

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200410099502.0

[51] Int. Cl.

*C09K 11/06 (2006.01)*

*H05B 33/14 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374526C

[22] 申请日 2004.9.30

[21] 申请号 200410099502.0

[30] 优先权

[32] 2003.10.2 [33] KR [31] 68613/03

[73] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 金奎植 孙炳熙 夫龙淳 孙准模

朴商勋 李志勋 白云仲

[56] 参考文献

US5989737A 1999.11.23

US6512083B1 2003.1.28

US6514632B1 2003.2.4

审查员 旭 昀

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 7 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

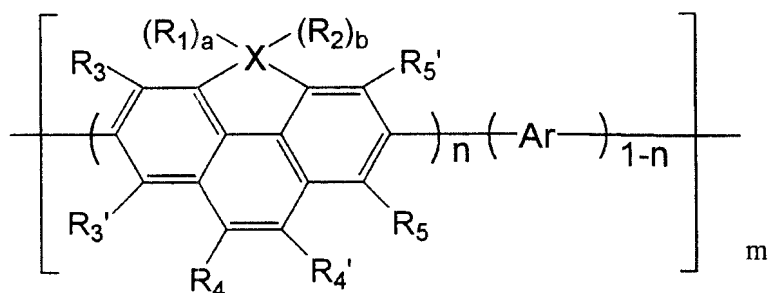
环戊菲基化合物和使用该化合物的有机电致  
发光装置

[57] 摘要

本发明提供了一种环戊菲基化合物和使用该化合物的有机电致发光装置。由于环戊菲基化合物具有多种优点,例如易加工性,高溶解性、杰出的色纯度、色稳定性、热稳定性等等,它不仅能方便地用于作为有机电致发光装置的有机层,特别是发光层的成型材料,而且也可以作为有机颜料和非线性光学基材的材料。

1.式2所代表的环戊菲基化合物:

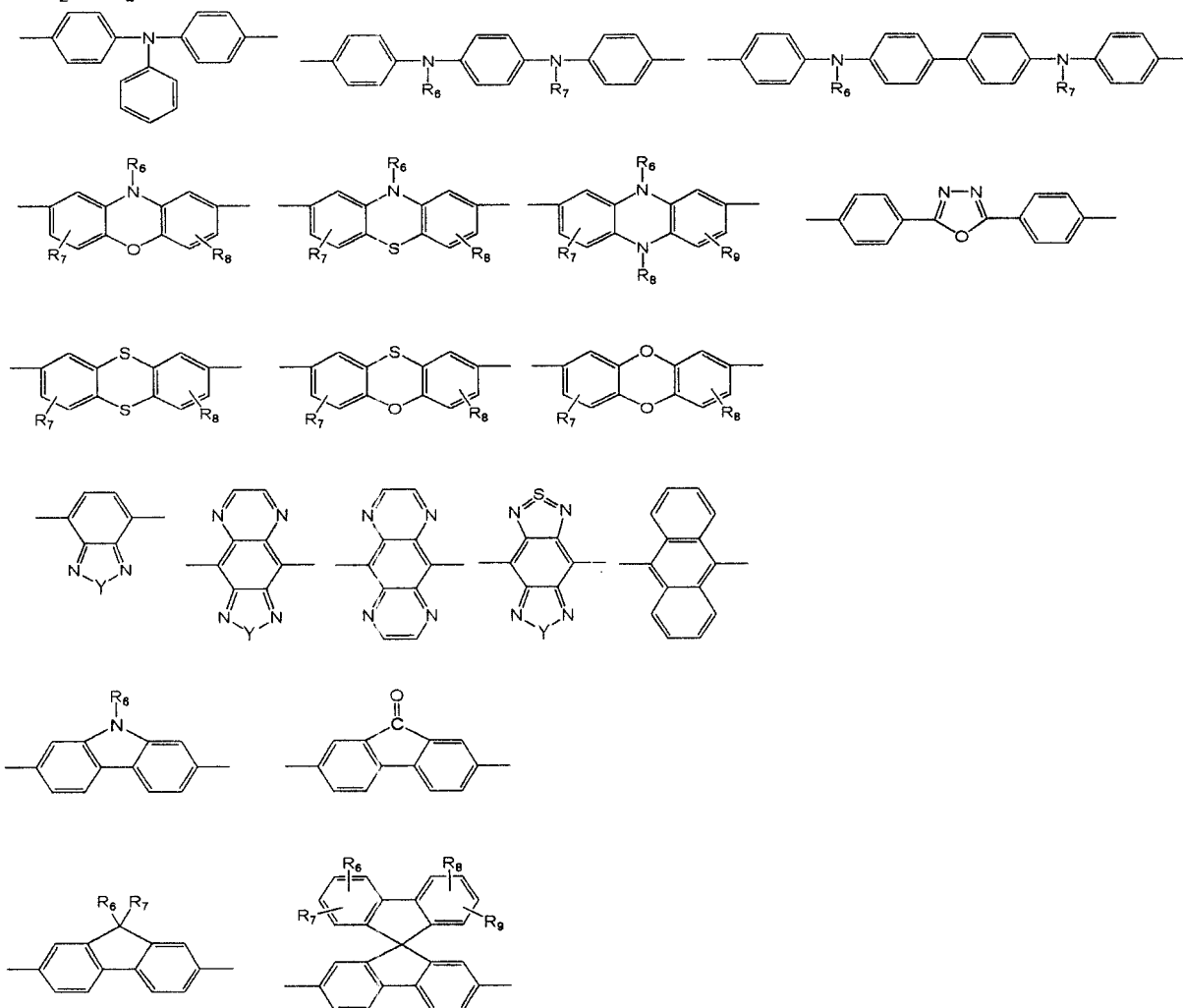
[式2]



其中

Ar 单元选自下面式3所代表的结构:

[式3]



Y 是氧或硫;

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地选自: 氢、羟基、氨基、氰基、卤素原子、

$C_1-C_{30}$  烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、 $C_1-C_{30}$  烷氧基、 $C_6-C_{30}$  芳基和  $C_2-C_{30}$  杂芳基；

X 是碳，当 X 是碳时，a 和 b 都为 1；

$R_1$  和  $R_2$  各自独立地选自：氢、 $C_1-C_{30}$  烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、 $C_1-C_{30}$  烷氧基、 $C_6-C_{30}$  芳基、 $C_6-C_{30}$  芳氧基、 $C_6-C_{30}$  芳烷基、 $C_2-C_{30}$  杂芳基、和  $C_2-C_{30}$  杂芳氧基、或者  $R_1$  和  $R_2$  互相连接形成饱和或不饱和的  $C_3-C_{30}$  环状体系；

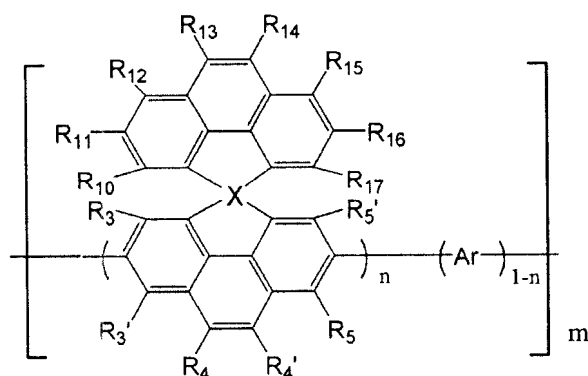
$R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$  和  $R_5'$  各自独立地选自：氢、羟基、氨基、氰基、卤素原子、 $C_1-C_{30}$  烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、 $C_1-C_{30}$  烷氧基、 $C_6-C_{30}$  芳基、 $C_6-C_{30}$  芳烷基、和  $C_2-C_{30}$  杂芳基；和

m 是 2-5000 的实数；

n 是 0.01-1 的实数。

2. 权利要求 1 的环戊菲基化合物，其为式 4 所代表的化合物：

[式 4]



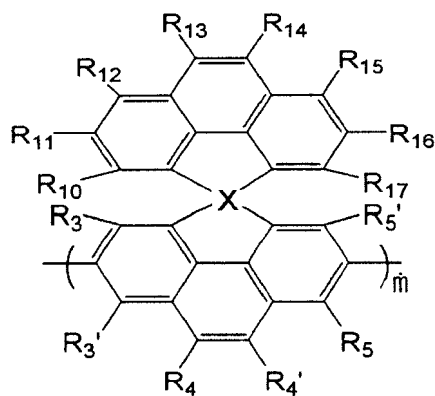
其中

Ar、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_5'$ 、X、n 和 m 同权利要求 1 所定义；和

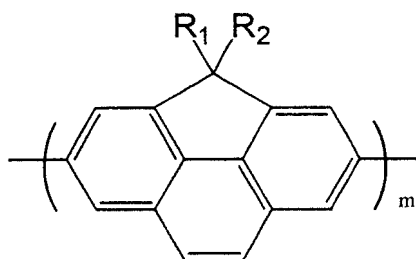
$R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  各自独立地选自：氢、羟基、氨基、氰基、卤素原子、 $C_1-C_{30}$  烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、 $C_1-C_{30}$  烷氧基、 $C_6-C_{30}$  芳基、 $C_6-C_{30}$  芳氧基、 $C_6-C_{30}$  芳烷基、 $C_2-C_{30}$  杂芳基和  $C_2-C_{30}$  杂芳氧基。

3. 权利要求 1 或 2 的环戊菲基化合物，其为式 5 或式 6 所代表的化合物：

[式 5]



[式 6]



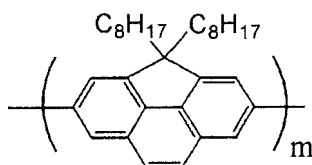
其中

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_3'$ 、 $R_4'$ 、 $R_5'$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $X$  和  $m$  同权利要求 2 所定义；

$R_1$  和  $R_2$  各自独立地为  $C_1$ - $C_{12}$  烷基。

4. 权利要求 3 的环戊菲基化合物，其为式 7 所代表的化合物：

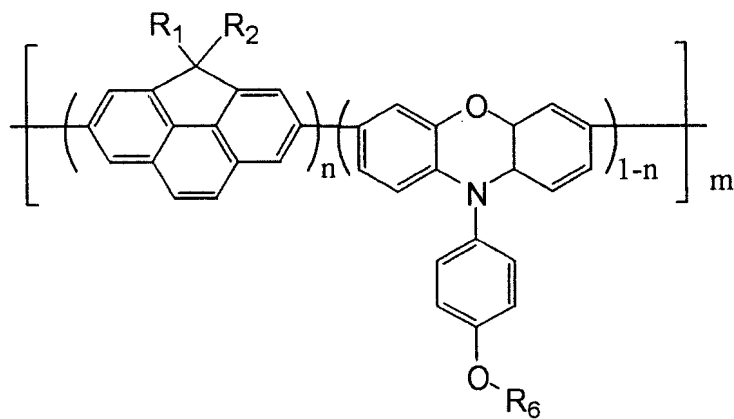
[式 7]



其中  $m$  是 2-5000 的实数。

5. 权利要求 1 的环戊菲基化合物，其为式 8 所代表的化合物：

[式 8]



其中

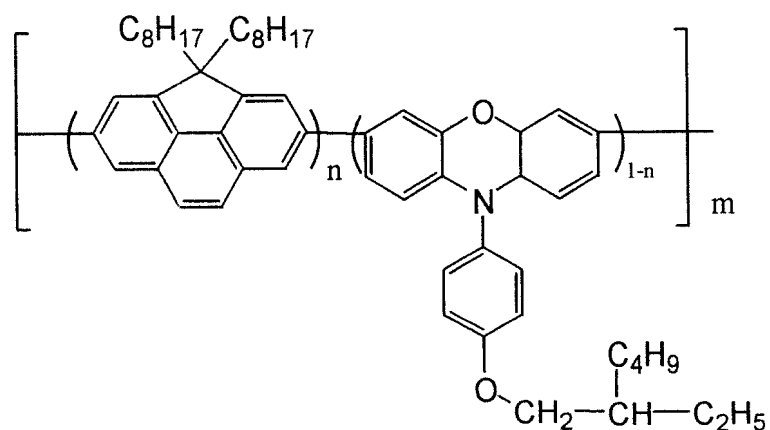
$R_1$ 、 $R_2$  和  $R_6$  各自独立地为  $C_1$ - $C_{12}$  烷基；

$n$  是 0.01-0.99 的实数； 和

$m$  是 2-5000 的实数。

6. 权利要求 5 的环戊菲基化合物，其为式 9 所代表的化合物：

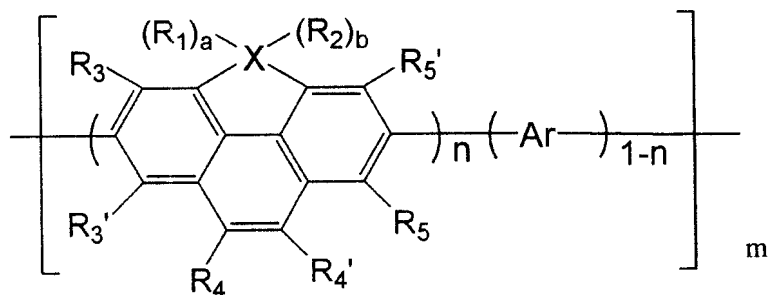
[式 9]



其中  $n$  是 0.01-0.99 的实数； 和  $m$  是 2-5000 的实数。

7. 在一对电极间含有有机层的有机电致发光装置，其中所述有机层包括式 2 代表的环戊菲基化合物：

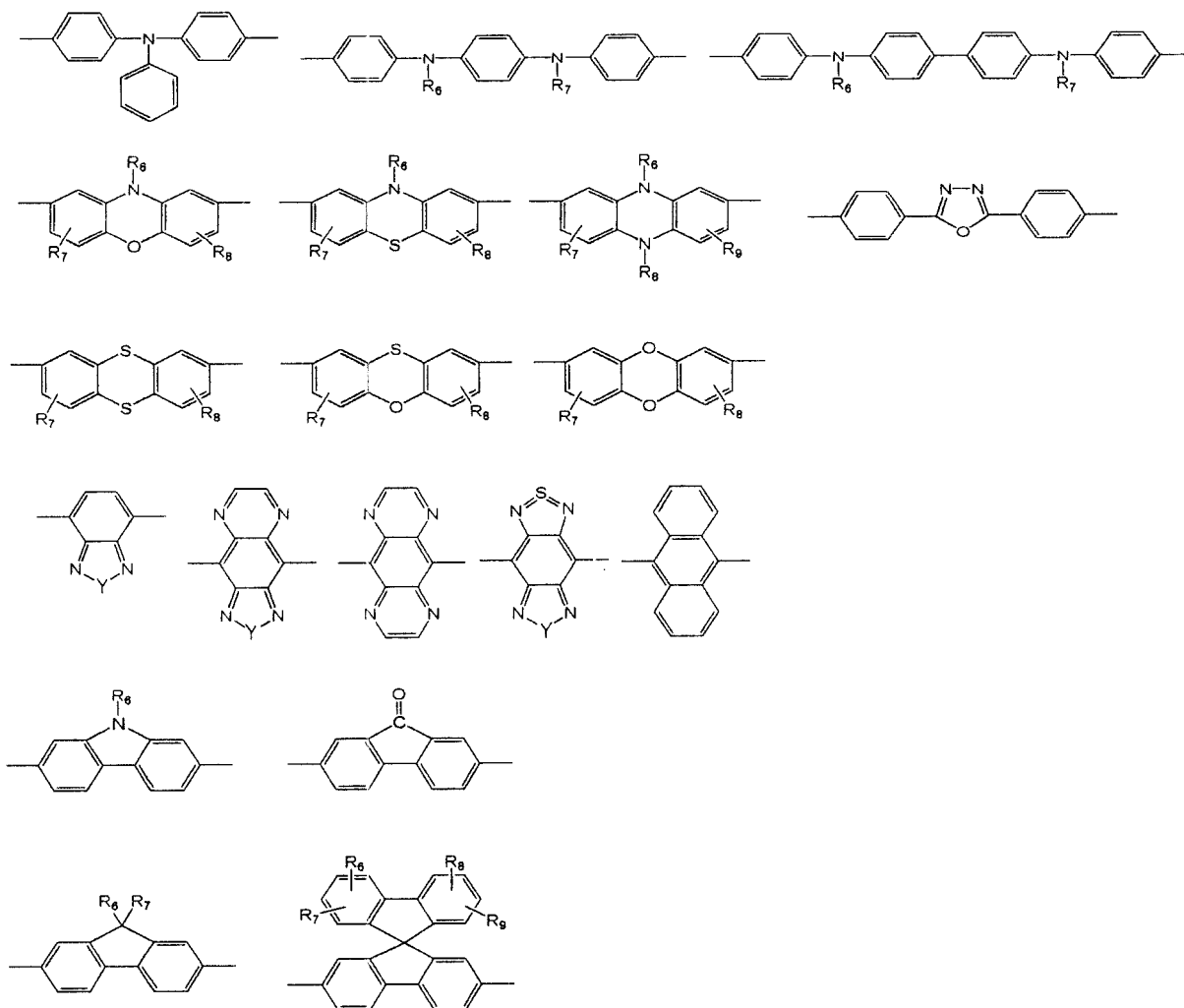
[式 2]



其中

Ar 单元选自下面式 3 所代表的结构：

[式 3]



Y 是氧或硫;

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>各自独立地选自：氢、羟基、氨基、氰基、卤素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基和C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>杂芳基；

X 是碳，当 X 是碳时，a 和 b 都为 1；

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 各自独立地选自：氢、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 的芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳基、和 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳氧基、或者 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 互相连接形成饱和或不饱和的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环状体系；

$R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 和 $R_5'$ 各自独立地选自：氢、羟基、氨基、氰基、卤素原子、 $C_1$ - $C_{30}$ 烷基、 $C_3$ - $C_{30}$ 环烷基、 $C_1$ - $C_{30}$ 烷氧基、 $C_6$ - $C_{30}$ 芳基、 $C_6$ - $C_{30}$ 芳烷基、和  $C_7$ - $C_{30}$ 杂芳基；和

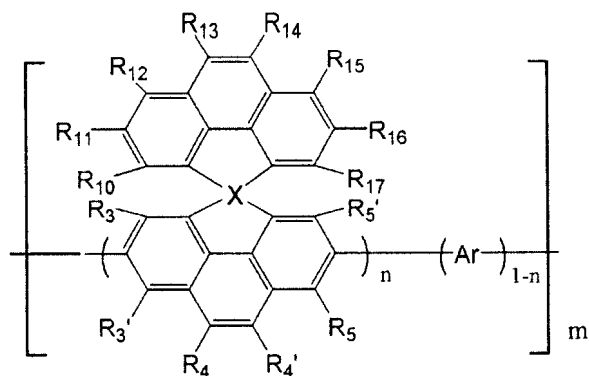
$m$  是 2-5000 的实数;

$n$  是  $0.01-1$  的实数。

8. 权利要求 7 的有机电致发光装置, 其中所述有机层是发光层或空穴传输层。

9.权利要求 7 的有机电致发光装置,所述环戊菲基化合物为式 4 所代表的化合物:

[式 4]

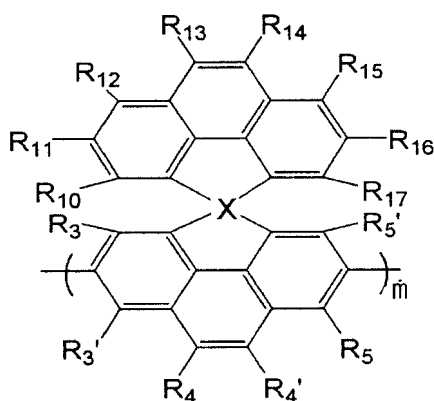


其中

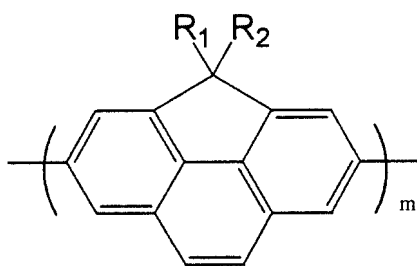
Ar、R<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>'、R<sub>4</sub>、R<sub>4</sub>'、R<sub>5</sub>、R<sub>5</sub>'、X、n 和 m 同权利要求 7 所定义; 和 R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> 和 R<sub>17</sub> 各自独立地选自: 氢、羟基、氨基、氰基、卤素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳基和 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳氧基。

10.权利要求 7 或 9 的有机电致发光装置,所述环戊菲基化合物为式 5 或式 6 所代表的化合物:

[式 5]



[式 6]



其中

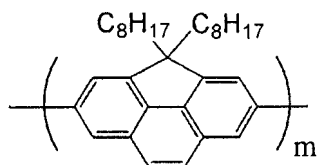
R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>3</sub>'、R<sub>4</sub>'、R<sub>5</sub>'、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、

X 和 m 同权利要求 9 所定义;

$R_1$  和  $R_2$  各自独立地为  $C_1$ - $C_{12}$  烷基。

11. 权利要求 10 的有机电致发光装置, 其为式 7 所代表的化合物:

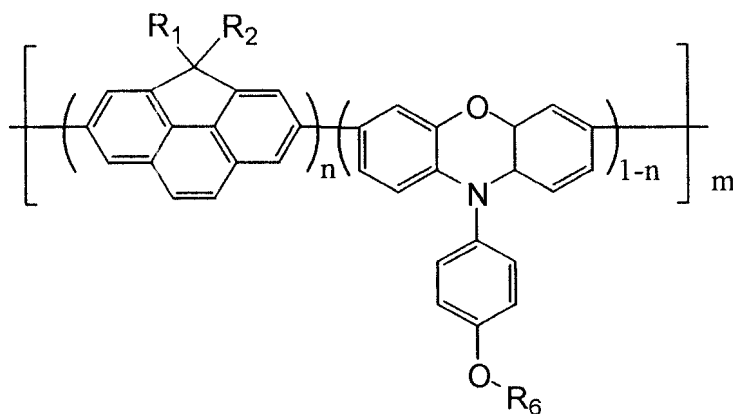
[式 7]



其中 m 是 2-5000 的实数。

12. 权利要求 9 的有机电致发光装置, 其为式 8 所代表的化合物:

[式 8]



其中

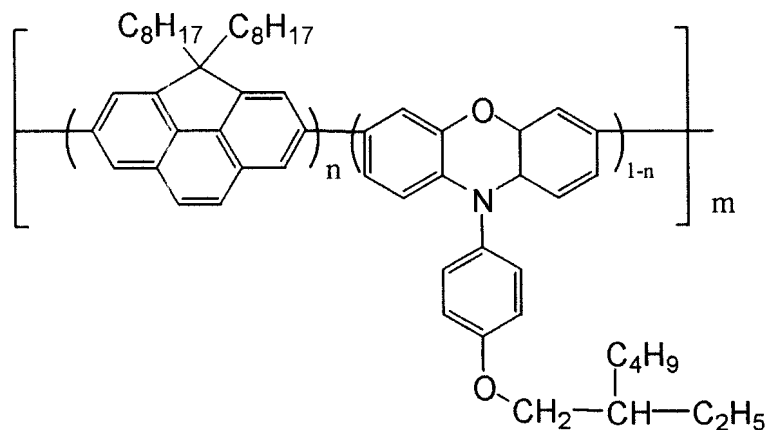
$R_1$ 、 $R_2$  和  $R_6$  各自独立地为  $C_1$ - $C_{12}$  烷基;

n 是 0.01-0.99 的实数; 和

m 是 2-5000 的实数。

13. 权利要求 12 的有机电致发光装置, 其为式 9 所代表的化合物:

[式 9]



其中 n 是 0.01-0.99 的实数; 和 m 是 2-5000 的实数。



## 环戊菲基化合物和使用该化合物的有机电致发光装置

### 技术领域

本发明涉及一种环戊菲基化合物和一种使用该化合物的有机电致发光装置，特别是涉及一种环戊菲基化合物和一种使用该化合物作为有机层的有机电致发光装置。

### 背景技术

有机电致发光装置通常包括阳极、有机发光层和阴极。在有机发光层中，阴极的电子和阳极的空穴再结合形成激子，当激子变成基态时，产生电致发光。

Eastman Kodak 公司开发了具有多层结构的电致发光装置，这种多层结构包括喹啉铝复合层和三苯胺衍生物层。这种多层结构装置的开发使选用低分子量分子形成有机发光层成为可能，并能使发光具有从 UV 区到 IR 区的宽波长范围。

基于共轭聚合物聚亚苯基亚乙烯(下文中，简称 PPV)的 EL 装置的开发最初是由英国剑桥大学通过湿法涂膜工艺(Nature, vol 347,539,1990)实现。后来，Covion Co.开发了一种新的 PPV 型聚合物，它溶于有机溶剂并且具有高的化学稳定性和发光效率。同样，Dow Chemical Co.开发了一种比 PPV 型化合物具有更好性能的发光层成型材料聚茆化合物。特别地，聚茆化合物作为蓝色发光聚合物是一种有前途的材料。由于激基缔合物(excimer)是由聚茆结构的侧链产生的，因此聚茆化合物仍然需要进行更多改进，特别是色纯度。(见美国专利号 5,900,327)。为了改进聚茆的色纯度，开发了多种发光材料，其中包括美国专利号 5,621,131 中公开的聚螺茆和美国专利号 5,763,636 中公开的螺二茆或含有杂原子的螺茆。

然而，采用现有发光材料制造的有机电致发光装置仍然需要进一步的改进，特别是在效率、色纯度等方面。

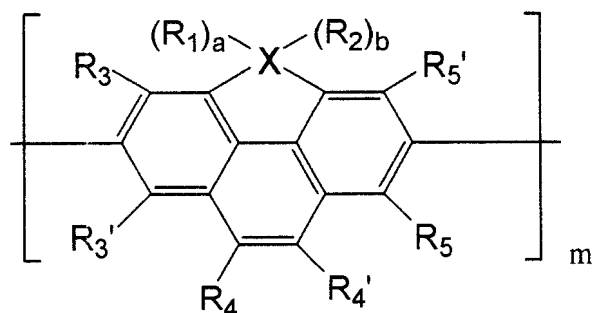
### 发明内容

本发明提供了具有环戊菲结构的环戊菲基化合物和使用该化合物的有机电

致发光装置, 这种化合物具有改进的发光效率、热稳定性和色纯度。

一方面, 本发明提供了一种用式 1 表示的环戊菲基化合物:

[式1]



其中 X 是碳、氮、氧或硫, 当 X 是碳时, a 和 b 都是 1; 当 X 是氮时, a 和 b 中的一个为 0; 当 X 是氧或硫时, a 和 b 都是 0。

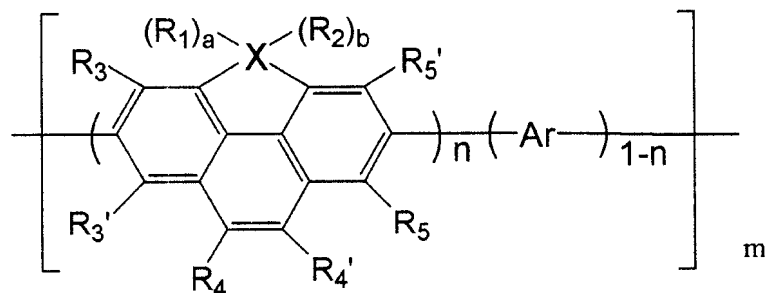
$R_1$  和  $R_2$  各自独立地选自: 氢、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{30}$  烷基、取代或未取代的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{30}$  烷氧基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳氧基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳烷基、取代或未取代的  $C_2$ - $C_{30}$  杂芳基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  杂芳氧基、取代或未取代的  $C_2$ - $C_{30}$  杂芳氧基、或者  $R_1$  和  $R_2$  互相连接形成饱和或不饱和的  $C_3$ - $C_{30}$  环状体系。

$R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$  和  $R_5'$  各自独立地选自: 氢、羟基、取代或未取代的氨基、氰基、卤素原子、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{30}$  烷基、取代或未取代的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{30}$  烷氧基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳烷基、取代或未取代的  $C_2$ - $C_{30}$  杂芳基; 和

m 是 2-5000 的实数。

环戊菲基化合物还可以含有亚芳基(Ar)重复单元, 并且用式 2 表示:

[式2]



其中

Ar 是取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  亚芳基、取代或未取代的  $C_2$ - $C_{30}$  杂亚芳基;

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_5'$ 、X、a 和 b 同上定义;

m 是 2-5000 的实数; 和

$n$  是 0.01-1 的实数。

本发明实施方案的另一个方面是提供一种在两个电极间含有有机层的有机电致发光装置，其中该有机层包含环戊菲基化合物。

#### 附图说明

参照附图通过对示例性实施例的详细描述，本发明的上述和其他特性以及优点变得更加显而易见，其中：

图 1 是本发明实施例 4 所述的二辛基环戊菲-吩噻嗪共聚物的光致发光(PL)光谱。

图 2 说明了本发明实施例 4 所述的二辛基环戊菲-吩噻嗪共聚物的色纯度特性。

#### 具体实施方式

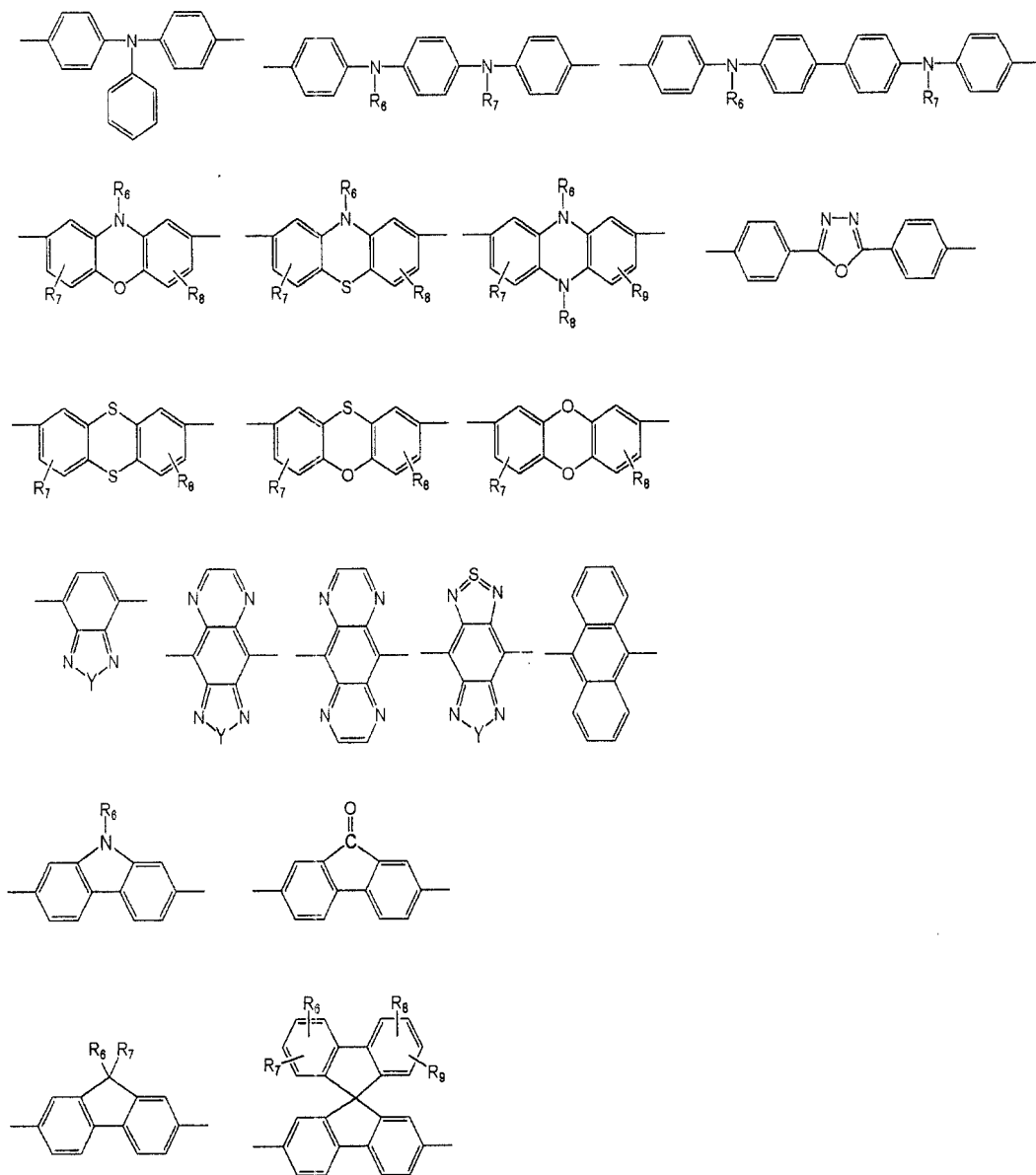
本发明提供了用式 1 表示的环戊菲基化合物。本发明还提供了一种含有亚芳基重复单元的用式 2 表示的环戊菲基化合物。在式 2 中， $n$  定义为在整个聚合物中所含环戊菲重复单元的混合比例， $1-n$  定义为在整个聚合物中所含亚芳基重复单元的混合比例。

在式 1 中， $n$  是 0.01-1 的实数，优选为 0.5-1。在式 1 中，当  $R_1$  和  $R_2$  相互连接形成环时，形成了取代或未取代的  $C_3$ - $C_{30}$  环。在这种情况下，该环可含有杂原子，例如氮、氧或硫。

在式 1 中，一种或多种取代烷基、环烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、杂芳基、氨基和/或相应的环的实例包括  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、卤素原子、 $C_1$ - $C_{12}$  低级烷基氨基、羟基、硝基、氰基、取代或未取代氨基( $-NH_2$ ,  $-NH(R)$ ,  $-N(R')(R'')$ )，其中  $R'$  和  $R''$  各自独立地为  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、羧基、磺酸、磷酸、 $C_1$ - $C_{20}$  卤代烷基、 $C_2$ - $C_{20}$  链烯基、 $C_2$ - $C_{20}$  炔基、 $C_1$ - $C_{20}$  杂烷基、 $C_6$ - $C_{30}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳烷基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂芳基或  $C_2$ - $C_{20}$  杂芳烷基。

在式 1 中，亚芳基(Ar)单元具有例如式 3 的结构，优选吩噻嗪：

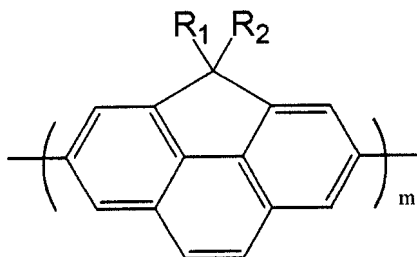
[式 3]



其中 Y 是氧或硫; R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 各自独立地选自: 氢、羟基、取代或未取代的氨基、氰基、卤素原子、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、取代或未取代的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷氧基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳基和取代或未取代的 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳基。

式 1 的环戊菲基化合物的实例包括式 6 代表的化合物:

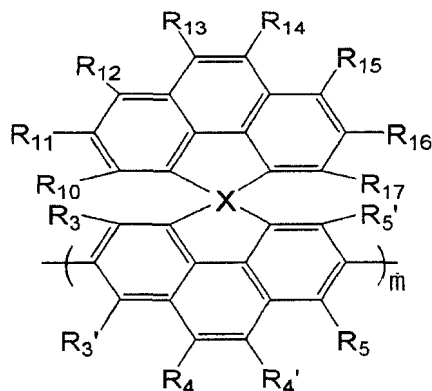
[式 6]



其中  $R_1$  和  $R_2$  各自独立地为取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基;  $m$  是 2-5000 的实数。

在式 1 代表的环戊菲基化合物中,通过  $R_1$  和  $R_2$  相互连接形成环的化合物的实例包括式 5 的化合物:

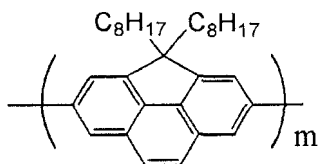
[式 5]



其中  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_3'$ 、 $R_4'$ 、 $R_5'$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  同上定义,  $m$  也同上定义。

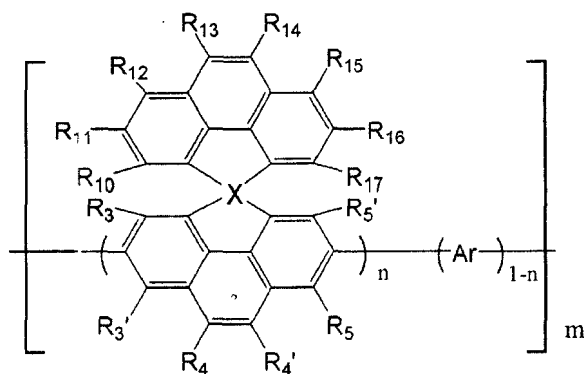
式 6 的化合物的实例包括式 7 的化合物:

[式 7]



在式 2 的环戊菲基化合物中,通过  $R_1$  和  $R_2$  相互连接形成环的化合物的实例包括式 4 的化合物:

[式 4]

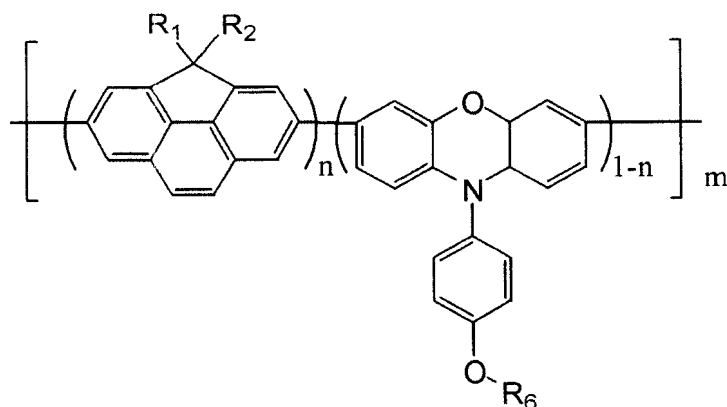


其中  $Ar$ 、 $R_3$ 、 $R_3'$ 、 $R_4$ 、 $R_4'$ 、 $R_5$ 、 $R_5'$ 、 $X$ 、 $n$  和  $m$  同上定义; 并且  $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  各自独立地选自: 氢、羟基、取代或未取代的氨基、氰基、卤素原子、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{30}$  烷基、取代或未取代的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{30}$  烷氧基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳氧基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳烷基、取代或未取代的  $C_2$ - $C_{30}$  杂芳基和

取代或未取代的  $C_2-C_{30}$  杂芳氧基。

式 4 的化合物的实例包括式 8 的化合物：

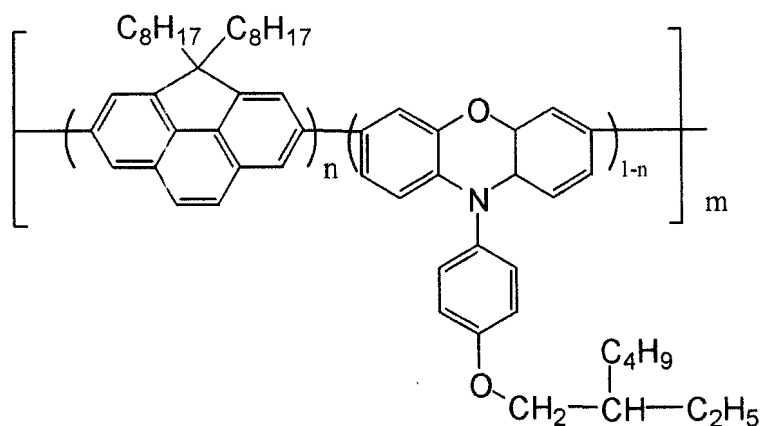
[式 8]



其中  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_6$  各自独立地为取代或未取代的  $C_1-C_{12}$  烷基； $n$  是 0.01-0.99 的实数， $m$  是 2-5000 的实数。

式 8 的化合物的实例包括式 9 的化合物：

[式 9]



其中  $n$  是 0.01-0.99 的实数， $m$  是 2-5000 的实数。

通过将由新的环戊菲基化合物或螺环戊菲基化合物制成的单一物质进行聚合反应或将该化合物与含有卤化物的亚芳基(Ar)单体进行共聚反应，能够得到本发明的环戊菲基化合物。

如上所述，环戊菲基化合物提供了多种加工优点，包括易加工性、高稳定性、较高的色纯度、色稳定性和热稳定性，并且它不仅仅是能方便地用于作为有机电致发光装置的有机层的成型材料。

根据本发明，含有式 1 重复单元的环戊菲基化合物的聚合度优选为 15 或更高，特别优选为 15-350。优选地，该化合物的数均分子量不能低于 10000，更优选地，该化合物的数均分子量为 10000-200000。在这种情况下，化合物具有良

好的成膜性。

通过用式 1 的环戊菲基化合物形成有机层，特别是发光层，可以制造本发明所述的有机电致发光装置。式 1 的环戊菲基化合物能够作为发光层的成型材料来使用，特别是蓝色发光材料。而且，环戊菲基化合物能够用作有机层例如空穴传输层(hole transport layer)的成型材料。

优选地，式 1 的环戊菲基化合物在发光层形成材料总重量中占约 1-30 重量份。适用于在发光层中导入环戊菲基化合物的方法的实例包括真空沉积、溅射、涂膜、喷墨印刷、电子束放射(electron-beam radiation)等。

有机层的厚度优选的范围为约 50-100nm。在本文中所用的术语“有机层”的意思是在有机电致发光装置中在一对电极间由有机化合物形成的层，例如，发光层、电子传输层(electron transport layer)，空穴传输层等。

该有机电致发光装置具有已知的结构，包括：阳极/发光层/阴极、阳极/缓冲层/发光层/阴极、阳极/空穴传输层/发光层/阴极、阳极/缓冲层/空穴传输层/发光层/阴极、阳极/缓冲层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极和阳极/缓冲层/空穴传输层/发光层/空穴阻挡层/阴极，但是并不局限于这些结构。

缓冲层的实例包括在本领域中通常使用的任何材料，并且优选的是铜酞菁、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚亚苯基亚乙烯和其衍生物，但又不仅限于这些。

空穴传输层的实例包括在本领域中通常所使用的任何材料，优选的是聚三苯胺，但又不仅限于这些。

电子传输层的实例包括在本领域中通常所使用的任何材料，优选的是聚噻二唑，但又不仅限于这些。

空穴阻挡层的实例包括在本领域中通常所使用的任何材料，优选的是 LiF、BaF<sub>2</sub> 或 MgF<sub>2</sub>，但又不仅限于这些。

在下文中，通过下面的实施例对本发明进行更加详细的说明。然而，所给出的这些实施例是以说明为目的，并没有局限性。

#### 实施例 1

##### 4,4-二辛基-环戊[def]菲的合成

将 3g(15.76mmol)的环戊[def]菲和 7.74mL(44.80mmol)的辛基溴溶于 300mL

的四氢呋喃中，将 94.68mL 的 1M 的叔丁基氧化钾缓慢的滴加到溶液中，搅拌下于 50℃加热一小时，然后通过减压浓缩除去四氢呋喃。向反应混合物中加入 300mL 的乙酸乙酯进行提纯，然后用盐水清洗。得到的产品用蒸馏水洗一次，用硫酸镁将乙酸乙酯脱水干燥，随后过滤并减压浓缩。将所得的混合物用硅胶柱色谱法(洗脱液：己烷)进行分离，得到 4.68g 的目标产物 4,4-二辛基-环戊[def]菲，产率为 71.67%。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : ppm, 0.80(m, 10H, 辛基), 1.07-1.25(m, 20H, 辛基), 2.10-2.17(m, 4H, 辛基), 7.49(m, 2H, 芳香族), 7.60(m, 2H, 芳香族), 7.79(m, 4H, 芳香族)

质谱: 414(M<sup>+</sup>), 301, 189

## 实施例 2

### 4,4-二辛基-2,6-二溴环戊[def]菲的合成

向反应烧瓶中加入 3g(7.2mmol)实施例 1 中制备的 4,4-二辛基-环戊[def]菲，将混合物溶于 50mL 二氯甲烷中。然后将反应在黑暗条件下进行，然后用 37ml 二氯甲烷稀释 0.74mL 溴所得到的溶液在室温下缓慢地滴入反应混合物中，滴加结束后，将反应混合物搅拌约 30 分钟，然后在减压的条件下进行浓缩。所得的混合物用硅胶柱色谱法(洗脱液：己烷)进行分离，得到 2.17g 的目标产品 4,4-二辛基-2,6-二溴环戊[def]菲，产率为 52.5%。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : ppm, 0.80(m, 10H, 辛基), 1.07-1.21(m, 20H, 辛基), 2.10-2.14(m, 4H, 辛基), 7.35(d, 1H, 芳香族), 7.53(d, 1H, 芳香族), 7.65(t, 1H, 芳香族), 7.79(d, 1H, 芳香族), 7.82, 7.93(dd, 2H, 芳香族)

质谱: 572(M<sup>+</sup>), 494, 381, 300, 215, 201

## 实施例 3

### 聚二辛基环戊菲的合成

首先，将 Schlenk 烧瓶抽真空，然后用氮气回流(reflux)几次使其完全干燥。然后在手套式操作箱中，将 480mg(1.7mmol)的双(1,5-环辛二烯)镍(O)和 273mg(1.7mmol)的 2,2'-二吡啶加入 Schlenk 烧瓶中，接着再将烧瓶抽真空和用氮气回流几次。在氮气条件下，向烧瓶中加入 4mL 无水二甲基甲酰胺(DMF)、0.2mL



的 1,5-环辛二烯(cyclooctadie)(COD)和 5mL 的无水甲苯。混合物在 70℃条件下搅拌 30 分钟后, 将用 8mL 甲苯稀释 500mg(0.873mmol)实施例 2 中制备的 4,4-二辛基-2,6-二溴环戊[def]菲所得的溶液加入混合物中。反应混合物在 70℃条件下回流 24 小时, 然后冷却至室温。

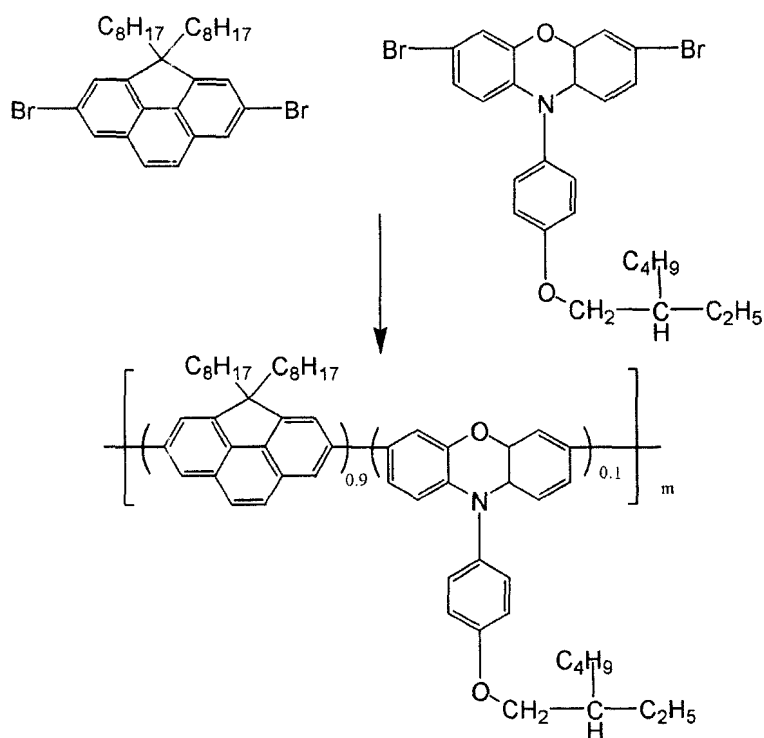
反应物用酸性溶液进行处理得到沉淀, 该酸性溶液例如, 包括体积比为 1:1:2 的盐酸、丙酮和甲醇的混合溶液。沉淀物用甲苯和甲醇纯化, 随后通过用 soxhlet 萃取器处理, 得到产率为 70%的最终产物。

由凝胶渗透色谱法分析结果可以看出, 最终产物的数均分子量(Mn)约为 50000。

#### 实施例 4

二辛基环戊菲-吩噻嗪共聚物(摩尔比为 90:10)的合成

[反应方案 1]



首先, 将 Schlenk 烧瓶抽真空, 然后用氮气回流几次使其完全干燥。然后在手套式操作箱中, 将 534mg(1.9mmol)的双(1,5-环辛二稀)镍(O)和 300mg(1.9mmol)的 2,2'-二吡啶加入到 Schlenk 烧瓶中, 然后将烧瓶抽真空并再用氮气回流几次。在氮气条件下, 向烧瓶中加入 4mL 无水二甲基甲酰胺(DMF)、0.2mL 的 1,5-环

辛二烯(COD)和 8mL 的无水甲苯。将反应混合物在 70℃ 条件下搅拌 30 分钟。将用 8mL 无水甲苯稀释 500mg(0.9mmol)实施例 2 中制备的 4,4-二辛基-2,6-二溴环戊[def]菲和 53mg(0.1mmol)的二溴吩噻嗪衍生物 3,7-二溴-10-[4-(2-乙基-己氧基)-苯基]-10,10a-二氢-4aH-吩噻嗪所得的溶液加入混合物中。反应混合物在 70℃ 条件下回流 24 小时,然后冷却至室温。反应物用酸性溶液进行处理得到沉淀,该酸性溶液例如,包括体积比为 1:1:2 的盐酸、丙酮和甲醇的混合溶液。沉淀物用甲苯和甲醇纯化,随后使用 soxhlet 萃取器处理,得到产率为 65%的最终产物。

从 GPC 分析结果可以看出,最终产物的数均分子量(Mn)约为 56000。

图 1 和图 2 中给出了二辛基环戊菲-吩噻嗪共聚物的 PL 和色纯度特性。参考图 1 可以看出,二辛基环戊菲-吩噻嗪共聚物的最大发射峰在 365nm 处。在这一波长条件下,在 NTSC 色度坐标系中二辛基环戊菲-吩噻嗪共聚物的色纯度是 CIE(x,y):0.16, 0.25。

环戊菲基化合物表现出明显的加工优点,例如易加工性,高溶解性、杰出的色纯度、色稳定性、热稳定性等等,它不仅能方便地用于作为有机电致发光装置的有机层,特别是发光层的成型材料,而且也可以作为有机颜料或非线性光学基材的材料。

PL 数据

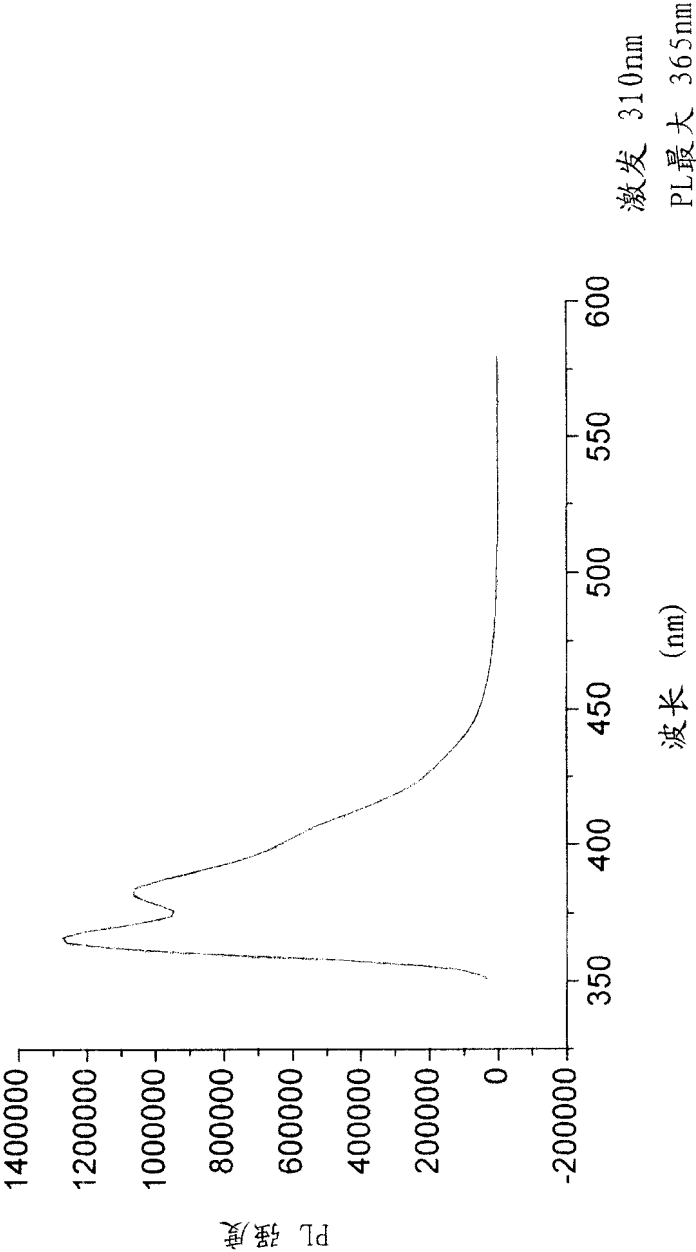
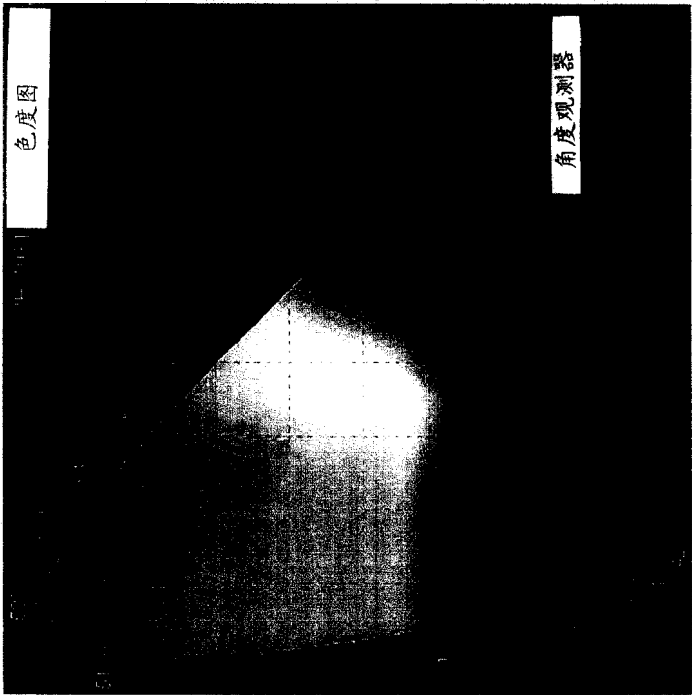


图 1

图 2



相对眼睛敏感度 : 0.01072  
x : 0.1646      y : 0.0193  
红 (0.68 0.28)    绿 (0.30 0.60)    蓝 (0.15 0.07)

最佳 (0.16, 0.25)

|                |   |         |            |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 环戊菲基化合物和使用该化合物的有机电致发光装置   |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN100374526C</a>  | 公开(公告)日 | 2008-03-12 |
| 申请号            | CN200410099502.0  | 申请日     | 2004-09-30 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 三星斯笛爱股份有限公司   |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 三星SDI株式会社   |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 三星SDI株式会社   |         |            |
| [标]发明人         | 金奎植<br>孙炳熙<br>夫龙淳<br>孙准模<br>朴商勋<br>李志勋<br>白云仲   |         |            |
| 发明人            | 金奎植<br>孙炳熙<br>夫龙淳<br>孙准模<br>朴商勋<br>李志勋<br>白云仲   |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H05B33/14 H01L51/50 C07C13/66 C07C13/72 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/12 C08G73/02 C08G73/08 H01L51/00   |         |            |
| CPC分类号         | C08G61/125 H01L51/5012 C09K2211/1475 H01L51/0036 Y10S428/917 H01L51/5048 H01L51/0069 C08G73/0273 H01L51/0052 C09K2211/1416 C08G61/02 H05B33/14 C08G61/124 C09K11/06 H01L51/0071 C08G73/08 C08G61/126 H01L51/0043 C08G73/02 H01L51/0035 C08G61/122 |         |            |
| 优先权            | 1020030068613 2003-10-02 KR   |         |            |
| 其他公开文献         | CN1637113A  |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>  |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供了一种环戊菲基化合物和使用该化合物的有机电致发光装置。由于环戊菲基化合物具有多种优点，例如易加工性，高溶解性、杰出的色纯度、色稳定性、热稳定性等等，它不仅能方便地用于作为有机电致发光装置的有机层，特别是发光层的成型材料，而且也可以作为有机颜料和非线性光学基材的材料。

