



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103915579 B

(45)授权公告日 2017. 11. 21

(21)申请号 201410010038.7

(22)申请日 2014.01.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103915579 A

(43)申请公布日 2014.07.09

(30)优先权数据
1300376.9 2013.01.09 GB

(73)专利权人 剑桥显示技术有限公司
地址 英国剑桥
专利权人 住友化学株式会社

(72)发明人 M·J·哈姆弗里斯 F·鲍塞特

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 王海宁

(51)Int.Cl.

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

G09K 11/06(2006.01)

G07D 251/24(2006.01)

(56)对比文件

US 2003/0143341 A1,2003.07.31,

WO 2012/003485 A2,2012.01.05,

US 2007/0102695 A1,2007.05.10,

CN 102149742 A,2011.08.10,

US 2003/0143341 A1,2003.07.31,

审查员 丁瑞平

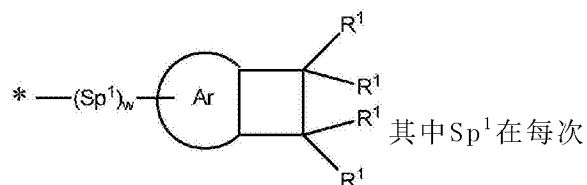
权利要求书4页 说明书27页 附图1页

(54)发明名称

方法和化合物

(57)摘要

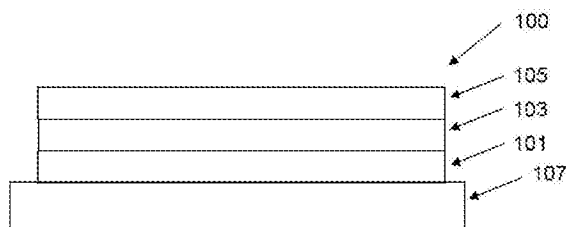
一种形成电子器件例如有机发光器件的层的方法,该方法包括如下步骤:沉积包含式(I)化合物的前体层,和在开环加成反应中使所述式(I)化合物反应:核心-(反应性基团)_n(I)其中核心是非聚合的核心基团;并且反应性基团在每次出现时可以是相同的或不同的,每个反应性基团是式(II)的基团:



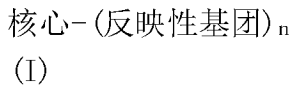
(II)

出现时独立地表示间隔基团;w在每次出现时独立地为0或1;Ar在每次出现时独立地表示未取代或者取代有一个或多个取代基的芳基或杂芳基;R¹在每次出现时独立地表示H或取代基,条件是至少一个R¹为取代基;n为至少1;并且*是式(I)

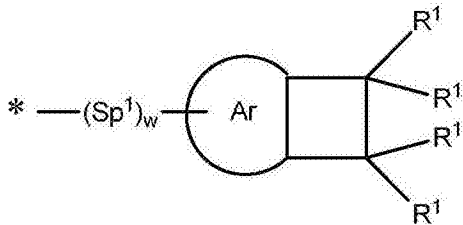
基团与核心的连接点;以及其中使式(I)化合物与其自身或者与非聚合的共反应物反应。



1. 一种形成电子器件的层的方法,该方法包括如下步骤:沉积包含式(I)化合物的前体层,和在开环加成反应中使所述式(I)化合物反应:



其中核心是非聚合的核心基团;并且反应性基团在每次出现时可以是相同的或不同的,每个反应性基团是式(II)的基团:



(II)

其中:

Sp^1 在每次出现时独立地表示间隔基团;

w 在每次出现时独立地为0或1;

Ar 在每次出现时独立地表示芳基或杂芳基,所述芳基或杂芳基是未取代的或者取代有一个或多个取代基;

R^1 在每次出现时独立地表示H或取代基,条件是至少一个 R^1 选自于如下:直链或支化的 C_{1-20} 烷基; C_{1-20} 烷氧基;芳基或杂芳基,该芳基或杂芳基是未取代的或者取代有一个或多个 C_{1-10} 烷基;以及甲硅烷基;

n 为至少1;并且

*是式(II)基团与核心的连接点;

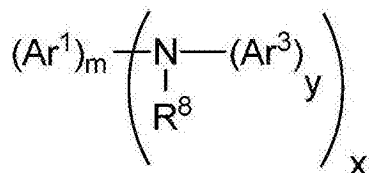
以及其中式(I)化合物与其自身或与非聚合的共反应物反应。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中至少一个式(II)基团中的 w 是1,并且 Sp^1 选自如下: C_{1-20} 正烷基链,其中该正烷基链的一个或多个非相邻C原子可以被任选取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、取代的Si、 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{C}(\text{O})-$ 替换,以及该正烷基链的一个或多个H原子可以被 C_{1-5} 烷基、F或芳基或杂芳基替换。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中至少一个式(II)基团仅带有一个 R^1 取代基。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中 Ar 是苯基,该苯基可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述核心是式(III)的基团:



(III)

其中:

Ar¹在每次出现时独立地表示芳基或杂芳基,该芳基或杂芳基是未取代的或取代有一个或多个取代基;

Ar³在每次出现时独立地表示芳基或杂芳基,该芳基或杂芳基是未取代的或取代有一个或多个取代基;

R⁸在每次出现时独立地表示取代基,并且直接连接到同一N原子的R⁸和Ar³可以连接形成环;

x为1、2或3;

y在每次出现时独立地为0、1或2;

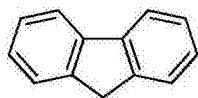
m在每次出现时为1或2;

并且其中所述式(II)基团在每次出现时独立地结合至下列之一:Ar¹;Ar³,在y为正整数的情形中;以及N,在y为0的情形中。

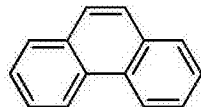
6. 根据权利要求5所述的方法,其中R⁸是式(II)的基团。

7. 根据权利要求5或6所述的方法,其中Ar¹选自如下:苯基,该苯基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基;以及稠合的芳基或杂芳基,该稠合的芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基。

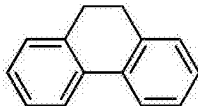
8. 根据权利要求5或6所述的方法,其中Ar¹选自式(IV)-(IX)的基团,它们各自可以是未取代的或取代有一个或多个取代基:



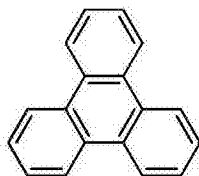
(IV)



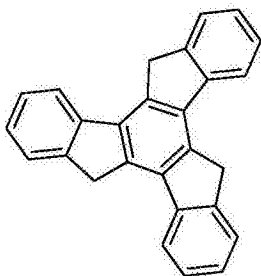
(V)



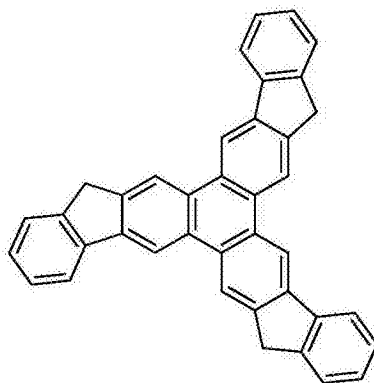
(VI)



(VII)



(VIII)

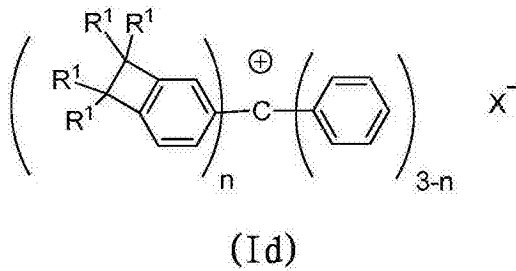


(IX)

9. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中式(I)化合物是离子化合物并且核心是阳

离子或阴离子。

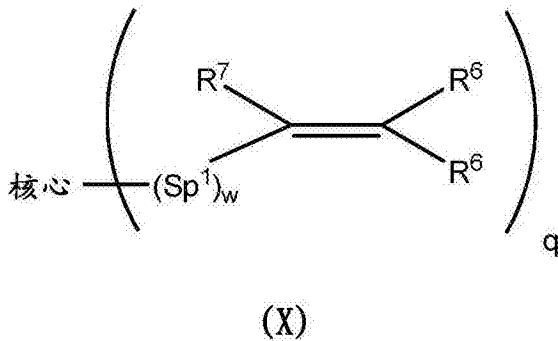
10. 根据权利要求9所述的方法,其中式(I)化合物是任选取代的式(Id)化合物:



其中X⁻是阴离子。

11. 根据权利要求1-6任一项所述的方法,其中使式(I)化合物与其自身反应从而形成所述的电子器件的层。

12. 根据权利要求1-6任一项所述的方法,其中使式(I)化合物与式(X)的二烯亲合体共反应物反应:



其中:

核心、Sp¹和w如权利要求1中所定义;

R⁷是H或取代基;

R⁶是H或取代基;和

q是至少1。

13. 一种形成有机发光器件的方法,该有机发光器件包含

阳极;

阴极;

介于阳极和阴极之间的发光层;以及

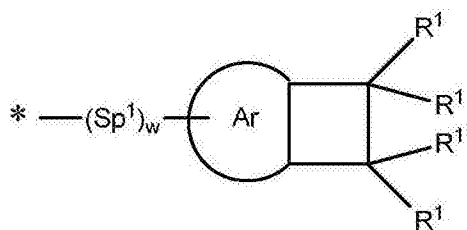
介于阳极和所述发光层之间的空穴传输层,其中所述空穴传输层是通过如权利要求1所述的方法形成。

14. 一种式(I)的化合物:

核心-(反应性基团)_n

(I)

其中核心是非聚合的核心基团;并且反应性基团在每次出现时可以是相同的或不同的,每个反应性基团是式(II)的基团:



(II)

其中：

Sp¹在每次出现时独立地表示间隔基团；

w在每次出现时独立地为0或1；

Ar在每次出现时独立地表示芳基或杂芳基，所述芳基或杂芳基是未取代的或者取代有一个或多个取代基；

R¹在每次出现时独立地表示H或取代基，条件是至少一个R¹选自于如下：直链或支化的C₁₋₂₀烷基；C₁₋₂₀烷氧基；芳基或杂芳基，该芳基或杂芳基是未取代的或者取代有一个或多个C₁₋₁₀烷基；以及甲硅烷基；

n为至少1；并且

*是式 (II) 基团与核心的连接点。

方法和化合物

背景技术

[0001] 对于在器件例如有机发光二极管(OLED)、有机光响应器件(特别是有机光伏器件和有机光传感器)、有机晶体管和存储器阵列器件中的应用,含有活性有机材料的电子器件正引起越来越多的关注。含有活性有机材料的器件提供诸如低重量、低功率消耗和柔性的益处。此外,可溶有机材料的使用允许在器件制造中利用溶液加工,例如喷墨印刷或者旋涂。

[0002] OLED器件可以包含带有阳极的基底、阴极以及介于阳极和阴极之间的一个或多个有机发光层。

[0003] 在器件工作期间空穴通过阳极被注入OLED器件并且电子通过阴极被注入器件。OLED器件中存在的发光材料的最高已占分子轨道(HOMO)中的空穴和最低未占分子轨道(LUMO)中的电子结合从而形成激子,所述激子以光的形式释放其能量。

[0004] 在OLED器件内,可以使用发光材料作为发光层内的掺杂剂。发光层可以包含半导体主体材料和发光掺杂剂,并且能量将从主体材料转移至发光掺杂剂。例如, J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989公开了用荧光发光掺杂剂(即,其中通过单重态激子的衰变而发出光的发光材料)掺杂的主体材料。

[0005] 可以通过如下方式来形成OLED的一个或多个有机层:从溶剂中的溶液沉积用于形成这些层的材料,随后蒸发所述溶剂。适宜的溶液加工方法的例子包括涂覆方法(例如旋涂或浸涂)和印刷方法(例如喷墨印刷或辊到辊印刷)。

[0006] 在包含多个有机层的器件中,可以通过交联使首先沉积的有机层变得不可溶,随后通过溶液加工方法沉积另外的有机层,以便防止通过溶液加工形成所述另外有机层中使用的溶剂溶解所述首先沉积的层。

[0007] W02005/049689公开了一种包含茈重复单元的聚合物,所述茈重复单元取代有可交联基团,包括双键、三键、能够原位形成双键的前体、或杂环可加成聚合的基团。公开了苯并环丁烷(BCB)作为示例性的可交联基团。

[0008] W02010/013723公开了包含双键基团和BCB基团的聚合物。

[0009] Mariet等人, Tetrahedron 60, 2004, 2829-2835公开了用于从相应的苯并环丁烷形成苯二甲基的计算形成能量。

[0010] W02012003485和W02012003482公开了通过使取代有苯并环丁烷的空穴传输化合物反应形成的空穴传输层。

发明内容

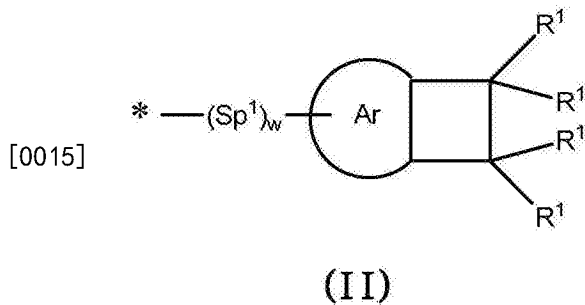
[0011] 在第一方面,本发明提供了一种形成电子器件的层的方法,该方法包括如下步骤:沉积包含式(I)化合物的前体层,和在开环加成反应中使式(I)化合物反应:

[0012] 核心-(反应性基团)_n

[0013] (I)

[0014] 其中核心是非聚合的核心基团;并且反应性基团在每次出现时可以是相同的或不

同的,每个反应性基团是式(II)的基团:



[0016] 其中:

[0017] Sp^1 在每次出现时独立地表示间隔基团;

[0018] w 在每次出现时独立地为0或1;

[0019] Ar在每次出现时独立地表示芳基或杂芳基,所述芳基或杂芳基是未取代的或者取代有一个或多个取代基;

[0020] R^1 在每次出现时独立地表示H或取代基,条件是至少一个 R^1 为取代基;

[0021] n 为至少1;并且

[0022] *是式(II)基团与核心的连接点;

[0023] 以及其中使式(I)化合物与其自身或与非聚合的共反应物反应。

附图说明

[0024] 现在将参照附图更详细地描述本发明,其中:

[0025] 图1示出了根据本发明实施方案的OLED。

具体实施方式

[0026] 未按比例绘制的图1示意说明了根据本发明实施方案的OLED100。该OLED100承载于基底107上并且包含阳极101、阴极105以及介于该阳极和阴极之间的发光层103。可以在阳极和阴极之间提供其它层(未显示),包括但不限于:电荷传输层、电荷阻挡层、电荷注入层和激子阻挡层。发光层可以包含一种或多种发光材料。所述发光层可包含荧光和/或磷光发光材料。所述发光层的发光材料可以是小分子、聚合物和树枝状分子(dendrimeric)发光材料。该器件可以包含多于一种发光材料。

[0027] 包含一个或多个其它层的示例性OLED结构包括下列:

[0028] 阳极/空穴注入层/发光层/阴极

[0029] 阳极/空穴传输层/发光层/阴极

[0030] 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/阴极

[0031] 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极。

[0032] 式(I)化合物可用于形成发光层、空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层、电子阻挡层或激子阻挡层中的一个或多个。可以根据使用式(I)化合物来形成的层的所需功能性来选择式(I)化合物的核心。

[0033] 通过式(I)化合物的反应形成的层可基本上由式(I)化合物的反应产物(要么与其自身反应要么与非聚合的共反应物反应)组成,或者可含有一种或多种其它材料。优选地,

用于形成含式(I)化合物的层的组合物基本上不含如下聚合物材料,所述聚合物材料能够在开环反应中与式(I)化合物反应。含有式(I)化合物的层可基本上不含任何聚合物。

[0034] 在一种优选设置中,式(I)化合物被用于形成提供在阳极和发光层之间的空穴传输层。

[0035] 在该情形中用于发光层的发光材料包括小分子、聚合物和树枝状分子(dendrimeric)发光材料,以及它们的混合物。用于发光层的聚合物包括共轭和非共轭的聚合物。发光层的聚合物可包含一种或多种重复单元,所述重复单元选自:亚芳基重复单元,例如茈萘重复单元或亚苯基重复单元;以及芳基胺重复单元。发光层可包含单一材料例如发光聚合物,或者其可以包含两种或更多种材料,例如主体材料和发光掺杂剂。示例性的磷光发光材料包括铽、铂、钷、钕和铈的过渡金属络合物。

[0036] 在另一种优选设置中,式(I)化合物被用于形成发光层。在这种设置中,发光层可进一步包含发光掺杂剂,任选地磷光过渡金属络合物,以及通过式(I)化合物的反应产生的材料可充当主体材料。

[0037] 这些层的每一个可通过如下方式形成:沉积含有式(I)化合物的层,以及使沉积的层中的式(I)化合物反应。可以从包含溶解在至少一种溶剂中的该化合物的配制物来沉积式(I)化合物,随后蒸发所述至少一种溶剂从而留下包含式(I)化合物的层。可以使用任何溶液加工方法来沉积包含式(I)化合物的层,包括涂覆方法和印刷方法。

[0038] 包含式(I)化合物的层的反应可导致该层溶解性的降低,特别是如果该反应产生高分子量的产物,例如聚合物。然后可以使用溶液加工方法在已反应的层的顶部沉积其它层。可以通过如下方式来测量溶解性的降低:确定式(I)化合物的层在溶剂或溶剂混合物中的溶解性,将其与在式(I)化合物的反应之后该层的溶解性进行比较。可以通过测量用溶剂或溶剂混合物洗涤之前和之后的层厚度来测量溶解性。

[0039] 式(I)化合物

[0040] 式(I)化合物是非聚合的。本文任何部分所述的“非聚合的”化合物可包括:没有聚合度分布性(polydispersity)的化合物和/或分子量小于5000道尔顿或小于3000道尔顿的化合物。

[0041] 式(I)化合物包含核心,其具有一个或多个与其连接的式(II)的反应性基团。任选地,式(I)中的n为1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0042] 式(II)的反应性基团包含取代有至少一个取代基 R^1 的环丁烷环。

[0043] 任选地,至少一个 R^1 选自于由如下构成的组:直链或支化的 C_{1-20} 烷基; C_{1-20} 烷氧基;芳基或杂芳基,例如苯基,其是未取代的或者取代有一个或多个取代基,例如选自 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基和氟的一个或多个取代基;以及取代的硅,例如三(烷基)甲硅烷基,其中的烷基在每次出现时任选地选自 C_{1-10} 烷基、未取代的苯基以及取代有一个或多个 C_{1-10} 烷基的苯基。优选地,至少一个 R^1 选自于直链或支化的 C_{1-20} 烷基或 C_{1-20} 烷氧基。

[0044] 任选地,至少一个式(II)基团带有一个 R^1 取代基。

[0045] 任选地,Ar是苯基,该苯基可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基。任选地,取代基选自于 C_{1-20} 烷基,其中一个或多个非相邻C原子可以被O、S、CO或COO替换以及一个或多个H原子可以被F替换。

[0046] 示例性的间隔基团 Sp^1 包括:

[0047] -任选取代的芳基或杂芳基,例如任选取代有一个或多个C₁₋₁₀烷基的苯基;以及
 [0048] -C₁₋₂₀正烷基链,其中该正烷基链的一个或多个非相邻C原子可以被任选取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、取代的Si、-C=O和-COO-替换,以及该正烷基链的一个或多个H原子可以被C₁₋₅烷基、F或芳基或杂芳基替换。

[0049] 取代的N或取代的Si的示例性取代基包括C₁₋₁₀烷基。当C原子被芳基或杂芳基替换时,该芳基或杂芳基优选为任选地取代有一个或多个C₁₋₁₀烷基的苯基。

[0050] 优选的间隔基团选自于C₁₋₃₀烃基,例如直链或支化的C₁₋₂₀烷基和苯基-C₁₋₂₀烷基。任选地,所述间隔基团包含至少2个或至少3个脂肪族碳原子。

[0051] 式(I)化合物的示例性核心包括:胺类;芳族或杂芳族基团,该基团可以是未取代的或取代有一个或多个取代基;C₁₋₁₀烷烃,任选为碳原子;以及阳离子或阴离子基团。

[0052] 在一种实施方案中,核心可以是官能团例如空穴传输基团、电子传输基团、激子阻挡基团或掺杂剂基团,其取代有一个或多个反应性基团。

[0053] 在另一实施方案中,式(I)化合物的核心可以仅仅是连接两个或更多个反应性基团的连接基团,例如C₁₋₄₀烃基,例如碳原子、苯基或四苯基甲烷基团。在该情形中,可以提供官能基团作为共反应物的核心,如下文更详细所述。

[0054] 具有激子阻挡核心的式(I)化合物可用于激子阻挡层中并且可具有比与该核心一起使用的发光层的发光材料更高的最低激发单重态S₁或最低激发三重态T₁。

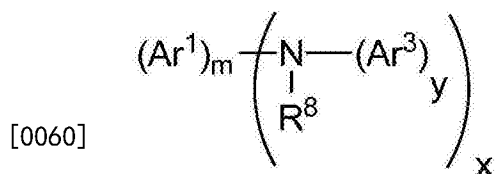
[0055] 示例性的空穴传输化合物可以具有与同该化合物一起使用的发光材料相同或更大负性的最高占据分子轨道(HOMO)能级。空穴传输化合物的HOMO能级可大于(即远离真空能级)5.0eV,大于5.1eV或大于5.3eV。

[0056] 示例性的电子传输化合物可以具有与同该化合物一起使用的发光材料相同或更小负性的最低未占分子轨道(LUMO)能级。电子传输化合物可具有至多(即距离真空能级不超过)3eV的LUMO。

[0057] 可以通过方波循环伏安法测量HOMO和LUMO能级。芳族或杂芳族的核心基团包括苯基以及稠合芳基,它们各自可以是未取代的或取代有一个或多个取代基(式II的基团除外)。芳基或杂芳基核心的示例性取代基包括C₁₋₆₀烃基,例如C₁₋₂₀烷基;未取代的苯基;和取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基的苯基。

[0058] 所述核心可包含胺。胺类可以提供空穴传输官能性,并且含胺核心的化合物可用于OLED的空穴传输层或发光层。

[0059] 所述核心可以是式(III)的基团:

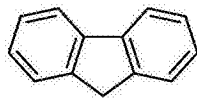


(III)

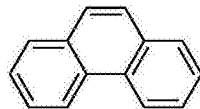
[0061] 其中:

[0062] Ar¹在每次出现时独立地表示芳基或杂芳基,该芳基或杂芳基是未取代的或取代有一个或多个取代基;

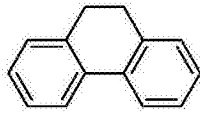
- [0063] Ar^3 在每次出现时独立地表示芳基或杂芳基,该芳基或杂芳基是未取代的或取代有一个或多个取代基;
- [0064] R^8 在每次出现时独立地表示取代基,并且直接连接到同一N原子的 R^8 和 Ar^3 可以连接形成环;
- [0065] x 是正整数,任选为1、2或3;
- [0066] y 在每次出现时独立地为0或正整数,任选为1或2;
- [0067] m 在每次出现时为正整数,任选为1或2;
- [0068] 并且其中所述或每个式(II)基团在每次出现时独立地结合至下列之一: Ar^1 ; Ar^3 ,在 y 为正整数的情形中;以及N,在 y 为0的情形中。
- [0069] 如果 x 大于1,那么每个N原子被 $(\text{Ar}^3)_y$ 隔开,其中 y 为整数。
- [0070] 任选地, Ar^3 在每次出现时为苯基或稠合芳基,该苯基或稠合芳基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基。
- [0071] Ar^3 的示例性取代基包括:
- [0072] $-\text{C}_{1-20}$ 烷基,其中该烷基的一个或多个非相邻C原子可以被O、S、COO或CO替换以及一个或多个H原子可以被F替换;和
- [0073] $-\text{式(II)}$ 基团。
- [0074] 任选地, R^8 在每次出现时可独立地选自 C_{1-60} 烃基。
- [0075] 任选地,至少一个 R^8 是式(II)基团。
- [0076] 任选地, R^8 在每次出现时独立地选自于芳基或杂芳基 Ar^2 ,任选苯基,其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基。任选地, Ar^2 的取代基选自 C_{1-40} 烃基,任选为 C_{1-20} 烷基。
- [0077] 在一种任选设置中, Ar^1 为苯基,其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基。
- [0078] 在另一种任选设置中, Ar^1 为稠合的芳基或杂芳基,其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基。
- [0079] 示例性的稠合芳基基团 Ar^1 包括式(IV)-(IX)的基团,它们各自可以是未取代的或取代有一个或多个取代基:



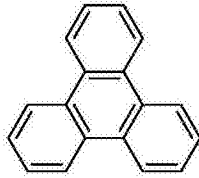
(IV)



(V)

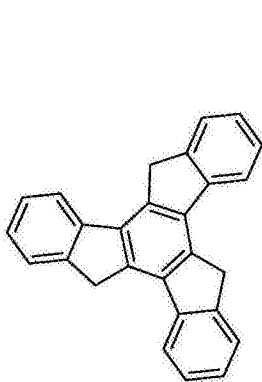


(VI)

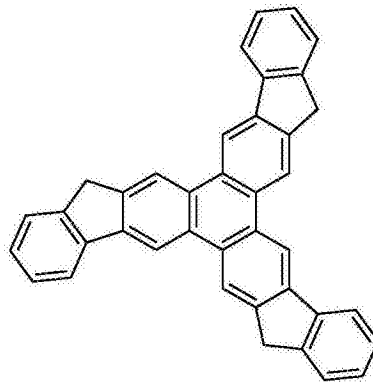


(VII)

[0080]



(VIII)



(IX)

[0081] 当存在时, Ar¹的取代基可选自取代基R⁹, 该取代基R⁹选自如下:

[0082] -C₁₋₆₀烷基

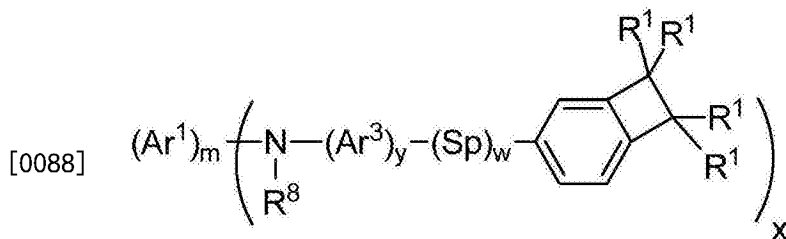
[0083] -C₁₋₂₀烷基, 其中该烷基的一个或多个非相邻C原子可以被O、S、COO或CO替换以及一个或多个H原子可以被F替换; 和

[0084] -式(II)基团。

[0085] 式(II)基团以外的取代基R⁹, 例如C₁₋₂₀烷基, 可以提高式(I)化合物的溶解性。

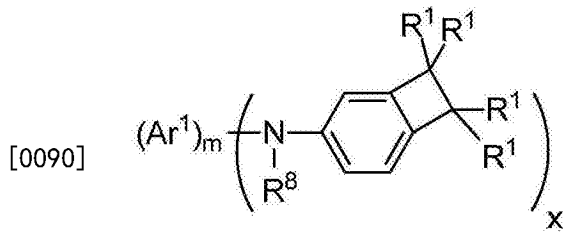
[0086] 可以在Ar¹的芳族碳原子上或者当存在时在非芳族(sp³-杂化)环碳原子上提供取代基。任选地, 单元(IV)-(IX)的非芳族环碳原子取代有一个或两个取代基R⁹。

[0087] 在y是正整数的情形中, Ar³可以取代有至少一个式(II)的基团。在该情形中, 式(I)的化合物可以具有式(Ia):



(Ia)

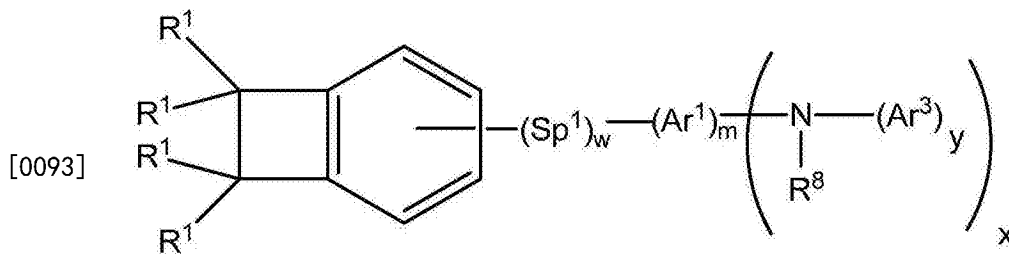
[0089] 在y=0的情形中, 式(II)的基团可以连接到N, 如式(Ib)的化合物中所示:



(Ib)

[0091] 在式(Ia)和(Ib)的化合物中,n可以与x相同。

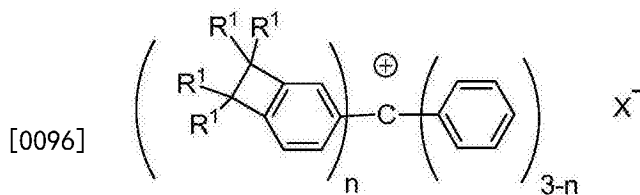
[0092] 式(I)的化合物可以具有式(Ic),其中n=1,然而在其它实施方案中,式(I)的化合物具有其中n可以大于1的式(Ic):



(Ic)

[0094] 在其它实施方案中,N和Ar³之一或两者以及Ar¹均取代有式(II)的基团。

[0095] 在另一实施方案中,式(I)化合物可以是离子化合物以及核心可以是阳离子或阴离子。任选地,核心包含碳正离子。任选地,式(I)化合物是任选取代的式(Id)化合物:



(Id)

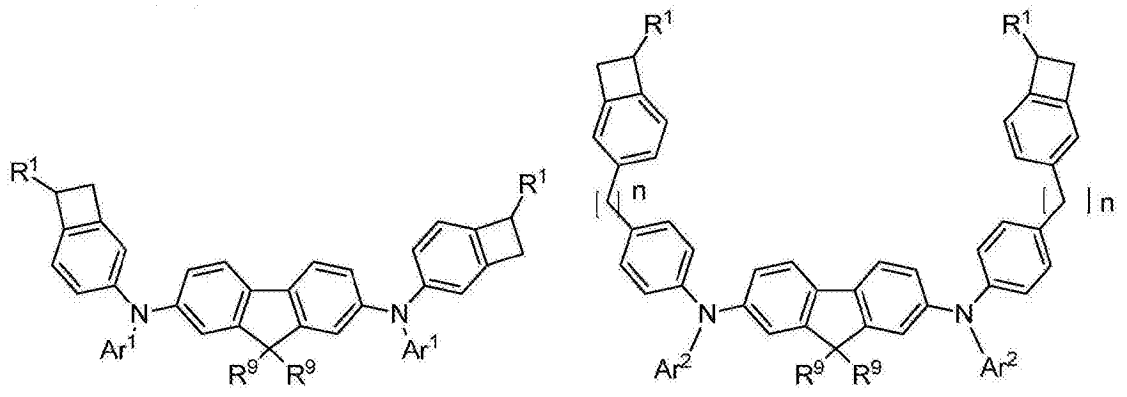
[0097] 其中X⁻是阴离子。示例性的阴离子是硼酸根,例如式B(Ar⁷)₄⁻的硼酸根,其中Ar⁷在每次出现时独立地选自芳基和杂芳基并且每个Ar⁷独立地是未取代的或取代有一个或多个取代基。示例性的基团Ar⁷包括未取代的苯基或者取代有一个或多个烷基、氟或氟烷基的苯基。硼酸根的具体实例是B(C₆F₅)₄和B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄。

[0098] 式(Id)化合物的任选取代基可选自C₁₋₂₀烷基,其中一个或多个非相邻C原子可以被O、S、CO或COO替换以及一个或多个H原子可以被F替换。

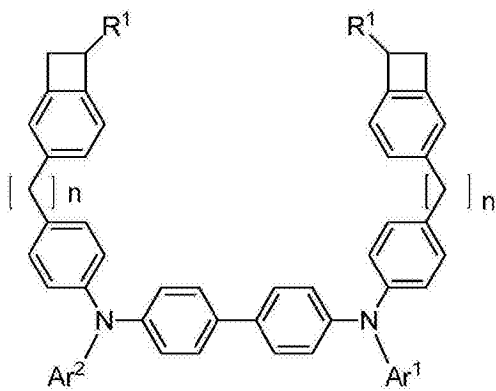
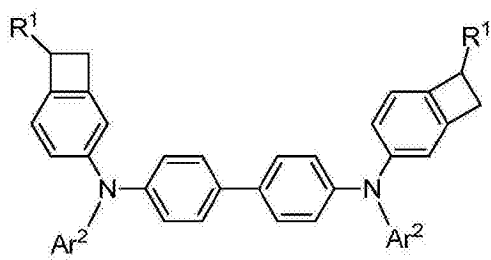
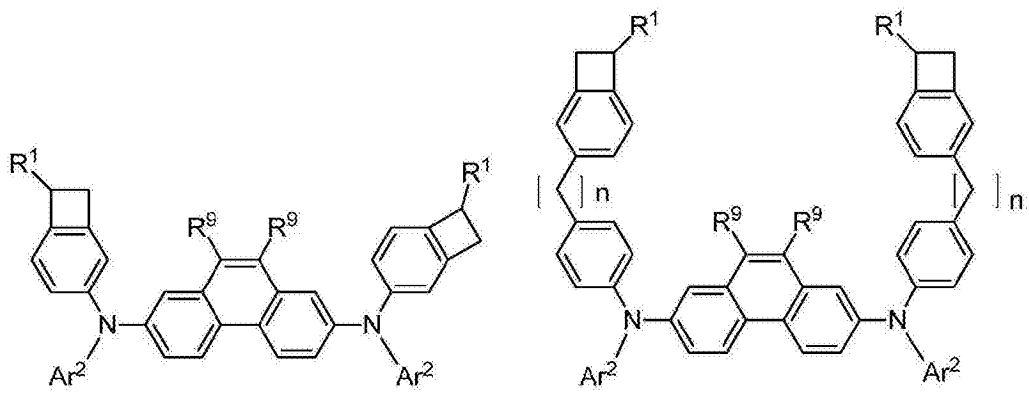
[0099] 式(I)的离子化合物可被用作掺杂剂,该掺杂剂与其中将使用该式(I)化合物的层的其它成分反应。

[0100] 示例性的含杂芳基的核心基团是三嗪和三苯基三嗪。

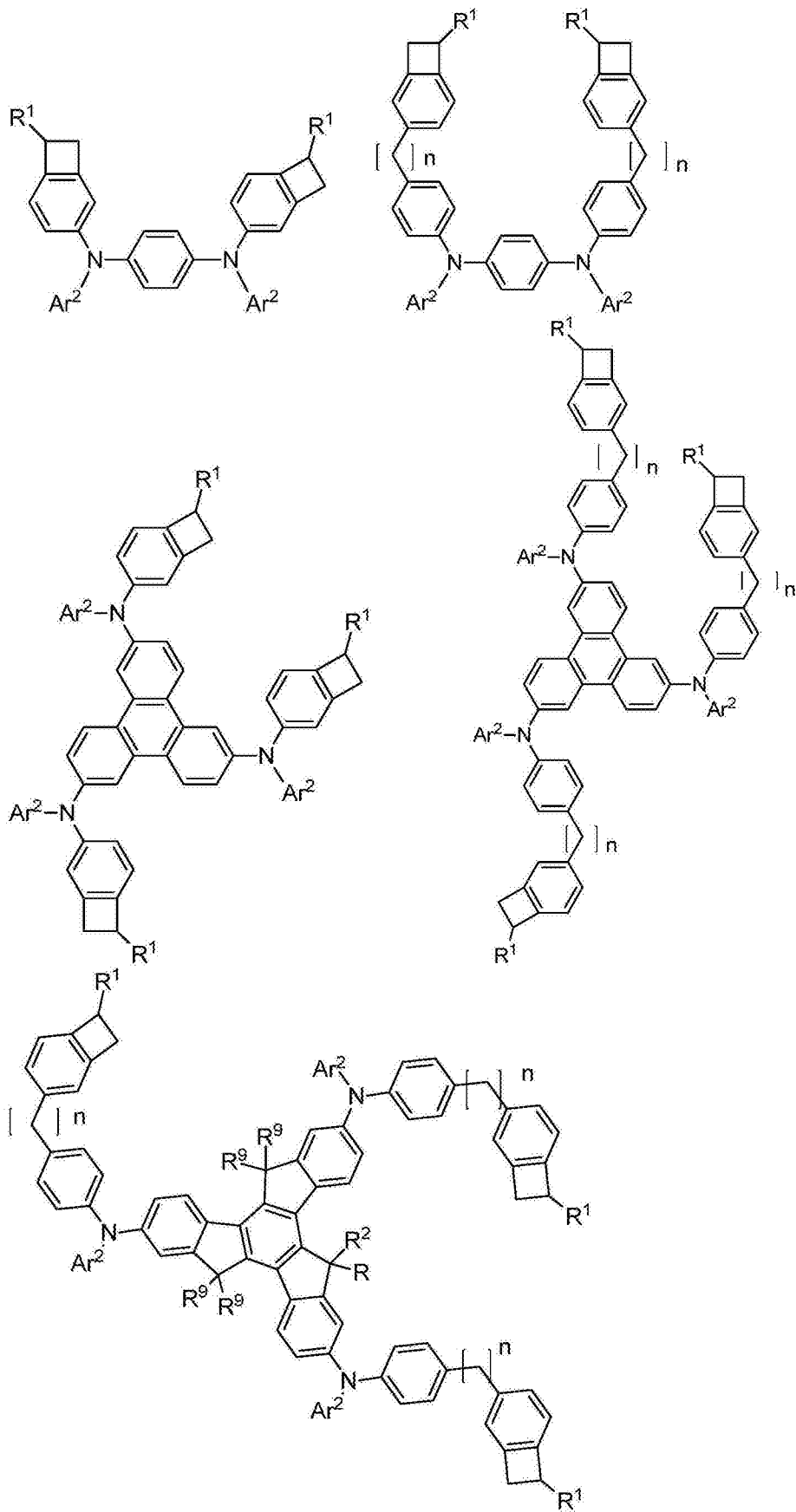
[0101] 下面说明示例性的式(I)化合物,其中每个R¹是取代基。下面的化合物说明了R¹在式(II)基团的环丁烷环上的具体取代位置,然而应当理解的是,取代基R¹可提供在环丁烷环的任一位置。式(I)化合物的合成和使用可包括单一异构体(其中R¹在环丁烷环上的单一位置)或者异构体混合物的合成和使用。

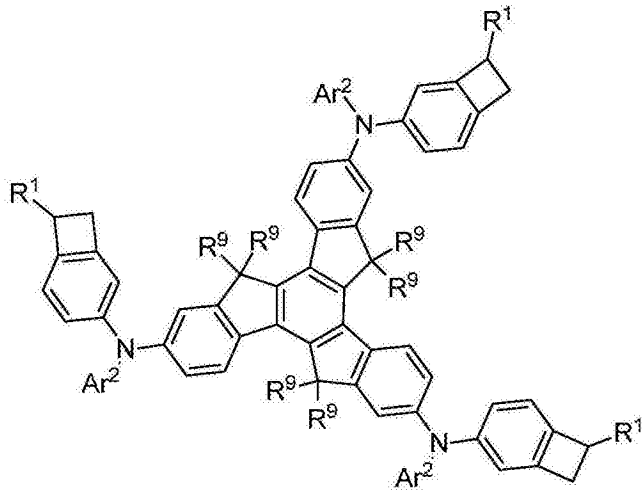


[0102]

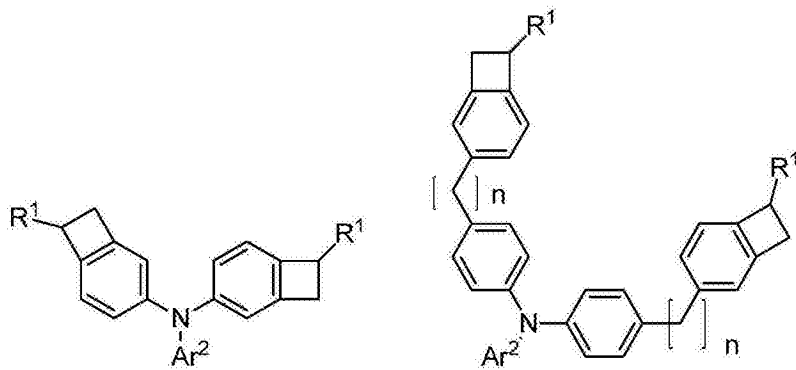
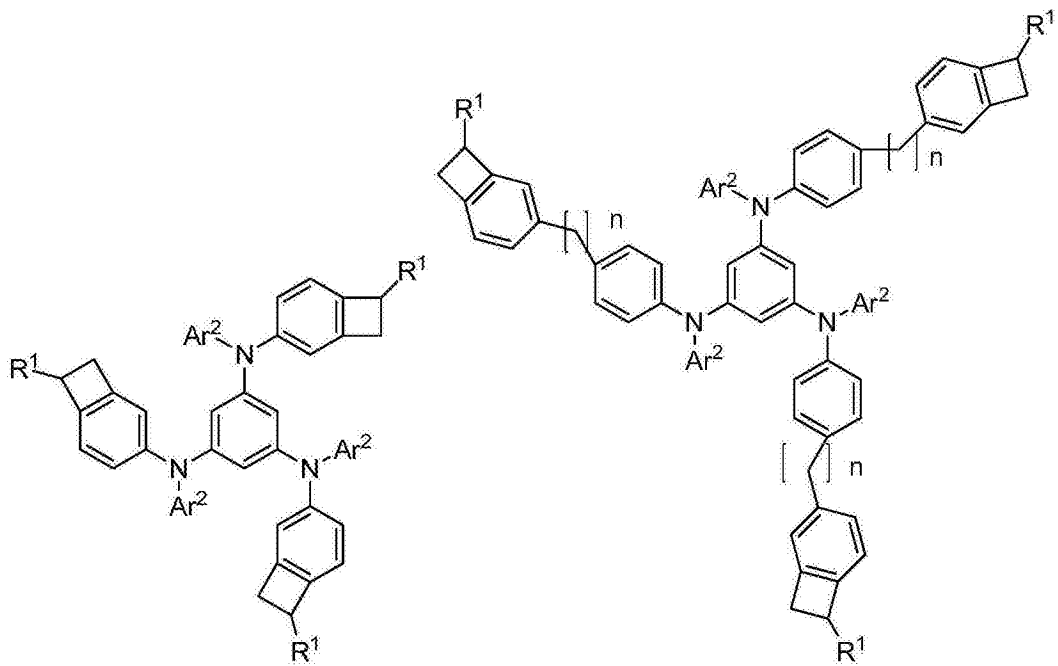


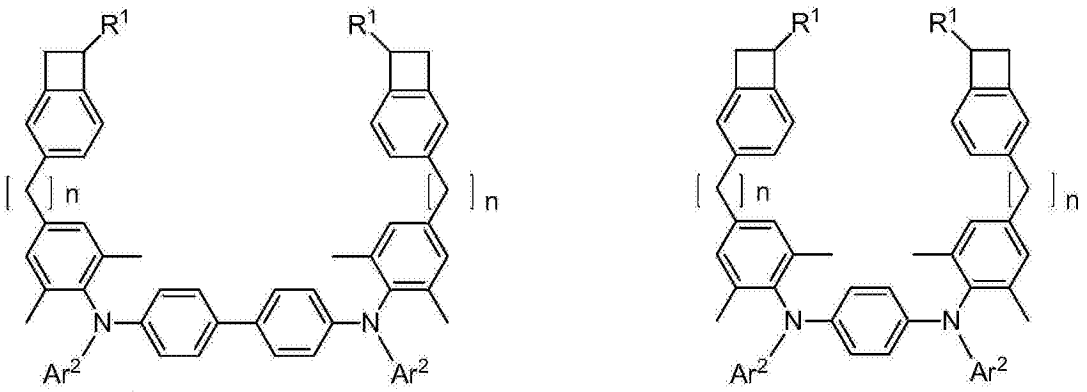
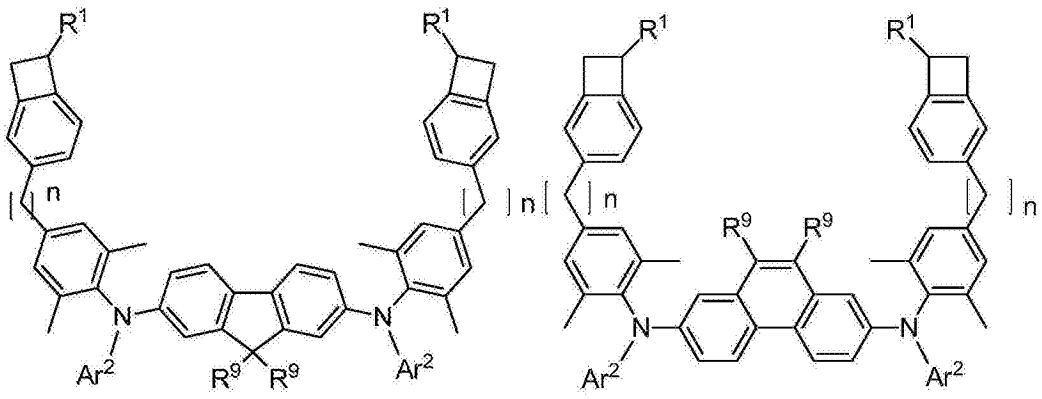
[0103]



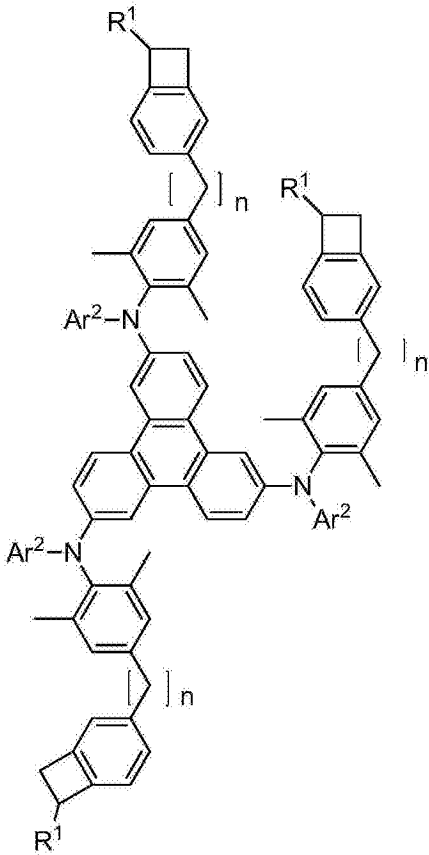


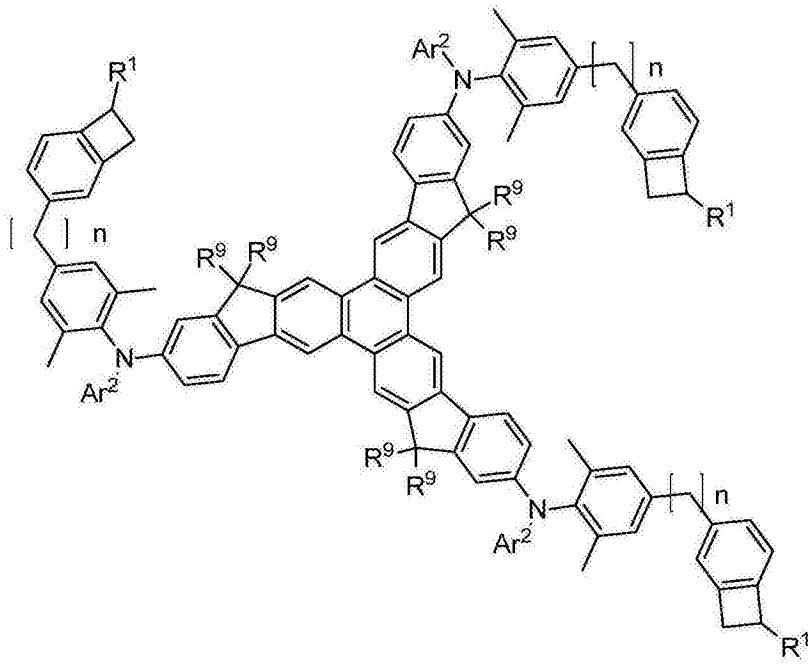
[0104]



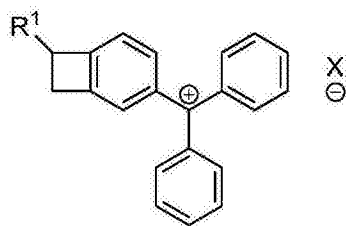
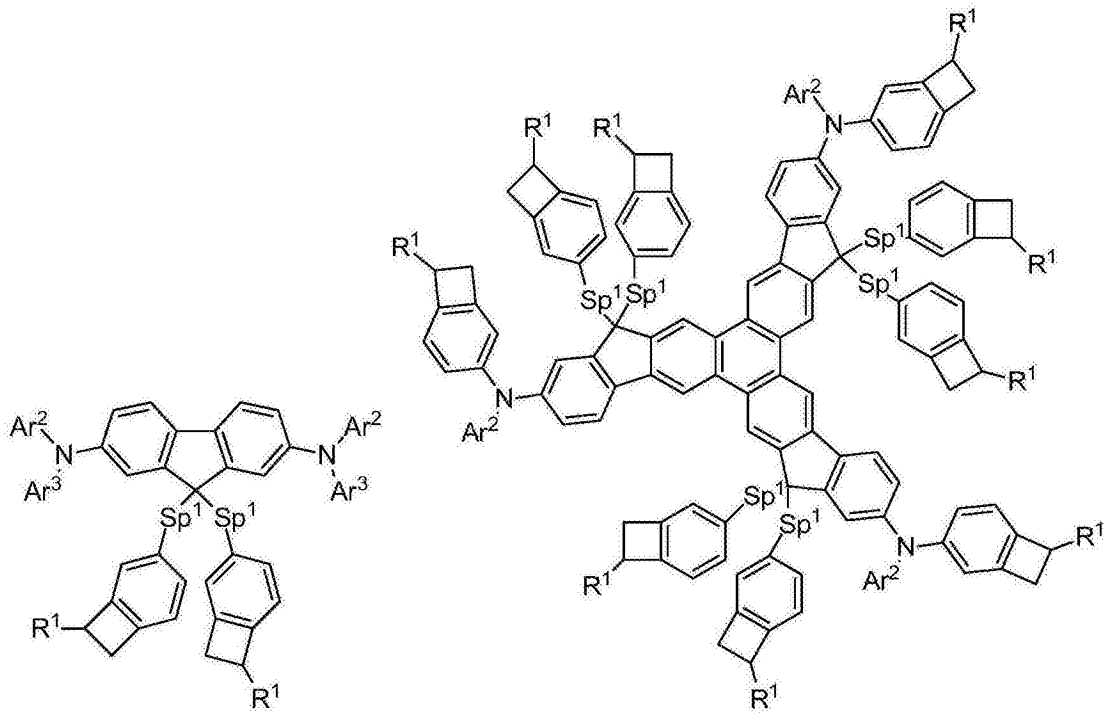


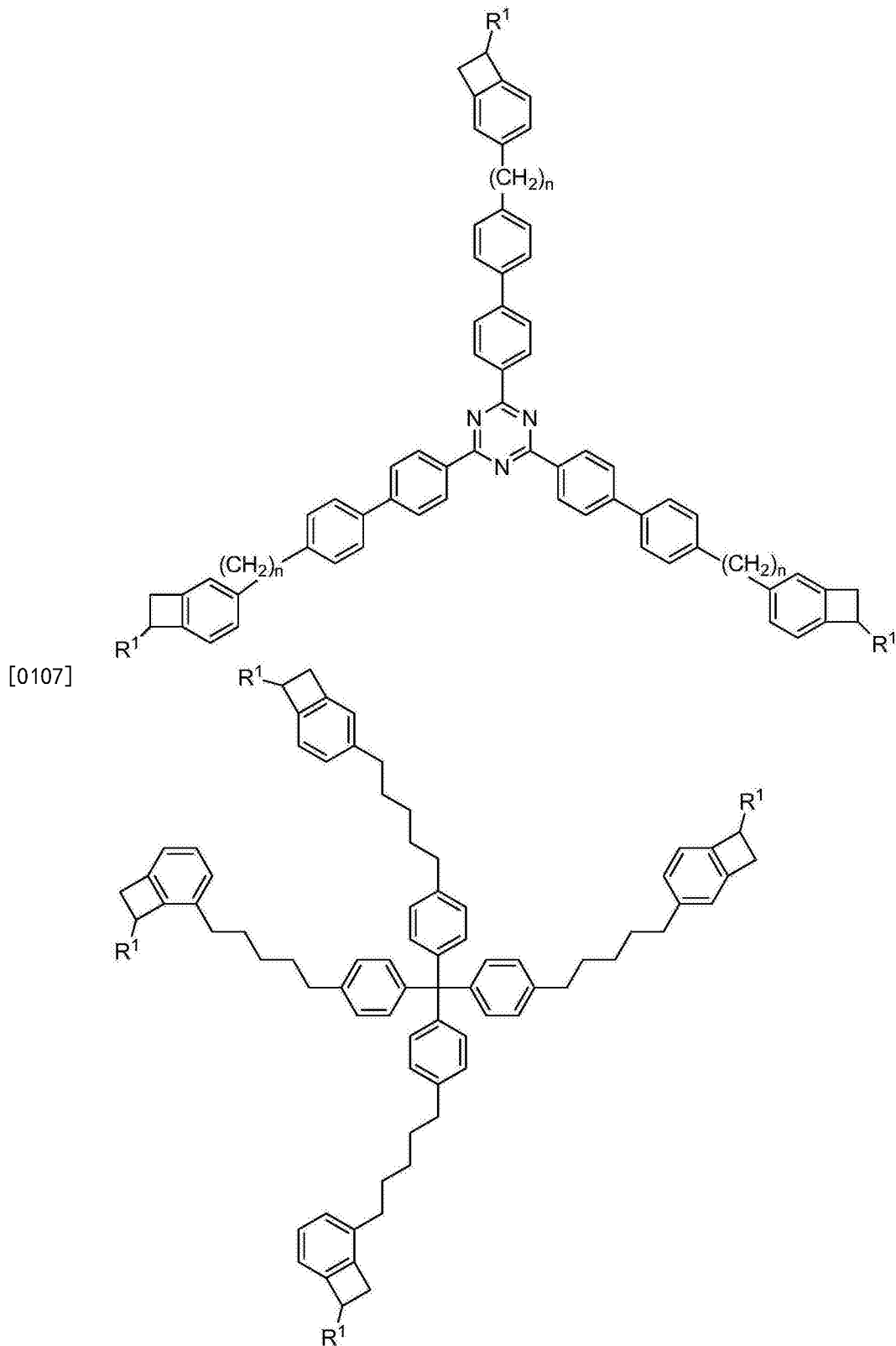
[0105]





[0106]





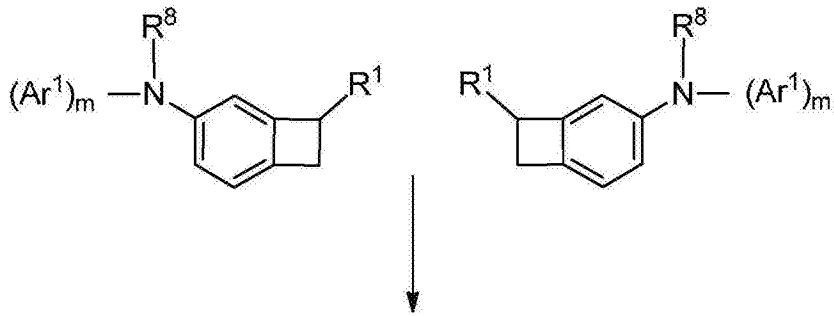
[0108] 其中间隔链中的 n 为1-10。

[0109] 式(I)化合物的反应

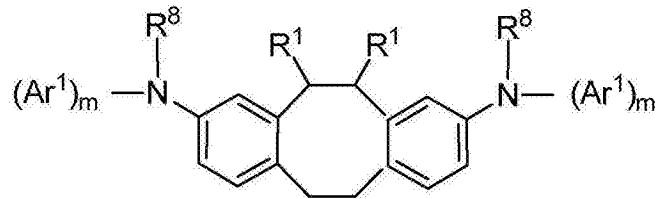
[0110] 式(I)化合物通过开环反应而发生反应,其中式(I)化合物的环丁烷环彼此反应和/或与共反应物反应。

[0111] 在一种实施方案中,含式(I)化合物的层可以按下面的方案1中所示与其自身反应

(为简单起见仅示出1种可能的异构体):



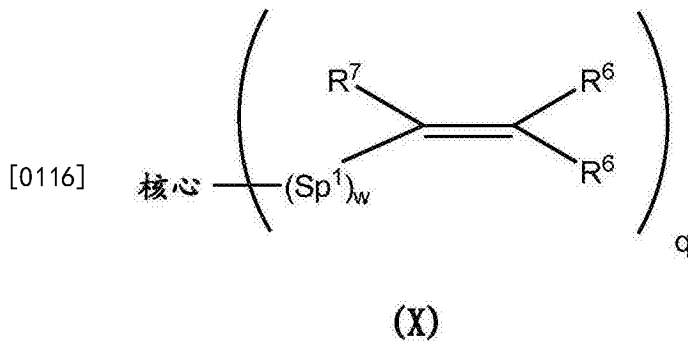
[0112]



[0113] 方案1

[0114] 一起反应的式(I)化合物可以是相同的或不同的。

[0115] 在另一实施方案中,式(I)化合物可以与共反应物反应。所述共反应物可以是二烯亲合体(dienophile)。所述共反应物可以是式(X)的化合物:



[0117] 其中:

[0118] 核心、 Sp^1 和 w 如上所述;

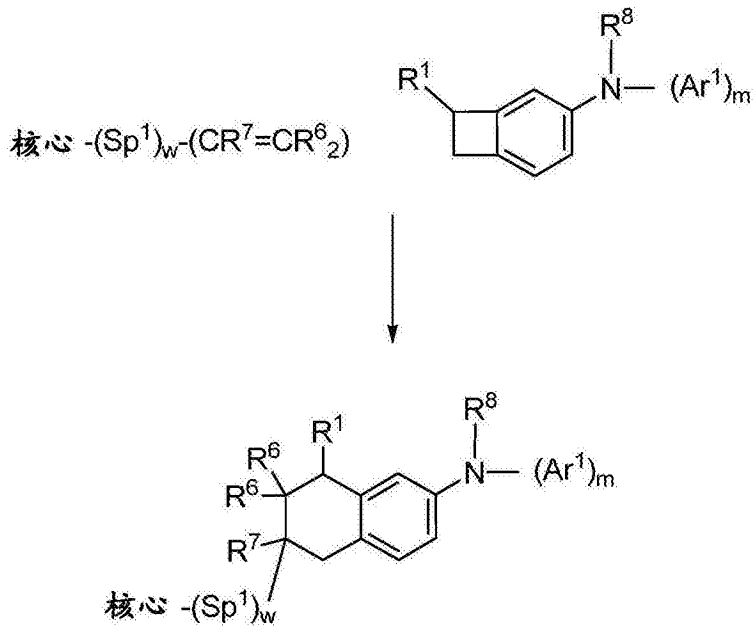
[0119] R^7 是H或取代基;

[0120] R^6 是H或取代基;和

[0121] q 是至少1,任选为1、2、3或4。

[0122] 任选地, R^6 和 R^7 各自独立地选自H和 C_{1-20} 烷基,任选为H和 C_{1-20} 烷基。任选地,至少一个 R^6 是H。

[0123] 式(I)化合物和式(X)混合物可以按方案2中所示方式反应(为简单起见仅示出1种可能的异构体):



[0125] 方案2

[0126] 如果共反应物与式(I)化合物反应,那么将理解的是:反应可发生在式(I)分子之间,与式(I)分子和共反应物分子之间的反应竞争。

[0127] 式(I)的反应性基团的数目以及如果存在的共聚重复单元的反应性基团的数目将影响产物的结构。

[0128] 仅有一个反应性基团的化合物之间的反应将导致两种化合物的加合物的形成。

[0129] 含有两个反应性基团的化合物之间的反应可形成直链聚合物。可通过含两个式(II)反应性基团的式(I)化合物之间的反应来产生直链聚合物,任选地在含两个反应性基团的共反应物的存在下。

[0130] 如果式(I)化合物含有超过两个式(II)基团,和/或如果共反应物含有超过两个反应性基团,那么反应可导致支化聚合物的形成。

[0131] 将理解的是,通过使式(I)化合物反应形成的产物中的支化程度将取决于具有至少三个反应性基团(例如三个或四个反应性基团)的反应物的比例。任选地,至少2摩尔%或至少5摩尔%的反应性化合物(包括式(I)化合物和如果存在的共反应物)含有至少三个反应性基团。任选地,高达100%的用于形成反应层的反应性化合物可含有至少三个反应性基团。

[0132] 可使用以便形成支化产物的反应性化合物包括:式(I)的化合物,其中n为至少3;和与式(I)化合物结合使用的具有至少3个反应性基团的共反应物,其中n可以为至少2。

[0133] 支化程度可以影响通过使式(I)化合物反应形成的层的溶解性,并且可以选择含至少3个反应性基团的反应性化合物的比例以便获得与在反应之前含有反应性化合物的层的溶解性相比较不易溶的反应层,以及可完全不溶的反应层。

[0134] 本发明人已发现,在式(II)基团的环丁烷环上存在取代基 R^1 与其中所有 R^1 基团均为H的情形相比可降低使式(I)化合物的层固化所需的反应温度,。

[0135] 可以通过例如热处理和/或暴露于具有适于反应的波长和强度的光(例如紫外光)使式(I)化合物发生反应。热处理可以在至多约180°C的温度,任选至多约160°C,任选地至多约140°C或120°C,任选地至多100°C。处理时间可至多为约60分钟。该处理时间依赖于处理温度。例如,如果处理进行小于约10分钟,则高于180°C温度下的处理可以是适宜的。

[0136] 可以根据取代基对式(I)基团反应性的影响来选择式(I)化合物中取代基 R^1 的数目、取代位置和种类(identity)。例如,取代基 R^1 (例如烷氧基)可引起反应性的大大增加,使得能够发生极低温度的反应(例如, $<100^\circ\text{C}$)

[0137] 式(I)化合物的高反应性容许使用不允许高温处理的基底从式(I)化合物形成层,例如在高温下损坏的塑料基底。式(I)化合物的高反应性还可容许较快的反应,从而减少器件的制造时间。

[0138] 应用

[0139] 式(I)化合物可用于在表面上形成反应的层。可以在表面上沉积包含式(I)化合物的层并使其反应从而形成反应的层。

[0140] 可以通过如下方式形成包含式(I)化合物的层:将包含溶解在至少一种溶剂中的式(I)化合物的溶液沉积到表面上,以及使所述至少一种溶剂蒸发。

[0141] 反应的层可形成有机电子器件例如有机发光器件的层。式(I)化合物沉积到其上的表面取决于反应层的功能和最终器件的结构。例如,如果使用式(I)化合物来形成空穴传输层则将式(I)化合物沉积到阳极层或空穴注入层上,并且如果使用其形成发光层则可以将其沉积到空穴传输层、阳极层或空穴注入层上。

[0142] 反应层可以形成介于有机发光器件的阳极和发光层之间的空穴传输层。

[0143] 反应层可形成包含发光掺杂剂的发光层。

[0144] 基本由式(I)化合物组成的层可以反应从而形成有机电子器件中的层。

[0145] 含有式(I)化合物以及一种或多种共反应物的层还被用于形成有机电子器件中的层

[0146] 含有式(I)化合物且任选地具有一种或多种共反应物的层还可含有一种或多种不反应的其它化合物。例如,可以通过沉积含如下成分的层来形成发光层:式(I)化合物,具有或没有一种或多种共反应物,和一种或多种荧光或磷光发光掺杂剂。

[0147] 空穴注入层

[0148] 可由导电性有机材料或无机材料形成的导电性空穴注入层,其可提供于OLED的阳极和发光层之间以改善从阳极到一层或多层半导体聚合物中的空穴注入。如果在阳极和发光层之间存在空穴传输层,则可以在阳极和空穴传输层之间提供空穴注入层。掺杂的有机空穴注入材料的实例包括任选取代的、掺杂的聚(乙烯二氧噻吩)(PEDT),尤其是用下列掺杂的PEDT:电荷平衡聚酸(polyacid),如EP0901176和EP0947123中所公开的聚苯乙烯磺酸盐(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸,例如 **Nafion®**;如US5723873和US5798170中公开的聚苯胺;和任选取代的聚噻吩或聚(噻吩并噻吩)。导电性无机材料的实例包括过渡金属氧化物,如Journal of Physics D:Applied Physics(1996),29(11),2750-2753中所公开的 VO_x 、 MoO_x 和 RuO_x 。

[0149] 阴极

[0150] OLED的阴极选自于具有容许电子注入到发光层内的功函数的材料。其它因素影响阴极的选择,例如在阴极与发光材料之间的有害相互作用的可能性。阴极可以由单一材料例如铝层构成。作为替代,其可以包含多种金属,例如低功函数材料和高功函数材料的双层,如W098/10621中公开的钙和铝。阴极可以含有单质钡的层,如在W098/57381、AppI.Phys.Lett.2002,81(4),634和W002/84759中所公开的。阴极可在OLED的发光层与一

个或多个导电阴极层(例如一个或多个金属层)之间包含金属化合物的薄层(例如约1-5nm),以协助电子注入。金属化合物特别包括碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物,例如在W000/48258中公开的氟化锂;如在AppI.Phys.Lett.2001,79(5),2001中公开的氟化钡;以及氧化钡。为了提供电子向器件内的高效注入,阴极优选地具有小于3.5eV、更优选地小于3.2eV、最优选地小于3eV的功函数。金属的功函数可以参见例如Michaelson, J.AppI.Phys.48(11),4729,1977。

[0151] 阴极可以是不透明的或透明的。透明阴极对于有源矩阵器件是特别有利的,因为穿过此类器件中的透明阳极的发射光至少部分地被位于发光像素下方的驱动电路阻挡。透明阴极包含电子注入材料的层,该层足够薄以致是透明的。通常,该层的横向导电性由于其薄度(thinness)而将是低的。在这种情况下,电子注入材料层与透明导电材料例如铟锡氧化物的较厚层结合使用。

[0152] 将理解的是,透明阴极器件不需要具有透明阳极(当然,除非需要完全透明的器件),并且因此可以用反射材料层例如铝层替换或补充用于底部发光器件的透明阳极。在例如GB2348316中公开了透明阴极器件的实例。

[0153] 包封

[0154] 有机光电子器件往往对水分和氧气敏感。因此,基底优选地具有用于防止水分和氧气侵入器件内的良好阻隔性。基底通常为玻璃,但是可以使用替代性的基底,特别是在器件的柔性为期望的情况下。例如,基底可以包含一个或多个塑料层,例如交替的塑料和电介质阻挡层的基底,或者薄玻璃和塑料的层叠体。

[0155] 可以用包封材料(未示出)包封器件以防止水分和氧气侵入。合适的包封材料包括玻璃片,具有合适的阻隔性质的膜,如二氧化硅、一氧化硅、氮化硅、或聚合物与介电材料的交替叠层,或气密性容器。在透明阴极器件的情况下,可沉积透明包封层如一氧化硅或二氧化硅达到微米级的厚度,但在一个优选的实施实施方案中,该层的厚度在20-300nm范围内。用于吸收可能渗透穿过基底或包封材料的任何大气水分和/或氧气的吸收材料可被设置在基底和包封材料之间。

[0156] 配制物加工

[0157] 可以将式(I)化合物分散或溶解在溶剂中或两种以上溶剂的混合物中以便形成配制物,可通过沉积该配制物并蒸发所述一种或多种溶剂来形成含所述化合物的层。除式(I)化合物之外,所述配制物可含有一种或多种其它材料,例如所述配制物可含有共反应物。配制物的所有组分均可溶解于溶剂或溶剂混合物,在该情形中配制物为溶液;或者一种或多种组分可分散在溶剂或溶剂混合物中。适合单独使用或用于溶剂混合物的示例性溶剂包括芳族化合物,优选苯,其可以是未取代的或者取代有一个或多个选自如下的取代基: C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基和卤素(优选氯),例如甲苯、二甲苯或苯甲醚。

[0158] 用于从配制物形成层的技术包括印刷和涂覆技术,例如旋涂、浸涂、柔性版印刷、凹版印刷、丝网印刷和喷墨印刷。

[0159] 可通过沉积含有各个层的活性材料的配制物来形成OLED的多个有机层。包含式(I)化合物的层的反应可致使该层基本上不溶于用以沉积覆盖层的溶剂或溶剂混合物。

[0160] 涂覆方法例如旋涂特别适合于其中发光层的图案化为不必要的器件一例如用于照明应用或简单的单色分段显示器。

[0161] 印刷方法例如喷墨印刷特别适合于高信息内容的显示器,尤其是全色显示器。可通过如下方式来喷墨印刷器件:在第一电极上方提供图案化的层,和限定用于印刷一种颜色(单色器件的情况)或多种颜色(多色的情况,尤其是全色器件)的凹坑(weII)。图案化的层典型地是被图案化以限定凹坑的光刻胶层,例如EP0880303中所述。

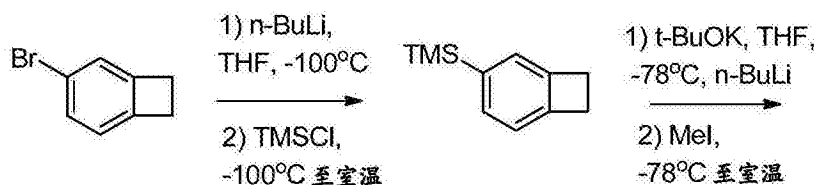
[0162] 作为凹坑的替代,可将墨印刷到图案化层内限定的沟道中。具体而言,可将光刻胶图案化以形成沟道,与凹坑不同的是,所述沟道在多个像素上方延伸并且可在沟道末端封闭或开放。

[0163] 下面将参照下述实施例来对本发明进行举例说明。

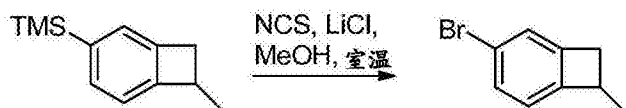
[0164] 实施例

[0165] 3-溴-7-甲基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯

[0166] 根据下述方法制备甲基取代的苯并环丁烷:



[0167]



[0168] 3-三甲基甲硅烷基双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯一向3-溴双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(50.0g,0.27moI)在THF(500mI)中的-100°C溶液逐滴加入n-BuLi(2.5M,115mI,0.29moI)以便维持内部温度低于-95°C。在-100°C下将该混合物搅拌3小时并且向其中逐滴加入三甲基甲硅烷基氯化物(36.7mI,0.29moI)以便维持内部温度低于-95°C。使该混合物温热至室温过夜。

[0169] 将反应混合物冷却到0°C,用H₂O(200mI)淬灭并且在减压下浓缩。用己烷(3×200mI)萃取残余物,用H₂O(3×200mI)洗涤合并的有机萃取物,在MgSO₄上干燥并且在减压下浓缩从而产生橙色油形式的3-三甲基甲硅烷基双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(56g,GC-MS:M⁺=176),在没有进一步纯化的情况下将其用于下一步骤。

[0170] 7-甲基-3-三甲基甲硅烷基双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯一向t-BuOK(45.9g,0.41moI)在THF(1000mI)中的-74°C溶液中加入3-三甲基甲硅烷基双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(48.2g,0.27moI),随后加入n-BuLi(164mI,0.41moI),并在-74°C下将所得溶液搅拌1小时。然后向溶液中逐滴加入甲基碘(50.2mI,0.30moI)并使反应混合物温热至室温过夜。

[0171] 将反应混合物冷却到0°C,用NH₄Cl水溶液(400mI,10%w/v)淬灭并且在减压下浓缩。用己烷(3×200mI)萃取残余物,用H₂O(3×200mI)洗涤合并的有机萃取物,在MgSO₄上干燥并且在减压下浓缩从而产生橙色油。将该油过滤通过塞子(氧化硅,己烷)从而产生48.1g无色油形式的7-甲基-3-三甲基甲硅烷基双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(48.1g,GC-MS:M⁺=190,92.8%收率,作为异构体混合物分离)。

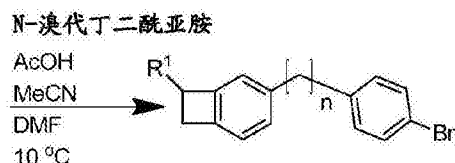
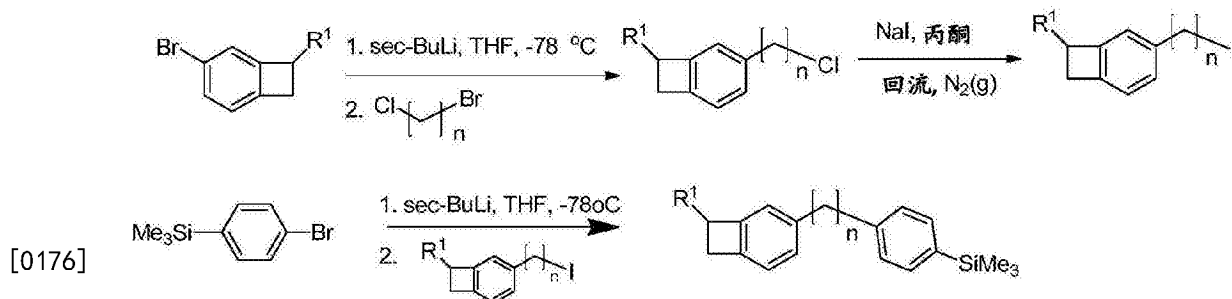
[0172] 3-溴-7-甲基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯一向7-甲基-3-三甲基甲硅烷基双环

[4.2.0] 辛-1,3,5-三烯(48.1g, 0.25mol) 在MeOH(1000ml) 中的25℃溶液中加入N-氯代丁二酰亚胺(37.1g, 0.28mol), 随后加入溴化锂(24.1g, 0.28mol), 并将反应混合物在该温度下搅拌2小时。用H₂O(200ml) 将其淬灭并且在减压下浓缩。用己烷(200ml×4) 萃取残余物, 用H₂O(3×200ml) 洗涤合并的有机萃取物, 在MgSO₄上干燥并且在减压下浓缩从而产生淡黄色的油。通过柱层析法(氧化硅, 己烷) 对该油提纯从而产生无色油形式的期望产物3-溴-7-甲基-双环[4.2.0] 辛-1,3,5-三烯(42.6g, GC-MS: M⁺=196, M⁻=198, 作为异构体混合物分离)。

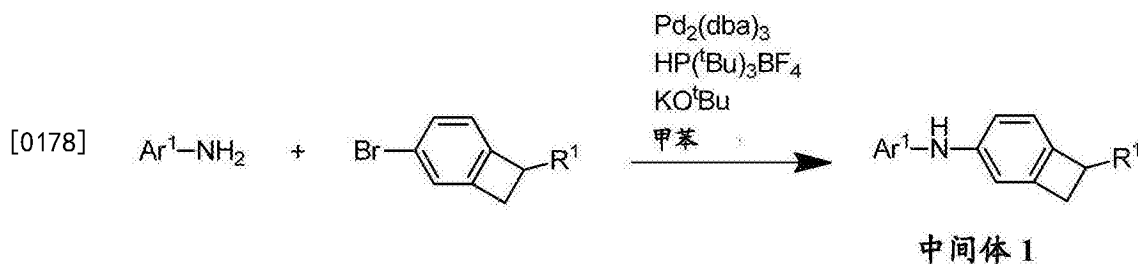
[0173] ¹H NMR (600MHz, CDCl₃): δ=1.37 (d, J=7.1Hz, 3H), 2.68 (d, J=14.2Hz, 1H), 3.36 (dd, J=14.1Hz, 5.2Hz, 1H), 3.49 (m, 1H), 6.92 (d, J=7.7Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.33 (d, J=7.7Hz, 1H)。

[0174] 一般合成方法

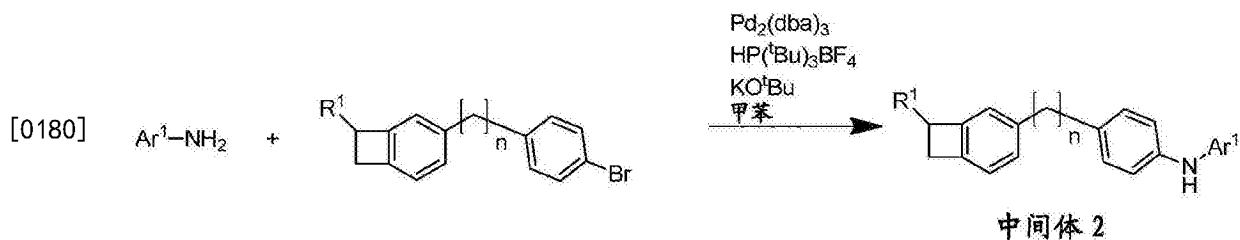
[0175] 根据下面所述的一般合成方法制备式(I)化合物。在这些方法中使用的Ar¹-NH₂可按如下文献中公开的方式形成, 例如Organic Letters, 2001, 3, 21, pp3417-3419; J.Org.Chem., 2009, 74, pp4634-4637; J.Org.Chem., 2000, 65, pp2612-2614。



[0177] 可以根据下述反应方案来形成用以形成其中y=0的式(I)化合物的中间体1:



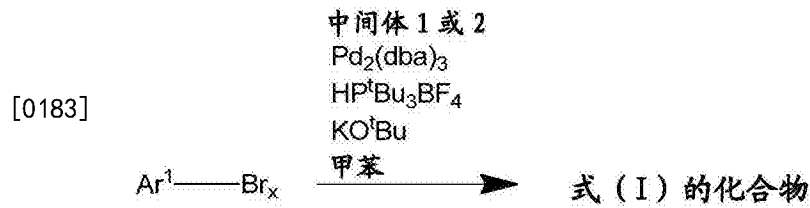
[0179] 可以按照下述反应方案来形成用于形成式(I)化合物的中间体2, 其中Ar³(该情形中为苯基)取代有式(II)的基团:



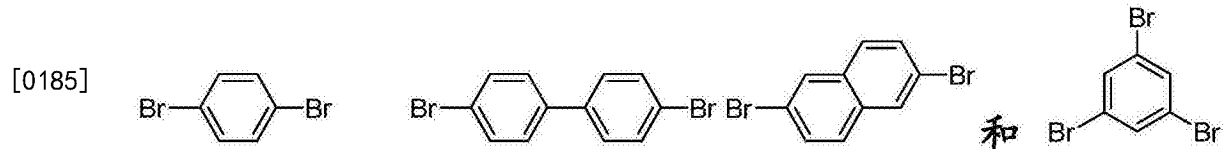
[0181] 对于提供较高苯并环丁烷反应性的基团R¹(例如苯基或烷氧基), 可能必要的是使

形成中间体1和中间体2的反应温度保持低于60℃,以避免环丁烷环的开环。

[0182] 可以根据下述一般方案通过单或多卤代的Ar¹与中间体1或中间体2的反应来合成式(I)化合物:

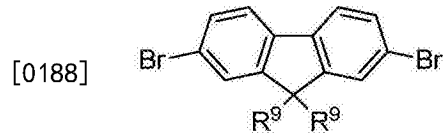


[0184] 可以按如下所述制备式(I)的多卤代基团:

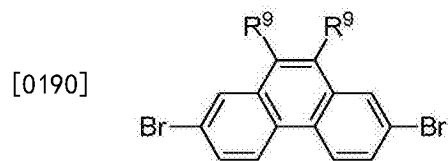


[0186] 是可商购的,例如购自Sigma Aldrich,

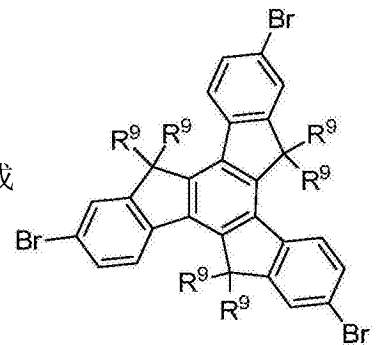
[0187] 可以按例如W000/53656中所述来合成



[0189] 可以通过W02005104264和Organic Letters,10 (5),773-776;2008中所公开的途径来合成

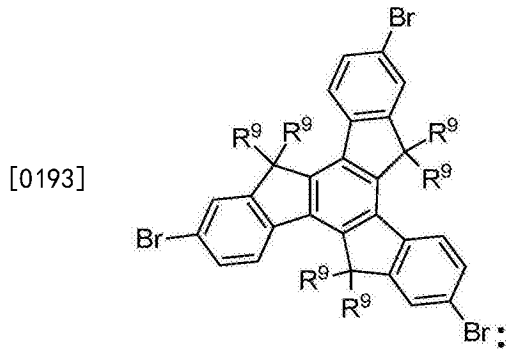


[0191] 可通过J.AM.CHEM.SOC.2003,125,9944-9945中所述来合成

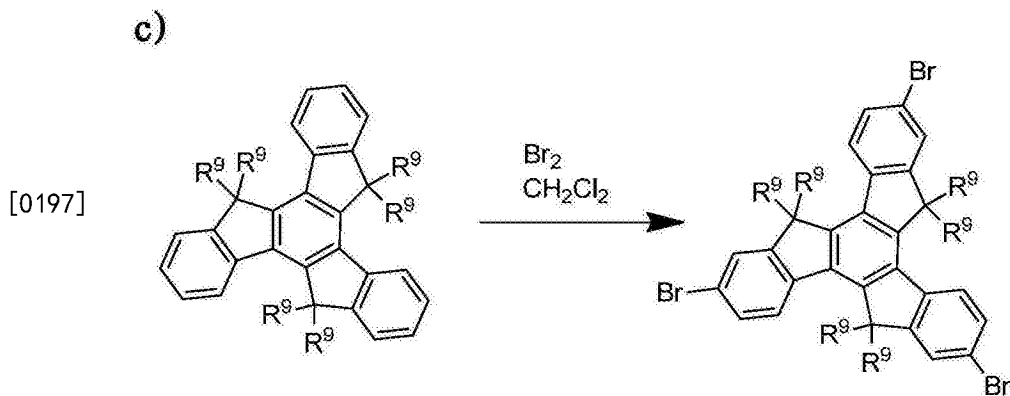
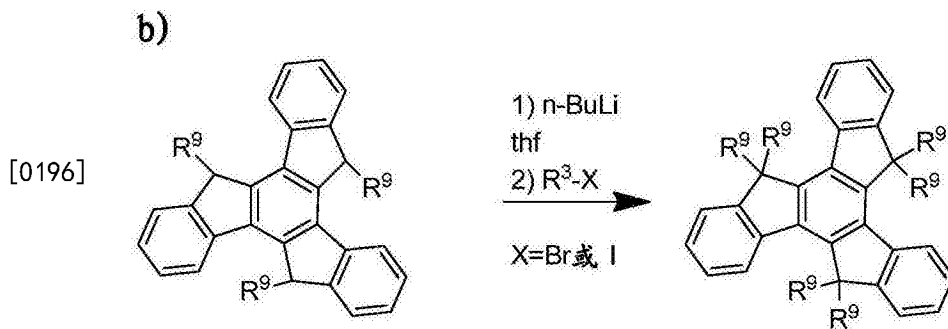
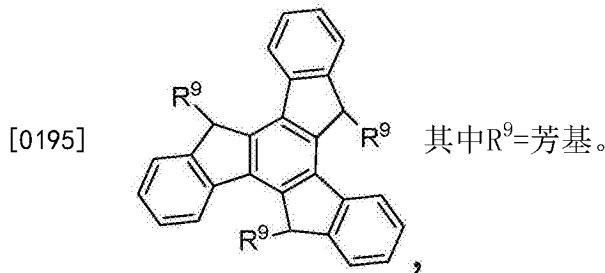


(R⁹=烷基)

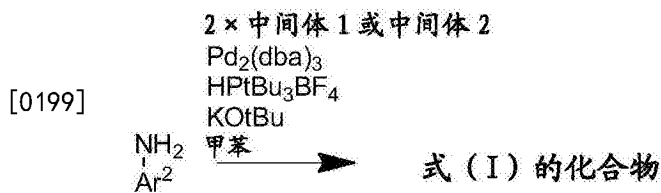
[0192] 可以通过下述过程来合成其中一个R⁹是烷基的



[0194] a) 可以根据European Journal of Organic Chemistry, (19), 4127-4140; 2005中所述来合成

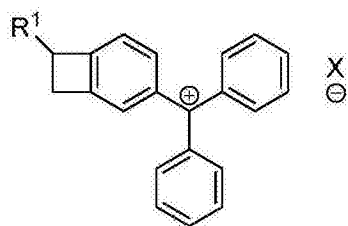


[0198] 可以通过中间体1或2与伯芳基胺的反应来合成单胺

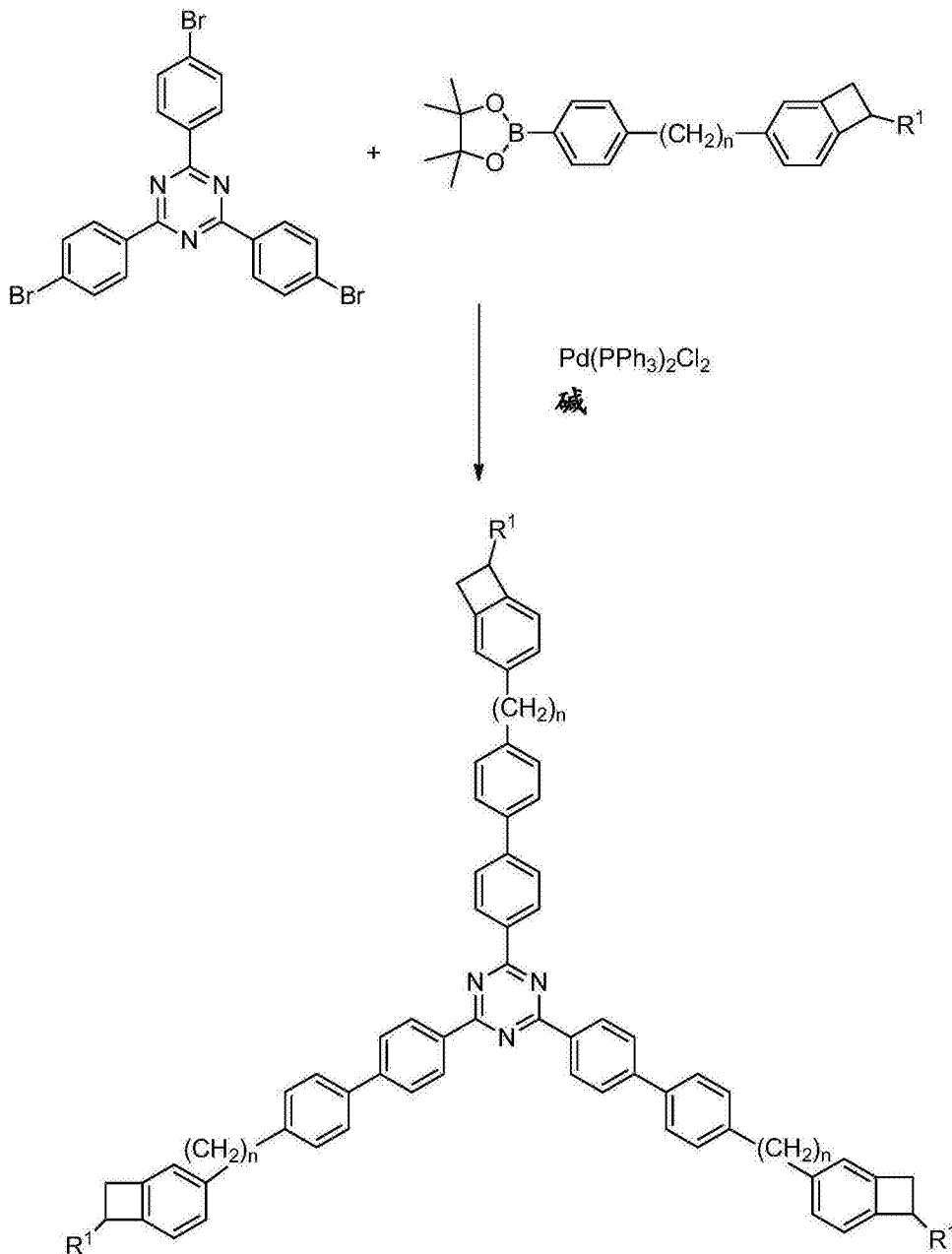


[0200] 可以通过与W02009158069中所述类似的过程,从上述的R¹-取代的溴-苯并环丁烷开始,来合成

[0201]



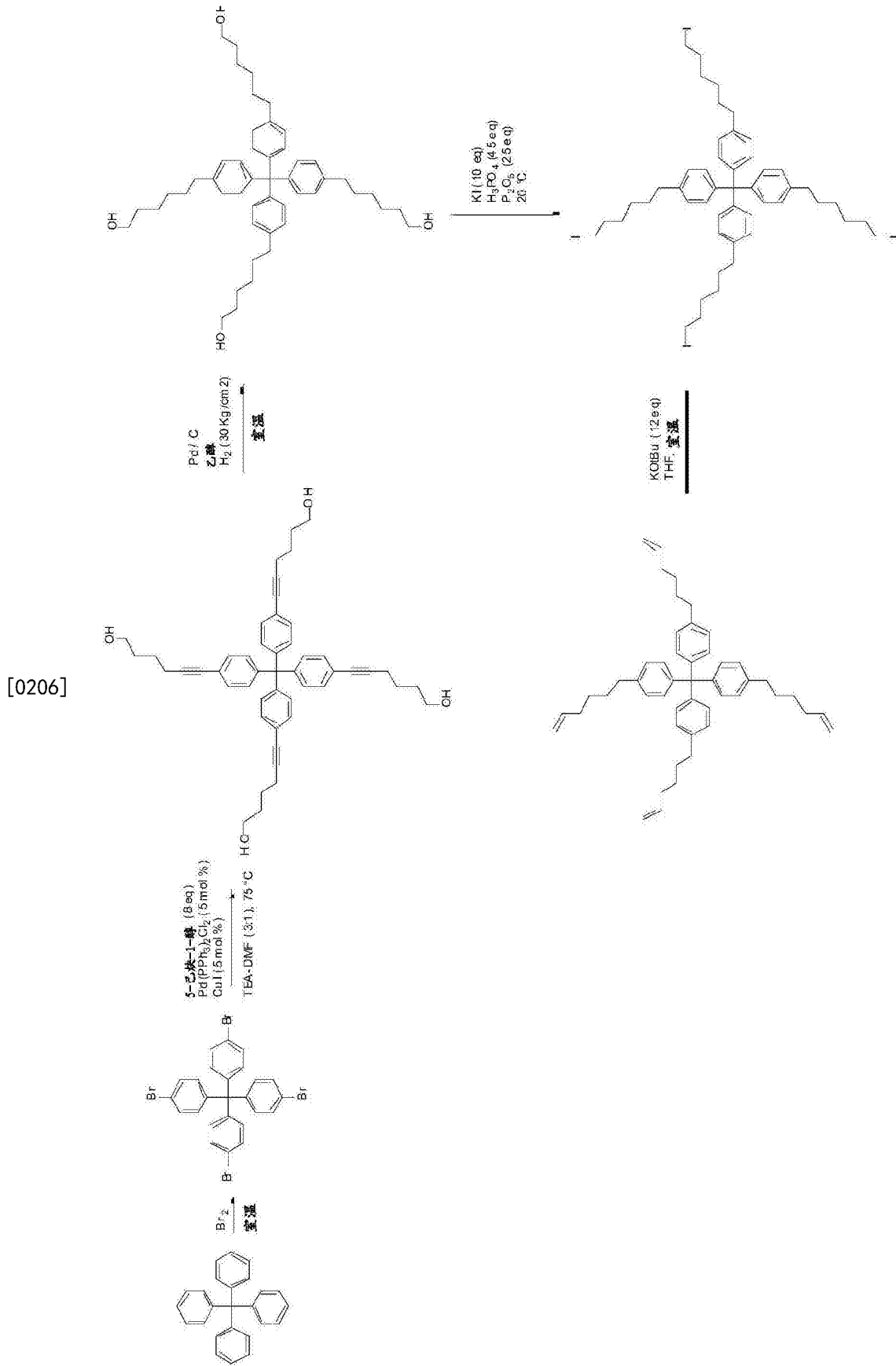
[0202] 可根据下述反应方案形成具有三嗪核心的式(I)化合物,其中按Chemistry Letters, (7), 545-546;1999或W02010/084977中所述形成三(4-溴苯基)三嗪:



[0203]

[0204] 共反应物

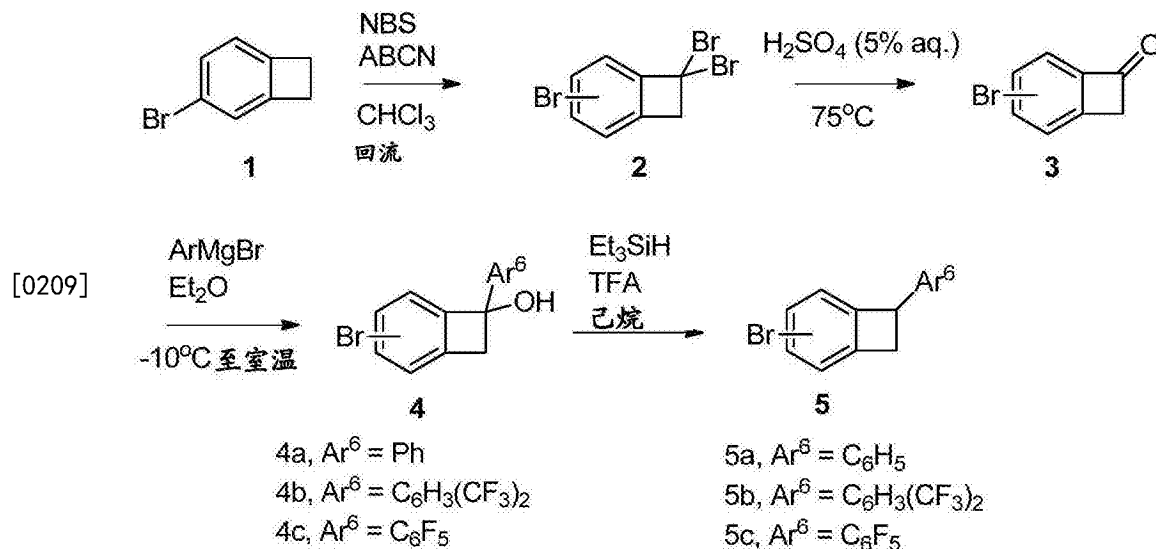
[0205] 可根据下述反应方案形成示例性的共反应物:



[0207] 模型化合物合成

[0208] 根据下述反应方案制备模型化合物5a-5c,以便显示一些取代基R¹对苯并环丁烷

反应性的影响,其中R¹是任选取代的苯基基团Ar⁶:



[0210] 3-溴-7,7-二溴-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)向3-溴双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(1)(100.0g,0.546mol)在氯仿(2000ml)中的室温下的悬浮液中加入N-溴代丁二酰亚胺(233.4g,1.311mol),随后加入1,1'-偶氮二(氰基环己烷)(ABCN)(13.3g,0.054mol)。将混合物回流过夜。

[0211] 使反应混合物冷却至室温并用H₂O(500ml)淬灭。使相分离,用H₂O(3×500ml)洗涤有机萃取物,在MgSO₄上干燥并且在减压下浓缩从而产生250g橙色油。将所述油过滤通过塞子(氧化硅,90%己烷:二氯甲烷)从而产生淡黄色油形式的3-溴-7,7-二溴-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)(178g,GC-MS:M³⁺=337,M⁺=339,M⁻=441,M³⁻=443,混合物中的主要异构体,以及3-溴-7-溴-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯和3-溴-7,7,8-三溴-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯),在没有进一步纯化的情况下将其直接用于下一步骤。

[0212] 3-溴双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)在15°C下向3-溴-7,7-二溴-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(2)(186.2g,0.546mol,理论值)在H₂O(1000ml)中的悬浮液中加入硫酸(97%,50ml)。将所得混合物在75°C下搅拌4.5天。

[0213] 使反应混合物冷却至室温并用己烷萃取(3×400ml),用NaOAc(3wt%水溶液,300ml)和H₂O(2×300ml)洗涤合并的有机萃取物,在MgSO₄上干燥并在减压下浓缩从而产生黄色油。将该油过滤通过塞子(氧化硅,己烷:二氯甲烷的梯度)以产生淡黄色油形式的3-溴双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(55.7g,GC-MS:M⁺=196,M⁻=198,51%收率,作为异构体的混合物分离)。

[0214] ¹H NMR(600MHz,CDCl₃):δ=3.99(s,2H),7.22(d,J=8.0Hz,1H),7.58(d,J=8.0Hz,1H),7.72(s,1H)。

[0215] 合成3-溴-7-芳基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5)的一般方法:

[0216] 3-溴-7-芳基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4):向3-溴双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(2.0g,10.1mmol)二乙醚(20ml)中的-10°C溶液加入芳基格氏试剂。将所得混合物在室温下搅拌1小时并且用0°C的HCl(2M水溶液,10ml)淬灭。使相分离,用H₂O(3×20ml)洗涤有机萃取物,在MgSO₄上干燥并且在减压下浓缩。将残余物过滤通过塞子(氧化硅,己烷:二氯甲烷的梯度)从而产生作为异构体混合物的3-溴-7-芳基-双环[4.2.0]辛-1,

3,5-三烯-7-醇(4)。

[0217] 3-溴-7-芳基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5):向3-溴-7-芳基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4)(1当量)在己烷中的0℃的悬浮液中加入三乙基硅烷(1.5当量),随后加入三氟乙酸(5当量)。将所得混合物在室温下搅拌1小时并倒入冰/水(20mI)中。使相分离,用NaOAc(10wt%水溶液,20mI)、H₂O(4×20mI)洗涤有机萃取物,在MgSO₄上干燥并且在减压下浓缩。将残余物过滤通过塞子(氧化硅,己烷)从而产生作为异构体混合物的3-溴-7-芳基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5)。

[0218] 具体材料

[0219] 3-溴-7-苯基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4a):使用3-溴双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(2.0g,10.1mmol)、二乙醚(20mI)、苯基溴化镁(3M,在二乙醚中,3.4mI,10.1mmol)提供了3-溴-7-苯基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4a),其为淡黄色油形式(2.1g,GC-MS:M⁺=274,M⁻=276,75%收率,作为异构体混合物分离)。

[0220] ¹H NMR(600MHz,CDCl₃):δ=2.65(s,1H),3.57(d,J=14.3Hz,1H),3.64(d,J=14.3Hz,1H),7.16(d,J=7.9Hz,1H),7.30(m,1H),7.35(m,2H),7.40(s,1H),7.45(d,J=8.8Hz,2H),7.47(d,J=7.8Hz,1H)。

[0221] 3-溴-7-(3',5'-双(三氟甲基)苄基)-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4b):从3,5-双(三氟甲基)-溴苯(3.27g,11.7mmol)在二乙醚(3.8mI)中的溶液制备3,5-双(三氟甲基)苄基溴化镁。将其添加到镁屑(0.30g,12.2mmol)和催化量的碘中。将其回流1小时,冷却至室温并按原样使用。

[0222] 使用3-溴双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(2.0g,0.015mol)、二乙醚(20mI)、3,5-双(三氟甲基)苄基溴化镁(3M,在二乙醚中,3.8mI,11.7mmol)提供了3-溴-7-(3',5'-双(三氟甲基)苄基)-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4b)(3.17g,GC-MS:M⁺=410,M⁻=412,76%收率,作为异构体混合物分离)。

[0223] 3-溴-7-五氟苯基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4c):

[0224] 从溴五氟苯(2.88g,11.7mmol)在二乙醚(12mI)中的溶液制备五氟苄基溴化镁。将其添加到镁屑(0.30g,12.2mmol)和催化量的碘中。将其回流1小时,冷却至室温并按原样使用。

[0225] 使用3-溴双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-酮(3)(2.0g,0.015mol)、二乙醚(10mI)、五氟苄基溴化镁(1M,在二乙醚中,12mI,11.7mmol)提供作为油形式的3-溴-7-五氟苄基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4c)(3.2g,GC-MS:M⁺=364,M⁻=366,86%收率,作为异构体混合物分离)。

[0226] 3-溴-7-苯基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5a):使用3-溴-7-苯基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4a)(2.1g,7.6mmol)、己烷(10mI)、三乙基硅烷(1.3g,11.5mmol)、三氟乙酸(4.3g,38.2mmol)提供了作为淡黄色油形式的3-溴-7-苯基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5a)(1.5g,GC-MS:M⁺=258,M⁻=260,76%收率,作为异构体混合物分离)。

[0227] ¹H NMR(600MHz,CDCl₃):δ=3.06(dd,J=14.2Hz,1.8Hz,1H),3.71(dd,J=14.2Hz,5.6Hz,1H),4.62(m,1H),7.03(d,J=7.7Hz,1H),7.23(m,3H),7.31(m,3H),7.42(d,J=7.8Hz,1H)。

[0228] 3-溴-7-(3',5'-双(三氟甲基)苄基)-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5b):使用3-

溴-7-(3',5'-双(三氟甲基)苄基)-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(4b) (3.2g,7.7mmol)、己烷(10ml)、三乙基硅烷(1.3g,11.5mmol)、三氟乙酸(4.4g,38.6mmol)提供了3-溴-7-(3',5'-双(三氟甲基)苄基)-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5b) (0.8g,GC-MS: $M^+=394$, $M^-=396$,26%收率,作为异构体混合物分离)。

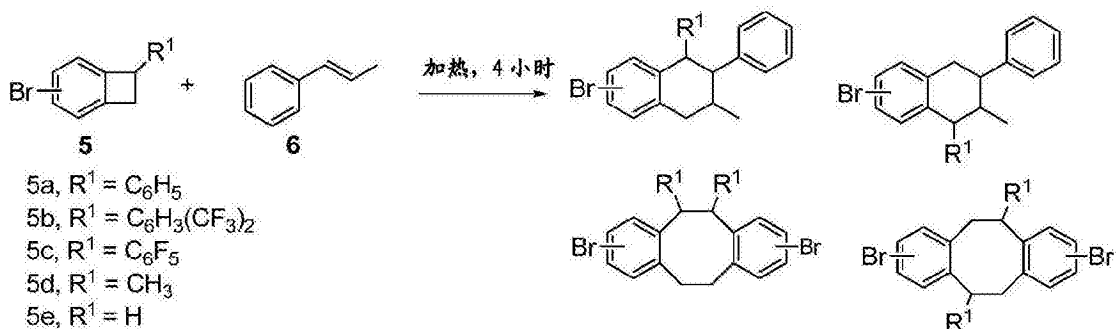
[0229] $^1\text{H NMR}$ (600MHz, CDCl_3): $\delta=3.11$ (dd, $J=14.3\text{Hz}$, 2.5Hz , 1H), 3.81 (dd, $J=14.3\text{Hz}$, 5.7Hz , 1H), 4.72 (m, 1H), 7.05 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.48 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 7.66 (s, 2H), 7.76 (s, 1H)。

[0230] 3-溴-7-五氟苄基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5c):使用3-溴-7-五氟苄基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯-7-醇(4c) (3.1g,8.5mmol)、己烷(15ml)、三乙基硅烷(1.08g,9.34mmol)、三氟乙酸(9.7g,84.9mmol)提供3-溴-7-五氟苄基-双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯(5c) (2.7g,GC-MS: $M^+=348$, $M^-=351$,73%收率,作为异构体混合物分离)。

[0231] $^1\text{H NMR}$ (600MHz, CDCl_3): $\delta=3.43$ (dd, $J=14.3\text{Hz}$, 2.8Hz , 1H), 3.76 (dd, $J=14.3\text{Hz}$, 5.7Hz , 1H), 4.86 (m, 1H), 6.99 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.41 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 1H)。

[0232] 模型化合物的反应性

[0233] 测定模型化合物在Diels-Alder-型反应中与化合物6在下述反应方案中的相对反应性:



[0235] 通过将所述模型化合物(0.1mmol)与反式- β -甲基苯乙烯(0.1mmol,0.118g,化合物6)混合进行反应。在氮气氛下将反应混合物在下表中给出的温度下搅拌4小时。

[0236] 通过利用GC-MS测量已反应的模型化合物的百分比来测量相对反应性。

名称	5a ($R=\text{C}_6\text{H}_5$)	5b ($R=\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$)	5c ($R=\text{C}_6\text{F}_5$)	5d ($R=\text{CH}_3$)	5e ($R=\text{H}$)
结构					
160°C	100%	—	—	13.4-15.1%	0.5-0.6%
140°C	100%	91%	76%	1.6%	—
120°C	65%	—	29%	—	—

[0238] 160°C下的结果显示取代的模型化合物5a和5d的反应性大于未取代的模型化合物5e。

[0239] 较低温度下的结果显示了取代的模型化合物的特别高的反应性,特别是被苯基(包括未取代和取代的苯基两者)取代的模型化合物。

[0240] 器件实施例

[0241] 制备具有下述结构的器件：

[0242] ITO/HIL/HTL/LEL/阴极

[0243] 其中ITO是铟-锡氧化物阴极；HIL是空穴注入层；HTL是空穴传输层；以及LEL是发光层。

[0244] 通过旋涂导电空穴注入材料的层来形成空穴注入层。通过由溶液旋涂式(D)化合物来形成空穴传输层。将所述层在热板上加热从而使式(D)化合物反应。通过在空穴传输层上旋涂荧光性聚芴形成发光层。通过蒸镀金属氟化物的第一层、铝的第二层和银的第三层形成所述阴极。

[0245] 虽然关于具体的示例性实施方案描述了本发明，然而应意识到在不偏离下列权利要求所述的本发明范围的情况下，本文所公开的特征的各种修改、改变和/或组合对本领域技术人员而言将是明显的。

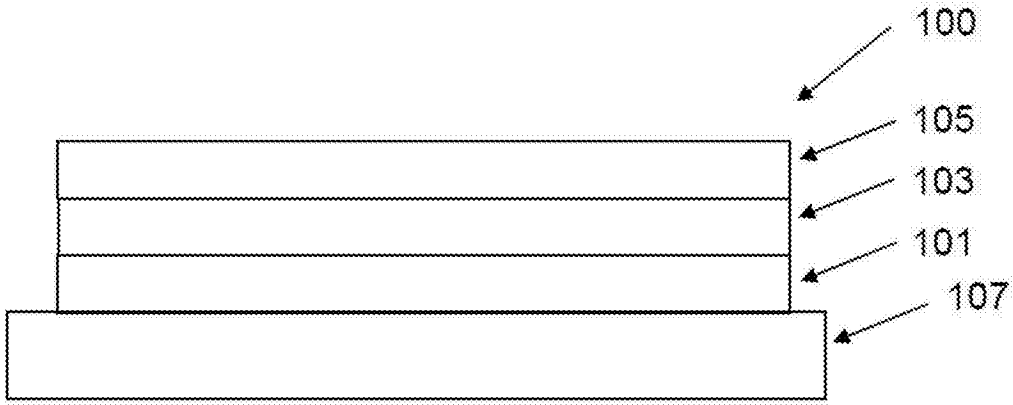


图1

专利名称(译)	方法和化合物		
公开(公告)号	CN103915579B	公开(公告)日	2017-11-21
申请号	CN201410010038.7	申请日	2014-01-09
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
[标]发明人	MJ哈姆弗里斯 F鲍塞特		
发明人	M·J·哈姆弗里斯 F·鲍塞特		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/54 C09K11/06 C07D251/24		
代理人(译)	王海宁		
审查员(译)	丁瑞平		
优先权	2013000376 2013-01-09 GB		
其他公开文献	CN103915579A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种形成电子器件例如有机发光器件的层的方法，该方法包括如下步骤：沉积包含式(I)化合物的前体层，和在开环加成反应中使所述式(I)化合物反应：核心-(反应性基团)_n (I) 其中核心是非聚合的核心基团；并且反应性基团在每次出现时可以是相同的或不同的，每个反应性基团是式(II)的基团：其中S_p1在每次出现时独立地表示间隔基团；w在每次出现时独立地为0或1；Ar在每次出现时独立地表示未取代或者取代有一个或多个取代基的芳基或杂芳基；R1在每次出现时独立地表示H或取代基，条件是至少一个R1为取代基；n为至少1；并且*是式(II)基团与核心的连接点；以及其中使式(I)化合物与其自身或者与非聚合的共反应物反应。

