

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580021864.0

[51] Int. Cl.

*C09K 11/06 (2006.01)*

*H05B 33/14 (2006.01)*

*H01L 51/54 (2006.01)*

*H01L 51/30 (2006.01)*

*C07D 471/04 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年6月6日

[11] 公开号 CN 1977029A

[22] 申请日 2005.6.20

[21] 申请号 200580021864.0

[30] 优先权

[32] 2004.6.29 [33] EP [31] 04103025.5

[86] 国际申请 PCT/EP2005/052841 2005.6.20

[87] 国际公布 WO2006/003090 英 2006.1.12

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.28

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 H·雅马摩托 N·丹

P·A·范德沙夫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 赵苏林

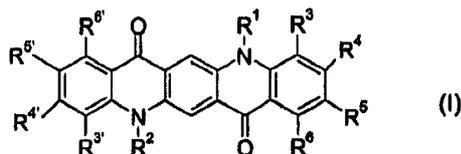
权利要求书 11 页 说明书 39 页

[54] 发明名称

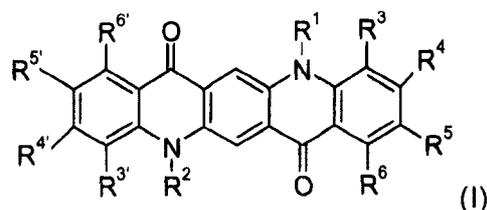
荧光喹吡啶酮

[57] 摘要

本发明涉及通式(I)的化合物,其制备方法,以及用于制备油墨、着色剂、着色塑料、涂料、非击打式打印材料、滤色器、化妆品、聚合物油墨颗粒、调色剂;作为荧光示踪剂;在变色介质、在固体染料激光和场致发光器件中的用途。包含根据本发明的组合物的发光器件具有高电能利用率和高发光度。



## 1. 通式 (I) 的化合物,



其中

$R^1$  和  $R^2$  可相同或不同, 选自可被氟、氯或溴取代的  $C_1$ - $C_{25}$  烷基; 可被  $C_1$ - $C_4$  烷基、环烷基取代 1-3 次的烯丙基; 可通过苯基缩合 1 次或 2 次的环烷基, 其中苯基可被  $C_1$ - $C_4$  烷基、卤素、硝基或氰基取代 1-3 次; 链烯基、环烯基、炔基、卤烷基、卤链烯基、卤炔基、酮或醛基、酯基、氨基甲酰基、酮基、甲硅烷基、硅氧烷基、 $A^3$  或  $-CR^7R^8-(CH_2)_m-A^3$ , 其中

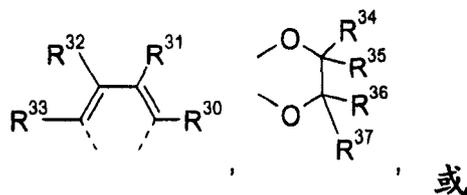
$R^7$  和  $R^8$  相互独立地代表氢或  $C_1$ - $C_4$  烷基, 或可被  $C_1$ - $C_4$  烷基取代 1-3 次的苯基,

$A^3$  代表芳基或杂芳基, 特别是可被  $C_1$ - $C_8$  烷基和/或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基, 且  $m$  代表 0、1、2、3 或 4,

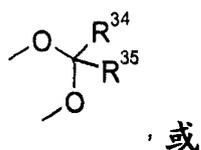
$R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^6$  和  $R^{6'}$  相互独立地代表氢、卤素、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、卤素取代的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基硫代、环烷基、非必需地取代的芳基或芳烷基, 其中取代基是烷氧基、卤素或烷基,

$R^4$  和  $R^{4'}$  相互独立地是  $R^3$  或基- $NAr^1Ar^2$ ,

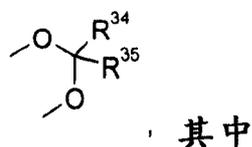
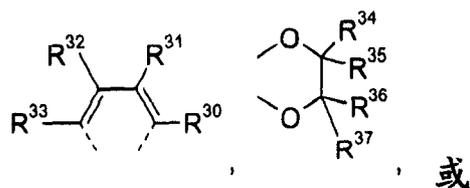
$R^5$  和  $R^{5'}$  相互独立地是  $R^3$  或基- $NAr^3Ar^4$ , 或



$R^{3'}$  与  $R^{4'}$  和/或  $R^3$  与  $R^4$  一起是基



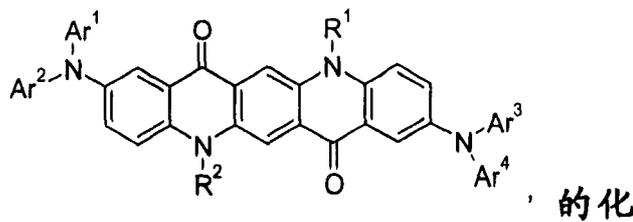
$R^{5'}$  与  $R^{6'}$  和/或  $R^5$  与  $R^6$  一起是基



$R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  和  $R^{33}$  相互独立的是氢、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、卤素取代的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基或  $C_1$ - $C_{28}$  烷基硫代，

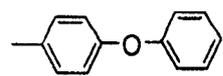
$R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  和  $R^{37}$  相互独立的是氢、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、卤素取代的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基或  $C_1$ - $C_{28}$  烷基硫代，

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  和  $Ar^4$  相互独立的是可非必需地被取代的芳基，或可非必需地被取代的杂芳基，条件是至少一个基  $R^4$ 、 $R^4'$ 、 $R^5$  和  $R^5'$  是

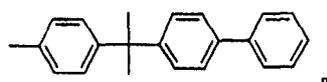


基- $NAr^1Ar^2$  或  $-NAr^3Ar^4$ ，和通式

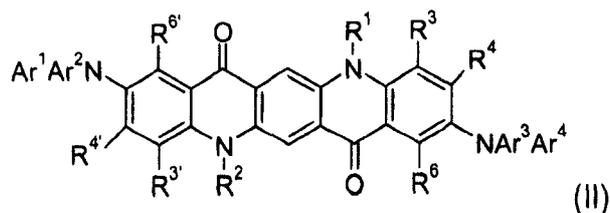
合物，其中不包括  $R^1 = R^2 = C_2H_5$  和  $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 =$



，以及  $R^1 = R^2 = Ph$  和  $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 =$

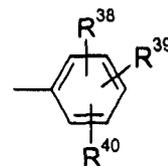


## 2. 权利要求 1 的化合物，如通式 (II)

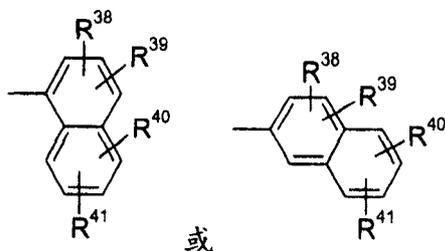


其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^3'$ 、 $R^4$ 、 $R^4'$ 、 $R^6$ 、 $R^6'$  的定义如权利要求 1，且



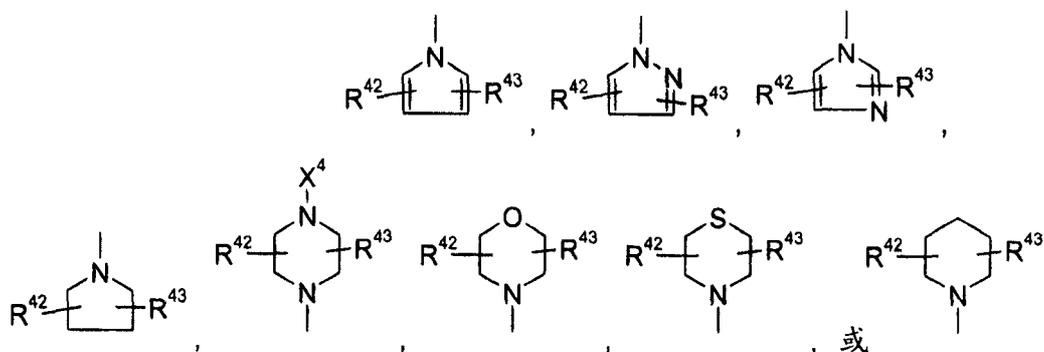
$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  和  $Ar^4$  相互独立的是基- $Ar^5-X^1-Ar^6$ ,



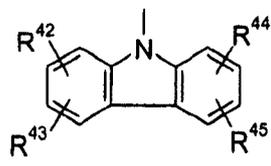
或

, 或  $Ar^1$  与  $Ar^2$  和/或  $Ar^3$  与  $Ar^4$  与它们结合

的氮原子一起形成 5 或 6 节杂环, 例如

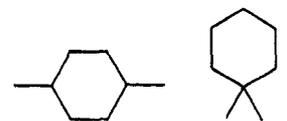


它们可用 1 个或 2 个非必需地取代的苯基缩合, 例如

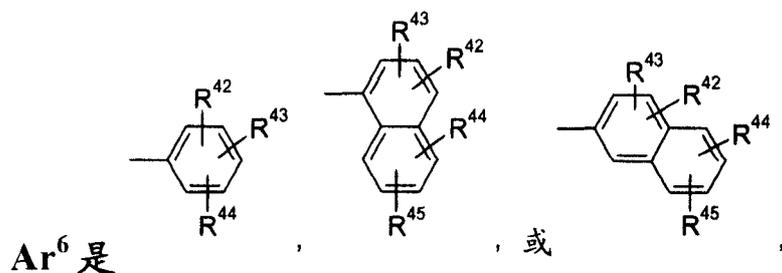
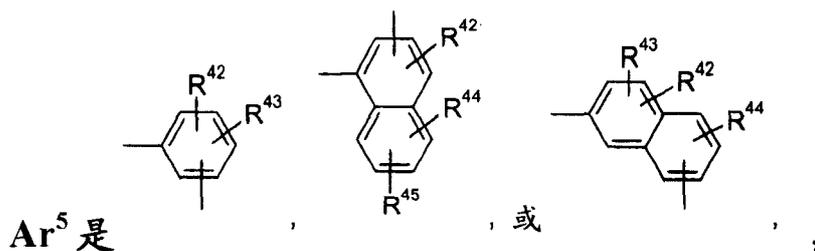


其中

$X^1$  是  $-C(X^2)(X^3)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、



$-(C_xH_{2x})-O-(C_yH_{2y})-$ , 其中每个  $x$  和  $y$  是 0 - 20 的整数, 且没有  $x+y=0$  的情况; 带有至少两个碳原子的取代或未取代的烯基、带有至少两个碳原子的取代或未取代的亚烷基、带有至少两个碳原子的取代或未取代的脂环基,

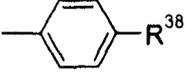


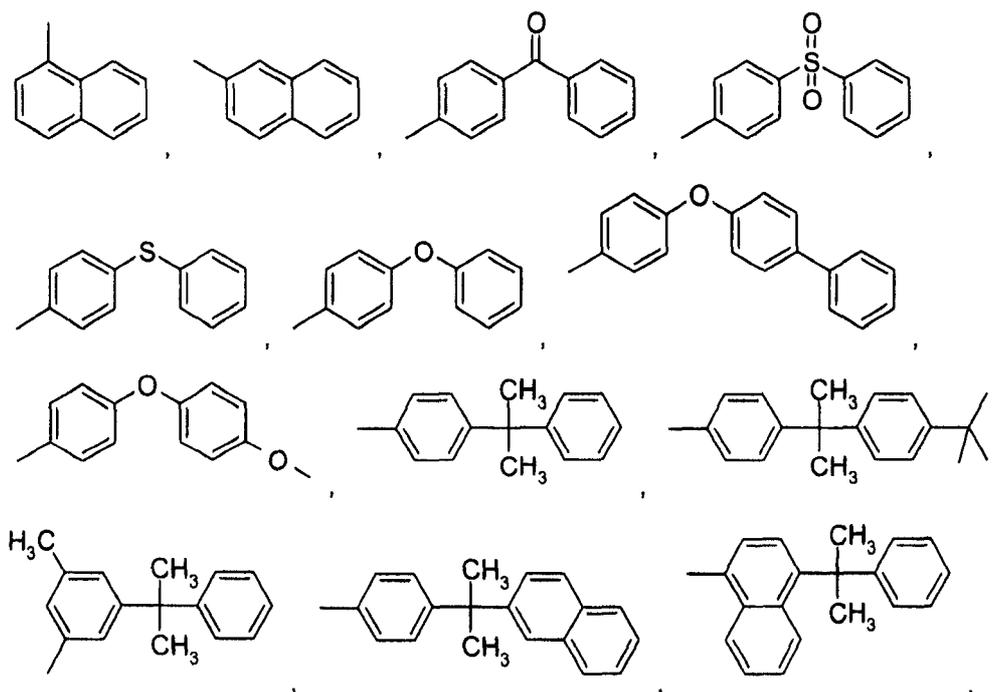
X<sup>2</sup> 和 X<sup>3</sup> 相互独立的代表氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、卤素取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，  
或可用 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基和/或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷氧基取代 1-3 次的苯基，

X<sup>4</sup> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、卤素取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，或可用 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基  
和/或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷氧基取代 1-3 次的苯基，

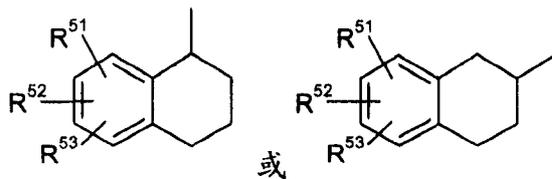
R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>44</sup> 和 R<sup>45</sup> 相互独立的表示氢、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>  
烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷氧基，或苯基。

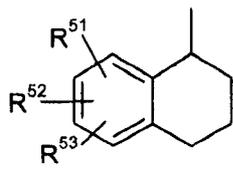
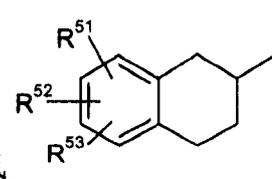
3. 权利要求 2 的化合物，其中 Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup> 和 Ar<sup>4</sup> 相互独立的

是基 , 其中 R<sup>38</sup> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；



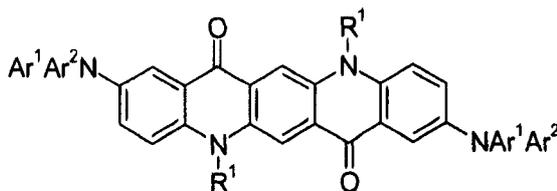


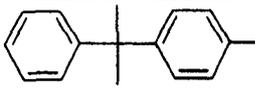
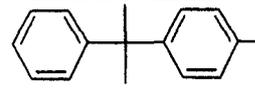


取代1-3次，特别是  或 ，其中  $R^{51}$ 、 $R^{52}$  和  $R^{53}$  相互独立的是氢、 $C_1$ - $C_8$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  烷氧基、卤素和氰基； $C_5$ - $C_{12}$  环烯基，特别是环己烯基，它可被  $C_1$ - $C_4$  烷基或  $C_1$ - $C_4$  烷氧基取代1-3次； $C_6$ - $C_{14}$  芳基，特别是苯基、联苯基、1-或2-萘基，它可被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代1-3次；或  $-CR^7R^8-(CH_2)_m-A^3$ ，其中

$R^7$  和  $R^8$  代表氢或  $C_1$ - $C_4$  烷基， $A^3$  代表苯基、1-或2-萘基，它可被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代1-3次；且  $m$  代表0或1。

5. 权利要求1的化合物，选自

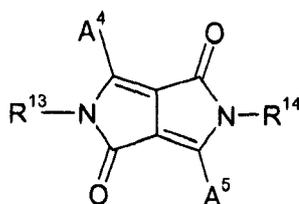


化合物	$R^1$	$Ar^1$	$Ar^2$
QA-2	$n-C_6H_{13}$	苯基	苯基
QA-3	$n-C_6H_{13}$		
QA-4	$n-C_6H_{13}$	甲苯基	甲苯基
QA-5	$n-C_6H_{13}$	2-萘基	苯基
QA-7	$CH_3$	苯基	苯基
QA-10	$CH_3$	2-萘基	苯基
QA-11	$C_2H_5$	苯基	苯基
QA-12	苯基	苯基	苯基
QA-13	2-环己烯	苯基	苯基
QA-14	2-环己烯	1-萘基	苯基
QA-15	2-环己烯	4-甲苯基	4-甲苯基
QA-16	2-环己烯	2-萘基	苯基

QA-17	环己烷	苯基	苯基
QA-18	环己烷	1-萘基	苯基
QA-19	环己烷	4-甲苯基	4-甲苯基
QA-20	环己烷	2-萘基	苯基

6. 包含从发色团和主发色团的组合物，其中从发色团的吸收光谱被主发色团的荧光发射光谱覆盖，其中主发色团是光致发光发射峰在500 - 720nm，优选520 - 630nm，最优选540 - 600nm的二酮基吡咯并吡咯，且其中从发色团是权利要求1 - 5任何一个的通式(I)的化合物。

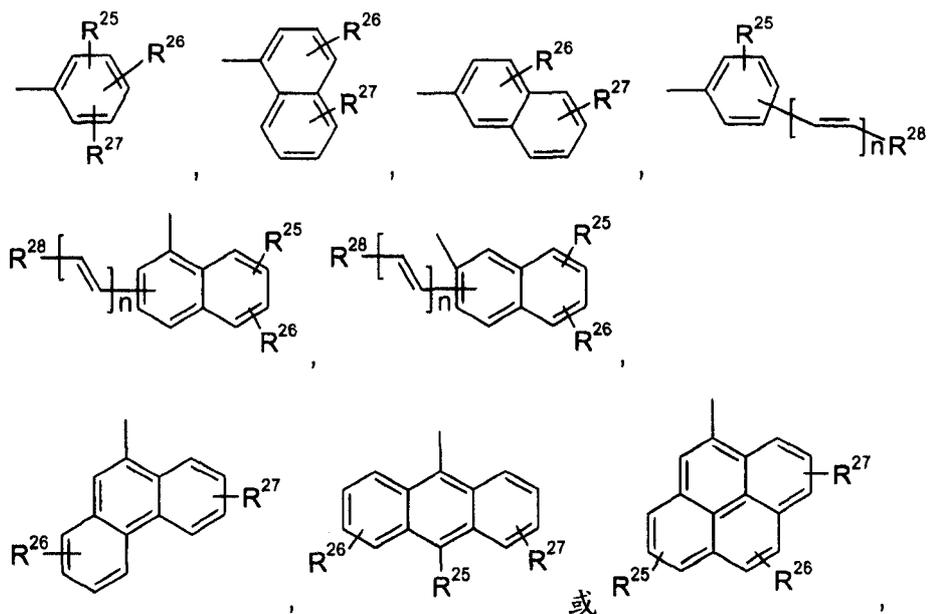
7. 权利要求6的组合物，其中主发色团是通式(III)代表的二酮基吡咯并吡咯 (“DPP”)，



(III),

其中  $R^{13}$  和  $R^{14}$  相互独立的代表可被氟、氯或溴取代的  $C_1$ - $C_{25}$  烷基； $C_5$ - $C_{12}$  环烷基或可通过苯基缩合1或2次的  $C_5$ - $C_{12}$  环烷基，其中苯基可被  $C_1$ - $C_4$  烷基、卤素、硝基或氰基取代1-3次；甲硅烷基、 $A^6$  或  $CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^6$ ，其中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  相互独立地代表氢、氟、氯、溴、氰基，或可被氟、氯或溴取代的  $C_1$ - $C_4$  烷基，或可被  $C_1$ - $C_4$  烷基取代1-3次的苯基， $A^6$  代表可被  $C_1$ - $C_8$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  烷氧基、卤素、硝基、氰基取代1-3次的苯基或1-或2-萘基，可被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代1-3次的苯基， $-NR^{23}R^{24}$ ，其中  $R^{23}$  和  $R^{24}$  代表氢、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_5$ - $C_{12}$  环烷基或  $C_6$ - $C_{24}$  芳基，尤其是可被  $C_1$ - $C_8$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  烷氧基、卤素或氰基取代1-3次的苯基或1-或2-萘基，或可被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代1-3次的苯基，且  $m$  代表0、1、2、3或4，

$A^4$  和  $A^5$  相互独立的代表

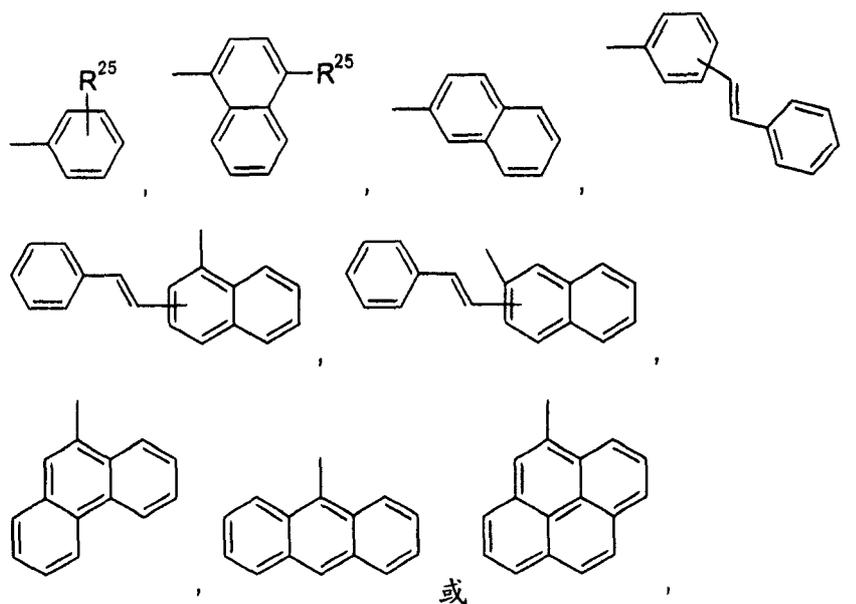


其中

$R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$  相互独立的代表氢、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^6$ 、氰基、卤素、 $-OR^{29}$ 、 $-S(O)_pR^{30}$ ，或可被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基，其中  $R^{29}$  代表  $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_5$ - $C_{12}$  环烷基、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-Ph$ 、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基，或包含 5-7 个环原子的饱和或不饱和杂环基，其中环由碳原子与 1-3 个选自氮、氧和硫的杂原子构成， $R^{30}$  代表  $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_5$ - $C_{12}$  环烷基、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-Ph$ ， $R^{28}$  代表  $C_2$ - $C_{20}$  杂芳基或  $C_6$ - $C_{24}$  芳基， $p$  代表 0、1、2 或 3， $m$  和  $n$  代表 0、1、2、3 或 4。

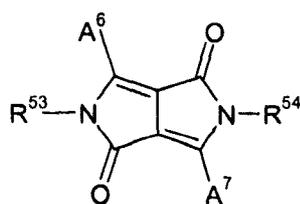
8. 权利要求 6 或 7 的组合物，其中  $R^{13}$  和  $R^{14}$  相互独立的代表  $C_1$ - $C_8$  烷基、可被  $C_1$ - $C_8$  烷基和/或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代 1-3 次的  $C_5$ - $C_{12}$  环烷基，可被  $C_1$ - $C_8$  烷基和/或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基，或  $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^6$ ，其中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  代表氢或  $C_1$ - $C_4$  烷基， $A^6$  代表可被  $C_1$ - $C_8$  烷基和/或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基，且  $m$  代表 0 或 1。

9. 权利要求 6 至 8 任一项的组合物，其中  $A^4$  和  $A^5$  相互独立的代表



其中  $R^{25}$  是  $C_1$ - $C_8$  烷基、苯基、1-或2-萘基。

10. 权利要求 6 的组合物，其中主发色团是通式



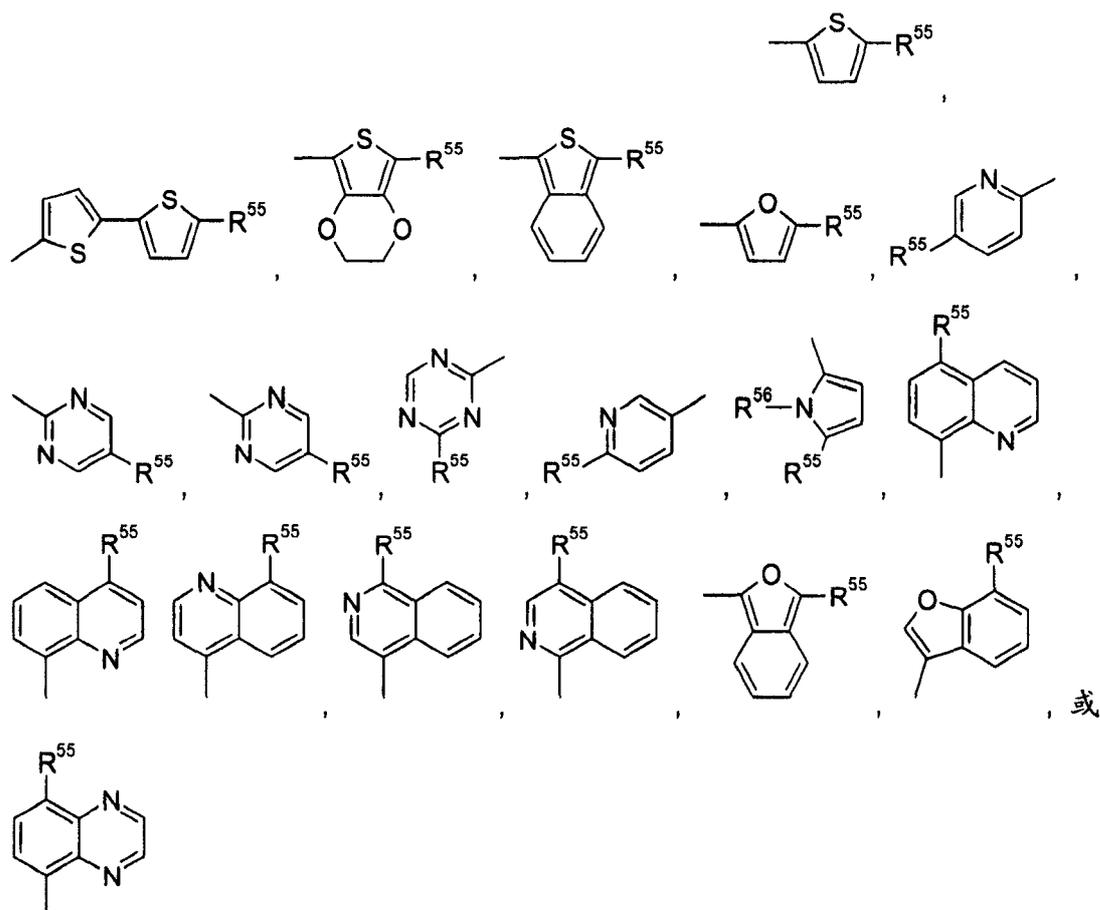
(IV) 代表的二酮基吡咯并吡咯，其中

$R^{53}$  和  $R^{54}$  可以相同或不同，选自可被氟、氯或溴取代的  $C_1$ - $C_{25}$  烷基；可被  $C_1$ - $C_4$  烷基取代 1-3 次的烯丙基；环烷基；或可用苯基缩合 1 或 2 次的环烷基，其中苯基可被  $C_1$ - $C_4$  烷基、卤素、硝基或氰基取代 1-3 次；链烯基；环烯基；炔基；卤烷基；卤链烯基；卤炔基；酮或醛基、酯基；氨基甲酰基；酮基；甲硅烷基；硅氧烷基； $A^8$  或  $-CR^{60}R^{61}-(CH_2)_m-A^8$ ，其中

$R^{60}$  和  $R^{61}$  相互独立的代表氢或  $C_1$ - $C_4$  烷基，或可被  $C_1$ - $C_4$  烷基取代 1-3 次的苯基，

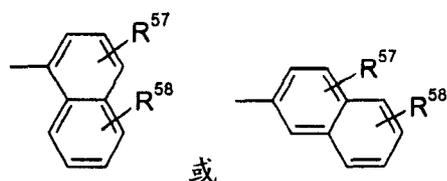
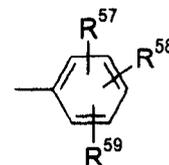
$A^8$  代表芳基或杂芳基，尤其是可被  $C_1$ - $C_8$  烷基和/或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基，且  $m$  代表 0、1、2、3 或 4，

$A^6$  和  $A^7$  相互独立的选自



其中

$R^{55}$  是氢原子、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_8$  烷氧基、通式



的基，其中  $R^{57}$ 、 $R^{58}$  和  $R^{59}$  相互独立的代表

氢、 $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基，且  $R^{56}$  代表氢或  $C_1-C_8$  烷基。

11. 包含权利要求 1 至 5 任一项的化合物或权利要求 6 至 10 任一项的组合物的 EL 器件。

12. 组合物，包含

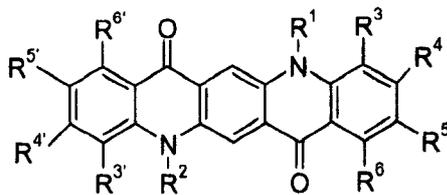
(a) 以着色的高分子量有机材料总重量计，0.01 - 50 重量%权利要求 1 至 5 任何一个的化合物或权利要求 6 至 10 任何一个的组合物，

(b) 以着色的高分子量有机材料总重量计, 99.99 - 50 重量%高分子量有机材料, 和

(c) 如果需要的话, 还有有效量的常用添加剂。

13. 权利要求 1 至 5 任一项的荧光二酮基吡咯并吡咯或权利要求 6 至 10 任一项的组合物用于着色高分子量有机材料、用作荧光示踪剂、用于变色介质中、在固体染料激光、EL 激光和 EL 器件中的用途。

## 荧光喹吡啶酮

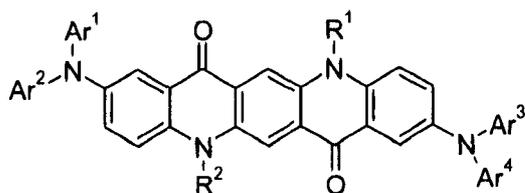


本发明涉及通式

(I) 的化合物, 其制

备方法, 以及用于制备油墨、着色剂、着色塑料、涂料、非击打式打印材料、滤色器、化妆品、聚合物油墨颗粒、调色剂 (toners); 作为荧光示踪剂; 在变色介质、在固体染料激光和场致发光器件中的用途。包含根据本发明的组合物的发光器件具有高电能利用率和高发光度。

US-B-6280859 涉及发光材料, 例如喹吡啶酮衍生物, 以及采用该发光材料的有机 EL 器件。清楚地提到了以下喹吡啶酮衍生物:



$R^1 = R^2$	$Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4$
$-C_2H_5$	
H	
Ph	

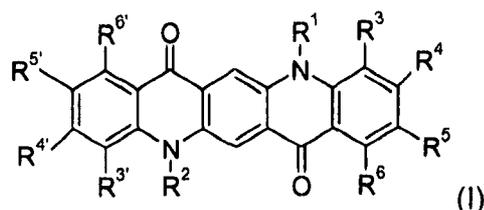
EP-A-0939972 涉及包含场致发光元件的场致发光器件, 该元件包含含有非必需地取代的三-1,3,5-(氨基苯基)苯化合物、发光材料和喹吡啶酮衍生物的空穴注入和/或空穴迁移区。该喹吡啶酮衍生物不是被基  $-NAr^1Ar^2$  取代的喹吡啶酮。

US 2002/0038867A1 涉及包含含有特定香豆素衍生物和特定喹吡

啉酮衍生物的发光层和含有特定四芳基二胺衍生物的空穴注入层和/或迁移层的有机 EL 器件。该喹吡啉酮化合物不是被基- $\text{NAr}^1\text{Ar}^2$  取代的喹吡啉酮。

本发明人出乎意料地发现，如果采用特定喹吡啉酮化合物或喹吡啉酮和例如二酮基吡咯并吡咯 (DPP) 化合物的特定结合，特别是用作发光物质，就可获得高电能利用率和高发光效率的发光器件。

因此，本发明涉及通式 (I) 的喹吡啉酮化合物，



其中

$R^1$  和  $R^2$  可相同或不同，并选自可被氟、氯或溴取代的  $C_1$ - $C_{25}$  烷基；可被  $C_1$ - $C_4$  烷基、环烷基取代 1-3 次的烯丙基；可用可被  $C_1$ - $C_4$  烷基、卤素、硝基或氰基取代 1-3 次的苯基缩合 1 次或 2 次的环烷基；链烯基、环烯基、炔基、卤烷基、卤链烯基、卤炔基、酮或醛基、酯基、氨基甲酰基、酮基、甲硅烷基、硅氧烷基、 $A^3$  或  $-\text{CR}^7\text{R}^8-(\text{CH}_2)_m-A^3$ ，其中

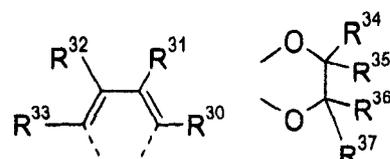
$R^7$  和  $R^8$  相互独立地代表氢或  $C_1$ - $C_4$  烷基，或可被  $C_1$ - $C_4$  烷基取代 1-3 次的苯基，

$A^3$  代表芳基或杂芳基，特别是可被  $C_1$ - $C_8$  烷基和/或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基，且  $m$  代表 0、1、2、3 或 4，

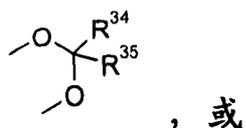
$R^3$ 、 $R^3'$ 、 $R^6$  和  $R^6'$  相互独立地代表氢、卤素、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、卤素取代的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基硫代、环烷基、非必需地取代的芳基或芳基烷基，其中取代基是烷氧基、卤素或烷基，

$R^4$  和  $R^4'$  相互独立地是  $R^3$  或基- $\text{NAr}^1\text{Ar}^2$ ，

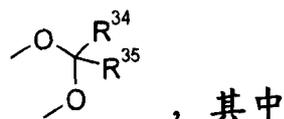
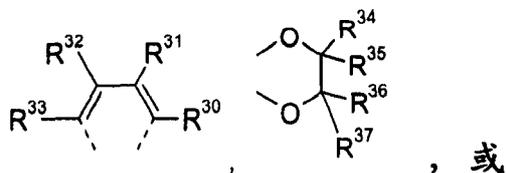
$R^5$  和  $R^5'$  相互独立地是  $R^3$  或基- $\text{NAr}^3\text{Ar}^4$ ，或



$R^3'$  与  $R^4'$  和/或  $R^3$  与  $R^4$  一起是基



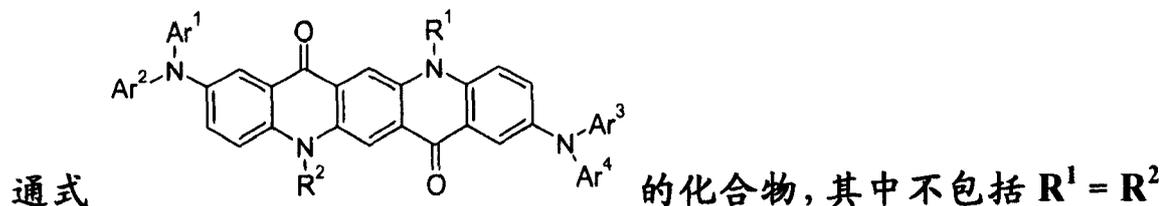
$R^{5'}$  与  $R^{6'}$  和/或  $R^5$  与  $R^6$  一起是基



$R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  和  $R^{33}$  相互独立的是氢、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、卤素取代的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基或  $C_1$ - $C_{28}$  烷基硫代，

$R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  和  $R^{37}$  相互独立的是氢、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、卤素取代的  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷氧基或  $C_1$ - $C_{28}$  烷基硫代，

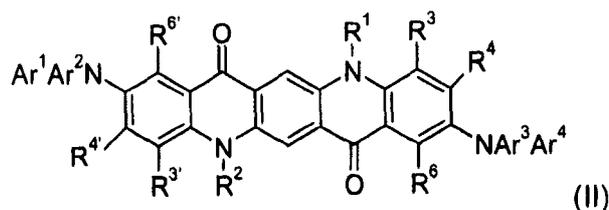
$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  和  $Ar^4$  相互独立的是可非必需地被取代的芳基，或可非必需地被取代的杂芳基，条件是至少一个基  $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^5$  和  $R^{5'}$  是基- $NAr^1Ar^2$  或- $NAr^3Ar^4$ ，和



$= C_2H_5$  和  $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 =$  ， 以及  $R^1 = R^2 = Ph$  和

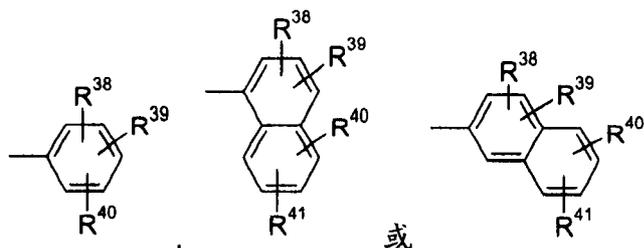
$Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 =$  。

在优选实施方案中，本发明旨在通式 (II) 的化合物，



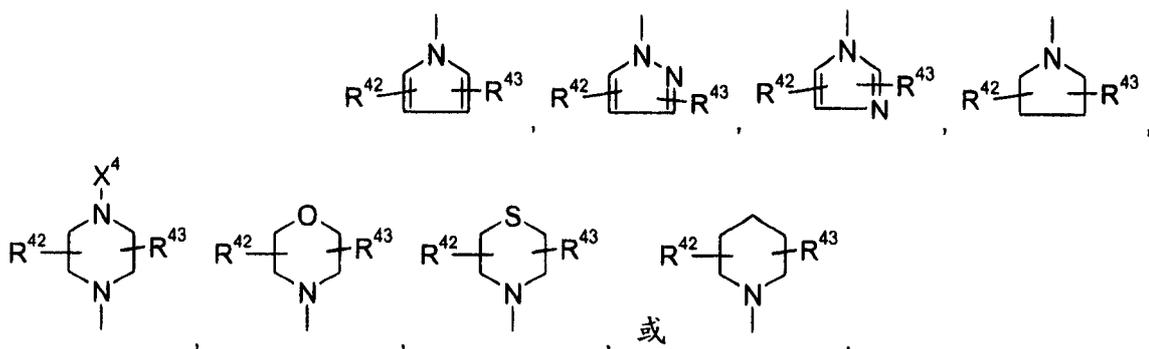
其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^6$ 、 $R^{6'}$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  和  $Ar^4$  的定义如上。

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  和  $Ar^4$  优选相互独立的是基  $-Ar^5-X^1-Ar^6$ ，

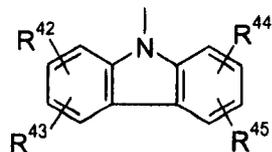


，或  $Ar^1$  与  $Ar^2$  和/或  $Ar^3$  与  $Ar^4$

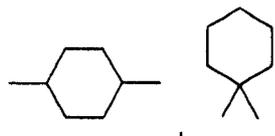
与它们连接的氮原子一起形成 5 或 6 节杂环，例如



它们可用 1 个或 2 个非必需地取代的苯基缩合，例如

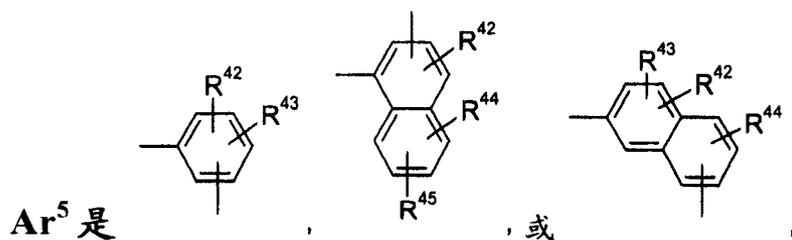


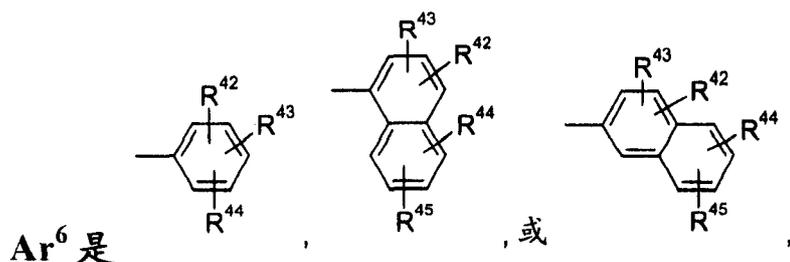
，其中  $X^1$  是  $-C(X^2)(X^3)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、



； $-(C_xH_{2x}(-O-(C_yH_{2y}))-$ ，其中每个  $x$  和  $y$  是 0-20 的

整数，且没有  $x+y=0$  的情况；带有至少两个碳原子的取代或未取代的烯基、带有至少两个碳原子的取代或未取代的亚烷基、带有至少两个碳原子的取代或未取代的脂环基，





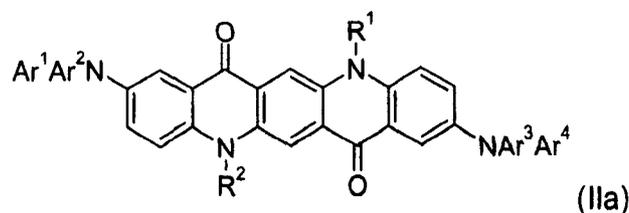
X<sup>2</sup> 和 X<sup>3</sup> 相互独立的代表氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、卤素取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，或可用 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基和/或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷氧基取代 1-3 次的苯基，

X<sup>4</sup> 表示 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、卤素取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，或可用 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基和/或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷氧基取代 1-3 次的苯基，

R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>44</sup> 和 R<sup>45</sup> 相互独立的表示氢、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷氧基，或苯基。

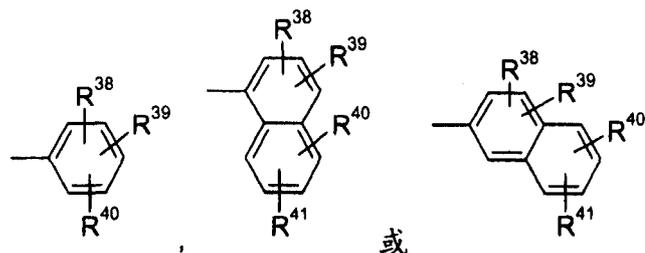
在通式 (I) 的化合物中，更优选的是其中 R<sup>4</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>5</sup> 和 R<sup>5'</sup> 中的两个基是基-NAr<sup>1</sup>Ar<sup>2</sup> 或-NAr<sup>3</sup>Ar<sup>4</sup>，特别是 R<sup>4</sup> 和 R<sup>4'</sup>，或 R<sup>5</sup> 和 R<sup>5'</sup> 的那些，其中特别优选的是其中 R<sup>5</sup> 和 R<sup>5'</sup> 是基-NAr<sup>1</sup>Ar<sup>2</sup> 或-NAr<sup>3</sup>Ar<sup>4</sup> 的那些，其中最优选的是其中-NAr<sup>1</sup>Ar<sup>2</sup> = -NAr<sup>3</sup>Ar<sup>4</sup> 的通式 (I) 的化合物。

更优选通式 (IIa) 的喹吡啉酮化合物，



其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup> 和 Ar<sup>4</sup> 的定义如上。基-NAr<sup>1</sup>Ar<sup>2</sup> 或-NAr<sup>3</sup>Ar<sup>4</sup> 可以不同，但优选相同的含义。

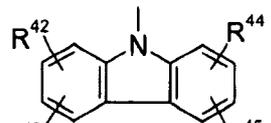
在本发明的优选实施方案中，Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup> 和 Ar<sup>4</sup> 相互独立的是基

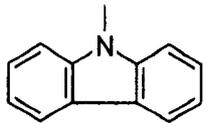


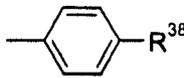
其中 R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup> 和 R<sup>41</sup> 的定义如上，特别是苯基、甲苯基、2-萘基

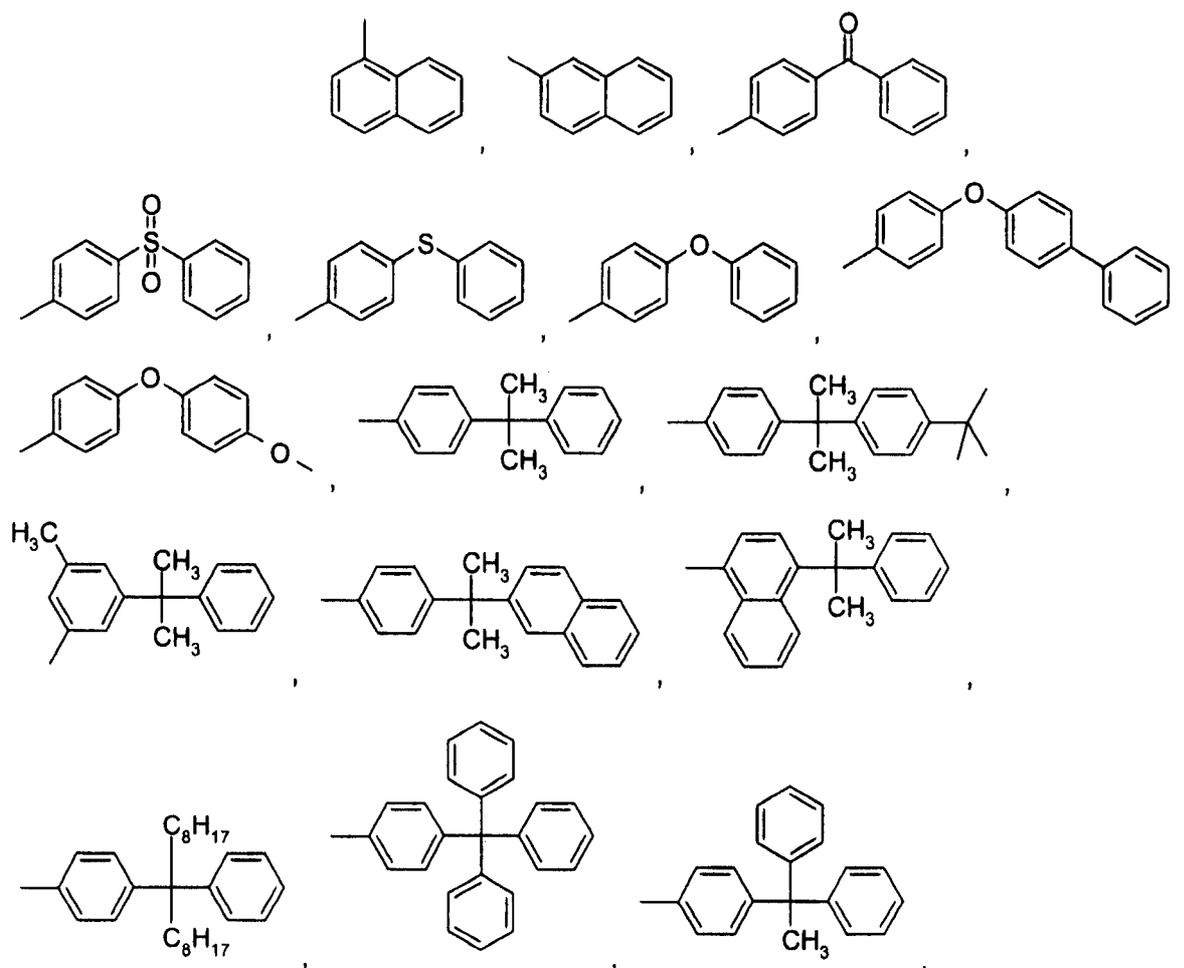
和 1-萘基。

如果  $Ar^1$  与  $Ar^2$  和/或  $Ar^3$  与  $Ar^4$  与它们连接的氮原子一起形成 5 或

6 节杂环, 则优选通式  的基, 其中  $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$  和  $R^{45}$

的定义如上, 特别是 。如果  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  和  $Ar^4$  相互独立的是基  $-Ar^5-X^1-Ar^6$ , 尤其的  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$  和  $Ar^4$  的实例就是基

, 其中  $R^{38}$  是氢或  $C_1$ - $C_4$  烷基;

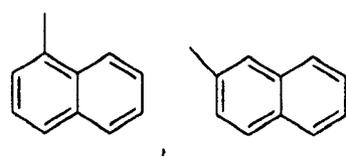
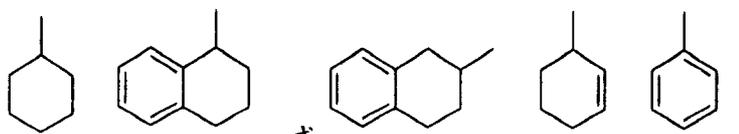




1-或 2-萘基，它可被  $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基取代 1-3 次；或  $CR^7R^8-(CH_2)_m-A^3$ ，其中  $R^7$  和  $R^8$  代表氢或  $C_1-C_4$  烷基， $A^3$  代表苯基、1-或 2-萘基，它可被  $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基取代 1-3 次；且  $m$  代表 0 或 1。

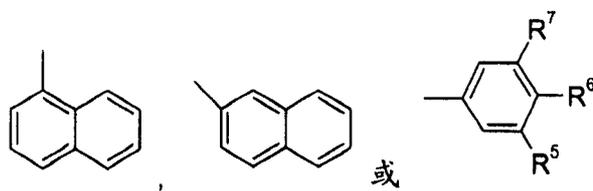
更优选的  $R^1$  和  $R^2$  相互独立的是  $C_1-C_8$  烷基，诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁

基和 2-乙基己基；



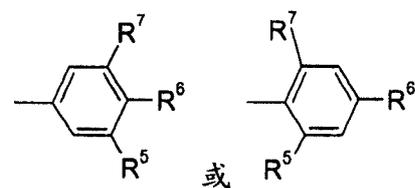
；或  $-CR^{11}R^{12}-A^5$ ，其中  $R^{11}$  是氢或甲基， $R^{12}$  是氢

或甲基，而  $A^5$  是



，其中  $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$

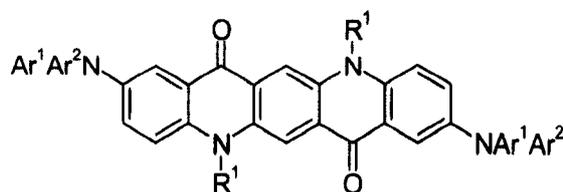
相互独立的是氢、 $C_1-C_4$  烷基、苯基或卤素，其中基

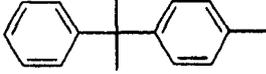
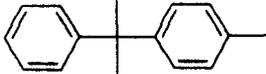


，其中  $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  是氢； $R^6$  是  $C_1-C_4$  烷基、

苯基，且  $R^5$  和  $R^7$  是氢； $R^5$  是  $C_1-C_4$  烷基，且  $R^6$  和  $R^7$  是氢；或最优选  $R^6$  是氢且  $R^5$  和  $R^7$  是  $C_1-C_4$  烷基。

最优选的化合物如下：

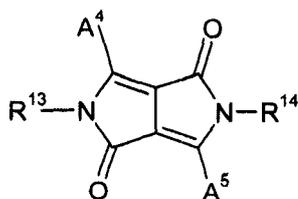


化合物	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
QA-2	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	苯基	苯基
QA-3	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		
QA-4	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	甲苯基	甲苯基
QA-5	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2-萘基	苯基
QA-7	CH <sub>3</sub>	苯基	苯基
QA-10	CH <sub>3</sub>	2-萘基	苯基
QA-11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	苯基	苯基
QA-12	苯基	苯基	苯基
QA-13	2-环己烯	苯基	苯基
QA-14	2-环己烯	1-萘基	苯基
QA-15	2-环己烯	4-甲苯基	4-甲苯基
QA-16	2-环己烯	2-萘基	苯基
QA-17	环己烷	苯基	苯基
QA-18	环己烷	1-萘基	苯基
QA-19	环己烷	4-甲苯基	4-甲苯基
QA-20	环己烷	2-萘基	苯基

本发明另一个优选实施方案是包含从发色团 (guest chromophore) 和主发色团 (host chromophore) 的组合物, 其中从发色团的吸收光谱被主发色团的荧光发射光谱覆盖, 其中主发色团是光致发光发射峰在 500 - 720nm, 优选 520 - 630nm, 最优选 540 - 600nm 的二酮基吡咯并吡咯, 其中从发色团是通式 (I) 的化合物。

这种二酮基吡咯并吡咯化合物是例如 EP-A-1087005、EP-A-1087006、WO 03/002672、WO 03/022848、WO 03064558 和 WO 2004/090046 中描述的那些。

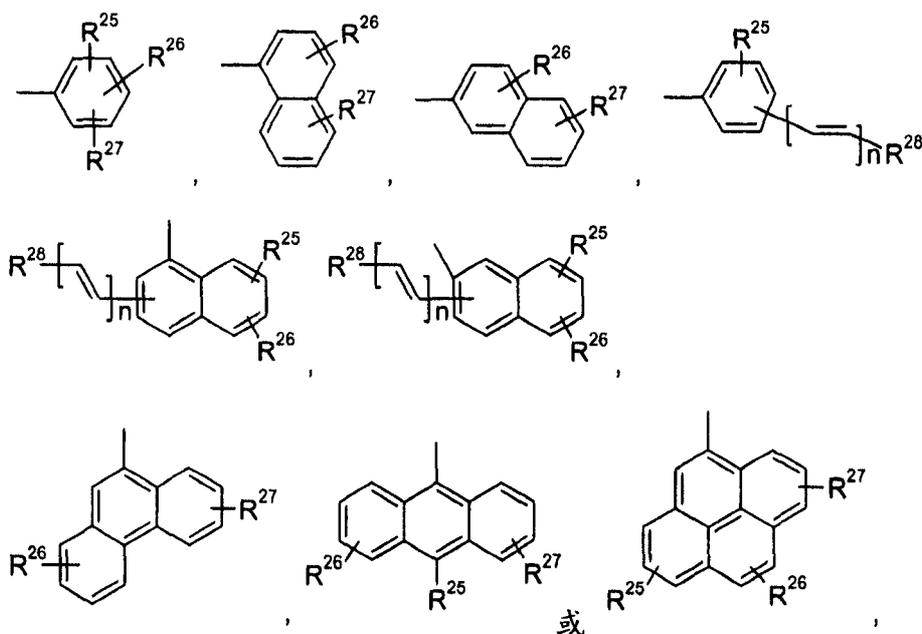
在该实施方案中, 主发色团优选以下通式代表的二酮基吡咯并吡咯 (“DPP”):



(III),

其中  $R^{13}$  和  $R^{14}$  相互独立的代表可被氟、氯或溴取代的  $C_1$ - $C_{25}$  烷基； $C_5$ - $C_{12}$  环烷基或可通过苯基缩合 1 或 2 次的  $C_5$ - $C_{12}$  环烷基，其中苯基可被  $C_1$ - $C_4$  烷基、卤素、硝基或氰基取代 1-3 次；甲硅烷基、 $A^6$  或  $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^6$ ，其中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  相互独立地代表氢、氟、氯、溴、氰基，或可被氟、氯或溴取代的  $C_1$ - $C_4$  烷基，或可被  $C_1$ - $C_4$  烷基取代 1-3 次的苯基， $A^6$  代表可被  $C_1$ - $C_8$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  烷氧基、卤素、硝基、氰基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基，可被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基， $-NR^{23}R^{24}$ ，其中  $R^{23}$  和  $R^{24}$  代表氢、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $C_5$ - $C_{12}$  环烷基或  $C_6$ - $C_{24}$  芳基，尤其是可被  $C_1$ - $C_8$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  烷氧基、卤素或氰基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基，或可被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基，且  $m$  代表 0、1、2、3 或 4，

$A^4$  和  $A^5$  相互独立的代表



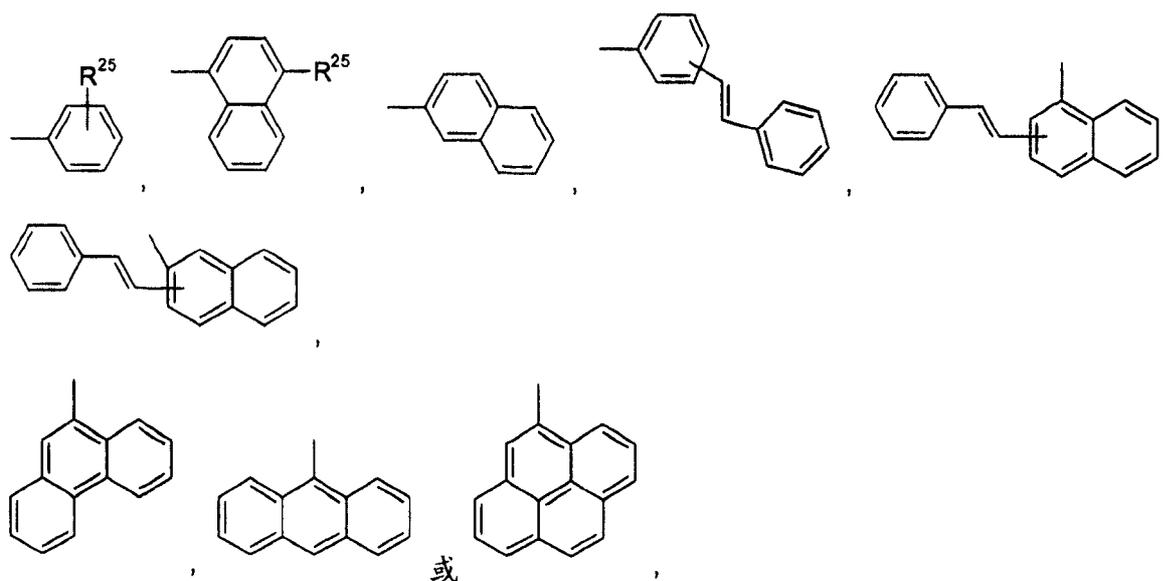
其中

$R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$  相互独立的代表氢、 $C_1$ - $C_{25}$  烷基、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^6$ 、氰基、卤素、 $-OR^{29}$ 、 $-S(O)_pR^{30}$ ，或可被  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  烷氧基取

代 1-3 次的苯基, 其中  $R^{29}$  代表  $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_5-C_{12}$  环烷基、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-Ph$ 、 $C_6-C_{24}$  芳基, 或包含 5-7 个环原子的饱和或不饱和杂环基, 其中环由碳原子与 1-3 个选自氮、氧和硫的杂原子构成,  $R^{30}$  代表  $C_1-C_{25}$  烷基、 $C_5-C_{12}$  环烷基、 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-Ph$ ,  $R^{28}$  代表  $C_2-C_{20}$  杂芳基、 $C_6-C_{24}$  芳基,  $p$  代表 0、1、2 或 3,  $m$  和  $n$  代表 0、1、2、3 或 4,

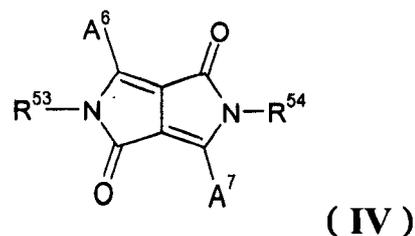
$R^{13}$  和  $R^{14}$  相互独立的优选代表  $C_1-C_8$  烷基、可被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代 1-3 次的  $C_5-C_{12}$  环烷基, 可被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基, 或  $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^6$ , 其中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  代表氢,  $A^6$  代表可被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基, 且  $m$  代表 0 或 1,

$A^4$  和  $A^5$  相互独立的优选代表



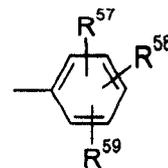
其中  $R^{25}$  是  $C_1-C_8$  烷基、苯基、1-或 2-萘基。

在该实施方案中, 主发色团可选择 WO 2004/090046 中描述的“杂

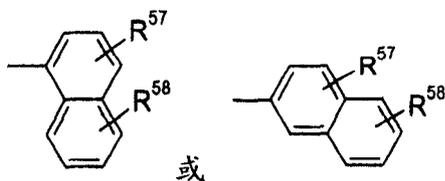


环”二酮基吡咯并吡咯 (“DPP”), 尤其是通式代表的二酮基吡咯并吡咯 (“DPP”), 其中





$R^{55}$  是氢原子、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_1-C_8$  烷氧基、通式

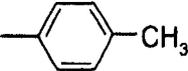
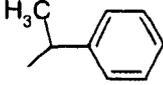
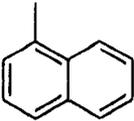
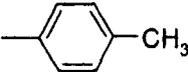
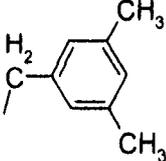
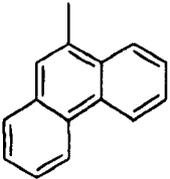
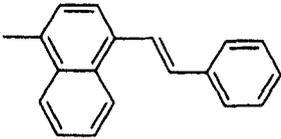
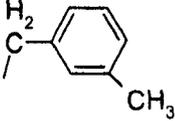
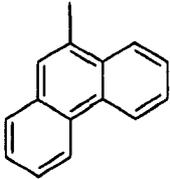
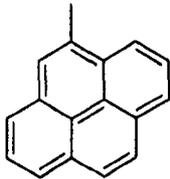
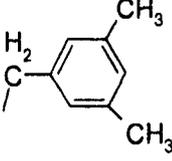


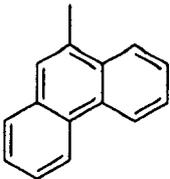
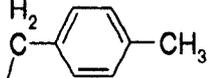
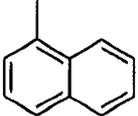
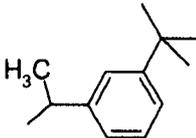
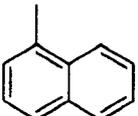
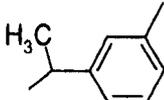
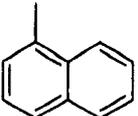
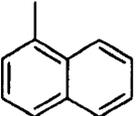
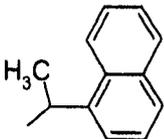
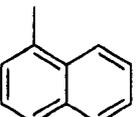
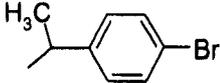
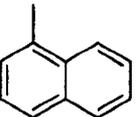
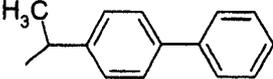
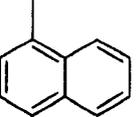
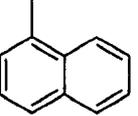
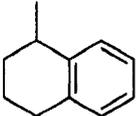
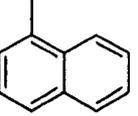
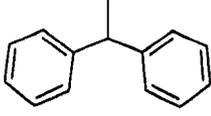
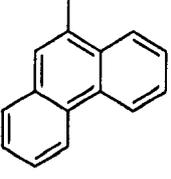
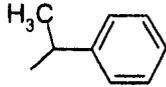
的基，其中  $R^{57}$ 、 $R^{58}$  和  $R^{59}$  相互独立的代表

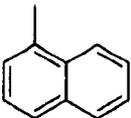
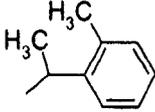
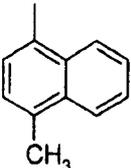
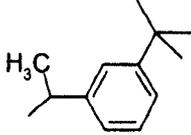
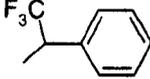
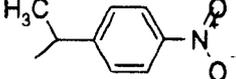
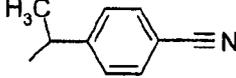
氢、 $C_1-C_8$  烷基或  $C_1-C_8$  烷氧基，和  $R^{56}$  代表氢或  $C_1-C_8$  烷基。

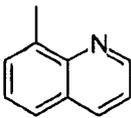
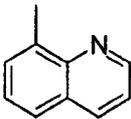
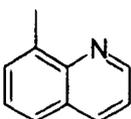
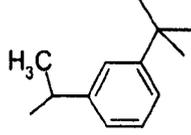
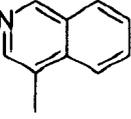
优选  $R^{53}$  和  $R^{54}$  相互独立的选自  $C_1-C_{14}$  烷基、可被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代 1-3 次的  $C_5-C_{12}$  环烷基，尤其是环己基；或可通过苯基缩合 1 或 2 次的  $C_5-C_{12}$  环烷基，尤其是环己基，它可被  $C_1-C_4$  烷基、卤素、硝基或氰基取代 1-3 次；可被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基；或  $-CR^{60}R^{61}-(CH_2)_m-A^8$ ，其中  $R^{60}$  和  $R^{61}$  代表氢， $A^8$  代表可被  $C_1-C_8$  烷基和/或  $C_1-C_8$  烷氧基取代 1-3 次的苯基或 1-或 2-萘基，且  $m$  代表 0 或 1。

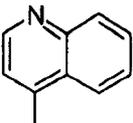
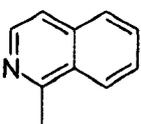
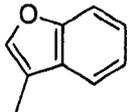
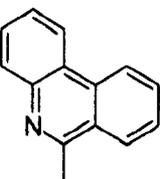
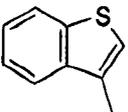
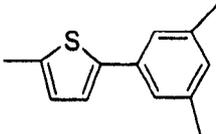
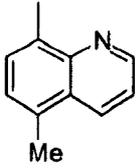
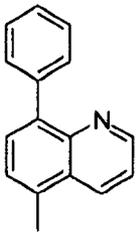
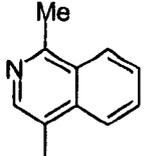
特别优选作为主发色团的是通式 III 或 IV 代表的 DPP 化合物，可列举如下：

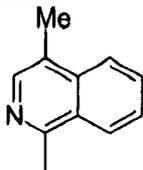
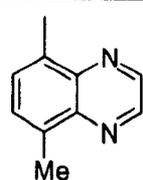
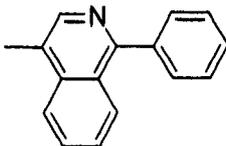
化合物 (通式III)	$A^4 = A^5$	$R^{13} = R^{14}$
H-1		
H-2		CH <sub>3</sub> ,
H-3		
H-4		CH <sub>3</sub> ,
H-5	"	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-6	"	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
H-7		
H-8		-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
H-9		

H-10		
H-11		
H-12		
H-13		$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
H-15		
H-16		
H-16		
H-17		$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
H-18		
H-19		
H-20		

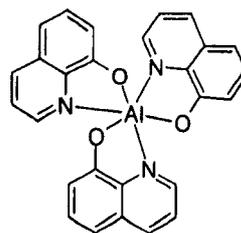
H-21		
H-22		-CH <sub>3</sub>
H-23	"	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-24	"	
H-25	"	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
H-26	"	-CH <sub>2</sub> F
H-27	"	
H-28	"	
H-29	"	

化合物 (通式 IV)	A <sup>6</sup> = A <sup>7</sup>	R <sup>53</sup> = R <sup>54</sup>
H-30		-CH <sub>3</sub>
H-31		-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-32		
H-33		-CH <sub>3</sub>
H-34	ditto	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

H-35		-CH <sub>3</sub>
H-36		-CH <sub>3</sub>
H-37		-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-38		-CH <sub>3</sub>
H-39		-CH <sub>3</sub>
H-40		-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
H-41		-CH <sub>3</sub>
H-42	 Me	-CH <sub>3</sub>
H-43		-CH <sub>3</sub>
H-44	 Me	-CH <sub>3</sub>

H-45		-CH <sub>3</sub>
H-46		-CH <sub>3</sub>
H-47		-CH <sub>3</sub>

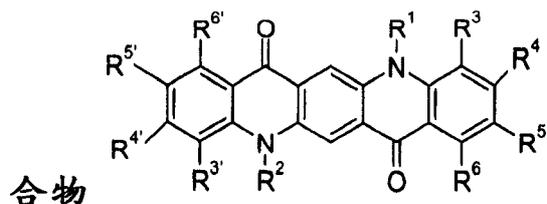
主发色团与从发色团的重量比一般为 50:50 - 99.99:0.01, 优选 90:10 - 99.99:0.01, 更优选 95:5 - 99.9:0.1, 最优选 98:2 - 99.9:0.1。



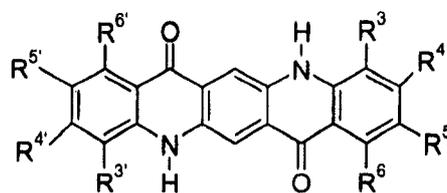
尤其优选的本发明的主/从组合物包括  $\text{Alq}_3$  及其衍生物、 $\text{Znq}_2$ 、 $\text{Zn(OX)}_2$ 、 $\text{Zn(BTZ)}_2$ 、 $\text{BeBq}_2$ 、 $\text{Be(5Fla)}_2$ 、 $\text{Balq}_2$ 、 $\text{AlPh}_3$ 、 $\text{Zn(ODZ)}_2$ 、 $\text{Zn(TDZ)}_2$ 、 $\text{Zn(PhPy)}_2$ 、 $\text{Zn(BIZ)}$ 、 $\text{Alpq}_3$ 、 $\text{Al(ODZ)}_3$ 、 $\text{Zn(NOD)}_2$ 、 $\text{Zn(Phq)}_2$ , 或  $\text{Zn(NOOD)}_2$  为主和通式 (I) 的喹吡啶酮化合物为从。

此外, 该主/从组合物可非必需的与其他公知荧光化合物一起用作额外的掺杂剂, 例如诸如红荧烯和茈的芳烃的稠合衍生物; 诸如吡啶并噻二唑、吡啶并吡啶和萘二甲酰亚胺衍生物的稠合杂环化合物; 诸如 Eu、Ir 或 Pt 配合物的稀土配合物; 铕卟啉、若丹明、deazaflavin 衍生物、香豆素衍生物、吩噻唑、喹吡啶酮、二氟基乙烯基芳烃, 或 EP-A-1253151、JP 2001 257077、JP 2001 257078 和 JP 2001 297881 中描述的吡咯亚甲基金属配合物。

通式 (I) 的化合物可通过某种方法制备, 该方法包括喹吡啶酮化



合物 (V), 其中至少一个基  $R^4$ 、 $R^4'$ 、 $R^5$  和  $R^5'$  是卤素, 优选 Cl 或 Br, 与诸如例如邻二甲苯的 (无水) 有机溶剂中, 以及诸如例如叔丁氧钠的 (无水) 碱中存在的亲核剂  $\text{HNAr}^1\text{Ar}^2$ , 在通常为  $100 - 220^\circ\text{C}$  的温度下, 且非必需的在例如 WO 99/47474 中描述的催化剂, 例如  $[(\text{烯丙基})\text{PdBr}(\text{P}(\text{iPr})_3)]$  存在下的反应。



通式 (V) 的化合物可通过通式 (VI)

的化合物与卤素化合物  $R^1\text{-X}$ , 其中至少一个基  $R^4$ 、 $R^4'$ 、 $R^5$  和  $R^5'$  是卤素, 优选 I 或 Br, 在诸如例如氢氧化钠的碱存在下, 在诸如例如干 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的有机溶剂中的反应制备。通式 (VI) 的化合物可商购, 例如 C. I. 颜料红 202 或 C. I. 颜料红 209, 或可根据本领域公知的方法, 或类似方法制备, 参见例如 EP-A-933972。

术语“卤素”指氟、氯、溴和碘。

$\text{C}_1\text{-C}_{25}$  烷基一般是直链的或分支的 (在可能的情况下) 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十四烷基或二十五烷基, 优选诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基的  $\text{C}_1\text{-C}_8$  烷基, 更优选诸如通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基的  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基。

术语“卤烷基 (卤素取代的烷基)、卤链烯基和卤炔基”指用卤素

部分或全部取代上述烷基、链烯基和炔基的基，例如三氟甲基等。“醛基、酮基、酯基、氨基甲酰基和氨基”包括被烷基、环烷基、芳基、芳烷基或杂环基取代的基，其中烷基、环烷基、芳基、芳烷基和杂环基可以是未取代的或被取代的。术语“甲硅烷基”指通式 $-\text{SiR}^{62}\text{R}^{63}\text{R}^{64}$ 的基，其中 $\text{R}^{62}$ 、 $\text{R}^{63}$ 和 $\text{R}^{64}$ 相互独立的是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基，尤其是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基； $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ 芳基或 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ 芳烷基，例如三甲基甲硅烷基。术语“硅氧烷基”指通式 $-\text{O}-\text{SiR}^{62}\text{R}^{63}\text{R}^{64}$ 的基，其中 $\text{R}^{62}$ 、 $\text{R}^{63}$ 和 $\text{R}^{64}$ 的定义如上，例如三甲基硅氧烷基。

$\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷氧基的实例是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2-二甲基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、1,1,3,3-四甲基丁氧基和2-乙基己氧基，优选诸如通常为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷氧基。术语“烷基硫代基”指与烷氧基相同的基，但醚键的氧原子用硫原子代替。

术语“芳基”一般是诸如苯基、并环戊二烯基、茚基、萘基、1-萘基、2-萘基、4-联苯基、as-indacenyl、s-indacenyl、茈基、菲基、三联苯、蒽基、2-或9-芴基、荧蒽基、acephenanthrylenyl、aceanthrylenyl、三亚苯基、蒽基或蒽基，优选诸如苯基、1-萘基、2-萘基、4-联苯的 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ 芳基，它们可以是未取代的或取代的。

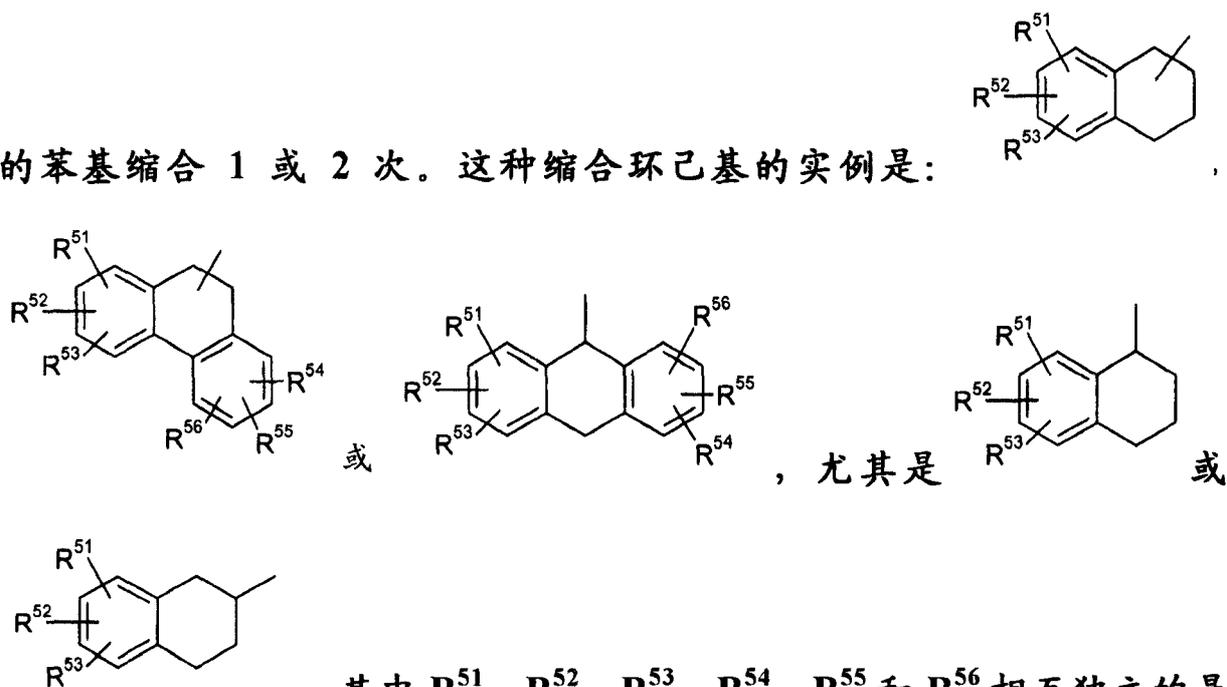
术语“芳烷基”一般指诸如苜基、2-苜基-2-丙基、 $\beta$ -苜基-乙基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苜基、 $\omega$ -苜基-丁基、 $\omega,\omega$ -二甲基- $\omega$ -苜基-丁基、 $\omega$ -苜基-十二烷基、 $\omega$ -苜基-十八烷基、 $\omega$ -苜基-二十烷基或 $\omega$ -苜基-二十二烷基的 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{24}$ 芳烷基，优选诸如苜基、2-苜基-2-丙基、 $\beta$ -苜基-乙基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苜基、 $\omega$ -苜基-丁基、 $\omega,\omega$ -二甲基- $\omega$ -苜基-丁基、 $\omega$ -苜基-十二烷基或 $\omega$ -苜基-十八烷基的 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{18}$ 芳烷基，尤其优选诸如苜基、2-苜基-2-丙基、 $\beta$ -苜基-乙基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苜基、 $\omega$ -苜基-丁基或 $\omega,\omega$ -二甲基- $\omega$ -苜基-丁基的 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ 芳烷基，其中脂族烃基和芳族烃基都可以是未取代的或取代的。

术语“芳基醚基”一般指 $\text{C}_{6-24}$ 芳氧基，即诸如例如苯氧基或4-甲氧基苯基的氧 $\text{C}_{6-24}$ 芳基。术语“芳基硫醚基”一般指 $\text{C}_{6-24}$ 芳基硫代基，即诸如例如苯硫代或4-甲氧基苯硫代的硫 $\text{C}_{6-24}$ 芳基。术语“氨基甲酰

基”一般指  $C_{1-18}$  氨基甲酰基，优选  $C_{1-8}$  氨基甲酰基，它们可以是未取代的或取代的，例如氨基甲酰基、甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基、正丁基氨基甲酰基、叔丁基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基、吗啉代氨基甲酰基或吡咯并氨基甲酰基。

术语“环烷基”一般指诸如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基的  $C_5-C_{12}$  环烷基，优选环戊基、环己基、环庚基或环辛基，它们可以是未取代的或取代的。术语“环烯基”指含有 1 个或多个双键的不饱和脂环烃基，例如环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等，它们可以是未取代的或取代的。环烷基，尤其是环己基，可通过可用  $C_1-C_4$  烷基、卤素和氰基取代 1-3 次

的苯基缩合 1 或 2 次。这种缩合环己基的实例是：



，其中  $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$  和  $R^{56}$  相互独立的是  $C_1-C_8$  烷基、 $C_1-C_8$  烷氧基、卤素和氰基，尤其是氢。

术语“杂芳基或杂环基”是具有 5-7 个环原子的环，其中氮、氧或硫是可能的杂原子，一般是具有 5-18 个带有至少 6 个共轭  $\pi$ -电子的原子的不饱和杂环基，例如噻吩基、苯并[b]噻吩基、二苯并[b,d]噻吩基、噻蒎基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、二吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、indolizinyI、异吲哚基、

吡啶基、吡唑基、嘌呤基 (purinyl)、喹啉基、喹啶基、异喹啶基、2,3-二氮杂萘基、1,5-二氮杂萘基、chinoxaliny、喹唑啶基、1,2-二氮杂萘基、pteridinyl、咪唑基、咪唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、萘嵌二氮杂萘基、菲咯啶基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻嗪基、异噻唑基、furazanyl 或吩噻嗪基, 优选上述单环或双环杂环基。

烷基氨基、二烷基氨基、烷芳基氨基、芳基氨基和二芳基中的术语“芳基”和“烷基”一般分别指  $C_1-C_{25}$  烷基和  $C_6-C_{24}$  芳基。

上述基可被  $C_1-C_8$  烷基、羟基、巯基、 $C_1-C_8$  烷氧基、 $C_1-C_8$  烷基硫代、卤素、卤- $C_1-C_8$  烷基、氰基、醛基、酮基、羰基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基、甲硅烷基或硅氧烷基取代。

本发明还涉及在阳极和阴极间含有通式 (I) 的化合物或根据本发明的组合物, 并在电能作用下发光的场致发光器件。

最新的有机场致发光器件的典型结构是:

(i) 阳极/空穴迁移层/电子迁移层/阴极, 其中本发明的化合物或组合物或者用作空穴迁移化合物(positive-hole transport compound)或组合物, 用于形成发光和空穴迁移层, 或者用作电子迁移化合物或组合物, 用于形成发光和电子迁移层,

(ii) 阳极/空穴迁移层/发光层/电子迁移层/阴极, 其中该化合物或组合物形成发光层, 而与它们在该结构中表现出空穴或电子迁移性能无关,

(iii) 阳极/空穴注入层/空穴迁移层/发光层/电子迁移层/阴极,

(iv) 阳极/空穴迁移层/发光层/空穴抑制层/电子迁移层/阴极,

(v) 阳极/空穴注入层/空穴迁移层/发光层/空穴抑制层/电子迁移层/阴极,

(vi) 阳极/发光层/电子迁移层/阴极,

(vii) 阳极/发光层/空穴抑制层/电子迁移层/阴极,

(viii) 仅含发光材料或含有发光材料与空穴迁移层、空穴阻滞层和/或电子迁移层的任何材料的结合的单层, 和

(ix) (ii) 至 (vii) 中描述的多层结构, 其中发光层是 (viii) 中定义的单层。

本发明的化合物和组合物原则上可用于诸如例如空穴迁移层、发光层或电子迁移层的任何有机层, 但优选用作发光层中的发光材料。

薄膜型场致发光(electroluminescent)器件通常主要由一对电极和电极间的至少一个电荷迁移层构成。一般存在两个电荷迁移层,空穴迁移层(与阳极相邻)和电子迁移层(与阴极相邻)。根据其用作空穴迁移或电子迁移材料的性能,它们中的一个含有无机或有机荧光物质作为发光材料。同样常见的是发光材料用作空穴迁移和电子迁移层之间的其他层。在上述器件结构中,阳极与空穴迁移层之间可构成空穴注入层,和/或发光层与电子迁移层之间可构成空穴抑制层,使发光层中的空穴和电子数量最大,从而达到高电荷复合效率和强发光。

该器件可用多种方法制备。通常用真空蒸发制备。优选将有机层以上述顺序层压在保持室温的商购铟-氧化锡(“ITO”)玻璃基材上,该基材在以上结构中起到阳极作用。膜厚度优选1-10000nm,更优选1-5000nm,更优选1-1000nm,更优选1-500nm。阴极金属,例如Mg/Ag/合金,厚度50-200nm的二元Li-Al或LiF-Al体系,层压在该有机层上面。沉积期间的真空度优选低于0.1333Pa( $1 \times 10^{-3}$ Torr),更优选低于 $1.333 \times 10^{-3}$ Pa( $1 \times 10^{-5}$ Torr),更优选低于 $1.333 \times 10^{-4}$ Pa( $1 \times 10^{-6}$ Torr)。

作为阳极,可采用具有高逸出功的诸如象金、银、铜、铝、铟、铁、锌、锡、铬、钛、钒、钴、镍、铅、锰、钨等的金属,诸如镁/铜、镁/银、镁/铝、铝/铟等的金属合金,诸如Si、Ge、GaAs等的半导体,诸如铟-锡氧化物(“ITO”)、ZnO等的金属氧化物,诸如CuI等的金属化合物,以及诸如聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚对亚苯等的导电聚合物的常用阳极材料,优选的是ITO,最优选玻璃基材上的ITO。这些电极材料、金属、金属合金、金属氧化物和金属化合物可通过例如溅射方法转换到电极中。在用金属或金属合金作为电极用材料的情况下,电极也可通过真空沉积方法形成。在用金属或金属合金作为形成电极的材料的情况下,电极还可通过化学电镀方法形成(参见例如Handbook of Electrochemistry, pp383-387, Mazuren, 1985)。在采用导电聚合物的情况下,电极可通过借助阳极氧化聚合方法在预先提供了导电涂层的基材上形成膜来制备。在基材上形成电极的厚度没有具体限值,但当用基材作发光板时,电极厚度优选在1-300nm,更优选5-200nm范围内,以保证透明度。

在一个优选实施方案中,基材上ITO膜的厚度为10nm(100Å)-

$1\mu(10000\text{\AA})$ ，优选  $20\text{nm}(200\text{\AA})-500\text{nm}(5000\text{\AA})$ 。ITO 膜的片电阻选择不超过  $100\Omega/\text{cm}^2$ ，优选不超过  $50\Omega/\text{cm}^2$ 。

这种阳极可从例如 Geomatech Co. Ltd.、Sanyo Vacuum Co. Ltd.、Nippon Sheet Glass Co. Ltd. 的日本制造商商购。

基材可用导电或电绝缘材料。在用导电基材的情况下，在基材上直接形成发光层或空穴迁移层，而在用电绝缘基材的情况下，先在基材上形成电极，然后叠加发光层或空穴迁移层。

基材可以是透明、半透明或不透明的。然而，在用基材作指示板的情况下，基材必须是透明或半透明的。

透明电绝缘基材是例如诸如玻璃、石英等的无机化合物，诸如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚酯、聚碳酸酯、聚氯乙稀、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯等的有机聚合物化合物。每种这些基材都可通过根据上述方法之一提供电极而转换成透明导电基材。

半透明电绝缘基材的实例是诸如氧化铝、YSZ（钇稳定的氧化锆）等的无机化合物，诸如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、环氧树脂等的有机聚合物化合物。每种这些基材都可通过根据上述方法之一提供电极而转换成半透明导电基材。

不透明导电基材的实例是诸如铝、铟、铁、镍、锌、锡、铬、钛、铜、银、金、铂等的金属，各种电镀金属，诸如青铜、不锈钢等的金属合金，诸如 Si、Ge、GaAs 等的半导体，诸如聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚乙炔、聚对亚苯等的导电聚合物。

基材可通过形成所需规格的某种上述基底材料获得。优选基材具有光滑表面。即使其表面粗糙，也不会对实际应用带来任何问题，只要其圆周不均匀性曲率不小于  $20\mu\text{m}$  即可。基材厚度不限，只要能保证足够的机械强度即可。

阴极可采用诸如碱金属、碱土金属、13 族元素、银和铜，以及它们的合金或混合物，例如钠、锂、钾、钙、氟化锂 (LiF)、钠-钾合金、镁、镁-银合金、镁-铜合金、镁-铝合金、镁-铟合金、铝、铝-氧化铝合金、铝-锂合金、铟、钙，以及 EP-A 499011 中列举的材料，例如诸如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔等的导电聚合物等常用的低逸出功阴极材料，优选 Mg/Ag 合金、LiF-Al 或 Li-Al 组合物。

在一个优选实施方案中，可采用膜厚为  $10\text{nm}(100\text{\AA})-$

1 $\mu\text{m}$ (10000 $\text{\AA}$ ), 优选 20nm(200 $\text{\AA}$ )- 500nm(5000 $\text{\AA}$ )的镁-银合金或镁与银的混合物, 或锂-铝合金、氟化锂-铝合金或锂与铝的混合物。

这种阴极可通过上述公知的真空沉积技术沉积在前述电子迁移层上。

在本发明的一个优选实施方案中, 空穴迁移层与电子迁移层间可采用发光层。发光层一般通过在空穴迁移层上形成薄膜制备。

形成所述薄膜的方法有例如真空沉积法、旋涂法、浇涂法、Langmuir-Blodgett (“LB”) 方法等。其中从容易操作和成本的角度看, 尤其优选真空沉积法、旋涂法和浇涂法。

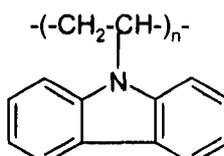
在借助真空沉积法用组合物形成薄膜的情况下, 真空沉积条件通常强烈地取决于化合物的性能、形状和结晶状态。然而, 最佳条件一般是: 加热皿温度: 100 - 400 $^{\circ}\text{C}$ ; 基材温度: -100 - 350 $^{\circ}\text{C}$ ; 压力:  $1.33 \times 10^4 \text{Pa}$  ( $1 \times 10^2 \text{Torr}$ ) -  $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ ), 沉积率: 1pm - 6nm/秒。

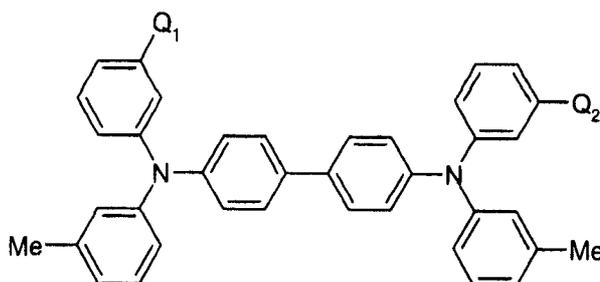
在有机 EL 元件中, 发光层厚度是确定其发光性能的因素之一。例如, 如果发光层不够厚, 夹着所述发光层的两个电极间就很容易发生短路, 从而得不到 EL 发射。另一方面, 如果发光层太厚, 由于其电阻很大, 发光层内部的压降就很大, 从而使 EL 发射的阈值电压提高。因此, 将有机发光层厚度限定在 5nm - 5 $\mu\text{m}$ , 优选 10nm - 500nm 范围内。

在用旋涂法和浇涂法、喷墨打印法形成发光层的情况下, 可用通过将该组合物以 0.0001 - 90% (重量) 的浓度溶解在诸如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷、二甲砜等的合适有机溶剂中制备的溶液进行涂覆。如果浓度超过 90% (重量), 溶液往往就太粘稠, 不再能形成光滑和均匀的膜。另一方面, 如果浓度低于 0.0001% (重量), 成膜效率就太低, 不经济。因此, 优选的组合物浓度为 0.01 - 80% (重量)。

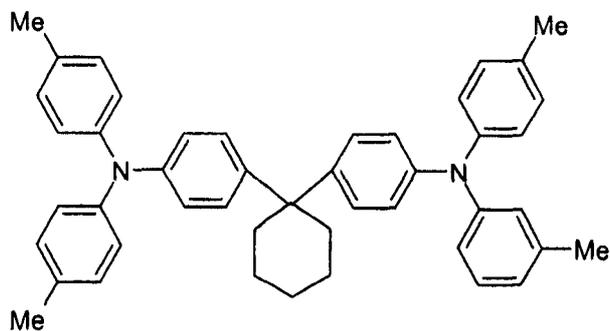
在采用上述旋涂或浇涂法的情况下, 通过在形成发光层的溶液中添加聚合物粘合剂, 可进一步改善所得层的均匀性和机械强度。原则上可采用任何聚合物粘合剂, 只要它可溶于溶解组合物的溶剂中即可。这种聚合物粘合剂的实例是聚碳酸酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯、聚乙酸乙烯酯、环氧树脂等。然而, 如果聚合物粘合剂和组合物组成的固体含量超过 99% (重量), 溶液的

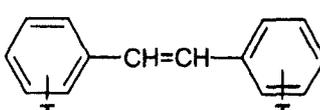
流动性往往就太低，不能形成均匀性优异的发光层。另一方面，如果组合物含量事实上低于聚合物粘合剂含量，所述层的电阻就很大，使得只有在施加高电压时才能发光。因此，优选的聚合物粘合剂与组合物的比例选择在 10:1 - 1:50 (重量) 范围内，而溶液中这两种成分组成的固体含量优选在 0.01 - 80% (重量)，更优选 0.1 - 60% (重量) 范围内。

空穴迁移层可采用诸如聚乙烯吡唑  的公知的有机空穴迁移化合物；J. Amer. Chem. Soc., 90(1968), 3925 中公开的 TPD 化合物：



其中  $Q_1$  和  $Q_2$  各代表氢原子或甲基；J. Appl. Phys., 65(9)(1989) 3610 中公开的化合物：



基于茈的化合物 ，其中 T 和  $T_1$  代表有机基；基于

脞的化合物  $\begin{matrix} & & R_y \\ & & / \\ R_x & = & N-N \\ & & \backslash \\ & & R_z \end{matrix}$ ，其中  $R_x$ 、 $R_y$  和  $R_z$  代表有机基等。

用作空穴迁移材料的化合物不限于上述化合物。可用具有迁移空穴的性能的任何化合物都可用作空穴迁移材料，例如三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基链烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳胺衍生物、氨基取代的查尔酮衍生物、噁唑衍生物、芪基蒽衍生物、茚酮衍生物、脞衍生物、芪衍生物、苯胺、PEDOT（聚(3,4-亚乙基二氧基-噻吩)）的共聚物及其衍生物；导电低聚物，尤其是噻吩低聚物；卟啉化合物、芳族叔胺化合物、芪基胺化合物等。尤其可采用诸如 N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-4,4'-二氨基联苯 (TPD)、2,2'-双(二对甲苯基氨基苯基)丙烷、1,1'-双(4-二甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷、双(4-二甲氨基-2-甲基苯基)苯基甲烷、双(4-二对甲苯基氨基苯基)苯基甲烷、N,N'-二苯基-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-4,4'-二氨基联苯、N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-双(二苯基氨基)四联苯、N,N,N-三(对甲苯基)胺、4-(二对甲苯基氨基)-4'-[4-(二对甲苯基氨基)stylyl]芪、4-N,N-二苯基氨基-(2-二苯基乙烯基)苯、3-甲氧基-4'-N,N-二苯基氨基芪、N-苯基吡唑等的芳族叔胺化合物。

此外，可采用 US-B-5061569 中公开的 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯和 EP-A 508562 中公开的化合物，其中有 3 个三苯胺单元与氮原子连接，例如 4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯胺。

空穴迁移层可通过在阳极上制备含有至少一种空穴迁移材料的有机膜来形成。空穴迁移层可通过真空沉积法、旋涂法、浇涂法、喷墨打印法、LB 方法等形成。在这些方法中，从难易程度和成本考虑，尤其优选真空沉积法、旋涂法和浇涂法。

在采用真空沉积法的情况下，沉积条件可以针对发光层的形成所描述的方式选择（参见上文）。最好是形成含有一种以上空穴迁移材料的空穴迁移层，采用期望的化合物时可采用共蒸发方法。

在通过旋涂法或浇涂法形成空穴迁移层的情况下，该层可在针对发光层的形成所描述的条件形成（参见上文）。

正如形成发光层的情况那样，通过采用含有粘合剂和至少一种空

穴迁移材料的溶液，可形成更光滑、更均匀的空穴迁移层。采用这种溶液的涂覆可以针对发光层所描述的方式进行。可采用任何聚合物粘合剂，只要它可溶于至少一种空穴迁移材料所溶解的溶剂中即可。在上文对发光层形成的描述中给出了合适聚合物粘合剂的实例以及合适和优选的浓度。

空穴迁移层的厚度优选在 0.5 - 1000nm，优选 1 - 100nm，更优选 2 - 50nm 范围内选择。

空穴注入材料可采用公知的有机空穴迁移化合物，例如 JP 64-7635 中描述的无金属酞菁 ( $H_2Pc$ )、铜-酞菁 ( $Cu-Pc$ ) 及其衍生物。此外，还可采用上文以空穴迁移材料定义的电离势低于空穴迁移层的某些芳香胺。

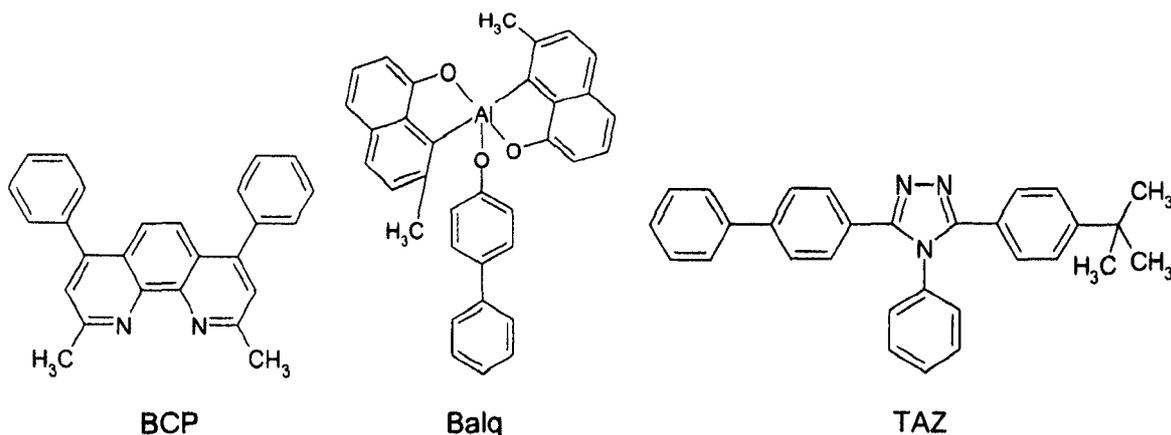
空穴注入层可通过在阳极层与空穴迁移层间制备含有至少一种空穴注入材料的有机膜来形成。空穴注入层可通过真空沉积法、旋涂法、浇涂法、LB 方法等形成。该层的厚度优选 5nm - 5 $\mu$ m，更优选 10nm - 100nm。

电子迁移材料应该具有高电子注入率（来自阴极）和高电子迁移率。电子迁移材料可列举以下材料：三(8-羟基喹啉代)-铝(III)及其衍生物、双(10-羟基苯并[h]喹啉并代)铍(II)及其衍生物；噁二唑衍生物，例如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑及其二聚物体系，例如 1,3-双(4-叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑基)亚联苯和 1,3-双(4-叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑基)亚苯；二噁唑衍生物、三唑衍生物、吡啶衍生物、咪唑吡啶衍生物、菲咯啉衍生物或 Appl. Phys. Lett. 48(2)(1986) 183 中公开的四羧酸菲衍生物。

电子迁移层可通过在空穴迁移层或发光层上制备含有至少一种电子迁移材料的有机膜形成。电子迁移层可通过真空沉积法、旋涂法、浇涂法、LB 方法等形成。

优选用于空穴抑制层的空穴抑制材料具有从电子迁移层到发光层的高电子注入/迁移率，以及比发光层更高的电离势，以避免空穴从发光层流出，使发光效率降低。

空穴抑制材料可采用诸如 Balq、TAZ 和菲咯啉衍生物，例如浴铜灵 (bathocuproine) (BCP) 的公知材料：



空穴抑制层可通过在电子迁移层与发光层间制备含有至少一种空穴抑制材料的有机膜形成。空穴抑制层可通过真空沉积法、旋涂法、浇涂法、喷墨打印法、LB方法等形成。该层的厚度优选在 5nm - 2 $\mu$ m, 更优选 10nm - 100nm 范围内选择。

正如形成发光层或空穴迁移层的情况那样, 通过采用含有粘合剂和至少一种电子迁移材料的溶液, 可形成更光滑、更均匀的电子迁移层。

电子迁移层的厚度优选在 0.5 - 1000nm, 优选 1 - 100nm, 更优选 2 - 50nm 范围内选择。

在一个优选实施方案中, 主发色团是光致发光发射峰在 500 - 720nm, 优选 520 - 630nm, 最优选 540 - 600nm 处的二酮基吡咯并吡咯。主发色团优选通式 (III) 的二酮基吡咯并吡咯。

发光组合物在 500 - 780, 优选 520 - 750, 更优选 540 - 700nm 范围内具有最大的荧光发射。此外, 本发明化合物优选在 450 - 600nm 范围内表现出最大吸收率。

发光组合物的荧光量子产额 (“FQY”) 通常在  $1 > \text{FQY} \geq 0.3$  范围内 (在充气甲苯或 DMF 中测量)。此外, 一般来说, 本发明组合物的摩尔吸收系数为 5000 - 100000。

本发明的另一个实施方案涉及通过本领域公知的方法, 在高分子量有机材料 (分子量通常为  $10^3 - 10^7$  g/mol; 包含生物聚合物, 以及塑料材料, 包括纤维) 中掺入本发明的化合物或组合物, 以对该材料着色的方法。

本发明的化合物和组合物可像例如 EP-A-1087005 中描述的 DPP 化合物那样用于制备油墨, 用于印刷处理中的印刷油墨, 用于苯胺印

刷、丝网印刷、包装印刷、安全油墨印刷、凹板印刷或胶辊印刷，用于预压阶段和纺织品印刷，用于诸如纸制品的办公室、家用或图解应用，例如用于圆珠笔、油毡尖、纤维尖、卡片、木材、(木材)着色剂、金属、涂油墨橡胶片或击打式印刷油墨(用击打油墨带)；用于制备着色剂，用于涂料、用于工业或商业用途、用于纺织品装饰和工业标记、用于辊涂或粉末涂料或用于汽车面漆，用于高固体(低溶剂)、含水或金属涂料或用于水性涂料的着色配方；用于制备涂料、纤维、唱片或模具用着色塑料；用于制备数字印刷、热蜡转移印刷法、喷墨打印法或热转移印刷法用非击打式印刷材料；以及用于制备滤色器，特别是400-700nm的可见光、液晶显示器(LCDs)或电荷耦合器件(CCDs)用滤色器；或用于制备化妆品；或用于制备聚合物油墨颗粒、调色剂、染料激光器、干式复印调色剂、液体复印调色剂或静电照相调色剂，以及场致发光器件。

另一个优选实施方案涉及本发明的化合物和组合物作为变色介质的用途。有3种主要技术实现全彩色有机场致发光器件：

- (i) 采用场致发光产生的三基色蓝、绿和红，
- (ii) 借助于吸收以上场致发光蓝色，以及绿色和红色中的荧光的变色介质(CCM)，将场致发光的蓝色或白色转化成光致发光绿色和红色，
- (iii) 借助滤色器将白色光发射转化成蓝色。

本发明的化合物或组合物可用于以上种类(i)的EL材料，也可用于上述技术(ii)。这是因为本发明的化合物或组合物可表现出强光致发光性能，以及强场致发光性能。

技术(ii)可从例如US-B-5126214公知，其中用香豆素、4-(二氟基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃、吡啶、若丹明6G、吩噻唑或其他染料，将最大波长约470-480nm的EL蓝光转换成绿光和红光。

本发明化合物或组合物可用于以上目录(iii)的EL材料，作为白色发光元件，与其他补充的电发光结合，构成白色发光。这是因为该化合物或组合物可表现出强的光致发光，以及场致发光。

可用本发明组合物着色的合适高分子量有机材料的说明性实例描述在EP-A-1087005中。

尤其优选的高分子量有机材料，特别是用于制备涂料体系、印刷油墨或油墨的高分子量有机材料是例如诸如乙基纤维素、硝基纤维素、乙酸纤维素酯和丁酸纤维素酯的纤维素醚和酯；诸如氨基塑料，尤其是脲/甲醛和蜜胺/甲醛树脂、醇酸树脂、酚醛塑料、聚碳酸酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚酯、ABS、ASA、聚苯氧、硫化橡胶、酪蛋白、硅氧烷和硅氧烷树脂的天然树脂或合成树脂（聚合或缩合树脂），以及它们相互间可能的混合物。

也可用溶解形式的高分子量有机材料作为成膜剂，例如熟炼胡麻子油、硝基纤维素、醇酸树脂、酚醛树脂、蜜胺/甲醛树脂和脲/甲醛树脂，以及丙烯酸树脂。

所述高分子量有机材料可以例如颗粒、塑料、熔体形式，或溶液形式单独或作为混合物获得，尤其可用于制备旋涂溶液、油漆、涂料、油墨或印刷油墨。

在本发明尤其优选的实施方案中，本发明化合物和组合物可用于聚氯乙烯、聚酰胺，特别是诸如聚乙烯和聚丙烯的聚烯烃的原料着色，以及包括粉末涂料、油墨、印刷油墨、滤色器和涂料色淀（coating colors）的涂料体系的制备。

用于涂料体系的优选粘合剂的说明性实例是醇酸/蜜胺树脂涂料、丙烯酸/蜜胺树脂涂料、乙酸纤维素酯/丁酸纤维素酯涂料，以及基于可与聚异氰酸酯交联的丙烯酸树脂的双包装漆。

因此，本发明另一个实施方案涉及一种组合物，包含

(a) 0.01 - 50%，优选 0.01 - 5%，尤其优选 0.01 - 2%（重量）（以着色的高分子量有机材料总重量计）通式（I）的化合物或本发明的组合物，和

(b) 99.99 - 50%，优选 99.99 - 95%，尤其优选 99.99 - 98%（重量）（以着色的高分子量有机材料总重量计）高分子量有机材料，和

(c) 非必需的，诸如例如 0 - 50%（重量）（以（a）和（b）的总重计）的有效量的常用添加剂，诸如流变学改进剂、分散剂、填料、涂料助剂、催干剂、增塑剂、紫外线稳定剂，和/或其他颜料或相应的母体（precursors）。

为了获得不同的色调，通式（I）的本发明（荧光化合物）或本发明组合物可有益地与要求用量的填料、透明和不透明白色、彩色和/或

黑色颜料，以及常用增亮颜料混合。

为了制备涂料体系、涂料、滤色器、油墨和印刷油墨，通常将诸如粘合剂、合成树脂分散体等的相应高分子量有机材料与本发明化合物或组合物一起，如果需要的话，再与诸如分散剂、填料、涂料助剂、催干剂、增塑剂的常用添加剂和/或其他颜料或色素母体一起，分散在常用溶剂或溶剂混合物中。这可通过分散或溶解每种成分本身，或几种成分一起，然后将所有成分一起，或通过一次加入所有成分来实现。

因此，本发明另一个实施方案涉及用本发明化合物或组合物制备包含本发明组合物的分散体和相应的分散体，以及涂料体系、涂料、滤色器、油墨和印刷油墨的方法。

尤其优选的实施方案涉及用本发明化合物或组合物制备荧光示踪剂，用于例如诸如润滑剂、冷却体系等的流体的泄漏检测，以及包含本发明组合物的荧光示踪剂或润滑剂。

对于高分子量有机材料的着色，可将本发明化合物或组合物，非必需的以母料形式，用辊磨机、混合装置或研磨装置与该高分子量有机材料混合。通常随后将着色材料通过诸如压延、亚模、挤压、铺展、浇铸或注射成型的常用方法制成期望的最终形式。

对于着色漆、涂料和印刷油墨，高分子量有机材料和本发明的化合物或组合物本身或与诸如填料、其他颜料、催干剂（*siccatives*）或增塑剂的添加剂一起，通常溶解或分散在常用有机溶剂或溶剂混合物中。在这种情况下，可采用将每种成分单独分散或溶解，或两种或多种成分一起分散或溶解，然后将所有成分混合的方法。

本发明还涉及包含着色有效量的本发明组合物的颜料分散体的油墨。

颜料分散体与油墨的重量比一般为油墨总重的 0.001 - 75%（重量），优选 0.01 - 50%（重量）。

滤色器或彩色高分子量有机材料的制备和用途是本领域公知的，例如 *Displays 14/2, 1151(1993)*、*EP-A-784085* 或 *GB-A 2310072* 中有描述。

滤色器可用例如油墨，特别是可包含含有本发明组合物的颜料分散体的印刷油墨涂覆，或通过例如包含本发明组合物的颜料分散体与可通过化学分解、热解或光解构成的高分子量有机材料（所谓的抗蚀

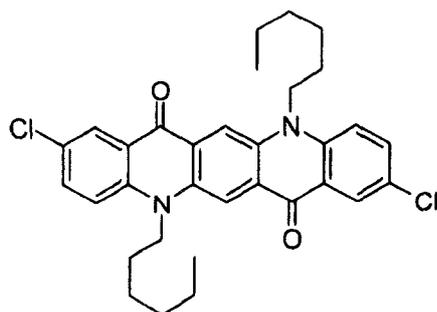
剂)混合制备。后续制备可类似于例如 EP-A-654711 的方法,通过涂覆在诸如 LCD(液晶显示器)的基材上,然后光刻和显色来进行。滤色器的制备尤其推荐含有无水溶剂或聚合物用分散体介质的包含本发明化合物或组合物的颜料分散体。本发明还涉及包含含有本发明化合物或组合物或用着色有效量的本发明组合物着色的高分子量有机材料的颜料分散体的调色剂。本发明还涉及包含本发明组合物,优选分散体形式的组合物的着色剂、彩色塑料、聚合物油墨颗粒或非击打式打印材料,或用着色有效量的本发明组合物着色的高分子量有机材料。包含本发明组合物的本发明颜料组合物的着色有效量一般指用其着色的材料的总重的 0.0001-99.99%(重量),优选 0.001-50%(重量),尤其指 0.01-50%(重量)。本发明组合物可用于对聚酰胺着色,因为它们掺入聚酰胺中时不分解。此外,它们还表现出特别好的耐光性、优异的热稳定性,尤其是在塑料中。

本发明的有机 EL 器件具有显著的工业价值,因为它适合于壁挂式电视设备的平板显示器、平面发光装置、复印机或打印机光源、液晶显示器或计数器光源、显示标志牌和信号灯。本发明的化合物和组合物可用于有机 EL 器件、静电复印机感光器、光电转换器、太阳能电池、图像传感器等领域。

以下实施例仅用于说明本发明的用途,而不以任何方式限制本发明实施方案的范围。在这些实施例中,除另有说明外,“份”指“重量份”,“百分数”指“重量百分数”。

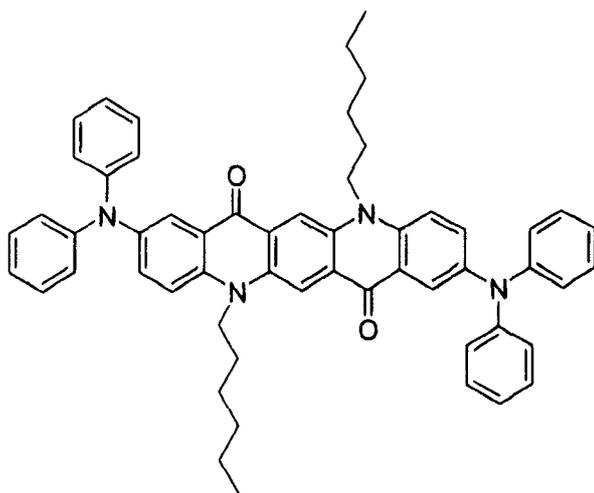
### 实施例 1

将 5.0g(13mmol)2,9-二氯喹吡啶酮(颜料红 202)、1.53g(39mmol) NaH(60%测定)和 100ml 干 N-甲基吡咯烷酮(NMP)放入三颈烧瓶中,在 80℃氮气下用机械搅拌器剧烈搅拌 15 小时。将反应混合物冷却到室温,加入 12g(60mmol)1-碘代己烷,并搅拌反应混合物 5 小时。反应完成后,加入 100ml 水。过滤反应混合物并用甲醇冲洗,直至提取物无色透明。干燥后通过柱色谱法提纯该粗产物,得到 680mg QA-1 红色粉末。



QA-1

将 0.33g (0.6mmol) QA-1、160mg (1.68mmol) 叔丁氧钠和 0.53g (3.12mmol) 联苯胺加入 10ml 邻二甲苯中。搅拌悬浮液并真空脱气。加入 14mg (0.06mmol) [(烯丙基)PdBr(P*i*Pr)<sub>3</sub>]。将悬浮液加热到 120℃并在该温度下搅拌 2 小时。TLC 表明已完全转化。将该紫红色混合物冷却到室温，倒入水中并用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 稀释。用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取该含水相 2 次。用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥混合有机相，过滤并蒸发干燥。用柱色谱法提纯后 (己烷/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 5:1:0.2) 得到紫红色固体。<sup>1</sup>H-NMR 和 MS 表明想要的化合物是纯的。<sup>1</sup>H-NMR (在 CDCl<sub>3</sub> 中): δ 8.7(s,2H)、8.3(d,2H)、7.6(dd,2H)、7.5(d,2H)、7.3(m,8H)、7.1(d,8H)、7.0(t,4H)、2.0(m,4H)、1.6(m,4H)、1.4(m,8H)、0.9(t,6H)。

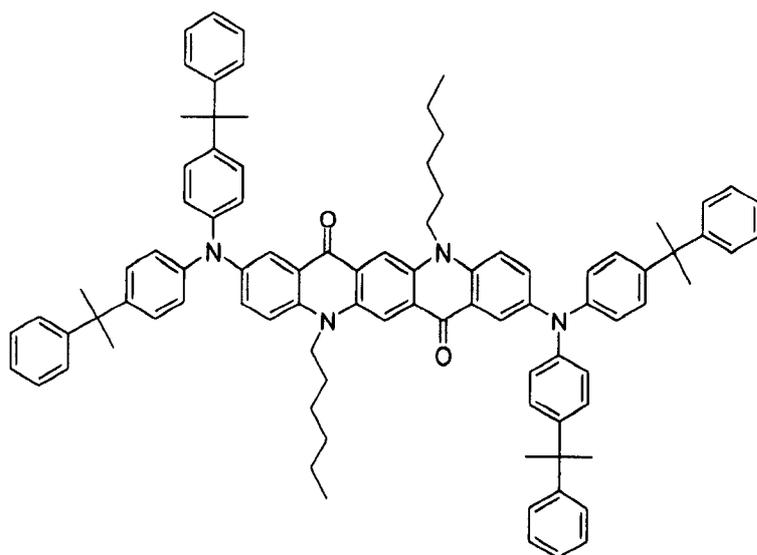


QA-2

### 实施例 2

将 0.33g (0.6mmol) QA-1、160mg (1.68mmol) 叔丁氧钠和 1.2g (3.12mmol) 4,4'-双(α,α-二甲基苄基)联苯胺加入 10ml 邻二甲苯中。

搅拌悬浮液并真空脱气。加入 7mg (0.03mmol) [(烯丙基)PdBr(P(iPr)<sub>3</sub>)]。将悬浮液加热到 120℃并在该温度下搅拌 1 小时。TLC 表明剩余约 30%原材料。加入第二部分 7mg 催化剂, 在 120℃下再加热反应混合物 1 小时, 此后 TLC 表明已完全转化。将该紫红色混合物冷却到室温, 倒入水中, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 稀释, 用棉网过滤。用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取该含水相 2 次。用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥混合有机相, 过滤并蒸发干燥。用柱色谱法提纯后 (己烷/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 5:1:0.2) 得到 0.24g (31%) 紫红色固体。<sup>1</sup>H-NMR 和 MS 表明想要的化合物是纯的。<sup>1</sup>H-NMR (在 CDCl<sub>3</sub> 中): δ 8.7(s,2H)、8.3(d,2H)、7.6(dd,2H)、7.4(d,2H)、7.3(d,16H)、7.2(m,4H)、7.1(m,8H)、7.0(m,8H)、4.5(t,4H)、2.0(m,4H)、1.7(s,24H)、1.6(m,4H)、1.5(m,8H)、0.9(t,6H)。

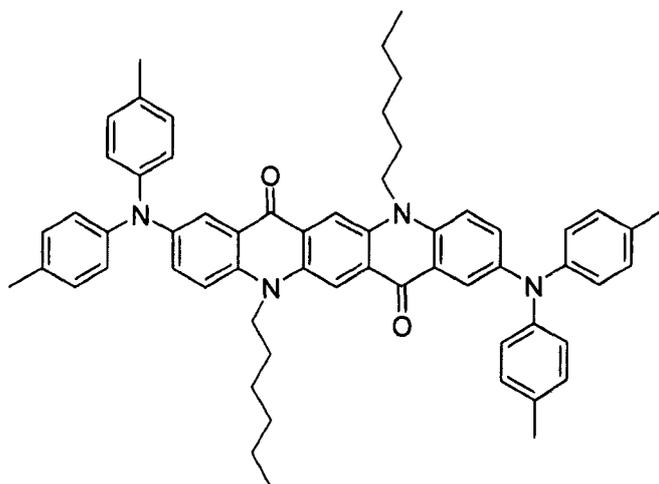


QA-3

### 实施例 3

将 0.33g (0.6mmol) QA-1、160mg (1.68mmol) 叔丁氧钠和 0.62g (3.12mmol) 4,4'-二甲基联苯胺加入 10ml 邻二甲苯中。搅拌悬浮液并真空脱气。加入 14mg (0.06mmol) [(烯丙基)PdBr(P(iPr)<sub>3</sub>)]。将悬浮液加热到 120℃并在该温度下搅拌 2 小时。TLC 表明已完全转化。将该紫红色混合物冷却到室温, 倒入水中, 并用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 稀释。用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取该含水相 2 次。用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥混合有机相, 过滤并蒸发干燥。用柱色谱法提纯后 (己烷/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 5:1:0.2) 得到 0.35g (67%) 紫

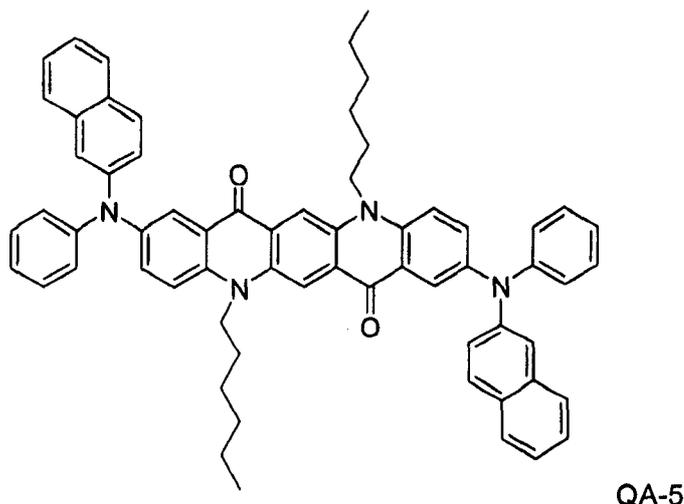
红色固体。<sup>1</sup>H-NMR 和 MS 表明想要的化合物是纯的。<sup>1</sup>H-NMR (在 CDCl<sub>3</sub> 中): δ 8.7(s,2H)、8.2(d,2H)、7.5(dd,2H)、7.4(d,2H)、7.0(m,16H)、4.5(t,4H)、2.3(s,12H)、2.0(m,4H)、1.6(m,4H)、1.4(m,8H)、0.9(t,6H)。



QA-4

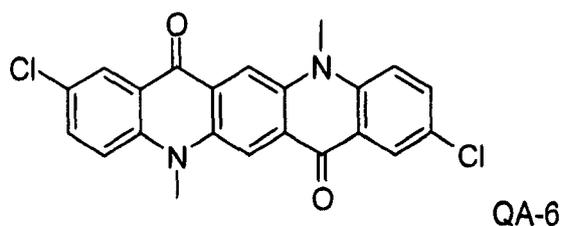
#### 实施例 4

将 0.34g (0.62mmol) QA-1、170mg (1.73mmol) 叔丁氧钠和 0.54g (2.47mmol) N-苯基萘胺加入 10ml 邻二甲苯中。搅拌悬浮液并真空脱气。加入 14mg (0.06mmol) [(烯丙基)PdBr(P(iPr)<sub>3</sub>)]。将悬浮液加热到 120℃ 并在该温度下搅拌 2 小时。TLC 表明已完全转化。将该紫红色混合物冷却到室温，倒入水中并用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 稀释。用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取该含水相 2 次。用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥混合有机相，过滤并蒸发干燥。用柱色谱法提纯后 (己烷/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 5:1:0.2) 得到 0.30g (53%) 紫红色固体。<sup>1</sup>H-NMR 和 MS 表明想要的化合物是纯的。<sup>1</sup>H-NMR (在 CDCl<sub>3</sub> 中): δ 8.7(s,2H)、8.3(d,2H)、7.8(t,4H)、7.6(m,4H)、7.5-7.2(m,14H)、7.1(d,4H)、7.0(t,2H)、4.5(t,4H)、2.0(m,4H)、1.6(m,4H)、1.4(m,8H)、0.9(t,6H)。



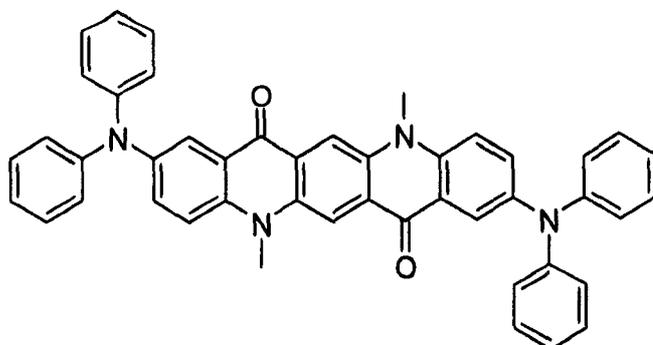
### 实施例 5

a) 将 5.0g (13mmol) 颜料红 202、1.56g (39mmol) NaH (60% 检测) 和 50ml 干 NMP 放入三颈烧瓶中, 在 120℃ 氮气下用机械搅拌器剧烈搅拌 15 小时。将反应混合物冷却到室温, 加入 5.5g (39mmol) 甲基碘并搅拌 5 小时。反应完成后, 加入 100ml 水。过滤并用甲醇冲洗, 直至提取物无色透明。干燥后通过升华提纯该粗制品, 得到 2.7g QA-7 亮红色粉末。



b) 将 0.49g (1.2mmol) QA-6、160mg (1.68mmol) 叔丁氧钠和 0.53g (3.12mmol) 二苯胺加入 10ml 邻二甲苯中。搅拌悬浮液并真空脱气。加入 18mg (0.076mmol) [(烯丙基)PdBr(P*i*Pr)<sub>3</sub>]。将悬浮液加热到 120℃ 并在该温度下搅拌 2 小时。TLC 表明已完全转化。将该紫红色混合物冷却到室温, 倒入水中并用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 稀释。用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取该含水相 2 次。用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥混合有机相, 过滤并蒸发干燥。用柱色谱法提纯后 (己烷/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 5:1:0.2) 得到 0.07g (9%) 紫红色固体。<sup>1</sup>H-NMR 和 MS 表明想要的化合物是纯的。<sup>1</sup>H-NMR (在 CDCl<sub>3</sub> 中): δ 8.7(s,2H)、

8.3(d,2H)、7.6(dd,2H)、7.5(d,2H)、7.3(m,8H)、7.1(d,8H)、7.0(t,4H)、4.0(s,6H)。



QA-7

### 实施例 6

将其上沉积了厚达约 150nm 的 ITO 透明导电膜的玻璃基材 (Geomatek Co.制造, 通过电子束蒸发沉积法制备的产品) 切成 10 × 20mm 的规格并蚀刻。用洗涤剂水对该基材进行超声波清洗 15 分钟, 然后用纯净水冲洗。接着用丙酮对基材超声波清洗 15 分钟, 然后干燥。将该基材加工成元件前, 对这样获得的基材进行等离子处理半小时, 并置于真空汽相沉积装置中, 将该装置抽空至内部压力达到  $1 \times 10^{-5}$  Pa 或更低。然后根据电阻加热法, 先依次汽相沉积厚达 40nm 的 CuPc (20nm) 和 N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺 ( $\alpha$ -NPD) 作为空穴迁移材料, 形成空穴迁移层。接着通过控制沉积率比 (H-2:QA-2=99:约 1), 共沉积厚度达到 30nm 的作为发光层的通式 III 的 DPP 化合物 H-2 和 QA-2, 形成均匀发光层。接着汽相沉积 Alq<sub>3</sub> 层, 形成厚度 30nm 的电子迁移/注入层。另外, 在 Alq<sub>3</sub> 层上沉积厚度 150nm 的 LiF, 从而制备尺寸 5 × 5mm<sup>2</sup> 的元件。这样获得的发光元件的发光峰波长和发光强度示于表 1。

### 实施例 7

重复实施例 6, 不同的是用表 1 所述发射材料代替实施例 6 的发射材料。

表 1

实施例的器件	发光材料		EL 性能	
	化合物 [99wt%]	化合物[约 1wt%]	峰位 ( nm )	强度 ( cd/m <sup>2</sup> )
实施例 7	H-1	QA-2	615	11340
实施例 8	H-1	QA-5	615	8681

比较例 1

重复实施例 8，不同的是用以下化合物 (A-3; EP-A-1087006 的实施例 8) 作为发光材料。最大发光度为 5260cd/m<sup>2</sup>。

