



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102428159 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 25

(21) 申请号 201080022586. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 05. 19

G09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/50 (2006. 01)

61/179, 405 2009. 05. 19 US

G07C 211/61 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/035364 2010. 05. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/135403 EN 2010. 11. 25

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 W·吴 N·海隆 V·罗斯托弗采夫

J·A·梅罗 高卫英

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

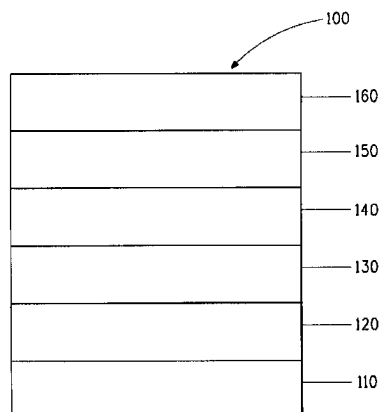
权利要求书 3 页 说明书 37 页 附图 2 页

(54) 发明名称

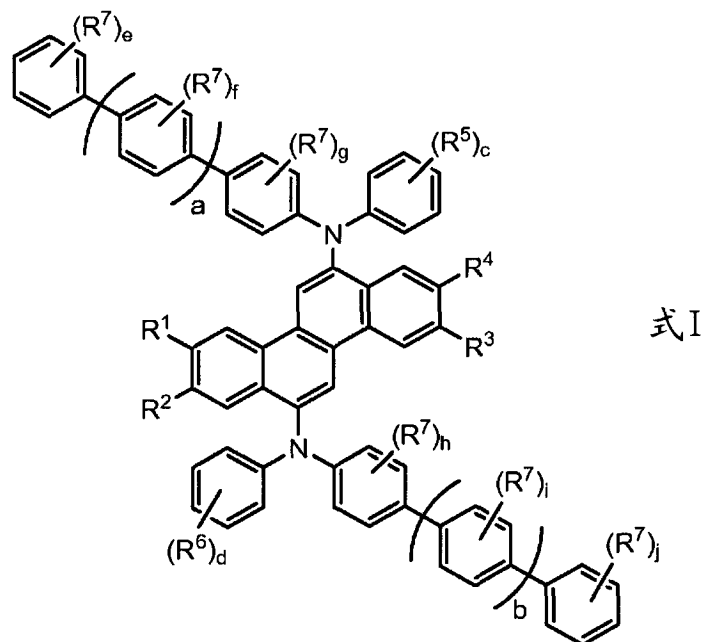
用于发光应用的蒽化合物

(57) 摘要

本发明涉及可用于电致发光应用的蒽化合物。本发明还涉及电子器件,其中活性层包含此类蒽化合物。



1. 具有式 I 的化合物：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同并且选自 H、D 和烷基，其中 R^1 和 R^2 基团或者 R^3 和 R^4 基团可接合在一起以形成 5 元或 6 元脂族环；

R^5 和 R^6 相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、间苯基、邻苯基、对苯基、间咪唑基和对咪唑基；

R^7 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基、和联苯基，或者两个邻近的 R^7 基团可连接在一起形成萘基或苈基；

a 和 b 相同或不同并且为 0-10 的整数；

c 和 d 相同或不同并且为 1-5 的整数；

f、g、h 和 i 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数；并且

e 和 j 在每次出现时相同或不同并且为 0-5 的整数。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 R^1 为支链的烷烷基，其选自异丙基、2-丁基、叔丁基和 2-(2-甲基)-丁基，并且 R^2 至 R^4 为 H。

3. 权利要求 1 的化合物，其中 R^1 和 R^2 合在一起形成选自环戊基和环己基的脂族环，并且 R^3 和 R^4 为 H。

4. 权利要求 1 的化合物，其中 R^1 至 R^4 的每个均为 H。

5. 权利要求 1 的化合物，其中 R^5 和 R^6 为具有 1-6 个碳原子的烷烷基。

6. 权利要求 1 的化合物，其中 $c = d = 1$ 或 2。

7. 权利要求 1 的化合物，其中 R^5 和 R^6 为芳族基团，其选自邻-苯基、间-苯基和间-咪唑基。

8. 权利要求 1 的化合物，其中 R^7 为具有 1-10 个碳原子的烷烷基。

9. 权利要求 8 的化合物，其中 a 至 j 中的至少一个大于 0。

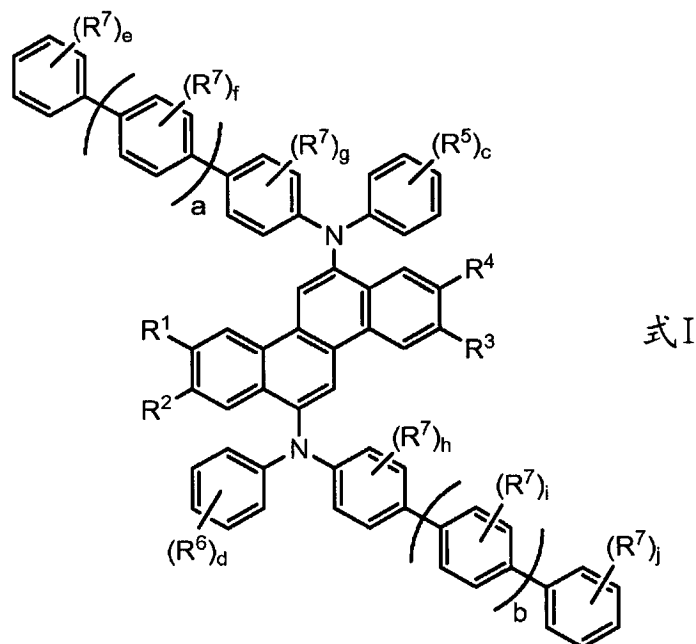
10. 权利要求 1 的化合物，其中 $e = f = g = h = i = j = 0$ 。

11. 权利要求 1 的化合物，其中 $a = b$ 。

12. 权利要求 1 的化合物,其中 $a = b = 1-3$ 。

13. 化合物,所述化合物选自 E1 至 E28。

14. 有机电子器件,所述有机电子器件包含第一电接触层、第二电接触层、以及介于其中的至少一个活性层,其中所述活性层包含具有式 I 的化合物:



其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同并且选自 H、D 和烷基,其中 R^1 和 R^2 基团或者 R^3 和 R^4 基团可接合在一起以形成 5 元或 6 元脂族环;

R^5 和 R^6 相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、间苯基、邻苯基、对苯基、间-N-咪唑基和对-N-咪唑基;

R^7 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基、和联苯基,或者两个邻近的 R^7 基团可接合在一起形成萘基或苝基;

a 和 b 相同或不同并且为 0-10 的整数;

c 和 d 相同或不同并且为 1-5 的整数;

f 、 g 、 h 和 i 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数;并且

e 和 j 在每次出现时相同或不同并且为 0-5 的整数。

15. 权利要求 14 的器件,其中 R^1 为支链的烃烷基,其选自异丙基、2-丁基、叔丁基和 2-(2-甲基)-丁基,并且 R^2 至 R^4 为 H。

16. 权利要求 14 的器件,其中 R^1 和 R^2 合在一起形成选自环戊基和环己基的脂族环。

17. 权利要求 14 的器件,其中 R^1 至 R^4 为 H。

18. 权利要求 14 的器件,其中 R^5 和 R^6 为具有 1-6 个碳原子的烃烷基。

19. 权利要求 14 的器件,其中 R^5 和 R^6 为芳族基团,其选自邻-苯基、间-苯基和间-咪唑基。

20. 权利要求 14 的器件,其中 R^7 为具有 1-10 个碳原子的烃烷基。

21. 权利要求 14 的器件,其中 a 至 j 中的至少一个大于 0。

22. 权利要求 14 的器件,其中 $a = b$ 。

23. 权利要求 14 的器件,其中 $a = b = 1-3$ 。
24. 权利要求 14 的器件,其中式 I 的化合物选自 E1 至 E28。
25. 权利要求 14 的器件,其中所述活性层为光敏层并且还包含基质材料。
26. 权利要求 25 的器件,所述器件还包含介于所述第一电接触层和所述活性层之间的缓冲层。
27. 权利要求 26 的器件,其中所述缓冲层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化的酸聚合物。

用于发光应用的蒹化合物

[0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请根据 35 U. S. C. § 119(e), 要求 2009 年 5 月 19 日提交的临时申请 61/179, 405 的优先权, 将所述文献以引用方式全文并入。

[0003] 发明背景

[0004] 公开领域

[0005] 本发明涉及电致发光蒹化合物。本发明还涉及电子器件, 其中的活性层包含此类蒹化合物。

[0006] 相关领域说明

[0007] 发光的有机电子器件例如组成显示器的发光二极管存在于许多不同种类的设备中。在所有此类器件中, 有机活性层均被夹置在两个电接触层之间。电接触层中的至少一个为透光的以便光可穿过该电接触层。当在整个电接触层上施加电流时, 有机活性层透过该透光的电接触层发射光。

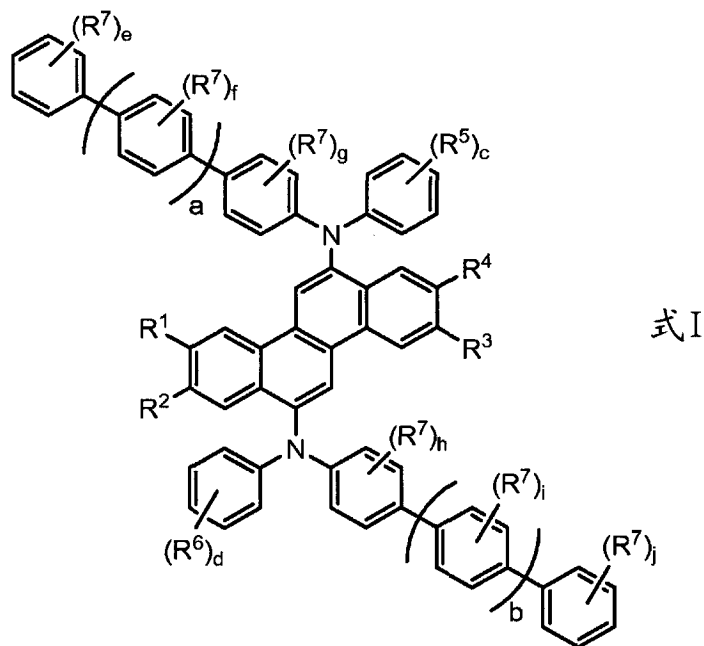
[0008] 已知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。已知诸如蒹、噻二唑衍生物和香豆素衍生物等简单有机分子显示电致发光性。半导体共轭聚合物也已被用作电致发光组分, 例如在美国专利公开 5, 247, 190、美国专利公开 5, 408, 109 和公布的欧洲专利申请 443 861 中公开的。

[0009] 然而, 持续需要电致发光化合物。

[0010] 发明概述

[0011] 提供了具有式 I 的化合物:

[0012]



[0013] 其中:

[0014] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同并且选自 H、D 和烷基, 其中 R^1 和 R^2 基团或 R^3 和 R^4 基团

可接合在一起以形成 5 元或 6 元脂族环；

[0015] R^5 和 R^6 相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、间苯基、邻苯基、对苯基、间-N- 咪唑基和对-N- 咪唑基；

[0016] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基和联苯基，或者两个邻近的 R^7 基团可连接在一起以形成萘基或茈基；

[0017] a 和 b 相同或不同并且为 0-10 的整数；

[0018] c 和 d 相同或不同并且为 1-5 的整数；

[0019] f、g、h 和 i 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数；并且

[0020] e 和 j 在每次出现时相同或不同并且为 0-5 的整数。

[0021] 还提供了包含活性层的电子器件，所述活性层包含式 I 的化合物。

[0022] 附图简述

[0023] 附图中示出了实施方案以增进对本文所述概念的理解。

[0024] 图 1 包括有机电子器件的一个实例的示例。

[0025] 图 2 包括相对器件寿命的图。

[0026] 技术人员理解，图中的物体是以简洁明了的方式示出的并且不必按比例绘制。例如，图中一些物体的尺寸相对于其它物体可能有所放大以助于增进对实施方案的理解。

[0027] 发明详述

[0028] 本文示例性而非限制性地公开了许多方面和实施方案。在阅读本说明书后，技术人员应认识到，在不脱离本发明范围的情况下，其它方面和实施方案也是可能的。

[0029] 通过阅读以下的发明详述和权利要求，任何一个或多个实施方案的其它特征和有益效果将变得显而易见。发明详述首先定义和阐明术语，接着描述 ~~活~~ 化合物、电子器件，并且最后描述实施例。

[0030] 1. 术语的定义和说明

[0031] 在描述下述实施方案详情之前，先定义或阐明一些术语。

[0032] 如本文所用，术语“脂环”旨在表示不具有离域 π 电子的环状基团。在一些实施方案中，所述脂环具有非不饱和性。在一些实施方案中，该环具有一个双键或三键。

[0033] 术语“烷基”旨在表示具有一个连接点的衍生自脂族烃的基团，并且包括直链、支链或环状的基团。该术语旨在包括杂烷基。术语“烃烷基”是指不具有杂原子的烷基。在一些实施方案中，烷基具有 1-20 个碳原子。

[0034] 术语“芳基”旨在表示衍生自芳族烃的具有一个连接点的基团。该术语包括具有单环的基团以及具有多个可由单键接合或稠合在一起的环的那些。该术语旨在包括杂芳基。术语“亚芳基”旨在表示衍生自芳族烃的具有两个连接点的基团。在一些实施方案中，芳基具有 3-60 个碳原子。

[0035] 术语“蓝色”是指在大约 400-500nm 范围内的波长处具有最大发射的辐射。

[0036] 术语“支链烷基”是指具有至少一个仲碳或叔碳的烷基。术语“仲烷基”是指具有仲碳原子的支链烷基。术语“叔烷基”是指具有叔碳原子的支链烷基。在一些实施方案中，支链烷基通过仲碳或叔碳连结。

[0037] 术语“化合物”旨在表示由分子构成的不带电的物质，所述分子进一步由原子组成，其中不能通过物理手段将原子分开。当用来指器件中的层时，短语“邻近”不必指一层紧

邻另一层。另一方面,短语“邻近的 R 基团”用来指化学式中彼此紧邻的 R 基(即,通过键接合的原子上 R 基)。术语“光敏性”是指表现出电致发光性和/或感光性的任何材料。

[0038] 术语“绿色”是指在约 500-600nm 范围内的波长处具有最大发射的辐射。

[0039] 前缀“杂”表示一个或多个碳原子已被不同的原子替换。在一些实施方案中,所述不同的原子为 N、O 或 S。

[0040] 术语“层”与术语“膜”互换使用并且是指涵盖所期望区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可以大如整个器件,也可以小如特定的功能区(如实际可视显示器),或者小如单个像素。层和膜能够由任何常规的沉积技术形成,包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续技术)、以及热转移。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。不连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。

[0041] 术语“有机电子器件”或有时仅称为“电子器件”旨在表示包含一个或多个有机半导体层或材料的器件。

[0042] 术语“硅氧烷”是指基团 $(RO)_3Si-$, 其中 R 为 H、D、C1-20 烷基、或氟代烷基。

[0043] 术语“甲硅烷基”是指基团 R_3Si- , 其中 R 为 H、D、C1-20 烷基、氟代烷基、或芳基。在一些实施方案中, R 烷基中的一个或多个碳用 Si 替换。在一些实施方案中,所述甲硅烷基为 $(己基)_2Si(CH_3)CH_2CH_2Si(CH_3)_2-$ 和 $[CF_3(CF_2)_6CH_2CH_2]_2Si(CH_3)-$ 。

[0044] 除非另外指明,所有基团可以为取代或未取代的。在一些实施方案中,取代基选自 D、卤素、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷、芳基和氰基。

[0045] 除非另有定义,否则本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管类似或等同于本文所述的那些的方法和材料也可用于本发明的实施或测试中,但是下文描述了适宜的方法和材料。所有的出版物、专利申请、专利、以及本文提及的其它参考资料均以引用方式全文并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。此外,所述材料、方法和实施例仅为示例性的,并不旨在限制性的。

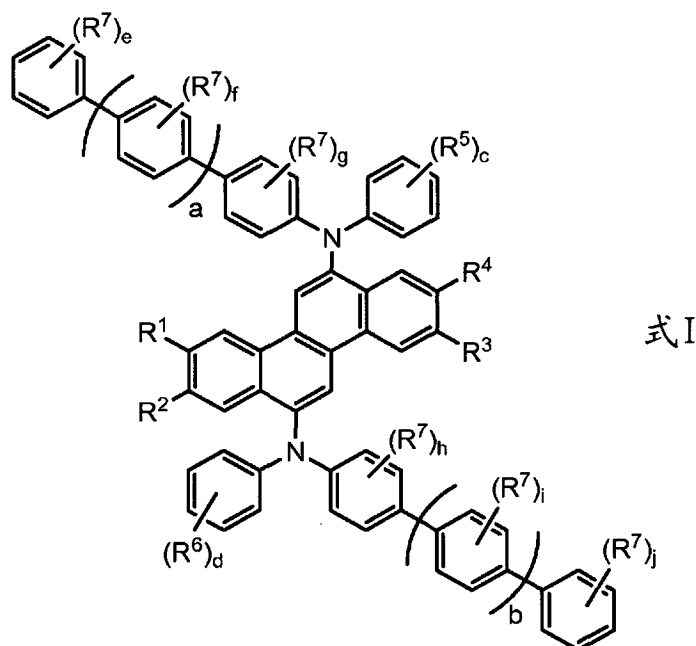
[0046] IUPAC 编号系统用于全文,其中元素周期表的族按 1-18 从左至右编号(CRC Handbook of Chemistry and Physics,第 81 版,2000 年)。

[0047]

2. 氟化合物

[0048] 本发明的一个方面为式 I 的组合物:

[0049]



[0050] 其中：

[0051] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同并且选自 H、D 和烷基，其中 R^1 和 R^2 基团或 R^3 和 R^4 基团可接合在一起以形成 5 元或 6 元脂族环；

[0052] R^5 和 R^6 相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、间苯基、邻苯基、对苯基、间-N-咪唑基和对-N-咪唑基；

[0053] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基和联苯基，或者两个邻近的 R^7 基团可接合在一起以形成萘基或茚基；

[0054] a 和 b 相同或不同并且为 0-10 的整数；

[0055] c 和 d 相同或不同并且为 1-5 的整数；

[0056] f、g、h 和 i 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数；并且

[0057] e 和 j 在每次出现时相同或不同并且为 0-5 的整数。

[0058] 在一些实施方案中，所述化合物能够发射蓝光或绿光。

[0059] 在一些实施方案中， R^1 至 R^4 为烃烷基。在一些实施方案中， R^1 为支链的烃烷基并且 R^2 至 R^4 为 H。在一些实施方案中，所述支链烃烷基具有 3-8 个碳原子。在一些实施方案中，所述支链烃烷基为选自异丙基和 2-丁基的仲烷基。在一些实施方案中，所述支链烃烷基为选自叔丁基和 2-(2-甲基)丁基的叔烷基。

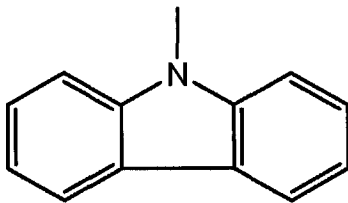
[0060] 在一些实施方案中， R^1 和 R^2 合在一起并且 R^3 和 R^4 合在一起形成 5 元或 6 元的脂族环。在一些实施方案中，所述脂族环选自环己基和环戊基。在一些实施方案中，所述脂族环具有一个或多个烷基取代基。在一些实施方案中， R^1 和 R^2 合在一起形成 5 元或 6 元的脂族环，并且 R^3 和 R^4 为 H。

[0061] 在一些实施方案中， R^1 至 R^4 的每个均为 H。

[0062] 在一些实施方案中， R^5 和 R^6 为直链或支链的烷基。在一些实施方案中， R^5 和 R^6 为直链或支链的烃烷基。在一些实施方案中， R^5 和 R^6 为具有 1-6 个碳原子的烃烷基。在一些实施方案中， $c = d = 1$ ，并且 R^5 和 R^6 在 4-位。在一些实施方案中， $c = d = 2$ ，并且 R^5 和 R^6 在 2-位和 4-位。

[0063] 在一些实施方案中, R^5 和 R^6 为芳族基团, 其选自邻苯基、间苯基、对苯基、间-N-咪唑基和对-N-咪唑基。间-N-咪唑基是指

[0064]



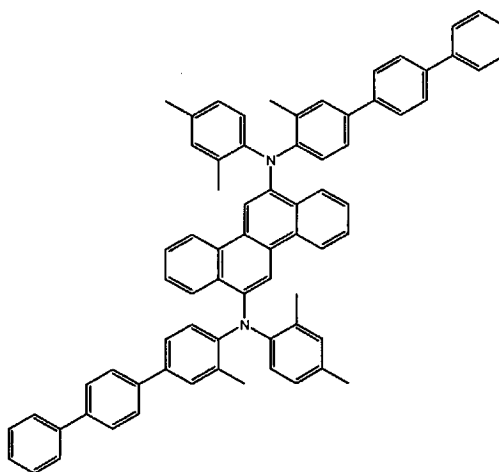
[0065] 连结到目标分子苯环的 3 位上的基团。对-N-咪唑基是指连接到目标分子苯环 4 位上的上述基团。芳基可进一步用 D、烷基、甲硅烷基或苯基取代。

[0066] 在一些实施方案中, R^7 为具有 1-10 个碳原子的烃烷基。在一些实施方案中, e 至 j 中的至少一个大于 0。在一些实施方案中, $e = f = g = h = i = j = 0$ 。

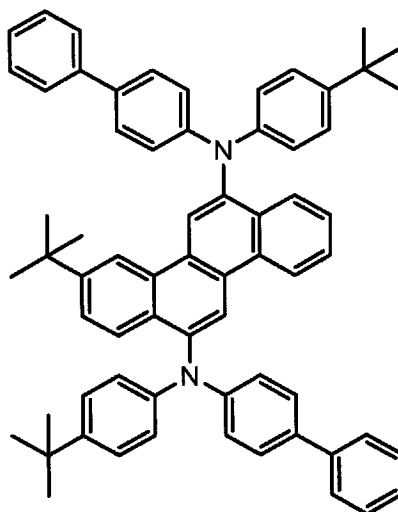
[0067] 在一些实施方案中, a 和 b 为 1-3。在一些实施方案中, $a = b$ 。在一些实施方案中, $a = b = 1-3$ 。

[0068] 在一些实施方案中, 蒞化合物选自化合物 E1 至 E28:

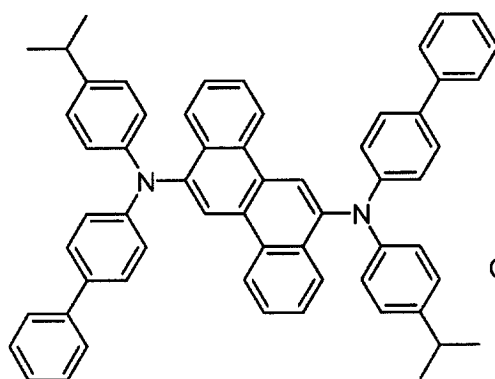
[0069]

E1:

$C_{27}H_{30}N_2$
标准质量: 390.46
分子量: 390.46
C, 80.91; H, 6.16; N, 2.94

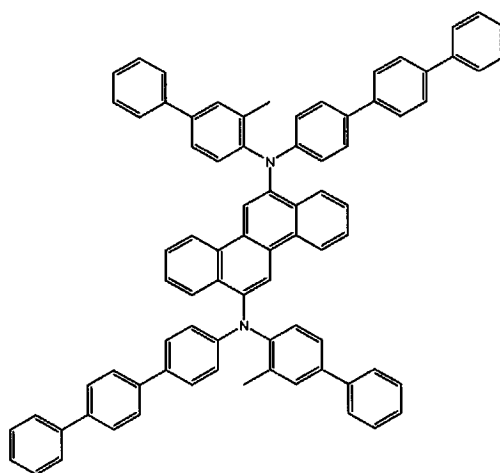
E2:E3:

[0070]



$C_{60}H_{50}N_2$
精确质量: 798.40
分子量: 799.05
C, 90.19; H, 6.31; N, 3.51

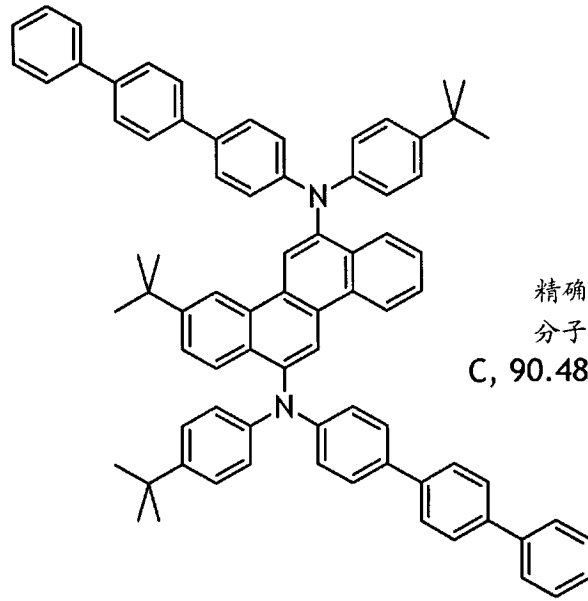
E4:



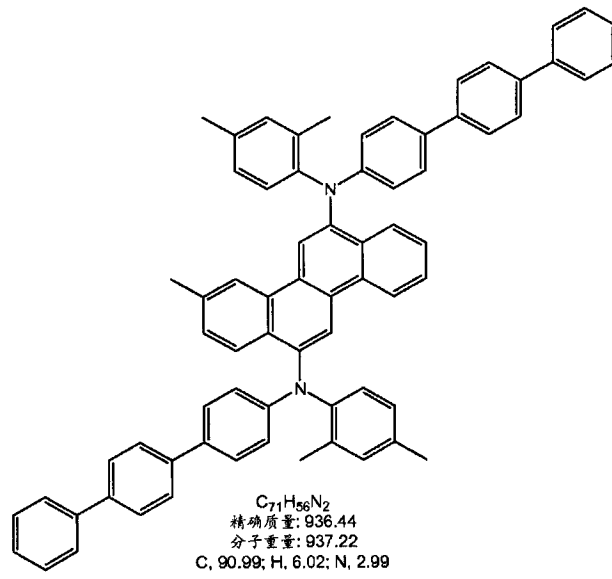
$C_{60}H_{50}N_2$
精确质量: 1046.46
分子量: 1047.33
C, 91.74; H, 5.58; N, 2.67

E5:

[0071]

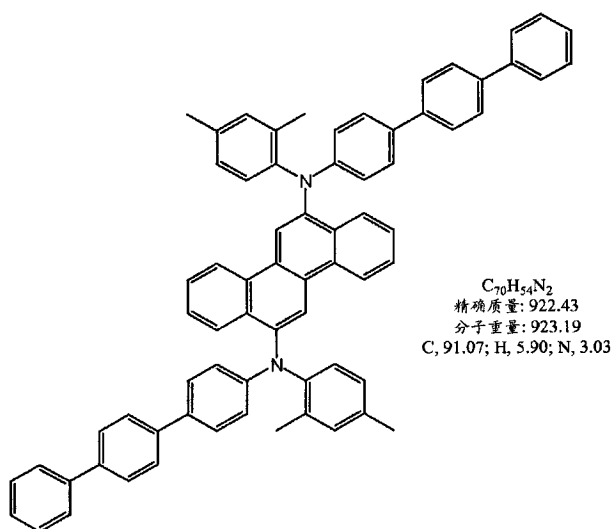


E6:

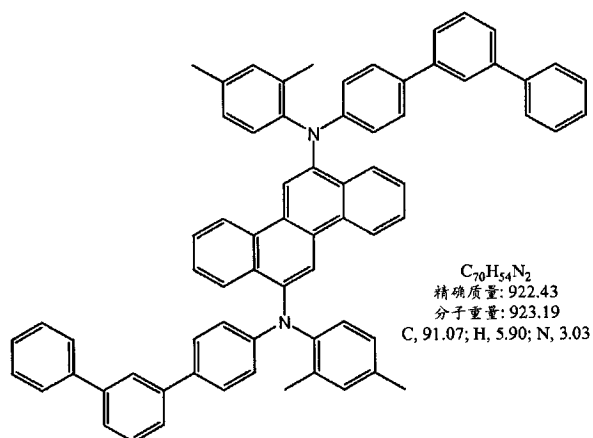


E7:

[0072]

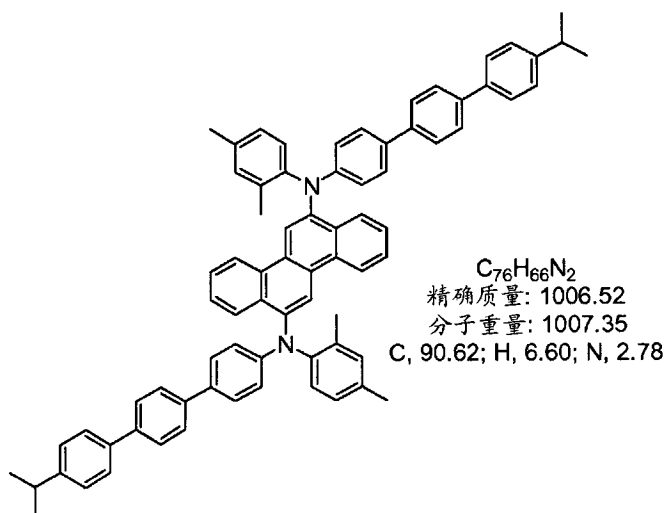


E8:

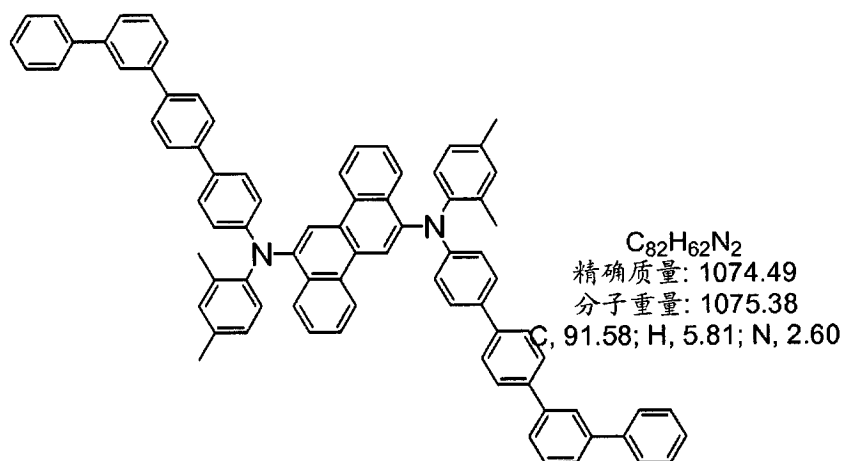


E9:

[0073]

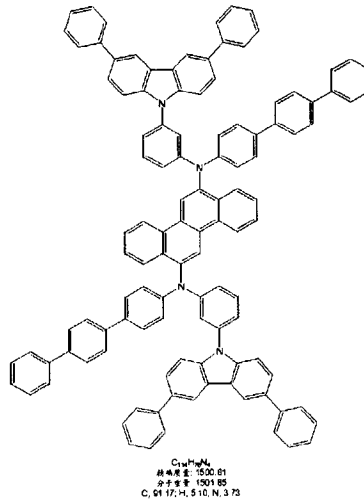


E10:

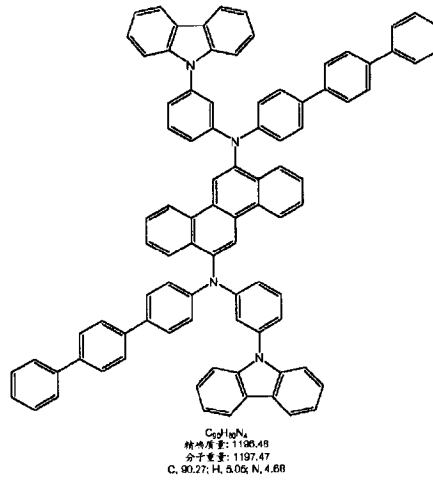


E11:

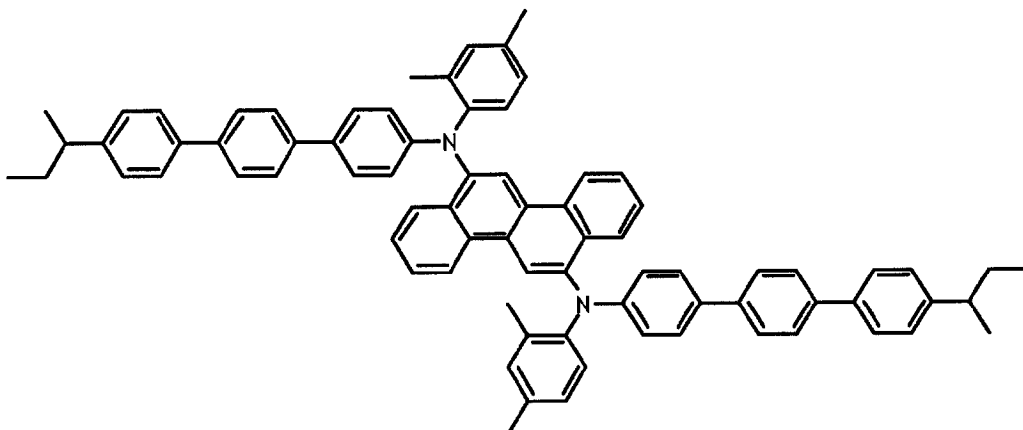
[0074]



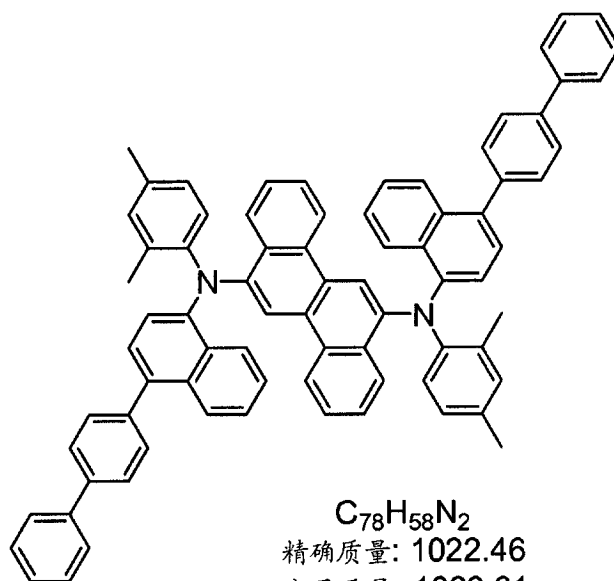
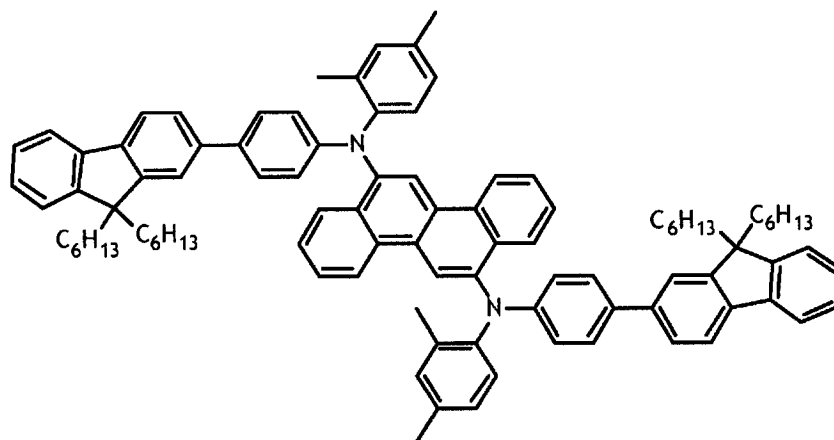
E12:



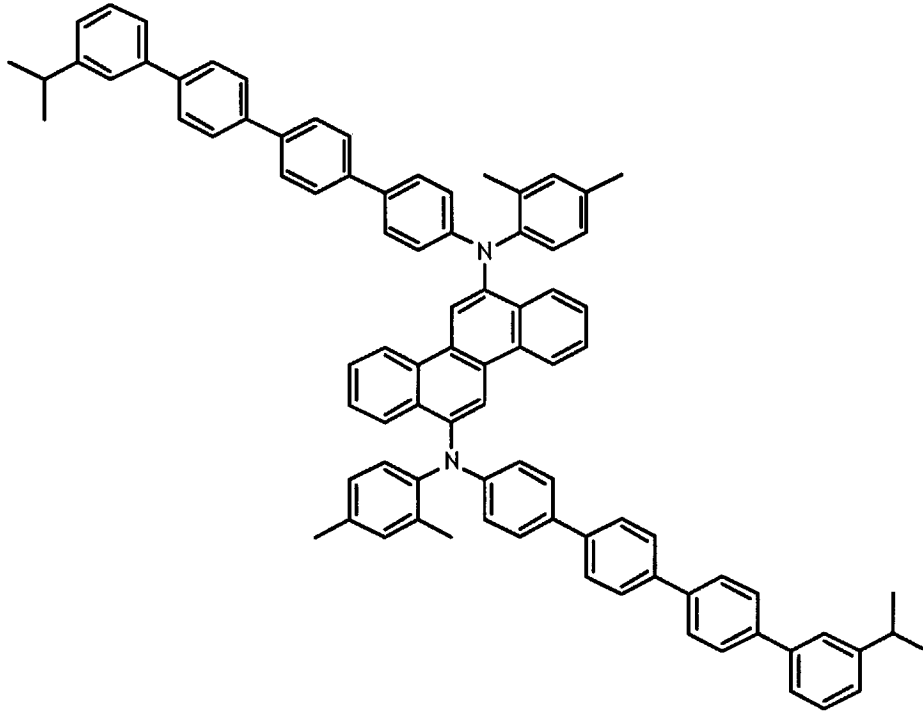
E13:



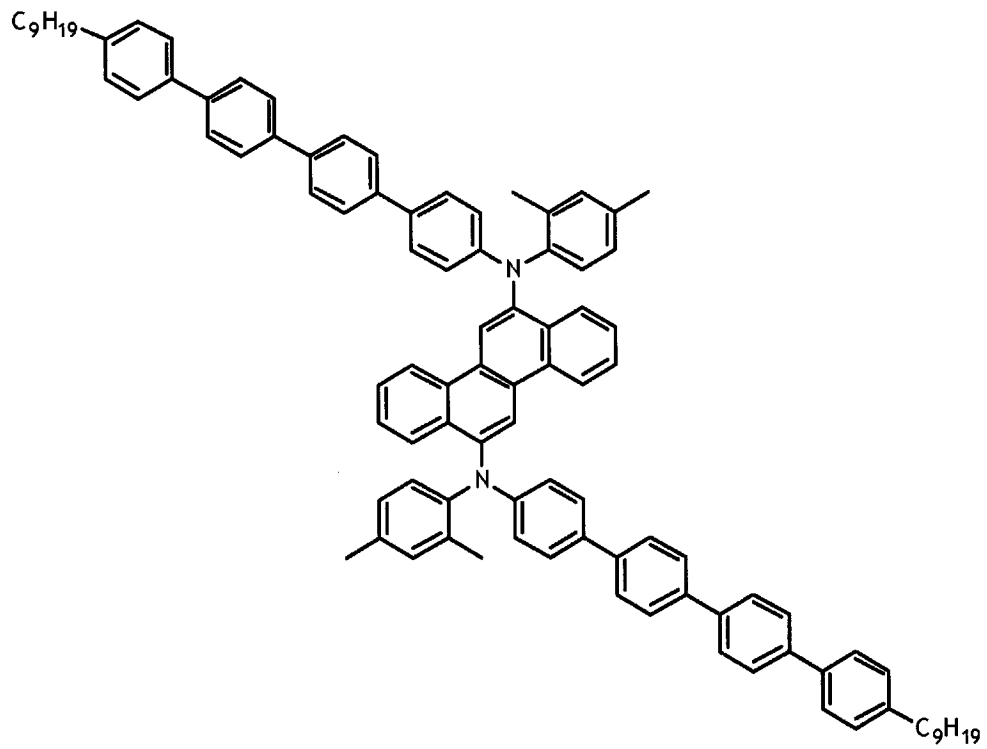
[0075]

E14:E15:E16:

[0076]

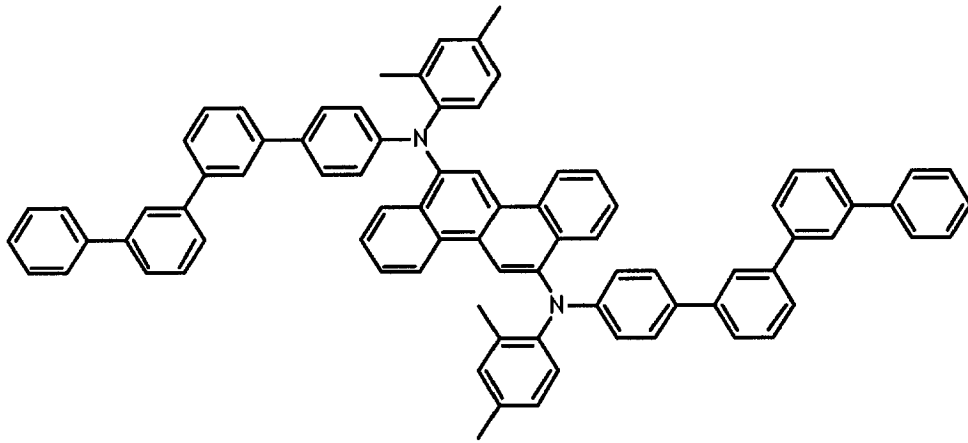


E17:

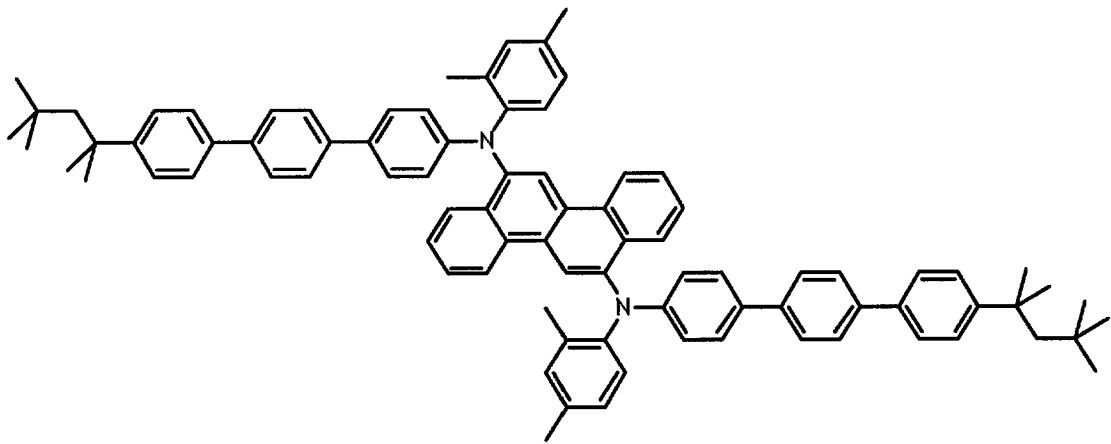


E18:

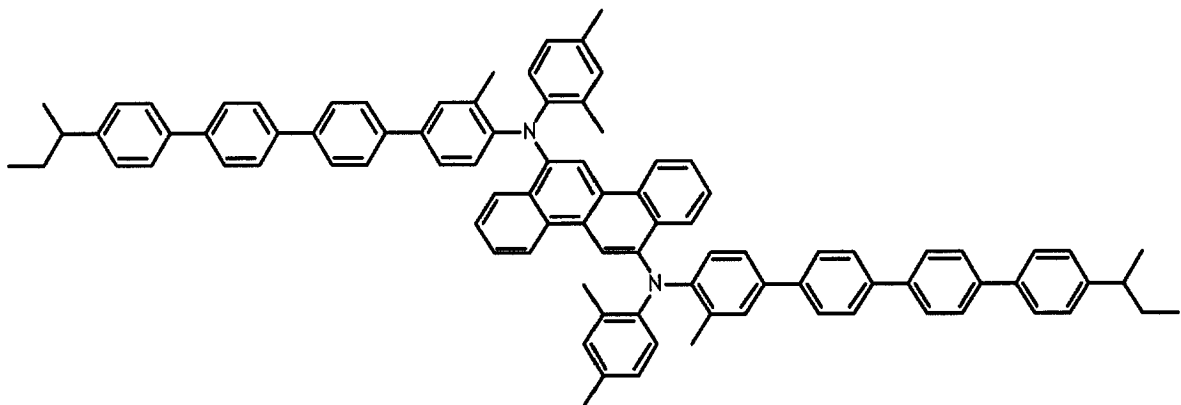
[0077]



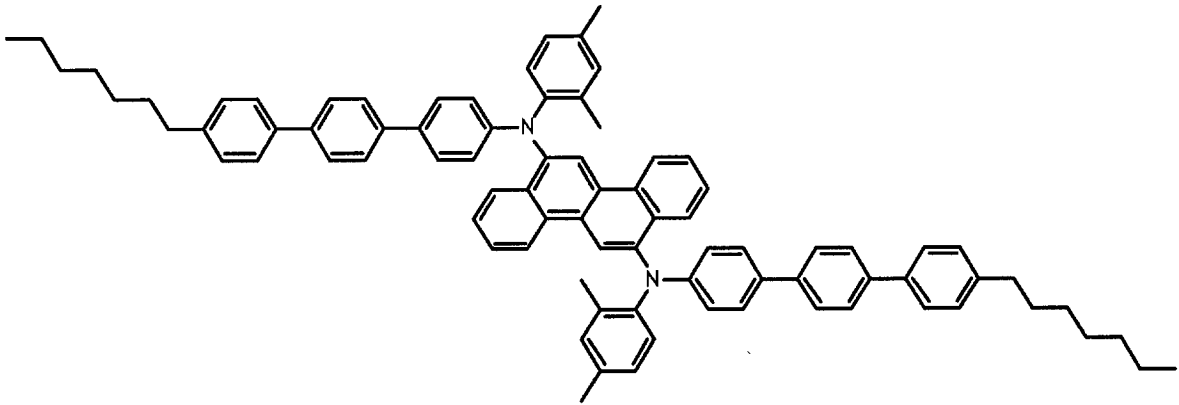
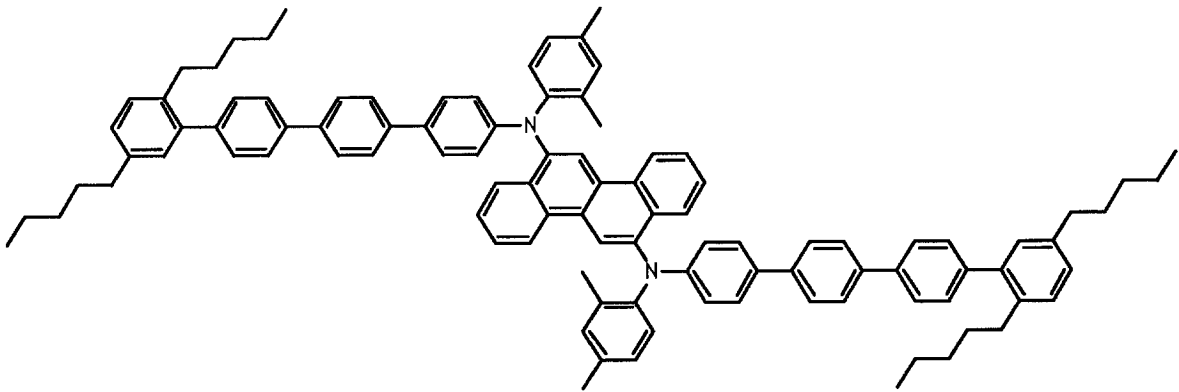
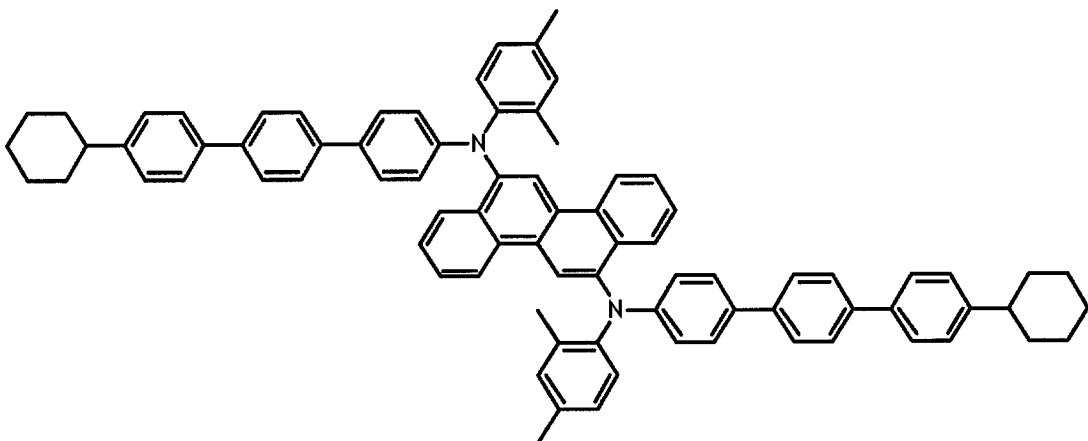
E19:



E20:

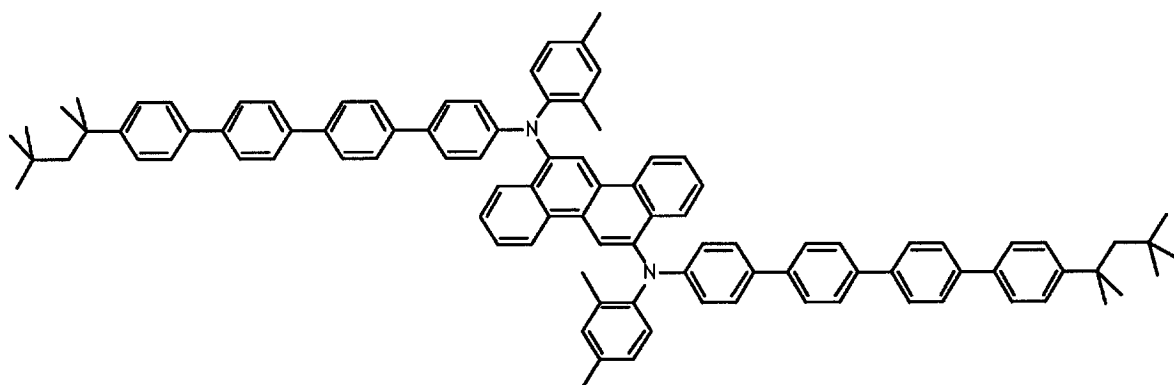


[0078]

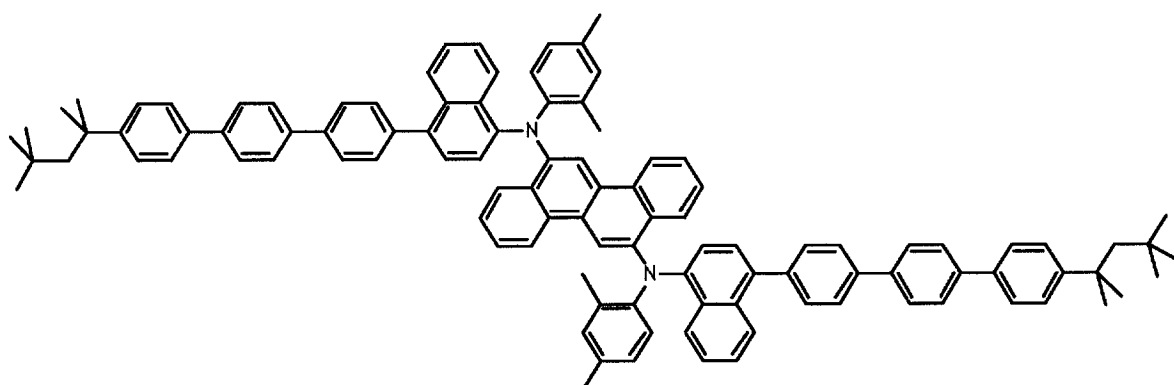
E21E22:E23:

[0079]

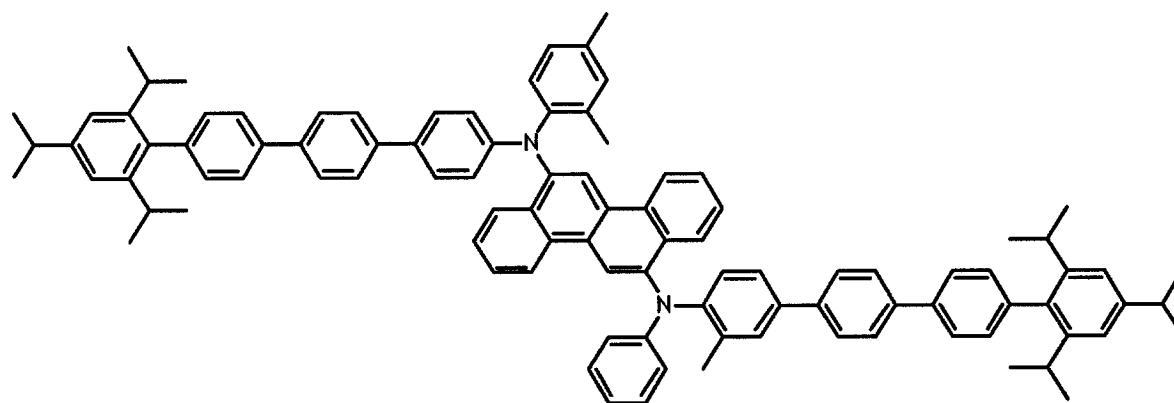
E24:



E25:

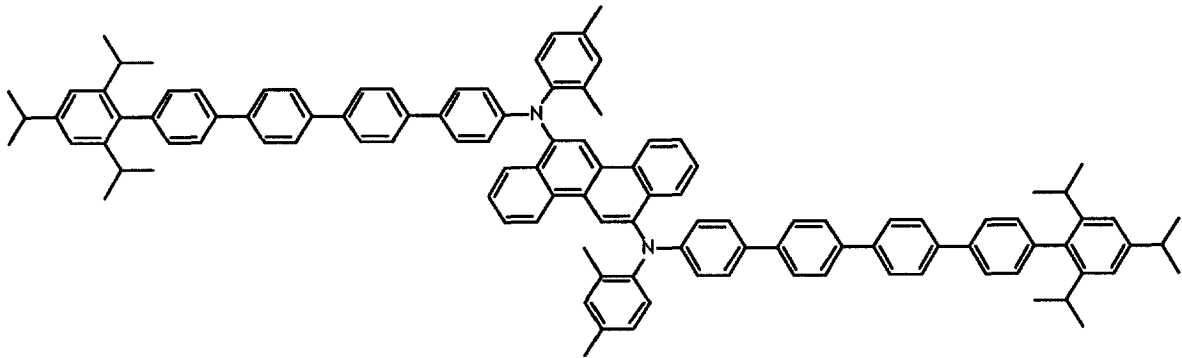


E26:

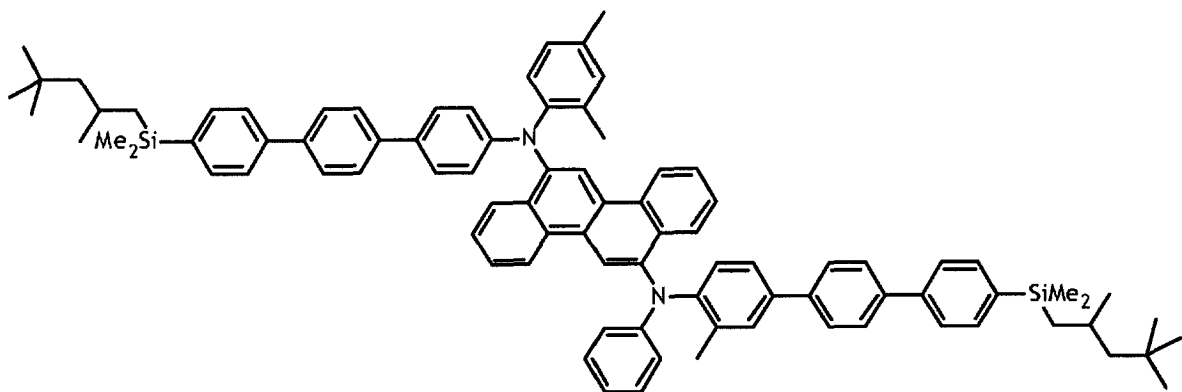


E27:

[0080]



E28:



[0081] 该新型**蒽**能够通过已知的偶联和取代反应来制备。示例性制备方法在实施例中给出。

[0082] 使用液相沉积技术能够使本文所述的**蒽**化合物形成薄膜。分散于基质中的这些材料的薄膜表现出良好至优异的光致发光特性和蓝光或绿光发射。

[0083] 本文所述的**蒽**化合物具有含至少一个低聚苯基的二芳基胺基取代基。低聚苯基可以为联苯基、三联苯基、四联苯基、以及以上的。令人惊奇并且出人意料的是，当与在二芳基胺取代基上仅具有单个苯基的**蒽**化合物进行比较时，这些化合物具有大大改善的特性。包括具有本文所述**蒽**化合物的活性层的电子器件具有大大改善的寿命。已发现寿命随着氮取代基上重复单元数的增加而增加。此外，寿命增加与高量子效率和良好的颜色共同实现。

[0084] 3. 电子器件

[0085] 通过具有一个或多个包含本文所述蓝色发光材料的层而可获有益效果的有机电子器件包括但不限于：(1) 将电能转化成辐射的器件（例如，发光二极管、发光二极管显示器或二极管激光器）；(2) 通过电子方法探测信号的器件（例如，光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、IR 探测器）；(3) 将辐射转化成电能的器件（例如，光伏器件或太阳能电池）；以及(4) 包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的器件（例如，晶体管或二极管）。

[0086] 有机电子器件结构的一个示例在图 1 中示出。器件 100 具有第一电接触层即阳极层 110 和第二电接触层即阴极层 160、以及介于它们之间的光敏层 140。与阳极相邻的为缓冲层 120。与缓冲层相邻的为包含空穴传输材料的空穴传输层 130。与阴极相邻的可以为

包含电子传输材料的电子传输层 150。作为一种选择,该器件可以使用一个或多个紧邻阳极 110 的附加的空穴注入层或空穴传输层(未示出),和/或一个或多个紧邻阴极 160 的附加的电子注入层或电子传输层(未示出)。

[0087] 层 120 至 150 单独或统称为活性层。

[0088] 在一个实施方案中,不同的层具有下列厚度范围:阳极 110,500-5000Å,在一个实施方案中为1000-2000Å;缓冲层 120,50-2000Å,在一个实施方案中为200-1000Å;空穴传输层 130,50-2000Å,在一个实施方案中为200-1000Å;光敏层 140,10-2000Å,在一个实施方案中为100-1000Å;层 150,50-2000Å,在一个实施方案中为100-1000Å;阴极 160,200-10000Å,在一个实施方案中为300-5000Å。电子-空穴重组区域位于所述器件中,因此器件的发射光谱可以受每个层相对厚度的影响。层厚度的期望比率将取决于所用材料的确切性质。

[0089] 根据器件 100 的应用,光敏层 140 可以为由施加的电压激活的发光层(诸如在发光二极管或发光电化学电池单元中),或者为响应辐射能并且在有或无施加的偏压下产生信号的材料的层(诸如在光电探测器中)。光电探测器的实例包括光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管和光电管,以及光伏电池,这些术语在 Markus, John, "Electronics and Nucleonics Dictionary", 第 470 和 476 页 (McGraw-Hill, Inc. 1966) 中有所描述。

[0090] a. 光敏层

[0091] 式 I 的蒽化合物可用作层 140 中的光敏材料。所述化合物可以单独使用,或者与基质材料组合使用。

[0092] 在一些实施方案中,所述基质为双缩合环状芳族化合物。

[0093] 在一些实施方案中,所述基质为蒽衍生化合物。在一些实施方案中,所述化合物具有下式:

[0094] $An-L-An$

[0095] 其中:

[0096] An 为蒽部分;

[0097] L 为二价连接基团。

[0098] 在该式的一些实施方案中, L 为单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ 、或芳基。在一些实施方案中, An 为单苯基蒽基或二苯基蒽基部分。

[0099] 在一些实施方案中,所述基质具有下式:

[0100] $A-An-A$

[0101] 其中:

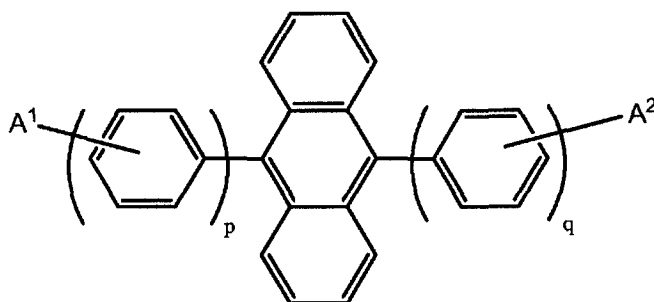
[0102] An 为蒽或氘代的蒽部分;

[0103] A 在每次出现时相同或不同并且为芳基。

[0104] 在一些实施方案中, A 基团与蒽部分的 9- 和 10- 位连结。在一些实施方案中, A 选自萘基、萘基亚苯基、以及萘基亚萘基。在一些实施方案中,所述化合物为对称的并且在一些实施方案中,所述化合物为不对称的。

[0105] 在一些实施方案中,所述基质具有下式:

[0106]



[0107] 其中：

[0108] A^1 和 A^2 在每次出现时相同或不同并且选自 H、D、芳基、以及烯基，或者 A 可代表一个或多个稠合的芳环；

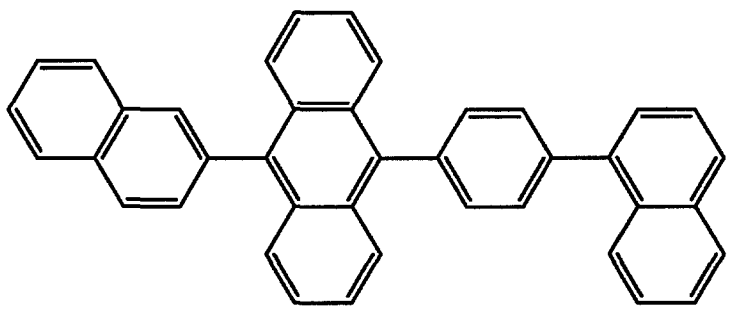
[0109] p 和 q 相同或不同并且为 0-3 的整数。

[0110] 在一些实施方案中，所述蒽衍生物为不对称的。在一些实施方案中， $p = 2$ 并且 $q = 1$ 。在一些实施方案中， A^1 和 A^2 中的至少一个为萘基。

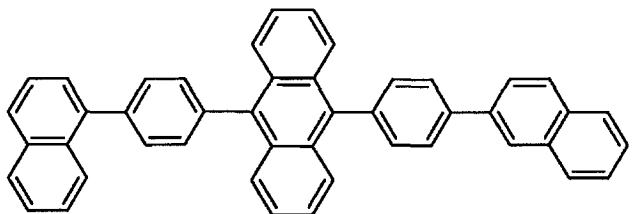
[0111] 在一些实施方案中，所述基质选自：

[0112]

H1



H2



[0113] 以及它们的组合。

[0114] 除了可用作光敏层中的发光掺杂剂外，式 I 的蒽化合物还可用作光敏层 140 中其它发光掺杂剂的电荷承载基质。

[0115] b. 其它器件层

[0116] 器件中的其它层可以由已知用于此类层的任何材料制成。

[0117] 阳极 110 为用于注入正电荷载体的尤其有效的电极。它可由例如含有金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成，或者它可以为导电聚合物，或它们

的混合物。适宜的金属包括第 11 族金属、第 4-6 族中的金属、以及第 8-10 族过渡金属。如果使阳极具有透光性,则一般使用 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物,如氧化铟锡。阳极 110 还可以包含有机材料如聚苯胺,所述聚苯胺描述于“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer”(Nature, 第 357 卷,第 477-479 页,1992 年 6 月 11 日)。期望阳极和阴极中至少一个为至少部分透明的以能够观察到产生的光。

[0118] 缓冲层 120 包含缓冲材料,并且可在有机电子器件中具有一个或多个功能,包括但不限于:下层的平面化、电荷传输和 / 或电荷注入性能、对杂质诸如氧气或金属离子的清除,以及其它方面以有利于或改善有机电子器件的性能。缓冲材料可以为聚合物、低聚物、或小分子。它们可蒸汽沉积或由液体沉积,所述液体可为溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物、或其它组合物形式。

[0119] 可使用聚合材料来形成缓冲层,诸如聚苯胺 (PANI) 或聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT),所述聚合材料通常掺入有质子酸。质子酸可以为例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。

[0120] 缓冲层可包含电荷转移化合物等,诸如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基对苯二醌二甲烷体系 (TTF-TCNQ)。

[0121] 在一些实施方案中,缓冲层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化酸聚合物。此类材料在例如已公布的美国专利申请 2004-0102577、2004-0127637、以及 2005/205860 中有所描述。

[0122] 层 130 的空穴传输材料实例已概述于例如 1996 年 Y. Wang “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第四版第 18 卷第 837-860 页中。空穴传输分子和空穴传输聚合物均可使用。常用的空穴传输分子为:N, N' -二苯基-N, N' -双(3-甲基苯基)-[1,1' -联苯基]-4,4' -二胺 (TPD)、1,1-双[(二-4-甲基苯基)苯基]环己烷 (TAPC)、N, N' -双(4-甲基苯基)-N, N' -双(4-乙基苯基)-[1,1' -(3,3' -二甲基)联苯基]-4,4' -二胺 (ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N, N, N', N' -2,5-苯二胺 (PDA)、 α -苯基-4-N, N-二苯基氨基苯乙烯 (TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯基胺 (DEH)、三苯基胺 (TPA)、双[4-(N, N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷 (MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉 (PPR 或 DEASP)、1,2-反式-双(9H-吡啶-9-基)环丁烷 (DCZB)、N, N, N', N' -四(4-甲基苯基)-(1,1' -联苯基)-4,4' -二胺 (TTB)、N, N' -双(1-萘基)-N, N' -双-(苯基)对二氨基联苯 (α -NPB)、以及吡啶化合物如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物为聚乙烯吡啶、(苯基甲基)聚硅烷、以及聚苯胺。还可通过将空穴传输分子诸如上述那些掺杂到聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中,来获得空穴传输聚合物。在一些情况下,使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-芴共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物为可交联的。

[0123] 可用于层 150 中的附加电子传输材料实例包括金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,如三(8-羟基喹啉)铝 (Alq_3);双(2-甲基-8-羟基喹啉)-(对苯基酚氧基)铝 (III) (BAIQ);和唑化合物,如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD)、和 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑 (TAZ)、以及 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯 (TPBI);喹啉衍生物,如 2,3-双(4-氟苯基)喹啉;菲咯啉,如 9,10-二苯基菲咯啉 (DPA) 和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (DDPA);以及它们的

混合物。层 150 不仅可用于促进电子传输,还可用作缓冲层或限制层以防止层界面处的电子空穴对的淬灭。优选地,该层促进电子移动并且减少电子空穴对的淬灭。

[0124] 阴极 160 为用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可以为功函低于阳极的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自 1 族的碱金属(例如锂、铯)、第 2 族(碱土)金属、第 12 族金属,包括稀土元素和镧系元素、以及铜系元素。可使用诸如铝、铟、钙、钡、钕和镁、以及它们的组合的材料。还可将含锂有机金属化合物 LiF 和 Li_2O 沉积在有机层和阴极层之间以降低操作电压。

[0125] 已知在有机电子器件中存在其它层。例如,在阳极 110 和缓冲层 120 之间可存在层(未示出),以控制所注入的正电荷数量和/或提供层的能带隙匹配,或用作保护层。可使用本领域已知的层,如铜酞菁、氮化硅、碳氟化合物、硅烷或超薄金属层如 Pt。作为另外一种选择,阳极层 110、活性层 120、130、140 和 150、或阴极层 160 中的一些或所有可被表面处理以增加电荷负载传输效率。优选通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定每个组件层的材料的选择以提供具有高电致发光效率的器件。

[0126] 应当理解,每个功能层可由一个以上的层构成。

[0127] 可使用多种技术来制造所述器件,包括在适宜的基板上依次气相沉积各个层。可使用诸如玻璃、塑料、以及金属的基板。可使用常规的气相沉积技术诸如热蒸发、化学气相沉积等。作为另外一种选择,可使用常规的涂布或印刷技术,包括但不限于旋涂、浸涂、卷对卷技术、喷墨印刷、丝网印刷、凹版印刷等,由适宜溶剂中的溶液或分散体来施加有机层。

[0128] 本发明还涉及电子器件,所述电子器件包含至少一个位于两个电接触层之间的活性层,其中所述器件内的至少一个活性层包含具有式 1 的 **蒽** 化合物。器件通常具有附加的空穴传输层和电子传输层。

[0129] 为获得高效率 LED,期望空穴传输材料的 HOMO(最高占有分子轨道)与阳极的功函相匹配,并且期望电子传输材料的 LUMO(最低未占分子轨道)与阴极的功函相匹配。在选择电子和空穴传输材料时,材料的化学相容性和升华温度也是重要的考虑因素。

[0130] 应当理解,由本文所述的 **蒽** 化合物制造的器件的效率可以通过对该器件中的其它层进行优化而进一步提高。例如,可以使用更有效的阴极例如钙、钡或氟化锂。也可使用导致操作电压降低或量子效率增加的成型基板和新型空穴传输材料。还可添加附加层,从而定制各种层的能级并且有助于电致发光。

[0131] 本发明的 **蒽** 化合物通常为发荧光的和光致发光的并且还可用于除 OLED 以外的其它应用中,如氧敏感指示剂,以及用作生物测定中的荧光指示剂。

实施例

[0132] 以下实施例示出了本发明的某些特征和优点。它们旨在举例说明本发明,而并不是限制性的。所有百分比均按重量计,除非另外指明。

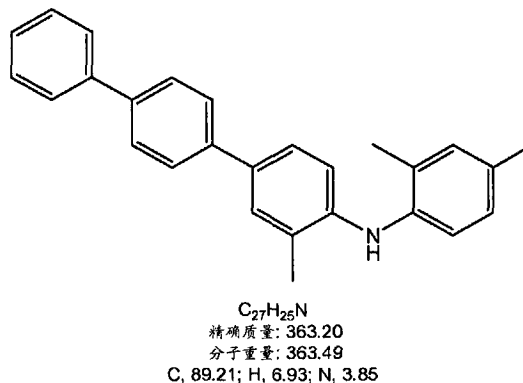
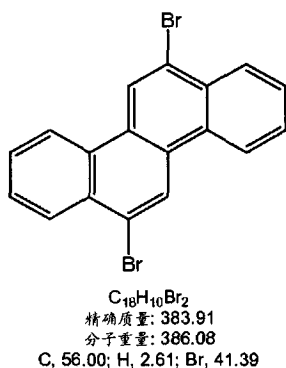
[0133] 合成实施例 1

[0134] 该实施例示出了化合物 E1 的制备。

[0135] 在手套箱中取出 0.39g 二溴**蒽**(1mmol) 并且加入 0.75g(2.1mmol) 仲胺和 0.22g t-BuONa(2.2mmol) 以及 10mL 甲苯。加入 0.15g Pd_2DBA_3 (三(二亚苄基丙酮)合二钯(0), 0.15mmol)、0.06g $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.30mmol)。在手套箱中,在 110°C 的加热套中,在氮气下混合

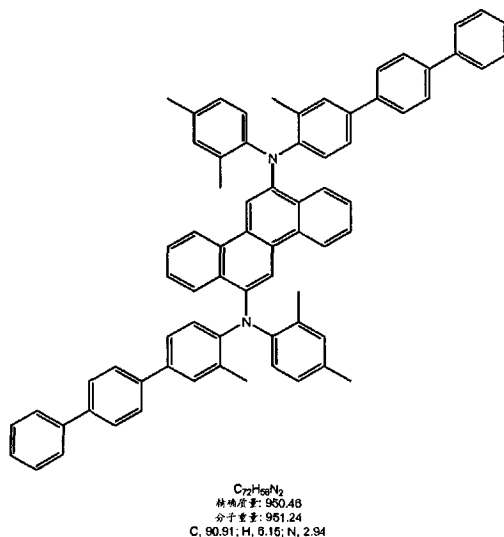
并且加热 1 小时。溶液立即为深紫色,但是在达到 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 时,其为深紫褐色,具有明显的蓝色发光。在约室温下加热过夜。冷却并且用甲苯洗脱,经由柱层析处理。产物为淡黄色的并且很易溶解。蓝色发光材料以淡黄色溶液从柱子上洗脱。蒸发至小体积并且加入甲醇以沉淀出具有蓝色 PL 的黄色固体,产量 $\sim 0.5\text{g}$ 。TLC 显示在甲苯中有单个蓝色的点跑在溶剂前沿。材料非常易溶于甲苯中。

[0136]



[0137] 产物:

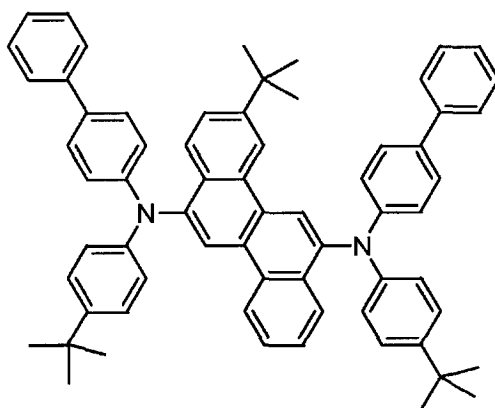
[0138]



[0139] 合成实施例 2

[0140] 该实施例示出了化合物 E2, 即 $\text{N}^6, \text{N}^{12}$ -二(联苯-4-基)-3-叔-丁基- $\text{N}^6, \text{N}^{12}$ -双(4-叔-丁基苯基) 蒽-6,12-二胺的制备。

[0141]



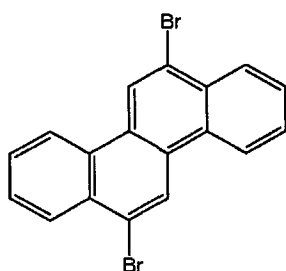
[0142] 在干燥箱中,将 3-叔丁基-6,12-二溴蒽 (1.8g,4.07mmol) 和 N-(4-叔丁基苯基)联苯基-4-胺 (2.58g,8.55mmol) 合并到厚壁玻璃管中,并溶于 20mL 干燥的甲苯中。将三(叔丁基)膦 (0.0148g,0.073mmol) 和三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (0.0335g,0.0366mmol) 溶于 10mL 干燥的甲苯中并且搅拌 10 分钟。将该催化剂溶液加入到反应混合物中,搅拌 10 分钟,随后加入叔丁醇钠 (0.782g,8.14mmol) 和 20mL 干燥的甲苯。再经过 10 分钟后,将反应烧瓶从干燥箱中取出,连接至氮气管,并在 80℃ 下搅拌过夜。次日,将反应混合物冷却至室温,通过 4 英寸的硅胶和 1 英寸的硅藻土滤塞过滤,然后用 1 升氯仿和 300mL 二氯甲烷洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。通过硅胶柱层析使用二氯甲烷的己烷溶液 (10% 至 15%) 梯度洗脱,进一步纯化粗产物。移除挥发性物质,获得 3.25g (90.5%) 黄色固体状产物。¹H NMR(CD₂Cl₂) : δ 1.22(s,9H),1.23(s,9H),1.31(s,9H),7.04-7.56(m,29H),8.00(d,1H,J = 8.8Hz),8.07(dd,1H,J = 1.1,8.3Hz),8.44(d,1H,J = 1.8Hz),8.51(s,1H),8.53(s,1H),8.54(d,1H,J = 8.3Hz)。

[0143] 合成实施例 3

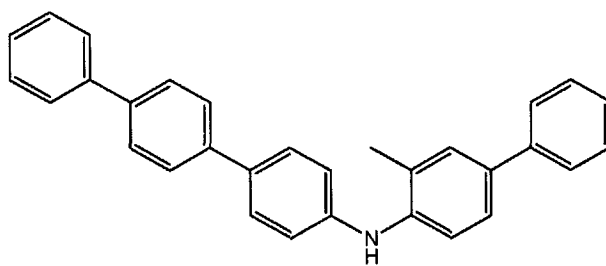
[0144] 该实施例示出了化合物 E4 的制备。

[0145] 在手套箱中取出 0.39g 二溴蒽 (1mmol) 并且加入 0.88g (2.1mmol) 仲胺 (100555-201) 和 0.22g t-BuONa (2.2mmol) 以及 10mL 甲苯。加入 0.15g Pd₂DBA₃ (0.15mmol)、0.06g 溶于二甲苯中的 P(t-Bu)₃ (0.30mmol)。在手套箱中,在 110℃ 的加热套中,在氮气下混合并且加热 1 小时。溶液立即为深紫色,但是在达到 ~ 80℃ 时,其为深黄褐色,具有明显的蓝色发光。在 ~ 80℃ 下加热过夜。冷却并且用甲苯洗脱,经由柱层析处理。产物为淡黄色的并且难以溶解。蓝色发光材料以淡黄色溶液从柱子上洗脱。蒸发至小体积并且加入甲醇以沉淀出具有蓝色 PL 的黄色固体,产量 ~ 0.3g。材料在甲苯中的溶解度适中。

[0146]



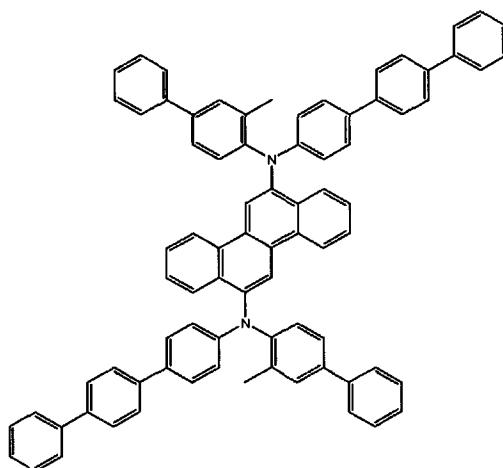
C₁₈H₁₀Br₂
精确质量: 383.91
分子量: 386.08
C, 56.00; H, 2.61; Br, 41.39



C₃₁H₂₅N
精确质量: 411.20
分子量: 411.54
C, 90.47; H, 6.12; N, 3.40

[0147] 产物:

[0148]



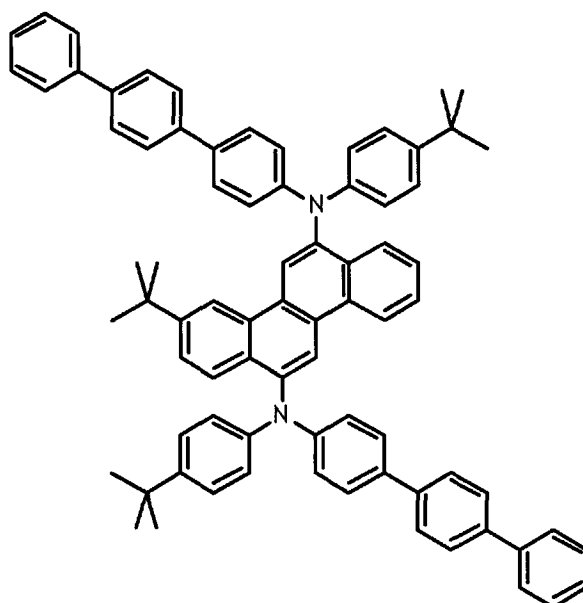
$C_{29}H_{29}N_2$
 标准原子量: 1048.46
 分子重量: 1047.33
 C, 91.74; H, 5.58; N, 2.67

[0149] 合成实施例 4

[0150] 该实施例示出了化合物 E5 的制备。

[0151] 在干燥箱中,使 $Pd_2(dba)_3$ (10.4mg, 11.4 μ mol) 和 $P(tert-Bu)_3$ (4.6mg, 22.8 μ mol) 溶于 3mL 无水甲苯中并且静置五分钟。在反应烧瓶中混合 6,12-二溴蒽 (504mg, 1.14mmol) 和 N-(4-叔丁基苯基)-4,4'-三联苯胺 (860mg, 2.28mmol) 并且溶于无水甲苯 (25mL) 中。接着加入预先形成的催化剂溶液,将反应混合物搅拌三分钟,随后加入叔-丁醇钠 (224mg, 2.33mmol)。将反应在 100 $^{\circ}C$ 下搅拌 16 小时。将反应混合物滤过二氧化硅和硅藻土的滤塞。用 300mL 的 CH_2Cl_2 洗涤二氧化硅/硅藻土滤塞。将滤液合并并且使用旋转蒸发器蒸发至干。通过柱层析两次将粗产物纯化。首先,在氧化铝柱上用 20% CH_2Cl_2 的己烷溶液除去未反应的二芳基胺,接下来在硅胶上进行(硅胶 60, 230-400 目, 得自 EMD, 15% CH_2Cl_2 的己烷溶液, 通过 TLC 监测, 相同的溶剂体系, R_f (产品) = 0.09, R_f (杂质) = 0.18)。收得 450mg (38%) 黄色固体。通过 1H NMR 分析表明该产物为化合物 E5。

[0152]

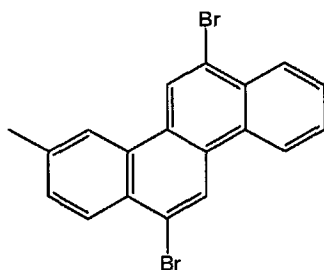


[0153] 合成实施例 5

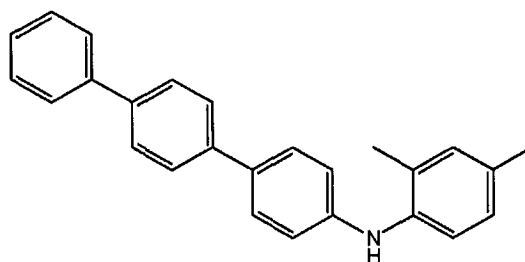
[0154] 该实施例示出了化合物 E6 的制备。

[0155] 在手套箱中取出 0.39g 6,12-二溴-3-甲基蒽 (1mmol) 并且加入 0.75g (2.1mmol) 仲胺和 0.22g t-BuONa (2.2mmol) 以及 10mL 甲苯。加入 0.15g Pd₂DBA₃ (0.15mmol)、0.06g 溶于甲苯中的 P(t-Bu)₃ (0.30mmol)。在手套箱中,在 80°C 的加热套中,在氮气下混合并且加热 1 小时。溶液立即为深紫色,但是在达到 ~80°C 时,其为深黄褐色,具有明显的蓝色发光。冷却并且用甲苯洗脱,经由柱层析处理。产物为淡黄色的并且很好溶解。蓝色发光材料以淡黄色溶液从柱子上洗脱。蒸发至小体积并且加入甲醇以沉淀出具有蓝色 PL 的黄色固体,产量 ~0.5g。TLC 显示在甲苯中有单个蓝色的点跑在溶剂前沿。材料可溶于甲苯中。

[0156]



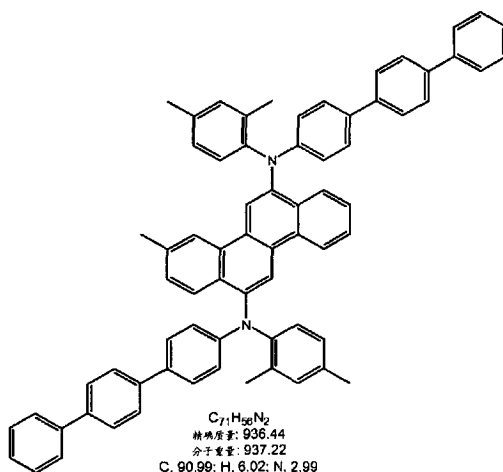
C₁₉H₁₂Br₂
精确质量: 397.93
分子量: 400.11
C, 57.04; H, 3.02; Br, 39.94



C₂₆H₂₃N
精确质量: 349.18
分子量: 349.47
C, 89.36; H, 6.63; N, 4.01

[0157] 产物:

[0158]



C₇₁H₆₆N₂
精确质量: 936.44
分子量: 937.22
C, 90.99; H, 6.02; N, 2.99

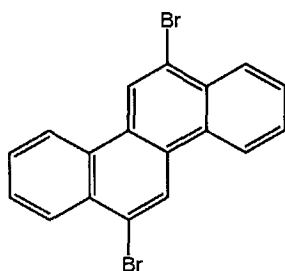
[0159] 合成实施例 6

[0160] 该实施例示出了化合物 E7 的制备。

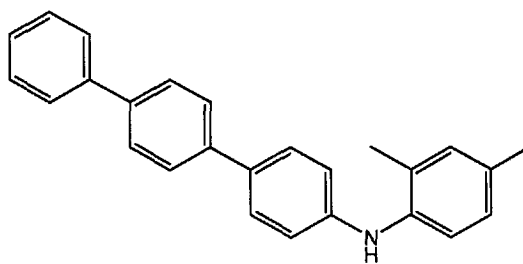
[0161] 在手套箱中取出 0.39g 6,12-二溴蒽 (1mmol) 并且加入 0.75g (2.1mmol) 仲胺和 0.22g t-BuONa (2.2mmol) 以及 10mL 甲苯。加入 0.15g Pd₂DBA₃ (0.15mmol)、0.06g 溶于二甲基苯中的 P(t-Bu)₃ (0.30mmol)。在手套箱中,在 110°C 的加热套中,在氮气下混合并且加热 1 小时。溶液立即为深紫色,但是在达到 ~80°C 时,其为深黄褐色,具有明显的蓝色发光。在 ~80°C 下加热过夜。冷却并且用甲苯洗脱,经由柱层析处理。产物为淡黄色的并且难以溶解。蓝色发光材料以淡黄色溶液从柱子上洗脱。蒸发至小体积并且加入甲醇以沉淀出具有蓝色 PL 的黄色固体,产量 ~0.5g。TLC 显示在甲苯中有单个蓝色的点跑在溶剂前沿。材料在甲

苯中的溶解度适中。

[0162]



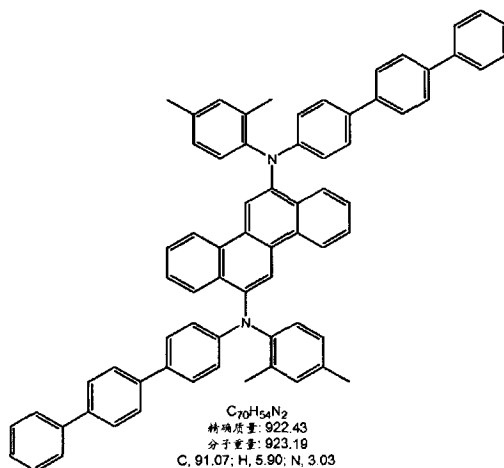
$C_{18}H_{10}Br_2$
精确质量: 383.91
分子量: 386.08
C, 56.00; H, 2.61; Br, 41.39



$C_{26}H_{23}N$
精确质量: 349.18
分子量: 349.47
C, 89.36; H, 6.63; N, 4.01

[0163] 产物:

[0164]



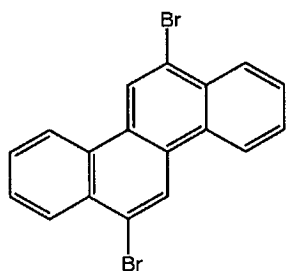
$C_{70}H_{54}N_2$
精确质量: 922.43
分子量: 923.19
C, 91.07; H, 5.90; N, 3.03

[0165] 合成实施例 7

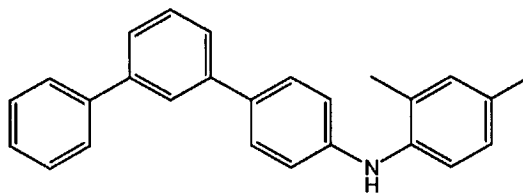
[0166] 该实施例示出了化合物 E8 的制备。

[0167] 在手套箱中取出 0.39g 6,12-二溴蒽 (1mmol) 并且加入 0.75g (2.1mmol) 仲胺和 0.22g t-BuONa (2.2mmol) 以及 10mL 甲苯。加入 0.15g Pd₂DBA₃ (0.15mmol)、0.06g 溶于甲苯中的 P(t-Bu)₃ (0.30mmol)。在手套箱中,在 110°C 的加热套中,在氮气下混合并且加热 1 小时。溶液立即为深紫色,但是在达到 ~ 80°C 时,其为深黄褐色,具有明显的蓝色发光。在 ~ 80°C 下加热过夜。冷却并且用甲苯洗脱,经由柱层析处理。产物为淡黄色的并且很易溶解。蓝色发光材料以淡黄绿色溶液从柱子上洗脱。蒸发至小体积并且加入甲醇以沉淀出具有蓝色 PL 的黄色固体,产量 ~ 0.5g。TLC 显示在甲苯中有单个蓝色的点跑在溶剂前沿。材料非常易溶于甲苯中。

[0168]



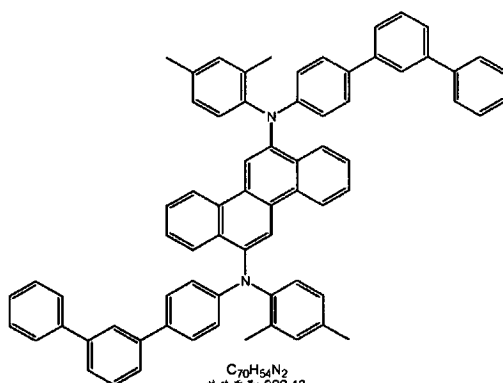
$C_{18}H_{10}Br_2$
 精确质量: 383.91
 分子量: 386.08
 C, 56.00; H, 2.61; Br, 41.39



$C_{26}H_{23}N$
 精确质量: 349.18
 分子量: 349.47
 C, 89.36; H, 6.63; N, 4.01

[0169] 产物:

[0170]

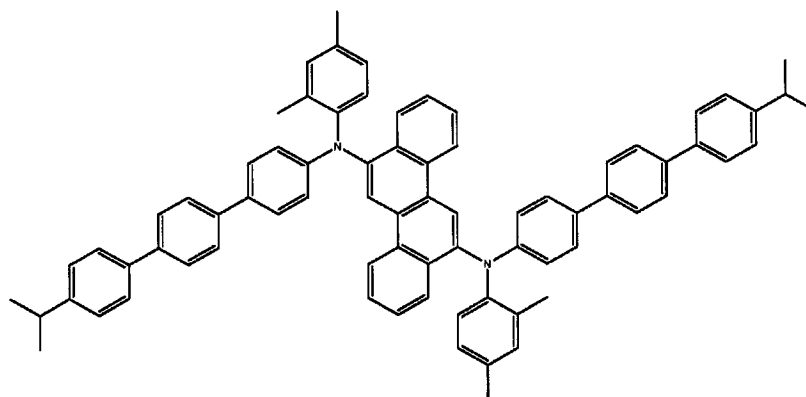


$C_{70}H_{54}N_2$
 精确质量: 922.43
 分子量: 923.19
 C, 91.07; H, 5.90; N, 3.03

[0171] 合成实施例 8

[0172] 该实施例示出了化合物 E9 N6,N12-双(2,4-二甲基苯基)-N6,N12-双(4'-异丙基三联苯基-4-基)蒽-6,12-二胺的制备。

[0173]



[0174] 在干燥箱中,将 6,12-二溴蒽(0.54g,1.38mmol)、N-(2,4-二甲基苯基)-N-(4'-异丙基三联苯基-4-基)胺(1.11g,2.82mmol)、三(叔-丁基)膦(0.028g,0.14mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.063g,0.069mmol)合并并在圆底烧瓶中并且溶于 20mL 干燥的甲苯中。将所述溶液搅拌一分钟,随后加入叔-丁醇钠(0.29g,3.03mmol)和 10mL 干燥的甲苯。加上加热套并且将反应在 60°C 下加热 3 天。然后将反应混合物冷却至室温并且通过 1 英寸的硅胶和一英寸的硅藻土滤塞过滤,用甲苯(500mL)洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。通过硅胶柱层析使用氯仿的己烷溶液(0%至 40%)梯度洗脱,进一步纯化粗产物。用二氯甲烷和乙腈重结晶得到 0.540g(40%)为黄色固体的产

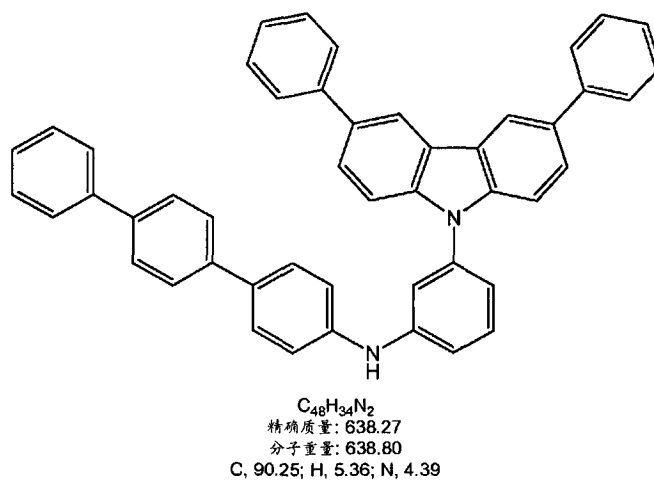
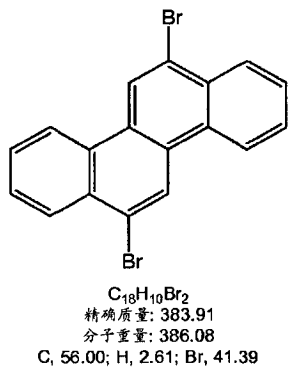
品。¹H NMR(CDC1₃) 与结构一致。

[0175] 合成实施例 9

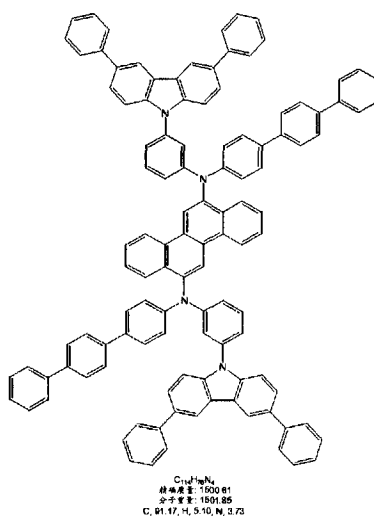
[0176] 该实施例示出了化合物 E11 的制备。

[0177] 在手套箱中取出 0.386g 6,12-二溴蒽 (1.0mmol) 并且加入 1.35g (2.1mmol) 仲胺和 0.22g t-BuONa (2.2mmol) 以及 10mL 二甲苯。加入 0.15g Pd₂DBA₃ (0.15mmol)、0.06g 溶于二甲苯中的 P(t-Bu)₃ (0.30mmol)。在手套箱中,在 110°C 的加热套中,在氮气下混合并且加热 1 小时。溶液立即为深紫色,但是在达到 ~ 80°C 时,其为浅黄褐色,具有明显的蓝色发光。在 ~ 80°C 下加热 1 小时。冷却并且通过从手套箱取出并通过酸性氧化铝滤塞过滤 (用二氯甲烷洗脱) 而后处理。产物为淡黄色并且难溶于甲苯。用甲苯 /DCM 洗脱层析。蓝色发光材料以淡黄色溶液从柱子上洗脱。蒸发至小体积并且加入甲醇以沉淀出具有蓝色 PL 的黄色固体,产量 ~ 0.5g。材料难溶于甲苯。

[0178]



产物:



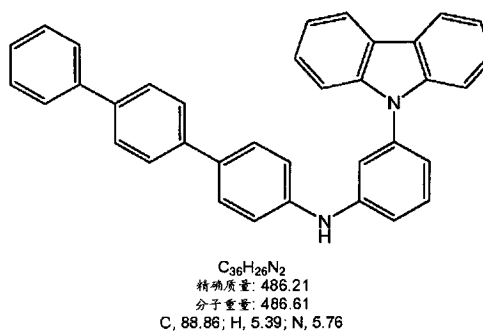
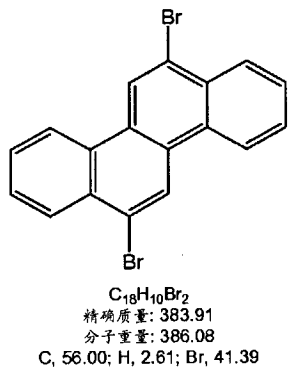
[0179] 合成实施例 10

[0180] 该实施例示出了化合物 E12 的制备。

[0181] 在手套箱中取出 0.39g 6,12-二溴蒽 (1mmol) 并且加入 1.00g (2.1mmol)

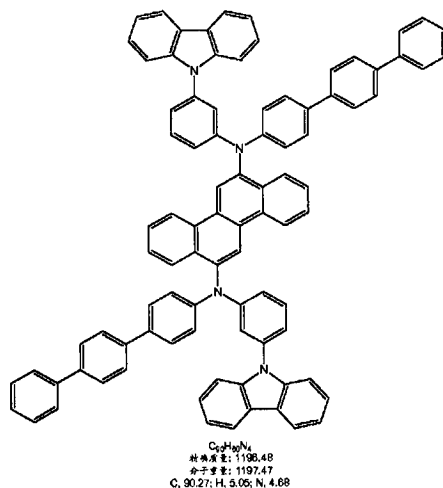
仲胺 (100555-202) 和 0.22g t-BuONa(2.2mmol) 以及 10mL 二甲苯。加入 0.15g Pd₂DBA₃(0.15mmol)、0.06g 溶于二甲苯中的 P(t-Bu)₃(0.30mmol)。在手套箱中,在 110°C 的加热套中,在氮气下混合并且加热 1 小时。溶液立即为深紫色,但是在达到 ~ 80°C 时,其为深黄褐色,具有明显的蓝色发光。冷却并且用 DCM 洗脱,经由柱层析处理。产物为淡黄色的并且非常难以溶解。蓝色发光材料以淡黄色溶液从柱子上洗脱。蒸发至小体积并且加入甲醇以沉淀出具有蓝色 PL 的浅黄色固体,产量 ~ 0.3g。材料难溶于甲苯中。

[0182]



[0183] 产物:

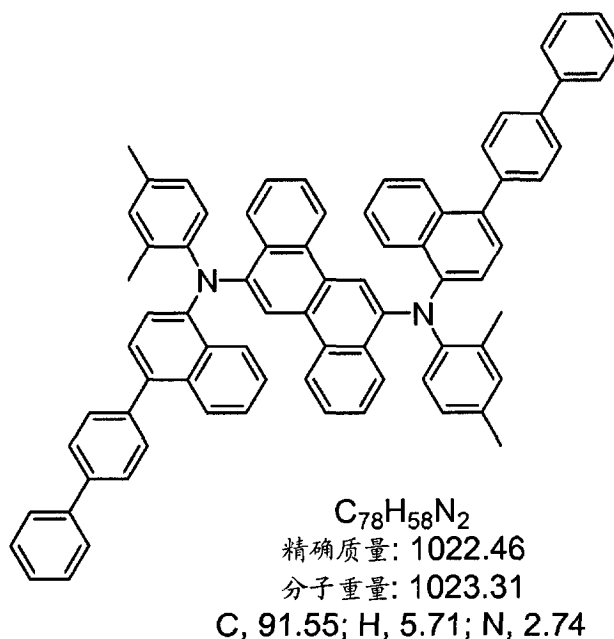
[0184]



[0185] 合成实施例 11

[0186] 该实施例示出了化合物 E14 N6,N12-双(4-(联苯-4-基)萘-1-基)-N6,N12-双(2,4-二甲基苯基)蒽-6,12-二胺的制备。

[0187]



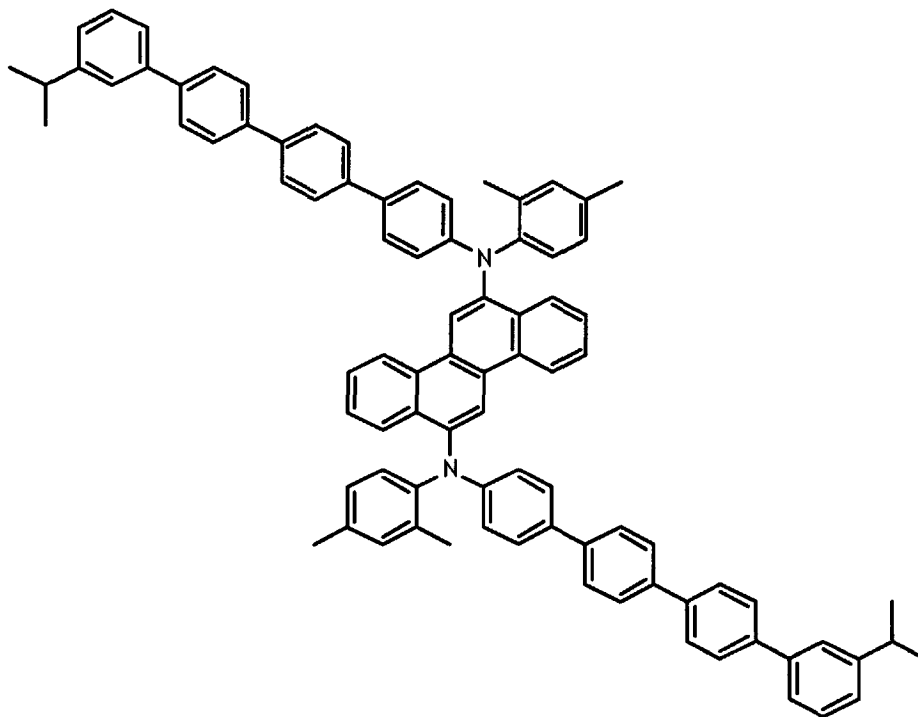
[0188] 在干燥箱中,将6,12-二溴蒽(0.39g,1.01mmol)、N-(2,4-二甲基苯基)-N-(4-(联苯-4-基)萘-1-基)胺(0.84g,2.11mmol)、三(叔-丁基)膦(0.061g,0.303mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.138g,0.151mmol)合并并在圆底烧瓶中并且溶于25mL干燥的甲苯中。将所述溶液搅拌一分钟,随后加入叔-丁醇钠(0.21g,2.22mmol)和10mL干燥的甲苯。加上加热套并且将反应在60℃下加热3天。然后将反应混合物冷却至室温并且通过1英寸的硅胶和一英寸的硅藻土滤塞过滤,用甲苯(500mL)洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。通过硅胶柱层析使用氯仿的己烷溶液(0%至50%)梯度洗脱,进一步纯化粗产物。用二氯甲烷和乙腈重结晶得到0.170g(20%)为黄色固体的产品。¹H NMR(CDCl₃)与结构一致。

[0189] 合成实施例 12

[0190] 该实施例示出了化合物 E16 的制备。

[0191] 在干燥箱中,向圆底烧瓶装入6,12-二溴蒽(220mg,1.0当量)、N-(2,4-二甲基苯基)-3',5'-异-丙基-4,4',4''-四联苯胺(570mg,2.02当量)、Pd₂(dba)₃(11mg,0.02当量)、P(t-Bu)₃(10mg,0.08当量)、叔-丁醇钠(174mg,3.0当量)和间-二甲苯(15mL)。将反应混合物在120℃下加热16小时。混合物的颜色从微红色变为微黄色。通过LC监测胺化的进行并且在全部溴化物消耗完之后停止反应。将溶液通过旋转蒸发浓缩并且在玻璃料上用水洗涤,随后用乙醚洗涤。将剩余的固体在高真空下干燥。通过在CombiFlash®硅胶柱上用CHCl₃/己烷梯度(0-40%)柱层析纯化粗产物。收集最纯的产物部分并且浓缩,在用MeOH沉淀之后得到170mg产物。LC纯度为99.99%。通过¹H NMR分析表明该产品为化合物 E16。

[0192]

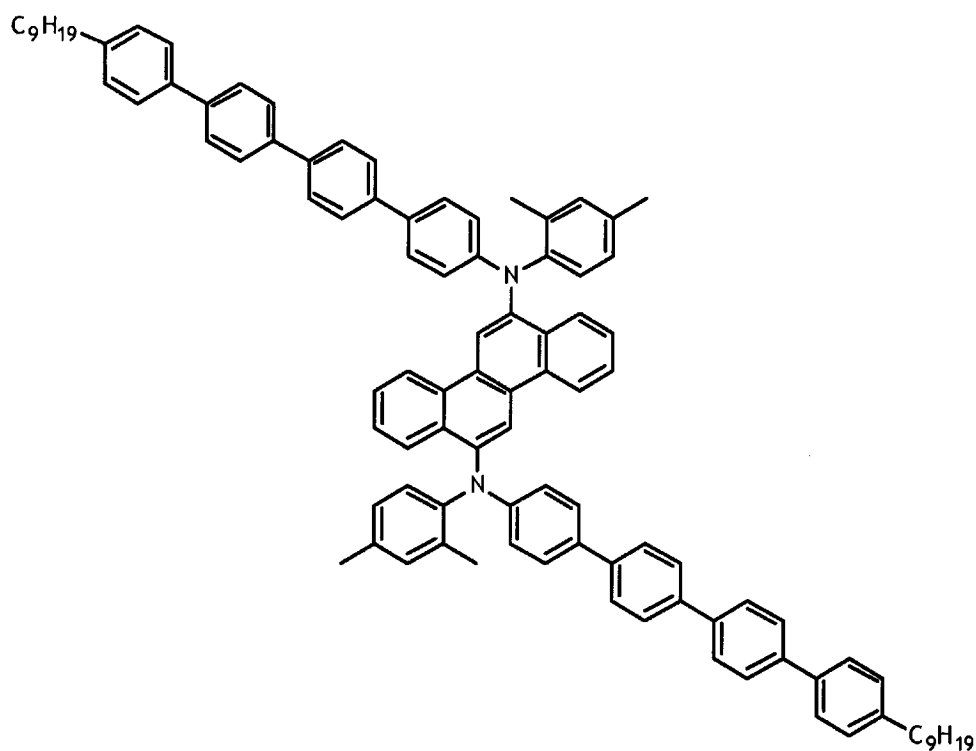


[0193] 合成实施例 13

[0194] 该实施例示出了化合物 E17 的制备。

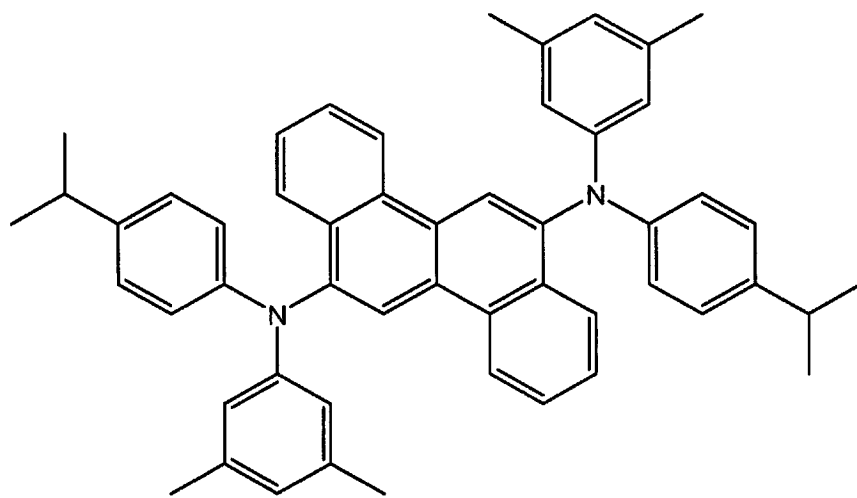
[0195] 在干燥箱中,向圆底烧瓶装入 6,12-二溴蒽 (215mg, 1.0 当量)、N-(2,4-二甲基苯基)-4',4''-正-壬基-4,4',4''-四联苯胺 (651mg, 2.02 当量)、Pd₂(dba)₃ (11mg, 0.02 当量)、P(t-Bu)₃ (9mg, 0.08 当量)、叔-丁醇钠 (168mg, 3.0 当量) 和间-二甲苯 (10mL)。将反应混合物在 130°C 下加热 16 小时。混合物的颜色从微红色变为微绿色。通过 LC 监测胺化的进行并且在全部溴化物消耗完之后停止反应。通过旋转蒸发将溶液浓缩。通过在 Biotage 硅胶柱上用 CH₂Cl₂/己烷梯度 (5-40%) 柱层析,随后在另一根柱子上用 CHCl₃/己烷梯度 (5-40%) 柱层析而将粗产物纯化。通过在低温下用 CH₂Cl₂ 与 CH₃CN 再沉淀而将最纯的部分进一步纯化。过滤出所得的固体以得到 240mg 产品。通过 ¹H NMR 分析表明该产物为化合物 E17。

[0196]



[0197] 采用与上述那些相类似的合成技术,制得化合物 E3、E10、E13、E15、E18-E28 以及比较化合物 A。

[0198]

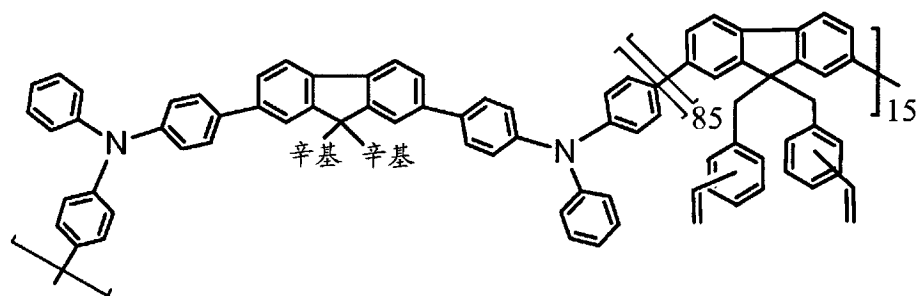


化合物 A

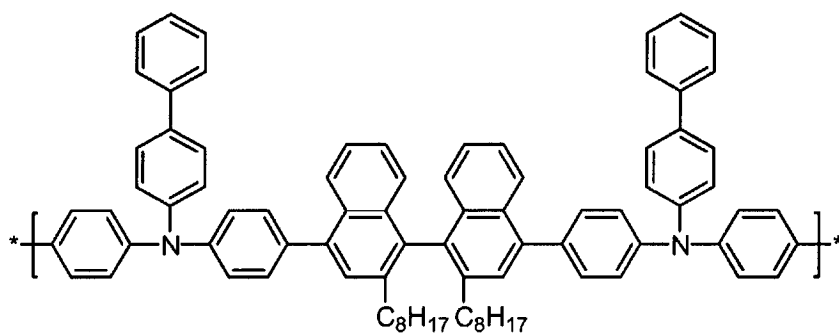
[0199] 附加材料：

[0200] P1

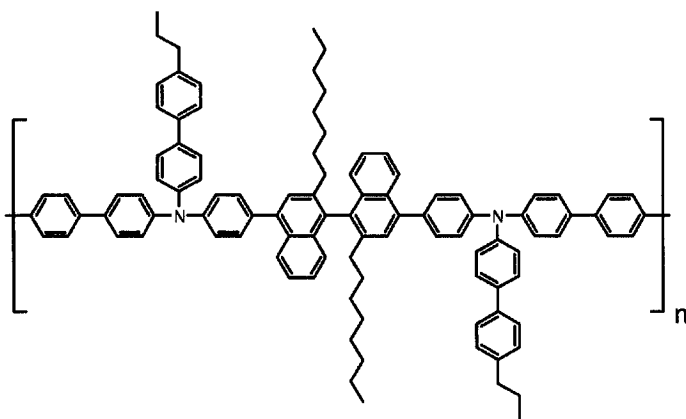
[0201]



P2

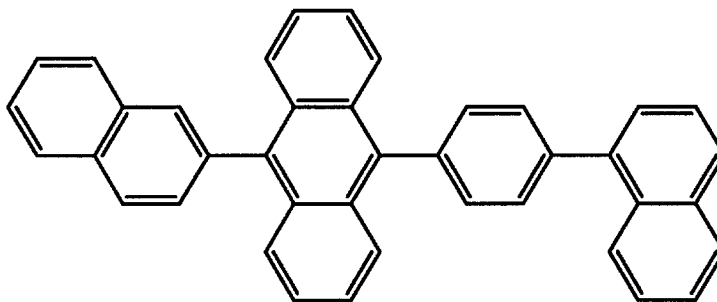


P3

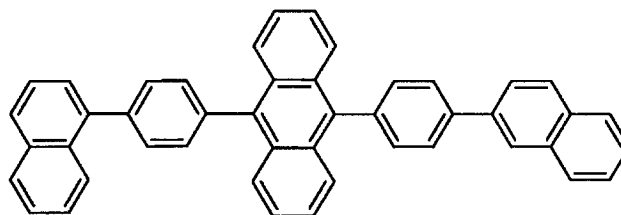


H1

[0202]



H2



[0203] 器件实施例 1-2 和比较实施例 A

[0204] 这些实施例表明了具有第一结构的器件的制造和性能。使用以下材料：

[0205] 氧化铟锡 (ITO) :50nm

[0206] 缓冲层 = 缓冲液 1 (25nm), 其为导电聚合物和聚合的氟化磺酸的含水分散体。此类物质描述于例如公布的美国专利申请 US 2004/0102577、US 2004/0127637、和 US 2005/0205860 中。

[0207] 空穴传输层 = 聚合物 P1 (20nm)

[0208] 光敏层 = 13 : 1 基质 H2 : 掺杂剂 (48nm)

[0209] 电子传输层 = 金属喹啉化物衍生物 (20nm)

[0210] 阴极 = LiF/ 铝 (0.5/100nm)

[0211] 通过溶液工艺和热蒸发技术的组合来制造 OLED 器件。使用得自 Thin Film Devices, Inc 的图案化氧化铟锡 (ITO) 镀膜玻璃基板。这些 ITO 基板基于涂覆有 ITO 的 Corning 1737 玻璃, 其具有 30 欧姆 / 平方的薄膜电阻和 80% 的透光率。在含水洗涤剂溶液中超声清洁图案化 ITO 基板并且用蒸馏水漂洗。随后在丙酮中超声清洁图案化 ITO, 用异丙醇漂洗并且在氮气流中干燥。

[0212] 在即将制造器件之前, 用紫外臭氧将洁净的图案化 ITO 基板处理 10 分钟。在冷却后立即在 ITO 表面上旋涂缓冲液 1 的含水分散体并且加热去除溶剂。冷却后, 接着用空穴传输材料的溶液旋涂所述基板, 然后加热移除溶剂。冷却后, 用发射层溶液旋涂所述基板, 然后加热移除溶剂。将所述基板用掩模遮盖并且放置于真空室中。通过热蒸发沉积电子传输层, 然后沉积 LiF 层。然后在真空下更换掩模并通过热蒸发来沉积铝层。将室排气, 并且使用玻璃封盖、干燥剂和紫外可固化环氧化物来封装所述器件。不同的结构总结在表 1 中。

[0213] 通过测量它们的 (1) 电流 - 电压 (I-V) 曲线, (2) 相对于电压的电致发光辐射, 和 (3) 相对于电压的电致发光光谱, 来表征 OLED 样本。所有三个测试均在同时进行并且通过计算机控制。通过将 LED 的电致发光辐射除以运行器件所需的电流密度来确定某一电压下

器件的电流效率。单位为 cd/A。功率效率为电流效率除以操作电压。单位为 lm/W。器件数据在表 2 中给出。

[0214] 使用以下掺杂剂：

[0215] 器件实施例 1 :E2

[0216] 器件实施例 2 :E3

[0217] 比较实施例 A :化合物 A

[0218] 器件实施例 3-5 和比较实施例 B

[0219] 这些实施例示出了用具有不同的基质材料和不同的阴极材料的第二结构制备的器件的性能。

[0220] 使用器件实施例 1 的方法制备器件，不同的是基质为 H1，并且阴极为 CsF/Al (0.7/100nm)。

[0221] 使用以下掺杂剂：

[0222] 器件实施例 3 :E5

[0223] 器件实施例 4 :E6

[0224] 器件实施例 5 :E7

[0225] 比较实施例 B :化合物 A

[0226] 器件实施例 6-9 和比较实施例 C

[0227] 这些实施例示出了用具有不同空穴传输层的第三结构制备的器件的性能。

[0228] 采用器件实施例 3 的方法制备所述器件，不同的是空穴传输层为 P2。

[0229] 使用以下掺杂剂：

[0230] 器件实施例 6 :E6

[0231] 器件实施例 7 :E7

[0232] 器件实施例 8 :E8

[0233] 器件实施例 9 :E9

[0234] 比较实施例 C :化合物 A

[0235] 器件实施例 10-11 和比较实施例 D

[0236] 这些实施例示出了用具有不同层厚度和不同空穴传输层的第四结构制备的器件的性能。

[0237] 采用器件实施例 3 的方法制备器件，不同的是缓冲层=缓冲层 1，其具有 50nm 的厚度，空穴传输层为 P3，光敏层具有 40nm 的厚度，并且电子传输层具有 10nm 的厚度。

[0238] 所使用的掺杂剂为：

[0239] 器件实施例 10 :E9

[0240] 器件实施例 11 :E10

[0241] 比较实施例 D :化合物 A

[0242] 表 1 :器件结构

[0243]

结构	缓冲剂	HTL	PL	ETL	阴极
第一	25nm	P1 20nm	基质=H2 48nm	20nm	LiF/Al 0.5/100nm
第二	25nm	P1 20nm	基质=H1 48nm	20nm	CsF/Al 0.7/100nm
第三	25nm	P2 20nm	基质=H1 48nm	20nm	CsF/Al 0.7/100nm
第四	50nm	P3 20nm	基质=H1 40nm	10nm	CsF/Al 0.7/100nm

[0244] 缓冲层=全部为缓冲液 1

[0245] HTL = 空穴传输层

[0246] PL = 光敏层

[0247] ETL = 电子传输层, 其全部为相同的金属喹啉化合物

[0248] 表 2 : 器件性能

[0249]

器件实施例	结构	掺杂剂	CE [cd/A]	电压 (V)	CIE [x]	CIE [y]	发光半衰期[h]
1	第一	E2	4.5	5.2	0.137	0.154	7560
2	第一	E3	4.5	5.3	0.134	0.155	9200
比较实施例 A	第一	化合物 A	4.9	5.2	0.136	0.143	4800
3	第二	E5	5.4	4.6	0.135	0.162	6250
4	第二	E6	5.3	4.6	0.136	0.148	6550
5	第二	E7	5.3	4.6	0.136	0.154	4770
比较实施例 B	第二	化合物 A	4.9	4.7	0.138	0.134	2700
6	第三	E6	6.2	4.7	0.137	0.141	12450
7	第三	E7	6.4	4.7	0.136	0.147	15640
8	第三	E8	6.0	4.8	0.138	0.136	11680
9	第三	E9	6.3	4.7	0.136	0.145	14100
比较实施例 C	第三	化合物 A	6.1	4.8	0.139	0.134	6600
10	第四	E9	6.0	4.4	0.134	0.128	13950
11	第四	E10	5.6	4.4	0.134	0.125	12230
比较实施例 D	第四	化合物 A	5.9	4.5	0.136	0.115	6000

[0250] * 所有数据均在 1000 尼特下获得, CE = 电流效率; CIE_x 和 CIE_y 为根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931) 的 x 和 y 颜色坐标。发光半衰期定义为器件达到初始发光度二分之一的的时间小时数。

[0251] 如图 2 所示, 用具有式 I 的 C_6H_5 掺杂剂制备的器件的相对寿命显著好于比较化合物 A。相对寿命随 a 和 b 增加而显著增加。相对寿命定义为 (实施例 X 的发光半衰期)/(比

较实施例 Y 的发光半衰期),其中比较实施例 Y 为具有相同器件结构和材料(除了掺杂剂)的比较实施例。例如,实施例 1 的相对寿命将为(实施例 1 的发光 1/2 寿命)/(比较实施例 A 的发光 1/2 寿命) = 7560h/4800h = 1.58。实施例 11 的相对寿命将为(实施例 11 的发光 1/2 寿命)/(比较实施例 D 的发光 1/2 寿命) = 12230h/6000h = 2.04。意料不到的是,增加联苯基至三联苯基至四联苯基以及以上的氮上线性连接的苯基数,应具有该效应。

[0252] 应注意到,上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必需的,一部分具体行为不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其它行为。此外,所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0253] 在上述说明书中,已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而,本领域的普通技术人员认识到,在不脱离如下文权利要求中所述的本发明范围的情况下,可进行各种修改和变化。因此,说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的,并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0254] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其它优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0255] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

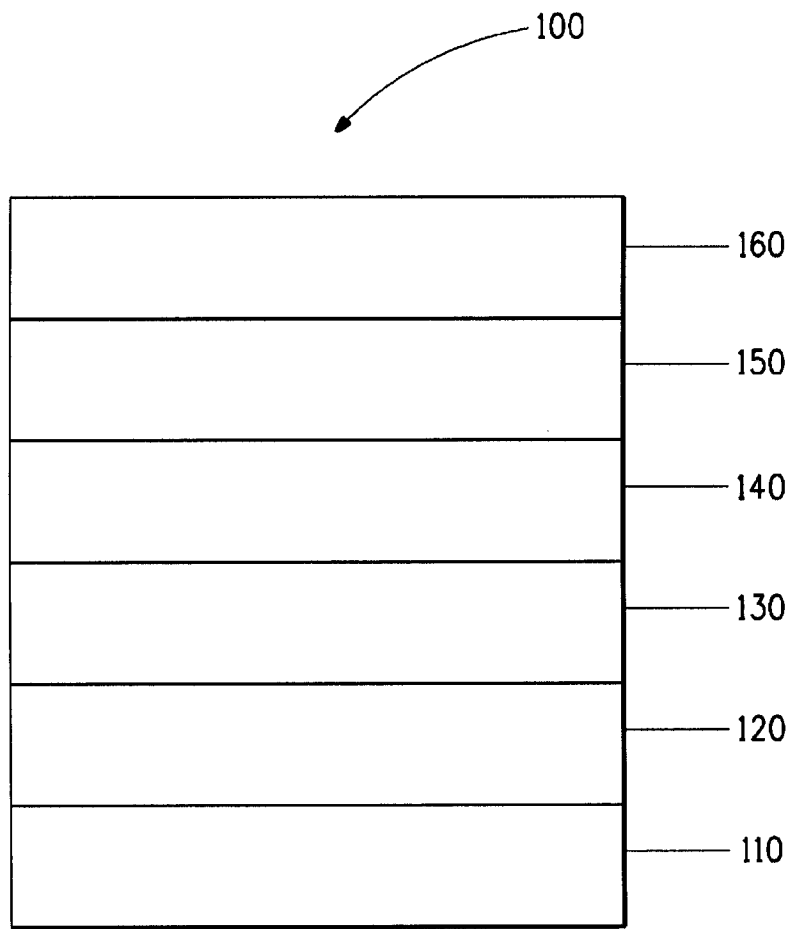


图 1

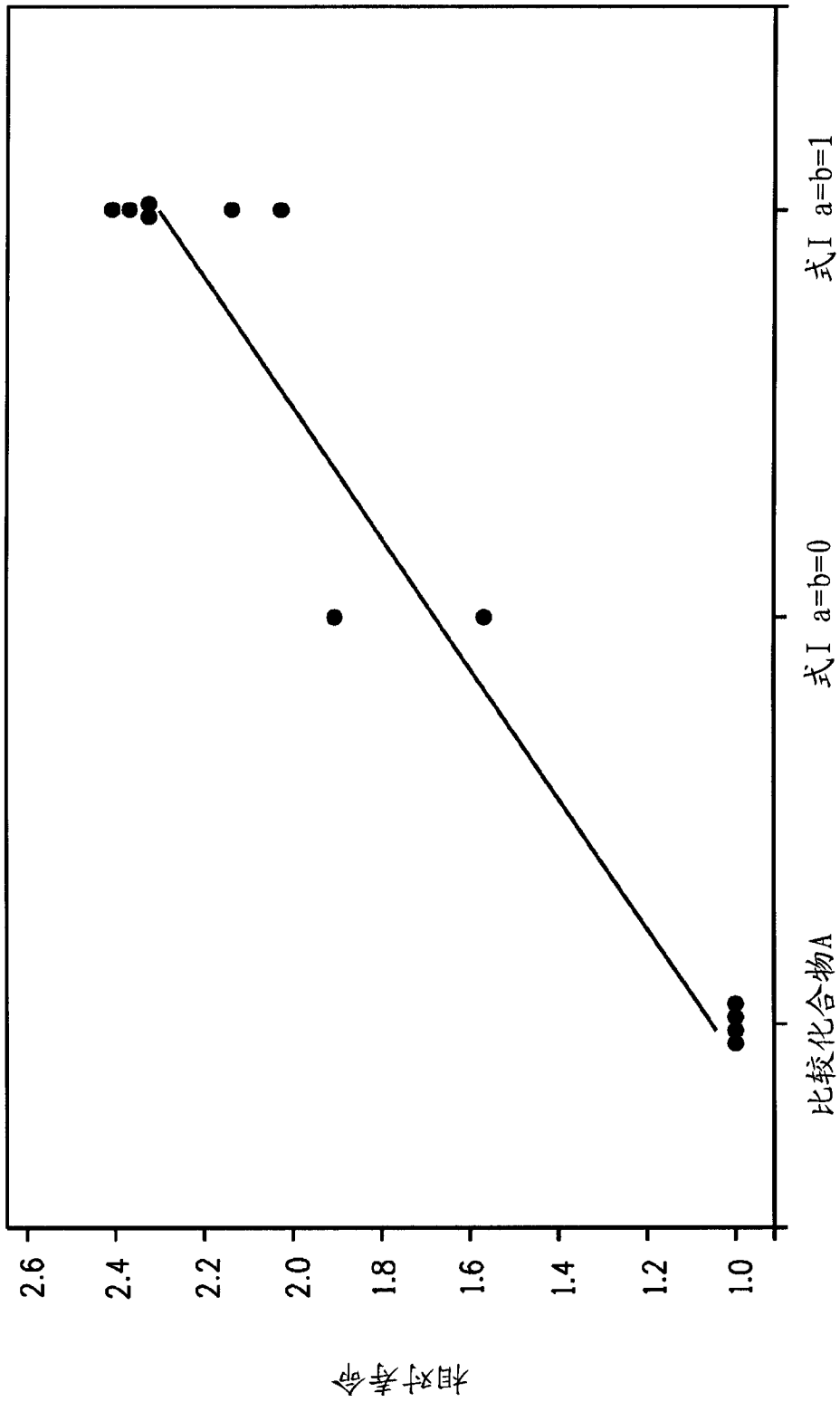


图 2

专利名称(译)	用于发光应用的*化合物		
公开(公告)号	CN102428159A	公开(公告)日	2012-04-25
申请号	CN201080022586.1	申请日	2010-05-19
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
当前申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
[标]发明人	W吴 N海隆 V罗斯托弗采夫 JA梅罗 高卫英		
发明人	W·吴 N·海隆 V·罗斯托弗采夫 J·A·梅罗 高卫英		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C211/61		
CPC分类号	C07C211/61 C09B57/008 C09B57/00 C07D209/86 C09K2211/1007 C09B57/001 H01L51/006 H01L51/0054 C09K2211/1014 C07C2103/48 C09K11/06 C07C2603/48		
代理人(译)	朱黎明		
优先权	61/179405 2009-05-19 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及可用于电致发光应用的化合物。本发明还涉及电子器件，其中活性层包含此类化合物。

