

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022397.9

[51] Int. Cl.

*H05B 33/22 (2006.01)*

*H05B 33/14 (2006.01)*

*C07D 213/06 (2006.01)*

*C07D 519/00 (2006.01)*

*C07D 471/12 (2006.01)*

*C07D 401/04 (2006.01)*

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1833470A

[51] Int. Cl. (续)

*C07D 401/10 (2006.01)*

*C07D 401/12 (2006.01)*

*C07D 405/04 (2006.01)*

*C07D 405/10 (2006.01)*

*C07D 409/04 (2006.01)*

*C07D 409/10 (2006.01)*

*C07D 221/10 (2006.01)*

*C07D 221/18 (2006.01)*

[22] 申请日 2004.7.29

[21] 申请号 200480022397.9

[30] 优先权

[32] 2003.7.31 [33] JP [31] 204947/2003

[32] 2003.11.4 [33] JP [31] 374430/2003

[32] 2004.2.20 [33] JP [31] 045219/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/011211 2004.7.29

[87] 国际公布 WO2005/022962 日 2005.3.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.5

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 矢部昌义 佐藤秀树 畚野真代

盐谷武 竹内昌子

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 4 页 说明书 154 页 附图 3 页

[54] 发明名称

化合物、电荷传输材料和有机电致发光元件

[57] 摘要

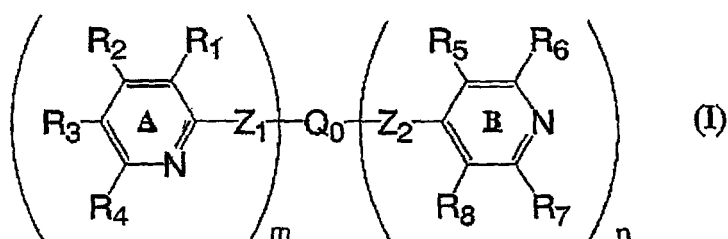
公开了具有优良耐热性、成膜性、电荷传输性和发光性的电荷传输材料，及具有高亮度和高发光效率并具有高寿命的有机电致发光元件。本发明涉及包括一种化合物的电荷传输材料和使用该电荷传输材料的有机电致发光元件，所述化合物在其分子内具有在 2 -、4 - 和 6 - 位取代的两个或多个吡啶环，这些环基本上相互不共轭(条件是吡啶环 3 - 和 5 - 位可被任选地取代)，以及包括该电荷传输材料的有机电致发光元件。

1. 一种包括在其分子内具有在 2-、4-和 6-位取代的两个或多个吡啶环的化合物的电荷传输材料，其中吡啶环基本上相互不共轭(条件是吡啶环 3-和 5-位可被取代)。

2. 根据权利要求 1 的电荷传输材料，它包括在其分子内具有 2 至 8 个吡啶基的化合物，所述吡啶基选自非必要地具有一个取代基的 2-吡啶基和非必要地具有一个取代基的 4-吡啶基，其中所有吡啶基与连接体 Q 连接并且基本上不通过连接体 Q 共轭(条件是，当在其分子中包含多个 2-吡啶基时，各 2-吡啶基的取代基可以相同或不同，当分子中包含多 4-吡啶基时，各 4-吡啶基的取代基可以相同或不同，此外所有吡啶环的 2,4,6-位与连接体 Q 或任意取代基连接)。

3. 根据权利要求 1 或 2 的电荷传输材料，其中该化合物的分子量为 200 至 4,000。

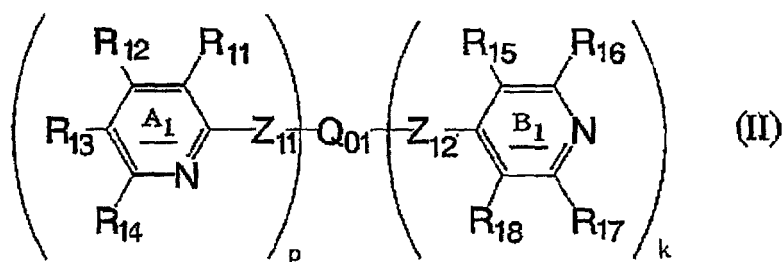
4. 根据权利要求 1 至 3 任何一项的电荷传输材料，其中化合物由下式(I)表示：



其中  $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$  和  $R_8$  各自独立地表示氢原子或任意的取代基， $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_6$  和  $R_7$  各自独立地表示任意的取代基， $Z_1$  表示直接键或具有能够共轭环 A 的电子的二价连接体， $Z_2$  表示直接键或具有能够共轭环 B 的电子的二价连接体，连接体  $Q_0$  表示  $(m+n)$ -价连接体，该连接体基本上不可能使选自分子中所含的环 A 和环 B 的任何两个成员相互共轭， $m$  表示 0 至 8 的整数， $n$  表示 0 至 8 的整数， $m$  和  $n$  之和为 2 至 8 的整数，条件是当  $m$  和/或  $n$  为 2 或更大时，在其分子中所含的多个  $R_1$  至  $R_8$  可以相互相同或不同，且分子中所含的多个  $Z_1$  和  $Z_2$  可以相互相同或不同。

5. 根据权利要求 4 的电荷传输材料，其中式(I)中的  $m$  为 0 或 1， $n$  为 1 或更大的整数。

6. 根据权利要求4的电荷传输材料, 其中式(I)中的  $m$  为 0。
7. 根据权利要求4的电荷传输材料, 其中式(I)中的  $n$  为 0。
8. 根据权利要求4至7任何一项的电荷传输材料, 其中式(I)中的  $Z_1$  和  $Z_2$  各自独立地表示直接键或可具有一个取代基的二价芳烃基。
- 5      9. 根据权利要求4至8任何一项的电荷传输材料, 其中  $Q_0$  表示可具有一个取代基的芳烃基。
- 10      10. 根据权利要求1至9任何一项的电荷传输材料, 其中该化合物在其分子内不具有二芳基胺结构。
11. 根据权利要求1至9任何一项的电荷传输材料, 其中该化合物在其分子内具有至少一个咪唑环。
12. 根据权利要求1至11任何一项的电荷传输材料, 其为电子传输材料。
13. 一种有机电致发光元件, 包括基板, 在该基板上设置有阳极、阴极和在这些电极之间的有机发光层且包含权利要求1至12任何一项的电荷传输材料。
- 15      14. 根据权利要求13的有机电致发光元件, 其中包含权利要求1至12任何一项所述的电荷传输材料的层为有机发光层。
15. 根据权利要求14的有机电致发光元件, 其中有机发光层包含权利要求1至12任何一项所述的电荷传输材料作为主体材料, 其中该主体材料用有机金属配合物掺杂。
- 20      16. 根据权利要求13的有机电致发光元件, 其中有机发光层包含有机金属配合物作为发光染料, 包含权利要求1至12任何一项所述的电荷传输材料的层为与阴极侧上的有机发光层界面接触设置的空穴阻挡层。
17. 根据权利要求15或18的有机电致发光元件, 其中有机金属配合物具有2-芳基吡啶-基配体。
- 25      18. 根据权利要求13至17任何一项的有机电致发光元件, 其中权利要求1至12任何一项所述的电荷传输材料同时包含于有机发光层和与阴极侧上的有机发光层界面接触的层内。
19. 一种下式(II)表示的且在优化的几何形状中不形成平面结构的化合物:



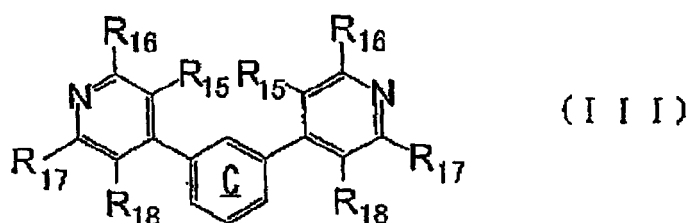
其中  $R_{11}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{15}$  和  $R_{18}$  各自独立地表示氢原子或任意取代基,  $R_{12}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  各自独立地表示任意取代基,  $Z_{11}$  表示直接键或具有能够共轭环  $A_1$  的电子的二价连接体,  $Z_{12}$  表示直接键或具有能够共轭环  $B_1$  的电子的二价连接体, 连接体  $Q_{01}$  表示  $(p+k)$ -价连接体, 该连接体使选自该分子内所含的环  $A_1$  和环  $B_1$  的任何两个成员的共轭基本上不可能,  $p$  表示 0 至 8 的整数,  $k$  表示 0 至 8 的整数,  $p$  和  $k$  之和为整数 2 至 8, 条件是, 当  $p$  和/或  $k$  为 2 或更大时, 分子内所含的多个  $R_{11}$  至  $R_{18}$  可相互相同或不同, 分子内所含的多个  $Z_{11}$  和  $Z_{12}$  可相互相同或不同。

20. 根据权利要求 19 的化合物, 其中  $R_{12}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  各自表示芳烃基或芳香杂环基, 可具有一个取代基。

21. 根据权利要求 19 或 20 的化合物, 其中  $Z_{11}$  和  $Z_{12}$  各自独立地表示直接键或可具有一个取代基的二价芳烃基。

22. 上式(II)表示的化合物, 其在优化几何形状中形成平面结构并且其中  $P=0$ 。

23. 根据权利要求 22 的化合物, 其中上式(II)表示的化合物为下式(III)表示的化合物:



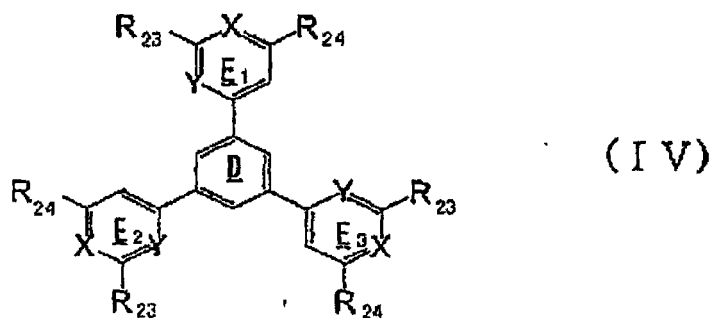
其中环 C 可具有一个取代基,  $R_{15}$  至  $R_{18}$  与对上式(II)中定义的相同, 且式(III)中的两个  $R_{15}$  至  $R_{18}$  可以相互相同或不同。

24. 根据权利要求 22 的化合物, 其由式(II)表示, 其中  $Q_{01}$  为下式(V)表示的苯环衍生的基团, 并且在 1-、3-和 5-位都与  $Z_{11}$  或  $Z_{12}$  连接:



其中环 d 可具有一个取代基, 并且当  $Z_{11}$  和  $Z_{12}$  为直接键时, 衍生自苯的基团与环 A1 或环 B1 直接连接。

25. 根据权利要求 24 的化合物, 其中上式(II)表示的化合物为下式(IV)表示的化合物:



其中 X 和 Y 各自表示  $-\text{CH}=\text{}$  或  $-\text{N}=\text{}$ ,  $R_{23}$  和  $R_{24}$  各自独立地表示任意取代基, 环  $E_1$  至  $E_3$  可具有除  $R_{23}$  至  $R_{24}$  外的一个取代基, 式(IV)中的多个  $R_{23}$  和  $R_{24}$  可以相互相同或不同, 环 D 可具有一个取代基。

10 26. 一种电荷传输材料, 包括根据权利要求 22 至 25 中任何一项的化合物。

27. 根据权利要求 26 的电荷传输材料, 其为电子传输材料。

## 化合物、电荷传输材料和有机电致发光元件

5

## 技术领域

本发明涉及新的电荷传输材料和新化合物，更特别涉及甚至当反复进行电氧化或还原时也稳定的电荷传输材料，和使用该电荷传输材料且具有高效率 and 长寿命的有机电致发光元件。

10

## 背景技术

作为薄膜型电致发光 (EL) 元件，包括掺杂 Mn 或稀土元素 (Eu, Ce, Tb 或 Sm) 的发光中心的 II-VI 族化合物如 ZnS、CaS 或 SrS 的无机材料已习以为常。然而由该无机材料制备的 EL 元件涉及如下问题：

15

- 1) 它们要求逆电流驱动 (50 – 1000Hz);
- 2) 它们要求高驱动电压 (1 – 200V);
- 3) 通过使用它们难以实现全色显示 (特别是蓝色困难); 和
- 4) 它们要求昂贵的外周装置驱动电路。

20

然而，近年来，为解决上述问题，已开始开发使用有机薄膜的 EL 元件。特别地，为增强发光效率，通过开发其中提供包括芳香二胺的空穴传输层和包括 8-羟基喹啉的铝配合物的发光层的有机电致发光元件，对电极的种类进行优化，目的在于改进自电极注入载流子的效率。(参见，非专利文献 1: Appl. Phys. Lett., 51, 913, 1987)，与使用例如蒽单晶的常规 EL 元件相比，已极大地改进了发光效率。还提出使用 8-羟基喹啉的铝配合物作为主体材料并对其掺杂激光用荧光染料如香豆素(参见，非专利文献 2: J. Appl. Phys., 65, 3610, 1989)，由此改进发光效率并进行发射光波长的转化。于是，基本上获得实际可使用的性能。

25

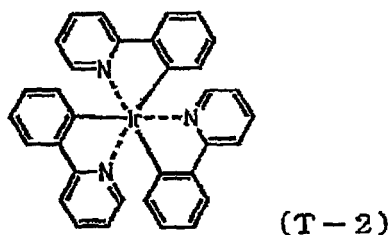
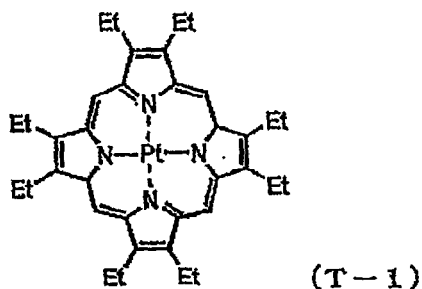
除了使用上述低分子材料的电致发光元件外，已开发了使用高分子材料如聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]或聚(3-烷基噻吩)作为发光层的电致发光元件，和其中将低分子量发光材料和电子迁移元素与高分子材料如聚乙烯吡啶混合的

30

元件。

为提高元件的发光效率，已试验使用磷光代替荧光。与使用荧光（单重态）的常规元件相比，使用磷光（即利用自三重激发态发射光）的元件预期显示 3 倍以上的改进效率。为此目的，过去研究了形成包  
5 括香豆素衍生物或二苯酮衍生物的发光层(参见非专利文献 3: 51th Oyo Butsurigakukai Rengo Koenkai, 28a-PB-7, 1990)。然而，获得特别低的亮度。在这之后，作为利用三重态的一种尝试，已研究了使用铑配合物，但这一尝试未导致实现高发光率。

最近，已报道通过使用下面给出的铂配合物(T-1)可高效率发射红  
10 光(非专利文献 4: Nature, 395, 151, 1998)。这样，通过将下面给出的铱配合物(T-2)掺入发光层中显著改进发绿光(非专利文献 5: App. Phys. Lett., 75, 4, 1999)。

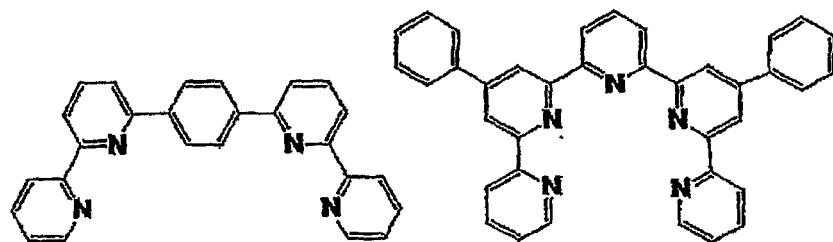


为将有机电致发光元件用于显示元件如平板显示器中，必须在驱  
15 动时确保足够的稳定性以及改进发光元件的发光效率。

然而，使用上面的文献中描述的发磷光分子(T-2)的有机电致发光元件呈现事实上不足的驱动稳定性，尽管它呈现高发光效率(参见非专利文献 6: Jpn. J. Appl. Phys., 38, L1502, 1999)。因此，在现有状况下，难以实现呈现高效率的显示元件。

20 作为新的材料体系，专利文献 1 (JP-A-2003-123983)提出了由如下

化合物表示的吡啶基化合物作为有机电致发光元件的电子传输层或发光层的材料。



然而，这些化合物具有其中相应吡啶环中的氮原子可相互共轭的结构，因此它们呈现相当小的氧化还原势差。

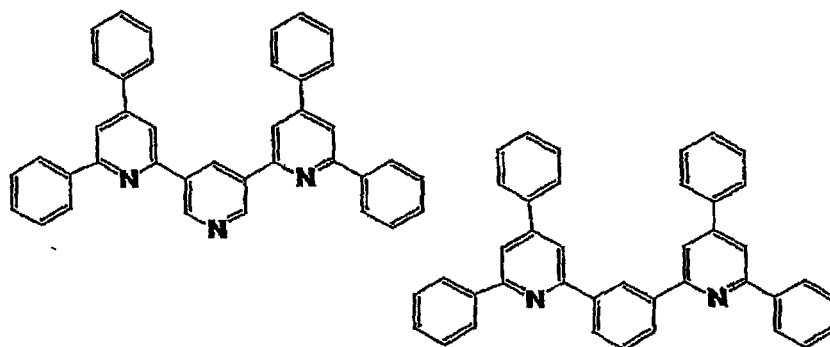
通常，为制备发射蓝色荧光或绿色至蓝色磷光的有机电致发光元件，要求使用具有特别大氧化还原势差的发光染料，并且为以高效率提供和聚焦电荷，要求包围该染料的材料（发光层中的主体材料和构成与发光层相邻的层的电荷传输材料）具有比染料大的氧化还原势差。

因此，认为将专利文献 1 中描述的吡啶基化合物施于蓝色荧光发光元件或磷光发光元件。

同样，由于吡啶基化合物在吡啶环上为活性点的 2-、4-或 6 位具有氢原子，因此它们涉及电化学稳定性的问题。因此，为使用它们作为电致发光元件中电荷传输材料，必须对它们进行进一步改进。

此外，在发光元件为金属配合物的情况下，当长时间施加电场时，将具有强配位能力的单元如双吡啶基的化合物引入发光层或造成配位体交换。

非专利文献 7 (Collect. Czech. Chem. Commun. (vol.57)(1992))提出下式表示的荧光材料：



该文献提出主要使用上述化合物作为发射蓝光的荧光染料，但没有公开其它具体应用。

此外，在已报道的有机电致发光元件中，通过电荷传输层和电子传输层组合基本上可获得发光。发光的原理是自阳极注入的空穴迁移通过空穴传输层并与已自阴极注入且迁移通过电子传输层的电子在该两层之间的界面附近再次结合，由此激发空穴传输层和/或电子传输层。通常，在空穴传输层与电子传输层之间设置发光层，由此改进发光效率。

此外，在某些情况，与阴极一面上的发光层的界面接触设置空穴阻挡层，目的在于促进在发光层中产生激子，由此增强发光效率和发光颜色的纯度。特别地，在其中将基于三芳基胺的化合物用于空穴注入/传输层和铝配合物用于电子注入/传输层的元件中，空穴的迁移率趋于超过电子迁移率，导致空穴通过阴极一侧，而无助于发光。特别是在使用其中发光层的氧化势大且电子传输层使用常用的  $\text{Alq}_3$  (8-羟基喹啉的铝配合物) 的元件时，对于其中空穴难以限制在发光层内的发蓝光元件或发磷光元件，特别需要空穴阻挡层。

对于空穴阻挡层，专利文献 2 (JP-A-2-195683) 描述了例如提供具有比发光层大的电离势的空穴阻挡层，作为其一个例子，提出使用三(5,7-二氯-8-羟基喹啉合)铝。此外，专利文献 3 (JP-A-9-87616) 提出使用硅杂环戊二烯。然而，这些未能提供足够的驱动稳定性。

作为破坏驱动的原因，已指出因空穴阻挡材料的低玻璃转化温度 ( $T_g$ ) 和空穴阻挡材料被注入的电子或空穴还原或氧化的电化学反应导致的热降低。

在使用以高效率发射磷光的铕配合物作为发光染料的元件中，通常使用铝配合物型空穴阻挡材料如  $\text{Balq}$  (铝(III)双(2-甲基-8-喹啉合)4-苯基酚盐) 或  $\text{SAlq}$  (铝(III)双(2-甲基-8-喹啉合)三苯基甲硅烷醇盐)，在一定程度上获得长寿命(参见非专利文献 8: Appl. Phys. Lett., vol.81, p.162 (2002))。

然而，上述化合物的不足空穴阻挡性能已造成元件的不足发光效率问题和电子传输层材料的氧化劣化问题，原因在于部分空穴通过空

穴阻挡材料至电子传输层。

基于上述问题，必须实现发光层中的电荷和掺杂剂的高发光效率的快速组合，由此给予空穴阻挡材料本身抗电氧化和还原的足够耐久性。因此，对于用于制备高效率发光的稳定元件和这种材料的元件结构的材料，还需要进一步改进和研究。

[专利文献 1]

JP-A-2003-123987

[专利文献 2]

JP-A-2-195683

10 [专利文献 3]

JP-A-9-87616

[非专利文献 1]

Appl. Phys. Lett., vol.51, p.913, 1987

[非专利文献 2]

15 J. Appl. Phys., vol.65, p.3610, 1989

[非专利文献 3]

The 51th Oyo Butsuri-gakkai Rengo Koennkai, 28a-PB-7, 1990

[非专利文献 4]

Nature, vol.395, p.151, 1998

20 [非专利文献 5]

Appl. Phys. Lett., vol.75, p.4, 1999

[非专利文献 6]

Jpn. J. Phys., vol.38, L1502, 1999

[非专利文献 7]

25 Collect. Czech. Chem. Commun. (Vol.57)(1992)

[非专利文献 8]

Appl. Phys. Lett., vol.81, p.162, 2002

#### 发明内容

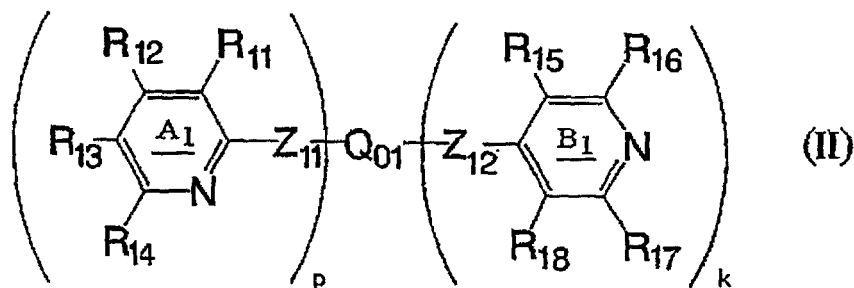
30 在上述情况下，本发明人提供具有优良电子传输稳定性、优良抗

电氧化还原耐久性和宽氧化-还原势差的电荷传输材料，并提供具有高发光效率和具有高驱动稳定性的有机电致发光元件。

还提供具有高无定形、优良耐热性和优良溶解度的化合物。

即，本发明在于包括一种化合物的电荷传输材料和使用该电荷传输材料的有机电致发光元件，所述化合物在其分子内具有在 2-、4-和 6-位取代的两个或多个吡啶环，这些环基本上相互不共轭(条件是吡啶环 3-和 5-位可被取代)。

此外，本发明在于下式(II)表示的化合物，该化合物在优化几何形状时不形成平面结构，和下式(II)表示的化合物，该化合物在优化几何形状时形成平面结构，其中 p 为 0:



术语“在优化几何时不形成平面结构的化合物”是指该化合物具有不能形成基本上单个平面结构作为分子的优化几何形状的结构。该结构起到抑制分子之间的  $\pi$ - $\pi$  堆叠相互作用，并提供优良的无定形性、溶解度和升华性能。此外，与溶解状态（其中分散分子）相比，当成型为作为分子聚集体的薄膜时，这种结构的化合物可抑制最大吸收波长和最大荧光波长增加的现象。再及，认识到该化合物可抑制三重激能级降低的现象或电氧化-还原差降低的现象。

因此，该化合物为可聚积很大的能量（例如光、电或热能）并可释放该聚焦能量（例如光、电或热能）的化合物。

此外，术语“在优化几何形状时形成平面结构的化合物”是指该化合物具有基本上形成单个平面结构作为分子的优化几何形成的结构。在上述式(II)表示的并且在优化几何形状时形成平面结构的化合物中，其中 p 表示 0 的化合物，即包括 4-吡啶基的化合物显示特别高的耐重

复氧化耐久性。

特别地，其中吡啶环通过间亚苯基相互连接并且相应的吡啶环的氮原子上的非共轭电子对不能相互直接共轭和其中共轭结构存在与间亚苯基环和吡啶环之间的化合物，显示很大的氧化-还原势差和特别优良的可逆性。无定形性和在有机溶剂中的溶解度可通过破坏吡啶环的对称性改进。这种对称性起到在化合物成型为薄膜时提供稳定成膜性能而不结晶。

当吡啶环通过 1,3,5-取代亚苯基（衍生自苯环）相互连接时，相应吡啶环的氮原子上的非共轭电子对不能直接相互共轭，而共轭结构存在于 1,3,5-取代亚苯基和吡啶环之间，这样具有该结构的化合物显示很大氧化-还原势差和优良的可逆性。

此外，存在的具有电子传输性能的三个或多个杂环起到进一步改进化合物的电子传输稳定性和耐热性的作用。该化合物具有优良的无定形性和在有机溶剂中的优良溶解度，并因此在成膜时呈现良好的成膜性能而不结晶。该化合物的高玻璃转化温度(Tg) 起到提供优良的耐热性和优良的耐久性的作用。

使用本发明电荷传输材料的有机电致发光元件可以高发光度和高效率发射光，显示改进的元件稳定性。

本发明的电荷传输材料可用作发光材料、主体材料、电子注入材料、电子传输材料或空穴阻挡材料，取决于基于其优良耐热性、成膜性、电荷传输稳定性和发光性的元件的层结构。

相应地，本发明的有机电致发光元件可假定用于平板显示器(例如用于 OA 计算机或作为壁挂)、在交通工具上的显示元件、用于蜂窝电话的显示器、使用作为平光发射体特征的光源(例如用于复印机的光源或用于液晶显示器或仪表的背面光源)、显示板或指标灯，这样元件的技术价值增大。

由于本发明的化合物具有很优良的氧化还原稳定性，因此适合将该化合物用于静电复印光感受器以及有机电致发光元件中。

此外，本发明的化合物除了本发明的电荷传输材料具有的高性能外，还具有优良的无定形性、溶解度、耐热性和耐久性。因此它可用

于发光材料、太阳能电池的材料、电池材料（如电解质溶液、电极、隔膜或稳流器）、医用材料、用于漆的材料、用于涂布的材料、用于有机半导体的材料、用于化妆用品的材料、用于抗静电材料的材料和用于热电元件以及用于电荷传输材料材料。

5

#### 附图说明

图 1 为显示有机电致发光元件的一个例子的横截面示意图。

图 2 为显示有机电致发光元件的另一例子的横截面示意图。

图 3 为显示有机电致发光元件的再一例子的横截面示意图。

- 10 此外，对于附图中的标号，1 表示基板，2 表示阳极，3 表示阳极缓冲层，4 表示空穴传输层，5 表示发光层，6 表示空穴阻挡层，7 表示电子传输层和 8 表示阴极。

#### 具体实施方式

- 15 下面给出的对本发明构成的描述介绍了本发明的实施方案（典型的实施例）但不限制本发明。

本发明涉及包括一种化合物的电荷传输材料，所述化合物在其分子内具有在 2-、4-和 6-位取代的两个或多个吡啶环，这些环基本上相互不共轭。这些吡啶环可在其 3-和 5-位被取代。

- 20 本发明的电荷传输材料特别电稳定，因为在其分子内包含在 2-、4-和 6-位取代的吡啶环。因此，本发明的电荷传输材料用于有机电致发光元件或其类似物可提供改进的稳定性。此外，由于在分子内的吡啶环如在下面描述的不相互共轭，因此难以降低氧化-还原势差。这里使用的术语“在分子内的吡啶环不相互共轭”具有针对下面的连接器 Q
- 25 详细描述的含义。

该化合物满足在分子内具有 2 个或多个吡啶环。然而，吡啶环数优选为 8 或更少，因为升华性能或溶解度趋于牺牲且化合物的纯化变得困难。

- 30 该电荷传输材料的分子量通常为 4,000 或更小，优选 3,000 或更小，更优选 2,000 或更小，通常为 200 或更大，优选 300 或更大，更优

选 400 或更大。当分子量超过上限时, 可导致严重降低的升华性能, 这在将真空沉积法用于制备发光元件时会带来麻烦, 或可导致在有机溶剂中的溶解度降低, 使得在合成步骤中形成的不纯物的量增加时难以进行高纯化(除去造成劣化的物质)。另一方面, 当分子量低于下限时, 导致玻璃转化温度降低、熔点降低、气化温度降低和成膜性能降低, 这严重损害耐热性。

空穴阻挡性能, 其在本发明电荷传输材料用于例如有机电致发光元件的空穴阻挡和电子传输层时为一个重要特性, 趋于被分子内的二芳基胺部分损害。因此, 考虑到空穴阻挡性能, 因此, 优选不存在二芳基胺部分。此外, 尽管不如二芳基胺部分严重, 但优选避免芳氧化物和芳硫化物部分, 因为它们具有强的空穴传输稳定性, 因此降低空穴阻挡性能。

这里使用的术语“二芳基氮部分”本发明中是指其中至少两个任意芳香环(在本说明书中, 芳烃和芳香杂环在某些情况下统称为“芳香环”)作为取代基存在于氮原子上的胺部分, 其例子包括二苯基胺部分、苯基萘胺部分和三苯基胺部分。还包括其中取代基相互连接形成环的那些。例如, 可列举咔唑部分、N-苯基咔唑部分和 N-苯基吲哚部分(条件是不包括其中氮原子通过双键连接至取代基的那些部分(例如吡啶和吩嗪))。它们都为具有强空穴传输性能的部分。

本发明中, 芳氧化物部分是指其中至少一个芳香环作为取代基存在于氧原子上的氧化物部分, 其例子包括苯氧化物部分和二苯基氧化物部分。还包括其中取代基相互连接形成环的那些。其例子包括苯并呋喃部分、氧芴部分和二苯并[1,4]二噁英部分。它们都为具有强空穴传输能力的部分。

本发明中, 芳基硫化物部分是指其中至少一个芳香环作为取代基存在于硫原子上的硫化物部分, 其例子包括苯基硫化物部分和二苯基硫化物部分。还包括其中取代基相互连接形成环的那些。其例子包括苯并噻吩部分、硫芴部分和噻蒎部分。它们都为具有强传输能力的部分。

然而, 当使用本发明的电荷传输材料作为构成发光层的主体(host)

材料时,认为合适的是,电荷传输材料包括同时具有电子传输性能和空穴传输性能的化合物。在此情况下,空穴传输取代基是必须的。因此优选在化合物的分子内存在作为能够赋予空穴传输性能的取代基的二芳基部分或呋唑环。特别地,为与在本发明中用作电荷传输材料的化合物的主部分的吡啶环的电子传输性能平衡,优选存在至少一个呋唑环,更优选2个或更多的呋唑环,优选6个或更少的呋唑环,优选4个或更少的呋唑环,特别优选3个或更少的呋唑环。呋唑环可在分子内相互共轭。但分子内的吡啶环优选不与呋唑环共轭。

本发明的电荷传输材料优选为在分子内含2至8个选自非必要取代的2-吡啶基和非必要取代的4-吡啶取代基的吡啶基的化合物的电荷传输材料,其中所有吡啶基连接至连结物Q,且基本上不通过连接体Q相互共轭。

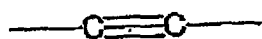
然而,当化合物在分子内具有多个2-吡啶基时,取代基2-吡啶基可以相互相同或不同。同样,在化合物在分子内具有多个4-吡啶基的情况下,取代基4-吡啶基可以相互相同或不同。此外,分子中所含的所有吡啶环的2-、4-和6-位连接至连接体Q或任意取代基上。

在本发明的电荷传输材料中,连接体Q为2-至8-价连接体并且无特殊限制,“只要分子中的所有吡啶基连接至连接体Q,并且吡啶基中的任何两个基本上不通过连接体共轭”即可。

其中吡啶基通过连接体Q共价的情况例如为其中分子中2个或多个吡啶基通过直接键、



(可能为顺式或反式中的任一种)



或通过这此基团组合构成的部分结构(其中G<sub>1</sub>至G<sub>3</sub>各自独立地表示氢原子或任意的取代基,或构成芳香烃环或芳香杂环的部分)相互连接的情况。即上述情况不适于本发明。

然而,即使当2或多个吡啶基团通过含上述结构的连接体Q连接

时, 其中连接体 Q 和通过连接体 Q 相互连接的和 2 个或多个吡啶基不能存在于同一平面上的结构 (例如, 其中连接体 Q 为连接两个吡啶基的邻亚苯基的情况) 相应于其中“ (吡啶基) 基本上不通过连接体 Q 相互共轭”的情况, 因此包括在本发明中。

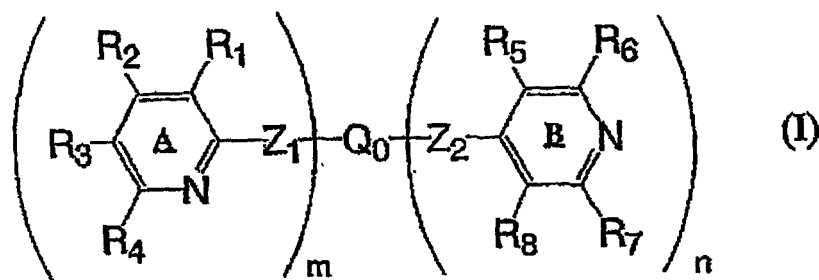
5

(Q)

这种连接体的例子包括以下描述的式(I)中的  $-Z_1-Q_0-Z_1-$ 、 $-Z_1-Q_0-Z_2-$  和  $-Z_2-Q_0-Z_2-$ , 然而完全不受此限制。

对于本发明的电荷传输材, 认为包含在化合物分子中的吡啶环之间的共轭将降低化合物的氧化-还原势差或改进在吡啶环上的空穴接受能力, 如此促进氧化劣化。

本发明电荷传输材料的更优选的例子包括下式(I)表示的化合物:



其中  $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$  和  $R_8$  各自独立地表示氢原子或任意的取代基,  $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_6$  和  $R_7$  各自独立地表示任意的取代基,  $Z_1$  表示直接键或具有能够共轭环 A 的电子的二价连接体,  $Z_2$  表示直接键或具有能够共轭环 B 的电子的二价连接体, 连接体  $Q_0$  表示  $(m+n)$ -价连接体, 该连接体基本上不可能使选自分子中所含的环 A 和环 B 的任何两个成员相互共轭,  $m$  表示 0 至 8 的整数,  $n$  表示 0 至 8 的整数,  $m$  和  $n$  之和为 2 至 8 的整数。

此外, 当  $m$  和/或  $n$  为 2 或更大时, 分子中所含的多个  $R_1$  至  $R_8$  可以相互相同或不同, 和分子中所含的多个  $Z_1$  和  $Z_2$  可以相互相同或不同。

在式(I)中, 选自分子内所含的环 A 和环 B 的任何 2 个吡啶基不通过  $-Z_1-Q_0-Z_1-$ 、 $-Z_1-Q_0-Z_2-$  或  $-Z_2-Q_0-Z_2-$  相互共轭。

25

(Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>)

对于式(I)中的  $Z_1$  和  $Z_2$ , 可使用直接键或具有可共轭电子并将连接体  $Q_0$  连接至环 A 或环 B 的任一连接体。

具体地, 可列举:

非必要地具有取代基的链烯基(衍生自链烯烃);

5 非必要地具有取代基的链炔基(衍生自链炔);

非必要地具有取代基的芳烃基;

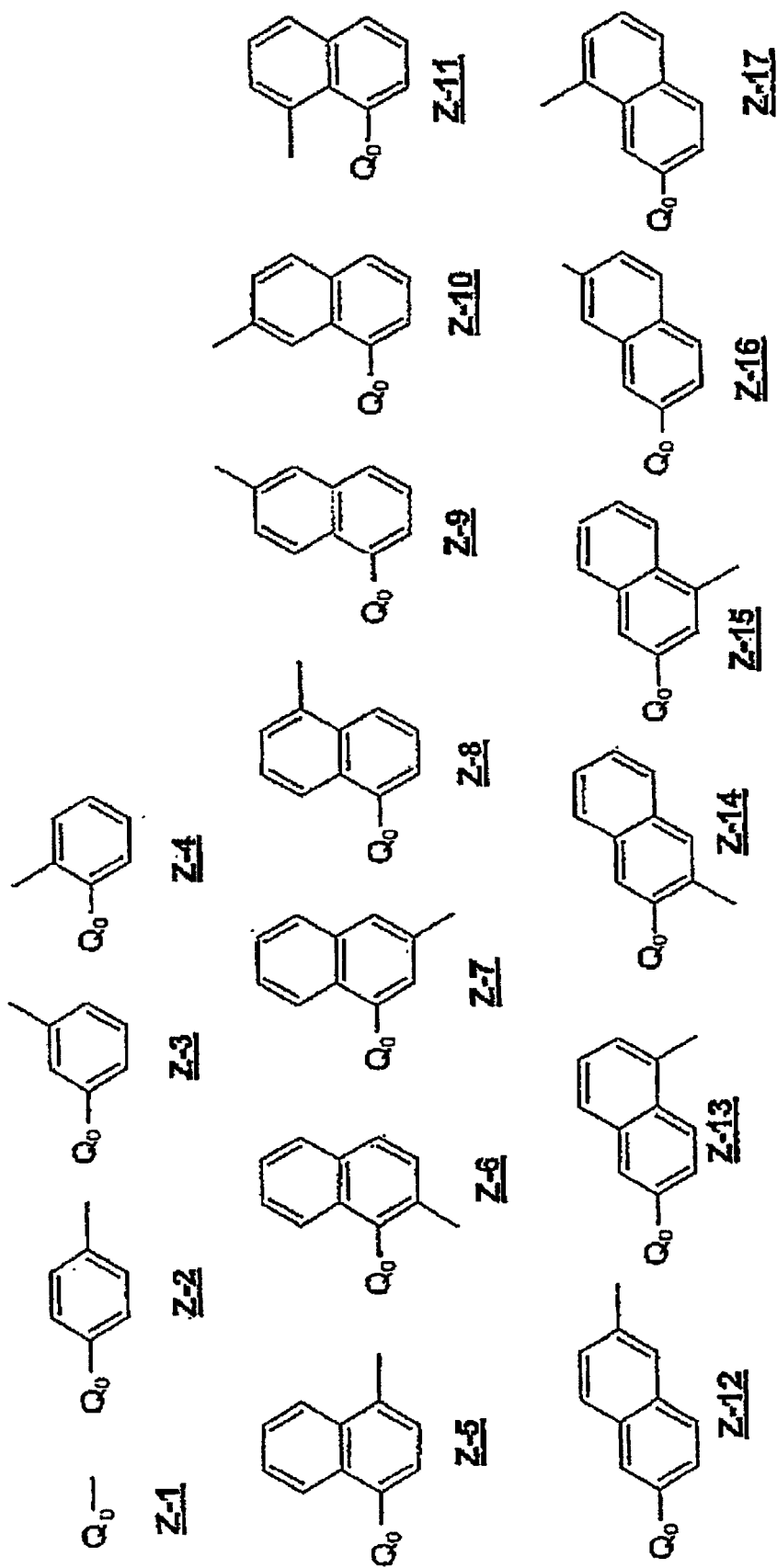
非必要地具有取代基的芳香杂环基; 和

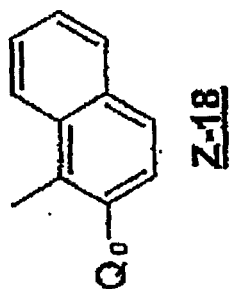
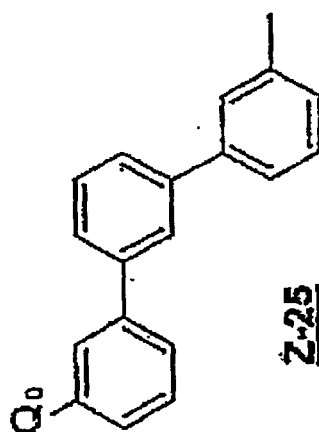
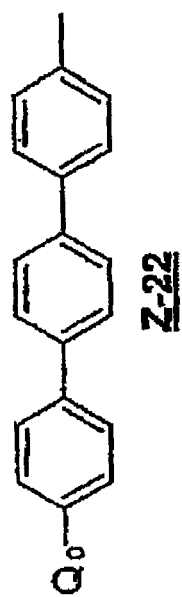
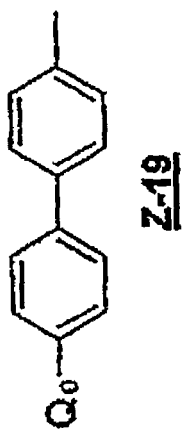
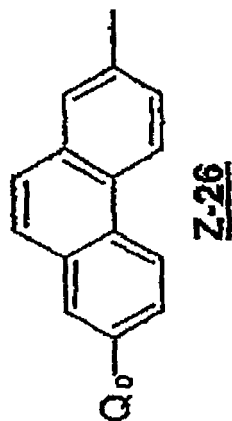
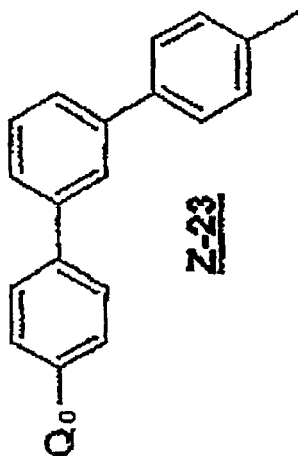
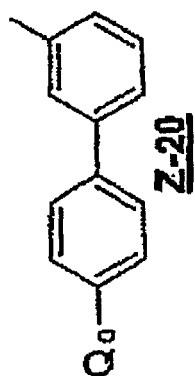
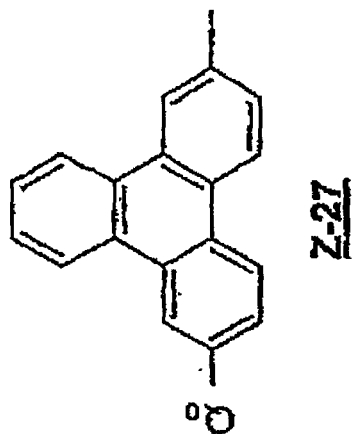
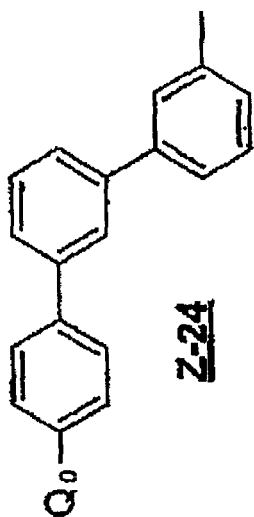
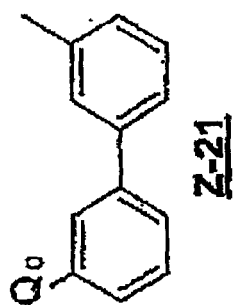
包括这些基团中相互连接的两个或多个基团的基团。

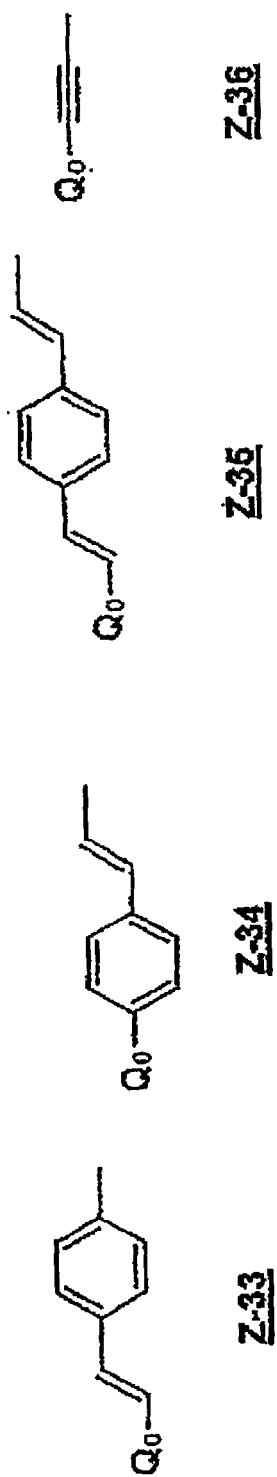
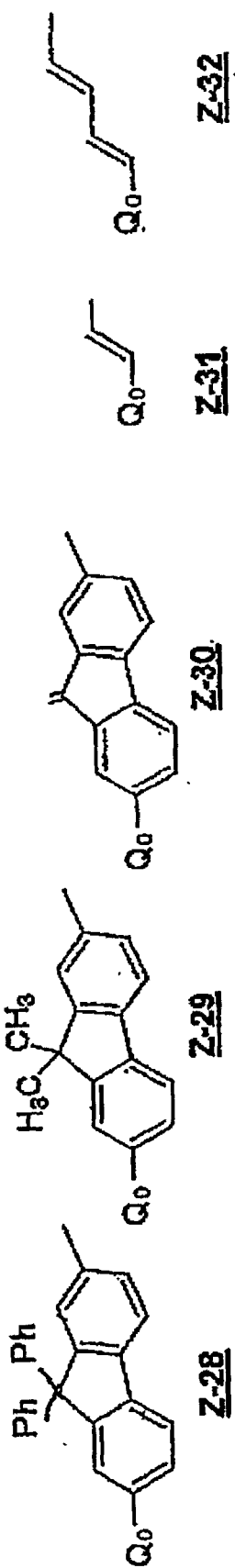
其具体例子包括相应于以下作为  $R_1$  至  $R_8$  的例子描述的单价基团  
10 的那些二价基团。此外, 这些基团可具有取代基的例子包括相对于  $R_1$  至  $R_8$  描述的相同基团。

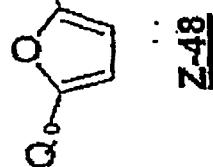
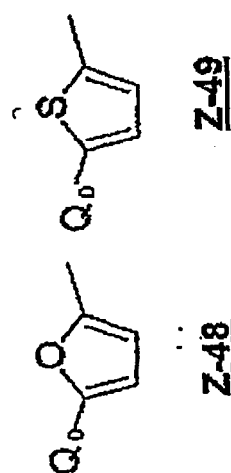
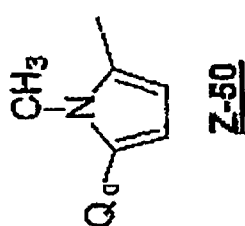
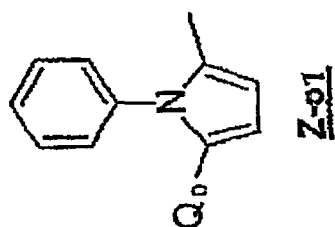
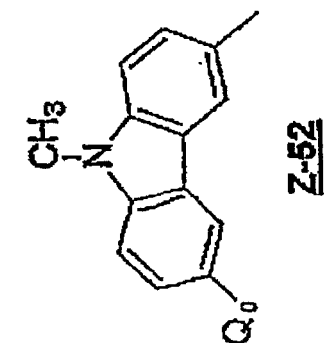
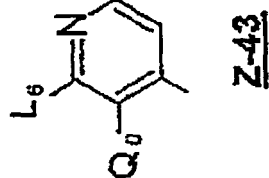
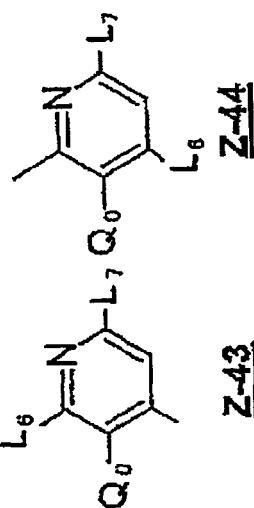
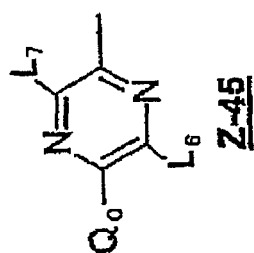
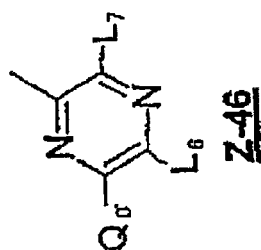
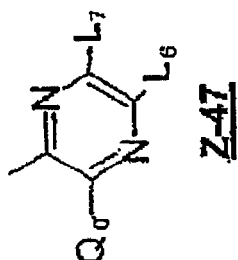
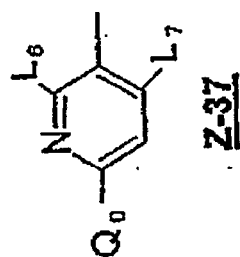
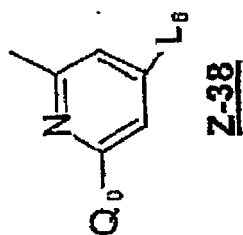
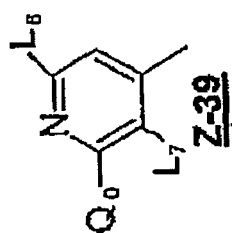
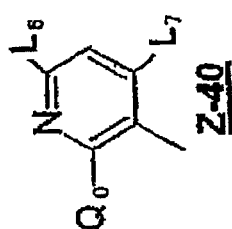
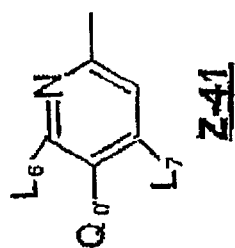
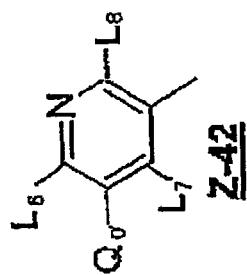
考虑到抗电还原的耐久性,  $Z_1$  和  $Z_2$  各自优选表示直接键、非必要取代的链烯基、非必要取代的链炔基或非必要取代的芳香烃基, 并且  
考虑到获得高的三重激发态能级和很大的氧化-还原势差, 特别优选直  
15 接键或非必要取代的芳香烃基。各  $Z_1$  和  $Z_2$  的分子量优选为 400 或更小, 更优选 250 或更小, 包括取代基的分子量。

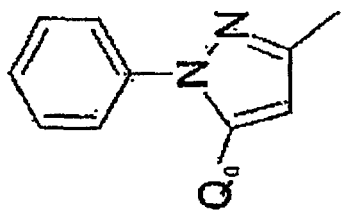
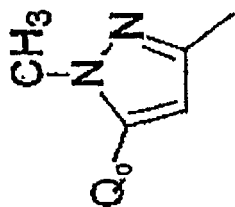
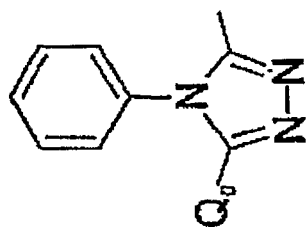
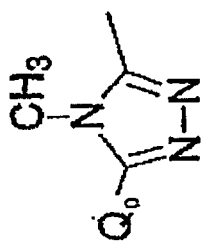
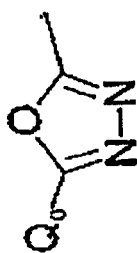
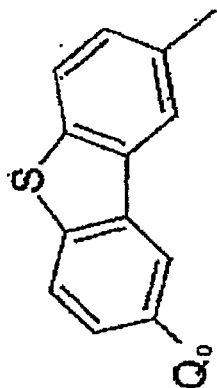
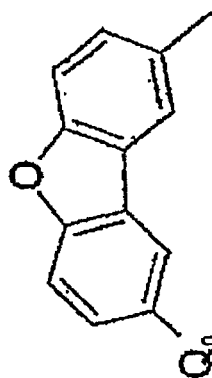
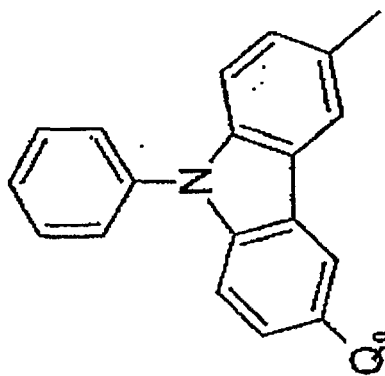
连接体  $Z_1$  或  $Z_2$  的更优选的例子说明如下。









**Z-57****Z-56****Z-55****Z-54****Z-53****Z-60****Z-59****Z-58**

在各上述结构中,  $L_6$  和  $L_8$  各自独立地表示烷基、芳烃基或烷基取代的芳烃基。

其具体例子包括含约 1 至约 6 个碳原子的烷基如甲基、乙基、异丙基或叔丁基; 含约 6 至约 18 个碳原子的芳烃基如苯基、萘基和茚基;  
5 和碳原子总数约 7 至约 30 个碳原子的烷基取代芳烃基如甲苯基、mesityl 基和 2,6-二甲苯基。

此外, 所有上述结构除  $L_6$  和  $L_8$  之外还可具有一个取代基。然而, 若取代基对连接该结构的吡啶环或其类似物的电子状态产生强影响, 则会导致很小的氧化-还原势差。因此, 优选选取具有很小的给电子性能  
10 能和很小的吸电子性能并且难以使分子内共轭长度延长的基团作为取代基。作为这种基团的一个具体的例子, 还列举烷基、芳烃基和烷基取代的芳烃基, 其具体例子包括与上述对  $L_6$  和  $L_8$  说明的相同基团。此外, 对于在分子内具有 2 个或多个上述结构的化合物, 该分子中所含的 2 个或多个  $L_6$  至  $L_8$  可以相互相同或不同。

其中, 考虑到获得足够大的氧化-还原势差并考虑到优良的反复抗电氧化还原的耐久性, 在上述结构中, 优选 Z-1(直接键)、Z-2 至 21、  
28、29、31 至 35、48 至 52 和 56 至 60, 更优选 Z-1(直接键)、Z-2、3、  
4、5、8、10、12、15、16、17、19、28、29、31、33、34、52 和 56  
至 58, 进一步更优选 Z-1(直接键)、Z-2、5、8、12、19、28 和 29, 最  
20 优选 Z-1(直接键)、Z-2 和 19。

( $Q_0$ )

连接体  $Q_0$  表示(m+n)-价连接体, 该连接体基本上不可能使选自分子中所含的环 A 和环 B 的任何两个相互共轭。

25 具体地, 可列举:

非必要地具有取代基的链烷基(衍生自链烷);

非必要地具有取代基的链烯基(衍生自链烯烃);

非必要地具有取代基的链炔基(衍生自链炔);

- $NR_a$ - (其中  $R_a$  表示任意取代基)、-O-、-CO-、-COO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-;

30 非必要地具有取代基的酰胺基;

非必要地具有取代基的甲硅烷基;  
非必要地具有取代基的硼烷基;  
非必要地具有取代基的膦酰基(phosphino);  
非必要地具有取代基的芳烃基;

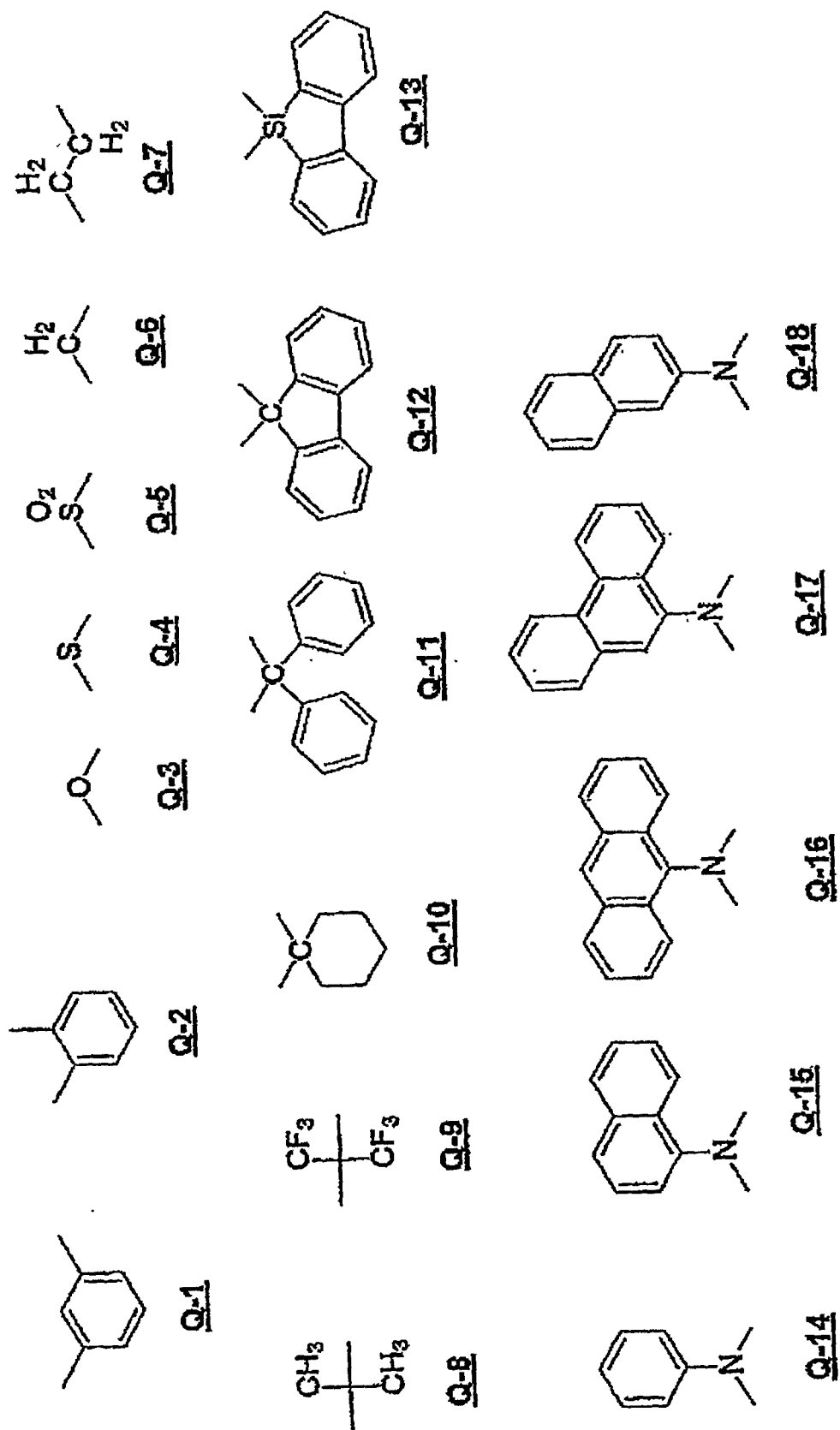
- 5 非必要地具有取代基的芳香杂环基; 和  
包括这些基团中相互连接的两个或多个基团的基团。

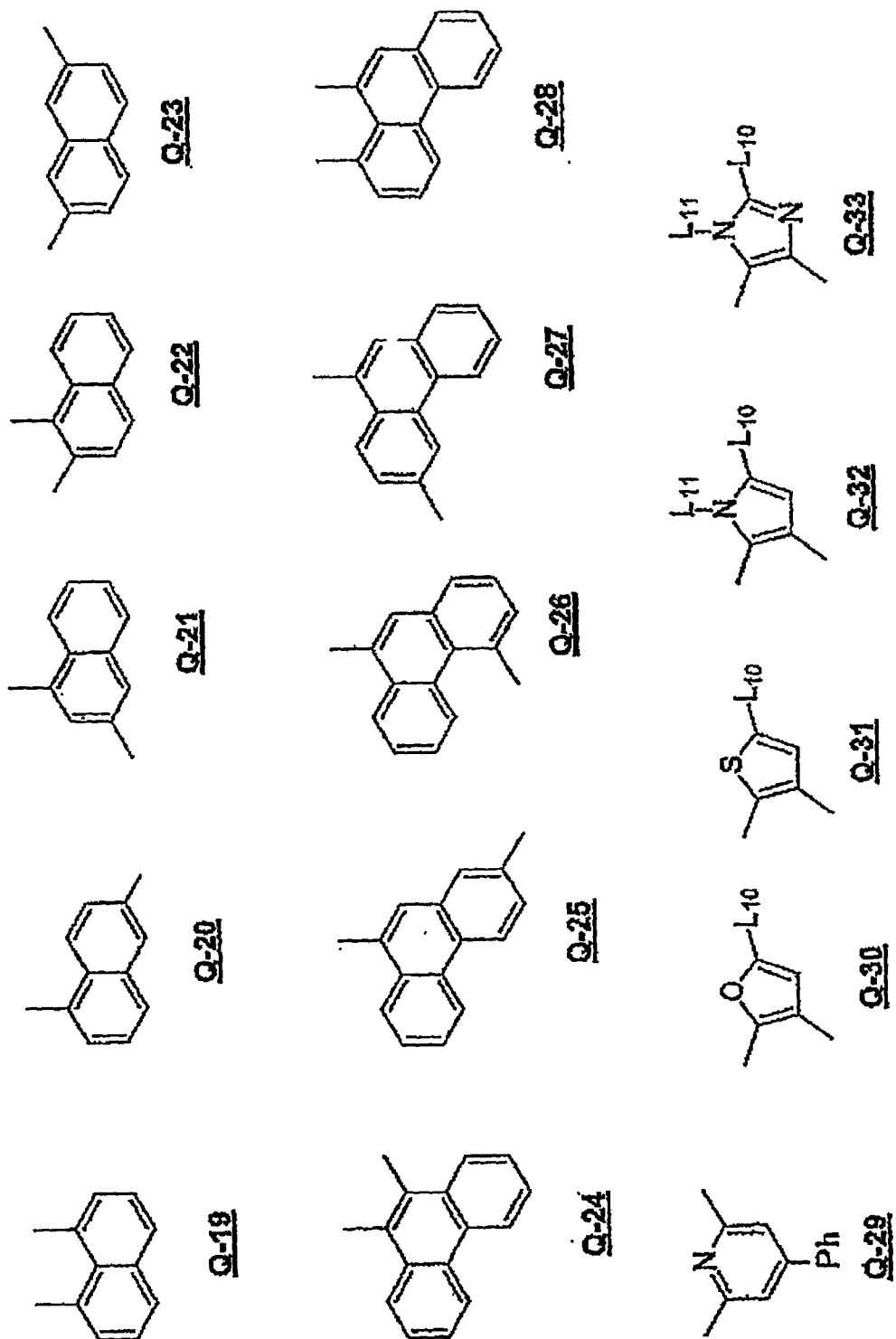
其中,考虑到足够增大氧化-还原势差和抗反复电氧化还原耐久性,优选非必要地具有取代基的链烷基、 $-NR_a-$ 、非必要地具有取代基的甲硅烷基、非必要地具有取代基的芳烃基和非必要地具有取代基的芳香杂环基作为  $Q_0$ 。此外,由于预期高电子传输性能和高空穴阻挡性能,更优选列举非必要地具有取代基的芳烃基和亚吡啶基(衍生自吡啶的二价基团),其中特别优选非必要地具有取代基的芳烃基。包括取代基的  $Q_0$  的分子量优选为 400 或更小,更优选 250 或更小。

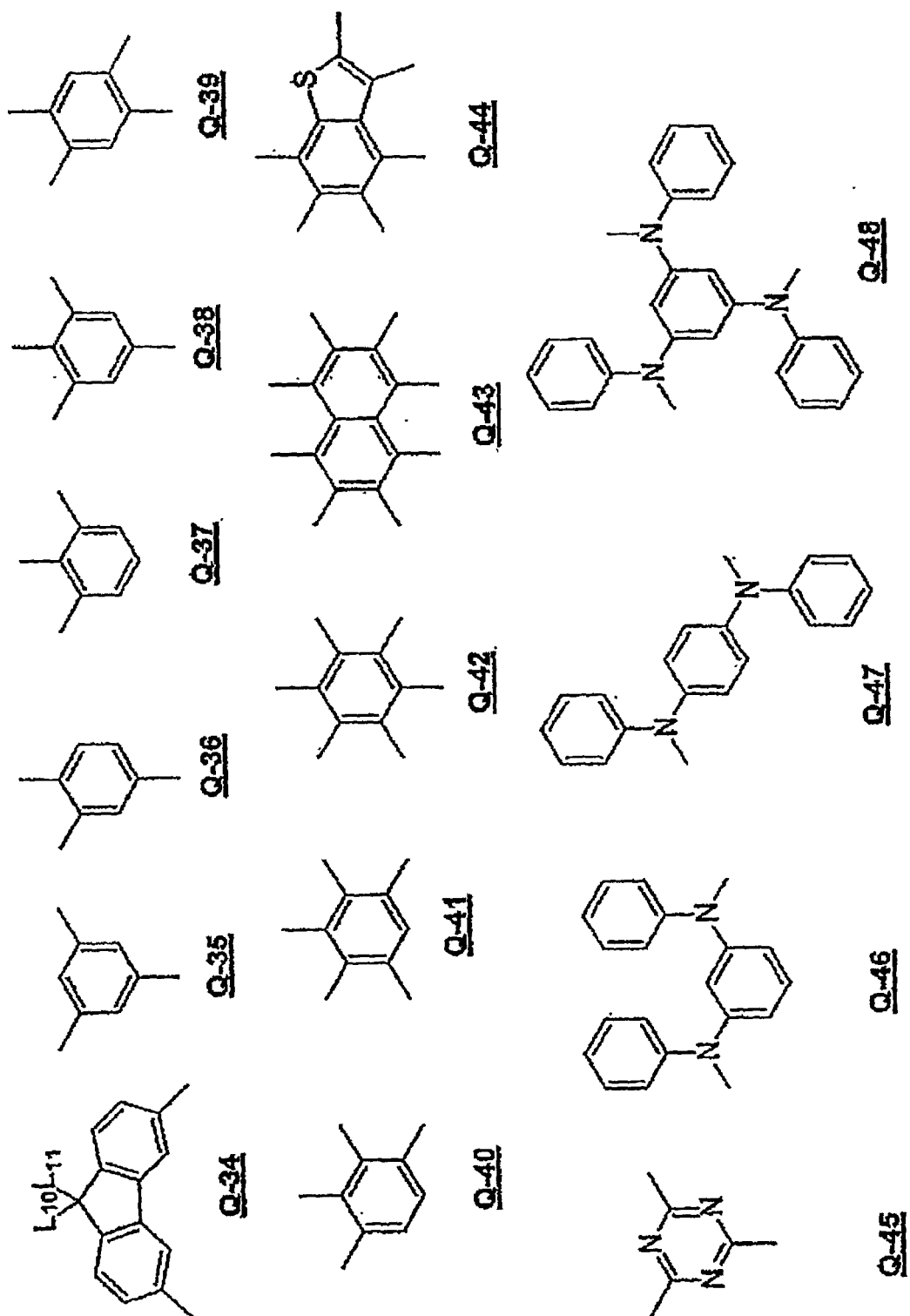
- 15 此外,当  $Q_0$  表示亚吡啶基时,该化合物优选具有抑制吡啶环之间共轭的基团作为  $Z_1$  和/或  $Z_2$ 。

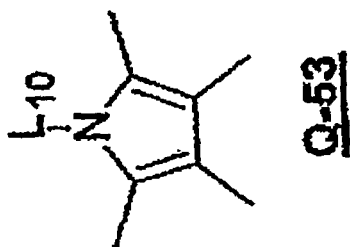
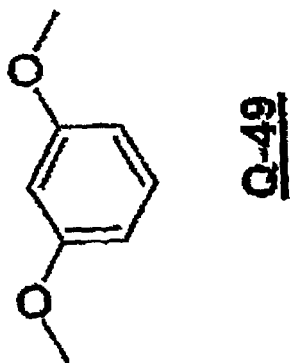
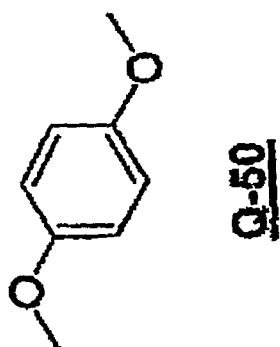
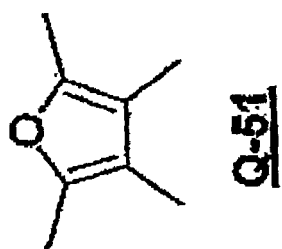
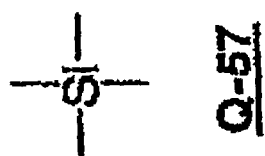
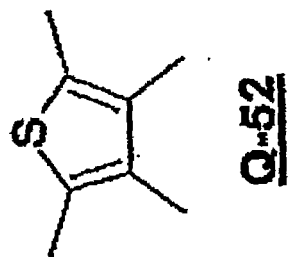
其具体例子包括相应于将在下面作为  $R_1$  至  $R_8$  的例子描述的单价基团的  $(m+n)$ -价基团。它们可具有并且优选的取代基的例子与下面针对为  $R_1$  至  $R_8$  描述的那些相同。

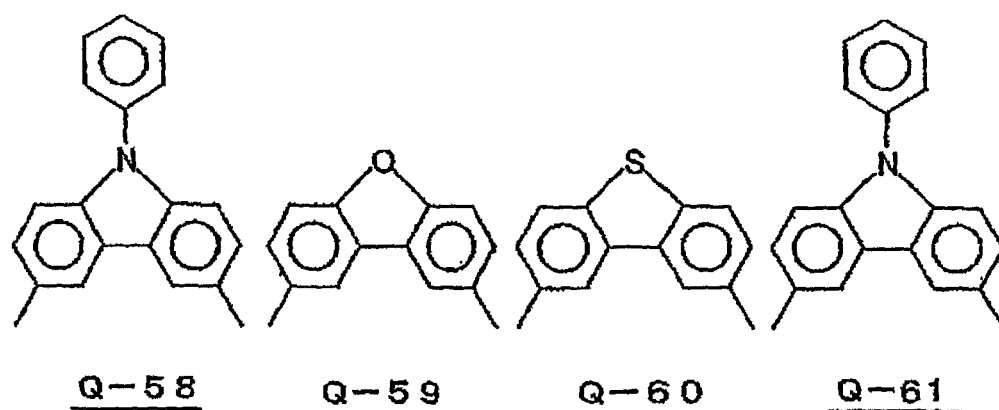
- 20  $R_a$  的例子还包括与下面作为  $R_1$  至  $R_8$  描述的相同的基团,并且同样适用于其优选的例子。连接体  $Q_0$  的例子将在下面描述,然而丝毫不受此限制。











在各上述结构中， $L_{10}$  和  $L_{11}$  各自独立地表示烷基、芳烃基或烷基取代的芳烃基。

其具体例子包括含约 1 至约 6 个碳原子的烷基如甲基、乙基、异丙基和叔丁基；含约 6 至约 18 个碳原子的芳烃基如苯基、萘基和苄基；和碳原子总数约 7 至约 30 个碳原子的烷基取代芳烃基如甲苯基、mesityl 基和 2,6-二甲苯基。

此外，所有上述结构除  $L_{10}$  和  $L_{11}$  之外还可具有一个取代基。然而，若取代基对连接该结构的吡啶环或其类似物的电子状态产生强影响，则会导致很小的氧化-还原势差。因此，优选选取具有很小的给电子性能和很小的吸电子性能并且难以使分子内共轭长度延长的基团作为取代基。作为这种基团的一个具体的例子，还列举烷基、芳烃基和烷基取代的芳烃基，其具体例子包括与上述对  $L_{10}$  和  $L_{11}$  说明的相同基团。此外，对于在分子内具有 2 个或多个上述结构的化合物，该分子中所含的 2 个或多个  $L_{10}$  和  $L_{11}$  可以相互相同或不同。

其中，考虑到获得足够大的氧化-还原势差、实现优良的抗电氧化还原的优良耐久性和获得，优选 Q-1 至 4、7 至 13、19 至 23、29、34 至 43、45 和 51 至 61，更优选 Q-1、8 至 13、19、20、21、23、34、35 至 42、45 和 55 至 61，进一步更优选 Q-1、8 至 12、20、21、23、34、35、45、58 和 61，最优选 Q-1、11、12、23 和 35。

( $R_1$  至  $R_8$ )

式(I)中的  $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$  和  $R_8$  各自独立地表示氢原子或任意的取代基，

$R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 各自独立地表示任意取代基。

- 用作 $R_1$ 至 $R_8$ 的任意取代基的具体例子包括非必要地具有一个取代基的烷基(优选含1至8个碳原子的直链或支化烷基;如甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、异丁基或叔丁基);非必要地具有一个取代基的链烯基(优选含2至9个碳原子的链烯基;如乙烯基、烯丙基或1-丁烯基);非必要地具有一个取代基的链炔基(含2至9个碳原子的链炔基;如乙炔基或丙炔基);非必要地具有一个取代基的芳烷基(优选含7至15个碳原子的芳烷基;如苄基);非必要地具有一个取代基的氨基(优选具有含1至8个烷基并非必要地具有一个取代基的烷氨基(如甲氨基、二亚氨基或二苄氨基),具有含6至12个碳原子并且非必要地具有一个取代基的芳烃基(如苯氨基、二苯氨基或二甲苯氨基),非必要地具有取代基的具有5-或6-元杂环的杂芳香氨基(例如吡啶氨基、噻吩氨基或二噻吩基氨基),具有含2至10个碳原子的酰基且非必要地具有取代基的酰氨基(例如乙酰氨基或苯甲酰氨基),非必要地具有取代基的烷氧基(优选具有1至8个碳原子且非必要地具有取代基的烷氧基;例如甲氧基、乙氧基或丁氧基),非必要地具有一个取代基芳氧基(具有优选含6至12个碳原子的芳烃基;例如苯氧基、1-萘氧基或2-萘氧基),非必要地具有取代基的杂芳氧基(优选具有5-或6-元芳香杂环基;例如吡啶氧基或噻吩氧基),非必要地具有取代基的酰基(优选含2至10个碳原子且非必要地具有取代基的酰基;例如甲酰基、乙酰基或苯甲酰基),非必要地具有取代基的烷氧羰基(优选含2至10个碳原子且非必要地具有取代基的烷氧羰基;例如家养羰基或乙氧羰基),非必要地具有取代基的芳氧羰基(优选含7至13个碳原子且非必要地具有取代基的芳氧羰基;如苯氧基羰基),非必要地具有取代基的烷基羰氧基(优选含2至10个碳原子且非必要地具有取代基的烷羰氧基;如乙酰氧基),卤原子(特别是氟原子或氯原子),羧基,氰基,羟基,巯基,非必要地具有取代基的烷硫基(优选含1至8个碳原子的烷硫基;如甲硫基或乙硫基),非必要地具有取代基的芳硫基(优选含6至12个碳原子的芳硫基;例如苯基或1-萘硫基),非必要地具有一个取代基的磺酰基(例如甲磺酰基或甲苯磺酰基),非必要地具有一个取代基的甲硅烷基(例如三甲基甲硅

烷基或三苯基甲硅烷基), 非必要地具有一个取代基的硼烷基 (例如二  
dimesitylboryl), 非必要地具有一个取代基的膦酰基(如二苯基 膦酰基),  
非必要地具有一个取代基的芳烃基(例如衍生自 5-或 6-元单环或含 2 至  
5 个稠合环的一价环, 如苯环、萘环、蒽环、菲环、二萘嵌苯环、并四  
5 苯环、芘环、苯并芘环、chrysene 环、苯并[9,10]菲环或荧蒽)和非必要  
地具有取代基的芳香杂环(例如衍生自 5-或 6-元单环或含 2 至 4 个稠合  
环的稠合环的单价基团, 如呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩  
环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁二唑环、引哚环、吡唑环、吡咯并  
咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩  
10 环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、苯并异噁唑环、  
苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三  
嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、苯并咪唑环、嘧啶环  
或喹唑啉环)。

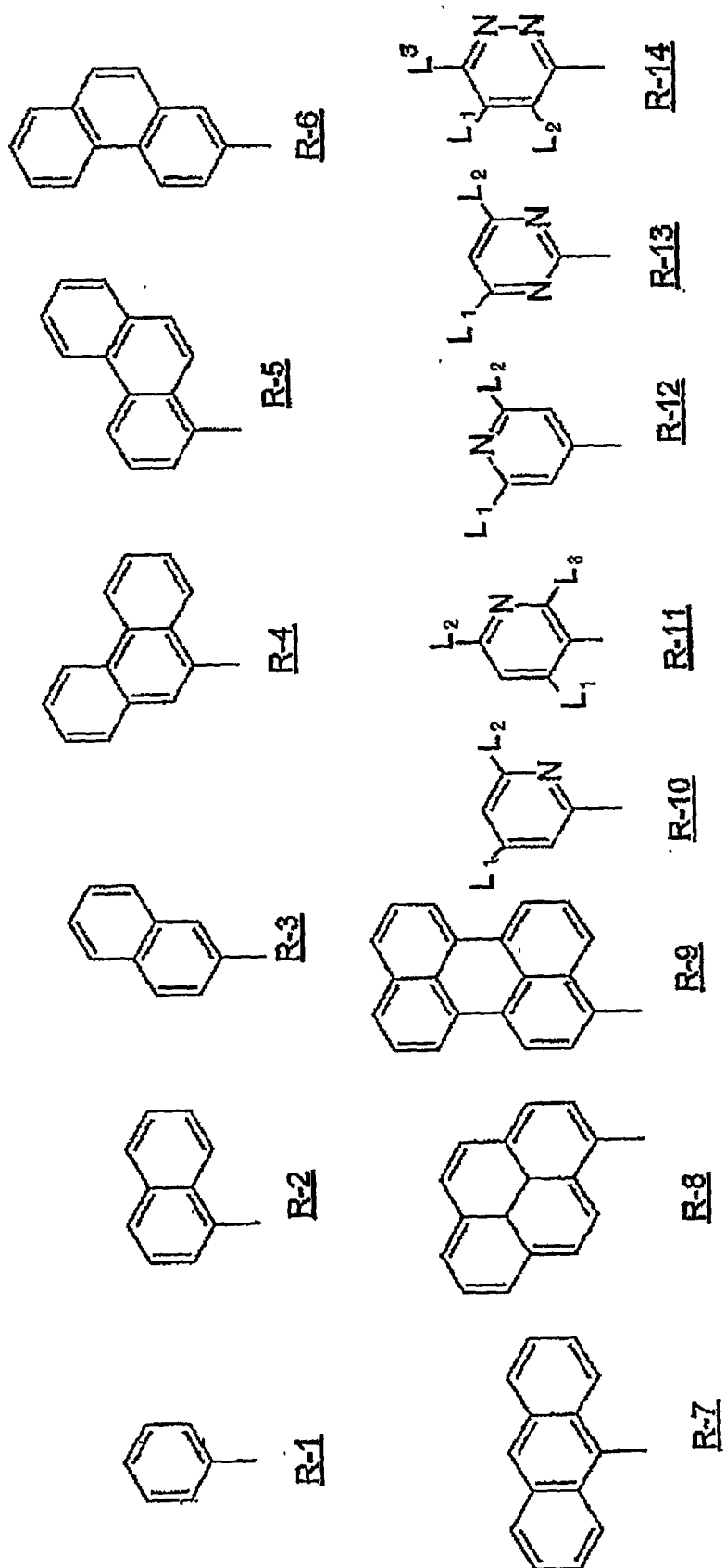
包括其取代基的各  $R_1$  至  $R_8$  的分子量优选为 400 或更小, 更优选  
15 250 或更小。

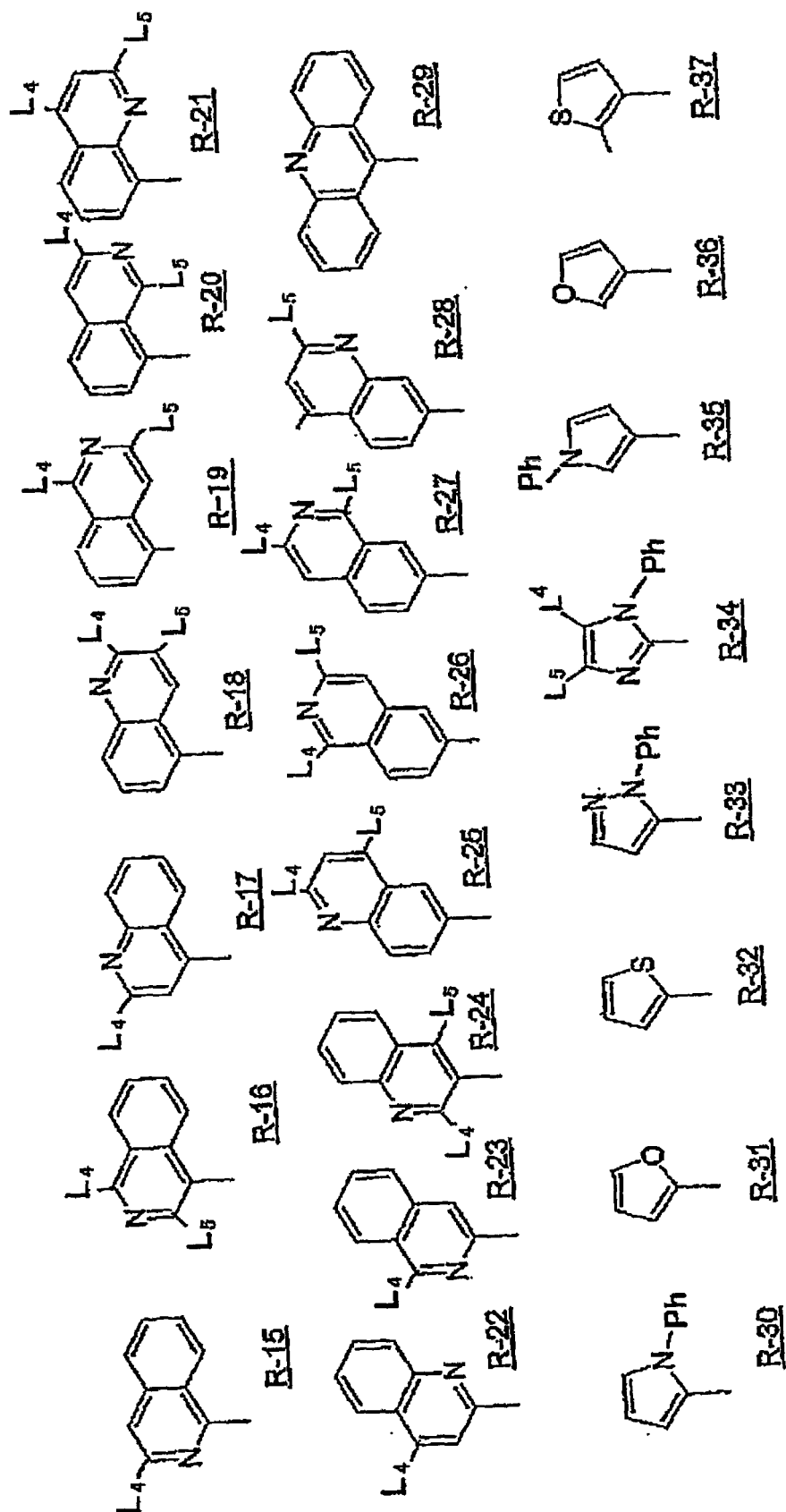
( $R_1$  至  $R_8$  的取代基)

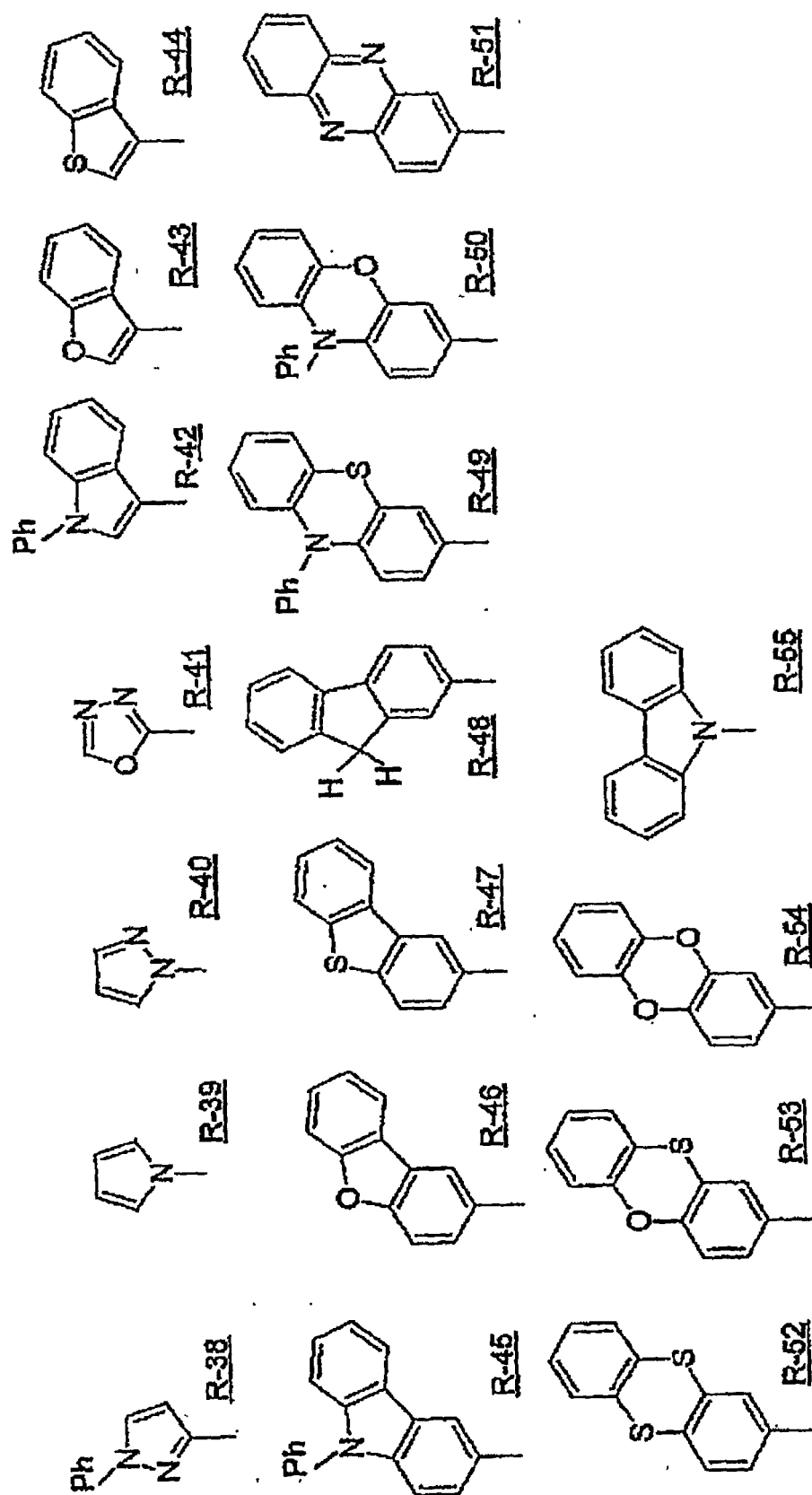
这些基团可具有的取代基无特殊限制, 只要这些取代基不损害本  
发明电荷传输材料的性能即可, 但其优选的实施例包括烷基、芳烃基  
和烷基取代的芳烃基。其具体例子包括含约 1 至约 6 个碳原子的烷基  
20 如甲基、乙基、异丙基或叔丁基; 含约 6 至约 18 个碳原子的芳烃基如  
苯基、萘基或苄基; 和碳原子总数约 7 至约 30 个碳原子的烷基取代芳  
烃基如甲苯基、mesityl 基或 2,6-二甲苯基。

$R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_6$  和  $R_7$  可为任一上述基团, 但考虑到改进抗电氧化和还  
原的耐久性和耐热性, 它们优选为芳香基(本发明中, 芳烃基和芳香杂  
25 环基在某些情况下统称为“芳香基”)。

其中  $R_1$  至  $R_8$  各自表示芳香环的具体例子说明如下。







在各上述结构中,  $L_1$  至  $L_3$  各自独立地表示烷基、芳烃基或烷基取代的芳烃基,  $L_4$  和  $L_5$  各自独立地表示氢原子、烷基、芳烃基或烷基取代的芳烃基,

代的芳烃基。

烷基、芳烃基和烷基取代的芳烃基包括含约 1 至约 6 个碳原子的烷基如甲基、乙基、异丙基或叔丁基；含约 6 至约 18 个碳原子的芳烃基如苯基、萘基或茚基；和碳原子总数约 7 至约 30 个碳原子的烷基取代芳烃基如甲苯基、mesityl 基或 2,6-二甲苯基。

此外，所有上述结构除  $L_1$  至  $L_5$  之外还可具有一个取代基。然而，若取代基对连接该结构的吡啶环或其类似物的电子状态产生强影响，则会导致很小的氧化-还原势差。因此，优选选取具有很小的给电子性能和很小的吸电子性能并且难以使分子内共轭长度延长的基团作为取代基。作为这种基团的一个具体的例子，还列举烷基、芳烃基和烷基取代的芳烃基。

此外，对于在分子内具有 2 个或多个上述结构的化合物，分子中所含的 2 个或多个  $L_1$  至  $L_5$  可以相互相同或不同。

在上述说明性结构中，考虑到获得足够大的氧化-还原势差，优选 R-1 至 6、10 至 13、33、34、38、45 和 48，更优选 R-1 至 6 和 48，最优选 R-1、4 至 6 和 48。

当将本发明的电荷传输材料用于有机电致发光元件的发光层时， $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$  和  $R_8$  优选非必要地具有取代基的烷基或非必要地具有取代基的芳烃基(特别是含约 6 至约 12 个碳原子的芳烃基，考虑到避免限制降低发光效率的分子振动，更优选氢原子或芳烃基，考虑到赋予很大的氧化势或长寿命(优良的耐抗氧化还原性)，其中特别优选氢原子或苯基。

上式(I)表示的化合物的最大特性是它在分子内在其中它们不能相互共轭的位置具有两个或多个吡啶环。这样起到实现优良的电子传输性能和宽氧化-还原势差的作用。另一方面，若吡啶环数太大，则导致这样的强碱性：当该化合物加入发光层或与其相邻的层时，因长时间施加电场产生配体交换的可能性。基于此观点，表示连接至  $Q_0$  的  $Z_1$  个数和连接至  $Z_1$  的环 A 的个数的  $m$  与表示连接至  $Q_0$  的  $Z_2$  个数和连接至  $Z_2$  的环 B 的个数的  $n$  之和优选为 2 至 8，更优选 2 至 6，进一步更优选 2 至 4，最优选 2 至 3。

此外,  $m$  为 0 至 8、优选 0 至 4 的整数。此外,  $n$  为 0 至 8、优选 0 至 4 的整数。

考虑到增大氧化-还原势差和抗反复氧化和还原的耐久性,  $m$  优选为 0 或 1,  $n$  为 1 或更大的整数。

- 5 考虑到增大氧化-还原势差, 优选 2-吡啶基(即环 A)。因此, 优选其中  $n$  为 0 的情况。考虑到抗反复氧化和还原的耐久性, 优选 4-吡啶基(即环 B)。即优选其中  $m$  为 0 的情况。

- 10 此外, 通过使用具有相同电化学性能的仅吡啶环构成本发明的电荷传输材料, 可增大氧化-还原势差并可抑制因电应力聚焦导致的电损害进展, 这就是其中  $n$  或  $m$  为 0 的情况。然而, 当其中需要在通过使用湿成膜法形成本发明有机化合物的薄膜时需要改进溶解度的情况下, 一种有效的方式是有意使用具有不同取代基的吡啶环(即  $m$  和  $n$  同时为 1 或更大的整数)。

- 15 此外, 在其中  $n$  或  $m$  为 0 和化合物仅具有环 A 和环 B 之一和其中环 A 或环 B 上的取代基( $R_1$  至  $R_4$  或  $R_5$  至  $R_8$ )对于相应的环不同的情况下, 在优化作为有机 EL 元素的元素结构时作为微调材料的特性的方式, 同样有效的是合适地选取取代基, 由此使具有稍微不同电化学特性的取代吡啶环共存于分子内。

- 20 此外, 将本发明的电荷传输材料用于有机电致发光元件 -- 1) 中作为构成发光层的主体材料的情况下, 需要该材料具有合适优良的空穴传输特性和合适优良的电子传输特性。因此, 优选在分子内具有给电子取代基的那些(例如烷基、氨基或烷氧基), 其中特别优选含芳香氨基的那些。为具有芳香氨基, 优选如上所述的芳香氨基, 即二芳基胺部分。然而, 在此情况下, 这是其中吡啶环和给电子杂原子基本上不能相互共轭的结构。它们之间的共轭使产生分子内的极化现象明显, 导致氧化-还原势差降低或三重激发态能级降低。此外, 在含铈配合物代表的金属配合物作为掺杂剂的体系中, 通常某些掺杂剂本身可接受和传输空穴。因此, 在某些该体系中, 不必有意赋予主体材料空穴传输性能。在此情况下, 相对优选使用如下面作为 2) 描述的被认为增强
- 25
- 30 电子传输性能的结构。

在 2) 用作电子传输材料和/或空穴阻挡材料的情况下, 需要降低空穴传输性能并增强电子传输性能。因此, 优选在分子内不具有给电子取代基(如烷基、氨基、烷氧基、芳氧基、烷硫基或芳硫基)的那些, 更优选不具有含二芳胺部分的那些。

5 (Q<sub>0</sub>的取代基)

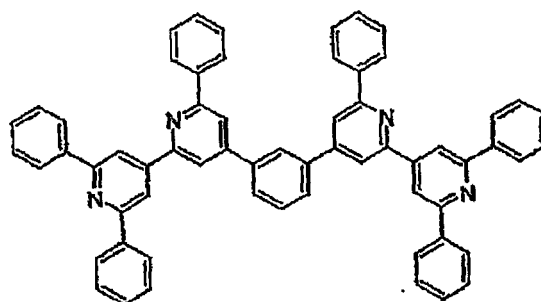
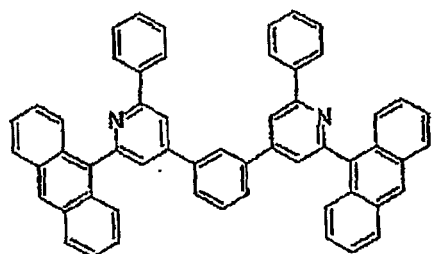
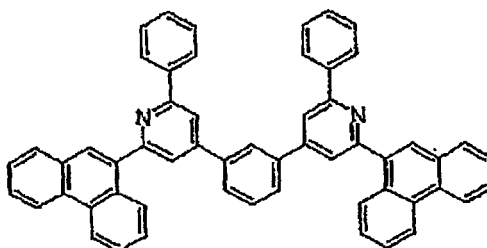
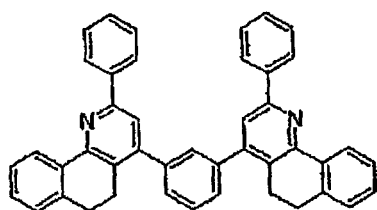
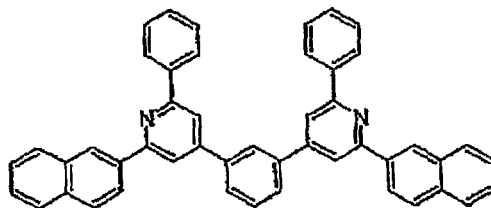
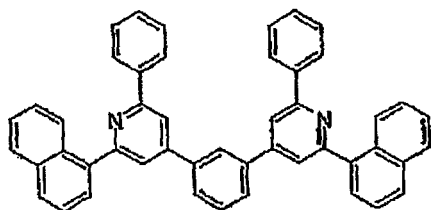
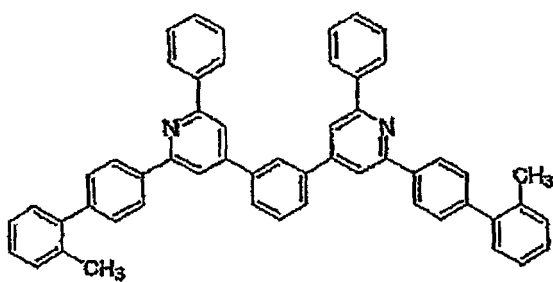
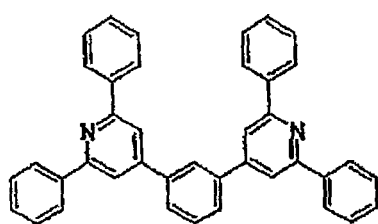
式(I)中的连接体 Q<sub>0</sub> 可被任意取代基取代。

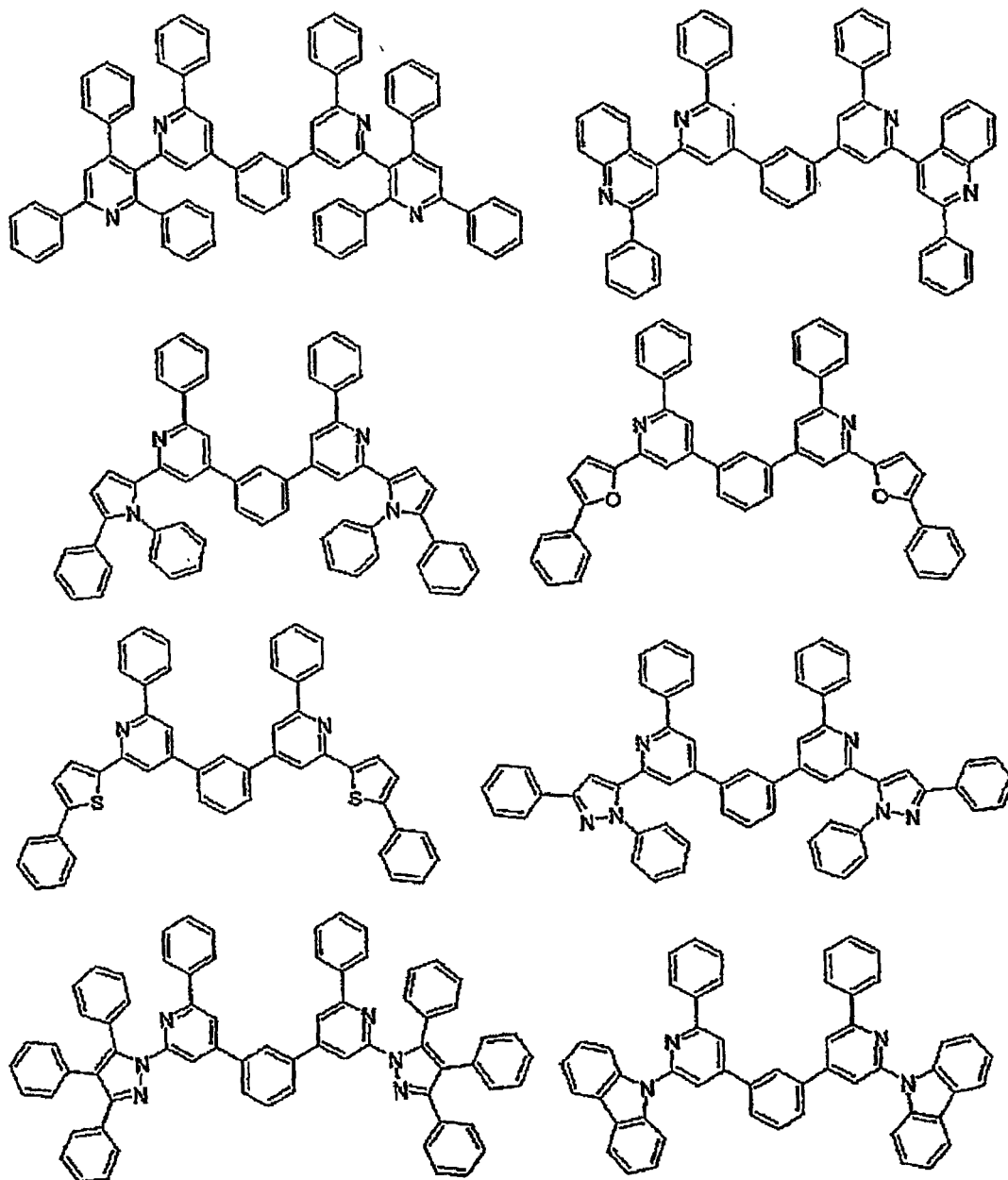
取代基的例子包括与前面对 R<sub>1</sub> 至 R<sub>8</sub> 描述的相同的那些。

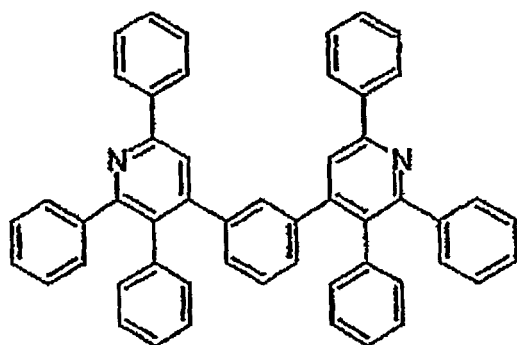
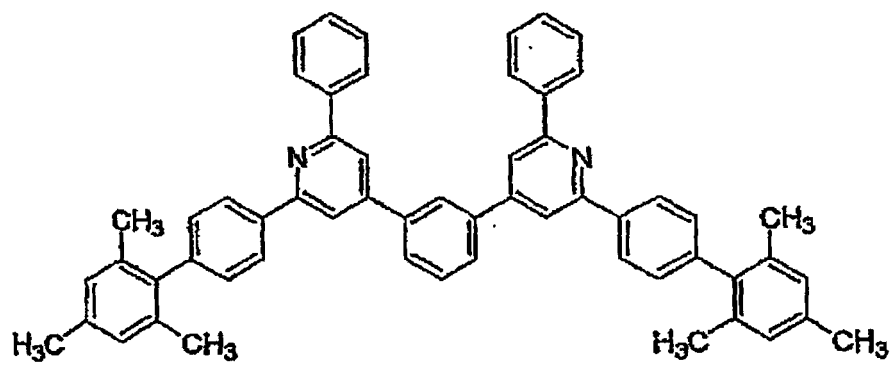
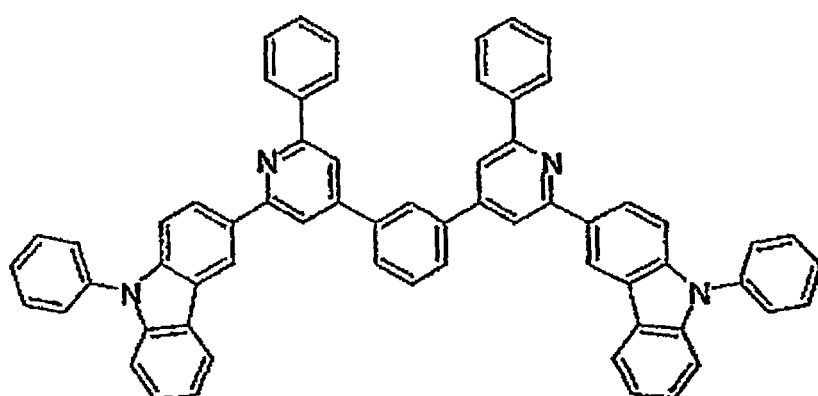
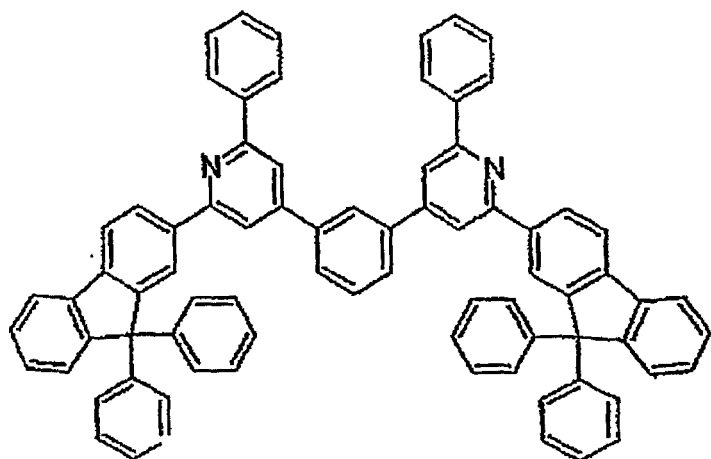
为赋予式(I)的化合物适当宽的氧化-还原势差, 优选 Q<sub>0</sub> 为未取代的或被烷基取代的, 考虑到限制分子振动, Q<sub>0</sub> 更优选为未被取代的(氢原子)或被甲基或苯基取代的, 最优选为未被取代的 Q<sub>0</sub>。

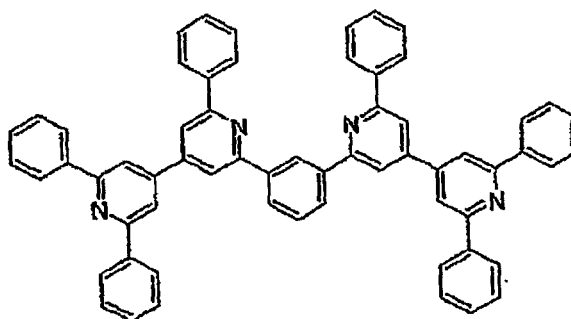
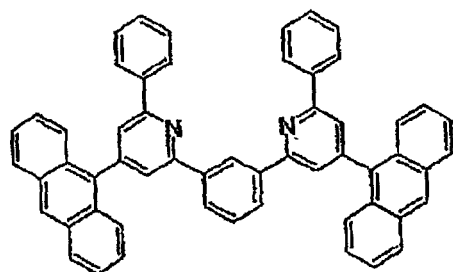
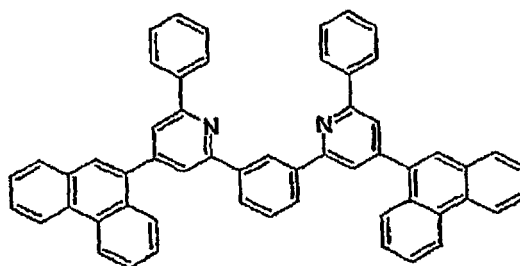
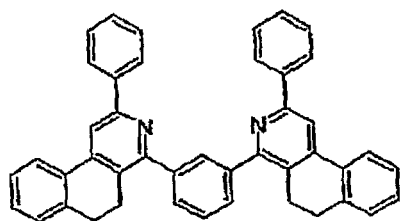
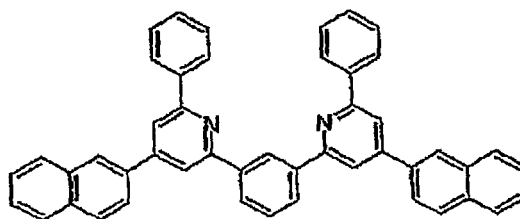
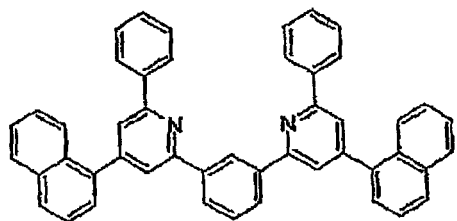
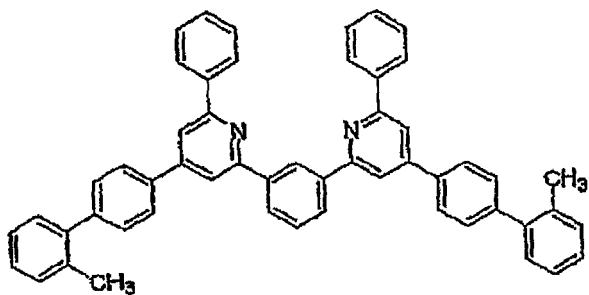
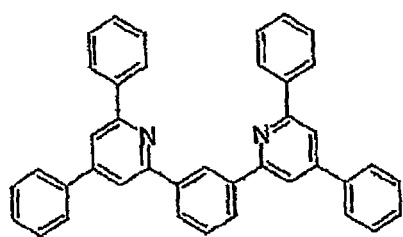
上式(I)表示的化合物的分子量通常为 4,000 或更小, 优选 3,000 或更小, 更优选 2,000 或更小, 通常为 200 或更大, 优选 300 或更大, 更优选 400 或更大。当分子量超过上限时, 可导致严重降低的升华性能, 这在将真空沉积法用于制备发光元件时会带来麻烦, 当分子量低于下限时, 导致玻璃转化温度降低、熔点降低和气化温度降低, 这严重损害耐热性。

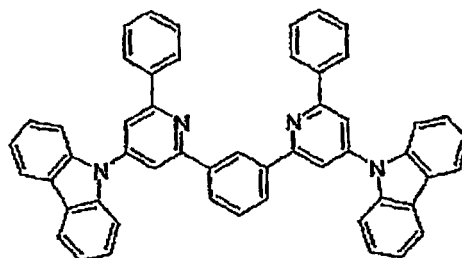
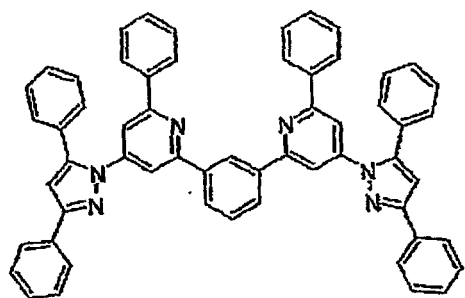
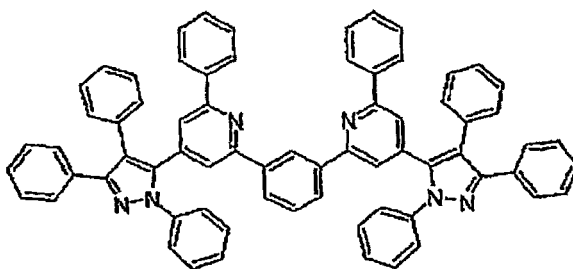
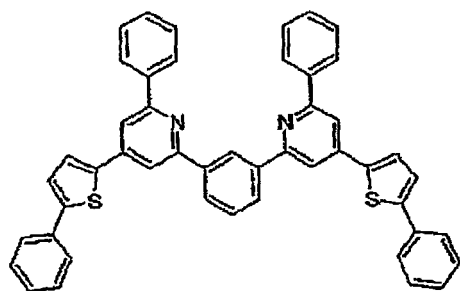
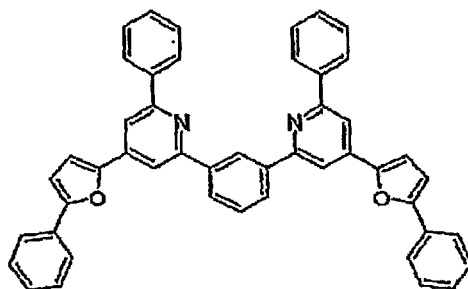
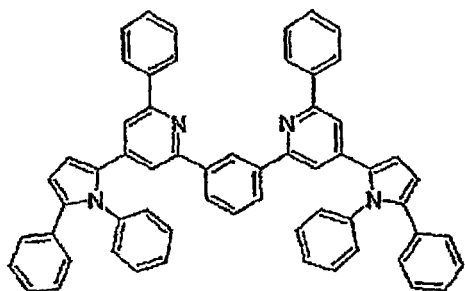
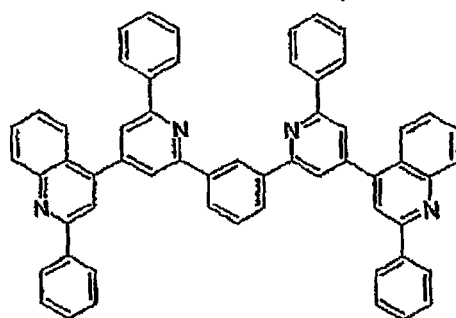
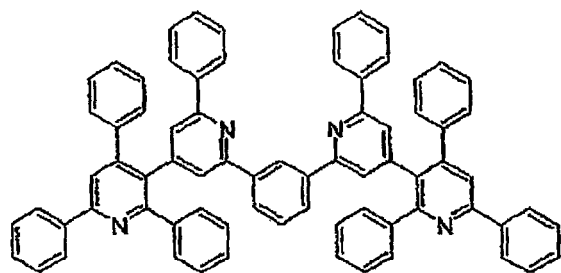
本发明电荷传输材料的优选的具体例子为下面给出的, 然而, 这些例子并不限制本发明。

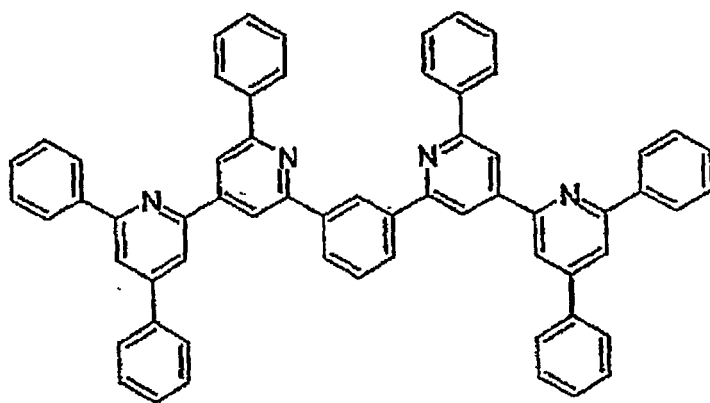
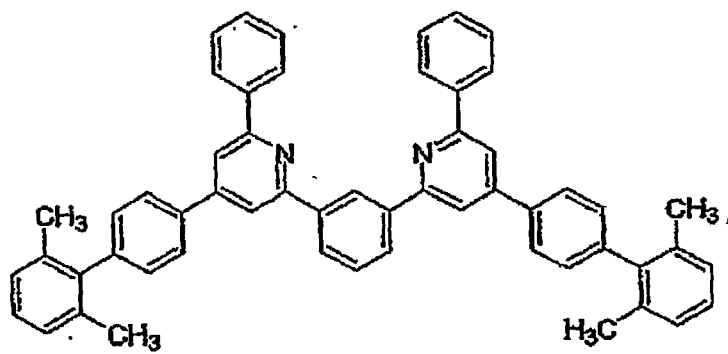
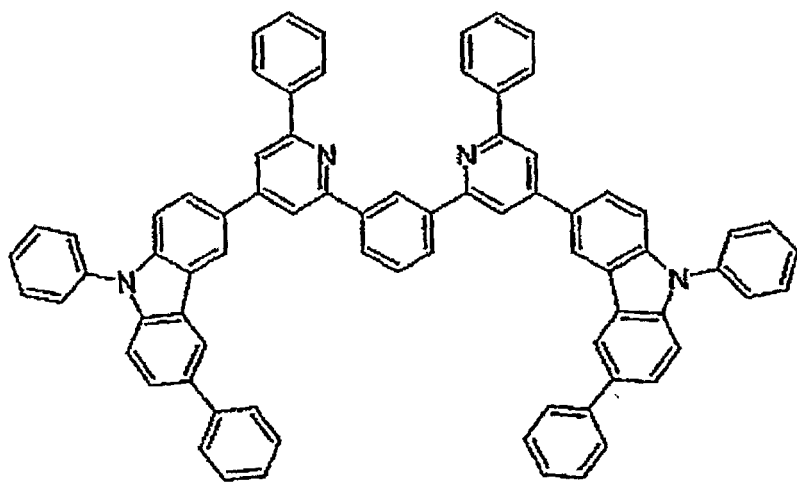
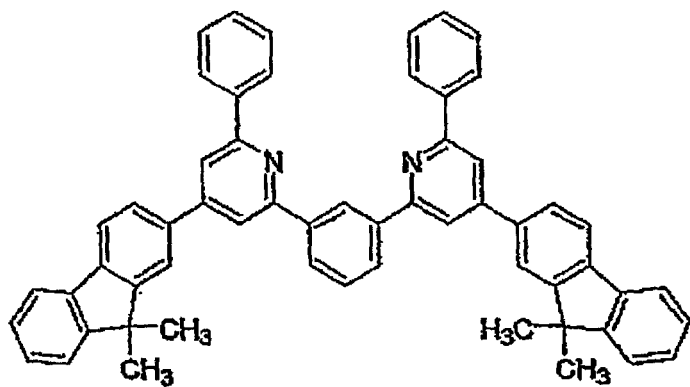


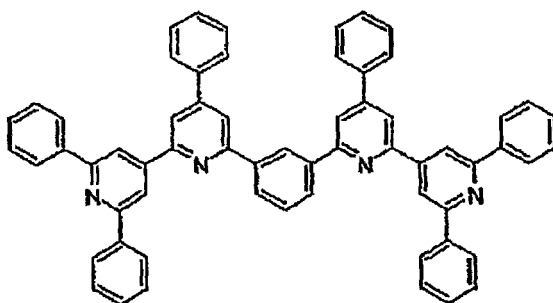
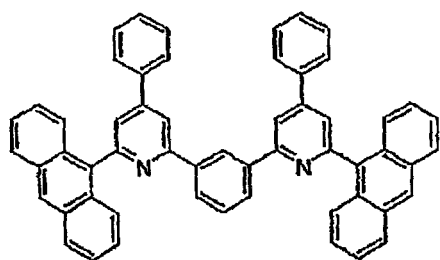
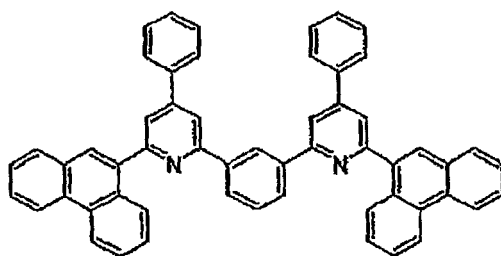
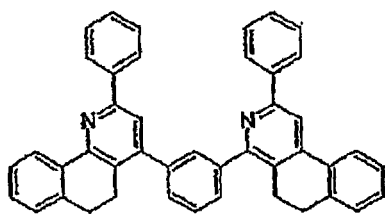
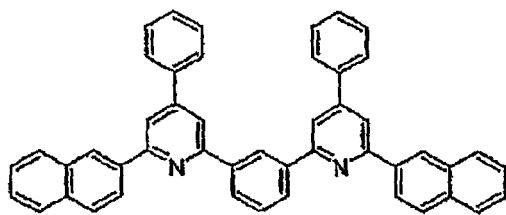
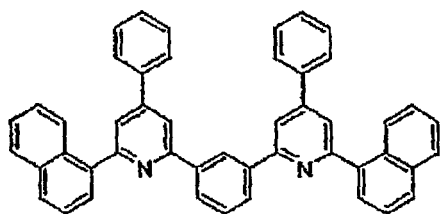
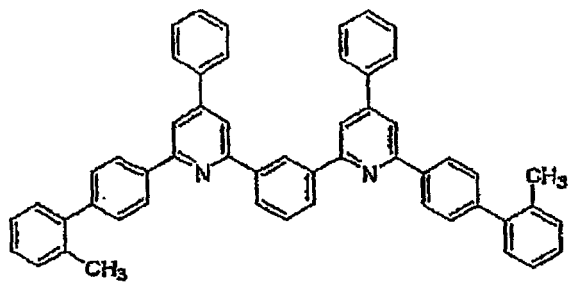
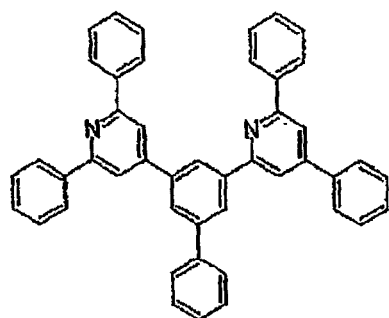


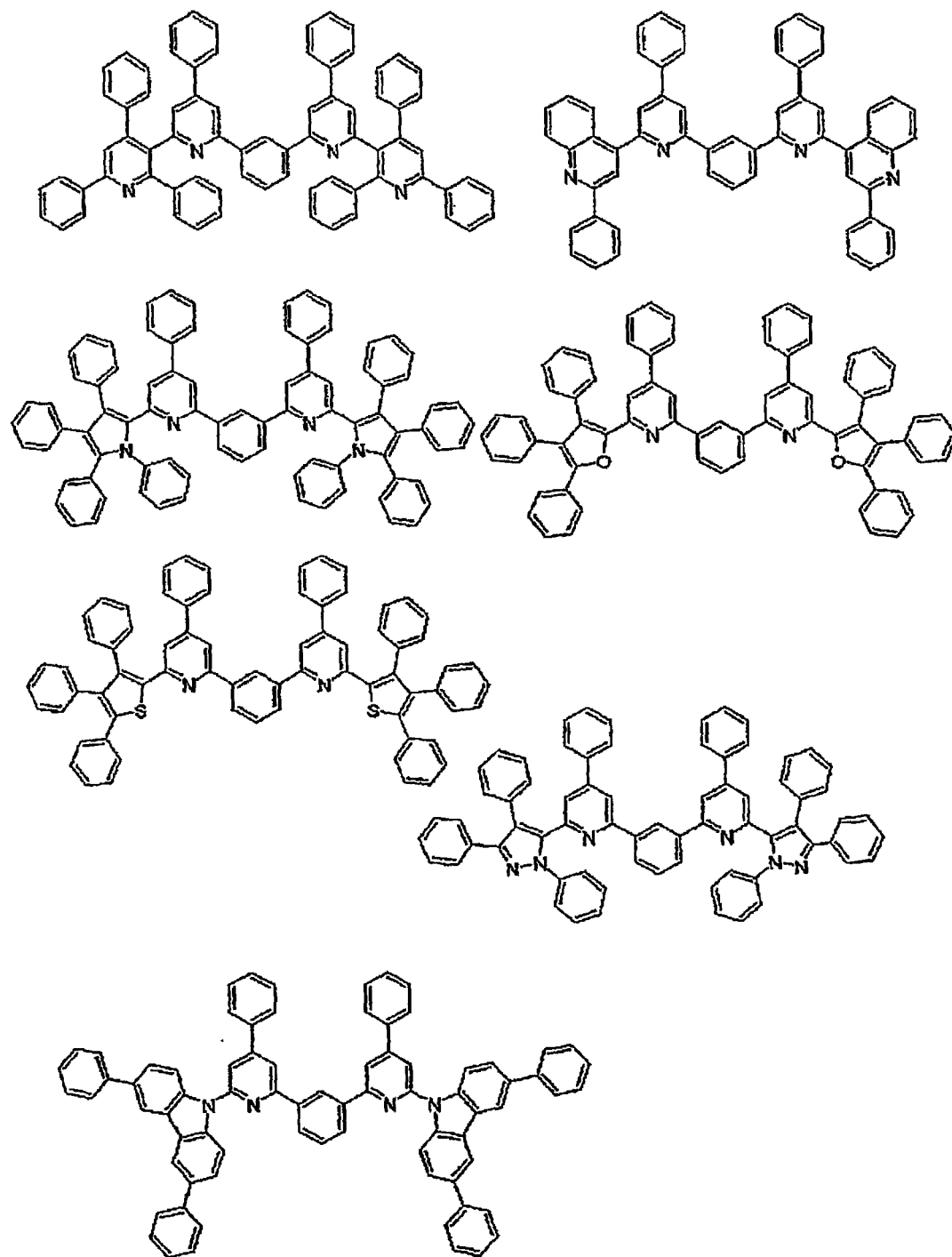


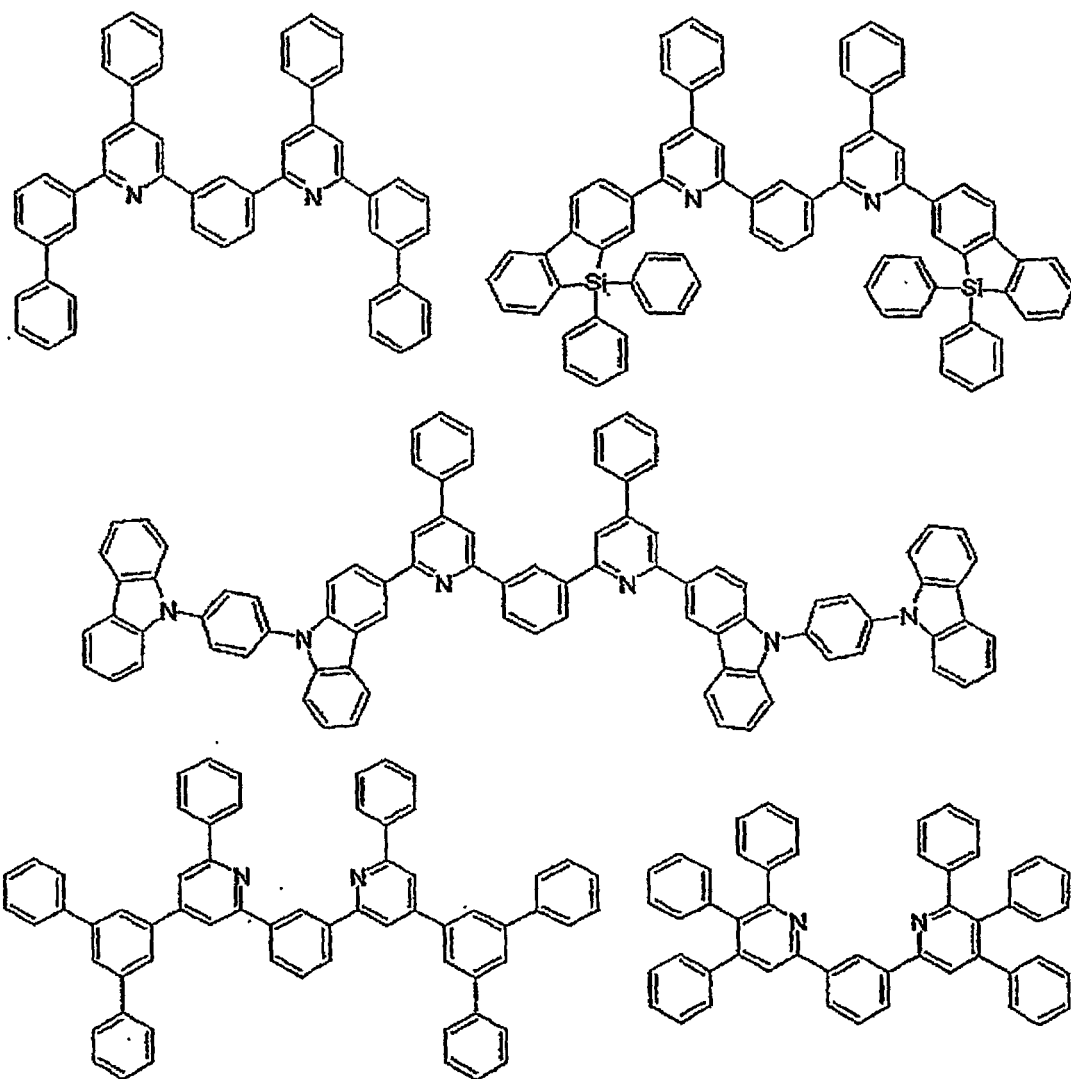


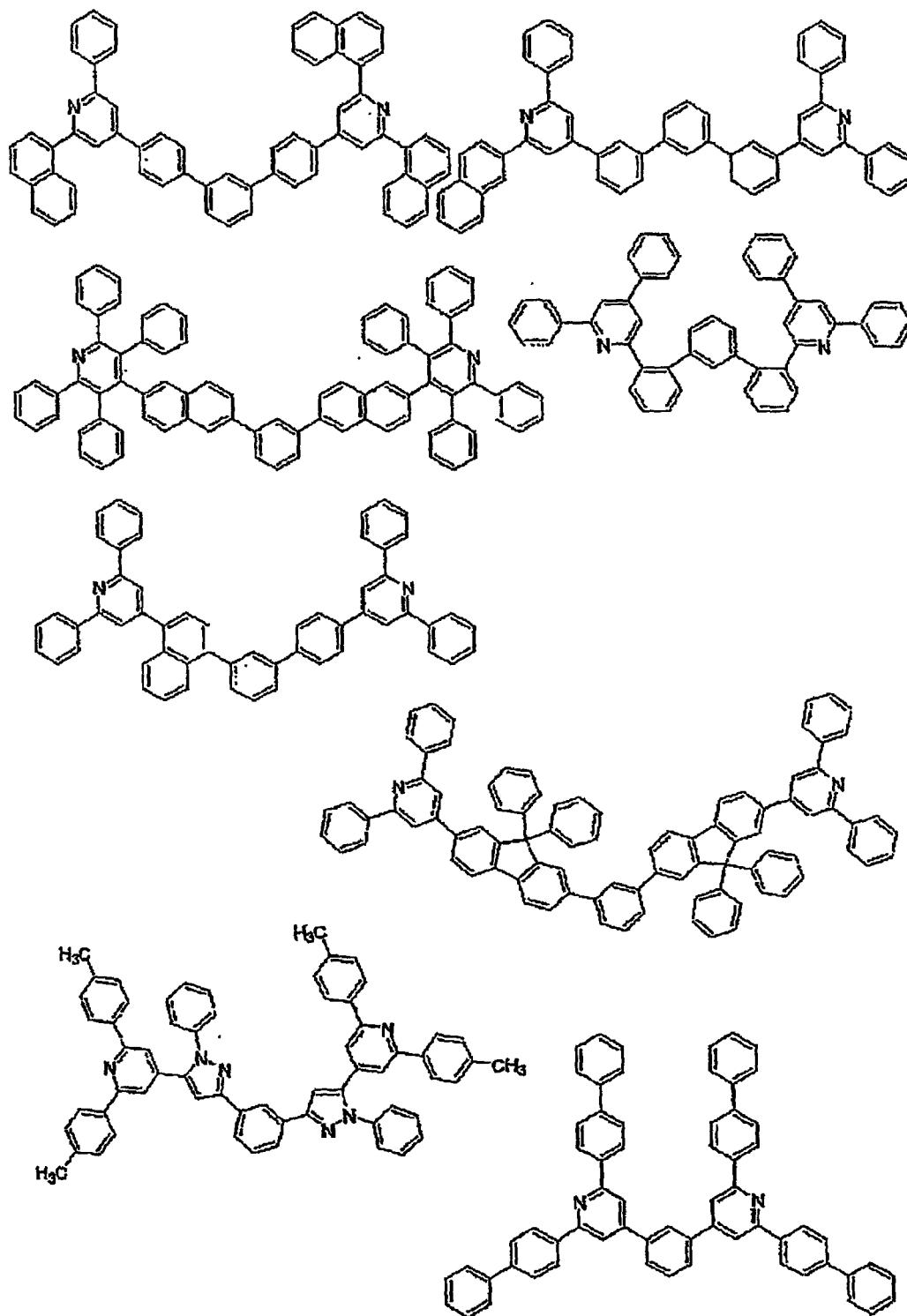


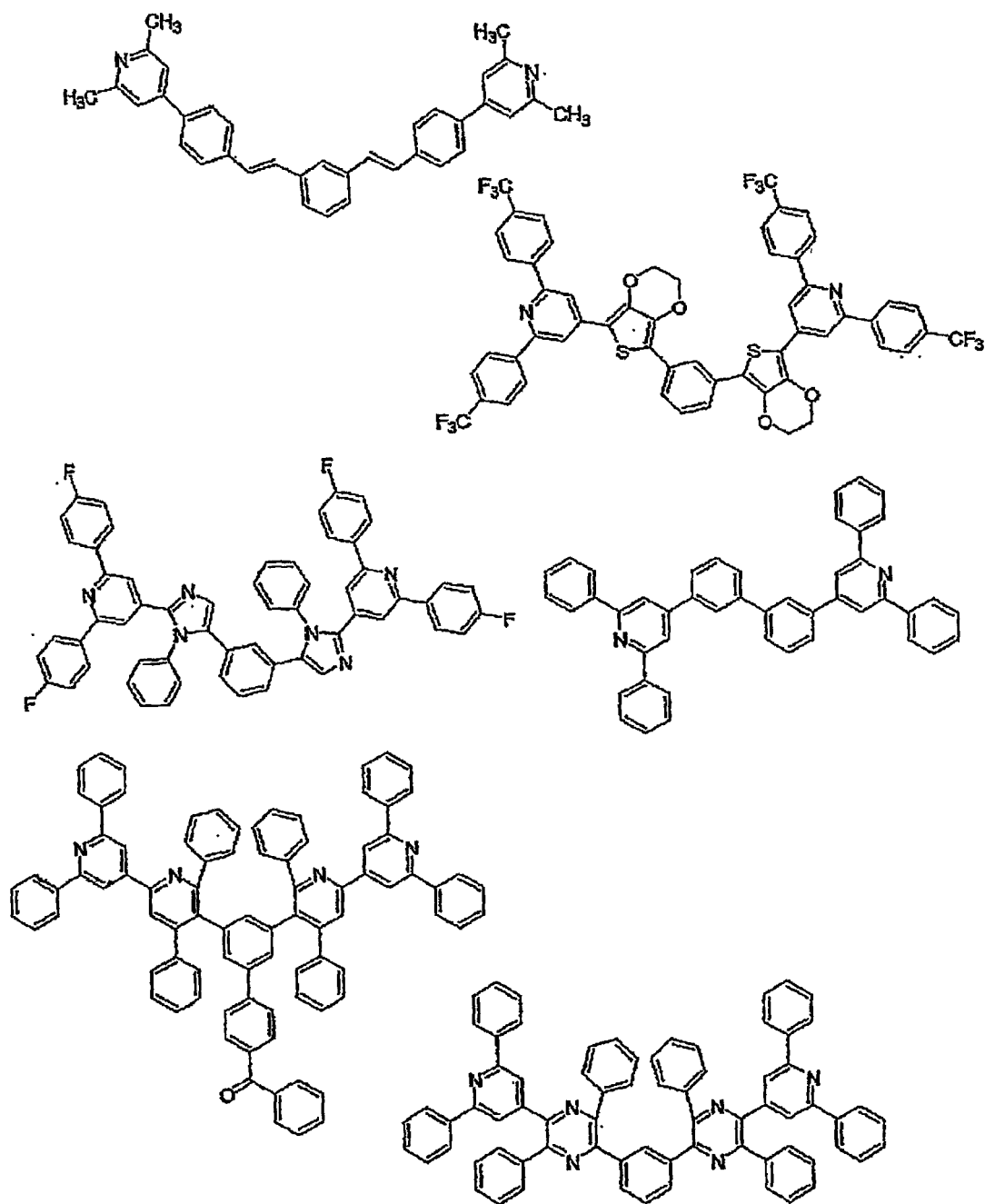


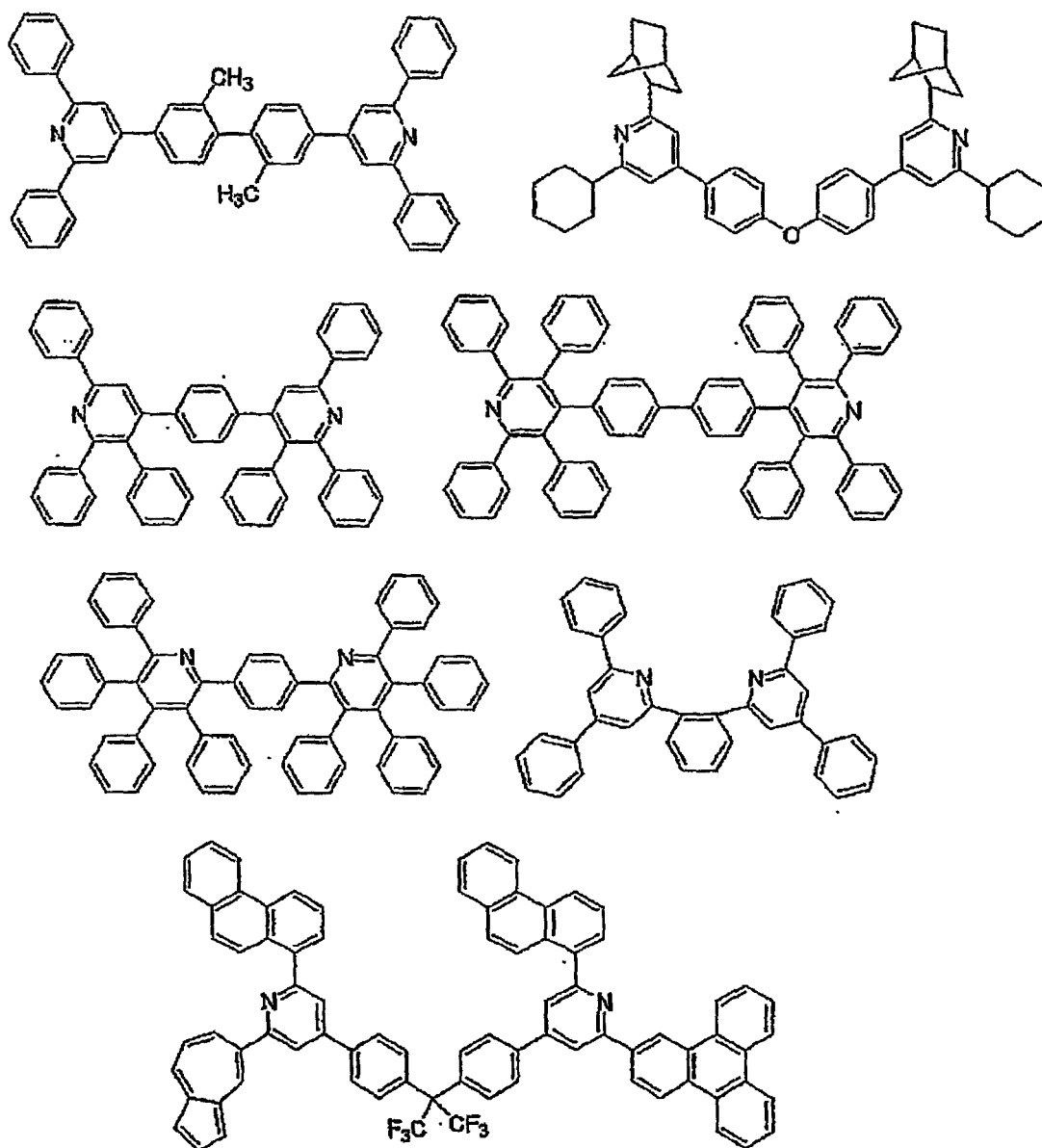


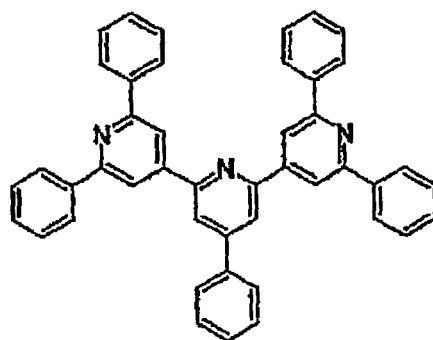
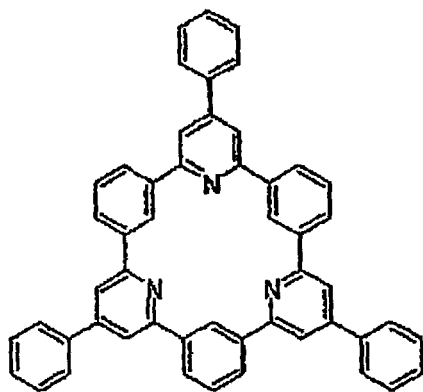
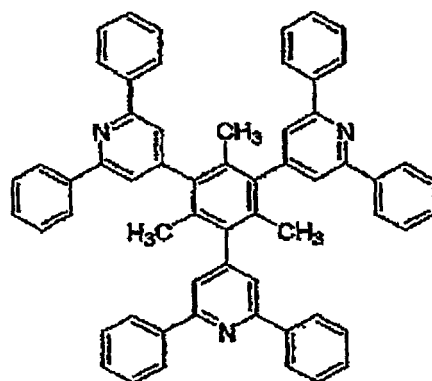
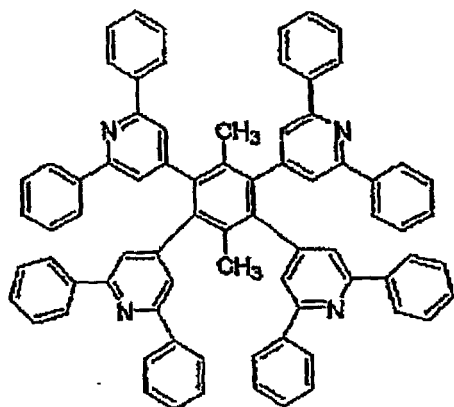
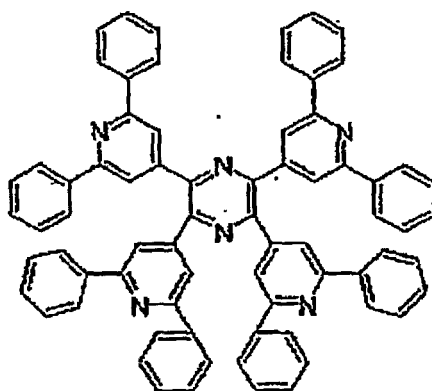
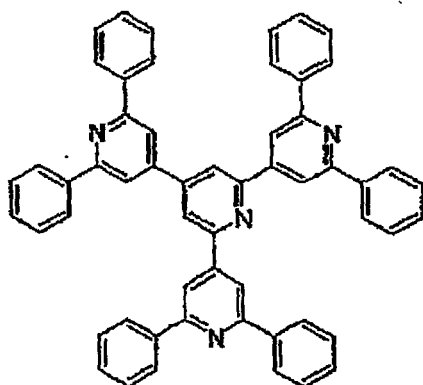
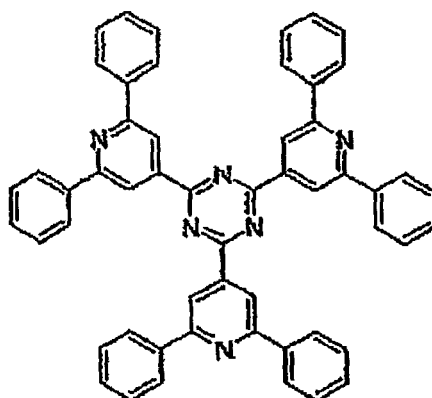
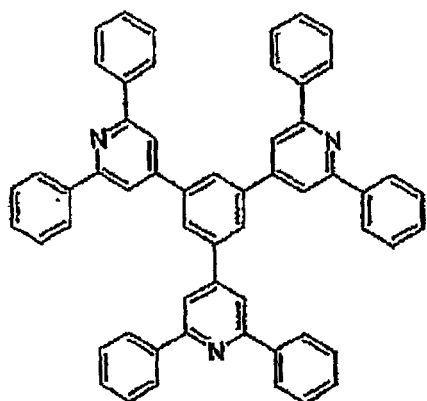


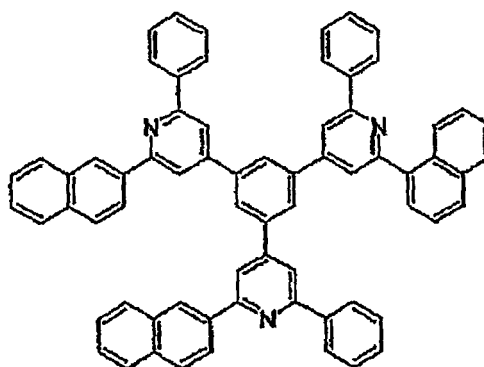
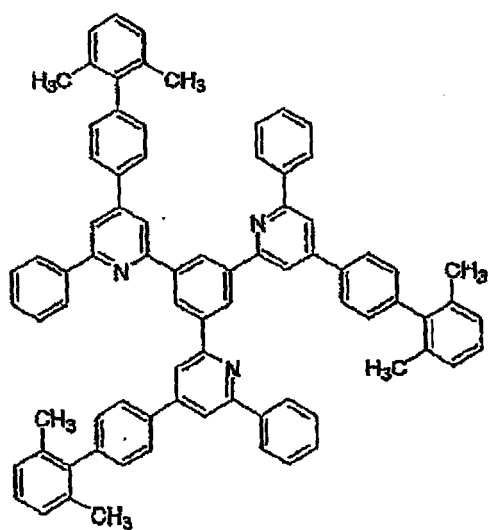
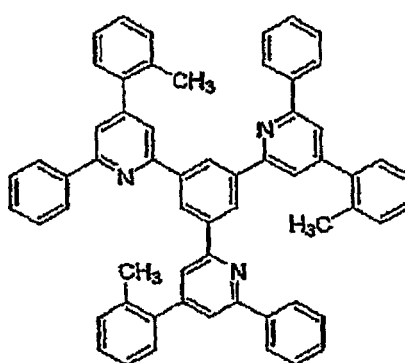
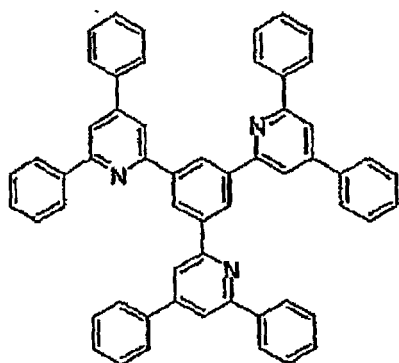
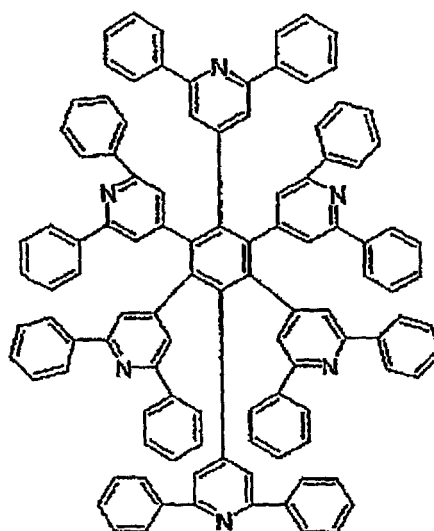
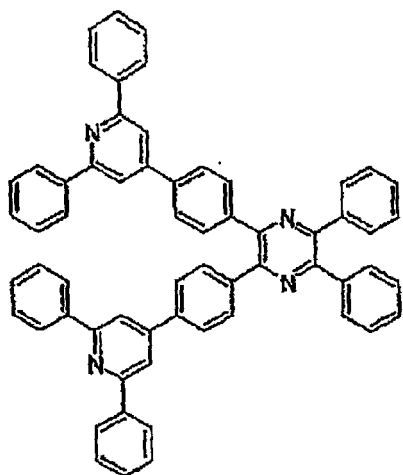


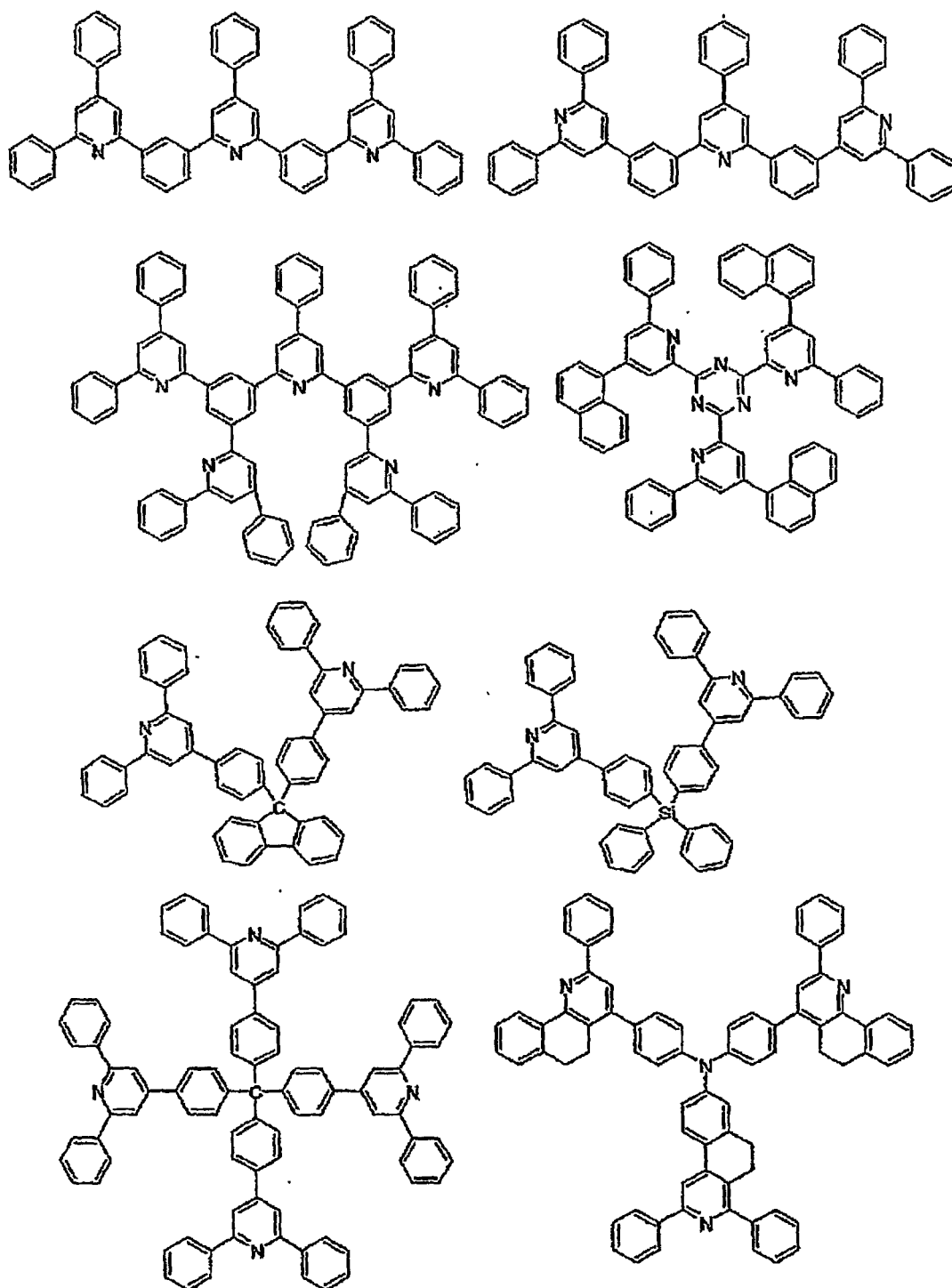


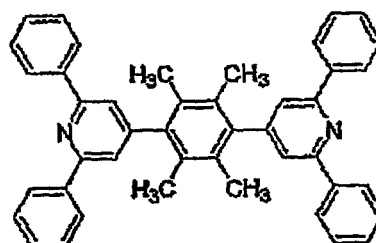
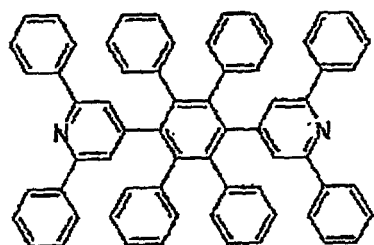
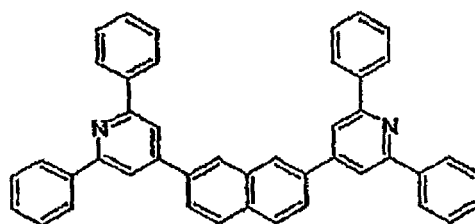
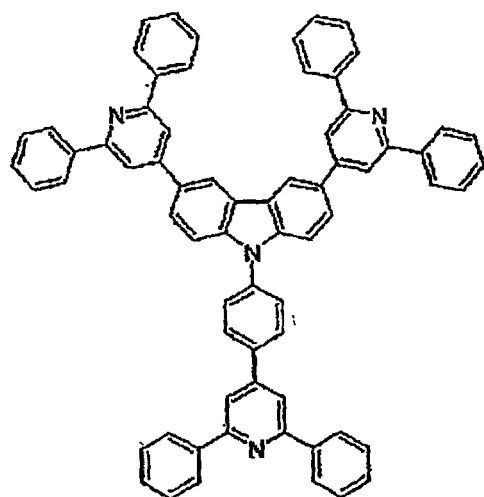
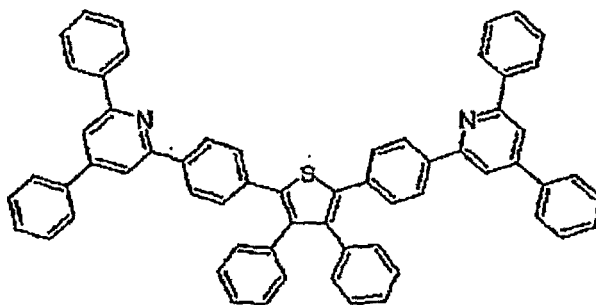
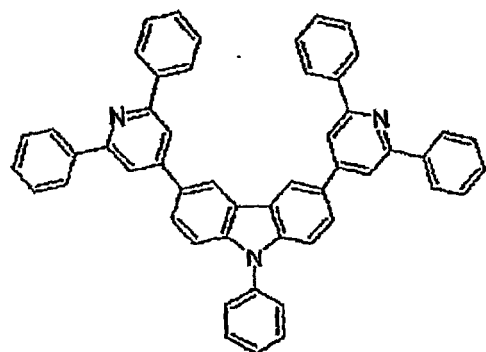
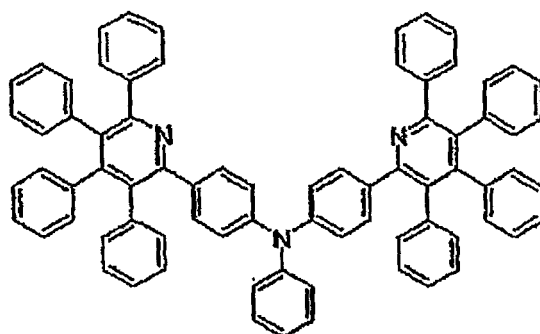
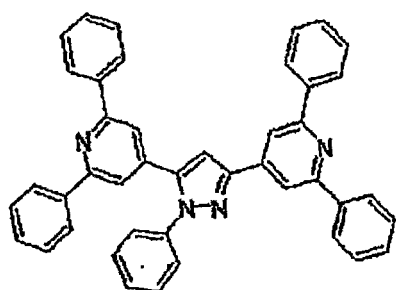


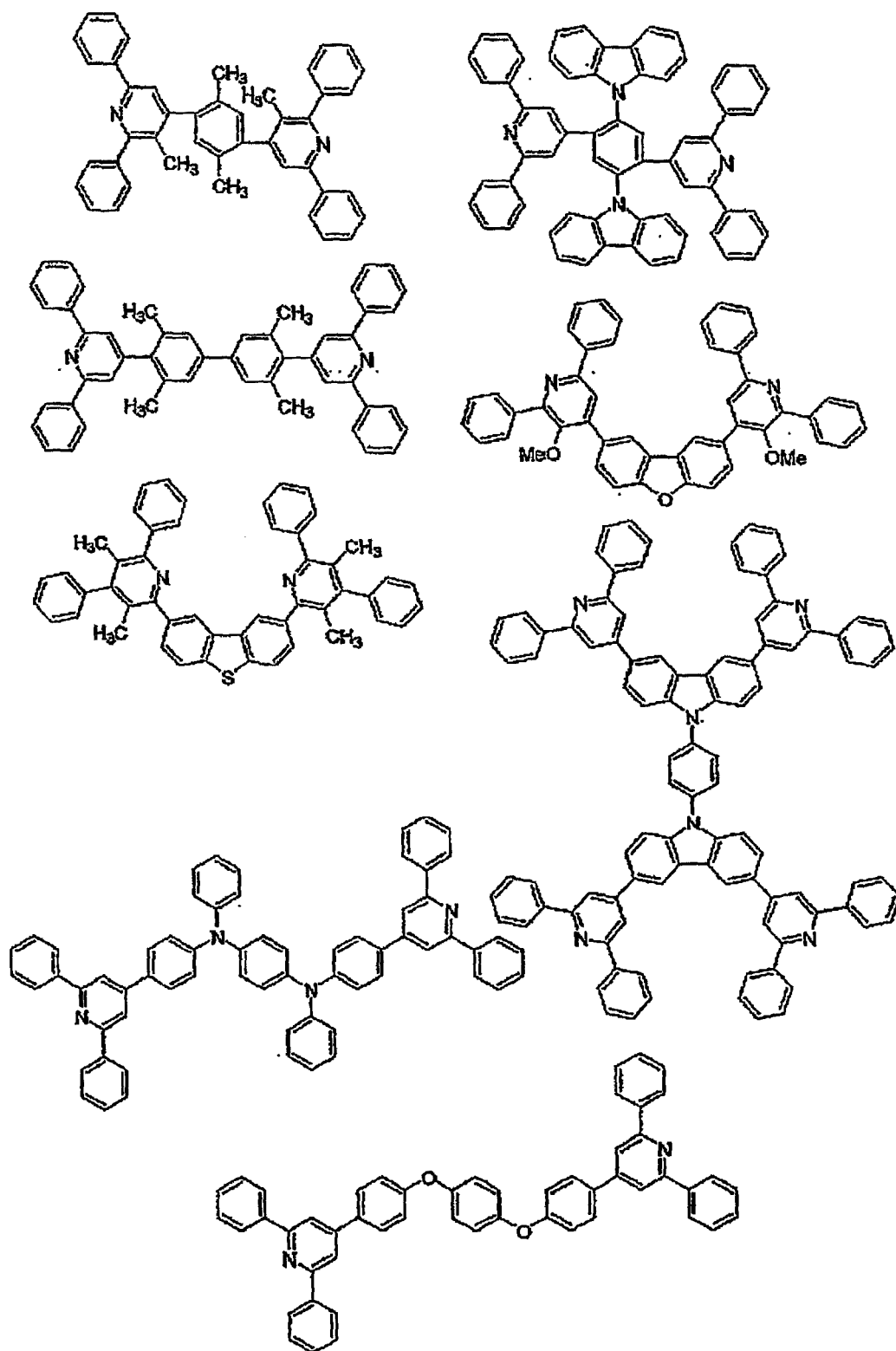


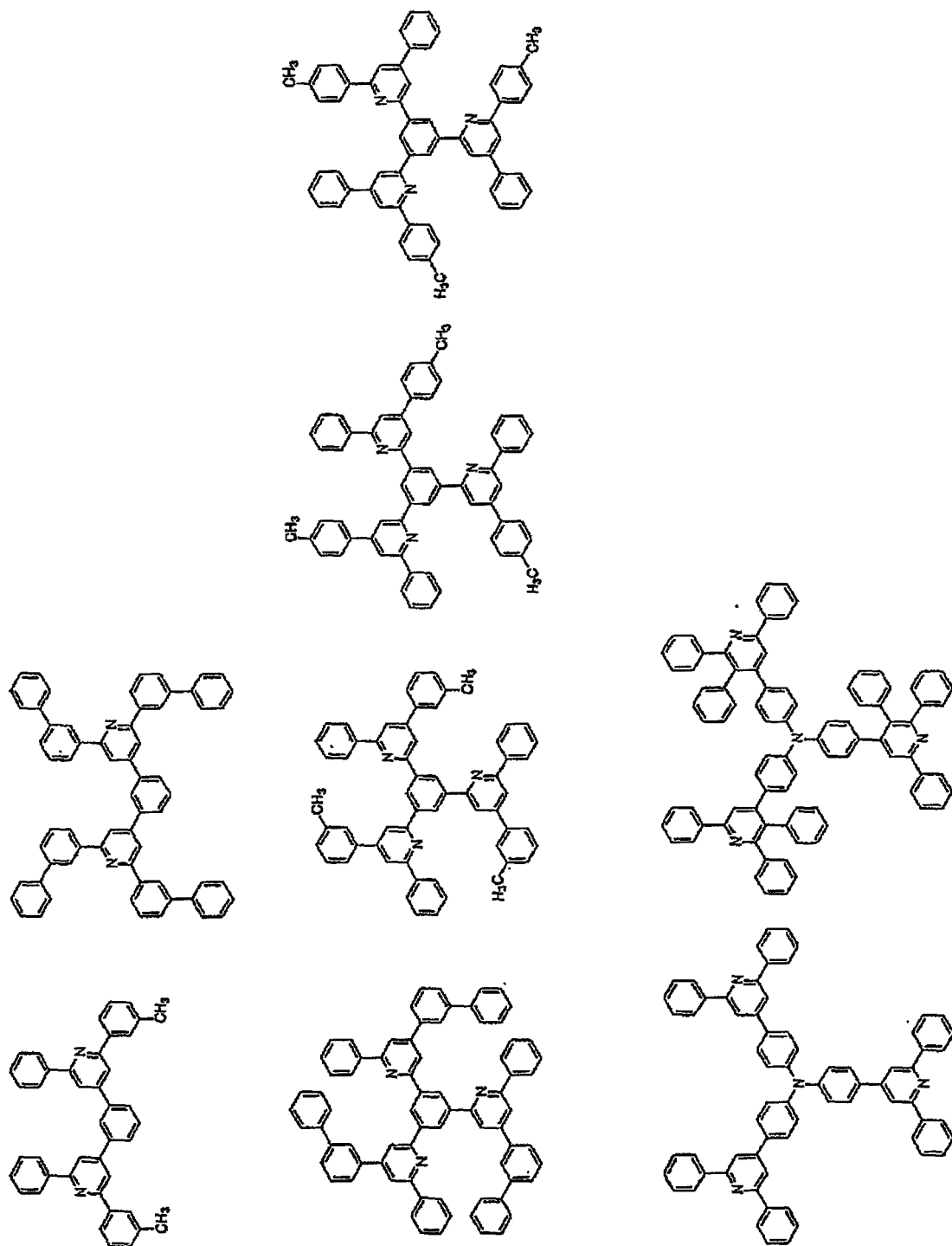


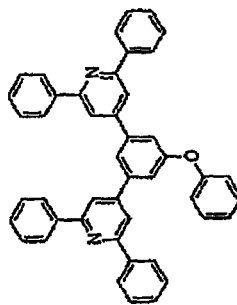
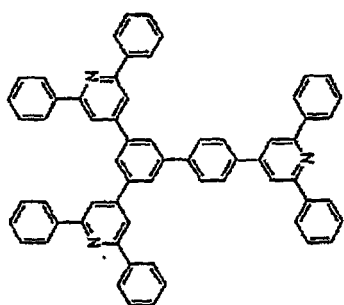
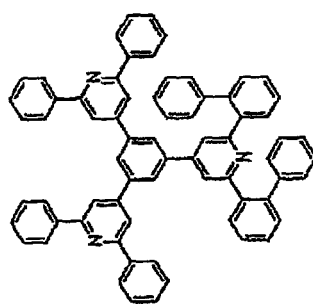
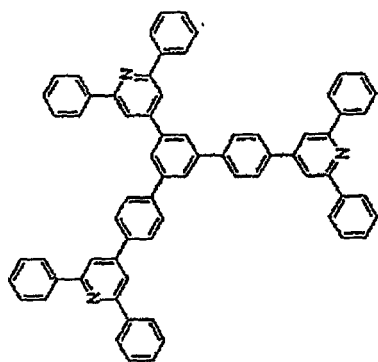
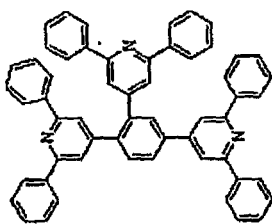
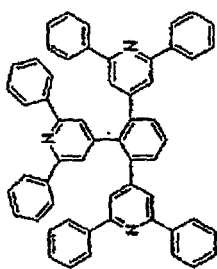
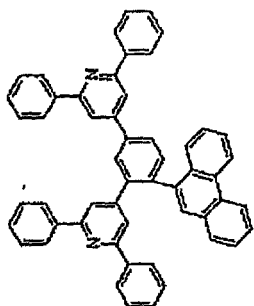


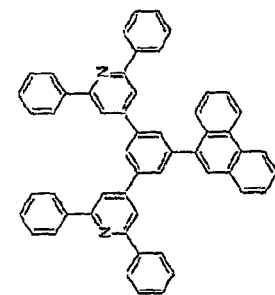
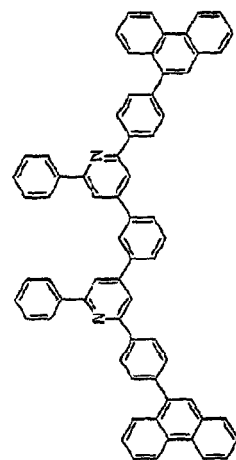
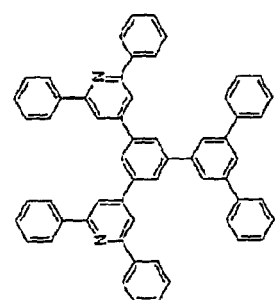
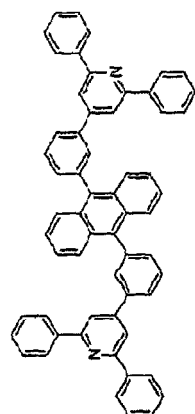
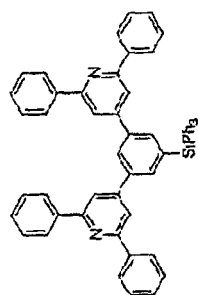
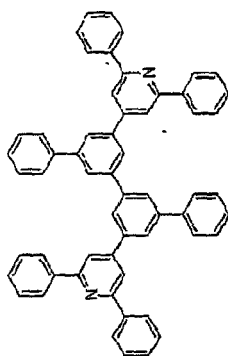
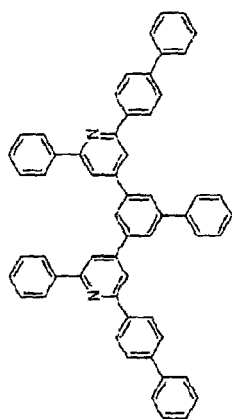
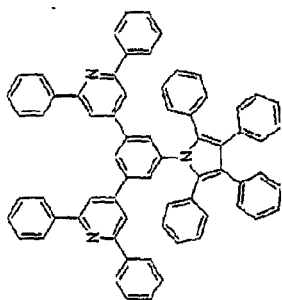


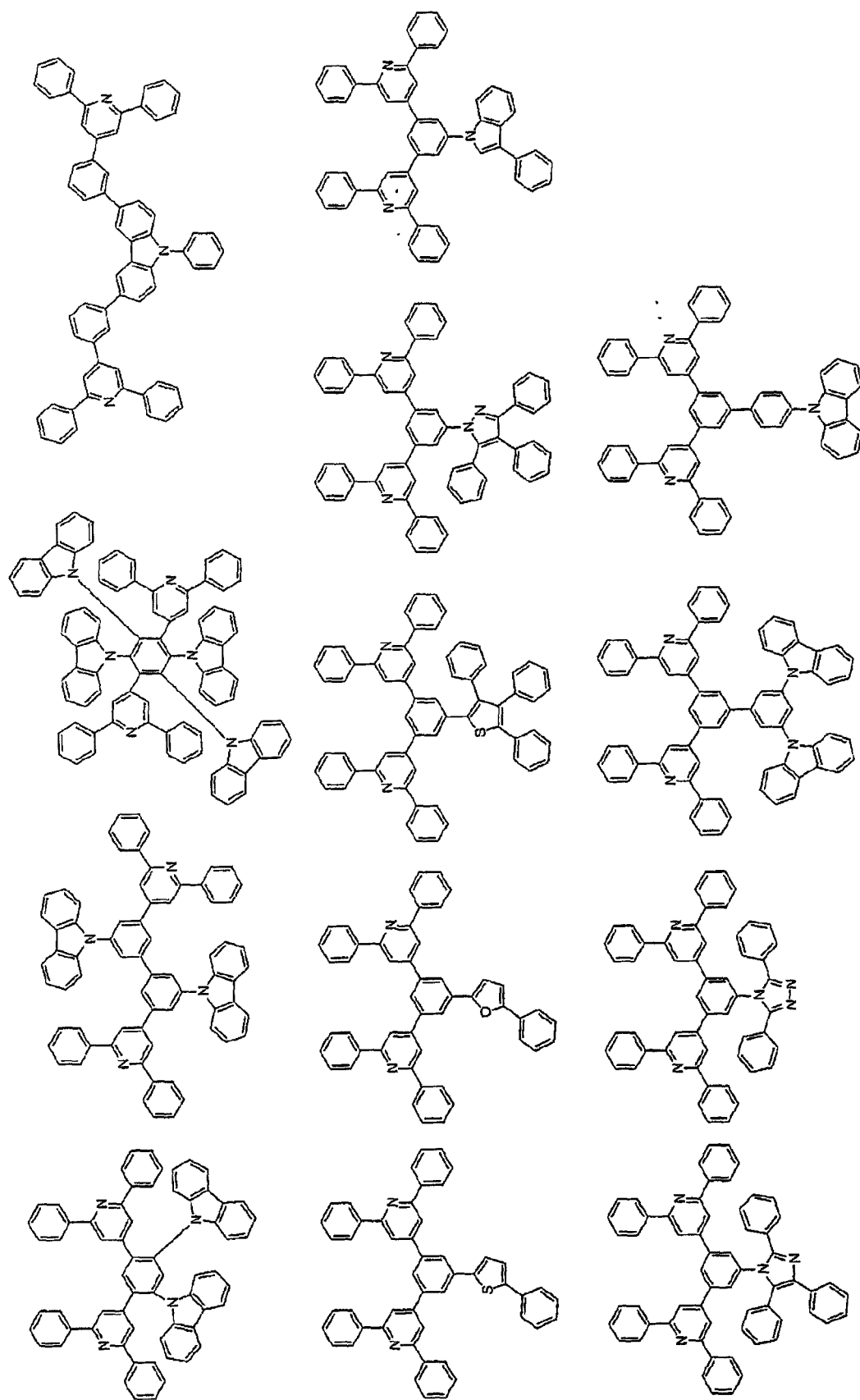


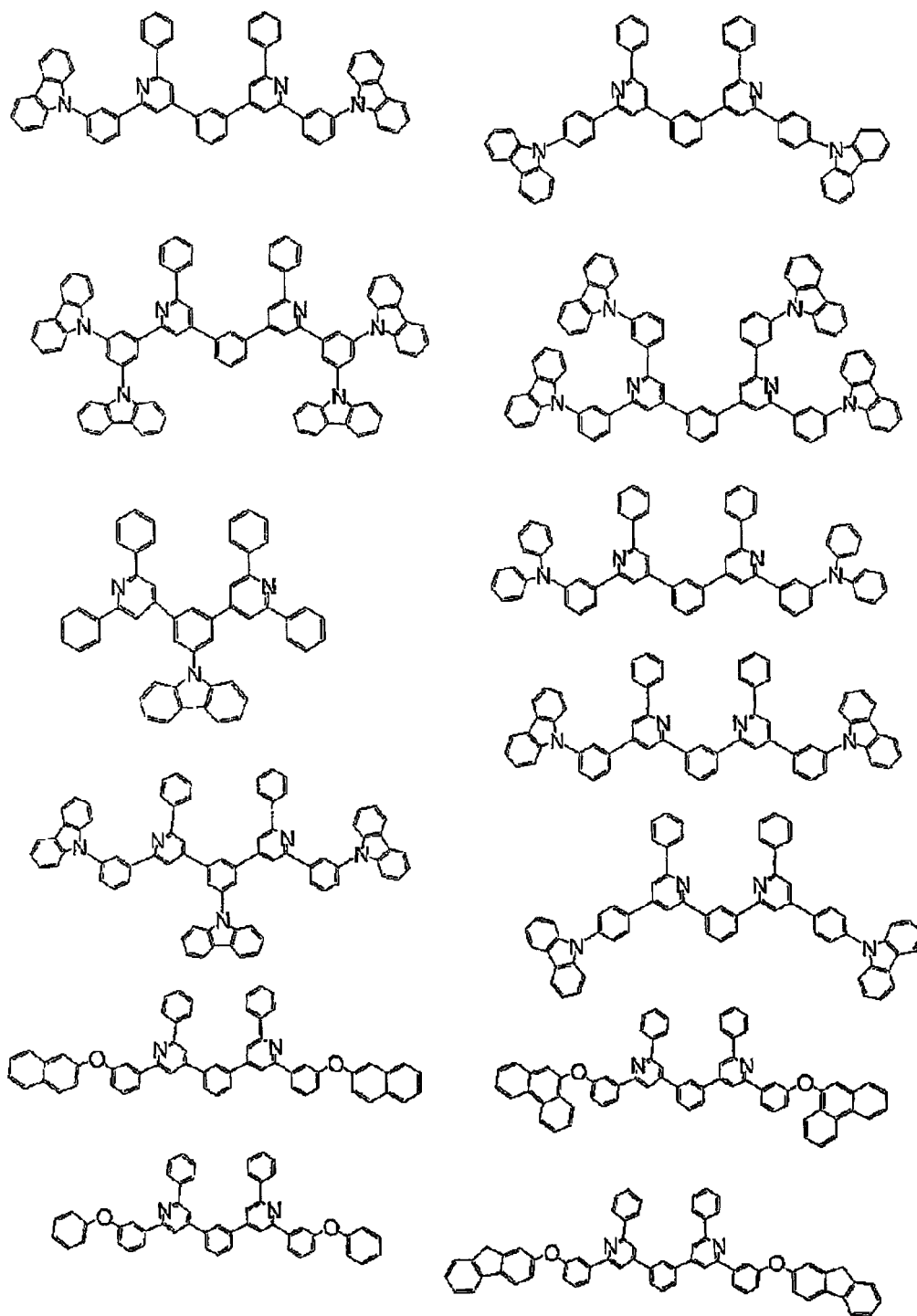


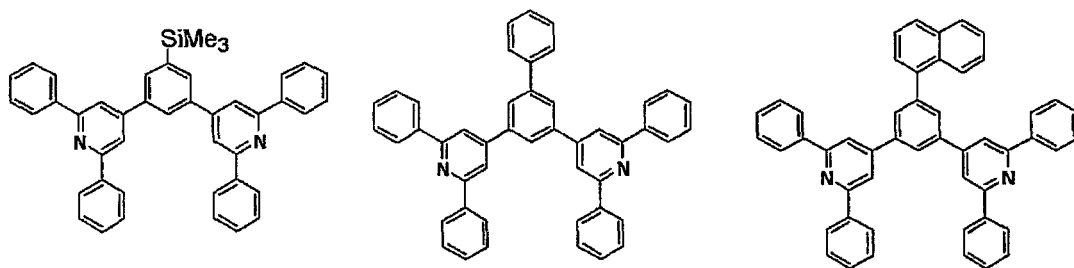


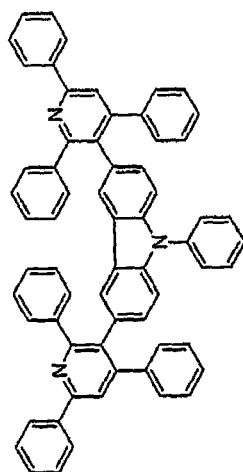
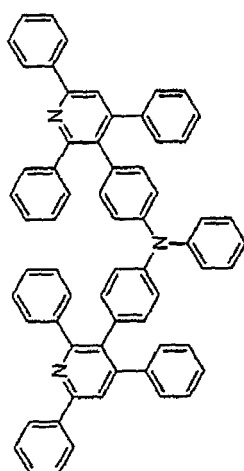
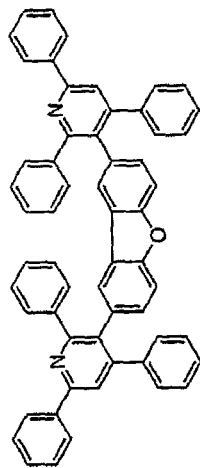
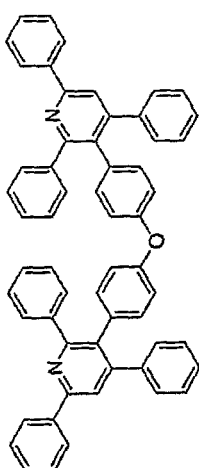
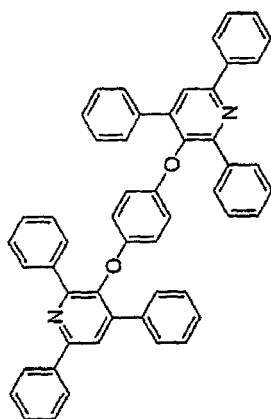












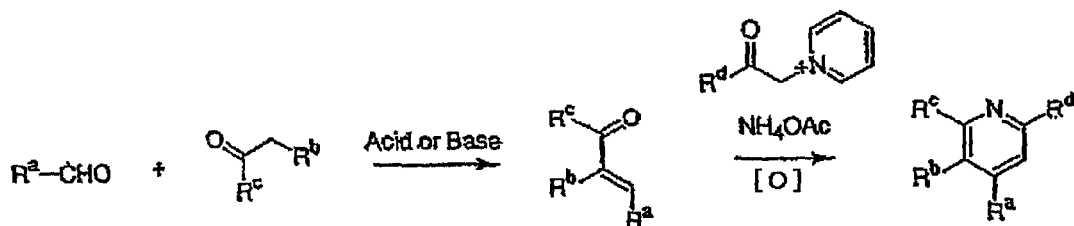
用作本发明电荷传输材料的化合物可通过使用按照预定化合物的结构选取起始材料采用已知方法合成。

例如,

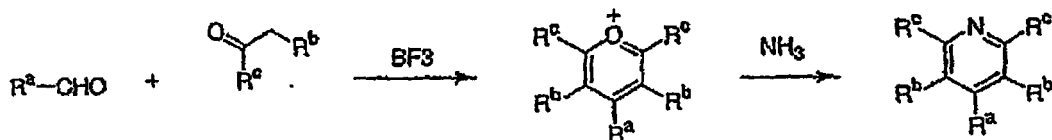
A) 在使用 Z-(CHO)作为起始材料的情况下:

可采用如下方法

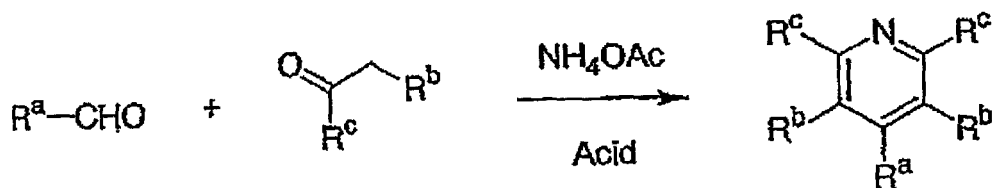
- 1)通过强酸如硫酸存在下在乙酸、醇、硝基苯、氯苯、二氯苯或环己烷的单一溶剂中或在其混合溶剂中在室温下搅拌 1 当量醛和 0.5 至 2 当量乙炔化物 1 至 10 小时或将其在强碱如氢氧化钠存在下在醇和/或含水溶剂中在加热下搅拌 1 至 10 小时,由此获得中间体 (-CH=CR-CO-), 并将其在加热条件下在氧存在下作用到酰基吡啶鎓盐和乙酸铵上的合成方法, 如 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1962), Synthesis (1976), 1-24, J. Heterocyclic Chem. (1977) 14, 147, Collect. Czech. Chem. Commun. 57(1992) 2, 385-392 and CS-262585 中描述的。



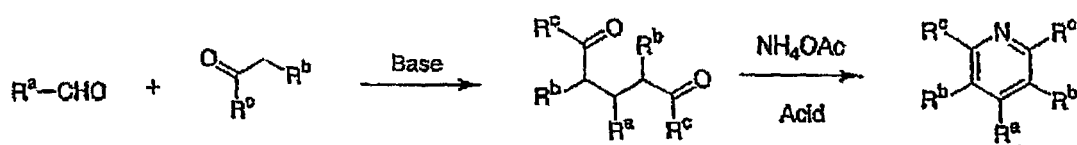
- 2)将醛与乙炔化物在氧化剂如三氟化硼或高氯酸存在下在加热条件下在甲苯溶剂中生产吡喃鎓盐、并将该反应产品与氨在水或醇溶剂中反应的方法如 Liebigs Ann. Chem. (1974), 1415-1422, J. Org. Chem. 38, (2002) 6, 830-832 and JP-A-2000-186066 中描述的。



- 3)由乙酸铵、醛和乙炔化物在乙酸、醇、硝基苯、甲苯、氯苯、二氯苯或环己烷的单一溶剂中或在其混合溶剂中在室温下的一步合成方法, 如 J. Am. Chem. Soc. (1952) 74,200 中描述的。

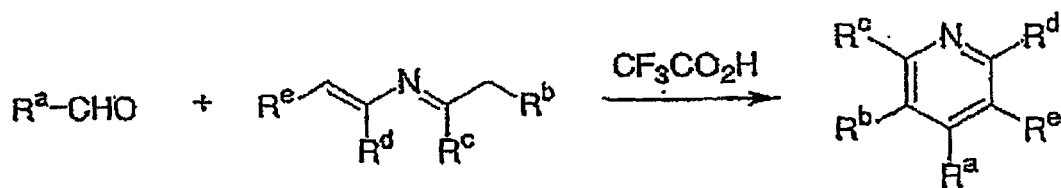


4) 通过将醛和 2 当量乙炔化物在强碱如氢氧化钠存在下在无溶剂存在下使用研钵研磨由此生产中间体(二酮), 然后将其在加热下作用到乙酸、醇、硝基苯、甲苯、氯苯、二氯苯或环己烷的单一溶剂或在其混合溶剂上的合成方法, 如 Chem. Commun. (Cambridge)(2000) 22, 2199-2200 中描述的。



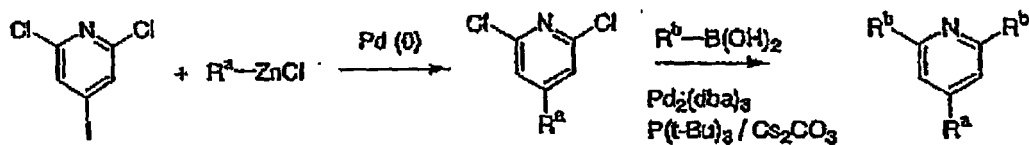
10

5) 由醛和亚乙基乙烯基胺的一步合成方法, 如 J. Org. Chem. (1988), 53, 5960 中描述的。



15 B) 使用在 2-、4-和 6-位的至少一个位置被卤原子如氯、溴或碘取代的吡啶环能够使卤元素转换至任意取代基。

例如, 可列举通过在钯催化剂存在下在加热条件下作用溴化锌或硼酸的合成方法, 如 Org. Lett. 3(2001) 26, 4263-4265 中描述的。



C)除此之外,在引入各种取代基或形成连接体 Z 时,可根据需要使用任何已知技术。例如,当 Z 为直接键时,列举:

1) 通过使用低聚甲醛作为醛和芳香酰基化物作为乙炔化物,用卤化试剂如 N-溴代丁二酰亚胺卤化吡啶环的-位获得卤化物产品,将卤原子转化为 $-B(OH)_2$ 基、 $-ZnCl$ 基或 $-MgBr$ 基,并将该产品与卤化物产品偶联来合成在其 2-和 6-位具有芳香基吡啶的方法;

2) 将卤化物产品用正丁基锂转化为其锂产品,将其用 N,N-二甲基甲酰胺处理由此合成在其 2-和 6-位具有芳香环基且在其 4-位具有 CHO 基的吡啶,然后将该产品用乙炔化物反应合成第二个吡啶环的方法;

3) 将上面步骤 B)中的作为起始物描述的 2,6-二氯-4-碘吡啶在碱存在下使用铜催化剂如铜粉在 150 至 250°C 下搅拌由此合成 2,6,2',6'-四氯-[4,4']联苯,并将其按照与上面 B 中描述的相同方式处理的方法。

此外,对于在合成时使用的醛( $R^a-CHO$ ),可适当使用通常可获得的试剂,但若必要,可容易按照如下方法合成:

1)一种将烷基锂如丁基锂或强碱如氢氧化钠、三乙基胺、叔丁醇钾或氢氧化钠(优选烷基锂如丁基锂)作用于例如卤化物( $R^a-X$ )或具有活泼氢( $R^a-H$ )的烃化合物、然后将该产品用 N,N-二甲基甲酰胺处理的方法(Organic & Biomolecular Chemistry (2003) 1, 7, 1157-1170 or Tetrahedron Lett. 42(2001) 37, 6589-6592);

2)将 $-CO_2R$ 基(其中 R 表示氢原子、氯原子、烷基、芳香基或氨基)用铝氢化锂或硼氢化钠还原生产醇,然后用氯甲酸吡啶鎓、二氧化锰、碘酰苯甲酸或过二硫酸盐、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌氧化形成 $-CHO$ 产品的方法(J. Med. Chem. (1990) 33, 2408-2412; Angew. Chem., Int. Ed. 40(2001)23, 4395-4397; J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 10, 2245-58; J. Am. Chem. Soc. (1993) 115, 9, 3752-3759; J. Chem. Res., Synop. (2001) 7, 274-276; Synthesis (2001) 15, 2273-2276; Bull. Korean Chem. Soc. 20 (1999) 11, 1373-1374; Arzneim. Forsch. 47 (1997) 1, 13-18; J. Org. Chem. 63 (1998) 16, 5658-5661; J. Chem. Soc. Sec. C; Organic (1968) 6, 630-632);

- 3)将 $-\text{CO}_2\text{R}$ 基(其中R表示氢原子、氯原子、烷基、芳香基或氨基)用三(二烷基氨基)铝氢化锂或三(二烷基氨基)铝氢化钠一步还原转化为 $-\text{CHO}$ 的方法(Bull. Korean Chem. Soc., 13 (1992) 6, 670-676; Bull. Korean Chem. Soc., 12 (1991) 1, 7-8; Org. Prep. Proced. Int. 24 (1992) 3, 5 335-337);
- 4)将 $-\text{CO}_2\text{R}$ 基(其中R表示氢原子、氯原子、烷基、芳香基或氨基)一步还原转化为 $-\text{CHO}$ 的方法(Chem. Ber. (1959) 92, 2532-2542; WO 00/12457; Bull. Chem. Soc. Jpn. (2001) 74, 1803-1815);
- 5)将 $-\text{CN}$ 基用三(二烷基氨基)铝氢化锂一步还原转化为 $-\text{CHO}$ 的方法 (Bull. Korean Chem. Soc., 13 (1992) 6, 670-676);
- 6)将邻碘酰基苯甲酸、Dess-Martin 全碘烷(periodinane)或乙酰氧基碘酰基苯甲酸作用于 $\text{Ar}-\text{CH}_3$ 基(其中Ar表示芳香基)变为 $\text{Ar}-\text{CHO}$ 的方法(J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 10, 2245-58);
- 7)将 $\text{Ar}-\text{CH}_3$ 基(其中Ar表示芳香基)借助 $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Br}$ 或  
15  $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{OAcO}$  转化为 $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{OH}$ , 并将该产品用氯甲酸吡啶鎓、二氧化锰或碘酰苯甲酸转化为 $-\text{CHO}$ 的方法(J. Org. Chem. (1993) 58, 3582-3585);
- 8)通过将 Vilsmeier 试剂作用于 1-乙基-1-芳基烯丙基醇上合成芳基羧基醛的方法 (Indial Journal of Chemistry (1988) 27B, 213-216);
- 20 9)通过将 Vilsmeier 试剂作用于 1,4-环己二烯上合成芳基羧基醛的方法 (Synthesis (1987), 197-199; Synthesis (1985), 779-781);
- 10)通过用溴或 N-溴代丁二酰亚胺溴化 $\text{Ar}-\text{CH}_3$ 基将 $\text{Ar}-\text{CH}_3$ 基(其中Ar表示芳香基)转化为 $\text{Ar}-\text{CHO}$ 由此生产 $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Br}$ , 然后在其上作用 2-硝基丙烷碳阴离子试剂或六亚甲基四胺的方法(Collect. Czech. Chem. Commun. (1996) 61, 1464-1472; Chem. Eur. J. (1996) 2, 12, 25 1585-1595; J. Chem. Research (S), (1999) 210-211);
- 11)由多次甲基鎓盐(例如六次甲基鎓盐)获得芳基醛(例如 1,3,5-三甲酰基苯)的方法 (Collect. Czech. Chem. Commun. (1965) 30, 53-60);
- 12)通过三甲酰基甲烷自缩合形成 1,3,5-三甲酰基苯的方法  
30 (Collect. Czech. Chem. Commun. (1962) 27, 2464-2467); 和

13)通过用二烷基胺将(其中 Ar 表示芳香环基)转化为 ArCHO 的方法 (Bulletin de La Societe Chmique De France (1966) 9, 2966-2971)。

作为在合成化合物时使用的酮( $R^c$ -CO-CH<sub>2</sub>-R<sup>b</sup>), 可适当使用通常可获得的试剂, 但若必要, 可容易按照如下方法进行合成:

- 5        1)通过用各种烷基化试剂(如烷基锂、二甲基硫酸或二甲亚砷)处理  $R^c$ -CO<sub>2</sub>R 基团(其中 R 表示氢原子、氯原子、烷基、芳香环基或氨基)将其转化为  $R^c$ -CO-CH<sub>2</sub>R<sup>b</sup> 的方法 (J. Am. Chem. Soc. (1959), 81, 935-939; J. Am. Chem. Soc. (1961) 83, 4668-; Tetrahedron Lett. (1967) 1073-; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1977) 680; JP-5-5062039); 和
- 10        2)在路易斯酸如氯化铝存在下合成作用酰基化试剂如酰氯的方法(特别流行 Friedel-Crafts 反应)。

本发明的的化合物可通过从反应产品中, 按照常规方式根据需要通过过滤或萃取和随后经诸如重结晶或柱色谱技术的浓缩和纯化获得。

- 15        当连接体 Z<sub>1</sub> 和 Z<sub>2</sub>、Q<sub>0</sub> 和 R<sub>1</sub> 至 R<sub>8</sub> 为杂环时, 还可通过如下方法合成最终产品: 由通常可获得的试剂或通过使用文献 Heterokan No Kagaku-Iyakuhin No Kiso (2002, Kunieda, et al., Kagakudojin-sha) and Heterocyclic Chemistry (4<sup>th</sup> ed., 2000, J. A. Joule and K. Mills, Blackwell Science Co.)中描述或引用的合成方法制备其前体, 并将所得前体进行
- 20        上述合成工艺或按照文献 Palladium in Heterocyclic Chemistry: A guide for the Synthetic Chemist (2<sup>nd</sup> ed., 2002, Jie Jack Li and Gordon W. Gribble, Pergamon Co.) and Senikinzoku Ga Hiraku Yukigousei – Sono Tasai Na Hannoikeishiki To Saishin No Seika (1997, Jiro Tsuji, Kagakudojin-sha)中描述或引用的进行偶联反应。

- 25        当本发明的电荷传输材料用于有机电致发光元件时, 使用发磷光的染料的有机金属配合物作为发光层中的掺杂剂提供特别优良的发光效率和驱动寿命。当有机金属配合物为其中 2-芳基吡啶基配体和金属元素通过碳-金属σ键和氮-金属配位键相互连接时, 这一效果特别明显。因此, 该有机金属配合物优选具有 2-芳基吡啶基配体。

- 30        对于中心金属, 生成其发光机理涉及至少电荷自配体轨道转移至

金属原子轨道的配合物的金属是优选的。

当本发明的电荷传输材料用于与掺杂剂(发光层)和/或相邻于该层的层(空穴阻挡层和/或电子传输层)相同的层时,具有 2-芳基吡啶基配体的电荷传输材料的物化类似性、电化学类似性和三重激发态能级类似性发挥其效果,并由此带来掺杂剂上电荷再次偶联的改进效果、能量自基体分子转移至掺杂剂的改进效果、和发光层与空穴阻挡层之间的激发减活化几率降低的效果。

本发明的电荷传输材料具有如此高的电荷传输性能,以至于它可有利地用作静电复印感光器、有机电致发光元件、光电转化元件、有机太阳能电池和有机整流元件中的电荷传输材料。特别地,因其优良的电子传输性能,因此适合用作电荷传输化合物。

此外,使用本发明的电荷传输材料提供具有优良的耐热性并可长时间稳定运行(发光)的有机电致发光元件,因此它适合作为有机电致发光元件的材料。

下面,描述本发明的有机电致发光元件。

本发明的有机电致发光元件具有阳极、阴极和设置在两个电极之间的有机发光层(以下在某些情况下仅称为“发光层”),并且特征在于它具有含本发明电荷传输材料的层。本发明元件足够的是至少具有阳极、阴极和设置在两个电极之间的发光层。

由于本发明的电荷传输材料具有宽光学谱带间距并具有合适的电子传输性能,因此将该材料用于与发光层的阴极接触设置的层(以下称为“空穴阻挡层”)特别有效。

此外,本发明的电荷传输材料可用于构成有机电致发光元件的任何层。特别地,如前面描述的,优选用于有机发光层(以下有些情况下仅称为“发光层”)和设置在发光层与阴极之间的电子传输层。为有效使用用作本发明电荷传输材料的化合物特性,优选将该化合物用作不必与发光层接触设置的空穴阻挡层的材料。此外将与发光层的阴极界面接触的层通常称为空穴阻挡层。

此外,在用作发光层的材料,特别是用作主体材料的情况下,可获得显示高发光效率的有机电致发光元件,因此这种情况是优选的。

特别地，当将本发明的电荷传输材料用于发光层时，将电子适当注入发光层时，由于该材料具有衍生自吡啶环的适当 LUMO 能级，导致与自空穴传输层注入的空穴的有效组合。因此，这种发光层可用作不具有空穴阻挡层的有机电致发光元件的发光层。

5 此外，本发明的电荷传输材料可用于多层中，特别优选将其同时用于发光层和空穴阻挡层中。将本发明的电荷传输材料同时用于发光层和空穴阻挡层中起到进一步延长元件寿命的作用。还可以将本发明的多种电荷传输材料用于相应层中，或将其与除本发明电荷传输材料外的其它电荷传输材料组合使用。

10 当本发明的电荷传输材料引入两层或多层中时，这些材料可以相互相同或不同。

此外，在本发明的有机电致发光元件中，将阴极与发光层之间的层称为“电子传输层”，并且当存在两层或多层时，将与阴极接触的层称为“电子注入层”，将其它层统称为“电子传输层”。在阴极与发光层之间的层中，将与发光层接触的层在某些情况下特别称为“空穴阻挡层”。

15 以下，参考附图，以其中本发明的电荷传输材料包含于空穴阻挡层中的情况作为例子详细描述本发明有机电致发光元件的一个实施方案。

图 1 为显示本发明中使用的一般有机电致发光元件的结构横截面示意图，其中 1 表示基板，2 表示阳极，4 表示空穴输送层，5 表示发光层，6 表示空穴阻挡层和 8 表示阴极。基板 1 起到有机电致发光元件中支撑物的作用，并使用石英或玻璃板、金属板或金属箔，或塑料膜或片材。特别地，优选玻璃板和透明合成树脂如聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯或聚砜的板或薄膜。当使用合成树脂基板时，必须注意气体阻挡性能。若气体阻挡性能太小，则由于外面的空气通过基板会损害有机电致发光元件，因此很小的气体阻挡性能不是优选的。因此，一种优选的方法是在合成树脂基板的至少一面上设置致密二氧化硅薄膜，由此确保足够的气体阻挡性能。

25 在基板 1 上设置阳极 2。阳极 2 起到将空穴注入空穴传输层 4 的作用。阳极 2 通常由金属如铝、金、银、镍、钯或铂，金属氧化物如

氧化铟和/或氧化锡, 金属卤化物如碘化铜, 炭黑, 或导电高聚物如聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯或聚苯胺构成。阳极 2 通常通过溅射法或真空沉积法形成。当由金属如银的细颗粒、碘化铜的细颗粒或导电高分子聚合物的细颗粒形成阳极 2 时, 也可通过分散于合适的粘结剂树脂溶液中并将该分散体涂布于基板 1 上形成。此外, 在由导电高聚物形成阳极 2 时, 还可在基板 1 上经电解聚合直接形成聚合的薄膜, 或通过

5 在基板 1 上涂布导电高聚物形成阳极 2 (App. Phys. Lett., vol.60, p.2711, 1992)。

阳极 2 通常为单层结构, 但根据需要它也可具有叠层结构。

10 阳极 2 的厚度根据所需的透明度而变化。当要求一定透明度时, 将可见光的透光度调节至通常 60%或更大, 优选 80%或更大。在此情况下, 厚度通常为 5 nm 或更厚, 优选 10 nm 或更大, 且通常为 1,000 nm 或更小, 优选 500 nm 或更小。在阳极可不透明的情况下, 阳极 2 的厚度是任意的, 并且根据需要可由金属形成, 由此起到基板 1 的作用。

15 在图 1 所示的结构元件中, 在阳极 2 上设置空穴传输层 4。对于空穴输送层的材料, 要求该材料显示自阳极的高空穴注入效率并高效传输注入的空穴。为满足这些要求, 要求材料具有很小的电离势, 显示对可见光的高透明度、显示很大的空穴迁移率、具有优良的稳定性并且很难产生不纯物(该不纯物在生产或使用时起俘获作用)。此外, 由于空穴传输层与发光层 5 接触, 因此要求该材料不因淬灭自发光层发射的光或因形成激基复合物降低发光效率。除了上述一般要求外, 考虑到用于交通工具上显示器, 要求该元件具有一定耐热性。因此, 需要具有玻璃转化温度  $T_g$  85°C 或更高的材料。

20

这种空穴传输材料的例子包括含两个或多个叔胺的芳香二胺, 其中氮原子被两个或多个稠合芳香环取代, 例如 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯氨基]联苯(JP-A-5-234681); 具有星型爆发结构的芳香胺化合物如 4,4',4''-三(1-萘苯氨基)三苯基胺(J. Lumin., vol.72-74, p.985, 1997); 包括三苯基胺的四聚体的芳香胺化合物(Chem. Commun., p.2175, 1996); 螺旋化合物如 2,2',7,7'-四-(二苯氨基)-9,9'-螺双芴(Synth. Metals, vol.91, p.209, 1997)。这些化合物可单独使用, 或根据需要将其多种混合使用。

25

30

除了上述化合物外,对于用于空穴传输层 4 的材料,可列举聚乙烯吡啶、聚乙烯三苯基胺(JP-A-7-53953)和含四苯基联苯胺的聚亚芳基醚砜 (Polym. Adv. Tech., vol.7, p.33, 1996)。空穴传输层 4 可通过湿成膜法如通常的涂布法(如喷涂法、印刷法、旋涂法、浸涂法或模头涂布法)或变化的印刷法(例如喷墨法或筛网法)或干成膜法如真空沉积法形成。

对于涂布方法,将一种、两种或多种空穴传输材料和若需要粘结剂树脂或添加剂如不起空穴捕集器作用的涂布性能改进剂溶于适当的溶剂中制备涂布溶液,将该溶液按照旋涂方法或类似方法涂于阳极 2 上,接着干燥形成空穴传输层 4。粘结剂树脂的例子包括聚碳酸酯、聚芳酯和聚酯。当大量加入时,粘结剂树脂将降低空穴迁移率,因此其量优选小,其中通常优选 50 wt% 或更低。

对于真空沉积法,将空穴传输材料放入安装在真空容器内的坩埚内,并且在借助合适的真空泵将真空容器抽真空度至约  $10^{-4}$  Pa 后,将坩埚加热使空穴传输材料蒸发并在其上以形成阳极 2 并面向坩埚放置的基板 1 上形成空穴传输层 4。

空穴传输层 4 的厚度通常为 5 nm 或更厚,优选 10 nm 或更厚,通 300 nm 或更小,优选 100 nm 或更小。为均匀形成这种薄膜,一般经常使用真空沉积法。

在图 1 所示的元件中,发光层 5 设置在空穴传输层 4 上。发光层 5 由发光化合物形成,该化合物在供电电极之间的空间通过自阳极注入并已迁移通过空穴传输层的空穴与自阴极注入并已迁移通过空穴阻挡层 6 的电子再次结合强烈激发时发射强光。

用于发光层的发光化合物要求其显示稳定薄膜形式、显示固态高发光(荧光或磷光)量子收率并可高效传输空穴和/或电子的化合物。此外,该化合物要求其电化学和化学稳定并且在生产或使用很难生成起捕集器作用的不纯物。

作为满足这些要求并形成能够发射荧光的有机发光层的材料,列举金属配合物如 8-羟基喹啉锂配合物 (JP-A-59-194393)、10 羟基苯并[h]喹啉的金属配合物 (JP-A-6-322362)、双苯乙烯基苯衍生物

(JP-A-1-245087 和 JP-A-2-222484)、双苯乙烯基亚芳基衍生物(JP-A-2-247278)、(2-羟苯基)苯并噻唑的金属配合物(JP-A-8-315983)和 silole 衍生物。用于发光层的这些材料通常通过真空沉积法层压至空穴传输层上。在上述空穴传输材料中,能够发光的芳香胺基化合物也可用作发光层的材料。

此外,本发明的电荷传输材料也可用作发光层的材料。在此情况下,优选选择和使用具有电离势比本发明的电荷传输材料大 0.1 eV 或更多的上述例举的已知材料作为用于空穴阻挡层 6 或电子传输层 7 的材料。

此外,在本发明的有机电致发光元件中,本发明的电子传输材料可同时用于有机发光层(也简称为“发光层”)和与有机发光层的阴极侧界面接触的层,并且考虑到驱动寿命,特别优选这种元件。与阴极侧界面接触的层在很多情况下为空穴阻挡层。

当发光层不含掺杂剂时,从本发明规定的电荷传输材料中选取电离势差为 0.1 eV 或更大的材料并将其用于发光层就足够了,当空穴包含掺杂剂时,从本发明规定的电荷传输材料中选取具有电离势比该掺杂剂大 0.1 eV 或更多的化合物并将其用于各发光层和空穴阻挡层就足够了。

出于改进元件的发光效率和改变发射光的颜色的目的,已用激光用荧光染料如香豆素对 8-羟基喹啉铝配合物的主体材料进行掺杂 (J. Appl. Phys., vol.65, p.3610, 1989)。该掺杂技术也可用于发光层 5, 并且作为掺杂材料,还可使用除香豆素之外的荧光染料。

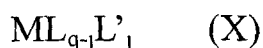
发蓝光的荧光染料的例子包括二萘嵌苯、芘、蒽、香豆素和其衍生物。发绿光的荧光染料的例子包括喹吖啶酮衍生物和香豆素衍生物。发黄光的荧光染料的例子包括红荧烯和 perimidone 衍生物。发红光的荧光染料的例子包括 DCM-基化合物、苯并吡喃衍生物、若丹明衍生物、苯并噻吨衍生物和偶氮苯并噻吨衍生物。

除了上述用于掺杂的荧光染料外,在 Laser Kenkyu, vol.8, p.694, p.803, p.958 (1980) and ibid., vol.9, p.85 (1981)中列举的荧光染料可根据主体材料的种类用作发光层的掺杂材料。

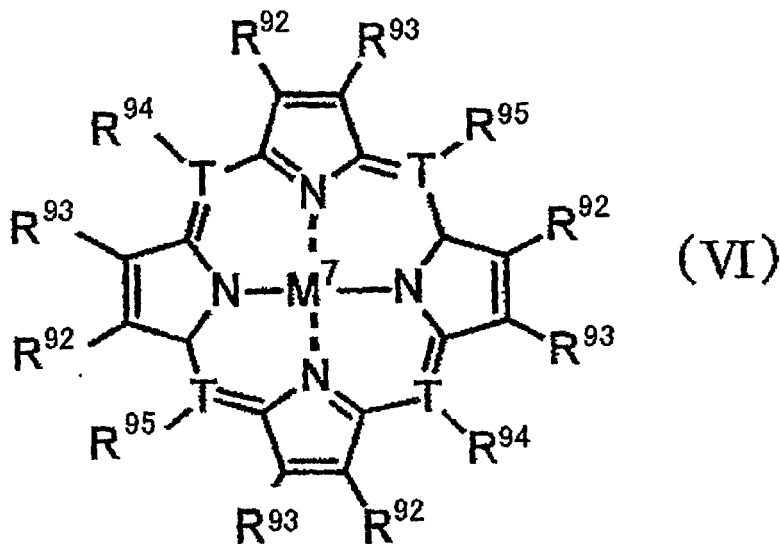
上述用于主体材料的荧光染料的量优选为  $10^{-3}$  %重量或更大,更优选 0.1%重量或更大,优选 10% 重量或更小,更优选 3%重量或更小。当该量低于下限时,掺杂剂可能无助于改进元件的发光效率,当该量超过上限时,可能导致光淬灭,由此可能导致发光效率降低。

- 5 另一方面,显示发磷光的发光层通常通过加入磷光掺杂剂和主体材料形成。磷光掺杂剂的例子包括含选自属于元素周期表 7 至 11 族的金属的金属,并且优选使用具有 T1 (最低激发三重态能级) 高于金属配合物的电荷传输有机化合物作为主体材料。

- 10 含选自属于元素周期表 7 至 11 族的金属的金属的磷光有机金属配合物中的金属的优选例子包括钕、铈、钡、银、铯、钪、铟、铂和金。作为这些有机金属配合物,优选列举下式(X)或(VI)表示的化合物。



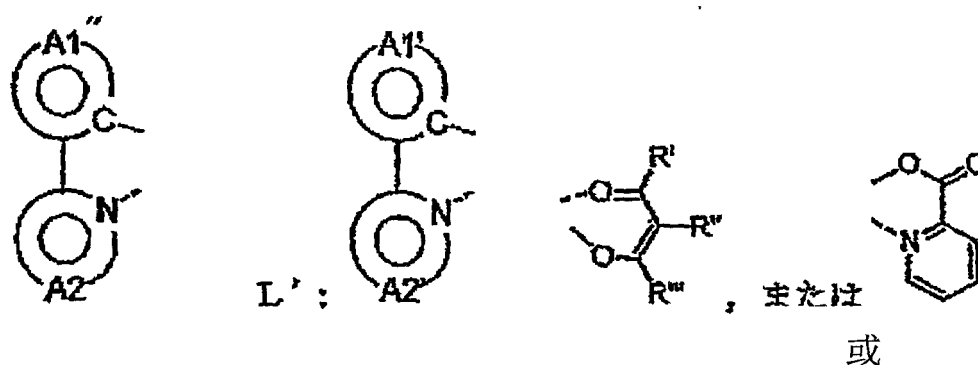
- 15 其中 M 表示金属, q 表示金属的价数, L 和 L' 各自表示双齿配体, j 表示 0 或 1 或 2:



- 20 其中  $M^7$  表示金属, T 表示碳或氮, 当 T 表示氮时,  $R^{94}$  和  $R^{95}$  不存在, 当 T 表示碳时,  $R^{94}$  和  $R^{95}$  各自表示氢原子、卤原子、烷基、芳烷

- 基、链烯基、氰基、氨基、酰基、烷氧基羰基、羧基、烷氧基、烷氨基、芳烷基氨基、卤烷基、羟基、芳氧基、或可具有取代基的芳烃基或芳香杂环基， $R^{92}$ 和 $R^{93}$ 各自表示氢原子、卤原子、烷基、芳烷基、链烯基、氰基、氨基、酰基、烷氧基羰基、羧基、烷氧基、烷氨基、
- 5 芳烷基氨基、卤烷基、羟基、芳氧基或芳烃基或可具有取代基的芳香杂环基，并可相互连接形成环。

式(X)中的双齿配体L和L'各自表示具有如下部分结构的配体：

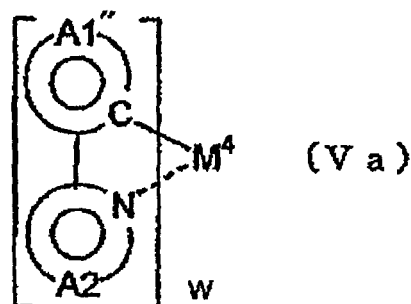


10

其中环A1''和环A1'各自独立地表示芳烃基或芳香杂环基，其可具有取代基，环A2和环A2'各自表示含氮芳香杂环基，其可具有一个取代基， $R'$ 、 $R''$ 和 $R'''$ 各自表示卤原子、烷基、链烯基、烷氧基羰基、甲氧基、烷氧基、芳氧基、二烷基氨基、二芳氨基、吡唑基、酰基、卤

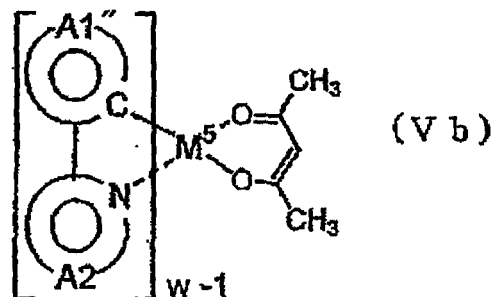
15 烷基或氰基。

作为式(X)表示的更优选的化合物，可列举下式(Va)、(Vb)和(Vc)表示的化合物：



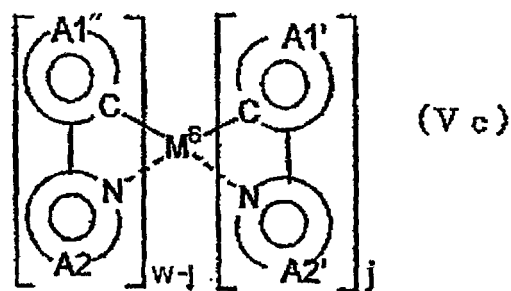
20

其中  $M^4$  表示金属,  $w$  表示金属的价态, 环  $A1''$  表示可具有取代基的芳烃基, 环  $A2$  表示可具有取代基的含氮芳香杂环基;



5

其中  $M^5$  表示金属,  $w$  表示金属的价态, 环  $A1''$  表示可具有取代基的芳烃基或芳香杂环基, 环  $A2$  表示可具有取代基的含氮芳香杂环基;



- 10 其中  $M^6$  表示金属,  $w$  表示金属的价态,  $j$  表示 0、1 或 2, 环  $A1''$  和环  $A1'$  各自独立地表示可具有取代基的芳烃基或芳香杂环基, 环  $A2'$  表示可具有取代基的含氮芳香杂环基。

式(Va)、(Vb)和(Vc)表示的化合物的环  $A1$  和环  $A1'$  的优选例子包括苯基、联苯基、萘基、蒽基、呋喃基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基和咔唑基。

- 15

环  $A2$  和环  $A2'$  的优选例子包括吡啶基、嘧啶基、pyrazyl 基、triazyl 基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基和菲基。

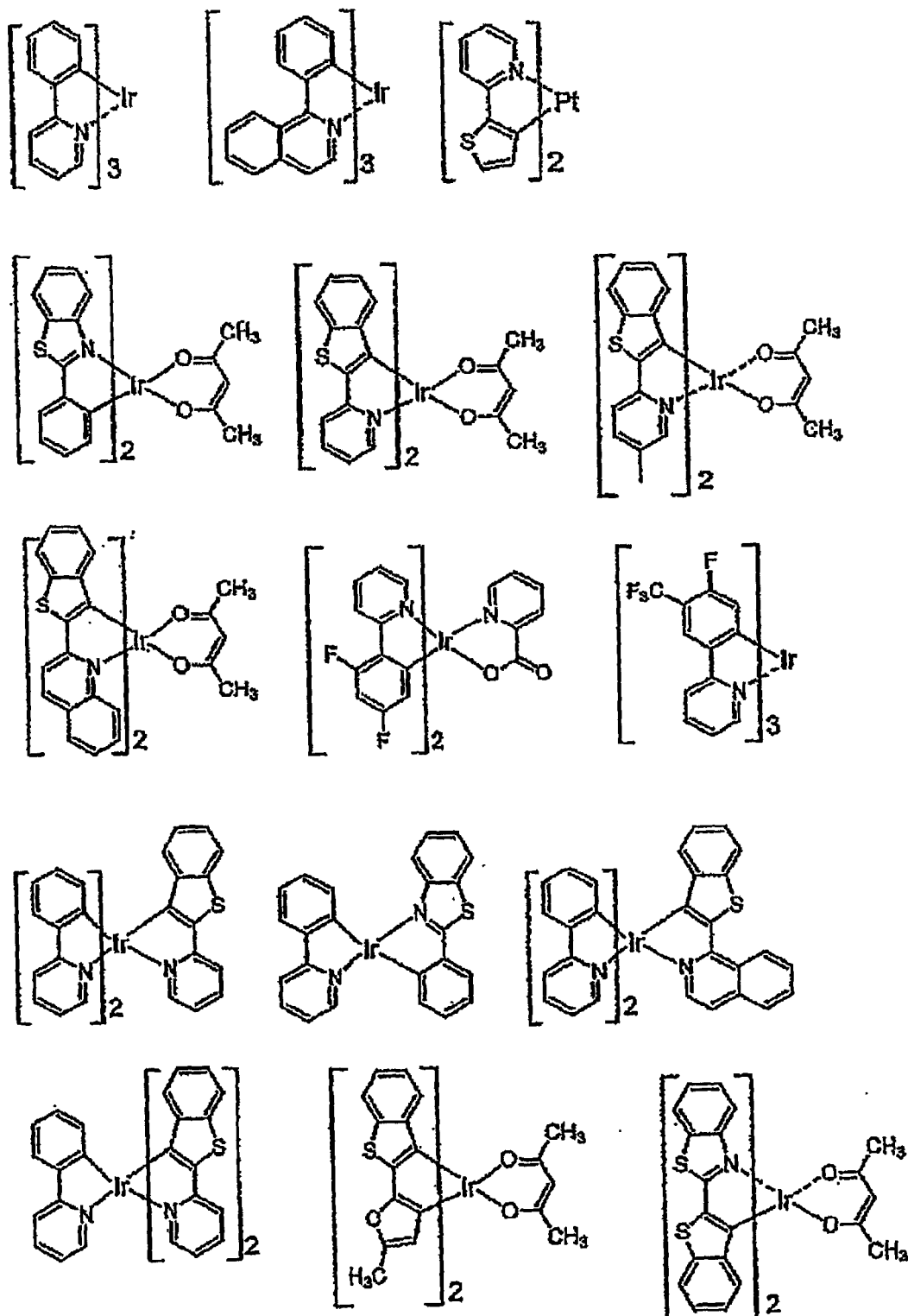
- 20 (Va)、(Vb)和(Vc)表示的化合物的取代基的例子可包括卤原子如氟原子; 含 1 至 6 个碳原子的烷基如甲基或乙基; 含 2 至 6 个碳原子的链烯基如乙烯基; 含 2 至 6 个碳原子的烷氧基羰基如甲氧基羰基或乙

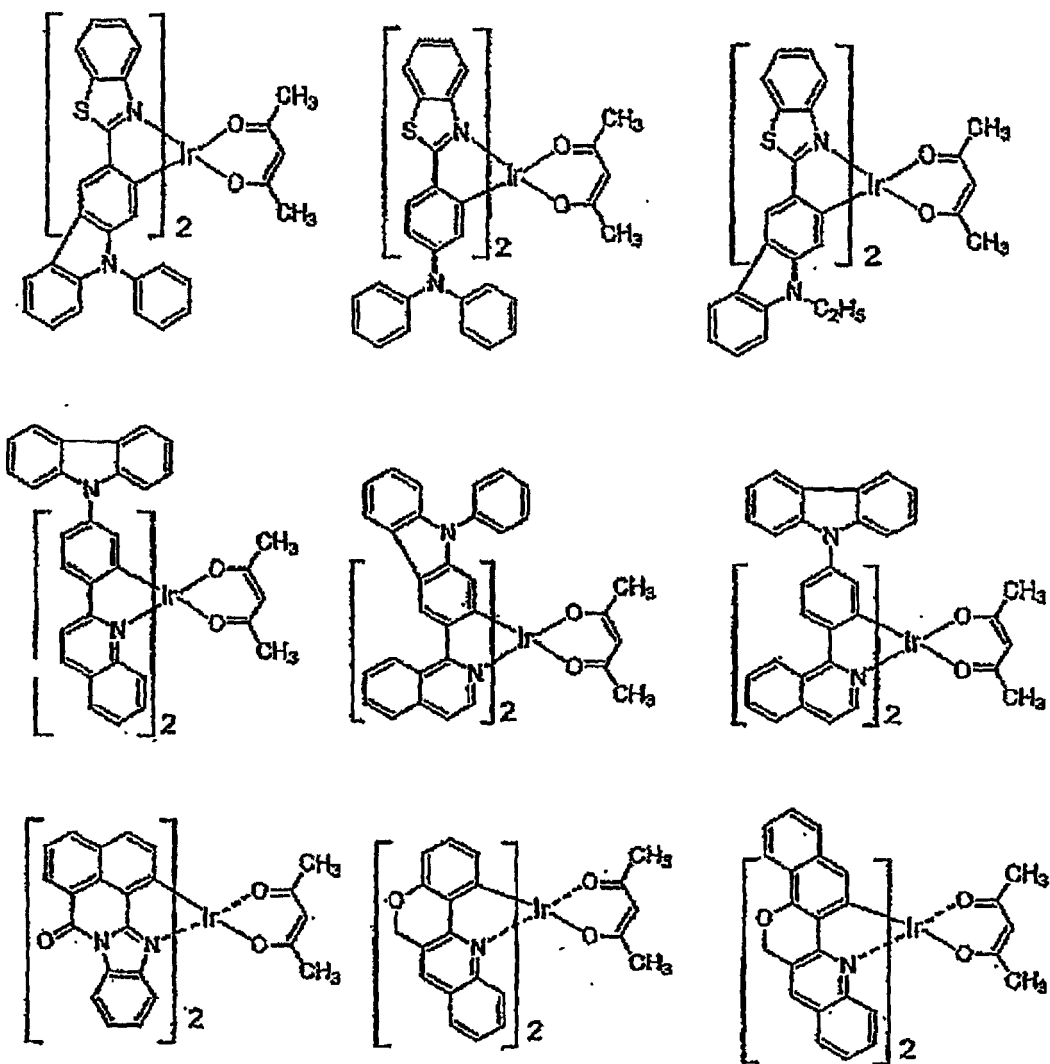
氧基羰基；含 1 至 6 个碳原子的烷氧基如甲氧基或乙氧基；芳氧基如苯氧基或苄氧基；二烷氨基如二甲氨基或二乙氨基；呋唑基；酰基如乙酰基；卤烷基如三氟甲基；和氰基。这些基团可相互连接形成环。

此外，环 A1'' 具有的取代基和环 A2 具有的取代基可相互连接形成一个稠合环，或环 A1' 具有的取代基和环 A2' 具有的取代基可相互连接形成一个稠合环。这种稠合环的一个例子是 7,8-苯并喹林。环 A1''、环 A1'、环 A2 和环 A2' 中的取代基的更优选的例子包括烷基、烷氧基、芳烷基、氰基、卤原子、卤烷基、二芳氨基和呋唑基。

式(Va)和(Vb)中的  $M^4$  和  $M^5$  的优选例子包括钪、铈、钇、银、镧、铪、铟、铂和金。式(VI)中的  $M^7$  的优选例子包括钪、铈、钇、银、镧、铪、铟、铂和金，其中特别优选二价金属如铂和钇。

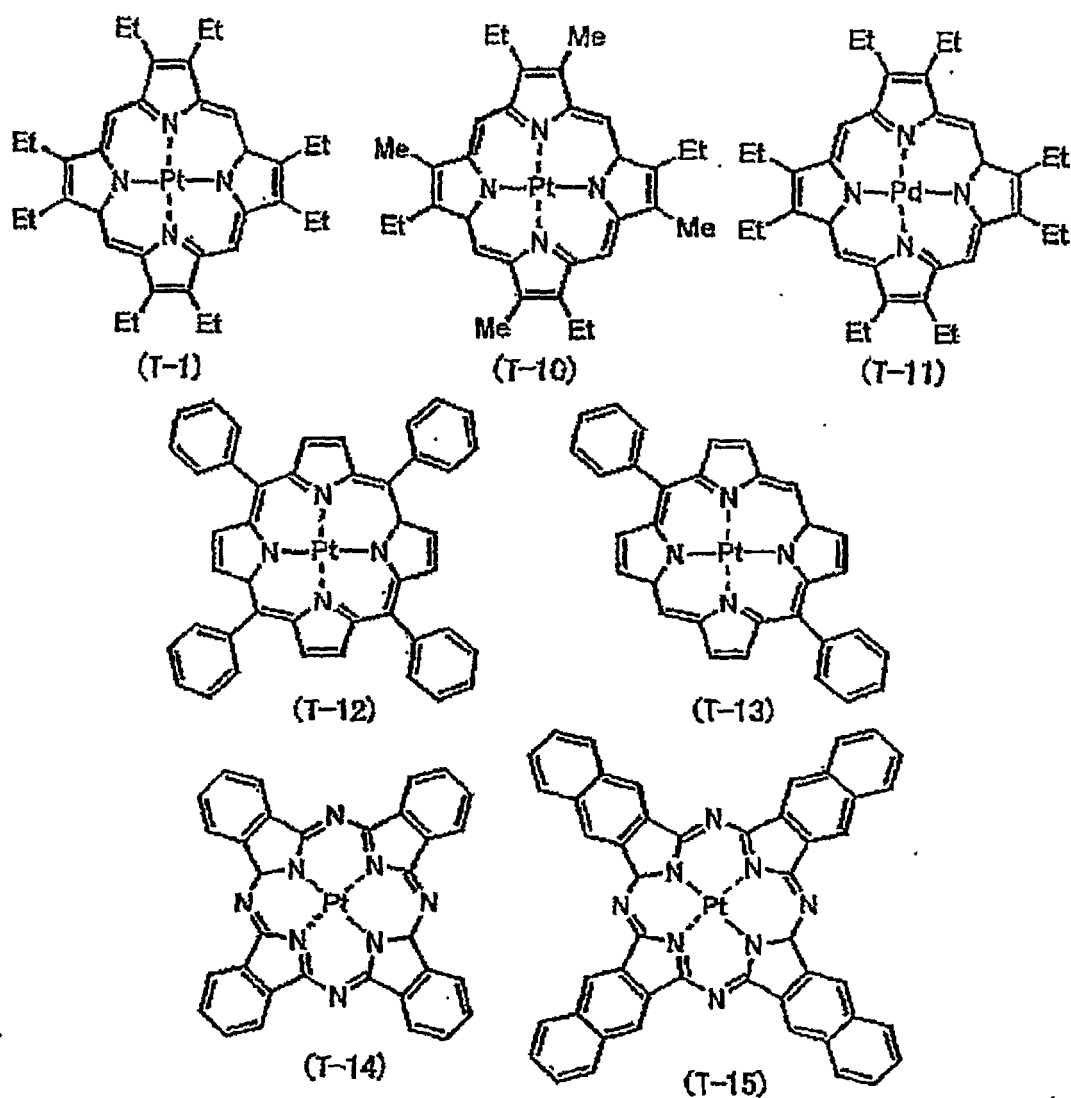
上式(X)、(Va)、(Vb)和(Vc)表示的有机金属配合物的具体例子在下面说明。然而这些配合物并不仅限于下面的化合物。





在上式 (X)、(Va)、(Vb)和(Vc)表示的有机金属配合物中, 优选具有 2-芳基吡啶-基配体(2-芳基吡啶、具有任意取代基 2-芳基吡啶衍生物  
5 或具有形成稠合体系的 2-芳基吡啶衍生物)作为配体 L 和/或 L'的那些化合物。

上式(VI)表示的有机金属配合物的具体例子在下面给出, 然而丝毫不受此限制。



作为用于发磷光的发光层中的主体材料，除了作为用于发荧光的发光层中的主体材料描述的材料（包括本发明的电子传输材料）外，  
 5 列举卟啉衍生物如 4,4'-N,N'-di 卟啉联苯 (WO 00/70655)、三(8-羟基喹啉)铝(US6,303,238)、2',2''-(1,3,5-苯甲基)三[1-苯基-1H- 苯并咪唑] (Appl. Phys. Lett., vol.78, p.1622, 2001)和聚乙烯卟啉 (JP-A-2001-257076)。

如上面描述的，本发明的电荷传输材料可用作主体材料。

10 此外，本发明有机电致发光元件中的发光层可包含与主体材料一起的上述荧光染料和磷光掺杂剂。

在发光层中包含的用作掺杂剂的有机金属配合物的量优选为 0.1%

重量或更大,和优选 30% 重量或更小。当该量低于下限时,配合物可能无助于改进元件的发光效率,而当配合物超过上限时,发生因形成有机金属配合物二聚体而发生浓缩淬灭的可能性,导致发光效率降低。

存在这样的趋势:显示发磷光的发光层中的磷光掺杂剂的量优选  
5 稍大于在使用常规荧光(单重态)的元件的发光层中所含的荧光染料(掺杂剂)的量。此外,当荧光染料与磷光掺杂剂一起包含于发光层中时,荧光染料的量优选为 0.05%重量或更大,更优选 0.1%重量或更大,并且优选为 10%重量或更小,更优选 3%重量或更小。

发光层 5 的厚度通常为 3 nm 或更厚,优选 5 nm 或更厚,和通常  
10 200 nm 或更薄,优选 100 nm 或更薄。

发光层也可按与空穴输送层相同的方式形成。下面描述在发光层的主体材料中掺杂上述荧光染料和/或磷光染料(磷光掺杂剂)的方法。

对于涂布,加入上述发光层的主体材料、掺杂染料和若需要不起  
电子捕集器作用或发射光猝灭剂作用的粘结剂树脂并溶解由此制备涂  
15 料溶液,将该溶液通过旋涂或类似方法涂于空穴传输层 4,接着干燥形成发光层 5。粘结剂树脂的例子包括聚碳酸酯、聚芳基酯和聚酯。当大量加入时,粘结剂树脂降低空穴/电子迁移率,因此很小量的粘结剂是合适量,其中优选 50%重量或更少。

对于真空沉积法,将上述主体材料放入安装在真空容器内的坩埚  
20 内,把掺杂染料放入不同的坩埚中,并且借助合适的真空泵将真空容器抽真空度至约  $1.0 \times 10^{-4}$  托,将坩埚同时加热使空穴传输材料蒸发并在面向坩埚放置的基板上形成层。另一种方法是,可使用相同坩埚蒸发前面按预定比例混合上述材料制备的混合物。

当各掺杂剂加入发光层时,该掺杂剂均匀分布在发光层的厚度方  
25 向。然而,在厚度方向可具有掺杂剂的浓度分布。例如,掺杂可仅在与空穴传输层的界面附近进行,或相反,可在空穴阻挡层的界面中进行。

发光层可按与空穴传输层相同的方式进行,但通常使用真空沉积法。

30 此外,发光层 5 可包含上面未描述的在不损害本发明性能范围内

的其它组分。

在图 1 所示的元件中，将空穴阻挡层 6 层压在与发光层 5 的阴极侧界面接触的发光层 5 上。

空穴阻挡层优选由起到防止自空穴传输层迁移的空穴到达阴极并可在面向发光层的方向有效传输自阴极注入的电子的化合物形成。构成空穴阻挡层的材料所需的物理性能包括高电子迁移率和低空穴迁移率。空穴阻挡层 6 具有将空穴和电子限制在发光层内由此改进发光效率的功能。

本实施例中，将本发明的电荷传输材料用于空穴阻挡层。

10 本发明的电荷传输材料可单独或以其多种组合用于空穴阻挡层内。此外，已知的空穴阻挡化合物可在不损害本发明电荷传输材料性能的范围组合使用。

用于本发明的空穴阻挡层的电离势优选大于发光层的电离势(当发光层同时包含主体材料和掺杂剂时，掺杂剂的电离势) 0.1 eV 或更大  
15 (更优选空穴阻挡层的电离势大于主体材料电离势 0.1 eV 或更大)。

该电离势定义为将在物质的 HOMO(最高占据分子轨道)能级下的电子释放至真空能级所需的能量。电离势可直接由光电子光谱测定法或通过基于标准电极校准电化学测量的氧化势直接定义。在使用例如饱和甘汞电极的后一方法中，电离势 定义为：

20 电离势 = 氧化势(vs. SCE) + 4.3eV

(Molecular Semiconductors, Springer-Verlag, 1985, p.98)

此外，用于本发明的空穴阻挡层的电子亲和势(EF)优选等于或大于发光层的电子亲和势(当发光层同时包含主体材料和掺杂剂时，主体材料的电子亲和势)。电子亲和势定义为当真空能级中的电子落入 LUMO  
25 (最低未占据分子轨道)能级以达到稳定而释放的能量，其中与电离势一样，将真空能级作为标准。电子亲和势类似地根据下面的公式通过从上述电离势或从电化学还原势中减去光谱带隙确定：

电子亲和势=还原势(vs. SCE) + 4.3 eV

因此，用于本发明的空穴阻挡层可用氧化势和还原势按如下表示：

30 (空穴阻挡材料的氧化势)-(发光材料的氧化势)≥0.1V;

(空穴阻挡材料的还原势) $\geq$ (发光材料的还原势)

此外,在具有下面描述的电子传输层的元件种,空穴阻挡层的电子亲和势优选等于或大于电子传输层的电子亲和势。

(电子传输材料的还原势) $\geq$ (空穴阻挡材料的还原势) $\geq$ (发光材料的还原势)

空穴阻挡层6的厚度通常为0.3 nm或更厚,更优选0.5 nm或更大,但通常为100 nm或更小,更优选50 nm或更小。空穴阻挡层也按与空穴输送层相同的方式形成,其中通常使用真空沉积方法。

阴极8起到将电子经空穴阻挡层6注入发光层5的作用。对于用作阴极8的材料,可使用用于阴极2的那些材料,但为高效注入电子,优选具有低工作函数的金属。因此,使用合适的金属如锡、镁、铟、钙、铝和银或其合金。其具体例子包括具有低工作函数的合金电极,如镁-银合金、镁-铟合金和铝-锂合金。此外,为改进元素的效率,在阴极与发光层或电子传输层之间的界面内插入LiF、MgF<sub>2</sub>或Li<sub>2</sub>O的薄绝缘薄膜是特别有效的技术(Appl. Phys. Lett., vol.70, p.152, 1997; JP-A-10-74586; and IEEE Trans. Electron. Devices, vol.44, p.1245, 1997)。阴极8的厚度通常与阳极2的厚度相同。为进一步在其上层压起保护作用的具有低工作函数且在大气中稳定的金属层,包括具有低工作函数的金属起到增强稳定性的作用。为此,使用金属如铝、银、铜、镍、铬、金和铂。

为进一步改进元素的发光效率,可在空穴阻挡层6与阴极8之间设置电子传输层7,如图2和3所示。电子传输层7由可以良好效率将自阴极注入的电子传输至供电电极之间的空穴阻挡层6的化合物。

满足这些要求的材料的例子包括金属配合物如8-羟基喹啉的铝配合物(JP-A-59-194393); 10-羟基苯并[h]喹啉的金属配合物; 噻二唑衍生物; 二苯乙烯基联苯衍生物; silole衍生物; 3-或5-羟基黄酮的金属配合物; 苯并噻唑的金属配合物; 苯并噻唑的金属配合物; 三苯并咪唑基苯(US5,645,948)、喹啉化合物(JP-A-6-207169); 菲咯啉衍生物(JP-A-5-331459); 2-叔丁基-9,10-N,N'-二氰基蒽醌二亚胺; n-型氢化无定形碳化硅; n-型硫化锌和n-型硒化锌。

优选用碱金属掺杂上述电子传输材料(描述于例如 JP-A-10-270171、日本专利申请 2000-285656 和 2000-285657 中),因为它起到改进电子传输性能的作用。

5 电子传输层 7 通过涂布法或真空沉积法在空穴阻挡层 6 上形成,由此按与空穴传输层 4 相同的方式层压。通常使用真空沉积法。

此外,本发明的电荷传输材料可用于该电子传输层 7 中。在此情况下,电子传输层 7 可通过仅使用本发明的化合物或通过将其与前面描述的各种已知材料组合使用形成。

10 当本发明的电荷传输材料用于电子传输层 7 时,该电荷传输材料也可用于上述空穴阻挡层 6 中,或本发明的电荷传输材料可仅用于电子传输层 7 中,其中其它已知的空穴封闭材料用于空穴阻挡层 6 中

电子传输层 6 的厚度通常为 5 nm 或更厚,更优选 10 nm 或更厚,且通常 200 nm 或更薄,更优选 100nm 或更薄。

15 电子传输层 7 通过涂布法或真空沉积法在空穴阻挡层 6 上形成,由此按与空穴传输层 4 相同的方式层压。通常使用真空沉积法。

为更多改进注入空穴的效率并改进整个有机层在阳极上的粘结力,还进行在空穴传输层 4 与阳极 2 之间插入阳极缓冲层 3(参加图 3)。插入阳极缓冲层 3 起到提供降低元件的初始驱动电压并且同时抑制在以恒定电流连续驱动元件时电压增加的效果。作为对用于阳极缓冲层的材料的要求,要求该材料具有与阳极的良好接触、形成均匀薄膜和热稳定,即具有高熔点和玻璃转化温度,其中熔点优选为 300℃ 或更高,玻璃转化温度为 100℃ 或更高。此外,要求这些材料具有足够低的电离势以有助于将注入来自阳极的空穴并具有很大的空穴迁移率。

25 为此,作为阳极缓冲层 3 的材料,已报道,有机化合物如卟啉衍生物或酞菁衍生物(JP-A-63-295695)、腙化合物、烷氧基取代的芳香二胺衍生物、对-(9-蒽基)-N,N'-二-对甲苯基苯胺、多亚塞酚亚乙烯或聚-对亚苯基亚乙烯、聚苯胺(Appl. Phys. Lett., vol.64, p.1245, 1994)、聚塞酚 (Optical Materials, vol.9, p.125, 1998)和星型突出芳香三胺  
30 (JP-A-4-308688); 溅射碳膜(Synth. Met., vol.91, p.73, 1997); 和金属氧



选的。

优选按照上述薄膜形成法预先在介质如支撑基板或辊上形成薄膜，并将该介质上的薄膜通过加热或加压转移至阳极 2 上，由此形成薄膜。

- 5       如上所述形成的阳极缓冲层 3 的薄膜厚度的下限通常为约 5 nm，优选约 10 nm，上限通常为约 1,000 nm，优选约 500 nm。

对于本发明有机电致发光元件的层结构，也可使用图 1 中所示的反转结构，即其中将阴极 8、空穴阻挡层 6、发光层 5、空穴传输层 4 和阳极 2 按此顺序层压在基板上的结构。同时，正如已经描述的，可以在其中至少一基板具有高透明度的两基板之间设置本发明有机电致发光元件。同样，可以按相反顺序层压至图 2 和 3 中所示的各层。此外，在图 1 至 3 所示的任一结构中，可在不离开本发明精神的范围内提供不同于上述层的其它非必要层，或合适变化如提供具有多层功能的层以简化层结构是可能的。

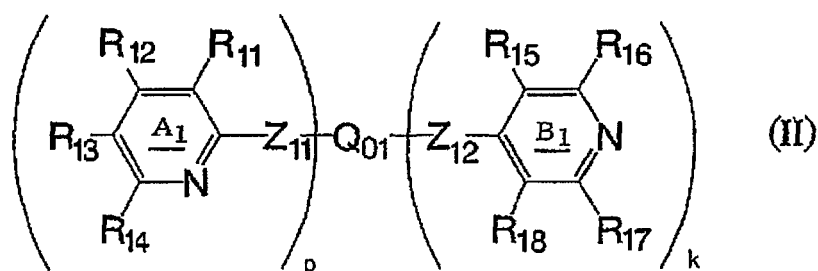
- 15       此外，可以使用顶发射结构或使用透明电极如阴极和阳极制备透明元件，或进一步使用其中堆叠图 1 中所示的多个层结构的层结构（其中将堆叠多个发光单元的结构）。在此情况下，使用例如  $V_2O_5$  作为电荷产生层(CGL)取代单元（发光单元）之间的界面层（在其中 ITO 和 Al 分别用作阳极和阴极的情况下，阳极和阴极的两层）起到降低单元之间的阻挡的作用，因此考虑到发光效率和驱动电压是更优选的。

本发明可适用于其中有机电致发光元件包括单一元件的任一结构，包括已阵列形式设置的元件的结构，和其中阳极和阴极以 X-Y 矩阵图案布置的结构。

- 25       按照本发明的有机电致发光元件，通过加入具有特定部分的化合物作为电荷传输材料，可获得具有高发光效率、发射具有高颜色纯度和具有很大改进的驱动稳定性的元件。特别是对于发蓝（荧光）光的元件或发磷光元件（其中因选择合适的材料困难因此形成空穴阻挡层困难），可获得优良的发光效率、优良的发光纯度和优良的驱动稳定性，因此当用于全色或多色嵌板时该元件可显示优良的性能。

- 30       接着，对本发明的电荷传输材料，下面描述新的化合物。在本发

明的电荷传输材料中, 由下式(II)表示的并不形成优化几何平面结构的化合物, 和下式(II)表示的并形成优化几何形成的平面结构的化合物(其中  $p$  为 0) 是新的化合物。



5

上式中,  $R_{11}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{15}$  和  $R_{18}$  各自独立地表示氢原子或任意取代基。 $R_{12}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  各自独立地表示任意取代基。 $Z_{11}$  表示直接键或具有能够共轭环  $A_1$  的电子的二价连接体。 $Z_{12}$  表示直接键或具有能够共轭环  $B_1$  的电子的二价连接体。 $Q_{01}$  表示  $(p+k)$ -价芳烃基或芳香杂环基, 该基团使选自分子内所含的环  $A_1$  和环  $B_1$  的基团的任何两个成员的共轭基本上不可能。 $p$  表示 0 至 8 的整数。 $k$  表示 0 至 8 的整数。 $p$  和  $k$  之和为整数 2 至 8。

此外, 当  $p$  和/或  $k$  表示 2 或更大的整数时, 分子内所含的多个  $R_{11}$  至  $R_{18}$  可相互相同或不同, 分子内所含的多个  $Z_{11}$  至  $Z_{12}$  可相互相同或不同。上式(II)表示的化合物的分子量通常为 4,000 或更小, 优选 3,000 或更小, 更优选 2,000 或更小, 且通常为 200 或更大, 优选 300 或更大, 更优选 400 或更大。

当分子量超过上限时, 可能导致严重降低的升华性能, 这在将真空沉积法用于制备发光元件时会带来麻烦, 或可导致在有机溶剂中的溶解度降低, 使得在合成步骤中形成的不纯物的量增加时难以进行高纯化(除去造成劣化的物质)。另一方面, 当分子量低于下限时, 导致玻璃转化温度降低、熔点降低、气化温度降低和成膜性能降低, 这严重损害耐热性。

上式(II)表示的化合物的熔点通常为 100°C 或更高, 优选 120°C 或

更高,通常为 600°C 或更低,优选 500°C 或更低。当熔点超过上限时,可能导致降低的升华性能和降低的溶解度,因此此熔点不是优选的。当熔点低于下限时,可能导致元件的低耐热性,因此此熔点不是优选的。

- 5 上式(II)表示的化合物的玻璃转化点通常为 50°C 或更高,优选 60°C 或更高。当玻璃转化点低于下限时,可能导致元件的低耐热性,因此该玻璃转化点不是优选的。

- 上式(II)表示的化合物的氧化势通常为 +1.3 V 或更大,优选+1.5 或更大,且通常为+2.5 V 或更小,优选+2.0 V 或更小。当氧化势超过  
10 上限时,可能导致元素的驱动电压升高,因此该氧化势不是优选分,而当氧化势低于下线时,可能导致降低的空穴封闭材料性能和降低的发光效率,因此该氧化势不是优选的。

- 此外,不特别要求电极氧化反应的可逆性,该反应可为可逆的或不可逆的。然而,当应用于使用的传输正电荷时,需要该化合物澄清  
15 相对于本发明中描述的可逆性的标准。

上式(II)表示的化合物的还原势通常为 -1.6 至-2.6 V,优选-1.8 至-2.4 V。当还原势超过上限时,导致降低的电子传输性能,因此该还原势不是优选的,当还原势低于下限时,在电子传输至发光材料(磷光染料)时可能带来麻烦,因此该还原势不是优选的。

- 20 此外,电极还原反应中的可逆性能是一个重要因素,并且重要的是针对本发明中描述的可逆性能的标准被澄清。

(Z<sub>11</sub>, Z<sub>12</sub>)

- 足够的是, Z<sub>11</sub> 为直接键或具有能够共轭环 A<sub>1</sub> 的电子的二价连接  
25 体,和 Z<sub>12</sub> 为直接键或具有能够共轭环 B<sub>1</sub> 的电子的二价连接体。特别地,优选可通过部分接受倾向于定域在环 A<sub>1</sub> 和环 B<sub>1</sub> 上的电荷或通过将电荷进一步传输至其它取代基将电荷合适地离域在分子内的那些。

Z<sub>11</sub> 和 Z<sub>12</sub> 的具体例子与上面在(Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>)中描述的那些相同。

- 作为用于本发明化合物的 Z<sub>11</sub> 和 Z<sub>12</sub>,考虑到高三重态激发能级和  
30 氧化-还原势差,优选直接键或可具有取代基的二价芳烃基,其中特别

优选 Z-1 (直接键)。

$Z_{11}$  和  $Z_{12}$  可具有的取代基同样与  $Z_1$  和  $Z_2$  可具有的上述取代基相同。

包括取代基分子量的  $Z_{11}$  和  $Z_{12}$  的分子量优选为 400 或更小, 更优选 250 或更小。

( $Q_{01}$ )

足够的是,  $Q_{01}$  为  $(p+k)$ -价连接体, 该连接体使选自分子内所含的环  $A_1$  和环  $B_1$  的任何两个成员相互共轭基本上不可能。特别优选具有通过部分接受倾向于定域在环  $A_1$  和环  $B_1$  上的电荷而降低电荷差的性能的那些。

其具体例子与上述( $Q_0$ )中描述的相同。在这些具体例子中, 优选将  $Q-1$  和  $Q-35$  作为用于本发明化合物中的  $Q_{01}$ 。

$Q_{01}$  可具有的取代基同样与  $Q_0$  可具有的取代基相同。

包括取代基分子量的  $Q_{01}$  的分子量优选为 400 或更小, 更优选 250 或更小。

( $R_{11}$  至  $R_{18}$ )

$R_{11}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{15}$  和  $R_{18}$  各自独立地表示氢原子或任意的取代基,  $R_{12}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  各自独立地表示任意取代基。

用于  $R_{11}$  至  $R_{18}$  任意取代基与上述 (对  $R_1$  至  $R_8$  的取代基) 描述的相同, 其优选的例子也与那里描述的相同。

$R_{11}$  至  $R_{18}$  的具体例子与上面 ( $R_1$  至  $R_8$ ) 中描述的相同, 优选的例子也与其中描述的相同。

包括取代基分子量的各  $R_{11}$  至  $R_{18}$  的分子量优选为 400 或更小, 更优选 250 或更小。

对上式(II)表示的且不形成优化几何形状的平面结构化合物, 考虑到改进抗氧化还原耐久性和改进耐热性,  $R_{12}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{16}$  和  $R_{17}$  优选为可具有取代基的芳香烃基或芳香杂环基。

(不形成平面结构的情况)

在上式(II)表示的化合物中, 基本上不形成单一平面结构作为分子

的优化几何结构的那些化合物具有这样的分子结构，即其中基本上单一平面的结构不可能作为分子结构。因此，该结构起到抑制分子之间 $\pi$ - $\pi$ 堆叠相互作用并提供优良的无定形性、溶解度和升华性能的作用。

此外，当形成为分子聚集体的薄膜时，该结构的化合物可抑制与  
5 溶液状态（其中将分子分散）相比最大吸收的波长和最大荧光波长增加的现象。进一步地，认为这些化合物可抑制三重激发态能级降低的现象或电氧化-还原势差降低的现象。

因此，它们为可贮存很大能量（例如光、电或热能）并有效释放贮存的能量（以光、电或热的形式）的化合物。

10 此外，这些化合物不仅可用作电子传输材料，而且可用作发光材料，太阳能电池的材料、电池（如电解质溶液、电极、隔膜或稳流器）的材料、医用材料、漆料、涂料、有机半导体的材料、化妆品材料、抗静电材料和热电材料。

这里使用的术语“化合物的优化几何形状”是指通过使用通用  
15 MM2 计算法引入本发明化合物的优化几何形状而获得的结构(例如，参加 M. J. Dudek & J. W. Ponder, J. Comput. Chem., 16, 791-816 (1995))。

下面描述在优化几何形状中不形成平面结构的化合物，即在优化几何形状中不形成基本上单一平面结构的化合物。

为参考实施例进行描述，其中构成该分子的任何两个相邻的芳香  
20 环具有大约与 2-甲基联苯（图 D）相同的非平面性能的化合物为不形成平面结构的化合物。

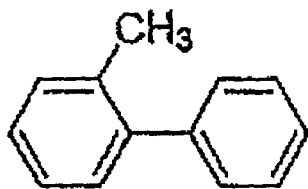
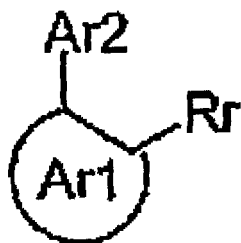


图 D

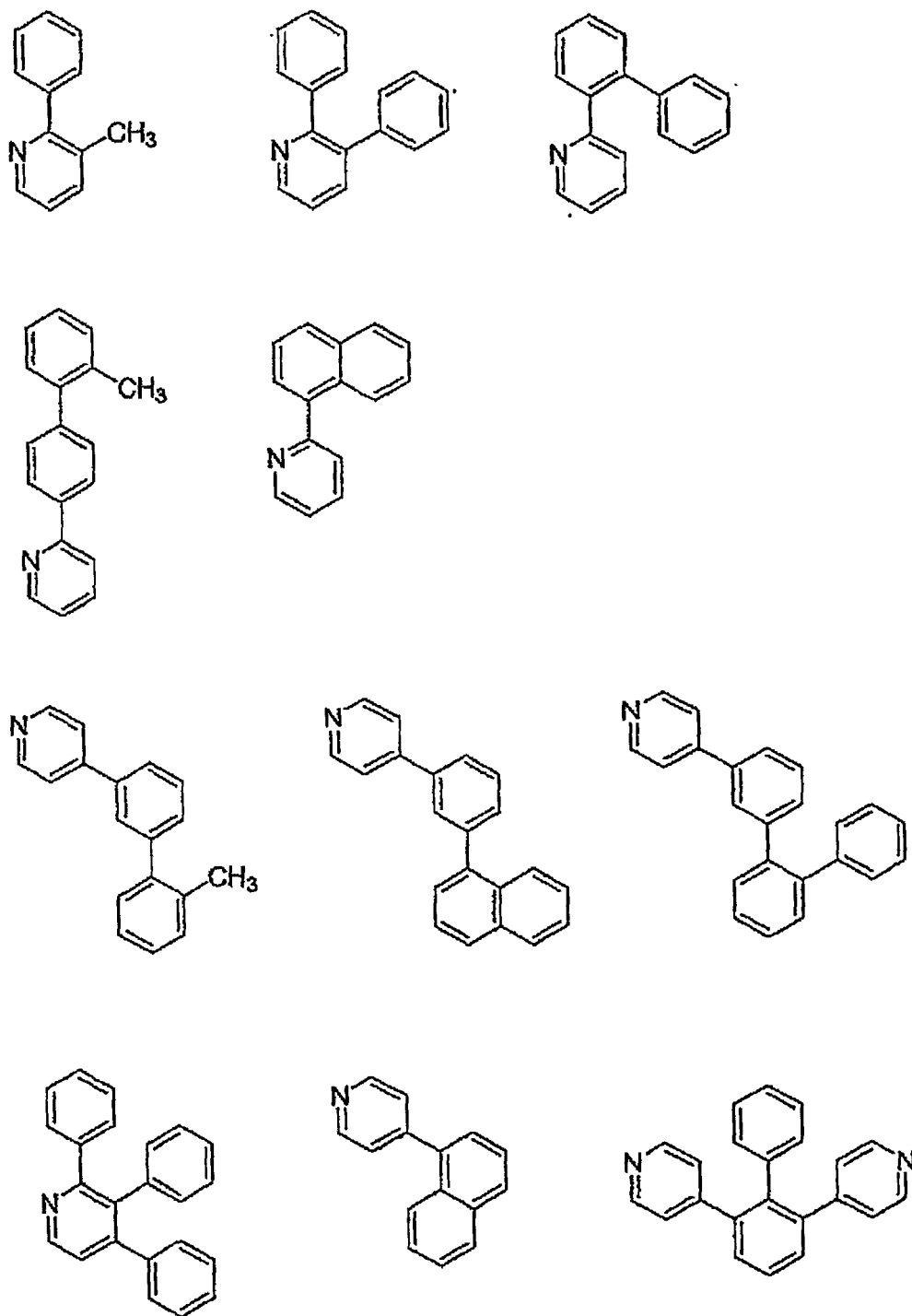
更具体地，其中构成分子的任何两个相邻的芳香环之间的平面角  
25 严格地为  $15^\circ$  或更大、更严格地  $20^\circ$  或更大、进一步更严格地  $30^\circ$  或更大的化合物可认为不形成平面结构。

此外, 优选与分子内的至少一个芳环 (称为 Ar1) 键合的任意芳香环 (称为 Ar2) 与任意的取代基 (称为 Rr) 合适地存在于相邻的取代位置上。Rr 可与 Ar1 或其它取代基连接形成环。



5

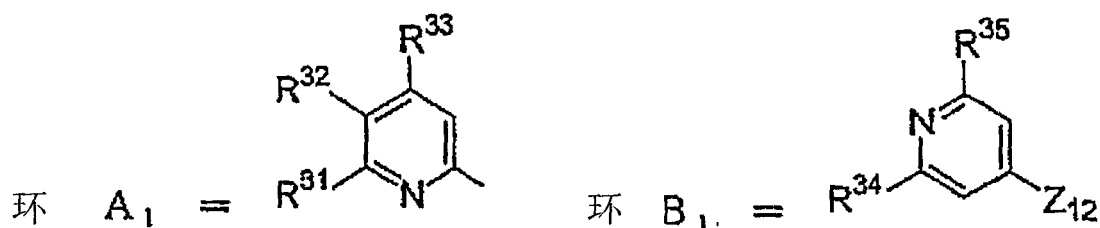
其例子为下面列举的那些。



#### 优选例 1)

在上式(II)表示的化合物中, 考虑到获得优良的抗氧化还原耐久性和不损害优良的电荷传输稳定性, 其中包括环  $A_1$  和与其连接的  $Z_{11}$  的部分 A 和包括环  $B_1$  和与其连接的  $Z_{12}$  的部分 B 中的多个部分基本上处于与连接体  $Q_{01}$  同一平面上的那些化合物是优选的。

作为基本上处于与连接体  $Q_{01}$  同一位置的环  $A_1$  和  $B_1$  的例子, 可列举如下环:

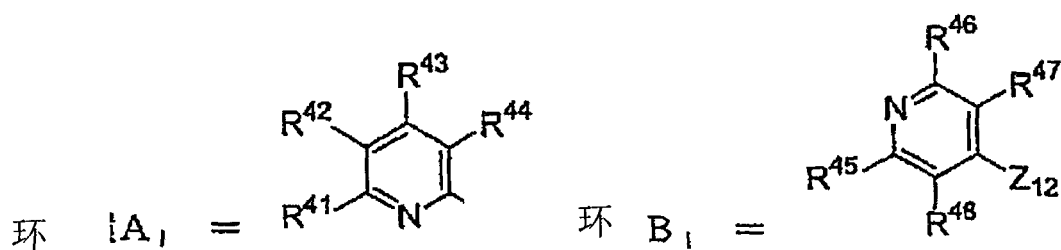


- 5 其中  $R^{31}$  和  $R^{33}$  至  $R^{35}$  各自表示任意芳香基,  $R^{32}$  表示氢原子或任意取代基。环中  $Z_{11}$  和  $Z_{12}$  的优选例子为下面描述的。

优选例 2)

- 10 在上式(II)表示的化合物中, 考虑到获得宽氧化-还原势差和高三重激发态能级, 其中任意环  $A_1$ (或环  $B_1$ )基本上与  $Z_{11}$ (或  $Z_{12}$ )和/或连接体  $Q_{01}$  不处于同一平面上的那些化合物是优选的。

对于“环  $A_1$ (或环  $B_1$ )基本上与  $Z_{11}$ (或  $Z_{12}$ )和/或连接体  $Q_{01}$  不处于同一平面上的任意环  $A_1$ (或环  $B_1$ )的例子, 可列举如下:



15 其中  $R^{41}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{45}$  和  $R^{46}$  各自表示任意芳香基,  $R^{42}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{47}$  和  $R^{48}$  各自表示氢原子或任意取代基。环中  $Z_{11}$  和  $Z_{12}$  的优选例子为如下描述的。

- 20 (优选例 1 和 2 中的  $Z_{11}$ 、 $Z_{12}$  和  $Q_{01}$ )  
为构成优选例 1)中的结构,  $Z_{11}$  和  $Z_{12}$  优选为上面描述的 Z-1 (直接

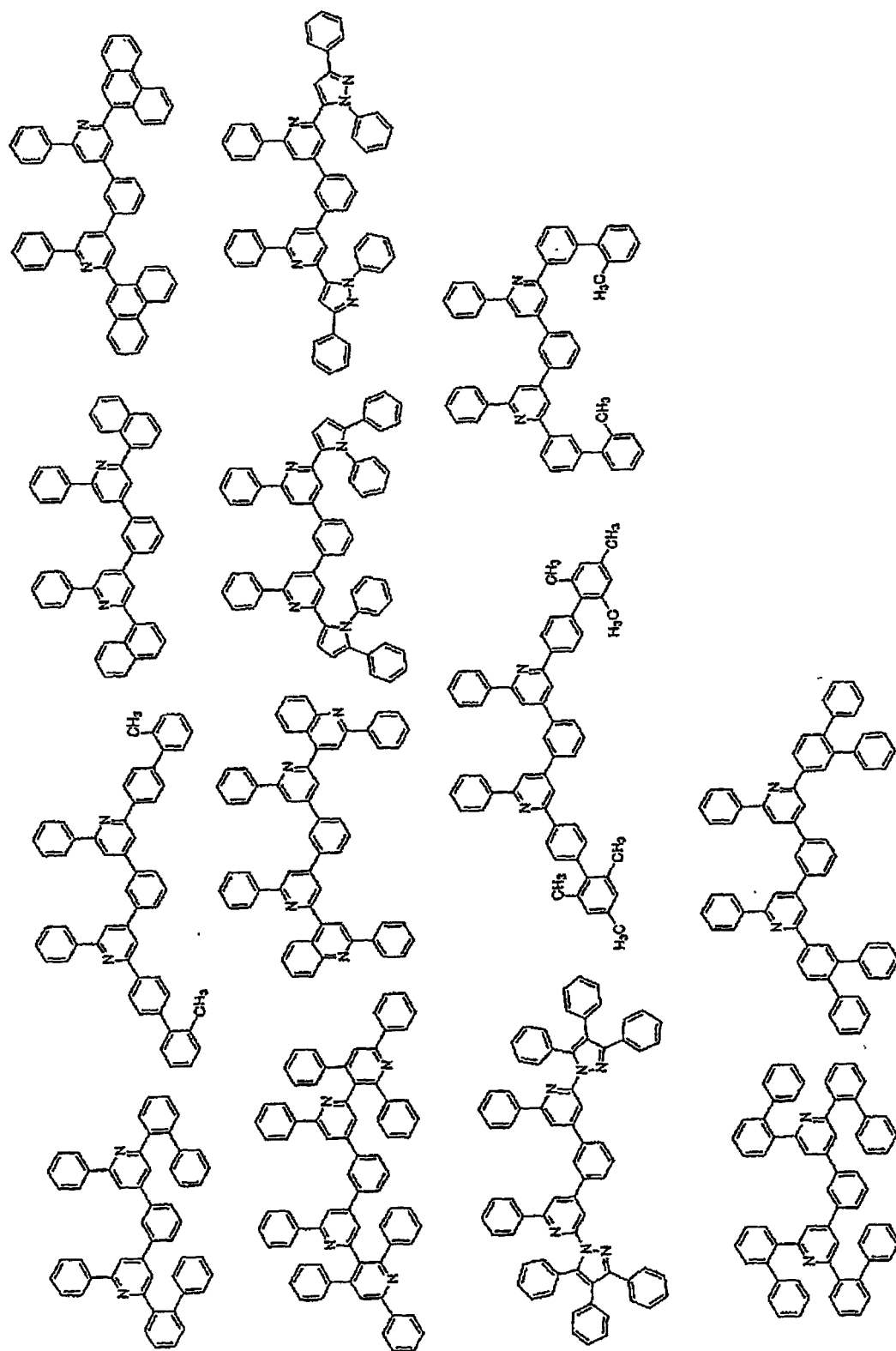
键)、Z-3、12、16、19、20至30、37至39、41、42、45、46、48、49、52、53和58至60，更优选Z-1(直接键)、Z-3、12、16、19、20和21，进一步更优选Z-1(直接键)和Z-3，最优选Z-1(直接键)。

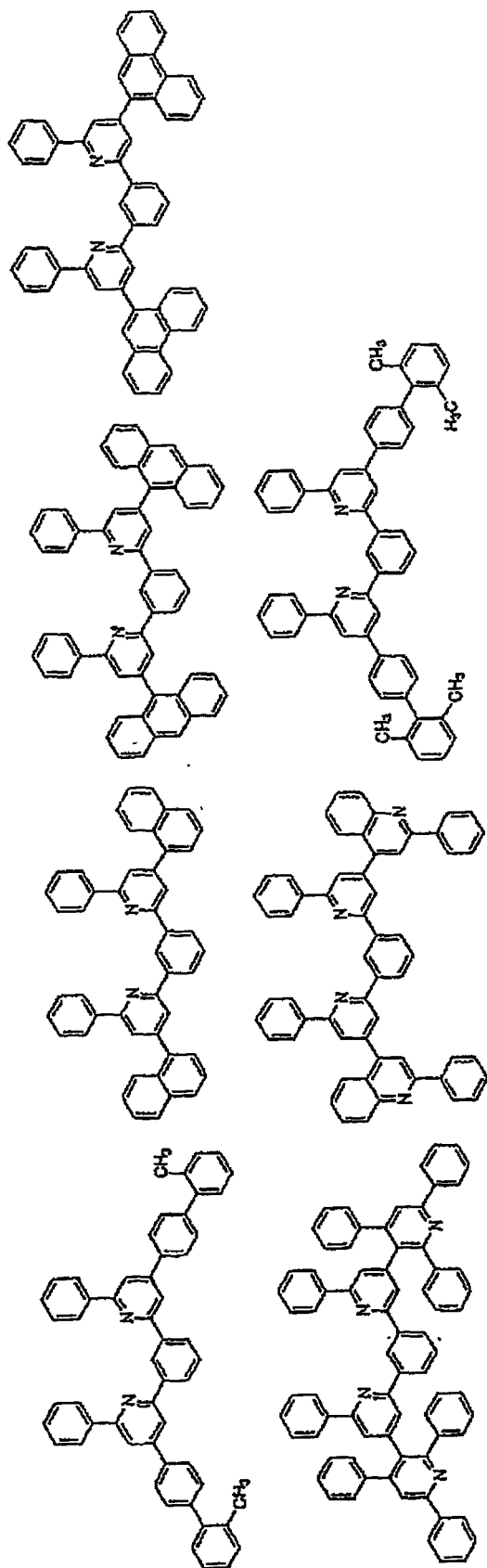
在优选例2)的情况下，Z<sub>11</sub>和Z<sub>12</sub>优选为Z-1(直接键)、Z-2至21、  
5 28、29、31至35、48至52，和56至60，更优选Z-1(直接键)、Z-2、3、4、5、8、10、12、15、16、17、19、28、29、31、33、34、52和56至58，进一步更优选Z-1(直接键)、Z-2、5、8、12、19、28和29，最优选Z-1(直接键)和Z-2。

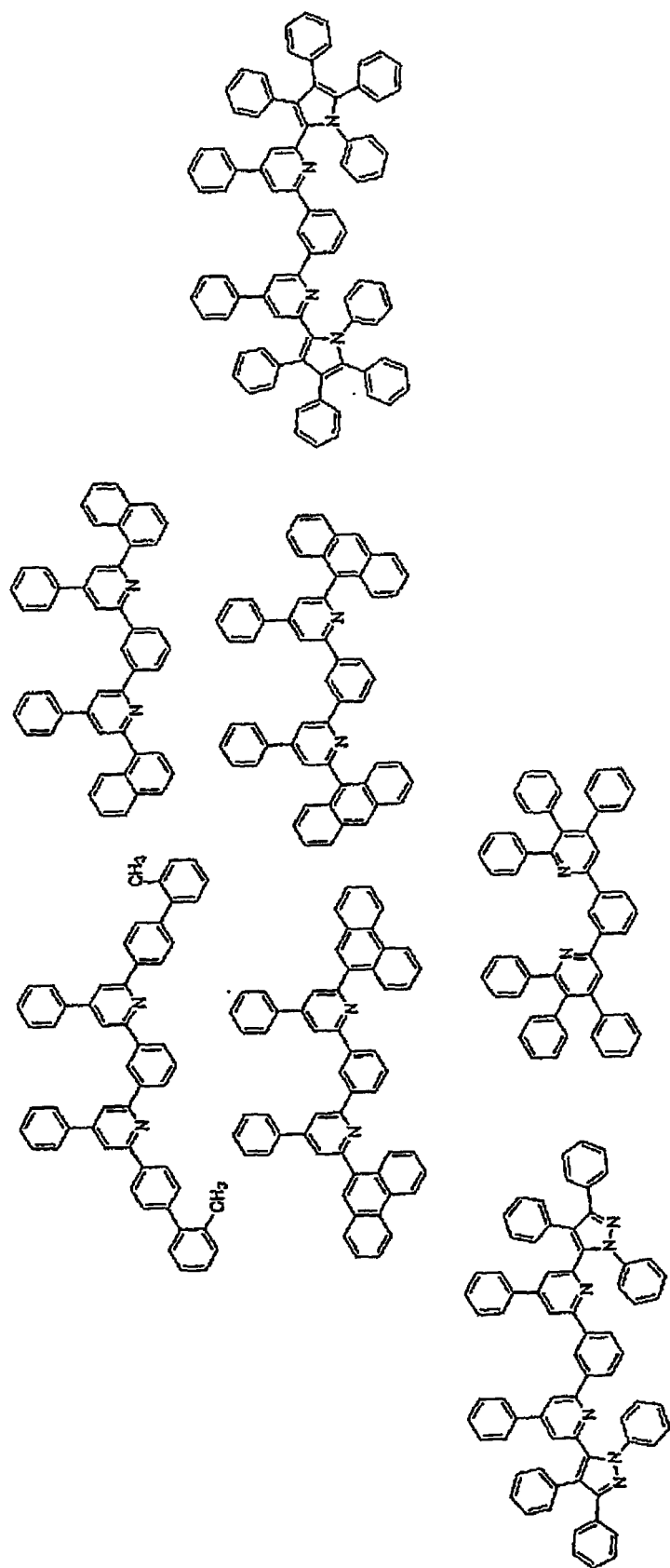
在优选例1)的情况下，Q<sub>01</sub>优选为上面描述的Q-1、23、29、34、  
10 35、45和58至61，更优选Q-1、23、29、35、45、58和61，进一步更优选Q-1、35和45，最优选Q-1和35。

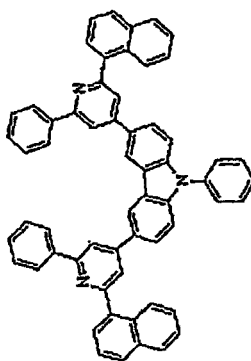
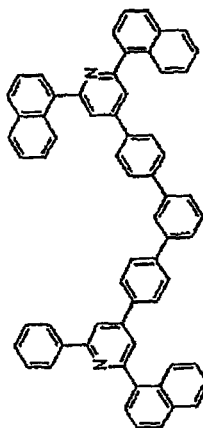
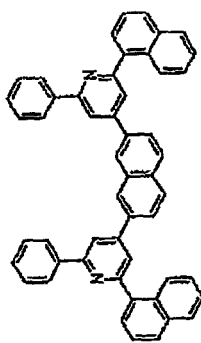
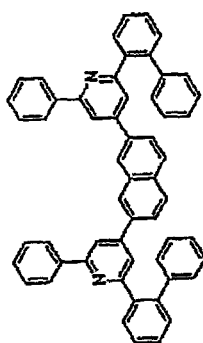
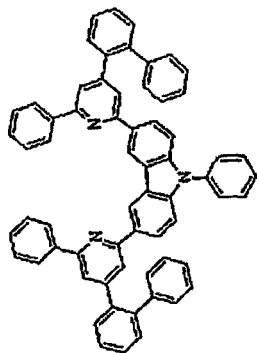
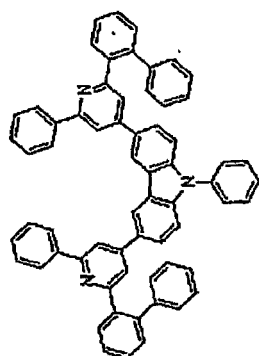
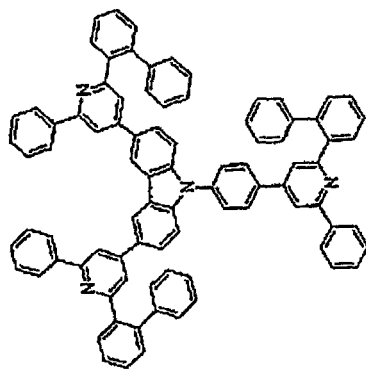
在优选例2)的情况下，Q<sub>01</sub>优选为上面描述的Q-1、2、19、23、29至43、45、51至53和58至61，更优选Q-1、2、19至23、29、33、35至42和45，进一步更优选Q-1、2、19至23、35至42和45，最  
15 选Q-1、2、23、35。

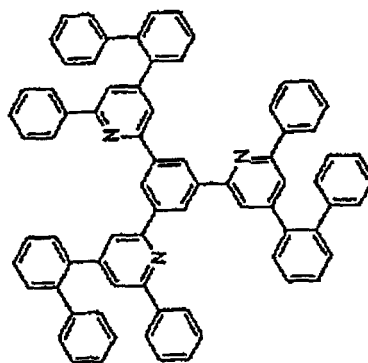
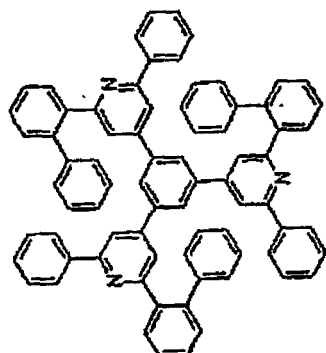
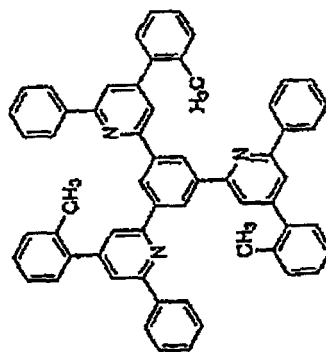
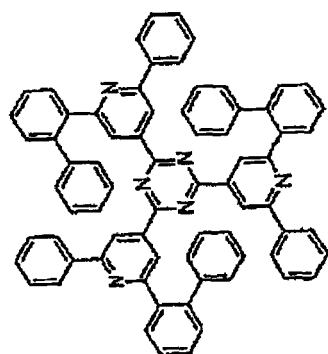
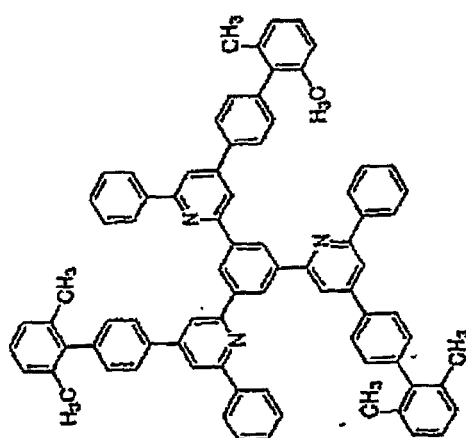
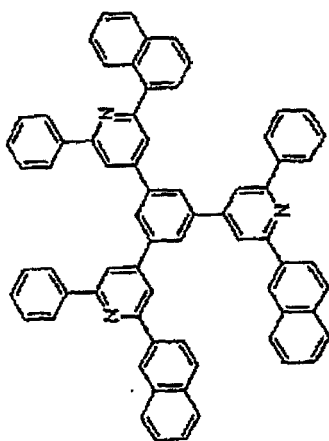
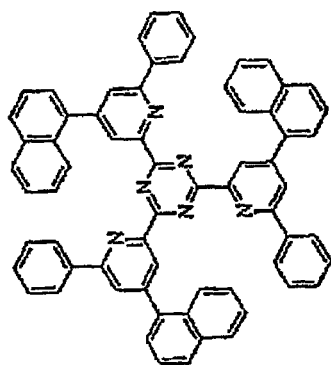
其具体例子为下面描述的，然而丝毫不受此限制。

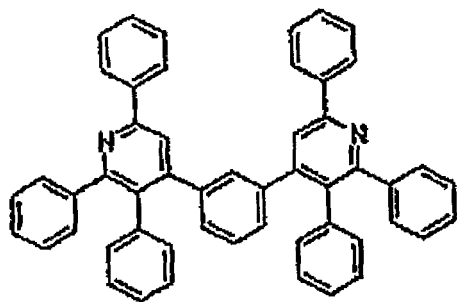


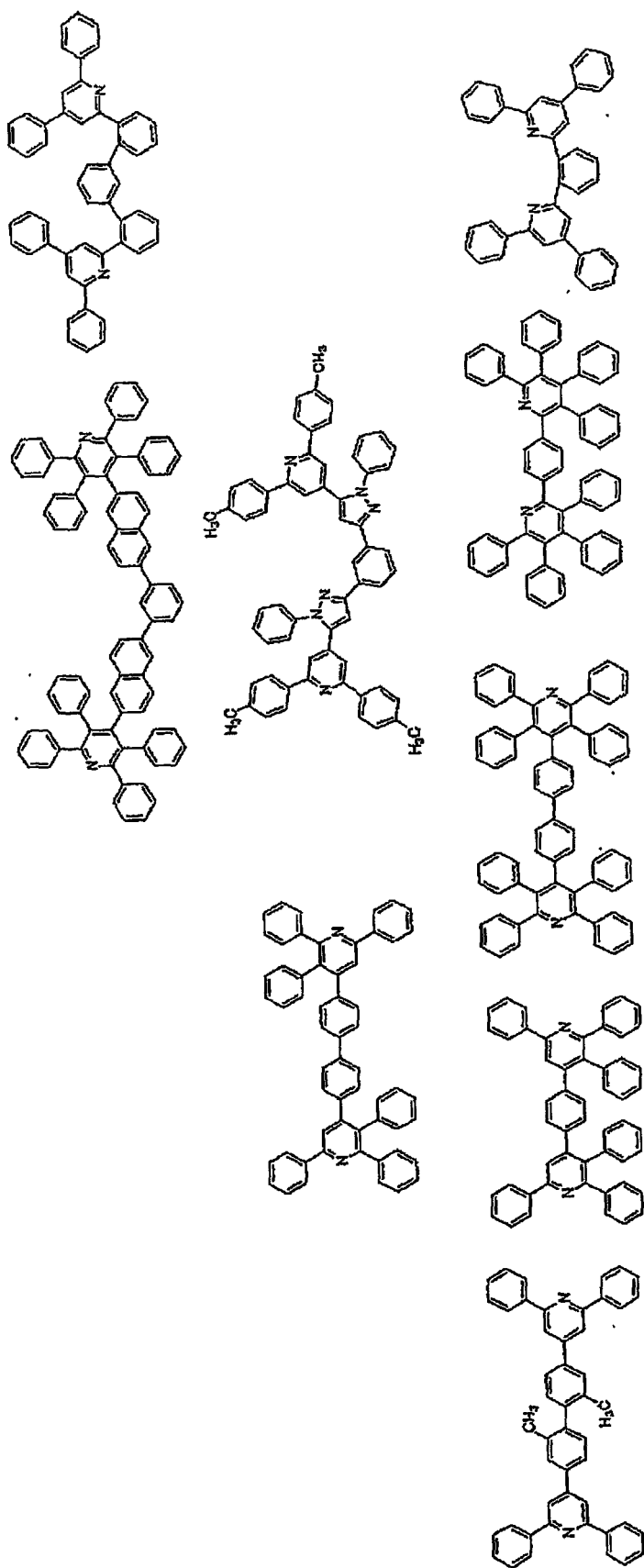


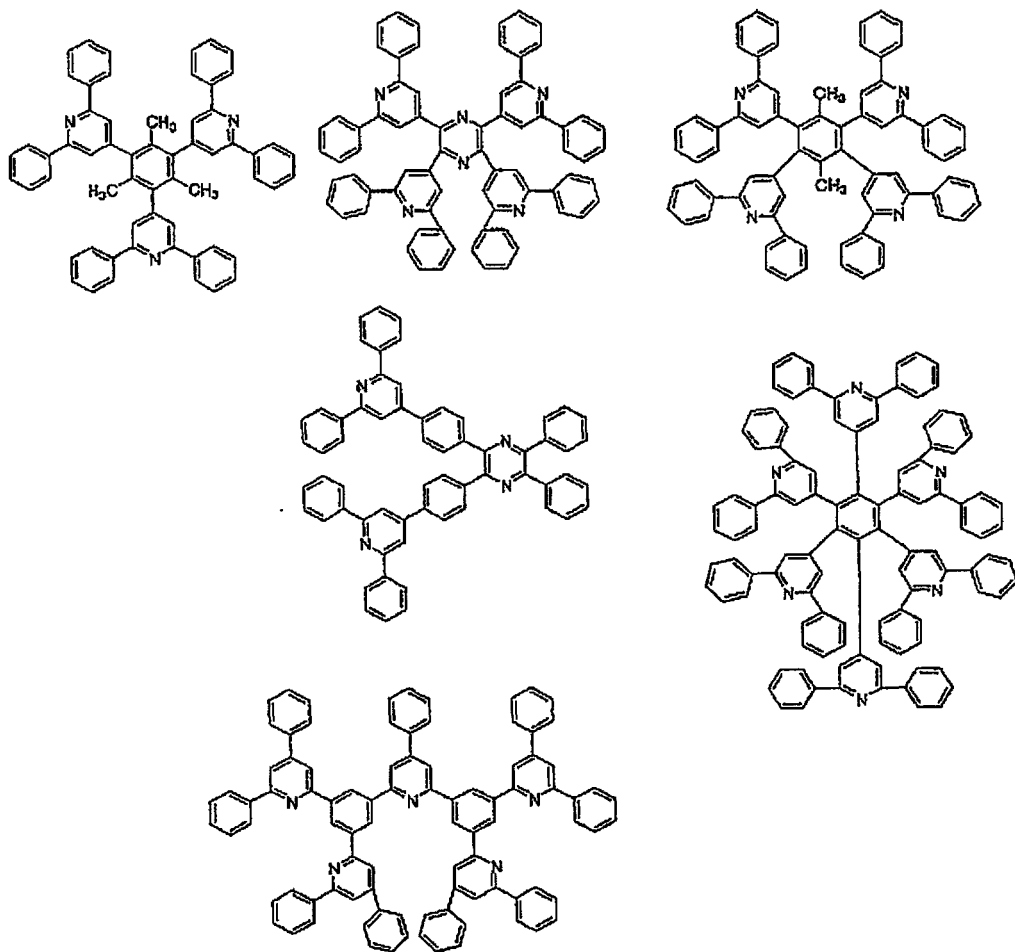


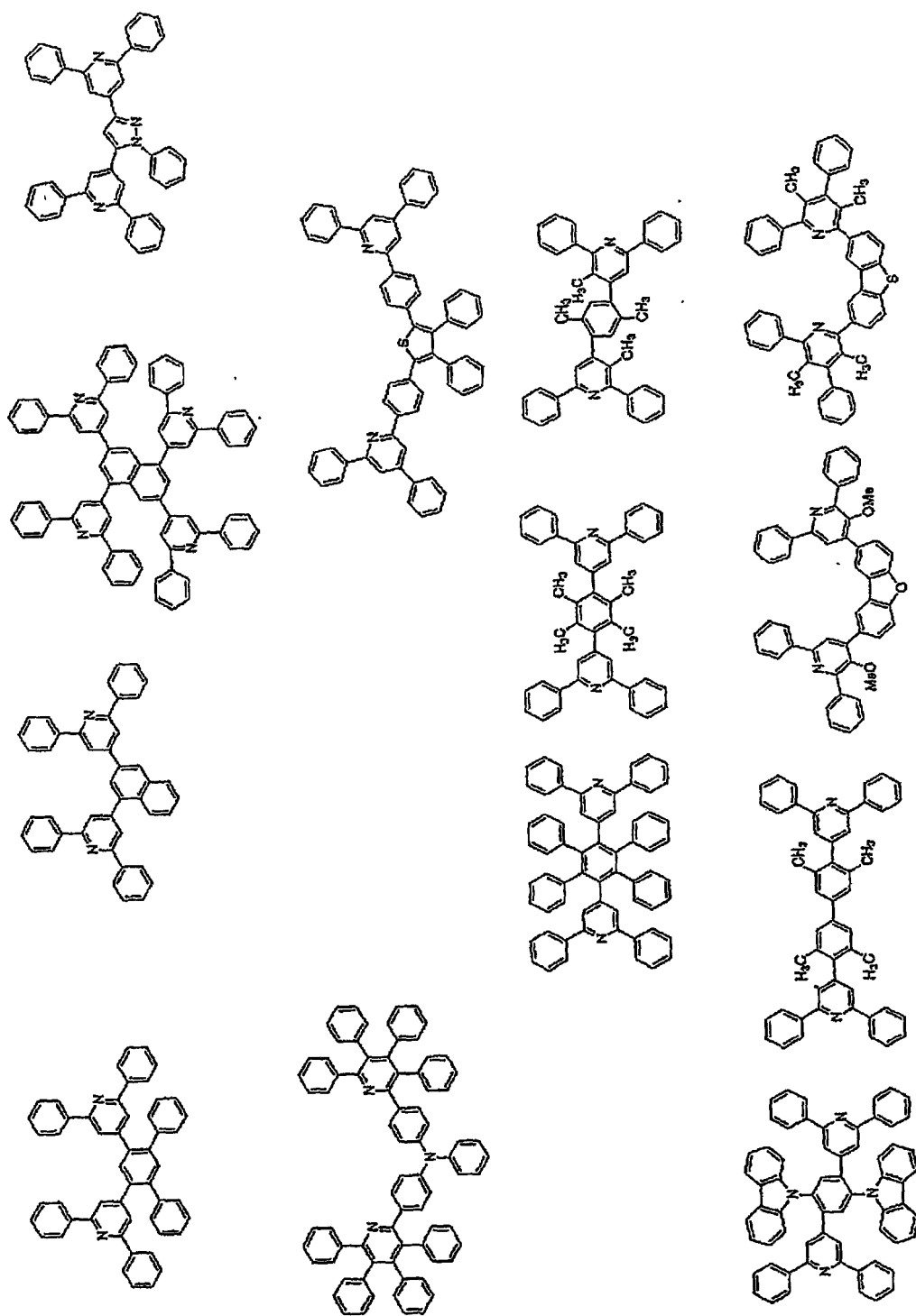


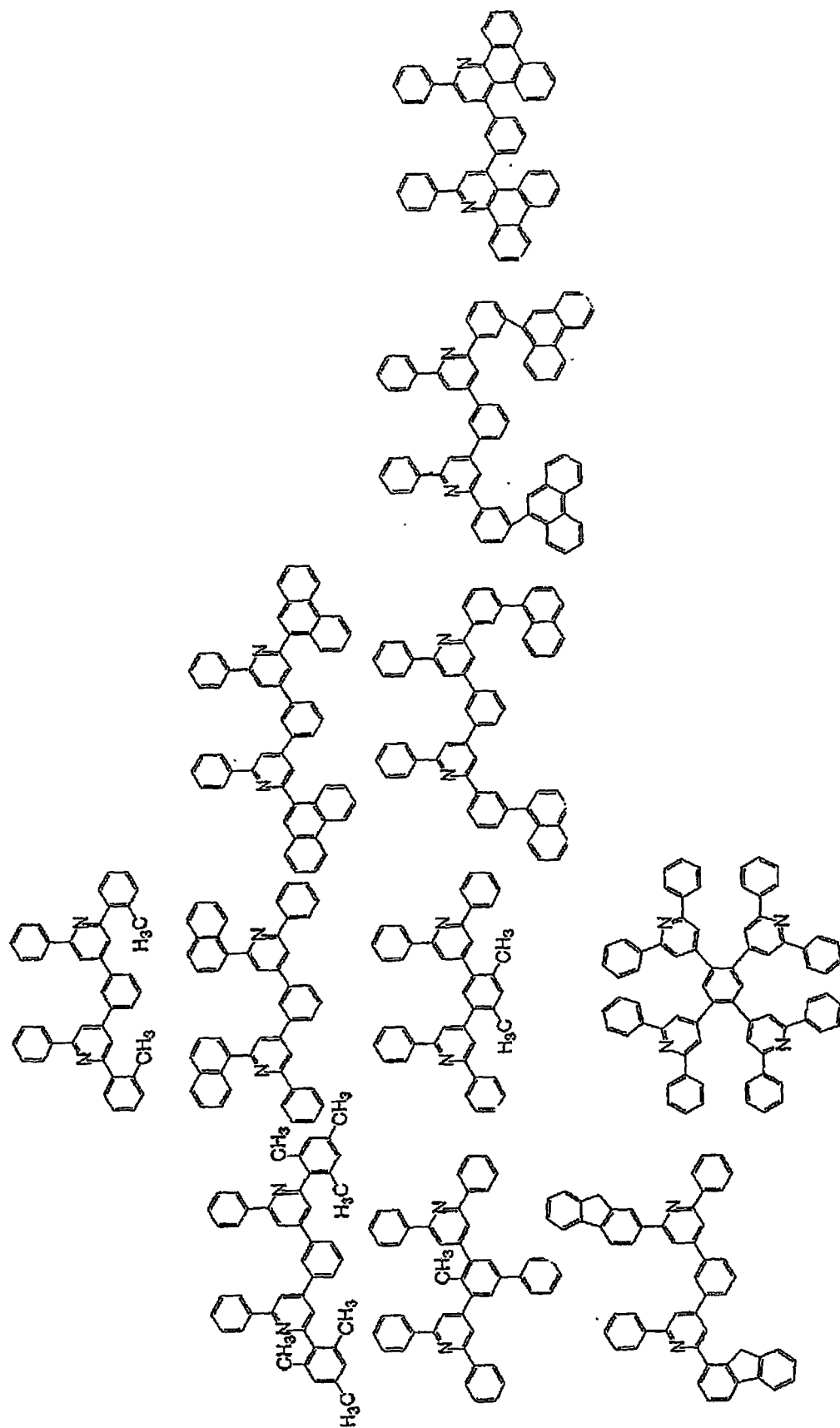


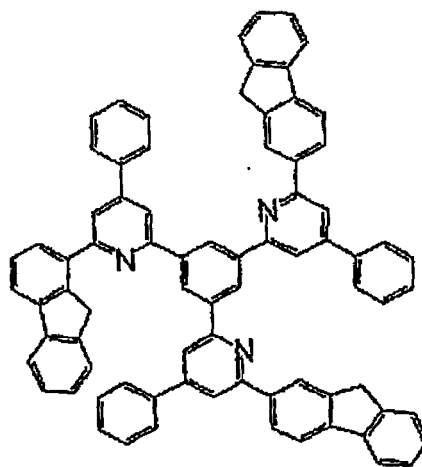
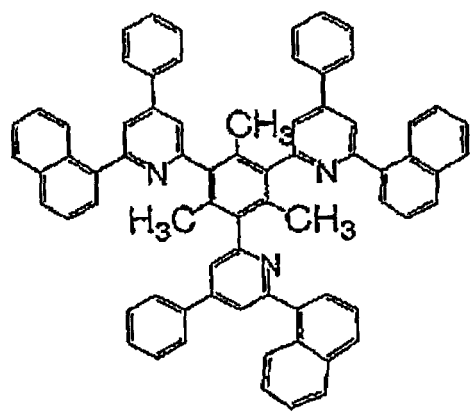
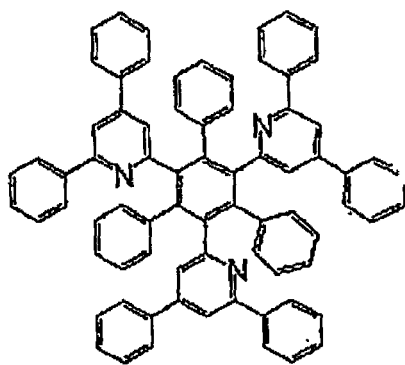
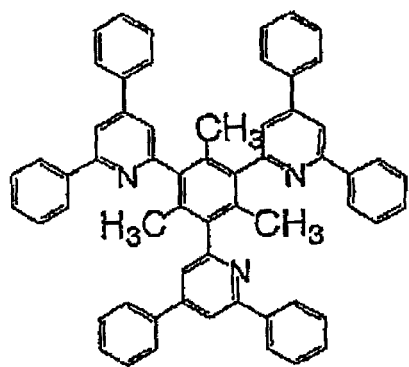




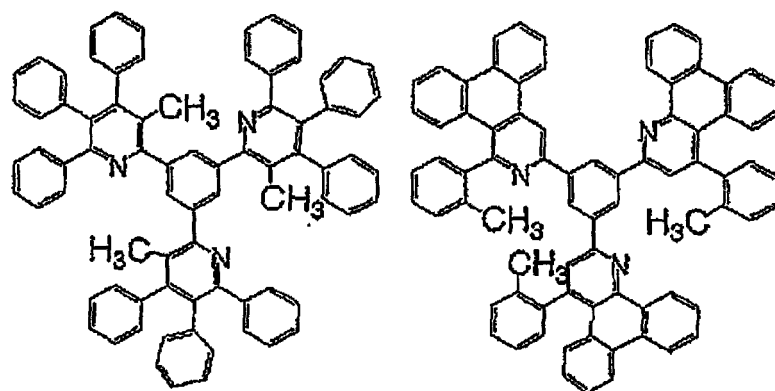












(对于形成平面结构的情况)

在上式(II)表示的在优化几何形状时形成平面结构的化合物中，其中  $p=0$  的化合物，即包括 4-吡啶基化合物具有特别高的抗重复氧化持久性。

这里，形成化合物处于优化几何形状的平面结构意味着与已针对不形成平面结构的化合物描述的相反。

为参考实施例进行描述，其中构成分子的任何两个芳香环具有与联苯(图 C)相同的平面性能的化合物被认为具有平面结构。

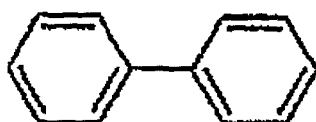
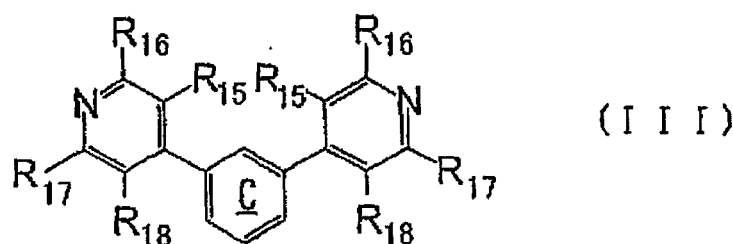


图 C

在上式(II)表示的在优化几何形状时形成平面结构和其中  $p=0$  的化合物中，下式(III)表示的且其中吡啶环通过间亚苯基相互连接到那些化合物具有很大的氧化-还原势差和特别优良的可逆性，因为吡啶环上的孤对不直接相互共轭并且在间亚苯基与吡啶基团之间形成共轭结构。

此外，这些化合物因吡啶环的破坏对称性因此具有优良的无定形性和优良的在有机溶剂中的溶解度。因此，它们在形成薄膜时在不结晶下显示稳定的成膜性能。



这里,  $R_{15}$  至  $R_{18}$  与上面式(II)中定义的相同。环 C 可具有一个取代基。此外, 式(III)中的两个  $R_{15}$  至两个  $R_{18}$  可相互相同或不同。

此外, 上式(III)表示的化合物的分子量通常为 200 或更大, 优选 400 或更大, 且通常为 4,000 或更小, 优选 1,000 或更小。若分子量太大, 则导致纯化操作容易性降低, 而当分子量低于下限时, 不能获得稳定的成膜性能, 并且因玻璃转化温度和气化温度降低及结晶度升高会导致耐久性不足。

上式(III)表示的化合物的玻璃转化温度( $T_g$ )优选为  $70^\circ\text{C}$  或更高, 更优选  $100^\circ\text{C}$  或更高。

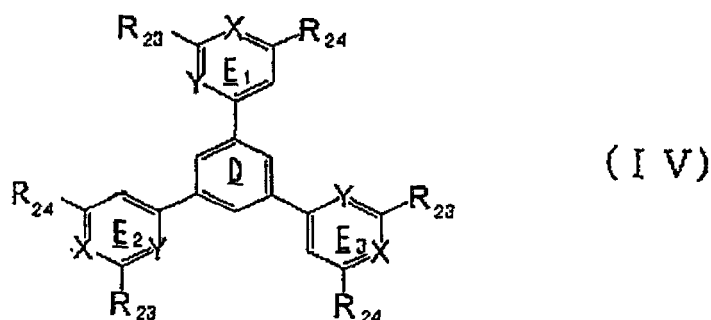
对于上式(III)表示的化合物的氧化-还原势差, 相对于标准电极电势测量的氧化势通常为 1.3 V vs SCE 或更大, 还原势为 -1.7 V vs SCE 或更低。氧化势优选为 1.5 V vs SCE 或更大, 还原势优选为 -1.9 V vs SCE 或更低。特别优选氧化势为 1.7 V vs SCE 或更大, 还原势为 -2.0 V vs SCE 或更低。

在上式(II)表示的在优化几何形状时形成平面结构的化合物中, 优选  $p=0$  和  $Q_{01}$  为下式(V)表示的苯环衍生的基团的化合物, 所述苯环衍生基团的 1-、3-和 5-位都与  $Z_{11}$  或  $Z_{12}$  连接(1,3,5-取代亚苯基)。这些化合物具有这样的结构: 氮原子上的孤对电子不能相互直接共轭并且在 1,3,5-取代亚苯基与吡啶环之间形成共轭结构, 因此, 该化合物具有很大的氧化-还原势差且其可逆性特别优良。

此外, 通过引入 3 个具有电子传输性能的杂环更多地改进电子传输性能和耐热性。同时, 由于该化合物具有如此优良的无定形性和优良的在有机溶剂中的溶解度, 因此其显示在不结晶下的稳定成膜性能, 并且因高玻璃转化温度( $T_g$ )具有优良的耐热性和优良的耐久性。



其中，优选下式(IV)表示的化合物。



- 5        在式(IV)中，X和Y各自表示-CH=或-N=。R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>各自独立地表示任意取代基。环E<sub>1</sub>至E<sub>3</sub>还可具有除R<sub>23</sub>至R<sub>24</sub>外的一个取代基。

式(IV)中的多个R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>可以相互相同或不同。该环D可具有一个取代基。

#### 10        (R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>)

对于R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>，可使用对(R<sub>1</sub>至R<sub>8</sub>)列举的那些。R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>可具有一个取代基，作为取代基，可使用已作为(R<sub>1</sub>至R<sub>8</sub>)的取代基列举的那些。

- 15        对于R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>，考虑到改进抗电氧化还原耐久性和增大氧化-还原势差，优选非必要地具有取代基的芳烃基。

其特别优选的例子包括非必要地具有取代基的苯基（当存在取代基时，该取代基优选为烷基，如甲基、苯基或取代芳基如甲苯基或mesityl基）。

- 20        对于E<sub>1</sub>至E<sub>3</sub>可具有的取代基，除了R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>外，还可使用上面作为(R<sub>1</sub>至R<sub>8</sub>)列举的那些。

考虑到不因限制分子振动损害发光效率,优选的是氢原子、烷基和芳基,更优选的是氢原子和可具有取代基的苯基(当存在取代基时,该取代基优选为烷基,如甲基、苯基或取代芳基如甲苯基或 mesityl 基)。

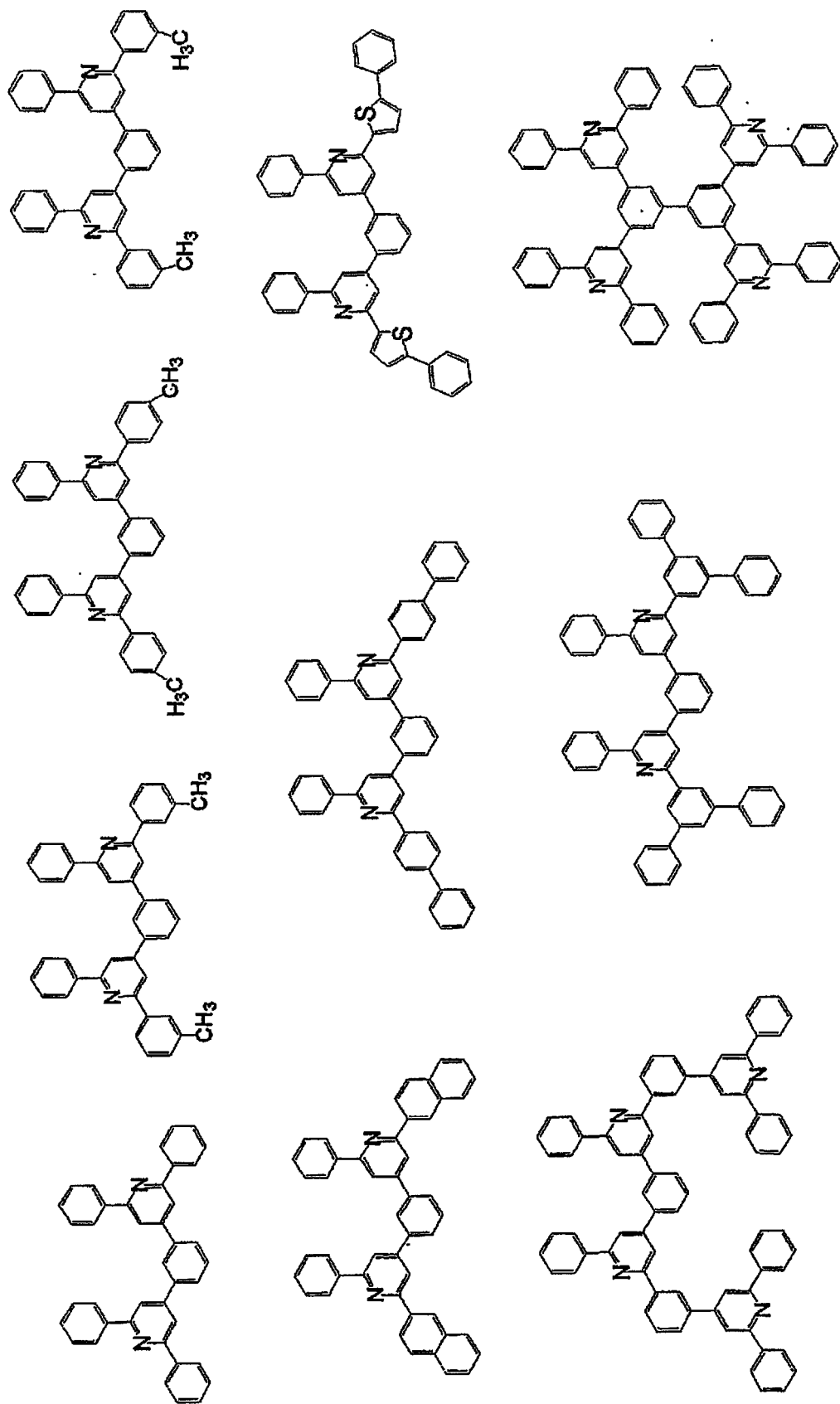
$R_{23}$  和  $R_{24}$  的分子量与  $R_{11}$  至  $R_{18}$  的那些相同或不同。

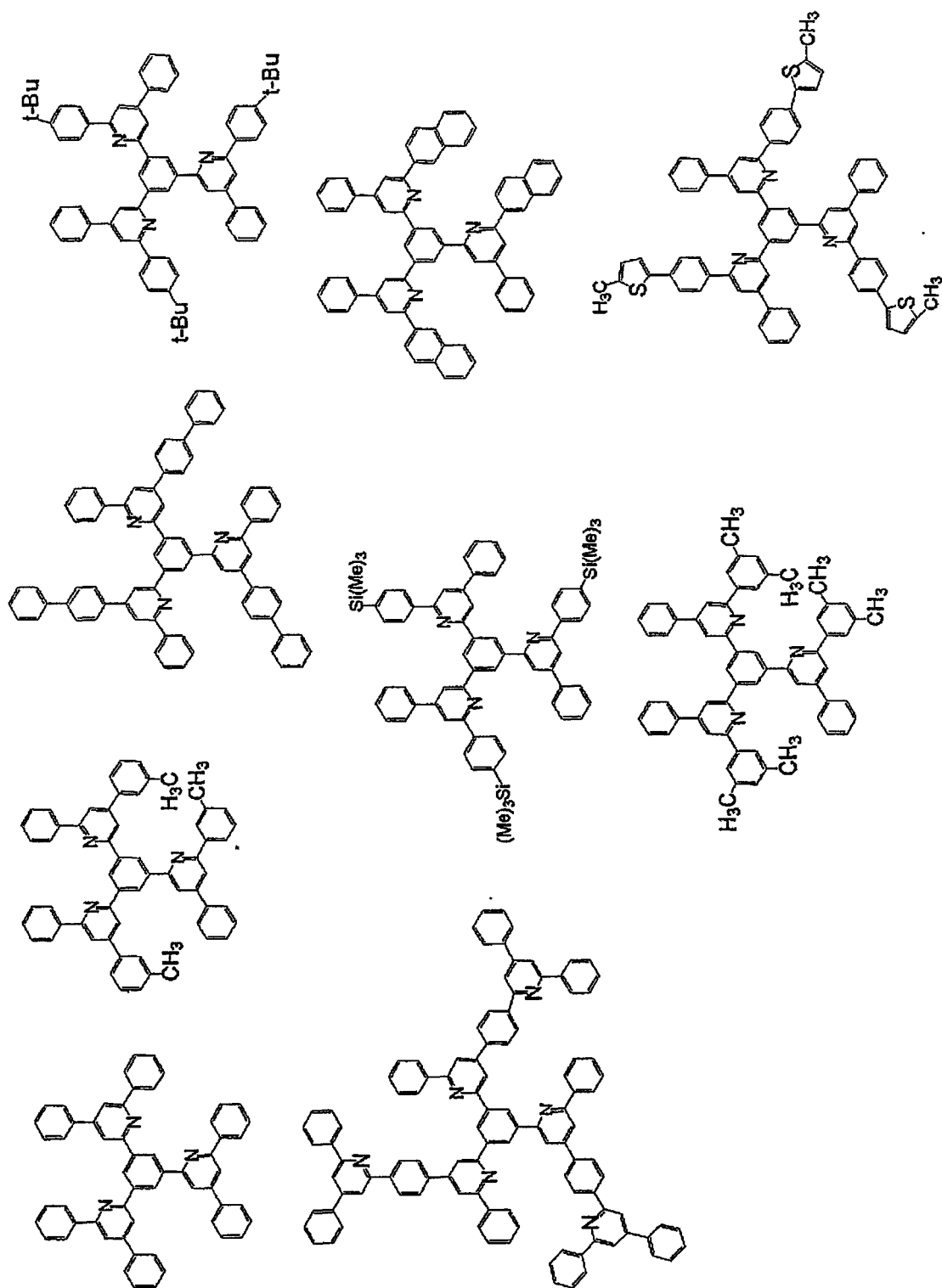
- 5 上式(IV)表示的分子量通常为 300 或更大,优选 400 或更大,且通常 4,000 或更小,优选 1,500 或更低。当分子量超过上限时,导致操作的容易性降低,而当分子量低于下限时,不能获得稳定的成膜性能,并且因玻璃转化温度和气化温度降低以及结晶度升高,导致耐久性不足。

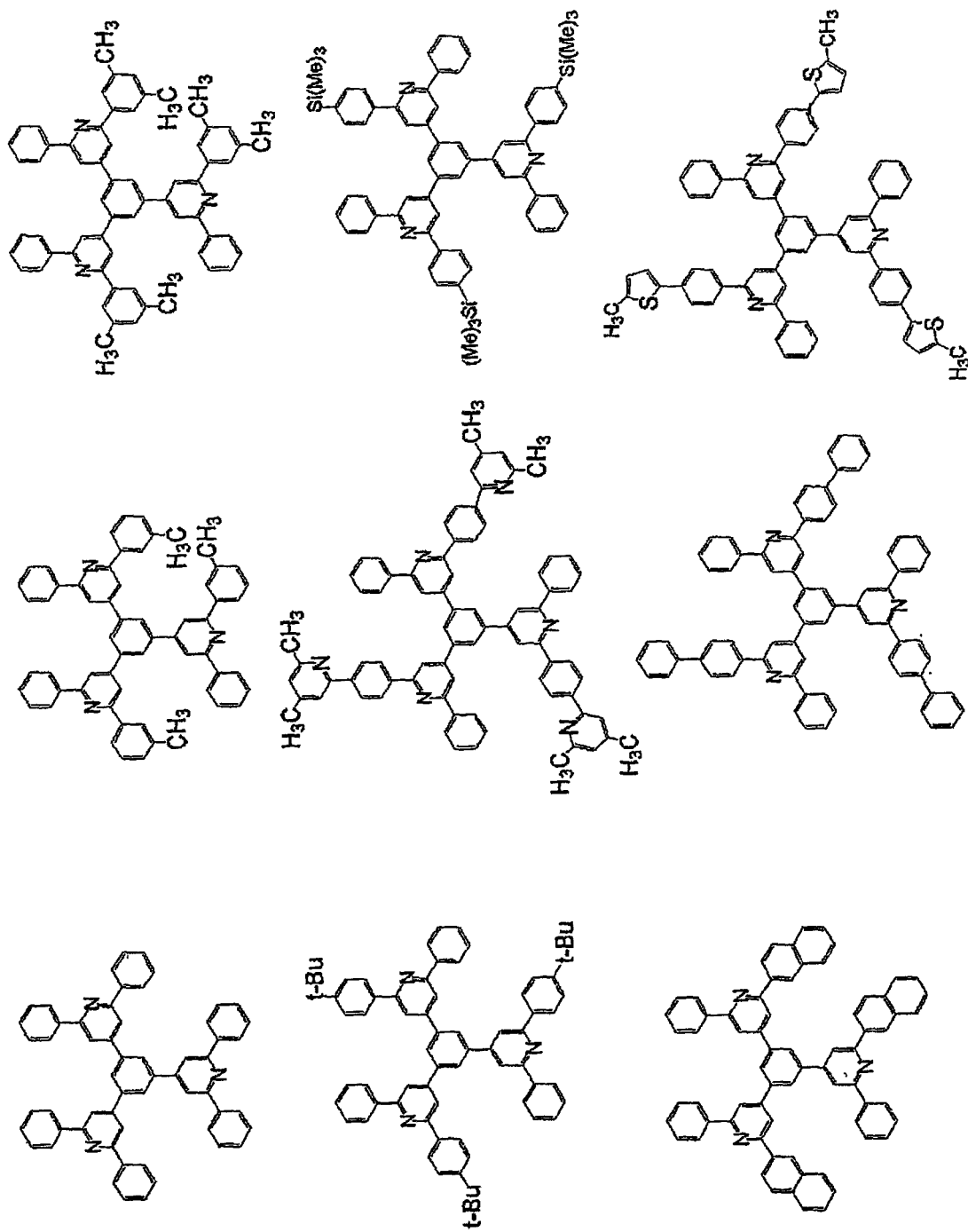
- 10 上式(IV)表示的化合物的玻璃转化温度( $T_g$ )优选为 90°C 或更高,更优选 100°C 或更高。

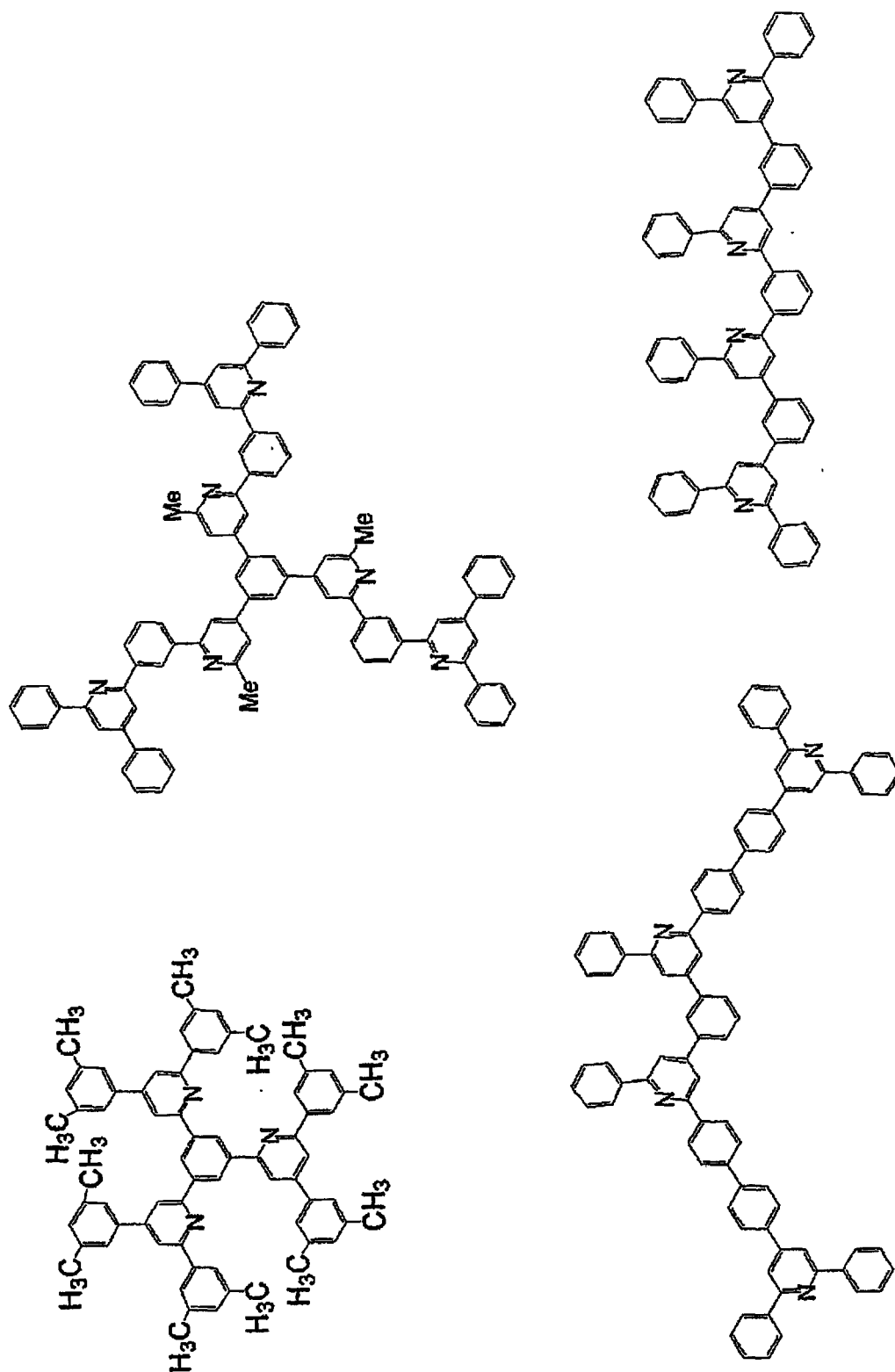
- 对于上式(III)表示的化合物的氧化-还原势差,相对于标准电极电  
化学测量的氧化势通常为 1.3 V vs SCE 或更大,还原势为 -1.7 V vs SCE  
或更低。氧化势优选为 1.5 V vs SCE 或更大,还原势优选为 -1.9 V vs  
15 SCE 或更低。特别优选氧化势为 1.7 V vs SCE 或更大,还原势维 -2.0 V  
vs SCE 或更低。

具体例子在下面描述,但下面的具体例子丝毫不是限制性的。









本发明化合物的合成方法已在上面进行了描述。本发明的化合物  
 5 可用作电荷传输材料。此外，本发明的化合物通常用于静电复印光感

受器以及有机电致发光元件，因为它具有很优良的氧化-还原稳定性。

此外，除了本发明的电荷传输材料具有的高性能外，本发明的化合物具有优良的无定形性、溶解度、耐热性和耐久性。因此，不仅可用作电荷传输材料，而且用作发光材料，太阳能的材料，电池材料（如电解质溶液、电极、隔膜或稳流器）、医用材料、漆料、涂料、有机半导体的材料、化妆品材料、抗静电材料和热电材料。

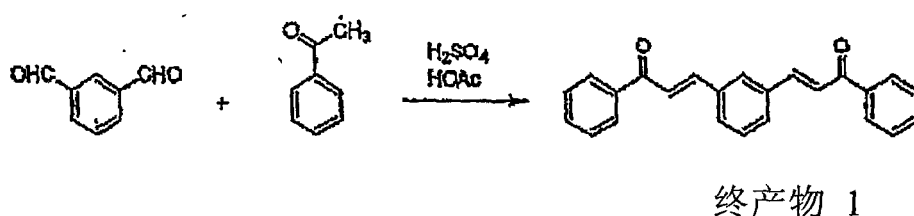
### 实施例

下面，本发明将参考实施例更详细地描述。然而，本发明不限于下面的实施例，只要不超过本发明的宗旨即可。

#### <合成例>

本发明化合物和用作本发明电荷传输材料的化合物的合成实施例在下面合成实施例 1 至 26 中给出。玻璃转化温度通过 DSC 测量法测定，气化温度通过 Tg-DTA 测量法测定，熔点通过 DSC 测量法或 Tg-DTA 测量法测定。

(合成例 1)终产物 1 至终产物 2



将硫酸(8.0 ml)在大气气氛下在室温下加入间苯二甲醛(2.7 g)、苯乙酮(9.6 g)和乙酸(57 ml)的混合物中，接着在室温下搅拌 6 小时。将甲醇(50 ml)加入所得溶液并搅拌后，过滤收集沉淀物并用甲醇洗涤，由此获得终产物 1 (2.6 g)。



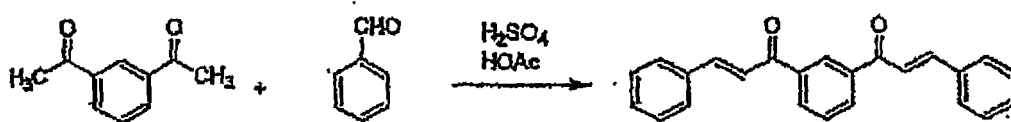
终产物 2

将终产物 1 (2.6 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(6.3 g)、乙酸铵(29 g)、乙酸(130 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(130 ml)在氮气流中搅拌 8.5 小时, 同时在回流下加热, 并将水(80 ml)和甲醇(80 ml)加入所得溶液中, 接着搅拌。过滤收集获得的沉淀物, 用甲醇洗涤后, 将滤液由甲苯-乙醇重结晶纯化。由此, 获得终产物 2 (1.7 g)。该产品经 EI-MS ( $m/z=536(M^+)$ ) 和  $^1H$ -NMR 确认为终产物 2。

$^1H$ -NMR(270MHz,  $CDCl_3$ ), 8.25-8.21 (m, 8H), 8.06 (t, 1H), 7.96 (s, 4H), 7.87-7.83 (dd, 2H), 7.73-7.68 (dd, 1H), 7.56-7.43 (m, 12H)

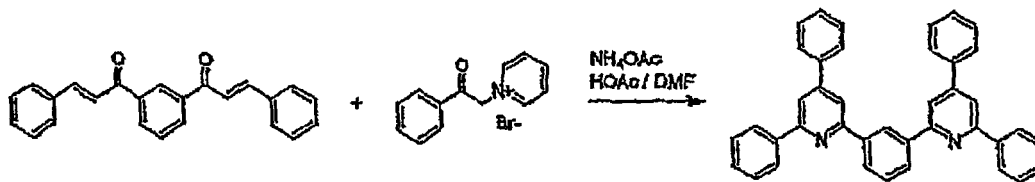
10 该混合物具有玻璃转化温度  $79^\circ C$ , 熔点  $205^\circ C$ , 和汽化温度  $414^\circ C$ 。

(合成例 2) 终产物 3 和 4



终产物 3

15 向 1,3-二乙酰基苯(3.2 g)、苯甲醛(9.6 g)和乙酸(57 ml)的混合物中在大气气氛下加入浓硫酸 (8.0 ml), 将该混合物在室温下搅拌 7 小时。将水(10 ml)和甲醇(50 ml) 加入所得溶液中, 搅拌后, 收集沉淀物并用甲醇洗涤获得终产物 3(6.0 g)。



终产物 4

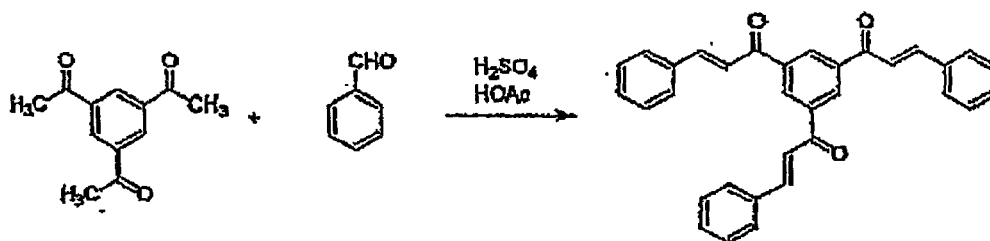
20 将终产物 3(3.4 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(8.3 g)、乙酸铵(39 g)、

乙酸(150 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(130 ml)在氮气流中搅拌 5.7 小时, 同时在回流下加热, 并将水(200 ml)和甲醇(100 ml)加入所得溶液中, 接着搅拌。过滤收集获得的沉淀物, 用甲醇洗涤后, 将滤液由甲苯-乙醇重结晶纯化。由此, 获得终产物 4(3.9 g)。该产品经 DEI-MS (m/z=536(M<sup>+</sup>))和 <sup>1</sup>H-NMR 确认为终产物 4。

<sup>1</sup>H-NMR(270MHz, CDCl<sub>3</sub>), 9.01 (s, 1H), 8.32-8.25 (m, 6H), 8.019-8.015 (d, 2H), 7.95-7.94 (d, 2H), 7.81-7.78 (m, 4H), 7.71-7.65 (t, 1H), 7.59-7.46 (m, 12H)

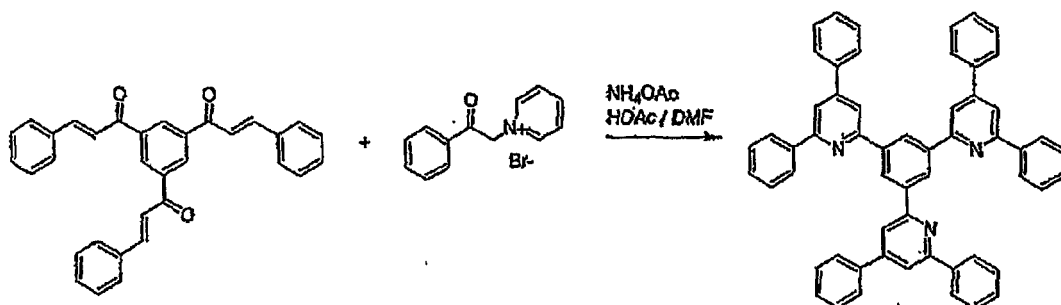
该化合物具有玻璃转化温度 71°C, 熔点 233°C, 和汽化温度 449°C。

(合成例 3) 终产物 5 和 6



终产物 5

向 1,3,5-三乙酰基苯(3.1 g)、苯甲醛(8.0 g)和乙酸(43 ml)的混合物中, 在大气气氛下在室温下加入浓硫酸 (6.0 ml), 将该混合物在室温下搅拌 21 小时。将水(100 ml)加入所得溶液中, 搅拌后, 收集沉淀物并用水和甲醇洗涤获得终产物 5(3.5 g)。



终产物 6

将终产物 5(0.47 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(1.3 g)、乙酸铵 5.8 g)、

乙酸(150 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(37 ml)在氮气流中搅拌 6 小时,同时在回流下加热,并将水(100 ml)加入所得溶液中,接着搅拌。过滤收集获得的沉淀物,用水洗涤后,将沉淀物以在氯仿-乙醇中的悬浮状态在加热下纯化,由此获得终产物 6 (0.38 g)该产品经 DEI-MS (m/z=765(M<sup>+</sup>)) 和 <sup>1</sup>H-NMR 确认为终产物 6。

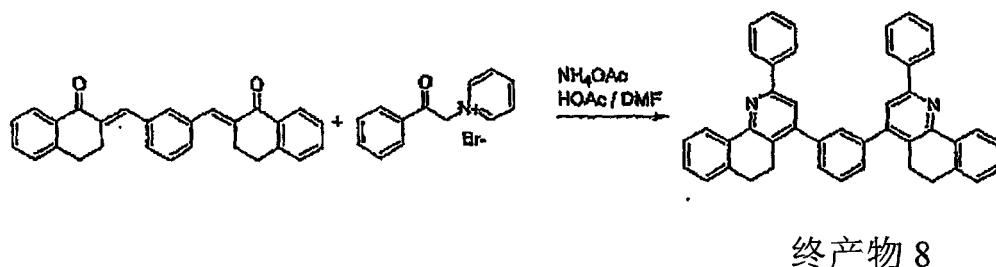
<sup>1</sup>H-NMR(270MHz, CDCl<sub>3</sub>), 9.11 (s, 3H), 8.34-8.31 (d, 6H), 8.133-8.128 (d, 3H), 7.993-7.998 (d, 3H), 7.84-7.82 (d, 6H), 7.57-7.48 (m, 18H)

该化合物具有熔点 384°C, 气化温度 523°C 和玻璃转化温度 Tg225°C。

(合成例 4) 终产物 7 和 8



向间苯二甲醛(2.7 g)、α-四氢萘酮(8.8 g)和乙酸(57 ml)的混合物中,在大气气氛下在室温下加入浓硫酸 (6.4 ml),将该混合物在室温下搅拌 6.5 小时。将水(100 ml)和乙醇(100 ml)加入所得溶液中,搅拌后,收集沉淀物并用水和甲醇洗涤获得终产物 7(6.5 g)。



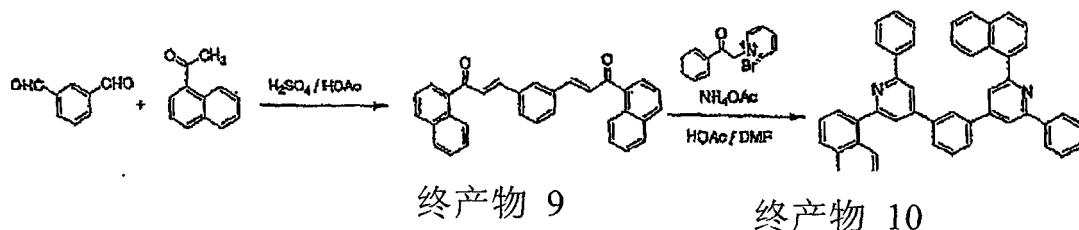
将终产物 7(6.5 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(14 g)、乙酸铵 65 g)、乙酸(240 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(240 ml)在氮气流中搅拌 18 小时,同时在回流下加热,将如此获得的溶液冷却。过滤收集获得的沉淀物,用乙醇洗涤后,将沉淀物以在乙醇中的悬浮状态在加热下纯化,接着由甲醇-吡啶-乙醇重结晶,由此获得终产物 8 (2.0 g)。该产品经 EI-MS

( $m/z=588(M^+)$ )和  $^1\text{H-NMR}$  确认为终产物 8。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 8.60-8.57 (dd, 2H), 8.21-8.18 (td, 4H), 7.66 (s, 2H), 7.64-7.61 (d, H), 7.53-7.32 (m, 13H), 7.27-7.16 (m, 2H), 3.05-2.89 (m, 8H)

5

(合成例 5) 终产物 9 至 10



将间苯二甲醛 (4.0 g)、1-乙酰萘 (15.3 g)、浓硫酸(9.6 ml)和乙酸(86 ml)在大气气氛下在室温下搅拌 6 小时。向如此获得的溶液中，在搅拌下加入水(100 ml)和甲醇(50 ml)，并将油状产品通过加入甲苯沉淀。萃取后，将甲苯层依次用碳酸钠水溶液、氯化钠溶液和水洗涤。浓缩甲苯层后，将沉淀物通过硅胶柱色谱纯化，由此获得油状终产物 9 (13 g)。

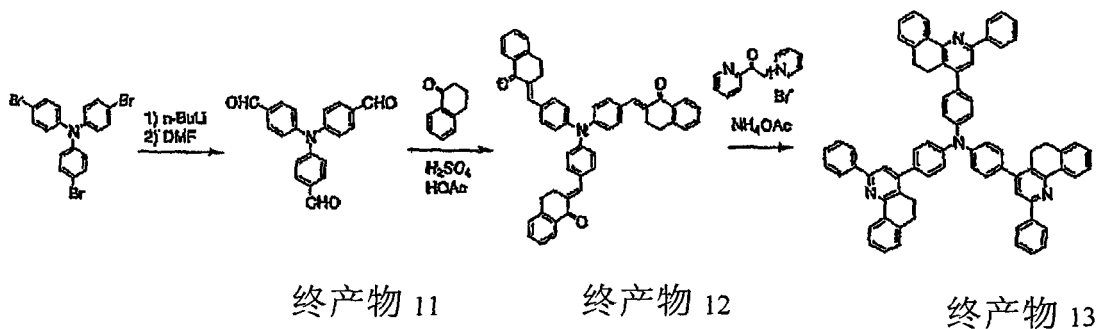
将终产物 9(5.0 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(9.5 g)、乙酸铵(43.9 g)、乙酸(110 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(110 ml)搅拌 8 小时，同时在回流下加热，将如此获得的溶液倒入水 250 ml)中。过滤收集获得的沉淀物，用甲醇(300 ml)洗涤后，将沉淀物通过硅胶柱色谱纯化，由此获得终产物 10 (1.75 g)。

该产品经 DEI-MS ( $m/z=636(M^+)$ )确认为终产物 10。

该化合物具有气化温度  $486^\circ\text{C}$  和玻璃转化温度  $T_g 106^\circ\text{C}$ 。

20

(合成例 6) 终产物 11 至 13



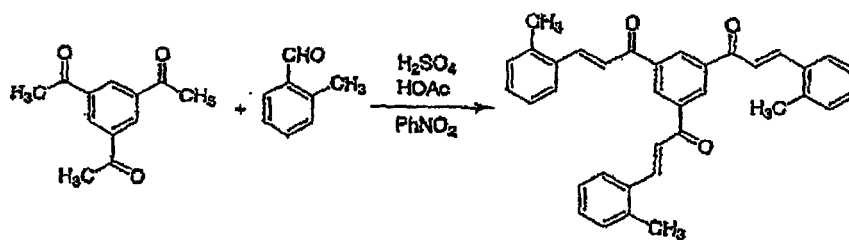
向三(4-溴苯基)胺(4.8 g)在无水四氢呋喃中的溶液中,在氮气气氛下在-78℃下在15分钟内滴加入正丁基锂(1.58M 正己烷溶液; 21 ml)在无水四氢呋喃(15 ml)中的溶液,接着搅拌70分钟。然后在5分钟内滴加入无水N,N-二甲酰胺(7.7 ml),将所得溶液在室温下搅拌3.3小时并在78℃下搅拌30分钟。将乙酸乙酯(10 ml)和甲醇(100 ml)加入如此获得的溶液中后,蒸除溶剂,将残余物用二氯甲烷(150 ml)萃取,并用水(150 ml)洗涤。将如此获得的化合物用硅胶柱色谱纯化,由此获得终产物11(1.3 g)。该产品经FAB-MS ( $m/z=329(M^+)$ ,  $330(M+H^+)$ )确认为终产物11。

- 10 向终产物11(1.3 g)、 $\alpha$ -四氢萘酮(2.6 g)和乙酸(22 ml)的混合物中,在大气气氛下在室温下加入浓硫酸(1.9 ml),将该混合物在室温下搅拌7小时。将水(150 ml)和甲醇(50 ml)加入所得溶液中,搅拌后,过滤收集沉淀物并用甲醇洗涤获得终产物12(2.5 g)。

- 15 将终产物12(1.4 g)、溴化1-苯乙酰基吡啶鎓(2.5 g)、乙酸(11.6 g)、乙酸(46 ml)和N,N-二甲基甲酰胺(46 ml)在氮气中搅拌8小时,同时在回流下加热,并将水(50 ml)和甲醇(50 ml)加入所得溶液中,接着搅拌。过滤收集形成的沉淀物,用水洗涤后,将沉淀物以在氯仿-乙醇中的悬浮状态在加热下纯化,由此获得终产物13(0.1 g)该产品经EEI-MS ( $m/z=1010(M^+)$ )和 $^1H$ -NMR确认为终产物13。

- 20  $^1H$ -NMR(270MHz,  $CDCl_3$ ), 8.60-8.57 (d, 3H), 8.22-8.19 (d, 6H), 7.68-7.65 (m, 3H), 7.56-7.25 (m, 30H)

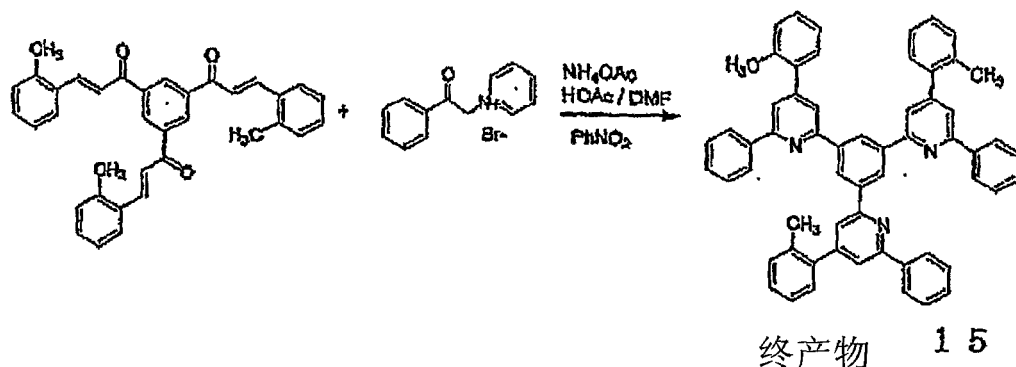
(合成例7) 终产物14和15



终产物14

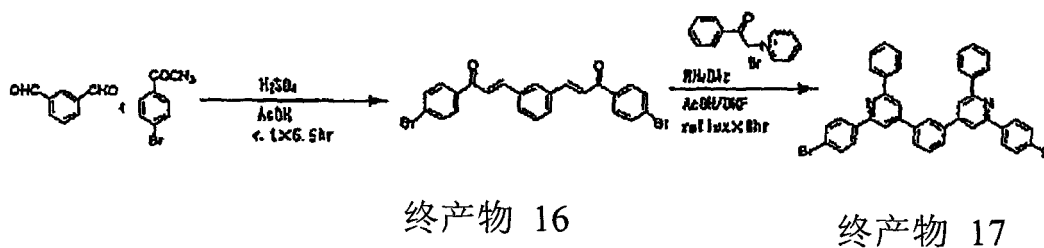
- 25 向1,3,5-三乙酰基苯(5.2 g)、邻甲苯甲醛(18.5 g)和乙酸(71 ml)的混合物中,在大气气氛下在室温下加入浓硫酸(16 ml),将该混合物在室

温下搅拌 6.7 小时。将水(100 ml)和甲醇(50 ml)加入所得溶液中, 搅拌后, 过滤收集沉淀物并用甲醇洗涤获得终产物 14。向所得混合物、邻甲苯甲醛(9.0 g)、乙酸(70ml)和硝基苯(20 ml)的混合物中, 在大气气氛下在室温下加入浓硫酸 (8.0 ml), 将该混合物在室温下搅拌 5 小时。将水(100 ml)和乙醇(80 ml)加入所得溶液中, 用超声波照射 10 分钟后, 过滤收集沉淀物并在乙醇(200 ml)-甲醇(100 ml)的混合溶剂中的悬浮状态下洗涤, 过滤收集并用乙醇洗涤, 由此获得终产物 14 (12.2 g)。



将终产物 14(12.2 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(29.9 g)、乙酸铵(166 g)、乙酸(280 ml)、N,N-二甲基甲酰胺(250 ml)和硝基苯(70 ml)在氮气中搅拌 10.5 小时, 同时在回流下加热, 将水(200 ml)和乙醇(100 ml)加入如此获得的溶液中, 接着搅拌。过滤收集形成的沉淀物, 用乙醇洗涤后, 将沉淀物以在乙醇(500 ml) 中的悬浮状态在加热 (2 小时) 下, 然后在氯仿(200ml)-甲苯(250 ml)中的悬浮状态下在加热 (1.5 小时) 下纯化, 由此获得终产物 15 (8.9 g)。该产品经 DEI-MS ( $m/z=807(M^+)$ )和  $^1H$ -NMR 确认为终产物 15。该化合物具有玻璃转化温度  $105^\circ C$ , 熔点  $280^\circ C$  和汽化温度  $507^\circ C$ 。

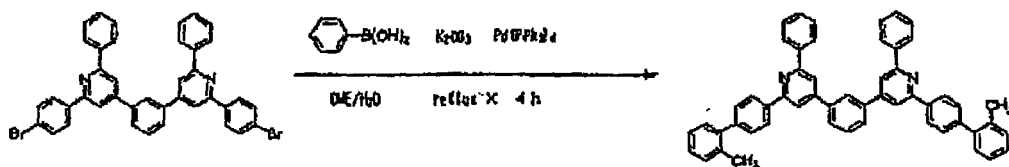
#### (合成例 8) 终产物 16 至 18



在通过于室温下在大气气氛中搅拌间苯二甲醛(4.0 g)、4-溴苯乙酮(17.9 g)、浓硫酸(9.6 ml)和乙酸(86 ml)获得的溶液中,在搅拌下加入水(100 ml)和甲醇(50 ml),收集沉淀的晶体。然后将晶体在100 ml 甲醇中在悬浮状态下洗涤,由此获得终产物 16(13.04 g)。

- 5 将终产物 16(10 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(16.8 g)、乙酸铵(77.6 g)、乙酸(280 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(430 ml)搅拌 8 小时,同时在回流下加热,将如此获得的溶液倒入水(300 ml)和乙醇(80 ml)中。过滤收集形成的沉淀物,用甲醇(300 ml)洗涤后,溶于 50 ml 二氯甲烷中,然后在 250 ml 甲醇中沉淀,获得终产物 17 (11.34 g)。

10

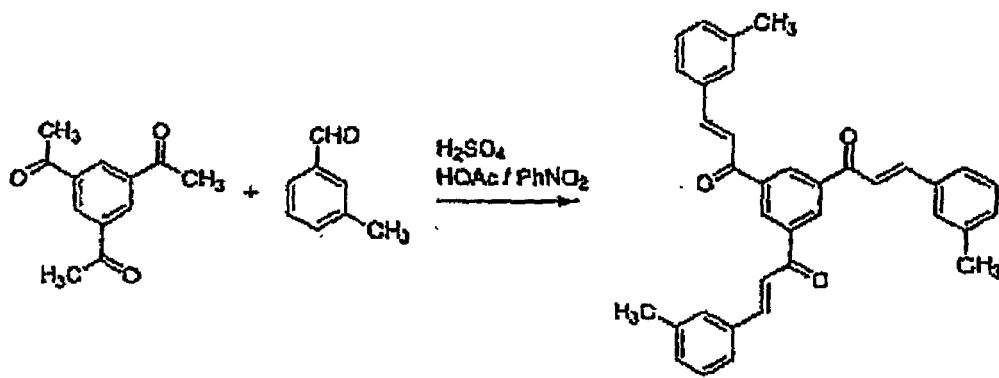


终产物 18

- 将终产物 17 (5 g)、苯硼酸(2.25 g)、碳酸钾(3.97 g)、乙二醇二甲醚(70 ml)和水(23 ml)在氮气流中加热至 80℃,并将四(三苯基膦)钯(0.416 g)加入其中,接着在 80℃下反应 4 小时。反应后,将反应溶液用水/氯仿萃取获得有机层。将其用硅胶柱色谱纯化,获得终产物 18 (2.97 g)。
- 15 该产品通过 DEI-MS ( $m/z=719$ )确认为终产物 18。该化合物具有气化温度 495℃ 和玻璃转化温度 109℃。

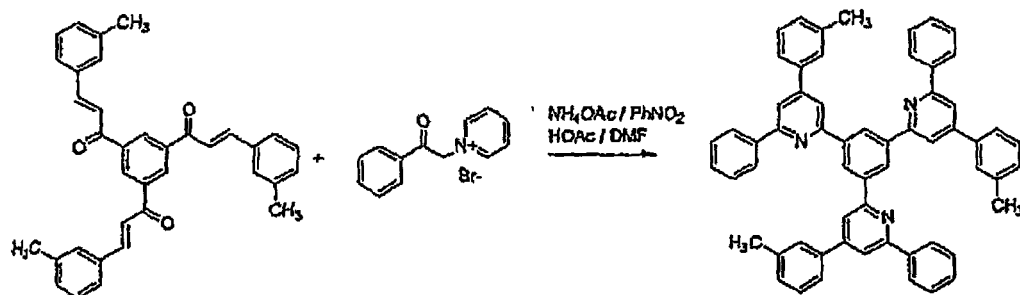
(合成例 9) 终产物 19 和 20

20



终产物 19

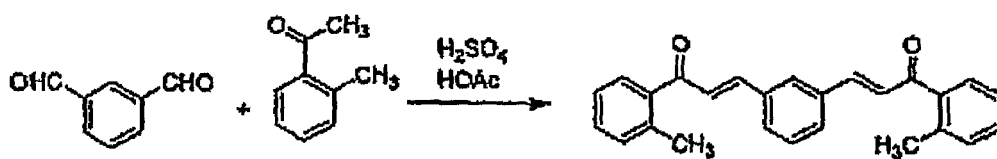
向 1,3,5-三乙酰基苯(1.03 g)、间甲苯甲醛(3.63 g)、乙酸(14 ml)和硝基苯(8ml)的混合物中,在大气气氛下在室温下加入浓硫酸 (3.2 ml),将该混合物在 43 至 45°C 下搅拌 6 小时。将甲醇(70 ml)加入所得溶液中,然后向其中加入水(30 ml),搅拌并用超声波照射后,过滤收集沉淀物并向其中倒入甲醇洗涤。将如此获得的残余物通过在甲醇(50 ml)中在悬浮状态下洗涤并在加热回流下在乙醇(100 ml)中在悬浮状态下洗涤,由此获得终产物 19 (2.23 g)。



终产物 20

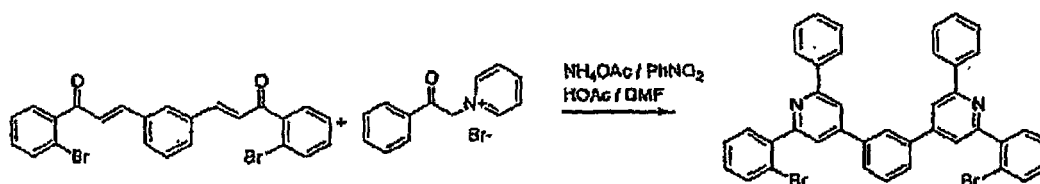
10 将终产物 19(2.21 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(5.41 g)、乙酸铵(30.0 g)、乙酸(49 ml)、N,N-二甲基甲酰胺(40 ml)和硝基苯(20 ml)在氮气中搅拌 7.5 小时,同时在回流下加热,将甲醇(70 ml)加入如此获得的溶液中,然后加入水(30 ml),接着搅拌并用超声波照。过滤收集形成的沉淀物,用乙醇洗涤后,将沉淀物由氯仿-甲醇重结晶纯化,由此获得终产物 20  
15 (2.00 g)。该产品经 DEI-MS ( $m/z=807(M^+)$ )确认为终产物 20。该化合物具有玻璃转化温度 216°C 和熔点 304°C。

(合成例 10) 终产物 21 至 23



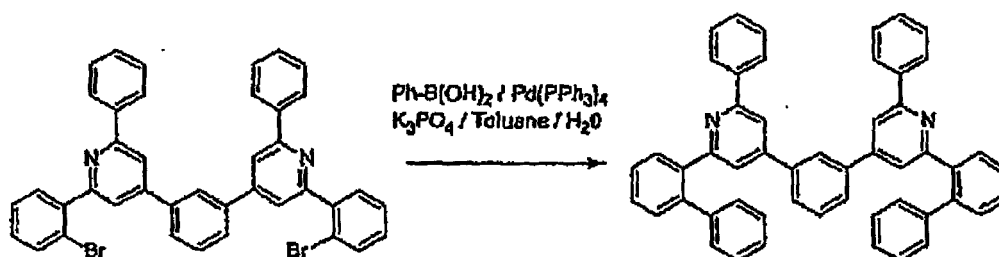
终产物 21

向间苯二甲醛(4.0 g)、2'-溴苯乙酮 (17.9 g)和乙酸(86 ml)的混合物中,在空气中在室温下加入浓硫酸(14.7 ml),将该混合物在室温下搅拌6.5 小时。将水(50 ml)和乙醇(150 ml)加入所得溶液中,搅拌后,过滤收集沉淀物,将该沉淀物用乙醇洗涤,然后在乙醇(350 ml)中在悬浮状态5 下洗涤,由此获得终产物 21 (10.0 g)。



终产物 22

将终产物 21 (10.0 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(16.9g)、乙酸铵(77.8 g)、乙酸(230 ml)、N,N-二甲基甲酰胺(200 ml)和硝基苯(70 ml)搅拌 6.5 10 小时,同时在回流下加热,将水(150 ml)和甲醇(100 ml)加入如此获得的溶液中,然后加入水(150 ml),接着搅拌。过滤收集形成的沉淀物,用甲醇洗涤后,将沉淀物通过在甲醇(100 ml)-乙醇(100ml)的混合溶剂中在悬浮状态下洗涤纯化,由此获得终产物 22 (10.5 g)。



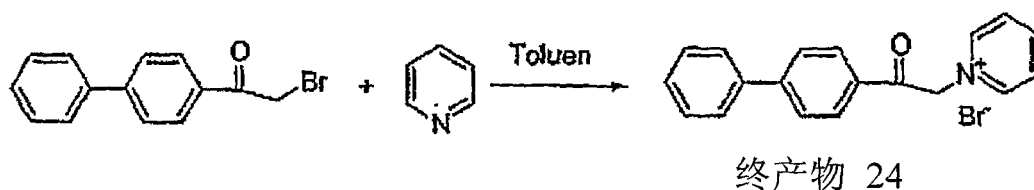
终产物 23

15 将终产物 22 (10.5 g)、苯硼酸(5.5 g)、四(三苯基膦)钯(1.4 g)、甲苯(200 ml)和离子交换水(30 ml)的混合物在加热回流下。然后将甲苯(50 ml)和水(120ml)加入其中,接着充分搅拌。仅取出有机层,用水(100 ml)

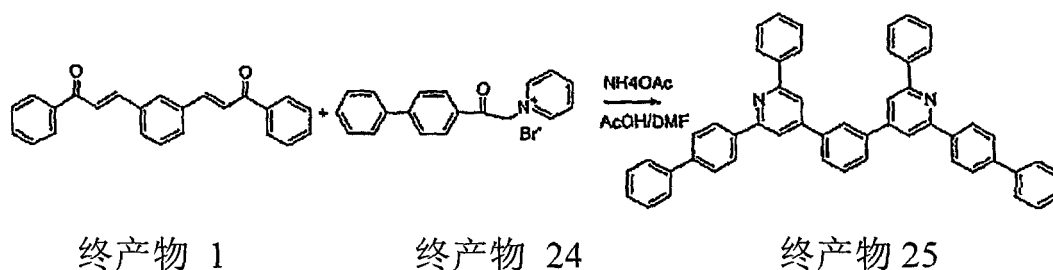
进一步洗涤后, 在无水硫酸镁上干燥并过滤。将滤液通过硅胶柱色谱浓缩和纯化, 由此获得终产物 23 (2.9 g)。该产品经 DEI-MS ( $m/z=688(M^+)$ )证实为终产物。该化合物具有玻璃转化温度  $102^{\circ}\text{C}$  和气化温度  $466^{\circ}\text{C}$ , 但未检测到熔点。

5

(合成例 11) 终产物 24 和 25



2-溴-4'-苯基苯乙酮(13.7 g)在  $70^{\circ}\text{C}$  加热下溶于甲苯(85 ml)中, 接着向其中加入吡啶(7.9 g)。在滴加的同时, 分离出晶体。完成滴加后, 将温度升高, 并将混合物在回流下搅拌。1 小时后, 将反应混合物冷却。过滤后, 将晶体在甲苯(250 ml) 中在悬浮状态下洗涤, 然后在正己烷 250 ml)在悬浮状态下洗涤。干燥后, 获得终产物 24 (17.3 g)。

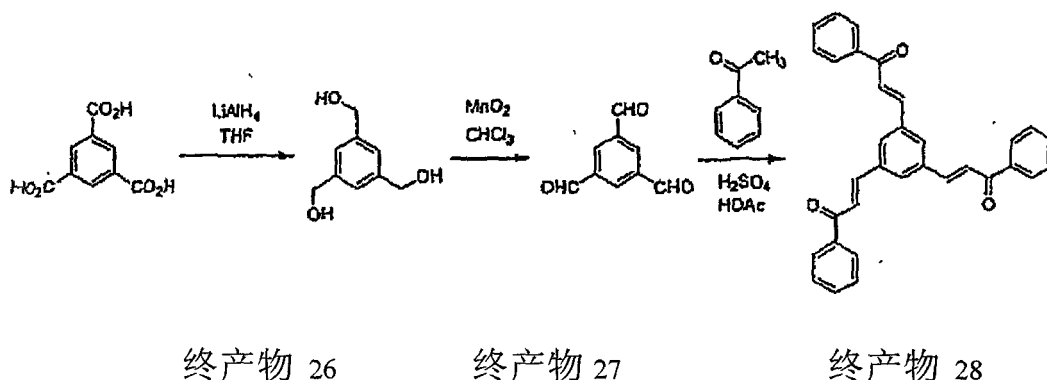


向通过在回流加热下将实施例 1 的终产物 1(3.0 g)、上面获得的终产物 24 (9.45 g)、硫酸铵(34.2g)、乙酸(127ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(100ml)搅拌 7 小时获得的溶液中, 加入乙醇(80ml), 并在搅拌后, 将该混合物倒入水(160ml)中。过滤收集沉淀物。将如此获得的晶体通过在加热下在乙醇(150ml)中回流洗涤。由甲苯(50ml)和甲醇(20ml)进行重结晶, 并将如此获得的晶体由氯仿(40ml)和甲醇(20ml)重结晶, 获得终产物 25 (1.5g)。

该产品经 DEI-MS ( $m/z=688(M^+)$ )确认为终产物 25。该化合物具有

气化温度 515.5°C 和玻璃转化温度  $T_g$  111°C。

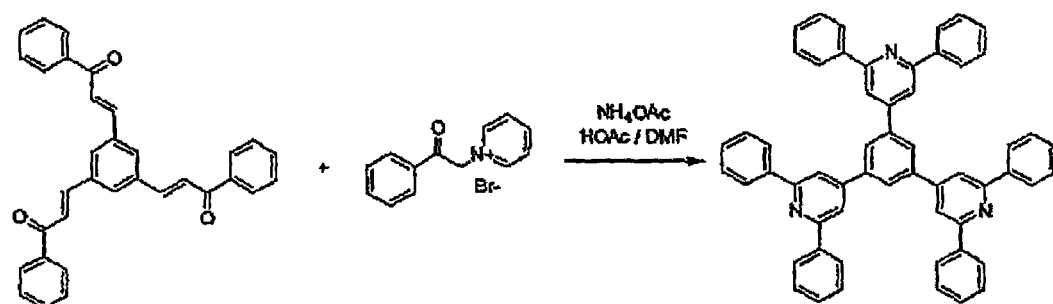
(合成例 12) 终产物 26 至 29



5 将 1,3,5-苯三酸在 100 ml 四氢呋喃(脱水的)中的溶液在搅拌下在 17 分钟内用氮气流冷却下, 滴加入氢化锂铝在四氢呋喃中的溶液(1 mol/L)100 ml 和四氢呋喃(脱水的)100 ml 的混合物中, 接着在室温下搅拌 27 分钟, 在加热回流下搅拌 20 分钟, 再在室温下搅拌 3.5 小时。向如此获得的溶液中加入乙酸乙酯和冰水以破坏过量的氢化锂铝, 接着  
 10 过滤并倒入乙醇洗涤。将如此获得的固体分散在 250 ml 二氯甲烷中, 以萃取有机产品, 接着过滤。将如此获得的滤液浓缩, 获得终产物 26 (1.8 g)。

将终产物 26 (1.8 g)、二氧化锰 (活化的, 11.3 g) 和氯仿(100 ml) 在干燥空气中在加热回流下搅拌 8.3 小时, 然后过滤。将如此获得的滤液  
 15 浓缩并通过硅胶柱纯化, 获得终产物 27 (0.6 g)。将生产的终产物 27 经 DEI-MS ( $m/z=162(M^+)$ ) 证实。

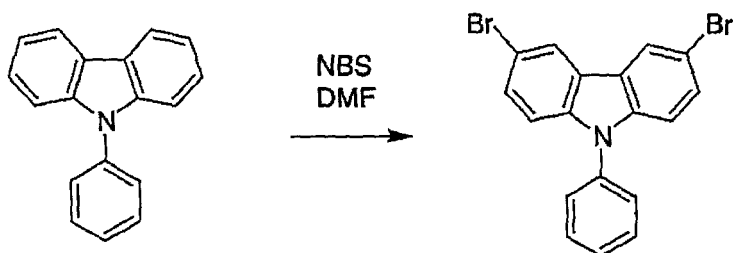
将浓硫酸(1.6 ml)在干燥空气中滴加入终产物 27 (0.53 g)、苯乙酮 (1.8 g) 和乙酸(14 ml) 中, 接着在 35°C 下搅拌 11 小时。将乙醇和水加入其中形成沉淀物。过滤收集沉淀物, 并将如此获得的固体通过在乙醇  
 20 中在悬浮状态下洗涤纯化, 由此获得终产物 28 (0.63 g)。



终产物 29

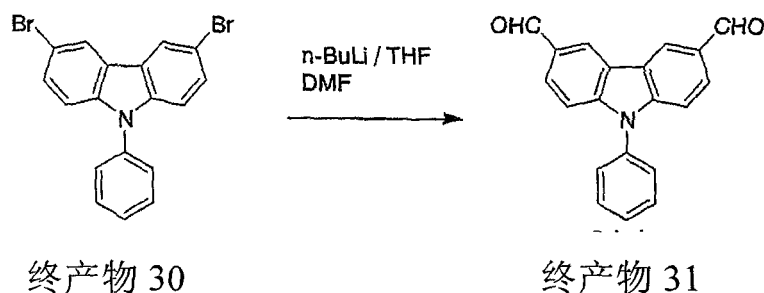
将终产物 28 (0.47 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(1.26 g)、乙酸铵(7.1 g)、乙酸(25 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(25 ml)在加热回流下搅拌 6.5 小时, 并将甲醇和水加入所得混合物中形成沉淀。滤出沉淀物, 将滤液浓缩。将如此获得残余物通过硅胶柱色谱纯化, 由此获得, 用水洗涤后, 将沉淀物以在氯仿-乙醇中的悬浮状态在加热下纯化, 由此获得终产物 29 (0.17 g)。该产品经 MALDI-TOF-MS ( $m/z=766(M^+)$ )确认为终产物 29。该化合物具有熔点  $344^{\circ}\text{C}$ , 玻璃转化温度  $299^{\circ}\text{C}$  和气化温度  $524^{\circ}\text{C}$ 。

## (合成例 13) 终产物 30 至 33

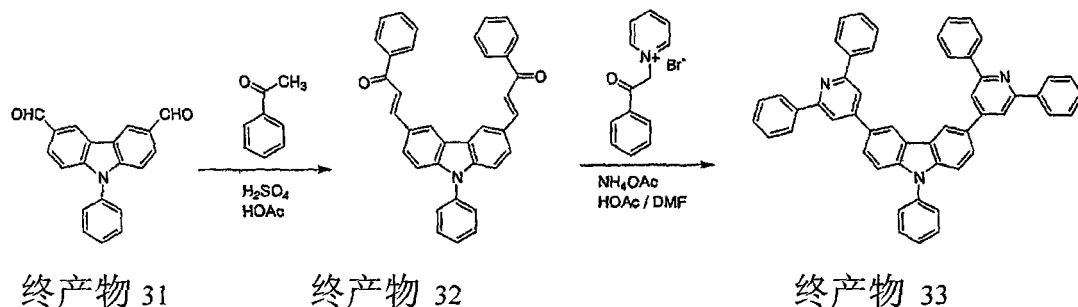


终产物 30

将 N-溴代丁二酰亚胺(15.3 g)在 N,N-二甲基甲酰胺(70 ml)中的溶液在氮气流中在用冰冷却下滴加入 N-苯基吡啶 (10.2 g) 在 N,N-二甲基甲酰胺(80 ml)中的溶液中, 接着在室温下搅拌 7 小时。将 50 ml 水和 100 ml 甲醇加入如此获得的溶液中形成沉淀物。过滤收集沉淀物并通过用甲醇洗涤纯化, 由此获得终产物 30 (14.8 g)。



将正丁基锂在己烷(30.2 ml)中的 1.6 M 溶液在-70℃下在氮气流中在 15 分钟内加入终产物 30 (8.0 g)在四氢呋喃 (100 ml)中的溶液中,并  
 5 搅拌 1 小时。在-60℃下向其中滴加入 N,N-二甲基甲酰胺(15.5 ml)后,将该溶液在室温下搅拌 2 小时。将如此形成的沉淀物过滤并用二氯甲烷萃取。将浓缩获得的固体在甲醇中在悬浮状态下洗涤并通过过滤收集,由此获得终产物 31 (2.28 g)。将水加入最终获得的滤液中,并通过过滤收集沉淀的固体,进一步获得终产物终产物 31 (1.01 g; 总计 3.29  
 10 g)。

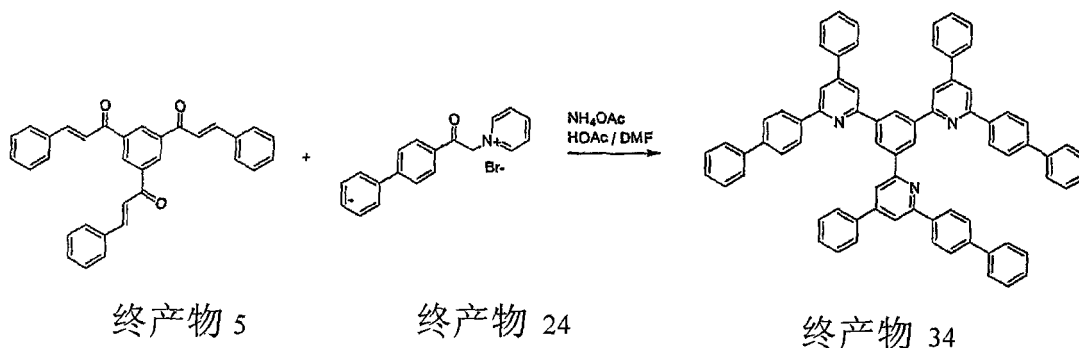


将浓硫酸(1.3 ml) 在干燥空气加入终产物 31 (1.20 g)、苯乙酮 (1.44 g)和乙酸(23 ml)中,接着在 35-40℃下搅拌 8.5 小时。将甲醇(20 ml)  
 15 和水(50 ml)加入其中形成沉淀物。过滤收集沉淀物并用甲醇洗涤。将其在甲醇中通过施加超声波洗涤,由此获得终产物 32 (1.90 g)。

将终产物 32 (1.81 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(3.00 g)、乙酸铵(14.0 g)、乙酸(62 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(62 ml)在加热回流下搅拌 5 小时。然后将甲醇(20 ml)和水(100 ml)加入其中。过滤收集如此形成的沉淀物  
 20 并用甲醇洗涤。将如此获得的固体通过硅胶柱色谱纯化,由此获得终产物 33 (0.26 g)。该产品经 DEI-MS ( $m/z=701(M^+)$ )确认为终产物 33。

该化合物具有熔点 285℃ 和气化温度 523℃。

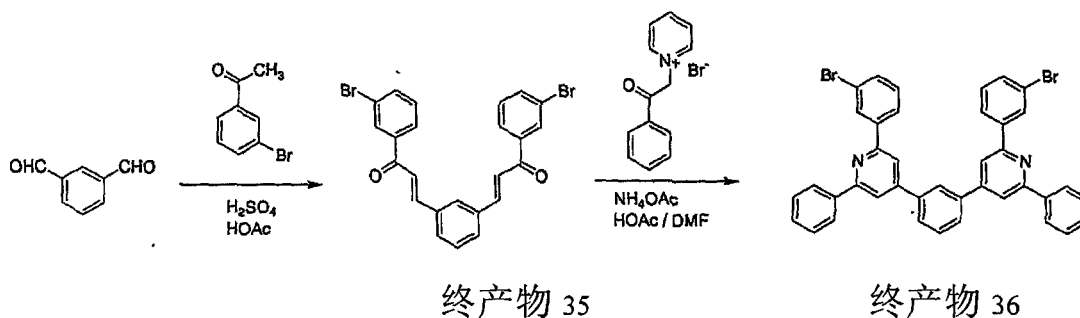
(合成例 14) 终产物 34



- 5 将终产物 5 (0.70 g)、终产物 24 (2.39 g)、硫酸铵(8.18 g)、乙酸(43 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(43 ml)在大气气氛中在加热回流下搅拌 10 小时,将甲醇(20 ml)加入所得溶液中,过滤收集形成的沉淀物并通过硅胶柱色谱纯化,获得终产物 34 (0.52 g)。

该产品经 MALDI-TOF-MS ( $m/z=994(M^+)$  ( $[M+H]^+$ ) 确认 T 为终产物 34。该化合物具有玻璃转化温度 138℃、熔点 340℃ 和气化温度 571℃。

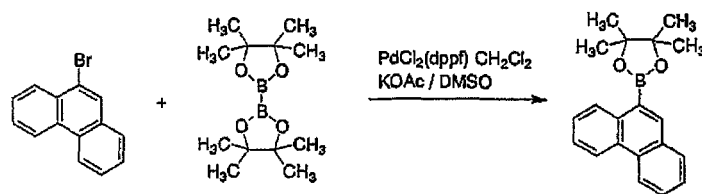
(合成例 15) 终产物 35 至 38



- 15 向间苯二甲醛(6.71 g)、3-溴苯乙酮(20.9 g)和乙酸(215 ml)的混合物中,在空气中在室温下加入浓硫酸 16.1 ml),将并在室温下搅拌 9 小时。然后将乙醇(70 ml)和水(150 ml)加入其中。过滤收集形成的沉淀物,并将其在甲醇中通过施加超声波纯化,由此获得终产物 35 (15.5 g)。

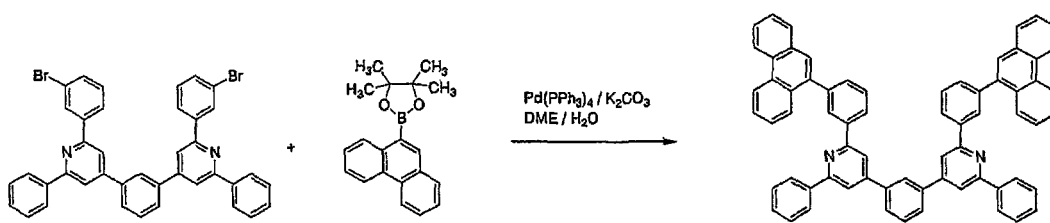
将终产物 35 (9.92 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(16.7 g)、乙酸铵 78 g)、乙酸(350 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(350 ml)在加热回流下搅拌 7.5 小时。然后将如此获得的溶液倒入水(700 ml)中。过滤收集如此形成的

沉淀物并用甲醇洗涤，由此获得终产物 36 (11.3 g)。



终产物 37

向 9-溴菲(18.4 g)、双(频哪醇)二硼(20.0 g)、乙酸钾(23.9 g)和二甲基砷(420 ml) 的混合溶液中在氮气流中在 60℃下加入 1,1'-双(二苯基磷基)二茂铁]二氯钯(II) 二氯甲烷配合物(1:1)，接着在 80℃下搅拌 8.2 小时。将如此获得的溶液倒入 1L 水中形成沉淀物。除去上层清液后，将所得固体通过硅胶柱色谱纯化，由此获得终产物 37 (13.3 g)。



终产物 36

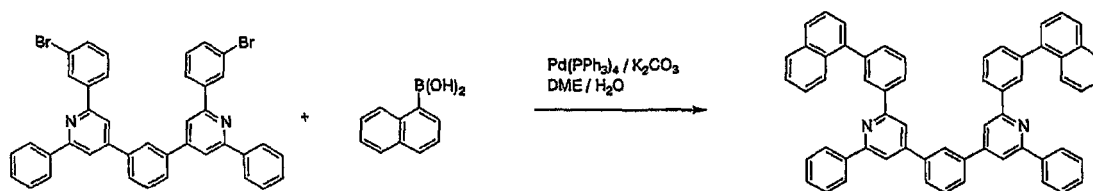
终产物 37

终产物 38

向终产物 36 (3.47 g)、终产物 37 (4.26 g) 和二甲氧基乙烷(50 ml) 的混合物中依次加入四(三苯基磷)钯(0.46 g)和 2M 碳酸钾水溶液 (10 ml)，接着在加热回流下搅拌 5.5 小时。将其用二氯甲烷(100 ml)萃取，并将萃取物用盐水(50 ml)洗涤、在硫酸镁上干燥、并浓缩。将如此获得的固体通过硅胶柱色谱纯化，获得终产物 38 (3.59 g)。

该产品经 DEI-MS ( $m/z=888(M^+)$ )确认为终产物 38。该化合物具有玻璃转化温度 148℃ 和汽化温度 558℃，不具有可检测的熔点。

#### (合成例 16) 终产物 39



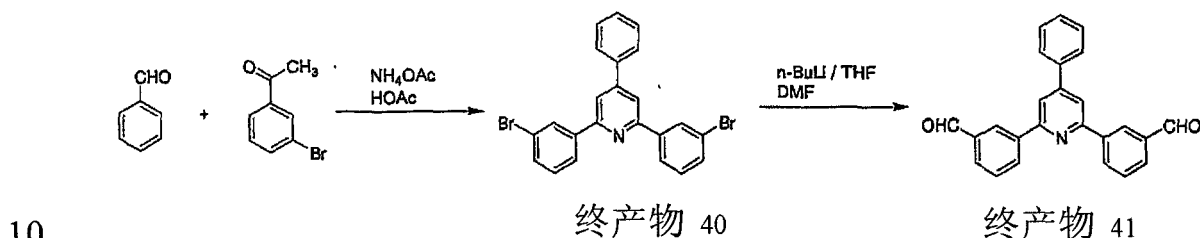
终产物 36

终产物 39

向终产物 36 (2.78 g)、1-萘磺酸(1.79 g)和二甲氧基乙烷(40 ml)的混合物中依次加入四(三苯基膦)钯(0.37 g)和 2M 碳酸钾水溶液(8 ml)中,接着在回流加热下搅拌 6.3 小时。将其用二氯甲烷萃取,并将该萃取物用盐水(50 ml)洗涤,在硫酸镁上干燥并过滤。将滤液浓缩。将如此获得的固体通过硅胶柱色谱纯化,由此获得终产物 39 (2.66 g)。

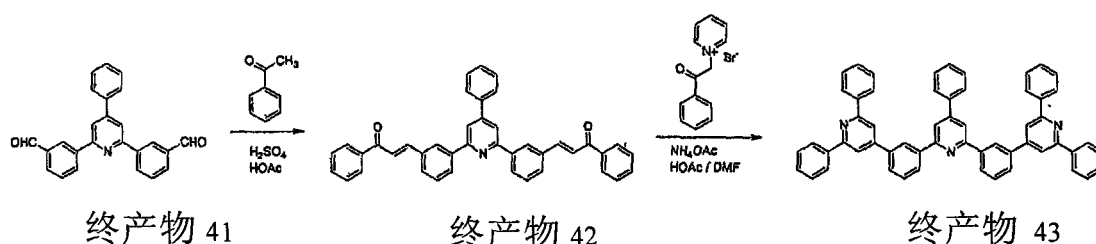
该产品经 DEI-MS ( $m/z=788(M^+)$ )确认为终产物 39。该化合物具有玻璃转化温度  $113^\circ\text{C}$  和气味温度  $530^\circ\text{C}$ ,不具有可检测的熔点。

### (合成例 17) 终产物 40 至 43



将 3-溴苯乙酮(11.9 g)、苯甲醛(3.18 g)、乙酸铵 (30.0 g)和乙酸(75 ml)的混合溶液搅拌 55 分钟,同时在回流下加热并向其中鼓入干燥空气气泡。将所得溶液冷却后,过滤收集沉淀物,用乙酸/水(7/3; 100 ml)洗涤并进一步在甲醇中在悬浮状态下洗涤,接着由甲醇-乙醇重结晶纯化,由此获得终产物 40 (3.20 g)。

向终产物 40 (3.19 g)、乙醚(160 ml)和四氢呋喃 (115 ml)的混合溶液中在氮气流中在 $-77^\circ\text{C}$ 下在 10 分钟内加入 1.58 M 正丁基锂己烷溶液 (15.0 ml) 中。进一步搅拌 4.7 小时后,向其中加入 N,N-二甲基甲酰胺 (5.3 ml)。接着在室温下搅拌 2.8 小时。将 1 N 盐酸水溶液(24 ml)加入如此获得溶液中进行中和,然后将有机溶剂下减压下蒸出。将甲醇(100 ml)加入残余物中,过滤收集沉淀物,并用甲醇洗涤纯化。如此获得终产物 41 (1.80 g)。



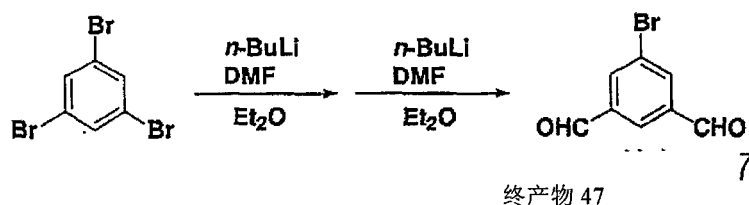


此获得终产物 45 (1.56 g)。

将终产物 45 (1.56 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(1.99 g)、乙酸铵(9.2 g)、乙酸(57 ml)和 N,N-二甲基甲酰胺(57 ml)在回流加热下搅拌 6.9 小时,并向其中加入 50 ml 甲醇和 50 ml 水。过滤收集沉淀物并通过硅胶柱色谱纯化,由此获得终产物 46 (0.65 g)。

该产品经 DEI-MS ( $m/z=853(M^+)$ )确认为终产物 46。该混合物不具有可检测的熔点并具有玻璃转化温度  $140^\circ\text{C}$ , 和气化温度  $553^\circ\text{C}$ 。

(合成例 19) 终产物 47 至 50

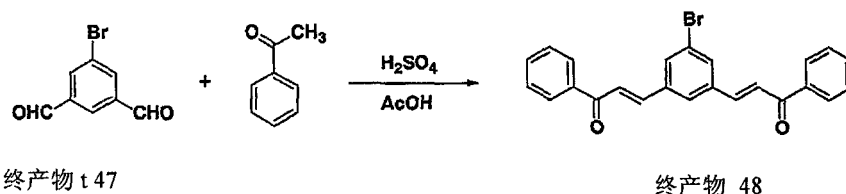


10

将 11.6 g 1,3,5-三溴苯在脱水乙醚 (240 mL)中的溶液在氮气气氛下冷却至  $-78^\circ\text{C}$ ,并向其中滴加入 1.6 M 正丁基己烷溶液。在 $-78^\circ\text{C}$ 下进行搅拌 1 小时,随后将 2.9 mL 二甲基甲酰胺小心加入其中以使温度不升高,接着搅拌 1 小时。向其中进一步逐步加入 25 mL 1.6 M 正丁基锂己烷溶液,并在搅拌 1 小时,将 9.1 mL 二甲基甲酰胺加入其中,并将该混合物在 $-78^\circ\text{C}$ 下进一步搅拌 2 小时。然后,将反应温度升至  $0^\circ\text{C}$ ,并向其中加入 200 mL 3N 盐酸,接着用 400 ml 二乙醚萃取。将有机用硫酸镁干燥,并在减压下蒸出溶剂。将己烷加入如此获得的粗产品中,并进行重结晶,由此获得 4.9 g 白色固体产品。该产品由质谱测量结果确认为终产物 47。

20

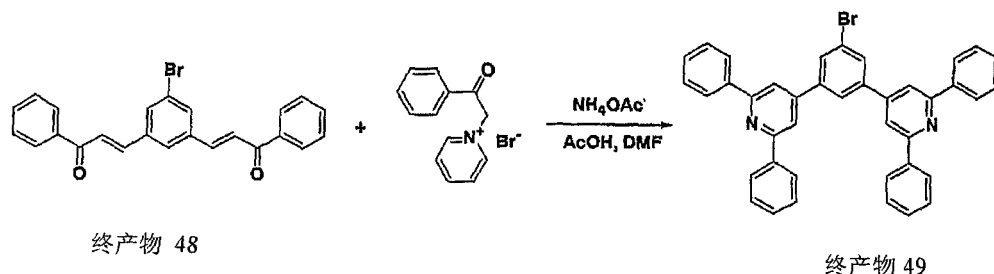
M/e:212 ( $M^+$ :EI-MS)



将 3.3 g 苯乙酮和 3.5 mL 硫酸加入终产物 47 (2.4 g) 在乙酸(30

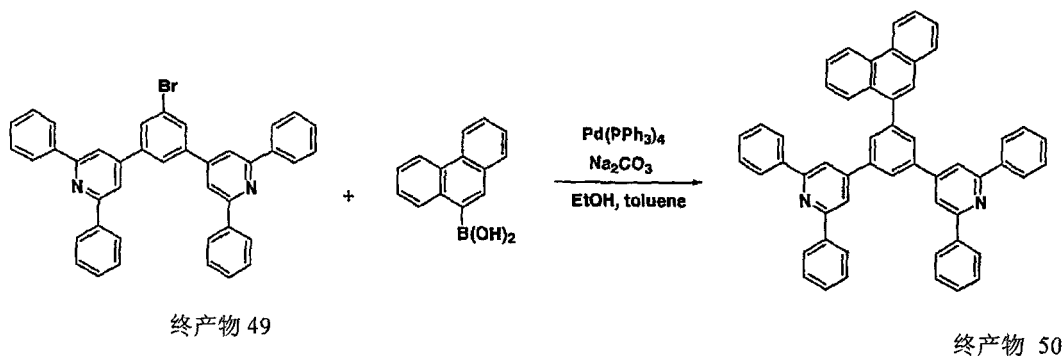
mL)中的溶液中,并将该混合物在空气中搅拌 9.5 小时。然后,将 100 mL 水和 30 mL 甲醇加入反应体系中,并在搅拌后,进行过滤。将如此获得粗产品用甲醇洗涤,由此获得 4.5 g 赭色固体产品。

该产品由质谱测量结果确认为终产物 48。 M/e:416 (M<sup>+</sup>:EI-MS)



将 120 mL 乙酸和 0 mL 二甲基甲酰胺加入终产物 48 (4.16 g)、溴化 1-苯乙酰基吡啶鎓(8.34 g)和无水乙酸铵(46 g)中,并在空气中在回流下加热 8.5 小时。然后将 100 mL 水加入反应溶液,过滤收集沉淀物并用甲醇洗涤。将如此获得粗产品通过硅胶柱色谱纯化,由此获得 4.5g 赭色固体产品。该如此获得的化合物由质谱测量结果确认为终产物 49。

M/e:614 (M<sup>+</sup>:EI-MS)



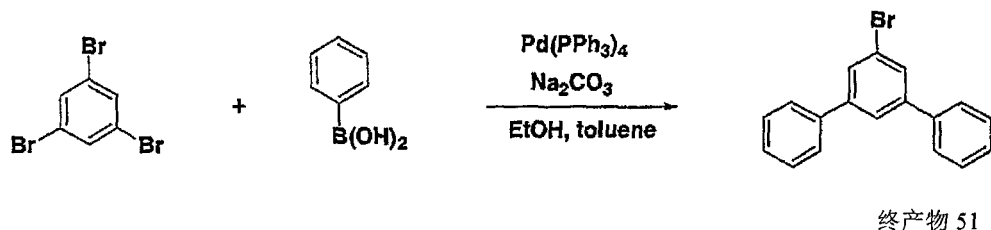
向终产物 49 (468 mg)和 9-菲基硼酸(444 mg)中加入 20 mL 甲苯、1.5 mL 乙醇和 1.5 mL 2N 碳酸钠水溶液,在室温下在氮气下搅拌 30 分钟后,向其中加入 40 mg 四(三苯基膦)钯(0),接着在回流下加热 7 小时。然后,将 50 mL 水加入反应溶液中,并用二氯甲烷萃取数次。向萃取液中加入碳酸钾使其干燥,并在减压下蒸出溶剂。然后,将所得沉淀物通过柱色谱纯化,由此获得黄白色固体(462 mg)。

如此获得的化合物由质谱测量结果确认为终产物 50。

M/e:712 (M<sup>+</sup>:EI-MS)

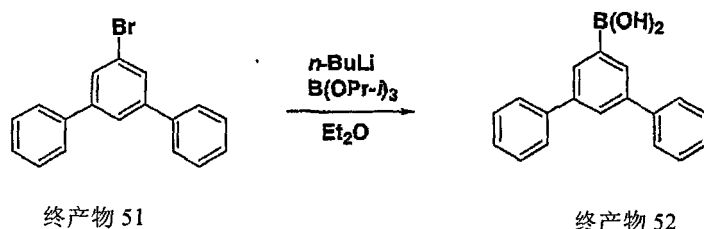
该化合物具有玻璃转化温度 136°C, 熔点 278°C 和气化温度 507°C。

(合成例 20) 终产物 51 至 53



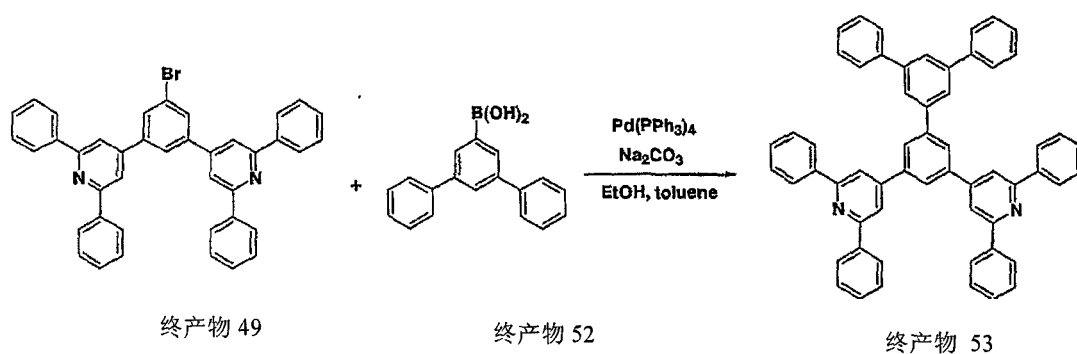
- 5 向 1,3,5-三溴苯(15.7 g)和苯基硼酸(12.1 g)中加入 750 mL 甲苯、150 mL 乙醇和 100 mL 2N 碳酸钠水溶液,并在室温下在氮气下搅拌 30 分钟后,向其中加入 40 mg 四(三苯基膦)钯(0),接着在回流下加热 4 小时。冷却至室温后,将 50 mL 水加入反应溶液中,并用二氯甲烷萃取数次。向萃取液中加入碳酸钾使其干燥,在减压下蒸出溶剂。然
- 10 后,将所得沉淀物通过柱色谱纯化,由此获得白色固体(7.3 mg)。如此获得的化合物由质谱测量结果确认为终产物 51。

M/e:308 (M+:EI-MS)



- 将终产物 51 (3.04 g)在脱水四氢呋喃(25 mL)中的溶液在氮气气氛
- 15 下冷却至-78°C,并向其中逐渐滴加入 13.8 mL 1.6M 正丁基锂己烷溶液。在-78°C下搅拌 45 分钟。随后,向其中一次加入三异丙氧基硼烷(4.1 g)。在-78°C下搅拌 30 分钟后,将反应溶液的温度升至室温,接着进一步搅拌 1 小时。将 100 mL 3N 盐酸加入如此获得的反应溶液中,接着用 200 ml 乙醚萃取。将有机层用 50 ml 水洗涤,然后用硫酸钠处理,
- 20 并在减压下蒸出溶剂。

将乙醚加入如此获得的粗产品中,并进行再次沉淀,由此获得 1.97 g 白色固体(终产物 52)。



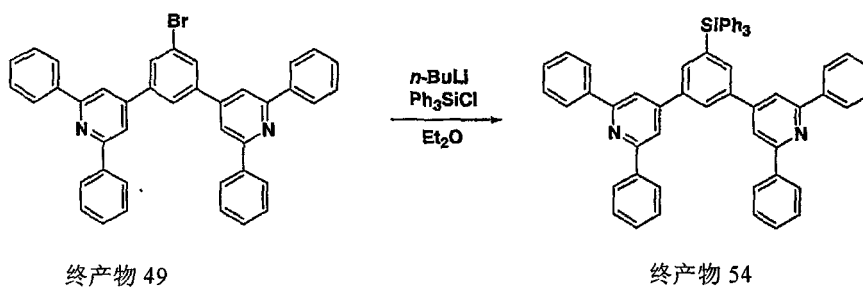
向终产物 49 (936 mg)和终产物 52 (685 mg)中加入 40 mL 甲苯、3.0 mL 乙醇和 3.0 mL 2N 碳酸钠水溶液，在室温下在氮气下搅拌 30 分钟后，向其中加入 40 mg 四(三苯基膦)钯(0)，接着在回流下加热 4 小时。

- 5 然后，将 50 mL 水加入反应溶液中，并用乙酸乙酯萃取数次。向萃取液中加入碳酸钾使其干燥，并在减压下蒸出溶剂。然后，将所得沉淀物通过柱色谱纯化，由此获得黄白色固体(685 mg)。如此获得的化合物由质谱测量结果确认为终产物 53

M/e:764 (M+:DEI-MS)

- 10 该化合物不具有可检测的玻璃转化温度，并具有熔点 284°C 和气化温度 524°C。

(合成例 21) 终产物 54



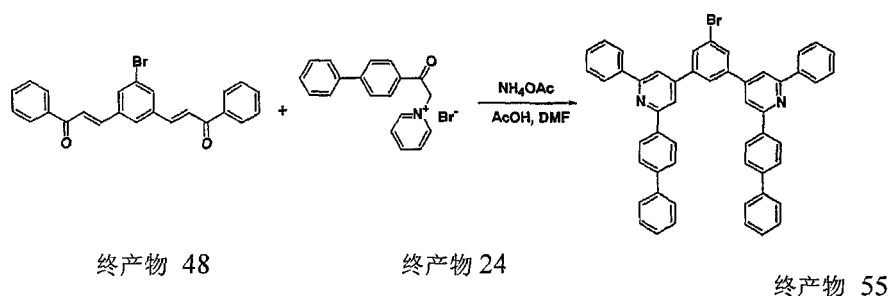
- 15 将终产物 49 (936 g)在脱水四氢呋喃(25 mL)中的溶液在氮气气氛下冷却至-78°C，并向其中逐渐滴加入 2.6 mL 1.6M 正丁基锂己烷溶液。在-78°C下搅拌 15 分钟。随后，向其中一次加入三苯基氯硅烷(885 g)。在减压下蒸出溶剂后，通过柱色谱和 GPC 纯化，得到 700 mg 白色固体。

- 20 如此获得的化合物由质谱测量结果确认为终产物 54。

M/e:794 (M+:DEI-MS)

该化合物具有玻璃转化温度 110°C，熔点 228°C 和气化温度 494°C。

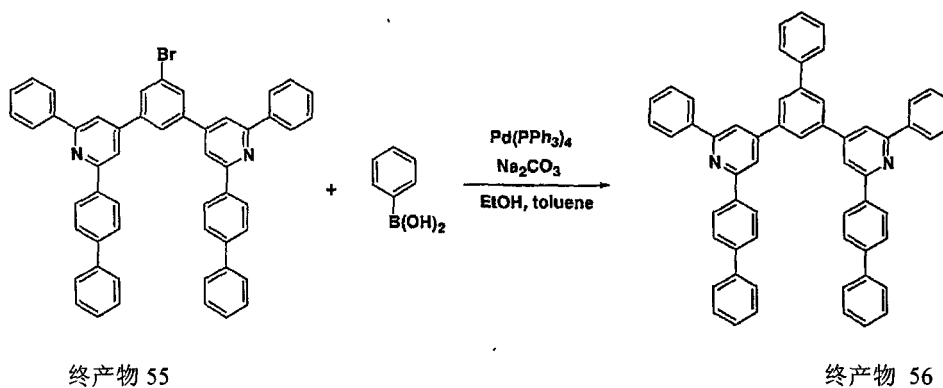
## 5 (合成例 22) 终产物 55 至 56



向终产物 48 (1.07 g)、终产物 24 (2.7 g)和无水乙酸铵(11.8 g)中加入 30 mL 乙酸和 15mL 二甲基甲酰胺，接着在回流下加热 8 小时。然后，将 50 mL 水和 20 ml 甲醇加入反应溶液中，过滤收集沉淀物并用

10 甲醇洗涤，由此获得 1.4 g 赭色固体。如此获得的化合物由质谱测量结果确认为终产物 55。

M/e:766 (M+:DEI-MS)



向终产物 55 (977 mg)和苯基硼酸(242 mg)中加入 30 mL 甲苯、2.0

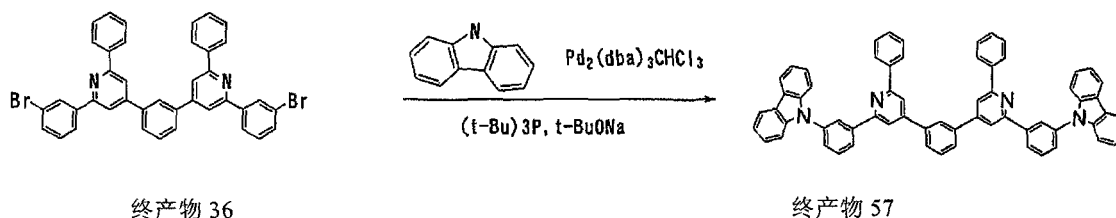
15 mL 乙醇和 2.0 mL 2N 碳酸钠水溶液，并在室温下在氮气下搅拌 30 分钟后，向其中加入 40 mg 四(三苯基磷)钯(0)，接着在回流下加热 5 小时。然后将 50 mL 水加入反应溶液中，将该溶液用氯仿萃取数次。向萃取液中加入碳酸钾使其干燥，在减压下蒸出溶剂。然后，将所得沉淀物通过柱色谱纯化，由此获得黄白色固体(823 mg)。如此获得的化合物

20 物由质谱测量结果确认为终产物 56。

M/e:764 (M<sup>+</sup>:DEI-MS)

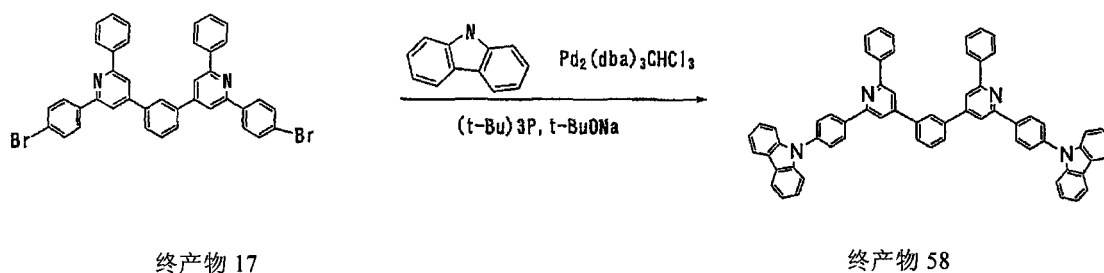
该化合物具有玻璃转化温度 125°C, 熔点 268°C 和气化温度 528°C.

(合成例 23) 终产物 57



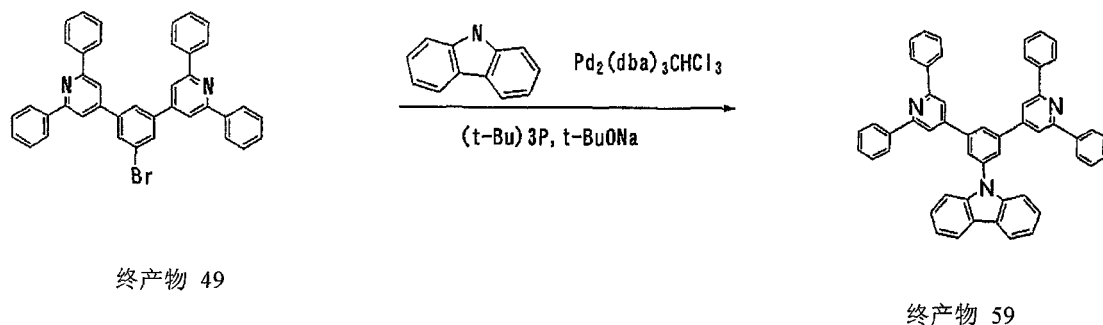
- 5 将终产物 36 (3.0 g)、吡啶 (1.73 g)、叔丁醇钠 (1.8 g) 和甲苯 (80 ml) 在搅拌下加热至 60°C, 并向其中加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.16 g) 在 5 ml 甲苯中的溶液。然后, 将该混合物在回流加热下搅拌 8.5 小时, 冷却后, 倒入甲醇 (400 ml) 中获得粗晶体。然后将其在甲醇 (400 ml) 中在加热下搅拌, 并通过硅胶柱色谱纯化获得 3.43 g 终产物。
- 10 该产品通过 DEI-MS ( $m/z=866$ ) 确认为终产物 57。它具有气化温度 554°C 和玻璃转化温度 142°C。

(合成例 24) 终产物 58



- 15 将终产物 17 (3.0 g)、吡啶 (1.73 g)、叔丁醇钠 (1.8 g) 和甲苯 (80 ml) 在搅拌下加热至 60°C, 并向其中加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.16 g) 在 5 ml 甲苯中的溶液。然后, 将该混合物在回流加热下搅拌 5.5 小时, 冷却后, 过滤收集形成的结晶体并在甲醇 (400 ml) 中在加热下搅拌, 由此获得粗产品。然后将该粗产品通过硅胶柱色谱纯化获得 2.27 g 终产物。
- 20 该产品通过 DEI-MS ( $m/z=866$ ) 确认为终产物 58。它具有气化温度 556°C, 熔点 317°C 和玻璃转化温度 154°C。

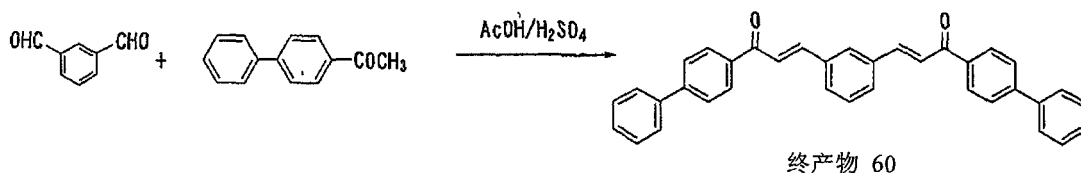
## (合成例 25) 终产物 59



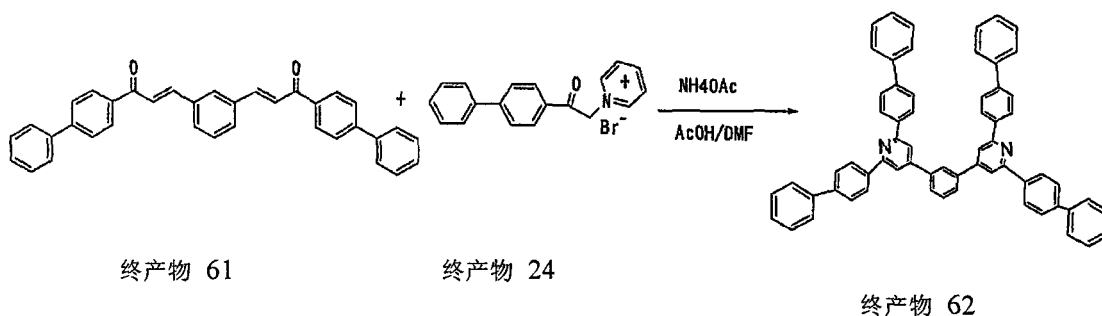
将终产物 49 (2.0 g)、吡啶(0.65 g)、叔丁醇钠(0.68 g)和甲苯(30 ml)在搅拌下加热至 60℃,并向其中加入三(二亚苄基丙酮)二钯(0.06 g)和三叔丁基膦(0.03 g)在 5 ml 甲苯中的溶液。然后,将该混合物在回流加热下搅拌 7.5 小时,冷却后,过滤收集形成的晶体并在甲醇中搅拌洗涤和在甲醇(400 ml)中在加热下搅拌,由此获得晶体。将晶体重结晶得到 0.45 g 终产物。

该产品通过 DEI-MS ( $m/z=701$ )确认为终产物 59。它具有气化温度 507℃,熔点 360 和玻璃转化温度 130℃。

## (合成例 26) 终产物 60 至 62



将苯二甲醛 (2.73 g)、4-乙酰基联苯 (7.98 g)、浓硫酸(6.54 ml)和乙酸(58 ml)在大气气氛中在 50℃下搅拌 6.5 小时。然后,向其中加入乙醇(60 ml)和水(60 ml),过滤收集沉淀的晶体。然后,将晶体在回流加热下在 150 ml 乙醇中搅拌,过滤收集后,通过柱色谱纯化,获得 1.8 g 终产物 60。



将 50 ml 乙醇加入通过在回流加热下搅拌终产物 60 (1.2 g)、终产物 24 (2.5 g)、乙酸铵(9.4 g)、乙酸(36.63 g)和 N,N-二甲基甲酰胺(40 ml) 7.5 小时获得的溶液中, 并过滤收集获得晶。将该晶体在 50 ml 乙醇中  
5 在加热下搅拌两次, 获得终产物 62(0.97 g)。

该产品经 DEI-MS ( $m/z=840$ )确认为终产物 62 通过 DEI-MS ( $m/z=840$ )。它具有熔点  $319^{\circ}\text{C}$  和玻璃转化温度  $142^{\circ}\text{C}$ 。

### 实施例

#### 10 (实施例 1) 评估化合物

##### (实施例 1-1) 测量氧化还原性能

对上面合成实施例中获得的终产物 2 (HB-1)、终产物 6 (HB-3) 和终产物 15 (HB-5)测量氧化还原性能。测量条件如下。通过使用标准甘汞(SCE)作为标准电极转化获得的性能得到的结果在表 1-1 中给出。

15 参比电极: 银导线(使用二茂铁作为内标物质)

作用电极: 玻璃碳

反电极: 铂导线

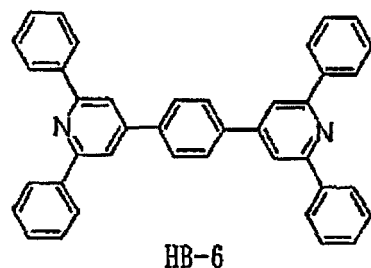
测量溶剂: 0.1 ml/L 高氯酸四(正丁基)铵二氯甲烷溶液(乙腈溶液)

扫描速度: 100 ml/sec

20 样品浓度: 1 mmol/L

##### (对比例 1-1) 测量氧化还原性能

测量氧化还原性能按与实施例 1-1 相同的方式对其中吡啶环相互共轭的下面结构(HB-6)的对比化合物进行测量。结构在表 1-1-1 中给出。



25

表 1-1-1

|                  | 氧化势(V) | 还原势(V) |
|------------------|--------|--------|
| 终产物 2 (HB-1)     | 1.76   | -2.03  |
| 终产物 6 (HB-3)     | 1.94   | -2.06  |
| 终产物 15<br>(HB-5) | 1.90   | -2.11  |
| HB-6             | 1.78   | -1.86  |

表 1-1-1 显示, 由于其中连接为非共轭型的结构, 因此本发明的化合物具有比其中存在共轭连接的结构大的氧化-还原势差。

#### 5 (实施例 1-2) 化合物最大发射光峰的波长

通过真空沉积法在玻璃基板形成各终产物 18 和终产物 15 的薄膜 (50 nm 厚), 所述终产物包括在式(II)表示的本发明化合物内, 其在优化几何形状中不形成平面结构 (以下称为“化合物 II”)。

如此获得的薄膜为透明无定形薄膜。通过用各所得薄膜的最大吸收波长的光激发各所得薄膜获得的在荧光发射光谱中的最大发射光峰的波长在表 1-2 中给出。

#### (对比例 1-2)对比化合物最大发射光峰的波长

按与实施例 1-2 相同的方式制备各终产物 6 和终产物(HB-8)25 的薄膜, 所述终产物不包括在式(II)表示的本发明化合物内, 且不为在优化几何形状中不形成平面结构的化合物。如此获得的薄膜为透明无定形薄膜。通过用各所得薄膜的最大吸收波长的光激发各所得薄膜获得的在荧光发射光谱中的最大发射光峰的波长在表 1-1-2 中给出。

表 1-1-2

| 化合物      | 化合物 II | 最大发射光峰的<br>波长(nm) |
|----------|--------|-------------------|
| 最终化合物 18 | 包括     | 379               |
| 最终化合物 15 | 包括     | 366               |
| 最终化合物 6  | 不包括    | 390               |
| 最终化合物 25 | 不包括    | 390               |

从结果显而易见, 式(II)(化合物 II)的化合物显示在薄膜状态下的限制分子内相互作用。

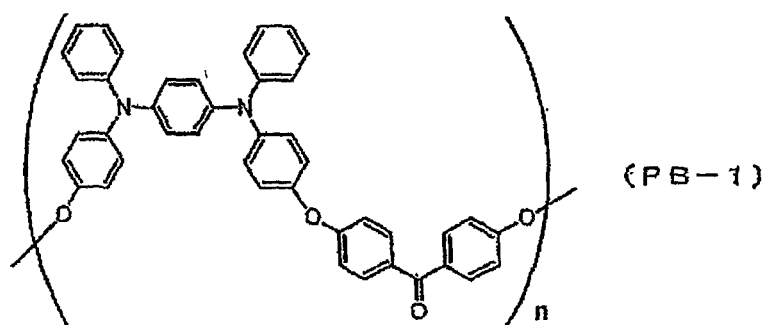
(实施例 2)制备元件 1 至 8 和发光特性

## 5 (实施例 2-1)制备元件 1

将具有图 3 所示的元件的有机电致发光元件按照如下方法制备。

将在玻璃基板 1 上形成的厚度 150 nm 的氧化铟-锡(ITO)透明导电薄膜 2(溅射薄膜; 片材电阻:  $15 \Omega$ ) 用惯用光刻技术和用盐酸蚀刻形成 2-mm 宽的条状图案, 由此形成阳极。将如此图案化的 ITO 基板  
10 通过施加超声波在丙酮中洗涤, 然后通过施加超声波在异丙醇中洗涤, 接着使用氮气流干燥, 并通过施加 UV 射线和臭氧洗涤。

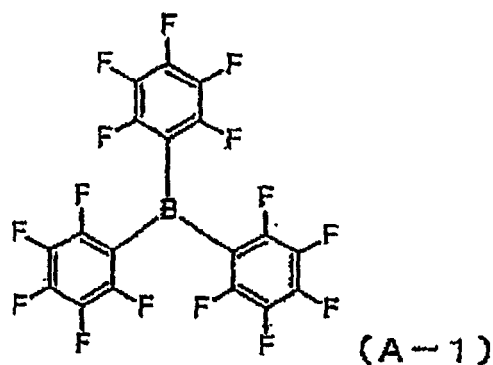
对于用于阳极缓冲层 3 的材料, 将具有芳氨基的如下结构式的非共轭型聚合物化合物 (PB-1)



15 重均分子量: 29,400

数均分子量: 12,600

与电子受体 (A-1)一起在



在如下条件下:

溶剂: 苯甲酸乙酯;

涂料溶液的浓度: 2 [wt %];

PB-1:A-1 = 10:1;

旋涂机转数: 1,500 [rpm];

5 旋涂机的旋转时间: 30 [sec]; 和

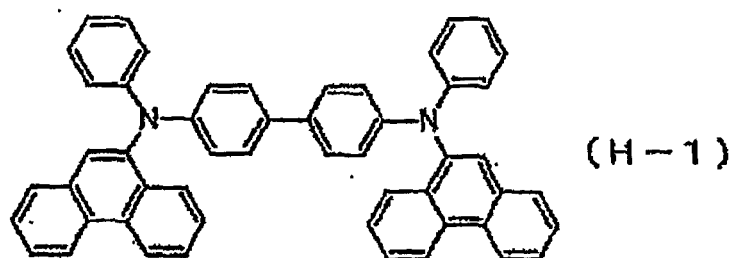
干燥条件: 100°C, 1 小时。

旋涂。

通过上述旋涂法形成薄膜厚度 30 nm 的均匀薄膜。

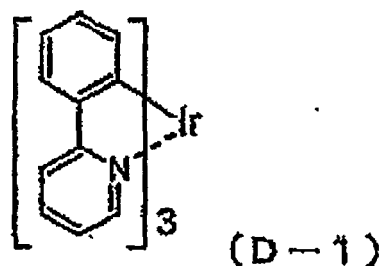
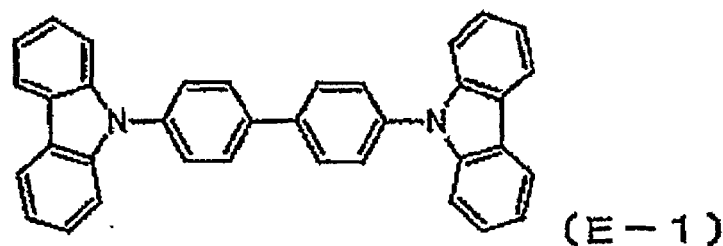
10 然后, 将其上形成阳极缓冲层的基板放入真空沉积装置中。在借助油旋转泵对装置大致抽真空后, 通过使用油扩散泵将装置内部抽真空至真空度变为  $1.1 \times 10^{-6}$  托 (约  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa) 或更低。

将下面给出的并放入设置在装置内的陶瓷坩埚中的芳基胺化合物 (H-1)



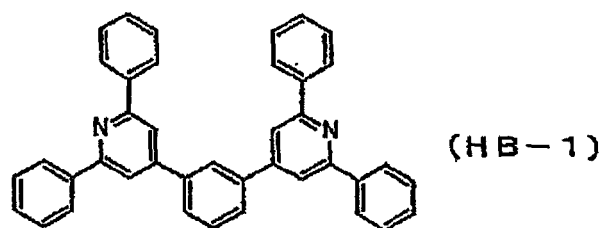
15 通过处于坩埚周围的钽导线加热器加热以进行真空沉积。在此情况下坩埚内的温度控制在 318 至 334°C 内。真空沉积时的真空度为  $1.1 \times 10^{-6}$  托 (约  $1.4 \times 10^{-4}$  Pa), 真空沉积速率为 0.15 nm/秒。如此获得 60-nm 厚的空穴传输层 4。

20 随后, 将下面给出的用作发光层 5 的主组分 (主体材料) 的咔唑衍生物 (E-1) 和用作次组分 (掺杂剂) 的有机铱配合物 (D-1) 放入不同的陶瓷坩埚中, 并通过同时双真空沉积法进行成膜。



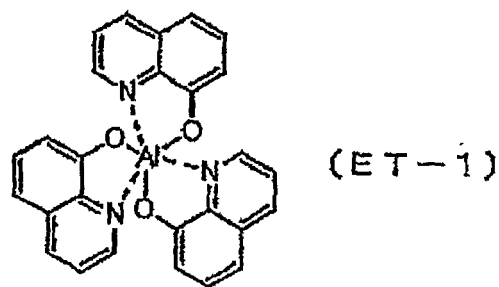
将用于化合物 (E-1) 的坩埚温度控制在 184 至 196°C, 并将真空沉积速率控制在 0.11 nm/sec, 同时将用于化合物 (D-1) 的坩埚温度控制在 245 至 246°C。如此将含 6% 重量化合物 (d-1) 的 30-nm 厚发光层 5 层压在空穴传输层 4 上。在真空沉积时的真空度为  $1.0 \times 10^{-6}$  托(约  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)。

此外, 将上面合成例 1 中合成的终产物 2 (HB-1):



在控制坩埚温度 190 至 196°C 和真空沉积速率 0.13 nm/sec 下以厚度 10 nm 层压作为空穴阻挡层 6。真空沉积时的真空度为  $0.7 \times 10^{-6}$  托(约  $0.9 \times 10^{-4}$  Pa)。

在空穴阻挡层 6 上, 按相同的方式沉积下面的 8-羟基喹啉铝配合物(ET-1)作为电子传输层 7。



在此情况下用于 8-羟基喹啉铝配合物的坩埚温度控制在 250 至 262°C 内。真空沉积时的真空度控制在  $0.7 \times 10^{-6}$  托(约  $0.9 \times 10^{-4}$  Pa), 真空速率控制在 0.21 nm/sec, 薄膜厚度控制在 35 nm。

- 5 真空沉积空穴输送层、发光层和电子传输层时的基板温度保持在室温下。

- 这里, 将已对电子传输层 6 进行真空沉积的元件从真空沉积装置中取出放入大气气氛中。将 A2-mm 宽的条状阴影掩蔽物与元件紧密接触作为阴极的真空沉积掩蔽物, 如此以直角与阳极 2 的 ITO 条交叉,
- 10 将该元件放入不同的沉积装置中, 并将该装置按与有机层相同的方式抽真空至真空度  $2.7 \times 10^{-6}$  托(约  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa)或更低。对于阴极 8, 首先将氟化锂(LiF)用钼船在真空沉积速率 0.01 nm/sec 和真空度  $3.0 \times 10^{-6}$  托(约  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa)下以厚度 0.5 nm 层压到 电子传输层 7 上。随后, 将铝按相同的方式在钼船中加热, 以真空沉积速率 0.48 nm/sec 和真空
- 15 度  $.5 \times 10^{-6}$  托(约  $1.1 \times 10^{-3}$  Pa)形成 80-nm 后的铝层, 如此完成阴极 8。在真空沉积两层型阴极 8 期间的基板温度保持在室温下。

如此, 获得具有 2mm x 2mm 尺寸的发光面积部分的有机电致发光元件 (元件 1)。

该元件的发光特性在表 2 中给出。

- 20 在表 2 中, 最大发光亮度为在电流密度  $0.25 \text{ A/cm}^2$  下的值, 发光效率、亮度/电流和电压为在  $100 \text{ cd/m}^2$  下的值。

元件 1 的发射最大值为 510 nm, 并确认形成有机铟配合物(D-1)。色度为  $\text{CIE}(x, y)=(0.28, 0.62)$ 。

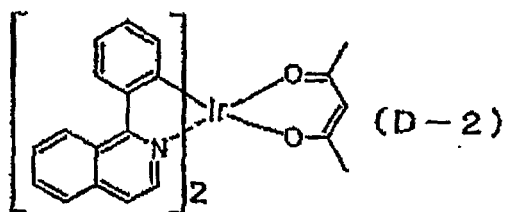
- 25 (实施例 2-2) 制备元件 2

按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 2, 但使用下面给出的混合

配体配合物(D-2)取代有机铱配合物(D-1)作为发光层 5 的次要组分(掺杂剂)。

元件 2 的发光特性在表 2 中给出。

元件 2 的发射最大值为 626 nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.68, 0.32)$ , 其  
5 确认来自有机铱配合物(D-2)。

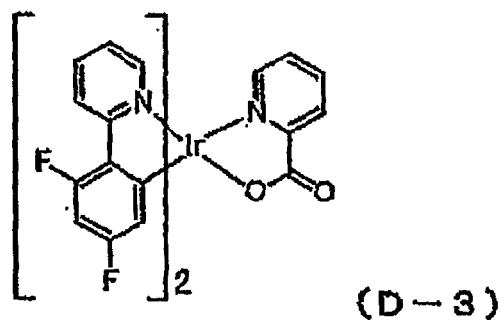


(实施例 2-3) 制备元件 3

按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 3, 但使用下面给出的混合  
10 配体配合物(D-3)取代有机铱配合物(D-1)作为发光层 5 的次要组分(掺杂剂)。

元件 3 的发光特性在表 2 中给出。

该元件的发射的最大值为 471 nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.16, 0.35)$ ,  
其确认来自有机铱配合物(D-3)。



15

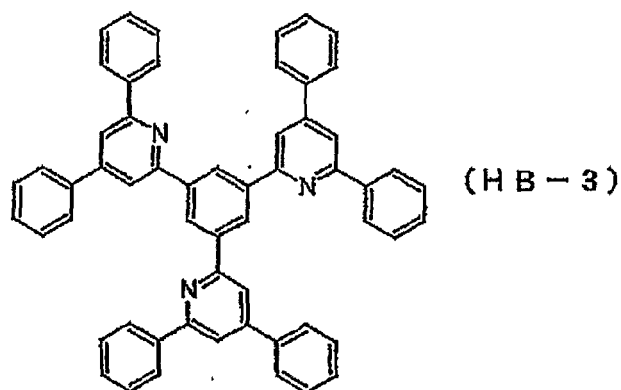
(实施例 2-4) 制备元件 4

按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 4, 但空穴阻挡层中使用合  
成例 3 中获得的在下面给出的终产物 6 (HB-3)代替终产物 2 (HB-1)。

元件 4 的发光特性在表 2 中给出。

该元件的发射的最大值为 512nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.28, 0.63)$ ,  
20 其确认来自有机铱配合物(D-1)。

其初始发光特性比元件 1 更有效。



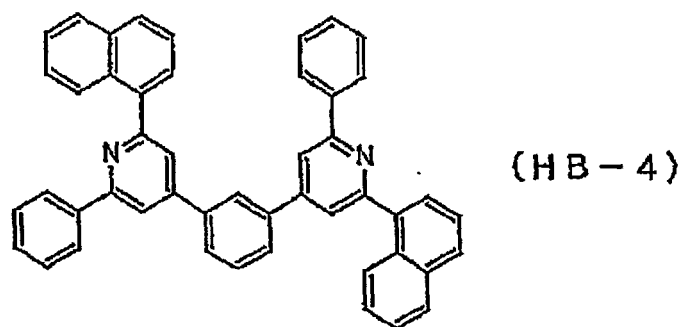
(实施例 2-5) 制备元件 5

- 5 按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 5, 但空穴阻挡层中使用合成例 5 中获得的在下面给出的终产物 10 (HB-4)代替终产物 2 (HB-1)。

元件 5 的发光特性在表 2 中给出。

该元件的发射的最大值为 512nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.28, 0.62)$ , 其确认来自有机铟配合物(D-1)。

- 10 其初始发光特性大约与元件 1 相同。

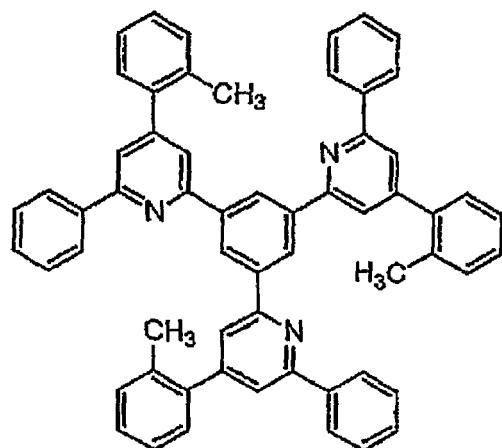


(实施例 2-6) 制备元件 6

- 15 按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 4, 但空穴阻挡层中使用合成例 7 中获得的在下面给出的终产物 15 (HB-5)代替终产物 2 (HB-1)。

元件 6 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为 512nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.29, 0.61)$ , 其确认来自有机铟配合物(D-1)。

其初始发光特性比元件 1 更有效。

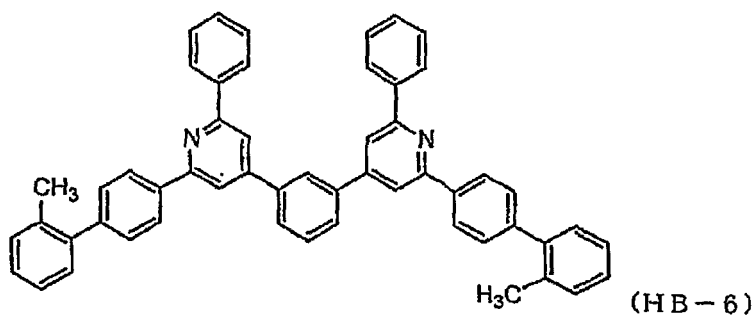


(HB-5)

## (实施例 2-7)制备元件 7

按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 7, 但空穴阻挡层中使用合  
5 成例 8 中获得的在下面给出的终产物 18(HB-6)代替终产物 2 (HB-1)。

元件 7 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为  
512nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.29, 0.62)$ , 其确认来自有机铱配合物(D-1)。  
其初始发光特性比元件 1 更有效。



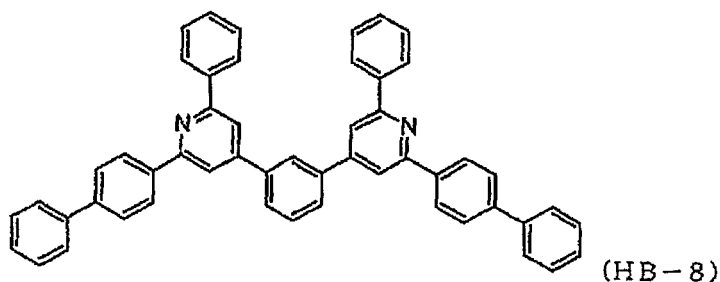
(HB-6)

## 10 (实施例 2-8)制备元件 8

按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 8, 但空穴阻挡层中使用下  
面给出的终产物 25 (HB-8)代替终产物 2 (HB-1)。

元件 8 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为  
510nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.28, 0.60)$ , 其确认形成有机铱配合物(D-1)。

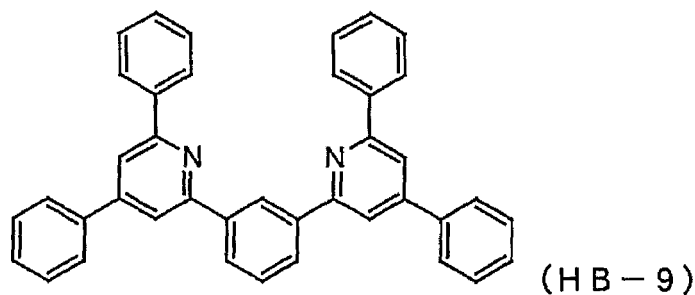
15



#### 实施例 2-9)制备元件 11

按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 12, 但空穴阻挡层中使用合成例 2 中获得的在下面给出的终产物 4 (HB-9)代替终产物 2 (HB-1)。

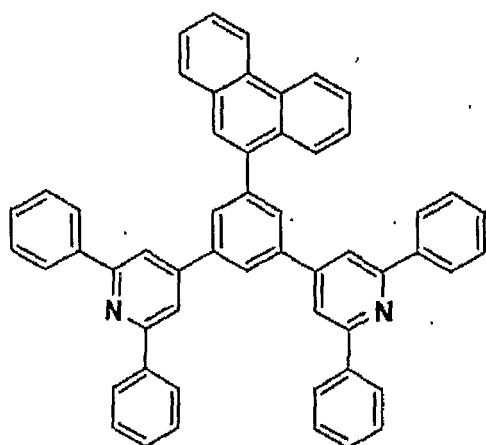
- 5      元件 11 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为 509nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.27, 0.58)$ , 其确认来自有机铱配合物(D-1)。



#### (实施例 2-10)制备元件 12

- 10      按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 11, 但空穴阻挡层中使用合成例 19 中获得的在下面给出的终产物 50 代替终产物 2 (HB-1)。

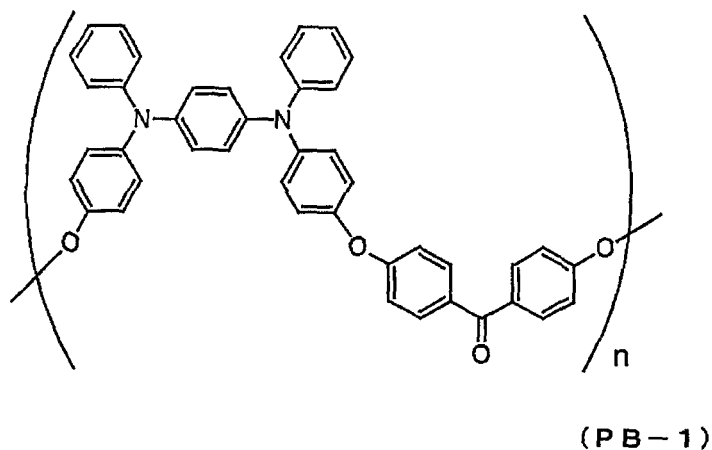
元件 12 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为 512nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.29, 0.61)$ , 其确认来自有机铱配合物(D-1)。其初始发光特性比元件 1 更有效。



(实施例 2-11) 制备元件 13

按与(实施例 2-1)相同的方式制备元件 13, 但使用包括下面给出的具有芳氨基的非共轭型聚合物化合物 (PB-1)和电子接受化合物 (A-2) 5 的材料作为阳极缓冲层 3 的材料, 并且按如下改变有机低分子层 (空穴传输层 4 至 电子传输层 7) 的厚度。

具有芳香氨基的非共轭型高聚物化合物 (PB-1):



10 重均分子量: 29,400

数均分子量: 12,600

电子接受体(A-2):日本专利申请 2004-68958 的 0059 自然段的表中描述的 No.A-1 化合物。

旋涂条件:

溶剂: 苯甲酸乙酯;  
涂料溶液的浓度: 2 [wt %];  
PB-1:A-2 = 10:2;  
旋涂机转数: 1,500 [rpm];  
5 旋涂机的旋转时间: 30 [sec]; 和  
干燥条件: 100°C, 1 小时。  
通过上述旋涂法形成 30-nm 厚的均匀薄膜。

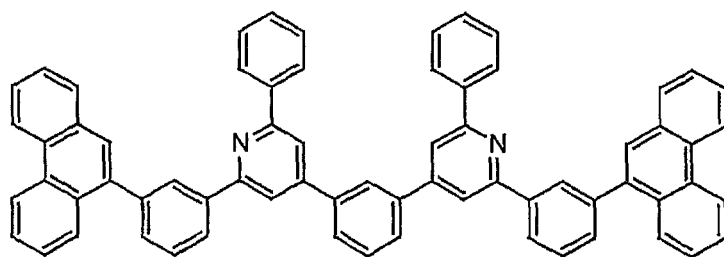
有机低分子层:  
10 空穴传输层 4:  
芳基胺化合物 (H-1)40 nm  
发光层 5:  
主体材料: 咔唑衍生物(E-1)30 nm  
掺杂剂:有机铱配合物(D-1) 6 wt %

15 空穴阻挡层:  
合成例中合成的  
终产物 2 (HB-1)5 nm  
电子传输层 7:  
Al8-羟基喹啉配合物(ET-1)30 nm  
20 元件 13 的发光特性在表 2 中给出。该元件 13 的发射的最大值为  
512nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.30, 0.59)$ , 其确认来自有机铱配合物(D-1)。

(实施例 2-12)制备元件 14

25 按与(实施例 2-11)相同的方式制备元件 14, 但空穴阻挡层中使用  
合成例 15 中获得的在下面给出的终产物 38 代替终产物 2 (HB-1)。

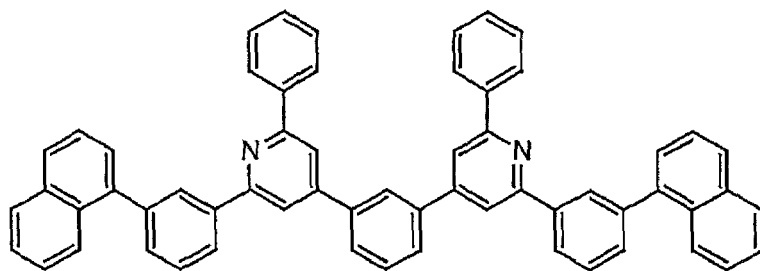
元件 14 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为  
513nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.30, 0.59)$ , 其确认来自有机铱配合物(D-1)。



(实施例 2-13)制备元件 15

按与(实施例 2-11)相同的方式制备元件 15, 但空穴阻挡层中使用合成例 16 中获得的在下面给出的终产物 39 代替终产物 2 (HB-1)。

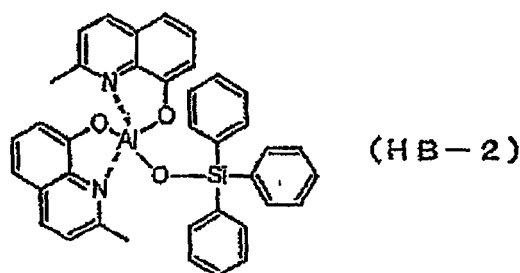
- 5 元件 12 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为 512nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.29, 0.58)$ , 其确认来自有机铱配合物(D-1)。



(对比例 2) 制备对比元件 1 至 3 和其发光特性

(对比例 2-1) 制备对比元件 1

- 10 按与(实施例 2-1)相同的方式制备对比元件 1, 但空穴阻挡层中使用下面给出的混合配体(HB-2)代替终产物 2 (HB-1)。对比元件 1 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为 510nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.28, 0.62)$ , 其确认来自有机铱配合物(D-1)。其初始发光特性与元件 1 相同。



15

(对比例 2-2) 制备对比元件 2

按与(实施例 2-2)相同的方式制备对比元件 1, 但空穴阻挡层中使用上述混合配体(HB-2)代替终产物 2 (HB-1)。对比元件 2 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为 626nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.67, 0.32)$ , 其确认来自有机铟配合物(D-1)。其初始发光特性与元件 2 相同。

5

(对比例 2-3) 制备对比元件 3

按与(实施例 2-3)相同的方式制备对比元件 1, 但空穴阻挡层中使用上述混合配体(HB-2)代替终产物 2 (HB-1)。对比元件 2 的发光特性在表 2 中给出。该元件的发射的最大值为 472nm, 色度为  $CIE(x, y)=(0.17, 0.37)$ , 其确认来自有机铟配合物(D-3)。对于初始发光特性, 发光效率和电流效率低于元件 3 的那些。

10

表 2(A)

|                     | 空穴封闭材料层 | 发光层中的掺杂剂 | 阳极缓冲层中的电子受体 | 开始电压<br>[V]<br>@1cd/m <sup>2</sup> | 最大发光亮度<br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>@0.25A/cm <sup>2</sup> | 发光效率<br>[lm/W]<br>@100cd/m <sup>2</sup> | 电流效率<br>[cd/A]<br>@100cd/m <sup>2</sup> | 电压 [V]<br>@100cd/m <sup>2</sup> |
|---------------------|---------|----------|-------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|
| 实施例 2-1 (元件 1)      | 终产物 2   | D-1      | A-1         | 4.1                                | 36,100                                                   | 16.1                                    | 31.5                                    | 6.2                             |
| 实施例 2-2 (元件 2)      | 终产物 2   | D-2      | A-1         | 4.1                                | 13,400                                                   | 3.8                                     | 8.0                                     | 6.8                             |
| 实施例 2-3 (元件 3)      | 终产物 2   | D-3      | A-1         | 5.1                                | 14,500                                                   | 5.9                                     | 13.8                                    | 7.4                             |
| 实施例 2-4 (元件 4)      | 终产物 6   | D-1      | A-1         | 3.1                                | 49,500                                                   | 24.8                                    | 38.7                                    | 4.9                             |
| 实施例 2-5 (元件 5)      | 终产物 10  | D-1      | A-1         | 4.1                                | 38,900                                                   | 17.1                                    | 31.5                                    | 5.8                             |
| 实施例 2-6 (元件 6)      | 终产物 15  | D-1      | A-1         | 3.1                                | 41,000                                                   | 27.4                                    | 40.4                                    | 4.7                             |
| 实施例 2-7 (元件 7)      | 终产物 18  | D-1      | A-1         | 3.5                                | 43,600                                                   | 30.4                                    | 48.5                                    | 5.0                             |
| 实施例 2-8 (元件 8)      | 终产物 25  | D-1      | A-1         | 4.1                                | 31,500                                                   | 16.4                                    | 29.8                                    | 5.8                             |
| 实施例 2-9 (元件 11)     | 终产物 4   | D-1      | A-1         | 3.5                                | 31,880                                                   | 17.3                                    | 28.4                                    | 5.2                             |
| 实施例 2-10 (元件 12)    | 终产物 50  | D-1      | A-1         | 4.1                                | 36,060                                                   | 17.0                                    | 32.8                                    | 6.1                             |
| 实施例 2-11 (元件 13)    | 终产物 2   | D-1      | A-2         | 3.0                                | 38,620                                                   | 27.9                                    | 36.6                                    | 4.3                             |
| 实施例 2-12 (元件 14)    | 终产物 38  | D-1      | A-2         | 3.1                                | 39,520                                                   | 24.1                                    | 32.4                                    | 4.3                             |
| 实施例 2-13 (元件 15)    | 终产物 39  | D-1      | A-2         | 3.4                                | 32,030                                                   | 15.9                                    | 25.4                                    | 5.0                             |
| 对比例 2-1<br>(对比元件 1) | HB-2    | D-1      | A-1         | 4.1                                | 40,200                                                   | 16.1                                    | 29.3                                    | 5.7                             |
| 对比例 2-2<br>(对比元件 2) | HB-2    | D-2      | A-1         | 3.8                                | 12,700                                                   | 4.0                                     | 7.6                                     | 6.1                             |
| 对比例 2-3<br>(对比元件 3) | HB-2    | D-3      | A-1         | 5.0                                | 13,100                                                   | 3.6                                     | 8.2                                     | 7.1                             |

(实施例 3) 元件评估

(实施例 3-1) 发光寿命测试 1

将元件 1、6、7、8 和 12 在如下条件下进行驱动寿命测试。

温度: 室温

5      初始亮度: 5,000 cd/m<sup>2</sup>

驱动方法: 直流电驱动(DC 驱动)

元件 1 的驱动特性在表 3-1 中给出。寿命和电压升高以相对时间给出，其中亮度/初始亮度 = 0.8 时的点对比元件 1 的操作时间作为 1.0。可以看出元件 1、6、7、8 和 12 显示比对比元件 1 的寿命长。

10

(对比例 3-1)

将对比元件 1 按与实施例 3-1 相同的方式进行发光寿命试验，结果在表 3-1 中给出。

表 3-1

|        | 初始亮度<br>[cd/m <sup>2</sup> ] | 驱动电流密度<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | 相对时间<br>@L/L0=0.8 |
|--------|------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 元件 1   | 5,000                        | 30.3                            | 1.92              |
| 元件 6   | 5,000                        | 22.0                            | 1.65              |
| 元件 7   | 5,000                        | 19.4                            | 1.85              |
| 元件 8   | 5,000                        | 34.1                            | 1.56              |
| 元件 12  | 5,000                        | 29.4                            | 1.67              |
| 对比元件 1 | 5,000                        | 25.3                            | 1.00              |

15

(实施例 3-2) 发光寿命试验 2

将元件 4 和 5 在如下条件下进行发光寿命试验。

温度: 室温

初始亮度: 1,000 cd/m<sup>2</sup>

20      驱动方法: 直流电驱动(DC 驱动)

驱动时间: 100 小时

该元件的驱动特性在表 3-2 中给出。其中给出 100 小时后的亮度/初始亮度 (L/L0) 和电压升高(= 伏特 - 初始伏特)。

(对比例 3-2)

将对比例元件 1 按与实施例 3-2 相同的方式进行发光寿命试验, 结果在表 3-2 中给出。

元件 4 和 5 在 100 小时后显示对比比例元件 1 大的 L/L0, 因此具有更长的寿命。

表 3-2

| 制备的元件  | 初始亮度<br>[cd/m <sup>2</sup> ] | 驱动电流密<br>度[mA/cm <sup>2</sup> ] | L/L0<br>@100hr | I 电压升高<br>[V]<br>@100hr |
|--------|------------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------|
| 元件 4   | 1,000                        | 3.3                             | 0.92           | 0.52                    |
| 元件 5   | 1,000                        | 4.1                             | 0.94           | 0.70                    |
| 对比元件 1 | 1,000                        | 4.9                             | 0.84           | 0.75                    |

(实施例 3-3) 发光寿命试验 3

将元件 1、8 和 11 在如下条件下进行发光寿命试验。

10 温度: 室温

初始亮度: 2,000 cd/m<sup>2</sup>

驱动方法: 直流电驱动(DC 驱动)

15 将各元件通过施加恒定电流进行连续发光, 并测定亮度降低 40% (L/L0=0.6)所需的时间以进行对比。实施例的元件的相对时间在表 3-3 中给出, 其中将对比例 1 的元件的时间作为 1.00。从元件 1、8 和 11 看出, 显示对比比例元件 1 长的寿命。

(对比例 3-3)

20 将对比例元件 1 按与实施例 3-3 相同的方式进行发光寿命试验, 结果在表 3-3 中给出。

表 3-3

|      | 初始亮度<br>[cd/m <sup>2</sup> ] | 驱动电流密<br>度[mA/cm <sup>2</sup> ] | 相对时间<br>@L/L0=0.6 |
|------|------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 元件 1 | 2,000                        | 13.0                            | 2.19              |

|        |       |      |      |
|--------|-------|------|------|
| 元件 8   | 2,000 | 11.3 | 2.26 |
| 元件 11  | 2,000 | 11.9 | 1.46 |
| 对比元件 1 | 2,000 | 9.1  | 1.00 |

(实施例 3-4) 发光寿命试验 4

元件 13 和 14 在如下条件下进行发光寿命试验。

温度: 室温

5      初始亮度: 5,000 cd/m<sup>2</sup>

驱动方法: 直流电驱动(DC 驱动)

将各元件通过施加恒定电流进行连续发光, 并测定亮度降低至一半 40% (L/L0=0.5)所需的时间以进行对比。元件 13 和 14 的驱动寿命相同。

表 3-4

|       | 初始亮度<br>[cd/m <sup>2</sup> ] | 驱动电流密<br>度[mA/cm <sup>2</sup> ] | 亮度的一半<br>值期间 [小时] |
|-------|------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 元件 13 | 5,000                        | 24.6                            | 396               |
| 元件 14 | 5,000                        | 24.4                            | 402               |

10      (实施例 4)

制备其中本发明的电荷传输材料同时用于发光层和空穴阻挡层的元件

(实施例 4-1)制备元件 9

15      按与实施例 2-1 相同的方式制备元件 9, 但用终产物 2 (HB-1) 代替咔唑  
衍生物(E-1)作为发光层 5 的主要组分 (主体材料)。

元件 9 的发光特性在表 5 中给出。

该元件的发射的最大值为 512nm, 色度为 CIE(x, y)=(0.29, 0.62), 其确  
认来自有机铱配合物(D-1)。

20      (实施例 4-2)制备元件 10

按与实施例 2-1 相同的方式制备元件 9, 但用终产物 6 (HB-3) 代替咔唑  
衍生物(E-1)作为发光层 5 的主要组分 (主体材料)。

元件 10 的发光特性在表 5 中给出。

元件 10 的发射的最大值为 514nm，色度为 CIE(x, y)=(0.30, 0.62)，其确认来自有机铱配合物(D-1)。

(实施例 4-3)制备元件 16

5        按与实施例 2-1 相同的方式制备元件 9，但用终产物 57 代替卟啉衍生物(E-1)作为发光层 5 的主要组分（主体材料），并用终产物 38 代替空穴阻挡层中的终产物 2 (HB-1)。

元件 16 的发光特性在表 4 中给出。元件 16 的发射的最大值为 513nm，其确认来自有机铱配合物(D-1)。色度为 CIE(x, y)=(0.31, 0.61)。

10        表 4

|       | 开始电压 [V]<br>@1cd/m <sup>2</sup> | 最大发光<br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>@0.25A/cm <sup>2</sup> | 发光效率<br>[lm/W]<br>@100cd/m <sup>2</sup> | 电流效率<br>[cd/A]<br>@100cd/m <sup>2</sup> | 电 压 [V]<br>@100cd/m <sup>2</sup> |
|-------|---------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|
| 元件 9  | 3.7                             | 32,300                                                 | 20.6                                    | 34.0                                    | 5.2                              |
| 元件 10 | 4.0                             | 29,800                                                 | 16.7                                    | 30.4                                    | 5.8                              |
| 元件 16 | 4.1                             | 35,530                                                 | 16.0                                    | 27.8                                    | 5.5                              |

(实施例 4-4)元件 9 的发光寿命试验

将实施例 2-1 中制备的元件 9 在如下条件下进行发光寿命试验。

温度：室温

15        初始亮度: 1,000 cd/m<sup>2</sup>

驱动方法:直流电驱动(DC 驱动)

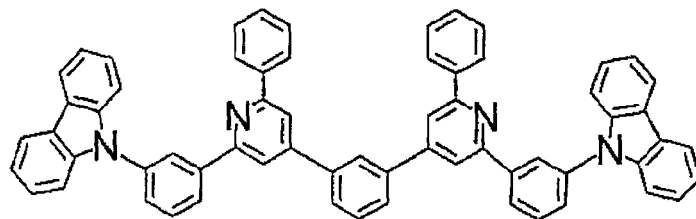
20        将各元件通过施加恒定电流进行连续发光，并测定亮度降低 20% (L/L0=0.8)所需的时间以进行对比。元件 9 的相对时间为 1.82，其中将 元件 1 的时间作为 1.00。可以看出其中终产物 2 (HB-1) 同时在有机发光层和空穴阻挡层中的元件 9 的寿命比仅在空穴阻挡层中使用 终产物 2 (HB-1)的元件 1 的长。

(实施例 5) 制备在发光层中使用本发明的电荷传输材料的元件(无空穴阻挡层)

(实施例 5-1)制备元件 17

25        按与实施例 2-11 相同的方式制备元件 17，但用合成例 23 中合成的且下

面给出的终产物 57 代替吡啶衍生物(E-1)作为发光层 5 的主要组分(主体材料)并在不层压空穴阻挡层下将电子传输层直接层压到发光层上。



5 元件 17 的发光特性在表 5 中给出。

在表 5 中, 最大发光亮度为电流密度  $0.25 \text{ A/cm}^2$  时的值, 发光效率、电流效率和电压为亮度  $100 \text{ cd/m}^2$  时的值。

元件 17 的发射的最大值为  $513 \text{ nm}$ , 且证实来自有机铱配合物(D-1)。色度为  $\text{CIE}(x, y)=(0.30, 0.59)$ 。

10

(对比例 5-1) 制备对比元件 4

按与(实施例 5-1)相同的方式制备对比元件 4, 但使用吡啶衍生物(E-1)代替发光层中的终产物 57。

元件 4 的发光特性在表 5 中给出。该元件的发射的最大值为  $513 \text{ nm}$ , 且

15

证实来自有机铱配合物(D-1)。元件 17 的初始发光特性对比元件 4 更有效。

表 5

|        | 开始电压<br>[V]<br>@1cd/m <sup>2</sup> | 最大发光<br>[cd/m <sup>2</sup> ]<br>@0.25A/cm <sup>2</sup> | 发光效率<br>[lm/W]<br>@100cd/m <sup>2</sup> | 电流效率<br>[cd/A]<br>@100cd/m <sup>2</sup> | 电压<br>[V]<br>@100cd/<br>m <sup>2</sup> |
|--------|------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| 元件 17  | 5.0                                | 27,950                                                 | 12.8                                    | 25.2                                    | 6.2                                    |
| 对比元件 4 | 3.9                                | 30,860                                                 | 4.4                                     | 7.9                                     | 5.5                                    |

(实施例 6) 元件评估

(实施例 6-1)发光寿命试验

5 将元件 17 在如下条件下进行发光寿命试验。

温度: 室温

初始亮度: 1,000 cd/m<sup>2</sup>

驱动方法: 直流电驱动(DC 驱动)

元件 17 的驱动特性在表 6 中给出。L/L0 为 150 小时后的亮度/初始亮度

10 的比例。

可以看出元件 17 的寿命对比元件 4 的长。

表 6

|        | 初始亮度<br>[cd/m <sup>2</sup> ] | 驱动电流密度<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | L/L0 @150h |
|--------|------------------------------|---------------------------------|------------|
| 元件 17  | 1,000                        | 5.9                             | 0.91       |
| 对比元件 4 | 1,000                        | 7.4                             | 0.84       |

15 尽管本发明以参考具体的实施方案进行了描述, 但本领域熟练技术人员  
显而易见的是, 可在不离开本发明精神和范围下进行各种替换和改变。

此外, 本发明基于 2003 年 7 月 31 日提交的日本专利申请(日本专利申请 No.2003-204947), 2003 年 11 月 4 日提交的日本专利申请(日本专利申请 No.2003-374430)和 2004 年 2 月 20 日提交的日本专利申请 (本专利申请 No.2004-45219), 明确全部内容这里这里作为参考引入。

### 工业实用性

使用本发明的电荷传输材料的有机电致发光元件可以高亮度和高效率发光，并且具有改进的稳定性。

5 本发明的电荷传输材料还具有如此优良的耐热性、成膜性、电荷传输性和高发光性，以至于它可用作发光材料、主体材料、电子注入材料、电子传输材料和空穴封闭材料，取决于元件的层结构。

因此，本发明有机电致发光元件据信适用于平板显示器(例如用于 OA 计算机或壁挂 TV)、在交通工具上的显示元件、用于蜂窝电话的显示器、使用作为平光发射体特征的光源(例如用于复印机的光源或用于液晶显示器或  
10 仪表的背面光源)、显示板或指标灯，这样元件的技术价值增大。

由于本发明的化合物具有很优良的氧化还原稳定性，因此适合将该化合物用于静电复印光感受器以及有机电致发光元件中。

此外，本发明的化合物除了本发明的电荷传输材料具有的高性能外，还具有优良的无定形性、溶解度、耐热性和耐久性。因此它可用于发光材料、  
15 太阳能电池的材料、电池材料(如电解质溶液、电极、隔膜或稳流器)、医用材料、用于漆的材料、用于涂布的材料、用于有机半导体的材料、用于化妆用品的材料、用于抗静电材料的材料和用于热电元件以及用于电荷传输材料的材料。

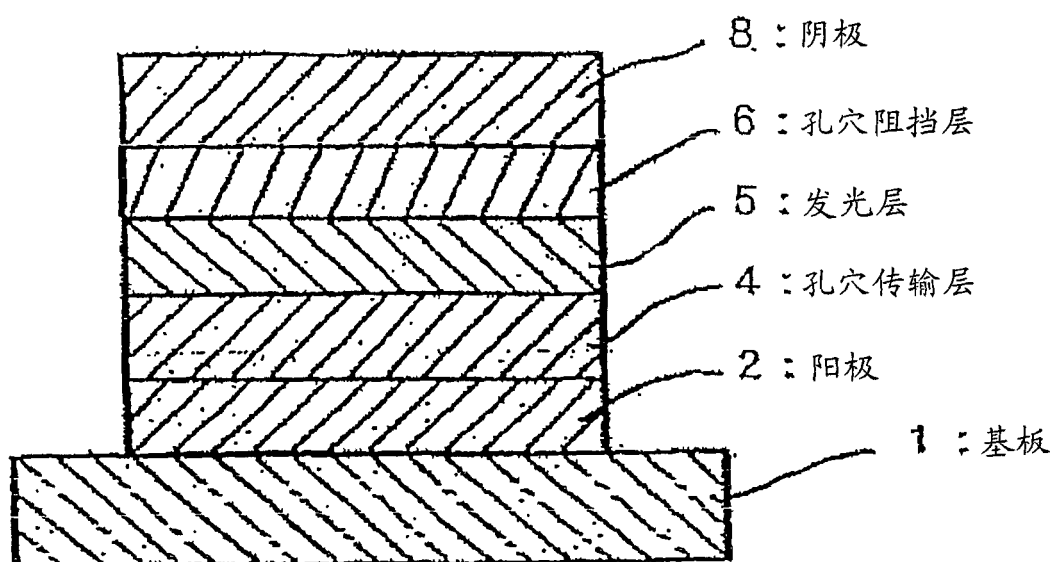


图 1

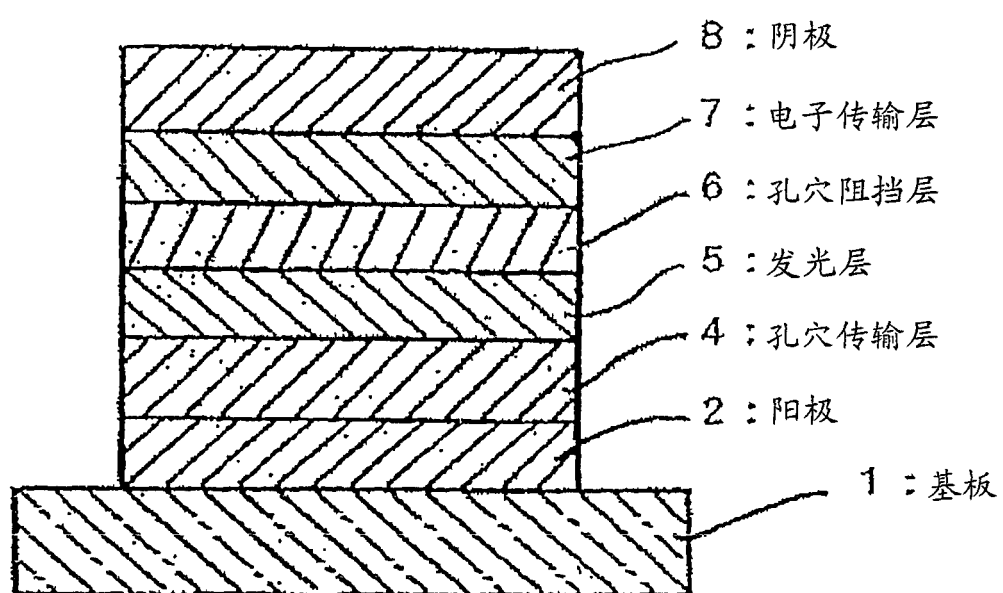


图 2

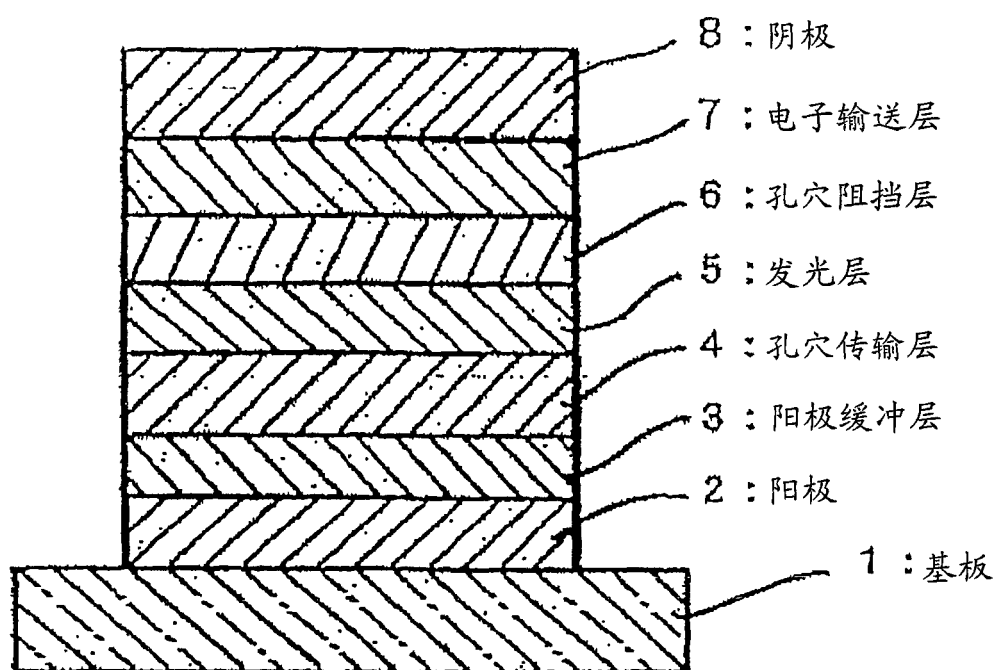


图 3

|                |                                                                                                                                                         |         |            |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 化合物、电荷传输材料和有机电致发光元件                                                                                                                                     |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN1833470A</a>                                                                                                                              | 公开(公告)日 | 2006-09-13 |
| 申请号            | CN200480022397.9                                                                                                                                        | 申请日     | 2004-07-29 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 三菱化学株式会社                                                                                                                                                |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 三菱化学株式会社                                                                                                                                                |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 三菱化学株式会社                                                                                                                                                |         |            |
| [标]发明人         | 矢部昌义<br>佐藤秀树<br>畚野真代<br>盐谷武<br>竹内昌子                                                                                                                     |         |            |
| 发明人            | 矢部昌义<br>佐藤秀树<br>畚野真代<br>盐谷武<br>竹内昌子                                                                                                                     |         |            |
| IPC分类号         | H05B33/22 H05B33/14 C07D213/06 C07D519/00 C07D471/12 C07D401/04 C07D401/10 C07D401/12 C07D405/04 C07D405/10 C07D409/04 C07D409/10 C07D221/10 C07D221/18 |         |            |
| 代理人(译)         | 宋莉                                                                                                                                                      |         |            |
| 优先权            | 2003204947 2003-07-31 JP<br>2003374430 2003-11-04 JP<br>2004045219 2004-02-20 JP                                                                        |         |            |
| 其他公开文献         | CN100586244C                                                                                                                                            |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                                                                                                          |         |            |

#### 摘要(译)

公开了具有优良耐热性、成膜性、电荷传输性和发光性的电荷传输材料，及具有高亮度和高发光效率并具有高寿命的有机电致发光元件。本发明涉及包括一种化合物的电荷传输材料和使用该电荷传输材料的有机电致发光元件，所述化合物在其分子内具有在2 -、4 - 和6 - 位取代的两个或多个吡啶环，这些环基本上相互不共轭(条件是吡啶环3 - 和5 - 位可被任选地取代)，以及包括该电荷传输材料的有机电致发光元件。

