

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680005392.4

[43] 公开日 2008年2月13日

[11] 公开号 CN 101124292A

[22] 申请日 2006.11.17
[21] 申请号 200680005392.4
[30] 优先权
 [32] 2005.11.18 [33] KR [31] 10-2005-0111004
 [32] 2006.5.17 [33] KR [31] 10-2006-0044097
[86] 国际申请 PCT/KR2006/004863 2006.11.17
[87] 国际公布 WO2007/058503 英 2007.5.24
[85] 进入国家阶段日期 2007.8.20
[71] 申请人 LG 化学株式会社
 地址 韩国首尔
[72] 发明人 金公谦 张惠荣 洪性信 吕性珍
 全相映

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司
 代理人 朱梅 徐志明

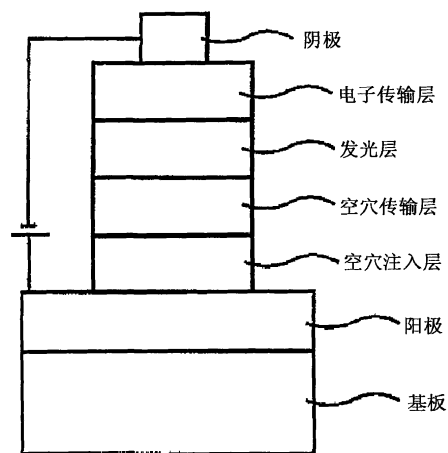
权利要求书 36 页 说明书 82 页 附图 1 页

[54] 发明名称

发光材料及使用该发光材料的有机发光二极管

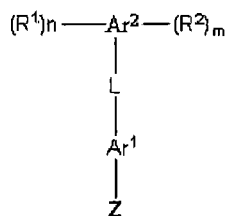
[57] 摘要

本发明提供一种新结构的发光材料以及使用该发光材料的有机发光二极管。



1、一种由下面化学式 1 表示的化合物:

[化学式 1]



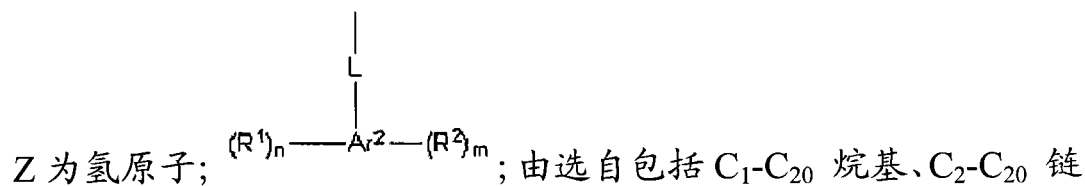
其中, Ar^1 为由选自包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基和芳基胺基的组的至少一个基团取代的或未取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 亚芳基,

Ar^2 为 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基, 其在除了与 $-(R^1)_n$ 、 $-(R^2)_m$ 和 L 键合的位置之外的位置含有氢原子,

L 为直接键; 由选自包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基和 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 亚芳基; 或由选自包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基和 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂亚芳基,

R^1 和 R^2 各独立地为 Ar^3 或 Ar^3 , 且在

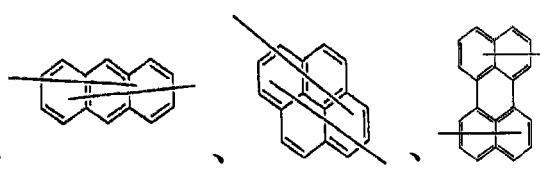
Ar^2 为 C_6 芳基的情况下, 不位于相对于 L 的对位, 其中 Ar^3 为由选自包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基和芳基胺基的组的至少一个基团取代的或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基; 或由选自包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基和 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基,



由选自包括 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₃-C₂₀ 杂环烷基、C₆-C₂₀ 芳基和 C₅-C₂₀ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基; 由选自包括 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₃-C₂₀ 杂环烷基、C₆-C₂₀ 芳基和 C₅-C₂₀ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C₂-C₂₀ 链烯基; 由选自包括 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₃-C₂₀ 杂环烷基、C₆-C₂₀ 芳基和 C₅-C₂₀ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C₂-C₂₀ 炔基; 由选自包括 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₃-C₂₀ 杂环烷基、C₆-C₂₀ 芳基和 C₅-C₂₀ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基; 或由选自包括 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₃-C₂₀ 杂环烷基、C₆-C₂₀ 芳基和 C₅-C₂₀ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C₅-C₂₀ 杂芳基, 以及

n 和 m 各为 0~3 的整数, 条件为 n+m≥1。

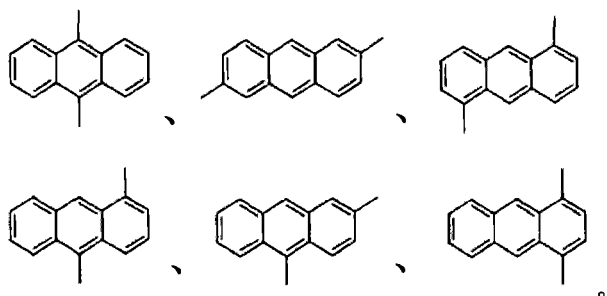
2、根据权利要求 1 所述的化合物, 其中在化学式 1 中, Ar¹ 为选

自包括  的组的基团, 且这些基团可以

由选自包括 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₃-C₂₀ 杂环烷基、C₆-C₂₀ 芳基和 C₅-C₂₀ 杂芳基的组的至少一个基团取代。

3、根据权利要求 1 所述的化合物, 其中在化学式 1 中, Ar¹ 选自由下面结构式表示的亚蒎基团, 并且这些基团可以由选自包括 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 链烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₃-C₂₀ 杂环烷基、

C₆-C₂₀ 芳基和 C₅-C₂₀ 杂芳基的组的至少一个基团取代:



4、根据权利要求 1 所述的化合物, 其中在化学式 1 中, Ar² 选自包括苯基、联苯基、萘基和蒽基的组。

5、根据权利要求 1 所述的化合物, 其中在化学式 1 中, L 为直接键, 或选自包括亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚吡啶基、亚联吡啶基、亚咪唑基、亚苯硫基、亚喹啉基和亚异喹啉基的组。

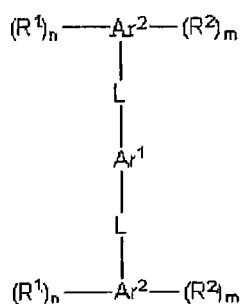
6、根据权利要求 1 所述的化合物, 其中在化学式 1 中, Ar³ 选自包括苯基、联苯基、萘基、蒽基、茈基、茱基、吡啶基、联吡啶基、咪唑基、苯硫基、喹啉基和异喹啉基的组。

7、根据权利要求 1 所述的化合物, 其中在化学式 1 中, Z 选自包

括氢原子、 $(R^1)_n - \text{Ar}^2 - (R^2)_m$ 、苯基、联苯基、萘基、蒽基、茈基、茱基、吡啶基、联吡啶基、咪唑基、苯硫基、喹啉基和异喹啉基的组。

8、根据权利要求 1 所述的化合物, 其中, 化学式 1 的化合物为下面化学式 2 的化合物:

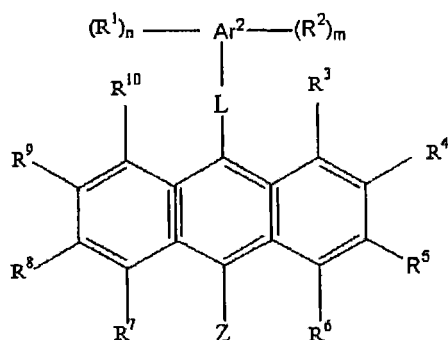
[化学式 2]



其中， Ar^1 、 Ar^2 、 L 、 R^1 、 R^2 、 n 和 m 具有与化学式1中定义的含义。

9、根据权利要求1所述的化合物，其中，化学式1的化合物为下面化学式3的化合物：

[化学式3]



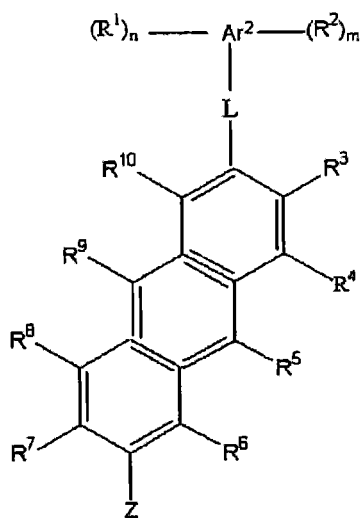
其中， Ar^2 、 L 、 R^1 、 R^2 、 n 、 m 和 Z 具有与化学式1中定义的含义， $R^3 \sim R^{10}$ 彼此相同或不同，其独立地选自包括氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 链烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 炔基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 杂环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_5 - C_{20} 杂芳基和取代或未取代的芳基氨基的组。

10、根据权利要求9所述的化合物，其中， R^3 、 $R^5 \sim R^7$ 、 R^9 和 R^{10} 为氢原子， R^4 和 R^8 彼此相同或不同，其独立地选自包括取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 链烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 炔基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 杂环烷

基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₅-C₂₀ 杂芳基和取代或未取代的芳基氨基的组。

11、根据权利要求 1 所述的化合物，其中，化学式 1 的化合物为下面化学式 4 的化合物：

[化学式 4]



其中， Ar^2 、 L 、 R^1 、 R^2 、 n 、 m 和 Z 具有与化学式 1 中定义的含义，

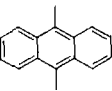




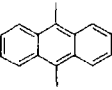




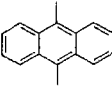







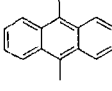


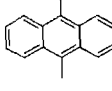




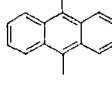
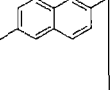



$R^3 \sim R^{10}$ 彼此相同或不同，其独立地选自包括氢原子、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 链烯基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 炔基、取代或未取代的 C₃-C₂₀ 环烷基、取代或未取代的 C₃-C₂₀ 杂环烷基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₅-C₂₀ 杂芳基和取代或未取代的芳基氨基的组。

12、根据权利要求 11 所述的化合物，其中， R^3 、 R^4 、 $R^6 \sim R^8$ 和 R^{10} 为氢原子，且 R^5 和 R^9 彼此相同或不同，其独立地选自包括取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 链烯基、取代或未取代的 C₂-C₂₀ 炔基、取代或未取代的 C₃-C₂₀ 环烷基、取代或未取代的 C₃-C₂₀ 杂环烷基、取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基、取代或未取代的 C₅-C₂₀ 杂芳

基和取代或未取代的芳基胺基的组。

13、根据权利要求 1 所述的化合物，其中，所述化学式的化合物选自如下面表 1 所示的具有不对称结构的化合物，其中在化学式 1 中，m 等于 0:

[表 1]

	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹	Ar ³	Z
1		直接键				
2		直接键				
3		直接键				
4		直接键				
5		直接键				
6		直接键				
7		直接键				

8		直接键				
9		直接键				
10		直接键				
11		直接键				
12						
13						
14						
15						

16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						

24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						

32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						

40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						

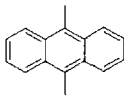

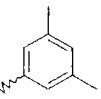
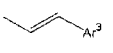


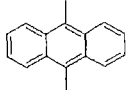

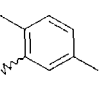
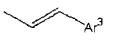


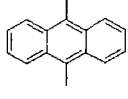

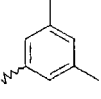
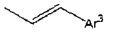


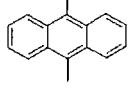

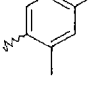
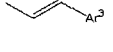


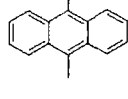

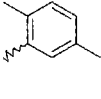
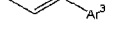


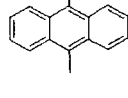

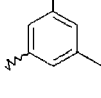
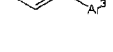


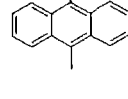

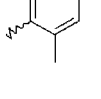



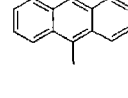

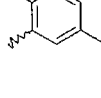



48						
49						
50		直接键				
51		直接键				
52		直接键				
53		直接键				
54		直接键				
55		直接键				

56						
57						
58		直接键				
59		直接键				
60		直接键				

14、根据权利要求 1 所述的化合物，其中，所述化学式 1 的化合物选自如下面表 2 所示的具有不对称结构的化合物，其中在化学式 1 中，m 和 n 都不为 0:

[表 2]

	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹ 和 R ²	Ar ³	Z
61		直接键				
62		直接键				
63		直接键				
64		直接键				
65		直接键				
66		直接键				
67		直接键				

68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						

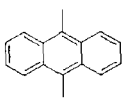


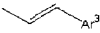

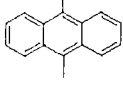




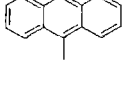




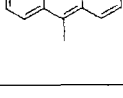




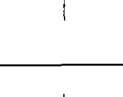






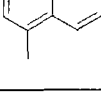


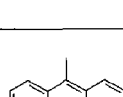

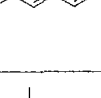
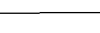

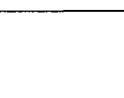

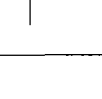


76						
77						
78		直接键				
79		直接键				
80		直接键				
81		直接键				
82						
83						

84						
85						
86						
87						
88						
其中 Ar ² 中的 ~~~ 表示L与其结合的部分						

15、根据权利要求 8 所述的化合物，其中，所述化学式 2 的化合物选自如下面表 3 所示的具有对称结构的化合物，其中在化学式 2 中， $n+m$ 等于 1:

[表 3]

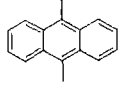



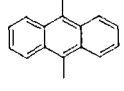



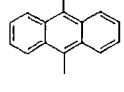



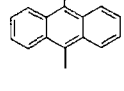




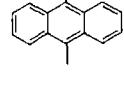




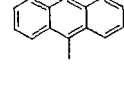




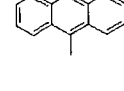




	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹ 或R ²	Ar ³
89		直接键			
90		直接键			
91		直接键			
92		直接键			
93		直接键			
94		直接键			
95					

96					
97					
98					
99					
100					
101					
102					
103					

104					
105					
106					
107					
108					
109					

16、根据权利要求 8 所述的化合物，其中，所述化学式 2 的化合物选自如下面表 4 所示的具有对称结构的化合物，其中在化学式 2 中， n 等于 1 且 m 等于 1：

[表 4]

	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹ 和 R ²	Ar ³
110		直接键			
111		直接键			
112		直接键			
113					
114					
115					
116					

117					
118					
119					
120					
121					
122					
123					

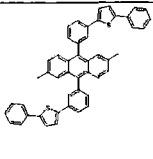



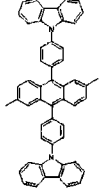



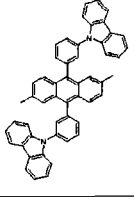



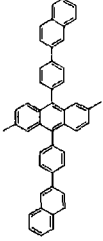



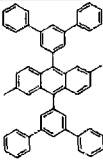



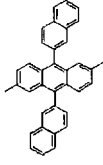




其中 Ar² 中的 ~~~ 表示L与其结合的部分

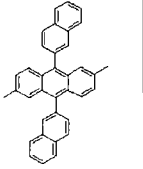
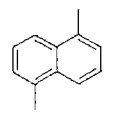

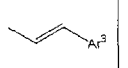

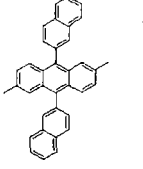
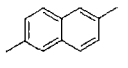

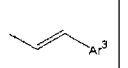

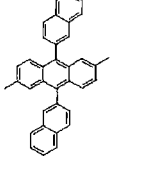
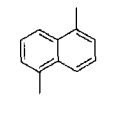

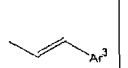

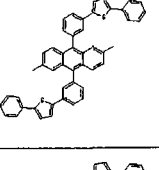


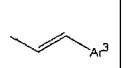

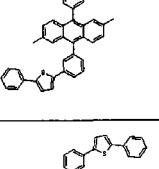
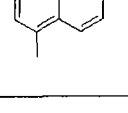

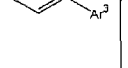

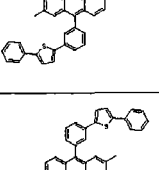




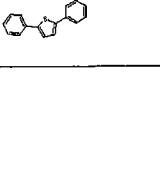
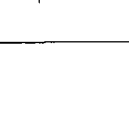



17、根据权利要求 1 所述的化合物，其中，所述化学式 1 的化合物选自如下面表 5 所示的具有不对称结构的化合物，其中 m 等于 0，且 Ar¹ 具有取代基：

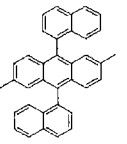
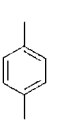
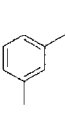
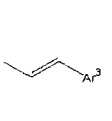
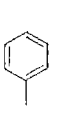
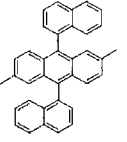
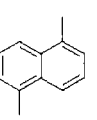
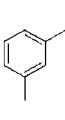
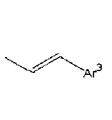
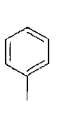
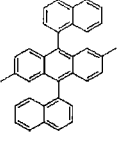
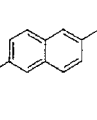
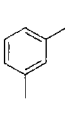
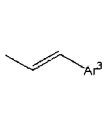
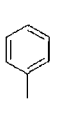
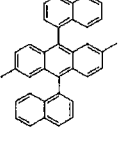
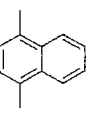
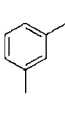
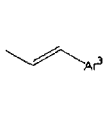
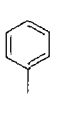
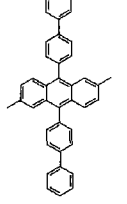
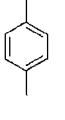
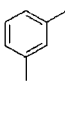
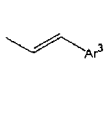
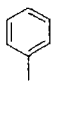
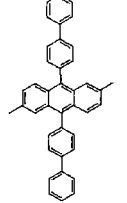
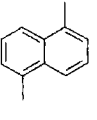
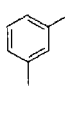
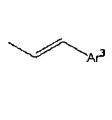
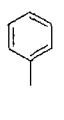
[表 5]

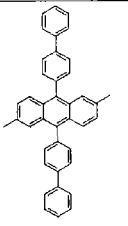
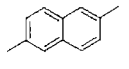

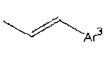

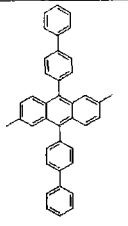
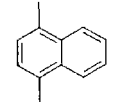

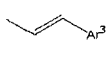

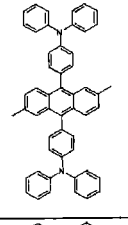
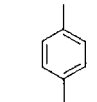

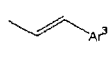

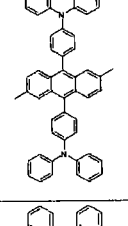
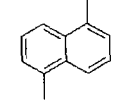

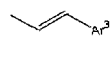

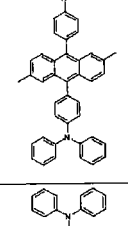
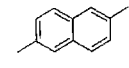

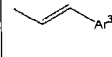

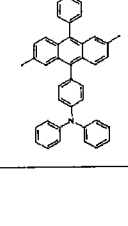
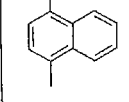

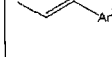

	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹	Ar ³	Z
124		直接键				H
125		直接键				H
126		直接键				H
127		直接键				H
128		直接键				H
129		直接键				H






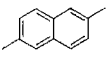








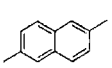



130		直接键				H
131		直接键				H
132		直接键				H
133		直接键				H
134		直接键				H
135		直接键				H

136		直接键				H
137		直接键				H
138		直接键				H
139		直接键				H
140		直接键				H
141						H

142						H
143						H
144						H
145						H
146						H
147						H
148						H

149						H
150						H
151						H
152						H
153						H
154						H

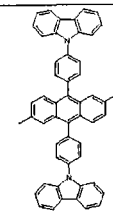

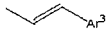

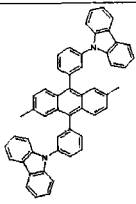

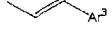

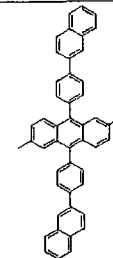

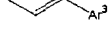

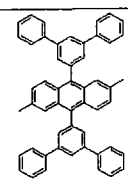

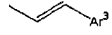

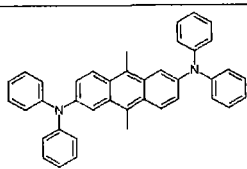

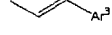

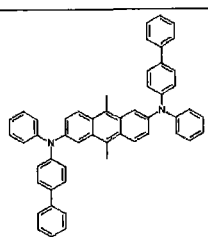

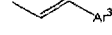

155						H
156						H
157						H
158						H
159						H
160						H

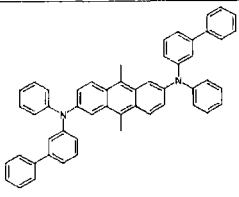

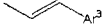

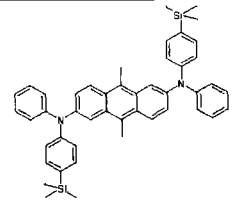



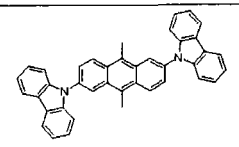

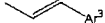

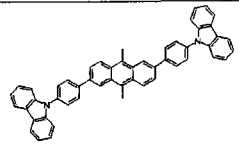



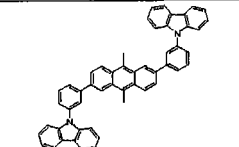



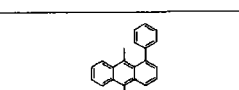



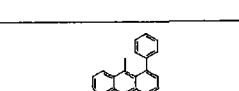



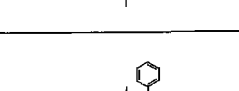



161		直接键				H
162						H
163		直接键				H
164						H


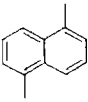
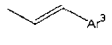
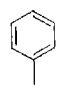

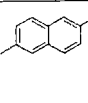
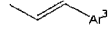
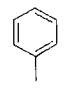

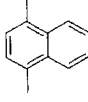
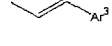
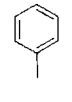

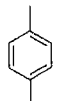
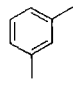
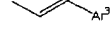
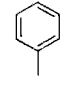

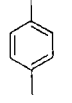
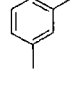
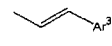
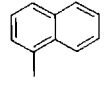

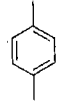
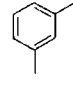
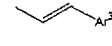
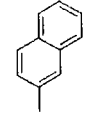

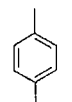
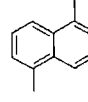
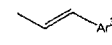
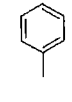

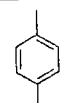
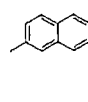
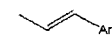
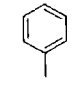

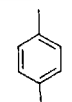
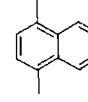
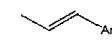
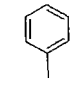
18、根据权利要求 8 所述的化合物，其中，所述化学式 2 的化合物选自如下面表 6 所示的具有对称结构的化合物，其中在化学式 2 中， $n+m$ 等于 1，且 Ar^1 具有取代基：

[表 6]












































	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹ 或R ²	Ar ³
165		直接键			
166		直接键			
167		直接键			
168		直接键			
169		直接键			




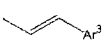



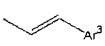




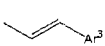

170		直接键			
171		直接键			
172		直接键			
173		直接键			
174		直接键			
175		直接键			

176		直接键			
177		直接键			
178		直接键			
179		直接键			
180		直接键			
181		直接键			
182		直接键			
183		直接键			

184		直接键			
185		直接键			
186		直接键			
187					
188					
189					
190					
191					
191					

192					
193					
194					
195		直接键			
196		直接键			
197		直接键			
198		直接键			
199		直接键			
200		直接键			
201					

202					
203					
204					
205					
206					
207					
208					
209					
210		直接键			

211					
212		直接键			
213					

19、一种有机发光二极管，其包括第一电极、第二电极以及置于第一电极和第二电极之间的至少一层有机材料层，其中，至少一层有机材料层包含根据权利要求 1~18 中任一项所述的化合物。

20、根据权利要求 19 所述的有机发光二极管，其中，所述有机材料层包括发光层，且该发光层包含根据权利要求 1~18 中任一项所述的化合物。

发光材料及使用该发光材料的有机发光二极管

技术领域

本发明涉及一种新结构的发光材料和使用该发光材料的有机发光器件。

本申请要求获得于 2005 年 11 月 18 日提交的韩国专利申请号 10-2005-111004 和于 2006 年 5 月 17 日提交的韩国专利申请号 10-2006-0044097 的优先权，其全部内容在此完全引入作为参考。

背景技术

通常，术语“有机发光现象”指电能通过有机材料转化成光能的现象。利用有机发光现象的有机发光二极管具有通常包括阳极、阴极和置于其间的有机材料层的结构。此处，为了提高有机发光二极管的效率和稳定性，有机材料层可以主要以包括不同材料的层的多层结构形成，例如，空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等。在具有这种结构的有机发光二极管中，当在两个电极之间施加电压时，空穴从阳极以及电子从阴极被注入到有机材料层，注入的空穴和电子结合在一起形成激子。进而，当激子跌到基态时发出光。已知这种有机发光器件具有如自发光、高亮度、高效率、低驱动电压、宽视角、高对比度和高速响应的特性。

用于有机发光二极管的有机材料层的材料根据其功能可以分成发光材料和电荷传输材料，如空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料和电子注入材料。而且，发光材料根据分子量可以分成高分子量型发光材料或低分子量型发光材料，其范围根据发光机理为从源自单线激发态的电子的荧光材料至源自三线激发态的电子的磷光材料。进一

步地，发光材料根据发光颜色可以分成蓝色、绿色或红色发光材料，以及用于呈现出更加自然的颜色所需的黄色或橙色发光材料。

另一方面，由于分子间相互作用引起的最大发光波长移至较长波长，所以器件的效率下降，当只使用一种材料用于发光材料时，色纯度变差且发光效率降低，因此为了通过能量转移提高色纯度和发光效率，可以使用主体/掺杂体体系作为发光材料。其原理是如果少量具有比主体小的能带隙的掺杂体形成发光层，则发光层中产生的激子被传输到掺杂体，从而发出具有高效率的光。此处，由于主体的波长根据掺杂体的波长移动，所以根据掺杂体的种类可以获得具有所需波长的光。

为了使有机发光二极管充分表现出上述优异的特性，构成器件中的有机层的材料，例如空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料和电子注入材料应基本上由稳定和有效的材料组成。然而，用于有机发光二极管的稳定和有效的有机材料层材料的开发还没有完全实现。因此，一直需要开发新材料。

发明内容

技术问题

本发明人已经发现一种新结构的发光材料，并且已经发现这种发光材料可以用作有机发光二极管中的有机材料层的材料，特别是用作发光材料。

技术方案

因此，本发明的目的是提供一种新结构的发光材料及使用该发光材料的有机发光二极管。

有益效果

本发明的化合物为新结构的发光材料，其特别是在有机发光二极管中，不仅可以单独用作发光材料，而且可以用作与适当的发光掺杂体组合使用的发光主体，或与适当的发光主体组合使用的发光掺杂体。

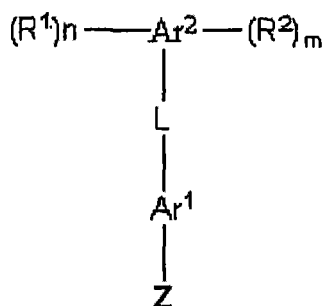
附图说明

图 1 为举例说明根据本发明的一个实施方式的有机发光二极管的结构图。

具体实施方式

本发明提供了一种由下面化学式 1 表示的化合物：

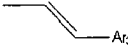
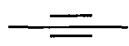
[化学式 1]




其中， Ar^1 为由选自包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基和芳基胺基的组的至少一个基团取代的或未取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 亚芳基，

Ar^2 为 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基，其在除了与 $-(R^1)_n$ 、 $-(R^2)_m$ 和 L 键合的位置之外的位置含有氢原子，

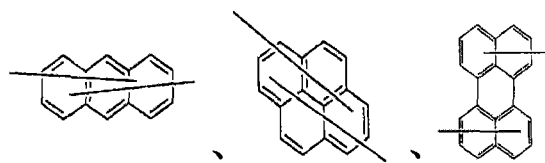
L 为直接键；由选自包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基和 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 亚芳基；或由选自包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基和 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 杂亚芳基，

R^1 和 R^2 各独立地为  或 , 且在 Ar^2 为 C_6 芳基的情况下, 不位于相对于 L 的对位, 其中 Ar^3 为由选自包括 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_3 - C_{20} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{20} 杂芳基和芳基氨基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基; 或由选自包括 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_3 - C_{20} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_5 - C_{20} 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C_5 - C_{20} 杂芳基,

Z 为氢原子; ; 由选自包括 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_3 - C_{20} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_5 - C_{20} 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基; 由选自包括 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_3 - C_{20} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_5 - C_{20} 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C_2 - C_{20} 链烯基; 由选自包括 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_3 - C_{20} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_5 - C_{20} 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C_2 - C_{20} 炔基; 由选自包括 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_3 - C_{20} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_5 - C_{20} 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基; 或由选自包括 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_3 - C_{20} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_5 - C_{20} 杂芳基的组的至少一个基团取代的或未取代的 C_5 - C_{20} 杂芳基, 以及

n 和 m 各为 0~3 的整数, 条件为 $n+m \geq 1$ 。

在化学式 1 的化合物中, Ar^1 优选选自包括



的组的基团，且这些基团可以由选自包括 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_3 - C_{20} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_5 - C_{20} 杂芳基的组的至少一个基团取代。

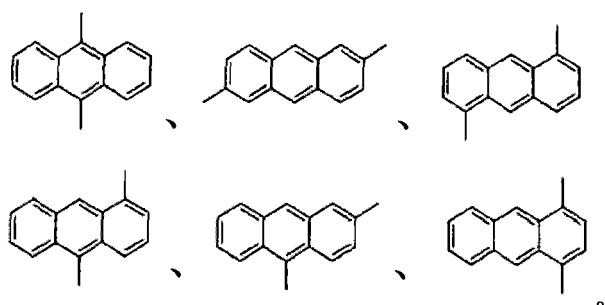
在化学式 1 的化合物中， Ar^2 优选为苯基、联苯基、萘基或蒽基。

在化学式 1 的化合物中，L 优选为直接键；或选自包括亚芳基的组，如亚苯基、亚联苯基和亚萘基(naphthalene)；或选自包括杂亚芳基的组，如亚吡啶基(pyridylene)、亚联吡啶基(bipyridylene)、亚咔唑基(carbazolene)、亚苯硫基(thiophenylene)、亚喹啉基(quinolylene)和亚异喹啉基(isoquinolylene)。

在化学式 1 的化合物中， Ar^3 优选选自包括芳基的组，如苯基、联苯基、萘基、蒽基、芘基和茈萘基(perylenyl)；或选自包括杂芳基的组，如吡啶基、联吡啶基、咔唑基、苯硫基、喹啉基和异喹啉基。

在化学式 1 的化合物中，Z 优选选自包括氢原子， $(R^1)_n - \overset{\text{L}}{\underset{\text{L}}{\text{Ar}^2}} - (R^2)_m$ ，如苯基、联苯基、萘基、蒽基、芘基和茈萘基的芳基的组，或选自包括如吡啶基、联吡啶基、咔唑基、苯硫基、喹啉基和异喹啉基的杂芳基的组。

在化学式 1 的化合物中， Ar^1 更优选选自由下面结构式表示的亚蒽基(anthracenylene)，并且这些基团可以由选自包括 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_3 - C_{20} 杂环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_5 - C_{20} 杂芳基的组的至少一个基团取代：



本发明中使用的取代基的定义如下。

烷基优选具有 1~20 个碳原子。其具体例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基和庚基，但不限于此。

链烯基优选具有 2~20 个碳原子。其具体例子包括次甲基、乙烯基和丙烯基(propylenyl)，但不限于此。

环烷基优选具有 3~20 个碳原子，并且不引起位阻。其具体例子更优选包括环戊基或环己基，但不限于此。

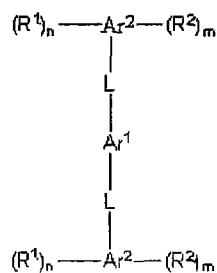
芳基包括选自包括苯基、萘基、蒽基、联苯基、茚基和茱基的组的那些基团，但不限于此。

杂芳基包括选自包括吡啶基、联吡啶基、吡啶基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基和喹啉基的组的那些基团，但不限于此。

芳基胺基优选为由 C₆-C₂₀ 芳基取代的胺基，且所述芳基可以由芳烯基(arylalkenyl)取代，但不限于此。

化学式 1 的化合物可以为由下面化学式 2 表示的化合物。

[化学式 2]

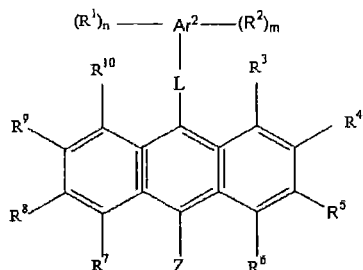


其中，Ar¹、Ar²、L、R¹、R²、n 和 m 具有与化学式 1 中定义的相

同的含义。

而且，化学式 1 的化合物可以为由下面化学式 3 表示的化合物。

[化学式 3]



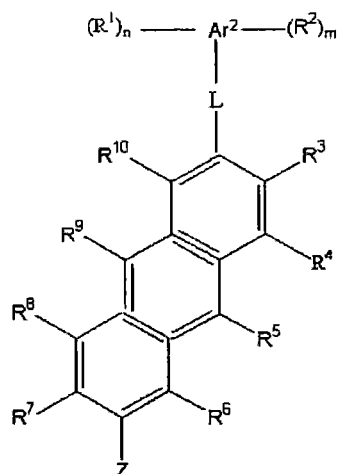
其中， Ar^2 、 L 、 R^1 、 R^2 、 n 、 m 和 Z 具有与化学式 1 中定义的含义。

$R^3 \sim R^{10}$ 彼此相同或不同，其独立地选自包括氢原子、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 链烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 炔基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 杂环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_5 - C_{20} 杂芳基、和取代或未取代的芳基氨基的组。

在化学式 3 中， R^3 、 $R^5 \sim R^7$ 、 R^9 和 R^{10} 为氢原子， R^4 和 R^8 彼此相同或不同，其优选独立地选自包括取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 链烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 炔基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 杂环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_5 - C_{20} 杂芳基和取代或未取代的芳基氨基的组。

进一步地，化学式 1 的化合物可以为由下面化学式 4 表示的化合物。

[化学式 4]



其中， Ar^2 、 L 、 R^1 、 R^2 、 n 、 m 和 Z 具有与化学式 1 中定义的相同的含义。




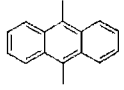




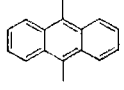


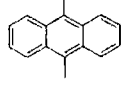



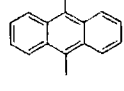

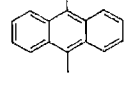




$R^3 \sim R^{10}$ 彼此相同或不同，其独立地选自包括氢原子、取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_2-C_{20} 链烯基、取代或未取代的 C_2-C_{20} 炔基、取代或未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_3-C_{20} 杂环烷基、取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_5-C_{20} 杂芳基和取代或未取代的芳基胺基的组。

在化学式 4 中， R^3 、 R^4 、 $R^6 \sim R^8$ 和 R^{10} 为氢原子， R^5 和 R^9 彼此相同或不同，其优选独立地选自包括取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_2-C_{20} 链烯基、取代或未取代的 C_2-C_{20} 炔基、取代或未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_3-C_{20} 杂环烷基、取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_5-C_{20} 杂芳基和取代或未取代的芳基胺基的组。

在下面表 1~6 中示出了化学式 1 的化合物的具体例子，但不限于此。

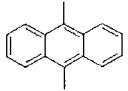




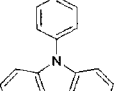
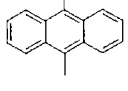




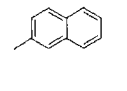
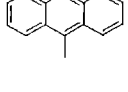




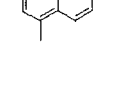
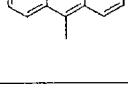




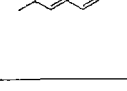
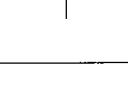




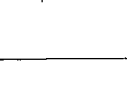





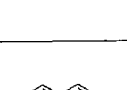
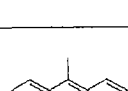




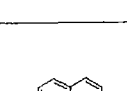






下面表 1 示出了具有不对称结构的化合物的具体例子，其中在化学式 1 中， m 等于 0。

[表 1]

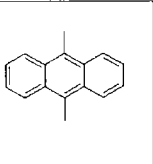
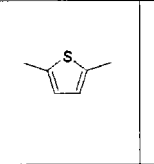
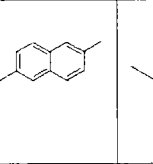
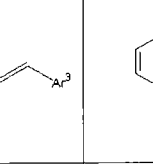
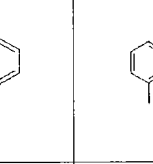
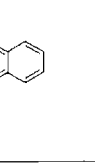
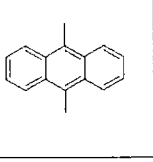
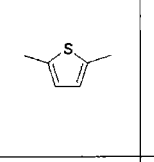
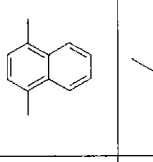
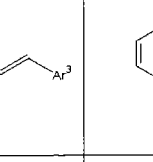
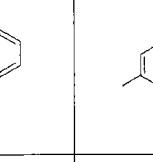
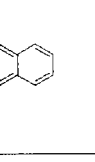
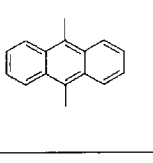
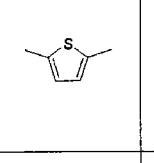
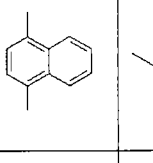
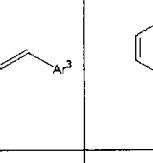
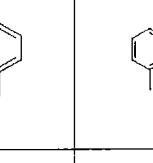
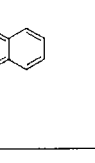
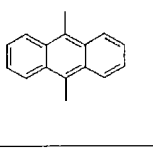
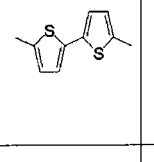
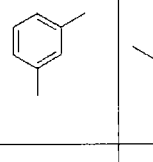
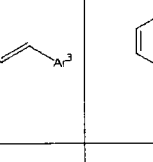
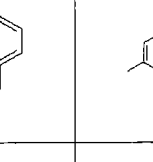
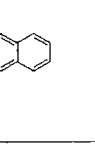
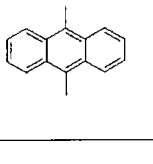
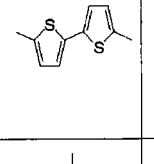
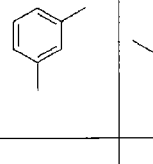
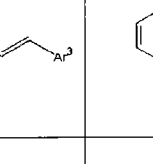
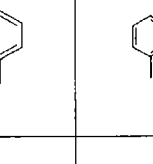
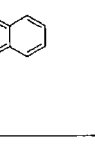
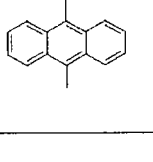
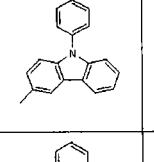
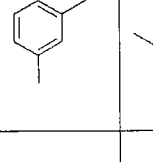
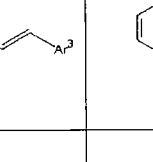
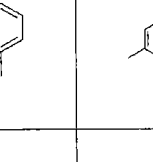
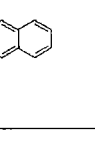
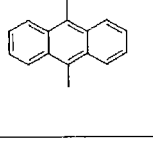
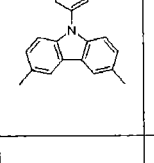
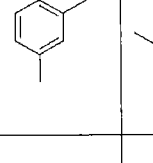
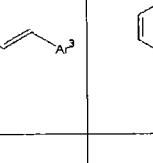
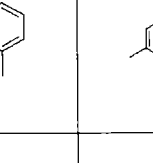
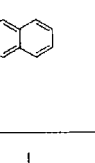
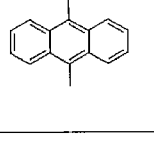
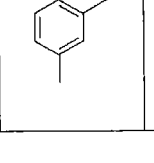
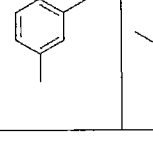
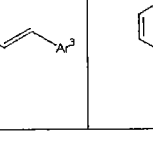
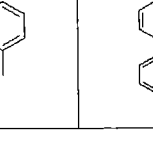
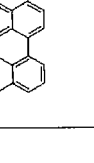
	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹	Ar ³	Z
1		直接键				
2		直接键				
3		直接键				
4		直接键				
5		直接键				
6		直接键				
7		直接键				

8		直接键				
9		直接键				
10		直接键				
11		直接键				
12						
13						
14						
15						

16						
17						
18						
19						
20						
21						
22						
23						

24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						

32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						
39						

40						
41						
42						
43						
44						
45						
46						
47						

48						
49						
50		直接键				
51		直接键				
52		直接键				
53		直接键				
54		直接键				
55		直接键				

56						
57						
58		直接键				
59		直接键				
60		直接键				

下面表 2 示出了具有不对称结构的化合物的具体例子，其中在化学式 1 中，n 和 m 都不为 0。

[表 2]

	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹ 和 R ²	Ar ³	Z
61		直接键				
62		直接键				
63		直接键				
64		直接键				
65		直接键				
66		直接键				
67		直接键				

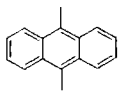



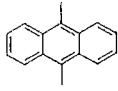



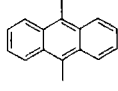



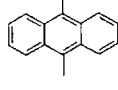
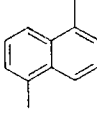


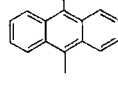
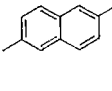


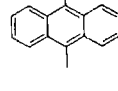
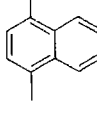


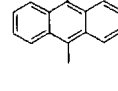




68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						

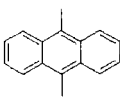




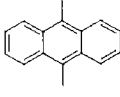




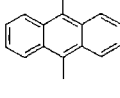




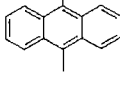




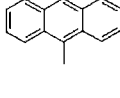




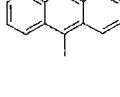

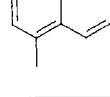


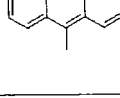

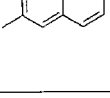


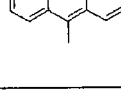

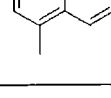


76						
77						
78		直接键				
79		直接键				
80		直接键				
81		直接键				
82						
83						

84						
85						
86						
87						
88						
其中 Ar ² 中的 ~~~ 表示L与其结合的部分						

下面表 3 示出了具有对称结构的化合物的具体例子，其中在化学式 2 中， $n+m$ 等于 1。

[表 3]

	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹ 或R ²	Ar ³
89		直接键			
90		直接键			
91		直接键			
92		直接键			
93		直接键			
94		直接键			
95					

96					
97					
98					
99					
100					
101					
102					
103					

104					
105					
106					
107					
108					
109					

下面表 4 示出了具有对称结构的化合物的具体例子，其中在化学式 2 中， n 等于 1，且 m 等于 1。

[表 4]

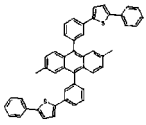


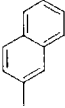
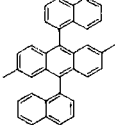



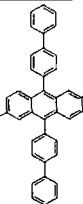



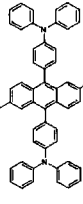



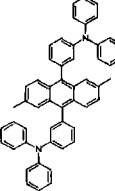



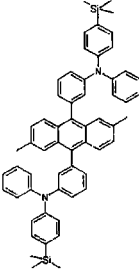



	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹ 和 R ²	Ar ³
110		直接键			
111		直接键			
112		直接键			
113					
114					
115					
116					

117					
118					
119					
120					
121					
122					
123					
其中 Ar ² 中的 ~~~ 表示L与其结合的部分					

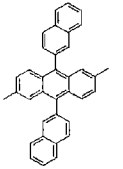
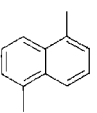



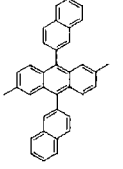




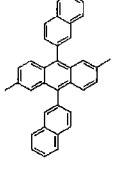




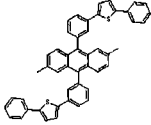




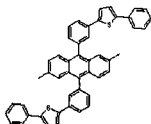




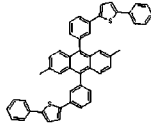




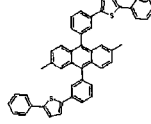




下面表 5 示出了具有不对称结构的化合物的具体例子，其中在化学式 1 中，m 等于 0，且 Ar¹ 具有取代基。

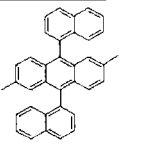
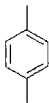

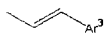

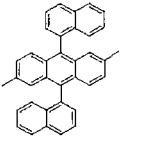
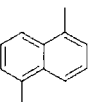

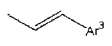

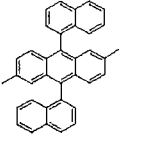
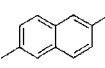

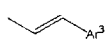

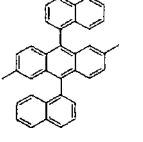
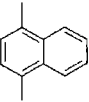

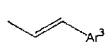

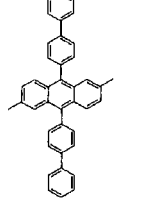
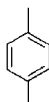

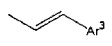

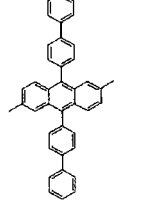
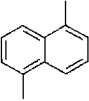

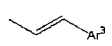

[表 5]

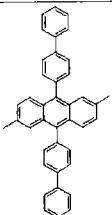
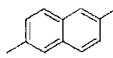

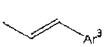

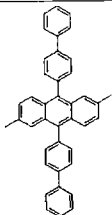
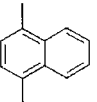

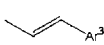

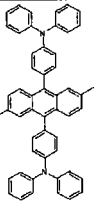


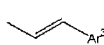

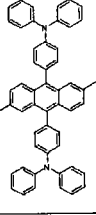
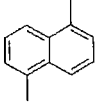

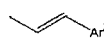

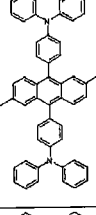
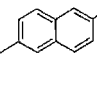

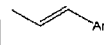

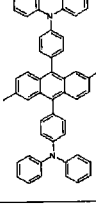
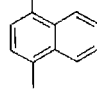

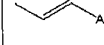

	Ar ¹	L	Ar ²	R ¹	Ar ³	Z
124		直接键				H
125		直接键				H
126		直接键				H
127		直接键				H
128		直接键				H
129		直接键				H



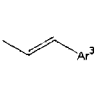


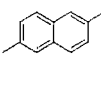

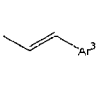



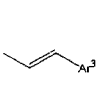


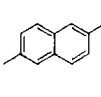

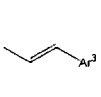

130		直接键				H
131		直接键				H
132		直接键				H
133		直接键				H
134		直接键				H
135		直接键				H

136		直接键				H
137		直接键				H
138		直接键				H
139		直接键				H
140		直接键				H
141						H

142						H
143						H
144						H
145						H
146						H
147						H
148						H

149						H
150						H
151						H
152						H
153						H
154						H

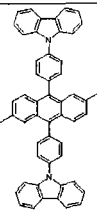

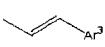

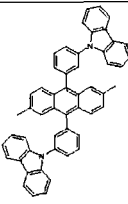

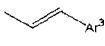

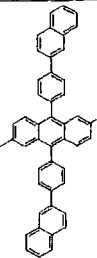

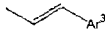

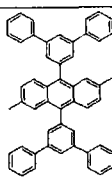

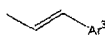

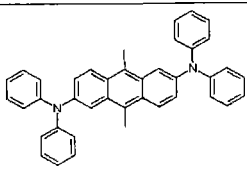

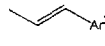

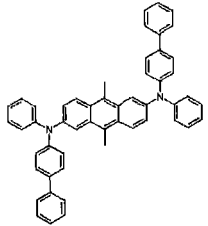

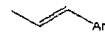

155						H
156						H
157						H
158						H
159						H
160						H

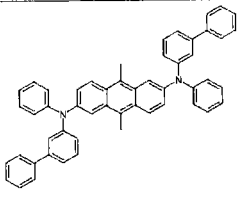



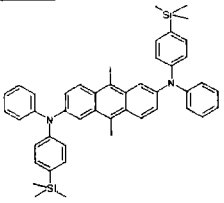



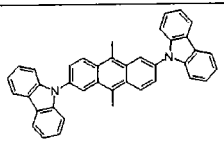



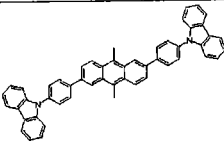



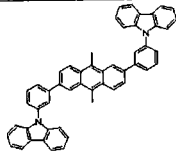














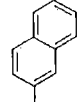
161		直接键				H
162						H
163		直接键				H
164						H

下面表 6 示出了具有对称结构的化合物的具体例子，其中在化学式 2 中， $n+m$ 等于 1，且 Ar^1 具有取代基。

[表 6]

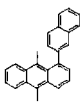
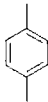
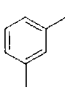
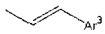
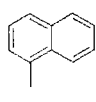
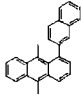
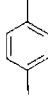
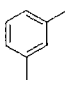
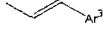
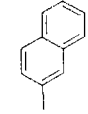
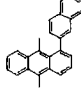
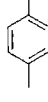
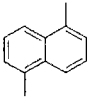
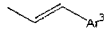

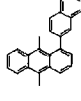
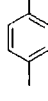



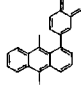
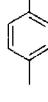
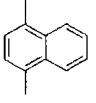


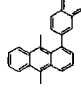
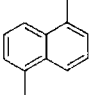
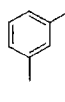
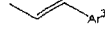

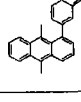
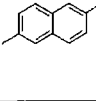
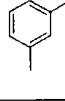


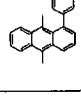
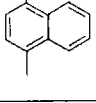







	Ar^1	L	Ar^2	R^1 或 R^2	Ar^3
165		直接键			
166		直接键			
167		直接键			
168		直接键			
169		直接键			




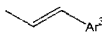

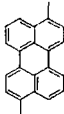

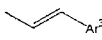

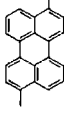


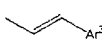

170		直接键			
171		直接键			
172		直接键			
173		直接键			
174		直接键			
175		直接键			

176		直接键			
177		直接键			
178		直接键			
179		直接键			
180		直接键			
181		直接键			
182		直接键			
183		直接键			

184		直接键			
185		直接键			
186		直接键			
187					
188					
189					
190					
191					
191					

192					
193					
194					
195		直接键			
196		直接键			
197		直接键			
198		直接键			
199		直接键			
200		直接键			
201					

202					
203					
204					
205					
206					
207					
208					
209					
210		直接键			

211					
212		直接键			
213					

根据本发明的化学式 1 的化合物具有以下特征结构，至少两个荧光团，即取代的 Ar^1 和取代的 Ar^2 相对于 L 以大角度彼此扭转，从而没有共轭连接或共轭被削弱。而且，如果发光波长变得太长，则引起能量从主体材料传递至掺杂体材料变得更难的问题。然而，对于根据本发明的化学式 1 的化合物，双键或三键是在发光波长没有变长的位置，即邻位或间位，而不是对位。而且特别是，引入单聚苯乙烯基而不是二聚苯乙烯基，赋予苯乙烯基的结构柔性，其可以增加膜的稳定性。通过这些特征，与空穴传输层或电子传输层相接触的层的形成改善了界面特性，从而提供了在器件的使用期限中发挥有利作用的结构。因此，如果使用具有适当能级的结构的化学式 1 的化合物作为发光材料，如有机发光二极管中的主体和掺杂体，则能够有效地进行从主体到掺杂体的能量传递，从而显著提高器件的效率。

具体而言，通过化学式 1 的化合物 1 结构的例子(见表 1)，(2,5-苯乙烯基)-1-苯基部分和 9-(2-萘基)蒽部分以大约 90 度彼此扭转，并且它们彼此化学键合，但不对彼此的共轭产生很大影响，其在波段中能显示出发光光谱且各独立地彼此相似或相同。也就是说， Ar^1 ，例如，与蒽键合的取代基特征在于，其不仅仅对热稳定性和膜形态具有作用，而且还对蒽中心向掺杂体的能量传递具有间接或直接的作用。因此，本发明意欲将这种结构的化合物用于有机发光二极管中，从而提高器

件的效率和使用期限。

此外，根据本发明的化学式 1 的化合物可以通过在钯[II]催化剂和碱(例如，如乙酸钾的无机碱)存在下，将链烯基或炔基取代的溴苯或链烯基或炔基取代的碘苯以及葱硼酸作为起始原料，经过芳基-芳基 Suzuki 偶合反应法以引入取代基而制备。制备根据本发明的化学式 1 的化合物的具体方法在实施例中举例说明。

而且，本发明提供了一种包括第一电极、第二电极和置于第一电极与第二电极之间的至少一层有机材料层的有机发光二极管，其中至少一层有机材料层包含化学式 1 的化合物。

本发明的上述化合物特别是在有机发光二极管中，不仅可以单独用作发光材料，而且可以与适当的发光掺杂体结合用作发光主体，或与适当的发光主体结合用作发光掺杂体。

除了使用根据本发明的上述化合物形成有机发光二极管的有机材料层，特别是发光层之外，本发明的有机发光二极管可以通过使用将在后面描述的用于制造有机发光二极管的常规方法和材料制造。

根据本发明的一个实施方式，有机发光二极管可以形成为包括第一电极、第二电极和置于其间的有机材料层的结构，并且除了将上述根据本发明的化合物用于有机发光二极管中的至少一层有机材料层之外，可以使用用于制造有机发光二极管的常规方法和材料制造。根据本发明的有机发光二极管的结构在图 1 中示出。

例如，根据本发明的有机发光二极管可以通过以下步骤制造：使用如溅射法或电子束蒸发法的 PVD(物理蒸气沉积)法在基板上沉积金属或导电金属氧化物以形成阳极；在阳极上形成包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层；然后在其上面沉积可用作阴极的材料。或者，可以通过在基板上依次沉积阴极材料、有机

材料层和阳极材料来制造有机发光二极管(见 PCT 专利申请公开号 WO2003/012890)。

所述有机材料层可以是包含空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层等的多层结构,但不限于此,且可以是单层结构。而且,有机材料层可以使用各种聚合材料通过不同于沉积法的溶剂法,例如旋涂法、浸涂法、刮刀涂布法、丝网印刷法、喷墨印刷法和热转印法,形成具有较少的层数。

阳极材料优选为具有高功函的材料,以通常使空穴易于注入有机层材料。可用于本发明中的阳极材料的具体例子包括如钒、铬、铜、锌和金的金属或其合金,如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO)的金属氧化物,如 ZnO:Al 和 SnO₂:Sb 的金属和氧化物的组合,如聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(乙烯-1,2-二氧)噻吩](PEDT)、聚吡咯及聚苯胺的导电聚合物,但不限于此。

阴极材料优选为具有低功函的材料,以通常使电子易于注入有机材料层。阴极材料的具体例子包括如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅的金属或其合金,如 LiF/Al 和 LiO₂/Al 的多层结构材料,但不限于此。

空穴注入材料为易于在低电压下使空穴从阳极注入的材料。空穴注入材料的 HOMO (最高占有分子轨道)水平优选设置在阳极材料的功函和其邻近有机材料层的 HOMO 水平之间。空穴注入材料的具体例子包括金属卟啉、低聚噻吩和芳基胺系列的有机材料,六腈六氮杂苯并菲(hexanitriple hexaazatriphenylene)和喹吡啶酮系列的有机材料,茈系列的有机材料,葱醌、聚苯胺和聚噻吩系列的导电聚合物,但不限于此。

空穴传输材料为具有高空穴迁移率的材料,其能将空穴从阳极或空穴注入层向发光层传输。其具体例子包括芳基胺系列的有机材料、

导电聚合物及同时具有共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物，但不限于此。

发光材料为能够通过接收和再结合来自空穴传输层的空穴和来自电子传输层的电子而发射可见光的材料，优选为对于荧光和磷光具有高量子效率的材料。其具体例子包括 8-羟基喹啉铝络合物(Alq_3)；咔唑系列的化合物；二聚苯乙烯基化合物； BAIq ；10-羟基苯并喹啉-金属化合物；苯并噻唑、苯并噻唑(benzthiazole)和苯并咪唑系列的化合物；聚对苯乙炔(PPV)系列的聚合物；螺环化合物；以及聚芴和红荧烯系列的化合物；但不限于此。

电子传输材料适宜为具有高电子迁移率的材料，其可以将电子从阴极传输至发光层。其具体例子包括 8-羟基喹啉铝络合物(Alq_3)、包括 Alq_3 的络合物、有机自由基化合物及羟基黄酮-金属络合物，但不限于此。

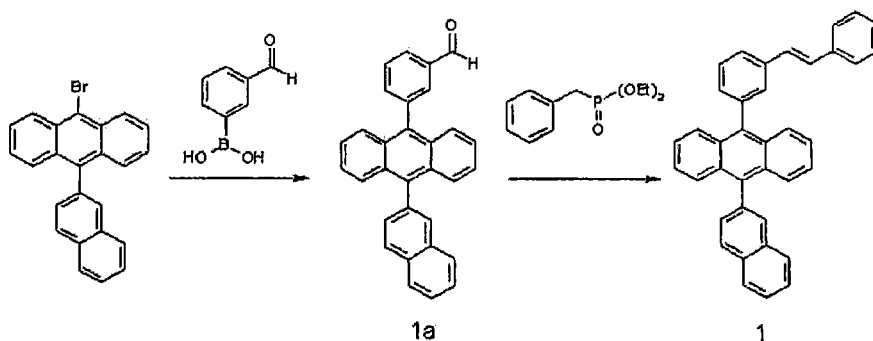
根据所用的材料，根据本发明的有机发光二极管可以为前面、背面或双面发光。

根据与用于有机发光二极管的原理相似的原理，根据本发明的化合物可以用于包括有机太阳能电池、有机感光导体和有机晶体管的有机电子器件。

实施例

下文，将通过实施例和试验实施例更详细地描述本发明，但是本发明的范围不限于此。

实施例 1: 化合物 1 的合成



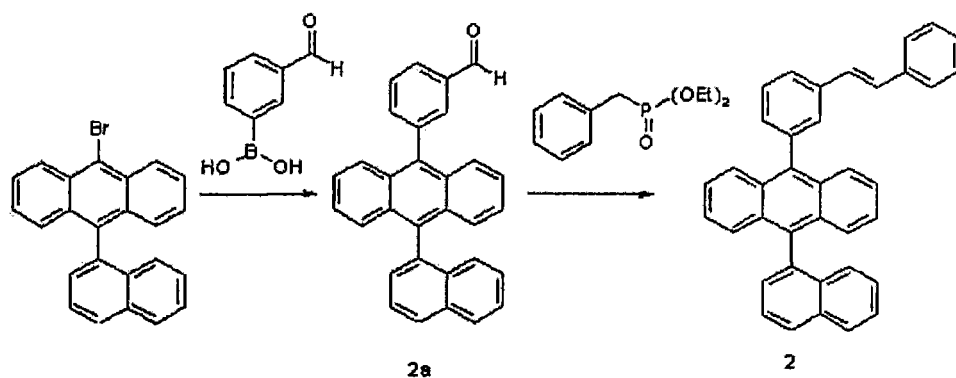
1-A. 化合物1a的合成

在 N_2 下, 向通过将9-溴-10-(2-萘基)蒽(18 g, 46.1 mmol)溶于THF (150 mL)中得到的溶液中加入通过将3-甲酰基苯硼酸(8.4 g, 56.2 mmol)溶于EtOH (50 mL)得到的溶液。将通过溶解 K_2CO_3 (26 g, 187.6 mmol)于 H_2O (100 mL)中得到的溶液加入该混合物, 最后加入 $Pd(PPh_3)_4$ (1.1 g, 0.9 mmol), 并在回流下搅拌混合物约17小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并从混合的反应溶液中分离有机相, 并过滤以得到固体。将固体再溶于THF中, 并通过柱层析纯化。然后, 将残留物以THF和乙醇重结晶, 从而得到化合物1a(18.6 g, 97%)。MS [M] = 408

1-B: 化合物1的合成

将苯甲基磷酸二乙醚(1.2 mL, 5.8 mmol)、氢化钠(0.29 g, 7.2 mmol), 18-冠醚-6(18-crown-6) (0.1 g, 0.48 mmol)加入到THF (100 mL)中, 并在 $0^\circ C$ 、 N_2 下将1-A的方法中制得的化合物1a (2 g, 4.8 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约12小时。反应完成后, 向混合反应溶液中加入THF和 H_2O 。分离有机相, 在 $MgSO_4$ 上干燥, 然后浓缩。残留物以THF/EtOH重结晶, 从而得到化合物1 (1.5 g, 65%)。MS [M+H] = 483

实施例 2: 化合物 2 的合成



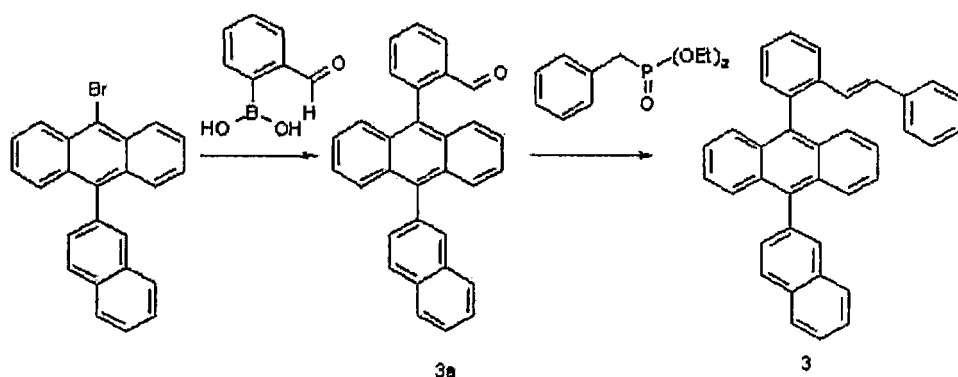
2-A. 化合物 2a 的合成

在 N_2 下，向通过将9-溴-10-(1-萘基)蒽(5 g, 13 mmol)溶于THF (70 mL)中得到的溶液中加入通过将3-甲酰基苯硼酸(2.3 g, 15.6 mmol)溶于EtOH (40 mL)得到的溶液。将通过溶解 K_2CO_3 (7 g, 52 mmol)于 H_2O (25 mL)中得到的溶液加入该混合物，最后加入 $Pd(PPh_3)_4$ (0.23 g, 0.3 mmol)，并在回流下搅拌混合物约17小时。反应完成后，将混合物冷却至室温，并从混合的反应溶液中分离有机相，并过滤以得到固体。将固体再溶于THF中，并通过柱层析纯化。然后，将残留物以THF和乙醇重结晶，从而得到化合物2a (2.9 g, 55%)。MS [M] = 408

2-B. 化合物2的合成

将苯甲基磷酸二乙醚(1.2 mL, 5.8 mmol)、氢氧化钠(0.29 g, 7.2 mmol), 18-冠醚-6 (0.1 g, 0.48 mmol)加入到THF (100 mL)中，并在 $0^\circ C$ 、 N_2 下将2-A的方法中制得的化合物2a (2 g, 4.8 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约12小时。反应完成后，向混合反应溶液中加入THF和 H_2O 。分离有机相，在 $MgSO_4$ 上干燥，然后浓缩。残留物以THF/EtOH重结晶，从而得到化合物2(2.2 g, 96%)。MS [M+H] = 483

实施例3: 化合物3的合成



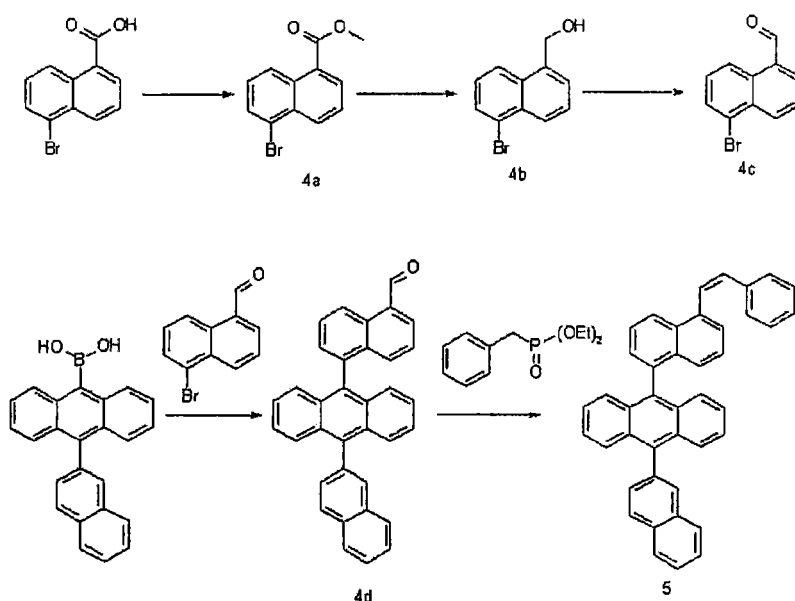
3-A. 化合物 3a 的合成

在 N_2 下，向通过将9-溴-10-(2-萘基)蒽(5 g, 13 mmol)溶于THF (70 mL)中得到的溶液中加入通过将2-甲酰基苯硼酸(2.3 g, 15.6 mmol)溶于EtOH (40 mL)得到的溶液。将通过溶解 K_2CO_3 (7 g, 52 mmol)于 H_2O (25 mL)中得到的溶液加入该混合物，最后加入 $Pd(PPh_3)_4$ (0.23 g, 0.3 mmol)，并在回流下搅拌混合物约17小时。反应完成后，将混合物冷却至室温，并从混合的反应溶液中分离有机相，并过滤以得到固体。将固体再溶于THF中，并通过柱层析纯化。然后，将残留物以THF和乙醇重结晶，从而得到化合物3a (2.9 g, 55%)。MS [M] = 408

3-B. 化合物3的合成

将苯甲基磷酸二乙醚(1.2 mL, 5.8 mmol)、氢化钠(0.29 g, 7.2 mmol), 18-冠醚-6 (0.1 g, 0.48 mmol)加入到THF (100 mL)中，并在 $0^\circ C$ 、 N_2 下将3-A的方法中制得的化合物3a (2 g, 4.8 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约12小时。反应完成后，向混合反应溶液中加入THF和 H_2O 。分离有机相，在 $MgSO_4$ 上干燥，然后浓缩。残留物以THF/EtOH重结晶，从而得到化合物3(2.2 g, 96%)。MS [M+H] = 483

实施例 4: 化合物 5 的合成



4-A. 化合物 4a 的合成

向通过加入 6-溴-2-萘甲酸 (3 g, 11.95 mmol)、碘代甲烷 (MeI, 1.11 mL) 和 K_2CO_3 (6.58 g, 47.61 mmol) 得到的混合物中加入 30 mL 的 DMF, 并在室温下搅拌该混合物 5 小时。通过 TLC 观察到反应完成后, 过滤反应溶液以除去 K_2CO_3 。在减压下从滤液中除去约 20 mL 的 DMF, 并向残留物中注入水以沉淀固体。过滤得到的固体, 然后用乙醇洗涤残留物, 并干燥, 从而得到化合物 4a (3.06 g, 产率 97%)。MS $[M+H]^+ = 264$

4-B. 化合物 4b 的合成

将通过加入 LAH (氢化铝锂 0.86 g, 22.7 mmol) 和 10 mL 的无水 THF 得到的混合物冷却至 $0^\circ C$ 的温度。将 4-A 的方法中制得的化合物 4a (2.3 g, 8.67 mmol) 溶于 30 mL 的无水 THF 中, 并将溶液缓慢加入到反应烧瓶中, 并在室温下反应 12 小时。将 1 mL 的水、1 mL 的 15% NaOH 水溶液和 3 mL 的水依次加入到溶液中以完成反应, 然后在减压下从滤液中除去 THF, 并用己烷沉淀固体, 再过滤, 从而得到化合物 4b (2.45 g, 产率 91%)。MS $[M+H]^+ = 238$

4-C. 化合物 4c 的合成

将 4-B 的方法中制得的化合物 4b(2.45 g, 10.3 mmol)溶于 50 mL 二氯甲烷中。将 PCC(氯铬酸吡啶鎓, 3.34 g, 15.49 mmol)和 1g 硅藻土(Celite)加入到溶液中, 并将溶液在室温下搅拌 2 小时。反应完成后, 将反应溶液通过硅藻土, 并过滤, 通过柱层析纯化滤液, 从而得到化合物 4c(0.87 g, 产率 37%)。MS $[M+H]^+ = 234$

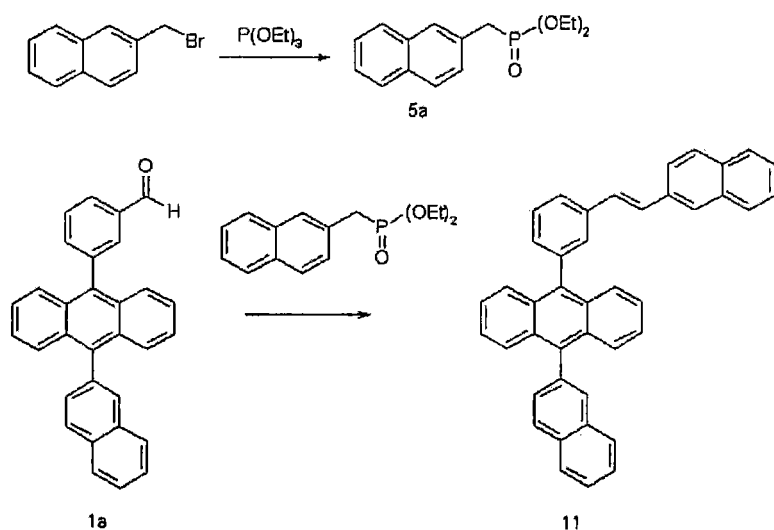
4-D. 化合物 4d 的合成

将 10-(2-萘基)蒽-9-硼酸(3.6 g, 10 mmol)和 4-C 的方法中制得的化合物 4c (2 g, 8.5 mmol)溶于 THF (80 mL)中。向其中加入 2 M K_2CO_3 溶液 (60 mL), 最后将 $Pd(PPh_3)_4$ (0.23 g, 0.3 mmol)加入混合物中, 并在回流下搅拌混合物约 12 小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并从混合反应溶液中分离有机相, 并除去。将残留物溶于 THF 中, 并以乙醇重结晶, 从而得到化合物 4d(2.4 g, 62%)。MS $[M] = 458$

4-E. 化合物 5 的合成

将苯甲基磷酸二乙醚(1.2 mL, 5.8 mmol)、氢化钠(0.35 g, 14.1 mmol)、18-冠醚-6 (0.1 g, 0.47 mmol)加入到 THF (80 mL)中, 并在 $0^\circ C$ 、 N_2 下将 4-D 的方法中制得的化合物 4d (2.2 g, 4.7 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约 12 小时。反应完成后, 向混合反应溶液中加入 THF 和 H_2O 。分离有机相, 在 $MgSO_4$ 上干燥, 然后浓缩。残留物以 THF/EtOH 重结晶, 从而得到化合物 5(2.3 g, 90%)。MS $[M+H] = 533$

实施例 5: 化合物 11 的合成



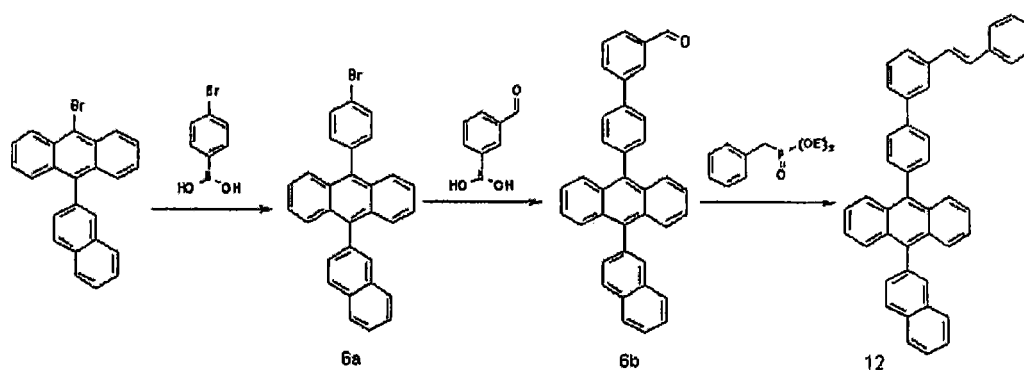
5-A. 化合物 5a 的合成

将 2-(溴甲基)萘(10 g, 45.2 mmol)加入至亚磷酸三乙酯(30 mL, 180 mmol)中,并在回流下搅拌混合物 18 小时。将混合反应溶液缓慢冷却,且在减压下将剩余的亚磷酸三乙酯浓缩,从而得到液体形式的化合物 5a (12 g, 96%)。MS $[M+H]^+ = 279$

5-B. 化合物 11 的合成

将氢氧化钠(0.29 g, 12 mmol)、18-冠醚-6 (0.1 g, 0.48mmol)和5-A的方法中制得的化合物5a (2 g, 7.2 mmol)加入到THF (100 mL)中,并在0℃、N₂下将1-A的方法中制得的化合物1a (2 g, 4.8 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约4小时。反应完成后,向混合反应溶液中加入THF和H₂O。分离有机相,在MgSO₄上干燥,然后浓缩。残留物以THF/EtOH重结晶,从而得到化合物11(2.5 g, 98%)。MS $[M+H] = 533$

实施例6: 化合物12的合成



6-A. 化合物 6a 的合成

在 N_2 下,向通过将9-溴-10-(2-萘基)蒽(10 g, 26 mmol)溶于THF (200 mL)中得到的溶液中加入通过将4-溴苯基硼酸(6.3 g, 31.2 mmol)溶于EtOH (50 mL)得到的溶液。将通过溶解 K_2CO_3 (14 g, 104 mmol)于 H_2O (100 mL)中得到的溶液加入该混合物,最后加入 $Pd(PPh_3)_4$ (0.58 g, 0.5 mmol),并在回流下搅拌混合物约17小时。反应完成后,将混合物冷却至室温,并从混合反应溶液中分离有机相,并过滤以得到固体。将固体再溶于THF中,并通过柱层析纯化。然后,将残留物以THF和乙醇重结晶,从而得到化合物6a (7 g, 58%)。MS [M] = 459

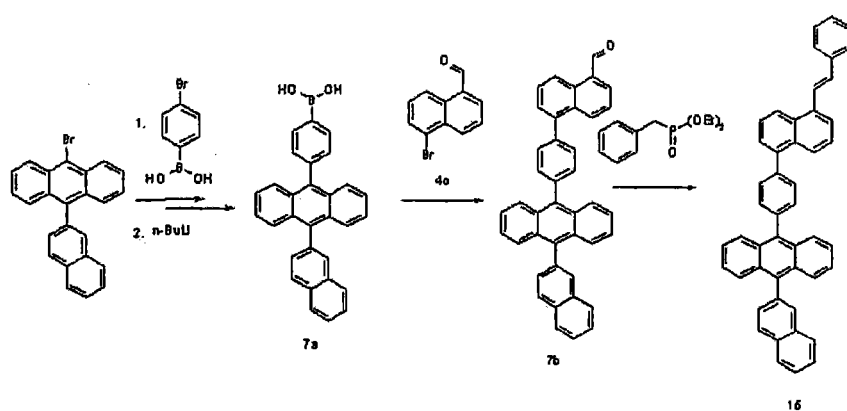
6-B. 化合物6b的合成

在 N_2 下,向通过将6-A的方法中制得的化合物6a (5 g, 11 mmol)溶于THF (70 mL)得到的溶液中加入通过将3-甲酰基苯硼酸(1.9 g, 13 mmol)溶于EtOH (40 mL)得到的溶液。将通过溶解 K_2CO_3 (6 g, 44 mmol)于 H_2O (25 mL)中得到的溶液加入该混合物,最后加入 $Pd(PPh_3)_4$ (0.25 g, 0.2 mmol),并在回流下搅拌混合物约17小时。反应完成后,将混合物冷却至室温,并从混合反应溶液中分离有机相,并过滤以得到固体。将该固体再溶于THF中,并通过柱层析纯化。然后,将残留物以THF和乙醇重结晶,从而得到化合物6b(3.2 g, 60%)。MS [M] = 484

6-C. 化合物12的合成

将苯甲基磷酸二乙醚(1.2 mL, 5.8 mmol)、氢化钠(0.29 g, 7.2 mmol)、18-冠醚-6 (0.1 g, 0.48 mmol)加入到THF (100 mL)中,并在0℃、N₂下将6-B的方法中制得的化合物6b (2.3 g, 4.8 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约12小时。反应完成后,向混合反应溶液中加入THF和H₂O。分离有机相,在MgSO₄上干燥,然后浓缩。残留物以THF/EtOH重结晶,从而得到化合物12(1.7 g, 65%)。MS [M+H] = 559

实施例7: 化合物15的合成



7-A. 化合物 7a 的合成

在干冰浴中,将以与 6-A 的方法相同的方式制备的化合物 6a(10 g, 22 mmol)、脱水醚(100 mL)和脱水甲苯的混合物冷却至-78℃。在 30 分钟内向其中滴加 2.5 M 丁基锂/己烷溶液(6 mL),并将该混合物在-78℃反应 2 小时。在 30 分钟内向其中滴加硼酸三异丙酯(10 mL)。滴加后,室温下搅拌混合物 12 小时。在 10℃或更低的温度下向混合物中加入 2N 盐酸(100 mL),然后向其中加入甲苯(80 mL)。混合物经过相分离,在硫酸钠上干燥,并在减压下浓缩。向其中加入己烷以使结晶沉淀,并通过过滤分离沉淀的结晶。将残留物溶于 THF (100 mL)中,并向该溶液中加入浓盐酸(10 mL)和溴化四丁基铵(0.1 g),搅拌混合物 12 小时。干燥沉淀的结晶,从而得到化合物 7a (6 g, 66%)。

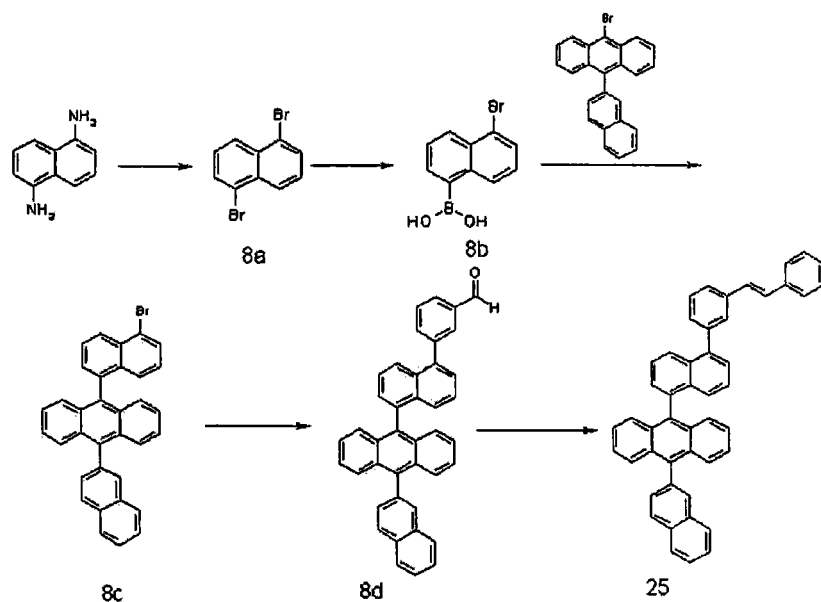
7-B. 化合物 7b 的合成

除了用 7-A 的方法中制得的化合物 7a 代替实施例 4 的 4-D 的方法中的 10-(2-氨基)蒽-9-硼酸之外,按照与实施例 4 的 4-D 的方法相同的方法制得化合物 7b(3 g, 60%)。MS [M] = 534

7-C. 化合物 15 的合成

除了用 7-B 的方法中制得的化合物 7b 代替实施例 4 的 4-E 的方法中的化合物 4d 之外,按照与实施例 4 的 4-E 的方法相同的方法制得化合物 15(1 g, 65%)。MS [M+H] = 609

实施例 8: 化合物 25 的合成



8-A. 化合物 8a 的合成

在冰冷却下,将 1,5-二氨基萘(6 g, 75.9 mmol)溶于水(150 mL)和浓硫酸(10 mL)中。向其中缓慢加入通过将 NaNO_2 (5.8 g, 167 mmol)溶于水(50 mL)中得到的溶液,然后在 0°C 搅拌该混合物 45 分钟。之后,过滤反应物后,将 CuBr_2 (15 g, 52.3 mmol)加入到滤液中,并向混合物中加入 48% HBr (225 mL)和水(225 mL)。然后,分别在 0°C 搅拌混合物 1 小时,室温搅拌 2 小时,然后在 70°C 搅拌 30 分钟。然后,混合反应溶液以苯萃取,并在硫酸钠上干燥。然后,通过柱层析纯化残留物,从

而得到化合物 8a (10 g)。MS [M] = 286

8-B. 化合物 8b 的合成

将 8-A 的方法中制得的化合物 8a (3.0 g, 10.5 mmol)、镁(0.26 g, 10.7 mmol)、二溴乙烯(0.1 mL)和无水四氢呋喃(60 mL)的混合物在 50℃下搅拌 7 小时, 然后保持在 0~5℃。向该反应混合物中滴加硼酸三甲酯(2.6 mL, 25.2 mmol), 然后在室温下搅拌混合物 12 小时。将反应物保持在 0~5℃, 然后向其中加入稀硫酸。在室温下搅拌混合物 1 小时, 以乙醚萃取, 并在无水硫酸镁上干燥, 然后蒸馏出溶剂。在己烷中纯化形成的白色固体, 从而制得化合物 8b (1.47 g, 产率 49%)。

8-C. 化合物 8c 的合成

除了用 8-B 的方法中制得的化合物 8b 代替实施例 6 的 6-A 的方法中的 4-溴苯基硼酸之外, 按照与实施例 6 的 6-A 的方法相同的方法制得化合物 8c (3 g, 60%)。MS [M+H] = 509

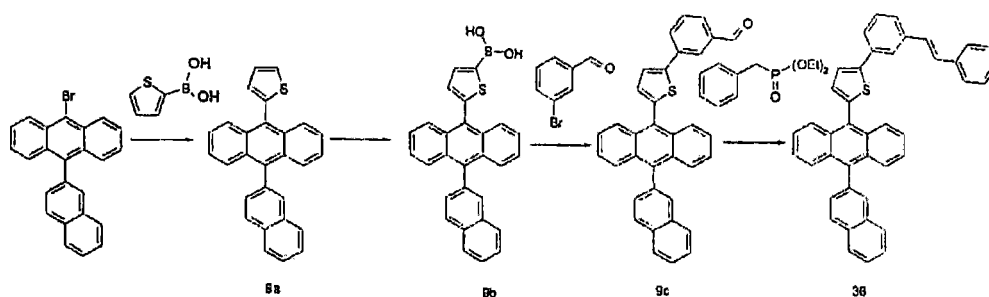
8-D. 化合物 8d 的合成

除了用 8-C 的方法中制得的化合物 8c 代替实施例 6 的 6-B 的方法中的化合物 6a 之外, 按照与实施例 6 的 6-B 的方法相同的方法制得化合物 8d (2.9 g, 90%)。MS [M+H] = 535

8-E. 化合物 25 的合成

除了用 8-D 的方法中制得的化合物 8d 代替实施例 6 的 6-C 的方法中的化合物 6b 之外, 按照与实施例 6 的 6-C 的方法相同的方法制得化合物 25 (2 g, 60%)。MS [M+H] = 609

实施例 9: 化合物 36 的合成



9-A. 化合物 9a 的合成

在 N_2 下，向通过将9-溴-10-(2-萘基)蒽(10 g, 26 mmol)溶于THF (200 mL)得到的溶液中加入通过将2-噻吩硼酸(4 g, 31 mmol)溶于EtOH (50 mL)得到的溶液。将通过溶解 K_2CO_3 (14 g, 104 mmol)于 H_2O (100 mL)中得到的溶液加入该混合物，最后加入 $Pd(PPh_3)_4$ (0.58 g, 0.5 mmol)，并在回流下搅拌混合物约17小时。反应完成后，将混合物冷却至室温，并从混合反应溶液中分离有机相，并过滤以得到固体。将该固体再溶于THF中，并通过柱层析纯化。然后，将残留物以THF和乙醇重结晶，从而得到化合物9a (6 g, 60%)。MS [M] = 386

9-B. 化合物9b的合成

在 N_2 下，在30分钟内于 $-78^\circ C$ 下向通过将9-A的方法中制得的化合物9a(6 g, 15.5 mmol)溶于THF (100 mL)得到的溶液中滴加正丁基锂(7 mL, 31 mmol, 2.5 M 己烷溶液)，并将该混合物在 $-78^\circ C$ 反应2小时。在30分钟内将硼酸三甲酯(3.5 mL, 31 mmol)缓慢加入到混合物中。滴加后，室温下搅拌混合物12小时。在 $10^\circ C$ 或更低的温度下向混合物中加入2N盐酸(100 mL)，然后向其中加入甲苯(80 mL)。混合物经过相分离，在硫酸钠上干燥，并在减压下浓缩。向其中加入己烷以使结晶沉淀，并通过过滤分离沉淀的结晶。将残留物溶于THF (100 mL)中，并向该溶液中加入浓硫酸(10 mL)，搅拌混合物12小时。干燥沉淀的结晶，从而得到化合物9b (3.2 g, 50%)。MS [M] = 386

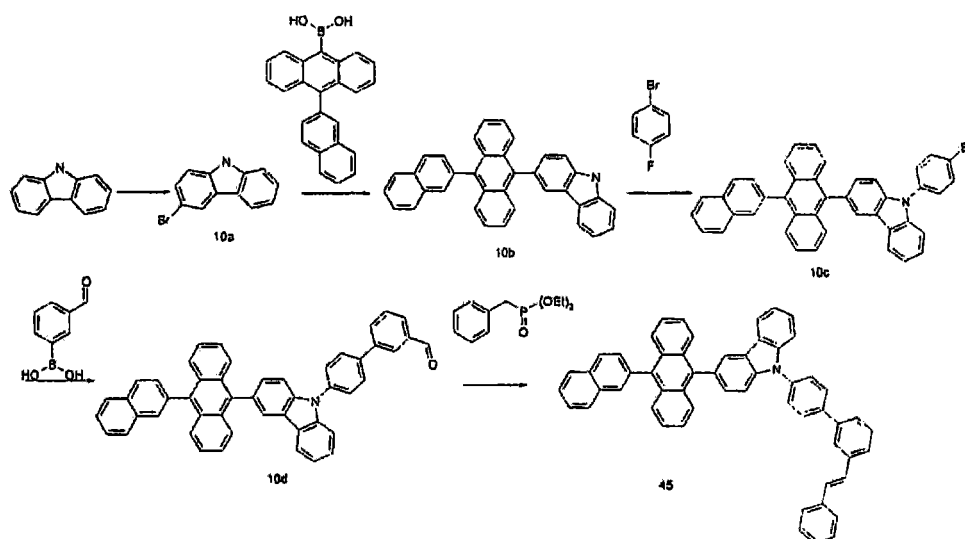
9-C. 化合物 9c 的合成

除了用 9-B 的方法中制得的化合物 9b 代替实施例 4 的 4-D 的方法中的 10-(2-萘基)萘-9-硼酸之外, 按照与实施例 4 的 4-D 的方法相同的方法制得化合物 9c (3 g, 60%)。MS [M+H] = 490

9-D. 化合物 36 的合成

除了用 9-C 的方法中制得的化合物 9c 代替实施例 4 的 4-E 的方法中的化合物 4d 之外, 按照与实施例 4 的 4-E 的方法相同的方法制得化合物 36 (1 g, 65%)。MS [M+H] = 565

实施例 10: 化合物 45 的合成



10-A. 化合物 10a 的合成

将喹唑(10 g, 60 mmol)、N-溴丁二酰亚胺(5.4 g, 30 mmol)和硅胶(60 g)溶于二氯甲烷(200 mL)中。将该溶液在室温下搅拌 3 小时, 然后除去硅胶, 并在减压下蒸馏掉溶液。将残留物以二氯甲烷/己烷重结晶, 从而得到化合物 10a (3.6 g, 50%)。MS [M] = 246

10-B. 化合物 10b 的合成

在 N_2 下, 向通过将 10-A 的方法中制得的化合物 10a (3g, 12 mmol)溶于 THF(70mL)得到的溶液中加入 通 过 将

10-(2-萘基)蒽-9-硼酸(5.0 g, 14.6 mmol)溶于EtOH (40 mL)得到的溶液。将通过溶解K₂CO₃(6.4g, 48mmol)于H₂O (25mL)中得到的溶液加入该混合物, 最后加入Pd(PPh₃)₄(0.5g,0.47mol), 并在回流下搅拌混合物约17小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并从混合反应溶液中分离有机相, 并过滤以得到固体。将该固体再溶于THF中, 并通过柱层析纯化。然后, 将残留物以THF和乙醇重结晶, 从而得到化合物10b (4.2 g, 75%)。MS [M] = 469

10-C. 化合物10c的合成

在N₂下, 将10-A的方法中制得的化合物10b(4.2 g, 8.9 mmol)、1-溴-4-氟苯(1.2 mL, 10.7 mmol)、KF-氧化铝(2.6 g, 17.8 mmol)、18-冠醚-6 (0.24 g, 0.9 mmol)溶于DMSO (75 mL)中, 并将该溶液在150℃搅拌24小时。室温下过滤掉氧化铝, 将滤液经过相分离。用水洗涤得到的有机相, 然后在硫酸镁上干燥。将残留物以甲醇重结晶, 过滤, 然后干燥, 从而得到化合物10c(3.3 g, 60%)。MS [M] = 624

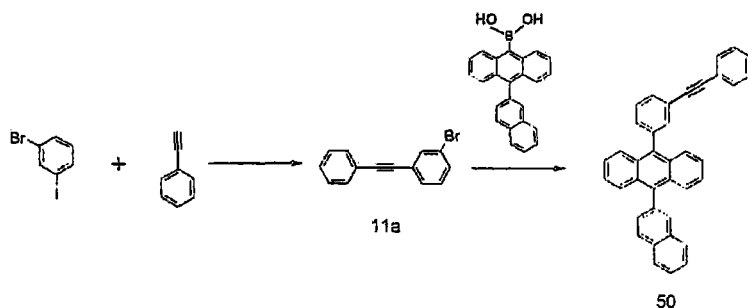
10-D. 化合物10d的合成

在N₂下, 向通过将10-C的方法中制得的化合物10c(3 g, 4.8 mmol)溶于THF (50 mL)得到的溶液中加入通过将3-甲酰基苯硼酸(1.1 g, 5.76 mmol)溶于EtOH (20 mL)得到的溶液。将通过溶解K₂CO₃ (2g, 14mmol)于H₂O(25mL)中得到的溶液加入该混合物, 最后向其中加入Pd(PPh₃)₄(0.28g,0.24mmol), 并在回流下搅拌混合物约17小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并从混合反应溶液中分离有机相, 并过滤以得到固体。将该固体再溶于THF中, 并通过柱层析纯化。然后, 将残留物以THF和乙醇重结晶, 从而得到化合物10d (2.2 g, 70%)。MS [M] = 649

10-E. 化合物45的合成

将苯甲基磷酸二乙醚(0.8 mL, 3.7 mmol)、氢化钠(0.2 g, 9 mmol)和18-冠醚-6 (0.08 g, 0.3 mmol)加入到THF (80 mL)中, 并在0°C、N₂下将10-D的方法中制得的化合物10d (2 g, 3 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物12小时。反应完成后, 向混合反应溶液中加入THF和H₂O。从混合反应溶液中分离有机相, 在MgSO₄上干燥, 然后浓缩。残留物以THF/EtOH重结晶, 从而得到化合物45 (1.8 g, 85%)。MS [M+H] = 724

实施例11: 化合物50的合成



11-A. 化合物 11a 的合成

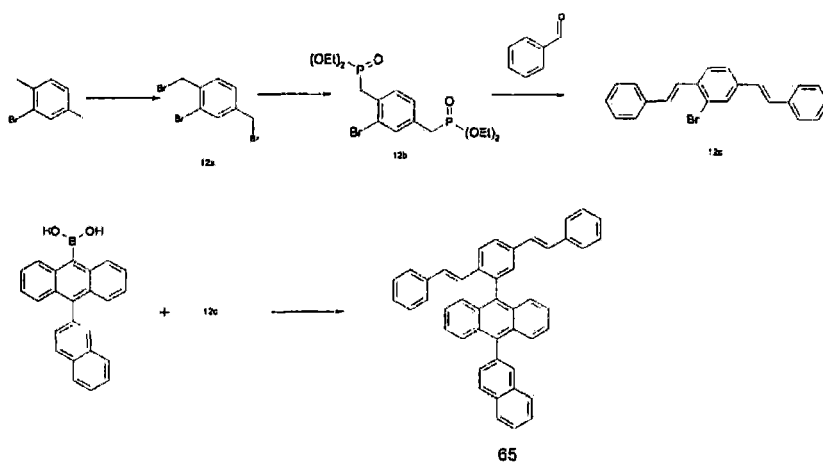
将 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (372 mg, 0.53 mmol) 和 CuI (67 mg, 0.35 mmol)加入到反应容器中, 并向其中缓慢加入通过将 1-溴-3-碘苯 (5 g, 17.7 mmol)溶于三乙胺中得到的溶液, 然后将通过溶解苯乙炔(1.8 g, 17.7 mmol)于 TEA 中得到的溶液也加入其中。将该混合物在室温下搅拌 1 小时, 然后用 NH₄Cl 水溶液洗涤, 并以乙酸乙酯萃取有机相。在无水硫酸镁上除去水份, 将残留物在减压下过滤, 然后浓缩。然后, 从其中除去溶剂, 并通过柱层析纯化残留物, 从而得到化合物 11a (4.5 g, 99%)。MS [M+H] = 258

11-B. 化合物 50 的合成

将 11-A 的方法中制得的化合物 11a(1.23 g, 4.8 mmol)和 10-(2-萘基)葱-9-硼酸 (2 g, 5.76 mmol)溶于无水 THF (30 mL)中, 向其中加入 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)和 K₂CO₃ 水溶液 (9.6 mL, 19.2 mmol), 并

将该混合物回流 3 小时。用盐水洗涤该混合物，并以乙酸乙酯萃取有机相。在无水硫酸镁上除去水份，将残留物在减压下过滤，然后浓缩。然后，从其中除去溶剂，并通过柱层析纯化残留物，然后以 THF 重结晶，从而得到化合物 50 (0.9 g, 33%)。MS $[M+H] = 481$

实施例 12: 化合物 65 的合成



12-A. 化合物 12a 的合成

将 2-溴-对-二甲苯 (2.7 g, 14.5 mmol) 和 NBS (6.2 g, 34.8 mmol) 加入到 CCl_4 (70 mL) 中，并在回流下搅拌该混合物 17 小时。将混合反应溶液缓慢冷却，过滤掉琥珀酰亚胺，并浓缩滤液。以 2-丙醇重结晶残留物，从而得到固体化合物 12a (1.5 g, 30%)。MS $[M]^+ = 340 (\text{Br} \times 3)$

12-B. 化合物 12b 的合成

将 12-A 的方法中制得的化合物 12a (16.1 g, 46.9 mmol) 加入至亚磷酸三乙酯 (31.5 mL, 187.6 mmol) 中，并在回流下搅拌混合物 17 小时。将混合反应溶液缓慢冷却，将在减压下将剩余的亚磷酸三乙酯浓缩，从而得到液体形式的化合物 12b (20 g, 95%)。MS $[M+H]^+ = 457$

12-C. 化合物 12c 的合成

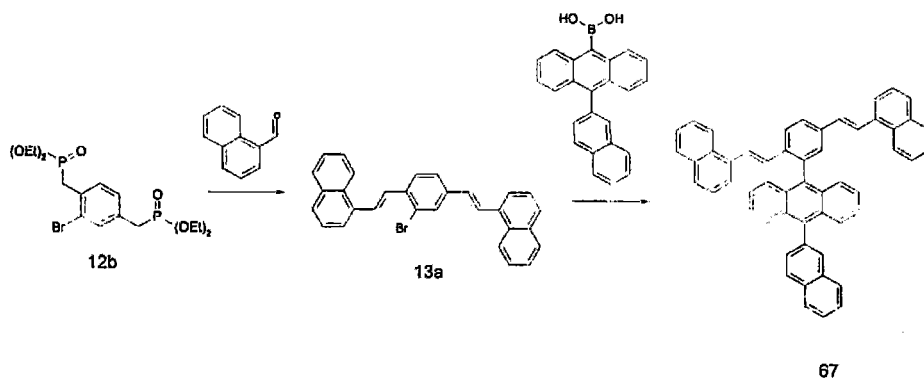
将 12-B 的方法中制得的化合物 12b (11 g, 24.1 mmol)、氢氧化钠 (5.9 g, 14.8 mmol) 和 18-冠醚-6 (1.3 g, 4.9 mmol) 加入到 THF (100 mL) 中，并在

0°C、N₂下将苯甲醛(5 mL, 49.2 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约12小时。向混合反应溶液中加入THF和H₂O。从混合反应溶液中分离有机相,在MgSO₄上干燥,并浓缩。残留物以THF/EtOH重结晶,从而得到化合物12c (5.2 g, 60%)。MS [M+H] = 362

12-D. 化合物65的合成

将12-C的方法中制得的化合物12c(1g,2.7mmol)和10-(2-萘基)萘-9-硼酸(2.8 g, 8.1 mmol)和Pd(PPh₃)₄ (0.3 g, 0.3 mmol)加入至2 M K₂CO₃水溶液(200mL)和THF(200mL)中,并将该混合物在回流下搅拌约24小时。反应完成后,将混合物冷却至室温,并从混合反应溶液中分离有机相,并过滤以得到固体。将该固体再溶于THF中,并通过柱层析纯化。然后,将残留物以THF和乙醇重结晶,从而得到化合物65 (1.1 g, 70%)。MS [M+H] = 585

实施例13: 化合物67的合成



13-A. 化合物 13a 的合成

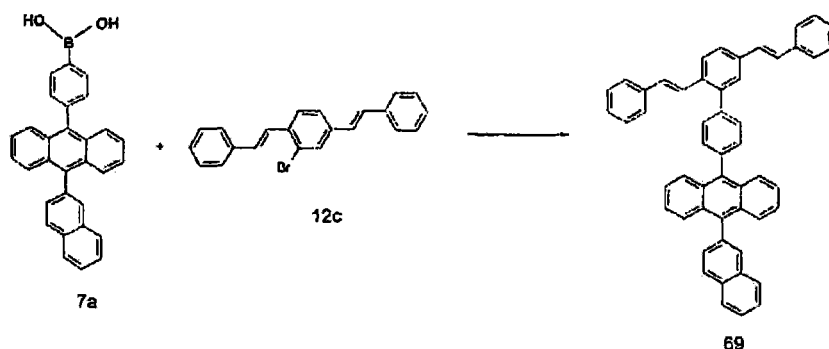
将实施例12的12-B的方法中制得的化合物12b (11 g, 24.1 mmol)、氢氧化钠(5.9 g, 14.8 mmol)和 18-冠醚-6 (1.3 g, 4.9 mmol)加入到THF (100 mL)中,并在0°C下向其中加入1-萘甲醛(5 mL, 49.2 mmol)。在室温下搅拌混合物约12小时。向混合反应溶液中加入THF和H₂O。从混合反应溶液中分离有机相,在MgSO₄上干燥,并浓缩。残留物以THF/EtOH

重结晶，从而得到化合物13a (5.2 g, 60%)。MS [M+] = 460

13-B. 化合物67的合成

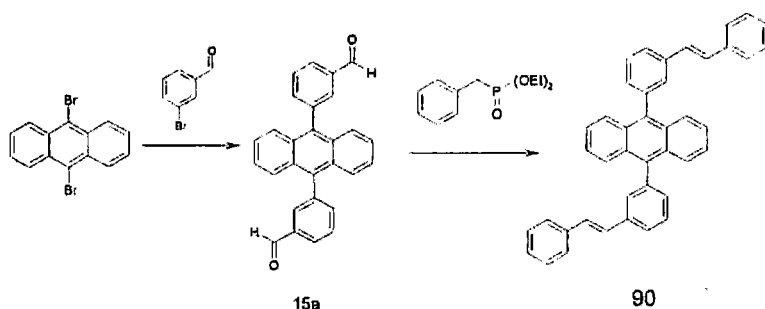
将13-A的方法中制得的化合物13a(3g,19.5mmol)、10-(2-萘基)蒽-9-硼酸(6.8 g, 19.5 mmol)和Pd(PPh₃)₄ (0.23 g, 0.2 mmol)加入至2 M K₂CO₃水溶液(200mL)和THF(200mL)中，并将该混合物在回流下搅拌约24小时。反应完成后，将混合物冷却至室温，并从混合反应溶液中分离有机相，并过滤以得到固体。将该固体再溶于THF中，并通过柱层析纯化。然后，将残留物以THF和乙醇重结晶，从而得到化合物67 (4.7 g, 80%)。MS [M+H] = 684

实施例14: 化合物69的合成



将实施例7的7-A的方法中制得的化合物7a (1 g, 2.7 mmol)、实施例12的12-C的方法中制得的化合物12c (1.4 g, 3.3 mmol)和Pd(PPh₃)₄ (0.15g, 0.14mmol)加入至2M的K₂CO₃水溶液(100mL)和THF(100mL)中，并将该混合物在回流下搅拌约24小时。反应完成后，将混合物冷却至室温，并从混合反应溶液中分离有机相，并过滤以得到固体。将该固体再溶于THF中，并通过柱层析纯化。然后，将残留物以THF和乙醇重结晶，从而得到化合物69 (1.2 g, 70%)。MS [M+H] = 661

实施例15: 化合物90的合成



15-A. 化合物 15a 的合成

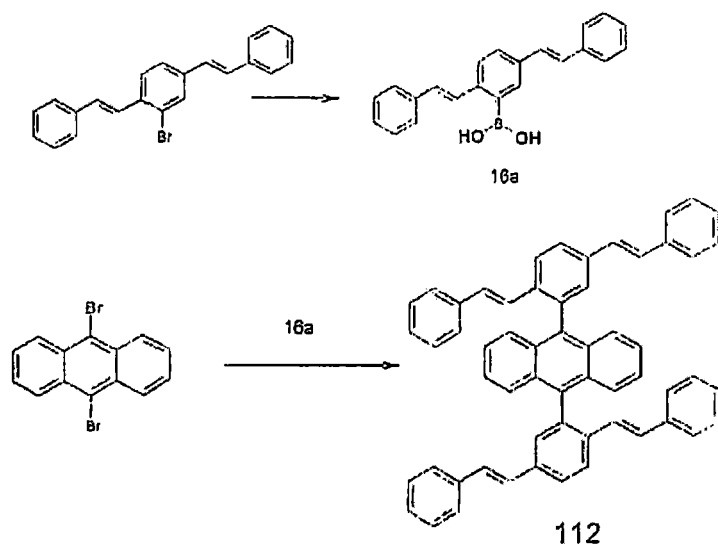
在 N_2 下, 向通过将9,10-二溴蒽(5 g, 14.8 mmol)溶于THF (50 mL)得到的溶液中加入通过将3-甲酰基苯硼酸(5.5 g, 37.0 mmol)溶于EtOH (20 mL)得到的溶液。将通过溶解 K_2CO_3 (8.1 g, 59.2 mmol)于 H_2O (50mL)中得到的溶液加入该混合物, 最后向其中加入 $Pd(PPh_3)_4$ (0.3 g, 0.3 mmol), 并在回流下搅拌混合物约17小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并从混合反应溶液中分离有机相, 并过滤以得到固体。将该固体再溶于THF中, 并通过柱层析纯化。然后, 将残留物以THF和乙醇重结晶, 从而得到化合物15a (5 g, 90%)。

MS [M] = 386

15-B. 化合物90的合成

将苯甲基磷酸二乙醚(3.2 mL, 15.3 mmol)、氢化钠(0.8 g, 20 mmol)和18-冠醚-6 (0.1 g, 0.5 mmol)加入到THF (100 mL)中, 并在 $0^\circ C$ 、 N_2 下将15-A的方法中制得的化合物15a (2 g, 5.1 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约24小时。反应完成后, 向混合反应溶液中加入THF和 H_2O 。分离有机相, 在 $MgSO_4$ 上干燥, 然后浓缩。残留物以THF/EtOH重结晶, 从而得到化合物90 (2.6 g, 95%)。MS [M+H] = 534

实施例16: 化合物112的合成



16-A. 化合物 16a 的合成

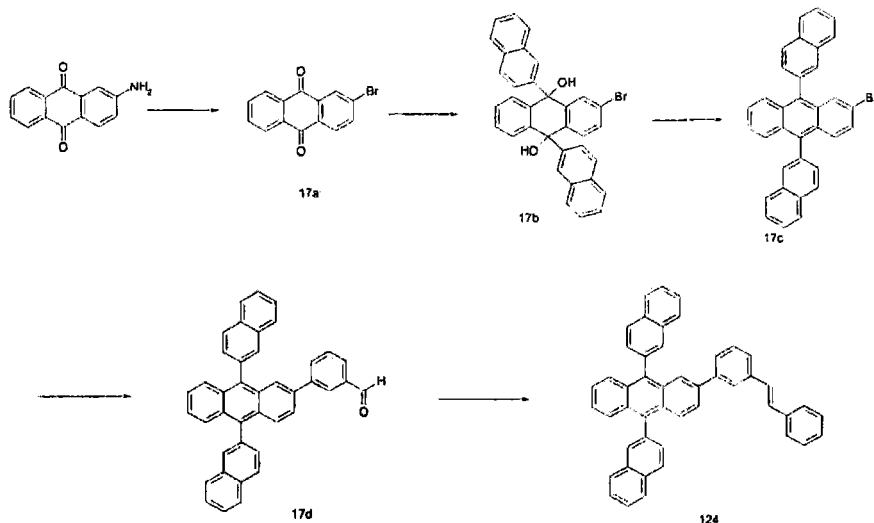
在 N_2 下，将已加入脱水干燥的醚(50 mL)的液体形式的实施例 12 的 12-C 方法中制得的化合物 12c (5 g, 13.8 mmol)滴加至已加入镁(0.7 g, 27.6 mmol)、真空中干燥、然后加入脱水干燥的醚(20 mL)的反应溶液中。将该混合物在室温下搅拌 2 小时，然后在 30 分钟内向其中加入硼酸三甲酯(2.3 mL, 20.7 mmol)，然后再搅拌 12 小时。将 2N 盐酸(100 mL)在 10°C 或更低的温度下加入到混合物中，然后向其中加入甲苯(80 mL)。将混合物经过相分离，在硫酸钠上干燥，并在减压下浓缩。向其中加入己烷以沉淀结晶，并通过过滤分离沉淀的结晶并干燥，从而得到化合物 16a (2 g, 44%)。

16-B. 化合物 112 的合成

将 9,10-二溴萘(1 g, 2.9 mmol)、16-A 的方法中制得的化合物 16a (2.1 g, 6.5 mmol)和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.15g, 0.14mmol)溶于 THF (50 mL)中，然后将该溶液加入 2 M K_2CO_3 水溶液 (50 mL) 中。将该混合物在回流下搅拌约 24 小时。反应完成后，将混合物冷却至室温，并从混合反应溶液中分离有机相，并过滤以得到固体。将该固体再溶于 THF 中，并通过柱层析纯化。然后，将残留物以 THF 和乙醇重结

晶，从而得到化合物112 (1.5 g, 70%)。MS [M+H] = 739

实施例17: 化合物124的合成



17-A. 化合物 17a 的合成

将溴化铜(18 g, 80.0 mmol)和亚硝酸叔丁酯(12 mL, 101 mmol)在65°C下分散于乙腈(250 mL)中，并搅拌该分散液，然后在5分钟内将2-氨基蒽醌(15 g, 67.2 mmol)缓慢加入。气体产生完成后，将反应溶液冷却至室温，并将反应溶液加入至20%盐酸水溶液(1 L)中，并以二氯甲烷萃取。在无水硫酸镁上从有机相中除去剩余的水份，并在减压下干燥残留物。通过柱层析纯化残留物，从而得到浅黄色化合物 17a (14.5 g, 75%)。MS [M] = 287

17-B. 化合物 17b 的合成

将2-溴萘(11.0 g, 53.1 mmol)溶于干THF(100 mL)中，将叔丁基锂(46.8 mL, 1.7 M 戊烷溶液)在-78°C、于氮气氛围下缓慢加入至该溶液中。将该混合物在同样的温度下搅拌1小时，然后向其中加入17-A的方法中制得的化合物 17a (6.36 g, 22.0 mmol)。将冷却容器移出，并将混合物在室温下搅拌3小时。向反应混合物中加入氯化铵水溶液，并将混合物以二氯甲烷萃取。在无水硫酸镁上干燥有机相，并除去溶剂。将

得到的混合物溶于少量乙醚中，向其中加入石油醚，并将混合物搅拌几小时以得到固体化合物。过滤掉固体化合物，真空下干燥残留物，从而得到化合物 17b (11.2 g, 93%)。

17-C. 化合物 17c 的合成

将 17-B 的方法中制得的化合物 17b (11.2 g, 20.5 mmol) 分散于乙酸 (200 mL) 中，并在氮气氛下将碘化钾 (34 g, 210 mmol) 和次磷酸钠水合物 (37 g, 420 mmol) 加入到分散液中。在沸腾下搅拌混合物 3 小时。将混合物冷却至室温，过滤，用水和甲醇洗涤，并在真空下干燥，从而得到浅黄色化合物 17c (7.2 g, 64%)。MS [M] = 509

17-D. 化合物 17d 的合成

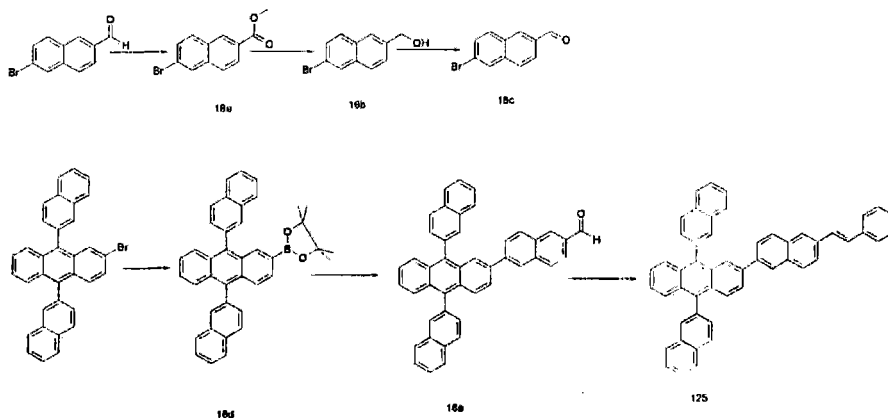
将 17-C 的方法中制得的化合物 17c (7 g, 13.74 mmol) 溶于 THF (150 mL) 中，并在氮气氛下向其中加入通过将 3-甲酰基苯硼酸 (2.47 g, 16.48 mmol) 溶于 EtOH (50 mL) 得到的溶液。将通过溶解 K_2CO_3 (5.7 g, 41.2 mmol) 于 H_2O (100 mL) 中得到的溶液加入该混合物，最后向其中加入 $Pd(PPh_3)_4$ (0.48 g, 0.41 mmol)，并在回流下搅拌混合物约 12 小时。反应完成后，将混合物冷却至室温，并从混合反应溶液中分离有机相，并过滤以得到固体。将该固体再溶于 THF 中，并通过柱层析纯化。然后，将残留物以 THF 和乙醇重结晶，从而得到化合物 17d (6.3 g, 86%)。MS [M] = 534

17-E. 化合物 124 的合成

将苯甲基磷酸二乙醚 (1.2 mL, 5.8 mmol)、氢化钠 (0.29 g, 7.2 mmol) 和 18-冠醚-6 (0.1 g, 0.48 mmol) 加入到 THF (100 mL) 中，并在 0°C、氮气氛下将 17-D 的方法中制得的化合物 17d (2.57 g, 4.8 mmol) 加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约 12 小时。反应完成后，向混合反应溶液中加入 THF 和 H_2O 。分离有机相，在 $MgSO_4$ 上干燥，然后浓缩。残留物以

THF/EtOH重结晶，从而得到化合物124 (2.4 g, 82%)。MS [M+H] = 608

实施例18: 化合物125的合成



18-A. 化合物 18a 的合成

将 30 mL DMF 加入到 6-溴-2-萘甲酸 (3 g, 11.95 mmol)、碘甲烷 (MeI, 1.11 mL) 和 K_2CO_3 (6.58 g, 47.61 mmol) 的混合物中，并在室温下搅拌该混合物 5 小时。通过 TLC 观察到反应完成后，过滤反应溶液以除去 K_2CO_3 。在减压下从滤液中除去约 20 mL 的 DMF，并向残留物中注入水以沉淀固体。过滤得到的固体，然后用乙醇洗涤残留物，并干燥，从而得到化合物 18a (3.06 g, 产率 97%)。MS [M+H]⁺ = 264

18-B. 化合物 18b 的合成

将 LAH (氢化铝锂 0.86 g, 22.7 mmol) 和无水 THF (10 mL) 的混合物冷却至 0°C 的温度。将 18-A 的方法中制得的化合物 18a (2.3 g, 8.67 mmol) 溶于 30 mL 的无水 THF 中，并将该溶液缓慢加入到反应烧瓶中，并在室温下反应 12 小时。将 1 mL 的水、1 mL 的 15% NaOH 水溶液和 3 mL 的水依次加入到溶液中以完成反应，然后在减压下从滤液中除去 THF，并用己烷沉淀固体，再过滤，从而得到化合物 18b (2.45 g, 产率 91%)。MS [M+H]⁺ = 238

18-C. 化合物 18c 的合成

将 18-B 的方法中制得的化合物 18b(2.45 g, 10.3 mmol)溶于 50 mL 二氯甲烷中。将 PCC(氯铬酸吡啶鎓, 3.34 g, 15.49 mmol)和 1g 硅藻土 (Celite)加入到溶液中, 并将溶液在室温下搅拌 2 小时。反应完成后, 将反应溶液通过硅藻土, 并过滤, 通过柱层析纯化滤液, 从而得到化合物 18c(0.87 g, 产率 37%)。MS $[M+H]^+ = 234$

18-D. 化合物 18d 的合成

将 17-C 的方法中制得的化合物 17c (5 g, 9.81 mmol)、双戊酰二硼 (bis(pinacolato)diboron) (2.75 g, 10.9 mmol)、乙酸钾(2.89 g, 29.4 mmol)、(二苯基膦基二茂铁)氯化钯 (palladium(diphenylphosphinoferrocene)chloride) (0.24 g, 3 mol%)加入到 250-mL 烧瓶中, 并在氮气氛下向其中加入二噁烷(50 mL), 然后在 80°C 搅拌 6 小时。将反应溶液冷却至室温, 并向其中加入蒸馏水(50 mL)。混合物以二氯甲烷(50 mL X 3)萃取。在减压下除去二氯甲烷以得到浅黄色固体。用乙醇洗涤该浅黄色固体并干燥, 从而得到化合物 18d (5.46 g, 92%)。

18-E. 化合物 18e 的合成

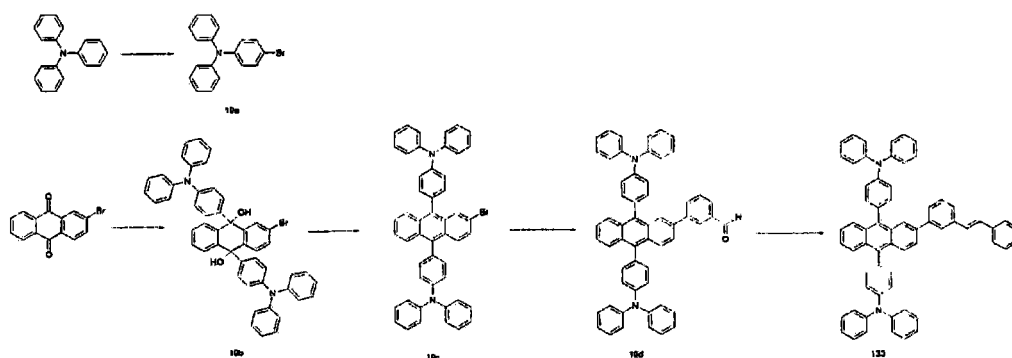
在氮气氛下, 将 18-D 的方法中制得的化合物 18d (5.6 g, 10 mmol)和 18-C 的方法中制得的化合物 18c (2 g, 8.5 mmol)溶于 THF (120 mL)中。向其中加入 2 M K_2CO_3 溶液 (60 mL), 最后将 $Pd(PPh_3)_4$ (0.23 g, 0.3 mmol)加入混合物中, 并在回流下搅拌混合物约 12 小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并从混合反应溶液中分离有机相, 并除去。将残留物溶于 THF 中, 并以乙醇重结晶, 从而得到化合物 18e (4.1 g, 82%)。MS $[M+H]^+ = 583$

18-F. 化合物 125 的合成

将苯甲基磷酸二乙醚(1.2 mL, 5.8 mmol)、氢化钠(0.29 g, 7.2

mmol)、18-冠醚-6 (0.1 g, 0.48 mmol)加入到THF (100 mL)中,并在0℃、氮气氛下将18-E的方法中制得的化合物18e (2.8 g, 4.8 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约12小时。反应完成后,向混合反应溶液中加入THF和H₂O。分离有机相,在MgSO₄上干燥,然后浓缩。残留物以THF/EtOH重结晶,从而得到化合物125 (2.7 g, 85%)。MS [M+H]⁺=659

实施例19: 化合物133的合成



19-A. 化合物 19a 的合成

将三苯胺(5.0 g, 20.4 mmol)在氮气氛下溶于氯仿(25 mL)中,将混合反应溶液冷却至 0℃,并向其中分批加入 N-溴丁二酰亚胺(3.6 g, 20.4 mmol)。之后,当混合反应溶液变绿时,将溶液的温度升至 10℃,并在室温下搅拌 12 小时。反应完成后,向其中加入水,并分离有机相,在无水硫酸钠上干燥。然后,在减压下蒸馏掉有机溶剂,然后以甲醇重结晶残留物,从而得到化合物 19a (4.0 g, 60%)。MS [M+H]⁺=324

19-B. 化合物 19b 的合成

将 19-A 的方法中制得的化合物 19a (17.2 g, 53.1 mmol)溶于干 THF(100 mL)中,将叔丁基锂(46.8 mL, 1.7 M 戊烷溶液)在-78℃、于氮气氛下缓慢加入至该溶液中。将该混合物在同样的温度下搅拌 1 小时,然后向其中加入 17-A 的方法中制得的化合物 17a (6.36 g, 22.0 mmol)。

将冷却容器移出，并将混合物在室温下搅拌 3 小时。向反应混合物中加入氯化铵水溶液，并将混合物以二氯甲烷萃取。在无水硫酸镁上干燥有机相，并除去溶剂。将得到的混合物溶于少量乙醚中，向其中加入石油醚，并将混合物搅拌几小时以得到固体化合物。过滤掉固体化合物，真空下干燥残留物，从而得到化合物 19b (15.9 g, 93%)。

19-C. 化合物 19c 的合成

将 19-B 的方法中制得的化合物 19b (15.9 g, 20.5 mmol) 分散于乙酸 (200 mL) 中，并在氮气氛下将碘化钾 (34 g, 210 mmol) 和次磷酸钠水合物 (37 g, 420 mmol) 加入到分散液中。在沸腾下搅拌混合物 3 小时。将混合物冷却至室温，过滤，用水和甲醇洗涤，并在真空下干燥，从而得到浅黄色化合物 19c (9.9 g, 65%)。MS $[M+H]^+ = 743$

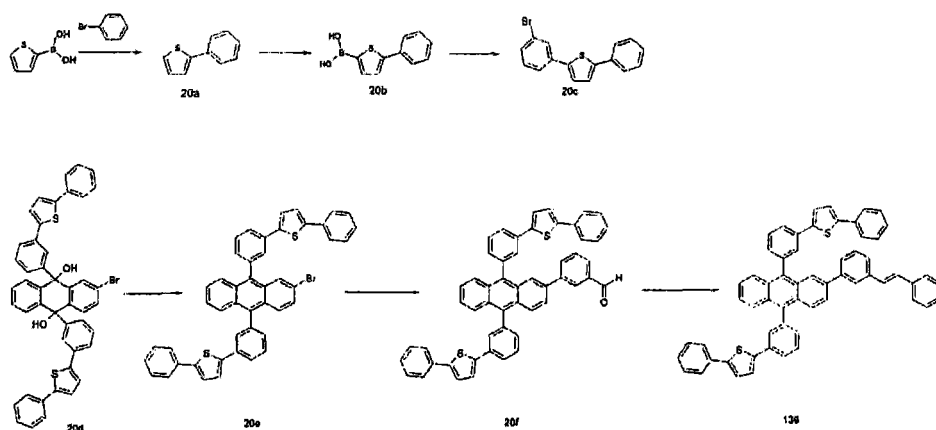
19-D. 化合物 19d 的合成

除了用 19-C 的方法中制得的化合物 19c 代替实施例 17 的 17-D 的方法中的化合物 17c 之外，按照与实施例 17 的 17-D 的方法相同的方法制得化合物 19d (11 g, 82%)。MS $[M+H]^+ = 768$

19-E. 化合物 133 的合成

除了用 19-D 的方法中制得的化合物 19d 代替实施例 17 的 17-E 的方法中的化合物 17d 之外，按照与实施例 17 的 17-E 的方法相同的方法制得化合物 133 (3.4 g, 85%)。MS $[M+H]^+ = 842$

实施例 20: 化合物 136 的合成



20-A. 化合物 20a 的合成

将 2-噻吩硼酸(10 g, 78.1 mmol)和溴苯(7.48 mL, 70.3 mmol)溶于无水 THF (300 mL)中, 将 Pd(PPh₃)₄ (4.51 g, 3.91 mmol)和 K₂CO₃ 水溶液 (156 mL, 312.4 mmol)加入到溶液中, 并将该混合物回流 3 小时。以乙酸乙酯萃取有机相, 并在硫酸镁上除去水份。将有机相在减压下过滤, 浓缩以除去溶剂, 通过柱层析纯化, 并以 THF 和乙醇重结晶, 从而得到白色固体化合物 20a (10 g, 80%)。MS [M+H] = 161

20-B. 化合物 20b 的合成

将 20-A 的方法中制得的化合物 20a (5 g, 31.3 mmol)溶于无水 THF (200 mL)中, 并冷却至-10℃的温度, 将正丁基锂(15 mL, 37.5 mmol)缓慢滴加至溶液中。将混合物搅拌 1 小时, 然后再冷却至-78℃。然后, 向其中缓慢加入硼酸三甲酯(10.5 mL, 93.75 mmol), 并搅拌混合物 12 小时。将混合物冷却至 0℃, 然后向其中加入 10wt%的硫酸溶液(16 mL)以得到白色沉淀。有机相以 THF 萃取, 在硫酸镁上干燥, 然后在减压下过滤。将该滤液浓缩以除去溶剂, 并将残留物溶于 THF 中。向其中加入过量的水溶液, 并用二甲基氯甲烷分离有机相。将盐酸水溶液加入到分离的水溶液层以产生沉淀。并过滤沉淀, 从而得到化合物 20b (2.7 g, 42%)。

20-C. 化合物 20c 的合成

将 3-溴碘苯(3.5 g, 12.3 mmol)和 20-B 的方法中制得的化合物 20b (2.5 g, 12.3 mmol)溶于无水 THF (100 mL)中, 将 Pd(PPh₃)₄ (0.71 g, 0.61 mmol)加入到溶液中, 然后向其中加入通过将 K₂CO₃ (3.4 g, 24.6 mmol)溶于 H₂O (50 mL)中得到的溶液。然后, 将混合物在回流下搅拌。3 小时后, 用盐水洗涤该混合物, 并以乙酸乙酯萃取有机相。在无水硫酸镁上除去水份, 将残留物在减压下过滤, 然后浓缩。然后, 从其中除去溶剂, 并通过柱层析纯化残留物, 从而得到化合物 20c (2.9 g, 75%)。

MS [M+H]⁺=315

20-D. 化合物 20d 的合成

将 20-C 的方法中制得的化合物 20c (16.7 g, 53.1 mmol)溶于干 THF(100 mL)中, 并将叔丁基锂(46.8 mL, 1.7 M 戊烷溶液)在-78℃、于氮气氛下缓慢加入至该溶液中。将该混合物在同样的温度下搅拌 1 小时, 然后向其中加入 17-A 的方法中制得的化合物 17a (6.36 g, 22.0 mmol)。将冷却容器移出, 并将混合物在室温下搅拌 3 小时。向反应混合物中加入氯化铵水溶液, 并将混合物以二氯甲烷萃取。在无水硫酸镁上干燥有机相, 并除去溶剂。将得到的混合物溶于少量乙醚中, 向其中加入石油醚, 并将混合物搅拌几小时以得到固体化合物。过滤掉固体化合物, 真空下干燥残留物, 从而得到化合物 20d (15 g, 90%)。

20-E. 化合物 20e 的合成

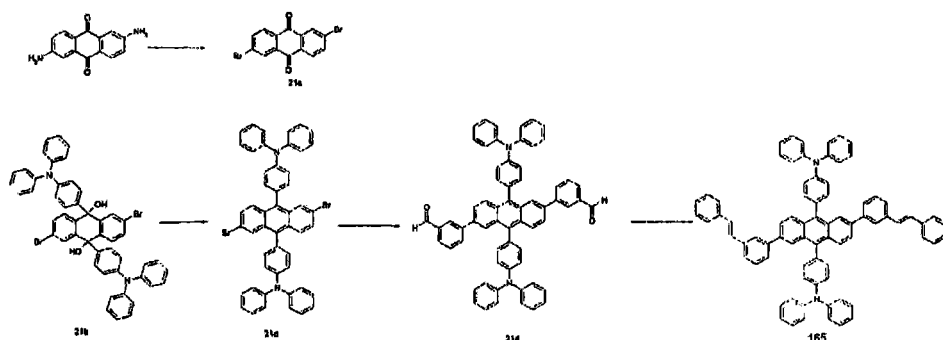
将20-D的方法中制得的化合物20d(15.9g,20.5mmol)分散于乙酸(200mL)中, 并在氮气氛下将碘化钾(34g,210mmol)和次磷酸钠水合物(37g,420mol)加入到分散液中。在沸腾下搅拌混合物3小时。将混合物冷却至室温, 过滤, 用水和甲醇洗涤, 并在真空下干燥, 从而得到浅黄色化合物20e (9.5 g, 64%)。MS [M+H]⁺ = 725

20-F. 化合物 20f 的合成

除了用 20-E 的方法中制得的化合物 20e 代替实施例 17 的 17-D 的方法中的化合物 17c 之外, 按照与实施例 17 的 17-D 的方法相同的方法制得化合物 20f (8 g, 81%)。MS [M+H]⁺ = 750

20-G. 化合物 136 的合成

除了用 20-F 的方法中制得的化合物 20f 代替实施例 17 的 17-E 的方法中的化合物 17d 之外, 按照与实施例 17 的 17-E 的方法相同的方法制得化合物 136 (3.0 g, 82%)。MS [M+H]⁺ = 824

实施例 21: 化合物 165 的合成

21-A. 化合物 21a 的合成

将 2,6-二氨基蒽醌(23.8 g, 100 mmol)分散于 48% 的溴化氢水溶液中, 将亚硝酸钠 (14.1 g, 204 mmol) 在 -20℃ 下缓慢加入到该分散液中。气体产生完成后, 将通过溶解溴化铜(29.5 g, 206 mmol)于 48% 的溴化氢水溶液(63 mL) 中得到的溶液和少量乙醇(50 mL)一起加入到分散液中, 并将反应溶液加热至室温, 回流 1 小时。将反应溶液冷却至室温, 并向其中加入水以产生沉淀, 并过滤沉淀, 用水洗涤, 真空干燥。通过柱层析纯化得到的产物, 然后以氯仿重结晶, 从而得到浅黄色化合物 21a (10 g, 27%)。MS[M+H]⁺ = 366

21-B. 化合物 21b 的合成

将 19-A 的方法中制得的化合物 19a(17.2 g, 53.1 mmol)溶于干 THF(100 mL)中, 将叔丁基锂(46.8 mL, 1.7 M 戊烷溶液)在-78°C、于氮气气氛下缓慢加入至该溶液中。将该混合物在同样的温度下搅拌 1 小时, 然后向其中加入 21-A 的方法中制得的化合物 21a (8.05 g, 22.0 mmol)。将冷却容器移出, 并将混合物在室温下搅拌 3 小时。向反应混合物中加入氯化铵水溶液, 并将混合物以二氯甲烷萃取。在无水硫酸镁上干燥有机相, 并除去溶剂。将得到的混合物溶于少量乙醚中, 向其中加入石油醚, 并将混合物搅拌几小时以得到固体化合物。过滤掉固体化合物, 真空下干燥残留物, 从而得到化合物 21b (17.7 g, 94%)。

MS[M+H]⁺ = 856

21-C. 化合物 21c 的合成

将 21-B 的方法中制得的化合物 21b (17.5 g, 20.5 mmol)分散于乙酸(200 mL)中, 并在氮气气氛下将碘化钾(34 g, 210 mmol)和次磷酸钠水合物(37 g, 420 mmol)加入到分散液中。在沸腾下搅拌混合物 3 小时。将混合物冷却至室温, 过滤, 用水和甲醇洗涤, 并在真空下干燥, 从而得到浅黄色化合物 21c (10.8 g, 64%)。MS [M+H]⁺ = 822

21-D. 化合物 21d 的合成

将 21-C 的方法中制得的化合物 21c (4 g, 4.86 mmol)溶于 THF(150 mL)中, 并在氮气气氛下向其中加入通过将 3-甲酰基苯硼酸(1.6 g, 10.69 mmol)溶于 EtOH (50 mL)得到的溶液。将通过溶解 K₂CO₃(3.3 g, 24.3 mmol)于 H₂O(100mL)中得到的溶液加入该混合物, 最后向其中加入 Pd(PPh₃)₄(0.28 g, 0.24 mmol), 并在回流下搅拌混合物约 12 小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并从混合反应溶液中分离有机相, 并过滤以得到固体。将该固体再溶于 THF 中, 并通过柱层析纯化。然后, 将残留物以 THF 和乙醇重结晶, 从而得到化合物 21d (3.7 g, 88%)。MS

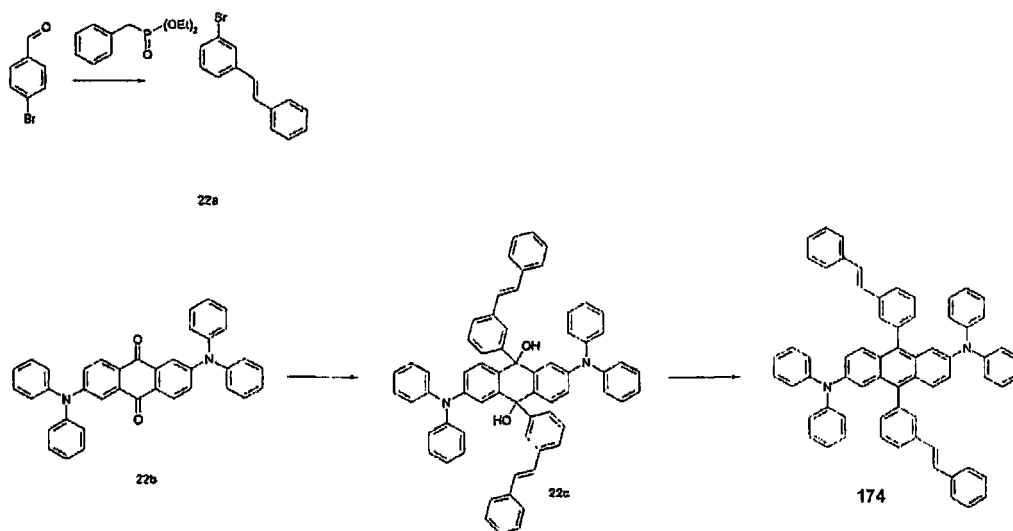
$[M+H]^+ = 872$

21-E. 化合物 165 的合成

将苯甲基磷酸二乙醚(1.8 mL, 8.8 mmol)、氢化钠(0.38 g, 16 mmol)和 18-冠醚-6 (0.1 g, 0.48 mmol)加入到 THF (100 mL)中, 并在 0°C、氮气氛下将 21-D 的方法中制得的化合物 21d(3.5 g, 4.0 mmol)加入到混合物中。在室温下搅拌混合物约 12 小时。反应完成后, 向混合反应溶液中加入 THF 和 H₂O。分离有机相, 在 MgSO₄上干燥, 然后浓缩。残留物以 THF/EtOH 重结晶, 从而得到化合物 165 (3.3 g, 81%)。MS

$[M+H]^+ = 1021$

实施例 22: 化合物 174 的合成



22-A. 化合物 22a 的合成

将 NaH (3 g, 75 mmol) 和 18-冠醚-6 (1.43 g, 5.4 mmol)溶于 THF(100 mL)中, 并将苯甲基磷酸二乙醚(13.5 mL, 65 mmol)加入到溶液中。在维持冷却状态(0°C)的同时, 向其中缓慢加入 4-溴苯甲醛(4-bromobenzene aldehyde)(10 g, 54 mmol), 并将混合物在室温下搅拌 4 小时。将水加入到反应溶液中, 并以醚萃取混合物, 在硫酸镁上干燥, 在减压下蒸馏出。残留物以乙醇重结晶, 从而得到化合物 22a (10 g,

75%)。MS [M] = 295

22-B. 化合物 22b 的合成

将化合物 21a (3.1 g, 8.5 mmol)、二苯胺(6.02 g, 20.4 mmol)、pd(dba)₂ (0.097 g, 0.17 mmol)、P(t-Bu)₃ (0.05 g, 0.255 mmol)和叔丁醇钠(2.45 g, 25.5 mmol)加入到甲苯(100 mL)中, 并将混合物回流约 2 小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并将混合反应溶液加入到 THF 和 H₂O 的混合物中。分离有机相, 在 MgSO₄上干燥, 然后浓缩。通过柱层析纯化残留物, 从而得到化合物 22b(3.0 g, 65%)。MS [M+H]⁺ = 542

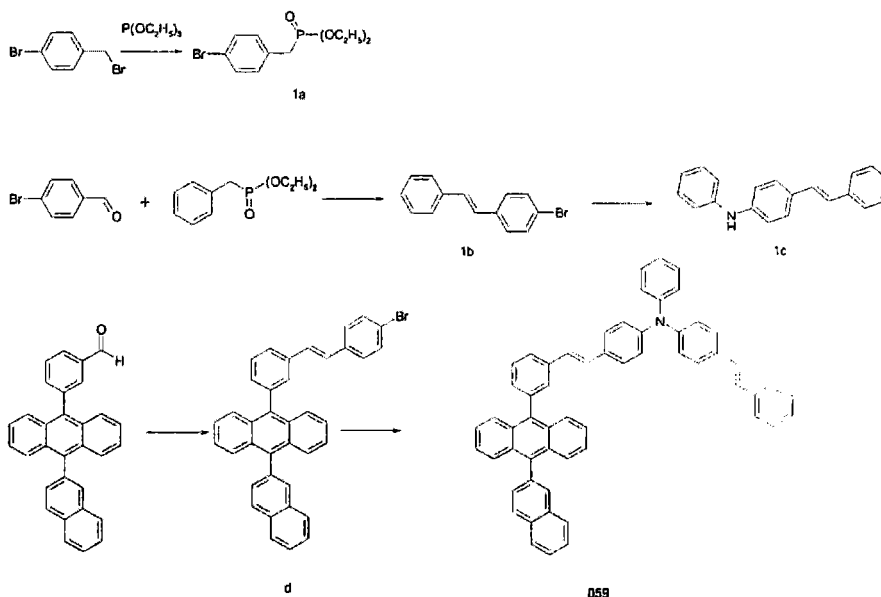
22-C. 化合物 22c 的合成

将 22-A 的方法中制得的化合物 22a(3.9 g, 13.2 mmol)溶于干 THF(100 mL)中, 将叔丁基锂(11.7 mL, 1.7 M 戊烷溶液)在-78℃、于氮气氛围下缓慢加入至该溶液中。将该混合物在同样的温度下搅拌 1 小时, 然后向其中加入 22-B 的方法中制得的化合物 22b (3 g, 5.5 mmol)。将冷却容器移出, 并将混合物在室温下搅拌 3 小时。向反应混合物中加入氯化铵水溶液, 并将混合物以二氯甲烷萃取。在无水硫酸镁上干燥有机相, 并除去溶剂。将得到的混合物溶于少量乙醚中, 向其中加入石油醚, 并将混合物搅拌几小时以得到固体化合物。过滤掉固体化合物, 真空下干燥残留物, 从而得到化合物 22c(4.2 g, 85%)。

22-D. 化合物 174 的合成

将 22-C 的方法中制得的化合物 22c (4.2 g, 5.6 mmol)分散于乙酸(50 mL)中, 并在氮气氛围下将碘化钾(9.4 g, 57.4 mmol)和次磷酸钠水合物(10 g, 115 mmol)加入到分散液中。在沸腾下搅拌混合物 3 小时。将混合物冷却至室温, 过滤, 用水和甲醇洗涤, 并在真空下干燥, 从而得到浅黄色化合物 174 (3.2 g, 65%)。MS [M+H]⁺ = 868

实施例 23: 化合物 59 的合成



23-A. 化合物 23a 的合成

将 4-溴苄溴化物(4-Bromobenzyl bromide) (20 g, 76 mmol)在 N_2 下加入至亚磷酸三乙酯(50 mL, 0.29 mmol)中, 并在回流下搅拌混合物 12 小时。将反应物冷却至室温, 将在减压下蒸馏, 从而得到液体形式的化合物 23a (22 g, 98%)。

23-B. 化合物 23b 的合成

将氢氧化钠 (3 g, 75 mmol) 和 18-冠醚-6 (1.43 g, 5.4 mmol)加入到 THF(100 mL)中, 并将苯甲基磷酸二乙酯(13.5 mL, 64.8 mmol)在 N_2 下加入到混合物中。在 $0^\circ C$ 下, 将 4-溴苯甲醛(10 g, 54 mmol)加入到混合物中。将混合物在室温下搅拌约 12 小时。反应完成后, 将 THF 和 H_2O 加入到混合反应溶液中。分离有机相, 在 $MgSO_4$ 上干燥, 然后浓缩。残留物以 THF/EtOH 重结晶, 从而得到化合物 23b (10.5 g, 75%)。MS $[M+H]^+ = 259$

23-C. 化合物 23c 的合成

将 23-B 的方法中制得的化合物 23b (3.68 g, 14 mmol)、苯胺(1.5 ml, 16.8 mmol)、 $pd(dba)_2$ (0.125 g, 0.13 mmol)、 $P(t-Bu)_3$ (0.04 g, 0.2. mmol)

和叔丁醇钠(1.80 g, 18.7 mmol)在氮气氛下加入到甲苯(50 mL)中, 并将混合物回流约 3 小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并将混合反应溶液加入到 THF 和 H₂O 的混合物中。分离有机相, 在硫酸镁上干燥, 然后浓缩。通过柱层析纯化残留物, 从而得到化合物 23c (2.2 g, 58%)。MS [M+H]⁺ = 271

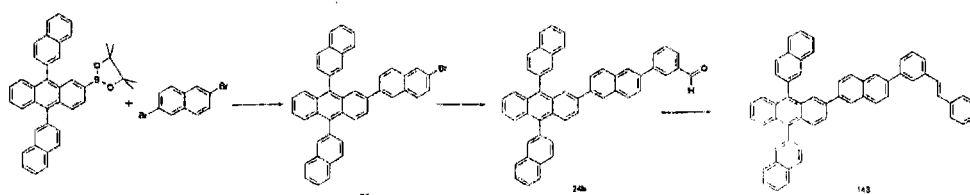
23-D. 化合物 23d 的合成

将氢化钠 (0.78 g, 19.4 mmol) 和 18-冠醚-6 (0.26 g, 0.97 mmol) 加入到 THF(100 mL)中, 并将 23-A 的方法中制得的化合物 23a (6 g, 19.4 mmol)在 N₂下加入到混合物中。在 0℃下, 将 1-A 的方法中制得的化合物 1a (4 g, 9.7 mmol)加入到混合物中。将混合物在室温下搅拌约 12 小时。反应完成后, 将 THF 和 H₂O 加入到混合反应溶液中。分离有机相, 在 MgSO₄上干燥, 然后浓缩。残留物以 THF/EtOH 重结晶, 从而得到化合物 23d (5.2 g, 96%)。MS [M+H]⁺ = 561

23-E. 化合物 59 的合成

将 23-D 的方法中制得的化合物 23 d (2 g, 3.5 mmol)、23-C 的方法中制得的化合物 23c (1.22 g, 4.5 mmol)、pd(dba)₂ (40.6 mg, 0.033 mmol)、P(t-Bu)₃ (28.8 mg, 0.033 mmol)和叔丁醇钠(0.84 g, 8.75 mmol)在氮气氛下加入到甲苯(120 mL)中, 并将混合物回流约 12 小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并将混合反应溶液加入到 THF 和 H₂O 的混合溶液中。分离有机相, 在硫酸镁上干燥, 然后浓缩。通过柱层析纯化残留物, 从而得到化合物 59 (2 g, 76%)。MS [M+H]⁺ = 751

实施例 24: 化合物 143 的合成



24-A. 化合物 24a 的合成

在氮气氛围下，将 18-D 的方法中制得的化合物 18d (4.7 g, 8.5 mmol) 和 2,6-二溴萘(2.4 g, 8.5 mmol)溶于 THF (120 mL)中。将 2 M K_2CO_3 溶液 (60 mL)加入到混合物中，最后向其中加入 $Pd(PPh_3)_4$ (0.23 g, 0.3 mmol)，并在回流下搅拌混合物约 12 小时。反应完成后，将混合物冷却至室温，从混合反应溶液中分离有机相，并除去。通过柱层析纯化残留物，从而得到化合物 24a (3.9 g, 45%)。MS $[M+H]^+ = 556$

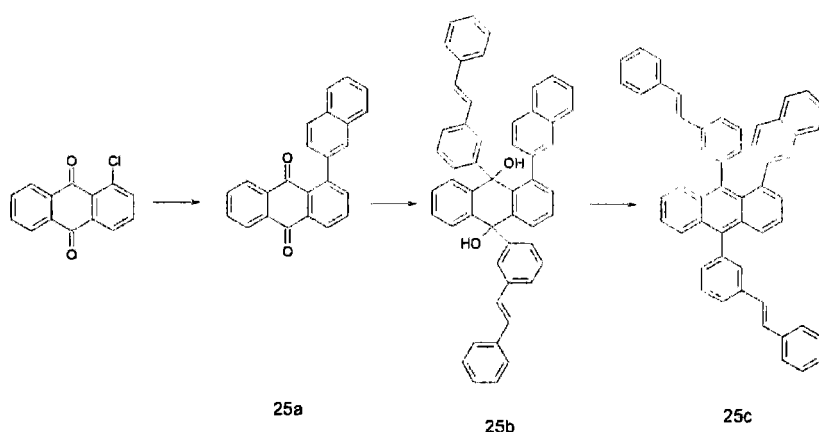
24-B. 化合物 24b 的合成

除了用 24-A 的方法中制得的化合物 24a 代替实施例 17 的 17-D 的方法中的化合物 17c 之外，按照与实施例 17 的 17-D 的方法相同的方法制得化合物 24b (8 g, 81%)。MS $[M+H]^+ = 635$

24-C. 化合物 143 的合成

除了用 24-B 的方法中制得的化合物 24b 代替实施例 17 的 17-E 的方法中的化合物 17d 之外，按照与实施例 17 的 17-E 的方法相同的方法制得化合物 143 (3.0 g, 82%)。MS $[M+H]^+ = 660$

实施例 25: 化合物 195 的合成



25-A. 化合物 25a 的合成

将 1-氯蒽醌(41.2 mmol, 10.0 g)完全溶于 THF (200 mL)中, 并向其中加入 2-萘硼酸(45.3 mmol, 7.80 g)、2M 碳酸钾溶液(50 mL)和四(三苯基磷)钯(0) (1.24 mmol, 1.43 g), 并将混合物回流 19 小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 过滤, 并用水和乙醇洗涤几次, 从而得到化合物 25a (13.2 g, 96%)。MS [M] = 334

25-B. 化合物 25b 的合成

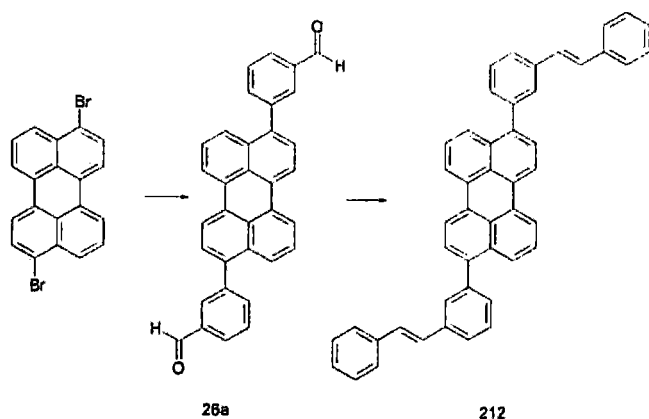
将 22-A 的方法中制得的化合物 22a (20.4 mmol, 4.23 g)完全溶于干 THF(100 mL)中, 并将正丁基锂(8.2 mL, 2.5 M 己烷溶液)在 -78°C 下非常缓慢地加入至该溶液中。1 小时后, 将 25-A 的方法中制得的化合物 25a (8.17 mmol, 2.73 g)加入到上述混合物中。30 分钟后, 将冷却容器移出, 并将混合物在室温下反应 3 小时。反应完成后, 向其中加入 NH_4Cl 水溶液, 并将反应物以乙醚萃取。在 MgSO_4 上干燥萃取的反应物, 然后浓缩。将少量乙醚加入到萃取的反应物中, 搅拌混合物。然后加入乙醇, 搅拌混合物。之后, 过滤和干燥反应物后, 得到二醇化合物 25b (4.58g, 95%)。MS [M] = 676(- H_2O 形式)

25-C. 化合物 195 的合成

将化合物 25b (4.7 g, 6.77 mmol)、碘化钾(1.12 g, 6.77 mmol)和次磷

酸钠 (7.18 g, 67.7 mmol)加入到乙酸(100 mL)中, 并将混合物回流 3 小时。将上述反应物冷却至室温, 过滤, 用水和乙醇洗涤数次, 然后干燥, 从而得到化合物 195 (2.77 g, 62%)。MS [M] = 660

实施例 26: 化合物 212 的合成



26-A. 化合物 26a 的合成

将 3,9-溴亚苯基(3,9-bromo phenylene)(2 g, 4.86 mmol)溶于 THF (120 mL)中, 并在氮气氛下向其中加入通过将 3-甲酰基苯硼酸(1.6 g, 10.69 mmol)溶于 EtOH (50 mL)得到的溶液。将通过溶解 K_2CO_3 (3.3 g, 24.3 mmol)于 H_2O (100 mL)中得到的溶液加入该混合物, 最后向其中加入 $Pd(PPh_3)_4$ (0.28 g, 0.24 mmol), 并在回流下搅拌混合物约 12 小时。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 并从混合反应溶液中分离有机相, 并过滤以得到固体。将固体再溶于 THF 中, 并通过柱层析纯化。然后, 将残留物以 THF 和乙醇重结晶, 从而得到化合物 26a (1.9 g, 85%)。MS $[M+H]^+ = 460$

26-B. 化合物 212 的合成

将偶苯酰磷酸二乙醚(Benzilphosphoric acid diethyl ether) (1.8 mL, 8.8 mmol)、氯化钠(0.38 g, 16 mmol) 和 18-冠醚-6 (0.1 g, 0.48 mmol)加入到 THF(100 mL)中, 并将 26-A 的方法中制得的化合物 26a (1.8 g, 4.0

mmol)在 0°C、氮气氛下加入到混合物中。将混合物在室温下搅拌约 12 小时。反应完成后,将 THF 和 H₂O 加入到混合反应溶液中。分离有机相,在 MgSO₄上干燥,然后浓缩。残留物以 THF/EtOH 重结晶,从而得到化合物 212 (1.97 g, 81%)。MS [M+H]⁺ = 608

试验实施例 1:

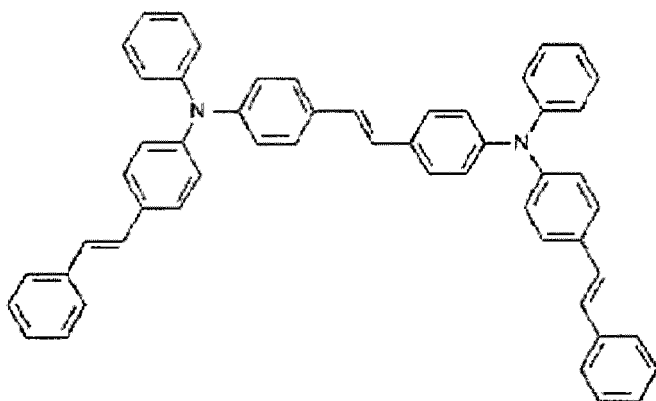
将其上涂覆有达 1000Å 厚的 ITO(氧化铟锡)薄膜的玻璃基板(康宁 7059 玻璃)浸入到溶有洗涤剂的蒸馏水中,并用超声波清洗基板。洗涤剂为从 Fischer 公司买到的产品,并且蒸馏水事先已通过使用购自 Millipore 公司的过滤器过滤。用超声波清洗 ITO 30 分钟,然后通过使用蒸馏水重复这种清洗两次 10 分钟。完成蒸馏水洗涤后,通过使用异丙醇、丙酮和甲醇作为溶剂以该顺序进行超声波清洗。干燥得到的产品。

在如此制备的 ITO 电极上依次将 3,6-双-2-萘基苯基氨基-N-[4-(2-萘基苯基)氨基苯基]吡啶 (800 Å)、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (NPB) (300 Å)、如下表 7 和 8 中的主体材料(300 Å)、和 9,10-双-2-萘基-2-[4-(N-苯基苯并咪唑基)苯基]蒽 (300 Å)进行热真空沉积,从而依次形成空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层。使用苯乙烯胺化合物(D1)和表 1 中的化合物 59 作为用于发光层中的掺杂体的材料。

在电子传输层上依次真空沉积氟化锂(LiF)和铝分别至 12Å 和 2000Å 的厚度,从而形成阴极。这样,制得了有机发光二极管。

在上述程序中,各有机材料的沉积速度保持在 0.4~0.7 Å/秒,阴极的氟化锂和铝的沉积速度分别保持在 0.3 Å/秒和 2 Å/秒。

沉积过程中真空度保持在 $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-8}$ 托。



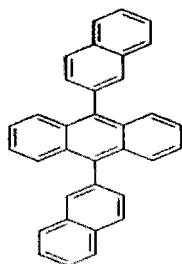
(D1)

当将电流施加到上述制得的器件时，得到下表7和8中的结果。

[表7]

试验实施例	主体材料	掺杂体材料	掺杂浓度 (wt%)	电压 (V)	电流效率 (cd/A)	发光效率 (lm/W)	色坐标(x, y)
1-1	化合物1	D1	8	8.5	5.4	2.0	(0.140, 0.156)
1-2	化合物1	化合物59	8	8.9	3.4	1.2	(0.148, 0.118)
1-3	化合物1	化合物59	10	8.8	3.7	1.3	(0.148, 0.122)
1-4	化合物1	化合物50	4	7.9	18.1	7.2	(0.309, 0.638)
1-5	化合物2	D1	8	8.9	5.6	2.0	(0.139, 0.149)
1-6	化合物2	化合物59	10	8.8	3.9	1.4	(0.147, 0.118)
1-7	化合物5	化合物59	8	7.8	2.8	1.1	(0.149, 0.120)
1-8	化合物11	化合物59	8	7.9	3.1	1.3	(0.148, 0.124)
1-9	化合物12	化合物59	8	7.8	3.5	1.5	(0.148, 0.120)
1-10	化合物65	D1	8	8.9	5.3	1.9	(0.149, 0.226)
1-11	化合物90	化合物59	10	8.5	3.8	1.4	(0.147, 0.119)
1-12	化合物50	化合物59	8	7.8	3.2	1.3	(0.150, 0.132)
1-13	比较化合物1	化合物59	8	8.8	2.5	0.9	(0.150, 0.126)

[比较化合物1]

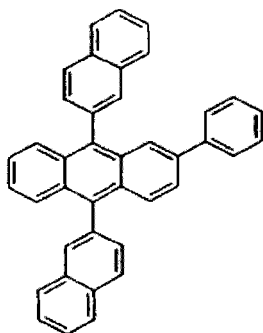


上面表7中所示的值为在 100 mA/cm^2 的电流密度下测得的。

[表 8]

试验实施例	主体材料	掺杂材料	掺杂浓度 (wt%)	电压 (V)	电流效率 (cd/A)	发光效率 (lm/W)	色坐标(x, y)	使用期限 (T ₈₀) @50 mA/cm ²
1-14	化合物 124	化合物 174	4%	7.45	19.6	8.25	(0.316,0.639)	210h
1-15	化合物 125	化合物 174	4%	7.55	20.5	8.52	(0.322,0.636)	200h
1-16	化合物 136	化合物 174	4%	7.62	18.5	7.63	(0.311,0.643)	245h
1-17	比较化合物 2	化合物 174	4%	7.66	18.3	7.51	(0.321,0.636)	95h

[比较化合物 2]



[试验实施例 2]

除了使用六腈六氮杂苯并菲代替 3,6-双-2-萘基苯基氨基-N-[4-(2-萘基苯基)氨基苯基]吡唑作为用于空穴注入层的材料，并且使用下表 9 中所示的材料作为用于发光主体掺杂体的材料之外，进行与试验实施例 1 相同的步骤。结果示于下面表 9 中。

[表 9]

试验实施例	主体材料	掺杂材料	掺杂浓度 (wt%)	电压 (V)	电流效率 (cd/A)	发光效率 (lm/W)	色坐标(x, y)	使用期限 (T ₈₀) @50 mA/cm ²
1-18	化合物 124	化合物 174	4%	6.76	18.2	8.45	(0.319,0.639)	520h

1-19	化合物 125	化合物 174	4%	6.77	18.3	8.48	(0.320,0.637)	550h
1-20	化合物 136	化合物 174	4%	6.84	17.0	7.79	(0.308,0.642)	450h
1-21	比较化 合物 2	化合物 174	4%	6.91	17.4	7.92	(0.323,0.633)	190h

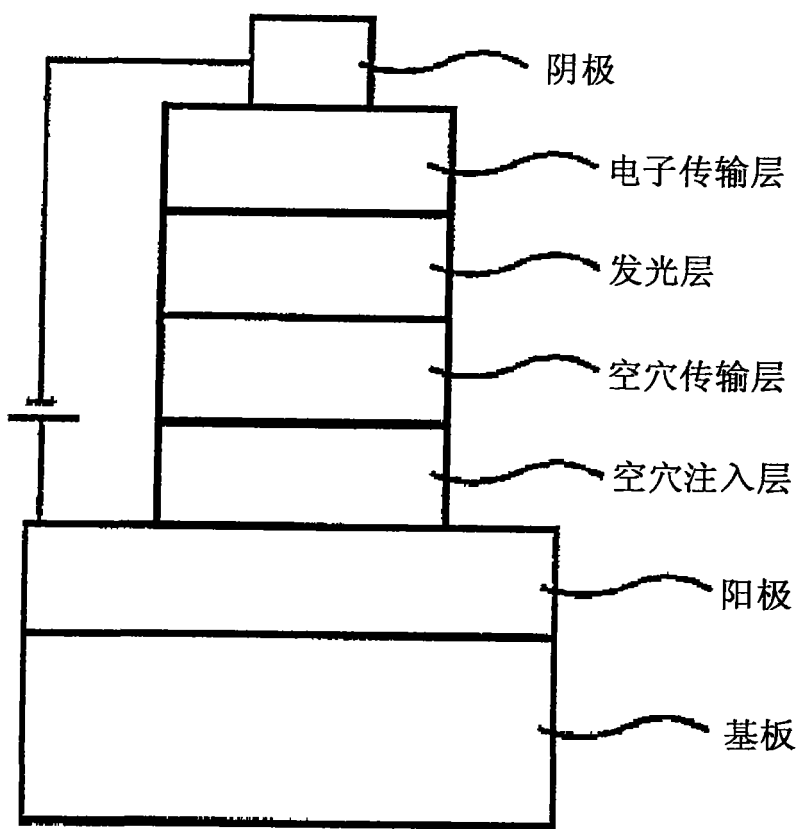


图 1

专利名称(译)	发光材料及使用该发光材料的有机发光二极管		
公开(公告)号	CN101124292A	公开(公告)日	2008-02-13
申请号	CN200680005392.4	申请日	2006-11-17
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
[标]发明人	金公谦 张惠荣 洪性佶 吕性珍 全相映		
发明人	金公谦 张惠荣 洪性佶 吕性珍 全相映		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H05B33/14 C09K2211/1092 C07C211/54 C07D209/86 Y10S428/917 C07C15/60 C07C13/62 C07C2103/24 H01L51/0058 C09K2211/1014 H01L51/0055 H01L51/006 H01L51/5012 C09K2211/1029 C09K2211/1011 C07D333/08 C09K11/06 C07C2603/24		
代理人(译)	朱梅 徐志明		
优先权	1020060044097 2006-05-17 KR 1020050111004 2005-11-18 KR		
其他公开文献	CN101124292B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种新结构的发光材料以及使用该发光材料的有机发光二极管。

