



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103459551 B

(45) 授权公告日 2016.06.15

(21) 申请号 201280011877.X

C07D 235/18(2006.01)

(22) 申请日 2012.01.26

C07D 403/10(2006.01)

(30) 优先权数据

61/436,821 2011.01.27 US

61/496,385 2011.06.13 US

(56) 对比文件

US 2010326526 A1, 2010.11.30, 第9-10页.

WO 2006101735 A1, 2006.09.28, 第7页第23-33段, 第8页第6-15段, 第26页第30-33段, 权40, 附图1-6.

CN 101400658 A, 2009.04.01, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.09.05

US 2010326526 A1, 2010.11.30, 第9-10页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/022792 2012.01.26

Qian Peng等. 5-Aminolevulinic Acid-Based Photodynamic Therapy. 《Cancer》. 1997, 第79卷(第12期), 第2282-2308页.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/103380 EN 2012.08.02

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

审查员 黄轲轲

(72) 发明人 萨扎杜尔·拉曼·卡恩 郑世俊

望月周 马立平

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 洪欣

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

H05B 33/20(2006.01)

A61N 5/06(2006.01)

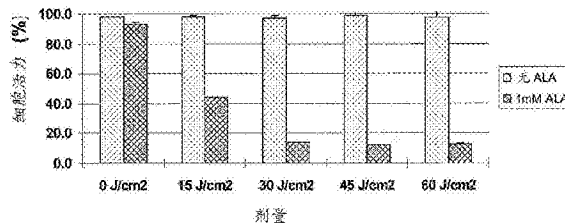
权利要求书2页 说明书26页 附图10页

(54) 发明名称

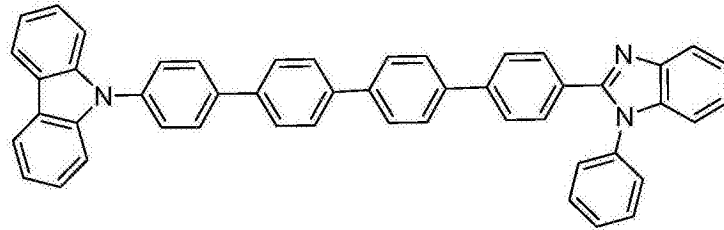
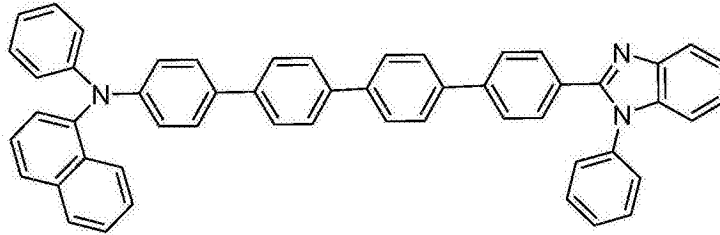
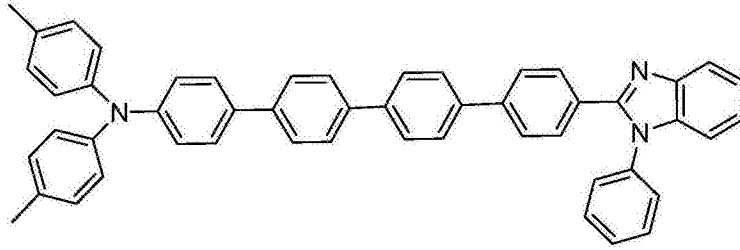
包含任意取代的三联苯和四联苯化合物的光疗装置和方法

(57) 摘要

描述了与使用光疗治疗疾病相关的方法和装置。一些实施方案提供了有机发光二极管装置, 例如用于光疗的发光装置, 包括环系1、环系2、环系3或环系4。还描述了使用光疗治疗疾病的方法。



1. 用于光疗的发光装置,包括:  
包含选自以下化合物的发光层:



, 和

; 且

其中所述装置用于对哺乳动物发射光。

2. 如权利要求1所述的装置,其中所述装置发射波长能激活已给予哺乳动物组织的光敏化合物的至少一部分的光;且

其中所述装置进一步包括剂量组件,所述剂量组件用于控制光的量,以激活光敏化合物的足以治疗疾病的部分。

3. 如权利要求2所述的装置,其中所述剂量组件包括计时器。

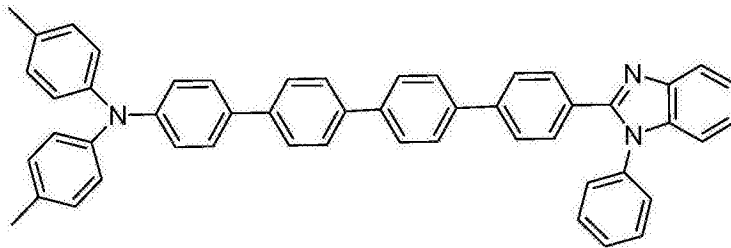
4. 光疗系统,包括:

权利要求1所述的装置;和

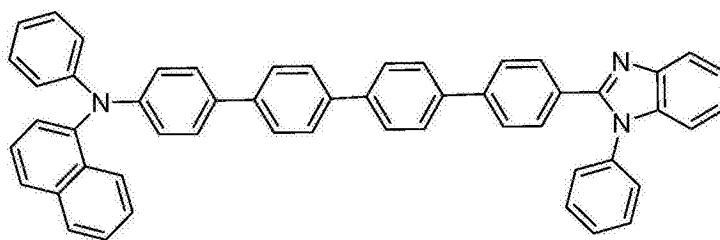
创伤敷料。

5. 如权利要求4所述的光疗系统,进一步包括用于控制光的量的剂量组件。

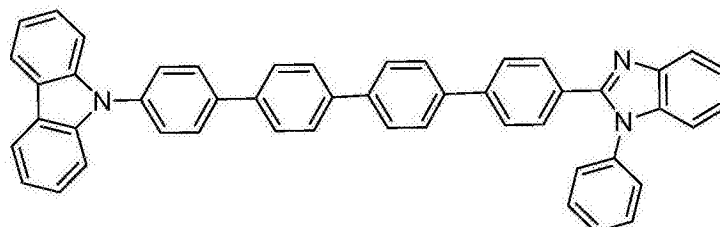
6. 如权利要求4所述的光疗系统,其中所述装置包含:



7. 如权利要求4所述的光疗系统,其中所述装置包含:



8. 如权利要求4所述的光疗系统,其中所述装置包含:



9. 如权利要求4所述的光疗系统,其中所述装置具有630nm的峰值发射。

10. 如权利要求2所述的装置,其中所述疾病选自以下的疾病:癌症、微生物感染、皮肤病症和眼部病症。

11. 光疗系统,包括:

权利要求1所述的装置;和

光敏化合物;

其中所述光敏化合物适合给予需要光疗的哺乳动物的组织;且

其中所述装置发射这样波长的光,当所述光敏化合物存在于组织中时,该波长的光能激活所述光敏化合物的至少一部分。

12. 如权利要求11所述的光疗系统,其中所述光敏化合物为5-氨基乙酰丙酸、维替泊芬、酞菁锌或以上的药学上可接受的盐。

13. 如权利要求12所述的光疗系统,其中所述光敏化合物为5-氨基乙酰丙酸。

14. 如权利要求11所述的光疗系统,其中所述光敏化合物暴露于来自所述装置的光时产生单线态氧。

15. 如权利要求11所述的光疗系统,其中所述装置具有630nm的峰值发射。

## 包含任意取代的三联苯和四联苯化合物的光疗装置和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2011年6月13日提交的美国临时专利申请第61/496,385号和2011年1月27日提交的美国临时专利申请第61/436,821号的优先权。这两者都通过引用全文并入到本文中。

[0003] 背景

[0004] 领域

[0005] 所述的实施方案涉及发光装置,例如包含有机发光二极管的装置,用于例如光疗。

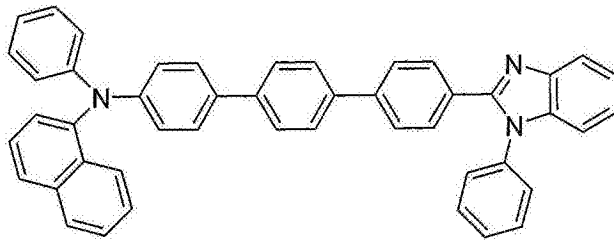
[0006] 相关领域的描述

[0007] 光疗可以用于治疗许多医疗病症。然而,可用于光疗的光源例如激光,可能昂贵、运输困难且不适合家庭或门诊患者治疗。因此,可能需要更加廉价和更便携的用于光疗的替代光源。

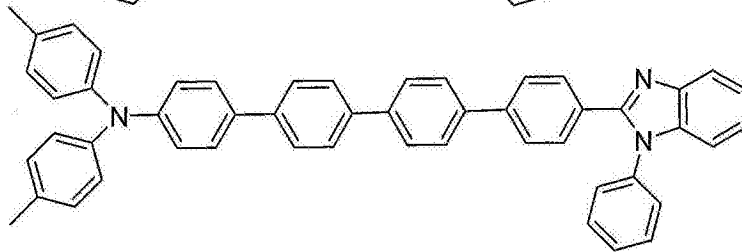
[0008] 概述

[0009] 一些实施方案涉及可用于光疗的有机发光装置。这些装置通常包括有机发光二极管,例如包括阳极、阴极和安排在阳极和阴极间的有机发光层的有机发光二极管。在一些实施方案中,所述有机发光层可包含发光成分,例如荧光或磷光化合物(可包括任意取代的三联苯或四联苯化合物,例如本文中描述的化合物)。在一些实施方案中,所述发光层可包含主体化合物,例如取代的间亚苯(interphenylene)化合物,包括本文中描述的化合物。一些装置还可以包括波长转换器。

[0010] 一些实施方案涉及用于光疗的装置,其包括包含化合物的有机发光二极管,所述化合物包含选自以下的任意取代的环系:

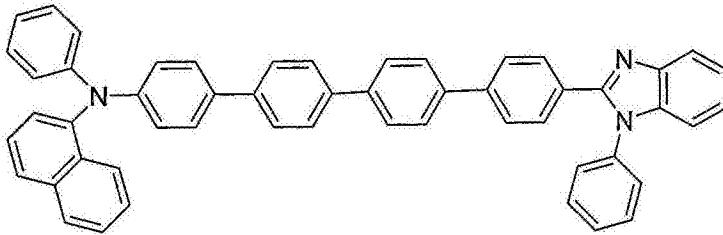


(环系 1),

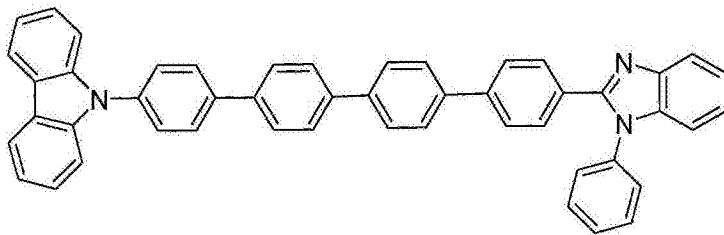


(环系 2),

[0011]



(环系 3), 和



(环系 4)。

[0012] 所述装置可以经配置用于向哺乳动物发射治疗有效量的光。所述装置还可以为包括所述装置和创伤敷料(wound dressing)的光疗系统的一部分。

[0013] 在一些实施方案中,这些装置可以用于实施光疗的方法中,所述方法包括:将哺乳动物的至少一部分组织暴露于本文所述的装置发出的光下。在一些实施方案中,所述组织包含自然情况下不可能存在于组织中的光敏化合物,且至少一部分的光敏化合物可以通过将所述一部分组织暴露于所述装置发出的光下激活。

[0014] 一些实施方案提供了治疗疾病的方法,包括:将有需要的哺乳动物的至少一部分组织暴露于本文中描述的装置发出的光下。在一些实施方案中,所述组织包含自然情况下不可能存在于组织中的光敏化合物,且至少一部分的光敏化合物可以通过将所述一部分组织暴露于所述装置发出的光下激活从而来治疗该疾病。

[0015] 在一些实施方案中,治疗疾病的方法可包括将光敏化合物给予有需要的哺乳动物的组织;以及将至少一部分所述组织暴露于本文中描述的装置发出的光下;其中至少一部分的光敏化合物由所述组织所暴露的装置发出的至少一部分光激活,从而治疗所述疾病。

[0016] 一些实施方案提供光疗系统,包括:本文中描述的装置;和光敏化合物;其中所述光敏化合物适合给予需要光疗的哺乳动物的组织;且其中所述装置经配置用于发射这种波长的光,当光敏化合物存在于组织中时,该波长能激活至少一部分的所述光敏化合物。

[0017] 这些实施方案以及其它实施方案将在下文进行更为详尽的描述。

[0018] 附图的简略说明

[0019] 图1为本文中描述的装置的一个实施方案的示意图。

[0020] 图2为本文中描述的装置的一个实施方案的示意图。

[0021] 图3为本文中描述的装置的一个实施方案的示意图。

[0022] 图4为发光装置的一个实施方案的电致发光光谱。

[0023] 图5为发光装置的一个实施方案的电流密度/亮度相对于电压曲线的图。

[0024] 图6为发光装置的一个实施方案的EQE(外量子效率)相对于电流密度的图。

[0025] 图7为发光装置的一个实施方案的电流效率/功率效率相对于电流密度的图。

[0026] 图8为发光装置的一个实施方案的功率输出/电压相对于电流的图。

[0027] 图9为发光装置的一个实施方案的电致发光光谱。

[0028] 图10为亮度和光功率输出作为电流密度函数的图。

[0029] 图11为电流效率和功率效率作为亮度函数的图。

[0030] 图12为发光装置的一个实施方案的光输出作为偏压函数的图。

[0031] 图13为发光装置的一个实施方案的离体功效研究的图示。

[0032] 图14A和14B显示了OLED光照射之前和之后的中国仓鼠卵巢癌细胞的图像。

[0033] 图15显示了在相同的照射剂量( $25\text{J}/\text{cm}^2$ )下相对于不同浓度的5-ALA溶液的细胞活力(%)数据。

[0034] 图16显示了采用相同浓度的ALA溶液(1mM)时相对于不同剂量照射的细胞活力(%)数据。

[0035] 图17显示了采用相同浓度的ALA溶液(1mM)时相对于不同输出功率( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )的细胞活力(%)数据。

[0036] 优选实施方案的详细描述

[0037] 除非指出并非如此,当化学结构特征例如芳基称作被“任意取代”时,指的是该特征可以没有取代基(即被未取代)或者可以具有一个或多个取代基。被“取代”的特征具有一个或多个取代基。术语“取代基”具有本领域普通技术人员所了解的通常意义。在一些实施方案中,取代基为卤素,或者具有1-20个碳原子、1-10个碳原子,或者具有少于约500、约300或约200的分子量。在一些实施方案中,取代基具有至少1个碳原子或至少1个杂原子,且具有约0-10个碳原子和约0-5个独立地选自以下的杂原子:N、O、S、F、Cl、Br、I和其组合。在一些实施方案中,每个取代基由约0-20个碳原子、约0-47个氢原子、约0-5个氧原子、约0-2个硫原子、约0-3个氮原子、约0-1个硅原子、约0-7个氟原子、约0-3个氯原子、约0-3个溴原子和约0-3个碘原子组成。实例包括但不限于:烷基、烯基、炔基、呋唑基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、二芳基胺、杂芳基、杂脂环基、芳烷基、杂芳烷基、(杂脂环基)烷基、羟基、保护性羟基、烷氧基、芳氧基、酰基、酯、巯基、硫烷基、芳硫基、氰基、卤素、羰基、硫羰基、O-氨甲酰基、N-氨甲酰基、O-硫氨甲酰基、N-硫氨甲酰基、C-氨基、N-氨基、S-磺酰氨基、N-磺酰氨基、C-羧基、保护性C-羧基、O-羧基、异氰酸基、氰硫基、异氰硫基、硝基、甲硅烷基、硫基、亚硫酰基、磺酰基、卤代烷基、卤代烷氧基、三卤甲烷磺酰基、三卤甲烷磺酰氨基和氨基,包括单-取代和二-取代氨基基团和以上的保护性衍生物。

[0038] 在一些实施方案中,取代基可以包括但不限于: $\text{C}_{1-10}$ 烷基例如甲基、乙烷基、丙烷基同分异构体(例如正丙基和异丙基)、环丙烷基、丁基同分异构体、环丁基同分异构体(例

如环丁基、甲基环丙烷基等)、戊烷基同分异构体、环戊烷基同分异构体、己基同分异构体、环己基同分异构体、庚基同分异构体、环庚基同分异构体等;烷氧基例如 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ 、 $-OC_4H_9$ 、 $-OC_5H_{11}$ 、 $-OC_6H_{13}$ 、 $-OC_7H_{15}$ 等;卤素例如F、Cl、Br、I等; $C_{1-10}$ 卤代烷基,包括全氟烷基例如 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 等; $C_{1-10}$ 酰基例如乙酰基、苯甲酰基等;在羰基或氮原子上连接的 $C_{1-10}$ 酰胺例如 $-NCOCH_3$ 、 $-CONHCH_2$ 等;在羰基或氧原子上连接的 $C_{1-10}$ 酯例如 $-OCOCH_3$ 、 $-CO_2CH_2$ 等;在氮原子或氧原子上连接的 $C_{1-10}$ 氨基甲酸酯;氰基;氰酸酯;异氰酸酯;硝基等。

[0039] 在一些实施方案中,取代基可以选自:F、Cl、 $C_{1-6}$ 烷基、 $-O-C_{1-6}$ 烷基、CN、 $NO_2$ 和 $CF_3$ 。

[0040] 在一些实施方案中,化合物可以基本上由以下组成:环系1、环系2、环系3或环系4,每个环系都没有取代基,或环系1、环系2、环系3或环系4,每个环系在环系上具有一个或多个取代基。在一些实施方案中,环系1、环系2、环系3或环系4每个都可以具有1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个取代基。

[0041] 术语“功函数”具有本领域普通技术人员所了解的通常意义。在一些实施方案中,金属的“功函数”指的是从金属表面逸出电子所需要的最低能量的度量。

[0042] 术语“高功函数金属”具有本领域普通技术人员所了解的通常意义。在一些实施方案中,“高功函数金属”包括容易注入空穴且通常具有高于或等于4.5的功函数的金属或合金。

[0043] 术语“低功函数金属”具有本领域普通技术人员所了解的通常意义。在一些实施方案中,“低功函数金属”包括容易丢失电子且通常具有小于4.3的功函数的金属或合金。

[0044] 本文中描述的化合物和组合物可以通过多种方式并入到发光装置中。例如,一实施方案提供了安排在阳极和阴极间的有机组件。在一些实施方案中,所述装置可以被配置以便能将空穴从阳极转移到有机组件。在一些实施方案中,所述装置可以被配置以便能将电子从阴极转移到有机组件。所述有机组件可以包含本文中描述的化合物和/或组合物。例如,本文中描述的化合物可以为发光层中的主体、非发光层中的主体或可以为发光层中的发光成分。

[0045] 有机组件可包括含有有机材料的一层或多层,例如发光层、空穴传输层、电子传输层、空穴注入层、电子注入层等。在一些实施方案中,所述化合物可以用作发光化合物、用作有机发光二极管发光层中的双极主体或以上两者。在一些实施方案中,本文中公开的化合物可以提供平衡良好的空穴传输和电子传输迁移率,其能产生更简单的具有高量子效率和低接通电压的装置结构。例如在一些实施方案中,并入本发明所述的化合物的有机发光二极管或装置可以不具有空穴传输层或发光层。在一些实施方案中,这些化合物可以具有高电子化学稳定性、高热稳定性、高玻璃转化温度( $T_g$ )和高光稳定性。因此,这些化合物物可以提供比现存的OLED装置具有更长寿命的OLED装置。

[0046] 图2显示了包含本文所述化合物的装置的实施方案的配置的实例。该装置包括以下给定顺序的层:阳极5、空穴注入层10、空穴传输层15、发光层20、电子传输层30和阴极35。

[0047] 一些实施方案可以具有如图3示意性提供的结构。发光层20安排在阳极5和阴极35之间。阴极35可以包含两个阴极亚层:第一阴极亚层37和安排在第一阴极亚层37和发光层20间的第二阴极亚层38。阳极5可以包含两个阳极亚层:第一阳极亚层7和安排在第一阳极亚层7和发光层20间的第二阳极亚层9。任选的电子注入层25可以安排在阴极35或第二阴极

亚层38和发光层20之间。任选的电子传输层30可以安排在发光层20和阴极35、第二阴极亚层38或电子注入层25之间。任选的空穴注入层10可以安排在发光层20和阳极5或第二阳极亚层9之间。任选的p型掺杂空穴注入层12可以安排在空穴注入层10和发光层20之间。任选的空穴传输层15可以安排在空穴注入层10或p型掺杂空穴注入层12和发光层20之间。阳极15可以任选地安排在基底1上,且基底1可以任选地安排在散热层3上。覆盖层40可以任选地安排在阴极35上。

[0048] 阳极层,例如阳极5,可以包含常规材料例如金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物或导电聚合物。合适金属的实例包括10族、11族、12族过渡金属中的金属。如果阳极层为光传输性的,可以使用12族、13族和14族金属或其合金的混合金属氧化物,例如锌氧化物、锡氧化物、镉锌氧化物(IZO)或镉锡氧化物(ITO)。阳极层可以包括有机材料例如聚苯胺,例如,如“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer”, Nature, vol. 357, pp. 477-479 (11 June 1992)中所描述的。合适的高功函数金属的实例包括但不限于Au、Pt、镉锡氧化物(ITO)或其合金。在一些实施方案中,阳极层可以具有范围为约1nm到约1000nm的厚度。

[0049] 第一阳极亚层7可以包含Al、Ag、Ni或其组合。第一阳极亚层的厚度可以不同。例如,第一阳极亚层可以具有约10nm、约50nm、约70nm、约100nm的厚度或这些数值中任一个所限定的范围内或这些数值中任一个之间的任何厚度。在一些实施方案中,第一阳极亚层可以具有范围为约10nm到约100nm、约10nm到约70nm或约40nm到约60nm的厚度。

[0050] 第二阳极亚层9可以包含Al、Ag、Au或其组合。第二阳极亚层的厚度可以不同。例如,第二阳极亚层可以具有约25nm、约50nm、约200nm的厚度或这些数值中任一个所限定的范围内或这些数值中任一个之间的任何厚度。在一些实施方案中,第二阳极亚层可以具有范围为约5nm到约200nm、约10nm到约100nm或约30nm到约70nm的厚度。

[0051] 在一些实施方案中,第一阳极亚层可以包含Al和/或第二阳极亚层可以包含Ag。

[0052] 阴极层,例如阴极35,可以包含比阳极层具有更低功函数的材料。用于阴极层的合适的材料实例包括选自1族的碱金属、2族金属、11族、12族和13族金属的金属,包括稀土元素、镧系元素和锕系元素、诸如铝、镉、钙、钡、钪和镁的材料,以及以上的组合。含Li有机金属化合物, LiF和Li<sub>2</sub>O也可以沉积在有机层和阴极层之间以降低操作电压。合适的较低功函数金属包括但不限于Al、Ag、Mg、Ca、Cu、Mg/Ag、LiF/Al、CsF、CsF/Al或其合金。在一些实施方案中,阴极层可以具有范围为约1nm到约1000nm的厚度。

[0053] 第一阴极亚层,例如层37,可以包含1族的碱金属、2族金属、12族金属,包括稀土元素、镧系元素和锕系元素、诸如铝、镉、钙、钡、钪和镁的材料,以及以上的组合。在一些实施方案中,第一阴极亚层包含Al、Ag、Au、Cu、Mg/Ag或其合金。

[0054] 第一阴极亚层,例如,层37的厚度可以不同。例如,第二阴极亚层可以具有约0.1nm、约1nm、约2nm、约4nm、约5nm、约6nm、约10nm、约12nm、约20nm、约50nm的厚度或这些数值中任一个所限定的范围内或这些数值中任一个之间的任何厚度。在一些实施方案中,第二阴极亚层可以具有范围为约0.1nm到约50nm、约1nm到约20nm、约5nm到约20nm或约16nm的厚度。

[0055] 第二阴极亚层38可以包含1族的碱金属、2族金属、12族金属,包括稀土元素、镧系元素和锕系元素、诸如铝、镉、钙、钡、钪和镁的材料,以及以上的组合。在一些实施方案中,

第二阴极亚层包含Mg、Ca、Mg/Ag、LiF/Al、CsF、CsF/Al或其合金。

[0056] 第二阴极亚层的厚度可以不同。例如，第一阴极亚层可以具有约0.1nm、约1nm、约2nm、约4nm、约5nm、约6nm、约10nm、约12nm、约20nm、约50nm的厚度或这些数值中任一个所限定的范围内或这些数值中任一个之间的任何厚度。在一些实施方案中，第一阴极亚层可以具有范围为约0.1nm到约50nm、约0.1nm到约10nm、约0.5nm到约2nm或约1nm的厚度。

[0057] 在一些实施方案中，第一阴极亚层包含Mg/Ag和/或第二阴极亚层包含Mg。在一些实施方案中，第一阴极亚层为约16nm厚和/或第二阴极亚层为约1nm厚。

[0058] 发光层，例如发光层20，可以包含发光成分和任选地，主体。主体可以包括本文中描述的化合物，空穴传输材料、电子传输材料和/或双极性材料。在一些实施方案中，所述装置可以被配置以便空穴能从阳极转移到发光层。在一些实施方案中，所述装置可以被配置以便电子能从阴极转移到发光层。如果存在，发光层中主体的量可以不同。在一个实施方案中，发光层中主体的量的范围可以为发光层重量的约1%到约99.9%。在另一实施方案中，发光层中主体的量的范围可以为发光层重量的约90%到约99%。在另一实施方案中，发光层中主体的量可以为发光层重量的约97%。

[0059] 在一些实施方案中，发光成分的质量可以为发光层质量的约0.1%到约10%、约1%到约5%或约3%。在一些实施方案中，发光层可以为纯的发光层，意味着发光成分为发光层重量的约100%，或者作为选择，发光层基本上由发光成分组成。发光成分可以为荧光和/或磷光化合物，包括但不限于本文中公开的化合物。在一些实施方案中，发光成分包含磷光材料。

[0060] 发光层的厚度可以不同。在一个实施方案中，发光层具有范围为约5nm到约200nm的厚度。在另一实施方案中，发光层具有范围为约10nm到约150nm的厚度。

[0061] 在一些实施方案中，发光层可以被配置用于发白光。

[0062] 本文中描述的化合物和组合物可以在发光层中起作用而不需要任何额外的空穴传输材料或电子传输材料。因此，在一些实施方案中，发光层基本上由电致发光化合物和本文中公开的化合物组成。在一些实施方案中，发光层基本上由本文中公开的化合物组成。在一些实施方案中，除本文中公开的化合物外，发光层可以包含至少一种空穴传输材料或电子传输材料。

[0063] 空穴传输层，例如，空穴传输层15，可以被安排在阳极和发光层之间。空穴传输层可以包含至少一种空穴传输材料。在一些实施方案中，空穴传输材料包括以下的至少一种：芳香族取代胺、咪唑、聚乙烯咪唑(PVK)，例如聚(9-乙基咪唑)；聚苋；聚苋共聚物；聚(9,9-二正辛基苋基-alt-苯并噻二唑)；聚(对苯二胺)；聚[2-(5-氰基-5-甲基己氧基)-1,4-亚苯基]；联苯胺；苯二胺；酞菁金属络合物；聚乙炔；聚噻吩；三苯胺；铜酞菁；1,1-二(4-二(4-甲基苯基)氨基苯基)环己烷；2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲；3,5-二(4-叔丁基-苯基)-4-苯基[1,2,4]三唑；3,4,5-三苯基-1,2,3-三唑；4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺(MTDATA)；N,N'-二(3-甲基苯基)N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)；4,4'-二[N-(萘基)-N-苯基-氨基]联苯(NPB)；4,4',4''-三(咪唑-9-基)-三苯胺(TCTA)；4,4'-二[N,N'-(3-甲苯基)氨基]-3,3'-二甲基联苯(HMTPD)；4,4'-N,N'-二咪唑-联苯(CBP)；1,3-N,N'-二咪唑-苯(mCP)；二[4-(p,p'-二甲苯基-氨基)苯基]二苯基硅烷(DTASi)；2,2'-二(4-咪唑基苯基)-1,1'-联苯(4CzPBP)；N,N''-1,3,5-三咪唑基苯(tCP)；

N,N'-二(4-丁基苯基)-N,N'-二(苯基)联苯胺等。

[0064] 空穴注入层,例如空穴注入层10,可以安排在发光层和阳极之间。本领域技术人员了解能包括在空穴注入层中的多种合适的空穴注入材料。示例性的空穴注入材料包括 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 或选自以下的任意取代的化合物:聚噻吩衍生物例如聚(3,4-乙炔二氧噻吩(PEDOT)/聚苯乙烯磺酸(PSS);联苯胺衍生物例如N,N,N',N'-四苯基联苯胺、聚(N,N'-二(4-丁基苯基)-N,N'-二(苯基)联苯胺);三苯胺或苯二胺衍生物例如N,N'-二(4-甲基苯基)-N,N'-二(苯基)-,4-苯二胺、4,4',4''-三(N-(萘基-2-基)-N-苯胺)三苯胺;恶二唑衍生物例如1,3-二(5-(4-二苯基氨基)苯基-1,3,4-恶二唑-2-基)苯;聚乙炔衍生物例如聚(1,2-二-苄硫基-乙炔)和酞菁金属络合物衍生物例如酞菁铜(CuPc)。在一些实施方案中,空穴注入材料,虽然仍然能传输空穴,但可以具有的空穴迁移率大幅低于常规空穴传输材料的空穴迁移率。p型掺杂空穴注入层,例如p型掺杂空穴注入层12,可以包括掺杂空穴传输材料的空穴注入材料,例如p型掺杂空穴注入层可以包含掺杂NPB的 $\text{MoO}_3$ 。

[0065] 电子传输层,例如,电子传输层30,可以安排在阴极和发光层之间。在一些实施方案中,电子传输层可以包含本文中描述的化合物。可以包括其它电子传输材料,例如2-(4-联苯基)-5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-恶二唑(PBD)、1,3-二(N,N-叔丁基-苯基)-1,3,4-恶二唑(OXD-7)、1,3-二[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-恶二唑-5-基]苯、3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲(浴铜灵或BCP)、三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ )和1,3,5-三(2-N-苯基苯并咪唑基)苯、1,3-二[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-恶二唑-5-基]苯(BPY-OXD)、3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲(浴铜灵或BCP)和1,3,5-三[2-N-苯基苯并咪唑-z-基]苯(TPBI)。在一些实施方案中,电子层可以为喹啉铝( $\text{Alq}_3$ )、邻二氮杂菲、喹啉、1,3,5-三[N-苯基苯并咪唑-z-基]苯(TPBI)或以上的衍生物或组合。

[0066] 在一些实施方案中,发光装置可以包括电子注入层,例如电子注入层25,位于阴极层和发光层之间。在一些实施方案中,电子注入材料的最低空余分子轨道(LUMO)能级高到足以阻止其从发光层接收电子。在其它实施方案中,电子注入材料的LUMO和阴极层的功函数间的能量差异小到足以允许电子注入层将电子从阴极有效注入到发光层中。许多合适的电子注入材料为本领域技术人员所了解。合适的电子注入材料的实例包括但不限于选自以下的任意取代的化合物:LiF、CsF、掺杂入上述电子传输材料的Cs或以上的衍生物或组合。

[0067] 基底1可以为任何材料,例如玻璃或金属,在其上可以安装发光二极管。

[0068] 散热层,例如散热层3,包括任何材料层,其可能增加装置的表面积以进行热交换、在整个装置区域均匀传播热量、转移热量至吸热材料和/或将热量释放到装置外。典型的散热层可以包括但不限于:具有翅片结构的铝片、具有导热粘合剂的铝带、铜薄膜、石墨片、不锈钢薄膜、硅晶片、氮化硼薄膜、导热油脂、凝胶或上述的组合。

[0069] 覆盖层,例如,覆盖层40,可以为能增强从OLED装置的光发射的任何层面。增强层可以包含能增加OLED装置的光发射的任何材料。这类材料的实例可以包括但不限于:透明材料,包括有机小分子材料例如NPB、TPBI、 $\text{Alq}_3$ ;金属氧化物,例如 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 和 $\text{SnO}$ ;宽带隙半导体化合物等。其它实例包括标题为“Formation of high efficient porous nano-structured light outcoupling film for organic light emitting diodes and the use of the same”的待审专利申请(系列号61/449,032,2011年3月3日提交)中所描述的增

强层和/或多孔膜,所述专利申请通过引用全文并入本文中。

[0070] 必要时,发光装置中可以包括其它层。这些其它层可以包括空穴阻挡层(HBL)和/或激子阻挡层(EBL)。除了分开的层外,这些材料中的一些可以并入单层中。

[0071] 在一些实施方案中,装置可以包括空穴阻挡层,例如,位于阴极和发光层之间。能包含在空穴阻挡层中的多种合适的空穴阻挡材料为本领域技术人员所了解。合适的空穴阻挡材料包括但不限于选自以下的任意取代的化合物:浴铜灵(BCP)、3,4,5-三苯基-1,2,4-三唑、3,5-二(4-叔-丁基-苯基)-4-苯基-[1,2,4]三唑、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-二氮杂菲和1,1-二(4-二(4-甲基苯基)氨基苯基)-环己烷。

[0072] 在一些实施方案中,发光装置可以包括激子阻挡层,例如,位于发光层和阳极之间。在一实施方案中,包含激子阻挡层的材料的带隙可以大到足以能大幅阻止激子的扩散。多种能包含在激子阻挡层中的合适的激子阻挡材料为本领域技术人员所了解。能构成激子阻挡层的材料的实例包括选自以下的任意取代的化合物:喹啉铝( $Alq_3$ )、4,4'-[N-(萘基)-N-苯基-氨基]联苯(NPB)、4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)和浴铜灵(BCP),以及具有大到足以大幅阻止激子扩散的带隙的任何其它材料。

[0073] 如通过本文中提供的指导所了解的,可以使用本领域所了解的技术制造包含本文中公开的化合物的发光装置。例如,可以为玻璃基底镀上能充当阳极的高功函数金属如ITO。在定制阳极层后,可以在阳极上沉积至少包含本文中公开的化合物和任选的电致发光化合物的发光层。随后包含低功函数金属(如Mg:Ag)的阴极层可以被沉积,例如,通过蒸汽蒸发而到发光层上。必要时,所述装置还可以包括电子传输/注入层,空穴阻挡层、空穴注入层、激子阻挡层和/或能使用本领域所了解的技术加入到装置中的第二发光层,如通过本文中提供的指导所了解的。

[0074] 在一些实施方案中,发光装置(例如OLED)可以通过湿法例如包括喷涂、旋转涂布、滴涂、喷墨印刷、丝网印刷等方法至少一种的方法配置。一些实施方案提供了可以为适合沉积在基底上的液体的组合物。所述液体可以为单相或可以包含一种或多种分散于其中的其它固相或液相。所述液体通常包含发光化合物,本文中公开的主体材料和溶剂。

[0075] 光疗

[0076] 本文中公开的装置可以用于光疗。通常,光疗包括将哺乳动物的至少一部分组织暴露于光,例如本文中描述的装置发出的光。

[0077] 光疗可具有治疗作用,例如诊断、矫正、缓解、治疗或预防疾病,或以其它方式影响人类或其它动物身体的构造或功能。光疗可用于治疗或诊断的病症的一些实例包括但不限于:感染、癌症/肿瘤、心血管病症、皮肤病病症、影响眼睛的病症、肥胖、疼痛或炎症、免疫反应相关的病症等。

[0078] 感染的实例可以包括微生物感染,例如细菌感染、病毒感染、真菌感染、原生动感染等。

[0079] 示例性癌症或肿瘤组织包括血管内皮组织、肿瘤的正常血管壁、实体瘤、头部肿瘤、大脑肿瘤、颈肿瘤、胃肠道肿瘤、肝肿瘤、乳房肿瘤、前列腺肿瘤、肺肿瘤、非实体瘤、造血组织和淋巴组织其中一个的恶性细胞、血管系统内病变、患病骨髓、其中疾病可以为自身免疫疾病和炎症性疾病中的一种的患病细胞等。

[0080] 心血管病症的实例可以包括心肌梗塞、中风、血管系统内病变,例如动脉粥样硬化

病变、动静脉畸形、动脉瘤、静脉病变等。例如，目标血管组织可受切断流通到预定位置所破坏。

[0081] 皮肤病病症的实例可以包括脱发、毛发生长、痤疮、牛皮癣、皱纹、变色、皮肤癌、酒渣鼻等。

[0082] 眼部病症的实例可包括年龄相关性黄斑变性(AMD)、青光眼、糖尿病视网膜病变、新生血管疾病、病理性近视、眼组织胞浆菌病等。

[0083] 疼痛或炎症的实例包括关节炎、腕道症候群、跖痛、足底筋膜炎、TMJ、感染肘部、脚踝、臀部、手部的疼痛或炎症等。免疫反应相关的病症的实例包括HIV或其它自身免疫疾病、器官移植排斥等。

[0084] 光疗的其它非限制性用途可以包括治疗良性前列腺增生、治疗影响脂肪组织的病症、伤口愈合、抑制细胞生长和保存捐献的血液。

[0085] 光自身可以至少部分地是光疗的治疗作用的原因，因而光疗可以在没有光敏化合物下进行。在一些没有使用光敏化合物的实施方案中，红色范围内的光(约630nm到700nm)可以减轻受伤组织内的炎症、增加ATP产生和以其它方式刺激有益的细胞活性。

[0086] 在一些没有使用光敏化合物的实施方案中，红色范围内的光(约600nm到700nm)可以与创伤敷料一起使用以实现加速的伤口愈合。创伤敷料可以包括水状胶质颗粒或材料，例如如美国20080311178(Ishikura, Jun, et al, 2008年6月4日申请)中所描述的；透明薄膜，例如如2010年3月16日授权于Okadam Katshiro, et al.的美国专利7,678,959中所描述的；和/或粘合剂材料。粘合剂可以为任何常规的粘合剂并可具有足以保持创伤敷料或装置与患者接触的强度，同时没有太强的强度以致创伤敷料不能从患者移除。

[0087] 在一些实施方案中，将至少一部分的创伤敷料暴露于装置发出的光下。创伤敷料可以施加于哺乳动物的伤口以实现加速愈合。可以在将敷料施加于受伤部位之前和/或之后将敷料暴露于光下。红色范围内的光还可以连同其它光谱波长的光，例如蓝或黄光使用以促进手术后康复。通过将约633nm的辐射施加于期望组织持续约20分钟，可以实现面部回春。在一些实施方案中，面部皮肤回春被认为是通过施加红色范围内的光持续治疗有效量的时间达到。

[0088] 光还可以连同光敏化合物一起使用。光敏化合物可以直接或间接地给予身体组织以便光敏化合物位于组织内或组织上。接着通过将至少一部分的组织暴露于光下来激活至少一部分的光敏化合物。

[0089] 例如，可以通过摄取或注射，将化合物局部施加至患者身体上的特定治疗部位，或通过一些其它方法系统地给予光敏化合物。在这之后可以使用具有这样的波长或波段的光照射治疗部位，该波长或波段对应于光敏化合物特有的吸收波段，例如约500nm或约600nm到约800nm或约1100nm，激活光敏化合物。激活光敏化合物可造成单线态氧自由基和其它活性反应组分的产生，这可以引起可破坏吸收了光敏化合物的组织，例如异常或患病组织的若干生物学效应。

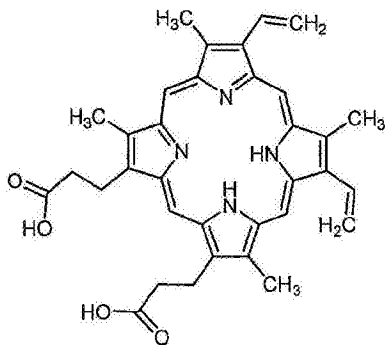
[0090] 光敏化合物可以为任何化合物或药学上可接受的盐、前药或其水合物，其可作为紫外光、可见光或红外光吸收的直接或间接结果起反应。在一个实施方案中，光敏化合物可以作为红光吸收的直接或间接结果起反应。光敏化合物可以为并非天然存在于组织中的化合物。作为选择，光敏化合物可以天然存在组织中，但可以给予哺乳动物额外量的光敏化合

物。在一些实施方案中,光敏化合物可以与一种或多种选定的靶细胞选择性结合,且当暴露于恰当波段的光时,可以吸收该光,这可导致产生损害或破坏该靶细胞的物质。

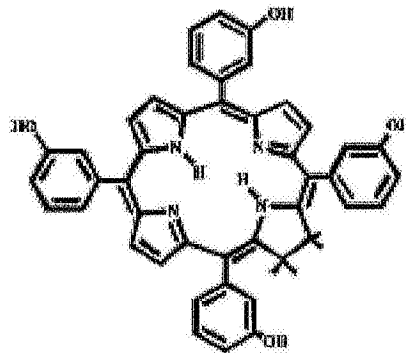
[0091] 虽然不限于任何实施方案,但对一些类型的治疗方法,如果光敏化合物具有足够低的毒性,以便不造成比待用给予的光疗进行治疗的疾病或病症更多的伤害,或者其能够配置在能被给予动物的具有足够低的毒性的组合物中,这可能有用。在一些实施方案中,如果光敏化合物的光降解产物无毒,这也可能有用。

[0092] 光敏化合物或材料的一些非限制性实例可以参见 Kreimer-Bimbaum, Sem.Hematol, 26:157-73, (1989), 其通过引用整体并入本文中,并可以包括但不限于:氯,例如,四羟基苯基氯(THPC)[652nm];菌绿素[765nm],例如,N-天门冬氨酰氯e6[664nm]、酞菁[600-700nm];卟啉,例如,血卟啉[HPD][630nm];羟基茜草素,例如,[1,2,4-三羟基蒽醌]锡初卟啉[660nm]、部花青、补骨脂素;苯并卟啉衍生物(BPD),例如维替泊芬和卟吩姆钠;以及能产生光敏剂,例如原卟啉IX的前药,例如, $\delta$ -氨基乙酰丙酸或甲基氨基酮戊酸盐。其它合适的光敏化合物可以包括吡啶菁绿(ICG)[800nm]、亚甲蓝[668nm,609nm]、甲苯胺蓝、得克萨卟啉、他拉泊芬钠(单-L-天门冬氨酰氯)[664nm]、维替泊芬[693nm](其可以用于诸如年龄相关的黄斑变性、眼组织脑浆菌病或病理性近视的病症的光疗治疗)、镧德克萨卟啉[732nm]和罗他泊芬[664nm]。

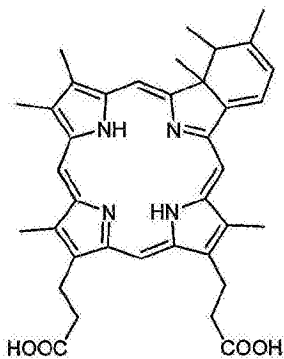
[0093]



原卟啉 IX

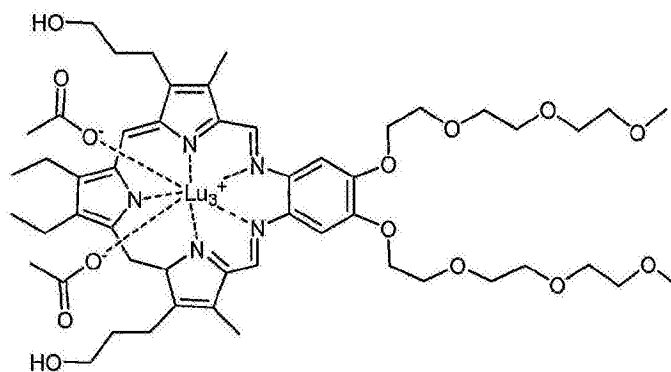


四羟基苯基氯(THPC)



苯并卟啉

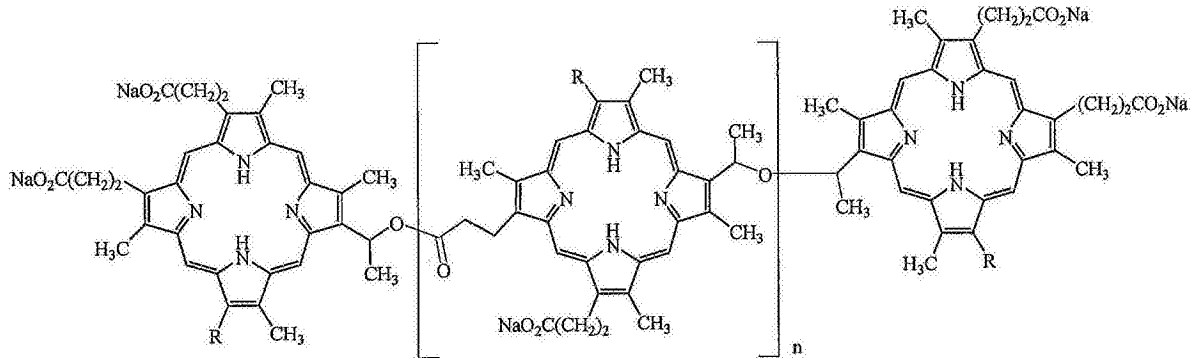
723 nm



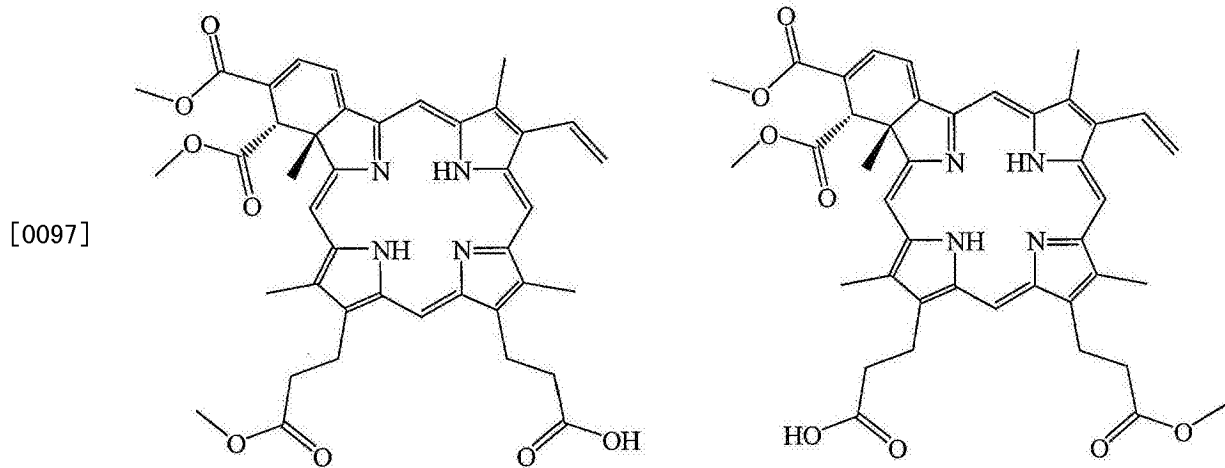
莫特沙芬镧

[0094] 在一些实施方案中,光敏化合物包含至少一种卟吩姆钠成分。卟吩姆钠包含由多达8个卟啉单元的乙醚和酯连接所形成的寡聚物的混合物。下述结构式表示了以卟吩姆钠形式存在的一些化合物,其中n可以为0、1、2、3、4、5或6,且每个R可以独立地为 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

[0095]

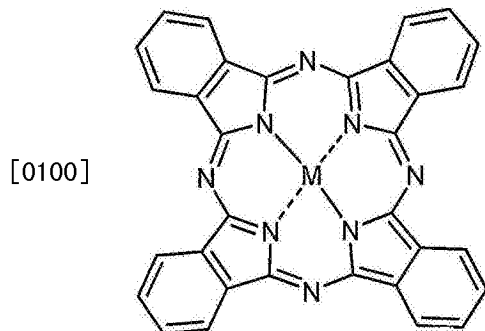


[0096] 在一些实施方案中,光敏化合物可以为维替泊芬的结构异构体的至少一种,如下所示。



[0097] 维替泊芬结构异构体

[0099] 在一些实施方案中,光敏化合物可以包含如下所示的酞菁的金属类似物。



[0100] 酞菁

[0101] 在一个实施方案中,M可以为锌。在一个实施方案中,所述化合物可以为酞菁锌或酞菁锌四磺酸盐。

[0102] 可以以干制剂给予光敏剂,例如丸剂、胶囊剂、栓剂或贴剂。还可以以液体制剂单独、与水或或与药学可接受的赋形剂(例如Remington's Pharmaceutical Sciences中公开

的)一起给予光敏剂。液体制剂还可以为悬浮液或乳剂。脂质体或亲脂性制剂可能更合适。如果利用悬浮液或乳剂,合适的赋形剂可以包括水、盐、葡萄糖、甘油等。这些组合物可以包含微量的无毒辅助物质,例如润湿剂或乳化剂、抗氧化剂、pH缓冲剂等。可以通过以下方法给予上述制剂:所述方法可以包括但不限于皮内的、肌肉内的、腹膜内的、静脉内的、皮下的、鼻内的、硬脑膜外的、口服的、舌下腺的、鼻内的、大脑内的、阴道内的、经皮的、离子电渗的、直肠的、通过吸入或局部给予期望的目标部位,例如,体腔(例如口、鼻、直肠)、耳、鼻、眼睛或皮肤。优选的给予方式可以留给从业者斟酌,且可部分依赖于医学病症的位置(例如癌症或病毒性感染的位置)。

[0104] 光敏剂的剂量可以不同。例如,目标组织、细胞或组成、最佳血液水平、动物重量和给予辐射的时序和持续时间,可影响使用的光敏剂的量。根据使用的光敏剂,可能必须依据经验确定相当的最佳治疗水平。可以计算剂量以获得光敏剂的期望血液水平,其在一些实施方案中可以为约0.001g/ml或0.01 $\mu$ g/ml至约100 $\mu$ g/ml或约1000 $\mu$ g/ml。

[0105] 在一些实施方案中,可以给予哺乳动物约0.05mg/kg或约1mg/kg至约50mg/kg或约100mg/kg。作为选择,对于局部使用,可以给予组织表面约0.15mg/m<sup>2</sup>或约5mg/m<sup>2</sup>至约30mg/m<sup>2</sup>或约50mg/m<sup>2</sup>。

[0106] 可以通过外部或内部光源给予光,例如如本文中描述的发光装置(例如,OLED)。用于治疗目标细胞或目标组织的辐射或光的强度可以不同。在一些实施方案中,强度的范围可以为约0.1mW/cm<sup>2</sup>至约100mW/cm<sup>2</sup>、约1mW/cm<sup>2</sup>至约50mW/cm<sup>2</sup>或约3mW/cm<sup>2</sup>至约30mW/cm<sup>2</sup>。给予对象的辐射或光暴露的持续时间可以不同。在一些实施方案中,所述暴露的范围为约1分钟、约60分钟或约2小时到约24小时、约48小时或约72小时。

[0107] 可需要一定量的光能量以提供治疗作用。例如,可需要一定量的光能量来激活光敏化合物。这可以通过使用较高功率的光源完成,所述光源能在短时间内提供所需能量,或可以使用较低功率的光源持续较长时间。因此,较长的光暴露可以允许使用较低功率的光源,而较高功率的光源可以允许在较短时间内完成治疗。在一些实施方案中,治疗期间给予的总效应或光能量的范围可以为约5焦耳至约1,000焦耳、约20焦耳至约750焦耳或约50焦耳至约500焦耳。在一些实施方案中,治疗期间给予的光能量可取决于组织暴露于光能量的量。例如,光剂量的范围可以为约5焦耳/cm<sup>2</sup>至约1,000焦耳/cm<sup>2</sup>、约20焦耳/cm<sup>2</sup>至约750焦耳/cm<sup>2</sup>、约30焦耳/cm<sup>2</sup>至约1,000焦耳/cm<sup>2</sup>、约30焦耳/cm<sup>2</sup>至约60焦耳/cm<sup>2</sup>、50焦耳/cm<sup>2</sup>至500焦耳/cm<sup>2</sup>或可以为约5焦耳/cm<sup>2</sup>、约15焦耳/cm<sup>2</sup>、约20焦耳/cm<sup>2</sup>、约30焦耳/cm<sup>2</sup>、约45焦耳/cm<sup>2</sup>、约50焦耳/cm<sup>2</sup>、约60焦耳/cm<sup>2</sup>、约500焦耳/cm<sup>2</sup>、约750焦耳/cm<sup>2</sup>、约1,000焦耳/cm<sup>2</sup>或这些数值中任一个所限定的范围内或这些数值中任一个之间的任何光剂量。

[0108] 图1为一些实施方案的示意图,其进一步包括与有机发光二极管100(OLED)电连通的控制器110和处理器120,这些可有助于提供一致的电源供应以促进组织的均匀光暴露。在一些实施方案中,所述装置可进一步包括任选的探测器140。例如光二极管,其可以检测从OLED100发出的光160的一部分,以帮助确定由OLED100发出的光的量。例如,探测器140可以将与从OLED100接收的光160的强度相关的信号传达至处理器120,所述处理器基于接收的信号,可以将任何期望的功率输出信息传达至控制器100。因此,这些实施方案可以提供实时反馈,其允许控制从OLED100发出的光的强度。探测器140和处理器120可以由小型电源,例如电池组130或一些其它的电源供电。

[0109] 在一些涉及光疗的实施方案中,LED装置可以进一步包括剂量组件。剂量组件可以被配置用于控制装置以提供这样的量的光,该量足以激活光敏化合物的足以为治疗疾病提供治疗作用的部分,或者如果没有使用光敏化合物,用于控制装置来提供这样的量的光,该量足以在人或动物,例如,哺乳动物内获得治疗作用。例如,剂量组件可以包括配置用于控制从装置递送光的计时器,以确定足够递送合适的光剂量的时间量。一旦递送了合适的光剂量,所述计时器可以自动地停止装置的发射。所述剂量组件还可以包括定位组件,其对装置定位以使发出的光能被递送至哺乳动物身体的合适区域,且与感染组织相距的合适距离以递送有效量的光。所述剂量组件可以被配置用于与特定的光敏化合物共同起作用,或可以提供灵活性。例如,医师、兽医或另一合适的职业医师可以设定所述剂量组件的参数,以便患者在诊疗室外使用,例如在患者家里使用。在一些实施方案中,所述装置可以为不同的光敏化合物提供一组参数,以帮助执业医师配置所述装置。

[0110] 在一些实施方案中,所述装置可以进一步包括与产生治疗信息(例如,强度水平、应用时间、剂量)的装置组件电连通的无线发射机,以将数据传达/转移至另一外部接收装置,如手机、PDA或至诊疗室。在一些实施方案中,所述装置可以进一步包括胶布,其可以用于将所述装置附于组织表面,以将其固定在目标区域上。

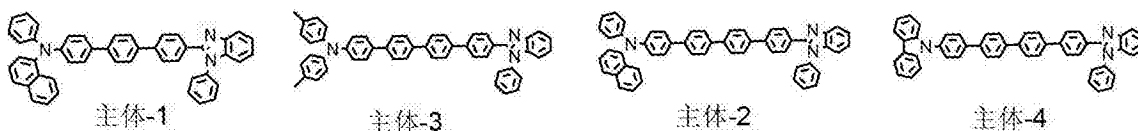
[0111] 关于光疗和其它应用,可以固定波长转换器在装置内以接收从有机发光二极管发出的较低波长范围内(例如约350nm至小于约600nm)的至少一部分光,并将所接收的至少一部分光转换为较高波长范围的光,例如约600nm至约800nm的光。波长转换器可以为粉末、薄膜、平板或以一些其它形式,且可以包含:钇铝石榴石(YAG)、氧化铝( $Al_2O_3$ )、氧化钇( $Y_2O_3$ )、二氧化钛( $TiO_2$ )等。在一些实施方案中,波长转换器可以包含至少一种掺杂物,其为元素的原子或离子,例如Cr、Ce、Gd、La、Tb、Pr、Sm、Eu等。

[0112] 在一些实施方案中,透明陶瓷荧光粉可以用例如但不限于以下的通式表示: $(A_{1-x}E_x)_3D_5O_{12}$ 、 $(Y_{1-x}E_x)_3D_5O_{12}$ 、 $(Gd_{1-x}E_x)_3D_5O_{12}$ 、 $(La_{1-x}E_x)_3D_5O_{12}$ 、 $(Lu_{1-x}E_x)_3D_5O_{12}$ 、 $(Tb_{1-x}E_x)_3D_5O_{12}$ 、 $(A_{1-x}E_x)_3Al_5O_{12}$ 、 $(A_{1-x}E_x)_3Ga_5O_{12}$ 、 $(A_{1-x}E_x)_3In_5O_{12}$ 、 $(A_{1-x}Ce_x)_3D_5O_{12}$ 、 $(A_{1-x}Eu_x)_3D_5O_{12}$ 、 $(A_{1-x}Tb_x)_3D_5O_{12}$ 、 $(A_{1-x}E_x)_3Nd_5O_{12}$ 等。在一些实施方案中,所述陶瓷可以包括石榴石,例如具有掺杂物的钇铝石榴石。一些实施方案提供了由通式 $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ 表示的组合物。在以上通式的任何一个中,A可以为Y、Gd、La、Lu、Tb或其组合;D可以为Al、Ga、In或其组合;E可以为Ce、Eu、Tb、Nd或其组合;且x可以为约0.0001至约0.1、约0.0001至约0.05或作为选择,约0.01至约0.03。

[0113] 合成实施例

[0114] 下述为可以用于制备本文中描述的化合物的一些方法的实例。

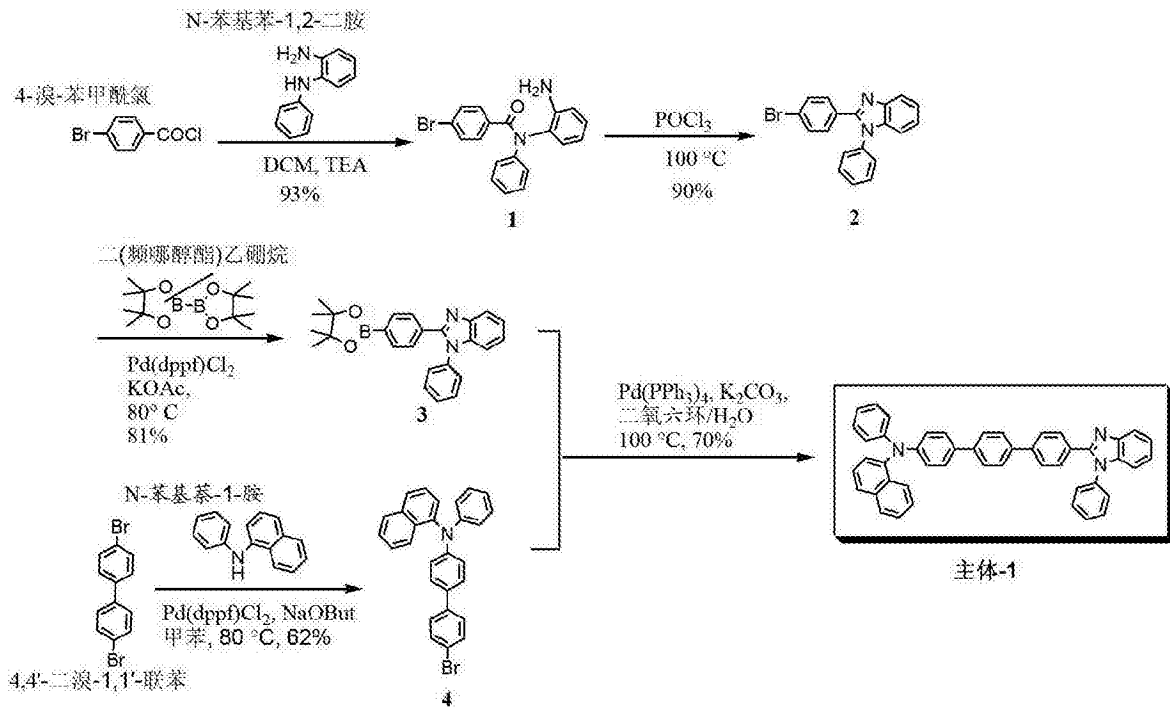
[0115]



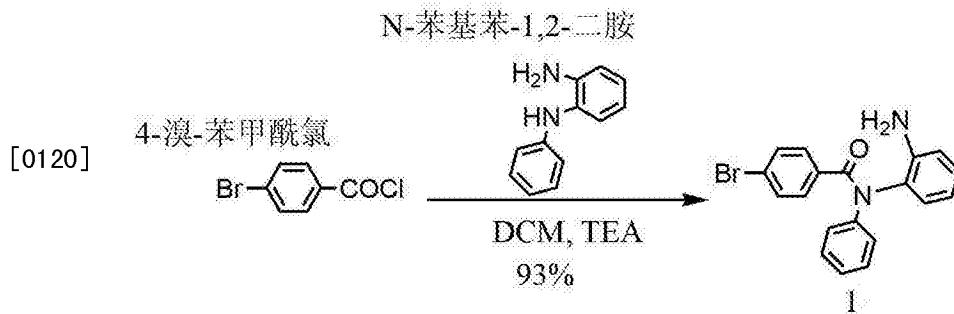
[0116] 实施例1有机合成

[0117] 实施例1.1

[0118]

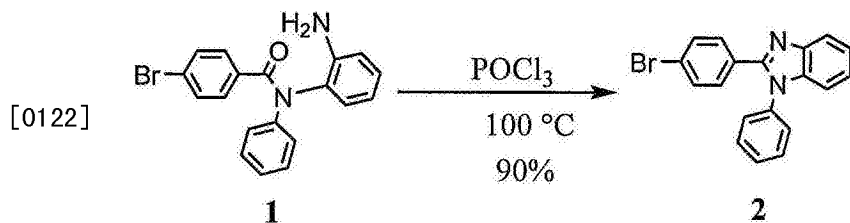


## [0119] 实施例1.1.1



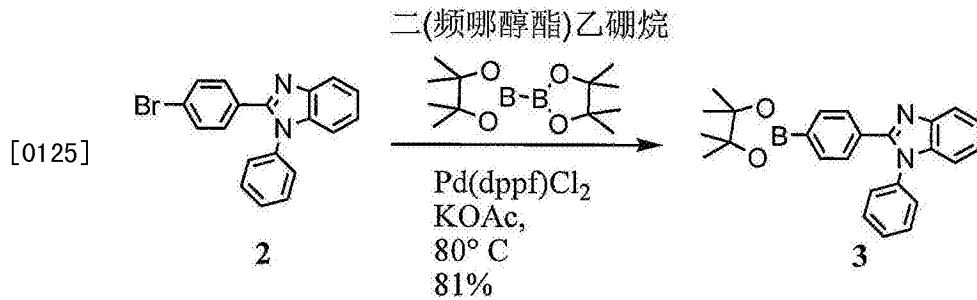
[0120] 4-溴-N-(2-(苯基氨基)苯基)苯甲酰胺(1):为了溶解4-溴-苯甲酰氯(11g, 50mmol)在无水二氯甲烷(DCM)(100ml)中,加入了N-苯基苯-1,2-二胺(10.2g, 55mmol),接着缓慢地加入三乙胺(TEA)(17ml, 122mmol)。在室温下(RT)过夜搅拌混合物。过滤得到白色固体1(6.5g)。使用水(300ml)增加滤液,接着使用DCM(300ml)萃取三次。收集有机相并在MgSO<sub>4</sub>上干燥,浓缩并在DCM/己烷中再结晶以得到另一部分的白色固体1(10.6g)。产物1的总量为17.1g,为93%的得率。

## [0121] 实施例1.1.2



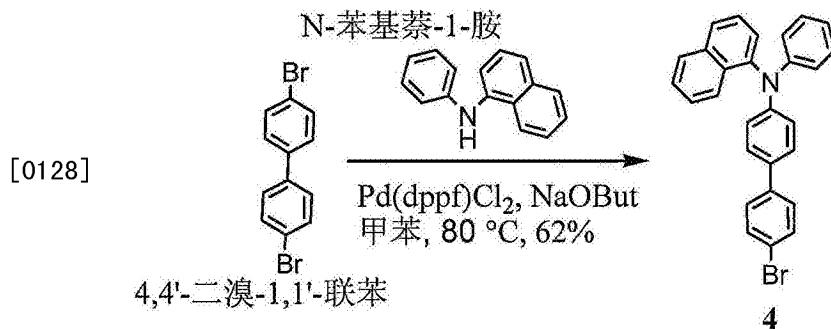
[0123] 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑(2):为了悬浮氨基化合物1(9.6g, 26mmol)在无水1,4-二氧六环(100ml)中,缓慢加入磷酰氯(POCl<sub>3</sub>)(9.2ml, 100mmol)。接着在100°C过夜加热混合物。冷却到RT后,在搅拌下将冰(200g)倒入混合物中。过滤,随后在DCM/己烷中再结晶,得到灰白色固体2(8.2g,为90%得率)。

## [0124] 实施例1.13



[0126] 1-苯基-2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑(3):在80°C、在氩气中加热溶于1,4-二氧六环(20ml)中的化合物2(0.70g,2mmol)、二(频哪醇酯)乙硼烷(0.533g,2.1mmol)、二(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>)(0.060g,0.08mmol)和无水乙酸钾(KOAc)(0.393g,4mmol)的混合物并过夜。冷却到RT后,使用乙酸乙酯(80ml)稀释混合物并过滤。将所述溶液吸附到硅胶上,接着使用柱层析法(己烷/乙酸乙酯5:1至3:1)纯化以得到白色固体3(0.64g,为81%得率)。

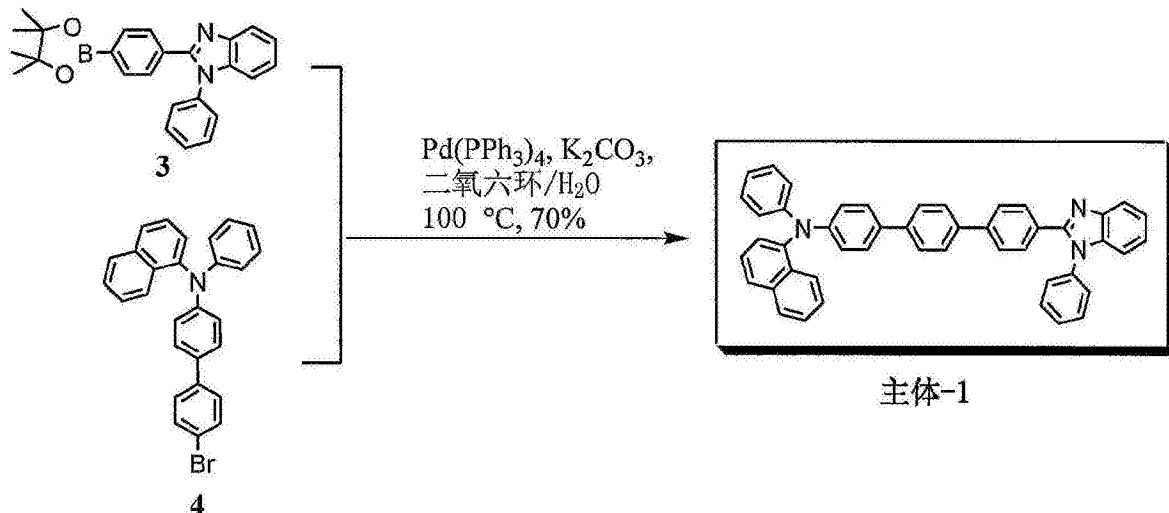
## [0127] 实施例1.1.4



[0129] N-(4'-溴-[1,1'-联苯]-4-基)-N-苯基萘-1-胺(4):在80°C脱气并加热溶于无水甲苯(100ml)中的N-苯基萘-1-胺(4.41g,20mmol)、4,4'-二溴-1,1'-联苯(15g,48mmol)、叔丁醇钠(4.8g,50mmol)和Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>(0.44g,0.6mmol)的混合物,持续10小时。冷却到RT后,将混合物倒入二氯甲烷(400ml)中,并搅拌30min,接着使用盐水(100ml)清洗。收集有机相并在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上干燥,将其加载到硅胶上,并通过闪蒸塔(己烷到己烷/乙酸乙酯90:1)纯化以得到固体,使用甲醇清洗和空气干燥该固体以得到白色固体4(5.58g,为62%得率)。

## [0130] 实施例1.1.5

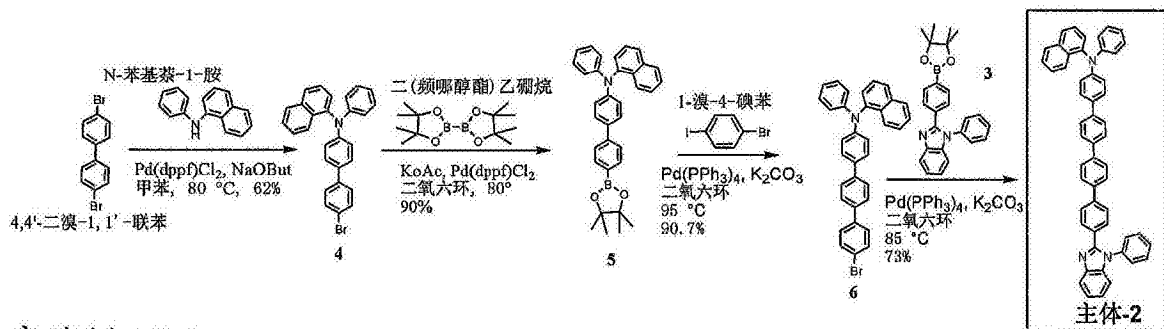
[0131]



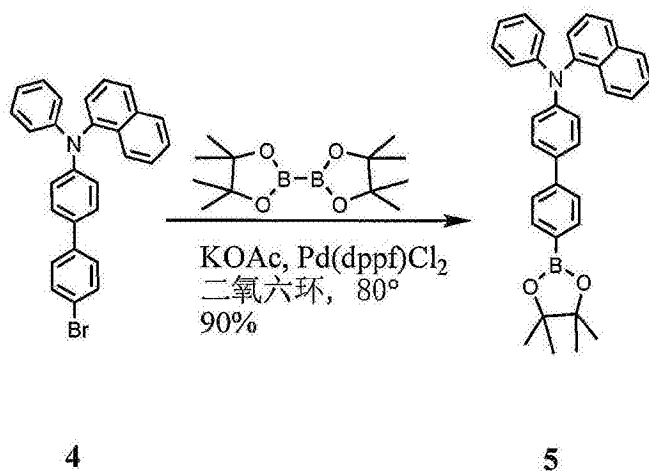
[0132] 主体-1: 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下过夜脱气并加热溶于二氧六环/水(25ml/5ml)中的化合物3(0.80g, 2mmol)、化合物4(0.90, 2mmol)、四(三苯基磷化氢)钯(0)( $\text{Pd(PPh}_3)_4$ )(0.115g, 0.1mmol)和碳酸钾(0.69g, 5mmol)的混合物。冷却到RT后, 使用水和乙酸乙酯(150ml $\times$ 3)增加混合物。收集有机相并在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 上干燥, 将其加载到硅胶上, 通过闪蒸塔(己烷/乙酸乙酯8:1至6:1)纯化以得到米白色固体(主体-1)(0.90g, 为70%得率)。LCMS数据: 计算的 $\text{C}_{47}\text{H}_{34}\text{N}_3$ ( $\text{M}+\text{H}$ )=640.3; 发现:  $m/e=640$ 。

[0133] 实施例1.2

[0134]



实施例 1.2.1



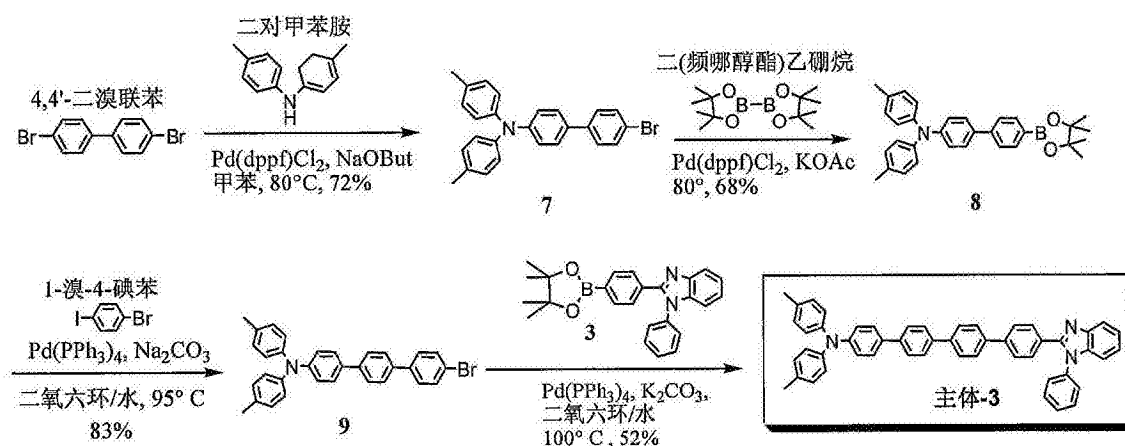
[0135] N-苯基-N-(4'-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-[1,1'-联苯]-4-基)萘-1-胺(5): 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下过夜脱气并加热溶于无水二氧六环(60ml)中的化合物4(5.5g,



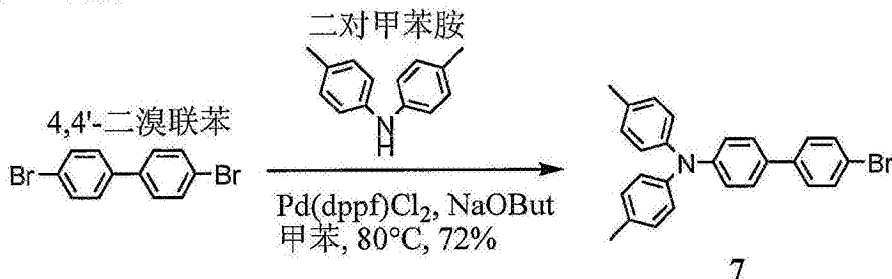
乙酸乙酯10:1至5:1至4:1)。收集主要的期望的蓝色荧光部分,并浓缩以得到白色固体(0.55g,  $m/e=716$ , 对应于目标分子量)。在二氯甲烷(200ml)中重新溶解来源于第一次过滤的固体,将其加载到硅胶中,并通过闪蒸塔(己烷到己烷/乙酸乙酯4:1到二氯甲烷到己烷/乙酸乙酯3:1)纯化以收集期望的部分,浓缩到200ml并保存在 $-10^{\circ}\text{C}$ 过夜。过滤白色沉淀并在空气中干燥以得到白色松软固体,主体2(3.65g)。总得率为73%。LCMS数据:计算的 $\text{C}_{53}\text{H}_{38}\text{N}_3(\text{M}+\text{H})$ :716.3;发现 $m/e=716$ 。

[0142] 实施例1.3

[0143]

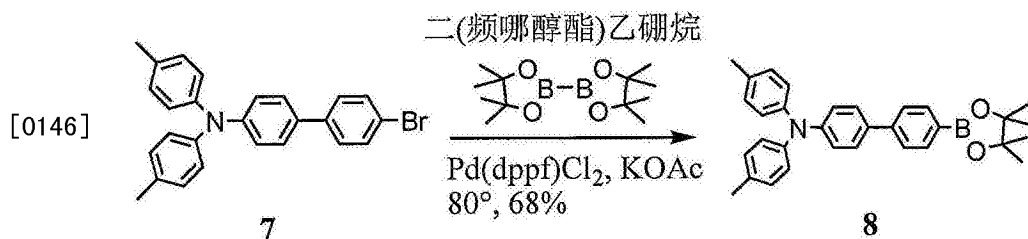


实施例 1.3.1



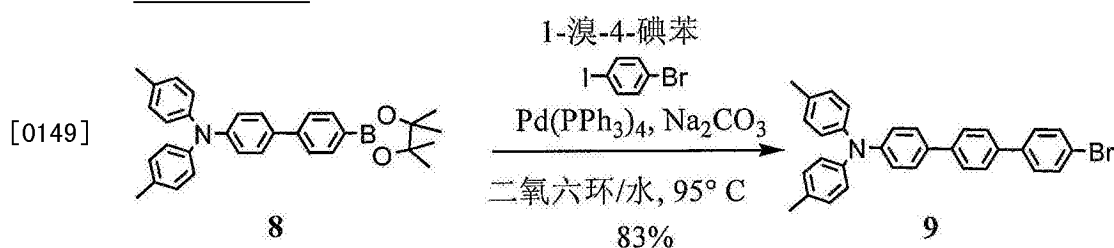
[0144] 4'-溴-N,N-二对甲苯基联苯-4-胺(7):将二对甲苯胺(6.0g, 30.4mmol)、4,4'-二溴联苯(23.7g, 76.0mmol)、叔丁醇钠(7.26g, 91.2mmol)和[1,1-二(二苯基膦基)二茂铁]钯(11)二氯( $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ )(666mg, 0.912mmol, 3mol%)加入到无水甲苯(约250ml)中,并在氩气中脱气约30分钟。将产生的混合物加热到约 $80^{\circ}\text{C}$ ,持续约6小时,这之后TLC分析表明大多数的二对甲苯胺被消耗掉了。冷却到RT后,将混合物倒入饱和的碳酸氢钠水溶液中并使用2份乙酸乙酯萃取。合并有机层,使用水和盐水清洗,接着在 $\text{MgSO}_4$ 上干燥。过滤后,在旋转式汽化器上浓缩萃取物至干燥,接着将其加载到硅胶上。闪蒸塔(100%己烷到溶于己烷中的1%二氯甲烷梯度)产生了9.4g(72%)的白色固体,该固体通过 $\text{CDCl}_3$ 中的 $^1\text{H}$  NMR确认。

[0145] 实施例1.3.2



[0147] 4'-((4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-N,N-二对甲苯基-[1,1'-联苯]-4-胺(8):在80°C脱气并加热溶于无水二氧六环(50ml)中的化合物7(2.0g,4.67mmol)、二(频哪醇酯)乙硼烷(1.27g,5mmol)、Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>(0.18g,0.25mmol)和乙酸钾(0.98g,10mmol)的混合物,持续16小时。冷却到RT后,将混合物倒入乙酸乙酯(100ml)中,并过滤掉固体。将有机溶液加载到硅胶上,并通过闪蒸塔(己烷/乙酸乙酯6:1)纯化以得到白色固体8(1.5g,为68%得率)。

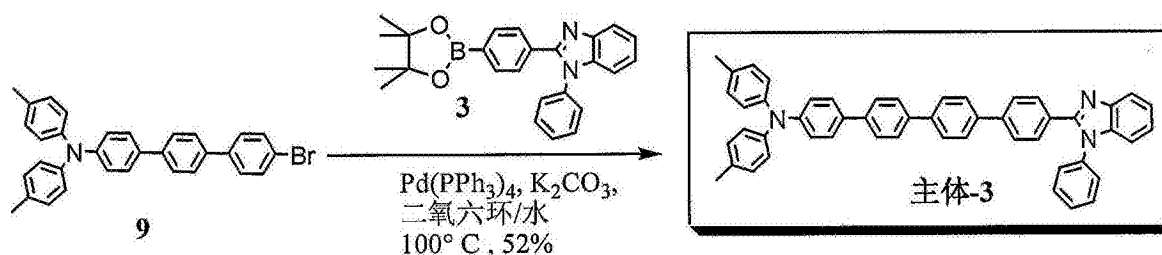
[0148] 实施例1.3.3



[0150] 4''-溴-N,N-二对甲苯基-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺(9):在95°C脱气并加热溶于二氧六环/水(40ml/8ml)中的化合物8(3.0g,6.3mmol)、1-溴-4-碘苯(3.57g,12.6mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>和碳酸钾(1.74g,12.6mmol)的混合物,持续24小时。冷却到RT后,沉淀出黄色固体并通过过滤收集。将所述固体在二氯甲烷/甲醇中再结晶以得到淡黄色固体(2.22g)。将滤液加载到硅胶上并通过闪蒸塔纯化以得到额外量的黄色固体9(0.42g)。固体总量为2.64g,为83%得率。

[0151] 实施例1.3.4

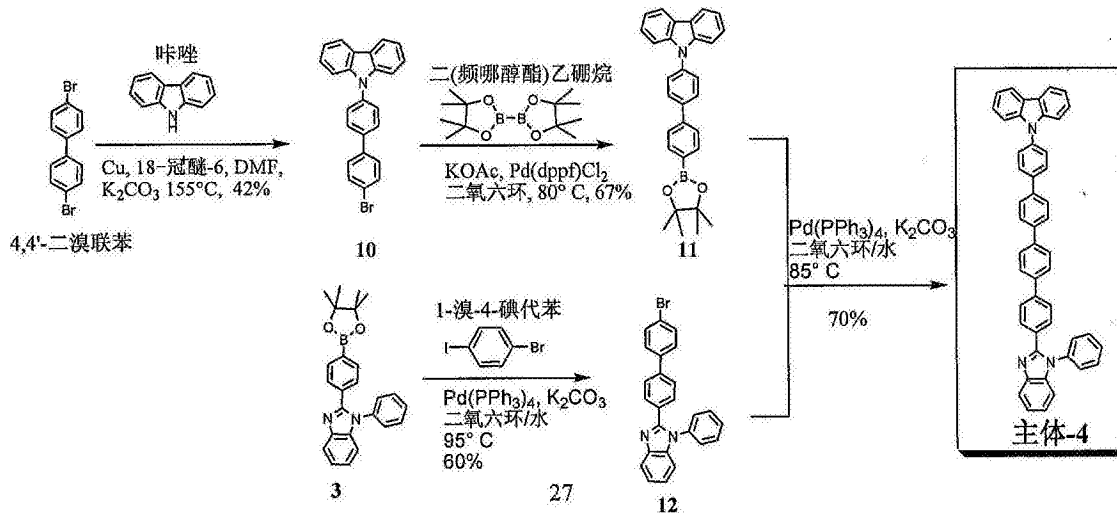
[0152]



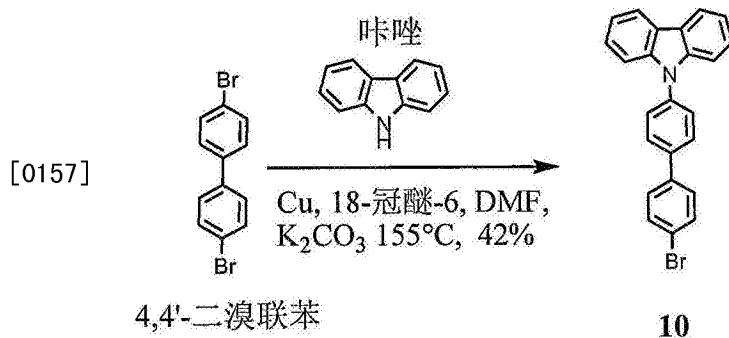
[0153] 主体3:在100°C下过夜脱气并加热溶于二氧六环/水(40ml/11ml)中的化合物9(1.50g,3mmol)、化合物3(1.18g,3mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.173g,0.15mmol)和碳酸钾(1.38g,10mmol)的混合物。冷却到RT后,将混合物倒入二氯甲烷(200ml)中,接着使用水(150ml×2)清洗。在Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上干燥有机溶液,将其加载到硅胶上并通过闪蒸塔(己烷/二氯甲烷2:1到己烷/乙酸乙酯9:1至5:1)纯化以得到白色固体,主体3(1.1g,为52%得率)。LCMS数据:计算的C<sub>51</sub>H<sub>40</sub>N<sub>3</sub>(M+H)=694.3;发现m/e=694。

[0154] 实施例1.4

[0155]



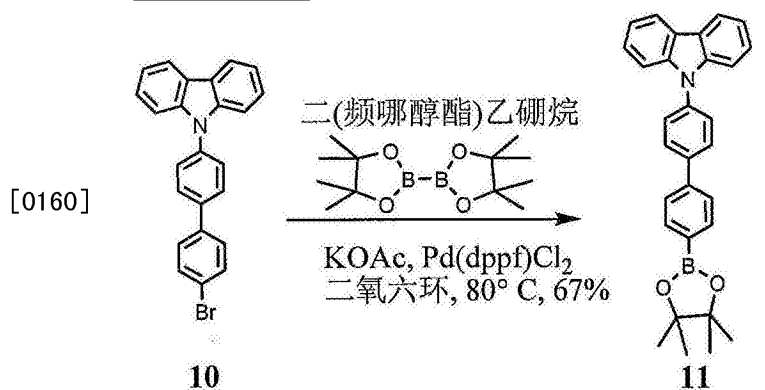
## [0156] 实施例1.4.1



[0157]

[0158] 9-(4'-溴联苯-4-基)-9H-咪唑(10):将咪唑(300mg,1-81mmol)、4,4'-二溴联苯(846mg,2.71mmol)、铜(344mg,5.43mmol)、18-冠醚-6(187mg,0.71mmol)、碳酸钾(750mg,5.43mmol)和无水N,N-二甲基甲酰胺(10ml)的混合物脱气30分钟。在氩气中将混合物加热到约155°C,持续66小时。冷却到RT后,将混合物倒入二氯甲烷(400ml)中,并过滤随后的混合物。将滤液加载到硅胶上。闪蒸塔(二氧化硅,己烷中10%的二氯甲烷)和在二氯甲烷/己烷中的再沉淀,产生了304mg(42%得率)的纯产物10;通过HNMR确认。

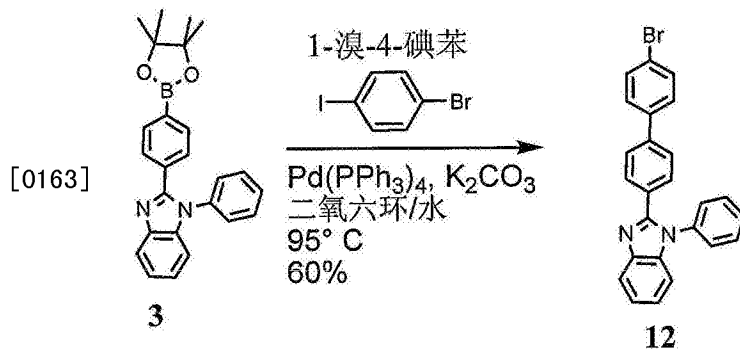
## [0159] 实施例1.4.2



[0161] 9-(4'-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-[1,1'-联苯]-4-基)-9H-咪唑(11):在80°C下过夜脱气并加热溶于无水二氧六环(50ml)中的化合物10(2.0g,5.02mmol)、二(频哪醇酯)乙硼烷(1.276g,5.02mmol)、Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>(150mg,0.20mmol)和乙酸钾(4.0g,41mmol)的混合物。冷却到RT后,将混合物倒入盐水中,并使用乙酸乙酯(200ml)

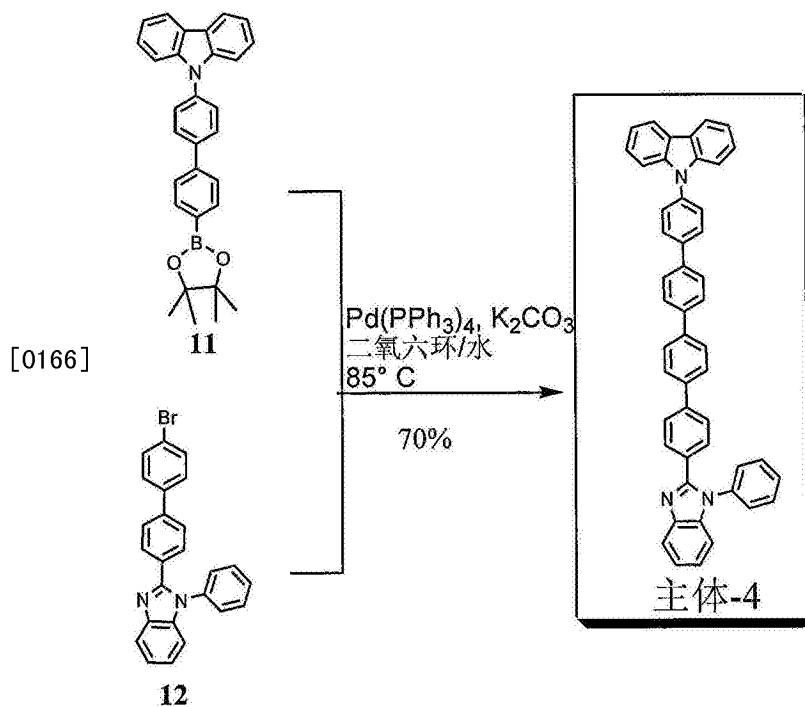
萃取。收集有机相并在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 上干燥，接着将其加载到硅胶上，通过闪蒸塔纯化(己烷到己烷/二氯甲烷5:1到己烷/乙酸乙酯8:1)以提供白色固体11(1.50g, 为67%得率)。

[0162] 实施例1.4.3



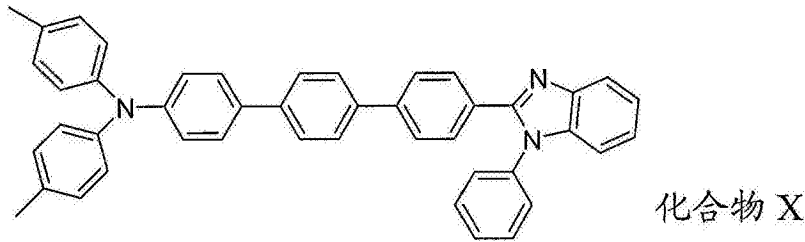
[0164] 2-(4'-溴-[1,1'-联苯]-4-基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑(12):在95°C下过夜脱气并加热溶于二氧六环/水(60ml/10ml)中的化合物3(4.01g, 10.1mmol)、1-溴-4-碘苯(5.73g, 20.2mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.58g, 0.5mmol)和碳酸钾(4.2g, 30mmol)的混合物。冷却到RT后,将混合物过滤以收集沉淀,将所述沉淀再溶解在热二氯甲烷中。在甲醇存在下过滤并浓缩二氯甲烷溶液直至形成大量的白色沉淀。过滤并在空气中干燥得到白色固体(2.58g, 为60%得率)。

[0165] 实施例1.4.4

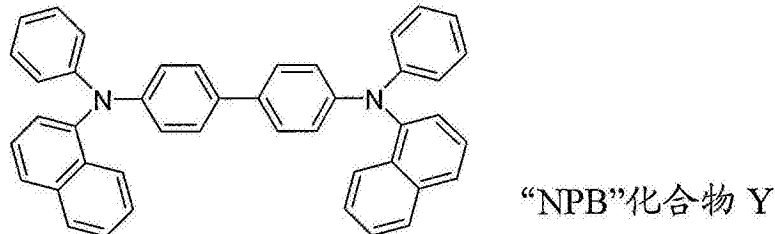


[0167] 主体4:在85°C下过夜脱气并加热溶于二氧六环/水(80ml/16ml)中的化合物11(1.34g, 3.01mmol)、化合物12(1.28g, 3.01mmol)、四(三苯基磷化氢)钯(0)( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )(0.173g, 0.15mmol)和碳酸钾(1.38g, 10mmol)的混合物。冷却到RT后,将混合物倒入二氯甲烷(30ml)中,接着使用盐水清洗两次。收集并浓缩有机相以产出沉淀。过滤悬浮液,并分别收集固体和滤液,并将其加载到硅胶上,并通过闪蒸塔(二氯甲烷到二氯甲烷/乙酸乙酯10:1)纯化,以得到白色固体,主体4(1.40g, 为70%总得率)。LCMS数据:计算的 $\text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{N}_3$ (M+H):

664.3;发现:m/e=664。



[0168]



[0169] 实施例2:OLED装置构造和性能

[0170] 包含本文中描述的化合物的装置构造的实例显示在图2中。这种装置包括给定顺序的以下层:1T0阳极5、PEDOT空穴注入层10、NPB空穴传输层15、第一发光层20、TPB1电子传输和空穴阻挡层30及LiF/Al阴极35。

[0171] 对于这些特定的实例,1T0阳极5约150nm厚;PEDOT空穴注入层10约30nm厚;NPB空穴传输层15约40nm厚;发光层20约30nm厚;TPB1电子传输和空穴阻挡层30约30nm厚;阴极35的LiF亚层(没有显示)约0.5nm厚;且阴极的Al亚层(没有显示)约120nm厚。接着使用吸气剂附着的玻璃盖密封所述装置,以覆盖所述OLED装置的发射区域,以便防止潮湿、氧化或机械损害。每个个体装置具有约12mm<sup>2</sup>的面积。

[0172] 发光装置的制造:

[0173] 超声并依次在清洁剂、水、丙酮然后是1PA中清洁具有约14ohm/sq薄层电阻的1T0基底;接着在周围环境下、在烘箱中于80°C下干燥约30分钟。接着在周围环境下、于约200°C下烘焙基底约1小时,接着在UV-臭氧下处理约30分钟。接着在约4000rpm下将PEDOT:PSS(空穴注入材料)旋转涂布至退火了的基底上,持续约30秒。接着在周围环境中于约100°C下烘焙涂布层30min,接着在手套式操作箱(N<sub>2</sub>环境)内于200°C下烘焙30分钟。接着将基底转移到真空室内,在其中以约0.1nm/s速率的速率、在约2×10<sup>-7</sup>托的基准压力下,真空沉积4,4'-二[N-(萘基)-N-苯基-氨基]联苯(NPB)[空穴传输材料]。二(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮酸)铱(III)(“Ir(piq)<sub>2</sub>acac”)(10wt%)作为发光层与主体2材料一起,分别以约0.01nm/s和约0.10nm/s的速率共沉积,以形成合适的厚度比。

[0174] 对于一些装置,使用Ir(PQ)<sub>2</sub>acac作为发光物,以6wt%的掺杂浓度与主体材料共沉积。发光物和主体的沉积速率分别为0.006nm/s和0.1nm/s。主体材料为,例如,主体1、主体2等。接着将1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPB1)以约0.1nm/s的速率沉积到发光层上。氟化锂(LiF)(电子注入材料)层以约0.005nm/s的速率沉积,随后阴极以铝(Al)的形式、以约0.3nm/s的速率沉积。

[0175] 下述装置依据上述一般程序、使用不同的主体和发光物制备:

[0176] 表1

[0177]

装置	主体	发光物/浓度
----	----	--------

A	主体2	Ir(piq) <sub>2</sub> acac/10wt%
B	主体2	Ir(piq) <sub>2</sub> acac/6wt%
C	主体2	Ir(PQ) <sub>2</sub> acac/6wt%

#### [0178] 装置C

[0179] 装置C使用与装置A或装置B相同的构造,但使用不同的发射复合物即Ir(PQ)<sub>2</sub>acac制造,Ir(PQ)<sub>2</sub>acac发射的峰值波长在600nm处。所述装置的接通电压为约2.5伏特。对于主体2作为主体(装置C),所述装置在1000cd/m<sup>2</sup>的EQE(外量子效率)、发光效率和功率效率为约16.2%、30.3cd/A和26.6lm/w,且用主体1作为主体时,所述装置的EQE=15.4%、LE=27.8cd/A、PE=24lm/w。

[0180] 使用Spectrascan分光辐射度仪PR-670(Photo Research, Inc., Chatsworth, CA, USA)测量EL光谱;且使用Keithley 2612 SourceMeter (Keithley Instruments, Inc., Cleveland, OH, USA)和PR-670获取I-V-L特征。此外,通过测量电流密度和亮度作为驱动电压的函数,来评估所述装置的装置性能,如图3-6所示。所述装置的接通电压为约2.5伏特,且最大亮度为12mm<sup>2</sup>面积的装置在约8V下约39,700cd/m<sup>2</sup>。所述装置在1000cd/m<sup>2</sup>、在630nm发射下的EQE(外量子效率)、发光效率和功率效率为约15.5%、12.3cd/A和10.4lm/w。对于使用肿瘤细胞的离体功效研究,制造了大面积的装置(面积=1.6cm<sup>2</sup>),装置A,其输出功率(mW/cm<sup>2</sup>)显示在图7中。

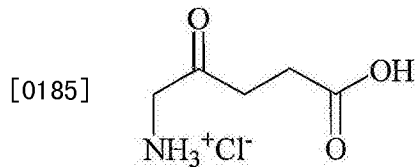
#### [0181] 装置D

[0182] 可以以类似于下述的方式制造装置。超声并依次在清洁剂、水、丙酮然后是IPA中清洁基底(玻璃-SiO<sub>2</sub>/金属箔);接着在周围环境下、在烘箱中于80°C下干燥约30分钟。接着在周围环境下、于约200°C下烘焙基底约1小时,接着在UV-臭氧下处理约30分钟。在UV-臭氧处理后不久,将基底载入沉积室中。双层反射式底层阳极,例如,Al(约50nm)和Ag(约40nm)依次以约0.1nm/s的速率沉积。钼氧化物(MoO<sub>3</sub>,约10nm)作为空穴注入层沉积。MoO<sub>3</sub>和NPB以约5wt%至约95wt%(约20nm)的比例共沉积,作为p型掺杂空穴注入层。接着NPB(约20nm)作为空穴传输层沉积。二(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮酸)铱(III)(“Ir(piq)<sub>2</sub>acac”)(10wt%)作为发光层与主体2材料分别以约0.01nm/s和约0.10nm/s的速率共沉积,以制得合适的厚度比和约30nm的总厚度。接着将1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPB1,约30nm)以约0.1nm/s的速率沉积在发光层上。氟化锂薄层(LiF,约1nm)(电子注入材料)以约0.005nm/s的速率沉积,接着镁(Mg,约1nm)以约0.005nm/s的速率沉积。半透明阴极(约16nm)通过镁(Mg)和银(Ag)按约1:3的重量比的共沉积而沉积。最后沉积覆盖层即NPB(约60nm),以通过微腔效应提高光输出。所有的沉积均以约2×10<sup>-7</sup>托的基准压力完成。参照图3,第一阳极亚层7为Al(约50nm厚),第二阳极亚层9为Ag(约40nm厚),空穴注入层10为MoO<sub>3</sub>(约10nm厚),p型掺杂空穴注入层12为MoO<sub>3</sub>:NPB(约20nm厚),空穴传输层15为NPB(约20nm厚),发光层20为主体2:Ir(piq)<sub>2</sub>acac(约30nm厚),电子传输层30为TPB1(约30nm厚),电子注入层25为LiF(约1nm厚),第二阴极亚层38为Mg(约1nm厚),第一阴极亚层37为Mg:Ag(约16nm厚),且覆盖层40为NPB(约60nm厚)。所述装置接着使用吸气剂附着的干净玻璃盖密封以覆盖所述OLED装置的发射区域,以便防止受潮湿、氧化或机械损害。为使如此大面积装置的热效应减到最小,将热补偿层附着在具有散热层的基底的背面。该层为典型的具有翅片结构的Al散热层。其它材料如Cu-薄膜和合金薄膜根据所述材料的导热性也可以用于类似

的目的。每个个体装置具有约 $1.8\text{cm}^2$ 的面积。

[0183] 评估了装置D的性能。图9为该装置的电致发光光谱。图10为亮度和光功率输出作为电流密度函数的图。该图显示所述装置的光功率输出在可以用于光疗的电流密度范围时足够用于光疗。图11为电流效率和功率效率作为亮度函数的图。图12为光输出作为偏压函数的图。该图显示所述光输出在可以用于光疗的亮度范围时足够用于光疗。所述装置的接通电压为约2.6伏特,且最大亮度为 $1.8\text{cm}^2$ 面积的装置在约5.4V下约 $11,500\text{cd}/\text{m}^2$ 。所述装置在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 、在630nm发射下的EQE(外量子效率)、发光效率和功率效率为约15%、 $12\text{cd}/\text{A}$ 和 $111\text{lm}/\text{w}$ 。

[0184] 实施例3

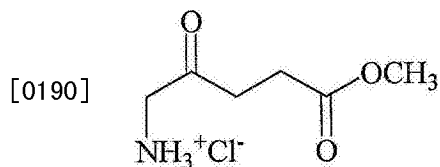


[0186] 5-氨基乙酰丙酸HCl

[0187] 将5-氨基乙酰丙酸HCl(20%局部用溶液,可获自DUSA®Pharmaceuticals的LEVULAN® KERASTICK®)局部施加于患有光化性角化病患者的各个损伤部位。施加后约14-18小时,经过处理的损伤部位接受实施例2中所构建的发红光的OLED装置的照射。

[0188] 在治疗后,所述损伤的数目或严重程度预期将得到降低。所述治疗根据需要进行重复。

[0189] 实施例4



[0191] 甲基氨基酮戊酸盐

[0192] 将甲基氨基酮戊酸盐(16.8%局部用乳膏,可获自GALERMA LABORATORIES, Fort Worth, TX, USA的METVIXIA®乳膏)局部施加于患有光化性角化病的患者的各个损伤部位。过量乳膏使用盐去除,且所述损伤部位接受实施例2中所构建的发红光的OLED的照射。

[0193] 在甲基氨基酮戊酸盐处理期间始终戴着睛手套。在治疗后,预期所述损伤的数目或严重程度将得到降低。所述治疗根据需要进行重复。

[0194] 实施例5

[0195] 在约10分钟内、以约 $3\text{ml}/\text{分钟}$ 的速率向患有年龄相关的黄斑变性的患者静脉注射维替泊芬。用5%葡萄糖稀释维替泊芬( $2\text{mg}/\text{ml}$ 复原溶液, $7.5\text{ml}$ ,可获自诺华公司的Visudyne®)到 $30\text{ml}$ 的体积,使用足够量的复原维替泊芬,以便注射总剂量为约 $6\text{mg}/\text{m}^2$ 体表。

[0196] 维替泊芬的10分钟输液开始后约15分钟,通过使用实施例2中所描述的发红光的OLED装置照射视网膜激活所述维替泊芬。

[0197] 在治疗后,患者的视力预期将得到稳定。所述治疗根据需要进行重复。

[0198] 实施例6

[0199] 在约10分钟内,以约3ml/分钟的速率向患有病理性近视的患者静脉注射维替泊芬。用5%葡萄糖稀释维替泊芬(2mg/ml复原溶液,7.5ml,可获自诺华公司的Visudyne<sup>®</sup>)到30ml的体积,使用足够量的复原维替泊芬,以便注射总剂量为约6mg/m<sup>2</sup>体表。

[0200] 在维替泊芬的10分钟输液开始后约15分钟,通过使用实施例2中所描述的发红光的OLED装置照射视网膜激活所述维替泊芬。

[0201] 在治疗后,患者的视力预期将得到能够。所述治疗根据需要进行重复。

[0202] 实施例7

[0203] 在约10分钟内、以约3ml/分钟的速率向患有推定的眼组织脑浆菌病的患者静脉注射维替泊芬。用5%葡萄糖稀释维替泊芬(2mg/ml复原溶液,7.5ml,可获自诺华公司的Visudyne<sup>®</sup>)到30ml的体积,使用足够量的复原维替泊芬,以便注射总剂量为约6mg/m<sup>2</sup>体表。

[0204] 在维替泊芬的10分钟输液开始后约15分钟,通过使用发红光的OLED装置(例如装置A)照射视网膜激活所述维替泊芬。

[0205] 在治疗后,所述患者的视力预期将得到稳定。所述治疗根据需要进行重复。

[0206] 实施例8:装置A的离体功效研究

[0207] 使用前药5-氨基乙酰丙酸(ALA),在CHO-K1(中国仓鼠卵巢癌,ATCC,CRL-2243)细胞系上进行功效研究。图13展示了所述功效研究方案。将细胞培养在96孔培养基内(Hyclone F-12K培养基和杜尔贝科磷酸盐缓冲盐水,DPBS),并在37°C下、在CO<sub>2</sub>空气中,孵育约24小时。通过在光学显微镜(Olympus 1X-70)下使用标准交叉区域的细胞计数来校准细胞,以建立每孔板的100μL培养基中约10,000个计数的基准参考细胞数。将具有3种不同浓度:0.5mM、1mM和2mM的ALA溶液(F-12K培养基中0.84mg/ml~3.3mg/ml),引入与上面所述相同的培养基中,并在37°C下、在CO<sub>2</sub>空气中孵育约16小时。虽然不受理论限制,相信在该过程中,ALA经历生物转化并转化为原卟啉IX(PpIX)。PpIX的产生通过在635nm处的荧光发射进行确认。

[0208] 构建了类似于实施例2的装置(发光层包含化合物X:1r(piq)<sub>2</sub>acac)(装置A)的OLED。随后由OLED产生红光(630nm),以提供具有范围为5mW/cm<sup>2</sup>至20mW/cm<sup>2</sup>的可变输出功率的约15至60J/cm<sup>2</sup>的总剂量。虽然不受理论限制,相信PpIX吸收630nm的光并被激发至其单线态,随后系际交叉至三线态。虽然不受理论限制,相信由于所述三线态可具有更长的寿命,三线态PpIX可与分子氧相互作用并可以产生单线态氧和其它活性氧(ROS)。这些ROS可具有较短的寿命并可以具有仅约几十纳米的扩散长度。其区域内的ROS接着可经历与不同细胞成分(例如细胞膜、线粒体、溶酶体、高尔基体、细胞核等)的细胞毒反应,并可破坏它们并最终造成肿瘤细胞死亡。在约25J/cm<sup>2</sup>红光照射后,细胞的光学显微镜(Olympus 1X-70)图像(图14)显示,在光照射下健康的叶型细胞(图14A)转化为微滴型(图14B),表明显著和不可逆的细胞死亡。

[0209] 光照射后,将10μL的MTT溶液(Invitrogen,3-(4,5-二甲基噻唑-2-基)-2,5-二苯基四唑溴化物,DPBS中5mg/ml)加入到包括对照孔的每个孔中,并充分震荡以精确混合。将孔孵育(37°C,5%CO<sub>2</sub>)1.5小时以产生紫色晶体。接着将100μL MTT溶解溶液加入到每个孔中并孵育(37°C,5%CO<sub>2</sub>)16小时以溶解所述紫色晶体。最终通过酶标仪(BioTeK MQX-200)

记录了所述细胞在570nm处(参考波长为690nm处)的吸光度,以评估细胞活力(%)。细胞活力结果显示在图15中。在约1mM或更高的ALA浓度下,相比对照细胞,几乎90%的细胞遭到破坏。所述对照细胞使用相同剂量的光但在没有ALA存在下照射。还将相同的细胞保存在没有光照射的正常环境中,并与对照细胞比较。

[0210] 使用光剂量测定法来优化照射剂量。图16显示了相比对照细胞的细胞活力结果。在此情形下,ALA的浓度固定在1mM且光输出固定在10mW/cm<sup>2</sup>。光剂量随暴露于光的时间变化而从15J/cm<sup>2</sup>至60J/cm<sup>2</sup>变化。如图所示,光剂量超过约30J/cm<sup>2</sup>时,几乎90%的细胞遭到破坏,表明所述OLED具有用作PDT治疗的光源的潜能。约30J/cm<sup>2</sup>的光剂量花费约50分钟来给予10mW/cm<sup>2</sup>的功率输出。然而,较高输出功率可允许相同的剂量,例如30J/cm<sup>2</sup>,在更短照射时间内给予。图17展示了分别在50分钟和25分钟的照射时间后的两种典型输出即10mW/cm<sup>2</sup>和20mW/cm<sup>2</sup>的细胞活力研究。如图所示,20mW/cm<sup>2</sup>稍微比10mW/cm<sup>2</sup>的细胞坏死快。更高输出功率被认为能加速ROS的产生,其被认为能加快细胞坏死。

[0211] 尽管权利要求的主题在某些实施方案和实施例中得到公开,但本领域技术人员应当了解,权利要求的范围超过明确公开的实施方案,延伸到其它可供选择的实施方案和/或本发明及其明显的变形和其等同项的使用。因此,意图是,本发明权利要求的范围不应当受到上述具体公开的实施方案的限制。

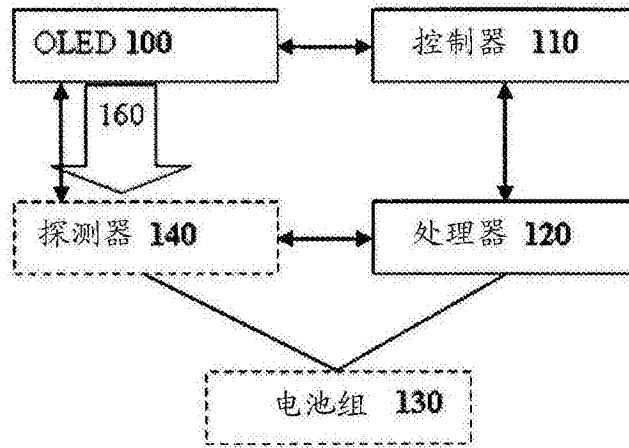


图1

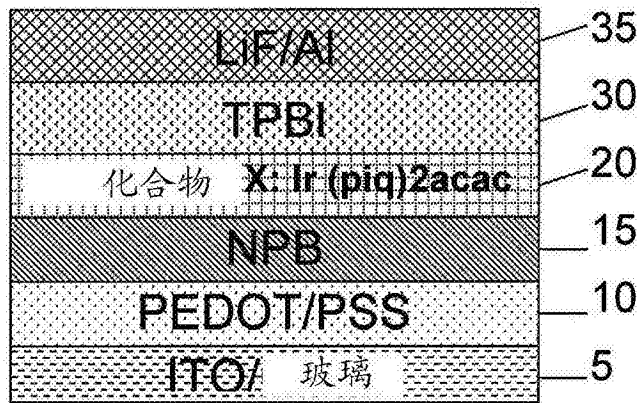


图2

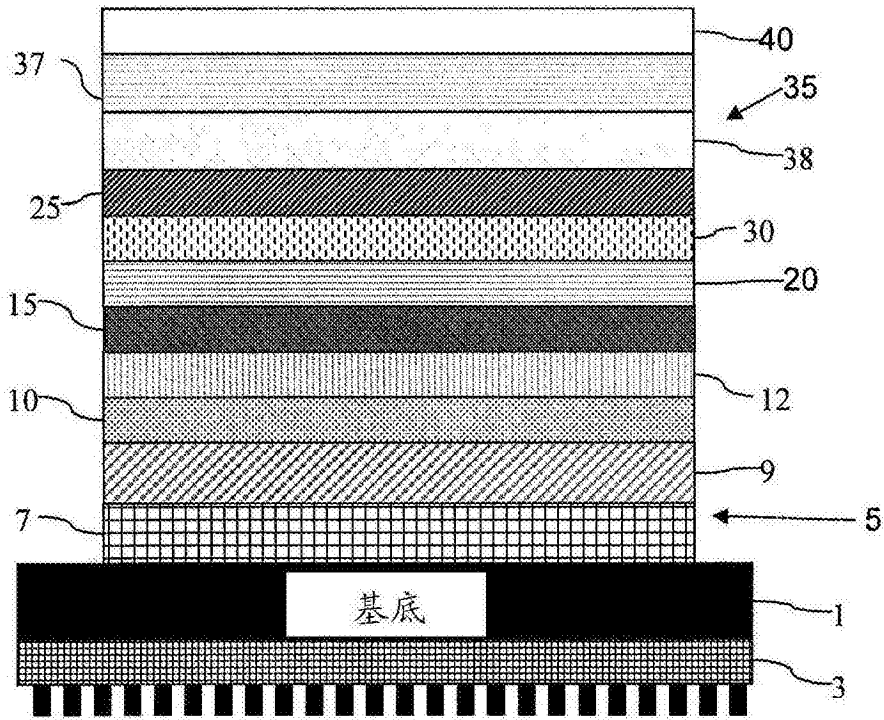


图3

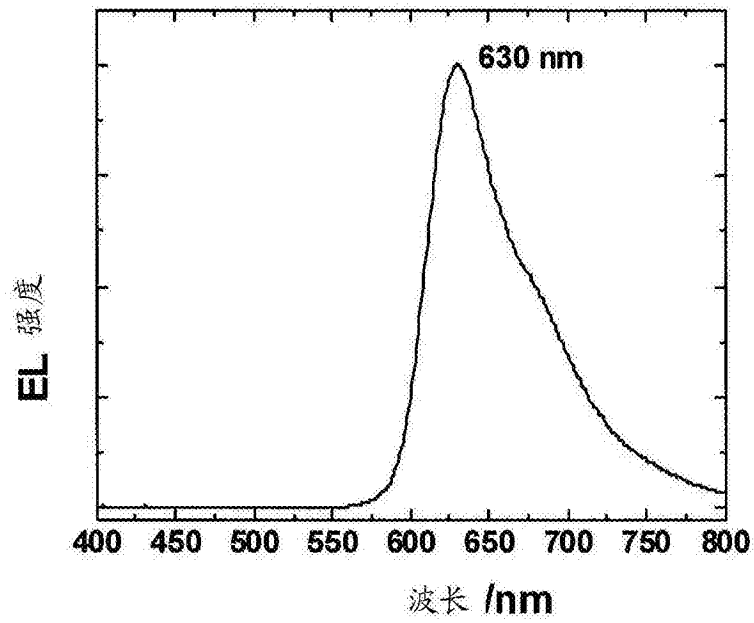


图4

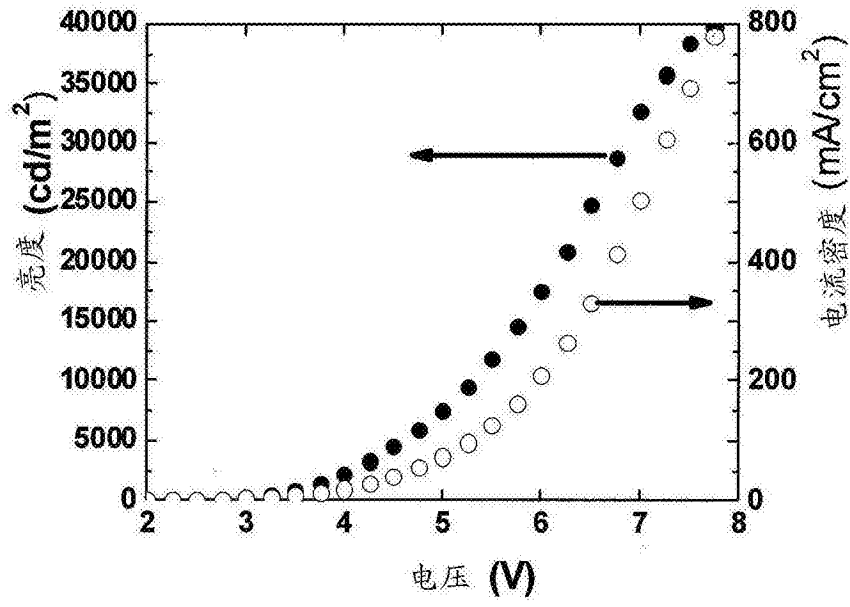


图5

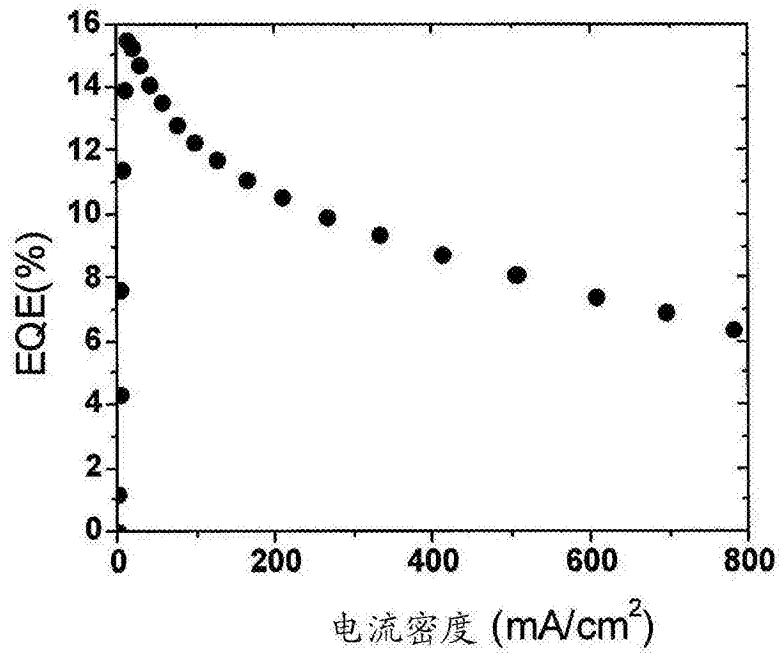


图6

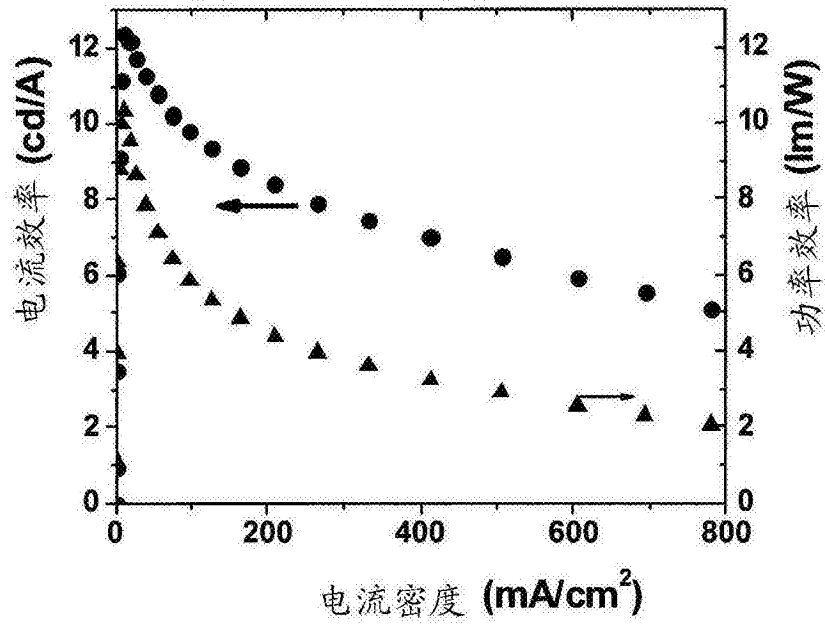


图7

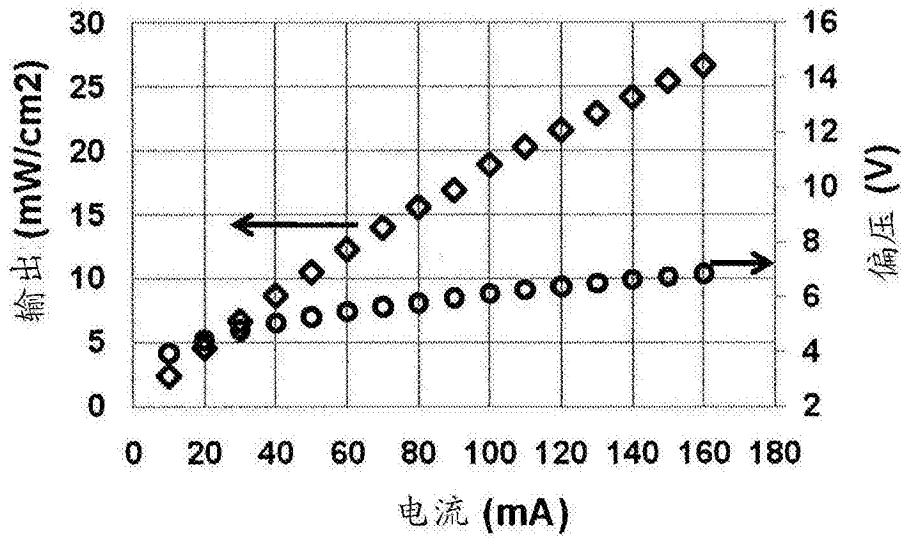


图8

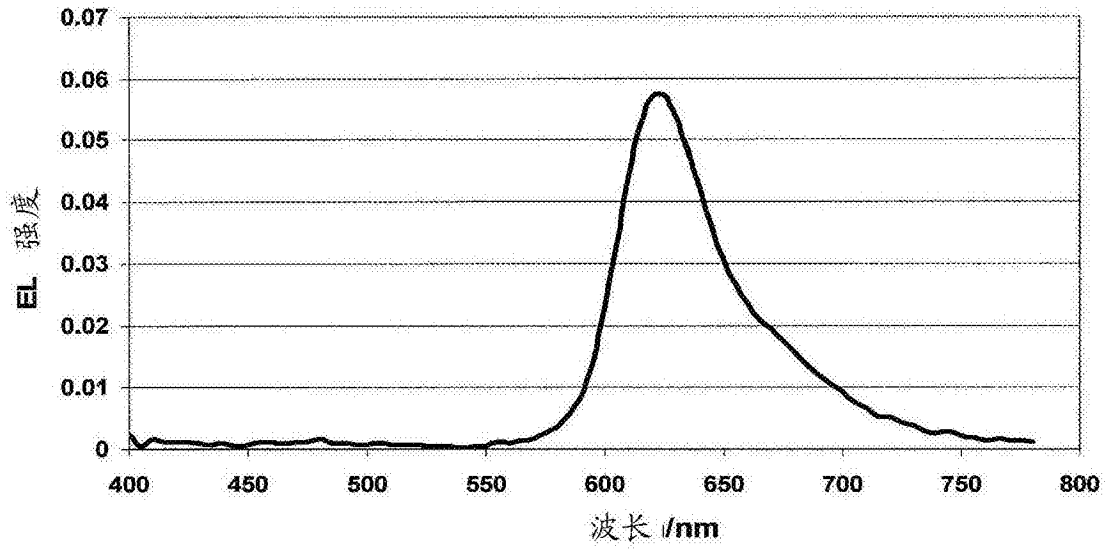


图9

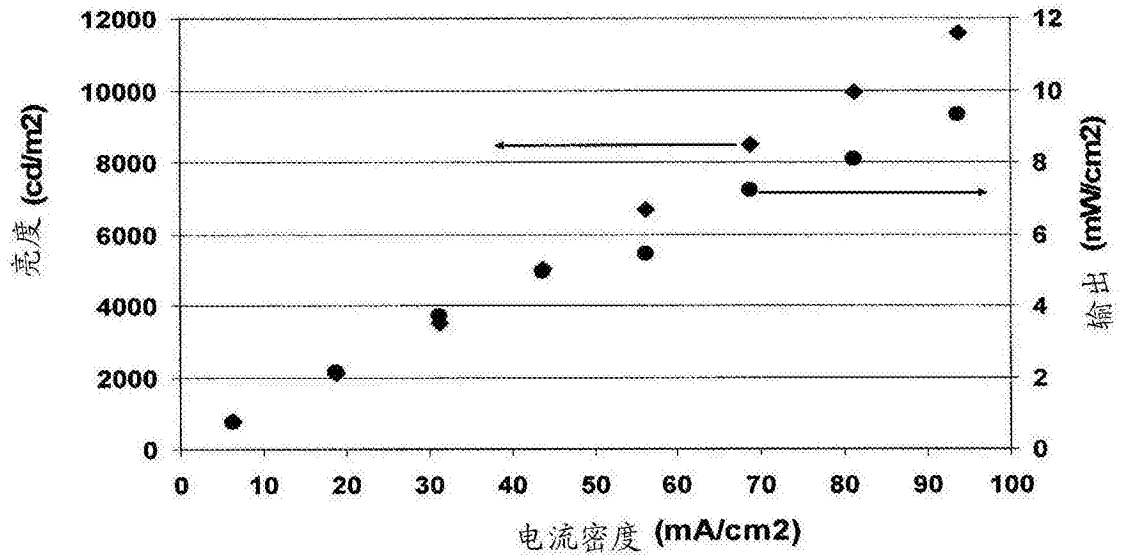


图10

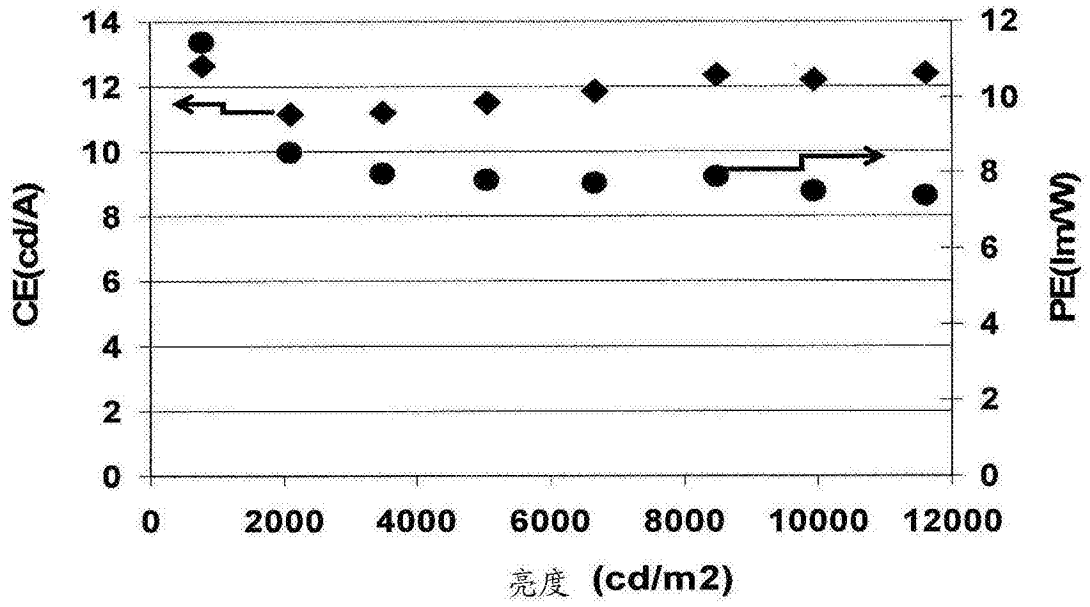


图11

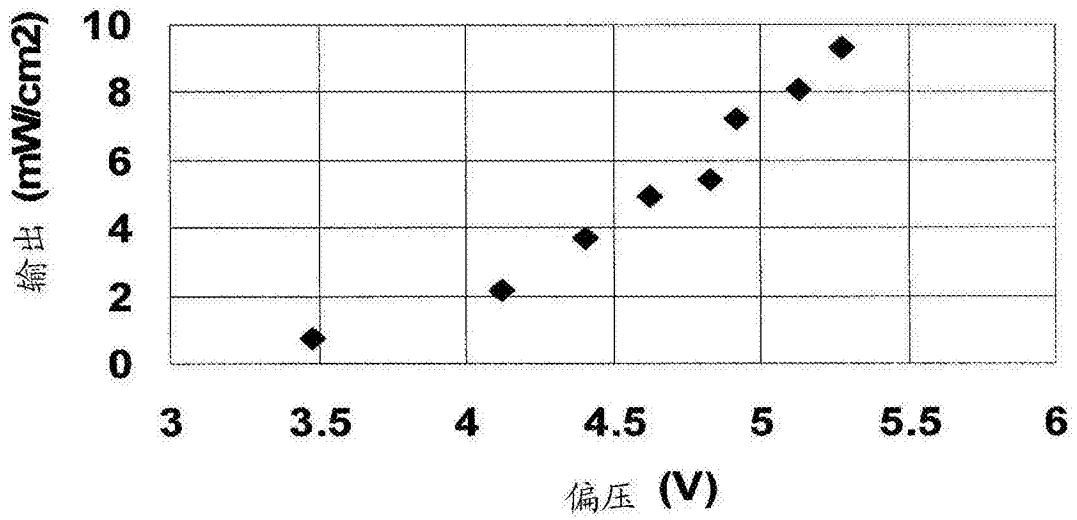


图12

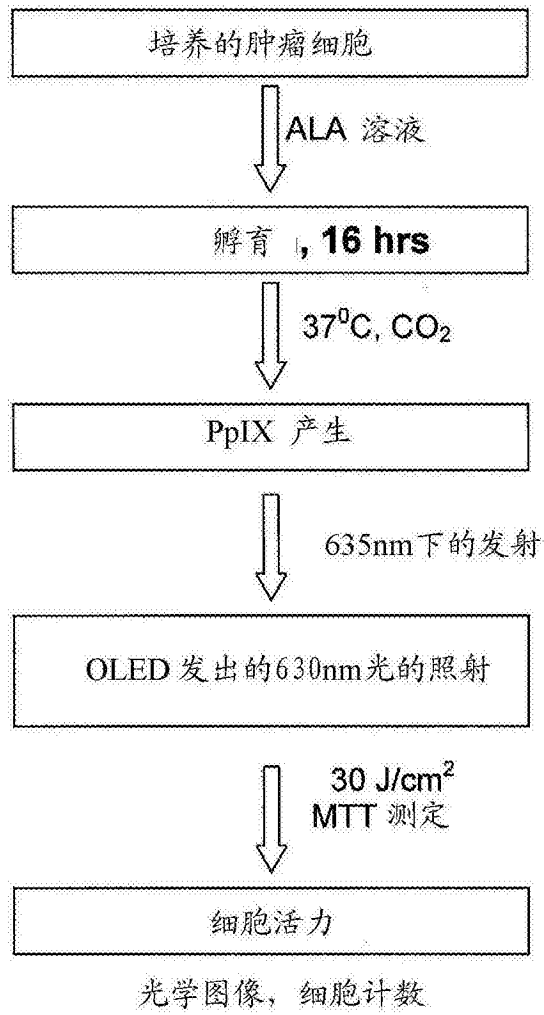
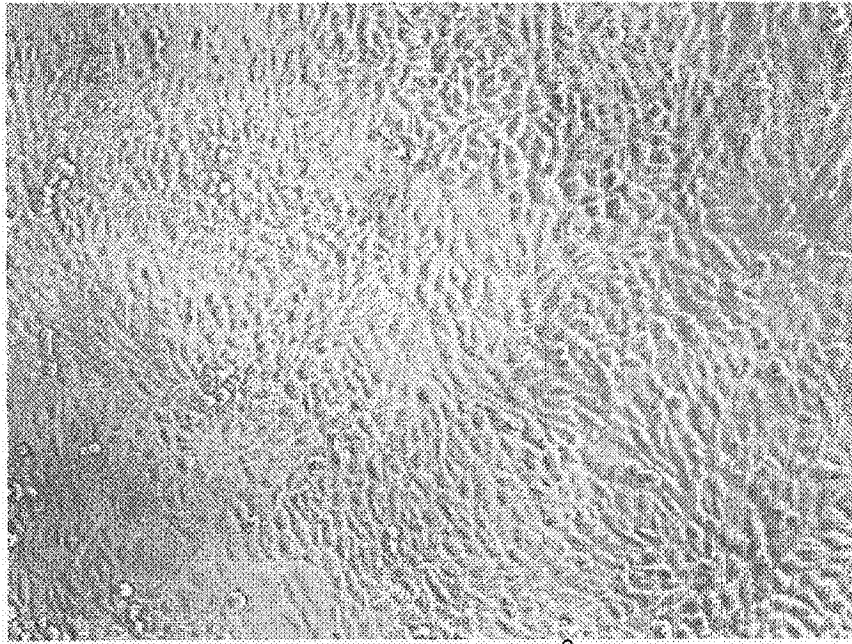
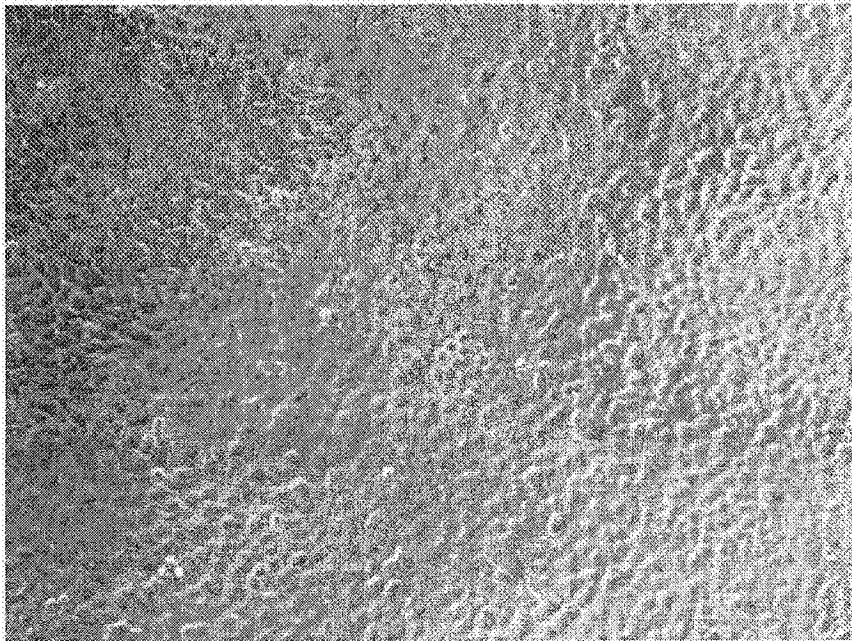


图13



无 ALA + 30J/cm<sup>2</sup>

图14A



1mM ALA + 30J/cm<sup>2</sup>

图14B

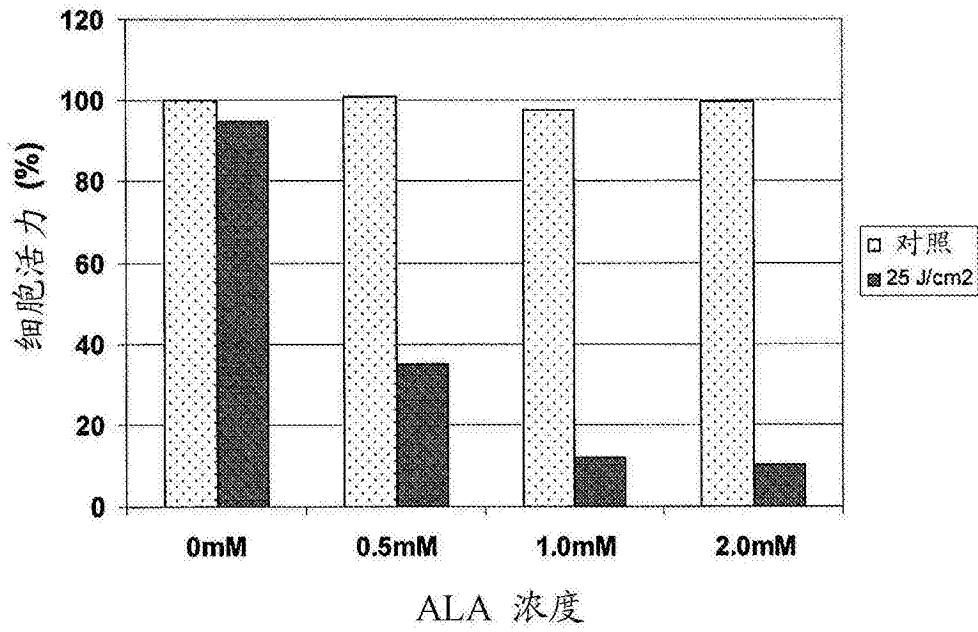


图15

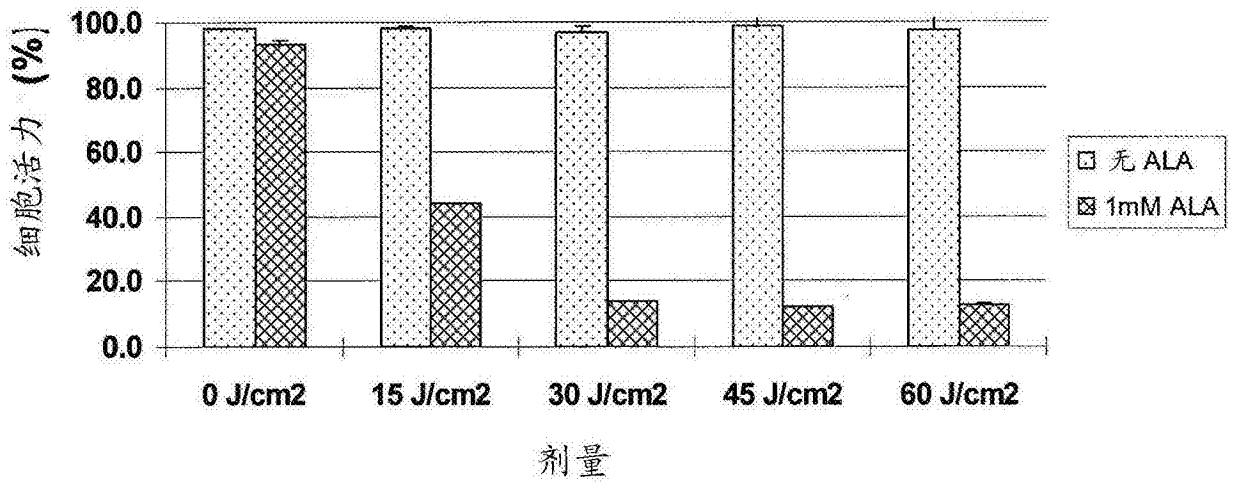


图16

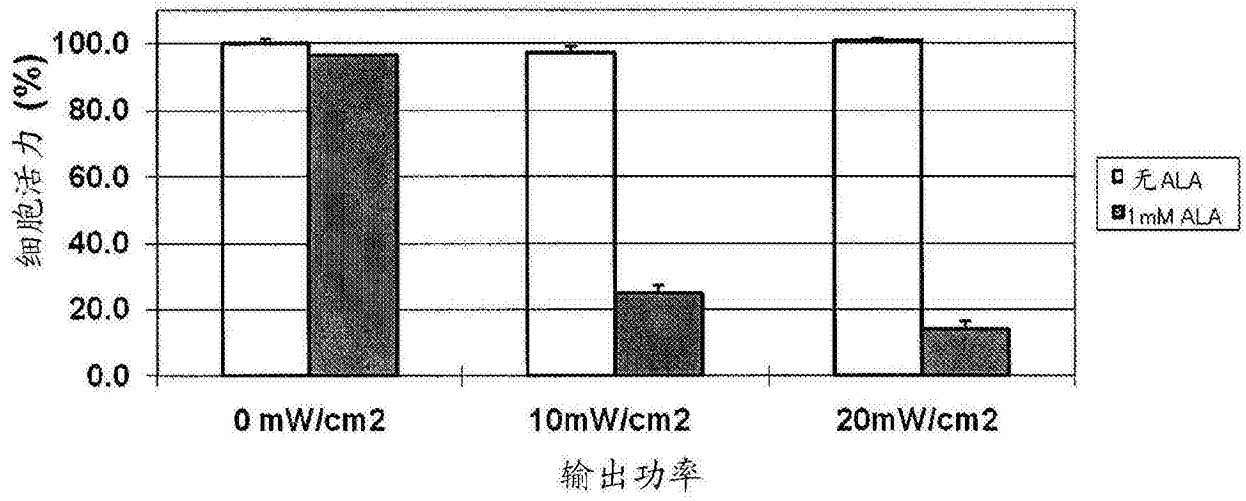


图17

专利名称(译)	包含任意取代的三联苯和四联苯化合物的光疗装置和方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN103459551B</a>	公开(公告)日	2016-06-15
申请号	CN201280011877.X	申请日	2012-01-26
[标]申请(专利权)人(译)	日东电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	日东电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日东电工株式会社		
[标]发明人	萨扎杜尔·拉曼·卡恩 郑世俊 望月周 马立平		
发明人	萨扎杜尔·拉曼·卡恩 郑世俊 望月周 马立平		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H05B33/20 A61N5/06 C07D235/18 C07D403/10		
CPC分类号	A61N5/062 A61N2005/0645 A61N2005/0653 A61P17/00 A61P17/06 A61P17/10 A61P17/14 A61P27/02 A61P27/06 A61P31/00 A61P31/04 A61P31/10 A61P31/12 A61P33/02 A61P35/00 C07D235/18 C07D403/10 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1044 Y10S428/917 H01L51/0059 H01L51/0071		
代理人(译)	洪欣		
优先权	61/436821 2011-01-27 US 61/496385 2011-06-13 US		
其他公开文献	CN103459551A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

描述了与使用光疗治疗疾病相关的方法和装置。一些实施方案提供了有机发光二极管装置，例如用于光疗的发光装置，包括环系1、环系2、环系3或环系4。还描述了使用光疗治疗疾病的方法。

