

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610009385.3

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07C 13/62 (2006.01)

C07C 211/61 (2006.01)

C07C 217/92 (2006.01)

C07C 217/94 (2006.01)

C07C 229/74 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 6 日

[11] 公开号 CN 1827733A

[51] Int. Cl. (续)

C07C 255/58 (2006.01)

C07D 295/12 (2006.01)

C07D 219/14 (2006.01)

C07D 223/26 (2006.01)

C07D 223/14 (2006.01)

C07D 221/18 (2006.01)

C07D 279/24 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/22 (2006.01)

[22] 申请日 2000.9.27

[21] 申请号 200610009385.3

分案原申请号 00802124.4

[30] 优先权

[32] 1999.9.30 [33] JP [31] 279462/1999

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 田上早苗 池田秀嗣 细川地潮

荒金崇士

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 宁家成

权利要求书 11 页 说明书 53 页 附图 3 页

[54] 发明名称

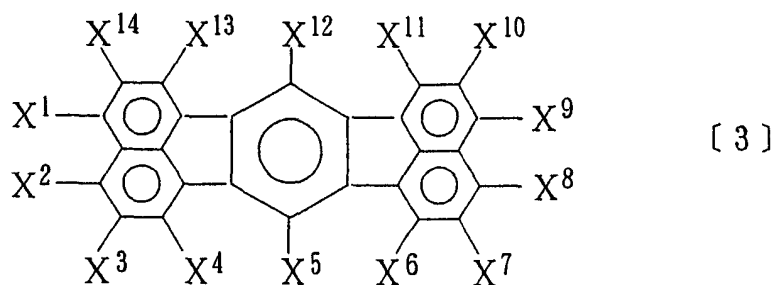
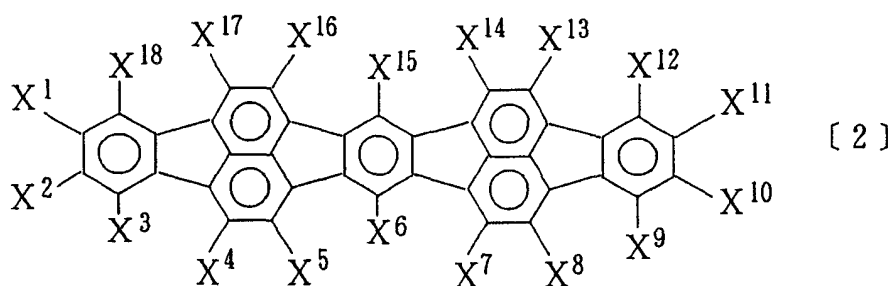
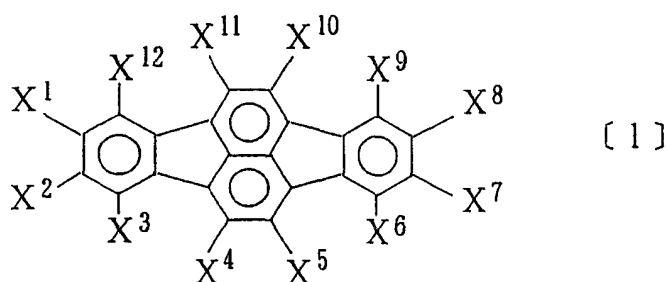
有机电致发光器件

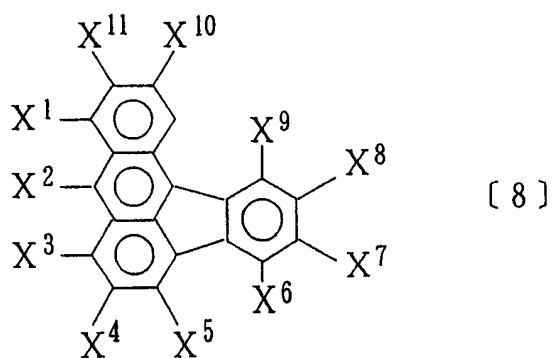
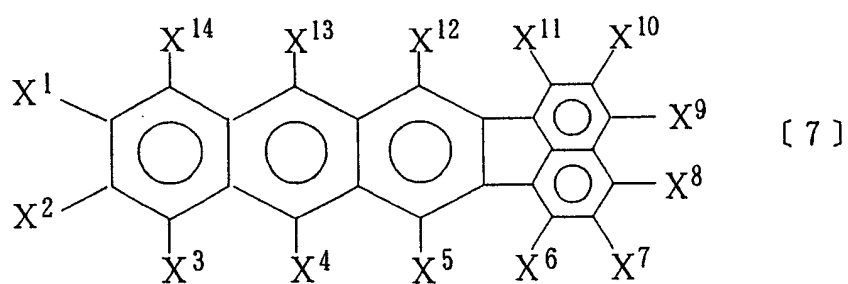
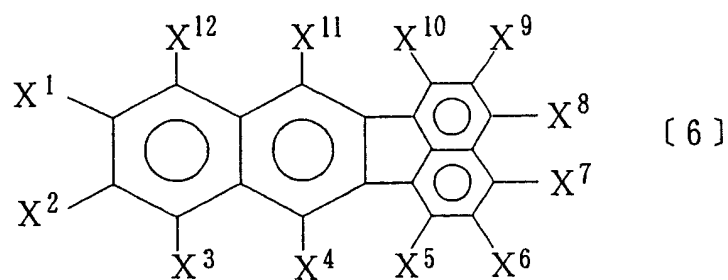
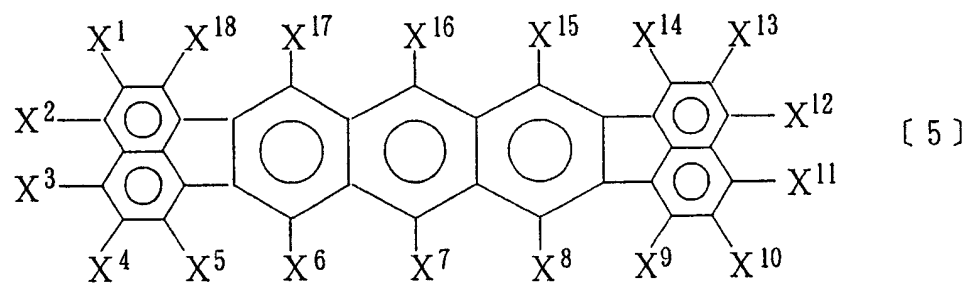
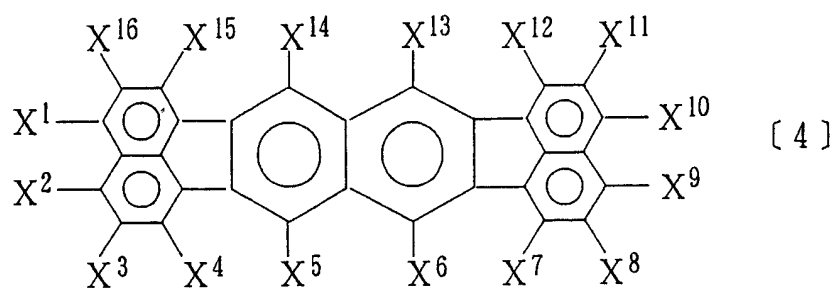
[57] 摘要

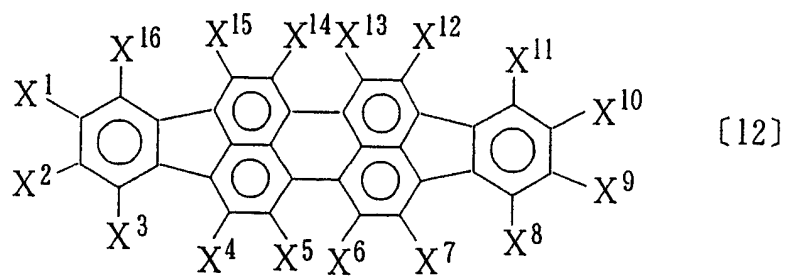
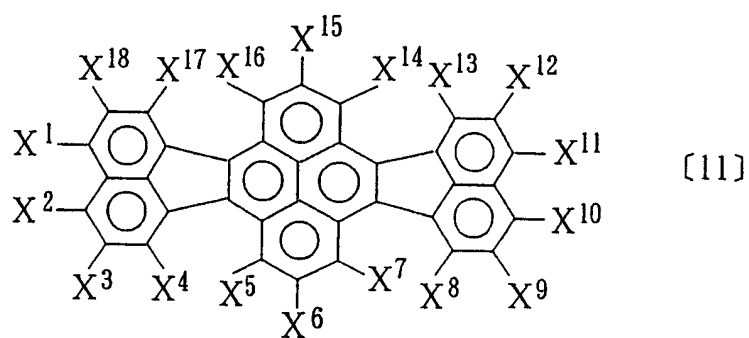
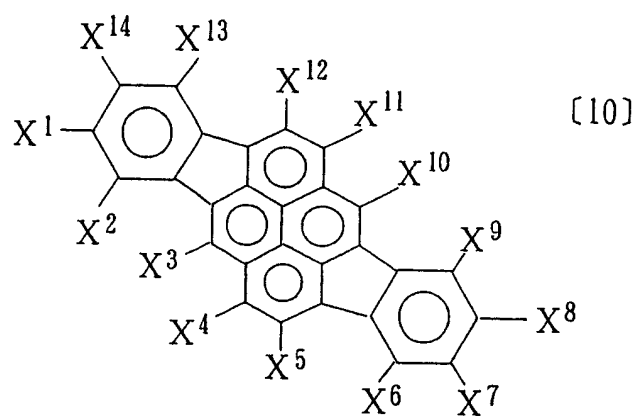
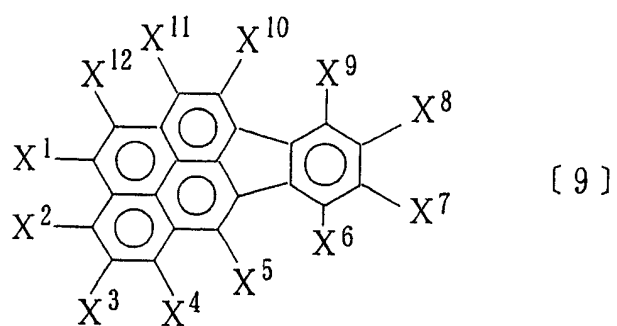
提供了一种有机电致发光器件，该器件呈现很纯的颜色和高发光效率、寿命长、发红光，并提供了具有这些特点的新型化合物。有机电致发光器件包括沉积在至少一对电极之间的有机层，其中有机层包括具有荧蒹骨架结构的化合物，荧蒹骨架结构至少被一个氨基或链烯基基团取代。

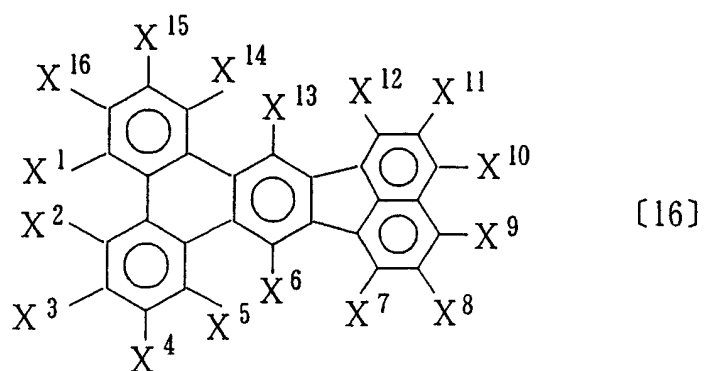
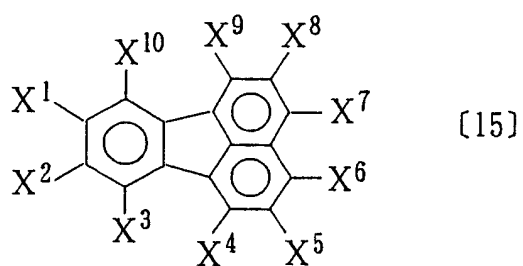
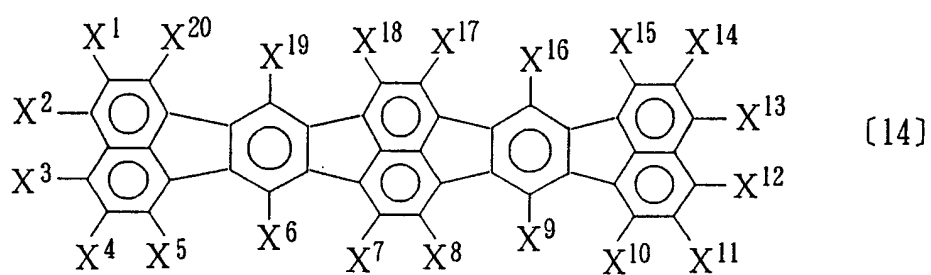
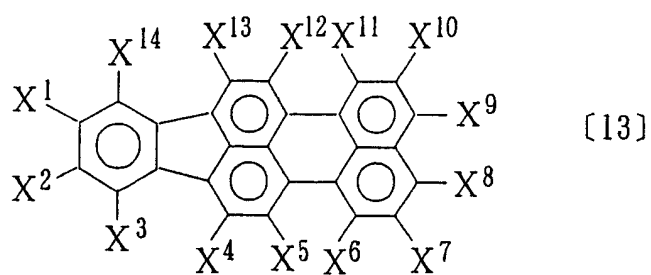
1. 一种有机电致发光器件, 它包括沉积在至少一对电极之间的有机层, 其中有机层包含具有荧蒹骨架结构的化合物, 荧蒹骨架结构至少被一个氨基或链烯基基团取代。

2. 权利要求1的有机电致发光器件, 其中所说的化合物选自由通式[1]至[18]表示的化合物:

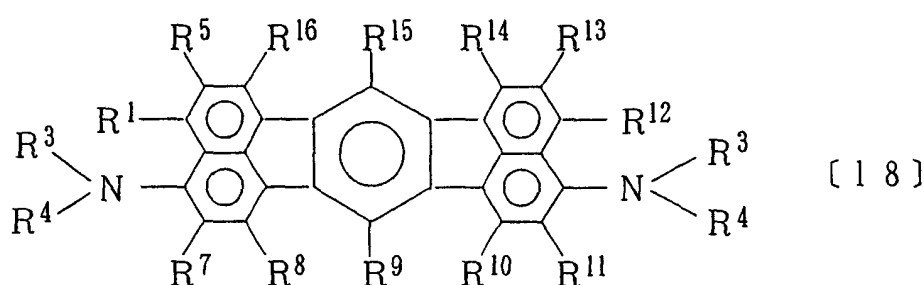
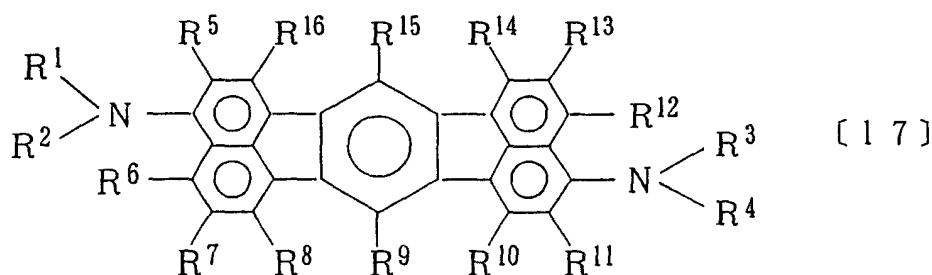








其中, X^1 至 X^{20} 分别各自表示氢原子、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷基、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氨基、取代或未取代的含 1 至 30 个碳原子的烷氨基、取代或未取代的含 7 至 30 个碳原子的芳烷基氨基或取代或未取代的含 8 至 30 个碳原子的链烯基; 由 X^1 至 X^{20} 表示的一对相邻基团和由 X^1 至 X^{20} 表示的基团的相邻一对取代基可结合形成环状结构; 当一对相邻取代基为芳香基时, 此对取代基可以为单个基团; 和至少一个由 X^1 至 X^i 表示的取代基包括氨基或链烯基团, i 表示 12 至 20 的数;



其中, R^1 至 R^4 分别各自表示含 1 至 20 个碳原子的烷基或取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳基; 在由 R^1 和 R^2 表示的一对基团和由 R^3 和 R^4 表示的一对基团中的之一或这两者中, 形成一对的基团可通过-O-或-S-键合; R^5 至 R^{16} 表示氢原子、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷基、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷氧基、取代或未取代

的含 6 至 30 个碳原子的芳基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氨基、取代或未取代的含 1 至 30 个碳原子的烷氨基、取代或未取代的含 7 至 30 个碳原子的芳烷基氨基或取代或未取代的含 8 至 30 个碳原子的链烯基；由 R^5 至 R^{16} 表示的一对相邻基团和由 R^5 至 R^{16} 表示的基团的相邻一对取代基可结合形成环状结构；和至少一个由 R^5 至 R^{16} 表示的取代基包括氨基或链烯基基团。

3. 权利要求 1 和 2 的有机电致发光器件，其中有机层为空穴传递层和发光层中的至少一层。

4. 权利要求 1 的有机电致发光器件，其中有机层包括 1wt% 至 70wt% 的所说化合物，所说化合物选自由通式 [1] 至 [18] 表示的化合物。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的有机电致发光器件，其中在有机层和电极之间沉积有无机化合物层。

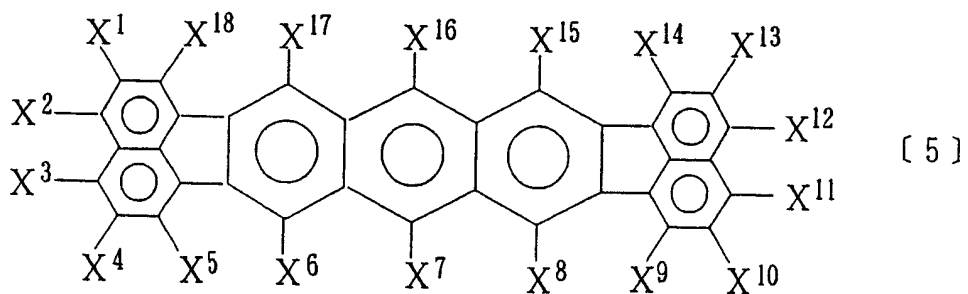
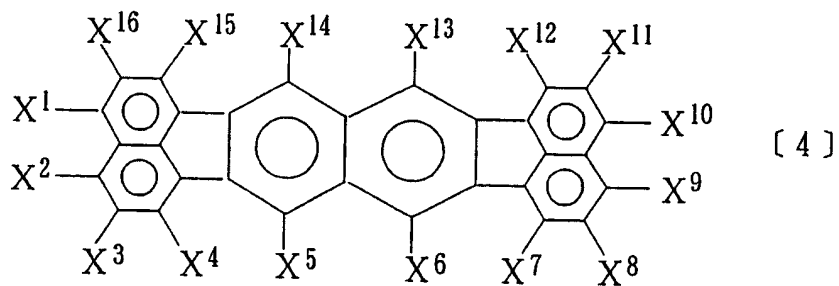
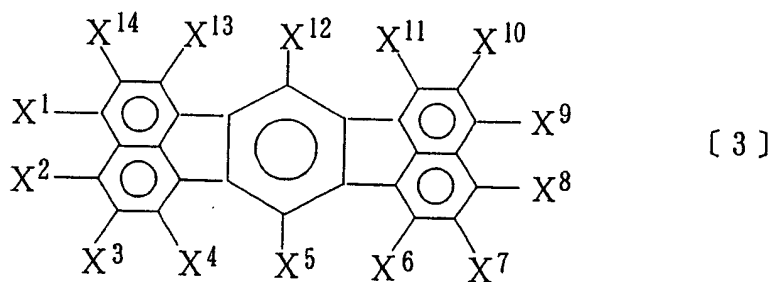
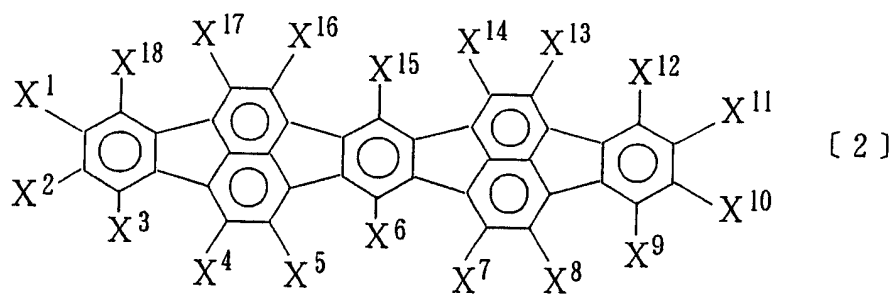
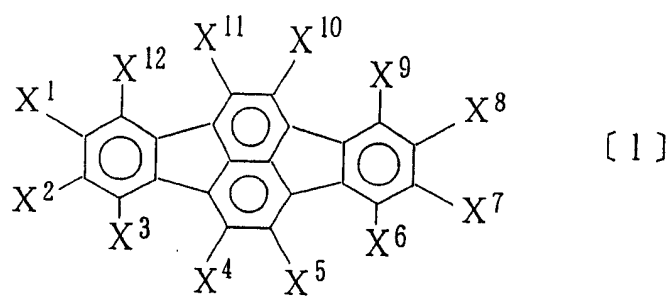
6. 权利要求 1 至 5 中任一项的有机电致发光器件，它发红光。

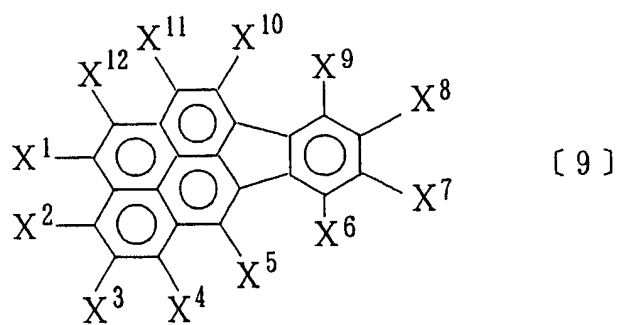
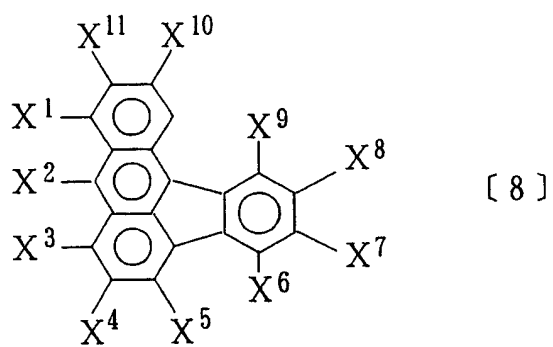
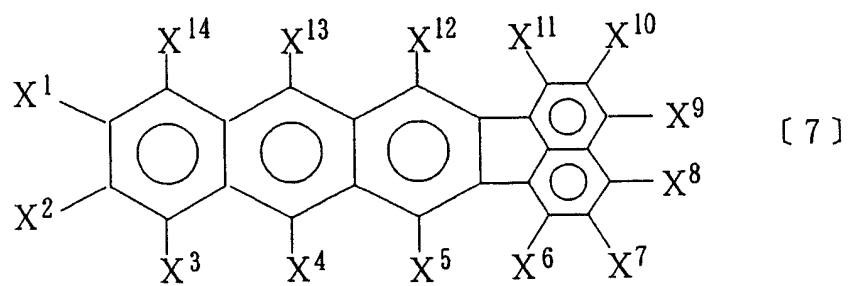
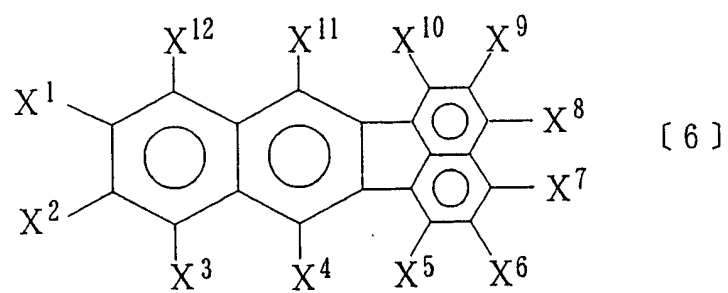
7. 权利要求 1 的有机电致发光器件，其中有机层包括所说的化合物及其异构体。

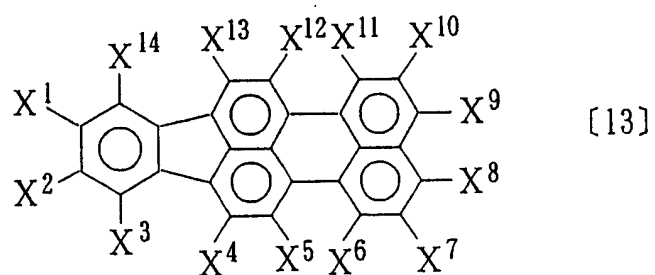
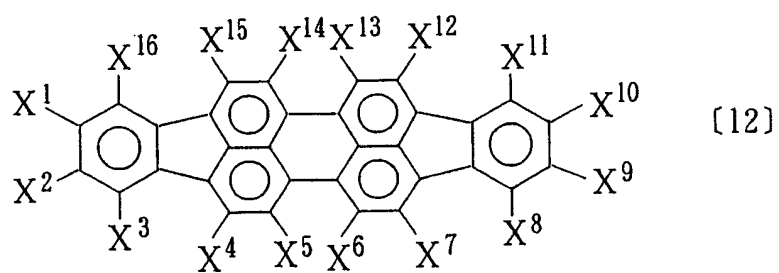
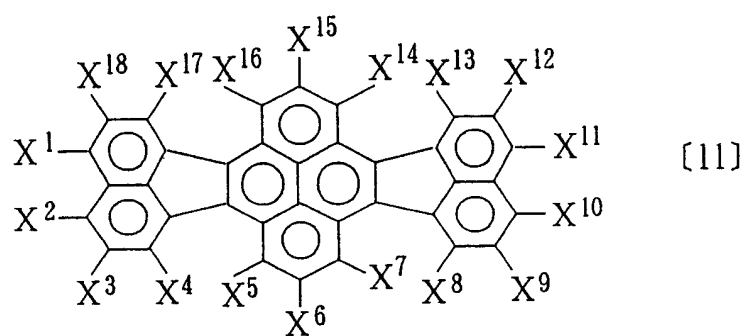
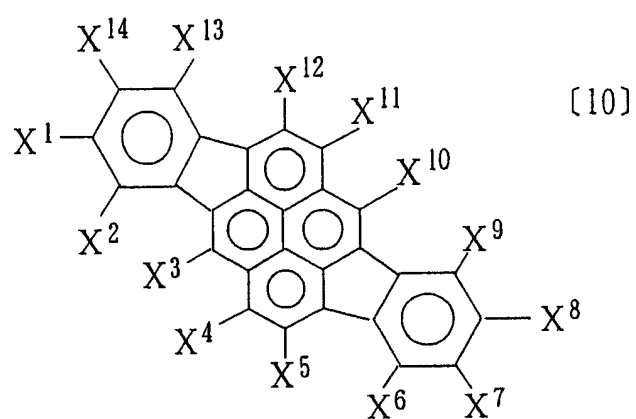
8. 权利要求 7 的有机电致发光器件，其中在所说的化合物及其异构体中，可发较长波长光的异构体量与可发较短波长光的异构体量之摩尔比在 90:10 至 60:40 的范围内。

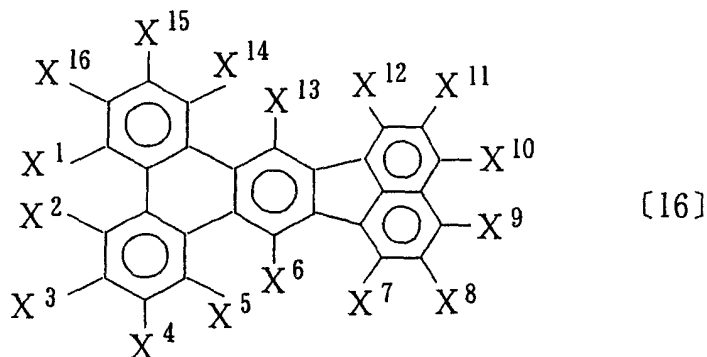
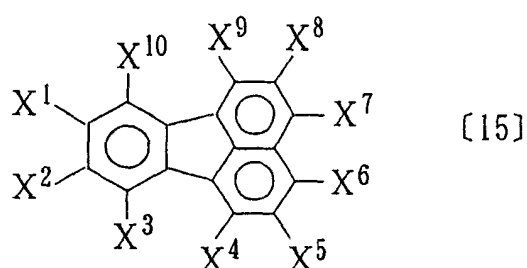
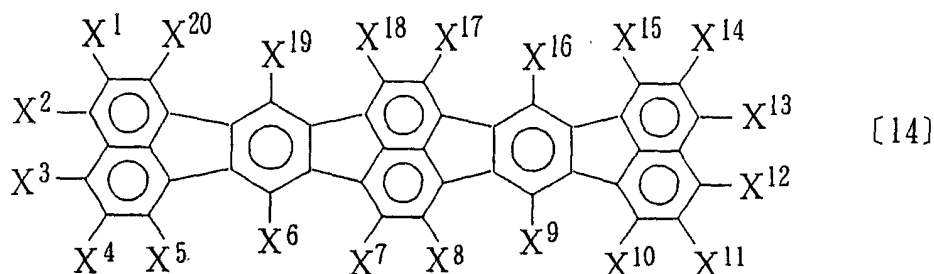
9. 权利要求 7 的有机电致发光器件，其中在所说的化合物及其异构体中，由通式 [17] 表示的异构体量与由通式 [18] 表示的异构体量之摩尔比在 90:10 至 60:40 的范围内。

10. 由下列通式 [1] 至 [18] 中任一通式表示的新化合物：



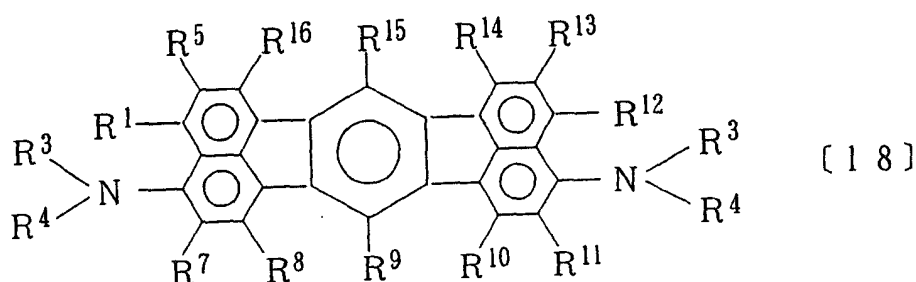
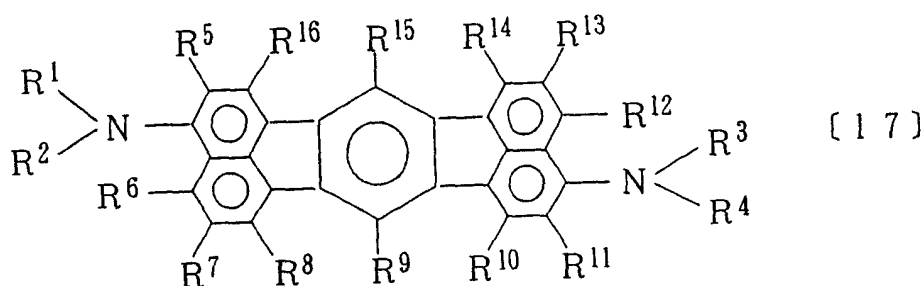






其中, X^1 至 X^{20} 分别各自表示氢原子、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷基、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氨基、取代或未取代的含 1 至 30 个碳原子的烷氨基、取代或未取代的含 7 至 30 个碳原子的芳烷基氨基或取代或未取代的含 8 至 30 个碳原子的链烯基; 由 X^1 至 X^{20} 表示的一对相邻基团和由 X^1 至 X^{20} 表示的基团的相邻一对取代基可结合形成环状结构; 当一对相邻取代基为芳香基时, 此对取代基

可以为单个基团；和至少一个由 X^1 至 X^i 表示的取代基包括氨基或链烯基团， i 表示 12 至 20 的数；



其中， R^1 至 R^4 分别各自表示含 1 至 20 个碳原子的烷基或取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳基；在由 R^1 和 R^2 表示的一对基团和由 R^3 和 R^4 表示的一对基团这两对基团之一或这两对基团中，形成一对的基团可通过 -O- 或 -S- 键合； R^5 至 R^{16} 表示氢原子、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷基、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氨基、取代或未取代的含 1 至 30 个碳原子的烷氨基、取代或未取代的含 7 至 30 个碳原子的芳烷基氨基或取代或未取代的含 8 至 30 个碳原子的链烯基；由 R^5 至 R^{16} 表示的一对相邻基团和由 R^5 至 R^{16} 表示的基团的相邻一对取代基可结合形成环状结构；和至少一个由 R^5 至 R^{16} 表示的取代基包括氨基或链烯基基团。

有机电致发光器件

技术领域

本发明涉及有机电致发光器件，该器件用作光源如电视的平面发光构件和显示器的背景光，呈现很纯的颜色和高发光效率、寿命长、发红光，并涉及具有这些特点的新型化合物。

背景工艺

使用有机化合物的电致发光（以后称之为 EL）器件预期可用于便宜的大屏幕固体发光型全色显示器件，其开发一直在积极进行中。一般而言，EL 器件由发光层和一对处于发光层两边相互面对的电极组成。当在电极间施加电压时，电子在阴极一边注入，而空穴在阳极一边注入。电子与空穴在发光层中结合，形成激发态。当激发态返回到基态时，能量以光的形式释放出来。

虽然有机 EL 器件的实际应用最近已开始，但是全色显示器件仍在开发之中。特别地，希望有一种用于有机 EL 器件的材料，使该器件呈现很纯的颜色和高发光效率、寿命长、发红光。

为了使上述希望得到满足，发红光的器件在日本专利申请公开号 Heisei 8(1996)-311442 已公开，在该器件内，并四苯或并五苯的衍生物被加入至发光层中。虽然此器件呈现很纯的红光，但是此器件呈现的发光效率低至 0.7lm/W，且平均寿命不够，短于 150 小时。就实际应用而言，至少几千小时的平均寿命是必要的。一种器件在日本专利申请公开号 Heisei 3(1991)-162481 已公开，在该器件内，二氰亚甲基 (DCM) 的衍生物被加入至发光层中。但是，该器件呈现出的红光纯度不够。在日本专利申请公开号 Heisei 10(1998)-340782 和 Heisei 11(1999)-40360 中公开了使用荧蒽化合物的有机 EL 器件。但是，使用上述专利申请中公开的化合物的器件不发黄至红光。发光效率不够，低至 4cd/A 或

更小。

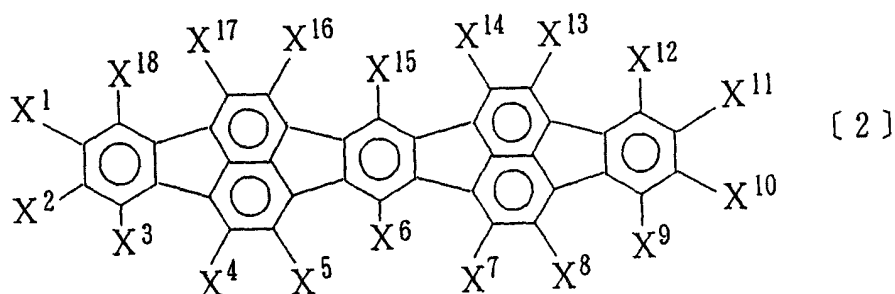
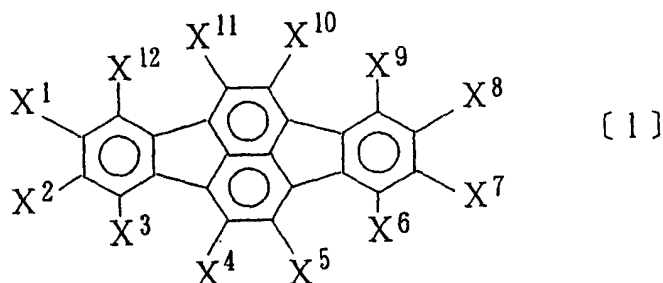
发明内容

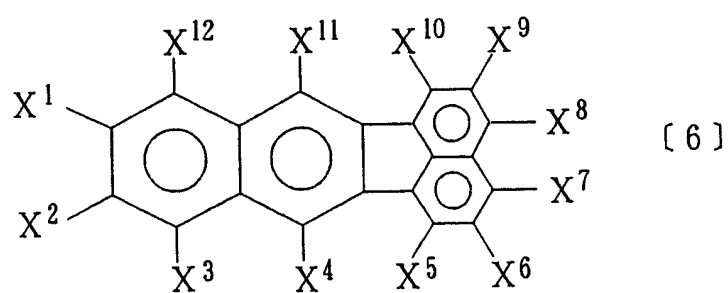
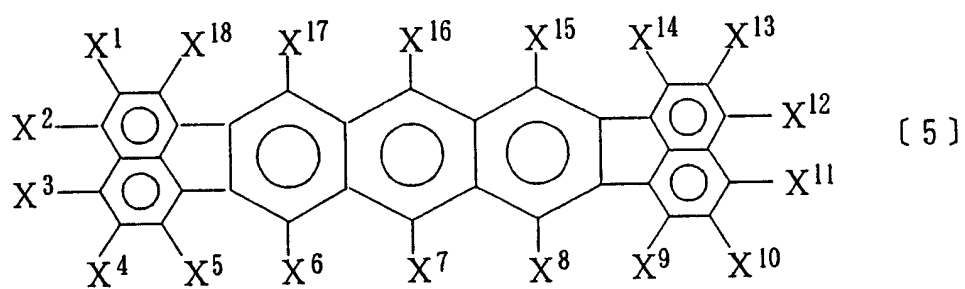
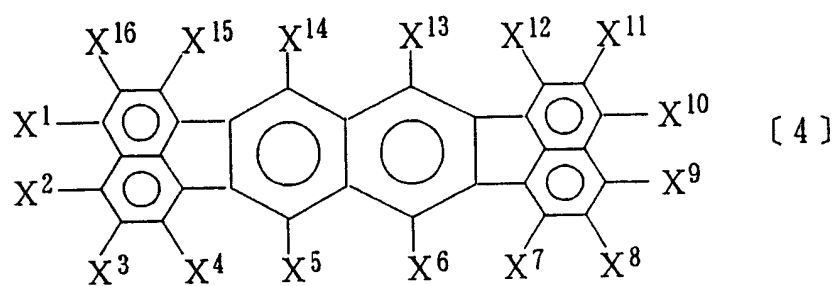
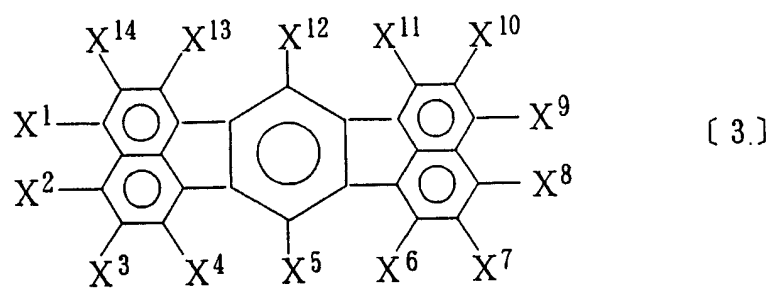
本发明用于克服上述问题，目标在于提供一种有机 EL 器件，该器件呈现很纯的颜色和高发光效率、寿命长、发红光，并提供一种具有这些特点的新型化合物。

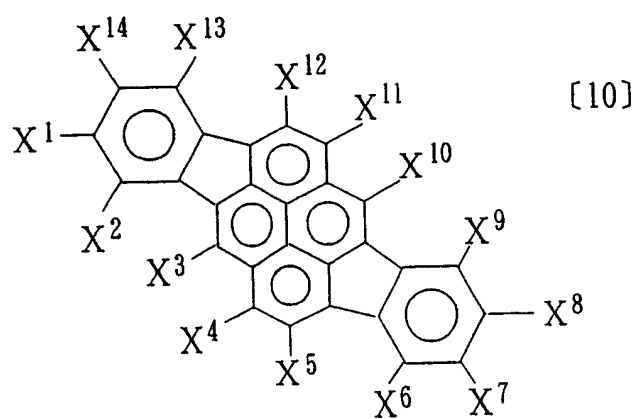
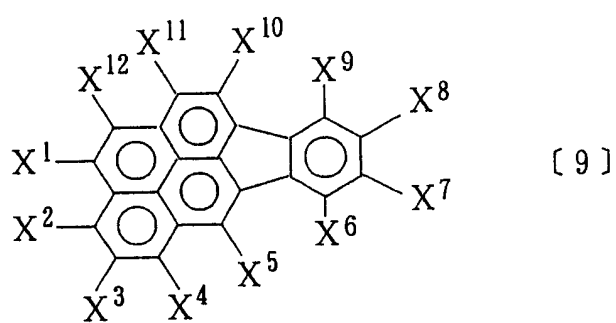
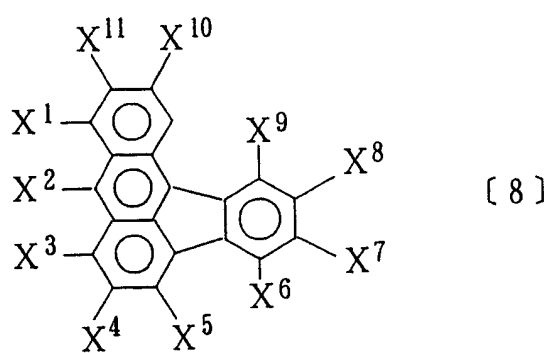
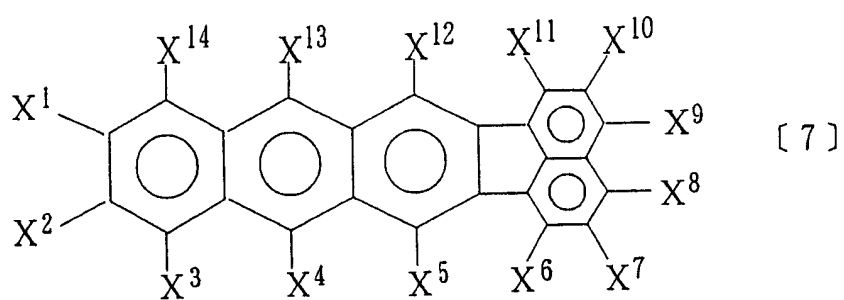
作为本发明人大量研发具有上述优良品质的有机电致发光器件（以后称之为有机 EL 器件）的结果，已发现可通过使用具有以至少一个氨基或链烯基取代的荧蒹骨架结构的化合物作为发光材料达到此目标。

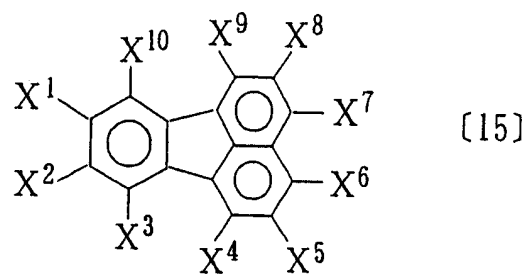
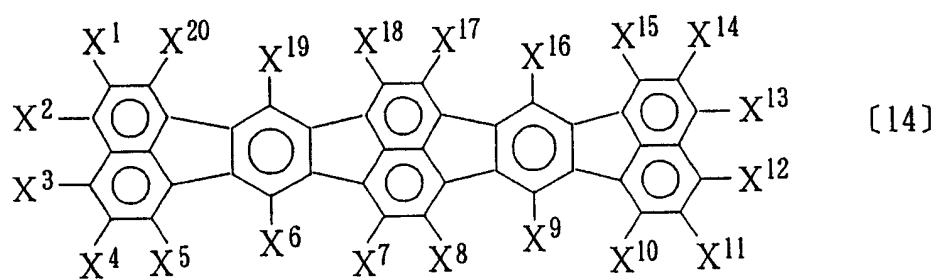
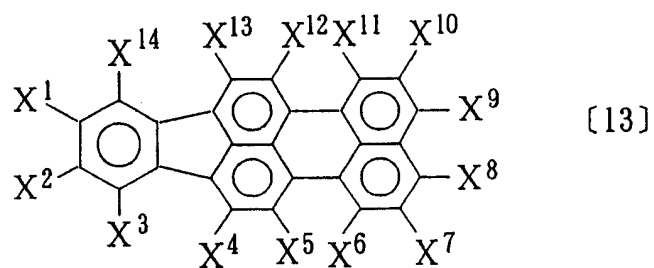
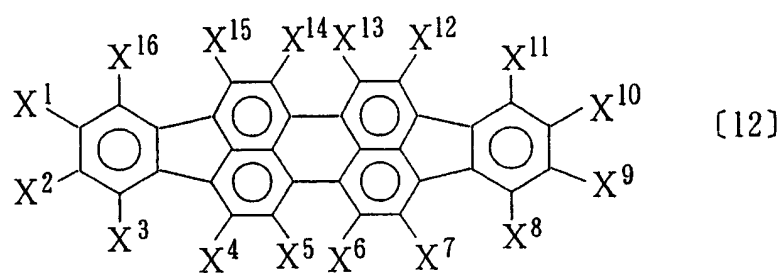
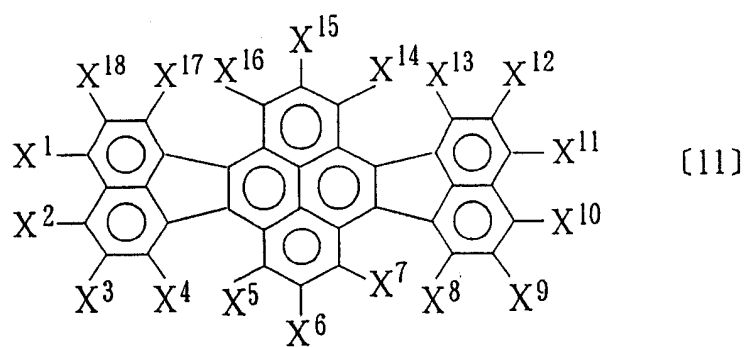
本发明的有机电致发光器件包括沉积在至少一对电极之间的有机层，其中有机层包含具有荧蒹骨架结构的化合物，荧蒹骨架结构至少被一个氨基或链烯基取代。

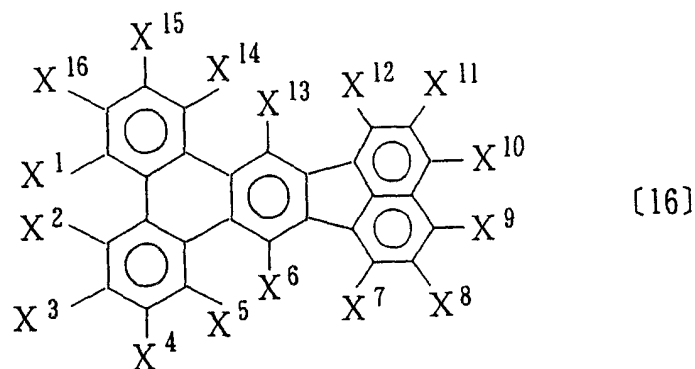
优选上述化合物选自由下列通式[1]至[18]表示的化合物：



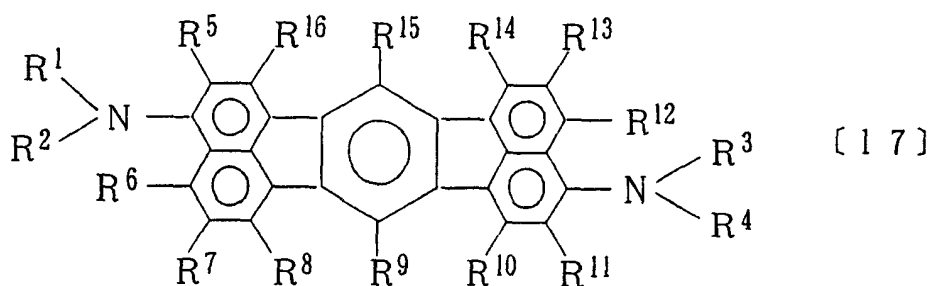


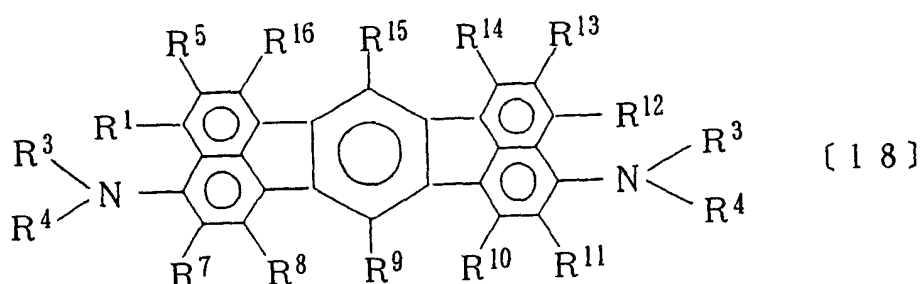






其中 X^1 至 X^{20} 分别各自表示氢原子、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷基、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氨基、取代或未取代的含 1 至 30 个碳原子的烷氨基、取代或未取代的含 7 至 30 个碳原子的芳烷基氨基或取代或未取代的含 8 至 30 个碳原子的链烯基；由 X^1 至 X^{20} 表示的一对相邻基团和由 X^1 至 X^{20} 表示的基团相邻的一对取代基可结合形成环状结构；当一对相邻取代基为芳基时，此对取代基可以为单个基团；和至少一个由 X^1 至 X^i 表示的取代基包括氨基或链烯基团， i 表示 12 至 20 的数；





其中 R^1 至 R^4 分别各自表示含 1 至 20 个碳原子的烷基或取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳基；在由 R^1 和 R^2 表示的一对基团和由 R^3 和 R^4 表示的一对基团这两对基团之一或这两对基团中，形成一对的基团可通过 -O- 或 -S- 键合； R^5 至 R^{16} 表示氢原子、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷基、含 1 至 20 个碳原子的线性、支链或环状烷氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含 6 至 30 个碳原子的芳氨基、取代或未取代的含 1 至 30 个碳原子的烷氨基、取代或未取代的含 7 至 30 个碳原子的芳烷基氨基或取代或未取代的含 8 至 30 个碳原子的链烯基；由 R^5 至 R^{16} 表示的一对相邻基团和由 R^5 至 R^{16} 表示的基团相邻的一对取代基可结合形成环状结构；和至少一个由 R^5 至 R^{16} 表示的取代基包括氨基或链烯基团。

本发明的新型化合物为由上述通式 [1] 至 [18] 中任一通式表示的化合物。

附图的简要描述

图 1 表示本发明新型化合物一个例子的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。

图 2 表示本发明新型化合物另一例子的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。

图 3 表示本发明新型化合物又一例子的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。

本发明的最优选实施方案

本发明的有机电致发光器件包括沉积在至少一对电极之间的有机层，其中有机层包含具有荧蒽骨架结构的化合物，荧蒽骨架结构至少被

一个氨基或链烯基取代。

此化合物为一种新型化合物，由上述通式[1]至[18]中的任一通式表示。

在通式[1]至[16]中， X^1 至 X^{20} 分别各自表示氢原子、含1至20个碳原子的线性、支链或环状烷基、含1至20个碳原子的线性、支链或环状烷氧基、取代或未取代的含6至30个碳原子的芳基、取代或未取代的含6至30个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含6至30个碳原子的芳氨基、取代或未取代的含1至30个碳原子的烷氨基、取代或未取代的含7至30个碳原子的芳烷基氨基或取代或未取代的含8至30个碳原子的链烯基；由 X^1 至 X^{20} 表示的一对相邻基团和由 X^1 至 X^{20} 表示的基团相邻的一对取代基可结合形成环状结构；当一对相邻取代基为芳基时，此对取代基可以为单个基团；和至少一个由 X^1 至 X^i 表示的取代基包括氨基或链烯基团， i 表示12至20的数。当一对相邻取代基为芳基时，此对取代基可以为单个基团，这意指此对取代基的相邻键与相同的单个二价芳香环基团键合。

在通式[17]和[18]中， R^1 至 R^4 分别各自表示含1至20个碳原子的烷基或取代或未取代的含6至30个碳原子的芳基；在由 R^1 和 R^2 表示的一对基团和由 R^3 和 R^4 表示的一对基团这两对基团之一或这两对基团中，形成一对的基团可通过-O-或-S-键合；其中 R^5 至 R^{16} 表示氢原子、含1至20个碳原子的线性、支链或环状烷基、含1至20个碳原子的线性、支链或环状烷氧基、取代或未取代的含6至30个碳原子的芳基、取代或未取代的含6至30个碳原子的芳氧基、取代或未取代的含6至30个碳原子的芳氨基、取代或未取代的含1至30个碳原子的烷氨基、取代或未取代的含7至30个碳原子的芳烷基氨基或取代或未取代的含8至30个碳原子的链烯基；由 R^5 至 R^{16} 表示的一对相邻基团和由 R^5 至 R^{16} 表示的基团相邻的一对取代基可结合形成环状结构；和至少一个由 R^5 至 R^{16} 表示的取代基包括氨基或链烯基团。

在由通式[1]至[18]表示的化合物中优选的化合物在下面表示。

优选荧蒽骨架结构包括至少5个稠环和更优选至少6个稠环。通过

使用具有这样结构的化合物，可发出波长更长的光如黄至红光。

优选荧蒹骨架结构以氨基基团取代。通过使用具有这样结构的化合物，可得到具有更长寿命的发光材料。

优选氨基基团为取代或未取代芳氨基基团和更优选为取代或未取代二芳氨基基团。通过使用具有这样结构的化合物，甚至当将高达 2% 或更高浓度的上述化合物加入发光层时，仍可得到一种器件，该器件在此化合物浓度增加时发光降低较小，且呈现高效率。

优选上述化合物具有轴对称或面对称的对称结构。通过使用具有这样结构的化合物，器件的耐久性得到改进，荧光的量子效率增强。

优选上述化合物含有至少 10 个六元环或五元环。由于这种结构，化合物的玻璃转化温度为 100℃ 或更高。由此化合物组成或包括此化合物的层的热稳定性得到改进。优选上述化合物含有芳基、环烷基、芳氧基、芳硫基或芳烷基，每个基团含有 4 或更多个碳原子。由于这些基团具有位阻，可防止在化合物浓度增加时发光降低。

在通式 [17] 和 [18] 中，优选 R^{15} 和 R^9 分别表示含取代基的基团。当由通式 [17] 或 [18] 表示的化合物具有这一结构时，此化合物对氧化和还原的稳定性得到改进，并可延长器件的寿命。

当荧蒹骨架结构以两个氨基基团、两个链烯基团或一个氨基基团与一个链烯基团的组合取代时，具有这种荧蒹骨架结构的化合物有异构体。

在荧蒹骨架结构为 7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒹的情况下，对异构体的例子进行了描述。

二溴取代二氢茚并[1,2-k]荧蒹有两个异构体，即 3,10-二溴-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒹(异构体 A)和 3,11-二溴-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒹(异构体 B)。

由作为中间体的异构体 A 和异构体 B 得到的终产品包含由异构体 A 衍生的氨基取代化合物和由异构体 B 衍生的氨基取代化合物。当制备终产品时，包含在终产品中的异构体 A 和异构体 B 的相对量因制备方法而不相同。(1)二溴取代化合物可从溶解二溴取代物的反应混合物溶液部

分中得到。(2)二溴取代化合物也可从沉淀物中得到,沉淀物通过从溶液中再结晶形成,此溶液通过溶解从反应混合物溶液部分中得到的上述产品而得到。(3)二溴取代化合物也可从上述再结晶后剩下的溶液中得到。通过恰当地选择工艺和用于处理的溶剂类型,可得到含不同量的异构体A和异构体B,具体地异构体A与异构体B的摩尔比在10:90至90:10之间的目标化合物。

优选异构体的摩尔比误差为:(i)异构体A:异构体B = $x \pm 10:y \pm 10$ ($x+y=100$)和更优选(ii)异构体A:异构体B = $x \pm 5:y \pm 5$ ($x+y=100$)。在下文中,当满足关系式(i)时,异构体的比例将按约为常数进行描述和当满足关系式(ii)时,异构体的比例将按约为常数进行描述。

当本发明的上述化合物有异构体时,在有机层中可包括许多异构体。优选在异构体的比例保持在约为常数或常数的条件下制备器件。通过以此方式制备的器件,由器件发出的光谱可保持相同。换言之,发出光的颜色可保持相同。另外,通过改变异构体的比例可改变发光的颜色。当然,有机层可仅包括单个化合物,而不包括任何其它异构体。

当一个化合物包含上述的异构体时,一个异构体可比其它异构体发出更长波长的光。因此,当可发较长波长光的异构体与可发较短波长光的异构体的摩尔比优选在90:10至60:40的范围内和更优选在99:1至70:30的范围内时,可发较长波长的光如红光。

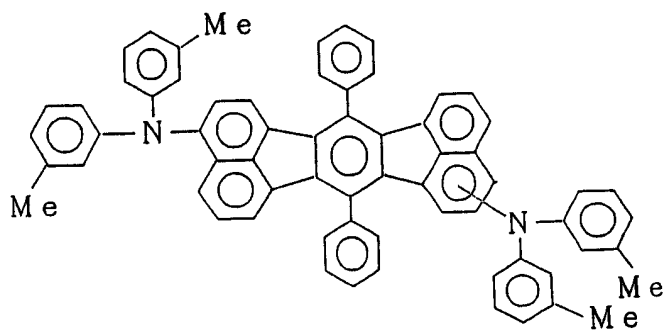
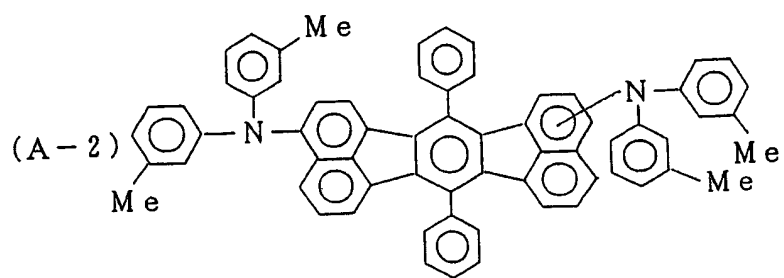
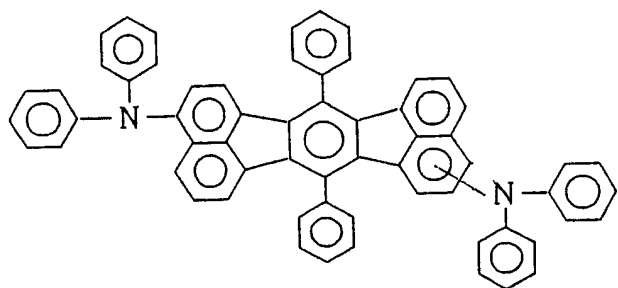
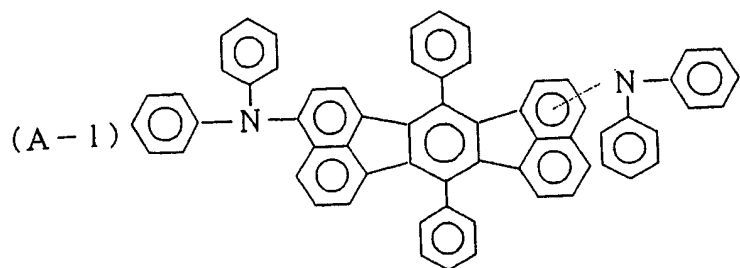
利用异构体之间 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移的差别,可从每一异构体的峰面积比计算出异构体的比例。

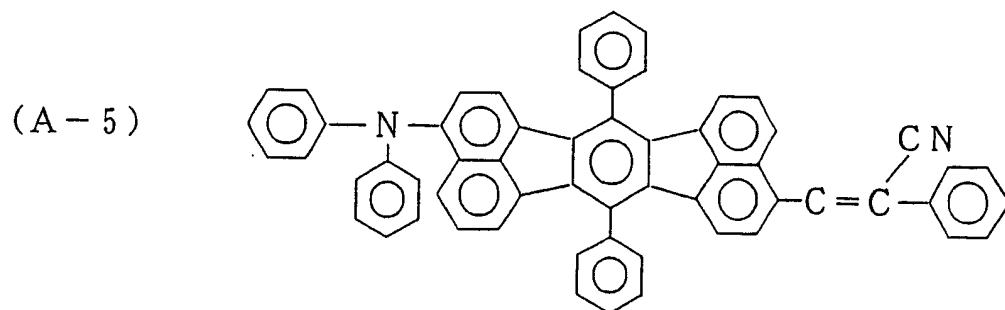
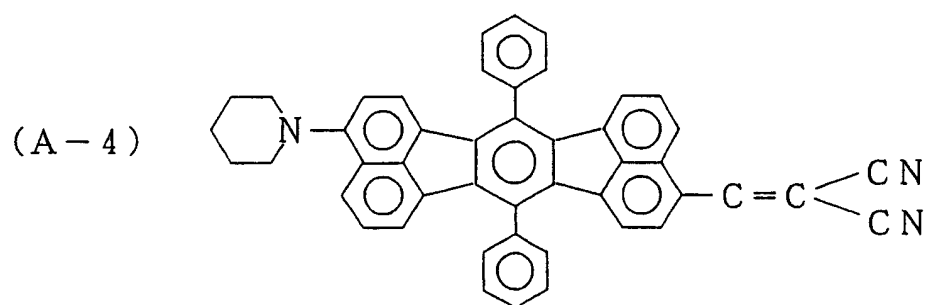
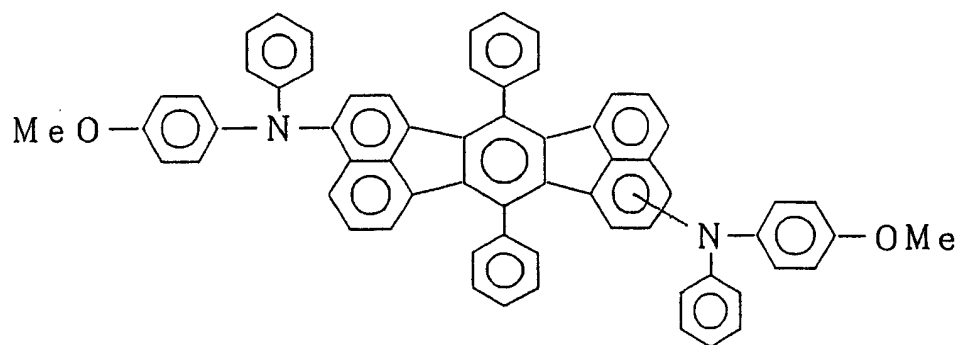
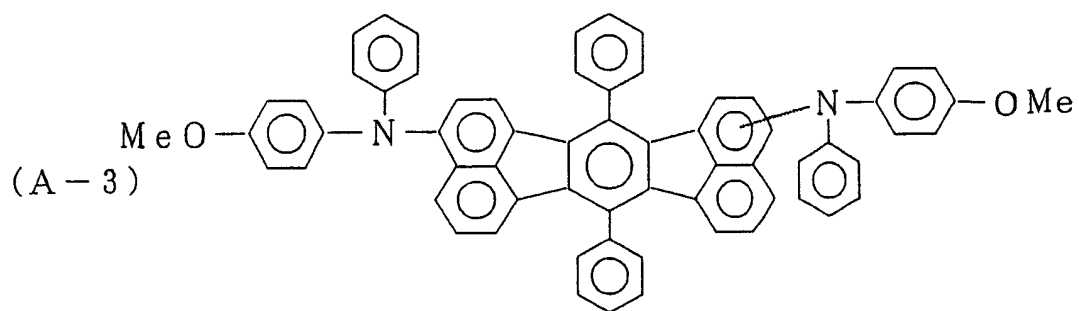
优选有机层至少为空穴传递层和发光层中的一层。

无机化合物层可沉积在有机层和电极之间。

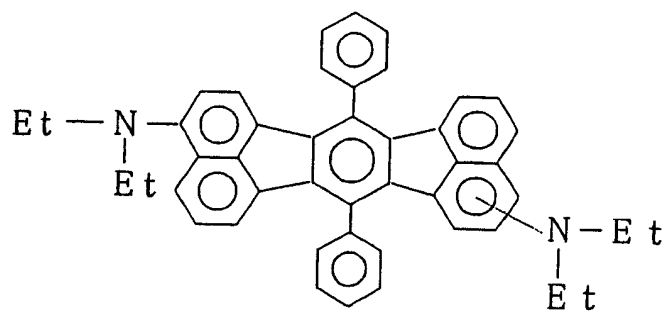
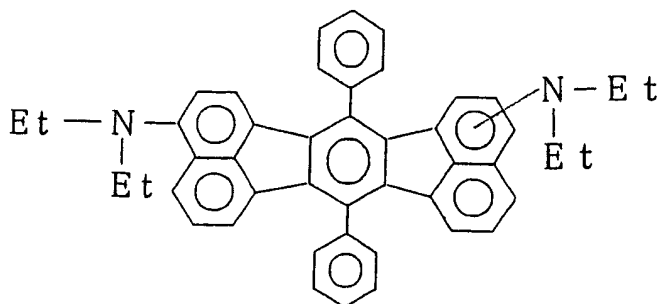
本发明的有机EL器件发红光。

由本发明中通式[1]至[18]表示的化合物例子包括下面表示的(A-1)至(A-18)和(B-1)至(B-17)。但是,本发明不局限于作为例子的这些化合物。在下面表示的通式中,Me意指甲基和Et意指乙基。

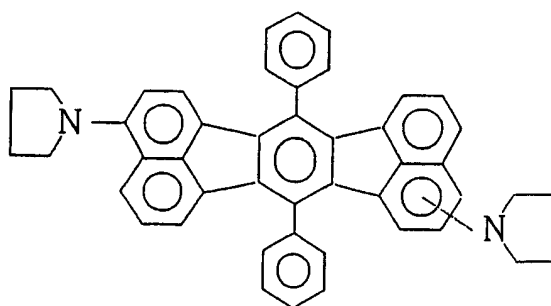
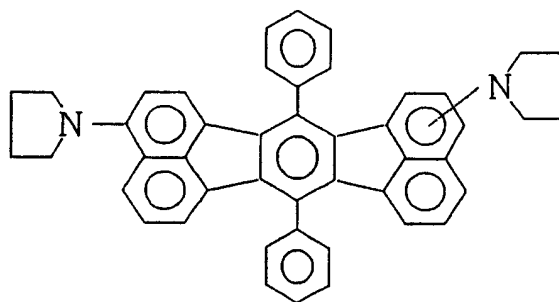




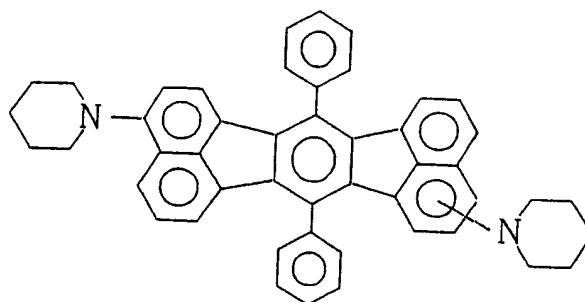
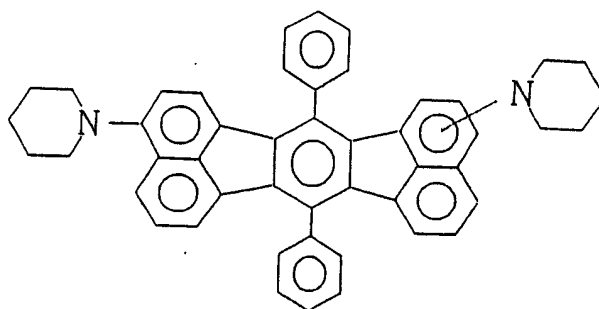
(A-6)



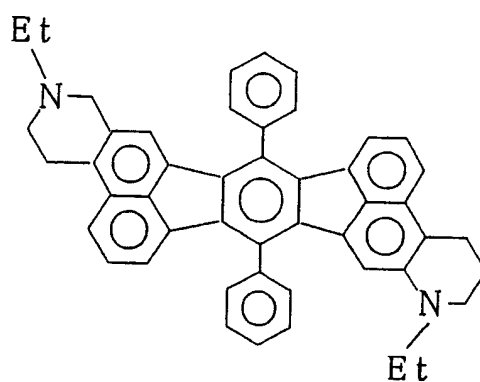
(A-7)



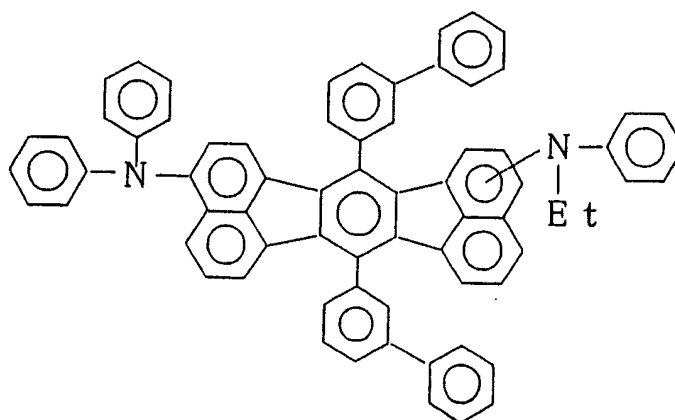
(A-8)



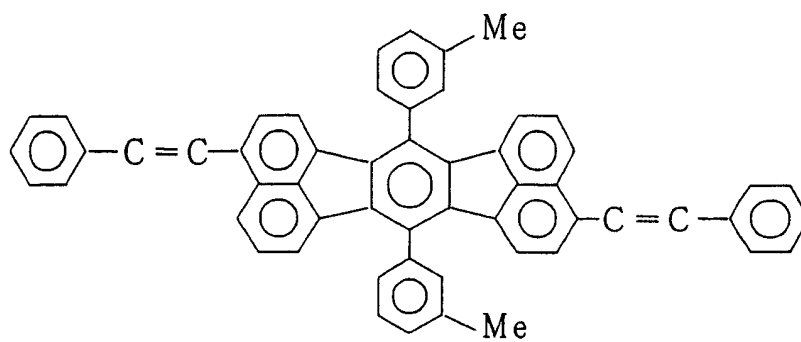
(A-9)



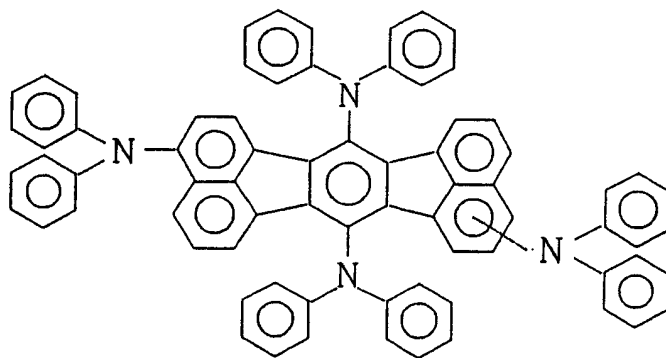
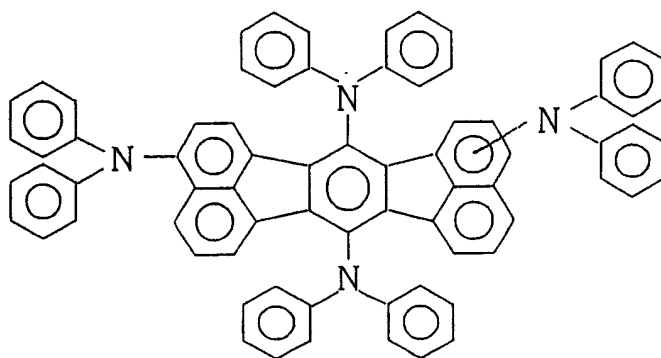
(A-10)



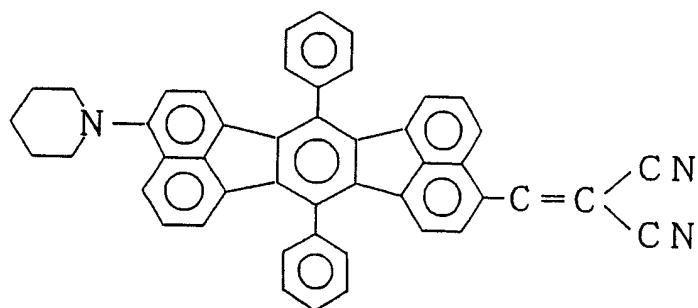
(A-13)



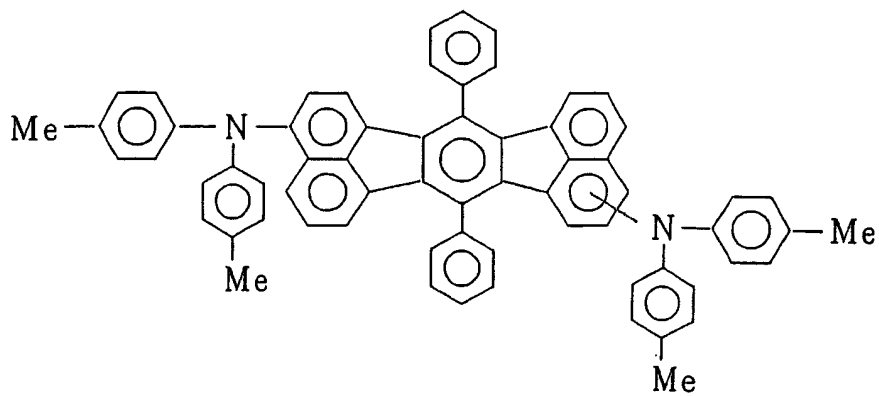
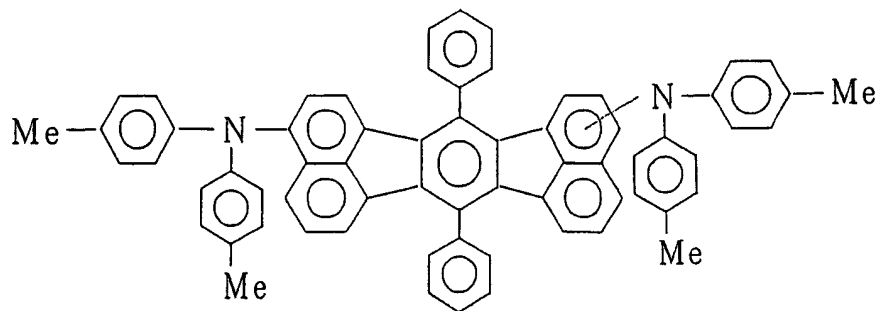
(A-14)



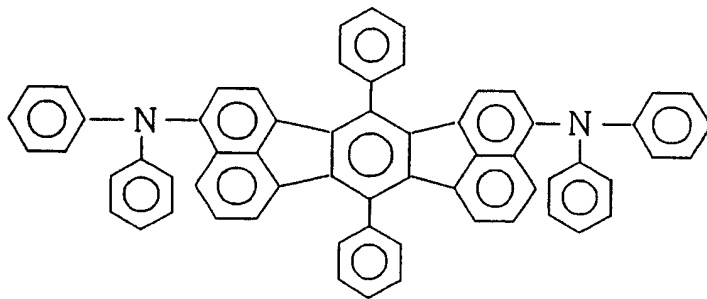
(A-15)



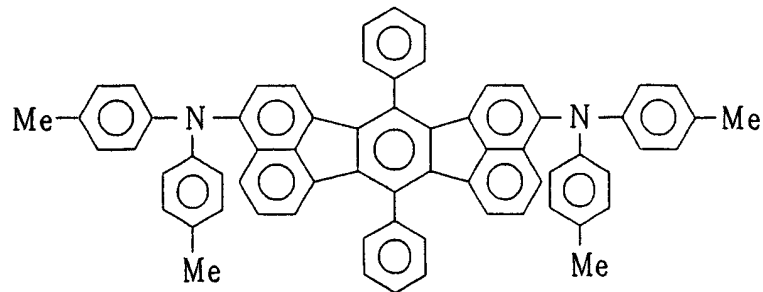
(A-16)

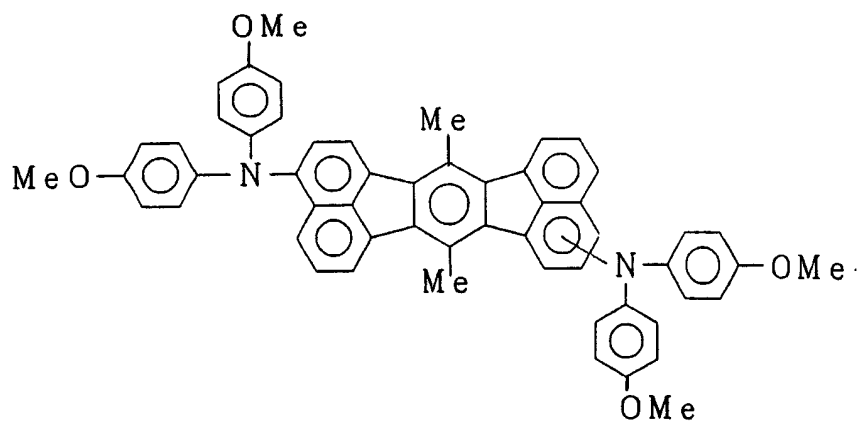
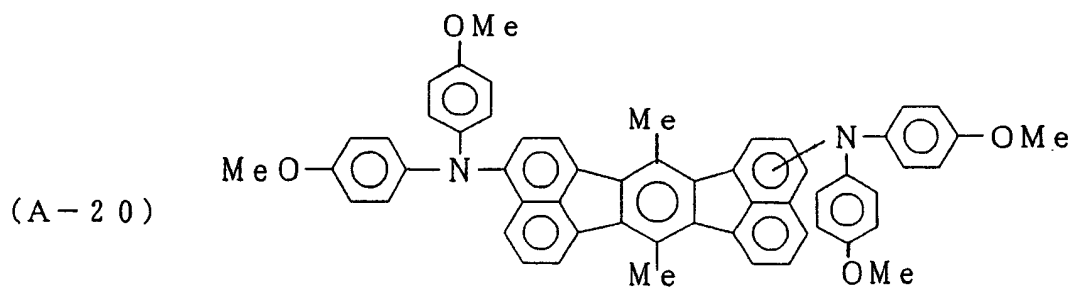
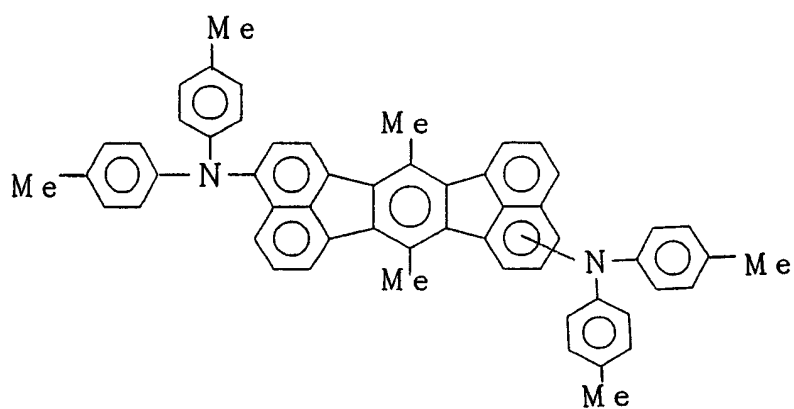
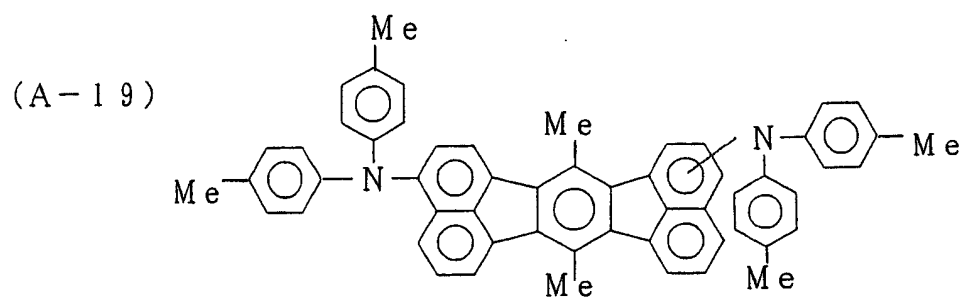


(A-17)

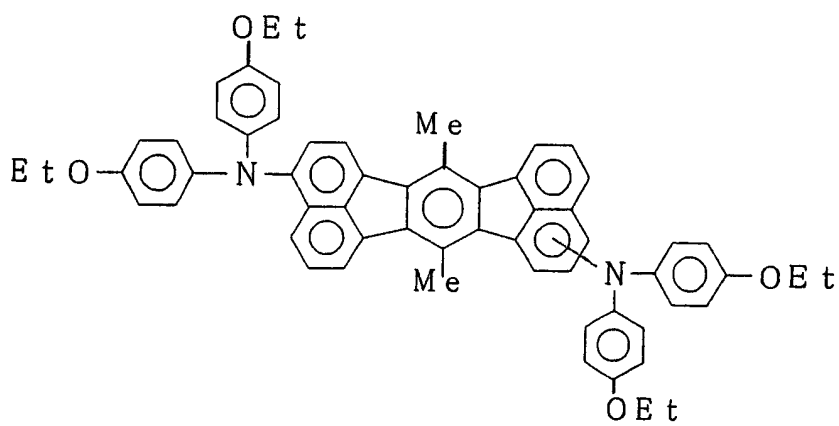
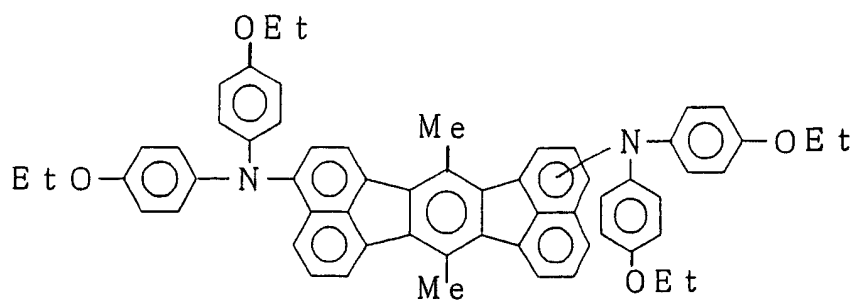


(A-18)

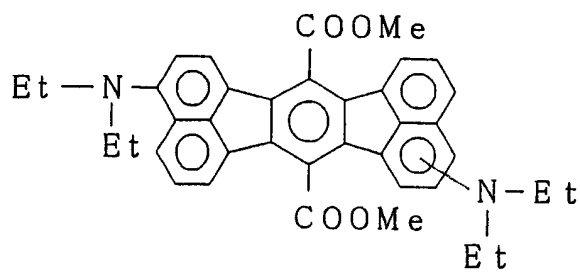
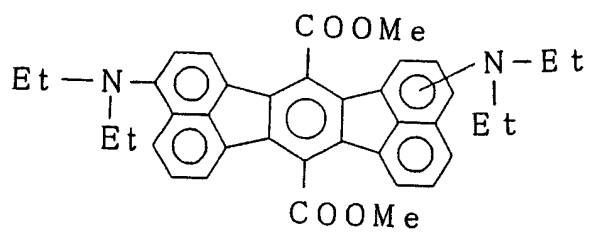




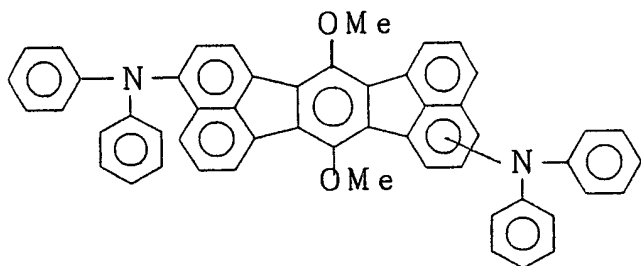
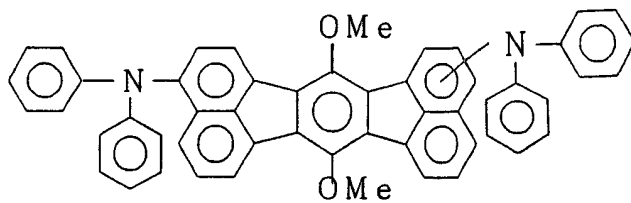
(A-21)



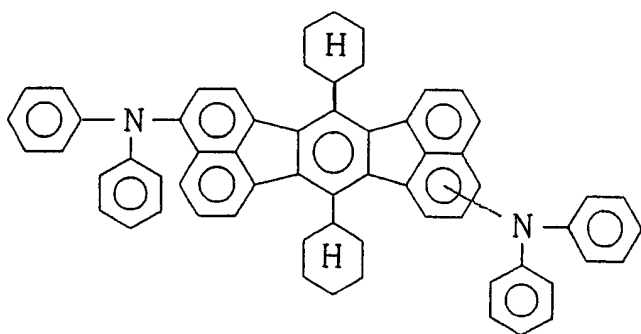
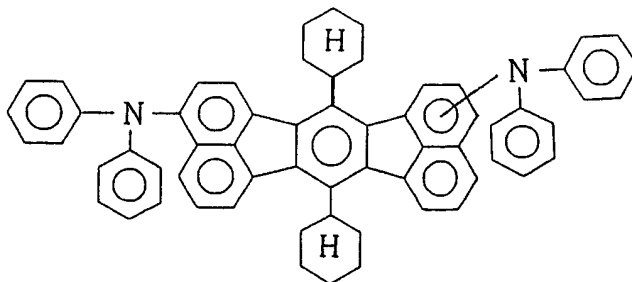
(A-22)

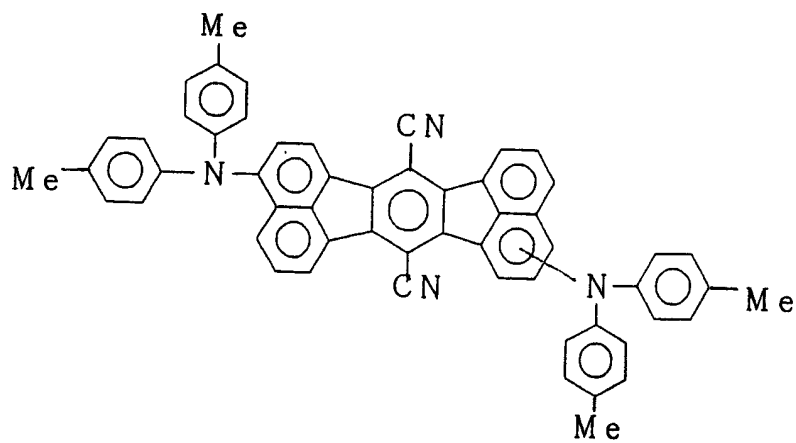
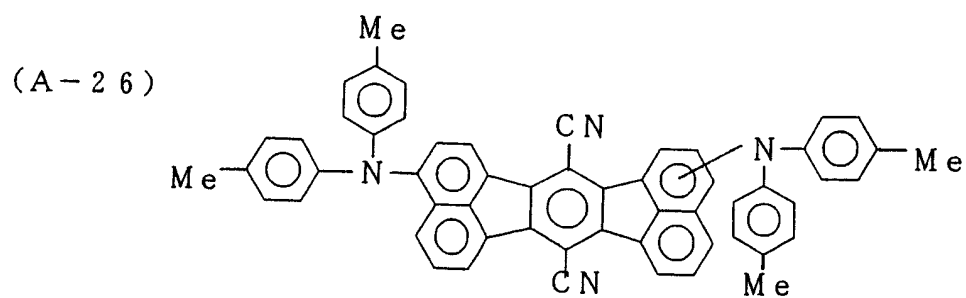
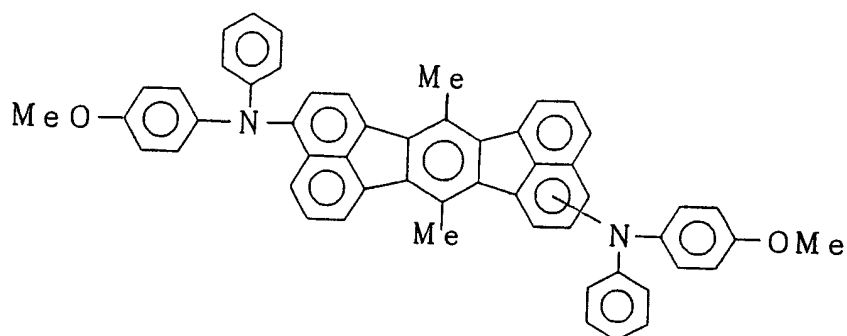
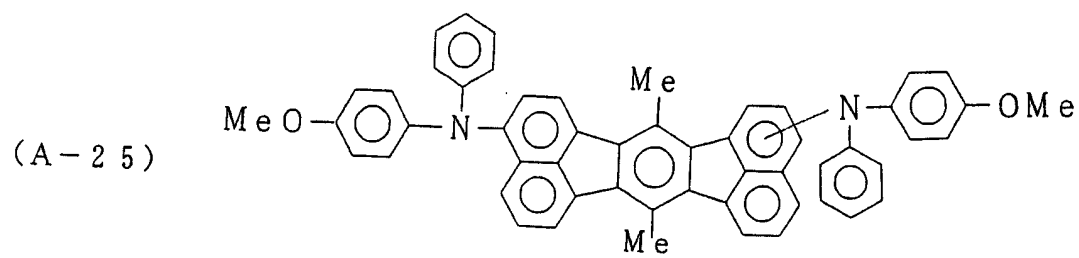


(A-23)

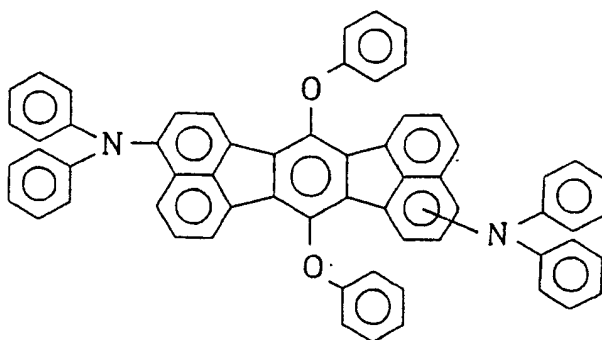
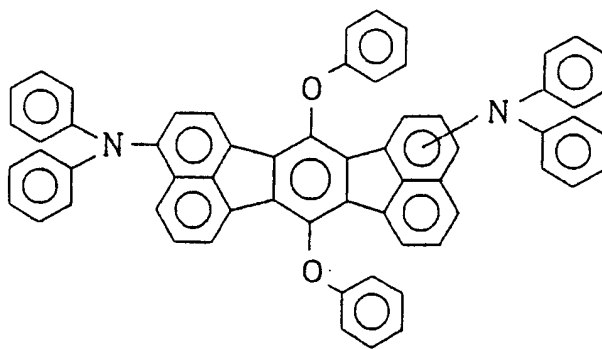


(A-24)

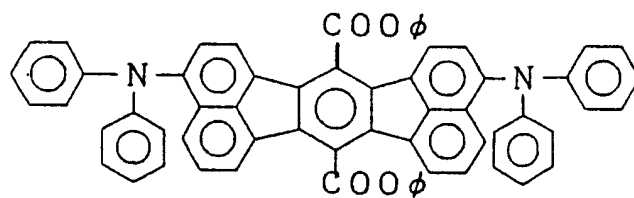




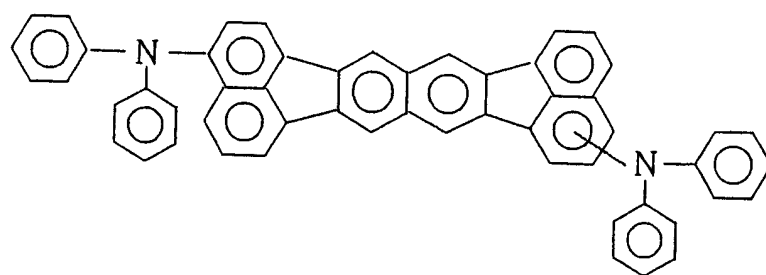
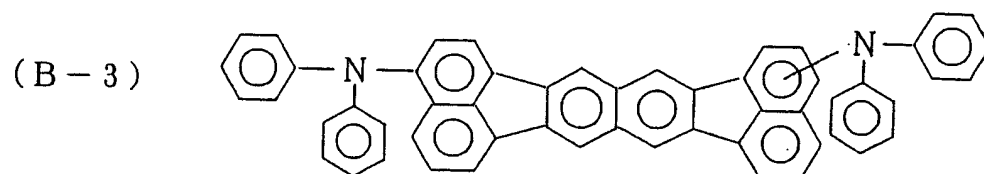
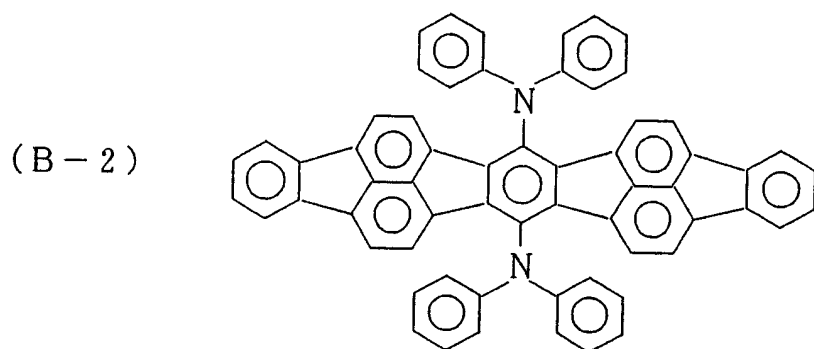
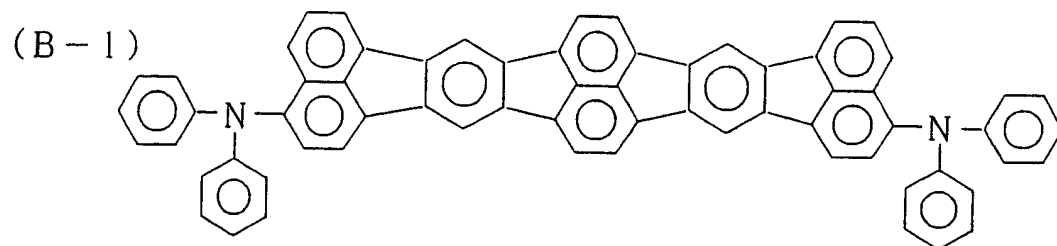
(A-27)

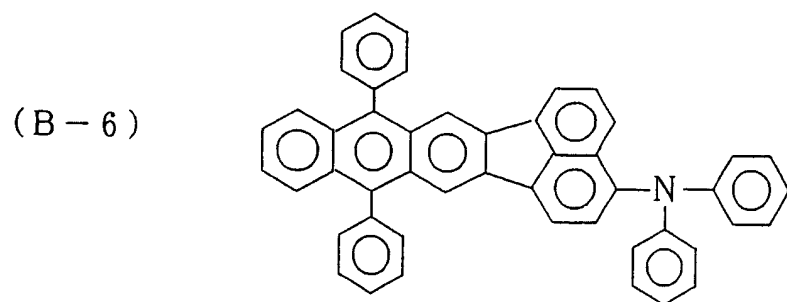
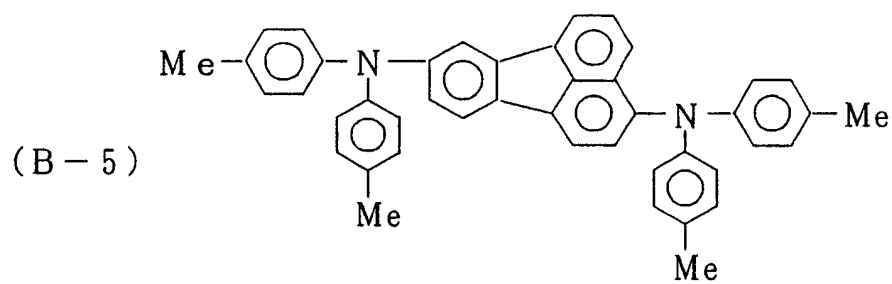
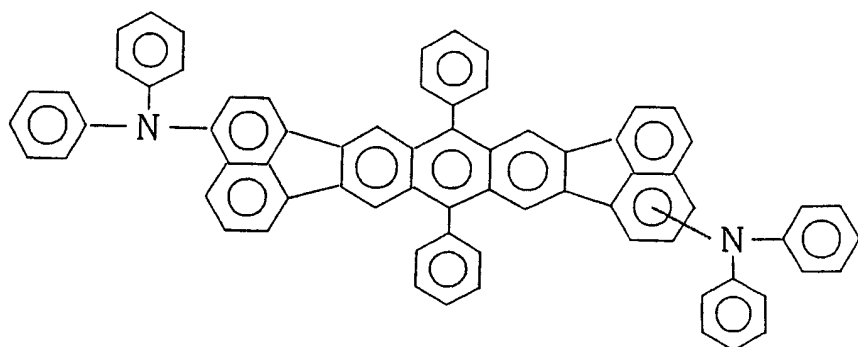
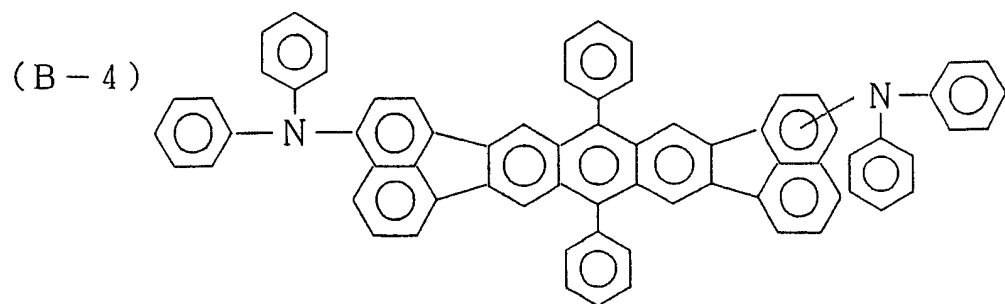


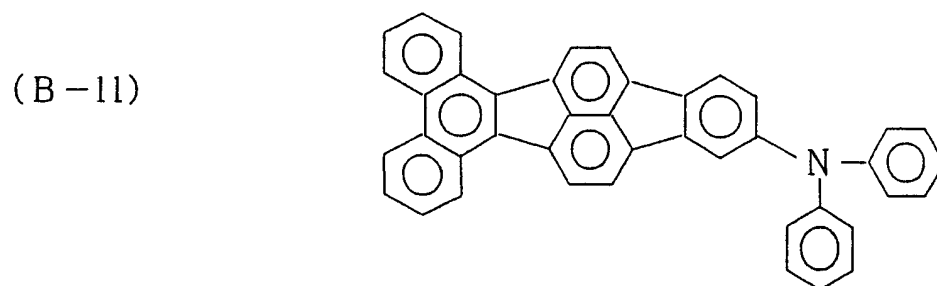
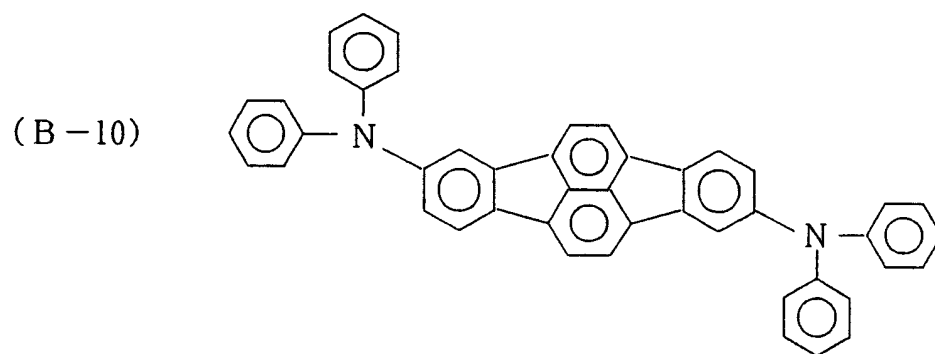
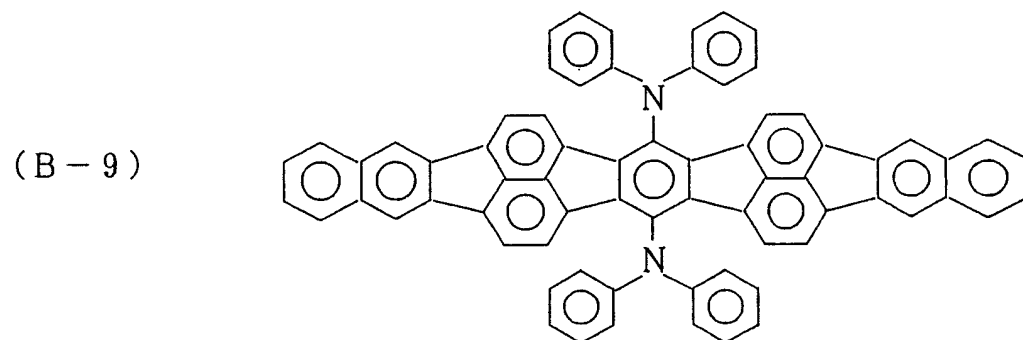
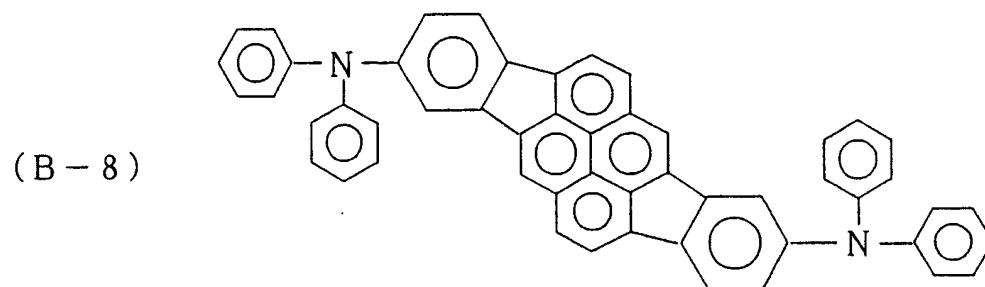
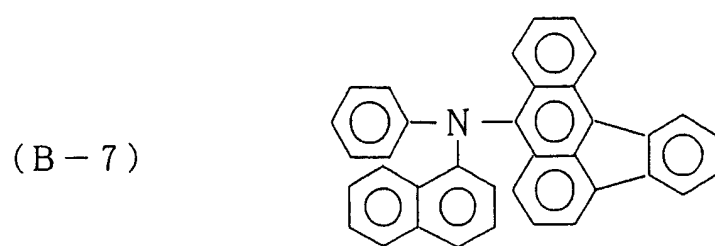
(A-28)



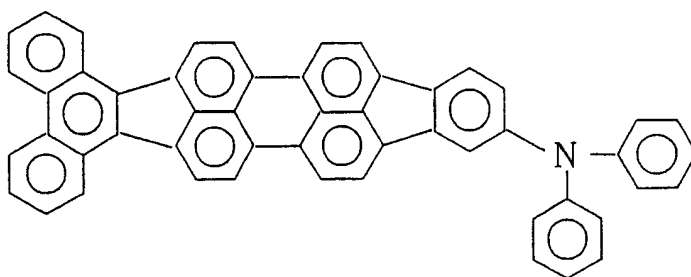
(ϕ 是苯基)



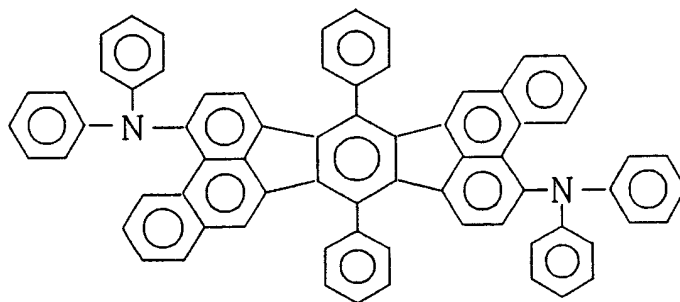




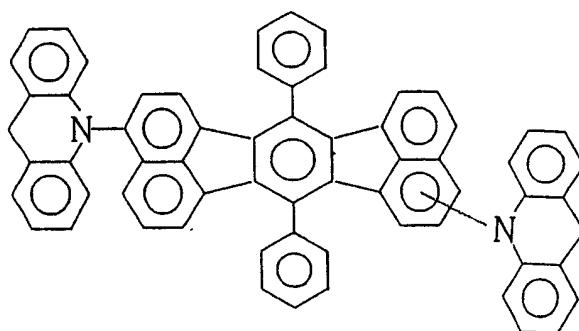
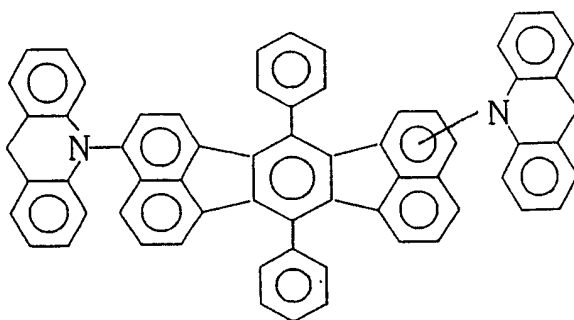
(B-12)



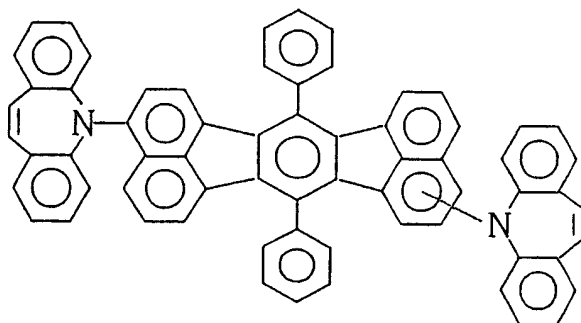
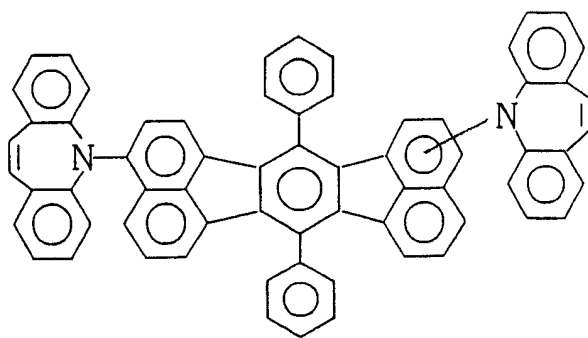
(B-13)



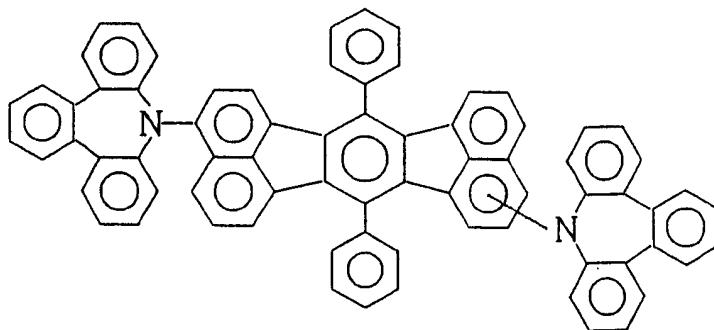
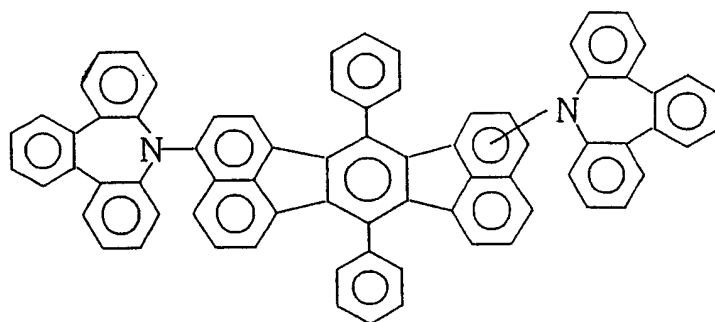
(B-14)



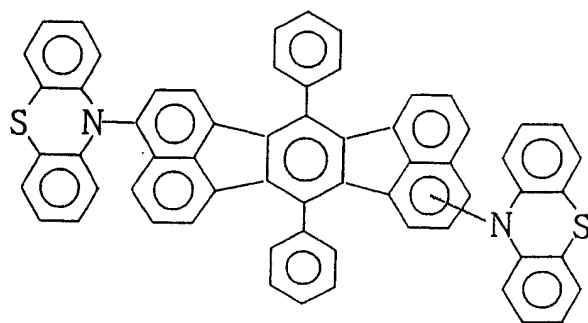
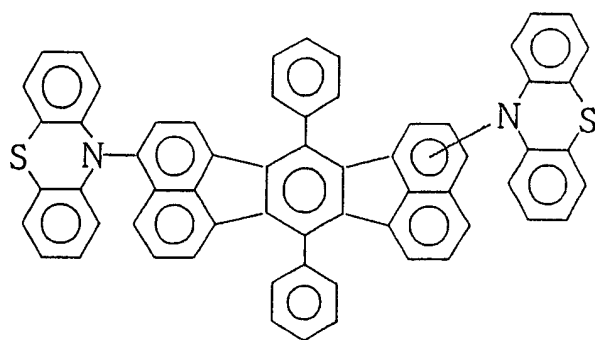
(B-15)



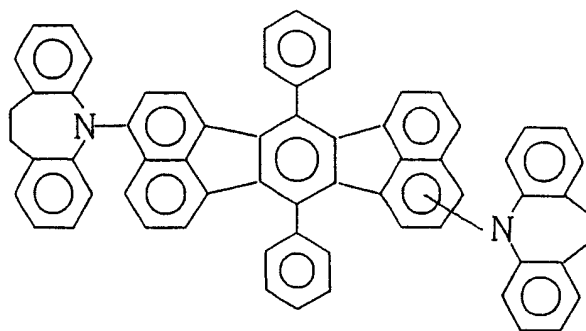
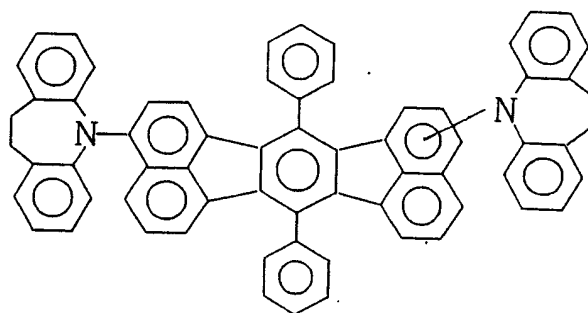
(B-16)



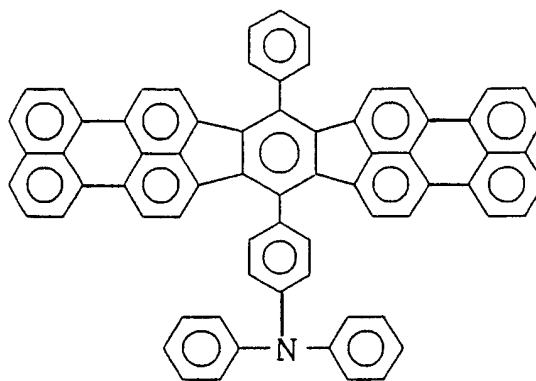
(B-17)



(B-18)



(B-19)



由于用于本发明有机 EL 器件中的化合物具有以氨基基团或链烯基基团取代的荧蒽骨架结构，此化合物呈现高荧蒽收率并发红或黄光。因此，使用此化合物的有机 EL 器件发红至黄光，呈现高发光效率和长寿命。

本发明的有机 EL 器件中一层或多层有机薄膜沉积在阳极与阴极之间。当器件为单个有机层时，发光层沉积在阳极与阴极之间。发光层包含发光材料，也可包含将在阳极注入的空穴传递至发光材料的空穴注入材料或将在阴极注入的电子传递至发光材料的电子注入材料。优选发光层由具有高荧光发射量子效率和优异传递空穴和电子能力的发光材料形成，并形成均匀薄膜。含多层结构的有机 EL 器件具有层压结构如：(阳极/空穴注入层/发光层/阴极)、(阳极/发光层/电子注入层/阴极)和(阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极)。

在发光层中，除了使用本发明中由通式[1]至通式[18]中任一通式表示的化合物外，如有必要，可使用传统发光材料、掺杂材料、空穴注入材料和电子注入材料。优选以 1-70wt% 的浓度和更优选以 1-20wt% 的浓度将这些化合物加入发光层、电子注入层、空穴传递层或空穴注入层的任一层中。特别地，本发明的化合物优选用作掺杂材料。

有机 EL 的多层结构可防止发光度受损和由猝灭导致的寿命降低。如有必要，可将发光材料、其它掺杂材料、空穴注入材料和电子注入材料结合使用。通过使用其它掺杂材料，发光度和发光效率可得到改进，并

可发射红光和白光。空穴注入层、发光层和电子注入层均可分别包括具有两或多层的多层结构。当空穴注入层为多层结构时，空穴从电极注入的层称之为空穴注入层和从空穴注入层接受空穴并将空穴从空穴注入层传递至发光层的层称之为空穴传递层。当电子注入层为多层结构时，电子从电极注入的层称之为电子注入层和从电子注入层接受电子并将电子从电子注入层传递至发光层的层称之为电子传递层。根据多种因素如能级、耐热性和与有机层或金属电极材料的粘合力对这些层进行选择和使用。

可在有机层中用作发光材料的材料或与由通式[1]至[18]表示的化合物相结合的主体材料的例子包括蒽、萘、菲、芘、并四苯、蒽、屈(chrysene)、荧光素、芘、酞芘、萘芘、芘酮、酞芘酮、萘芘酮、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素(coumarine)、噻二唑、醛连氮、二苯并噻唑啉、二苯乙烯基、吡嗪、环戊二烯、喹啉的金属配合物、氨基喹啉的金属配合物、苯并喹啉的金属配合物、亚胺、二苯基乙烯、乙烯基蒽、二氨基吡唑、吡喃、硫代吡喃、多次甲基、部花青、噻星类(oxinoid)化合物与咪唑的螯合物、喹哪啶酮(quinacridone)、红荧烯、1,2-二苯乙烯衍生物和荧光颜料。但是，上面的材料不局限于作为例子的上述化合物。

作为空穴注入材料，优选化合物具有传递空穴的能力，呈现从阳极注入空穴的优异效率和空穴注入发光层或发光材料的优异效率，防止在发光层形成的激发组分传递进入电子注入层或电子注入材料中，并具有形成薄膜的优异能力。上面化合物的例子包括酞菁衍生物、萘菁衍生物、卟啉衍生物、噻唑、噻二唑、三唑、咪唑、咪唑啉酮、咪唑硫酮、吡唑啉、吡唑啉酮、四氢咪唑、噻唑、噻二唑、脘、酞脘、多芳香基烷、1,2-二苯乙烯、丁二烯、联苯胺型三苯基胺、苯乙烯胺型三苯基胺、二胺型三苯基胺、这些化合物的衍生物和大分子化合物如聚乙烯吡唑、聚硅烷和导电大分子。但是，上面的材料不局限于作为例子的上述化合物。

在用于本发明有机 EL 器件的空穴注入材料中，芳香叔胺衍生物和酞菁衍生物更为有效。

芳香叔胺衍生物的例子包括三苯胺、三甲苯胺、甲基二苯胺、N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-苯基-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二萘基-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-(甲基苯基)-N,N'-(4-正丁基苯基)菲-9,10-二胺、N,N-双(4-二-4-甲基氨基苯基)-4-苯基环己烷和含这些芳香叔胺骨架结构的低聚物以及聚合物。但是，芳香叔胺衍生物不局限于作为例子的上述化合物。

酞菁(Pc)衍生物的例子包括 H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc 和萘菁的对应衍生物。但是，酞菁和萘菁的衍生物不局限于作为例子的上述化合物。

作为电子注入材料，优选化合物具有传递电子的能力，呈现从阴极注入电子的优异效率和电子注入发光层或发光材料的优异效率，防止在发光层形成的激发组分传递进入空穴注入层或空穴注入材料中，并具有形成薄膜的优异能力。上面化合物的例子包括茚酮、蒽醌二甲烷、二苯酚合苯醌、二氧化硫代吡喃、噁唑、噁二唑、三唑、咪唑、茼四羧酸、亚茼基甲烷、蒽醌二甲烷、蒽酮和这些化合物的衍生物。但是，上面的化合物不局限于作为例子的上述化合物。通过将受电子材料加入至空穴注入材料中或通过给电子材料加入至电子注入材料中来改进电荷注入性质。

在本发明的有机 EL 器件中，更有效的电子注入材料为金属配合物和含氮的五元环衍生物。

金属配合物的例子包括 8-羟基喹啉锂、二(8-羟基喹啉)锌、二(8-羟基喹啉)铜、二(8-羟基喹啉)锰、三(8-羟基喹啉)铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓、二(10-羟基苯并[h]喹啉)铍、二(10-羟基苯并[h]喹啉)锌、二(2-甲基-8-羟基喹啉)氯镓、二(2-甲基-8-羟基喹啉)(邻甲酚)镓、二(2-甲基-8-羟基喹啉)(1-萘酚)铝和二(2-甲基-8-羟基喹啉)(2-萘酚)镓。但是，金属配合物不局限于作为例子的上述化合物。

含氮的五元环衍生物的优选例子包括噁唑、噻唑、噻二唑和三唑的衍生物。特定例子包括 2,5-二(1-苯基)-1,3,4-噁唑、二甲基 POPOP、2,5-二(1-苯基)-1,3,4-噻唑、2,5-二(1-苯基)-1,3,4-噁二唑、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯基)-1,3,4-噁二唑、2,5-二(1-萘基)-1,3,4-噁二唑、1,4-二[2-(5-苯基噁二唑基)]苯、1,4-二[2-(5-苯基噁二唑基)-4-叔丁基苯]、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯基)-1,3,4-噻二唑、2,5-二(1-萘基)-1,3,4-噻二唑、1,4-二[2-(5-苯基噻二唑基)]苯、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯基)-1,3,4-三唑、2,5-二(1-萘基)-1,3,4-三唑和 1,4-二[2-(5-苯基三唑基)]苯。但是，含氮的五元环衍生物不局限于作为例子的上述化合物。

在本发明的有机 EL 器件中，除了由通式[1]至[18]表示的化合物外，有机层还可在相同层中包含发光材料、掺杂材料、空穴注入材料和电子注入材料中至少一种材料。为了改进本发明的有机 EL 器件在温度、湿度和氧气方面的稳定性，可在器件表面形成保护层或整个器件以硅油或树脂进行保护。

作为用于有机 EL 器件阳极的导电材料，该材料的功函大于或等于 4eV 是合适的。这样的材料的例子包括碳、铝、钒、铁、钴、镍、钨、银、金、铂、钇、这些金属的合金、用于 ITO 底物和 NESA 底物的金属氧化物如氧化锡和氧化铟以及有机导电树脂如聚噻吩和聚吡咯。作为用于有机 EL 器件阴极的导电材料，该材料的功函小于 4eV 是合适的。这样的材料的例子包括镁、钙、锡、铅、钛、钇、锂、钆、锰、铝和这些金属的合金。但是，用于阳极和阴极的材料不局限于作为例子的上述材料。合金的典型例子包括镁银的合金、镁铟合金和锂铝合金。但是，合金不局限于作为例子的上述这些合金。合金的组成由气相淀积源的温度、气氛和真空度控制，并可进行适当的调节。如有必要，阳极和阴极可以为含两或多层的多层结构。

在本发明的有机 EL 器件中，优选将硫属元素化物、金属卤化物或金属氧化物层(此层有时可称之为表面层)沉积在如上所述制备的一对电极中至少一个电极的表面上。具体地，优选金属如硅和铝的硫属元素化物

(包括氧化物)层沉积在发光介质层一侧的阳极表面上或金属卤化物或金属氧化物层沉积在发光介质层一侧的阴极表面上。由于上述层的原因,驱动稳定性可得到改进。

硫属元素化物的优选例子包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 和 SiAlON 。金属卤化物的优选例子包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 和稀土金属氟化物。金属氧化物的优选例子包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 和 CaO 。

在本发明的有机 EL 器件中,优选电子传递化合物和还原掺杂剂的混合区域或空穴传递化合物和氧化掺杂剂的混合区域沉积在如上所述制备的一对电极中至少一个电极的表面上。由于沉积在电极对表面上混合区域的存在,电子传递化合物被还原而形成阴离子,便于电子的注入和从混合区域至发光介质的传递。空穴传递化合物被氧化而形成阳离子,便于空穴的注入和从混合区域至发光介质的传递。氧化剂掺杂剂的优选例子包括不同类型的路易斯酸和受体化合物。还原掺杂剂的优选例子包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属和这些金属的化合物。

在有机 EL 器件中,为了得到高效发光性,优选至少器件的一面在发光波长区基本透明。优选底物也是透明的。根据气相淀积或喷镀方法,使用上面的导电材料,沉积透明电极以确保得到所规定的透明度。优选沉积在发光面上电极的透光系数大于或等于 10%。只要底物有足够的机械强度和高温强度,并且为透明的,那么对底物没有特别的限制。可使用玻璃底物或透明树脂膜。透明树脂膜的例子包括聚乙烯、乙烯-乙烯基醋酸酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯缩丁醛、尼龙、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、聚氯乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺和聚丙烯膜。

按照干成膜法如真空气相淀积、喷镀、等离子体电镀和离子电镀或湿成膜法如旋涂、浸渍和流涂可适当地形成有机 EL 器件的每一层。对膜厚度没有特别的限制,但是将厚度固定在适当值是必要的。当厚度大于适当值时,必须使用高电压以得到所规定的发光量,而效率降低。当

厚度小于适当值时，会形成针孔，甚至在施用电场时也不能得到足够的发光度。一般而言，合适的厚度在 5 纳米至 10 微米之间，优选在 10 纳米至 0.2 微米之间。

当根据湿法生产器件时，将形成每一层的材料溶解或分散在合适的溶剂如乙醇、氯仿、四氢呋喃和二噁烷中，从溶液或悬浮液中形成膜。对溶剂没有特别的限制。在任何有机薄层中，可将合适的树脂和添加剂用于改进成膜性质并防止形成针孔。可用树脂的例子包括绝缘树脂如聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚砒、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯和纤维素、由这些树脂衍生的共聚物、光导树脂如聚-N-乙烯基吡啶和聚硅烷以及导电树脂如聚噻吩和聚吡咯。添加剂的例子包括抗氧剂、紫外光吸收剂和增塑剂。

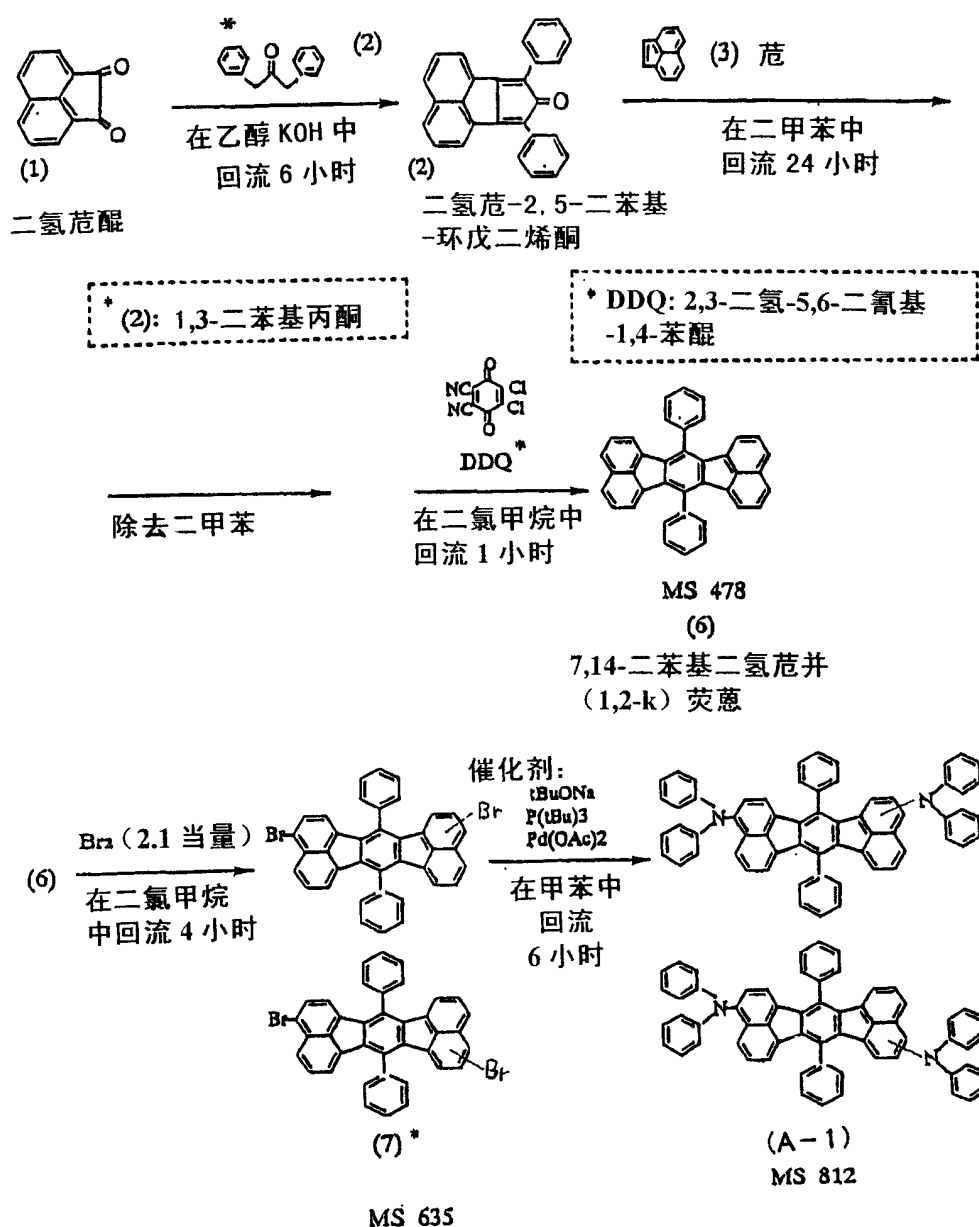
如上所述，当将本发明的化合物用于有机 EL 器件的有机层时，可得到呈现很纯颜色和高发光效率、长寿命和发红光的有机 EL 器件。

本发明的有机 EL 器件可用于平面发光构件如壁挂电视的平板显示器、复印机、打印机和液晶显示器的背景光、仪器的光源、显示面板和标记光。

通过下列的合成实施例和实施例，对本发明进行更为具体的描述：

合成实施例 1(化合物 A-1)

3,10-和 3,11-双二苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒹通过如下所示的反应路径进行合成。



* (1) $\longrightarrow$ (7)

cf. Jeff D. Debad, Allen J. Bard 美国化学会志, 第 120 卷, 2476 (1998).

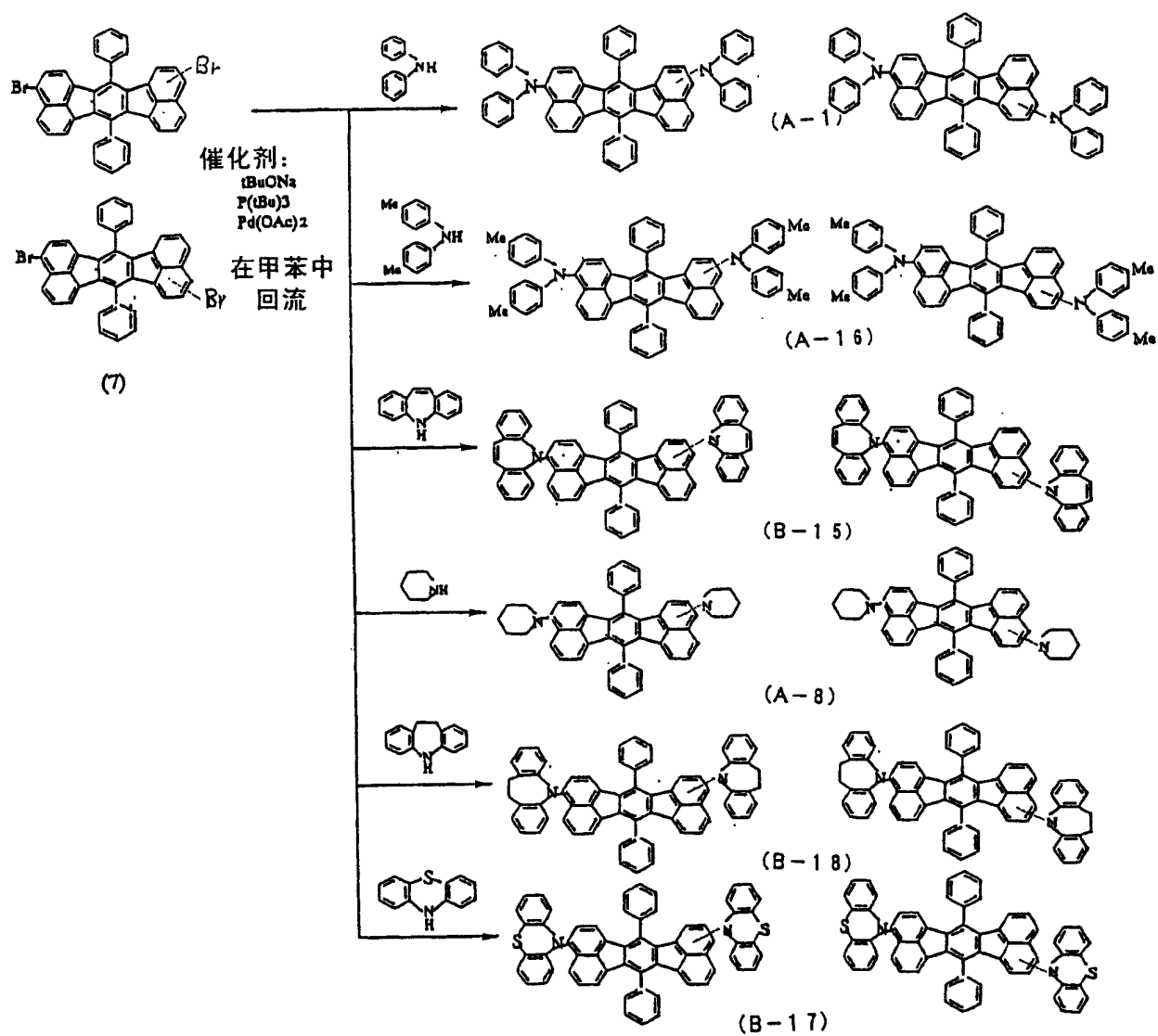
(A) 3,10-和 3,11-二溴-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒹的合成

按照 J. B. Allen 的方法, 利用二氢茚酮(1)作为原材料通过 7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k] 荧蒹(6)合成 3,10-和 3,11-二溴-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒹。3,10-和 3,11-二溴-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒹的结构通过 FD-MS(场脱附质谱)和 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行鉴定。其 $^1\text{H-NMR}$ 谱的化学位移与 Allen 的测定值一致(J. D. Debad, A. I. Bard, 美国化学会志(J. Chem. Soc.), 第 120 卷, 2476 页(1998))。

(B) 3,10-和 3,11-二苯氨基-7,14-二苯基二氢茇并荧蒽(化合物 A-1)的合成

将 3.56 克(5.6mmole) 3,10-和 3,11-二溴-7,14-二苯基二氢茇并[1,2-k]荧蒽(7)、1.89 克(11.2mmole)二苯胺、0.06 克(0.3mmole)醋酸钨、0.22 克(1.1mmole)三叔丁基膦和 1.51 克(14.0mmole)叔丁醇钠在室温下溶于 150 毫升甲苯中,在混合物加热回流的同时,使反应进行 6 小时。过滤所得的反应混合物,浓缩滤液,得到 4.8 克橙红色粉状固体。将固体溶于甲苯中后,使用硅胶充装柱的柱色谱对溶液进行分离,得到 4.1 克固体主组分。通过 FD-MS(812)和化合物(7)的结构确认主组分为 3,10-和 3,11-二苯氨基-7,14-二苯基二氢茇并荧蒽(化合物 A-1)。通过过滤分离的反应混合物中的沉淀物以丙酮和水进行洗涤并干燥,得到 0.6 克粉状固体。所得到的固体通过 FD-MS(812)和 $^1\text{H-NMR}$ 谱确认与由滤液中得到产品的结构相同。

同样地,作为 3,10-和 3,11-二氨基-7,14-二苯基二氢茇并[1,2-k]荧蒽化合物的化合物 A-16(合成实施例 2)、化合物 B-15(合成实施例 3)、化合物 A-8(合成实施例 4)、化合物 B-18(合成实施例 5)和化合物 B-17(合成实施例 6)按如下所示的反应路径进行合成:



合成实施例 2(化合物 A-16)

除了以 2.31 克(11.7mmole)p,p'-二甲苯胺代替二苯胺外,按照与合成实施例 1(B)中相同的步骤进行反应。反应完成后,对反应混合物进行过滤。滤液以水洗涤,并浓缩得到红色粉状固体。使用硅胶充装柱的柱色谱对所得固体进行分离,得到 2.9 克高纯度主组分,主组分通过 FD-MS(868)确认是化合物 A-16。

合成实施例 3(化合物 B-15)

除了以 2.27 克(11.7mmole)亚氨基 1,2-二苯乙烯代替二苯胺外,按照与合成实施例 1(B)中相同的步骤进行反应。反应完成后,对沉淀在反应混合物的产品进行分离,以丙酮和水进行反复洗涤,并干燥得到 3.4 克橙红色粉状固体。将所得固体溶于四氢呋喃中,使用硅胶薄层的薄层色谱对其进行分离,得到 2.3 克高纯度主组分,主组分通过 FD-MS(862)确认是化合物 B-15。

合成实施例 4(化合物 A-8)

除了以 1.0 克(11.7mmole)哌啶代替二苯胺外,按照与合成实施例 1(B)中相同的步骤进行反应。反应完成后,对反应混合物进行过滤。滤液以水洗涤,并浓缩得到红色粉状固体。将所得固体溶于甲苯中,使用硅胶充装柱的柱色谱对其进行分离,得到 2.1 克高纯度主组分,主组分通过 FD-MS(644)确认是化合物 A-8。

合成实施例 5(化合物 B-18)

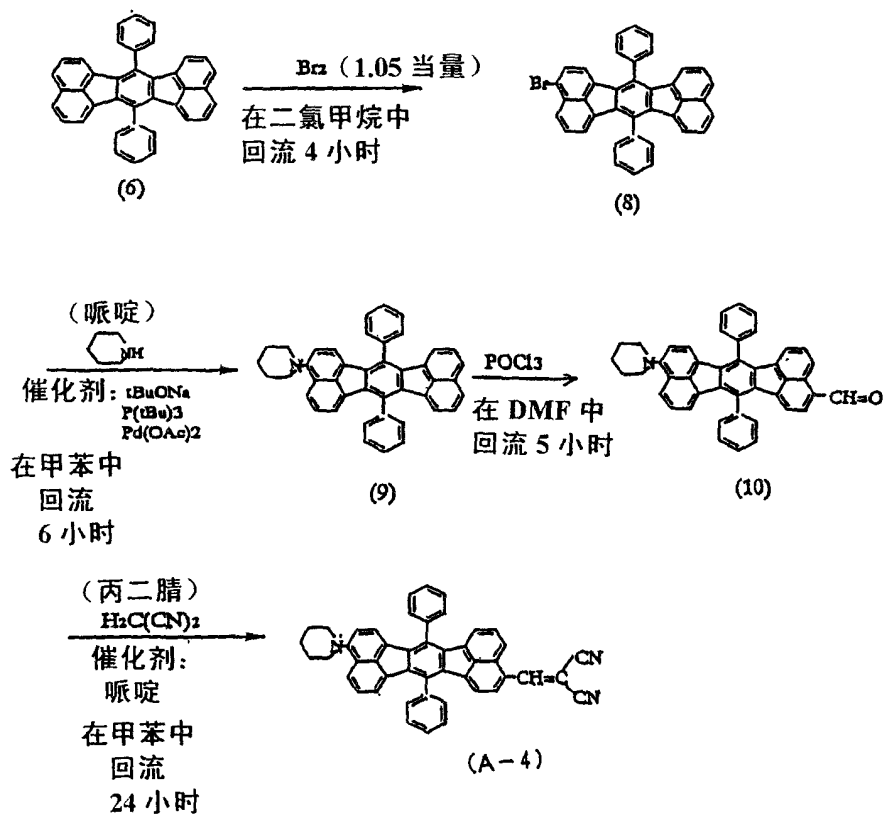
除了以 1.96 克(11.7mmole)卞唑代替二苯胺外,按照与合成实施例 1(B)中相同的步骤进行反应。反应完成后,对沉淀在反应混合物中的产品进行分离,以丙酮和水进行反复洗涤,并干燥得到 3.8 克橙红色粉状固体。将所得固体溶于四氢呋喃中,使用硅胶薄层的薄层色谱对其进行分离,得到 2.0 克高纯主组分,主组分通过 FD-MS(808)确认是化合物 B-18。

合成实施例 6(化合物 B-17)

除了以 2.33 克 (11.7mmole) 吩噻嗪代替二苯胺外, 按照与合成实施例 1(B) 中相同的步骤进行反应。反应完成后, 对反应混合物进行过滤。滤液以水洗涤, 浓缩和并干燥得到 4.2 克棕色粉状固体。将所得固体溶于甲苯中, 使用硅胶薄层的薄层色谱对其进行分离, 得到 2.6 克高纯主组分, 主组分通过 FD-MS (872) 确认是化合物 B-17。

合成实施例 7(化合物 A-4)

化合物 A-4 通过如下所示的反应路径进行合成。



在合成化合物(8)的过程中,利用薄层色谱检测反应混合物,使反应继续到化合物(6)的色谱斑消失。反应完成后,反应混合物以 0.1N 氢氧化钠水溶液进行洗涤,浓缩,并通过硅胶充填柱的柱色谱进行分离,得到化合物(8)。

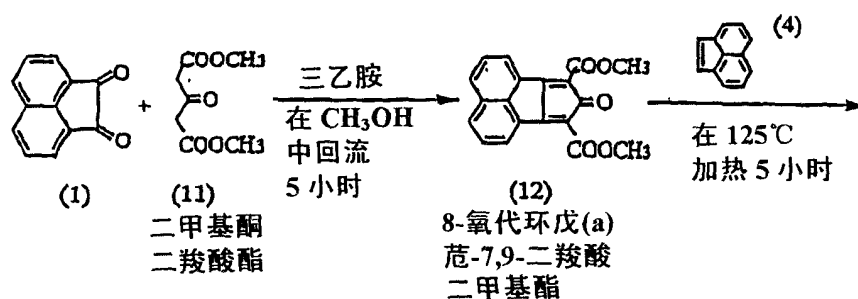
除了以 3.12 克(5.6mmole) 化合物(8)代替化合物(7)和以 0.51 克(11.5mmole) 吡啶代替二苯胺外,按照与合成实施例 1(B)中相同的步骤进行反应。将反应所得的固体溶于甲苯中,使用硅胶充填柱的柱色谱对其进行分离,得到 2.2 克高纯化合物(9)。

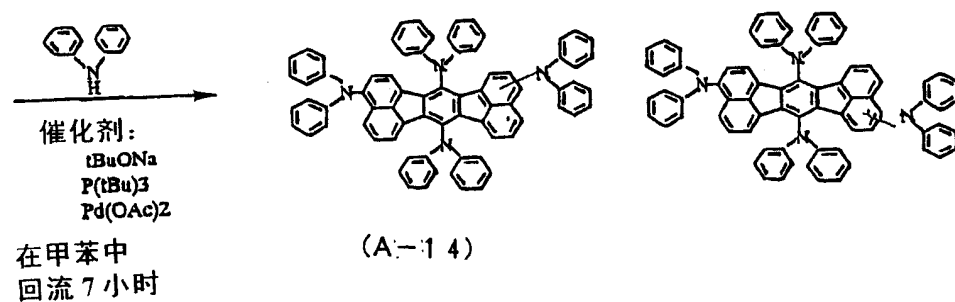
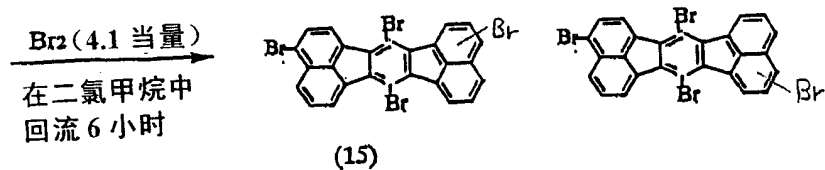
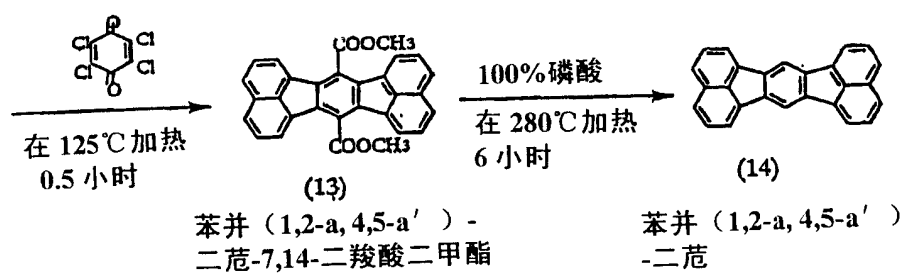
将 5.61 克(10.0mmole)高纯化合物(9)溶于 30ml 二甲基甲酰胺中,将 1.68 克(11.0mmole)氧氯化磷加入所得溶液中,将混合物加热回流。反应完成后,过滤反应混合物,使用硅胶充装柱的柱色谱对其进行分离,得到 4.0 克高纯主组分,主组分通过 FD-MS(589)确认是化合物(10)。

将 4.7g(8.0mmole) 化合物(10)与 0.7g(10.6mmole)丙二腈进行反应。将沉淀在反应混合物中的反应产品进行分离,并溶于四氢呋喃中。使用硅胶薄层的薄层色谱对所得溶液进行分离,得到 3.6 克高纯橙红色晶体,该晶体通过 FD-MS(637)确认是化合物 A-4。

合成实施例 8(化合物 A-14)

化合物 A-14 通过如下所示的反应路径进行合成(S. H. Tucker, 化学会志(J. Chem. Soc.), 1462(1958)):

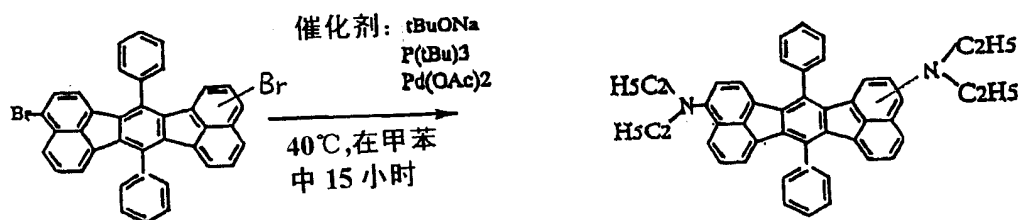


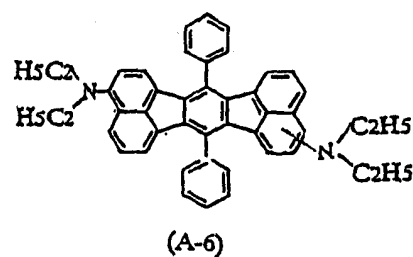
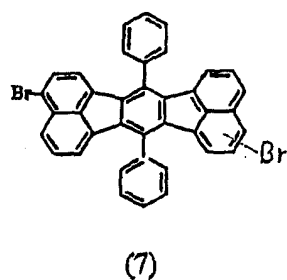


* (1) → (14) cf. S. H. Tucker 化学会志: 1462 (1958)

合成实施例 9 (化合物 A-6)

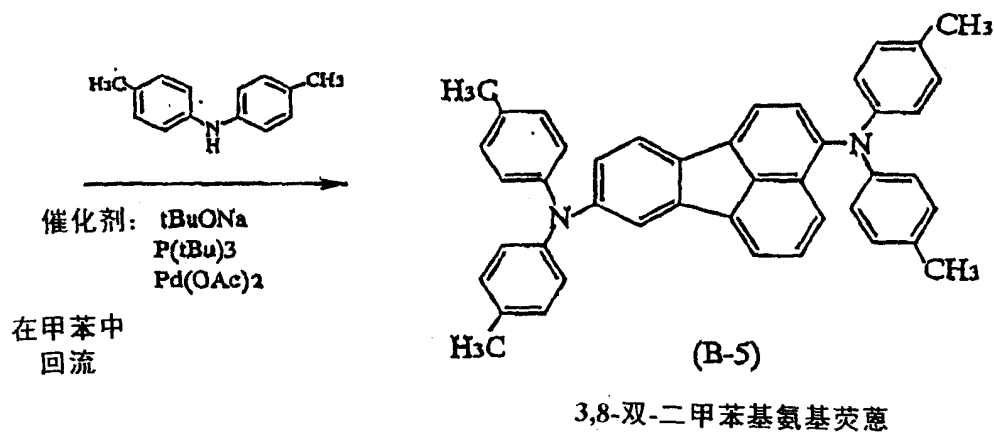
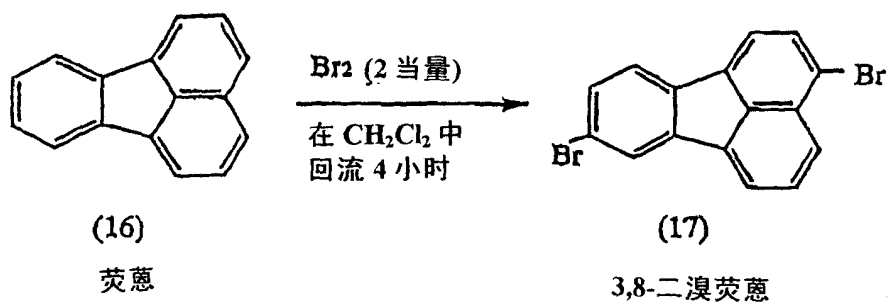
化合物 A-6 通过如下所示的反应路径进行合成:





合成实施例 10(化合物 B-5)

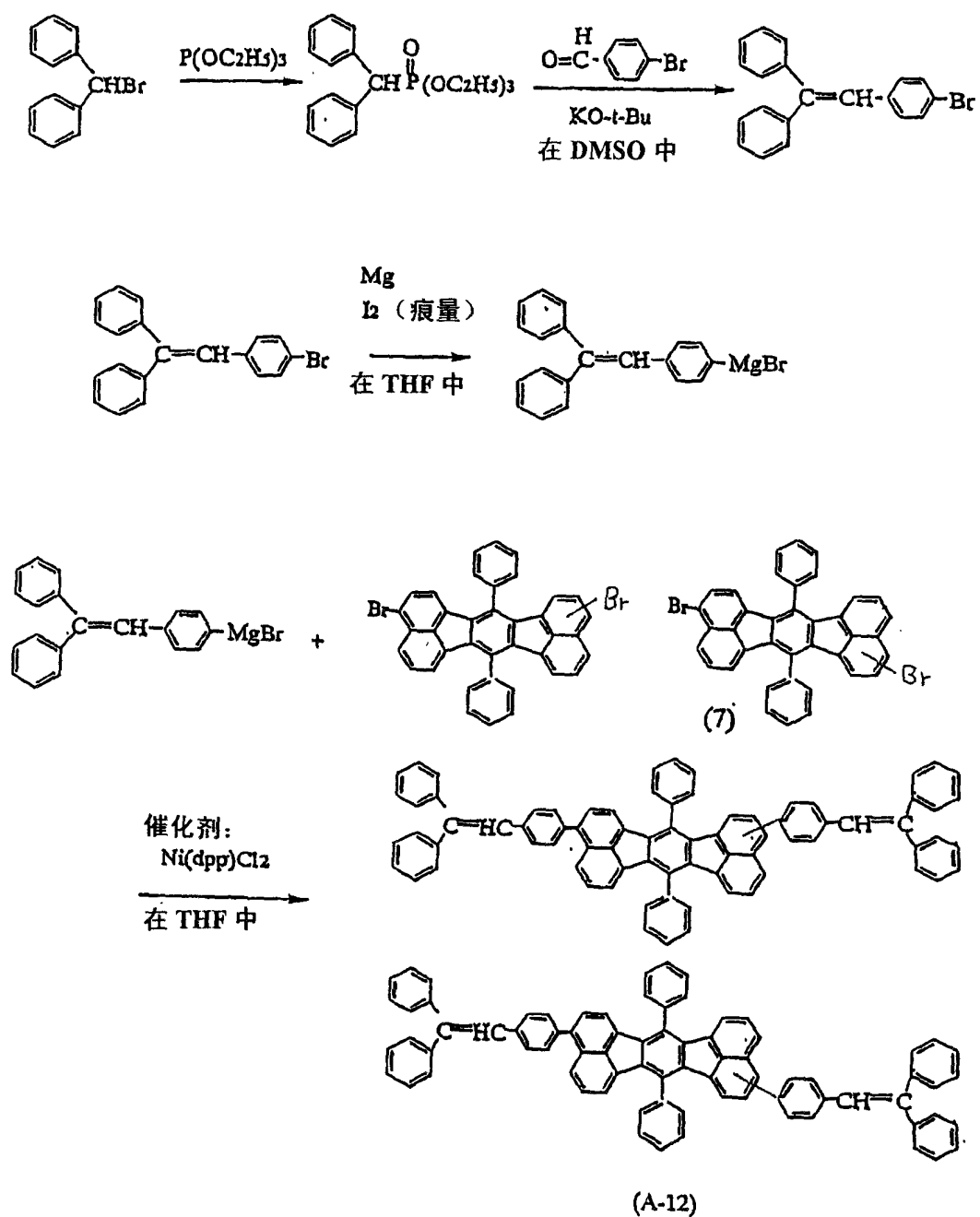
化合物 B-5 通过如下所示的反应路径进行合成 (Beil. 5 (3) 2278):



(16): cf. Beil. 5(3) 2278

合成实施例 11(化合物 A-12)

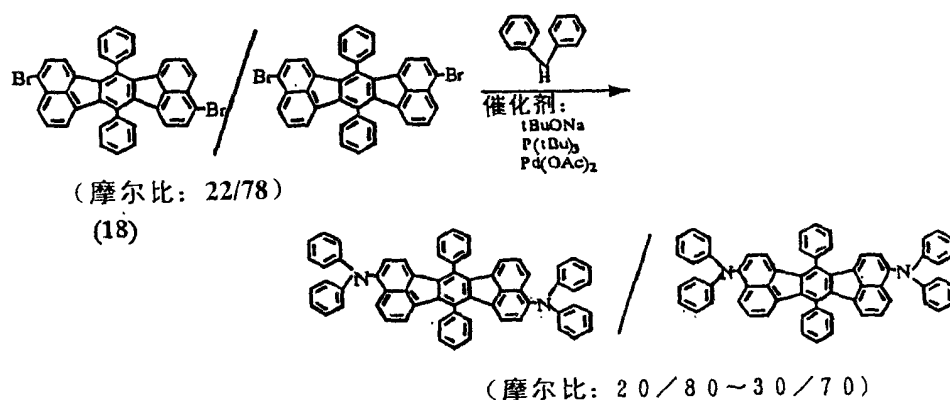
化合物 A-12 通过如下所示的反应路径进行合成:



合成实施例 12

含 3,10-双二苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒹和 3,11-双二苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒹、其摩尔比在 20:80 至

30:70 之间的组合物通过如下所示的反应路径进行合成:



(A) 含 3, 10-二溴-7, 14-二苯基二氢茚并[1, 2-k]荧蒹和 3, 11-二溴-7, 14-二苯基二氢茚并[1, 2-k]荧蒹、其摩尔比为 22:78 的组合物(18)的合成

将在合成实施例 1(A) 中所得反应混合物的溶液部分浓缩, 溶解在四氢呋喃中, 并再结晶, 除去形成的沉淀物。浓缩溶液部分, 得到二溴化合物。通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱确认二溴化合物为含 3, 10-二溴-7, 14-二苯基二氢茚并[1, 2-k]荧蒹和 3, 11-二溴-7, 14-二苯基二氢茚并[1, 2-k]荧蒹、其摩尔比为 22:78 的组合物。

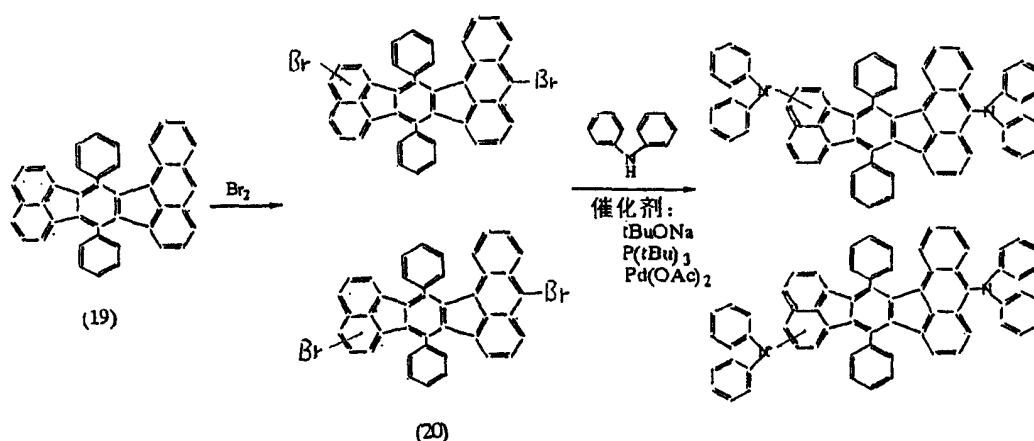
(B) 含 3, 10-和 3, 11-双二苯氨基-7, 14-二苯基二氢茚并[1, 2-k]荧蒹、其摩尔比在 20:80 至 30:70 之间的组合物的合成

将 5.00 克 (7.9mmole) 含 3, 10-和 3, 11-二溴-7, 14-二苯基二氢茚并[1, 2-k]荧蒹、其摩尔比为 22:78 的组合物(18)、2.78 克 (16.5mmole) 二苯胺、0.09 克 (0.09mmole) 醋酸钯、0.44 克 (2.2mmole) 三叔丁基膦和 2.12 克 (19.6mmole) 叔丁醇钠溶于 100 毫升甲苯中, 在混合物加热回流的同时, 使反应进行 6 小时。反应完成后, 过滤反应混合物, 浓缩滤液, 使用硅胶充装柱的柱色谱对其进行分离, 得到 6.20 克橙红色粉状固体。通过 FD-MS(812) 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (H:400MHZ; 测量溶剂: DMSO (120℃); 见图 1) 确认此固体为含 3, 10-双二苯氨基-7, 14-二苯基二氢茚并[1, 2-k]荧蒹和 3, 11-双二苯氨基-7, 14-二苯基二氢茚并[1, 2-k]荧蒹、摩尔比在 20:80

至 30:70 之间的组合物。

合成实施例 13

5, 12-和/或 5, 13-双二苯基氨基-9, 16-二苯基荧蒽并[8, 9-a]醋蒽烯通过如下所示的反应路径进行合成:



(A) 9, 16-二苯基荧蒽并[8, 9-a]醋蒽烯 (19) 的合成

按照 Bandyopadhyai's 的方法, 利用醋蒽烯酮作为原材料通过 1, 3-二苯基环戊并[a]醋蒽烯-2-酮与茚反应合成 9, 16-二苯基荧蒽并[8, 9-a]醋蒽烯[印度化学杂志 (Indian J. Chem.), 第 21B 卷, 91 页 (1982)]。

(B) 5, 12-和/或 5, 13-二溴-9, 16-二苯基荧蒽并[8, 9-a]醋蒽烯 (20) 的合成

将 4.00 克 (7.6mmole) 9, 16-二苯基荧蒽并[8, 9-a]醋蒽烯 (19) 溶于 240 毫升二氯甲烷中。在所得混合物加热回流的同时, 逐滴加入 18.0ml 1M 溴的二氯甲烷溶液, 使反应进行 2 小时。将所得反应混合物以氢氧化钠水溶液和纯水进行洗涤并浓缩, 得到 5.06 克黄棕色粉状固体。通过 FD-MS (686) 和 ^1H -NMR 谱确认此固体为 5, 12-二溴-9, 16-二苯基荧蒽并[8, 9-a]醋蒽烯和/或 5, 13-二溴-9, 16-二苯基荧蒽并[8, 9-a]醋蒽烯。

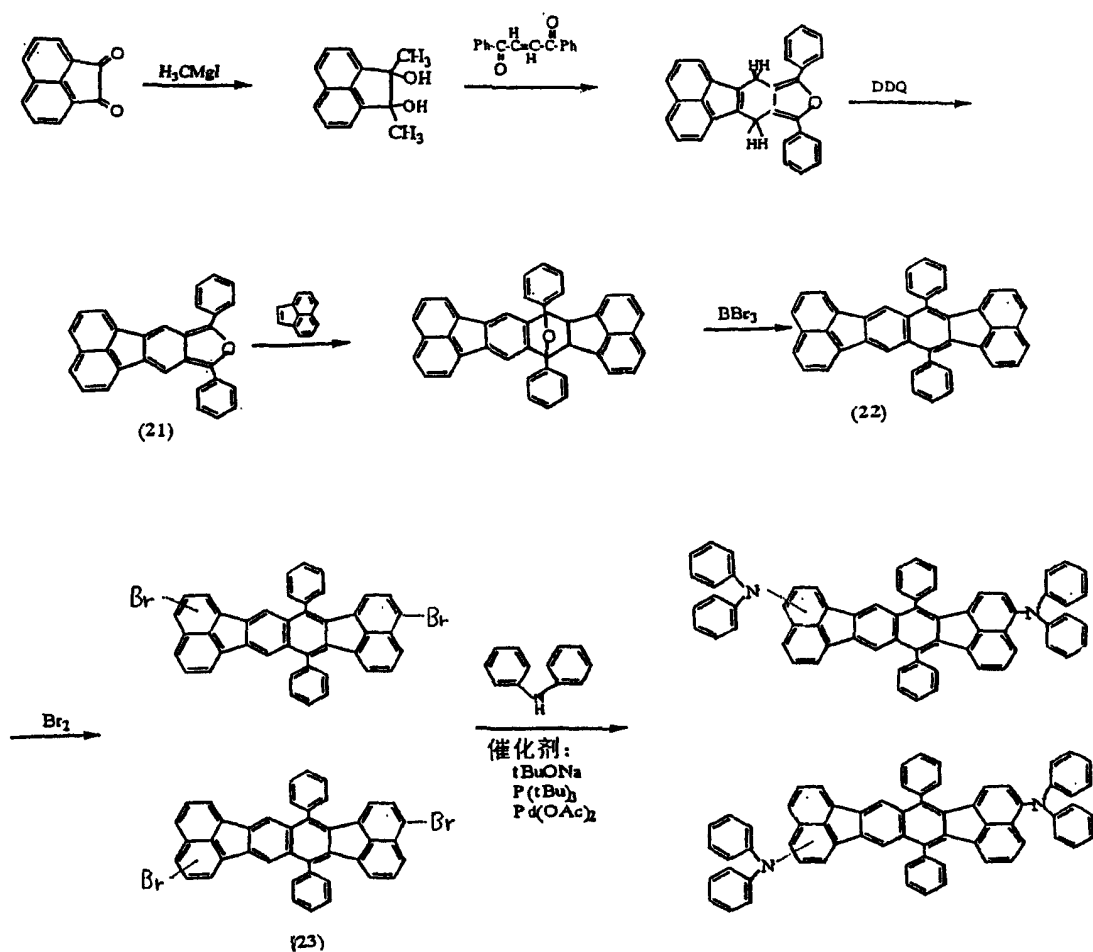
(C) 5, 12-和/或 5, 13-双二苯基氨基-9, 16-二苯基荧蒽并[8, 9-a]醋蒽烯的合成

将 5.00 克 (7.4mmole) 5, 12-和/或 5, 13-二溴-9, 16-二苯基荧蒽并

[8,9-a]醋蒽烯(20)、2.75克(16.2mmole)二苯胺、0.09克(0.4mmole)醋酸钨、0.43克(2.2mmole)三叔丁基膦和2.05克(20.6mmole)叔丁醇钠溶于200毫升甲苯中。在混合物加热回流的同时,使反应进行5小时。反应完成后,过滤反应混合物,浓缩滤液并使用含硅胶充装柱的柱色谱对其进行分离,得到4.27克黑紫色粉状固体主要组分。通过FD-MS(862)和¹H-NMR谱(H:400MHZ;测量溶剂:DMSO(120℃);见图2)确认此主要组分为5,12-和/或5,13-双二苯胺基-9,16-二苯基荧蒽并[8,9-a]醋蒽烯。

合成实施例 14

3,11-和/或3,12-双二苯胺基-7,16-二苯基荧蒽并[8,9-k]荧蒽通过如下所示的反应路径进行合成:



(A) 2,5-二苯基荧蒽并[11',12'-3,4]呋喃(21)的合成

按照 N.Campbell's 的方法[化学杂志(J.Chem.Soc.), 1555 页(1949)], 通过 7,8-二甲基二氢茇-7,8-二醇与反-1,2-二苯甲酰乙烯反应合成 2,5-二苯基荧蒽并[11',12'-3,4]呋喃(21), 7,8-二甲基二氢茇-7,8-二醇按照 S.H.Tucker's 方法[化学杂志(J.Chem.Soc.), 1462 页(1958)]合成。

(B) 7,16-二苯基荧蒽并[8,9-k]荧蒽(22)的合成

将 5.00 克(12.7mmole) 2,5-二苯基荧蒽并[11',12'-3,4]呋喃(21)和 3.86g(19.0mmole)茇加入含 500 毫升二甲苯和 660 毫升二氯甲烷混合溶剂中。混合物在加热下回流 3 小时。冷却溶液, 并将 16.0ml1M 三溴化硼的二氯甲烷溶液逐滴加入冷却溶液中。将所得溶液在 60℃加热 4 小时。将所得反应混合物以碳酸氢钠水溶液和纯水进行洗涤、浓缩并使用硅胶充填柱的柱色谱对其进行纯化, 得到 3.20 克黄色晶体。通过 FD-MS(528)和 ¹H-NMR 谱确认此晶体为 7,16-二苯基荧蒽并[8,9-k]荧蒽(22)。

(C) 3,11-和/或 3,12-二溴-7,16-二苯基荧蒽并[8,9-k]荧蒽(23)的合成

将 2.30 克(4.3mmole) 7,16-二苯基荧蒽并[8,9-k]荧蒽(22)溶于 230 毫升二氯甲烷中。在所得溶液加热回流的同时, 逐滴加入 9.0ml1M 溴的二氯甲烷溶液, 然后使反应进行 2 小时。将所得反应混合物以氢氧化钠水溶液和纯水进行洗涤并浓缩, 得到 3.06 克淡黄棕色晶体。通过 FD-MS(686)和 ¹H-NMR 谱确认此晶体为 3,11-和/或 3,12-二溴-7,16-二苯基荧蒽并[8,9-k]荧蒽(23)。

(D) 3,11-和/或 3,12-双二苯氨基-7,16-二苯基荧蒽并[8,9-k]荧蒽的合成

将 3.92 克(5.7mmole) 3,11-和/或 3,12-二溴-7,16-二苯基荧蒽并[8,9-k]荧蒽(23)、2.03 克(12.0mmole)二苯胺、0.07 克(0.07mmole)醋酸钨、0.33 克(1.7mmole)三叔丁基膦和 1.56 克(14.4mmole)叔丁醇钠溶

于 120 毫升甲苯中。在混合物加热回流的同时，使反应进行 6 小时。反应完成后，过滤反应混合物。使用硅胶充装柱的柱色谱对滤液进行纯化，得到 4.27 克橙色粉状晶体。通过 FD-MS (862) 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (H:400MHz ; 测量溶剂: DMSO (120°C); 见图 3) 确认此晶体为 3,11-和/或 3,12-双二苯胺基-7,16-二苯基荧蒽并[8,9-k]荧蒽。

合成实施例 15

合成含 3,10-双二甲苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒽和 3,11-双二甲苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒽、其摩尔比在 80:20 至 90:10 之间的组合物。

(A)含 3,10-和 3,11-二溴-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒽的组合物(18)的合成

将在合成实施例 1(A)中所得反应混合物的溶液部分浓缩，全部溶解在四氢呋喃中，并再结晶，除去形成的沉淀物。浓缩溶液部分，得到二溴化合物。通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱确认二溴化合物为含 3,10-和 3,11-二溴-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒽、其摩尔比在 80:20 至 90:10 之间的组合物。

(B)含 3,10-和 3,11-双二甲苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒽、其摩尔比在 80:20 至 90:10 之间的组合物的合成

除了以二-p,p-甲苯胺代替二苯胺外，按照与合成实施例 12(B)中相同的步骤合成含 3,10-和 3,11-双二甲苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒽、其摩尔比在 80:20 至 90:10 之间的组合物(A-16)。

合成实施例 16

合成含 3,10-双二苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒽和 3,11-双二苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒽、其摩尔比在 80:20 至 90:10 之间的组合物。

(A)含 3,10-和 3,11-二溴-7,14-二苯基二氢茚并[1,2-k]荧蒽的组合物(18)的合成

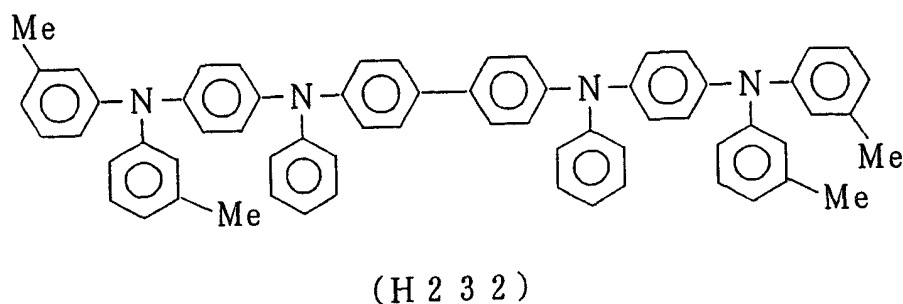
按照与合成实施例 15(A)中相同的步骤合成含二溴化合物的组合物。

(B)含 3, 10-和 3, 11-双二甲苯氨基-7, 14-二苯基二氢萘并[1, 2-k]荧蒹、其摩尔比在 80:20 至 90:10 之间的组合物的合成

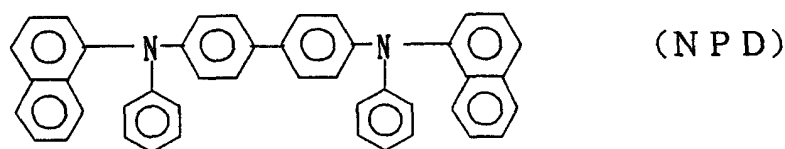
使用在上面(A)得到的组合物, 按照与合成实施例 12(B)中相同的步骤合成含 3, 10-双二苯氨基-7, 14-二苯基二氢萘并[1, 2-k]荧蒹和 3, 11-双二苯氨基-7, 14-二苯基二氢萘并[1, 2-k]荧蒹、其摩尔比在 80:20 至 90:10 之间的组合物。

实施例 1

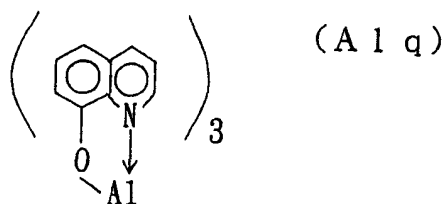
将作为空穴注入材料的下列化合物(H232)气相淀积在含 ITO 电极的干净玻璃板上以便形成厚度为 60nm 的膜。



然后, 气相淀积作为空穴传递材料的下列化合物(NPD)以便形成厚度为 20nm 的膜。



随后, 气相淀积作为发光层材料的 8-羟基喹啉的铝配合物(Alq)和 3, 10-和 3, 11-二苯氨基-7, 14-二苯基二氢萘并荧蒹(化合物 A-1)以便形成含 2.1mol%化合物 A-1 和厚度为 50nm 的膜。Alq 的结构表示如下:



电子注入层单独通过 Alq 的气相淀积形成以便形成的膜厚度为 10nm。通过 LiF 的气相淀积在电子注入层上形成无机化合物层以便形成的膜厚度为 0.2nm。将铝气相淀积在这样形成的层上以便形成厚度为 170nm 的电极并得到有机 EL 器件。当底物保持在室温下时，形成上述层的气相淀积在 10^{-6} 托下进行。

该器件的发光性质如下：在直流 5.5V 电压下的发光度为 103cd/m^2 和发光效率高达 6.2cd/A 。发出的光为橙色光，色度坐标为 (0.56, 0.44)。当此器件在稳定电流驱动下初始发光度为 500cd/m^2 时，其半衰期长达 2600 小时。

此实施例表明呈现高性能的有机 EL 器件可通过使用化合物 A-1 作为掺杂材料得到。据发现所得此器件发出光的光谱与掺杂材料的荧光光谱相同。因此，这表明掺杂材料起到了发光中心的功能。

对比实施例 1

除了以红荧烯代替化合物 A-1 进行气相淀积以便形成含 4.0mol% 红荧烯的膜外，按照与实施例 1 中相同的步骤得到有机 EL 器件。

此器件的发光性质如下：在直流 5.5V 电压下的发光度为 105cd/m^2 和发光效率为 7.6cd/A 。但是发出的光为黄光，色度坐标为 (0.50, 0.50)。当此器件在稳定电流驱动下初始发光度为 500cd/m^2 时，其半衰期为 1000 小时，比实施例 1 中器件的短。

对比实施例 2

除了以在日本专利申请公开号 Heisei 11(1999)-40360 中描述的荧蒽并[8,9-k]荧蒽代替化合物 A-1 进行气相淀积以便形成含 2mol% 此种荧蒽

的膜外,按照与实施例1中相同的步骤得到有机EL器件。

此器件的发光性质如下:在直流5.5V电压下的发光度为 $35\text{cd}/\text{m}^2$ 和发光效率为 $3.0\text{cd}/\text{A}$ 。发出的光为黄绿色光。当此器件在稳定电流驱动下初始发光度为 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 时,其半衰期短至300小时。

对比实施例3

除了以在日本专利申请公开号 Heisei 11(1999)-168445 中描述的7,14-二苯基二氢萘并[1,2-k]荧蒹代替化合物A-1进行气相淀积以便形成含2mol%此种荧蒹的膜外,按照与实施例1中相同的步骤得到有机EL器件。

此器件的发光性质如下:在直流6V电压下的发光度为 $69\text{cd}/\text{m}^2$ 和发光效率为 $1.3\text{cd}/\text{A}$ 。发出的光为黄绿色光。其效率比Alq单独用作发光材料的器件的效率小。当此器件在稳定电流驱动下初始发光度为 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 时,其半衰期短至400小时。所得此器件发出光的光谱与掺杂材料的荧光光谱不一致。因此,据发现上述化合物不发光,黄绿色光由Alq发出,掺杂材料不能起到发光材料的功能。

实施例2至11

除了以表1中表示的化合物代替化合物A-1进行气相淀积外,按照与实施例1中相同的步骤得到有机EL器件。

按照用于实施例1中相同的方法得到这些器件的发光性质。施用的电压、发光度、发光效率、发出光的颜色和当器件在稳定电流驱动下初始发光度为 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 时的半衰期列于表1中。

实施例12

除了将在合成实施例12中得到的含规定相对量异构体的组合物(化合物A-1)以100%浓度用于发光层且不使用Alq外,在按照与实施例1中相同的步骤得到有机EL器件。

该器件的发光性质如下:在直流4.5V电压下的发光度为 $80\text{cd}/\text{m}^2$ 和发

光效率为 3.5cd/A。当此器件在稳定电流驱动下初始发光度为 500cd/m² 时,其半衰期长达 2100 小时。此器件的寿命比实施例 1 中器件的更长,也可用作主要发光材料。

实施例 13

除了将在合成实施例 15 中得到的含规定相对量异构体的组合物(化合物 A-16)代替化合物 A-1 用于发光层外,在按照与实施例 1 中相同的步骤得到有机 EL 器件。

该器件的发光性质如下:在直流 5.5V 电压下的发光度为 94cd/m² 和发光效率为 5.94cd/A。发出的光为红橙色光,色度坐标为 (0.60, 0.39)。当此器件在稳定电流驱动下初始发光度为 500cd/m² 时,其半衰期长达 3200 小时。

实施例 14

除了将在合成实施例 16 中得到的含规定相对量异构体的组合物(化合物 A-1)代替化合物 A-1 用于发光层外,在按照与实施例 1 中相同的步骤得到有机 EL 器件。

该器件的发光性质如下:在直流 6V 电压下的发光度为 100cd/m² 和发光效率为 4.75cd/A。发出光的色度坐标为 (0.58, 0.42)。当此器件在稳定电流驱动下初始发光度为 500cd/m² 时,其半衰期长达 1800 小时。通过使用上述化合物,发出光比实施例 1 中发出光有更多的红色。这是由于此组合物包含更多量能发出较长波长光的异构体 3,11-双二苯氨基-7,14-二苯基二氢茚并[12-k]荧蒹。

表 1

	化合物	电压(V)	发光度 (cd/m ²)	发光效率 (cd/A)	发出光的 颜色	半衰期 (小时)
实施例 2	A-2	5.5	140	5.7	红橙色	2800
实施例 3	A-8	5.8	120	3.6	橙色	2100
实施例 4	A-14	5.2	120	6.1	红色	2700
实施例 5	A-16	6.0	170	4.7	红橙色	3100
实施例 6	B-3	6.0	160	3.2	红橙色	1900
实施例 7	B-15	5.5	130	2.8	橙色	1800
实施例 8	B-17	5.8	110	2.0	红橙色	1700
实施例 9	B-18	6.1	120	2.8	红橙色	2000
实施例 10	A-4	7.2	110	3.7	红色	1000
实施例 11	B-5	6.0	120	6.7	黄绿色	1800

工业应用

如上的详细描述, 本发明的有机电致发光器件利用由通式[1]至[18]表示的化合物, 发黄至红光, 呈现很纯的颜色和高发光效率以及长寿命。

因此, 本发明的有机电致发光器件用作光源如电视的平面发光构件和显示器的背景光是有利的。

