

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580028982.4

[43] 公开日 2007 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 101010406A

[22] 申请日 2005.9.23

[21] 申请号 200580028982.4

[30] 优先权

[32] 2004.9.24 [33] KR [31] 10 - 2004 - 0077214

[86] 国际申请 PCT/KR2005/003169 2005.9.23

[87] 国际公布 WO2006/080637 英 2006.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2007.2.27

[71] 申请人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 尹锡喜 文济民 黄仁浩 李民钉
赵昱东 金芝垠 全柄宣

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 朱 梅 徐志明

权利要求书 13 页 说明书 36 页 附图 1 页

[54] 发明名称

新型化合物以及使用该化合物的有机发光器件
件 (6)

[57] 摘要

本发明披露了一种有机发光器件。所述有机发光器件包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极。所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构，并且该有机材料层的至少一层包含化学式 1 表示的化合物或者引入了热固性或可光致交联的官能团的化学式 1 表示的化合物。

1、一种有机发光器件，其包括：

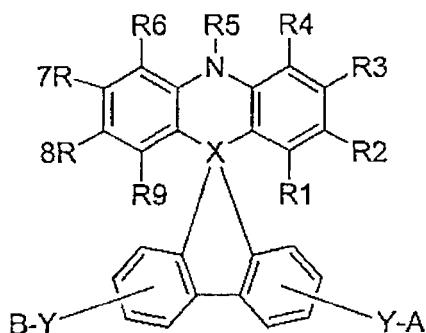
第一电极；

包括发光层的有机材料层，其中该有机材料层的至少一层包含化学式 1 表示的化合物或者引入了热固性或可光致交联的官能团的化学式 1 表示的化合物；和

第二电极；

其中，所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构，

化学式 1



其中，X 为 C 或 Si，

A 为 -NZ₁Z₂；

B 为 -NZ₃Z₄；

Y 为键；二价芳香烃；由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基；或由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价杂环基；

Z1~Z4 各自独立地为氢；具有 1~20 个碳原子的脂族烃；芳香烃；由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的芳香烃；由芳香烃取代的硅基团；杂环基；由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的杂环基；由具有 1~20 个碳原子的烃或具有 6~20 个碳原子的芳香烃取代的苯硫基；或由芳香烃取代的硼基团；

R1~R4 和 R6~R9 各自独立地选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基团、酰胺基和酯基的组，R1~R4 和 R6~R9 可以与相邻的基团一起形成脂族稠环或杂稠环；以及

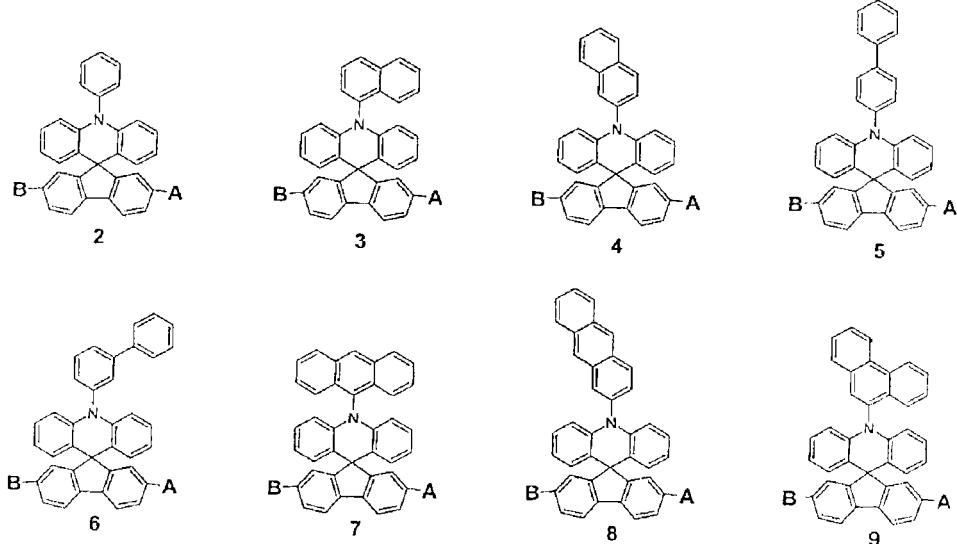
R5 为氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基，并且当 R5 为芳基或杂环基时，该芳基或杂环基邻位上的碳和 R4 或 R6 与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 和 SiRR' 的组的基团一起形成或不形成稠环；其中 R 和 R' 各自独立地选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的杂环基、腈基、酰胺基和酯基的组，并且可以形成稠环从而形成螺环化合物。

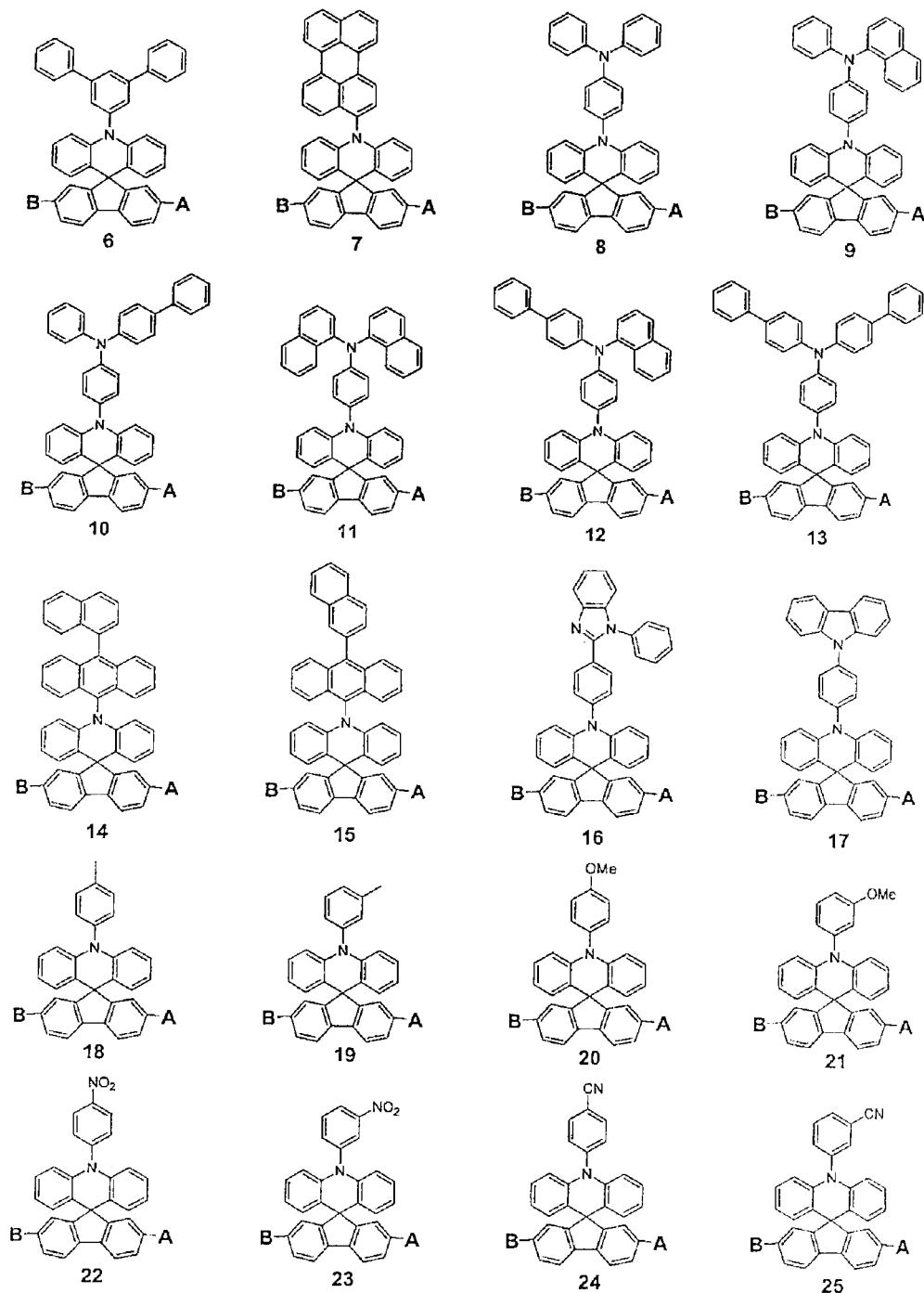
2、如权利要求 1 所述的有机发光器件，其中，化学式 1 中的 R5 为芳基或杂环基。

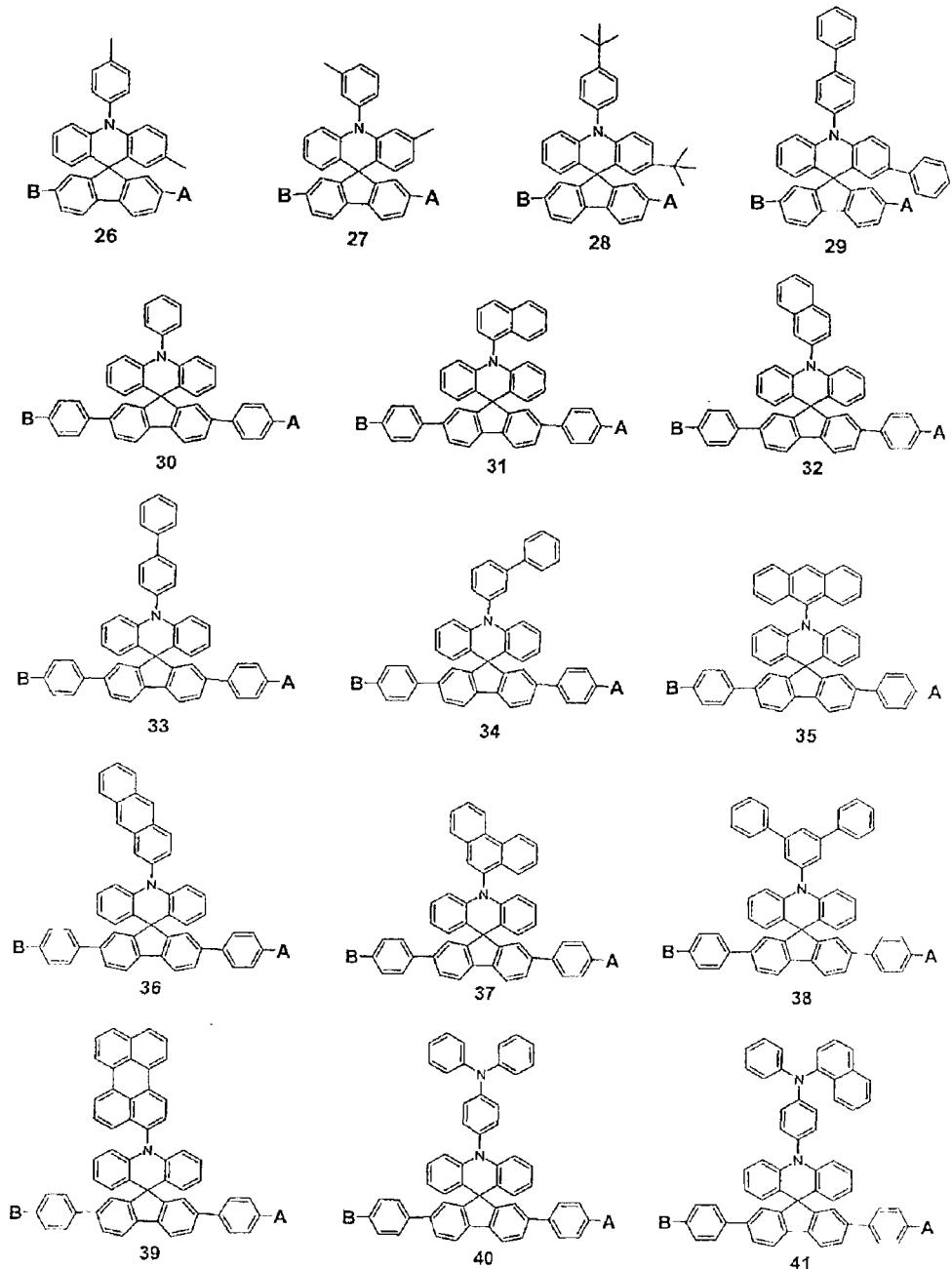
3、如权利要求 2 所述的有机发光器件，其中，化学式 1 中的 R5 为芳基或杂环基，并且该芳基或杂环基邻位上的碳和 R4 或 R6 与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR'和 SiRR'的组的基团一起形成稠环，其中 R 和 R'如化学式 1 所定义。

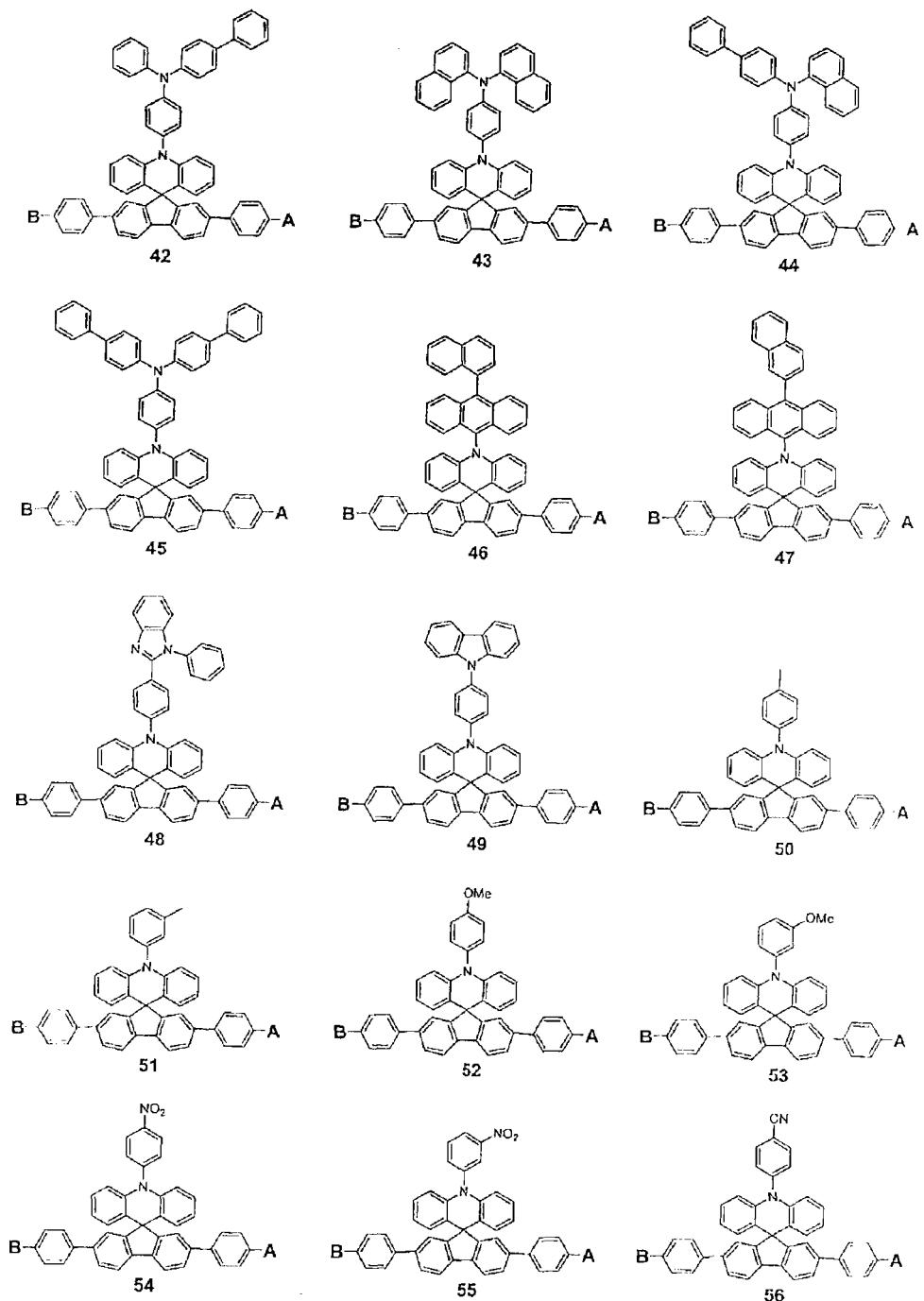
4、如权利要求 1 所述的有机发光器件，其中，所述化学式 1 表示的化合物为化学式 2~119 表示的化合物中的任意一种：

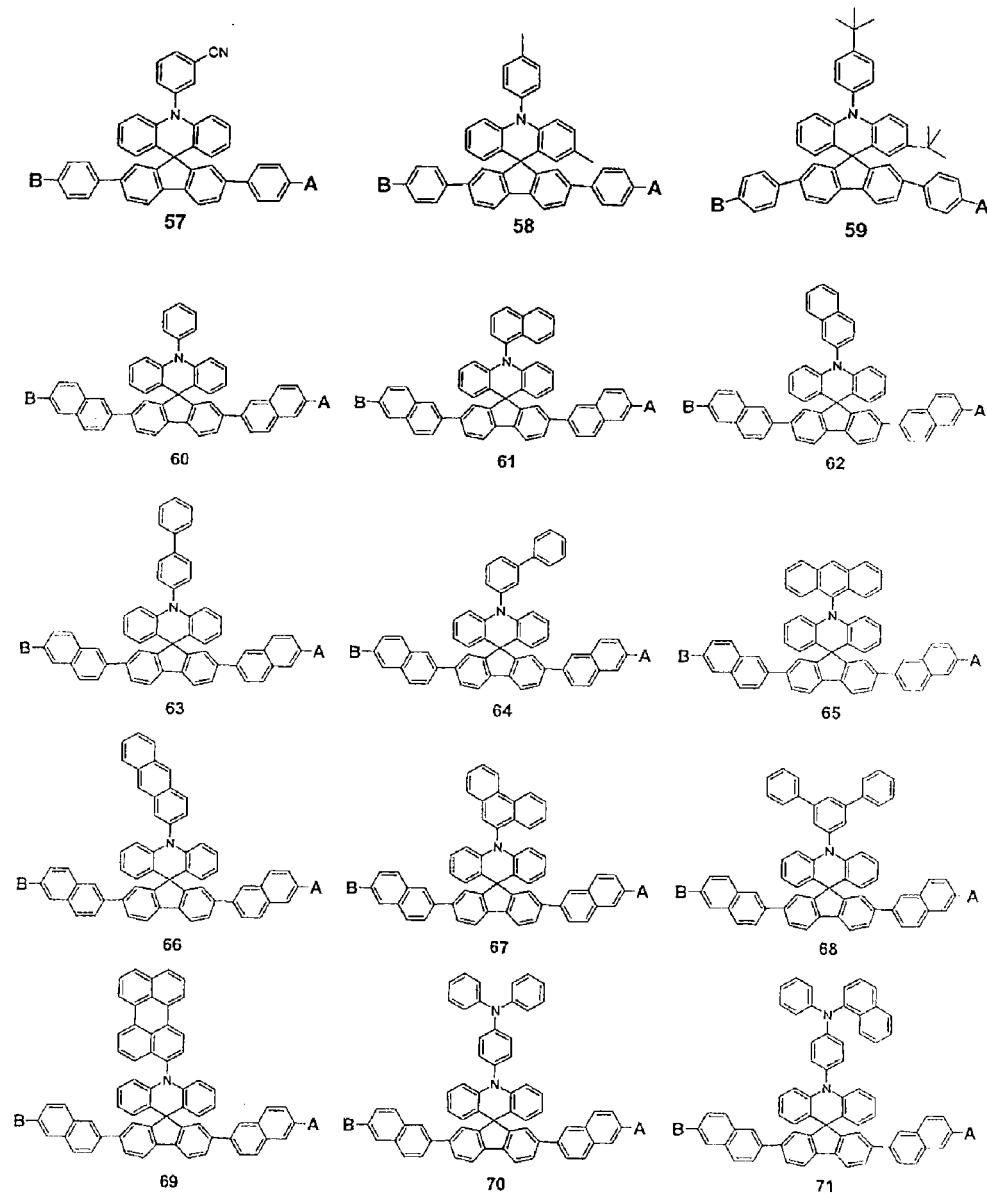
化学式 2~119

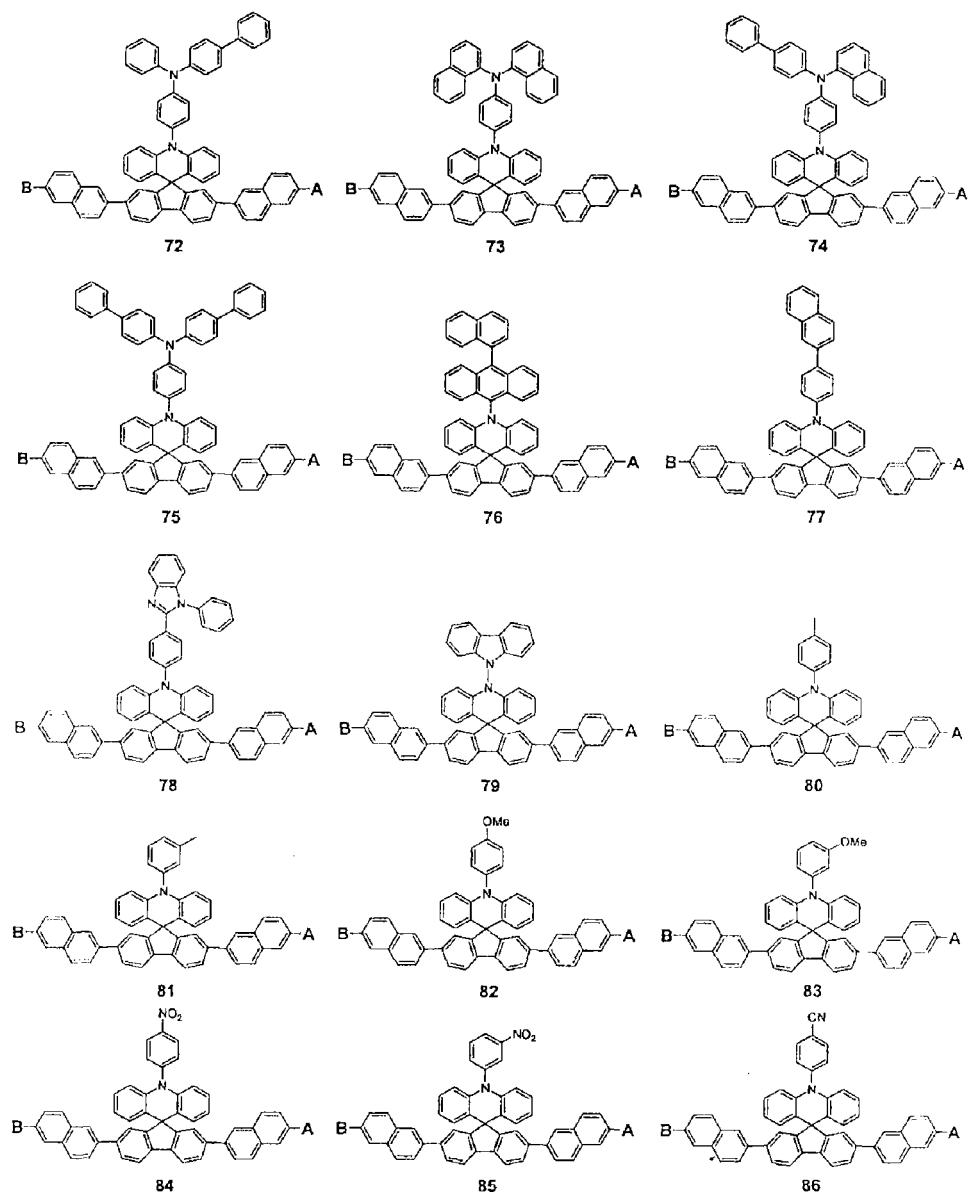


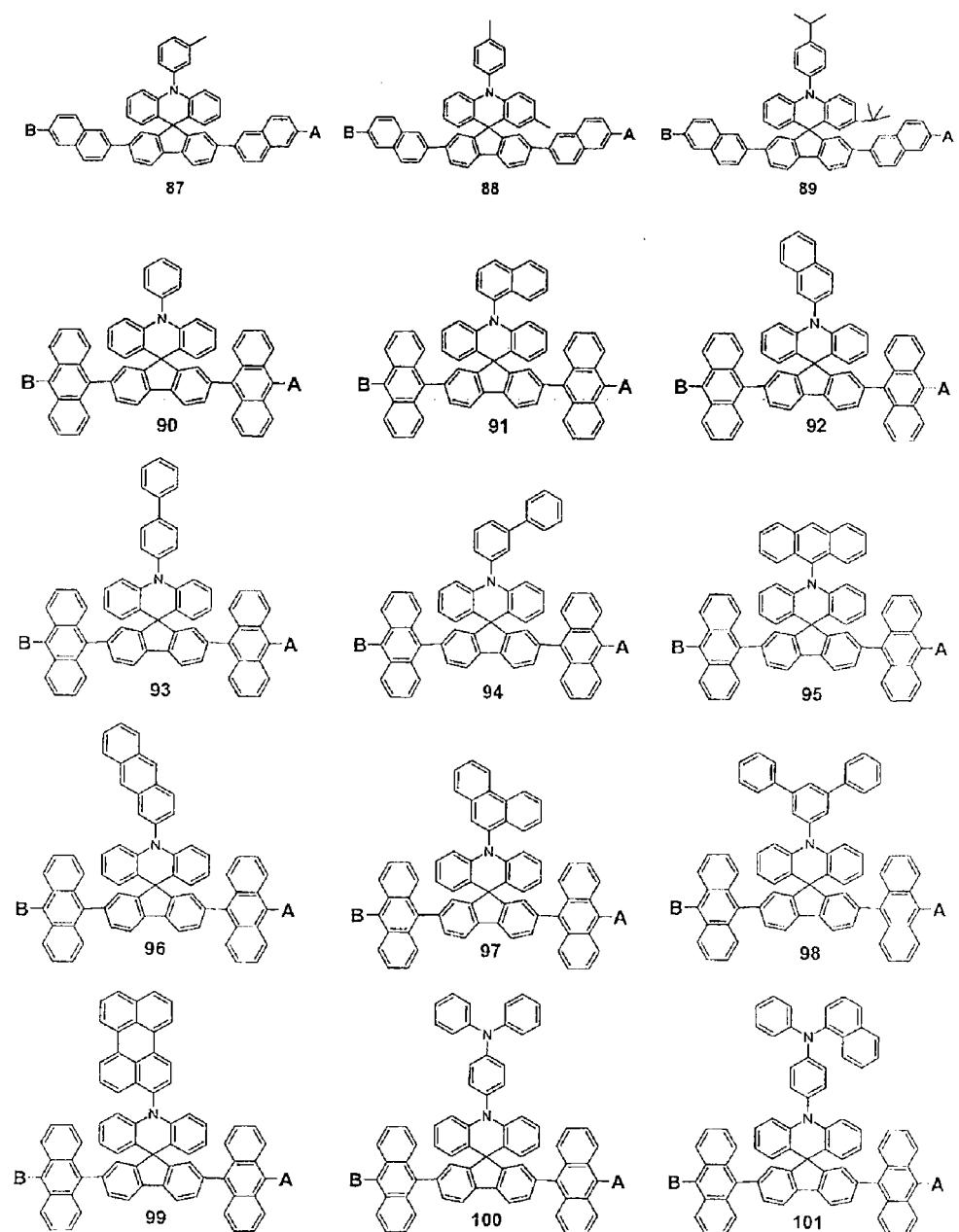


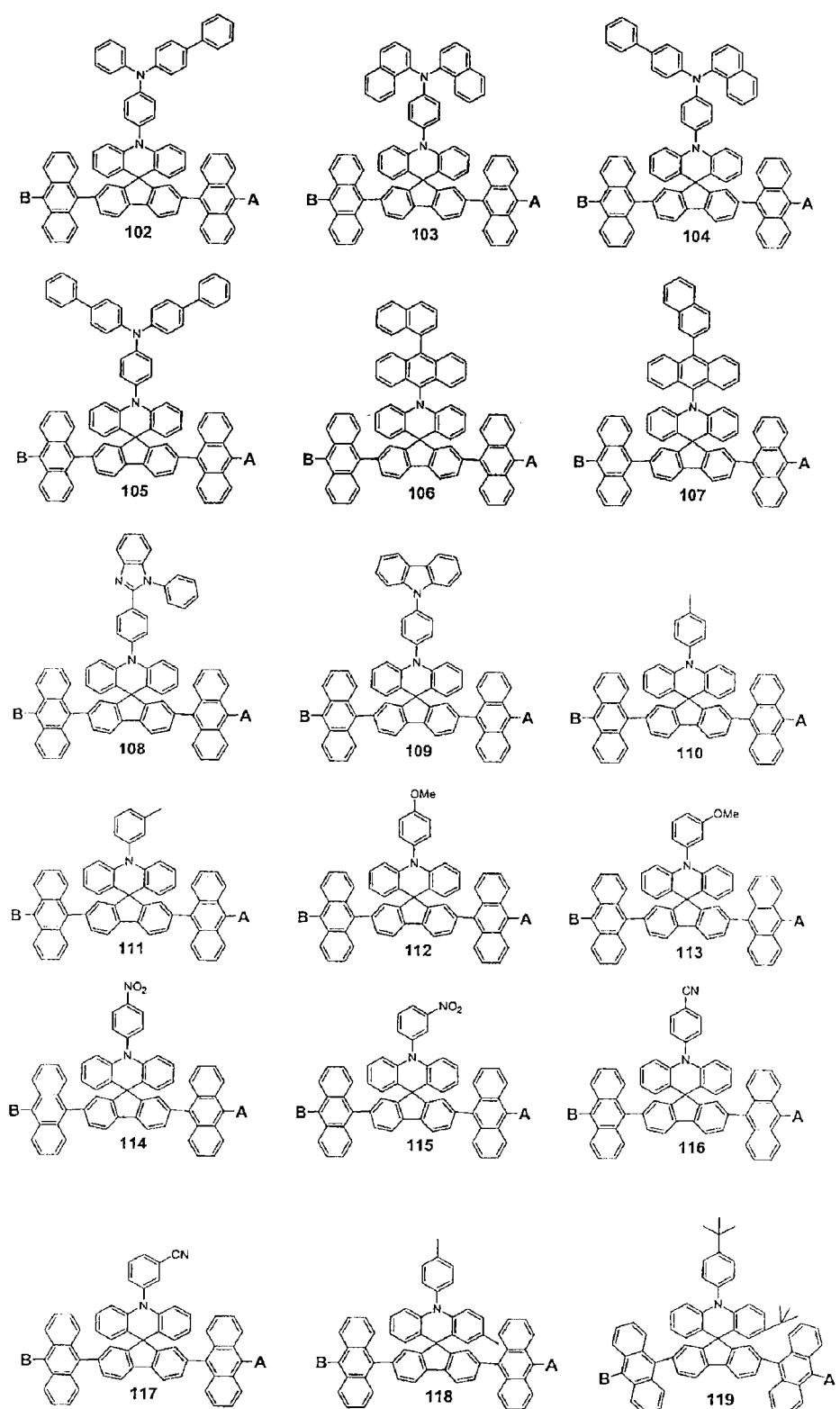






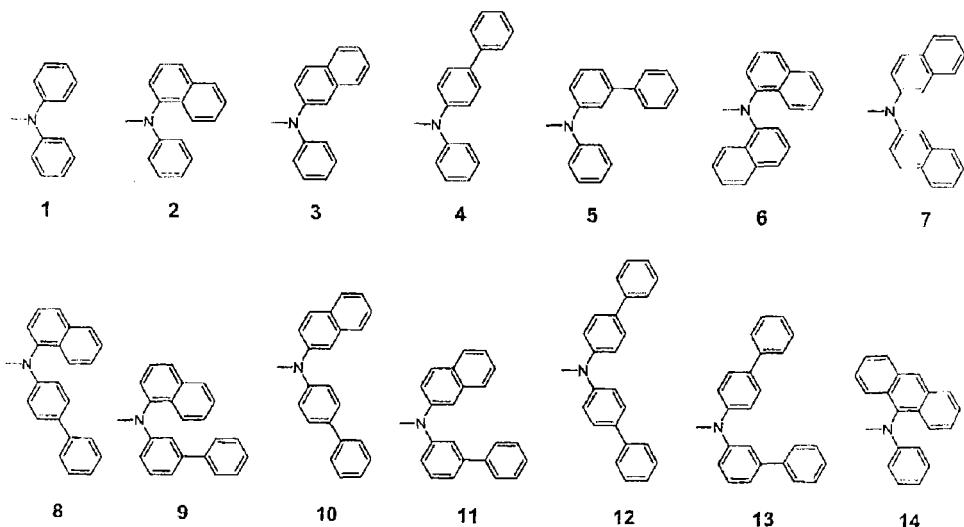


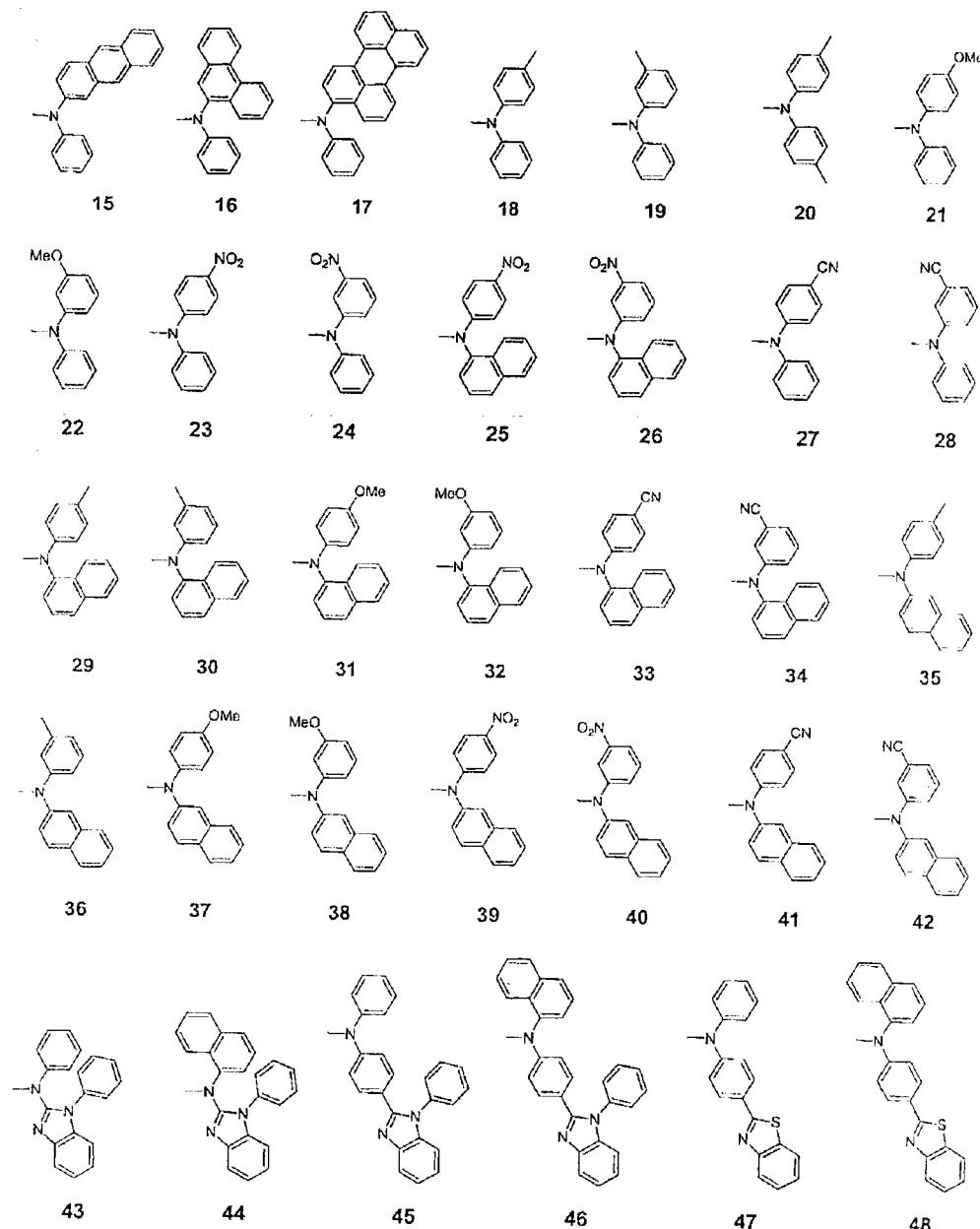


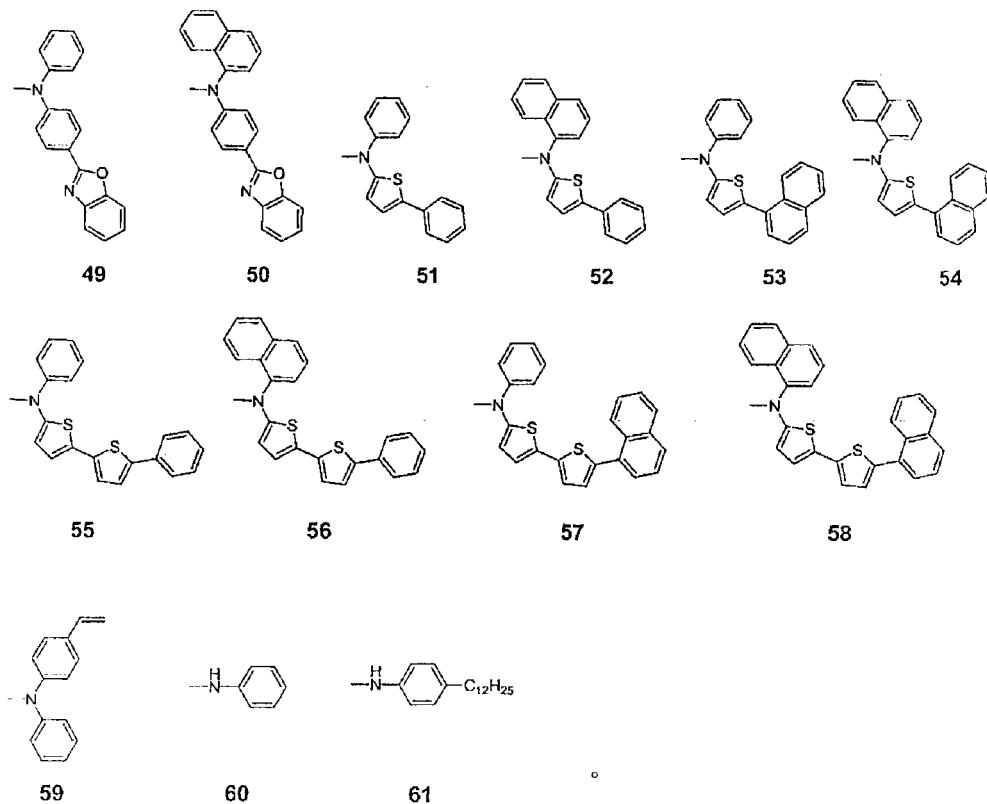


在所述化学式 2~119 中， A 和 B 如权利要求 1 所定义。

5、如权利要求4所述的有机发光器件，其中，A和B各自独立地为下面的基团中的任意一种：







6、如权利要求 1 所述的有机发光器件，其中，所述有机材料层包括空穴传输层，并且该空穴传输层包含化学式 1 表示的化合物或者引入了热固性或可光致交联的官能团的化学式 1 表示的化合物。

7、如权利要求 1 所述的有机发光器件，其中，所述有机材料层包括空穴注入层，并且该空穴注入层包含化学式 1 表示的化合物或者引入了热固性或可光致交联的官能团的化学式 1 表示的化合物。

8、如权利要求 1 所述的有机发光器件，其中，所述有机材料层包括既可注入又可传输空穴的层，并且该层包含化学式 1 表示的化合物或者引入了热固性或可光致交联的官能团的化学式 1 表示的化合物。

新型化合物以及使用该化合物的有机发光器件(6)

技术领域

本发明涉及一种包含能够显著提高其寿命、效率以及电化学稳定性和热稳定性的芴衍生物的有机发光器件。

背景技术

有机发光现象为通过特殊有机分子的内部作用将电流转化为可见光的实例。有机发光现象基于下述机理。当将有机材料层置于阳极和阴极之间时，如果在两个电极之间施加电压，则电子和空穴从阴极和阳极注入有机材料层。注入有机材料层的电子和空穴复合形成激子，激子还原到基态发光。基于上述机理的有机发光器件通常包括阴极、阳极和置于其间的有机材料层，例如，包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层。

有机发光器件中使用的材料主要为纯有机材料或有机材料和金属的配合物。有机发光器件中使用的材料根据其用途可以分为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料或电子注入材料。与此相关，主要使用易于被氧化且在其被氧化时电化学稳定的具有 p-型特性的有机材料作为空穴注入材料或空穴传输材料。同时，使用易于被还原且在其被还原时电化学稳定的具有 n-型特性的有机材料作为电子注入材料或电子传输材料。优选既具有 p-型特性又具有 n-型特性的有机材料作为发光层材料，其在被氧化和被还原时是稳定的。同样优选在形成激子时具有较高的将激子转化为光的发光效率的材料。

另外，优选的是，有机发光器件中使用的材料进一步具有下述特性。

第一，优选的是，有机发光器件中使用的材料具有优异的热稳定性。其原因是由于有机发光器件中电荷的运动产生焦耳热。最近已被用作空穴传输层材料的 NPB 具有 100 °C 或更低的玻璃化转变温度，因此其难于用于需要高电流的有机发光器件。

第二，为了制备能够在低电压启动且具有高效率的有机发光器件，注入有机发光器件的空穴和电子必须被平稳地传输至发光层，并且不能被释放出该发光层。为此目的，有机发光器件中使用的材料必须具有适当的带隙以及 HOMO 和 LUMO 能级。现在用作使用溶液涂敷法制备的有机发光器件的空穴传输材料的 PEDOT:PSS 的 LUMO 能级低于用作发光层材料的有机材料的 LUMO 能级，因此难于制备具有高效率和长寿命的有机发光器件。

此外，有机发光器件中使用的材料必须具有优异的化学稳定性、电荷迁移率以及与电极或相邻层的界面特性。换句话说，有机发光器件中使用的材料必须很少由于水汽或氧气而变形。此外，必须确保适当的空穴或电子迁移率，从而平衡有机发光器件的发光层中的空穴和电子的浓度，以使激子的形成最大化。另外，其与包含金属或金属氧化物的电极必须具有良好的界面，以确保所述器件的稳定性。

因此，在本领域中需要开发出包含具有上述要求的有机材料的有机发光器件。

发明内容

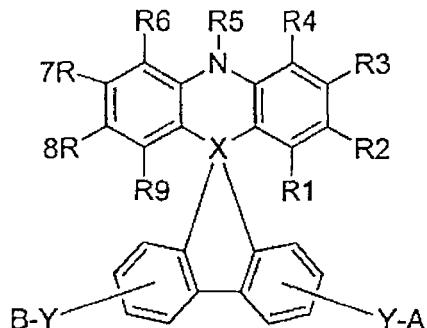
技术问题

因此，本发明的目的是提供一种有机发光器件，其能够满足用于有机发光器件的材料所需的条件，例如适当的能级、电化学稳定性和热稳定性，并且其包含具有能够根据取代基而发挥有机发光器件中所需各种功能的化学结构的芴衍生物。

技术方案

本发明提供了一种有机发光器件，其包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极，其中第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构，并且该有机材料层的至少一层包含下述化学式 1 表示的化合物或者引入了热固性或可光致交联的官能团的化学式 1 表示的化合物。

化学式 1



在化学式 1 中，X 为 C 或 Si，A 为-NZ₁Z₂，B 为-NZ₃Z₄。

Y 为键或二价芳香烃；由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基；或由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价杂环基。

Z1~Z4 各自独立地为氢；具有 1~20 碳数的脂族烃；芳香烃；由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的芳香烃；由芳香烃取代的硅基团；杂环基；由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的杂环基；由具有 1~20 碳数的烃或具有 6~20 碳数的芳香烃取代的苯硫基；或由芳香烃取代的硼基团。

R1~R4 和 R6~R9 各自独立地选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基团、酰胺基和酯基的组，并且可以与相邻的基团一起形成脂族稠环或杂稠环。

R5 选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的组。

与此相关，当 R5 为芳基或杂环基时，该芳基或杂环基邻位上的碳和 R4 或 R6 可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 和 SiRR' 的组的基团一起形成稠环。R 和 R'各自独立地选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的杂环基、腈基、酰胺基和酯基的组，并且可以形成稠环从而形成螺环化合物。

将给出化学式 1 中的取代基的详细说明。

在作为化学式 1 中取代基的 Z1~Z4 中，芳香烃的示例为：单环芳族环，如苯基、联苯和三联苯；和多环芳族环，如萘基、蒽基、芘基和菲基。杂环基的示例为：噻吩、呋喃、吡咯、咪唑、噻唑、噁唑、噁二唑、噻二唑、三唑、吡啶基、哒嗪基、吡嗪、喹啉和异喹啉。

具有 1~20 碳数的脂族烃的例子包括：直链脂族烃、支链脂族烃、饱和脂族烃和不饱和脂族烃。其示例为：烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基；具有双键的链烯基，如苯乙烯基；和具有三键的炔基，如乙炔基。

化学式 1 中的 R1~R9 的烷基、烷氧基和链烯基的碳数没有限制，但优选为 1~20。

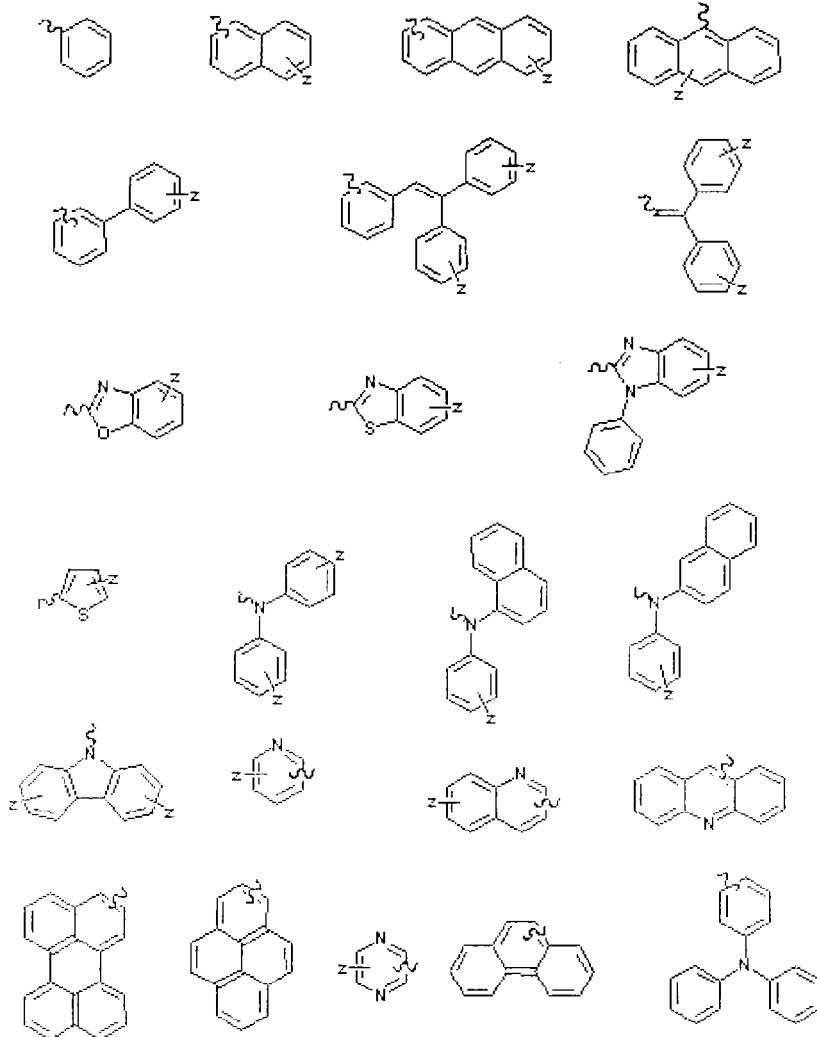
所述化合物中包含的烷基的长度不影响该化合物的共轭长度，但可以影响向有机发光器件施加该化合物的方法，例如，真空沉积法或溶液涂敷法。

化学式 1 中的 R1~R9 的芳基的例证性但非限制性的例子包括：单环芳族环，如苯基、联苯基、三联苯基和芪基；和多环芳族环，如萘基、蒽基、菲基、芘基和菲基。

化学式 1 中的 R1~R9 的芳基胺基的例证性但非限制性的例子包括：二苯胺基、二萘胺基、二联苯胺基、苯基萘胺基、苯基联苯胺基、二甲苯胺基、苯基甲苯胺基、咔唑基和三苯胺基。

化学式 1 中的 R1~R9 的杂环基的例证性但非限制性的例子包括：苯硫基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基和吖啶基。

另外，化学式1中的R1~R9的链烯基、芳基、芳基胺基和杂环基的例证性但非限制性的例子包括下面的化学式所示的化合物。



在上述化学式中，Z为选自包括氢、含有1~20个碳的脂族烃、烷氧基、芳基胺基、芳基、杂环基、腈基和乙炔基的组的基团。Z的芳基胺基、芳基和杂环基的例子如上述R1~R9的取代基所示。

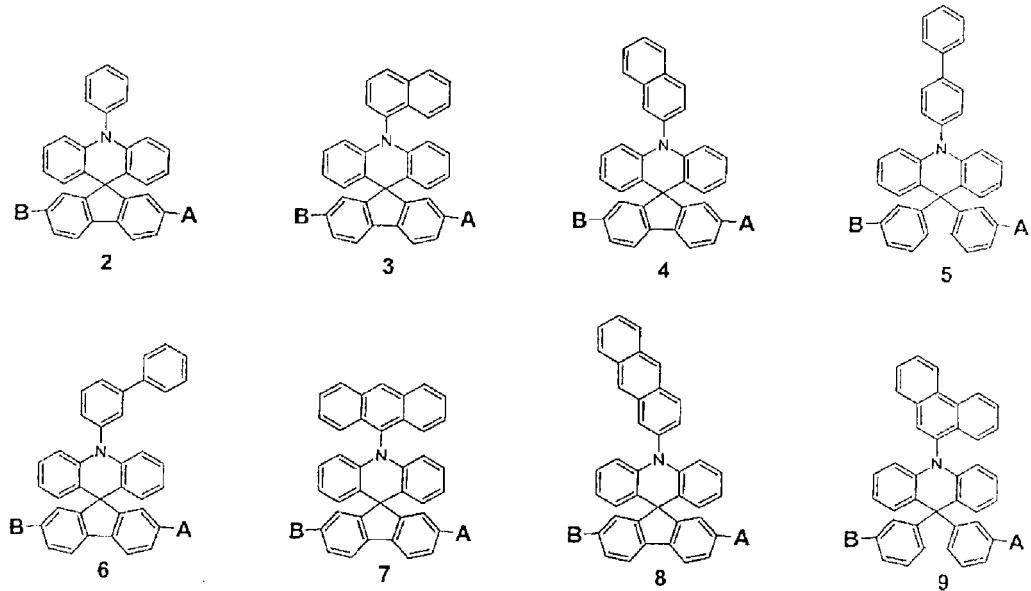
根据本发明的一个优选实施方式，化学式1中的R5为芳基或杂环基。

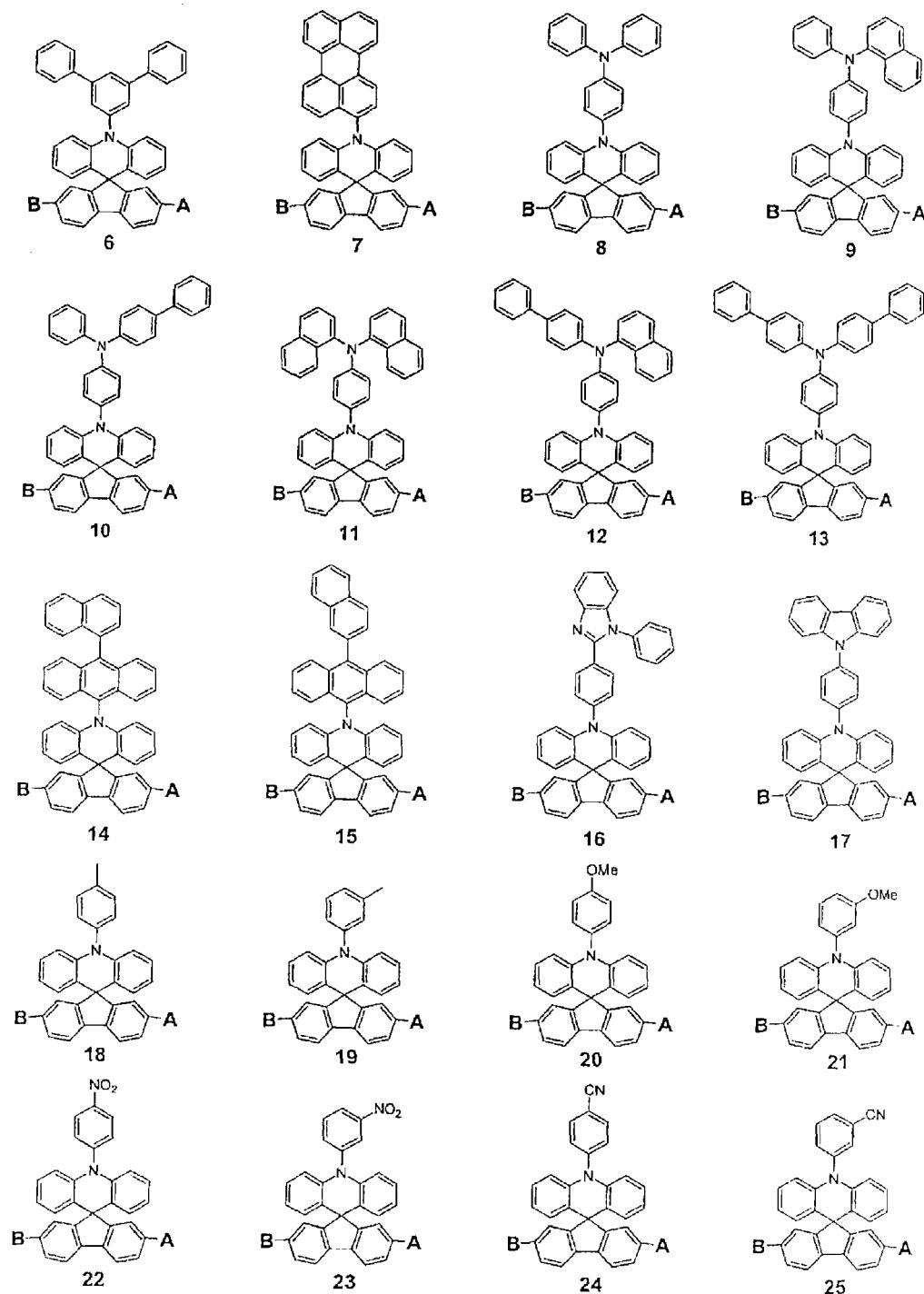
根据本发明的另一个优选实施方式，化学式 1 中的 R5 为芳基或杂环基，并且该芳基或杂环基邻位上的碳和 R4 或 R6 与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 和 SiRR' (R 和 R' 如化学式 1 所定义) 的组的基团一起形成稠环。

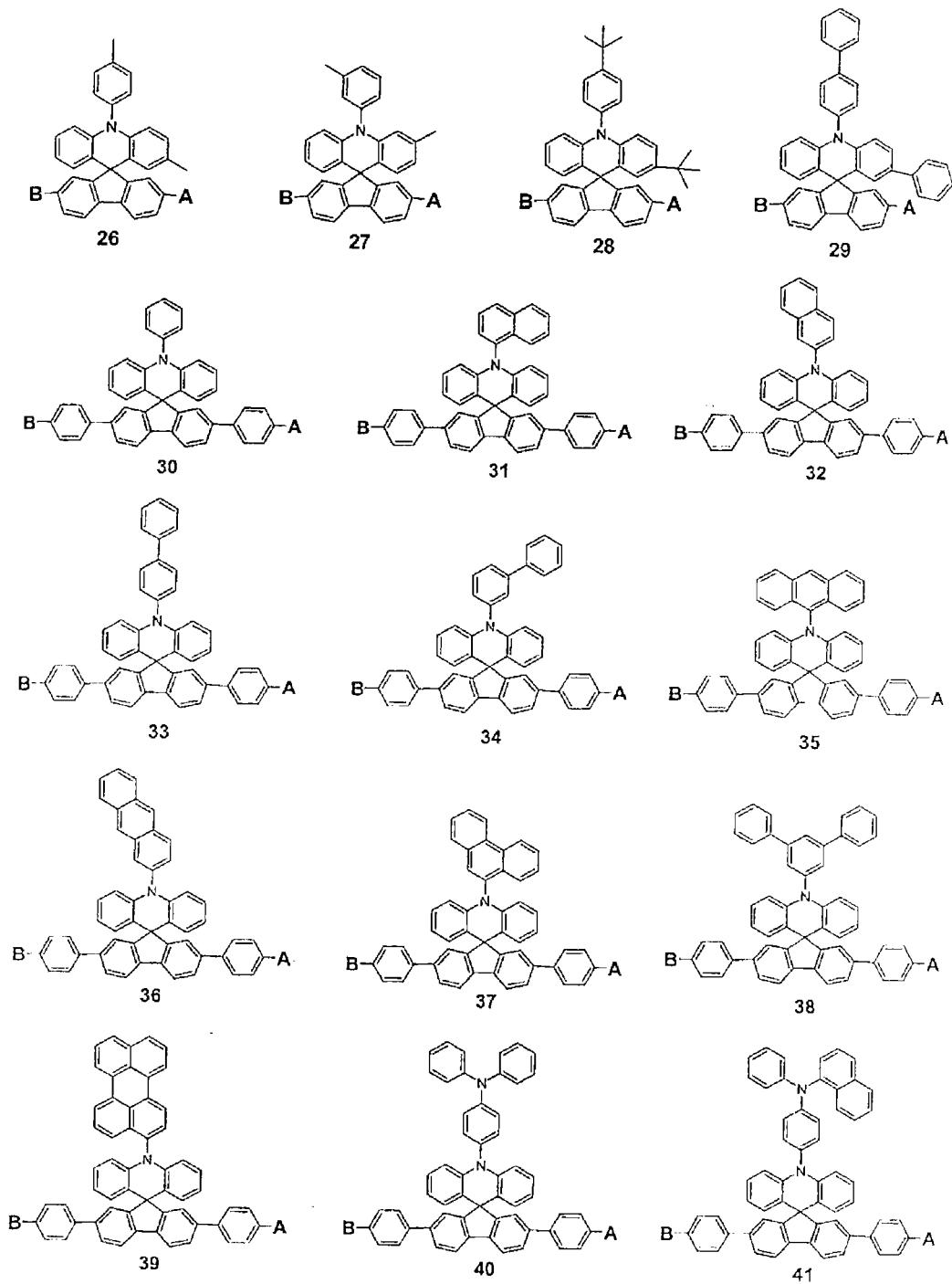
根据本发明的又一个优选实施方式，化学式 1 中的 R5 为芳基或杂环基，并且该芳基或杂环基邻位上的碳和 R4 以及该芳基或杂环基邻位上的碳和 R6 与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 和 SiRR' (R 和 R' 如化学式 1 所定义) 的组的基团一起形成稠环。

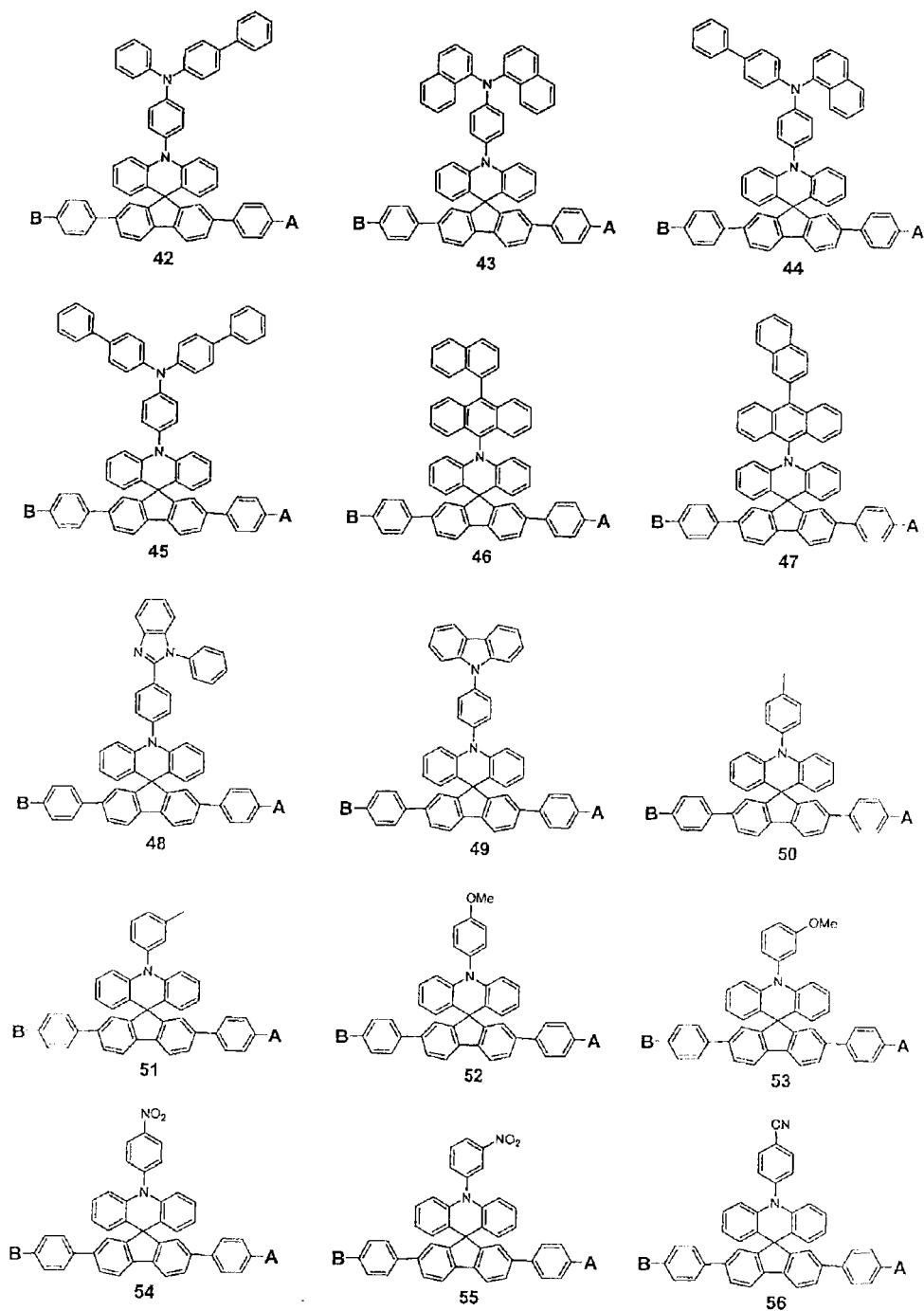
根据本发明的优选实施方式，化学式 1 表示的化合物的例证性但非限制性的例子包括下面的化学式 2 ~ 119 表示的化合物。

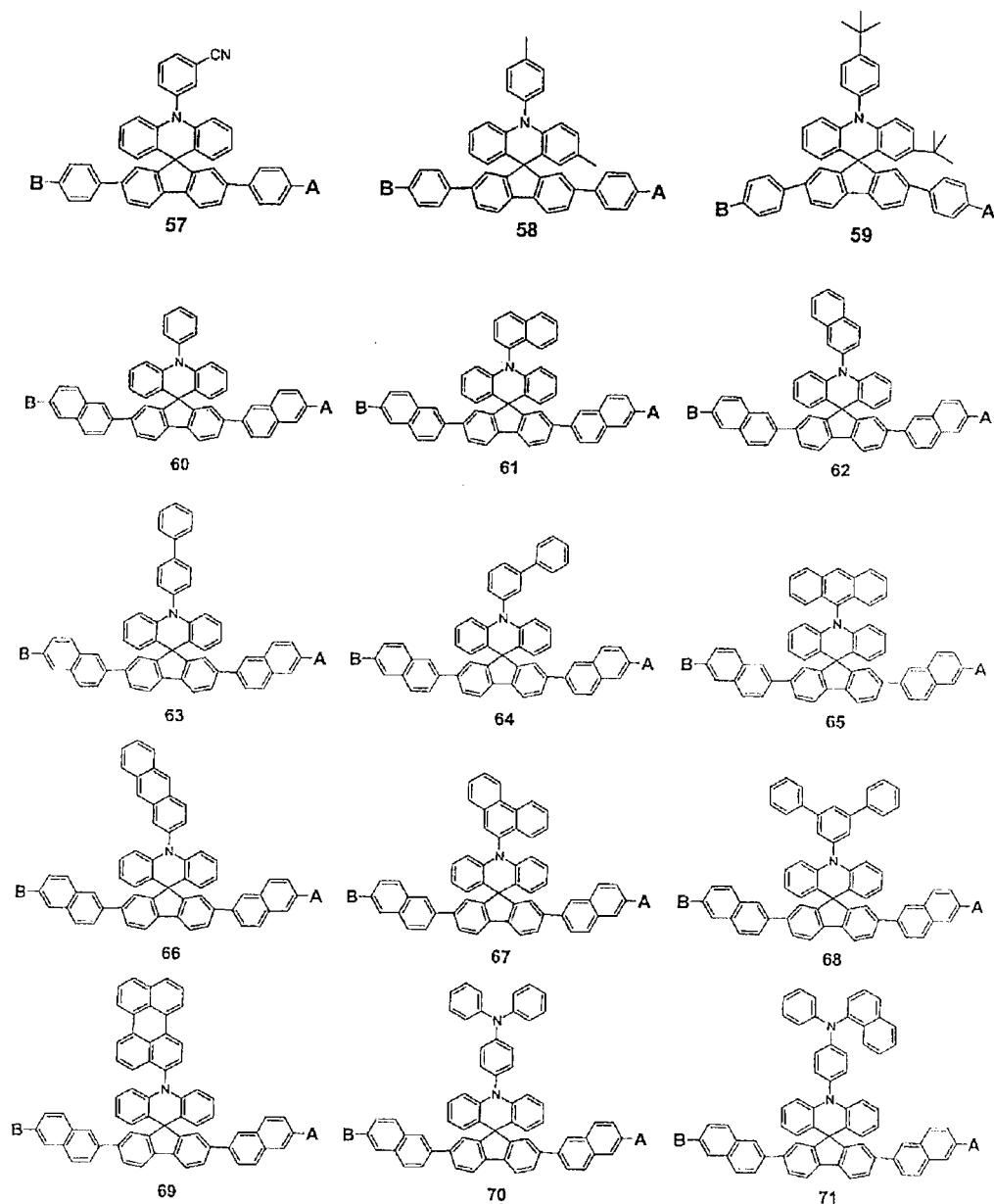
[化学式 2 ~ 119]

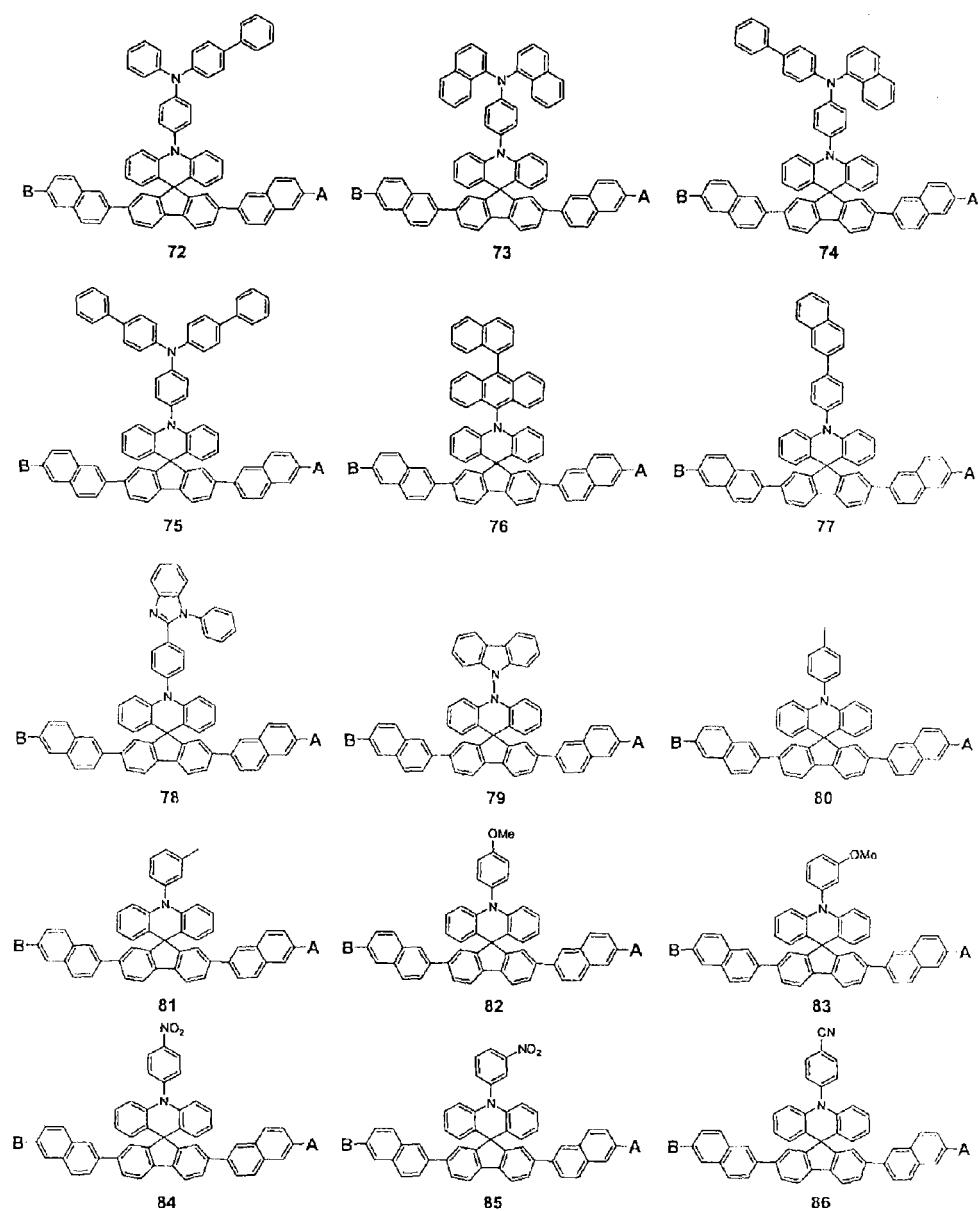


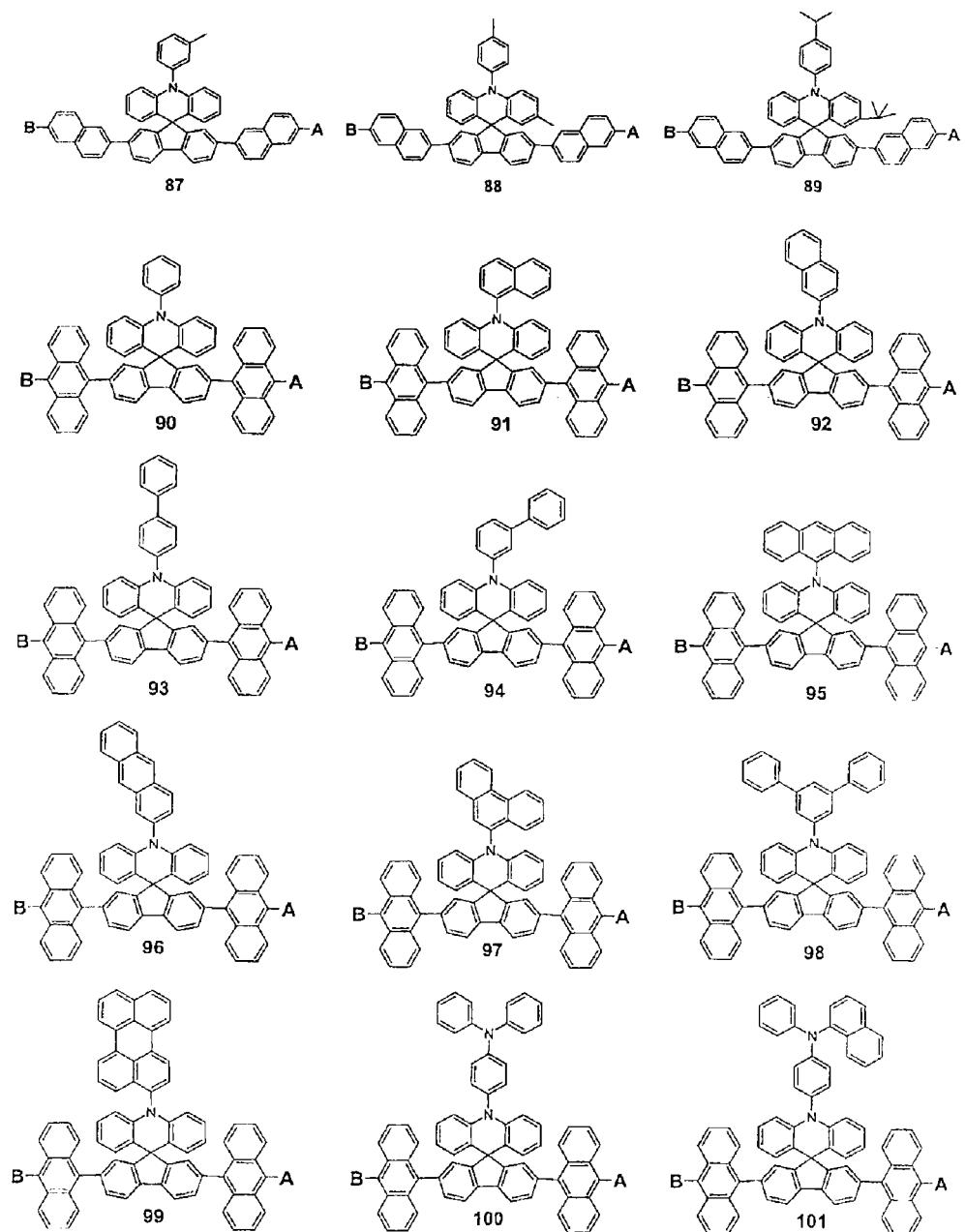


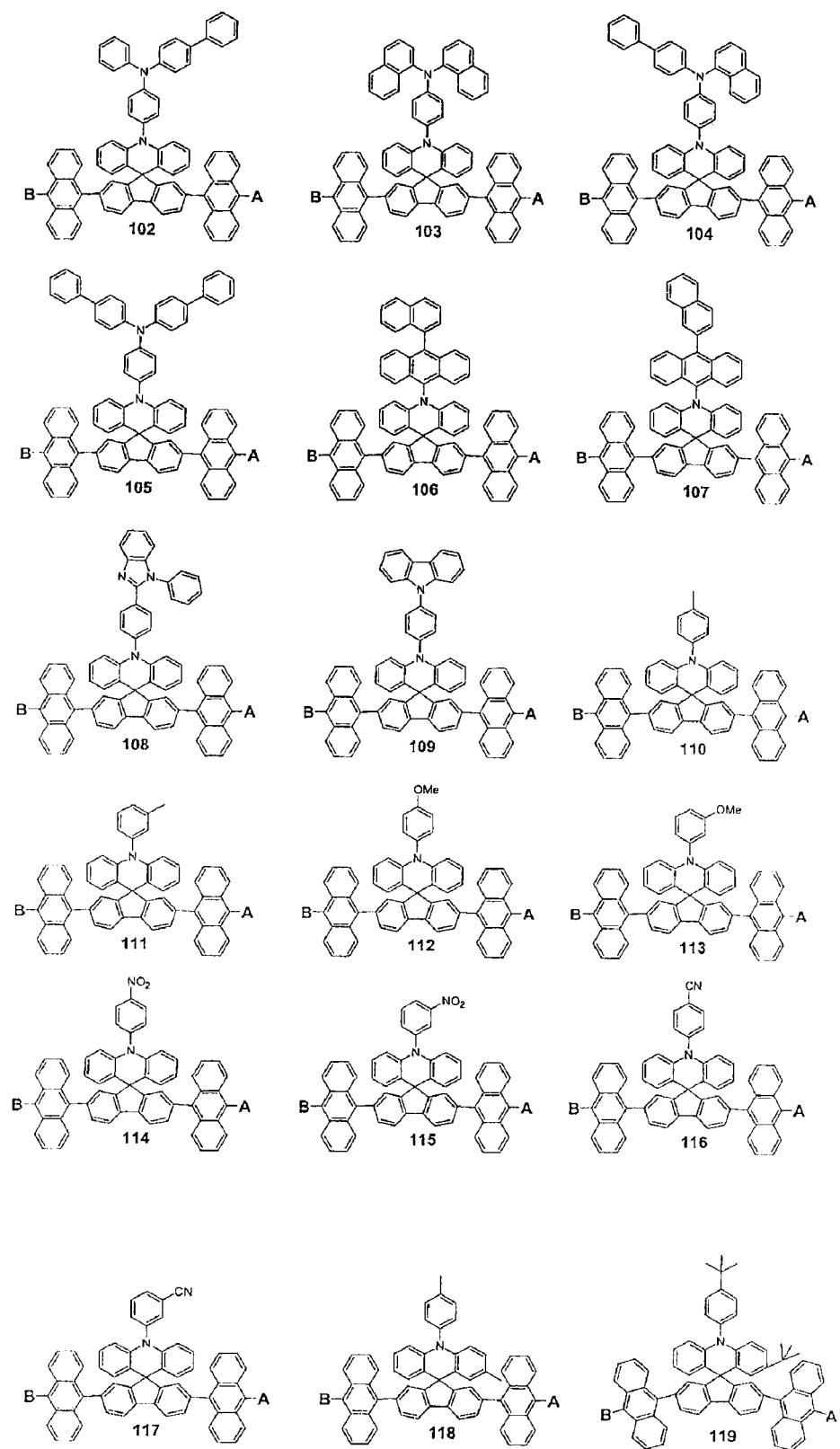










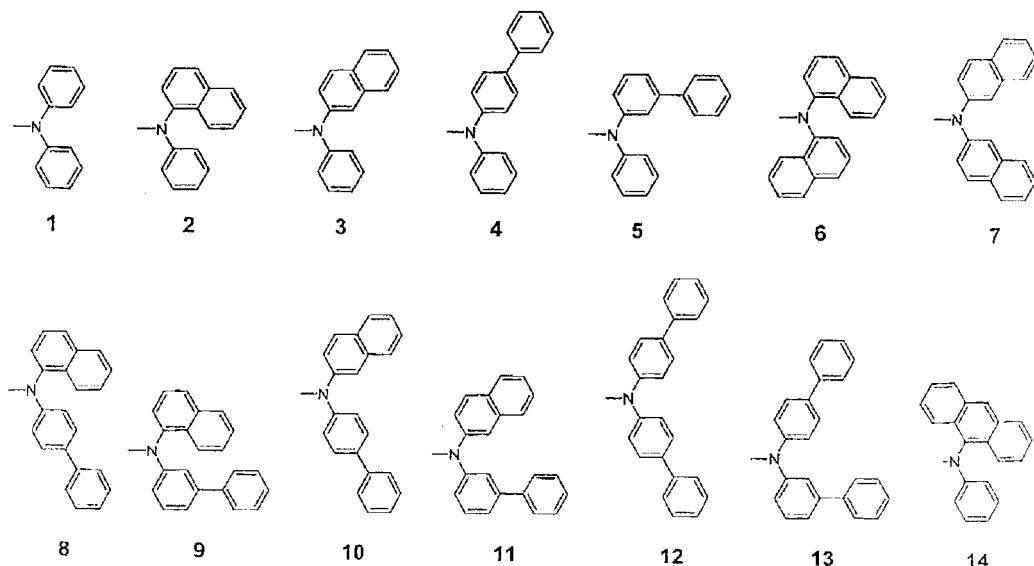


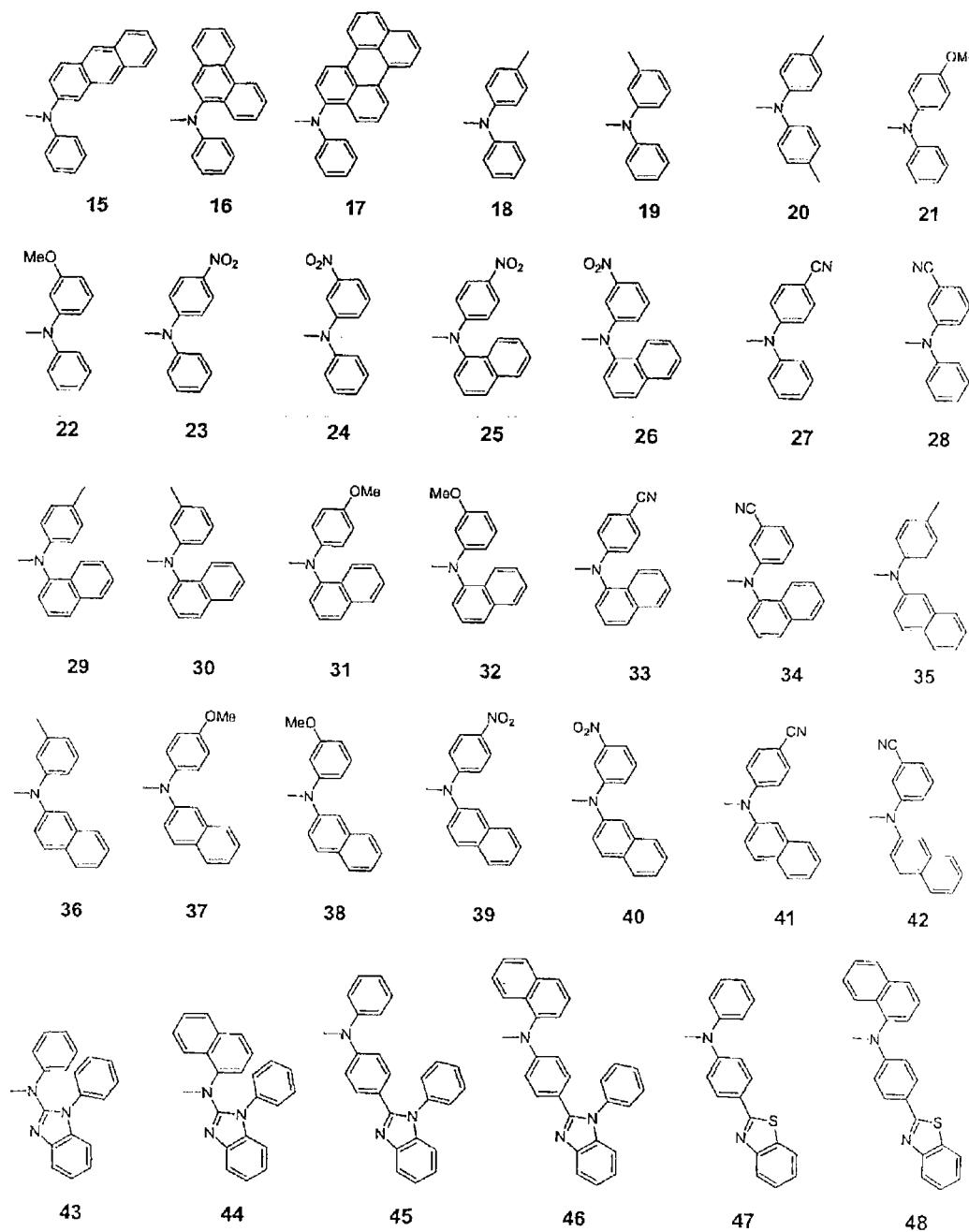
在上述化学式中，A 和 B 如化学式 1 所定义。

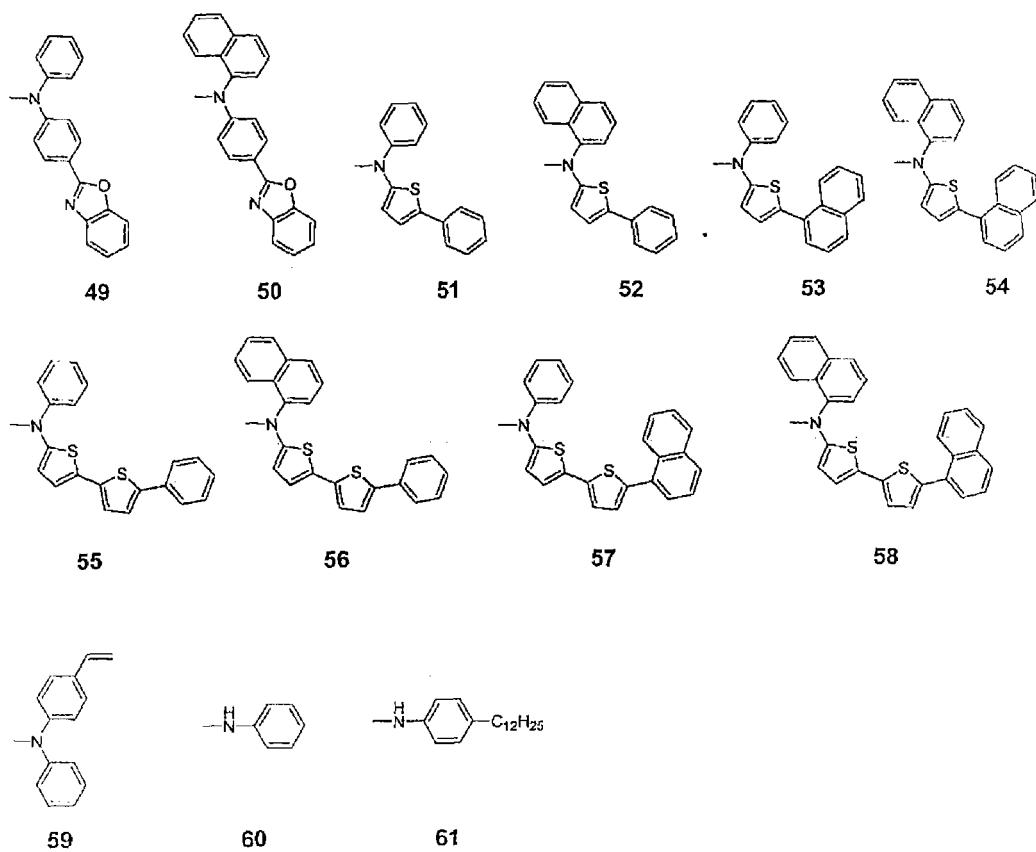
A 和 B 的例证性但非限制性的例子如下。

化学式 2~119 表示的化合物与下面的取代基 A 和 B 的结合可以形成多种衍生物。例如，如果化学式 2 表示的化合物与取代基 1 结合，则将由化学式 2-1 表示的化合物表示所得到的产物。

[A 和 B]







附图说明

图 1 图示了包括基板 1、阳极 2、发光层 3 和阴极 4 的有机发光器件；以及

图 2 图示了包括基板 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4 的有机发光器件。

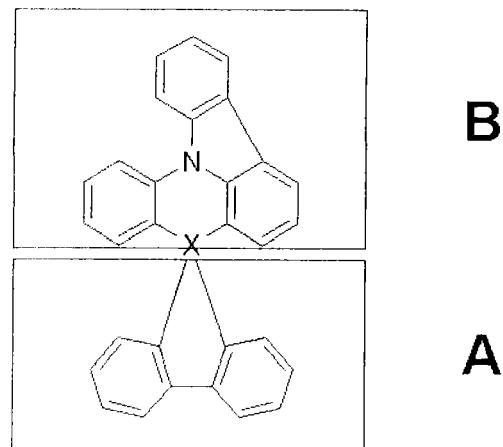
具体实施方式

下文，将对本发明进行详细的描述。

向化学式 1 所示的核心结构，具体为其中芴基与吖啶基和咔唑基的组合键合而形成螺环结构的核心结构，引入多种取代基，从而使化

学式 1 表示的化合物具有适用于有机发光器件中使用的有机材料层的特性。这将在下文进行详细的描述。

为了说明，可以将化学式 1 表示的化合物的空间核心结构分为如下面的图形所示的 A 和 B 两部分。



化学式 1 表示的化合物具有平面 A 与平面 B 在 X 处以直角相交的空间核心结构，并且 X 附近的 A 和 B 部分之间不存在共轭作用。此外，由于有一个氮原子位于平面 B 中的三个芳基中，所以共轭作用限于平面 B 中。

所述化合物的共轭长度与能带隙密切相关。具体地说，能带隙随着该化合物共轭长度的增加而降低。如上所述，由于共轭结构限于化学式 1 表示的化合物的核心结构中，所以该核心结构具有较大的能带隙。

如上所述，在本发明中，将多种取代基引入具有较大能带隙的核心结构中的 R1~R9 位置和 Z1~Z4 位置，以制备具有多种能带隙的化合物。通常，通过向具有较大能带隙的核心结构引入取代基易于控制能带隙，但是通过向具有较小能带隙的核心结构引入取代基难于显著

控制能带隙。此外，在本发明中，通过向所述核心结构的 R1~R9 和 Z1~Z4 引入多种取代基可以控制所述化合物的 HOMO 和 LUMO 能级。

另外，通过向所述核心结构引入多种取代基，可以获得具有该取代基固有特性的化合物。例如，将在有机发光器件的制备过程中经常应用于空穴注入层材料、空穴传输层材料、发光层材料和电子传输层材料的取代基引入该核心结构，以制备能够满足各有机材料层需要的物质。特别是，由于化学式 1 表示的化合物的核心结构包括芳基胺结构，所以其具有适合于有机发光器件中的空穴注入和/或空穴传输材料的能级。在本发明中，根据将用于有机发光器件中的由化学式 1 表示的化合物中的取代基选择具有适当能级的化合物，从而可以制备具有低启动电压和高发光效率的器件。

此外，将多种取代基对称性地引入所述核心结构(A 和 B 部分位于该核心结构的两侧)，以精确地控制能带隙，改善与有机材料的界面特性，并将所述化合物应用于多种领域。

另外，如果将取代基 A 和 B 中含有氮的数量各设定为 1(如果 Z1~Z4 为芳香胺杂环化合物，则其含有氮的数量不计算在内)，则可以精确地控制 HOMO 或 LUMO 能级以及能带隙，另一方面，可以改善与有机材料的界面特性，并可以将所述化合物应用于多种领域。

另外，使用螺环结合(spiro bonding)将多种取代基引入化学式 1 表示的化合物的空间结构以控制有机材料的空间结构，以使有机材料中的 π - π 相互作用最小化，从而防止激基缔合物的形成。

同时，由于化学式 1 表示的化合物具有较高的玻璃化转变温度(T_g)，所以其具有优异的热稳定性。例如，化学式 2-4 表示的化合物的

玻璃化转变温度为 148 °C，这依然高于常规使用的 NPB 的玻璃化转变温度(T_g : 96 °C)。这种热稳定性的提高是向器件提供启动稳定性的主要因素。

此外，在有机发光器件的制备过程中，可以通过真空沉积法或溶液涂敷法使用化学式 1 表示的化合物形成有机材料层。与此相关，溶液涂敷法的例证性但非限制性的例子包括旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷涂法和辊涂法。

例如，化学式 1 表示的化合物对在所述器件的制备过程中使用的极性溶剂，如二甲苯、二氯乙烷或 NMP，具有优异的溶解性，并且能够通过使用溶液的方法很好地形成薄膜，因此可以使用溶液涂敷法制备该器件。

在酸催化剂的存在下，加热通过锂化的芳基(lithiated aryl)与酮基(keto group)的反应制备的叔醇，以在除去水时形成六角环状结构(hexagonal cyclic structure)，从而制备根据本发明的具有螺环结构的化合物。上述制备该化合物的方法在本领域中是众所周知的，本领域的技术人员可以在化学式 1 表示的化合物的制备过程中改变制备条件。将在下面的制备例中对该制备方法进行详细的描述。

在本发明的有机发光器件中，可以使用向化学式 1 表示的化合物引入热固性或可光致交联的官能团的化合物代替化学式 1 表示的化合物。前者化合物具有化学式 1 表示的化合物的基本物理性质，并且可以用于在该器件的制备过程中使用溶液涂敷法形成薄膜，然后固化以形成有机材料层。

美国专利号 2003-0044518 和欧洲专利号 1146574 A2 中披露了形成有机材料层的方法，在有机发光器件的制备过程中其包括：向有机材料引入可固化的官能团，使用溶液涂敷法形成有机薄膜，以及使所制得的膜固化。

上述文献中指明，如果通过上述方法使用含有热固性或可光致交联的乙烯基或丙烯酰基的材料形成有机材料层以制备有机发光器件，则可以使用溶液涂敷法制备具有低电压和高亮度的有机发光器件以及具有多层结构的有机发光器件。该操作机理可以应用于本发明的化合物。

在本发明中，热固性或可光致交联的官能团可以为乙烯基或丙烯酰基。本发明的有机发光器件可以使用已知材料通过已知方法制备，仅可以在有机材料层的至少一层包含本发明的化合物，即化学式 1 表示的化合物的情况下进行修改。

根据本发明的有机发光器件的有机材料层可以具有单层结构，或可选择性地具有其中两层或更多层有机材料层分层的多层结构。例如，本发明的有机发光器件可以包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层或电子注入层作为有机材料层。然而，所述有机发光器件的结构不限于此，但可以包括较少数量的有机材料层。

此外，例如，本发明的有机发光器件可以通过在基板上依次层叠第一电极、有机材料层和第二电极而制备。与此相关，可以使用物理气相沉积(PVD)法，如溅射法或电子束蒸发法，但所述方法不限于这些。

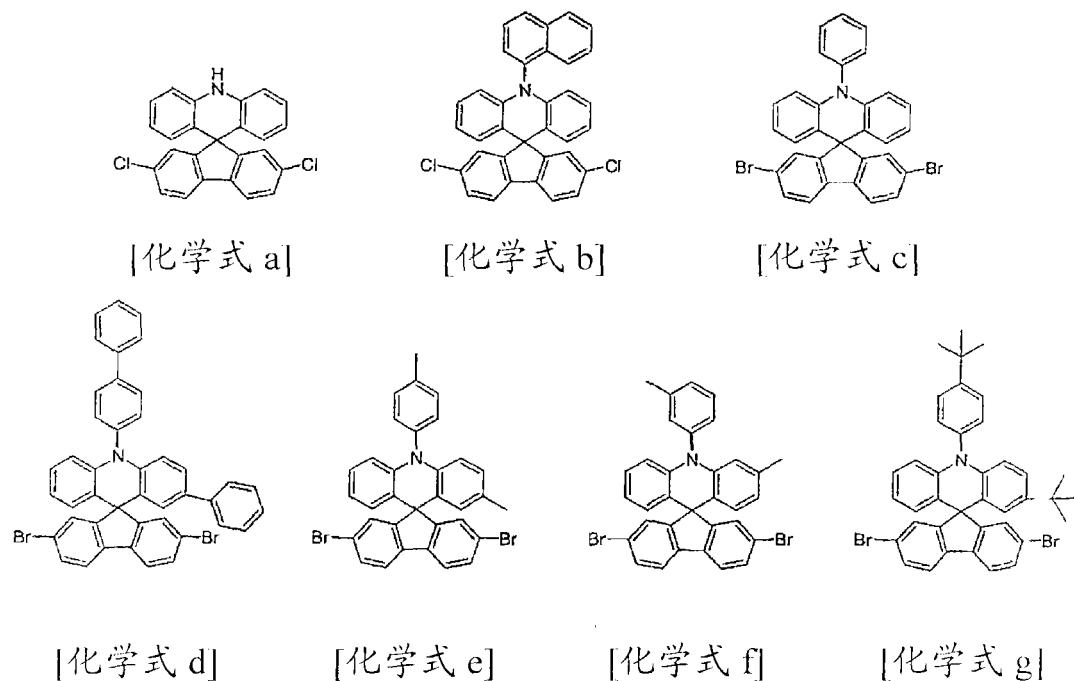
在下面的制备例和实施例中将对制备化学式 1 表示的化合物以及制备使用该化合物的有机发光器件的方法进行详细的描述。然而，提

出下面的制备例和实施例以举例说明本发明，而不理解为对本发明的限制。

实施方式

根据下面的提出以举例说明本发明而不理解为对本发明的限制的制备例和实施例，可以获得对制备由化学式 1 表示的有机化合物以及制备使用该化合物的有机发光器件的方法的更好的理解。

为了制备由化学式 1 表示的化合物，可以使用下面的化学式 a ~ g 表示的化合物中的任意一种作为原材料。



制备例 1：由化学式 a 表示的原材料的制备

1) 将 10 g 二苯胺(59 mmol)和 8.04 ml 溴甲基甲醚(88.6 mmol)溶于 100 ml 四氢呋喃中之后，向其中加入 12.4 ml 三乙胺(88.6 mmol)。在氮气流中搅拌 5 小时，然后使用蒸馏水萃取有机层。以正己烷/四氢呋喃

的比率为 15:1 对萃取的有机层进行柱分离处理，并对其进行真空干燥，从而制得 12 g 叔胺(收率 90 %)。

2) 将 1) 中制得的胺化合物(12.0 g, 56.3 mmol)溶于 100 ml 纯化的 THF 中，并冷却至 -78 °C，并向其中缓慢地加入正丁基锂 (2.5 M 己烷溶液, 22.5 ml, 56.3 mmol)。在相同的温度下搅拌 30 分钟，并向其中加入 2,7-二氯-9-芴酮化合物(14.0 g, 56.3 mmol)。在相同的温度下搅拌 40 分钟之后，将温度升至常温，并再搅拌 3 小时。在氯化铵水溶液中完成所述反应，并用乙醚进行萃取。使用无水硫酸镁从有机材料层中除去水，然后从其中除去有机溶剂。将制得的固体分散在乙醇中，搅拌 1 天，过滤，并进行真空干燥。将中间产物分散在 100 ml 乙酸中之后，向其滴加 10 滴浓硫酸，并回流 4 小时。对所制得的固体进行过滤，用乙醇洗涤，并进行真空干燥，从而制得 21.8 g 胺(96.8 % 收率)。MS: $[M+H]^+ = 401$ 。

制备例 2：由化学式 b 表示的原材料的制备

在氮气氛中，加热化学式 a 表示的化合物(9.00 g, 22.5 mmol)、1-碘代萘(11.4 g, 45.0 mmol)、碳酸钾(6.22 g, 45.0 mmol)、碘化铜(214 mg, 1.13 mmol)和二甲苯(250 ml)过夜。冷却至常温之后，用乙酸乙酯萃取产物，用无水硫酸镁除去水，并在减压下除去该溶剂。使用己烷溶剂使所制得的产物通过硅胶柱以制备化合物，在减压下除去该溶剂，并进行真空干燥，从而制得化学式 b 表示的化合物(5.0 g, 42 % 收率)。

MS: $[M+H]^+ = 527$ 。

制备例 3：由化学式 c 表示的原材料的制备

1) 对 5.08 ml 二苯胺(30 mmol)、5.6 ml 1-溴-2-碘代苯(45 mmol)、2.29 g 铜(36 mmol)和 4.98 g 碳酸钾(36 mmol)进行回流 5 天。冷却后，用水和乙酸乙酯进行萃取，用无水硫酸镁除去水，并使用正己烷进行柱分离处理。加入乙醇以完成固化，从而制得 4.4 g 产物(45 % 收率)。
MS: $[M+H]^+ = 323$ 。

2) 在干燥的烧瓶中，将 1.36 g 1) 中制得的化合物(4.19 mmol)溶于 15 ml THF 中，并放置于干冰/丙酮浴中。用 30 分钟向其中滴加 6.18 ml (2.5 eq) 叔丁基锂(1.7 M 戊烷溶液)，并再搅拌 1 小时。将 1.18 g 2,7-二溴-9-芴酮(3.49 mmol)溶于 20 ml THF，然后使用注射器将其注入反应溶液中，并再搅拌 1 小时。在常温下进一步再搅拌 1 小时之后，向其中加入饱和 NH_4Cl 水溶液，然后搅拌 30 分钟。用水和乙酸乙酯进行萃取，用无水硫酸镁除去水，并进行真空干燥以制备产物。

3) 将 2) 中制得的未纯化的化合物溶于 5 ml 乙酸中，向其中加入 5 滴浓硫酸，并在 60 °C 下搅拌 1 天。冷却后，使用水和 5 % 的 NaHCO_3 水溶液进行过滤洗涤，然后以 9:1 的比率使用正己烷和乙酸乙酯的溶液进行柱分离处理。向所制得的物质中加入乙醇以完成固化，进行过滤，并进行真空干燥，从而制得 1.76 g 产物(89.2 %)。MS: $[M+H]^+ = 566$ 。

制备例 4：由化学式 d 表示的原材料的制备

1) 将 2.0 g 4-氨基联苯(12 mmol)和 2.74 g 4-溴联苯(12.0 mmol)溶于 50 ml 二甲苯中，向其中加入 1.72 g 叔丁醇钠(18 mmol)、0.11 g 三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.12 mmol)和 0.036 g 三叔丁基膦(0.18 mmol)，在氮气流中回流 3 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应，萃取有机层，并用无水硫酸镁除去水。在减压下除去该溶剂，使用己烷进行

重结晶，并进行真空干燥，从而制得 2.2 g 产物(57 % 收率)。MS: $[M+H]^+ = 322$ 。

2) 在氮气氛围中，对 2.2 g 1) 中制得的化合物(6.8 mmol)、1.25 ml l-溴-2-碘代苯(10 mmol)、1.2 g 碳酸钾(8.8 mmol)和 0.56 g 铜(8.8 mmol)进行回流 30 小时，然后冷却至常温。向其中加入 THF，搅拌 30 分钟，过滤出不可溶的固体并从而除去，并在减压下除去该溶剂。以正己烷/甲苯的比率为 3:1 进行柱分离处理，使用乙醇进行重结晶，并进行真空干燥，从而制得 2.4 g 化合物(收率 74 %)。MS: $[M+H]^+ = 477$ 。

3) 将 2.30 g 2) 中制得的化合物(4.83 mmol)溶于 30 ml THF 中，并在 -78 °C 下用 30 分钟向其中滴加 5.68 ml (9.66 mmol) 叔丁基锂(1.7 M 戊烷溶液)。搅拌 2 小时之后，向其中加入溶于 8 ml THF 中的 1.36 g 2,7-二溴-9-芴酮化合物(4.03 mmol)。在相同的温度下搅拌 2 小时之后，除去冷却浴(干冰/丙酮)，并在常温下搅拌 1 小时。向其中加入 16 ml 饱和氯化铵水溶液，并搅拌 30 分钟以完成反应。用乙酸乙酯萃取产物，并使用乙醇完成固化以制备化合物。对该化合物进行真空干燥，然后将其溶于 5 ml 乙酸中，向其中加入 5 滴浓硫酸溶液，并在 60 °C 下搅拌过夜。冷却至常温后，在减压下除去溶剂，并用乙酸乙酯萃取有机层。以 4:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃通过柱分离处理除去该产物中含有的副产物。用乙醇使该产物重结晶，并进行真空干燥，从而制备 0.77 g 产物(27 %)。MS: $[M+H]^+ = 718$ 。

制备例 5：由化学式 e 表示的原材料的制备

1) 将 1.97 g 4,4-二甲苯胺(10 mmol)、1.87 ml l-溴-2-碘代苯(15 mmol)、95 mg 碘化铜(0.5 mmol)和 4.15 g 碳酸钾(30 mmol)加入 100 ml

二甲苯中，并进行回流 1 周。冷却后，向其中加入水，用乙酸乙酯进行萃取，用无水硫酸镁除去水，并仅使用正己烷进行柱分离处理，从而制得 2.219 g 产物(收率 63 %)。MS: $[M]^+ = 353$ 。

2) 在干燥的烧瓶中，将所制得的化合物(428 mg, 1.21 mmol)溶于 6 ml 纯化的 THF 中，并放置于干冰/丙酮浴中。用 30 分钟向其中滴加 1.43 ml 叔丁基锂(1.7 M 戊烷溶液, 2.43 mmol)，并在相同的温度下再搅拌 1 小时。将 2,7-二溴-9-芴酮化合物(338 mg, 1.00 mmol)溶于 6 ml THF 中，然后使用注射器将其注入反应溶液中，并再搅拌 1 小时。在常温下再搅拌 1 小时之后，向其中加入饱和氯化铵水溶液以完成该反应，然后搅拌 30 分钟。用乙酸乙酯进行萃取，用无水硫酸镁除去水，并进行真空干燥。

3) 将 2) 中制得的化合物溶于 5 ml 乙酸中，向其中加入 5 滴浓硫酸，并在 60 °C 下搅拌 1 天。冷却至常温后，使用水和 5 % 的碳酸氢钠水溶液进行过滤洗涤，并以 9:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶液进行柱分离处理。使用乙醇完成固化，并进行过滤和干燥(528 mg, 收率 89 %)。MS: $[M+H]^+ = 594$ 。

制备例 6：由化学式 f 表示的原材料的制备

1) 对 2.28 ml m,m'-二甲苯胺(12 mmol)、2.26 ml l-溴-2-碘代苯(18.0 mmol)、991 mg 铜(1.3 eq)、2.16 g 碳酸钾(15.6 mmol)和 1 ml 硝基苯进行回流 3 天。冷却后，在减压下蒸馏硝基苯并从而将其除去，用水和乙酸乙酯进行萃取，并使用无水硫酸镁从有机层中除去水。除去该有机溶剂之后，以 50:1 的比率使用正己烷和乙酸乙酯的溶剂进行柱分离

处理，并使用乙醇完成固化。MS: $[M+H]^+=353$ (-Br), 400 (-1)。收率: 68% (2.9 g)。

2) 在干燥的烧瓶中，将 779 mg 1) 中制得的化合物(2.21 mmol)溶于 8 ml 纯化的 THF 中，并放置于干冰/丙酮浴中。用 30 分钟向其中滴加 2.6 ml (4.4 mmol) 叔丁基锂(1.7 M 戊烷溶液)，并进一步再搅拌 1 小时。将 0.622 g 2,7-二溴-9-芴酮(1.83 mmol)溶于 9 ml THF 中，然后使用注射器将其注入反应溶液，并在相同的温度下再搅拌 1 小时。在常温下再搅拌 1 小时之后，向其中加入饱和氯化铵水溶液，然后搅拌 30 分钟。用水和乙酸乙酯进行萃取，使用无水硫酸镁从有机层中除去水，并进行真空干燥。

3) 将 2) 中制得的未纯化的化合物溶于 5 ml 乙酸中，向其中加入 5 滴浓硫酸，并在 60 °C 下搅拌 1 天。冷却后，在过滤过程中使用水和 5 % 的 NaHCO₃ 水溶液进行洗涤，并以 9:1 的比率使用正己烷和乙酸乙酯的溶液进行柱分离处理。使用乙醇进行固化，并进行过滤和真空干燥。

MS: $[M+H]^+=594$ 。收率: 73.9% (0.807 g)。

制备例 7：由化学式 g 表示的原材料的制备

1) 在氮气氛围中，加热 2-溴苯胺(800 mg, 4.70 mmol)、1-叔丁基-4-碘苯(1 ml, 5.64 mmol)、氢氧化钾(1.06 g, 18.8 mmol)、氯化铜(19 mg, 0.16 mmol)、1,10-菲咯啉(34 mg, 0.16 mmol)和二甲苯(16 ml)过夜。将所制得的反应物冷却至常温之后，用乙酸乙酯萃取产物，用无水硫酸镁除去水，并在减压下除去该溶剂。使用己烷溶剂使所制得的产物通过硅胶柱，以制备仲胺和叔胺。对仲胺和叔胺的混合物进行真空干燥，与 1-叔丁基-4-碘代苯(0.8 mL, 4.42 mmol)、碘化铜 (35 mg, 0.18 mmol)

和碳酸钾(763 mg, 5.52 mmol)一起加入甲苯 (15 ml)中，并在氮气氛中加热过夜。将其冷却至常温，并用乙酸乙酯萃取，用无水硫酸镁除去水，并在减压下除去该溶剂。使用己烷溶剂使该产物通过硅胶柱，在减压下除去该溶剂，并进行真空干燥，从而制得所需的白色固体(0.67 g, 33 %)。MS: $[M+H]^+ = 437$ 。

2) 在干燥的烧瓶中，将 0.5 g 1) 中制得的化合物(1.2 mmol)溶于 6 ml 纯化的 THF 中，并放置于干冰/丙酮浴中。在 -78 °C 下用 30 分钟向其中滴加叔丁基锂(1.7 M 戊烷溶液, 1.35 ml, 2.3 mmol)。搅拌该反应物 1 小时之后，将 338 mg of 2,7-二溴-9-芴酮(1 mmol)溶于 5 ml THF 中，然后使用注射器将其注入反应溶液，并在相同的温度下搅拌 1 小时。除去干冰/丙酮浴，并在常温下搅拌 1 小时。向其中加入饱和氯化铵水溶液(10 ml)，并搅拌 30 分钟以完成反应。用乙酸乙酯萃取所制得的产物，并以 9:1 的比率使用正己烷和乙酸乙酯的溶剂进行柱分离处理，从而制得化合物。

3) 对 2) 中制得的化合物进行真空干燥，并将其溶于乙酸(5 ml)中，向其中加入浓硫酸溶液(3 滴)，并在 60 °C 下搅拌 1 天。将该反应物冷却至室温之后，使用滤纸过滤出产物，并用水进行洗涤。以 9:1 的比率使用正己烷和乙酸乙酯的溶剂通过柱分离处理除去该产物中含有的副产物，并进行真空干燥，从而制得 0.31 g 产物(收率 36 %)。MS: $[M+H]^+ = 678$ 。

实施例 1：由化学式 2-1 表示的化合物的制备

将 5.02 g 化学式 c 表示的化合物(8.88 mmol)和 1.81 g 二苯胺(10.7 mmol)溶于 120 ml 甲苯中之后，向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2

mmol)、0.12 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21 mmol)和 0.16 ml 50 wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.32 mmol)，并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并萃取该有机层。以 9:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得化学式 2-1 表示的化合物(5.2 g，收率 78.9 %)。MS: $[M+H]^+$ = 742。

实施例 2：由化学式 3-1 表示的化合物的制备

将 4.68 g 化学式 b 表示的化合物(8.88 mmol)和 1.81 g 二苯胺(10.7 mmol)溶于 120 ml 甲苯中之后，向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.12 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21 mmol)和 0.16 ml 50 wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.32 mmol)，并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并萃取该有机层。以 9:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得化学式 3-1 表示的化合物(5.1 g，收率 72.5 %)。MS: $[M+H]^+$ = 793。

实施例 3：由化学式 3-2 表示的化合物的制备

将 4.68 g 化学式 b 表示的化合物(8.88 mmol)和 2.34 g N-苯基-1-萘胺(10.7 mmol)溶于 120 ml 甲苯中之后，向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.12 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21 mmol)和 0.16 ml 50 wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.32 mmol)，并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并萃取该有机层。以 9:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理，使用石油醚进

行搅拌，并进行真空干燥，从而制备化学式 3-2 表示的化合物(5.6 g, 收率 71 %)。MS: $[M+H]^+=893$ 。

实施例 4: 由化学式 26-1 表示的化合物的制备

将 5.28 g 化学式 e 表示的化合物(8.88 mmol)和 1.81 g 二苯胺(10.7 mmol)溶于 120 ml 甲苯中之后，向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.12 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21 mmol)和 0.16 ml 50 wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.32 mmol)，并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并萃取该有机层。以 9:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得化学式 26-1 表示的化合物(4.9 g, 收率 71.7 %)。MS: $[M+H]^+=771$ 。

实施例 5: 由化学式 27-1 表示的化合物的制备

将 5.27 g 化学式 f 表示的化合物(8.88 mmol)和 1.81 g 二苯胺(10.7 mmol)溶于 120 ml 甲苯中之后，向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.12 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21 mmol)和 0.16 ml 50 wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.32 mmol)，并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并萃取该有机层。以 9:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得化学式 27-1 表示的化合物(5.0 g, 收率 73 %)。MS: $[M+H]^+=771$ 。

实施例 6: 由化学式 28-1 表示的化合物的制备

将 6.02 g 化学式 g 表示的化合物(8.88 mmol)和 1.81 g 二苯胺(10.7 mmol)溶于 120 ml 甲苯中之后，向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2

mmol)、0.12 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21 mmol)和 0.16 ml 50 wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.32 mmol)，并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并萃取该有机层。以 9:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得化学式 28-1 表示的化合物(5.6 g，收率 73.8 %)。MS: $[M+H]^+$ = 855。

实施例 7：由化学式 29-1 表示的化合物的制备

将 6.37 g 化学式 d 表示的化合物(8.88 mmol)和 1.81 g 二苯胺(10.7 mmol)溶于 120 ml 甲苯中之后，向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.12 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21 mmol)和 0.16 ml 50 wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.32 mmol)，并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并萃取该有机层。以 9:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得化学式 29-1 表示的化合物(6.2 g，收率 77 %)。MS: $[M+H]^+$ = 895。

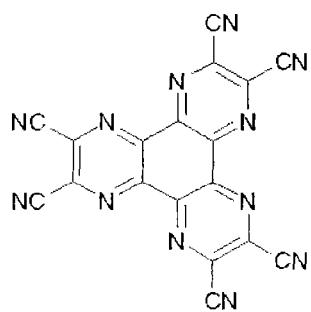
实施例 8：有机发光器件的制备

将其上施加有厚度为 1000Å 以形成薄膜的 ITO (氧化铟锡)的玻璃基板(康宁 7059 玻璃)放入其中溶有洗涤剂的蒸馏水中，并使用超声波进行洗涤。与此相关，使用由 Fischer 公司生产的产品作为洗涤剂，并且使用由 Millipore 公司制造的过滤器通过过滤两次而制备蒸馏水。洗涤 ITO 30 分钟之后，用 10 分钟使用蒸馏水进行两次超声波洗涤。完成使用蒸馏水的洗涤之后，使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声波洗涤，然后进行干燥。接着，将其送入等离子体洗涤机。在 14 mtorr

的压力下，在 85 W 下，使用氮等离子体对该基板进行干洗 5 分钟，然后将其送入真空蒸发器。

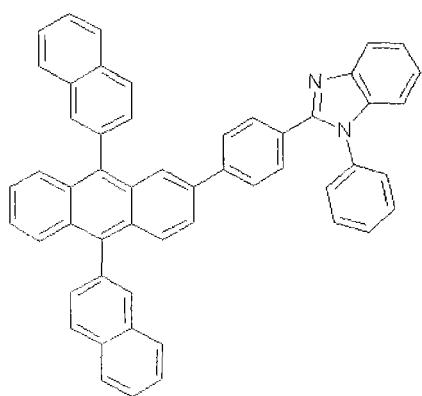
在通过上述方法制备的透明 ITO 电极上，通过加热将六腈六氮杂苯并菲(Hexanitrile hexaazatriphenylene)(下文，称为“HAT”)真空沉积至 500 Å 的厚度，从而形成包括 ITO 导电层和 N-型有机材料的阳极。

[HAT]



将化学式 28-1 表示的化合物(400 Å)真空沉积于其上形成空穴传输层。在该空穴传输层上真空沉积 Alq3 至 300 Å 的厚度，从而形成发光层。在该发光层上沉积下面的化学式表示的电子传输层材料至 200 Å 的厚度，从而形成电子传输层。

[电子传输层材料]



将具有 12 Å 厚度的氟化锂(LiF)和具有 2000 Å 厚度的铝依次沉积在该电子传输层上以形成阴极。

在上述步骤中, 将有机材料的沉积速率保持在 0.3 ~ 0.8 Å/sec 之间。此外, 在该阴极上, 分别以 0.3 Å/sec 和 1.5 ~ 2.5 Å/sec 的速率沉积氟化锂和铝。在沉积过程中, 将真空度保持在 $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ 之间。

所制得的器件在 100 mA/cm² 的正向电流密度下具有 5.47 V 的电场, 并在 2.91 lm/W 的发光效率下发绿光。该器件在上述启动电压下的操作和发光表明, 在空穴注入层与发光层之间形成层的化学式 28-1 表示的化合物起到传输空穴的作用。

实施例 9: 有机发光器件的制备

除了在通过与实施例 7 相同的方法制得的 ITO 透明电极上形成 HAT 薄膜(80 Å: 用于改善界面特性), 并在其上沉积化学式 28-1 表示的化合物至 1100 Å 的厚度从而形成既可注入又可传输空穴的层之外, 重复实施例 1 的步骤以制备有机发光器件。

所制得的器件在 100 mA/cm² 的正向电流密度下具有 6.75 V 的电场, 并在 2.19 lm/W 的发光效率下发绿光。该器件在上述启动电压下的操作和发光表明, 化学式 1-4 表示的化合物起到注入并传输空穴的作用, 并且可以看出, 即使当使用本发明的化合物形成既用于注入又用于传输空穴的层时, 也可以保证在低电压下启动和具有优异的发光效率。

实施例 10: 有机发光器件的制备

除了用化学式 2-1 表示的化合物代替化学式 28-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤以制备器件。

所制得的器件在 100 mA 的正向电流密度下具有 5.63 V 的电场，并在 1.83 lm/W 的发光效率下发绿光。

实施例 11：有机发光器件的制备

除了用化学式 3-1 表示的化合物代替化学式 28-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤以制备器件。

所制得的器件在 100 mA 的正向电流密度下具有 5.77 V 的电场，并在 1.66 lm/W 的发光效率下发绿光。

实施例 12：有机发光器件的制备

除了用化学式 3-2 表示的化合物代替化学式 28-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤以制备器件。

所制得的器件在 100 mA 的正向电流密度下具有 5.72 V 的电场，并在 1.78 lm/W 的发光效率下发绿光。

实施例 13：有机发光器件的制备

除了用化学式 26-1 表示的化合物代替化学式 28-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤以制备器件。

所制得的器件在 100 mA 的正向电流密度下具有 5.70 V 的电场，并在 2.1 lm/W 的发光效率下发绿光。

实施例 14：有机发光器件的制备

除了用化学式 27-1 表示的化合物代替化学式 28-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤以制备器件。

所制得的器件在 100 mA 的正向电流密度下具有 5.63 V 的电场，并在 2.0 lm/W 的发光效率下发绿光。

实施例 15：有机发光器件的制备

除了用化学式 29-1 表示的化合物代替化学式 28-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤以制备器件。

所制得的器件在 100 mA 的正向电流密度下具有 5.80 V 的电场，并在 1.82 lm/W 的发光效率下发绿光。

实施例 16：有机发光器件的制备

除了用化学式 3-1 表示的化合物代替化学式 28-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤以制备器件。

所制得的器件在 100 mA 的正向电流密度下具有 5.77 V 的电场，并在 1.66 lm/W 的发光效率下发绿光。

实施例 17：有机发光器件的制备

除了用化学式 3-2 表示的化合物代替化学式 28-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤以制备器件。

所制得的器件在 100 mA 的正向电流密度下具有 5.72 V 的电场，并在 1.78 lm/W 的发光效率下发绿光。

工业实用性

本发明的化合物可以用作有机材料层的材料，具体为有机发光器件中的空穴注入和/或传输材料，并且当其用于有机发光器件时，可以降低该器件的启动电压，提高其发光效率，并由于该化合物的热稳定性而提高该器件的寿命。

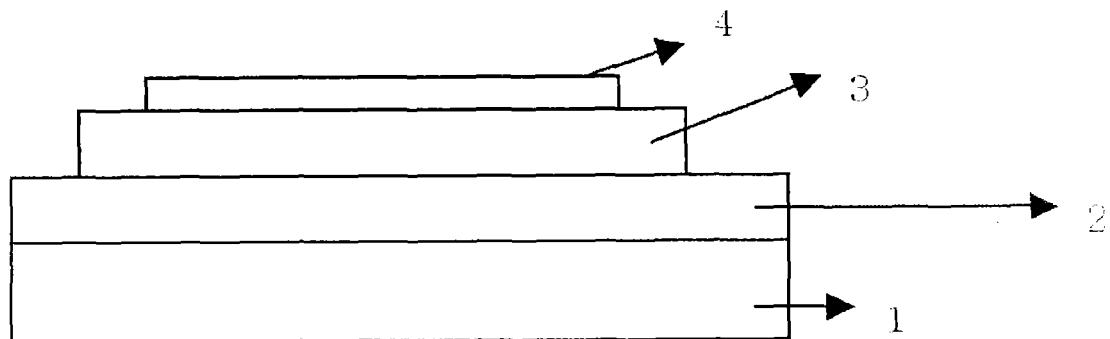


图 1

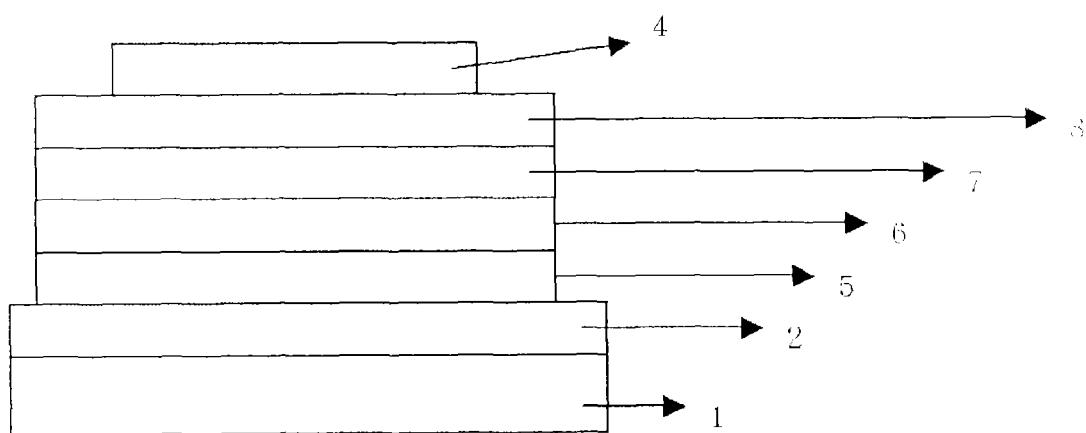


图 2

专利名称(译)	新型化合物以及使用该化合物的有机发光器件 (6)		
公开(公告)号	CN101010406A	公开(公告)日	2007-08-01
申请号	CN200580028982.4	申请日	2005-09-23
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
[标]发明人	尹锡喜 文济民 黄仁浩 李民钉 赵昱东 金芝垠 全柄宣		
发明人	尹锡喜 文济民 黄仁浩 李民钉 赵昱东 金芝垠 全柄宣		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C07D221/20 C09K2211/1011 C09K2211/1029 H01L51/0039 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	朱梅 徐志明		
优先权	1020040077214 2004-09-24 KR		
其他公开文献	CN101010406B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明披露了一种有机发光器件。所述有机发光器件包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极。所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构，并且该有机材料层的至少一层包含化学式1表示的化合物或者引入了热固性或可光致交联的官能团的化学式1表示的化合物。

