



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106654053 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201511029494.7

(22)申请日 2015.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106654053 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据

10-2015-0150521 2015.10.28 KR

(73)专利权人 南京高光半导体材料有限公司

地址 210000 江苏省南京市经济技术开发区
兴科路12号科创基地202室

(72)发明人 金振禹 钱超 许军 王德宁

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 唐循文

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

KR 20110070180 A, 2011.06.24,

US 2007252511 A1, 2007.11.01,

CN 103173060 A, 2013.06.26,

CN 1799008 A, 2006.07.05,

审查员 刘艳

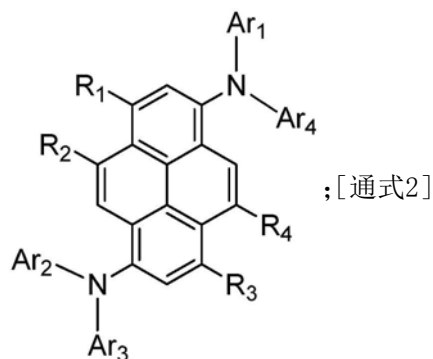
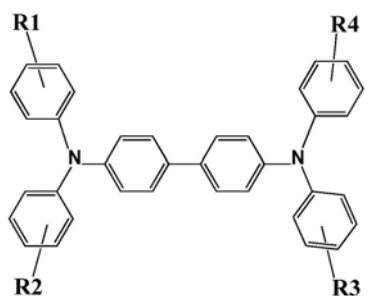
权利要求书4页 说明书35页

(54)发明名称

一种蓝色荧光掺杂物质,含有此物质的有机薄膜及有机电致发光器件

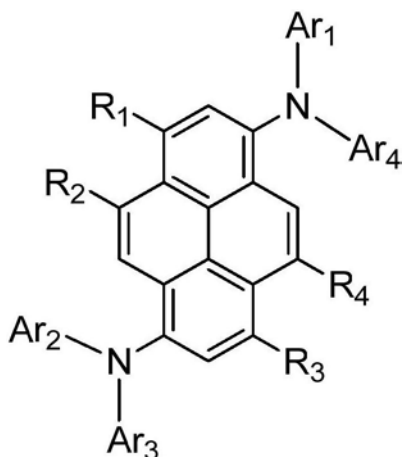
(57)摘要

本发明公开了阳极和阴极之间,由包含发光层的一层或多层有机薄膜构成的有机电致发光器件,其中有机薄膜层提供了包含通式1的发光层及包含通式2的空穴传输层。与现有技术相比,本发明具有以下优点:本发明采用的蓝色荧光掺杂物质,使得有机电致发光器件的驱动电压降低、发光效率和发光寿命提高;另外,本发明通过组合包含上述蓝色荧光掺杂物质并结合特定的空穴传输层,提供驱动电压、发光效率和发光寿命都有所改进的有机电致发光器件。[通式1]



1. 一种有机化合物, 其为以下述通式 (1) 表示的有机化合物:

[通式1]

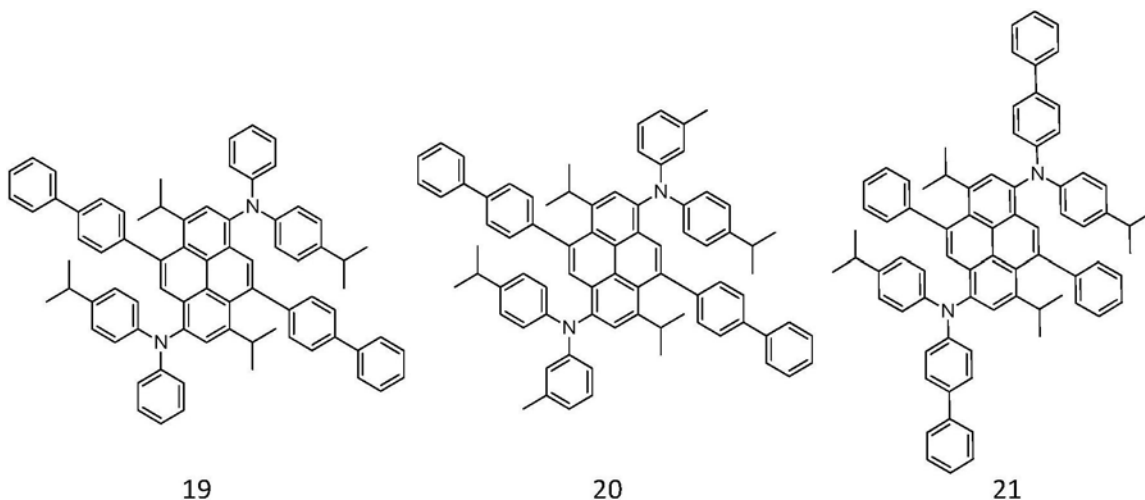


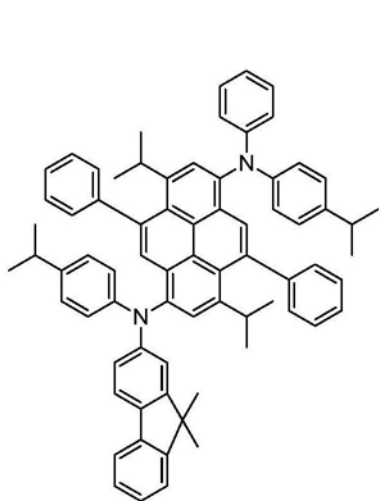
上式中,

Ar1、Ar2、Ar3和Ar4是各自独立的以选自C1~C10烷基、苯基、萘基、9,9-二甲芴、和菲的1种以上取代或非取代的苯基、萘基、芴基、呋唑或二苯并呋喃基,

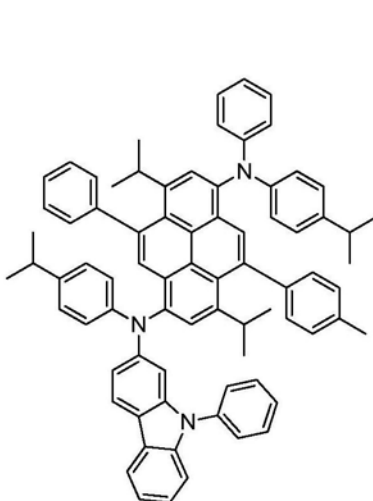
R1和R3是各自独立的氢或C1~C10的烷基, 或者以选自C1~C10的烷氧基、苯基和萘基中的1种以上取代或非取代的苯基或萘基, 但R1和R3不能均为氢; R2和R4各自独立为苯基, 由C1~C10的烷基或苯基取代或非取代;

上述有机化合物是下述化合物19至27中的任意一个:

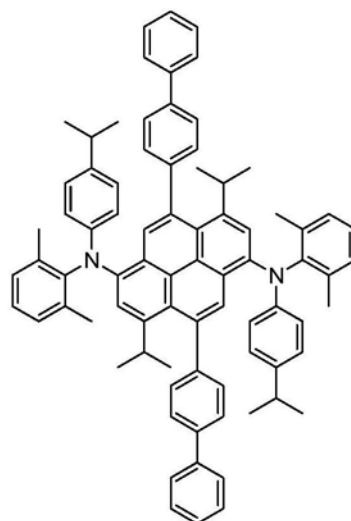




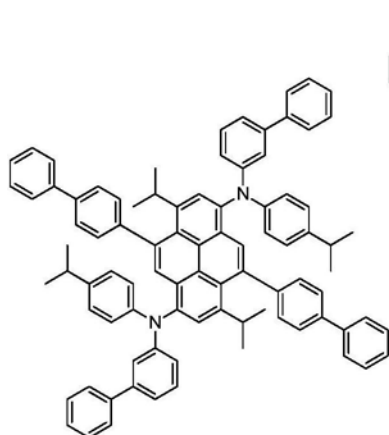
22



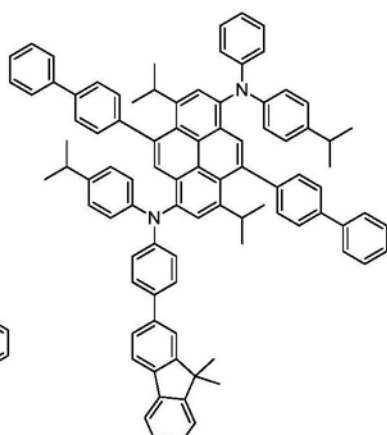
23



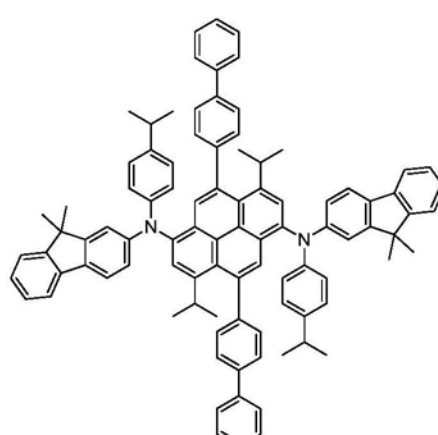
24



25



26



27

2. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,上述有机化合物是蓝色掺杂物用物质。

3. 一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件在阴极和阳极之间层叠有至少含有发光层的一层或多层的有机薄膜层,

上述有机电致发光器件的特征在于,

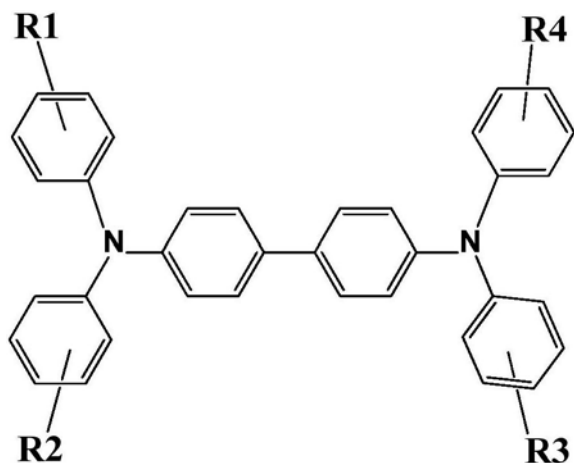
上述发光层含有一种或两种以上的权利要求1中的有机化合物。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于,

上述有机薄膜层包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,

上述空穴传输层含有一种或两种以上下述通式(2)的有机化合物:

[通式2]



上述式中，

R1、R2、R3和R4各自独立的选自由氢；碳素数1至20的直链或支链烷基；以选自由C1～C10的直链或支链烷基、C1～C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃及Si(CH₃)₃组成的组中的一个以上的取代或非取代的碳素数6至60的芳香族烃基；或者以选自由C1～C10的直链或支链烷基、C1～C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃及Si(CH₃)₃组成的组中的一个以上的取代或非取代，并包含选自由S、O、N及Si组成的组中的一个以上的元素的碳素数5至60的杂芳香族烃基组成的组，

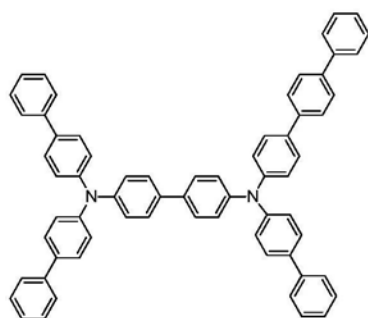
上述R1、R2、R3和R4各自独立地与基本构造的苯基结合，能够形成芳香族烃基或杂芳香族烃基。

5. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件，其特征在于，

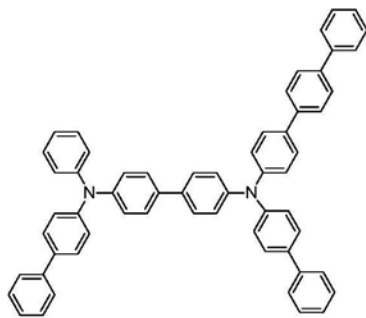
上述R1、R2、R3和R4是各自独立的苯基、双苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、咔唑或茚基，或者上述R1、R2、R3和R4各自独立地与基本构造的苯基结合，形成萘、蒽或菲。

6. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件，其特征在于，

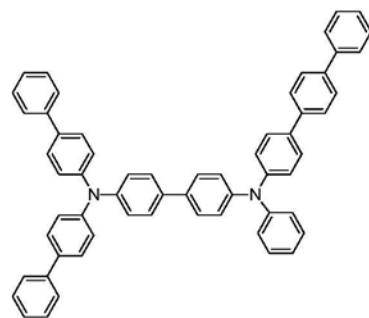
上述有机化合物是下述化合物101至112中的任意一个：



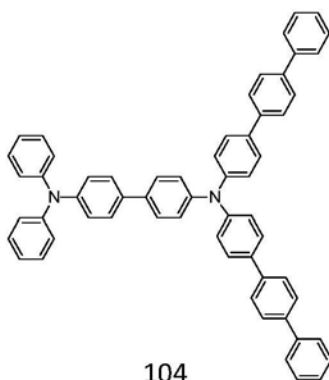
101



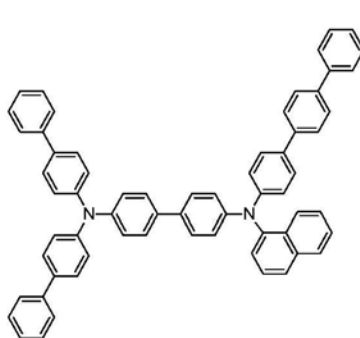
102



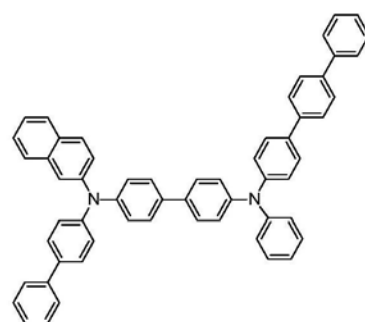
103



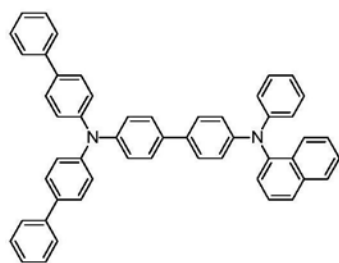
104



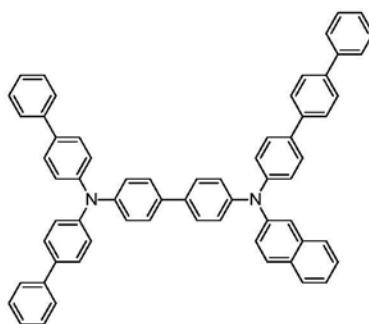
105



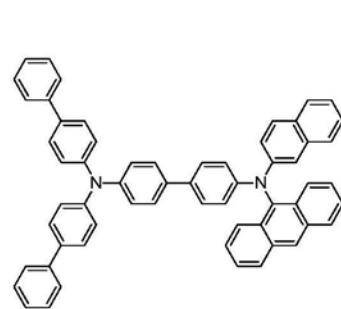
106



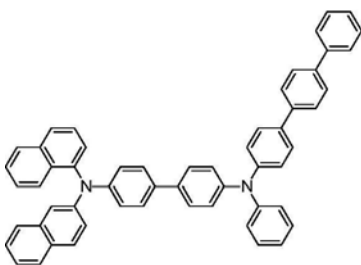
107



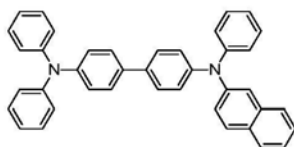
108



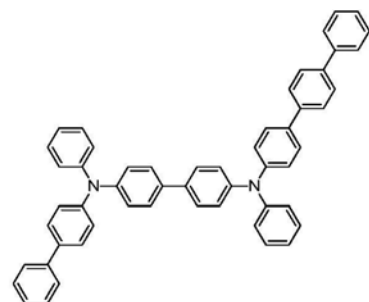
109



110



111



112

。

一种蓝色荧光掺杂物质,含有此物质的有机薄膜及有机电致发光器件

【技术领域】

[0001] 本发明属于显示屏领域,更为详细的说,本发明涉及一种蓝色荧光掺杂物质以及将该物质用于制备显示屏中的有机薄膜和有机电致发光器件。

【背景技术】

[0002] 目前为止,大部分平板显示屏为液晶显示屏,但是在全世界范围内一直在积极努力地开发更为经济、性能更加优越,同时与液晶显示屏具有差别的新颖平板显示屏。最近,作为下一代平板显示屏而受到瞩目的有机电致发光器件,与液晶显示屏相比,具有驱动电压低、响应速度快、视野角度广等优点。

[0003] 根据有机电致发光器件的结构,由基板、阳极、从阳极接收空穴的空穴注入层、用于传输空穴的空穴传输层、阻止电子从发光层进入到空穴传输层的电子阻隔层、空穴和电子相结合而发光的发光层、阻止空穴从发光层进入到电子传输层的空穴阻隔层、从阴极接收电子并向传输到发光层的电子传输层、从阴极接收电子的电子注入层以及阴极构成。根据不同情况,无需独立的发光层,而在电子传输层或空穴传输层掺杂少量的荧光或者磷光性染料,来构成发光层,在使用高分子的情况下,一般来说,一个高分子可以同时执行空穴传输层和发光层及电子传输层的角色。两个电极之间的有机物薄膜层,可以使用真空沉积法或旋涂法、喷墨打印、激光烫印等方法来形成。像这样,之所以以多层薄膜的结构来制作有机电致发光器件是为了实现电极和有机物之间的界面稳定化,并且在使用有机物的情况下,由于空穴和电子的移动速度差异大,因此,使用适当的空穴传输层和电子传输层,使得空穴和电子有效率地传达到发光层,实现空穴和电子的密度均衡,从而提高发光效率。

[0004] 有机电致发光器件的驱动原理如下:向上述阳极和阴极之间施加电压时,从阳极注入的空穴就要经由空穴注入层和空穴传输层移动到发光层。同时,电子从阴极经由电子注入层和电子传输层,注入到发光层,在发光层中与载流子再结合而形成激子。激子在此状态下变化为基态,由此,发光层的荧光性分子发光,形成画像。此时,激发态通过单重激发态回到基态,所发出来的光叫做“荧光”;通过三重激发态回到基态,所发出来的光叫做“磷光”。通过单重激发态回到基态的概率为25%,通过三重激发态回到基态的概率为75%,因此,发光效率有限;使用磷光的话,三重态75%和单重激发态25%都可以用来发光,因此,理论上来说,内部量子效率可以达到100%。

[0005] 这种有机电致发光器件最大的问题是使用寿命短和发光效率低,随着显示屏的大面积化,使用寿命短和发光效率低成为必须要解决的部分。

[0006] 特别是蓝色,虽然可以使用如ADN、DPVBi等物质作为主体物质,使用如芳香族胺类化合物、酞菁染料铜化合物、咪唑类衍生物、二萘嵌苯类衍生物、香豆素类衍生物、茈萘类衍生物等物质作为掺杂物,但是很难得到深蓝色,并且存在越往短波波长寿命越短的问题。

[0007] 因此,在呈现天然色的全色显示方面,切实要求开发出使用寿命长能够发出深蓝色光的材料以及与这种蓝色材料的能级相适应的其他有机材料。

[0008] [先行技术文献]

[0009] [专利文献]

[0010] 韩国授权专利10-0846221号

【发明内容】

[0011] 本发明解决的技术问题：

[0012] 为了解决现有技术中的不足，本发明提供一种蓝色荧光掺杂物质，从而使有机电致发光器件的发光效率和发光寿命均得到提高。

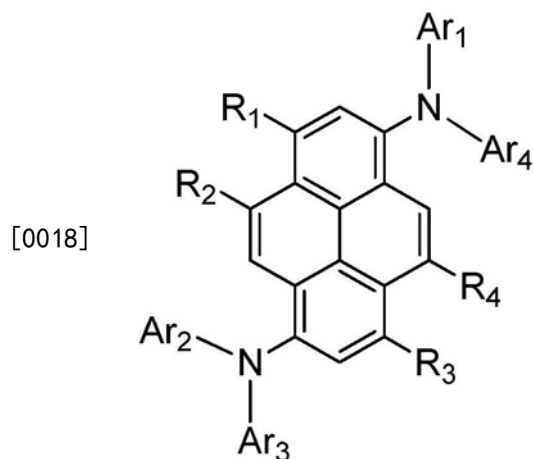
[0013] 另外，本发明目的在于提供一种有机电致发光器件，通过包含如上所述的蓝色掺杂物质，从而降低驱动电压、提高发光效率和延长发光寿命。

[0014] 另外，本发明目的在于提供一种有机电致发光器件，通过组合包含上述蓝色掺杂物质和特定的空穴传输层物质，进一步改善驱动电压、器件的发光效率和发光寿命。

[0015] 解决问题的手段

[0016] 本发明提供下述用通式1表示的有机化合物：

[0017] [通式1]



[0019] 上式中，

[0020] Ar1、Ar2、Ar3和Ar4是各自独立的以选自由C1～C10的直链或支链烷基、C3～C12的环烷基、C1～C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃、Si(CH₃)₃、苯、萘、9,9-二甲芴、咔唑、二苯并呋喃、茚、二萘嵌苯组成的组中的一种以上取代或非取代的碳素数6至60的芳香族烃基，

[0021] 或是以选自由C1～C10的直链或支链烷基、C3～C12的环烷基、C1～C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃、Si(CH₃)₃、苯、萘、9,9-二甲芴、咔唑、二苯并呋喃、茚、二萘嵌苯组成的组中的一种以上取代或非取代，并包含选自由S、O、N和Si组成的组中的一种以上的元素的碳素数5至60的杂芳香族烃基，

[0022] Ar1、Ar2、Ar3和Ar4是各自独立的氢、C1～C10的直链或支链烷基、C3～C12的环烷基、C1～C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃或Si(CH₃)₃，

[0023] 或者以选自由C1～C10的直链或支链烷基、C3～C12的环烷基、C1～C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃、Si(CH₃)₃、苯、萘、9,9-二甲芴、咔唑、二苯并呋喃、茚、二萘嵌苯组成的组中的一种以上取代或非取代的碳素数6至60的芳香族烃基，

[0024] 或者以选自由C1～C10的直链或支链烷基、C3～C12的环烷基、C1～C10的烷氧基、

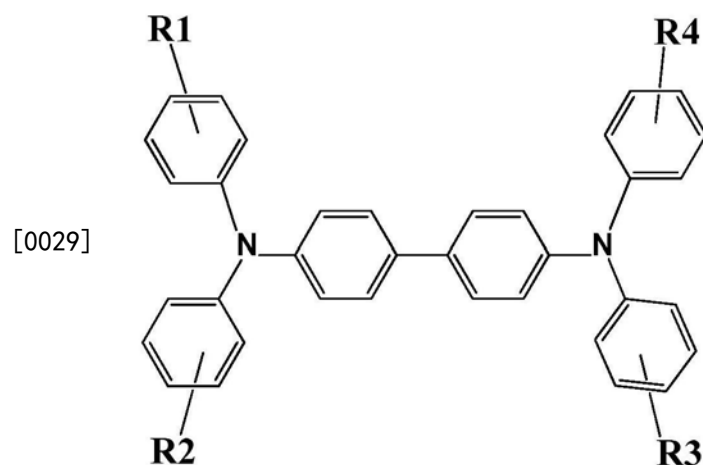
卤族、CN、CF₃、Si(CH₃)₃、苯、萘、9,9-二甲芴、咔唑、二苯并呋喃、茈、蒽、二萘嵌苯组成的组中的一种以上取代或非取代,并包含选自由S、O、N和Si组成的组中的一种以上的元素的碳素数5至60的杂芳香族烃基,

[0025] 但,R1、R2、R3和R4不能均为氢,R1和R2、R3和R4相互结合,能够形成饱和或不饱和的环。

[0026] 另外,本发明提供有机电致发光器件,所述有机电致发光器件在阴极和阳极之间层叠有至少含有发光层的一层或多层的有机薄膜层,上述有机电致发光器件的特征在于,上述发光层含有一种或两种以上的上述有机化合物。

[0027] 上述有机薄膜层可包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层及电子注入层,上述空穴传输层可含有一种或两种以上下述通式2的有机化合物:

[0028] [通式2]



[0030] 上述式中,

[0031] R1、R2、R3和R4各自独立的选自由氢;碳素数1至20的直链或支链烷基;以选自由C1~C10的直链或支链烷基、C1~C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃及Si(CH₃)₃组成的组中的一个以上的取代或非取代的碳素数6至60的芳香族烃基;或者以选自由C1~C10的直链或支链烷基、C1~C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃及Si(CH₃)₃组成的组中的一个以上的取代或非取代,并包含选自由S、O、N及Si组成的组中的一个以上的元素的碳素数5至60的杂芳香族烃基组成的组,

[0032] 上述R1、R2、R3和R4各自独立地与基本构造的苯基结合,能够形成芳香族烃基或杂芳香族烃基。

[0033] 发明的效果

[0034] 本发明提供用作蓝色掺杂物物质来提高有机电致发光器件的发光效率和发光寿命的新型有机化合物。

[0035] 另外,本发明提供通过包含如上所述蓝色掺杂物物质,来提高驱动电压、发光效率和发光寿命的有机电致发光器件。

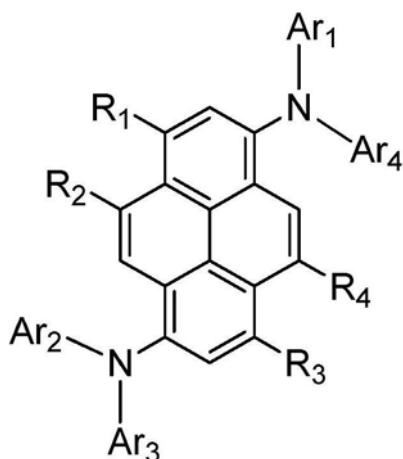
[0036] 另外,本发明提供通过组合包含上述蓝色主体物质和特定的空穴传输层物质,来改善驱动电压、发光效率和发光寿命的有机电致发光器件。

[0037] 【实施发明的具体内容】

[0038] 本发明提供下述用通式1表示的新型有机化合物:

[0039] [通式1]

[0040]



[0041] 上述式中，

[0042] Ar1、Ar2、Ar3和Ar4是各自独立的以选自由C1~C10的直链或支链烷基、C3~C12的环烷基、C1~C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃、Si(CH₃)₃、苯、萆、9,9-二甲芴、咔唑、二苯并呋喃、茚、二萆嵌苯组成的组中的一种以上取代或非取代的碳素数6至60的芳香族烃基，

[0043] 或是以选自由C1~C10的直链或支链烷基、C3~C12的环烷基、C1~C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃、Si(CH₃)₃、苯、萆、9,9-二甲芴、咔唑、二苯并呋喃、茚、二萆嵌苯组成的组中的一种以上取代或非取代，并包含选自由S、O、N和Si组成的组中的一种以上的元素的碳素数5至60的杂芳香族烃基，

[0044] Ar1、Ar2、Ar3和Ar4是各自独立的氢、C1~C10的直链或支链烷基、C3~C12的环烷基、C1~C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃或Si(CH₃)₃，

[0045] 或者以选自由C1~C10的直链或支链烷基、C3~C12的环烷基、C1~C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃、Si(CH₃)₃、苯、萆、9,9-二甲芴、咔唑、二苯并呋喃、茚、二萆嵌苯组成的组中的一种以上取代或非取代的碳素数6至60的芳香族烃基，

[0046] 或者以选自由C1~C10的直链或支链烷基、C3~C12的环烷基、C1~C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃、Si(CH₃)₃、苯、萆、9,9-二甲芴、咔唑、二苯并呋喃、茚、二萆嵌苯组成的组中的一种以上取代或非取代，并包含选自由S、O、N和Si组成的组中的一种以上的元素的碳素数5至60的杂芳香族烃基，

[0047] 但，R1、R2、R3和R4不能均为氢，R1和R2、R3和R4相互结合，能够形成饱和或不饱和的环。

[0048] 上式中，更优选的是，

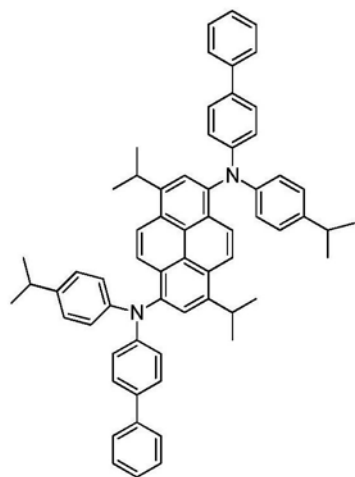
[0049] Ar1、Ar2、Ar3和Ar4是各自独立的以选自C1~C10烷基、苯基、萆基、9,9-二甲芴、和菲的1种以上取代或非取代的苯基、萆基、芴基、咔唑或二苯并呋喃基，

[0050] R1、R2、R3和R4是各自独立的氢或C1~C10的烷基，

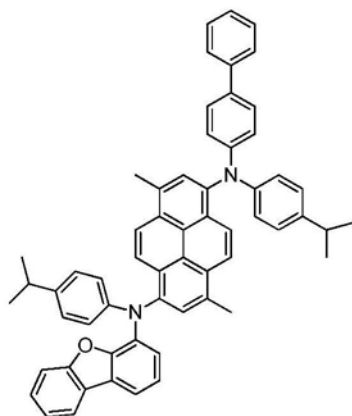
[0051] 或者以选自C1~C10的烷氧基、苯基和萆基中的1种以上取代或非取代的苯基或萆基，但R1、R2、R3和R4不能均为氢。

[0052] 上述有机化合物的具体例子，如下述化合物1至45中任意一个：

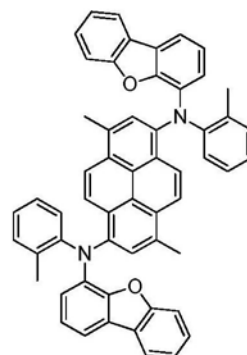
[0053]



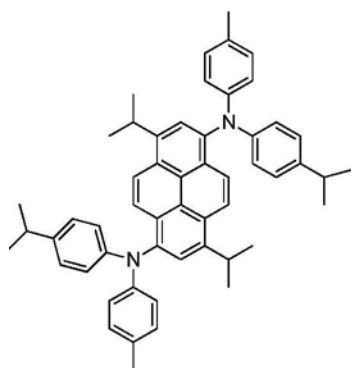
1



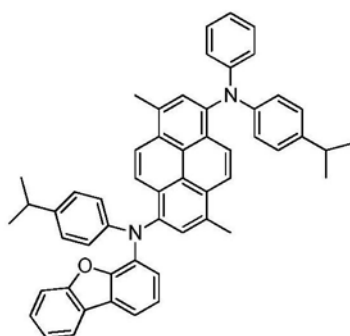
2



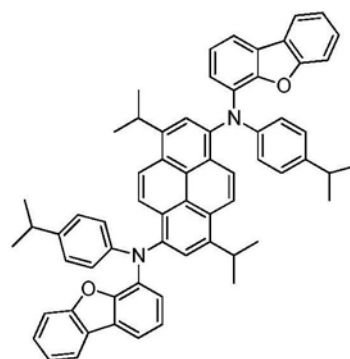
3



4

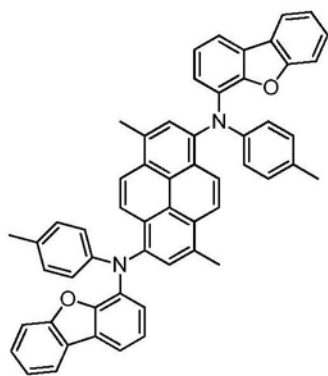


5

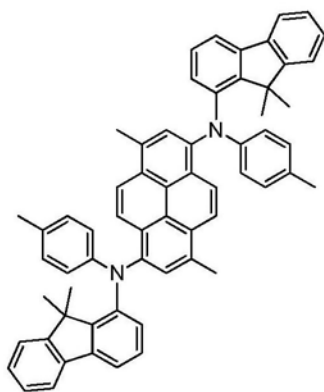


6

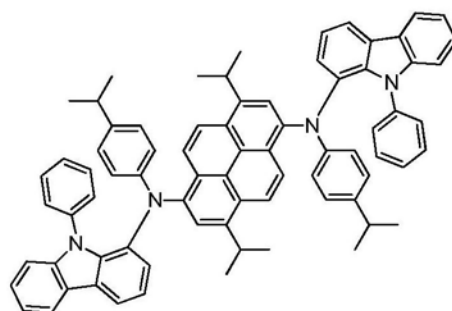
[0054]



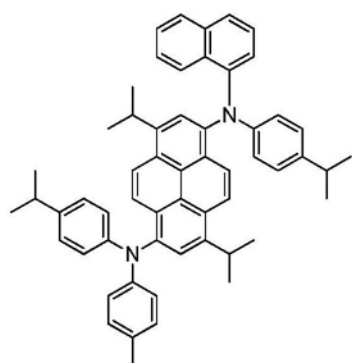
7



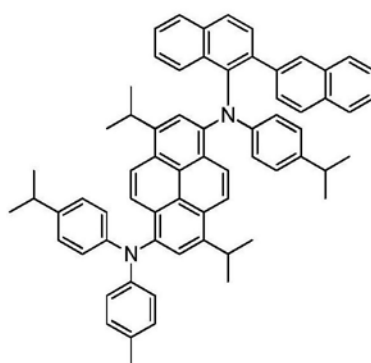
8



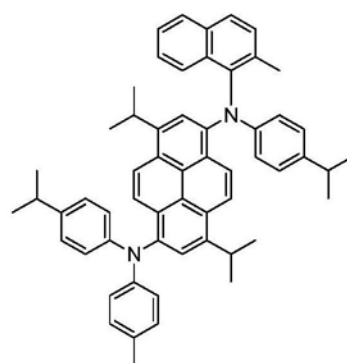
9



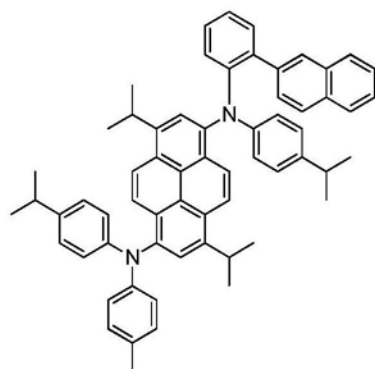
10



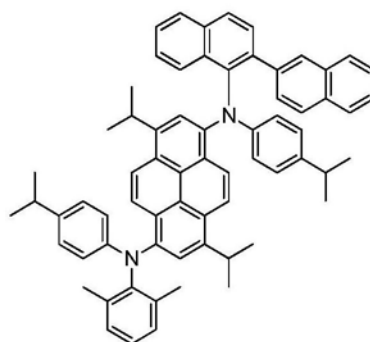
11



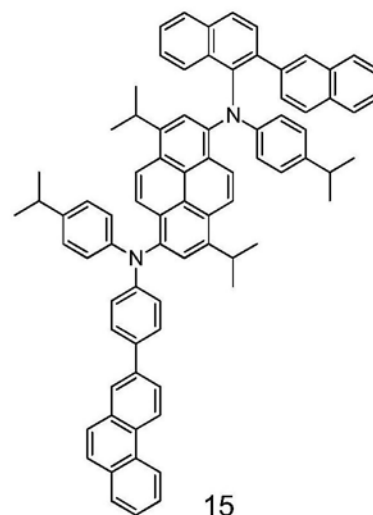
12



13

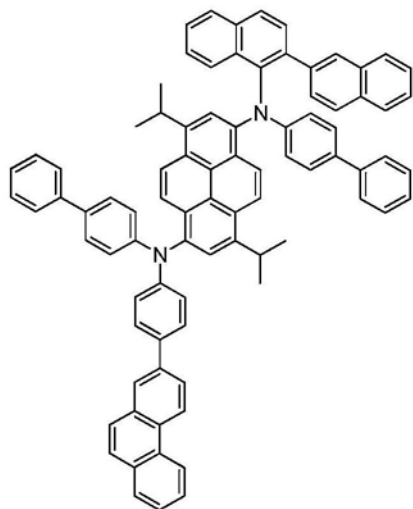


14

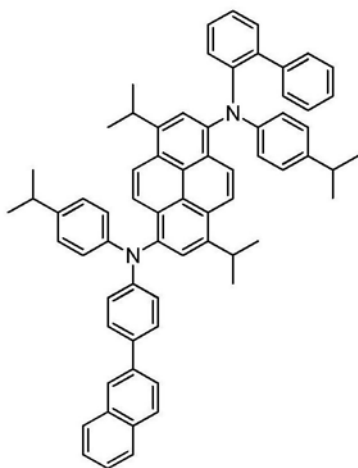


15

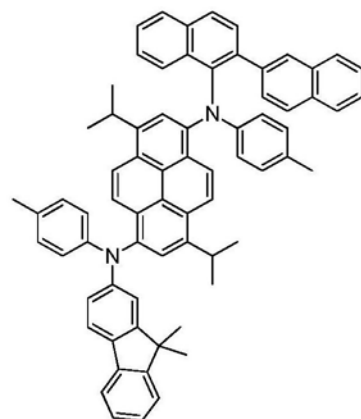
[0055]



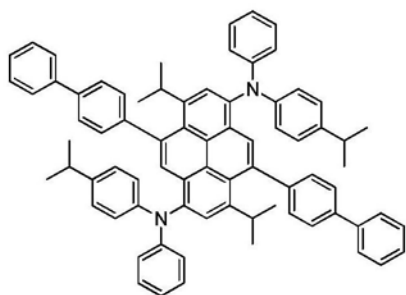
16



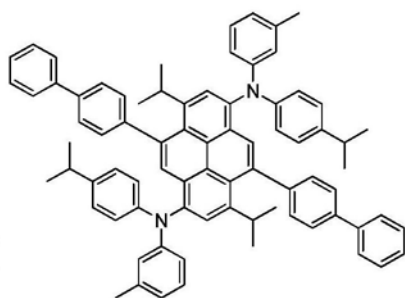
17



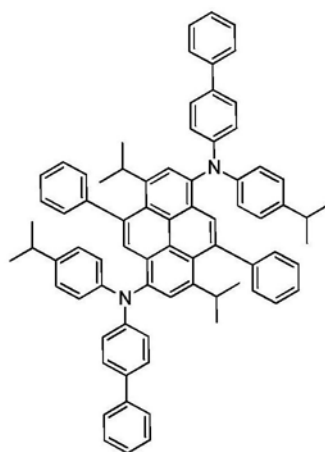
18



19

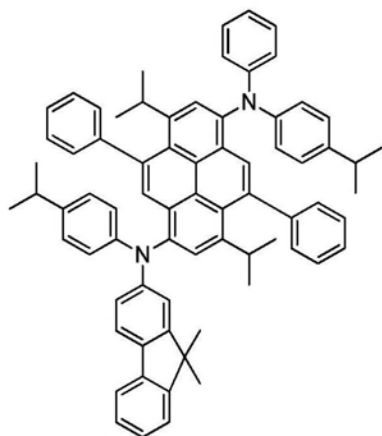


20

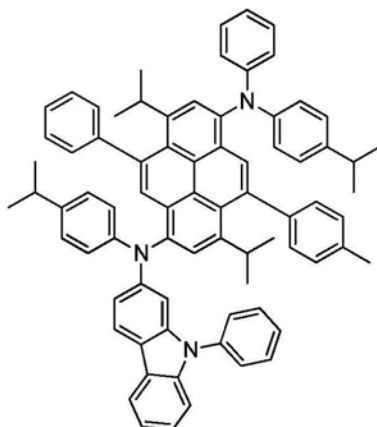


21

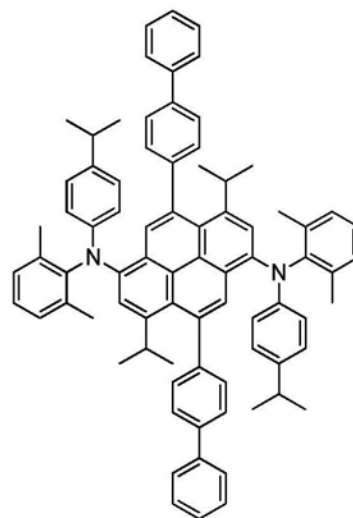
[0056]



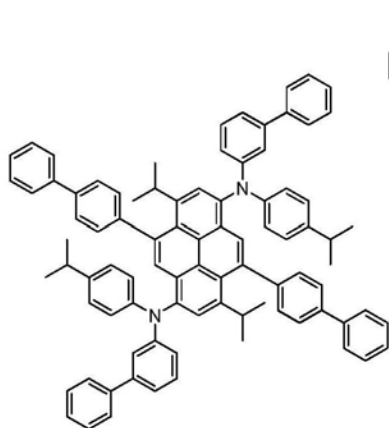
22



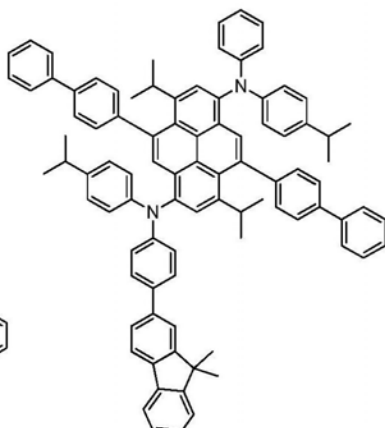
23



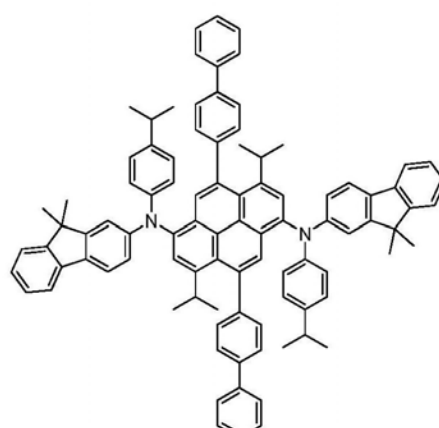
24



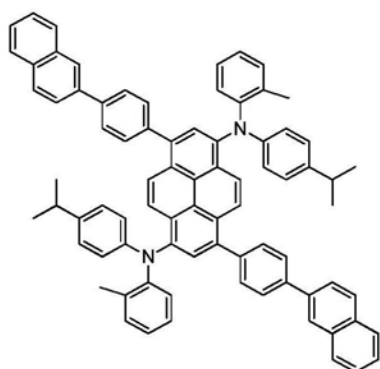
25



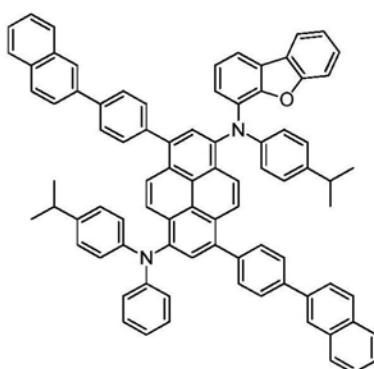
26



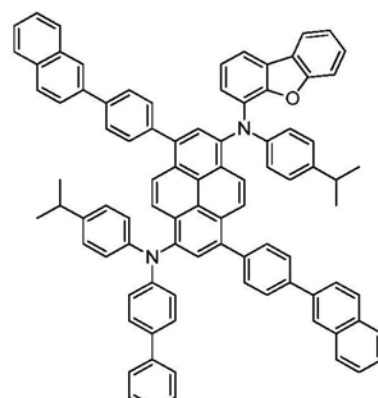
27



28

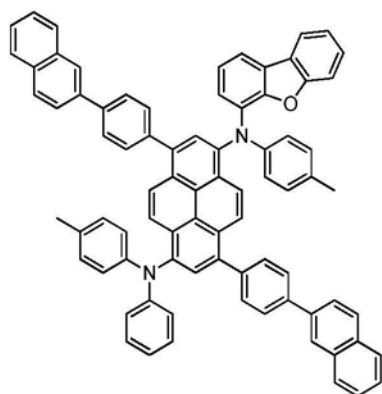


29

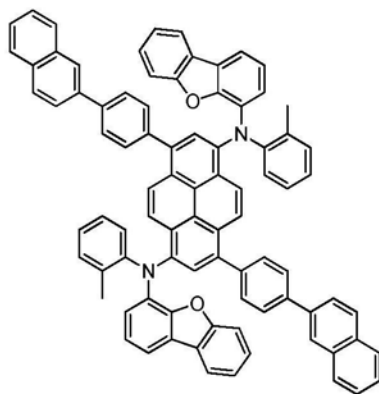


30

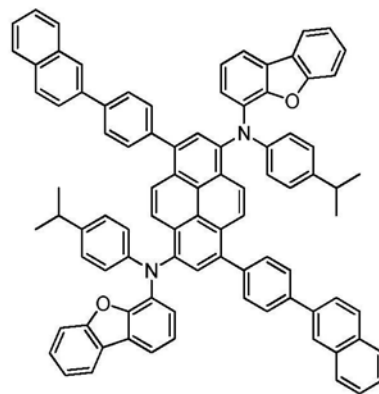
[0057]



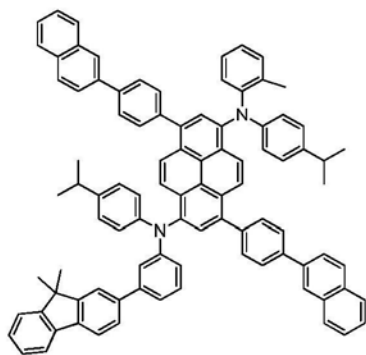
31



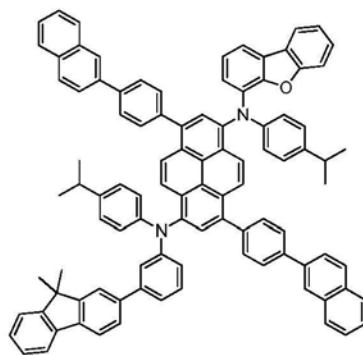
32



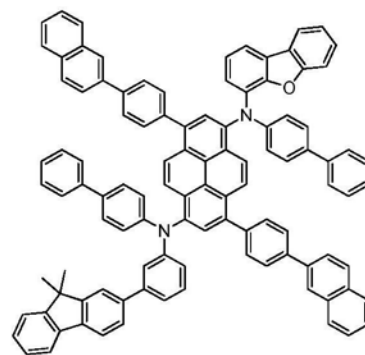
33



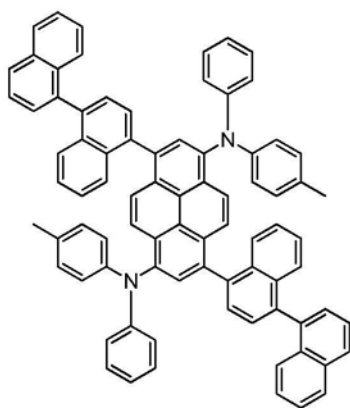
34



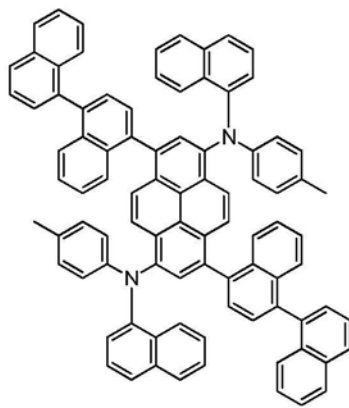
35



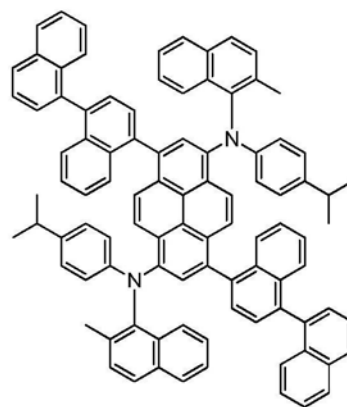
36



37

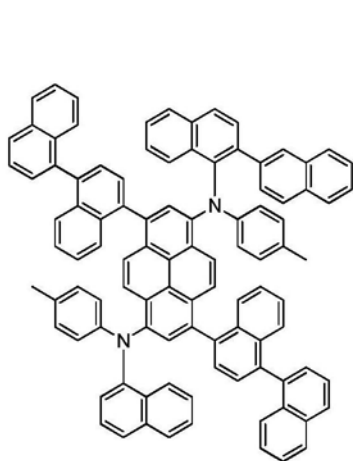


38

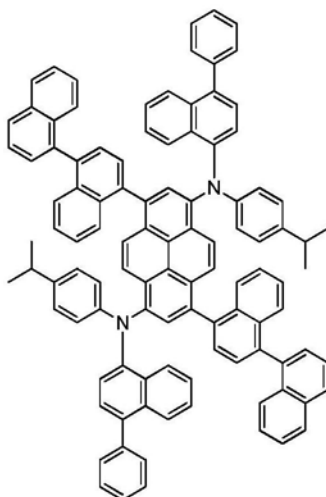


39

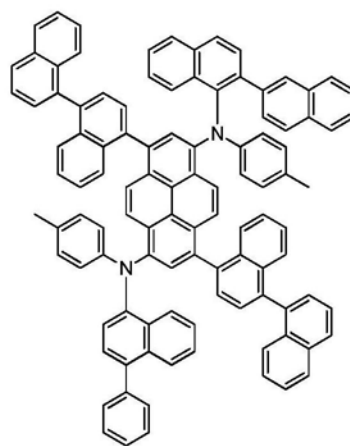
[0058]



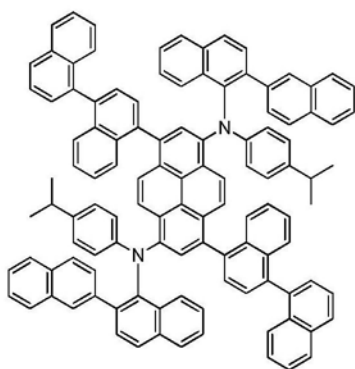
40



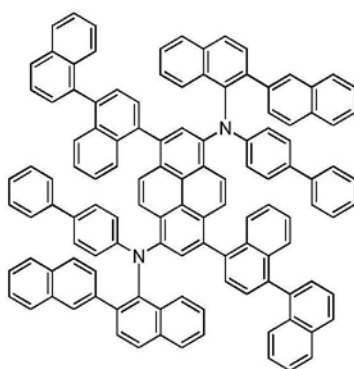
41



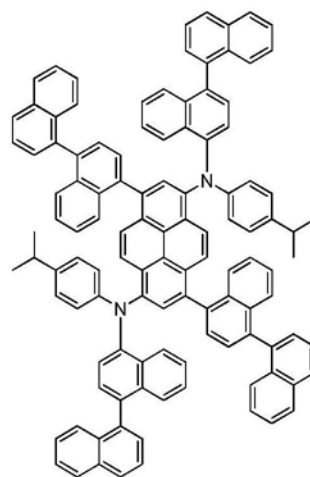
42



43



44



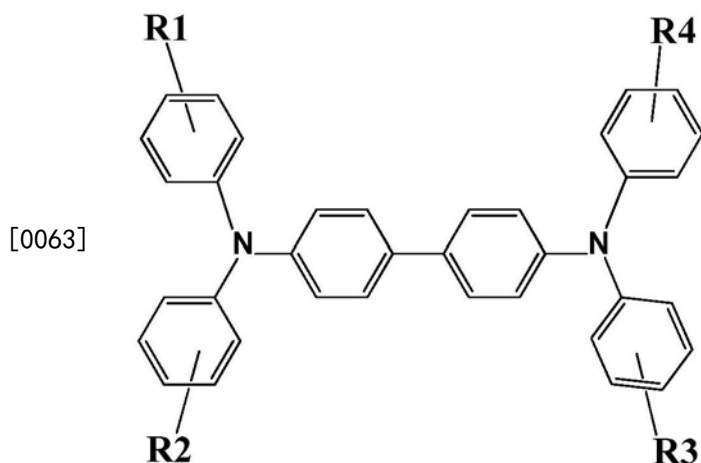
45

[0059] 上述有机化合物可以作为蓝色荧光掺杂物质使用。

[0060] 另外,本发明提供有机电致发光器件,所述有机电致发光器件在阴极和阳极之间层叠有至少含有发光层的一层或多层的有机薄膜层,上述有机电致发光器件的特征在于,上述发光层含有一种或两种以上的上述有机化合物。

[0061] 上述有机薄膜层可包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层及电子注入层,上述空穴传输层可含有一种或两种以上下述通式2的有机化合物:

[0062] [通式2]



[0064] 上述式中，

[0065] R1、R2、R3和R4各自独立的选自由氢；碳素数1至20的直链或支链烷基；以选自由C1～C10的直链或支链烷基、C1～C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃及Si(CH₃)₃组成的组中的一个以上的取代或非取代的碳素数6至60的芳香族烃基；或者以选自由C1～C10的直链或支链烷基、C1～C10的烷氧基、卤族、CN、CF₃及Si(CH₃)₃组成的组中的一个以上的取代或非取代，并包含选自由S、O、N及Si组成的组中的一个以上的元素的碳素数5至60的杂芳香族烃基组成的组，

[0066] 上述R1、R2、R3和R4各自独立地与基本构造的苯基结合，能够形成芳香族烃基或杂芳香族烃基。

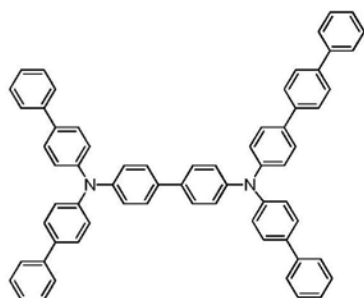
[0067] 上式中，更好的是，

[0068] 上述R1、R2、R3和R4是各自独立的苯基、双苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、咔唑或茚基，

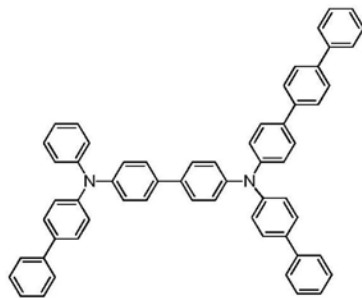
[0069] 或者上述R1、R2、R3和R4各自独立地与基本构造的苯基结合，形成萘、蒽或菲。

[0070] 上述有机化合物的具体例子，可以是下述化合物101至112中任意一个：

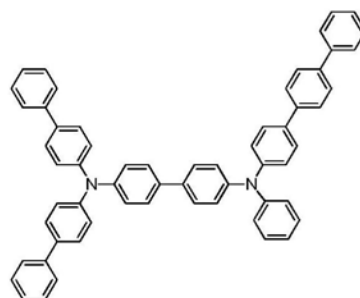
[0071]



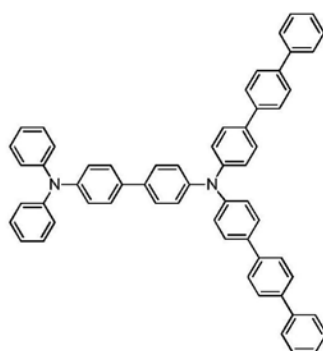
101



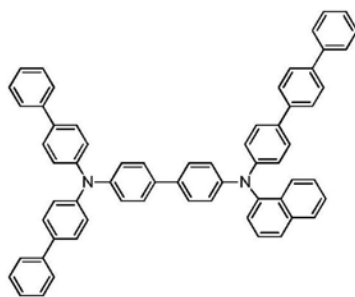
102



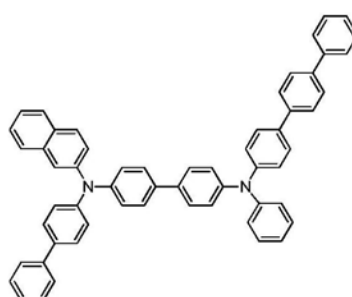
103



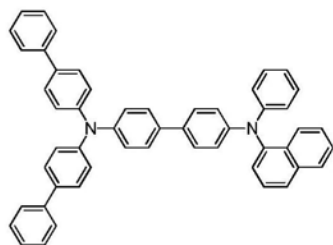
104



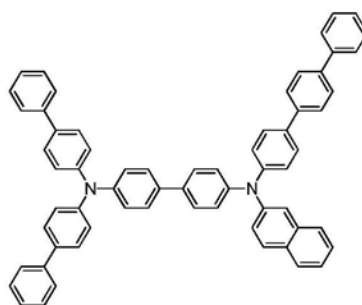
105



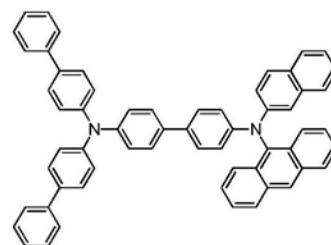
106



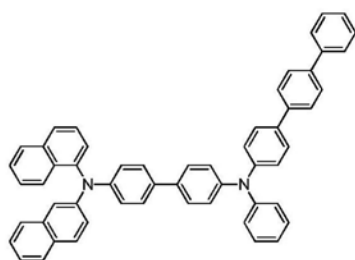
107



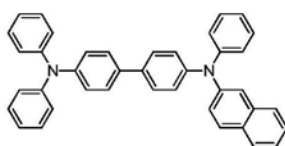
108



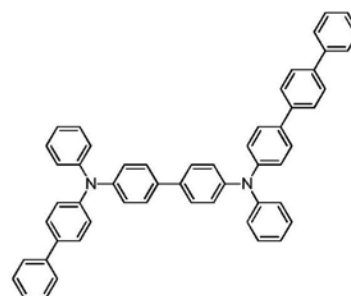
109



110



111



112

[0072] 以下对于本发明涉及的有机电致发光器件将举例说明。但是,下述列举的内容并

不能限定本发明涉及的有机电致发光器件。

[0073] 本发明的有机电致发光器件的制造方法,包括以下步骤:

[0074] 步骤1,采用常规方法将阳极材料过塑在基板表面形成阳极,所采用的基板选择具有良好透明性、表面平滑性、操作性及防水性的玻璃基板或透明塑料基板。另外,阳极材料可以使用透明、传导性优秀的氧化铟锡(ITO),氧化铟锌(IZO),二氧化锡(SnO₂),氧化锌(ZnO)等。

[0075] 步骤2,采用常规方法将空穴注入层材料(HIL)真空热沉积或旋涂在阳极表面,形成空穴注入层。空穴注入层材料可以为CuPc,m-MTDATA,m-MTDAPB,星型胺类的TCTA,2-TNATA,或者从日本出光兴产株式会社(Idemitsu)可以购买到的IDE406。

[0076] 步骤3,采用常规方法将空穴传输层材料(HTL)真空热沉积或旋涂在空穴注入层表面,形成空穴传输层。空穴传输层材料可以为 α -NPD,NPB,或是TPD。最好使用本发明通式2的化合物。

[0077] 步骤4,采用常规方法将发光层材料(EML)真空热沉积或旋涂在空穴传输层表面,形成发光层。发光材料可以为蓄光荧光材料,荧光增白剂,激光色素,有机闪烁体,荧光分析试剂等。具体来说,有卟啉化合物,氧化膦化合物,卟啉氧化膦化合物,FCNIrpic,Alq₃,蒽,菲,芘,蒹,茈,六苯并苯,红荧烯及像喹吖啶酮一样的多环芳烃化合物,像四联苯一样的亚苯基化合物,1,4-双(2-甲基苯乙烯基)苯,1,4-双(4-甲基-5-苯基-2-噻基)苯,1,4-双(5-苯基-2-噻基)苯基,2,5-双(5-t-丁基-2-苯并恶唑基)噻吩,1,4-联苯-1,3-丁二烯,1,6-联苯-1,3,5-己三烯,像1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯一样的液体闪烁用的闪烁物,生长素衍生物的金属载体,香豆素色素,二氰亚甲基色素,二氰基亚甲基噻喃色素,聚甲炔色素,羟基苯蒽色素,咕吨色素,喹诺酮色素,花色素,恶嗪化合物,芪衍生物,螺旋化合物,噻二唑等。

[0078] 进一步地,在空穴传输层和发光层之间还可以添加电子阻隔层(EBL)。

[0079] 步骤5,采用常规方法将电子传输层材料(ETL)真空热沉积或旋涂在发光层表面,形成电子传输层。电子传输层材料没有特别限制,优选使用Alq₃。

[0080] 进一步地,在发光层和电子传输层中间还可以添加空穴阻隔层(HBL),同时在发光层一起使用磷光掺杂物,可以实现防止三线态激子或是空穴扩散到电子传输层的效果。

[0081] 采用常规方法将空穴阻隔层材料(HBL)真空热沉积或旋涂在发光层表面,形成空穴阻隔层。空穴阻隔层材料没有特别的限制,优选Liq,2-甲基-8-羟基喹啉对羟基联苯合铝,BCP,及LiF等。

[0082] 步骤6,采用常规方法将电子注入层材料(EIL)真空热沉积或旋涂在电子传输层表面,形成电子注入层。电子注入层材料可以为LiF,Liq,Li₂O,BaO,NaCl,CsF等。

[0083] 步骤7,采用常规方法将阴极材料真空热沉积或旋涂在电子注入层,形成阴极。阴极材料可以为Li,Al,Al-Li,Ca,Mg,Mg-In,Mg-Ag等。

[0084] 另外,有机电致发光器件使用氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO),可以制成光透射的透明阴极。

[0085] 进一步地,根据上述覆盖层组合物,在阴极表面还可以进一步形成覆盖层(CPL)。

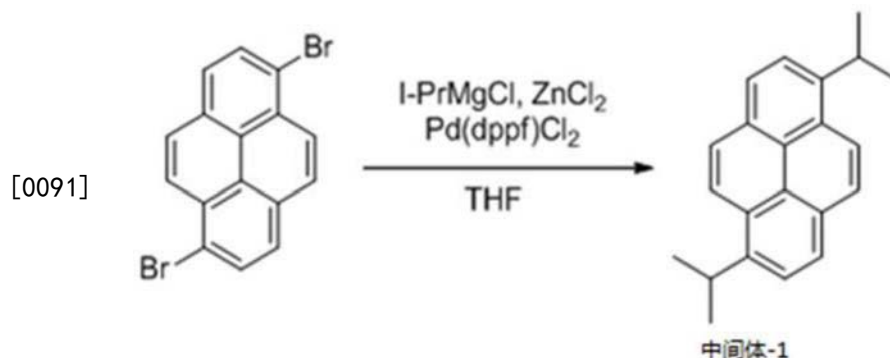
[0086] 根据上述有机电致发光器件的制造方法,可以以阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极的顺序来制造,同样,也能以阴极/电子注入层/电子传输层/发光层/空穴传输层/空穴注入层/阳极的顺序来制造。

[0087] 以下将对通式1和通式2化合物的合成方法通过实施例来说明。但是,下述列举的方法并不能限定本发明涉及的化合物合成方法,本发明涉及的化合物可以根据下述列举的方法和此领域公知的方法来制造。

[0088] <通式1的化合物合成>

[0089] 中间体-1的合成

[0090] [反应式1]

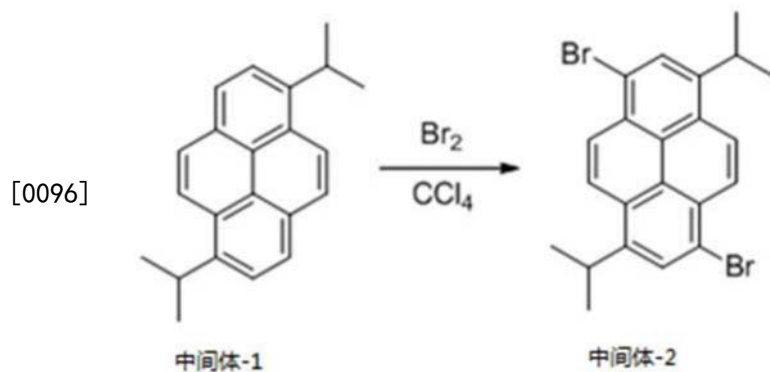


[0092] 在氮气保护条件下,1,6-二溴蒽3.60g (10mmol), Pd(dppf)Cl₂0.37g (0.5mmol), ZnCl₂1.36g (10mmol) 溶于无水四氢呋喃40mL,将反应物温度降至-25℃,在烧瓶内慢慢滴加2.0M异丙基氯化镁10mL,生成的溶液在80℃加热条件下搅拌4小时.反应结束后,将稀盐酸100mL添加到反应溶液中分离有机层,用碳酸氢钠溶液和氯化钠溶液洗涤,无水硫酸镁除去有机层内水分,抽滤,浓缩有机溶液得到的化合物用Hex:EA=9:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-1 1.826 (65%)。

[0093] 中间体-1MS (FAB): 286 (M⁺)

[0094] 中间体-2的合成

[0095] [反应式2]



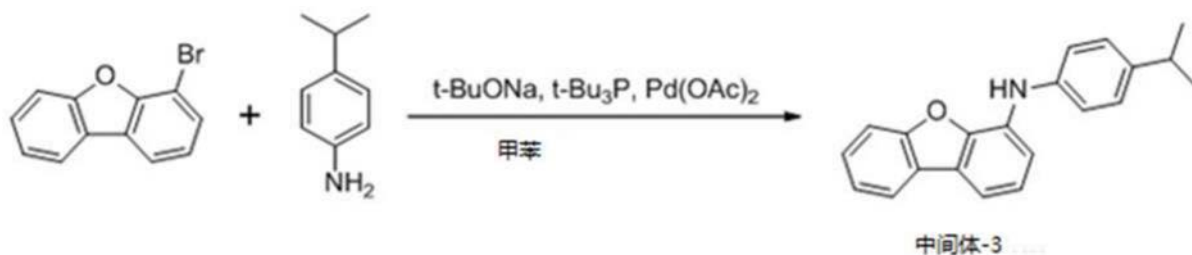
[0097] 在三口圆底烧瓶中将中间体-1 2.86g (10mmol) 溶于CCl₄40mL,向圆底烧瓶中设置的滴液漏斗倒入Br₂4.00g (25mol) 和CCl₄30mL,在圆底烧瓶中经过4小时慢慢滴下,注入N₂去除产生的HBr.滴液结束后,在氮气保护条件下搅拌1小时,反应结束后,过滤生成的沉淀物,使用甲苯使沉淀物再结晶,得到中间体-2 2.58g (58%)。

[0098] 中间体-2MS (FAB): 444 (M⁺)

[0099] 中间体-3的合成

[0100] [反应式3]

[0101]



[0102] 在氮气保护条件下,加入4-溴二苯并呋喃2.47g (10mmol) 和4-异丙基苯胺1.35g (10mmol),溶于甲苯30mL,分别加入Pd (OAc)₂ 0.05g (0.2mmol), 1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol),回流5小时。

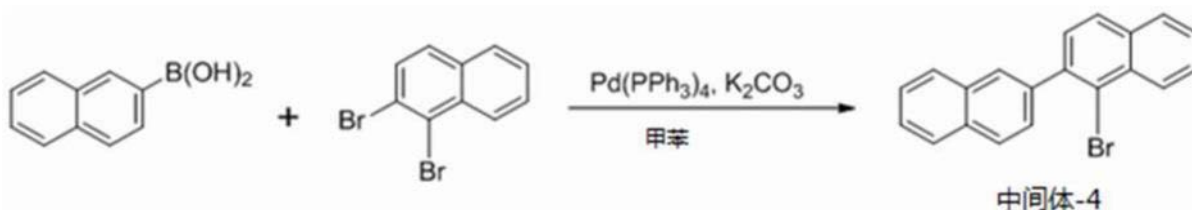
[0103] 反应结束后,反应物温度降至常温,加入甲苯150mL, H₂O 150mL,淬取后,用无水硫酸镁干燥,抽滤,浓缩有机溶液得到的化合物用Hex:EA=5:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-3 2.60g (86%)。

[0104] 中间体-3MS (FAB) :301 (M⁺)

[0105] 中间体-4的合成

[0106] [反应式4]

[0107]



[0108] 在氮气保护条件下,加入2-(叔丁基二甲基硅氧基)萘-6-硼酸1.72g (10mmol) 和1,2-二溴萘2.86g (10mmol),溶于甲苯40mL,分别加入Pd (PPh₃)₄ 0.58g (0.5mmol) 和2M K₂CO₃ 15mL (30mmol),回流24小时。

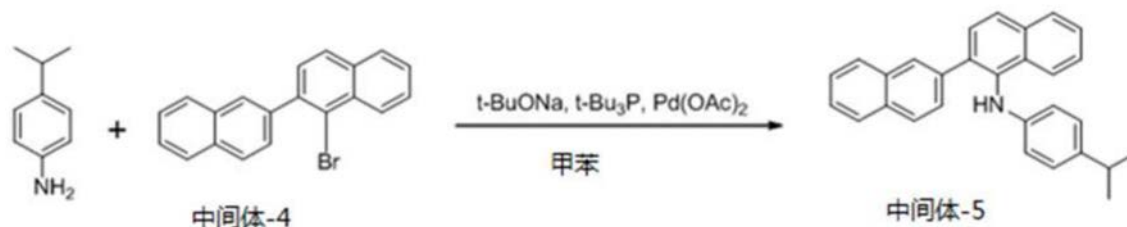
[0109] 反应结束后,反应物温度降至常温,加入MC 150mL, H₂O 150mL,淬取MC层后,用无水硫酸镁干燥浓缩后,用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-4 2.17g (65%)。

[0110] 中间体-19MS (FAB) :333 (M⁺)

[0111] 中间体-5的合成

[0112] [反应式5]

[0113]



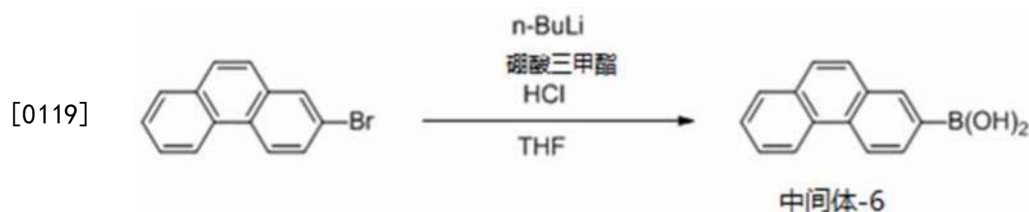
[0114] 在氮气保护条件下,加入4-异丙基苯胺1.35g (10mmol) 和中间体-4 3.33g (10mmol),溶于甲苯40mL,分别加入Pd (OAc)₂ 0.05g (0.2mmol), 1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol),回流5小时。

[0115] 反应结束后,反应物温度降至常温,加入甲苯150mL,H₂O 150mL,淬取后用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液,得到的化合物用Hex:EA=5:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-5 2.60g (86%)。

[0116] 中间体-5MS (FAB) :283 (M⁺)

[0117] 中间体-6的合成

[0118] [反应式6]



[0120] 在氮气保护条件下,2-溴菲2.57g (10mmol) 溶于无水四氢呋喃40mL,将反应物温度降至-78℃,慢慢滴加2.5M正丁基锂4mL,反应物在0℃条件下搅拌1小时,再将反应物温度降至-78℃,滴加硼酸三甲酯12.47g (12mmol),常温搅拌12小时。反应结束后,加入2N-HCl水溶液,搅拌30分钟,用乙醚淬取。

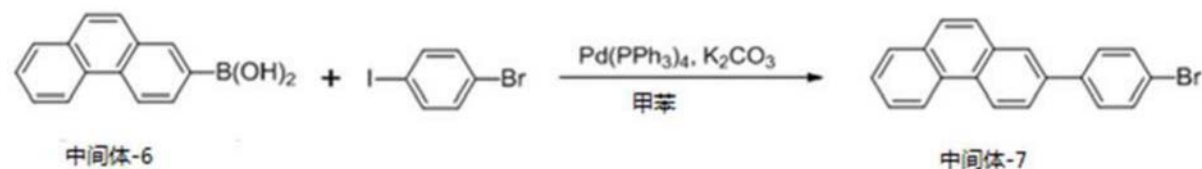
[0121] 无水硫酸镁除去有机层内水分,抽滤,浓缩有机溶液得到的化合物用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-6 1.95g (88%)。

[0122] 中间体-6MS (FAB) :222 (M⁺)

[0123] 中间体-7的合成

[0124] [反应式7]

[0125]



[0126] 在氮气保护条件下,加入中间体-6 2.22g (10mmol) 和1-溴-4-碘苯2.83g (10mmol),溶于甲苯40mL,分别加入Pd (PPh₃)₄ 0.58g (0.5mmol) 和2M K₂CO₃ 15mL (30mmol),回流24小时。

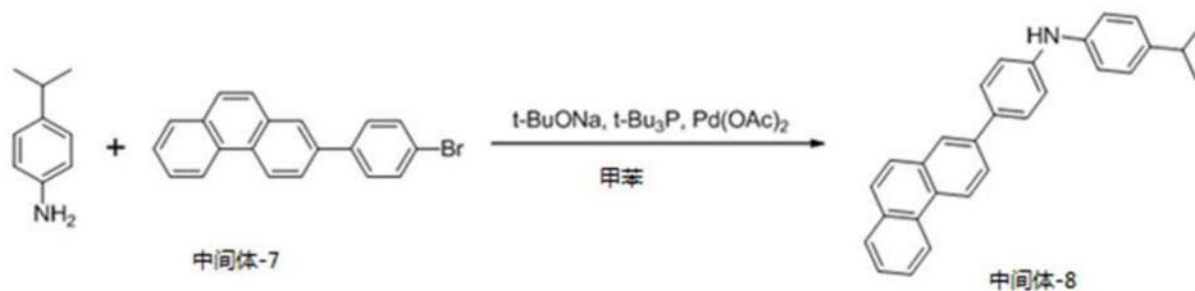
[0127] 反应结束后,反应物温度降至常温,加入MC 200mL,H₂O 200mL,淬取MC层,用无水硫酸镁干燥浓缩,用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-7 2.63g (79%)。

[0128] 中间体-7MS (FAB) :333 (M⁺)

[0129] 中间体-8的合成

[0130] [反应式8]

[0131]



[0132] 在氮气保护条件下,加入4-异丙基苯胺1.35g (10mmol) 和中间体-7 3.33g (10mmol),溶于甲苯40mL,分别加入Pd(OAc)₂ 0.05g (0.2mmol), 1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol),回流6小时。

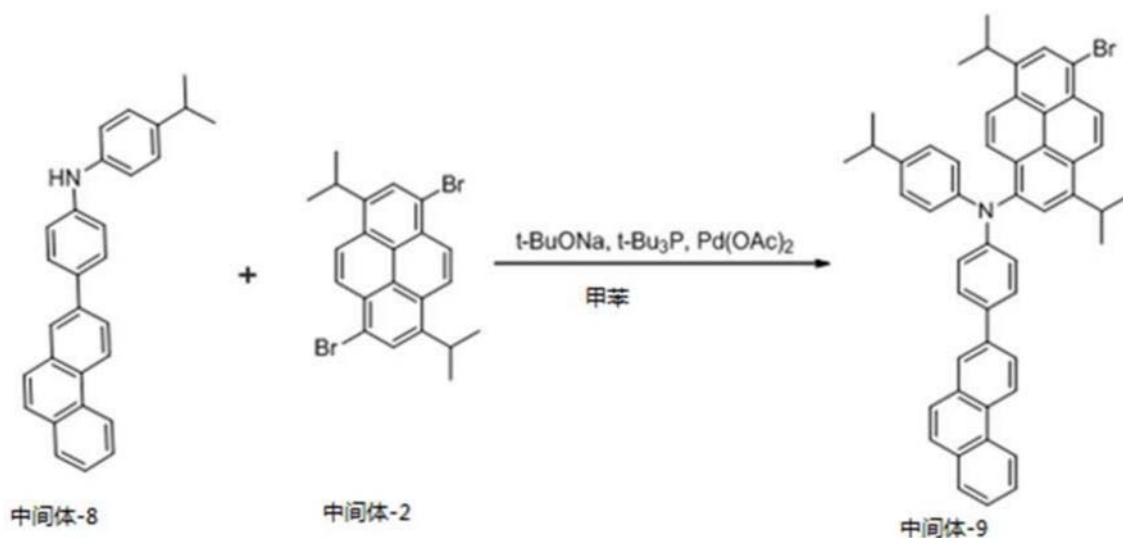
[0133] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯150mL, H₂O 150mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-8 3.14g (81%)。

[0134] 中间体-8MS (FAB) :387 (M⁺)

[0135] 中间体-9的合成

[0136] [反应式9]

[0137]



[0138] 在氮气保护条件下,加入中间体-8 3.88g (10mmol) 和中间体-2 4.44g (10mmol),溶于甲苯50mL,分别加入Pd(OAc)₂ 0.05g (0.2mmol), 1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol),回流8小时。

[0139] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯200mL, H₂O 200mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-9 5.86g (78%)。

[0140] 中间体-9MS (FAB) :750 (M⁺)

[0141] 中间体-10的合成

[0142] [反应式10]

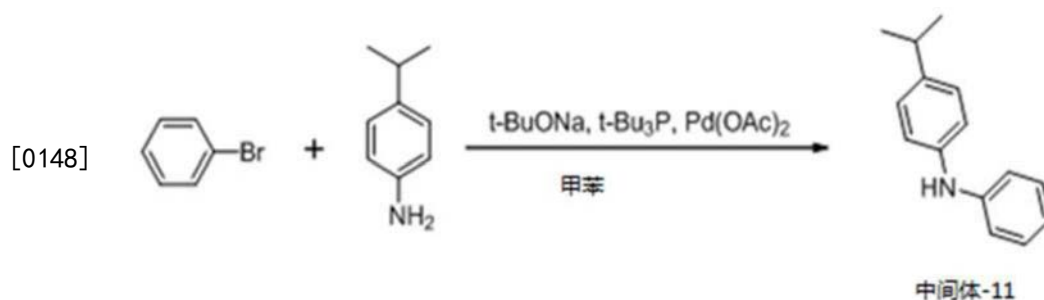


[0144] 在三口圆底烧瓶中将中间-12.86g (10mmol) 溶于CCl₄40mL,向圆底烧瓶中设置的滴液漏斗倒入Br₂5.59g (35mmol) 和CCl₄ 40mL,在圆底烧瓶中经过6小时慢慢滴下,注入N₂去除产生的HBr。滴液结束后,在氮气保护条件下搅拌1小时,反应结束后,过滤生成的沉淀物,使用甲苯使沉淀物再结晶,用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间-10 2.17g (36%)。

[0145] 中间-10MS (FAB) :601 (M⁺)

[0146] 中间-11的合成

[0147] [反应式11]



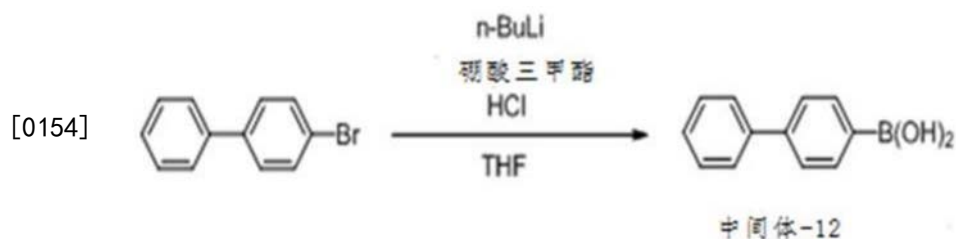
[0149] 在氮气保护条件下,加入溴苯1.57g (10mmol) 和4-异丙基苯胺1.35g (10mmol),溶于甲苯40mL,分别加入Pd (OAc)₂0.05g (0.2mmol), 1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol),回流6小时。

[0150] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯150mL,H₂O 150mL萃取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=5:1的洗脱液过层析柱,得到中间-11 1.88g (89%)。

[0151] 中间-11MS (FAB) :211 (M⁺)

[0152] 中间-12的合成

[0153] [反应式12]



[0155] 在氮气保护条件下,4-溴联苯2.33g (10mmol) 溶于无水四氢呋喃40mL,将反应物温度降至-78℃,慢慢滴加2.5M正丁基锂4mL,反应物在0℃条件下搅拌1小时,再将反应物温度

降至-78℃,滴加硼酸三甲酯12.47g (12mmol),常温搅拌12小时。反应结束后,加入2N-HCl水溶液,搅拌30分钟,用乙醚淬取。

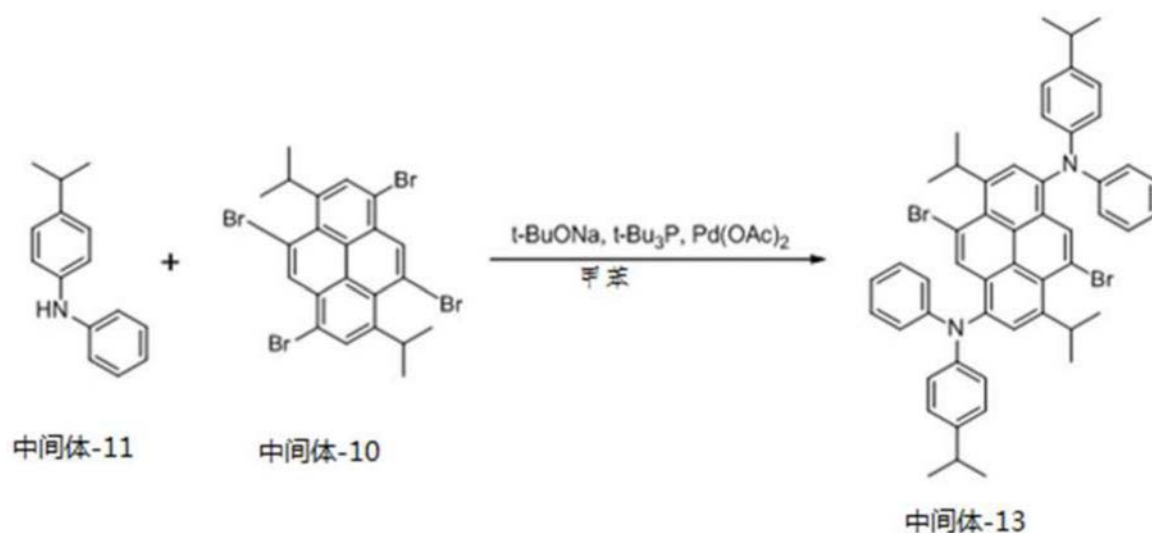
[0156] 无水硫酸镁除去有机层内水分,抽滤,浓缩有机溶液得到的化合物用Hex:EA=6:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-12 1.82g (92%)。

[0157] 中间体-12MS (FAB):198 (M^+)

[0158] 中间体-13的合成

[0159] [反应式13]

[0160]



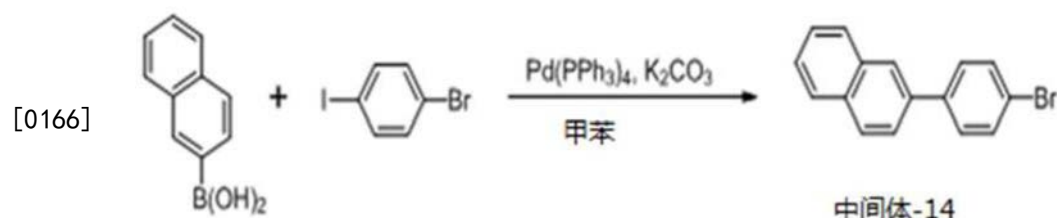
[0161] 在氮气保护条件下,加入中间体-11 2.11g (10mmol) 和中间体-106.02g (10mmol),溶于甲苯50mL,分别加入Pd(OAc)₂0.05g (0.2mmol),1M t-Bu₃P0.4mL (0.4mmol),t-BuONa 2.88g (30mmol),回流8小时。

[0162] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯200mL,H₂O 200mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-13 4.57g (53%)。

[0163] 中间体-13MS (FAB):862 (M^+)

[0164] 中间体-14的合成

[0165] [反应式14]



[0167] 在氮气保护条件下,加入2-萘硼酸1.72g (10mmol) 和1-溴-4-碘苯2.83g (10mmol),溶于甲苯40mL,分别加入Pd(PPh₃)₄0.58g (0.5mmol) 和2M K₂CO₃15mL (30mmol),回流24小时。

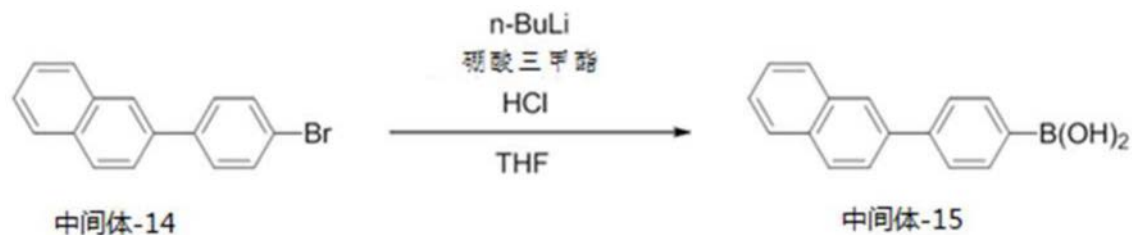
[0168] 反应结束后,反应物温度降至常温,用MC 200mL,H₂O 200mL淬取MC层,用无水硫酸镁干燥浓缩后,用Hex:EA=5:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-14 2.38 (84%)。

[0169] 中间体-14MS (FAB):283 (M^+)

[0170] 中间体-15的合成

[0171] [反应式15]

[0172]



[0173] 在氮气保护条件下,中间体-14 2.84g (10mmol) 溶于无水四氢呋喃40mL,将反应物温度降至-78℃,慢慢滴加2.5M正丁基锂4mL,反应物在0℃条件下搅拌1小时,再将反应物温度降至-78℃,滴加硼酸三甲酯12.47g (12mmol),常温搅拌12小时。反应结束后,加入2N-HCl水溶液,搅拌30分钟,用乙醚萃取。

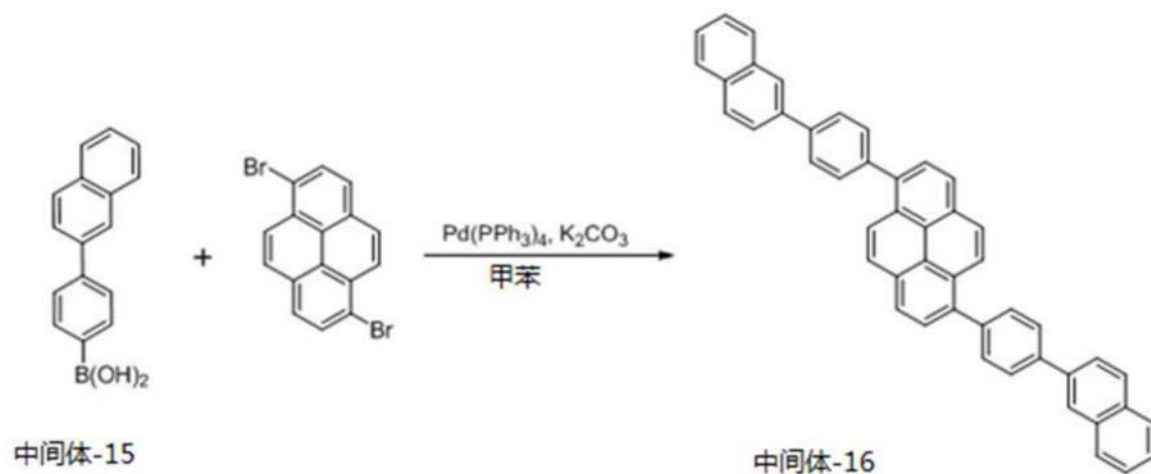
[0174] 无水硫酸镁除去有机层内水分,抽滤,浓缩有机溶液得到的化合物用Hex:EA=6:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-15 2.56g (91%)。

[0175] 中间体-15MS (FAB) :248 (M^+)

[0176] 中间体-16的合成

[0177] [反应式16]

[0178]



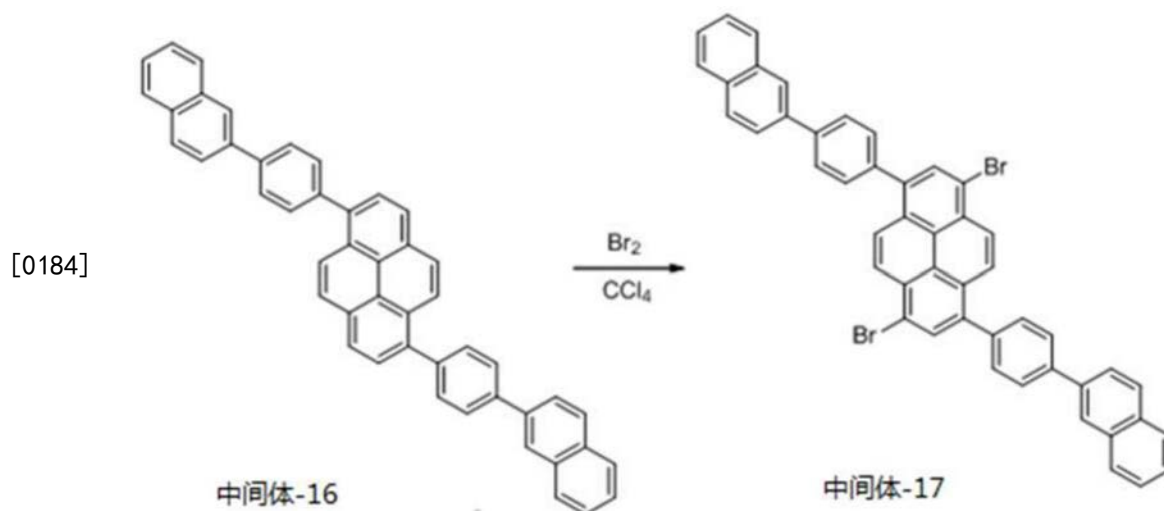
[0179] 在氮气保护条件下,加入中间体-15 2.48g (10mmol) 和1,6-二溴萘3.60g (10mmol),溶于甲苯45mL,分别加入 $Pd(PPh_3)_4$ 0.58g (0.5mmol) 和2M K_2CO_3 15mL (30mmol),回流24小时。

[0180] 反应结束后,反应物温度降至常温,用MC 200mL, H_2O 200mL萃取MC层,用无水硫酸镁干燥浓缩后,用Hex:EA=5:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-16 4.49 (74%)。

[0181] 中间体-16MS (FAB) :606 (M^+)

[0182] 中间体-17的合成

[0183] [反应式17]

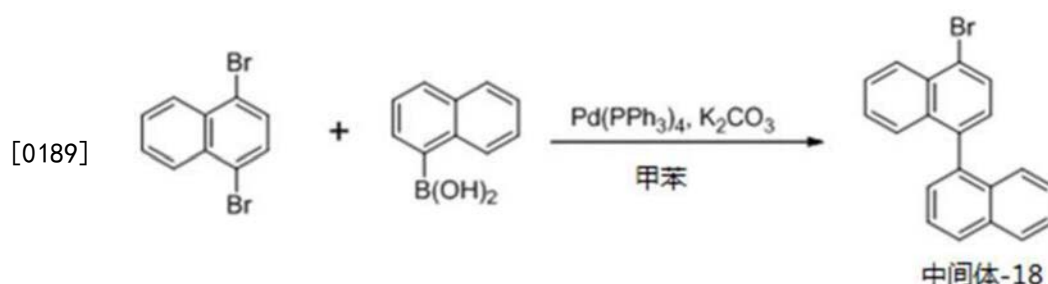


[0185] 在三口圆底烧瓶中将中间-16 6.07g (10mmol) 溶于CCl₄50mL,向圆底烧瓶中设置的滴液漏斗倒入Br₂4.00g (25mol) 和CCl₄40mL,在圆底烧瓶中经过6小时慢慢滴下,注入N₂去除产生的HBr。滴液结束后,在氮气保护条件下搅拌1小时,反应结束后,过滤生成的沉淀物,使用甲苯使沉淀物再结晶,用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间-17 1.76g (23%)。

[0186] 中间-17MS (FAB) :764 (M⁺)

[0187] 中间-18的合成

[0188] [反应式18]



[0190] 在氮气保护条件下,加入1,4-二溴萘2.86g (10mmol) 和萘-1-基硼酸1.72g (10mmol),溶于甲苯40mL,分别加入Pd (PPh₃)₄0.58g (0.5mmol) 和2M K₂CO₃15mL (30mmol),回流24小时。

[0191] 反应结束后,反应物温度降至常温,用MC 150mL,H₂O 150mL淬取MC层,用无水硫酸镁干燥浓缩后,用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间-18 1.93 (58%)。

[0192] 中间-18MS (FAB) :333 (M⁺)

[0193] 中间-19的合成

[0194] [反应式19]

[0195]

Compound 18

Compound 19

[0196] 在氮气保护条件下,中间体-18 3.33g (10mmol) 溶于无水四氢呋喃40mL,将反应物温度降至-78℃,慢慢滴加2.5M正丁基锂4mL,反应物在0℃条件下搅拌1小时,再将反应物温度降至-78℃,滴加硼酸三甲酯12.47g (12mmol),常温搅拌12小时。反应结束后,加入2N-HCl水溶液,搅拌30分钟,用乙醚淬取。

[0197] 无水硫酸镁除去有机层内水分,抽滤,浓缩有机溶液得到的化合物用Hex:EA=5:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-19 2.47g (83%)。

[0198] 中间体-19MS (FAB) : 333 (M^+)

[0199] 中间体-20的合成

[0200] [反应式20]

[0201]

中间体-19 + 1,2-二溴萘 $\xrightarrow[\text{甲苯}]{\text{Pd(PPh}_3)_4, \text{K}_2\text{CO}_3}$ 中间体-20

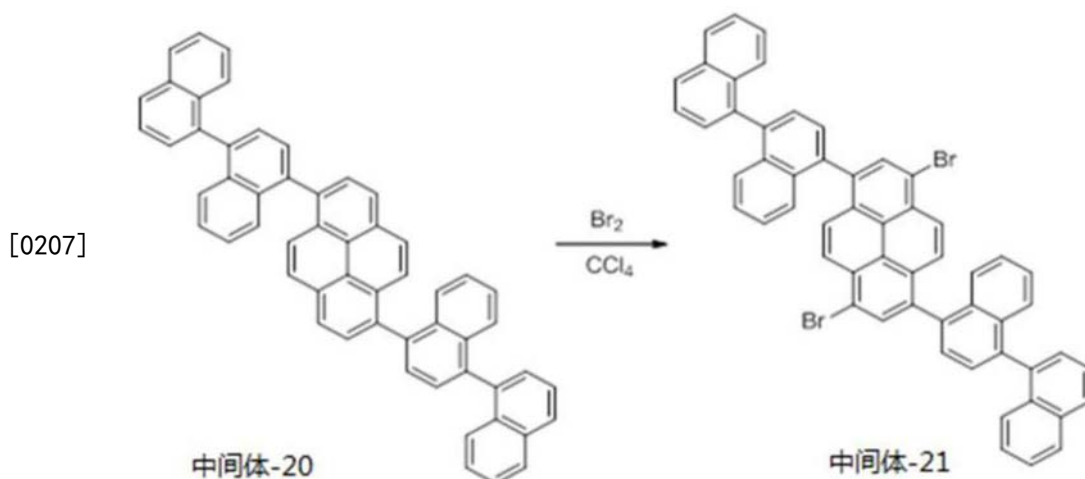
[0202] 在氮气保护条件下,加入中间体-19 3.33g (10mmol) 和1,6-二溴苈3.60g (10mmol),溶于甲苯50mL,分别加入Pd(PPh₃)₄0.58g (0.5mmol) 和2M K₂CO₃15mL (30mmol),回流24小时。

[0203] 反应结束后,反应物温度降至常温,用MC 150mL,H₂O 150mL淬取MC层,用无水硫酸镁干燥浓缩后,用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-20 5.09g (72%)。

[0204] 中间体-20MS (FAB) : 706 (M^+)

[0205] 中间体-21的合成

[0206] [反应式21]



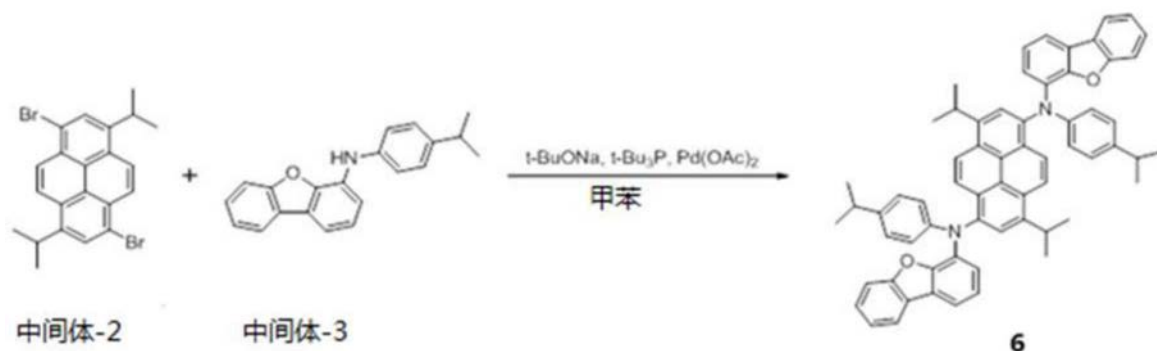
[0208] 在三口圆底烧瓶中将中间-20 7.07g (10mmol) 溶于CCl₄50mL, 向圆底烧瓶中设置的滴液漏斗倒入Br₂4.00g (25mol) 和CCl₄40mL, 在圆底烧瓶中经过6小时慢慢滴下, 注入N₂去除产生的HBr。滴液结束后, 在氮气保护条件下搅拌1小时, 反应结束后, 过滤生成的沉淀物, 使用甲苯使沉淀物再结晶, 用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱, 得到中间-21 1.82g (21%)。

[0209] 中间-21MS (FAB) : 864 (M⁺)

[0210] 化合物[6]的合成

[0211] [反应式22]

[0212]



[0213] 在氮气保护条件下, 加入中间-2 4.44g (10mmol) 和中间-3 3.01g (10mmol), 溶于甲苯60mL, 分别加入Pd (OAc)₂ 0.05g (0.2mmol), 1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol), 回流8小时。

[0214] 反应结束后, 反应物温度降至常温, 用甲苯200mL, H₂O 200mL淬取, 用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分, 抽滤, 浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱, 得到化合物6 6.46g (73%)。

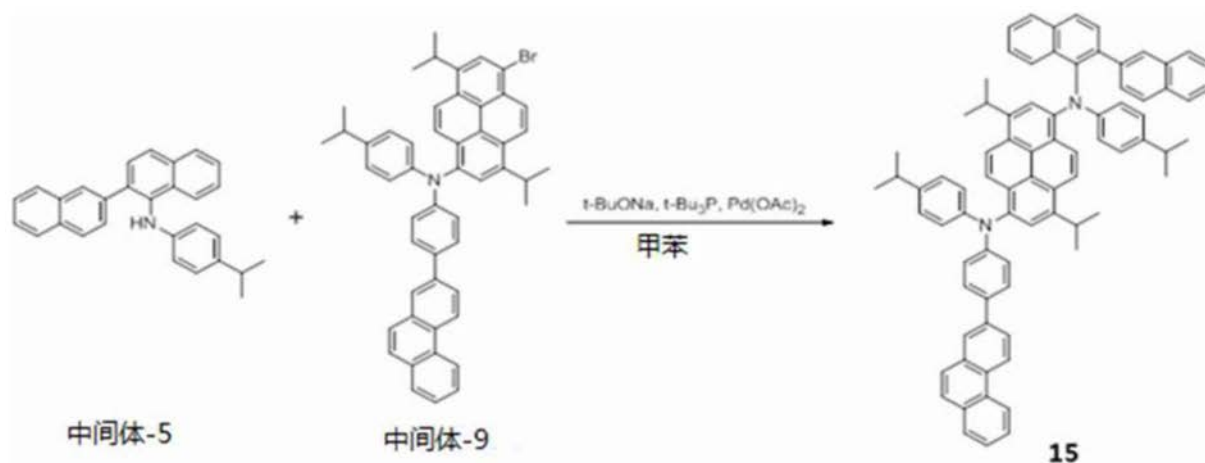
[0215] ¹H NMR (DMSO, 300Hz) : δ (ppm) = 8.20–7.59 (m, 6H), 7.39–6.71 (m, 22H), 3.00–2.52 (q, 4H), 1.36–1.04 (d, 24H)

[0216] MS (FAB) : 885 (M⁺)

[0217] 化合物[15]的合成

[0218] [反应式23]

[0219]



[0220] 在氮气保护条件下，加入中间体-5 3.88g (10mmol) 和中间体-9 97.51g (10mmol)，溶于toluene (甲苯) 70mL，分别加入 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.05g (0.2mmol)，1M $t\text{-Bu}_3\text{P}$ 0.4mL (0.4mmol)， $t\text{-BuONa}$ 2.88g (30mmol)，回流8小时。

[0221] 反应结束后，反应物温度降至常温，用甲苯250mL， H_2O 250mL淬取，用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分，抽滤，浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱，得到化合物15 9.31g (88%)。

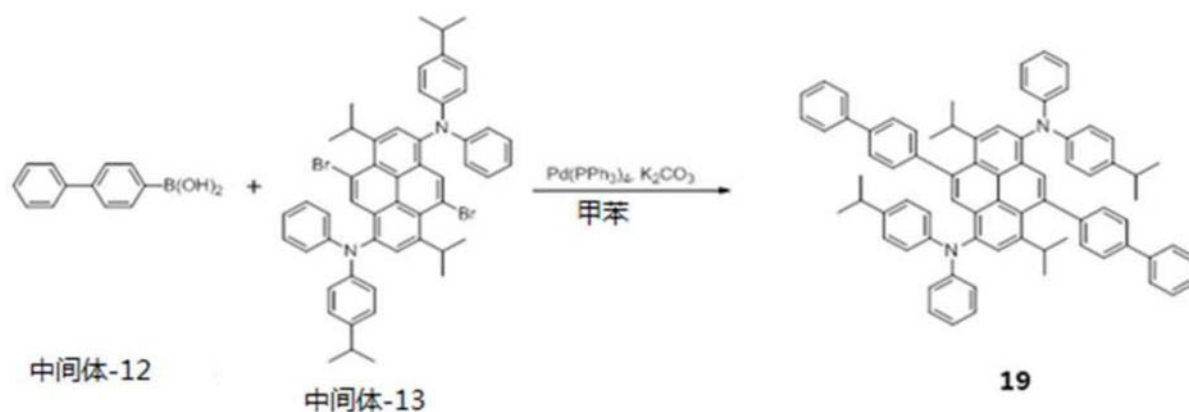
[0222] $^1\text{H NMR}$ (DMSO, 300Hz): δ (ppm) = 8.70–8.51 (d, 2H), 8.24–7.61 (m, 6H), 7.45–6.85 (m, 28H), 6.81–6.61 (d, 4H), 4.05–3.78 (m, 2H), 2.98–2.71 (m, 2H), 1.49–1.31 (d, 12H), 1.31–1.12 (d, 12H)

[0223] MS (FAB): 1057 (M^+)

[0224] 化合物[19]的合成

[0225] [反应式24]

[0226]



[0227] 在氮气保护条件下，加入中间体-12 1.98g (10mmol) 和中间体-13 8.63g (10mmol)，溶于甲苯70mL，分别加入 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.05g (0.2mmol) 和2M K_2CO_3 15mL (30mmol)，回流24小时。

[0228] 反应结束后，反应物温度降至常温，用MC 200mL， H_2O 200mL淬取MC层，用无水硫酸镁干燥浓缩，用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱，得到化合物19 8.07g (80%)。

[0229] $^1\text{H NMR}$ (DMSO, 300Hz): δ (ppm) = 8.21–7.61 (m, 8H), 7.45–6.61 (m, 28H), 6.81–6.61

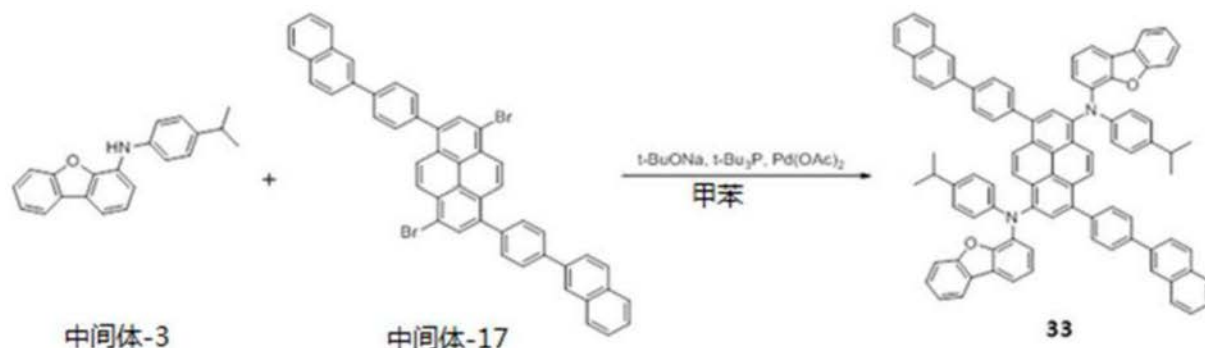
(d, 4H), 4.05–3.78 (m, 2H), 2.98–2.71 (m, 2H), 1.47–1.31 (d, 12H), 1.31–1.09 (d, 12H)

[0230] MS (FAB) : 1009 (M^+)

[0231] 化合物[33]的合成

[0232] [反应式25]

[0233]



[0234] 在氮气保护条件下，加入中间体-3 3.01g (10mmol) 和中间体-17 7.65g (10mmol)，溶于甲苯70mL，分别加入Pd (OAc)₂ 0.05g (0.2mmol)，1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol)，t-BuONa 2.88g (30mmol)，回流8小时。

[0235] 反应结束后，反应物温度降至常温，用甲苯250mL，H₂O 250mL淬取，用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分，抽滤，浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱，得到化合物33 8.32g (69%)。

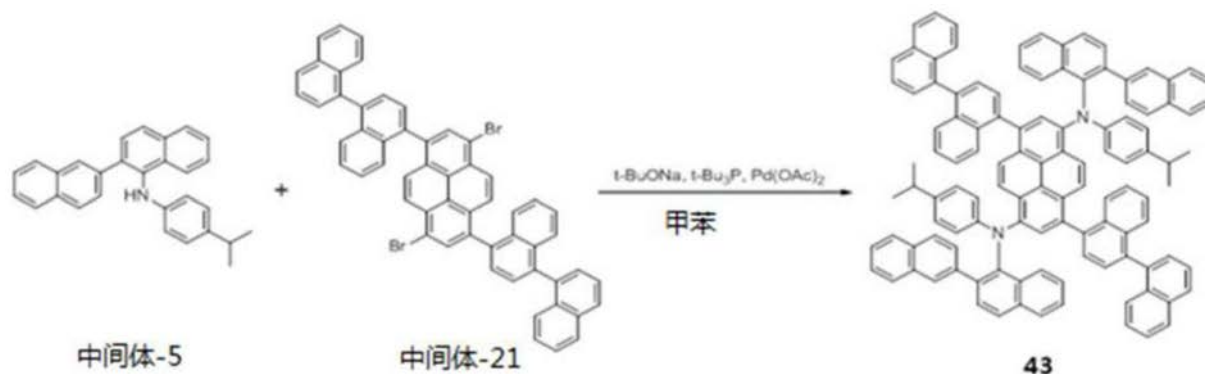
[0236] ¹H NMR (DMSO, 300Hz) : δ (ppm) = 8.35–8.21 (d, 2H), 8.21–7.61 (m, 6H), 7.59–7.25 (m, 22H), 7.25–6.84 (m, 16H), 6.81–6.61 (d, 4H), 2.98–2.71 (m, 2H), 1.35–1.11 (d, 12H)

[0237] MS (FAB) : 1205 (M^+)

[0238] 化合物[43]的合成

[0239] [反应式26]

[0240]



[0241] 在氮气保护条件下，加入中间体-5 3.88g (10mmol) 和中间体-21 8.65g (10mmol)，溶于甲苯50mL，分别加入Pd (OAc)₂ 0.05g (0.2mmol)，1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol)，t-BuONa 2.88g (30mmol)，回流8小时。

[0242] 反应结束后，反应物温度降至常温，用甲苯250mL，H₂O 250mL淬取，用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分，抽滤，浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱，得到化合物43 9.16g (62%)。

[0243] ^1H NMR (DMSO, 300Hz) : δ (ppm) = 8.37–8.21 (d, 4H) , 8.21–7.60 (m, 12H) , 7.60–7.28 (m, 26H) , 7.28–6.85 (m, 20H) , 6.81–6.61 (d, 4H) , 2.98–2.71 (m, 2H) , 1.35–1.11 (d, 12H)

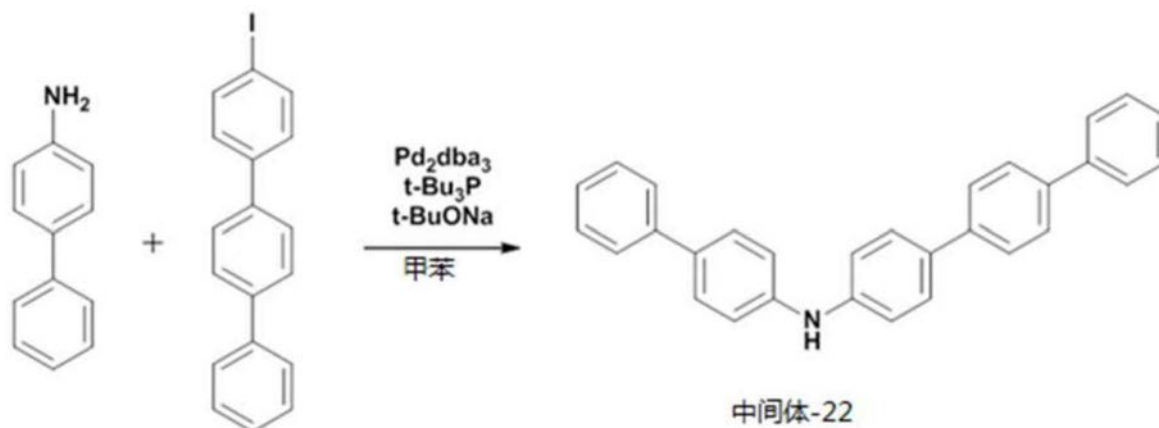
[0244] MS (FAB) : 1477 (M^+)

[0245] <通式2的化合物合成>

[0246] 中间体-22的合成

[0247] [反应式27]

[0248]



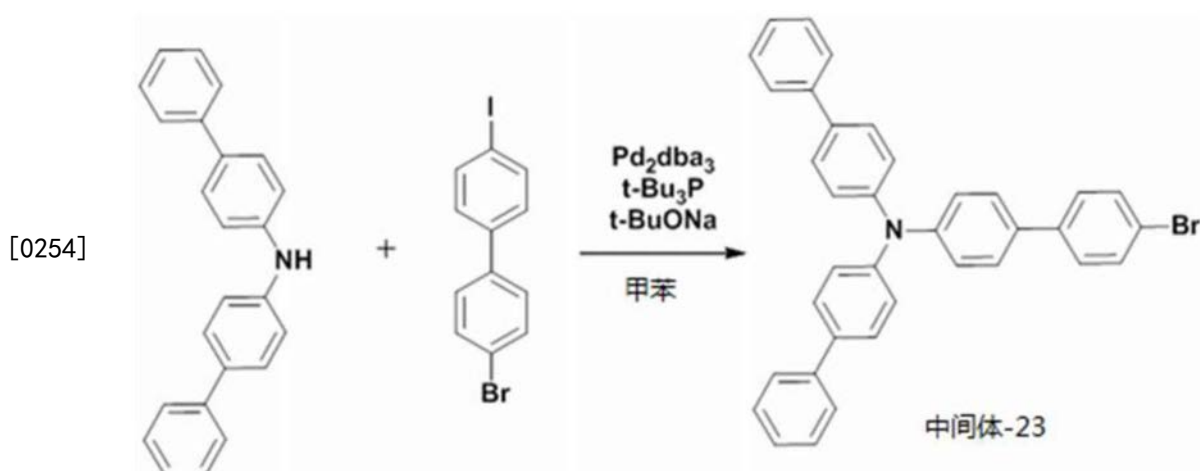
[0249] 在氮气保护条件下,加入[1,1'-联苯]-4-胺1.69g (10mmol) 和4-碘-1,1':4',1''-三联苯3.56g (10mmol) 溶于甲苯50mL,分别加入Pd₂dba₃0.18g (0.2mmol) ,1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol) ,t-BuONa 2.88g (30mmol) ,回流8小时。

[0250] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯200mL, H₂O 200mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-223.02g (76%)

[0251] 中间体-22MS (FAB) : 397 (M^+)

[0252] 中间体-23的合成

[0253] [反应式28]



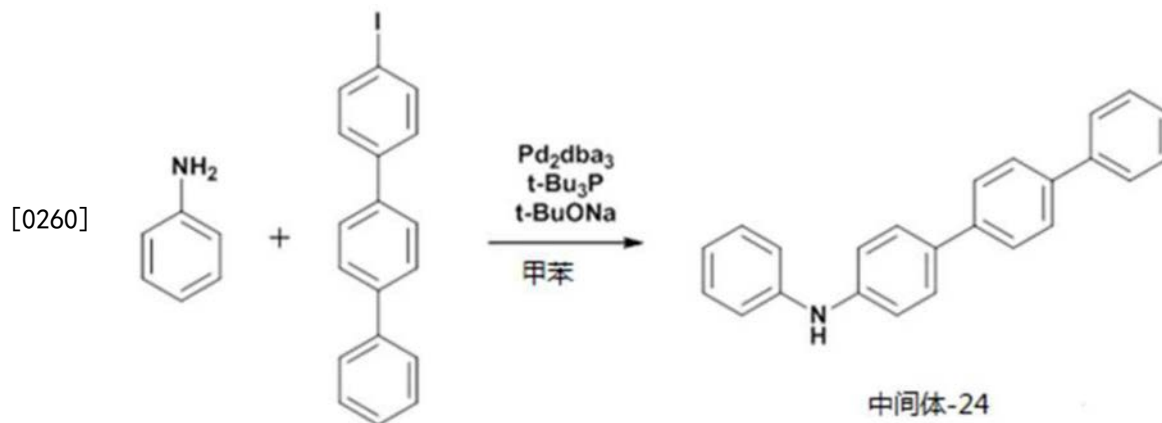
[0255] 在氮气保护条件下,加入二([1,1'-联苯]-4-yl)胺3.21g (10mmol) 和4-溴-4'-碘-1,1'-联苯3.59g (10mmol) ,溶于甲苯50mL,分别加入Pd₂dba₃0.18g (0.2mmol) ,1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol) ,t-BuONa 2.88g (30mmol) ,回流8小时。

[0256] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯200mL, H₂O 200mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-23 3.98g (72%)。

[0257] 中间体-23MS (FAB) :552 (M⁺)

[0258] 中间体-24的合成

[0259] [反应式29]



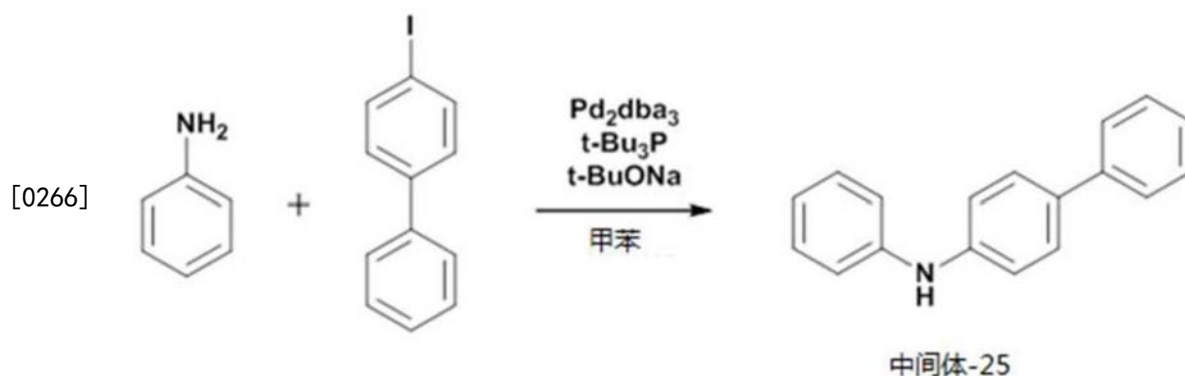
[0261] 在氮气保护条件下,加入苯胺0.93g (10mmol) 和4-碘-1,1':4',1''-三联苯3.56g (10mmol),溶于甲苯50mL,分别加入Pd₂dba₃0.18g (0.2mmol), 1M t-Bu₃P0.4mL (0.4mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol),回流8小时。

[0262] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯200mL, H₂O 200mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=5:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-24 2.38g (74%)。

[0263] 中间体-24MS (FAB) :321 (M⁺)

[0264] 中间体-25的合成

[0265] [反应式30]



[0267] 在氮气保护条件下,加入苯胺0.93g (10mmol) 和4-碘-1,1'-联苯2.80g (10mmol),溶于甲苯50mL,分别加入Pd₂dba₃0.18g (0.2mmol), 1M t-Bu₃P0.4mL (0.4mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol),回流8小时。

[0268] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯200mL, H₂O 200mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=5:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-25 1.99g (81%)。

[0269] 中间体-25MS (FAB) :245 (M^+)

[0270] 中间体-26的合成

[0271] [反应式31]

[0272]



[0273] 在氮气保护条件下,加入中间体-25 2.45g (10mmol) 和4-溴-4'-碘-1,1'-联苯 3.59g (10mmol),溶于甲苯60mL,分别加入Pd₂dba₃0.18g (0.2mmol),1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol),t-BuONa 2.88g (30mmol),回流8小时。

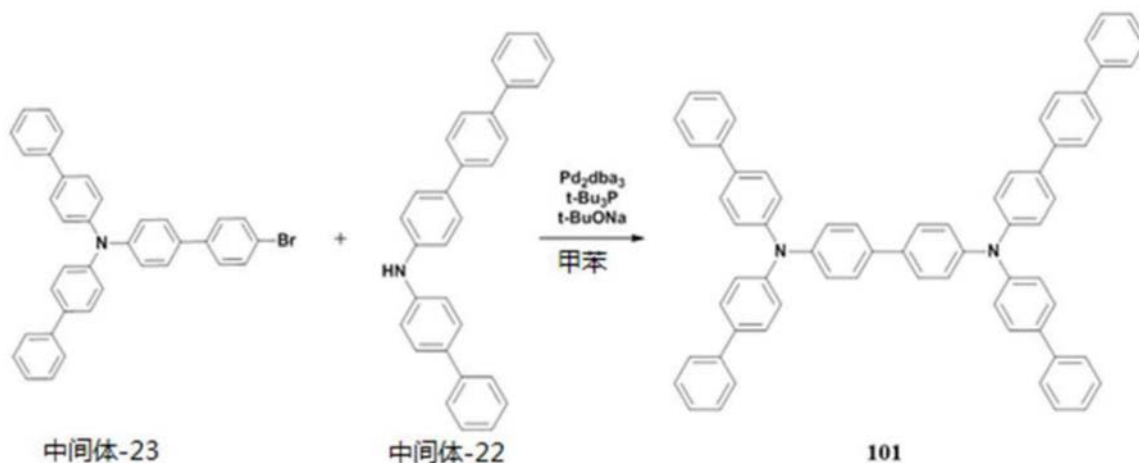
[0274] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯200mL,H₂O 200mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=4:1的洗脱液过层析柱,得到中间体-26 3.57g (75%)。

[0275] 中间体-26MS (FAB) :476 (M^+)

[0276] 化合物101的合成

[0277] [反应式32]

[0278]



[0279] 在氮气保护条件下,加入中间体-23 5.53g (10mmol) 和中间体-223.98g (10mmol),溶于甲苯80mL,分别加入Pd₂dba₃0.18g (0.2mmol),1M t-Bu₃P 0.4mL (0.4mmol),t-BuONa 2.88g (30mmol),回流8小时。

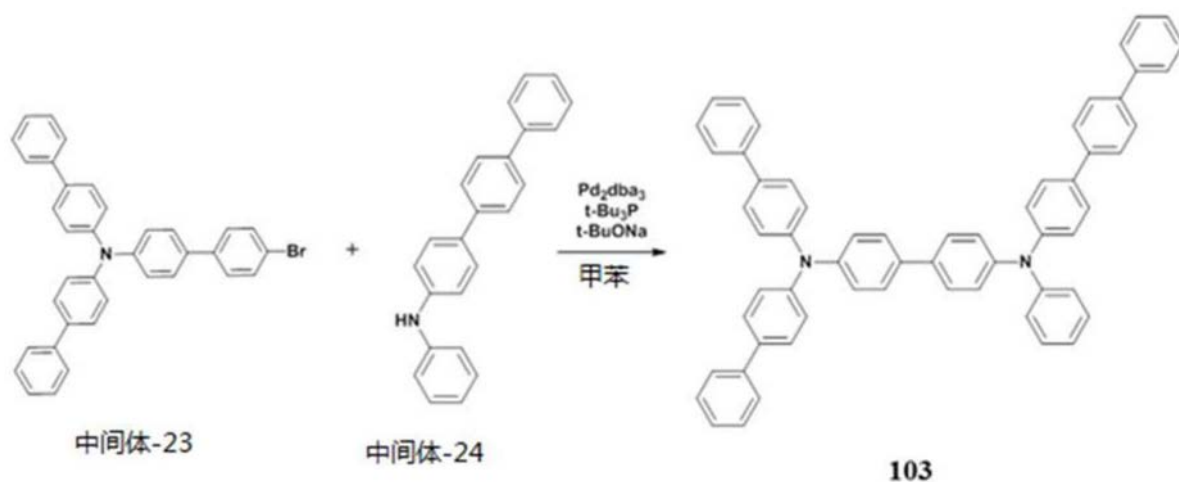
[0280] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯250mL,H₂O 250mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱,得到化合物101 6.69g (77%)。

[0281] 化合物101MS (FAB) :869 (M^+)

[0282] 化合物103的合成

[0283] [反应式33]

[0284]



[0285] 在氮气保护条件下,加入中间-23 5.53g (10mmol) 和中间-243.21g (10mmol),溶于甲苯70mL,分别加入Pd₂dba₃0.18g (0.2mmol),1M t-Bu₃P0.4mL (0.4mmol),t-BuONa 2.88g (30mmol),回流8小时。

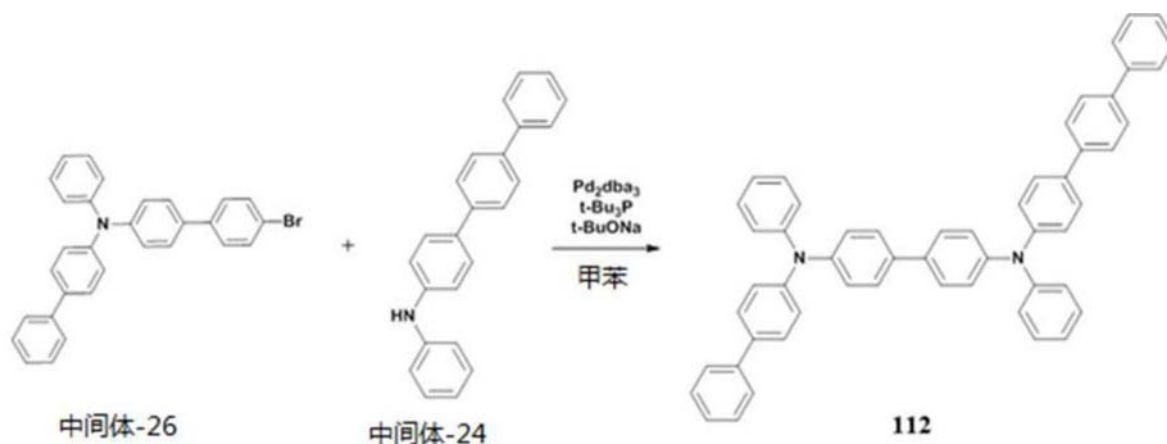
[0286] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯250mL,H₂O 250mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=3:1的洗脱液过层析柱,得到化合物103 5.95g (75%)。

[0287] 化合物103MS (FAB) :793 (M^+)

[0288] 化合物112的合成

[0289] [反应式34]

[0290]



[0291] 在氮气保护条件下,加入中间-26 4.76g (10mmol) 和中间-24 3.21g (10mmol),溶于甲苯60mL,分别加入Pd₂dba₃0.18g (0.2mmol),1M t-Bu₃P0.4mL (0.4mmol),t-BuONa 2.88g (30mmol),回流8小时。

[0292] 反应结束后,反应物温度降至常温,用甲苯200mL,H₂O 200mL淬取,用无水硫酸镁除去有机层内的少量水分,抽滤,浓缩有机溶液生成的化合物用Hex:EA=4:1的洗脱液过层

析柱,得到化合物112 5.59g (78%)。

[0293] 化合物112MS (FAB): 716 (M^+)

[0294] 上述通式2的化合物作为公知的化合物,其合成方法也可以使用已有文献中记载的方法。

[0295] 以下将通过实施例和对照例对本发明进行详细的说明。下述实施例与对照例只是为了举例说明本发明,本发明的范围并不限于下述实施例和对照例。

[0296] <有机电致发光器件制造>

[0297] 实施例1

[0298] 采用ITO作为反射层阳极基板材料,并用 N_2 等离子或UV-Ozone对其进行表面处理。在阳极基板上方,向HIL层沉积10nm厚度的HAT-CN,随后向HTL层沉积120nm厚度的NPD。在上述HTL层上方,向EML层沉积5nm的可以形成blue EML的ADN,其中,blue EML中掺杂了5%的通式1中的化合物2。在上述阳极上方沉积30nm厚度的ETL层以制备阴极,该层是以质量比1:1的方式混合蒽衍生物和LiQ获得,随后继续在EIL层上沉积10nm厚度的LiQ。最后向阴极沉积15nm厚度的以质量比9:1混合的镁和银的混合物,此外,在经上述方法处理后的阴极上方,向其覆盖层沉积65nm的DNTPD。且在覆盖层上方用UV硬化性粘合剂粘合含有吸湿剂的加封盖,以保护有机电致发光器件不受大气中的氧气或水分所腐蚀,至此制备获得有机电致发光器件。

[0299] 实施例2至7

[0300] 实施例2~7与实施例1的区别在于将实施例1中作为blue EML的Dopant中的通式1的化合物2分别采用通式1的化合物6,15,19,27,33及43代替,有机电致发光器件的制备方法实施例1一致。

[0301] 实施例8

[0302] 采用ITO作为反射层阳极基板材料,并用 N_2 等离子或UV-Ozone对其进行表面处理。在阳极基板上方,向HIL层沉积10nm厚度的HAT-CN,随后向HTL层沉积120nm厚度的通式2的化合物101。在上述HTL层上方,向EML层沉积25nm的可以形成blue EML的ADN,其中,blue EML中掺杂了5%的通式1中的化合物2。在上述阳极上方沉积30nm厚度的ETL层以制备阴极,该层是以质量比1:1的方式混合蒽衍生物和LiQ获得,随后继续在EIL层上沉积10nm厚度的LiQ。最后向阴极沉积15nm厚度的以质量比9:1混合的镁和银的混合物,此外,在经上述方法处理后的阴极上方,向其覆盖层沉积65nm的DNTPD。且在覆盖层上方用UV硬化性粘合剂粘合含有吸湿剂的加封盖,以保护有机电致发光器件不受大气中的氧气或水分所腐蚀,至此制备获得有机电致发光器件。

[0303] 实施例9至14

[0304] 实施例9~14与实施例8的区别在于将实施例8中作为blue EML的Dopant中的通式1的化合物2分别采用通式1的化合物6,15,19,27,33及43代替,有机电致发光器件的制备方法实施例8一致。

[0305] 实施例15

[0306] 采用ITO作为反射层阳极基板材料,并用 N_2 等离子或UV-Ozone对其进行表面处理。在阳极基板上方,向HIL层沉积10nm厚度的HAT-CN,随后向HTL层沉积120nm厚度的通式2的化合物103。在上述HTL层上方,向EML层沉积25nm的可以形成blue EML的ADN,其中,blue

EML中掺杂了5%的通式1中的化合物2.在上述阳极上方沉积30nm厚度的ETL层以制备阴极,该层是以质量比1:1的方式混合蒽衍生物和LiQ获得,,随后继续在EIL层上沉积10nm厚度的LiQ.最后向阴极沉积15nm厚度的以质量比9:1混合的镁和银的混合物,此外,在经上述方法处理后的阴极上方,向其覆盖层沉积65nm的DNTPD.且在覆盖层上方用UV硬化性粘合剂粘合含有吸湿剂的加封盖,以保护有机电致发光器件不受大气中的氧气或水分所腐蚀,至此制备获得有机电致发光器件。

[0307] 实施例16

[0308] 采用ITO作为反射层阳极基板材料,并用N₂等离子或UV-Ozone对其进行表面处理。在阳极基板上方,向HIL层沉积10nm厚度的HAT-CN,随后向HTL层沉积120nm厚度的通式2的化合物112.在上述HTL层上方,向EML层沉积25nm的可以形成blue EML的ADN,其中,blue EML中掺杂了5%的通式1中的化合物2.在上述阳极上方沉积30nm厚度的ETL层以制备阴极,该层是以质量比1:1的方式混合蒽衍生物和LiQ获得,,随后继续在EIL层上沉积10nm厚度的LiQ.最后向阴极沉积15nm厚度的以质量比9:1混合的镁和银的混合物,此外,在经上述方法处理后的阴极上方,向其覆盖层沉积65nm的DNTPD.且在覆盖层上方用UV硬化性粘合剂粘合含有吸湿剂的加封盖,以保护有机电致发光器件不受大气中的氧气或水分所腐蚀,至此制备获得有机电致发光器件。

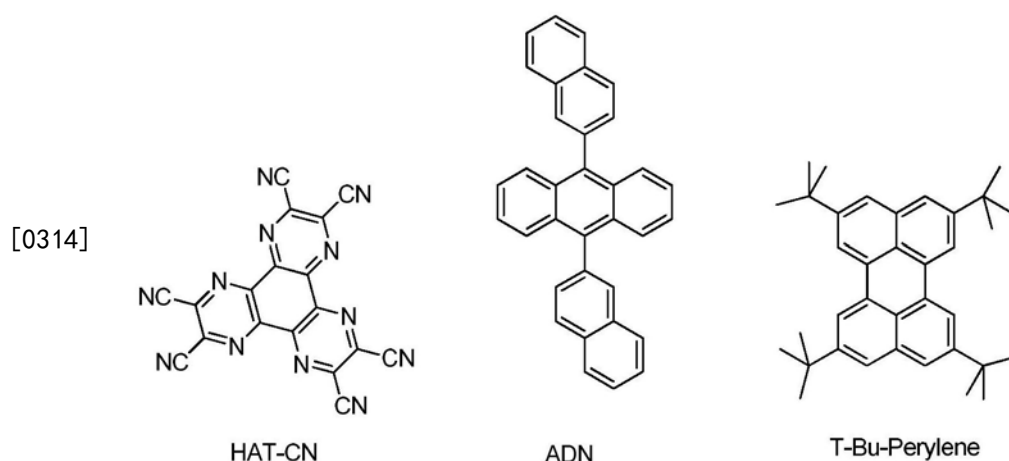
[0309] 对照例1

[0310] 与实施例1的区别在于,实施例1中blue EML中掺杂了5%的通式1中的化合物2,从而制备获得blue EML,本对照例中用t-Bu-Perylene替代通式1中的化合物2,有机电致发光器件的制备方法与实施例1一致。

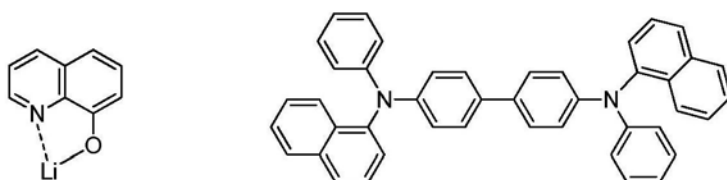
[0311] 对照例2

[0312] 与实施例8的区别在于,实施例8中blue EML中掺杂了5%的通式1中的化合物2,从而制备获得blue EML,本对照例中用ADN替代通式1中的化合物2,有机电致发光器件的制备方法与实施例1一致。

[0313] 上述实施例1至16,对照例1,2中使用的化合物结构如下。



[0315]



LiQ

NPD

[0316] 实施例制备获得的有机电致发光器件的性能评估

[0317] 1. 实施例1~7及对照例1的有机电致发光器件性能评估

[0318] 上述实施例1~7及对照例1制备获得的有机电致发光器件的性能检测是在电流密度为10mA/cm²的环境中测定,结果如表1。

[0319] 【表1】实施例1~7及对照例1的有机电致发光器件性能测定结果

[0320]

	电压 (V)	效率 (Cd/A)	CIE_x	CIE_y	T ₉₅ (hr)
实施例 1	4.4	5.7	0.136	0.059	129
实施例 2	4.3	6.3	0.135	0.058	157
实施例 3	4.7	5.9	0.134	0.058	151
实施例 4	4.8	5.7	0.136	0.056	150
实施例 5	4.6	5.2	0.134	0.061	121
实施例 6	4.2	6.4	0.135	0.058	162
实施例 7	4.9	5.3	0.137	0.057	120

[0321]

对照例 1	5.3	4.1	0.135	0.058	94
-------	-----	-----	-------	-------	----

[0322] 从表1所示的实验结果可以看出,采用本发明中通式1有机化合物作为掺杂物来制

备发光层的实施例1~7,制备获得的有机电致发光器件与对照例1所述的现有的有机电致发光器件相比,效率提高且驱动电压下降。

[0323] 另外,从 T_{95} 的结果可以看出,对照例1的有机电致发光器件寿命在100个小时以下,而实施例1~7制备获得的有机电致发光器件寿命可达120个小时以上,特别是实施例2,3,4,6的有机电致发光器件寿命可达150个小时以上。

[0324] 综上所述,采用本发明通式1的有机化合物作为掺杂物质来制备发光层,获得的有机电致发光器件效率、驱动电压及寿命性能与现有技术相比均有显著的进步。

[0325] 2. 实施例8~14及对照例2的有机电致发光器件性能评估

[0326] 上述实施例8~14及对照例2制备获得的有机电致发光器件的性能检测是在电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的环境中测定,结果如表2。

[0327] 【表2】实施例8~14及对照例2的有机电致发光器件性能测定结果

[0328]

	电压 (V)	效率 (Cd/A)	CIE_x	CIE_y	$T_{95}(\text{hr})$
实施例 8	4.1	6.0	0.137	0.059	145
实施例 9	4.0	6.5	0.135	0.059	172

[0329]

实施例 10	4.4	6.1	0.134	0.058	165
实施例 11	4.6	5.9	0.136	0.057	162
实施例 12	4.4	5.6	0.134	0.060	141
实施例 13	4.0	6.7	0.136	0.058	181
实施例 14	4.5	5.6	0.137	0.058	138
对照例 2	5.1	4.3	0.136	0.058	99

[0330] 从表2所示的实验结果可以看出,采用本发明中通式1和通式2的有机化合物作为

主体分别来制备发光层和空穴传输层的实施例8~14,制备获得的有机电致发光器件与对照例1中所述的现有的有机电致发光器件相比,效率和电压特性都有所提高。

[0331] 另外,从 T_{95} 的结果可以看出,对照例2的有机电致发光器件寿命在100个小时以下,而实施例8至14的有机电致发光器件寿命在138个小时以上。特别是实施例9和13的有机电致发光器件寿命在170个小时以上。

[0332] 因此,本发明所述通式1的有机化合物作为掺杂物制备发光层,通式2的化合物制备空穴传输层的有机电致发光器件效率、驱动电压及寿命性能,与现有的技术相比都具有显著进步。

[0333] 3. 实施例1,8,15,16及对照例1,2的有机电致发光器件性能评估

[0334] 上述实施例1,8,15,16及对照例1,2中制造的有机电致发光器件的性能是在电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 环境中测定,结果如表3。

[0335] 【表3】实施例1,8,15,16及对照例1,2有机电致发光器件性能测定结果

[0336]

	电压 (V)	效率 (Cd/A)	CIE_ x	CIE_y	$T_{95}(\text{hr})$
实施例 1	4.4	5.7	0.13 6	0.059	129
实施例 8	4.1	6.0	0.13 7	0.059	145
实施例 15	4.0	6.4	0.13 5	0.059	171
实施例 16	3.9	6.1	0.13 6	0.059	177
对照例 1	5.3	4.1	0.13 5	0.058	94
对照例 2	5.1	4.3	0.136	0.058	99

[0337] 从表3所示的实验结果可以看出,采用本发明中通式1和通式2的有机化合物作为掺杂物分别来制备发光层和空穴传输层的实施例8,15,16,制备获得的有机电致发光器件与对照例1和2相比,并与采用本发明中通式1的有机化合物作为主体制备发光层的实施例1相比,电压特性、发光效率和寿命特性都具有显著进步。对于上述结果,可通过分别对比实施例2和实施例9、实施例3和实施例10、实施例4和实施例11、实施例5和实施例12、实施例6和实施例13、实施例7和实施例14得出。

[0338] 本发明中将能够与通式1化合物的掺杂物构造相配合的通式2化合物用于空穴传输层,可以得到以上有益效果。现有技术中的有机电致发光器件,在空穴传输层和发光层的界面中进行热化的同时,电子经由上述界面扩散到空穴传输层,由于热化加速,有机电致发光器件的寿命下降。

[0339] 在本发明中,由于将通式2的化合物用作空穴传输层,在实现器件电荷均衡的同时,保证电子不在发光层内移动,有机电致发光器件的效率得到提高。另外,通式2的化合物阻挡了电子向空穴传输层的扩散,从而能够防止器件整体的热化,从而延长有机电致发光器件的寿命。

专利名称(译)	一种蓝色荧光掺杂物质，含有此物质的有机薄膜及有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN106654053B	公开(公告)日	2019-06-14
申请号	CN201511029494.7	申请日	2015-12-31
[标]申请(专利权)人(译)	南京高光半导体材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	南京高光半导体材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	南京高光半导体材料有限公司		
[标]发明人	金振禹 钱超 许军 王德宁		
发明人	金振禹 钱超 许军 王德宁		
IPC分类号	H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0059		
审查员(译)	刘艳		
优先权	1020150150521 2015-10-28 KR		
其他公开文献	CN106654053A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了阳极和阴极之间，由包含发光层的一层或多层有机薄膜构成的有机电致发光器件，其中有机薄膜层提供了包含通式1的发光层及包含通式2的空穴传输层。与现有技术相比，本发明具有以下优点：本发明采用的蓝色荧光掺杂物质，使得有机电致发光器件的驱动电压降低、发光效率和发光寿命提高；另外，本发明通过组合包含上述蓝色荧光掺杂物质并结合特定的空穴传输层，提供驱动电压、发光效率和发光寿命都有所改进的有机电致发光器件。[通式1]；[通式2]。

