



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105121594 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201380048168.3

(22)申请日 2013.05.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105121594 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据
10-2012-0109449 2012.09.28 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/003897 2013.05.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/051232 KO 2014.04.03

(73)专利权人 第一毛织株式会社
地址 韩国庆尚北道

(72)发明人 柳东完 李南宪 李韩壹 郑成显
赵荣庆 蔡美荣 许达灏 洪振硕

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.
G09K 11/06(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件
WO 2010050779 A1, 2010.05.06,
US 2008026135 A1, 2008.01.31,
CN 101437865 A, 2009.05.20,

审查员 王富强

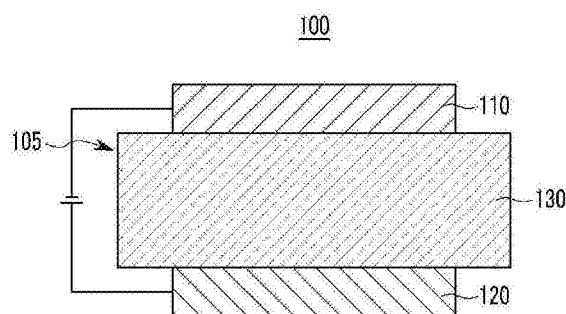
权利要求书4页 说明书58页 附图2页

(54)发明名称

用于有机光电装置的化合物、包含其的有机发光装置以及包括所述有机发光装置的显示装置

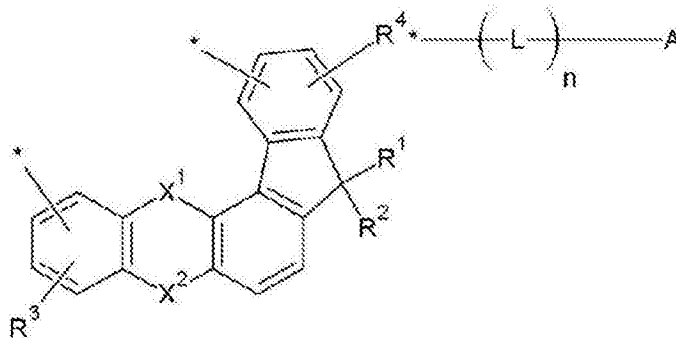
(57)摘要

提供了一种由以下化学式1和2的组合表示的用于有机光电装置的化合物、一种包含其的有机发光装置以及一种包括该有机发光装置的显示装置。在本说明书中公开了所述化学式1和2的结构。可以使用用于有机光电装置的化合物制造有机发光装置,其即使在低驱动电压也具有优异的电化学和热稳定性、优异的使用寿命特性以及高发光效率。



1. 一种用于有机光电装置的化合物,由以下化学式1和2的组合表示:

[化学式1] [化学式2]



其中,在所述化学式1和2中,

X¹和X²独立地是-O-、-S-、-S(O)₂-、-CR^aR^b-、-SiR^aR^b-或-GeR^aR^b-,其中,所述R^a和R^b独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,

R¹至R⁴独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,

A是取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团或-N(L¹_mR') (L²_oR''),其中,所述R'和R''独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,

L是-SiR' R''-、取代的或未取代的C2至C10亚烯基基团、取代的或未取代的C2至C10亚炔基基团、取代的或未取代的C6至C30亚芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂亚芳基基团,其中,所述R'和R''独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,

L¹和L²独立地是取代的或未取代的C2至C10亚烯基基团、取代的或未取代的C2至C10亚炔基基团、取代的或未取代的C6至C30亚芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂亚芳基基团,

n、m和o独立地是0至3的整数,以及

化学式2的*表示与化学式1的两个*的其中之一键合位置。

2. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述X¹和X²独立地是-O-、-S-、-CR^aR^b-或-SiR^aR^b,以及

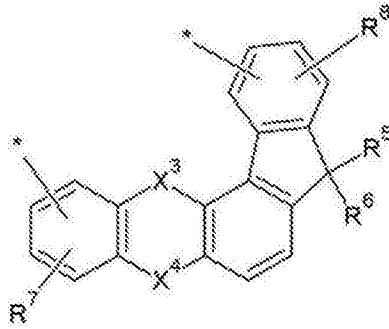
所述R^a和R^b独立地是取代的或未取代的C1至C10烷基基团或者取代的或未取代的C6至C30芳基基团。

3. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述R¹至R⁴独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团或者取代的或未取代的C6至C30芳基基团。

4. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述A是取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团。

5. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述A是-N(L¹_mR') (L²_oR''),其中,所述R'或R''中的一个是由以下化学式3表示的取代基:

[化学式3]



其中,在所述化学式3中,

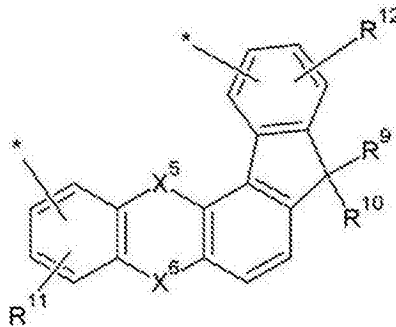
X^3 和 X^4 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^aR^b-$ 、 $-SiR^aR^b-$ 或 $-GeR^aR^b-$,其中,所述 R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,

R^5 至 R^8 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,以及

所述化学式3的两个*的其中之一表示与 $-N(L^1mR')$ (L^2oR'')的 L^1 或 L^2 的键合。

6.根据权利要求3所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述 R' 是由化学式3表示的取代基,以及所述 R'' 是由以下化学式4表示的取代基:

[化学式4]



其中,在所述化学式4中,

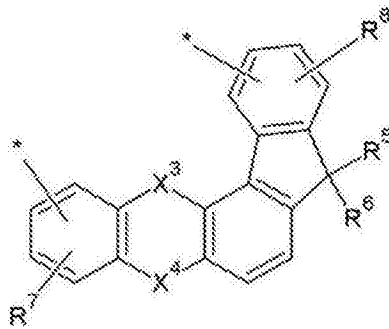
X^5 和 X^6 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^aR^b-$ 、 $-SiR^aR^b-$ 或 $-GeR^aR^b-$,其中,所述 R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,

R^9 至 R^{12} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,以及

所述化学式4的两个*的其中之一表示与 $-N(L^1mR')$ (L^2oR'')的 L^1 或 L^2 的键合。

7.根据权利要求1所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述A是由以下化学式3表示的取代基:

[化学式3]



其中,在所述化学式3中,

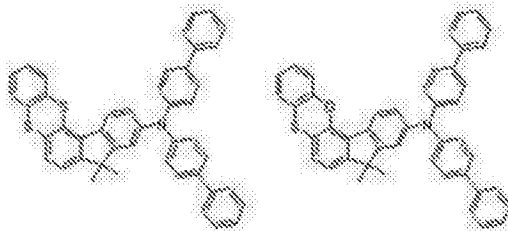
X^3 和 X^4 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^aR^b-$ 、 $-SiR^aR^b-$ 或 $-GeR^aR^b-$,其中,所述 R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,

R^5 至 R^8 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,以及

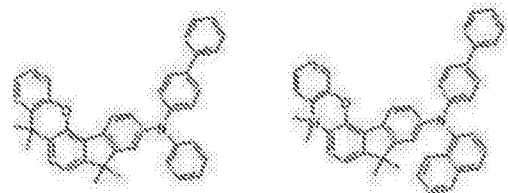
所述化学式3的两个*的其中之一表示与所述化学式2的L的键合。

8. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述用于有机光电装置的化合物由以下化学式A-2、A-3、A-37、A-39和A-165中的一个表示:

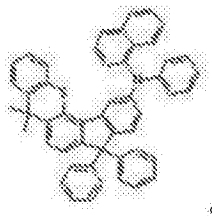
[A-2] [A-3]



[A-37] [A-39]

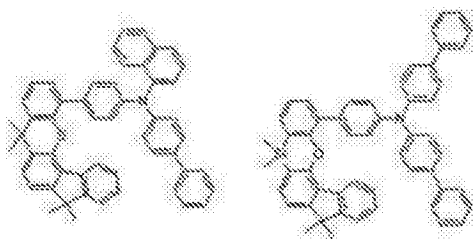


[A-169]

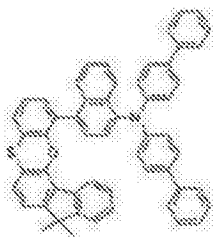


9. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述用于有机光电装置的化合物由以下化学式B-10、B-11和B-19中的一个表示:

[B-10] [B-11]

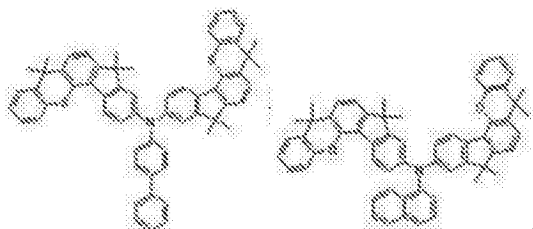


[B-19]



10. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述用于有机光电装置的化合物由以下化学式D-5或D-20表示:

[D-5] [D-20]



11. 根据权利要求1至权利要求10中任一项所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述用于有机光电装置的化合物具有2.0eV或更大的三线态激子能。

12. 根据权利要求1至权利要求10中任一项所述的用于有机光电装置的化合物,其中,所述有机光电装置选自由有机发光装置、有机太阳能电池、有机晶体管、有机感光鼓和有机存储装置组成的组。

13. 一种有机发光装置,包括阳极、阴极和在所述阳极和所述阴极之间的至少一个或多个有机薄层,

其中,所述有机薄层中的至少一个包含权利要求1至权利要求10中任一项所述的用于有机光电装置的化合物。

14. 根据权利要求13所述的有机发光装置,其中,所述有机薄层选自由发射层、空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层和它们的组合组成的组。

15. 根据权利要求13所述的有机发光装置,其中,所述用于有机光电装置的化合物包括在空穴传输层或空穴注入层中。

16. 根据权利要求13所述的有机发光装置,其中,所述用于有机光电装置的化合物包括在发射层中。

17. 根据权利要求13所述的有机发光装置,其中,所述用于有机光电装置的化合物用作发射层中的磷光或荧光主体材料。

18. 一种显示装置,包括权利要求13至权利要求17中任一项所述的有机发光装置。

用于有机光电装置的化合物、包含其的有机发光装置以及包括所述有机发光装置的显示装置

技术领域

[0001] 公开了一种用于具有优异的寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性的有机光电装置的化合物,一种包含该化合物的有机发光装置以及包括该有机发光装置的显示装置。

背景技术

[0002] 有机光电装置(有机光电子装置,organic optoelectronic device)是以下装置,其需要通过使用空穴(hole)或电子在电极和有机材料之间的电荷交换。

[0003] 根据其驱动原理可以将有机光电装置分成如下几类。第一种有机光电装置是如下驱动的电子装置:从外光源通过光子在有机材料层中产生激子(exciton);将激子分成电子和空穴;以及转移电子和空穴到作为电源(电压源)的不同的电极。

[0004] 第二种有机光电装置是如下驱动的电子装置:施加电压或电流到至少两个电极,以将空穴和/或电子注入位于电极界面的有机材料半导体,以及通过注入的电子和空穴驱动装置。

[0005] 有机光电装置的实例包括有机光电器件(organic photoelectric device)、有机发光装置、有机太阳能电池、有机感光鼓(organic photo conductor drum)、有机晶体管等等,其需要空穴注入或传输材料、电子注入或传输材料、或者发光材料。

[0006] 尤其是,由于对于平板显示器需求的增加,有机发光装置(有机发光二极管,OLED)现在已经引起了关注。通常,有机发光是指将电能转换为光能。

[0007] 通过将电流施加于有机发光材料,这种有机发光装置将电能转换为光。它具有在阳极(anode)和阴极(cathode)之间置入功能性有机材料层的结构。有机材料层包括包括不同的材料的多层,例如空穴注入层、空穴传输层、发射层、电子传输层和电子注入层,以改善有机发光装置的效率和稳定性。

[0008] 在这种有机发光装置中,在阳极和阴极之间施加电压时,注入来自于阳极的空穴和来自于阴极的电子至有机材料层,并且重新组合以产生具有高能的激子。在转向基态时,产生的激子产生具有特定波长的光。

[0009] 最近已知,除荧光发光材料外,磷光发光材料也可以用于有机发光装置的发光材料。这种磷光材料通过以下发光:将电子从基态传输到激发态,通过系统间交差使单线态激子非辐射跃迁(transit)至三线态激子,以及使三线态激子跃迁至基态以发光。

[0010] 如上所述,在有机光电装置中,有机材料层包括发光材料和电荷传输材料,例如空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料和电子注入材料,等等。

[0011] 根据发出的颜色,将发光材料分为蓝色、绿色和红色发光材料,以及黄色和橙色发光材料以发出接近自然色的颜色。

[0012] 当一种材料用作发光材料时,最大发光波长转变至长波长,或因为分子间相互作用而颜色纯度降低,或因为发光猝灭效应而装置效率降低。因此,包括主体/掺杂剂系统作为发光材料,以改善颜色纯度和通过能量传递增加发光的效率和稳定性。

[0013] 为了实现有机发光装置的优异性能,构成有机材料层的材料,例如空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料和发光材料(如主体和/或掺杂剂),应当是稳定的并且具有优良的效率。然而,用于有机发光装置的有机材料层形成材料的发展迄今为止是不令人满意的,因此需要新材料。这种材料发展也是其它有机光电装置所必需的。

[0014] 低分子有机发光装置在真空沉积法中被制造为薄膜,并且其可以具有优良的效率和寿命性能。以喷墨或旋涂方法制造的聚合物有机光电装置具有低初始成本和大尺寸的优势。

[0015] 低分子有机发光和聚合物有机发光装置都具有自发光、高速度响应、广泛的视角、超薄、高图像质量、耐久性、大的驱动温度范围等的优势。尤其是,与常规的LCD(液晶显示器)相比,由于自发光特性,它们具有优良的可见度,并且因为它们不需要背光,从而使LCD的厚度和重量降低至多达1/3的优势。

[0016] 此外,因为它们具有比LCD快1000倍的微秒单位的响应速度,因此它们可以在没有后象的情况下实现完美的电影。基于这些优势,自它们在上世纪80年代末第一次出现以来,它们已显著地发展到具有80倍的效率和超过100倍的寿命。最近,它们保持快速增大,如40英寸的有机发光装置面板。

[0017] 同时需要它们具有改善的发光效率和寿命以便更大。在本文中,它们的发光效率需要在发射层中空穴和电子之间的顺利结合。然而,因为有机材料通常具有比空穴迁移性(mobility)较慢的电子迁移性,它具有在空穴和电子之间无效结合的缺点。因此,需要增加来自于阴极的电子注入和迁移性,并且同时防止空穴的移动。

[0018] 为了改善寿命,需要防止由在装置操作期间产生的焦耳热所引起的材料结晶。相应地,对于具有优异的电子注入和迁移性,以及高电化学稳定性的有机化合物存在强烈需求。

发明内容

[0019] 技术问题

[0020] 提供了一种用于有机光电装置的化合物,其可以充当空穴注入和传输或电子注入和传输材料,并且也充当连同适当的掺杂剂一起的发光主体。

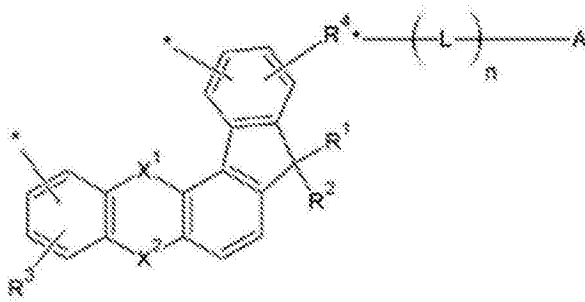
[0021] 提供了具有优异的使用寿命、效率、驱动电压、电化学稳定性和热稳定性的有机发光装置以及包括其的显示装置。

[0022] 技术方案

[0023] 在本发明的一个实施方式中,提供了一种由以下化学式1和2的组合表示的用于有机光电装置的化合物。

[0024] [化学式1] [化学式2]

[0025]



[0026] 在化学式1和2中, X^1 和 X^2 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^aR^b-$ 、 $-SiR^aR^b-$ 或 $-GeR^aR^b-$, 其中, R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, R^1 至 R^4 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, A 是取代的或未取代的C6至C30芳基基团, 取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团或 $-N(L^1_mR^1)(L^2_oR^2)$, 其中, R^1 和 R^2 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, L 是 $-SiR^1R^2-$, 取代的或未取代的C2至C10亚烯基基团, 取代的或未取代的C2至C10亚炔基基团, 取代的或未取代的C6至C30亚芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂亚芳基基团, 其中, R^1 和 R^2 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, L^1 和 L^2 独立地是取代的或未取代的C2至C10亚烯基基团, 取代的或未取代的C2至C10亚炔基基团, 取代的或未取代的C6至C30亚芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂亚芳基基团, n 、 m 和 o 独立地是0至3的整数, 并且化学式2的*表示与化学式1两个*的其中之一键合位置。

[0027] X^1 和 X^2 可以独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR^aR^b-$ 或 $-SiR^aR^b-$, 其中 R^a 和 R^b 可以独立地是取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 或者取代的或未取代的C6至C30芳基基团。

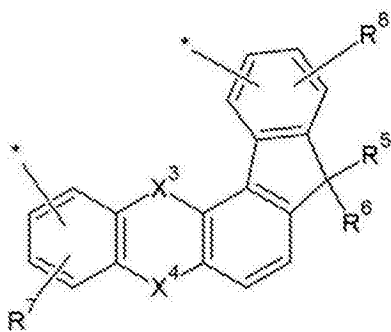
[0028] R^1 至 R^4 可以独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团或者取代的或未取代的C6至C30芳基基团。

[0029] A 可以是取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团。

[0030] A 可以是 $-N(L^1_mR^1)(L^2_oR^2)$, 其中, R^1 或 R^2 其中之一是由以下化学式3表示的取代基。

[0031] [化学式3]

[0032]

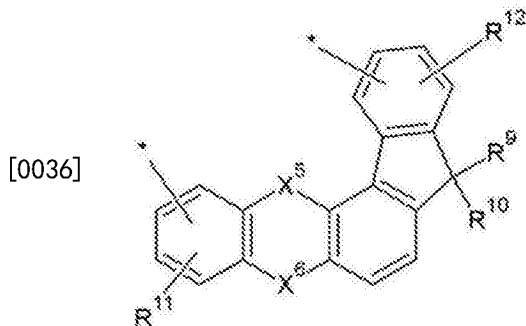


[0033] 在化学式3中, X^3 和 X^4 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^aR^b-$ 、 $-SiR^aR^b-$ 或 $-GeR^aR^b-$, 其中, R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30

芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, R^5 至 R^8 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, 并且化学式3的两个*的其中之一表示与 $-N(L^1_m R^1)$ ($L^2_o R^2$)的 L^1 或 L^2 的键合。

[0034] R^1 可以是由化学式3表示的取代基, 并且 R^2 可以是由化学式4表示的取代基。

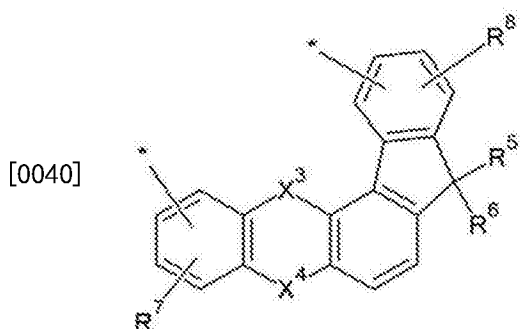
[0035] [化学式4]



[0037] 在化学式4中, X^5 和 X^6 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^a R^b-$ 、 $-SiR^a R^b-$ 或 $-GeR^a R^b-$, 其中, R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, R^9 至 R^{12} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, 化学式4的两个*的其中之一表示与 $-N(L^1_m R^1)$ ($L^2_o R^2$)的 L^1 或 L^2 的键合。

[0038] A可以是由以下化学式3表示的取代基。

[0039] [化学式3]



[0041] 在化学式3中, X^3 和 X^4 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^a R^b-$ 、 $-SiR^a R^b-$ 或 $-GeR^a R^b-$, 其中, R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, R^5 至 R^8 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, 化学式3的两个*的其中之一表示与化学式2的L的键合。

[0042] 用于有机光电装置的化合物可以具有2.0eV或更大的三线态激子能(T1)。

[0043] 有机光电装置可以选自由有机光电器件、有机发光装置、有机太阳能电池、有机晶体管、有机感光鼓和有机存储装置组成的组。

[0044] 在本发明的另一种实施方式中, 有机光电装置包括阳极、阴极和位于阳极和阴极之间的至少一个或多个有机薄层, 其中, 有机薄层的至少一层包含用于有机光电装置的化合物。

[0045] 有机薄层可以选自由发射层、空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层、

空穴阻挡层以及它们的组合组成的组。

[0046] 用于有机光电装置的化合物可以包括在空穴传输层或空穴注入层中。

[0047] 用于有机光电装置的化合物可以包括在发射层中。

[0048] 用于有机光电装置的化合物可以用作为发射层中的磷光或荧光主体材料。

[0049] 在本发明的又一种实施方式中,提供了包括有机光电发光装置的显示装置。

[0050] 有益效果

[0051] 提供了一种具有高空穴或电子输运性能、膜稳定性、热稳定性和高三线态激子能的化合物。

[0052] 这种化合物可以用作发射层的空穴注入/传输材料、主体材料、或电子注入/传输材料。由于在低驱动电压下优异的电化学和热稳定性,以及高发光效率,使用其的有机光电装置具有改善的寿命特性。

附图说明

[0053] 图1至图5是显示根据本发明的各种实施方式的有机发光装置的截面图,该有机发光装置使用根据本发明的一种实施方式的用于有机光电装置的化合物。

[0054] <符号的描述>

[0055] 100:有机发光装置 110:阴极

[0056] 120:阳极 105:有机薄层

[0057] 130:发射层 140:空穴传输层

[0058] 150:电子传输层 160:电子注入层

[0059] 170:空穴注入层 230:发射层+电子传输层

具体实施方式

[0060] 在下文中,详细描述了本发明的实施方式。然而,这些实施方式为示例性的,并且本发明不限于此,通过随附描述的权利要求的范围限定本发明。

[0061] 在本说明书中,当没有另外提供具体的定义时,“取代的”是指被氘、卤素、羟基基团、氨基基团、取代的或未取代的C1至C30胺基团、硝基基团、取代的或未取代的C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C6至C30芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团(如三氟甲基基团等等)、或氰基基团取代,代取代基或化合物的至少一个氢。

[0062] 取代的卤素、羟基基团、氨基基团、取代的或未取代的C1至C20胺基团、硝基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C6至C30芳基、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团(如三氟甲基基团等)或氰基基团中的两个取代基可以彼此稠合以形成环。具体地,取代的C6至C30芳基基团可以与另一个邻近的取代的C6至C30芳基基团稠合,以形成取代的或未取代的苜环。

[0063] 在本说明书中,当没有另外提供具体的定义时,“杂”是指在一种化合物或取代基中包括1至3个选自由N、O、S和P组成的组中的杂原子且其余为碳的化合物或取代基。

[0064] 在本说明书中,当没有另外提供定义时,术语“它们的组合”是指至少两个取代基

通过一个连接基彼此相连,或至少两个取代基彼此缩合。

[0065] 在本说明书中,当没有另外提供定义时,“烷基基团”是指脂肪族烃基团。烷基基团可以是没有双键或三键的“饱和的烷基基团”。

[0066] 烷基基团可以是C1至C20烷基基团。更具体地,烷基基团可以是C1至C10烷基基团或C1至C6烷基基团。例如,C1至C4烷基基团可以具有1至4个碳原子,并且可以选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基组成的组。

[0067] 烷基基团的具体实例可以是甲基基团、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、环丙基基团、环丁基基团、环戊基基团、环己基基团,等等。

[0068] 烷基基团可以是“不饱和的烷基基团”,包括至少一个双键或三键。

[0069] “亚烯基基团”是指由至少两个碳的至少一个碳-碳双键组成的官能团,“亚炔基基团”是指由至少两个碳的至少一个碳-碳三键组成的官能团。不管是饱和的或不饱和的,烷基基团可以是支链的、直链的或环状的。

[0070] “芳族基团”是指环状的官能团,其中,所有的元素具有p-轨道,并且这些p-轨道形成共轭。具体实例是芳基基团和杂芳基基团。

[0071] “芳基”是指包括环的所有元素的取代基,该环具有形成共轭的p-轨道,并且该取代基可以是单环的、多环的或稠环多环的(例如,共有相邻碳原子对的环)官能团。

[0072] “杂芳基基团”是指包括1至3个选自由N、O、S和P组成的组中的杂原子且其余为碳的芳基基团。杂芳基基团可以是其中每个环可以包括1至3个杂原子的稠环。

[0073] 在本说明书中,基于咪唑的衍生物可以是指以下取代的结构,其中,取代的或未取代的咪唑基基团的氮原子被除氮或碳外的杂原子取代。具体实例可以是二苯并咪喃(二苯并咪喃基基团)、二苯并噻吩(二苯并苯硫基基团),芴(芴基基团),等等。

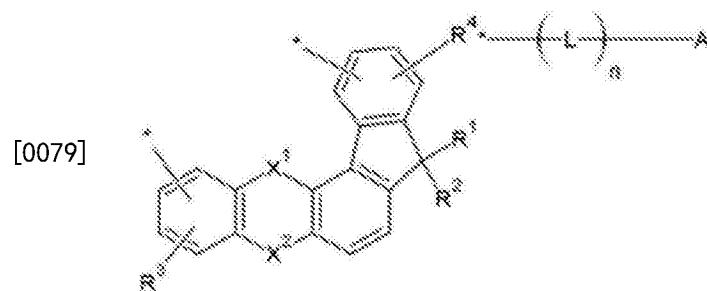
[0074] 在本说明书中,空穴特性是指在阳极中形成的空穴容易被注入发射层,并且根据HOMO水平由于传导特性在发射层中传输的特性。更具体地,它类似于斥电子(electron-repelling)特性。

[0075] 电子特性是指在阴极中形成的电子容易被注入发射层,并且根据

[0076] LUMO水平由于传导特性在发射层中传输的特性。更具体地,它类似于吸电子特性。

[0077] 根据本发明的一种实施方式,用于有机光电装置的化合物可以具有由以下化学式1和2的组合表示的核结构。

[0078] [化学式1] [化学式2]



[0080] 在化学式1和2中, X^1 和 X^2 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^aR^b-$ 、 $-SiR^aR^b-$ 或 $-GeR^aR^b-$,其中, R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, R^1 至 R^4 独立地是氢、氘、取代的或

未取代的C1至C10烷基基团,取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,A是取代的或未取代的C6至C30芳基基团,取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团或 $-N(L^1_mR')$ (L^2_oR''),其中,R'和R''独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团,取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,L是 $-SiR'R''-$,取代的或未取代的C2至C10亚烯基基团,取代的或未取代的C2至C10亚炔基基团,取代的或未取代的C6至C30亚芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂亚芳基基团,其中,R'和R''独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团,取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, L^1 和 L^2 独立地是取代的或未取代的C2至C10亚烯基基团,取代的或未取代的C2至C10亚炔基基团,取代的或未取代的C6至C30亚芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂亚芳基基团,n、m和o独立地是0至3的整数,并且化学式2的*表示与化学式1的两个*的其中之一键合位置。

[0081] 核结构可以用作有机光电装置的发光材料、空穴注入材料或空穴传输材料。尤其是,它可以适宜用作空穴注入材料或空穴传输材料。

[0082] 用于有机光电装置的化合物包括核部分和用于取代该核部分的取代基的各种取代基,并且因此可以具有各种能带隙(energy bandgap)。

[0083] 取决于取代基,化合物可以具有合适的能级,并且因此可以巩固有机光电装置的空穴传输能力或电子传输能力,以及带来对效率和驱动电压的有益影响,而且具有优异的电化学和热稳定性,并且因此在有机光电装置的操作期间改善寿命特性。

[0084] 当A与化学式1组合而连接基团L介于其间时,可以增加电荷迁移率,因此,装置的驱动电压可以劣化。

[0085] 此外,当化合物用作发光材料时,可以控制发光波长,因为遍及化合物的共轭长度通过选择性地调整L、 L^1 和 L^2 而确定,从而改变化合物的能带隙。而且,当用于有机光电装置的化合物用于形成电荷传输层时,通过调整HOMO和LUMO水平可以改变电荷注入和传输特性。

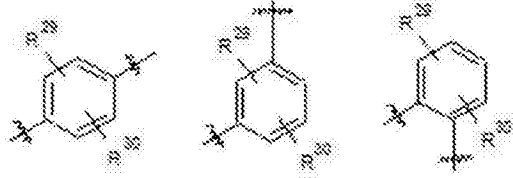
[0086] L 、 L^1 和 L^2 的具体实例可以是取代的或未取代的亚苯基基团、取代的或未取代的联亚苯基基团、取代的或未取代的三亚苯基(terphenylene)基团、取代的或未取代的亚萘基基团、取代的或未取代的亚蒽基(anthracenylene)基团、取代的或未取代的亚菲基基团、取代的或未取代的亚芘基基团、取代的或未取代的亚芴基(fluorenylene)基团、取代的或未取代的并四苯基(萘并萘基,naphthacenylyl)基团、取代的或未取代的草屈基(chrysenyl)基团、取代的或未取代的三亚苯基(triphenylenyl)基团、取代的或未取代的二萘嵌苯基基团、取代的或未取代的茛基基团、取代的或未取代的呋喃基基团、取代的或未取代的噻吩基(苯硫基,thiophenyl)基团、取代的或未取代的吡咯基基团、取代的或未取代的吡唑基基团、取代的或未取代的咪唑基基团、取代的或未取代的三唑基基团、取代的或未取代的噁唑基基团、取代的或未取代的噻唑基基团、取代的或未取代的噁二唑基基团、取代的或未取代的噻二唑基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的嘧啶基基团、取代的或未取代的吡嗪基基团、取代的或未取代的三嗪基基团、取代的或未取代的苯并呋喃基基团、取代的或未取代的苯并苯硫基基团、取代的或未取代的苯并咪唑基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的喹啉基基团、取代的或未取代的异喹啉基基团、取代的或未取代的喹唑啉基(quinazolinylyl)基团、取代的或未取代的喹喔啉基基团、取代的或未取

代的萘啶基基团、取代的或未取代的苯并噁嗪基基团、取代的或未取代的苯并噻嗪基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的吩嗪基基团、取代的或未取代的吩噻嗪基基团和取代的或未取代的吩噁嗪基基团。

[0087] 更具体地,取代的或未取代的亚苯基基团可以是,例如以下化学式S-1、S-2和S-3。

[0088] [化学式S-1] [化学式S-2] [化学式S-3]

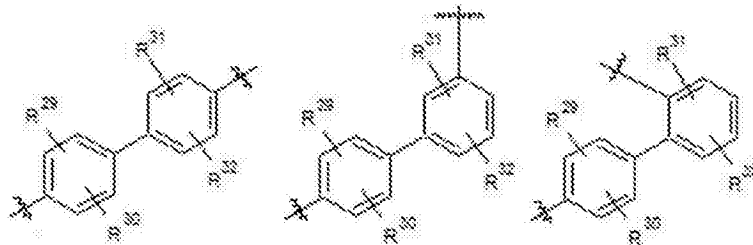
[0089]



[0090] 更具体地,取代的或未取代的联亚苯基基团可以是,例如以下化学式S-4、S-5和S-6。

[0091] [化学式S-4] [化学式S-5] [化学式S-6]

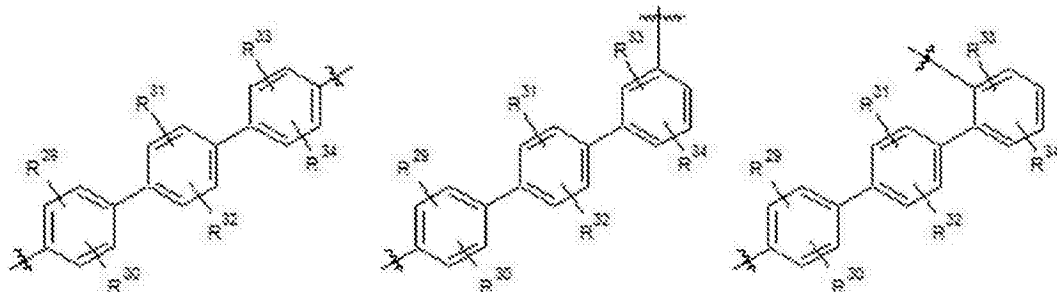
[0092]



[0093] 更具体地,取代的或未取代的对三亚苯基基团可以是,例如以下化学式S-7、S-8和S-9。

[0094] [化学式S-7] [化学式S-8] [化学式S-9]

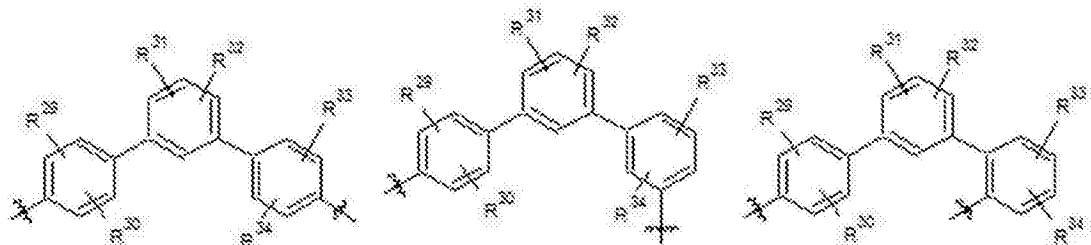
[0095]



[0096] 更具体地,取代的或未取代的间三亚苯基基团可以是,例如以下化学式S-10、S-11和S-12。

[0097] [化学式S-10] [化学式S-11] [化学式S-12]

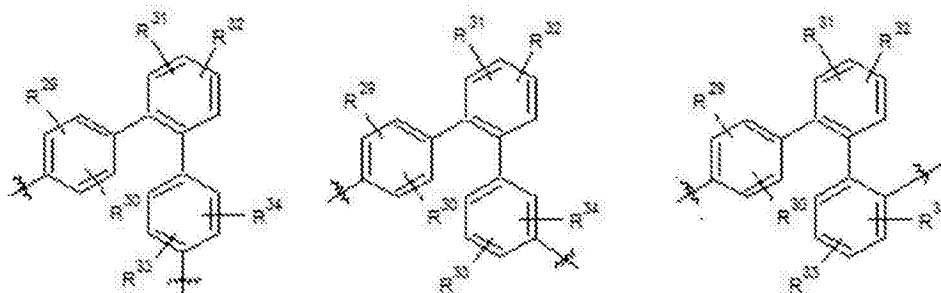
[0098]



[0099] 更具体地,取代的或未取代的邻三亚苯基基团可以是,例如以下化学式S-13、S-14和S-15。

[0100] [化学式S-13] [化学式S-14] [化学式S-15]

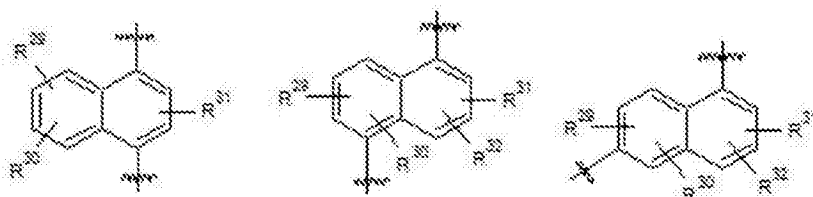
[0101]



[0102] 更具体地, 取代的或未取代的亚萘基基团可以是, 例如以下化学式S-16、S-17、S-18、S-19、S-20、S-21和S-22。

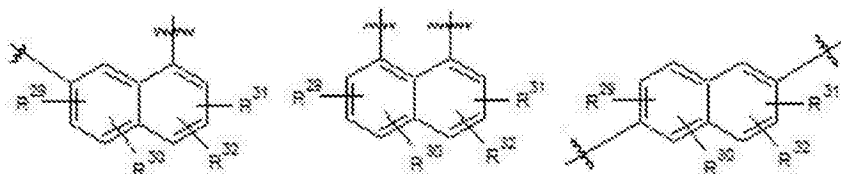
[0103] [化学式S-16] [化学式S-17] [化学式S-18]

[0104]



[0105] [化学式S-19] [化学式S-20] [化学式S-21]

[0106]



[0107] [化学式S-22]

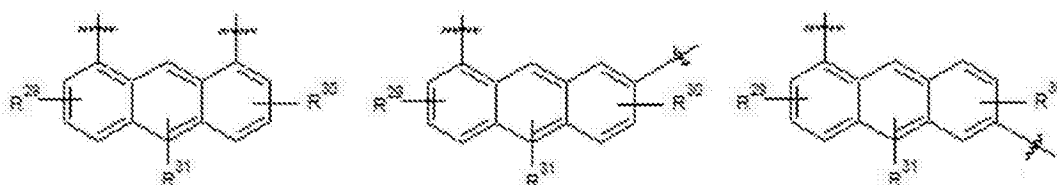
[0108]



[0109] 更具体地, 取代的或未取代的亚蒎基基团可以是, 例如以下化学式S-23、S-24、S-25、S-26、S-27、S-28和S-29。

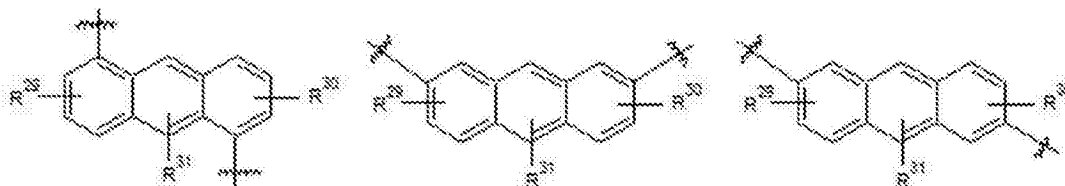
[0110] [化学式S-23] [化学式S-24] [化学式S-25]

[0111]



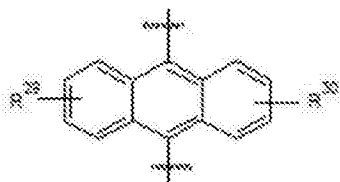
[0112] [化学式S-26] [化学式S-27] [化学式S-28]

[0113]



[0114] [化学式S-29]

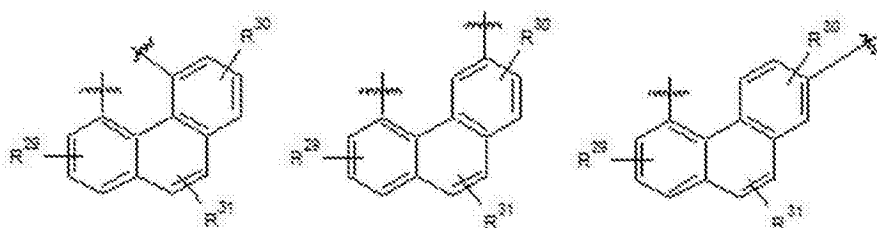
[0115]



[0116] 更具体地,取代的或未取代的亚菲基基团可以是,例如以下化学式S-30、S-31、S-32、S-33、S-34、S-35、S-36、S-37、S-38、S-39和S-40。

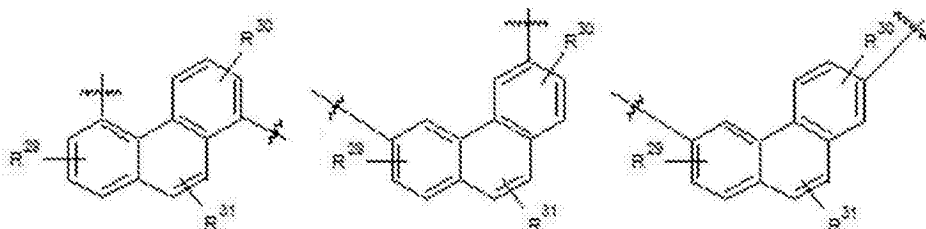
[0117] [化学式S-30] [化学式S-31] [化学式S-32]

[0118]



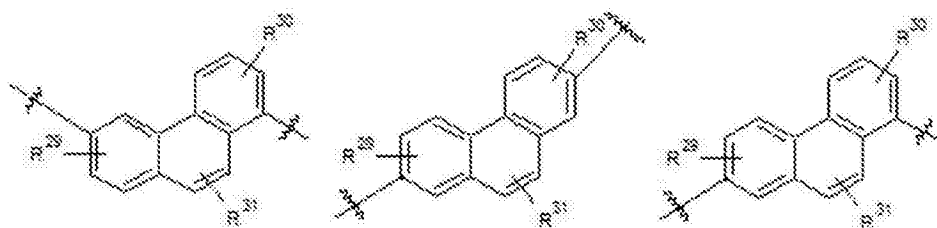
[0119] [化学式S-33] [化学式S-34] [化学式S-35]

[0120]



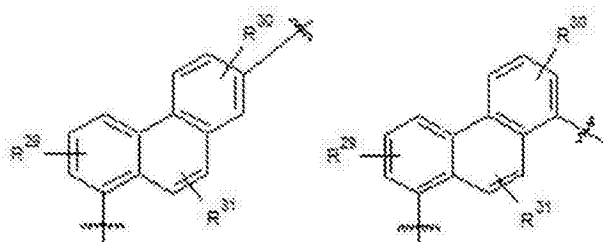
[0121] [化学式S-36] [化学式S-37] [化学式S-38]

[0122]



[0123] [化学式S-39] [化学式S-40]

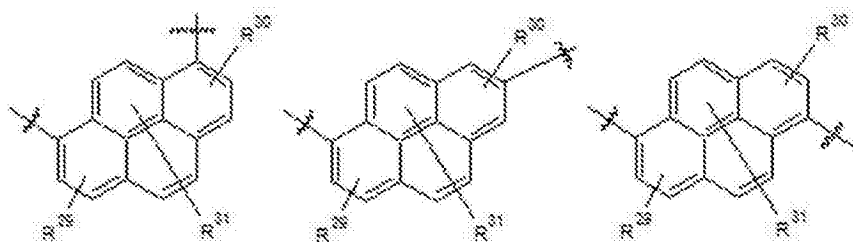
[0124]



[0125] 更具体地,取代的或未取代的亚芘基基团可以是,例如以下化学式S-41、S-42、S-43、S-44、S-45和S-46。

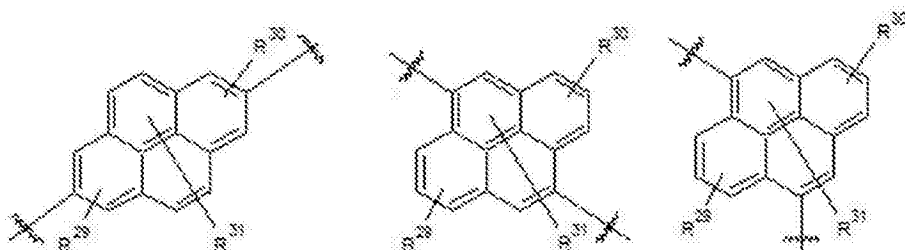
[0126] [化学式S-41] [化学式S-42] [化学式S-43]

[0127]



[0128] [化学式S-44] [化学式S-45] [化学式S-46]

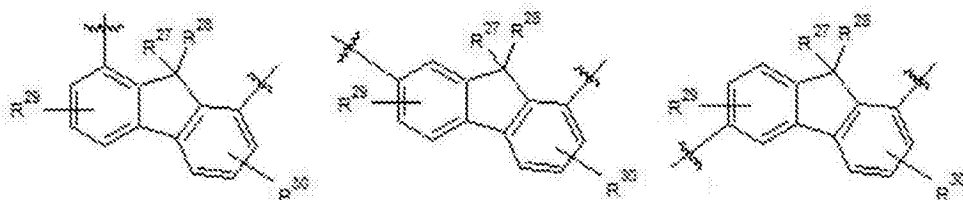
[0129]



[0130] 更具体地,取代的或未取代的亚苄基基团可以是,例如以下化学式S-47、S-48、S-49、S-50、S-51、S-52、S-53、S-54、S-55和S-56。

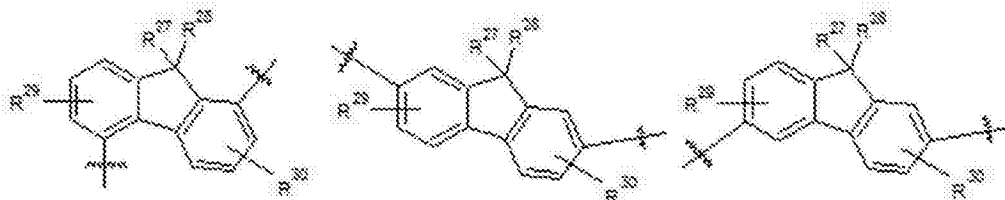
[0131] [化学式S-47] [化学式S-48] [化学式S-49]

[0132]



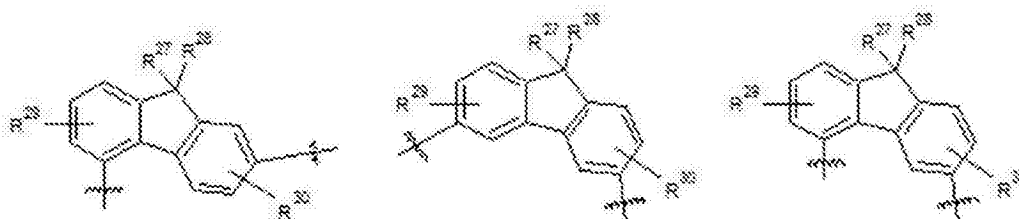
[0133] [化学式S-50] [化学式S-51] [化学式S-52]

[0134]



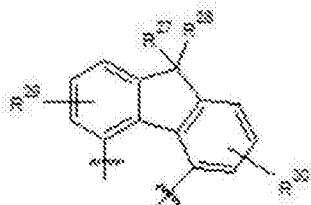
[0135] [化学式S-53] [化学式S-54] [化学式S-55]

[0136]



[0137] [化学式S-56]

[0138]



[0139] 在L、L¹和L²的具体实例中,R²⁷至R³⁴可以独立地是氢、氘、卤素、羟基基团、氨基基

团、取代的或未取代的C1至C30胺基团、硝基基团、取代的或未取代的C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C6至C30芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团(如三氟甲基基团等等)或氰基基团。

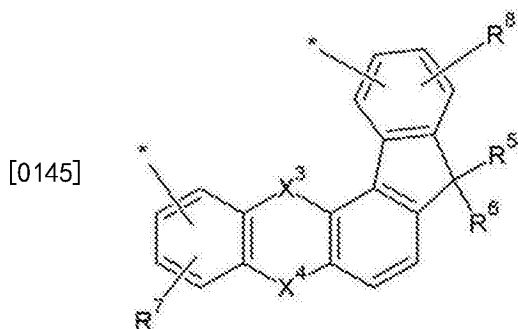
[0140] 化合物具有空间位阻,因此由于分子间小的相互作用,可以抑制该化合物结晶。相应地,制造装置的产率可以提高。此外,装置的使用寿命特性可以改善。

[0141] 而且,化合物具有相对大的分子量,因此可以抑制在沉积期间的分解。

[0142] 更具体地, X^1 和 X^2 可以独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR^aR^b-$ 或 $-SiR^aR^b-$,其中, R^a 和 R^b 独立地是取代的或未取代的C1至C10烷基基团,或者取代的或未取代的C6至C30芳基基团, R^1 至 R^4 可以独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团,或者取代的或未取代的C6至C30芳基基团,并且A可以是取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团。在这种情况下,当适当调整共轭长度时,化合物通过荧光或磷光发光机制可以用作发射层主体。

[0143] 更具体地,A是 $-N(L^1mR^') (L^2oR'')$,其中, $R^'$ 或 R'' 其中之一可以是由以下化学式3表示的取代基。

[0144] [化学式3]



[0146] 在化学式3中, X^3 和 X^4 独立地 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^aR^b-$ 、 $-SiR^aR^b-$ 或 $-GeR^aR^b-$,其中, R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团,取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, R^5 至 R^8 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团,取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团,并且化学式3的两个*的其中之一表示与 $-N(L^1mR^') (L^2oR'')$ 的 L^1 或 L^2 的键合。

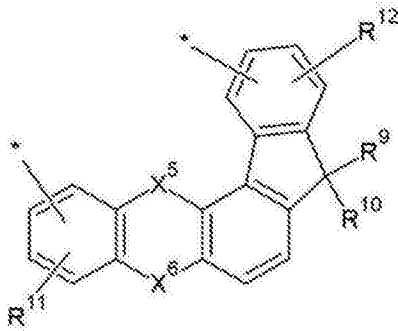
[0147] 当A是 $-N(L^1mR^') (L^2oR'')$,并且 $R^'$ 或 R'' 中任一个是通过以下化学式3表示的取代基时,胺的三取代基中的两取代基是由上面的化学式1或3表示的。

[0148] 化合物可以用于形成空穴传输层或空穴注入层。

[0149] 更具体地, $R^'$ 可以是由化学式3表示的取代基,并且 R'' 可以是由化学式4表示的取代基。

[0150] [化学式4]

[0151]



[0152] 在化学式4中, X^5 和 X^6 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^aR^b-$ 、 $-SiR^aR^b-$ 或 $-GeR^aR^b-$, 其中, R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, R^9 至 R^{12} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, 并且化学式4的两个*的其中之一表示与 $-N(L^1mR')$ (L^2oR'')的 L^1 或 L^2 的键合。

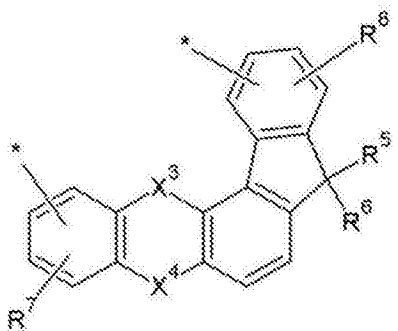
[0153] 在A是 $-N(L^1mR')$ (L^2oR''), R' 是由化学式3表示的取代基, 并且 R'' 是由化学式4表示的取代基时, 胺的三个取代基由上面的化学式1、3和4表示。

[0154] 化合物可以用于形成空穴传输层或空穴注入层。

[0155] 更具体地, A可以由以下化学式3表示的取代基。

[0156] [化学式3]

[0157]



[0158] 在化学式3中, X^3 和 X^4 独立地是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-CR^aR^b-$ 、 $-SiR^aR^b-$ 或 $-GeR^aR^b-$, 其中, R^a 和 R^b 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, R^5 至 R^8 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C10烷基基团, 取代的或未取代的C6至C30芳基基团或者取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团, 并且化学式3的两个*的其中之一表示与化学式2的L的键合。

[0159] 在这种情况下, 化合物具有以下结构, 上面的化学式1与上面的化学式3通过在它们之间的连接基团L选择性地结合。该化合物可以防止由于通过三维改变其分子结构产生叠合分子而导致的结晶。此外, 当引入适当的杂芳族取代基至化合物时, 在该化合物用作磷光发射层的主体时, 通过改变在分子内的极性分布可以增加效率。

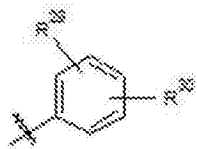
[0160] R^1 至 R^{12} 可以是独立取代的或未取代的苯基、取代的或未取代的萘基基团、取代的或未取代的蒽基基团、取代的或未取代的菲基基团、取代的或未取代的并四苯基基团、取代的或未取代的芘基基团、取代的或未取代的联苯基基团、取代的或未取代的对联三苯基基团、取代的或未取代的间联三苯基基团、取代的或未取代的草屈基基团、取代的或未取代的三亚苯基基团、取代的或未取代的二萘嵌苯基基团、取代的或未取代的茚基基团、取代的或未取

代的呋喃基基团、取代的或未取代的噻吩基基团、取代的或未取代的吡咯基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的咪唑基基团、取代的或未取代的三唑基基团、取代的或未取代的噁唑基基团、取代的或未取代的噻唑基基团、取代的或未取代的噁二唑基基团、取代的或未取代的噻二唑基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的嘧啶基基团、取代的或未取代的吡嗪基基团、取代的或未取代的三嗪基基团、取代的或未取代的苯并呋喃基基团、取代的或未取代的苯并苯硫基基团、取代的或未取代的苯并咪唑基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的喹啉基基团、取代的或未取代的异喹啉基基团、取代的或未取代的喹唑啉基基团、取代的或未取代的喹喔啉基基团、取代的或未取代的萘啶基基团、取代的或未取代的苯并噁嗪基基团、取代的或未取代的苯并噻嗪基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的吩嗪基基团、取代的或未取代的吩噻嗪基基团、取代的或未取代的吩噁嗪基基团或它们的组合,但不限于此。

[0161] 更具体地,取代的或未取代的苯基可以是以下化学式S-57。

[0162] [化学式S-57]

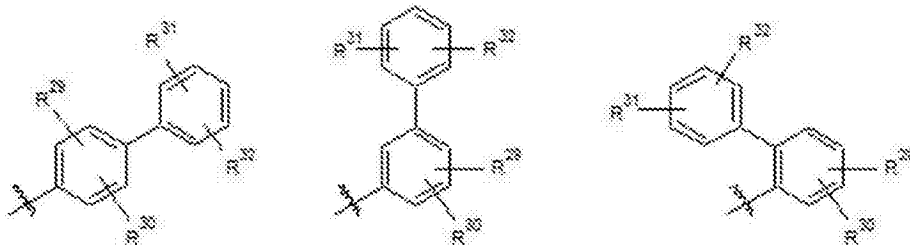
[0163]



[0164] 更具体地,取代的或未取代的联苯基团可以是以下化学式S-58、S-59和S-60。

[0165] [化学式S-58] [化学式S-59] [化学式S-60]

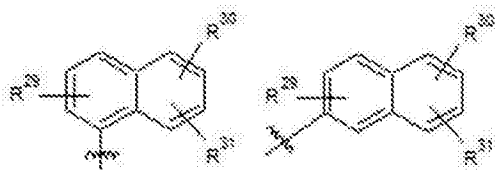
[0166]



[0167] 更具体地,取代的或未取代的萘基基团可以是以下化学式S-61和S-62。

[0168] [化学式S-61] [化学式S-62]

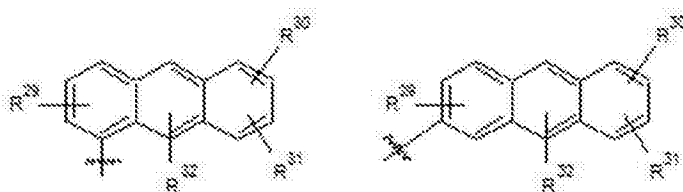
[0169]



[0170] 更具体地,取代的或未取代的蒽基基团可以是以下化学式S-63和S-64。

[0171] [化学式S-63] [化学式S-64]

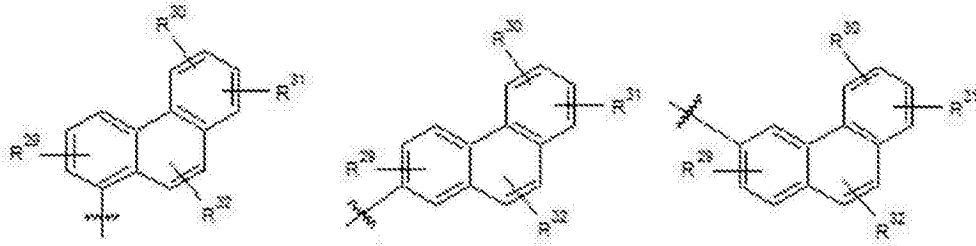
[0172]



[0173] 更具体地,取代的或未取代的菲基基团可以是以下化学式S-65、S-66、S-67、S-68和S-69。

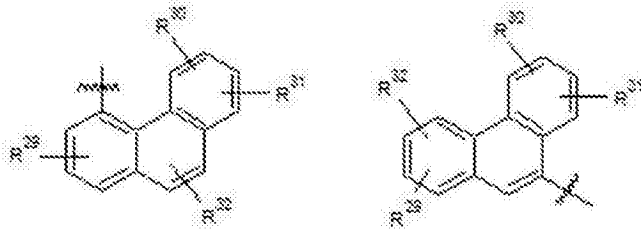
[0174] [化学式S-65] [化学式S-66] [化学式S-67]

[0175]



[0176] [化学式S-68] [化学式S-69]

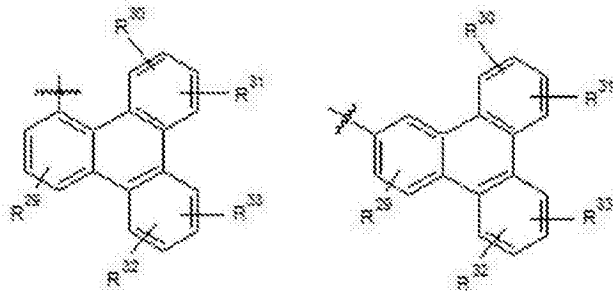
[0177]



[0178] 更具体地,取代的或未取代的三苯基可以是以下化学式S-70和S-71。

[0179] [化学式S-70] [化学式S-71]

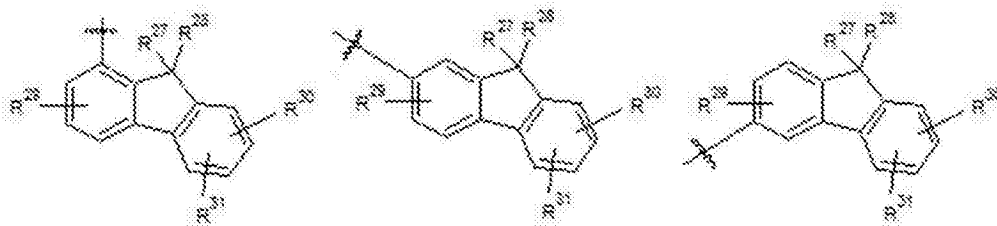
[0180]



[0181] 更具体地,取代的或未取代的苊基基团可以是以下化学式S-72、S-73、S-74和S-75。

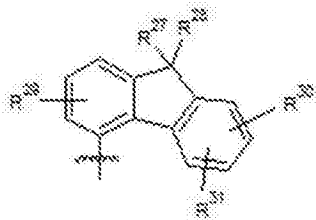
[0182] [化学式S-72] [化学式S-73] [化学式S-74]

[0183]



[0184] [化学式S-75]

[0185]

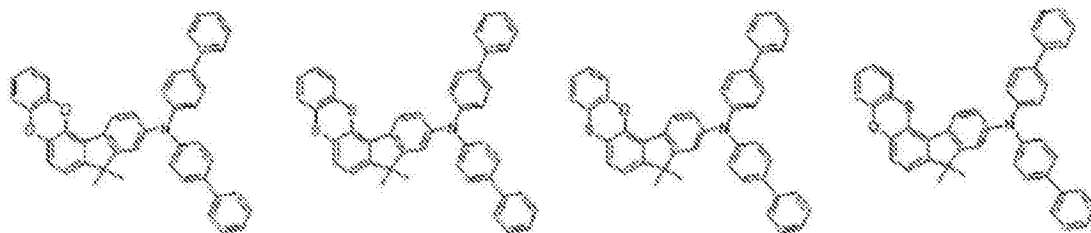


[0186] 这个可以适用于上述所有的化学式1至4。

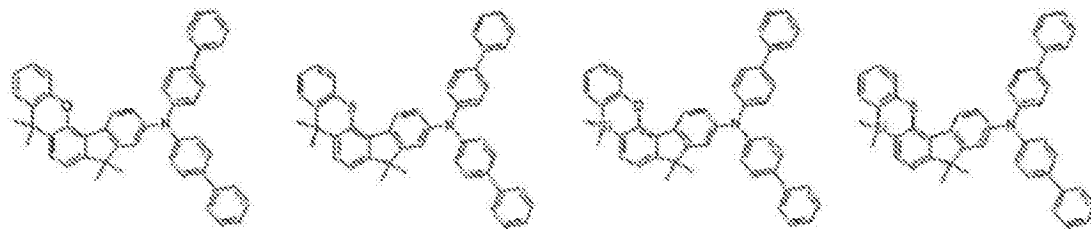
[0187] 用于有机光电装置的化合物可以具有由于取代基产生的发光、空穴或电子特性;膜稳定性;热稳定性和高三线态激子能 (T1)。

[0188] 更具体地,用于有机光电装置的化合物可以由以下化学式A-1至A-183之一表示,但不限于此。

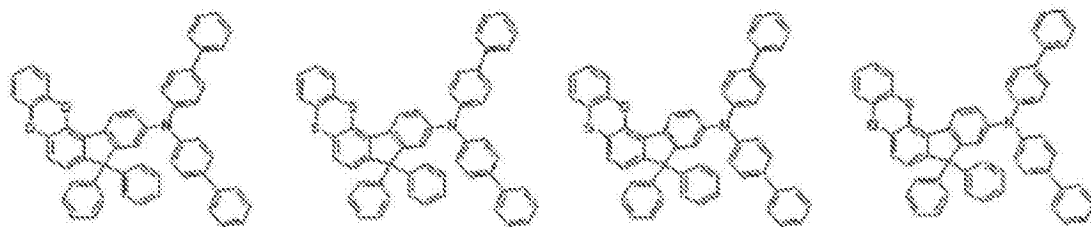
[A-1] [A-2] [A-3] [A-4]



[A-5] [A-6] [A-7] [A-8]

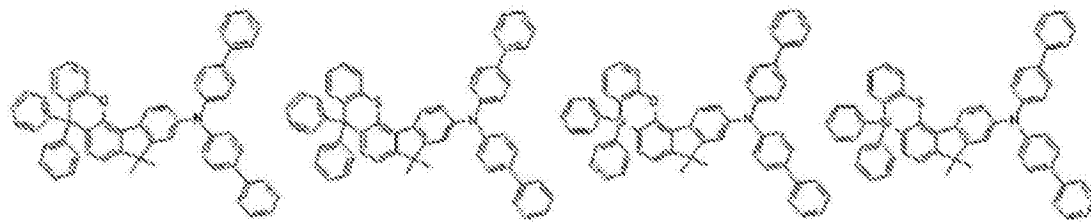


[A-9] [A-10] [A-11] [A-12]

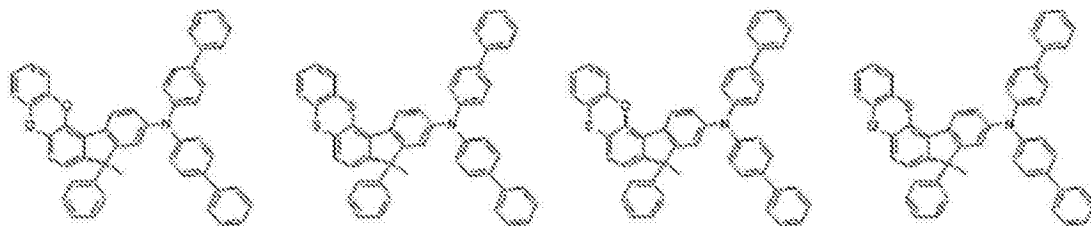


[0189]

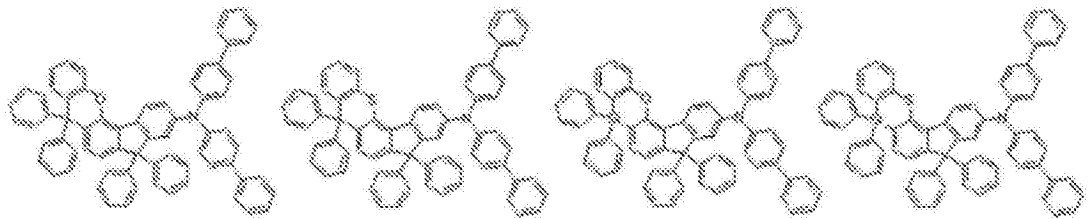
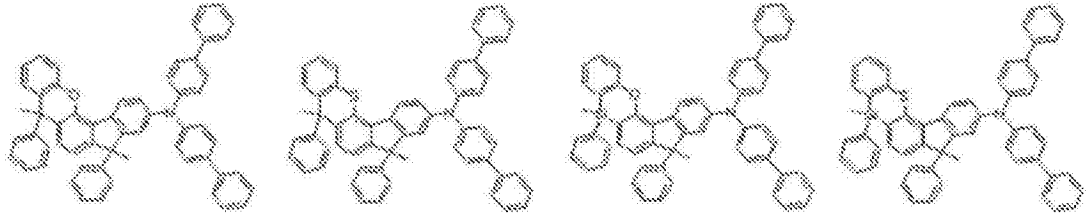
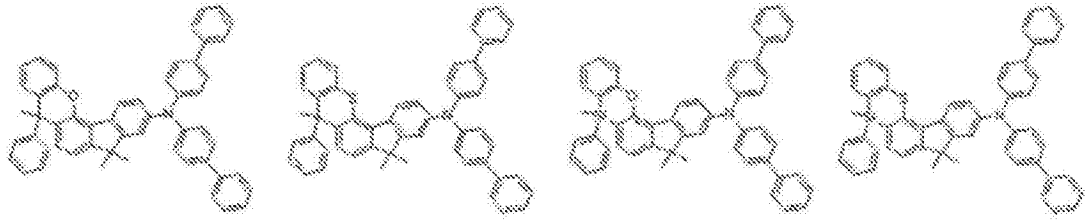
[A-13] [A-14] [A-15] [A-16]



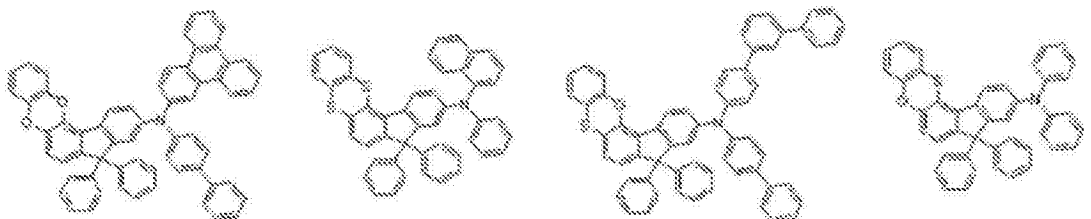
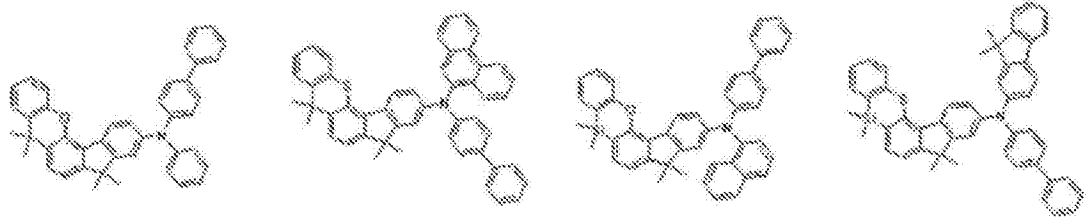
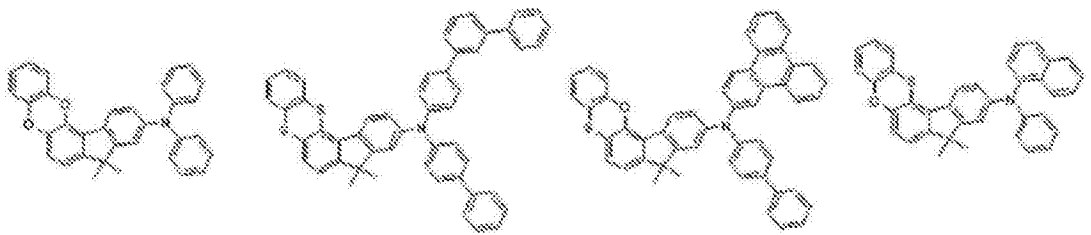
[A-17] [A-18] [A-19] [A-20]

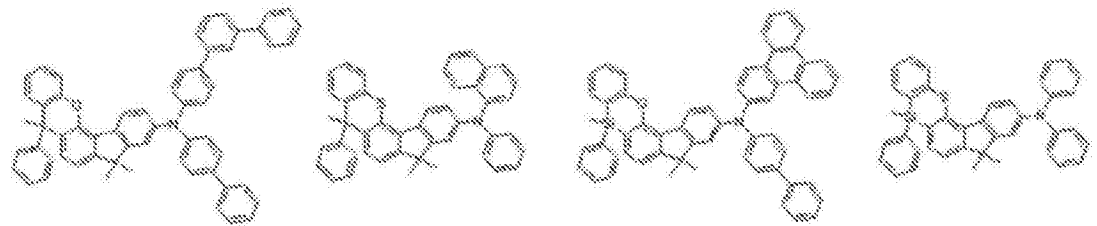
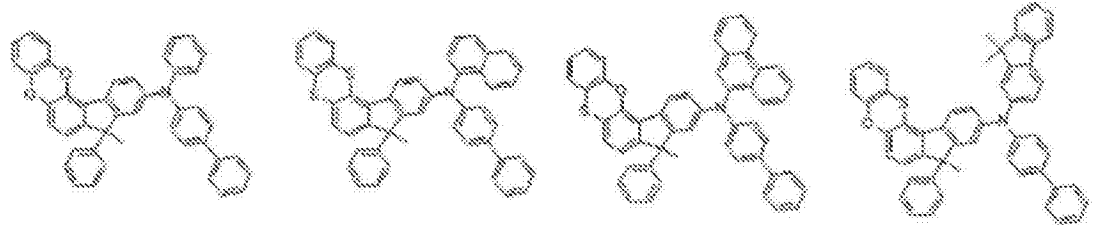
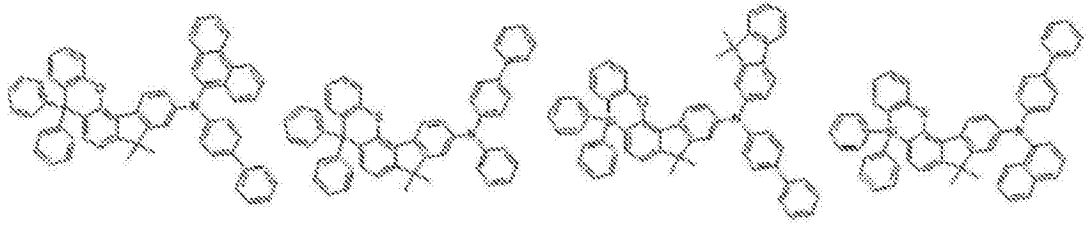


[A-21] [A-22] [A-23] [A-24]

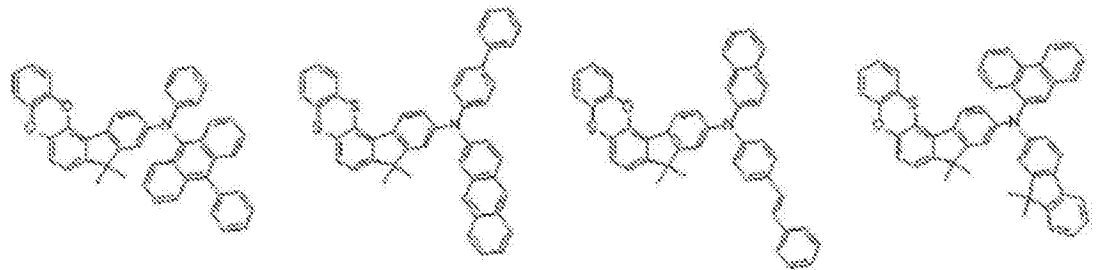
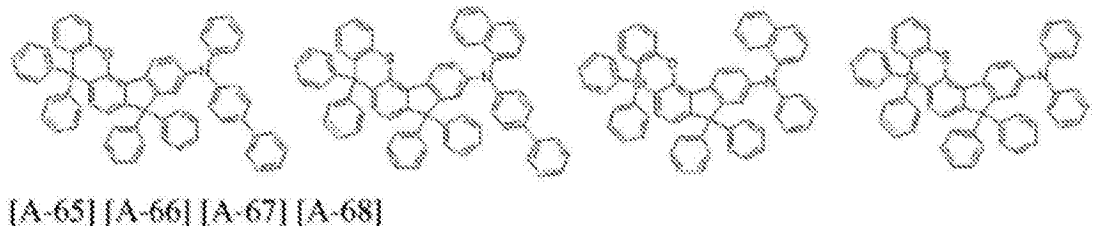
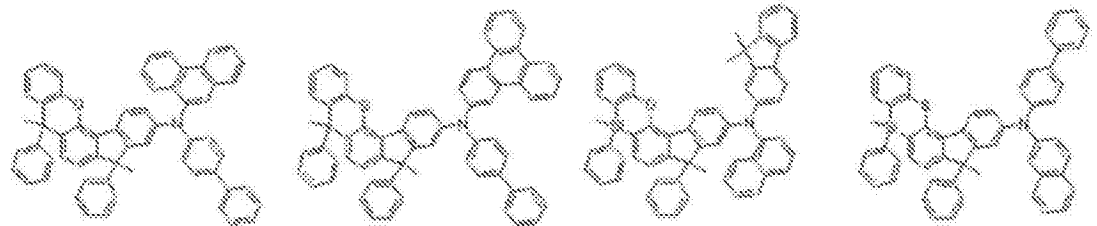


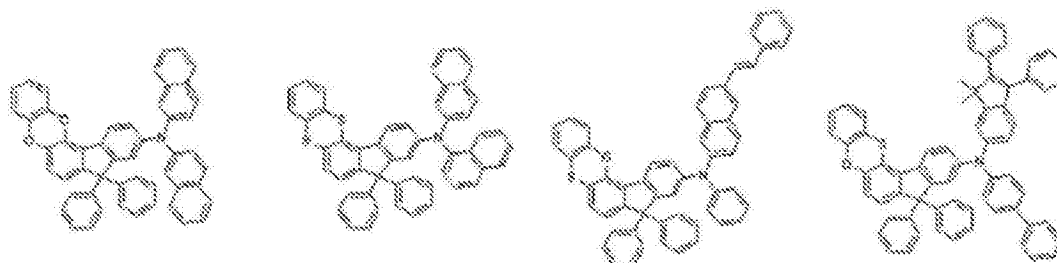
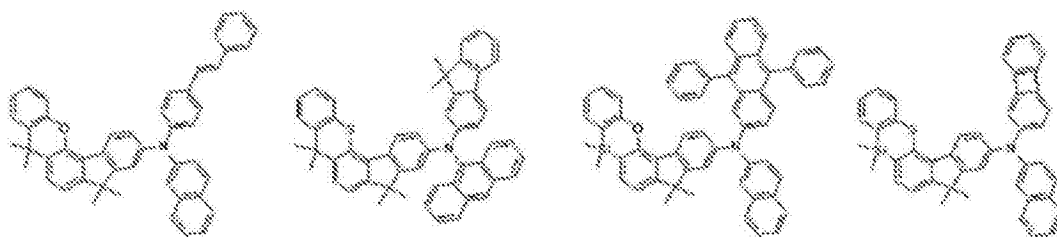
[0190]



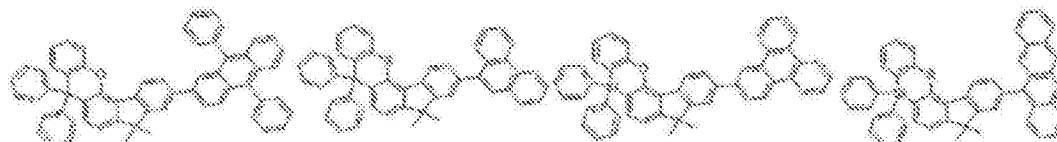
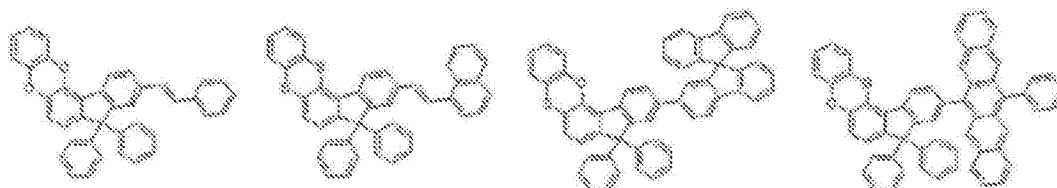
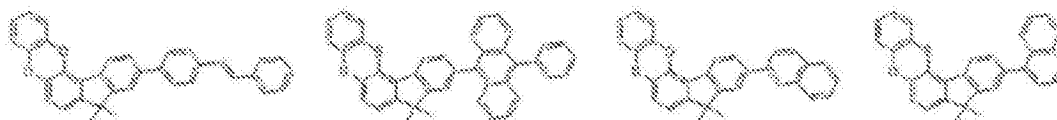
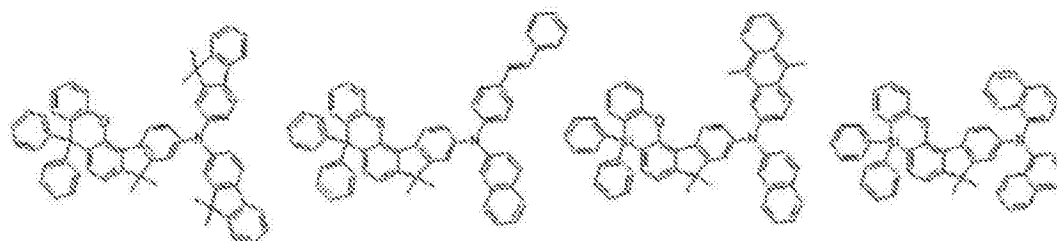


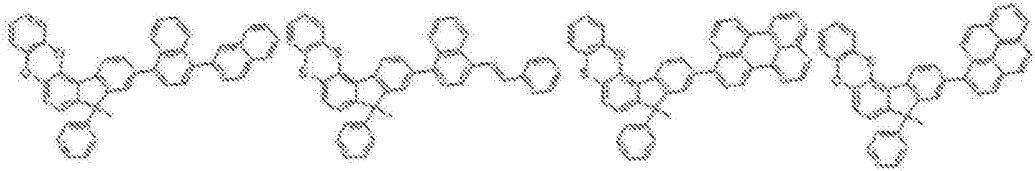
[0191]





[0192]

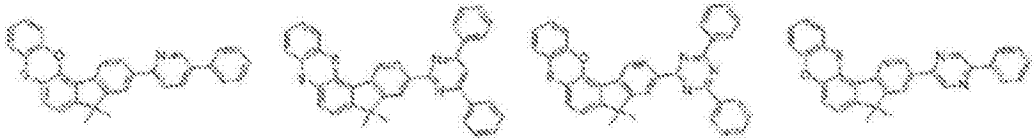




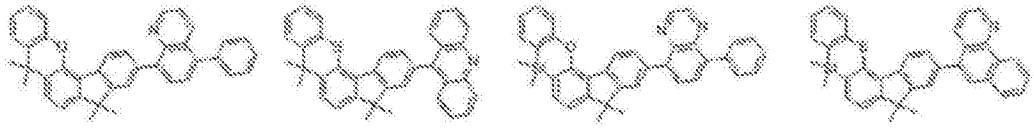
[A-104] [A-105] [A-106] [A-107]



[A-108] [A-109] [A-110] [A-111]

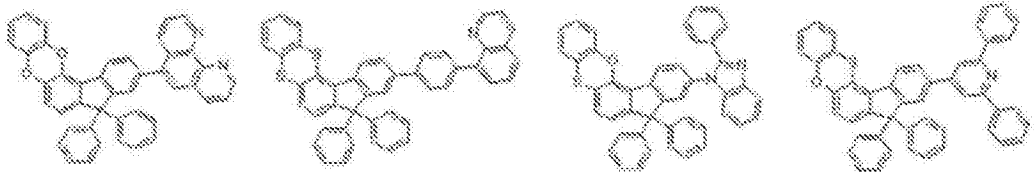


[A-112] [A-113] [A-114] [A-115]

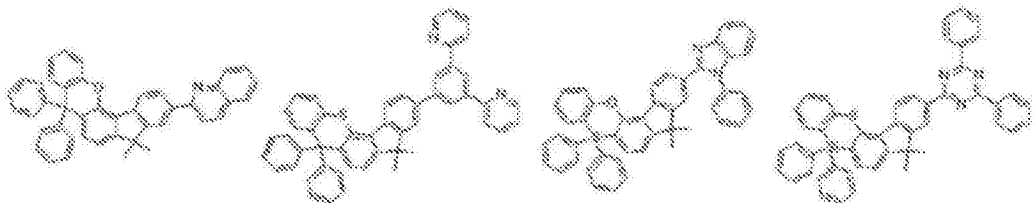


[A-116] [A-117] [A-118] [A-119]

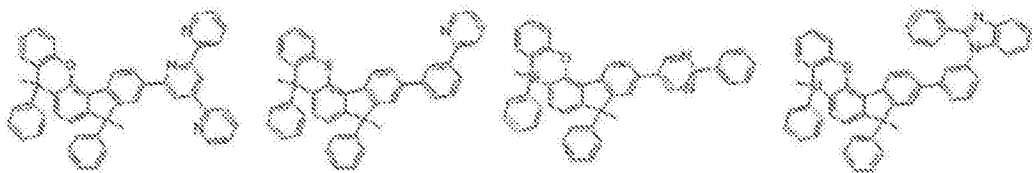
[0193]



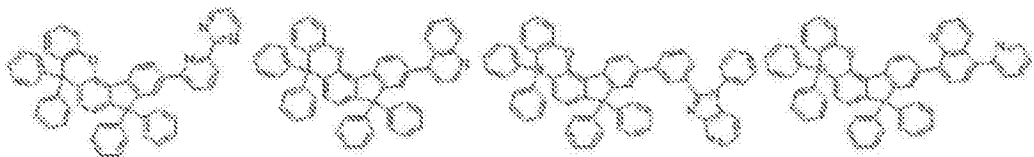
[A-120] [A-121] [A-122] [A-123]



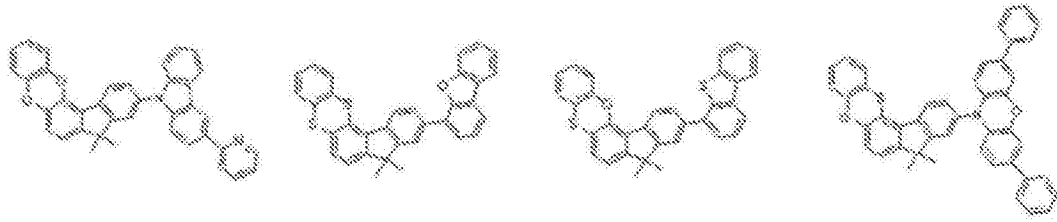
[A-124] [A-125] [A-126] [A-127]



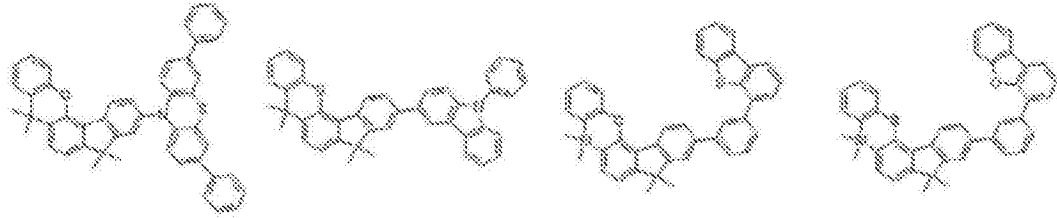
[A-128] [A-129] [A-130] [A-131]



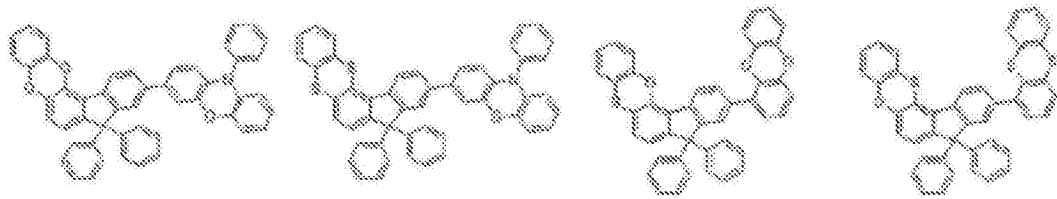
[A-132] [A-133] [A-134] [A-135]



[A-136] [A-137] [A-138] [A-139]

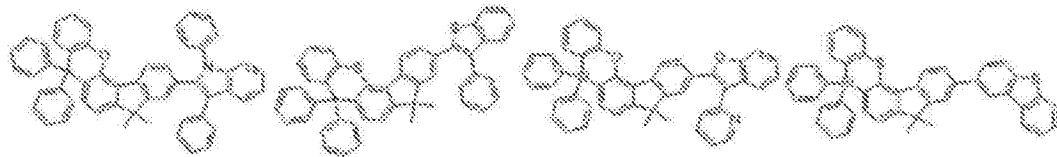


[A-140] [A-141] [A-142] [A-143]

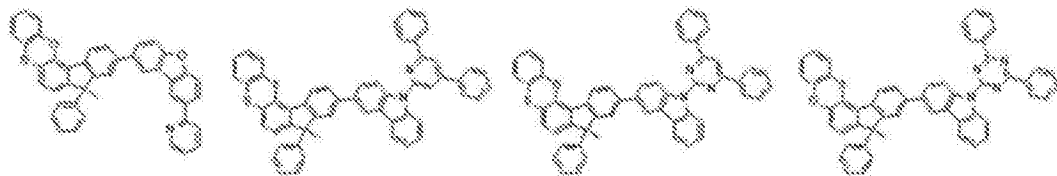


[A-144] [A-145] [A-146] [A-147]

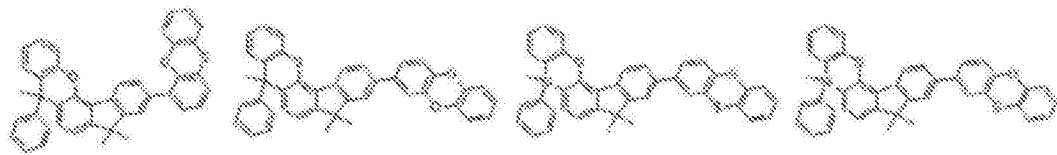
[0194]



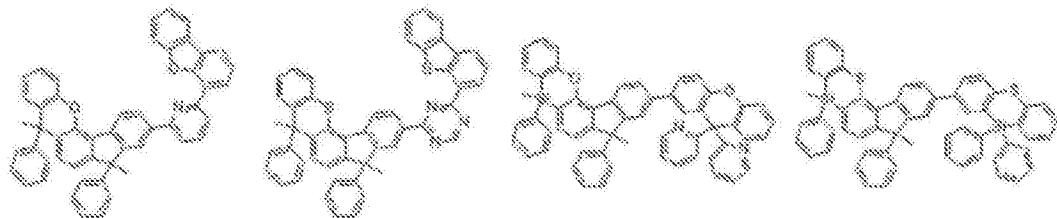
[A-148] [A-149] [A-150] [A-151]



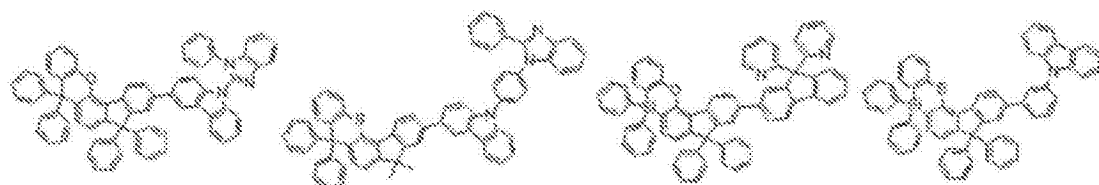
[A-152] [A-153] [A-154] [A-155]



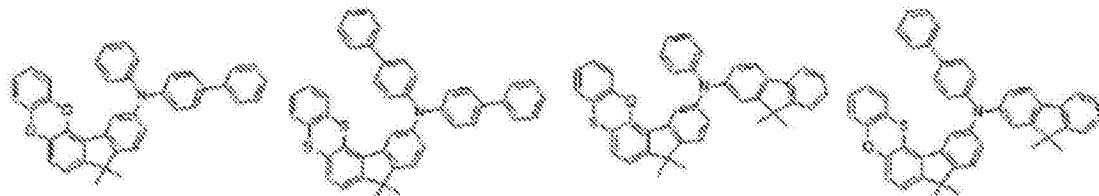
[A-156] [A-157] [A-158] [A-159]



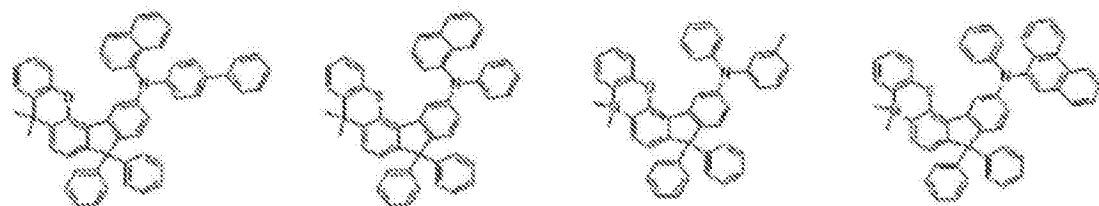
[A-160] [A-161] [A-162] [A-163]



[A-164] [A-165] [A-166] [A-167]

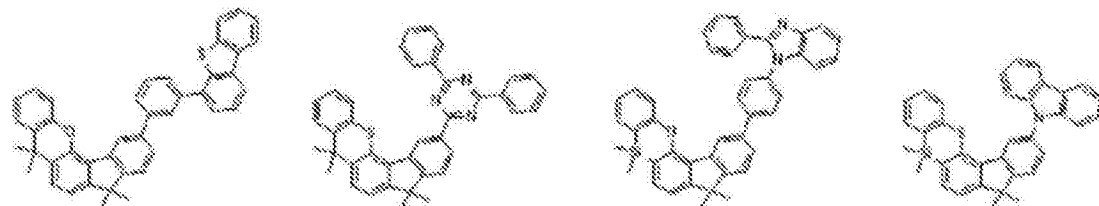


[A-168] [A-169] [A-170] [A-171]

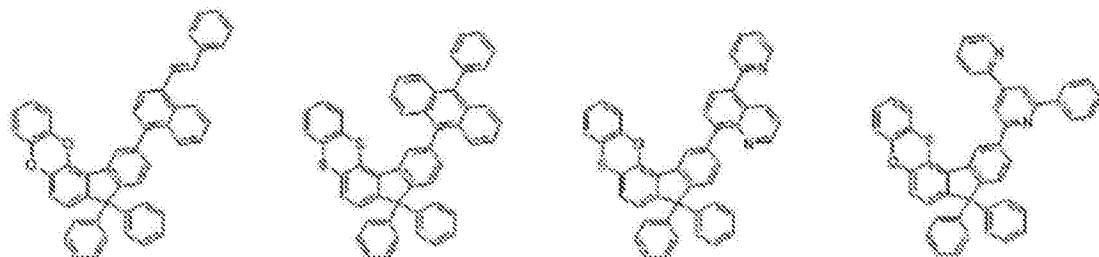


[A-172] [A-173] [A-174] [A-175]

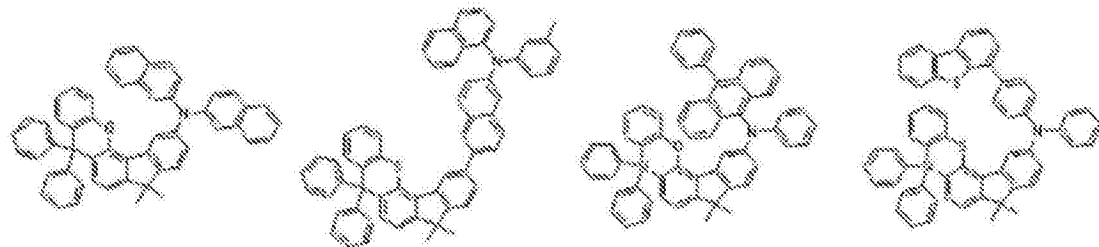
[0195]



[A-176] [A-177] [A-178] [A-179]

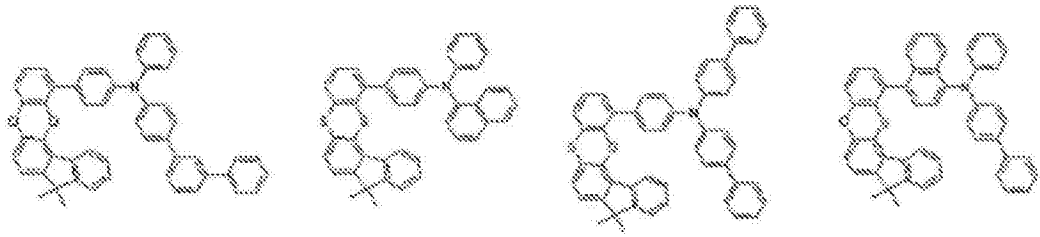


[A-180] [A-181] [A-182] [A-183]

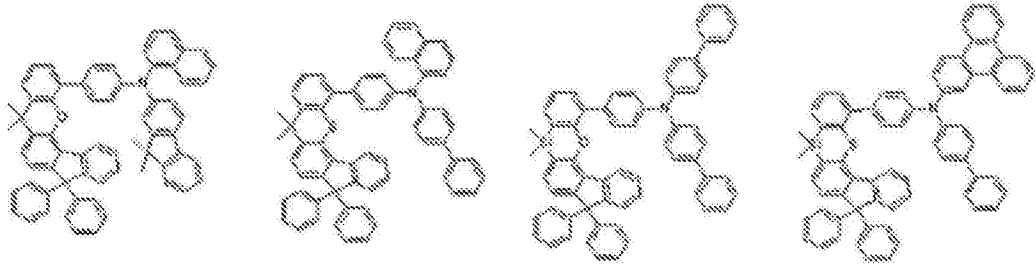


[0196] 更具体地,用于有机光电装置的化合物可以由以下化学式B-1至B-88之一表示,但不限于此。

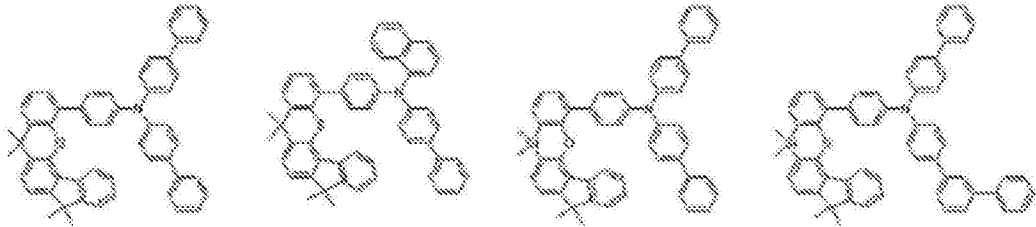
[0197] [B-1][B-2][B-3][B-4]



[B-5] [B-6] [B-7] [B-8]

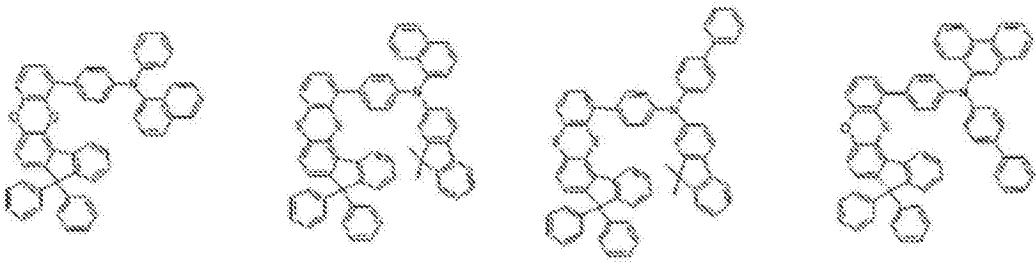


[B-9] [B-10] [B-11] [B-12]

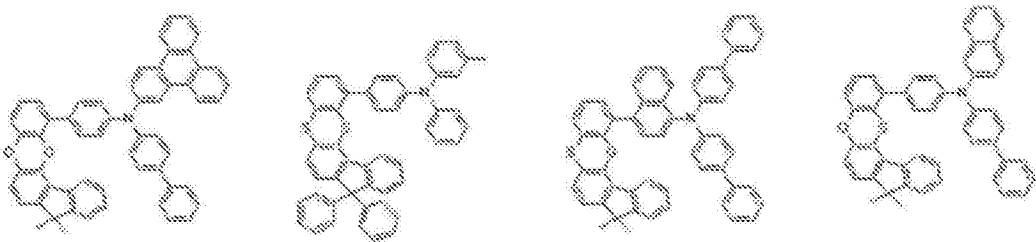


[0198]

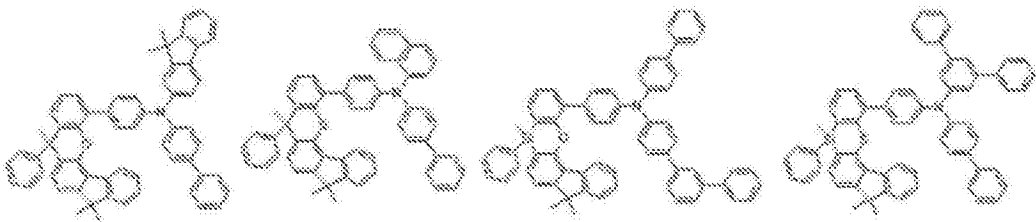
[B-13] [B-14] [B-15] [B-16]



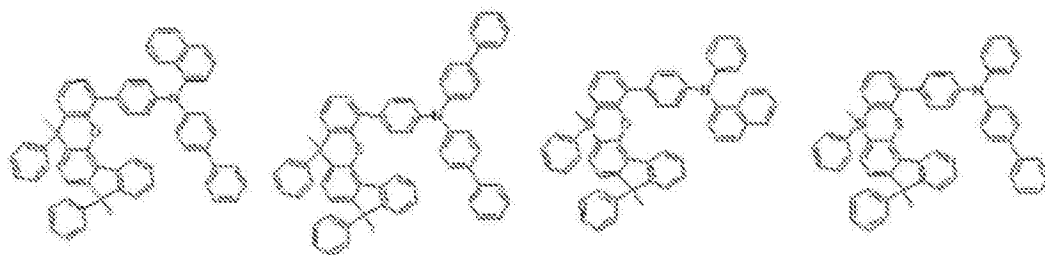
[B-17] [B-18] [B-19] [B-20]



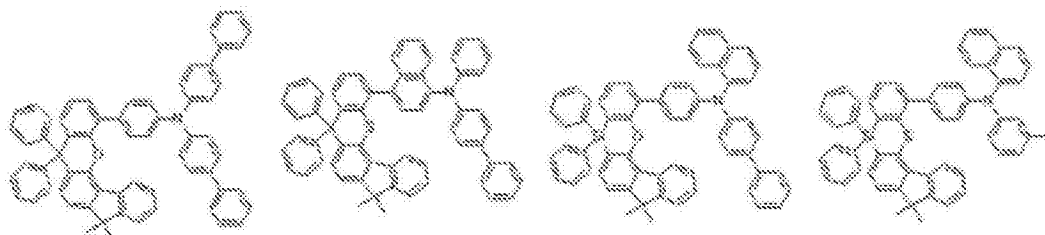
[B-21] [B-22] [B-23] [B-24]



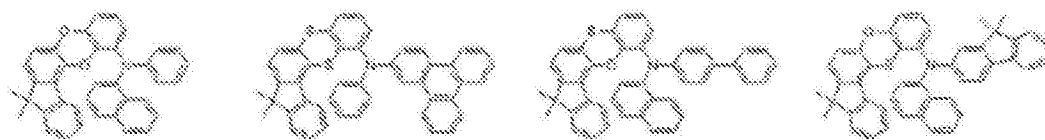
[B-25] [B-26] [B-27] [B-28]



[B-29] [B-30] [B-31] [B-32]

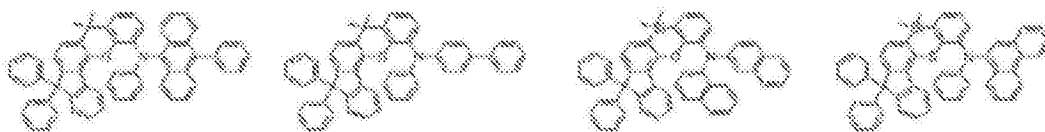


[B-33] [B-34] [B-35] [B-36]

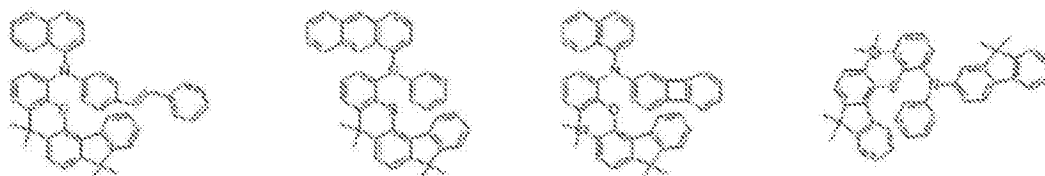


[B-37] [B-38] [B-39] [B-40]

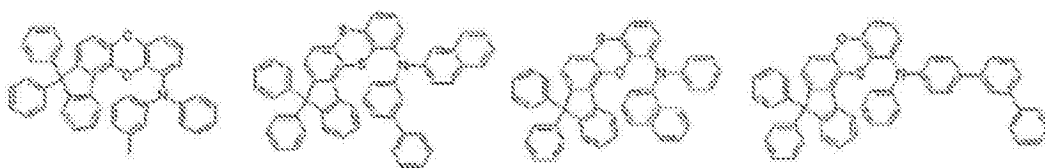
[0199]



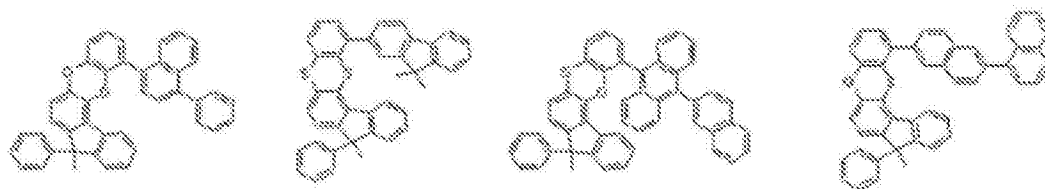
[B-41] [B-42] [B-43] [B-44]



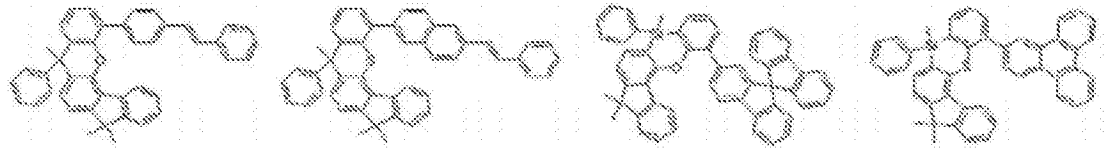
[B-45] [B-46] [B-47] [B-48]



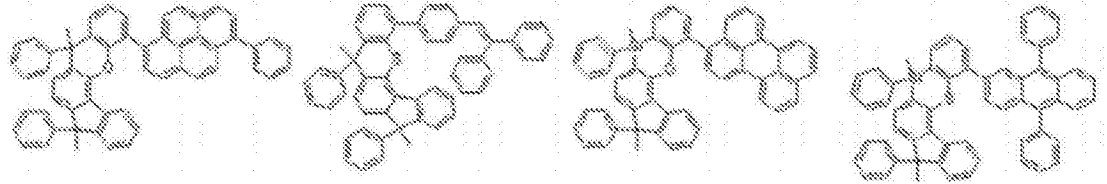
[B-49] [B-50] [B-51] [B-52]



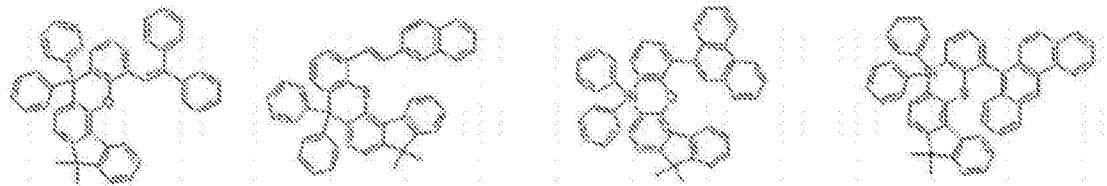
[B-53] [B-54] [B-55] [B-56]



[B-57] [B-58] [B-59] [B-60]

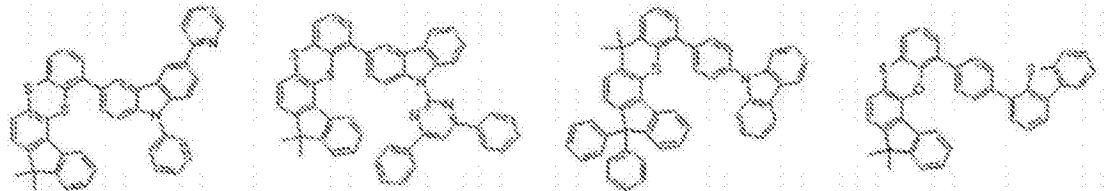


[B-61] [B-62] [B-63] [B-64]

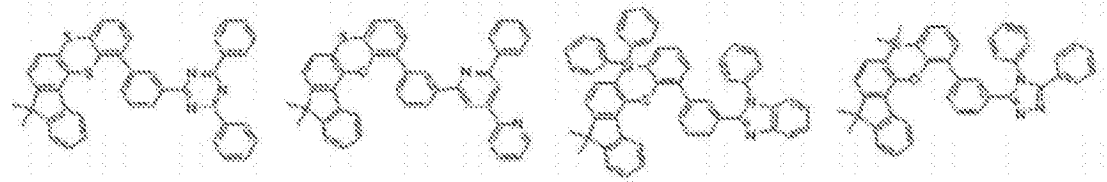


[B-65] [B-66] [B-67] [B-68]

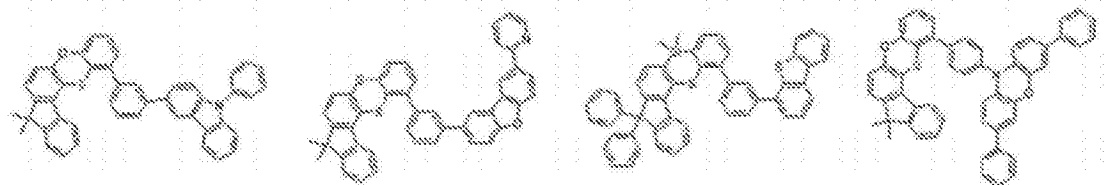
[0200]



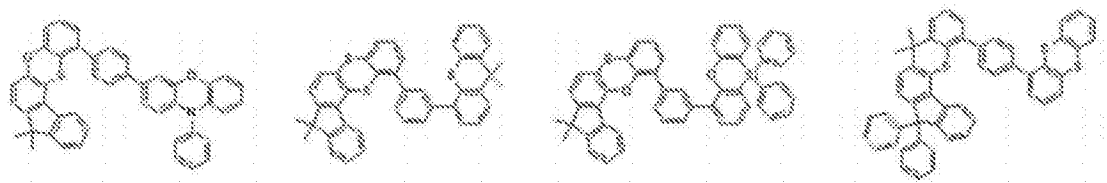
[B-69] [B-70] [B-71] [B-72]



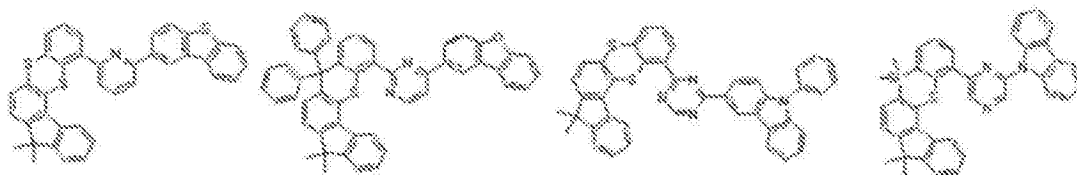
[B-73] [B-74] [B-75] [B-76]



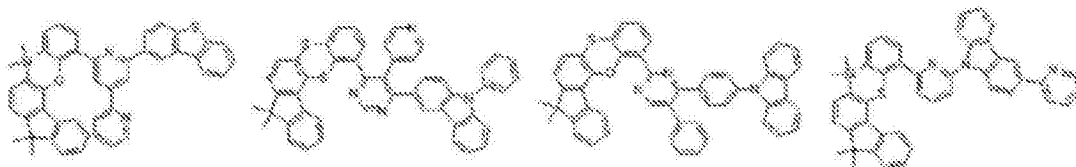
[B-77] [B-78] [B-79] [B-80]



[B-81] [B-82] [B-83] [B-84]

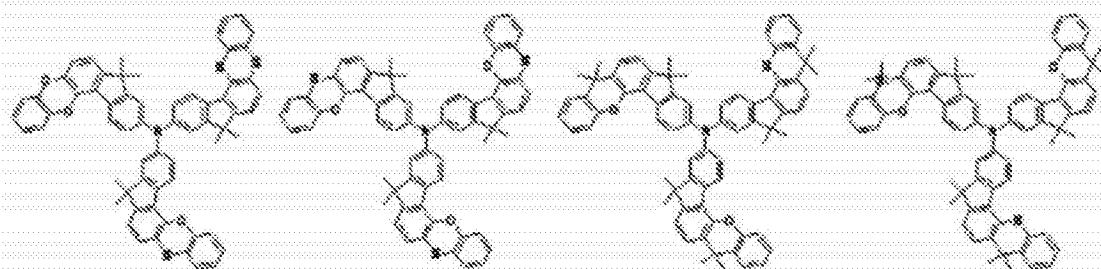


[0201] [B-85] [B-86] [B-87] [B-88]

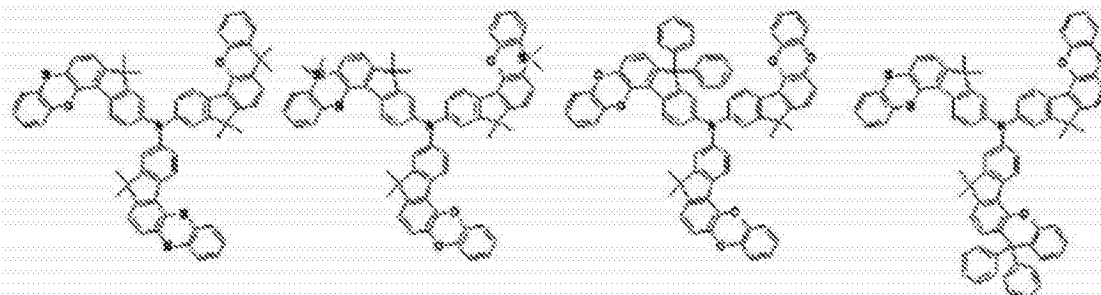


[0202] 更具体地,用于有机光电装置的化合物可以由以下化学式C-1至C-32其中之一表示,但不限于此。

[C-1] [C-2] [C-3] [C-4]

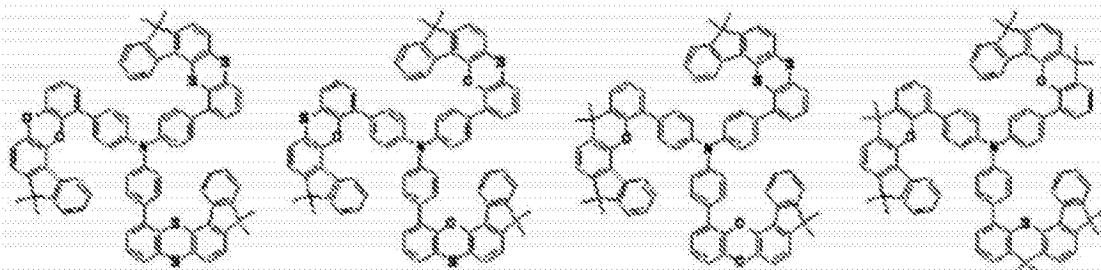


[C-5] [C-6] [C-7] [C-8]

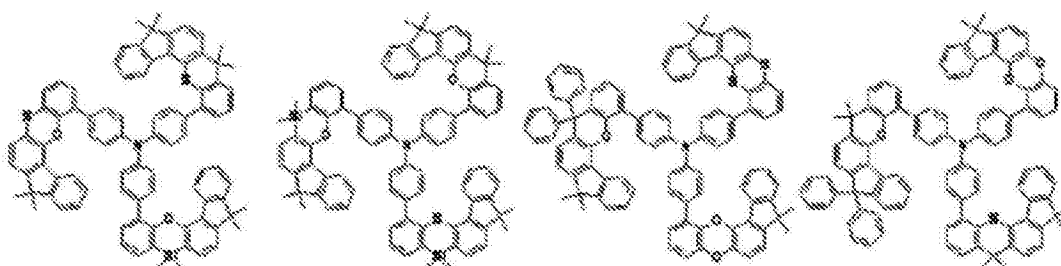


[0203]

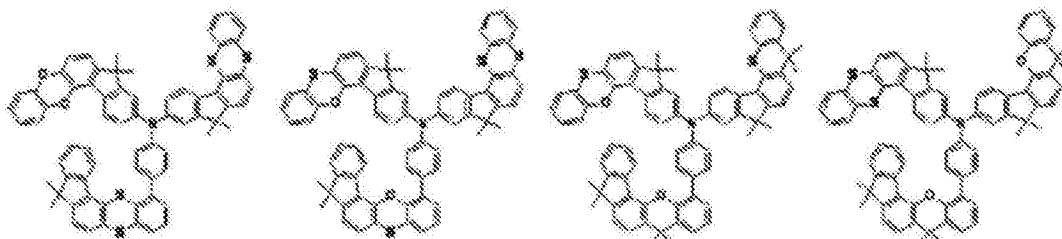
[C-9] [C-10] [C-11] [C-12]



[C-13] [C-14] [C-15] [C-16]

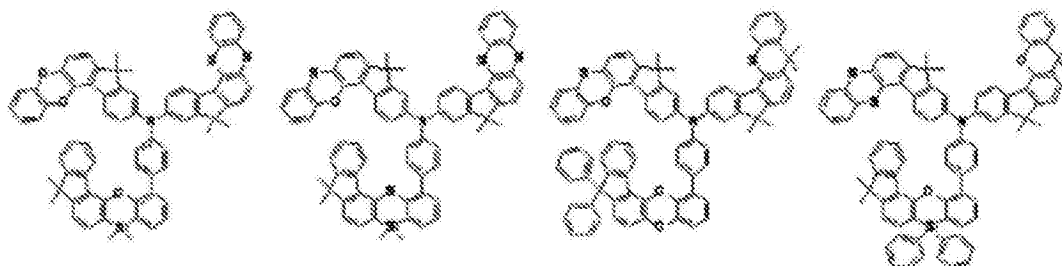


[C-17] [C-18] [C-19] [C-20]

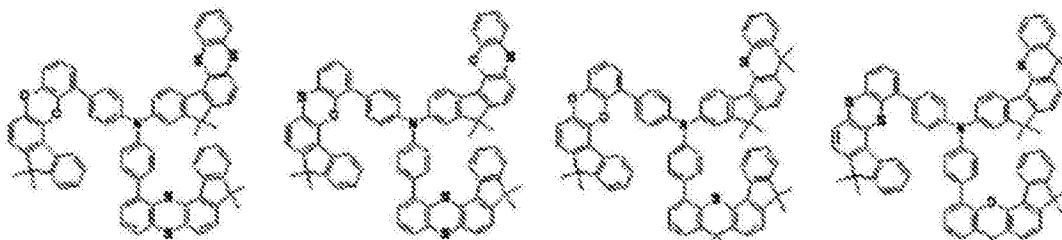


[C-21] [C-22] [C-23] [C-24]

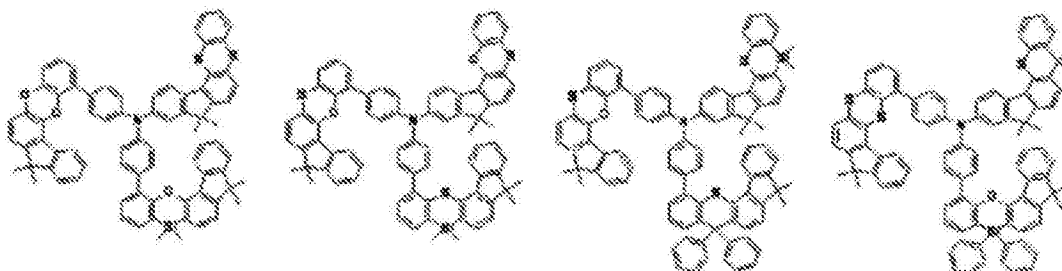
[0204]



[C-25] [C-26] [C-27] [C-28]

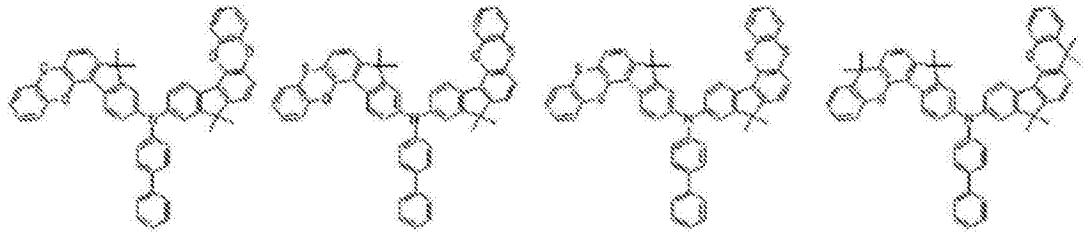


[C-29] [C-30] [C-31] [C-32]

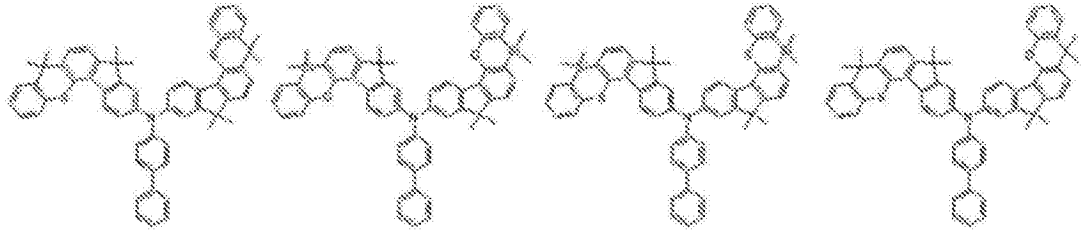


[0205] 更具体地,用于有机光电装置的化合物可以由以下化学式D-1至D-64其中之一表示,但不限于此。

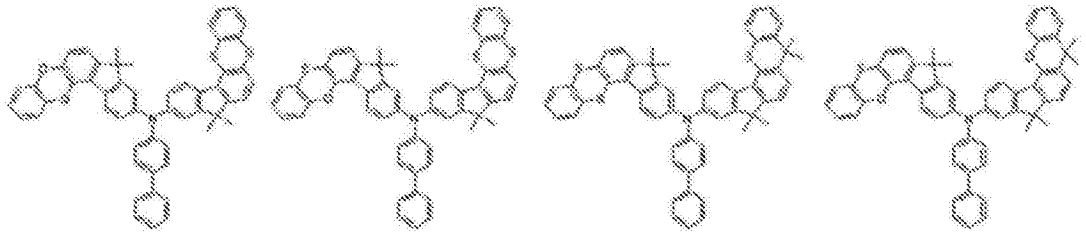
[0206] [D-1][D-2][D-3][D-4]



[D-5] [D-6] [D-7] [D-8]

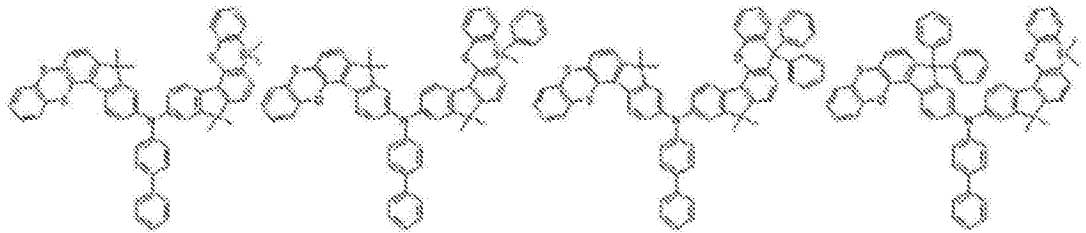


[D-9] [D-10] [D-11] [D-12]

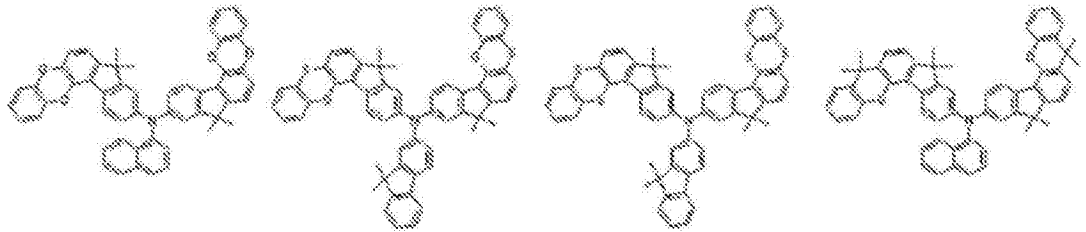


[D-13] [D-14] [D-15] [D-16]

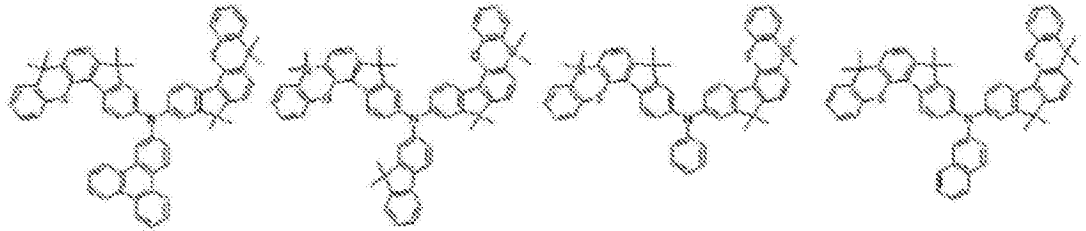
[0207]



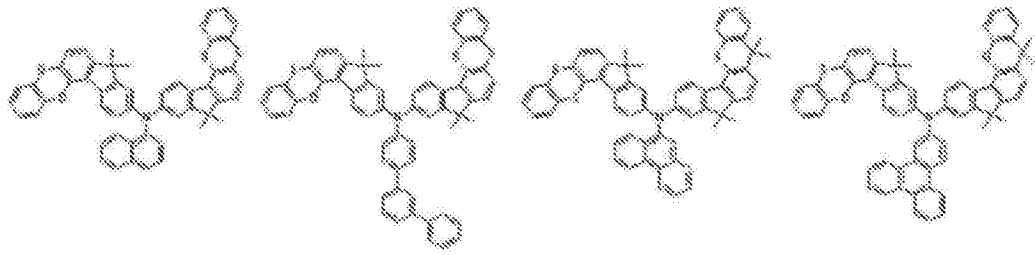
[D-17] [D-18] [D-19] [D-20]



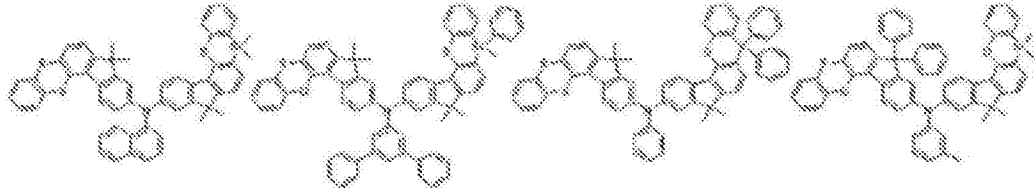
[D-21] [D-22] [D-23] [D-24]



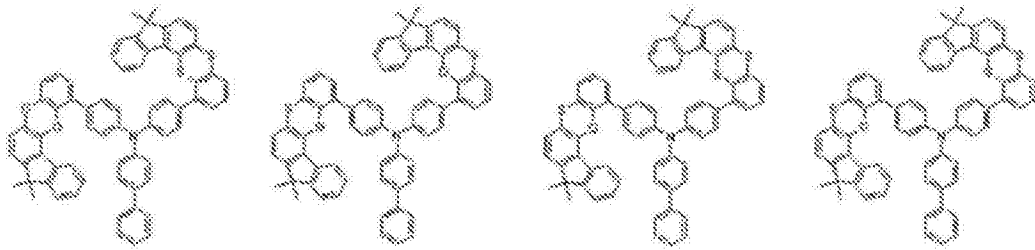
[D-25] [D-26] [D-27] [D-28]



[D-29] [D-30] [D-31] [D-32]

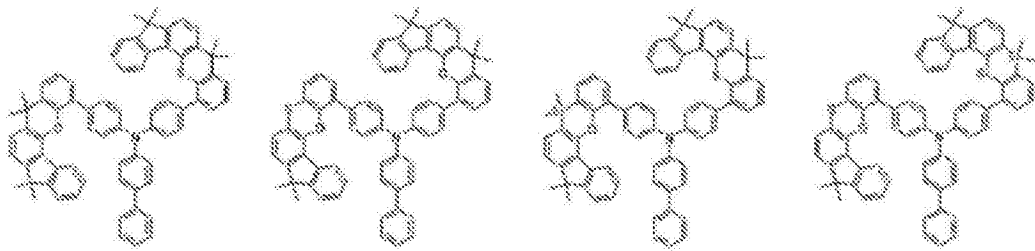


[D-33] [D-34] [D-35] [D-36]

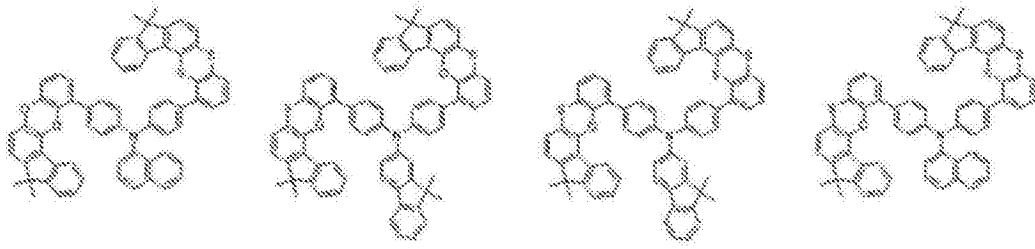


[D-37] [D-38] [D-39] [D-40]

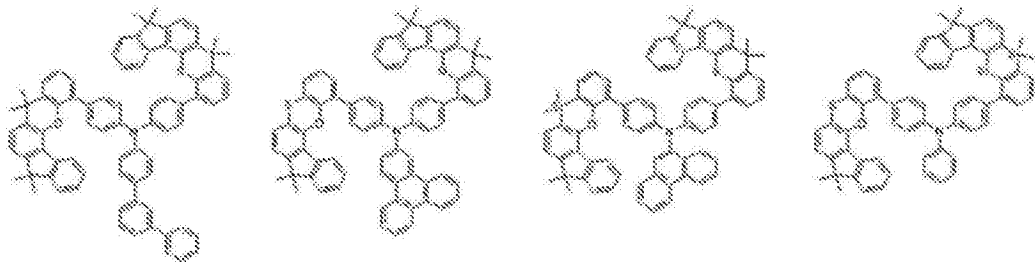
[0208]



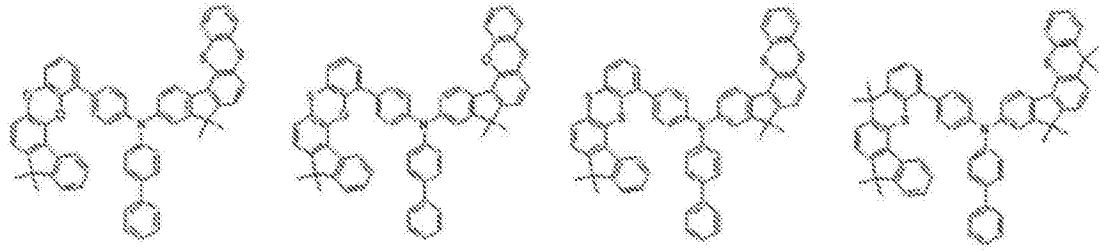
[D-41] [D-42] [D-43] [D-44]



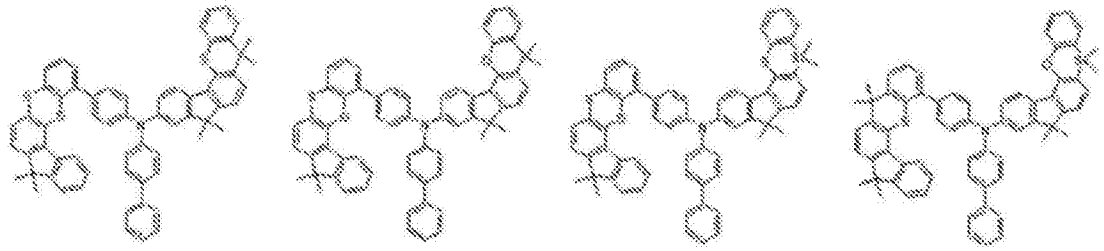
[D-45] [D-46] [D-47] [D-48]



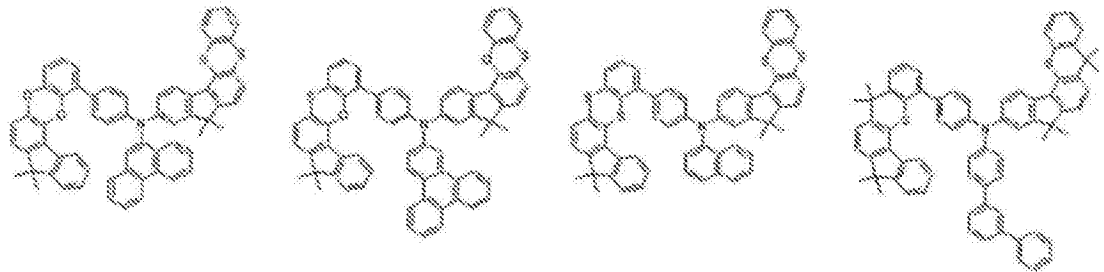
[D-49] [D-50] [D-51] [D-52]



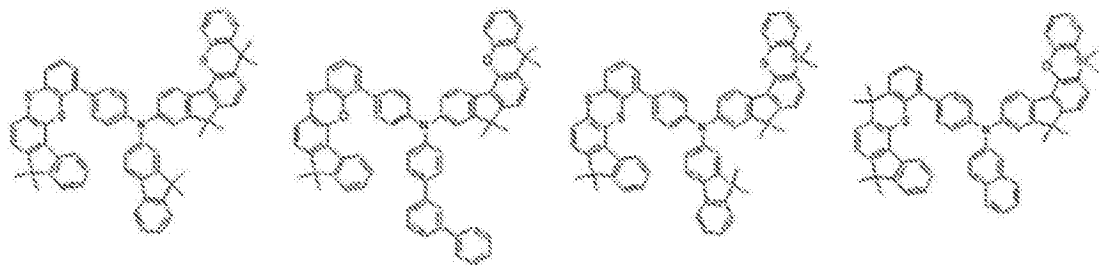
[D-53] [D-54] [D-55] [D-56]



[0209] [D-57] [D-58] [D-59] [D-60]

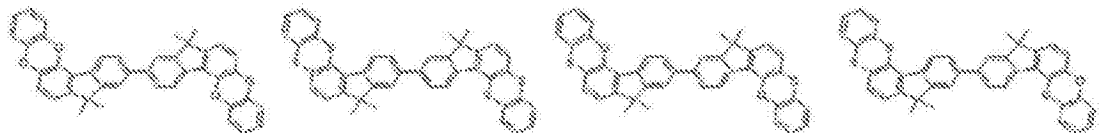


[D-61] [D-62] [D-63] [D-64]

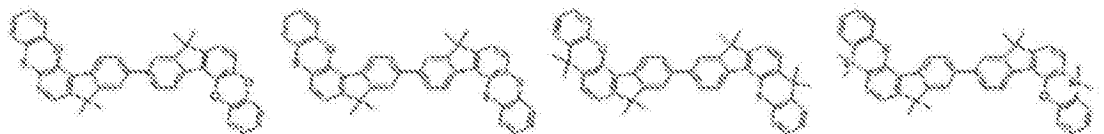


[0210] 更具体地,用于有机光电装置的化合物可以由以下化学式E-1至E-192其中之一表示,但不限于此。

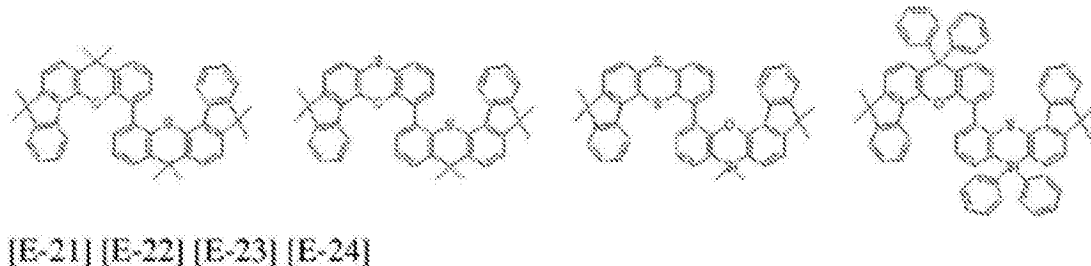
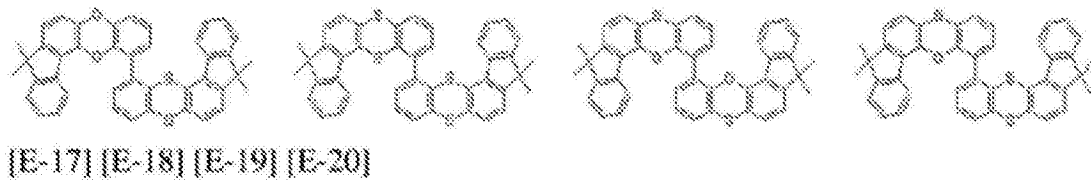
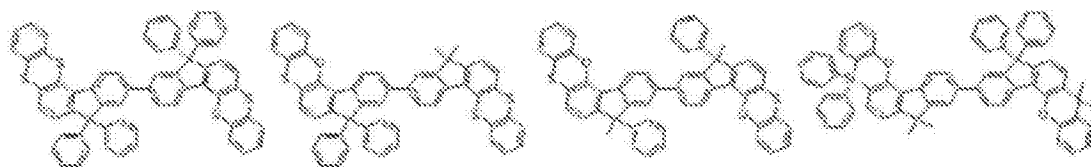
[E-1] [E-2] [E-3] [E-4]



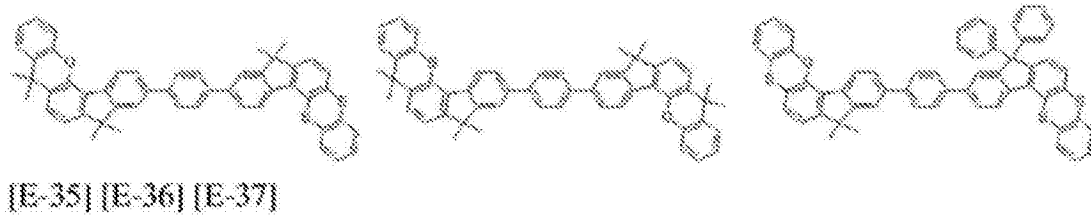
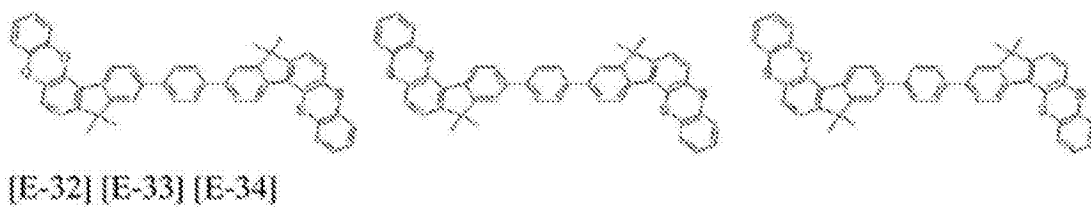
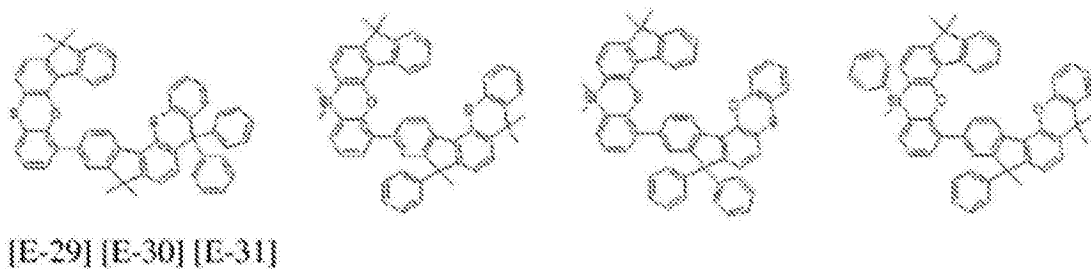
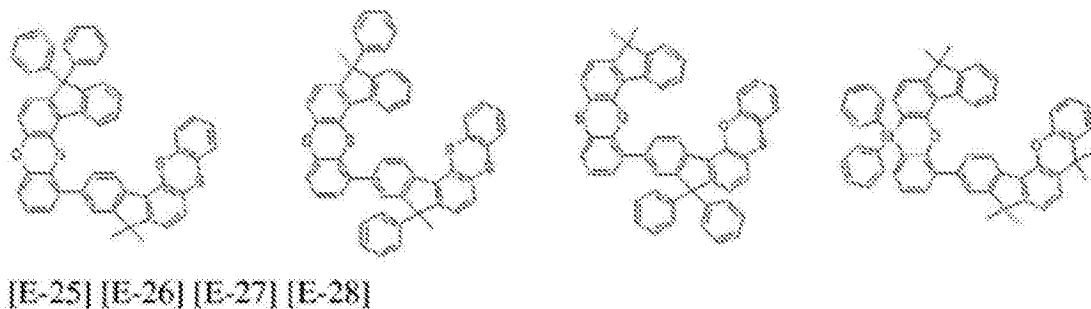
[0211] [E-5] [E-6] [E-7] [E-8]

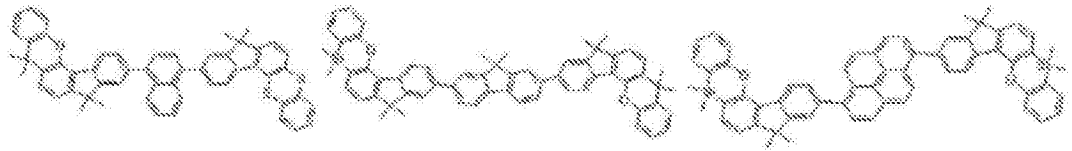


[E-9] [E-10] [E-11] [E-12]

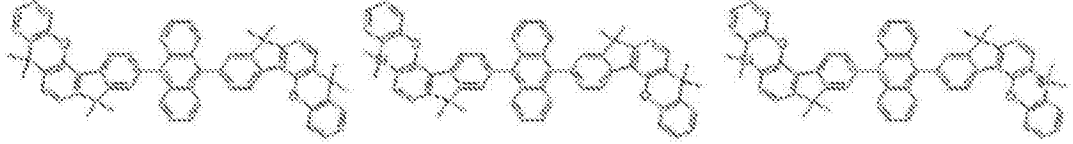


[0212]





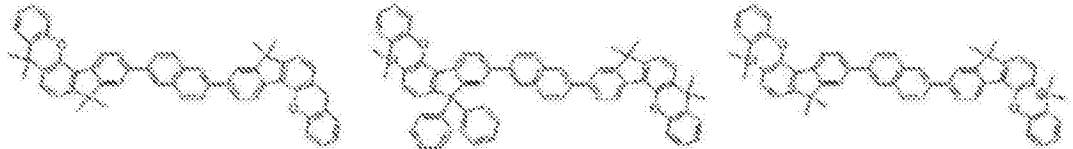
[E-38] [E-39] [E-40]



[E-41] [E-42] [E-43]

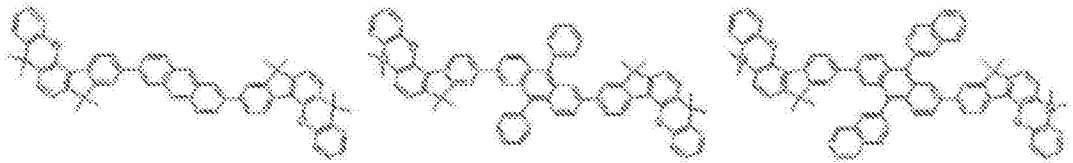


[E-44] [E-45] [E-46]

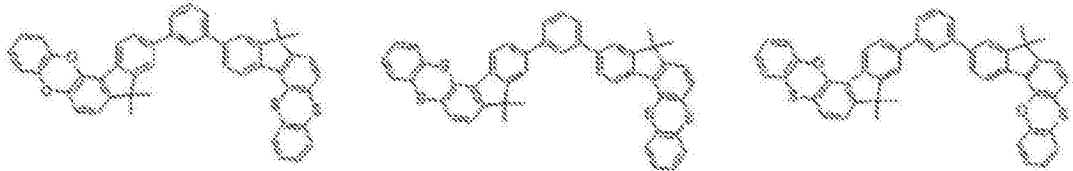


[E-47] [E-48] [E-49]

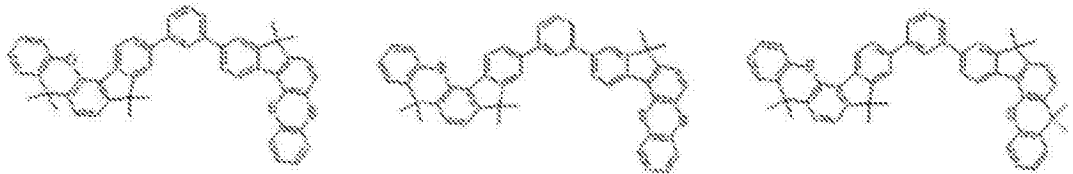
[0213]



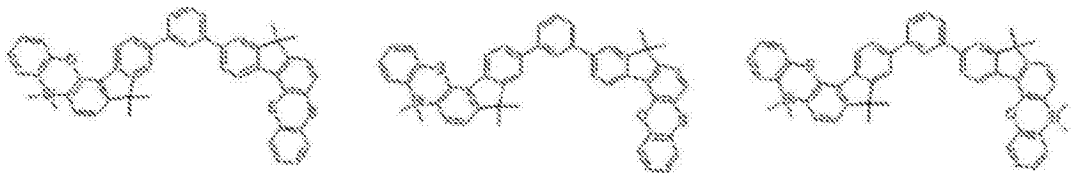
[E-50] [E-51] [E-52]



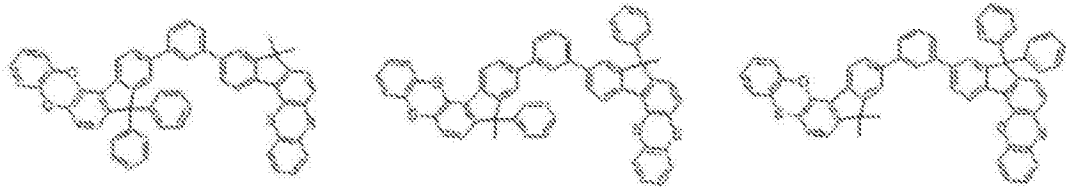
[E-53] [E-54] [E-55]



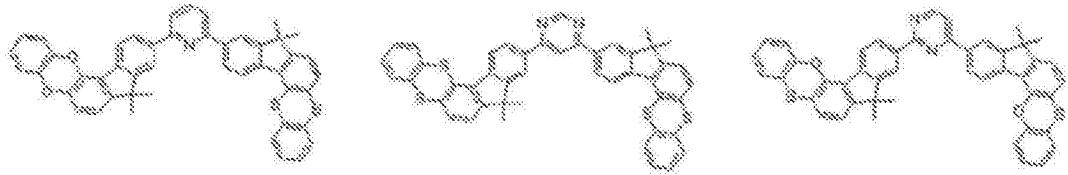
[E-56] [E-57] [E-58]



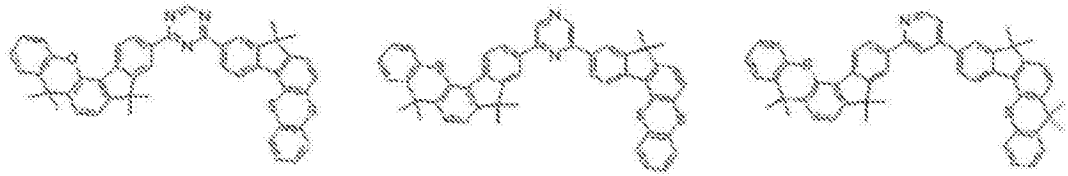
[E-59] [E-60] [E-61]



[E-62] [E-63] [E-64]

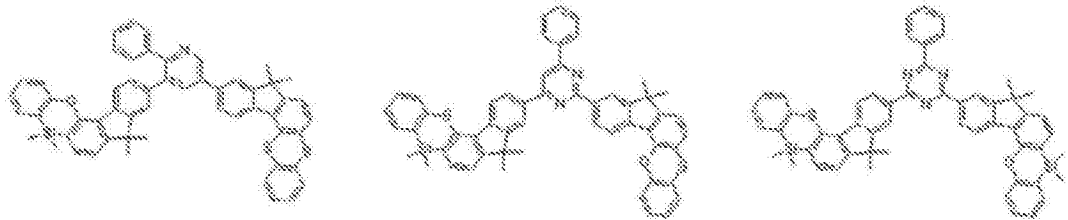


[E-65] [E-66] [E-67]

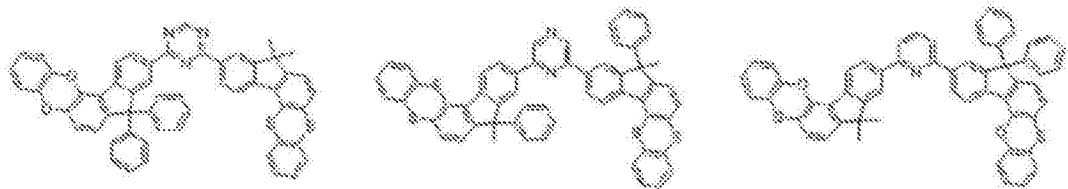


[E-68] [E-69] [E-70]

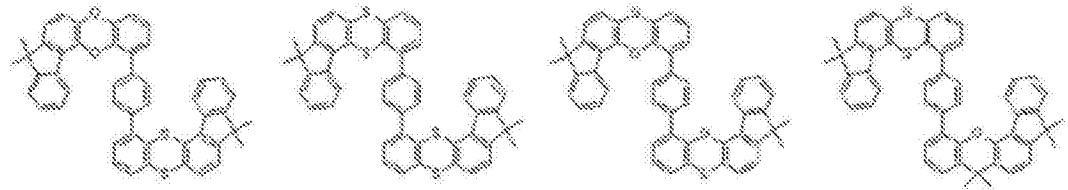
[0214]



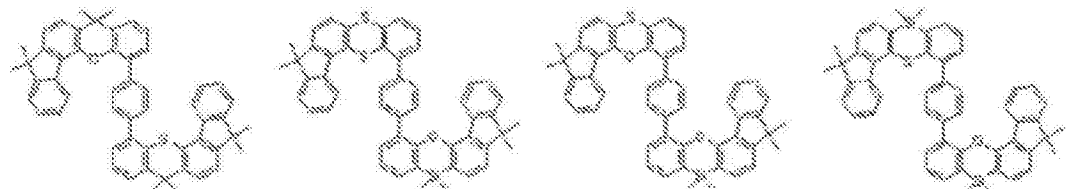
[E-71] [E-72] [E-73]



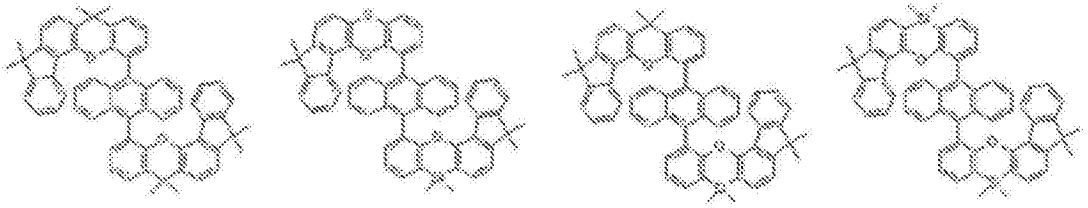
[E-74] [E-75] [E-76] [E-77]



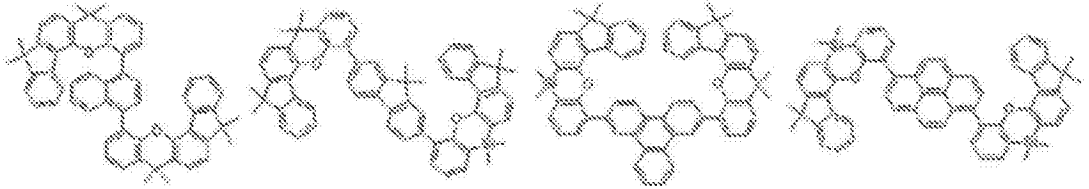
[E-78] [E-79] [E-80] [E-81]



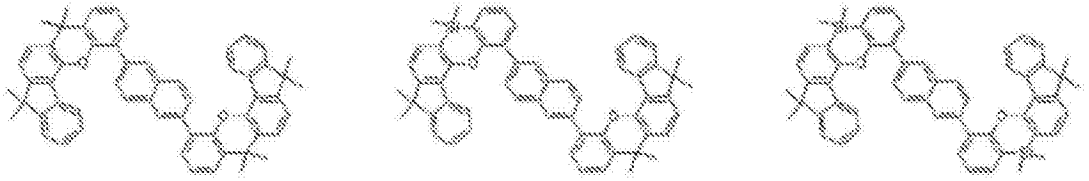
[E-82] [E-83] [E-84] [E-85]



[E-86] [E-87] [E-88] [E-89]

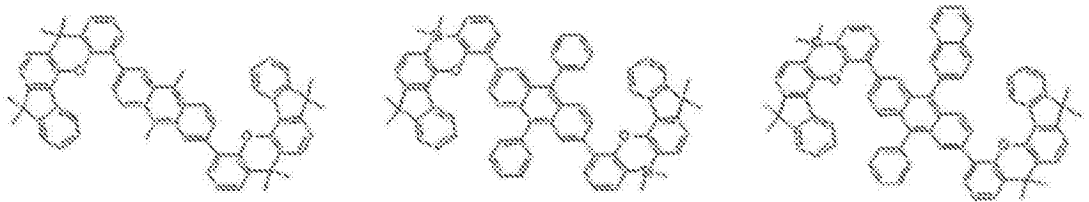


[E-90] [E-91] [E-92]

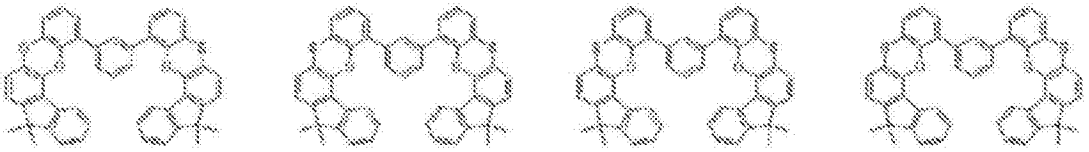


[E-93] [E-94] [E-95]

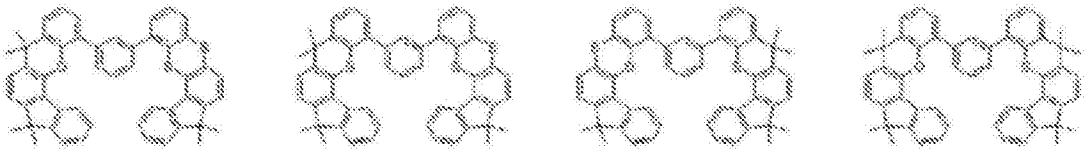
[0215]



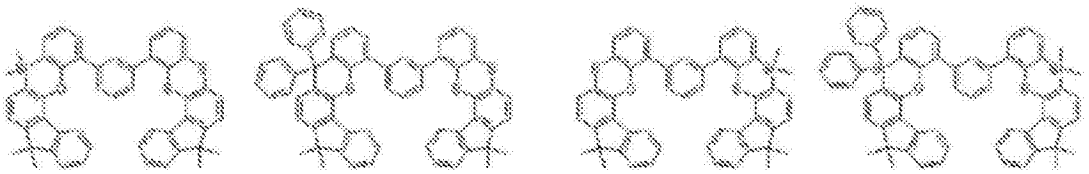
[E-96] [E-97] [E-98] [E-99]



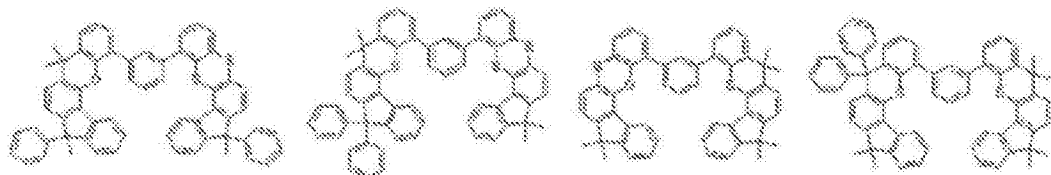
[E-100] [E-101] [E-102] [E-103]



[E-104] [E-105] [E-106] [E-107]



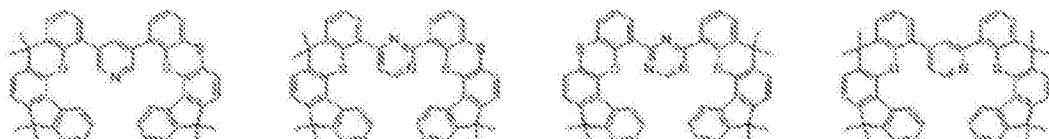
[E-108] [E-109] [E-110] [E-111]



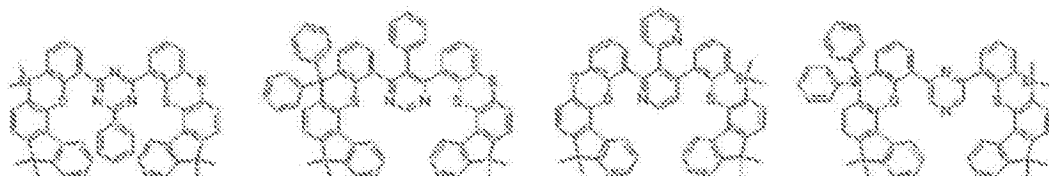
[E-112] [E-113] [E-114] [E-115]



[E-116] [E-117] [E-118] [E-119]

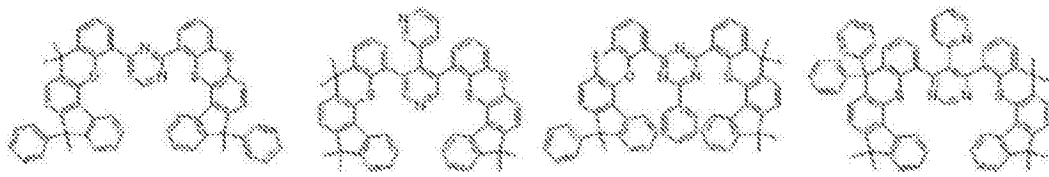


[E-120] [E-121] [E-122] [E-123]

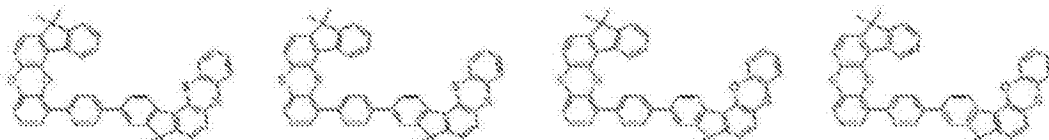


[E-124] [E-125] [E-126] [E-127]

[0216]



[E-128] [E-129] [E-130] [E-131]



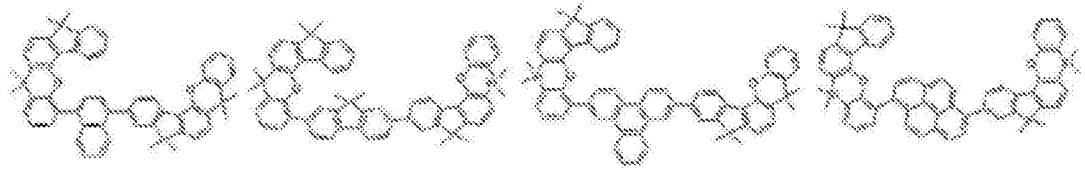
[E-132] [E-133] [E-134] [E-135]



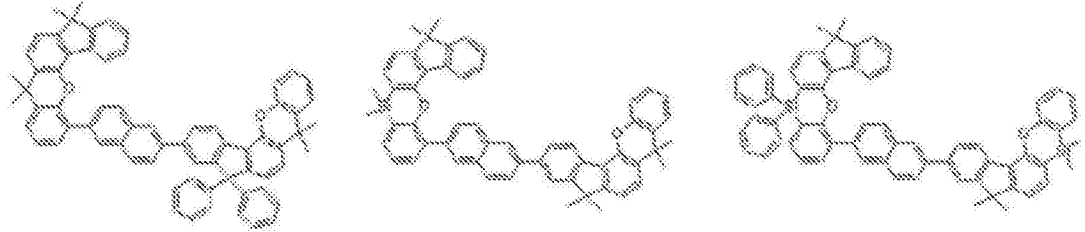
[E-136] [E-137] [E-138] [E-139]



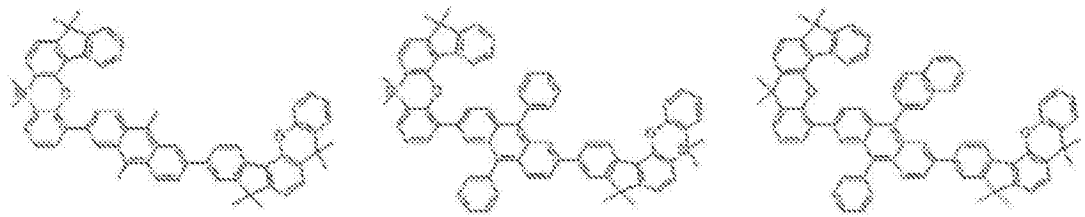
[E-140] [E-141] [E-142] [E-143]



[E-144] [E-145] [E-146]

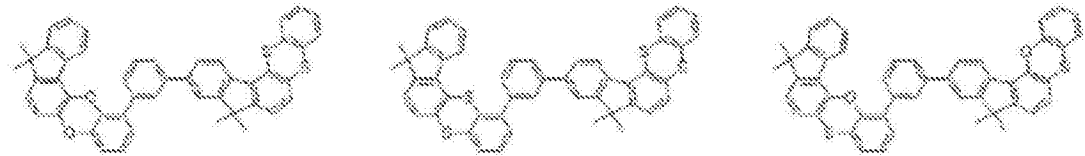


[E-147] [E-148] [E-149]

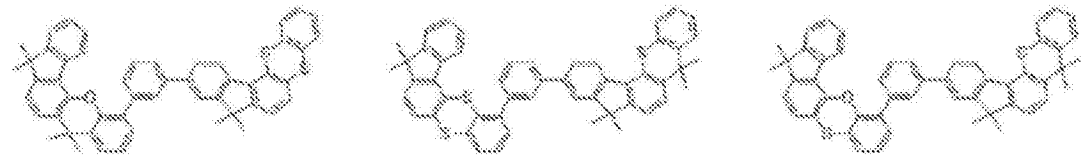


[E-150] [E-151] [E-152]

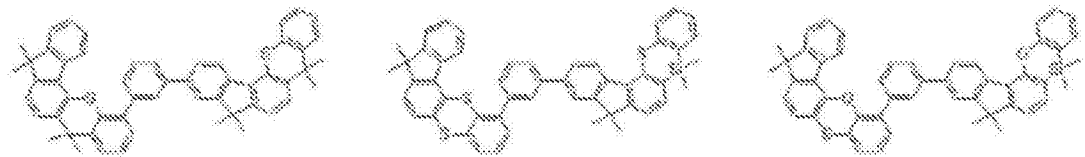
[0217]



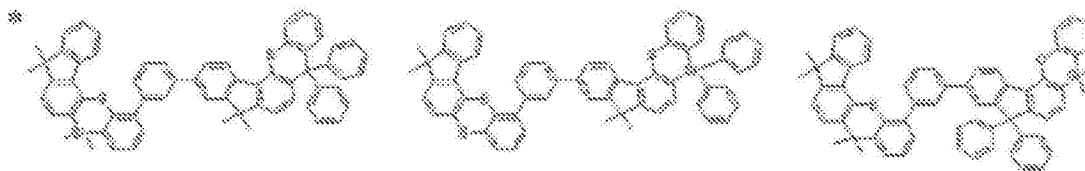
[E-153] [E-154] [E-155]



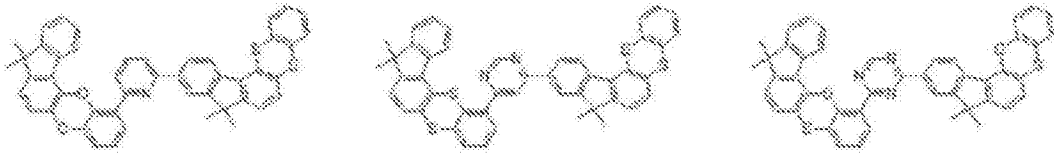
[E-156] [E-157] [E-158]



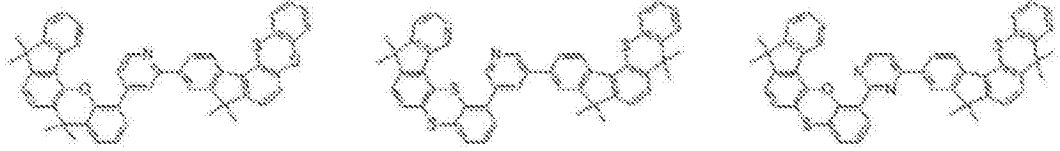
[E-159] [E-160] [E-161]



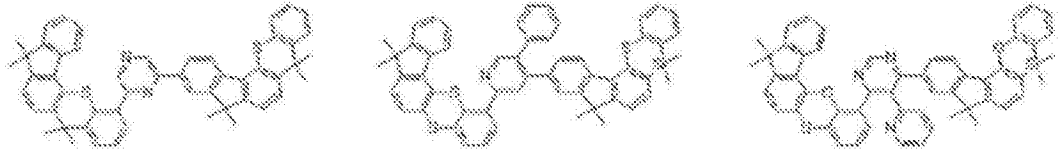
[E-162] [E-163] [E-164]



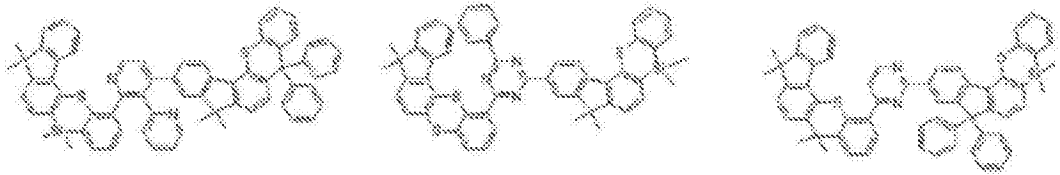
[E-165] [E-166] [E-167]



[E-168] [E-169] [E-170]

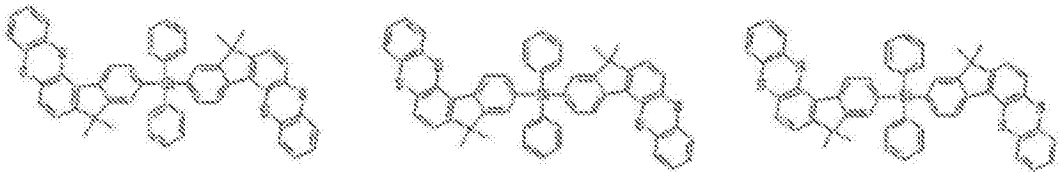


[E-171] [E-172] [E-173]

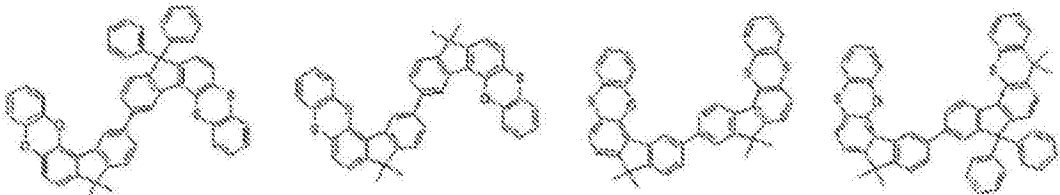


[E-174] [E-175] [E-176]

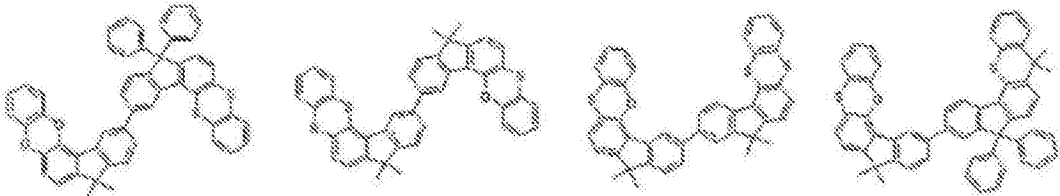
[0218]



[E-177] [E-178] [E-179] [E-180]



[E-181] [E-182] [E-183] [E-184]

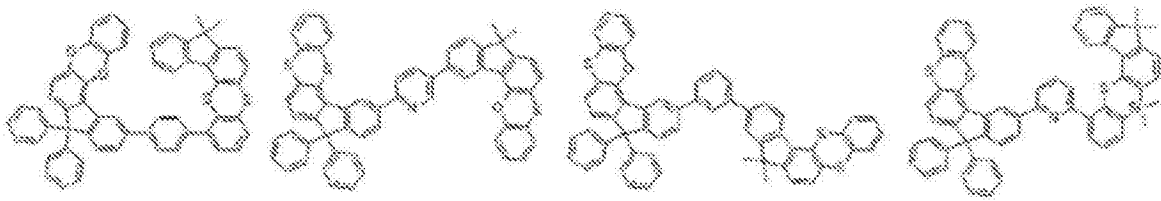


[E-185] [E-186] [E-187] [E-188]



[0219]

[E-189] [E-190] [E-191] [E-192]



[0220] 根据本发明的实施方式,当电子和空穴特性均必需时,化合物包括具有电子特性的官能团,因此可以有效地改善有机光电装置的使用寿命并且降低其驱动电压。

[0221] 用于有机光电装置的化合物具有约320至约520nm范围内的最大发光波长和大于或等于约2.0eV范围内(并且具体地,约2.0至约4.0eV)的三线态激子能(T1),因此可以很好地传输具有高三线态激子能的主体电荷至掺杂剂和增加掺杂剂的发光效率,以及自由调整关于HOMO和LUMO的能级和降低驱动电压,并且相应地可以作为主体材料或电荷传输材料被有效地应用。

[0222] 此外,用于有机光电装置的化合物具有光敏和电活性,因此可以有效地应用于非线性的光学材料、电极材料、变色材料、照明开关、传感器、模块、波导器、有机晶体管、激光、光吸收剂、介电材料、分离膜,等等。

[0223] 用于包含这些化合物的有机光电装置的化合物具有大于或等于90°C的玻璃化转变温度和大于或等于400°C的热分解温度,表明改善的热稳定性。从而可以生产出具有高效率的有机光电装置。

[0224] 用于包含这些化合物的有机光电装置的化合物可起到发光或注入和/或传输电子的作用,且它也可作为发光主体以及合适的掺杂剂。换言之,该用于有机光电装置的化合物可用作磷光或荧光主体材料、蓝色发光掺杂剂材料或电子传输材料。

[0225] 由于将根据一种实施方式的用于有机光电装置的化合物用于有机薄层中,它可改善有机光电装置的使用寿命特性、效率特性、电化学稳定性和热稳定性并降低驱动电压。

[0226] 因此,根据另一种实施方式,提供了一种包含该用于有机光电装置的化合物的有机光电装置。该有机光电装置可包括有机光电装置、有机太阳能电池、有机晶体管、有机感光鼓、有机存储装置等。具体地,可在有机太阳能电池的电极或电极缓冲层中包含根据一种实施方式的用于有机光电装置的化合物以改善量子效率,且该化合物可用作有机晶体管中的栅极、源漏极等的电极材料。

[0227] 在下文中,描述了有机光电装置。

[0228] 根据本发明的另一种实施方式,有机光电装置包含阳极、阴极和在阳极与阴极之间的至少一个有机薄层,并且至少一个有机薄层可以包括根据本发明的一种实施方式的用于有机光电装置的化合物。

[0229] 可包含用于有机光电装置的化合物的有机薄层可包括选自由发射层、空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层和它们的组合组成的组中的层。至少一个层包含根据一种实施方式用于有机光电装置的化合物。具体地,空穴传输层或空穴注入层中可包含根据一种实施方式的用于有机光电装置的化合物。另外,当在发射层中包含该用于有机光电装置的化合物时,可包含用于有机光电装置的化合物作为磷光或荧光主

体,且具体地作为荧光蓝色掺杂剂材料。

[0230] 图1至图5为示出包含根据本发明的一种实施方式的用于有机光电装置的化合物的有机光电装置的截面图。

[0231] 参照图1至图5,根据一种实施方式的有机光电装置(100、200、300、400和500)包含介于阳极(120)和阴极(110)之间的至少一个有机薄层(105)。

[0232] 阳极(120)包含具有大功函数(large work function)的阳极材料,从而有助于空穴注入至有机薄层中。阳极材料包括:金属如镍、铂、钒、铬、铜、锌和金或它们的合金;金属氧化物如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(ZO);金属和氧化物的组合如ZnO:Al或SnO₂:Sb;或导电聚合物如聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧基)噻吩](PEDT)、聚吡咯和聚苯胺,但不限于此。优选包括包含氧化铟锡ITO(indium tin oxide)的透明电极作为阳极。

[0233] 阴极(110)包含具有小功函数的阴极材料,从而有助于电子注入至有机薄层中。阴极材料包括:金属如镁、钙、钠、钾、钛、铟、铋、锂、钷、铝、银、锡和铅或它们的合金;或多层材料如LiF/Al、Liq/Al、LiO₂/Al、LiF/Ca、LiF/Al和BaF₂/Ca,但不限于此。优选包括包含铝的金属电极作为阴极。

[0234] 首先,参照图1,有机光电装置(100)包括仅含发射层(130)的有机薄层(105)。

[0235] 参照图2,双层有机光电装置(200)包括有机薄层(105),有机薄层(105)包括含有电子传输层的发射层(230)和空穴传输层(140)。如图2所示,有机薄层(105)包含发射层(230)和空穴传输层(140)的双层。发射层(230)也充当电子传输层的功能,并且空穴传输层(140)具有与透明电极如ITO改善的结合性能或改善的空穴传输性能。

[0236] 参照图3,三层有机光电装置(300)包括具有电子传输层(150)、发射层(130)和空穴传输层(140)的有机薄层(105)。发射层(130)独立安装,且分别堆叠具有改善的电子传输性能或改善的空穴传输性能的层。

[0237] 参照图4,四层有机光电装置(400)包括具有电子注入层(160)、发射层(130)、空穴传输层(140)和用于与ITO制成的阴极附接的空穴注入层(170)的有机薄层(105)。

[0238] 参照图5,五层有机光电装置(500)包括具有电子传输层150、发射层(130)、空穴传输层(140)和空穴注入层(170)的有机薄层(105),并进一步包括电子注入层(160)以实现低电压。

[0239] 在图1至图5中,包括选自由电子传输层(150)、电子注入层(160)、发射层(130、230)、空穴传输层(140)、空穴注入层(170)和它们的组合组成的组中的至少一个的有机薄层(105)包含用于有机光电装置的化合物。用于有机光电装置的化合物可用于包含电子传输层(150)或电子注入层(160)的电子传输层(150)中。当它用于电子传输层时,可以提供具有更简单结构的有机光电装置,因为它不需要另外的空穴阻挡层(未示出)。

[0240] 此外,当用于有机光电装置的化合物包含在发射层(130、230)中时,可包含用于有机光电装置的材料作为磷光或荧光主体或荧光蓝色掺杂剂。

[0241] 有机发光装置可通过以下制造:在基板上形成阳极;根据诸如蒸发、溅射、等离子体镀膜和离子镀膜的干涂法或诸如旋涂、浸渍和流涂的湿涂法形成有机薄层;并在其上提供阴极。

[0242] 本发明的另一种实施方式提供了一种包括根据该实施方式的有机发光装置的显

示装置。

[0243] 本发明的模式

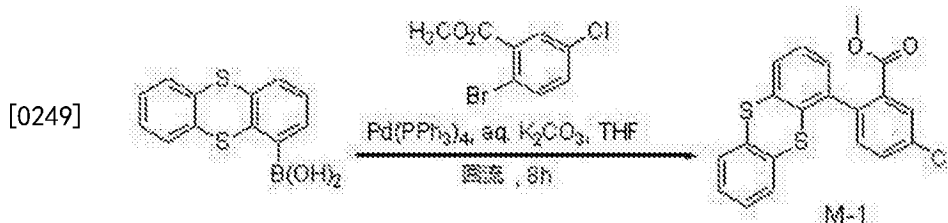
[0244] 以下,将参照实施例更详细地说明实施方式。然而,这些实施例绝不应被视为限制本发明的范围。

[0245] (用于有机光电装置的化合物的制备)

[0246] 中间产物的合成

[0247] 中间产物M-1的合成

[0248] [反应方案1]

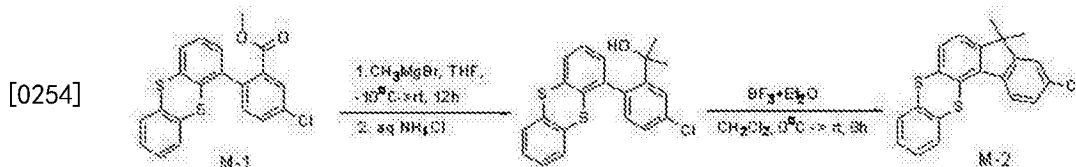


[0250] 在氮气氛下,将20g (76.88mmol) 噻蒽-1-硼酸 (tianthrene-1-boronic acid)、21.1g (84.57mmol) 甲基-2-溴-5-氯苯甲酸酯和0.89g (0.769mmol) 四(三苯基膦) 钯放入烧瓶中并且溶解在257mL四氢呋喃中,向其中添加通过溶解17g (115.3mmol) 碳酸钾获得的128mL水溶液,并且在70℃下回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,用硫酸镁干燥萃取液并且过滤,随后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/乙酸乙酯(体积比为9:1)纯化来自其的产物以获得26.9g中间产物M-1的目标化合物(91%的产率)。

[0251] LC-Mass (计算:384.00g/mol,测得:M+1=385.11g/mol)。

[0252] 中间产物M-2的合成

[0253] [反应方案2]



[0255] 向在真空下加热的三颈圆底烧瓶中放入25g (64.95mmol) 中间产物M-1,并在氮气氛下溶解于325mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至10℃并且搅拌。

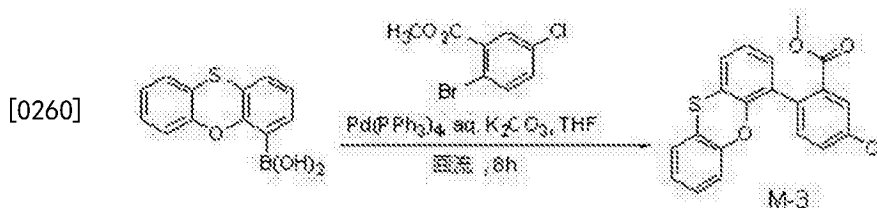
[0256] 随后,在30分钟内向其中缓慢添加54mL的3.0M甲基溴化镁(在乙醚(二乙醚, diethylether)中162.4mmol)。加热反应溶液至室温并在氮气氛下搅拌12小时。冷却反应溶液至0℃,并向其中缓慢添加通过在100mL蒸馏水中溶解10.4g (194.85mmol) 氯化铵获得的水溶液。用蒸馏水和乙醚萃取反应溶液,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并过滤,然后在减压下浓缩。在三颈圆底烧瓶中放入干燥的残余物,并在氮气氛下溶解于325mL无水二氯甲烷中,冷却溶液至0℃并且搅拌。在此,缓慢添加4mL (32.5mmol) 三氟化硼乙醚 (borontrifluoride diethyl etherate) 至其中10分钟,加热混合物至室温并且搅拌12小时。在反应完成时,在0℃下向其中缓慢添加碳酸氢钠水溶液,搅拌混合物30分钟。用二氯甲烷/蒸馏水萃取反应溶液,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化,获得15.5g中间产物M-2的目标化合

物(产率:65%)。

[0257] LC-Mass (计算:366.03g/mol,测得:M+1=367.14g/mol)。

[0258] 中间产物M-3的合成

[0259] [反应方案3]

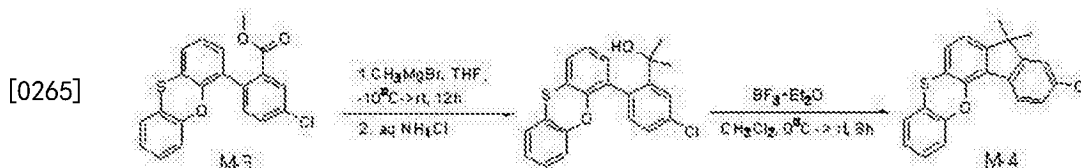


[0261] 在氮气氛下,将18.8g (76.88mmol) 的4-噻噁基硼酸(4-phenoxathiinyl boronic acid)、21.1g (84.57mmol) 的甲基-2-溴-5-氯苯甲酸酯和0.89g (0.769mmol) 的四(三苯基膦)钯放入烧瓶中并溶解于257mL四氢呋喃中,向其中添加通过溶解17g (115.3mmol) 碳酸钾获得的128mL水溶液,在70℃处回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。通过硅胶柱色谱法以正己烷/乙酸乙酯(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得26.1g中间产物M-3的目标化合物(92%的产率)。

[0262] LC-Mass (计算:368.03g/mol,测得:M+1=369.21g/mol)。

[0263] 中间产物M-4的合成

[0264] [反应方案4]



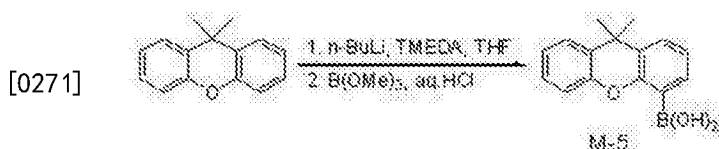
[0266] 在加热的三颈圆底烧瓶中放入24g (64.95mmol) 中间产物M-3并在真空下干燥,以及在氮气氛下溶解于325mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-10℃并且搅拌。

[0267] 在此,在30分钟内缓慢添加54mL的3.0M甲基溴化镁(在乙醚中162.4mmol)至其中。加热反应溶液至室温,随后在氮气氛下搅拌12小时。冷却反应溶液至0℃,并向其中缓慢添加通过在100mL蒸馏水中溶解10.4g (194.85mmol) 氯化铵获得的水溶液。用蒸馏水和乙醚萃取反应溶液,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。在三颈圆底烧瓶中放入干燥残余物,并在氮气氛下溶解于325mL无水二氯甲烷中,冷却溶液至0℃并且搅拌。随后,在10分钟内缓慢添加4mL (32.5mmol) 三氟化硼乙醚至其中,加热混合物至室温,然后搅拌12小时。在反应完成时,在0℃处向其中缓慢添加碳酸氢钠水溶液,并缓慢搅拌混合物30分钟。用二氯甲烷/蒸馏水萃取反应溶液,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。通过硅胶柱色谱法,用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得15.5g的中间产物M-2的目标化合物(68%的产率)。

[0268] LC-Mass (计算:350.05g/mol,测得:M+1=351.18g/mol)。

[0269] 中间产物M-5的合成

[0270] [反应方案5]



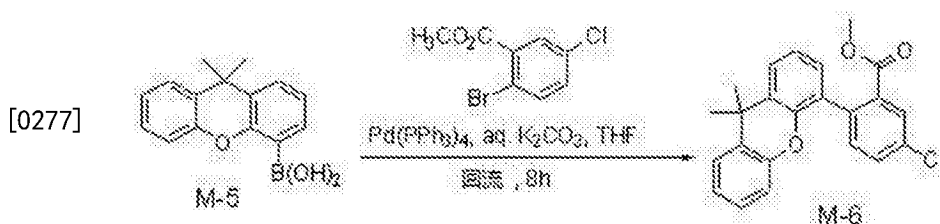
[0272] 在加热的双颈圆底烧瓶中加入30g (142.7mmol)的9,9-二甲基咕吨并在真空下干燥,以及在氮气氛围下溶解于476mL无水四氢呋喃,随后冷却溶液至-40℃并且搅拌。

[0273] 在此,缓慢添加57mL (在己烷中142.7mmol)的2.5M正丁基锂至其中,随后向其中添加16.5g (142.7mmol)的N,N,N',N'-四甲基乙二胺。加热反应溶液至室温,并在氮气氛围下搅拌8小时。冷却反应溶液至-78℃,向其中缓慢添加溶解于10mL无水四氢呋喃中的10.9g (157mmol)硼酸三甲酯,在室温处搅拌混合物8小时。冷却反应溶液至0℃,向其中添加234mL的2N HCl水溶液,在室温处搅拌混合物一小时。在反应完成时,用蒸馏水和乙醚萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。获得的反应溶液溶解于丙酮,并用正己烷重结晶溶液,获得23.6g白色固体中间产物M-5的目标化合物(65%的产率)。

[0274] GC-Mass (计算:254.11g/mol,测得:M+1=255.42g/mol)。

[0275] 中间产物M-6的合成

[0276] [反应方案6]

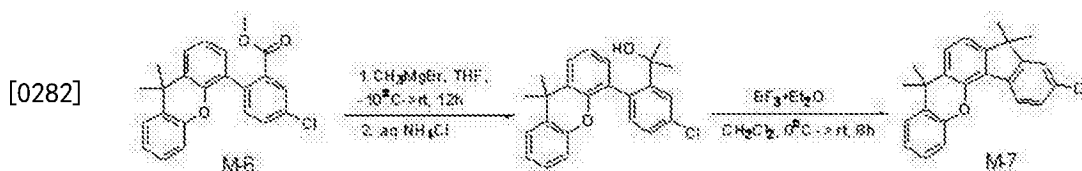


[0278] 在烧瓶中加入19.5g (76.88mmol)的中间产物M-5、21.1g (84.57mmol)的甲基-2-溴-5-氯苯甲酸酯和0.89g (0.769mmol)的四(三苯基膦)钯,在氮气氛围下向其中添加在257mL四氢呋喃中通过溶解17g (115.3mmol)碳酸钾获得的128mL水溶液,在70℃回流和搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,由其获得的萃取溶液用硫酸镁干燥并且过滤,然后在减压下浓缩。通过硅胶柱色谱法以正己烷/乙酸乙酯(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得26.2g中间产物M-6的目标化合物(90%的产率)。

[0279] LC-Mass (计算:378.10g/mol,测得:M+1=379.31g/mol)。

[0280] 中间产物M-7的合成

[0281] [反应方案7]



[0283] 在加热的三颈圆底烧瓶中加入24.6g (64.95mmol)的中间产物M-6,以及在真空下干燥,并在氮气氛围下溶解于325mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-10℃并且搅拌。

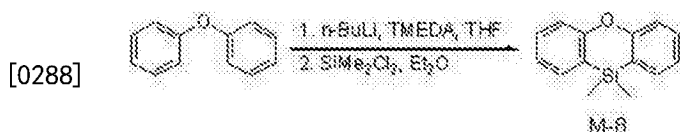
[0284] 随后,在30分钟内向其中缓慢添加54mL的3.0M甲基溴化镁(在乙醚中162.4mmol)。加热混合物至室温,并在氮气氛围下搅拌12小时。冷却反应溶液至0℃,并向其中缓慢添加通过在100mL蒸馏水中溶解10.4g (194.85mmol)氯化铵获得的水溶液。用蒸馏水和乙醚萃取反

应溶液,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。在三颈圆底烧瓶中放入干燥残余物,并在氮气氛下溶解于325mL无水二氯甲烷中,冷却溶液至0℃并且搅拌。随后,在10分钟内向其中缓慢添加4mL (32.5mmol) 三氟化硼乙醚,加热混合物至室温,然后搅拌12小时。在反应完成时,在0℃下向其中缓慢添加碳酸氢钠水溶液,搅拌混合物30分钟。用二氯甲烷/蒸馏水萃取反应溶液,由其获得的萃取溶液用硫酸镁干燥并且过滤,然后在减压下浓缩。通过硅胶柱色谱法,用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得15.7g中间产物M-7的目标化合物(67%的产率)。

[0285] LC-Mass (计算:360.13g/mol,测得:M+1=361.26g/mol)。

[0286] 中间产物M-8的合成

[0287] [反应方案8]



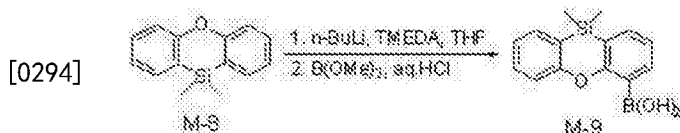
[0289] 在加热的双颈圆底烧瓶中放入60g (352.6mmol)的二苯醚,并在真空下干燥,以及在氮气氛下溶解于352mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至0℃,随后搅拌。

[0290] 随后,向其中缓慢添加310mL 2.5M正丁基锂(在己烷中776mmol),并向其中添加90.2g (776mmol)的N,N,N',N'-四甲基乙二胺。加热反应溶液至室温,然后在氮气氛下搅拌16小时。冷却反应溶液至0℃,并向其中缓慢添加通过在60mL无水乙醚中溶解二甲基二氯硅烷获得的45.6g (352.6mmol)的溶液,在室温下搅拌混合物16小时。冷却反应溶液至0℃,向其中添加240mL蒸馏水,在室温下搅拌混合物30分钟。在反应完成时,用蒸馏水和乙醚萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。用甲醇重结晶来自其的产物,获得35.2g的白色固体中间产物M-8的目标化合物(44%的产率)。

[0291] GC-Mass (计算:226.08g/mol,测得:M+1=227.27g/mol)。

[0292] 中间产物M-9的合成

[0293] [反应方案9]



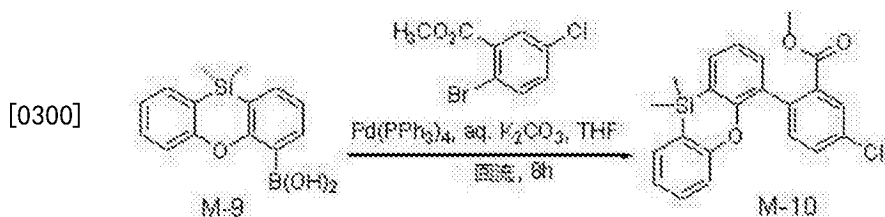
[0295] 在加热的双颈圆底烧瓶中放入32.3g (142.7mmol)中间产物M-8并在真空下干燥,以及在氮气氛下溶解于476mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-40℃并且搅拌。

[0296] 随后,向其中缓慢添加57mL 2.5M正丁基锂(在己烷中142.7mmol),并向其中添加16.5g (142.7mmol)N,N,N',N'-四甲基乙二胺。加热混合物至室温,然后在氮气氛下搅拌8小时。冷却反应溶液至-78℃,并向其中缓慢添加通过在10mL无水四氢呋喃中溶解10.9g (157mmol)硼酸三甲酯获得的溶液,在室温处搅拌混合物8小时。冷却反应溶液至0℃,向其中添加234mL的2N HCl水溶液,在室温处搅拌混合物一小时。在反应完成时,用蒸馏水和乙醚萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。获得的反应溶液溶解于丙酮中,并用正己烷重结晶,获得22.7g的白色固体中间产物M-9的目标化合物(产率:59%)。

[0297] GC-Mass (计算:270.09g/mol,测得:M+1=271.35g/mol)。

[0298] 中间产物M-10的合成

[0299] [反应方案10]

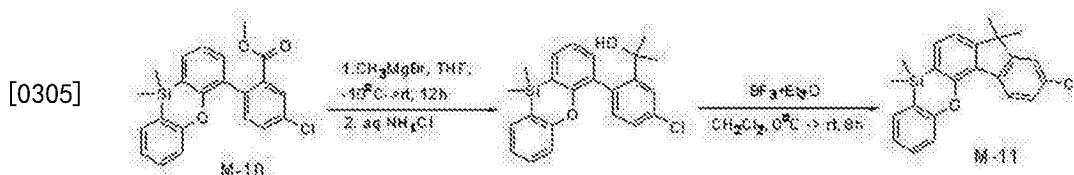


[0301] 在烧瓶中加入20.8g (76.88mmol) 的中间产物M-9、21.1g (84.57mmol) 的甲基-2-溴-5-氯苯甲酸酯和0.89g (0.769mmol) 的四(三苯基膦)钯,并在氮气氛下向其中添加通过在257mL四氢呋喃中溶解17g (115.3mmol) 的碳酸钾获得的128mL水溶液,在70℃下回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。通过硅胶柱色谱法以正己烷/乙酸乙酯(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得27g中间产物M-10的目标化合物(89%的产率)。

[0302] LC-Mass (计算:394.08g/mol,测得:M+1=395.29g/mol)。

[0303] 中间产物M-11的合成

[0304] [反应方案11]



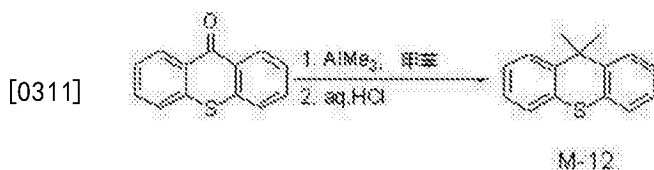
[0306] 在加热的三颈圆底烧瓶中加入25.7g (64.95mmol) 的中间产物M-10,并在真空下干燥,以及在氮气氛下溶解于325mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-10℃并且搅拌。

[0307] 随后,在30分钟内向其中缓慢添加54mL的3.0M甲基溴化镁(在乙醚中162.4mmol)。加热混合物至室温,并在氮气氛下搅拌12小时。冷却反应溶液至0℃,并向其中添加通过在100mL蒸馏水中溶解10.4g (194.85mmol) 氯化铵获得的水溶液。用蒸馏水和乙醚萃取反应溶液,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。在三颈圆底烧瓶中加入干燥残余物,并在氮气氛下溶解于325mL无水二氯甲烷中,冷却溶液至0℃并搅拌。随后,在10分钟内缓慢添加4mL (32.5mmol) 的三氟化硼乙醚至其中,加热混合物至室温并且搅拌12小时。在反应完成时,在0℃下向其中缓慢添加碳酸氢钠水溶液,搅拌混合物30分钟。用二氯甲烷/蒸馏水萃取反应溶液,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化,获得15.9g的中间产物M-11的目标化合物(65%的产率)。

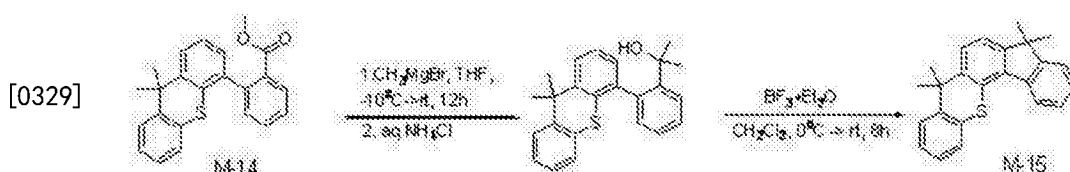
[0308] LC-Mass (计算:376.11g/mol,测得:M+1=377.25g/mol)。

[0309] 中间产物M-12的合成

[0310] [反应方案12]



[0312] 在加热的双颈圆底烧瓶中加入40g (188.4mmol) 的噻吨-9酮(tioxanthene-9-



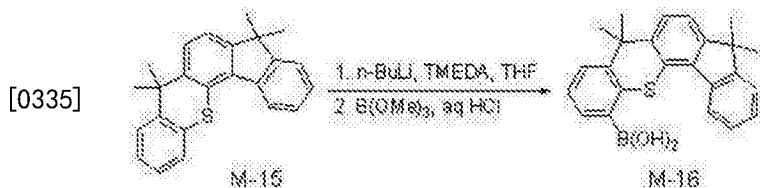
[0330] 在加热的三颈圆底烧瓶中加入23.4g (64.95mmol)的中间产物M-14,并在真空下干燥,以及在氮气氛下溶解于325mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-10℃并且搅拌。

[0331] 随后,在30分钟内向其中缓慢添加54mL的3.0M甲基溴化镁(在乙醚中162.4mmol)。加热混合物至室温,并在氮气氛下搅拌12小时。冷却反应溶液至0℃,并向其中添加通过在100mL蒸馏水中溶解10.4g (194.85mmol)氯化铵获得的水溶液。用蒸馏水和乙醚萃取反应溶液,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。在三颈圆底烧瓶中加入干燥残余物,并在氮气氛下溶解于325mL无水二氯甲烷中,冷却溶液至0℃并且搅拌。随后,在10分钟内向其中缓慢添加4mL (32.5mmol)三氟化硼乙醚,加热混合物至室温并搅拌12小时。在反应完成时,在0℃下向其中缓慢添加碳酸氢钠水溶液,搅拌混合物30分钟。用二氯甲烷/蒸馏水萃取反应溶液,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得14.7g的中间产物M-15的目标化合物(66%的产率)。

[0332] LC-Mass (计算:342.14g/mol,测得:M+1=343.19g/mol)。

[0333] 中间产物M-16的合成

[0334] [反应方案16]



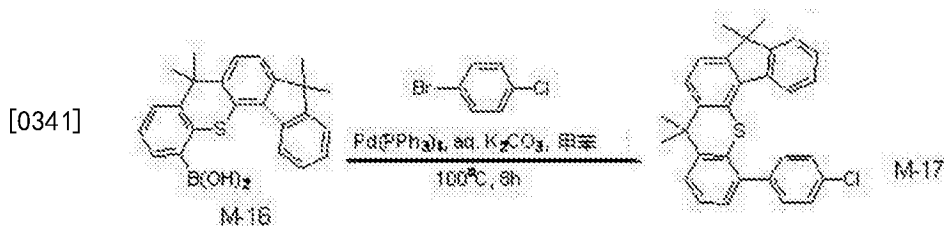
[0336] 在加热的双颈圆底烧瓶中加入24.5g (71.4mmol)中间产物M-19并在真空下干燥,以及在氮气氛下溶解于238mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-40℃并且搅拌。

[0337] 随后,向其中缓慢添加28.6mL 2.5M正丁基锂(在己烷中71.4mmol),并向其中添加8.3g (71.4mmol)的N,N,N',N'-四甲基乙二胺。加热混合物至室温,并在氮气氛下搅拌8小时。冷却反应溶液至-78℃,向其中缓慢添加在10mL无水四氢呋喃中溶解的8.9g (85.7mmol)硼酸三甲酯,在室温处搅拌混合物8小时。冷却反应溶液至0℃,向其中添加117mL的2N HCl水溶液,在室温处搅拌混合物一小时。在反应完成时,用蒸馏水和乙醚萃取反应物,用硫酸镁干燥有机层溶液并过滤,然后在减压下浓缩。反应溶液溶解于丙酮并用正己烷重结晶,获得17.9g白色固体中间产物M-16的目标化合物(65%的产率)。

[0338] GC-Mass (计算:386.15g/mol,测得:M+1=387.19g/mol)。

[0339] 中间产物M-17的合成

[0340] [反应方案17]

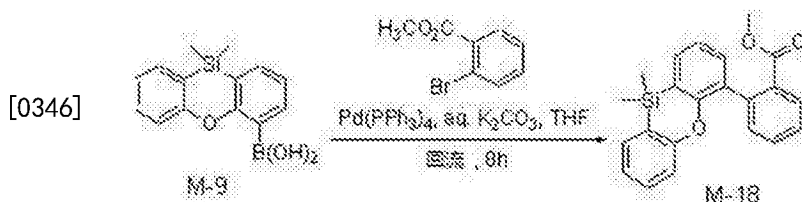


[0342] 在烧瓶中加入18g (46.6mmol)的中间产物M-16、8.9g (46.6mmol)的1-溴-4-氯苯和0.54g (0.466mmol)的四(三苯基膦)钯,并在氮气氛下溶解于233mL甲苯中,并向其中添加通过溶解10.3g (69.9mmol)的碳酸钾获得的80mL水溶液,在100℃下回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,由其获得的萃取溶液用硫酸镁干燥并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得19.2g中间产物M-17的目标化合物(91%的产率)。

[0343] LC-Mass (计算:452.14g/mol,测得:M+1=453.23g/mol)。

[0344] 中间产物M-18的合成

[0345] [反应方案18]

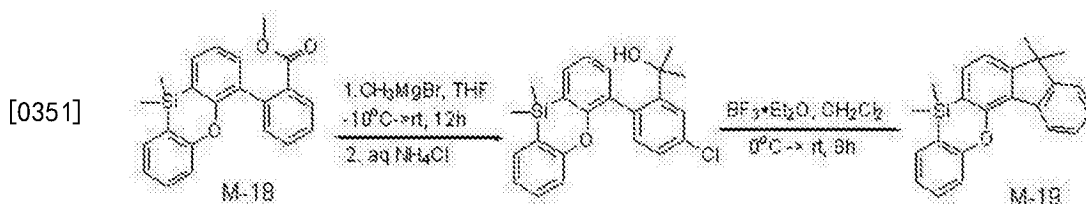


[0347] 在烧瓶中加入20.8g (76.88mmol)的中间产物M-9、18.2g (84.57mmol)的甲基-2-溴苯甲酸酯和0.89g (0.769mmol)的四(三苯基膦)钯,和在氮气氛下的257mL四氢呋喃,向其中添加通过溶解17g (115.3mmol)碳酸钾获得的128mL水溶液,在70℃下回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,由其获得的萃取溶液用硫酸镁干燥并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法以正己烷/乙酸乙酯(体积比为9:1)纯化产物,获得24.9g的中间产物M-18的目标化合物(90%的产率)。

[0348] LC-Mass (计算:360.12g/mol,测得:M+1=361.33g/mol)。

[0349] 中间产物M-19的合成

[0350] [反应方案19]



[0352] 在加热的三颈圆底烧瓶中加入23.4g (64.95mmol)的中间产物M-18并在真空下干燥,以及在氮气氛下溶解于325mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-10℃并且搅拌。

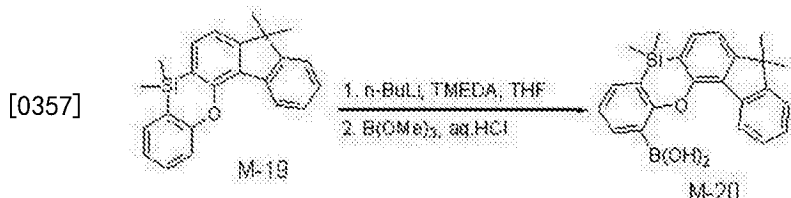
[0353] 随后,在30分钟内向其中缓慢添加54mL的3.0M甲基溴化镁(在乙醚中162.4mmol)。加热混合物至室温,并在氮气氛下搅拌12小时。冷却反应溶液至0℃,并向其中添加通过在100mL蒸馏水中溶解10.4g (194.85mmol)氯化铵获得的水溶液。用蒸馏水和乙醚萃取反应溶液,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。在三颈圆底烧瓶中加入干燥残余物,并在氮气氛下溶解于325mL无水二氯甲烷中,冷却溶液至0℃并且搅拌。随

后,在10分钟内向其中缓慢添加4mL (32.5mmol) 三氟化硼乙醚,加热混合物至室温并且搅拌12小时。在反应完成时,在0℃下向其中缓慢添加碳酸氢钠水溶液,搅拌混合物30分钟。用二氯甲烷/蒸馏水萃取反应物,由其获得的萃取溶液用硫酸镁干燥并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得15.1g的中间产物M-19的目标化合物(68%的产率)。

[0354] LC-Mass (计算:342.14g/mol,测得:M+1=343.22g/mol)。

[0355] 中间产物M-20的合成

[0356] [反应方案20]



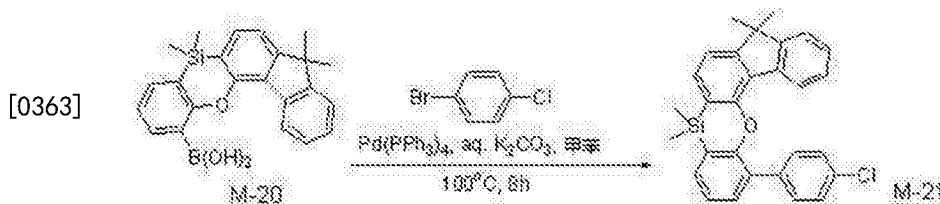
[0358] 在加热的双颈圆底烧瓶中放入24.5g (71.4mmol)的中间产物M-19并在真空下干燥,以及在氮气氛下溶解于238mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-40℃并且搅拌。

[0359] 随后,向其中缓慢添加28.6mL 2.5M正丁基锂(在己烷中71.4mmol),并向其中添加8.3g (71.4mmol) N,N,N',N'-四甲基乙二胺。加热混合物至室温,并在氮气氛下搅拌8小时。冷却反应溶液至-78℃,向其中缓慢添加在10mL无水四氢呋喃中溶解的8.9g (85.7mmol) 硼酸三甲酯,在室温处搅拌混合物8小时。冷却反应溶液至0℃,向其中添加117mL的2N HCl水溶液,在室温处搅拌混合物一小时。在反应完成时,用蒸馏水和乙醚萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并过滤,然后在减压下浓缩。反应溶液溶解于丙酮并且用正己烷重结晶,获得18.5g白色固体中间产物M-20的目标化合物(67%的产率)。

[0360] GC-Mass (计算:386.15g/mol,测得:M+1=387.24g/mol)。

[0361] 中间产物M-21的合成

[0362] [反应方案21]

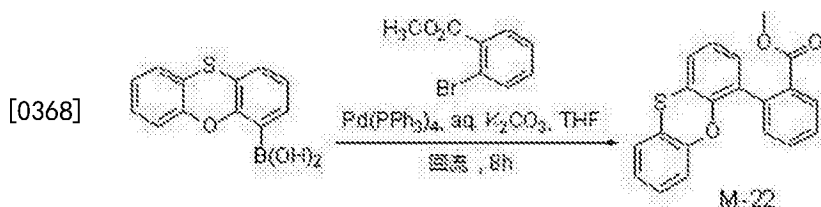


[0364] 在烧瓶中放入18g (46.6mmol)的中间产物M-20、8.9g (46.6mmol)的1-溴-4-氯苯和0.54g (0.466mmol)的四(三苯基膦)钯,并在氮气氛下溶解于233mL甲苯中,向其中添加通过溶解10.3g (69.9mmol)的碳酸钾获得的80mL水溶液,在100℃回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得19.6g的中间产物M-21的目标化合物(93%的产率)。

[0365] LC-Mass (计算:452.14g/mol,测得:M+1=453.28g/mol)。

[0366] 中间产物M-22的合成

[0367] [反应方案22]

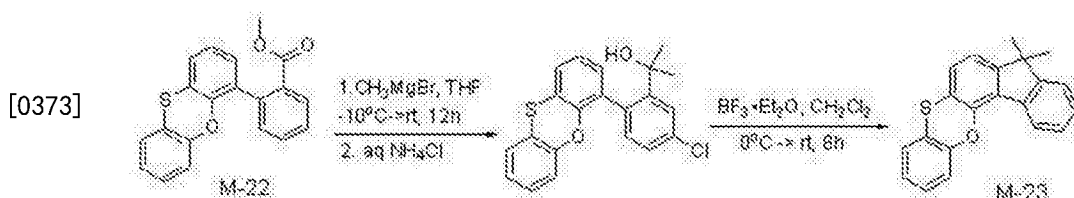


[0369] 在烧瓶中加入18.8g (76.88mmol) 的4-噻噁基硼酸、18.2g (84.57mmol) 的甲基-2-溴苯甲酸酯和0.89g (0.769mmol) 的四(三苯基膦)钯,并在氮气气氛下溶解于257mL四氢呋喃中,向其中添加通过溶解17g (115.3mmol) 的碳酸钾获得的128mL水溶液,在70℃回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,由其获得的萃取溶液用硫酸镁干燥并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法以正己烷/乙酸乙酯(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得23.4g的中间产物M-22的目标化合物(91%的产率)。

[0370] LC-Mass (计算:334.39g/mol,测得:M+1=335.28g/mol)。

[0371] 中间产物M-23的合成

[0372] [反应方案23]



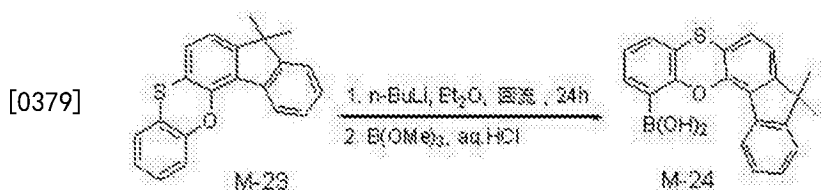
[0374] 在加热的三颈圆底烧瓶中加入21.7g (64.95mmol) 中间产物M-22并在真空下干燥,以及在氮气气氛下溶解于325mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-10℃并且搅拌。

[0375] 随后,在30分钟内向其中缓慢添加54mL的3.0M甲基溴化镁(在乙醚中162.4mmol)。加热混合物至室温,并在氮气气氛下搅拌12小时。冷却反应溶液至0℃,并向其中添加通过在100mL蒸馏水中溶解10.4g (194.85mmol) 氯化铵获得的水溶液。用蒸馏水和乙醚萃取反应溶液,用硫酸镁干燥有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。在三颈圆底烧瓶中加入干燥残余物,并在氮气气氛下溶解于325mL无水二氯甲烷中,冷却溶液至0℃并且搅拌。随后,在10分钟内向其中缓慢添加4mL (32.5mmol) 的三氟化硼乙醚,加热混合物至室温并且搅拌12小时。在反应完成时,在0℃下向其中缓慢添加碳酸氢钠水溶液,搅拌混合物30分钟。用二氯甲烷/蒸馏水萃取反应溶液,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得13.2g的中间产物M-23的目标化合物(64%的产率)。

[0376] LC-Mass (计算:316.42g/mol,测得:M+1=317.55g/mol)。

[0377] 中间产物M-24的合成

[0378] [反应方案24]



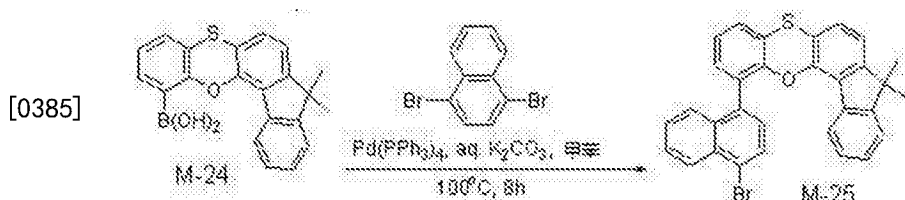
[0380] 在加热的双颈圆底烧瓶中加入13g (41.08mmol) 的中间产物M-23并在真空下干燥,以及在氮气气氛下溶解于410mL无水二乙醚中,冷却溶液至0℃并且搅拌。

[0381] 随后,向其中添加16.4mL 2.5M正丁基锂(在己烷中41.08mmol),并加热混合物,然后在氮气氛下回流和搅拌24小时。冷却反应溶液至 -40°C ,并且向其中缓慢添加通过在10mL无水二乙醚中溶解4.7g (45.2mmol) 硼酸三甲酯获得的溶液,在室温处搅拌混合物12小时。冷却反应溶液至 0°C ,向其中添加68mL的2N HCl水溶液,在室温处搅拌混合物一小时。在反应完成时,用蒸馏水和乙醚萃取反应物,用硫酸镁干燥有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。反应溶液溶解于丙酮,并用正己烷重结晶正己烷,获得7.7g的白色固体中间产物M-24的目标化合物(52%的产率)。

[0382] GC-Mass (计算:360.10g/mol,测得: $M+1=361.28\text{g/mol}$)。

[0383] 中间产物M-25的合成

[0384] [反应方案25]

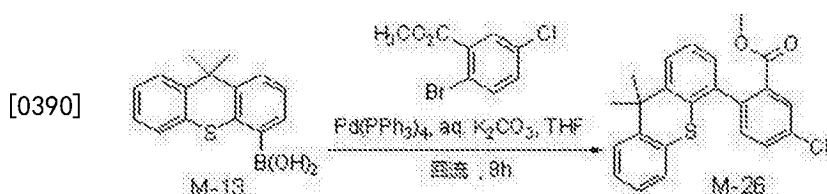


[0386] 在烧瓶中加入7g (19.43mmol)的中间产物M-24、8.3g (29.15mmol)的1,4-二溴代苯和0.23g (0.194mmol)的四(三苯基膦)钯,并在氮气氛下溶解于190mL甲苯中,向其中添加通过溶解4.3g (29.14mmol)的碳酸钾获得的60mL水溶液,在 100°C 回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得7.9g中间产物M-25的目标化合物(78%的产率)。

[0387] LC-Mass (计算:520.05g/mol,测得: $M+1=521.16\text{g/mol}$)。

[0388] 中间产物M-26的合成

[0389] [反应方案26]

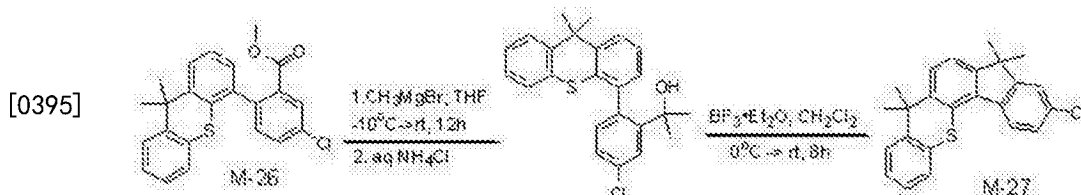


[0391] 在烧瓶中放入20.8g (76.88mmol)的中间产物M-13、21.1g (84.57mmol)的甲基-2-溴-5-氯苯甲酸酯和0.89g (0.769mmol)的四(三苯基膦)钯,并在氮气氛下溶解于257mL四氢呋喃中,向其中添加通过溶解17g (115.3mmol)的碳酸钾获得的128mL水溶液,在 70°C 回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法以正己烷/乙酸乙酯(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得27.3g的中间产物M-26的目标化合物(90%的产率)。

[0392] LC-Mass (计算:394.08g/mol,测得: $M+1=395.16\text{g/mol}$)。

[0393] 中间产物M-27的合成

[0394] [反应方案27]



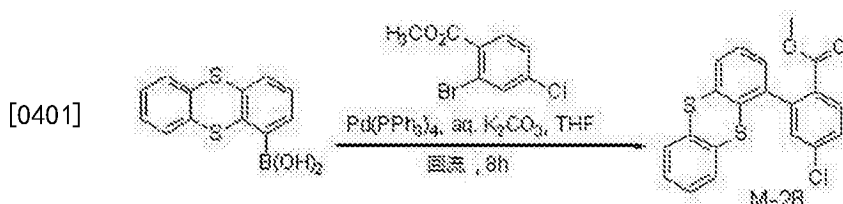
[0396] 在加热的三颈圆底烧瓶中加入25.6g (64.95mmol)的中间产物M-26并在真空下干燥,以及在氮气氛下溶解于325mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-10℃并且搅拌。

[0397] 随后,在30分钟内向其中缓慢添加54mL的3.0M甲基溴化镁(在乙醚中162.4mmol)。在氮气氛下在室温下搅拌混合物12小时。冷却反应溶液至0℃,并向其中添加通过在100mL蒸馏水中溶解10.4g (194.85mmol)氯化铵获得的水溶液。用蒸馏水和乙醚萃取获得的混合物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。在三颈圆底烧瓶中加入干燥的残余物,并在氮气氛下溶解于325mL无水二氯甲烷中,冷却溶液至0℃并且搅拌。随后,在10分钟内向其中缓慢添加4mL (32.5mmol)三氟化硼乙醚,加热混合物至室温并且搅拌12小时。在反应完成时,向其中缓慢添加碳酸氢钠水溶液,在0℃搅拌混合物30分钟。用二氯甲烷/蒸馏水萃取反应溶液,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法以正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得15.4g的中间产物M-27的目标化合物(63%的产率)。

[0398] LC-Mass (计算:376.11g/mol,测得:M+1=377.23g/mol)。

[0399] 中间产物M-28的合成

[0400] [反应方案28]

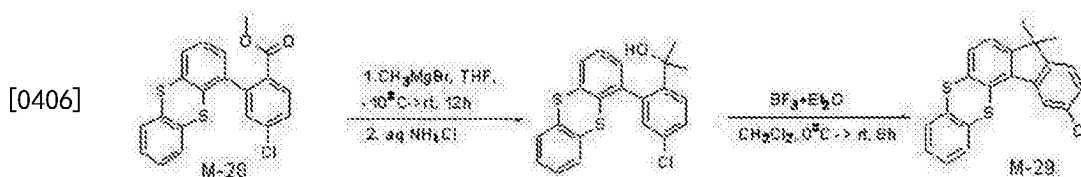


[0402] 在烧瓶中加入20g (76.88mmol)的噻蒾-1-硼酸、21.1g (84.57mmol)的甲基-2-溴-4-氯苯甲酸酯和0.89g (0.769mmol)的四(三苯基膦)钯,并在氮气氛下溶解于257mL四氢呋喃中,向其中添加通过溶解17g (115.3mmol)的碳酸钾获得的128mL水溶液,在70℃回流并搅拌混合物8小时。在反应完成时,用乙酸乙酯萃取生成物,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法以正己烷/乙酸乙酯(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得27.2g的中间产物M-28的目标化合物(92%的产率)。

[0403] LC-Mass (计算:384.00g/mol,测得:M+1=385.21g/mol)。

[0404] 中间产物M-29的合成

[0405] [反应方案29]



[0407] 在加热的三颈圆底烧瓶中加入25g (64.95mmol)的中间产物M-28并在真空下干燥,

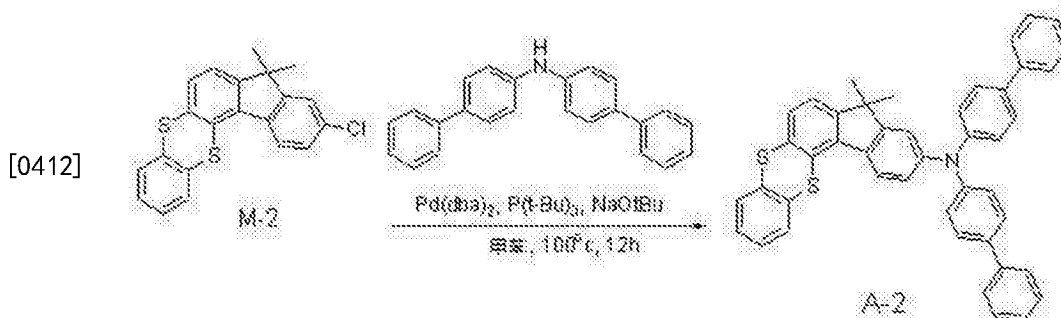
以及在氮气氛下溶解于325mL无水四氢呋喃中,冷却溶液至-10℃并且搅拌。

[0408] 随后,在30分钟内向其中缓慢添加54mL的3.0M甲基溴化镁(在乙醚中162.4mmol)。加热混合物至室温,并在氮气氛下搅拌12小时。冷却反应溶液至0℃,向其中缓慢添加通过在蒸馏水中溶解10.4g (194.85mmol) 的氯化铵获得的100mL水溶液。用蒸馏水和乙醚萃取反应溶液,用硫酸镁干燥由其获得的有机层溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。在三颈圆底烧瓶中放入干燥残余物,并在氮气氛下溶解于325mL无水二氯甲烷中,冷却溶液至0℃并且搅拌。随后,在10分钟内向其中缓慢添加4mL (32.5mmol) 三氟化硼乙醚,加热混合物至室温并且搅拌12小时。在反应完成时,在0℃下向其中缓慢添加碳酸氢钠水溶液,搅拌混合物30分钟。用二氯甲烷/蒸馏水萃取反应溶液,用硫酸镁干燥萃取溶液并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为9:1)纯化来自其的产物,获得16.7g的中间产物M-29的目标化合物(70%的产率)。

[0409] LC-Mass (计算:366.03g/mol,测得:M+1=367.14g/mol)。

[0410] 实施例1:由化学式A-2表示的化合物的制备

[0411] [反应方案28]

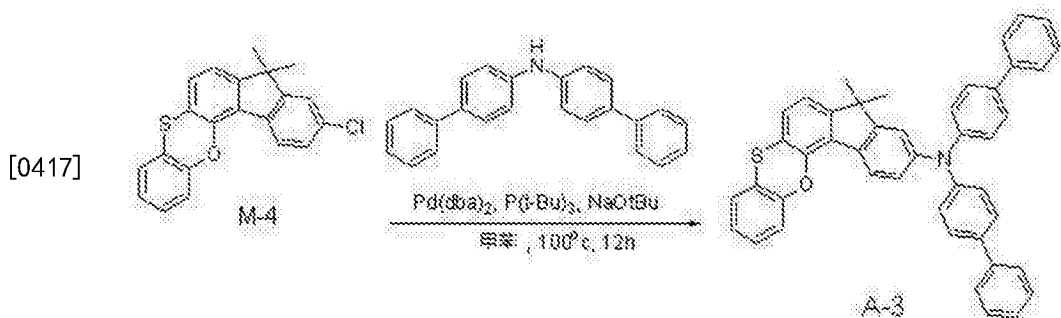


[0413] 在圆底烧瓶中放入11.2g (30.59mmol)的中间产物M-2,9.8g (30.59mmol)的双-联苯-4-基-胺和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠,向其中添加200mL甲苯,并向其中添加0.19g (0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd(dba)₂,在100℃下在氮气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时,用甲苯和蒸馏水萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化来自其的产物,获得18.1g的目标化合物A-2(91%的产率)。

[0414] LC-Mass (计算:651.21g/mol,测得:M+1=652.32g/mol)。

[0415] 实施例2:由化学式A-3表示的化合物的制备

[0416] [反应方案29]



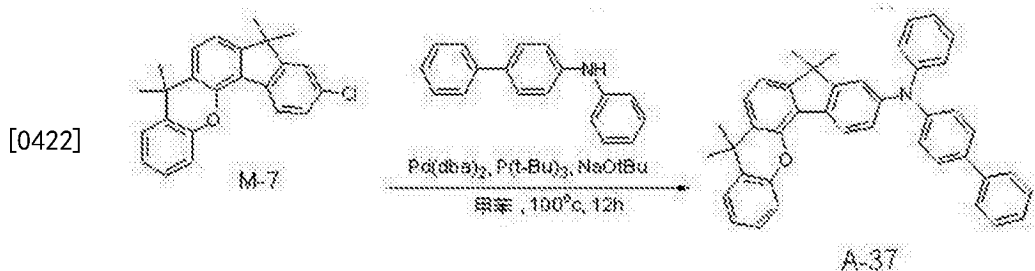
[0418] 在圆底烧瓶中放入10.7g (30.59mmol)的中间产物M-4,9.8g (30.59mmol)的双-联苯-4-基-胺和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠,向其中添加200mL甲苯,并向其中添加0.19g

(0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd(dba)₂,在100℃下在氮气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时,用甲苯和蒸馏水萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化来自其的产物,获得18.1g的目标化合物A-3(93%的产率)。

[0419] LC-Mass (计算:635.23g/mol,测得:M+1=636.51g/mol)。

[0420] 实施例3:由化学式A-37表示的化合物的制备

[0421] [反应方案30]

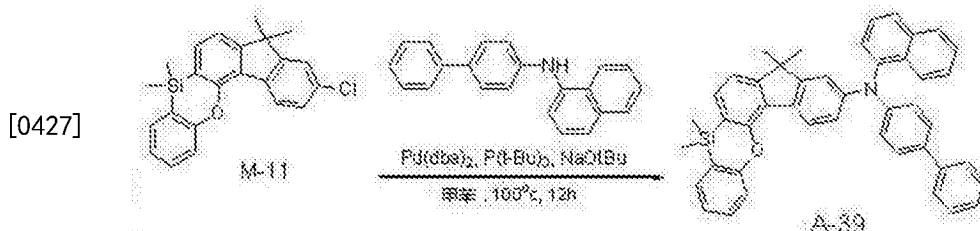


[0423] 在圆底烧瓶中放入11.04g (30.59mmol)的中间产物M-7,7.5g (30.59mmol)的双-联苯-4-基-胺和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠,向其中添加200mL甲苯,并向其中添加0.19g (0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd(dba)₂,在100℃下在氮气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时,用甲苯和蒸馏水萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化来自其的产物,获得15.7g的目标化合物A-37(90%的产率)。

[0424] LC-Mass (计算:569.27g/mol,测得:M+1=570.36g/mol)。

[0425] 实施例4:由化学式A-39表示的化合物的制备

[0426] [反应方案31]



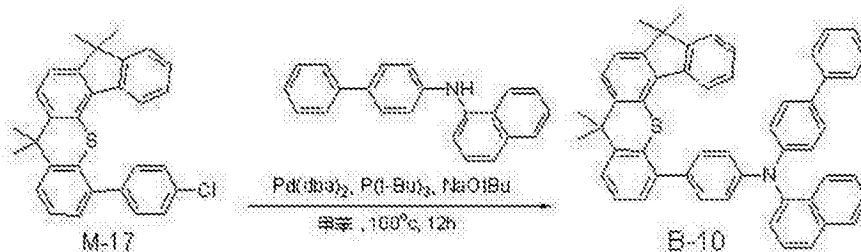
[0428] 在圆底烧瓶中放入11.5g (30.59mmol)的中间产物M-11,9.0g (30.59mmol)的联苯-4-基-萘-1-基胺和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠,并向其中添加200mL甲苯,0.19g (0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd(dba)₂,在100℃下在氮气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时,用甲苯和蒸馏水萃取反应物,用硫酸镁干燥有机层并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化来自其的产物,获得17.9g的目标化合物A-39(92%的产率)。

[0429] LC-Mass (计算:635.26g/mol,测得:M+1=636.31g/mol)。

[0430] 实施例5:由化学式B-10表示的化合物的制备

[0431] [反应方案32]

[0432]



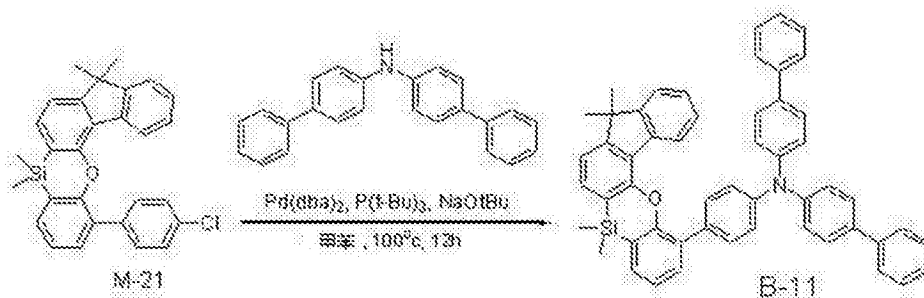
[0433] 在圆底烧瓶中放入13.9g (30.59mmol)的中间产物M-17,9.0g (30.59mmol)的联苯-4-基-萘-1-基胺和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠,向其中添加200mL甲苯,并向其中添加0.19g (0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd(dba)₂,并且随后在100℃下在氮气气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时,用甲苯和蒸馏水萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化产物,获得19.4g的目标化合物B-10(89%的产率)。

[0434] LC-Mass(计算:711.30g/mol,测得:M+1=712.28g/mol)。

[0435] 实施例6:由化学式B-11表示的化合物的制备

[0436] [反应方案33]

[0437]



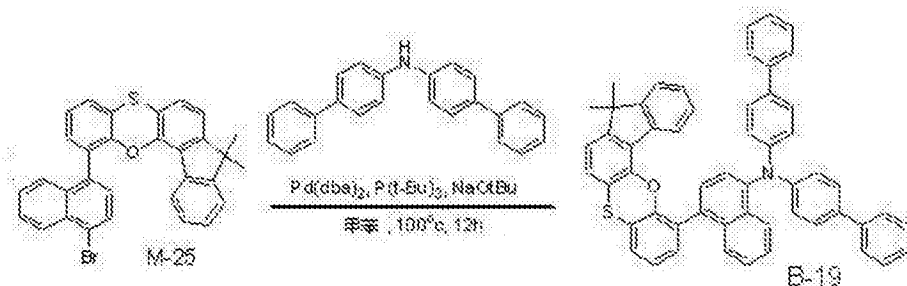
[0438] 在圆底烧瓶中放入13.9g (30.59mmol)的中间产物M-21,9.8g (30.59mmol)的双-联苯-4-基-胺和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠,向其中添加200mL甲苯,并向其中添加0.19g (0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd(dba)₂,并且随后,在100℃下在氮气气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时,用甲苯和蒸馏水萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化来自其的产物,获得20.3g的目标化合物B-11(90%的产率)。

[0439] LC-Mass(计算:737.31g/mol,测得:M+1=738.28g/mol)。

[0440] 实施例7:由化学式B-19表示的化合物的制备

[0441] [反应方案34]

[0442]



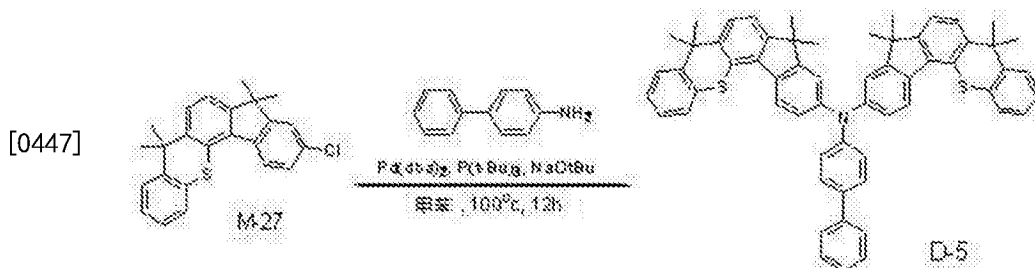
[0443] 在圆底烧瓶中放入16g (30.59mmol)的中间产物M-25,9.8g (30.59mmol)的双-联苯-4-基-胺和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠,向其中添加200mL甲苯,并向其中添加0.19g

(0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd(dba)₂,并且随后,在100℃下在氮气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时,用甲苯和蒸馏水萃取反应物,用硫酸镁干燥由其获得的有机层并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化来自其的产物,获得20.5g的目标化合物B-19(88%的产率)。

[0444] LC-Mass(计算:761.28g/mol,测得:M+1=762.31g/mol)。

[0445] 实施例8:由化学式D-5表示的化合物的制备

[0446] [反应方案35]

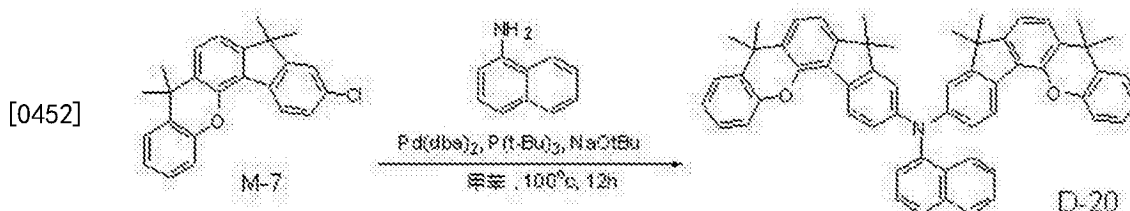


[0448] 在圆底烧瓶中放入11.5g (30.59mmol)的中间产物M-27,2.6g (15.3mmol)的4-氨基联苯和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠,向其中添加200mL甲苯,并向其中添加0.19g (0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd(dba)₂,并且随后,在100℃下在氮气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时,用甲苯和蒸馏水萃取反应物,用硫酸镁干燥有机层并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化来自其的产物,获得11.2g的目标化合物D-5(86%的产率)。

[0449] LC-Mass(计算:849.35g/mol,测得:M+1=850.16g/mol)。

[0450] 实施例9:由化学式D-20表示的化合物的制备

[0451] [反应方案36]

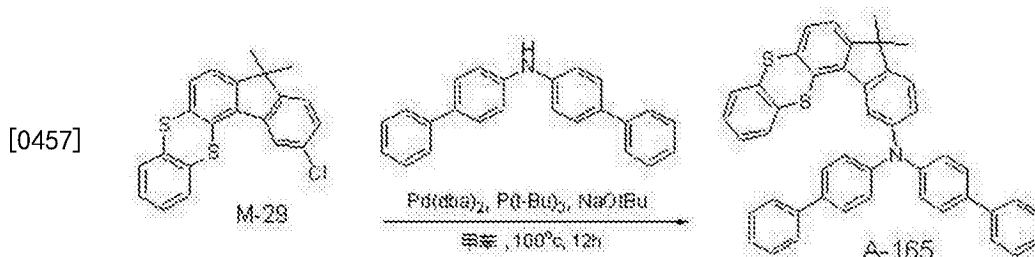


[0453] 在圆底烧瓶中放入11.04g (30.59mmol)的中间产物M-7,2.2g (15.3mmol)的1-氨基萘和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠,向其中添加200mL甲苯,并向其中添加0.19g (0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd(dba)₂,并且随后,在100℃下在氮气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时,用甲苯和蒸馏水萃取反应物,用硫酸镁干燥有机层并且过滤,然后在减压下浓缩。随后,通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化来自其的产物,获得11g的目标化合物D-20(90%的产率)。

[0454] LC-Mass(计算:791.38g/mol,测得:M+1=792.42g/mol)。

[0455] 实施例10:由化学式A-165表示的化合物的制备

[0456] [反应方案37]



[0458] 在圆底烧瓶中放入11.2g (30.59mmol)的中间产物M-29, 9.8g (30.59mmol)的双-联苯-4-基-胺和3.8g (39.8mmol)的叔丁醇钠, 向其中添加200mL甲苯, 并向其中添加0.19g (0.92mmol)的三叔丁基膦和0.18g (0.31mmol)的Pd (dba)₂, 并且随后, 在100℃下在氮气氛下搅拌混合物12小时。在反应完成时, 用甲苯和蒸馏水萃取反应物, 用硫酸镁干燥由其获得的有机层并且过滤, 然后, 在减压下浓缩。随后, 通过硅胶柱色谱法用正己烷/二氯甲烷(体积比为7:3)纯化来自其的产物, 获得18.5g A-165的目标化合物(93%的产率)。

[0459] LC-Mass (计算: 651.21g/mol, 测得: M+1 = 652.32g/mol)。

[0460] (有机光电装置的制造)

[0461] 实施例11

[0462] 用ITO(氧化铟锡)涂布玻璃基板为1500 Å厚度, 随后用蒸馏水超声波清洗。在用蒸馏水清洗之后, 用溶剂(如异丙醇、丙酮、甲醇等)超声波清洗玻璃基板, 干燥, 移动至等离子清洁器, 随后用氧等离子清理5分钟并且移动至真空沉积器(depositor)。获得的ITO透明电极用作阳极, 并且通过真空沉积4,4'-双[N-[4-[N,N-双(3-甲苯基)氨基]-苯基]-N-苯氨基]联苯(DNTPD)在ITO基板上形成600Å-厚度的空穴注入层。随后, 通过真空-沉积实施例1的化合物在其上形成300Å-厚度的空穴传输层(HTL)。在空穴传输层上(HTL), 通过真空-沉积作为主体的9,10-二-(2-萘基)蒽(ADN)和以3wt%的量作为掺杂剂的2,5,8,11-四(叔丁基)二萘嵌苯(TBPe)形成250Å-厚度的发射层。

[0463] 随后, 在发射层上, 通过真空-沉积Alq3形成250Å-厚度的电子传输层。在电子传输层上, 顺次真空-沉积10Å-厚度的LiF和1000Å-厚度的Al以形成阴极, 制造有机发光装置。

[0464] 有机发光装置具有以下结构, 其具有五个有机薄层结构, 具体地:

[0465] Al (1000 Å) / LiF (10 Å) / Alq3 (250 Å) / EML [ADN:TBPe = 97:3] (250 Å) / HTL (300 Å) / DNTPD (600 Å) / ITO (1500 Å) 的结构。

[0466] 实施例12

[0467] 除使用实施例2的化合物代替实施例1的化合物之外, 根据与实施例10相同的方法制造有机发光装置。

[0468] 实施例13

[0469] 除使用实施例3的化合物代替实施例1的化合物之外, 根据与实施例10相同的方法制造有机发光装置。

[0470] 实施例14

[0471] 除使用实施例4的化合物代替实施例1的化合物之外, 根据与实施例10相同的方法制造有机发光装置。

[0472] 实施例15

[0473] 除使用实施例5的化合物代替实施例1的化合物之外,根据与实施例10相同的方法制造有机发光装置。

[0474] 实施例16

[0475] 除使用实施例6的化合物代替实施例1的化合物之外,根据与实施例10相同的方法制造有机发光装置。

[0476] 实施例17

[0477] 除使用实施例7的化合物代替实施例1的化合物之外,根据与实施例10相同的方法制造有机发光装置。

[0478] 实施例18

[0479] 除使用实施例8的化合物代替实施例1的化合物之外,根据与实施例10相同的方法制造有机发光装置。

[0480] 实施例19

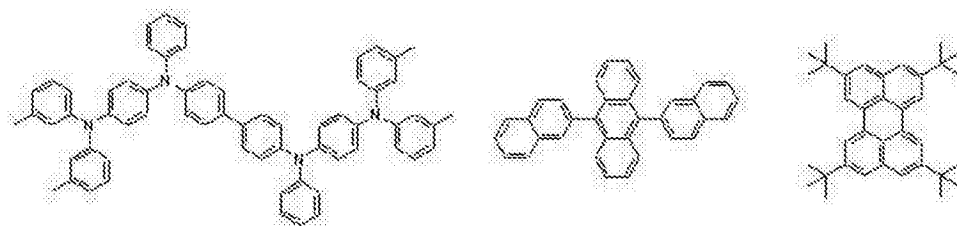
[0481] 除使用实施例9的化合物代替实施例1的化合物之外,根据与实施例10相同的方法制造有机发光装置。

[0482] 比较例1

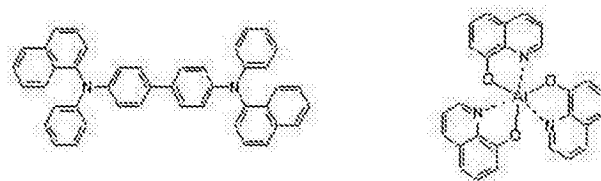
[0483] 除使用NPB替代实施例1的化合物外,根据与实施例11相同的方法制造有机发光装置。下面提供了NPB的结构。

[0484] 用于制造有机发光装置的DNTPD、ADN、TBPe、NPB、Alq3具有以下结构。

[0485] [DNTPD][ADN][TBPe]



[0486] [NPB][Alq3]



[0487] (有机光电装置的性能测定)

[0488] 测量根据实施例11至19和比较例1的每个有机发光装置随电压的电流密度变化、亮度变化以及发光效率。具体测量方法如下所示,结果在下表1中显示。

[0489] (1) 测量随电压变化的电流密度变化

[0490] 对于单元装置内流动的电流值,当电压由0V增加至10V时,使用伏安计(Keithley 2400)对获得的有机发光装置进行测量,并将测得的电流值除以面积以提供结果。

[0491] (2) 测量随电压变化的亮度变化

[0492] 当有机发光装置的电压从0V增加至10V时,使用亮度计(Minolta Cs1000A)测量亮度。

[0493] (3) 测量发光效率

[0494] 从(1)和(2)中获得的亮度、电流强度和电压用于计算在相同电流密度处(10mA/cm²)的电流效率(cd/A)。

[0495] 表1

[0496]

装置	在空穴传输层中的化合物	电压(V)	颜色(EL颜色)	能效(cd/A)	在 1000cd/m ² 处的半衰期(h)
实施例 11	A-2	6.3	蓝色	6.3	1,610
实施例 12	A-3	6.2	蓝色	6.5	1,720
实施例 13	A-37	6.7	蓝色	6.3	1,590
实施例 14	A-39	6.5	蓝色	6.4	1,690
实施例 15	B-10	6.8	蓝色	5.9	1,390

[0497]

实施例 16	B-11	6.8	蓝色	6.1	1,460
实施例 17	B-19	6.7	蓝色	6.1	1,430
实施例 18	D-5	6.7	蓝色	6.2	1,280
实施例 19	D-20	6.6	蓝色	6.4	1,310
比较例 1	NPB	7.1	蓝色	4.9	1,250

[0498] 电流密度:10mA/cm²

[0499] 参照表1,当使用根据实施例11至19的有机光电装置的空穴传输层时,可以降低发光二极管的驱动电压,并且可以改善亮度和效率。

[0500] 此外,与比较例1相比,实施例11至实施例19的半衰期(半寿期, half-life)寿命得到显著改善,尤其是,实施例12的半衰期寿命是1,720小时(h),其与比较例1的1,250小时相比改善约37%或更多。

[0501] 实施例的装置结果被认为足以满足装置商业化,因为装置的寿命是实际装置商业化的要求。

[0502] 尽管已结合目前认为可实施的示例性实施方式描述了本发明,但应理解的是,本发明不限于所公开的实施方式,而是相反,旨在覆盖包含在所附权利要求的精神和范围内的多种修改和等效方案。因此,这些实施方式应理解为示例性,而不以任何方式限制本发明。

100

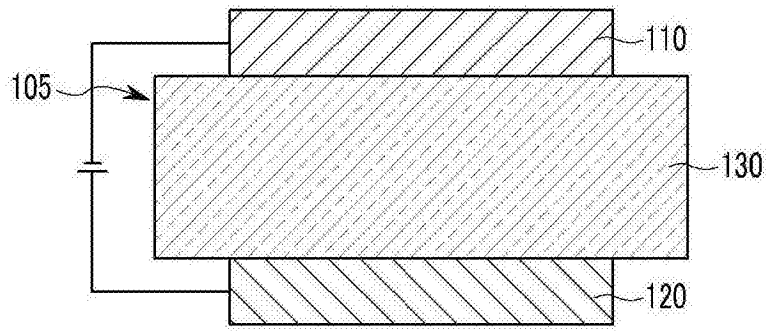


图1

200

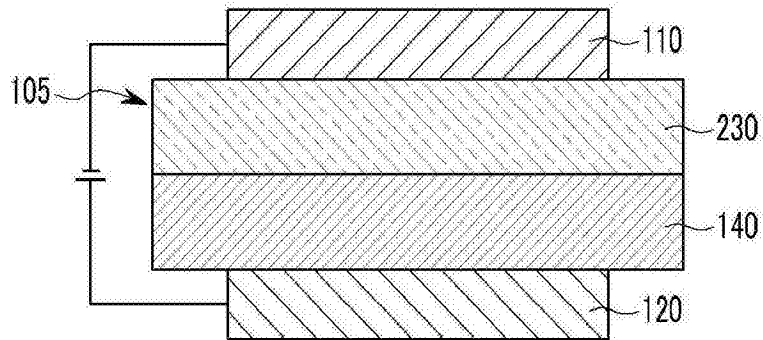


图2

300

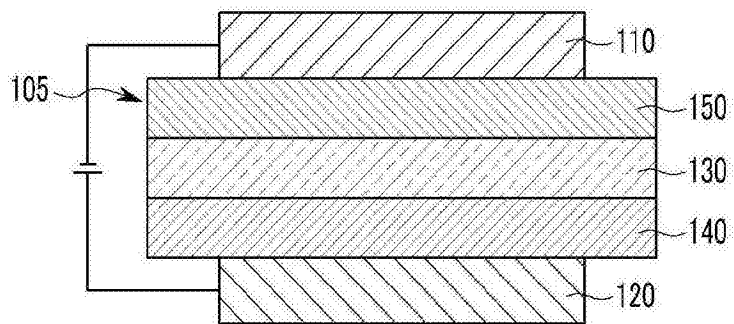


图3

400

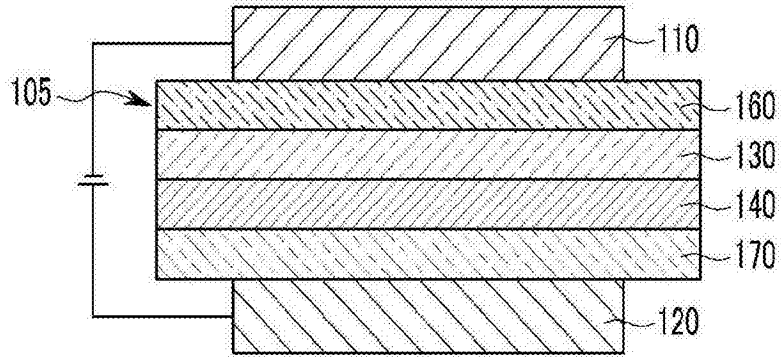


图4

500

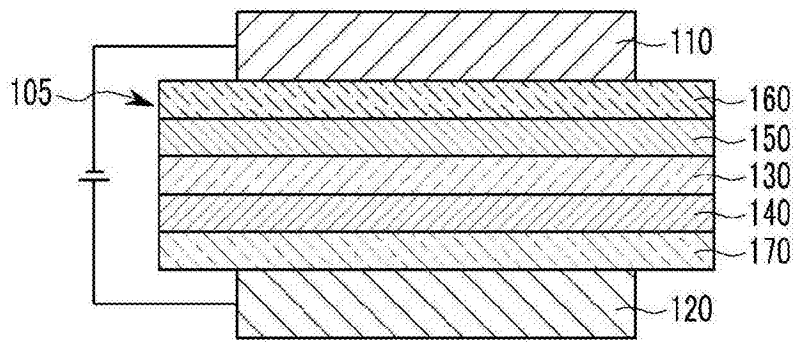


图5

专利名称(译)	用于有机光电装置的化合物、包含其的有机发光装置以及包括所述有机发光装置的显示装置		
公开(公告)号	CN105121594B	公开(公告)日	2017-03-22
申请号	CN201380048168.3	申请日	2013-05-06
[标]申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
[标]发明人	柳东完 李南宪 李韩壹 郑成显 赵荣庆 蔡美荣 许达灏 洪振硕		
发明人	柳东完 李南宪 李韩壹 郑成显 赵荣庆 蔡美荣 许达灏 洪振硕		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
代理人(译)	张英		
审查员(译)	王富强		
优先权	1020120109449 2012-09-28 KR		
其他公开文献	CN105121594A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供了一种由以下化学式1和2的组合表示的用于有机光电装置的化合物、一种包含其的有机发光装置以及一种包括该有机发光装置的显示装置。在本说明书中公开了所述化学式1和2的结构。可以使用用于有机光电装置的化合物制造有机发光装置，其即使在低驱动电压也具有优异的电化学和热稳定性、优异的使用寿命特性以及高发光效率。

