



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101035878 B

(45) 授权公告日 2011.09.14

(21) 申请号 200580028353.1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2005.09.24

US 2004/0219386 A1, 2004.11.04, 说明书第  
0014 和 0019 段.

(30) 优先权数据

10-2004-0077214 2004.09.24 KR

审查员 张恒君

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.02.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2005/003181 2005.09.24

(87) PCT申请的公布数据

W02006/033564 EN 2006.03.30

(73) 专利权人 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 11225  
代理人 朱梅 徐志明

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 59 页 附图 1 页

(54) 发明名称

新型化合物以及使用该化合物的有机发光器

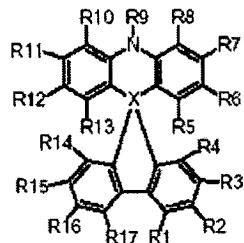
件(10)

(57) 摘要

本发明所公开的为一种能够显著提高有机发  
光器件的寿命、效率及电化学稳定性和热稳定性  
的新型化合物；该化合物的制备方法；以及一种  
在其有机化合物层包含该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 ;

R1、R2、R4、R5、R8、R10-R14、R16 和 R17 为氢；

R6 为氢、C1-C20 烷基或芳基；

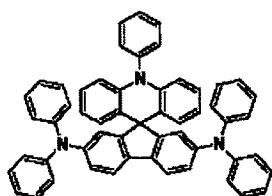
R7 为氢或者 C1-C20 烷基；

R3 和 R15 各自独立地为由芳基胺基或芳基取代或者未取代的芳基胺基；

R9 为苯基；

其中芳基选自苯基、联苯基、三联苯基、芪基、萘基、蒽基、菲基、芘基和花基中；芳基胺基选自二苯胺基、二萘胺基、二联苯胺基、苯基联苯胺基、苯基萘胺基、苯基二苯胺基、二甲苯胺基、苯基甲苯胺基、咔唑基和三苯胺基中。

## 2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中, 所述由化学式 1 表示的化合物为下面化合物 1 :



[ 化合物 1]。

## 3. 一种有机发光器件, 其包括 :

第一电极；

包括发光层的有机材料层, 其中所述有机材料层的至少一层包含权利要求 1 或 2 所述的由化学式 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。

## 4. 如权利要求 3 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, 且所述空穴传输层包含由化学式 1 表示的化合物。

## 5. 如权利要求 3 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, 且所述空穴注入层包含由化学式 1 表示的化合物。

## 6. 如权利要求 3 所述的有机发光器件, 其中, 所述有机材料层包括既可注入又可传输空穴的层, 并且该层包含由化学式 1 表示的化合物。

## 7. 如权利要求 3 所述的有机发光器件, 其中, 所述有机材料层包括既可注入又可传输电子的层, 并且该层包含由化学式 1 表示的化合物。

## 8. 如权利要求 3 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。

## 新型化合物以及使用该化合物的有机发光器件 (10)

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种能够显著提高有机发光器件的寿命、效率及电化学稳定性和热稳定性的新型化合物；该化合物的制备方法；以及一种在其有机化合物层包含该化合物的有机发光器件。

### 背景技术

[0002] 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，则电子和空穴从阴极和阳极注入有机材料层。注入有机材料层的电子和空穴复合形成激子，且激子还原成基态发出光。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。

[0003] 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，主要使用易被氧化且被氧化时电化学稳定的具有 p- 型特性的有机材料作为空穴注入材料或空穴传输材料。同时，使用易被还原且被还原时电化学稳定的具有 n- 型特性的有机材料作为电子注入材料或电子传输材料。作为发光层材料，优选既具有 p- 型特性又具有 n- 型特性的有机材料，其在被氧化和被还原时是稳定的。同样优选在形成激子时具有较高的将激子转化为光的发光效率的材料。

[0004] 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特性。

[0005] 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。原因在于由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°C 或更低的玻璃化转变温度，因此其难于用于需要高电流的有机发光器件。

[0006] 其次，为了制备能够在低电压下启动且具有高效率的有机发光器件，注入有机发光器件的空穴和电子必须被平稳地传输到发光层，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。目前用作使用溶液涂敷法制备的有机发光器件的空穴传输材料的 PEDOT:PSS 的 LUMO 能级低于用作发光层材料的有机材料的 LUMO 能级，因此难于制备具有高效率和长寿命的有机发光器件。

[0007] 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、电荷迁移率和与电极或相邻的层的界面特性。换句话说，有机发光器件中使用的材料必须较少由于水汽或氧气而变形。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的空穴和电子的浓度，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

[0008] 技术问题

[0009] 因此,在本领域中需要开发出一种具有上述要求的有机材料。

[0010] 因此,本发明人提供了一种有机材料,该有机材料能够满足用于有机发光器件的材料所需的条件,例如合适的能级、电化学稳定性和热稳定性,且该有机材料具有能够根据取代基而发挥有机发光器件所需的多种功能的化学结构。

[0011] 此外,本发明的目的是提供由本发明人发现的新型有机发光材料的制备方法以及一种使用该有机发光材料的有机发光器件。

[0012] 技术方案

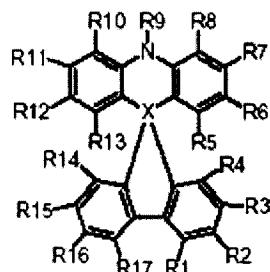
[0013] 本发明提供了一种由化学式 1 表示的化合物。

[0014] 本发明提供了一种制备由化学式 1 表示的化合物的方法。

[0015] 本发明提供了一种有机发光器件,其包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极,其中所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构,且该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的官能团的由化学式 1 表示的化合物:

[0016] [化学式 1]

[0017]



[0018] 在化学式 1 中, X 为 C 或 Si。

[0019] R1 ~ R8 和 R10 ~ R17 各自独立地选自包括氢;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个取代基取代的或未取代的烷基;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个取代基取代的或未取代的烷氧基;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个取代基取代的或未取代的链烯基;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个取代基取代的或未取代的芳基;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个取代基取代的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个取代基取代的或未取代的芳基。

至少一个取代基取代的或未取代的杂环芳基胺基；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个取代基取代的或未取代的并包含 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、取代或未取代的芳基链烯基的组的至少一个取代基取代的氨基；腈基；硝基；卤素基团；酰胺基；和酯基的组。其可以与相邻的基团一起形成脂族稠环或杂稠环。

[0020] R9 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个取代基取代的或未取代的烷基；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个取代基取代的或未取代的链烯基；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个取代基取代的或未取代的芳基；和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个取代基取代的或未取代的并包含 O、N 或 S 作为杂原子的杂环基的组。

[0021] 与此相关，在 R9 为取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基，且 R 和 R' 各自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、酰胺基和酯基的组的条件下，该芳基或杂环基邻位上的碳和 R8 或 R10 可以与选自包括 O、S、NR、PR、C = O、CRR' 和 SiRR' 的组的基团一起独立地形成稠环。R 和 R' 可以形成稠环，从而形成螺环化合物。

[0022] 下文将详细地描述化学式 1 中的取代基。

[0023] 化学式 1 中的 R1 ~ R17 的烷基、烷氧基和链烯基的碳数优选为 1 ~ 20。

[0024] 化学式 1 中的 R1 ~ R17 的芳基的说明性但非限制性的例子包括：单环芳香环，例如苯基、联苯基、三联苯基和芪基；和多环芳香环，例如萘基、蒽基、菲基、芘基和芘基。

[0025] 化学式 1 中的 R1 ~ R17 的芳基胺基的说明性但非限制性的例子包括二苯胺基、二萘胺基、二联苯胺基、苯基萘胺基、苯基联苯胺基、二甲苯胺基、苯基甲苯胺基、咔唑基和三苯胺基。

[0026] 化学式 1 中的 R1 ~ R17 的杂环基的说明性但非限制性的例子包括苯硫基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪、喹啉基、异喹啉基和吖啶基。

[0027] 在由化学式 1 表示的化合物的优选例子中，R1 ~ R4 的任意一个和 / 或 R14 ~ R17 的任意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个取代基取代的或未取代的芳基胺基。

[0028] 根据本发明的一个优选实施方式,化学式 1 中的 R9 为取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基。

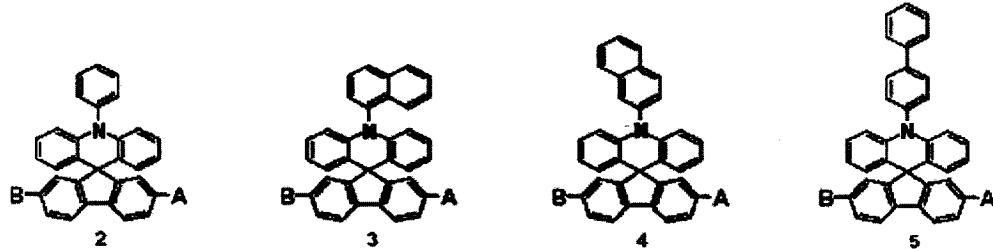
[0029] 根据本发明的另一个优选实施方式,化学式 1 中的 R9 为取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基,且在 R9 为取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基的条件下,该芳基或杂环基邻位上的碳和 R8 或 R10 与选自包括 O、S、NR、PR、C = O、CRR' 和 SiRR' (R 和 R' 如化学式 1 中所定义) 的组的基团一起形成稠环。

[0030] 根据本发明的又一个优选实施方式,化学式 1 中的 R9 为取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基,并且该芳基或杂环基邻位上的碳和 R8 以及该芳基或杂环基邻位上的碳和 R10 与选自包括 O、S、NR、PR、C = O、CRR' 和 SiRR' (R 和 R' 如化学式 1 中所定义) 的组的基团一起形成稠环。

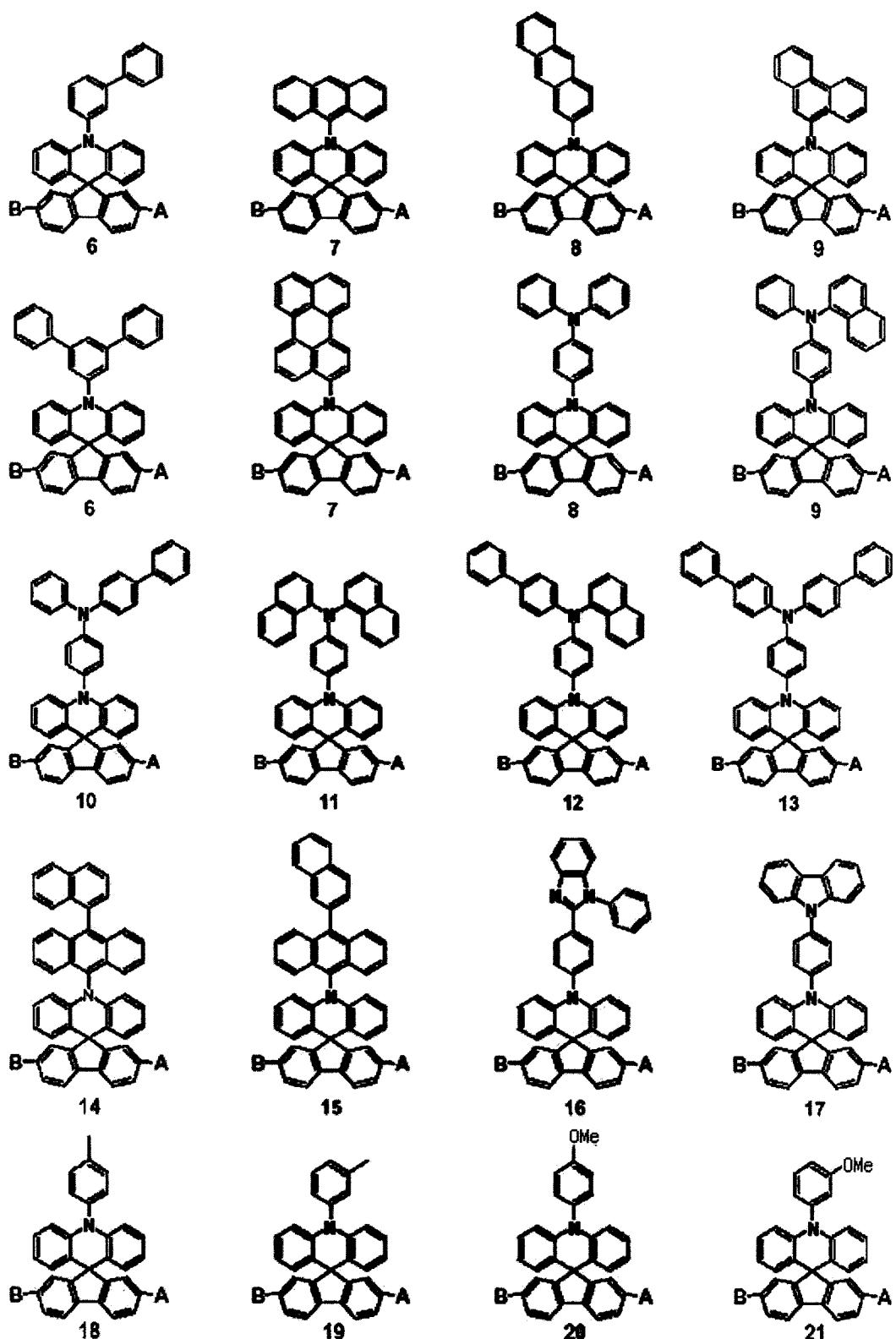
[0031] 根据本发明的优选实施方式,由化学式 1 表示的化合物的说明性但非限制性的例子包括由下面化学式 2 ~ 119 表示的化合物。

[0032] [ 化学式 2 ~ 119]

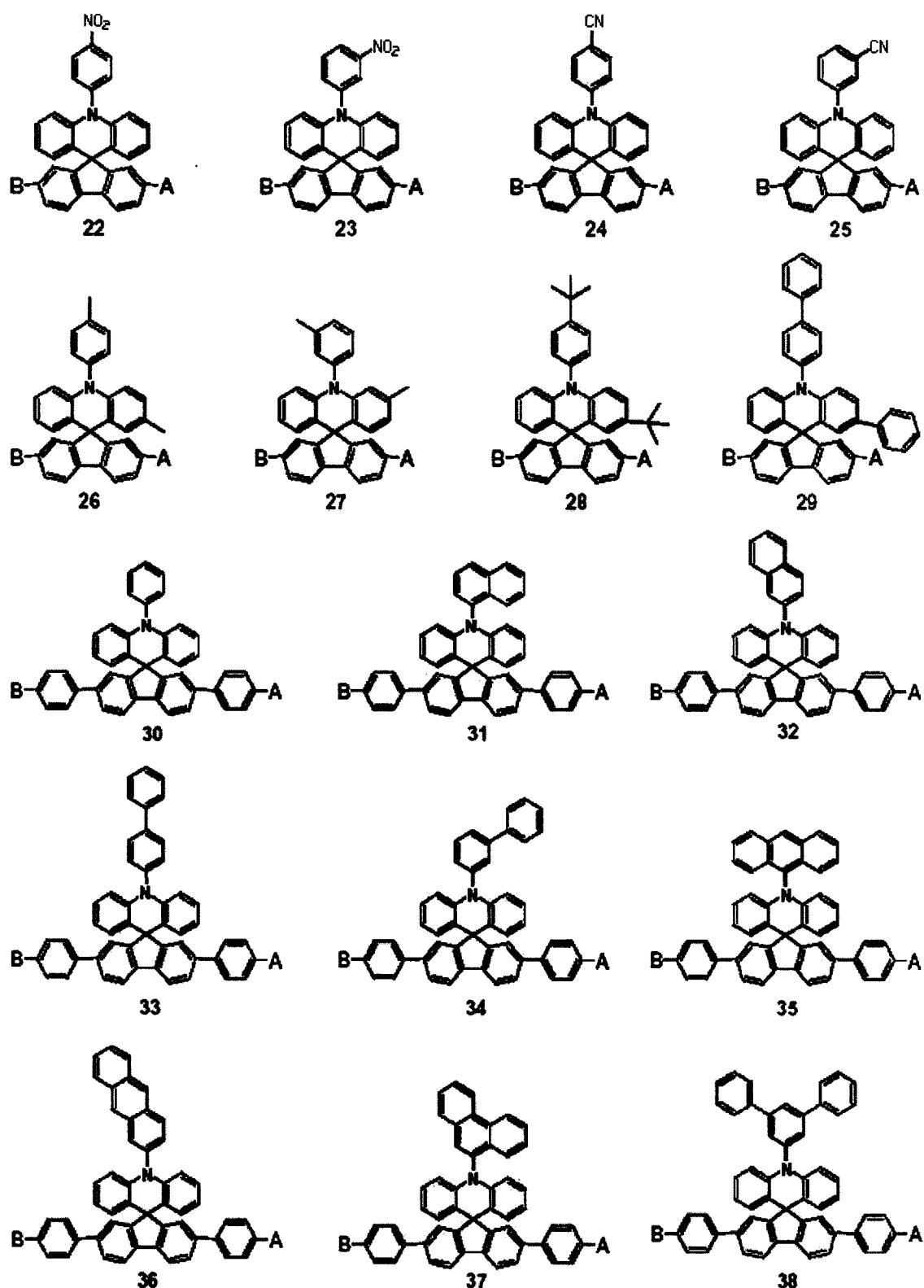
[0033]



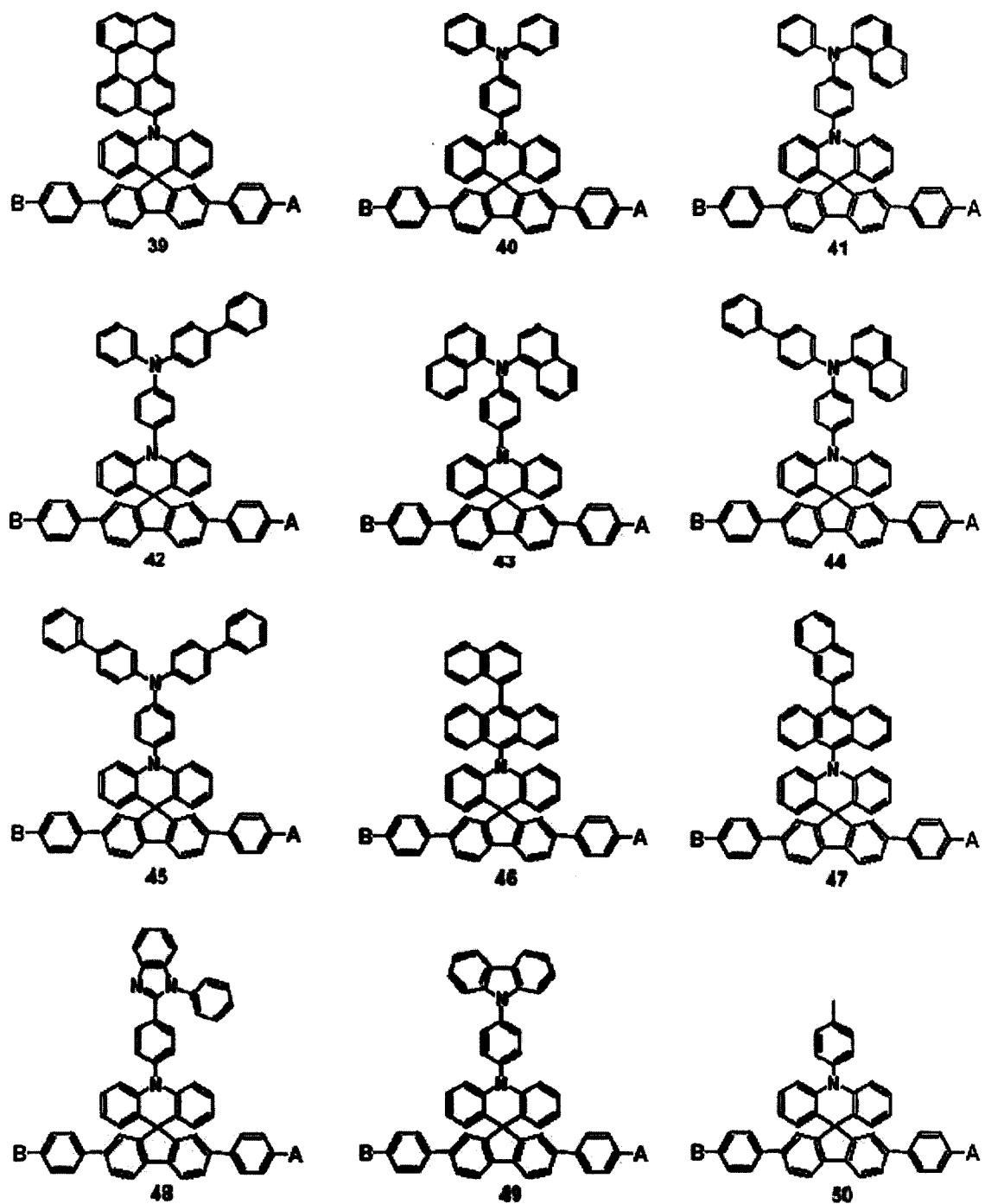
[0034]



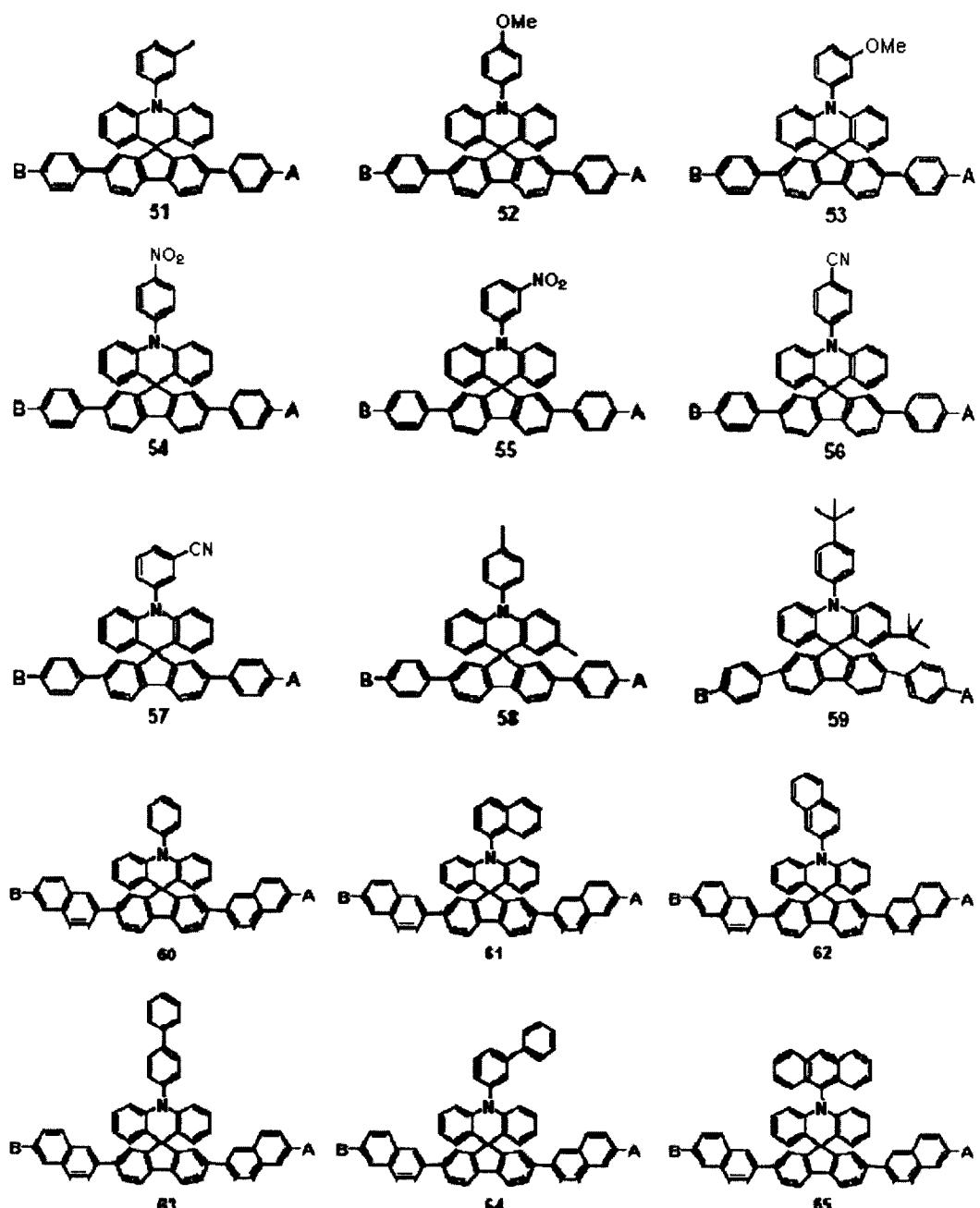
[0035]



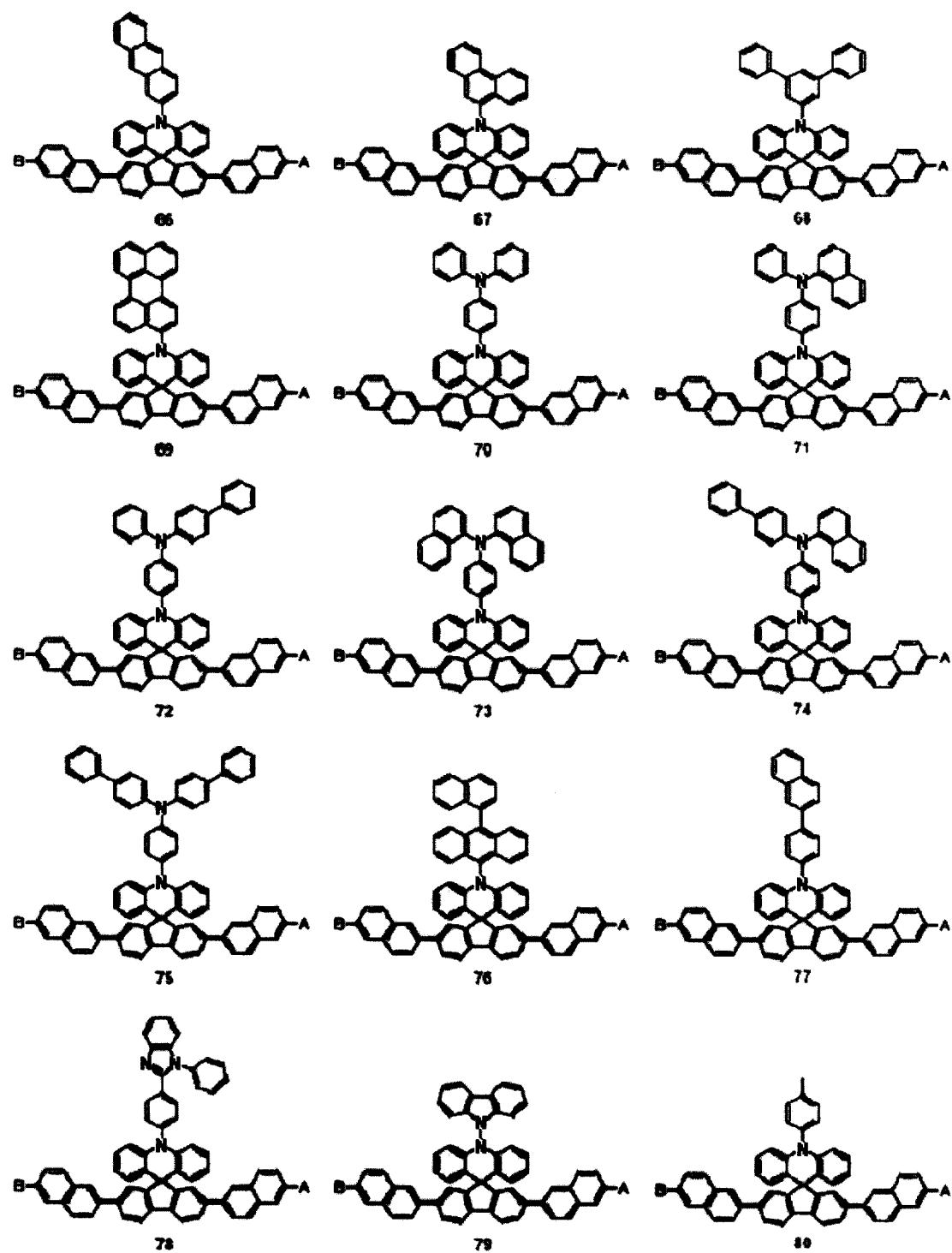
[0036]



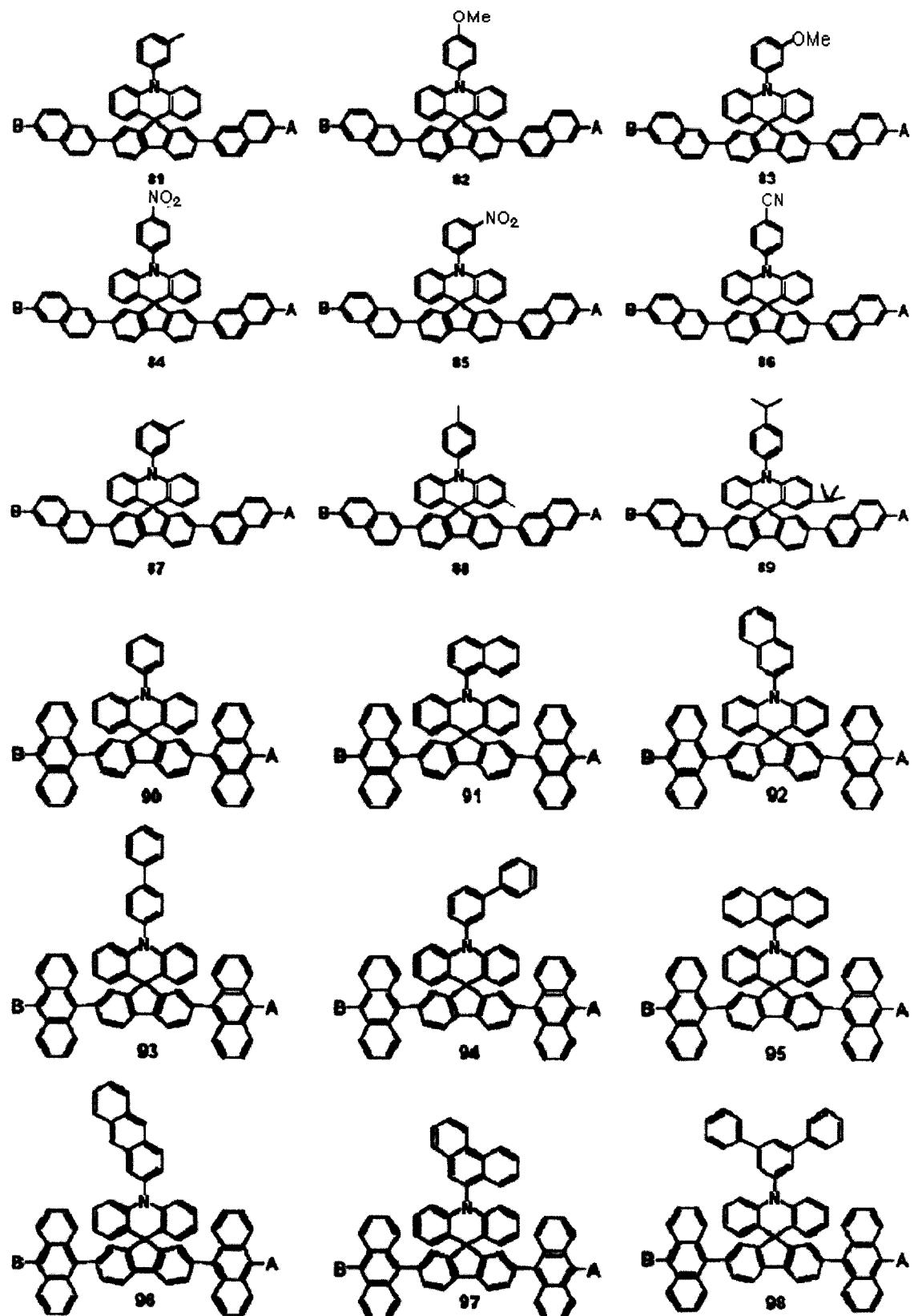
[0037]



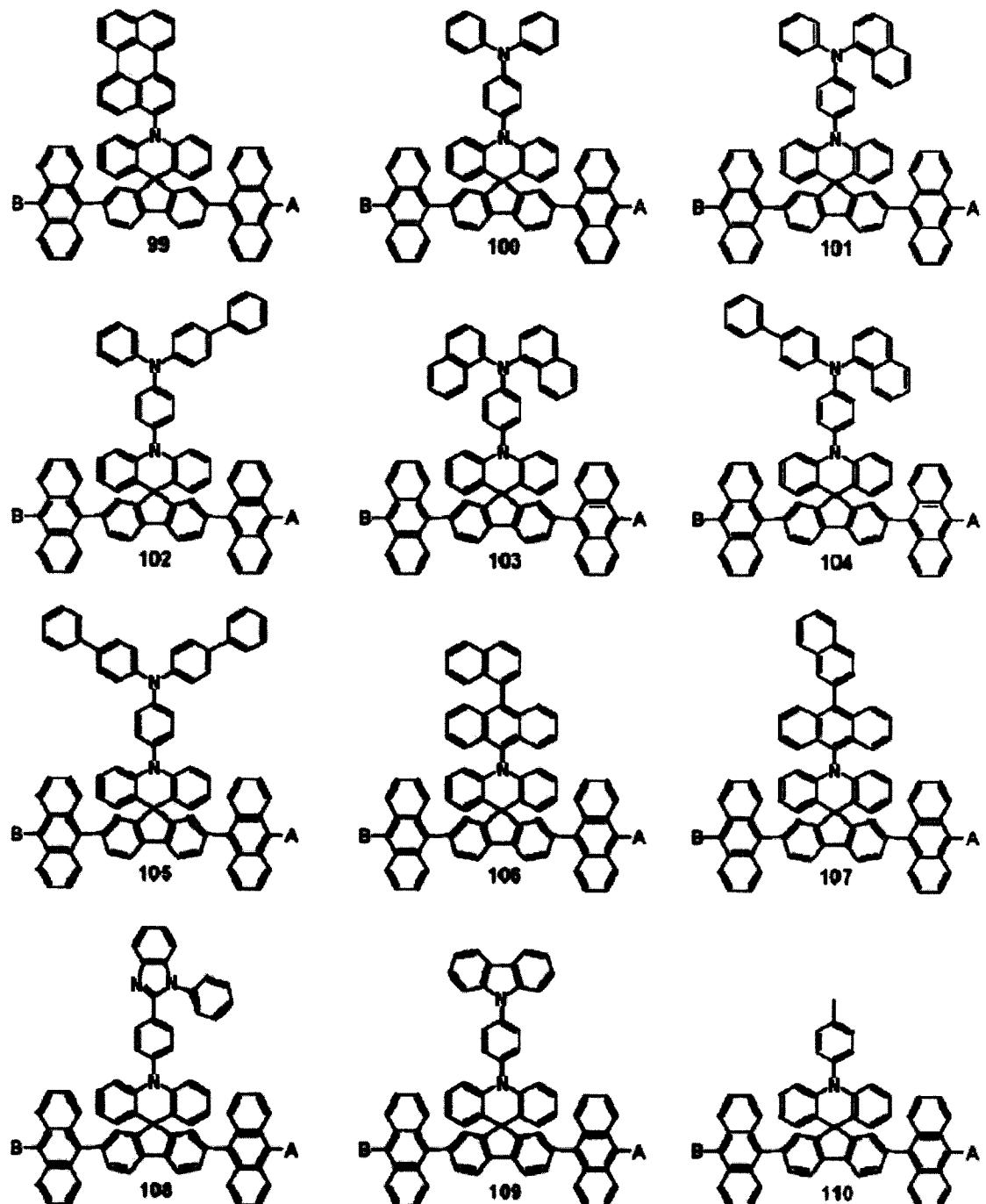
[0038]



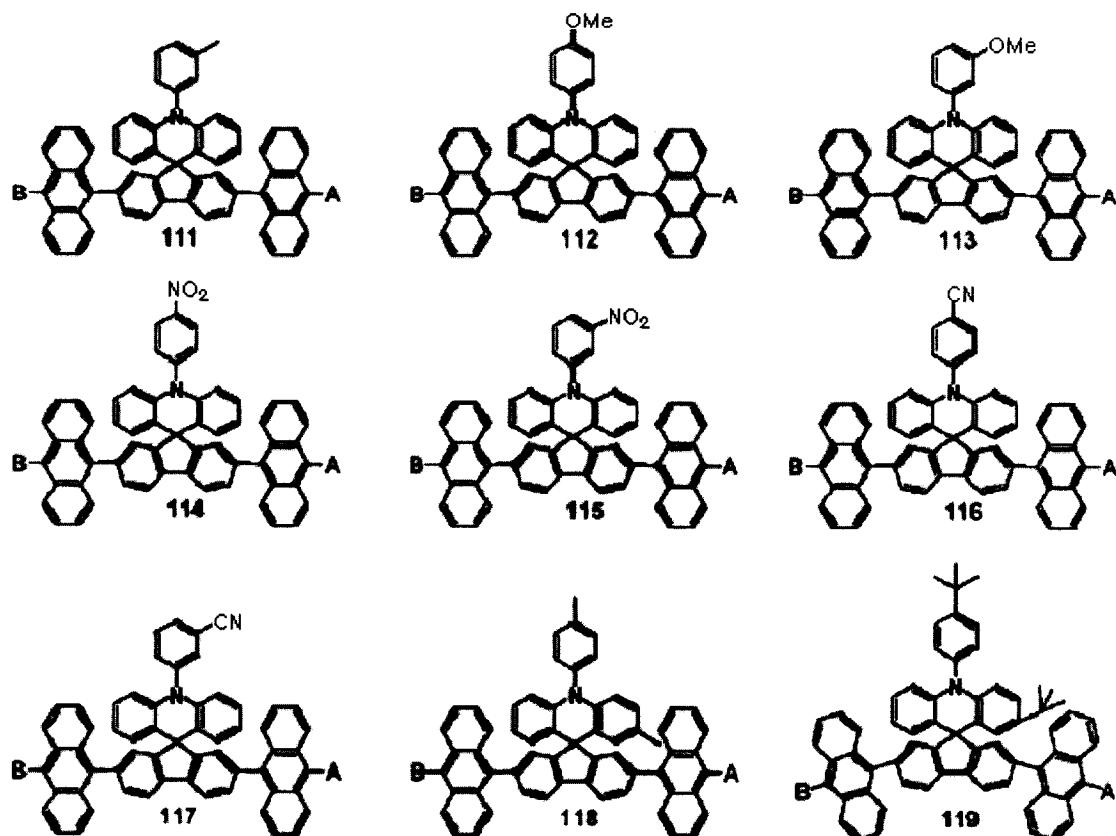
[0039]



[0040]



[0041]

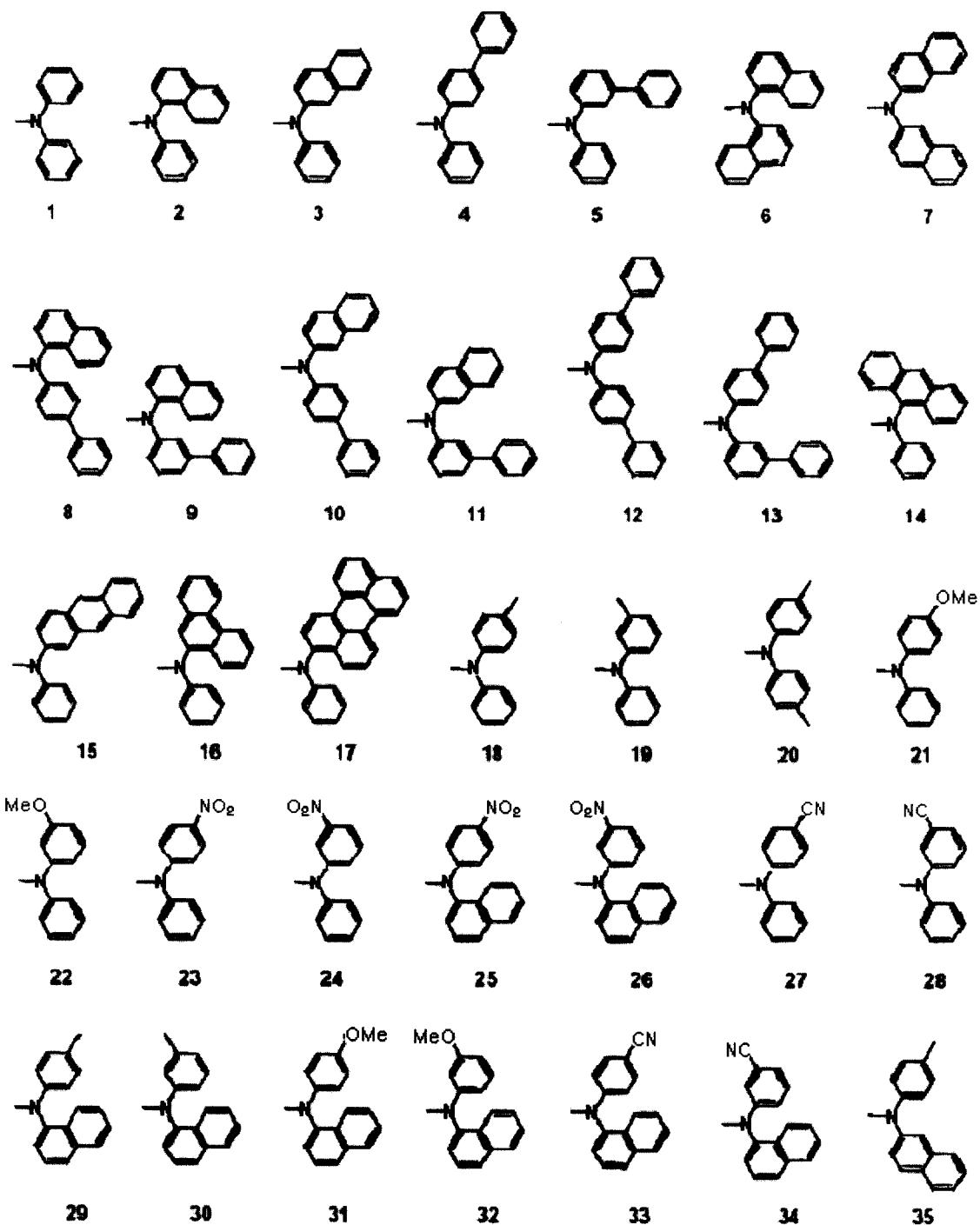


[0042] 在上述化学式中，A 或 B 为卤素基团、烷基、链烯基、烷氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基链烯基、取代或未取代的杂环基、腈基和乙炔基，且优选为取代或未取代的芳基胺基。

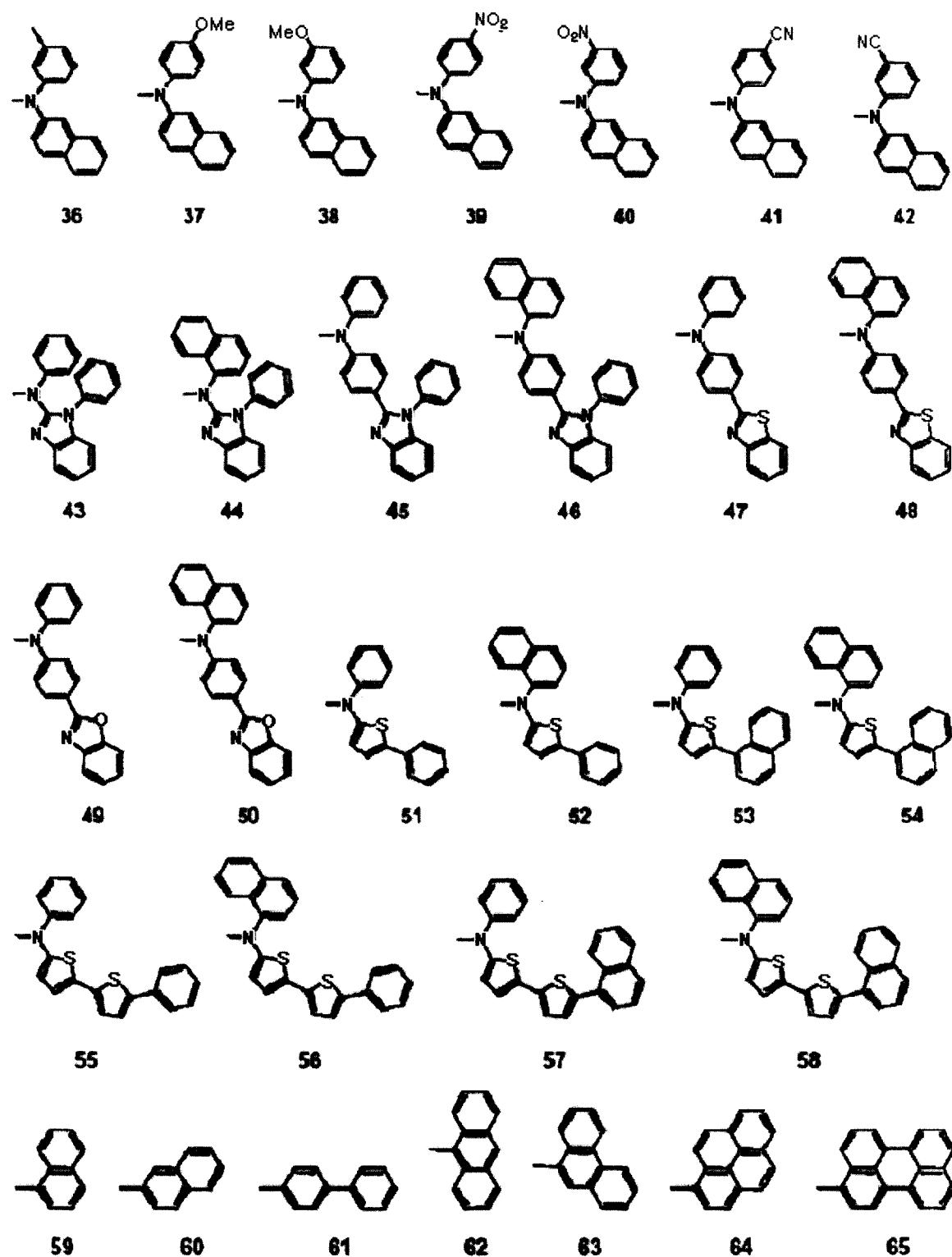
[0043] A 或 B 的说明性但非限制性的例子如下。由化学式 2 ~ 119 表示的化合物与下面的取代基 A 或 B 的结合可以形成多种衍生物化合物。例如，如果由化学式 2 表示的化合物与取代基 1 结合，制得的产物将由化学式 2-1 表示的化合物表示。

[0044] A 和 B

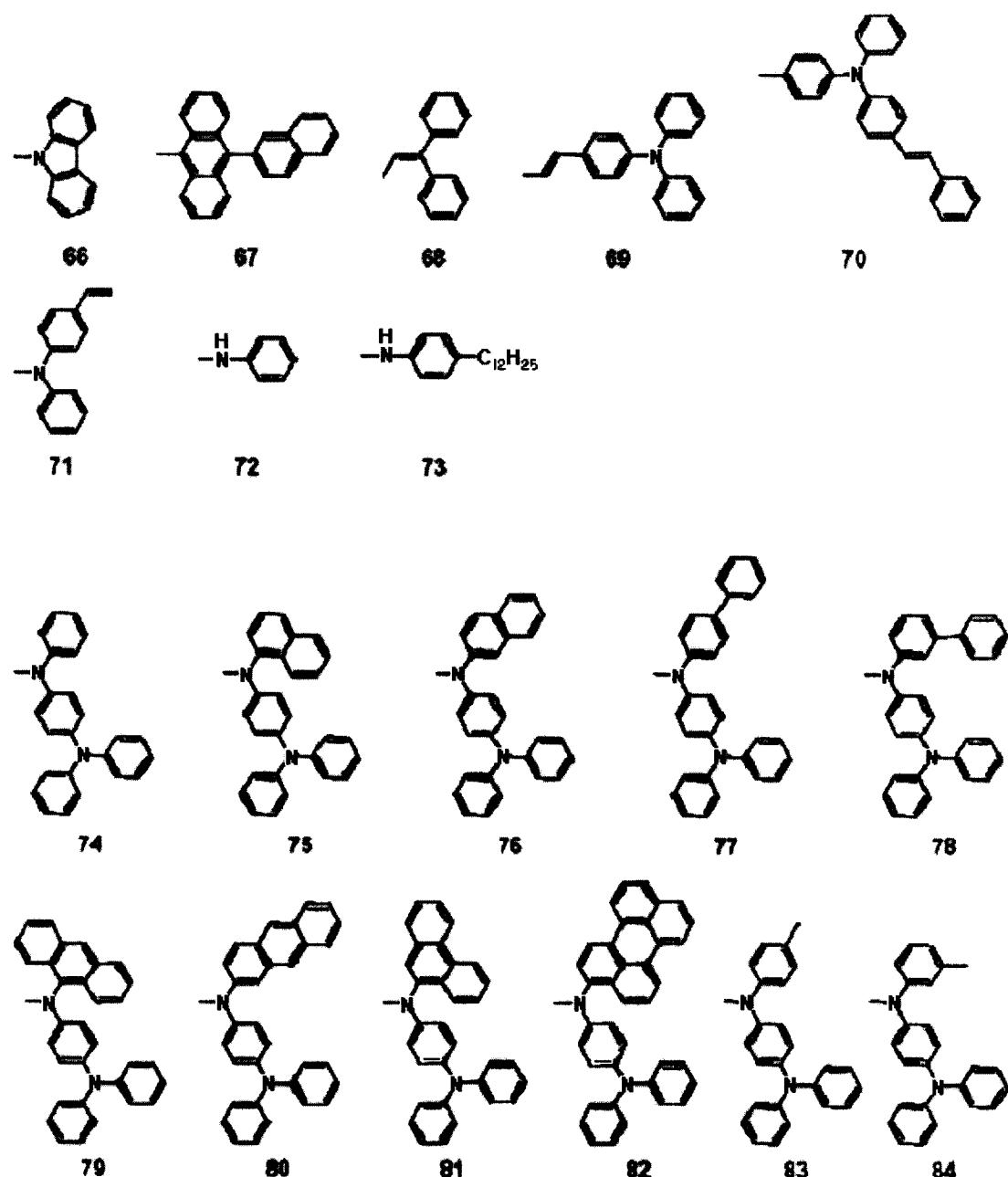
[0045]



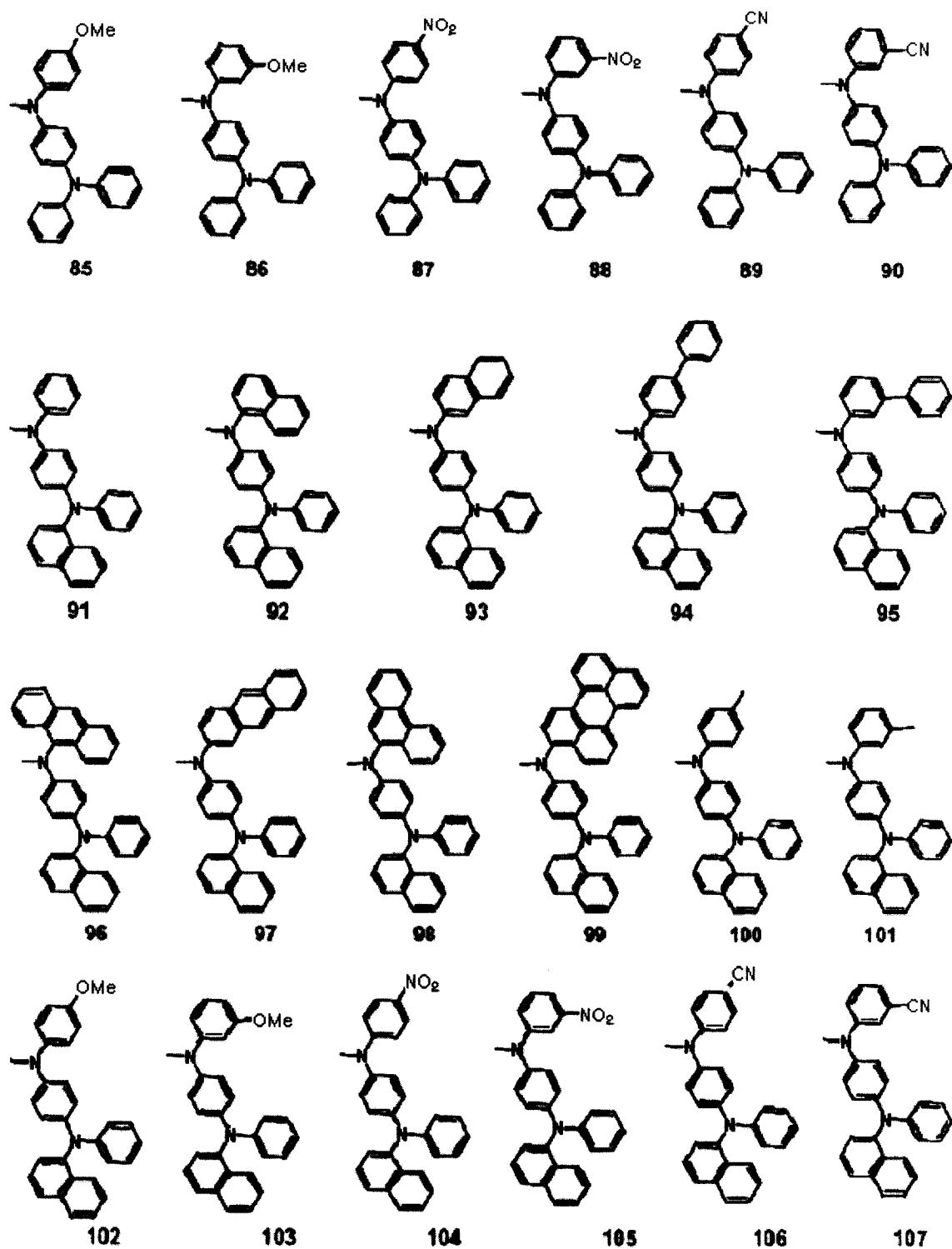
[0046]



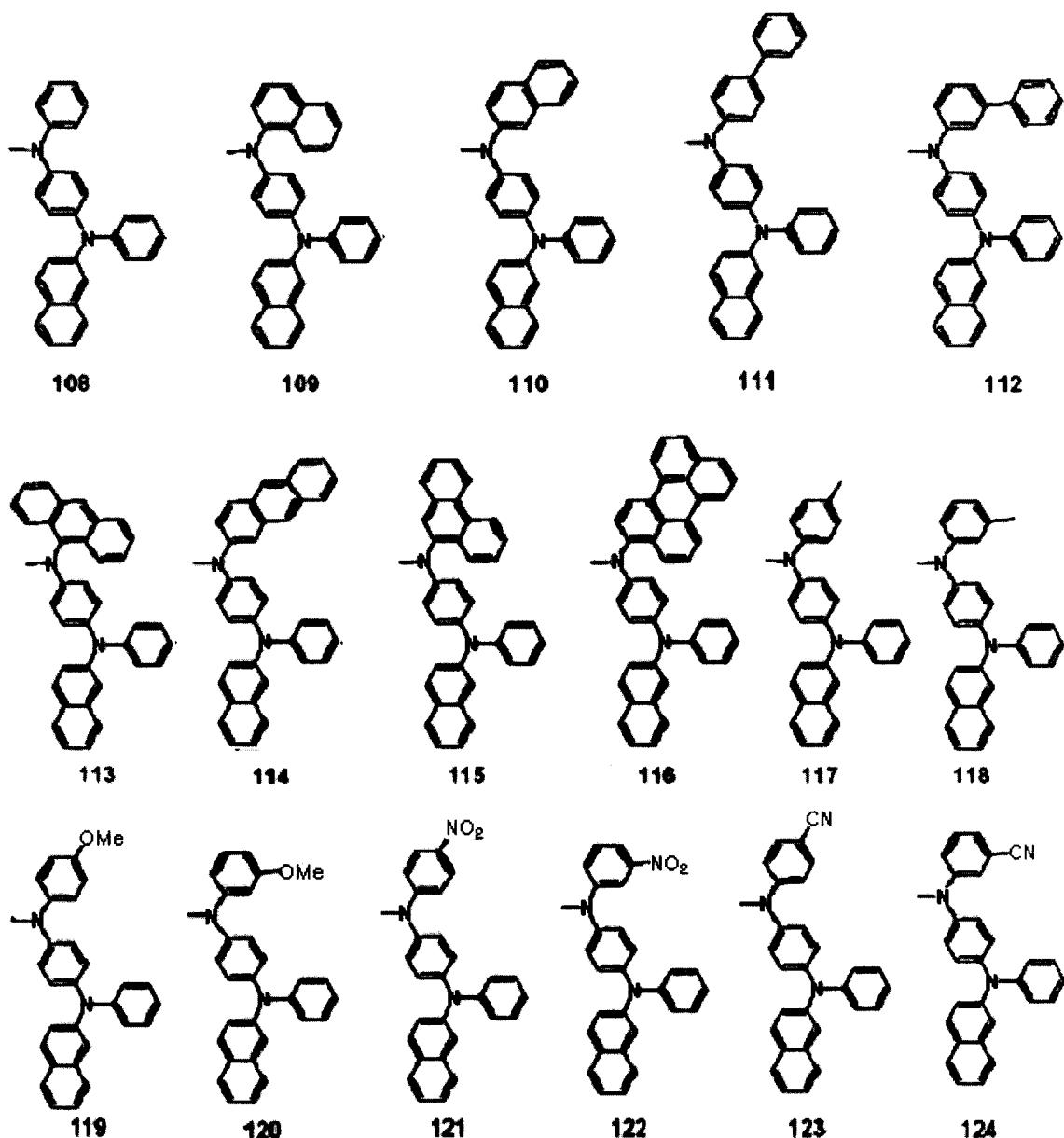
[0047]



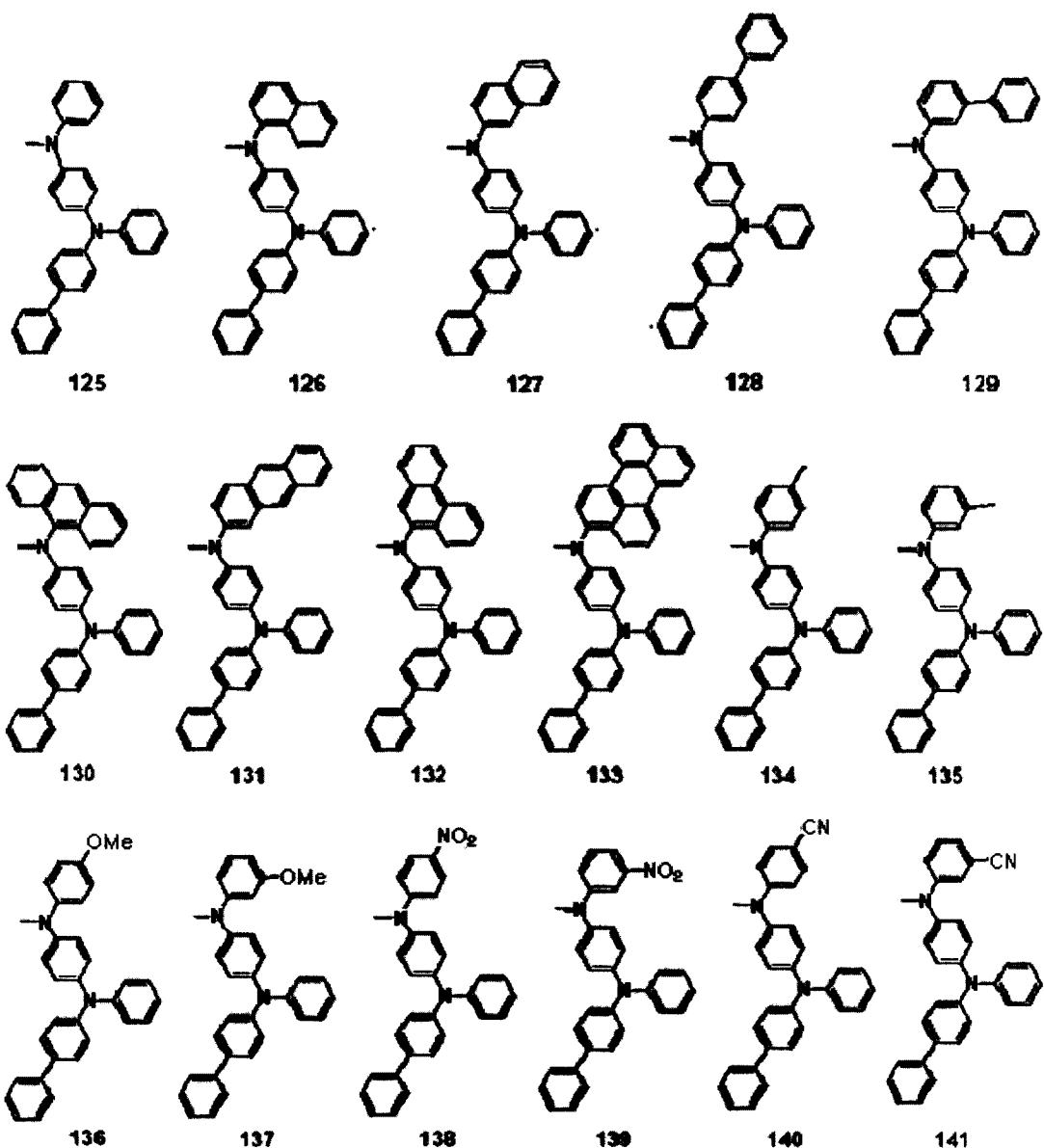
[0048]



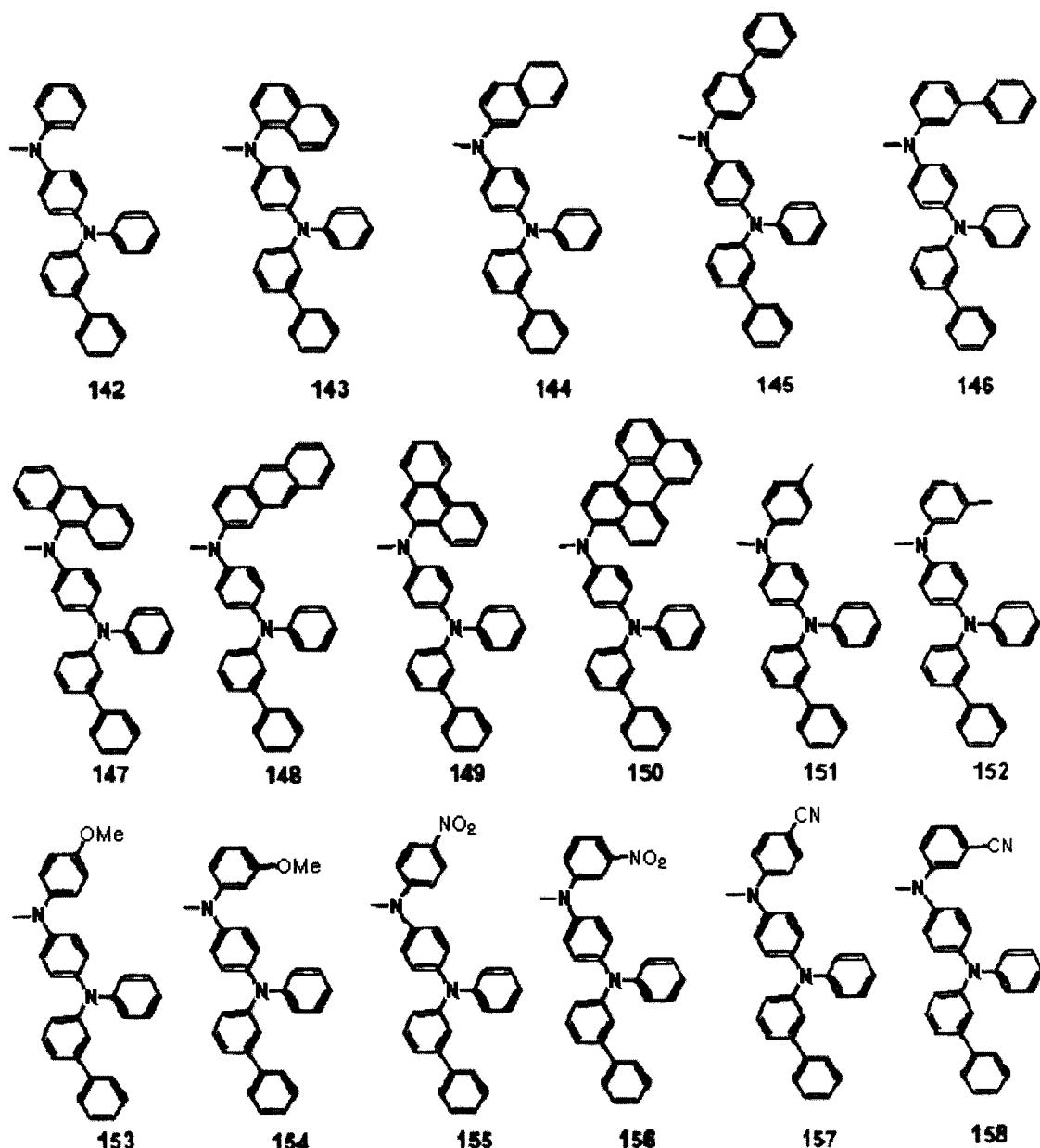
[0049]



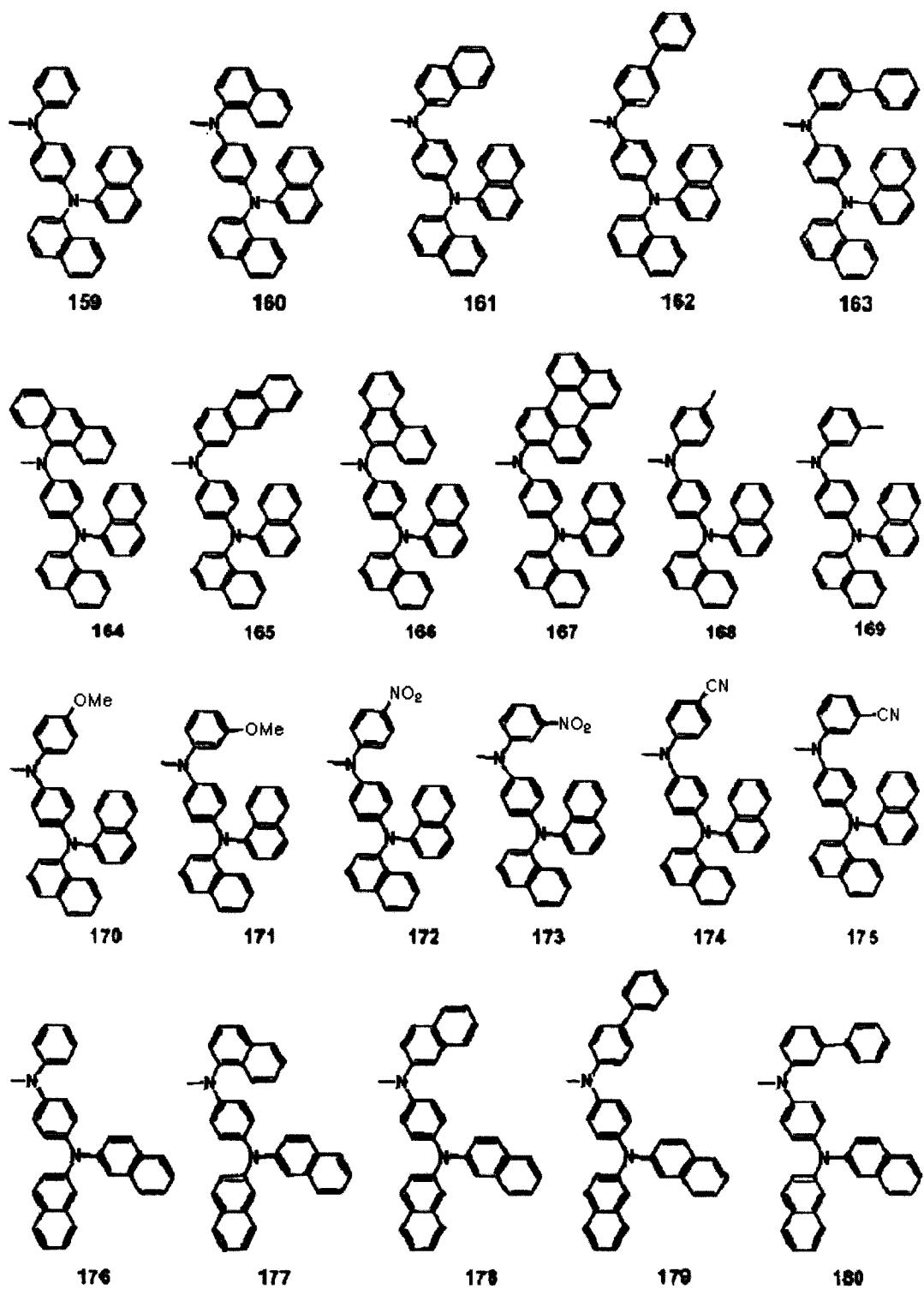
[0050]



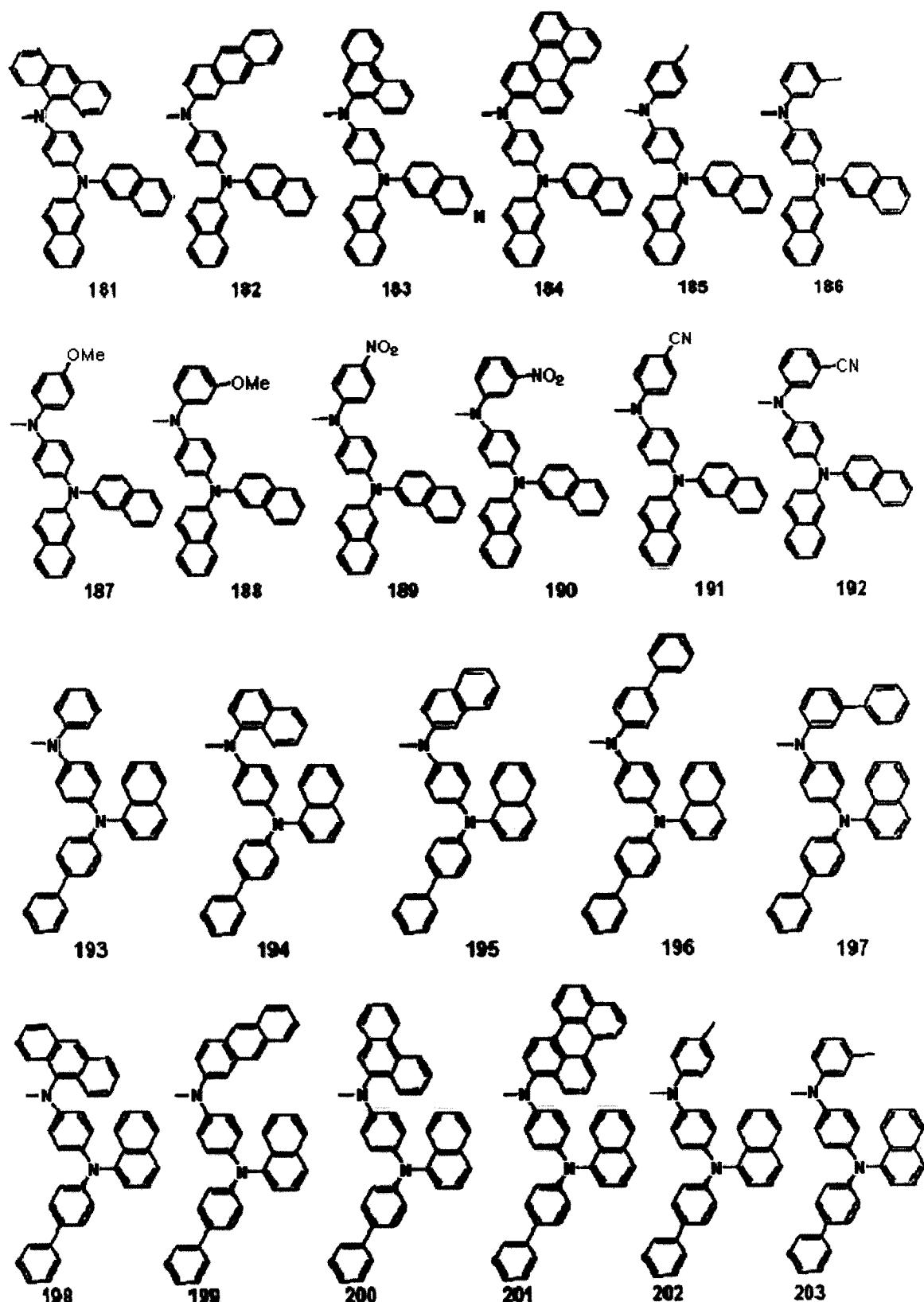
[0051]



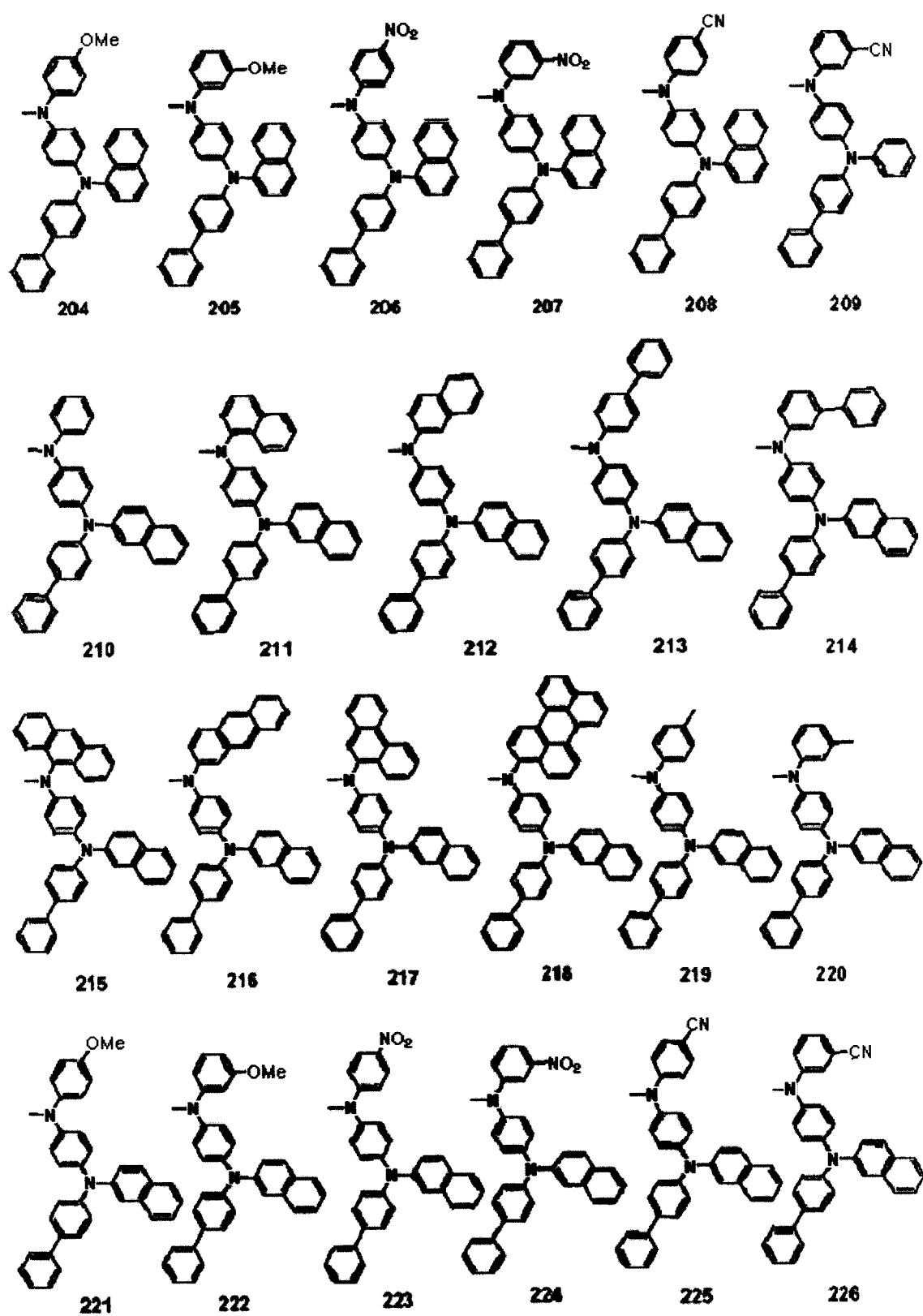
[0052]



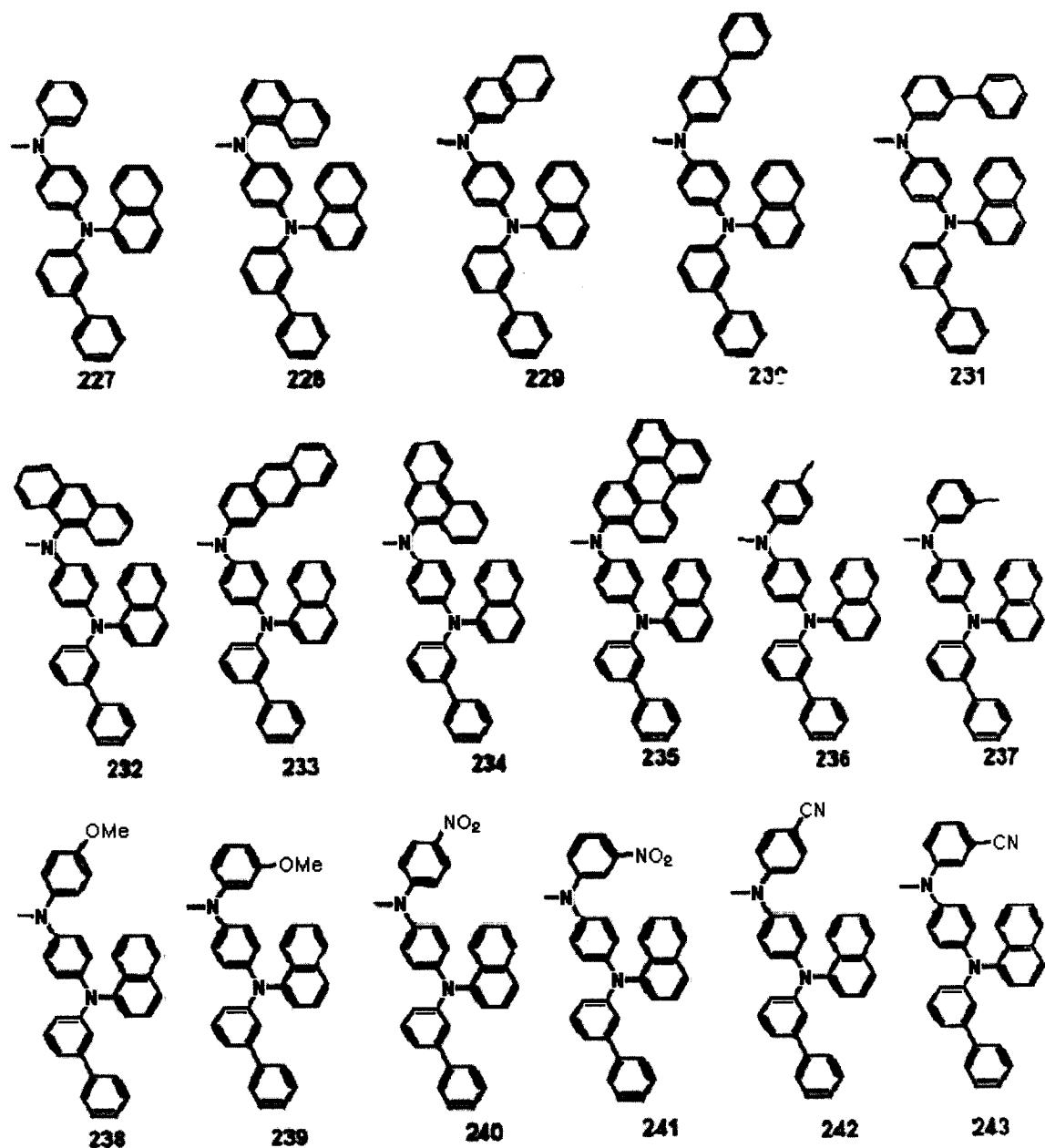
[0053]



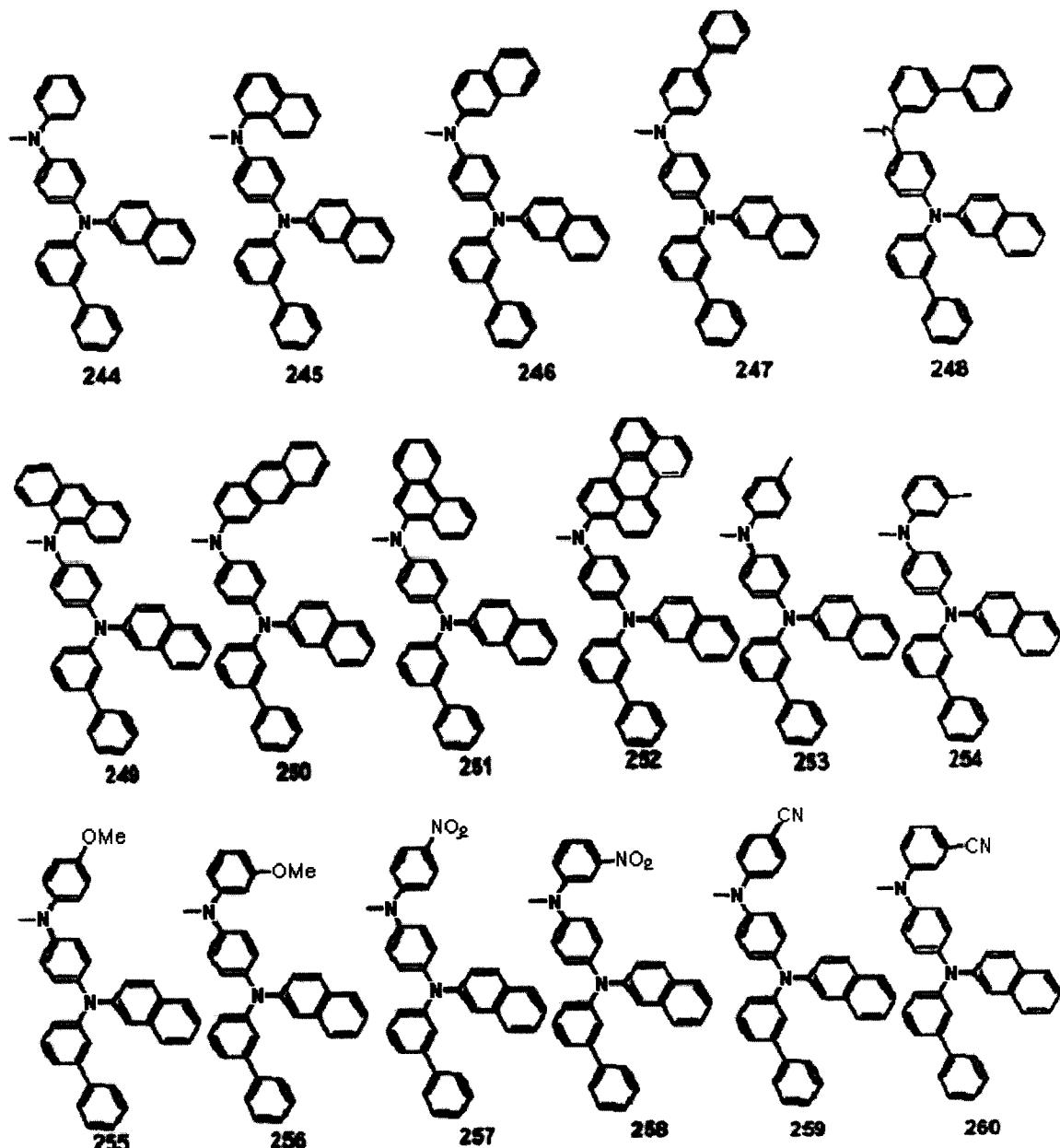
[0054]



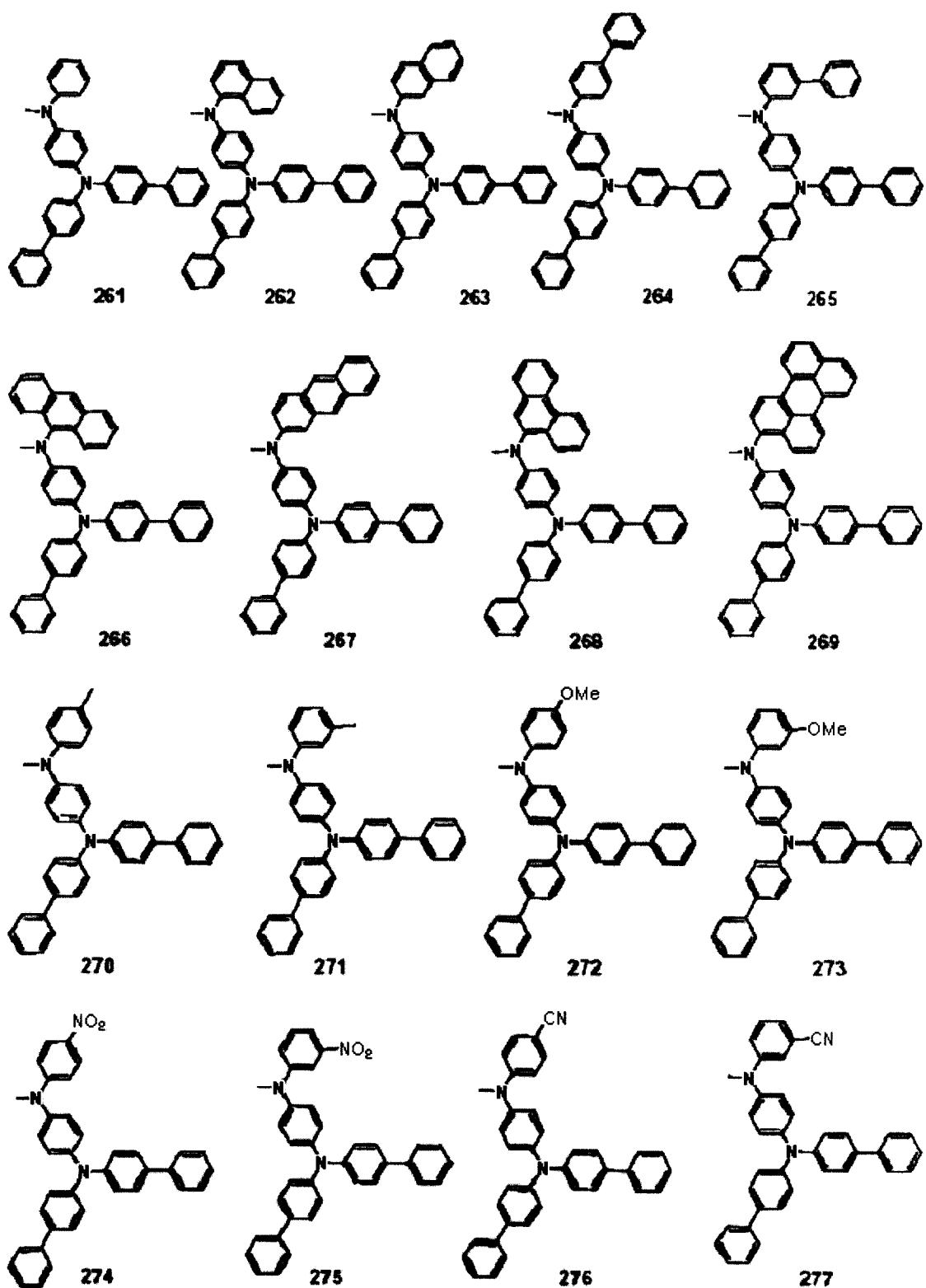
[0055]



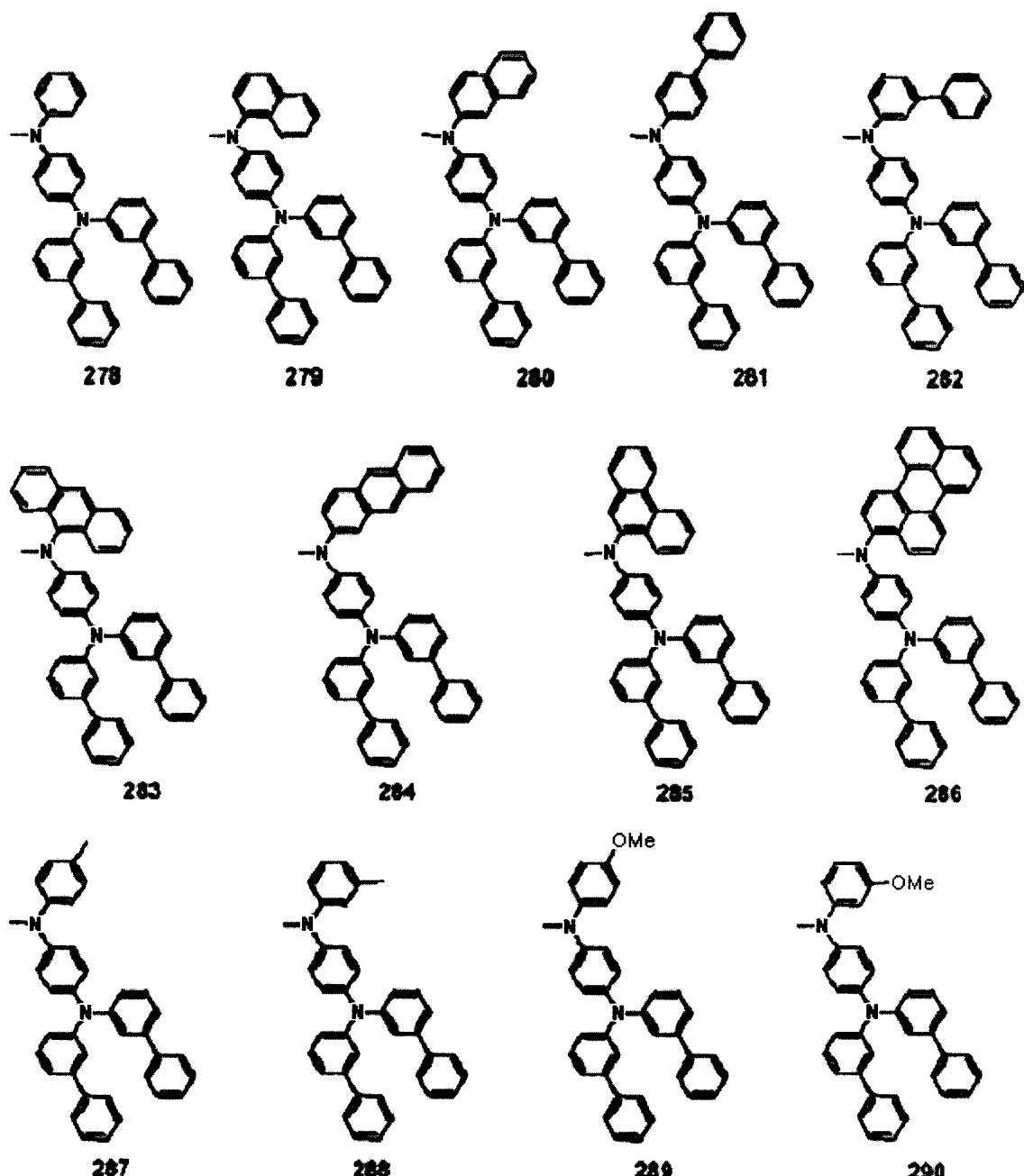
[0056]



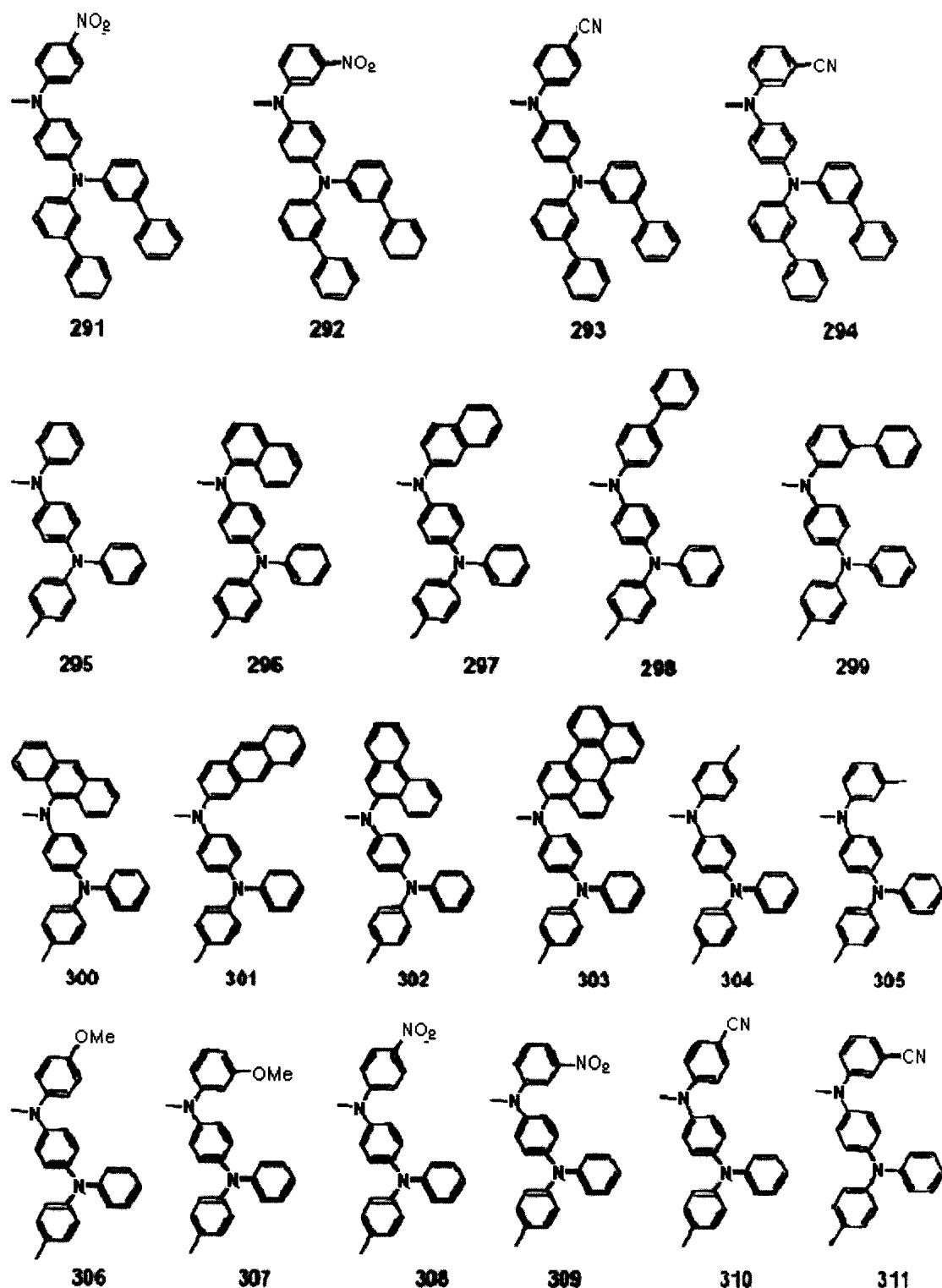
[0057]



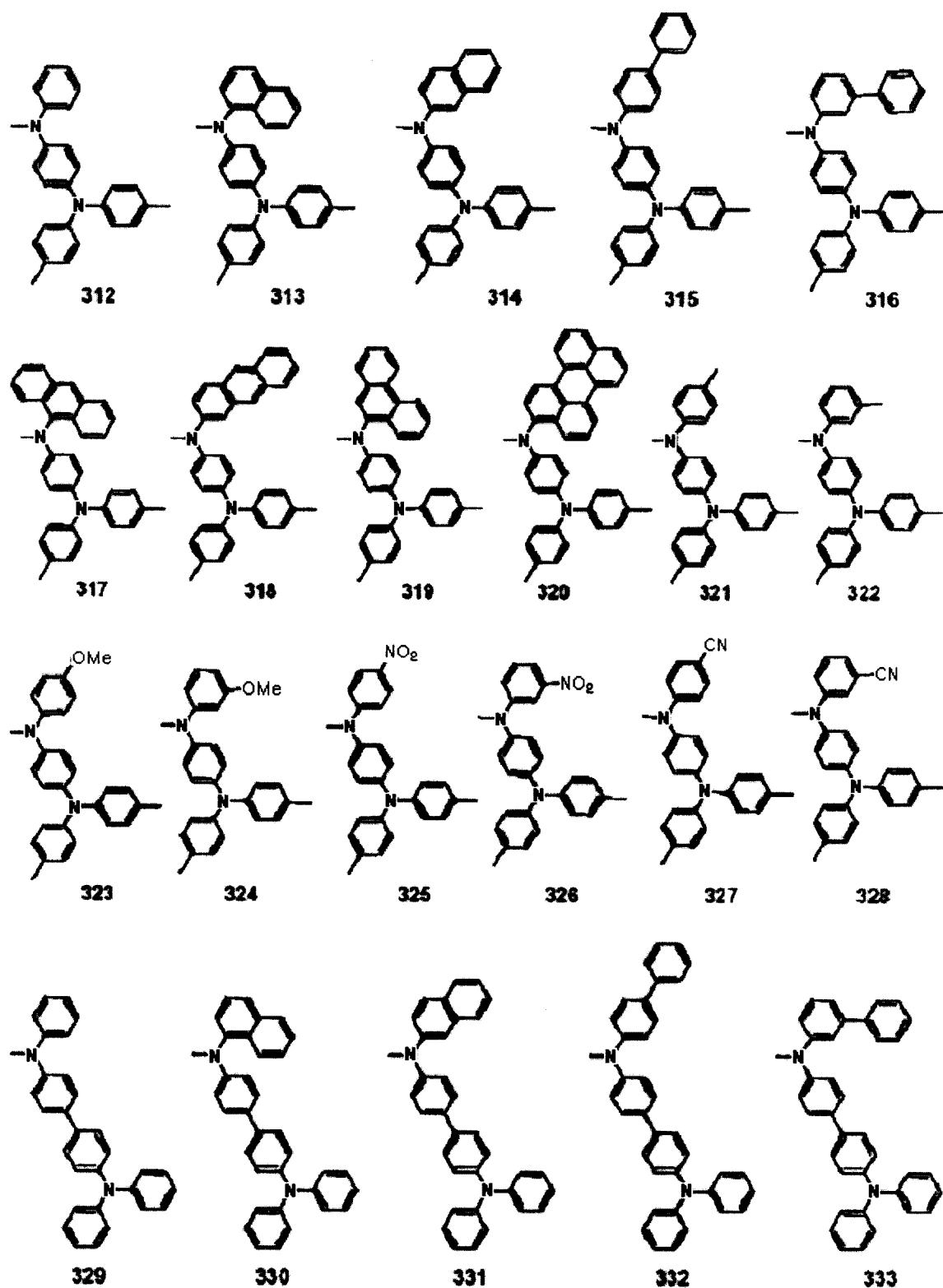
[0058]



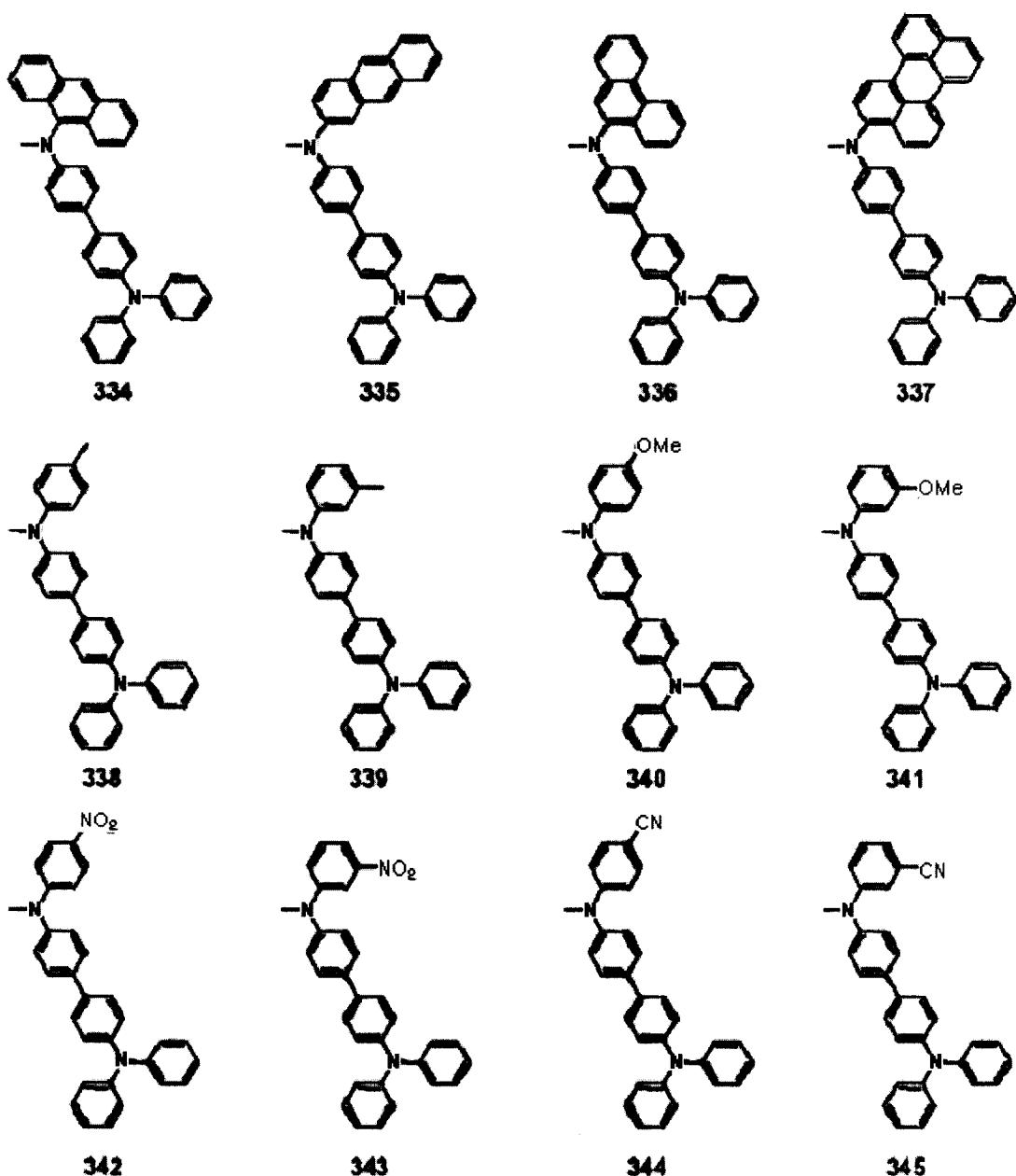
[0059]



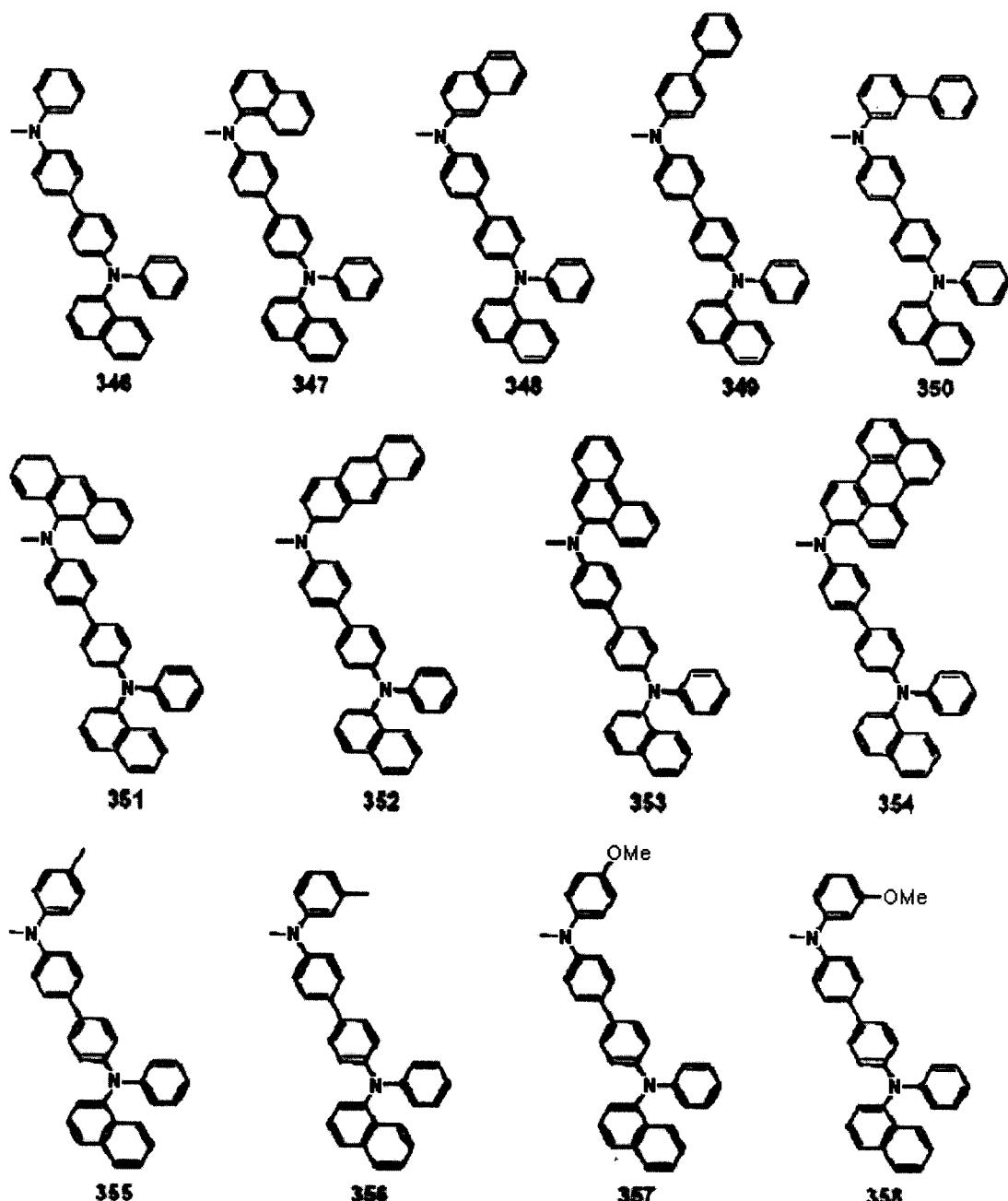
[0060]



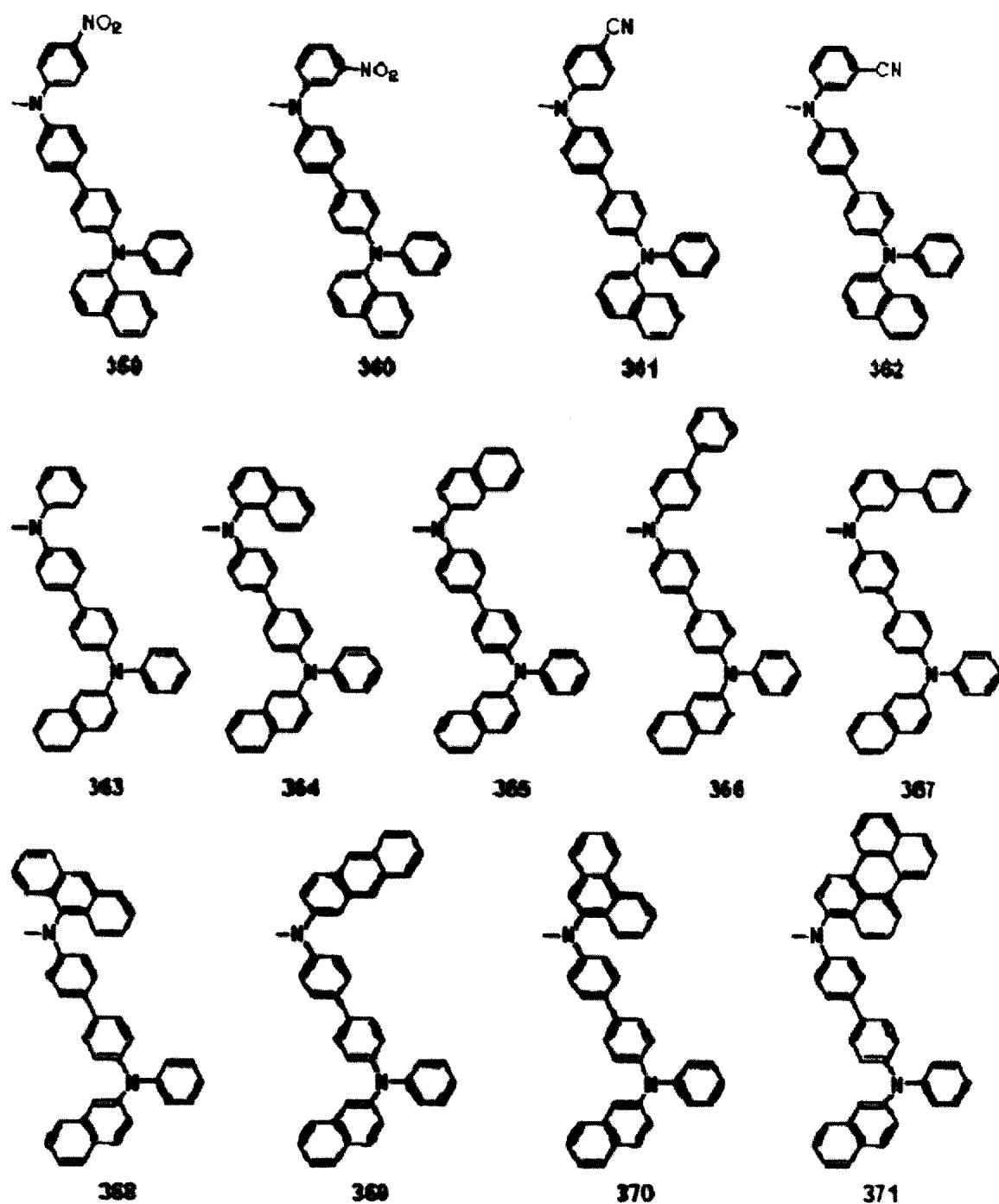
[0061]



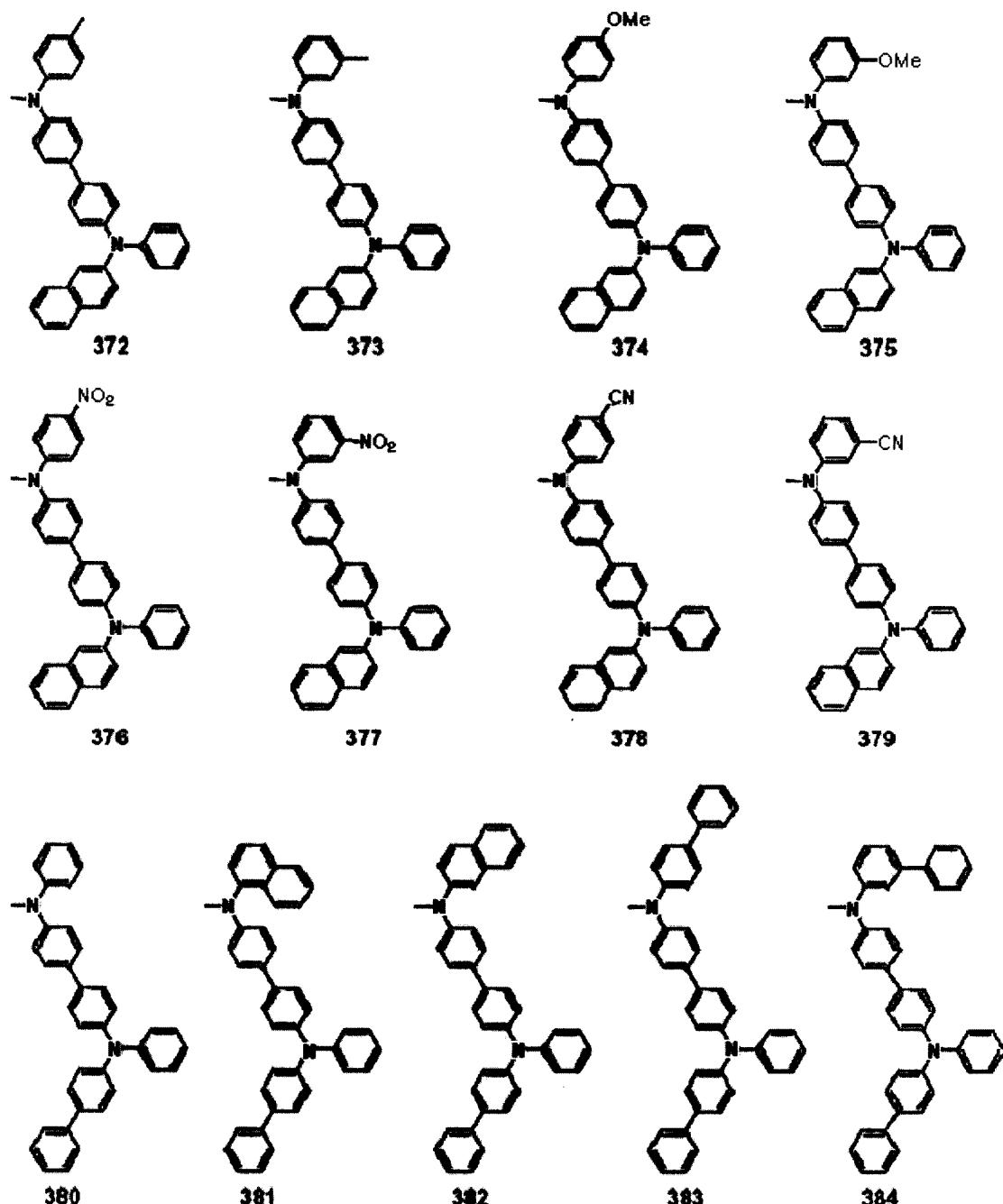
[0062]



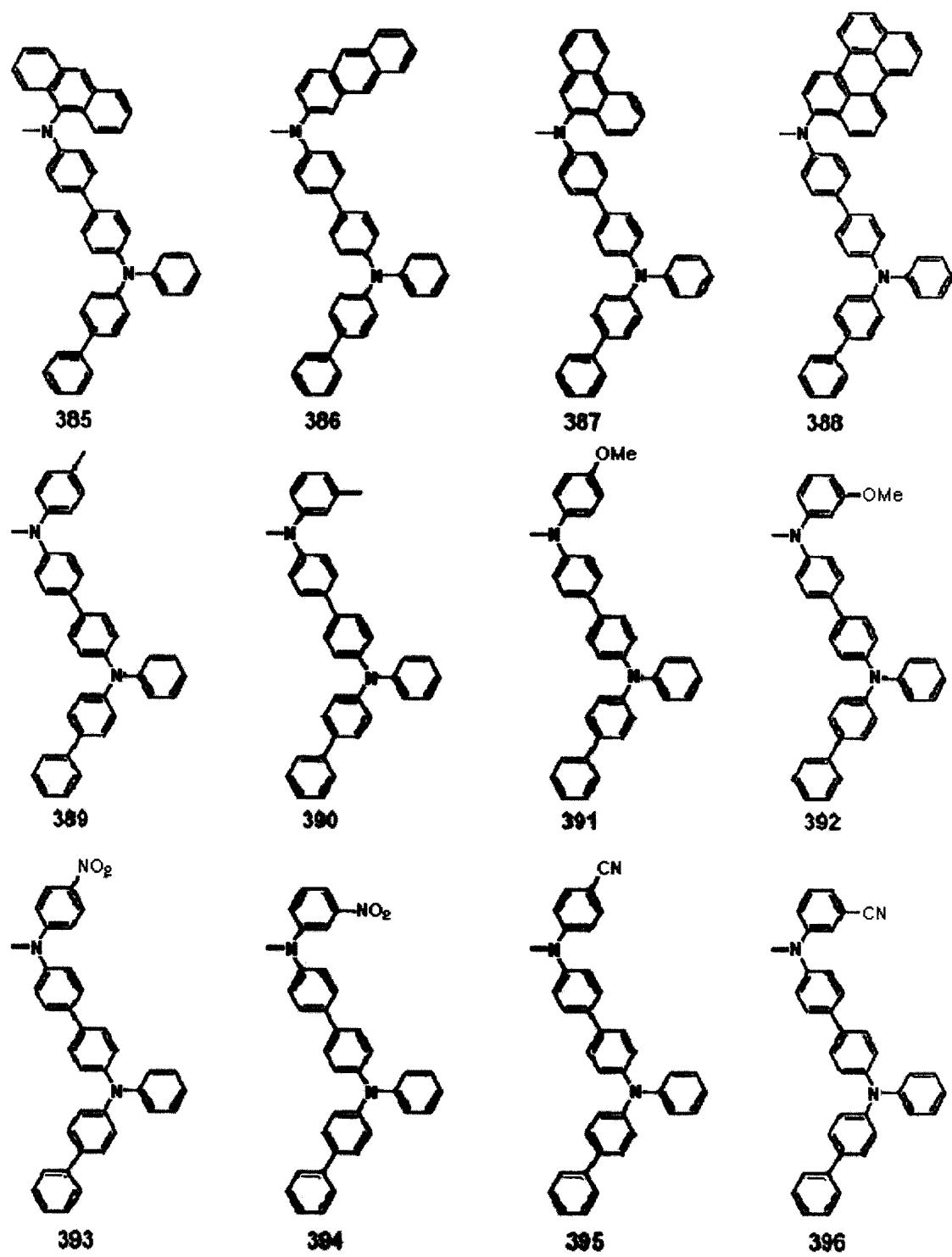
[0063]



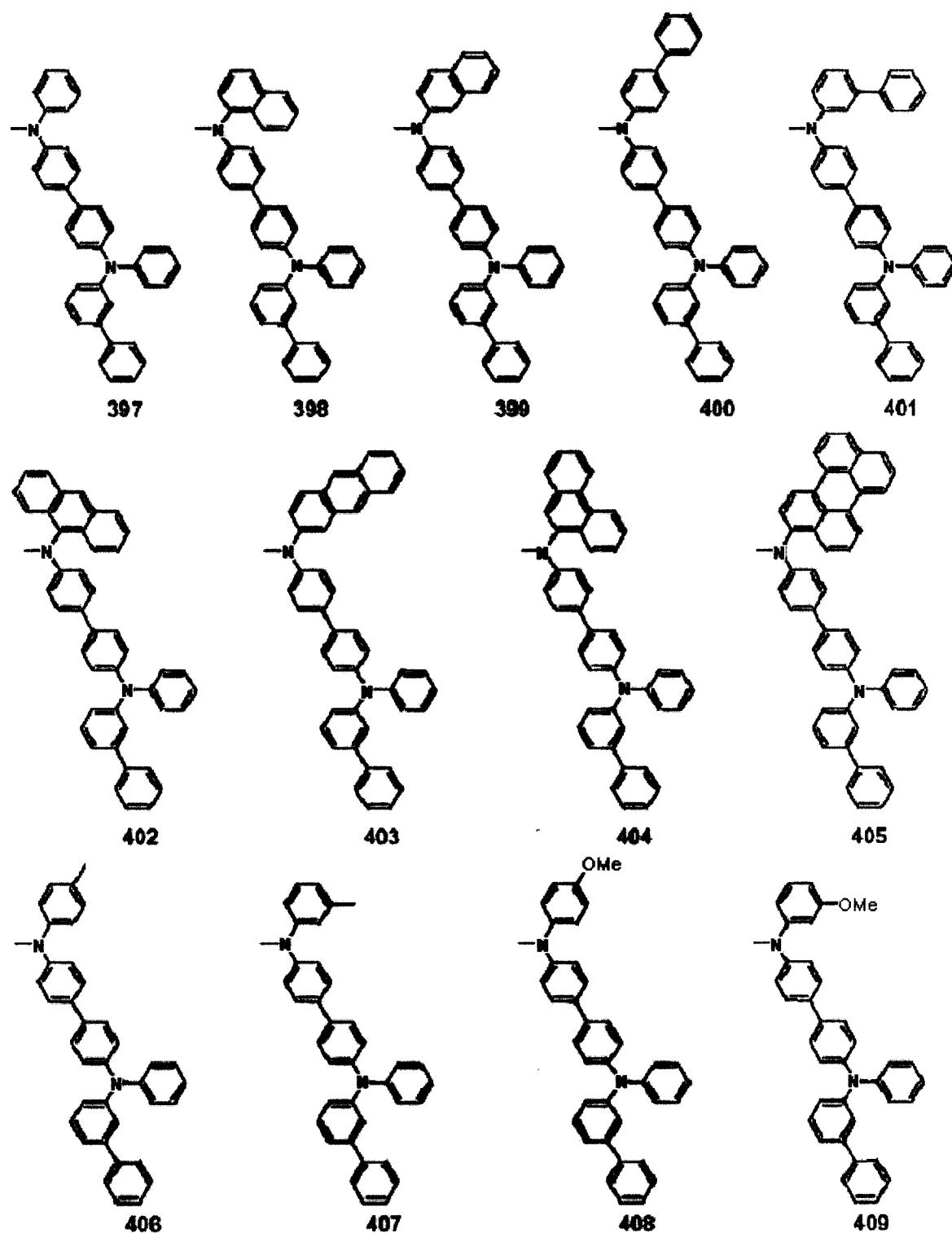
[0064]



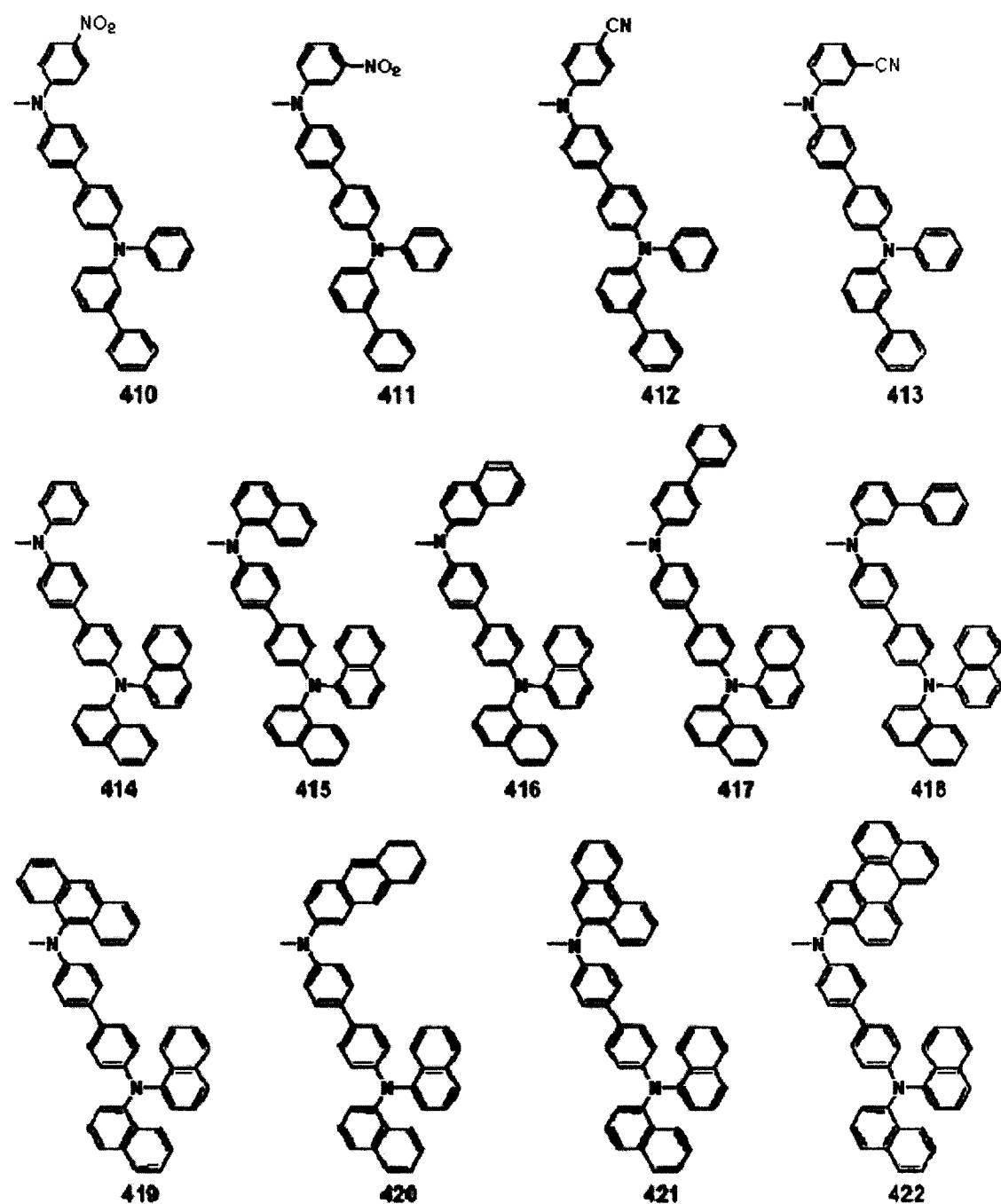
[0065]



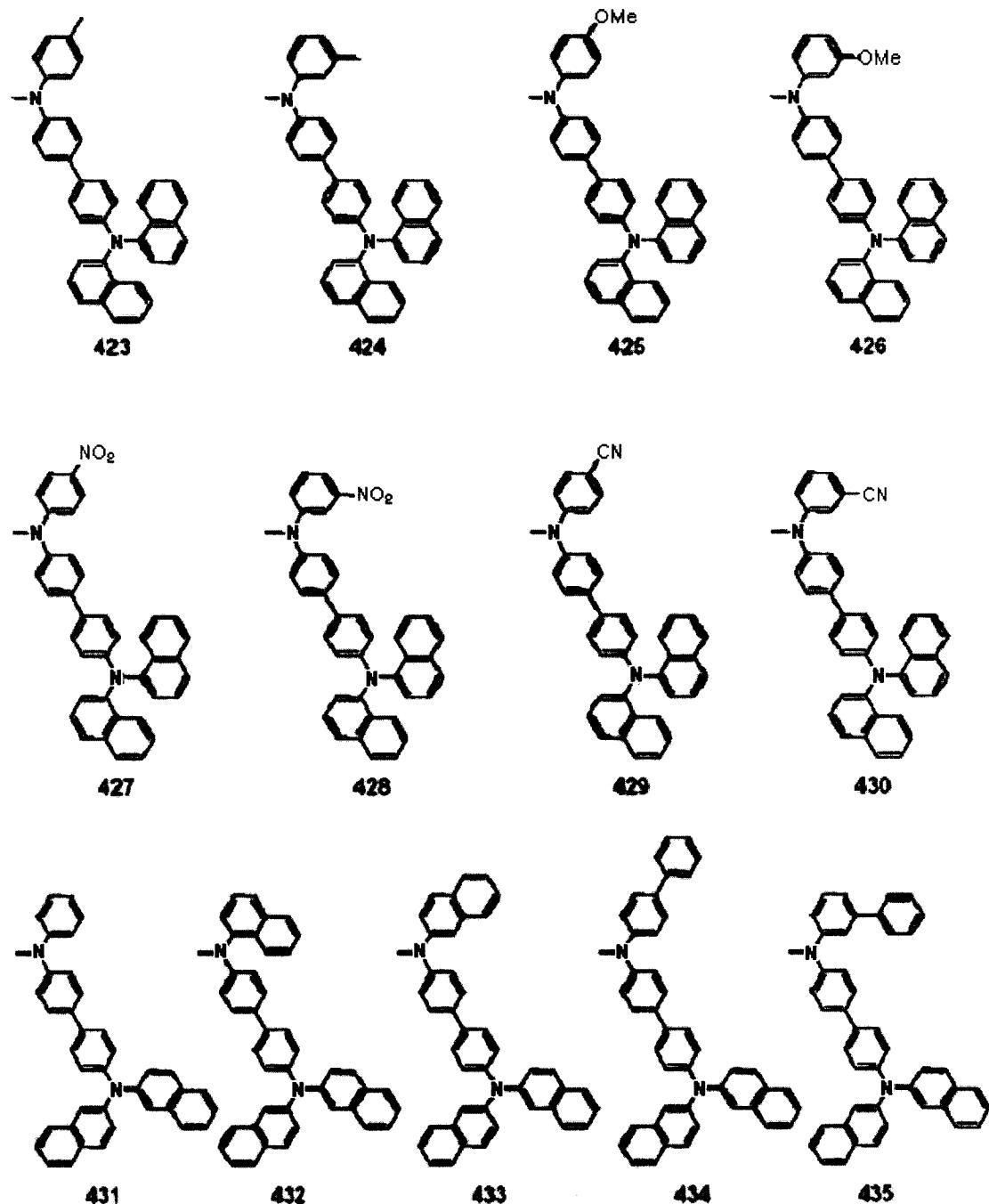
[0066]



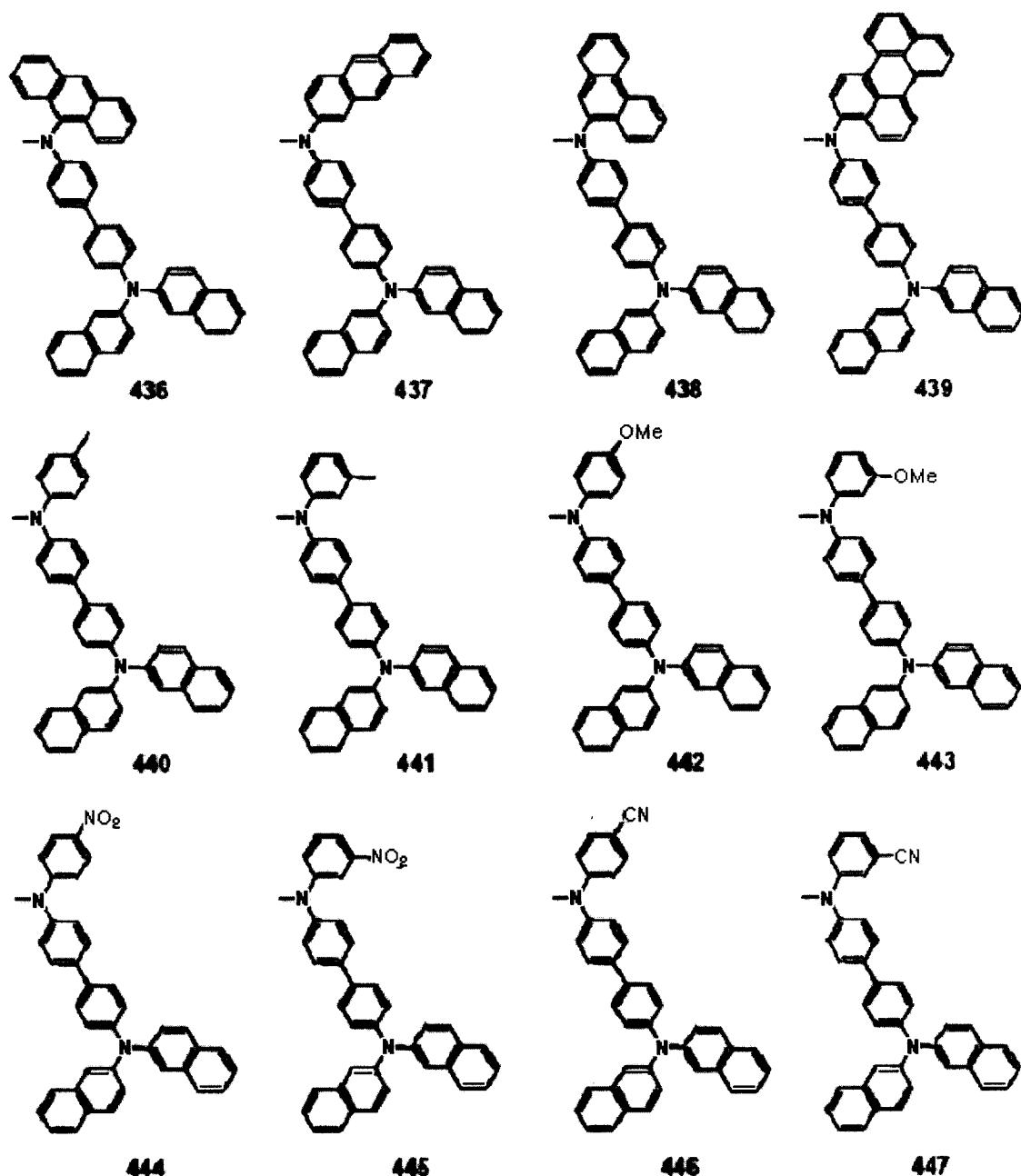
[0067]



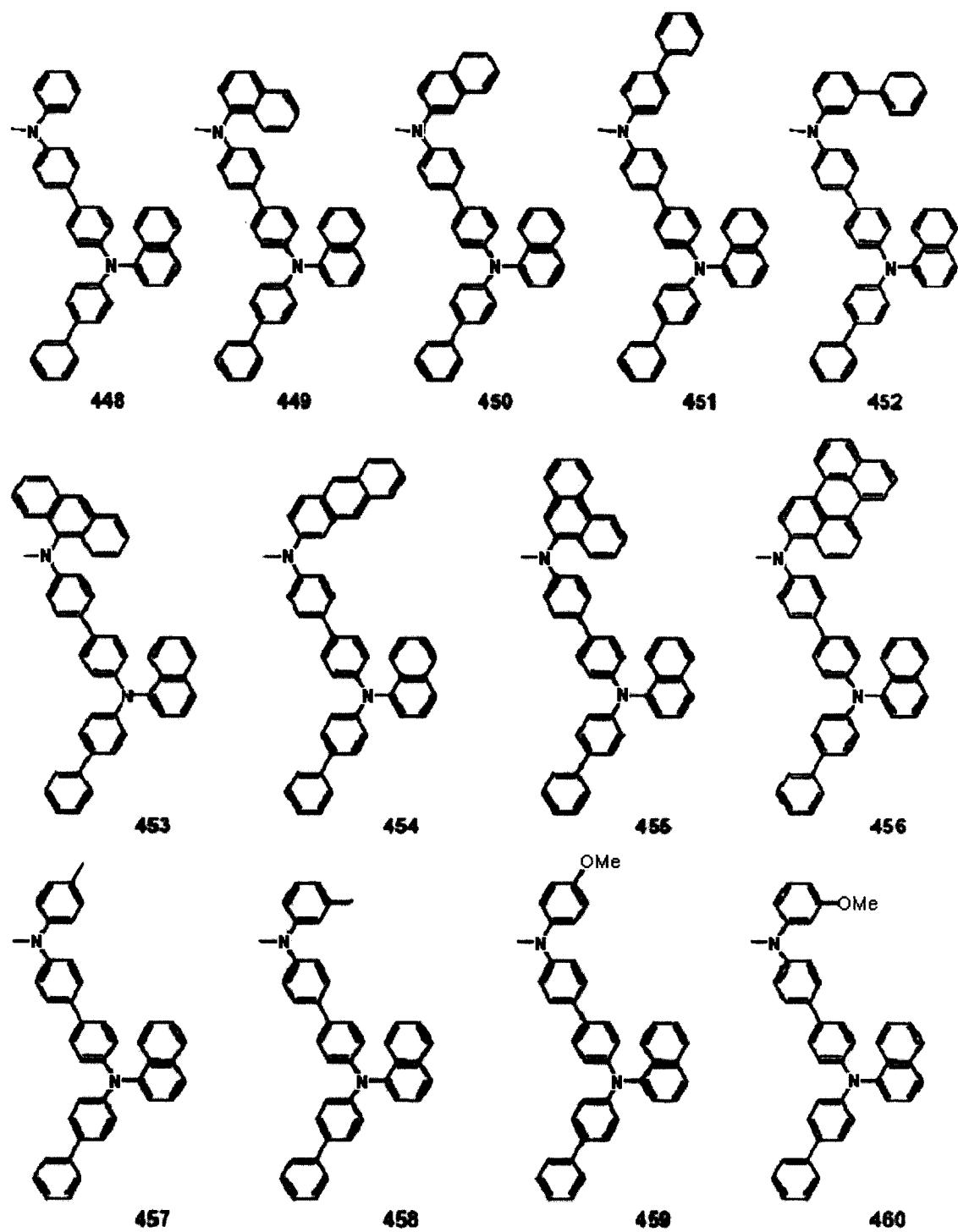
[0068]



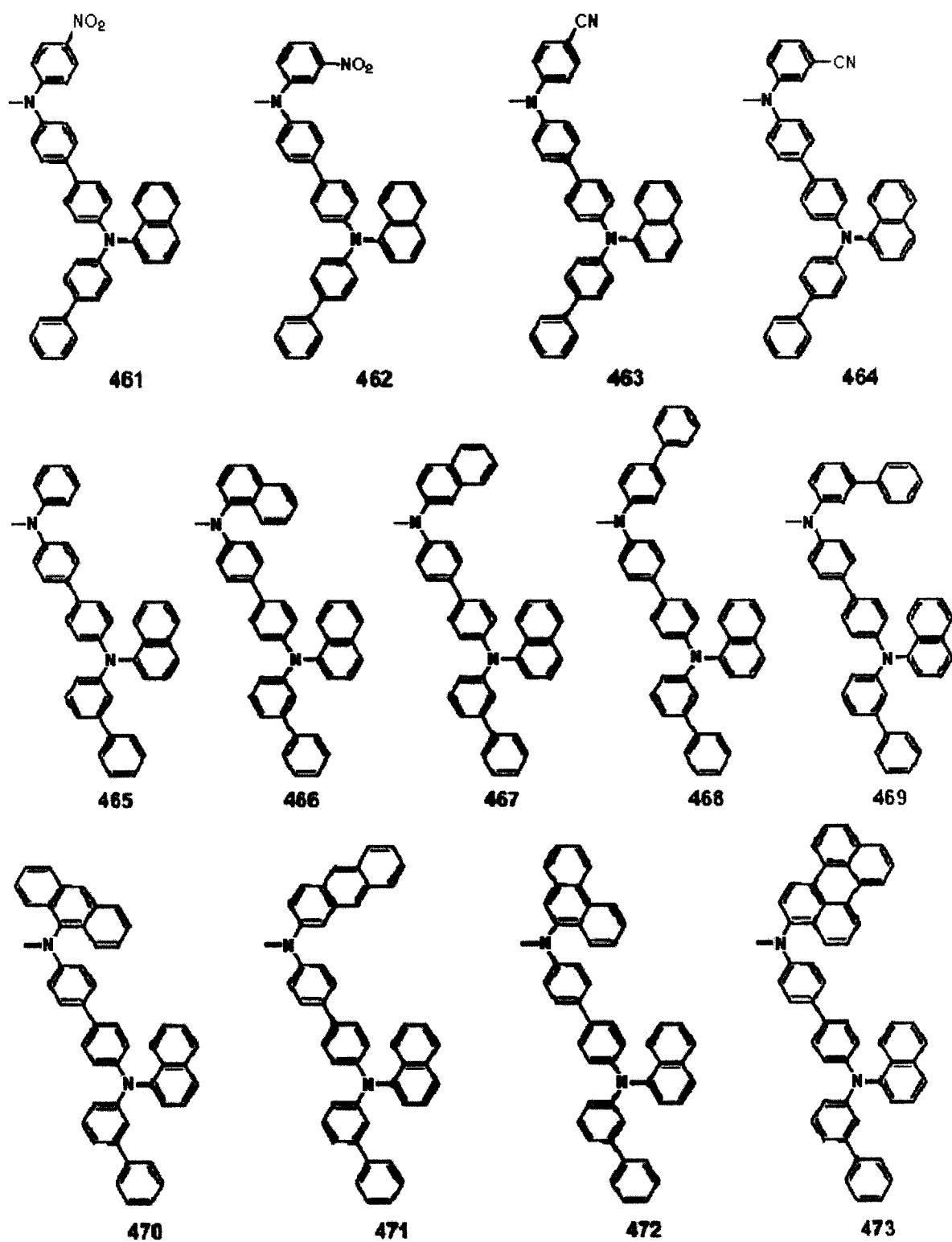
[0069]



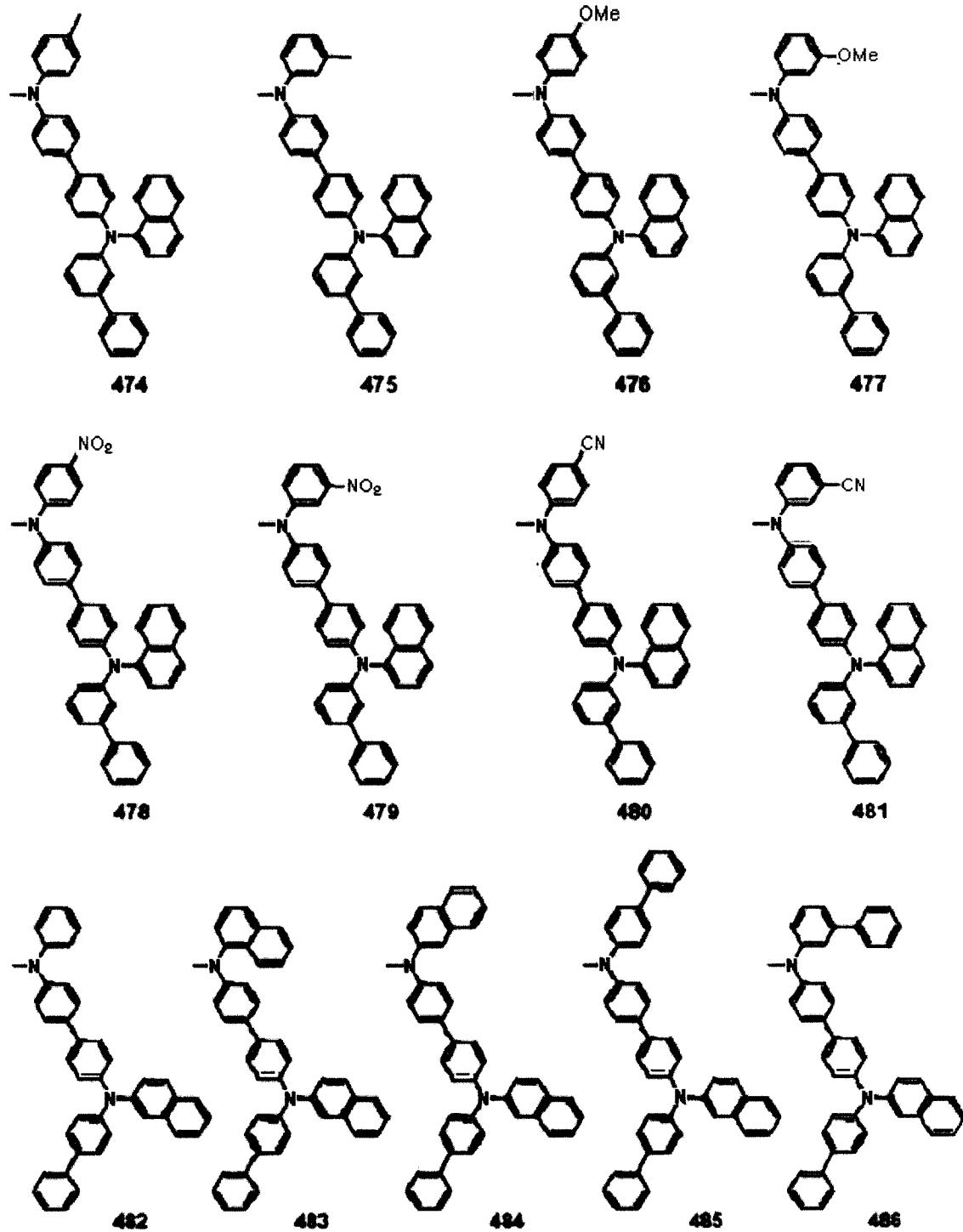
[0070]



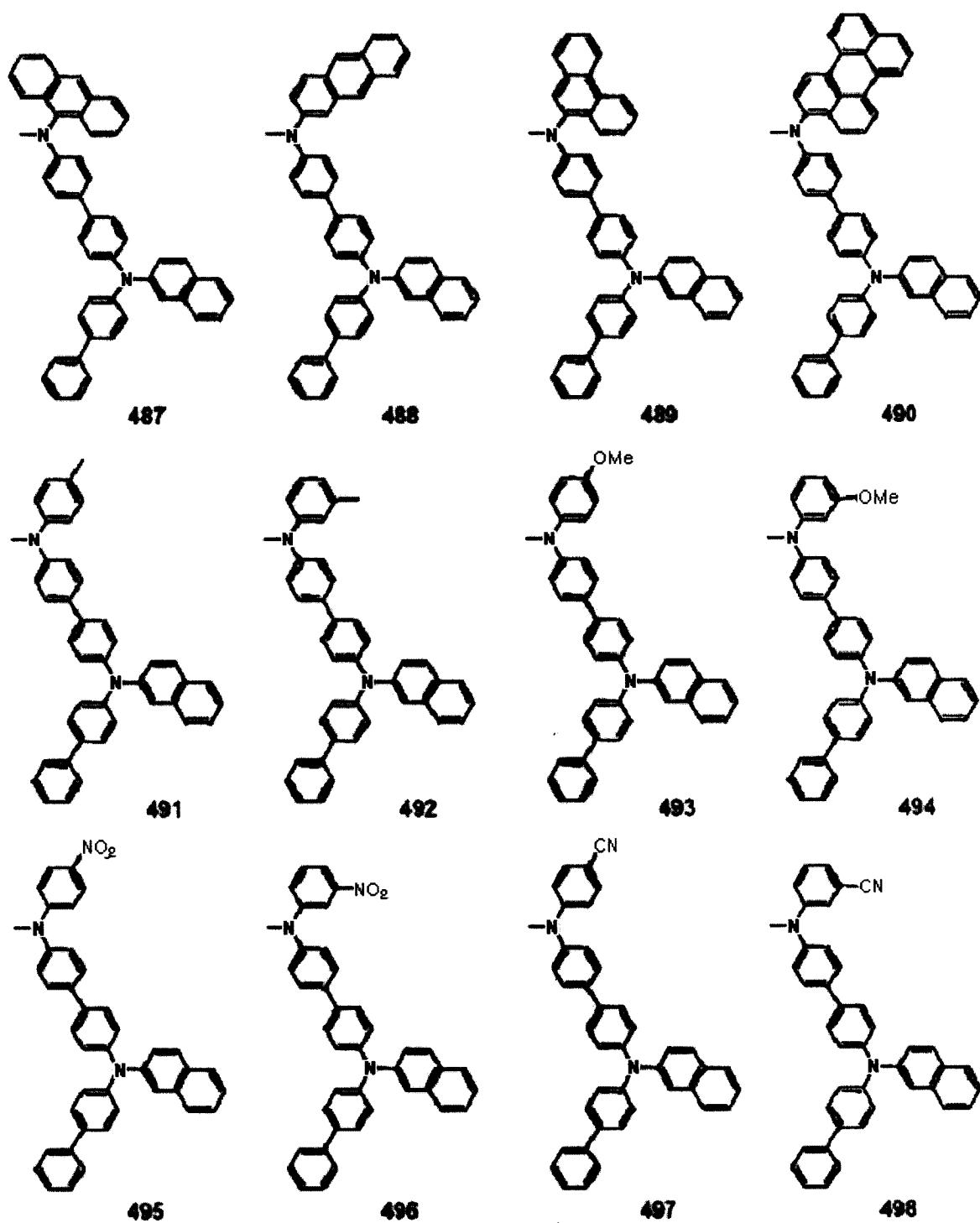
[0071]



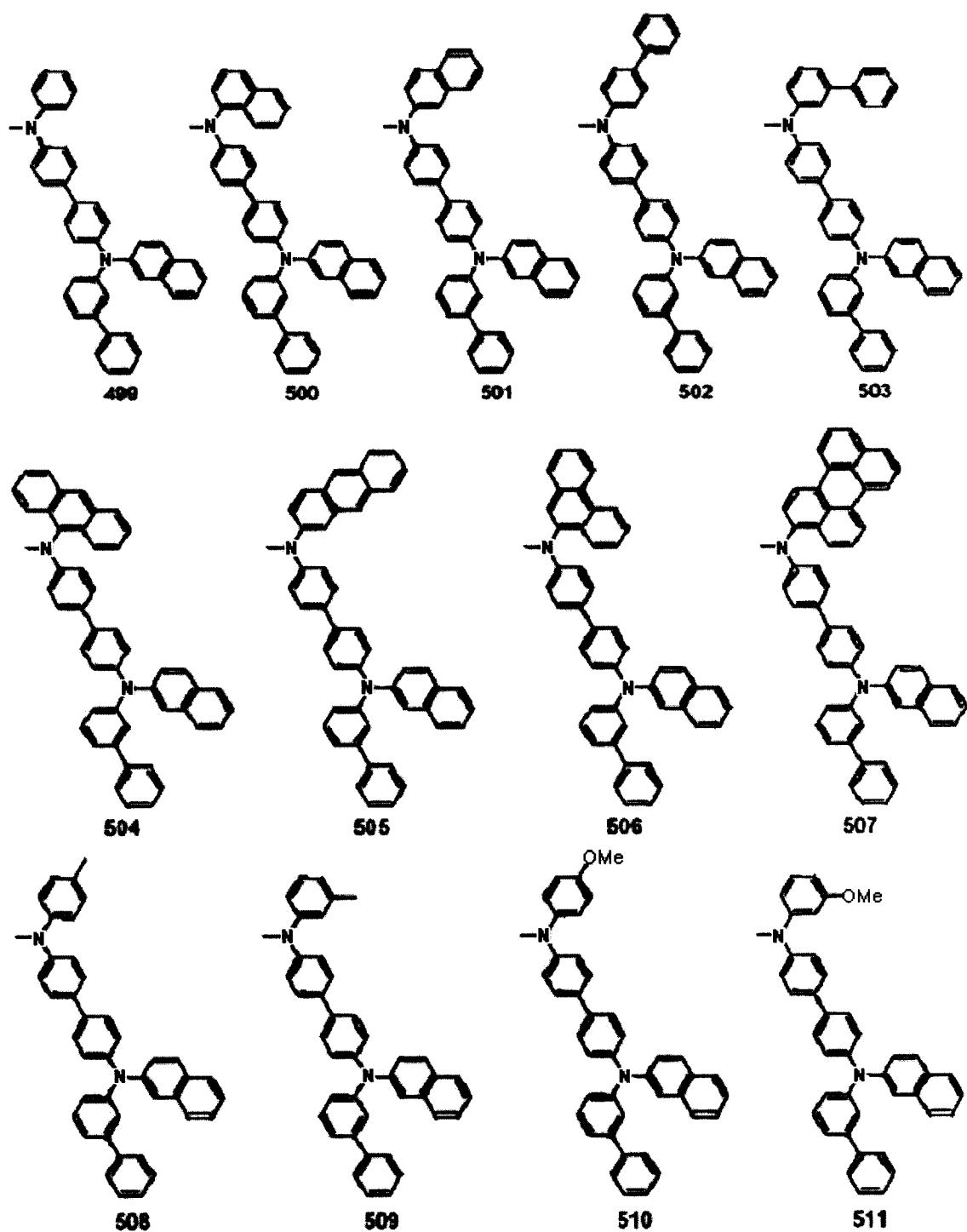
[0072]



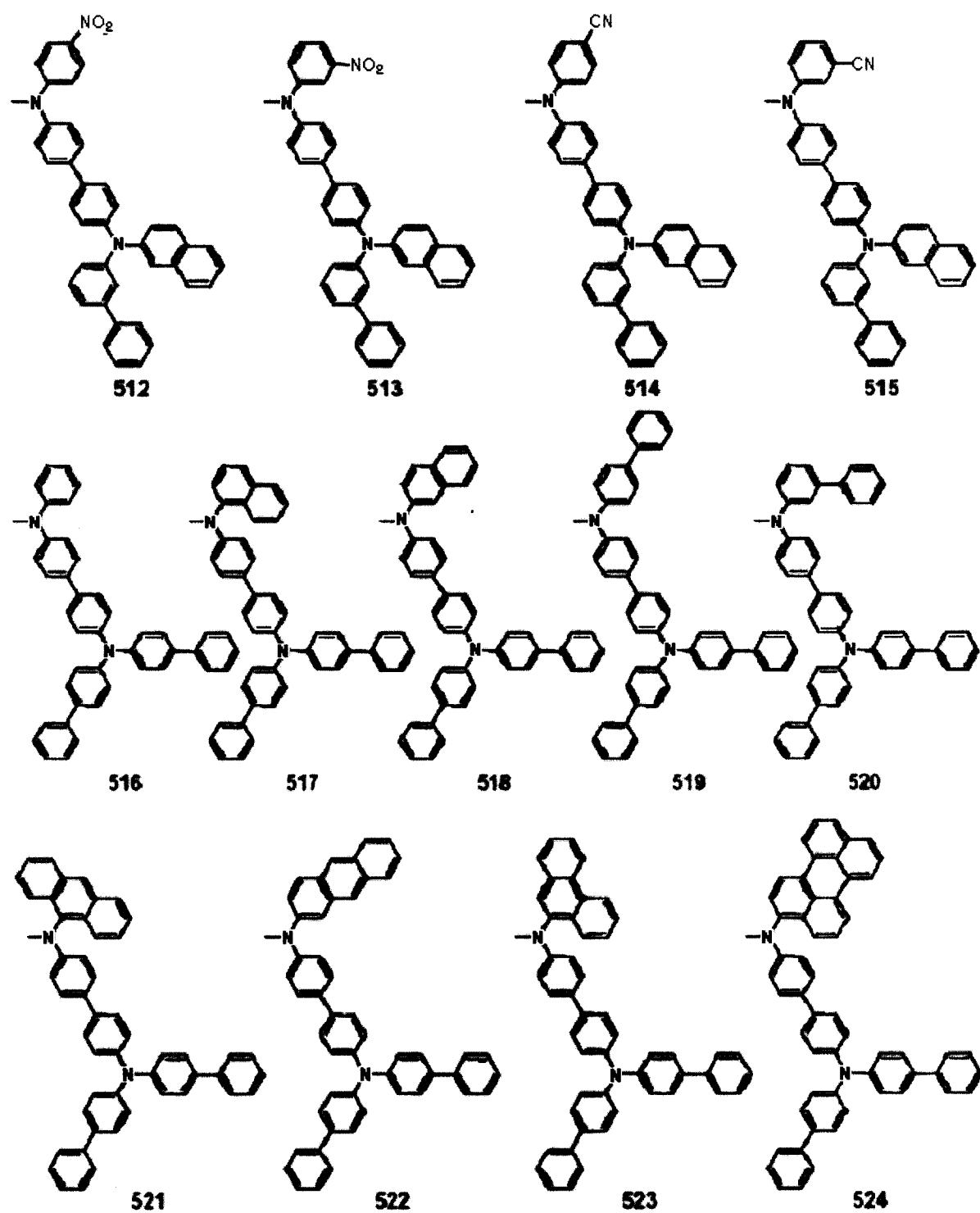
[0073]



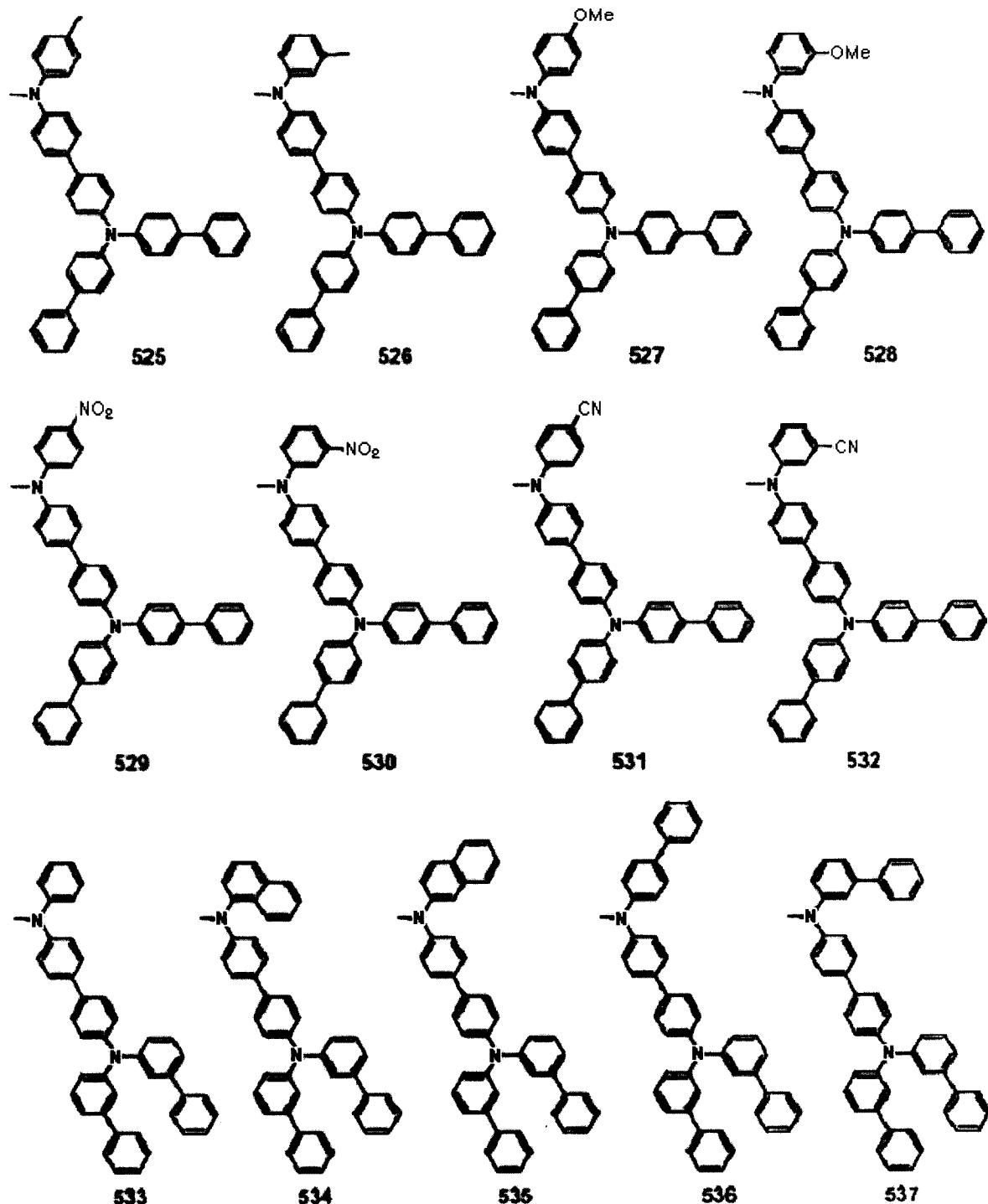
[0074]



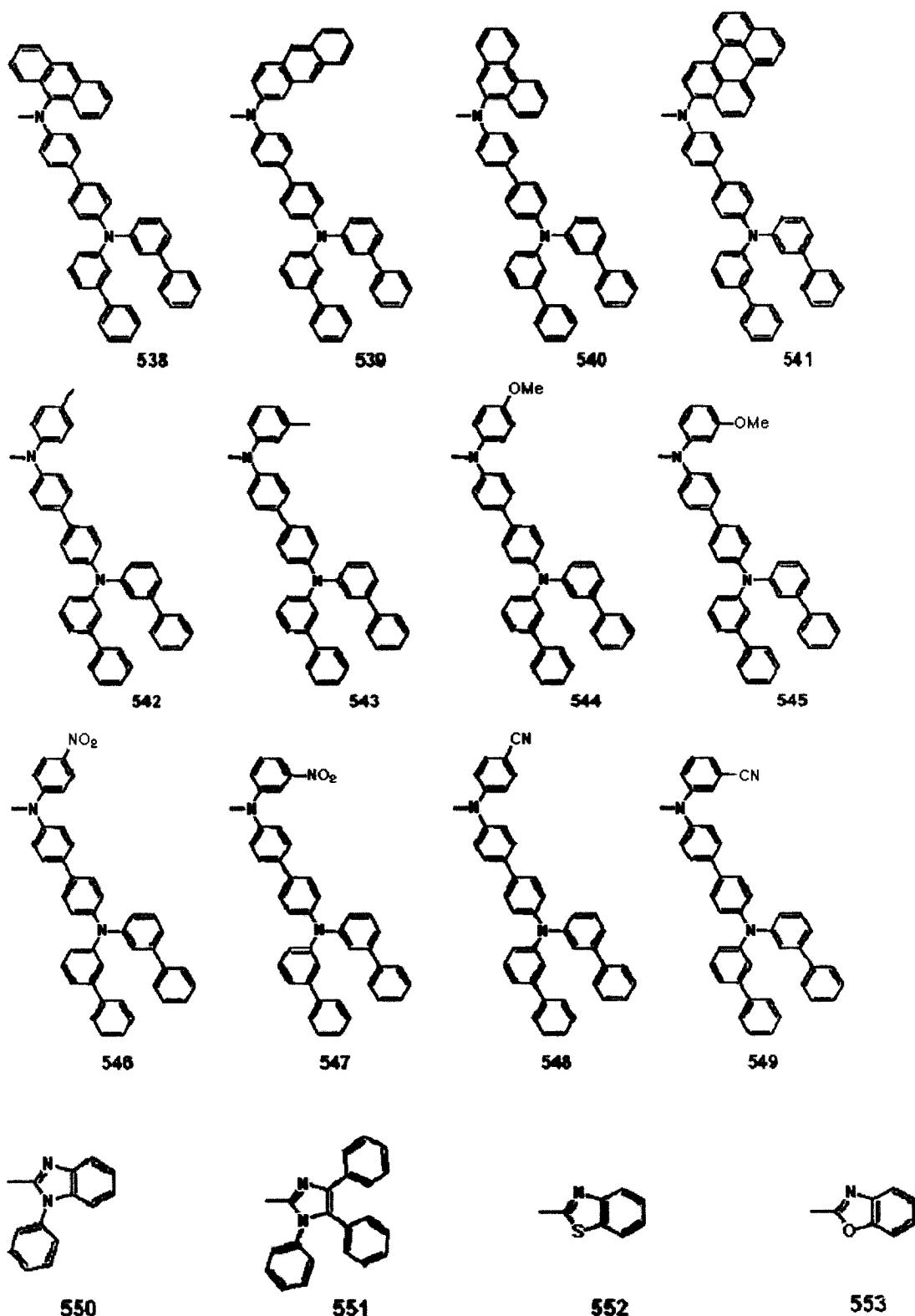
[0075]



[0076]

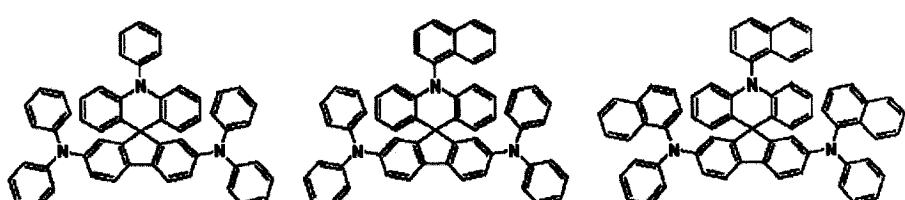


[0077]



[0078] 由化学式 1 表示的化合物的说明性但非限制性的例子包括下面的化合物。

[0079]



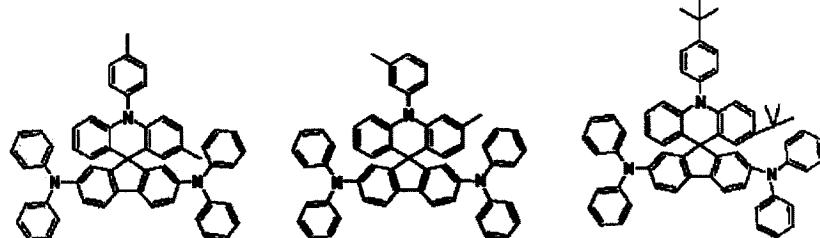
[0080]

[ 化合物 1]

[ 化合物 2]

[ 化合物 3]

[0081]



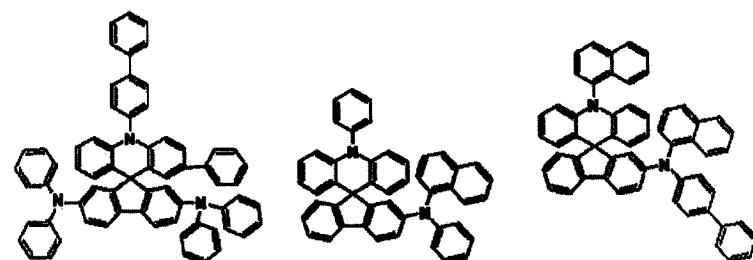
[0082]

[ 化合物 4]

[ 化合物 5]

[ 化合物 6]

[0083]



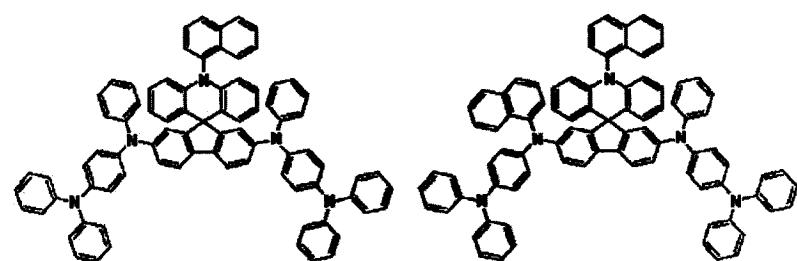
[0084]

[ 化合物 7]

[ 化合物 8]

[ 化合物 9]

[0085]

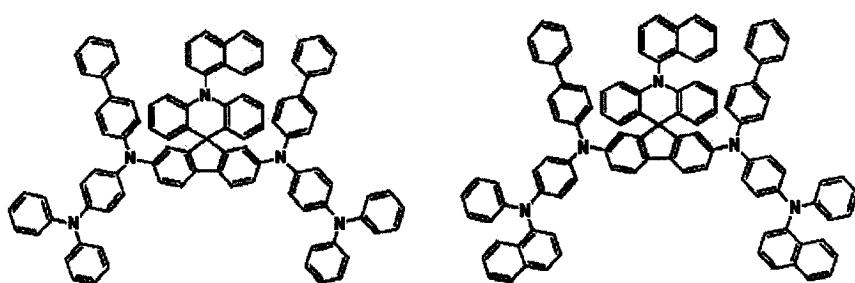


[0086]

[ 化合物 10]

[ 化合物 11]

[0087]

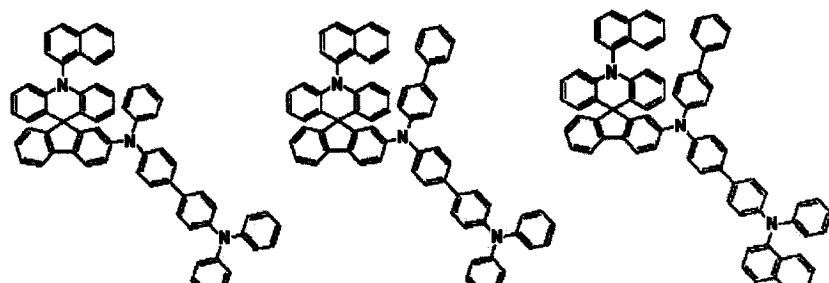


[0088]

[ 化合物 12]

[ 化合物 13]

[0089]



[0090]

[ 化合物 14]

[ 化合物 15]

[ 化合物 16]

[0091] 附图说明

[0092] 图 1 图示了包括基板 1、阳极 2、发光层 3 和阴极 4 的有机发光器件；以及

[0093] 图 2 图示了包括基板 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4 的有机发光器件。

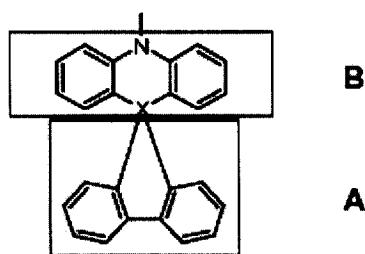
[0094] 具体实施方式

[0095] 下文将详细地描述本发明。

[0096] 将多种取代基引入化学式 1 中所示的核心结构，具体为其中芳基与吖啶基和咔唑基的组合结合而形成螺环结构的核心结构，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性。这将在下文详细地描述。

[0097] 为了说明的方便，可以将由化学式 1 表示的化合物的空间核心结构分为如下面的化学式所示的 A 和 B 两部分。

[0098]



[0099] 由化学式 1 表示的化合物具有平面 A 和平面 B 在 X 处以直角相交的空间核心结构，且在 X 附近的 A 与 B 部分之间不存在共轭作用。而且，因为有一个氮原子位于平面 B 中的三个芳基之中，所以共轭作用限于平面 B 中。

[0100] 所述化合物的共轭长度与能带隙有密切的关系。具体地说，能带隙随该化合物共轭长度的增加而降低。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较大的能带隙。

[0101] 如上所述，在本发明中，将多种取代基引入具有较大能带隙的核心结构的 R1 ~ R17 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较大能带隙的核心结构易于控制能带隙，但是通过将取代基引入具有较小能带隙的核心结构难于显著地控制能带隙。而且，在本发明中，通过将多种取代基引入核心结构的 R1 ~ R17 可以控制该化合物的 HOMO 和 LUMO 能级。

[0102] 另外，通过向核心结构引入多种取代基，可以获得具有取代基的固有特性的化合物。例如，将在有机发光器件的制备过程中经常应用于空穴注入层材料、空穴传输层材料、发光层材料和电子传输层材料的取代基引入该核心结构，以制备能够满足各有机材料层要求的物质。尤其是，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 / 或空穴传输材料的能级。在本发明中，根据将用于有机发光器件中的由化学式 1 表示的化合物中的取代基选择具有合适能级的化合物，因此可以实现具有低启动电压和高发光效率的器件。

[0103] 此外，将多种取代基对称地或非对称地引入核心结构，以精确地控制能带隙，并改善与有机材料的界面特性，因而可以将所述化合物应用到多种领域。

[0104] 另外，使用螺环结合 (spiro bonding) 将多种取代基引入由化学式 1 表示的化合物的空间结构以控制有机材料的空间结构，从而使有机材料中的  $\pi - \pi$  相互作用最小化，

因而防止激基缔合物的形成。

[0105] 同时,因为由化学式 1 表示的化合物具有较高的玻璃化转变温度 (Tg), 所以其具有优良的热稳定性。例如,由化学式 3-2 表示的化合物的玻璃化转变温度为 150°C, 其依然比常规使用的 NPB 的玻璃化转变温度 (Tg :96°C ) 高。这种热稳定性的提高是向所述器件提供启动稳定性的重要因素。

[0106] 此外,在有机发光器件的制备过程中,可以通过真空沉积法或溶液涂敷法使用由化学式 1 表示的化合物形成有机材料层。与此相关,溶液涂敷法的说明性但非限制性的例子包括旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷涂法和辊涂法。

[0107] 例如,由化学式 2 表示的化合物对例如二甲苯、二氯乙烷或 NMP 的在所述器件制备过程中使用的极性溶剂具有优良的溶解性,且通过使用溶液的方法可以很好地形成薄膜,因此可以应用溶液涂敷法制备该器件。另外,与溶液态中的发光波长相比,由于分子间的相互作用,使用溶液涂敷法形成的薄膜或固体的发光波长一般转变为更长的波长。具有化学式 1 所示结构的化合物的波长很少发生变化。

[0108] 在酸催化剂的存在下,加热由锂酸盐化芳基 (lithiated aryl) 与酮基 (keto group) 的反应制备的叔醇,以在除去水时形成六角环状结构,因此制备根据本发明的具有螺环结构的化合物。上述制备该化合物的方法在本领域中是众所周知的,且本领域的技术人员可以在由化学式 1 表示的化合物的制备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。

[0109] 在本发明的有机发光器件中,可以使用将热固性或可光致交联的官能团引入由化学式 1 表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。前者化合物具有由化学式 1 表示的化合物的基本物理性质,并且可以在所述器件的制备过程中使用溶液涂敷法形成薄膜,然后固化,以形成有机材料层。

[0110] 美国专利号 2003-0044518 和欧洲专利号 1146574 A2 中公开了形成有机材料层的方法,其包括在有机发光器件的制备过程中将可固化的官能团引入有机材料、使用溶液涂敷法形成有机薄膜和固化制得的薄膜。

[0111] 上述文献说明: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,那么可以使用溶液涂敷法制备具有低电压和高亮度的有机发光器件以及具有多层结构的有机发光器件。这种操作机理可以应用于本发明的化合物。

[0112] 在本发明中,热固性或可光致交联的官能团可以是乙烯基或丙烯酰基。

[0113] 本发明的有机发光器件可以使用已知材料通过已知方法制备,修改只在于:有机材料层的至少一层包含本发明的化合物,即由化学式 1 表示的化合物。

[0114] 根据本发明的有机发光器件的有机材料层可以具有单层结构,或可选择性地具有至少两层有机材料层分层的多层结构。例如,本发明的有机发光器件可以包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层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,但可以包括较少数量的有机材料层。

[0115] 此外,例如,本发明的有机发光器件可以通过在基板上依次层压第一电极、有机材料层和第二电极而制备。与此相关,可以使用例如溅射法或电子束蒸发法的物理气相沉积法 (PVD),但所述方法不仅限于这些。

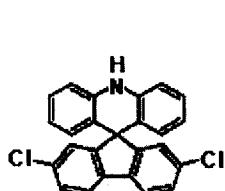
[0116] 在下面的制备实施例和实施例中将详细地描述制备由化学式 1 表示的化合物以及制备使用该化合物的有机发光器件的方法。然而，提出下面的制备实施例和实施例以举例说明本发明，而不构成对本发明的限制。

[0117] 实施方式

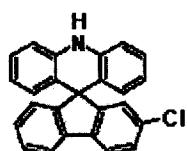
[0118] 根据下面的提出以举例说明本发明的制备实施例和实施例，可以获得对制备由化学式 1 表示的化合物以及制备使用该化合物的有机发光器件的方法的更好的理解，提出的下面的制备实施例和实施例用以说明本发明，而不构成对本发明的限制。

[0119] 为了制备由化学式 1 表示的化合物，可以使用由下面化学式 a ~ i 表示的化合物中的任意一种作为原材料。

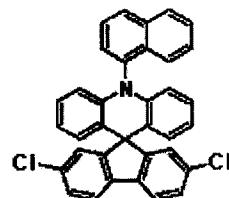
[0120]



[0121] 化合物 a

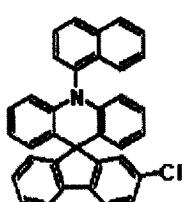


化合物 b

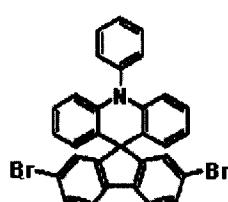


化合  
物 c

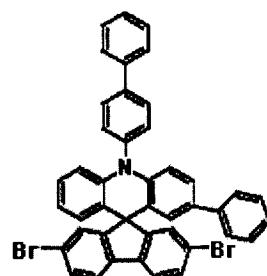
[0122]



[0123] 化合物 d

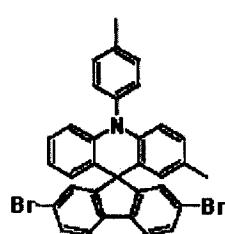


化合  
物 f

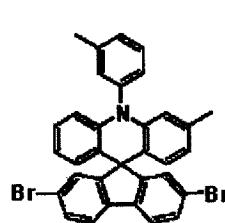


化合  
物 e

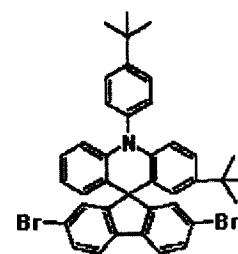
[0124]



[0125] 化合物 g



化合  
物 i



化合  
物 h

[0126] 制备实施例 1：由化学式 a 表示的原材料的制备

[0127] 1) 将 10g 二苯胺 (59mmol) 和 8.04ml 溴甲基甲醚 (88.6mmol) 溶于 100ml 四氢呋喃后，向其中加入 12.4ml 三乙胺 (88.6mmol)。在氮气氛围中搅拌 5 小时，然后使用蒸馏水萃取有机层。在正己烷 / 四氢呋喃的比为 15 : 1 下对萃取的有机层进行柱分离处理，且真空干燥，从而制备 12g 叔胺 (产率 90%)。

[0128] 2) 将在 1) 中制备的胺化合物 (12.0g, 56.3mmol) 溶于 100ml 纯丁 THF 中并冷却

到 -78°C，且向其中缓慢地滴加正丁基锂（2.5M 己烷溶液，22.5ml, 56.3mmol）。在相同温度下搅拌 30 分钟，并向其中加入 2,7-二氯-9-芴酮化合物（14.0g, 56.3mmol）。在相同温度下搅拌 40 分钟后，将温度升高到常温并再搅拌 3 小时。在氯化铵水溶液中完成所述反应，且用乙醚进行萃取。使用无水硫酸镁将水从有机材料层中除去，然后将有机溶剂从其中除去。将制得的固体分散于乙醇中，搅拌一天，过滤，并且真空干燥。在将中间产物分散于 100ml 乙酸中后，向其中加入 10 滴浓硫酸，并回流 4 小时。将得到的固体过滤，用乙醇洗涤，并真空干燥，从而制备 21.8g 胺（96.8% 产率）。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 401。

[0129] 制备实施例 2：由化学式 b 表示的原材料的制备

[0130] 1) 将 10g 二苯胺（59mmol）和 8.04ml 溴甲基甲醚（88.6mmol）溶于 100ml 四氢呋喃后，向其中加入 12.4ml 三乙胺（88.6mmol）。在氮气氛围中搅拌 5 小时，然后使用蒸馏水萃取有机层。在正己烷 / 四氢呋喃的比为 15 : 1 下对萃取的有机层进行柱分离处理，且真空干燥，从而制备 12g 叔胺（产率 90%）。

[0131] 2) 将在 1) 中制备的胺化合物（12.0g, 56.3mmol）溶于 100ml 纯 THF 中并冷却到 -78°C，且向其中缓慢地滴加正丁基锂（2.5M 己烷溶液，22.5ml, 56.3mmol）。在相同温度下搅拌 30 分钟，并向其中加入 2-氯-9-芴酮化合物（12.1g, 56.3mmol）。在相同温度下搅拌 40 分钟后，将温度升高到常温并再搅拌 3 小时。在氯化铵水溶液中完成所述反应，且用乙醚进行萃取。使用无水硫酸镁将水从有机材料层中除去，然后将有机溶剂从其中除去。将制得的固体分散于乙醇中，搅拌一天，过滤，并且真空干燥。在将中间产物分散于 100ml 乙酸后，向其中加入 10 滴浓硫酸，并回流 4 小时。将得到的固体过滤，用乙醇洗涤，并真空干燥，从而制备 20g 胺（97% 产率）。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 366。

[0132] 制备实施例 3：由化学式 c 表示的原材料的制备

[0133] 将由化学式 a 表示的化合物（9.00g, 22.5mmol）、1-碘萘（11.4g, 45.0mmol）、碳酸钾（6.22g, 45.0mmol）、碘化铜（214mg, 1.13mmol）和二甲苯（250ml）在氮气氛围中加热过夜。冷却至常温后，用乙酸乙酯萃取产物，用无水硫酸镁（MgSO<sub>4</sub>）除去水，且在减压下除去该溶剂。使用己烷溶剂使制得的产物通过硅胶柱以制备化合物，在减压下除去该溶剂，且进行真空干燥，从而制备由化学式 c 表示的化合物（5.0g, 42% 产率）。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 527。

[0134] 制备实施例 4：由化学式 d 表示的原材料的制备

[0135] 将由化学式 a 表示的化合物（8.23g, 22.5mmol）、碘苯（9.18g, 45mmol）、碳酸钾（6.22g, 45.0mmol）、碘化铜（214mg, 1.13mmol）和二甲苯（250ml）在氮气氛围中加热过夜。冷却至常温后，用乙酸乙酯萃取产物，用无水硫酸镁除去水，且在减压下除去该溶剂。使用己烷溶剂使制得的产物通过硅胶柱以制备化合物，在减压下除去该溶剂，且进行真空干燥，从而制备由化学式 d 表示的化合物（5.2g, 47% 产率）。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 493。

[0136] 制备实施例 5：由化学式 e 表示的原材料的制备

[0137] 1) 将 5.08ml 二苯胺（30mmol）、5.6ml 1-溴-2-碘苯（45mmol）、2.29g 铜（36mmol）和 4.98g 碳酸钾（36mmol）回流 5 天。冷却后，用水和乙酸乙酯进行萃取，用无水硫酸镁除去水，且使用正己烷进行柱分离处理。加入乙醇以完成固化，从而产生 4.4g 产物（45% 产率）。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 323。

[0138] 2) 在干燥的烧瓶中，将 1.36g 1) 中制备的化合物（4.19mmol）溶于 15ml THF 中，并放置于干冰 / 丙酮浴中。30 分钟内向其滴加 6.18ml (2.5eq) 叔丁基锂（1.7M 戊烷溶液），

且再搅拌 1 小时。将 1.18g 2,7-二溴-9-芴酮 (3.49mmol) 溶于 20ml THF 中, 然后用注射器注入反应溶液, 且再搅拌 1 小时。在常温下再搅拌 1 小时后, 向其中加入饱和 NH<sub>4</sub>Cl 水溶液, 然后搅拌 30 分钟。使用水和乙酸乙酯进行萃取, 用无水硫酸镁除去水, 且进行真空干燥, 从而制备产物。

[0139] 3) 将未纯化的 2) 中制备的化合物溶于 5ml 乙酸中, 向其中加入 5 滴浓硫酸, 并在 60℃ 下搅拌 1 天。冷却后进行过滤, 使用水和 5% NaHCO<sub>3</sub> 水溶液进行洗涤, 以 9 : 1 的比使用正己烷与乙酸乙酯的溶液进行柱分离处理。向制得的物质中加入乙醇以完成固化, 进行过滤, 并进行真空干燥, 从而产生 1.76g 产物 (89.2%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 566。

[0140] 制备实施例 6 :由化学式 f 表示的原材料的制备

[0141] 1) 将 2.0g 4-氨基联苯 (12mmol) 和 2.74g 4-溴联苯 (12.0mmol) 溶于 50ml 二甲苯中, 向其中加入 1.72g 叔丁醇钠 (18mmol)、0.11g 三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (0.12mmol) 和 0.036g 三叔丁基膦 (0.18mmol), 并在氮气氛中回流 3 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, 并用无水硫酸镁除去水。在减压下除去该溶剂, 使用己烷进行重结晶, 并进行真空干燥, 从而制备 2.2g 产物 (57% 产率)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 322。

[0142] 2) 在氮气氛中, 将 2.2g 1) 中制备的化合物 (6.8mmol)、1.25ml 1-溴-2-碘苯 (10mmol)、1.2g 碳酸钾 (8.8mmol) 和 0.56g 铜 (8.8mmol) 在 5ml 硝基苯中回流 30 小时, 然后冷却至常温。向其中加入 THF, 搅拌 30 分钟, 过滤出不溶性固体从而将其除去, 且在减压下除去该溶剂。在正己烷 / 甲苯的比为 3 : 1 下进行柱分离处理, 使用乙醇进行重结晶, 并进行真空干燥, 从而制备 2.4g 化合物 (产率, 74%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 477。

[0143] 3) 将 2.30g 2) 中制备的化合物 (4.83mmol) 溶于 30ml THF 中, 30 分钟内在 -78℃ 下向其滴加 5.68ml (9.66mmol) 叔丁基锂 (1.7M 戊烷溶液)。搅拌 2 小时后, 向其中加入溶于 8ml THF 1.36g 的 2,7-二溴-9-芴酮化合物 (4.03mmol)。在相同温度下搅拌 2 小时后, 将冷却浴 (干冰 / 丙酮) 除去并在常温下搅拌 1 小时。向其中加入 16ml 饱和氯化铵水溶液, 并搅拌 30 分钟以完成该反应。用乙酸乙酯萃取产物, 并使用乙醇完成固化, 以制备化合物。对该化合物进行真空干燥, 然后溶于 5ml 乙酸, 向其中加入 5 滴浓硫酸, 且在 60℃ 下搅拌过夜。冷却至常温后, 在减压下除去溶剂并用乙酸乙酯萃取有机层。以 4 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃通过柱分离处理, 将包含于产物中的副产物除去。用乙醇使该产物重结晶, 并进行真空干燥, 从而制备 0.77g 产物 (27%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 718。

[0144] 制备实施例 7 :由化学式 g 表示的原材料的制备

[0145] 1) 将 1.97g 4,4-二甲苯胺 (10mmol)、1.87ml 1-溴-2-碘苯 (15mmol)、95mg 碘化铜 (0.5mmol) 和 4.15g 碳酸钾 (30mmol) 加入 100ml 二甲苯, 并回流 1 星期。冷却后, 向其中加入水, 用乙酸乙酯进行萃取, 用无水硫酸镁除去水, 且只使用正己烷进行柱分离处理, 从而制备 2.219g 产物 (产率, 63%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 353。

[0146] 2) 在干燥的烧瓶中, 将制得的化合物 (428mg, 1.21mmol) 溶于 6ml 纯化的 THF 中, 并放置于干冰 / 丙酮浴中。30 分钟内向其滴加 1.43ml 叔丁基锂 (1.7M 戊烷溶液, 2.43mmol), 并在相同温度下再搅拌 1 小时。将 2,7-二溴-9-芴酮化合物 (338mg, 1.00mmol) 溶于 6ml THF 中, 然后用注射器注入反应溶液, 且再搅拌 1 小时。在常温下再搅拌 1 小时后, 向其中加入饱和氯化铵水溶液以完成该反应, 然后搅拌 30 分钟。使用乙酸乙酯进行萃取, 用无水硫酸镁除去水, 并进行真空干燥。

[0147] 3) 将 2) 中制备的化合物溶于 5ml 乙酸中, 向其中加入 5 滴浓硫酸, 在 60℃下搅拌 1 天。冷却至常温后进行过滤, 使用水和 5% 碳酸氢钠水溶液进行洗涤, 以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶液进行柱分离处理。使用乙醇完成固化, 并进行过滤和干燥 (528mg, 89%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 594。

[0148] 制备实施例 8 :由化学式 h 表示的原材料的制备

[0149] 1) 将 2.28ml m,m'-二甲苯胺 (12mmol)、2.26ml 1-溴-2-碘苯 (18.0mmol)、991mg 铜 (1.3eq)、2.16g 碳酸钾 (15.6mmol) 和 1ml 硝基苯回流 3 天。冷却后, 在减压下将硝基苯蒸馏从而将其除去, 用水和乙酸乙酯进行萃取, 且用无水硫酸镁将水从有机层中除去, 以 50 : 1 的比使用正己烷与乙酸乙酯的溶液进行柱分离处理, 并用乙醇完成固化。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 353 (-Br), 400 (-I)。产率 : 68% (2.9g)。

[0150] 2) 在干燥的烧瓶中, 将 779mg 1) 中制备的化合物 (2.21mmol) 溶于 8ml 纯化的 THF 中, 并放置于干冰 / 丙酮浴中。30 分钟内向其滴加 2.6ml (4.4mmol) 叔丁基锂 (1.7M 戊烷溶液), 并再搅拌 1 小时。将 0.622g 2,7-二溴-9-芴酮 (1.83mmol) 溶于 9ml THF 中, 然后用注射器注入反应溶液中, 且在相同温度下再搅拌 1 小时。在常温下再搅拌 1 小时后, 向其中加入饱和氯化铵水溶液, 然后搅拌 30 分钟。使用水和乙酸乙酯进行萃取, 用无水硫酸镁将水从有机层除去, 并进行真空干燥。

[0151] 3) 将 2) 中制备的未纯化的化合物溶于 5ml 乙酸中, 向其中加入 5 滴浓硫酸, 并在 60℃下搅拌 1 天。冷却后进行过滤, 使用水和 5% NaHCO<sub>3</sub> 水溶液进行洗涤, 以 9 : 1 的比使用正己烷与乙酸乙酯的溶液进行柱分离处理。使用乙醇固化, 并进行过滤和真空干燥。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 594。产率 : 73.9% (0.807g)。

[0152] 制备实施例 9 :由化学式 i 表示的原材料的制备

[0153] 1) 将 2-溴苯胺 (800mg, 4.70mmol)、1-叔丁基-4-碘苯 (1ml, 5.64mmol)、氢氧化钾 (1.06g, 18.8mmol)、氯化铜 (19mg, 0.16mmol)、1,10-菲咯啉 (34mg, 0.16mmol) 和二甲苯 (16ml) 在氮气氛围中加热过夜。在制得的反应物冷却至常温后, 用乙酸乙酯萃取产物, 用无水硫酸镁除去水, 且在减压下除去该溶剂。使用己烷溶剂使制得的产物通过硅胶柱以制备仲胺和叔胺。将仲胺和叔胺的混合物真空干燥, 并与 1-叔丁基-4-碘苯 (0.8mL, 4.42mmol)、碘化铜 (35mg, 0.18mmol) 和碳酸钾 (763mg, 5.52mmol) 一起加入甲苯 (15ml) 中, 并在氮气氛围中加热过夜。将其冷却至常温, 并用乙酸乙酯萃取, 用无水硫酸镁除去水, 且在减压下除去该溶剂。使用己烷溶剂使产物通过硅胶柱, 在减压下除去该溶剂, 且进行真空干燥, 从而制备所需的白色固体 (0.67g, 33%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 437。

[0154] 2) 在干燥的烧瓶中, 将 0.5g 1) 中制备的化合物 (1.2mmol) 溶于 6ml 纯化的 THF 中, 并放置于干冰 / 丙酮浴中。在 30 分钟内、在 -78℃下向其滴加叔丁基锂 (1.7M 戊烷溶液, 1.35ml, 2.3mmol)。该反应物搅拌 1 小时后, 将 338mg 2,7-二溴-9-芴酮 (1mmol) 溶于 5ml THF 中, 然后用注射器注入反应溶液, 且在相同温度下搅拌 1 小时。将干冰 / 丙酮浴除去, 并在常温下搅拌 1 小时。向其中加入饱和氯化铵水溶液 (10ml), 并搅拌 30 分钟以完成该反应。用乙酸乙酯萃取制得的产物, 并以 9 : 1 的比使用正己烷与乙酸乙酯的溶剂进行柱分离处理, 从而制备所需化合物。

[0155] 3) 对 2) 中制备的化合物进行真空干燥并溶于乙酸 (5ml) 中, 向其中加入浓硫酸 (3 滴), 在 60℃下搅拌 1 天。冷却该反应物至常温后, 用滤纸过滤出产物, 并用水洗涤。以

9 : 1 的比使用正己烷与乙酸乙酯的溶剂通过柱分离处理, 将包含于产物中的副产物除去, 并进行真空干燥, 从而产生 0.31g 产物 (产率 36%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 678。

[0156] 实施例 1 :由化学式 1 表示的化合物的制备

[0157] 将 5.02g 由化学式 e 表示的化合物 (8.88mmol) 和 1.81g 二苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯后, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 1 表示的化合物 (5.2g, 产率 78.9%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 742。

[0158] 实施例 2 :由化学式 2 表示的化合物的制备

[0159] 将 4.68g 由化学式 c 表示的化合物 (8.88mmol) 和 1.81g 二苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯后, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 2 表示的化合物 (5.1g, 产率 72.5%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 793。

[0160] 实施例 3 :由化学式 3 表示的化合物的制备

[0161] 将 4.68g 由化学式 c 表示的化合物 (8.88mmol) 和 2.34g N- 苯基 -1- 萘胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯后, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 3 表示的化合物 (5.6g, 产率 71%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 893。

[0162] 实施例 4 :由化学式 4 表示的化合物的制备

[0163] 将 5.28g 由化学式 g 表示的化合物 (8.88mmol) 和 1.81g 二苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯后, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 4 表示的化合物 (4.9g, 产率 71.7%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 771。

[0164] 实施例 5 :由化学式 5 表示的化合物的制备

[0165] 将 5.27g 由化学式 h 表示的化合物 (8.88mmol) 和 1.81g 二苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯后, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 5 表示的化合物 (5.0g, 产率 73%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 771。

[0166] 实施例 6 :由化学式 6 表示的化合物的制备

[0167] 将 6.02g 由化学式 i 表示的化合物 (8.88mmol) 和 1.81g 二苯胺 (10.7mmol) 溶于

120ml 甲苯后,向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 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。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 6 表示的化合物 (5.6g, 产率 73.8%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 855。

[0168] 实施例 7 :由化学式 7 表示的化合物的制备

[0169] 将 6.37g 由化学式 f 表示的化合物 (8.88mmol) 和 1.81g 二苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯后, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 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。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 7 表示的化合物 (6.2g, 产率 77%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 895。

[0170] 实施例 8 :由化学式 8 表示的化合物的制备

[0171] 将 4.37g 由化学式 d 表示的化合物 (8.88mmol) 和 2.34g N- 苯基 -1- 萘胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯后, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 8 表示的化合物 (5.2g, 产率 86.8%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 675。

[0172] 实施例 9 :由化学式 9 表示的化合物的制备

[0173] 1) 用以制备由化学式 9 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, 51.48mmol) 和 4- 溴联苯 (12g, 51.48mmol) 溶于 200ml 甲苯中, 并向其中加入双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (Pd(dba)<sub>2</sub>, 0.89g, 1.54mmol)、50wt% 的三叔丁基膦 (0.60ml, 1.54mmol) 和叔丁醇钠 (9.90g, 103.0mmol)。在氮气氛中回流 2 小时, 并向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层, 使用正己烷与四氢呋喃的展开剂 (正己烷 /THF = 15/1) 进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备芳基胺 (6.3g, 产率 42%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 295。

[0174] 2) 将 4.37g 由化学式 d 表示的化合物 (8.88mmol) 和 3.16g 萘基联苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯中, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 9 表示的化合物 (4.5g, 产率 67.5%)。MS :[M+H]<sup>+</sup> = 751。

[0175] 实施例 10 :由化学式 10 表示的化合物的制备

[0176] 1) 用以制备由化学式 10 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 13.5g 4- 溴苯基 -N- 苯基 -N- 苯胺 (41.6mmol) 和 3.98ml 苯胺 (43.7mmol) 溶于 120ml 甲苯中, 向其中加入 10.00g 叔丁醇钠 (104.1mmol)、0.48g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.83mmol) 和 0.58ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (1.25mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以

10 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备芳基胺连接基团 (9.6g, 产率 69%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 336。

[0177] 2) 将 4.68g 由化学式 c 表示的化合物 (8.88mmol) 和 6.86g 4-(N- 苯基 -N- 苯氨基) 苯基-1- 苯胺 (20.4mmol) 溶于 120ml 甲苯中, 向其中加入 5.89g 叔丁醇钠 (61.3mmol)、0.24g 双 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0) (0.41mmol) 和 0.25ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.61mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 4 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 10 表示的化合物 (5.2g, 产率 52%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 1127。

[0178] 实施例 11: 由化学式 11 表示的化合物的制备

[0179] 1) 用以制备由化学式 11 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 15.0g 4- 溴苯基 -N- 苯基 -N- 苯胺 (46.3mmol) 和 7.29g 1- 萘胺 (50.9mmol) 溶于 200ml 甲苯中, 向其中加入 13.34g 叔丁醇钠 (138.8mmol)、0.53g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.93mmol) 和 0.56ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (1.39mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 10 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备芳基胺连接基团 (13g, 产率 73%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 386。

[0180] 2) 将 4.68g 由化学式 c 表示的化合物 (8.88mmol) 和 7.88g 4-(N- 苯基 -N- 苯氨基) 苯基-1- 萘胺 (20.4mmol) 溶于 120ml 甲苯中, 向其中加入 5.89g 叔丁醇钠 (61.3mmol)、0.24g 双 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0) (0.41mmol) 和 0.25ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.61mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 4 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 11 表示的化合物 (5.4g, 产率 50%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 1227。

[0181] 实施例 12: 由化学式 12 表示的化合物的制备

[0182] 1) 用以制备由化学式 12 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 17.4g 4- 溴苯基 -N- 苯基 -N- 苯胺 (53.7mmol) 和 9.99g 4- 氨基联苯 (59.0mmol) 溶于 250ml 甲苯中, 向其中加入 17.02g 叔丁醇钠 (177.1mmol)、0.68g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (1.2mmol) 和 0.72ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (1.8mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 10 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备芳基胺连接基团 (16g, 产率 73%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 412。

[0183] 2) 将 4.68g 由化学式 c 表示的化合物 (8.88mmol) 和 8.42g 4-(N, N- 二苯氨基) 苯基-1- 联苯胺 (20.4mmol) 溶于 120ml 甲苯中, 向其中加入 5.89g 叔丁醇钠 (61.3mmol)、0.24g 双 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0) (0.41mmol) 和 0.25ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.61mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取机层。以 4 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 12 表示的化合物 (5.2g, 产率 45.8%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 1279。

[0184] 实施例 13 :由化学式 13 表示的化合物的制备

[0185] 1) 用以制备由化学式 13 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 14.0g 4- 溴苯基 -N- 苯基 -N- 萘胺 (37.4mmol) 和 6.96g 4- 氨基联苯 (41.2mmol) 溶于 200ml 甲苯中, 并向其中加入 0.47g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.82mmol)、0.50ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (1.2mmol) 和 11.86g 叔丁醇钠 (123.4mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后, 向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。萃取有机层, 以 10 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的展开剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备芳基胺连接基团 (7.5g, 产率 43%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 462。

[0186] 2) 将 4.68g 由化学式 c 表示的化合物 (8.88mmol) 和 9.44g 4-(N- 苯基 -N- 萘氨基) 苯基 -1- 联苯胺 (20.4mmol) 溶于 120ml 甲苯中, 向其中加入 5.89g 叔丁醇钠 (61.3mmol)、0.24g 三 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.41mmol) 和 0.25ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.61mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 4 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 13 表示的化合物 (5.5g, 产率 45%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 1379。

[0187] 实施例 14 :由化学式 14 表示的化合物的制备

[0188] 1) 用以制备由化学式 14 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 4.00g 4- 氯联苯基 -N, N- 二苯胺 (11.2mmol) 和 1.13ml 苯胺 (12.4mmol) 溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.70g 叔丁醇钠 (28.1mmol)、0.13 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.23mmol) 和 0.17ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.34mmol), 并在氮气氛中回流 5 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 10 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备芳基胺连接基团 (3.8g, 产率 81%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 413。

[0189] 2) 将 4.369g 由化学式 d 表示的化合物 (8.88mmol) 和 4.414g 4-(N, N- 二苯氨基) - 联苯基 -N- 苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯中, 向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 9 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备由化学式 14 表示的化合物 (5.2g, 产率 65%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 869。

[0190] 实施例 15 :由化学式 15 表示的化合物的制备

[0191] 1) 用以制备由化学式 15 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 8.80g 4- 氯联苯基 -N, N- 二苯胺 (24.7mmol) 和 6.28g 4- 氨基联苯 (37.1mmol) 溶于 200ml 甲苯中, 向其中加入 5.94g 叔丁醇钠 (61.8mmol)、0.43g 双 (二亚苄基丙酮) 钯 (0) (0.74mmol) 和 0.61ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (1.24mmol), 并在氮气氛中回流 5 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并萃取有机层。以 10 : 1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制备芳基胺连接基团 (7.0g, 产率 58%)。MS : [M+H]<sup>+</sup> = 489。

[0192] 2) 将 4.37g 由化学式 d 表示的化合物 (8.88mmol) 和 5.23g 4-(N, N- 二苯氨基)

基)-联苯基-N-联苯胺(10.7mmol)溶于120ml甲苯中,向其中加入2.90g叔丁醇钠(30.2mmol)、0.12g双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21mmol)和0.16ml50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.32mmol),并在氮气氛中回流2小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并萃取有机层。以9:1的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制备由化学式15表示的化合物(5.4g,产率64%)。MS:[M+H]<sup>+</sup>=943。

[0193] 实施例16:由化学式16表示的化合物的制备

[0194] 1)用以制备由化学式16表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-1-联苯胺)的合成:将4.08g4-氯联苯基-N-苯基-N-萘胺(10.1mmol)和2.25g4-氨基联苯(15.1mmol)溶于100ml甲苯中,向其中加入2.90g叔丁醇钠(30.2mmol)、0.17g双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.30mmol)和0.26ml50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.53mmol),并在氮气氛中回流7小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并萃取有机层。以10:1的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制备芳基胺连接基团(3.8g,产率70%)。MS:[M+H]<sup>+</sup>=539。

[0195] 2)将4.369g由化学式d表示的化合物(8.88mmol)和5.76g4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-1-联苯胺(10.7mmol)溶于120ml甲苯中,向其中加入2.90g叔丁醇钠(30.2mmol)、0.12g双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21mmol)和0.16ml50wt%的三叔丁基膦的甲苯溶液(0.32mmol),并在氮气氛中回流2小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并萃取有机层。以9:1的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制备由化学式16表示的化合物(4.9g,产率56%)。MS:[M+H]<sup>+</sup>=995。

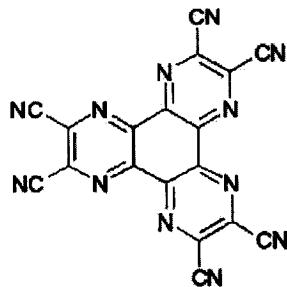
[0196] 实施例17:有机发光器件的制备

[0197] 将其上施加有厚度为1000Å以形成薄膜的ITO(氧化铟锡)的玻璃基板(康宁7059玻璃)放入其中溶解有洗涤剂的蒸馏水中,并使用超声波洗涤。与此相关,使用由Fischer公司制造的产品作为洗涤剂,蒸馏水使用由Millipore公司制造的过滤器通过过滤两次而制备。将ITO洗涤30分钟后,10分钟内使用蒸馏水进行两次超声波洗涤。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波洗涤,然后进行干燥。接着,将其送入等离子清洗机。在14毫托的压力下、在85W下,使用氮等离子体对基板干洗5分钟,然后将其送入真空蒸发器。

[0198] 在通过上述方法制备的透明ITO电极上,通过加热将由下面化学式表示的六腈六氮杂苯并菲(Hexanitrile hexaazatriphenylene)(下文称作“HAT”)真空沉积至500Å的厚度,从而形成包括ITO导电层和N型有机材料的阳极。

[0199] [HAT]

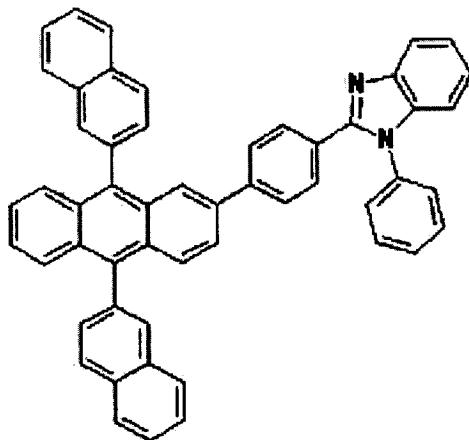
[0200]



[0201] 将由化学式 6 表示的化合物 ( $400\text{\AA}$ ) 真空沉积于其上形成空穴传输层。在该空穴传输层上, 将 Alq<sub>3</sub> 真空沉积至  $300\text{\AA}$  的厚度从而形成发光层。在该发光层上, 沉积由下面化学式表示的电子传输层材料至  $200\text{\AA}$  的厚度, 从而形成电子传输层。

[0202] 电子传输层材料

[0203]



[0204] 将具有  $12\text{\AA}$  厚度的氟化锂 (LiF) 和具有  $2000\text{\AA}$  厚度的铝依次沉积于电子传输层上形成阴极。

[0205] 在上述步骤中, 有机材料的沉积速度维持在  $0.3\sim0.8\text{\AA/sec}$ 。而且, 氟化锂和铝分别以  $0.3\text{\AA/sec}$  和  $1.5\sim2.5\text{\AA/sec}$  的速度沉积。沉积过程中, 真空度维持在  $1\sim3\times10^{-7}$ 。

[0206] 制得的器件在  $100\text{mA/cm}^2$  的正向电流密度下具有  $5.47\text{V}$  的电场, 且在  $2.911\text{m/W}$  的发光效率下发绿光。所述器件在上述启动电压下的操作和发光说明, 在空穴注入层与发光层之间形成层的由化学式 6 表示的化合物起到传输空穴的作用。

[0207] 实施例 18 : 有机发光器件的制备

[0208] 除了在通过与实施例 17 相同的步骤制备的 ITO 透明电极上形成 HAT 薄膜 ( $80\text{\AA}$ : 用于提高界面特性), 并在其上沉积由化学式 6 表示的化合物至  $1100\text{\AA}$  的厚度而形成既注入又传输空穴的层之外, 重复实施例 17 的步骤以制备有机发光器件。

[0209] 制得的器件在  $100\text{mA/cm}^2$  的正向电流密度下具有  $6.75\text{V}$  的电场, 且在  $2.191\text{m/W}$  的发光效率下发绿光。所述器件在上述启动电压下的操作和发光说明, 由化学式 6 表示的化合物起到注入和传输空穴的作用, 可以看出, 即使在使用本发明的化合物形成既注入又传输空穴的层时, 也可以确保在低电压下的启动和优良的发光效率。

[0210] 工业应用性

[0211] 本发明的化合物可以用作有机材料层材料, 具体为有机发光器件中的空穴注入和 / 或传输材料, 并且在将其应用到有机发光器件时, 可以降低该器件的启动电压, 提高其发

光效率，并由于该化合物的热稳定性而提高该器件的寿命。

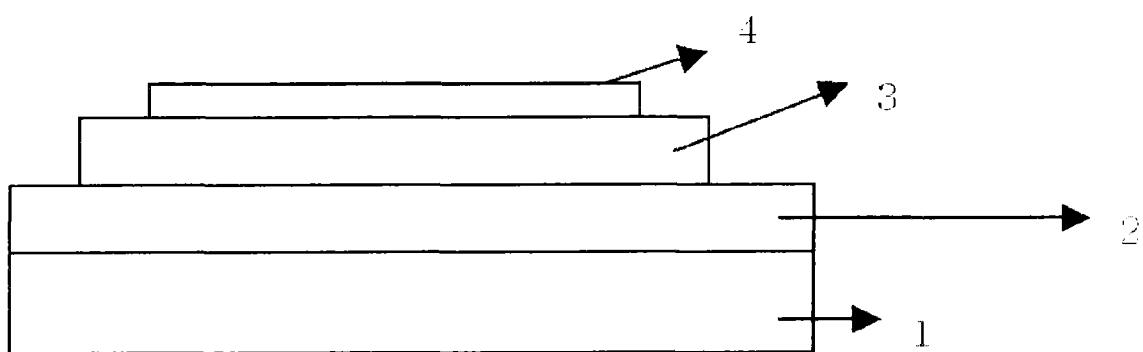


图 1

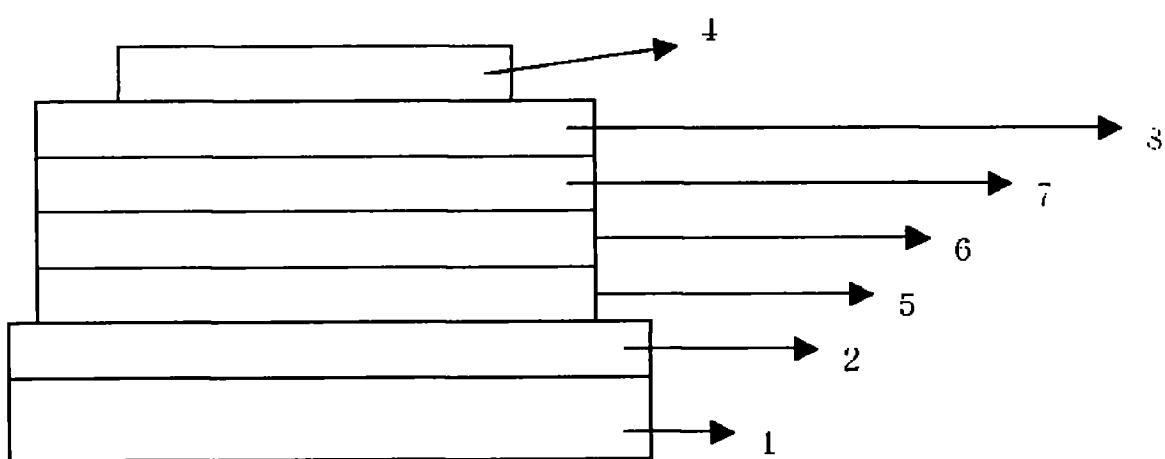


图 2

专利名称(译)	新型化合物以及使用该化合物的有机发光器件(10)		
公开(公告)号	<a href="#">CN101035878B</a>	公开(公告)日	2011-09-14
申请号	CN200580028353.1	申请日	2005-09-24
[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	C09K2211/1011 C09K2211/1029 H05B33/14 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/0039 C07D221/20 H01L51/5088 C09K11/06 Y10S428/917		
代理人(译)	朱梅 徐志明		
优先权	1020040077214 2004-09-24 KR		
其他公开文献	<a href="#">CN101035878A</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

## 摘要(译)

本发明所公开的为一种能够显著提高有机发光器件的寿命、效率及电化学稳定性和热稳定性的新型化合物；该化合物的制备方法；以及一种在其有机化合物层包含该化合物的有机发光器件。

