

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380110253.4

[51] Int. Cl.

C07D 271/107 (2006.01)

C07D 249/08 (2006.01)

C07F 7/10 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 4 月 26 日

[11] 公开号 CN 1764652A

[22] 申请日 2003.10.10

[21] 申请号 200380110253.4

[30] 优先权

[32] 2003. 4. 15 [33] US [31] 10/414,073

[86] 国际申请 PCT/US2003/032046 2003.10.10

[87] 国际公布 WO2004/096783 英 2004.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.14

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 拉尔夫·R·罗伯茨 李颖波

谢尔盖·A·拉曼斯基

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

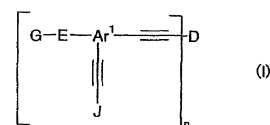
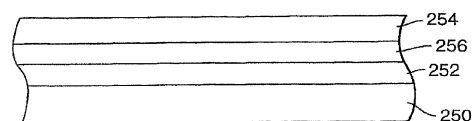
权利要求书 26 页 说明书 85 页 附图 4 页

## [54] 发明名称

含乙炔基的电子传输剂及其在有机发光器件中的应用

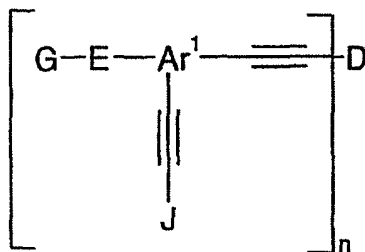
## [57] 摘要

本发明提供了式(I)所示的化合物、组合物、有机电子器件和制备有机电子器件的方法。本发明的化合物含有至少两个碳-碳三键并含有具有至少一个-C≡N单元的芳香杂环E。该化合物可在有机电子器件(如有机电致发光器件)中用作电子传输剂。



## 1. 一种式I所示的化合物:

5



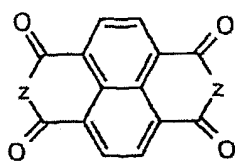
I

10

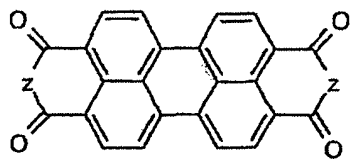
其中

D为以下化合物的单价基、二价基、三价基或四价基: C<sub>3-30</sub>烷烃、C<sub>3-30</sub>杂烷烃、共轭或非共轭的C<sub>6-60</sub>碳环芳香化合物、C<sub>3-60</sub>芳香杂环化合物、C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基化合物或式II或式III所示的化合物, 其中式II和式III为:

15



II



III

20

上述这些化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代, 其中

25

Ar<sup>1</sup>为共轭的C<sub>6-30</sub>碳环芳香化合物的三价基, 并且所述C<sub>6-30</sub>碳环芳香化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代;

E为具有至少一个-C=N-单元的C<sub>3-60</sub>亚杂芳基, 所述亚杂芳基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代;

30

G为选自以下基团的单价基: 氢、C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-60</sub>杂芳基、C<sub>6-60</sub>芳基或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基芳基, 并且这些单价基未被取代或被

一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

5 J为选自以下基团的单价基： $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-60}$ 杂芳基、 $C_{6-60}$ 芳基或 $C_{18-60}$ 芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

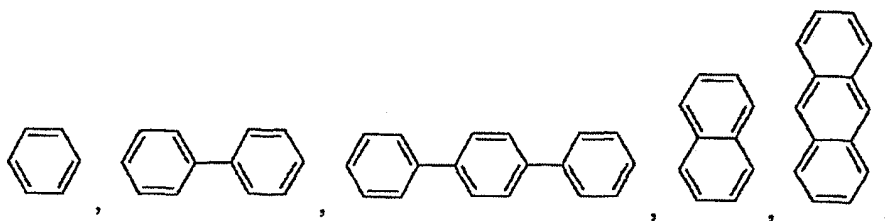
Z为NH或 $CH_2$ ；并且

n为1到4的整数，其中当n等于1时，D和J中的至多一个为未取代的苯基。

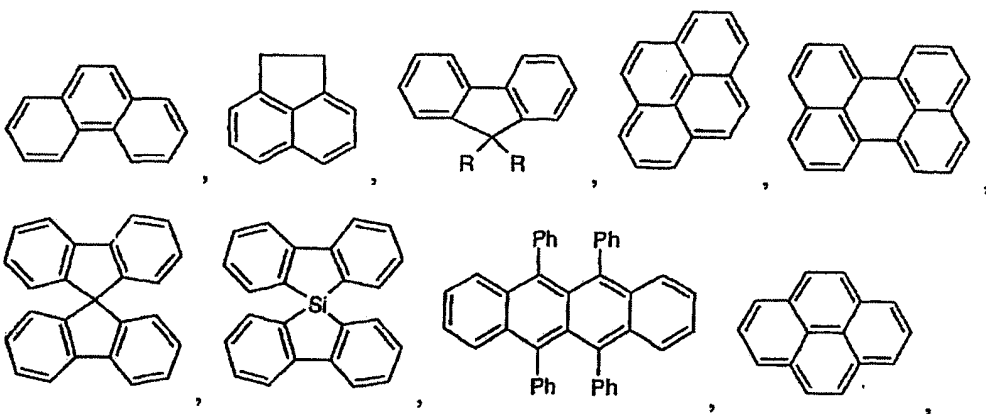
10

2. 权利要求1的化合物，其中D包括选自以下 $C_{6-60}$ 碳环芳香化合物的基团：

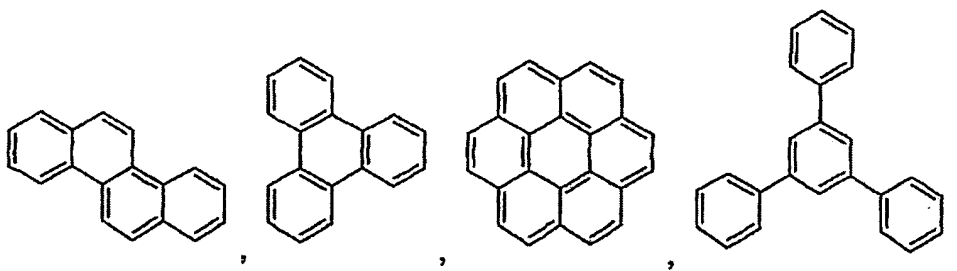
15



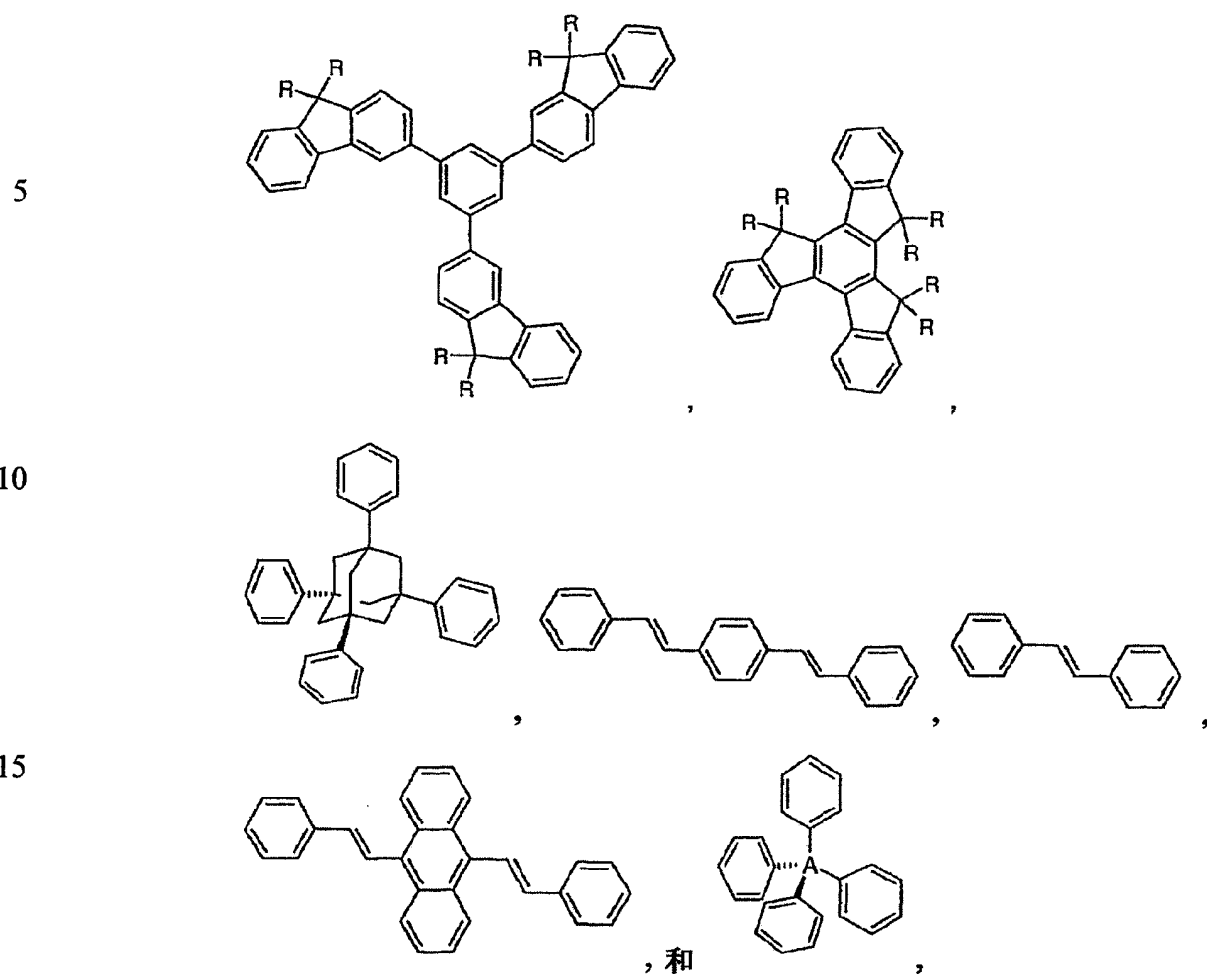
20



25



30

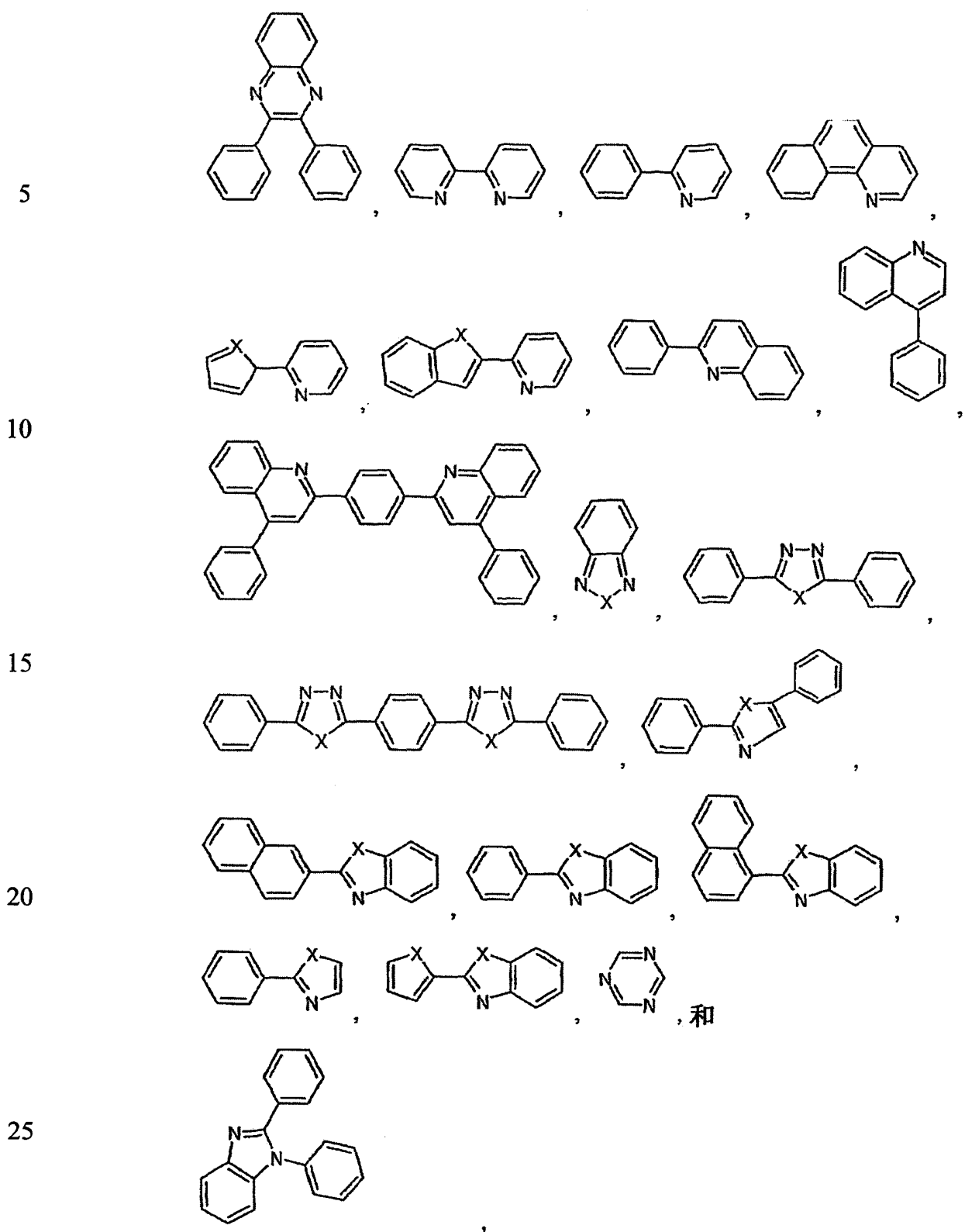


所述基团未被取代或被一个或多个选自 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$ 氟烷基、 $C_{1-20}$ 全氟烷基、 $C_{1-20}$ 杂烷基、 $C_{3-20}$ 杂芳基及其组合的取代基取代，  
其中

每个R独立地为 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{2-30}$ 烯基、 $C_{1-30}$ 烷氧基、 $C_{6-30}$ 芳基、 $C_{6-30}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-30}$ 氟烷基、 $C_{1-30}$ 全氟烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-30}$ 杂芳基或其组合；并且

A为C、Si、Ge、Pb或Sn。

3. 权利要求1的化合物，其中D包括具有至少一个-C=N-单元的 $C_{3-60}$ 芳香杂环化合物基团，所述 $C_{3-60}$ 芳香杂环化合物选自：



所述C<sub>3-60</sub>芳香杂环化合物未被取代或被一个或多个选自C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>1-20</sub>烷氧基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>1-20</sub>全氟烷基、C<sub>1-20</sub>杂烷基、C<sub>3-20</sub>杂芳基及其组合的取代基取代，

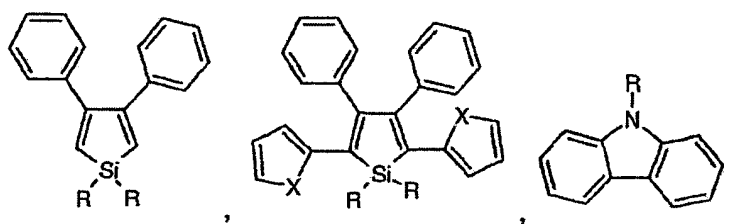
其中

X为O、S或NR<sup>2</sup>，其中R<sup>2</sup>为C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>3-20</sub>杂芳基或其组合。

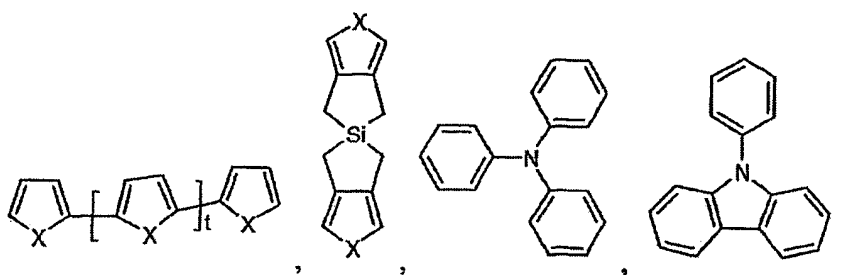
5

4. 权利要求1的化合物，其中D包括富电子C<sub>3-60</sub>芳香杂环化合物的基团或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基化合物的基团，所述富电子C<sub>3-60</sub>芳香杂环化合物和所述C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基化合物选自：

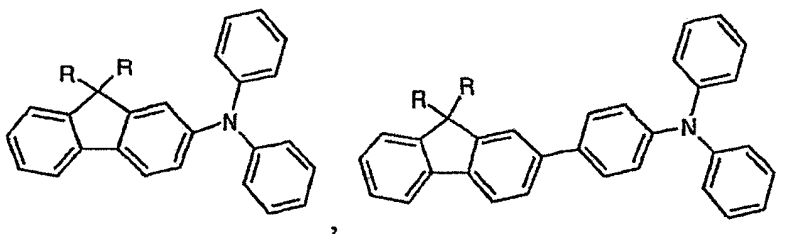
10



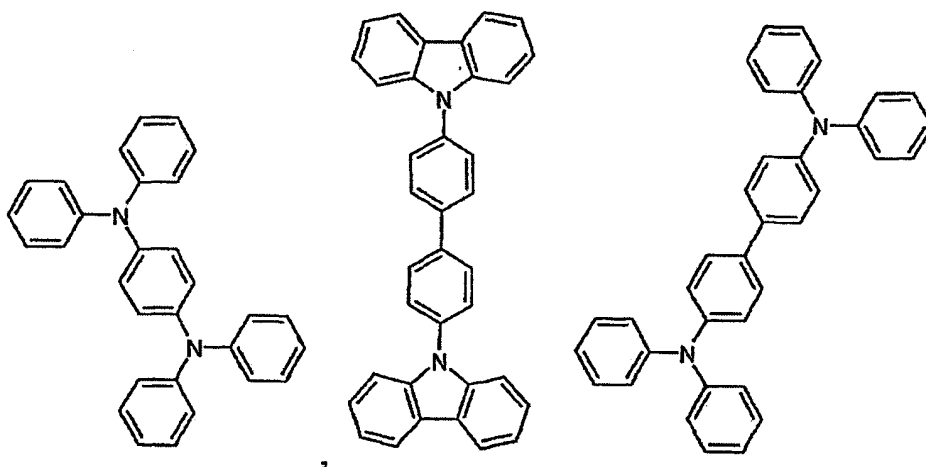
15



20



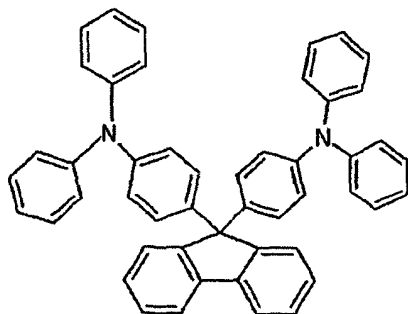
25



30

,和

5



所述化合物基团未被取代或被一个或多个选自C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>1-20</sub>烷氧基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>1-20</sub>全氟烷基、C<sub>1-20</sub>杂烷基、C<sub>3-20</sub>杂芳基及其组合的取代基取代，

10

其中

每个R独立地为C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>2-30</sub>烯基、C<sub>1-30</sub>烷氧基、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>6-30</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-30</sub>氟烷基、C<sub>1-30</sub>全氟烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-30</sub>杂芳基或其组合；并且

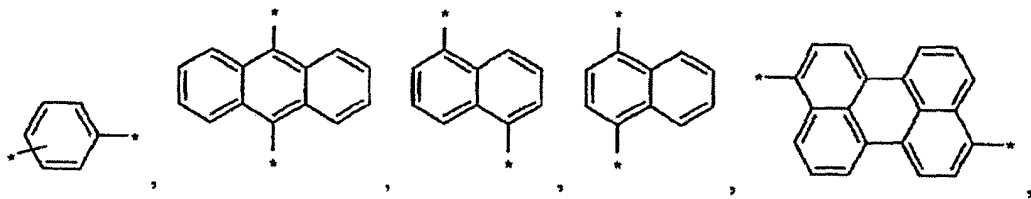
15

X为O、S或NR<sup>2</sup>，其中R<sup>2</sup>为C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>3-20</sub>杂芳基或其组合；并且

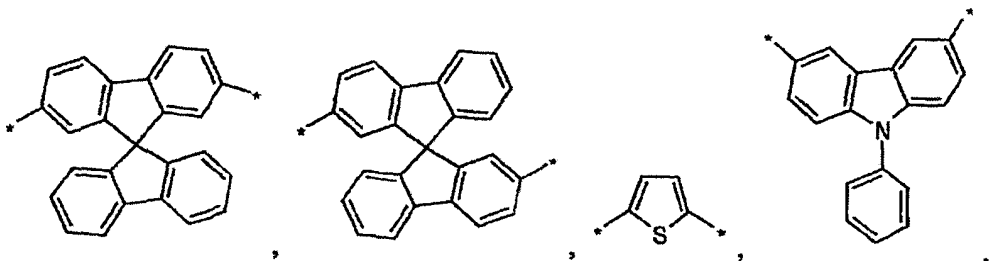
t为1到4的整数。

5. 权利要求1的化合物，其中n等于2，并且D包括选自下式的基团：

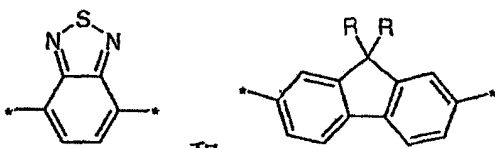
20



25



30

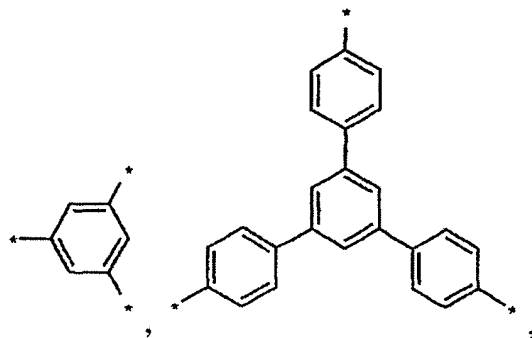


所述基团未被取代或被一个或多个选自C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>1-20</sub>烷氧基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>1-20</sub>全氟烷基、C<sub>1-20</sub>杂烷基、C<sub>3-20</sub>杂芳基及其组合的取代基取代，  
其中

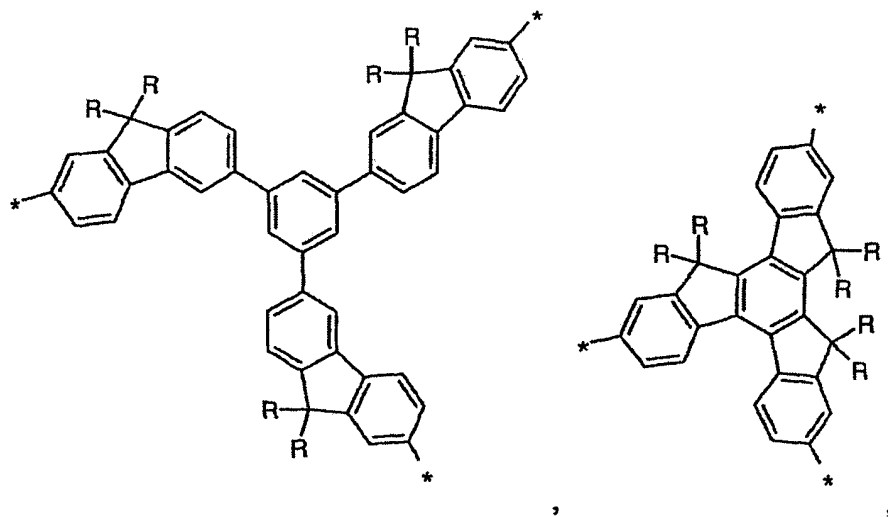
- 5           每个R独立地为C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>2-30</sub>烯基、C<sub>1-30</sub>烷氧基、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>6-30</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-30</sub>氟烷基、C<sub>1-30</sub>全氟烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-30</sub>杂芳基或其组合。

6. 权利要求1的化合物，其中n等于3，并且D包括选自下式的基团：

10

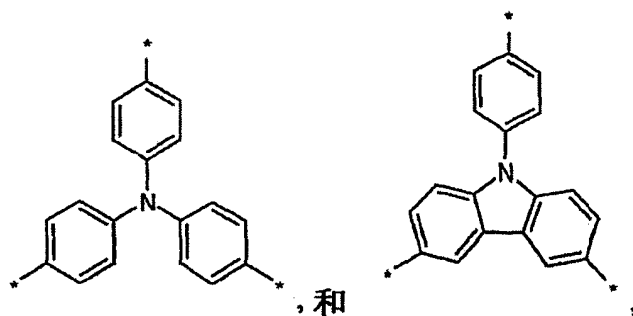


15



20

25



30



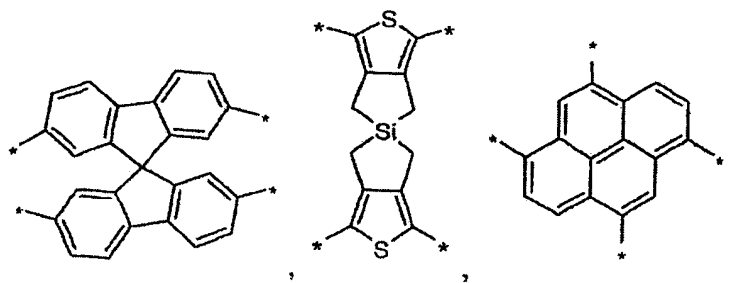
所述基团未被取代或被一个或多个选自C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>1-20</sub>烷氧基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>1-20</sub>全氟烷基、C<sub>1-20</sub>杂烷基、C<sub>3-20</sub>杂芳基及其组合的取代基取代，

其中

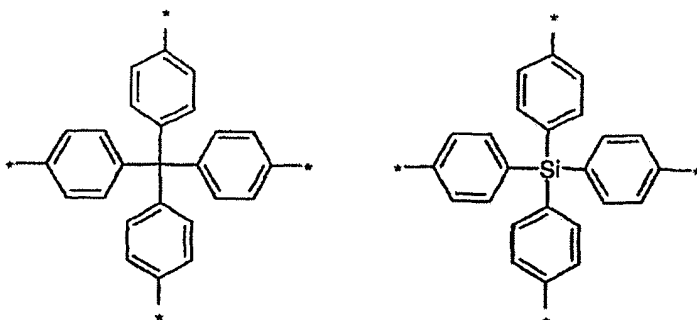
- 5           每个R独立地为C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>2-30</sub>烯基、C<sub>1-30</sub>烷氧基、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>6-30</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-30</sub>氟烷基、C<sub>1-30</sub>全氟烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-30</sub>杂芳基或其组合。

7. 权利要求1的化合物，其中n等于4，并且D包括选自下式的基团：

10



15



20

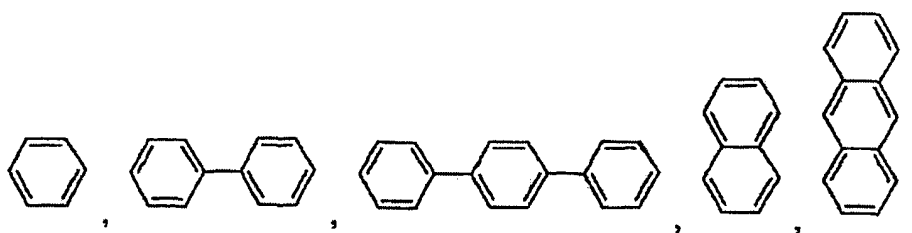
, 和

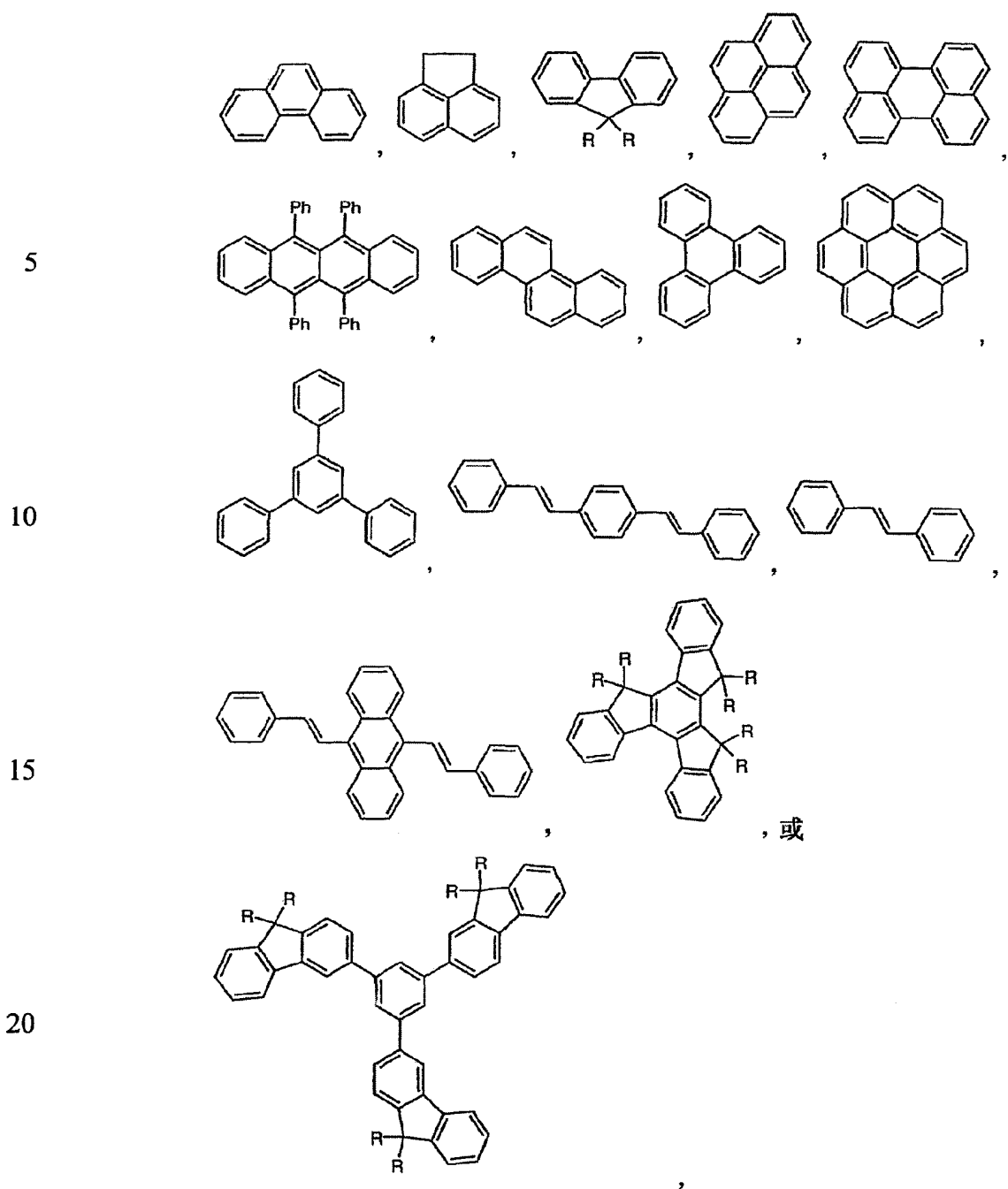
所述基团未被取代或被一个或多个选自C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>1-20</sub>烷氧基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>1-20</sub>全氟烷基、C<sub>1-20</sub>杂烷基、C<sub>3-20</sub>杂芳基及其组合的取代基取代。

25

8. 权利要求1的化合物，其中Ar<sup>1</sup>包括下式的三价基：

30





所述三价基未被取代或被一个或多个选自C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>1-20</sub>烷氧基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>1-20</sub>全氟烷基、C<sub>1-20</sub>杂烷基、C<sub>3-20</sub>杂芳基及其组合的取代基取代，  
其中

每个 R 独立地为 C<sub>1-30</sub> 烷基、C<sub>2-30</sub> 烯基、C<sub>1-30</sub> 烷氧基、C<sub>6-30</sub> 芳基、C<sub>6-30</sub> 芳氧基、氟代、C<sub>1-30</sub> 氟烷基、C<sub>1-30</sub> 全氟烷基、C<sub>1-30</sub> 杂烷基、C<sub>3-30</sub> 杂芳基或其组合。

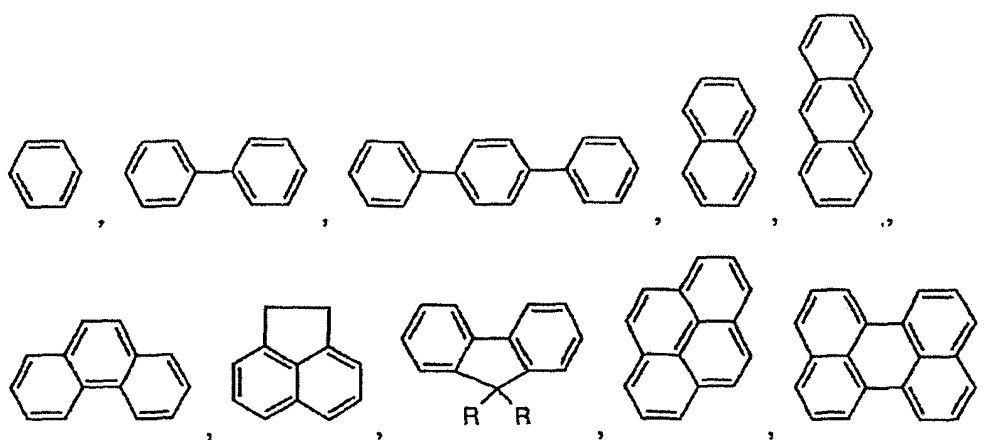
9. 权利要求1的化合物，其中Ar<sup>1</sup>包括苯的三价基。

10. 权利要求1的化合物，其中E包括以下化合物的基团：噁二唑、N-取代的三唑、N-取代的咪唑、苯并咪唑、N-取代的吡唑、噁唑、异噁唑、噻唑、噻二唑、苯并噻二唑、异噻唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、四嗪、苯并噁唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、2,3-二氮杂萘、苯并三嗪、吩嗪、菲啶或吡啶。

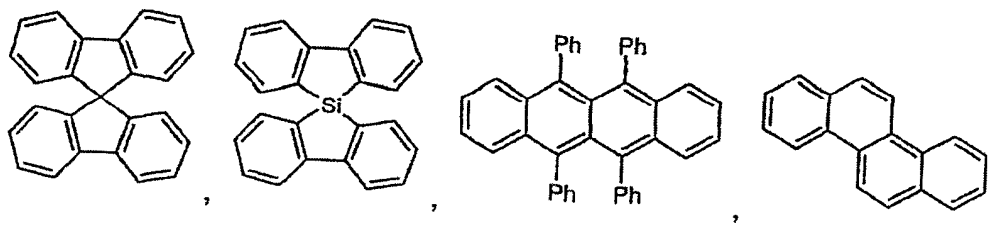
11. 权利要求1的化合物，其中E包括苯并咪唑基、噁二唑基、噻二唑基或三唑基。

12. 权利要求1的化合物，其中E包括噁二唑基。

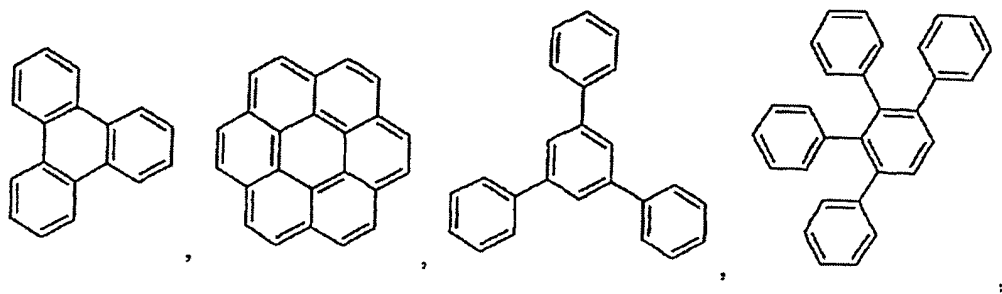
13. 权利要求1的化合物，其中G、J或其组合包括下式的单价基：



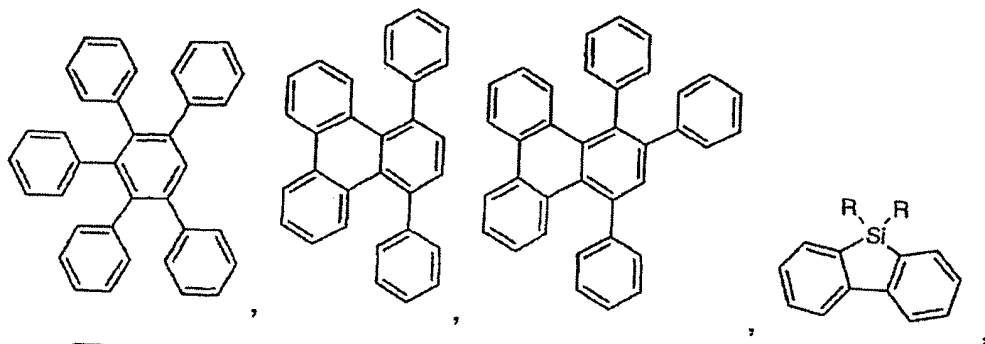
5



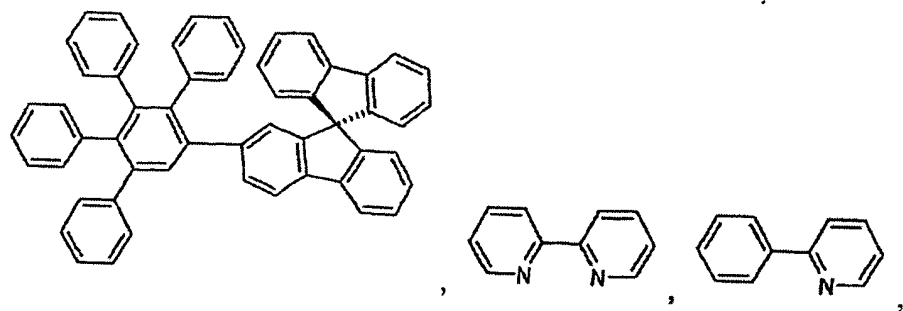
10



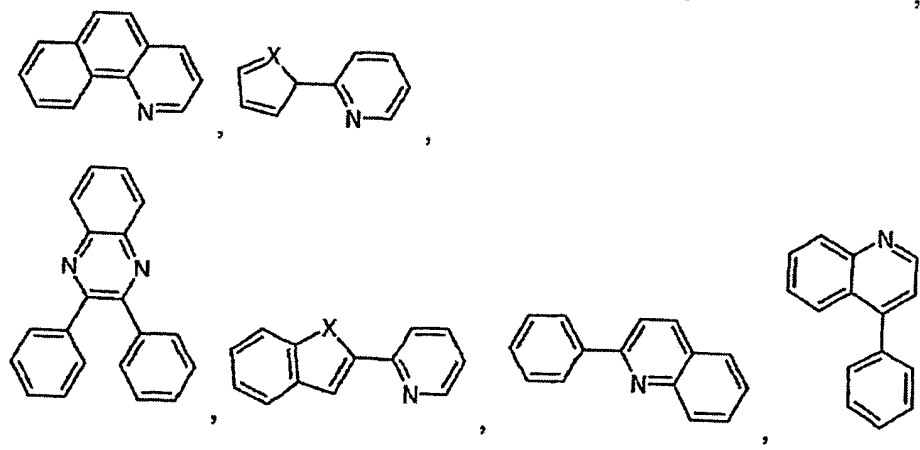
15



20

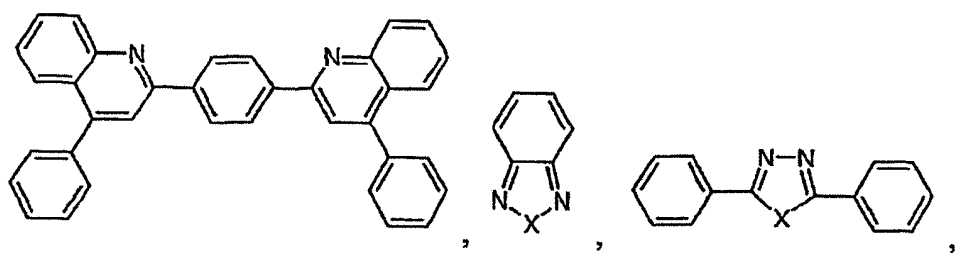


25

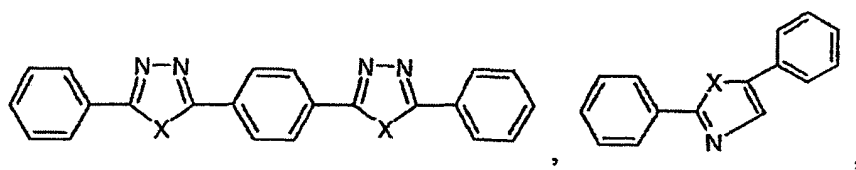


30

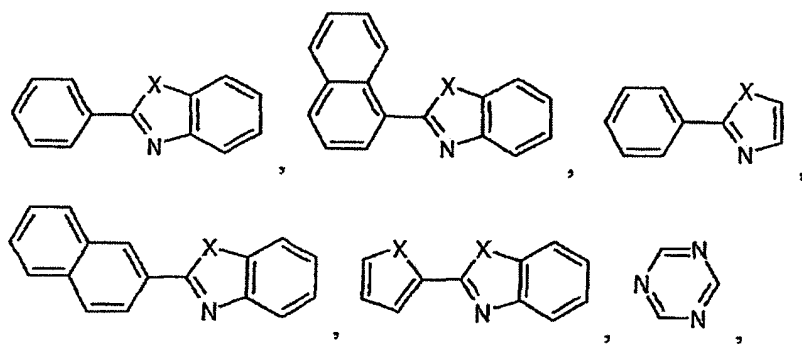
5



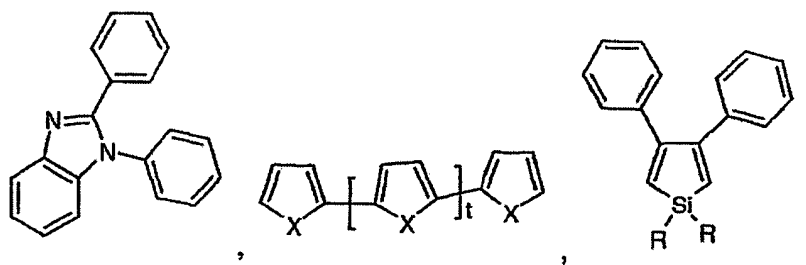
10



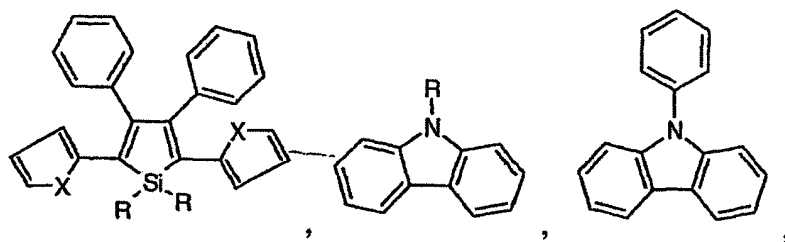
15



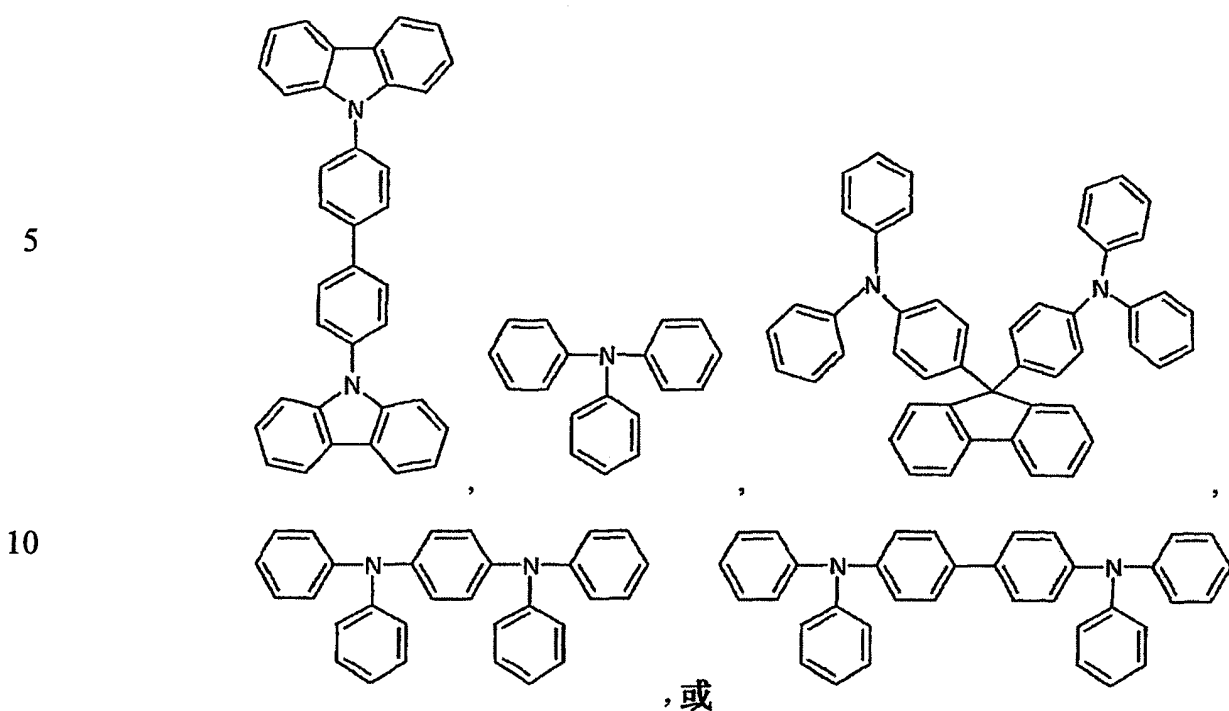
20



25



30



15 所述单价基未被取代或被一个或多个选自 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$ 氟烷基、 $C_{1-20}$ 全氟烷基、 $C_{1-20}$ 杂烷基、 $C_{3-20}$ 杂芳基及其组合的取代基取代，  
其中

20 每个R独立地为 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{2-30}$ 烯基、 $C_{1-30}$ 烷氧基、 $C_{6-30}$ 芳基、 $C_{6-30}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-30}$ 氟烷基、 $C_{1-30}$ 全氟烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-30}$ 杂芳基或其组合；并且

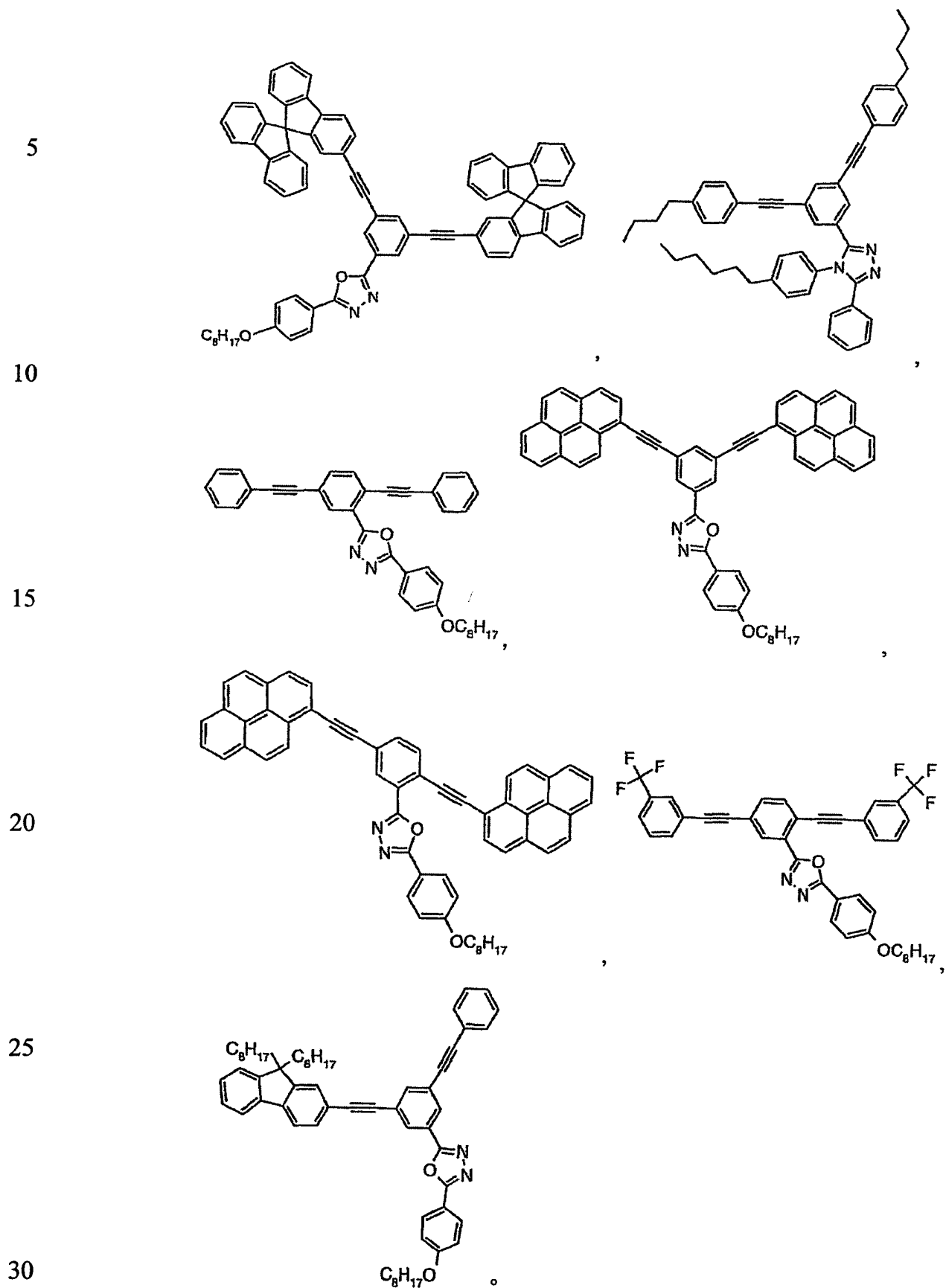
25 X为O、S或 $NR^2$ ，其中 $R^2$ 为 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{3-20}$ 杂芳基或其组合；并且

t为0到4的整数。

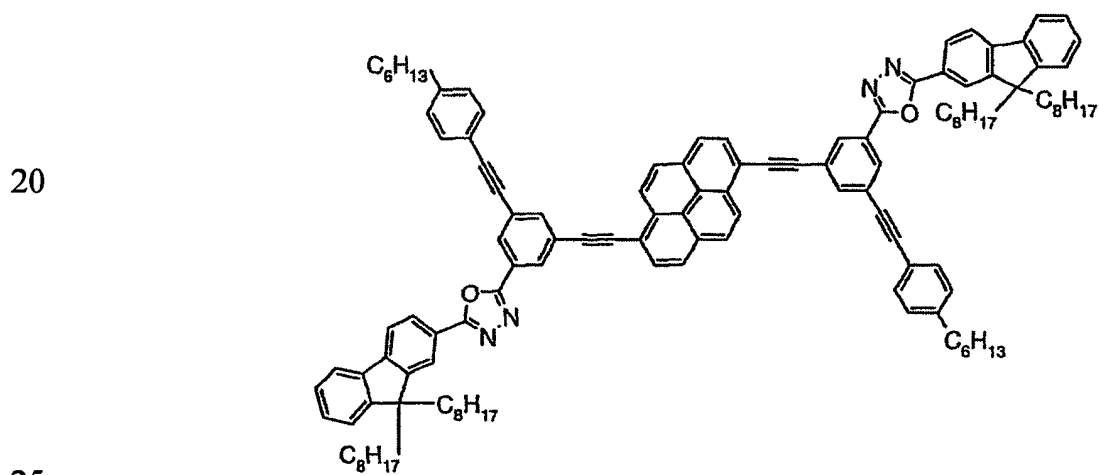
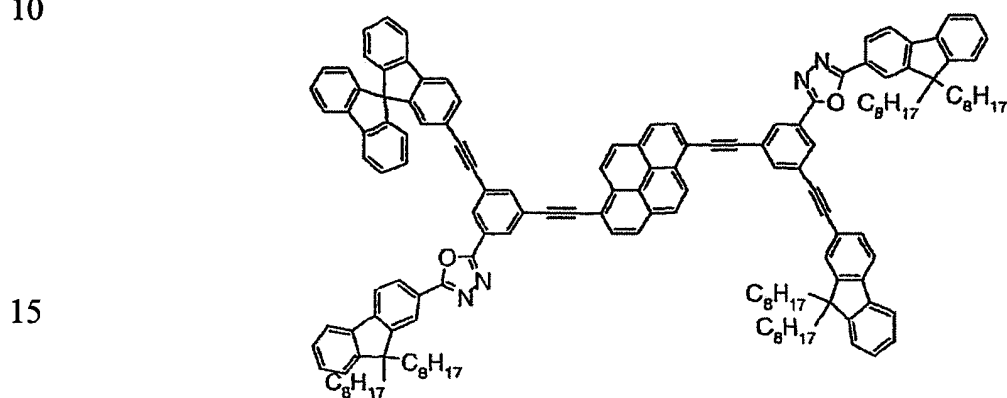
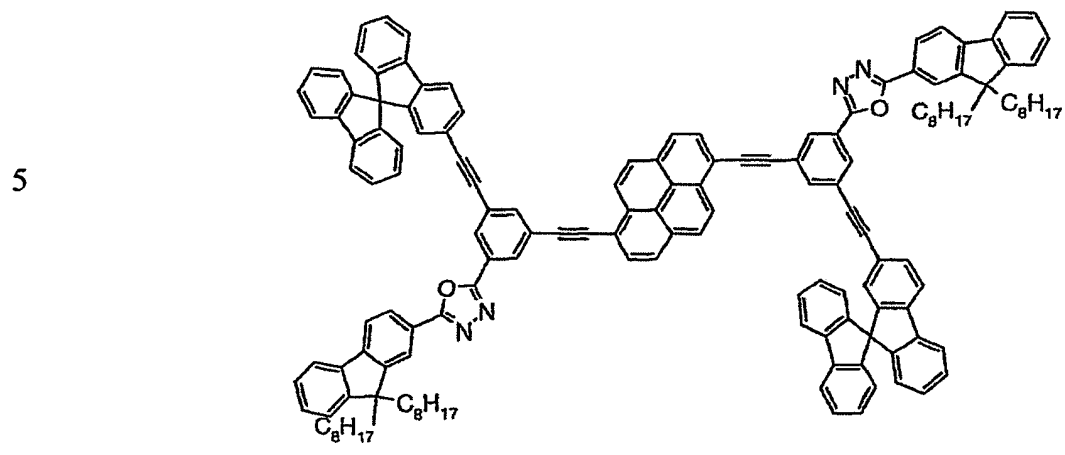
25

30

14. 权利要求 1 的化合物，其中该化合物为：

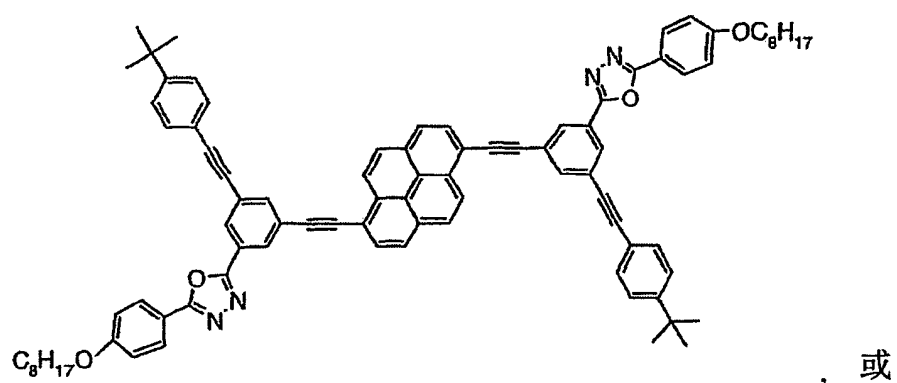


15. 权利要求 1 的化合物，其中该化合物为：

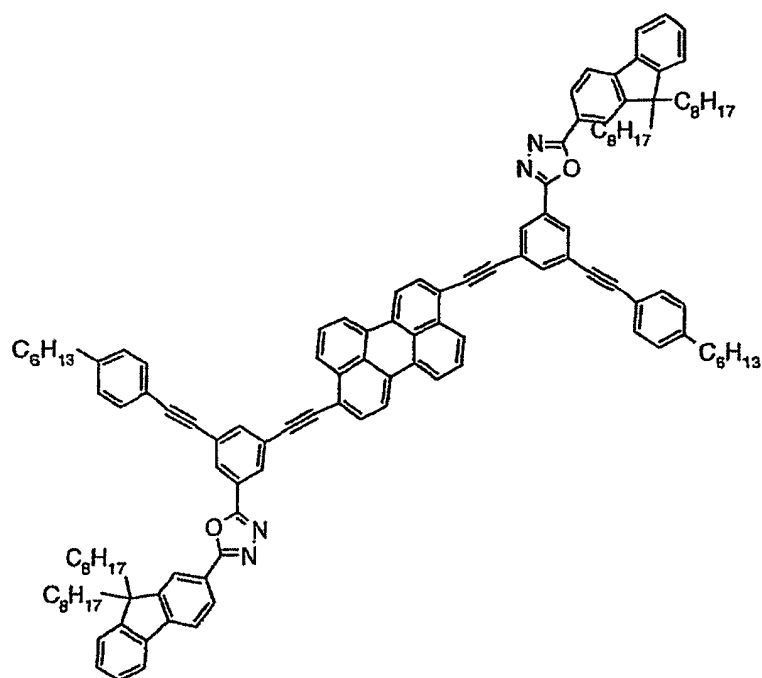




5



10



15

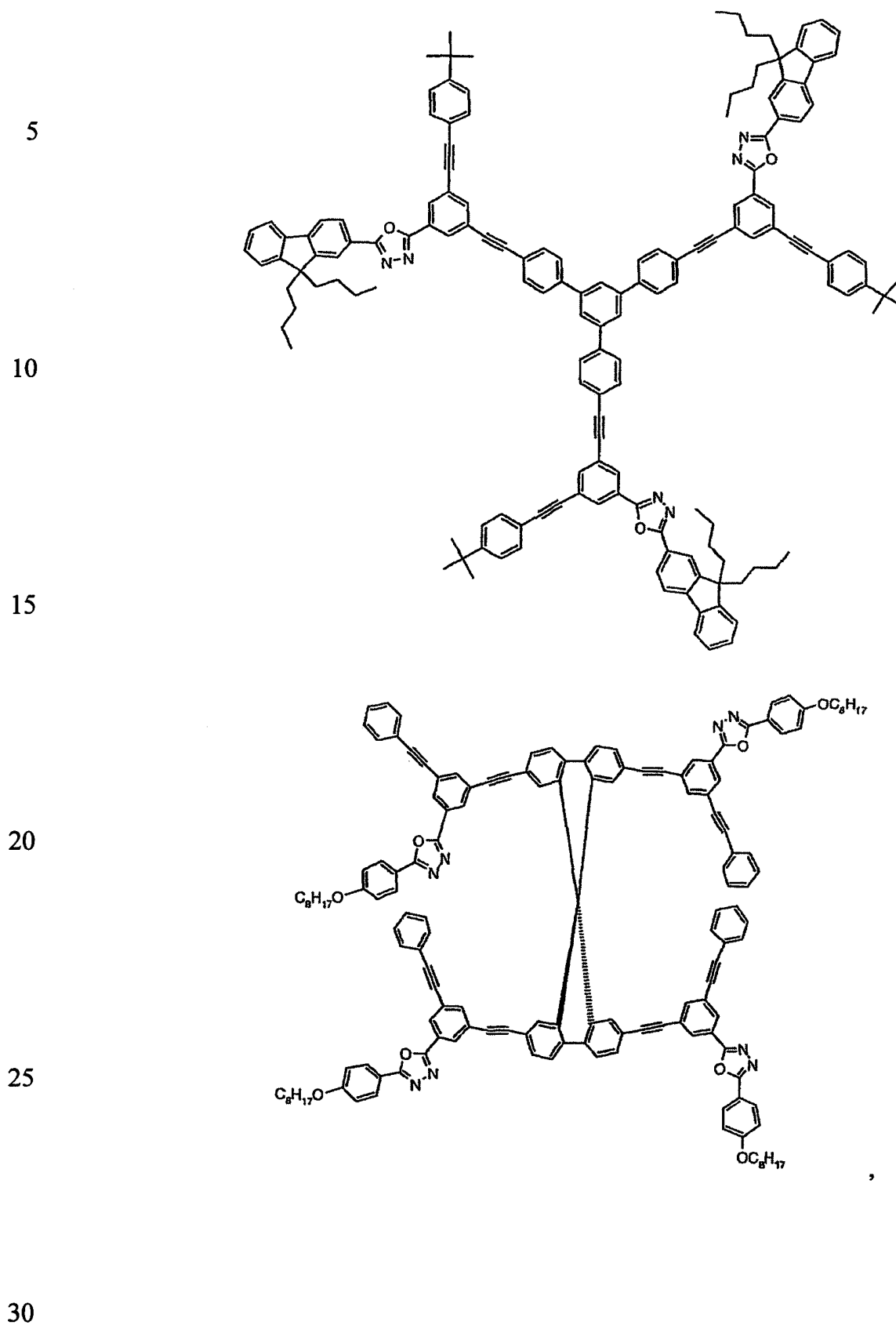
20

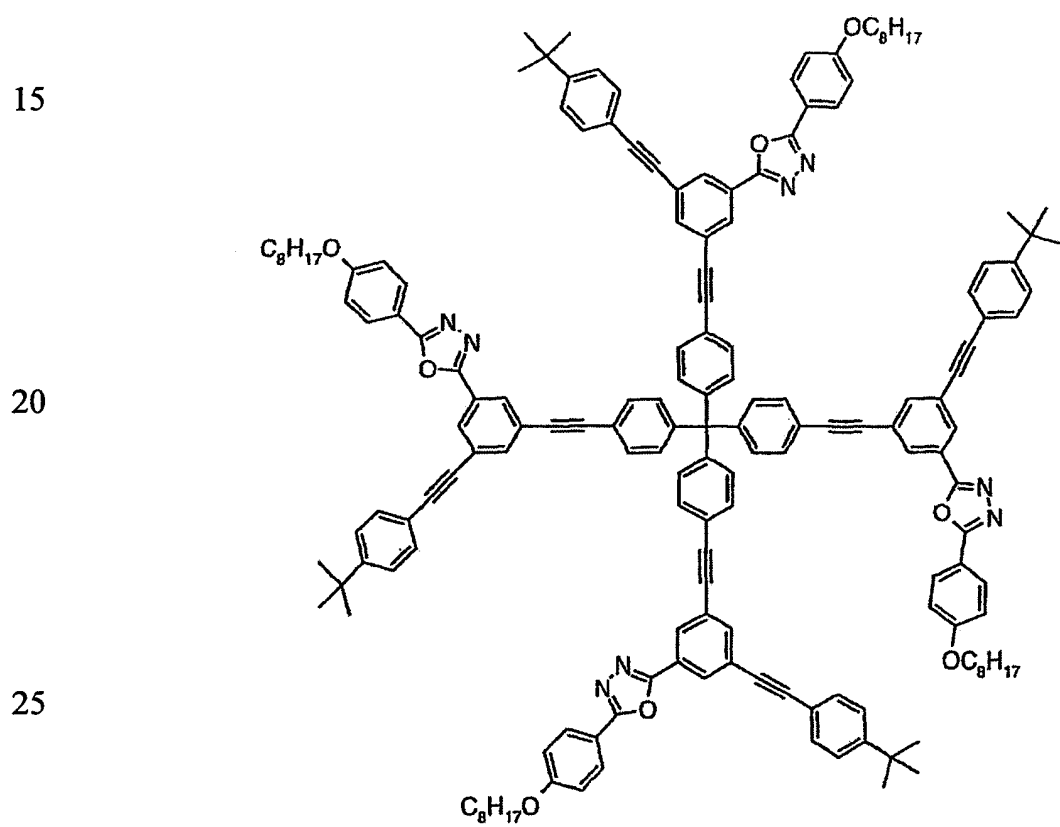
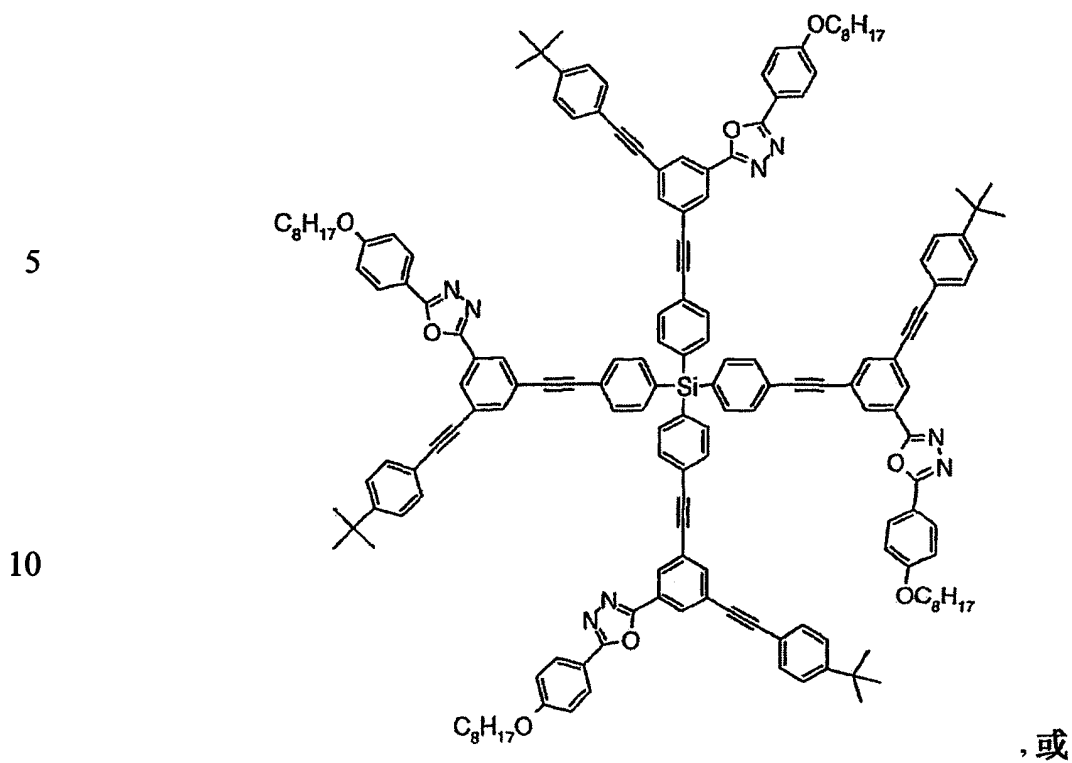
。

25

30

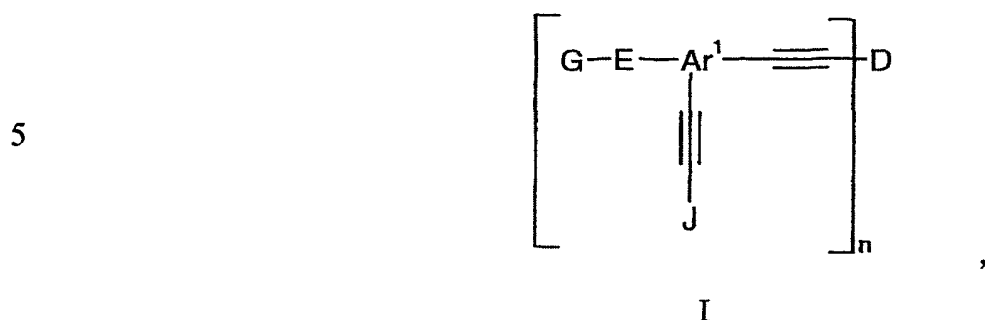
## 16. 权利要求 1 的化合物，其中该化合物为：





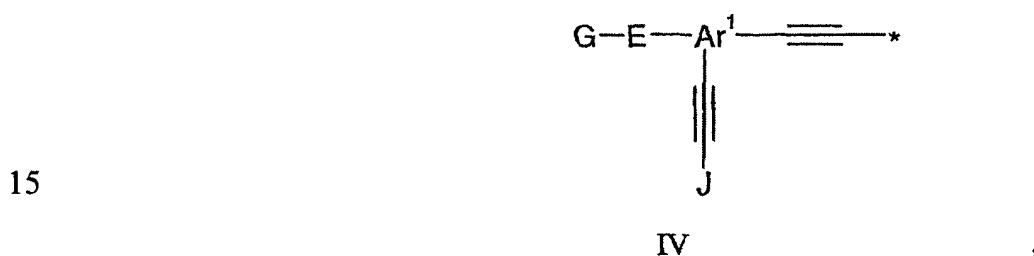
17. 一种组合物，其包含：

(a) 式 I 所示的第一化合物：

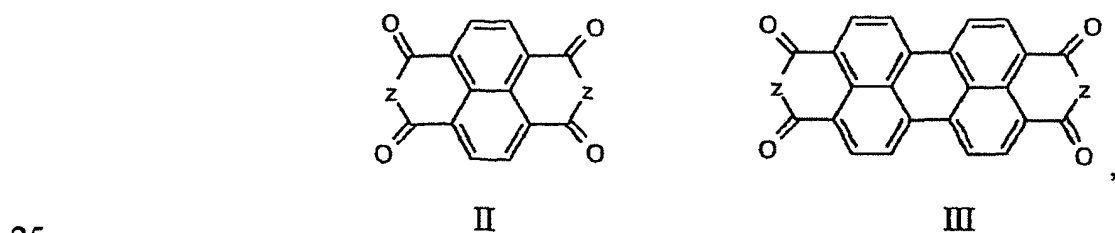


其中

10 所述化合物包括与式 IV 所示的第一封端基团连接的第一中心 D，  
其中式 IV 为：



20 D为以下化合物的单价基、二价基、三价基或四价基：C<sub>3-30</sub>烷烃、  
C<sub>3-30</sub>杂烷烃、共轭或非共轭的C<sub>6-60</sub>碳环芳香化合物、C<sub>3-60</sub>芳香杂环化合物、  
C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基化合物、或式II或式III所示的化合物，其中式II和  
式III为：



上述这些化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代，  
其中

30 Ar<sup>1</sup>为共轭的C<sub>6-30</sub>碳环芳香化合物的三价基，并且所述C<sub>6-30</sub>碳环芳香化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、

氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

E为具有至少一个-C=N-单元的C<sub>3-60</sub>亚杂芳基，所述亚杂芳基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

5           G为选自以下基团的单价基：氢、C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-60</sub>杂芳基、C<sub>6-60</sub>芳基或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

10           J为选自以下基团的单价基：C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-60</sub>杂芳基、C<sub>6-60</sub>芳基或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

Z为NH或CH<sub>2</sub>；

15           n为1到4的整数，其中当n等于1时，D和J中的至多一个为未取代的苯基；并且

(b) 第二化合物，所述第二化合物选自电荷传输材料、电荷阻断材料、发光材料、颜色转化材料、聚合物粘合剂或其组合。

20           18. 权利要求17的组合物，其中所述组合物包含空穴传输材料和电子传输材料。

19. 权利要求17的组合物，其中所述组合物包含空穴传输材料、电子传输材料和发光材料。

25           20. 权利要求 17 的组合物，其中所述第二化合物选自电荷传输材料、电荷阻断材料、发光材料、颜色转化材料及其组合，所述第二化合物具有：

包括所述第一化合物的所述第一中心的基团，其中所述第二化合物的该基团可未被取代、被与所述第一化合物的所述第一中心上的取代基

类型相同的取代基取代、或被所述第一化合物的所述第一中心上所没有的取代基取代；

5 包括所述第一化合物的所述第一封端基团的第二封端基团，其中所述第二封端基团可未被取代、被与所述第一封端基团上的取代基类型相同的取代基取代、或被所述第一封端基团上所没有的取代基取代；

包括所述第一化合物的第一封端基团的二价基的二价基，其中该第二化合物中的二价基可未被取代、被存在于第一封端基团上相同类型的取代基取代或被第一封端基团上所没有的取代基取代；或  
其组合。

10

21. 权利要求20的组合物，其中所述第二化合物不是聚合物，所述第二化合物包括第二中心和至少一个第二封端基团。

15

22. 权利要求21的组合物，其中所述第二化合物的所述第二封端基团包括所述第一化合物的所述第一封端基团。

23. 权利要求22的组合物，其还包含发光聚合物。

24. 权利要求22的组合物，其还包含电活性聚合物。

20

25. 权利要求22的组合物，其还包含非活性聚合物。

25

26. 权利要求22的组合物，其中所述第二化合物的所述第二中心不同于所述第一化合物的所述第一中心，并且所述组合物还包含聚合物，所述聚合物为包含第一单体和第二单体的单体混合物的反应产物，所述第一单体包含所述第一中心，所述第二单体包含所述第二中心。

27. 权利要求21的组合物，其中所述第二化合物的所述第二中心包括所述第一化合物的所述第一中心。

30

28. 权利要求27的组合物，其还包含发光聚合物。

29. 权利要求27的组合物，其还包含电活性聚合物。

5 30. 权利要求27的组合物，其还包含非活性聚合物。

31. 权利要求27的组合物，其中所述第二化合物具有不同于所述第一化合物的所述第一封端基团的第二封端基团，并且所述组合物还包含聚合物，所述聚合物为包含第一单体和第二单体的单体混合物的反应产物，所述第一单体包含所述第一封端基团或所述第一封端基团的二价基，所述第二单体包含所述第二封端基团或所述第二封端基团的二价基。

10

32. 权利要求20的组合物，其中所述第二化合物为聚合物，所述聚合物包括单体混合物的反应产物，所述单体混合物包含第一单体，所述第一单体包含所述第一化合物的所述第一中心。

15

33. 权利要求20的组合物，其中所述第二化合物为聚合物，所述聚合物包括单体混合物的反应产物，所述单体混合物包含第一单体，所述第一单体包含第一封端基团或所述第一封端基团的基团。

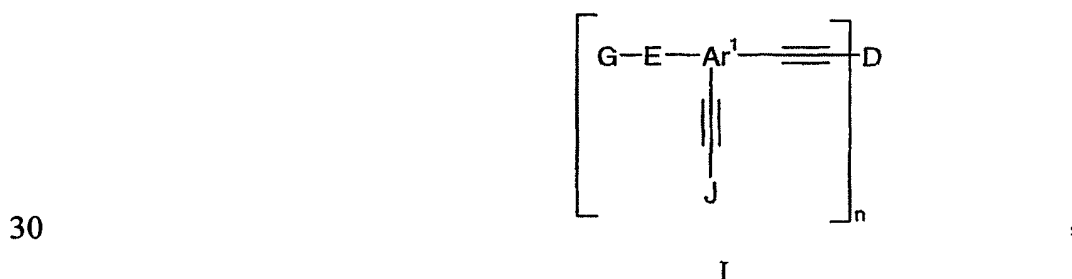
20

34. 权利要求17的组合物，其中所述组合物是无定形的。

35. 权利要求17的组合物，其中所述组合物是可溶液处理的。

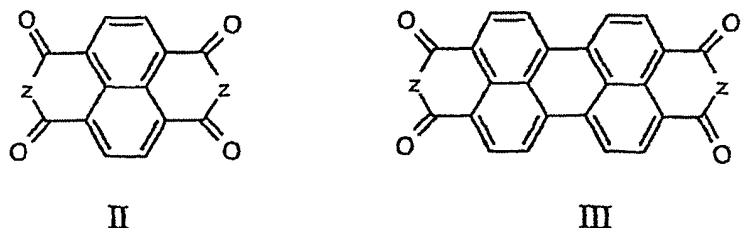
25

36. 一种包含式I所示的化合物的有机电子器件，其中式I为：



其中

D为以下化合物的单价基、二价基、三价基或四价基： $C_{3-30}$ 烷烃、 $C_{3-30}$ 杂烷烃、共轭或非共轭的 $C_{6-60}$ 碳环芳香化合物、 $C_{3-60}$ 芳香杂环化合物、 $C_{18-60}$ 芳香叔氨基化合物、或式II或式III所示的化合物，其中式II和式III为：



上述这些化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代，其中

$Ar^1$ 为共轭的 $C_{6-30}$ 碳环芳香化合物的三价基，并且所述 $C_{6-30}$ 碳环芳香化合物未被取代的或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

E为具有至少一个 $-C=N-$ 单元的 $C_{3-60}$ 亚杂芳基，所述亚杂芳基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

G为选自以下基团的单价基：氢、 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-60}$ 杂芳基、 $C_{6-60}$ 芳基或 $C_{18-60}$ 芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

J为选自以下基团的单价基： $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-60}$ 杂芳基、 $C_{6-60}$ 芳基或 $C_{18-60}$ 芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

Z为NH或 $CH_2$ ；并且

n为1到4的整数，其中当n等于1时，D和J中的至多一个为未取代的苯基。



37. 权利要求36的有机电子器件，其中所述器件为有机电致发光器件。

38. 权利要求37的有机电子器件，其中所述有机电致发光器件包括含有式I所示的化合物的有机发光元件。

39. 权利要求38的有机电子器件，其中所述有机发光元件还包含电荷传输材料、电荷阻断材料、聚合物材料、发光材料、颜色转化层或其组合。

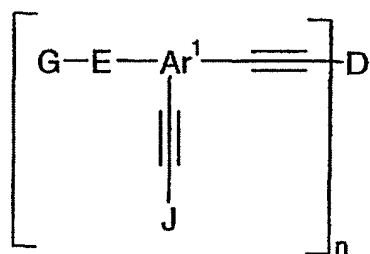
40. 权利要求38的有机电子器件，其中所述有机发光元件具有多个层，并且式I所示的化合物处于发光层中。

41. 权利要求38的有机电子器件，其中所述有机发光元件具有多个层，并且式I所示的化合物处于电荷传输层中。

42. 权利要求38的有机电子器件，其中所述式I所示的化合物为发光材料。

43. 一种制造有机电致发光器件的方法，该方法包括：

(a) 制备包含转印层的供体片，所述转印层含有式I所示的化合物：



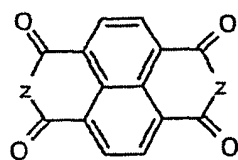
I

其中

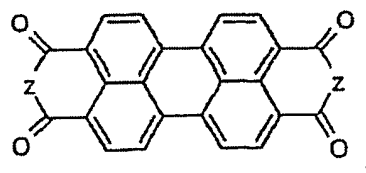
D 为以下化合物的单价基、二价基、三价基或四价基：C<sub>3-30</sub> 烷烃、C<sub>3-30</sub> 杂烷烃、共轭或非共轭的 C<sub>6-60</sub> 碳环芳香化合物、C<sub>3-60</sub> 芳香杂环化

合物、 $C_{1-60}$  芳香叔氨基化合物或式 II 或式 III 所示的化合物，其中式 II 和式 III 为：

5



II



III

10

上述这些化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代，其中

$Ar^1$  为共轭的  $C_{6-30}$  碳环芳香化合物的三价基，并且所述  $C_{6-30}$  碳环芳香化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

15

E 为具有至少一个  $-C=N-$  单元的  $C_{3-60}$  亚杂芳基，所述亚杂芳基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

20

G 为选自以下基团的单价基：氢、 $C_{1-30}$  烷基、 $C_{1-30}$  杂烷基、 $C_{3-60}$  杂芳基、 $C_{6-60}$  芳基或  $C_{18-60}$  芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

25

J 为选自以下基团的单价基： $C_{1-30}$  烷基、 $C_{1-30}$  杂烷基、 $C_{3-60}$  杂芳基、 $C_{6-60}$  芳基或  $C_{18-60}$  芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

Z 为 NH 或  $CH_2$ ；并且

n 为 1 到 4 的整数，其中当 n 等于 1 时，D 和 J 中的至多一个为未取代的苯基；并且

(b) 将所述转印层从所述供体片转印到受体片，其中所述转印层形成发光结构的至少一部分。

30

---

44. 权利要求 43 的方法，其中所述转印层还包含选自电荷传输材料、电荷阻断材料、发光材料、颜色转化材料、聚合物粘合剂或其组合的第二化合物。

## 含乙炔基的电子传输剂及其在有机发光器件中的应用

## 5 技术领域

本发明涉及化合物、组合物、有机电子器件和制备有机电子器件的方法。更具体地说，本发明涉及可在有机电子器件（如有机电致发光器件）中用作电子传输剂的化合物和组合物。

## 10 背景技术

有机电致发光(OEL)器件(如有机发光二极管(OLED))由于其外形薄、重量轻、能够发射多种颜色的光和驱动电压低而适合于电子媒介工具。OLED 可用于例如图像、像素化显示器和较大发射图像的背光源等应用中。

15 人们一直研究和开发着适用于这种器件的电致发光材料、电活性材料和电荷传输材料以及制造这种器件的方法。在有些情况下，可以选择或开发有助于这些器件制备方法的一种或多种的材料。人们已经提出，将材料以逐图案热转印方式从供体片转印到受体基片上可作为形成 OEL 器件的一个方法。人们已经证明了用于形成有机电致发光器件的有机发光体的选择性热转印法特别有用。

20 噻二唑和三唑衍生物分子已被用作 OLED 器件中的电子传输/空穴阻断物质。通常使用的一个噻二唑衍生物为 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑(PBD)。通常使用的一个三唑衍生物为 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)。然而，使用 PBD 或 TAZ 的 OLED 器件经常表现出较短的工作寿命，这是由于 PBD 或 TAZ 的重结晶或聚集能引起相分离并引起可抑制发射的载流子陷阱的形成。

25 为解决混合聚合物体系中的这些问题，几个研究小组已报导了与柔性聚合物链结合的电子传输结构(如 PBD)可产生无定形材料。例如，已经报导了具有噻二唑侧链的聚甲基丙烯酸甲酯。然而，人们发现 PBD 的聚集使基于这些材料而制造的器件的工作寿命变得极短(参见例如

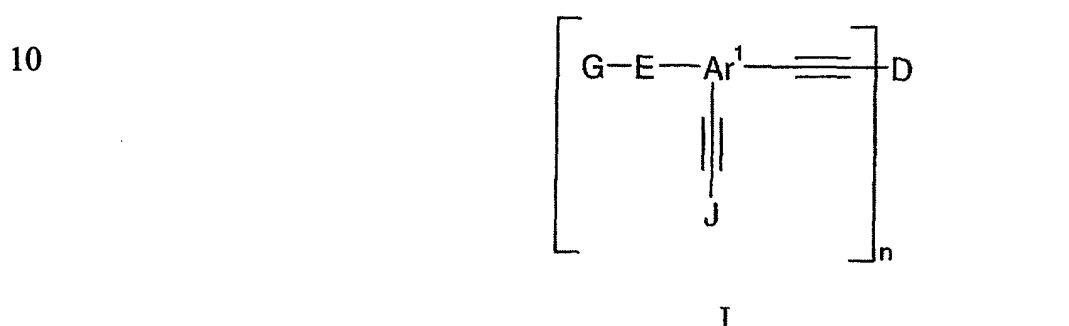
30

Strukelj et al., Science, 267, 1969, (1995))。

## 发明概述

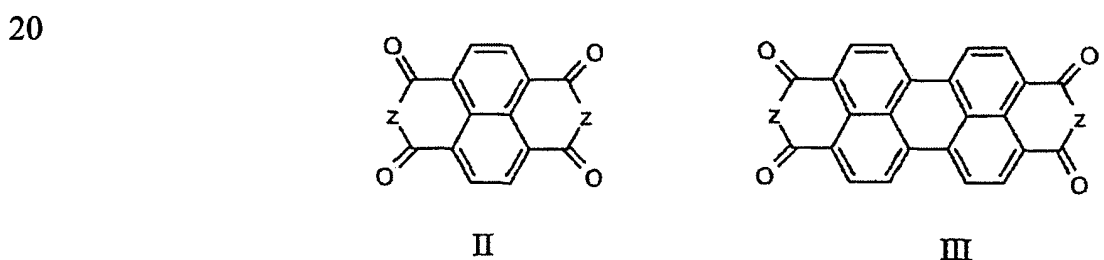
5 本发明披露了化合物、组合物、有机电子器件和制备有机电子器件的方法。更具体地说，所披露的化合物和组合物含有至少两个碳-碳三键并含有具有至少一个-C=N-单元的芳香杂环。所述化合物可在有机电子器件（如有机电致发光器件）中用作电子传输剂。

本发明的一个方面提供了式 I 所示的化合物：



15 其中

D为以下化合物的单价基、二价基、三价基或四价基：C<sub>3-30</sub>烷烃、C<sub>3-30</sub>杂烷烃、共轭或非共轭的C<sub>6-60</sub>碳环芳香化合物、C<sub>3-60</sub>芳香杂环化合物、C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基化合物或式II或式III所示的化合物，其中式II和式III为：



25 上述这些化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代，其中

30 Ar<sup>1</sup>为共轭的C<sub>6-30</sub>碳环芳香化合物的三价基，并且该C<sub>6-30</sub>碳环芳香化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

E为具有-C=N-单元的C<sub>3-60</sub>亚杂芳基,所述亚杂芳基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代;

5 G为选自以下基团的单价基:氢、C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-60</sub>杂芳基、C<sub>6-60</sub>芳基或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基芳基,并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代;

10 J为选自以下基团的单价基:C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-60</sub>杂芳基、C<sub>6-60</sub>芳基或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基芳基,并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代;

Z为NH或CH<sub>2</sub>; 并且

n为1到4的整数,其中当n等于1时,D和J中的至多一个为未取代的苯基。

15 本发明另一个方面提供组合物,其包含与至少一种其它化合物组合的式I所示的化合物,其中所述其它化合物为电荷传输材料、电荷阻断材料、发光材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组合。

20 本发明的又一个方面提供了有机电子器件,其包含本发明的式I所示的化合物或本发明的组合物。在某些实施方案中,所述有机电子器件为有机电致发光器件。

另外,本发明披露了制备有机电致发光器件的方法。该方法包括(1)制备供体片,所述供体片包括含本发明的式I所示的化合物或本发明的组合物的转印层,以及(2)将转印层转印到受体基片的表面。

25 以上的发明概述并非意在描述本发明披露的每个实施方案或每个实行方式。以下的附图和发明详述部分将用来更加具体地示例性说明这些实施方案。

## 附图说明

30 结合附图,参考以下对本发明多种实施方案的详细说明可以更全面地理解本发明,其中:

图1为有机电致发光显示器结构的示意性侧视图；

图2为转印材料用供体片的示意性侧视图；

图3为有机电致发光显示器的示意性侧视图；

图4A为有机电致发光器件的第一实施方案的示意性侧视图；

5 图4B为有机电致发光器件的第二实施方案的示意性侧视图；

图4C为有机电致发光器件的第三实施方案的示意性侧视图；

图4D为有机电致发光器件的第四实施方案的示意性侧视图；

图5显示出多个所披露的化合物的光致发光光谱；

图6为多个包含所披露的化合物的OLED的亮度特征的图。

10 虽然本发明可具有多种变体和替代方式，但本发明的细节通过附图所示实例表示，并加以具体描述。然而，应该理解，本发明不被限制于所描述的具体实施方案。相反，所有的变体、等同物和替代物都在本发明的精神实质和范围内。

## 15 发明详述

### 定义

如本文中所用，术语“一种”与“至少一个”可互换使用，是指一个或多个所述内容元素。

20 如本文中所用，术语“活性的”当用于化合物时，是指该化合物可以传输空穴、传输电子、参与电子/空穴重组、发光或其组合。

如本文中所用，术语“无定形的”是指化合物或组合物是非结晶形式的，并且在除去溶剂时其不结晶。

25 如本文中所用，术语“烷烃”是指饱和烃，其可以是直链、支链或环状的。烷烃可为未被取代或为已被取代，并一般包括1到约20个碳原子或1到约10个碳原子。烷烃的例子包括但不限于正丙烷、正丁烷、正戊烷、叔丁烷、异丙烷、异丁烷、环戊烷、环己烷、金刚烷、正辛烷、正庚烷、乙基己烷、癸烷、十二烷、十六烷、十八烷和二十烷。

30 如本文中所用，术语“烷基”包括直链、支链和环状的烷基，其未被取代或已被取代。烷基为烷烃的单价基。烷基一般具有1到约30个碳原子。在一些实施方案中，烷基包含1到约20个碳原子或1到约10个

碳原子。烷基的例子包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、叔丁基、异丙基、异丁基、正辛基、正庚基和乙基己基。

如本文中所用，术语“烯基”是指直链、支链或环状烯烃的单价基，烯基具有一个或多个脂肪族碳-碳双键，包括未取代的和取代的烯基。

5 烯基一般包括 2 到约 30 个碳原子，在一些实施方案中，烯基包含 2 到约 20 个碳原子或 2 到约 10 个碳原子。烯基的例子包括但不限于正辛-3-烯基和正庚-6-烯基。烯基可具有交替的碳-碳双键和碳-碳单键。例如，烯基可为在每个碳-碳双键之间具有碳-碳单键的二烯或三烯。

10 如本文中所用，术语“烷氧基”是指具有与烷基连接的氧原子的基团。烷氧基一般具有 1 到约 30 个碳原子。在一些实施方案中，烷氧基包含 1 到约 20 个碳原子或 1 到约 10 个碳原子。其例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。烷氧基属于杂烷基的亚类。烷氧基可为未被取代或为已被取代。

15 如本文中所用，术语“芳香”是指碳环芳香化合物或基团和杂环芳香化合物或基团。碳环芳香化合物为在芳环结构中只包含碳原子的化合物。杂环芳香化合物为在芳环结构的环中包含至少一个选自 S、O、N 和 P 的杂原子的化合物。

20 如本文中所用，术语“芳基”是指具有一到十个环、多个稠环或其组合的单价不饱和芳香碳环基。也就是说，芳基为碳环芳香化合物的单价基。在一些实施方案中，芳基具有最多 10 个环、最多 8 个环、最多 6 个环、最多 4 个环、最多 3 个环、最多 2 个环或一个芳环。芳基可包含例如最多约 60 个碳原子、最多约 50 个碳原子、最多约 40 个碳原子、最多约 30 个碳原子或最多约 20 个碳原子。芳基的例子包括但不限于苯基、联苯基、三联苯基、蒽基(anthryl)、萘基、蒾基、菲基、二氢菲基  
25 (dihydrophenanthrenyl)、蒽基(anthracenyl)、芴基、9-硅杂芴基、茱基、螺二芴基、荧蒾基、芘基(pyrenyl)、二氢芘基、四氢芘基、红荧烯基、1,2-苯并菲基、5,6,12,13-四氢二苯并[a,h]蒽基、6,12-二氢茛并[1,2-b]芴基、5,12-二氢-6H-茛并[1,2-b]菲基、二氢菲基和苯并[g,h,i]茱基。

30 如本文中所用，术语“亚芳基”是指具有一到十个环、多个稠环或其组合的二价不饱和芳香碳环基。也就是说，亚芳基为碳环芳香化合物的



二价基。在一些实施方案中，亚芳基具有最多 8 个环、最多 6 个环、最多 4 个环、最多 3 个环、最多 2 个环或一个芳环。在一些例子中，亚芳基包含最多 60 个碳原子、最多 50 个碳原子、最多 40 个碳原子、最多 30 个碳原子或最多 20 个碳原子。亚芳基的例子包括但不限于以下化合物的二价基：苯、萘、蒽、菲、蒎、芴、9-硅杂芴、荧蒹、苯并芴、芳香 corene、二氢菲、四氢芴、芘、螺二芴、芘、红荧烯和 1,2-苯并菲。亚芳基的具体例子包括苯-1,3-二基、苯-1,4-二基、萘-2,7-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、萘-1,5-二基、蒽-二基、菲-3,8-二基、5,6-二氢菲-3,8-二基、4,5,9,10-四氢芴-2,7-二基、芘-2,7-二基、芴-2,7-二基、9-硅杂芴-2,7-二基、蒎-9,10-二基、芘-3,9-二基、芘-3,10-二基、螺二芴-二基、5,6,12,13-四氢二苯并[a,h]蒎-3,10-二基、荧蒹-二基、红荧烯-二基、1,2-苯并菲-二基、苯并[g,h,i]芘-二基等。

如本文中所用，术语“芳氧基”是指具有与芳基连接的氧原子的基团。其例子包括但不限于苯氧基。

在以下任何式中的星号(-\*)都表示与分子中另一个基团的键合位置。

如本文中所用，术语“碳环”是指由碳原子形成的环。在所述环结构中没有杂原子。

如本文中所用，术语“共轭”是指具有至少两个碳-碳双键或三键并且碳-碳双键或三键与碳-碳单键交替的不饱和化合物。同样，术语“非共轭”是指非共轭的不饱和化合物。例如，非共轭的芳基可具有能中断碳-碳单键与碳-碳双键或三键的交替的两个或多个碳-碳单键。

如本文中所用，术语“电活性”是指可传输空穴、传输电子或参与电子/空穴重组的化合物。

如本文中所用，“电化学稳定的”是指具有电化学分解稳定性，这样进行的任何氧化和/或还原反应都是可逆的。

如本文中所用，术语“氟烷基”是指具有至少一个氢原子被氟原子代替的烷基。

如本文中所用，术语“杂烷烃”是指其中至少一个碳原子被选自 S、O、N、P 或 Si 的杂原子代替的烷烃。在一些实施方案中，杂烷烃为醚

或硫醚。在其它实施方案中，杂烷烃包含聚(氧化烯)基团或聚(二烷基硅氧烷)基团。

如本文中所用，术语“杂烷基”包括具有一个或多个独立地选自S、O、N、P或Si的杂原子的直链、支链和环状的烷基，并包括未取代的和取代的烷基。杂烷基为杂烷烃的单价基。杂烷基一般包含1到约30个碳原子，并可具有最多10个杂原子。在一些实施方案中，杂烷基包含1到约20个碳原子或1到约10个碳原子。烷氧基为杂烷基的亚类。杂烷基的例子包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)丙基、具有式 $-O(C_mH_{2m}O)_y-$ 所示链段的聚(氧化烯)基团(其中m为1到6的整数，y为2到20的整数)、具有式 $[-Si(C_wH_{2w+1})_2O]_y-$ 所示链段的聚(二烷基硅氧烷)基团(其中w为1到10的整数，y为2到20的整数)。

如本文中所用，术语“杂芳基”是指在环中包括一个或多个独立地选自S、O、N和P杂原子的五元到七元芳环的单价基。也就是说，杂芳基为芳香杂环化合物的单价基。这种杂芳基可与一个或多个环稠合并可包含1到约10个其它环，所述其它环选自其它杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、环烷基环及其组合。在一些实施方案中，杂芳基的环具有最多8个其它环、最多6个其它环、最多4个其它环、最多3个其它环、最多2个其它环或1个其它环。杂芳基一般包含最多约60个碳原子。在一些实施方案中，杂芳基包含最多约50个碳原子、最多约40个碳原子、最多约30个碳原子或最多约20个碳原子。杂芳基的例子包括但不限于呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、四唑基、噻唑基、噁唑基、异噁唑基、噁二唑基、噻二唑基、异噻唑基、吡啶基、哒嗪基、吡嗪基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、噌啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、2,3-二氮杂萘基、苯并噻二唑基、苯并三嗪基、吩嗪基、菲啶基、吡啶基和吲唑基、硅杂茂(silole)等。

如本文中所用，“具有 $-C=N-$ 单元的杂芳基”为杂芳基的亚类，是指在至少一个芳香杂环中具有 $-C=N-$ 单元的杂芳基。 $-C=N-$ 单元容易被极化，因此与 $-C=C-$ 单元相比是缺电子的。其适当例子包括但不限于噁二唑基、N-取代的三唑基、N-取代的咪唑基、N-取代的吡唑基、噁唑基、

异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、四氮烯基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、2,3-二氮杂蔡基、苯并三嗪基、吩嗪基、菲啶基、吡啶基等。

5           如本文中所用,“富电子的杂芳基”为杂芳基的亚类,是指可以从杂原子贡献出电子密度到 $\pi$ 键体系中的杂芳基。其例子包括但不限于二芳基硅烷醇基(silanoly)、噻吩基、二噻吩基、呋喃基、N-烷基呋唑基、N-芳基呋唑基、N-烷基吡咯基、N-芳基吡咯基等基团的单价基。

10           如本文中所用,术语“亚杂芳基”是指包括一个或多个独立地选自S、O、N和P杂原子的五元到七元芳环的芳香二价基。也就是说,亚杂芳基为芳香杂环化合物的二价基。这种芳香杂环可与一个或多个环稠合,并可包含1到约10个其它环,所述其它环选自其它杂环、杂芳环、芳环、环烯基环、环烷基环及其组合。在一些实施方案中,稠合的芳香杂环具有最多8个其它环、最多4个其它环、最多3个其它环、最多2个其它环或  
15           1个其它环。杂芳基一般包含最多约60个碳原子。在一些实施方案中,杂芳基包含最多约50个碳原子、最多约40个碳原子、最多约30个碳原子或最多约20个碳原子。亚杂芳基的例子包括但不限于以下化合物的二价基:呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡唑、三唑、四唑、噻唑、噁唑、异噁唑、噁二唑、噻二唑、异噻唑、吡啶、哒嗪、吡嗪、嘧啶、喹啉、异喹啉、  
20           苯并呋喃、苯二噻吩、吲哚、呋唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并咪唑、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、2,3-二氮杂蔡、苯并噻二唑、苯并三嗪、吩嗪、菲啶、吡啶和吡啶和硅杂茂。亚杂芳基的具体例子包括但不限于呋喃-2,5-二基、噻吩-2,4-二基、1,3,4-噁二唑-2,5-二基、1,3,4-噻二唑-2,5-二基、1,3-噻唑-2,4-二基、苯并[1,2,5]噻二唑-4,7-二基、1,3-噻唑-2,5-二基、  
25           吡啶-2,4-二基、吡啶-2,3-二基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,4-二基、喹啉-2,3-二基、1,1-二烷基-1H-硅杂茂-2,5-二基等。

30           如本文中所用,“具有至少一个-C=N-单元的亚杂芳基”为亚杂芳基的亚类,是指在至少一个芳香杂环中具有至少一个-C=N-单元的亚杂芳基。-C=N-单元容易被极化,因此与-C=C-单元相比是缺电子的。具有至少一个-C=N-单元的亚杂芳基的例子包括但不限于以下化合物的二价

基：噁二唑、N-取代的三唑、N-取代的咪唑、N-取代的吡唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、四氮烯、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并噁二唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、2,3-二氮杂萘、苯并三嗪、吩嗪、菲啶、吡啶等。

5           如本文中所用，“富电子的亚杂芳基”为亚杂芳基的亚类，是指可以从杂原子贡献出电子密度到 $\pi$ 键体系中的亚杂芳基。其适当的例子包括以下化合物的二价基：二芳基硅烷醇（silanole）、噻吩、二噻吩、咪喃、N-烷基咪唑、N-芳基咪唑、N-烷基吡咯、N-芳基吡咯等。

10           如本文中所用，术语“非活性”当用于指化合物时意思是该化合物不具有电活性、不能电致发光或既不具有电活性又不能电致发光。

          如本文中所用，术语“全氟烷基”是指所有的氢原子被氟原子代替的烷基。全氟烷基为氟烷基的亚类。

15           如本文中所用，术语“可溶液处理的”是指可以溶解于溶液中的化合物或组合物。在一些实施方案中，可以将可溶液处理的化合物或组合物以溶液涂覆，使之成为薄膜。在其它实施方案中，可以将组合物或化合物的溶液施用于基片。例如可以将溶液印刷或涂覆在基片上。

          如本文中所用，术语“小分子”是指不是聚合物的化合物(如当具有重复单元时重复单元少于三个)。

20           如本文中所用，术语“取代基”是指烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂烷基、杂芳基、氟代、氟烷基、全氟烷基等基团。式I中的多个基团可被取代，例如被一个或多个选自 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{2-30}$ 烯基、 $C_{1-30}$ 烷氧基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 芳氧基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-20}$ 杂芳基、氟代、 $C_{1-30}$ 氟烷基、 $C_{1-30}$ 全氟烷基等的基团取代。

25           如本文中所用，术语“芳香叔胺”是指具有一个或多个叔氮中心、并且每个氮中心与三个芳香碳中心结合的一类化合物分子。芳香叔胺的例子包括：二芳基苯胺；烷基咪唑；芳基咪唑；以及四芳基二胺，诸如例如N,N,N',N'-四芳基联苯胺、N,N,N',N'-四芳基-1,4-苯二胺、N,N,N',N'-四芳基-2,7-二氨基苄衍生物(如在专利申请EP 0953624 A1和EP 0879868 A2中教导的那些)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(又名TPD)、N,N'-双(3-萘-2-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(又名NPB)、1,4-双(咪唑

30

基)联苯(又名CBP), 以及其它四芳基二胺衍生物(如以下文献中所述:  
 B. E. Koene et al., Chem. Mater., 10, 2235-2250(1998); 美国专利No.  
 5,792,557; 美国专利No. 5,550,290和专利申请EP 0891121 A1); 全芳基  
 三胺衍生物(如在美国专利No. 6,074,734和专利申请EP 0827367A1中所  
 述)、星爆状胺(starburst amine)衍生物, 如4,4',4''-三(N,N-二芳基氨基)  
 三苯胺和1,3,5-三(4-二芳基氨基苯基)苯、4,4',4''-三(N,N-二苯氨基)三苯  
 胺(又名TDATA)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(又名  
 mTDATA); 1,3,5-三(4-二苯氨基苯基)苯(TDAPB); 并且其它树枝状胺  
 (dendritic amine)和螺胺(spiroamine)衍生物(如以下文献中所教导: 专利  
 申请EP 0650955 A1; Tokito et al., Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div.  
 Polym. Chem.), 38(1), 388-389(1997); Tamake et al., Chem. Commun.,  
 2175-2176(1996); 以及 Tokito et al., Appl. Inst. Phys., 70(15),  
 1929-1931(1997))。

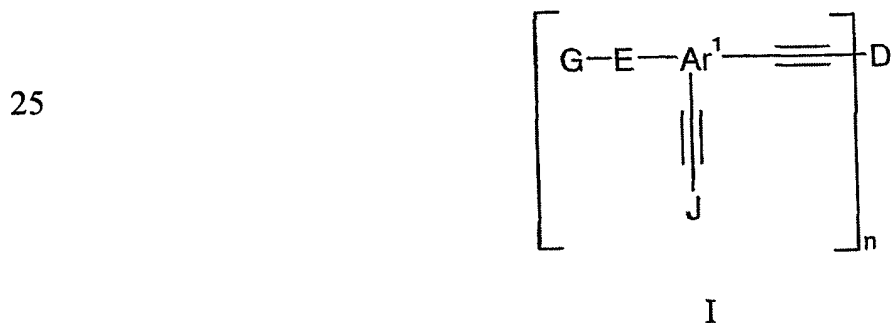
如本文中所用, 术语“芳香叔氨基芳基”是指上述定义的芳香叔胺的  
 单价芳环基。

如本文中所用, 术语“芳香叔氨基亚芳基”是指上述定义的芳香叔胺  
 的二价不饱和芳香碳环基。

#### 化合物

本发明披露了包含至少两个乙炔基并包含具有至少一个-C≡N-单  
 元的杂芳环的化合物。该化合物可用于有机电子器件中。例如, 该化  
 合物可在有机电子器件(如有机电致发光器件)中用作电子传输材料。

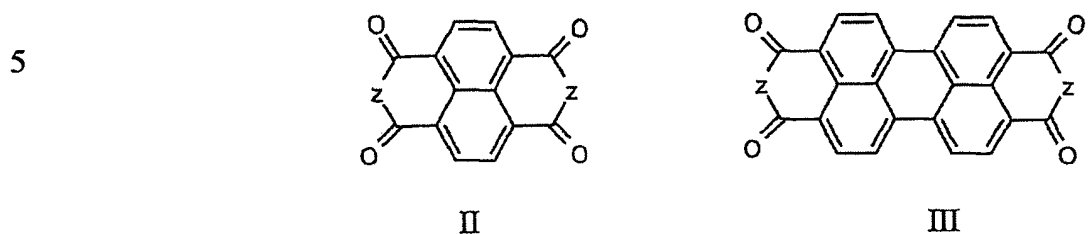
式I所示的化合物为:



其中

D为中心, 并为以下化合物的单价基、二价基、三价基或四价基:

C<sub>3-30</sub>烷烃、C<sub>3-30</sub>杂烷烃、共轭或非共轭的C<sub>6-60</sub>碳环芳香化合物、C<sub>3-60</sub>芳香杂环化合物、C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基化合物或式II或式III所示的化合物，其中式II和式III为：



10 上述这些化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代，其中

Ar<sup>1</sup>为共轭的C<sub>6-30</sub>碳环芳香化合物的三价基，并且所述C<sub>6-30</sub>碳环芳香化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

15 E为具有-C=N-单元的C<sub>3-60</sub>亚杂芳基，所述亚杂芳基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

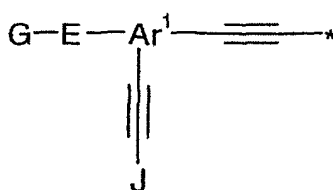
20 G为选自以下基团的单价基：氢、C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-60</sub>杂芳基、C<sub>6-60</sub>芳基或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

25 J为选自以下基团的单价基：C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-60</sub>杂芳基、C<sub>6-60</sub>芳基或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

Z选自NH或CH<sub>2</sub>；并且

n为1到4的整数，其中当n等于1时，D和J中的至多一个为未取代的苯基。

30 式I所示的化合物具有中心(即式I中的D)和一到四个封端基团。封端基团由式IV所示：



IV

其中-\*表示封端基团连接于中心 D 的位置。当有多于一个封端基团时，封端基团可相同或不同。在一些实施方案中，当有多于一个封端基团时，封端基团是相同的。

封端基团包含至少两个乙炔基团。封端基团还包含基团 E，E 为具有至少一个-C=N-单元的亚杂芳基。-C=N-单元容易极化，因此与碳-碳双键相比更缺电子。封端基团中乙炔基团和至少一个-C=N-单元的同时存在有助于为式 I 所示的化合物提供电子传输能力。

可以选择封端基团中和所述中心中的其余结构，来为化合物提供另外的功能。例如，在一些实施方案中，化合物可用作电子传输剂以及空穴传输材料。在其它实施方案中，化合物可用作电子传输剂以及发光材料。在其它实施方案中，化合物可用作电子传输剂以及空穴阻断材料。化合物可以是可溶液处理的并可形成用在有机电子器件中的薄膜。在一些实施方案中，可以选择封端基团和所述中心以提供无定形的化合物。

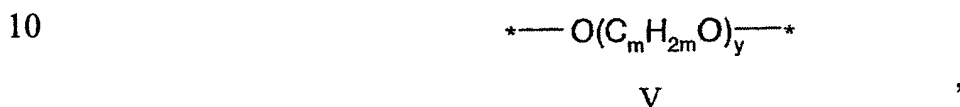
对式 I 中不同基团(即  $\text{Ar}^1$ 、G、E、D 和 J)所规定的碳原子数不包括可能存在于取代基中的碳原子。例如，在一些实施方案中，G 可为  $\text{C}_{6-60}$  碳环芳基。如果 G 为苯环，则 G 归类为具有六个碳原子。同样，如果 G 为丁基取代的苯环，则 G 仍然归类为具有六个碳原子，即使碳的总数为十。因此，当 G 为碳环芳基时，G 中碳原子的总数可大于 60。

取代基可在所述中心上、封端基团或其组合上。所述取代基可选自烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基及其组合。在一些实施方案中，所述化合物被  $\text{C}_{1-30}$  烷基、 $\text{C}_{2-30}$  烯基、 $\text{C}_{1-30}$  烷氧基、 $\text{C}_{6-30}$  芳基、 $\text{C}_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $\text{C}_{1-30}$  氟烷基、 $\text{C}_{1-30}$  全氟烷基、 $\text{C}_{1-30}$  杂烷基、 $\text{C}_{3-30}$  杂芳基及其组合的基团取代。例如，所述化合物可被  $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{2-20}$  烯基、 $\text{C}_{1-20}$  烷氧基、 $\text{C}_{6-20}$  芳基、 $\text{C}_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $\text{C}_{1-20}$  氟烷基、 $\text{C}_{1-20}$  全氟烷基、 $\text{C}_{1-20}$  杂烷基、 $\text{C}_{3-20}$  杂芳基及其组合

的基团取代。

取代基可以增加例如所述化合物在有机溶剂中的溶解度、所述化合物与组合物中其它材料的相容性、化合物的可溶液加工性或其组合。取代基可以改变化合物的溶解度参数、改变电离电位、改变电子亲合性、减少可能产生不利发射的分子内或分子间的相互作用或以上所述的功能的任意组合。例如，当化合物形成薄膜时，取代基团可以帮助抑制化合物的聚集和相分离。

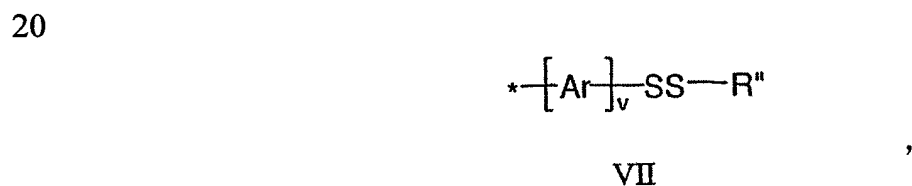
在本发明的化合物的一些实施方案中，取代基可包括式V所示的二价聚(氧化烯)软链段：



或包括式VI所示的二价聚(二烷基硅氧烷)软链段：



其中，m为1到6的整数，y为2到20的整数，w为1到10的整数。在一些实施方案中，聚(氧化烯)或聚(二烷基硅氧烷)软链段可以连接于烷基、芳基或杂芳基。取代基可为例如式VII：



其中SS为聚(氧化烯)或聚(二烷基硅氧烷)软链段，Ar为亚芳基，v为0或1的整数，R''为芳基、杂芳基或烷基。在一些例子中，R''为位阻基团。式VII所示的基团可减少能产生不利的激基缔合物或激基复合物发射的分子间或分子内构型的形成。

在其它实施方案中，本发明的化合物可被一个或多个选自氟代、C<sub>1-30</sub>氟烷基、C<sub>1-30</sub>全氟烷基及其组合的基团取代。这些取代基可改善化合物的溶解度和成膜性质，可增加化合物的电离电位、电子亲合性及其



组合。具有较高电离电位和电子亲合性的化合物在用于有机电致发光器件时可更容易地注入电子和阻断空穴。氟代、氟烷基或全氟烷基取代基还可降低化合物的蒸气压并且使化合物更容易蒸汽沉积。

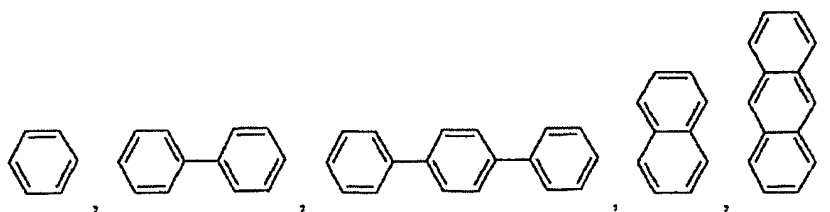
5 在一些实施方案中，已知作为光致发光猝灭剂的取代基（如芳基羰基和硝基）可能是不希望的，因为这类基团可降低有机电致发光器件的电致发光效率。在一些实施方案中，已知可进行电化学反应的取代基（如烷基胺）可能是不希望的，因为这类基团可以降低有机电致发光器件的工作寿命。在一些实施方案中，包含可进行电化学反应的可滴定质子的取代基如伯或仲胺、酚、醇等可能是不希望的，因为这类基团可以在有机电致发光器件的运转过程中被还原为氢气。氢气的生成可引起有机电致发光器件的阴极层离，并最终导致其发生故障。氯、溴、碘、硼酸和硼酸酯取代基可在一些实施方案中引起电化学不稳定。这种基团，如果作为杂质存在于本发明的化合物中，其存在的量以重量计应该少于约 1000 份/百万份(ppm)。另外，在一些应用中，一些基团例如对  
10 氟苯基可能为不合要求的，因为这种基团容易发生不可逆的电化学降解。然而，如果可以得到其它希望得到的特征，就可以包括任何这些基团。

所述中心 D 可为 C<sub>3-30</sub> 烷烃、C<sub>3-30</sub> 杂烷烃、共轭或非共轭的 C<sub>6-60</sub> 碳环芳香化合物、C<sub>3-60</sub> 芳香杂环化合物或 C<sub>18-60</sub> 芳香叔氨基化合物的单价基、二价基、三价基或四价基，其未被取代或被一个或多个烷基、烯基、  
20 烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代。

中心 D 可为例如烷烃或杂烷烃的单价基、二价基、三价基或四价基。烷烃可以是直链、支链或环状的。适当的 C<sub>3-30</sub> 烷烃可包括但不限于正丙烷、正丁烷、正戊烷、叔丁烷、异丙烷、异丁烷、环戊烷、环己烷、金刚烷、正辛烷、正庚烷、乙基己烷、癸烷、十二烷、十六烷、十八烷和二十碳烷。适当的 C<sub>3-30</sub> 杂烷烃包括一个或多个选自 S、O、N、P 和 Si 的杂原子。杂烷烃可为例如醚或硫醚。在一些实施方案中，杂烷烃包括式-O(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>y</sub>-所示的聚(氧化烯)链段或式-[Si(C<sub>w</sub>H<sub>2w+1</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>-所示的聚(二烷基硅氧烷)链段，其中 w 为 1 到 10 的整数，y 为 2 到 20 的  
25  
30

整数, 和  $m$  为 1 到 6 的整数。烷烃或杂烷烃可未被取代或被  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{2-20}$  烯基、 $C_{1-20}$  烷氧基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$  氟烷基、 $C_{1-20}$  全氟烷基、 $C_{1-20}$  杂烷基、 $C_{3-20}$  杂芳基及其组合的取代基取代。

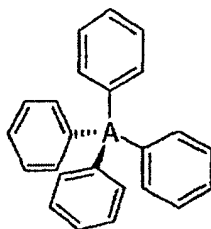
在式I所示的化合物的其它例子中, 中心D可为共轭或非共轭的  $C_{6-60}$  碳环芳香化合物的单价基、二价基、三价基或四价基。这种基团的存在可在至少一些所披露的化合物中赋予发光特征。中心D可为选自以下的  $C_{6-60}$  碳环芳香化合物的基团:





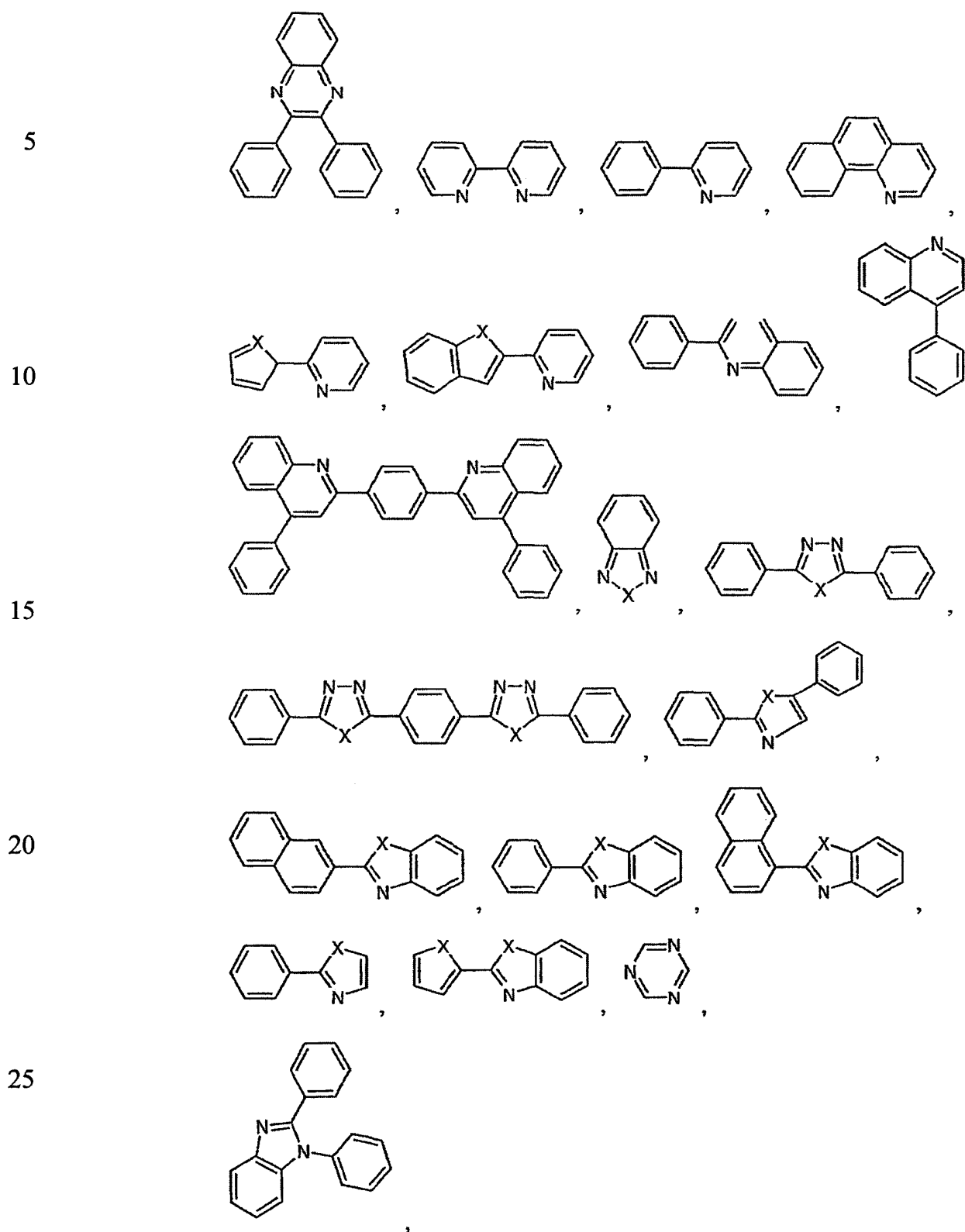
等, 其可未被取代或被一个或多个选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{2-20}$  烯基、 $C_{1-20}$  烷氧基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$  氟烷基、 $C_{1-20}$  全氟烷基、 $C_{1-20}$  杂烷基、 $C_{3-20}$  杂芳基及其组合的取代基取代。每个 R 独立地为  $C_{1-30}$  烷基、 $C_{2-30}$  烯基、 $C_{1-30}$  烷氧基、 $C_{6-30}$  芳基、 $C_{6-30}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-30}$  氟烷基、 $C_{1-30}$  全氟烷基、 $C_{1-30}$  杂烷基、 $C_{3-30}$  杂芳基或其组合。每个 A 为 C、Si、Ge、Pb 或 Sn。Ph 是指苯基。

当D为非共轭的碳环芳基并且有一个以上的封端基团时, 可以将封端基团连接, 使得它们都处于D的相同共轭部分、都处于彼此由非共轭部分分离的共轭部分或其组合。例如, 如果D为下式所示的二价基、三价基或四价基,



则封端基团应全部连接于同一个苯环、连接于各个不同的苯环或连接于其组合。在一些实施方案中, A为Si或C。

中心D可为 $C_{3-60}$ 芳香杂环化合物的单价基、二价基、三价基或四价基。在一些例子中, $C_{3-60}$ 芳香杂环化合物包含至少一个-C=N-单元。-C=N-单元倾向于比碳-碳双键更缺电子, 并可以增加所披露化合物的电子传输能力。中心D可为选自以下的芳香杂环化合物的基团:

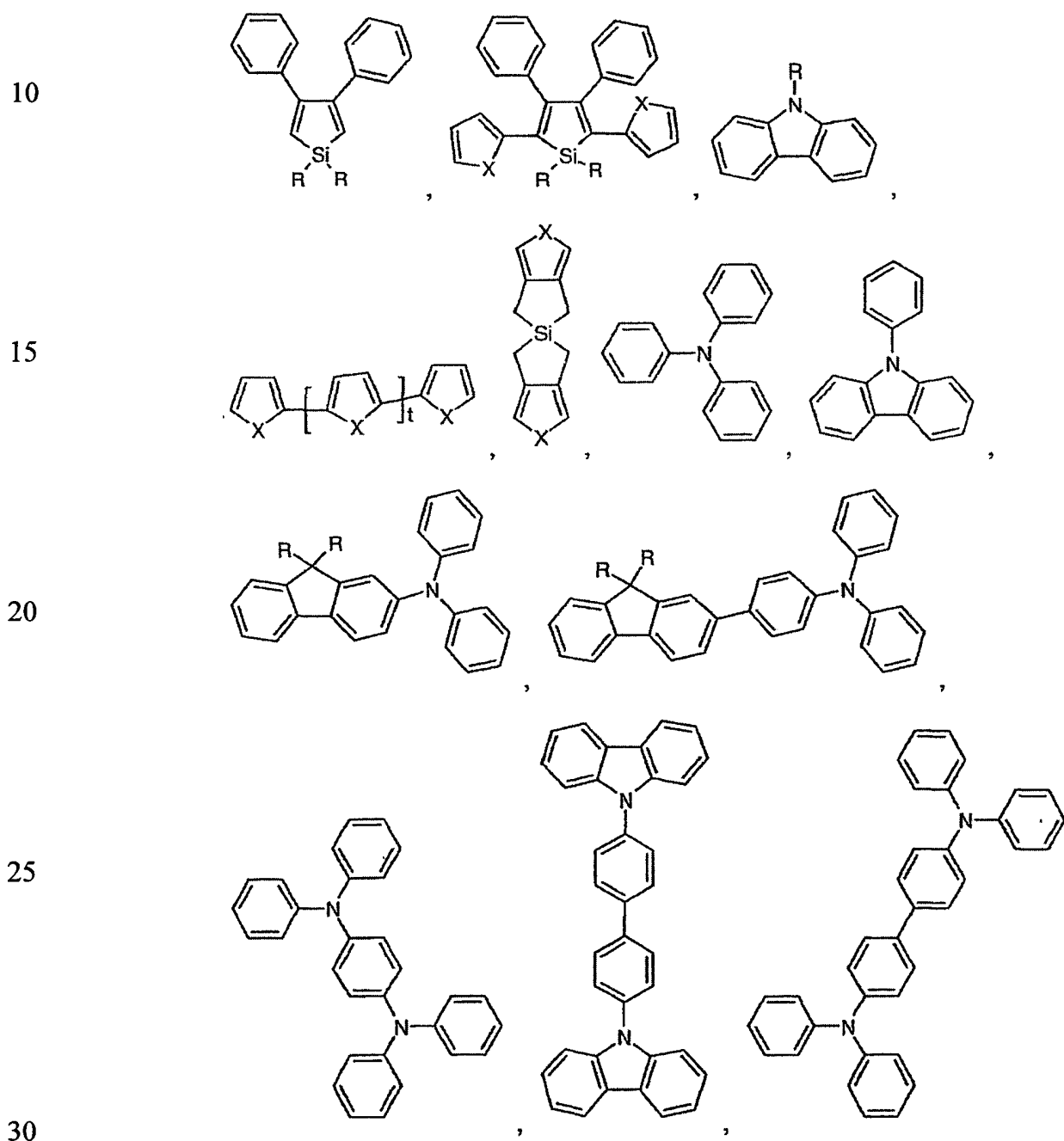


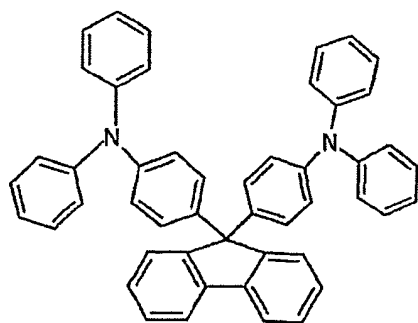
等，其未被取代或被一个或多个选自C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>1-20</sub>烷氧基、  
 30 C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>1-20</sub>全氟烷基、C<sub>1-20</sub>杂烷

基、 $C_{3-20}$ 杂芳基及其组合的取代基取代。每个X为O、S或 $NR^2$ ，其中 $R^2$ 为 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{3-20}$ 杂芳基或其组合。

一些式I所示的化合物包含中心D并且D为富电子 $C_{3-60}$ 芳香杂环化合物或 $C_{18-60}$ 芳香叔氨基化合物的单价基、二价基、三价基或四价基。

5 在有些情况下，这种D基团的存在可为所披露的化合物赋予空穴传输特征。中心D可为选自以下的 $C_{3-60}$ 芳香杂环化合物或 $C_{18-60}$ 芳香叔氨基化合物的基团：





5

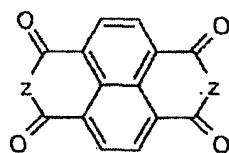
等, 其未被取代或被一个或多个选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{2-20}$  烯基、 $C_{1-20}$  烷氧基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$  氟烷基、 $C_{1-20}$  全氟烷基、 $C_{1-20}$  杂烷基、 $C_{3-20}$  杂芳基及其组合的取代基取代。每个  $t$  为 0 到 4 的整数。

10

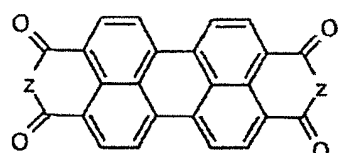
每个  $R$  独立地为  $C_{1-30}$  烷基、 $C_{2-30}$  烯基、 $C_{1-30}$  烷氧基、 $C_{6-30}$  芳基、 $C_{6-30}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-30}$  氟烷基、 $C_{1-30}$  全氟烷基、 $C_{1-30}$  杂烷基、 $C_{3-30}$  杂芳基或其组合。每个  $X$  为  $O$ 、 $S$  或  $NR^2$ , 其中  $R^2$  为  $C_{1-30}$  烷基、 $C_{1-30}$  杂烷基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{3-20}$  杂芳基或其组合。

15

式I所示的其它化合物具有中心D, 并且D包括式II或式III所示化合物的单价基、二价基、三价基或四价基, 式II和式III为:



II



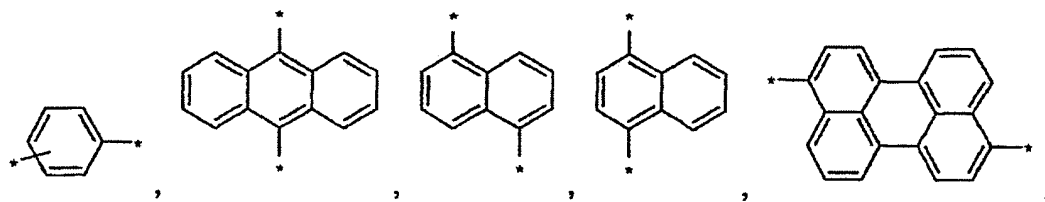
III

20

式 II 和式 III 未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代。每个  $Z$  为  $NH$  或  $CH_2$ 。封端基团可通过例如从  $Z$  除去氢而连接于式 II 或 III 所示的化合物。

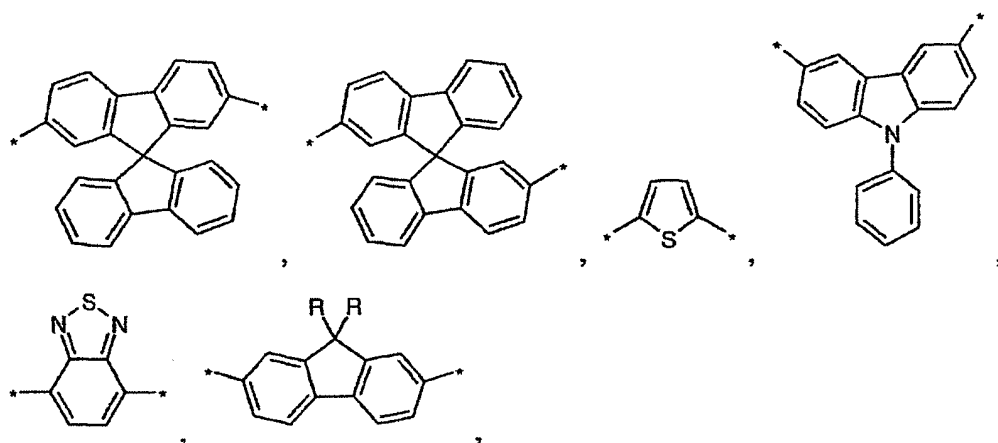
25

其中  $n$  等于 2 的 D 的示例性结构包括但不限于下式:



30

5



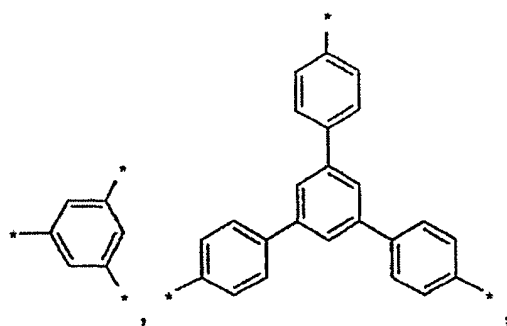
10

等, 其未被取代或被一个或多个选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{2-20}$  烯基、 $C_{1-20}$  烷氧基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$  氟烷基、 $C_{1-20}$  全氟烷基、 $C_{1-20}$  杂烷基、 $C_{3-20}$  杂芳基及其组合的取代基取代。每个 R 独立地为  $C_{1-30}$  烷基、 $C_{2-30}$  烯基、 $C_{1-30}$  烷氧基、 $C_{6-30}$  芳基、 $C_{6-30}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-30}$  氟烷基、 $C_{1-30}$  全氟烷基、 $C_{1-30}$  杂烷基、 $C_{3-30}$  杂芳基或其组合。

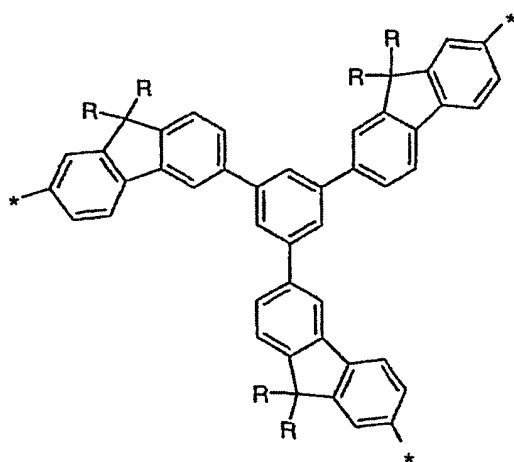
其中n等于3的D的示例性结构包括但不限于下式:

15

20



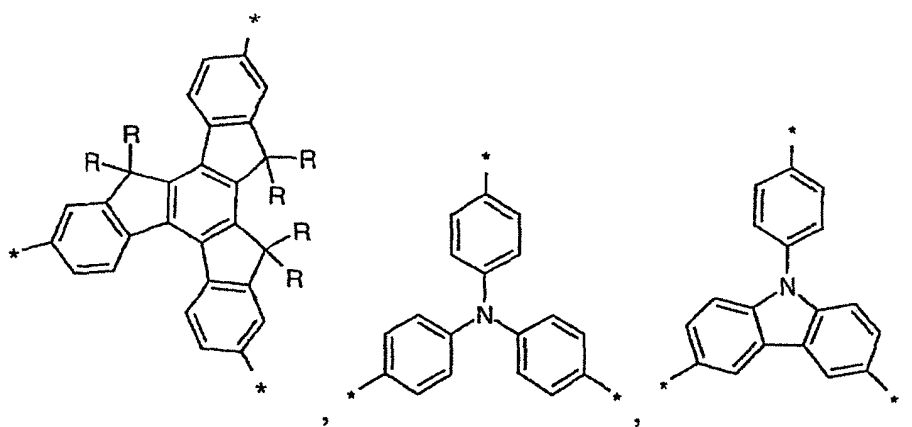
25



30



5

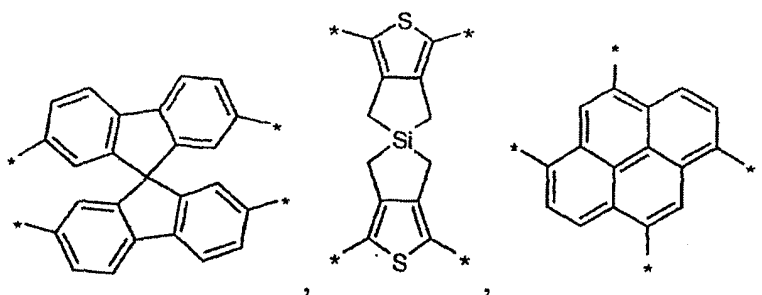


10

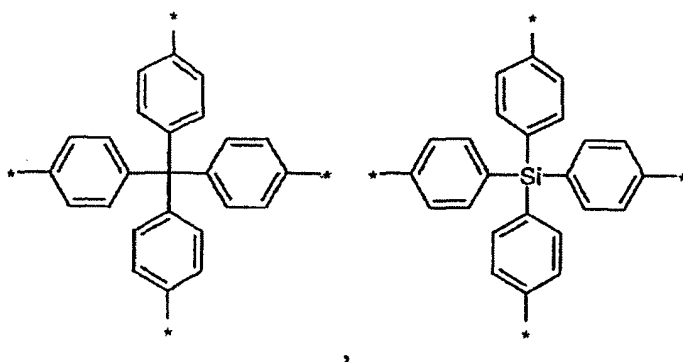
等, 其未被取代或被一个或多个选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{2-20}$  烯基、 $C_{1-20}$  烷氧基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$  氟烷基、 $C_{1-20}$  全氟烷基、 $C_{1-20}$  杂烷基、 $C_{3-20}$  杂芳基及其组合的取代基取代。每个 R 独立地为  $C_{1-30}$  烷基、 $C_{2-30}$  烯基、 $C_{1-30}$  烷氧基、 $C_{6-30}$  芳基、 $C_{6-30}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-30}$  氟烷基、 $C_{1-30}$  全氟烷基、 $C_{1-30}$  杂烷基、 $C_{3-30}$  杂芳基或其组合。

其中n等于4的D的示例性结构包括但不限于下式:

15



20



25

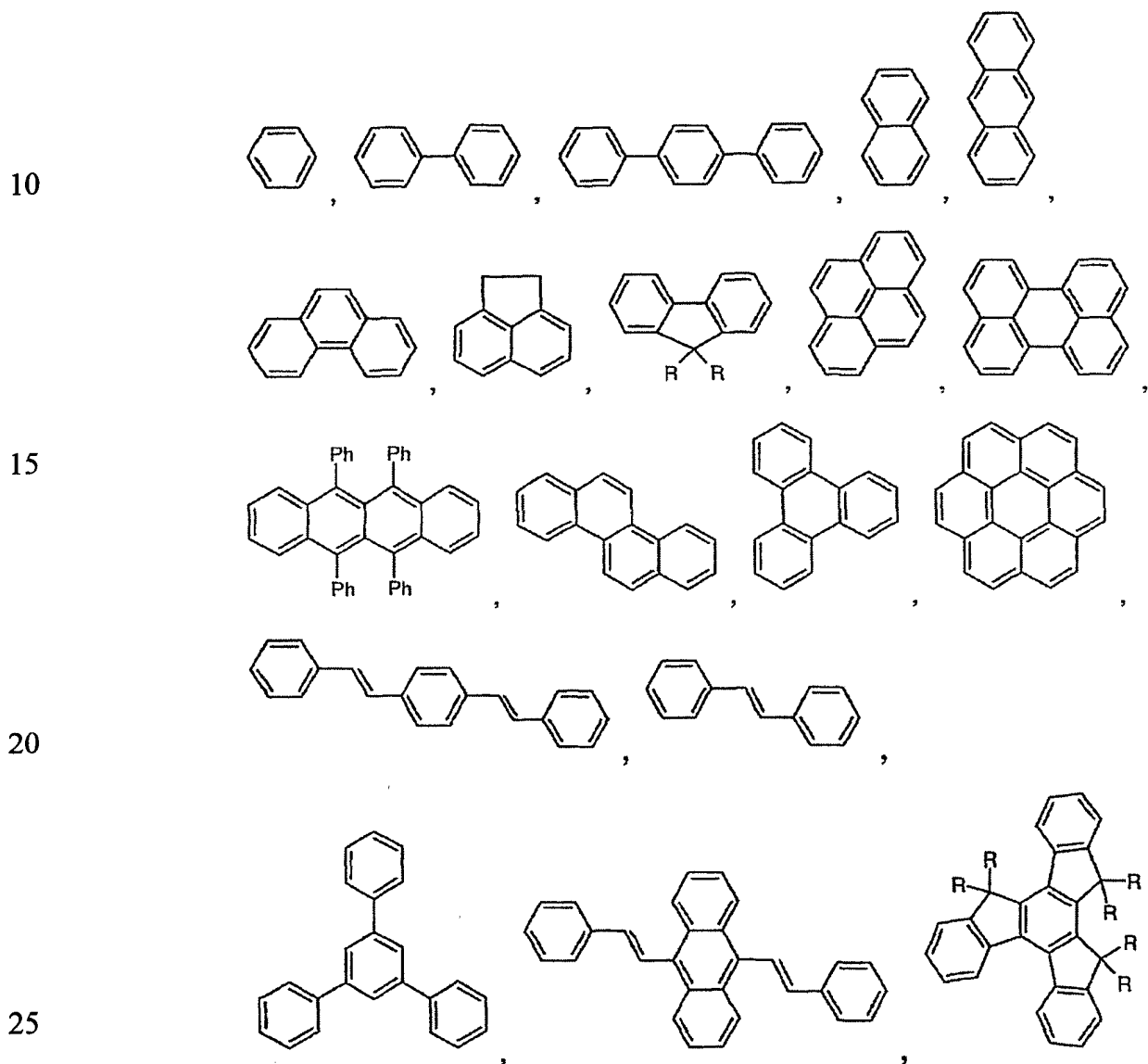
等, 其未被取代或被一个或多个选自  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{2-20}$  烯基、 $C_{1-20}$  烷氧基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$  氟烷基、 $C_{1-20}$  全氟烷基、 $C_{1-20}$  杂烷基、 $C_{3-20}$  杂芳基及其组合的取代基取代。

30

在式I中,  $Ar^1$ 为共轭的 $C_{6-30}$ 碳环芳香化合物的三价基, 其未被取代

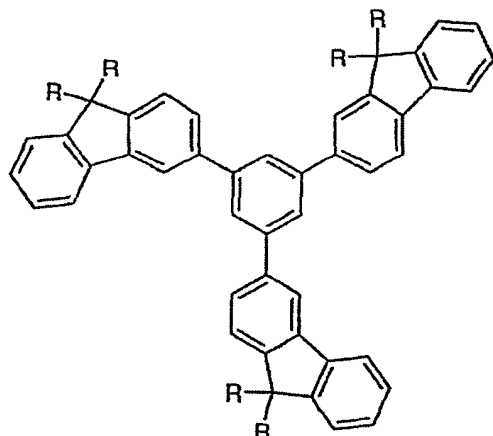
或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代。有三个部分连接于 $Ar^1$ (即, 两个乙炔基和基团E)。这三个部分可连接于 $Ar^1$ 的同一个碳环或 $Ar^1$ 的彼此共轭的不同碳环。

5 在一些实施方案中,  $Ar^1$ 为下式的三价基:



30

5



10

等, 其未被取代或被一个或多个选自 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$ 氟烷基、 $C_{1-20}$ 全氟烷基、 $C_{1-20}$ 杂烷基、 $C_{3-20}$ 杂芳基及其组合的取代基取代。每个R独立地为 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{2-30}$ 烯基、 $C_{1-30}$ 烷氧基、 $C_{6-30}$ 芳基、 $C_{6-30}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-30}$ 氟烷基、 $C_{1-30}$ 全氟烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-30}$ 杂芳基或其组合。

15

在一些实施方案中,  $Ar^1$  为苯的三价基。

20

式 I 所示的化合物包含二价基 E, E 为具有至少一个  $-C=N-$  单元的  $C_{3-60}$  亚杂芳基。该亚杂芳基可未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代。 $-C=N-$  单元倾向于比碳-碳双键更缺电子并有助于增加所披露的化合物作为电子传输剂功能的能力。

25

适当的 E 基团可包括例如噁二唑、N-取代的三唑、N-取代的咪唑、苯并咪唑、N-取代的吡唑、噁唑、异噁唑、噻唑、噻二唑、苯并噻二唑、异噻唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、四嗪、苯并噁唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、2,3-二氮杂萘、苯并三嗪、吩嗪、菲啶、吡啶等的基团。

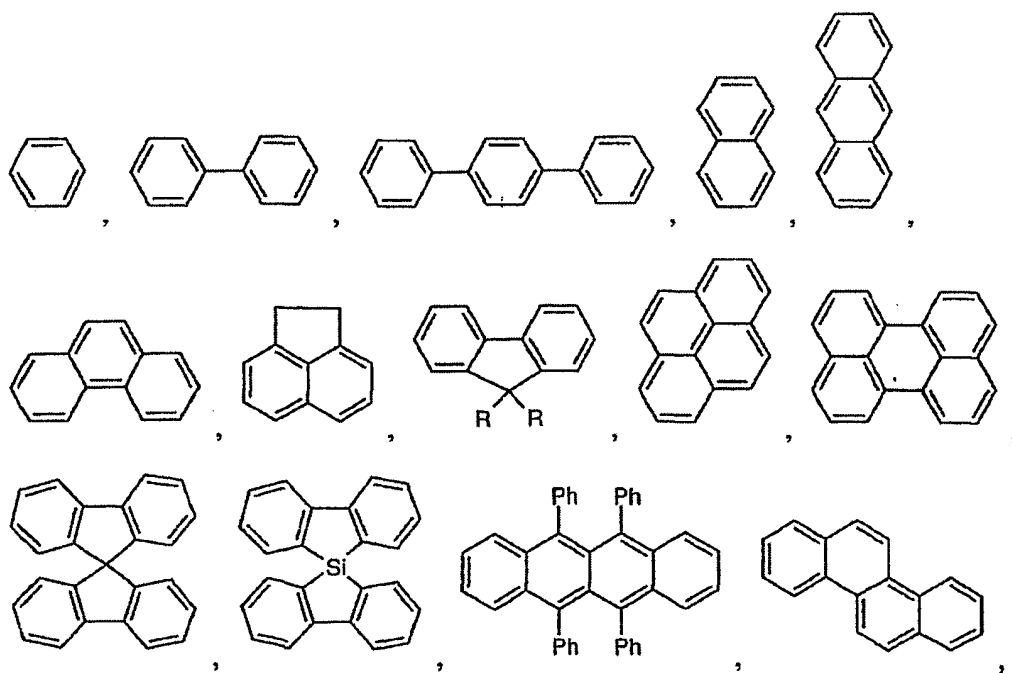
在一些实施方案中, E 包括苯并苯并咪唑、噁二唑、噻二唑或三唑的基团。在一些实施方案中, E 包括噁二唑的基团。

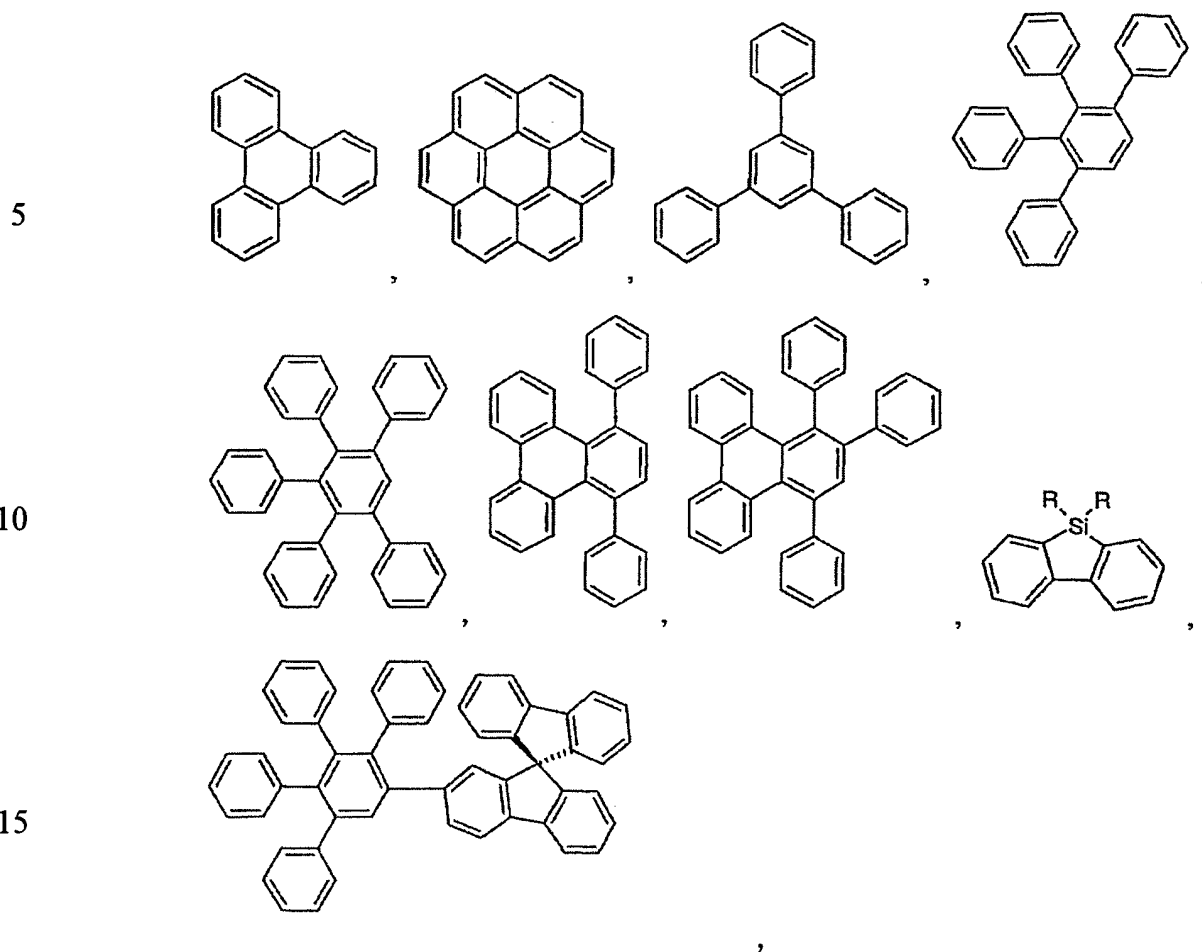
在式 I 中, G 为选自氢、 $C_{1-30}$  烷基、 $C_{1-30}$  杂烷基、 $C_{3-60}$  杂芳基、 $C_{6-60}$  碳环芳基或  $C_{18-60}$  芳香叔氨基芳基的单价基, 这些单价基未被取代

或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代。

在一些披露的化合物中，基团 G 可为氢或烷烃或杂烷烃的单价基。烷烃可以是直链、支链或环状的。适当的 C<sub>3-30</sub> 烷烃包括但不限于正丙烷、正丁烷、正戊烷、叔丁烷、异丙烷、异丁烷、正辛烷、正庚烷、环戊烷、环己烷、金刚烷、乙基己烷、癸烷、十二烷、十六烷、十八烷和二十碳烷。适当的 C<sub>3-30</sub> 杂烷烃包括一个或多个选自 S、O、N、P 和 Si 的杂原子。杂烷烃可为例如醚或硫醚。在一些实施方案中，杂烷烃包括式-O(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>y</sub>-所示的聚(氧化烯)链段或式-[Si(C<sub>w</sub>H<sub>2w+1</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>-所示的聚(二烷基硅氧烷)链段，其中 w 为 1 到 10 的整数，y 为 2 到 20 的整数，m 为 1 到 6 的整数。烷烃或杂烷烃可未被取代或被 C<sub>1-20</sub> 烷基、C<sub>2-20</sub> 烯基、C<sub>1-20</sub> 烷氧基、C<sub>6-20</sub> 芳基、C<sub>6-20</sub> 芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub> 氟烷基、C<sub>1-20</sub> 全氟烷基、C<sub>1-20</sub> 杂烷基、C<sub>3-20</sub> 杂芳基及其组合取代。

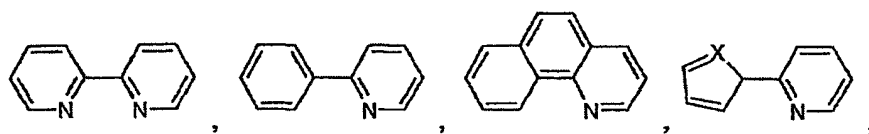
在一些化合物中，基团G可为C<sub>6-60</sub>碳环芳基，其为下式的单价基：

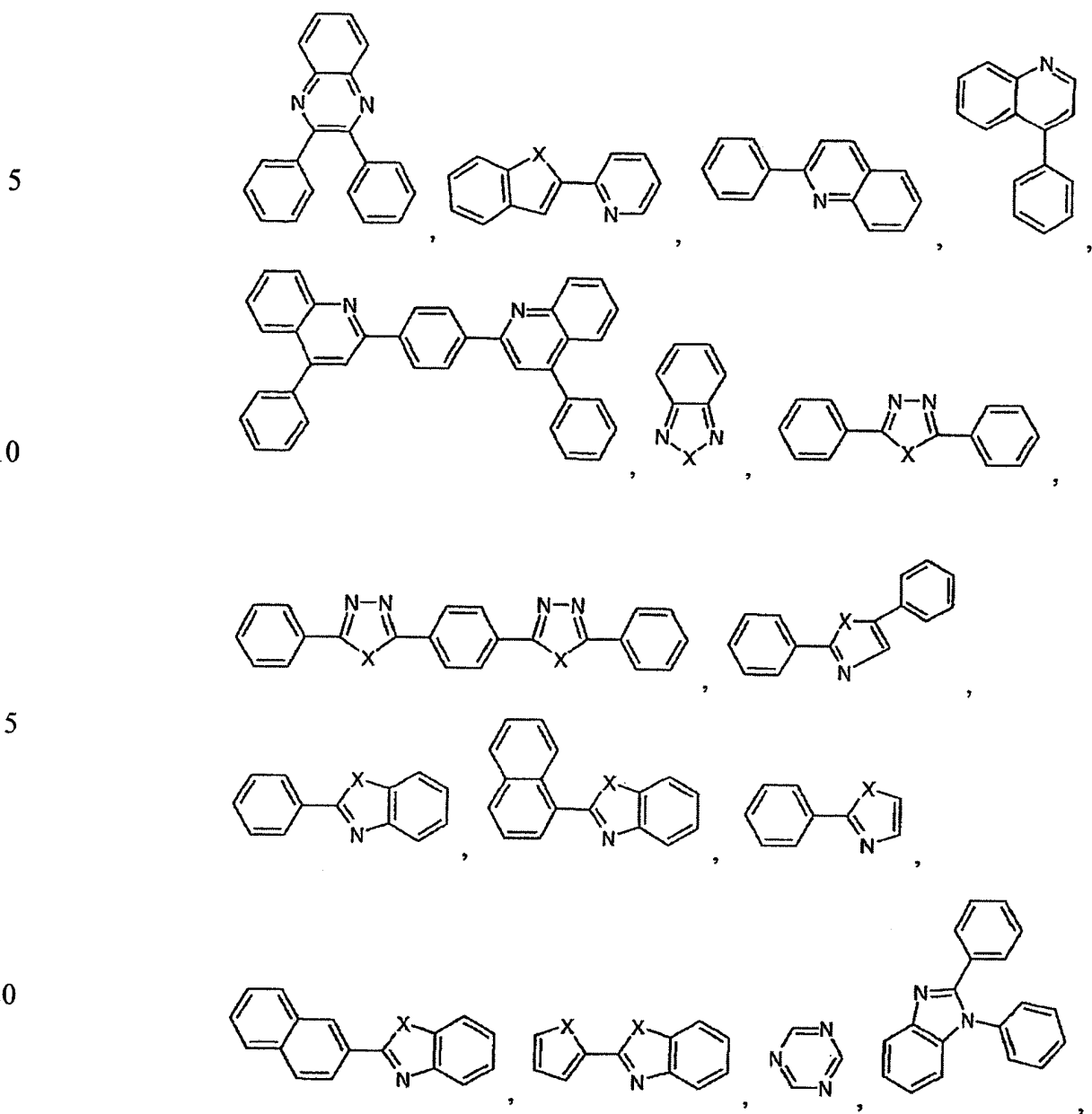




等, 其未被取代或被  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{2-20}$  烯基、 $C_{1-20}$  烷氧基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$  氟烷基、 $C_{1-20}$  全氟烷基、 $C_{1-20}$  杂烷基、 $C_{3-20}$  杂芳基及其组合的取代基取代。在本发明的一些化合物中, D 的这种基团的存在可赋予化合物发光特征。

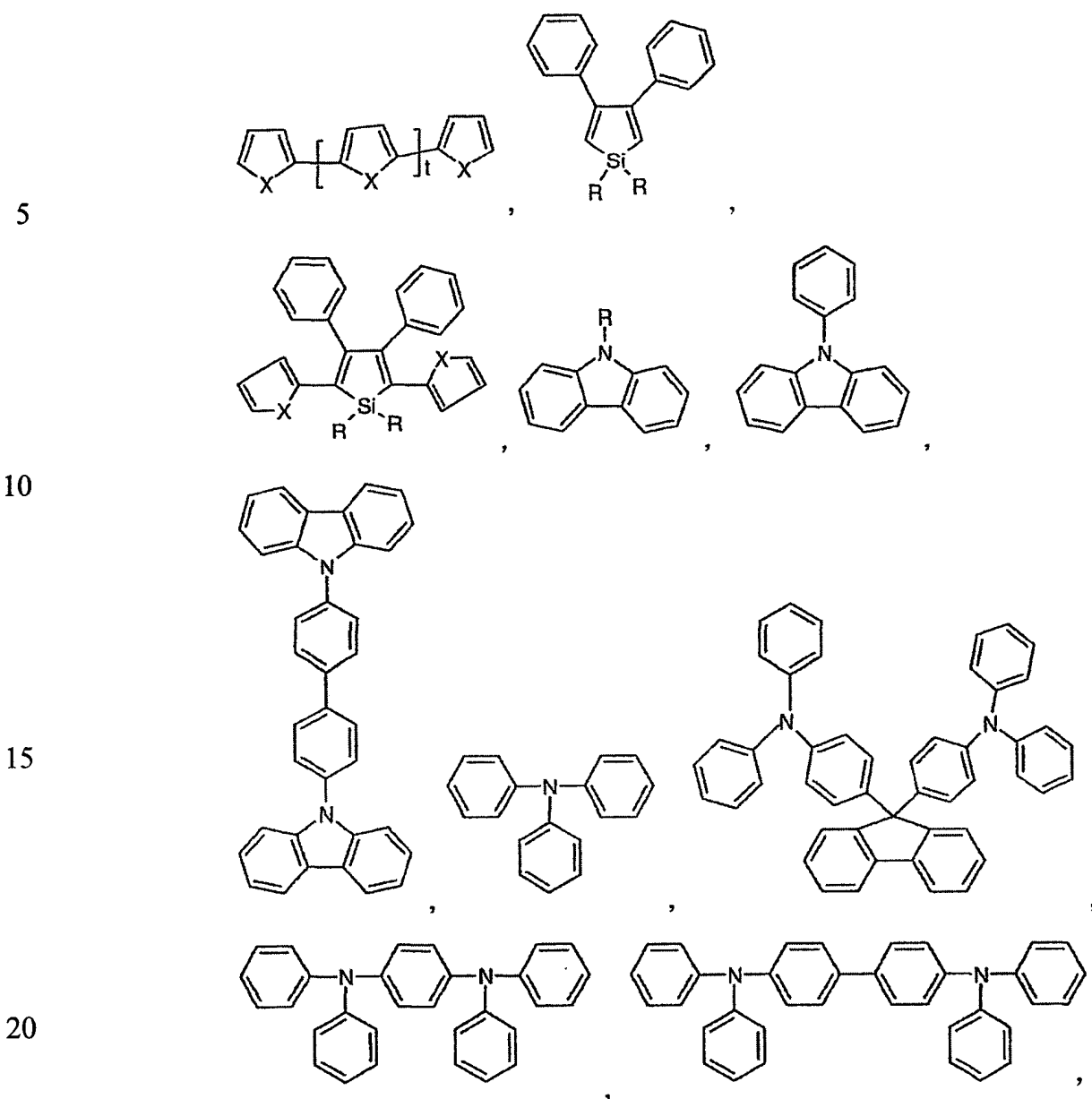
基团G可为 $C_{3-60}$ 杂芳基。在一些实施方案中, 该杂芳基包含至少一个-C=N-单元。-C=N-单元一般比碳-碳双键更缺电子。这种基团的存在有助于进一步增加式I所示的化合物的电子传输能力。包含至少一个-C=N-单元的适当的 $C_{3-60}$ 杂芳基可为下式的单价基:





等，其未被取代或被C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>1-20</sub>烷氧基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>1-20</sub>全氟烷基、C<sub>1-20</sub>杂烷基、C<sub>3-20</sub>杂芳基及其组合取代。每个X为O、S或NR<sup>2</sup>，其中R<sup>2</sup>为C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>3-20</sub>杂芳基或其组合。

式I中的基团G可为富电子C<sub>3-60</sub>杂芳基或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基芳基。在有些情况下,这种基团的存在有助于增加所披露的化合物传输空穴的能力。适当的基团可选自下式的单价基:



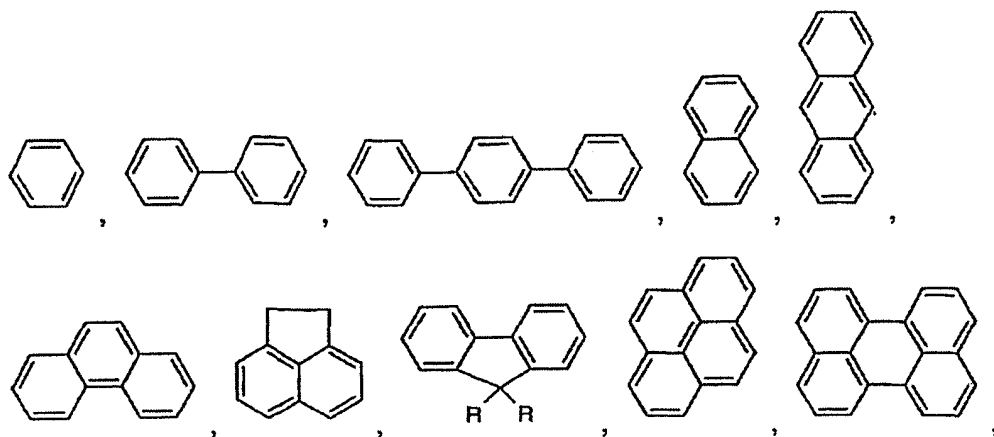
等，其未被取代或被一个或多个选自 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$ 氟烷基、 $C_{1-20}$ 全氟烷基、 $C_{1-20}$ 杂烷基、 $C_{3-20}$ 杂芳基及其组合的取代基取代。每个R独立地为 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{2-30}$ 烯基、 $C_{1-30}$ 烷氧基、 $C_{6-30}$ 芳基、 $C_{6-30}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-30}$ 氟烷基、 $C_{1-30}$ 全氟烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-30}$ 杂芳基或其组合。每个t为0到4的整数。

式I中的基团J可为 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-60}$ 杂芳基、 $C_{6-60}$ 碳环芳基或 $C_{18-60}$ 芳香叔氨基芳基的单价基，其未被取代或被一个或多个选自 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 芳氧基、

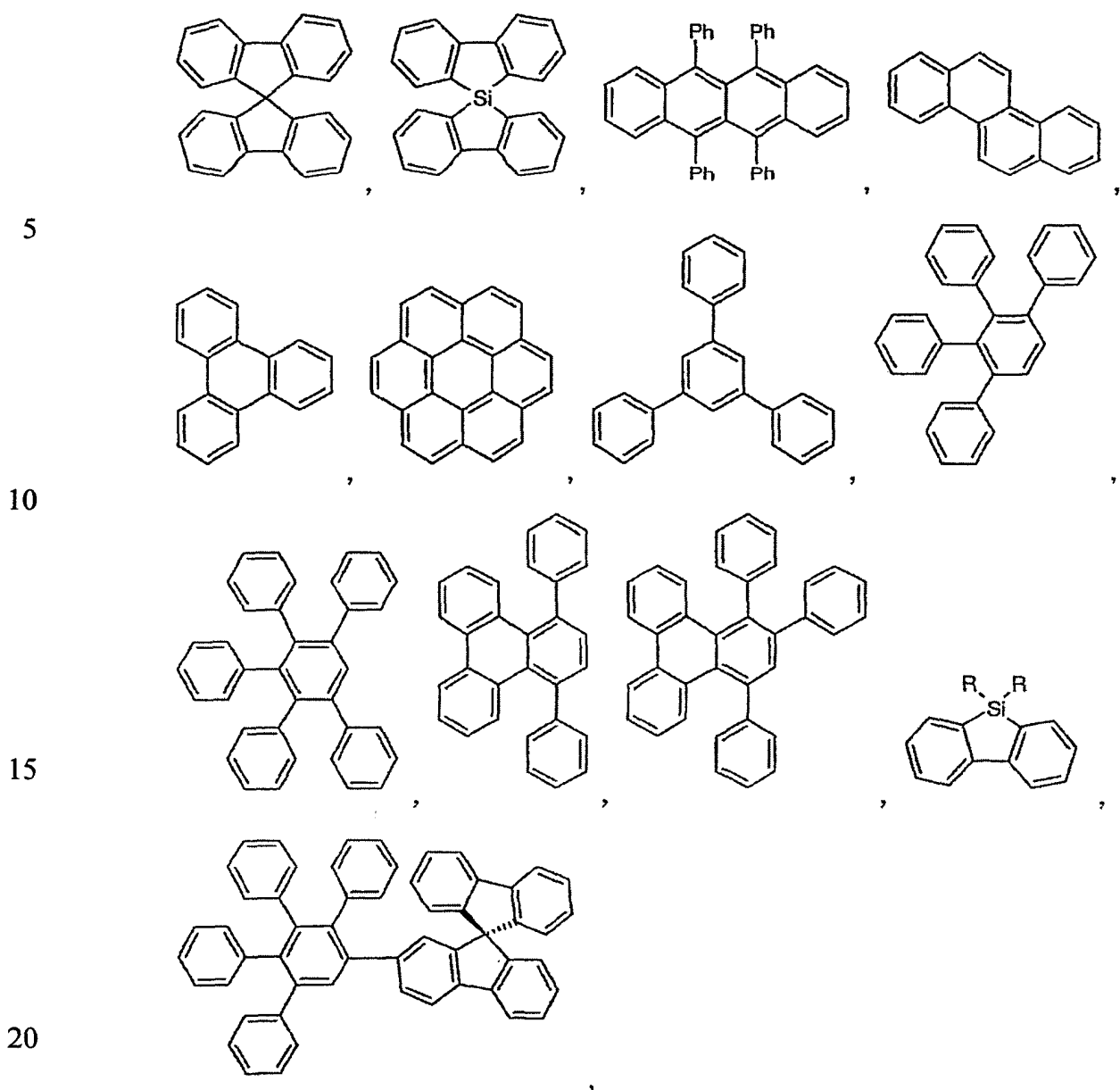
氟代、 $C_{1-20}$  氟烷基、 $C_{1-20}$  全氟烷基、 $C_{1-20}$  杂烷基、 $C_{3-20}$  杂芳基及其组合的取代基取代。式 I 中基团 J 可与基团 G 相同或不同。当只有一个封端基团(即,式 I 中  $n$  等于 1)时,J 和 D 中的至多一个可为未取代的苯基。在一些化合物中,苯基被选自烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基及其组合的位阻基团取代。在一些实施方案中,当只有一个封端基团时,J 和 D 中的至多一个可为未取代或取代的苯基。

在本发明的一些化合物中,基团 J 可为烷烃或杂烷烃的单价基。烷烃可以是直链、支链或环状的。适当的  $C_{3-30}$  烷烃可包括但不限于正丙烷、正丁烷、正戊烷、叔丁烷、异丙烷、异丁烷、环戊烷、环己烷、金刚烷、正辛烷、正庚烷、乙基己烷、癸烷、十二烷、十六烷、十八烷和二十碳烷。适当的  $C_{3-30}$  杂烷烃包括一个或多个选自 S、O、N、P 和 Si 的杂原子。杂烷烃可例如醚或硫醚。在一些实施方案中,杂烷烃包括式  $-O(C_mH_{2m}O)_y-$  所示的聚(氧化烯)链段或式  $-[SiC_wH_{2w+1}]_2O)_y-$  所示的聚(二烷基硅氧烷)链段,其中  $w$  为 1 到 10 的整数, $y$  为 2 到 20 的整数,和  $m$  为 1 到 6 的整数。烷烃或杂烷烃可未被取代或被  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{2-20}$  烯基、 $C_{1-20}$  烷氧基、 $C_{6-20}$  芳基、 $C_{6-20}$  芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$  氟烷基、 $C_{1-20}$  全氟烷基、 $C_{1-20}$  杂烷基、 $C_{3-20}$  杂芳基及其组合取代。

在式 I 所示的一些化合物中,基团 J 可为  $C_{6-60}$  碳环芳基,其为下式的单价基:

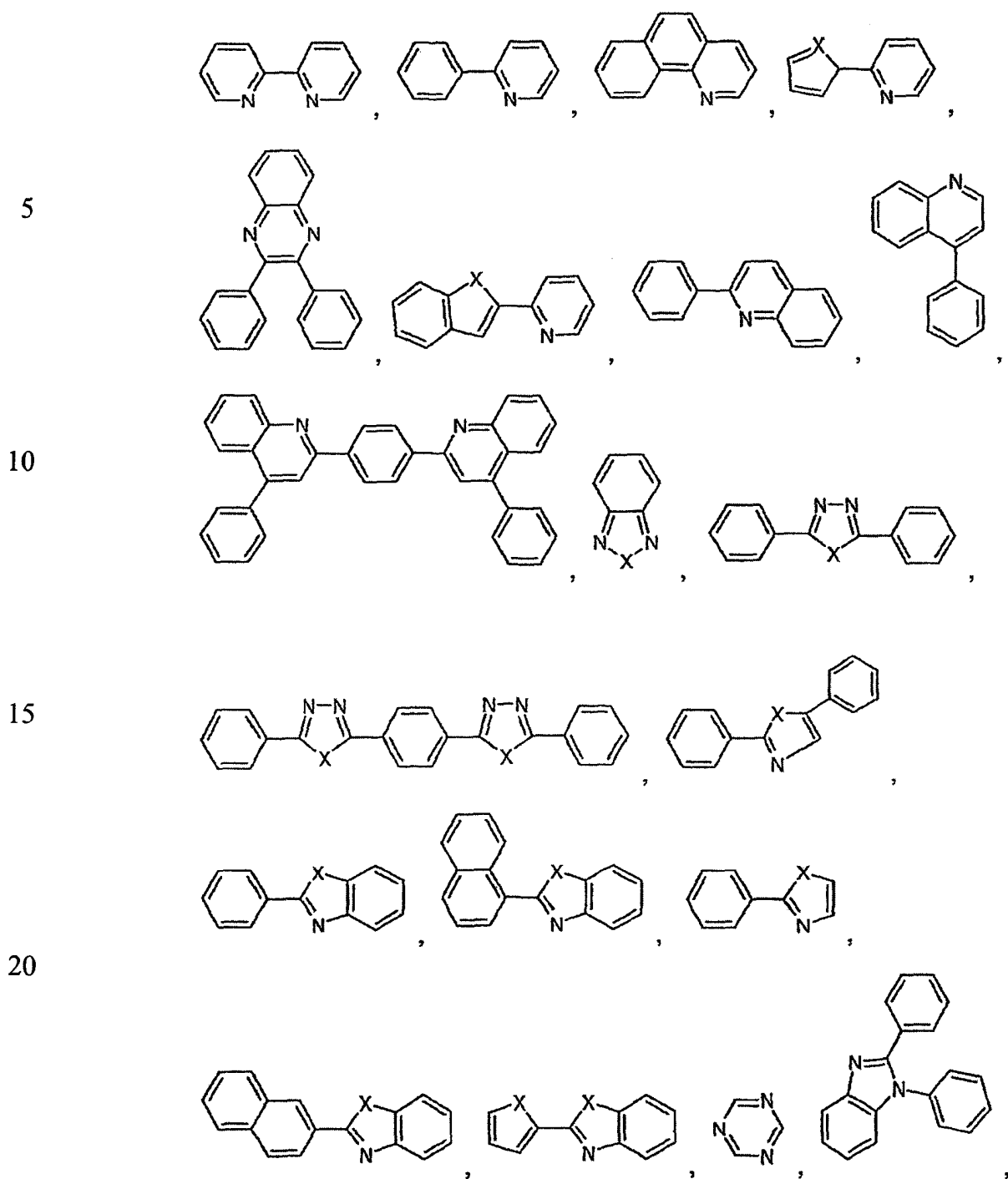






等，其未被取代或被 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$ 氟烷基、 $C_{1-20}$ 全氟烷基、 $C_{1-20}$ 杂烷基、 $C_{3-20}$ 杂芳基或其组合取代。每个R独立地为 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{2-30}$ 烯基、 $C_{1-30}$ 烷氧基、 $C_{6-30}$ 芳基、 $C_{6-30}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-30}$ 氟烷基、 $C_{1-30}$ 全氟烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{3-30}$ 杂芳基或其组合。

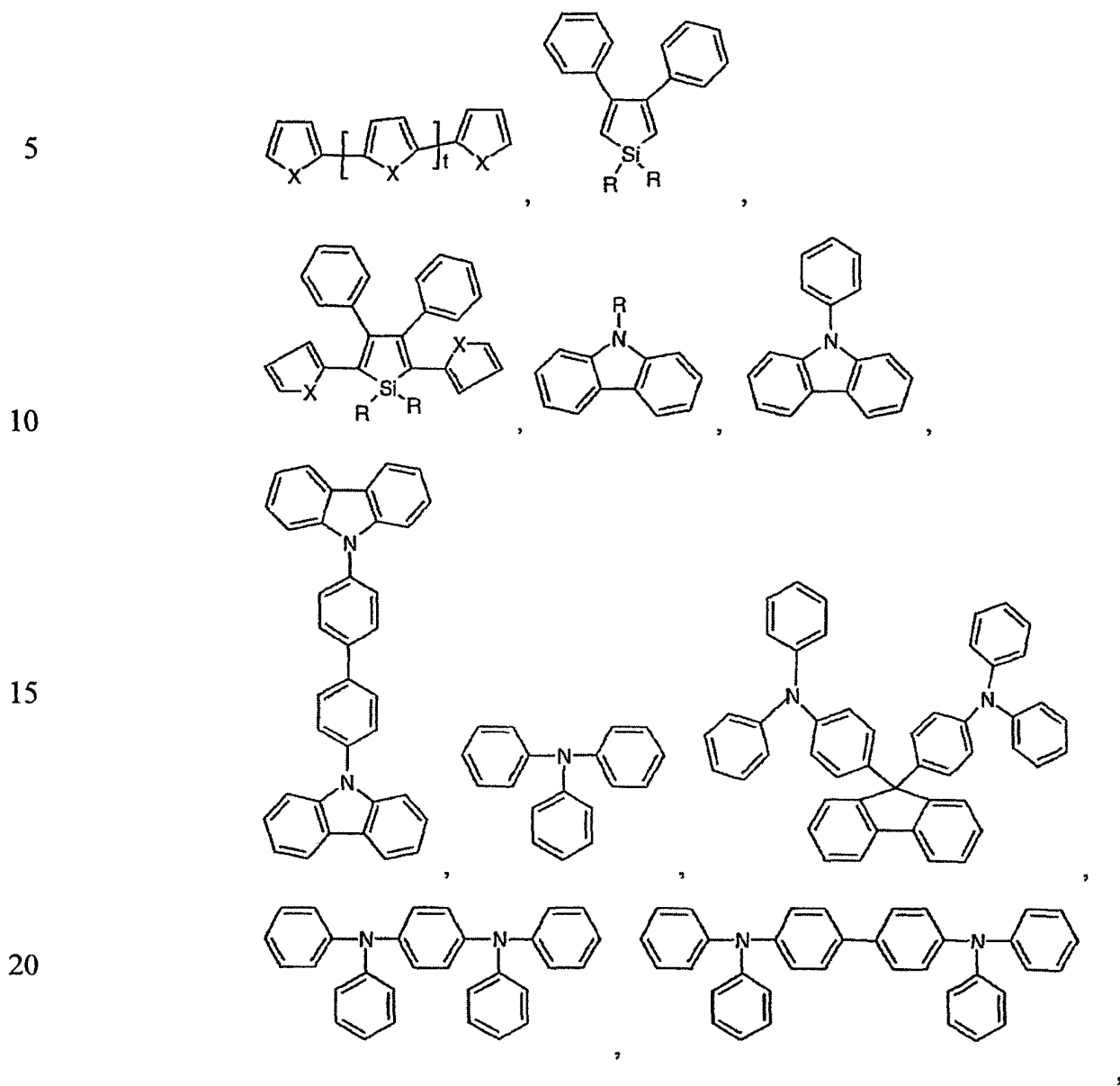
基团J也可作为 $C_{3-60}$ 杂芳基。在一些实施方案中，杂芳基包含至少一个-C=N-单元。-C=N-单元一般比碳-碳双键更缺电子。这种基团的存在有助于进一步增加所披露的化合物的电子传输能力。包含至少一个-C=N-单元的适当的 $C_{3-60}$ 杂芳基可为下式的单价基：



等，其未被取代或被 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{2-20}$ 烯基、 $C_{1-20}$ 烷氧基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{6-20}$ 芳氧基、氟代、 $C_{1-20}$ 氟烷基、 $C_{1-20}$ 全氟烷基、 $C_{1-20}$ 杂烷基、 $C_{3-20}$ 杂芳基及其组合取代。每个X为O、S或 $NR^2$ ，其中 $R^2$ 为 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{1-30}$ 杂烷基、 $C_{6-20}$ 芳基、 $C_{3-20}$ 杂芳基或其组合。

式I中的基团J可为富电子的 $C_{3-60}$ 杂芳基或 $C_{18-60}$ 芳香叔氨基芳基。在有些情况下，这种基团的存在有助于增加所披露化合物传输空穴的能

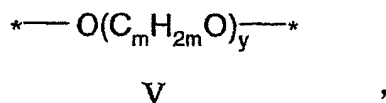
力。适当的富电子基团可为选自下式的单价基：



等，其未被取代或被一个或多个选自C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>1-20</sub>烷氧基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>6-20</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-20</sub>氟烷基、C<sub>1-20</sub>全氟烷基、C<sub>1-20</sub>杂烷基、C<sub>3-20</sub>杂芳基及其组合的取代基取代。每个R独立地为C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>2-30</sub>烯基、C<sub>1-30</sub>烷氧基、C<sub>6-30</sub>芳基、C<sub>6-30</sub>芳氧基、氟代、C<sub>1-30</sub>氟烷基、C<sub>1-30</sub>全氟烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>3-30</sub>杂芳基或其组合。每个t为0到4的整数。每个X为O、S或NR<sup>2</sup>，其中R<sup>2</sup>为C<sub>1-30</sub>烷基、C<sub>1-30</sub>杂烷基、C<sub>6-20</sub>芳基、C<sub>3-20</sub>杂芳基或其组合。

本发明化合物中的任何R基团可包括式V所示的二价聚(氧化烯)软

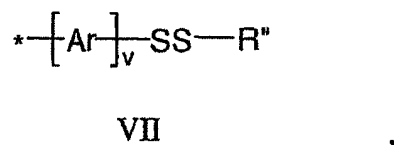
链段:



或包括式VI所示的二价聚(二烷基硅氧烷)软链段,



10 其中m为1到6的整数, y为2到20的整数, w为1到10的整数。在一些实施方案中, 聚(氧化烯)或聚(二烷基硅氧烷)软链段可以连接于烷基、芳基或杂芳基。取代基可由例如式VII所示:



15 其中SS为聚(氧化烯)或聚(二烷基硅氧烷)软链段, Ar为亚芳基, v为0或1的整数, R"为芳基、杂芳基或烷基。在一些例子中, R"为位阻基团。式VII所示的基团可减少能产生不利的激基缔合物或激基复合物发射的分子间或分子内构型的形成。

20 所披露的化合物中的任何 R 基团可包括氟代、C<sub>1-30</sub> 氟烷基、C<sub>1-30</sub> 全氟烷基或其组合。这些取代基可改善化合物的溶解度和成膜性质、可增加化合物的电离电位和电子亲合性、或其组合。具有较高的电离电位和电子亲合性的化合物在用于有机电致发光器件中时可更容易注入电子和阻断空穴。氟代、氟烷基或全氟烷基基团还可降低化合物的蒸气压并使其更容易蒸汽沉积。

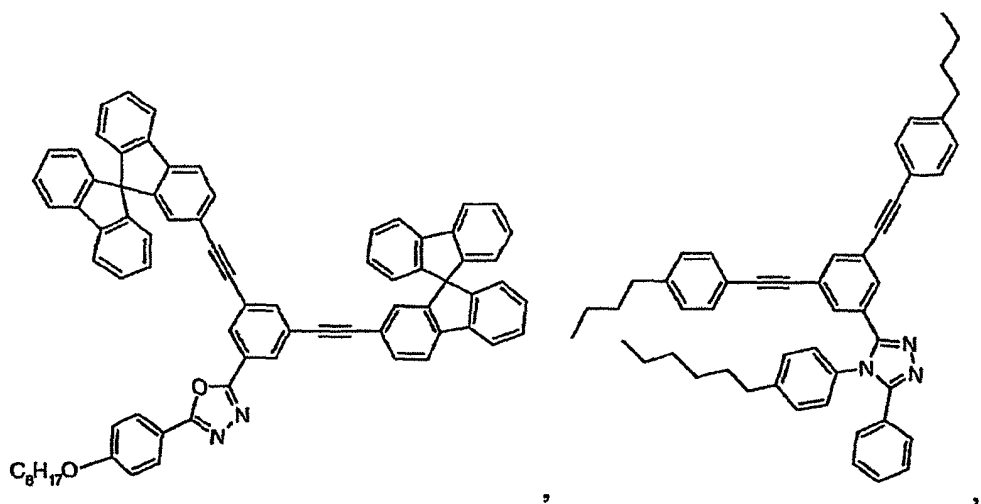
25 在式I所示的一些实施方案中, 可选择不同的基团D、Ar<sup>I</sup>、G、J或其组合, 以提供在最高占据分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道(LUMO)之间的宽带隙。如本文中所用, 宽带隙是指HOMO和LUMO之间的能量差至少为2.5 eV。在一些实施方案中, 能量差最小为3 eV。宽带隙有助于使化合物适合用作发蓝光材料或作为发其它光材料的基质材料。

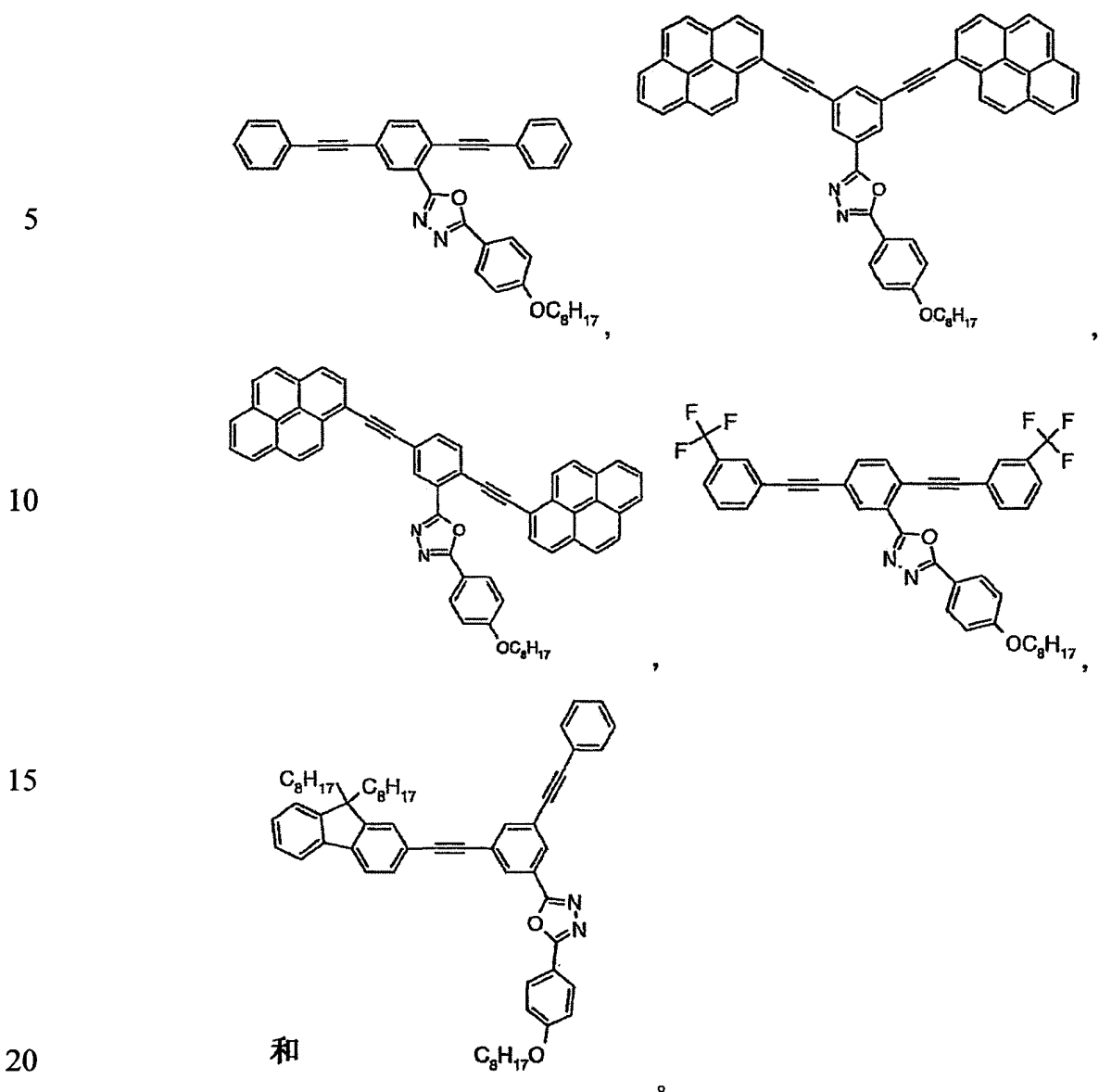
30 HOMO和LUMO之间的大的带隙在当希望宽带隙分子用作电子传输剂、空穴阻断剂、分子或聚合物发光体的分子基质或发蓝光的电致发

光分子时特别有利。一些化合物包含例如碳环芳香基团。在有些情况下，这种基团能充分起到空间位阻的作用，以减少激基缔合物或激基复合物发射的分子间或分子内构型的形成，而所述激基缔合物或激基复合物可引起电致发光颜色移位。

5           一些基团可便于或可提供空穴传输、电子传输或其组合。这种基团包括例如芳香叔氨基芳基基团和富电子的杂芳香基团。这种基团的使用可平衡空穴和电子传输效率或调整本发明化合物的电离电位和/或电子亲合性。这种基团可增加或改变化合物的带隙和/或电致发光特征。所述基团可用于例如调整组合物中所述化合物或其它化合物的发光颜色。  
10       某些杂芳基和芳香叔氨基芳基基团可使化合物发射位于可见光谱区内的红光、绿光或蓝光。

其中n等于1的本发明的示例性化合物包括但不限于下式：



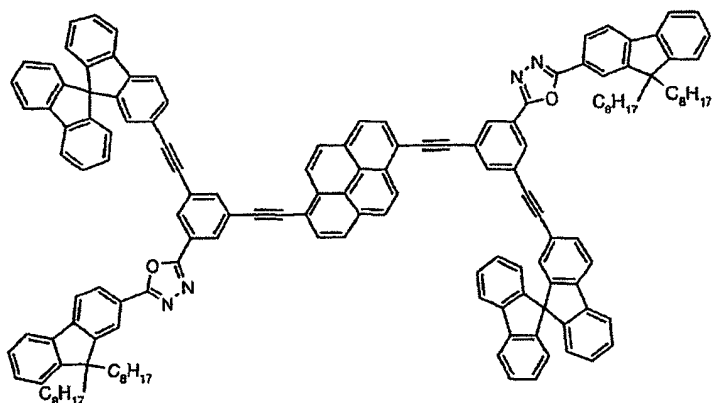


其中n等于2的本发明的示例性化合物包括但不限于下式：

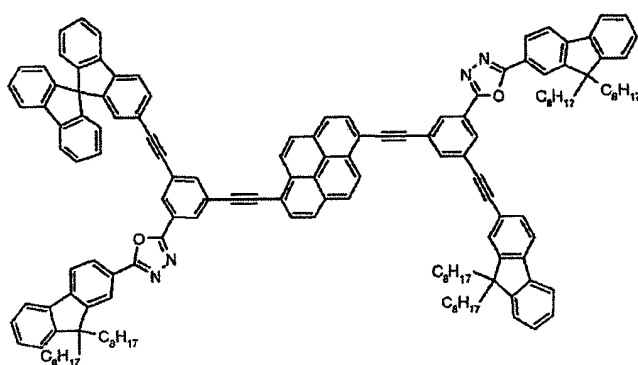
25

30

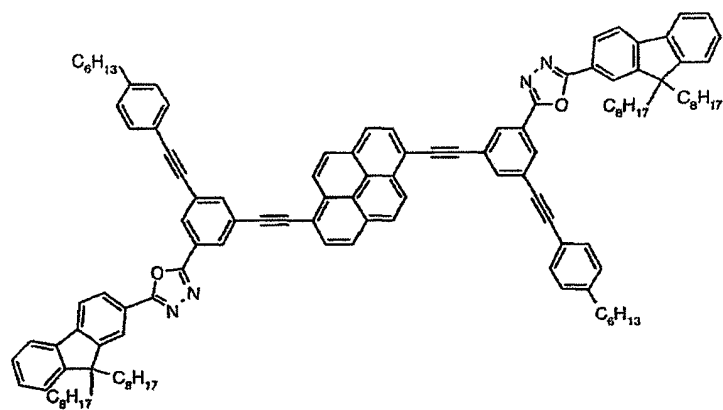
5



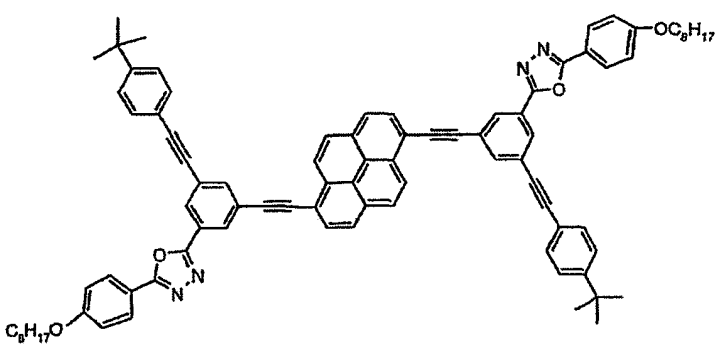
10



15

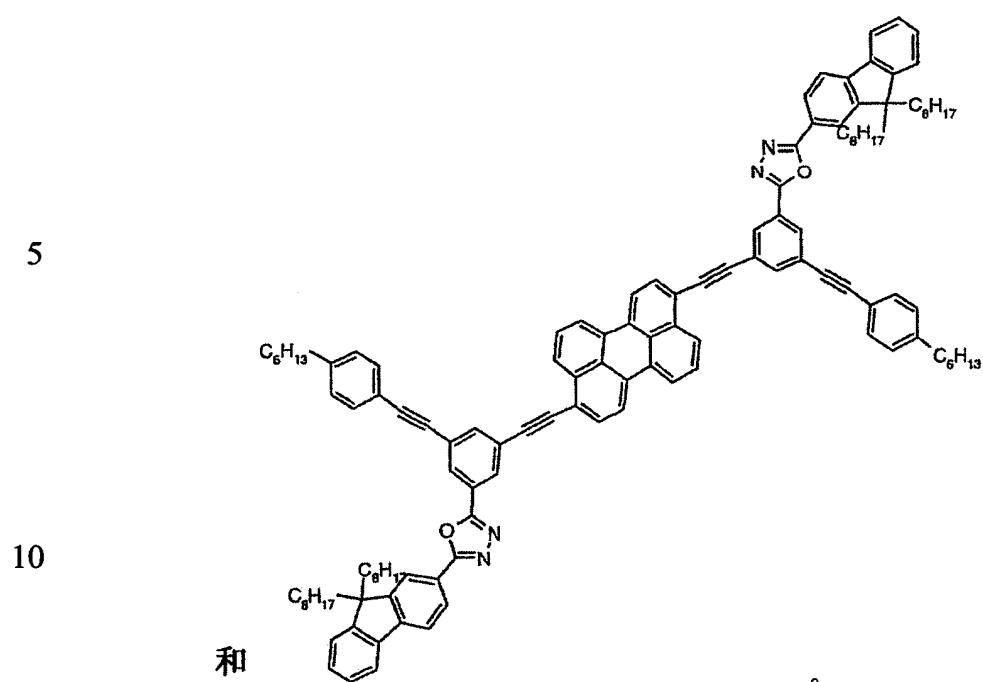


20

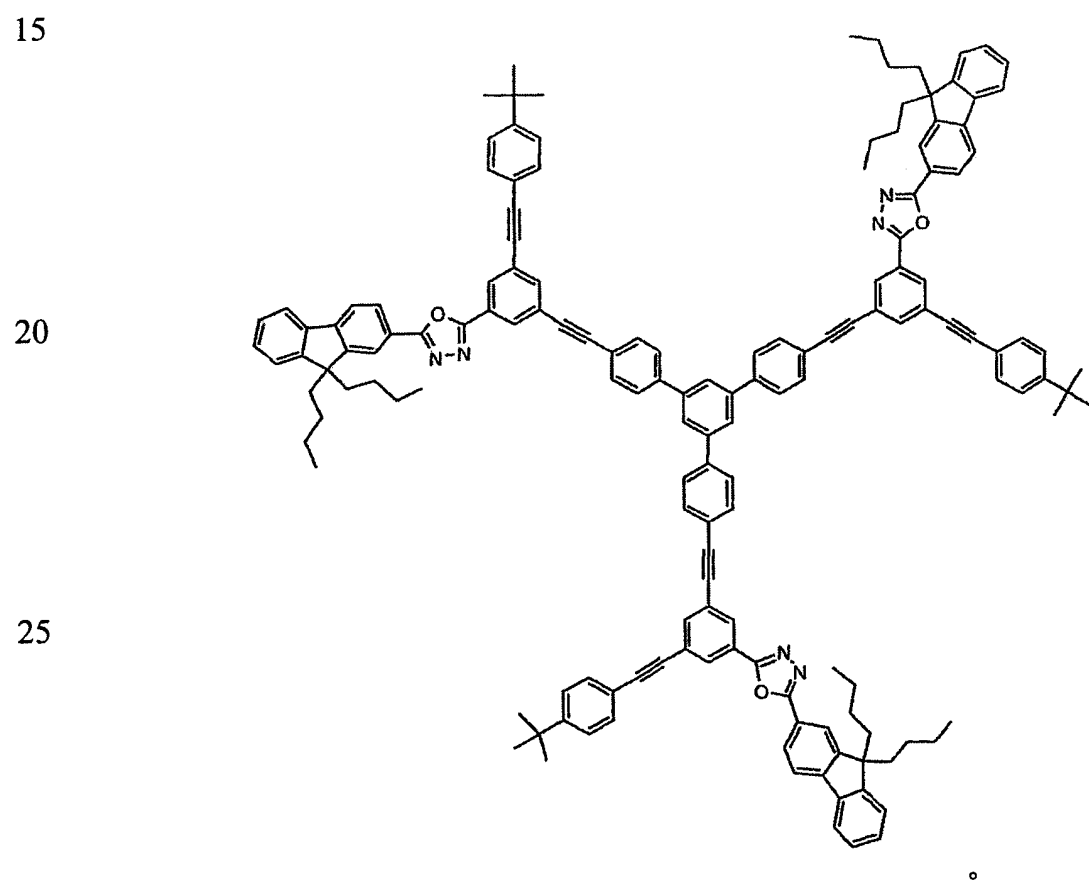


25

30

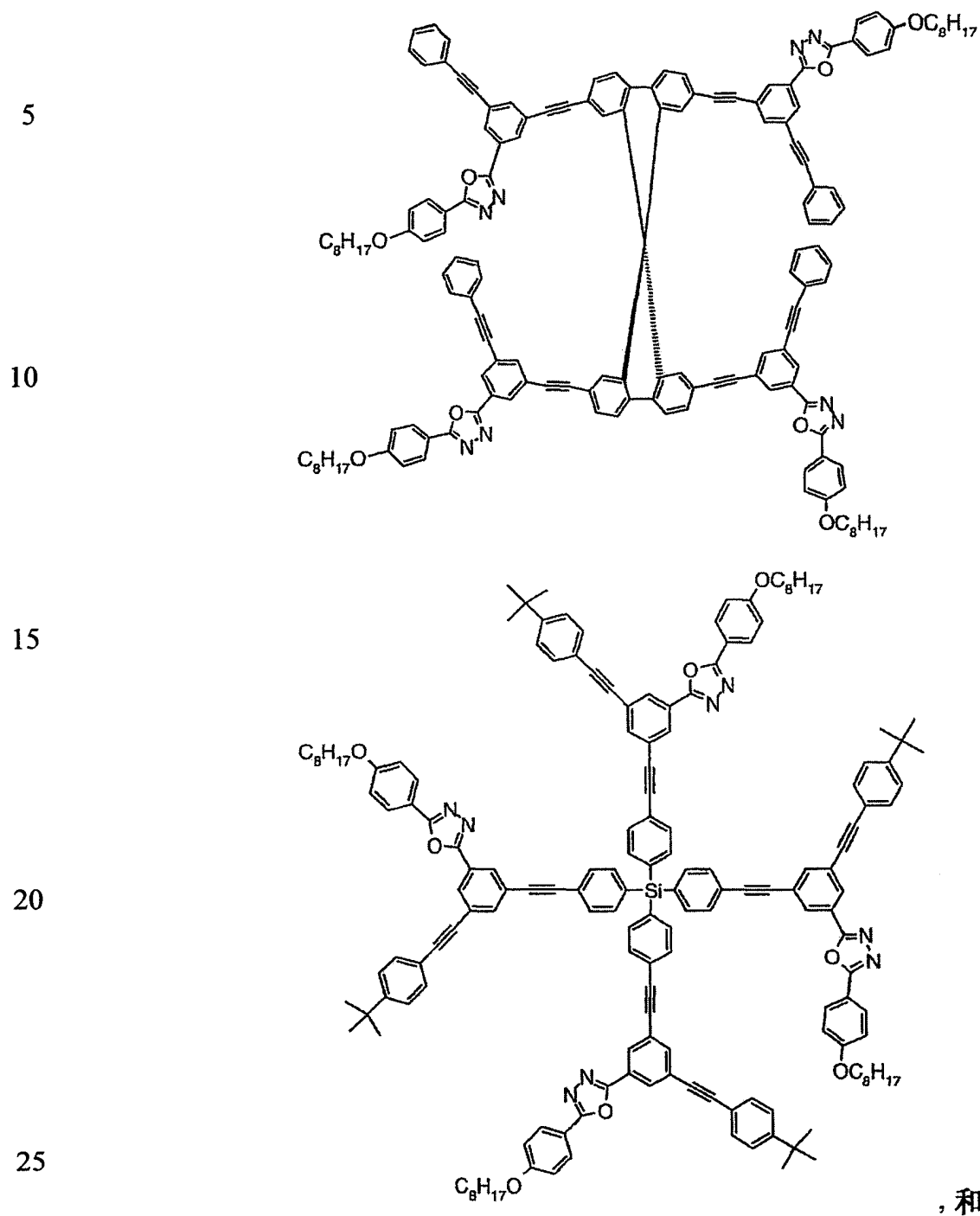


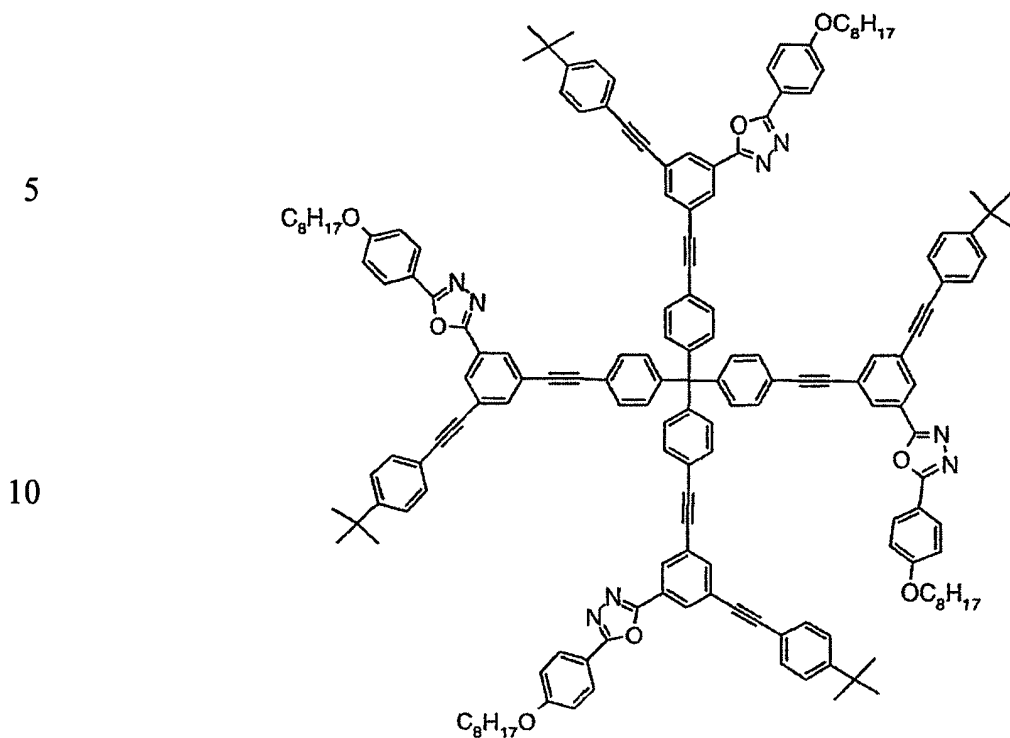
其中n等于3的示例性化合物包括但不限于下式：



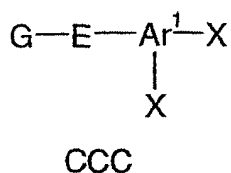


其中n等于4的示例性化合物包括但不限于下式：





15 本发明的化合物可以从下式CCC所示的构造单元制备：



20 其中Ar<sup>1</sup>、E和G如前所述，X表示卤素原子。

一般，卤素为溴原子、碘原子或其组合。式CCC所示的化合物包括多种二卤代的芳香杂环化合物。例如，该化合物可包含1,3,4-噁二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,4-三唑等基团。

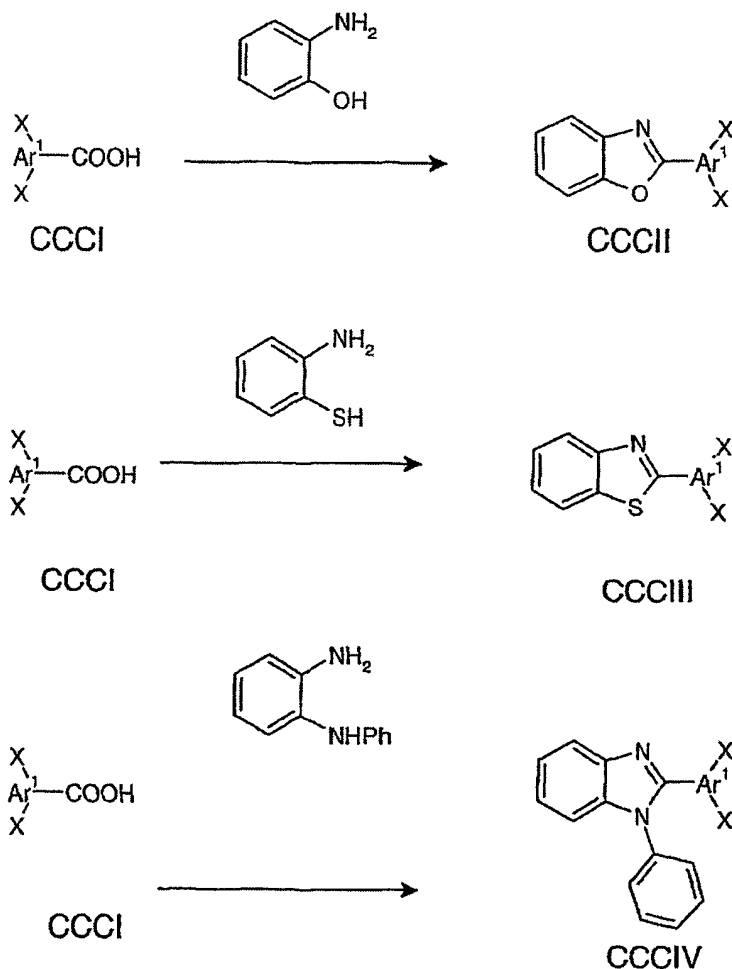
25 式CCC所示的二卤代化合物可通过多种方法制备，其许多方法在本文中举例说明。

30 化合物 2-(二卤代芳基)苯并噁唑(CCCII)、2-(二卤代芳基)苯并噻唑(CCCIII)和 1-(二卤代芳基)-1,2-二苯基-1H-苯并咪唑(CCCIV)为式 CCC 的亚属，式 CCC 中 G-E 分别为苯并噁唑-2-基、苯并噻唑-2-基和 1-苯基-苯并咪唑-2-基。这种基团可以通过多磷酸(PPA)促进的芳香酸 CCCI 分别与 2-氨基噻吩、2-氨基苯酚和 N-苯基-1,2-苯二胺的环化缩合而制备，

如反应路线 I 所示。在这一反应路线中, 基团 G 为氢。然而, 芳环可以被取代以提供另一个基团 G。

已经证明了使用三氟甲磺酸酐/氧化三苯基磷在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和 1,2-二氯乙烷中使 N-苯基-苯-1,2-二胺与苯甲酸反应可得到 1,2-二苯基-1H-苯并咪唑(Hendrikson et al., J. Org. Chem., 52 (18), 4137-4139(1987))。用于合成反应路线 I 中的化合物的其它双亲核试剂包括  $\text{N}^2$ -对甲苯基-萘-1,2-二基二胺(Fischer, Chem. Ber., 25, 2826-2846(1892))、1-氨基-萘-2-酚(Barton et al., Tetrahedron Lett., 24(15)1601-1604(1983))和 1-氨基-萘-2-硫醇(Kajino et al., Chem. Pharm. Bull., 39(11), 2888-2895(1991))。

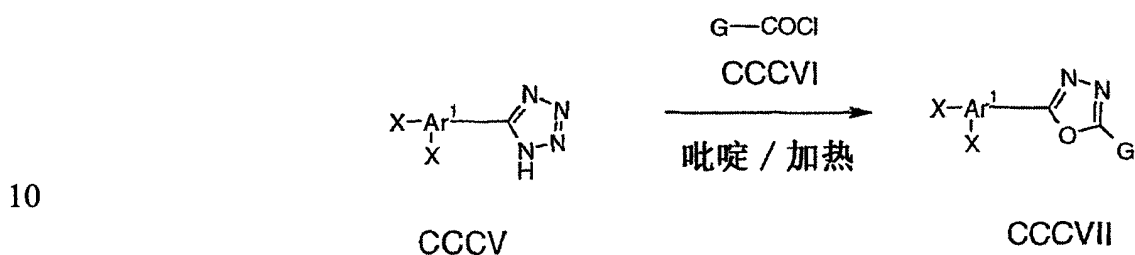
反应路线 I



二卤代的 1,3,4-噁二唑构造单元 CCCVII 为式 CCC 的亚属, 其中式 CCC 中  $\text{Ar}^1$ 、G 和 X 如前定义并且 E 为 1,3,4-噁二唑-2,5-二基。可以通过如反应路线 II 中所示的取代的四唑 CCCV 的酰化来合成化合物

CCCVII。在反应路线 II 中，通过在惰性溶剂（如吡啶）中加热约 12 小时，使二卤代芳酰氯 CCCVI 与取代的四唑 CCCV 反应(Myznikov et al., J. Gen. Chem. of USSR, 62(6), 1125-1128(1992))，以形成二卤代的噁二唑化合物 CCCVII。四唑 CCCV 可以通过在回流下在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中使相应的脒与 NaN<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 反应制备。

#### 反应路线 II



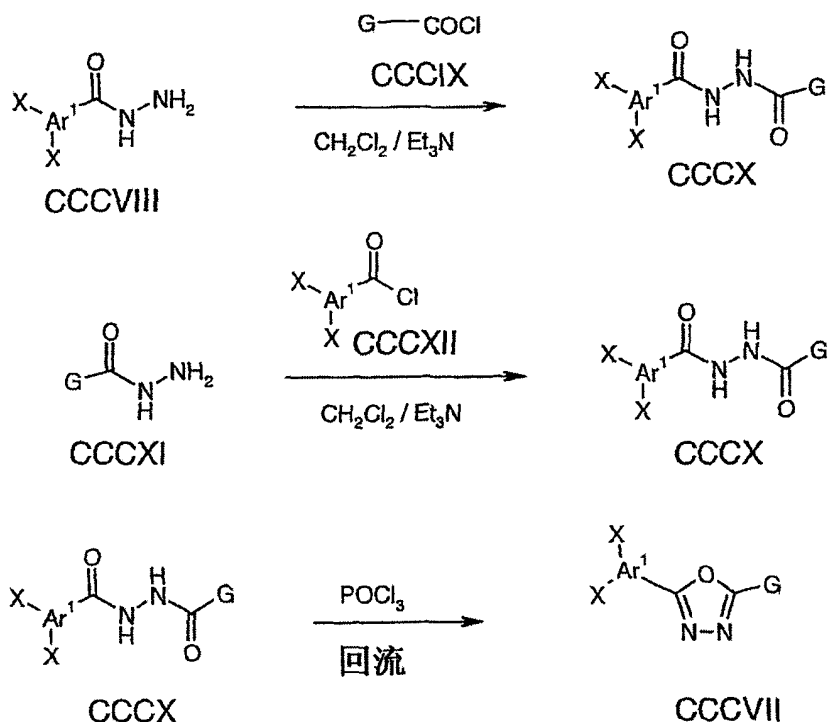
或者，可以如反应路线III中所示，通过苯甲酰基芳酰脒的环化缩合制备化合物CCCVII(Grekow et al., J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.), 30, 3763-3766(1960))，其中Ar<sup>1</sup>、G、E和X如上定义。在反应路线III中，在室温下在一当量三乙胺的存在下在二氯甲烷中，使二卤代芳酰脒 CCCVIII与取代的苯甲酰氯CCCIX反应，形成苯甲酰基芳酰脒CCCX。或者，使二卤代芳酰氯CCCXII与取代的苯甲酰脒化合物CCCXI反应，以形成苯甲酰基芳酰脒CCCX。最后，在回流下使苯甲酰基芳酰脒CCCX与三氯氧化磷反应，形成二卤代的噁二唑化合物CCCVII。

20

25

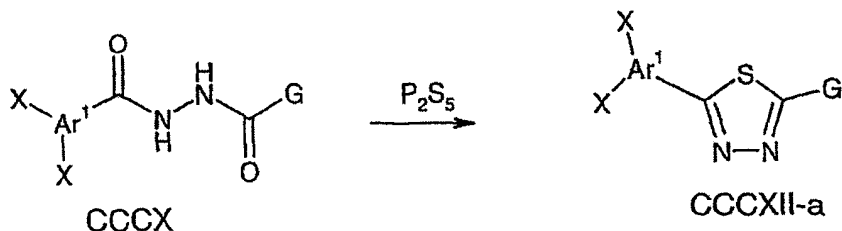
30

## 反应路线 III



二卤代的 1,3,4-噻二唑化合物 CCCXII-a 为式 CCC 的亚属, 其中式 CCC 中  $\text{Ar}^1$ 、G 和 X 如前定义并且 E 为 1,3,4-噻二唑-2,5-二基杂芳香基团。这些化合物可以通过如反应路线 IV 所示的苯甲酰基芳酰肼中间体的环化缩合来制备(A.T. Prudchenko, J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.), 37, 2082-2084(1967))。在反应路线 IV 中, 式 CCCX 所示的苯甲酰基芳酰肼中间体与  $\text{P}_2\text{S}_5$  反应, 得到 1,3,4-噻二唑 CCCXII。

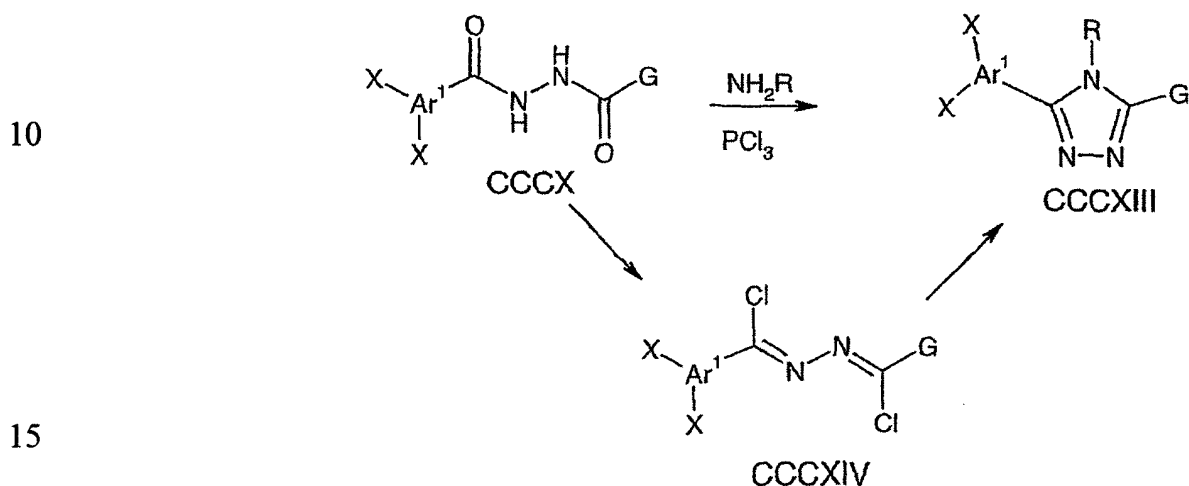
## 反应路线 IV



作为式 CCC 的亚类的二卤代的 1,3,4-三唑化合物 CCCXIII 可通过反应路线 V 中所示的苯甲酰基芳酰肼中间体的环化缩合来制备(E. Klingsberg, J. Org. Chem., 23, 1086(1958)), 其中  $\text{Ar}^1$ 、G 和 X 如前定义。式 CCC 中的基团 E 为 1,3,4-三唑基基团。在反应路线 V 中, 在  $\text{RNH}_2$  (其中 R

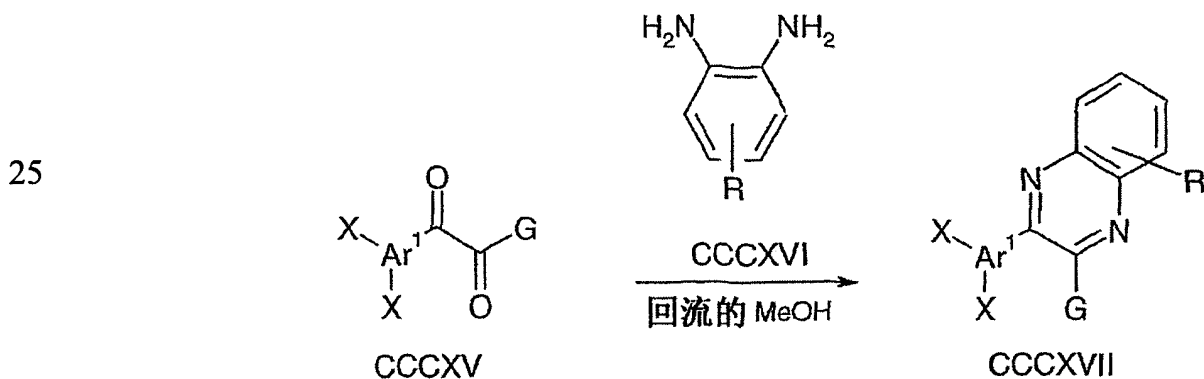
为烷基、芳基、杂芳基或杂烷基)的存在下, 苯甲酰基芳酰肼中间体CCCX与三氯化磷在较高温如在150℃下反应, 得到1,3,4-三唑CCCXIII。或者, 苯甲酰基芳酰肼CCCX与氯在冰醋酸中反应(Moss et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1(9), 1999-2006(1982))或在其它非反应性溶剂中反应, 形成化合物CCCXIV。化合物CCCXIV与RNH<sub>2</sub>反应(Gautun et al., Acta Chem.Scand., 45(6), 609-615(1991)), 得到相应的1,3,4-三唑CCCXIII。

反应路线 V



二卤化物 CCCXVII 为式 CCC 的亚属, 其中式 CCC 中 Ar<sup>1</sup>、G 和 X 如前定义并且 E 为喹啉-2,3-二基部分。如反应路线 VI 所示, 中间体 CCCXVII 可以通过在甲醇中回流 1,2-苯二胺 CCCXVI 和化合物 CCCXV 来产生(Amashukeli et al., J. Phys. Chem. A, 106(33), 7593-7598(2002))。

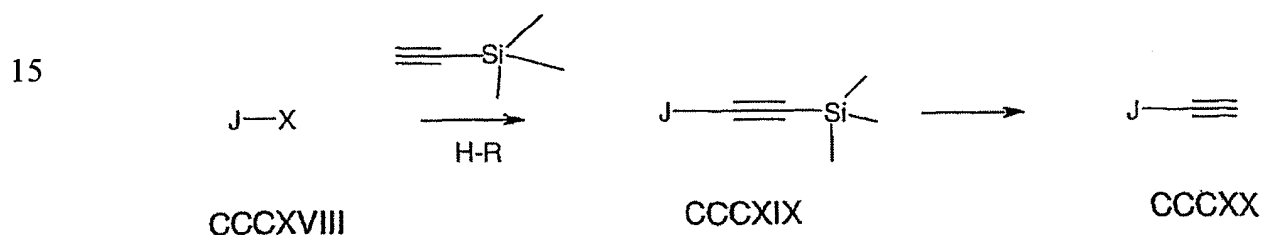
反应路线 VI



本发明的化合物利用芳基-乙炔基偶联反应。可以使用赫克反应 (Heck-Reaction)(H-R)方法实现这种偶联,在该方法中在钯催化剂存在下使芳基溴和芳基碘与脂肪族、芳香族或杂芳香族的末端炔反应。一个适当的催化体系为 Sanechika et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 752-755(1984) 中描述的  $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}(0)/\text{CuI}/\text{Et}_3\text{N}$ 。其它催化体系包括  $\text{Pd}(\text{II})$  和  $\text{CuI}$ , 诸如例如  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{CuI}/\text{Et}_2\text{NH}$  和  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{PPh}_3/\text{CuI}/\text{Et}_3\text{N}/\text{吡啶}$ 。

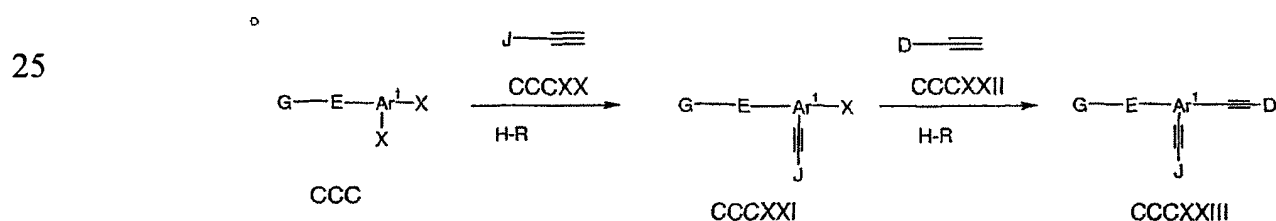
在一个实施方案中,以逐步的方式使式 CCCXVIII 的化合物与乙炔偶联。其可以通过例如使用三甲基硅烷基乙炔实现,其中三甲基硅烷基 (TMS) 部分起到作为乙炔一个末端的保护基的作用。脱保护可以通过将 TMS 封端的中间体 CCCXIX 与  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$  在室温下搅拌而实现 (Takahishi et al., Synthesis, 627(1980))。在反应路线 VII 中, J 如对式 I 的描述中所述。类似的反应可用于制备  $\text{D}-\text{C}\equiv\text{CH}(\text{CCCXXII})$ 。

#### 反应路线 VII



反应路线 VIII 中的化合物 CCCXXIII 为其中 n 等于 1 的式 I 所示的亚属。化合物 CCCXXIII 可通过如此得到的乙炔基化物  $\text{J}-\text{C}\equiv\text{CH}(\text{CCCXX})$ 、 $\text{D}-\text{C}\equiv\text{CH}(\text{CCCXXII})$  与 CCC(其中 G、E、 $\text{Ar}^1$ 、D 并且 J 如式 I 中所述)的逐步反应而制备。

#### 反应路线 VIII

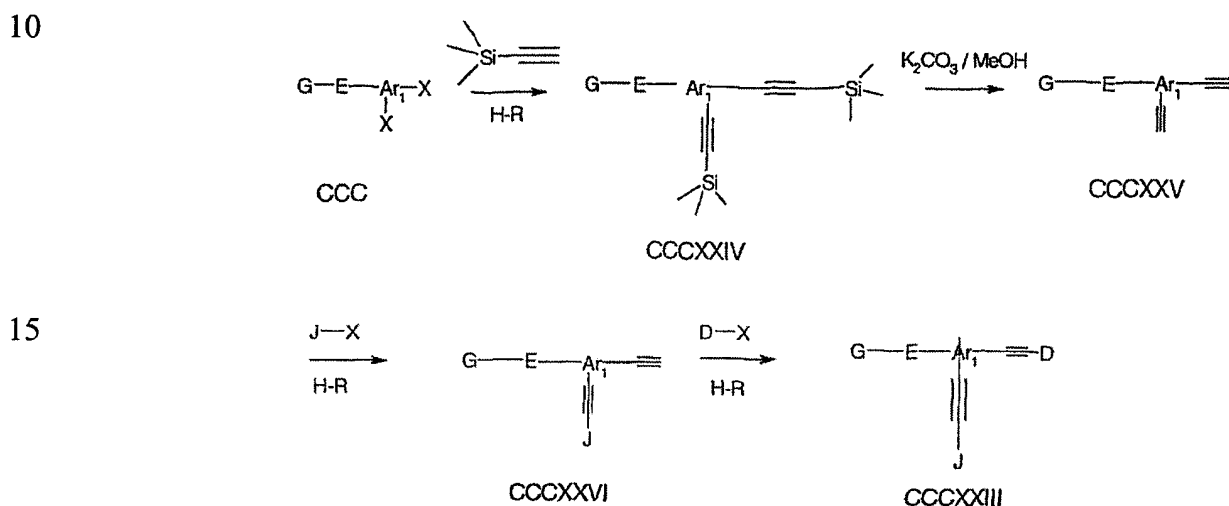


当 CCCXXIII 中的 D 等于 J 时, CCC 与二摩尔当量的乙炔基化物  $\text{J}-\text{C}\equiv\text{CH}$  反应, 一步反应得到化合物 CCCXXIII。

或者,可以通过在标准条件下使用 1 当量的溴化乙基镁从乙炔基化物  $J-C\equiv CH$ 、 $D-C\equiv CH$  转化为相应的溴化镁衍生物  $J-C\equiv C-MgBr$  或  $D-C\equiv C-MgBr$  而制备 CCCXXIII。无需分离,溴化镁盐可与 CCC 反应,得到  $n$  等于 1 的 CCCXXIII。

5 或者,如反应路线 IX 所示,可以通过用二当量的  $TMS-C\equiv CH$  处理、然后用  $MeOH/K_2CO_3$  脱甲硅烷基,将其中  $n$  等于 1 的 CCC 转化为相应的双 TMS 衍生物  $G-E-Ar^1-(C\equiv CH)_2$ 。然后衍生物 CCCXXV 以逐步方式在 H-R 条件下与溴化物 D-X、J-X 反应,得到 CCCXXIII。

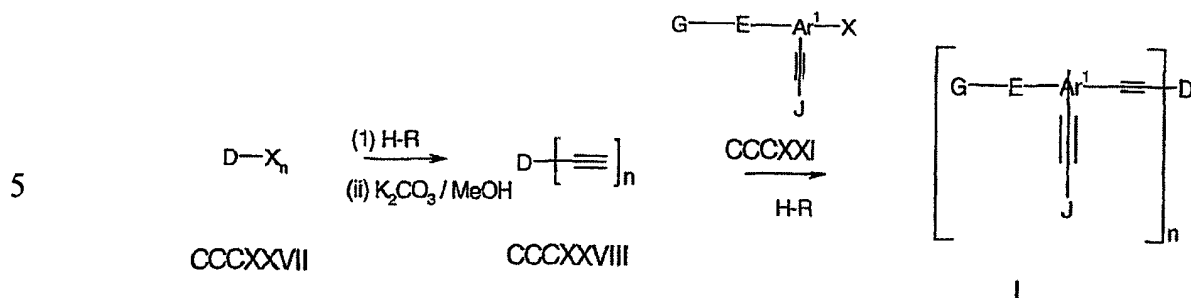
#### 反应路线 IX



$n$  等于 2、3 或 4 的式 I 所示的化合物的制备可如反应路线 X 所示,首先通过二、三或四取代的中心结构  $DX_n$  (CCCXXVII) 的 TMS-偶联将其转化为相应的乙炔基化物,形成  $D-(C\equiv CH)_n$  (CCCXXVIII)。乙炔基化物 CCCXXVIII 的代表性例子包括但不限于 1,3,5-三(4-乙炔基苯基)苯(参见 E. Weber et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 1251-1258(1988))、四(4-乙炔基苯基)甲烷(参见 Weil et al., J. Amer. Chem. Soc., 123(33), 8101-108(2001)) 和 2,2',7,7'-四乙炔基-9,9'-螺二芴、三(4-乙炔基苯基)胺(参见 EP 1,170,273 A1)。然后使化合物 CCCXXVIII 与 CCCXXI 偶联,得到式 I 所示的化合物。

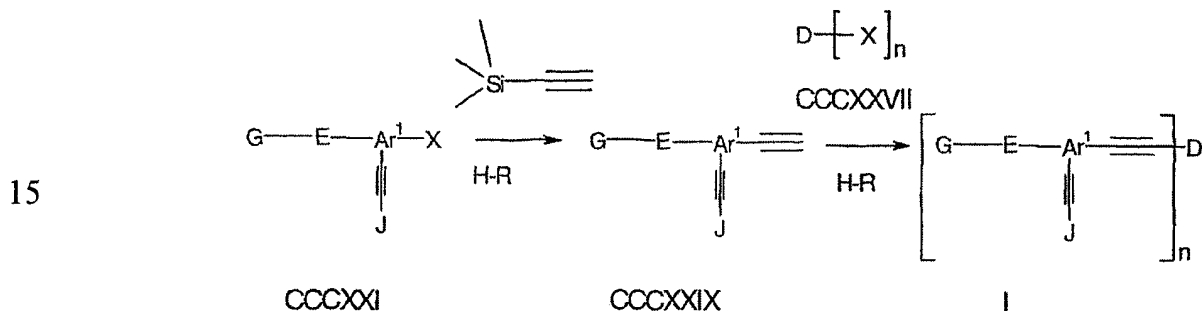


## 反应路线 X



或者，在H-R条件下将中间体CCCXXI与TMS-C≡CH偶联，随后脱  
 10 甲硅烷基，得到二炔CCCXXIX。如反应路线XI所示，然后二炔CCCXXIX  
 与基团D的卤化物反应，得到式I所示的分子。

## 反应路线 XI



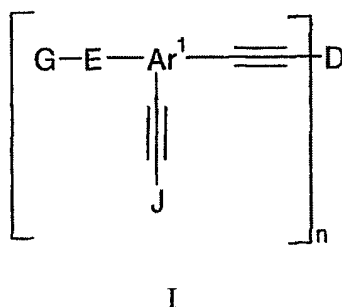
## 组合物

20 本领域中需要可溶液处理的电致发光组合物，这样的组合物要能均  
 匀地涂覆或印刷在基片上以制造有机电致发光器件。优选由这些组合物  
 制备的OLED器件应该提供以下至少一项特点：低的运行电压、高的外  
 量子效率、适当的彩色坐标(如用于显示器应用的红色、绿色和蓝色，  
 或用于背光源应用的白色)、长的工作寿命、以及与印刷方法(如喷墨印  
 25 刷、热诱导激光成像、凹版印刷等)的相容性。

本发明的一个方面提供了可用于有机电子器件(如有机电致发光器  
 件)中的组合物。该组合物包括了与电荷传输材料、电荷阻断材料、发  
 光材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组合混合的式I所示的化  
 合物。也就是说，提供的组合物包括：

30 (a) 式I所示的第一化合物：

5

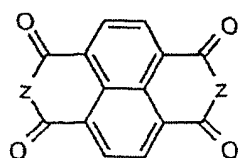


其中

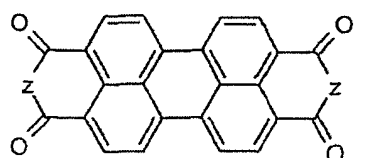
10

D为以下化合物的单价基、二价基、三价基或四价基： $\text{C}_{3-30}$ 烷烃、 $\text{C}_{3-30}$ 杂烷烃、共轭或非共轭的 $\text{C}_{6-60}$ 碳环芳香化合物、 $\text{C}_{3-60}$ 芳香杂环化合物、 $\text{C}_{18-60}$ 芳香叔氨基化合物或式II或式III所示的化合物，其中式II和式III为：

15



II



III

上述这些化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代，其中

20

$\text{Ar}^1$ 为共轭的 $\text{C}_{6-30}$ 碳环芳香化合物的三价基，并且该 $\text{C}_{6-30}$ 碳环芳香化合物未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

25

E为具有 $-\text{C}=\text{N}-$ 单元的 $\text{C}_{3-60}$ 亚杂芳基，所述亚杂芳基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

G为选自以下基团的单价基：氢、 $\text{C}_{1-30}$ 烷基、 $\text{C}_{1-30}$ 杂烷基、 $\text{C}_{3-60}$ 杂芳基、 $\text{C}_{6-60}$ 芳基或 $\text{C}_{18-60}$ 芳香叔氨基芳基，并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代；

30

J为选自以下基团的单价基： $\text{C}_{1-30}$ 烷基、 $\text{C}_{1-30}$ 杂烷基、 $\text{C}_{3-60}$ 杂芳基、

C<sub>6-60</sub>芳基或C<sub>18-60</sub>芳香叔氨基芳基,并且这些单价基未被取代或被一个或多个烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合取代;

Z选自NH或CH<sub>2</sub>; 并且

5           n 为 1 到 4 的整数; 并且

(b) 第二化合物,其选自电荷传输材料、电荷阻断材料、发光材料、颜色转化材料、聚合物粘合剂或其组合。

10           电荷传输材料可为小分子材料或聚合物材料, 并且其可以传输空穴、电子或其组合。电荷阻断材料可为小分子材料或聚合物材料, 并且其可以阻断空穴、电子或其组合。发光材料和颜色转化材料可为小分子材料或聚合物材料。可以通过例如将各化合物在溶液中混合或在熔融状态下混合来制备这种混合物。在一些实施方案中, 本发明的组合物可为从混合的化合物制备的膜的形式。

15           这种组合物可用于通过加热使材料在受体上形成图案而制造有机电子器件。组合物也可用于非加热的印刷、形成图案和转印方法, 包括例如喷墨印刷、丝网印刷和照相平版印刷形成图案。

20           用于这些组合物中的空穴传输剂优选选自芳香叔胺衍生物、富电子的亚杂芳基衍生物、富电子的无机和有机金属络合物或衍生自这些材料的聚合物。用于这些混合物中的空穴传输聚合物包括聚乙烯基吡啶和在德国专利No. 3,610,649、美国专利No. 5,681,664、专利申请WO 99/32537和专利申请WO 98/06773中所教导的那些三芳基胺系聚合物, 所述文献都被以引入方式并入本文。空穴传输剂的其它例子包括铜酞菁(CuPC)和在例如H. Fujikawa et al., Synthetic Metals, 91, 161(1997)和J. V. Grazulevicius et al., "Charge-Transporting Polymers and Molecular  
25           Glasses", Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H. S. Nalwa(编辑), 10,233-274(2001)中描述的那些化合物。

30           用于这些混合体系中的电子传输剂可选自多环芳香烃、具有至少一个-C=N-单元的芳香杂环化合物和缺电子的无机络合物。适当的电子传输剂包括: 噻二唑衍生物, 如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑(又名PBD)、1,3-双[5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-噻二唑-2-基]苯

(称为PBD二聚物)、以及噻二唑的星爆状和树枝状衍生物(Bettenbhausen et al., *Synthetic Metals*, 91,223(1997)); N-取代的三唑衍生物, 如3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(又名TAZ)以及三唑的星状和树枝状衍生物; 有机金属化合物如三(8-羟基喹啉合)铝( $\text{Alq}_3$ )和联苯基合双(8-羟基喹啉)铝( $\text{Balq}$ ); 并且在C. H. Chen et al., *Macromol.Symp.*, 125,1(1997)和J.V.Grazulevicius et al., "Charge Transporting Polymers Molecular Glasses", *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H.S. Nalwa(编辑), 10, 233(2001)中描述的其它化合物。

对于用于这些混合体系中的小分子发光体没有限制, 但一般选自: 衍生自荧光多核亚芳基和亚杂芳基衍生物的分子发光体; 衍生自Ir(III)、Rh(III)、Os(II)、Ru(II)、Ni(II)和Pt(II)的磷光环金属化螯合物的分子发光体; 以及衍生自Zn(II)和Al(III)的荧光螯合物的分子发光体。有用的荧光多核亚芳基发光体的例子包括衍生自茈、苯并[g,h,i]茈、蒽、芘、十环烯和芴的分子。有用的荧光多核亚杂芳基衍生物的例子包括衍生自香豆素的分子, 如10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃[6,7,8-ij]噻嗪-11-酮(又名香豆素C545T)、3-(2-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆素(又名香豆素6或香豆素540)和3-噻吩基-7-甲氧基香豆素。

有用的Ir(III)、Rh(III)、Os(II)、Ru(II)和Pt(II)的磷光环金属化螯合物的例子包括衍生自磷光有机金属的 $\text{L}^1_3\text{Ir(III)}$ 、 $\text{L}^1_3\text{Rh(III)}$ 、 $\text{L}^1\text{L}^2\text{Ir(III)X}$ 、 $\text{L}^1\text{L}^2\text{Rh(III)X}$ 、 $\text{L}^1\text{L}^2\text{Os(II)Y}$ 、 $\text{L}^1\text{L}^2\text{Ru(II)Y}$ 和 $\text{L}^1\text{L}^2\text{Pt(II)}$ 化合物的分子, 其中 $\text{L}^1$ 和 $\text{L}^2$ 在每种情况中可相同或不同, 各自可任选地为取代的环金属化二齿配位体如: 2-(1-萘基)苯并噻唑、2-苯基苯并噻唑、2-苯基苯并咪唑、7,8-苯并喹啉、香豆素、(噻吩基吡啶)、苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、3-甲氧基-2-苯基吡啶、噻吩基吡啶、甲基吡啶; X选自乙酰丙酮酸根("acac")、六氟乙酰丙酮酸根、亚水杨基、吡啶甲酸根和8-羟基喹啉根; Y选自电中性的螯合化合物, 如菲咯啉或二吡啶的可任选取代的衍生物。环金属化Ir(III)螯合物衍生物例如在专利申请WO 00/70655和WO 01/41512 A1中教导的那些, 以及环金属化Os(II)螯合物

衍生物如在2001年8月22日提交的美国专利申请No. 09/935,183中教导的那些，都被以引入方式并入本文。有用的还有铂(II)卟啉如八乙基卟啉(又名Pt(OEP))。

5 有用的Zn(II)和Al(III)的荧光螯合物包括：络合物如双(8-喹啉醇合)锌(II)、双(2-(2-羟苯基)苯并噻唑合)锌(II)、双(2-(2-羟苯基)苯并噻唑合)锌(II)、双(2-(2-羟苯基)-5-苯基-1,3,4-噻二唑)锌(II)、双(8-喹啉醇合)铝(III)和联苯基合双(8-羟基喹啉合)铝(BALq)。荧光Zn(II)螯合物，例如在Tokito et al., *Synthetic Metals*, 111-112, 393-396(2000)和专利申请WO 01/39234 A2中教导的那些，其都被以引入方式并入本文。有用的Al(III)螯合物包括在美国专利No. 6,203,933 B1中教导的那些。

10 用于这些混合物中的适当的发光聚合物为以下聚合物和其共聚物：聚芴(PF)、聚对亚苯基(PPP)、聚亚苯基亚乙烯(PPV)和聚螺二芴。

15 在一个实施方案中，式I所示的化合物与一种或多种材料混合，以提供可以传输空穴和电子的组合物。例如可以传输电子的式I所示的化合物可与小分子或聚合物空穴传输材料组合。这种组合物可以通过所选择的掺合比和化合物而实现电荷平衡。可任选地，可以向混合物中加入发光聚合物或电致发光小分子，以形成可以形成有机发光元件的组合物。

20 这类组合物可为可溶液处理的，并且可旋涂得到电致发光薄膜。组合物可为例如可从供体基片热转印到受体基片的非晶形膜的形式。组合物可通过热成像，来形成用于OLED显示器制造的像素阵列，并可以在规定的范围内通过改变膜的厚度和组分比被优化，以得到高量子效率的电致发光。发光颜色可以通过选择发光材料而改变。例如，芴、双(2-(2-羟苯基)苯并噻唑合)锌(II)或3-噻吩基-7-甲氧基香豆素导致蓝光；苯并噻吩基吡啶乙酰丙酮酸铱(III)或八乙基卟啉铂导致红光；香豆素6、香豆素C545T和Ir(ppy)<sub>3</sub>导致绿光；而叔丁基化十环烯导致白光。

25 组合物可包括式I所示的第一化合物和具有类似于第一化合物结构的第二化合物。式I所示的化合物具有中心和至少一个连接于中心的封端基团。第二化合物可包括：包括第一化合物的芳香中心的基团、包括第一化合物封端基团的单价基、包括第一化合物封端基团的二价基的

30

二价基或其组合。第二化合物可为例如发光材料、颜色转化材料、电荷传输材料、电荷阻断材料、聚合物型粘合剂或其组合。

在这一方面，第二化合物可未被取代、可具有与第一化合物相应结构上的取代基类型相同的取代基、或可被不在第一化合物相应结构上的取代基取代。在一些实施方案中，第二化合物基团上的取代基可与第一化合物相应结构上的取代基相同。第一化合物的相应结构可为第一中心、第一封端基团或第一封端基团的二价基。第二化合物的基团和第一化合物的相应结构可都不含取代基。在具体的例子中，第一封端基团可为没有任何取代基团的蒽基而第二化合物包括没有任何取代基团的蒽基。同样，第二化合物的基团和第一化合物的相应结构可具有相同的取代基。在具体的例子中，第一封端基可为具有甲氧基取代基的蒽基，而第二化合物包含在与第一封端基团相同的位置上具有甲氧基取代基的蒽基。

另外，第二化合物可包含类似于但不同于第一化合物的相应结构的基团。例如，第二化合物基团上的取代基可为第一化合物相应结构上没有的取代基。在具体的例子中，第一封端基团为没有任何取代基团的蒽基，而第二化合物包含具有甲氧基取代基的蒽基。同样，第一化合物基团中包含的取代基可为第二化合物相应结构上没有的取代基。在另一个具体的例子中，第一化合物具有的封端基团为具有甲基取代基的螺二芴基团，而第二化合物的封端基团为未被取代的螺二芴基团。

第二化合物基团上的取代基可与第一化合物相应结构上存在的取代基(如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合)的类型相同但包含不同碳原子数。在具体的例子中，第一封端基团为具有甲氧基取代基的蒽基，而第二化合物包含具有乙氧基取代基的蒽基。在另一个具体的例子中，第一化合物的封端基团为甲基取代的螺二芴基团，而第二化合物包含的封端基团为叔丁基取代的螺二芴基团。

如果第一化合物和第二化合物上的取代基在相同的位置上取代，则它们的类型不能不同。在具体的例子中，如果第一封端基团为甲基取代的螺二芴基团，而第二化合物的螺二芴基团在与第一封端基团的甲基相

同的位置上被苯基取代, 则不认为这些基团是结构类似的。

组合物中的第二化合物可为小分子的(即非聚合物)或可为聚合物材料。在一些实施方案中, 组合物包括空穴传输材料和电子传输材料。在其它实施方案中, 组合物包括空穴传输材料、电子传输材料和发光材料。

5

在本发明的一个实施方案中, 第一化合物为式 I 所示的化合物, 并且其具有第一封端基团(例如, 第一化合物可由例如式  $Z_1-A-Z_1$  表示, 其中 A 为中心并且  $Z_1$  为两个相同的封端基团)。第二化合物可为聚合物或小分子(即非聚合物), 并且具有包括第一封端基团的第二封端基团(如第二化合物具有封端基团  $Z_2$ ; 而  $Z_2$  包括  $Z_1$ )。

10

在所述第一实施方案的变体中, 第一封端基团或第二封端基团具有二者中另一个基团没有的取代基。在另一个变体中, 第一封端基团和第二封端基团具有相同类型的取代基(如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合), 但取代基中的碳原子数是不同的。

15

在第二实施方案中, 第一化合物为式 I 所示的化合物, 并且其具有第一中心(如第一化合物可由式  $Z-A_1-Z$  表示, 其中  $A_1$  为第一中心, Z 为两个相同的封端基团)。第二化合物可为聚合物或小分子, 并且包含二价基、三价基或四价基的基团, 所述基团包括第一中心(如, 第二化合物包含基团  $A_2$ , 而  $A_2$  包括  $A_1$ )。

20

在第二实施方案的变体中, 第一中心或第二化合物中的相应基团具有二者中另一个基团中没有的取代基。在另一个变体中, 第一中心和第二化合物中的相应基团具有相同类型的取代基(如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合), 但取代基中的碳原子数不同。

25

在第三实施方案中, 第一化合物为式 I 所示的化合物, 并且具有第一封端基团(例如第一化合物可由例如式  $Z_1-A-Z_1$  表示, 其中 A 为中心,  $Z_1$  为两个相同的第一封端基团)。第二化合物为小分子, 并且具有包括第一封端基团的第二封端基团(例如第二化合物可由例如式  $Z_2-B-Z_2$  表示, 其中 B 为中心,  $Z_2$  为两个相同的第二封端基团, 并且  $Z_2$  包括  $Z_1$ )。这

30

种组合物可用于例如制备包含两个具有活性(即电活性或能电致发光的)中心的小分子的膜。类似的封端基团可用于增加两个小分子的相容性。

5 在第三实施方案的变体中,第一封端基团或第二封端基团可包含二者中另一个基团中没有的取代基。在另一个变体中,第一和第二封端基团可具有相同类型的取代基(如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合),但取代基可具有不同的碳原子数。

10 在第四实施方案中,组合物包含式I所示的第一化合物、为小分子的第二化合物、为发光聚合物的第三化合物。第一化合物具有第一封端基团(例如第一化合物可由例如式 $Z_1-A-Z_1$ 表示,其中A为中心, $Z_1$ 为两个相同的第一封端基团),而第二化合物具有包括第一封端基团的第二封端基团(例如第二化合物可由例如式 $Z_2-B-Z_2$ 表示,其中B为中心, $Z_2$ 为两个相同的第二封端基团,且 $Z_2$ 包括 $Z_1$ )。这种组合物可用于例如制备包含发光聚合物和小分子混合物的膜,其中第一和第二化合物的封端基团可增加整个组合物的相容性。小分子可包括活性中心。

15 在第四实施方案的变体中,第一封端基团或第二封端基团可包含二者中另一个封端基团中没有的取代基。在另一个变体中,第一和第二封端基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合),但取代基可具有不同的碳原子数。

20 在第五实施方案中,组合物包含式I所示的第一化合物、为小分子的第二化合物和为电活性聚合物的第三化合物。第一个化合物具有第一封端基团(例如第一化合物可由例如式 $Z_1-A-Z_1$ 表示,其中A为中心, $Z_1$ 为两个相同的第一封端基团),而第二化合物具有包括第一封端基团的第二封端基团(例如第二化合物可由例如式 $Z_2-B-Z_2$ 表示,其中B为中心,而 $Z_2$ 为两个相同的第二封端基团,且 $Z_2$ 包括 $Z_1$ )。这种组合物可用于例如制备包含电活性聚合物和小分子混合物的膜,其中第一和第二化合物的封端基团可增加整个组合物的相容性。小分子可以包括活性中心。

25 在第五实施方案的变体中,第一封端基团或第二封端基团可包含二者中另一个封端基团中没有的取代基。在另一个变体中,第一和第二封



端基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合),但取代基可具有不同的碳原子数。

5 在第六实施方案中,组合物包含式I所示的第一化合物、为小分子的  
第二化合物和为非活性聚合物的第三化合物。如本文中所用,术语“非  
活性聚合物”是指既不是电活性聚合物也不是发光聚合物。非活性聚合  
物可作为例如第一化合物和第二化合物的基质。第一化合物具有第一封  
端基团(例如第一化合物可由例如式 $Z_1-A-Z_1$ 表示,其中A为中心, $Z_1$ 为  
10 两个相同的第一封端基团),而第二化合物具有包括第一封端基团的第  
二封端基团(例如第二化合物可由例如式 $Z_2-B-Z_2$ 表示,其中B为中心,  
而 $Z_2$ 为两个相同的第二封端基团,且 $Z_2$ 包括 $Z_1$ )。这种组合物可用于例  
如制备包含在非活性聚合物基质中的小分子混合物的膜,其中第一和第  
二化合物的封端基团可增加整个组合物的相容性。小分子可以包括活性  
中心。

15 在第六实施方案的变体中,第一封端基团或第二封端基团可包含二  
者中另一个封端基团中没有的取代基。在另一个变体中,第一和第二封  
端基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳  
氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合),但取代  
基可具有不同的碳原子数。

20 在第七实施方案中,组合物包含式I所示的第一化合物和为小分子  
的第二化合物。第一化合物具有第一芳香中(例如第一化合物可由例如  
式 $Z-A-Z$ 表示,其中A为中心,Z为两个相同的第一封端基团),第二化  
合物具有包括第一中心的相应基团(例如第二化合物可由例如式 $Y-A_2-Y$   
表示,其中 $A_2$ 为第二中心,Y为两个相同的第二封端基团,且 $A_2$ 包括 $A_1$ )。  
25 这种组合物可用于例如制备包括两个具有活性的(即电活性或能电致发  
光的)封端基团的小分子的膜。类似的中心可用于例如增加两个小分子  
的相容性。

30 在第七实施方案的变体中,第一中心或第二化合物中的相应基团可  
包含二者中另一个基团中没有的取代基。在另一个变体中,第一中心和  
第二化合物中的相应基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、

烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基及其组合), 但取代基可具有不同的碳原子数。

5 在第八实施方案中, 组合物包含式I所示的第一化合物、为小分子的  
第二化合物和为发光聚合物的第三化合物。第一化合物具有第一芳香  
中心(例如第一化合物可由例如式 $Z-A_1-Z$ 表示, 其中 $A_1$ 为第一芳香中心,  
10  $Z$ 为两个相同的第一封端基团), 第二化合物包含包括第一芳香中心的相  
应基团(例如第二化合物可由例如式 $Y-A_2-Y$ 表示, 其中 $A_2$ 为第二芳香中  
心,  $Y$ 为两个相同的第二封端基团, 并且 $A_2$ 包括 $A_1$ )。这种组合物可用于  
例如制备包含发光聚合物和小分子混合物的膜, 其中第一和第二化合物的  
15 芳香中心可增加整个组合物的相容性。小分子可包含例如活性的封端  
基团。

在第八实施方案的变体中, 第一中心或第二化合物中的相应基团可  
包含二者中另一个基团中没有的取代基。在另一个变体中, 第一中心和  
第二化合物中的相应基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、  
15 烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或  
其组合), 但取代基可具有不同的碳原子数。

20 在第九实施方案中, 组合物包含式I所示的第一化合物、为小分子  
的第二化合物和为电活性聚合物的第三化合物。第一化合物具有第一中  
心(例如第一化合物可由例如式 $Z-A_1-Z$ 表示, 其中 $A_1$ 为第一芳香中心,  $Z$   
为两个相同的第一封端基团), 第二化合物包含包括第一芳香中心的相  
应基团(例如第二化合物可由例如式 $Y-A_2-Y$ 表示, 其中 $A_2$ 为第二芳香中  
心,  $Y$ 为两个相同的封端基团, 并且 $A_2$ 包括 $A_1$ )。这种组合物可用于例如  
制备包含电活性聚合物和小分子混合物的膜, 其中第一和第二化合物的  
25 中心可增加整个组合物的相容性。小分子可以包含例如活性的封端基  
团。

在第九实施方案的变体中, 第一中心或第二化合物中的相应基团可  
包含二者中另一个基团中没有的取代基。在另一个变体中, 第一中心和  
第二化合物中的相应基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、  
烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或  
30 其组合), 但取代基可具有不同的碳原子数。

在第十实施方案中，组合物包含式I所示的第一化合物、为小分子的  
第二化合物和为非活性聚合物的第三化合物。第一化合物具有第一中  
心(例如第一化合物可由例如式 $Z-A_1-Z$ 表示，其中 $A_1$ 为第一中心， $Z$ 为两  
个相同的封端基团)，而第二化合物包含包括第一中心的相应基团(例如  
5 第二化合物可由例如式 $Y-A_2-Y$ 表示，其中 $A_2$ 为第二中心， $Y$ 为两个相同  
的封端基团，并且 $A_2$ 包括 $A_1$ )。这种组合物可用于例如制备包含非活性  
聚合物和小分子混合物的膜，其中第一和第二化合物的中心可增加整个  
组合物的相容性。小分子可以包含例如活性的封端基团。

在第十实施方案的变体中，第一中心或第二化合物中的相应基团可  
10 包含二者中另一个基团中没有的取代基。在另一个变体中，第一中心和  
第二化合物中的相应基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、  
烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或  
其组合)，但取代基可具有不同的碳原子数。

在第十一实施方案中，组合物包含式I所示的第一化合物和为聚合  
15 物的第二化合物。第一化合物具有第一中心(例如第一化合物可由  
 $Z-A_1-Z$ 表示，其中 $A_1$ 为第一中心， $Z$ 为两个相同的封端基团)。聚合物为  
包含第一单体的单体混合物的反应产物，第一单体包含包括第一中心  
的基团(例如第一单体包含基团 $A_2$ ，而 $A_2$ 包括 $A_1$ )。组合物可用于例如制备  
包含与聚合物具有共同基团的小分子的膜。共同基团可增加组合物中化  
20 合物的相容性。

在第十一实施方案的变体中，第一中心或第二化合物中的相应基团  
可包含二者中另一个基团中没有的取代基。在另一个变体中，第一中心  
和第二化合物中的相应基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、  
烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或  
25 其组合)，但取代基可具有不同的碳原子数。

在第十二实施方案中，组合物包含式I所示的第一化合物和为聚合  
物的第二化合物。第一化合物包含第一封端基团(例如第一化合物可由  
式 $Z_1-A-Z_1$ 表示，其中 $A$ 为中心， $Z_1$ 为两个相同的第一封端基团)。聚合  
物为包含第一单体的单体混合物的反应产物，第一单体包含包括第一封  
30 端基团的二价基的二价基(例如第一单体包含 $Z_2$ ，而 $Z_2$ 包括 $Z_1$ 基团)。组

合物可用于例如制备包含与聚合物具有共同基团的小分子的膜。第一和第二化合物中的类似基团可增加组合物中化合物的相容性。

5 在第十二实施方案的变体中，第一封端基团或第二封端基团可包含二者中另一个封端基团中没有的取代基。在另一个变体中，两种封端基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合)，但取代基可具有不同的碳原子数。

10 在第十三实施方案中，组合物包含式 I 所示的第一化合物、为小分子的第二化合物以及聚合物。第一化合物具有第一封端基团和第一中心(例如第一化合物可由例如式  $Z_1-A-Z_1$  表示，其中 A 为第一中心， $Z_1$  为两个相同的第一封端基团)。第二化合物具有包括第一封端基团  $Z_1$  的第二封端基团，但其第二中心不同于第一中心(例如第二化合物可由例如式  $Z_2-B-Z_2$  表示，其中 B 为第二中心， $Z_2$  为两个相同的第二封端基团； $Z_1$  包括  $Z_2$ ；且 B 不包括 A)。聚合物为包含第一单体和第二单体的单体混合物的反应产物，第一单体包含包括第一中心的基团，第二单体包含包括第二中心的基团(例如第一单体包含基团  $A_3$ ，第二单体包含基团  $B_3$ ， $A_3$  包括 A，而  $B_3$  包括 B)。这种组合物可用于例如制备包含与通过单体混合物反应形成的聚合物具有共同基团的小分子的膜。两种小分子之间的类似基团和小分子与聚合物之间的类似基团可增加组合物中化合物的相容性。

20 在第十三实施方案的第一变体中，第一封端基团或第二封端基团可包含二者中另一个封端基团中没有的取代基。在第二变体中，两个封端基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合)，但取代基可具有不同的碳原子数。在第三变体中，第一中心或聚合物中的相应基团可包含二者中另一个基团中没有的取代基。在第四变体中，第一中心和聚合物中的相应基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合)，但取代基可具有不同的碳原子数。在第五变体中，第二中心或聚合物中的相应基团可包含二者中另一个基团中没有的取代基。在另一

25

30

个变体中,第二中心和聚合物中的相应基团具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合),但取代基可具有不同的碳原子数。

在第十四实施方案中,组合物包含式I所示的第一化合物、为小分子的第二化合物和聚合物。第一化合物具有第一芳香中心和第一封端基团(例如第一化合物可由例如式 $Z-A_1-Z$ 表示,其中 $A_1$ 为第一芳香中心, $Z$ 为两个相同的第一封端基团)。第二化合物具有包括第一芳香中心的第二芳香中心,但其第二封端基团不同于第一封端基团(例如第二化合物可由例如式 $Y-A_2-Y$ 表示,其中 $A_2$ 为第二芳香中心, $Y$ 为两个相同的第二封端基团;并且 $A_2$ 包括 $A_1$ )。聚合物为第一单体和第二单体的单体混合物的反应产物,第一单体包含包括第一封端基团的二价基,第二单体包含第二封端基团的二价基(例如第一单体可包含基团 $Z_3$ ,第二单体包含基团 $Y_3$ , $Z_3$ 包括 $Z$ 基团, $Y_3$ 包括 $Y$ 基团)。这种组合物可用于例如制备包括与通过单体混合物反应形成的聚合物具有共同基团的小分子的膜。两种小分子之间的类似基团和小分子与聚合物之间的类似基团可增加组合物中化合物的相容性。

在第十四实施方案的第一变体中,第一芳香中心或第二化合物中的相应基团可包含二者中另一个基团中没有的取代基。在第二变体中,第一芳香中心和第二化合物中的相应基团可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合),但取代基可具有不同的碳原子数。在第三变体中,第一封端基团或单体混合物中第一单体的相应单价基可包含二者中另一个基团中没有的取代基。在第四变体中,第一封端基团和第一单体中的相应单价基可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合),但取代基可具有不同的碳原子数。在第五变体中,第二封端基团或单体混合物中第二单体的相应单价基可包含二者中另一个基团中没有的取代基。在另一个变体中,第二封端基团和第二单体中的相应单价基可具有相同类型的取代基(例如烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、氟代、氟烷基、全氟烷基、杂烷基、杂芳基或其组合),但取代基可具有不同

的碳原子数。

上述实施方案提供了第一化合物具有两个封端基团的例子。类似的例子包括第一化合物具有一个、三个或四个封端基团的那些例子。

5 上述实施方案提供了第一化合物具有相同封端基团的例子。类似的例子包括第一化合物具有不同封端基团、并且第二化合物具有与所述封端基团中的至少一个结构类似的那些例子。

上述实施方案提供了第二化合物具有两个封端基团的例子。类似的例子包括第二化合物只有一个封端基团或具有多于两个封端基团的那些例子。

10 上述实施方案提供了第二化合物具有相同封端基团的例子。第二化合物的封端基团可彼此相同或不同。类似的例子包括所述封端基团中的至少一个具有类似于第一化合物的结构的那些例子。

#### 有机电子器件

15 另一方面，本发明提供了包含式 I 所示的化合物或包含式 I 所示的化合物的组合物的有机电子器件。有机电子器件为包含多层有机材料的制品，其中至少一层可传导电流。可使用本发明的化合物或组合物制备的有机电子器件的例子包括有机晶体管和二极管、光电器件、有机电致发光(OEL)器件如有机发光二极管(OLED)等。

20 有机电子器件可为有机电致发光显示器或器件。如本文中所用，“有机电致发光(OEL)显示器或器件”是指包含夹在阳极和阴极之间的有机发光材料的显示器或器件。发光材料可为小分子(SM)发光体、SM 掺杂型聚合物、发光聚合物(LEP)、掺杂型 LEP、混合型 LEP 或为可单独提供的或与在 OEL 显示器或器件中为功能性的或非功能性的任何其它有机或无机材料组合提供这些其它有机发射性材料。有机电致发光显示器或器件可能用于例如图像、像素化显示器和大的发光图像的背光源。

25 30 R. H. Friend 等人在“Electroluminescence in Conjugated Polymers”，Nature, 397,121(1999)中描述了电致发光的一个机理为包括“从一个电极注入电子和从另一个电极注入空穴、带相反电荷载体的捕获(所谓的重组)和由该重组过程产生的激发态电子-空穴状态(激发子)的放射衰变”。

有机电致发光器件包括有机发光元件。有机发光元件包括夹在阴极和阳极之间的一种或多种适当有机材料的单薄层或多层。有机发光元件一般能进行电子传输和空穴传输以及发光。当活化时，电子从阴极注入到有机发光元件，空穴从阳极注入到有机发光元件。电子在有机发光元件中作为负离子自由基，而空穴在有机发光元件中作为正离子自由基。随着注入的电荷向带相反电荷的电极移动，它们重组形成一般称为激发子的电子-空穴对。形成激发子的器件的区域通常可称为重组区域。随着衰变回到基态，这些激发子或激发态物质可以以光的形式发射能量。

有机发光元件一般包括发光层。发光层包括发光材料如发光聚合物或发光小分子。发光层可任选地包括其它材料，诸如例如空穴传输材料、电子传输材料、粘合剂、聚合物型粘合剂、波导颗粒、磷光化合物和颜色转化材料。在一些实施方案中，发光层包括式I所示的化合物。例如，发光层可包括式I所示的化合物以及第二化合物，该第二化合物为发光材料、电荷传输材料、电荷阻断材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组合。

在有机发光元件中也可存在其它层，如空穴传输层、电子传输层、空穴注入层、电子注入层、空穴阻断层、电子阻断层、缓冲层等。另外，光致发光材料可存在于 OEL 器件的发光层或其它层中，用于例如将由电致发光材料发射的光的颜色转变为另一种颜色。这些层和它的这种层和材料可用于改变或调整层状 OEL 器件的电子性质和性能，例如用于实现期望的电流/电压响应、期望的器件效率、期望的颜色、期望的亮度等。在一些实施方案中，在发光元件的这些其它层中可包含式 I 所示的化合物。在其它实施方案中，这些其它层中的至少一个包含式 I 所示的化合物以及第二化合物，该第二化合物为发光材料、电荷传输材料、电荷阻断材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组合。例如，本发明的化合物或组合物可包含在电子传输层、空穴传输层或其组合中。

在一些实施方案中，包含在有机电致发光器件的有机发光元件中的发光分子可为：分子掺杂型聚合物，其中携带电荷和/或发射电荷的物质分散在聚合物基质中(参见 J. Kido, "Organic Electroluminescent devices Based on Polymeric Materials", Trends in Polymer Science, 2,

350-355(1994)); 共轭聚合物或发光聚合物(LEP), 其中聚合物层(如聚(亚苯基亚乙烯基))用作携带电荷和发射电荷的物质(参见J. J. M. Halls, D. R. Baigent, F. Cacialli, N. C. Greenham, R. H. Friend, S. C. Morattiv, and A. B. Holmes, "Light-emitting and Photoconductive Diodes Fabricated with Conjugated Polymers", Thin Solid Films, 276, 13-20(1996)); 蒸汽沉积的小分子异质结构(参见美国专利No. 5,061,569, 其被以引入方式并入本文; 以及C. H. Chen, J. Shi, and C.W.Tang, "Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials", Macromolecular Symposia., 125, 1-48(1997)); 或这些成分的多种组合。

OLED 的其它例子包括发光电化学电池(参见 Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zang, and A. J. Heeger, "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: In Situ Formation of Light-Emitting p-n Junction", Journal of the American Chemical Society, 118, 3922-3929(1996))和能够发射多波长光的垂直层叠型有机发光二极管(参见美国专利 No. 5,707, 745, 其被以引入方式并入本文; 以及 Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forest, and M. E. Thompson, "Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices", Science, 276, 2009-2011(1997))。

用于有机电致发光器件的典型阳极通常为溅射到透明基片(如塑料或玻璃)上的氧化铟锡(ITO)。适当的基片包括例如玻璃; 透明塑料, 如聚烯烃、聚醚砜、聚碳酸酯、聚酯、聚芳酯和多层聚合物膜、涂有 ITO 的隔离膜如得自 3M Optical Systems Division 的 Plastic Film Conductor、经表面处理的膜和某些聚酰亚胺。在一些实施方案中, 基片具有与保护(或对电极)膜相匹配的屏蔽性能。也可使用挠性的玻璃卷。可将这种材料层叠到聚合物载体上以得到更好的结构完整性。

涂有阳极材料的基片是导电的并且可能是光学透明的或半透明的。除ITO之外, 适当的阳极材料包括氧化铟、氧化氟锡(FTO)、氧化锌、氧化钒、氧化锌锡、金、铂、钯银合金、其它高功函金属及其组合。在实践中, 阳极可任选地涂有10-200 Å的离子型聚合物(如PEDT或PANI), 以使表面平整并改变阳极的有效功函。

典型的阴极包括低功函金属如铝、钡、钙、钐、镁、银、镁/银合



金、锂、氟化锂、镱，以及钙镁合金。

作为器件结构的例子，图1说明了具有器件层110和基片120的OEL显示器或器件100。显示器100也可具有任何其它适当的显示部件。可任选地，在显示器100和观察者位置140之间设置适合与电子显示器、装置或照明器一起使用的额外的光学元件或其它器件，如可任选的元件130所示。

在类似于所示实施方案的一些实施方案中，器件层110包括一个或多个OEL器件，其朝向观察者位置140发射的光通过基片。观察者位置140一般用于表示发射光预定到达的目的地，不管其是否为实际进行观察的人、屏幕、光学部件、电子器件等。在其它实施方案(未表示)中，器件层110位于基片120和观察者位置140之间。图1中所示的器件结构(称为“底部发光式(bottom emitting)”)可在当基片120能透射器件层110发射的光时并在器件中在器件的发光层和基片之间设置透明的导电电极时使用。倒置的结构(称为“顶部发光式(top emitting)”)可在基片120透过或不透过由器件层发射的光时和在基片与器件的发光层之间设置的电极不透过器件所发射的光时使用。

器件层110可具有以任何适当方式设置的一个或多个OEL器件。例如，在照明器应用(例如用于液晶显示器(LCD)模块的背光源)中，器件层110可由横跨整个预定背光源区域的单个OEL器件构成。或者，在其它照明器应用中，器件层110可由可以同时被激活的多个小间距器件构成。例如，可以使相对较小的和间距近的红光、绿光和蓝光发光体在公共电极之间形成图案，使得器件层100在发光体激活时看起来是发射白光的。还包括背光源应用的其它设置。

在直接观察或其它显示器应用中，可能希望器件层110包括多个发射相同或不同颜色光的可寻址的OEL器件或元件。每个器件可代表像素化显示器(例如高分辨率显示器)的单独像素或单独子像素、分区显示器(例如低信息量显示器)的单独区域或亚区域或单独图标、部分图标或用于图标的照明器(例如指示器应用)。

再参考图1，器件层110设置在基片120上。基片120可为适合于OEL器件和显示器应用的任何基片。例如，基片120可包括玻璃、透明塑胶

或基本可透过可见光的其它适合的材料。基片120也可不透过可见光，例如其为不锈钢、晶体硅、聚硅等。因为OEL器件中的一些材料由于接触氧气或水而特别容易受到破坏，所以优选基片120提供充分的环境屏障，或具有提供足够环境屏障的一个或多个层、涂层或叠层。

5           基片120也可包括适合用于OEL器件和显示器中的多个器件或部件，如：晶体管阵列和其它电子器件；彩色滤光片、偏振片、波片、漫射器和其它光学器件；绝缘体、屏障凸缘、黑色基质、掩蔽件(mask work)和其它这种部件；等。通常，在形成OEL器件或器件层110的其余层之前要将一个或多个电极在基片120上涂覆、沉积、形成图案或设置。当  
10          使用透光基片120时并且OEL器件为底部发光式时，优选设置在基片120和发光材料之间的电极基本上透过光，例如其为透明的导电电极(如氧化铟锡(ITO)或大量其它透明导电氧化物中的任一种)。

          元件130可为适合用于OEL显示器或器件100的任何元件或元件的组合。例如，当器件100为背光源时，元件130可为LCD模块。可在LCD  
15          模块和背光源器件100之间提供一个或多个偏振片或其它元件，例如吸收性或反射性净化偏振片。或者，当器件100本身为信息显示器时，元件130可包括一个或多个偏振片、波片、触板、防反射涂层、抗污涂层、投影屏、亮度增强膜，或其它光学部件、涂层、用户界面器件等。

          图 4A 到 4D 说明了本发明的不同 OEL 器件(例如有机发光二极管)  
20          结构的例子。每个结构包括基片 250、阳极 252、阴极 254 和发光层 256。发光层 256 可包含式 I 所示的化合物或包含含有式 I 所示化合物与第二化合物的组合的组合物，其中第二化合物为电荷传输材料、电荷阻断材料、发光材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组合。图 4C 和 4D 的结构还包括空穴传输层 258, 图 4B 和 4D 的结构包括电子传输层 260。  
25          这些层分别从阳极传导空穴或从阴极传导电子。在这两种层中的任何一层或全部两层中都可包括本发明的化合物和组合物。在一些实施方案中，图 4B-4D 的 OEL 器件在发光层 256 和电子传输层 260 中的任何一层或全部两层中都包括本发明的化合物和组合物。

          阳极252和阴极254一般由导电材料(如金属、合金、金属化合物、  
30          金属氧化物、导电陶瓷、导电分散体、导电聚合物)形成，导电材料包

括例如金、铂、钯、铝、钙、钛、氮化钛、氧化铟锡(ITO)、氧化氟锡(FTO)和聚苯胺。阳极252和阴极254可为单层传导材料,或者它们可包括多层。例如,阳极或阴极可包括铝层和金层、钙层和铝层、铝层和氟化锂层或金属层和导电有机物层。

5           空穴传输层 258 有助于将空穴从阳极注入到器件中以及空穴向重组区域的移动。空穴传输层 258 还可作为阻断电子向阳极 252 通过的屏障。在某些例子中,空穴传输层 258 可包括例如:二胺衍生物,如 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(又名 TPD)或 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(NPB);或三芳香胺衍生物,如 4,4'4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(TDATA)或 4,4'4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(mTDATA)。可用于空穴传输层中的材料的其它例子包括:铜酞菁(CuPC); 1,3,5-三(4-二苯基氨基苯基)苯(TDAPB);以及其它化合物,如在 H. Fujikawa et al., *Synthetic Metals*, 91, 161(1997)和 J. V. Grazulevicius, P. Strohmriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa(编辑), 10, 233-274(2001)中描述的化合物。

10

15

          电子传输层 260 有助于电子的注入以及电子向重组区域的移动。如果需要的话,电子传输层 260 还可作为阻断空穴向阴极 254 通过的屏障。

20           在某些例子中,电子传输层 260 可由有机金属化合物三(8-羟基喹啉合)铝(Alq3)形成。可用于电子传输层 260 的电子传输材料的其它例子包括 1,3-双[5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯; 2-(联苯-4-基)-5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-噁二唑(tBuPBD);以及其它化合物,如在 C. H. Chen et al., *Macromol. Symp.*, 125, 1(1997)和 J. V. Grazulevicius et al., "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa(编辑), 10, 233(2001)中描述的化合物。

25

          本发明涉及了包含式I所示化合物或包含第二化合物和式I所示化合物的组合物的发光OEL显示器和器件,其中第二化合物为电荷传输材料、电荷阻断材料、发光材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组

30

合。在一个实施方案中，可制备这样的OEL显示器，该显示器发射光并且具有相邻的可发射不同颜色光的器件或元件。例如，图3显示了OEL显示器300，其包括多个彼此相邻并设置在基片320上的OEL元件310。两个或多个相邻元件310可制备为发射不同颜色的光，如红光、绿光和蓝光。一个或多个元件310可包含本发明的化合物或组合物。

元件310之间所示的间距只是用于说明性目的。相邻器件在显示器上可朝向多个方向彼此分离、接触、重叠等或这些方式的不同组合。例如，可在基片上形成以平行条纹图案设置的透明导电阳极，随后是以条纹图案设置的空穴传输材料和以重复条纹图案设置的发射红光、绿光和蓝光的LEP层，随后是以条纹图案设置的阴极，阴极条纹取向垂直于阳极条纹。这种结构可适合于形成无源矩阵显示器。在其它实施方案中，可在基片上设置与寻址电子设备（如一个或多个晶体管、电容器等）相连的成二维图案的透明的传导性阳极片，这适合于例如制造有源矩阵显示器。然后可在阳极或电子器件上以单层或图案(例如平行条纹、适合于阳极的二维图案等)方式涂覆或沉积其它层，包括发光层。本发明还包括任何其它适合的结构。

在一个实施方案中，显示器300可为多色显示器。在示例性的实施方案中，每个元件310都发光。图3中说明的一般结构包括了许多显示器和器件结构。其中一些结构如下所述。

OEL背光源的结构可包括裸露的或形成电路的基片、阳极、阴极、空穴传输层、电子传输层、空穴注入层、电子注入层、发光层、变色层和其它适合用于OEL器件中的层和材料。该结构也可包括偏振片、漫射器、光导管、透镜、光量控制膜、亮度增强膜等。此应用包括：白色或单色大面积单像素照明器，例如其中发光材料通过热压印转印、叠层转印、电阻头热敏印刷(resistive head thermal printing)等提供；白色或单色大面积单电极对照明器，其具有许多小间隔发光层，这些小间隔发光层由激光诱导的热转印形成图案；以及可调颜色的多电极大面积照明器。

低分辨率OEL显示器的结构可包括裸露的或形成电路的基片、阳极、阴极、空穴传输层、电子传输层、空穴注入层、电子注入层、发光层、变色层和其它适合用于OEL器件中的层和材料。该类结构也可包括

5 偏振片、漫射器、光导管、透镜、光量控制膜、亮度增强膜等。一些应用包括：图形指示灯(例如图标)；分区的字母数字式显示器(例如家用时间显示器)；小的单色无源或有源矩阵显示器；小的单色无源或有源矩阵显示器加上图形指示灯作为一体化显示器的一部分(例如移动电话显示器)；大面积像素化显示片(例如多个模块或片，各自具有相对较少的像素数)，这可适合于露天显示器使用；以及安全显示器应用。

10 高分辨率 OEL 显示器的结构可包括裸露的或形成电路的基片、阳极、阴极、空穴传输层、电子传输层、空穴注入层、电子注入层、发光层、变色层和其它适合用于 OEL 器件中的层和材料。该类结构也可包括偏振片、漫射器、光导管、透镜、光量控制膜、亮度增强膜等。一些应用包括：有源或无源基质的多色或全色显示器；有源或无源基质的多色或全色显示器加上分区或图形指示灯(例如在同一基片上以高分辨率器件的激光诱导转印加上图标的热压印)；以及安全显示器应用。用于这类热形成图案构造的一个特别有用的实施方案包括被转印在共用基片上的发射红光、绿光和蓝光的发光层的高分辨率转印层。高分辨率转印意思是转印材料的 rms(均方根)边缘粗糙度最大为 5 微米。

15

#### 制造OEL层的方法

20 本发明的另一个方面提供制备有机电致发光器件的方法。该器件包括有机发射结构，其包含式I所示的化合物或包含第二化合物和式I所示的化合物的组合物，其中第二化合物为发光材料、电荷传输材料、电荷阻断材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组合。

25 在某些应用中，期望在基片上设置有机电子器件的一个或多个层，用于例如制造发光式显示器。设置的方法包括选择性转印(如激光热转印)、照相平版印刷形成图案、喷墨印刷、丝网印刷等。

30 本发明的一个方面提供制造有机电子器件的方法。制备具有转印层的供体片。转印层包含式I所示的化合物或包含式I所示的化合物和第二化合物的组合物，其中第二化合物为发光材料、电荷传输材料、电荷阻断材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组合。制备有机电子器件的方法包括制备具有转印层的供体片，以及将转印层从供体层转印到受

体片上。

形成本发明的有机电子器件如有机电致发光器件特别有用的方法包括通过激光加热形成图案来转印一个或多个转印层。该方法在例如美国专利No. 6,358,664、6,284,425、6,242,152、6,228,555、6,228,543、  
5 6,221,553、6,221,543、6,214,520、6,194,119、6,114,088、5,998,085、5,725,989、5,710,097、5,695,907和5,693,446以及共同转让的美国专利申请No. 09/853,062、09/844,695、09/844,100、09/662,980、09/451,984、09/931,598和10/004,706中有所描述。用于形成图案的过程的有效性可取决于转印层的物理性能。

10 其中一个参数为转印层的粘结性或膜强度。在成像过程中,优选转印层沿着将成像和未成像区域分开的线清晰地中断,以形成图案的边缘。与聚芳酰胺纤维相比,以长链型构象存在的高度共轭的聚合物(如聚亚苯基亚乙烯)可具有较高的拉伸强度和弹性模量。在实践中,在发光聚合物的激光热成像过程中形成清晰的边缘可能具有挑战性。形成较  
15 差边缘的不利后果为在转印图案上形成粗糙的、破裂的或破碎的边缘。另一个参数为转印层和受体表面之间形成的键的强度。该强度可受转印层和受体表面的溶解度参数相容性影响。

在有些情况下,应当对基片表面上的材料和要转印的材料(例如本  
20 发明的化合物或组合物)进行选择使得溶解度参数是相容的,以改善或甚至使热转印或其它形成图案的方法成为可能。例如,可以选择材料使得根据文献所述测定的这些溶解度参数的差异不大于  $4 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$  并且优选不大于  $2 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ , 所述文献为 *Properties of Polymers; Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions* 第三版, D.W.Van Krevelen  
25 编辑; Elsevier Science Publishers B.V., 1990 出版, 第 7 章, 第 189-225 页。

可以从材料在具有不同溶解度参数的多种溶剂中的平衡溶胀范围来测量材料的溶解度参数。溶剂本身的溶解度参数可以从其蒸发热测定。溶解度参数 $\delta$ 涉及结合能 $E_{\text{coh}}$ 和比容积 $V$ , 其关系为 $\delta=(E_{\text{coh}}/V)^{1/2}$ 。对于  
30 低分子量的溶剂, 结合能与摩尔蒸发热 $\Delta H_{\text{vap}}$ 紧密相关, 其关系为 $E_{\text{coh}}$ .

$= \Delta H_{\text{vap}} - p\Delta V = \Delta H_{\text{vap}} - RT$ 。因此，可以从溶剂的蒸发热或从蒸气压随温度变化的过程计算 $E_{\text{coh}}$ 和 $\delta$ 。

5 因为一些材料（如聚合物）不能蒸发，必须使用间接方法测定它们的溶解度参数。为了测定聚合物的溶解度参数，测量聚合物在具有不同 $\delta$ 的多种溶剂中的平衡溶胀，并做出聚合物的平衡溶胀对溶剂的溶解度参数的关系图。聚合物的溶解度参数定义为在该图中得到最大溶胀时对应的点。对于溶解度参数小于或大于聚合物的溶解度参数的溶剂，聚合物的溶胀会小。如以上引用的文献中所述，现有几种方法，它们基于聚合物中的官能团的加合贡献从理论上估计聚合物的溶解度参数。

10 包含本发明的化合物或组合物的有机电子器件的制备可至少部分地通过从热转印供体片将化合物或组合物选择性地热转印到期望的受体基片来进行。例如，可以通过在供体片上涂覆发光层、然后可任选地将发光层单独或其它器件层或材料一起转印到显示器(受体)基片上而制备显示器和照明器。

15 图2显示出适合用于本发明中的热转印供体片200的例子。供体元件200包括基础基片210、可任选的底层212、可任选的光热转化层(LTHC层)214、可任选的中间层216和转印层218，转印层218包含式I所示的化合物或包含第二化合物和式I所示化合物的组合物，第二化合物为电荷传输材料、电荷阻断材料、发光材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组合。也可存在其它化合物、组合物或层。适合的供体或供体层的例子在美国专利No. 6,358,664、6,284,425、6,242,152、6,228,555、20 6,228,543、6,221,553、6,221,543、6,214,520、6,194,119、6,114,088、5,998,085、5,725,989、5,710,097、5,695,907和5,693,446以及共同转让的美国专利申请No. 09/853,062、09/844,695、09/844,100、09/662,980、25 09/451,984、09/931,598和10/004,706中披露。

30 发光性有机材料包括含本发明的化合物或组合物的LEP或分子掺杂型聚合物膜，通过使供体元件的转印层邻近受体放置并有选择地加热供体元件，从而在转印层内将发光体有机材料从供体片转印或选择性地转印到受体基片。转印或选择性转印的方法在例如美国专利No. 6,242,152中描述。转印层也可不经选择性转印而从供体片转印。例如，

可以在供体基片上形成转印层，其实质上起到作为临时衬里的作用，在转印层接触到受体基片之后，一般在施加热或压力下所述衬里被释放。称为叠层转印的这种方法可用于将整个转印层或其大部分转印到受体。

5 来自单独供体片的材料可以被转印到与受体上其它材料相邻的位置，以形成相邻器件、相邻器件的一部分或同一器件的不同部分。或者，来自单独供体片的材料可以直接转印到其它层或材料之上或转印成与其它层或材料部分重叠，所述其它层或材料通过热转印或其它方法(例如照相平版印刷、通过阴屏沉积等)预先在受体上形成图案。可使用两个或多个供体片的多种其它组合方式形成器件，每个供体片形成器件的一个或多个部分。可以理解，这些器件的其它部分或受体上的其它器件可全部或部分通过任何适合的方法形成，包括照相平版印刷方法、喷墨方法和多种其它印刷或基于掩罩的方法(mask-based processes)，无论这些方法是通常使用的或新开发的。

10 在图2中，供体基片210可为聚合物膜。适合的膜在美国专利No. 6,242,152和6,228,555中描述。

在图2中，可任选的底层212可被涂覆或设置在供体基片和LTHC层之间，用于例如在成像过程中控制基片和LTHC层之间的热流动或为供体元件提供存储、处理、供体加工或成像时的机械稳定性。适合的底层的例子和设置底层的方法在美国专利No. 6,228,555和共同转让的美国专利申请No. 09/743,114中公开。

20 底层可以包含赋予以供体元件期望的机械或热性质的材料。例如，底层可包括表现出相对于供体基片较低的比热 $\times$ 密度或较低的导热率的材料。这种底层可用于提高热流动到转印层上，用于例如改善供体的成像灵敏性。

25 底层还可包含用于提供基片和LTHC之间的机械性能或粘合力的材料。使用能改善基片和LTHC层之间的粘合力的底层可以使转印的图像较少变形。例如，在一些情况中，可使用底层来减少或消除可能在供体介质成像过程中发生的LTHC层的层离或分离现象。这可以减少转印层的转印部分表现出来的物理变形量。然而，在其它情况下，期望使用底层来促进成像过程中层之间的至少某种程度的分离，用于例如在成像



过程中在层之间产生能提供绝热功能的气隙。成像过程中的分离还可提供用于释放成像过程中LTHC层受热产生的气体的通道。提供这种通道可产生更少的成像缺陷。

5 底层在成像波长上可基本上透明,或者还可以至少部分吸收或反射成像辐射。成像辐射被底层衰减或反射可用于控制成像过程中的生热。

在图2中,可以在本发明的供体片中包括LTHC层214,以将辐射能量结合到供体片中。优选LTHC层包括吸收入射辐射(例如激光)的辐射吸收剂并将至少一部分入射辐射转变为热,使得能够将转印层从供体片转印到受体上。适合的LTHC层在例如美国专利No. 6,242,152和  
10 6,228,555中描述。

在图2中,可任选的中间层216可设置在LTHC层214和转印层218之间。中间层可用于例如使转印层的转印部分的破坏和污染最小化,并还可减少转印层的被转印部分的变形。中间层还可以影响转印层与供体片其余部分的粘合。一般,中间层具有高的热阻率。优选中间层在成像条件下不会变形或不会化学分解,特别是达到使转印的图像不起作用(non-functional)的程度。在转印过程中中间层一般保持与LTHC层接触并基本上不与转印层一起转印。适合的中间层在例如美国专利No. 6,242,152和6,228,555中描述。  
15

在图2中,在供体片200中包含热转印层218。转印层218包含本发明的化合物或组合物,并且可包含单独或与其它材料一起设置在一个或多个层上的任何其它适合的材料。在供体元件被直接加热或暴露于能被光热转化器材料吸收并转化为热的成像辐射时,转印层218能够作为一个单元或多个部分由任何适合的转印机构选择性地转印。  
20

本发明还提供了发光转印层,其包含式I所示的化合物或包含第二化合物和式I所示的化合物的组合物,其中第二化合物为发光材料、电荷传输材料、电荷阻断材料、颜色转化材料、聚合物型粘合剂或其组合。设置转印层的一种方法为将发光材料溶液涂覆在供体基片或任何前述层(即底层、中间层、光热转换层)上。在这种方法中,可通过加入适当的相容溶剂使发光材料增溶,并将其通过旋涂、凹版涂覆、Mayer棒涂覆、刮刀涂覆等方式涂覆在供体基片或任何上述层上。所选择的溶剂优  
25  
30

选不会不合需要地与供体片中任何已经存在的层相互作用(例如溶胀或溶解)。然后将涂层退火并蒸发溶剂,留下转印层。

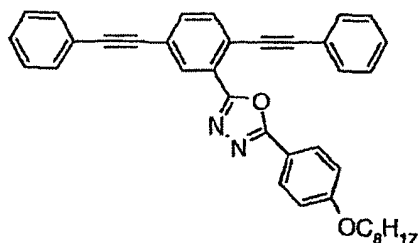
然后将转印层从得到的供体片或元件选择性地热转印到紧邻放置的受体基片。如果需要,可有一个以上的转印层,这样可以使用单个供体片转印多层构造。适当的受体基片在例如美国专利No. 6,242,152和6,228,555中描述。

受体基片可预先与任何一种或多种电极、晶体管、电容器、绝缘肋环、衬垫、彩色滤光片、黑色基质、空穴传输层、电子传输层和其它用于电子显示器或其它器件的元件按一定模式设置。

通过以下实施例进一步描述本发明,其只是用于说明而不以任何方式限制本发明。

## 实施例

实施例1: 2-(2,5-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成



部分A: 4-辛氧基苯甲酸甲酯的合成

向烧瓶中加入4-羟基苯甲酸甲酯(251.0 g, 1.65 mol)、碳酸钾(276.37 g, 1.99 mol)和1200 g丙酮。将其回流45分钟,随后在1小时内滴加1-辛基溴(386.17 g, 1.99 mol)。将反应混合物回流二天。过滤冷却的反应混合物并蒸发滤液,得到油状物。将其溶解于乙酸乙酯中并用5% NaOH(2×100ml)萃取、随后用水(2×100ml)萃取。将有机层干燥(MgSO<sub>4</sub>),浓缩、并转移到预称重的1L三颈烧瓶中。将烧瓶的内容物经过高真空蒸馏,以除去过量的1-辛基溴。容器残留物为376 g(86%收率)的4-辛氧基苯甲酸甲酯。

部分B: 4-辛氧基苯甲酰肼的合成

向部分A得到的烧瓶的内容物中加入98%肼(387.14 g)。将其回流5小时(106℃)。将冷却的溶液倾入到3L水中,并过滤沉淀的固体,用大量水洗并真空干燥,得到343 g(91%收率)的4-辛氧基苯甲酰肼,熔点90℃。

5 部分C: 2,5-二溴苯甲酰氯的合成

向装备有回流冷凝器和磁力搅拌棒的2 L烧瓶中加入2,5-二溴苯甲酸(50.0 g, 0.1786 mol)和亚硫酸氯(150 mL, 2.04 mol)。将混合物回流8小时。馏出大部分的亚硫酸氯,随后旋转蒸发除去其余的亚硫酸氯。蒸馏得到40 g的2,5-二溴苯甲酰氯(罐温度110℃; 蒸馏温度70℃/0.70 mmHg)。

10

部分D: 2,5-二溴-N'-[4-(辛氧基)苯甲酰基]苯甲酰肼的合成

在氮气气氛下将2,5-二溴苯甲酰氯(57.43 g, 0.11925 mol)加入到4-辛氧基苯甲酰肼(50.88 g, 0.1925 mol)和三乙胺(27 mL, 19.48 g, 0.1925 mol)在800 mL二氯甲烷中的溶液中。在室温下搅拌反应混合物5小时。滤出沉淀的固体,并用热的DMF/水重结晶,得到79.38 g(78%收率)的2,5-二溴-N'-[4-(辛氧基)苯甲酰基]苯甲酰肼。

15

部分E: 2-(2,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑的合成

将2,5-二溴-N'-[4-(辛氧基)苯甲酰基]苯甲酰肼(39.1 g, 0.0743 mol)和三氯化磷(203 mL)回流8小时。馏出未反应的三氯化磷并将残余物倾倒在碎冰上。过滤收集沉淀的固体,并用EtOH/水重结晶,得到33.6 g(89%收率)的2-(2,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑。

20

部分F: 2-(2,5-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成

将Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(71.6 mg, 0.1 mmol)和CuI(23.6 mg, 0.1 mmol)加入到2-(2,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑(3.20 g, 6.3 mmol)和苯基乙炔(1.29 g, 12.6 mmol)在20 mL无水Et<sub>3</sub>N的混合物中。在回流下,磁力搅拌反应混合物3小时。将冷却的反应混合物倾入到过量的甲醇中,并通过过滤收集沉淀物。用二氯甲烷/正己烷重结晶,得到2-(2,5-双苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑(2.50g, 72%收率)。

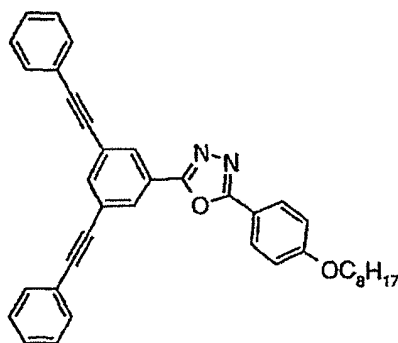
25

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  8.45(d,  $J = 1.46$  Hz, 1H), 8.05(d,  $J = 9.03$  Hz, 2H), 7.65(dd,  $J = 1.95, 8.05$  Hz, 2H), 7.49(dd,  $J = 1.71, 7.81$  Hz, 1H), 7.37(d,  $J = 8.06$  Hz, 1H), 7.27(dd,  $J = 1.7, 8.05$  Hz, 2H), 7.01-6.98(m, 6H) 6.71(d,  $J = 9.04$  Hz, 2H) 3.52(t,  $J = 6.35$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.55(m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.3-1.22(m, 10H,  $\text{CH}_2$  链), 0.90(t,  $J = 6.83$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  164.93, 163.14, 162.16, 134.06, 133.26, 132.28, 132.03, 129.16, 128.7, 126.51, 123.93, 123.67, 123.25, 121.68, 117.06, 115.1, 97.00, 92.86, 88.84, 88.77, 68.08, 32.15, 29.68, 29.6, 29.4, 26.29, 23.04, 14.32。

10

实施例 2: 2-(3,5-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成

15



部分 A: 2-(3,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑的合成

20

通过实施例 1 的合成 2-(2,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑的通用方法, 使 3,5-二溴苯甲酰氯(20.13 g, 0.06747 mol)与 4-辛氧基苯甲酰肼(17 g, 0.06747 mol)反应得到中间体 3,5-二溴-N'-4-(辛氧基)苯甲酰基]苯甲酰肼(12.87 g, 36%收率)。中间体 3,5-二溴-N'-4-(辛氧基)苯甲酰基]苯甲酰肼用(12.17 g)与  $\text{POCl}_3$ (63 mL)环缩合化得到所需要的 2-(3,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑(6.12 g, 52%收率)。

25

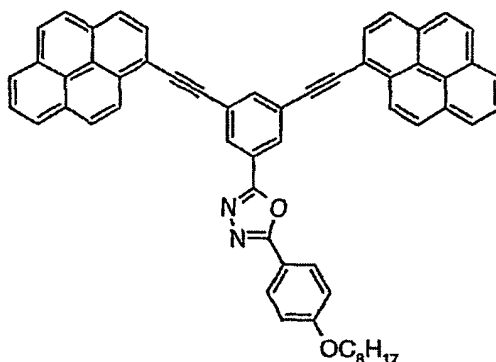
部分 B: 2-(3,5-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成

使用实施例 1 的通用方法, 将  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (71.6 mg, 0.1 mmol)和  $\text{CuI}$ (23.6 mg, 0.1 mmol)与 2-(3,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑(3.20 g, 6.3 mmol)和苯基乙炔(1.29 g, 12.6 mmol)在 20 mL 无水  $\text{Et}_3\text{N}$

30

中的混合物反应，在反应后处理之后得到2-(3,5-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基-苯基)-[1,3,4]噁二唑(2.88 g, 83%收率)。DSC和光致发光数据在表1中给出。

### 5 实施例3：2-(3,5-双-芘-1-基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成

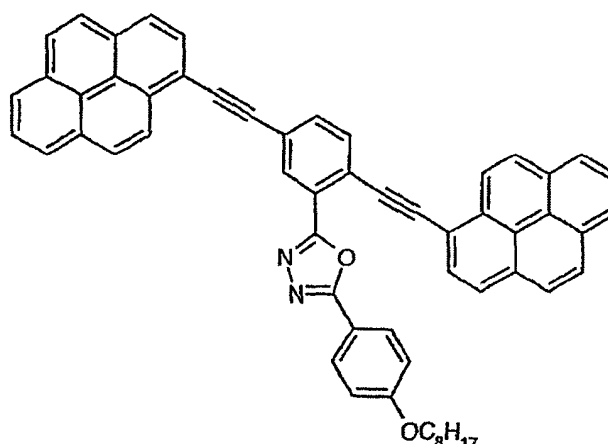


使用实施例1的通用方法，Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(127.5 mg, 0.1 mmol)和CuI(42.0 mg, 0.2 mmol)与2-(3,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑(5.70 g, 11.2 mmol)和1-乙炔基芘(Lancaster Chemicals)(1.29 g, 12.6 mmol)在50 mL无水Et<sub>3</sub>N中的混合物中反应，在反应后处理并用二氯甲烷/正己烷重结晶之后，得到2-(3,5-双-芘-1-基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基-苯基)-[1,3,4]噁二唑(6.25 g, 70%收率)。

<sup>1</sup>H-NMR 600 MHz(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 8.89 (d, *J* = 9.06 Hz, 2H, 芘), 8.5 (d, *J* = 1.29 Hz, 2H), 8.22(d, *J* = 7.76 Hz, 2H), 8.14(s, 1H), 8.01(d, *J* = 6.79 Hz, 2H), 7.99(d, *J* = 9.06 Hz, 2H, 芘), 7.94(d, *J* = 7.44 Hz, 2H, 芘), 7.92(d, *J* = 7.44 Hz, 2H, 芘), 7.81(d, *J* = 8.41 Hz, 2H, 芘), 7.78(d, *J* = 7.76 Hz, 2H, 芘), 7.76(d, *J* = 7.44 Hz, 2H, 芘), 7.72(d, *J* = 8.74 Hz, 2H, 芘), 6.77(d, *J* = 8.74 Hz, 2H), 3.57(t, *J* = 6.47 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 1.62(m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.29(m, 10 H, CH<sub>2</sub> 链), 0.96(t, *J* = 7.12 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>)。DSC 和光致发光数据在表 1 中给出。

### 实施例 4：2-(2,5-双-芘-1-基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成

5



10 使用实施例1的通用方法,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (24.0 mg, 0.02 mmol) 和  $\text{CuI}$  (8.0 mg, 0.04 mmol) 与 2-(3,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑 (1.07 g, 2.11 mmol) 和 1-乙炔基芘 (0.96 g, 4.25 mmol) 在 80 mL 无水  $\text{Et}_3\text{N}$  中的混合物中反应, 在反应后处理之后, 得到 2-(2,5-双-芘-1-基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑。

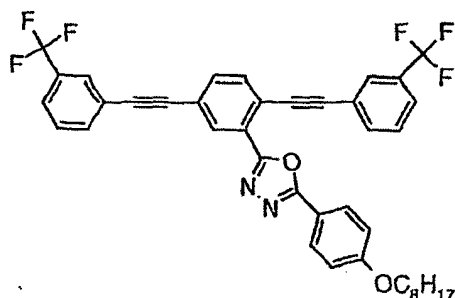
15  $^1\text{H}$  500 MHz( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  9.41(d,  $J = 9.03$  Hz, 1H, 芘), 8.98 (d,  $J = 9.04$  Hz, 1H, pyrene), 8.68 (d,  $J = 1.46$  Hz, 1H), 8.45 (d,  $J = 8.06$  1H, 芘), 8.28 (d,  $J = 7.81$  Hz, 1H), 8.21-8.15 (m, 3H, 芘), 8.00-7.97 (m, 4H, 芘), 7.88-7.86 (m, 4H, 芘), 7.82-7.78 (m, 5H, 芘), 7.76 (d,  $J = 8.06$  Hz, 1H), 7.62 (dd,  $J = 1.71, 7.81$  Hz, 1H), 6.67 (d, 2H), 3.46 (t,  $J = 6.59$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 1.57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.36-1.27 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ 链), 0.99 (t,  $J = 7.08$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) 以下表示从氘化苯解析出的所观察到的碳信号。不是所有的碳都有归属。  $^{13}\text{C}$  100 MHz( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  165.18, 163.22, 162.15, 135.55, 134.55, 133.48, 133.18, 132.66, 132.37, 132.21, 132.12, 131.68, 131.44, 131.54, 130.59, 130.19, 129.60, 139.27, 129.24, 129.06, 127.44, 126.70, 126.50, 126.41, 126.19, 126.16, 126.03, 125.83, 125.10, 124.97, 124.91, 124.83, 124.18, 122.24, 118.17, 117.64, 117.00, 115.05, 94.58, 94.37, 92.49, 68.00, 32.13, 29.63, 29.57, 29.33, 26.24, 23.01, 14.28。DSC和光致发光数据在表1中给出。

20

25

30 实施例5: 2-[2,5-双-(3-三氟甲基-苯基乙炔基)-苯基]-5-(4-辛氧基苯

## 基)-[1,3,4]噁二唑的合成



5

10

使用实施例1的通用方法,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (123.1 mg, 0.106 mmol) 和  $\text{CuI}$  (40.6 mg, 0.213 mmol) 与 2-(2,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑 (5.50 g, 10.8 mmol) 和 3-乙炔基- $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氟甲苯 (3.69 g, 21.7 mmol) 在 80 mL 无水  $\text{Et}_3\text{N}$  中的混合物反应, 在反应后处理之后, 得到 2-[2,5-双-(3-三氟甲基-苯基乙炔基)-苯基]-5-(4-辛氧基-苯基)-[1,3,4]噁二唑 (6.1 g, 80% 收率)。

15

$^1\text{H}$  500 MHz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  8.43(d,  $J = 1.46$  Hz, 1H), 8.04(d,  $J = 8.79$  Hz, 2H), 7.9(s, 1H), 7.76(s, 1H), 7.60(d,  $J = 7.82$  Hz, 1H), 7.38(dd,  $J = 4.9, 8.05$  Hz, 1H), 7.34(d,  $J = 7.82$  Hz, 1H), 7.28(dd,  $J = 1.71, 8.05$  Hz, 1H), 7.16(d,  $J = 8.09$  Hz, 2H), 6.77(m, 2H), 6.74(d,  $J = 8.79$  Hz, 2H), 3.57(t,  $J = 6.59$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 1.56(m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.31-1.23(m, 10H,  $\text{CH}_2$  链), .90(t,  $J = 7.08$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  100 MHz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  165.10, 162.81, 162.38, 135.34, 134.84, 134.25, 133.3, 132.31, 129.29, 129.24, 129.08, 126.74, 125.50, 125.47, 125.43, 124.36, 123.89, 123.71, 121.36, 116.76, 115.22, 95.36, 91.22, 89.90, 68.15, 32.15, 29.66, 29.6, 29.37, 26.28, 23.04, 14.32。DSC 和光致发光数据在表 1 中给出。

20

25

表 1:  $n = 1$  的化合物的  $T_g$ 、DSC 和光致发光特征

| 实施例 | DSC MP( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_g(^{\circ}\text{C})$ | Abs(mm)            | 激发  | Em(mm)       |
|-----|------------------------------|-------------------------|--------------------|-----|--------------|
| 2   | 149                          | --                      | 308                |     | 378, 398     |
| 3   | 197                          | 74                      | 285, 300, 369, 397 | 300 | 408, 428(sh) |
| 4   | --                           | 67                      | 289, 413           | 289 | 475          |
| 5   | 144                          | --                      | 308                | 308 | 418          |

DSC: 在氮气气氛中, 20℃/分钟;

Abs(10 μm 的二氯乙烷溶液)

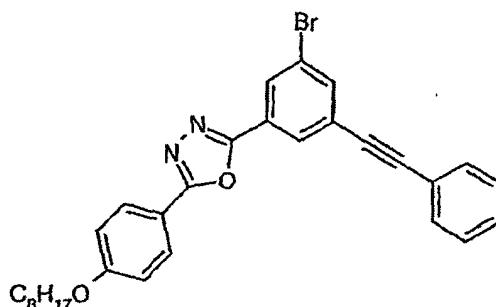
sh = 肩峰

实施例 2 到 5 的光致发光光谱在图 5 中表示。

5

实施例 6: 2-(3-溴-5-苯基乙炔基-苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成

10



15

向 75 mL 的 Et<sub>3</sub>N 溶液中加入 2-(3,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑(5.08 g, 0.01 mol)、苯基乙炔(1.29 g, 0.0126 mol)、碘化铜(I)(23.6 mg, 0.124 mmol)和 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(70 mg, 0.063 mmol)。将混合物在 90℃加热 3 小时并趁热过滤。冷却滤液得到固体, 通过过滤将其收集并用甲醇洗涤。向滤液中加入过量的甲醇, 得到另一批产物。将合并的固体通过柱色谱(乙酸乙酯浓度最大为 10%的正己烷/乙酸乙酯混合物)得到未反应的 2-(3,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑、随后是 2-(3-溴-5-苯基乙炔基-苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑和 2-(2,4-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的混合物。用热的正己烷重复结晶, 得到纯的 2-(3-溴-5-苯基乙炔基-苯基)-5-(4-辛氧基-苯基)-[1,3,4]噁二唑(0.95 g, 18%收率)。

20

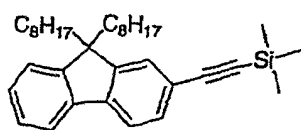
25

<sup>1</sup>H-NMR 400 MHz(CDCl<sub>3</sub>) δ 8.22(t, 1H, *J* = 1.43 Hz), 8.20(t, *J* = 1.76 Hz, 1H), 8.07(d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.82(t, *J* = 1.65 Hz, 1H), 7.56(m, 2H), 7.36(m, 3H), 7.01(d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.03(t, *J* = 6.59 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 1.96(quin, *J* = 8.02 Hz, 2H), 1.52-1.28(m, 10H), 0.89(t, *J* = 7.14 Hz, 3H)。

30

实施例 7: (9,9-二辛基-9H-芴-2-基乙炔基)-三甲基硅烷的合成



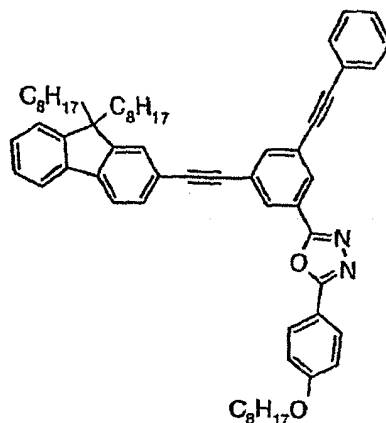


5 向冰冷却的2-溴-9,9-二辛基芴(11.47 g, 24.4 mmol)在100 mL的Et<sub>3</sub>N  
 中的混合物中加入碘化铜(I)(31.0 mg, 0.163 mmol)、醋酸钯(II)(29.7 mg,  
 0.132 mmol)和三苯膦(90.8 mg, 0.346 mmol)。然后加入三甲基硅烷基乙  
 炔(3.0 g, 30.5 mmol)并搅拌混合物30分钟,随后再搅拌30分钟同时升温  
 到室温。将反应混合物回流20小时并使其冷却到室温。薄层色谱法(正  
 己烷作为流动相)表明反应完全并形成反应产物,其R<sub>f</sub>值小于2-溴-9,9-  
 10 二辛基芴的R<sub>f</sub>值,向反应混合物中加入石油醚并滤除不溶性物质。蒸干  
 滤液,并将残余油状物溶解于石油醚中并先后用HCl(10%)、NaHCO<sub>3</sub>溶  
 液和水洗涤。用硫酸镁干燥并蒸发,得到油状物,表征为(9,9-二辛基-9H-  
 芴-2-基乙炔基)-三甲基硅烷(10.2 g, 86%收率)。

#### 15 实施例8: 2-乙炔基-9,9-二辛基-9H-芴的合成

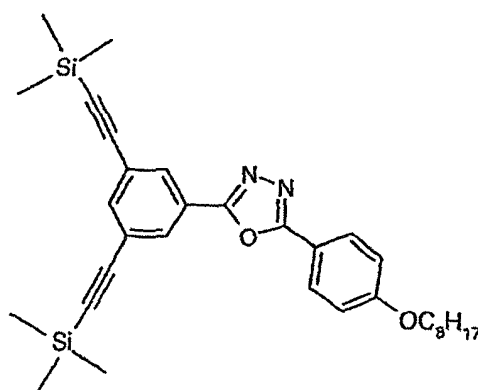
向(9,9-二辛基-9H-芴-2-基乙炔基)-三甲基硅烷(10.3 g, 21.2 mmol)  
 的乙醇溶液中加入碳酸钾(2.92 g, 21.2 mmol)。在室温下搅拌混合物20  
 小时,然后过滤。蒸干滤液,并将残余物溶解于正己烷中,用水洗,用  
 硫酸镁干燥并蒸发,得到油状物,表征为2-乙炔基-9,9-二辛基-9H-芴  
 20 (7.20 g, 82%收率)。

实施例9: 2-[3-(9,9-二辛基-9H-芴-2-基乙炔基)-5-苯基乙炔基-苯基]-5-(4-  
 辛氧基-苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成



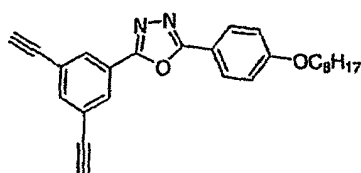
根据实施例1的通用方法，2-乙炔基-9,9-二辛基-9H-芴(实施例8)与摩尔当量的2-(3-溴-5-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基-苯基)-[1,3,4]噁二唑(实施例6)反应，得到2-[3-(9,9-二辛基-9H-芴-2-基乙炔基)-5-苯基乙炔基-苯基]-5-(4-辛氧基-苯基)-[1,3,4]噁二唑。

实施例 10：2-(3,5-双-三甲基硅烷基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成



向冰冷却的2-(3,5-二溴苯基)-5-[4-(辛氧基)苯基]-1,3,4-噁二唑(11.47 g, 24.4 mmol)、三苯膦(0.1816 g, 0.692 mmol)、碘化铜(I)(0.062 g, 0.326 mmol)和醋酸钯(II)(0.0594 g, 0.265 mmol)在100 mL Et<sub>3</sub>N中的混合物中加入三甲基硅烷基乙炔(6.0 g, 61.1 mmol)。在冰浴中搅拌混合物30分钟。除去冰浴并进一步反应30分钟同时升温到室温之后，加热回流混合物20小时。将冷却的反应混合物在150 mL甲醇中打浆。滤出不溶性物质并溶解于氯仿中。用正己烷沉淀并蒸干正己烷溶液，得到2-(3,5-双-三甲基硅烷基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑(1.5 g, 11%收率)。将甲醇可溶解的滤液蒸干并溶解于250 mL氯仿中。加入约1.5 L正己烷。过滤，得到黑色固体物质(3.5 g)。将滤液蒸发到干燥，得到另一批产物2-(3,5-双-三甲基硅烷基乙炔基-苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑(3.5 g，总收率34%)。

实施例 11：2-(3,5-双-乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成



在室温下将2-(3,5-双-三甲基硅烷基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑(1.20 g, 2.21 mmol)和碳酸钾(0.305 g, 2.21 mmol)在甲醇(30 mL)中的混合物搅拌20小时。过滤固体,用水洗并干燥,得到2-(3,5-双-乙炔基-苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑。(0.75 g, 80%收率)。

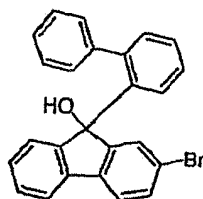
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.20-8.19 (2H, d,  $J = 1.43$  Hz), 8.06-8.04(2H, d,  $J = 8.70$  Hz), 7.73(1H, t,  $J = 1.30$  Hz), 7.02-7.00(2H, d,  $J = 8.79$  Hz), 4.04-4.01(2H, t,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6.59$  Hz), 3.18(2H, s, 乙炔基  $\text{CH}'\text{s}$ ), 1.85-1.78(2H, quin,  $J = 6.7$  Hz), 1.52-1.24(10H, m), 0.90-0.87(3H, t,  $\text{CH}_3$ )。

#### 实施例 12: 2-溴-9-芴酮的合成

向机械搅拌的2-溴代芴-9-酮(150 g, 0.612 mol)在1100 mL吡啶的溶液中加入18 mL的1M氢氧化四丁基胺的甲醇溶液。溶液立即变为红褐色。剧烈搅拌溶液18小时。在反应过程中发现有沉淀产生。向反应产物中加入35 mL水,并在再搅拌5分钟后过滤烧瓶的内容物。将得到的黄色固体用热的乙醇重结晶,得到2-溴-9-芴酮,为有光泽的黄色针状物(98 g, 62%收率)。

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  192.35, 143.64, 142.97, 137.06, 135.73, 435.00, 133.67, 129.40, 127.53, 124.58, 122.89, 121.69, 120.41。

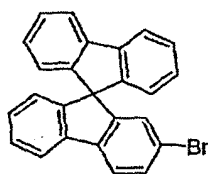
#### 实施例 13: 2-溴-9-(2-联苯基)-9-芴酮的合成



根据 Pei 及其同事(Pei et al., J.Org.Chem., 67, 4924-4936(2002) )中给出的方法以 74%收率得到该化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz)  $\delta$  8.34-8.42 (1H, dd,  $J = 0.88, 8.01$  Hz), 7.55-7.51(1H, td,  $J = 1.46, 8.01$  Hz), 7.35-7.28(3H, m), 7.21-7.18 (3H, m), 7.14-7.12(1H, m), 7.00-6.98(1H, d,  $J = 8.01$  Hz), 6.93-6.90(1H, dd,  $J = 1.37$ -7.52 Hz), 6.84-6.80(1H, tt,  $J = 7.52, 1.27$  Hz), 6.70-6.66(1H, br t,  $J =$  大约 7.3 Hz), 6.60-6.57(1H, br t,  $J = 7.7$  Hz), 6.14-6.12(1H, br d,  $J = 7.72$  Hz), 5.78-5.94(1H, br d,  $J=7.82\text{Hz}$ ), 2.24(1H, br s, OH)。

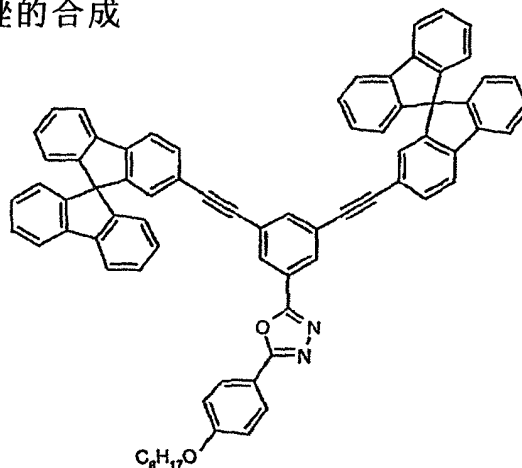
#### 实施例 14: 2-溴-9,9-螺二芴的合成



向回流的2-溴-9-(2-联苯基)-9-芴酮(3.0 g, 7.26 mg)在50 mL乙酸中的溶液中加入几滴浓盐酸。继续回流30分钟。将冷却的混合物倾入到200 mL水中并过滤得到的固体，干燥并用氯仿/乙醇重结晶，得到2-溴-9,9-螺二芴(2.26 g, 79%收率)。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.85-7.83(2H, d,  $J = 8.10$  Hz), 7.82-7.80 91H, d,  $J = 7.62$  Hz), 7.71-7.69(1H, d,  $J = 8.10$  Hz), 7.49-7.47(1H, dd,  $J = 1.86, 8.1$  Hz), 7.40-7.34(3H, m), 7.14-7.10(3H, t,  $J = 7.42, 7.61$  Hz), 6.84(1H, d,  $J = 1.37$  Hz), 6.73-6.70(3H, m)。

#### 实施例 15: 2-[3,5-双-(9,9-螺二芴-2-基乙炔基)苯基]-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的合成



通过实施例1的通用方法, 2-(3,5-双-乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑(实施例11)与两摩尔当量的2-溴-9,9-螺二芴(实施例14)反应, 得到期望的2-[3,5-双-(9,9-螺二芴-2-基乙炔基)苯基]-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑。

5

#### 实施例16: 在MDP制剂中的化合物筛选

本实施例描述了具有空穴传输材料 MTDATA、发射掺杂剂乙酰丙酮化(2-苯并噻嗪基吡啶合)铱(III)(BTPIr)络合物和多种电子传输剂的双层分子掺杂型聚合物(MDP)OLED 系统。电子传输剂如下: 比较例 16 包含 PBD、实施例 16-A 包含实施例 3 中制备的材料、实施例 16-B 包含实施例 2 中制备的材料和实施例 16-C 包含实施例 5 中制备的材料。

将ITO-玻璃基片(得自位于美国科罗拉多州的Applied Films公司; 约25  $\Omega$  /sq.)在丙酮(得自Aldrich Chemical公司)中漂洗, 氮气干燥, 并用经甲醇(得自位于美国威斯康星州Milwaukee市的Aldrich Chemical公司)浸泡的TX1010维克特拉封边擦拭纸(Vectra Sealed-Border Wipers)(得自位于美国新泽西州的Texwipe公司)摩擦, 然后将其在工艺微反应离子蚀刻机(Technics Micro Reactive Ion Etcher)系列80(得自位于美国加利福尼亚州K&M公司)中在200 mT基础氧压和50 W输出功率下进行氧等离子处理。先用0.2  $\mu\text{m}$  Nylon微过滤器过滤PEDT 4083(得自Bayer公司, 以后表示为PEDT)在水中的悬浮液, 然后以2500 RPM的转速旋涂悬浮液形成空穴注入层, 随后在110 $^{\circ}\text{C}$ 在氮气下退火约15分钟。

向盛有0.010 g的PBD(Dojindo公司)的小瓶中加入1.7 mL的备用溶液B(在8.5 mL氯仿中包含0.075 g PVK(得自Polymer Source Inc.公司)、0.050 g MTDATA和0.0125 g BTPIr)。固体最终浓度为约0.010 g PBD、0.015 g PVK、0.0025 g BTPIr和0.010 g MTDATA。在用0.2  $\mu\text{m}$  Nylon微过滤器过滤之后, 将溶液一式三份以2500 RPM的转速旋涂在玻璃-ITO/PEDT基片上。

在真空(约 $10^{-5}$ 托)下以0.5-2  $\text{\AA}/\text{s}$ 的升华速率沉积电子传输材料Alq(得自HWSands公司)层。将全部的OLED用阴极覆盖, 阴极由约7-10 $\text{\AA}$ 的氟化锂(LiF, 得自Alfa Aesar公司)和2000 $\text{\AA}$ 的铝(Al, 得自Alfa Aesar

公司)组成,在高真空( $10^{-6}$ - $10^{-5}$ 托)下,LiF的沉积率为 $0.5\text{\AA}$ ,Al为 $15\text{-}20\text{\AA}$ 。

使用0-20 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度扫描范围在器件上进行的OLED电致发光光谱测定和亮度-电流-电压试验得到以下结果。

5

表2: 实施例16A-C和比较例16的制备条件

| 例子     | 备用溶液 B (mL) | MTDATA (mg) | BTPIr (mg) | ETM         | PVK (mg) | MTDATA:BTPIr:ETM:PVK |
|--------|-------------|-------------|------------|-------------|----------|----------------------|
| 比较例 16 | 1.7         | 10          | 2.5        | 10 mg PBD   | 15       | 27:7:27:40           |
| 16-A   | 1.7         | 10          | 2.5        | 10 mg 实施例 3 | 15       | 27:7:27:40           |
| 16-B   | 1.7         | 10          | 2.5        | 10 mg 实施例 2 | 15       | 27:7:27:40           |
| 16-C   | 1.7         | 10          | 2.5        | 10 mg 实施例 5 | 15       | 27:7:27:40           |

表3: 照明器的性能特征

| 例子     | CIE x,y 坐标   | 电压 V | QE%   | 亮度 Dd/m <sup>2</sup> | 效率lm/W |
|--------|--------------|------|-------|----------------------|--------|
| 比较例 16 | 0.671, 0.327 | 13.8 | 1.18  | 205.0                | 0.234  |
| 16-A   | 0.561, 0.43  | 12.2 | 0.032 | 12.1                 | 0.0156 |
| 16-B   | 0.679, 0.321 | 14   | 2.5   | 329.0                | 0.369  |
| 16-C   | 0.681, 0.319 | 13.4 | 0.88  | 139.0                | 0.162  |

## 实验17：器件性能

10

备用溶液C由40 mg的MTDATA和8.5 mg的BTPIr在7mL氯仿中制成。将1.7 mL的量加入到盛有10 mg得自实施例2的2-(3,5-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑和15 mg PVK的小瓶中。在以下表中列出小瓶中的近似含量作为实施例17.1。在用0.2 $\mu$ m Nylon微过滤器过

滤之后，以2500RPM的转速将溶液旋涂到玻璃-ITO/PEDT基片上。

在真空(约 $10^{-5}$ 托)下以0.5-2 Å/s的升华速率沉积一层电子传输材料Alq(得自HWSands公司)。将全部的OLED用阴极覆盖，阴极由约7-10Å的氟化锂(LiF，得自Alfa Aesar公司)和2000Å的铝(Al，得自Alfa Aesar公司)组成，在高真空( $10^{-6}$ - $10^{-5}$ 托)下，LiF的沉积率为0.5Å，Al为15-20Å。在本实验中评价的照明器如表4中所示。

表4：实验17A-C和比较例17的制备条件

| 例子        | 备用溶液 C | ET             | PVK  | MTDATA:BTPIr:ETM:PVK |
|-----------|--------|----------------|------|----------------------|
| 17-A      | 1.7mL  | 10 mg<br>实施例 2 | 15mg | 27:6:27:40           |
| 17-B      | 1.7mL  | 13 mg<br>实施例 2 | 15mg | 27:6:32:37           |
| 17-C      | 1.7mL  | 17 mg<br>实施例 2 | 15mg | 27:6:22:46           |
| 比较例<br>17 | 1.7mL  | 10 mg<br>PBD   | 15mg | 27:6:27:40           |

器件性能数据总结在表5中。所有受试器件都表现出深红色的电致发光(CIE x, y 0.68, 0.32)，即使ETM组分浓度较高(实施例17-B和17-C)，也没有来自MTDATA:ETM激基复合物的电致发光贡献。这表明，如果使用MTDATA(HTM)和2-(3,5-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑(ETM)的组合，可以实现不混合激基复合物的发射的有效的红色电致发光。预计使用更高浓度的MTDATA的器件应表现出改善的稳定性特征，然而在更高MTDATA浓度下在MTDATA和PBD之间的激基复合物形成妨碍了对照组合物(如基于PVK:MTDATA:PBD:BTPIr)得到有效的和纯的发射。这表明，通过使用2-(3,5-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑，通过引入与MTDATA形成激基复合物效率较低的缺电子组，人们就可分解决这一

问题，从而允许用更高浓度的MTDATA并可能获得更久的器件工作寿命。

5 基于2-(3,5-双-苯基乙炔基苯基)-5-(4-辛氧基苯基)-[1,3,4]噁二唑的器件(实施例17-A到17-C)表现出比对照器件(比较例17)更高的效率。此外，ETM组分浓度增加引起效率增加(表5和图6)。图6表示被研究的器件的效率-亮度图。表5和图6表明，在预计的商业上需要的红色电致发光的亮度(约200-300 Cd/m<sup>2</sup>)下，所研究的MDP组合物的效率落在2.5-3.5 Cd/A范围内，其相当于先前实现的最好的MDP OLED结果。

10

表 5：在 200 Cd/m<sup>2</sup> 亮度下照明器的性能特征

| 例子     | CIE x,y 坐标 | QE% | 效率Cd/A | 效率lm/W | 电压V  |
|--------|------------|-----|--------|--------|------|
| 17-A   | 0.68, 0.32 | 3.3 | 2.7    | 0.78   | 10.5 |
| 17-B   | 0.68, 0.32 | 3.7 | 3.0    | 0.93   | 10.4 |
| 17-C   | 0.68, 0.32 | 4.0 | 3.4    | 1.2    | 9.4  |
| 比较例 17 | 0.68, 0.32 | 2.4 | 2.1    | 0.53   | 12.5 |



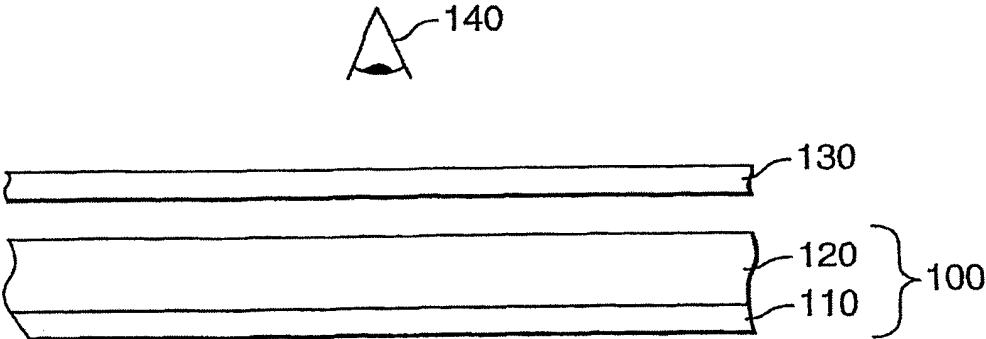


图 1

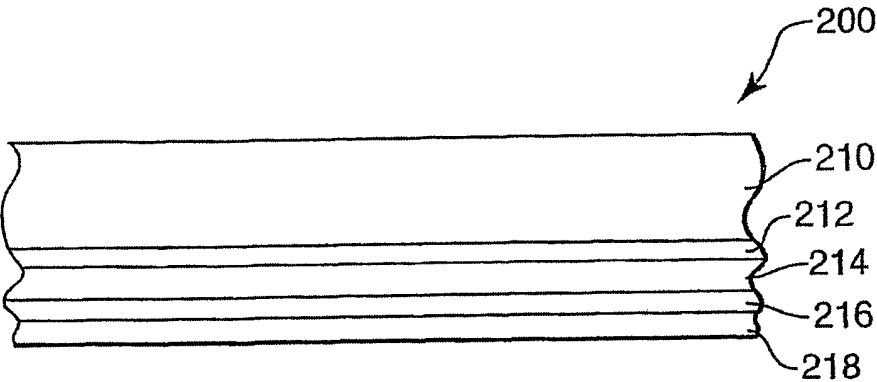


图 2

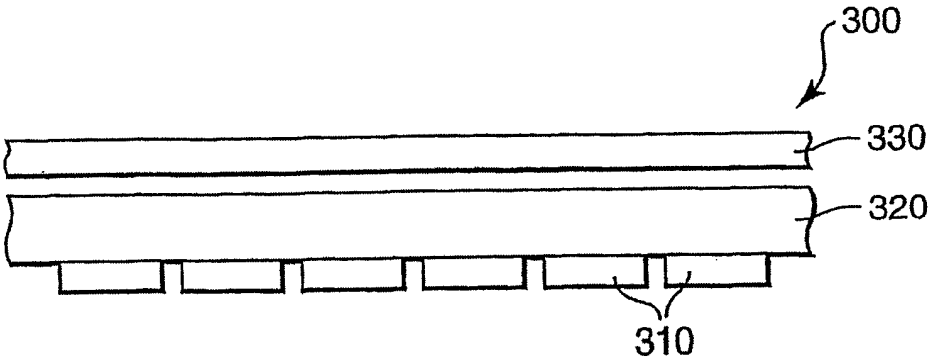


图 3

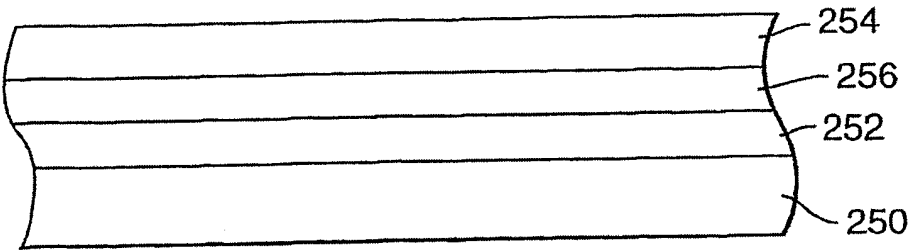


图 4A

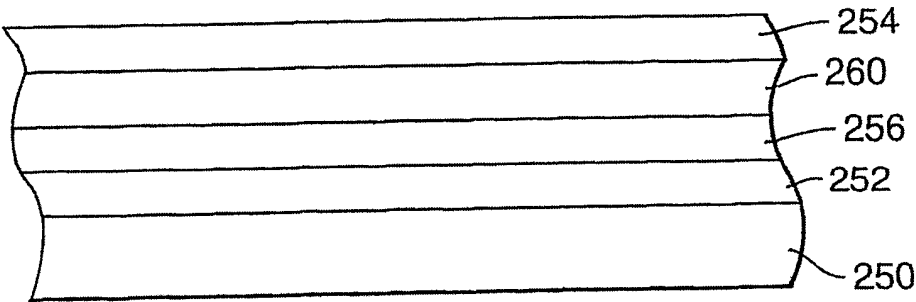


图 4B

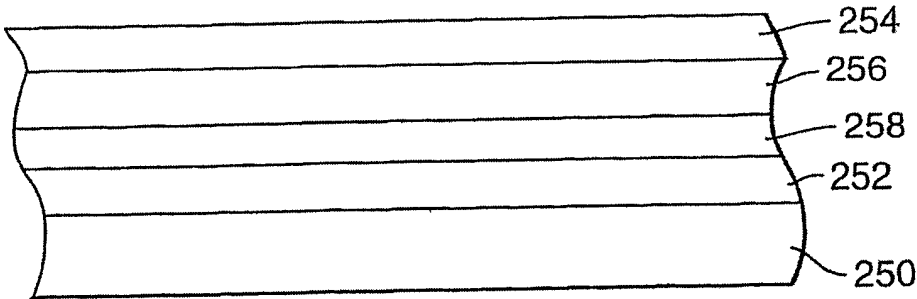


图 4C

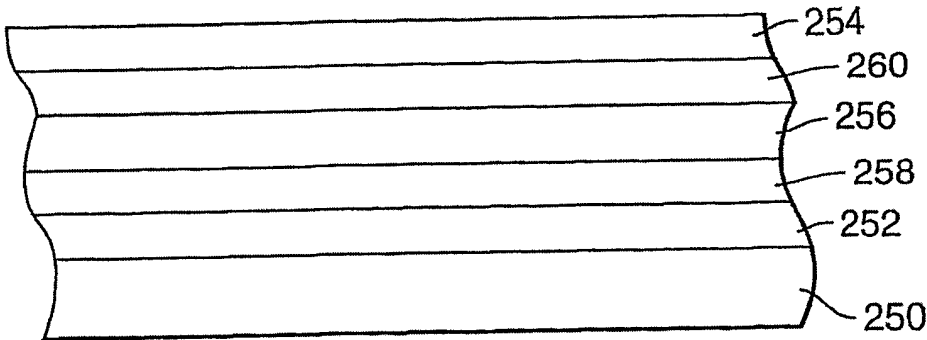


图 4D

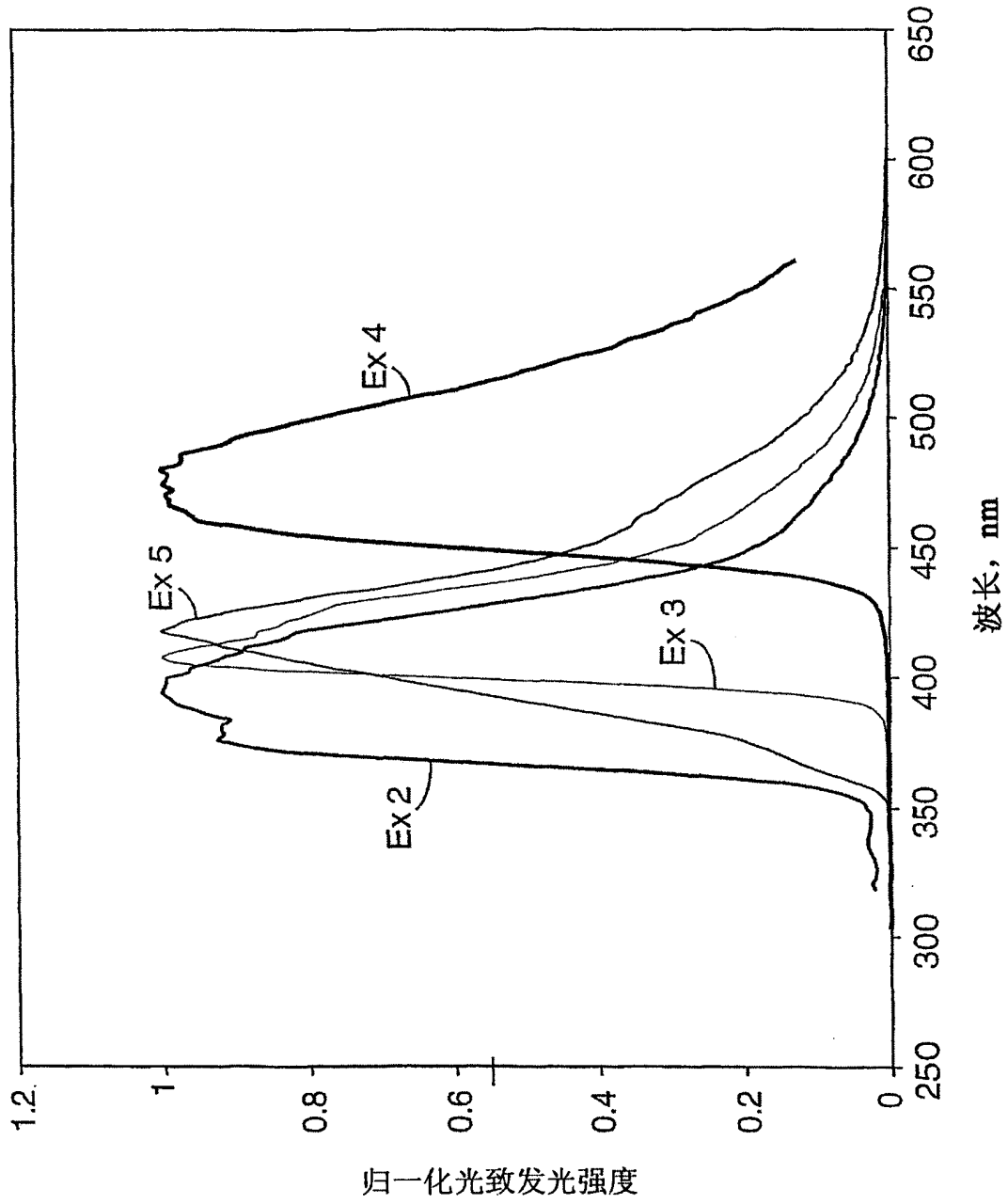


图 5

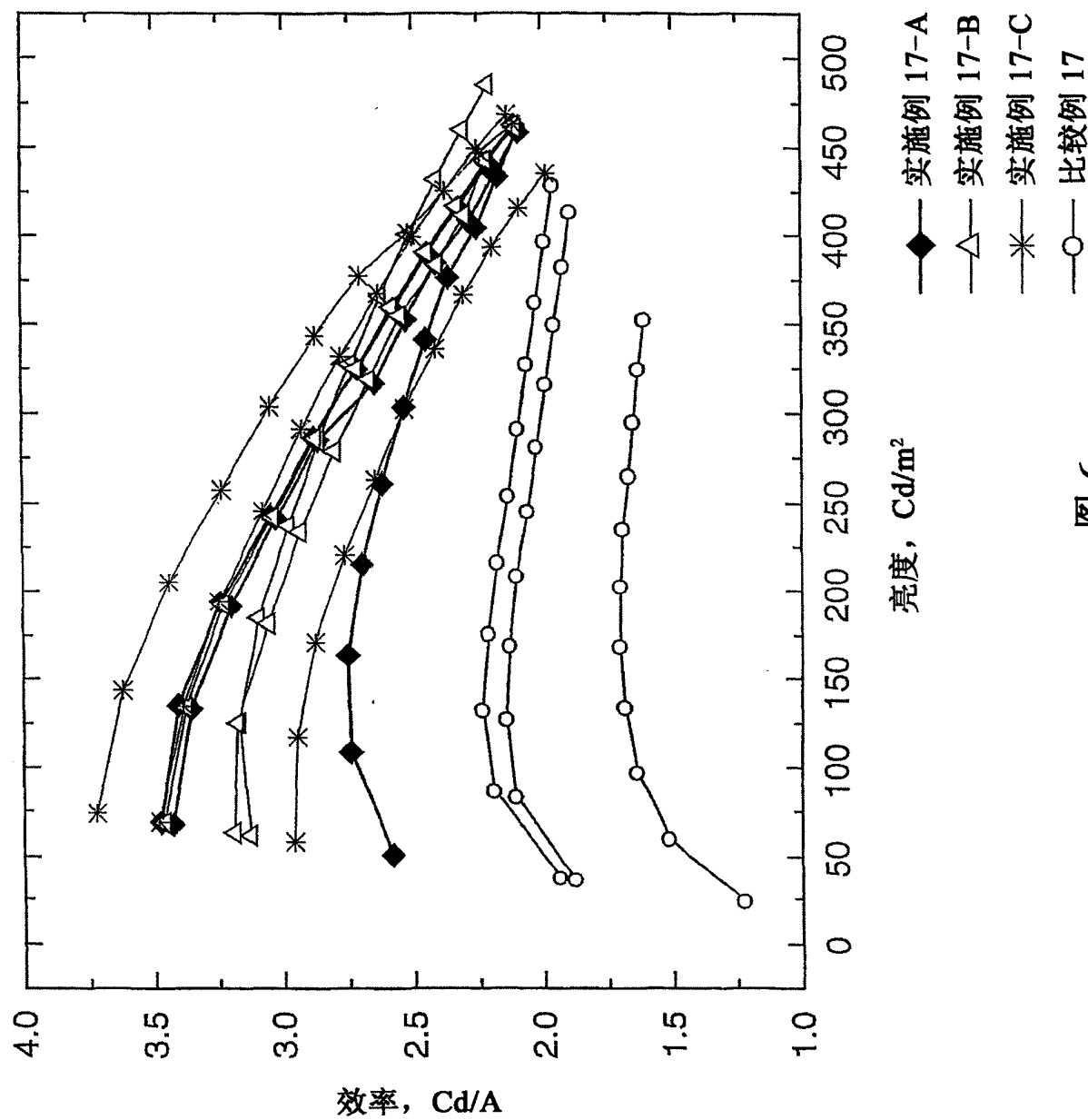


图 6