 Ar₅可与氮原子连接以形成选自以下结构的环：

[0043]

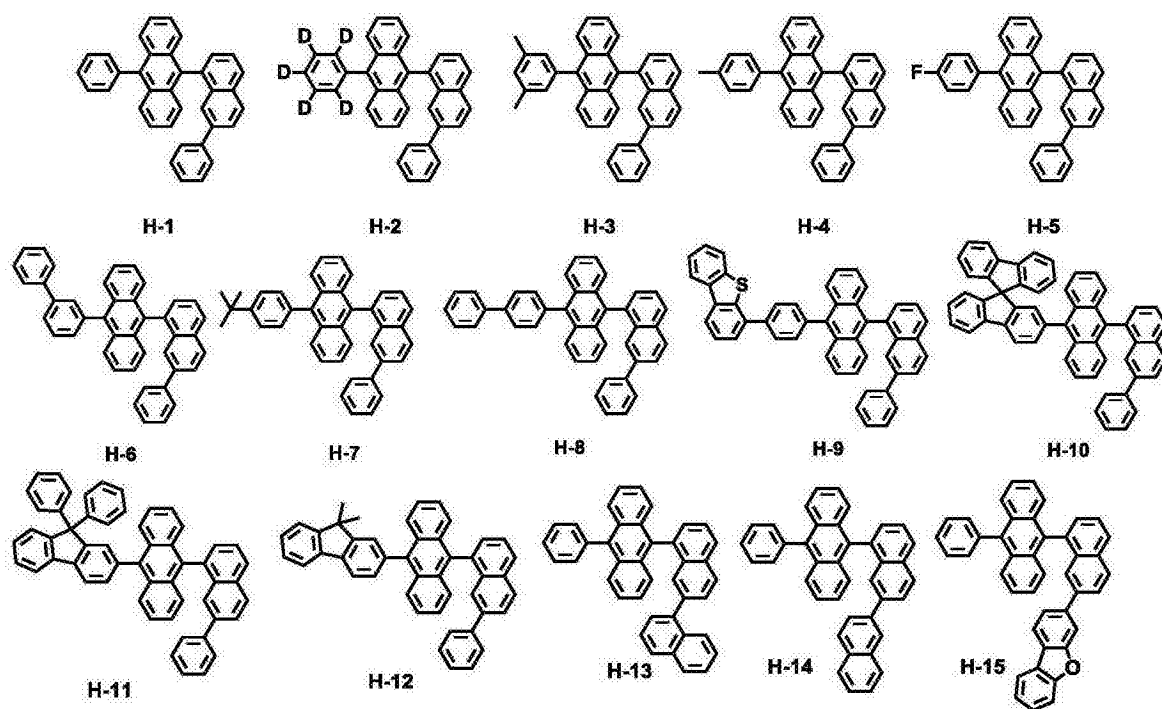


[0044]

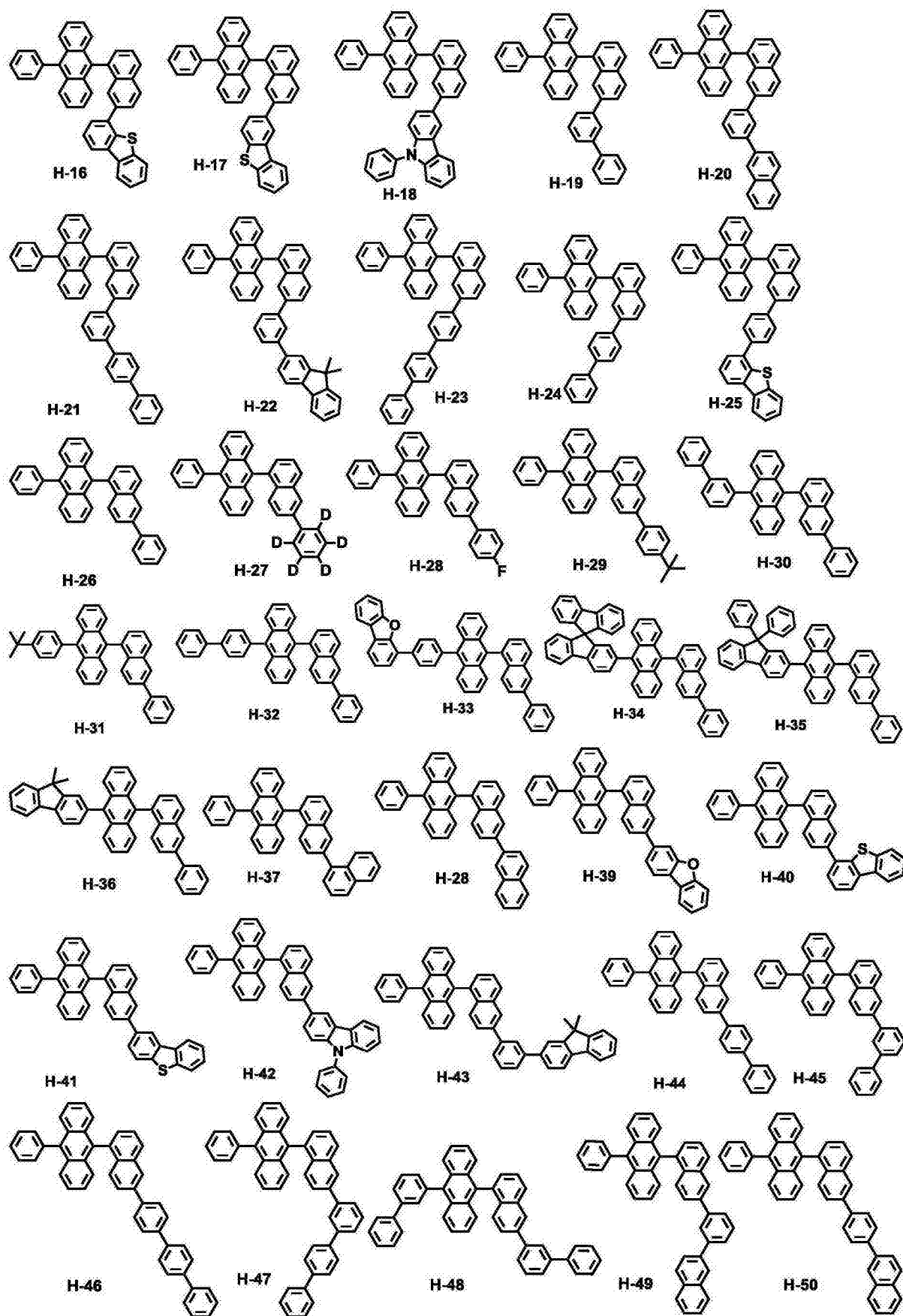


[0045] 式 1 的特定化合物包括但不限于以下化合物：

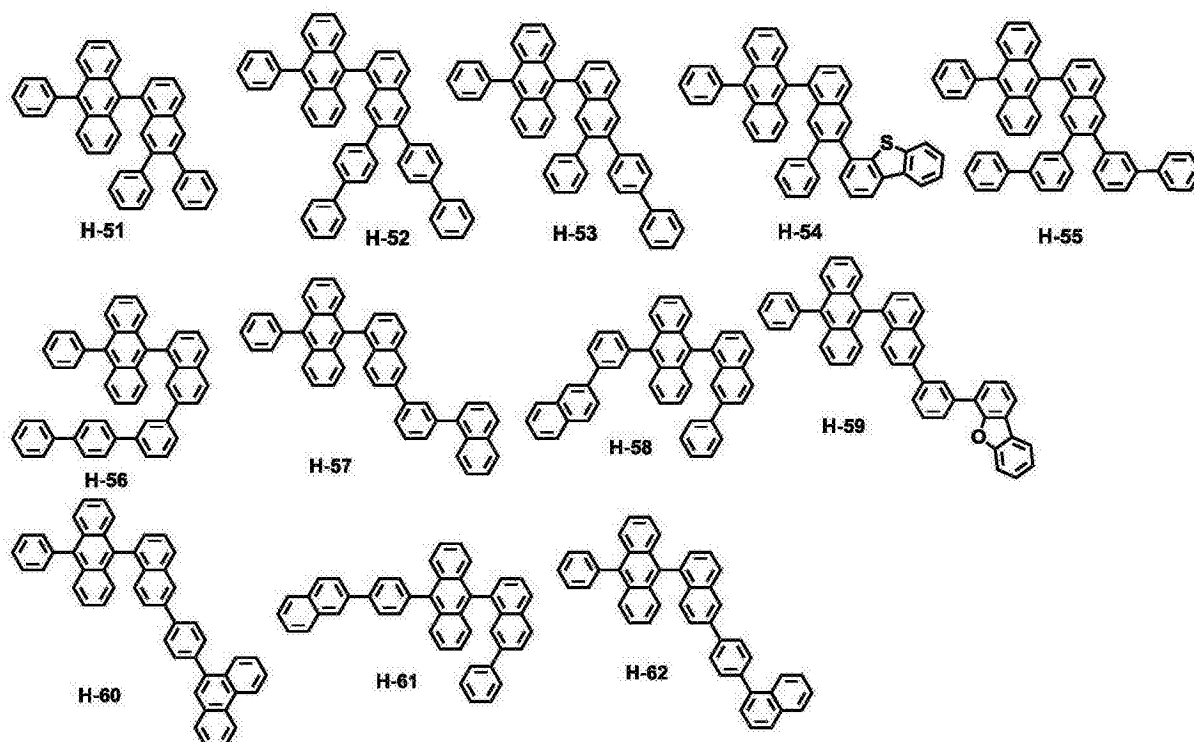
[0046]



[0047]

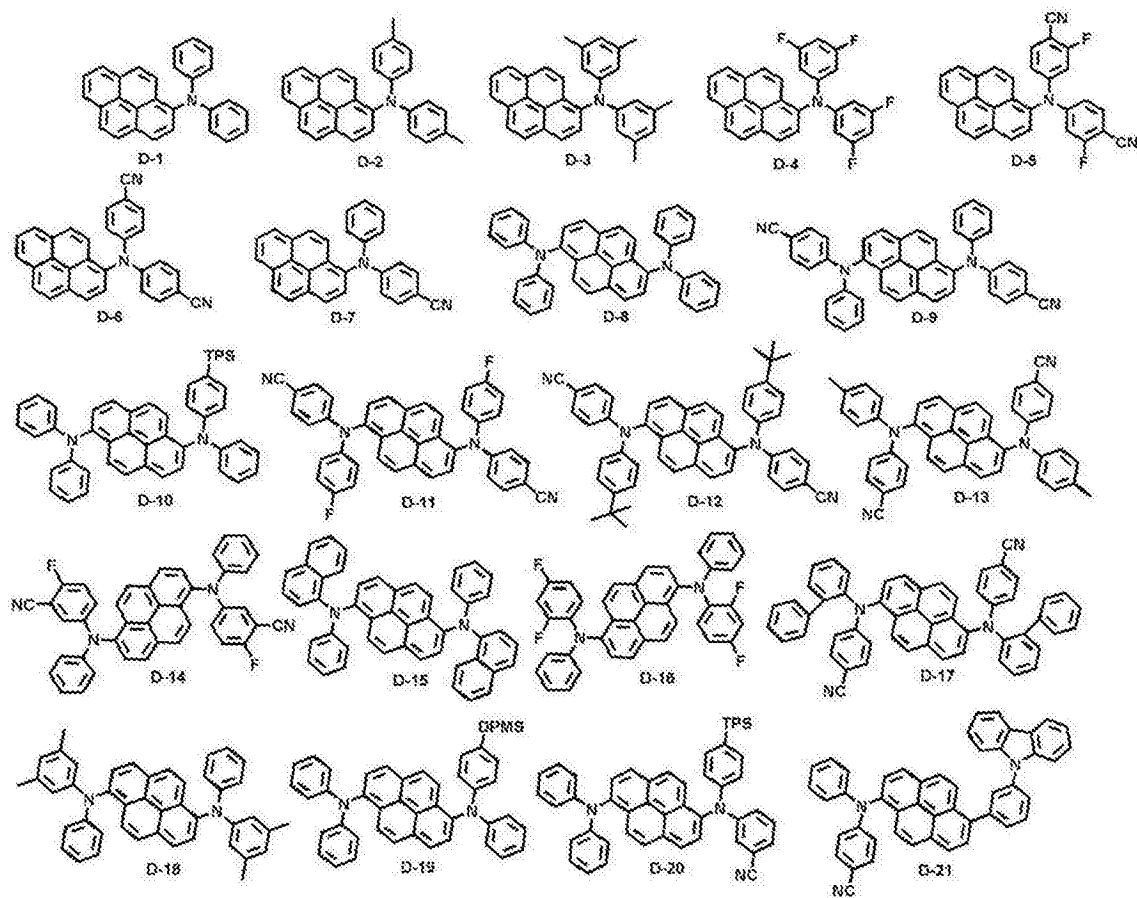


[0048]

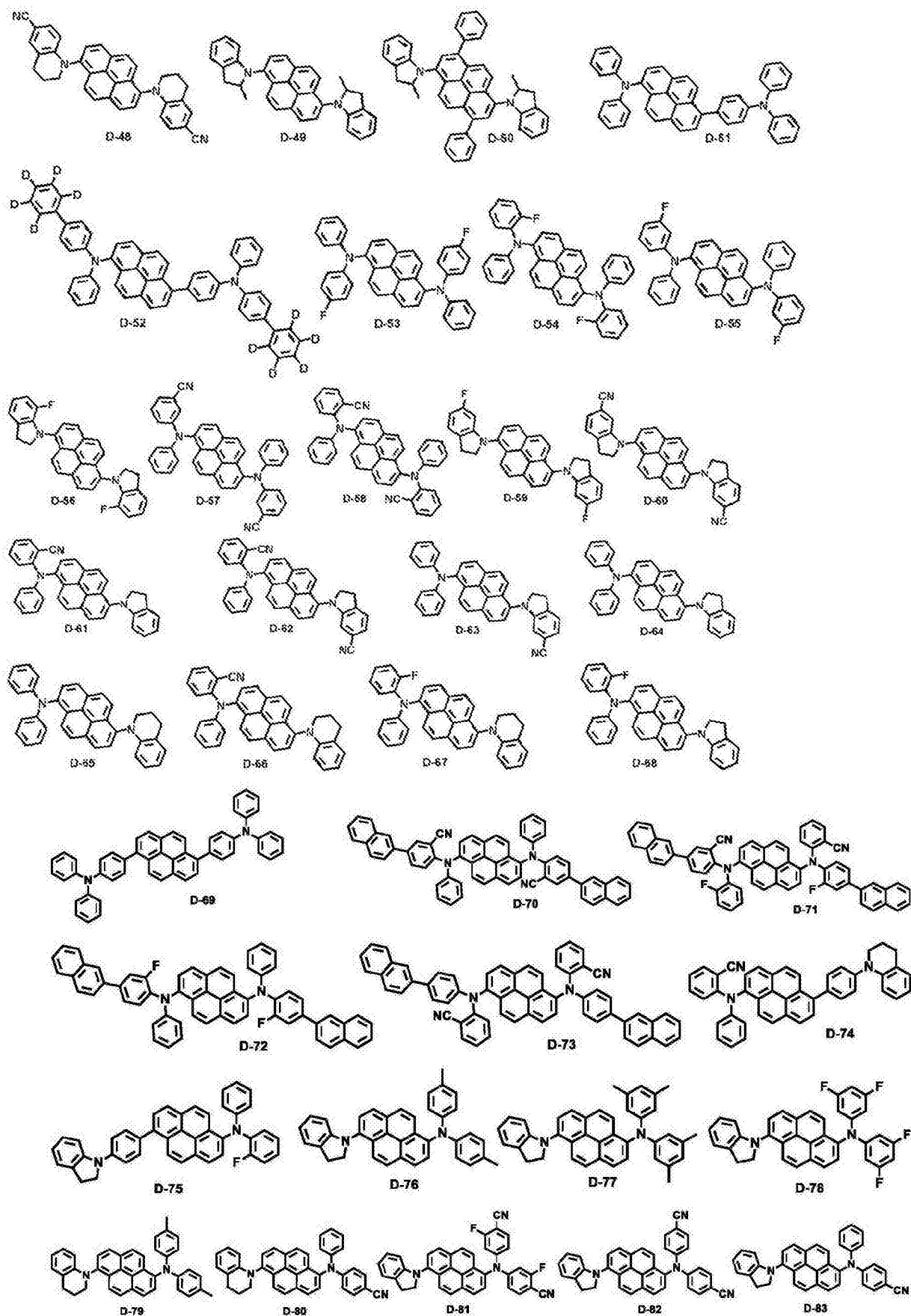


[0049] 式 2 的特定化合物包括但不限于以下化合物：

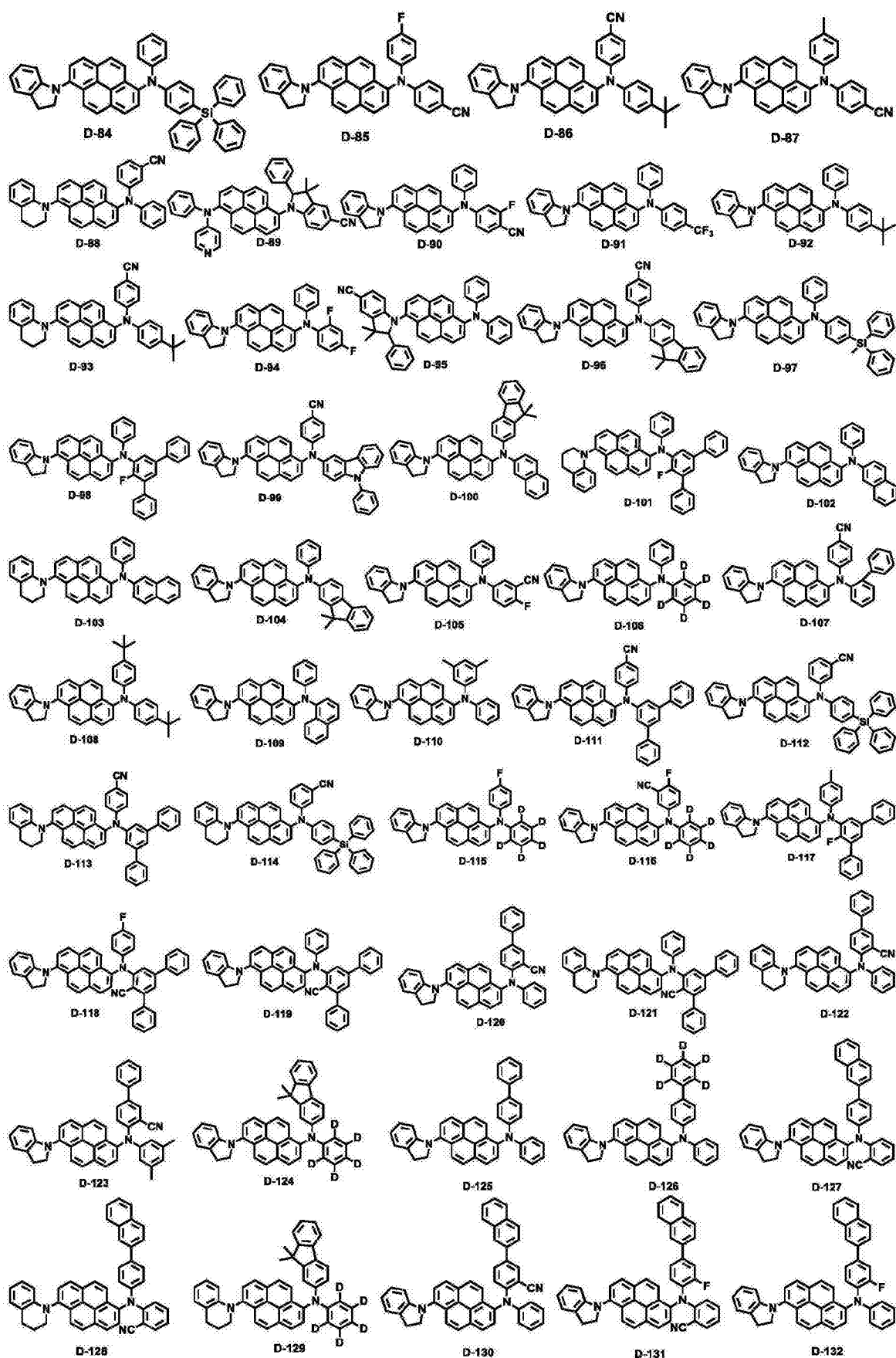
[0050]



[0051]

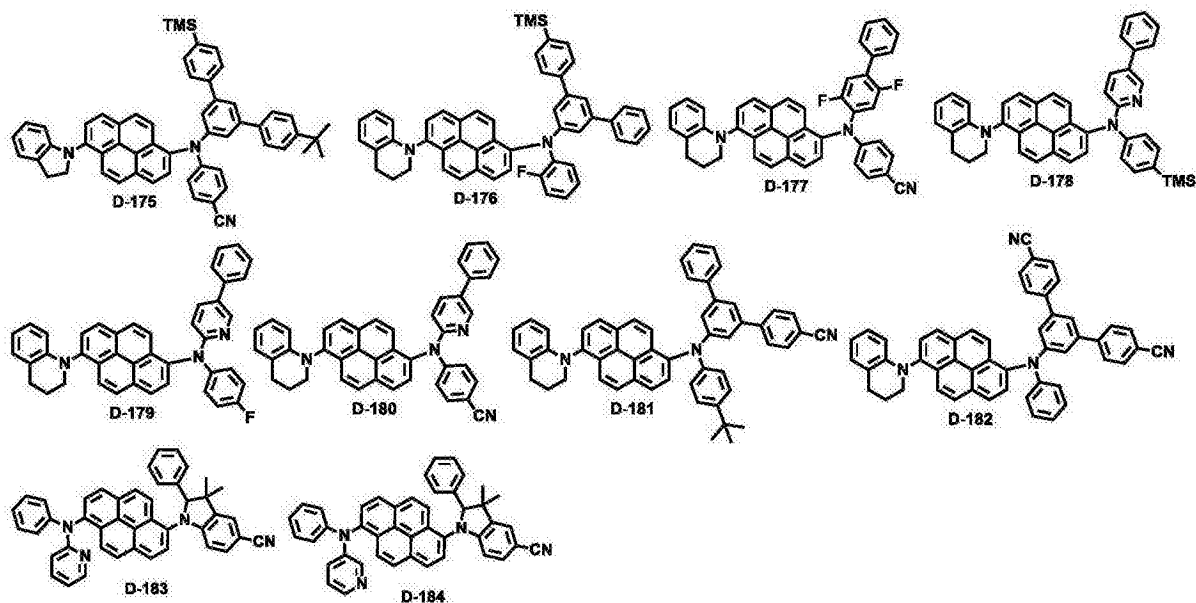


[0053]



[0054]





[0056] 根据本发明的式 1 和式 2 的化合物可通过本领域中的技术人员已知的合成方法来制备。

[0057] 有机电致发光装置包括第一电极、第二电极,以及第一电极和第二电极之间的至少一层有机层。所述有机层包括发光层,并且所述发光层包含由式 1 表示的一种或多种主体化合物和由式 2 表示的一种或多种掺杂剂化合物的组合。

[0058] 第一电极和第二电极中的一个可为阳极,而另一个可为阴极。所述有机层还可包括选自由以下各项组成的群组的至少一个层:空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、中间层、空穴阻挡层和电子阻挡层。

[0059] 所述发光层是发射光的层并且其可为单层,或者其可为由两层或更多层叠合而成的多层。所述发光层除发射光之外还可注入/传输电子/空穴。所述掺杂剂优选地按发光层中掺杂剂和主体的总量计以小于 17 重量%的浓度掺杂。

[0060] 在本发明的另一个实施例中,提供了由式 1 表示的一种或多种主体化合物和由式 2 表示的一种或多种掺杂剂化合物的主体/掺杂剂组合。此外,还提供了包含所述主体/掺杂剂组合的有机 EL 装置。

[0061] 在另一个实施例中,本发明提供了包含由式 1 表示的一种或多种主体化合物和由式 2 表示的一种或多种掺杂剂化合物的主体/掺杂剂组合的有机电致发光材料,以及包含所述材料的有机 EL 装置。上述材料可仅由式 1 化合物和式 2 化合物的组合组成,或者还可包括在有机电致发光材料中通常使用的传统材料。

[0062] 在另一个实施例中,本发明提供包含由式 1 表示的一种或多种主体化合物和由式 2 表示的一种或多种掺杂剂化合物的组合的有机层。所述有机层包括复数个层。所述掺杂剂化合物和所述主体化合物可被包含在同一层内,或者可被包含在不同层内。此外,本发明提供包括有机层的有机 EL 装置。

[0063] 除了式 1 的主体化合物和式 2 的掺杂剂化合物的组合之外,根据本发明的有机 EL 装置的有机层还可包括选自由基于芳胺的化合物和基于苯乙烯基芳胺的化合物组成的群组的至少一种化合物。

[0064] 在根据本发明的有机 EL 装置中,所述有机层还可包含选自由以下各项组成的群

组的至少一种金属：元素周期表第1族金属、第2族金属、第四周期过渡金属、第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的有机金属，或者至少一种包含所述金属的络合物。所述有机层还可包括一个或多个另外包括的发光层和电荷产生层。

[0065] 此外，除了含有根据本发明的化合物之外，根据本发明的有机 EL 装置可通过进一步包括至少一层发光层来发射白光，所述发光层包含本领域已知的蓝光电致发光化合物、红光电致发光化合物或者绿光电致发光化合物。同样，如果需要，所述装置中可包括黄色光或橘色光发光层。

[0066] 根据本发明，优选地可在一个或两个电极的内表面上放置至少一个层（在下文中称为“表面层”）；所述层选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层。具体地，优选地将硅或铝的硫属化物（包括氧化物）层放置在电致发光介质层的阳极表面上，并且优选地将金属卤化物层或金属氧化物层放置在电致发光介质层的阴极表面上。此类表面层为有机电致发光装置提供了工作稳定性。优选地，所述硫属化物包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等；所述金属卤化物包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等；并且所述金属氧化物包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0067] 在根据本发明的有机 EL 装置中，优选地将电子传输化合物和还原性掺杂剂的混合区或者空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区放置在电极对中的至少一个表面上。在这种情况下，电子传输化合物被还原成阴离子，因而电子从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。此外，空穴传输化合物被氧化成阳离子，因而空穴从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。优选地，所述氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸 (Lewis acid) 和受体化合物；所述还原性掺杂剂包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属及其混合物。可以采用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备具有两层或更多层电致发光层并发射白光的电致发光装置。

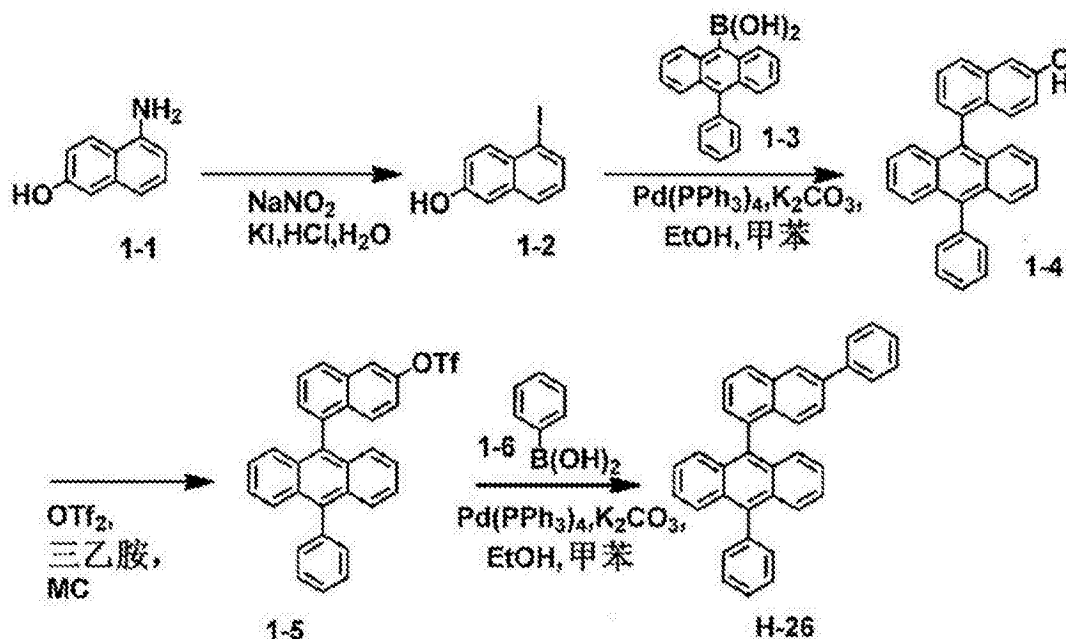
[0068] 为了形成根据本发明的有机 EL 装置的各层，可使用干成膜法，如真空蒸镀、溅射、等离子体和离子镀敷方法，或湿成膜法，如旋涂、浸涂和流涂方法。

[0069] 当使用湿成膜法时，可通过将形成各层的材料溶解或扩散至任何合适溶剂中来形成薄膜，所述溶剂诸如乙醇、氯仿、四氢呋喃、二噁烷等。所述溶剂可为其中可溶解或分散形成各层的材料的任意溶剂，并且所述溶剂在成膜能力方面没有问题。

[0070] 下文将参照以下实例详细说明本发明的化合物、所述化合物的制备方法、以及所述装置的发光性质。然而，这些仅为用于举例说明本发明的实施例，因此本发明的范围可不限于此。

[0071] 实例 1：化合物 H-26 的制备

[0072]



[0073] 化合物 1-2 的制备

[0074] 在烧瓶中混合化合物 1-1 (25g, 0.157mol) 和 HCl (10%, 840mL) 之后, 在 0℃ 搅拌所述混合物。随后将 NaNO₂ (11.6g, 0.168mol) 溶于 85mL 的 H₂O 中并添加到反应混合物中, 且在 0℃ 搅拌所述混合物 20 分钟。随后将 KI (52g, 0.314mol) 溶于 165mL 的 H₂O 中并添加到反应混合物中, 且在 0℃ 搅拌所述混合物 3 小时。在反应后, 所述混合物用蒸馏水洗涤并用乙酸乙酯 (EA) 萃取。随后用 MgSO₄ 干燥有机层, 使用旋转式蒸发器去除溶剂, 并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物 1-2 (10.2g, 24%)。

[0075] 化合物 1-4 的制备

[0076] 在将化合物 1-2 (9.2g, 0.034mol) 引入烧瓶中并添加化合物 1-3 (11g, 0.037mol)、Pd(PPh₃)₄ (2.0g, 0.001mol)、K₂CO₃ (2M, 51mL)、51mL 的 EtOH 和 100mL 的甲苯之后, 将反应混合物加热到 120℃ 并搅拌 8 小时。在反应后, 所述混合物用蒸馏水洗涤并用 EA 萃取。随后用 MgSO₄ 干燥有机层, 使用旋转式蒸发器去除溶剂, 并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物 1-4 (9.5g, 70%)。

[0077] 化合物 1-5 的制备

[0078] 在烧瓶中混合化合物 1-4 (9.5g, 0.024mol) 和 200mL 的亚甲基氯 (MC) 之后, 在 0℃ 搅拌反应混合物 20 分钟。随后将三乙胺 (10mL, 0.072mol) 添加到反应混合物中。随后将三氟甲烷磺酸酐 (OTf₂) (5.1mL, 0.031mol) 添加到混合物中并在室温下搅拌 6 小时。在反应后, 添加 4M HCl 到混合物中, 所述混合物用蒸馏水洗涤并用 EA 萃取。随后用 MgSO₄ 干燥有机层, 使用旋转式蒸发器去除溶剂, 并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物 1-5 (8.0g, 63%)。

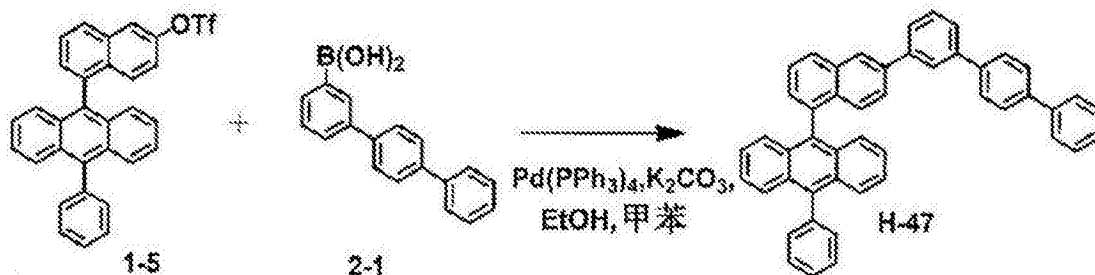
[0079] 化合物 H-26 的制备

[0080] 在将化合物 1-5 (8.0g, 0.015mol) 引入烧瓶中并且添加化合物 1-6 (2.0g, 0.016mol)、Pd(PPh₃)₄ (1.0g, 0.001mol)、K₂CO₃ (2M, 22mL)、22mL 的 EtOH 和 50mL 的甲苯之后, 将反应混合物加热到 120℃ 并搅拌 8 小时。在反应后, 所述混合物用蒸馏水洗涤并用 EA 萃取。随后用 MgSO₄ 干燥有机层, 使用旋转式蒸发器去除溶剂, 并且随后用柱色谱法纯化剩余

物质以获得化合物 H-26 (3.1g, 45%)。

[0081] 实例 2: 化合物 H-47 的制备

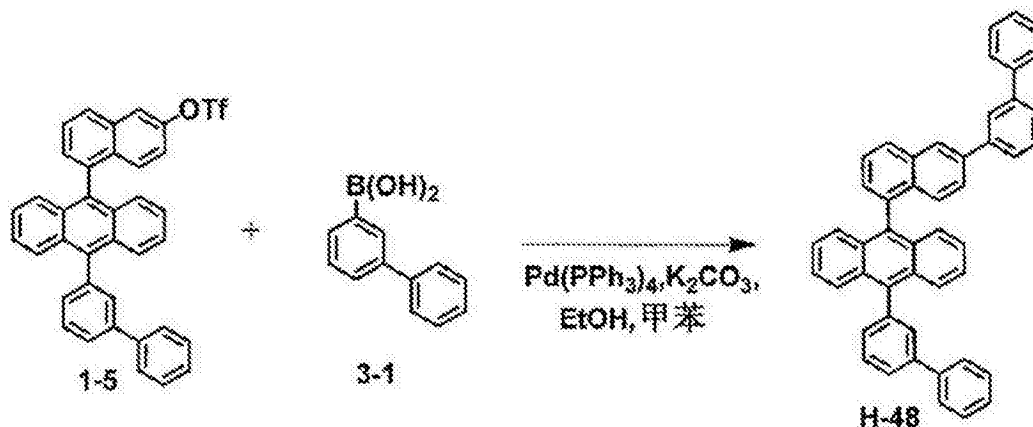
[0082]



[0083] 在将实例 1 的化合物 1-5 (3.7g, 0.007mol) 引入烧瓶中并且添加化合物 2-1 (2.7g, 0.007mol)、 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (465mg, 0.0004mol)、 K_2CO_3 (2M, 11mL)、11mL 的 EtOH 和 22mL 的甲苯之后, 将反应混合物加热到 120℃ 并搅拌 8 小时。在反应后, 所述混合物用蒸馏水洗涤并用 EA 萃取。随后用 MgSO_4 干燥有机层, 使用旋转式蒸发器去除溶剂, 并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物 H-47 (3.3g, 78%)。

[0084] 实例 3: 化合物 H-48 的制备

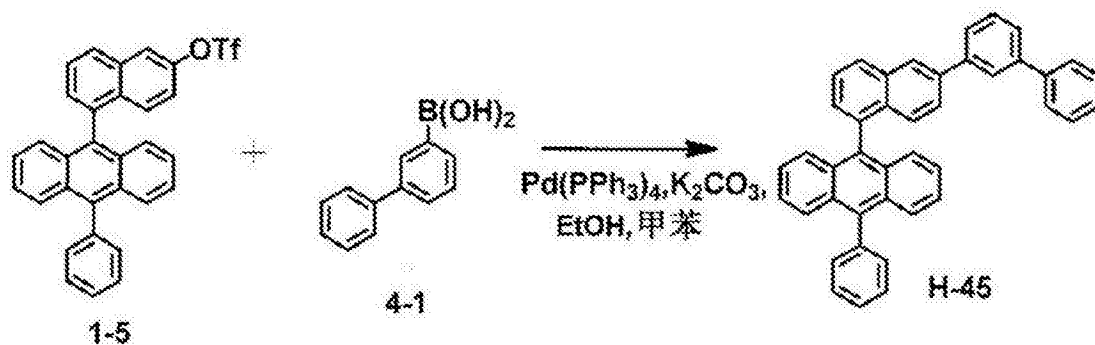
[0085]



[0086] 在将实例 1 的化合物 1-5 (3.7g, 0.006mol) 引入烧瓶中并且添加化合物 3-1 (1.3g, 0.006mol)、 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (350mg, 0.0003mol)、 K_2CO_3 (2M, 10mL)、10mL 的 EtOH 和 20mL 的甲苯之后, 将反应混合物加热到 120℃ 并搅拌 8 小时。在反应后, 所述混合物用蒸馏水洗涤并用 EA 萃取。随后用 MgSO_4 干燥有机层, 使用旋转式蒸发器去除溶剂, 并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物 H-48 (1.8g, 48%)。

[0087] 实例 4: 化合物 H-45 的制备

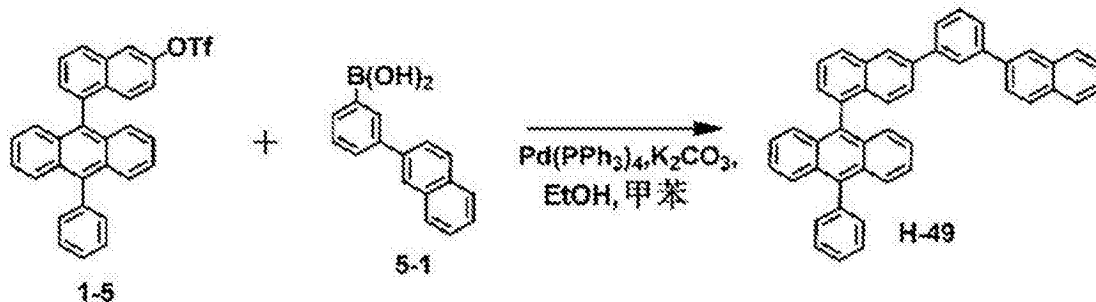
[0088]



[0089] 在将实例1的化合物1-5(4.0g, 0.007mol)引入烧瓶中并且添加化合物4-1(1.6g, 0.008mol)、Pd(PPh₃)₄(462mg, 0.0004mol)、K₂CO₃(2M, 11mL)、11mL的EtOH和22mL的甲苯之后,将反应混合物加热到120℃并搅拌8小时。在反应后,所述混合物用蒸馏水洗涤并用EA萃取。随后用MgSO₄干燥有机层,使用旋转式蒸发器去除溶剂,并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物H-45(1.7g, 43%)。

[0090] 实例 5: 化合物 H-49 的制备

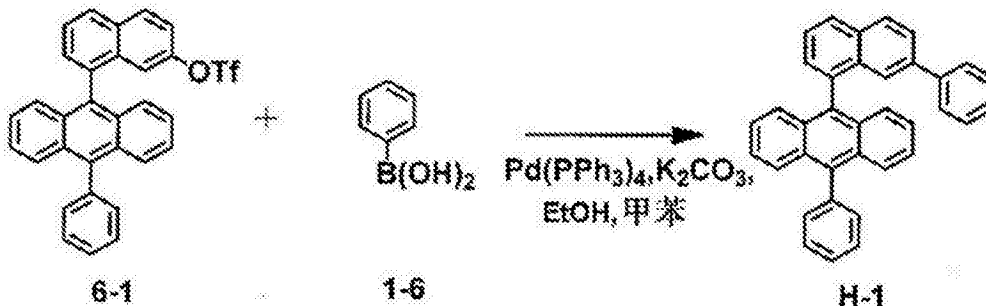
[0091]



[0092] 在将实例1的化合物1-5(3.0g, 0.005mol)引入烧瓶中并且添加化合物5-1(1.5g, 0.006mol)、Pd(PPh₃)₄(330mg, 0.0002mol)、K₂CO₃(2M, 9mL)、9mL的EtOH和22mL的甲苯之后, 将反应混合物加热到120℃并搅拌8小时。在反应后, 所述混合物用蒸馏水洗涤并用EA萃取。随后用MgSO₄干燥有机层, 使用旋转式蒸发器去除溶剂, 并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物H-49(2.0g, 60%)。

[0093] 实例 6 : 化合物 H-1 的制备

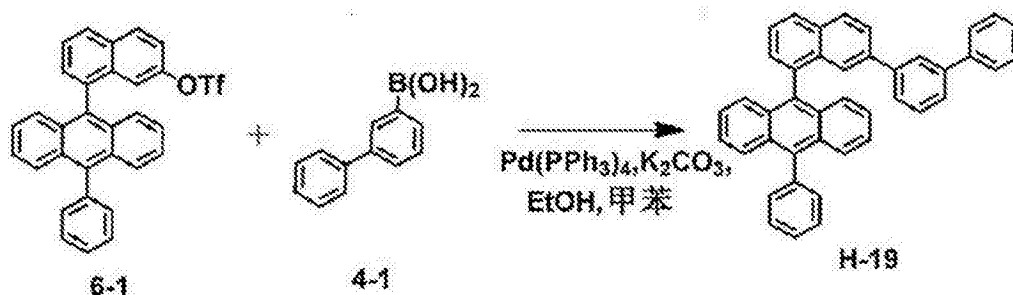
[0094]



[0095] 在将化合物 6-1 (5.4g, 0.010mol) 引入烧瓶中并且添加化合物 1-6 (1.4g, 0.011mol)、Pd(PPh₃)₄ (580mg, 0.0005mol)、K₂CO₃ (2M, 15mL)、15mL 的 EtOH 和 30mL 的甲苯之后, 将反应混合物加热到 120℃ 并搅拌 8 小时。在反应后, 所述混合物用蒸馏水洗涤并用 EA 萃取。随后用 MgSO₄ 干燥有机层, 使用旋转式蒸发器去除溶剂, 并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物 H-1 (3.3g, 73%)。

[0096] 实例 7: 化合物 H-19 的制备

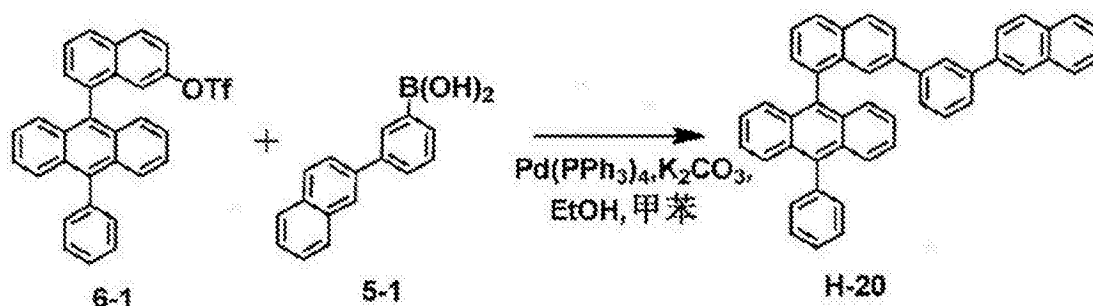
[0097]



[0098] 在将实例6的化合物6-1(4.0g, 0.007mol)引入烧瓶中并且添加化合物4-1(1.6g, 0.008mol)、Pd(PPh₃)₄(462mg, 0.0004mol)、K₂CO₃(2M, 11mL)、11mL的EtOH和22mL的甲苯之后,将反应混合物加热到120℃并搅拌8小时。在反应后,所述混合物用蒸馏水洗涤并用EA萃取。随后用MgSO₄干燥有机层,使用旋转式蒸发器去除溶剂,并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物H-19(2.7g, 67%)。

[0099] 实例8:化合物H-20的制备

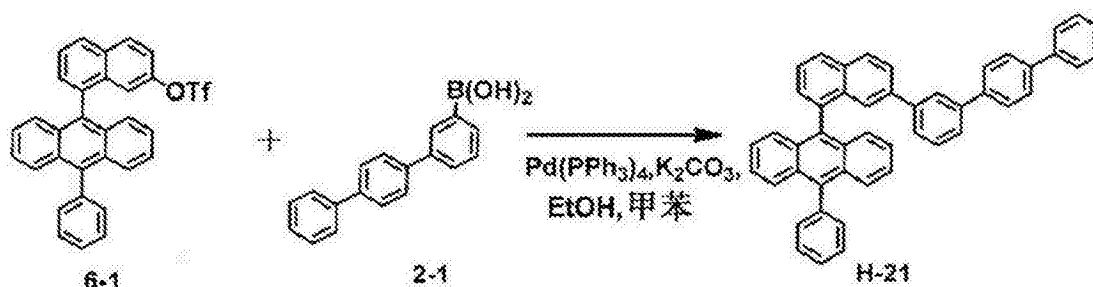
[0100]



[0101] 在将实例6的化合物6-1(3.0g, 0.005mol)引入烧瓶中并且添加化合物5-1(1.8g, 0.008mol)、Pd(PPh₃)₄(330mg, 0.0003mol)、K₂CO₃(2M, 10mL)、10mL的EtOH和20mL的甲苯之后,将反应混合物加热到120℃并搅拌8小时。在反应后,所述混合物用蒸馏水洗涤并用EA萃取。随后用MgSO₄干燥有机层,使用旋转式蒸发器去除溶剂,并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物H-20(1.5g, 47%)。

[0102] 实例9:化合物H-21的制备

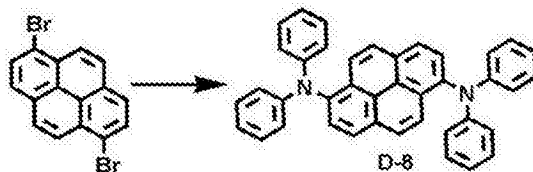
[0103]



[0104] 在将实例6的化合物6-1(3.0g, 0.005mol)引入烧瓶中并且添加化合物2-1(2.2g, 0.006mol)、Pd(PPh₃)₄(346mg, 0.0003mol)、K₂CO₃(2M, 10mL)、10mL的EtOH和20mL的甲苯之后,将反应混合物加热到120℃并搅拌8小时。在反应后,所述混合物用蒸馏水洗涤并用EA萃取。随后用MgSO₄干燥有机层,使用旋转式蒸发器去除溶剂,并且随后用柱色谱法纯化剩余物质以获得化合物H-21(2.2g, 65%)。

[0105] 实例10:化合物D-8的制备

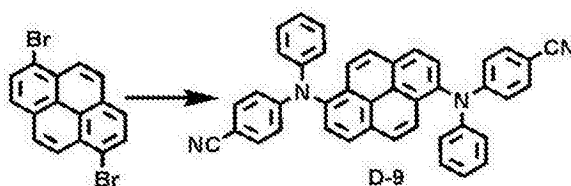
[0106]



[0107] 在混合 1,6-二溴蒽 (5g, 13.8mmol)、二苯胺 (5.8g, 34.2mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.16g, 0.71mmol) 和 NaOtBu (6.7g, 69.7mmol) 之后, 将所述混合物引入真空状态和氮气氛中。随后将 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (1mL, 2.0mmol) 和 80mL 的甲苯添加到反应混合物中, 并在 120℃ 回流搅拌 5 小时。在反应后, 所述混合物用 EA 和蒸馏水萃取, 并且用 EA/MeOH 再结晶以获得化合物 D-8 (2.5g, 9.3mmol, 30%)。

[0108] 实例 11: 化合物 D-9 的制备

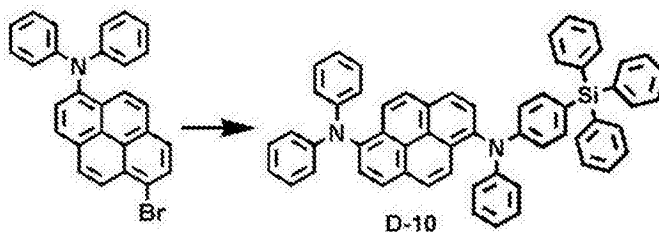
[0109]



[0110] 化合物 D-9 (4g, 50%) 是以与化合物 D-8 的合成方法类似的方式, 通过使用 1,6-二溴蒽和 4-(苯氨基)苯基氰获得的。

[0111] 实例 12: 化合物 D-10 的制备

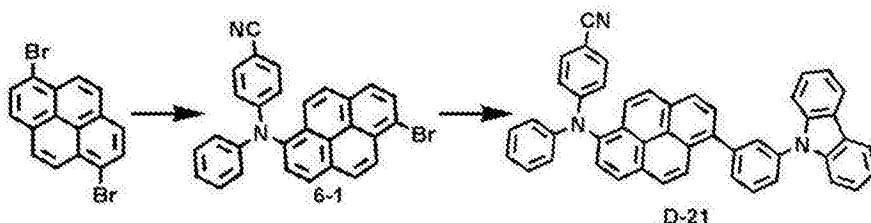
[0112]



[0113] 化合物 D-10 (5.6g, 40%) 是以与化合物 D-8 的合成方法类似的方式, 通过使用 6-溴-N,N-二苯基-1-胺和 N-苯基-4-(三苯甲硅烷基)苯胺获得的。

[0114] 实例 13: 化合物 D-21 的制备

[0115]

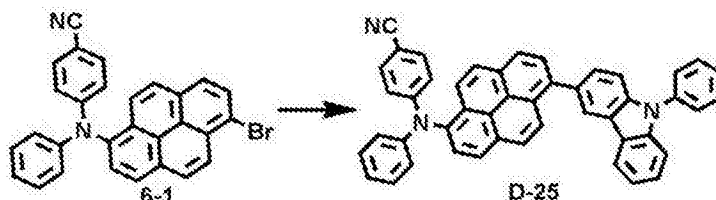


[0116] 在烧瓶中混合 1,6-二溴蒽 (13g, 0.068mol)、4-(苯氨基)苯基氰 (52g, 0.144mol)、Cu (7.6g, 0.12mol)、 Cs_2CO_3 (54g, 0.167mol) 和 18-冠-6 (2.1g, 0.008mol) 之后, 将所述混合物溶于 300mL 的 1,2-二氯苯中并在 190℃ 回流搅拌 12 小时。在反应后, 使用蒸馏器去除 1,2-二氯苯, 用 EA 萃取有机层, 使用硫酸镁去除剩余水分, 并且随后用柱色谱法分离剩余物质以获得化合物 6-1 (15.5g, 50%)。

[0117] 在烧瓶中混合所获得的化合物 6-1 (6g, 0.012mol)、3-(9H-吡唑-9-基) 苯基硼酸 (5.4g, 0.019mol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (732 毫克, 0.63mmol) 和 K_2CO_3 (5.2g, 0.036mol) 之后, 所述混合物通过添加 40mL 的甲苯、20mL 的 EtOH 和 20mL 的 H_2O 而溶解并且随后在 120℃ 搅拌 7 小时。在通过缓慢地添加 H_2O 完成反应之后, 用 EA 萃取有机层, 使用硫酸镁去除剩余水分, 并且随后用柱色谱法干燥和分离剩余物质以获得化合物 D-21 (4g, 50%)。

[0118] 实例 14: 化合物 D-25 的制备

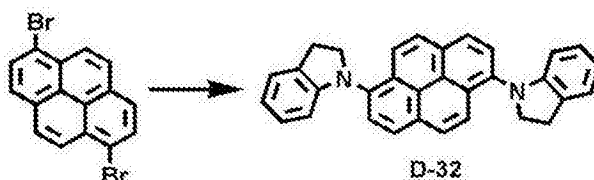
[0119]



[0120] 化合物 D-25 (1.9g, 30%) 是以与化合物 D-25 的合成方法类似的方式, 通过使用化合物 6-1 和 (9-苯基-9H-吡唑-3-基) 硼酸获得的。

[0121] 实例 15: 化合物 D-32 的制备

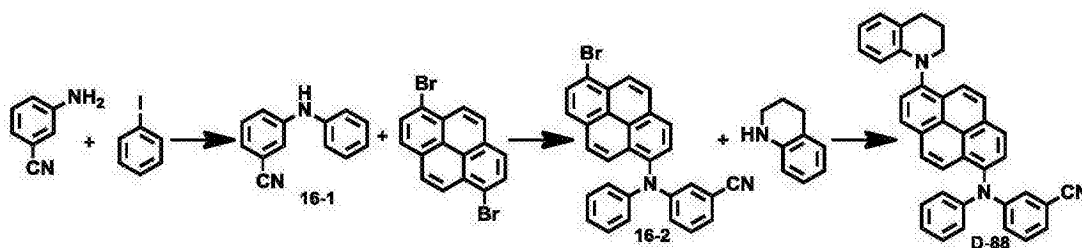
[0122]



[0123] 在甲苯中溶解 1,6-二溴芘 (10g, 27.8mmol)、二氢吡咯 (6.9mL, 61.1mmol)、乙酸铯 (318mg, 1.4mmol)、三叔丁基膦 (0.7mL, 2.8mmol) 和碳酸铯 (27g, 83.3mmol) 之后, 在 120℃ 回流搅拌所述混合物 24 小时。在反应后, 所述混合物用 EA 萃取, 用蒸馏水洗涤, 用硫酸镁干燥, 并经减压蒸馏。随后用柱色谱法分离剩余物质以获得化合物 D-32 (5g, 41%)。

[0124] 实例 16: 化合物 D-88 的制备

[0125]



[0126] 化合物 16-1 的制备

[0127] 在添加 3-氨基苄腈 (50g, 423mmol)、碘代苯 (39mL, 352mmol)、3.9g 的乙酸铯 (II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)、8.5mL 的三叔丁基膦 ($\text{P}(\text{t-Bu})_3$) 及 228g 的 Cs_2CO_3 到甲苯中之后, 在 120℃ 搅拌所述混合物 24 小时。在反应后, 使所述混合物缓慢冷却到室温, 添加 H_2O 到所述混合物中, 并且用 EA 萃取所述混合物。所述有机层用 Na_2SO_4 干燥, 冷凝, 并且用柱色谱法分离以获得化合物 16-1 (70g, 85%)。

[0128] 化合物 16-2 的制备

[0129] 在添加化合物 16-1 (8g, 41mmol)、1,6-二溴芘 (30g, 83mmol)、4.8g 的 Cu 及 34g 的

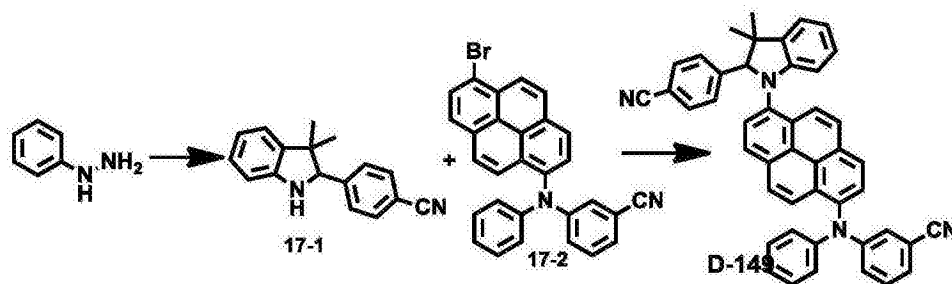
Cs_2CO_3 到 400mL 的 1,2-二氯苯中之后,在 200℃搅拌所述混合物 19 小时。在搅拌后,缓慢地添加 H_2O 到所述混合物中以完成反应,并且使所述混合物冷却到室温,添加 H_2O 到所述混合物中,并且用 EA 萃取所述混合物。所述有机层用 Na_2SO_4 干燥,冷凝,并且用柱色谱法分离以获得化合物 16-2 (12g, 60%)。

[0130] 化合物 D-88 的制备

[0131] 在混合化合物 16-2 (5g, 10mmol) 和 1.6mL 的 1,2,3,4-四氢喹啉之后,通过化合物 16-1 的合成方法获得了化合物 D-88 (3.8g, 69%)。

[0132] 实例 17: 化合物 D-149 的制备

[0133]



[0134] 化合物 17-1 的制备

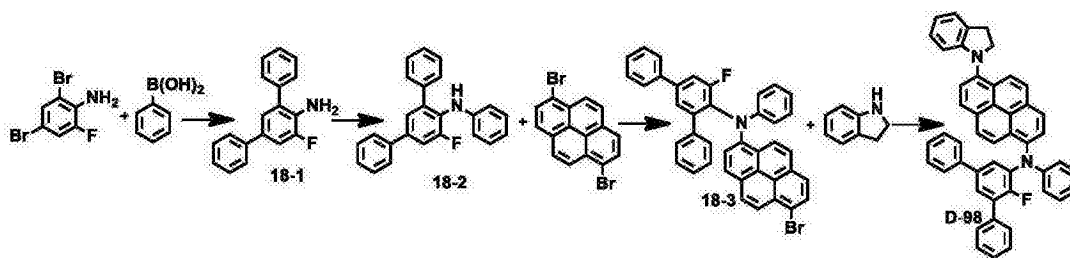
[0135] 在添加 4-异丁酰基苯甲腈 (6.2g, 35.7mmol) 和苯肼 (3.8g, 35.7mmol) 到 120mL 的乙酸中之后,在 80℃搅拌所述混合物 3 小时。在冷却所述混合物之后,添加 120mL 的 1,2-二氯乙烷到所述混合物中,并且缓慢地添加三乙酰氧基硼氢化钠 ($\text{NaBH}(\text{OAc})_3$) (9.8g, 46.6mmol) 到所述混合物中。此后,在室温下搅拌所述混合物 30 分钟,添加 H_2O 到所述混合物中,并且用 EA 萃取所述混合物。所述有机层用 Na_2SO_4 干燥,冷凝,并且用柱色谱法分离以获得化合物 17-1 (5.3g, 60%)。

[0136] 化合物 D-149 的制备

[0137] 在混合化合物 16-2 (5g, 10mmol) 和化合物 17-1 (2.5g, 20mmol) 之后,通过化合物 16-1 的合成方法获得了化合物 D-149 (4.5g, 70%)。

[0138] 实例 18: 化合物 D-98 的制备

[0139]



[0140] 化合物 18-1 的制备

[0141] 在 300mL 的甲苯、100mL 的乙醇 (EtOH) 和 100mL 的 H_2O 的混合溶剂中溶解 2,4-二溴-6-氟苯胺 (25g, 92.9mmol)、苯基硼酸 (34g, 278mmol)、四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (10g, 9.29mmol) 和 K_2CO_3 (64g, 464mmol) 后,在 120℃搅拌所述混合物 7 小时。在反应后,缓慢地添加 H_2O 到所述混合物中以完成反应,并用 EA 萃取所述混合物。有机层用 Na_2SO_4 干燥并且用柱色谱法分离以获得化合物 18-1 (20g)。

[0142] 化合物 18-2 的制备

[0143] 化合物 18-2 (23g, 72%) 是以与化合物 16-1 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 18-1 (30g, 113.9mmol) 和碘代苯 (19.3g, 94mmol) 获得的。

[0144] 化合物 18-3 的制备

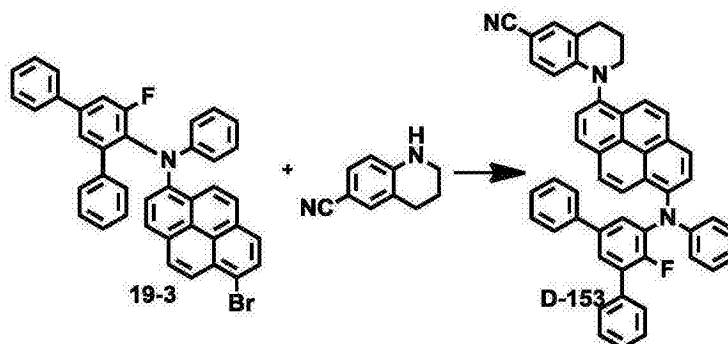
[0145] 化合物 18-3 (2.2g, 12%) 是以与化合物 16-2 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 18-2 (10g, 29.4mmol) 和 1,6-二溴苊 (21g, 58mmol) 获得的。

[0146] 化合物 D-98 的制备

[0147] 化合物 D-98 (1g, 43%) 是以与化合物 D-88 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 18-3 (5g, 8mmol) 和二氢吡啶 (1mL, 9.6mmol) 获得的。

[0148] 实例 19: 化合物 D-153 的制备

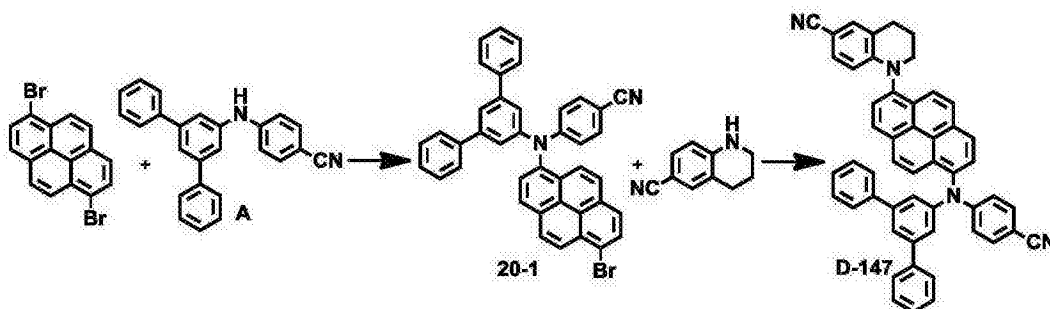
[0149]



[0150] 化合物 D-153 (1g, 40%) 是以与化合物 D-88 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 19-3 (5g, 8mmol) 和 1,2,3,4-四氢喹啉-6-腈 (1.5g, 9.6mmol) 获得的。

[0151] 实例 20: 化合物 D-147 的制备

[0152]



[0153] 化合物 20-1 的制备

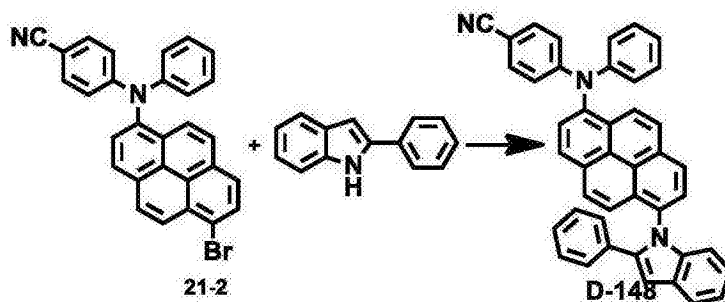
[0154] 化合物 20-1 (4g, 60%) 是以与化合物 16-2 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 A (3g, 8.6mmol) 和 1,6-二溴苊 (6.2g, 17.2mmol) 获得的。

[0155] 化合物 D-147 的制备

[0156] 化合物 D-147 (2.2g, 50%) 是以与化合物 16-1 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 20-1 (4g, 6.4mmol) 和 1,2,3,4-四氢喹啉-6-腈 (1.2g, 7.7mmol) 获得的。

[0157] 实例 21: 化合物 D-148 的制备

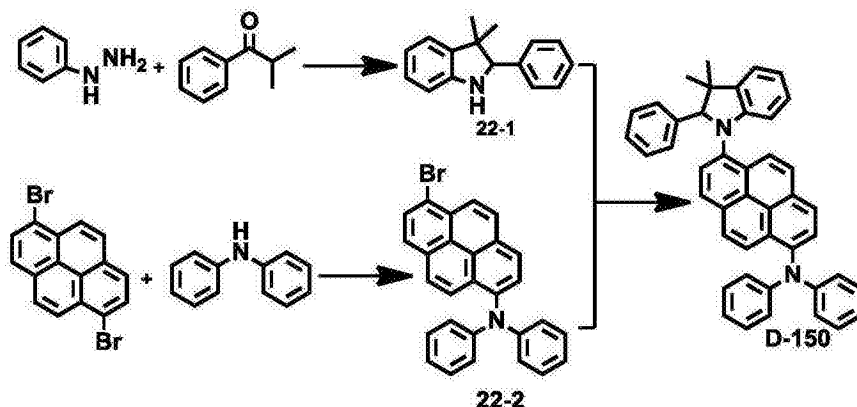
[0158]



[0159] 化合物 D-148 (2g, 50%) 是以与化合物 16-1 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 21-2 (6g, 12.6mmol) 和 2-苯基-1H-咪唑 (3g, 15.2mmol) 获得的。

[0160] 实例 22: 化合物 D-150 的制备

[0161]



[0162] 化合物 22-1 的制备

[0163] 化合物 22-1 (12g, 52%) 是以与化合物 17-1 的合成方法相同的方式, 通过使用 2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮 (15.7mL, 104mmol) 和苯肼 (15g, 104mmol) 获得的。

[0164] 化合物 22-2 的制备

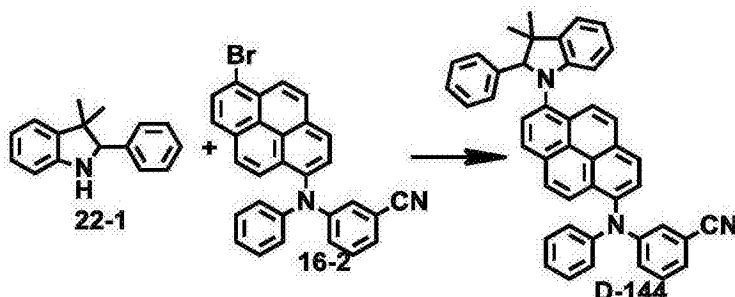
[0165] 化合物 22-2 (10.6g, 50%) 是以与化合物 16-2 的合成方法相同的方式, 通过使用二苯胺 (8g, 47.3mmol) 和 1,6-二溴苊 (34g, 94.6mmol) 获得的。

[0166] 化合物 D-150 的制备

[0167] 化合物 D-150 (12g, 52%) 是以与化合物 16-1 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 22-1 (3.1g, 13.9mmol) 和化合物 22-2 (7.5g, 16.7mmol) 获得的。

[0168] 实例 23: 化合物 D-144 的制备

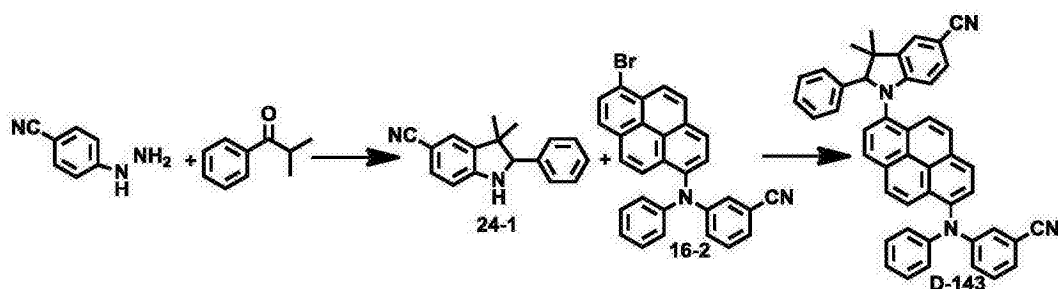
[0169]



[0170] 化合物 D-144 (1.5g, 20%) 是以与化合物 16-1 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 22-1 (3.1g, 13.9mmol) 和化合物 16-2 (6g, 12.7mmol) 获得的。

[0171] 实例 24 : 化合物 D-143 的制备

[0172]



[0173] 化合物 24-1 的制备

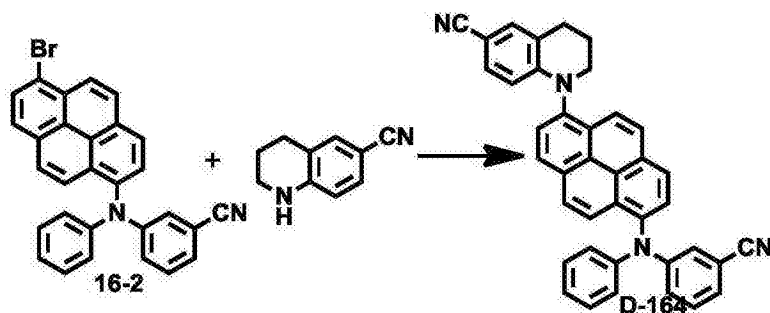
[0174] 化合物 24-1 (7.5g, 30%) 是以与化合物 17-1 的合成方法相同的方式, 通过使用 2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮 (15g, 101mmol) 和对氰基苯肼 (17.1g, 101mmol) 获得的。

[0175] 化合物 D-143 的制备

[0176] 化合物 D-143 (1.25g, 20%) 是以与化合物 16-1 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 24-1 (2.5g, 10.1mmol) 和化合物 16-2 (5g, 10.6mmol) 获得的。

[0177] 实例 25 : 化合物 D-164 的制备

[0178]



[0179] 化合物 D-164 (5.4g, 78%) 是以与化合物 16-1 的合成方法相同的方式, 通过使用化合物 16-2 (6.3g, 13.3mmol) 和 1,2,3,4-四氢喹啉-6-腈 (2g, 12.6mmol) 获得的。

[0180] 在有机 EL 装置中使用的主体化合物 H-1 到 H-62 和掺杂剂化合物 D-1 到 D-184 是以与实例 1 到实例 25 中的合成方法相同的合成方法制造的。所制造的掺杂剂化合物的产率 (%)、MS/EIMS、UV (nm) 和 PL (nm) 示出于下表 1 中：

[0181] [表 1]

[0182]

化合物	产率 (%)	MS/EIMS		UV (nm)	PL (nm)
		测量值	计算值		
D-8	30	536.2	536.6	248, 299, 422	469
D-9	50	586.2	586.6	317, 416	446
D-10	40	794.3	795	310, 426	456

[0183]

D-14	39	622.2	622.6		
D-16	45	608.2	608.6		
D-17	27	738.2	738.8	246, 314, 416	452
D-19	34	732.3	732.9	340	461
D-21	13.7	635.2	635.7		
D-22	30	916.3	917	246, 273, 317, 419	506
D-23	60	818.3	819	243, 280, 332, 419	476
D-25	30	635.2	635.7	250	448
D-26	25	672.2	672.6	240, 260, 303, 409	453
D-27	49.5	890.3	891	248, 324, 409	453
D-28	28	756.3	756.9		
D-29	34	465.2	464.6	354	502
D-30	51	976.4	977.2		
D-31	32	886.4	887.1		
D-32	41	437.2	436.5	354	502
D-33	34	832.2	833		
D-69	40	688.3	688.8		
D-88	85	525.2	525.6	397	478
D-98	43	656.3	656.8		
D-143	20	640.3	640.8	310	451
D-144	20	615.3	615.8	246	497
D-147	50	702.3	702.8	245	450
D-148	50	585.2	585.7	324	446
D-149	70	640.3	640.8		
D-150	52	590.3	590.8	246	477
D-153	40	695.3	695.8		
D-164	78	734.01	550.7		

[0184] 装置实例 1:使用根据本发明的有机电致发光化合物制造 OLED 装置

[0185] 使用根据本发明的发光材料来制造 OLED 装置。首先,依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水对用于有机发光二极管 (OLED) 装置的玻璃基材上的透明电极氧化铟锡 (ITO) 薄膜 (15 Ω /sq) (韩国三星康宁公司 (Samsung Corning)) 进行超声波清洗,然后储存在异丙醇中。接着,将 ITO 基材安装在真空气相沉积设备的基材固持器上。将 $N^1, N^{1'}$ - ([1,1' - 联苯] - 4,4' - 二基) 双 (N^1 - (萘 - 1 - 基) - N^4 , N^4 - 二苯基苯 - 1,4 - 二胺) 引入所述真空气相沉积设备的室中,然后将所述设备的室压控制到 10^{-6} 托。接着,向所述室施加电流以蒸发上述引入的材料,从而在 ITO 基材上形成厚度为 60nm 的空穴注入层。然后,将 N, N' - 双 (α - 萘基) - N, N' - 二苯基 - 4,4' - 二胺引入所述真空气相沉积设备的另一个室中,并且通过向所述室施加电流以进行蒸发,从而在所述空穴注入层上形成厚度为 20nm 的空穴传输层。此后,将化合物 H-26 引入到所述真空气相沉积设备的一个室中作为主体材料,并且将化合物 D-9 引入到另一个室中作为掺杂剂。这两种材料以不同的速率蒸发并且按掺杂剂和主体的总量计以 3 重量%的掺杂量沉积,以在空穴传输层上形成厚度为 30nm 的发光层。然后,将 2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑引入到一个室中,且将喹啉锂引入到另一个室中。这两种材料以相同的速率蒸发并且各自以 50 重量%的掺杂量沉积,以在发光层上形成厚度为 30nm 的电子传输层。接着,在所述电子传输层上沉积喹啉锂作为厚度为 2nm 的电子注入层之后,通过另一真空气相沉积设备在所述电子注入层上沉积厚度为 150nm 的 Al 阴极。从而,制造了 OLED 装置。用于制造所述 OLED

装置的所有材料在使用前通过在 10^{-6} 托条件下真空升华进行纯化。

[0186] 所制造的 OLED 装置表现出具有 2020cd/m^2 亮度和 72.2mA/cm^2 电流密度的蓝色发光。半衰期是 169 小时。

[0187] 装置实例 2 : 使用根据本发明的有机电致发光化合物制造 OLED 装置

[0188] OLED 装置是以与装置实例 1 中相同的方式制造的, 不同之处在于使用化合物 H-1 作为发光材料的主体并且使用化合物 D-9 作为发光材料的掺杂剂。

[0189] 所制造的 OLED 装置表现出具有 2020cd/m^2 亮度和 73.9mA/cm^2 电流密度的蓝色发光。半衰期是 162 小时。

[0190] 装置实例 3 : 使用根据本发明的有机电致发光化合物制造 OLED 装置

[0191] OLED 装置是以与装置实例 1 中相同的方式制造的, 不同之处在于使用化合物 H-45 作为发光材料的主体并且使用化合物 D-9 作为发光材料的掺杂剂。

[0192] 所制造的 OLED 装置表现出具有 2020cd/m^2 亮度和 76.2mA/cm^2 电流密度的蓝色发光。半衰期是 165 小时。

[0193] 装置实例 4 : 使用根据本发明的有机电致发光化合物制造 OLED 装置

[0194] OLED 装置是以与装置实例 1 中相同的方式制造的, 不同之处在于使用化合物 H-49 作为发光材料的主体并且使用化合物 D-9 作为发光材料的掺杂剂。

[0195] 所制造的 OLED 装置表现出具有 2140cd/m^2 亮度和 77.2mA/cm^2 电流密度的蓝色发光。半衰期是 164 小时。

[0196] 装置实例 5 : 使用根据本发明的有机电致发光化合物制造 OLED 装置

[0197] OLED 装置是以与装置实例 1 中相同的方式制造的, 不同之处在于使用化合物 H-48 作为发光材料的主体并且使用化合物 D-9 作为发光材料的掺杂剂。

[0198] 所制造的 OLED 装置表现出具有 1890cd/m^2 亮度和 73.6mA/cm^2 电流密度的蓝色发光。半衰期是 170 小时。

[0199] 装置实例 6 : 使用根据本发明的有机电致发光化合物制造 OLED 装置

[0200] OLED 装置是以与装置实例 1 中相同的方式制造的, 不同之处在于使用化合物 H-20 作为发光材料的主体并且使用化合物 D-9 作为发光材料的掺杂剂。

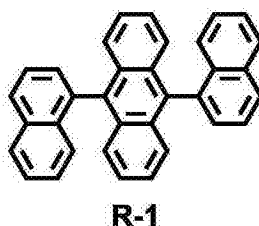
[0201] 所制造的 OLED 装置表现出具有 1890cd/m^2 亮度和 72.1mA/cm^2 电流密度的蓝色发光。半衰期是 178 小时。

[0202] 比较实例 1 : 使用传统的有机电致发光材料制造 OLED 装置

[0203] OLED 装置是以与装置实例 1 中相同的方式制造的, 不同之处在于使用化合物 R-1 作为发光材料的主体并且使用化合物 D-9 作为发光材料的掺杂剂。

[0204] 所制造的 OLED 装置表现出具有 1890cd/m^2 亮度和 67.6mA/cm^2 电流密度的蓝色发光。半衰期是 146 小时。

[0205]



[0206] 如上所示,证明了使用根据本发明的主体和掺杂剂组合的有机电致发光装置具有延长的寿命特征,同时保持有卓越的电流特征。

专利名称(译)	掺杂剂化合物和主体化合物的组合及包含所述组合的有机电致发光装置		
公开(公告)号	CN105359292A	公开(公告)日	2016-02-24
申请号	CN201480037637.6	申请日	2014-07-17
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料韩国有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料韩国有限公司		
[标]发明人	Y G金 H J李 J H金 J H全 C S金 Y J曹 K J李		
发明人	Y-G·金 H-J·李 J-H·金 J-H·全 C-S·金 Y-J·曹 K-J·李		
IPC分类号	H01L51/54 H05B33/14 C09K11/06 C07C15/60 C07C211/61 C07D209/08 C07D209/86 C07D215/06 C07D307/91 C07D333/76 C07D209/30 C07D209/42 C07D215/48 C07F7/10 C07C25/18		
CPC分类号	C09K11/06 C07F7/081 C09B1/00 C09B57/001 C09B57/008 C09B69/008 C09K2211/1011 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/5012		
代理人(译)	徐舒		
优先权	1020130083982 2013-07-17 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包含氨基-蒽的掺杂剂化合物和包含二芳基取代的蒽的主体化合物的特定组合，以及包含所述特定组合的有机电致发光装置。本发明的有机电致发光装置提供的优势在于卓越的发光效率、优良的色纯度、低驱动电压，以及良好的工作使用寿命。

