



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101426760 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 200780014314. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 04. 20

G07C 209/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

10-2006-0036239 2006. 04. 21 KR

JP 11-111460 A, 1999. 04. 23, 化合物 181、18、27、33、38.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 10. 21

审查员 姜海飞

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2007/001939 2007. 04. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/123339 EN 2007. 11. 01

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金芝垠 金公谦 朴胎润 张惠荣

李载澈 洪性信 郑栋燮

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司 11225

代理人 朱梅 黄丽娟

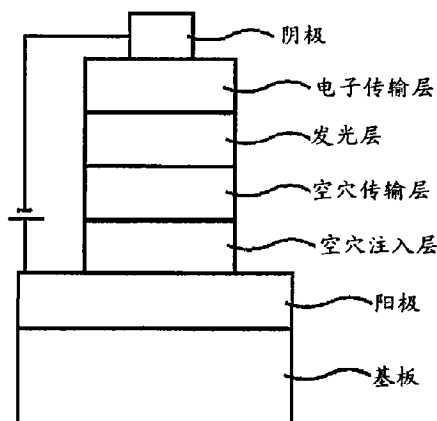
权利要求书5页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

新型蒽衍生物、其制备方法和使用该蒽衍生物的有机电子器件

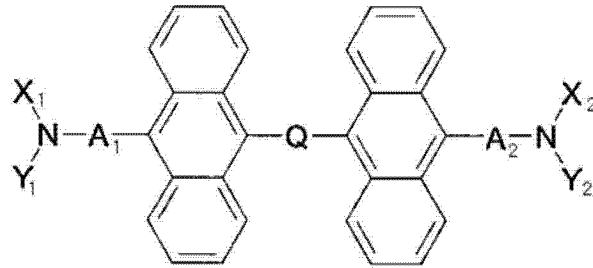
(57) 摘要

本发明涉及一种新型蒽衍生物,其制备方法以及使用该蒽衍生物的有机电子器件。根据本发明的蒽衍生物在包括有机发光器件的有机电子器件中能起到空穴注入、空穴传输、电子注入、电子传输或者发光的作用,特别是,可被单独使用起到发光的作用,或者在主体/掺杂物系统中被用作主体或者掺杂物。根据本发明的有机电子器件在效率、驱动电压、寿命和稳定性方面表现出极好的性能。



1. 由下面通式 1 表示的葱衍生物：

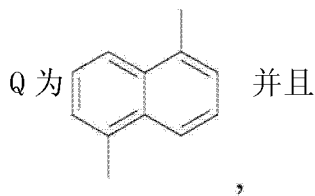
[通式 1]



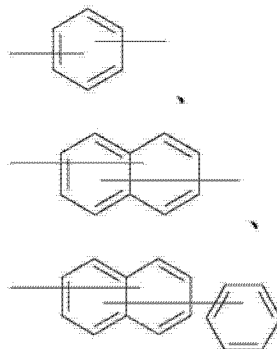
其中，

Y_1 和 Y_2 彼此相同或不同，并且各自独立地为：被选自卤素、CN、NO₂、C₁ 至 C₂₀ 烷基氨基、C₆ 至 C₂₀ 芳基氨基、C₁ 至 C₂₀ 烷基噻吩基、C₆ 至 C₂₀ 芳基噻吩基、C₂ 至 C₂₀ 链烯基、C₂ 至 C₂₀ 炔基、C₃ 至 C₂₀ 环烷基、C₅ 至 C₂₀ 杂环基、-BRR'、-SiRR' R'' 和 -GeRR' R'' 中的至少一个基团取代的 C₆ 至 C₂₀ 芳基；被选自卤素、CN、NO₂、C₁ 至 C₂₀ 烷基、C₁ 至 C₂₀ 烷氧基、C₁ 至 C₂₀ 烷基氨基、C₆ 至 C₂₀ 芳基氨基、C₁ 至 C₂₀ 烷基噻吩基、C₆ 至 C₂₀ 芳基噻吩基、C₂ 至 C₂₀ 链烯基、C₂ 至 C₂₀ 炔基、C₃ 至 C₂₀ 环烷基、C₆ 至 C₂₀ 芳基、C₅ 至 C₂₀ 杂环基、-BRR'、-SiRR' R'' 和 -GeRR' R'' 中的至少一个基团取代或未取代的 C₅ 至 C₂₀ 杂环基；其中，R、R' 和 R'' 彼此相同或不同，并且各自独立地为氢、C₁ 至 C₂₀ 烷基、C₃ 至 C₂₀ 环烷基、C₆ 至 C₂₀ 芳基或者 C₅ 至 C₂₀ 杂环基，

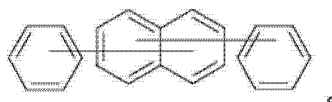
X_1 和 X_2 彼此相同或不同，并且各自独立地为：被选自 -SiRR' R'' 中的至少一个基团取代的 C₆ 至 C₂₀ 芳基；其中，R、R' 和 R'' 彼此相同或不同，并且各自独立地为氢、C₁ 至 C₂₀ 烷基、C₃ 至 C₂₀ 环烷基、C₆ 至 C₂₀ 芳基或者 C₅ 至 C₂₀ 杂环基，



A_1 和 A_2 彼此相同或不同，并且各自独立地为



或



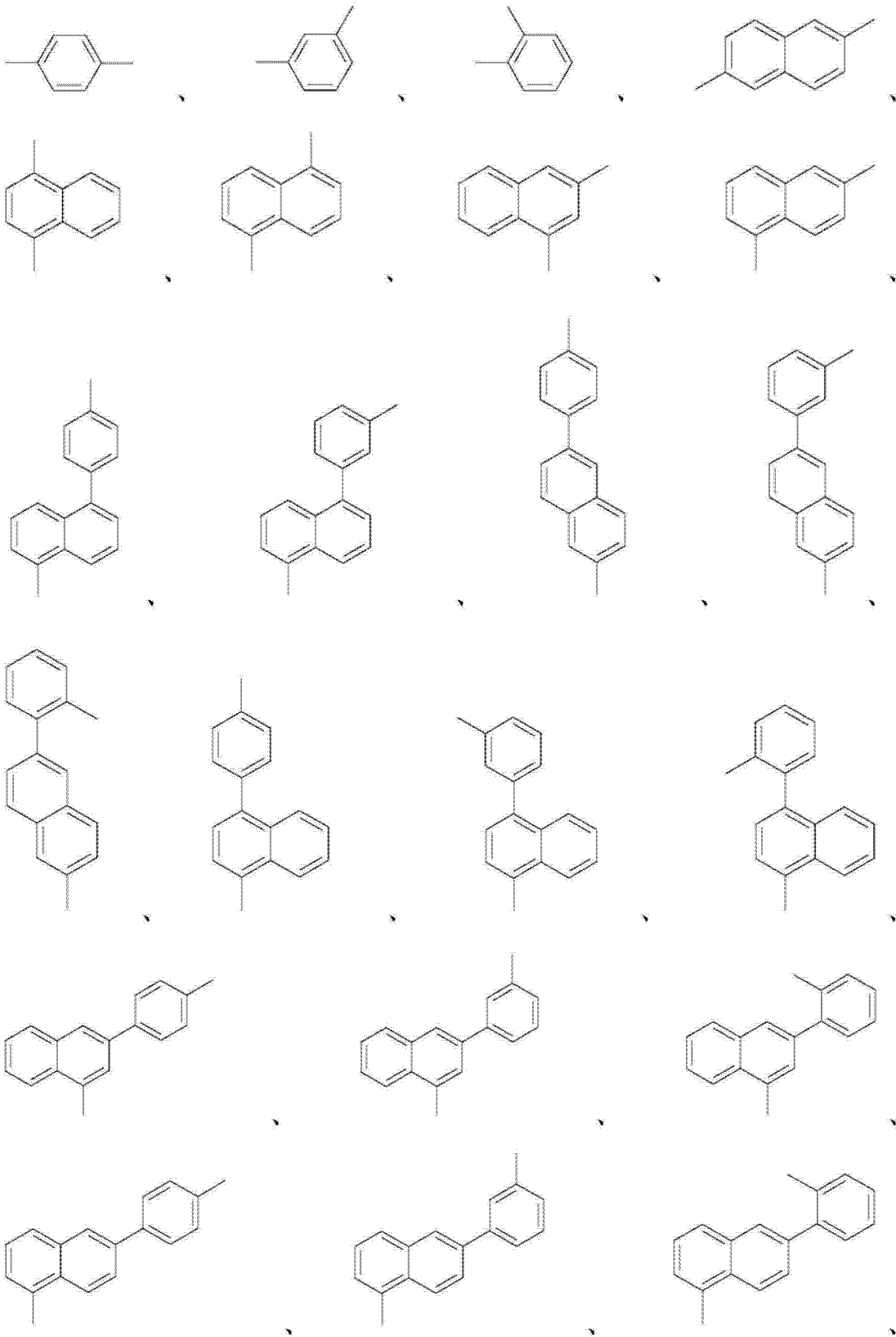
2. 根据权利要求 1 的蒽衍生物, 其中, 在通式 1 中,

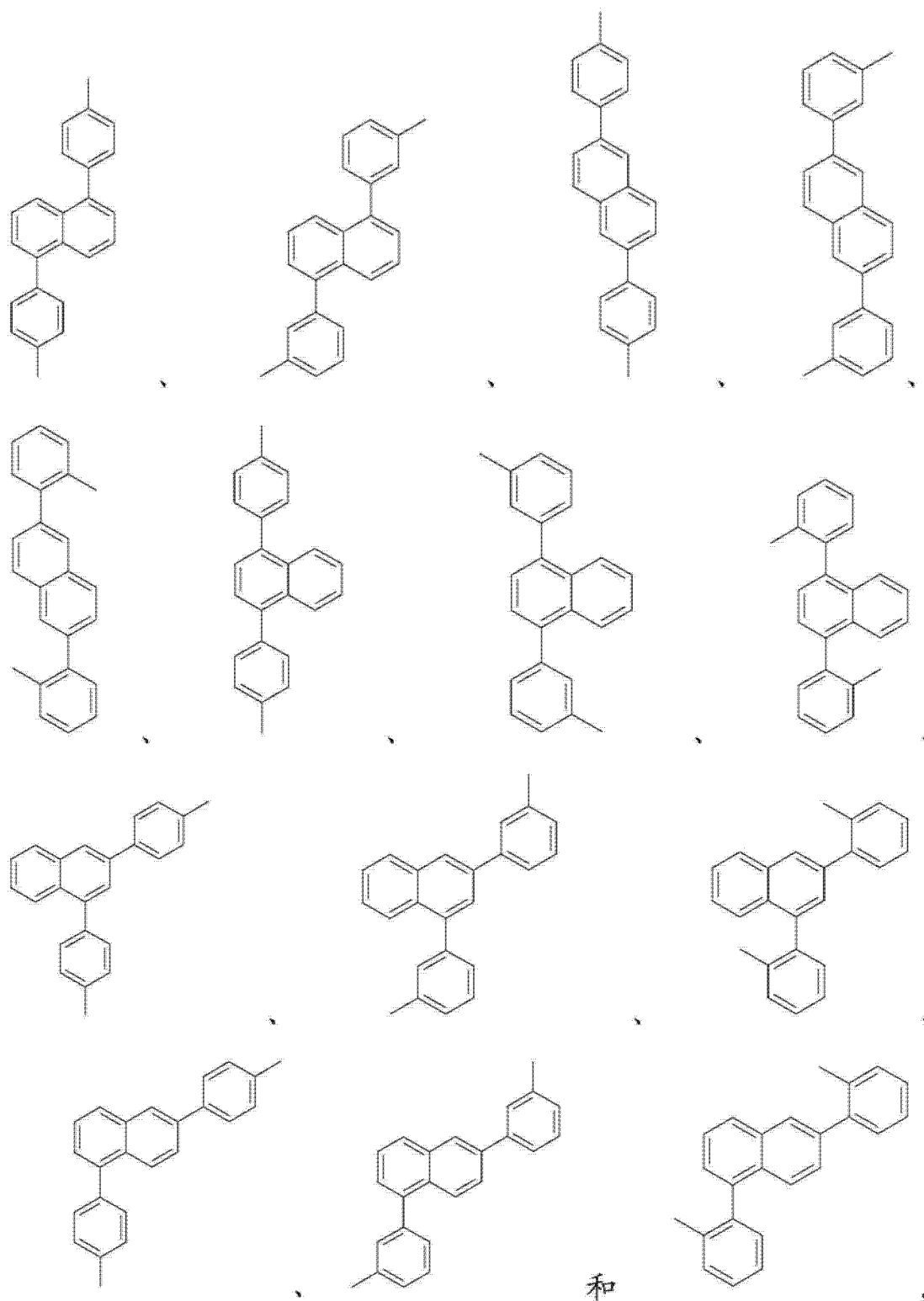
Y_1 和 Y_2 彼此相同或不同, 并且各自独立地为: 被选自 $-\text{SiRR}'\text{R}''$ 和 $-\text{GeRR}'\text{R}''$ 中的至少一个基团取代或者未取代的苯基、萘基、联苯基、茚基、蒽基、并四苯基、并五苯基、三联苯基、四氢萘基、茛基、茛基、茛基、菲基、苯并菲基、蒹基或吡啶基; 其中, R 、 R' 和 R'' 彼此相同或不同并且各自独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基,

X_1 和 X_2 彼此相同或不同, 并且各自独立地为: 被选自 $-\text{SiRR}'\text{R}''$ 中的至少一个基团取代的苯基、萘基、联苯基、茚基、蒽基、并四苯基、并五苯基、三联苯基、四氢萘基、茛基、茛基、茛基、菲基、苯并菲基、蒹基或吡啶基; 其中, R 、 R' 和 R'' 彼此相同或不同并且各自独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。

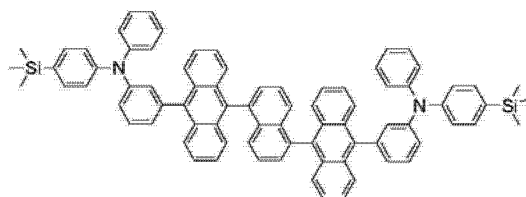
3. 根据权利要求 1 的蒽衍生物, 其中, 在通式 1 中,

A_1 和 A_2 彼此相同或不同, 并且各自独立地为选自下列结构式中的基团:





4. 根据权利要求 1 的葱衍生物, 其中, 所述通式 1 的化合物为:



[化合物 48]。

5. 一种制备根据权利要求 1 的葱衍生物的方法,包括在钯催化剂的存在下使二卤化芳基化合物与芳基胺化合物反应的步骤。

6. 一种有机电子器件,其包括第一电极、第二电极和置于所述第一电极和第二电极之间的至少一个有机材料层,其中,所述有机材料层中的至少一层含有根据权利要求 1 至 4 中的任一项所述的化合物。

7. 根据权利要求 6 的有机电子器件,其中,所述有机电子器件选自有机发光器件、有机太阳能电池、有机光电导体(OPC)和有机晶体管之中。

8. 根据权利要求 7 的有机电子器件,其中,所述有机电子器件为有机发光器件,所述有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层以及空穴注入和空穴传输层中的至少之一,并且这些层中的至少之一含有根据权利要求 1 至 4 中的任一项所述的化合物。

9. 根据权利要求 7 的有机电子器件,其中,所述有机电子器件为有机发光器件,所述有机材料层包括发光层,并且该发光层含有根据权利要求 1 至 4 中的任一项所述的化合物。

10. 根据权利要求 7 的有机电子器件,其中,所述有机电子器件为有机发光器件,所述有机材料层包括电子传输层,并且该电子传输层含有根据权利要求 1 至 4 中的任一项所述的化合物。

新型蒽衍生物、其制备方法和使用该蒽衍生物的有机电子器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型蒽衍生物，其制备方法以及使用该蒽衍生物的有机电子器件。

[0002] 本申请要求韩国专利申请第 2006-0036239 号（于 2006 年 4 月 21 日提交）的优先权，其在此将其全部引入用于参考。

背景技术

[0003] 有机电子器件指的是需要在电极和有机材料之间利用空穴和电子进行电荷交换的器件。根据其工作原理可将有机电子器件大体上分为以下两种类型。一种类型是具有如下构造的电子器件，其中通过从外界光源飞入该器件中的光子在有机材料层中形成激子并且该激子分成一个电子和一个空穴，所形成的电子和空穴分别被传输到不同的电极并用作电流源（电压源），而另一种类型是具有如下构造的电子器件，其中通过向两个或更多个电极施加电压或电流将空穴和 / 或电子注入与电极形成界面的有机材料半导体中以使得该器件通过所注入的电子和空穴而工作。

[0004] 有机电子器件的实例包括有机发光器件、有机太阳能电池、有机光电导体 (OPC) 和有机晶体管，所述有机电子器件均需要空穴注入或空穴传输材料、电子注入或电子传输材料或者发光材料以驱动该器件。

[0005] 以下，将主要并具体描述有机发光器件，但是，在上述有机电子器件中，空穴注入或空穴传输材料、电子注入或电子传输材料或者发光材料根据类似的原理起作用。

[0006] 通常，术语“有机发光现象”指的是通过有机材料将电能转变为光能的现象。利用有机发光现象的有机发光器件通常具有包括阳极、阴极和置于它们中间的有机材料层的结构。在本文中，为了改善有机发光器件的效率和稳定性，可以主要以包括不同材料的多层结构来形成有机材料层，例如空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等。在具有这样结构的有机发光器件中，当在两个电极间施加电压时，来自阳极的空穴和来自阴极的电子被注入到有机材料层中，所注入的空穴和电子结合在一起形成激子。进而，当激子降至基态时发光。已知这样的有机发光器件具有例如自发光、高亮度、高效率、低驱动电压、宽视角、高对比度和高速响应等特性。

[0007] 根据其功能，用于有机发光器件的有机材料层的材料可以分为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。发光材料可以按照其分子量分为高分子量型和低分子量型，以及按照其发光机制可以分为从单重激发态发光的荧光材料和从三重激发态发光的磷光材料。进而，根据发光颜色可以将发光材料分为蓝色、绿色或红色发光材料以及为赋予更多自然色所需的黄色或橙色发光材料。

[0008] 另一方面，当仅使用一种材料作为发光材料时，由于分子间的相互作用而使最大发光波长移至更长波长、颜色纯度的劣化和发光效率的降低导致器件效率降低，因此，为了增强颜色纯度和经过能量转移的发光效率，可以将主体 / 掺杂物系统用作发光材料。它基

于如下原理,如果少量掺杂物具有比形成发光层的主体更小的能带隙,在发光层中产生的激子被传输至该掺杂物,因此发出高效率的光。这里,因为主体的波长根据掺杂物的波长而偏移,所以可以根据掺杂物的种类获得所期望的波长。

[0009] 为了使有机发光器件完全表现出上述极好的特性,在器件中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、电子传输材料和电子注入材料应当基本上由稳定且有效的材料组成。但是,还没有完全实现用于有机发光器件的稳定且有效的有机材料层材料的开发。因此,不断需要开发新材料。上述其它有机电子器件同样要求这样的材料的开发。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本发明人已经合成了一种新型蒽衍生物,并且发现能将该蒽衍生物用作空穴注入材料、空穴传输材料、电子注入材料、电子传输材料或发光材料,并且特别地,能将该蒽衍生物单独用作发光材料,或者在主体/掺杂物系统中被用作主体或者掺杂物,由此显示出对有机电子器件增加效率、降低驱动电压、增加寿命和提高稳定性的作用。基于这些发现,他们完成了本发明。

[0012] 技术方案

[0013] 因此,本发明的一个目的是提供一种新型蒽衍生物,制备该蒽衍生物的方法以及使用该蒽衍生物的有机电子器件。

[0014] 有益效果

[0015] 根据本发明的蒽衍生物在包括有机发光器件的有机电子器件中能够起到空穴注入、空穴传输、电子注入、电子传输或者发光的作用,特别是,可被单独使用起到发光的作用,或者在主体/掺杂物系统中被用作主体或者掺杂物。根据本发明的有机电子器件在效率、驱动电压、寿命和稳定性方面表现出极好的性能。

附图说明

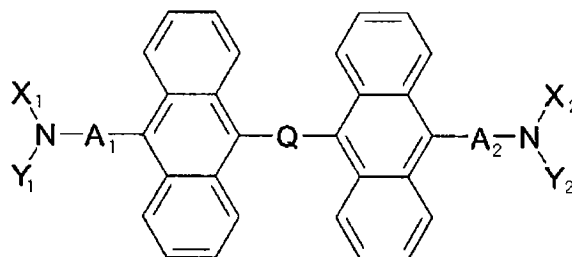
[0016] 图 1 显示了根据本发明的一个实施方式的有机发光器件的结构。

具体实施方式

[0017] 本发明提供了由以下通式 1 表示的蒽衍生物。

[0018] [通式 1]

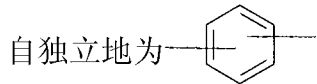
[0019]



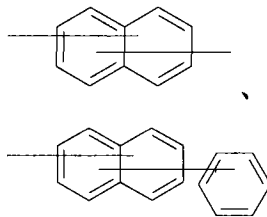
[0020] 其中,

[0021] X_1 、 X_2 、 Y_1 和 Y_2 彼此相同或不同,并且各自独立地为被选自卤素、CN、NO₂、C₁ 至 C₂₀

烷基、 C_1 至 C_{20} 烷氧基、 C_1 至 C_{20} 烷基胺基 (alkylamine group)、 C_6 至 C_{20} 芳基胺基、 C_1 至 C_{20} 烷基噻吩基、 C_6 至 C_{20} 芳基噻吩基、 C_2 至 C_{20} 链烯基、 C_2 至 C_{20} 炔基、 C_3 至 C_{20} 环烷基、 C_6 至 C_{20} 芳基、 C_5 至 C_{20} 杂环基、 $-BRR'$ 、 $-SiRR'$ 、 R'' 和 $-GeRR'$ 、 R'' 中的至少一个基团取代或未取代的 C_6 至 C_{20} 芳基；被选自卤素、 CN 、 NO_2 、 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_1 至 C_{20} 烷氧基、 C_1 至 C_{20} 烷基胺基、 C_6 至 C_{20} 芳基胺基、 C_1 至 C_{20} 烷基噻吩基、 C_6 至 C_{20} 芳基噻吩基、 C_2 至 C_{20} 链烯基、 C_2 至 C_{20} 炔基、 C_3 至 C_{20} 环烷基、 C_6 至 C_{20} 芳基、 C_5 至 C_{20} 杂环基、 $-BRR'$ 、 $-SiRR'$ 、 R'' 和 $-GeRR'$ 、 R'' 中的至少一个基团取代或未取代的 C_5 至 C_{20} 杂环基；或为与 C_6 至 C_{20} 芳基结合形成稠环的 C_2 至 C_{20} 亚烷基，其中， R 、 R' 和 R'' 彼此相同或不同，并且各自独立地为氢、 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_3 至 C_{20} 环烷基、 C_6 至 C_{20} 芳基或者 C_5 至 C_{20} 杂环基，并且 Q 、 A_1 和 A_2 彼此相同或不同，并且各自独立地为

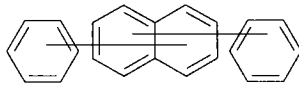


[0022]



[0023] 或

[0024]



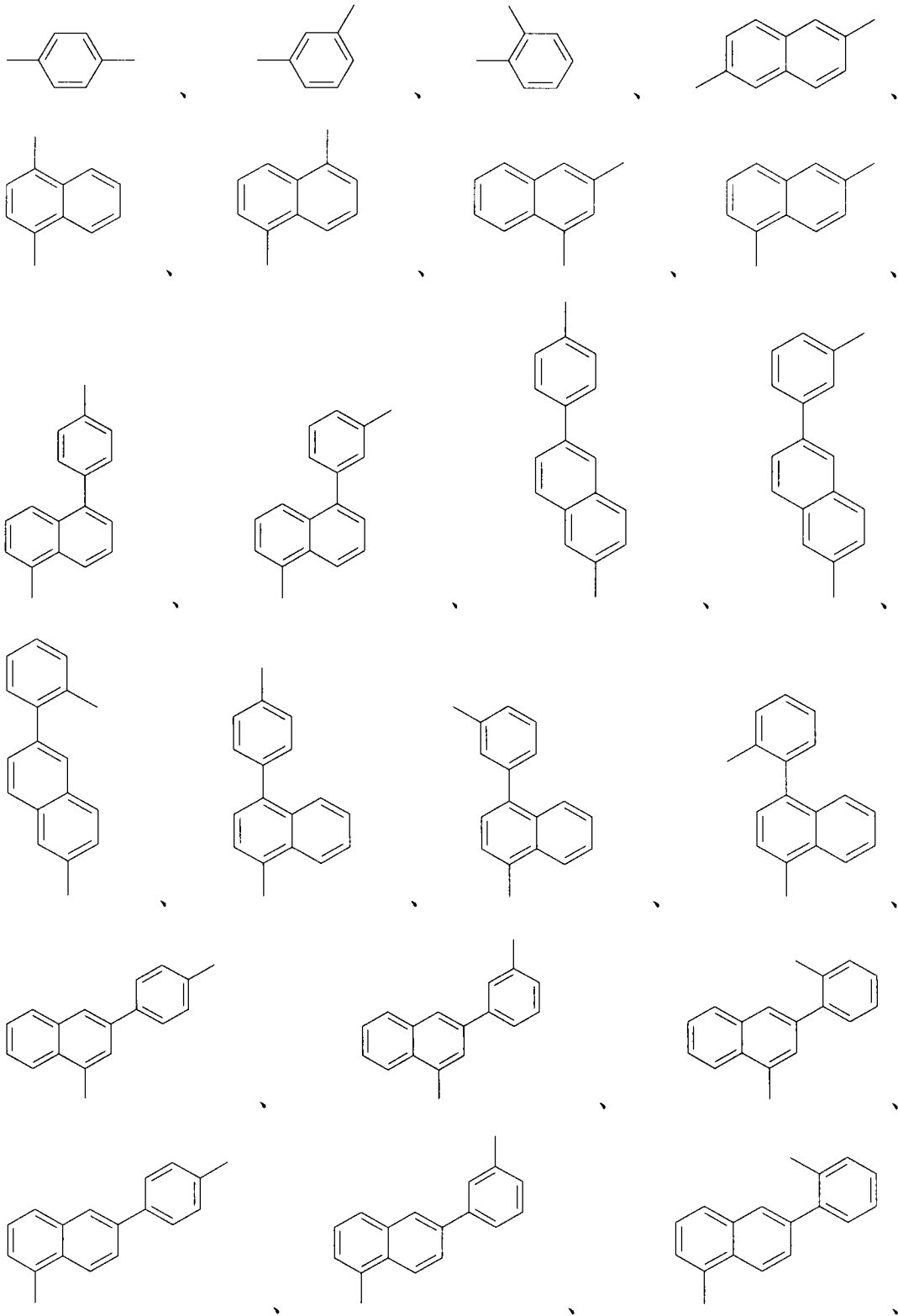
[0025] 在通式 1 中，

[0026] X_1 、 X_2 、 Y_1 和 Y_2 彼此相同或不同，并且优选各自独立地为被选自 C_1 至 C_{20} 烷基、 $-SiRR'$ 、 R'' 和 $-GeRR'$ 、 R'' 中的至少一个取代或者未取代的苯基、萘基、联苯基、苈基、蒽基、并四苯基、并五苯基、三联苯基、四氢萘基、茛基、茛基、茛基、菲基、苯并菲基、蒹基或吡啶基；或为与苯基或者萘基结合形成稠环的 C_2 至 C_{20} 亚烷基，其中， R 、 R' 和 R'' 彼此相同或不同并且优选各自独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基。

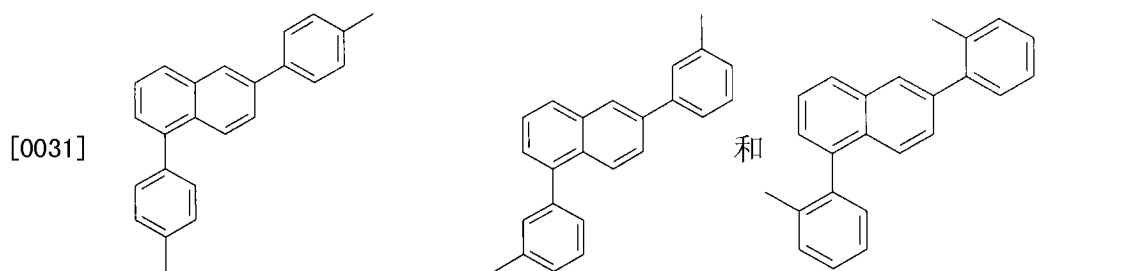
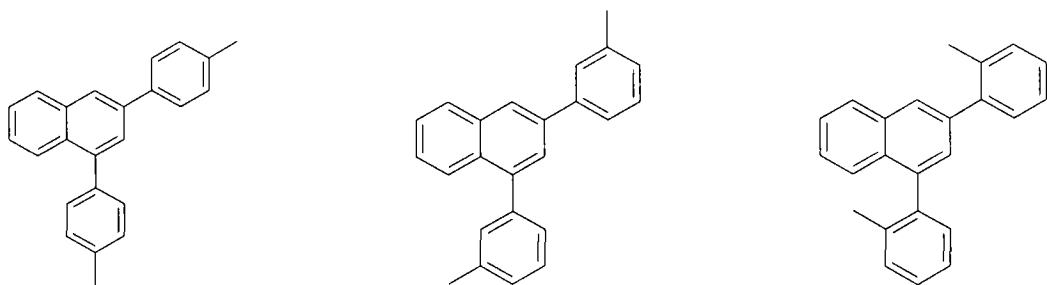
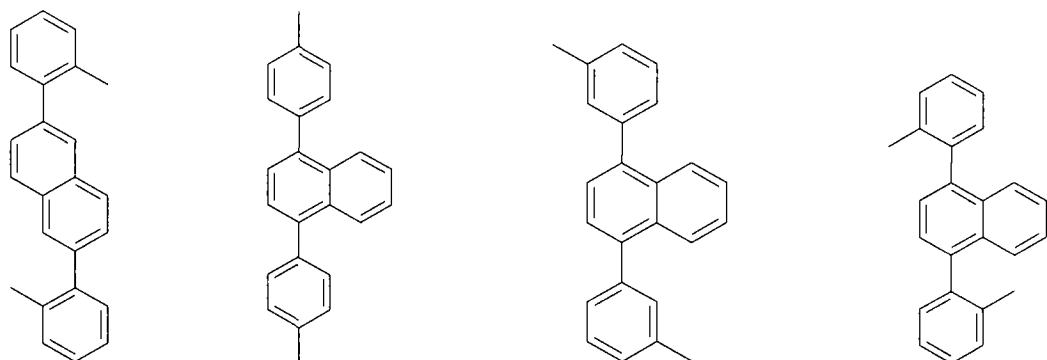
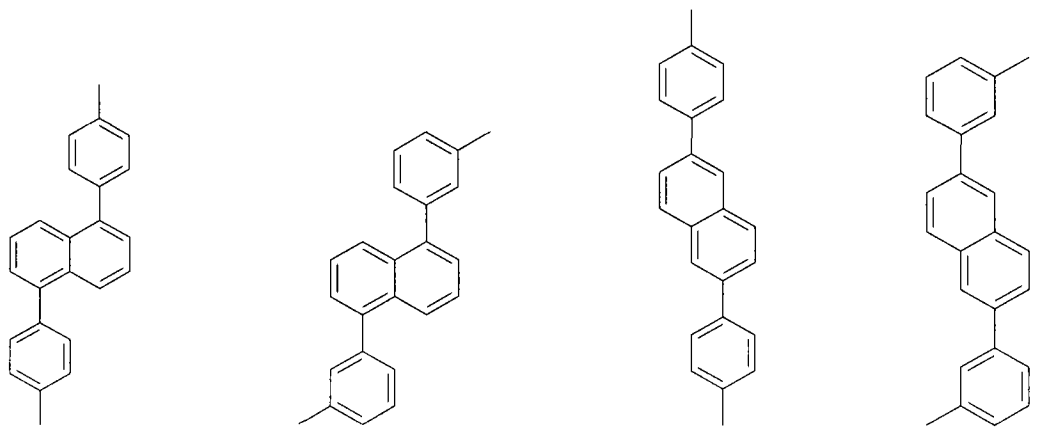
[0027] 此外，在通式 1 中，

[0028] Q 、 A_1 和 A_2 彼此相同或不同，并且优选各自独立地为选自下组的基团：

[0029]

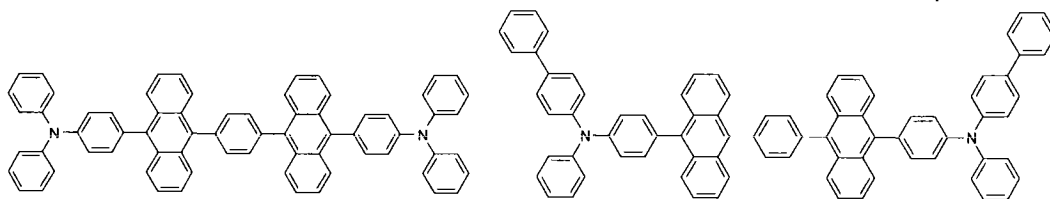


[0030]



[0032] 通式 1 的化合物的具体实例显示如下,但是并不限于这些。

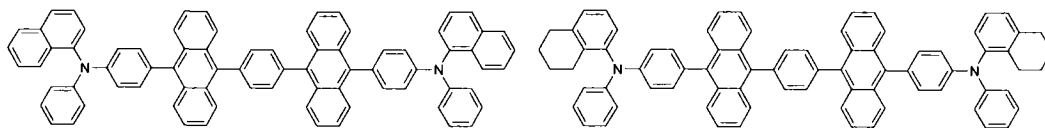
[0033]



[0034] [化合物 1]、

[化合物 2]、

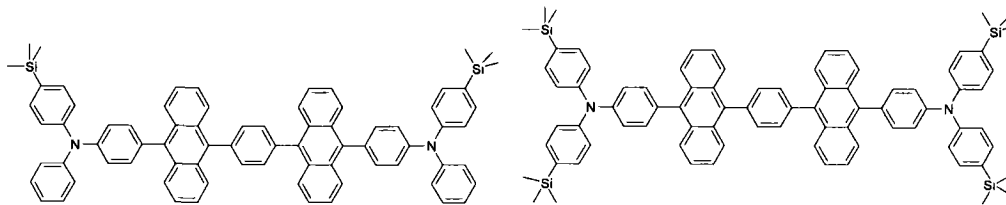
[0035]



[0036] [化合物 3]、

[化合物 4]、

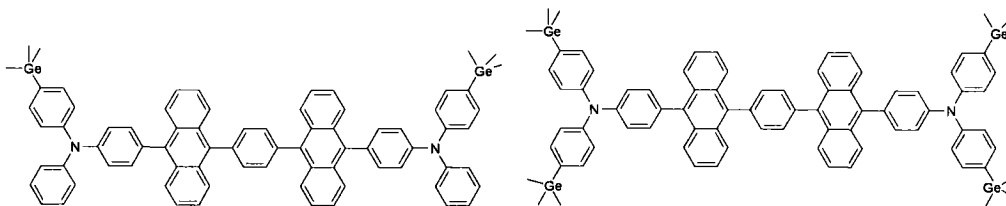
[0037]



[0038] [化合物 5]、

[化合物 6]、

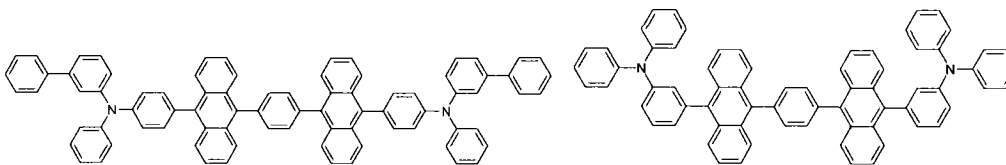
[0039]



[0040] [化合物 7]、

[化合物 8]、

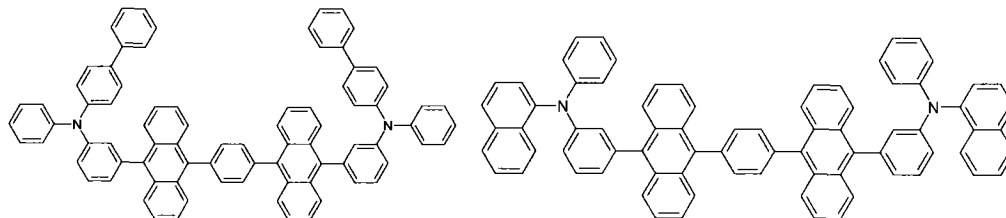
[0041]



[0042] [化合物 9]、

[化合物 10]、

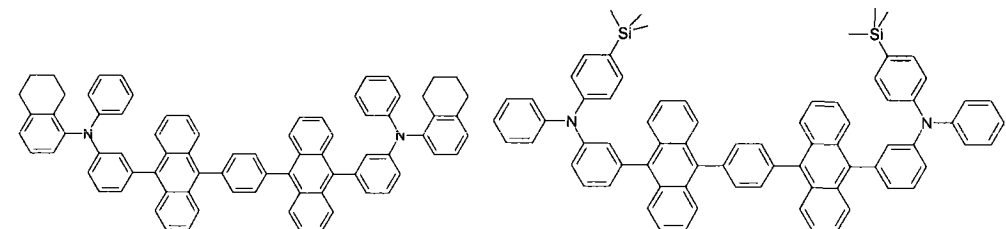
[0043]



[0044] [化合物 11]、

[化合物 12]、

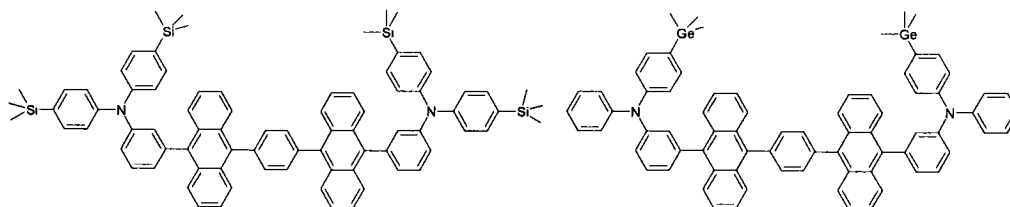
[0045]



[0046] [化合物 13]、

[化合物 14]、

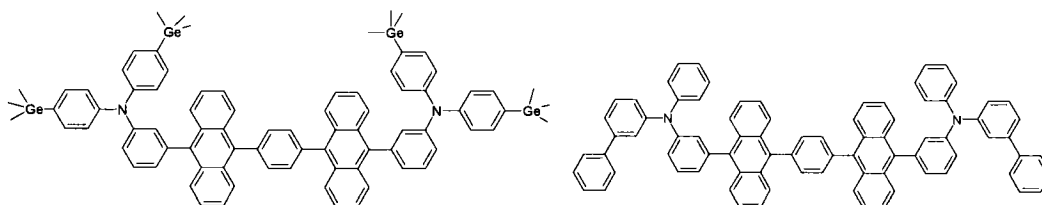
[0047]



[0048] [化合物 15]、

[化合物 16]、

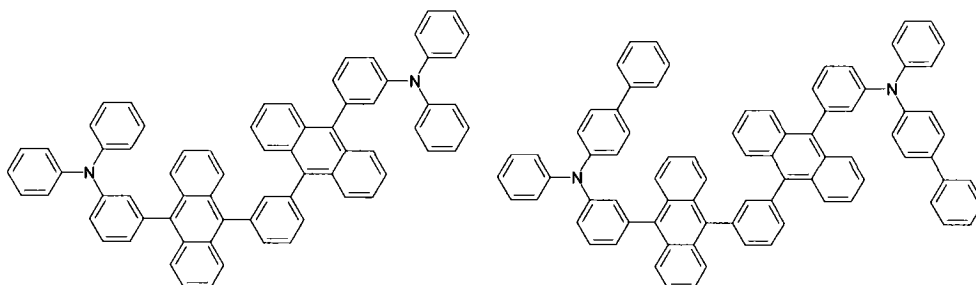
[0049]



[0050] [化合物 17]、

[化合物 18]、

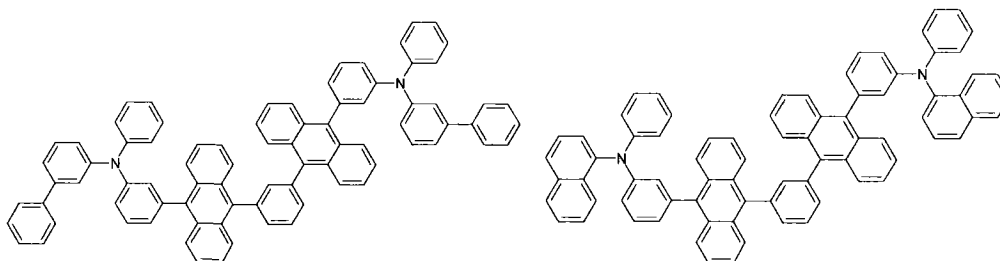
[0051]



[0052] [化合物 19]、

[化合物 20]、

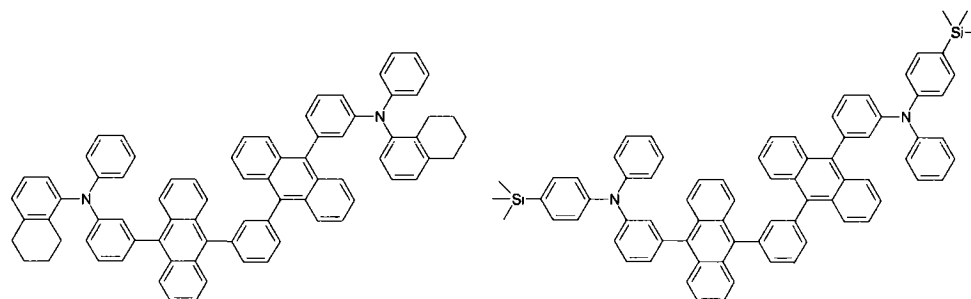
[0053]



[0054] [化合物 21]、

[化合物 22]、

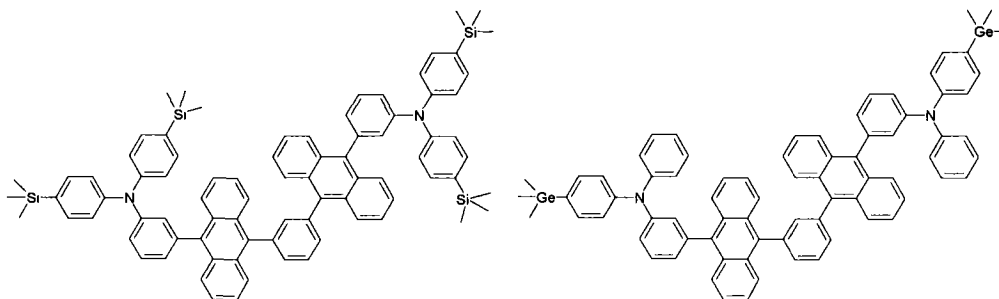
[0055]



[0056] [化合物 23]、

[化合物 24]、

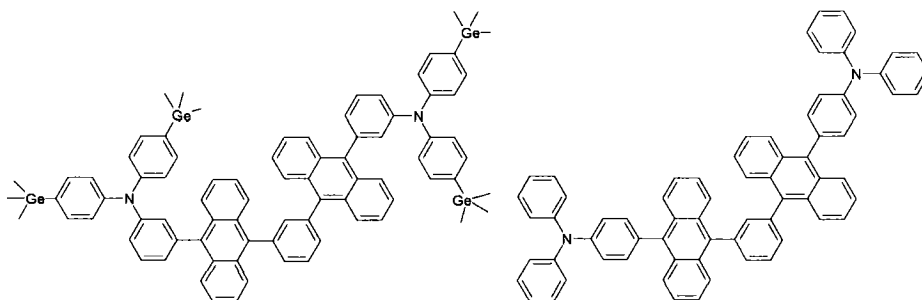
[0057]



[0058] [化合物 25]、

[化合物 26]、

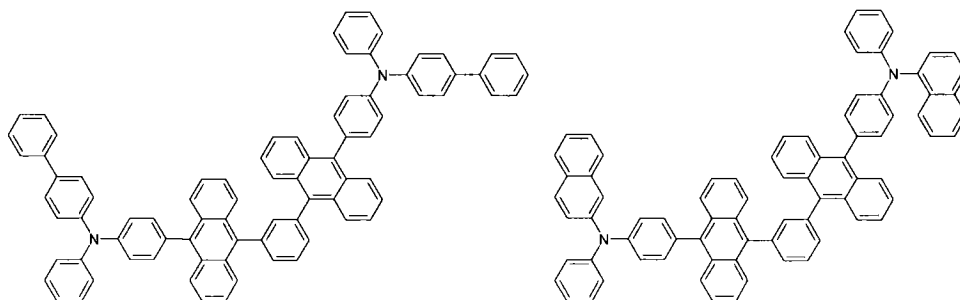
[0059]



[0060] [化合物 27]、

[化合物 28]、

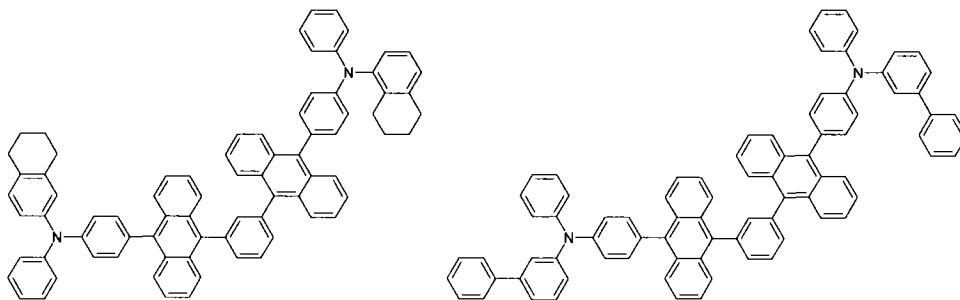
[0061]



[0062] [化合物 29]、

[化合物 30]、

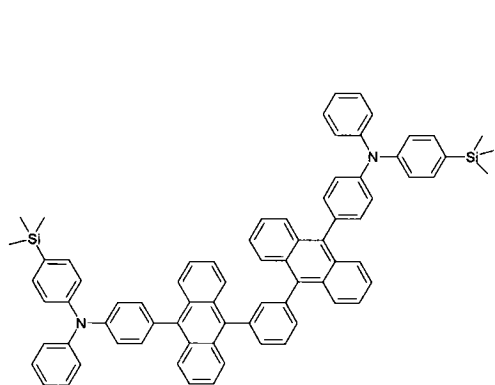
[0063]



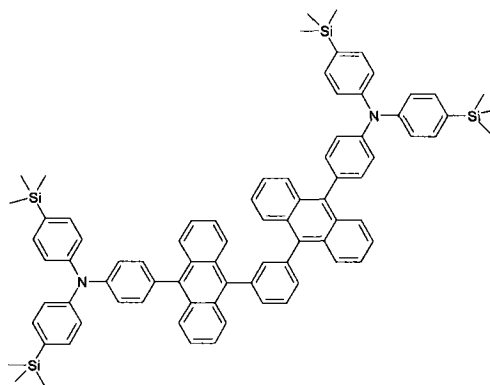
[0064] [化合物 31]、

[化合物 32]、

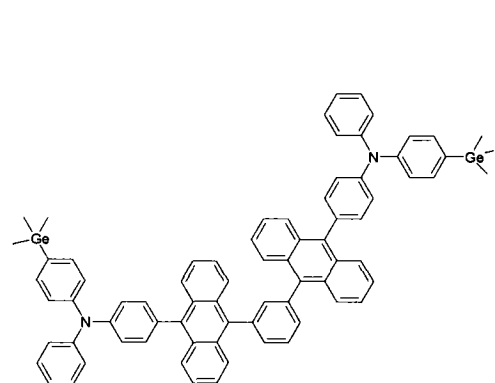
[0065]



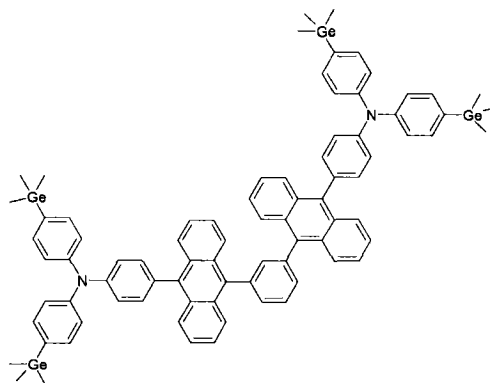
[0066] [化合物 33]、
[0067]



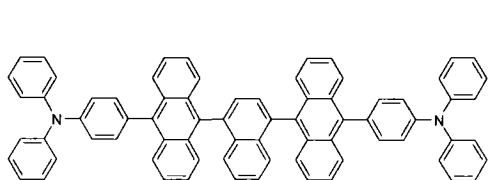
[化合物 34]、



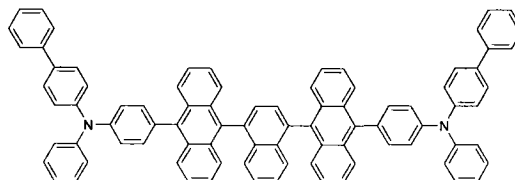
[0068] [化合物 35]、
[0069]



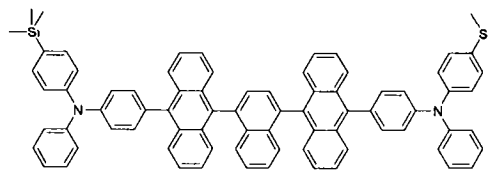
[化合物 36]、



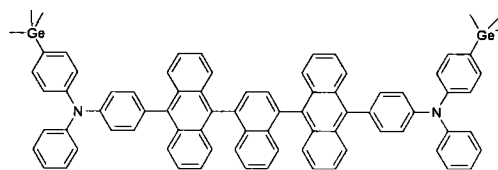
[0070] [化合物 37]、
[0071]



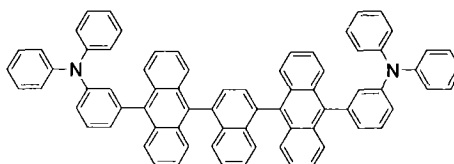
[化合物 38]、



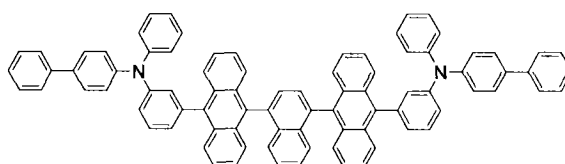
[0072] [化合物 39]、
[0073]



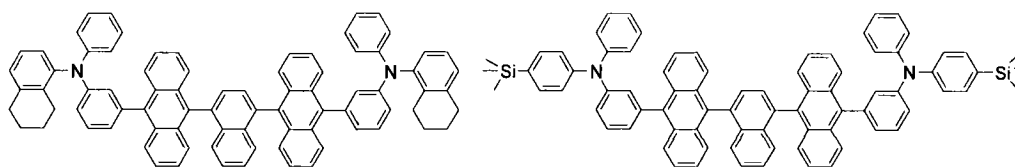
[化合物 40]、



[0074] [化合物 41]、
[0075]



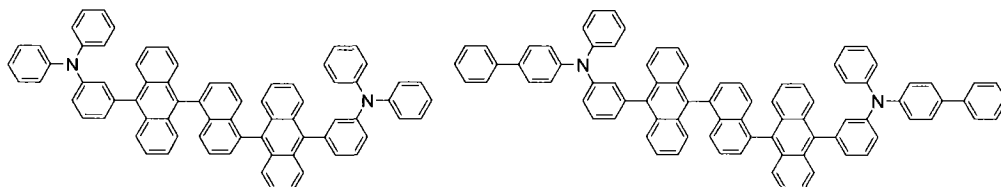
[化合物 42]、



[0076] [化合物 43]、

[化合物 44]、

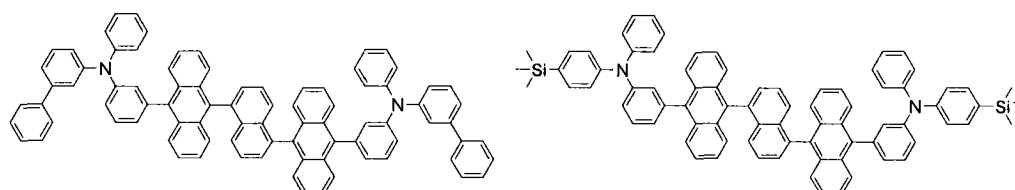
[0077]



[0078] [化合物 45]、

[化合物 46]、

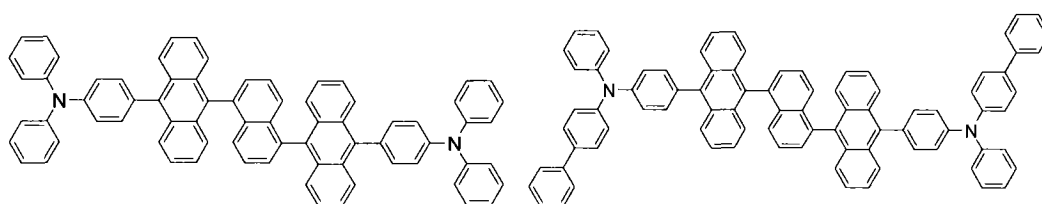
[0079]



[0080] [化合物 47]、

[化合物 48]、

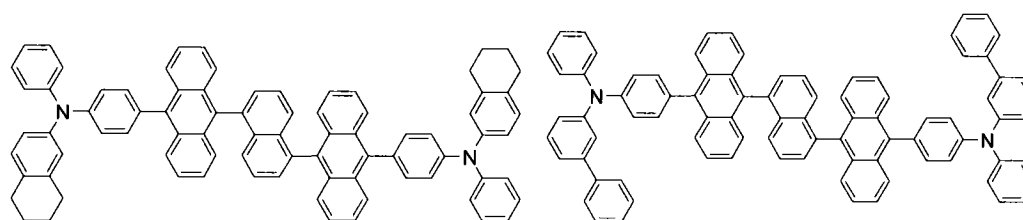
[0081]



[0082] [化合物 49]、

[化合物 50]、

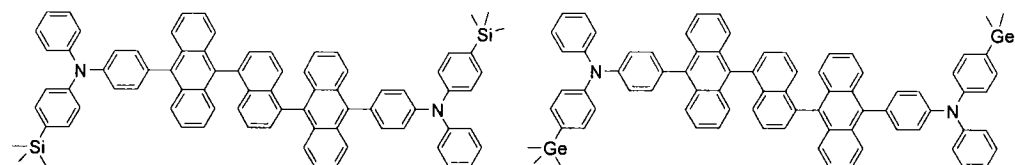
[0083]



[0084] [化合物 51]

[化合物 52]

[0085]



[0086] [化合物 53]

和

[化合物 54]。

[0087] 此外,本发明提供了制备由通式 1 表示的蒽衍生物的方法。

[0088] 根据本发明的蒽衍生物可以在钯催化剂的存在下通过使二卤化芳基化合物与芳基胺化合物反应来制备。

[0089] 此外,本发明提供了使用通式 1 的化合物的有机电子器件。

[0090] 除了使用上述化合物形成至少一层有机材料层以外,本发明的有机电子器件可以使用制备有机电子器件的常规方法和材料来制备。

[0091] 在下文中,将举例说明该有机发光器件。

[0092] 上述化合物可以在有机发光器件中起到空穴注入、空穴传输、电子注入、电子传输或者发光的作用,并且特别地单独起到发光的作用,以及作为发光主体与适当的发光掺杂物结合在一起或者作为发光掺杂物与适当的发光主体结合在一起。

[0093] 在本发明的一个实施方式中,所述有机发光器件可以具有包括第一电极、第二电极和置于它们之间的有机材料层的结构,并且除了使用上述化合物在有机发光器件中形成有机材料层中的至少一层以外,可以使用制备有机电子器件的常规方法和材料来制备。根据本发明的有机发光器件的结构显示在图 1 中。

[0094] 例如,根据本发明的有机发光器件可通过如下方法制备:采用如溅射和电子束蒸发的 PVD(物理气相沉积)方法在基板上沉积金属、具有导电性的金属氧化物或其合金来形成阳极;在该阳极上形成包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层;并在其上沉积可以用作阴极的材料。另外,该有机发光器件可以通过在基板上依次沉积阴极材料、有机材料层和阳极材料来制备。

[0095] 该有机材料层可以是包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层等(但不限于这些)的多层结构,也可以是单层结构。此外,通过使用各种聚合物材料,采用如旋涂、浸涂、刮涂、丝网印刷、喷墨印刷和传热法的溶剂法而不是沉积法也能够制备具有少数几层的有机材料层。

[0096] 阳极材料优选为具有大功函数通常有利于将空穴注入到有机材料层中的材料。可用在本发明中的阳极材料的具体实例包括例如钪、铬、铜、锌和金或者其合金的金属;例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO)的金属氧化物;例如 ZnO:Al 和 SnO₂:Sb 的金属和氧化物的组合;例如聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(乙烯基-1,2-二氧)噻吩(PEDT)、聚吡咯和聚苯胺的导电聚合物,但是并不限于这些。

[0097] 阴极材料优选为具有小功函数通常有利于将电子注入有机材料层的材料。阴极材料的具体实例包括例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅,或其合金的金属;例如 LiF/Al 和 LiO₂/Al 的多层结构材料,但是并不限于这些。

[0098] 空穴注入材料为有利于在低压下将空穴从阳极注入的材料。该空穴注入材料的 HOMO(最高占有分子轨道)能级优选位于阳极材料的功函数和其相邻有机材料层的 HOMO 能级之间。空穴注入材料的具体实例包括金属卟啉、寡聚噻吩和芳基胺系列的有机材料,六腈六氮杂苯并菲和喹吖啶酮系列的有机材料,茈系列的有机材料以及蒽醌、聚苯胺和聚噻吩系列的导电聚合物,但是并不限于这些。

[0099] 空穴传输材料优选为具有高空穴迁移率的材料,其能够将空穴从阳极或者空穴注入层向发光层传输。其具体实例包括芳基胺系列的有机材料、导电聚合物以及同时具有共轭部分和非共轭部分两者的嵌段共聚物,但是并不限于这些。

[0100] 发光材料为能够通过接受和重新结合来自空穴传输层的空穴和来自电子传输层的电子而发射可见光的材料,优选具有高荧光和磷光量子效率的材料。其具体实例包括 8-羟基喹啉铝配合物(Alq₃);咪唑系列的化合物;二聚苯乙烯基化合物;BA1q;10-羟基苯并咪唑-金属化合物;苯并噻唑、苯并噻唑和苯并咪唑系列的化合物;聚(对亚苯基乙烯)

(PPV) 系列的聚合物 ;螺环化合物 ;以及聚芴和红荧烯系列的化合物,但并不限于这些。

[0101] 电子传输材料适合为具有高电子迁移率的材料,其能够将来自阴极的电子传输到发光层。其具体实例包括 8- 羟基喹啉铝配合物 (Alq_3) ;包括 Alq_3 的配合物 ;有机自由基化合物 ;以及羟基黄酮 - 金属配合物,但并不限于这些。

[0102] 根据所使用的材料,根据本发明的有机发光器件可以是前面发光、后面发光或者两面发光的。

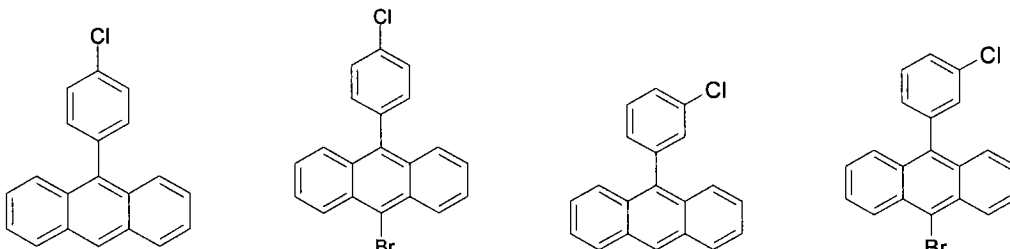
[0103] 根据应用于有机发光器件的类似原理,根据本发明的化合物可以在包括有机太阳能电池、有机光电导体和有机晶体管的有机电子器件中起作用。

[0104] 发明实施方式

[0105] 在下文中,为了进一步理解本发明将介绍本发明的优选实施例。但是,如下介绍的实施例仅仅是出于解释说明的目的,因此对本发明的范围没有限制。

[0106] 根据本发明的通式 1 的化合物可以在多步化学反应中制备。通过下列的实施例描述所述化合物的制备。如在实施例中清楚描述的那样,首先制备一特定的中间化合物,然后将该中间化合物用于制备通式 1 的化合物。示例性的中间化合物以化合物 A 至 M 列在下面。在这些化合物中,“Br” 或者 “Cl” 可以被任何其他的活性原子或官能团取代。

[0107]



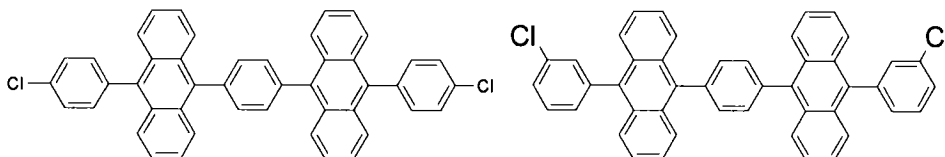
[0108] [化合物 A]、

[化合物 B]、

[化合物 C]、

[化合物 D]、

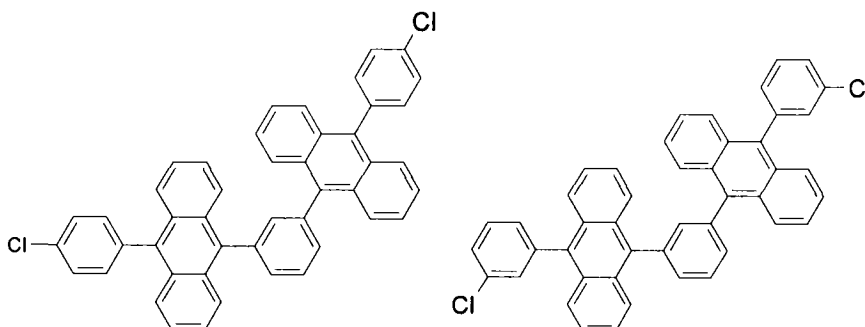
[0109]



[0110] [化合物 E]、

[化合物 F]、

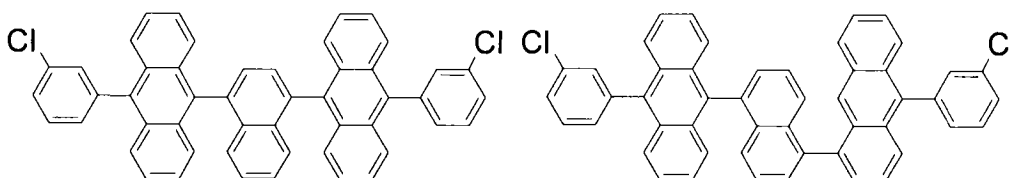
[0111]



[0112] [化合物 G]、

[化合物 H]、

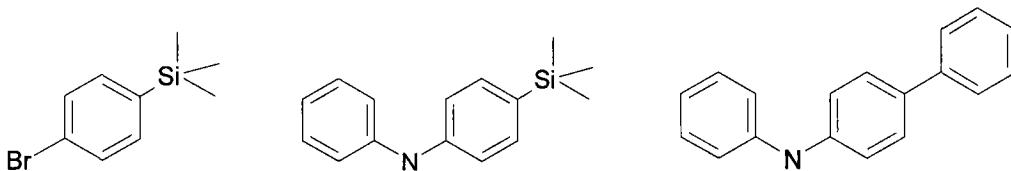
[0113]



[0114] [化合物 I]、

[化合物 J]、

[0115]



[0116] [化合物 K]、

[化合物 L] 或

[化合物 M]。

[0117] <制备实施例 1> 化合物 A 的制备

[0118] 在 N_2 气氛下, 将 9-溴蒽 (9.18g, 35.7mmol)、4-氯苯基硼酸 (6.7g, 42.85mmol) 和 $Pd(PPh_3)_4$ (1.24g, 0.3mmol) 加入到 2M K_2CO_3 水溶液 (70mL) 和 THF (150mL) 中。将该混合物在搅拌下回流约 24 小时。在反应完成以后, 将混合物冷却至室温。将有机层从反应混合物中分离并过滤得到固体。将该固体从 THF 和乙醇中重结晶得到化合物 A (9.6g, 93%)。

[0119] MS[M] = 288

[0120] <制备实施例 2> 化合物 B 的制备

[0121] 在 N_2 气氛下, 将化合物 A (9.6g, 33.24mmol) 溶解在氯仿 (100mL) 中, 向其中加入 DMF (100mL), 然后在室温下逐滴加入 NBS (6.5g, 36.56mmol)。将混合物搅拌 1 小时。在反应完成以后, 将混合物浓缩并从 EtOH 中重结晶得到化合物 B (11.09g, 91%)。

[0122] MS[M]⁺ = 367

[0123] <制备实施例 3> 化合物 C 的制备

[0124] 除了使用 3-氯苯基硼酸 (6.7g, 42.85mmol) 代替在制备实施例 1 中的 4-氯苯基硼酸 (6.7g, 42.85mmol) 之外, 以与制备实施例 1 中相同的方式制备化合物 C (9.1g, 88%)。

[0125] MS[M] = 288

[0126] <制备实施例 4> 化合物 D 的制备

[0127] 除了使用化合物 C (9.1g, 31.5mmol) 代替在制备实施例 2 中的化合物 A (9.6g, 33.24mmol) 之外, 以与制备实施例 2 中相同的方式制备化合物 D (10.5g, 90%)。

[0128] MS[M] = 367

[0129] <制备实施例 5> 化合物 E 的制备

[0130] 在 N_2 气氛下, 将化合物 B (11.06g, 30.08mmol)、苯基-1,4-二硼酸 (1.6g, 15.04mmol) 和 $Pd(PPh_3)_4$ (0.52g, 0.45mmol) 加入到 2M K_2CO_3 水溶液 (50mL) 和 THF (150mL) 中。将该混合物在搅拌下回流约 24 小时。在反应完成以后, 将混合物冷却至室温。将有机层从反应混合物中分离并过滤得到固体。将该固体从 THF 和乙醇中重结晶得到化合物 E (9.04g, 92%)。

[0131] MS[M] = 650

[0132] <制备实施例 6> 化合物 F 的制备

[0133] 除了使用化合物 D (10.5g, 28.6mmol) 代替在制备实施例 5 中的化合物 B (11.06g, 30.08mmol) 之外, 以与制备实施例 5 中相同的方式制备化合物 F (8.78g, 89%)。

[0134] MS[M] = 650

[0135] < 制备实施例 7> 化合物 G 的制备

[0136] 除了使用苯基-1,3-二硼酸 (1.6g, 15.04mmol) 代替在制备实施例 5 中的苯基-1,4-二硼酸 (1.6g, 15.04mmol) 之外, 以与制备实施例 5 中相同的方式制备化合物 G (8.9g, 91%)。

[0137] MS[M] = 650

[0138] < 制备实施例 8> 化合物 H 的制备

[0139] 除了使用苯基-1,3-二硼酸 (1.6g, 15.04mmol) 代替在制备实施例 6 中的苯基-1,4-二硼酸 (1.6g, 15.04mmol) 之外, 以与制备实施例 6 中相同的方式制备化合物 H (8.8g, 90%)。

[0140] MS[M] = 650

[0141] < 制备实施例 9> 化合物 I 的制备

[0142] 除了使用萘-1,4-二硼酸 (2.35g, 15.04mmol) 代替在制备实施例 6 中的苯基-1,4-二硼酸 (1.6g, 15.04mmol) 之外, 以与制备实施例 6 中相同的方式制备化合物 I (10.5g, 90%)。

[0143] MS[M] = 700

[0144] < 制备实施例 10> 化合物 J 的制备

[0145] 除了使用萘-1,5-二硼酸 (2.35g, 15.04mmol) 代替在制备实施例 6 中的苯基-1,4-二硼酸 (1.6g, 15.04mmol) 之外, 以与制备实施例 6 中相同的方式制备化合物 J (10.5g, 90%)。

[0146] MS[M] = 700

[0147] < 制备实施例 11> 化合物 K 的制备

[0148] 在氮气气氛下在室温下将二溴苯 (20g, 84.78mmol) 溶解在无四氢呋喃 (THF, 200mL) 中。将溶液冷却至 -78°C。在 -78°C 下将 N-丁基锂 (34mL, 2.5M 戊烷溶液) 缓慢加入到该溶液中, 并以约 1 小时将该混合物的温度缓慢升至 0°C。向该混合物中加入三甲基氯硅烷 (13mL, 101.74mmol), 并以超过 1 小时的时间将该混合物的温度升至室温。在证实反应完成以后, 从乙酸乙酯中萃取该混合物, 以硫酸镁干燥并在减压下蒸馏得到化合物 K (18g, 93%)。

[0149] MS[M] = 229

[0150] < 制备实施例 12> 化合物 L 的制备

[0151] 将化合物 K (15g, 65.45mmol)、苯胺 (6.6mL, 72mmol)、Pd(dba)₂ (0.125g, 0.13mmol)、P(t-Bu)₃ (0.04g, 0.2mmol) 和叔丁醇钠 (1.80g, 18.7mmol) 加入到甲苯 (200mL) 中, 并将该混合物回流约 3 小时。在反应完成以后, 将混合物冷却至室温, 并将反应混合物加入到 THF 和 H₂O 的混合溶液中。分离出有机层, 以 MgSO₄ 干燥并浓缩。以柱色谱法分离剩余物得到化合物 L (15g, 86%)。

[0152] MS[M] = 143

[0153] < 制备实施例 13> 化合物 M 的制备

[0154] 除了使用 4-溴联苯 (16.8g, 72mmol) 代替在制备实施例 12 中的化合物 K (15g, 65.45mmol) 之外, 以与制备实施例 12 中相同的方式制备化合物 M (13.5g, 84%)。

[0155] MS(M+) = 245

[0156] < 实施例 1> 化合物 1 的制备

[0157] 将化合物 E(5.52g, 8.5mmol)、二苯胺 (3.45g, 20.4mmol)、Pd(dba)₂(0.097g, 0.17mmol)、P(t-Bu)₃(0.05g, 0.255mmol) 和叔丁醇钠 (2.45g, 25.5mmol) 加入到甲苯 (100mL) 中, 并将该混合物回流约 2 小时。在反应完成以后, 将混合物冷却至室温, 并将反应混合物加入到 THF 和 H₂O 的混合溶液中。分离有机层, 以 MgSO₄ 干燥并浓缩。以柱色谱法分离剩余物得到化合物 1(4.52g, 58%)。

[0158] MS[M] = 916

[0159] < 实施例 2> 化合物 11 的制备

[0160] 除了使用化合物 F(5.52g, 8.5mmol) 代替化合物 E(5.52g, 8.5mmol), 并使用化合物 M(4.99g, 20.4mmol) 代替在实施例 1 中的二苯胺 (3.45g, 20.4mmol) 之外, 以与实施例 1 中相同的方式制备化合物 11(5.9g, 65%)。

[0161] MS[M] = 1068

[0162] < 实施例 3> 化合物 14 的制备

[0163] 除了使用化合物 L(2.91g, 20.4mmol) 代替在实施例 2 中的化合物 M(4.99g, 20.4mmol) 之外, 以与实施例 1 中相同的方式制备化合物 14(5.9g, 65%)。

[0164] MS[M] = 1060

[0165] < 实施例 4> 化合物 20 的制备

[0166] 除了使用化合物 H(5.52g, 8.5mmol) 代替化合物 E(5.52g, 8.5mmol), 并使用化合物 M(4.99g, 20.4mmol) 代替实施例 1 中的二苯胺 (3.45g, 20.4mmol) 之外, 以与实施例 1 中相同的方式制备化合物 20(5.5g, 60%)。

[0167] MS[M] = 1068

[0168] < 实施例 5> 化合物 24 的制备

[0169] 除了使用化合物 L(2.91g, 20.4mmol) 代替在实施例 4 中的化合物 M(4.99g, 20.4mmol) 之外, 以与实施例 1 中相同的方式制备化合物 24(4.7g, 52%)。

[0170] MS[M] = 1060

[0171] < 实施例 6> 化合物 33 的制备

[0172] 除了使用化合物 G(5.52g, 8.5mmol) 代替化合物 E(5.52g, 8.5mmol), 并使用化合物 L(2.91g, 20.4mmol) 代替实施例 1 中的二苯胺 (3.45g, 20.4mmol) 之外, 以与实施例 1 中相同的方式制备化合物 33(4.7g, 52%)。

[0173] MS[M] = 1060

[0174] < 实施例 7> 化合物 44 的制备

[0175] 除了使用化合物 I(5.96g, 8.5mmol) 代替化合物 E(5.52g, 8.5mmol), 并使用化合物 L(2.91g, 20.4mmol) 代替实施例 1 中的二苯胺 (3.45g, 20.4mmol) 之外, 以与实施例 1 中相同的方式制备化合物 44(4.5g, 48%)。

[0176] MS[M] = 1110

[0177] < 实施例 8> 化合物 46 的制备

[0178] 除了使用化合物 J(5.96g, 8.5mmol) 代替化合物 E(5.52g, 8.5mmol), 并用化合物 M(4.99g, 20.4mmol) 代替实施例 1 中的二苯胺 (3.45g, 20.4mmol) 之外, 以与实施例 1 中相

同的方法制备化合物 46 (5.1g, 54%)。

[0179] MS[M] = 1118

[0180] < 实施例 9> 化合物 48 的制备

[0181] 除了使用化合物 L (2.91g, 20.4mmol) 代替实施例 8 中的化合物 M (4.99g, 20.4mmol) 之外, 以与实施例 1 中相同的方式制备化合物 48 (4.5g, 48%)。

[0182] MS[M] = 1110

[0183] < 实验实施例 1>

[0184] 将其上涂覆有厚度为 $1,000\text{\AA}$ 的 ITO (氧化铟锡) 薄膜的玻璃基板 (Corning7059 玻璃) 浸入其中溶解有清洁剂的蒸馏水中来用超声波清洗该基板。这里使用的清洁剂是由 Fisher 公司市售的产品, 而蒸馏水是使用由 Millipore 公司市售的过滤器过滤两次的蒸馏水。将 ITO 洗涤 30 分钟, 然后使用蒸馏水重复进行两次超声波洗涤, 每次 10 分钟。在用蒸馏水洗涤完成后, 使用如异丙醇、丙酮和甲醇的溶剂进行超声波洗涤。将得到的产品干燥, 然后送至等离子体洗涤机中。使用氧等离子体将基板洗涤 5 分钟然后送至真空沉积仪中。

[0185] 在该 ITO 电极上, 通过热真空沉积将 3,6-双-2-萘基苯基氨基-N-[4-(2-萘基苯基)氨基苯基] 咔唑 (800\AA) 和 4,4'-双 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (NPB) (300\AA) 依次涂覆以分别形成空穴注入层和空穴传输层。

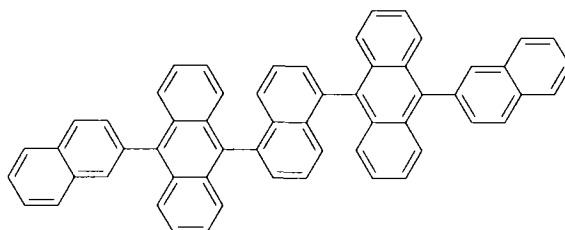
[0186] 将在实施例 4 中制备的化合物 20 (4wt%) 和下面的化合物 N 一起沉积在其上 (300\AA) 以形成发光层, 然后通过热真空沉积将 9,10-双-2-萘基-2-[4-(N-苯基苯并咪唑基) 苯基] 蒽 (300\AA) 覆盖其上以形成电子传输层。

[0187] 分别以 12\AA 和 $2,000\text{\AA}$ 的厚度将氟化锂 (LiF) 和铝依次沉积在电子传输层上以形成阴极, 由此得到有机发光器件。

[0188] 在上述过程中, 有机材料的沉积速率保持在 0.4 至 0.7 \AA/sec , 而氟化锂在阴极上的沉积速率保持在 0.3 \AA/sec , 铝的沉积速率保持在 2 \AA/sec 。在沉积时的真空度保持在 2×10^{-7} 至 5×10^{-8} 托。

[0189] 当将 8.0V 的正向电场施加在如上制备的有机发光器件上时, 在 100mA/cm^2 的电流密度下, 基于 1931CIE 彩色座标, 观察到 $x = 0.138$ 和 $y = 0.295$ 的 8.5cd/A 的蓝光发射。

[0190]



[0191] [化合物 N]

[0192] < 实验实施例 2>

[0193] 除了使用化合物 24 代替实验实施例 1 中的化合物 20 外, 以与实验实施例 1 中相同的方式制备有机发光器件。

[0194] 当将 8.1V 的正向电场施加在如上制备的有机发光器件上时, 在 100mA/cm^2 的电流密度下, 基于 1931CIE 彩色座标, 观察到 $x = 0.137$ 和 $y = 0.288$ 的 8.7cd/A 的蓝光发射。

[0195] < 实验实施例 3>

[0196] 除了使用化合物 33 代替实验实施例 1 中的化合物 20 外, 以与实验实施例 1 中相同的方式制备有机发光器件。

[0197] 当将 8.1V 的正向电场施加在如上制备的有机发光器件上时, 在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 基于 1931CIE 彩色座标, 观察到 $x = 0.134$ 和 $y = 0.289$ 的 $8.6\text{cd}/\text{A}$ 的蓝光发射。

[0198] < 实验实施例 4 >

[0199] 除了用化合物 46 代替实验实施例 1 中的化合物 20 外, 以与实验实施例 1 中相同的方式制备有机发光器件。

[0200] 当将 8.3V 的正向电场施加在如上制备的有机发光器件上时, 在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 基于 1931CIE 彩色座标, 观察到 $x = 0.134$ 和 $y = 0.298$ 的 $8.5\text{cd}/\text{A}$ 的蓝光发射。

[0201] < 实验实施例 5 >

[0202] 除了用化合物 48 代替实验实施例 1 中的化合物 20 外, 以与实验实施例 1 中相同的方式制备有机发光器件。

[0203] 当将 8.4V 的正向电场施加在如上制备的有机发光器件上时, 在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 基于 1931CIE 彩色座标, 观察到 $x = 0.137$ 和 $y = 0.301$ 的 $8.6\text{cd}/\text{A}$ 的蓝光发射。

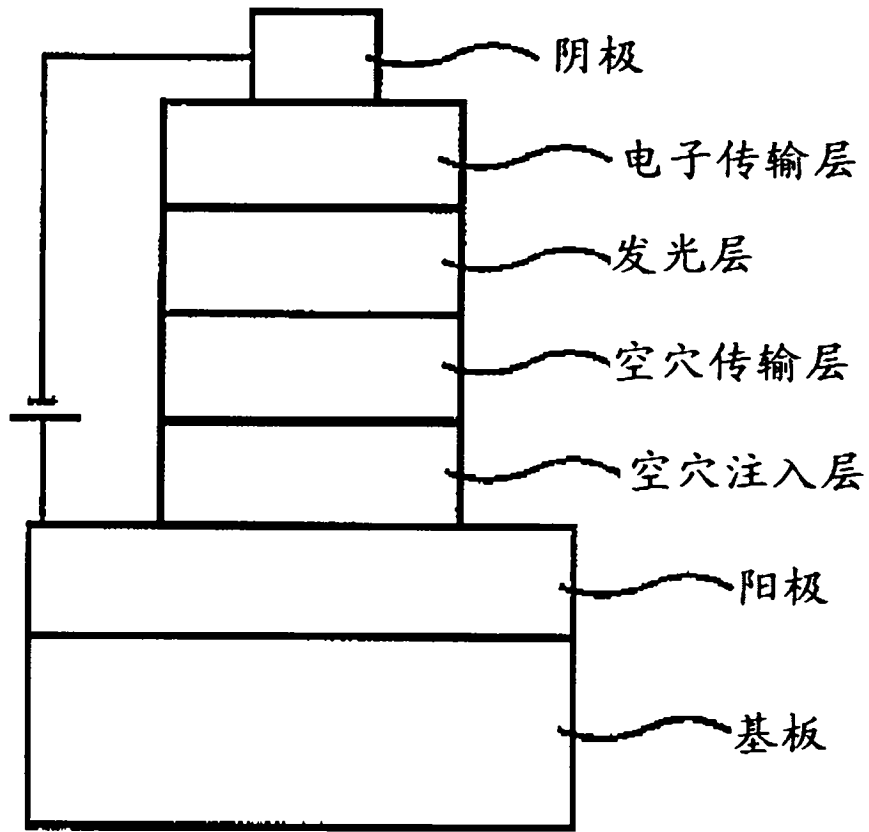


图 1