(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1914293 B
(45)授权公告日 2010.12.01

(21)申请号 200480041655.8

(22)申请日 2004.12.13

(30)优先权数据
423317/2003 2003.12.19 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.08.14

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2004/018964 2004.12.13

(87)PCT申请的公布数据
WO2005/061656 JA 2005.07.07

(73)专利权人 出光兴产株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 洼田峰行 舟桥正和 细川地潮

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 段晓玲

(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
H05B 33/14(2006.01)
H05B 33/22(2006.01)

(56)对比文件
JP 11323323 A,1999.11.26, 说明书中第0030-0031段.
JP 2003146951 A,2003.05.21, 权利要求7, 说明书中表1-表21, 表35-表37, 表47, 表48, 第0127,0131,0135,0139,0147,0158段.
CN 1362464 A,2002.08.07, 权利要求49, 说明书中第12-15,20页, 实施例一.
CN 1394195 A,2003.01.29, 权利要求7, 说明书中第12-15页.
JP 200197897 A,2001.04.10, 权利要求2和7, 说明书中第0036-0037,0039,0122段.
JP 2000182776 A,2000.06.30, 说明书中第0036-0037段,0045-0057段.

审查员 狄延鑫

权利要求书 2 页 说明书 25 页

(54)发明名称

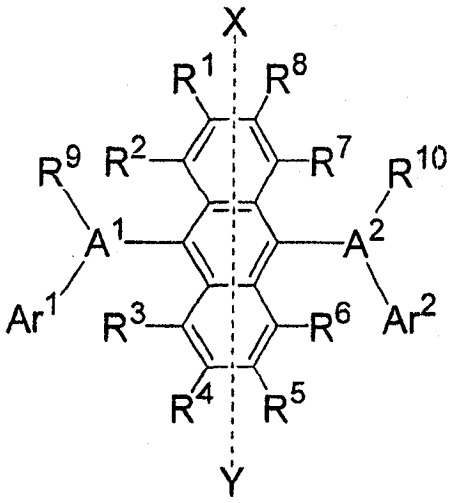
有机电致发光器件用发光材料、使用该材料的有机电致发光器件以及有机电致发光器件用材料

(57)摘要

本发明公开了一种由特定结构的不对称蒽衍生物组成的有机电致发光(EL)器件用材料。本发明还公开了有机EL器件用材料和有机EL器件,其中阴极和阳极之间夹有包括至少一层发光层的由单层或多层组成的有机薄膜层。至少一层有机薄膜层包含单一组分或混合组分形式的有机EL器件用材料。因此,所述有机EL器件效率高且使用寿命长。本发明还公开了制备这种有机EL器件的有机EL器件用发光材料和有机EL器件用材料。

CN 1914293 B

1. 一种有机电致发光器件用发光材料，所述材料包含以下通式 (1) 表示的不对称蒽衍生物：



(1)

其中 A^1 和 A^2 各自独立表示选自以下基团：2- 萘基、1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基、9- 菲基和 3- 甲基 -2- 萘基的稠合芳族烃环基；

Ar^1 和 Ar^2 各自独立表示氢原子或具有 6-16 个环碳原子的芳族烃环；

R^1-R^8 各自独立表示氢原子、具有 6-50 个环碳原子的芳族烃环基、或具有 1-50 个碳原子的烷基；

R^9-R^{10} 各自独立表示氢原子、具有 6-50 个环碳原子的芳族烃环基或具有 1-50 个碳原子的烷基，且 R^9 和 R^{10} 均不为烯基；

但是，在通式 (1) 中心处蒽的 9 位和 10 位连接的基团在 x-y 对称轴上是对称的情况除外。

2. 权利要求 1 的有机电致发光器件用发光材料，其中所述具有 6-16 个环碳原子的芳族烃环选自苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基、9- 菲基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、对 - 三联苯 -4- 基、对 - 三联苯 -3- 基、对 - 三联苯 -2- 基、间 - 三联苯 -4- 基、间 - 三联苯 -3- 基、间 - 三联苯 -2- 基、邻 - 甲苯基、间 - 甲苯基、对 - 甲苯基、对 - 叔丁基苯基、对 -(2- 苯基丙基) 苯基、3- 甲基 -2- 萘基、4- 甲基 -1- 萘基。

3. 权利要求 1 的有机电致发光器件用发光材料，其中 Ar^1、Ar^2、R^9 和 R^{10} 各自为多个。

4. 权利要求 1 的有机电致发光器件用发光材料，其中在通式 (1) 中，A^1 和 A^2 各自独立表示 2- 萘基或 9- 菲基。

5. 权利要求 1-3 任一项的有机电致发光器件用发光材料，其中 Ar^1 和 Ar^2 各自表示 2- 萘基。

6. 一种有机电致发光器件，所述有机电致发光器件包括至少一层夹在由阳极和阴极组成的电极对之间的包含至少一层发光层的有机薄膜层，其中发光区包含单一组分或其混合物组分形式的权利要求 1 的有机电致发光器件用发光材料。

7. 权利要求 6 的有机电致发光器件，其中所述发光层包含单一组分或其混合物组分形式的有机电致发光器件用发光材料。

8. 权利要求 6 的有机电致发光器件，其中所述有机薄膜层包含所述有机电致发光器件

用发光材料作为基质材料。

9. 权利要求 6-8 中任一项的有机电致发光器件，其中所述发光层还包含芳胺化合物。

10. 权利要求 6-8 中任一项的有机电致发光器件，其中所述发光层还包含苯乙烯基胺化合物。

有机电致发光器件用发光材料、使用该材料的有机电致发光器件以及有机电致发光器件用材料

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件用发光材料、使用该材料的有机电致发光器件以及有机电致发光器件用材料，更具体地讲，本发明涉及电流效率高且使用寿命长的有机电致发光器件，本发明还涉及制备所述有机电致发光器件的有机电致发光器件用发光材料和有机电致发光器件用材料。

技术背景

[0002] 有机电致发光（下文中“电致发光”偶尔简称为“EL”）器件为一种自发发光器件，原理是当施加电场时，荧光物质通过从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子的复合能发光。自从Eastman KodakCompany的C.W.Tang等人(C.W.Tang和S.A.Vanslyke，AppliedPhysics Letters，第51卷，第913页，1987)报导了层压型低电压驱动的有机EL器件以来，有关使用有机材料作为结构材料的有机EL器件的研究方兴未艾。

[0003] Tang等人使用三(8-喹啉酚根)合铝作为发光层，使用三苯基二胺衍生物用作空穴传输层的层压结构。该层压结构的优势在于可提高将空穴注入发光层的效率，可提高通过阻断并复合从阴极注入的电子形成激子的生成效率，并可将发光层中形成的激子封闭起来。

[0004] 有机EL器件公知的结构有包括空穴传输（注入）层和电子传输和发光层的两层型结构以及包括空穴传输（注入）层、发光层和电子传输（注入）层的三层型结构。在这种层压型器件中，为了提高注入的空穴和电子的复合效率，对器件结构及制备方法进行了研究。已知用作有机EL器件的发光材料的有螯合物（例如三(8-喹啉酚根)合铝）、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、双苯乙烯基亚芳基衍生物和噁二唑衍生物。据报道，使用这些发光材料在可见光区内发蓝光至红光，可用于开发显示彩色图象的器件（例如参考专利文献1、2和3）。

[0005] 此外，专利文献4公开了使用苯基蒽衍生物作为发光材料的器件。虽然该蒽衍生物用作发蓝光的材料，但是需要延长所述器件的使用寿命。专利文献5公开了在蒽的9位和10位上具有萘基的材料，专利文献6公开了在9位和10位上具有荧蒽基的器件用材料。虽然这些蒽衍生物用作发蓝光的材料，但是仍需要改进器件的使用寿命。

[0006] 此外，专利文献7公开了使用各种蒽衍生物作为空穴传输材料。但是，未对发光材料进行评价。

[0007] 专利文献1：日本特开平8(1996)-239655

[0008] 专利文献2：日本特开平7(1995)-138561

[0009] 专利文献3：日本特开平3(1991)-200289

[0010] 专利文献4：日本特开平8(1996)-012600

[0011] 专利文献5：日本特开平11(1999)-3782

[0012] 专利文献6：日本特开2001-257074

[0013] 专利文献 7：日本特开 2000-182776

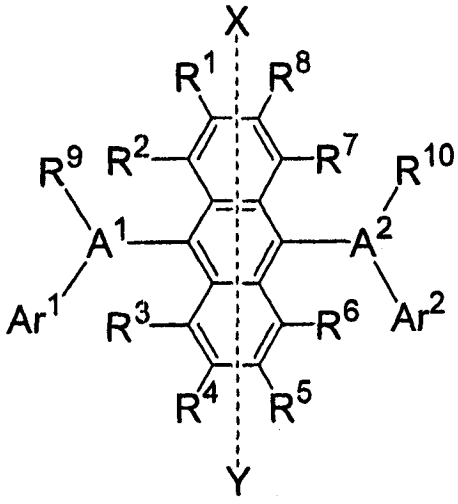
[0014] 发明公开

[0015] 为了克服上述问题特进行本发明，本发明的一个目标为提供一种发光效率高且使用寿命长的有机电致发光器件，本发明的另一个目标为提供一种制备所述有机 EL 器件用发光材料和制备所述有机 EL 器件的有机电致发光器件用材料。

[0016] 本发明人为实现上述目标进行了深入的探索和研究，结果发现使用以下通式 (1) 表示的具有特定的不对称蒽结构的化合物作为有机 EL 器件的发光材料使得所述有机 EL 器件发光效率高且使用寿命长。

[0017] 也就是说，本发明提供一种以下通式 (1) 表示的包含不对称蒽衍生物的有机 EL 器件用材料以及包括至少一层包含夹在由阳极和阴极组成的电极对之间的发光层的有机薄膜层的有机 EL 器件，其中所述有机薄膜层包含至少一种单一组分或其混合物组分形式的通式 (1) 表示的上述不对称蒽衍生物。

[0018]



(1)

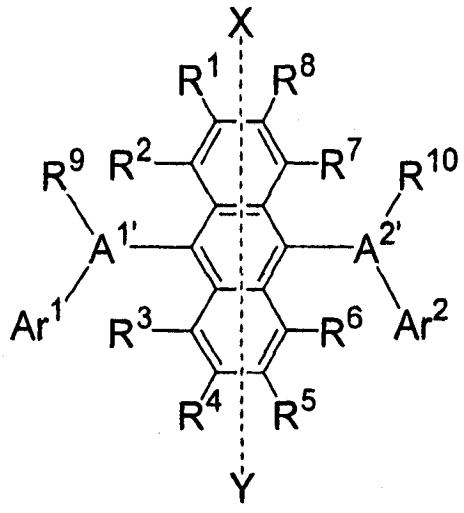
[0019] 在通式 (1) 中，A^1 和 A^2 各自独立表示具有 10-20 个环碳原子的取代或未取代的稠合芳族烃环基。Ar^1 和 Ar^2 各自独立表示氢原子、具有 6-20 个环碳原子的取代或未取代的芳族烃环基。R^1-R^8 各自独立表示氢原子、具有 6-50 个环碳原子的取代或未取代的芳族烃环基、具有 5-50 个环原子的取代或未取代的芳族杂环基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷基、具有 3-50 个碳原子的取代或未取代的环烷基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基、具有 6-50 个碳原子的取代或未取代的芳烷基、具有 5-50 个碳原子的取代或未取代的芳氧基、具有 5-50 个碳原子的取代或未取代的芳硫基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤原子、氰基、硝基或羟基。R^9-R^{10} 各自独立表示氢原子、具有 6-50 个环碳原子的取代或未取代的芳族烃环基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷基、具有 3-50 个碳原子的取代或未取代的环烷基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基、具有 6-50 个碳原子的取代或未取代的芳烷基、具有 5-50 个碳原子的取代或未取代的芳氧基、具有 5-50 个碳原子的取代或未取代的芳硫基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤原子、氰基、硝基或羟基，且 R^9 和 R^{10} 均不为烯基。Ar^1、Ar^2、R^9 和 R^{10} 各自可为多个，其中两个相邻的基团可形

成饱和或不饱和的环结构；但是，在通式（1）中心处蒽的 9 位和 10 位连接的基团在 x-y 对称轴上是对称的情况除外。

[0020] 此外，本发明提供一种以下通式（1′）表示的包含不对称蒽衍生物的有机 EL 器件用材料。

[0021] 一种以下通式（1′）表示的包含不对称衍生物的有机电致发光器件用材料。

[0022]



(1')

[0023] 在通式（1′）中，$A^{1'}$ 和 $A^{2'}$ 各自独立表示具有 10-20 个环碳原子的取代或未取代的稠合芳族烃环基，且至少一个 $A^{1'}$ 和 $A^{2'}$ 表示在其 4 位上具有取代基的萘 -1- 基或者具有 12-20 个环碳原子的取代或未取代的稠合芳族烃环基。Ar^1、Ar^2 和 R^1-R^{10} 各自独立如上所述；但是，在通式（1′）中，中心处蒽的 9 位和 10 位连接的基团在 x-y 对称轴上是对称的情况除外。

[0024] 有机 EL 器件用发光材料或使用本发明的不对称蒽衍生物的有机 EL 器件电流效率高且使用寿命长。

[0025] 工业适用性

[0026] 如上所详述，有机 EL 器件用发光材料或使用本发明的通式（1）表示的不对称蒽衍生物的有机 EL 器件电流效率高且使用寿命长。因此，对于希望长期连续使用来说，这种有机 EL 器件是非常实用的。

[0027] 实施本发明的优选实施方案

[0028] 所述有机 EL 器件用发光材料包含通式（1）表示的不对称蒽衍生物。在通式（1）表示的不对称衍生物中，中心处蒽的 9 位和 10 位连接的基团在 x-y 对称轴上是对称的情况除外，这是指优选通式（1）具有以下结构：

[0029] (I) A^1 与 A^2 不同。

[0030] (II) 当 A^1 与 A^2 相同时，(II-i) Ar^1 与 Ar^2 不同，或者 (II-ii) R^9 与 R^{10} 不同，和

[0031] (II-iii) 当 A^1 与 A^2 相同且 R^9 与 R^{10} 相同时，

[0032] (II-iii-1) A^1 与蒽环的 9 位的键合位置与 A^2 与蒽环的 10 位的键合位置不同，

[0033] (II-iii-2) 当 Ar^1 和 Ar^2 均不为氢原子时，Ar^1 与 A^1 的键合位置与 Ar^2 与 A^2 的键合位置不同，和

[0034] (II-iii-3) 当 R^9 和 R^{10} 均不为氢原子时，R^9 与 A^1 的键合位置与 R^{10} 与 A^2 的键合位置不同。

[0035] 在通式 (1) 中，A^1 和 A^2 各自独立为具有 10-20 个，优选 10-16 个环碳原子的取代或未取代的稠合芳族烃环。

[0036] Ar^1 和 Ar^2 表示的取代或未取代的稠合芳族烃环基的实例有 1- 萘基、2- 萘基、1- 蒽基、2- 蒽基、9- 蒽基、1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基、9- 菲基、1- 并四苯基、2- 并四苯基、9- 并四苯基、1- 芘基、2- 芘基、4- 芘基、3- 甲基 -2- 萘基、4- 甲基 -1- 萘基、4- 甲基 -1- 蒽基等。其中优选 1- 萘基、2- 萘基和 9- 菲基。在通式 (1) 中，Ar^1 和 Ar^2 各自独立表示氢原子或具有 6-50 个，优选 6-16 个环碳原子的取代或未取代的芳族烃环。

[0037] A^1 和 A^2 表示的取代或未取代的芳族烃环基的实例有苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒽基、2- 蒽基、9- 蒽基、1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基、9- 菲基、1- 并四苯基、2- 并四苯基、9- 并四苯基、1- 芘基、2- 芘基、4- 芘基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、对 - 三联苯 -4- 基、对 - 三联苯 -3- 基、对 - 三联苯 -2- 基、间 - 三联苯 -4- 基、间 - 三联苯 -3- 基、间 - 三联苯 -2- 基、邻 - 甲苯基、间 - 甲苯基、对 - 甲苯基、对 - 叔丁基苯基、对 -(2- 苯基丙基) 苯基、3- 甲基 -2- 萘基、4- 甲基 -1- 萘基、4- 甲基 -1- 蒽基、4′ - 甲基联苯基、4″ - 叔丁基 - 对 - 三联苯 -4- 基等。

[0038] 其中优选苯基、1- 萘基、2- 萘基、9- 菲基、1- 并四苯基、2- 并四苯基、9- 并四苯基、1- 芘基、2- 芘基、4- 芘基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、邻 - 甲苯基、间 - 甲苯基、对 - 甲苯基和对 - 叔丁基苯基。

[0039] 在通式 (1) 中，R^1-R^8 各自独立表示氢原子、具有 6-50 个环碳原子的取代或未取代的芳族烃环基、具有 5-50 个环原子的取代或未取代的芳族杂环基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷基、具有 3-50 个碳原子的取代或未取代的环烷基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基、具有 6-50 个碳原子的取代或未取代的芳烷基、具有 5-50 个碳原子的取代或未取代的芳氧基、具有 5-50 个碳原子的取代或未取代的芳硫基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤原子、氰基、硝基或羟基。

[0040] R^9-R^{10} 各自独立表示氢原子、具有 6-50 个环碳原子的取代或未取代的芳族烃环基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷基、具有 3-50 个碳原子的取代或未取代的环烷基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基、具有 6-50 个碳原子的取代或未取代的芳烷基、具有 5-50 个碳原子的取代或未取代的芳氧基、具有 5-50 个碳原子的取代或未取代的芳硫基、具有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤原子、氰基、硝基或羟基，且 R^9 和 R^{10} 均不为烯基。

[0041] R^1-R^{10} 表示的取代或未取代的芳族烃环基的实例有苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒽基、2- 蒽基、9- 蒽基、1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基、9- 菲基、1- 并四苯基、2- 并四苯基、9- 并四苯基、1- 芘基、2- 芘基、4- 芘基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、对 - 三联苯 -4- 基、对 - 三联苯 -3- 基、对 - 三联苯 -2- 基、间 - 三联苯 -4- 基、间 - 三联苯 -3- 基、间 - 三联苯 -2- 基、邻 - 甲苯基、间 - 甲苯基、对 - 甲苯基、对 - 叔丁基苯基、对 -(2- 苯基丙基) 苯基、3- 甲基 -2- 萘基、4- 甲基 -1- 萘基、4- 甲基 -1- 蒽基、4′ - 甲基联苯基、4″ - 叔丁基 - 对 - 三联苯 -4- 基等。

[0042] R^1-R^8 表示的取代或未取代的芳族杂环基的实例有 1- 吡咯基、2- 吡咯基、3- 吡咯基、吡嗪基、2- 吡啶基、3- 吡啶基、4- 吡啶基、1- 吲哚基、2- 吲哚基、3- 吲哚基、4- 吲哚基、5- 吲哚基、6- 吲哚基、7- 吲哚基、1- 异吲哚基、2- 异吲哚基、3- 异吲哚基、4- 异吲哚基、5- 异吲哚基、6- 异吲哚基、7- 异吲哚基、2- 呋喃基、3- 呋喃基、2- 苯并呋喃基、3- 苯并呋喃基、4- 苯并呋喃基、5- 苯并呋喃基、6- 苯并呋喃基、7- 苯并呋喃基、1- 异苯并呋喃基、3- 异苯并呋喃基、4- 异苯并呋喃基、5- 异苯并呋喃基、6- 异苯并呋喃基、7- 异苯并呋喃基、喹啉基、3- 喹啉基、4- 喹啉基、5- 喹啉基、6- 喹啉基、7- 喹啉基、8- 喹啉基、1- 异喹啉基、3- 异喹啉基、4- 异喹啉基、5- 异喹啉基、6- 异喹啉基、7- 异喹啉基、8- 异喹啉基、2- 喹喔啉基、5- 喹喔啉基、6- 喹喔啉基、1- 咔唑基、2- 咔唑基、3- 咔唑基、4- 咔唑基、9- 咔唑基、1- 菲啶基、2- 菲啶基、3- 菲啶基、4- 菲啶基、6- 菲啶基、7- 菲啶基、8- 菲啶基、9- 菲啶基、10- 菲啶基、1- 吖啶基、2- 吖啶基、3- 吖啶基、4- 吖啶基、9- 吖啶基、1,7- 菲咯啉 -2- 基、1,7- 菲咯啉 -3- 基、1,7- 菲咯啉 -4- 基、1,7- 菲咯啉 -5- 基、1,7- 菲咯啉 -6- 基、1,7- 菲咯啉 -8- 基、1,7- 菲咯啉 -9- 基、1,7- 菲咯啉 -10- 基、1,8- 菲咯啉 -2- 基、1,8- 菲咯啉 -3- 基、1,8- 菲咯啉 -4- 基、1,8- 菲咯啉 -5- 基、1,8- 菲咯啉 -6- 基、1,8- 菲咯啉 -7- 基、1,8- 菲咯啉 -9- 基、1,8- 菲咯啉 -10- 基、1,9- 菲咯啉 -2- 基、1,9- 菲咯啉 -3- 基、1,9- 菲咯啉 -4- 基、1,9- 菲咯啉 -5- 基、1,9- 菲咯啉 -6- 基、1,9- 菲咯啉 -7- 基、1,9- 菲咯啉 -8- 基、1,9- 菲咯啉 -10- 基、1,10- 菲咯啉 -2- 基、1,10- 菲咯啉 -3- 基、1,10- 菲咯啉 -4- 基、1,10- 菲咯啉 -5- 基、2,9- 菲咯啉 -1- 基、2,9- 菲咯啉 -3- 基、2,9- 菲咯啉 -4- 基、2,9- 菲咯啉 -5- 基、2,9- 菲咯啉 -6- 基、2,9- 菲咯啉 -7- 基、2,9- 菲咯啉 -8- 基、2,9- 菲咯啉 -10- 基、2,8- 菲咯啉 -1- 基、2,8- 菲咯啉 -3- 基、2,8- 菲咯啉 -4- 基、2,8- 菲咯啉 -5- 基、2,8- 菲咯啉 -6- 基、2,8- 菲咯啉 -7- 基、2,8- 菲咯啉 -9- 基、2,8- 菲咯啉 -10- 基、2,7- 菲咯啉 -1- 基、2,7- 菲咯啉 -3- 基、2,7- 菲咯啉 -4- 基、2,7- 菲咯啉 -5- 基、2,7- 菲咯啉 -6- 基、2,7- 菲咯啉 -8- 基、2,7- 菲咯啉 -9- 基、2,7- 菲咯啉 -10- 基、1- 吩嗪基、2- 吩嗪基、1- 吩噻嗪基、2- 吩噻嗪基、3- 吩噻嗪基、4- 吩噻嗪基、10- 吩噻嗪基、1- 吩噁嗪基、2- 吩噁嗪基、3- 吩噁嗪基、4- 吩噁嗪基、10- 吩噁嗪基、2- 噁唑基、4- 噁唑基、5- 噁唑基、2- 噁二唑基、5- 噁二唑基、3- 呋咱基、2- 噻吩基、3- 噻吩基、2- 甲基吡咯 -1- 基、2- 甲基吡咯 -3- 基、2- 甲基吡咯 -4- 基、2- 甲基吡咯 -5- 基、3- 甲基吡咯 -1- 基、3- 甲基吡咯 -2- 基、3- 甲基吡咯 -4- 基、3- 甲基吡咯 -5- 基、2- 叔丁基吡咯 -4- 基、3-(2- 苯基丙基) 吡咯 -1- 基、2- 甲基 -1- 吲哚基、4- 甲基 -1- 吲哚基、2- 甲基 -3- 吲哚基、4- 甲基 -3- 吲哚基、2- 叔丁基 -1- 吲哚基、4- 叔丁基 -1- 吲哚基、2- 叔丁基 -3- 吲哚基、4- 叔丁基 -3- 吲哚基等。

[0043] R^1-R^{10} 表示的取代或未取代的烷基的实例有甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羟甲基、1- 羟基乙基、2- 羟基乙基、2- 羟基异丁基、1,2- 二羟基乙基、1,3- 二羟基异丙基、2,3- 二羟基叔丁基、1,2,3- 三羟基丙基、氯甲基、1- 氯乙基、2- 氯乙基、2- 氯异丁基、1,2- 二氯乙基、1,3- 二氯异丙基、2,3- 二氯叔丁基、1,2,3- 三氯丙基、溴甲基、1- 溴乙基、2- 溴乙基、2- 溴异丁基、1,2- 二溴乙基、1,3- 二溴异丙基、2,3- 二溴叔丁基、1,2,3- 三溴丙基、碘甲基、1- 碘乙基、2- 碘乙基、2- 碘异丁基、1,2- 二碘乙基、1,3- 二碘异丙基、2,3- 二碘叔丁基、1,2,3- 三碘丙基、氨基甲基、1- 氨基乙基、2- 氨基乙基、2- 氨基异丁基、1,2- 二氨基乙基、1,3- 二氨基异丙基、2,3- 二氨基叔丁基、1,2,3- 三氨基丙基、氰基甲基、1- 氰基乙基、2- 氰基乙基、2- 氰基异丁基、1,2- 二氰基

乙基、1,3- 二氰基异丙基、2,3- 二氰基叔丁基、1,2,3- 三氰基丙基、硝基甲基、1- 硝基乙基、2- 硝基乙基、2- 硝基异丁基、1,2- 二硝基乙基、1,3- 二硝基异丙基、2,3- 二硝基叔丁基、1,2,3- 三硝基丙基等。

[0044] R^1-R^{10} 表示的取代或未取代的环烷基的实例有环丙基、环丁基、环戊基、环己基、4- 甲基环己基、1- 金刚烷基、2- 金刚烷基、1- 降冰片烷基、2- 降冰片烷基等。

[0045] R^1-R^{10} 表示的取代或未取代的烷氧基用 -OY 表示，Y 的实例有甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羟甲基、1- 羟基乙基、2- 羟基乙基、2- 羟基异丁基、1,2- 二羟基乙基、1,3- 二羟基异丙基、2,3- 二羟基叔丁基、1,2,3- 三羟基丙基、氯甲基、1- 氯乙基、2- 氯乙基、2- 氯异丁基、1,2- 二氯乙基、1,3- 二氯异丙基、2,3- 二氯叔丁基、1,2,3- 三氯丙基、溴甲基、1- 溴乙基、2- 溴乙基、2- 溴异丁基、1,2- 二溴乙基、1,3- 二溴异丙基、2,3- 二溴叔丁基、1,2,3- 三溴丙基、碘甲基、1- 碘乙基、2- 碘乙基、2- 碘异丁基、1,2- 二碘乙基、1,3- 二碘异丙基、2,3- 二碘叔丁基、1,2,3- 三碘丙基、氨基甲基、1- 氨基乙基、2- 氨基乙基、2- 氨基异丁基、1,2- 二氨基乙基、1,3- 二氨基异丙基、2,3- 二氨基叔丁基、1,2,3- 三氨基丙基、氰基甲基、1- 氰基乙基、2- 氰基乙基、2- 氰基异丁基、1,2- 二氰基乙基、1,3- 二氰基异丙基、2,3- 二氰基叔丁基、1,2,3- 三氰基丙基、硝基甲基、1- 硝基乙基、2- 硝基乙基、2- 硝基异丁基、1,2- 二硝基乙基、1,3- 二硝基异丙基、2,3- 二硝基叔丁基、1,2,3- 三硝基丙基等。

[0046] R^1-R^{10} 表示的取代或未取代的芳烷基的实例有苄基、1- 苯基乙基、2- 苯基乙基、1- 苯基异丙基、2- 苯基异丙基、苯基叔丁基、α - 萘基甲基、1-α - 萘基乙基、2-α - 萘基乙基、1-α - 萘基异丙基、2-α - 萘基异丙基、β - 萘基甲基、1-β - 萘基乙基、2-β - 萘基乙基、1-β - 萘基异丙基、2-β - 萘基异丙基、1- 吡咯基甲基、2-(1- 吡咯基）乙基、对 - 甲基苄基、间 - 甲基苄基、邻 - 甲基苄基、对 - 氯苄基、间 - 氯苄基、邻 - 氯苄基、对 - 溴苄基、间 - 溴苄基、邻 - 溴苄基、对 - 碘苄基、间 - 碘苄基、邻 - 碘苄基、对 - 羟基苄基、间 - 羟基苄基、邻 - 羟基苄基、对 - 氨基苄基、间 - 氨基苄基、邻 - 氨基苄基、对 - 硝基苄基、间 - 硝基苄基、邻 - 硝基苄基、对 - 氰基苄基、间 - 氰基苄基、邻 - 氰基苄基、1- 羟基 -2- 苯基异丙基、1- 氯 -2- 苯基异丙基等。

[0047] R^1-R^{10} 表示的取代或未取代的芳氧基用 -OY′ 表示，Y′ 的实例有苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒽基、2- 蒽基、9- 蒽基、1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基、9- 菲基、1- 并四苯基、2- 并四苯基、9- 并四苯基、1- 苝基、2- 苝基、4- 苝基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、对 - 三联苯 -4- 基、对 - 三联苯 -3- 基、对 - 三联苯 -2- 基、间 - 三联苯 -4- 基、间 - 三联苯 -3- 基、间 - 三联苯 -2- 基、邻 - 甲苯基、间 - 甲苯基、对 - 甲苯基、对 - 叔丁基苯基、对 -(2- 苯基丙基）苯基、3- 甲基 -2- 萘基、4- 甲基 -1- 萘基、4- 甲基 -1- 蒽基、4′ - 甲基联苯基、4″ - 叔丁基 - 对 - 三联苯 -4- 基、2- 吡咯基、3- 吡咯基、吡嗪基、2- 吡啶基、3- 吡啶基、4- 吡啶基、1- 吲哚基、2- 吲哚基、3- 吲哚基、4- 吲哚基、5- 吲哚基、6- 吲哚基、7- 吲哚基、1- 异吲哚基、3- 异吲哚基、4- 异吲哚基、5- 异吲哚基、6- 异吲哚基、7- 异吲哚基、2- 呋喃基、3- 呋喃基、2- 苯并呋喃基、3- 苯并呋喃基、4- 苯并呋喃基、5- 苯并呋喃基、6- 苯并呋喃基、7- 苯并呋喃基、1- 异苯并呋喃基、3- 异苯并呋喃基、4- 异苯并呋喃基、5- 异苯并呋喃基、6- 异苯并呋喃基、7- 异苯并呋喃基、2- 喹啉基、3- 喹啉基、4- 喹啉基、5- 喹啉基、6- 喹啉基、7- 喹啉基、8- 喹啉基、1- 异喹啉基、3- 异喹啉基、4- 异喹啉基、5- 异喹啉基、6- 异喹

啉基、7- 异喹啉基、8- 异喹啉基、2- 喹喔啉基、5- 喹喔啉基、6- 喹喔啉基、1- 咔唑基、2- 咔唑基、3- 咔唑基、4- 咔唑基、1- 菲啶基、2- 菲啶基、3- 菲啶基、4- 菲啶基、6- 菲啶基、7- 菲啶基、8- 菲啶基、9- 菲啶基、10- 菲啶基、1- 吖啶基、2- 吖啶基、3- 吖啶基、4- 吖啶基、9- 吖啶基、1,7- 菲咯啉 -2- 基、1,7- 菲咯啉 -3- 基、1,7- 菲咯啉 -4- 基、1,7- 菲咯啉 -5- 基、1,7- 菲咯啉 -6- 基、1,7- 菲咯啉 -8- 基、1,7- 菲咯啉 -9- 基、1,7- 菲咯啉 -10- 基、1,8- 菲咯啉 -2- 基、1,8- 菲咯啉 -3- 基、1,8- 菲咯啉 -4- 基、1,8- 菲咯啉 -5- 基、1,8- 菲咯啉 -6- 基、1,8- 菲咯啉 -7- 基、1,8- 菲咯啉 -9- 基、1,8- 菲咯啉 -10- 基、1,9- 菲咯啉 -2- 基、1,9- 菲咯啉 -3- 基、1,9- 菲咯啉 -4- 基、1,9- 菲咯啉 -5- 基、1,9- 菲咯啉 -6- 基、1,9- 菲咯啉 -7- 基、1,9- 菲咯啉 -8- 基、1,9- 菲咯啉 -10- 基、1,10- 菲咯啉 -2- 基、1,10- 菲咯啉 -3- 基、1,10- 菲咯啉 -4- 基、1,10- 菲咯啉 -5- 基、2,9- 菲咯啉 -1- 基、2,9- 菲咯啉 -3- 基、2,9- 菲咯啉 -4- 基、2,9- 菲咯啉 -5- 基、2,9- 菲咯啉 -6- 基、2,9- 菲咯啉 -7- 基、2,9- 菲咯啉 -8- 基、2,9- 菲咯啉 -10- 基、2,8- 菲咯啉 -1- 基、2,8- 菲咯啉 -3- 基、2,8- 菲咯啉 -4- 基、2,8- 菲咯啉 -5- 基、2,8- 菲咯啉 -6- 基、2,8- 菲咯啉 -7- 基、2,8- 菲咯啉 -9- 基、2,8- 菲咯啉 -10- 基、2,7- 菲咯啉 -1- 基、2,7- 菲咯啉 -3- 基、2,7- 菲咯啉 -4- 基、2,7- 菲咯啉 -5- 基、2,7- 菲咯啉 -6- 基、2,7- 菲咯啉 -8- 基、2,7- 菲咯啉 -9- 基、2,7- 菲咯啉 -10- 基、1- 吩嗪基、2- 吩嗪基、1- 吩噻嗪基、2- 吩噻嗪基、3- 吩噻嗪基、4- 吩噻嗪基、1- 吩噁嗪基、2- 吩噁嗪基、3- 吩噁嗪基、4- 吩噁嗪基、2- 噁唑基、4- 噁唑基、5- 噁唑基、2- 噁二唑基、5- 噁二唑基、3- 呋咱基、2- 噻吩基、3- 噻吩基、2- 甲基吡咯 -1- 基、2- 甲基吡咯 -3- 基、2- 甲基吡咯 -4- 基、2- 甲基吡咯 -5- 基、3- 甲基吡咯 -1- 基、3- 甲基吡咯 -2- 基、3- 甲基吡咯 -4- 基、3- 甲基吡咯 -5- 基、2- 叔丁基吡咯 -4- 基、3-(2- 苯基丙基) 吡咯 -1- 基、2- 甲基 -1- 吲哚基、4- 甲基 -1- 吲哚基、2- 甲基 -3- 吲哚基、4- 甲基 -3- 吲哚基、2- 叔丁基 -1- 吲哚基、4- 叔丁基 -1- 吲哚基、2- 叔丁基 -3- 吲哚基、4- 叔丁基 -3- 吲哚基等。

[0048] R^1-R^{10} 表示的取代或未取代的芳硫基用 -SY″ 表示，Y″ 的实例有苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒽基、2- 蒽基、9- 蒽基、1- 菲基、2- 菲基、3- 菲基、4- 菲基、9- 菲基、1- 并四苯基、2- 并四苯基、9- 并四苯基、1- 芘基、2- 芘基、4- 芘基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、对 - 三联苯 -4- 基、对 - 三联苯 -3- 基、对 - 三联苯 -2- 基、间 - 三联苯 -4- 基、间 - 三联苯 -3- 基、间 - 三联苯 -2- 基、邻 - 甲苯基、间 - 甲苯基、对 - 甲苯基、对 - 叔丁基苯基、对 -(2- 苯基丙基) 苯基、3- 甲基 -2- 萘基、4- 甲基 -1- 萘基、4- 甲基 -1- 蒽基、4′ - 甲基联苯基、4″ - 叔丁基 - 对 - 三联苯 -4- 基、2- 吡咯基、3- 吡咯基、吡嗪基、2- 吡啶基、3- 吡啶基、4- 吡啶基、1- 吲哚基、2- 吲哚基、3- 吲哚基、4- 吲哚基、5- 吲哚基、6- 吲哚基、7- 吲哚基、1- 异吲哚基、3- 异吲哚基、4- 异吲哚基、5- 异吲哚基、6- 异吲哚基、7- 异吲哚基、2- 呋喃基、3- 呋喃基、2- 苯并呋喃基、3- 苯并呋喃基、4- 苯并呋喃基、5- 苯并呋喃基、6- 苯并呋喃基、7- 苯并呋喃基、1- 异苯并呋喃基、3- 异苯并呋喃基、4- 异苯并呋喃基、5- 异苯并呋喃基、6- 异苯并呋喃基、7- 异苯并呋喃基、2- 喹啉基、3- 喹啉基、4- 喹啉基、5- 喹啉基、6- 喹啉基、7- 喹啉基、8- 喹啉基、1- 异喹啉基、3- 异喹啉基、4- 异喹啉基、5- 异喹啉基、6- 异喹啉基、7- 异喹啉基、8- 异喹啉基、2- 喹喔啉基、5- 喹喔啉基、6- 喹喔啉基、1- 咔唑基、2- 咔唑基、3- 咔唑基、4- 咔唑基、1- 菲啶基、2- 菲啶基、3- 菲啶基、4- 菲啶基、6- 菲啶基、7- 菲啶基、8- 菲啶基、9- 菲啶基、10- 菲啶基、1- 吖啶基、2- 吖啶基、3- 吖啶基、4- 吖啶基、9- 吖啶基、1,7- 菲咯啉 -2- 基、1,7- 菲咯啉 -3- 基、1,7- 菲咯啉 -4- 基、1,7- 菲咯啉 -5- 基、1,

7- 菲咯啉 -6- 基、1,7- 菲咯啉 -8- 基、1,7- 菲咯啉 -9- 基、1,7- 菲咯啉 -10- 基、1,8- 菲咯啉 -2- 基、1,8- 菲咯啉 -3- 基、1,8- 菲咯啉 -4- 基、1,8- 菲咯啉 -5- 基、1,8- 菲咯啉 -6- 基、1,8- 菲咯啉 -7- 基、1,8- 菲咯啉 -9- 基、1,8- 菲咯啉 -10- 基、1,9- 菲咯啉 -2- 基、1,9- 菲咯啉 -3- 基、1,9- 菲咯啉 -4- 基、1,9- 菲咯啉 -5- 基、1,9- 菲咯啉 -6- 基、1,9- 菲咯啉 -7- 基、1,9- 菲咯啉 -8- 基、1,9- 菲咯啉 -10- 基、1,10- 菲咯啉 -2- 基、1,10- 菲咯啉 -3- 基、1,10- 菲咯啉 -4- 基、1,10- 菲咯啉 -5- 基、2,9- 菲咯啉 -1- 基、2,9- 菲咯啉 -3- 基、2,9- 菲咯啉 -4- 基、2,9- 菲咯啉 -5- 基、2,9- 菲咯啉 -6- 基、2,9- 菲咯啉 -7- 基、2,9- 菲咯啉 -8- 基、2,9- 菲咯啉 -10- 基、2,8- 菲咯啉 -1- 基、2,8- 菲咯啉 -3- 基、2,8- 菲咯啉 -4- 基、2,8- 菲咯啉 -5- 基、2,8- 菲咯啉 -6- 基、2,8- 菲咯啉 -7- 基、2,8- 菲咯啉 -9- 基、2,8- 菲咯啉 -10- 基、2,7- 菲咯啉 -1- 基、2,7- 菲咯啉 -3- 基、2,7- 菲咯啉 -4- 基、2,7- 菲咯啉 -5- 基、2,7- 菲咯啉 -6- 基、2,7- 菲咯啉 -8- 基、2,7- 菲咯啉 -9- 基、2,7- 菲咯啉 -10- 基、1- 吩嗪基、2- 吩嗪基、1- 吩噻嗪基、2- 吩噻嗪基、3- 吩噻嗪基、4- 吩噻嗪基、1- 吩噁嗪基、2- 吩噁嗪基、3- 吩噁嗪基、4- 吩噁嗪基、2- 噁唑基、4- 噁唑基、5- 噁唑基、2- 噁二唑基、5- 噁二唑基、3- 呋咱基、2- 噻吩基、3- 噻吩基、2- 甲基吡咯 -1- 基、2- 甲基吡咯 -3- 基、2- 甲基吡咯 -4- 基、2- 甲基吡咯 -5- 基、3- 甲基吡咯 -1- 基、3- 甲基吡咯 -2- 基、3- 甲基吡咯 -4- 基、3- 甲基吡咯 -5- 基、2- 叔丁基吡咯 -4- 基、3-(2- 苯基丙基) 吡咯 -1- 基、2- 甲基 -1- 吲哚基、4- 甲基 -1- 吲哚基、2- 甲基 -3- 吲哚基、4- 甲基 -3- 吲哚基、2- 叔丁基 -1- 吲哚基、4- 叔丁基 -1- 吲哚基、2- 叔丁基 -3- 吲哚基、4- 叔丁基 -3- 吲哚基等。

[0049] R^1-R^{10} 表示的取代或未取代的烷氧基羰基用 -COOZ 表示，Z 的实例有甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羟甲基、1- 羟基乙基、2- 羟基乙基、2- 羟基异丁基、1,2- 二羟基乙基、1,3- 二羟基异丙基、2,3- 二羟基叔丁基、1,2,3- 三羟基丙基、氯甲基、1- 氯乙基、2- 氯乙基、2- 氯异丁基、1,2- 二氯乙基、1,3- 二氯异丙基、2,3- 二氯叔丁基、1,2,3- 三氯丙基、溴甲基、1- 溴乙基、2- 溴乙基、2- 溴异丁基、1,2- 二溴乙基、1,3- 二溴异丙基、2,3- 二溴叔丁基、1,2,3- 三溴丙基、碘甲基、1- 碘乙基、2- 碘乙基、2- 碘异丁基、1,2- 二碘乙基、1,3- 二碘异丙基、2,3- 二碘叔丁基、1,2,3- 三碘丙基、氨基甲基、1- 氨基乙基、2- 氨基乙基、2- 氨基异丁基、1,2- 二氨基乙基、1,3- 二氨基异丙基、2,3- 二氨基叔丁基、1,2,3- 三氨基丙基、氰基甲基、1- 氰基乙基、2- 氰基乙基、2- 氰基异丁基、1,2- 二氰基乙基、1,3- 二氰基异丙基、2,3- 二氰基叔丁基、1,2,3- 三氰基丙基、硝基甲基、1- 硝基乙基、2- 硝基乙基、2- 硝基异丁基、1,2- 二硝基乙基、1,3- 二硝基异丙基、2,3- 二硝基叔丁基、1,2,3- 三硝基丙基等。

[0050] R^1-R^{10} 表示的卤原子的实例有氟原子、氯原子、溴原子等。

[0051] Ar^1、Ar^2 和 R^1-R^{10} 的取代基包括卤原子、羟基、硝基、氰基、烷基、芳基、环烷基、烷氧基、芳烷基、芳氧基、芳硫基、烷氧基羰基、羧基等。

[0052] Ar^1、Ar^2、R^9 和 R^{10} 各自可为多个，其中两个相邻的基团可形成饱和或不饱和的环结构，除了不饱和六元环 (例如苯)，所述环结构还包括饱和或不饱和的五元环或七元环结构等。

[0053] 此外，在本发明中，优选上述通式 (1) 表示的不对称蒽衍生物包括在其 4 位上具有取代基的萘 -1- 基和 / 或具有 12-20 个环碳原子的取代或未取代的稠合芳族烃环。所述取代基的实例与 Ar^1、Ar^2 和 R^1-R^{10} 表示的基团的取代基相同。

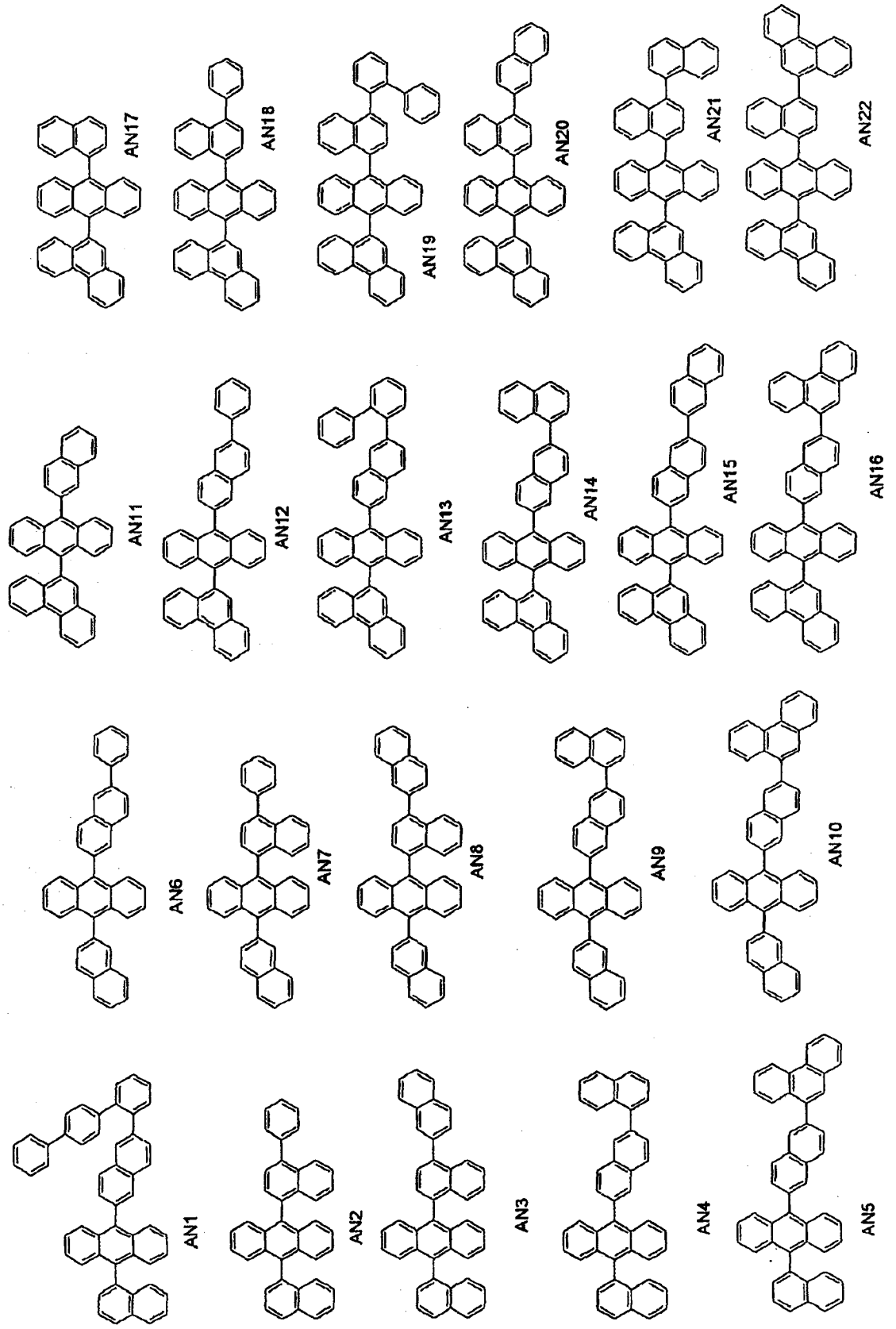
[0054] 本发明的有机 EL 器件用材料包含上述通式 (1′) 表示的不对称蒽衍生物。通式 (1′) 表示 A^{1}' 和 A^{2}' 各自独立局限于具有 10-20 个环碳原子的取代或未取代的稠合芳族烃环，且至少一个 A^{1}' 和 A^{2}' 局限于在其 4 位上具有取代基的萘 -1- 基或具有 12-20 个环碳原子的取代或未取代的稠合芳族烃环。Ar^{1}、Ar^{2} 和 R^{1}-R^{10} 各自如上定义，使得各基团的实例和优选的基团以及取代基的实例如上定义。

[0055] 此外，如在通式 (1) 中所述，在通式 (1′) 中心处蒽的 9 位和 10 位连接的基团在 x-y 对称轴上是对称的情况除外。

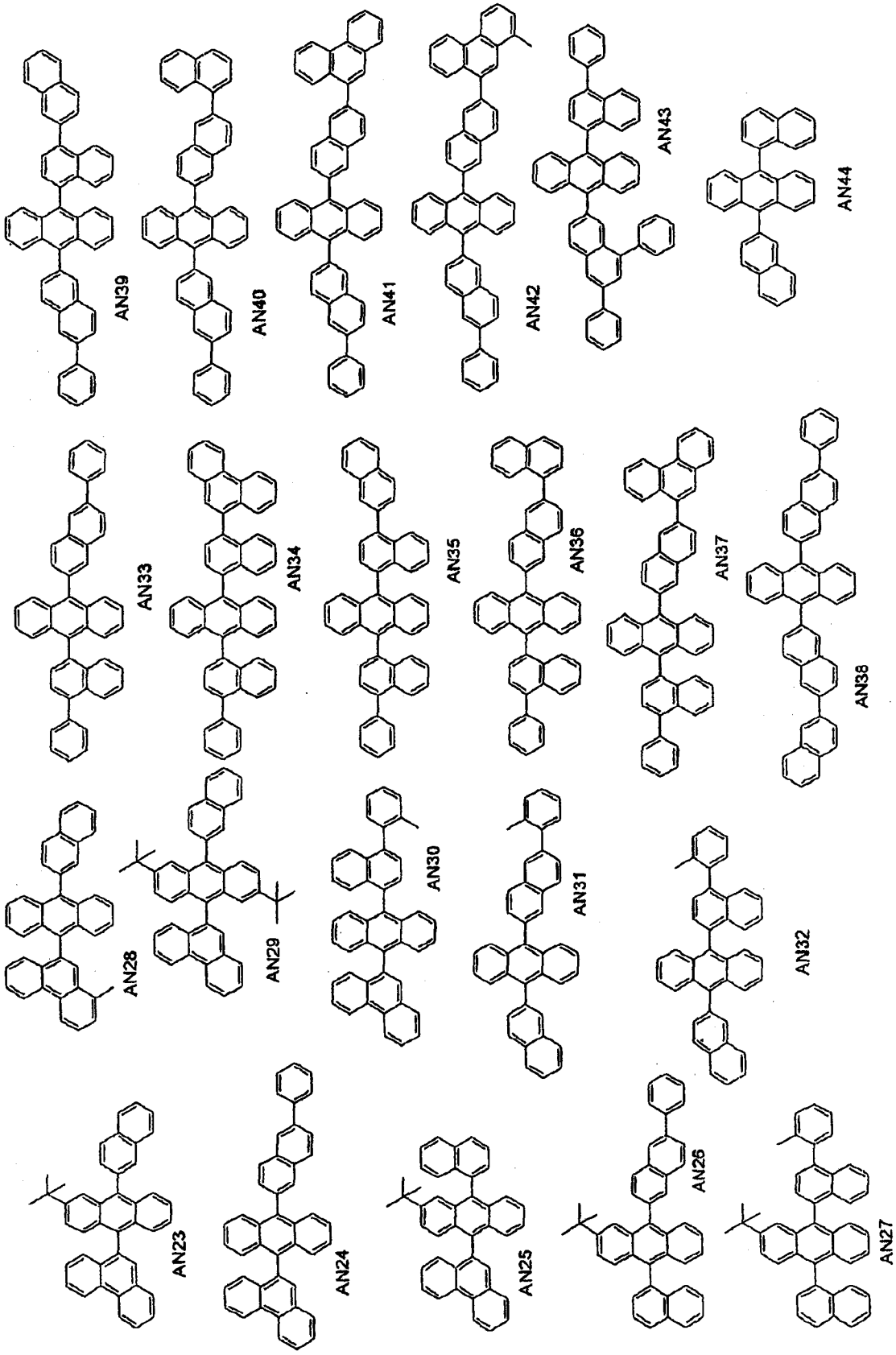
[0056] 由于通式 (1) 包括通式 (1′)，当简称为“通式 (1)”时，通式 (1′) 包括在通式 (1) 中。

[0057] 通式 (1) 表示的本发明的不对称蒽的具体实例包括但不局限于以下物质 ：

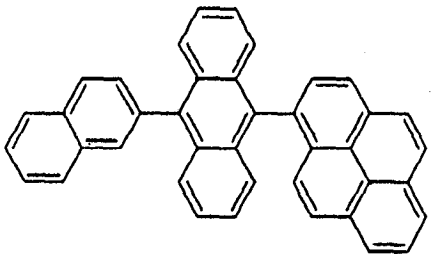
[0058]


AN17
AN18
AN19
AN20
AN21
AN22
AN11
AN12
AN13
AN14
AN15
AN16
AN6
AN7
AN8
AN9
AN10
AN1
AN2
AN3
AN4
AN5

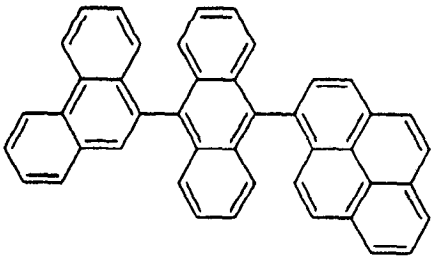
[0059]


AN39
AN40
AN41
AN42
AN43
AN44
AN33
AN34
AN35
AN36
AN37
AN38
AN28
AN29
AN30
AN31
AN32
AN23
AN24
AN25
AN26
AN27

[0060]



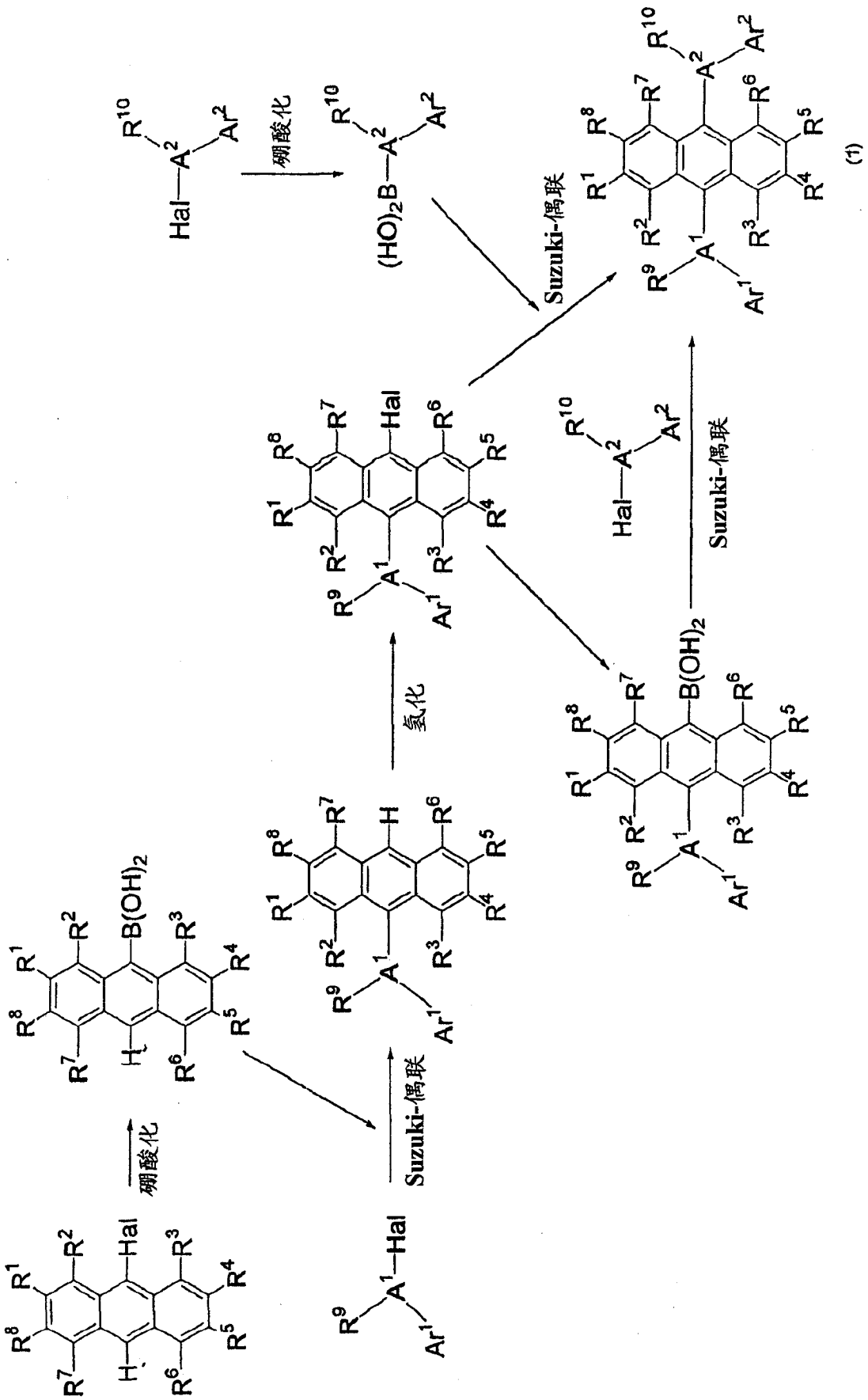
AN45



AN46

[0061] 通式 (1) 表示的不对称蒽衍生物可使用芳基卤化合物和蒽硼酸化合物作为原料并适当地结合 Suzuki 偶联反应、卤化反应和硼酸的酯化反应，通过公知的方法来合成。其合成路线如下所示：

[0062]



[0063] 已有许多有关 Suzuki 偶联反应的报道 (Chem. Rev.，第 95 卷，第 7 期，2457(1995)等)，可使用在这些报道中所述的反应条件。所述反应可在惰性气氛（例如氮气、氩气和氦

气）、常压或在适当的情况下加压进行。反应温度为 15-300℃，优选为 30-200℃。所述反应溶剂包括水、芳烃（例如苯、甲苯和二甲苯）、醚（例如 1,2- 二甲氧基乙烷、乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃和二噁烷）、饱和烃（例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷和环己烷）、卤代物（例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2- 二氯乙烷和 1,1,1- 三氯乙烷）、腈（例如乙腈和苄腈）、酯（例如乙酸乙酯、乙酸甲酯和乙酸丁酯）和酰胺（例如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮）。这些溶剂可单独使用或以其混合物组分形式使用。其中优选甲苯、1,2- 二甲氧基乙烷、二噁烷和水。溶剂的用量通常为芳基硼酸或其衍生物重量的 3-50 倍，优选为 4-20 倍。

[0064] 用于所述反应的碱的实例有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸镁、碳酸锂、氟化钾、氟化铯、氯化铯、溴化铯、碳酸铯、磷酸钾、甲醇钠、叔丁醇钾、叔丁醇钠、叔丁醇锂等，优选碳酸钠。基于芳基硼酸或其衍生物计算，所述碱的用量通常为 0.7-10 摩尔当量，优选为 0.9-6 摩尔当量。

[0065] 用于所述反应的催化剂的实例有钯催化剂（例如四（三苯基膦）合钯、二氯·二（三苯基膦）合钯、二氯·[二（二苯基膦基）乙烷]合钯、二氯·[二（二苯基膦基）丙烷]合钯、二氯·[二（二苯基膦基）丁烷]合钯、二氯·[二（二苯基膦基）二茂铁]合钯等）和镍催化剂（例如四（三苯基膦）合镍、二氯·二（三苯基膦）合镍、二氯·[二（二苯基膦基）乙烷]合镍、二氯·[二（二苯基膦基）丙烷]合镍、二氯·[二（二苯基膦基）丁烷]合镍、二氯·[二（二苯基膦基）二茂铁]合镍等），优选四（三苯基膦）合钯。

[0066] 基于芳基卤化合物计算，所述催化剂的用量通常为 0.001-1 摩尔当量，优选为 0.01-0.1 摩尔当量。

[0067] 用于所述芳基卤化合物的卤素的实例有碘原子、溴原子、氯原子等，优选碘原子和溴原子。虽然不限定用于卤化反应的卤化剂，例如优选使用 N- 卤代的氯代琥珀酰亚胺。基于芳基化合物计算，所述卤化剂的用量通常为 0.8-10 摩尔当量，优选为 1-5 摩尔当量。

[0068] 通常在惰性气氛（例如氮气、氩气、氦气等）下，在惰性溶剂中进行所述反应。

[0069] 使用的惰性溶剂的实例有 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、四氯化碳、氯苯、二氯苯、硝基苯、甲苯、二甲苯、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、水等，优选 N,N- 二甲基甲酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮。溶剂的用量通常为芳基化合物重量的 3-50 倍，优选为 5-20 倍。反应温度通常为 0-200℃，优选为 20-120℃。

[0070] 可采用已知的方法进行硼酸化反应（Japan Chemical Society 编辑，The Experimental Chemistry Course，第 4 版，第 24 卷，61-90；J.Org.Chem.，第 70 卷，7508(1995) 等）。例如通过芳基卤化合物的锂化反应或格利雅反应，通常在惰性气氛（例如氮气、氩气、氦气）下并且使用惰性溶剂作为反应溶剂进行硼酸化反应。所述溶剂的实例有饱和烃（例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷和环己烷）、醚（例如 1,2- 甲氧基乙烷、乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃和二噁烷）和芳烃（例如苯、甲苯和二甲苯）。这些溶剂可单独使用或以其混合物形式使用，优选乙醚和甲苯。

[0071] 所述溶剂的用量通常为芳基卤化合物重量的 3-50 倍，优选为 4-20 倍。

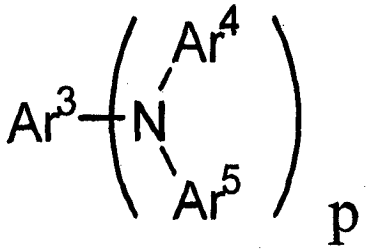
[0072] 使用的锂化剂的实例有烷基金属试剂（例如正丁基锂、叔丁基锂、苯基锂和甲基锂）和氨基碱（例如二异丙氨基锂和双（三甲基甲硅烷基）氨基锂），优选正丁基锂。此

外，格利雅试剂可通过芳基卤化合物与金属镁反应制备。用作硼酸化试剂的三烷基硼酸酯包括硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三异丙酯、硼酸三丁酯等，优选硼酸三甲酯和硼酸三异丙酯。基于芳基卤化合物计算，所述锂化剂和金属镁的用量通常分别为 1-10 摩尔当量，优选为 1-2 摩尔当量。基于芳基卤化合物（或芘基卤化合物）计算，三烷基硼酸酯的用量通常为 1-10 摩尔当量，优选为 1-5 摩尔当量。反应温度为 -100℃至 50℃，优选为 -75℃至 10℃。

[0073] 本发明的有机 EL 器件包括至少一层夹在由阳极和阴极组成的电极对之间的包含至少一层发光层的有机薄膜层，其中所述有机薄膜层包含至少一种单一组分或其混合物组分形式的所述发光材料。优选上述发光层包含单一组分或其混合物组分形式的上述有机 EL 器件用发光材料或上述有机 EL 器件用材料。

[0074] 优选上述有机薄膜层包含上述有机 EL 器件用发光材料或上述有机 EL 器件用材料作为基质材料。此外，如果上述发光层还包含芳胺化合物和 / 或苯乙烯基胺化合物，则为优选的本发明的有机 EL 器件。所述苯乙烯基胺化合物用以下通式 (A) 表示：

[0075]

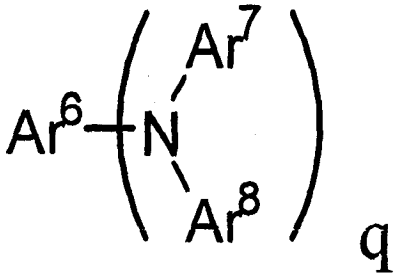


(A)

[0076] 在上述通式中，Ar^3 表示选自苯基、联苯基、三联苯基、均二苯乙烯基和双苯乙烯基芳基的基团；Ar^4 和 Ar^5 各自独立表示氢原子或具有 6-20 个环碳原子的芳族烃环基。Ar^3、Ar^4 和 Ar^5 各自可被取代，p 表示 1-4 的整数，更优选至少一个 Ar^4 和 Ar^5 被苯乙烯基取代。

[0077] 在上述说明中，优选具有 6-20 个碳原子的芳族烃环基包括苯基、萘基、蒽基、菲基、三联苯基等。优选的芳胺化合物用以下通式 (B) 表示：

[0078]

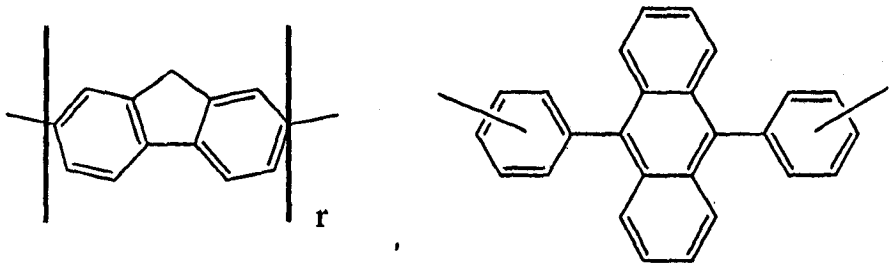


(B)

[0079] 在上述通式中，Ar^6-Ar^8 各自独立表示具有 5-40 个环碳原子的取代或未取代的芳基。q 表示 1-4 的整数。

[0080] 在上述说明中，优选具有 5-40 个环碳原子的芳基包括苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、䓛基、联苯基、三联苯基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、噁二唑基、二苯基蒽基、吲哚基、咔唑基、吡啶基、苯并喹啉基、荧蒽基、苊并荧蒽基、均二苯乙烯基、苉、基、芪基、三亚苯基、玉红省基、苯并蒽基、苯基蒽基、联蒽基或以下通式 (C) 和 (D) 表示的芳基等：

[0081]



(C) (D)

[0082] 在通式 (C) 中，n 表示 1-3 的整数。此外，上述芳基的取代基的优选实例有具有 1-6 个碳原子的烷基（例如乙基、甲基、异丙基、正丙基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环戊基、环己基等）、具有 1-6 个碳原子的烷氧基（例如乙氧基、甲氧基、异丙氧基、正丙氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环戊氧基、环己氧基等）、具有 5-40 个环原子的芳基、被具有 5-40 个环原子的芳基取代的氨基、包含具有 5-40 个环原子的芳基的酯基、包含具有 1-6 个碳原子的烷基的酯基、氰基、硝基、卤原子等。优选 Ar^5 包括各自可被取代的萘基、蒽基、䓛基、芘基或通式 (D) 表示的芳基。

[0083] 下面说明本发明的有机 EL 器件的结构。

[0084] 本发明的有机 EL 器件的结构典型的实例有：

[0085] (1) 阳极 / 发光层 / 阴极；

[0086] (2) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 阴极；

[0087] (3) 阳极 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极；

[0088] (4) 阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极；

[0089] (5) 阳极侑机半导体层 / 发光层 / 阴极；

[0090] (6) 阳极 / 有机半导体层 / 电子阻挡层 / 发光层 / 阴极；

[0091] (7) 阳极 / 有机半导体层 / 发光层 / 粘附增强层 / 阴极；

[0092] (8) 阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极；

[0093] (9) 阳极 / 绝缘层 / 发光层 / 绝缘层 / 阴极；

[0094] (10) 阳极 / 无机半导体层 / 绝缘层 / 发光层 / 绝缘层 / 阴极；

[0095] (11) 阳极 / 有机半导体层 / 绝缘层 / 发光层 / 绝缘层 / 阴极；

[0096] (12) 阳极 / 绝缘层 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 绝缘层 / 阴极；和

[0097] (13) 阳极 / 绝缘层 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极。

[0098] 其中，通常特别使用上述结构 (8)。但是，所述有机 EL 器件的结构不局限于上述的实例。

[0099] 通常在透光的底材上制备有机 EL 器件。优选所述透光底材在 400-700nm 的可见光区内的光透过率等于或大于 50%。还优选使用平整和光滑的底材。

[0100] 关于透光的底材，最好使用例如玻璃片材和合成树脂片材。所述玻璃片材的具体实例有钠玻璃、含钡和锶的玻璃、铅玻璃、硅铝酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、硼硅酸钡玻璃、石英等。此外，所述合成树脂片材的具体实例有由以下物质制备的片材：聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、聚对苯二甲酸乙二酯树脂、聚醚硫化物 (polyethersulfide) 树脂、聚砜树脂等。

[0101] 本发明的有机 EL 器件中的阳极用于将空穴注入空穴传输层或注入发光层，阳极

的功函数等于或大于4.5eV是有效的。用于阳极的材料的具体实例有氧化铟锡合金(ITO)、氧化锡(NESA)、金、银、铂、铜等。

[0102] 对于阴极，优选功函数小的材料，以便将电子注入电子传输层或注入发光层。例如可采用蒸汽淀积法或溅射法，通过形成上述电极材料的薄膜来制备阳极。当透过阳极观察从发光层发出的光时，优选阳极的光透过率大于10％。还优选阳极片材的电阻率等于或小于数百欧姆／□。根据材料的种类，阳极的厚度通常选择为10nm-1μm，优选为10-200nm。

[0103] 在本发明的有机EL器件中，所述发光层具有以下作用：

[0104] (1)注入作用：当施加电场时，从阳极或空穴注入层注入空穴和从阴极或电子注入层注入电子的作用；

[0105] (2)传输作用：在电场力的作用下，传输已注入的电荷（电子和空穴）的作用；和

[0106] (3)发光作用：提供电子和空穴复合的场，并通过复合发光的作用。

[0107] 关于形成发光层的方法，可使用公知的方法，例如蒸汽淀积法、旋涂法和LB法。

[0108] 特别优选所述发光层为分子沉积薄膜。本文中所述分子沉积薄膜定义为通过沉积气相原料化合物形成的薄膜，或者通过浓缩液相原料化合物形成的薄膜。所述分子沉积薄膜与由LB法形成的薄膜（分子累积膜）的区别在于附聚结构和高有序结构的差异以及由其功能引起的差异。此外，如日本特开昭57(1982)-51781所示，为了形成发光层，可将粘合剂（例如树脂）和原料化合物溶解于溶剂中制备溶液，采用旋涂法等由制好的溶液形成薄膜。

[0109] 在本发明中，所述发光层可任选包含除本发明的不对称蒽衍生物组成的发光材料以外的任何公知的发光材料；或包含其他公知的发光层材料的发光层可与包含本发明的发光材料的发光层层压，只要不妨碍达到本发明的相应的目标即可。

[0110] 在本发明中，所述空穴注入层和空穴传输层为帮助空穴注入发光层和帮助空穴传输至发光区的层。这些层的空穴迁移率高，并且通常电离能小至等于或小于5.5eV。对于空穴注入层和空穴传输层，优选在电场强度小的情况下将空穴传输至发光层的材料。例如，优选在施加10^4-10^6V/cm电场时空穴迁移率至少为10^{-4}cm^2/V·s的材料。对于这种材料，可使用任何选自常用于在光导材料中空穴电荷传输的常规材料和公知的用于EL器件的空穴注入层的材料。

[0111] 其他实例包括三唑衍生物（参见US 3,112,197等）、噁二唑衍生物（参见US 3,189,447等）、咪唑衍生物（参见日本特公昭37-16096等）、聚芳基烷烃衍生物（参见US 3,615,402、3,820,989和3,542,544，日本特公昭45-555和昭51-10983，日本特开昭51-93224、昭55-17105、昭56-4148、昭55-108667、昭55-156953、昭56-36656等）、吡唑啉衍生物和吡唑啉酮衍生物（参见US 3,180,729和4,278,746，日本特开昭55-88064、昭55-88065、昭49-105537、昭55-5 1086、昭56-80051、昭56-88141、昭57-45545、昭54-112637、昭55-74546等）、苯二胺衍生物（参见US 3,615,404、日本特公昭51-10105、昭46-3712和昭47-25336，日本特开昭54-53435、昭54-110536、昭54-119925等）、芳胺衍生物（参见US 3,567,450、3,180,703、3,240,597、3,658,520、4,232,103、4,175,961和4,012,376，日本特公昭49-35702和昭39-27577，日本特开昭55-144250、昭56-119132和昭56-22437，西德专利1,110,518等）、被氨基取代的查耳酮衍生物（参见US 3,526,501等）、噁唑衍生物（公开于US3,257,203等）、苯乙烯基蒽衍生物（参

见日本特开昭 56-46234 等）、芴酮衍生物（参见日本特开昭 54-110837 等）、腙衍生物（参见 US 3,717,462，日本特开昭 54-59143、昭 55-52063、昭 55-52064、昭 55-46760、昭 55-85495、昭 57-11350、昭 57-148749、平 2-311591 等）、均二苯乙烯衍生物（参见日本特开昭 61-210363、昭 61-228451、昭 61-14642、昭 61-72255、昭 62-47646、昭 62-36674、昭 62-10652、昭 62-30255、昭 60-93455、昭 60-94462、昭 60-174749、昭 60-175052 等）、硅氮烷衍生物 (US4,950,950)、聚硅烷基共聚物（日本特开平 2-204996)、苯胺基共聚物（日本特开平 2-282263)、公开于日本特开平 1-211399 的导电聚合物低聚物（特别是噻吩低聚物）等。

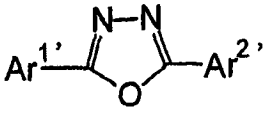
[0112] 对于空穴注入层的材料，也可使用上述材料，但是，优选卟啉化合物、芳族叔胺化合物和苯乙烯基胺化合物（参见 US 4,127,412，日本特开昭 53-27033、昭 54-58445、昭 54-149634、昭 54-64299、昭 55-79450、昭 55-144250、昭 56-119132、昭 61-295558、昭 61-98353、昭 63-295695 等），特别优选芳族叔胺化合物。其他实例有 US 5,061,569 中描述的分子中具有 2 个稠芳环的 4,4′ -双 (N-(1- 萘基)-N- 苯基氨基）联苯（下文中简称为 NPD)、通过连接 3 个三苯基胺单元形成星形的 4,4′ ,4″ -三 (N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基氨基）三苯基胺（下文中简称为 MTDATA) 等。此外，除了所述用作发光层材料的上述芳族二亚甲基化合物以外，还可使用无机物（例如 p- 型硅、p- 型碳化硅等）用作空穴注入层的材料。

[0113] 为了形成空穴注入层或空穴传输层，采用公知的方法（例如真空蒸汽淀积法、旋涂法、流延法和 LB 法）分别由用于空穴注入层或空穴传输层的材料形成薄膜。虽然不特别限定空穴注入层和空穴传输层的厚度，但厚度通常为 5nm-5μm。当空穴传输区包含本发明的化合物时，所述空穴注入 / 传输层可由至少一种上述材料组成的层组成，且由与本发明化合物不同的化合物组成的空穴注入 / 传输层可层压在所述空穴注入 / 传输层上。

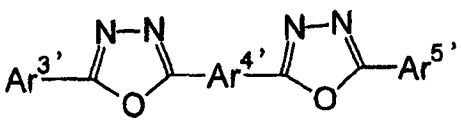
[0114] 在本发明的有机 EL 器件中，有机半导体层帮助将空穴注入发光层或将电子注入发光层，优选所述有机半导体层的电导率等于或大于 10^{-10}S/cm。对于用于所述有机半导体层的材料，可使用导电低聚物（例如含有噻吩的低聚物、日本特开平 8(1996)-193191 所公开的含有芳胺的低聚物等）、导电树型化合物（例如含有芳胺的树型化合物）等。

[0115] 本发明的有机 EL 器件中的电子注入 / 传输层为帮助电子注入发光层且电子迁移率高的层。在电子注入层中，粘附增强层为由与阴极粘附性极好的材料制成的层。对于电子注入层的材料，优选 8- 羟基喹啉、其衍生物的金属络合物和噁二唑衍生物。8- 羟基喹啉及其衍生物的金属络合物的实例有包括 8- 羟基喹啉螯合物的羟基喹啉 (oxinoid) 化合物的金属螯合物。例如，三 (8- 喹啉酚根）合铝 (Alq) 可用作电子注入材料。此外，所述噁二唑传输物的实例有用以下通式表示的电子传输化合物：

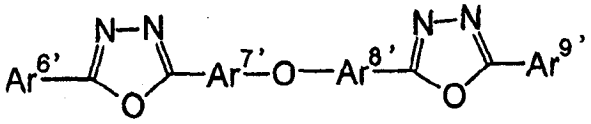
[0116]



[0117]



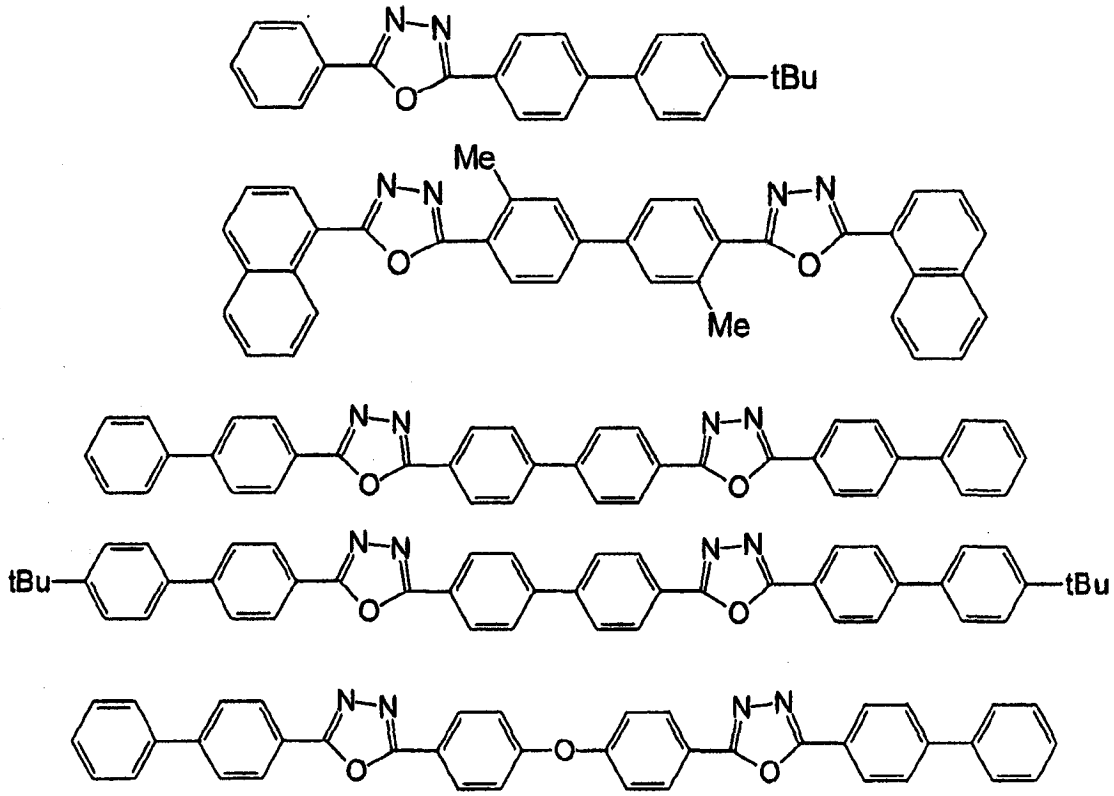
[0118]



[0119] 在上述通式中，$Ar^{1'}$、$Ar^{2'}$、$Ar^{3'}$、$Ar^{5'}$、$Ar^{6'}$ 和 $Ar^{9'}$ 可相同或互不相同，各自独立表示取代或未取代的芳基；$Ar^{4'}$、$Ar^{7'}$ 和 $Ar^{8'}$ 可相同或互不相同，各自独立表示取代或未取代的亚芳基。所述芳基的实例有苯基、联苯基、蒽基、芘基和芘基。此外，所述亚芳基的实例有亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基、亚芘基、亚芘基等。此外，所述取代基的实例有具有 1-10 个碳原子的烷基、具有 1-10 个碳原子的烷氧基、氰基等。对于电子传输化合物，优选能形成薄膜的那些化合物。

[0120] 所述电子传输化合物的具体实例如下所示：

[0121]



[0122] 在本发明中，优选在电子传输区或介于阴极和有机层之间的界面区中加入还原掺杂剂。用于本发明的还原掺杂剂定义为还原电子传输化合物的物质。所述还原掺杂剂的实例有至少一种选自以下的化合物：碱金属、碱金属络合物、碱金属化合物、碱土金属、碱土金属络合物、碱土金属化合物、稀土金属、稀土金属络合物和稀土金属化合物。

[0123] 优选的还原掺杂剂的实例有至少一种选自 Na（功函数：2.36eV）、K（功函数：2.28eV）、Rb（功函数：2.16eV）和 Cs（功函数：1.95eV）的碱金属或至少一种选自 Ca（功函数：2.9eV）、Sr（功函数：2.0-2.5eV）和 Ba（功函数：2.52eV）的碱土金属；特别优选功函数等于或小于 2.0eV 的掺杂剂。其中，优选的还原掺杂剂包括至少一种选自 K、Rb 和 Cs 的碱金属，更优选 Rb 或 Cs，最优选 Cs。这些碱金属的还原能力特别强，使得可改进所述有机 EL 器件的发光亮度并延长使用寿命。此外，还优选两种或多种碱金属的组合作为功函数等于

或小于 2.9eV 的还原掺杂剂。更具体地讲，优选含 Cs 的组合，例如 Cs 与 Na、K、Rb 或 Na 和 K 的组合。通过组合并包含 Cs 能有效地展现还原能力，加至电子注入区中能改进所述有机 EL 器件的发光亮度并延长使用寿命。

[0124] 在本发明的有机 EL 器件中，由绝缘材料或半导体形成的电子注入层还可夹在阴极和有机薄膜层之间。所述电子注入层有效地防止电流泄漏并改进电子注入能力。优选至少一种选自碱金属硫属元素化物、碱土金属硫属元素化物、碱金属卤化物和碱土金属卤化物的金属化合物用作绝缘材料。由于能改进电子注入性能，优选所述电子注入层由上述碱金属硫属元素化物组成。优选的碱金属硫属元素化物的实例有 Li_2O、LiO、Na_2S、Na_2Se 和 NaO。优选的碱土金属硫属元素化物的实例有 CaO、BaO、SrO、BeO、BaS 和 CaSe。

[0125] 优选的碱金属卤化物的实例有 LiF、NaF、KF、LiCl、KCl、NaCl 等。优选的碱土金属卤化物的实例有氟化物（例如 CaF_2、BaF_2、SrF_2、MgF_2 和 BeF_2）和除了氟化物以外的卤化物。

[0126] 组成所述电子传输层的半导体的实例有包含至少一种选自 Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 和 Zn 的元素的氧化物、氮化物和渗氮氧化物，这些物质可单独使用或使用其中的两种或多于两种的组合。优选组成所述电子传输层的无机物的形式为微晶或无定形绝缘薄膜。当所述电子传输层由上述绝缘薄膜组成时，可形成更均匀的薄膜，并可减少象素缺陷（例如黑点）。所述无机物的实例有上述的碱金属硫属元素化物、碱土金属硫属元素化物、碱金属卤化物和碱土金属卤化物。

[0127] 本发明的有机 EL 器件的阴极使用了电极物质，例如功函数小（等于或小于 4eV）的金属、合金、导电化合物及其混合物。所述电极物质的实例有钾、钠－钾合金、镁、锂、镁－银合金、铝／氧化铝、Al/Li_2O、Al/LiO_2、Al/LiF、铝－锂合金、铟、稀土金属等。例如可采用蒸汽淀积法和溅射法形成上述电极材料的薄膜来制备阴极。当透过阴极观察发光层发光时，优选阴极的光透过率大于 10％。还优选阴极片材的电阻率等于或小于数百欧姆／□。阴极的厚度通常选择为 10nm-1μm，优选 50-200nm。

[0128] 对超薄薄膜施加电场时，通常有机 EL 器件易由于漏电和短路而形成象素缺陷。为了防止形成这些缺陷，可在电极对之间插入绝缘薄膜层。用于所述绝缘层的材料的实例有氧化铝、氟化锂、氧化锂、氟化铯、氧化铯、氧化镁、氟化镁、氧化钙、氟化钙、氮化铝、二氧化钛、氧化硅、氧化锗、氮化硅、氮化硼、氧化钼、氧化钌、氧化钒等。还可使用上述化合物的混合物和层压材料。

[0129] 为了制备本发明的有机 EL 器件，例如采用上述方法，使用上述材料，形成阴极、发光层，如果需要，还形成空穴注入层和电子注入层，在最后一步形成阳极。可采用与上述相反的顺序，通过形成上述各层来制备有机 EL 器件，即在第一步形成阳极，在最后一步形成阴极。下面将描述在透光底材上制备具有依次排列的以下结构的有机 EL 器件的方法的实施方案：阴极、空穴注入层、发光层、电子注入层和阳极。

[0130] 在合适的透光底材上，采用蒸汽淀积法或溅射法形成由阴极材料制备的薄膜，使得所形成的薄膜厚度等于或小于 1μm，优选为 10-200nm。所形成的薄膜用作阴极。

[0131] 随后，在该阴极上形成空穴注入层。可采用上述真空蒸汽淀积法、旋涂法、流延法或 LB 法形成所述空穴注入层。因为真空蒸汽淀积法易得到均匀的薄膜，且形成针孔的可能性小，因此优选真空蒸汽淀积法。当采用真空蒸汽淀积法形成空穴注入层时，尽管真空蒸汽淀积的条件取决于以下因素而不同：使用的化合物（用于空穴注入层的材料）、晶体结构

和待形成的空穴注入层的复合结构，但通常优选适当地在以下范围内选择：淀积源的温度：50-450℃；真空度：10^{-7}-10^{-3} 托；淀积速率：0.01-50nm/s；底材温度：-50℃至 300℃；薄膜厚度：5nm-5μm。

[0132] 随后，在上述形成的空穴注入层上形成发光层。同样可采用真空蒸汽淀积法、溅射法、旋涂法或流延法将本发明的发光材料形成薄膜来制备所述发光层。因为真空蒸汽淀积法易得到均匀的薄膜，且形成针孔的可能性小，因此优选真空蒸汽淀积法。当采用真空蒸汽淀积法形成发光层时，尽管其条件取决于使用的化合物而不同，但通常该真空蒸汽淀积法的条件可选择与所述空穴注入层的真空蒸汽淀积法所述的相同条件。优选发光层的厚度为 10-40nm。

[0133] 接着，在上述形成的发光层上形成电子注入层。与所述空穴注入层和发光层类似，因为必须要得到均匀的薄膜，因此优选采用真空蒸汽淀积法形成所述电子注入层。该真空蒸汽淀积的条件可选择与所述空穴注入层和发光层相同的条件。

[0134] 最后一步，在所述电子注入层上形成阳极，可制备有机 EL 器件。所述阳极由金属制成，可采用真空蒸汽淀积法或溅射法形成。为了防止在形成薄膜的过程中该较薄的有机层破坏，优选使用真空蒸汽淀积法。

[0135] 在上述有机 EL 器件的制备中，优选在抽真空之后，在生产体系保持在真空下依次形成从阳极至阴极的各层。不特别限定形成本发明的有机 EL 器件的各层的方法。可使用常规的方法，例如真空蒸汽淀积法和旋涂法。

[0136] 可采用以下方法形成用于本发明的有机 EL 器件的包含上述通式 (1) 表示的具有螺键的化合物的有机薄膜层，所述方法为真空蒸汽淀积法、分子束外延法 (MBE 法)，或者采用常规的涂布法（例如浸涂法、旋涂法、流延法、绕线棒刮涂法和辊涂法），将化合物溶解于溶剂中制备的溶液来形成所述有机薄膜层。不特别限定本发明的有机 EL 器件中的有机薄膜层中各层的厚度，因此，为了减少缺陷（例如针孔）并改进效率，优选厚度为数 nm-1μm。

[0137] 当将直流电压施加到如上制备的有机 EL 器件上时，当将阴极与正极 (+) 相连，阳极与负极 (-) 相连，施加 5-40V 直流电压时，有机 EL 器件发光。当反向连接时，不产生电流，且根本不发光。当向所述有机 EL 器件施加交流电压时，仅在阴极的极性为正，而阳极的极性为负时，才观察到均匀的发光。当向所述有机 EL 器件施加交流电压时，可使用任何类型波形的交流电。

[0138] 实施例

[0139] 参考以下实施例更详细地描述本发明，但不是要局限本发明的范围。

[0140] 合成实施例 1 合成 1- 溴 -4- 苯基萘

[0141] 将 15g 市售 1,4- 二溴萘、7.7g 苯基硼酸和 1.8g 四（三苯基膦）合钯混合，随后用氩气置换空气。向其中加入 200ml 甲苯和 90ml 2M 的碳酸钠水溶液后，加热回流 7 小时。冷却后，用甲苯萃取有机层，随后经水和饱和盐水洗涤。随后有机层经无水硫酸钠干燥，随后蒸除溶剂。产物通过硅胶柱层析法纯化，得到 8.9g（收率 60％）白色晶体状的 1- 溴 -4- 苯基萘。

[0142] 合成实施例 2 合成 1- 溴 -4-（萘 -2- 基）萘

[0143] 重复合成实施例 1 的方法，不同之处在于使用 2- 萘硼酸代替苯基硼酸，得到 7.5g（收率 43％）白色晶体状的 1- 溴 -4-（萘 -2- 基）萘。

[0144] 合成实施例 3 合成 2-(联苯 -2- 基)-6- 溴萘

[0145] 将 15g 市售 2,6- 二溴萘、12.5g 2- 联苯基硼酸和 1.8g 四(三苯基膦)合钯混合,随后用氩气置换空气。向其中加入 250ml 甲苯和 90ml 2M 的碳酸钠水溶液后,加热回流 7 小时。冷却后,用甲苯萃取有机层,随后经水和饱和盐水洗涤。随后有机层经无水硫酸钠干燥,随后蒸除溶剂。产物通过硅胶柱层析法纯化,得到 10.9g(收率 58%)白色晶体状的 2-(联苯 -2- 基)-6- 溴萘。

[0146] 合成实施例 4 合成 9-(萘 -2- 基)蒽

[0147] 将 22.5g 9- 溴蒽、15.8g 2- 萘硼酸和 2.0g 四(三苯基膦)合钯混合,随后用氩气置换空气。向其中加入 150ml 甲苯和 140ml 2M 的碳酸钠水溶液后,加热回流 7 小时。冷却后,过滤沉淀的晶体,用乙醇和甲苯洗涤。所制得的晶体在甲苯中重结晶,随后过滤,干燥,得到 23.1g(收率 87%)9-(萘 -2- 基)蒽。

[0148] 合成实施例 5 合成 9- 溴 -10-(萘 -2- 基)蒽

[0149] 将 23.1g 9-(萘 -2- 基)蒽分散在 250ml DMF(二甲基甲酰胺)中,随后向其中滴加 14.9g NBS(N- 溴琥珀酰亚胺)的 DMF 溶液 (150ml)。于室温下搅拌 7 小时后静置过夜。向其中加入 200ml 水,随后过滤分离沉淀的晶体。随后用乙醇充分洗涤,干燥,得到 28.8g(收率 99%)米色晶体状的 9- 溴 -10-(萘 -2- 基)蒽。

[0150] 合成实施例 6 合成 10-(萘 -2- 基)蒽 -9- 硼酸

[0151] 在氩气气氛下,将 150ml 无水甲苯和 150ml 无水乙醚加至 28.8g 9- 溴 -10-(萘 -2- 基)蒽中,随后将其冷却至 -63℃。向其中滴加 58ml 1.58M 的正丁基锂 / 己烷溶液。随后于 -63℃下搅拌 30 分钟,随后将温度升至 -10℃。再次冷却至 -70℃,随后向其中逐步滴加 23.4ml 硼酸三甲酯 / 无水乙醚溶液。于 -70℃下搅拌 2 小时后,逐步升至室温。静置一夜后,用 10%的盐酸水溶液酸化,随后用甲苯萃取两次。得到的有机层经饱和盐水洗涤,经无水硫酸钠干燥。蒸除溶剂后,所得到的晶体在甲苯 / 己烷中重结晶,随后干燥,得到 17g(收率 65%)10-(萘 -2- 基)蒽 -9- 硼酸。

[0152] 合成实施例 7 合成 9- 菲硼酸

[0153] 将 80ml 无水甲苯和 160ml 无水 THF(四氢呋喃)加至 38.6g 9- 溴菲中,随后冷却至 -40℃。加入 106ml 1.58M 的正丁基锂的己烷溶液后,于 -40℃下搅拌 30 分钟,随后将温度升至 -10℃。再次冷却至 -70℃,随后向其中逐步滴加 50.0ml 硼酸三甲酯 / 无水乙醚溶液。随后于 -70℃下搅拌 2 小时,随后逐步升至室温。静置一夜后,用 10%的盐酸水溶液酸化,随后用甲苯萃取两次。得到的有机层经饱和盐水洗涤,经无水硫酸钠干燥。蒸除溶剂后,所得到的晶体在甲苯 / 己烷中重结晶,随后干燥,得到 21.5g(收率 64%)浅褐色晶体状的 9- 菲硼酸。

[0154] 合成实施例 8 合成 10-(菲 -9- 基)蒽 -9- 硼酸

[0155] 重复实施例 4-6 的方法,不同之处在于使用 9- 菲硼酸代替 2- 萘硼酸作为原料,得到 10-(菲 -9- 基)蒽 -9- 硼酸。

[0156] 制备实施例 1 合成 AN7

[0157] 将 5.0g 1- 溴 -4- 苯基萘、7.38g 10-(萘 -2- 基)蒽 -9- 硼酸和 0.61g 四(三苯基膦)合钯混合,随后用氩气置换空气。向其中加入 100ml DME(二甲氧基乙烷)和 30ml 2M 的碳酸钠水溶液后,加热回流 10 小时。

[0158] 冷却后，过滤沉淀的晶体，依次用水、甲醇和甲苯洗涤。所得到的晶体在甲苯中重结晶，随后过滤，干燥，得到 6.37g（收率 71％）奶油色晶体状的 AN7。

[0159] 该化合物的FD-MS（场解吸质谱分析）测定结果表明 m/z（测定值）＝ 506，而 $C_{40}H_{26}$ ＝ 506，因此证实为目标化合物 (AN7)。

[0160] 制备实施例 2 合成 AN8

[0161] 重复制备实施例 1 的方法，不同之处在于使用 1- 溴 -4-（萘 -2- 基）萘代替 1- 溴 -4- 苯基萘，得到奶油色晶体状的 AN8，收率为 63％。

[0162] 该化合物的 FD-MS 测定结果表明 m/z ＝ 556，而 $C_{44}H_{28}$ ＝ 556，因此证实为目标化合物 (AN8)。

[0163] 制备实施例 3 合成 AN11

[0164] 重复制备实施例 1 的方法，不同之处在于分别使用 2- 溴萘和 10-（菲 -9- 基）蒽 -9- 硼酸代替 1- 溴 -4- 苯基萘和 10-（萘 -2- 基）蒽 -9- 硼酸，得到奶油色晶体状的 AN11，收率为 67％。

[0165] 该化合物的 FD-MS 测定结果表明 m/z ＝ 480，而 $C_{38}H_{24}$ ＝ 480。

[0166] 制备实施例 4 合成 AN13

[0167] 重复制备实施例 1 的方法，不同之处在于分别使用 2-（联苯 -2- 基）-6- 溴萘和 10-（菲 -9- 基）蒽 -9- 硼酸代替 1- 溴 -4- 苯基萘和 10-（萘 -2- 基）蒽 -9- 硼酸，得到奶油色晶体状的 AN13，收率为 67％。

[0168] 该化合物的 FD-MS 测定结果表明 m/z ＝ 632，而 $C_{50}H_{32}$ ＝ 632。

[0169] 制备实施例 5 合成 AN44

[0170] 重复制备实施例 1 的方法，不同之处在于使用 1- 溴萘代替 1- 溴 -4- 苯基萘，得到（收率 69％）奶油色晶体状的 AN44。

[0171] 该化合物的 FD-MS 测定结果表明 m/z ＝ 430，而 $C_{34}H_{22}$ ＝ 430。

[0172] 制备实施例 6 合成 AN6

[0173] 重复制备实施例 1 的方法，不同之处在于使用 2- 溴 -6 苯基萘代替 1- 溴 -4- 苯基萘，得到（收率 54％）奶油色晶体状的 AN6。

[0174] 该化合物的 FD-MS 测定结果表明 m/z ＝ 506，而 $C_{40}H_{26}$ ＝ 506。

[0175] 制备实施例 7 合成 AN12

[0176] 重复制备实施例 1 的方法，不同之处在于分别使用 2- 溴 -6- 苯基萘和 10-（菲 -9- 基）蒽 -9- 硼酸代替 1- 溴 -4- 苯基萘和 10-（萘 -2- 基）蒽 -9- 硼酸，得到奶油色晶体状的 AN-12，收率为 60％。

[0177] 该化合物的 FD-MS 测定结果表明 m/z ＝ 556，而 $C_{44}H_{28}$ ＝ 556。

[0178] 实施例 1 制备有机 EL 器件

[0179] 将带有 ITO 透明电极的 25mm×75mm×1.1mm 厚的玻璃底材 (GEOMATEC Company 制造）在异丙醇中超声波清洗 5 分钟，随后暴露于紫外光产生的臭氧中 30 分钟。将清洗后的带有 ITO 透明电极的玻璃底材固定在真空淀积装置的底材支架上，在固定 ITO 透明电极线 (electrode line) 的底材表面上形成 60nm 厚的 N，N′ －二 (N，N′ －二苯基 -4- 氨基苯基)-N，N′ －二苯基 -4，4′ －二氨基 -1，1′ －联苯薄膜（下文中称为 TPD232 薄膜），使得覆盖了该透明电极。该 TPD232 薄膜用作空穴注入层。

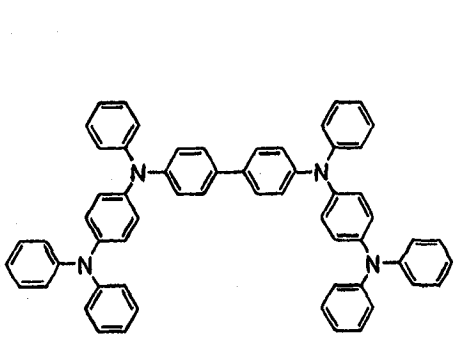
[0180] 随后形成 20nm 厚的 N,N,N′,N′ -四 (4- 联苯基)- 二氨基联苯薄膜 (下文中称为 TBDB 层)。该层用作空穴传输层。

[0181] 随后蒸汽淀积上述化合物 AN7，形成 40nm 厚的薄膜用作空穴传输层。同时，以 AN7 ： D1 ＝ 40 ： 3 的重量比率蒸汽淀积作为发光材料的包含苯乙烯基的以下氨基化合物 D1。该薄膜用作发光层。在该薄膜上形成 10nm 厚的 Alq 薄膜。该薄膜用作电子注入层。

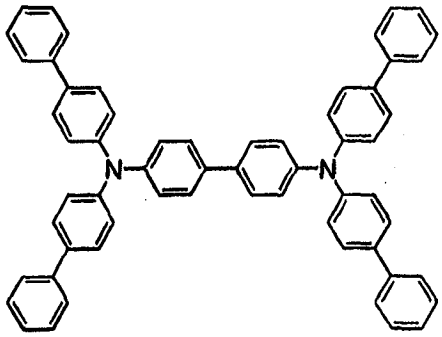
[0182] 随后将作为还原掺杂剂的锂 (锂源 :SAES GETTERS Company 制造) 和以下的 Alq 经二元蒸汽淀积，形成 Alq :Li 薄膜 (薄膜厚度 :10nm)，该薄膜用作电子注入层或阴极。在该 Alq :Li 薄膜上淀积金属铝，形成金属阴极，因此制备了有机 EL 器件。

[0183] 测定该有机 EL 器件的电流效率，并于 1,000 尼特初始亮度下测定其半衰期。结果示于表 1。

[0184]

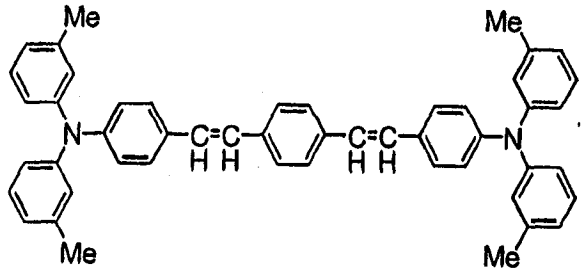


TPD232

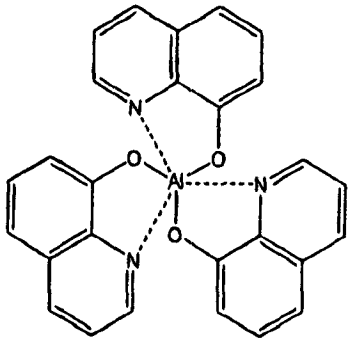


TBDB

[0185]



D1



Alq

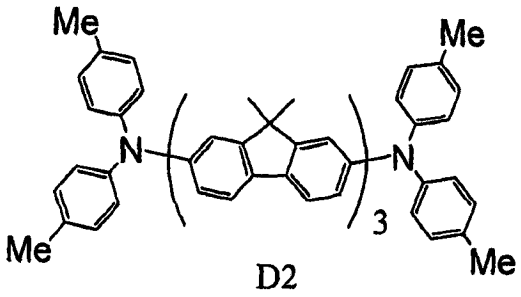
[0186] 实施例 2-7 制备有机 EL 器件

[0187] 采用与实施例 1 相同的方法制备有机 EL 器件，不同之处在于使用表 1 所述的化合物代替化合物 AN7，随后采用与实施例 1 相同的方法测试该器件的电流效率和半衰期。结果示于表 1。

[0188] 实施例 8 制备有机 EL 器件

[0189] 采用与实施例 1 相同的方法制备有机 EL 器件，不同之处在于使用化合物 AN11 代替化合物 AN7，并且使用胺化合物 D2 作为发光层的原料代替胺化合物 D1，随后采用与实施例 1 相同的方法测试该器件的电流效率和半衰期。结果示于表 1。

[0190]

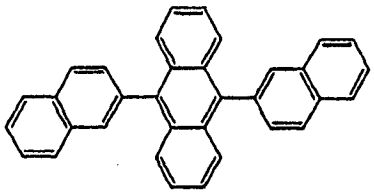


D2

[0191] 比较实施例 1

[0192] 采用与实施例 1 相同的方法制备有机 EL 器件，不同之处在于使用 an1 代替化合物 AN7，随后采用与实施例 1 相同的方法测试该器件的电流效率和半衰期。结果示于表 1。

[0193]



an1

[0194] 表 1

[0195]

	形成发光层的化合物	电流效率 (cd/A)	半衰期（小时）
实施例 1	AN7/D1	10.9	4,200
实施例 2	AN8/D1	1.3	4,200
实施例 3	AN11/D1	11.0	5,800
实施例 4	AN13/D1	10.8	3,700
实施例 5	AN44/D1	10.0	3,000
实施例 6	AN6/D1	10.1	3,300
实施例 7	AN12/D1	10.8	4,900
实施例 8	AN11/D2	10.3	3,700
比较实施例 1	an-1/D1	9.0	2,200

[0196] 如表 1 所示，与比较实施例 1 的器件相比，实施例 1-8 的有机 EL 器件电流效率更高且使用寿命更长。