



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102257097 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200980151207. 6

代理人 谢顺星

(22) 申请日 2009. 12. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09K 11/06 (2006. 01)

10-2008-0129685 2008. 12. 18 KR

H01L 51/54 (2006. 01)

10-2009-0071884 2009. 08. 05 KR

10-2009-0124172 2009. 12. 14 KR

(56) 对比文件

CN 101665438 A, 2010. 03. 10, 说明书第 7-8, 12-14 页, 实施例 1-4, 6.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 101508670 A, 2009. 08. 19,

2011. 06. 17

JP 200389682 A, 2003. 03. 28,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 6660408 B1, 2003. 12. 09, 全文.

PCT/KR2009/007518 2009. 12. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 陈雅清

W02010/071352 KO 2010. 06. 24

(73) 专利权人 东友精细化工有限公司

地址 韩国全罗北道

(72) 发明人 金象同 金世勋 李智慧 吴龙虎

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

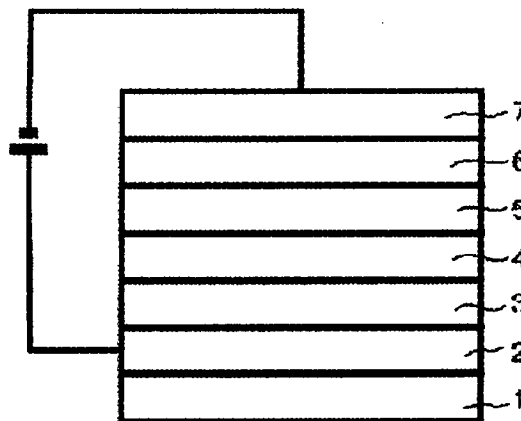
权利要求书5页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

非对称结构的芳胺衍生物、其制备方法、相应的薄膜材料以及有机电致发光器件

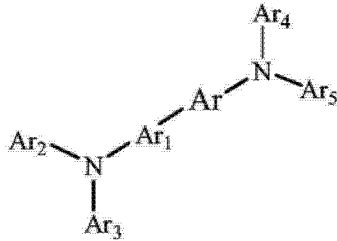
(57) 摘要

本发明涉及一种非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物、其制备方法、含该芳胺衍生物的有机电致发光器件用薄膜材料以及利用该薄膜材料的有机电致发光器件,所述有机电致发光器件用芳胺衍生物为通过在作为中心结构的芳基化合物的Ar上依次引入仲胺及叔胺,使得分子结构中不具有对称轴及对称面。根据本发明,在作为中心结构的芳基化合物的Ar上引入不同的取代基的非对称结构的芳基衍生物,可用于有机电致发光器件的有机薄膜形成,并用作发光层材料,特别是掺杂材料,在制造有机电致发光器件时,能够获得蓝色波长范围内的优异的发光效率以及良好的寿命特性。



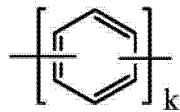
1. 一种非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物,其特征在于,其如下述化学式 1 所示,在作为中心结构的芳基化合物的 Ar 上以取代基形式引入仲胺及叔胺,使得分子结构中不具有对称轴及对称面;

[化学式 1]



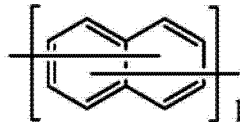
在所述化学式 1 中, Ar 为苣; Ar₁ 为选自下述化学式 4 所示的芳基、化学式 5 所示的芳基、化学式 6 所示的芳基、化学式 7 所示的芳基以及由化学式 4 至化学式 7 所示芳基中的至少两个芳基相互连接所形成的芳基; Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, Ar₂ 至 Ar₅ 分别为选自下述化学式 12 所示的芳基、化学式 13 所示的芳基、化学式 14 所示的芳基、化学式 15 所示的杂芳基、化学式 16 所示的杂芳基、化学式 17 所示的杂芳基、化学式 18 所示的芳基、化学式 19 所示的芳基、以及由化学式 12 至化学式 19 所示芳基或杂芳基中的至少两个基团相互连接所形成的基团;

[化学式 4]



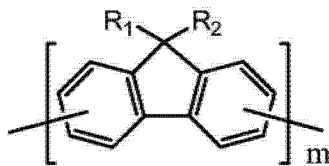
在所述化学式 4 中, k 为 1 至 3 的整数;

[化学式 5]



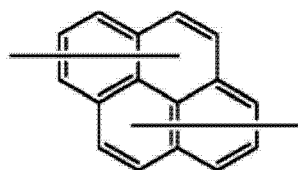
在所述化学式 5 中, 1 为 1 或 2;

[化学式 6]



在所述化学式 6 中, m 为 1 或 2; R₁ 与 R₂ 各自独立地为碳原子数 1 至 20 的烷基、可形成不饱和环的碳原子数 6 至 20 的环烷基或碳原子数 1 至 20 的烷氧基;

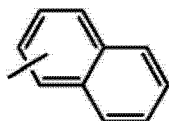
[化学式 7]



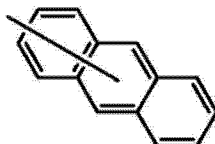
[化学式 12]



[化学式 13]



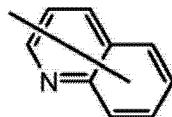
[化学式 14]



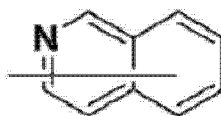
[化学式 15]



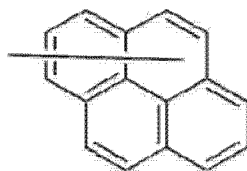
[化学式 16]



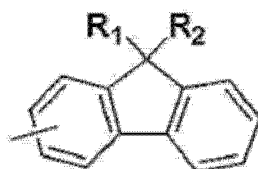
[化学式 17]



[化学式 18]



[化学式 19]

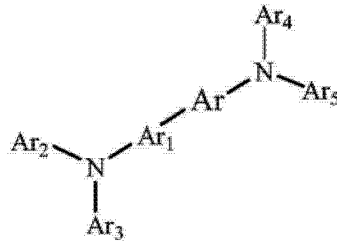


在所述化学式 19 中, R_1 与 R_2 各自独立地为碳原子数 1 至 20 的烷基、可形成不饱和环的碳原子数 6 至 20 的环烷基、碳原子数 1 至 20 的烷氧基或碳原子数 6 至 12 的芳基。

2. 如权利要求 1 所述的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物, 其特征在于, 在所述化学式 1 中, Ar 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 分别有至少一个氢位置各自独立地被以下取代基取代, 所述取代基选自氘、卤原子、硝基、碳原子数 1 至 20 的烷基、碳原子数 6 至 20 的环烷基、碳原子数 1 至 20 的烷氧基、氰基或三氟甲基、由碳原子数 1 至 6 的烷基所形成的烷基甲硅烷基、由碳原子数 4 ~ 8 所形成的可含有杂原子的芳基甲硅烷基。

3. 一种非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物的制备方法,其特征在于,如下述反应式 1 所示,以被相同或不同官能团双取代的作为中心结构的芳基化合物的 Ar 为起始物质,通过芳胺化反应或铃木偶联 (Suzuki-coupling) 反应,将官能团依次置换为仲胺或叔胺基,从而制得分子结构中不具有对称轴及对称面的下述化学式 1 所示的非对称结构的化合物;

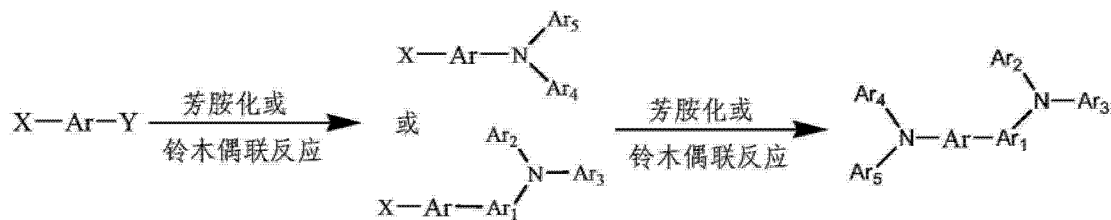
[化学式 1]



在所述化学式 1 中, Ar 为苧; Ar₁ 为选自下述化学式 4 所示的芳基、化学式 5 所示的芳基、化学式 6 所示的芳基、化学式 7 所示的芳基以及由化学式 4 至化学式 7 所示芳基中的至少两个芳基相互连接所形成的芳基;

Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, Ar₂ 至 Ar₅ 分别为选自下述化学式 12 所示的芳基、化学式 13 所示的芳基、化学式 14 所示的芳基、化学式 15 所示的杂芳基、化学式 16 所示的杂芳基、化学式 17 所示的杂芳基、化学式 18 所示的芳基、化学式 19 所示的芳基、以及由化学式 12 至化学式 19 所示芳基或杂芳基中的至少两个基团相互连接所形成的基团;

[反应式 1]



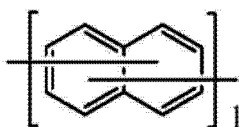
在所述反应式 1 中, X、Y 表示可进行芳胺化反应的官能团, X 与 Y 相同或不同; Ar 为苧; Ar₁ 为选自下述化学式 4 所示的芳基、化学式 5 所示的芳基、化学式 6 所示的芳基、化学式 7 所示的芳基以及由化学式 4 至化学式 7 所示芳基中的至少两个芳基相互连接所形成的芳基; Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, Ar₂ 至 Ar₅ 分别为选自下述化学式 12 所示的芳基、化学式 13 所示的芳基、化学式 14 所示的芳基、化学式 15 所示的杂芳基、化学式 16 所示的杂芳基、化学式 17 所示的杂芳基、化学式 18 所示的芳基、化学式 19 所示的芳基、以及由化学式 12 至化学式 19 所示芳基或杂芳基中的至少两个基团相互连接所形成的基团;

[化学式 4]



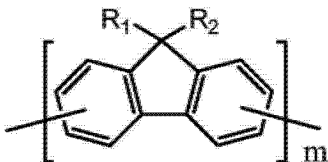
在所述化学式 4 中, k 为 1 至 3 的整数;

[化学式 5]



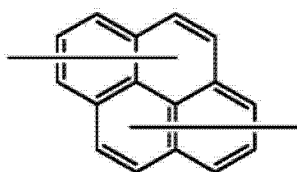
在所述化学式 5 中, 1 为 1 或 2;

[化学式 6]



在所述化学式 6 中, m 为 1 或 2; R_1 与 R_2 各自独立地为碳原子数 1 至 20 的烷基、可形成不饱和环的碳原子数 6 至 20 的环烷基或碳原子数 1 至 20 的烷氧基;

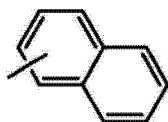
[化学式 7]



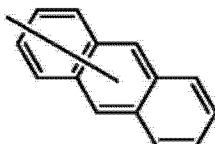
[化学式 12]



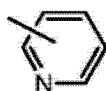
[化学式 13]



[化学式 14]



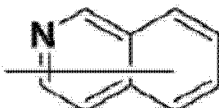
[化学式 15]



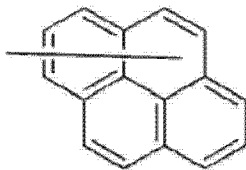
[化学式 16]



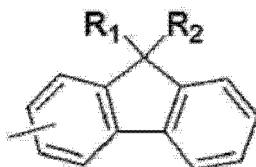
[化学式 17]



[化学式 18]



[化学式 19]



在所述化学式 19 中, R_1 与 R_2 各自独立地为碳原子数 1 至 20 的烷基、可形成不饱和环的碳原子数 6 至 20 的环烷基、碳原子数 1 至 20 的烷氧基或碳原子数 6 至 12 的芳基。

4. 如权利要求 3 所述的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物的制备方法, 其特征在于, 所述 X、Y 为可进行芳胺化反应的官能团, 选自卤素、氨基或羟基, X 与 Y 相同或不同。

5. 一种有机电致发光器件用有机薄膜材料, 其特征在于, 其含有权利要求 1 或 2 所述的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物。

6. 如权利要求 5 所述的有机电致发光器件用有机薄膜材料, 其特征在于, 所述有机薄膜材料为发光材料或掺杂材料。

7. 一种有机电致发光器件, 其具有正极、负极以及位于所述正极与负极之间的多个有机薄膜层, 其特征在于, 所述多个有机薄膜层中的至少一层含有权利要求 1 或 2 所述的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物。

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机薄膜层含有选自空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子注入层及电子传输层中的至少一个。

9. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机薄膜层为发光层。

10. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机薄膜层含有主体化合物和掺杂化合物。

非对称结构的芳胺衍生物、其制备方法、相应的薄膜材料以及有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物、其制备方法、含该芳胺衍生物的有机电致发光器件用薄膜材料以及利用该薄膜材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 最近,随着显示装置的大型化,人们在对占用空间小的平面显示器件的要求日益增大的同时强调轻量化及扩大视角。因此,作为利用自发光现象、具有轻量化、广视角及响应速度快等优点的新的平面显示器件,有机电致发光器件正为人们所关注。

[0003] 有机电致发光器件是一种自发光器件,其原理如下,通过外加电场使得从正极注入的空穴与从负极注入的电子再结合,利用再结合发出的能量使荧光性物质发光。自从伊士曼·柯达公司的 Tang(C. W. Tang) 等报道了利用层压型器件的低电压驱动有机电致发光器件(C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Applied Physics Letters, 第 51 卷, 第 913 章, 1987 年等)以来,关于以有机物质为构成材料的有机电致发光器件的研究越来越活跃。

[0004] 在有机发光器件中,对其寿命影响最大的是蓝色发光材料,现有技术中对改良蓝色发光材料来改善寿命进行了各种尝试。其中,现有技术中主要开发的是有机发光材料,如通过使用联苯乙烯化合物,并追加苯乙烯基胺等,来谋求高效的有机电致发光器件(国际专利公开公报第 94-6175 号);韩国公开专利公报第 KR2002-0070333 号中公开了一种中心部具有二苯基蒽结构、末端芳基被取代的发蓝光的化合物及使用该发射蓝光的化合物的有机电致发光器件,但其存在发光效率低及亮度不足的问题。此外,美国授权专利公报第 US6852429 号、韩国公开专利公报第 2005-0107809 号及第 2006-0006760 号中均公开了一种利用取代茈萘类化合物的有机电致发光器件,但其存在蓝色的色纯度差的问题。

[0005] 另一方面,为了表现出高清晰度的深蓝色,作为发光材料的主体材料,已公开有使用苯基蒽衍生物(日本专利公开第 1996-012600 号)、使用蒽的 9、10 位具有萘基的材料(日本专利公开第 1999-3782 号)、或使用蒽的 9、10 位具有荧蒽基的器件材料(日本专利公开第 2001-257074 号)等方法。综上所述,对使用蒽衍生物的研究已经进行了很多,但由于其存在器件寿命方面的问题,且不容易形成均匀的薄膜等,因此成膜加工性不够优异、耐热性不好、会形成板状结构,从而在蒸镀时会发生分子间的相互凝聚(aggregation),尤其是在高效及高清晰度地发出蓝光的同时实现长寿命方面存在问题。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题

[0007] 因此,本发明的目的在于提供一种非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物,其能够提供高效且长寿命的有机电致发光器件。

[0008] 本发明的另一目的在于提供一种非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物制备方法,其能够容易地制备所述芳胺衍生物。

[0009] 本发明的再一目的在于提供一种有机电致发光器件用有机薄膜材料,其含有所述非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物。

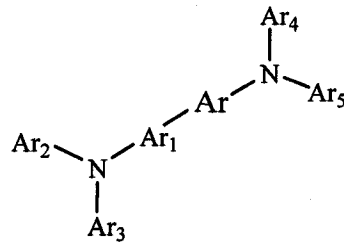
[0010] 本发明的目的还在于提供一种利用所述有机电致发光器件用有机薄膜材料的有机电致发光器件。

[0011] 解决技术问题的技术手段

[0012] 为了实现上述目的,本发明提供一种非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物,其特征在于,其如下述化学式 1 所示,在作为中心结构的芳基化合物的 Ar 上以取代基形式引入仲胺及叔胺,使得分子结构中不具有对称轴及对称面。

[0013] [化学式 1]

[0014]

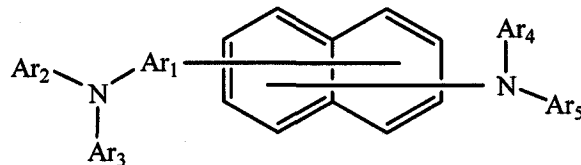


[0015] 在所述化学式 1 中, Ar 为碳原子数 10 至 20 的二价芳基; Ar₁ 为碳原子数 6 至 30 的二价芳基; 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置不对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 具有相同或不同结构; Ar₂ 至 Ar₅ 为取代位置各自独立的碳原子数 6 至 30 的芳基。

[0016] 在所述化学式 1 所示的化合物中, Ar 优选选自萘、芘、二萘嵌苯或并五苯。特别地, 所述化学式 1 所示的化合物更优选为 Ar 为萘的下述化学式 2 所示的化合物或 Ar 为芘的下述化学式 3 所示的化合物。

[0017] [化学式 2]

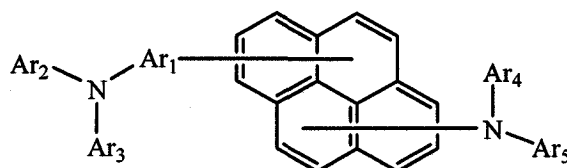
[0018]



[0019] 在所述化学式 2 中, Ar₁ 为碳原子数 6 至 30 的二价芳基; 当萘上的仲胺与叔胺的取代位置对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, 当萘上的仲胺与叔胺的取代位置不对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 具有相同或不同的结构; Ar₂ 至 Ar₅ 为取代位置各自独立的碳原子数 6 至 30 的芳基。

[0020] [化学式 3]

[0021]



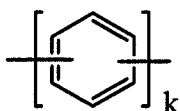
[0022] 在所述化学式 3 中, Ar₁ 为碳原子数 6 至 30 的二价芳基; 当芘上的仲胺与叔胺的取代位置对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, 当芘上的仲胺与叔胺的取代位置

不对称时, Ar_2 至 Ar_5 具有相同或不同的结构; Ar_2 至 Ar_5 为取代位置各自独立的碳原子数 6 至 30 的芳基。

[0023] 所述化学式 1 中, Ar_1 优选选自下述化学式 4 所示的芳基、化学式 5 所示的芳基、化学式 6 所示的芳基、化学式 7 所示的芳基、化学式 8 所示的芳基、化学式 9 所示的芳基、化学式 10 所示的芳基、化学式 11 所示的芳基、以及由化学式 4 至化学式 11 所示芳基中的至少两个芳基相互连接所形成的芳基。

[0024] [化学式 4]

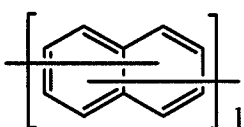
[0025]



[0026] 在所述化学式 4 中, k 为 1 至 3 的整数。

[0027] [化学式 5]

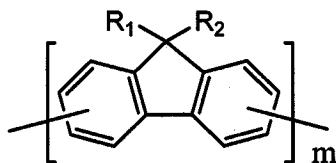
[0028]



[0029] 在所述化学式 5 中, 1 为 1 或 2。

[0030] [化学式 6]

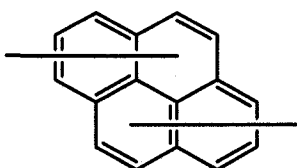
[0031]



[0032] 在所述化学式 6 中, m 为 1 或 2; R 各自独立地为碳原子数 1 至 20 的烷基、可形成不饱和环的碳原子数 6 至 20 的环烷基或碳原子数 1 至 20 的烷氧基。

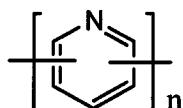
[0033] [化学式 7]

[0034]



[0035] [化学式 8]

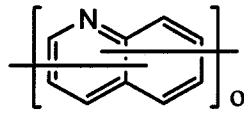
[0036]



[0037] 在所述化学式 8 中, n 为 1 至 3 的整数。

[0038] [化学式 9]

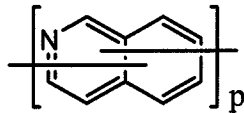
[0039]



[0040] 在所述化学式 9 中, o 为 1 或 2。

[0041] [化学式 10]

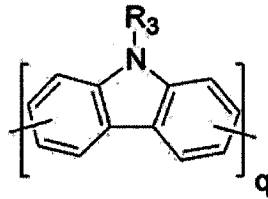
[0042]



[0043] 在所述化学式 10 中, p 为 1 或 2。

[0044] [化学式 11]

[0045]

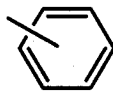


[0046] 在所述化学式 11 中, q 为 1 或 2; R_3 为碳原子数 1 至 20 的烷基或碳原子数 6 至 12 的芳基。

[0047] 在所述化学式 1 中, 当中心的芳基化合物 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置对称时, Ar_2 至 Ar_5 中的至少一个具有不同结构, 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置不对称时, Ar_2 至 Ar_5 具有相同或不同的结构; Ar_2 至 Ar_5 各自独立地为碳原子数 6 至 30 的芳基。优选的是, Ar_2 至 Ar_5 分别为选自下述化学式 12 所示的芳基、化学式 13 所示的芳基、化学式 14 所示的芳基、化学式 15 所示的芳基、化学式 16 所示的芳基、化学式 17 所示的芳基、化学式 18 所示的芳基、化学式 19 所示的芳基、以及由化学式 12 至化学式 19 所示芳基中的至少两个芳基相互连接所形成的芳基。

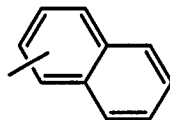
[0048] [化学式 12]

[0049]



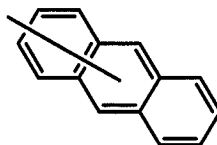
[0050] [化学式 13]

[0051]



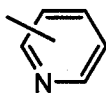
[0052] [化学式 14]

[0053]



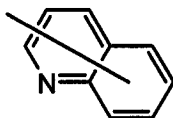
[0054] [化学式 15]

[0055]



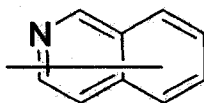
[0056] [化学式 16]

[0057]



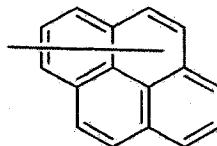
[0058] [化学式 17]

[0059]



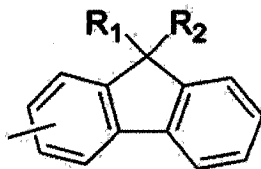
[0060] [化学式 18]

[0061]



[0062] [化学式 19]

[0063]



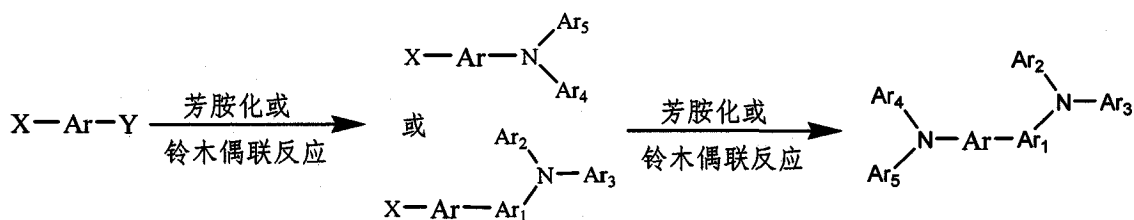
[0064] 在所述化学式 19 中, R_1 与 R_2 各自独立地为碳原子数 1 至 20 的烷基、可形成不饱和环的碳原子数 6 至 20 的环烷基、碳原子数 1 至 20 的烷氧基或碳原子数 6 至 12 的芳基。

[0065] 优选的是, 在所述化学式 1 中, Ar 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 分别有至少一个氢位置各自独立地被以下取代基取代, 所述取代基选自氘、卤原子、硝基、碳原子数 1 至 20 的烷基、碳原子数 6 至 20 的环烷基、碳原子数 1 至 20 的烷氧基、氰基或三氟甲基、由碳原子数 1 至 6 的烷基所形成的烷基甲硅烷基、由碳原子数 4~8 所形成的可含有杂原子的芳基甲硅烷基。

[0066] 为了实现本发明的目的, 本发明还提供一种非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物的制备方法, 其特征在于, 如下述反应式 1 所示, 以被相同或不同官能团双取代的芳基化合物为起始物质, 通过芳胺化反应或铃木偶联 (Suzuki-coupling) 反应, 将官能团依次置换为仲胺或叔胺基, 从而制得分子结构中不具有对称轴及对称面的如所述化学式 1 所示的非对称结构的化合物。

[0067] [反应式 1]

[0068]

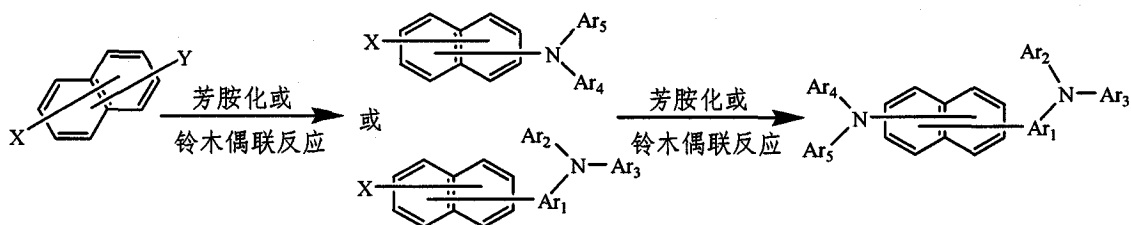


[0069] 在所述反应式 1 中, X、Y 表示可进行芳胺化反应的官能团, X 与 Y 相同或不同; Ar 为碳原子数 10 至 20 的二价芳基; Ar₁ 为碳原子数 6 至 30 的二价芳基; 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置不对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 具有相同或不同的结构; Ar₂ 至 Ar₅ 为取代位置各自独立的碳原子数 6 至 30 的芳基。

[0070] 在所述反应式 1 中, Ar 优选为选自萘、茚、二萘嵌苯或并五苯, 尤其优选为如下述反应式 2 和反应式 3 所示的萘或茚。

[0071] [反应式 2]

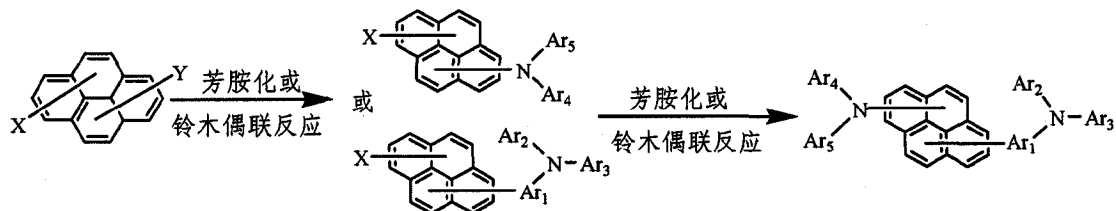
[0072]



[0073] 在所述反应式 2 中, X、Y、Ar₁ 至 Ar₅ 均与所述反应式 1 中的定义相同。

[0074] [反应式 3]

[0075]



[0076] 在所述反应式 3 中, X、Y、Ar₁ 至 Ar₅ 均与所述反应式 1 中的定义相同。

[0077] 为了实现本发明的另一目的, 本发明还提供一种有机电致发光器件用有机薄膜材料, 其特征在于, 其含有所述化学式 1 所示的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物。

[0078] 为了实现本发明的再一目的, 本发明还提供一种有机电致发光器件, 其具有正极、负极以及位于所述正极与负极之间的多个有机薄膜层, 其特征在于, 所述多个有机薄膜层中的至少一层含有如所述化学式 1 所示的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物。

[0079] 所述有机薄膜层可包括选自空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子注入层及电子传输层中的至少一个。所述有机薄膜层特别优选为发光层。并且, 所述有机薄膜层优选含有主体化合物和掺杂化合物。

附图说明

[0080] 图 1 为本发明一实施例中的有机电致发光器件的结构概略示意图。

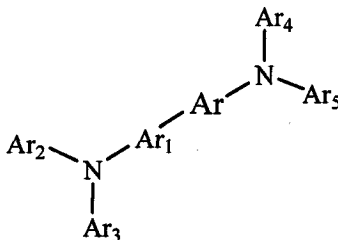
具体实施方式

[0081] 下面,对本发明进行更详细的说明。由于下述具体说明是对本发明的举例说明,因此本发明不限于此。

[0082] 本发明通过在中心结构的芳基化合物上以取代基形式引入仲胺和叔胺,从而提供一种如下述化学式 1 所示的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物,所述芳胺衍生物的分子结构中没有任何对称轴及对称面。

[0083] [化学式 1]

[0084]

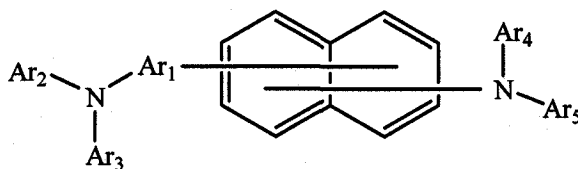


[0085] 在所述化学式 1 中, Ar 为碳原子数 10 至 20 的二价芳基; Ar₁ 为碳原子数 6 至 30 的二价芳基; 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置不对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 具有相同或不同结构; Ar₂ 至 Ar₅ 为取代位置各自独立的碳原子数 6 至 30 的芳基。

[0086] 在所述化学式 1 所示的化合物中, Ar 优选选自萘、芘、二萘嵌苯或并五苯。特别地, 在所述化学式 1 所述的化合物中, 更优选的是 Ar 为萘的下述化学式 2 所示的化合物, 或 Ar 为芘的下述化学式 3 所示的化合物。

[0087] [化学式 2]

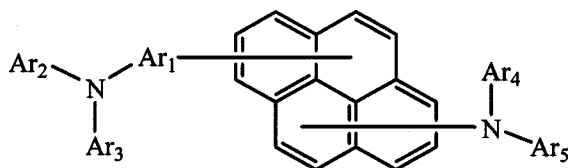
[0088]



[0089] 在所述化学式 2 中, Ar₁ 为碳原子数 6 至 30 的二价芳基; 当萘上的仲胺与叔胺的取代位置对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, 当萘上的仲胺与叔胺的取代位置不对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 具有相同或不同的结构; Ar₂ 至 Ar₅ 为取代位置各自独立的碳原子数 6 至 30 的芳基。

[0090] [化学式 3]

[0091]



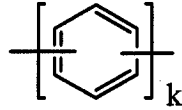
[0092] 在所述化学式 3 中, 除了将萘替换为芘以外, Ar₁ 至 Ar₅ 与所述化学式 2 中的定义

相同。

[0093] 所述化学式 1 中, Ar_1 优选选自下述化学式 4 所示的芳基、化学式 5 所示的芳基、化学式 6 所示的芳基、化学式 7 所示的芳基、化学式 8 所示的芳基、化学式 9 所示的芳基、化学式 10 所示的芳基、化学式 11 所示的芳基、以及由化学式 4 至化学式 11 所示芳基中的至少两个芳基相互连接所形成的芳基。

[0094] [化学式 4]

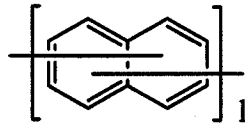
[0095]



[0096] 在所述化学式 4 中, k 为 1 至 3 的整数。

[0097] [化学式 5]

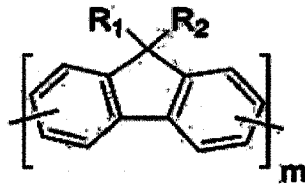
[0098]



[0099] 在所述化学式 5 中, 1 为 1 或 2。

[0100] [化学式 6]

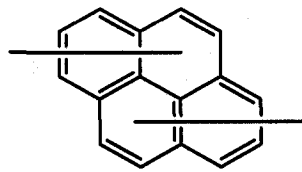
[0101]



[0102] 在所述化学式 6 中, m 为 1 或 2; R 各自独立地为碳原子数 1 至 20 的烷基、可形成不饱和环的碳原子数 6 至 20 的环烷基或碳原子数 1 至 20 的烷氧基。

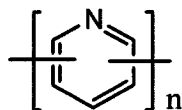
[0103] [化学式 7]

[0104]



[0105] [化学式 8]

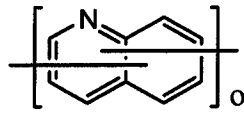
[0106]



[0107] 在所述化学式 8 中, n 为 1 至 3 的整数。

[0108] [化学式 9]

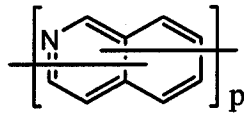
[0109]



[0110] 在所述化学式 9 中, o 为 1 或 2。

[0111] [化学式 10]

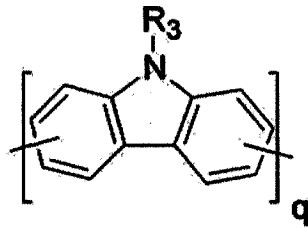
[0112]



[0113] 在所述化学式 10 中, p 为 1 或 2。

[0114] [化学式 11]

[0115]



[0116] 在所述化学式 11 中, q 为 1 或 2; R_3 为碳原子数 1 至 20 的烷基或碳原子数 6 至 12 的芳基。

[0117] 在所述化学式 1 中, 当中心的芳基化合物 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置对称时, Ar_2 至 Ar_5 中的至少一个具有不同结构, 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置不对称时, Ar_2 至 Ar_5 具有相同或不同的结构; Ar_2 至 Ar_5 各自独立地为碳原子数 6 至 30 的芳基。优选的是, Ar_2 至 Ar_5 分别为选自下述化学式 12 所示的芳基、化学式 13 所示的芳基、化学式 14 所示的芳基、化学式 15 所示的芳基、化学式 16 所示的芳基、化学式 17 所示的芳基、化学式 18 所示的芳基、化学式 19 所示的芳基、以及由化学式 12 至化学式 19 所示芳基中的至少两个芳基相互连接所形成的芳基。

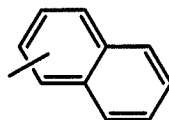
[0118] [化学式 12]

[0119]



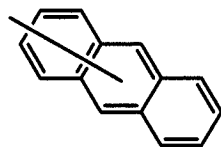
[0120] [化学式 13]

[0121]



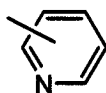
[0122] [化学式 14]

[0123]



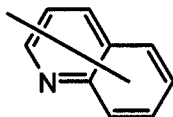
[0124] [化学式 15]

[0125]



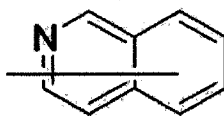
[0126] [化学式 16]

[0127]



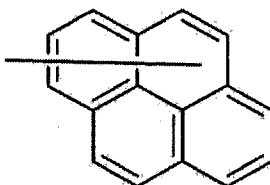
[0128] [化学式 17]

[0129]



[0130] [化学式 18]

[0131]



[0132] [化学式 19]

[0133]



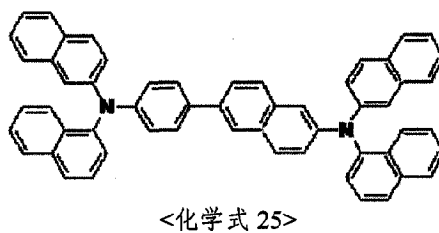
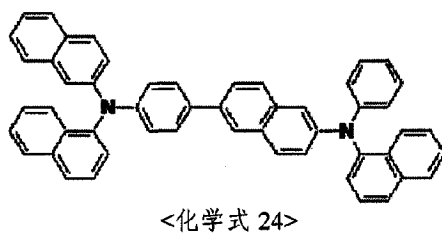
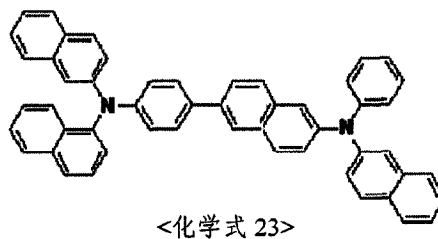
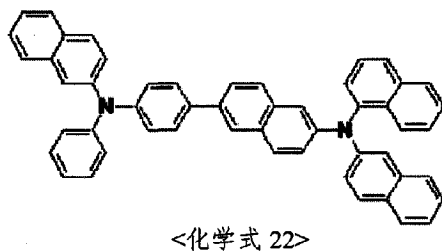
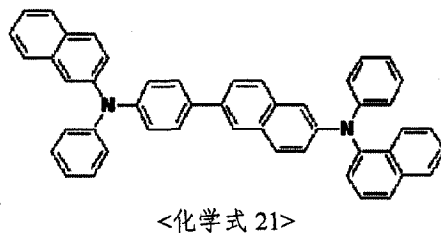
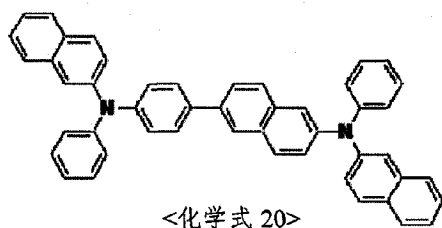
[0134] 在所述化学式 19 中, R_1 与 R_2 各自独立地为碳原子数 1 至 20 的烷基、可形成不饱和和环的碳原子数 6 至 20 的环烷基、碳原子数 1 至 20 的烷氧基或碳原子数 6 至 12 的芳基。

[0135] 优选的是, 在所述化学式 1 中, Ar 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 分别有至少一个氢位置相互独立, 且可以被以下取代基取代, 所述取代基选自氘、卤原子、硝基、碳原子数 1 至 20 的烷基、碳原子数 6 至 20 的环烷基、碳原子数 120 的烷氧基、氰基或三氟甲基、由碳原子数 1 至 6 的烷基所形成的烷基甲硅烷基、由碳原子数 4 ~ 8 所形成的可含有杂原子的芳基甲硅烷基。

[0136] 在所述化学式 1 所示的化合物中, 作为 Ar 为萘的所述化学式 2 所示的化合物的具体例, 例举有下述化学式 20 至 25 所示的化合物。但本发明不限于此。

[0137] 萘衍生物

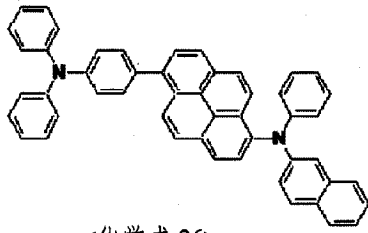
[0138]



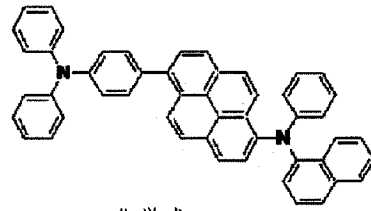
[0139] 在所述化学式 1 所示的化合物中,作为 Ar 为芘的所述化学式 3 所示的化合物的具体例,例举有下述化学式 26 至 63 所示的化合物。但本发明不限于此。

[0140] 芘衍生物

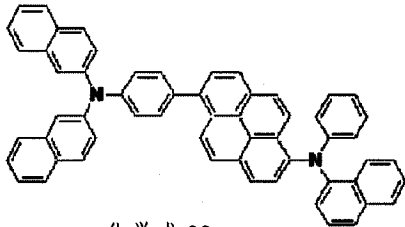
[0141]



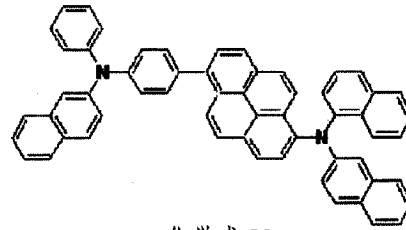
<化学式 26>



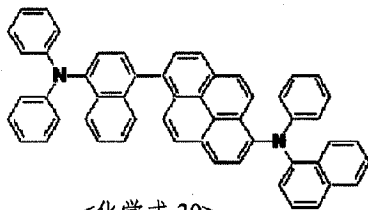
<化学式 27>



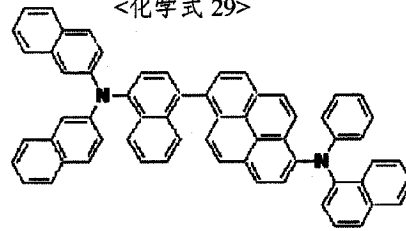
<化学式 28>



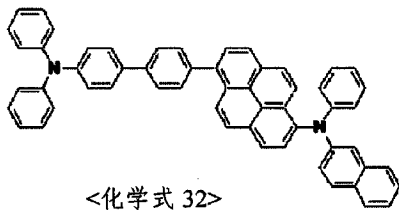
<化学式 29>



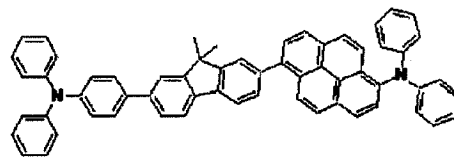
<化学式 30>



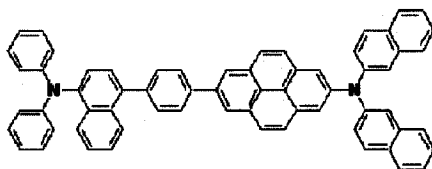
<化学式 31>



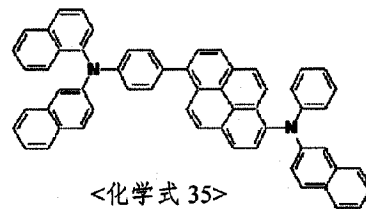
<化学式 32>



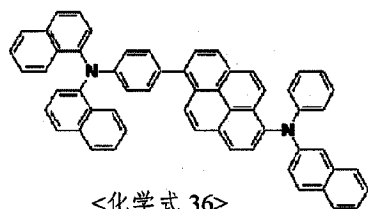
<化学式 33>



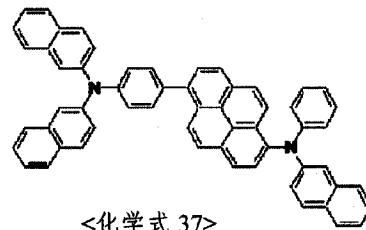
<化学式 34>



<化学式 35>

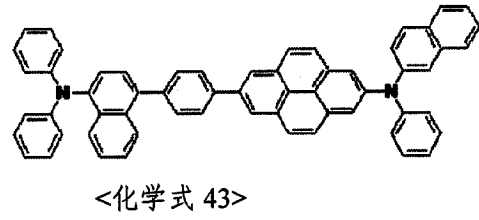
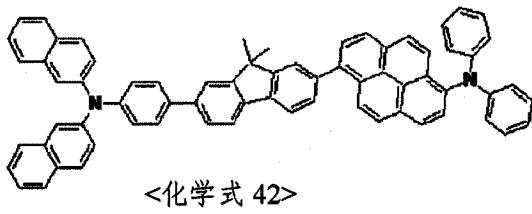
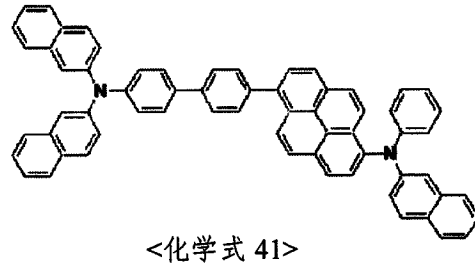
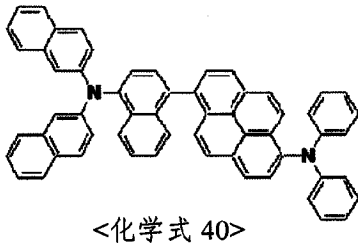
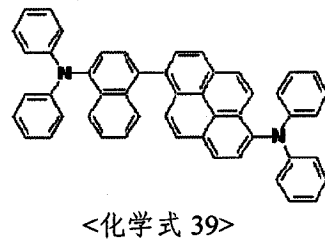
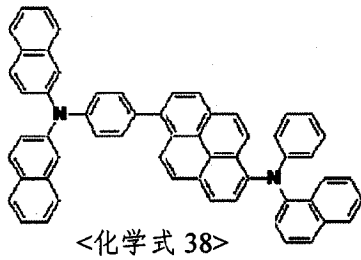


<化学式 36>

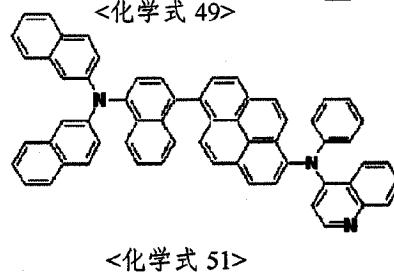
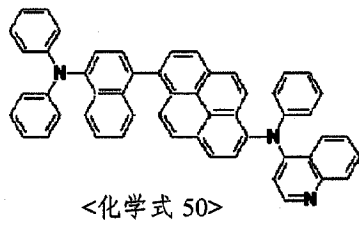
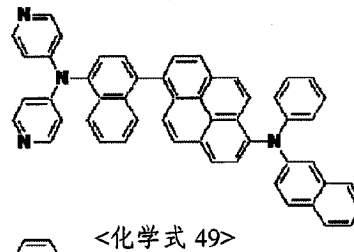
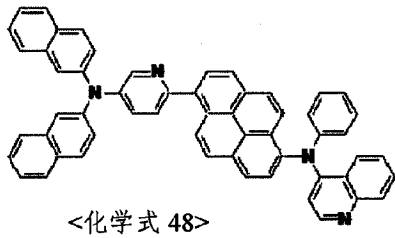
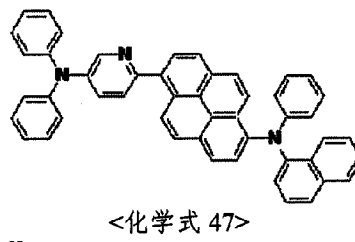
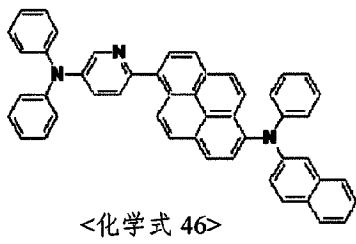
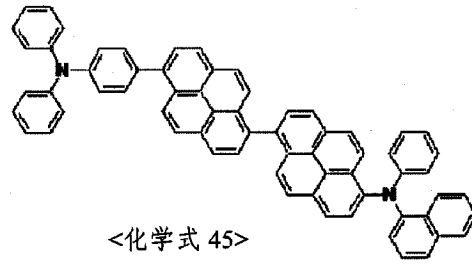
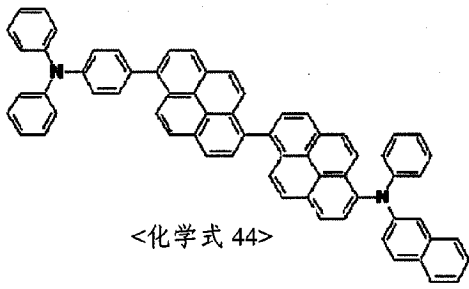


<化学式 37>

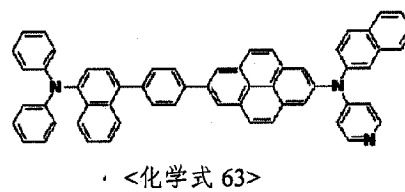
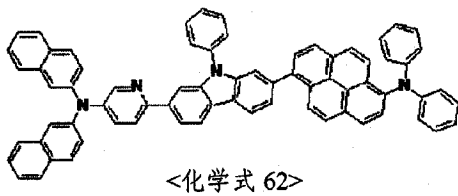
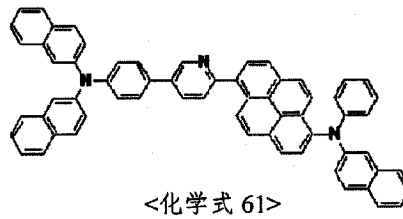
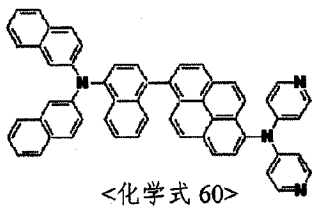
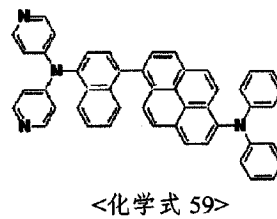
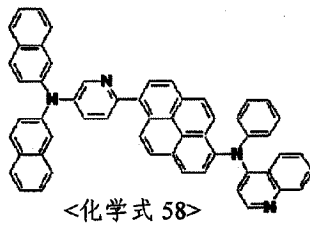
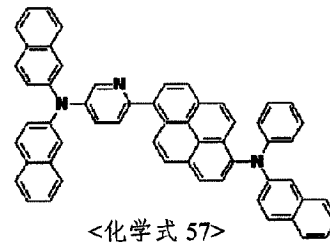
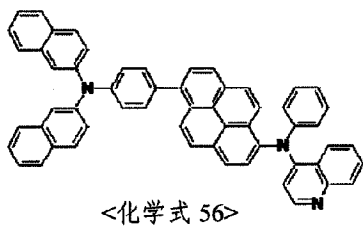
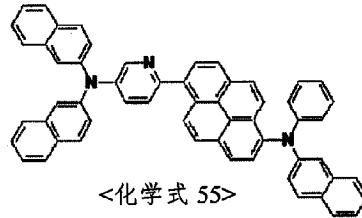
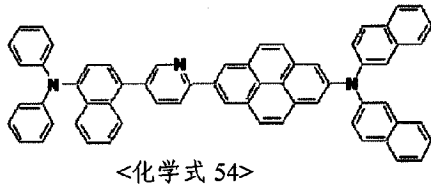
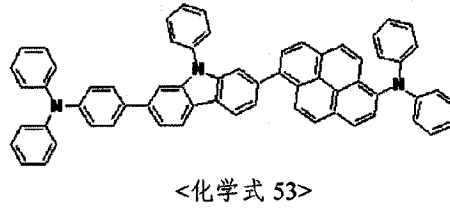
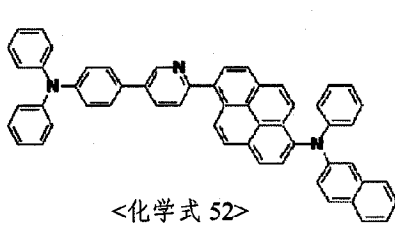
[0142]



[0143]



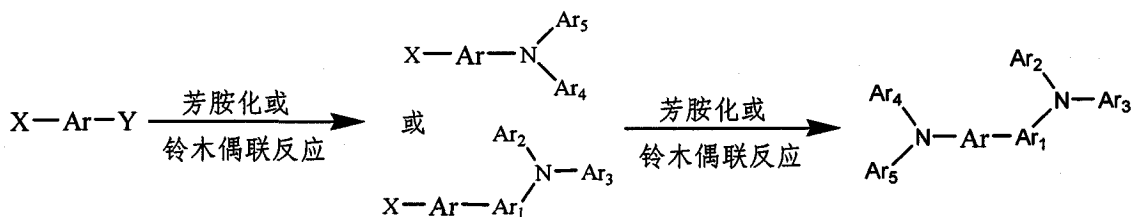
[0144]



[0145] 合成本发明化学式 1 所示的、在一个分子内没有对称轴及对称面的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物的方法，如下述反应式 1 所示，以中心结构被相同或不同官能团双取代的芳基化合物为起始物质，通过公知的芳胺化反应或铃木偶联反应，将官能团依次置换为仲胺或叔胺基，从而能够容易地制得。

[0146] [反应式 1]

[0147]

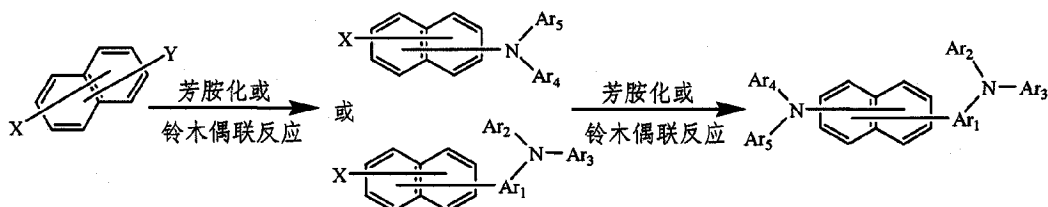


[0148] 在所述化学式 1 中, Ar 为碳原子数 10 至 20 的二价芳基; Ar₁ 为碳原子数 6 至 30 的二价芳基; 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 中的至少一个具有不同结构, 当 Ar 上的仲胺与叔胺的取代位置不对称时, Ar₂ 至 Ar₅ 具有相同或不同结构; Ar₂ 至 Ar₅ 为取代位置各自独立的碳原子数 6 至 30 的芳基。

[0149] 在所述反应式 1 中, Ar 优选选自萘、芘、二萘嵌苯或并五苯, 尤其优选为如下述反应式 2 和反应式 3 所示的萘或芘。

[0150] [反应式 2]

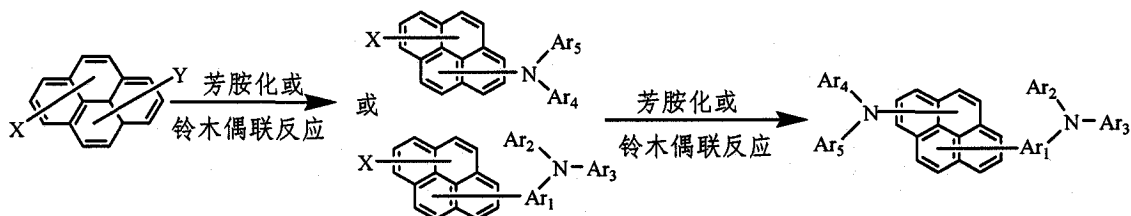
[0151]



[0152] 在所述反应式 2 中, X、Y、Ar₁ 至 Ar₅ 均与所述反应式 1 中的定义相同。

[0153] [反应式 3]

[0154]



[0155] 在所述反应式 3 中, X、Y、Ar₁ 至 Ar₅ 均与所述反应式 1 中的定义相同。

[0156] 在所述反应式 1 中, X 和 Y 选自卤素、氨基、羟基, 但不限于此, 只要是能够通过依次反应引入相互不同的取代基的官能团, 全部包含于本发明内。

[0157] 进一步列举详细例子来说, 本发明化学式 1 所示的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物, 其以被相同或不同官能团双取代的芳基化合物为起始物质, 将所述起始物质依次与芳胺或芳胺硼酸反应, 能够容易地制得非对称结构的化合物。所述芳基化合物例如为中心结构具有相同或不同的卤素、卤素与氨基、或者卤素与羟基的芳基化合物。

[0158] 为了提供中心结构被相同或不同官能团双取代的芳胺化合物, 用来引入仲胺与叔胺的芳胺与芳基卤化合物之间的芳基-芳基偶联反应, 至今已有许多报道, 按照这些报道记载的反应条件进行反应, 能够容易地制得本发明化学式 1 所示的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺芘衍生物。特别地, 除利用铜 (Cu) 的偶联反应 (Canadian Journal Chemistry, 61, 1983, 86 ~ 91)、利用 t-BuOK 的反应 (Organic Letters, 5, 19, 2003, 3515 ~ 3518) 以外, 还已知有利用镍催化剂的反应 (Organic Letters, 7, 11, 2005, 2209 ~ 2211)、

利用钨催化剂的反应 (Journal of Organic Chemistry, 64, 15, 1999, 5575 ~ 5580)。

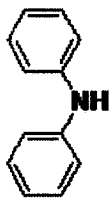
[0159] 并且,对于通过硼酸化反应来引入氨基的铃木偶联反应,至今也已经有许多报道 (文献“Chem Rev. Vol. 95, No. 7, 2457 (1995)”等),在这些报道记载的反应条件下也能够实施。所述铃木偶联反应,通常是在常压下,且在氮气、氩气、氦气等惰性气体氛围下实施,但也可以根据需要在加压条件下实施。反应温度为 15 至 300℃ 范围,但特别优选为 30 至 200℃。

[0160] 本发明中所述的硼酸化反应可以根据公知方法进行 (日本化学会 编·实验化学讲座第 4 版第 24 卷第 61 至 90 章,以及 J. Org. Chem. Vol. 60, 7508 (1995) 等)。

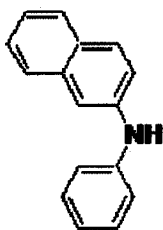
[0161] 作为芳胺可以使用选自下述化学式 64 至 69 所示结构的化合物,所述芳胺用于在被相同或不同官能团双取代的茚化合物中引入相互不同的取代基,合成如化学式 1 所示的非对称结构的芳胺茚衍生物;作为芳基硼酸,可以使用选自下述化学式 70 至 74 所示结构的化合物,但不限于此。

[0162] 芳胺

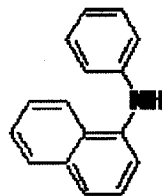
[0163]



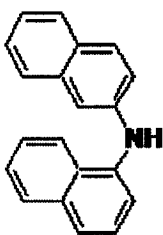
<化学式 64>



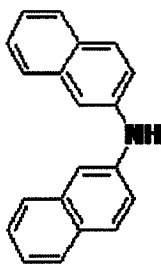
<化学式 65>



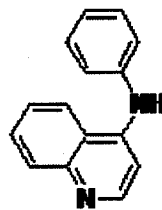
<化学式 66>



<化学式 67>



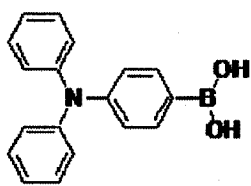
<化学式 68>



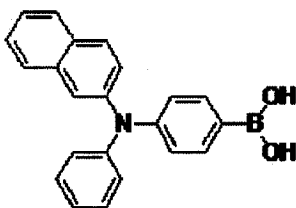
<化学式 69>

[0164] 芳基硼酸

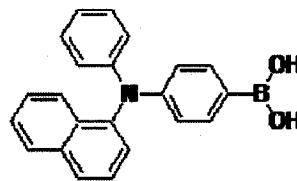
[0165]



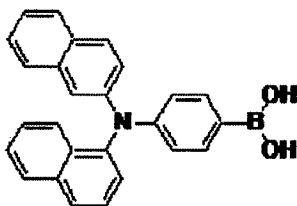
<化学式 70>



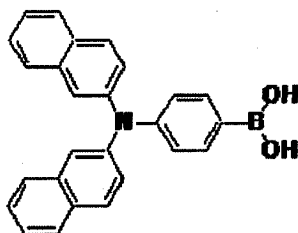
<化学式 71>



<化学式 72>



<化学式 73>



<化学式 74>

[0166] 如上所述,本发明化学式 1 所示的非对称结构的芳胺衍生物,其是在中心结构的芳基化合物中引入仲胺和叔胺,且在一个分子内不具有对称轴及对称面。该芳胺衍生物在用于有机电致发光器件时,与现有技术所提出的、引入相同仲胺或叔胺结构的芳胺衍生物相比,其蓝色的色纯度更好,且能明显提高蓝色发光效率和长寿命效果。

[0167] 下面,对本发明所述的有机电致发光器件用有机薄膜材料及有机电致发光器件进行说明。

[0168] 本发明提供一种有机电致发光器件用有机薄膜材料,其含有所述化学式 1 所示的非对称结构的芳胺衍生物。只要是含有所述化学式 1 所示的非对称结构的芳胺衍生物的有机电致发光器件用有机薄膜材料,全部包含于本发明中。

[0169] 基于本发明,含有所述化学式 1 所示的非对称结构的芳胺衍生物的有机薄膜材料,优选为发光材料或掺杂材料。

[0170] 除了本发明化学式 1 的具有非对称结构的芳胺衍生物以外的有机电致发光器件用有机薄膜材料均为本技术领域中所周知的,因此省略对其的详细说明。但对本发明的有机电致发光器件,举例进行说明。

[0171] 本发明的有机电致发光器件为具有正极、负极以及位于所述正极与负极之间的多个有机薄膜层的有机电致发光器件,其中,所述有机薄膜层中的至少一层含有所述有机电致发光器件用有机薄膜材料。

[0172] 所述有机薄膜层可包括选自空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子注入层及电子传输层中的至少一个。更优选的是,含有所述有机电致发光器件用有机薄膜材料的有机薄膜层为发光层。

[0173] 如下所述,进一步例举具体例来进行说明。

[0174] 图 1 为本发明一实施例的有机电致发光器件的截面图。如图所示,其可具有基板 1、正极 2、空穴传输层 4、发光层 5、电子传输层 6 及负极 7。所述电子传输层 6 和负极 7 之间还可以含有电子注入层(图中没有显示),所述正极 2 和空穴传输层 4 之间还可以含有空

穴注入层 3。

[0175] 这里,位于正极 2 与负极 7 之间的空穴注入层 3、空穴传输层 4、发光层 5、电子传输层 6、电子注入层(图中没有显示)等均相当于有机薄膜层,其全部或部分含有如下所述的有机薄膜材料,所述有机薄膜材料含有所述化学式 1 所示的非对称结构的芳胺衍生物。

[0176] 作为所述正极 2 的材料例子为 ITO、IZO、氧化锡、氧化锌、氧化锌铝及氮化钛等金属氧化物或金属氮化物;金、铂、银、铜、铝、镍、钴、铅、钼、钨、钽、铌等金属;上述金属的合金或碘化铜的合金;聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚苯撑乙烯、聚(3-甲基噻吩)及聚硫化苯等传导性聚合物。所述正极 2 可以仅是上述材料中的一种类型所形成的,也可以是多种材料的混合物。此外,还可以形成由相同组成或不同组成的多层所构成的多层结构。

[0177] 本发明的空穴注入层 3 除本发明化学式 1 所示的芳胺衍生物以外,可以使用本技术领域中公知的有机薄膜材料,可以将 PEDOT/PSS 或酞菁铜(CuPc)、4,4',4''-三(3-甲基苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(N-2-萘基-N-苯基氨基)三苯胺(2-TNATA)等物质形成 5nm~40nm 的厚度,但不限于此。

[0178] 所述空穴传输层 4 除本发明化学式 1 所示的芳胺衍生物以外,为本技术领域中公知的有机薄膜材料。可以使用 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯胺]-联苯(NPD)、N,N-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)等物质。

[0179] 所述发光层 5 除本发明化学式 1 所示的芳胺衍生物外,还可以使用本技术领域公知的荧光及磷光的主体材料及掺杂材料。在此,本发明化学式 1 所示的芳胺衍生物的含量可以在通常荧光及磷光掺杂物的添加范围内进行添加。

[0180] 所述发光层的主体材料没有限制,可以使用 4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CBP)和 1,3-N,N'-二咔唑苯(mCP)及其衍生物。此外,已知最近有将具有电子传输性的 BA1q 或与其类似的 Al 络合物用做磷光主体物,具体地说,可以使用(4,4'-二(2,2-二苯基乙烯-1-基)联苯(DPVBi)、双(苯乙烯)胺(DSA)系、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(三苯基甲硅烷氧基)铝(III)(SA1q)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对酚氧基)铝(III)(BA1q)、双(手性)锌(II)、1,3-双[4-(N,N'-二苯基氨基)苯基-1,3,4-噁二唑]苯(OXD8)、3-(联苯-4-基)-5-(4-二甲基氨基)4-(4-乙基苯基)-1,2,4-三唑(p-EtTAZ)、3-(4-联苯)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、2,2',7,7'-四(联苯-4-基)-9,9'-螺二芴(Spiro-DPVB1)、三(对三联苯-4-基)胺(p-TTA)、5,5-双(二米基硼基)-2,2-联噻吩(BMB-2T)及二萘嵌苯(Perylene)等。

[0181] 此外,还可以使用三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq3)、DCM1(4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃)、DCM2(4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(久洛尼定-4-乙烯基)-4H-吡喃)、DCJT(4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯基)-4H-吡喃)、DCJTB(4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯基)-4H-吡喃)、DCJTI(4-(二氰基亚甲基)-2-异丙基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯基)-4H-吡喃)及尼罗红(Nile red)、红荧烯(Rubrene)等作为主体或掺杂物。

[0182] 上述主体和掺杂物,还可以选择一种或两种以上进行追加。

[0183] 所述电子传输层 6,除本发明化学式 1 所示的非对称结构的芳胺衍生物以外,还可以含有芳基取代的噁二唑、芳基取代的三唑、芳基取代的邻二氮杂菲、苯并噁唑或苯并噻

唑化合物,例如 1,3-双(N,N-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(OXD-7)、3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲(Bathocuproin 或 BCP)、双(2-(2-羟基苯基)-苯并噁唑)锌、双(2-(2-羟基苯基)-苯并噻唑基)锌,以及电子传输物质可以使用选自(4-联苯)(4-叔丁基苯基)噁二唑(PDB)及三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq3)等化合物,优选为三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq3)。

[0184] 所述电子注入层和负极 7 可以使用本技术领域中所公知的材料,没有限制,可以将 LiF 用做电子注入层,将 Al、Ca、Mg、Ag 等逸出功低的金属作为负极,优选为 Al。

[0185] 上述本发明的有机电致发光器件可适用于显示装置。所述显示装置可以为使用背光单元的显示装置,所述有机电致发光器件可以用做背光单元的光源及单独的光源。此外,所述显示装置还可以为有机电致发光显示器(OLED)。

[0186] 下面,例举下述实施例来对本发明进行更详细的说明。但本发明并不限于下述实施例。特别地,在合成例部分例举了部分化合物的合成方法,但除此以外的化合物也可通过相同的合成路线进行合成,对本领域技术人员来说,无论是谁均能够在本发明或公知方法的基础上,合成以分子内不具有对称轴或对称面为结构特征的非对称结构的芳胺衍生物,因此本发明不限于此。

[0187] <合成例 1> 化学式 22 的化合物的合成

[0188] 全部合成过程如下述反应式 4 所示。

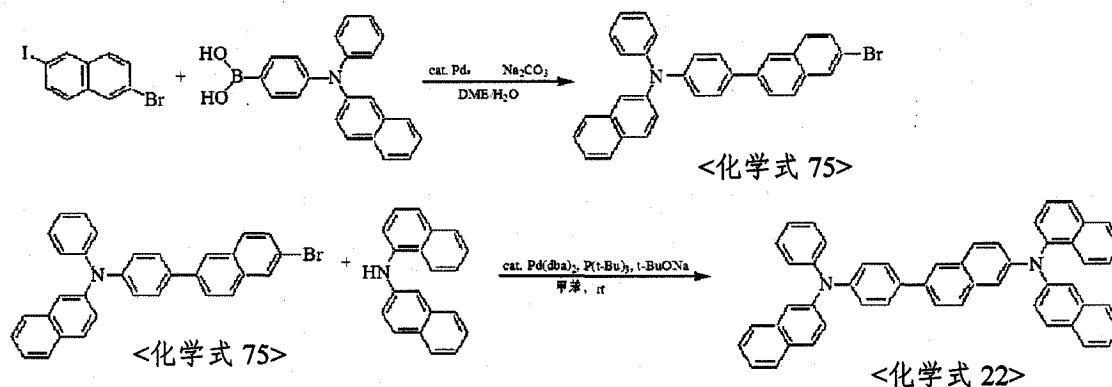
[0189] 首先,在氮气氛围下,向 250mL 三口瓶中加入 5.00g 6-溴-1-碘萘(15.0mmol)、4.33g 4-(萘-2-基-苯胺)-苯基硼酸(12.8mmol),以及催化量的四(三苯基膦)钯,再加入 60mL 1,2-二甲氧基乙烷、30mL 2M 的碳酸钠水溶液,在 95℃ 下回流 18 小时。反应完成后,使反应温度冷却至室温,用蒸馏水和乙酸乙酯提取有机层后,用硫酸镁干燥,减压除去溶剂,然后用四氢呋喃和甲醇重沉淀后过滤。真空干燥后得到 8.18g 目的产物化学式 75 的 [4-(6-溴-萘-2-基)-苯基]-萘-2-基-苯胺(MS(EI)(C₂₂H₂₂BrN 计算值:500.43;测量值:499),收率 64%。

[0190] 然后,在氮气氛围下,向 250mL 三口瓶中加入 4.00g 化学式 75 的 [4-(6-溴-萘-2-基)-苯基]-萘-2-基-苯胺(8.0mmol)、2.48g 萘-2-基-萘-1-基胺(9.2mmol)、以及极微量的双(二亚苄基丙酮)钯、三叔丁基膦和叔丁醇钠,再加入 80mL 甲苯,常温下搅拌 5 小时。反应完成后,使反应温度降至常温,用蒸馏水和乙酸乙酯提取有机层后,用硫酸镁干燥,减压除去溶剂,然后用四氢呋喃和甲醇重沉淀后过滤。真空干燥后得到 4.35g 目的产物化学式 22 的 6-[4-(萘-2-基-苯胺)-苯基]-萘-2-基-萘-2-基-萘-1-基胺,收率 79%。

[0191] MS(EI)(C₅₂H₃₆N₂ 计算值:688.86;测量值:688)。

[0192] [反应式 4]

[0193]



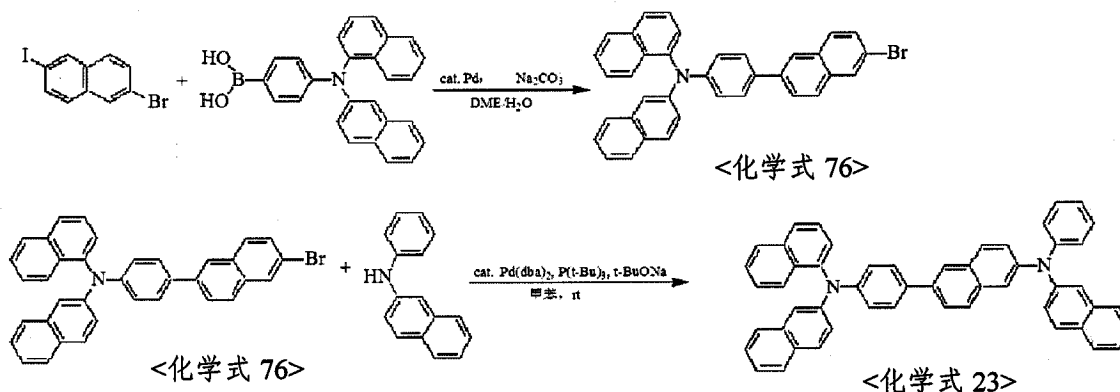
[0194] <合成例 2> 化学式 23 的化合物的合成

[0195] 全部合成过程如下述反应式 5 所示。如反应式 5, 在合成例 1 的 铃木偶联反应中, 用萘-2-基-萘-1-基-苯基硼酸代替萘-2-基-苯胺, 合成化学式 76 的 [4-(6-溴-萘-2-基)-苯基]-萘-1-基-萘-2-基胺后, 用萘-2-基-苯胺代替萘-2-基-萘-1-基胺来进行芳胺化反应, 合成最终目的产物化学式 23 的 6-[4-(萘-2-基-萘-1-氨基)-苯基]-萘-2-基-萘-2-基苯胺, 除此之外与上述合成例 1 相同。

[0196] MS(EI) ($C_{52}H_{36}N_2$ 计算值 :688.86 ;测量值 :688)。

[0197] [反应式 5]

[0198]



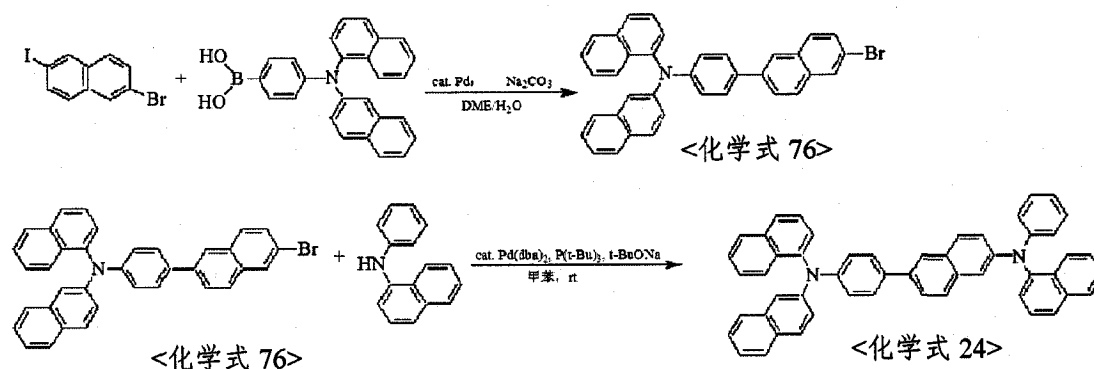
[0199] <合成例 3> 化学式 24 的化合物的合成

[0200] 全部合成过程如下述反应式 6 所示。如反应式 6, 用萘-1-基-苯胺代替合成例 2 的萘-2-基-萘-1-基-苯胺来进行芳胺化反应, 合成最终目的产物化学式 24 的 6-[4-(萘-2-基-萘-1-氨基)-苯基]-萘-2-基-萘-1-基-苯胺, 除此之外, 与所述合成例 2 相同。

[0201] MS(EI) ($C_{52}H_{36}N_2$ 计算值 :688.86 ;测量值 :688)。

[0202] [反应式 6]

[0203]



[0204] <合成例 4> 化学式 29 的化合物的合成

[0205] 全部合成过程如下述反应式 7 所示。

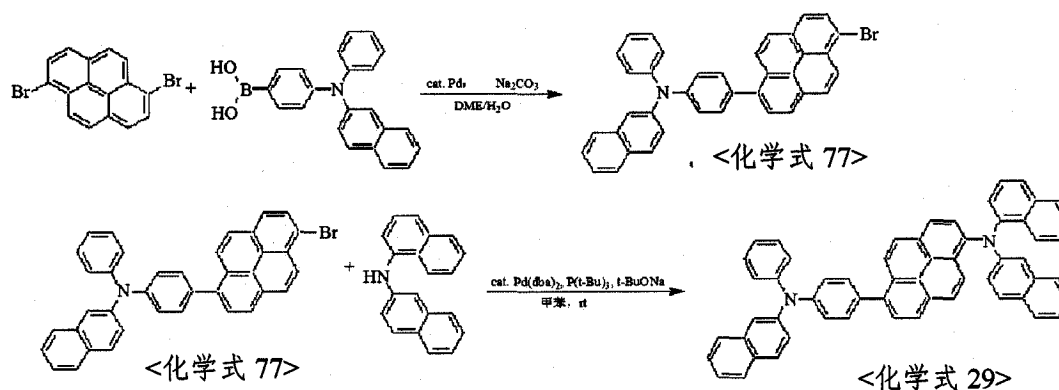
[0206] 首先,在氮气氛下,向 500mL 三口瓶中加入 45.00mmol 1,6-二溴代萘、12.8mmol 4-(萘-2-基-苯胺)苯基硼酸、及催化量的四(三苯基膦)钯,然后加入 225mL 1,2-二甲氧基乙烷、60mL 2M 的碳酸钠水溶液,95℃下回流 18 小时。反应完成后,使反应温度冷却至常温,用过滤回收过量的二溴代萘,用蒸馏水和乙酸乙酯提取有机层后,用硫酸镁干燥,减压下除去溶剂,然后用四氢呋喃和甲醇进行再沉淀后过滤。真空干燥后得到目的产物化学式 77 的 [4-(6-溴-萘-1-基)-苯基]-萘-2-基-苯胺 (MS(EI) (C₃₈H₂₄BrN, 计算值: 574.51; 测量值: 574), 收率 84%。

[0207] 然后,在氮气氛下,向 250mL 三口瓶中加入 8.0mmol 化学式 77 的 [4-(6-溴-萘-1-基)-苯基]-萘-2-基-苯胺,9.2mmol 萘-2-基-萘-1-基胺,以及极微量的双(二亚苄基丙酮)钯、三叔丁基膦及叔丁醇钠,然后再加入 80mL 甲苯,在 105℃温度下搅拌 5 小时。反应完成后,使反应温度降低至常温,用蒸馏水和乙酸乙酯提取有机层后,用硫酸镁干燥,减压下除去溶剂,然后用四氢呋喃和甲醇再沉淀后过滤。真空干燥后得到目的产物化学式 29 的萘-2-基-萘-1-基-{6-[4-(萘-2-基-苯胺)-苯基]-萘-1-基}胺,收率 79%。

[0208] MS(EI) (C₅₈H₃₈N₂, 计算值: 762.94; 测量值: 762)。

[0209] [反应式 7]

[0210]



[0211] <合成例 5> 化学式 35 的化合物的合成

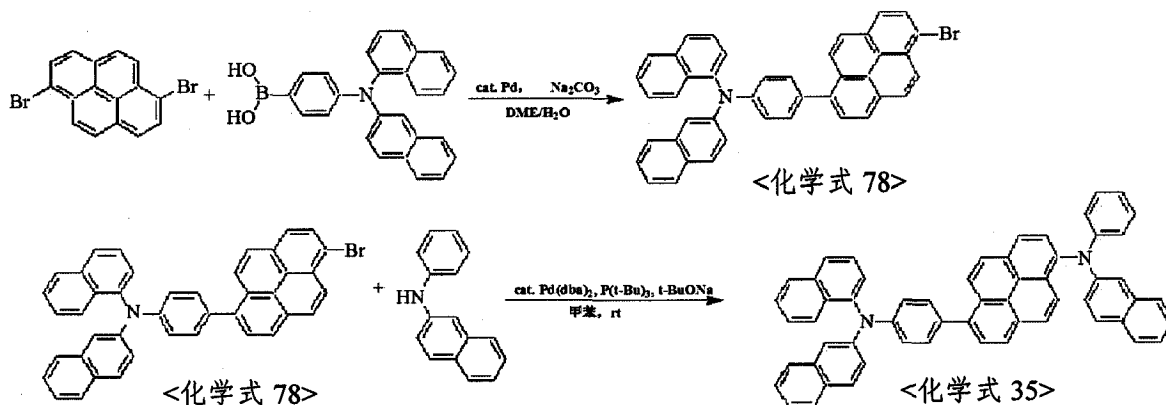
[0212] 全部合成过程如下述反应式 8 所示。如反应式 8,在合成例 1 的铃木偶联反应中,用 4-(萘-1-基-萘-2-基-氨基)苯基硼酸代替 4-(萘-2-基-苯胺)-苯基硼酸,合成

化学式 78 的 [4-(6-溴-芘-1-基)-苯基]-萘-1-基-萘-2-基胺后,用萘-2-基-苯胺代替合成例 1 的萘-1-基-萘-2-基-胺来进行芳胺化反应,合成最终目的产物化学式 35 的萘-2-基-{6-[4-(萘-1-基-萘-2-基-氨基)-苯基]-芘-1-基}苯胺,除此以外,与上述合成例 4 相同。

[0213] MS(EI) ($C_{58}H_{38}N_2$, 计算值 :762.94 ;测量值 :762)。

[0214] [反应式 8]

[0215]



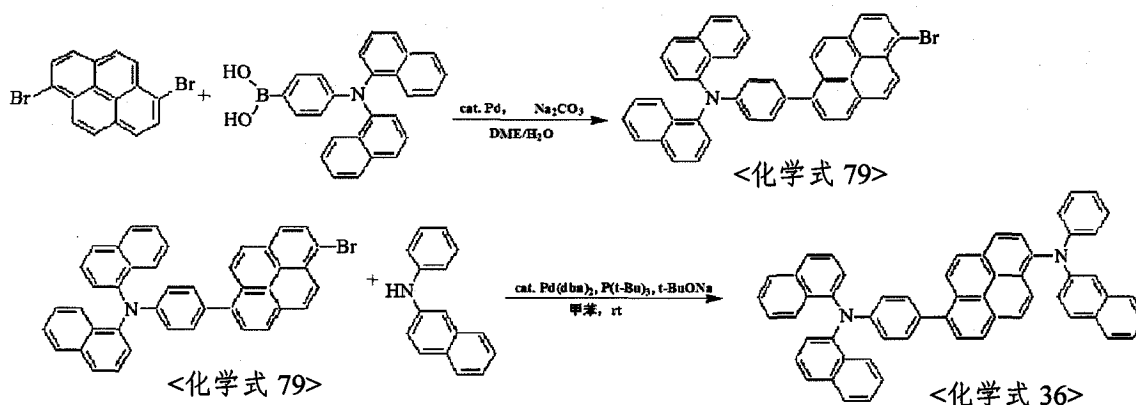
[0216] <合成例 6> 化学式 36 的化合物的合成

[0217] 全部合成过程如下述反应式 9 所示。如反应式 9,在合成例 1 的铃木偶联反应中,用 4-(二萘-1-基-氨基)苯基硼酸代替 4-(萘-2-基-苯胺)苯基硼酸,合成化学式 79 的 [4-(6-溴-芘-1-基)-苯基]-二萘-1-基胺后,用萘-2-基-苯胺代替合成例 1 的萘-1-基-萘-2-基-胺来进行芳胺化反应,合成最终目的产物化学式 36 的 {6-[4-(二萘-1-基-氨基)-苯基]-芘-1-基}-萘-2-基苯胺,除此以外,与上述合成例 4 相同。

[0218] MS(EI) ($C_{58}H_{38}N_2$, 计算值 :762.94 ;测量值 :762)。

[0219] [反应式 9]

[0220]



[0221] <合成例 7> 化学式 37 的化合物的合成

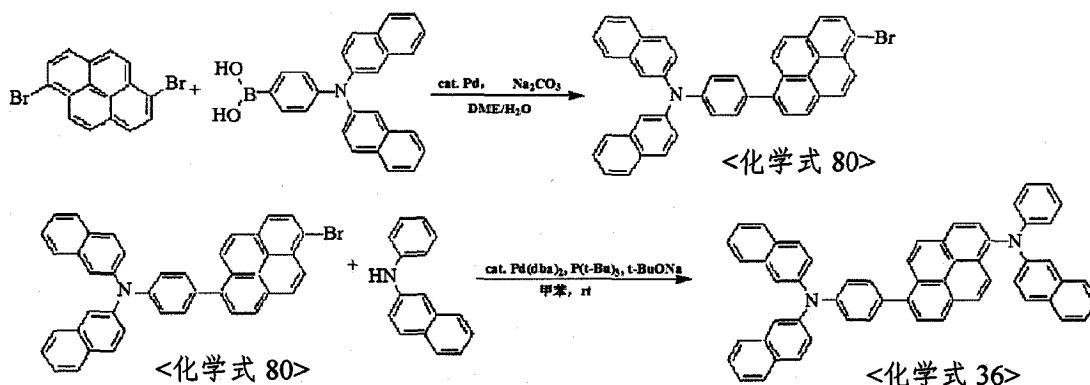
[0222] 全部合成过程如下述反应式 10 所示。如反应式 10,在合成例 1 的铃木偶联反应中,用 4-(二萘-2-基-氨基)-苯基硼酸代替 4-(萘-2-基-苯胺)-苯基硼酸,合成化学式 80 的 [4-(6-溴-芘-1-基)-苯基]-二萘-2-基胺后,用萘-2-基-苯胺代替合成例 1 的萘-1-基-萘-2-基-胺来进行芳胺化反应,合成最终目的产物化学式 37 的 {6-[4-(二

萘-2-基-氨基)-苯基]-萘-1-基}-萘-2-基苯胺,除此以外,与上述合成例 1 相同。

[0223] MS(EI) ($C_{58}H_{38}N_2$, 计算值:762.94;测量值:762)。

[0224] [反应式 10]

[0225]



[0226] <合成例 8> 化学式 41 的化合物的合成

[0227] 全部合成过程如下述反应式 11、12 所示。

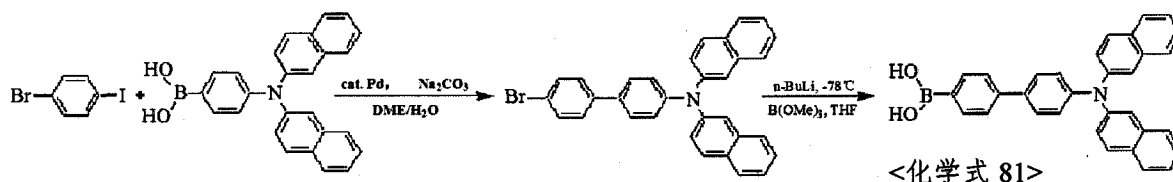
[0228] 用基于公知方法的硼酸化反应,通过反应式 11 的路线合成化学式 81 的 4'-(二萘-2-基-氨基)-联苯-4-硼酸。

[0229] 然后,如反应式 12 所示,在铃木偶联反应中,用化学式 81 的 4'-(二萘-2-基-氨基)-联苯-4-硼酸代替合成例 7 的 4-(二萘-2-基-氨基)-苯基硼酸,除此以外,与合成例 7 相同,合成目的产物化学式 41 的 {6-[4'-(二萘-2-基-氨基)-联苯-4-基]-萘-1-基}-萘-2-基苯胺。

[0230] MS(EI) ($C_{64}H_{42}N_2$, 计算值:839.03;测量值:838)。

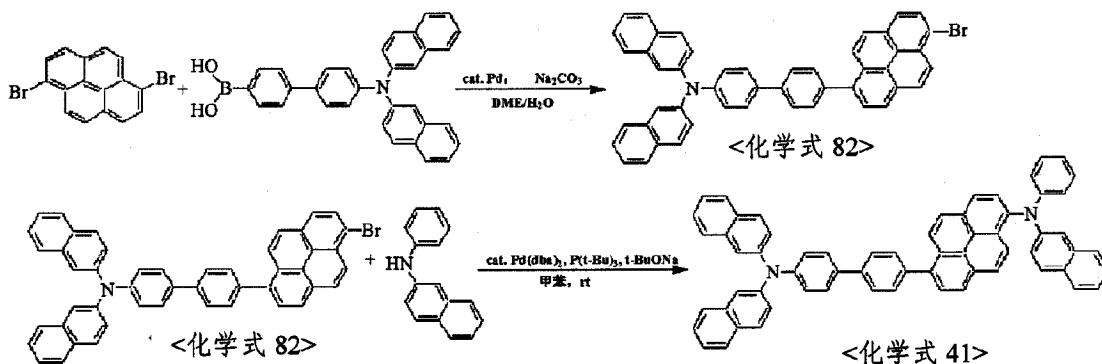
[0231] [反应式 11]

[0232]



[0233] [反应式 12]

[0234]



[0235] <合成例 9> 化学式 44 的化合物的合成

[0236] 全部合成过程如下述反应式 13 所示。

[0237] 首先,在氮气氛下,向 500mL 三口瓶中加入 26.0mmol 1,6-二溴芘、14.8mmol 萘-2-基-苯胺、以及催化量的双(二亚苄基丙酮)钯、三叔丁基膦和叔丁醇钠,然后再加入 200mL 甲苯,在 105℃ 温度下搅拌 5 小时。反应完成后,使反应温度降至常温,通过过滤回收析出的过量 1,6-二溴芘,用蒸馏水和乙酸乙酯提取有机层,然后用硫酸镁干燥,减压除去溶剂,然后用柱层析法,以乙酸乙酯和正己烷为展开剂进行精制。真空干燥后,得到目的产物化学式 83 的 (6-溴芘-1-基)-萘-2-基苯胺 (MS(EI) (C₃₂H₂₀BrN, 计算值:498.41;测量值:497), 收率 36%。

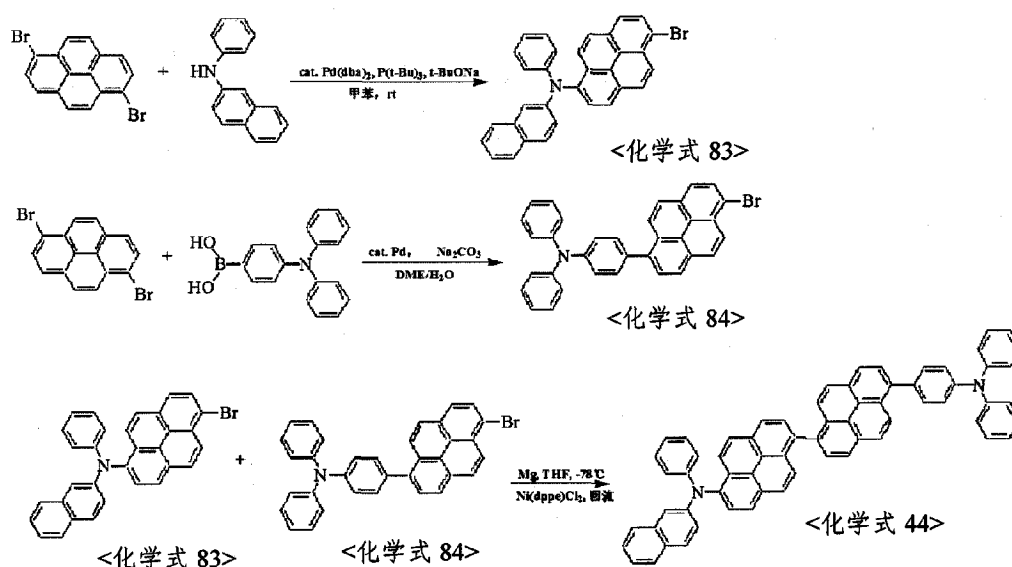
[0238] 然后,在氮气氛下,向 500mL 三口瓶中加入 26.0mmol 1,6-二溴芘、12.8mmol 4-二苯基氨基-苯基-1-硼酸、以及催化量的四(三苯基膦)钯,然后再加入 225mL 1,2-二甲氧基乙烷、80mL 2M 碳酸钠水溶液,在 95℃ 下回流 20 小时。反应完成后,使反应温度冷却至常温,通过过滤回收过量的 1,6-二溴芘,用蒸馏水和乙酸乙酯提取有机层后,用硫酸镁干燥,减压除去溶剂,然后用柱层析法以乙酸乙酯和正己烷为展开剂进行精制。真空干燥后,得到目的产物化学式 84 的 [4-(6-溴芘-1-基)-苯基]-二苯胺 (MS(EI) (C₃₄H₂₂BrN, 计算值:524.45;测量值:523), 收率 28%。

[0239] 将 3.8mmol 化学式 83 的 (6-溴芘-1-基)-萘-2-基苯胺,在氮气氛下的 40mL 无水四氢呋喃溶剂中进行格氏反应 (Grignard)。将生成的格氏反应生成物用滴管 (cannular) 缓慢地滴加 (dropwise) 到溶解有 3.0mmol 化学式 84 的 [4-(6-溴芘-1-基)-苯基]-二苯胺和催化量的 [1,3-双(二苯基膦)丙烷] 镍 (II) 的无水四氢呋喃中,再搅拌 4 小时。反应完成后,用蒸馏水和乙酸乙酯提取有机层后,用硫酸镁干燥,减压除去溶剂,然后用柱层析法以乙酸乙酯和正己烷为展开剂进行精制。真空干燥后,合成目的产物化学式 44 的 [6'-(4-二苯基氨基-苯基)-[1,1']] 二萘基-6-基]-萘-2-基苯胺。

[0240] MS(EI) (C₆₆H₄₂N₂, 计算值:863.05;测量值:862)。

[0241] [反应式 13]

[0242]



[0243] <合成例 10> 化学式 56 的化合物的合成

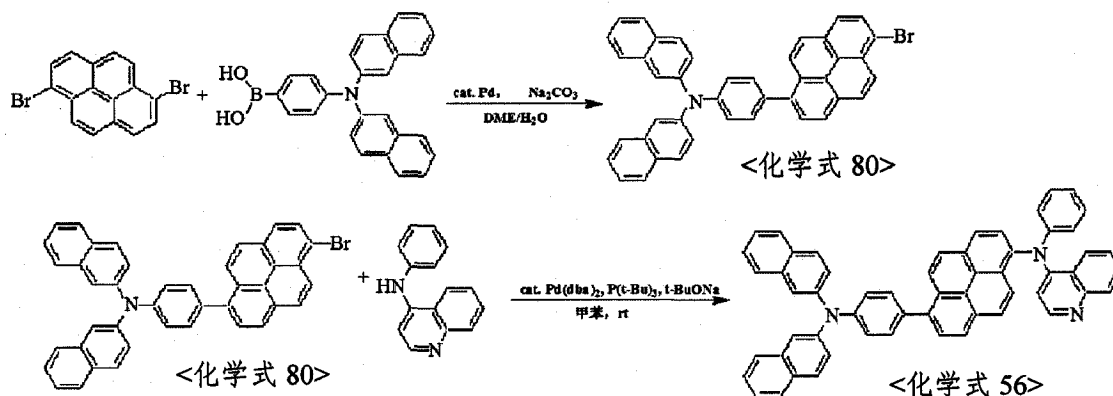
[0244] 全部合成过程如下述反应式 14 所示。如反应式 14, 在合成例 4 的铃木偶联反

应中,用 4-(二萘-2-基氨基)苯基硼酸代替 4-(萘-2-基苯胺)苯基硼酸,合成化学式 80 的 [4-(6-溴萘-1-基)-苯基]-二萘-2-基胺,然后用苯基喹啉-4-基胺代替萘-1-基-萘-2-基胺来进行芳胺化反应,合成最终目的产物化学式 56 的 {6-[4-(二萘-2-基氨基)-苯基]-萘-1-基}-苯基喹啉-4-基胺,除此以外与所述合成例 4 相同。

[0245] MS(EI) ($C_{57}H_{37}N_3$, 计算值:763.92;测量值:763)。

[0246] [反应式 14]

[0247]



[0248] <比较合成例 1> 化学式 85 的化合物的合成

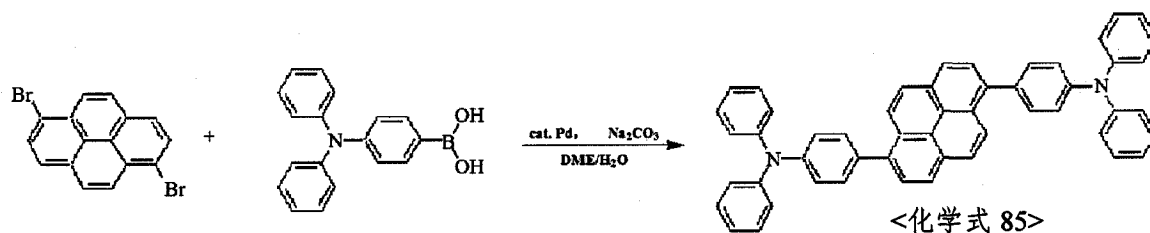
[0249] 合成过程如下述反应式 14 所示。

[0250] 在氮气氛围下,向 100mL 三口瓶中加入 2.00g 1,6-二溴萘 (5.6mmol)、3.53g 4-(二萘基氨基)-苯基硼酸 (12.2mmol)、以及催化量的四(三苯基膦)钯,然后再加入 40mL 1,2-二甲氧基乙烷、20mL 2M 的碳酸钠水溶液,在 95℃ 下回流 20 小时。反应完成后,使反应温度降至常温,用蒸馏水和乙酸乙酯提取有机层后,用硫酸镁干燥,减压下除去溶剂,然后用四氢呋喃和甲醇重沉淀后过滤。真空干燥后,得到 3.10g 目的产物化学式 85 的化合物,其被相同的叔胺所取代,收率 81%。

[0251] MS(EI) ($C_{52}H_{36}N_2$, 计算值:688.86;测量值:688)。

[0252] [反应式 15]

[0253]



[0254] <比较合成例 2> 化学式 86 的化合物的合成

[0255] 合成过程如下述反应式 16 所示。

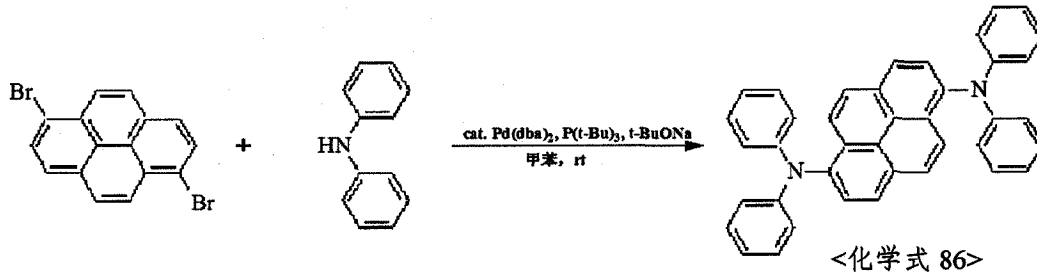
[0256] 在氮气氛围下,向 100mL 三口瓶中加入 2.00g 1,6-二溴萘 (5.6mmol)、1.90g 二苯胺 (11.2mmol)、以及催化量的双(二亚苄基丙酮)钯、三叔丁基膦和叔丁醇钠,然后再加入 40mL 甲苯,常温下搅拌 8 小时。反应完成后,使反应温度降至常温,用蒸馏水和乙酸乙酯提取有机层后,用硫酸镁干燥,减压下除去溶剂,然后用四氢呋喃和甲醇重沉淀后过滤。真空干燥后得到 2.35g 目的产物 N,N,N',N'-四苯基萘-1,6-二胺 (化学式 86),其被相同的

仲胺所取代, 收率 74%。

[0257] MS(EI) ($C_{40}H_{28}N_2$, 计算值 :536.66 ;测量值 :535)。

[0258] [反应式 16]

[0259]



[0260] < 比较合成例 3> 化学式 87 的化合物的合成

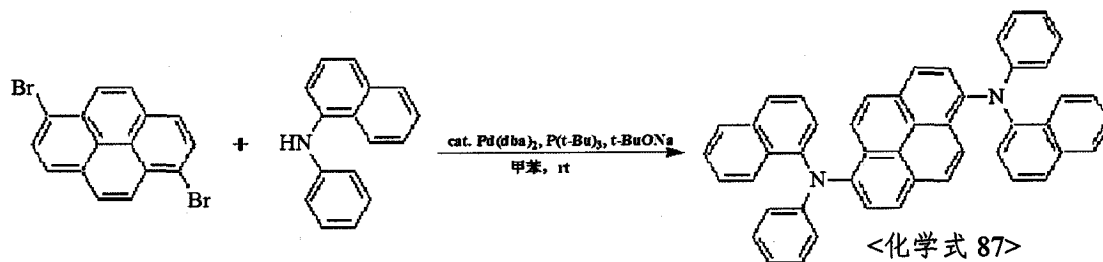
[0261] 合成过程如下述反应式 17 所示。

[0262] 在芳胺化反应中, 用萘-1-基苯胺代替二苯胺, 除此以外与比较合成例 2 相同, 合成目的产物的化学式 87 的 N,N'-二萘-1-基-N,N'-二苯基萘-1,6-二胺, 其被相同的仲胺所取代。

[0263] MS(EI) ($C_{48}H_{32}N_2$, 计算值 :636.78 ;测量值 :636)。

[0264] [反应式 17]

[0265]

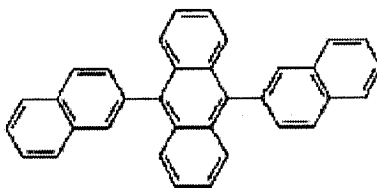


[0266] 实施例 1 :有机电致发光器件 1 的制备及评价

[0267] 为了能够用 22mm×2mm 单元器件进行制备, 将涂布有绝缘膜的附着 ITO 透明电极的玻璃基板在异丙醇中超声清洗 5 分钟, 然后进行 30 分钟的 UV 臭氧清洗。将清洗后的附着透明电极线的玻璃基板安装到真空蒸镀装置的基板夹持装置上, 先在形成有透明电极线的一侧面上, 通过电阻加热蒸镀使空穴注入材料 2-TNATA(4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基氨基)-三苯胺)成膜, 厚度为 600Å, 从而使其覆盖所述透明电极。然后在该空穴注入材料上用相同的蒸镀方法使空穴传输材料 NPD(N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺)成膜, 厚度为 200Å。然后, 在该空穴传输材料上以下述化学式 88 的材料作为荧光主体、以合成例 1 制得的化学式 22 的化合物作为荧光掺杂物 (3 重量%) 进行共蒸镀, 厚度为 40nm, 以其作为发光层。然后使电子传输材料的 Alq3(三(8-羟基喹啉)铝(III))成膜, 厚度为 300Å。然后在该电子传输材料上形成 Li 膜, 成膜速度为 1.5Å/秒:1Å/分钟, 膜厚度为 10nm, 然后在该 Li 膜上蒸镀 Al, 形成膜厚度为 100nm 的金属负极, 制得有机电致发光器件。蒸镀时所使用的设备为 VTS 公司的 EL 蒸镀机。

[0268] [化学式 88]

[0269]



[0270] 实施例 2 :有机电致发光器件 2 的制备及评价

[0271] 用合成例 2 制得的化学式 23 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0272] 实施例 3 :有机电致发光器件 3 的制备及评价

[0273] 用合成例 3 制得的化学式 24 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0274] 实施例 4 :有机电致发光器件 4 的制备及评价

[0275] 用合成例 4 制得的化学式 29 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0276] 实施例 5 :有机电致发光器件 5 的制备及评价

[0277] 用合成例 5 制得的化学式 35 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0278] 实施例 6 :有机电致发光器件 6 的制备及评价

[0279] 用合成例 6 制得的化学式 36 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0280] 实施例 7 :有机电致发光器件 7 的制备及评价

[0281] 用合成例 7 制得的化学式 37 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0282] 实施例 8 :有机电致发光器件 8 的制备及评价

[0283] 用合成例 8 制得的化学式 41 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0284] 实施例 9 :有机电致发光器件 9 的制备及评价

[0285] 用合成例 9 制得的化学式 44 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0286] 实施例 10 :有机电致发光器件 10 的制备及评价

[0287] 用合成例 10 制得的化学式 56 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0288] 比较例 1 :有机电致发光器件 11 的制备及评价

[0289] 用比较合成例 1 制得的化学式 85 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0290] 比较例 2 :有机电致发光器件 12 的制备及评价

[0291] 用比较合成例 2 制得的化学式 86 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0292] 比较例 3 :有机电致发光器件 13 的制备及评价

[0293] 用比较合成例 3 制得的化学式 87 的化合物来代替合成例 1 制得的化学式 22 的化合物,除此以外与上述实施例 1 的方法相同,制得有机电致发光器件。

[0294] < 实施例 >

[0295] 用下述方法对上述实施例 1 至 10 及比较例 1 至 3 制得的有机电致发光器件进行特性评价,结果如表 1 所示。

[0296] 1) 电流密度

[0297] 对制得的有机电致发光器件,测定基于电压变化的电流密度变化。该测定是在 2.5mA/cm² 至 100mA/cm² 的范围,电流密度每增加 2.5mA 时,用电流-电压计 (Kethely 237) 测定流经单元器件的电流值。

[0298] 2) 色坐标

[0299] 对制得的有机电致发光器件,在 2.5mA/cm² 至 100mA/cm² 的范围,电流密度每增加 2.5mA 时,用亮度计 (PR650) 进行测定。

[0300] 3) 亮度

[0301] 用电流-电压计 (Kethely SMU236) 供给电源,用亮度计 (PR650) 进行测定。

[0302] 4) 功率

[0303] 用上述测得的亮度和电流密度计算发光功率。

[0304] 表 1

[0305]

	电流密度 (mA/cm ²)	色坐标 CIE1931 (x, y)	效率 (cd/A)	寿命 (@1000nit)
实施例 1	20	(0.144, 0.123)	3.82	500
实施例 2	20	(0.142, 0.109)	3.47	250
实施例 3	20	(0.149, 0.118)	3.62	350
实施例 4	20	(0.144, 0.143)	6.28	500

[0306]

实施例 5	20	(0.142, 0.135)	6.57	800
实施例 6	20	(0.153, 0.166)	6.43	420
实施例 7	20	(0.153, 0.158)	6.70	600
实施例 8	20	(0.148, 0.148)	6.40	480
实施例 9	20	(0.153, 0.168)	8.30	500
实施例 10	20	(0.153, 0.134)	5.80	450
比较例 1	20	(0.173, 0.164)	4.29	60
比较例 2	20	(0.150, 0.168)	5.41	400
比较例 3	20	(0.150, 0.154)	2.32	10

[0307] 从上述表 1 的结果可以看出,本发明化学式 1 所示的非对称结构的芳胺衍生物,其为了使分子内不具有对称轴及对称面而在中心结构的芳基化合物上以取代基形式引入相互不同的仲胺和叔胺,该芳胺衍生物能够用于形成有机电致发光器件的有机薄膜层,在用作发光层来制备有机电致发光器件时,在蓝色波长范围内发光,与具有对称结果的材料相比,色纯度更优异,且提高了发光效率及寿命特性。特别地,还能够确认,使用本发明的非对称结构的芳胺衍生物的实施例 1 至 10 的情况,与使用在芘化合物中引入相同叔胺或相同仲胺的芘衍生物的比较例 1 至 3 相比,色纯度、效率或寿命特性显著提高。

[0308] 工业实用性

[0309] 基于本发明,通过在中心结构的芳基化合物中以取代基形式引入仲胺和叔胺,从而提供分子结构内不具有任何对称轴及对称面的非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物,将其用于有机电致发光器件时,能够获得蓝色波长范围内的优异的发光效率以及良好的寿命特性。

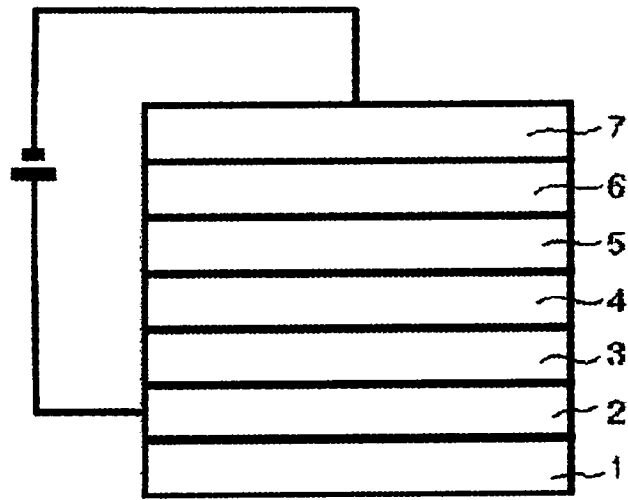


图 1

专利名称(译)	非对称结构的芳胺衍生物、其制备方法、相应的薄膜材料以及有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN102257097B	公开(公告)日	2014-11-05
申请号	CN200980151207.6	申请日	2009-12-16
[标]申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司		
申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司		
[标]发明人	金象同 金世勋 李智慧 吴龙虎		
发明人	金象同 金世勋 李智慧 吴龙虎		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C07C211/61 C07C211/58 H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/006 H01L51/5012 H01L51/0054 H01L51/0072		
优先权	1020090124172 2009-12-14 KR 1020090071884 2009-08-05 KR 1020080129685 2008-12-18 KR		
其他公开文献	CN102257097A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种非对称结构的有机电致发光器件用芳胺衍生物、其制备方法、含该芳胺衍生物的有机电致发光器件用薄膜材料以及利用该薄膜材料的有机电致发光器件，所述有机电致发光器件用芳胺衍生物为通过在作为中心结构的芳基化合物的Ar上依次引入仲胺及叔胺，使得分子结构中不具有对称轴及对称面。根据本发明，在作为中心结构的芳基化合物的Ar上引入不同的取代基的非对称结构的芳基衍生物，可用于有机电致发光器件的有机薄膜形成，并用作发光层材料，特别是掺杂材料，在制造有机电致发光器件时，能够获得蓝色波长范围内的优异的发光效率以及良好的寿命特性。

