

[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 200580029197.0

[43] 公开日 2007 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 101010409A

[22] 申请日 2005.9.23  
[21] 申请号 200580029197.0  
[30] 优先权  
[32] 2004.9.24 [33] KR [31] 10-2004-0077245  
[86] 国际申请 PCT/KR2005/003173 2005.9.23  
[87] 国际公布 WO2006/080640 英 2006.8.3  
[85] 进入国家阶段日期 2007.2.28  
[71] 申请人 LG 化学株式会社  
地址 韩国首尔  
[72] 发明人 赵昱东 金芝垠 全柄宣 尹锡喜  
文济民

[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 9 页 说明书 77 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

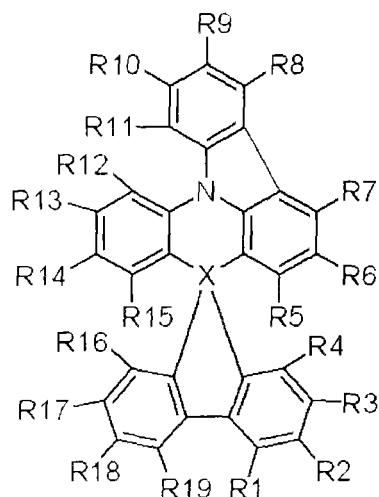
新化合物和使用该化合物的有机发光器件  
(1)

## [57] 摘要

本发明公开了一种能够显著提高有机发光器件的寿命、效率及电化学和热稳定性的新化合物，该化合物的制备方法，以及在有机化合物层中包含所述化合物的有机发光器件。

1、一种由化学式 1 表示的化合物:

[化学式 1]



其中, X 为 C 或 Si;

$R_1 \sim R_{19}$  各独立地或共同地选自包括: 氢; 由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的烷基; 由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基的组的至少一种取代基取代或未取代的烷氧基; 由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的链烯基; 由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或

未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的芳基；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的芳基胺基；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的杂芳基胺基；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的，并且包括 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自包括烷基、链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基和取代或未取代的芳基链烯基的组的至少一种取代基取代的氨基；腈基；硝基；卤素基团；酰胺基；和酯基的组，并且  $R_1 \sim R_{19}$  可与相邻基团一起形成脂族或杂稠环；并且  $R_{11}$  和  $R_{12}$  可直接彼此连接，或者可与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR'、C=CRR' 和 SiRR' 的组的基团一起形成稠环，其中，R 和 R' 各独立地或共同地选自包括氢、氧、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，并且可形成稠环，从而形成螺环化合物。

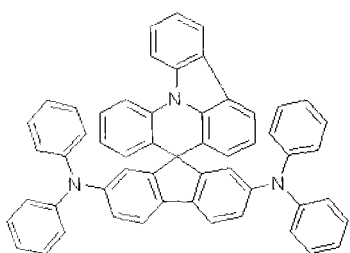
2、如权利要求 1 所述的化合物，其中，所述  $R_{11}$  和  $R_{12}$  直接彼此连接，或与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR'、C=CRR' 和 SiRR' 的组的基团一起形成稠环，其中 R 和 R' 如权利要求 1 中定义。

3、如权利要求 1 所述的化合物，其中，所述  $R_1 \sim R_{19}$  的芳基选自包括苯基、联苯基、三联苯基、茈基、萘基、蒽基、菲基、芘基和花基的组。

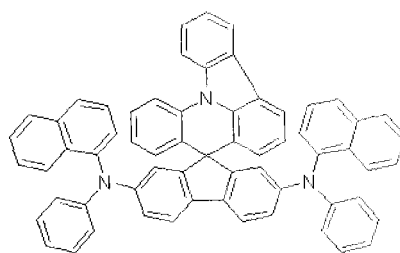
4、如权利要求 1 所述的化合物，其中，所述  $R_1 \sim R_{19}$  的芳基胺基或杂芳基胺基选自包括二苯胺基、二萘胺基、二联苯胺基、苯基萘胺基、苯基二苯胺基、二甲苯胺基、苯基甲苯胺基、卟唑基和三苯胺基的组。

5、如权利要求 1 所述的化合物，其中，所述  $R_1 \sim R_{19}$  的杂环基选自包括苯硫基、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、异喹啉基和吡啶基的组。

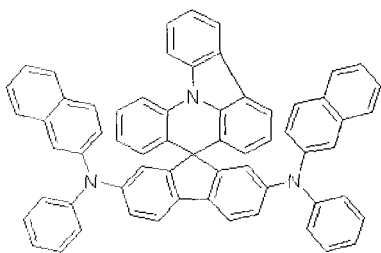
6、如权利要求 1 所述的化合物，其中，所述由化学式 1 表示的化合物为以下化合物中的任一种：



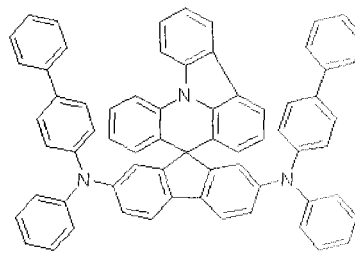
[化学式 2]



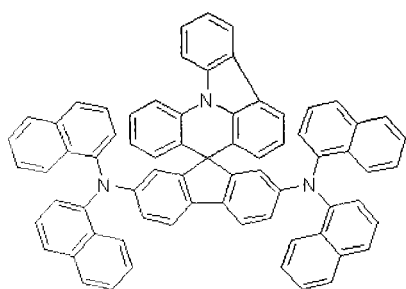
[化学式 3]



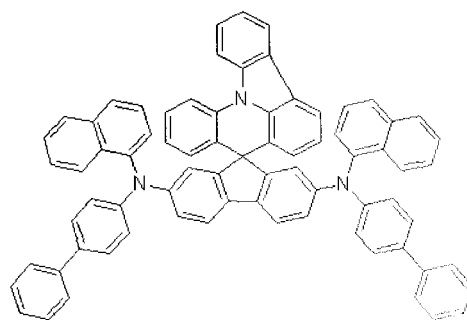
[化学式 4]



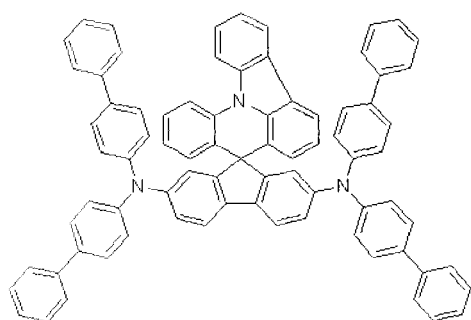
[化学式 5]



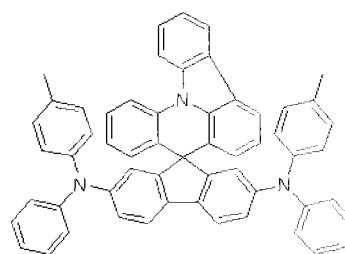
[化学式 6]



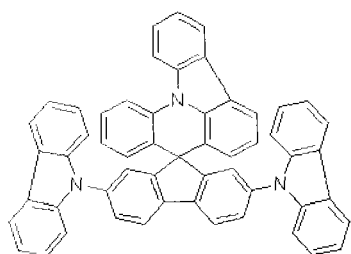
[化学式 7]



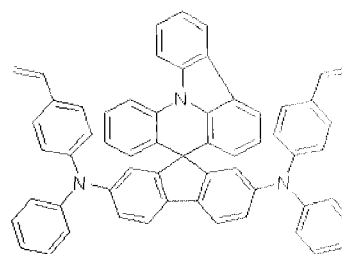
[化学式 8]



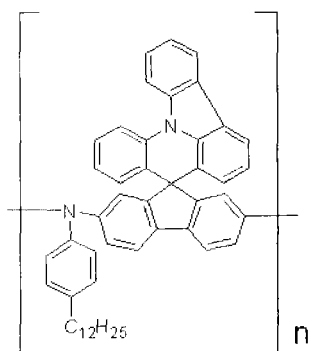
[化学式 9]



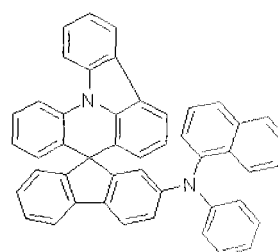
[化学式 10]



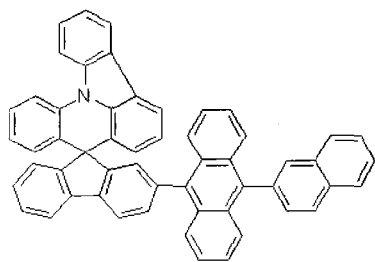
[化学式 11]



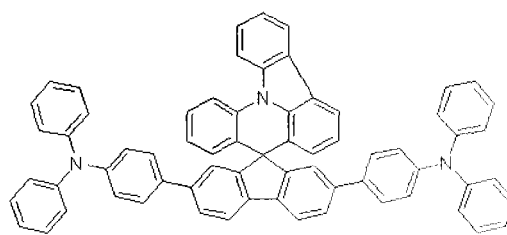
[化学式 12]



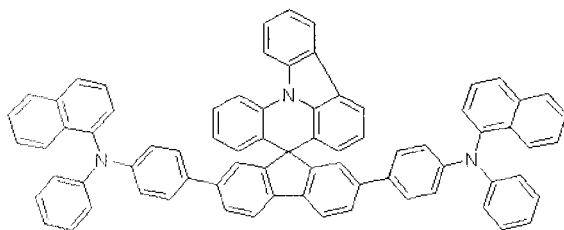
[化学式 13]



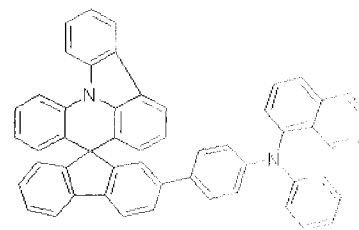
[化学式 14]



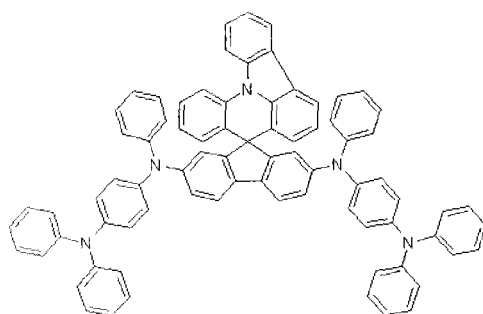
[化学式 15]



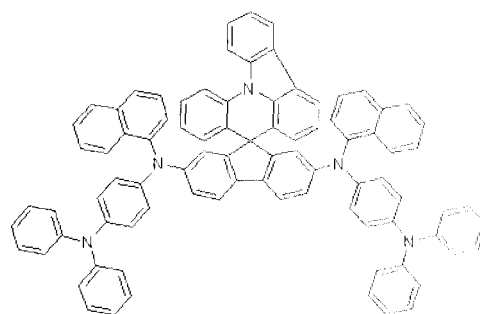
[化学式 16]



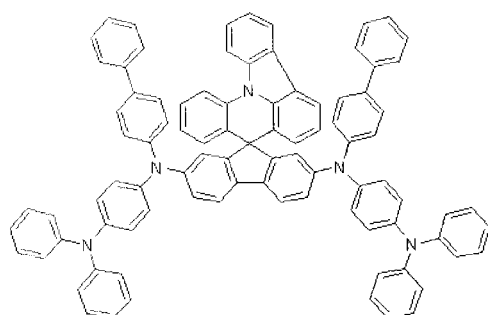
[化学式 17]



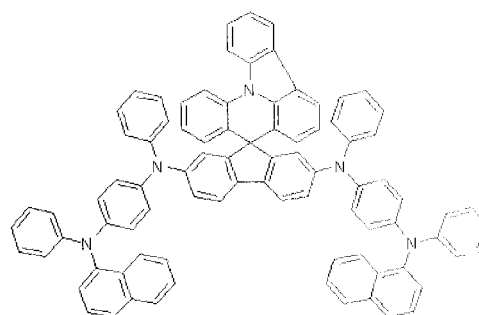
[化学式 18]



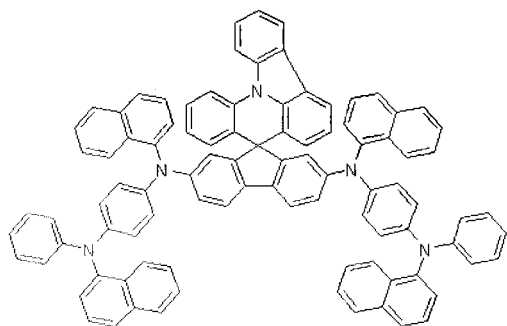
[化学式 9]



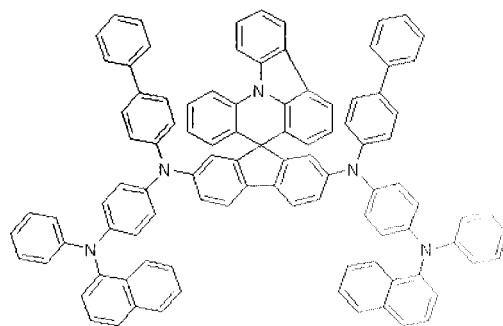
[化学式 20]



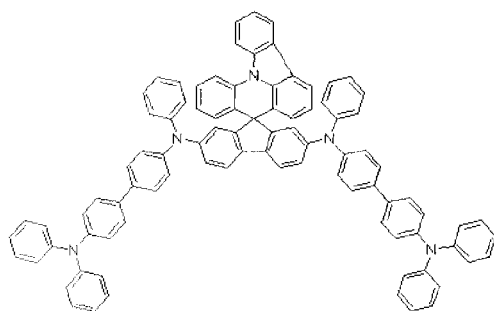
[化学式 21]



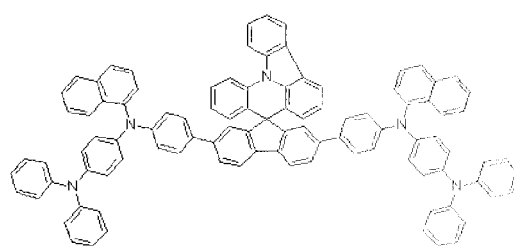
[化学式 22]



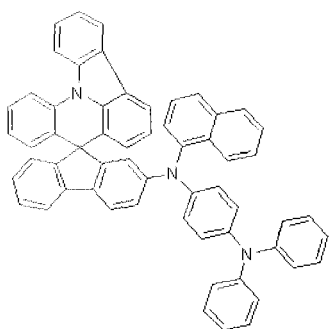
[化学式 23]



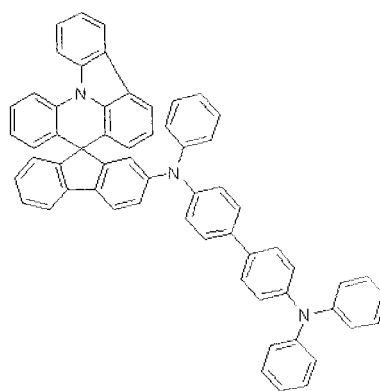
[化学式 24]



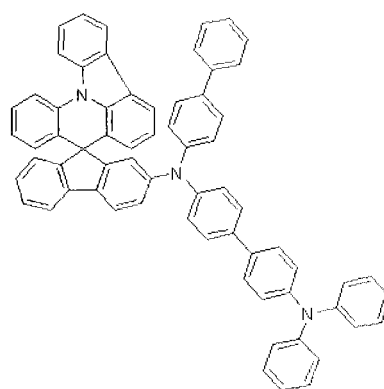
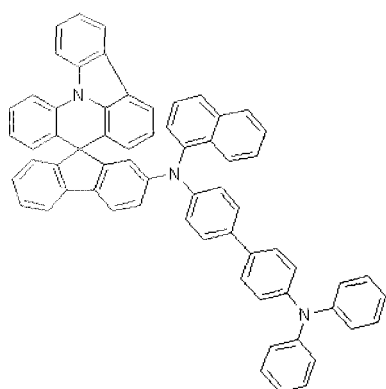
[化学式 25]



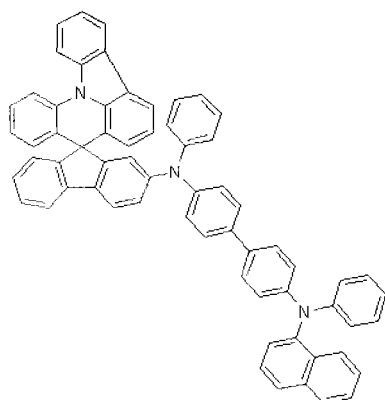
[化学式 26]



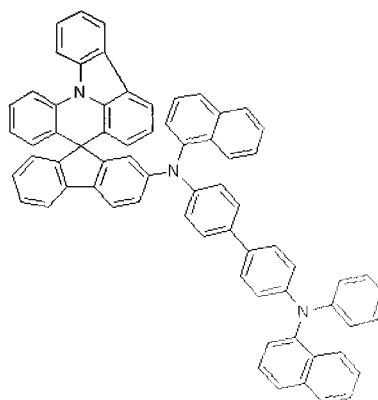
[化学式 27]



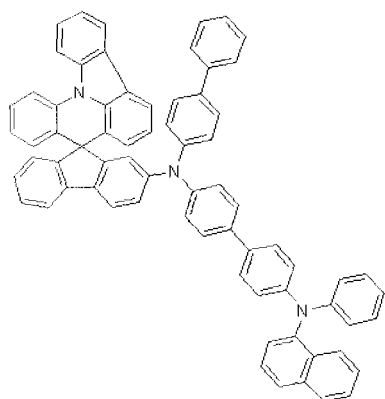
[化学式 28]



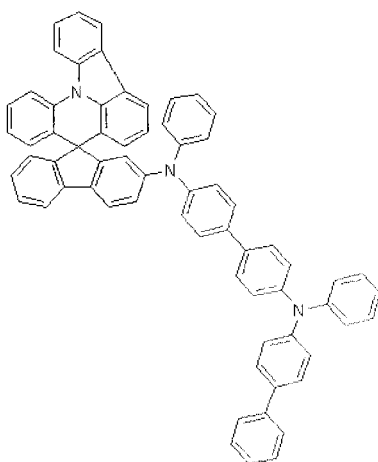
[化学式 29]



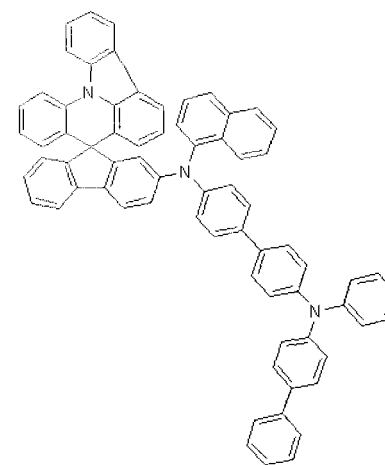
[化学式 30]



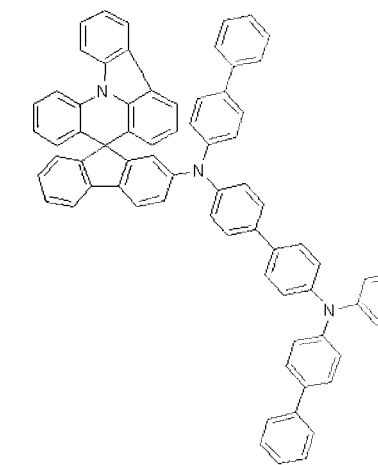
[化学式 31]



[化学式 32]



[化学式 33]



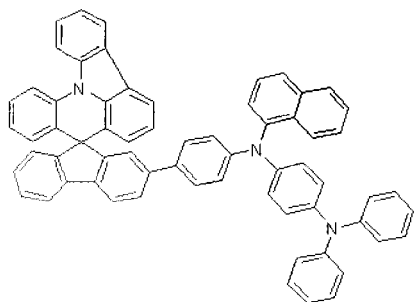
[化学式 34]



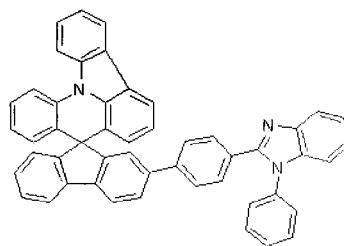
[化学式 35]







[化学式 36]



[化学式 37]。

7、一种有机发光器件，包括：

第一电极；

包括发光层的有机材料层，其中，所述有机材料层中的至少一层包含根据权利要求 1 所述的由化学式 1 表示的化合物或引入热固性或可光致交联官能团的由化学式 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。

8、如权利要求 7 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，并且所述空穴传输层包含由化学式 1 表示的化合物或引入热固性或可光致交联官能团的由化学式 1 表示的化合物。

9、如权利要求 7 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，并且所述空穴注入层包含由化学式 1 表示的化合物或引入热固性或可光致交联官能团的由化学式 1 表示的化合物。

10、如权利要求 7 所述的有机发光器件，其中，所述有机材料层包括既注入和又传输空穴的层，且该层包含由化学式 1 表示的化合物或引入热固性或可光致交联官能团的由化学式 1 表示的化合物。

11、如权利要求 7 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和空穴传输层，并且所述空穴注入层和所述空穴传输

层包含由化学式 1 表示的化合物或引入热固性或可光致交联官能团的由化学式 1 表示的化合物。

12、如权利要求 7 所述的有机发光器件，其中，所述发光层包含由化学式 1 表示的化合物或引入热固性或可光致交联官能团的由化学式 1 表示的化合物。

13、如权利要求 7 所述的有机发光器件，其包括由化学式 1 表示的化合物的聚合物或共聚物。

## 新化合物和使用该化合物的有机发光器件(1)

### 技术领域

本发明涉及一种能够显著提高有机发光器件的寿命、效率及电化学和热稳定性的新化合物，该化合物的制备方法，以及在有机化合物层中包含所述化合物的有机发光器件。

### 背景技术

有机发光现象是通过特殊有机分子的内部作用而将电流转化为可见光的实例。有机发光现象是基于下面的机理。在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，电子和空穴由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，且激子还原成基态而发光。基于上述机理的有机发光器件一般包括阴极、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是纯有机材料或有机材料与金属的络合物。根据其用途，有机发光器件中使用的材料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，主要使用具有 p-型性质、易被氧化且被氧化时电化学稳定的有机材料作为空穴注入材料或空穴传输材料。同时，使用具有 n-型性质、易被还原且被还原时电化学稳定的有机材料作为电子注入材料或电子传输材料。作为发光层材料，优选既具有 p-型性质又具有 n-型性质的在被氧化和被还原时稳定的有机材料。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面的性能。

首先,优选的是,有机发光器件中使用的材料具有优良的热稳定性。原因在于有机发光器件中电荷的运动产生焦耳热。近来已被用作空穴传输层材料的NPB具有100℃或更低的玻璃化转变温度,因此其很难被应用到需要较高电流的有机发光器件。

其次,为制备能够在低电压下驱动且具有较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到发光层,且其必须不能从发光层中释放出来。为此目的,有机发光器件中使用的材料必须具有合适的带隙和合适的HOMO或LUMO能级。目前用作通过使用溶液涂渍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,因此很难制备具有较高效率和较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良的化学稳定性、电荷迁移率以及与电极或相邻层的界面特征。换句话说,有机发光器件中使用的材料必须较少由于潮湿或氧气而变形。而且,必须确保合适的空穴或电子迁移率以平衡有机发光器件的发光层中空穴和电子的密度,从而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较好的界面以确保器件的稳定性。

## 发明内容

## 技术问题

因此,在本领域中需要开发一种具有上述要求的有机材料。

因此，本发明的目的是提供一种有机发光器件，该有机发光器件能够满足可用于有机发光器件的材料所需条件，例如合适的能级、电化学稳定性和热稳定性，且该有机发光器件包括茈萸衍生物，所述茈萸衍生物具有能够根据取代基而发挥有机发光器件中所需的多种功能的化学结构。

进而，本发明目的在于提供由本发明者发现的新的有机发光材料的制备方法，以及使用该材料的有机发光器件。

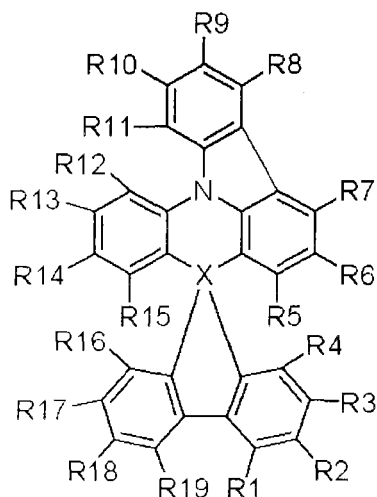
### 技术方案

本发明提供一种由化学式 1 表示的化合物。

本发明提供一种由化学式 1 表示的化合物的制备方法。

本发明提供一种包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极的有机发光器件，其中所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构，且有机材料层的至少一层包含由下面化学式 1 表示的化合物或引入热固性或可光致交联官能团的由化学式 1 表示的化合物：

[化学式 1]



化学式 1 中, X 为 C 或 Si。

$R_1 \sim R_{19}$  各独立地选自包括氢；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的烷基；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的烷氧基；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的链烯基；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的芳基；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈

基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的芳基胺基；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的杂芳基胺基；由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的并包括 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基；由选自包括烷基、链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基和取代或未取代的芳基链烯基的组的至少一种取代基取代的氨基；腈基；硝基；卤素基团；酰胺基；和酯基的组，并且  $R_1 \sim R_{19}$  可以与相邻的基团一起形成脂族或杂稠环。

$R_{11}$  和  $R_{12}$  可直接彼此连接，或者可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR'、C=CRR' 和 Si RR' 的组的基团一起形成稠环，R 和 R' 独立地或共同地选自包括氢、氧、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 R 和 R' 可形成稠环，从而形成螺环化合物。

下文将给出化学式 1 的取代基的详细描述。

化学式 1 的  $R_1 \sim R_{19}$  的烷基、烷氧基和链烯基的碳数优选为 1~20。

化学式 1 的  $R_1 \sim R_{19}$  的芳基的说明性但非限制性实例包括：单环芳族环，如苯基、联苯基、三联苯基和茈基；以及多环芳族环，如萘基、蒽基、菲基、芘基和茈基。

化学式 1 的  $R_1 \sim R_{19}$  的芳基胺基的说明性但非限制性实例包括：二苯胺基、二萘胺基、二联苯胺基、苯基萘胺基、苯基二苯胺基、二甲苯胺基、苯基甲苯胺基、咔唑基和三苯胺基。

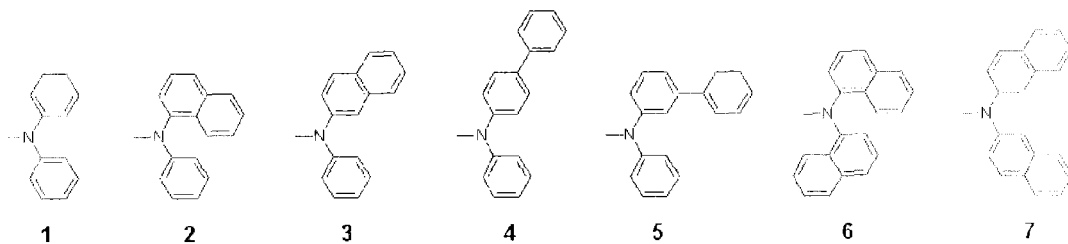
化学式 1 的  $R_1 \sim R_{19}$  的杂环基的说明性但非限制性实例包括：噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基和吲哚基。

根据本发明的一个优选实施方式，化学式 1 的 X 为 C，并且  $R_{11}$  和  $R_{12}$  可直接彼此连接，或者可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR'、C= CRR' 和 SiRR' (R 和 R' 如权利要求 1 中定义) 的组的基团一起形成稠环。

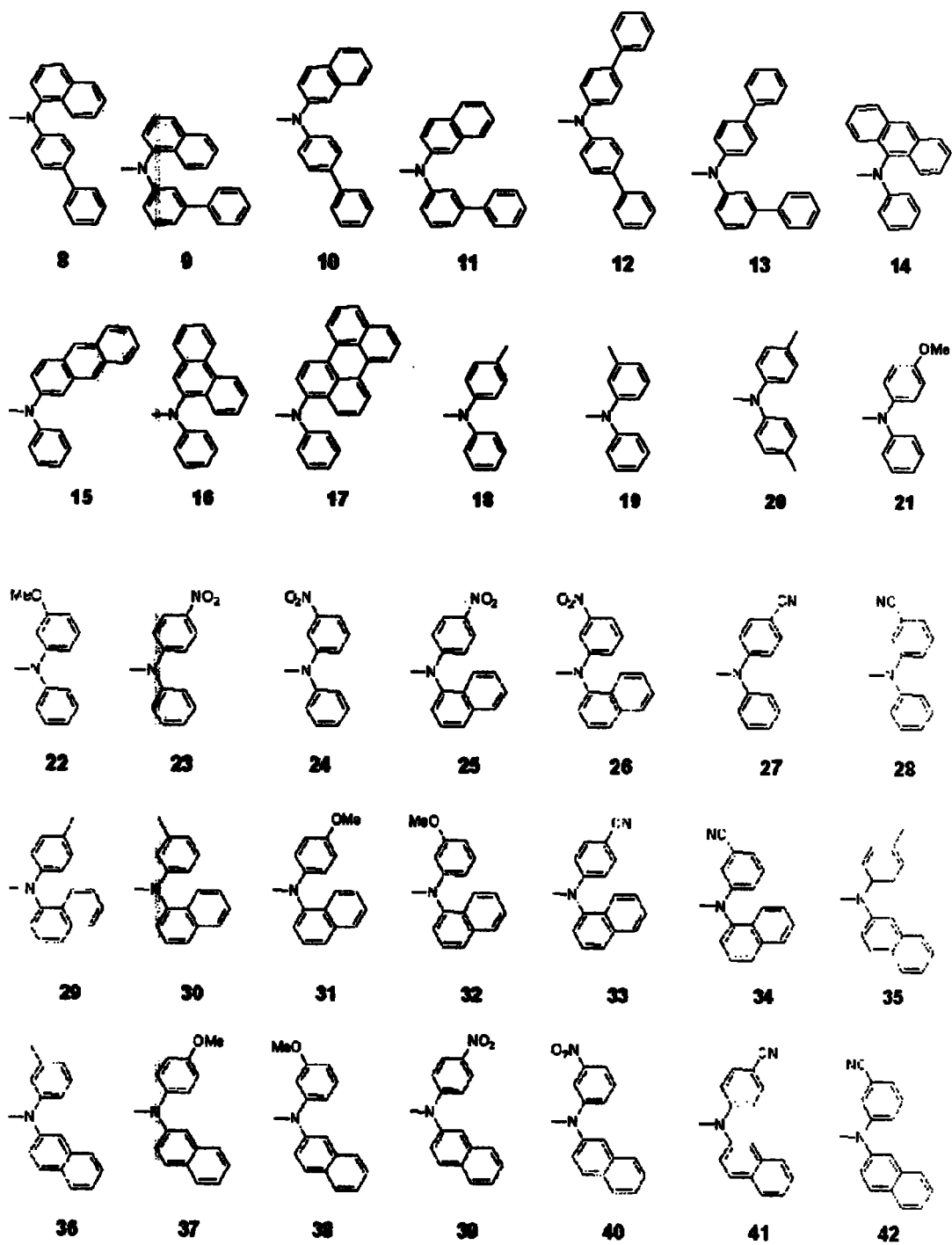
根据本发明的另一优选实施方式，化学式 1 的 X 为 Si，并且  $R_{11}$  和  $R_{12}$  可直接彼此连接，或者可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR'、C= CRR' 和 SiRR' (R 和 R' 如权利要求 1 中定义) 的组的基团一起形成稠环。

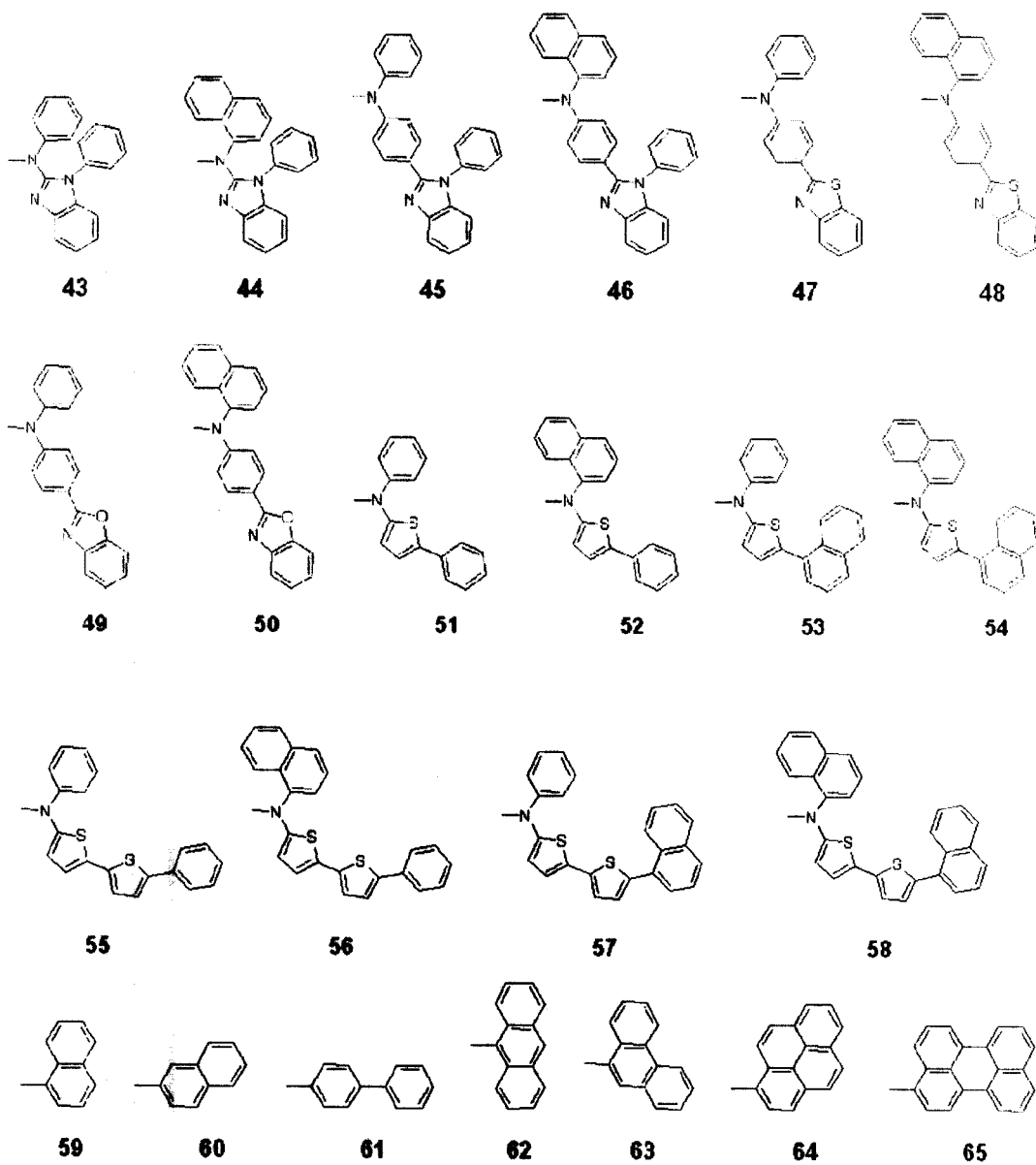
根据本发明的又一优选实施方式，化学式 1 中  $R_1 \sim R_4$  中的任一个和/或  $R_{16} \sim R_{19}$  中的任一个为由选自包括卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基的组的至少一种取代基取代或未取代的芳基胺基。

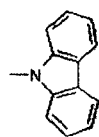
化学式 1 的取代基的说明性但非限制性实例如下：



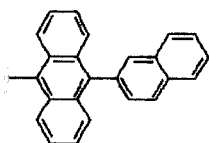




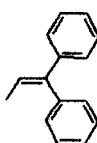




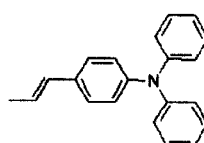
66



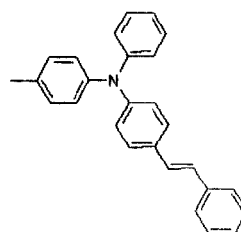
67



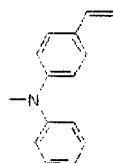
68



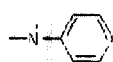
69



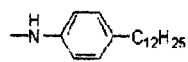
70



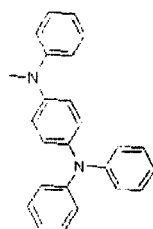
71



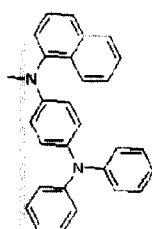
72



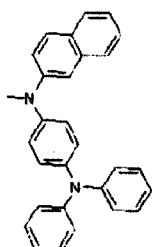
73



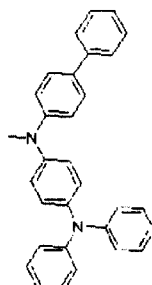
74



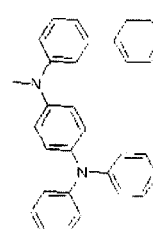
75



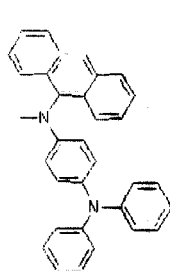
76



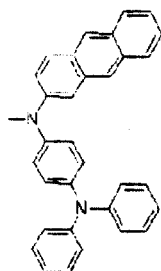
77



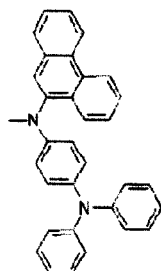
78



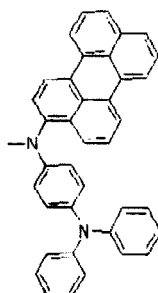
79



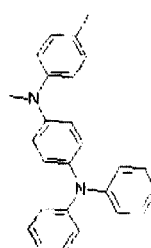
80



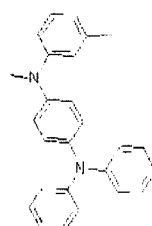
81



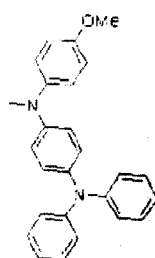
82



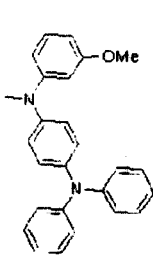
83



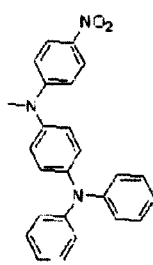
84



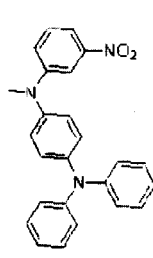
85



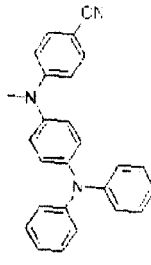
86



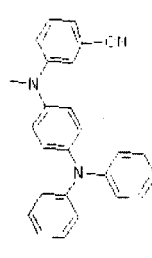
87



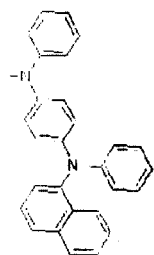
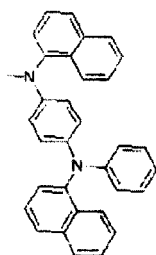
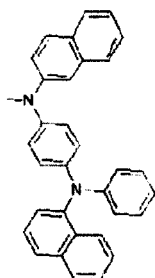
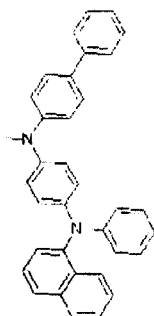
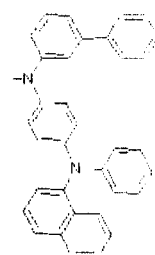
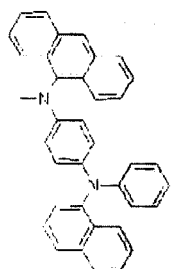
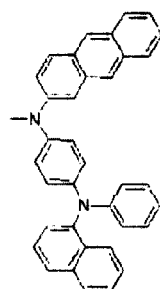
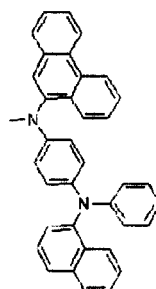
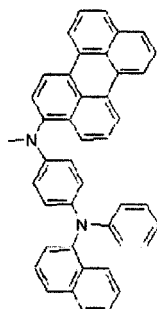
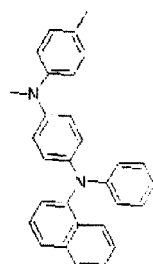
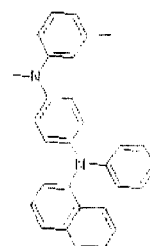
88

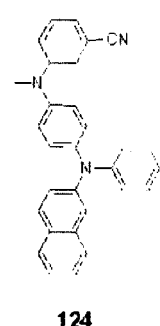
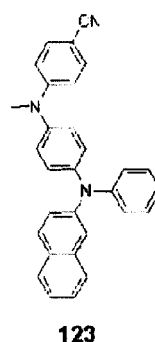
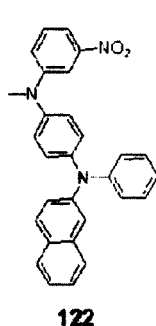
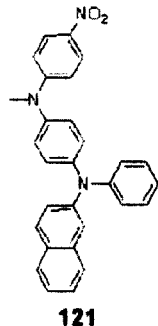
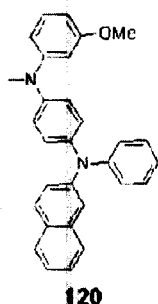
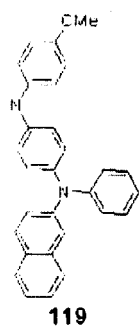
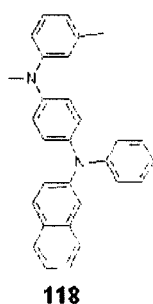
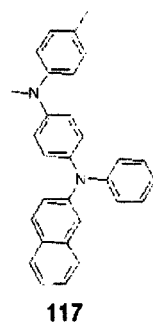
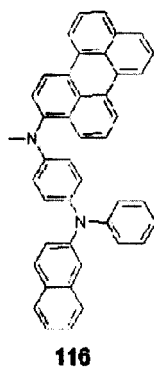
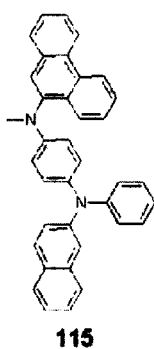
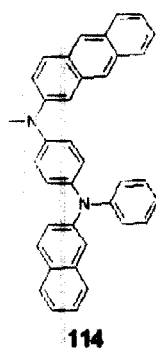
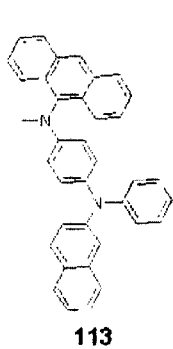
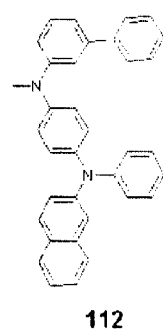
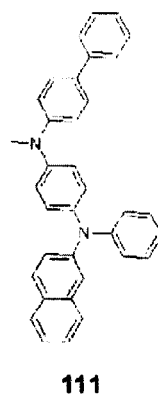
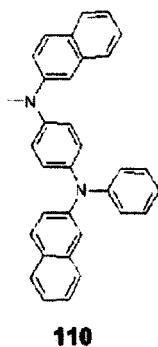
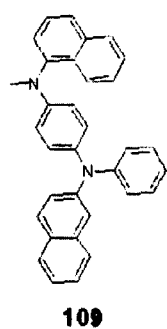
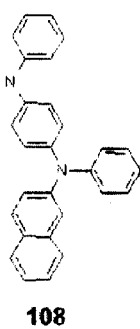
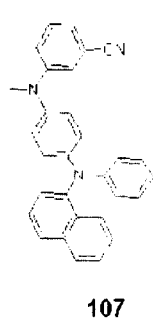
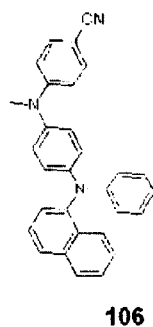
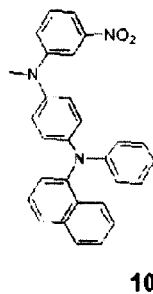
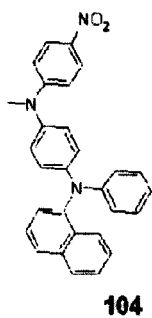
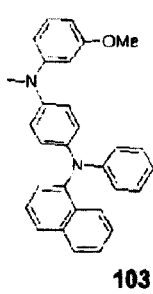
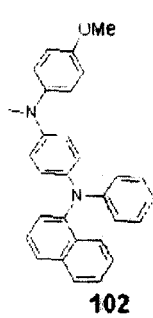


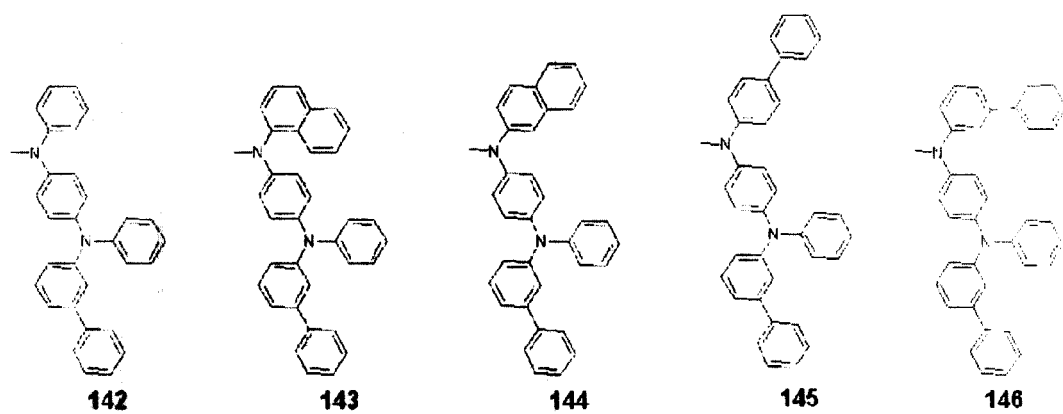
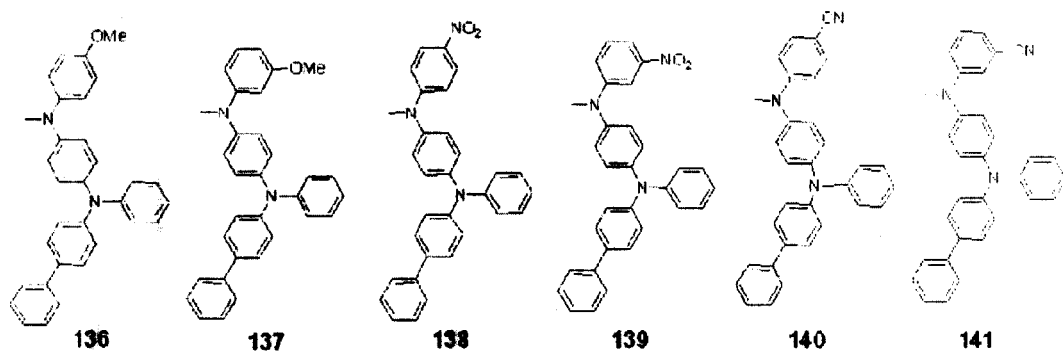
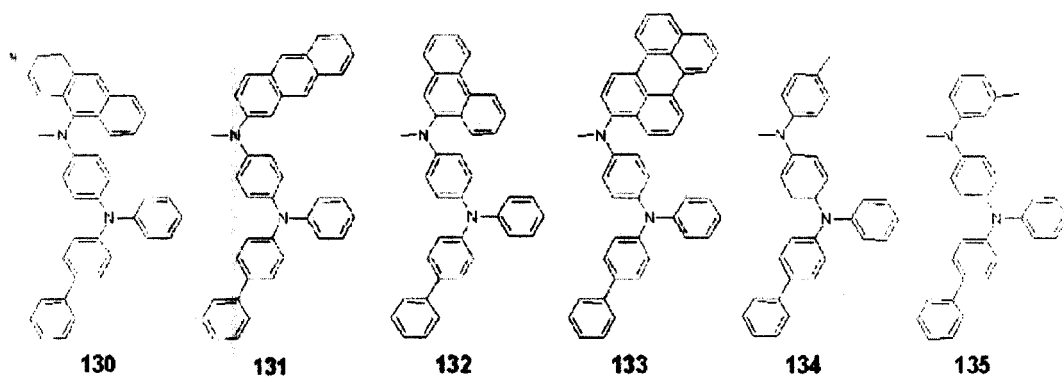
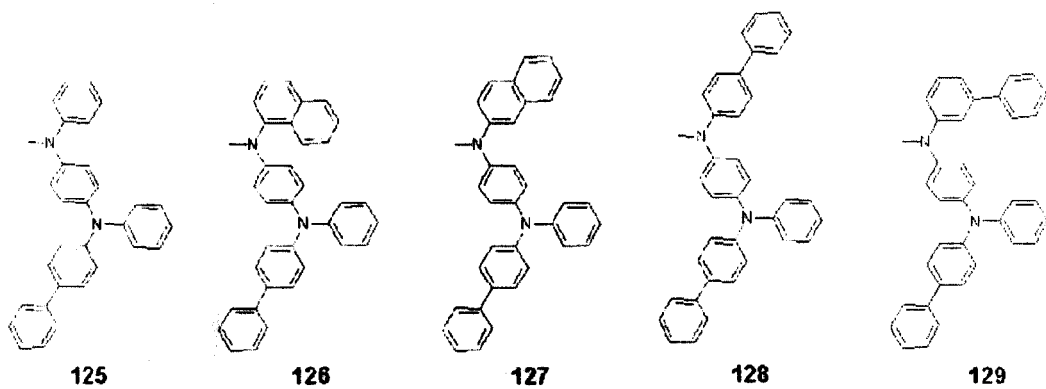
89

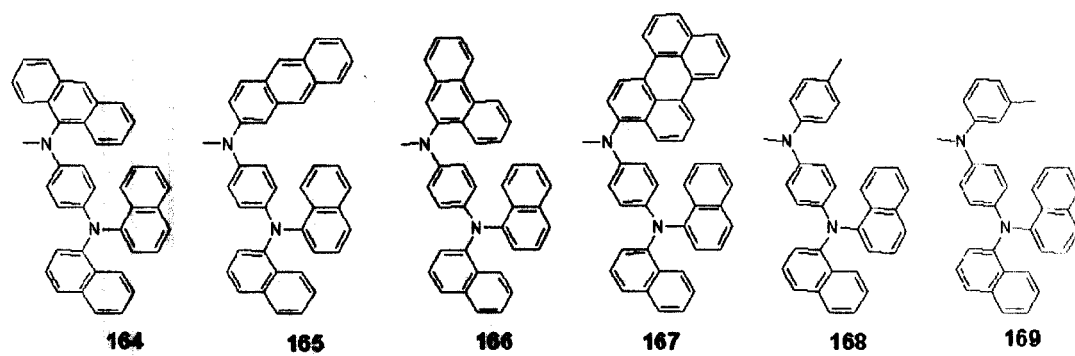
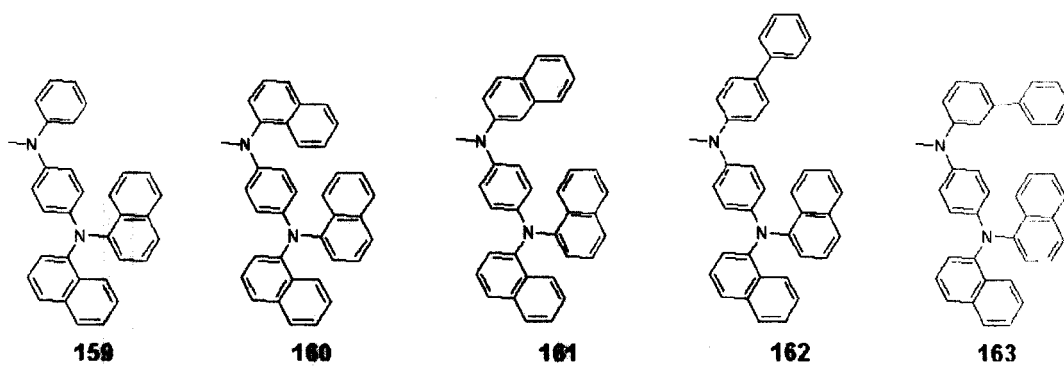
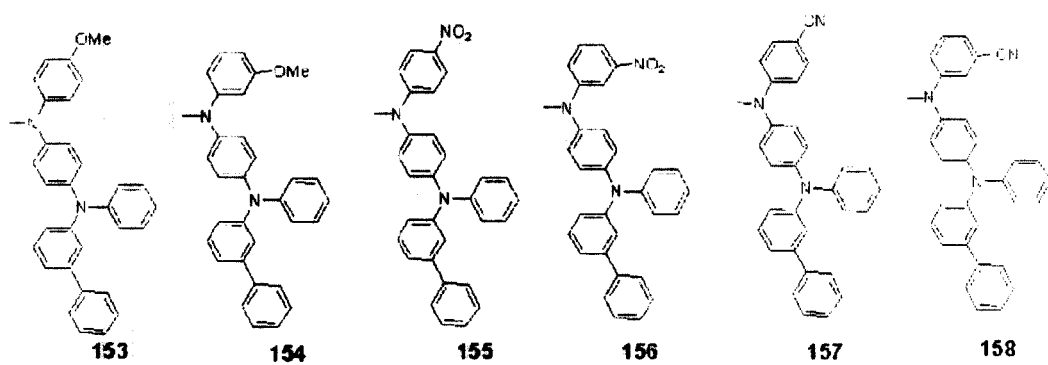
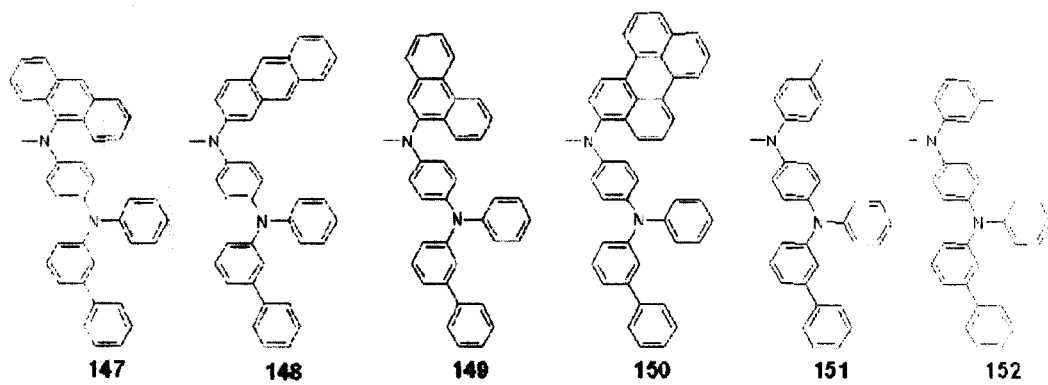


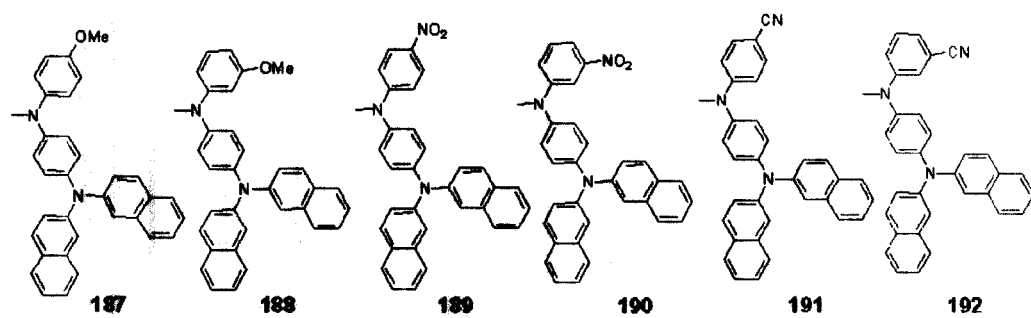
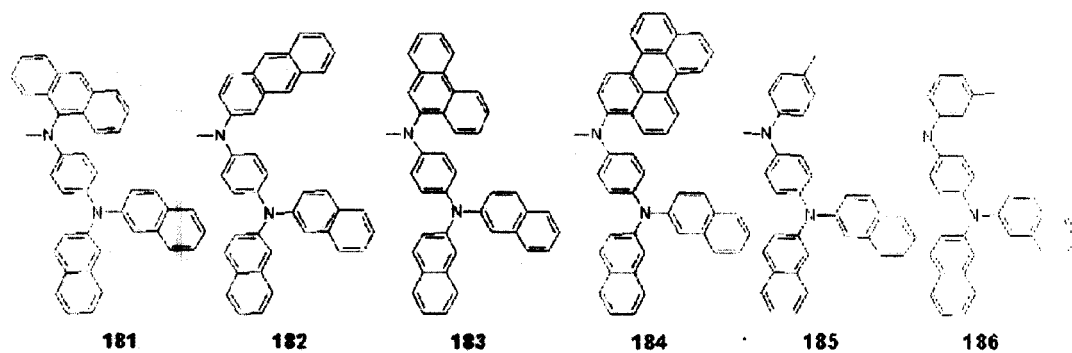
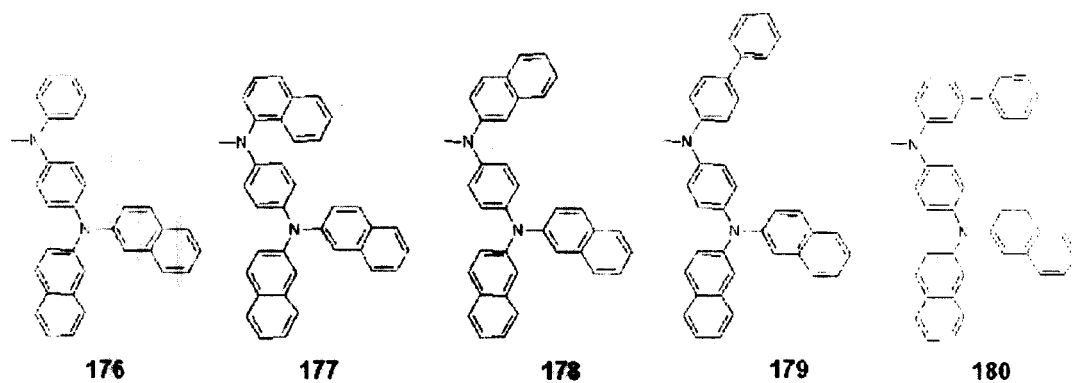
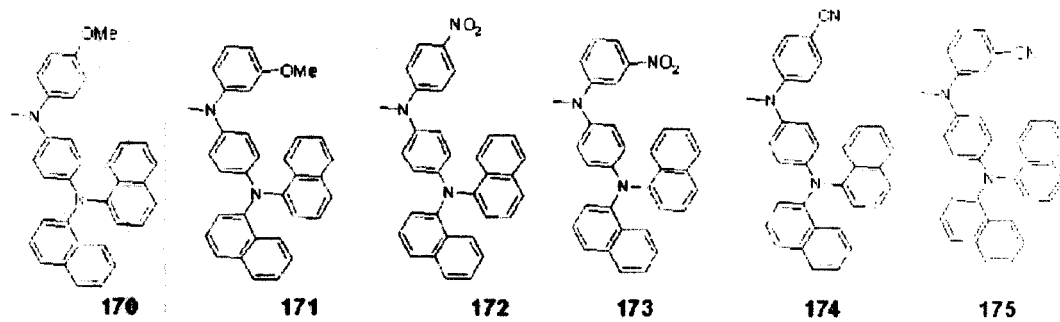
90

**91****92****93****94****95****96****97****98****99****100****101**

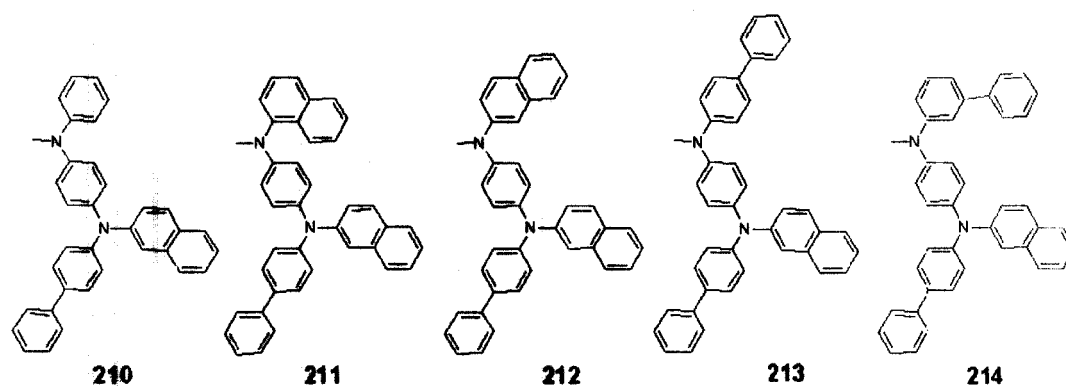
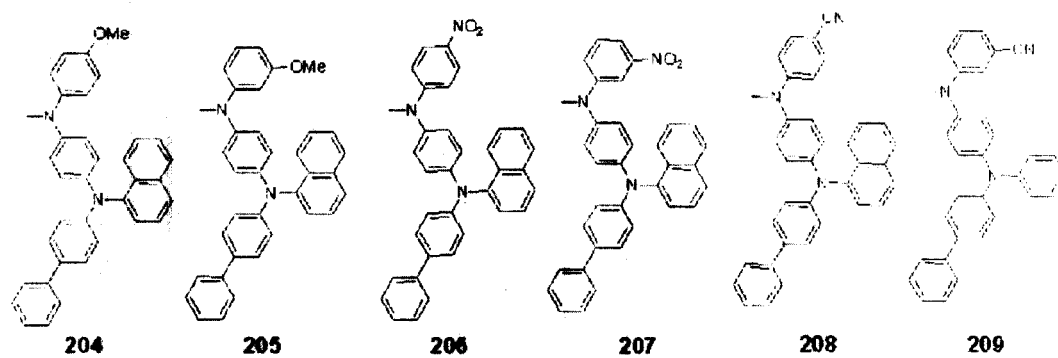
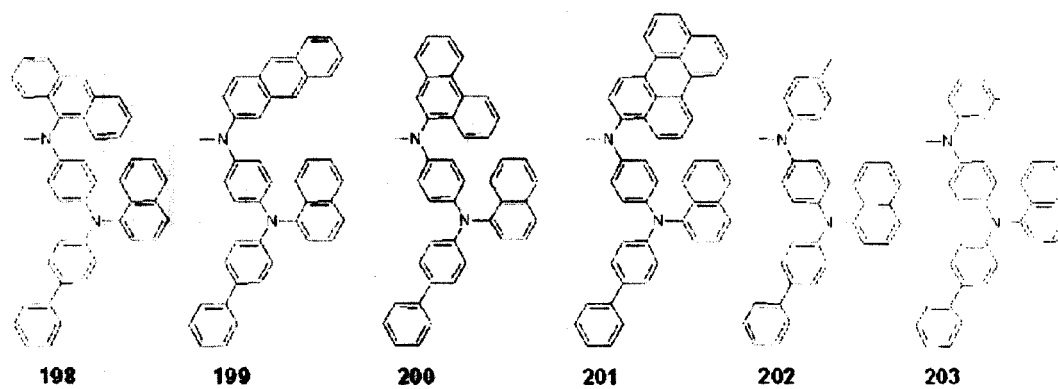
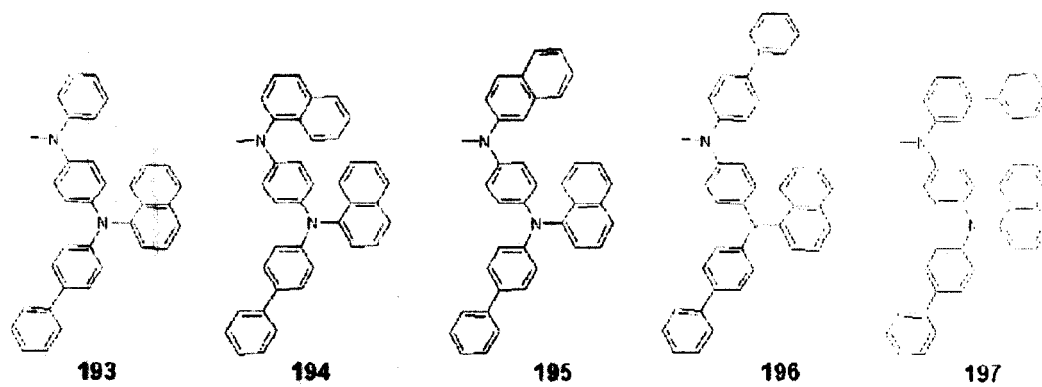


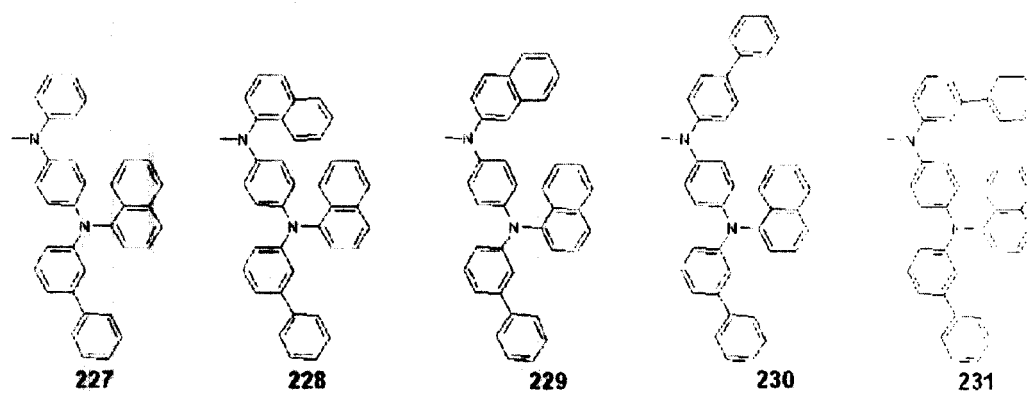
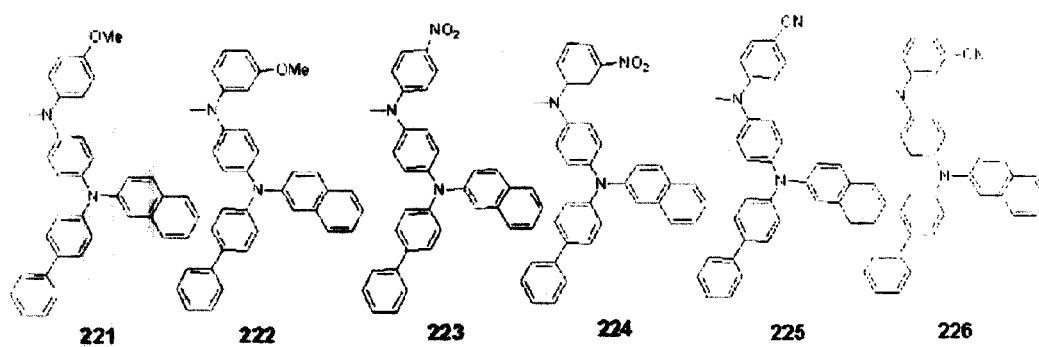
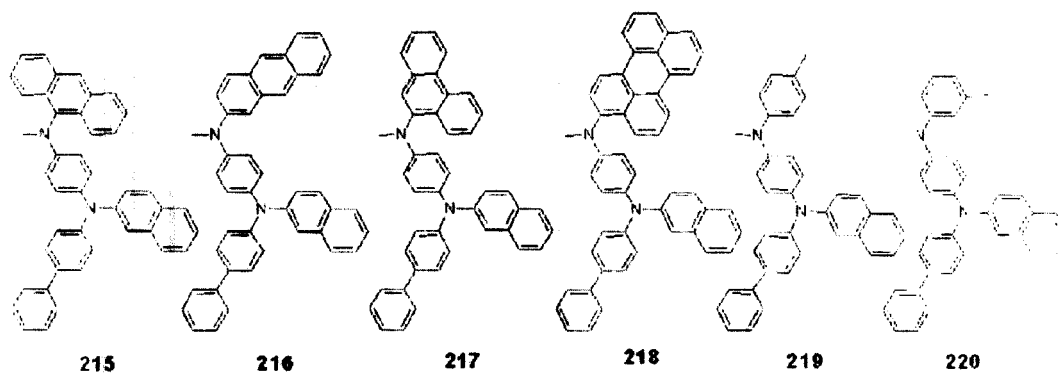


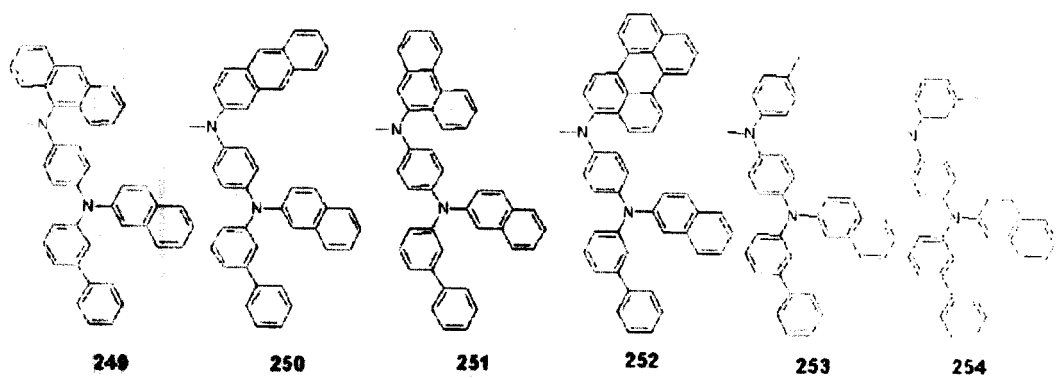
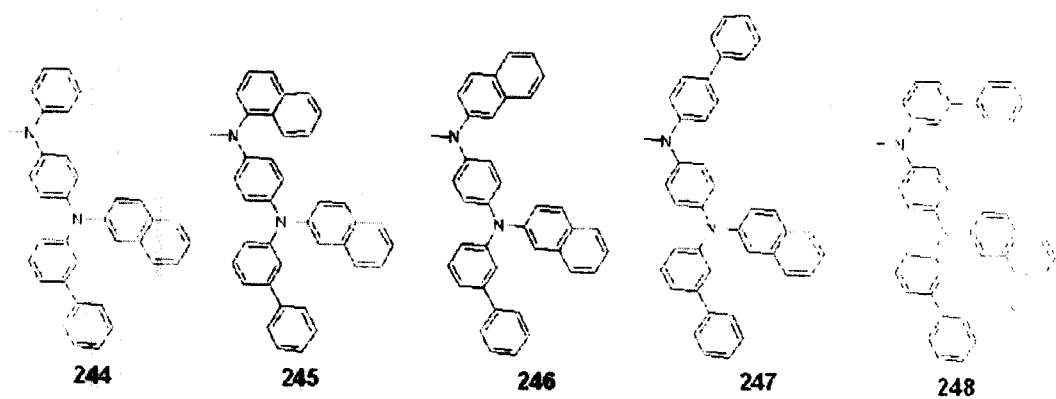
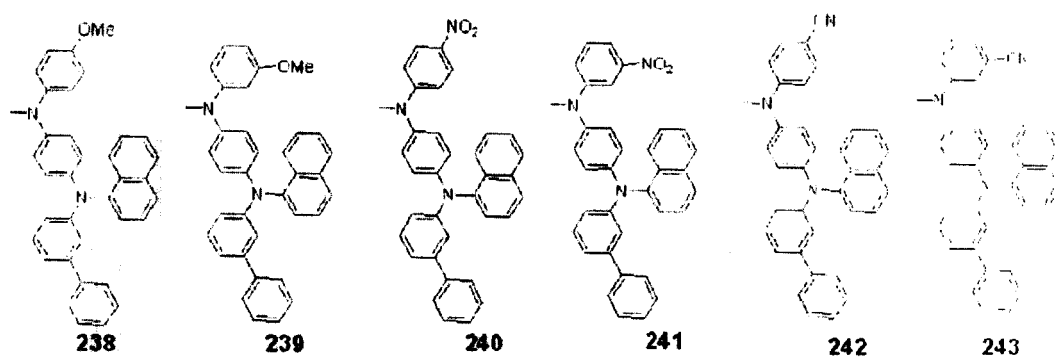
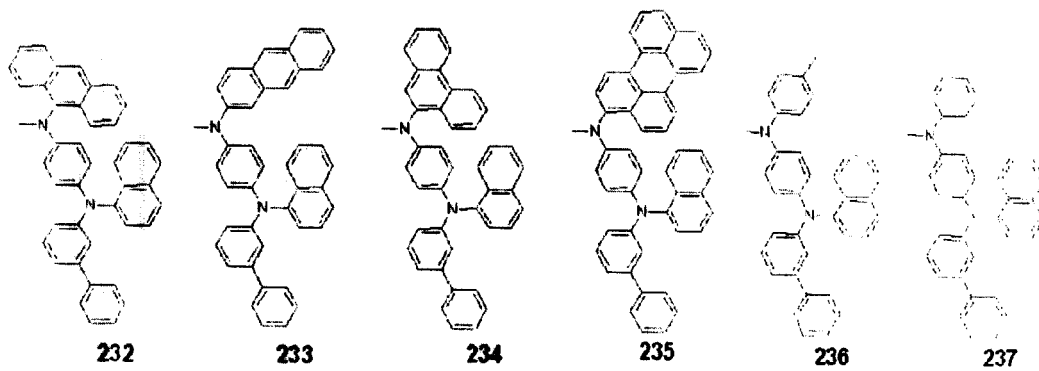


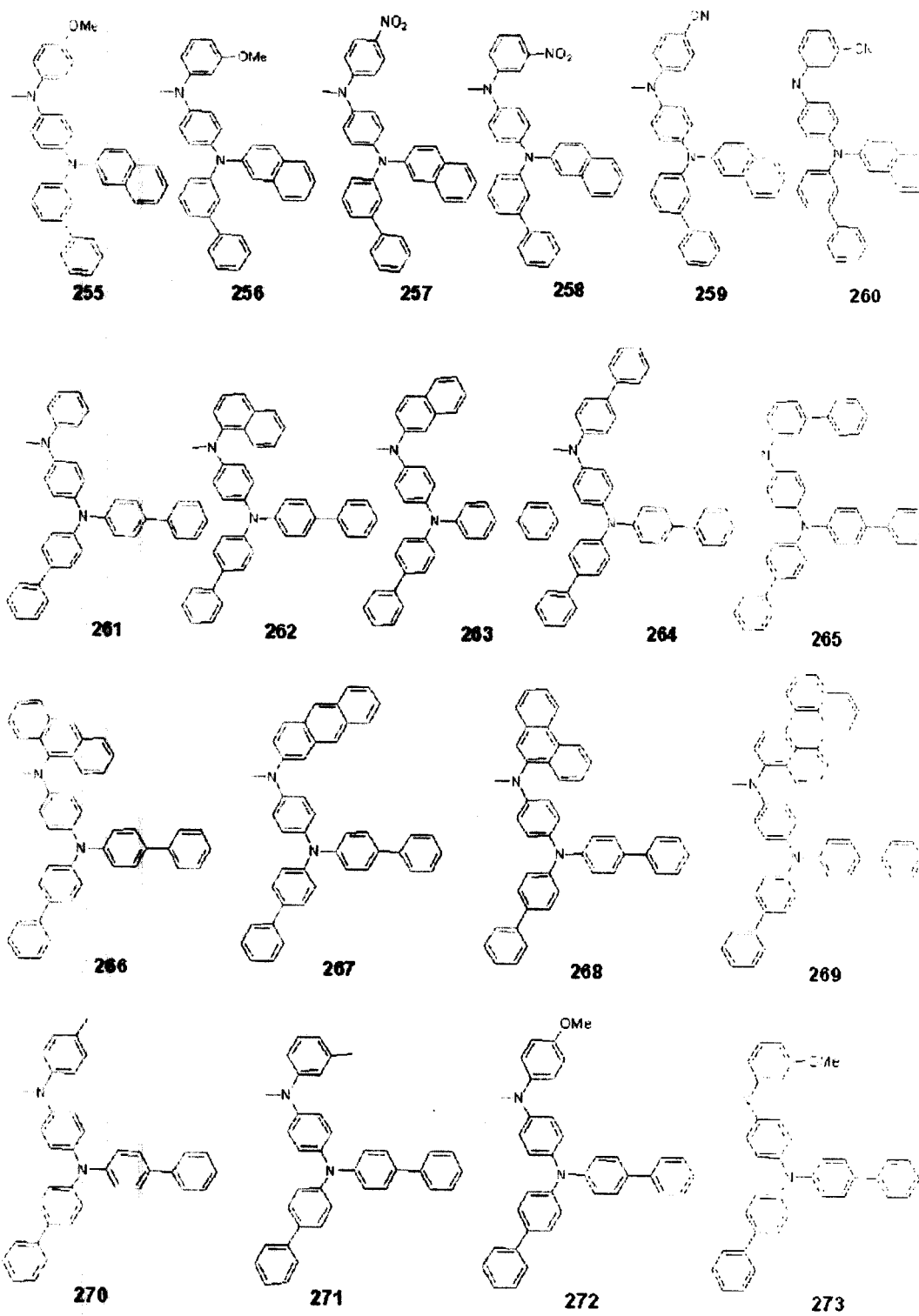


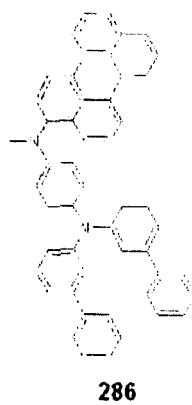
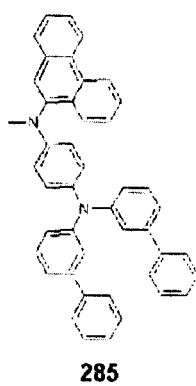
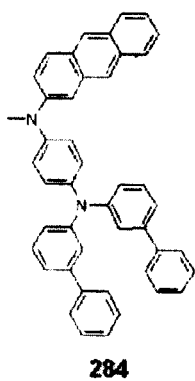
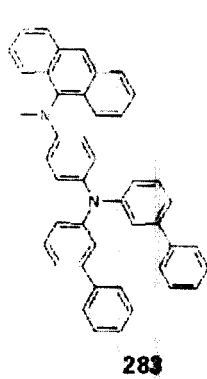
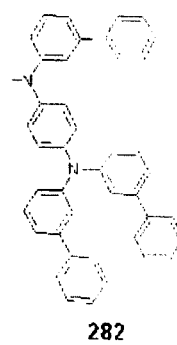
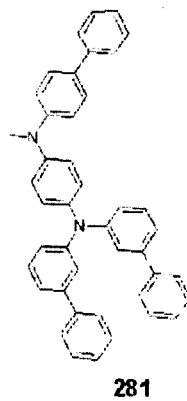
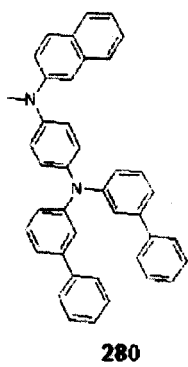
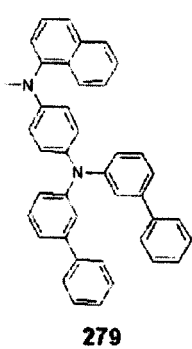
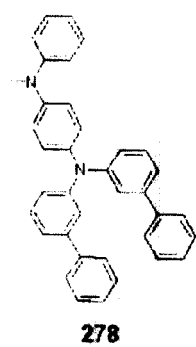
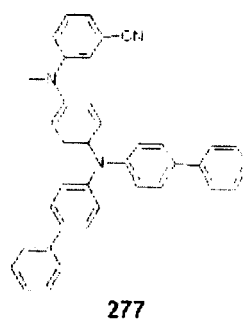
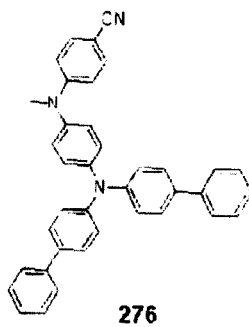
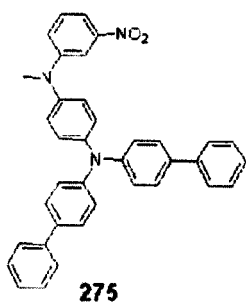
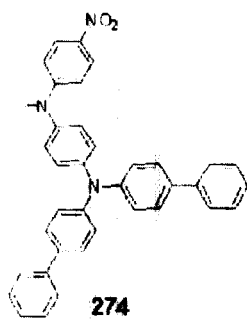


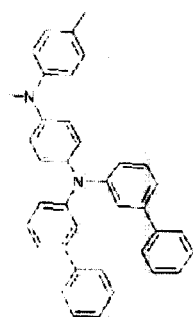
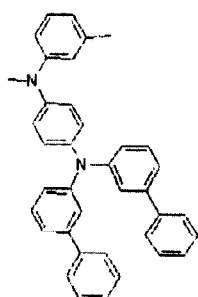
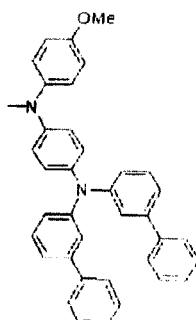
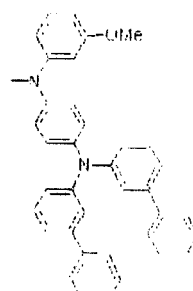
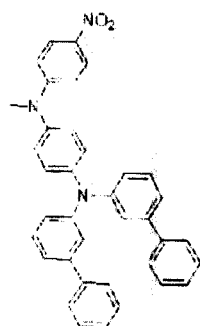
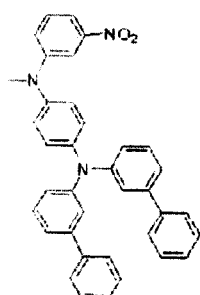
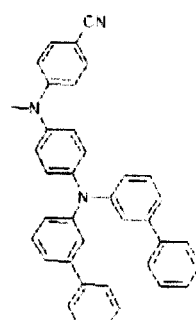
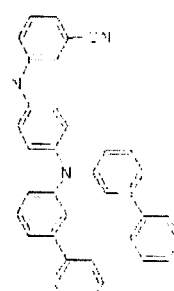
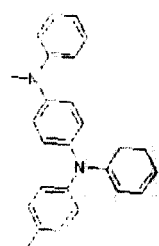
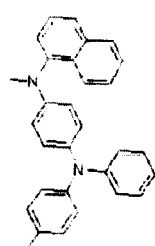
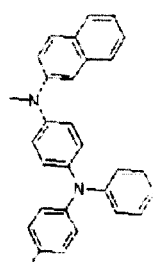
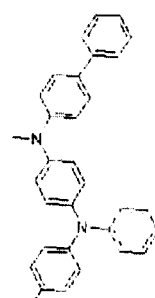
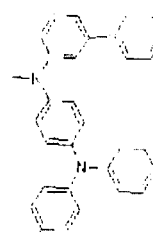
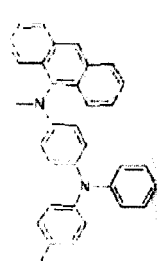
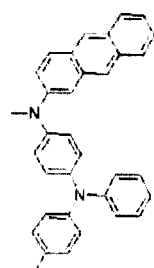
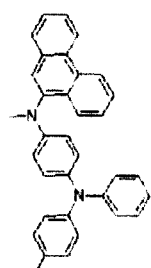
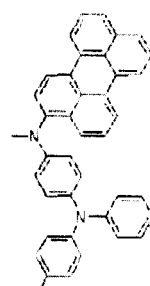
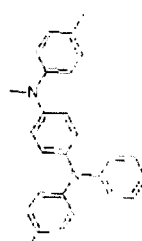
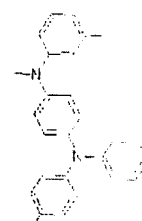


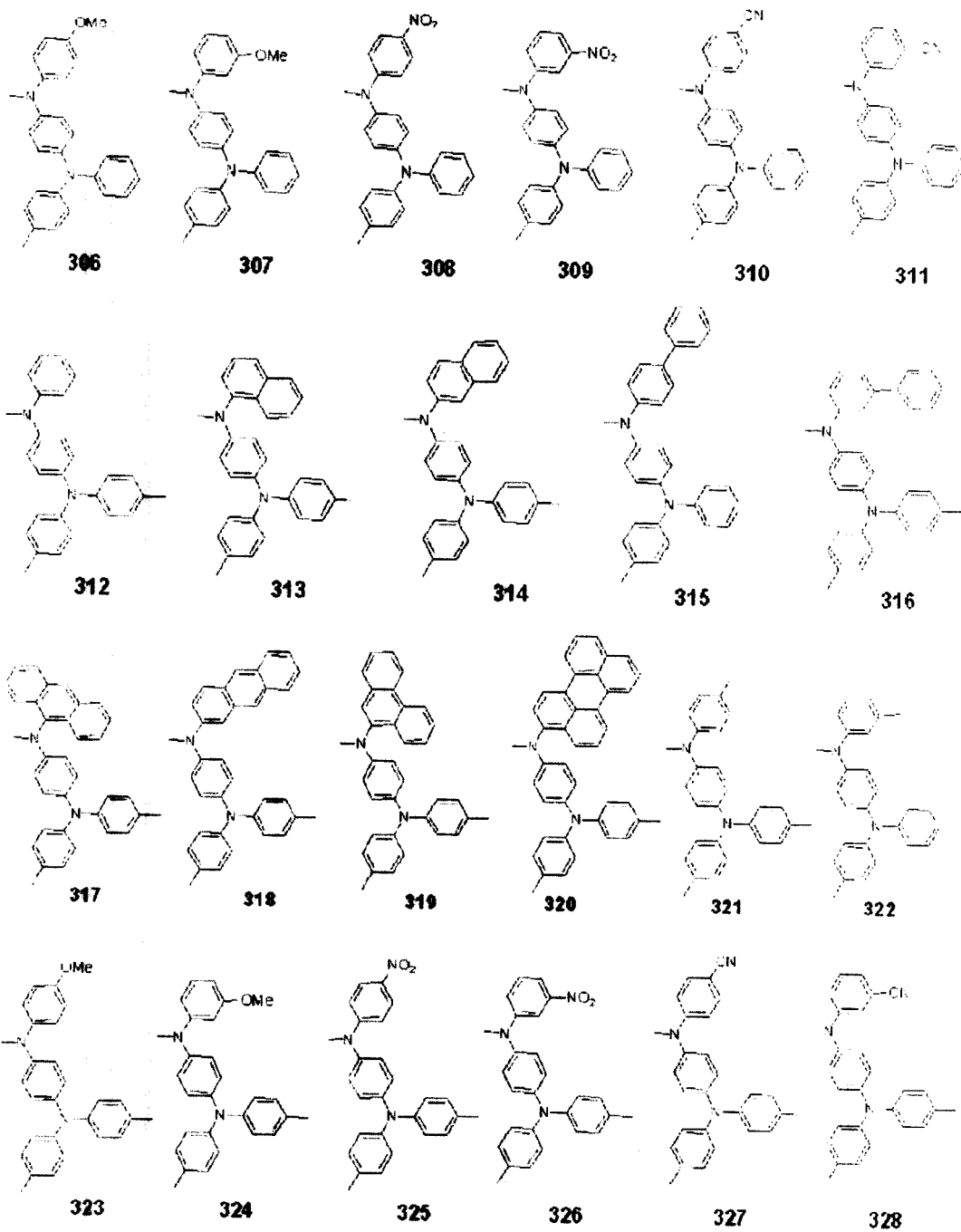


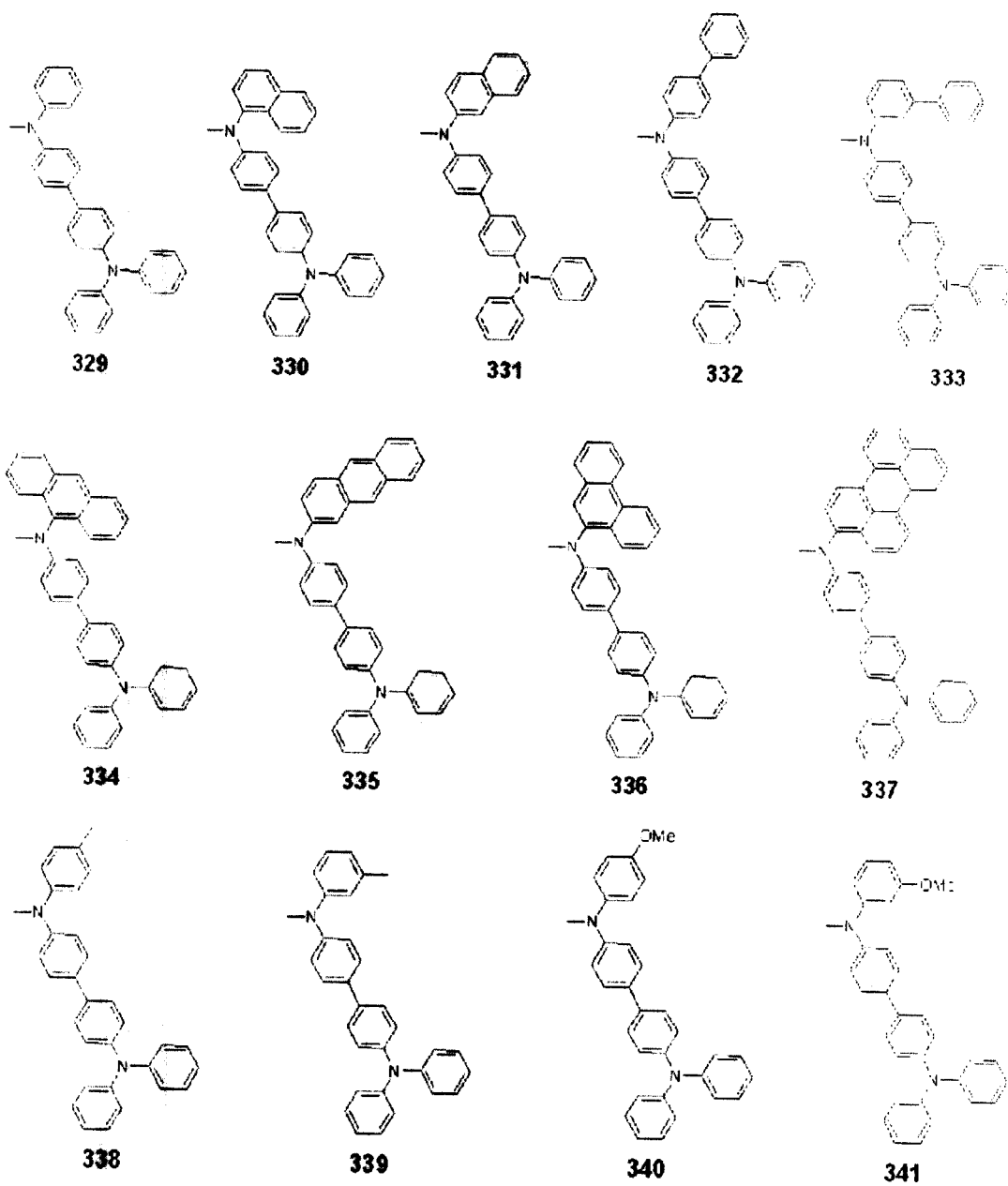




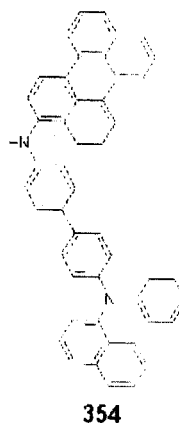
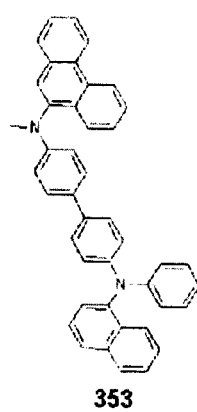
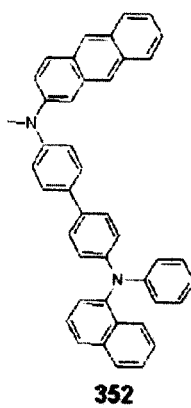
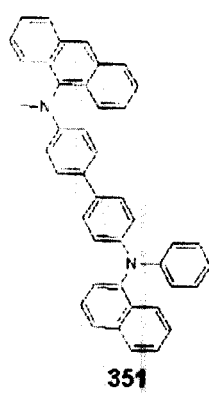
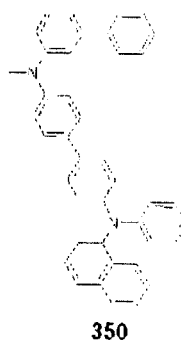
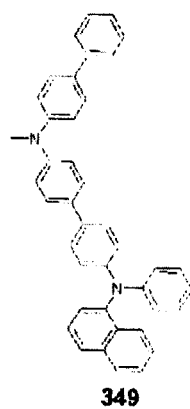
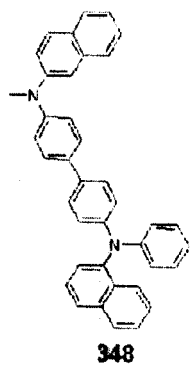
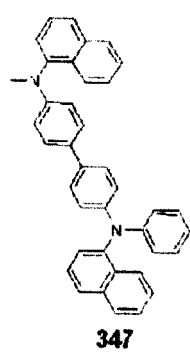
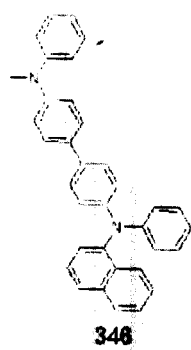
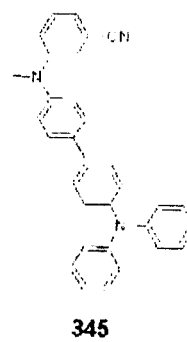
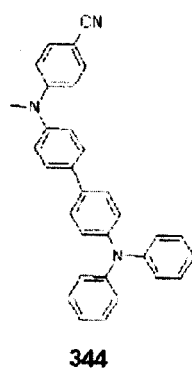
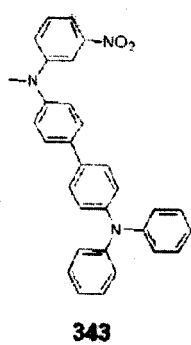
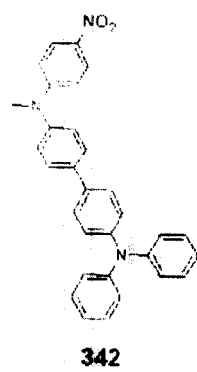


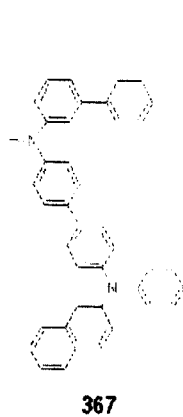
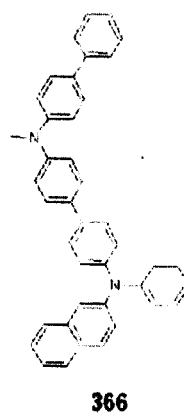
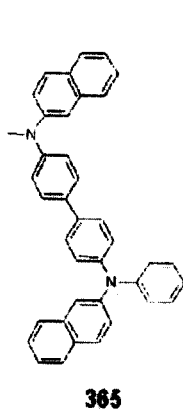
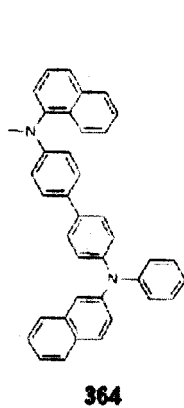
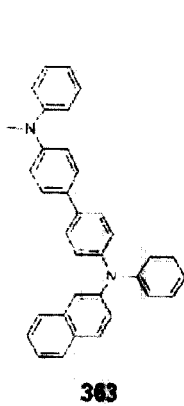
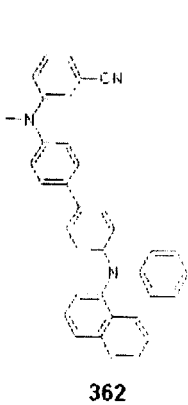
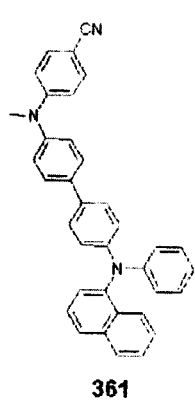
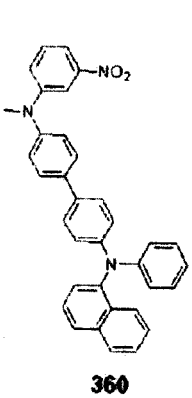
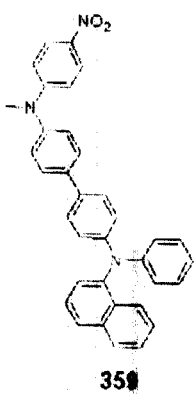
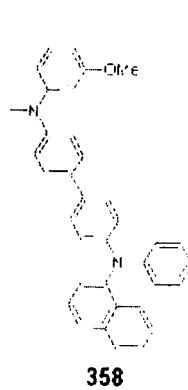
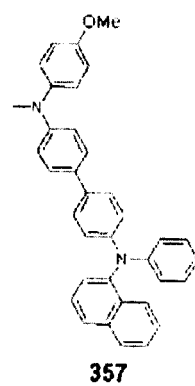
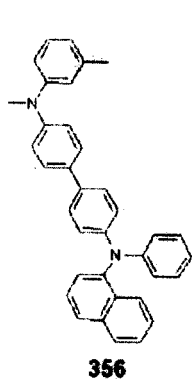
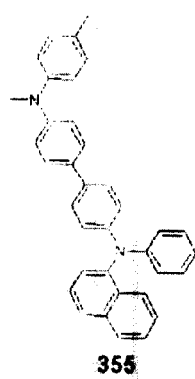
**287****288****289****290****291****292****293****294****295****296****297****298****299****300****301****302****303****304****305**

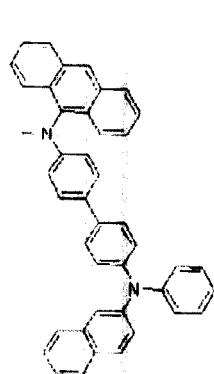
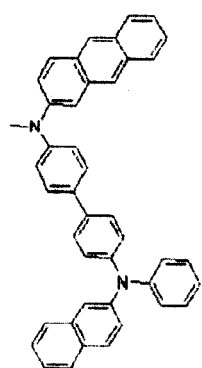
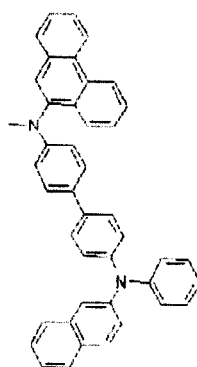
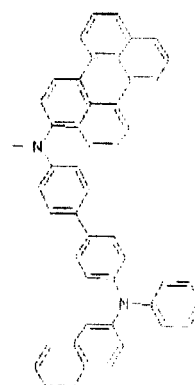
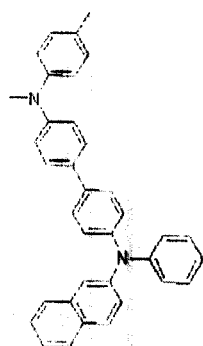
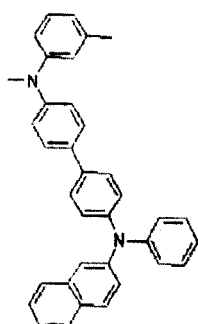
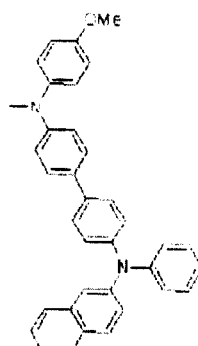
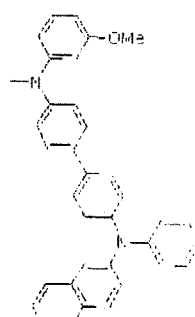
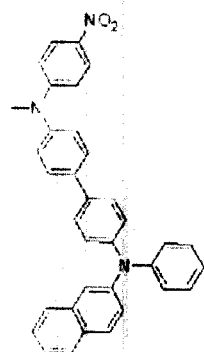
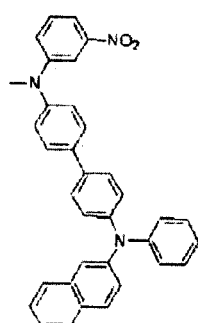
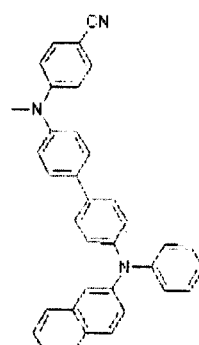
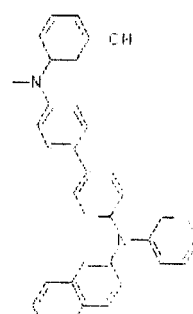


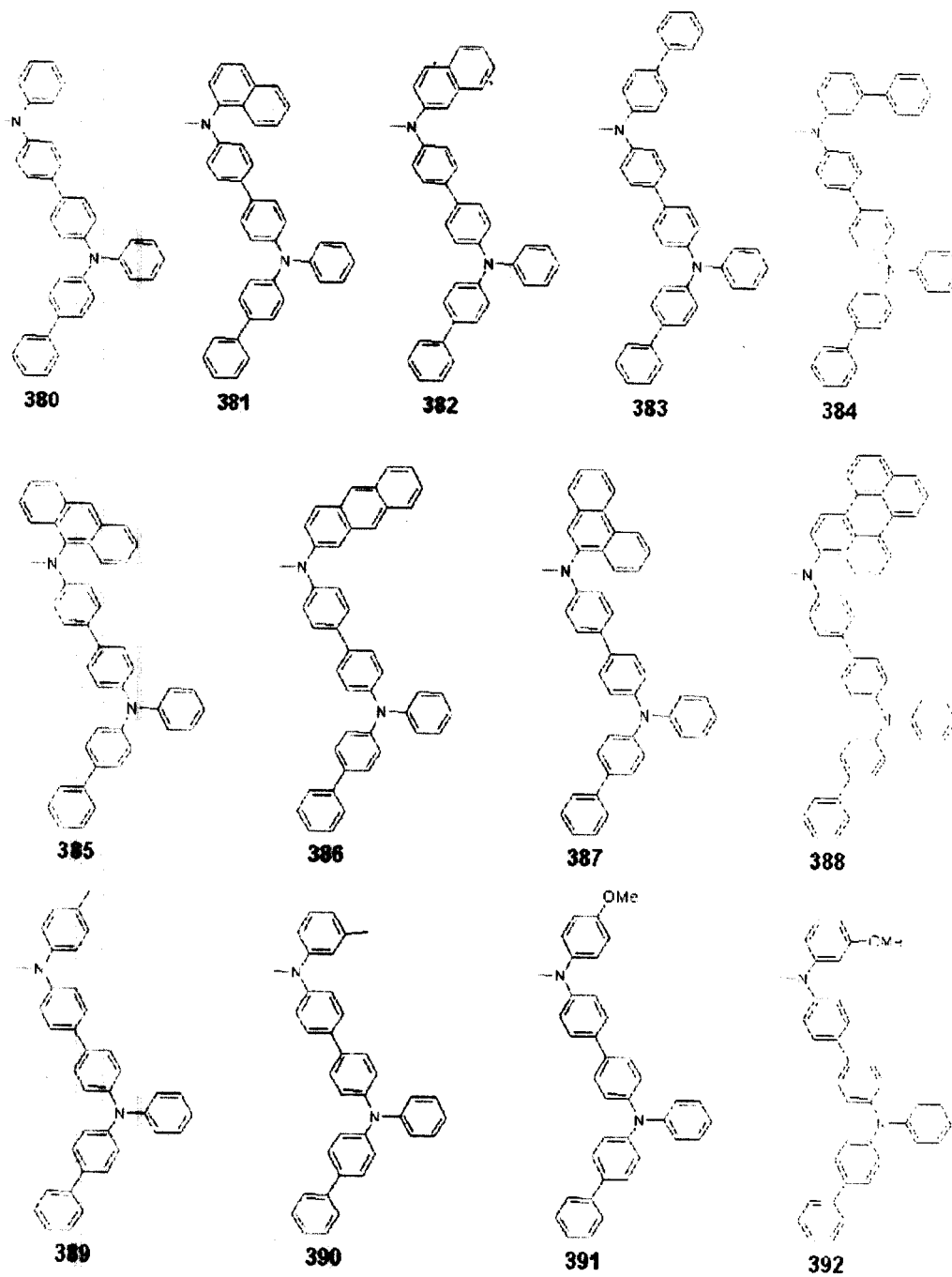


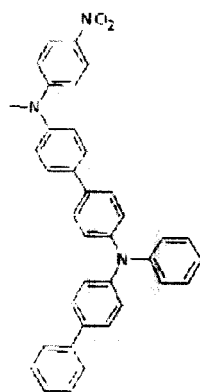
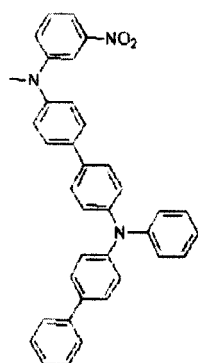
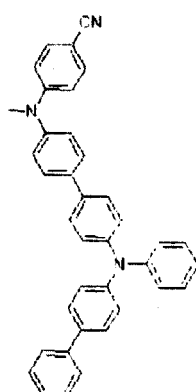
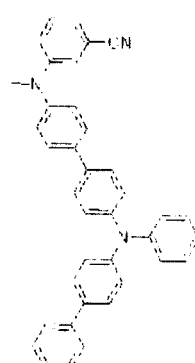
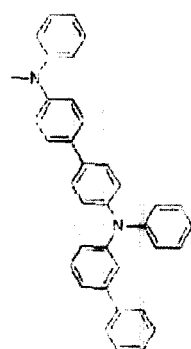
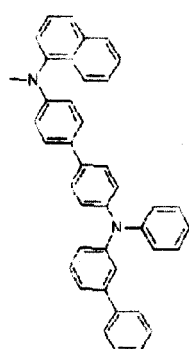
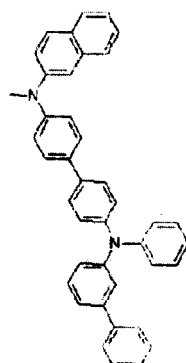
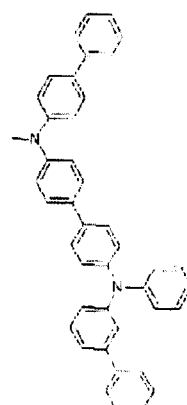
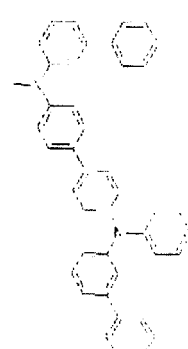
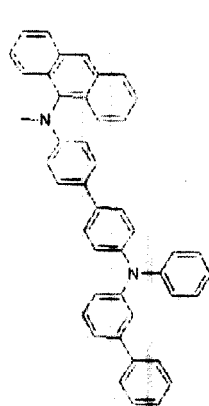
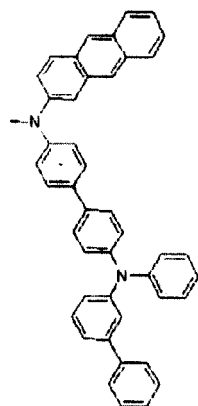
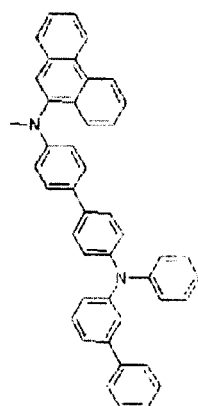
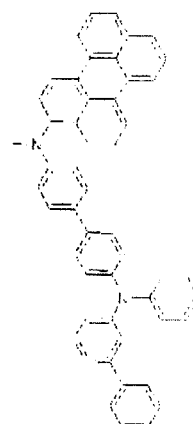


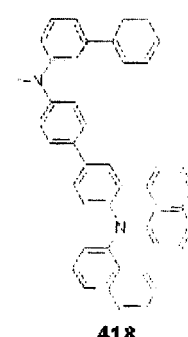
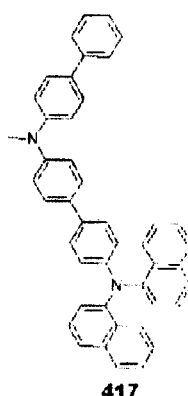
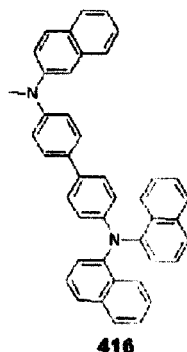
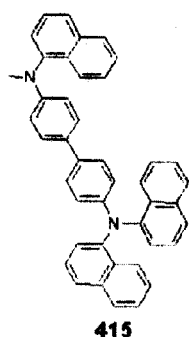
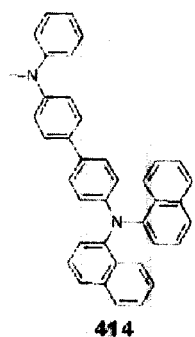
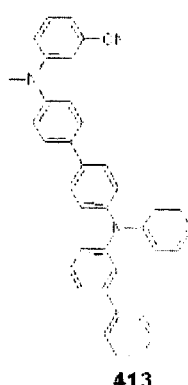
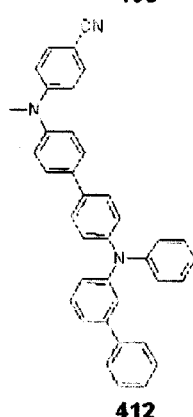
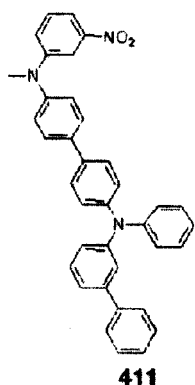
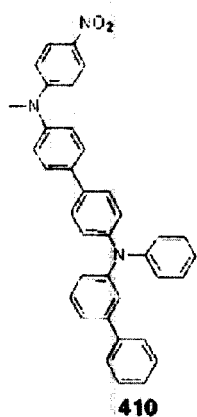
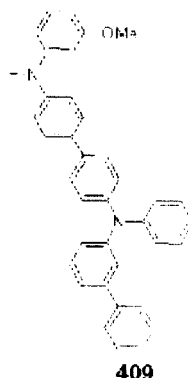
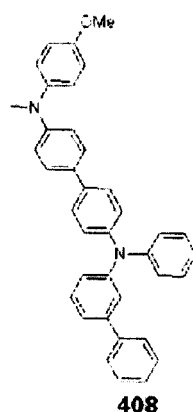
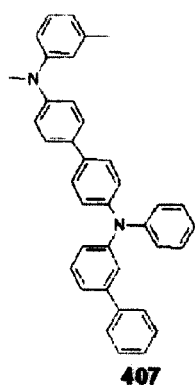
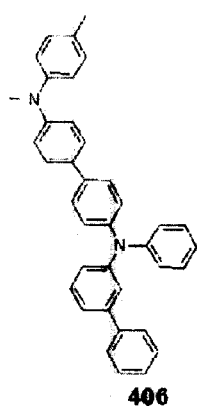


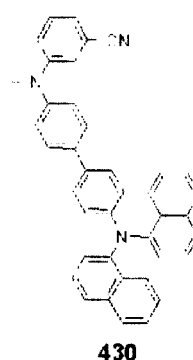
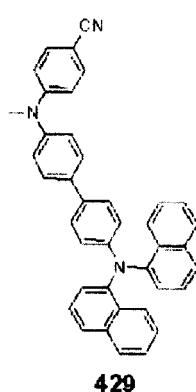
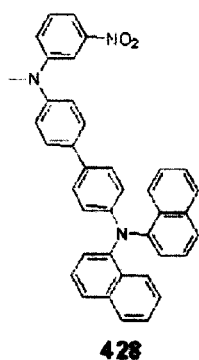
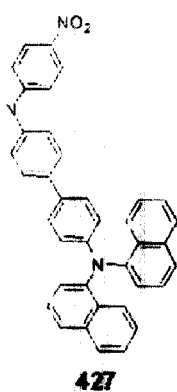
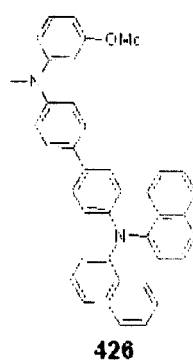
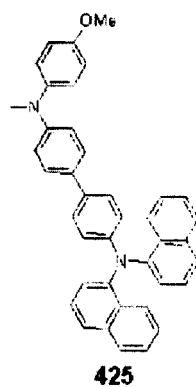
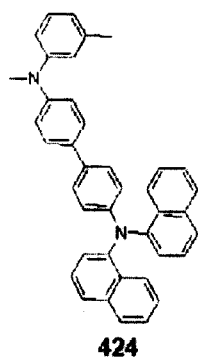
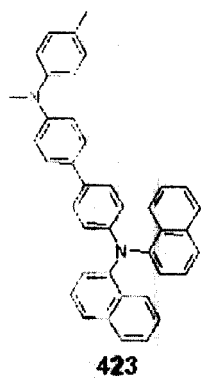
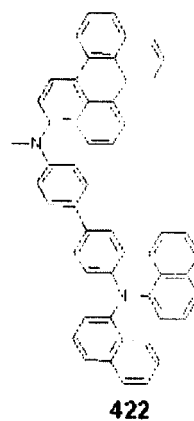
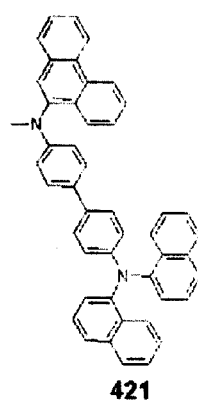
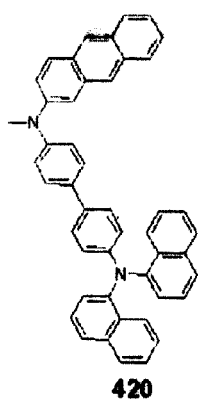
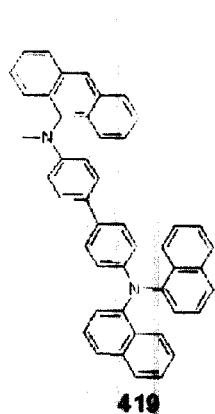


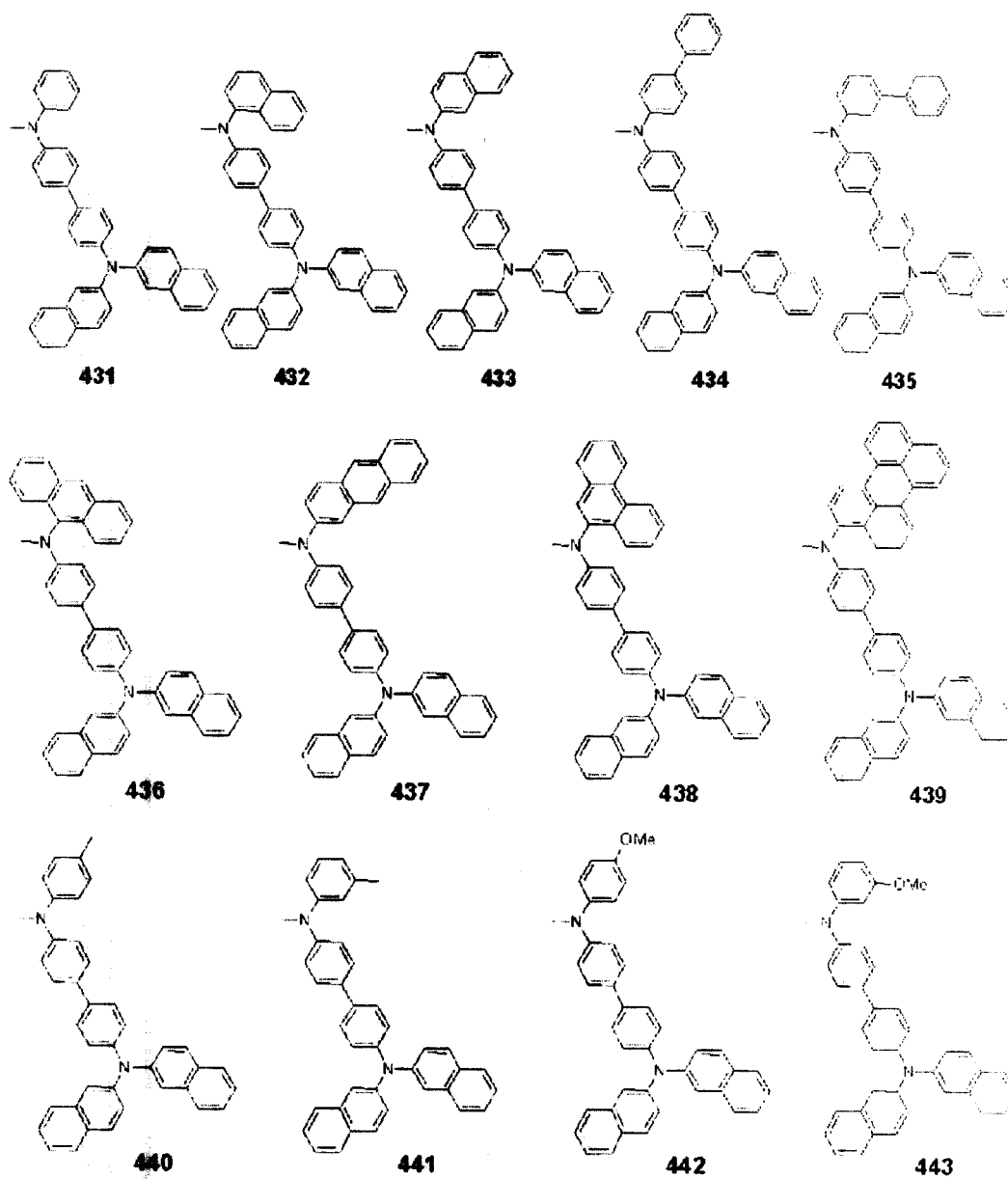
**368****369****370****371****372****373****374****375****376****377****378****379**



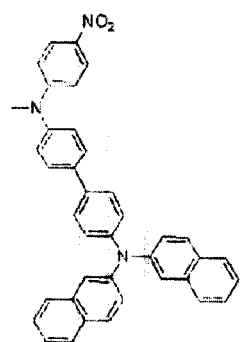
**393****394****395****396****397****398****399****400****401****402****403****404****405**



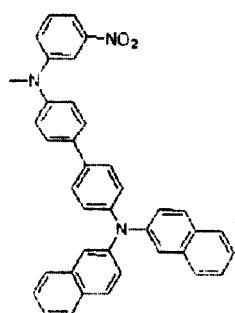




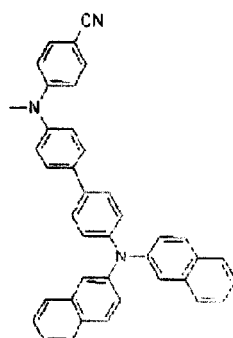




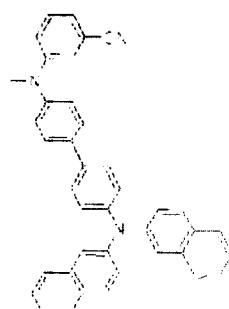
444



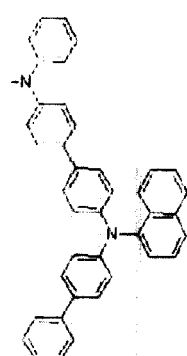
445



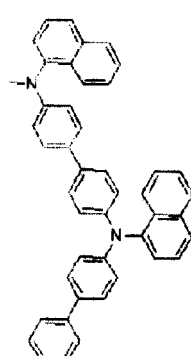
446



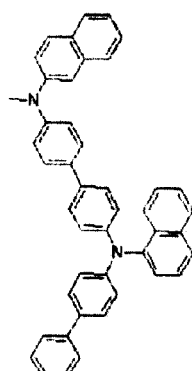
447



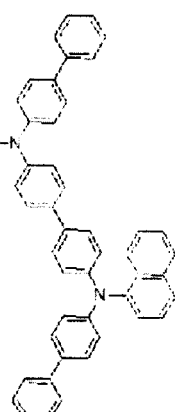
448



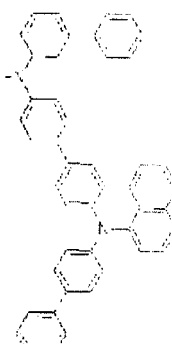
449



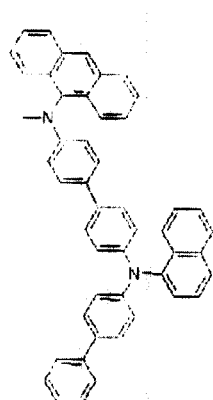
450



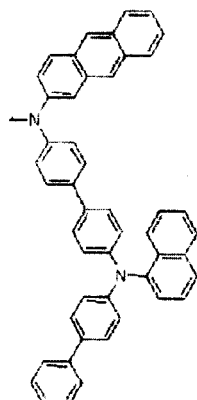
451



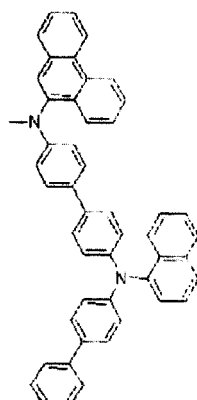
452



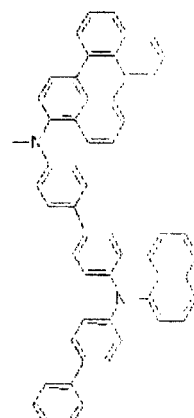
453



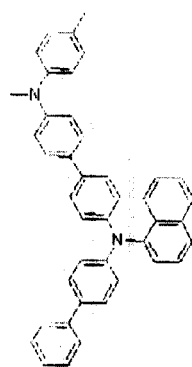
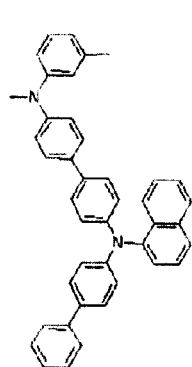
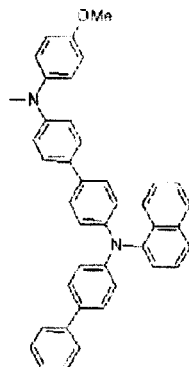
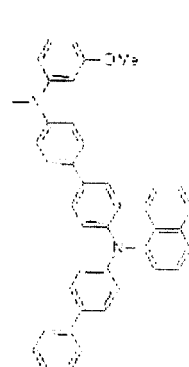
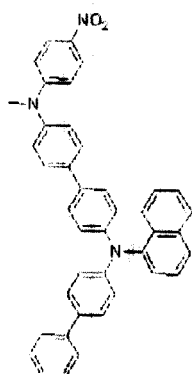
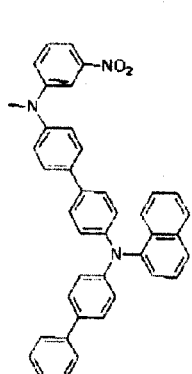
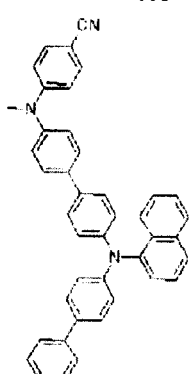
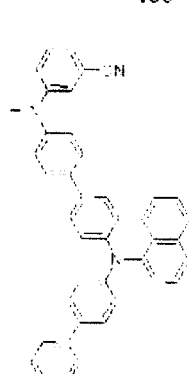
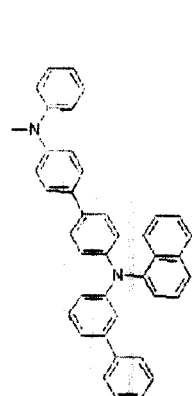
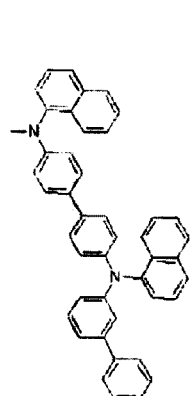
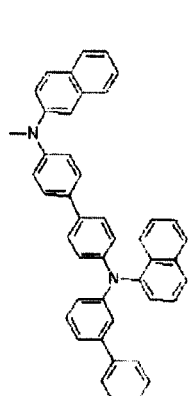
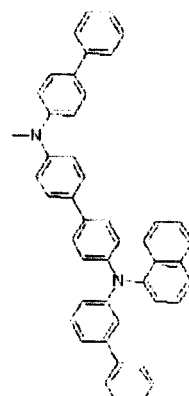
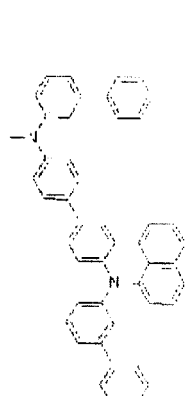
454

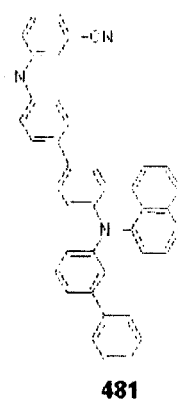
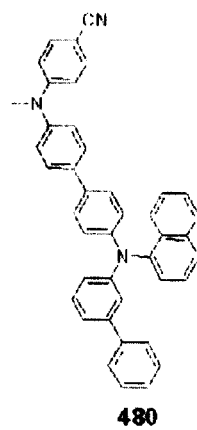
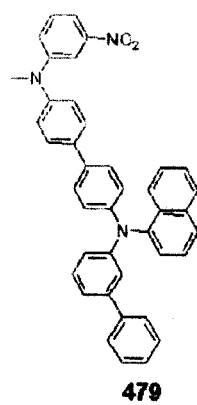
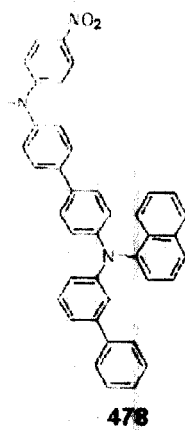
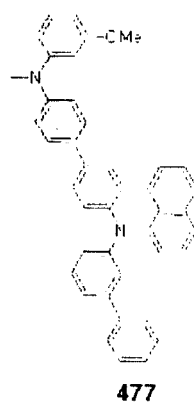
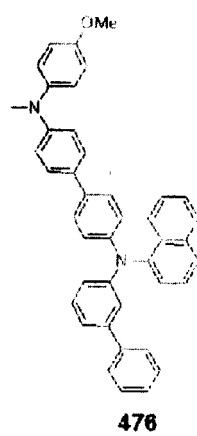
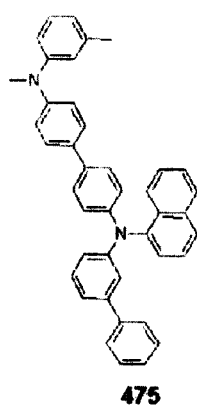
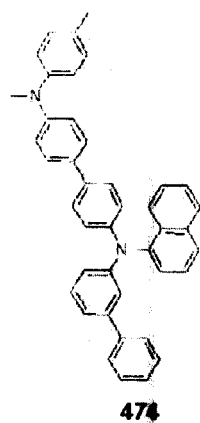
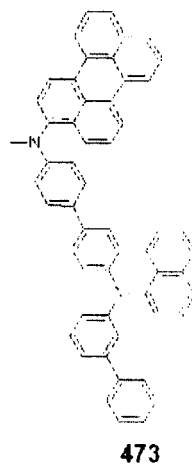
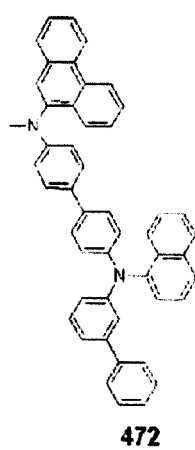
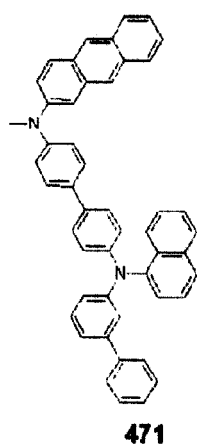
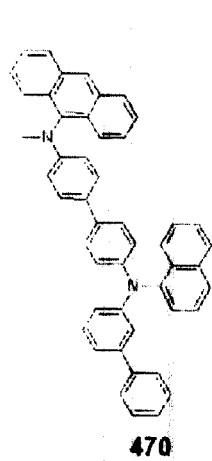


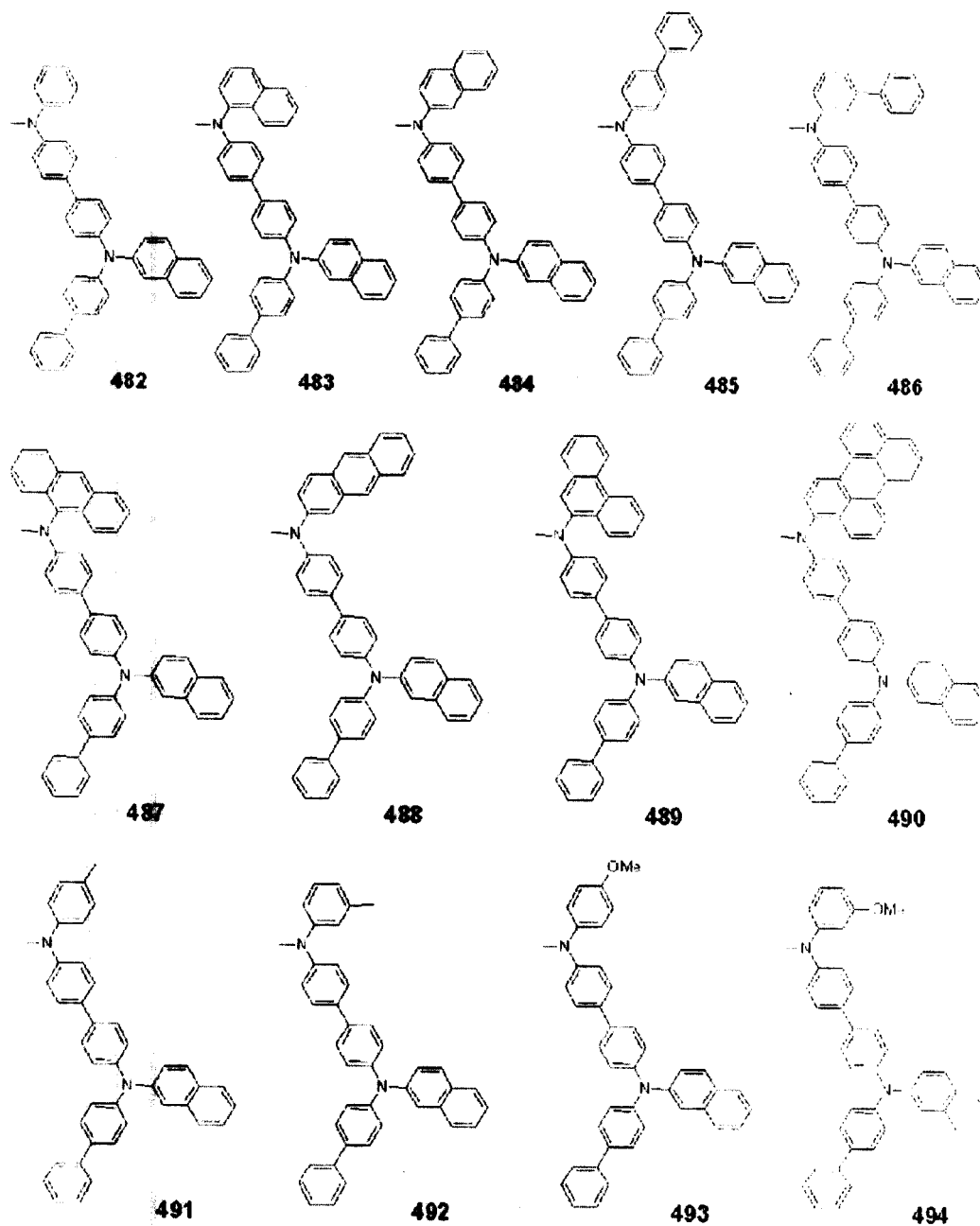
455

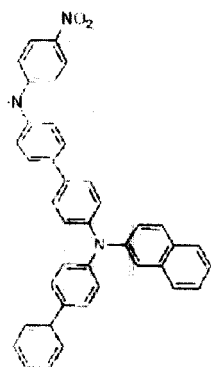
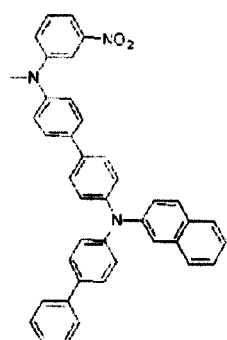
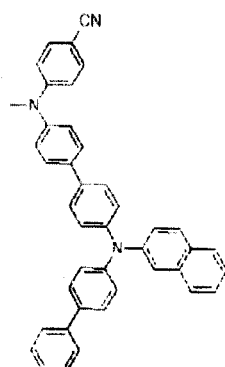
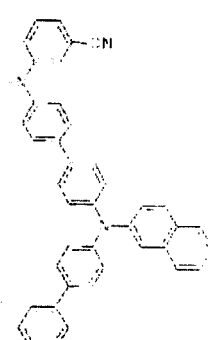
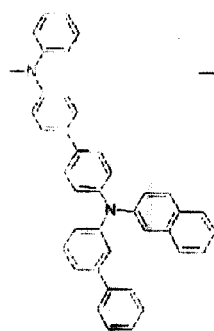
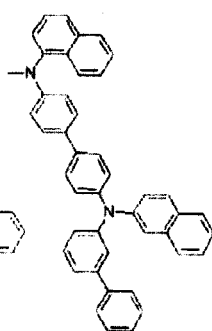
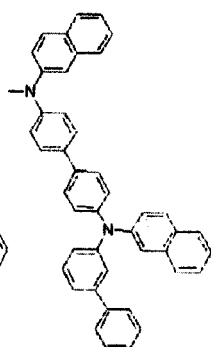
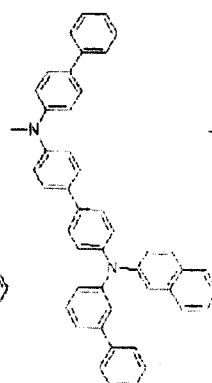
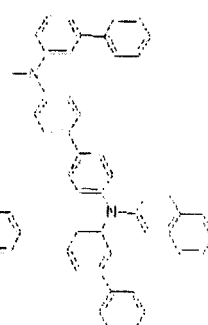
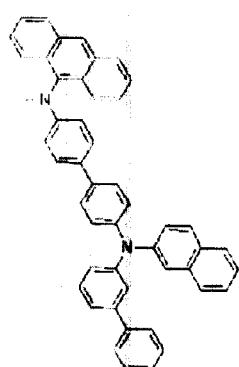
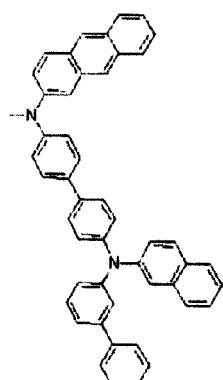
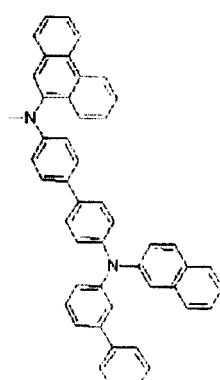
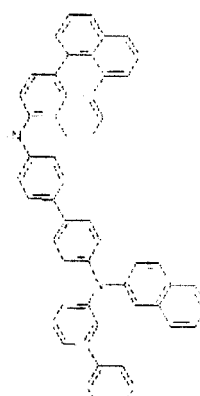


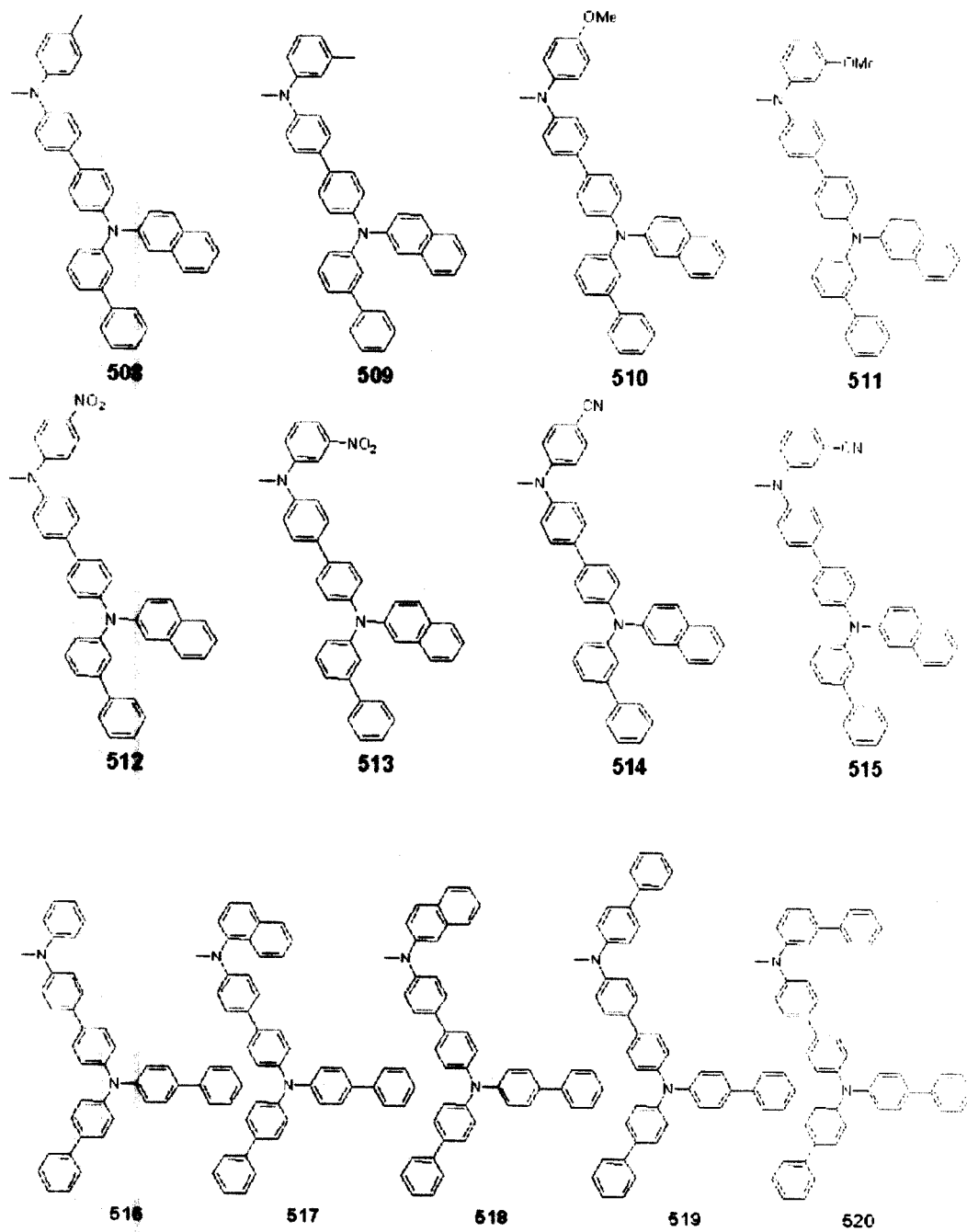
456

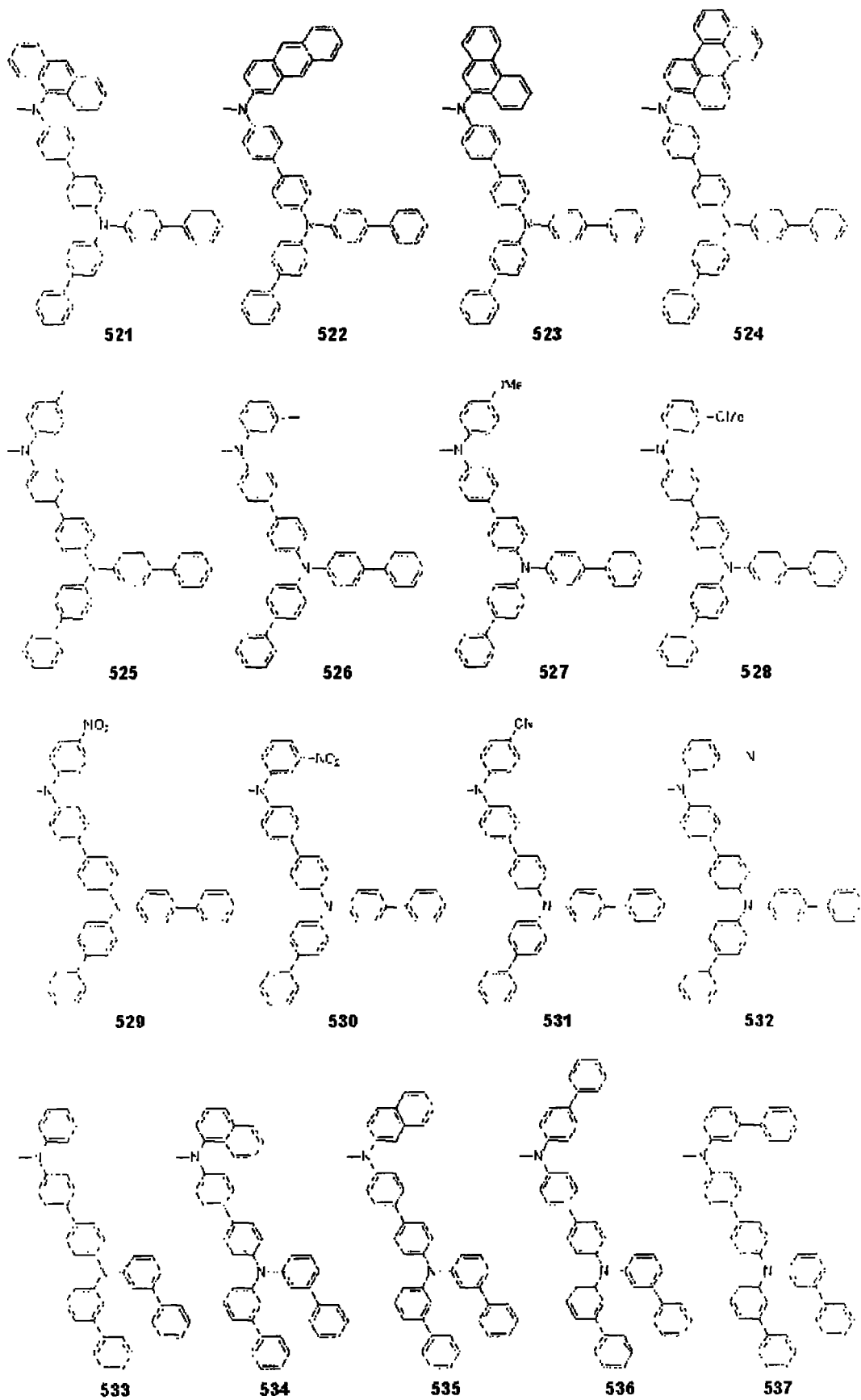
**457****458****459****460****461****462****463****464****465****466****467****468****469**

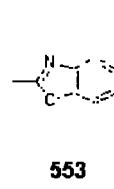
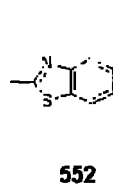
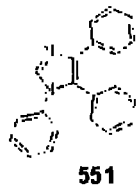
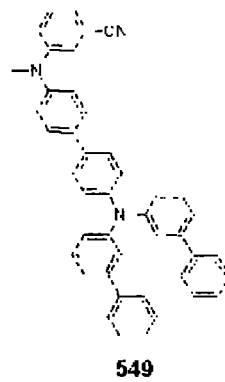
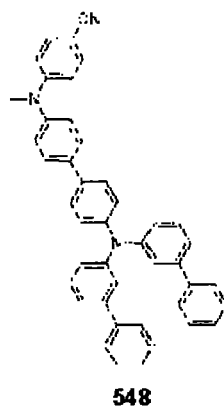
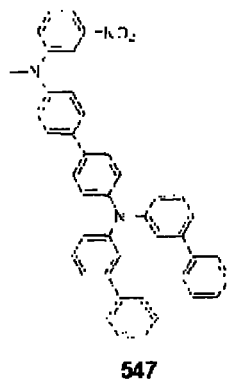
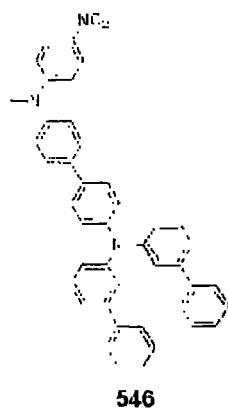
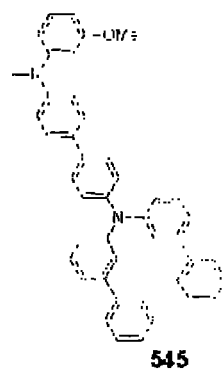
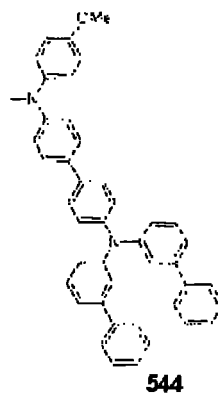
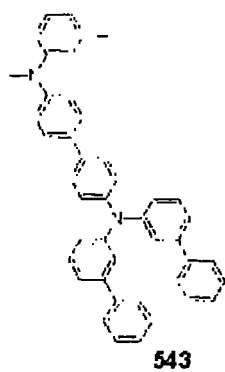
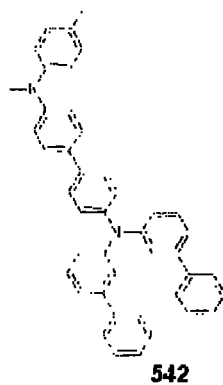
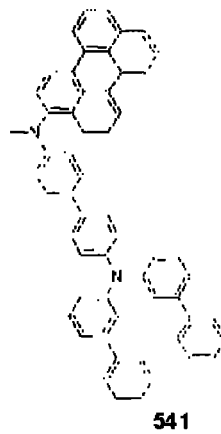
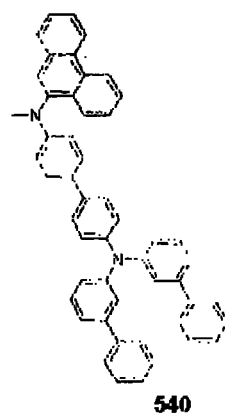
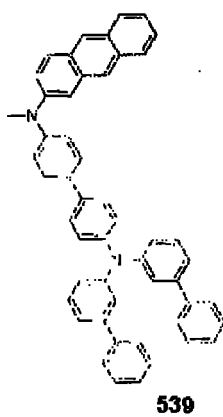
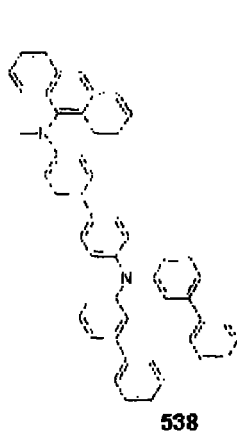




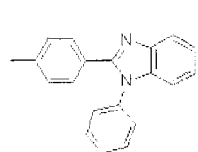
**495****496****497****498****499****500****501****502****503****504****505****506****507**



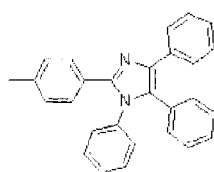




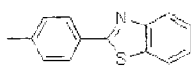




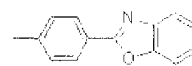
554



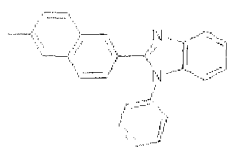
555



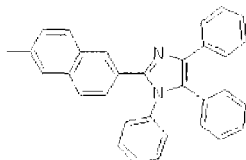
556



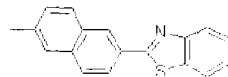
557



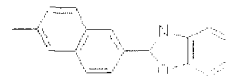
558



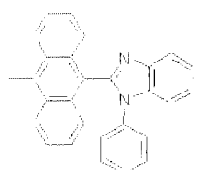
559



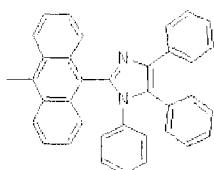
560



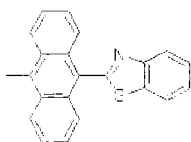
561



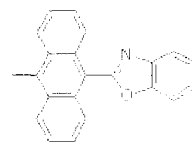
562



563

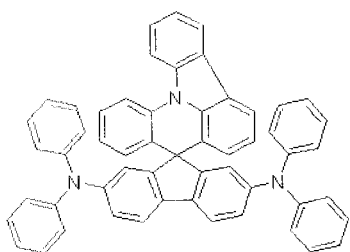


564

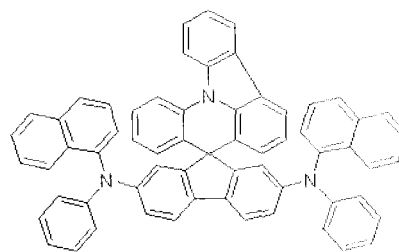


565

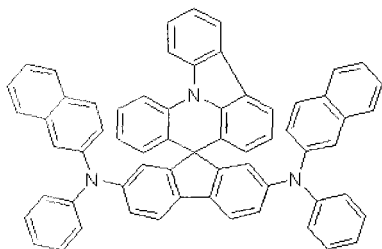
由化学式 1 表示的化合物的说明性但非限制性实例包括以下化学式中所示的化合物。



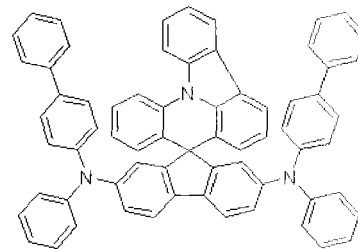
[化学式 2]



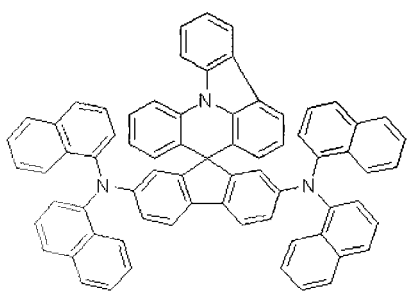
[化学式 3]



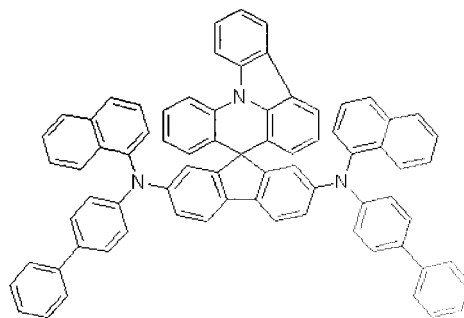
[化学式 4]



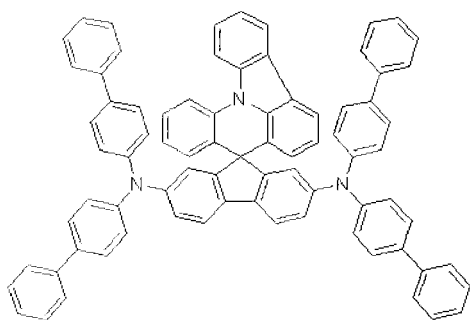
[化学式 5]



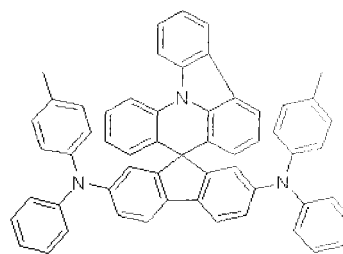
[化学式 6]



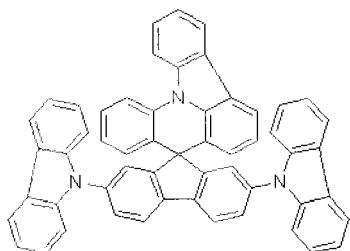
[化学式 7]



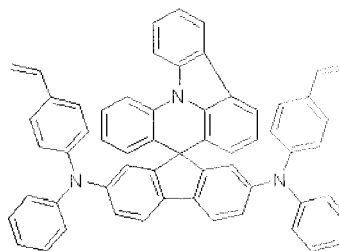
[化学式 8]



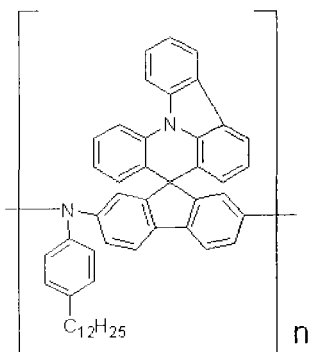
[化学式 9]



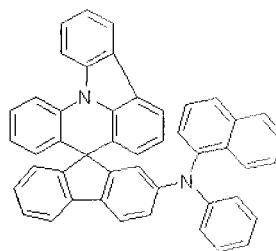
[化学式 10]



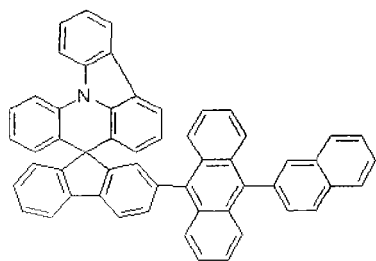
[化学式 11]



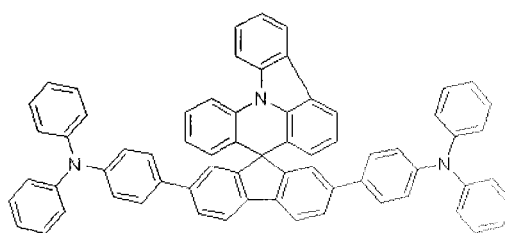
[化学式 12]



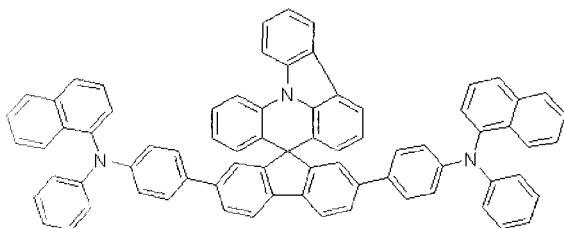
[化学式 13]



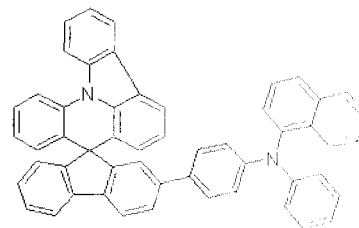
[化学式 14]



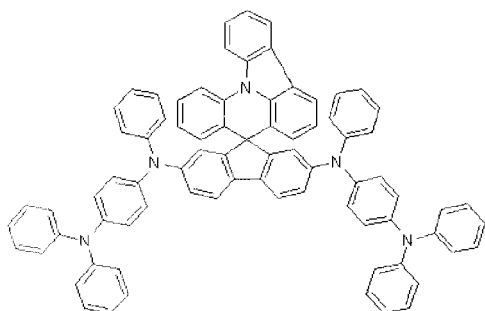
[化学式 15]



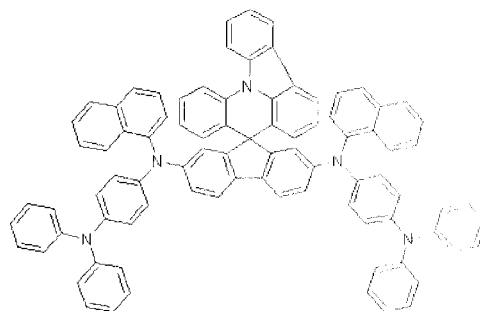
[化学式 16]



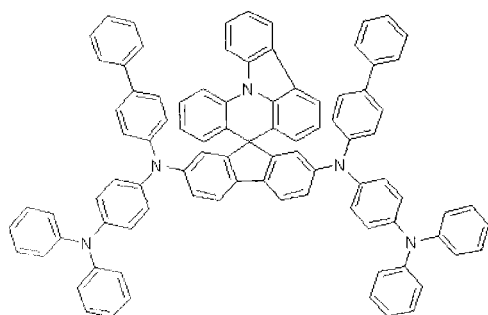
[化学式 17]



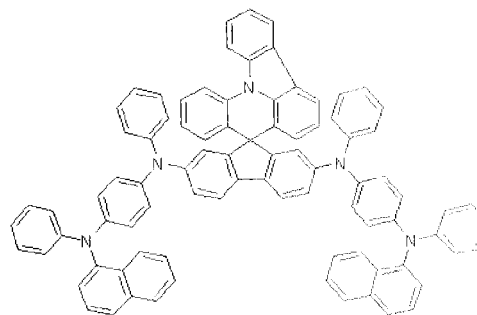
[化学式 18]



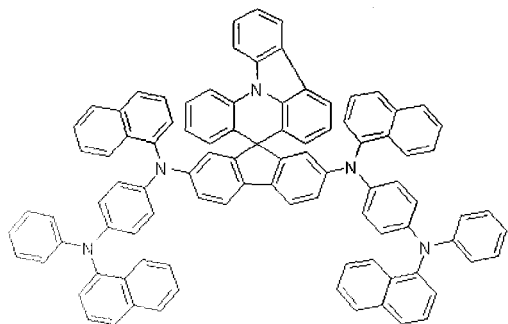
[化学式 9]



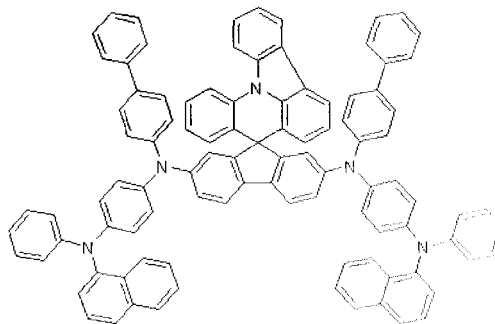
[化学式 20]



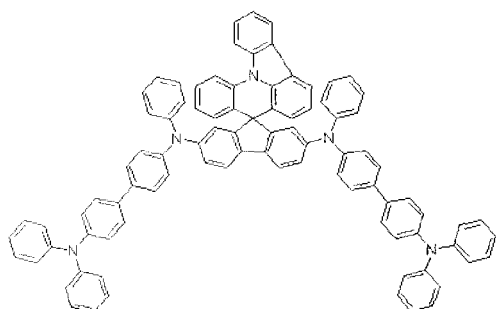
[化学式 21]



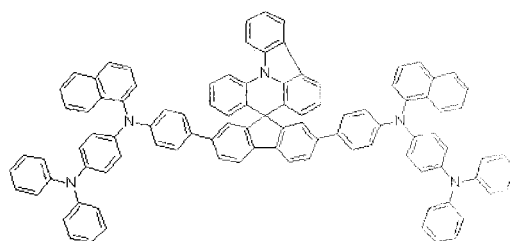
[化学式 22]



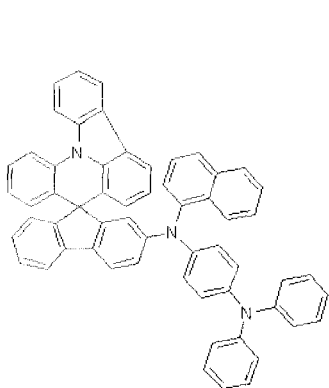
[化学式 23]



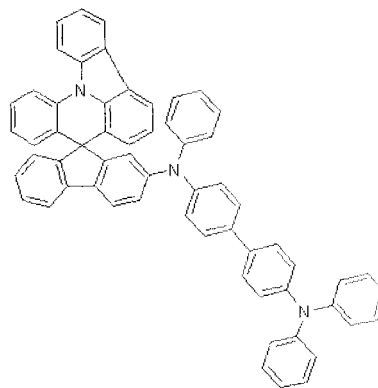
[化学式 24]



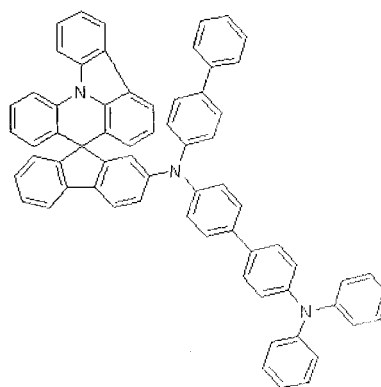
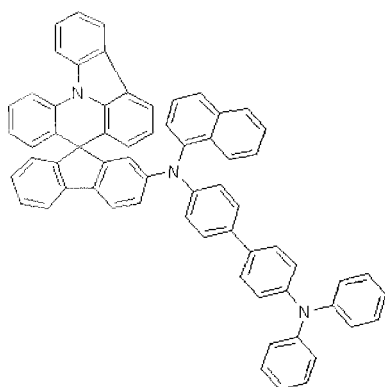
[化学式 25]



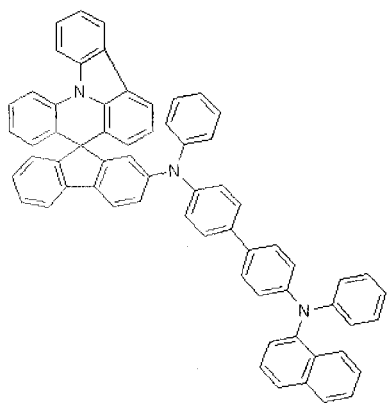
[化学式 26]



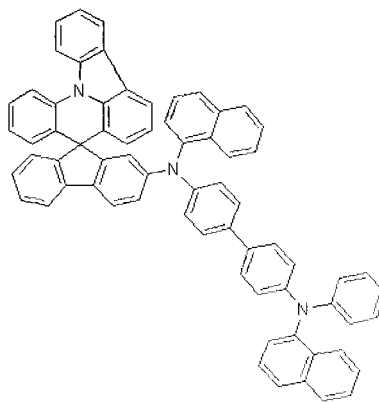
[化学式 27]



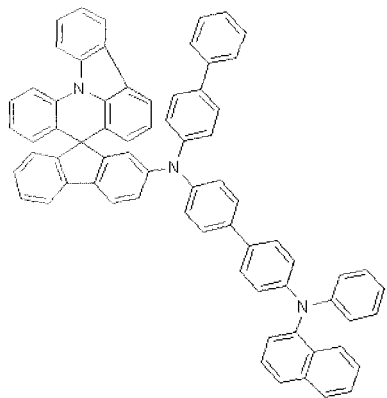
[化学式 28]



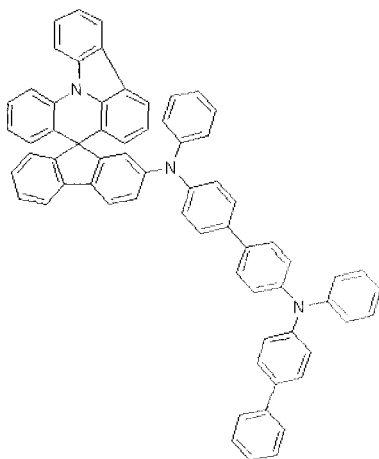
[化学式 29]



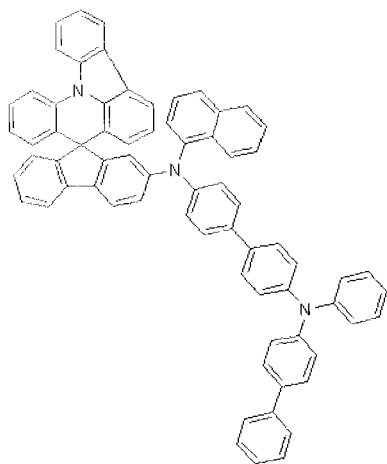
[化学式 30]



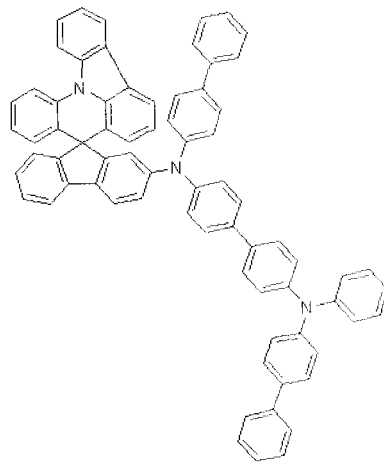
[化学式 31]



[化学式 32]



[化学式 33]

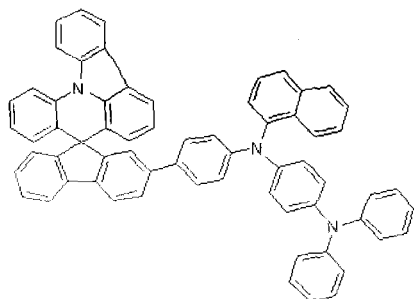


[化学式 34]

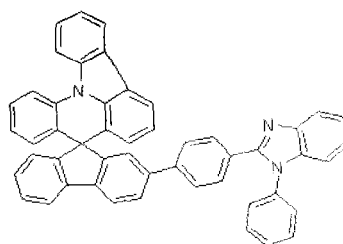


[化学式 35]





[化学式 36]



[化学式 37]

### 附图说明

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

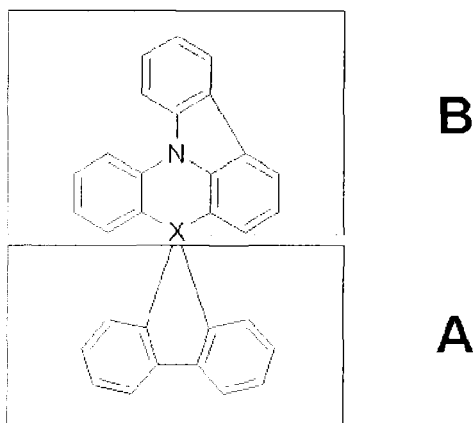
图 2 说明包括基板 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4 的有机发光器件。

### 具体实施方式

下文，将给出根据本发明的有机发光器件的详细说明。

将多种取代基引入化学式 1 中所示的核心结构，具体地说，苄基结合到吡啶基与呋唑基的结合上的核心结构，以形成螺环结构，因此由化学式 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征。下文将对此详细地描述。

为便于解释，可以将由化学式 1 表示的化合物的空间核心结构分为两部分 A 和 B，如下面的化学式所示。



由化学式 1 表示的化合物具有平面 A 和平面 B 在 X 附近以直角相接的空间核心结构,且共轭作用不会在 X 附近的 A 与 B 部分之间发生。而且,因为平面 B 中有一个氮原子位于三个芳基之中,所以共轭作用限于平面 B 中。

化合物的共轭长度与能带隙有密切的关系。具体地说,随化合物共轭长度的增加能带隙降低。如上所述,因为共轭结构限于由化学式 1 表示的化合物的核心结构中,所以该核心结构具有大的能带隙。

如上所述,在本发明中,将多种取代基引入具有大的能带隙的核心结构的  $R_1 \sim R_{19}$  位置,以制备具有多种能带隙的化合物。通常,通过将取代基引入具有大的能带隙的核心结构容易控制能带隙,但是通过将取代基引入具有小的能带隙的核心结构难于显著控制能带隙。而且,在本发明中,可以通过将多种取代基引入核心结构的  $R_1 \sim R_{19}$  来控制化合物的 HOMO 和 LUMO 能级。

另外,通过向核心结构引入多种取代基,可以合成具有取代基的固有特征的化合物。例如,将经常应用到在有机发光器件的制备过程中使用的空穴注入层材料、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核心结构,以制备能够满足各有机材料层的要求的物质。例如,因为由化学式 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/空穴传输材料的能级。在本发明中, 根据将被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来选择具有合适能级的化合物, 因此可以实现具有低驱动电压和高发光效率的器件。

此外, 将多种取代基团对称地或不对称地引入核心结构以精确地控制能带隙、提高与有机材料的界面特征, 并将所述化合物应用到多种领域。

另外, 由于螺环结合(spiro bonding), 由化学式 1 表示的化合物的空间结构抑制激基缔合物的形成, 并将多种取代基引入所述空间结构以控制有机材料的三维结构, 以便使有机材料中的  $\pi$ - $\pi$  相互作用最小化, 因而防止激基缔合物的形成。

关于能带隙和能级, 例如, 因为在具有由化学式 1 表示的结构的空穴传递材料或空穴注入材料中引入芳基胺的由化学式 2 表示的化合物具有 5.37eV 的 HOMO, 所以其具有适合于空穴注入层或空穴传输层的能级。同时, 由化学式 2 表示的化合物具有 3.09eV 的带隙, 其仍比一般被用作空穴传输层材料的 NPB 的带隙大, 因此其具有被认为很高的约 2.28 eV 的 LUMO 值。如果将具有较高 LUMO 值的化合物用作空穴传输层, 其提高构成发光层的材料的 LUMO 的能壁(energy wall)以阻止电子由发光层向空穴传输层的移动。因此, 上述化合物提高有机发光器件的发光效率, 使得其效率高于常规使用 NPB(HOMO5.4eV, LUMO2.3eV, 且能带隙 3.1eV)的器件的效率。在本发明中, 利用 UV-VIS 光谱通过一般方法计算能带隙。

而且, 由化学式 1 表示的化合物具有稳定的氧化还原特征。使用 CV(循环伏安法)法评价氧化还原稳定性。例如, 如果向由化学式 2 表



示的化合物重复施加氧化电压，在相同的电压下重复发生氧化作用，且电流量相同。这意味着该化合物对氧化作用具有优异的稳定性。

同时，因为由化学式 1 表示的化合物具有高的玻璃化转变温度(Tg)，所以其具有优异的热稳定性。例如，由化学式 2 表示的化合物的玻璃化转变温度为 131℃，其依然比常规使用的 NPB(Tg: 96℃)的玻璃化转变温度高。这种热稳定性的提高是向所述器件提供驱动稳定性的重要因素。

此外，在有机发光器件的制备过程中，通过真空淀积法或溶液涂渍法，可以使用由化学式 1 表示的化合物来形成有机材料层。与此相关，溶液涂渍法的说明性但非限制性的实例包括旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷涂法和辊涂法。

例如，由化学式 2 表示的化合物对器件制备过程中所用的如二甲苯、二氯乙烷或 NMP 的极性溶剂具有优异的可溶性，并通过使用溶液的方法很好地形成薄膜，因此所述溶液涂渍法可应用于制备所述器件。另外，与溶液态中的发光波长相比，由于分子间相互作用，使用所述溶液涂渍法形成的薄膜或固体的发光波长一般转变为更长的波长。在具有化学式 1 所示的结构化合物中很少发生波长改变。

由锂酸盐化芳基(lithiated aryl)与酮基的反应制备的叔醇在酸催化剂的存在下加热以在水被除去时形成六角环状(hexagonal cyclic)结构，因此制备根据本发明的具有螺环结构的化合物。上述用于制备化合物的方法在本领域是公知的，且本领域的技术人员可以在制备由化学式 1 表示的化合物的过程中改变制备条件。该制备过程将在下面的制备实施例中详细地描述。

在本发明得有机发光器件中，可使用将热固性或可光致交联官能团引入化学式 1 所示的化合物的化合物，例如，由化学式 12 表示的化

合物，代替由化学式 1 表示的化合物。前面的化合物具有化学式 1 所示的化合物的基本物理性质，并且可在所述器件制备过程中使用溶液涂渍法形成薄膜，然后固化，由此形成有机材料层。

在美国专利号 2003-0044518 和欧洲专利号 1146574 A2 中公开了所述形成有机材料层的方法，在有机发光器件制备过程中其包括：将可固化官能团引入有机材料；使用溶液涂渍法形成有机薄膜，以及固化所得的膜。

上述文件指明，如果使用具有热固性或可光致交联的乙烯基或丙烯酰基的材料通过上述方法形成有机材料层以制备有机发光器件，则可以使用溶液涂渍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。该操作机制可应用于本发明的化合物。

在本发明中，所述热固性或可光致交联官能团可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来制备，修改只在于：有机材料层的至少一层包括本发明的化合物，即由化学式 1 表示的化合物。

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，或者，具有两个或多个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、电子传输层和电子注入层作为有机材料层。然而，有机发光器件的结构不限于此，而且可以包括较少数目的有机材料层。

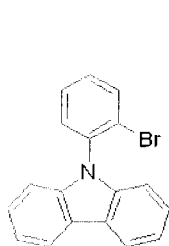
而且，例如，本发明的有机发光器件可以通过在基板上依次层压第一电极、有机材料层和第二电极来制备。与此相关，可以使用例如溅射法或电子束蒸发法的物理蒸气沉积法(PVD)，但方法不限于这些。

在下面的制备实施例和实施例中将详细地描述制备由化学式 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。然而，公开下面的制备实施例和实施例以说明本发明，而不构成对本发明的限制。

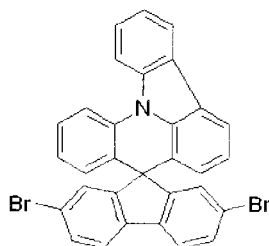
### 具体实施方式

根据用以说明本发明，而不构成对本发明的限制的下面的制备实施例和实施例可以获得对由化学式 1 表示的化合物的制备方法以及使用该化合物的有机发光器件的制备方法的更好理解。

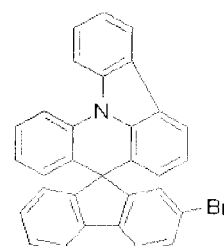
为制备由化学式 1 表示的化合物，可以使用由下面化学式 a~c 表示的化合物中的任何一种作为原材料。



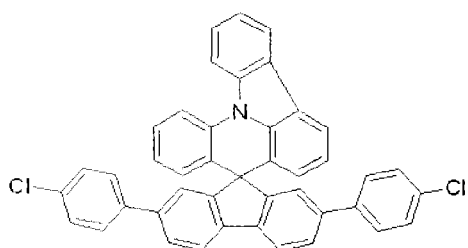
[化学式 a]



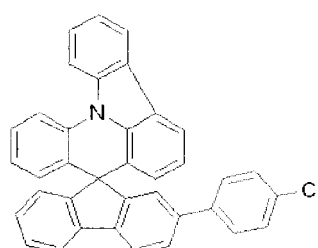
[化学式 b]



[化学式 c]



[化学式 d]



[化学式 e]

#### 制备实施例 1: 由化学式 a 表示的原材料的制备

将咔唑(1.672g, 10mmol)、1-溴-2-碘苯(1.5ml, 12mmol)、碳酸钾( $K_2CO_3$ , 2.7646g, 20mmol)、碘化铜( $CuI$ , 95mg, 0.5mmol)和 25ml 二甲苯在氮气气氛中回流。冷却到常温后，产物用乙酸乙酯萃取，用无水

硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )除水,并在减压下除去溶剂。使用己烷溶剂使所得产物通过硅胶柱以制备化合物,在减压下除去溶剂,并进行真空干燥以制备所得白色固体化合物(800mg,产率 25%)。MS:[ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ =323。

### 制备实施例 2: 由化学式 b 表示的原材料的制备

将由化学式 a 表示的原材料(6.96g, 21.6mmol)溶于 300ml 纯 THF 并冷却到 $-78^\circ\text{C}$ ,并向其中慢慢滴加正丁基锂(己烷中 2.5M, 8.64ml, 21.6mmol)。在相同温度下搅拌 30 分钟并向其中加入 2,7-二溴-9-芴酮(6.08g, 18.0mmol)。在相同温度下搅拌 40 分钟后,温度升高到常温并再搅拌 3 小时。在氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )水溶液中完成所述反应,且用乙醚进行萃取。使用无水硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )将水从有机材料层除去,然后将有机溶剂从其中除去。制得的固体分散于乙醇中,搅拌一天,过滤,并且真空干燥,以制得 10.12g 中间产品(产率 96.7%)。该中间固体分散于 10ml 乙酸,向其中加入 10 滴浓硫酸,并回流 4 小时。过滤所得固体,用乙醇洗涤,并真空干燥,以制备 9.49g 由化学式 b 表示的化合物(产率 96.8%)。MS: [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$ =563。

### 制备实施例 3: 由化学式 c 表示的原材料的制备

将 4.19g 由化学式 a 表示的原材料(13 mmol)溶于 50ml 纯 THF,并在 $-78^\circ\text{C}$ 向其中慢慢滴加 4.8 ml 正丁基锂(己烷中 2.5M, 12mmol)。在相同温度下搅拌 45 分钟并向其中加入 2.59g 2-溴-9-芴酮(10.0mmol)。在相同温度下搅拌 1 小时后,温度升高到常温,再搅拌 2 小时,并在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液中完成所述反应。用乙醚萃取有机材料,从中除去水,并出去有机溶剂,以制备黄色固体。制得的固体分散于乙醇中,搅拌,过滤,并且真空干燥,以制得 4.5g 中间产品。该中间固体分散于 40ml 乙酸,向其中加入 12 滴浓硫酸,并回流 3 小时。冷却至常温后,过滤所得固体,用乙醇洗涤,并真空干燥,以制备 3.98g 产物(产率 82.2%)。MS:

$[M+H]^+=484$ 。

**制备实施例 4:** 由化学式 d 表示的原材料的制备

将由化学式 b 表示的原材料(10.0g, 17.8mmol)完全溶于 200ml THF, 向其中加入 4-氯-苯基硼酸(8.30g, 53.3mmol)、2M 碳酸钾溶液、四(三苯基膦)钯(0) (0.62g, 0.53mmol)和 10ml 乙醇, 回流 24 小时。该反应完成后, 冷却到常温, 并进行过滤。用水和乙醇洗涤数次。用乙醇进行重结晶, 并进行真空干燥, 以制备化合物(9.5g, 产率 85%)。MS:  $[M+H]^+=625$ 。

**制备实施例 5:** 由化学式 e 表示的原材料的制备

将由化学式 c 表示的原材料(5.0g, 10.32 mmol)完全溶于 40ml THF, 向其中加入 4-氯-苯基硼酸(2.42g, 15.48mmol)、2M 碳酸钾溶液、四(三苯基膦)钯(0) (0.31mmol, 0.36g)和 10ml 乙醇, 回流 24 小时。该反应完成后, 冷却到常温, 并进行过滤。用水和乙醇洗涤数次。用乙醇进行重结晶, 并进行真空干燥, 以制备化合物(4.97g, 产率 93%)。MS:  $[M+H]^+=515$ 。

**实施例 1:** 由化学式 2 表示的化合物的制备

将由化学式 b 表示的化合物(3.0g, 5.3 mmol)分散于 50ml 二甲苯后, 向其中顺序加入二苯胺(2.07g, 12.2 mmol)、叔丁醇钠(0.074g, 0.370 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)( $Pd_2(dba)_3$ , 0.14g, 0.25 mmol)和三叔丁基膦(3.50 g, 36.7 mmol), 并在 120℃下回流 2 小时。冷却到常温后, 向其中加入水, 进行层分离工序, 并从有机层除去水和所述溶剂。所得物质分散于乙酸乙酯, 并搅拌 1 天。过滤并真空干燥固体。使用正己烷/四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)对所得固体进行柱分离, 并将产物分散于乙醇, 在其中煮沸, 搅拌, 并过滤, 以制备 1.7 g 由化学式 2 表示的化合物 (产率 43%)。MS:  $[M+H]^+=740$ 。

**实施例 2: 由化学式 3 表示的化合物的制备**

将由化学式 b 表示的化合物(1.13g, 2.00 mmol)分散于 20ml 二甲苯后, 向其中顺序加入 N-苯基-1-萘胺(0.965g, 4.40 mmol)、叔丁醇钠(0.433g, 4.50 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 0.073g, 0.080 mmol)和 50 wt%的三叔丁基膦(0.024 g, 0.120 mmol), 并在 120℃下回流 1.5 小时。冷却到常温后, 向其中加入水, 进行层分离工序, 并从有机层除去水和所述溶剂。所得物质分散于乙酸乙酯, 并搅拌 1 天。过滤并真空干燥固体。使用正己烷/四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)对所得固体进行柱分离, 并将产物分散于乙醇, 在其中煮沸, 搅拌, 并过滤, 以制备 0.680 g 由化学式 3 表示的化合物 (产率 40.5%)。MS: [M+H]<sup>+</sup>=841。

**实施例 3: 由化学式 4 表示的化合物的制备**

将由化学式 b 表示的化合物(2.5g, 4.4 mmol)和 N-苯基-2-萘胺(2.2g, 10 mmol)溶于 50ml 甲苯, 向其中顺序加入叔丁醇钠(1.26g, 13.2 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 0.08g, 0.08 mmol)和 50 wt%的三叔丁基膦(0.02 g, 0.13 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)的溶剂进行柱分离工序, 用乙醇进行重结晶, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 4 表示的化合物 (1.92 g, 产率 52%)。MS: [M+H]<sup>+</sup>=839。

**实施例 4: 由化学式 5 表示的化合物的制备**

1)用以制备由化学式 5 表示的化合物的芳基胺 (N-苯基-4-联苯胺)的合成: 将苯胺(10 ml, 109.74 mmol)和 4-溴联苯胺(25.6 g, 109.7mmol)溶于 300ml 甲苯中, 向其中加入双(二亚苄基丙酮)钯(0) (Pd (dba)<sub>2</sub>, 1.26g, 2.20 mmol)、50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(1.30 ml, 3.29mmol)和叔丁醇钠(21.09 g, 219.5 mmol)。在氮气氛中回流 2 小时, 向反应溶液中加入

入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层，使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=10/1)的展开剂进行柱分离工序，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，以制备芳基胺(15g，产率 56%)。MS:  $[M+H]^+=246$ 。

2) 将由化学式 b 表示的化合物(2.5g, 4.44 mmol)和 N-苯基-4-联苯胺(2.72g, 11.1 mmol)溶于 30ml 甲苯，向其中加入双(二亚苄基丙酮)钯(0) ( $Pd(dba)_2$ , 0.051g, 0.09 mmol)、50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.05 ml, 0.13mmol)和叔丁醇钠(1.707 g, 17.76 mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后，向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层，使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=10/1)的展开剂进行柱分离工序，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，以制备由化学式 5 表示的化合物(3.2g，产率 80.8 %)。MS:  $[M+H]^+=893$ 。

#### 实施例 5: 由化学式 6 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 6 表示的化合物的芳基胺 (1,1-二萘胺)的合成: 将 1-氨基萘 (10.0, 69.84 mmol)和 1-溴萘(7.47 ml, 53.7mmol)溶于 200ml 甲苯中，并向其中加入三(二亚苄基丙酮)二钯(0) ( $Pd_2(dba)_3$ , 1.21g, 2.10 mmol)、50wt%的三叔丁基膦(1.38 ml, 2.79mmol)和叔丁醇钠 (16.78g, 174.6 mmol)。在氮气氛中回流 2 小时，并向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层，使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=15/1)的展开剂进行柱分离工序，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，以制备芳基胺(5.26g，产率 28%)。MS:  $[M+H]^+=270$ 。

2) 将由化学式 b 表示的化合物(5.0g, 8.88 mmol)和 1,1-二萘胺 (5.26g, 19.5 mmol)溶于 50ml 甲苯，向其中加入双(二亚苄基丙酮)钯(0) ( $Pd(dba)_2$ , 0.204g, 0.36 mmol)、50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.31 ml, 0.62 mmol)和叔丁醇钠(4.694 g, 48.84 mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后，向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层，使用正己烷

和四氢呋喃(正己烷/THF=9/1)的展开剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备由化学式 6 表示的化合物(3.29g, 产率 39.4 %)。MS:  $[M+H]^+=941$ 。

#### 实施例 6: 由化学式 7 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 7 表示的化合物的芳基胺 (1,4-萘基联苯胺)的合成: 将 1-氨基萘 (7.4g, 51.48 mmol)和 4-溴联苯 (12 g, 51.48 mmol)溶于 200ml 甲苯中,并向其中加入双(二亚苄基丙酮)钯(0) ( $Pd(dba)_2$ , 0.89g, 1.54 mmol)、50wt%的三叔丁基膦(0.60 ml, 1.54 mmol)和叔丁醇钠(9.90g, 103.0 mmol)。在氮气氛围中回流 2 小时,并向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层,使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=15/1)的展开剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备芳基胺(6.3g, 产率 42%)。MS:  $[M+H]^+=295$ 。

2) 将由化学式 b 表示的化合物(3 g, 5.33 mmol)和 1,4-萘基联苯胺(3.62g, 12.25 mmol)溶于 80ml 甲苯,向其中加入双(二亚苄基丙酮)钯(0) ( $Pd(dba)_2$ , 0.06 g, 0.11 mmol)、50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.06 ml, 0.16 mmol)和叔丁醇钠(1.54 g, 16.0 mmol)。在氮气氛围中回流 2 小时后,向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层,使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=9/1)的展开剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备由化学式 7 表示的化合物(3.2g, 产率 61 %)。MS:  $[M+H]^+=992$ 。

#### 实施例 7: 由化学式 8 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 8 表示的化合物的芳基胺 (4,4'-二联苯胺)的合成: 将 4-氨基联苯 (30.5g, 180.17 mmol)和 4-溴联苯(40 g, 171.59mmol)溶于 500ml 甲苯中,并向其中加入双(二亚苄基丙酮)钯(0) ( $Pd(dba)_2$ , 2.07g, 3.60 mmol)、50wt%的三叔丁基膦(2.2 ml, 5.41mmol)和叔丁醇钠



(51.94 g, 540.5 mmol)。在氮气氛中回流 2 小时，并向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层，使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=15/1)的展开剂进行柱分离工序，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，以制备 4,4-二联苯胺(32 g, 产率 58%)。MS:  $[M+H]^+=321$ 。

2) 将由化学式 b 表示的化合物(5.4 g, 0.62 mmol)和 4,4-二联苯胺(6.80g, 2.12 mmol)溶于 200ml 甲苯，并向其中加入双(二亚苄基丙酮)钯(0) ( $Pd(dba)_2$ , 0.243g, 0.423 mmol)、50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.260 ml, 0.635 mmol)和叔丁醇钠(6.10 g, 63.5 mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后，向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层，使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=9/1)的展开剂进行柱分离工序，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，以制备由化学式 8 表示的化合物(6.3g, 产率 63 %)。MS:  $[M+H]^+=1044$ 。

#### 实施例 8: 由化学式 9 表示的化合物的制备

将由化学式 b 表示的化合物(2.5g, 4.4 mmol)和 4-甲基二苯胺(2.0 g, 10 mmol)溶于 50ml 二甲苯，向其中加入叔丁醇钠(1.26g, 13.2 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)( $Pd_2(dba)_3$ , 0.08g, 0.08 mmol)和 50 wt%的三叔丁基膦(0.02 g, 0.13 mmol)，并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应，并萃取有机层。使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)的溶剂进行柱分离工序，用乙醇进行重结晶，并进行真空干燥，以制备由化学式 9 表示的化合物 (1.8 g, 产率 52%)。MS:  $[M+H]^+=768$ 。

#### 实施例 9: 由化学式 10 表示的化合物的制备

将由化学式 b 表示的化合物(845 mg, 1.5 mmol)、唑啉(602 mg, 2.4eq)、双(二亚苄基丙酮)二钯(0)( $Pd(dba)_2$ , 27 mg, 0.02 eq)、三叔丁基膦(9 mg, 0.03 eq)、叔丁醇钠(432 mg, 3 eq)和 15 ml 二甲苯回流 1 天。

冷却后，用水和乙酸乙酯进行萃取，用  $\text{MgSO}_4$  除去水，并使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)进行柱分离工序。所得物质用乙醇固化，过滤，并真空干燥，以制备由化学式 10 表示的化合物 (995 mg, 产率 90%)。MS:  $[\text{M}+\text{H}]^+=736$ 。

**实施例 10:** 由化学式 11 表示的化合物的制备

1) 将由化学式 b 表示的化合物(2.25 g, 4 mmol)和苯胺(0.8 ml, 8.8 mmol)溶于 40ml 二甲苯，并向其中顺序加入三叔丁基膦(0.05 g, 0.24 mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)( $\text{Pd}_2(\text{dba})_2$ , 0.15 g, 0.16 mmol)。回流 6 小时后，冷却到常温，并向其中加入水。分离有机层，并使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)进行柱分离工序，以制备 1.23 g 淡棕色固体。MS:  $[\text{M}+\text{H}]^+=588$ 。

2) 将 0.59 g 上述化合物(1 mol)、4-溴苯乙烯(0.28 ml, 2.1 mmol)、叔丁醇钠 (0.21 g, 2.2 mmol)、三叔丁基膦(0.012 g, 0.06 mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , 0.037 g, 0.04 mmol)加入二甲苯，并回流 3 小时。冷却到常温后，向其中加入水，萃取有机层，并使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)进行柱分离工序，以制备由化学式 11 表示的化合物(0.2 g)。MS:  $[\text{M}+\text{H}]^+=792$ 。

**实施例 11:** 由化学式 12 表示的化合物的制备

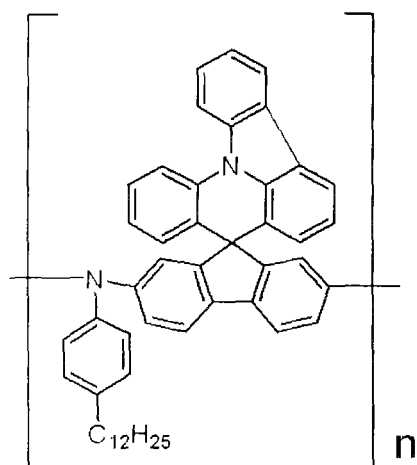
将由化学式 b 表示的化合物(1.12 g, 2.0 mmol)和 4-十二烷基苯胺(0.53g, 2.0 mmol)溶于蒸馏甲苯(30 ml)，并向其中加入叔丁醇钠(0.58 g, 6.0 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , 0.046 g, 0.05 mmol)和三叔丁基膦(0.06 g, 0.3 mmol)，并在 100℃ 下氮气氛围中进行搅拌。36 小时后，向反应溶液加入氨水以完成该反应，并萃取有机层。在四氢呋喃(THF)中浓缩萃取的有机层，并在乙醇中再沉淀。过滤所得黄色固体，以将其分离，并再重复再沉淀两次。将过滤的黄色固体溶于四

氢呋喃(THF), 然后吸附到硅胶上, 以实现柱分离。正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)用作展开剂, 以除去展开的杂质, 并用四氢呋喃(THF)展开产物混合物, 并由此分离。将分离的产物混合物倾注在硅藻土层(硅藻土 545)上, 以过滤, 并用四氢呋喃(THF)浓缩过滤的溶液。在乙醇中再沉淀浓缩产物, 过滤, 并真空干燥, 以制备由化学式 12 表示的黄色聚合物混合物(0.89 g, 产率 54%)。

MALDI-MS:  $[M+H]^+ = 3318, 3980, 4644, 5309, 5971, 6634, 7302$ 。

GPC(聚苯乙烯标准)

Mn	Mw	Mp	Mz	PDI
10222	19685	22343	31802	1.9



#### 实施例 12: 由化学式 13 表示的化合物的制备

将由化学式 c 表示的化合物(3.0g, 6.19 mmol)和 N-苯基-1-萘胺(1.5 g, 6.81 mmol)溶于 50ml 二甲苯, 向其中加入叔丁醇钠(0.89g, 9.3 mmol)、双(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd(dba)<sub>2</sub>, 0.07g, 0.124 mmol)和 50 wt%的三叔丁基膦(0.09 ml, 0.186 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)的溶剂进行柱分离工序, 用乙醇进行重结晶, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 13 表示的化合物 (2.0 g, 产率 52%)。MS:

$[M+H]^+=622$ 。

**实施例 13:** 由化学式 14 表示的化合物的制备

将 2.42 g 由化学式 c 表示的化合物(5 mmol)溶于 30 纯 THF, 并向其中缓慢滴加 2.2 ml 正丁基锂(己烷中 2.5 M, 5.5 mmol)。在相同温度下搅拌 1 小时, 并向其中加入 0.68 ml 硼酸三甲酯(6 mmol)。在相同温度下搅拌 1 小时后, 将温度升高到常温, 再搅拌 2 小时, 在 2N HCl 中完成反应, 并用乙酸乙酯萃取。除去溶剂后, 向固体加入石油醚, 并搅拌 1 天。过滤所得固体, 并进行真空干燥, 以制备 1.75 g 产物(产率 77.9%)。

使用 N<sub>2</sub> 气起泡 25 ml 纯 DMF 1 天, 以理想地除去氧气后, 向其中加入 0.96 g 9-溴-10-2(-萘基)蒽(2.5 mmol)、1.685 g 硼酸化合物(3.75 mmol)、0.85 g K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(4.0 mmol)和 0.29 g Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.25 mmol), 并在 80℃下搅拌 1 天。冷却到常温后, 过滤, 并用 DMF 洗涤固体。收集滤液, 除去溶剂, 向固体加入丙酮, 并搅拌。过滤所得固体, 干燥, 并使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)进行柱分离工序, 以制备 1.5 g 由化学式 14 表示的化合物(产率 84.8%)。MS:  $[M+H]^+=708$

**实施例 14:** 由化学式 15 表示的化合物的制备

将由化学式 d 表示的化合物(5.08g, 8.11 mmol)和二苯胺(3.02 g, 17.8 mmol)溶于 100ml 甲苯, 向其中加入叔丁醇钠(5.15g, 53.6 mmol)、双(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd(dba)<sub>2</sub>, 0.21g, 0.36 mmol)和三叔丁基膦(0.11 ml, 0.54 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)的溶剂进行柱分离工序, 用乙醇进行重结晶, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 15 表示的化合物 (4.30 g, 产率 54.6%)。MS:  $[M+H]^+=891$ 。

**实施例 15:** 由化学式 16 表示的化合物的制备

将由化学式 d 表示的化合物(5.0g, 10.32 mmol)和 N-苄基-1-萘胺 (3.85 g, 17.56 mmol)溶于 50ml 甲苯, 向其中加入叔丁醇钠(2.3g, 23.94 mmol)、双(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd(dba)<sub>2</sub>, 0.09g, 0.16 mmol)和三叔丁基膦(0.12 ml, 0.24 mmol), 并在氮气氛围中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)的溶剂进行柱分离工序, 用乙醇进行重结晶, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 16 表示的化合物 (4.8 g, 产率 61%)。MS: [M+H]<sup>+</sup>=991。

**实施例 16:** 由化学式 17 表示的化合物的制备

将由化学式 c 表示的化合物(5.0g, 9.69 mmol)和 N-苄基-1-萘胺 (2.3 g, 10.5 mmol)溶于 50ml 甲苯, 向其中加入叔丁醇钠(3.02g, 31.5 mmol)、双(二亚苄基丙酮)二钯(0)(Pd(dba)<sub>2</sub>, 0.217 g, 0.121 mmol)和 50 wt%的三叔丁基膦(0.13 ml, 0.315 mmol), 并在氮气氛围中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=4/1)的溶剂进行柱分离工序, 用乙醇进行重结晶, 并进行真空干燥, 以制备化合物 (4.2 g, 产率 62%)。MS: [M+H]<sup>+</sup>=698。

**实施例 17:** 由化学式 18 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 18 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苄基-N-苯氨基)苄基-1-苯胺)的合成: 将 13.5 g 4-溴苄基-N-苄基-N-苯胺(41.6 mmol)和 3.98 ml 苯胺(43.7 mmol)溶于 120ml 甲苯中, 向其中加入 10.00g 叔丁醇钠(104.1 mmol)、0.48 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.83 mmol)和 0.58 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(1.25 mmol), 并在氮气氛围中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油

醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备芳基胺连接基团(9.6g,产率 69%)。

MS:  $[M+H]^+=336$ 。

2) 将 3.0g 由化学式 b 表示的化合物(5.3 mmol)和 4.12g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-苯胺 (12.3 mmol)溶于 80ml 甲苯,向其中加入 1.54g 叔丁醇钠(16.0 mmol)、0.06 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.11 mmol)和 0.06 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.16 mmol),并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应,并萃取有机层,使用正己烷与四氢呋喃之比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备由化学式 18 表示的化合物(2.7g,产率 47%)。MS:  $[M+H]^+=1074$ 。

#### 实施例 18: 由化学式 19 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 19 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-苯胺)的合成: 将 15.0 g 4-溴苯基-N-苯基-N-苯胺(46.3 mmol)和 7.29 g 1-苯胺(50.9 mmol)溶于 200 ml 甲苯中,向其中加入 13.34 g 叔丁醇钠(138.8 mmol)、0.53 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.93 mmol)和 0.56 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(1.39 mmol),并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备芳基胺连接基团(13 g,产率 73%)。MS:  $[M+H]^+=386$ 。

2) 将 5.00 g 由化学式 b 表示的化合物(8.88 mmol)和 7.90 g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-苯胺 (20.4 mmol)溶于 120ml 甲苯,向其中加入 5.89g 叔丁醇钠(61.3 mmol)、0.24 g 三(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.41 mmol)和 0.25 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.61 mmol),并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应,并萃取有机层,

使用正己烷与四氢呋喃之比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备由化学式 19 表示的化合物(5.2g, 产率 50 %)。MS:  $[M+H]^+=1174$ 。

**实施例 19:** 由化学式 20 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 20 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-联苯胺)的合成: 将 17.4 g 4-溴苯基-N-苯基-N-苯胺(53.7 mmol)和 9.99 g 4-氨基联胺(59.0 mmol)溶于 250ml 甲苯中, 向其中加入 17.02g 叔丁醇钠(177.1 mmol)、0.68 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (1.2 mmol) 和 0.72 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(1.8 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(16g, 产率 73%)。MS:  $[M+H]^+=412$ 。

2)将 4.7g 由化学式 b 表示的化合物(8.3 mmol)和 7.9g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-联苯胺 (19.2 mmol)溶于 150ml 甲苯, 向其中加入 5.53g 叔丁醇钠(57.5 mmol)、0.22 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.38 mmol)和 0.23 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.58 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层, 使用正己烷与四氢呋喃之比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 20 表示的化合物(4.9g, 产率 48 %)。MS:  $[M+H]^+=1225$ 。

**实施例 20:** 由化学式 21 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 21 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-苯胺)的合成: 将 7.00 g 4-溴苯基-N-苯基-N-萘胺(18.7 mmol)和 2.56 ml 苯胺(28.1 mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 5.40g

叔丁醇钠(56.1 mmol)、0.22 g 双(二亚苄基丙酮)钼(0) (0.37 mmol)和 0.28 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.37 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(5.1g, 产率 70%)。MS:  $[M+H]^+=386$ 。

2) 将 2.5g 由化学式 b 表示的化合物(4.4 mmol)和 3.86g 4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-苯胺 (10.0 mmol)溶于 50ml 甲苯, 向其中加入 1.26g 叔丁醇钠(13.2 mmol)、0.08 g 三(二亚苄基丙酮)二钼(0) (0.08 mmol)和 0.04 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.13 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层, 使用正己烷与四氢呋喃之比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 21 表示的化合物(2.5g, 产率 49%)。MS:  $[M+H]^+=1173$ 。

#### 实施例 21: 由化学式 22 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 22 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-萘胺)的合成: 将 14.0 g 4-溴苯基-N-苯基-N-萘胺(37.4 mmol)和 6.43 g 1-萘胺(44.9 mmol)溶于 200ml 甲苯中, 并向其中加入 0.645 g 双(二亚苄基丙酮)钼(0) (1.12 mmol)、0.74 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(1.5 mmol) 和 8.99g 叔丁醇钠(93.5 mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后, 向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层, 并使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的展开剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(8.53g, 产率 52.2%)。MS:  $[M+H]^+=437$ 。

2) 将 5.00g 由化学式 b 表示的化合物(8.88 mmol)和 8.53g 4-(N-苯



基-N-萘氨基)苯基-1-萘胺 (19.5 mmol)溶于 50ml 甲苯,向其中加入 0.204 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.360 mmol)、0.31 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.62 mmol) 和 4.69g 叔丁醇钠(48.8 mmol)。在氮气气氛中回流 2 小时后,向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层,并使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的展开剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备化学式 22 表示的化合物 (5.60g, 产率 49.5 %)。MS:  $[M+H]^+=1227$ 。

**实施例 22:** 由化学式 2-23 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 2-23 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-联苯胺)的合成: 将 14.0 g 4-溴苯基-N-苯基-N-萘胺(37.4 mmol)和 6.96 g 4-氨基联苯(41.2 mmol)溶于 200ml 甲苯中,并向其中加入 0.47 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.82 mmol)、0.50 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(1.2 mmol) 和 11.86g 叔丁醇钠(123.4 mmol)。在氮气气氛中回流 2 小时后,向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层,并使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的展开剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备芳基胺连接基团(7.5g, 产率 43 %)。MS:  $[M+H]^+=462$ 。

2) 将 3.3g 由化学式 b 表示的化合物(5.8 mmol)和 5.90g 4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-联苯胺 (12.8 mmol)溶于 70ml 甲苯,向其中加入 0.15 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.26 mmol)、0.16 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.38 mmol) 和 3.68g 叔丁醇钠(38.3 mmol)。在氮气气氛中回流 2 小时后,向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层,并使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的展开剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备化学式 23 表示的化合物(3.9 g, 产率 51 %)。MS:  $[M+H]^+=1227$ 。

**实施例 23:** 由化学式 24 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 24 表示的化合物的芳基胺 (4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-苯胺)的合成: 将 4.00 g 4-氯联苯基-N,N-二苯胺(11.2 mmol)和 1.13 ml 苯胺(12.4 mmol)溶于 100ml 甲苯中, 并向其中加入 0.129 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.225 mmol)、0.17 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.34 mmol) 和 2.70g 叔丁醇钠(28.1 mmol)。在氮气氛中回流 5 小时后, 向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层, 并使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的展开剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团作为胺衍生物 (3.77g, 产率 81.3 %)。MS:  $[M+H]^+=413$ 。

2) 将 2.30g 由化学式 b 表示的化合物(4.08 mmol)和 3.70g 4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-苯胺(8.97 mmol)溶于 30ml 甲苯, 并向其中加入 0.094 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.16 mmol)、0.14 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.29 mmol) 和 2.16g 叔丁醇钠(22.4 mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后, 向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层, 并使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的展开剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 24 表示的化合物(2.7 g, 产率 54 %)。MS:  $[M+H]^+=1227$ 。

**实施例 24:** 由化学式 25 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 25 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-苯氨基)苯基-1-萘胺)的合成: 通过与合成由化学式 19 表示的芳基胺连接基团相同的步骤进行合成。

2)将 5.00g 由化学式 d 表示的化合物(7.98 mmol)和 7.09 g 4-(N-苯基-苯氨基)苯基-1-萘胺(18.4 mmol)溶于 120ml 甲苯, 向其中加入 5.29 g 叔丁醇钠(55.0 mmol)、0.21 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.37 mmol)和 0.22

ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.55 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 25 表示的化合物(5.6 g, 产率 53 %)。MS:  $[M+H]^+=1174$ 。

**实施例 25:** 由化学式 26 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 26 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-萘胺)的合成: 将 15.0 g 4-溴苯基-N-苯基-N-苯胺(46.3mmol)和 7.29 g 1-萘胺(50.9 mmol)溶于 200ml 甲苯中, 向其中加入 13.34g 叔丁醇钠(138.8 mmol)、0.53 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.93 mmol)和 0.56 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(1.39 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(13g, 产率 73%)。MS:  $[M+H]^+=386$ 。

2) 将 5.00g 由化学式 c 表示的化合物(10.3 mmol)和 4.78g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-萘胺(12.4 mmol)溶于 50ml 甲苯, 向其中加入 5.89 叔丁醇钠(61.3 mmol)、0.12 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.21 mmol)和 0.15 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.31 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层, 使用正己烷与四氢呋喃之比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 26 表示的化合物(4.3g, 产率 53 %)。MS:  $[M+H]^+=789$ 。

**实施例 26:** 由化学式 27 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 27 表示的化合物的芳基胺 (4-(N,N-二苯氨

基)-联苯基-N'-苯胺)的合成: 将 4.00 g 4-氯联苯基-N,N-二苯胺(11.2 mmol)和 1.13 ml 苯胺(12.4 mmol)溶于 100ml 甲苯中, 并向其中加入 2.70g 叔丁醇钠(28.1 mmol)、0.13 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.23 mmol) 和 0.17 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.34 mmol), 并在氮气氛围中回流 5 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。并使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团 (3.8g, 产率 81 %)。MS:  $[M+H]^+=413$ 。

2) 将 3.62g 由化学式 c 表示的化合物(7.47 mmol)和 3.4g 4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N'-苯胺(8.2 mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.09 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.16 mmol)和 0.11 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.22 mmol), 并在氮气氛围中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 27 表示的化合物(3.5 g, 产率 53 %)。MS:  $[M+H]^+=817$ 。

#### 实施例 27: 由化学式 28 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 28 表示的化合物的芳基胺 (4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N'-苯胺)的合成: 将 8.80g 4-氯联苯基-N,N-二苯胺(24.7 mmol)和 5.31 g 1-萘胺(37.1 mmol)溶于 200ml 甲苯中, 向其中加入 5.94g 叔丁醇钠(61.8 mmol)、0.43 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.74 mmol)和 0.61 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(1.24 mmol), 并在氮气氛围中回流 5 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。并使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团 (7.0g, 产率 61 %)。

MS:  $[M+H]^+=413$ 。

2) 将 3.62g 由化学式 c 表示的化合物(7.47 mmol)和 3.8g 4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N'-萘胺(8.2 mmol)溶于 40ml 甲苯,向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.09 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.16 mmol)和 0.11 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.22 mmol),并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的溶剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备由化学式 28 表示的化合物(3.5 g, 产率 54 %)。MS:  $[M+H]^+=867$ 。

**实施例 28:** 由化学式 29 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 29 表示的化合物的芳基胺 (4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N'-联苯胺)的合成: 将 8.80 g 4-氯联苯基-N,N-二苯胺(24.7 mmol)和 6.28 g 4-氨基联苯(37.1 mmol)溶于 200ml 甲苯中,并向其中加入 5.94g 叔丁醇钠(61.8 mmol)、0.43 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.74 mmol)和 0.61 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(1.24 mmol),并在氮气氛中回流 5 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并萃取有机层。并使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,以制备芳基胺连接基团 (7.0g, 产率 58 %)。MS:  $[M+H]^+=489$ 。

2) 将 3.62g 由化学式 c 表示的化合物(7.47 mmol)和 4.0g 4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N'-联苯胺(8.2 mmol)溶于 40ml 甲苯,向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.09 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.16 mmol)和 0.11 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.22 mmol),并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的溶剂进行柱分离工序,使用石油醚

进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 29 表示的化合物(3.5 g, 产率 53 %)。MS:  $[M+H]^+=893$ 。

**实施例 29:** 由化学式 30 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 30 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N'-苯胺)的合成: 将 4.08 g 4-氯联苯基-N-苯基-N-萘胺 (10.1 mmol)和 1.38 ml 苯胺(15.1 mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.17 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.30 mmol)和 0.26 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.53 mmol), 并在氮气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。并使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(3.8g, 产率 82 %)。MS:  $[M+H]^+=463$ 。

2)将 3.13g 由化学式 c 表示的化合物(6.47 mmol)和 3.3g 4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N'-苯胺(7.1 mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.08 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.14 mmol)和 0.11 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.22 mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 30 表示的化合物(2.5 g, 产率 45 %)。MS:  $[M+H]^+=867$ 。

**实施例 30:** 由化学式 31 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 31 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N'-萘胺)的合成: 将 4.08 g 4-氯联苯基-N-苯基-N-萘胺 (10.1 mmol)和 2.16 g 1-萘胺(15.1 mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.17 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.30 mmol)

和 0.26 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.53 mmol), 并在氮气气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(3.8g, 产率 74 %)。MS:  $[M+H]^+=513$ 。

2) 将 3.62g 由化学式 c 表示的化合物(7.47 mmol)和 3.8g 4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N'-萘胺(7.4 mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.089 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.16 mmol) 和 0.11 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.22 mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 31 表示的化合物(3.0 g, 产率 44 %)。MS:  $[M+H]^+=917$ 。

### 实施例 31: 由化学式 32 表示的化合物的制备

1) 用以制备由化学式 32 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N'-联苯胺)的合成: 将 4.08 g 4-氯联苯基-N-苯基-N-萘胺(10.1 mmol)和 2.55 g 4-氨基联苯(15.1 mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.17 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.30 mmol)和 0.26 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.53 mmol), 并在氮气气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(3.8g, 产率 70 %)。MS:  $[M+H]^+=539$ 。

2) 将 3.13g 由化学式 c 表示的化合物(6.47 mmol)和 3.8g 4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N'-联苯胺(7.1 mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入

1.94g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.081 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.14 mmol) 和 0.11 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.22 mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 32 表示的化合物(2.5 g, 产率 41 %)。MS:  $[M+H]^+=943$ 。

**实施例 32:** 由化学式 33 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 33 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苄基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-苄胺)的合成: 将 4.86 g 4-氯联苯基-N 苄基-N-联苯胺(11.2 mmol)和 1.13 ml 苄胺(12.4 mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.70g 叔丁醇钠(28.1 mmol)、0.13 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.23 mmol) 和 0.17 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.34 mmol), 并在氮气气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(3.8g, 产率 69 %)。MS:  $[M+H]^+=489$ 。

2)将 3.13g 由化学式 c 表示的化合物(6.47 mmol)和 3.5g 4-(N-苄基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-苄胺(7.1 mmol)溶于 40ml 甲苯后, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.081 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.14 mmol) 和 0.11 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.22 mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 33 表示的化合物(2.6 g, 产率 45 %)。MS:  $[M+H]^+=893$ 。

**实施例 33:** 由化学式 34 表示的化合物的制备



1)用以制备由化学式 34 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-萘胺)的合成: 将 4.86 g 4-氯联苯基-N-苯基-N-联苯胺(11.2 mmol)和 1.78 ml 1-萘胺(12.4 mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.70g 叔丁醇钠(28.1 mmol)、0.13 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.23 mmol)和 0.17 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.34 mmol), 并在氮气气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。并使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(4.0g, 产率 69 %)。MS:  $[M+H]^+=539$ 。

2)将 3.13g 由化学式 c 表示的化合物(6.47 mmol)和 3.8g 4-(N-苯基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-萘胺(7.1 mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.081 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.14 mmol)和 0.11 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.22 mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 34 表示的化合物(3.1 g, 产率 51 %)。MS:  $[M+H]^+=943$ 。

#### 实施例 34: 由化学式 35 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 35 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-联苯胺)的合成: 将 4.86 g 4-氯联苯基-N-苯基-N-联苯胺(11.2 mmol)和 2.09 ml 4-氨基联苯(12.4 mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.70g 叔丁醇钠(28.1 mmol)、0.13 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.23 mmol)和 0.17 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.34 mmol), 并在氮气气氛中回流 5 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。并使用正己烷与四氢呋喃之比为 10:1 的溶剂进行柱分离

工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备芳基胺连接基团(3.6g, 产率 56 %)。MS:  $[M+H]^+=565$ 。

2) 将 2.92g 由化学式 c 表示的化合物(6.02 mmol)和 3.57g 4-(N-苯基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-联苯胺(6.32 mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.073 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.13 mmol)和 0.10 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.19 mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 8:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 35 表示的化合物(2.5 g, 产率 43 %)。MS:  $[M+H]^+=969$ 。

#### 实施例 35: 由化学式 36 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 36 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-萘胺)的合成: 通过与合成由化学式 2-2 表示的芳基胺连接基团相同的步骤进行合成。

2) 将 4.97g 由化学式 c 表示的化合物(9.63 mmol)和 5.58g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-萘胺(12.4 mmol)溶于 50ml 甲苯, 向其中加入 1.85g 叔丁醇钠(19.3 mmol)、0.11 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.19 mmol)和 0.14 ml 50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.29 mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。使用正己烷与四氢呋喃之比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 以制备由化学式 36 表示的化合物(4.5 g, 产率 54 %)。MS:  $[M+H]^+=865$ 。

#### 实施例 36: 由化学式 37 表示的化合物的制备

1)将由化学式 c 表示的化合物(3.50 g, 7.23 mmol)完全溶于 40 ml THF, 向其中加入 4-甲酰基-苯基硼酸(1.63 g, 10.8 mmol)、2 M 碳酸钾

溶液、四(三苯基膦)钯(0)(0.25 g, 0.22 mmol)和 5 ml 乙醇, 并回流 24 小时。反应完成后, 冷却到常温, 过滤, 并用水和乙醇洗涤数次。用乙醇重结晶, 并真空干燥, 以制备 4.97 g 化合物(产率 93%)。

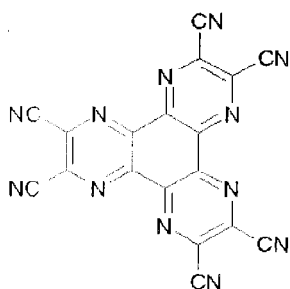
2)在 DMAC 中搅拌 1)中制备的化合物(4.16 g, 8.16 mmol)和 N-苯基-邻-苯二胺(1.58 g, 8.57 mmol), 并回流 24 小时。反应完成后, 浓缩 DMAC, 向其中加入水和乙醇, 搅拌, 并过滤。使用正己烷和四氢呋喃(正己烷/THF=20/1)的溶剂进行柱分离工序, 用乙醇重结晶, 并进行真空干燥, 以制备化学式由 37 表示的化合物(3.5 g, 产率 64%)。MS:  $[M+H]^+=673$ 。

### 实施例 37: 有机发光器件的制备

将其上面置有厚度为 1000Å 以形成薄膜的 ITO(氧化铟锡)的玻璃基板(康宁 7059 玻璃)放入其中溶解有洗涤剂的蒸馏水中, 使用超声波洗涤。与此相关, 使用一种由 Fischer 公司制造的产品作为洗涤剂, 蒸馏水通过使用由 Millipore 公司制造的过滤器过滤两次而制备。将 ITO 洗涤 30 分钟后, 10 分钟内使用蒸馏水进行两次超声洗涤。使用蒸馏水洗涤完成后, 使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声洗涤, 然后进行干燥。接着将其输送到等离子清洗机。而且, 使用氧等离子体将基板干洗 5 分钟, 然后将其输送到真空蒸发器。

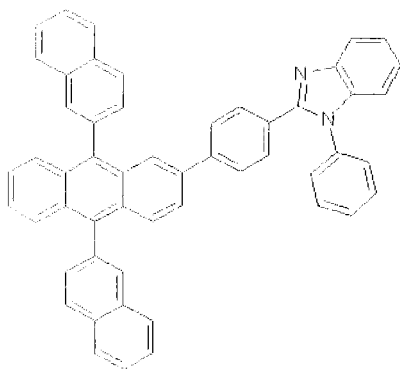
通过加热将由下面化学式表示的六腈六氮杂苯并菲(Hexanitride hexaazatriphenylene)(下文称作 HAT)以 500Å 的厚度真空沉淀到通过上述步骤制备的透明 ITO 电极上以形成包含 ITO 导电层和 N 型有机材料的阳极。





在所述阳极上将由化学式 2 表示的化合物(400Å )沉淀而形成空穴传输层。在空穴传输层上将 Alq3 以 300Å 的厚度沉淀而形成发光层。由下面化学式表示的电子传输层材料以 200Å 的厚度沉淀于发光层上而形成电子传输层。

## 电子传输层材料



将具有 12Å 厚度的氟化锂(LiF)和具有 2000Å 厚度的铝顺序沉淀于电子传输层上而形成阴极。

在上述步骤中, 有机材料的沉淀速度维持在  $0.3\sim 0.8\text{\AA}/\text{sec}$ 。而且氟化锂和铝分别以  $0.3\text{\AA}/\text{sec}$  和  $1.5\sim 2.5\text{\AA}/\text{sec}$  的速度沉淀于阴极上。沉淀过程中, 将真空度维持在  $1\sim 3\times 10^{-7}$ 。

上述制备的器件在  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  的正向电流密度下具有  $4.63\text{V}$  的电场,并具有发光效率为  $1.89\text{lm}/\text{W}$  的光谱。所述器件在上述驱动电压下的操作和发光意味着在空穴注入层和发光层之间形成层的由化学式 2 表示的化合物起到传输空穴的作用。

**实施例 38: 有机发光器件的制备**

将 HAT 以 80Å 的厚度沉淀在通过与实施例 37 中相同的步骤制备的 ITO 基板上而形成薄膜。所述薄膜可改进基板与空穴注入层的界面特征。然后, 将由化学式 2 表示的化合物以 800Å 的厚度沉淀在所述薄膜上而形成空穴注入层。

将 NPB 以 300Å 的厚度沉淀在空穴注入层上而形成空穴传输层, 将 Alq3 以 300Å 的厚度沉淀其上而形成发光层。通过与实施例 37 相同的步骤在发光层上形成电子传输层和阴极。

在本实施例中, 有机材料和阴极的沉淀速度与实施例 37 相同。

上述制备的器件在  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  的正向电流密度下具有 5.76V 的电场, 并具有发光效率为 1.93 lm/W 的光谱。所述器件在上述驱动电压下的操作和发光意味着在基板上的薄膜和空穴传输层之间形成层的由化学式 2 表示的化合物起到注入空穴的作用。

**实施例 39: 有机发光器件的制备**

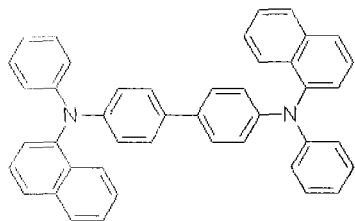
将其上面置有厚度为 1500Å 以形成薄膜的 IZO(氧化铟锌)的玻璃基板(康宁 7059 玻璃)放入其中溶解有洗涤剂的蒸馏水中, 使用超声波洗涤。与此相关, 使用一种由 Fischer 公司制造的产品作为洗涤剂, 蒸馏水通过使用由 Millipore 公司制造的过滤器过滤两次而制备。将 ITO 洗涤 30 分钟后, 10 分钟内使用蒸馏水进行两次超声洗涤。使用蒸馏水洗涤完成后, 使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声洗涤, 然后进行干燥。接着将其输送到等离子清洗机。而且, 使用氩等离子体在 80 W 14 毫托的压力下将基板干洗 5 分钟, 然后将其输送到真空蒸发器。

通过加热将实施例 37 中所用的空穴注入材料以 500Å 的厚度真空沉淀到通过上述步骤制备的 IZO 传输电极上以形成空穴注入层。

将 NPB 以 400Å 的厚度真空沉淀到空穴注入层上而形成空穴传输

层。

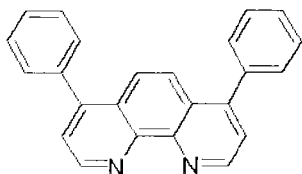
[NPB]



真空沉淀由化学式 2-66 表示的化合物(200Å)和 Ir(ppy)<sub>3</sub>(浓度 8 %)以形成发光层。

将 BCP(60Å)真空沉淀到发光层上以形成空穴阻挡层。将实施例 37 中所用的电子注入层 400 Å 沉淀到 BCP 上而形成电子注入层。

[BCP]



将具有 15Å 厚度的氟化锂(LiF)和具有 1500Å 厚度的铝顺序沉淀于电子传输层上而形成阴极。

在上述步骤中,有机材料的沉淀速度维持在 0.3~0.8Å/sec。而且氟化锂和铝分别以 0.3Å/sec 和 1.5~2.5Å/sec 的速度沉淀于阴极上。沉淀过程中,将真空度维持在  $1\sim3\times10^{-7}$ 。

上述制备的器件在  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  的正向电流密度下具有 6.78V 的电场,并具有发光效率为 8.86 lm/W 的光谱。本发明中高亮度意味着由化学式 2-66 表示的化合物很好地起到磷光器件的主体材料的作用。

#### 实施例 40: 有机发光器件的制备

使用由化学式 37 表示的化合物代替实施例 38 中用作电子传输材料层的化合物制备器件。上述制备的器件在  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  的正向电流密度

下具有 7.40V 的电场，并具有发光效率为 1.81 lm/W 的光谱。

### 工业应用性

本发明的化合物可以用作有机材料层的材料，尤其是有机发光器件中的空穴注入和/或传输材料，在将本发明的化合物应用到有机发光器件时，其可以及降低该器件的驱动电压、提高该器件的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。

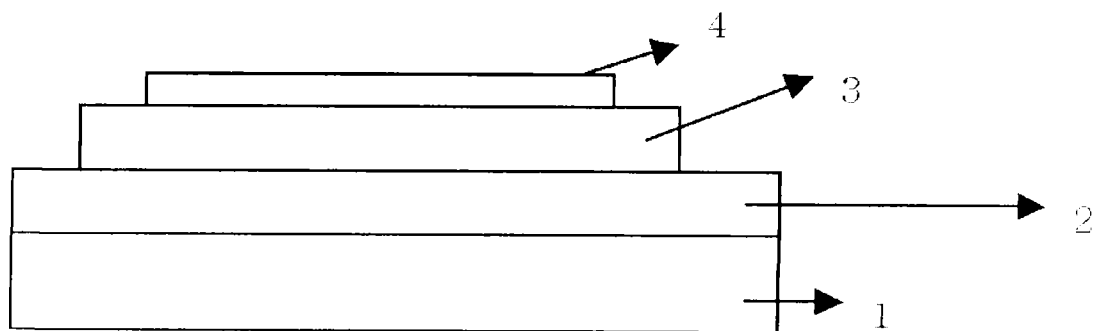


图 1

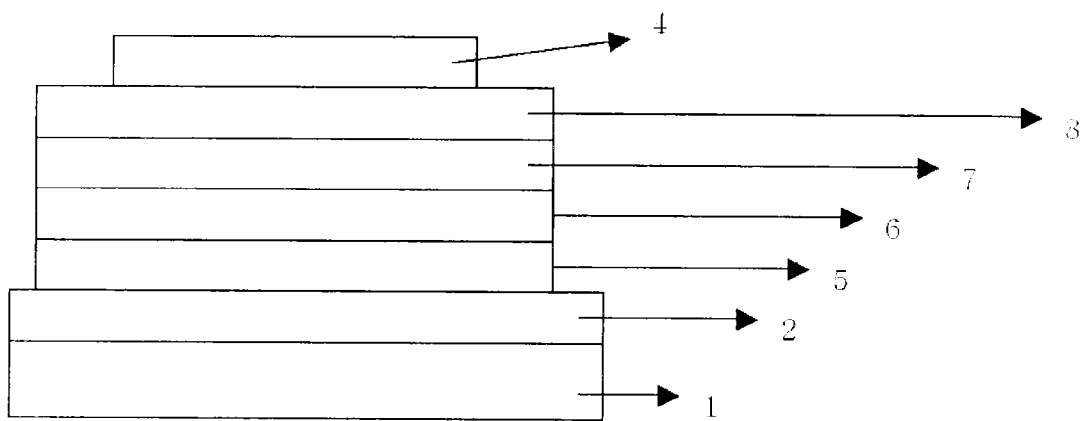


图 2



专利名称(译)	新化合物和使用该化合物的有机发光器件 ( 1 )		
公开(公告)号	<a href="#">CN101010409A</a>	公开(公告)日	2007-08-01
申请号	CN200580029197.0	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	赵昱东 金芝垠 全柄宣 尹锡喜 文济民		
发明人	赵昱东 金芝垠 全柄宣 尹锡喜 文济民		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/006 C07D221/20 C09K11/06 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1458 C09K2211/1466 H01L51/0058 H01L51/0061 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	朱梅 徐志明		
优先权	1020040077245 2004-09-24 KR		
其他公开文献	CN101010409B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开了一种能够显著提高有机发光器件的寿命、效率及电化学和热稳定性的新化合物，该化合物的制备方法，以及在有机化合物层中包含所述化合物的有机发光器件。

