



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104870424 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201380066353. 5

代理人 朱健

(22) 申请日 2013. 12. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G07D 209/82(2006. 01)

10-2012-0156970 2012. 12. 28 KR

10-2013-0163896 2013. 12. 26 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/012278 2013. 12. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/104797 KO 2014. 07. 03

(71) 申请人 东进世美肯株式会社

地址 韩国仁川市西区

(72) 发明人 咸昊完 安贤哲 韩政佑 金东骏

金槿泰 李莹振

(74) 专利代理机构 北京冠和权律师事务所

11399

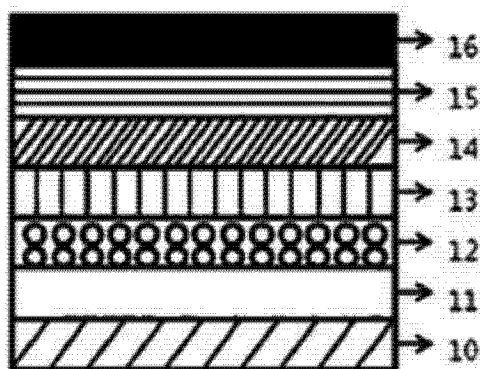
权利要求书20页 说明书48页 附图1页

(54) 发明名称

新颖的有机化合物及包含该有机化合物的有机发光元件

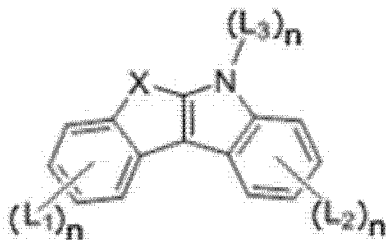
(57) 摘要

本发明涉及一种新颖的有机化合物,更详细地讲,涉及包含吡啶和呋喃所闭环 (ring closing) 的结构和芳胺基的新颖的有机化合物及包含该有机化合物的有机发光元件,本发明的有机化合物由于具有容易传递电荷的特性,并且具有高三重态能量以及高玻璃化转变温度,因而用作空穴注入物质或空穴传输物质,从而对于有机发光元件能够赋予低驱动电压、高效率、低功耗、以及长使用寿命的特性。




1. 一种有机化合物,其以下述化学式 1 表示:


[化学式 1]



在上述式子中,

X 是 O、S、Se、或 Te;

L₁至 L₃各自独立地为氢;重氢;超重氢; ; 或取代或未取代的 C₆-C₆₀的芳基、C₄-C₆₀的杂芳基、C₆-C₃₀的亚芳基、C₄-C₃₀的杂亚芳基或 C₆-C₆₀的缩合多环基;

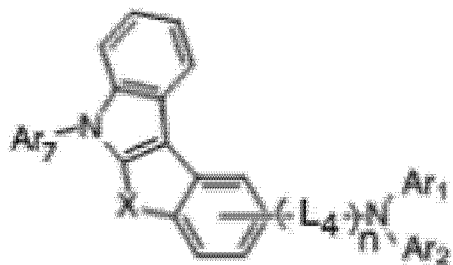
n 各自独立地为 0 至 2 的整数,其中,L₁至 L₃中至少一个其 n 为 1 以上且包含 ;

上述 Ar₁和 Ar₂各自独立地为氢;重氢;超重氢或取代或未取代的 C₆-C₆₀的芳基、C₄-C₆₀的杂芳基或 C₆-C₆₀的缩合多环基, Ar₁和 Ar₂能够形成环。

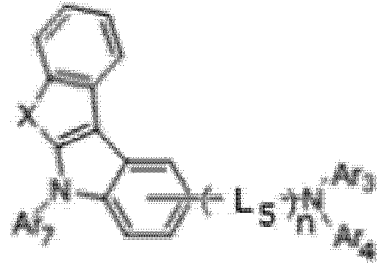
2. 根据权利要求 1 所述的有机化合物,其特征在于,

上述化学式 1 的化合物选自由以下述化学式 2 至化学式 8 表示的化合物组成的组中:

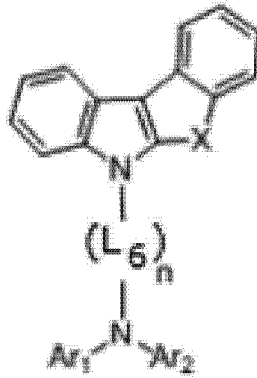
[化学式 2]



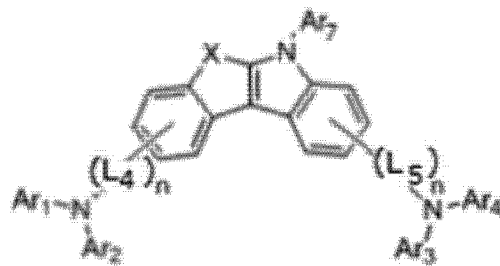
[化学式 3]



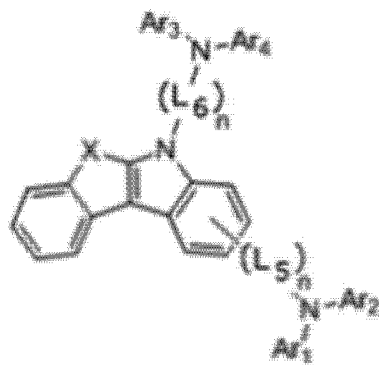
[化学式 4]



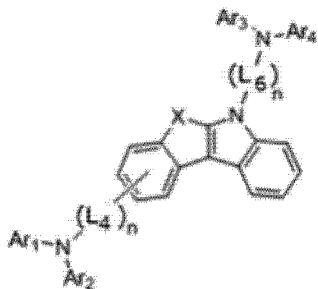
[化学式 5]



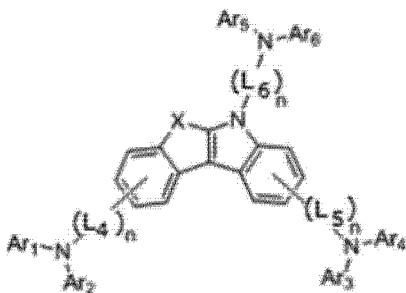
[化学式 6]



[化学式 7]



[化学式 8]



X 是 O、S、Se、或 Te ；

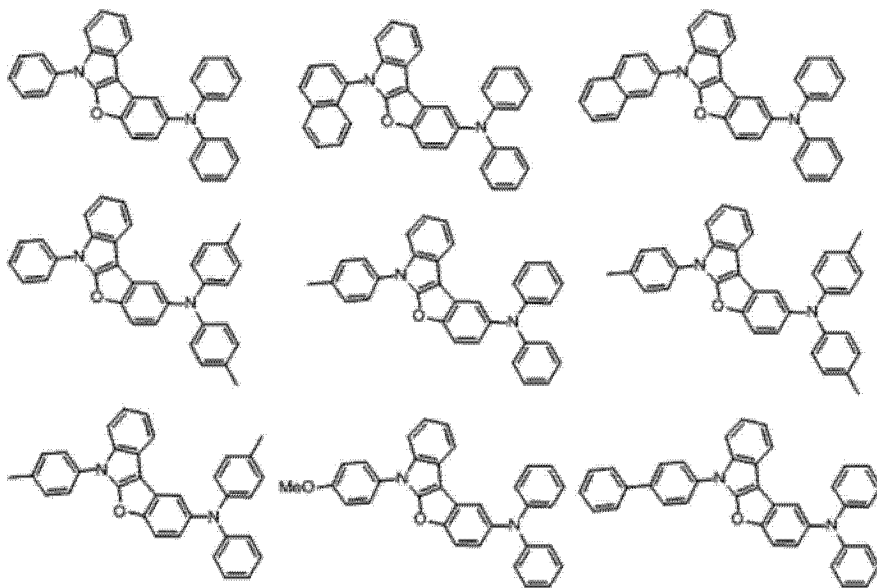
L₄ 至 L₆ 各自独立地为取代或未取代的 C₆-C₆₀ 的芳基、C₄-C₆₀ 的杂芳基、C₆-C₃₀ 的亚芳基、C₄-C₃₀ 的杂亚芳基或 C₆-C₆₀ 的缩合多环基 ；

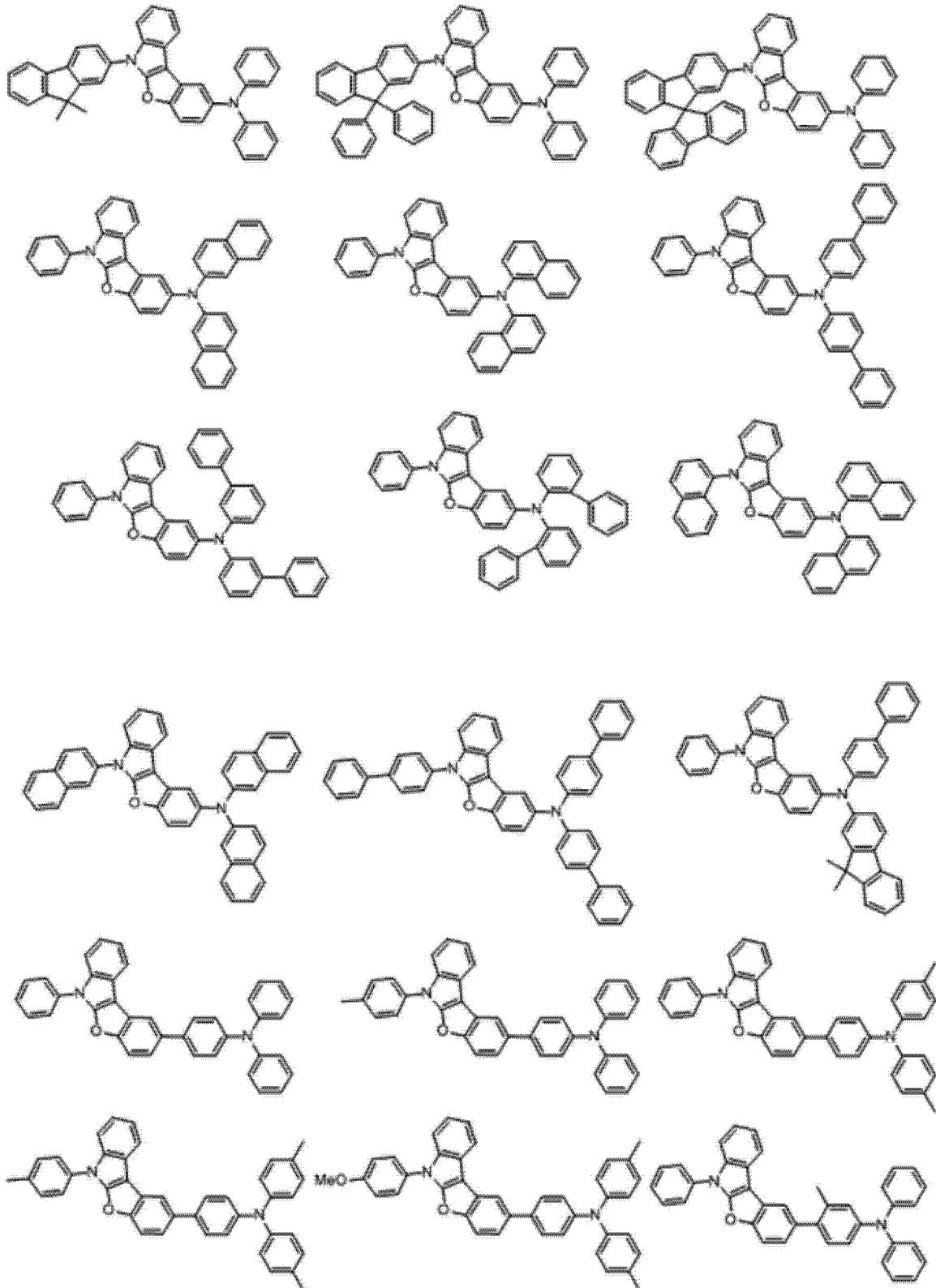
n 各自独立地为 0 至 2 的整数，其中，L₄ 至 L₆ 中至少一个其 n 为 1 以上 ；

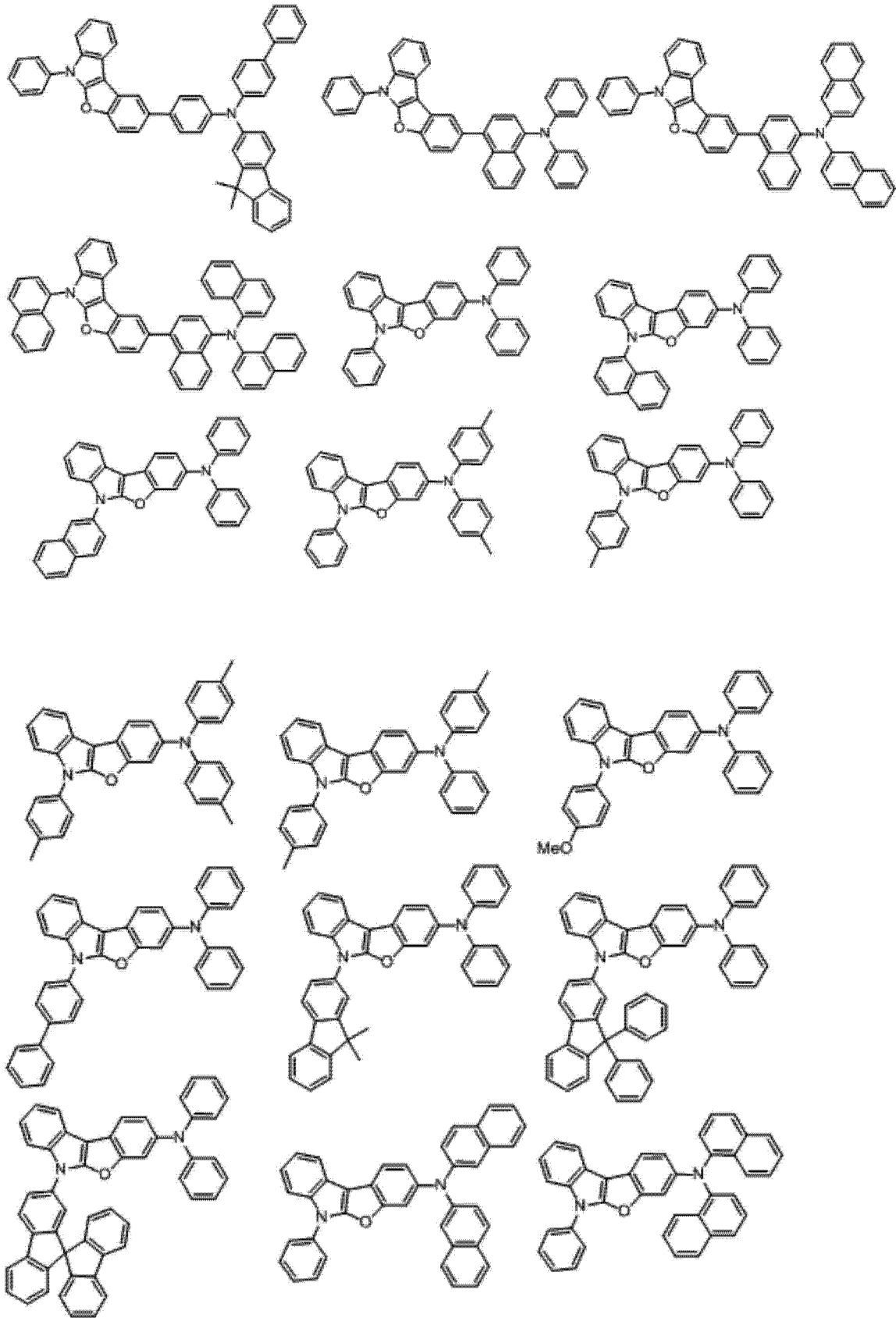
Ar₁ 至 Ar₇ 各自独立地为氢 ；重氢 ；超重氢或取代或未取代的 C₆-C₆₀ 的芳基、C₄-C₆₀ 的杂芳基或 C₆-C₆₀ 的缩合多环基，相邻的 Ar 彼此能够形成环。

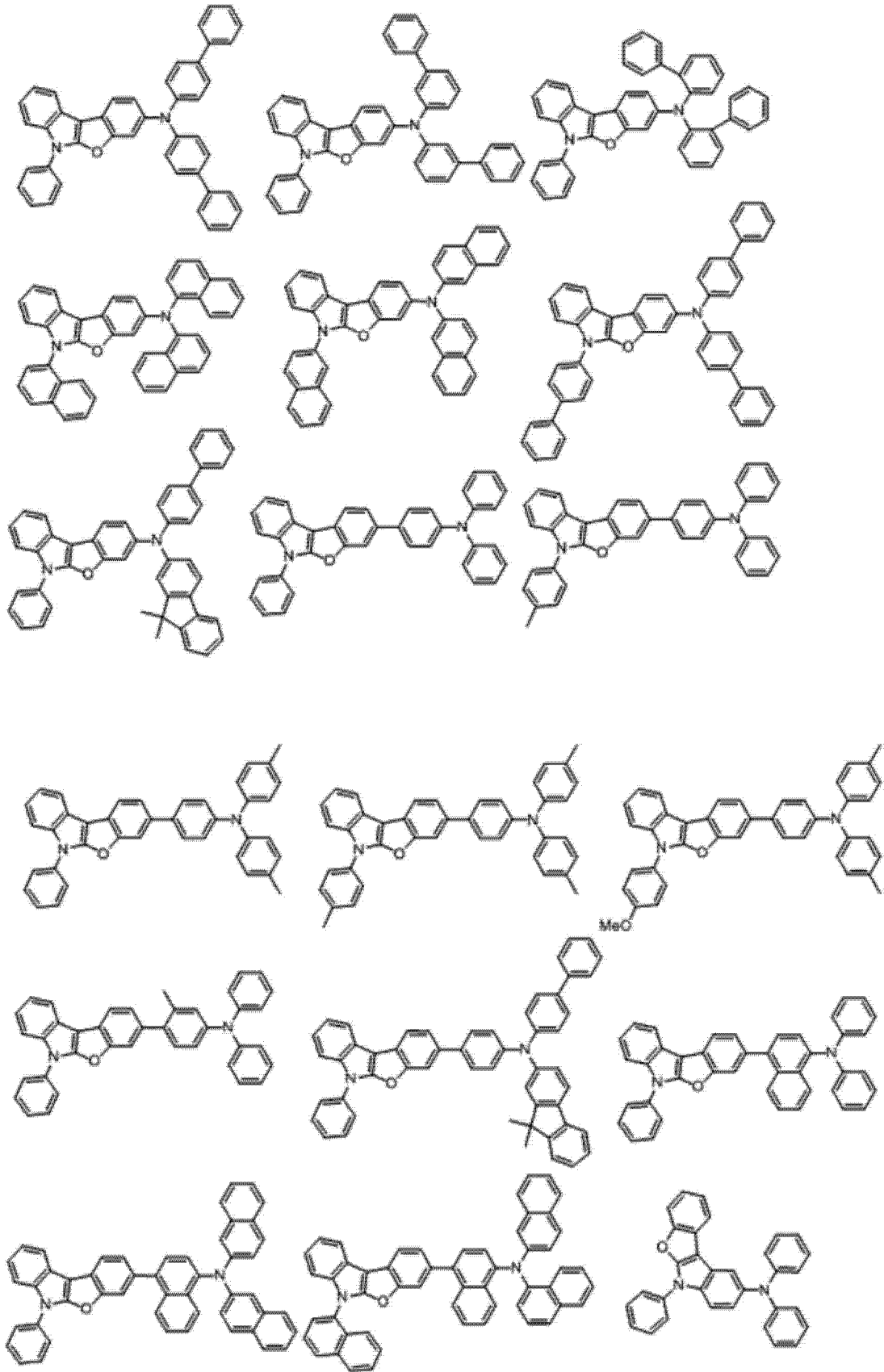
3. 根据权利要求 1 所述的有机化合物，其特征在于，

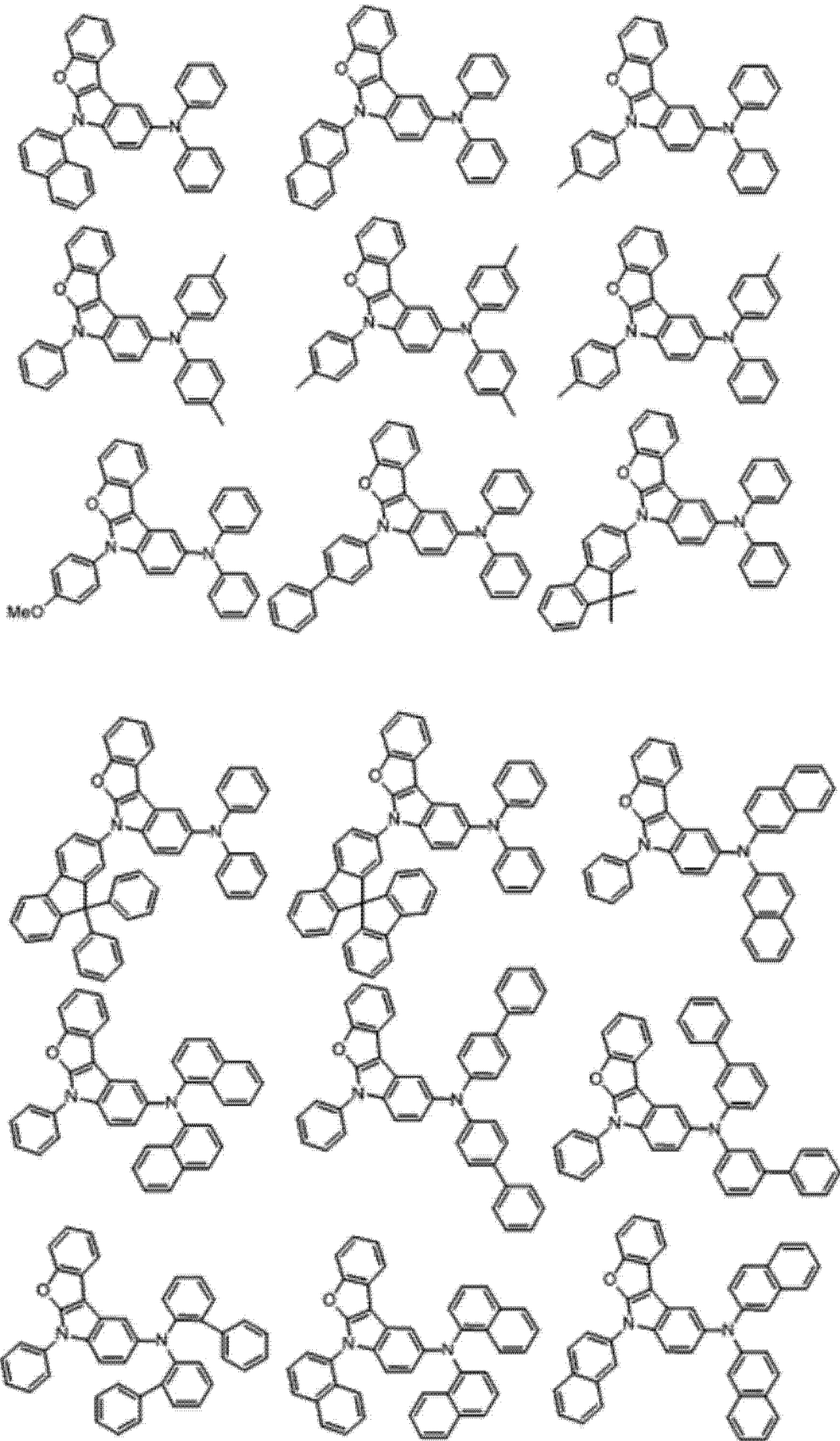
上述化学式 1 的化合物选自由下述各结构式组成的组中 ；

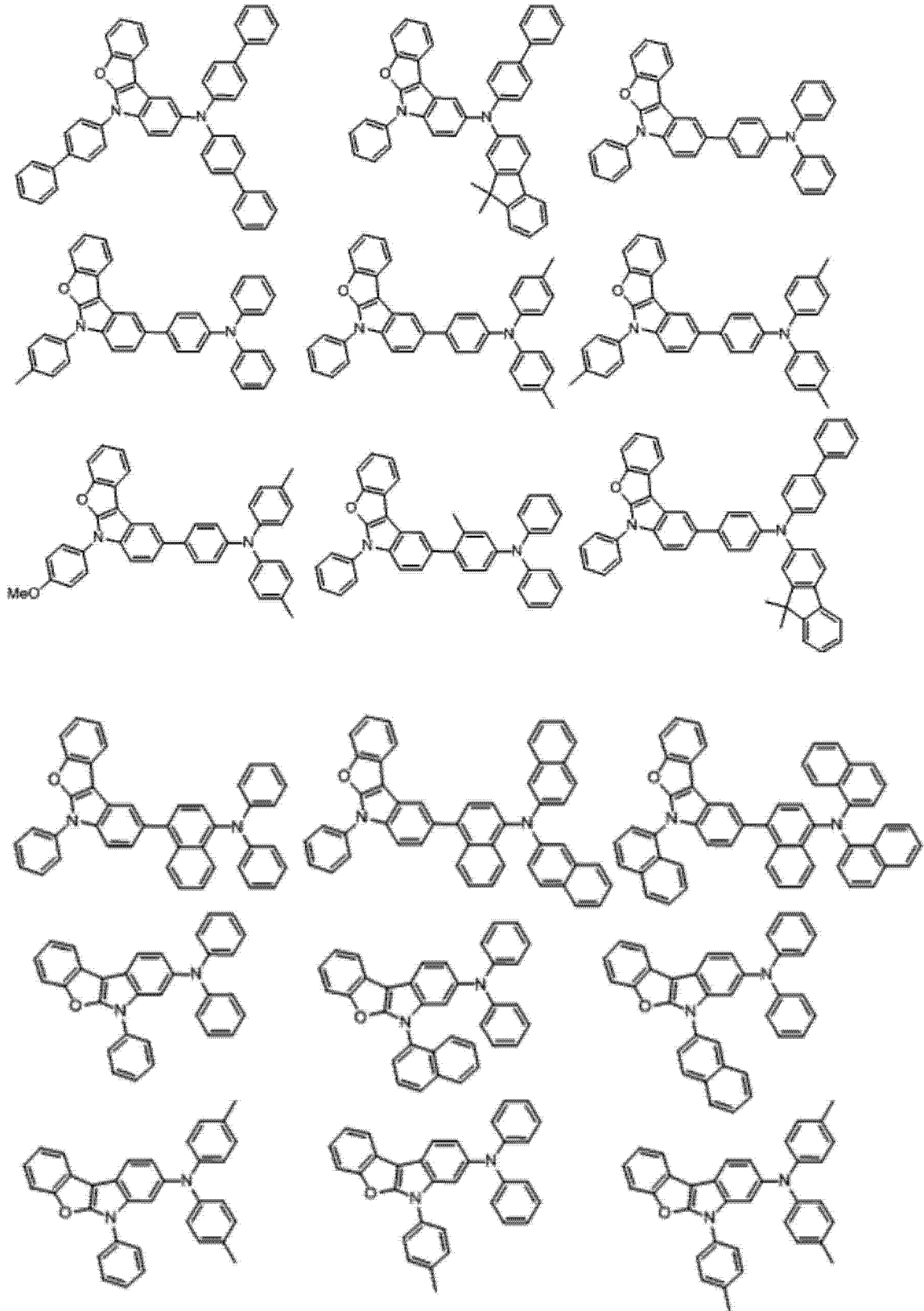


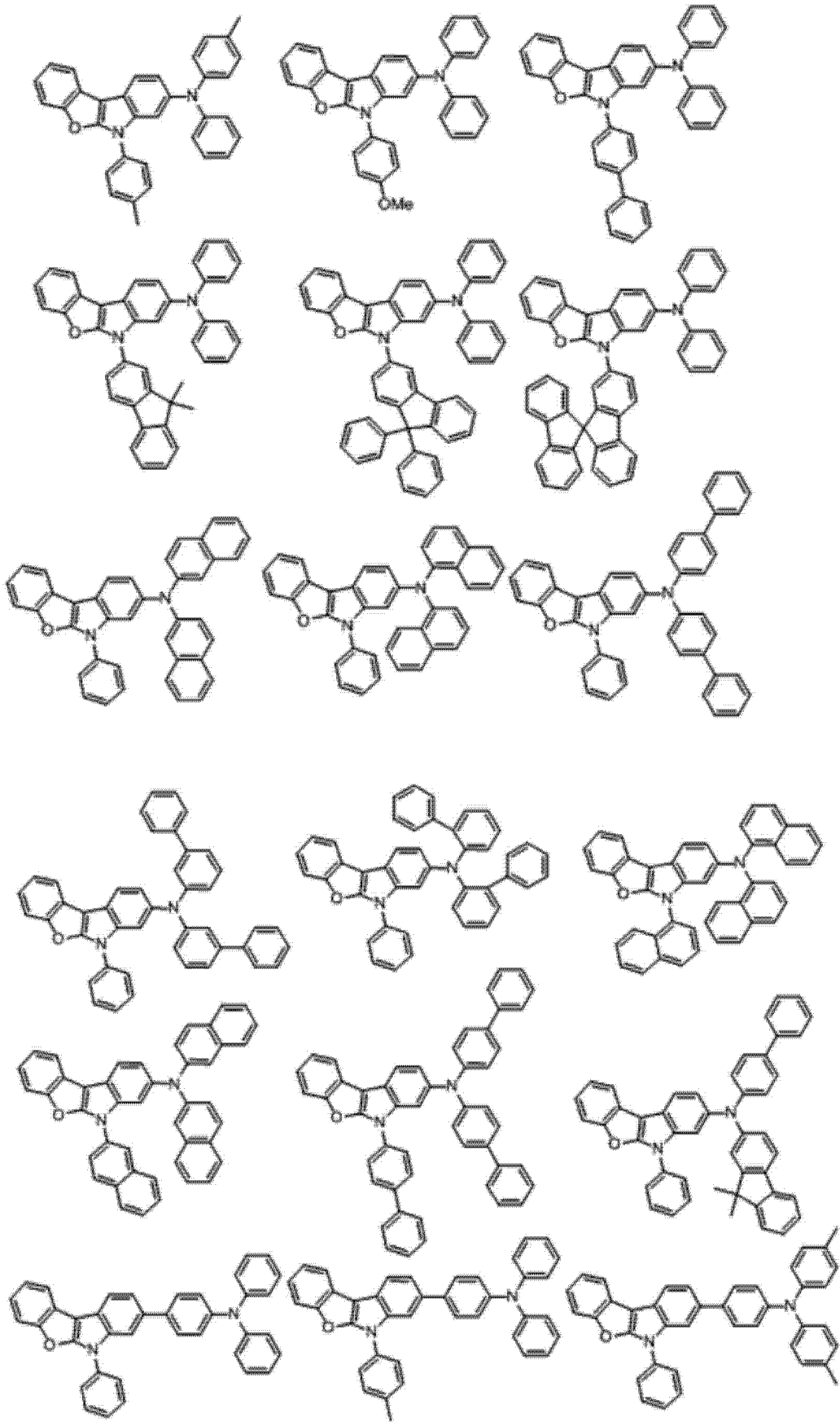


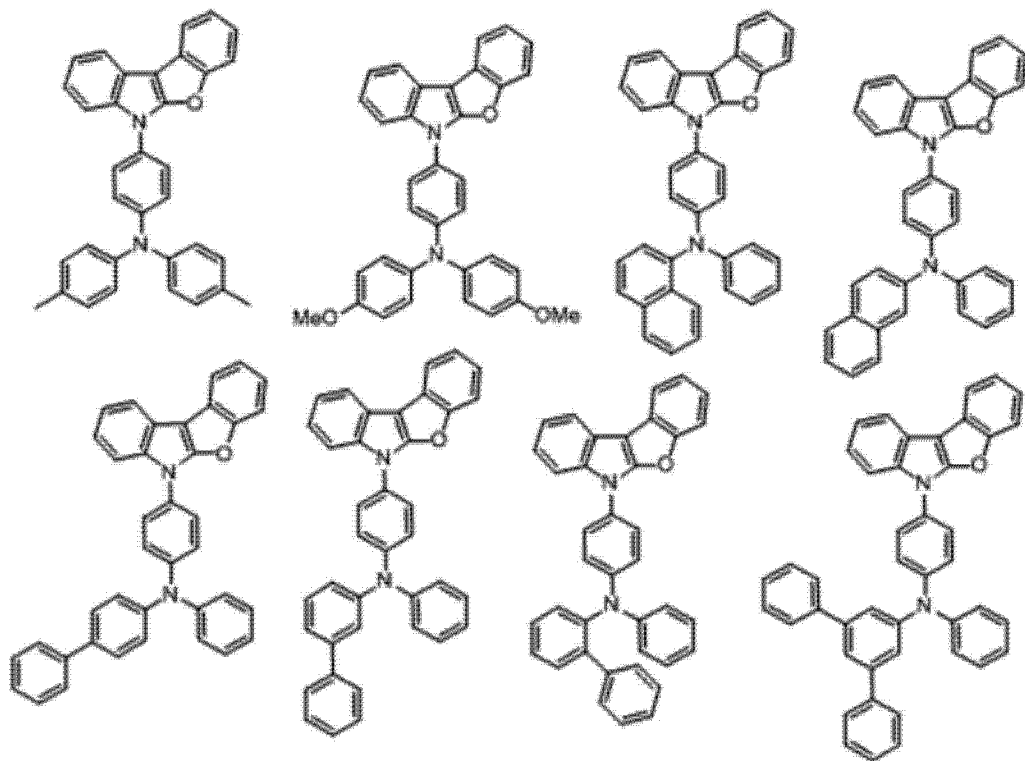
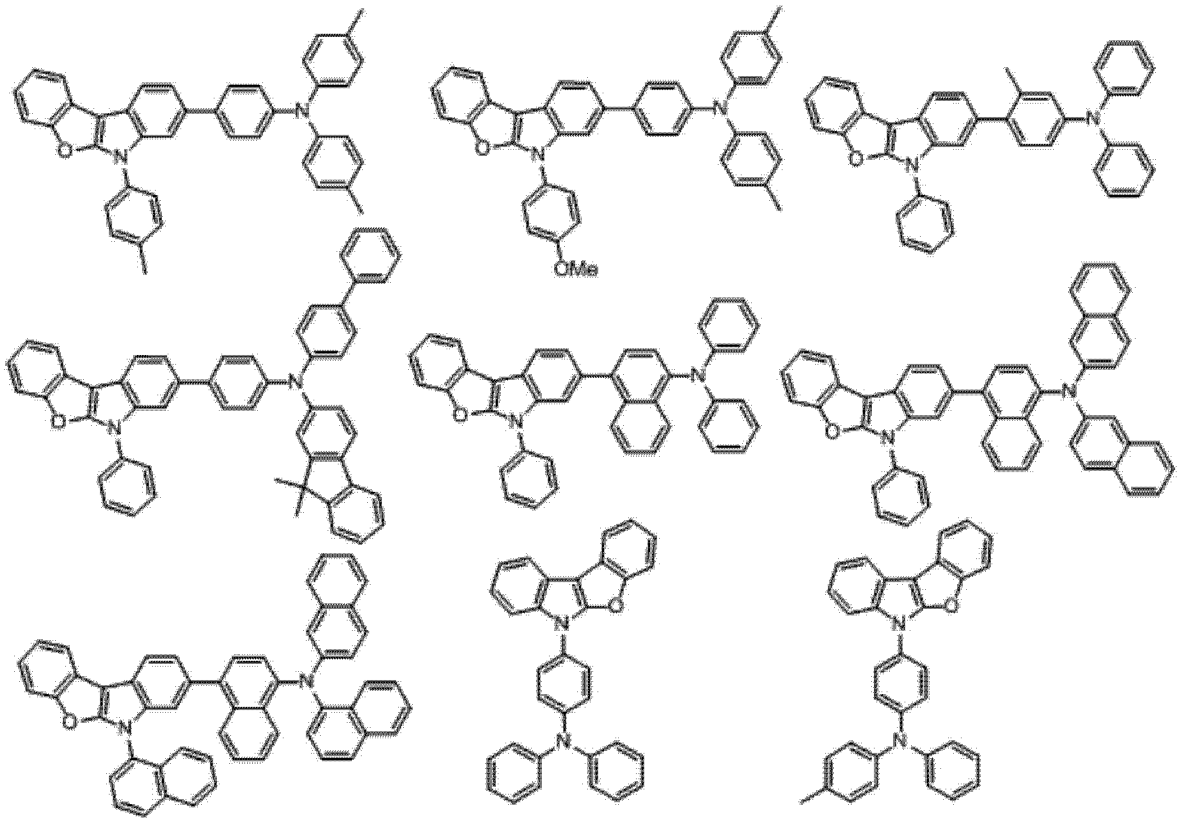


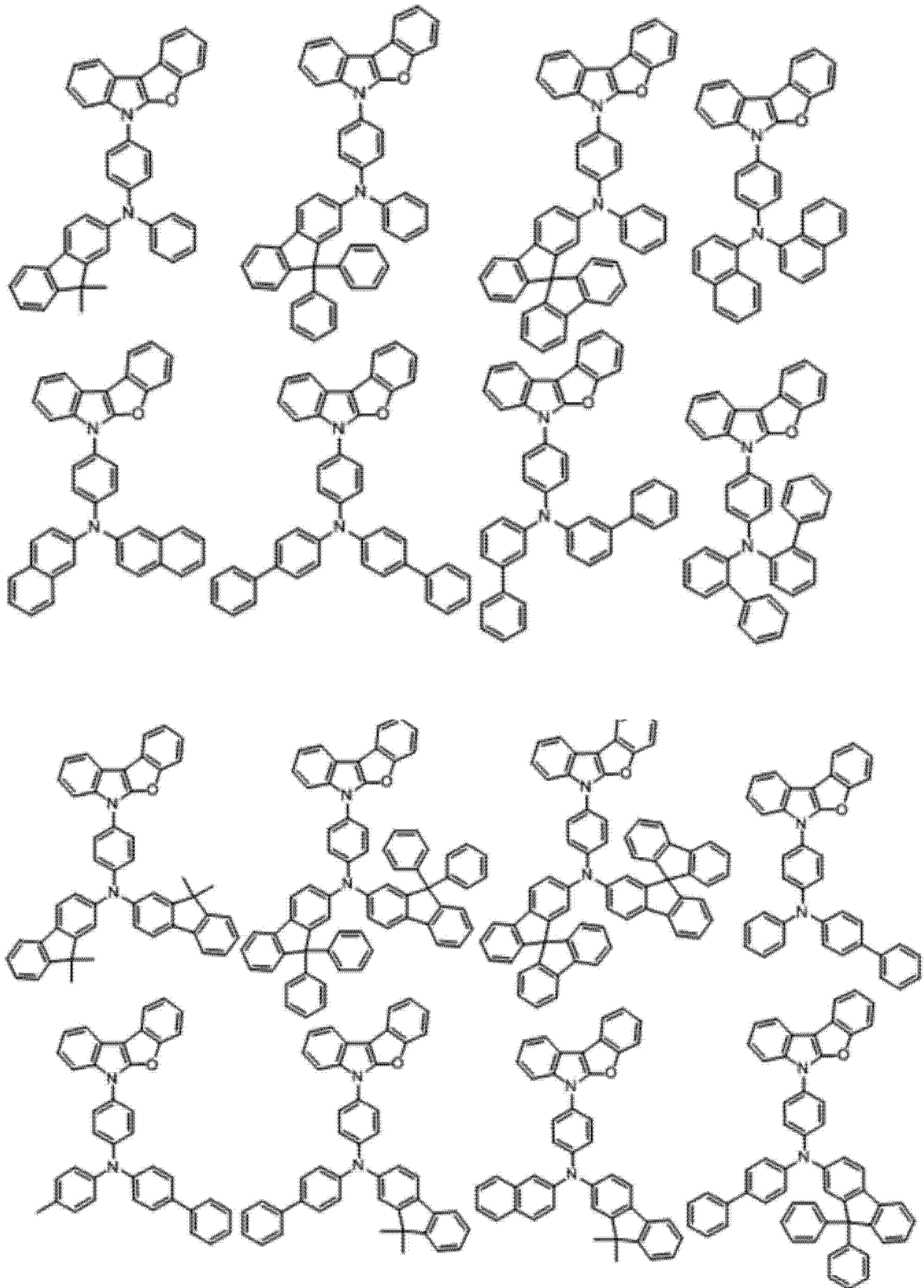


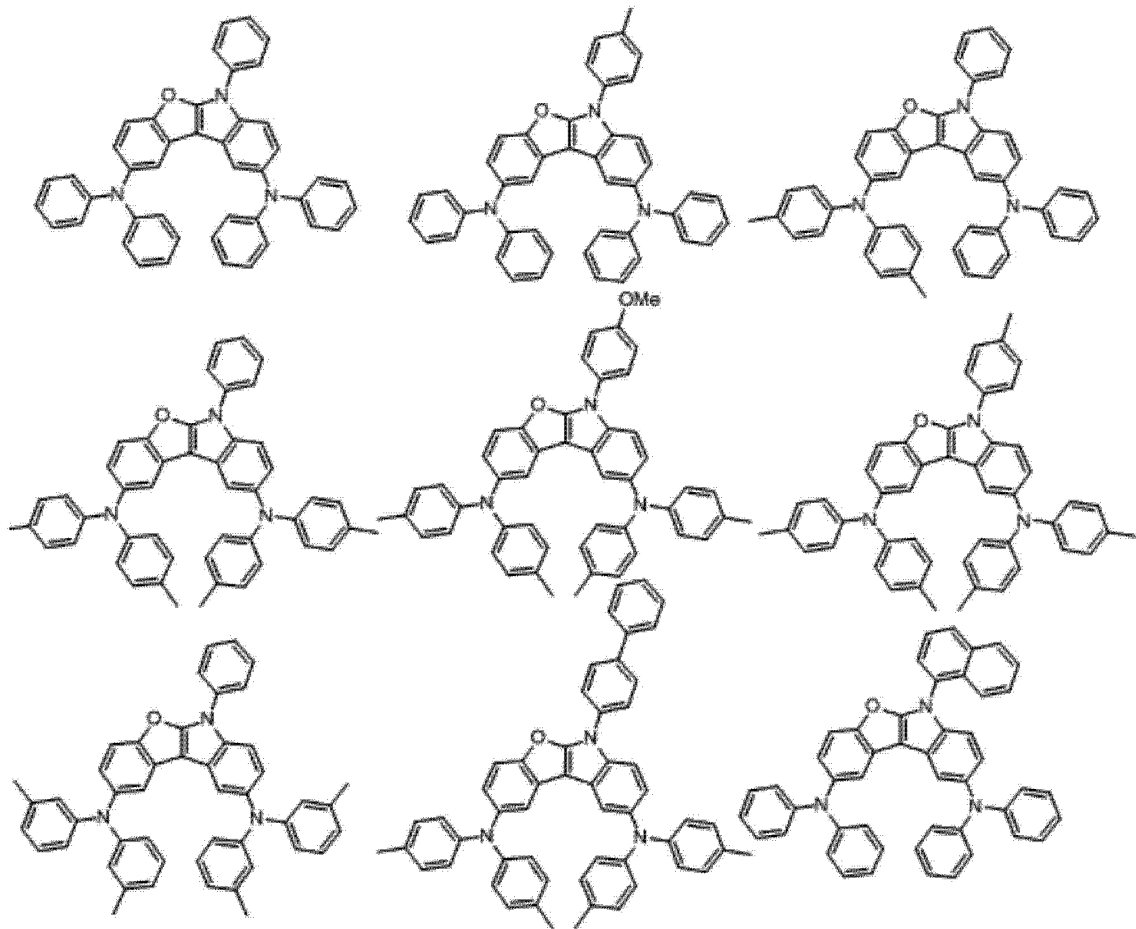
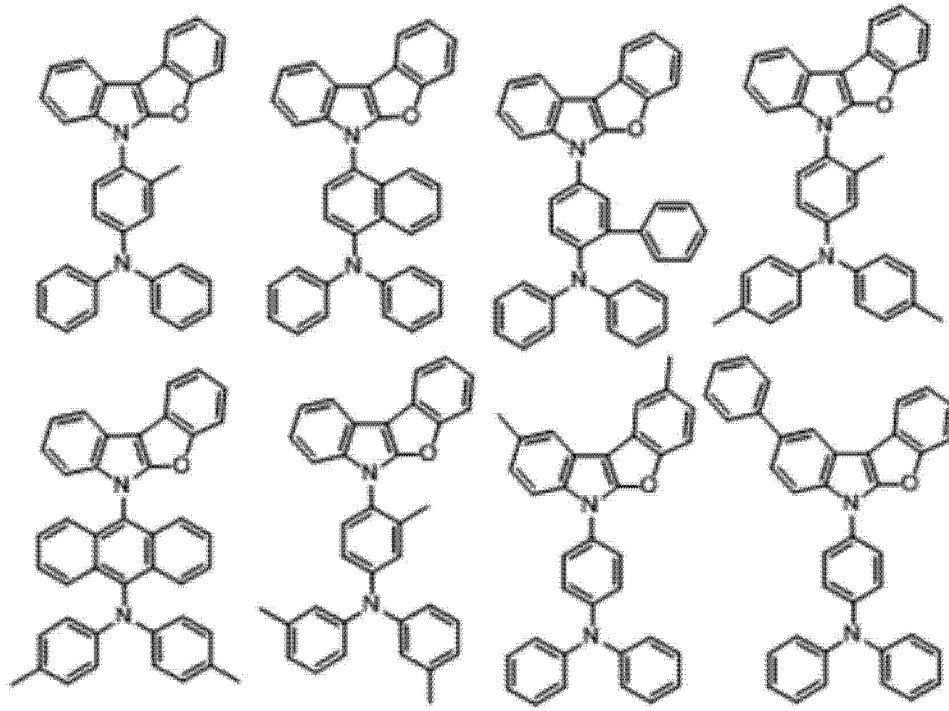


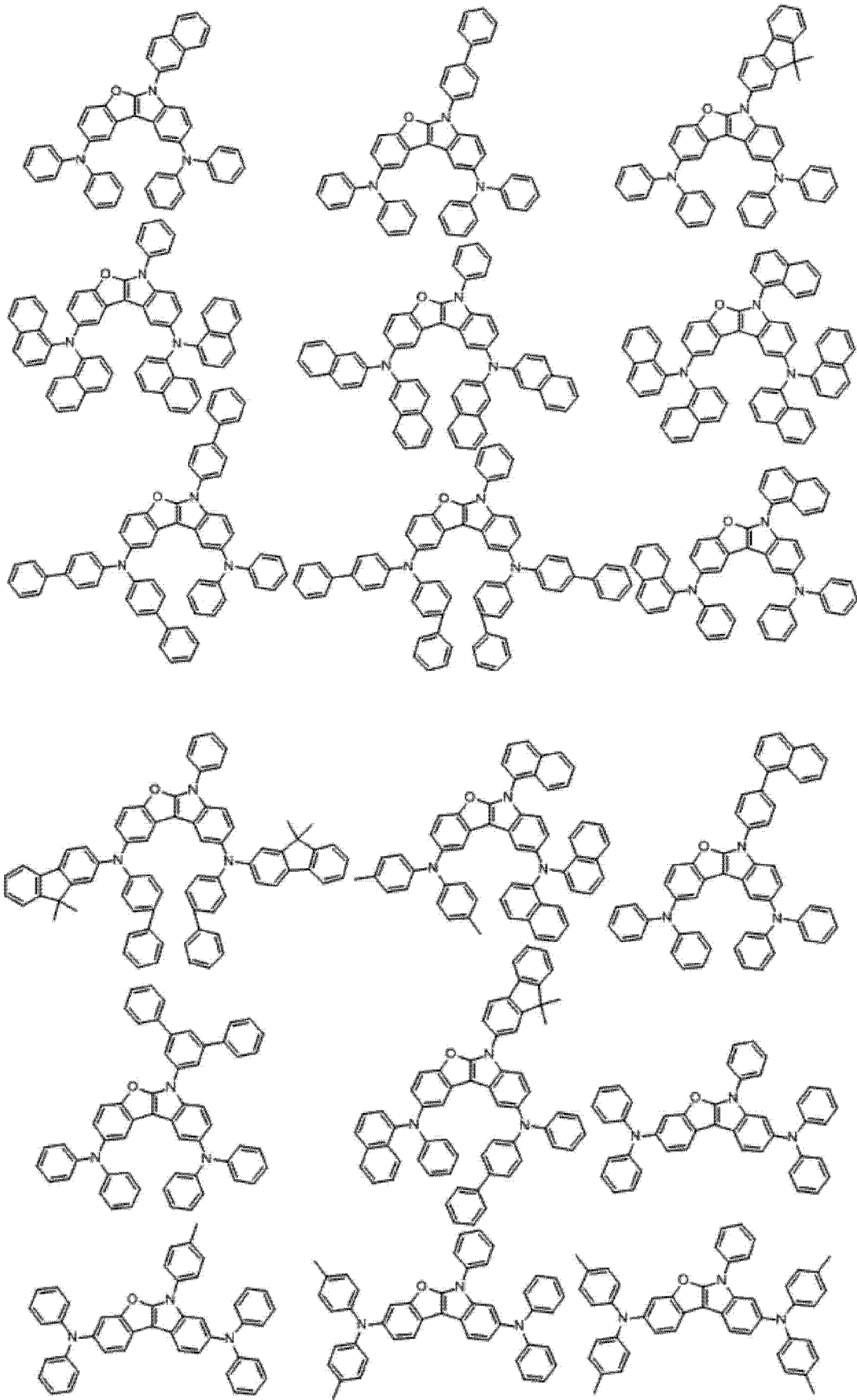


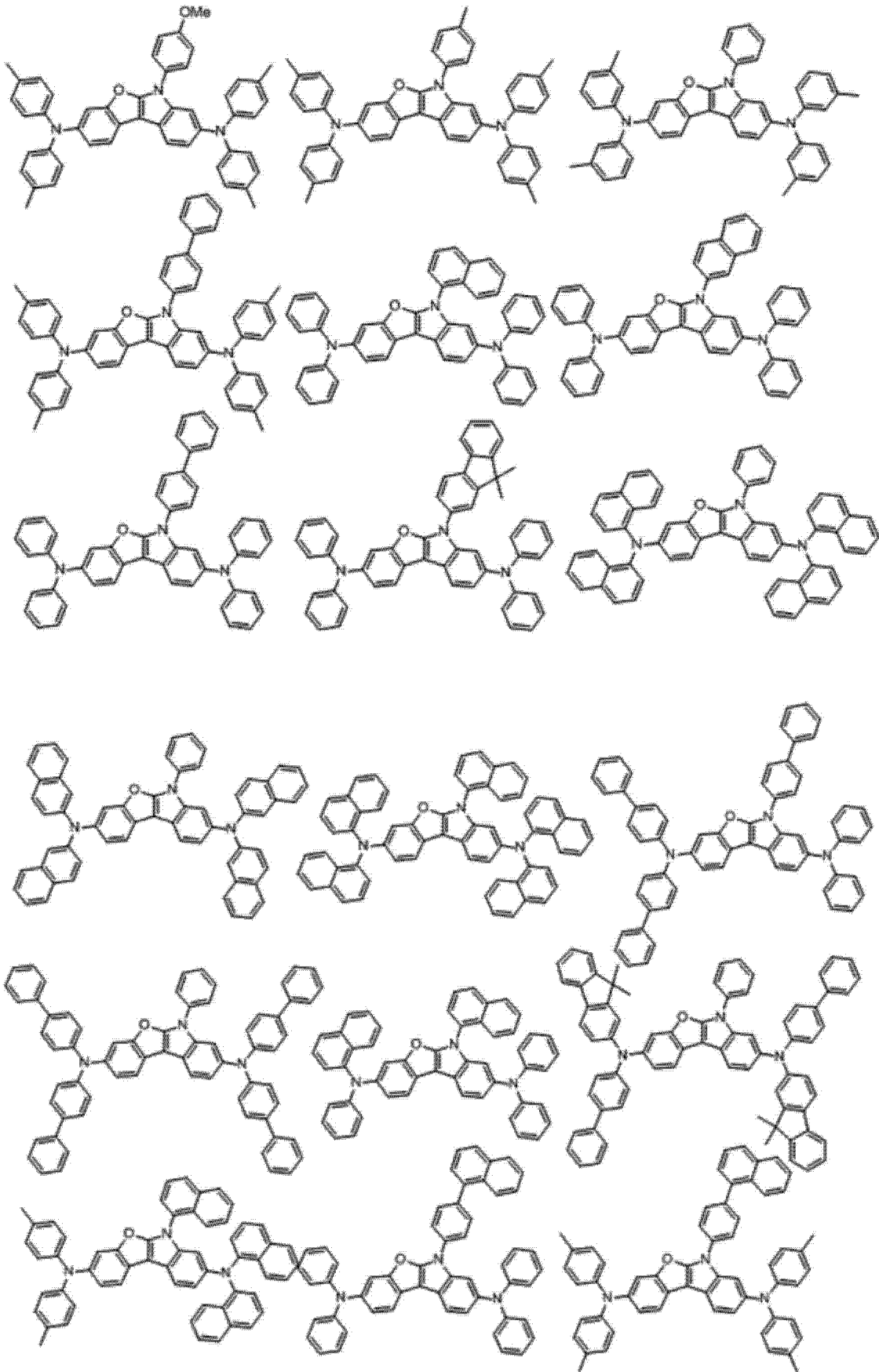


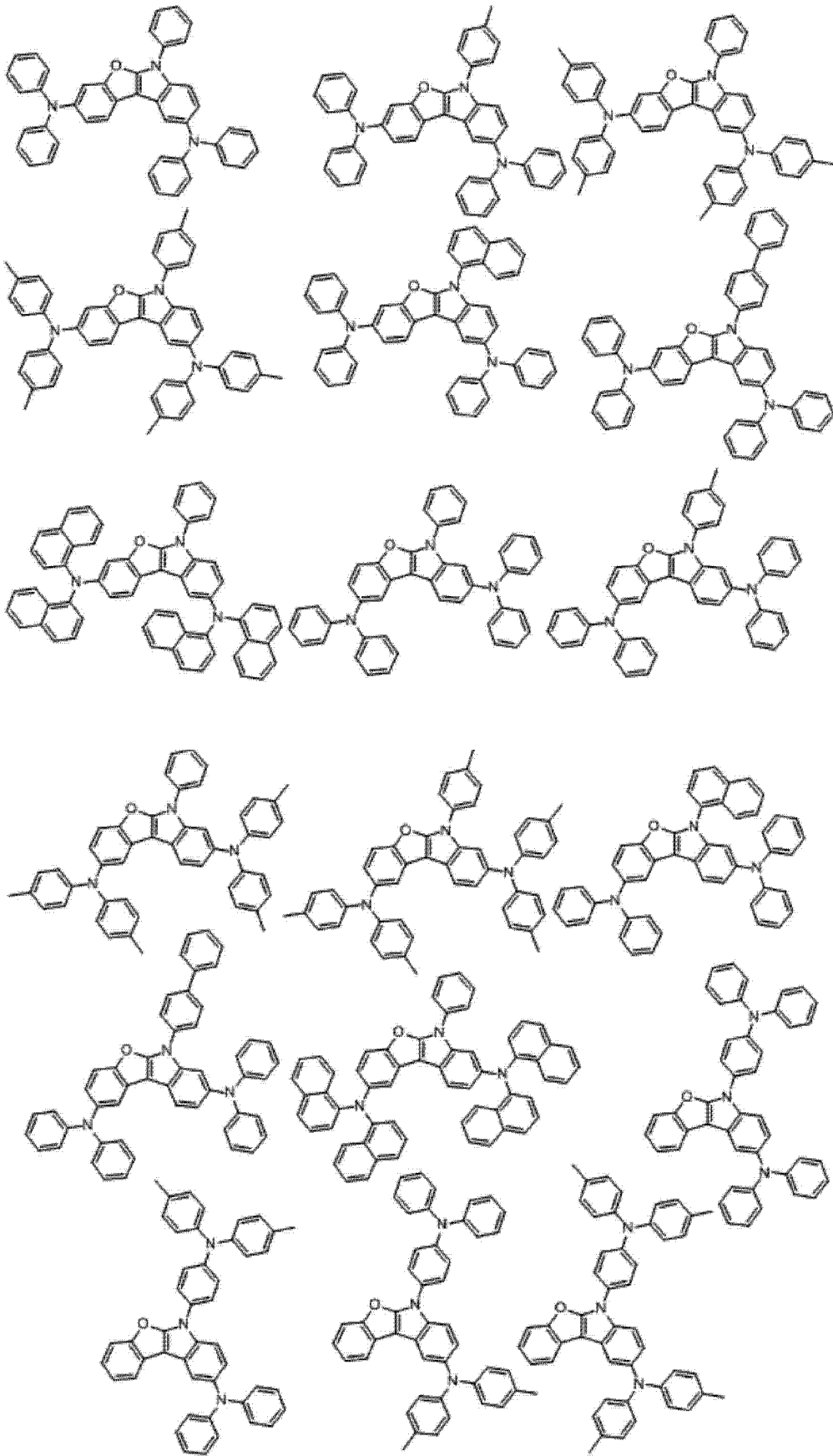


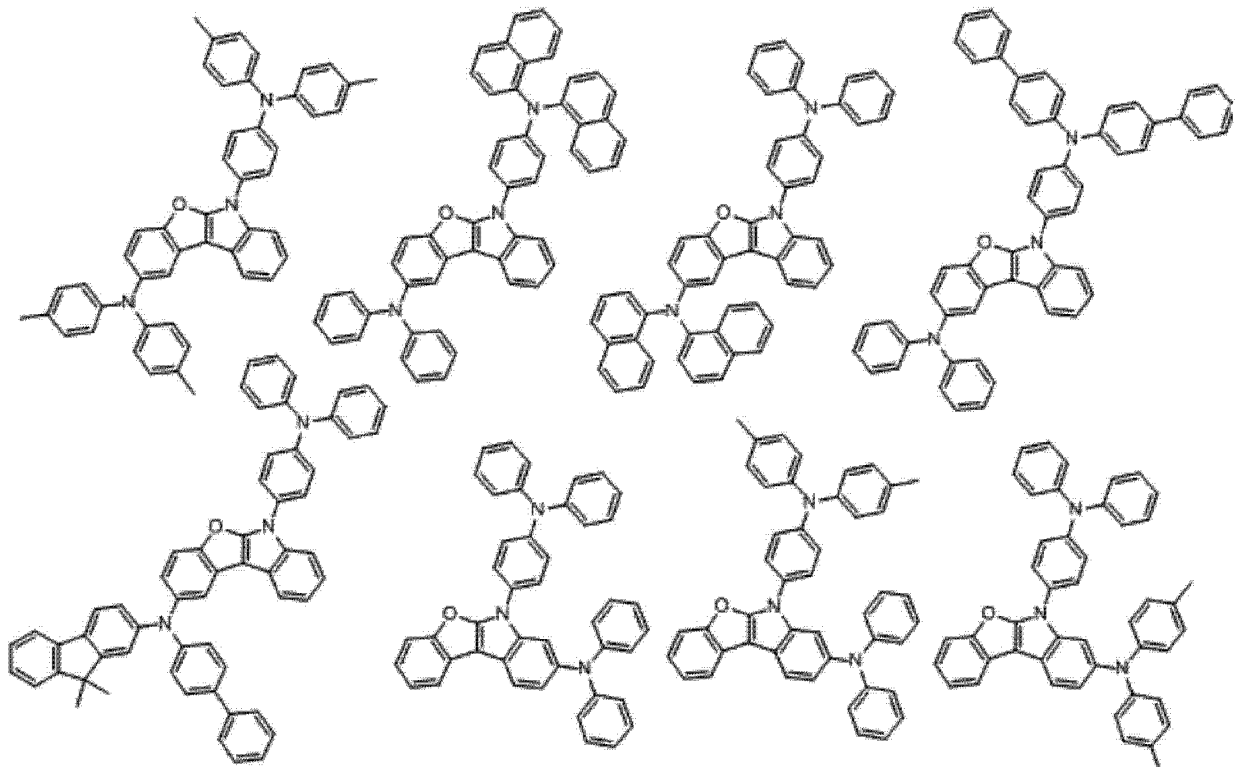
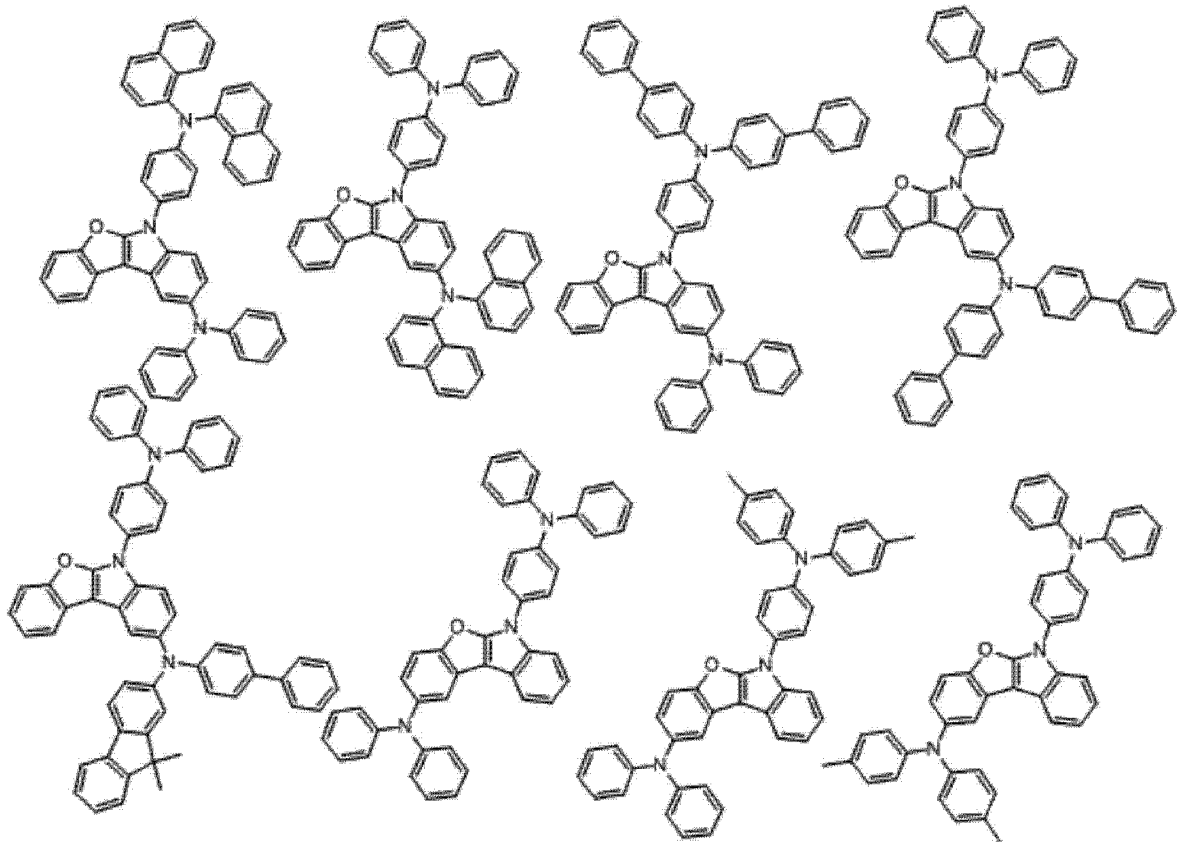


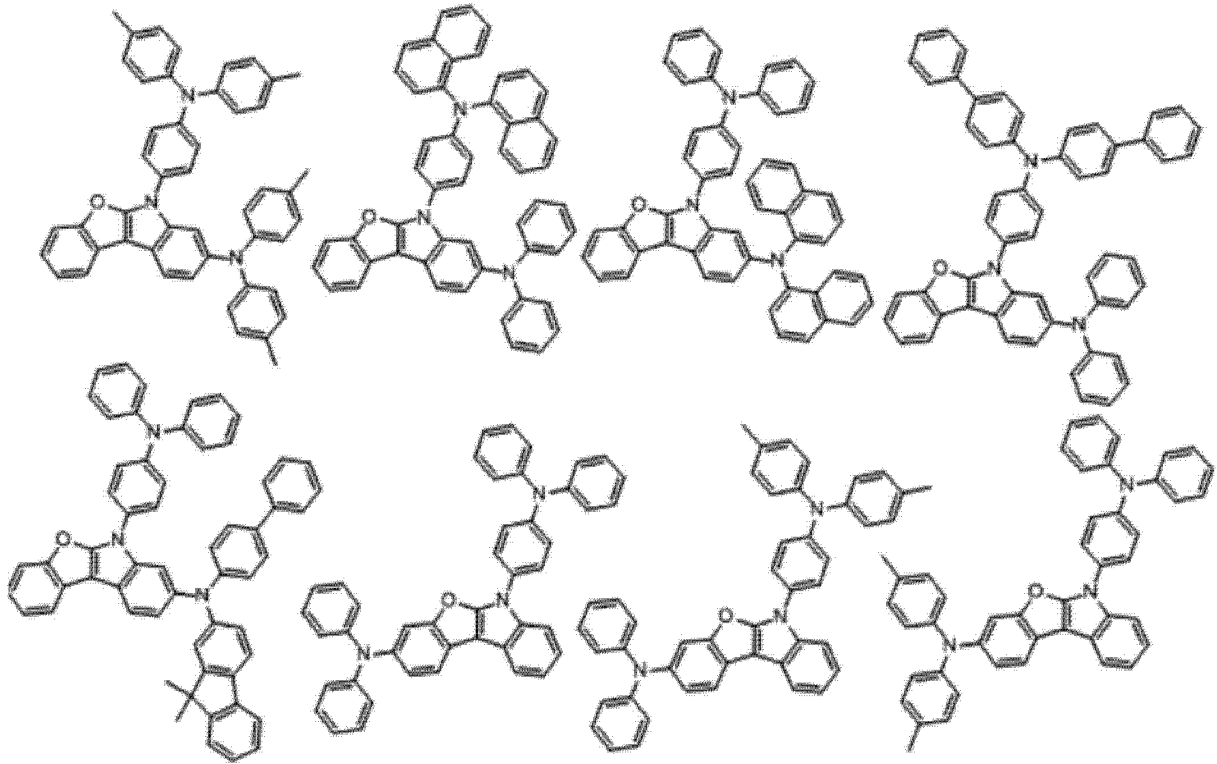
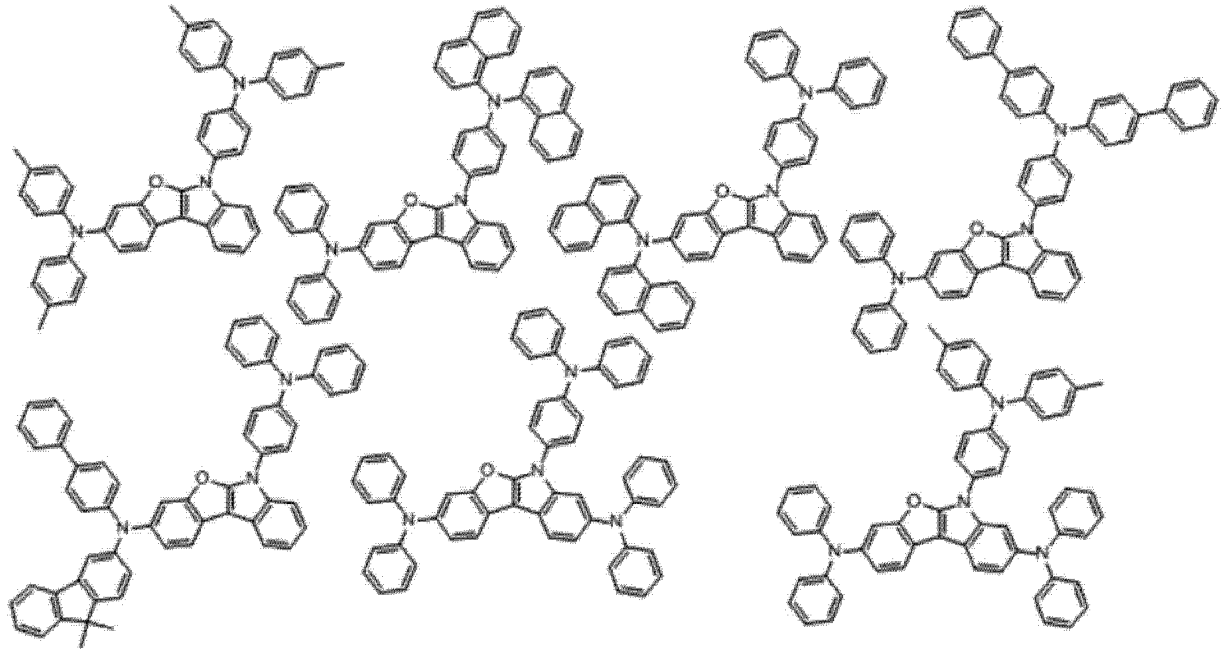


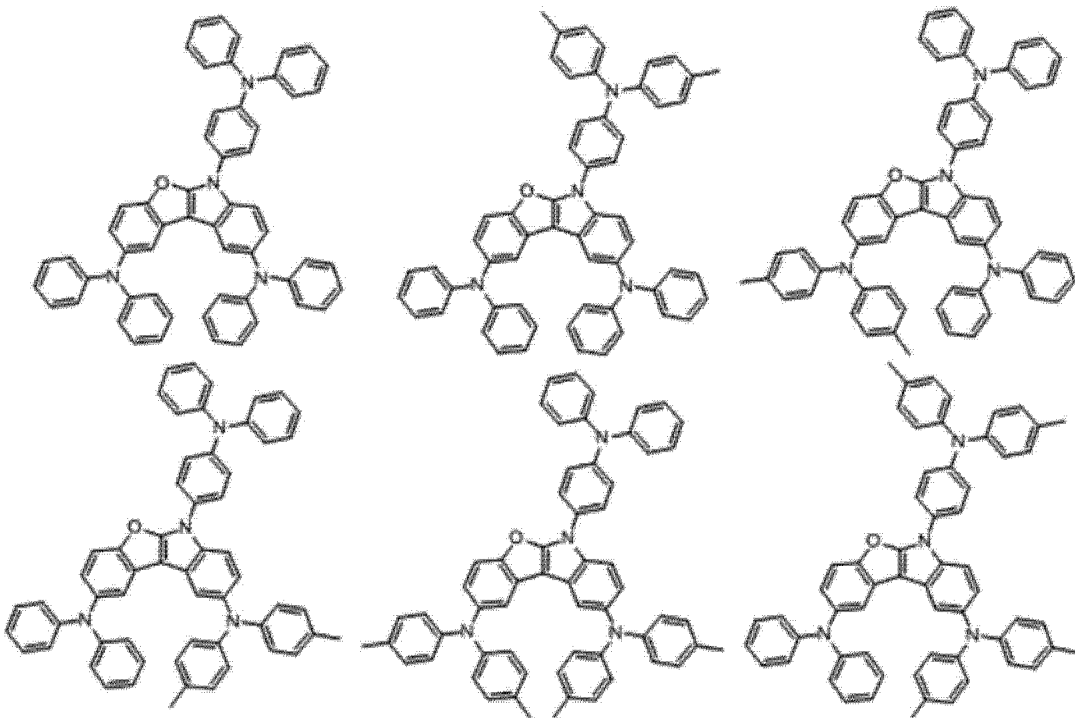
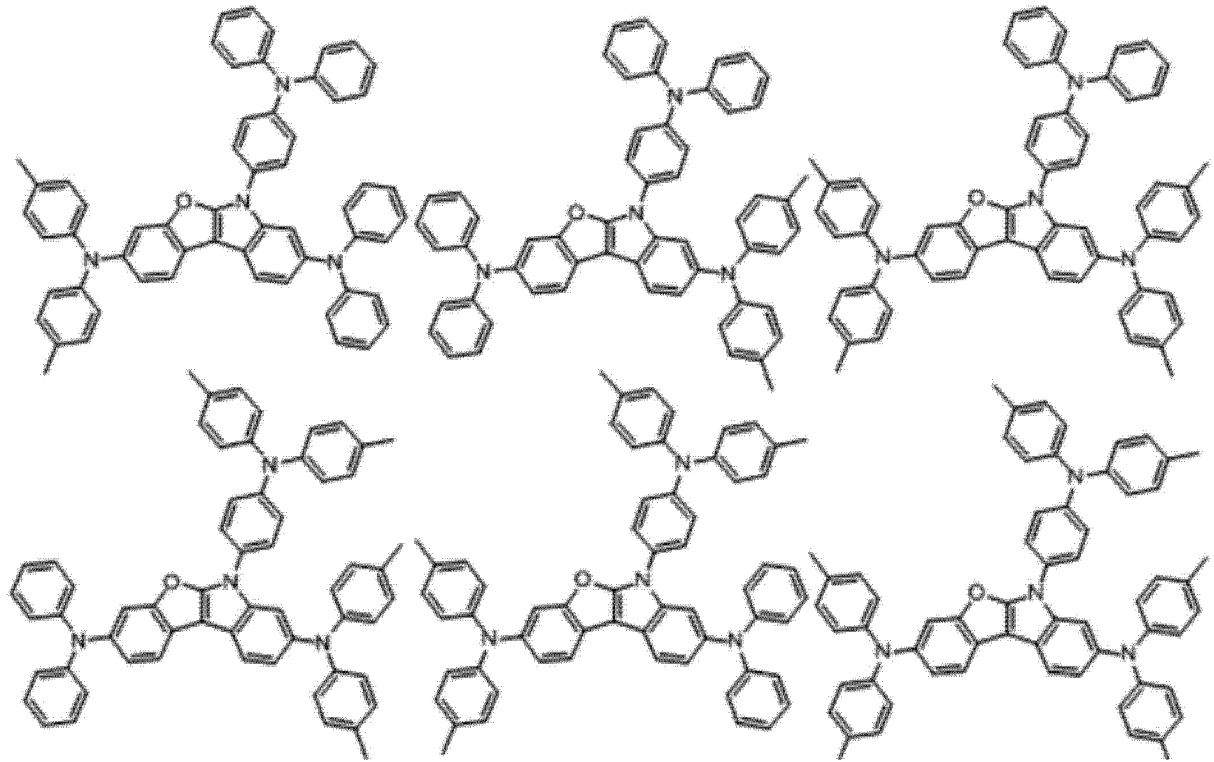


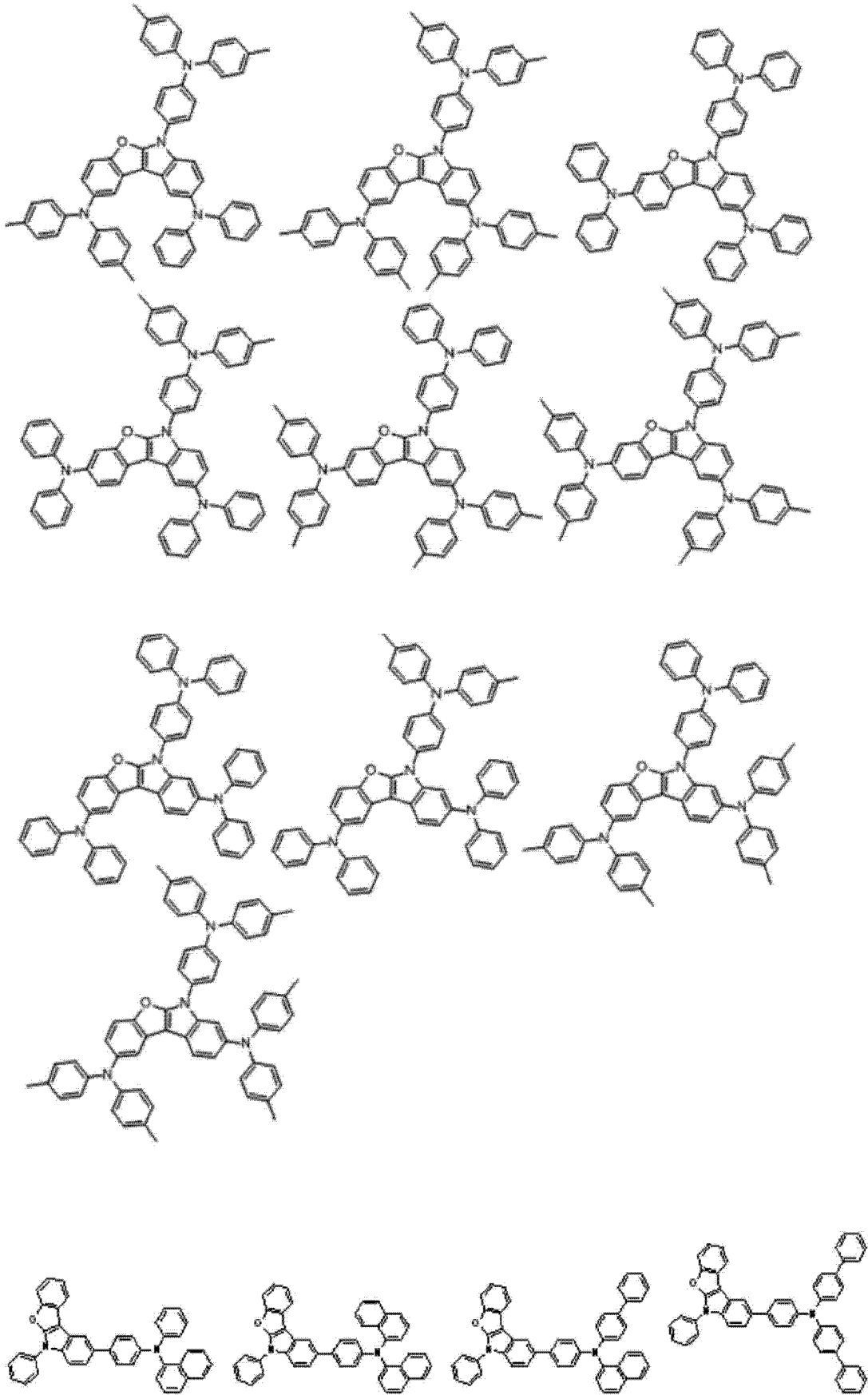


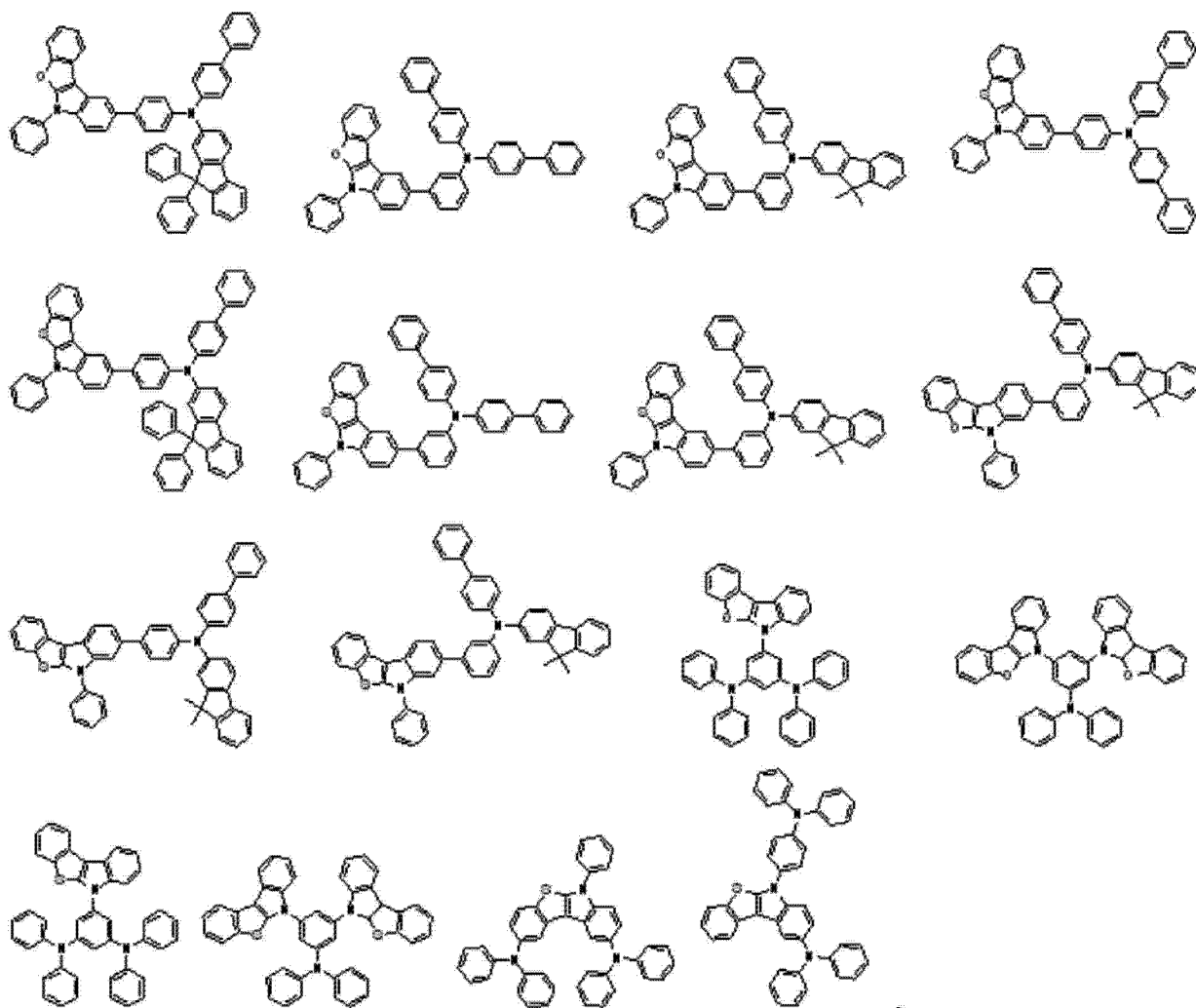












4. 一种有机发光元件,其在阳极(anode)、阴极(cathode)、以及在两个电极之间含有权利要求1的化合物或两种以上的混合物。

5. 根据权利要求4所述的有机发光元件,其特征在于,

具有阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、以及阴极所依次层叠的结构。

6. 根据权利要求5所述的有机发光元件,其特征在于,

上述空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、以及电子注入层分别具有10至1,000nm的厚度。

7. 根据权利要求4所述的有机发光元件,其特征在于,

上述空穴注入层或空穴传输层含有权利要求1所述化合物。

新颖的有机化合物及包含该有机化合物的有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新颖的有机化合物及包含该有机化合物的有机发光元件,更详细地讲,涉及具有容易传递电荷的特性、并且具有高三重态能量 (high triplet energy) 以及高玻璃化转变温度 (glass transition temperature) 的新颖的有机化合物及包含该有机化合物的有机发光元件。

背景技术

[0002] 最近,能够以低电压驱动的自发光型有机发光元件,与作为平板显示元件的主流液晶显示器 (LCD, liquid crystal display) 相比,视场角、对比度等优良且无需背光,因而能够实现轻量化、薄型化,在功耗方面也有利且色彩再现范围宽,因此,作为下一代显示元件而备受关注。

[0003] 一般来讲,有机发光元件具有在阴极 (电子注入电极) 和阳极 (空穴注入电极)、以及在上述两个电极之间包括有机物层的结构。此时,有机物层除了包括发光层 (EML, light emitting layer) 之外,还能够包括空穴注入层 (HIL, hole injection layer)、空穴传输层 (HTL, hole transport layer)、电子传输层 (ETL, electron transport layer)、或电子注入层 (EIL, electron injection layer),从发光层的发光特性来讲能够进一步包括电子阻挡层 (EBL, electron blocking layer) 或空穴阻挡层 (HBL, hole blocking layer)。

[0004] 若对这种结构的有机发光元件施加电场,则空穴从阳极注入且电子从阴极注入,而且空穴和电子在分别经过空穴传输层和电子传输层之后在发光层重新组合 (recombination) 而形成发光激子 (电子空穴对, excitons)。所形成的发光激子返回基态 (ground states) 并放光。为了提高发光状态的效率和稳定性,有时在发光层 (主体) 掺杂发光物质。

[0005] 发光物质按照发光波长可区分为蓝色、绿色、红色发光物质和彻底实现更好的天然色所需的黄色和朱黄色发光物质。另外,为了增加色纯度并提高通过能量转移的发光效率,作为发光物质能够使用主体 / 掺杂剂类。

[0006] 其原理如下:若在发光层混合少量掺杂剂,则在主体产生的电子空穴对传输至掺杂剂而发出高效率光,其中,所述掺杂剂其能带隙比主要构成发光层的主体小且发光效率优良。此时,由于主体的波长向掺杂剂的波段移动,因而按照所利用的掺杂剂和主体的种类能够得到所期望的波长的光。

[0007] 作为使用于有机发光元件的空穴注入层和空穴传输层的物质,已知有多种化合物,但在利用了迄今为止所知的物质的有机发光元件的情况下,由于高的驱动电压、低的效率、以及短的使用寿命,因而在实用化方面多有困难。因此,不断地进行了开发一种有机发光元件的努力,所述有机发光元件利用具有优良的空穴传输特性的物质从而具有低电压驱动、高亮度、以及长使用寿命的特性。

发明内容

[0008] 技术问题

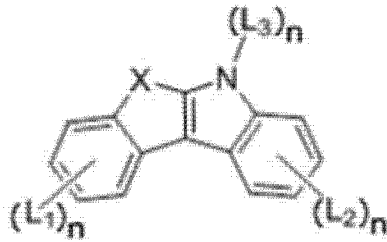
[0009] 为了解决如上所述的问题,本发明其目的在于提供一种电荷传递特性优良且具有高三重态能量以及高玻璃化转变温度 (T_g) 的有机化合物及包含该有机化合物从而具有低驱动电压、高效率、低功耗、以及长使用寿命的有机发光元件。

[0010] 解决问题方案

[0011] 为了达到上述目的,本发明提供一种以下述化学式 1 表示的有机化合物:


[0012] [化学式 1]

[0013]



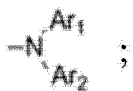
[0014] 在上述式子中,

[0015] X 是 O、S、Se、或 Te;

[0016] L₁至 L₃各自独立地为氢;重氢;超重氢 (tritium); ;或取代或未取代的

C₆-C₆₀的芳基、C₄-C₆₀的杂芳基、C₆-C₃₀的亚芳基、C₄-C₃₀的杂亚芳基或 C₆-C₆₀的缩合多环基;

[0017] n 各自独立地为 0 至 2 的整数,其中, L₁至 L₃中至少一个其 n 为 1 以上且包含



[0018] 上述 Ar₁和 Ar₂各自独立地为氢;重氢;超重氢或取代或未取代的 C₆-C₆₀的芳基、C₄-C₆₀的杂芳基或 C₆-C₆₀的缩合多环基, Ar₁和 Ar₂能够形成环。

[0019] 另外,本发明提供一种有机发光元件,该有机发光元件在空穴注入层或空穴传输层包含以上述化学式 1 表示的化合物。

[0020] 发明效果

[0021] 本发明的化学式 1 的化合物由于包含吲哚 (indole) 和呋喃 (furan) 所闭环 (ring closing) 的结构和芳胺,因而具有容易传递电荷的特性、并且具有高三重态能量以及高玻璃化转变温度,因此,能够有效地用作适于红色、绿色、蓝色、白色等所有颜色的荧光和磷光元件的、空穴注入特性和空穴传递特性优良的空穴注入材料和 / 或空穴传输材料。

[0022] 另外,若在空穴注入层或空穴传输层使用上述化学式 1 的化合物,则能够制作低驱动电压、高效率、低功耗、以及长使用寿命的有机发光元件。

附图说明

[0023] 图 1 示意性地图示了根据本发明的一实施例的 OLED 的剖面。

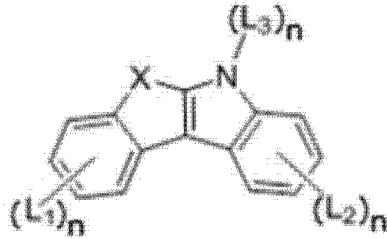
具体实施方式

[0024] 以下述化学式 1 表示的本发明的化合物,其特征在于,具有吲哚和呋喃所闭环

(ring-closing) 的结构和芳胺基：

[0025] [化学式 1]

[0026]



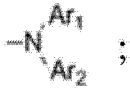
[0027] 在上述式子中，

[0028] X 是 O、S、Se、或 Te；

[0029] L_1 至 L_3 各自独立地为氢；重氢；超重氢 (tritium)； $-\overset{\text{Ar}_1}{\underset{\text{Ar}_2}{\text{N}}}$ ；或取代或未取代的

C_6-C_{60} 的芳基、 C_4-C_{60} 的杂芳基、 C_6-C_{30} 的亚芳基、 C_4-C_{30} 的杂亚芳基或 C_6-C_{60} 的缩合多环基；

[0030] n 各自独立地为 0 至 2 的整数，其中， L_1 至 L_3 中至少一个其 n 为 1 以上且包含



[0031] 上述 Ar_1 和 Ar_2 各自独立地为氢；重氢；超重氢或取代或未取代的 C_6-C_{60} 的芳基、 C_4-C_{60} 的杂芳基或 C_6-C_{60} 的缩合多环基， Ar_1 和 Ar_2 能够形成环。

[0032] 另外，就上述取代基而言，选自由重氢、卤素、氨基、腈基、硝基、 $C_1 \sim C_{40}$ 的烷基、 $C_2 \sim C_{40}$ 的烯基、 $C_1 \sim C_{40}$ 的烷氧基、 $C_3 \sim C_{40}$ 的环烷基、 $C_3 \sim C_{40}$ 的杂环烷基、 $C_6 \sim C_{40}$ 的芳基、以及 $C_3 \sim C_{40}$ 的杂芳基组成的组中的 1 种以上的基能够被取代。

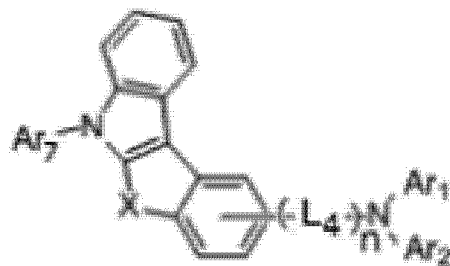
[0033] 在本发明的化合物中，上述咪唑由于具有高三重态能量，因而在适用于有机发光元件的情况下，起着提供低驱动电压、高效率、以及低功耗的作用，咪唑使得电荷容易传递。因此，在上述咪唑和咪唑闭环 (ring-closing) 的情况下，能够得到高玻璃化转变温度，由此在适用于有机发光元件时能够得到热稳定性和长使用寿命的特性。

[0034] 另外，上述芳胺部分 (moiety) 起着使电荷容易传递的作用。

[0035] 在本发明中，上述化学式 1 的化合物能够选自由以下述化学式 2 至化学式 8 表示的化合物组成的组中，但并不限于此：

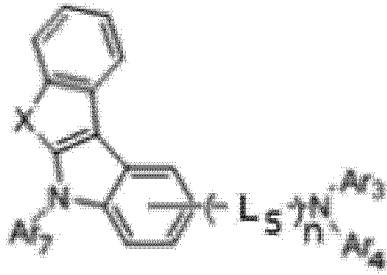
[0036] [化学式 2]

[0037]



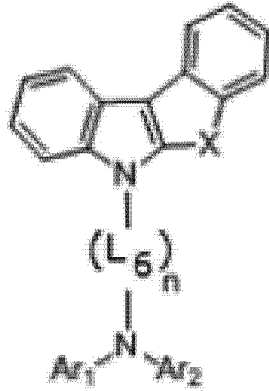
[0038] [化学式 3]

[0039]



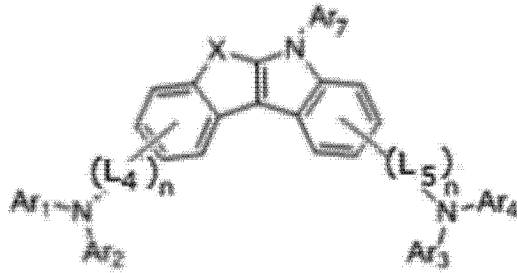
[0040] [化学式 4]

[0041]



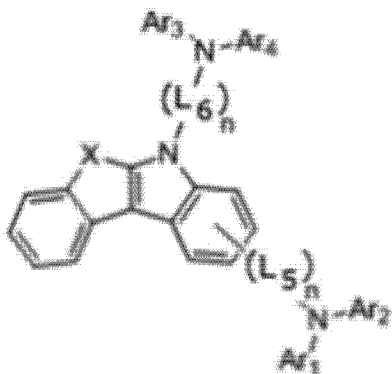
[0042] [化学式 5]

[0043]



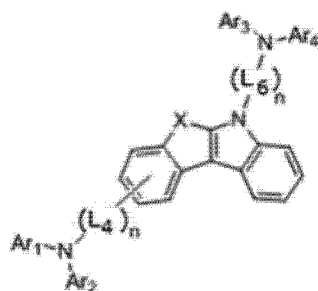
[0044] [化学式 6]

[0045]



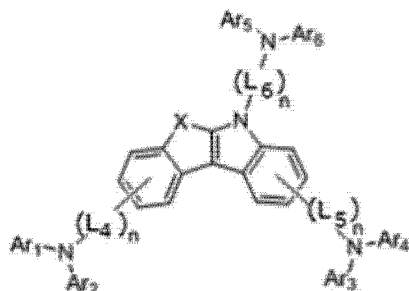
[0046] [化学式 7]

[0047]



[0048] [化学式 8]

[0049]



[0050] X 是 O、S、Se、或 Te；

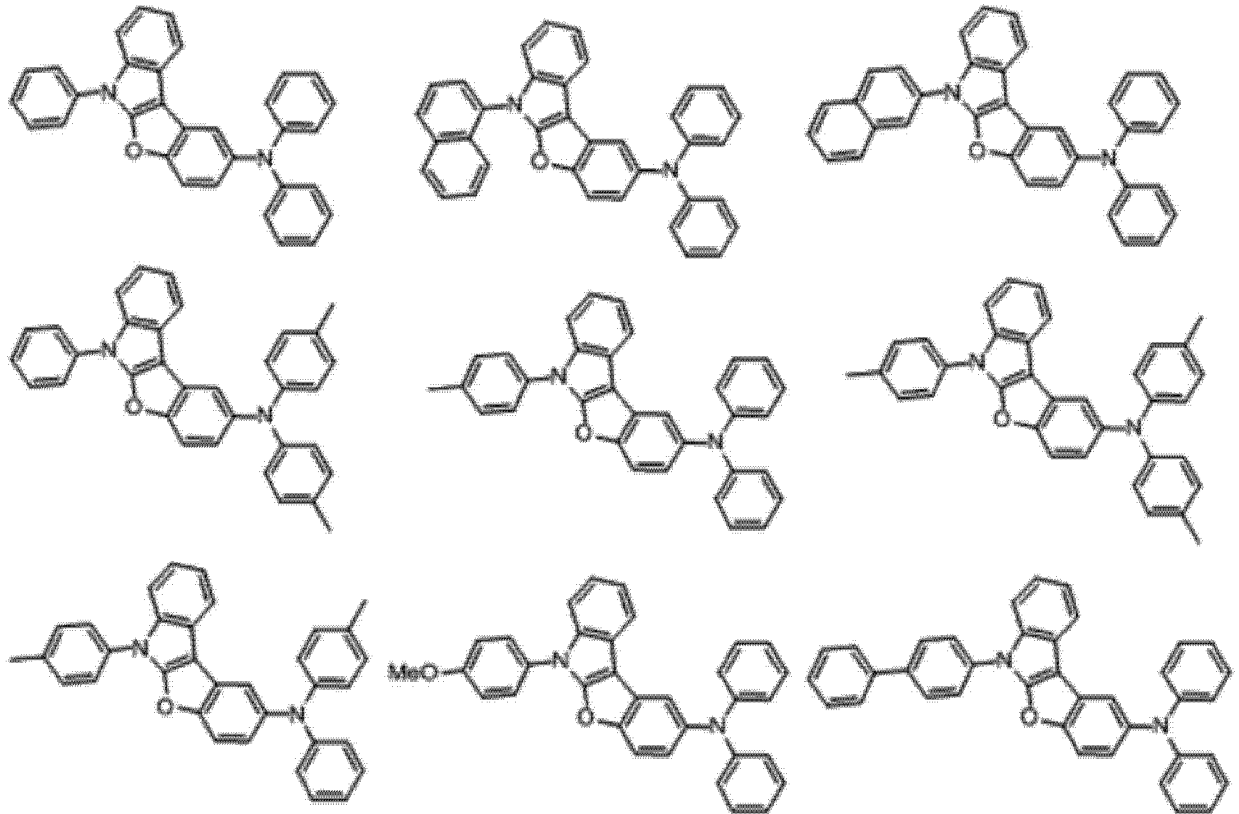
[0051] L_4 至 L_6 各自独立地为取代或未取代的 C_6-C_{60} 的芳基、 C_4-C_{60} 的杂芳基、 C_6-C_{30} 的亚芳基、 C_4-C_{30} 的杂亚芳基或 C_6-C_{60} 的缩合多环基；

[0052] n 各自独立地为 0 至 2 的整数，其中， L_4 至 L_6 中至少一个其 n 为 1 以上；

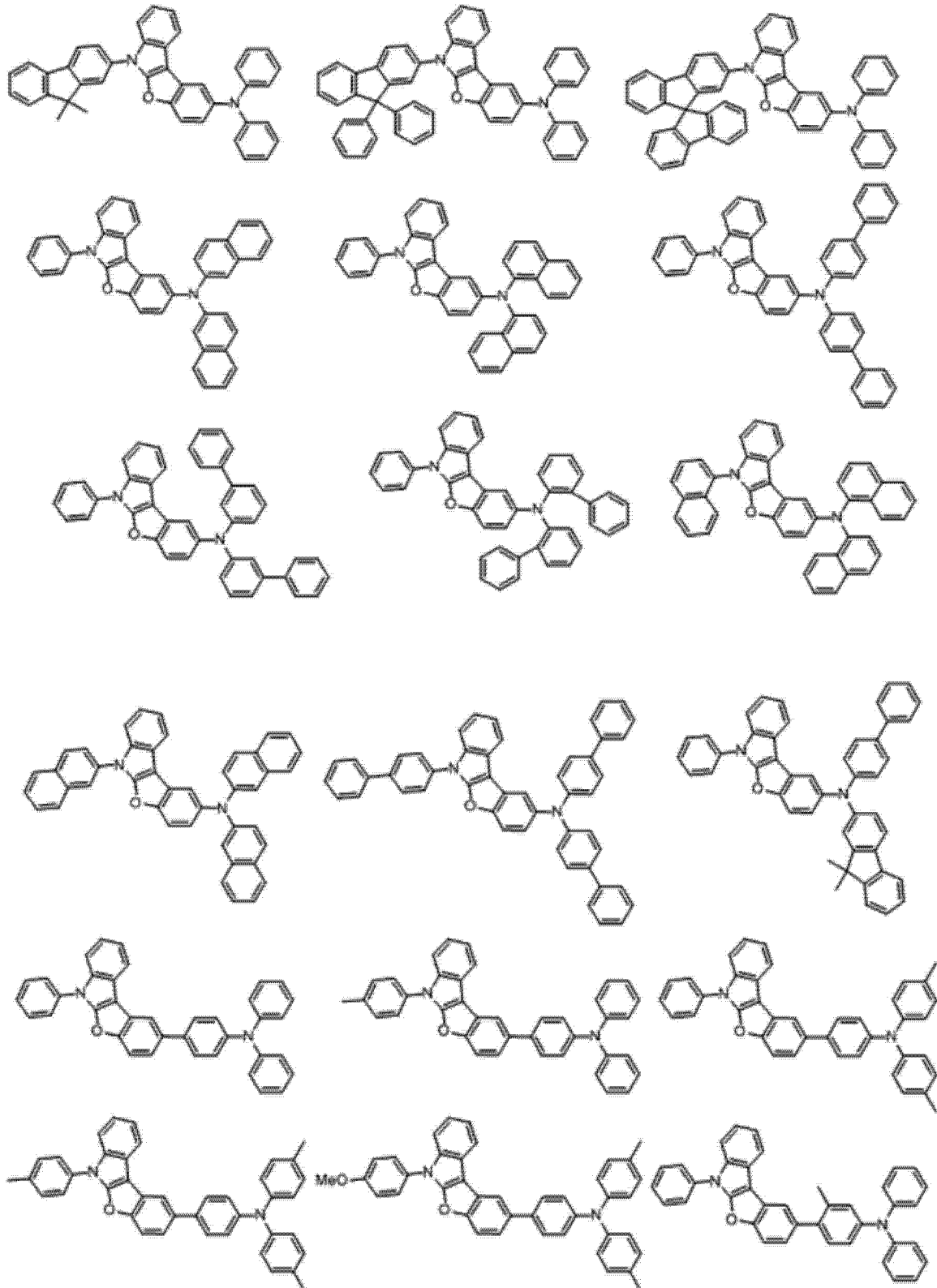
[0053] Ar_1 至 Ar_7 各自独立地为氢；重氢；超重氢或取代或未取代的 C_6-C_{60} 的芳基、 C_4-C_{60} 的杂芳基或 C_6-C_{60} 的缩合多环基，相邻的 Ar 彼此能够形成环。

[0054] 在本发明中，以上述化学式 1 表示的化合物的优选例如下：

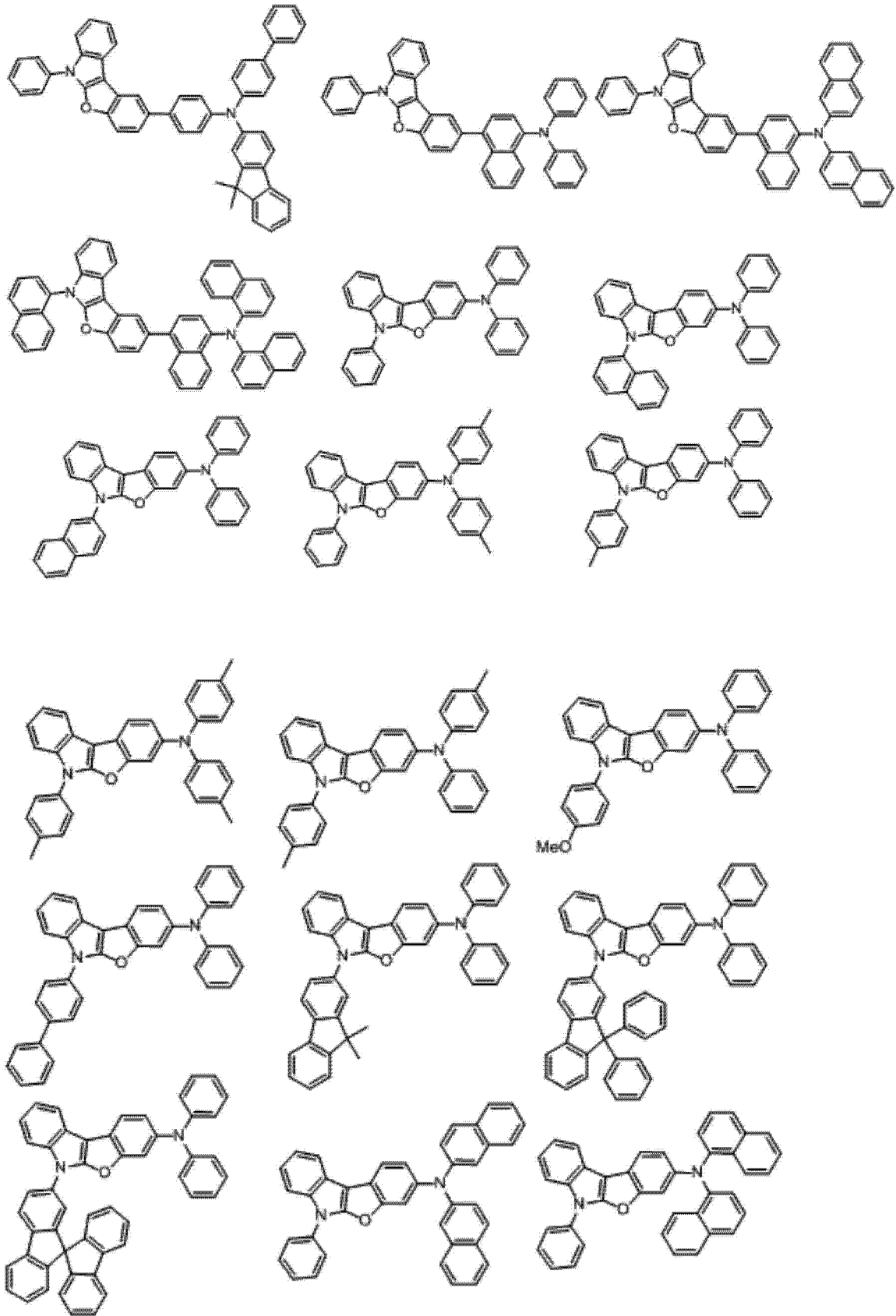
[0055]



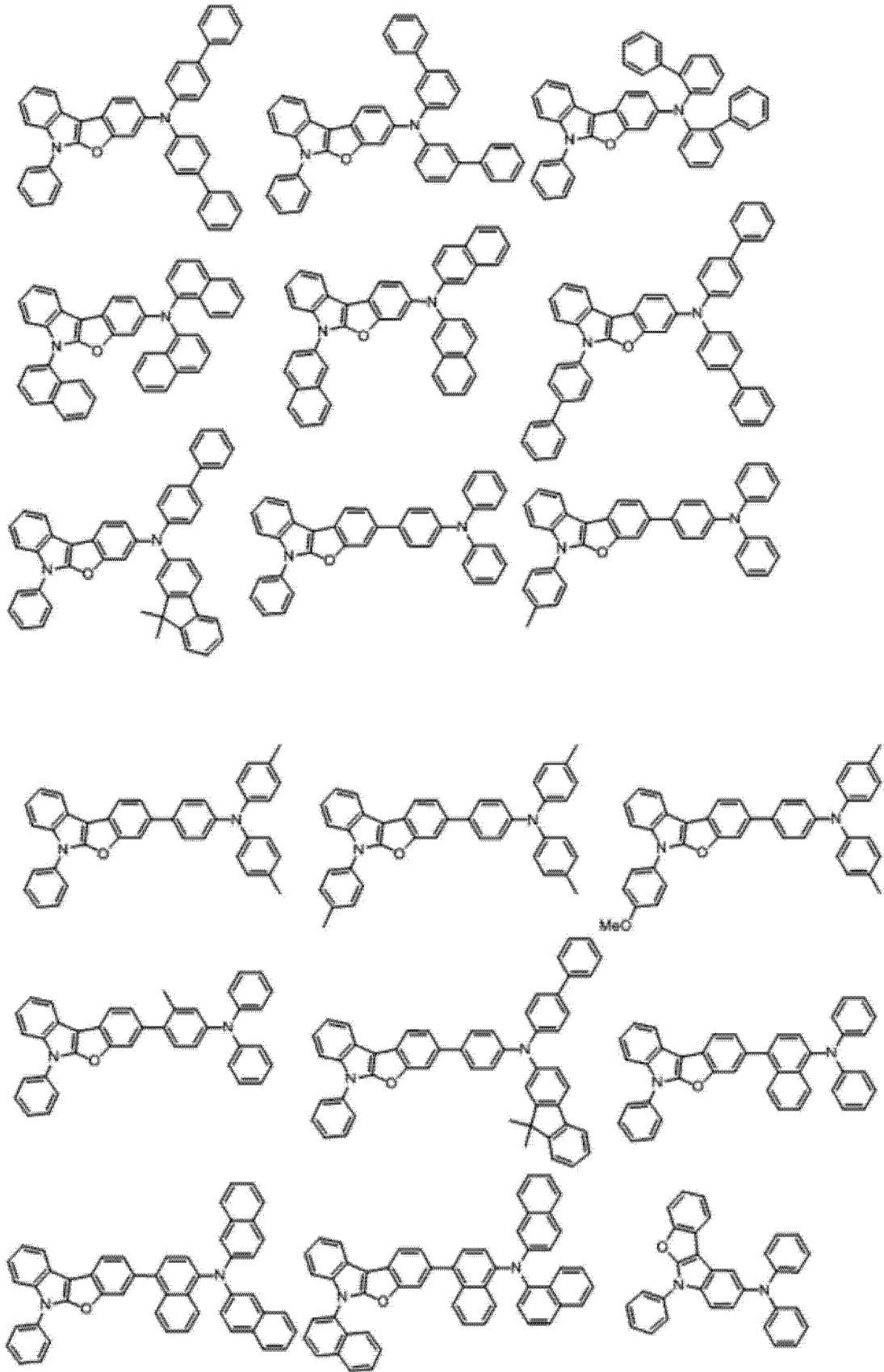
[0056]



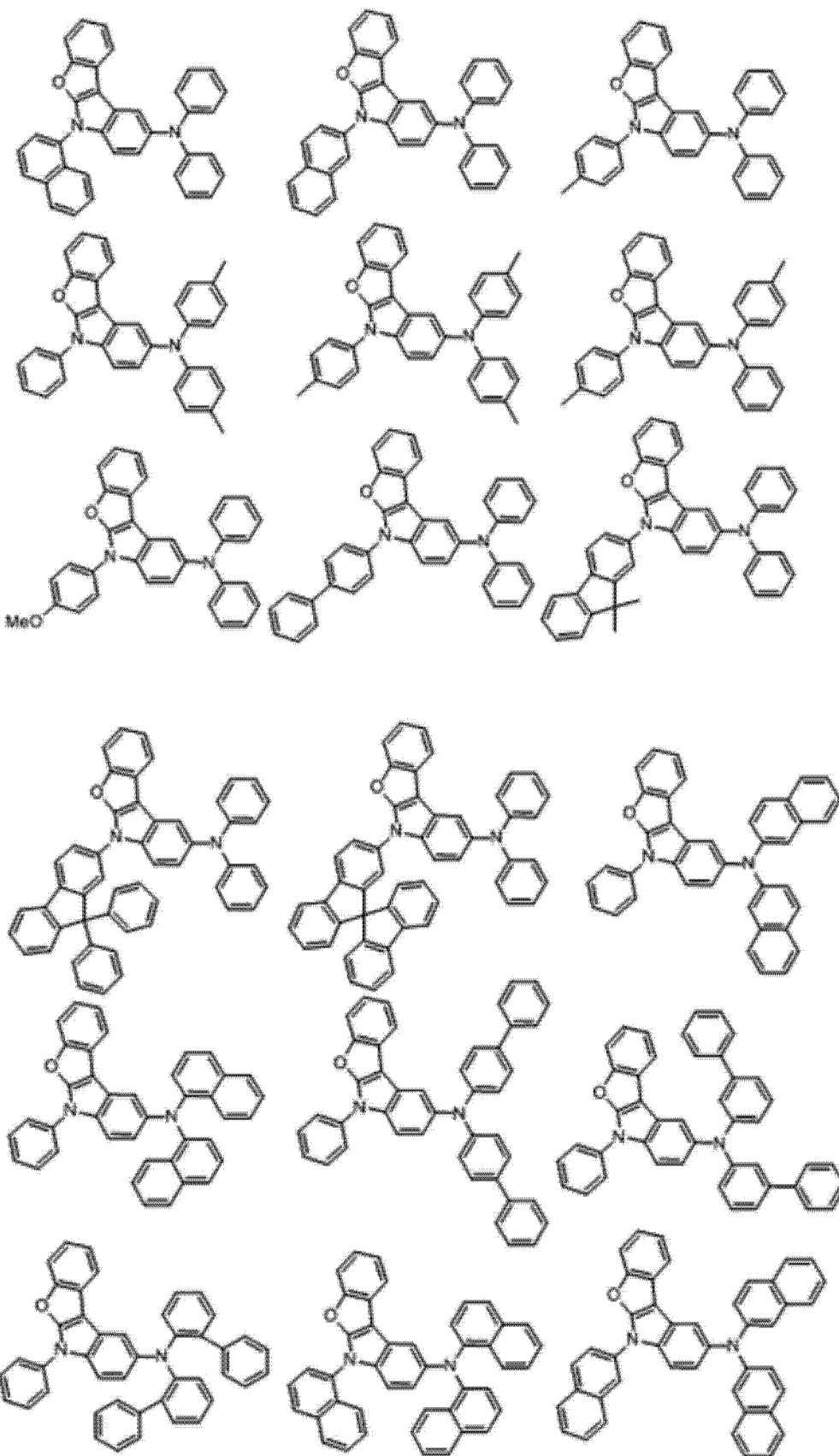
[0057]



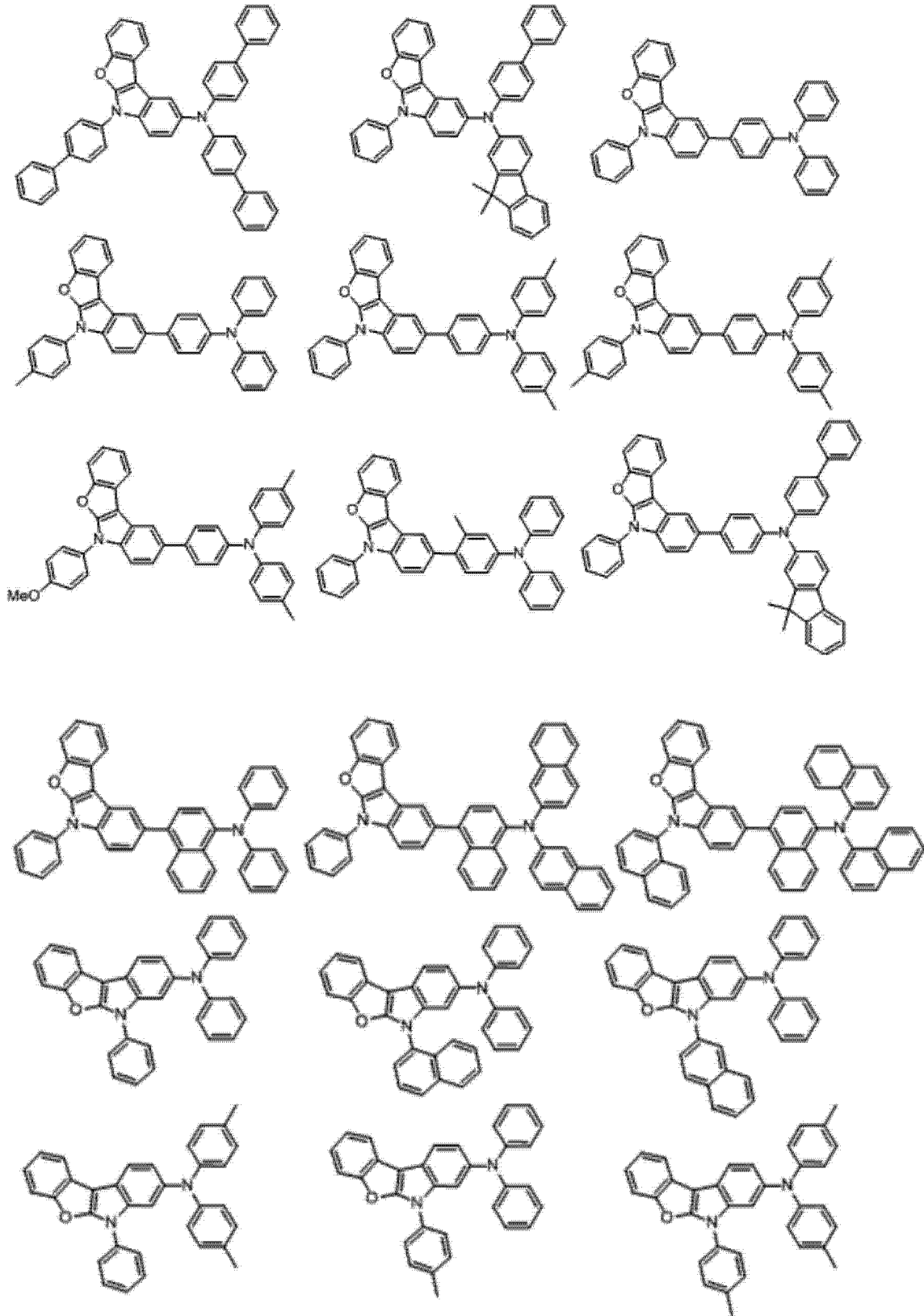
[0058]



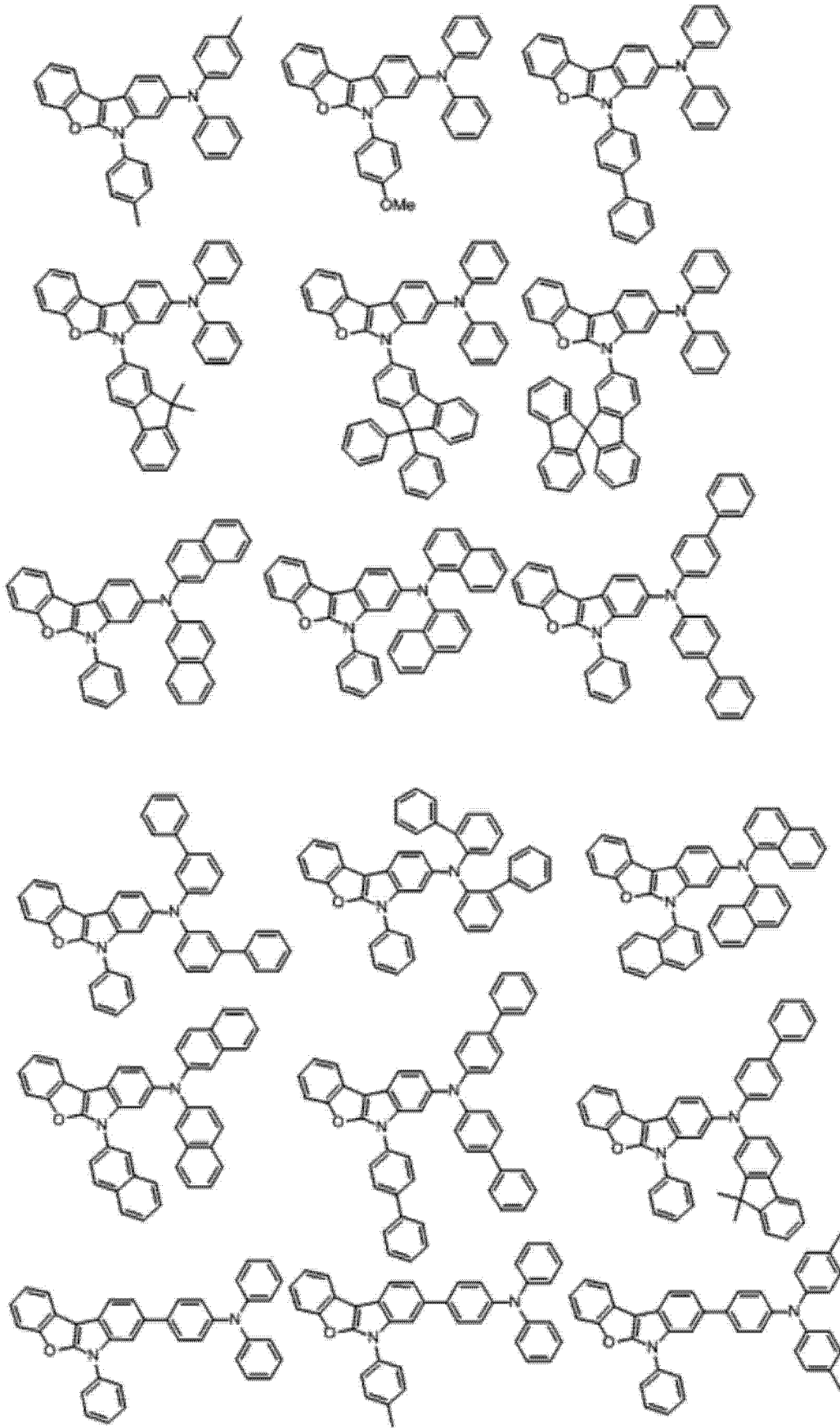
[0059]



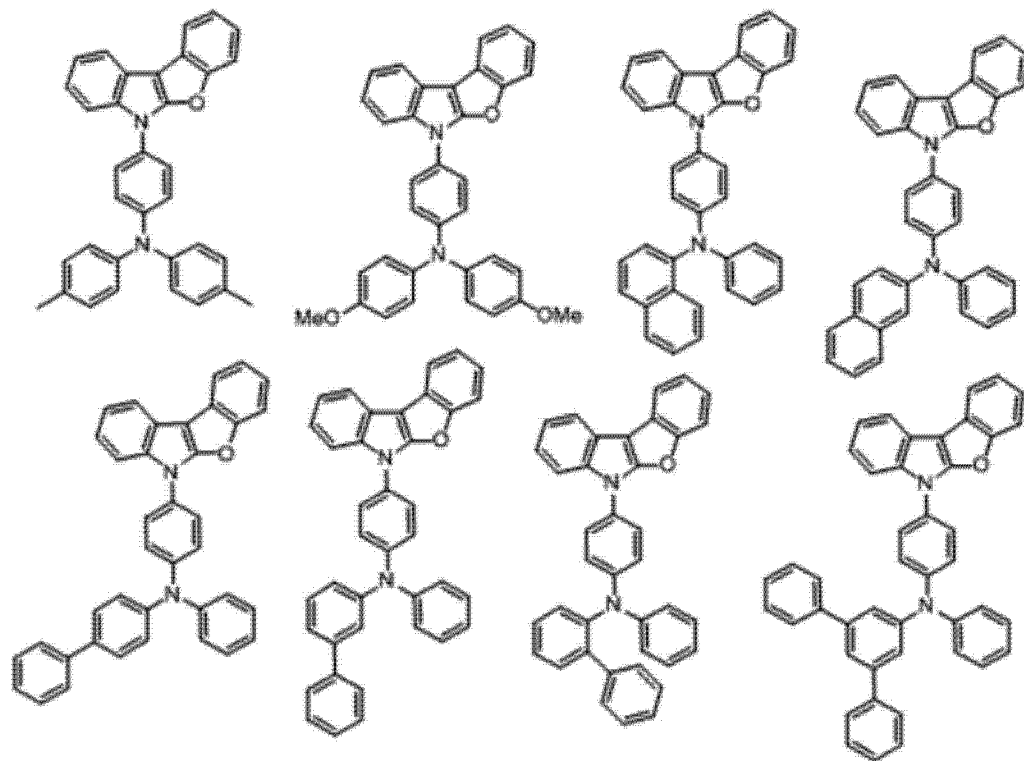
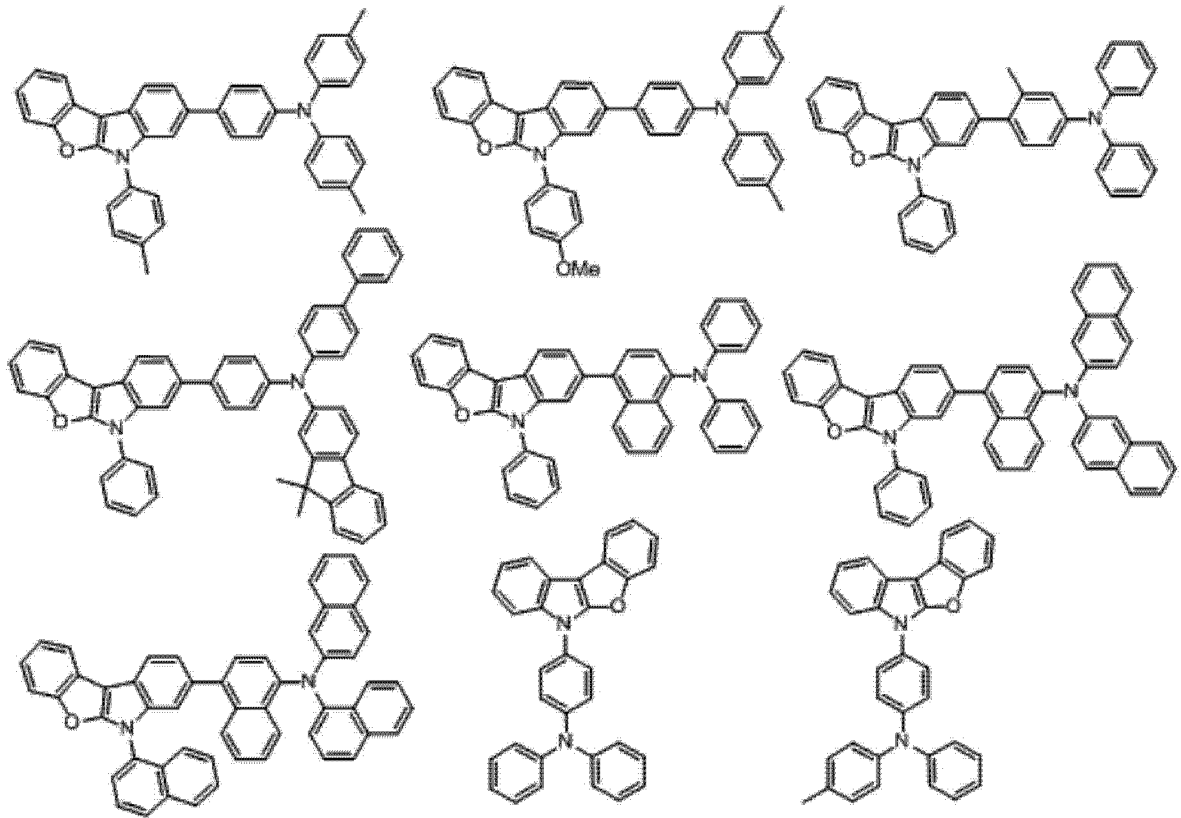
[0060]



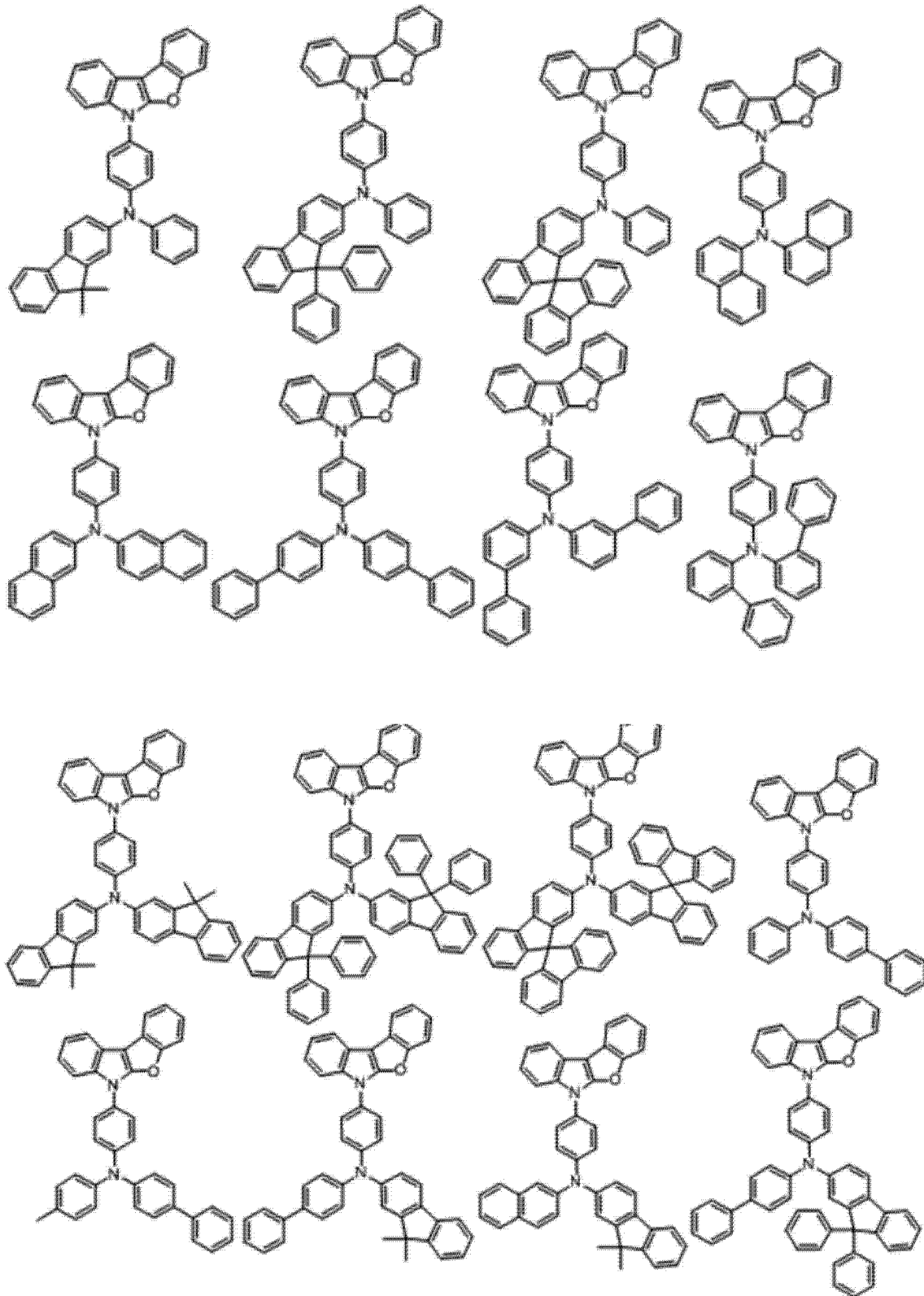
[0061]



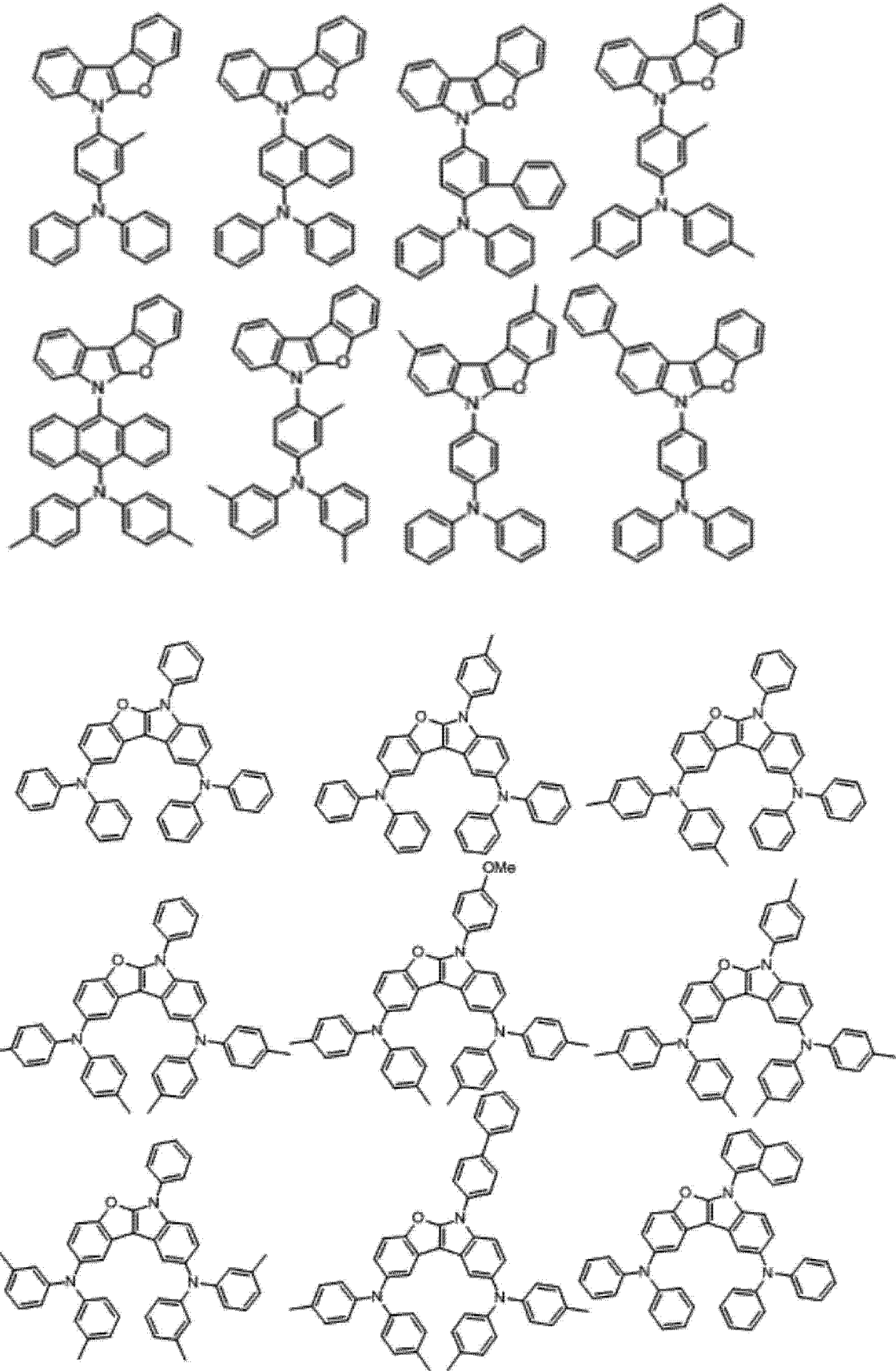
[0062]



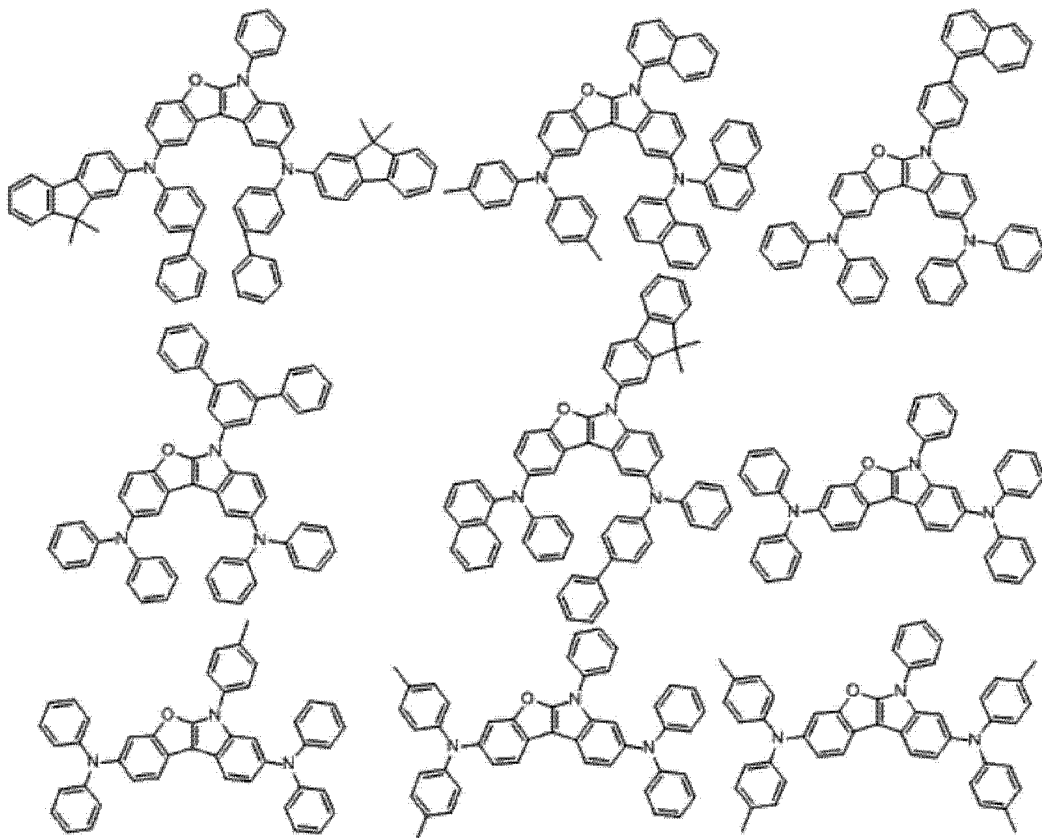
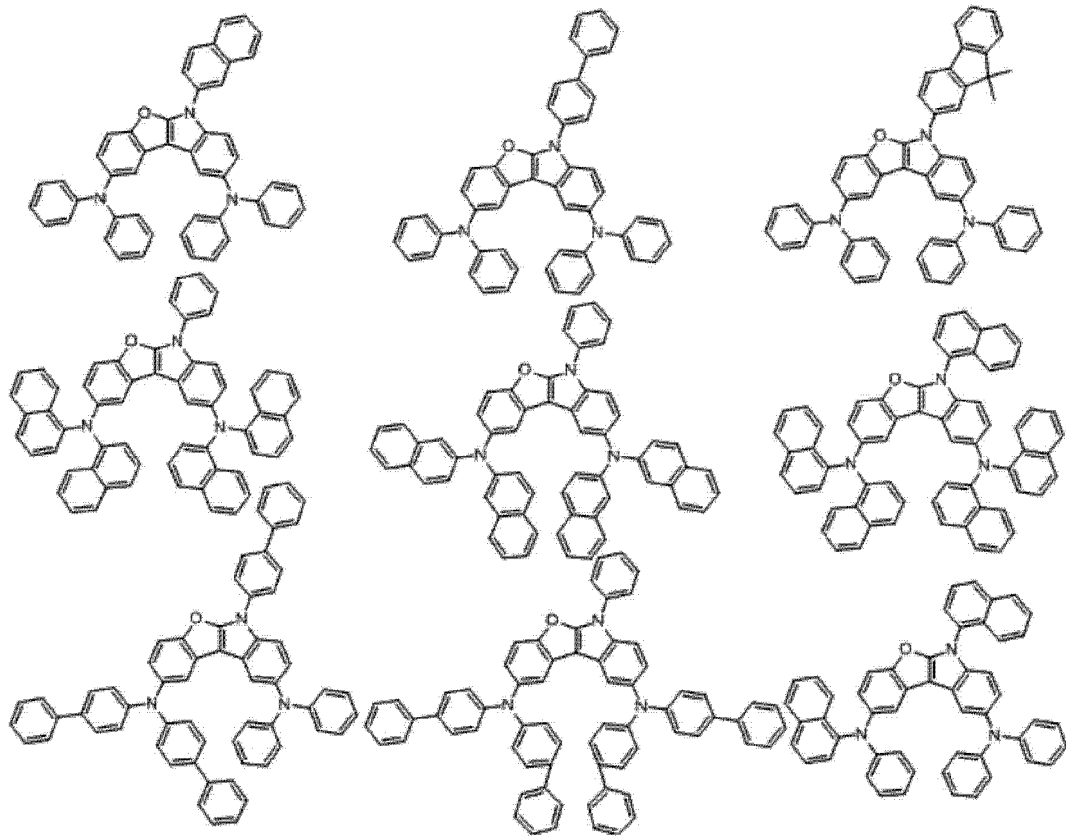
[0063]



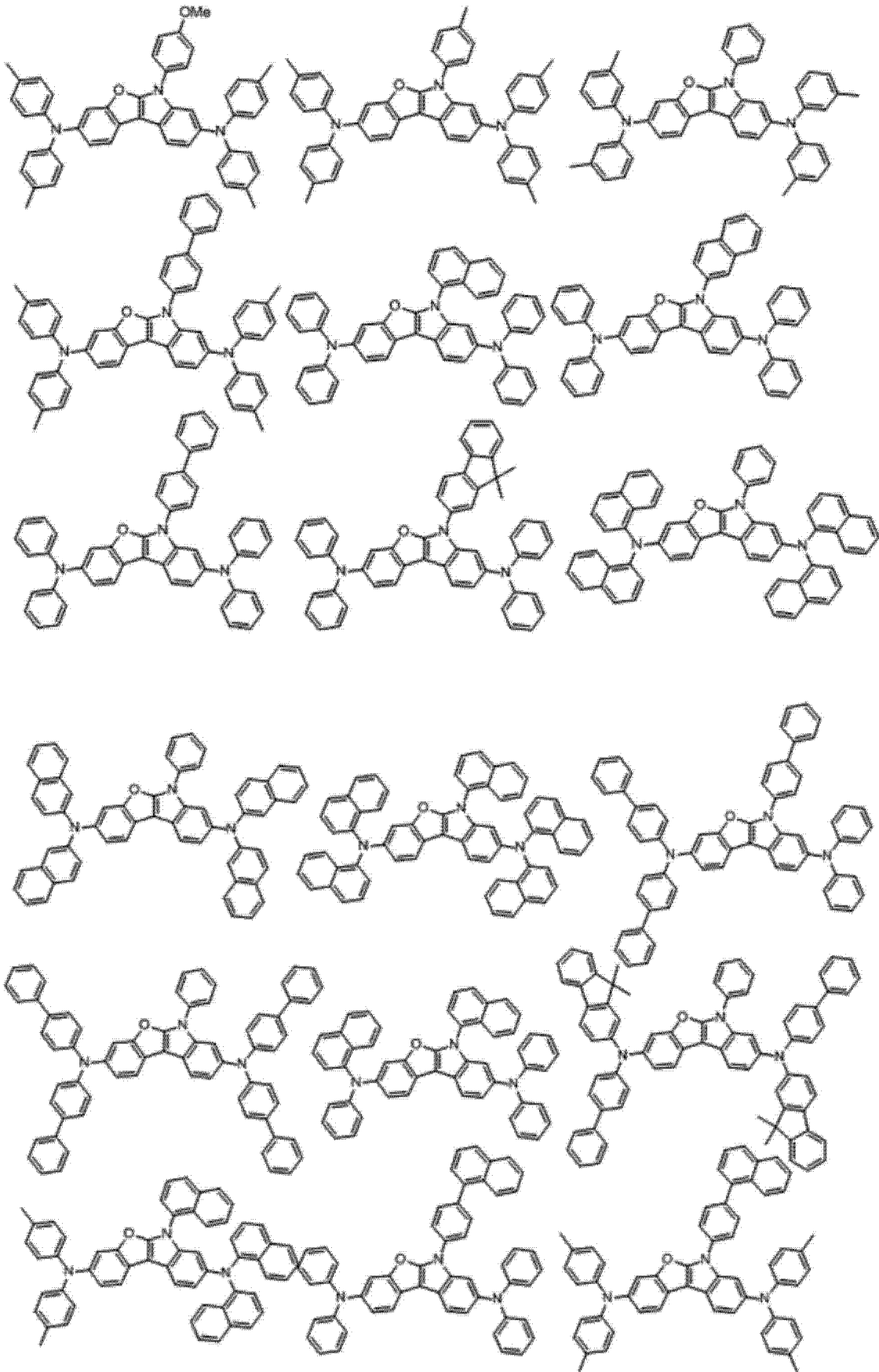
[0064]



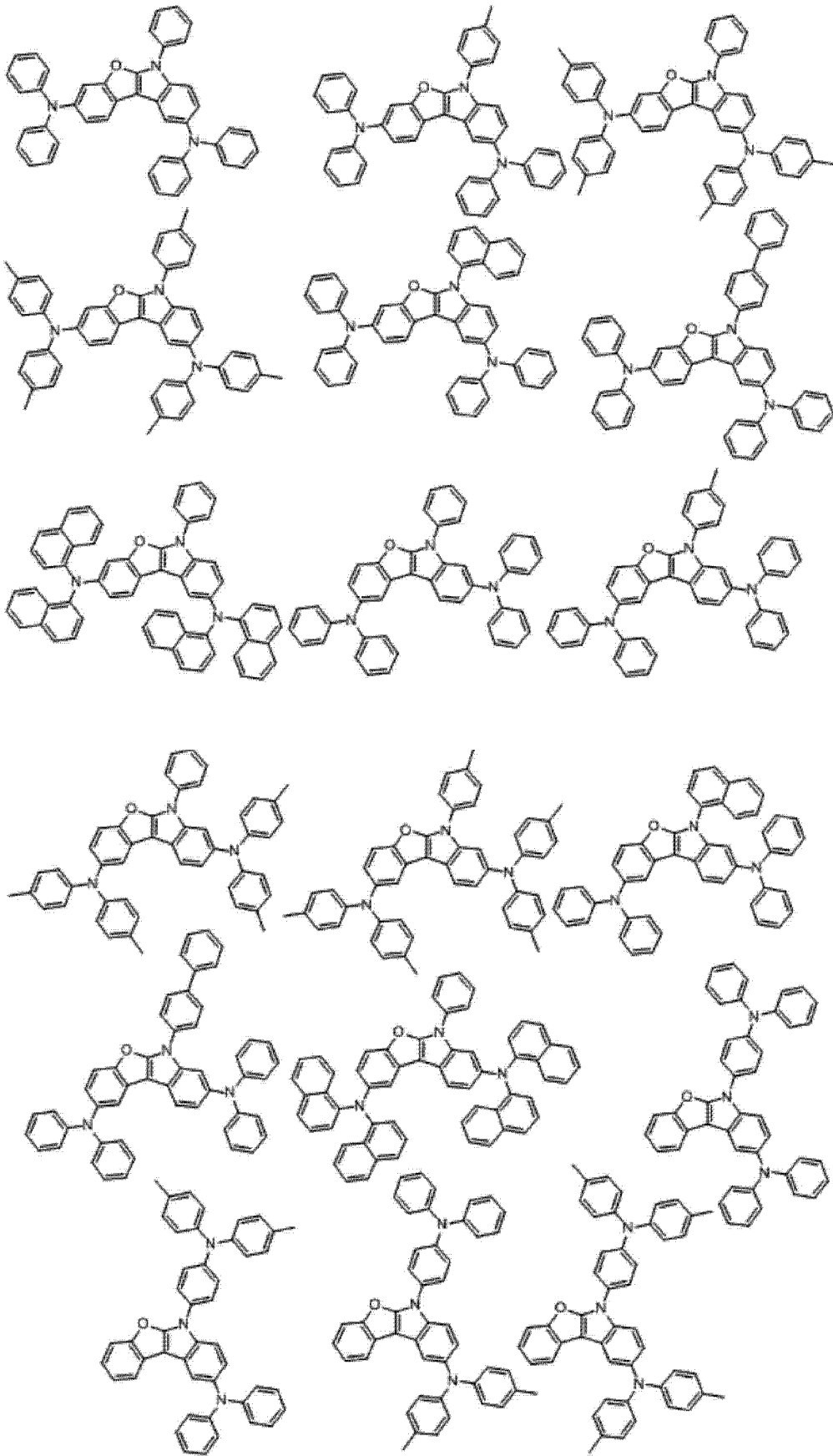
[0065]



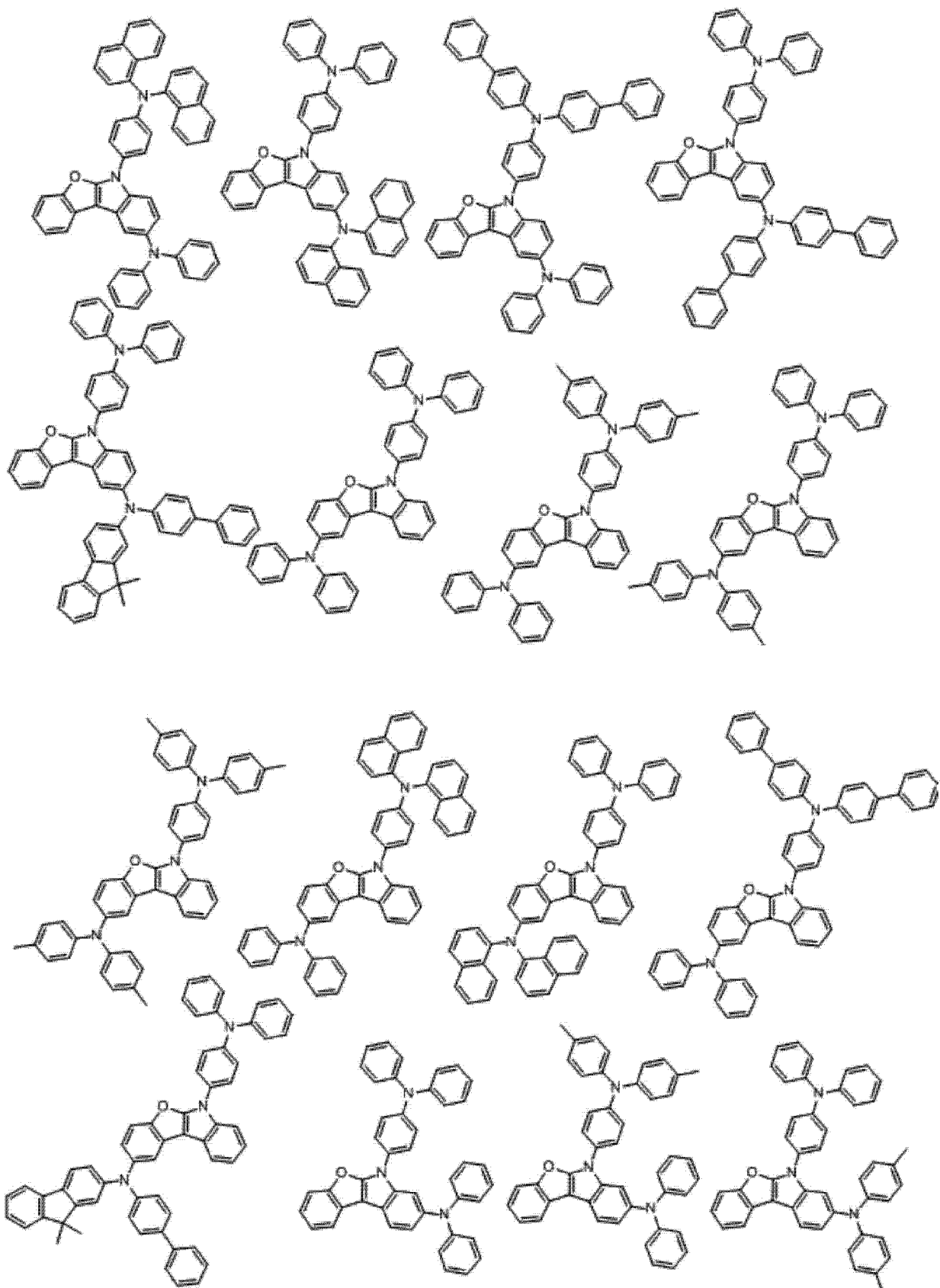
[0066]



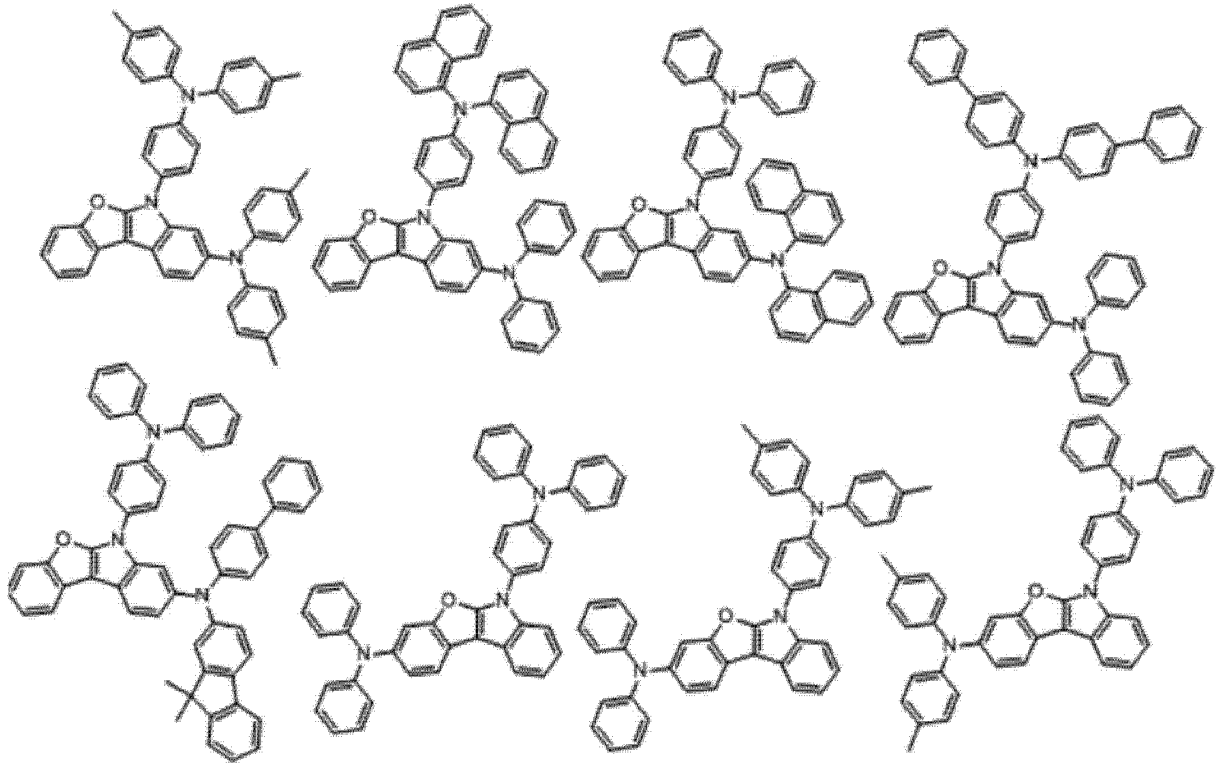
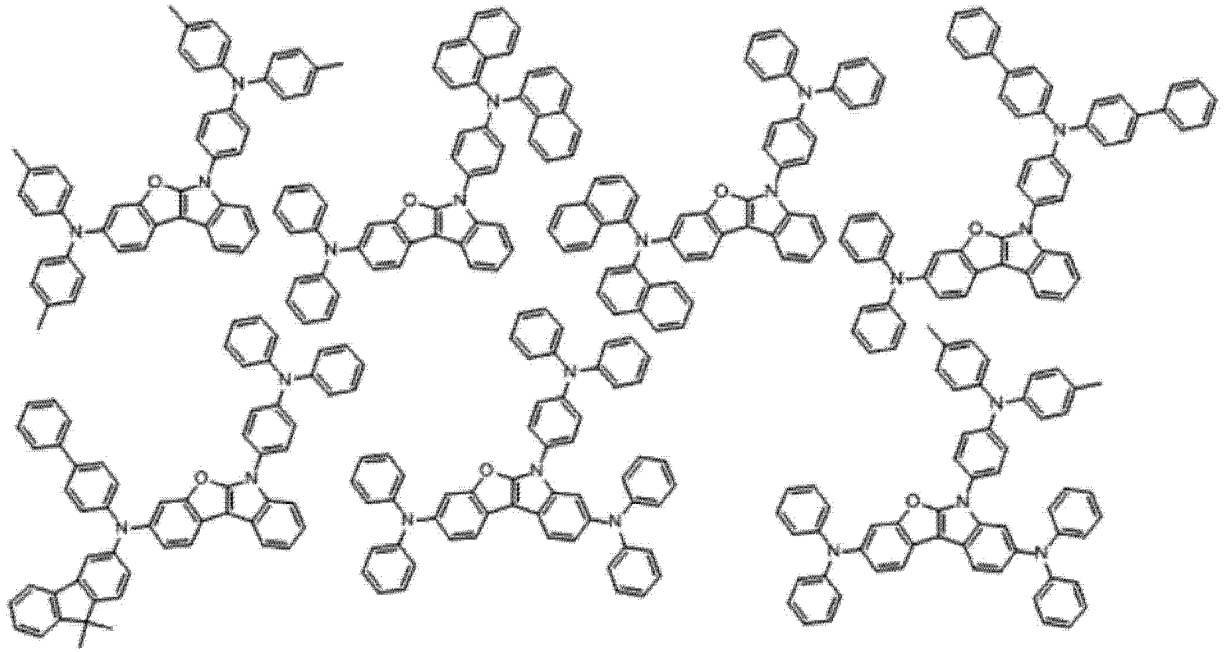
[0067]



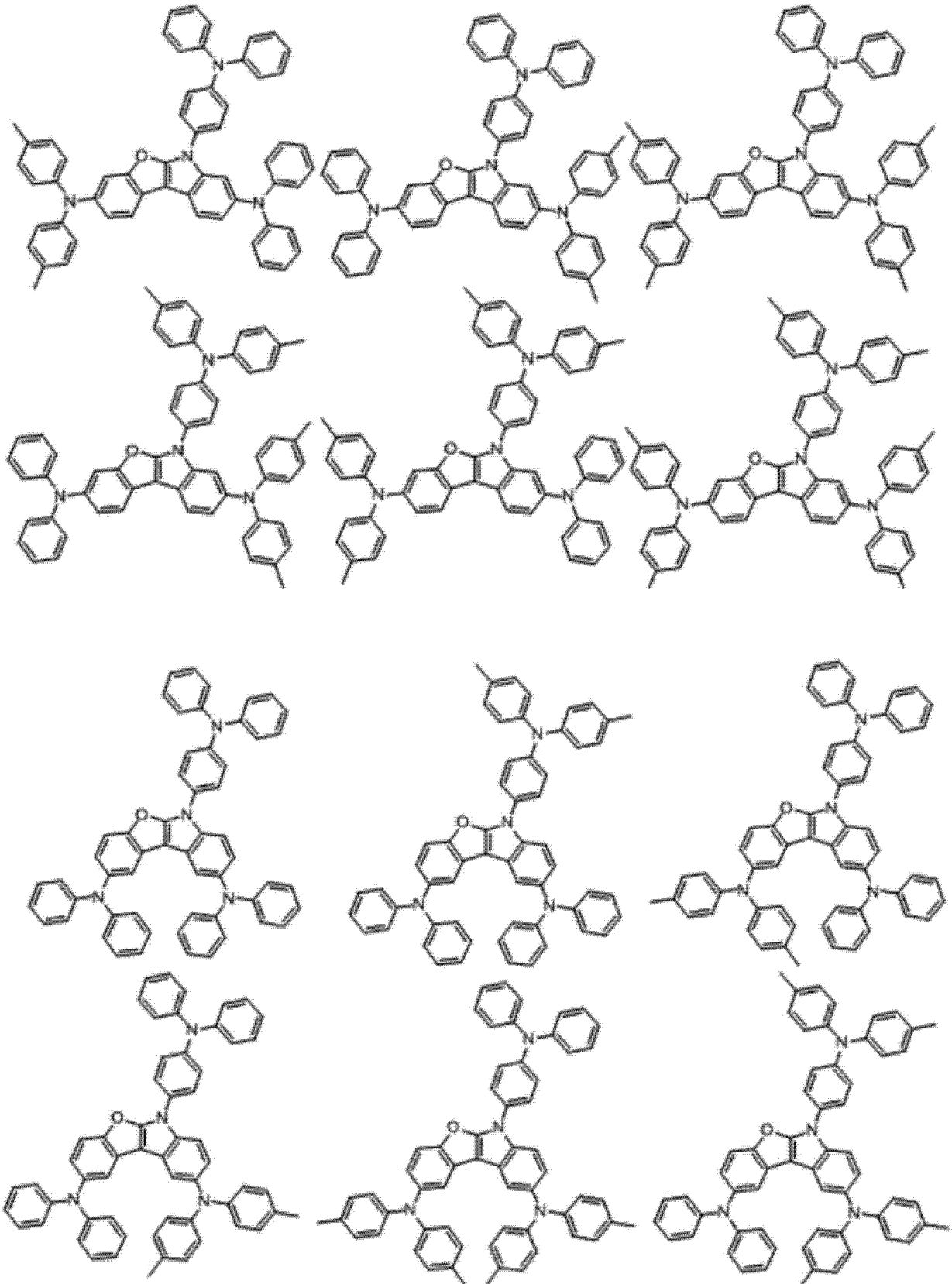
[0068]



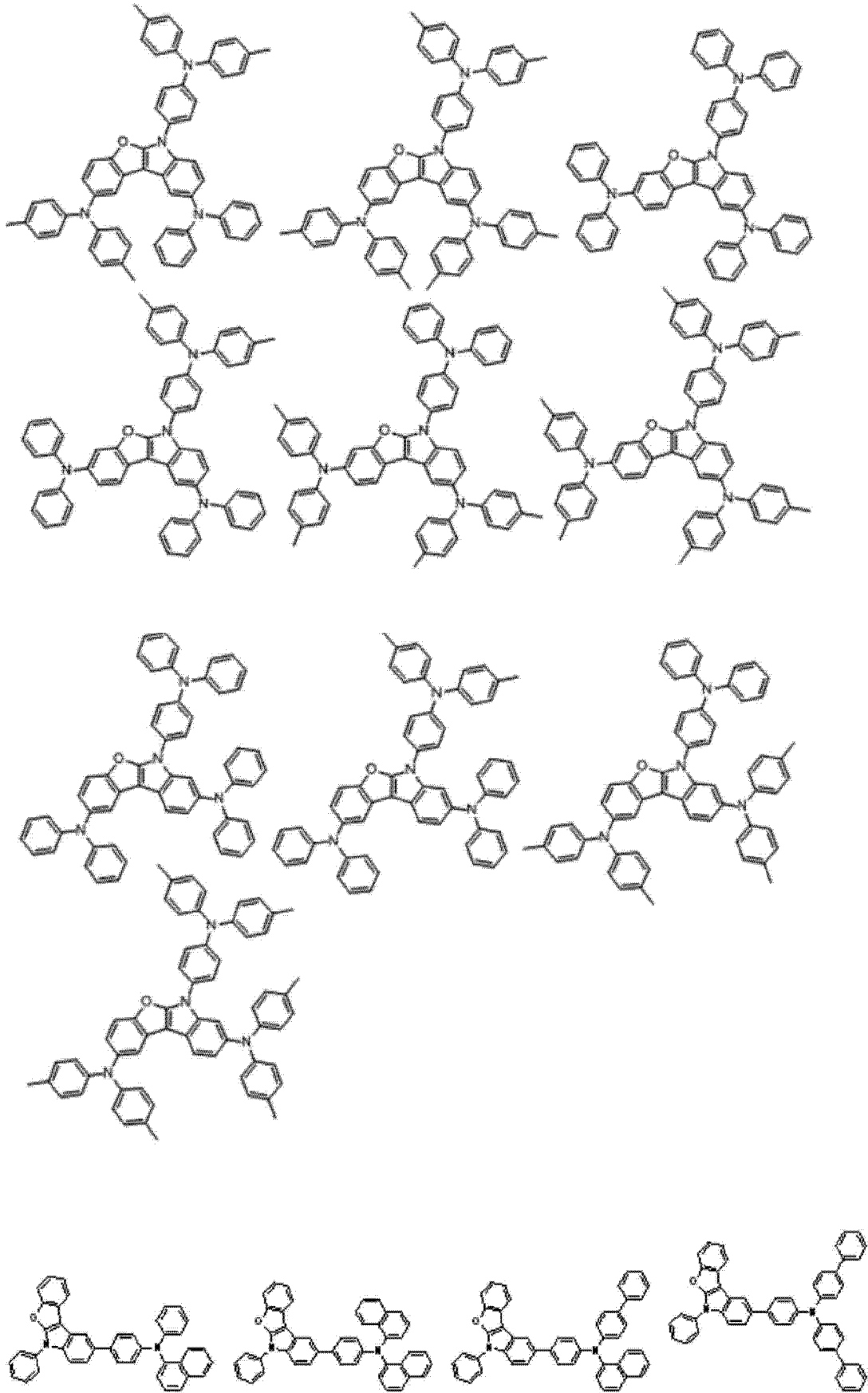
[0069]



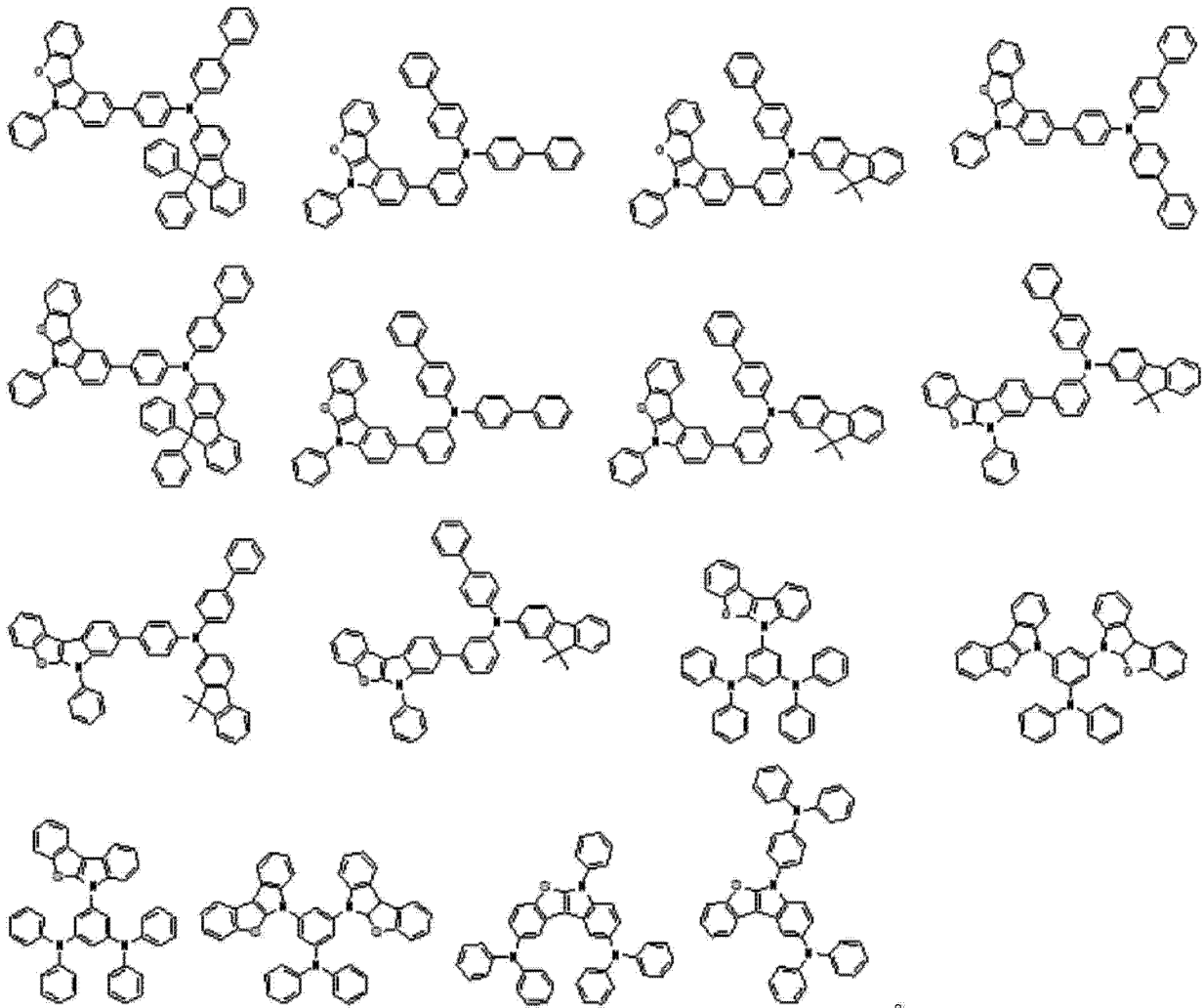
[0070]



[0071]



[0072]

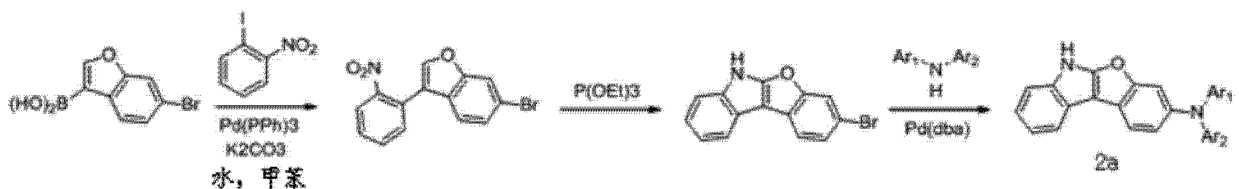


[0073] 本发明的化合物由于使容易传递电荷的吡啶和三重态能量高的呋喃闭环,且包含容易传递电荷的芳胺,因此,具有容易传递电荷的特性,并且能够具有高三重态能量以及高玻璃化转变温度。

[0074] 将芳香族硼化合物和芳香族卤素化合物通过碳-碳偶联反应中广为人知的铃木-偶联(Suzuki-coupling)反应进行反应就能够制备根据本发明的化学式1的化合物。例如,本发明的化学式2a、2b、3a、3b、以及4a的化合物各自能够如下述反应式1至反应式5所示那样制备。

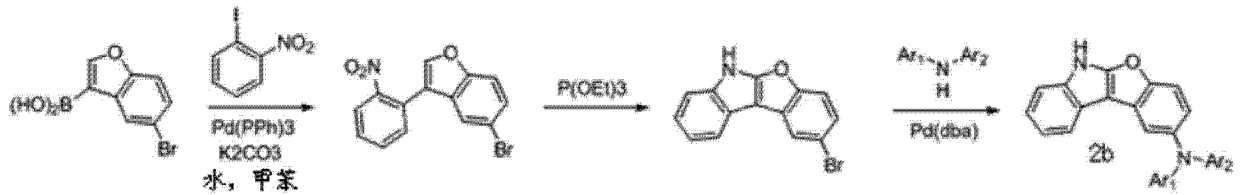
[0075] [反应式1]

[0076]



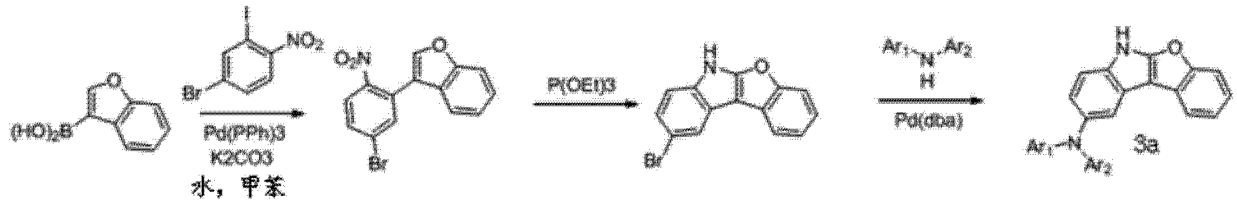
[0077] [反应式2]

[0078]



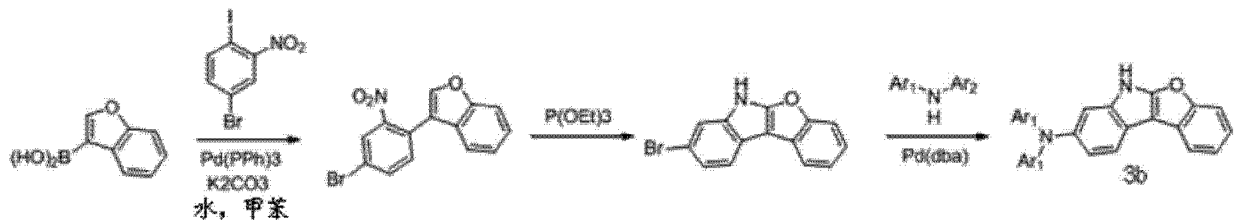
[0079] [反应式 3]

[0080]



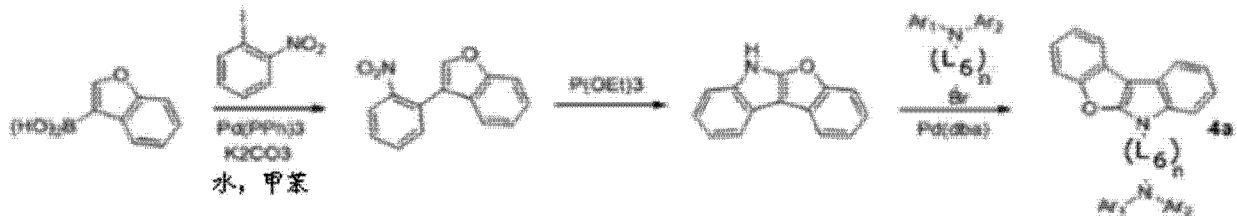
[0081] [反应式 4]

[0082]



[0083] [反应式 5]

[0084]



[0085] L_6 是取代或未取代的 C_6-C_{60} 的芳基、 C_4-C_{60} 的杂芳基、 C_6-C_{30} 的亚芳基、 C_4-C_{30} 的杂亚芳基或 C_6-C_{60} 的缩合多环基；

[0086] n 是 0 至 2 的整数，

[0087] Ar_1 至 Ar_7 各自独立地为氢；或取代或未取代的 C_6-C_{60} 的芳基、 C_4-C_{60} 的杂芳基或 C_6-C_{60} 的缩合多环基。

[0088] 另外，本发明提供一种包含以上述化学式 1 表示的化合物或它们的混合物而作为空穴注入物质或空穴传输物质的有机发光元件。

[0089] 另外，本发明的有机发光元件包括 1 层以上的有机薄膜层，该有机薄膜层含有以上述化学式 1 表示的化合物，下面说明上述有机发光元件的制备方法如下。优选地、包含以上述化学式 1 表示的化合物的 1 层以上的有机薄膜层是空穴注入层或空穴传输层。

[0090] 上述有机发光元件能够将空穴注入层 (HIL)、空穴传输层 (HTL)、发光层 (EML)、电子传输层 (ETL)、电子注入层 (EIL) 等有机薄膜层在阳极 (anode) 与阴极 (cathode) 之间包括 1 个以上。

[0091] 首先，在基板上部蒸镀具有高的功函数的阳电极用物质而形成阳极。此时，上述基

板能够使用在通常的有机发光元件所使用的基板,尤其优选使用机械强度、热稳定性、透明度、表面光滑度、操作容易性、以及防水性优良的玻璃基板或透明塑料基板。另外,作为阳电极用物质,能够使用透明且导电性优良的氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锡(SnO₂)、氧化锌(ZnO)等。上述阳电极用物质能够利用通常的阳极形成方法来蒸镀,具体来讲,能够利用蒸镀法或溅镀法来蒸镀。

[0092] 其后,利用如真空蒸镀法、旋涂法、浇铸法、朗缪尔-布洛杰特(Langmuir-Blodgett, LB) 法等方法能够在上述阳电极上部形成以上述化学式 1 表示的化合物或公知的空穴注入层物质,而从容易得到均匀的膜质且不易产生针孔(pinhole) 等角度来讲,优选利用真空蒸镀法而形成。在利用上述真空蒸镀法而形成空穴注入层的情况下,虽然其蒸镀条件随用作空穴注入层的材料的化合物、所期望的空穴注入层的结构、以及热特性等而不同,但一般来讲,最好在 50-500℃ 的蒸镀温度、10⁻⁸至 10⁻³托(torr) 的真空度、0.01 至 100Å/sec 的蒸镀速度、以及 10Å 至 5 μm 的层厚度范围内适当地选择。

[0093] 上述公知的空穴注入层物质,虽然并不特别限定,但能够将美国专利第 4,356,429 号所公开的酞菁铜等酞菁化合物或作为星爆式胺衍生物类的 TCTA(4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺)、m-MTDATA(4,4',4''-三(3-甲基苯基氨基)三苯胺)、m-MTDAPB(4,4',4''-三(3-甲基苯基氨基)苯氧基苯)、HI-406(N¹,N^{1'}-(联苯基-4,4'-二基)双(N¹-(萘-1-基)-N⁴,N^{4'}-二苯基苯-1,4'-二胺)等用作空穴注入层物质。

[0094] 接着,利用如真空蒸镀法、旋涂法、浇铸法、LB 法等方法能够在上述空穴注入层上部形成以上述化学式 1 表示的化合物或公知的空穴传输层物质,而从容易得到均匀的膜质且不易产生针孔等角度来讲,优选利用真空蒸镀法而形成。在利用上述真空蒸镀法而形成空穴传输层的情况下,虽然其蒸镀条件随所使用的化合物而不同,但一般来讲,最好在与形成空穴注入层几乎相同的条件范围内选择。

[0095] 另外,上述公知的空穴传输层物质,虽然并不特别限定,但其能够在使用于空穴传输层的通常的公知物质中任意选择而使用。具体来讲,上述空穴传输层物质能够使用 N-苯基咔唑、聚乙烯基咔唑等咔唑衍生物、以及 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺(α-NPD) 等具有芳香族稠环的通常的胺衍生物等。

[0096] 其后,通过蒸镀法或溶液处理能够在上述空穴传输层上部涂布发光层物质。在利用上述真空蒸镀法而形成发光层的情况下,虽然其蒸镀条件随所使用的化合物而不同,但一般来讲,最好在与形成空穴注入层几乎相同的条件范围内选择。另外,上述发光层材料能够使用公知的发光层材料,且能够将磷光或荧光掺杂剂一并使用而形成发光层。此时,作为荧光掺杂剂能够使用可在株式会社出光(Idemitsu 公司)购买的 IDE102 或 IDE105 或 BD142(N⁶,N¹²-双(3,4-二甲基苯基)-N⁶,N¹²-二均三甲苯基蒽(chrysene)-6,12-二胺),作为磷光掺杂剂能够将绿色磷光掺杂剂 Ir(ppy)₃(三(2-苯基吡啶)铱)、作为蓝色磷光掺杂剂的 F2Irpic(双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2')吡啶甲酰合铱(III))、UDC 公司(Universal Display Corporation, 美国) 的红色磷光掺杂剂 RD61 等共同进行真空蒸镀(掺杂)而使用。

[0097] 另外,在与磷光掺杂剂一起使用在发光层上的情况下,为了防止发生三重态激子或空穴向电子传输层扩散的现象,最好通过真空蒸镀法或旋涂法而进一步层叠空穴抑制材料(HBL)。此时,能够使用的空穴抑制物质虽然并不特别限定,但能够在用作空穴抑制材料的公知的物质中任意选择而利用。例如,可举出恶二唑(oxadiazole)衍生物或三唑衍生物、菲咯啉衍生物、或日本特开平 11-329734(A1)中所记载的空穴抑制材料等,作为其代表,能够使用 Balq(双(8-羟基-2-甲基喹啉-N1,08)-联苯氧基铝)、菲咯啉(phenanthrolines)类化合物(例如:UDC公司浴铜灵(Bathocuproine,BCP))等。

[0098] 在如上所述那样形成的发光层上部形成电子传输层,而此时利用真空蒸镀法、旋涂法、浇铸法等方法来形成上述电子传输层,尤其优选利用真空蒸镀法而形成。

[0099] 上述电子传输层材料发挥稳定地传输从电子注入电极所注入的电子的功能,其种类并无特别限定,例如,能够使用喹啉衍生物,尤其能够使用三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)、或 ET4(6,6'-(3,4-二均三甲苯基-1,1-二甲基-1H-噻咯-2,5-二基)二-2,2'-联吡啶)。另外,在电子传输层上部能够层叠具有使电子容易从阴极注入的功能的物质即电子注入层(EIL),作为电子注入层物质,能够利用 LiF(氟化锂)、NaCl(氯化钠)、CsF(氟化铯)、 Li_2O (氧化锂)、BaO(氧化钡)等物质。

[0100] 另外,上述电子传输层的蒸镀条件虽然随所使用的化合物而不同,但一般来讲,最好在与形成空穴注入层几乎相同的条件范围内选择。

[0101] 其后,能够在上述电子传输层上部形成电子注入层物质,此时,将通常的电子注入层物质通过真空蒸镀法、旋涂法、浇铸法等方法而形成上述电子传输层,尤其优选通过真空蒸镀法而形成上述电子传输层。

[0102] 最后,利用真空蒸镀法或溅镀(sputtering)等方法在电子注入层上部形成阴极形成用金属而用作阴极。这里,具有低的功函数的金属、合金、电导性化合物、以及它们的混合物能够用作阴极形成用金属。作为具体例子,有锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-镉(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等。另外,为了得到顶发射元件,还能够利用使用了ITO、IZO的透射式阴极。

[0103] 本发明的有机发光元件不仅可以是具有阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极结构的有机发光元件,而且能够具有多种结构的有机发光元件结构,根据需要还可进一步形成1层或2层的中间层。

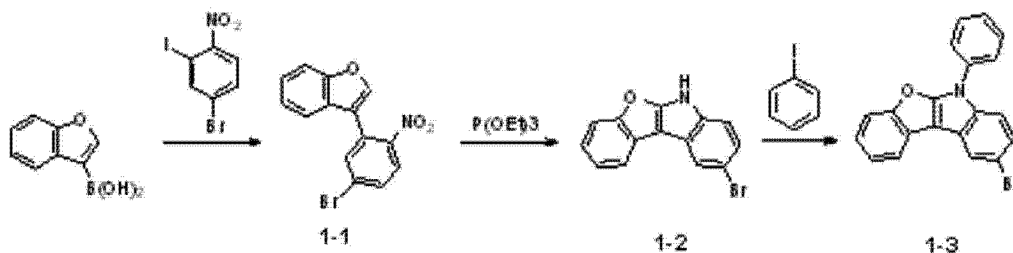
[0104] 如上所述,按照本发明形成的各有机薄膜层的厚度能够根据所要求的程度而调节,所述厚度优选为10至1,000nm,更优选为20至150nm。

[0105] 另外,在本发明中,包含以上述化学式1表示的化合物的有机薄膜层由于能够以分子单位调节有机薄膜层的厚度,因此,具有表面均匀且形态稳定性超群的优点。

[0106] 以下,为了帮助理解本发明而示出优选实施例,而下述实施例只是例示本发明而已,本发明的范围并不由下述实施例所限定。

[0107] 中间体 1-3 的合成

[0108]



[0109] [1-1 的合成]

[0110] 在圆底烧瓶中,将苯并呋喃-3-基硼酸 (benzofuran-3-ylboronic acid) 59.3g、4-溴-2-碘-1-硝基苯 (4-bromo-2-iodo-1-nitrobenzene) 100g 溶化在甲苯 1600ml 中并加入 K_2CO_3 (2M) 450ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯) 10.5g 之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 82.5g 中间体 1-1(产率为 85%)。

[0111] [1-2 的合成]

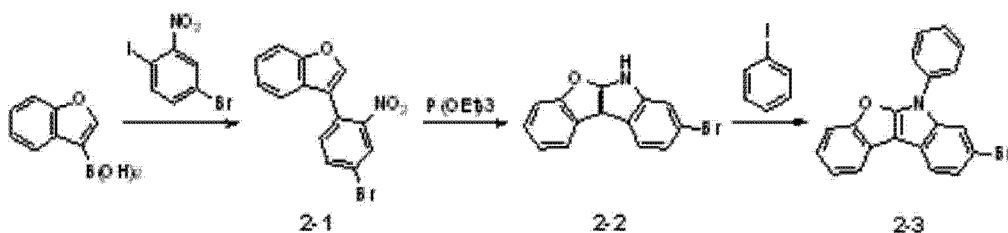
[0112] 将 80g 上述 1-1 溶化在 1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene) 400ml 中之后添加 $P(OEt)_3$ (三乙氧基膦) 260ml 并进行了回流搅拌。将有机层利用 MC(二氯甲烷) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 43.9g 中间体 1-2(产率为 61%)。

[0113] [1-3 的合成]

[0114] 将 40g 上述 1-2、碘苯 (Iodobenzene) 57g、 $t-BuONa$ (叔丁醇钠) 20.1g、 $Pd_2(dba)_3$ (三(二亚苄基丙酮)二钯) 5.1g、 $(t-Bu)_3P$ (三叔丁基膦) 11.3ml 溶化在甲苯 800ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 13.2g 中间体 1-3(产率为 26%)。

[0115] 中间体 2-3 的合成

[0116]



[0117] [2-1 的合成]

[0118] 在圆底烧瓶中,将苯并呋喃-3-基硼酸 (benzofuran-3-ylboronic acid) 59.3g、4-溴-1-碘-2-硝基苯 (4-bromo-1-iodo-2-nitrobenzene) 100g 溶化在甲苯 1600ml 中并加入 K_2CO_3 (2M) 450ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯) 10.5g 之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 73.7g 中间体 2-1(产率为 76%)。

[0119] [2-2 的合成]

[0120] 将 70g 上述 1-1 溶化在 1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene) 350ml 中之后添加

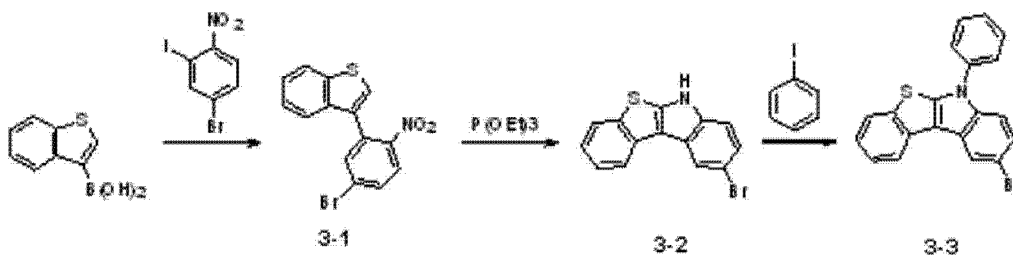
$P(OEt)_3$ (三乙氧基膦) 220ml 并进行了回流搅拌。将有机层利用 MC (二氯甲烷) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 35.2g 中间体 2-2 (产率为 56%)。

[0121] [2-3 的合成]

[0122] 将 35g 上述 2-2、碘苯 (Iodobenzene) 49g、 $t\text{-BuONa}$ (叔丁醇钠) 17.6g、 $Pd_2(dba)_3$ (三(二亚苄基丙酮)二钯) 4.5g、 $(t\text{-Bu})_3P$ (三叔丁基膦) 10ml 溶化在甲苯 700ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 16.6g 中间体 2-3 (产率为 33%)。

[0123] 中间体 3-3 的合成

[0124]



[0125] [3-1 的合成]

[0126] 在圆底烧瓶中, 将苯并 [b] 噻吩 -3- 基硼酸 (benzo[b]thiophen-3-ylboronic acid) 65.1g、4- 溴 -2- 碘 -1- 硝基苯 (4-bromo-2-iodo-1-nitrobenzene) 100g 溶化在甲苯 1600ml 中并加入 K_2CO_3 (2M) 455ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯) 10.5g 之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 87.6g 中间体 3-1 (产率为 86%)。

[0127] [3-2 的合成]

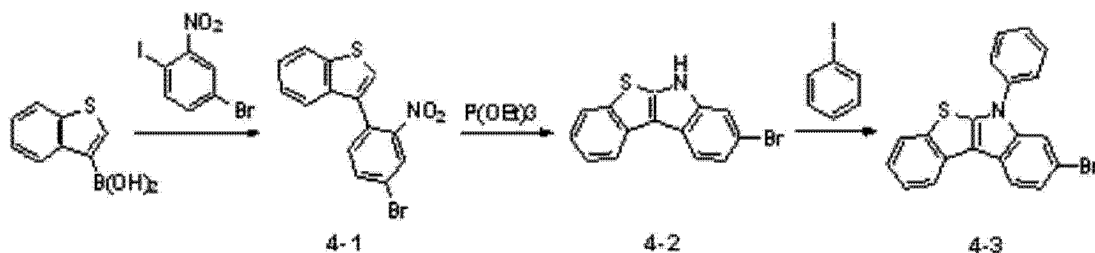
[0128] 将 85g 上述 3-1 溶化在 1,2- 二氯苯 (1,2-dichlorobenzene) 430ml 中并添加 $P(OEt)_3$ (三乙氧基膦) 260ml 之后进行了回流搅拌。将有机层利用 MC (二氯甲烷) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 49.1g 中间体 3-2 (产率为 64%)。

[0129] [3-3 的合成]

[0130] 将 49g 上述 3-2、碘苯 (Iodobenzene) 66g、 $t\text{-BuONa}$ (叔丁醇钠) 23.3g、 $Pd_2(dba)_3$ (三(二亚苄基丙酮)二钯) 5.9g、 $(t\text{-Bu})_3P$ (三叔丁基膦) 13.1ml 溶化在甲苯 980ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 19g 中间体 3-3 (产率为 31%)。

[0131] 中间体 4-3 的合成

[0132]



[0133] [4-1 的合成]

[0134] 在圆底烧瓶中,将苯并[b]噻吩-3-基硼酸(benzo[b]thiophen-3-ylboronic acid)65.1g、4-溴-1-碘-2-硝基苯(4-bromo-1-iodo-2-nitrobenzene)100g 溶化在甲苯1600ml 中并加入 K_2CO_3 (2M)455ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯)10.5g 之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法)确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇)进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 84.5g 中间体 4-1(产率为 83%)。

[0135] [4-2 的合成]

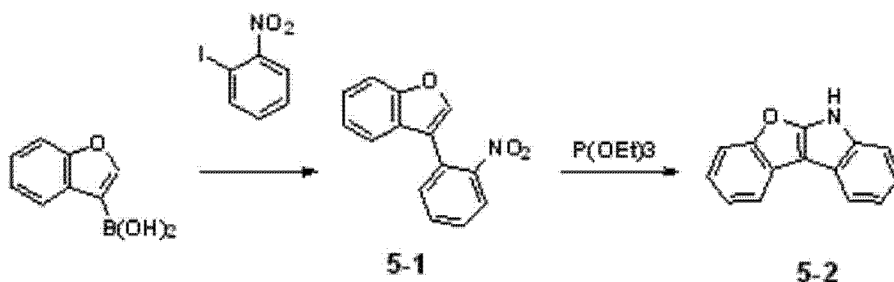
[0136] 将 84g 上述 4-1 溶化在 1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)420ml 中并添加 $P(OEt)_3$ (三乙氧基膦)250ml 之后进行了回流搅拌。将有机层利用 MC(二氯甲烷)进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 41.7g 中间体 4-2(产率为 55%)。

[0137] [4-3 的合成]

[0138] 将 40g 上述 4-2、碘苯(Iodobenzene)54g、 $t-BuONa$ (叔丁醇钠)19g、 $Pd_2(dba)_3$ (三(二亚苧基丙酮)二钯)4.8g、 $(t-Bu)_3P$ (三叔丁基膦)10.7ml 溶化在甲苯 800ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法)确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇)进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 17.5g 中间体 4-3(产率为 35%)。

[0139] 中间体 5-2 的合成

[0140]



[0141] [5-1 的合成]

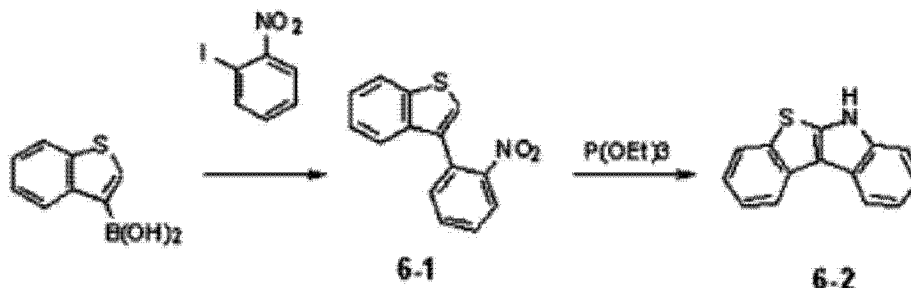
[0142] 在圆底烧瓶中,将苯并呋喃-3-基硼酸(benzofuran-3-ylboronic acid)78.5g、1-碘-2-硝基苯(1-iodo-2-nitrobenzene)100g 溶化在甲苯 1000ml 中并加入 K_2CO_3 (2M)600ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯)13.9g 之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法)确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇)进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 78.7g 中间体 5-1(产率为 82%)。

[0143] [5-2 的合成]

[0144] 将 78g 上述 5-1 溶化在 1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene) 400ml 中并添加 $P(OEt)_3$ (三乙氧基膦) 260ml 之后进行了回流搅拌。将有机层利用 MC (二氯甲烷) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 36.4g 中间体 5-2 (产率为 54%)。

[0145] 中间体 6-2 的合成

[0146]



[0147] [6-1 的合成]

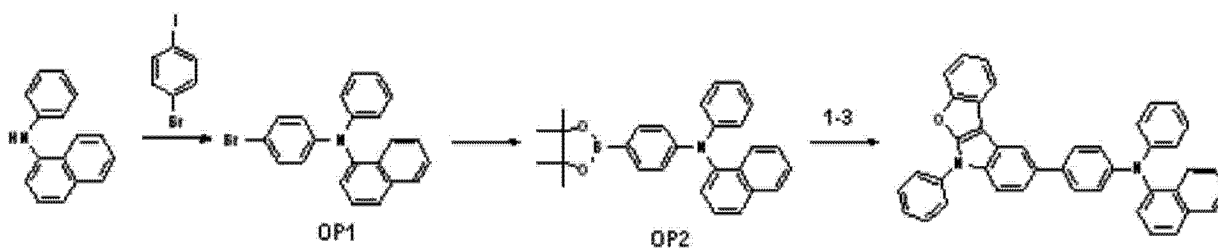
[0148] 在圆底烧瓶中,将苯并 [b] 噻吩 -3- 基硼酸 (benzo[b]thiophen-3-ylboronic acid) 87.7g、1-碘 -2- 硝基苯 (1-iodo-2-nitrobenzene) 100g 溶化在甲苯 1000ml 中并加入 K_2CO_3 (2M) 600ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四 (三苯基膦) 钯) 13.9g 之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 82g 中间体 6-1 (产率为 80%)。

[0149] [6-2 的合成]

[0150] 将 80g 上述 6-1 溶化在 1,2-二氯苯 (1,2-dichlorobenzene) 400ml 中并添加 $P(OEt)_3$ (三乙氧基膦) 310ml 之后进行了回流搅拌。将有机层利用 MC (二氯甲烷) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 39.8g 中间体 6-2 (产率为 57%)。

[0151] 化合物 1 的合成

[0152]



[0153] 在圆底烧瓶中,将 N-苯基 -1- 萘胺 (N-phenyl-naphthalen-1-amine) 10g、1-溴 -4- 碘苯 (1-bromo-4-iodobenzene) 18.0g、 $t-BuONa$ (叔丁醇钠) 6.5g、 $Pd_2(dba)_3$ (三 (二亚苺基丙酮) 二钯) 1.7g、 $(t-Bu)_3P$ (三叔丁基膦) 2.6ml 溶化在甲苯 100ml 中之后以 $50^\circ C$ 的温度进行了搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 7.6g 中间体 OP1 (产率为 45%)。

[0154] 将 7.5g 上述 OP1、双 (频哪醇合) 二硼 (bis(pinacolato)diboron) 6.62g、 $Pd(dppf)Cl_2$ ([1,1'-双 (二苯基膦基) 二茂铁] 二氯化钯) 0.07g、 $KOAc$ (醋酸钾) 5.9g 溶化在甲苯 80ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之

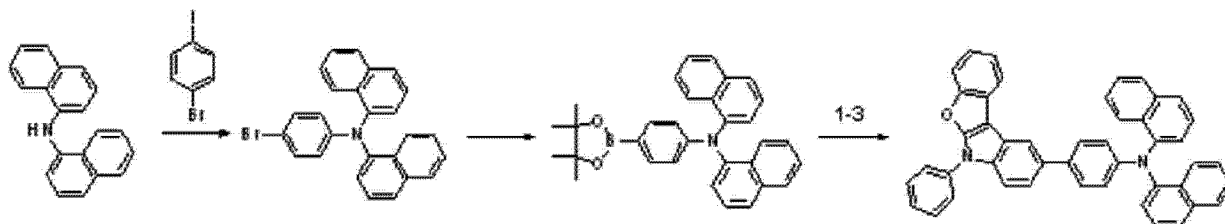
后进行柱提纯而得到了 6.8g 中间体 OP2(产率为 81%)。

[0155] 在圆底烧瓶中,将 2.0g 上述中间体 1-3 和 2.8gOP2 溶化在甲苯 40ml 中并加入 $K_2CO_3(2M)$ 8ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯)0.2g 之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法)确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇)进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 2.3g 化合物 1(产率为 72%)。

[0156] m/z : 576.22(100.0%)、577.22(46.2%)、578.23(10.2%)、579.23(1.6%)

[0157] 化合物 2 的合成

[0158]



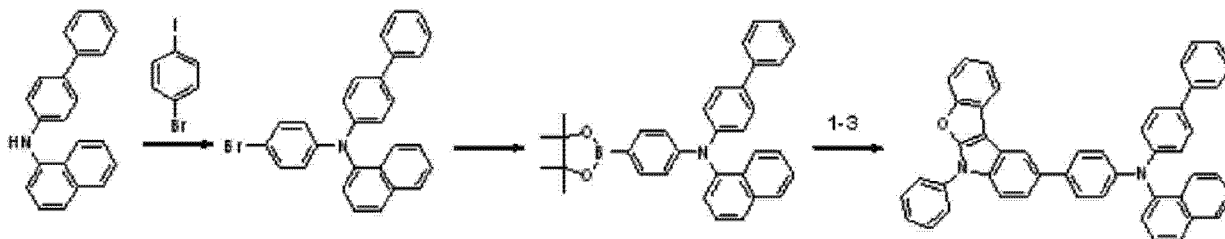
[0159] 将二(萘-1-基)胺(di(naphthalen-1-yl)amine)作为起始物质并以与化合物 1 的 OP1、OP2 相同的方法合成了 N-(萘-1-基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)萘-1-胺(N-(naphthalen-1-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)naphthalen-1-amine)。

[0160] 在圆底烧瓶中,将 2.0g 中间体 1-3、N-(萘-1-基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)萘-1-胺(N-(naphthalen-1-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)naphthalen-1-amine)3.12g 溶化在甲苯 40ml 中并加入 $K_2CO_3(2M)$ 8ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯)0.19g 之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法)确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇)进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 2.4g 化合物 2(产率为 70%)。

[0161] m/z : 626.24(100.0%)、627.24(50.1%)、628.24(12.7%)、629.25(2.0%)

[0162] 化合物 3 的合成

[0163]



[0164] 将 N-([1,1'-联苯]-4-基)萘-1-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)naphthalen-1-amine)作为起始物质并以与化合物 1 的 OP1、OP2 相同的方法合成了 N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)萘-1-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)naphthalen-1-amine)。

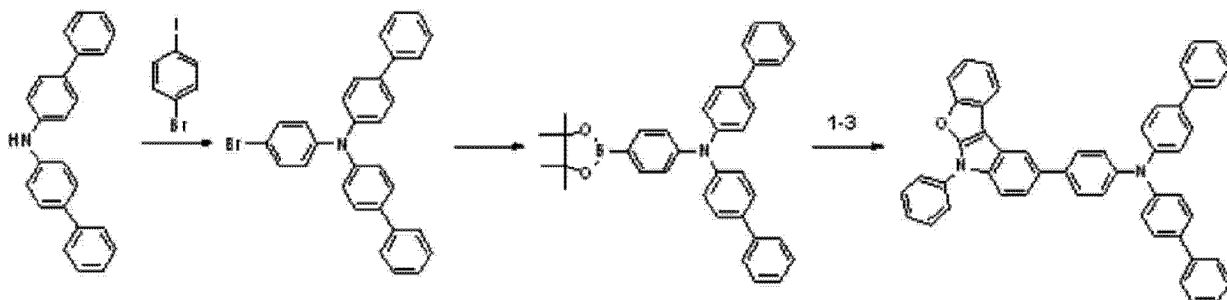
[0165] 在圆底烧瓶中,将 2.0g 中间体 1-3、N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-(4,4,5,5-四

甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)萘-1-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)naphthalen-1-amine) 3.3g 溶化在甲苯 40ml 中并加入 K_2CO_3 (2M) 8ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯) 0.19g 之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 2.6g 化合物 3(产率为 73%)。

[0166] m/z :652.25(100.0%)、653.25(52.7%)、654.26(13.6%)、655.26(2.4%)

[0167] 化合物 4 的合成

[0168]



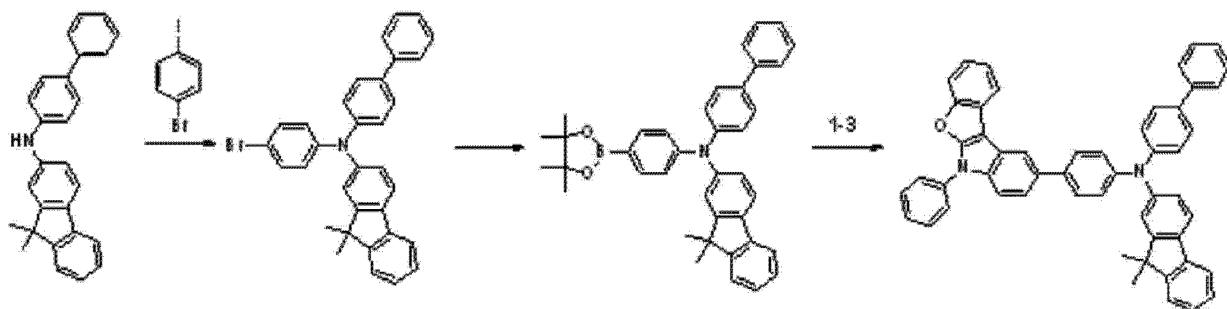
[0169] 将二([1,1'-联苯]-4-基)胺(di([1,1'-biphenyl]-4-yl)amine) 作为起始物质并以与化合物 1 的 OP1、OP2 相同的方法合成了 N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-[1,1'-联苯]-4-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine)。

[0170] 在圆底烧瓶中,将 2.0g 中间体 1-3-N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-[1,1'-联苯]-4-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine) 3.4g 溶化在甲苯 40ml 中并加入 K_2CO_3 (2M) 8.2ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯) 0.19g 之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 2.5g 化合物 4(产率为 69%)。

[0171] m/z :678.27(100.0%)、679.27(54.5%)、680.27(15.0%)、681.28(2.5%)

[0172] 化合物 5 的合成

[0173]



[0174] 将 N-([1,1'-联苯]-4-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺(N-([1,1'-b

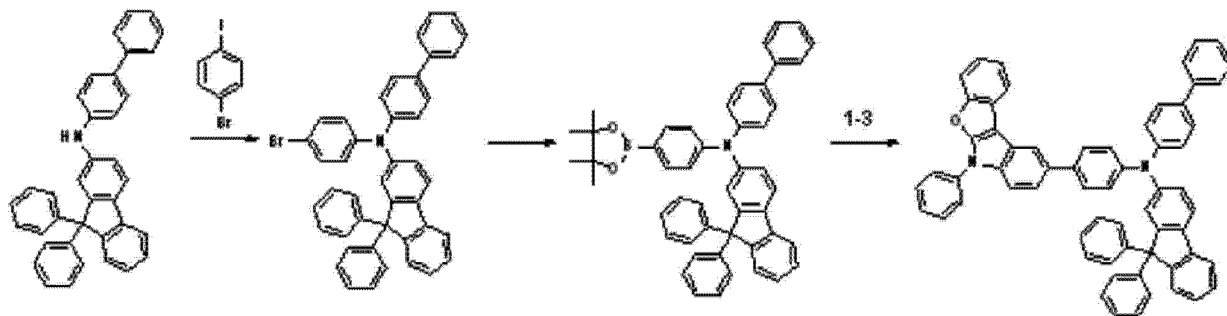
iphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine) 作为起始物质并以与化合物 1 的 OP1、OP2 相同的方法合成了 N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺 (N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine)。

[0175] 在圆底烧瓶中,将 2.0g 中间体 1-3、N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺 (N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine) 3.7g 溶化在甲苯 40ml 中并加入 K_2CO_3 (2M) 8.2ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯) 0.19g 之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 2.9g 化合物 5 (产率为 73%)。

[0176] m/z : 718.30 (100.0%)、719.30 (58.5%)、720.31 (16.4%)、721.31 (3.2%)

[0177] 化合物 6 的合成

[0178]



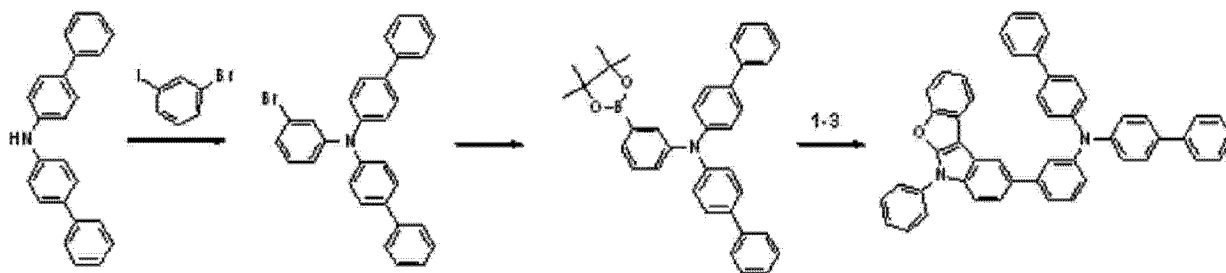
[0179] 将 N-([1,1'-联苯]-4-基)-9,9-二苯基-9H-芴-2-胺 (N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-diphenyl-9H-fluoren-2-amine) 作为起始物质并以与化合物 1 的 OP1、OP2 相同的方法合成了 N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-9,9-二苯基-9H-芴-2-胺 (N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-diphenyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine)。

[0180] 在圆底烧瓶中,将 2.0g 中间体 1-3、N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-9,9-二苯基-9H-芴-2-胺 (N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-diphenyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine) 4.5g 溶化在甲苯 40ml 中并加入 K_2CO_3 (2M) 8.2ml 和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯) 0.19g 之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 3.0g 化合物 6 (产率为 65%)。

[0181] m/z : 842.33 (100.0%)、843.33 (68.9%)、844.34 (23.2%)、845.34 (5.3%)

[0182] 化合物 7 的合成

[0183]



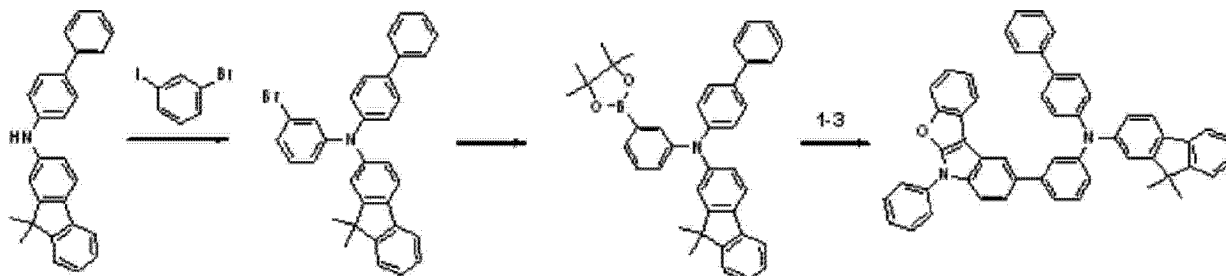
[0184] 将二([1,1'-联苯]-4-基)胺(di([1,1'-biphenyl]-4-yl)amine)和1-溴-3-碘苯(1-bromo-3-Iodobenzene)作为起始物质并以与化合物1的OP1、OP2相同的方法合成了N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-[1,1'-联苯]-4-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine)。

[0185] 在圆底烧瓶中,将2.0g中间体1-3-N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-[1,1'-联苯]-4-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine)3.4g溶化在甲苯40ml中并加入 K_2CO_3 (2M)8.2ml和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯)0.19g之后进行了回流搅拌。以TLC(thin layer chromatography,薄层色谱法)确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用EA(乙醇)进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了2.1g化合物7(产率为60%)。

[0186] m/z :678.27(100.0%)、679.27(54.5%)、680.27(15.0%)、681.28(2.5%)

[0187] 化合物8的合成

[0188]



[0189] 将N-([1,1'-联苯]-4-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine)和1-溴-3-碘苯(1-bromo-3-Iodobenzene)作为起始物质并以与化合物1的OP1、OP2相同的方法合成了N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine)。

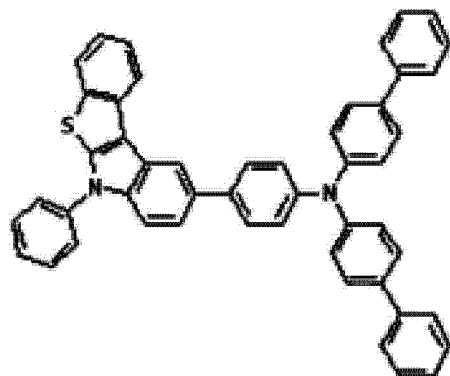
[0190] 在圆底烧瓶中,将2.0g中间体1-3-N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine)3.7g溶化在甲苯40ml中并加入 K_2CO_3 (2M)8ml和 $Pd(PPh_3)_4$ (四(三苯基膦)钯)0.19g之后进行了回流搅拌。以TLC(thin layer chromatography,薄层色谱法)确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用EA(乙

醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 2.4g 化合物 8(产率为 62%)。

[0191] m/z : 718.30(100.0%)、719.30(58.5%)、720.31(16.4%)、721.31(3.2%)

[0192] 化合物 9 的合成

[0193]

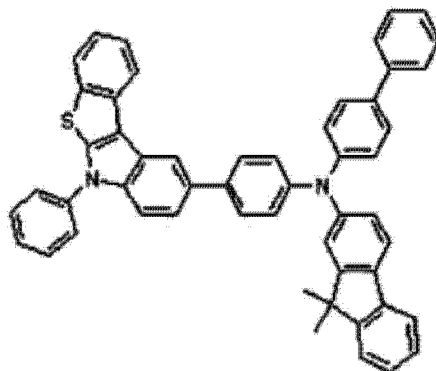


[0194] 除了用 3-3 代替 1-3 而进行了反应之外, 以与化合物 4 相同的方法进行了合成。

[0195] m/z : 694.24(100.0%)、695.25(54.5%)、696.25(15.0%)、696.24(4.9%)、697.25(2.7%)、697.24(2.5%)、695.24(1.5%)

[0196] 化合物 10 的合成

[0197]

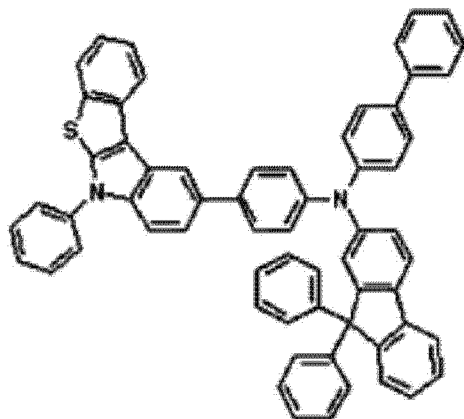


[0198] 除了用 3-3 代替 1-3 而进行了反应之外, 以与化合物 5 相同的方法进行了合成。

[0199] m/z : 734.28(100.0%)、735.28(57.8%)、736.28(17.0%)、736.27(4.5%)、737.29(3.0%)、737.27(2.6%)、735.27(1.5%)

[0200] 化合物 11 的合成

[0201]

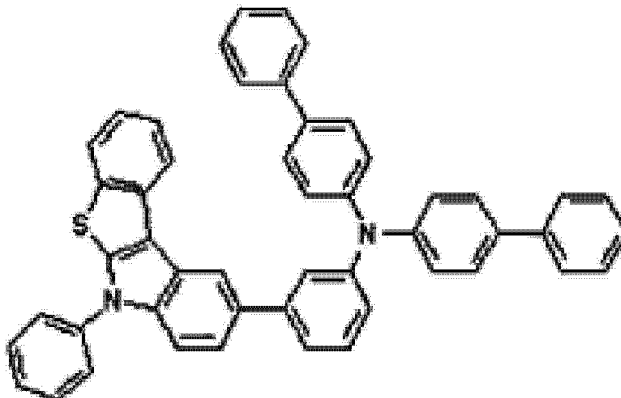


[0202] 除了用 3-3 代替 1-3 而进行了反应之外, 以与化合物 6 相同的方法进行了合成。

[0203] m/z : 858.31(100.0%), 859.31(69.4%), 860.31(23.9%), 861.32(5.1%), 860.30(4.5%), 861.31(3.5%), 862.31(1.1%)

[0204] 化合物 12 的合成

[0205]

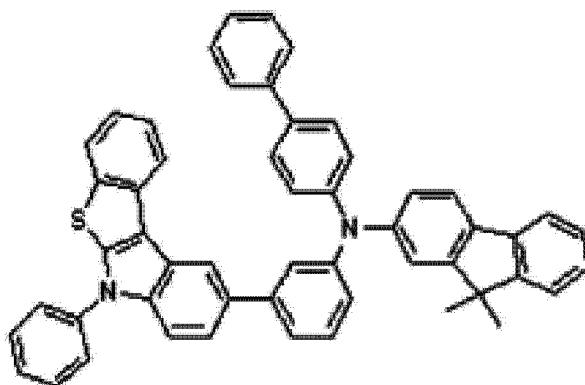


[0206] 除了用 3-3 代替 1-3 而进行了反应之外, 以与化合物 7 相同的方法进行了合成。

[0207] m/z : 694.24(100.0%), 695.25(54.5%), 696.25(15.0%), 696.24(4.9%), 697.25(2.7%), 697.24(2.5%), 695.24(1.5%)

[0208] 化合物 13 的合成

[0209]

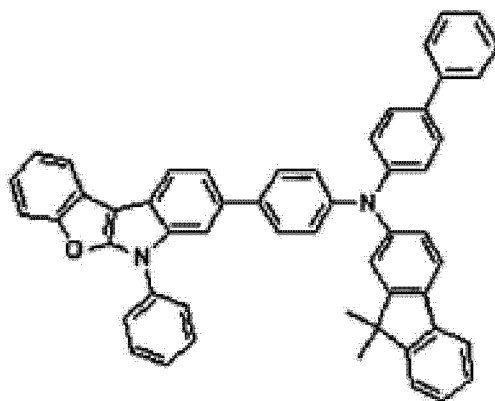


[0210] 除了用 3-3 代替 1-3 而进行了反应之外, 以与化合物 8 相同的方法进行了合成。

[0211] m/z : 734.28(100.0%), 735.28(57.8%), 736.28(17.0%), 736.27(4.5%), 737.29(3.0%), 737.27(2.6%), 735.27(1.5%)

[0212] 化合物 14 的合成

[0213]

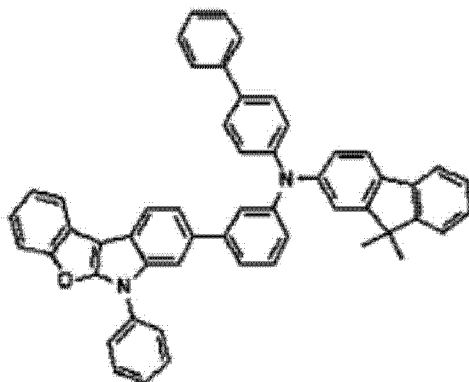


[0214] 除了用 2-3 代替 1-3 而进行了反应之外, 以与化合物 5 相同的方法进行了合成。

[0215] m/z : 718. 30 (100. 0%)、719. 30 (58. 5%)、720. 31 (16. 4%)、721. 31 (3. 2%)

[0216] 化合物 15 的合成

[0217]

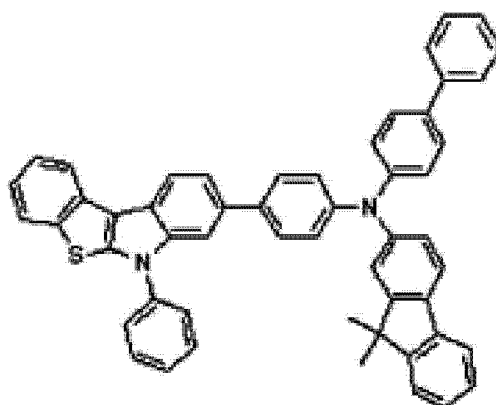


[0218] 除了用 2-3 代替 1-3 而进行了反应之外, 以与化合物 8 相同的方法进行了合成。

[0219] m/z : 718. 30 (100. 0%)、719. 30 (58. 5%)、720. 31 (16. 4%)、721. 31 (3. 2%)

[0220] 化合物 16 的合成

[0221]

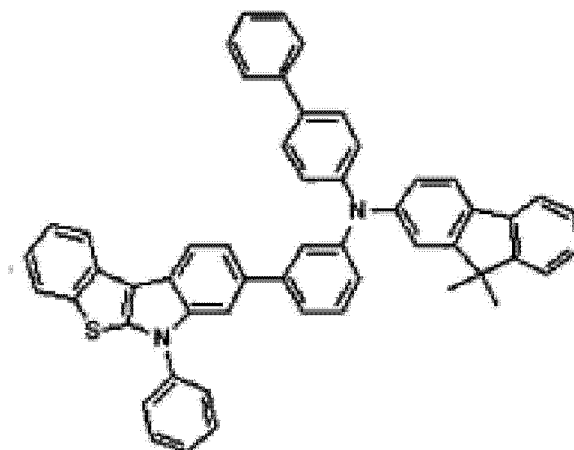


[0222] 除了用 4-3 代替 1-3 而进行了反应之外, 以与化合物 5 相同的方法进行了合成。

[0223] m/z : 734. 28 (100. 0%)、735. 28 (57. 8%)、736. 28 (17. 0%)、736. 27 (4. 5%)、737. 29 (3. 0%)、737. 27 (2. 6%)、735. 27 (1. 5%)

[0224] 化合物 17 的合成

[0225]

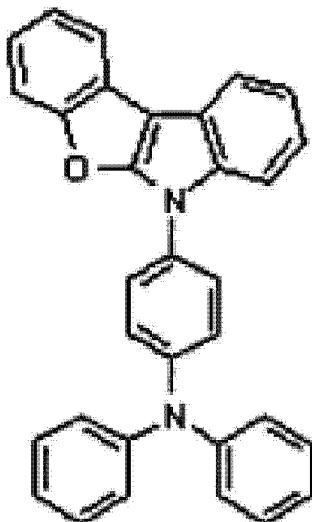


[0226] 除了用 4-3 代替 1-3 而进行了反应之外, 以与化合物 8 相同的方法进行了合成。

[0227] m/z : 734.28 (100.0%), 735.28 (57.8%), 736.28 (17.0%), 736.27 (4.5%), 737.29 (3.0%), 737.27 (2.6%), 735.27 (1.5%)

[0228] 化合物 18 的合成

[0229]

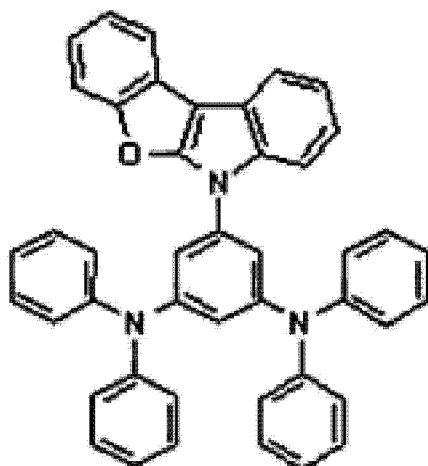


[0230] 在圆底烧瓶中, 将 2g5-2,4- 溴 -N,N- 二苯基苯胺 (4-bromo-N,N-diphenylaniline) 3.7g、 $t\text{-BuONa}$ (叔丁醇钠) 1.4g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (三(二亚苄基丙酮)二钯) 0.35g、 $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ (三叔丁基膦) 0.23ml 溶化在甲苯 40ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 2.47g 化合物 18 (产率为 63%)。

[0231] m/z : 450.17 (100.0%), 451.18 (34.9%), 452.18 (6.1%)

[0232] 化合物 19 的合成

[0233]

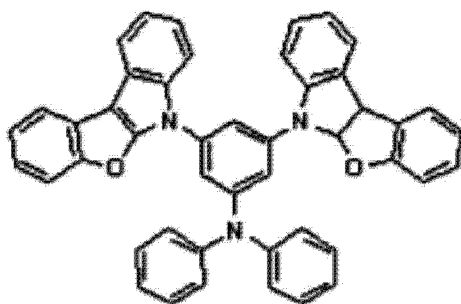


[0234] 在圆底烧瓶中, 将 2g 5-2,5-溴-N1,N1,N3,N3-四苯基苯-1,3-二胺 (5-bromo-N1,N1,N3,N3-tetraphenylbenzene-1,3-diamine) 5.7g、t-BuONa (叔丁醇钠) 1.4g、Pd₂(dba)₃ (三(二亚苄基丙酮)二钯) 0.35g、(t-Bu)₃P (三叔丁基膦) 0.23ml 溶化在甲苯 40ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 3.8g 化合物 19 (产率为 65%)。

[0235] m/z : 617.25 (100.0%)、618.25 (48.0%)、619.25 (11.8%)、620.26 (1.7%)、618.24 (1.1%)

[0236] 化合物 20 的合成

[0237]

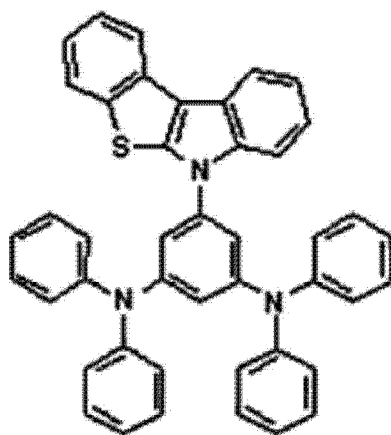


[0238] 在圆底烧瓶中, 将 1.5g 5-2,4-溴-N,N-二苯基苯胺 (4-bromo-N,N-diphenylamine) 1.46g、t-BuONa (叔丁醇钠) 1.0g、Pd₂(dba)₃ (三(二亚苄基丙酮)二钯) 0.3g、(t-Bu)₃P (三叔丁基膦) 0.15ml 溶化在甲苯 30ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 2.61g 化合物 20 (产率为 55%)。

[0239] m/z : 657.24 (100.0%)、658.24 (50.9%)、659.25 (12.7%)、660.25 (2.3%)

[0240] 化合物 21 的合成

[0241]

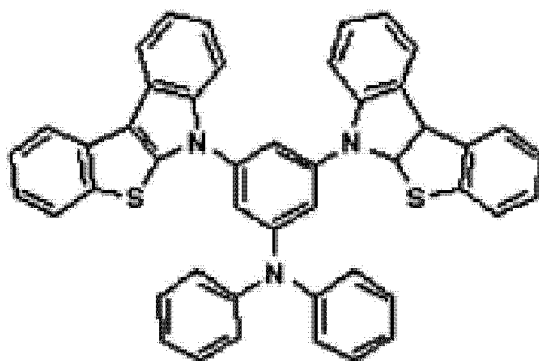


[0242] 除了用 6-2 代替 5-3 而进行了反应之外, 以与化合物 19 相同的方法进行了合成。

[0243] m/z : 633. 22(100. 0 %)、634. 23(47. 9 %)、635. 23(11. 6 %)、635. 22(5. 1 %)、636. 22(2. 2 %)、634. 22(1. 9 %)、636. 23(1. 9 %)

[0244] 化合物 22 的合成

[0245]

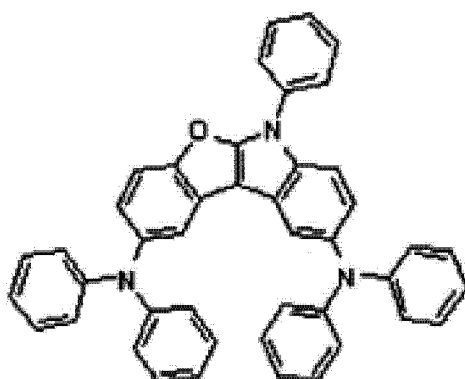


[0246] 除了用 6-2 代替 5-3 而进行了反应之外, 以与化合物 20 相同的方法进行了合成。

[0247] m/z : 689. 20(100. 0 %)、690. 20(51. 7 %)、691. 20(13. 5 %)、691. 19(9. 1 %)、692. 20(4. 9 %)、692. 21(2. 0 %)、693. 20(1. 1 %)、690. 19(1. 1 %)

[0248] 化合物 23 的合成

[0249]



[0250] 在圆底烧瓶中, 将 3g5-2、溴苯 (bromobenzene) 2. 7g、 t -BuONa (叔丁醇钠) 2. 1g、 $Pd_2(dba)_3$ (三 (二亚苄基丙酮) 二钯) 1. 0g、 $(t-Bu)_3P$ (三叔丁基膦) 1. 4ml 溶化在甲苯 100ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了

反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇)进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 6-苯基-6H-苯并呋喃并[2,3-b]吲哚(6-phenyl-6H-benzofuro[2,3-b]indole)2.9g(产率为 71%)。

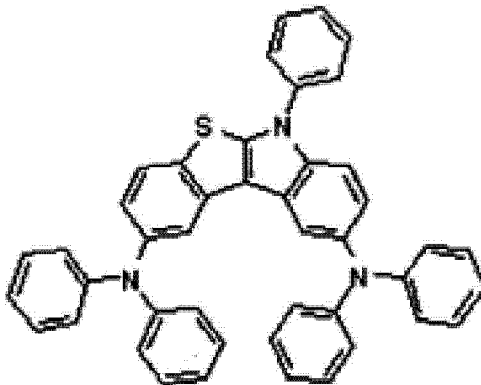
[0251] 在圆底烧瓶中,将 6-苯基-6H-苯并呋喃并[2,3-b]吲哚(6-phenyl-6H-benzofuro[2,3-b]indole)2.9g、N-溴代琥珀酰亚胺(N-Bromosuccinimide)5.5g 溶化在 MC(二氯甲烷)80ml 中之后在常温下搅拌了 6 个小时。以 TLC(thin layer chromatography,薄层色谱法)确认反应之后结束了反应。将有机层利用 MC(二氯甲烷)进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 2,9-二溴-6-苯基-6H-苯并呋喃并[2,3-b]吲哚(2,9-dibromo-6-phenyl-6H-benzofuro[2,3-b]indole)2.9g(产率为 65%)。

[0252] 将上述 2,9-二溴-6-苯基-6H-苯并呋喃并[2,3-b]吲哚(2,9-dibromo-6-phenyl-6H-benzofuro[2,3-b]indole)2.9g、二苯胺(diphenylamine)2.4g、t-BuONa(叔丁醇钠)0.9g、Pd₂(dba)₃(三(二亚苄基丙酮)二钯)0.5g、(t-Bu)₃P(三叔丁基膦)1.1ml 溶化在甲苯 100ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC(thin layer chromatography,薄层色谱法)确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA(乙醇)进行萃取并经减压过滤之后得到了 2.8g 化合物 23(产率为 70%)。

[0253] m/z :617.25(100.0%)、618.25(48.0%)、619.25(11.8%)、620.26(1.7%)、618.24(1.1%)

[0254] 化合物 24 的合成

[0255]

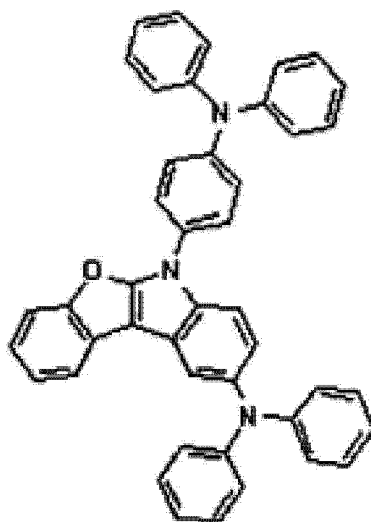


[0256] 除了用 6-2 代替 5-2 而进行了反应之外,以与化合物 23 相同的方法进行了合成。

[0257] m/z :633.22(100.0%)、634.23(47.9%)、635.23(11.6%)、635.22(5.1%)、636.22(2.2%)、634.22(1.9%)、636.23(1.9%)

[0258] 化合物 25 的合成

[0259]



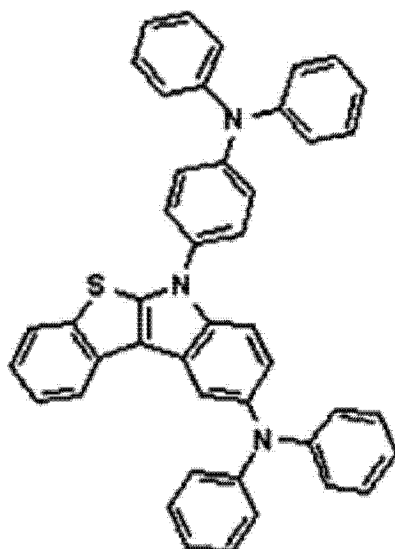
[0260] 在圆底烧瓶中, 将 5.0g 1-溴-4-碘苯 (1-bromo-4-Iodobenzene) 9.89g、 $t\text{-BuONa}$ (叔丁醇钠) 2.5g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (三(二亚苄基丙酮)二钯) 0.6g、 $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ (三叔丁基膦) 1.5ml 溶化在甲苯 100ml 中之后在 80°C 下进行了搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后进行柱提纯而得到了 9-溴-6-(4-溴苯基)-6H-苯并呋喃并 [2,3-b] 吲哚 (9-bromo-6-(4-bromophenyl)-6H-benzofuro[2,3-b]indole) 2.8g (产率为 37%)。

[0261] 将上述 9-溴-6-(4-溴苯基)-6H-苯并呋喃并 [2,3-b] 吲哚 (9-bromo-6-(4-bromophenyl)-6H-benzofuro[2,3-b]indole) 2.8g、二苯胺 (diphenylamine) 3.6g、 $t\text{-BuONa}$ (叔丁醇钠) 1.5g、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (三(二亚苄基丙酮)二钯) 0.7g、 $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ (三叔丁基膦) 2.0ml 溶化在甲苯 100ml 中之后进行了回流搅拌。以 TLC (thin layer chromatography, 薄层色谱法) 确认了反应并添加水之后结束了反应。将有机层利用 EA (乙醇) 进行萃取并经减压过滤之后得到了 3.7g 化合物 25 (产率为 62%)。

[0262] m/z : 617.25 (100.0%)、618.25 (48.0%)、619.25 (11.8%)、620.26 (1.7%)、618.24 (1.1%)

[0263] 化合物 26 的合成

[0264]



[0265] 除了用 3-2 代替 1-2 而进行了反应之外, 以与化合物 25 相同的方法进行了合成。

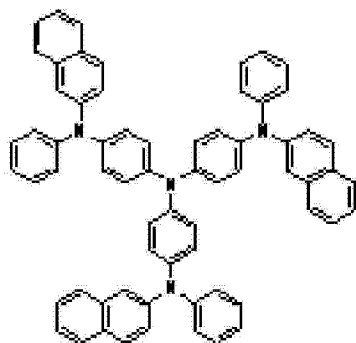
[0266] m/z : 633.22 (100.0%), 634.23 (47.9%), 635.23 (11.6%), 635.22 (5.1%), 636.22 (2.2%), 634.22 (1.9%), 636.23 (1.9%)

[0267] 有机发光元件的制造

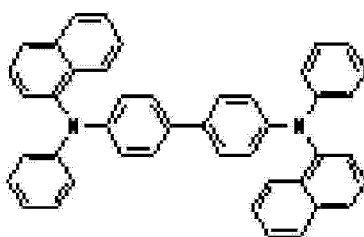
[0268] 按照图 1 中所记载的结构制造了有机发光元件。有机发光元件以从下往上为阳极(空穴注入电极 11)/空穴注入层 12/空穴传输层 13/发光层 14/电子传递层 15/阴极(电子注入电极 16)的顺序层叠。

[0269] 下述实施例和比较例的空穴注入层 12、空穴传输层 13、发光层 14、电子传递层 15 使用了如下物质。

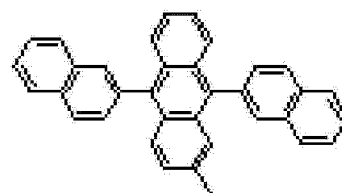
[0270]



2-TNATA

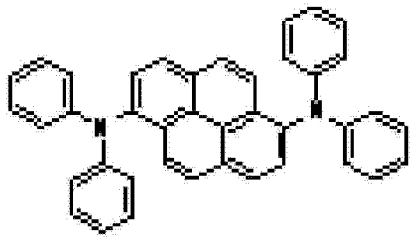


NPB

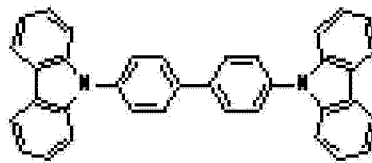


MADN

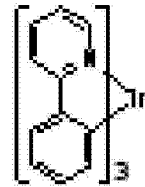
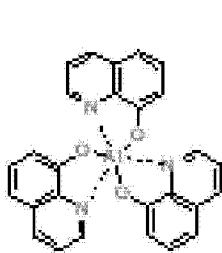
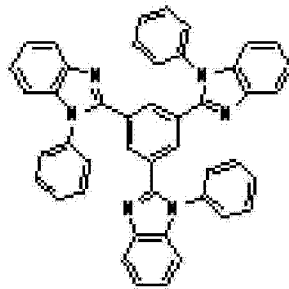
[0271]



BD01



CBP

Ir(ppy)₃Alq₃

TPBi

[0272] 实施例 1

[0273] 利用蒸馏水超声波清洗了涂布有厚度为 1500\AA 的铟锡氧化物 (ITO) 薄膜的玻璃基板。蒸馏水清洗结束之后,利用异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂进行了超声波清洗并进行了干燥,之后输送至等离子体清洗器并利用氧等离子体对上述基板进行了 5 分钟清洗,之后利用热真空蒸镀器 (thermal evaporator) 在 ITO 基板上部制作了厚度为 600\AA 的化合物 1 的膜而作为空穴注入层以及空穴传输层。接着,作为上述发光层以 MADN(2-甲基-9,10-双(萘-2-基)蒽):BD01(1,6-二(N,N-二苯基氨基)苊)为 5% 进行掺杂而制作了厚度为 300\AA 的膜。接着,制作了作为电子传递层的厚度为 300\AA 的 Alq₃(三(8-羟基喹啉)铝)膜之后,制作厚度为 10\AA 的 LiF 膜以及厚度为 1000\AA 的铝 (Al) 膜并在手套箱中密封 (Encapsulation) 该元件,由此制作了有机发光元件。

[0274] 实施例 2 至实施例 17

[0275] 以与实施例 1 相同的方法制备了有机发光元件,其中,在空穴注入层以及空穴传递层分别使用化合物 2 至化合物 17 而代替化合物 1,由此制作了有机发光元件。

[0276] 实施例 18

[0277] 利用蒸馏水超声波清洗了涂布有厚度为 1500\AA 的铟锡氧化物 (ITO) 薄膜的玻璃基板。蒸馏水清洗结束之后,利用异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂进行了超声波清洗并进行了干燥,之后输送至等离子体清洗器并利用氧等离子体对上述基板进行了 5 分钟清洗,之后利用热真空蒸镀器 (thermal evaporator) 在 ITO 基板上部制作了作为空穴注入层的厚度为 600\AA 的 2-TNATA(4,4',4''-三[2-萘基苯基氨基]三苯基胺)膜以及作为空穴传递层的厚度为 200\AA 的上述所合成化合物 18 的膜。接着,作为发光层以 CBP(4,4'-双

(N-咔唑)-1,1'-联苯):Ir(ppy)₃为7%进行掺杂而制作了厚度为300Å的膜。接着,制作了作为电子传递层的厚度为300Å的TPBi(1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯)膜之后,制作厚度为10Å的LiF膜以及厚度为1000Å的铝(Al)膜并在手套箱中密封(Encapsulation)该元件,由此制作了有机发光元件。

[0278] 实施例 19 至实施例 26

[0279] 以与上述实施例 18 相同的方法制备了有机发光元件,其中,在空穴传递层分别使用化合物 19 至化合物 26 而代替化合物 18,由此制作了有机发光元件。

[0280] 比较例 1

[0281] 除了将NPB(N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺)用作上述实施例 1 的空穴注入层以及空穴传递层之外,以相同的方法制作了元件。

[0282] 比较例 2

[0283] 除了将NPB(N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺)用作上述实施例 18 的空穴传递层之外,以相同的方法制作了元件。

[0284] 有机发光元件的性能评价

[0285] 利用吉时利 2400 源测量单元 (Keithley 2400source measurement unit) 施加电压而注入电子和空穴,并利用柯尼卡美能达 (Konica Minolta) 分光辐射亮度计 (CS-2000) 而测定了光出射时的亮度,从而在大气压条件下测定对于所施加电压的电流密度和亮度而评价了实施例和比较例的有机发光元件的性能,其结果示于表 1 和表 2 中。

[0286] 表 1

[0287]

	元件构成	@10mA/cm ²
--	------	-----------------------

[0288]

		Cd/A (亮度)	CIE xy (色坐标)	减半寿命
实施例 1	ITO/HI01/化合物 1/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.12	0.142, 0.137	350
实施例 2	ITO/HI01/化合物 2/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.31	0.144, 0.136	380
实施例 3	ITO/HI01/化合物 3/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.62	0.142, 0.139	390
实施例 4	ITO/HI01/化合物 4/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.71	0.142, 0.137	420
实施例 5	ITO/HI01/化合物 5/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.85	0.143, 0.137	450
实施例 6	ITO/HI01/化合物 6/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.22	0.141, 0.136	430
实施例 7	ITO/HI01/化合物 7/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.15	0.142, 0.138	380
实施例 8	ITO/HI01/化合物 8/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.65	0.143, 0.139	400
实施例 9	ITO/HI01/化合物 9/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.19	0.142, 0.137	360
实施例 10	ITO/HI01/化合物 10/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.16	0.143, 0.138	370
实施例 11	ITO/HI01/化合物 11/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.29	0.141, 0.138	380
实施例 12	ITO/HI01/化合物 12/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.33	0.142, 0.139	380
实施例 13	ITO/HI01/化合物 13/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.07	0.142, 0.140	400
实施例 14	ITO/HI01/化合物 14/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.69	0.143, 0.140	410

[0289]

实施例 15	ITO/HI01/化合物 15/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.71	0.142, 0.138	410
实施例 16	ITO/HI01/化合物 16/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.63	0.143, 0.139	370
实施例 17	ITO/HI01/化合物 17/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	6.55	0.144, 0.137	350
比较例 1	ITO/HI01/NPB/ MADN: BD01/Alq ₃ /LiF/Al	3.75	0.14, 0.13	120

[0290] 表 2

[0291]

	元件构成	@1000 尼特 (nit)		
		辐射亮度 (LE, cd/A)	外量子效率 (EQE, %)	电源效率 (PE, lm/w)
实施例 18	ITO/2-TNATA/化合物 18/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	43	16.9	15.7
实施例 19	ITO/2-TNATA/化合物 19/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	50	17.7	18.1
实施例 20	ITO/2-TNATA/化合物 20/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	47	18.1	17.5
实施例 21	ITO/2-TNATA/化合物 21/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	47	17.5	17.7
实施例 22	ITO/2-TNATA/化合物 22/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	49	17.6	18.3
实施例 23	ITO/2-TNATA/化合物 23/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	49	18.2	17.6
实施例 24	ITO/2-TNATA/化合物 24/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	47	17.9	18.0
实施例 25	ITO/2-TNATA/化合物 25/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	48	18.0	18.2
实施例 26	ITO/2-TNATA/化合物 26/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	47	17.8	17.8

[0292]

	CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al			
比较例 2	ITO/2-TNATA/NPB/ CBP: Ir(ppy) ₃ /TPBi/LiF/Al	38	16.6	15.2

[0293] 如上表 1 和表 2 所示,能够确认出本发明的实施例 1 至实施例 26 其物性在所有方面均优于比较例 1 和比较例 2。

[0294] 工业上可利用性

[0295] 本发明的化学式 1 的化合物由于包含吲哚(indole)和呋喃(furan)所闭环(ring closing)的结构和芳胺,因而具有容易传递电荷的特性,并且具有高三重态能量以及高玻璃化转变温度,因此,能够有效地用作适于红色、绿色、蓝色、白色等所有颜色的荧光和磷光元件的、空穴注入特性和空穴传递特性优良的空穴注入材料和 / 或空穴传输材料。

[0296] 另外,若在空穴注入层或空穴传输层使用上述化学式 1 的化合物,则能够制作低驱动电压、高效率、低功耗、以及长使用寿命的有机发光元件。

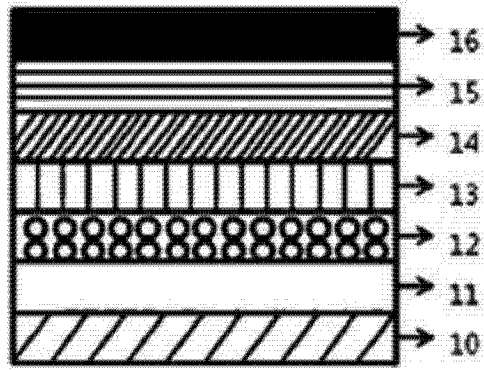


图 1