

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 2 月 18 日 (18.02.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/027172 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 471/16 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 471/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/119541

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 19 日 (19.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910744472.0 2019 年 8 月 13 日 (13.08.2019) CN

(71) 申请人: 武汉华星光电半导体显示技术有限公司 (WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市东湖新技

术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

(72) 发明人: 罗佳佳 (LUO, Jiajia); 中国湖北省武汉市东湖新技术开发区高新大道 666 号光谷生物创新园 C5 栋 305 室, Hubei 430079 (CN)。

(74) 代理人: 深圳紫藤知识产权代理有限公司 (PURPLEVINE INTELLECTUAL PROPERTY (SHENZHEN) CO., LTD); 中国广东省深圳市南山区粤海街道高新区社区高新南一道 006 号 TCL 工业研究院大厦 A802, Guangdong 518057 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

(54) Title: HOLE TRANSPORT MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 发明名称: 空穴传输材料及其制备方法、有机电致发光器件

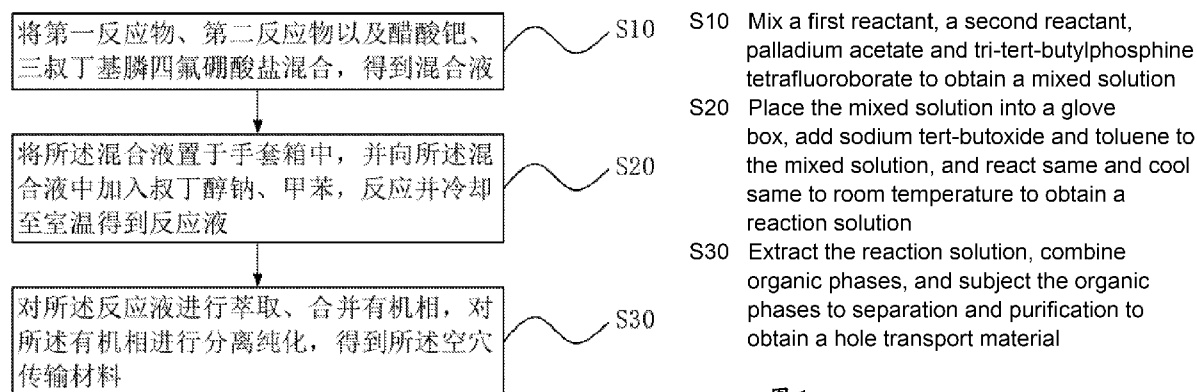
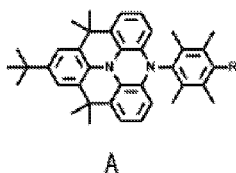


图 1



(57) Abstract: Disclosed is a hole transport material with a structural general formula of (A), wherein group R is any one of a carbazole group and a derivative group thereof, a diphenylamine group and a derivative group thereof, a phenoxazine group and a derivative group thereof, and an acridine group and a derivative group thereof. With a fused-twin-acridine structure as a core, a hole transport material having an appropriate energy level and a high migration rate is designed and synthesized, and an organic light-emitting device based on this hole transport material has a higher light-emitting efficiency.



JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种空穴传输材料, 其结构通式为 (A), R基团为咔唑基团及其衍生物基团、二苯胺基团及其衍生物基团、吩恶嗪基团及其衍生物基团、以及吡啶基团及其衍生物基团中的任意一种。通过以二并吡啶结构为核, 设计合成了具有合适能级且迁移速率高的空穴传输材料, 且基于该空穴传输材料的有机电致发光器件具有较高的发光效率。

空穴传输材料及其制备方法、有机电致发光器件

本申请要求于 2019 年 08 月 13 日提交中国专利局、申请号为 201910744472.0、发明名称为“空穴传输材料及其制备方法、有机电致发光器件”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

5 技术领域

本发明涉及显示技术领域，尤其涉及一种空穴传输材料及其制备方法、有机电致发光器件。

背景技术

有机电致发光二极管(Organic Light-emitting Diode, OLED) 以其主动发
10 光、发光效率高、可视角度大、响应速度快、驱动电压低，能耗小，更轻薄化
等优势以及其巨大的应用前景，受到业界广泛关注。在 OLED 发光材料中，
发光客体材料对其性能至关重要。

早期的 OLED 采用的发光客体材料为荧光材料，由于在 OLED 中单重态
和三重态的激子比例为 1:3，因此基于荧光材料的 OLED 的理论内量子效率
15 (IQE) 只能达到 25%，极大地限制了其在荧光电致发光器件的应用；重金属配
合物磷光材料由于重原子的自旋轨道耦合作用，使之能够同时利用单重态和三
重态激子而实现 100%的理论内量子效率，然而，通常使用的重金属大部分为
铱、铂等贵金属，并且重金属配合物磷光发光材料在蓝光材料方面尚有待突
破。

20 对于目前使用的顶发射 OLED 器件中，空穴传输层较其他膜层的厚度更
厚，其能级以及空穴迁移率一直存在相互矛盾的关系，因此开发匹配能级以及
高迁移率的空穴传输材料迫在眉睫。

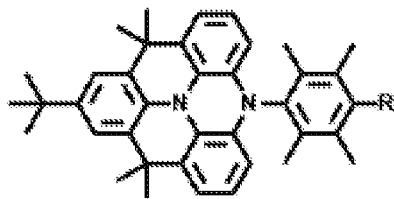
技术问题

本发明提供一种空穴传输材料及其制备方法、有机电致发光器件，以解决
25 现有的 OLED 发光器件中，空穴传输材料的 HOMO 能级和 LUMO 能级不匹
配，空穴传输材料的迁移速率不高，进而影响 OLED 器件的发光效率的技术
问题。

技术解决方案

为解决上述问题，本发明提供的技术方案如下：

本发明提供一种空穴传输材料，结构通式如下式（A）式所示：

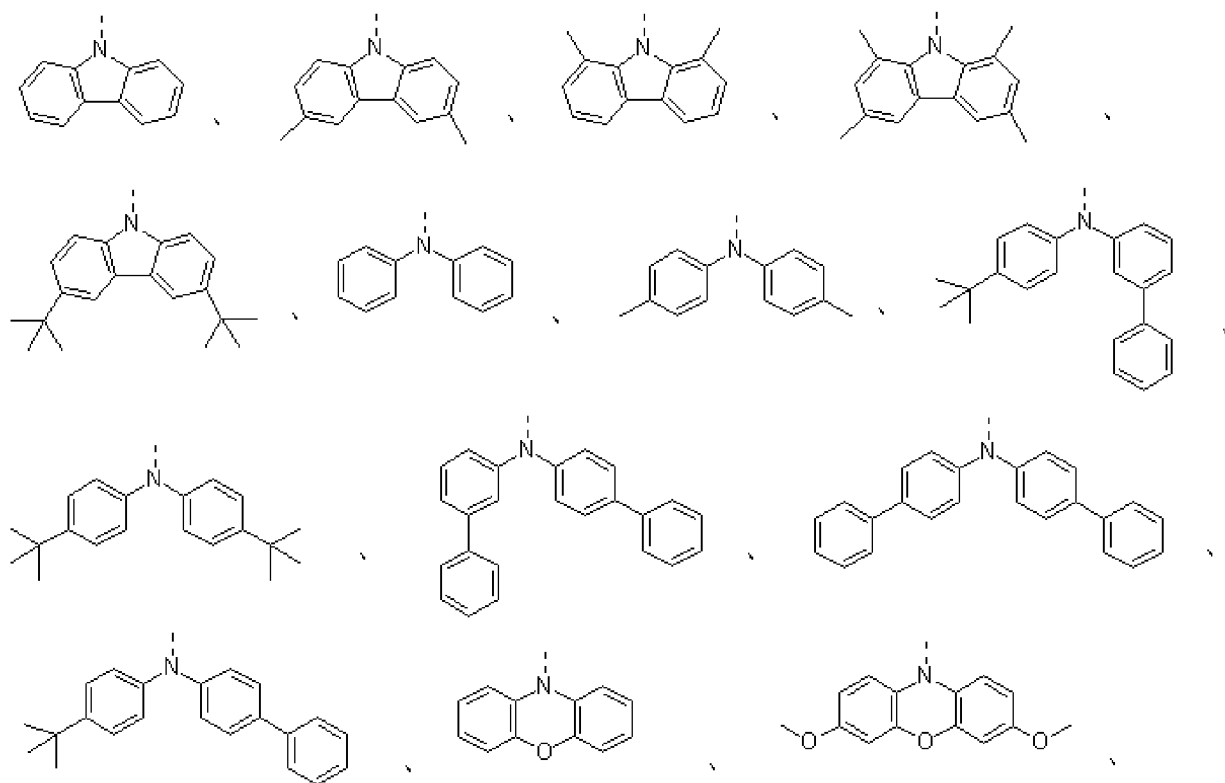


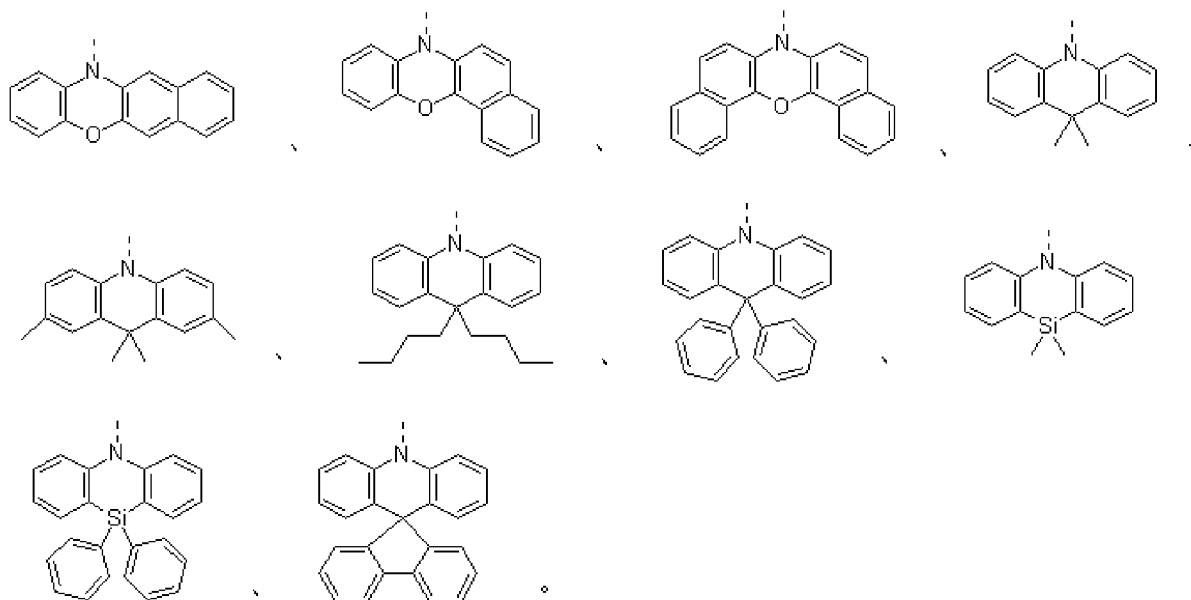
A

，其中，R 基团为卟啉基团及其衍生物基团、

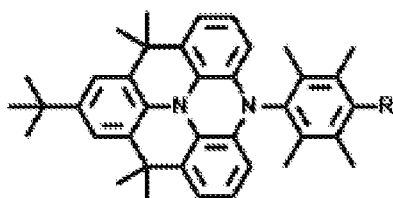
- 5 二苯胺基团及其衍生物基团、吩恶嗪基团及其衍生物基团、以及吡啶基团及其衍生物基团中的任意一种。

在本发明的至少一种实施例中，所述 R 基团为下列结构式中的一种：





在本发明还提供一种空穴传输材料的制备方法,所述空穴传输材料的结构



A

通式如式(A)所示:

, 其中 R 基团为咪唑基团及其

衍生物基团、二苯胺基团及其衍生物基团、吩恶嗪基团及其衍生物基团、以及

吡啶基团及其衍生物基团中的任意一种,所述空穴传输材料的制备方法包括以下步骤:

S10, 将第一反应物、第二反应物以及醋酸钨、三叔丁基磷四氟硼酸盐混合, 得到混合液;

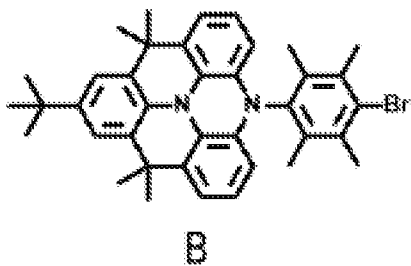
10 S20, 将所述混合液置于手套箱中, 并向所述混合液中加入叔丁醇钠、甲苯, 反应并冷却至室温得到反应液;

S30, 对所述反应液进行萃取、合并有机相, 对所述有机相进行分离纯化, 得到所述空穴传输材料。

在本发明的至少一种实施例中, 所述第二反应物为咪唑及其衍生物、二苯胺及其衍生物、吩恶嗪及其衍生物、以及吡啶及其衍生物中的任意一种。

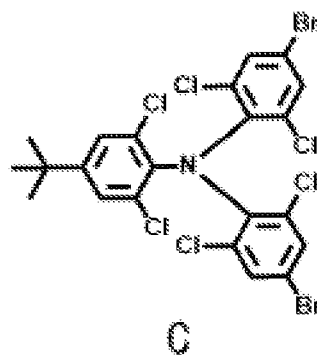
在本发明的至少一种实施例中，所述第二反应物为卟啉、吩恶嗪以及 9,9'-二甲基吡啶中的任意一种。

在本发明的至少一种实施例中，所述第一反应物的结构式如式 (B) 所示：



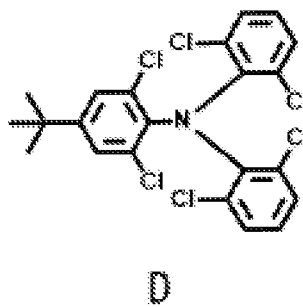
5 在本发明的至少一种实施例中，所述第一反应物的制备方法包括：

S101，将 4,4'-二溴-4'-叔丁基三苯胺与氯乙酰氯反应得到第一中间体，所



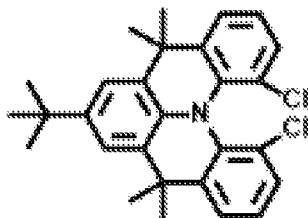
述第一中间体的结构式如式 (C) 所示：

S102，将所述第一中间体与氰化亚铜、氯化亚铁反应，得到第二中间体，



所述第二中间体的结构式如式 (D) 所示：

10 S103，将所述第二中间体与丙酮反应得到第三中间体，所述第三中间体的



E

结构式如式 (E) 所示:

;

S104, 将所述第三中间体与 4-溴-2,3,5,6-四甲基苯胺反应得到所述第一反应物。

在本发明的至少一种实施例中, 在所述 S20 中, 反应温度为 120 摄氏度,

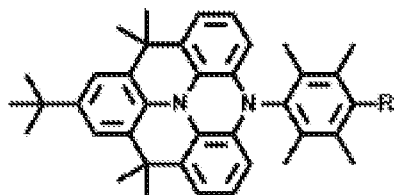
5 反应时间为 24 小时。

在本发明的至少一种实施例中, 所述 S30 包括:

将所述反应液倒入冰水后, 利用二氯甲烷萃取数次后, 合并有机相;

将所述有机相旋成硅胶后, 利用柱层析法进行分离纯化得到所述空穴传输材料。

10 本发明还提供一种有机电致发光器件, 包括空穴传输材料, 所述空穴传输材料的结构通式如下式 (A) 所示:

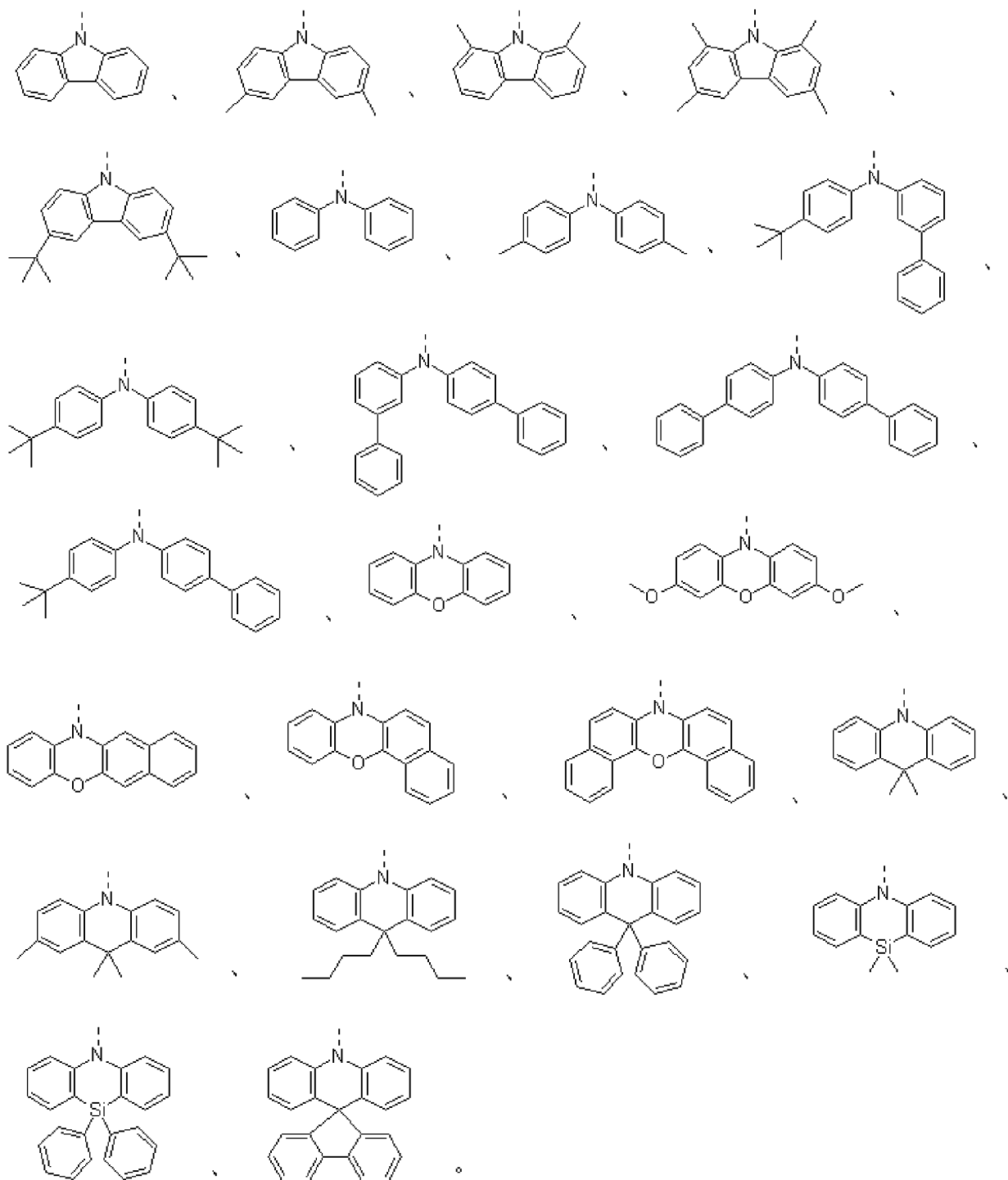


A

, 其中, R 基团为咪唑基团及其衍生物基团、

二苯胺基团及其衍生物基团、吩恶嗪基团及其衍生物基团、以及吡啶基团及其衍生物基团中的任意一种。

15 在本发明的至少一种实施例中, 所述 R 基团为下列结构式中的一种:



有益效果

5 本发明的有益效果为：通过以二并吡啶结构为核和搭配不同的官能团，设计合成了具有合适能级且迁移速率高的空穴传输材料，且基于该空穴传输材料的有机电致发光器件具有较高的发光效率。

附图说明

为了更清楚地说明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

5 图 1 为本发明实施例的空穴传输材料的制备方法的步骤流程图；

图 2 为本发明实施例的第一反应物的制备方法的步骤流程图；

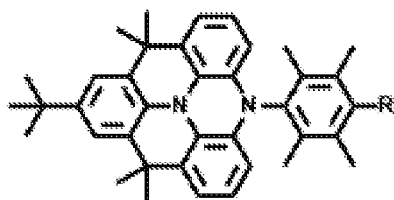
图 3 为本发明实施例的有机电致发光器件的结构示意图。

本发明的实施方式

10 以下各实施例的说明是参考附加的图示，用以例示本发明可用以实施的特定实施例。本发明所提到的方向用语，例如[上]、[下]、[前]、[后]、[左]、[右]、[内]、[外]、[侧面]等，仅是参考附加图式的方向。因此，使用的方向用语是用以说明及理解本发明，而非用以限制本发明。在图中，结构相似的单元是用以相同标号表示。

15 本发明针对现有的 OLED 发光器件，由于空穴传输材料的 HOMO 能级和 LUMO 能级不匹配，空穴传输材料的迁移速率不高，进而影响 OLED 器件的发光效率的技术问题，本实施例能够解决该缺陷。

本发明实施例提供一种空穴传输材料，其结构通式如下式(A)所示：

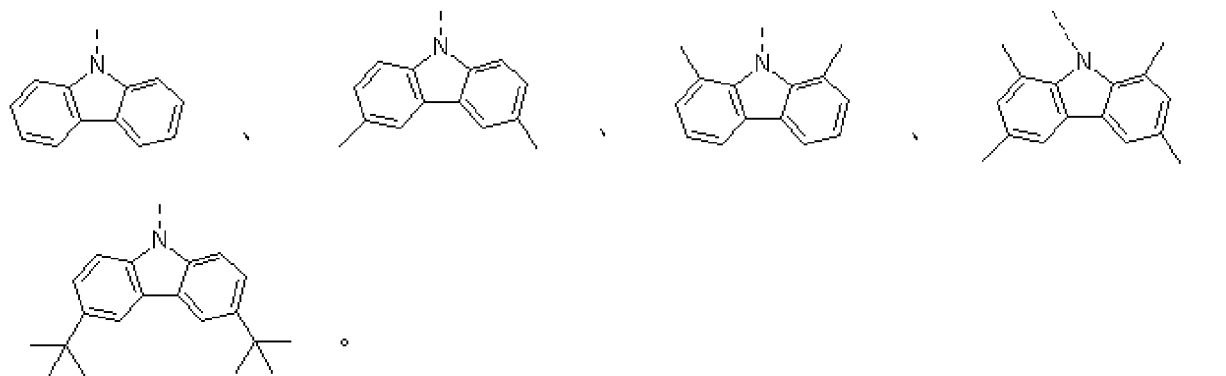


A

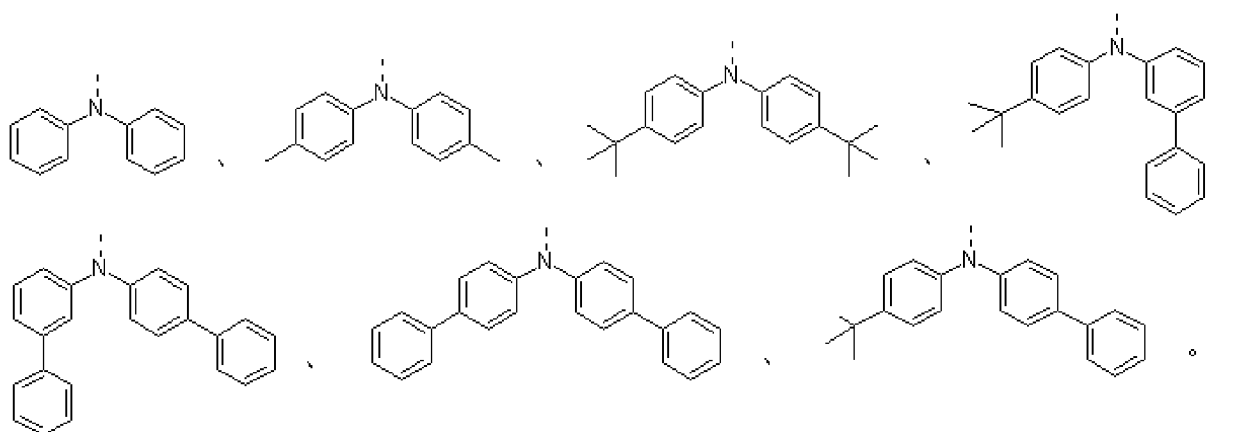
，其中 R 基团为呋唑基团及其衍生物基团、二

20 苯胺基团及其衍生物基团、吩恶嗪基团及其衍生物基团、以及吡啶基团及其衍生物基团中的任意一种。

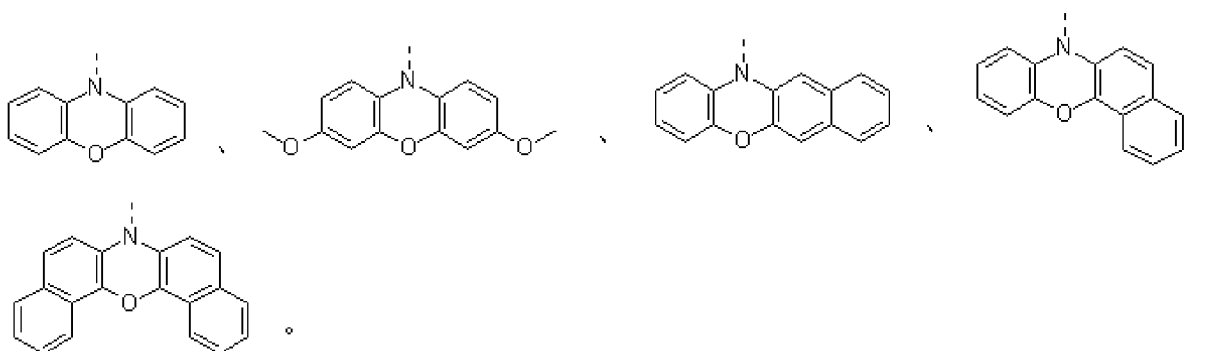
具体地，所述呋唑基团及其衍生物基团可以为下列结构式中的任意一种，但不限于下列结构式：



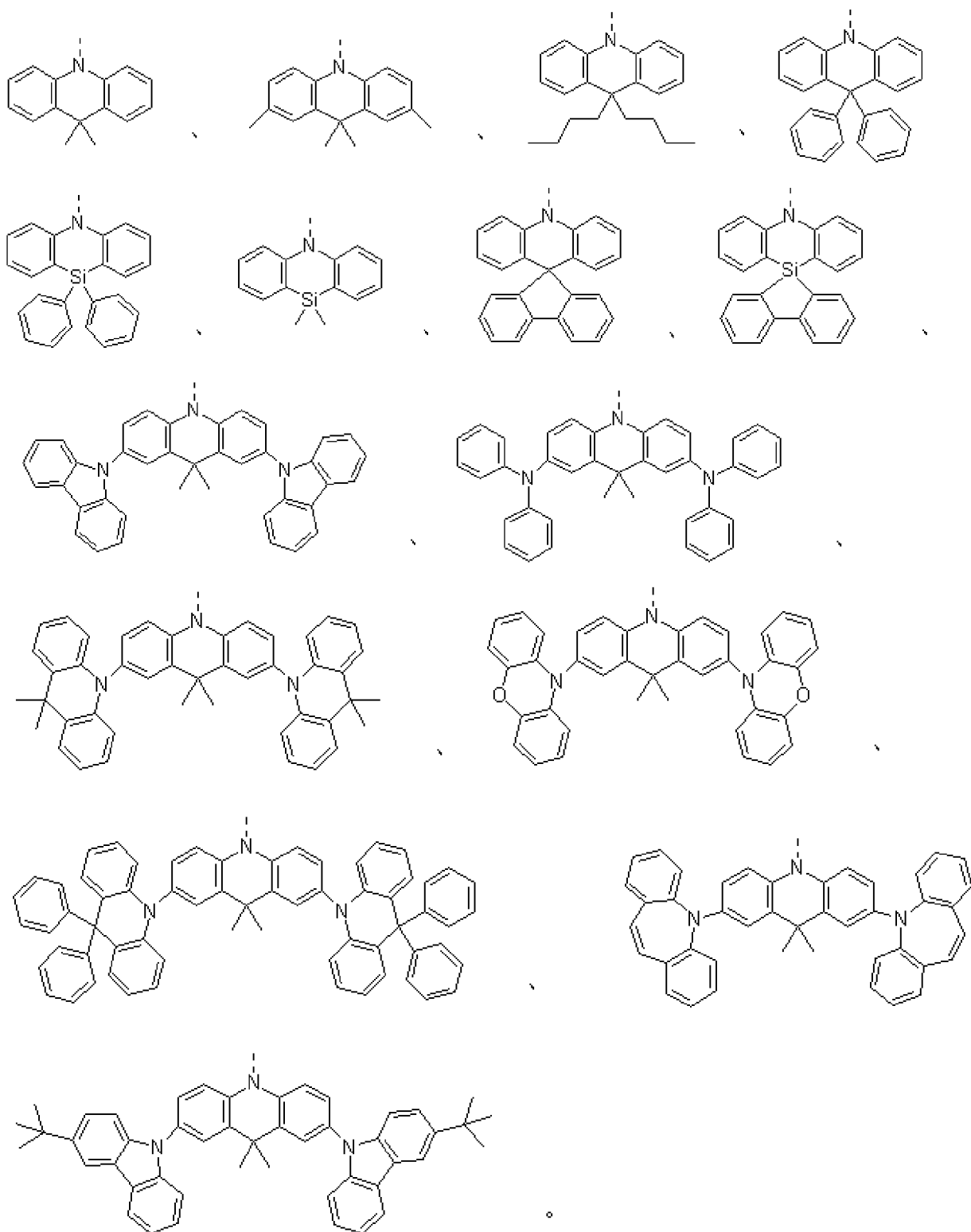
所述二苯胺基团及其衍生物基团可以为下列结构式中的任意一种,但不限于下列结构式:



5 所述吩恶嗪基团及其衍生物基团可以为下列结构式中的任意一种,但不限于下列结构式:



所述吡啶基团及其衍生物基团可以为下列结构式中的任意一种,但不限于下列结构式:

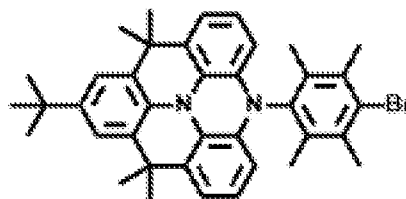


如图 1 所示, 本实施例提供一种上述空穴传输材料的制备方法, 包括以下步骤:

- 5 S10, 将第一反应物、第二反应物以及醋酸钨、三叔丁基膦四氟硼酸盐混合, 得到混合液;

S20, 将所述混合液置于手套箱中, 并向所述混合液中加入叔丁醇钠、甲苯, 反应并冷却至室温得到反应液;

S30, 对所述反应液进行萃取、合并有机相, 对所述有机相进行分离纯化, 得到所述空穴传输材料。



B

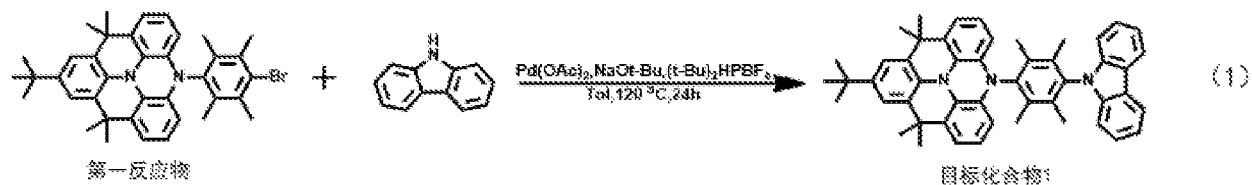
5 所述第一反应物的结构通式式 (B) 所示: , 所述第二反应物的结构式与 R 基团相对应, 可为咪唑及其衍生物、二苯胺及其衍生物、吩恶嗪及其衍生物、以及吡啶及其衍生物中的任意一种。

所述空穴传输材料以二并吡啶结构为核, 由于二并吡啶具有很强的给电子能力, 再配上其他给电子基团, 合成的材料具有较高的迁移速率, 并且本发明
10 实施例通过质谱分析对合成的空穴传输材料进行结构确认。下面通过所述空穴传输材料的制备方法对本发明进行详细介绍。

实施例一

向 250 mL 二口瓶中加入第一反应物 (3.02g, 5mmol)、咪唑 (1.00g, 6mmol)、醋酸钨 (45mg, 0.2mmol)、三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol),
15 得到混合液, 然后将所述混合液置于手套箱中, 再向混合液中加入叔丁醇钠 (NaOt-Bu, 0.58 g, 6mmol), 之后在氩气氛围下打入 100 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120°C 反应 24 小时, 并冷却至室温得到反应液, 将所述反应液倒入 200mL 冰水中, 利用二氯甲烷萃取三次后合并有机相, 并旋成硅胶, 通过柱层析(二氯甲烷与正己烷的体积比为 1:5)分离纯化, 得到目标化合物 1, 该目标
20 化合物 1 为 2.2 g 的白色粉末, 产率为 64%。对该白色粉末进行质谱图分析得到 MS (EI) m/z : $[M]^+$:691.39, 所述目标化合物 1 的理论相对分子质量为 691.40。

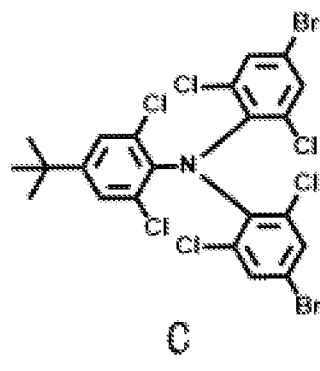
其中, 所述空穴传输材料的合成路线如下式 (1) 所示:



所述目标化合物 1 的 HOMO 电化学能级为 -5.58eV, LUMO 电化学能级为 -2.60eV。

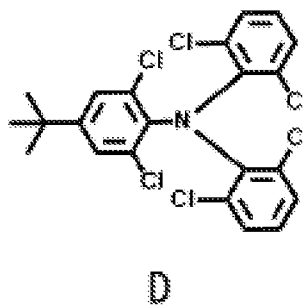
如图 2 所示, 所述第一反应物的制备方法包括:

5 S101, 将 4,4'-二溴-4'-叔丁基三苯胺与氯乙酰氯反应得到第一中间体, 所



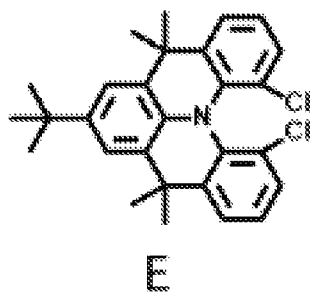
述第一中间体的结构式如式 (C) 所示:

S102, 将所述第一中间体与氰化亚铜、氯化亚铁反应, 得到第二中间体,



所述第二中间体的结构式如式 (D) 所示:

S103, 将所述第二中间体与丙酮反应得到第三中间体, 所述第三中间体的

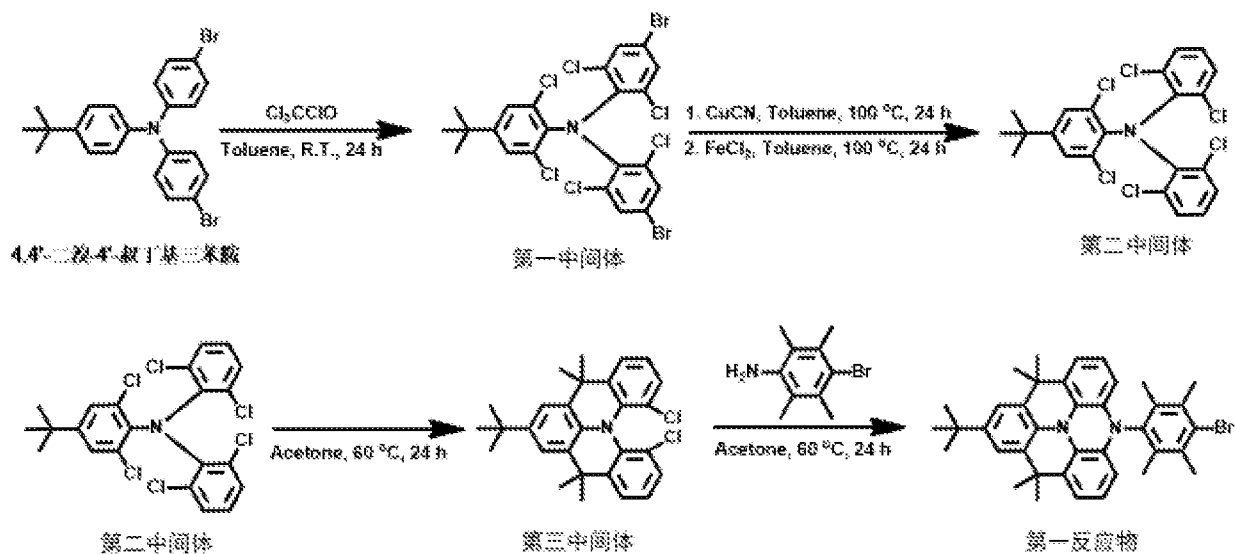


10 结构式如式 (E) 所示:

S104, 将所述第三中间体与 4-溴-2,3,5,6-四甲基苯胺反应得到所述第一反

应物。

所述第一反应物的合成过程如下所示：



具体地，在所述 S101 中，向 250mL 二口瓶中加入 4,4'-二溴-4'-叔丁基三苯胺 (4.57g, 10mmol)，氯乙酰氯 (16.7g, 100mmol)，在氩气氛围下打入 100mL 事先除水除氧的甲苯，在室温下反应 24 小时。将反应液倒入 200mL 冰水中，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 2:1)分离纯化，得到白色粉末 3.37g，产率 51%。对该白色粉末进行质谱图分析得到 MS (EI) m/z: $[\text{M}]^+$: 660.73，第一中间体的理论相对分子质量为 660.77。

在所述 S102 中，向 250 mL 二口瓶中加入所述第一中间体 (3.3g, 5mmol)，氰化亚铜 (0.54g, 60mmol)，在氩气氛围下打入 100 mL 事先除水除氧的甲苯，在 100°C 下反应 24 小时，然后加入二氯化铁(0.75g, 60mmol)。冷却至室温，将反应液倒入 200mL 冰水中，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 2:1)分离纯化，得白色粉末 2.01g，产率 83%。对该白色粉末进行质谱图分析，MS (EI) m/z: $[\text{M}]^+$: 504.88，第二中间体的理论相对分子质量为 504.95。

在所述 S103 中，向 250 mL 二口瓶中加入所述第二中间体 (2.52g, 5mmol)，在氩气氛围下打入 100 mL 事先除水除氧的丙酮，在 60°C 下反应 24 小时。将反应液倒入 200mL 冰水中，二氯甲烷萃取三次，合并有机相，旋成硅胶，柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:1)分离纯化，得白色粉末 1.70 g，产率 76%。

MS (EI) m/z : $[M]^+$: 449.10, 第三中间体的理论相对分子质量为 449.17。

在所述 S104 中, 向 250 mL 二口瓶中加入所述第三中间体 (2.25g, 5mmol), 4-溴-2,3,5,6-四甲基苯胺 (1.39g, 6mmol) 在氩气氛围下打入 100 mL 事先除水除氧的丙酮, 在 60°C 下反应 24 小时。将反应液倒入 200mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:1)分离纯化, 得白色粉末 2.41g, 产率 80%。MS (EI) m/z : $[M]^+$: 604.13, 第一反应物的理论相对分子质量为 604.25。

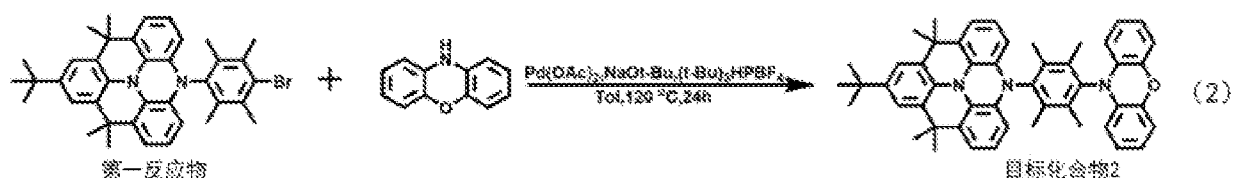
如图 3 所示, 本实施例还提供一种有机电致发光器件, 所述有机电致发光器件包括依次层叠设置的阳极 10、空穴注入层 20、空穴传输层 30、电子阻挡层 40、发光层 50、空穴阻挡层 60、电子传输层 7、电子注入层 80、以及阴极 90, 所述有机电致发光器件还包括设置于所述阴极 90 上的光耦合输出层。其中, 所述空穴传输层的材料采用上述方法制备, 所述空穴传输层材料为目标化合物 1。

本实施例中的空穴传输层的最高电流效率为 38.9cd/A, 色谱图坐标为 (0.685, 0.290) 最大外量子效率为 36.7%。

实施例二

向 250 mL 二口瓶中加入第一反应物 (3.02g, 5mmol), 吩恶嗪 (1.10g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入 NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入 100 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 24 小时。冷却至室温, 将反应液倒入 200mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:5)分离纯化, 得到目标化合物 2, 该目标化合物 2 为 2.6g 的白色粉末, 产率 74%。MS (EI) m/z : $[M]^+$: 707.32, 所述目标化合物 2 的理论相对分子质量为 707.37。

其中, 所述空穴传输材料的合成路线如下式 (2) 所示



所述目标化合物 2 的 HUMO 电化学能级为 -5.61eV, LUMO 电化学能级为 -2.61eV。

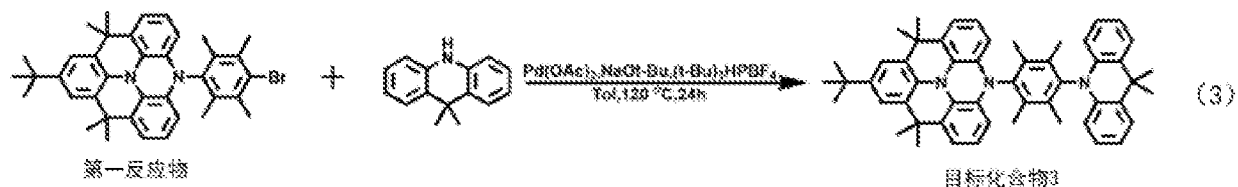
如图 3 所示, 本实施例还提供一种有机电致发光器件, 所述有机电致发光器件包括依次层叠设置的阳极 10、空穴注入层 20、空穴传输层 30、电子阻挡层 40、发光层 50、空穴阻挡层 60、电子传输层 7、电子注入层 80、以及阴极 90, 所述有机电致发光器件还包括设置于所述阴极 90 上的光耦合输出层。其中, 所述空穴传输层的材料采用上述方法制备, 所述空穴传输层材料为目标化合物 2。

本实施例中的空穴传输层的最高电流效率为 35.2cd/A, 色谱图坐标为 (0.685, 0.290) 最大外量子效率为 32.3%。

实施例三

向 250 mL 二口瓶中加入第一反应物 (3.02g, 5mmol), 9,9'-二甲基吡啶 (1.26g, 6mmol), 醋酸钯 (45mg, 0.2mmol) 和三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.17g, 0.6mmol), 然后在手套箱中加入 NaOt-Bu (0.58g, 6mmol), 在氩气氛围下打入 100 mL 事先除水除氧的甲苯, 在 120 °C 反应 24 小时。冷却至室温, 将反应液倒入 200 mL 冰水中, 二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 旋成硅胶, 柱层析(二氯甲烷:正己烷, v:v, 1:5)分离纯化, 得到目标化合物 3, 所述目标化合物 3 为 2.4 g 的白色粉末, 产率 65%。MS (EI) m/z : $[M]^+$: 733.41, 所述目标化合物 3 的理论相对分子质量为 733.44。

其中, 所述空穴传输材料的合成路线如下式 (3) 所示:



所述目标化合物 3 的 HUMO 电化学能级为 -5.66eV, LUMO 电化学能级为 -2.61eV。

如图 3 所示, 本实施例还提供一种有机电致发光器件, 所述有机电致发光器件包括依次层叠设置的阳极 10、空穴注入层 20、空穴传输层 30、电子阻挡层 40、发光层 50、空穴阻挡层 60、电子传输层 7、电子注入层 80、以及阴极 90, 所述有机电致发光器件还包括设置于所述阴极 90 上的光耦合输出层。

90, 所述有机电致发光器件还包括设置于所述阴极 90 上的光耦合输出层。其中, 所述空穴传输层的材料采用上述方法制备, 所述空穴传输层材料为目标化合物 3。

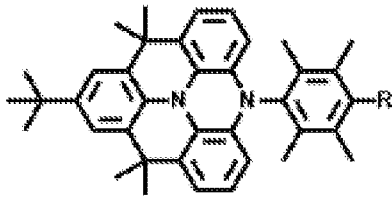
5 本实施例中的空穴传输层的最高电流效率为 36.8cd/A, 色谱图坐标为 (0.685,0.290) 最大外量子效率为 33.5%。

有益效果: 通过以二并吡啶结构为核和搭配不同的官能团, 设计合成了具有合适能级且迁移速率高的空穴传输材料, 且基于该空穴传输材料的有机电致发光器件具有较高的发光效率。

10 综上所述, 虽然本发明已以优选实施例揭露如上, 但上述优选实施例并非用以限制本发明, 本领域的普通技术人员, 在不脱离本发明的精神和范围内, 均可作各种更动与润饰, 因此本发明的保护范围以权利要求界定的范围为准。

权 利 要 求 书

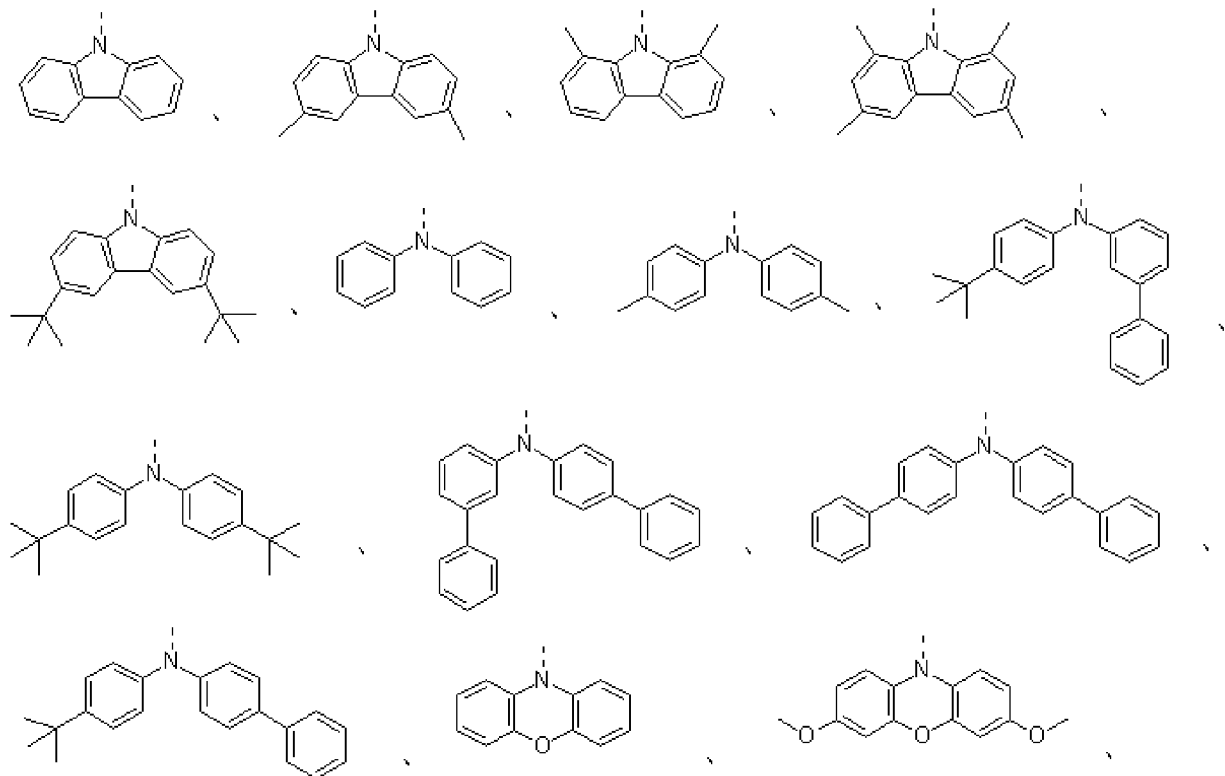
1、一种空穴传输材料，其中，结构通式如下式（A）所示：

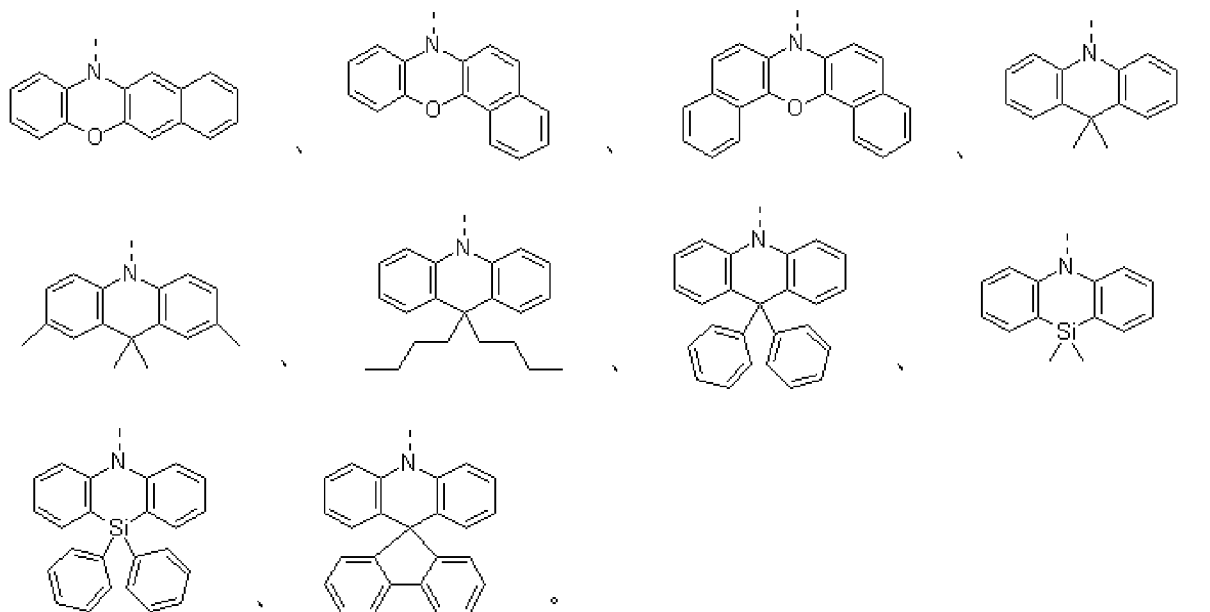


A

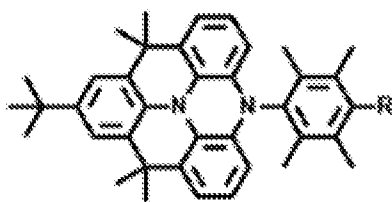
，其中，R基团为卟啉基团及其衍生物基团、二苯胺基团及其衍生物基团、吩恶嗪基团及其衍生物基团、以及吡啶基团及其衍生物基团中的任意一种。

2、根据权利要求1所述的空穴传输材料，其中，所述R基团为下列结构式中的一种：





3、一种空穴传输材料的制备方法，其中，所述空穴传输材料的结构通式



A

如式 (A) 所示：

，其中 R 基团为咪唑基团及其衍

生物基团、二苯胺基团及其衍生物基团、吩恶嗪基团及其衍生物基团、以及吡

5 啶基团及其衍生物基团中的任意一种，所述空穴传输材料的制备方法包括以下
步骤：

S10，将第一反应物、第二反应物以及醋酸钨、三叔丁基磷四氟硼酸盐混
合，得到混合液；

10 S20，将所述混合液置于手套箱中，并向所述混合液中加入叔丁醇钠、甲
苯，反应并冷却至室温得到反应液；

S30，对所述反应液进行萃取、合并有机相，对所述有机相进行分离纯化，
得到所述空穴传输材料。

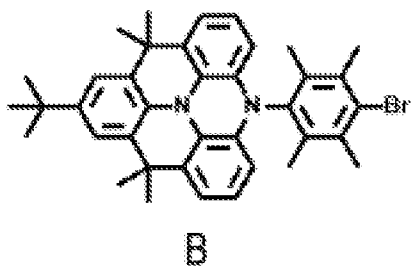
4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，所述第二反应物为咪唑及其
衍生物、二苯胺及其衍生物、吩恶嗪及其衍生物、以及吡啶及其衍生物中的任

意一种。

5、根据权利要求4所述的制备方法，其中，所述第二反应物为咪唑、吩恶嗪以及9,9'-二甲基吡啶中的任意一种。

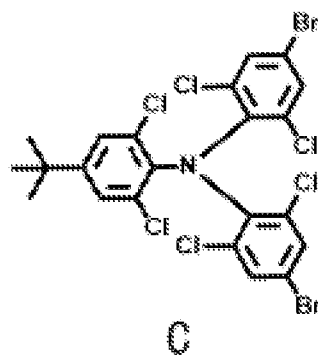
6、根据权利要求4所述的制备方法，其中，所述第一反应物的结构式如

5 式(B)所示：



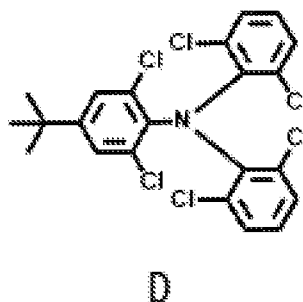
7、根据权利要求6所述的制备方法，其中，所述第一反应物的制备方法包括：

S101，将4,4'-二溴-4'-叔丁基三苯胺与氯乙酰氯反应得到第一中间体，所



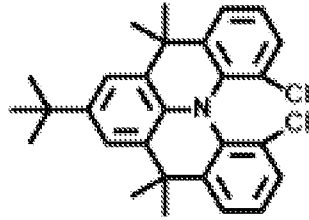
10 述第一中间体的结构式如式(C)所示：

S102，将所述第一中间体与氰化亚铜、氯化亚铁反应，得到第二中间体，



所述第二中间体的结构式如式(D)所示：

S103，将所述第二中间体与丙酮反应得到第三中间体，所述第三中间体的



E

结构式如式 (E) 所示:

;

S104, 将所述第三中间体与 4-溴-2,3,5,6-四甲基苯胺反应得到所述第一反应物。

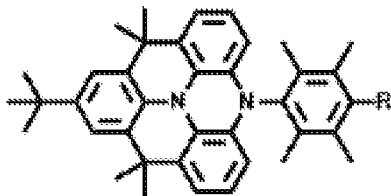
8、根据权利要求 3 所述的制备方法, 其中, 在所述 S20 中, 反应温度为 120 摄氏度, 反应时间为 24 小时。

9、根据权利要求 3 所述的制备方法, 其中, 所述 S30 包括:

将所述反应液倒入冰水后, 利用二氯甲烷萃取数次后, 合并有机相;

将所述有机相旋成硅胶后, 利用柱层析法进行分离纯化得到所述空穴传输材料。

10、一种有机电致发光器件, 包括空穴传输材料, 其中, 所述空穴传输材料的结构通式如下式 (A) 所示:

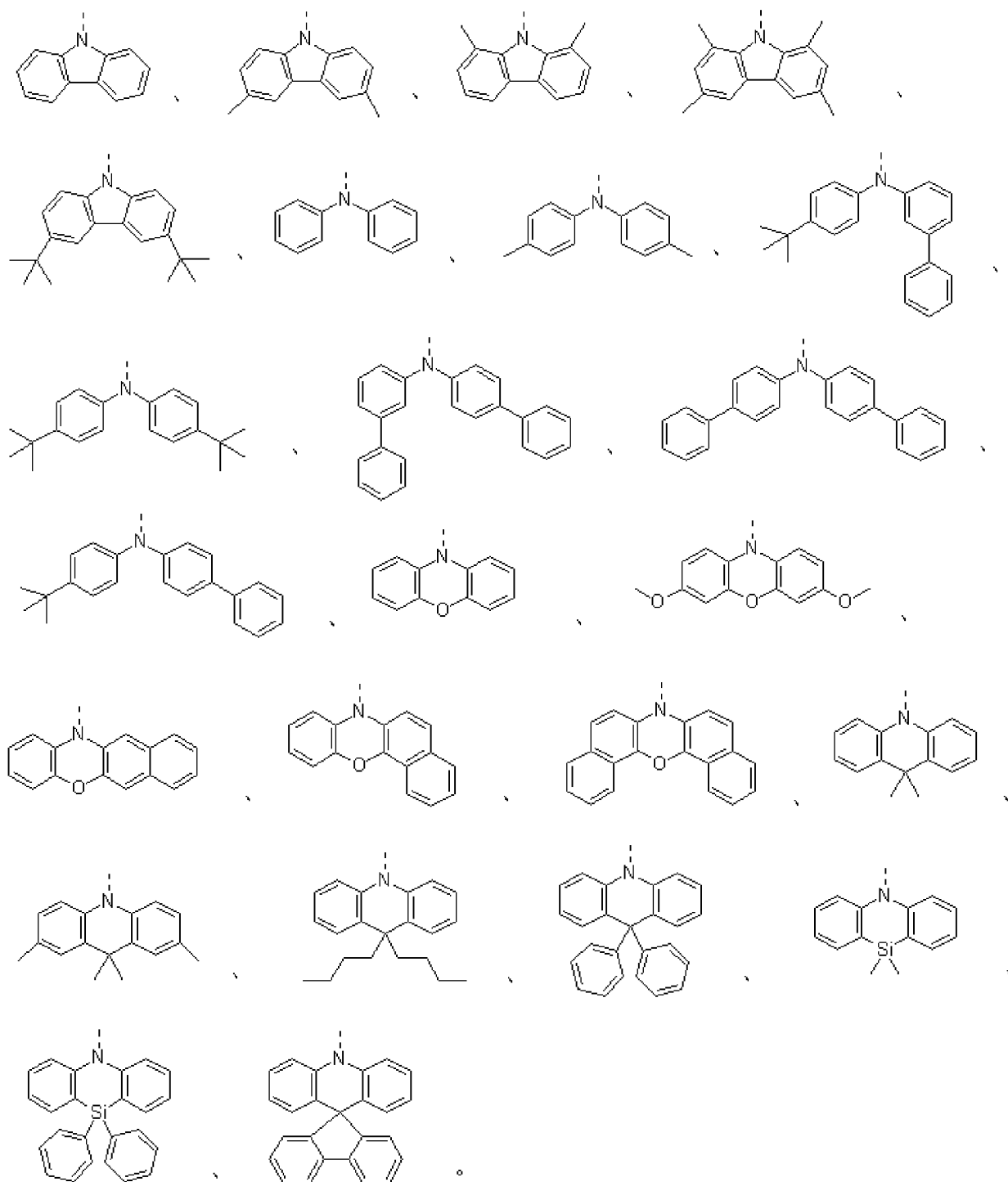


A

, 其中, R 基团为咪唑基团及其衍生物基团、

二苯胺基团及其衍生物基团、吩恶嗪基团及其衍生物基团、以及吡啶基团及其衍生物基团中的任意一种。

11、根据权利要求 10 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述 R 基团为下列结构式中的一种:



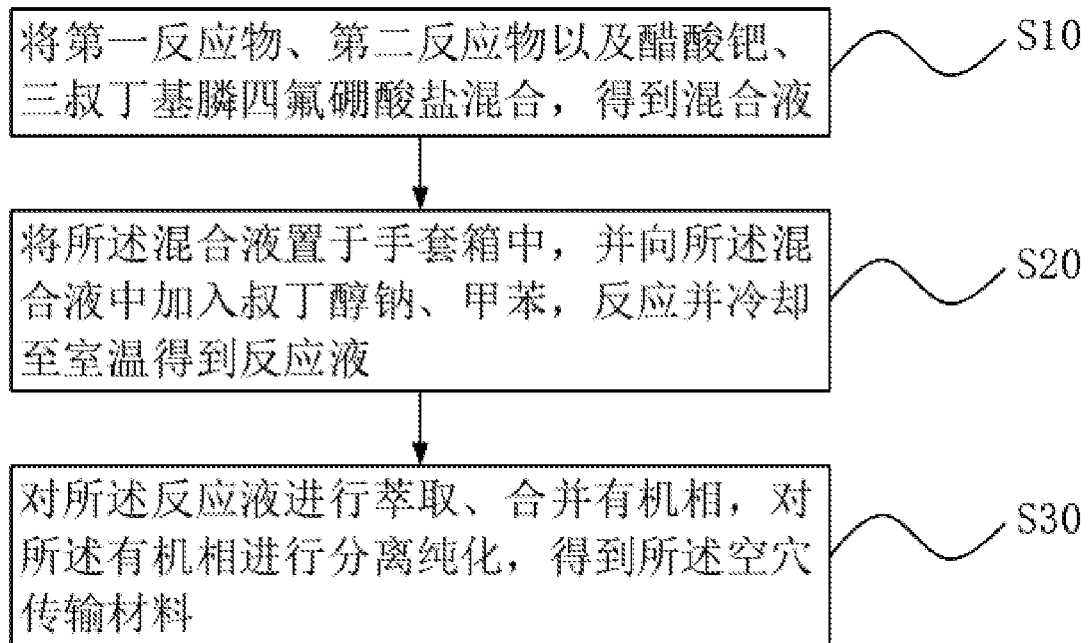


图 1

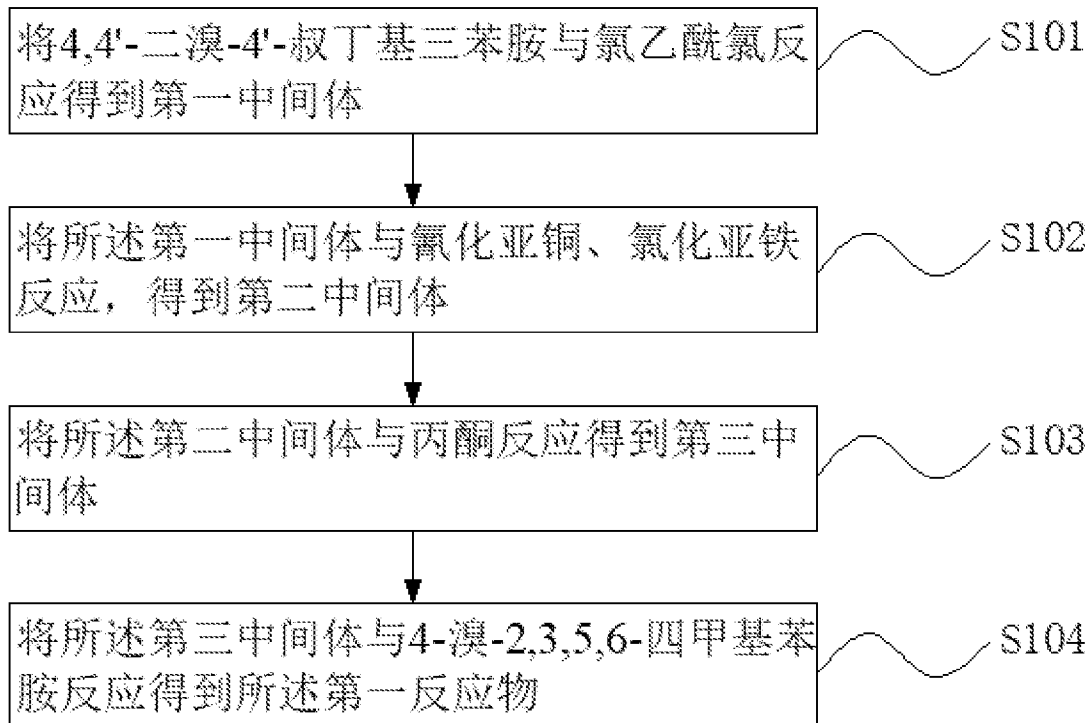


图 2

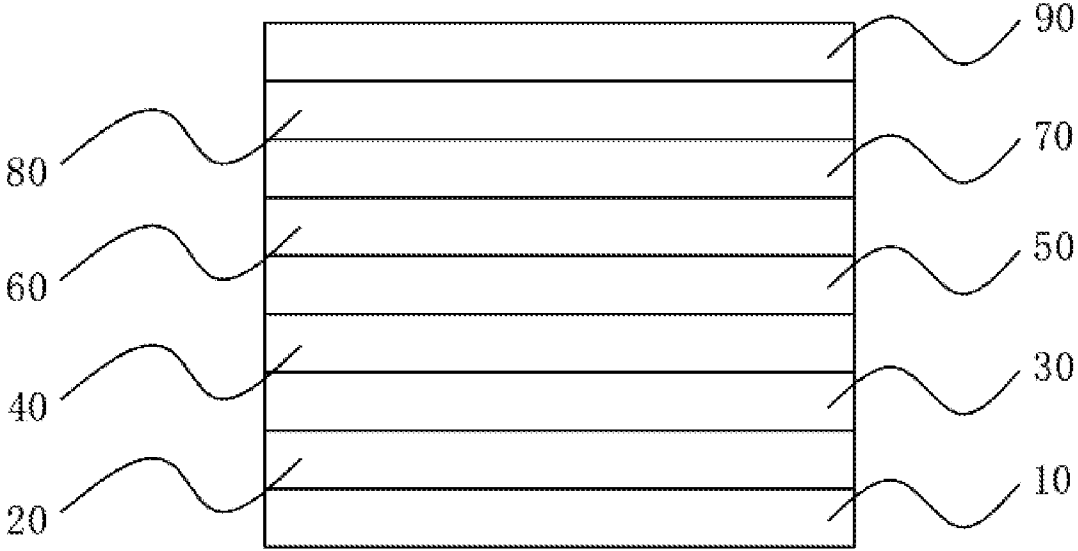


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/119541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 471/16(2006.01)i; C07D 471/00(2006.01)i; C07D 519/00(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D471/-; C07D519/-; C09K11/-; H01L51/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, WOTXT, EPTXT, USTXT, REGISTRY(STN), CAPLUS(STN), CNKI: 武汉华星光电半导体显示技术有限公司, 咔唑, 二苯胺, 吩恶嗪, 吩噻嗪, 吡啶, 空穴传输, 有机电致发光, carbazole, diphenylamine, phenoxazine, acridine, hole transport+, organic electroluminescent, OLED

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104471020 A (MERCK PATENT GMBH) 25 March 2015 (2015-03-25) description, paragraphs [0010]-[0022], [0095], [0114], [0140]	1-2, 10-11
A	CN 104471020 A (MERCK PATENT GMBH) 25 March 2015 (2015-03-25) paragraphs [0168]-[0172] embodiment 5c	3-9
A	CN 102203212 A (GRACEL DISPLAY INC.) 28 September 2011 (2011-09-28) description, paragraphs [0024]-[0035], [0131]-[0134]	1-11
A	JP 11339868 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 10 December 1999 (1999-12-10) description, paragraphs [0005]-[0007]	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2020

Date of mailing of the international search report

12 May 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/119541

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	104471020	A	25 March 2015	JP	6262226 B2	17 January 2018
				WO	2014008967 A2	16 January 2014
				KR	20150036529 A	07 April 2015
				WO	2014008967 A3	06 March 2014
				US	2015295186 A1	15 October 2015
				CN	104471020 B	08 March 2017
				EP	2872589 A2	20 May 2015
				JP	2015530357 A	15 October 2015
				EP	2872589 B1	26 July 2017
CN	102203212	A	28 September 2011	JP	2012507507 A	29 March 2012
				EP	2182040 A2	05 May 2010
				WO	2010050778 A1	06 May 2010
				EP	2182040 A3	22 June 2011
				TW	201114770 A	01 May 2011
				KR	101506919 B1	30 March 2015
				KR	20100048447 A	11 May 2010
				CN	103864789 A	18 June 2014
				JP	6262226 B2	17 January 2018
JP	11339868	A	10 December 1999	JP	H11339868 A	10 December 1999

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/119541

A. 主题的分类 C07D 471/16(2006.01)i; C07D 471/00(2006.01)i; C07D 519/00(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07D471/-; C07D519/-; C09K11/-; H01L51/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI, EPDOC, CNPAT, WOTXT, EPTXT, USTXT, REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), CNKI: 武汉华星光电半导体显示技术有限公司, 咔唑, 二苯胺, 吩恶嗪, 吩噻嗪, 吡啶, 空穴传输, 有机电致发光, carbazole, diphenylamine, phenoxazine, acridine, hole transport+, organic electroluminescent, OLED		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104471020 A (默克专利有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第[0010]-[0022]、[0095]、[0114]、[0140]段	1-2、10-11
A	CN 104471020 A (默克专利有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 第[0168]-[0172]段实施例5c	3-9
A	CN 102203212 A (葛来西雅帝史派有限公司) 2011年 9月 28日 (2011 - 09 - 28) 说明书第[0024]-[0035]、[0131]-[0134]段	1-11
A	JP 11339868 A (FUJI PHOTO FILM CO. LTD.) 1999年 12月 10日 (1999 - 12 - 10) 说明书第[0005]-[0007]段	1-11
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2020年 4月 26日		国际检索报告邮寄日期 2020年 5月 12日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 云益鸣 电话号码 86-(10)-53962157

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/119541

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104471020	A	2015年 3月 25日	JP	6262226	B2	2018年 1月 17日
				WO	2014008967	A2	2014年 1月 16日
				KR	20150036529	A	2015年 4月 7日
				WO	2014008967	A3	2014年 3月 6日
				US	2015295186	A1	2015年 10月 15日
				CN	104471020	B	2017年 3月 8日
				EP	2872589	A2	2015年 5月 20日
				JP	2015530357	A	2015年 10月 15日
				EP	2872589	B1	2017年 7月 26日
CN	102203212	A	2011年 9月 28日	JP	2012507507	A	2012年 3月 29日
				EP	2182040	A2	2010年 5月 5日
				WO	2010050778	A1	2010年 5月 6日
				EP	2182040	A3	2011年 6月 22日
				TW	201114770	A	2011年 5月 1日
				KR	101506919	B1	2015年 3月 30日
				KR	20100048447	A	2010年 5月 11日
				CN	103864789	A	2014年 6月 18日
				JP	6262226	B2	2018年 1月 17日
JP	11339868	A	1999年 12月 10日	JP	H11339868	A	1999年 12月 10日