



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103283308 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201180059874. 9

地址 比利时布鲁塞尔

(22) 申请日 2011. 10. 07

(72) 发明人 J. 毛诺里 E. 奥尔塞利

(30) 优先权数据

D. 巴斯库尔

101875159. 8 2010. 10. 11 EP

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 06. 13

代理人 徐厚才 林森

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/005014 2011. 10. 07

(51) Int. Cl.

H05B 33/20(2006. 01)

H01L 51/00(2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02012/048820 EN 2012. 04. 19

C07C 25/22(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

(71) 申请人 索尔维公司

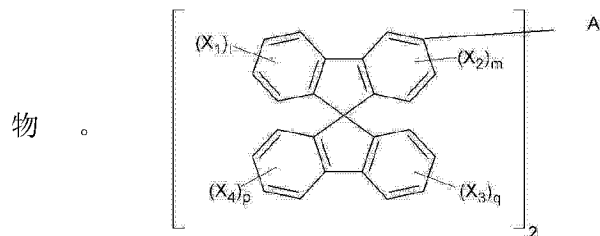
权利要求书3页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

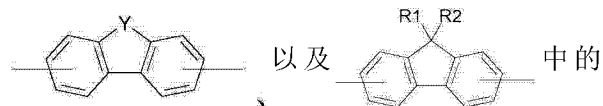
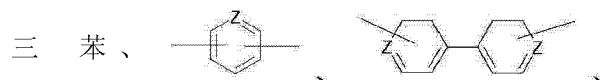
用于发光装置的螺二芴化合物

(57) 摘要

由化学式 (I) 或 (II) 表示的化合物。

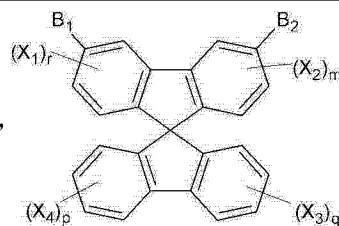


化学式 (I) 其中 A 是一个单键或联苯、联

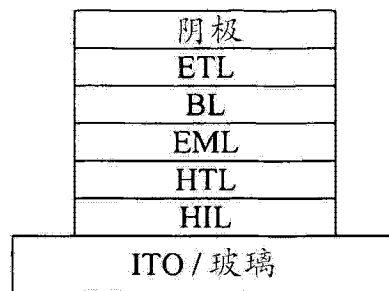


二价残基, 在其每个中, 附接在这些碳原子上的一个或多个氢原子可以被一个非氢的取代基所代替, 其中 Z 是选自 N、O、S、以及 SiR 的任何一个, Y 是 N-R、O、S、和 Si(R)₂ 其中 R 是 C₁₋₂₀ 烷基或芳基, R¹ 和 R² 独立地选自氢或 C₁₋₂₀ 烷基; X₁ 到 X₄ 是独立地选自非螺二芴基的取代基, A, B₁ 或 B₂; l、p 和 q 是在从 0 到 4 的整数; m 是从 0 至 3 的一个整

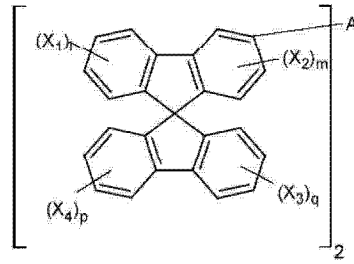
数, 化学式 (II) 其中



B₁ 和 B₂ 独立地选自氢以及一个杂环基团; r 是从 0 至 3 的一个整数; 并且 X₁ 到 X₄、m、p、和 q 是如化学式 (I) 中所限定的, 前提是 B₁ 和 B₂ 不同时为氢。同样地对此类化合物在 OLED 中的用途提出了权利要求。



1. 由化学式 (I) 或 (II) 表示的化合物,



化学式 (I)

其中 A 是单键或联苯、联三苯、

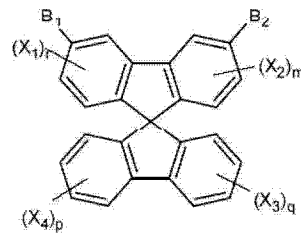


的二价残基, 在其每一个中, 附接在碳原子上的一个或多个氢原子可以被非氢的取代基所代替, 其中 Z 是选自 N、O、S、以及 SiR 中的任何一个, Y 是 N-R、O、S、Si(R)₂, 其中 R 是 C₁₋₂₀ 烷基或芳基, R¹ 和 R² 独立地选自氢或 C₁-C₂₀ 烷基;

X₁ 到 X₄ 独立地选自非螺二苈基的取代基;

l、p 和 q 是从 0 到 4 的整数;

m 是从 0 至 3 的整数,

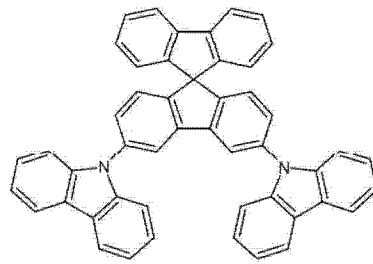


化学式 (II)

其中 B₁ 和 B₂ 独立地选自氢以及杂环基团;

r 是从 0 至 3 的整数; 并且

X₁ 到 X₄、m、p、和 q 是如化学式 (I) 中所限定, 前提是 B₁ 和 B₂ 不同时为氢, 具有以下化学式的 3,6-双-N-咪唑基-9,9'-螺二苈除外



2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中所述化合物是由化学式 (I) 来表示的, 并且 l、m、p、以及 q 是 0。

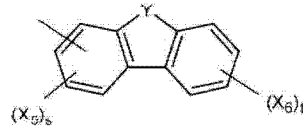
3. 根据权利要求 1 所述的化合物,其中所述化合物是由化学式 (II) 来表示的,并且 m 、 r 、 p 、以及 q 是 0。

4. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的化合物,其中 A 是单键。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述的化合物,其中 B_1 是氢并且 B_2 是杂环基团。

6. 根据权利要求 1、3、和 5 中任一项所述的化合物,其中该杂环基团是选自:咪唑、二苯并噻吩、二苯并呋喃、吡啶、二苯并噻咯、以及联吡啶,这些中的每一个任选地被一个或多个非氢的取代基所取代。

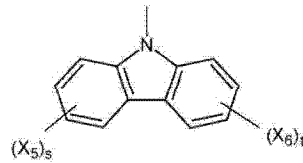
7. 根据权利要求 1、3 以及 5 到 6 中任一项所述的化合物,其中该杂环基团是由化学式 (III) 来表示的



(III)

其中 Y 是 N-R、O、S、Si(R)₂, 其中 R 是 C₁₋₂₀ 烷基或者芳基; X_5 和 X_6 独立地选自非氢的取代基; s 是从 0 到 3 的整数并且 t 是从 0 到 4 的整数。

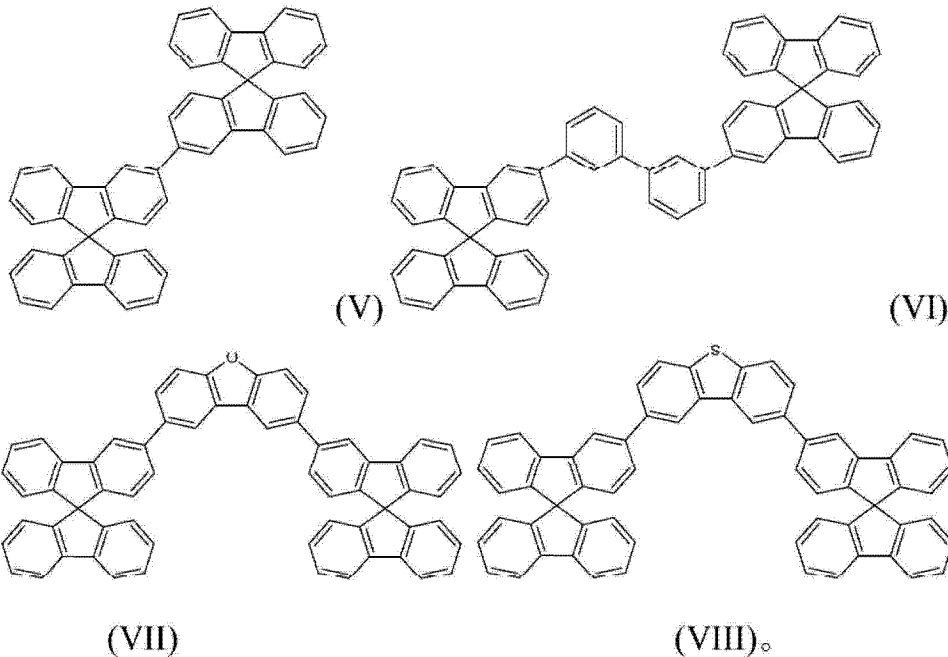
8. 根据权利要求 1、3 以及 5 到 6 中任一项所述的化合物,其中该杂环基团是由化学式 (IV) 来表示的



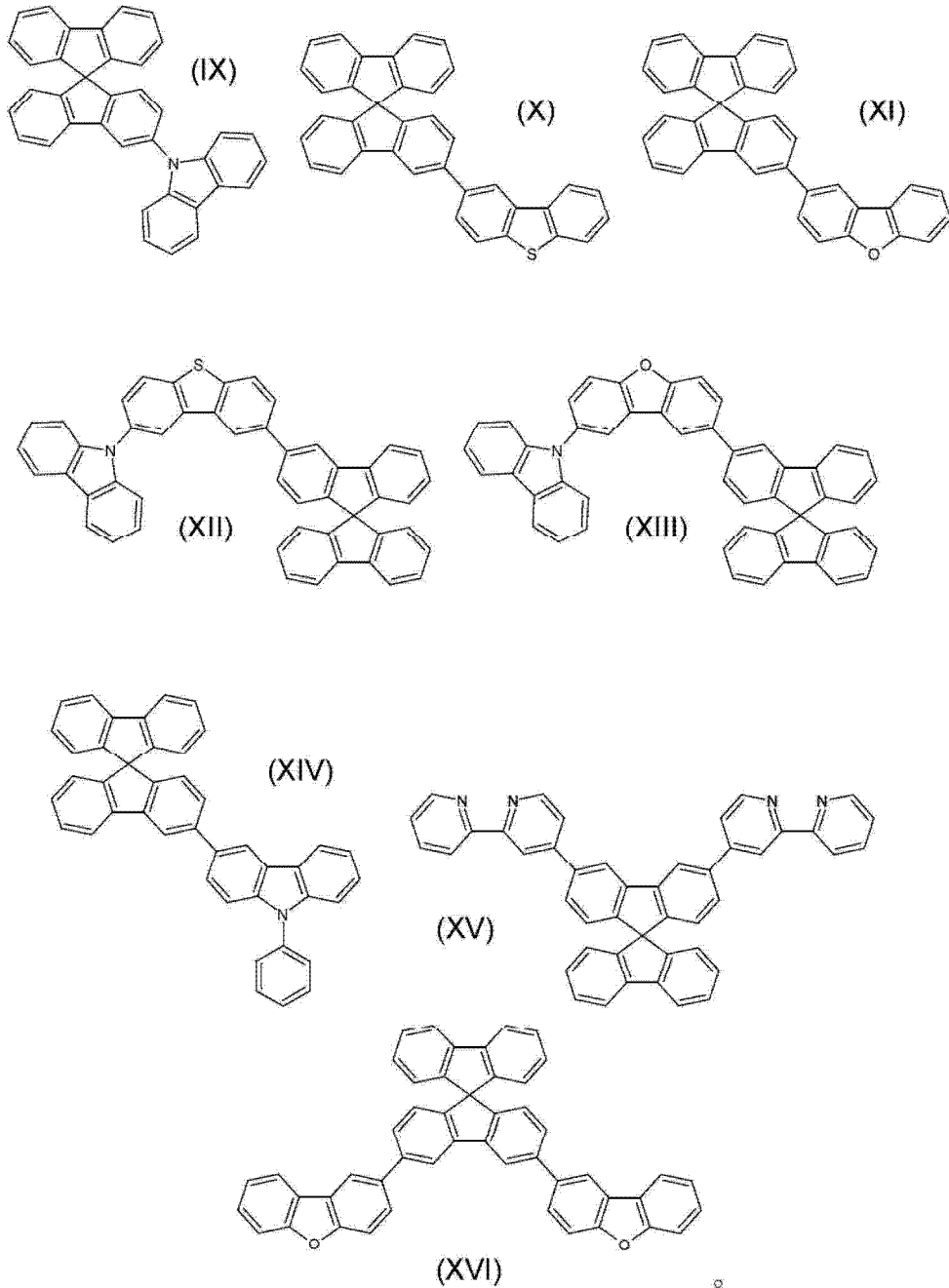
(IV)

其中 X_5 和 X_6 独立地选自非氢的取代基; 并且 s 和 t 独立地选自从 0 到 4 的整数。

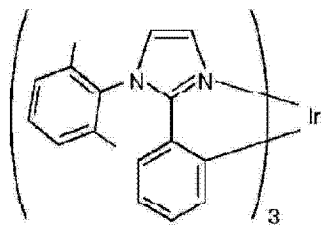
9. 根据权利要求 1 所述的化合物,由化学式 (V) 到 (VIII) 中的任一个来表示:



10. 根据权利要求 1 所述的化合物,由以下化学式中的任一个来表示:



11. 一种发光装置,包括权利要求 1 到 10 中任一项所述的化合物以及发光化合物。
 12. 如权利要求 11 所述的发光装置,其中该发光化合物包括以下化合物:



13. 如权利要求 1 到 10 中任一项所述的化合物在有机发光装置中的用途。
 14. 如权利要求 13 所述的用途,其中该装置是有机发光二极管。

用于发光装置的螺二芴化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及基于螺二芴的化合物以及包括所述化合物的发光装置。

背景技术

[0002] 对不同的有机发光装置一直在进行积极的研究和开发,特别是基于来自小有机材料的电致发光 (EL) 的那些装置。对于此类有机装置,形成形态上稳定的非晶态膜的能力是发展用于有机发光二极管 (OLED) 的小材料的关键要求。那是因为当一种小分子化合物被用作有机发光材料时,如果该化合物的分子过小并且其结构过于对称通常发生结晶。因此,当应用在一种有机发光层中时,该小分子化合物易于发生形态变化(诸如结晶),并且一旦形成结晶,它就对 OLED 的发光性质和使用寿命产生不利影响。

[0003] 在装置操作的过程中热应力能够导致从非晶态到在热力学上稳定的多晶态的相变,从而导致该装置的显著退化。其结果是,设计特征为高玻璃化转变温度 ($T_g > 150^\circ\text{C}$) 来稳定该非晶态的材料是决定性的。为了改进装置的稳定性来增加操作寿命,已经报道了几种主体材料。尤其是,设计具有螺连接的材料已经是一种非常成功的策略,获得了具有增强的形态稳定性同时保持其电-光功能的 OLED 材料。

[0004] US2006/0141287 披露了发光层,这些发光层包括一种含至少两种组分的混合物的固体有机材料。该第一主体组分是一种能够传输电荷的有机化合物,并且还形成了一种聚集体。该混合物的第二组分是一种能够传输电荷的有机化合物并且在与该第一主体组分混合时能够形成一种连续的且实质上无针孔 (pin-hole-free) 的层。在该参考文件中,作为第二组分,使用了不同的化合物诸如取代的芴衍生物、以及螺二芴衍生物,等等。

[0005] US2010/0072887 也披露了发光装置,这些装置是由含有机硒化合物的多个层制成的,这些化合物诸如二苯并硒吩、苯并 [b] 硒吩、或者苯并 [c] 硒吩衍生物。这些有机硒化合物可以用作磷光有机金属掺杂剂的主体。

[0006] 除了以上这些专利参考文献之外,存在着几个披露了螺二芴化合物的参考文献。在先进材料 (Weinheim, 德国) (2004), 16 (18), 1624-1629 中,就三线态激发态特性方面研究了基于咔唑和 9,9'-螺二芴 (螺) 构造单元的低聚物的主体,尤其是对和间互联的低聚物,适合于有效的可颜色调谐的三线态发射。在这个参考文献中,同样针对该低聚物预期了主体中对于蓝、绿、以及红光发射的空穴和电子注入的改进。此外,化学物理通讯 (2008), 461 (1-3), 9-15 同样包括了一系列螺连接的低聚芴和衍生物的模拟结果。

[0007] JP2010/027681 披露了 3,6-双-N-咔唑基-9,9'-螺二芴。

[0008] 然而,上述披露的材料中没有一种满足 OLED 应用所需要的全部要求,特别是对于高磷光效率(高三线态能量)的适当的能量水平,高的形态稳定性,而同时在该装置的可操作条件下维持其他高电-光和加工特性,诸如发射颜色、尺寸稳定性等等。因此,对开发能够满足以上指出的所有要求的新的主体材料一直存在需要。

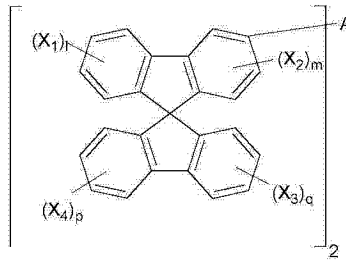
[0009] 发明概述

[0010] 出人意料地,已经发现一种基于螺二芴的、被适当取代基所取代的、如在所附权利

要求书中限定的化合物当它用在发光装置中的时候展示出了良好的寿命和良好的效率这两者。

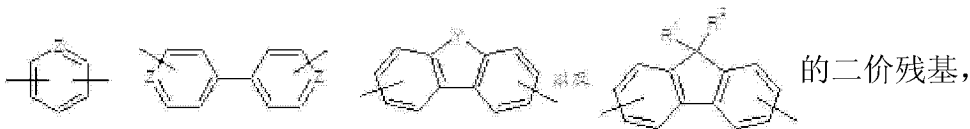
[0011] 在本发明的一个方面,由化学式 (I) 或 (II) 表示的化合物如以下提供的

[0012]



化学式 (I)

[0013] 其中 A 是一个单键或联苯、联三苯 (triphenyl)、



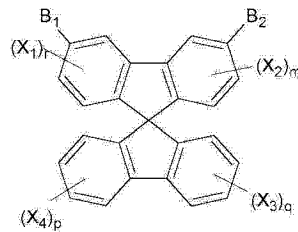
[0014] 在其每个中, 附接在这些碳原子上的一个或多个氢原子可以被一个非氢的取代基所代替, 其中 Z 是选自 N、O、S、以及 SiR 的任何一个, Y 是 N-R、O、S、Si (R)₂ 其中 R 是 C₁₋₂₀ 烷基或芳基, R¹ 和 R² 独立地选自氢和 C₁-C₂₀ 烷基;

[0015] X₁ 到 X₄ 是独立地选自非螺二芴基的取代基;

[0016] 1、p、和 q 独立地选自从 0 到 4 的整数;

[0017] m 是从 0 至 3 的一个整数,

[0018]



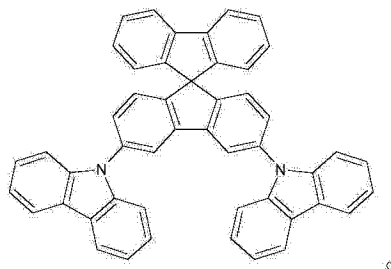
化学式 (II)

[0019] 其中 B₁ 和 B₂ 独立地选自氢以及一个杂环基团;

[0020] r 是从 0 至 3 的一个整数; 并且

[0021] X₁ 到 X₄、m、p、和 q 是如化学式 (I) 中所限定的, 前提是 B₁ 和 B₂ 不同时为氢, 除了具有以下化学式的 3,6- 双 -N- 咪唑基 -9,9'- 螺二芴之外

[0022]



[0023] 本发明的化合物可以用于不同的应用中,包括在 OLED、光电池、或有机半导体装置中。例如,这些化合物可以作为用于 OLED 中磷光发射物的一种有效的主体材料。本发明还提供了一种装置,优选是一种发光装置,该装置包括所述化合物。

[0024] 附图简要说明

[0025] 图 1 显示了具有单独的电子传输、空穴传输、以及发射层、连同其他层的有机发光装置。

[0026] 图 2 显示了实例 2 的装置的外部量子效率相对于亮度。

[0027] 图 3 显示了实例 2 的电致发光 (EL) 光谱。

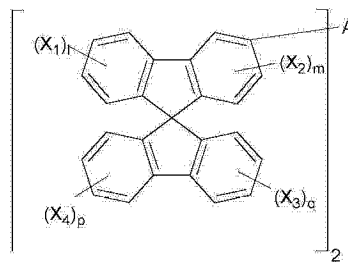
[0028] 图 4 显示了实例 2 的装置的使用寿命测试数据 (在 $L_0 = 2000\text{Cd/m}^2$ 时,亮度相对于时间)。

[0029] 实施方案的说明

[0030] 设计具有螺连接的材料已经是一种非常成功的策略,获得了具有增强的形态稳定性的同时而保持其电-光功能的 OLED 材料。这一概念是基于通过一个共用的 sp^3 -杂化的原子将具有相同或不同的功能(发射、电荷传输)的两个分子 π -系统进行连接的想法。除了螺连接之外,在本发明的一种化合物中,一个取代基被引入到具体的位置上以便控制本化合物的三线态能量。

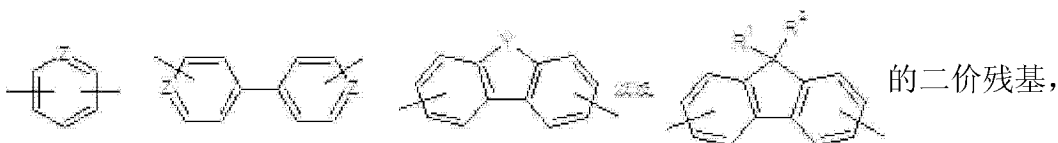
[0031] 本发明提供了一种主体材料,它可以由化学式 (I) 或 (II) 表示:

[0032]



化学式 (I)

[0033] 其中 A 是一个单键或联苯、联三苯、



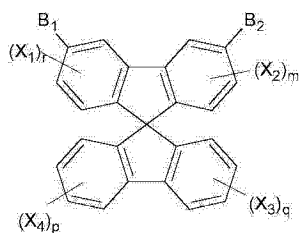
[0034] 在其每个中,附接在这些碳原子上一个或多个氢原子可以被一个非氢的取代基所代替,其中 Z 是选自 N、O、S、以及 SiR 的任何一个, Y 是 N-R、O、S、Si(R)₂ 其中 R 是 C₁₋₂₀ 烷基或芳基, R¹ 和 R² 独立地选自氢和 C₁-C₂₀ 烷基;

[0035] X₁ 到 X₄ 是独立地选自非螺二苄基的取代基,

[0036] 1、p 和 q 是从 0 到 4 的整数;

[0037] m 是从 0 至 3 的一个整数,

[0038]



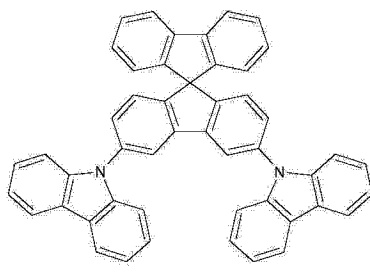
化学式 (II)

[0039] 其中 B_1 和 B_2 独立地选自氢以及一个杂环基团；

[0040] r 是从 0 至 3 的一个整数；并且

[0041] X_1 到 X_4 、 m 、 p 、和 q 是如化学式 (I) 中所限定的，前提是 B_1 和 B_2 不同时为氢，除了具有以下化学式的 3,6-双-N-咔唑基-9,9'-螺二芴之外

[0042]



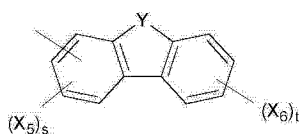
[0043] 尽管从化合物 II 中是明显的，但是在此可以清楚地提及， X_1 到 X_4 当在具有化学式 II 的化合物（即，在其中 m 、 p 、 q 和 r 中至少一个不是零的那些情况下）中存在时是不同于 B_1 和 / 或 B_2 的。

[0044] 在一些实施例中，该化合物是由化学式 (I) 来表示的并且 l 、 m 、 p 、以及 q 是 0。在其他实施例中，该化合物是由化学式 (II) 来表示的并且 m 、 r 、 p 、以及 q 是 0。

[0045] 根据本发明， A 、 B_1 、以及 B_2 在螺二芴环的间位置上被取代，因为该间位置上的取代应该打破在这些螺二芴部分与该分子的剩余部分之间的共轭，确保一个高的三线态能量，并且间位取代的螺二芴的低聚物与对位取代的这些相比具有更高的三线态能量，这样前者是更适合作为蓝色发射体的主体。此外，这些螺部分的存在产生了高的玻璃化转变温度并且促进了形态稳定的非晶相膜的形成，这些是 OLED 发射层中主体产生蓝光或白光的主要特征。

[0046] 在本发明的一个具体方面， A 是一个单键。另一方面， B_1 是氢并且 B_2 是杂环基团。该杂环基团可以优选地选自，但不限于：咔唑、二苯并噻吩、二苯并咪唑、吡啶、二苯并噻咯 (dibenzosilole)、以及联吡啶，这些中的每个任选地被一个或多个非氢的取代基所取代。在一个具体的实施例中，该杂环基团由化学式 (III) 表示

[0047]

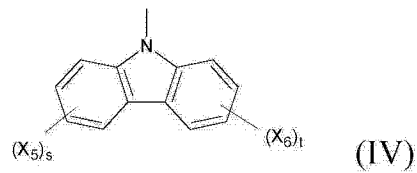


化学式 (III)

[0048] 其中 Y 是 $N-R$ 、 O 、 S 、 $Si(R)_2$ ，其中 R 是 C1-20 烷基或者 C1-20 芳基； X_5 和 X_6 独立地选自非氢的取代基；并且 s 是一个从 0 到 3 的整数并且 t 是一个从 0 到 4 的整数。

[0049] 在另一个实施例中,该杂环基团由化学式 (IV) 表示

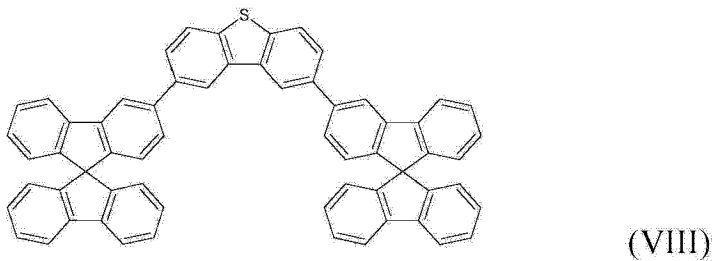
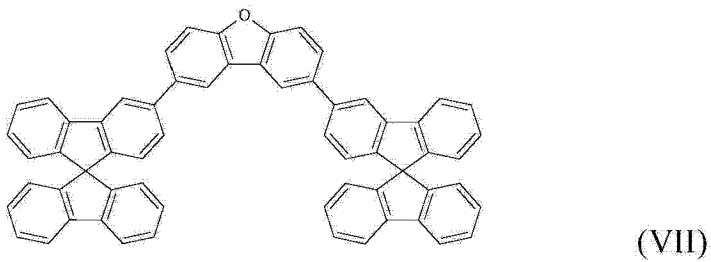
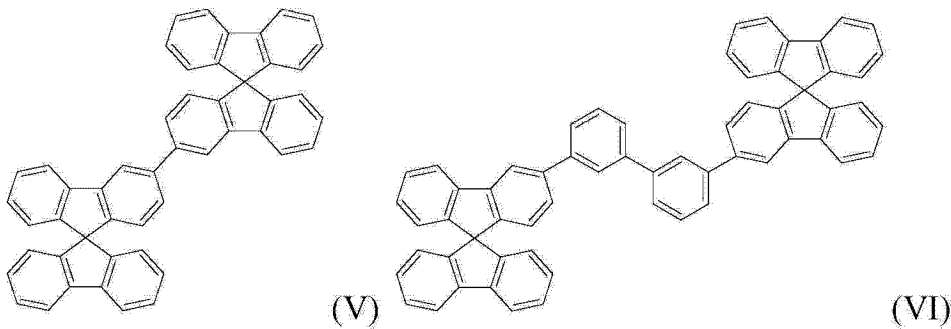
[0050]



[0051] 其中 X_5 和 X_6 独立地选自非氢的取代基;并且 s 和 t 独立地选自从 0 到 4 的整数。

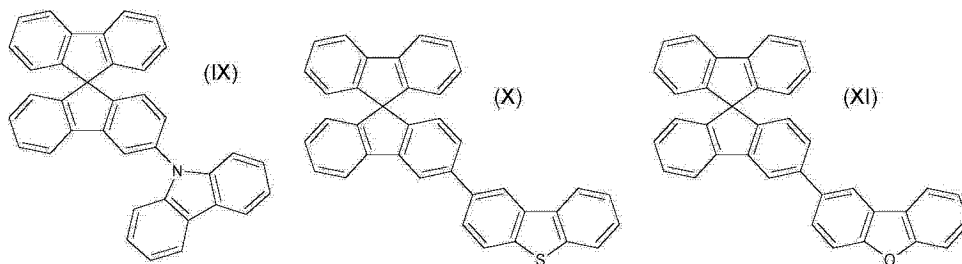
[0052] 在更具体的实施例中,本发明的化合物是由 (V) 到 (VIII) 化学式中任一者来表示的

[0053]

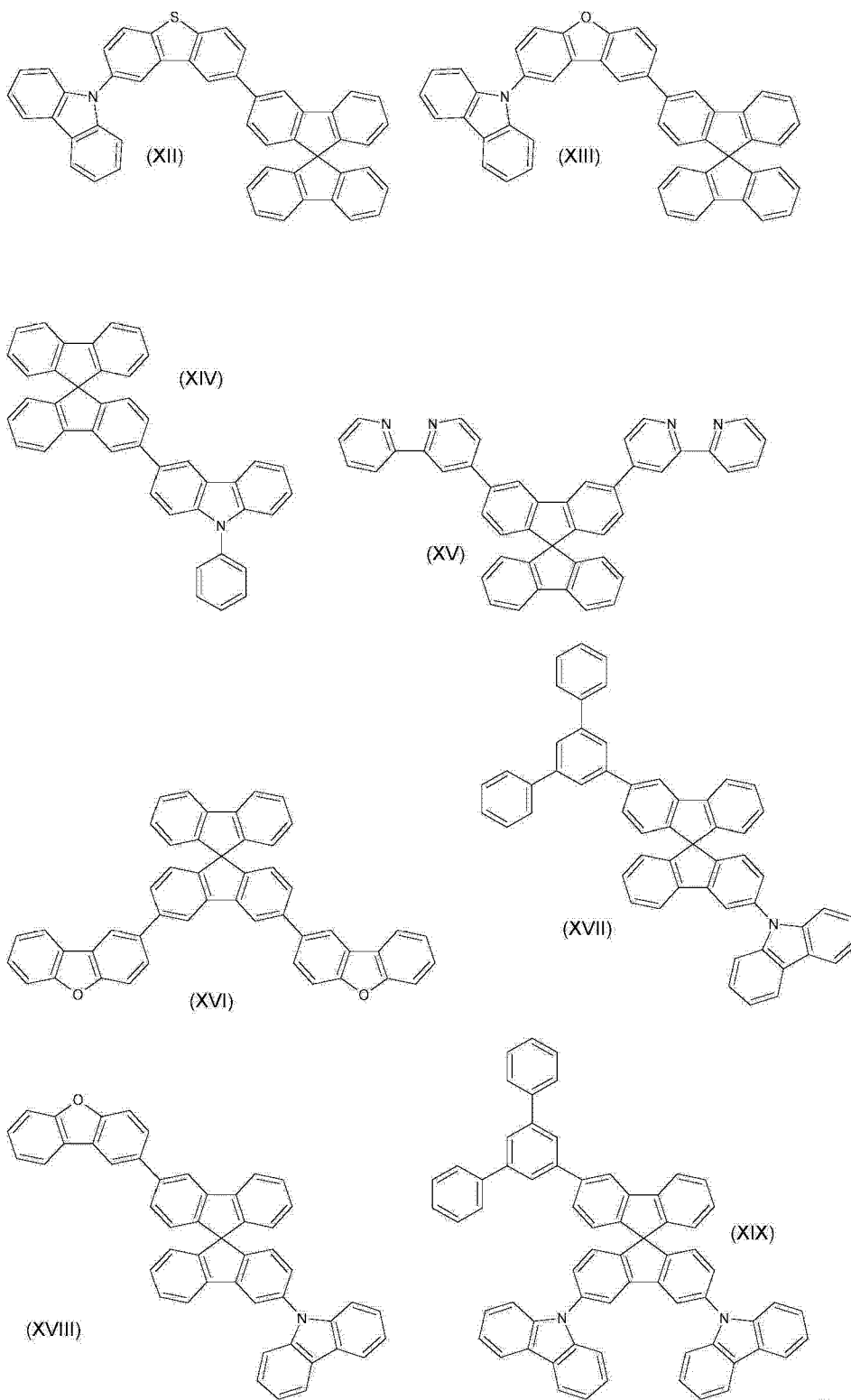


[0054] 在本发明的另一个具体的方面,这些化合物是由以下化学式 IX 到 XIX 中任一者来表示的

[0055]



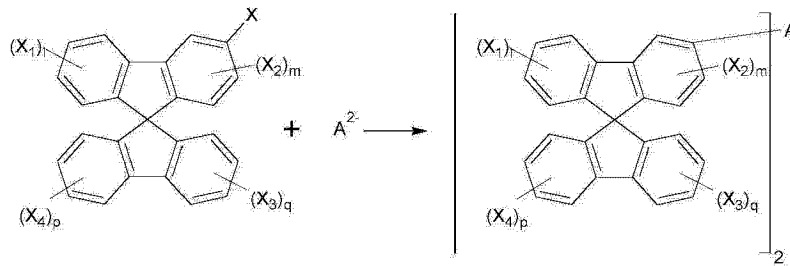
[0056]



[0057] 根据本发明的化合物的合成可以通过任何已知的方法来完成。总体而言,根据本发明的这些实施例,具有化学式 (I) 至 (II) 的化合物可以通过以下反应方案制备:

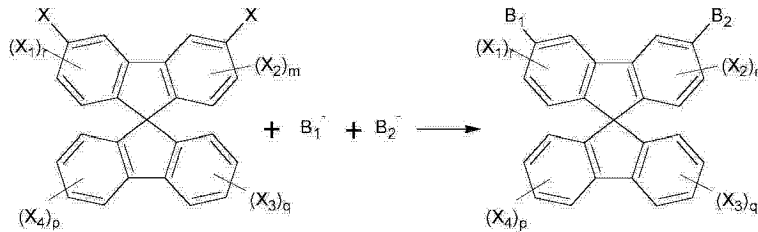
[0058] 方案 1

[0059]



[0060] 方案 2

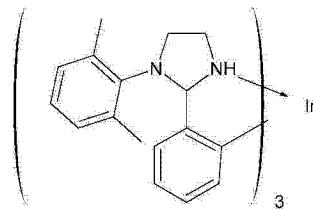
[0061]



[0062] 其中 X 是一个离去基团, 诸如卤素、优选溴原子。

[0063] 本发明是针对一种包括如以上的具有化学式 (I) 或 (II) 的螺二芴化合物以及一种发光化合物的发光装置。适合的发射化合物可以选自本领域已知的以及将来开发的那些, 包括但不限于一种如在 US2008/238305 中披露的由化学式 (XX) 表示的金属络合物:

[0064]



化学式 (XX)

[0065] 上述金属络合物, 具体地是铱络合物, 在光谱的可见区域中可以呈现出一种磷光发射。在具体实施例中, 该发射化合物在光谱的蓝色区域中呈现出一种磷光发射。

[0066] 本发明的另一个方面涉及一种含化学式 (I) 或 (II) 的化合物以及一种发光化合物 (尤其是一种金属络合物) 的 OLED。

[0067] 本发明的另一个方面涉及一种化学式 (I) 或 (II) 的化合物以及一种发光化合物 (如一种金属络合物) 如以上限定的在 OLED 中的用途。

[0068] 该 OLED 器件总体上包括:

[0069] 一个玻璃基板;

[0070] 一个总体上透明的阳极, 例如铟锡氧化物 (ITO) 阳极;

[0071] 一个空穴传输层 (HTL);

[0072] 一个发射层 (EML);

[0073] 一个电子传输层 (ETL); 以及

[0074] 一个总体上金属的阴极, 如一个 Al 层。该发射层包括主体材料并且还包括一种发射材料 (掺杂剂)。该发射材料被适配为当在该装置上施加电压时发光。该发射材料可以是一种磷光发射体, 更确切地说是一种铱络合物, 如由以上化学式 (IX) 所表示的那些。这

些层是本领域熟知的,如描述于 US2010/0190984 中,其披露内容通过引用以其全文结合在此。

[0075] 如果该发射材料被用作包括螺二芴化合物的一个主体层中的掺杂剂,那么相对于该主体层和该掺杂剂的总重量,它总体上的使用量为至少 1wt%、确切地至少 3wt%、并且更确切地至少 5wt%。此外,它总体上的使用量为最多 30wt%、确切地最多 25wt%。

[0076] 本发明还涉及根据本发明的化合物在 OLED、光电池、或有机半导体装置中的用途。

[0077] 实例

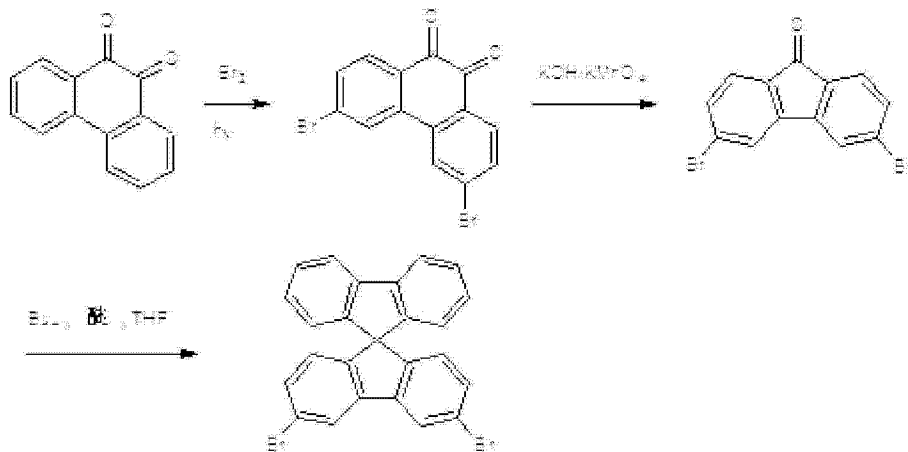
[0078] 以下将参考各实例以及对比实例对本发明进行详细说明。然而这些实例不应在任何意义上解释为限制本发明的范围。此外,除非另外说明,单位是以按重量计表达的。

[0079] 合成方法

[0080] 在惰性气氛下实现所有反应。所使用的这些硼酸酯是购买的或者通过常用方法来合成的。这些溶剂和试剂按收到时来使用。在装置中测试的所有产品用升华纯化了两次。

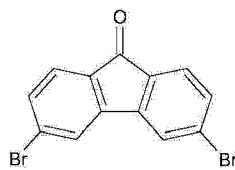
[0081] 合成实例 1

[0082]



[0083] 3,6-二溴-芴酮

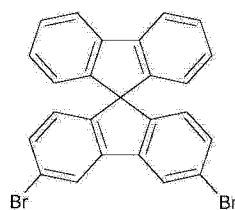
[0084]



[0085] 该化合物遵循 Yong Cao 等人 (先进材料 (Advanced Materials) (2008), 20, 2359-2364) 的方法进行合成。

[0086] 3,6-二溴-螺二芴 (3,6-Di-Br-SBF)

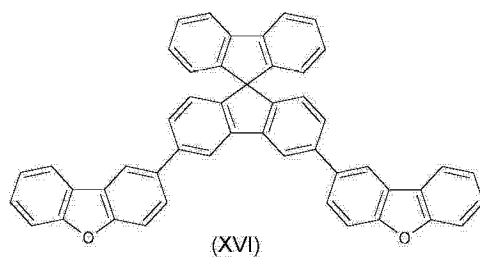
[0087]



[0088] 遵循下文关于 3-溴螺二芴的形成而使用的方法,以 48% 的产率分离出了二溴化合物。

[0089] 化合物 XVI

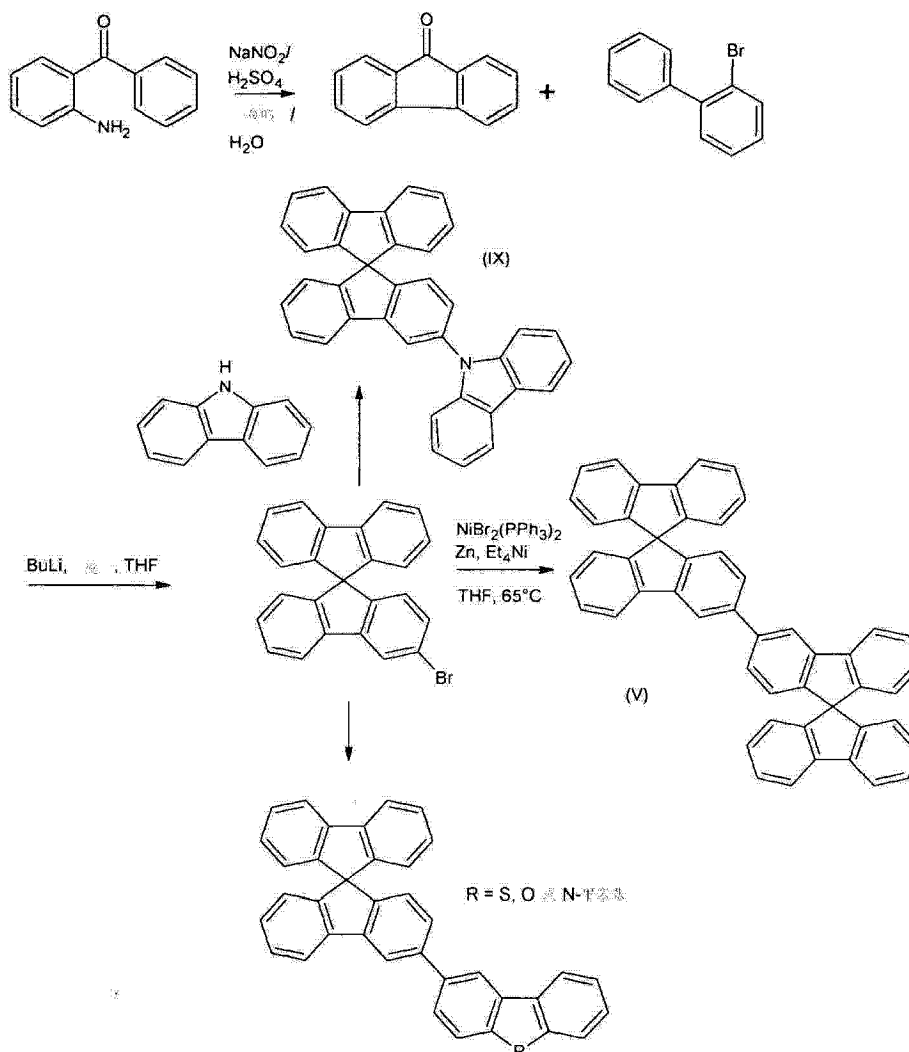
[0090]



[0091] 将 3 当量的二苯并呋喃 (17.1mmol) 和 3,6-Di-Br-SBF (5.7mmol) 的硼酸酯溶解在甲苯中。然后添加催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 Na_2CO_3 、以及 EtOH 并且将该介质加热回流 24 小时。在蒸发和常规处理 (work-up) 之后,回收了一种白色固体,并且快速色谱法提供了所希望的产品 (产率 60%)。

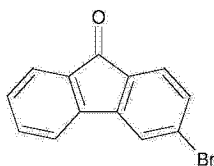
[0092] 合成实例 2-6

[0093]



[0094] 3-溴-苯酮

[0095]

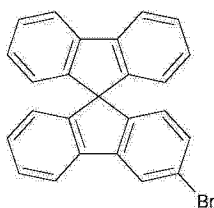


[0096] 在一个三通烧瓶中将 60ml 水加入 8.9ml 的 HCl (37% w/w, 2.1 当量) 中并且将该介质冷却至 0°C。在 0°C 下滴加溶解在 50ml 水中的 NaNO₂ (1.5 当量)。加完时, 小心地加入溶解在丙酮 / 水 (400/230ml) 的混合物中的 4-氨基-2-溴二苯甲酮 (一当量, 15.0g, 51.6mmol)。30 分钟后在室温下, 将该混合物在 60°C 下加温 3 小时。

[0097] 用二氯甲烷萃取并且将有机相蒸发之后, 回收了一种棕色固体 (17.4g) 并且进行快速柱色谱法。用己烷结晶之后回收纯的化合物 (4.2g, 32% 的产率)。

[0098] 3-溴-螺二芴 (3-SBF)

[0099]

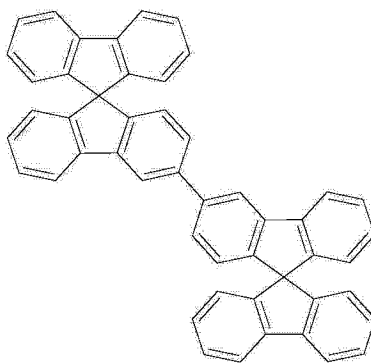


[0100] 用 3-溴芴酮在两个步骤中制造这种化合物。首先, 将 2-溴联苯 (1.05 当量, 4.0g, 16.5mmol) 溶解在 102ml 的无水乙醚 (Et₂O) 中。将该溶液冷却至 -60°C 并且逐滴加入 n-BuLi (1.16 当量)。在此温度下 10 分钟之后, 出现一种白色沉淀, 当将介质加温至室温时该沉淀被再溶解。然后加入 3-溴芴酮并且将反应混合物维持在 45°C 下过夜。

[0101] 加入 NH₄Cl (5% aq., 260ml) 并且用 Et₂O 萃取之后, 获得了 7.0g 的醇。将该固体溶解在 141ml 的 AcOH 中并且通过加入 78ml 的 HCl / 二氧六环 (20 当量) 进行水解。溶剂蒸发之后, 对该固体进行色谱分析从而提供 5.86g 的目标化合物 (产率为 94%)。

[0102] 二螺二芴 (化合物 V)

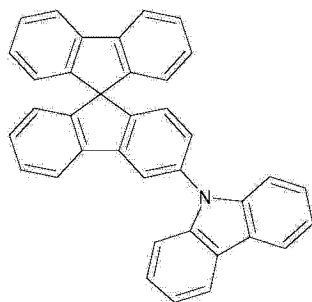
[0103]



[0104] 在室温下将 3-BrSBF (5.3g, 14.5mmol) 溶解在 125ml 的无水 THF 中。将 Zn (1.54 当量) 和 Et₄Ni (1 当量) 添加到该反应中并且将该整个混合物加热 2 小时至 65°C。然后添加 NiBr₂(PPh₃)₂ 并且将该介质加温至回流 72 小时。在该反应过程中, 可以添加 0.05 当量的镍催化剂。在 48 小时之后, 停止该反应并且通过硅胶垫来过滤该反应介质。在快速层析之后, 以 30% 的产率 (m = 1.41g) 回收了该二聚体。

[0105] 3-N-咪唑-螺二芴 (化合物 IX)

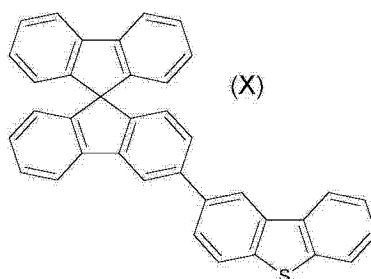
[0106]



[0107] 在室温下将 Pd-双-二苯亚甲基丙酮 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (催化剂, 4% mol) 以及三叔丁基膦 $\text{P}(\text{tBu})_3$, 0.2 当量) 引入位于一个二颈烧瓶中的甲苯中。在氮气下 15 分钟之后, 引入其他试剂 (3Br-SBF (1.9g, 4.8mmol)、咪唑 (0.84g, 5.0mmol) 以及 tBuO Na (1.44g, 15mmol) 并且将该反应介质在 90°C 加热 3 小时。在过滤和溶剂蒸发之后, 对该固体进行快速层析以提供 1.7g 的化合物 IX (产率 74%, 3.5mmol)。

[0108] 3-二苯并噻吩-螺二茱 (化合物 X)

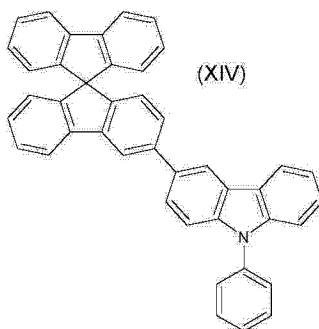
[0109]



[0110] 以与化合物 XI 相同的方式来制备化合物 X, 以下除了使用二苯并噻吩的硼酸酯来替代二苯并呋喃的硼酸酯 (产率 65%)。

[0111] 3-(N-甲基-咪唑)-螺二茱 (化合物 XIV)

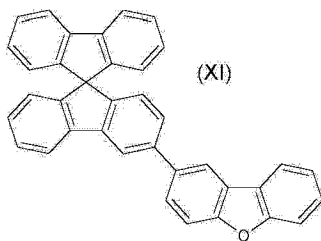
[0112]



[0113] 向一个含有 N-甲基-3-硼酸酯咪唑 (5.3mmol, 2.1 当量)、3-Br-SBF (1 当量, 2.5mmol, 1.0g) 以及 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2% mol, 58mg) 的烧瓶中, 添加甲苯 (50ml)、EtOH (10ml) 和 5 当量 2M 的 Na_2CO_3 水溶液 (5 当量)。在回流下搅拌 2 天之后, 将该反应冷却并且用乙醚来萃取该产品。将这些有机相用水和盐水进行洗涤。在经无水 MgSO_4 干燥并且真空蒸发溶剂之后, 通过快速层析法来回收该产品 ($m = 1.4\text{g}$, 产率 95%)。

[0114] 3-二苯并呋喃-螺二茱 (化合物 XI)

[0115]



[0116] 关于化合物 XVI, 将二苯并呋喃 (9.1mmol) 和 3-Br-SBF (5.7mmol) 的硼酸酯溶解在甲苯中。然后添加催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 Na_2CO_3 、以及 EtOH, 并且将该介质加热回流 20 小时。在蒸发和常规处理之后, 回收了 4.5g 的固体, 并且快速色谱法提供了 1.56g 的纯产品 (产率 54%)。

[0117] 本发明的螺二芬化合物的表征

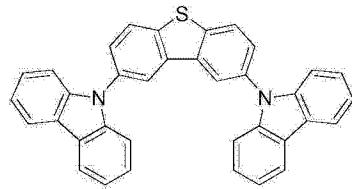
[0118] 通过高真空热蒸发来制造所有的装置实例, 除了通过旋涂技术沉积的空穴注入层之外。该阳极电极为 120nm 的铟锡氧化物 (ITO)。该阴极由 1nm 和 LiF 接着 100nm 的 Al 组成。所有装置在制造之后立即是通过一个在氮手套箱 ($< 1\text{ppm}$ 的 H_2O 和 O_2) 中环氧树脂密封的玻璃盖来包封的, 并且将一个湿气吸收器结合在该包装的内部。这些装置任选地且电力地用来自 HAMAMATSU 的 C9920-12 外量子效率测量系统来进行表征。EQE 是指以 % 表示的外量子效率, PE 是指以 lm/W 表示的功率效率, 而 CIE 是指 1931 国际照明委员会 (CIE) 坐标。寿命测试是通过在室温下以连续电流来驱动这些装置来完成的。LT50 是寿命的测试结果并且对应于当以一个恒定电流来驱动该装置时光输出以初始值的 50% 减少的时间。

[0119] 实例 1 和 2 的有机堆叠体顺序地由以下项组成: 从 ITO 表面, 60nm 的通过旋涂沉积并且在热板上在 200°C 干燥 10 分钟的 Plexcore OC AQ-1100 (从 Plextronics 供应); 30nm 的 N, N' - 双 (萘-1-基)-N, N' - 双 (苯基)-联苯胺 (\square -NPD), 作为空穴传输层 (HTL), 30nm 的掺杂有 9%、12.5% 或 15% 的 mc3 (具有化学式 20 的 Ir-络合物) 化合物 V 或化合物 IX, 作为发射层 (EML); 5nm 的 3,3' - 二 (9H-咔唑-9-基) 联苯基 (mCBP), 作为阻挡层 (BL); 以及 40nm 的双 (2-甲基-8-羟基喹啉盐)-4-(苯基喹啉) 铝 (BA1q) 作为电子传输层 (ETL)。

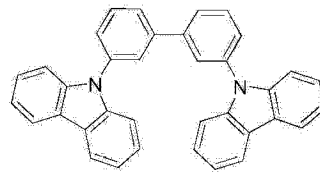
[0120] 类似于实例 1 和 2 来制造对比实例 1 和 2, 除了 DCzT 在对比实例 1 中用作主体材料和阻挡层之外, 连同三 (8-羟基-喹啉) 铝 (Alq3) 作为 ETL; 而 mCBP 用作对比实例 2 中的主体材料。

[0121] 表 1 中汇总了这些装置结构而表 2 中显示了这些装置对应的测量结构。百分比是以 wt% 计的。如在此使用的, DCzT、mCBP、化合物 V 和化合物 IX 具有以下结构:

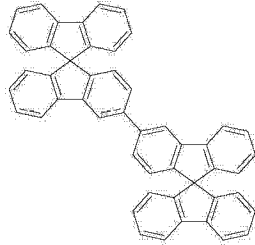
[0122]



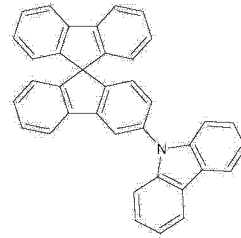
DCzT



mCBP



化合物 V



化合物 IX

[0123] 表 1.

装置	HIL	HTL	主体	掺杂剂	BL	ETL
对比实例 1	Plexcore 60 nm	NPD 30 nm	DCzT	mc3 12.5%	DCzT 5 nm	Alq3 40 nm
对比实例 2	Plexcore 60 nm	NPD 30 nm	mCB P	mc3 9%	mCBP 5 nm	BAIq 40 nm
实例 1	Plexcore 60 nm	NPD 30 nm	Cpd. V	mc3 15%	mCBP 5 nm	BAIq 40 nm
实例 2	Plexcore 60 nm	NPD 30 nm	Cpd. IX	mc3 15%	mCBP 5 nm	BAIq 40 nm

[0124] 如表 2 中所示,本发明的主体材料展示了与对比实例相比更佳效率和寿命。具体地说,在 $1000\text{Cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下,这些装置的寿命结果显示结合有本发明的主体材料的装置与这些对比实例相比较具有至少 20% 的改进。

[0125] 表 2.

装置实例	$1000\text{ cd}/\text{m}^2$			
	EQE	PE	CIE (x,y)	LT50 (小时)
对比实例 1	13.4	16.2	0.24/0.47	1260
对比实例 2	12.7	10.4	0.21/0.44	1400
实例 1	9.3	7.5	0.22/0.46	150
实例 2	11.4	10.7	0.22/0.45	1700

[0126] 本领域普通技术人员将清楚的是,可对本发明做出不同的变更和改变而不背离本发明的精神和范围。因此,意欲使本披露涵盖本发明的这些变更和改变,前提是它们在所附的权利要求及其等效物的范围之内。

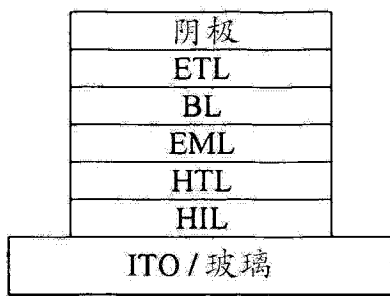


图 1

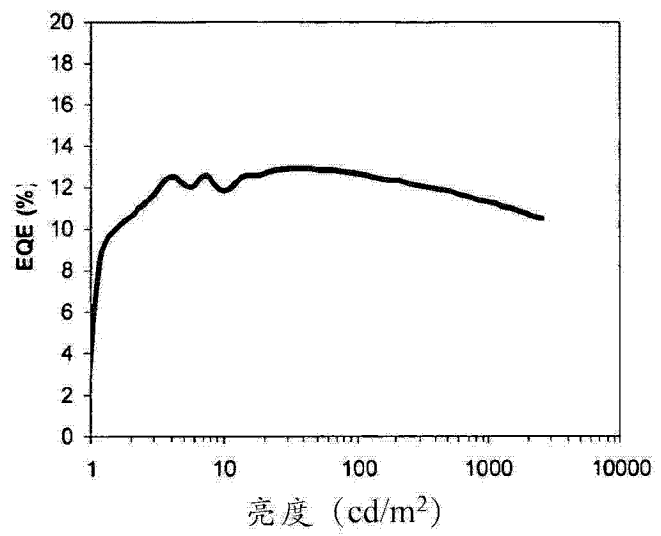


图 2

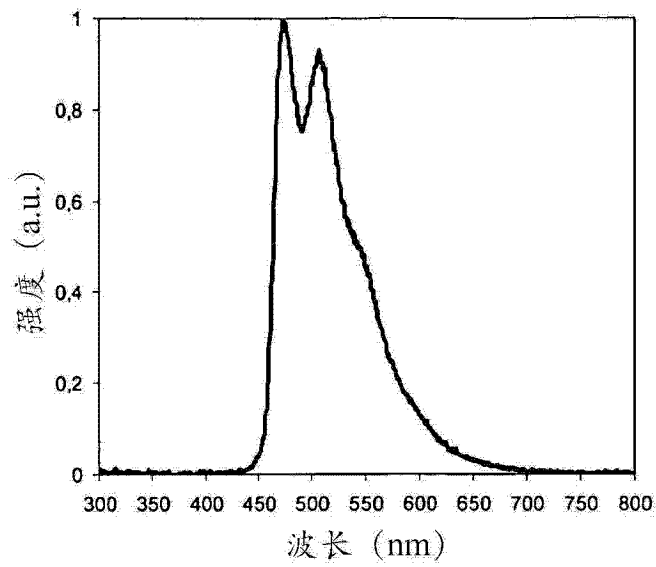


图 3

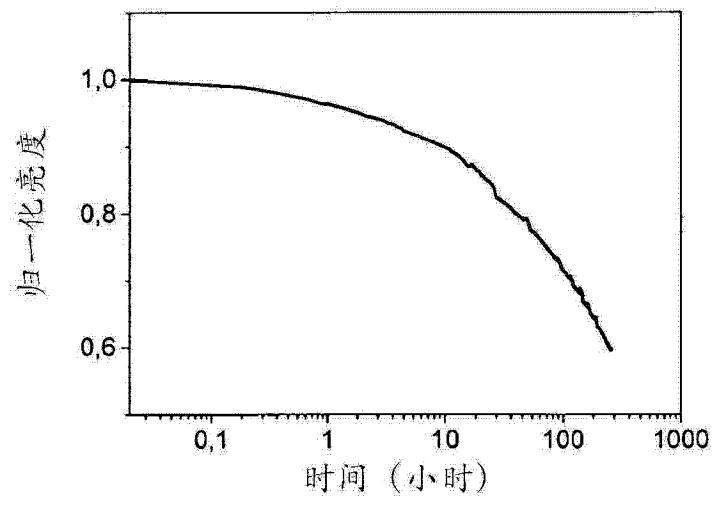


图 4

专利名称(译)	用于发光装置的螺二苈化合物		
公开(公告)号	CN103283308A	公开(公告)日	2013-09-04
申请号	CN201180059874.9	申请日	2011-10-07
[标]申请(专利权)人(译)	索尔维公司		
申请(专利权)人(译)	索尔维公司		
当前申请(专利权)人(译)	索尔维公司		
[标]发明人	J 毛诺里 E 奥尔塞利 D 巴斯库尔		
发明人	J.毛诺里 E.奥尔塞利 D.巴斯库尔		
IPC分类号	H05B33/20 H01L51/00 C07C25/22 H01L51/50		
CPC分类号	C07D209/86 C07D307/91 C07D333/76 C07D405/04 C07D409/04 H01L51/0056 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 C07C13/72 C07C2603/94 C09K2211/185 H01L51/5016 H05B33/20 H01L51/0058		
代理人(译)	林森		
优先权	2010187159 2010-10-11 EP		
其他公开文献	CN103283308B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

由化学式(I)或(II)表示的化合物。化学式(I)其中A是一个单键或联苯、联三苯、以及中的二价残基，在其每个中，附接在这些碳原子上的一个或多个氢原子可以被一个非氢的取代基所代替，其中Z是选自N、O、S、以及SiR的任何一个，Y是N-R、O、S、和Si(R)₂其中R是C₁₋₂₀烷基或芳基，R₁和R₂独立地选自氢或C₁₋₂₀烷基；X₁到X₄是独立地选自非螺二苈基的取代基，A，B₁或B₂；l、p和q是在从0到4的整数；m是从0至3的一个整数，化学式(II)其中B₁和B₂独立地选自氢以及一个杂环基团；r是从0至3的一个整数；并且X₁到X₄、m、p、和q是如化学式(I)中所限定的，前提是B₁和B₂不同时为氢。同样地对此类化合物在OLED中的用途提出了权利要求。

