



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101918512 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 200880018003. 0

(22) 申请日 2008. 05. 29

(30) 优先权数据

60/941, 380 2007. 06. 01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 11. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/065022 2008. 05. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/150828 EN 2008. 12. 11

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 N·海隆 M·A·圭德瑞

V·罗斯托弗采夫 V·J·诺斯

J·A·梅罗 K·多格拉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1957646 A, 2007. 05. 02, 第 3 页第 8-12 行, 说明书第 9 页第 19 行-第 11 页第 21 行, 第 12 页式(1-2), 第 15 页左下, 第 16 页右上, 实施例 1.

CN 1668719 A, 2005. 09. 14, 权利要求 1-17.

CN 1768029 A, 2006. 05. 03,

审查员 李蔚慰

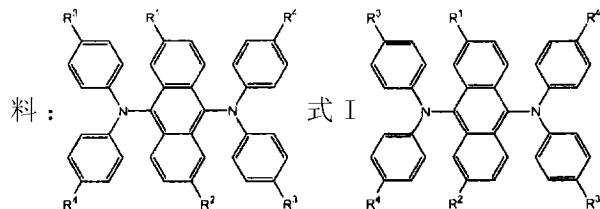
权利要求书2页 说明书36页 附图1页

(54) 发明名称

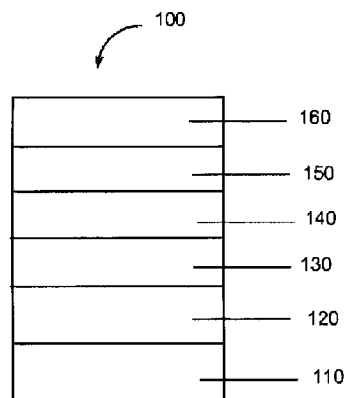
绿色发光材料

(57) 摘要

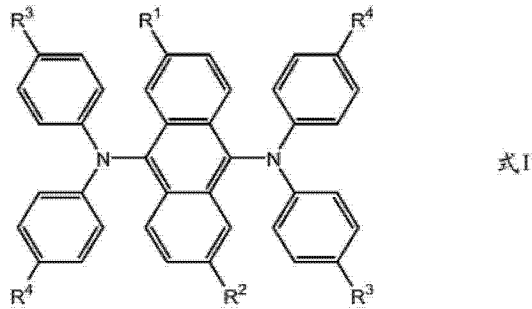
本发明提供了具有式 I 或式 II 的绿色发光材



式 II 其中 R<sup>1</sup>和 R<sup>2</sup>可以相同或不同并且可为氢、烷氧基、叔烷基、或环烷基。R<sup>3</sup>和 R<sup>4</sup>相同或不同并且可为氟、芳基、或烷基。还提供了包含所述绿色发光材料的有机电子器件。



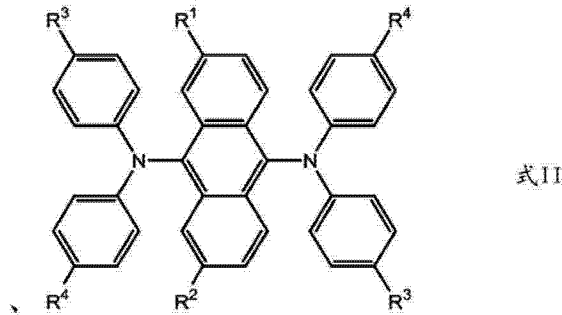
1. 具有式 I 的绿色发光材料：



其中：所述发光材料选自化合物：

化合物	式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
G1	I	H	H	异丙基	叔丁基
G2	I	叔丁基	H	异丙基	叔丁基
G3	I	叔丁基	叔丁基	异丙基	叔丁基
G10	I	1- 金刚烷基	1- 金刚烷基	苯基	苯基
G12	I	1- 金刚烷基	1- 金刚烷基	叔丁基	苯基

2. 具有式 II 的绿色发光材料：



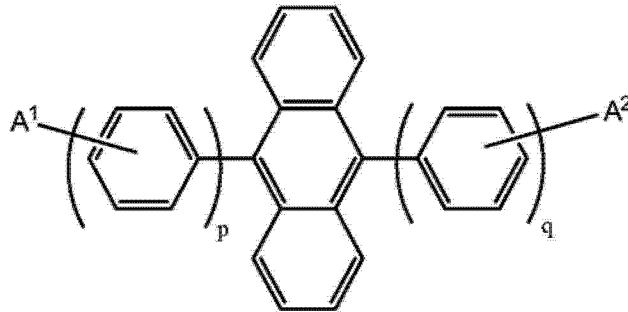
其中，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 均为选自环己基、1- 甲基环己基和 1- 金刚烷基的环烷基，R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 是 3-20 个碳原子的仲烷基或 4-20 个碳原子的叔烷基。

3. 有机电子器件，所述有机电子器件包含第一电接触层、第二电接触层和介于二者之间的光敏层，所述光敏层包含权利要求 1 或 2 所述的绿色发光材料。

4. 权利要求 3 的器件，其中所述光敏层还包含基质材料。

5. 权利要求 4 的器件，其中所述基质材料包含至少一种二芳基蒽。

6. 权利要求 5 的器件，其中所述二芳基蒽具有下式：



其中：

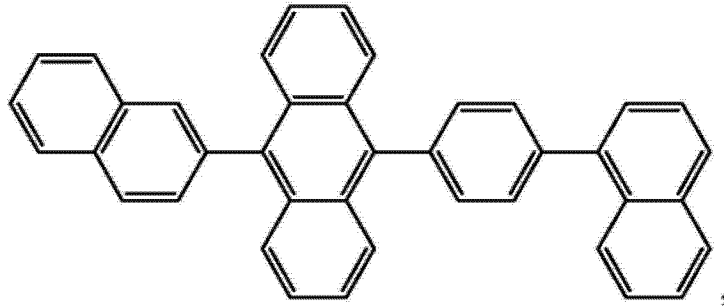
A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 在每次出现时相同或不同并且选自 H、芳族基团和烯基；

p 和 q 相同或不同并且为 1-3 的整数。

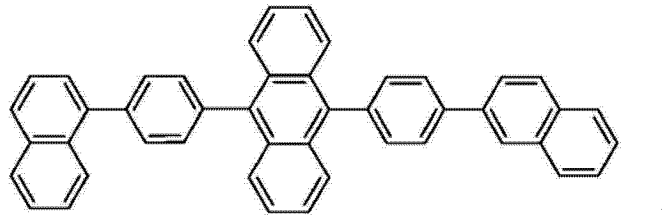
7. 权利要求 6 的器件,其中 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 中的至少一个包含萘基。

8. 权利要求 7 的器件,其中所述基质选自

H1



H2



以及它们的组合。

9. 光敏层,所述光敏层包含权利要求 1 或 2 的绿色发光材料。

10. 权利要求 9 的光敏层,所述光敏层还包含基质材料,所述基质材料包含至少一种二芳基蒽。

## 绿色发光材料

[0001] 相关专利申请资料

[0002] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(e), 要求 2007 年 6 月 1 日提交的美国临时申请 60/941, 380 的优先权, 所述文献全文以引用方式并入本文。

[0003] 发明背景

## 发明领域

[0004] 本发明整体涉及绿色发光材料及其合成。

[0005] 相关领域说明

[0006] 发光的有机电子器件例如组成显示器的发光二极管存在于许多不同种类的电子设备中。在所有的此类器件中, 有机活性层均夹置在两个电接触层之间。电接触层中的至少一个是透光的, 使得光可穿过该电接触层。当在整个电接触层上施加电流时, 有机活性层透过该透光的电接触层发射光。

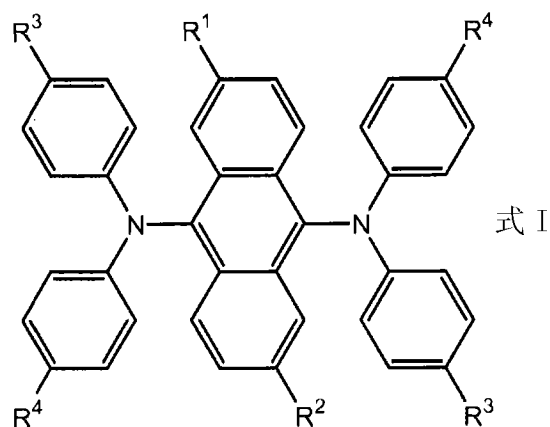
[0007] 已知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。已知诸如葱、噻二唑衍生物和香豆素衍生物等简单有机分子显示具有电致发光性。在某些情况下, 这些小分子材料作为掺杂剂存在于基质材料中, 以改善加工性能和 / 或电子性能。

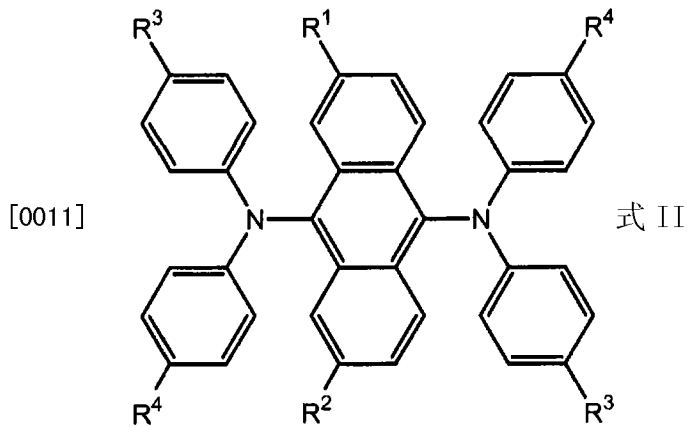
[0008] 对新型发光材料尤其是发射绿光的发光化合物存在持续需求。

## 发明内容

[0009] 提供了具有式 I 或式 II 的绿色发光材料:

[0010]





[0012] 其中：

[0013]  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同并且选自氢、烷氧基、叔烷基和环烷基；并且

[0014]  $R^3$  和  $R^4$  相同或不同并且选自氟、芳基和烷基。

[0015] 在一些实施方案中， $R^1$  和  $R^2$  中的至少一个不是氢。

[0016] 本发明还提供了有机电子器件，该有机电子器件包含第一电接触层、第二电接触层和介于二者之间的光敏层，该光敏层包含上述绿色发光材料。

[0017] 以上综述以及以下发明详述仅出于示例性和说明性目的，而不是对本发明进行限制，本发明受所附权利要求的限定。

[0018] 附图简述

[0019] 实施方案在附图中示出以增进对本文所述概念的理解。

[0020] 图 1 为包括一个有机发光二极管的实例的图示。

[0021] 技术人员理解，附图中的物体是以简洁明了的方式示出的并且不一定按比例绘制。例如，图中一些物体的尺寸相对于其他物体可能有所放大，以便于更好地理解实施方案。

[0022] 发明详述

[0023] 本文描述了许多方面和实施方案，它们仅为示例性的而非限制性的。在阅读本说明书后，技术人员将会知道，在不脱离本发明范围的前提下，其他方面和实施方案也是可能的。

[0024] 根据以下发明详述和权利要求，任何一个或多个实施方案的其他特征和有益效果将显而易见。发明详述首先定义和阐明术语，接着描述绿色发光材料、合成、器件，最后描述实施例。

[0025] 1. 术语的定义和阐明

[0026] 在提出下述实施方案详情之前，首先定义或阐明一些术语。

[0027] 术语“烷氧基”旨在表示具有式 -OR 的通过氧原子连接的基团，其中 R 为烷基。

[0028] 术语“烷基”旨在表示衍生自脂族烃的基团并且包括直链、支链或环状的基团。在一些实施方案中，烷基具有 1-20 个碳原子。

[0029] 术语“环烷基”旨在表示具有一个或多个环结构的烷基。在一些实施方案中，环烷基具有 4-20 个碳原子。

[0030] 术语“仲烷基”旨在表示包括仲碳的烷基。在一些实施方案中，仲烷基具有 3 至 20 个碳原子。术语“仲碳”旨在表示与另外两个碳连接的碳。

[0031] 术语“叔烷基”旨在表示包括叔碳的烷基。在一些实施方案中，叔烷基具有 4 至 20 个碳原子。术语“叔碳”旨在表示与另外三个碳连接的碳。

[0032] 术语“芳基”旨在表示衍生自芳族烃的基团。所述基团可包含一个或多个芳环。

[0033] 术语“发光材料”和“发射体”旨在表示经施加电压激活时发射光的材料（例如在发光二极管或发光电化学电池中）。

[0034] 术语“绿色发光材料”旨在表示能够发射在约 500 至 600nm 范围内的波长下具有最大发射的辐射的材料。

[0035] 术语“层”与术语“膜”可互换使用并且是指覆盖所需区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可以大如整个器件，也可以小如例如实际可视显示器的特定功能区，或者小如单个像素。层和薄膜可以由任何常规的沉积技术形成，包括气相沉积、液相沉积（连续和非连续技术）以及热转移。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂以及连续喷涂。非连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷以及丝网印刷。

[0036] 术语“有机电子器件”或有时仅称为“电子器件”旨在表示包含一层或多层有机半导体层或材料的器件。

[0037] 如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如，包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素，而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外，除非另外明确说明，“或”是指包含性的“或”，而不是指排他性的“或”。例如，以下任何一种情况均满足条件“A 或 B”：A 是真实的（或存在的）且 B 是虚假的（或不存在的），A 是虚假的（或不存在的）且 B 是真实的（或存在的），以及 A 和 B 都是真实的（或存在的）。

[0038] 同样，使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便，并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个，并且该单数也包括复数，除非很明显地另指他意。

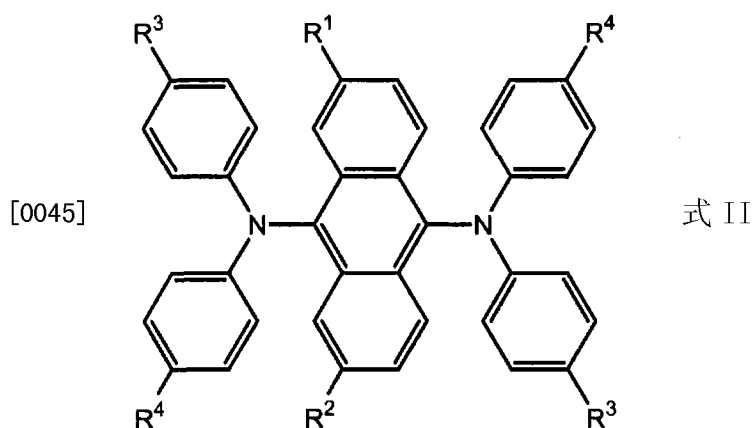
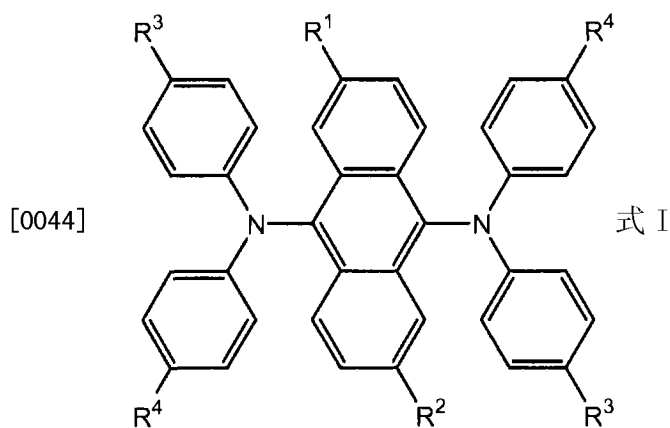
[0039] 与元素周期表内的列相对应的族序号使用如在“CRC Handbook of Chemistry and Physics”，第 81 版（2000-2001）中所述的“新命名法”公约。

[0040] 除非另有定义，本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所述的那些方法和材料的类似者或等同者均可用于本发明实施方案的实践或检验，但合适的方法和材料是如下文所述的那些。本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均全文以引用方式并入本文，除非引用具体的段落。如发生矛盾，以本说明书及其所包括的定义为准。此外，材料、方法和实施例仅为例证性的并且不旨在进行限制。

[0041] 本文未描述的特定材料、加工方法、以及电路的许多细节都是常规的，并且可以在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏、以及半导体构件领域的教科书和其他来源中找到。

[0042] 2. 绿色发光材料

[0043] 本文所述的新型绿色发光材料具有式 I 或式 II



[0046] 其中：

[0047]  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同并且选自氢、烷氧基、叔烷基和环烷基。

[0048]  $R^3$  和  $R^4$  相同或不同并且选自氟、芳基和烷基。

[0049] 在一些实施方案中，所述烷氧基具有 1 至 10 个碳原子；在一些实施方案中具有 1 至 5 个碳原子。适宜的烷氧基的实例包括但不限于甲氧基和乙氧基。

[0050] 在一些实施方案中，所述叔烷基具有 4 至 12 个碳原子；在一些实施方案中具有 4 至 6 个碳原子。适宜的叔烷基的实例包括但不限于叔丁基和新戊基。

[0051] 在一些实施方案中，所述环烷基具有 6 至 20 个碳原子；在一些实施方案中具有 6 至 12 个碳原子。适宜环烷基的实例包括但不限于环己基、1-甲基环己基、以及 1-金刚烷基。

[0052] 在一些实施方案中， $R^1$  和  $R^2$  相同。

[0053] 在一些实施方案中， $R^3$  和  $R^4$  中的至少一个为仲烷基或叔烷基。在一些实施方案中， $R^3$  和  $R^4$  中的至少一个为芳基。在一些实施方案中，所述芳基选自苯基、萘基、联苯基和三联苯基。在一些实施方案中， $R^3$  和  $R^4$  相同。

[0054] 具有式 I 或式 II 的绿色发光材料的实例包括但不限于下表 1 中的化合物 G1 至 G12：

[0055] 表 1：绿色发光化合物

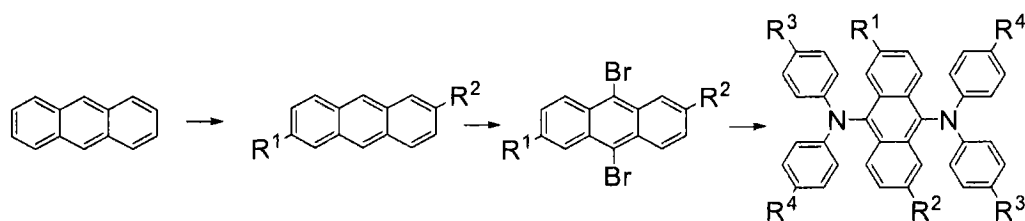
[0056]

化合物	式	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
G1	I	H	H	异丙基	叔丁基
G2	I	叔丁基	H	异丙基	叔丁基
G3	I	叔丁基	叔丁基	异丙基	叔丁基
G4	I	1-甲基环己基	1-甲基环己基	异丙基	叔丁基
G5	II	1-甲基环己基	1-甲基环己基	异丙基	叔丁基
G6	I	甲氧基	甲氧基	异丙基	叔丁基
G7	I	1-金刚烷基	1-金刚烷基	异丙基	叔丁基
G8	II	1-金刚烷基	1-金刚烷基	异丙基	叔丁基
G9	I	叔丁基	叔丁基	F	F
G10	I	1-金刚烷基	1-金刚烷基	苯基	苯基
G11	I	1-金刚烷基	1-金刚烷基	叔丁基	3-联苯基
G12	I	1-金刚烷基	1-金刚烷基	叔丁基	苯基

[0057] 3. 合成

[0058] 本文所述的绿色发光材料一般按照下列方案制得：

[0059]



[0060] 当 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> 时, 第一步涉及与合适的醇例如叔丁醇、1-金刚烷醇或 1-甲基环己醇通过 Friedel Crafts 化学反应进行葱的烷化。该反应可在例如纯三氟乙酸的溶剂中进行, 通常需要加热, 然后进行分离和色谱纯化。就某些化合物而言, 取代的葱可商购获得, 例如 2-叔丁基葱。

[0061] 然后, 取代的葱可被溴化, 例如在 CCl<sub>4</sub> 中使用 Br<sub>2</sub> 进行溴化。就其中 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H 的化合物而言, 所述二溴化物可商购获得。

[0062] 然后, 该溴化产物在钯催化剂的作用下与适合的仲胺进行反应。仲胺也可由钯催化胺化来制得。

[0063] 在其中取代基为烷氧基的情况下, 所述取代的葱中间体可由二羟基葱醌依次通过醚化和氢化物还原来制得。

[0064] 在许多情况下,形成具有式 I 和式 II 的化合物的混合物。根据物理特性将化合物分离,或作为混合物使用。

#### [0065] 4. 器件

[0066] 通过具有一个或多个包含本文所述绿色发光材料的层而可获益的有机电子器件包括但不限于:(1) 将电能转换为辐射的器件(例如发光二极管、发光二极管显示器、或二极管激光器),(2) 通过电子方法探测信号的器件(例如光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、IR 探测器),(3) 将辐射转换为电能的器件(例如光伏器件或太阳能电池),以及(4) 包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的器件(例如晶体管或二极管)。

[0067] 有机电子器件结构的一个示例在图 1 中示出。器件 100 具有第一电接触层即阳极层 110 和第二电接触层即阴极层 160、以及介于它们之间的光敏层 140。与阳极相邻的是缓冲层 120。与缓冲层相邻的是包含空穴传输材料的空穴传输层 130。与阴极相邻的可以是包含电子传输材料的电子传输层 150。作为选择,器件可以使用一个或多个紧邻阳极 110 的附加的空穴注入层或空穴传输层(未示出),和/或一个或多个紧邻阴极 160 的附加的电子注入层或电子传输层(未示出)。

[0068] 在一个实施方案中,不同的层具有下列厚度范围:阳极 110,500 至 5000Å,在一个实施方案中为 1000 至 2000Å;缓冲层 120,50 至 2000Å,在一个实施方案中为 200 至 1000Å;空穴传输层 130,50 至 2000Å,在一个实施方案中为 200 至 1000Å;光敏层 140,10 至 2000Å,在一个实施方案中为 100 至 1000Å;层 150,50 至 2000Å,在一个实施方案中为 100 至 1000Å;阴极 160,200 至 10000Å,在一个实施方案中为 300 至 5000Å。每层的相对厚度可影响器件内电子-空穴重组区域的位置,继而影响该器件的发射光谱。所需的层厚度的比率将取决于所用材料的确切性质。

#### [0069] a. 光敏层

[0070] 本文所述的绿色发光材料尤其适合用作光敏层 140 的光敏材料。它们可以单独使用,与其他发光材料组合使用,或在基质材料中使用。

[0071] 在一些实施方案中,所述基质为双缩合环状芳族化合物。

[0072] 在一些实施方案中,所述基质为蒽衍生化合物。在一些实施方案中,所述化合物具有下式:



[0074] 其中:

[0075] An 为蒽部分;

[0076] L 为二价连接基。

[0077] 在本式的一些实施方案中,L 为单键、-O-、-S-、-N(R)- 或芳基。在一些实施方案中,An 为单苯基蒽基或二苯基蒽基部分。

[0078] 在一些实施方案中,所述基质具有下式:



[0080] 其中:

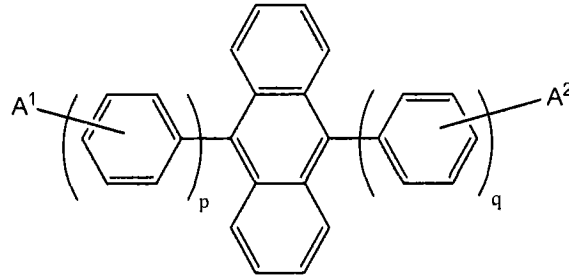
[0081] An 为蒽部分;

[0082] A 为芳基。

[0083] 在一些实施方案中, 基质材料为二芳基蒽。在一些实施方案中, 所述化合物是对称的, 并且在一些实施方案中, 所述化合物是不对称的。

[0084] 在一些实施方案中, 所述基质具有下式:

[0085]



[0086] 其中:

[0087]  $A^1$  和  $A^2$  在每次出现时相同或不同并且选自 H、芳族基团、和烯基, 或者 A 可代表一个或多个稠合的芳环;

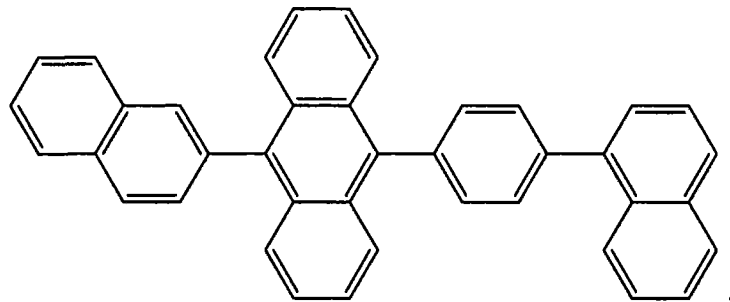
[0088] p 和 q 相同或不同并且为 1-3 的整数。

[0089] 在一些实施方案中, 所述蒽衍生物是不对称的。在一些实施方案中,  $p = 2$  并且  $q = 1$ 。在一些实施方案中,  $A^1$  和  $A^2$  中的至少一个为萘基。

[0090] 在一些实施方案中, 所述基质选自:

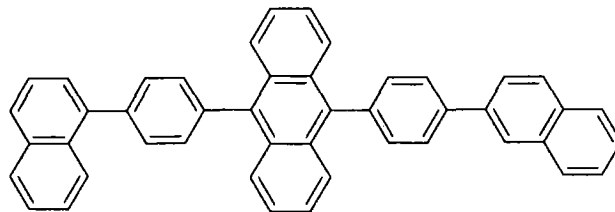
[0091]

H1



H2

[0092]



[0093] 以及它们的组合。

[0094] b. 其他器件层

[0095] 器件中的其他层可由已知用于此类层中的任何材料制成。

[0096] 阳极 110 是用于注入正电荷载体的尤其有效的电极。它可由例如包含金属、混合

金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成,或者它可以是导电聚合物,或它们的混合物。合适的金属包括 11 族金属,4、5 和 6 族的金属,以及 8-10 族过渡金属。如果使阳极具有透光性,则一般使用 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物,例如氧化铟锡。阳极还可以包含诸如聚苯胺的有机材料,所述聚苯胺在“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer”,Nature,第 357 卷,第 477-479 页(1992 年 6 月 11 日)中有所描述。期望阳极和阴极中的至少一个是至少部分透明的,以使产生的光线能够被观察到。

[0097] 缓冲层 120 包含缓冲材料,并且可在有机电子器件中具有一个或多个功能,包括但不限于:下层的平面化、电荷传输和/或电荷注入性能、对杂质诸如氧气或金属离子的清除、以及有利于或改善有机电子器件的性能的其他方面。可使用聚合材料来形成缓冲层,诸如聚苯胺(PANI)或聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),所述聚合材料通常掺入有质子酸。该质子酸可以是例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。

[0098] 缓冲层可包含电荷转移化合物等,诸如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基对苯二醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。

[0099] 在一些实施方案中,缓冲层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化酸聚合物。

[0100] 在一些实施方案中,导电聚合物将形成具有至少  $10^{-7}$  S/cm 电导率的薄膜。形成导电聚合物的单体称为“前驱单体”。共聚物将具有一种以上的前驱单体。在一些实施方案中,导电聚合物由至少一种选自噻吩、硒吩、碲吩、吡咯、苯胺、以及多环芳族化合物的前驱单体制成。由这些单体制成的聚合物在本文中分别称为聚噻吩、聚(硒吩)、聚(碲吩)、聚吡咯、聚苯胺、以及多环芳族聚合物。术语“多环芳族化合物”是指具有一个以上芳环的化合物。所述环可通过一个或多个键接合,或者它们可稠合到一起。术语“芳环”旨在包括杂芳环。“多环杂芳族”化合物具有至少一个杂芳环。在一些实施方案中,所述多环芳族聚合物为聚噻吩并噻吩。

[0101] 所述氟化酸聚合物可以是氟化的并具有带酸性质子的酸性基团的任何聚合物。该术语包括部分氟化的材料和全氟化的材料。在一些实施方案中,所述氟化酸聚合物为高度氟化的。术语“高度氟化的”表示键合到碳上的有效氢的至少 50% 被氟取代。所述酸性基团提供可电离的质子。在一些实施方案中,所述酸性质子具有小于 3 的 pKa 值。在一些实施方案中,所述酸性质子具有小于 0 的 pKa 值。在一些实施方案中,所述酸性质子具有小于 -5 的 pKa 值。所述酸性基团可以直接连接到聚合物主链上,或者可以连接到聚合物主链的侧链上。酸性基团的实例包括但不限于羧酸基团、磺酸基团、磺酰亚胺基团、磷酸基团、膦酸基团、以及它们的组合。所述酸性基团可以全部相同,或者聚合物可具有一种以上类型的酸性基团。

[0102] 在一些实施方案中,所述氟化酸聚合物为水溶性的。在一些实施方案中,所述氟化酸聚合物为水中可分散的。在一些实施方案中,所述氟化酸聚合物为有机溶剂可润湿的。

[0103] 在一些实施方案中,所述氟化酸聚合物具有氟化的聚合物主链。适合的聚合物主链的实例包括但不限于聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、芳族聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯、以及它们的共聚物。在一些实施方案中,所述聚合物主链为高度氟化的。在一些实施方案中,所述聚合物主链为全氟化的。

[0104] 在一些实施方案中,所述酸性基团为磺酸基团或磺酰亚胺基团。磺酰亚胺基团具

有下式：

[0105]  $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}$

[0106] 其中 R 为烷基。

[0107] 在一些实施方案中,所述酸性基团位于氟化侧链上。在一些实施方案中,所述氟化侧链选自烷基、烷氧基、酰氨基、醚基、以及它们的组合。

[0108] 在一些实施方案中,所述氟化酸聚合物具有氟化烯烃主链,主链上具有氟化醚磺酸根、氟化酯磺酸根、或氟化醚磺酰亚胺侧基。在一些实施方案中,所述聚合物为 1,1-二氟乙烯与 2-(1,1-二氟-2-(三氟甲基)烯丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸的共聚物。在一些实施方案中,所述聚合物为乙烯与 2-(2-(1,2,2-三氟乙烯氧基)-1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙磺酸的共聚物。这些共聚物可被制成对应的磺酰氟聚合物,然后再转化为磺酸形式。

[0109] 在一些实施方案中,所述氟化酸聚合物为氟化的和部分磺化的聚亚芳基醚砜的均聚物或共聚物。该共聚物可以是嵌段共聚物。共聚单体的实例包括但不限于丁二烯、丁烯、异丁烯、苯乙烯、以及它们的组合。

[0110] 在一些实施方案中,所述缓冲层由导电聚合物和成胶体聚合酸的含水分散体制成。此类材料在例如已公布的美国专利申请 2004-0102577、2004-0127637 和 2005-0205860 中有所描述。

[0111] 空穴传输层 130 是有利于正电荷以相对高的效率和小的电荷损失穿过该层的厚度进行迁移的层。用于空穴传输层的空穴传输材料的实例已被综述于例如 Y. Wang “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, 1996 年, 第四版, 第 1818 卷, 第 837-860 页中。空穴传输分子和空穴传输聚合物均可使用。常用的空穴传输分子包括但不限于: 4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)-三苯基胺(TDATA); 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)-三苯基胺(MTDATA); N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD); 4,4'-二(咪唑-9-基)联苯(CBP); 1,3-二(咪唑-9-基)苯(mCP); 1,1-二[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC); N,N'-二(4-甲基苯基)-N,N'-二(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD); 四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA);  $\alpha$ -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS); 对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺(DEH); 三苯胺(TPA); 二[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP); 1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR 或 DEASP); 1,2-反式-二(9H-咪唑-9-基)环丁烷(DCZB); N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TTB); N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二-(苯基)对二氨基联苯( $\alpha$ -NPB); 和卟啉化合物, 诸如酞菁铜。常用的空穴传输聚合物包括但不限于聚乙烯咪唑、(苯基甲基)聚硅烷、聚二氧噻吩、聚苯胺、以及聚吡咯。还可通过将空穴传输分子诸如上述那些掺入到聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中, 来获得空穴传输聚合物。

[0112] 在一些实施方案中,所述空穴传输层包含空穴传输聚合物。在一些实施方案中,该空穴传输聚合物为二苯乙烯基芳基化合物。在一些实施方案中,芳基具有两个或更多个稠合芳环。在一些实施方案中,该芳基为并苯。如本文所用,术语“并苯”是指含两个或更多个直线排列的邻位稠合苯环的烃母组分。

[0113] 在一些实施方案中,所述空穴传输聚合物为芳胺聚合物。在一些实施方案中,其为芴与芳胺单体的共聚物。

[0114] 在一些实施方案中,所述聚合物具有可交联基团。在一些实施方案中,可通过热处理和/或暴露于紫外线或可见光辐射完成交联。可交联基团的实例包括但不限于乙烯基、丙烯酸酯、全氟乙烯醚、1-苯并-3,4-环丁烷、硅氧烷、以及甲酯。可交联聚合物在制造溶液法 OLED 中具有优势。涂覆可溶性聚合材料以形成在沉积后可转化成不溶性薄膜的层,这可在无层溶解问题存在的情况下制造多层溶液法 OLED 器件。

[0115] 可交联聚合物的实例可见于例如已公布的美国专利申请 2005-0184287 和已公布的 PCT 专利申请 WO 2005/052027。

[0116] 在一些实施方案中,所述空穴传输层包含聚合物,该聚合物为 9,9-二烷基芴与三苯胺的共聚物。在一些实施方案中,该聚合物为 9,9-二烷基芴与 4,4'-双(二苯基氨基)联苯的共聚物。在一些实施方案中,该聚合物为 9,9-二烷基芴和 TPB 的共聚物。在一些实施方案中,该聚合物为 9,9-二烷基芴和 NPB 的共聚物。在一些实施方案中,所述共聚物可由第三共聚单体制得,所述第三共聚单体选自(乙烯基苄基)二苯胺和 9,9-二苯乙炔基芴或 9,9-二(乙烯基苄基)芴。在一些实施方案中,所述空穴传输材料可与电子受体材料或电子供体材料混合。

[0117] 电子传输层 150 为有利于负电荷以相对高的效率和小的电荷损失穿过该层的厚度进行迁移的层。可用于任选电子传输层 140 中的电子传输材料实例包括金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,诸如三(8-羟基喹啉)铝 (AlQ)、二(2-甲基-8-羟基喹啉)(对苯基酚氧基)铝 (III) (BA1Q)、四(8-羟基喹啉)铪 (HfQ) 和四(8-羟基喹啉)锆 (ZrQ);以及唑化合物,诸如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑 (TAZ)、和 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯 (TPBI);喹啉衍生物,诸如 2,3-二(4-氟苯基)喹啉;菲咯啉,诸如 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (DPA) 或其它 DPA 取代类型,和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (DDPA);以及它们的混合物。在一些实施方案中,所述电子传输材料可与电子受体材料或电子供体材料混合。

[0118] 阴极 160 是用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可以是功函低于阳极的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自 1 族的碱金属(例如锂、铯)、第 2 族(碱土)金属、第 12 族金属,包括稀土元素和镧系元素、以及镧系元素。可使用诸如铝、铟、钙、钡、钕和镁、以及它们的组合的材料。还可将含锂和含铯有机金属化合物 LiF、Li<sub>2</sub>O 和 CsF 沉积在有机层 150 与阴极层 160 之间,以降低操作电压。未示出的该层可称为电子注入层。

#### [0119] c. 器件制造

[0120] 器件层可以通过任何沉积技术或技术的组合形成,这些技术包括气相沉积、液相沉积和热转移。

[0121] 在一些实施方案中,器件由缓冲层、空穴传输层和光敏层的液相沉积以及阳极、电子传输层、电子注入层和阴极的气相沉积制成。

[0122] 所述缓冲层可由溶解或分散该缓冲材料并且该缓冲材料将由其形成薄膜的任何液体介质沉积而成。在一个实施方案中,该液体介质基本上由一种或多种有机溶剂组成。在一个实施方案中,该液体介质基本上由水或水与有机溶剂组成。在一个实施方案中,该有机溶剂选自醇、酮、环醚、以及多元醇。在一个实施方案中,该有机液体选自二甲基乙酰胺

(“DMAc”)、N-甲基吡咯烷酮(“NMP”)、二甲基甲酰胺(“DMF”)、乙二醇(“EG”)、脂肪醇、以及它们的混合物。所述缓冲材料可按 0.5 至 10 重量%的量存在于所述液体介质中。根据该液体介质,可使用其他重量百分比的缓冲材料。所述缓冲层可通过任何连续或不连续液相沉积技术来施加。在一个实施方案中,该缓冲层通过旋涂施加。在一个实施方案中,该缓冲层通过喷墨印刷施加。液相沉积之后,所述液体介质可在室温下或在加热下,在空气中、在惰性气氛中或通过真空除去。在一个实施方案中,将该层加热至低于 275°C 的温度。在一个实施方案中,加热温度介于 100°C 和 275°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 100°C 和 120°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 120°C 和 140°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 140°C 和 160°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 160°C 和 180°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 180°C 和 200°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 200°C 和 220°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 190°C 和 220°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 220°C 和 240°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 240°C 和 260°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 260°C 和 275°C 之间。加热时间取决于温度,一般介于 5 和 60 分钟之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 5 和 200nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 5 和 40nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 40 和 80nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 80 和 120nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 120 和 160nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 160 和 200nm 之间。

[0123] 空穴传输层可由溶解或分散空穴传输材料并且空穴传输材料将由其形成薄膜的任何液体介质沉积而成。在一个实施方案中,该液体介质基本上由一种或多种有机溶剂组成。在一个实施方案中,该液体介质基本上由水或水与有机溶剂组成。在一个实施方案中,所述有机溶剂为芳族溶剂。在一个实施方案中,有机液体选自氯仿、二氯甲烷、甲苯、二甲苯、均三甲苯、苯甲醚,以及它们的混合物。所述空穴传输材料可按 0.2 至 2 重量%的浓度存在于液体介质中。根据液体介质,可使用其他重量百分比的空穴传输材料。所述空穴传输层可通过任何连续或不连续液相沉积技术来施加。在一个实施方案中,该空穴传输层通过旋涂施加。在一个实施方案中,该空穴传输层通过喷墨印刷施加。液相沉积之后,所述液体介质可在室温下或在加热下,在空气中、在惰性气氛中或通过真空除去。在一个实施方案中,将该层加热至 300°C 或更低的温度。在一个实施方案中,加热温度介于 170°C 和 275°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 170°C 和 200°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 190°C 和 220°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 210°C 和 240°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 230°C 和 270°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 270°C 和 300°C 之间。加热时间取决于温度,一般介于 5 和 60 分钟之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 5 和 50nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 5 和 15nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 15 和 25nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 25 和 35nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 35 和 50nm 之间。

[0124] 所述光敏层可由溶解或分散光敏材料并且光敏材料将由其形成薄膜的任何液体介质沉积而成。在一个实施方案中,该液体介质基本上由一种或多种有机溶剂组成。在一个实施方案中,该液体介质基本上由水或水与有机溶剂组成。在一个实施方案中,所述有机溶剂为芳族溶剂。在一个实施方案中,所述有机溶剂选自氯仿、二氯甲烷、甲苯、苯甲醚、2-丁

酮、3-戊酮、乙酸丁酯、丙酮、二甲苯、三甲苯、氯苯、四氢呋喃、乙醚、三氟甲苯、以及它们的混合物。所述光敏材料可按 0.2 至 2 重量%的浓度存在于液体介质中。根据液体介质,可使用其他重量百分比的光敏材料。所述光敏层可通过任何连续或不连续液相沉积技术来施加。在一个实施方案中,该光敏层通过旋涂施加。在一个实施方案中,该光敏层通过喷墨印刷施加。液相沉积之后,所述液体介质可在室温下或在加热下,在空气中、在惰性气氛中或通过真空除去。最佳的烘焙条件取决于正被除去的液体的蒸汽压性质以及它们与液体的分子间相互作用。在一个实施方案中,将沉积层加热至具有最高玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的材料的  $T_g$  之上的温度。在一个实施方案中,将沉积层加热至具有最高玻璃化转变温度的材料的  $T_g$  之上 10 和 20°C 之间。在一个实施方案中,将沉积层加热至具有最低玻璃化转变温度的材料的  $T_g$  之下的温度。在一个实施方案中,加热温度低于最低玻璃化转变温度至少 10°C。在一个实施方案中,加热温度低于最低玻璃化转变温度至少 20°C。在一个实施方案中,加热温度低于最低玻璃化转变温度至少 30°C。在一个实施方案中,加热温度介于 50°C 和 150°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 50°C 和 75°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 75°C 和 100°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 100°C 和 125°C 之间。在一个实施方案中,加热温度介于 150°C 和 125°C 之间。加热时间取决于温度,一般介于 5 和 60 分钟之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 25 和 100nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 25 和 40nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 40 和 65nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 65 和 80nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 80 和 100nm 之间。

[0125] 所述电子传输层可通过任何气相沉积方法来沉积。在一个实施方案中,通过真空热蒸发沉积。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 1 和 100nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 1 和 15nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 15 和 30nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 30 和 45nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 45 和 60nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 60 和 75nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 75 和 90nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 90 和 100nm 之间。

[0126] 所述电子注入层可通过任何气相沉积方法来沉积。在一个实施方案中,通过真空热蒸发沉积。在一个实施方案中,真空低于  $10^{-6}$  托。在一个实施方案中,真空低于  $10^{-7}$  托。在一个实施方案中,真空低于  $10^{-8}$  托。在一个实施方案中,在 100°C 至 400°C,优选 150°C 至 350°C 范围内的温度下加热所述材料。本文给出的气相沉积速率以埃每秒为单位。在一个实施方案中,材料以 0.5 至 10 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 0.5 至 1 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 1 至 2 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 2 至 3 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 3 至 4 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 4 至 5 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 5 至 6 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 6 至 7 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 7 至 8 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 8 至 9 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 9 至 10 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 0.1 和 3nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 0.1 和 1nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 1 和 2nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 2 和 3nm

之间。

[0127] 所述阴极可通过任何气相沉积方法来沉积。在一个实施方案中,通过真空热蒸发沉积。在一个实施方案中,真空低于  $10^{-6}$  托。在一个实施方案中,真空低于  $10^{-7}$  托。在一个实施方案中,真空低于  $10^{-8}$  托。在一个实施方案中,在  $100^{\circ}\text{C}$  至  $400^{\circ}\text{C}$ , 优选  $150^{\circ}\text{C}$  至  $350^{\circ}\text{C}$  范围内的温度下加热所述材料。在一个实施方案中,材料以 0.5 至 10 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 0.5 至 1 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 1 至 2 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 2 至 3 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 3 至 4 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 4 至 5 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 5 至 6 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 6 至 7 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 7 至 8 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 8 至 9 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,材料以 9 至 10 埃 / 秒的速率沉积。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 10 和 10000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 10 和 1000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 10 和 50nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 50 和 100nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 100 和 200nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 200 和 300nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 300 和 400nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 400 和 500nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 500 和 600nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 600 和 700nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 700 和 800nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 800 和 900nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 900 和 1000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 1000 和 2000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 2000 和 3000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 3000 和 4000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 4000 和 5000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 5000 和 6000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 6000 和 7000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 7000 和 8000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 8000 和 9000nm 之间。在一个实施方案中,最终的层厚度介于 9000 和 10000nm 之间。

#### [0128] 实施例

[0129] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

#### [0130] 实施例 1 至 10

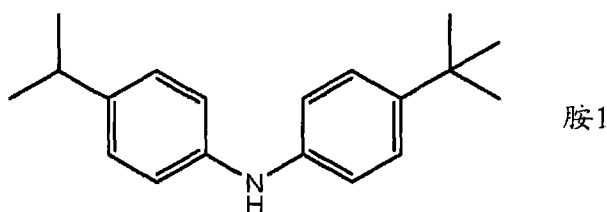
[0131] 这些实施例示出了化合物 G1 至 G12 的制备。这些化合物的溶液光致发光数据示于表 2 中。

#### [0132] 实施例 1

[0133] 本实施例示出了仲胺化合物中间体的制备。

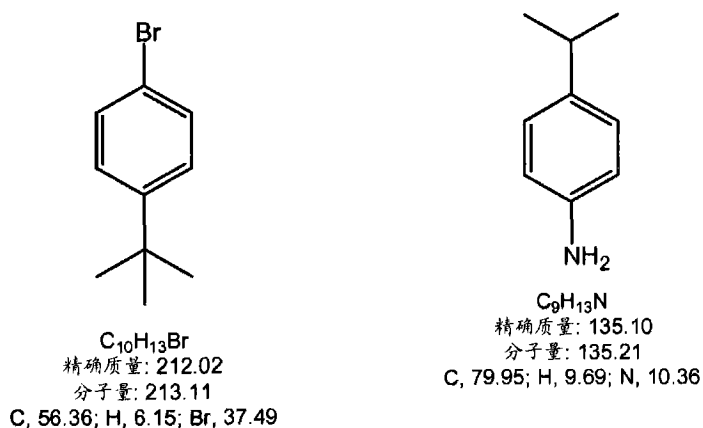
[0134] (a) 胺 1:

[0135]



[0136] 在氮气氛手套箱内的 500mL 烧瓶中, 将 21.2g 4- 溴叔丁基苯 (100mM) 和 13.5g (100mM) 4- 异丙基苯胺进行混合。

[0137]

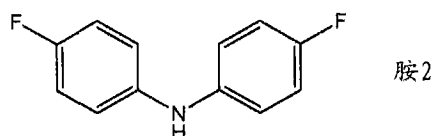


[0138] 加入 1.0g  $Pd_2DBA_3$  (1.08mM)、0.44g  $P(t-Bu)_3$  (2.16mM) 和 10.6g  $t-BuONa$  (110mM), 并且使其均溶解于 250mL 无水甲苯中。加入 Pd 催化材料之后, 出现剧烈放热。在手套箱壳套中, 在 80°C 下加热 3h, 然后在室温和氮气下过夜。冷却并且经由二氧化硅层析提纯 (己烷: 甲苯为 1 : 1, 产物行进于原料之间), 生成仲胺。

[0139] 从乙醇 / 水中收集产物, 为灰白色结晶固体 (约 21g)。结构通过 1-H NMR 光谱来确认。

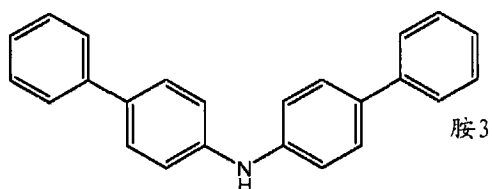
[0140] (b) 以类似的方式, 使用 4- 氟苯胺和 4- 氟溴苯来制备胺 2。

[0141]



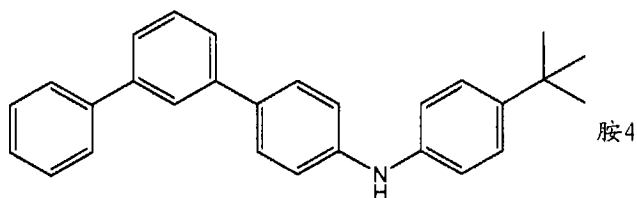
[0142] (c) 以类似的方式, 使用 4- 氨基联苯和 4- 溴联苯来制备胺 3。

[0143]



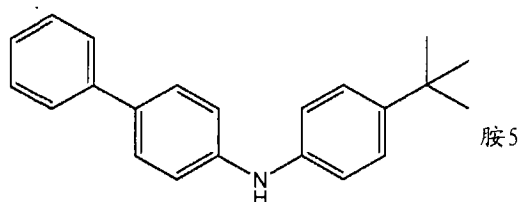
[0144] (d) 以类似的方式, 使用 4- 叔丁基苯胺和 4-(3- 联苯基) 溴苯来制备胺 4。

[0145]



[0146] (e) 以类似的方式,使用 4-叔丁基苯胺和 4-溴联苯来制备胺 5。

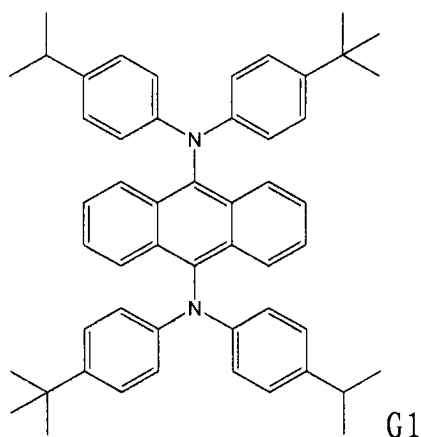
[0147]



[0148] 实施例 2

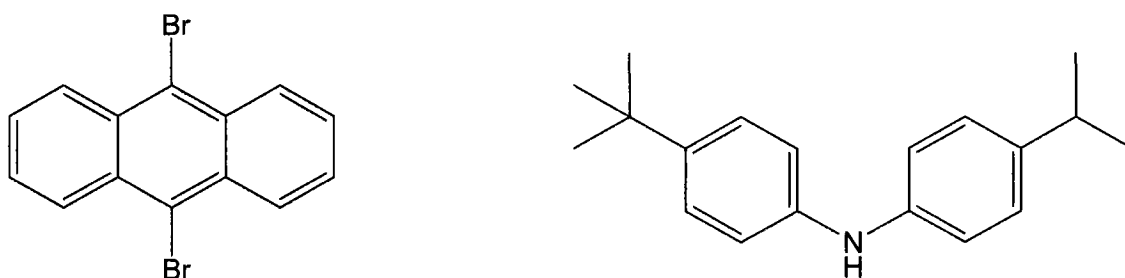
[0149] 本实施例示出了化合物 G1 和 G2 的制备。

[0150]



[0151] 在填充氮气的手套箱中,将 3.34g 二溴蒽 (10mM, Aldrich) 和 5.4g (21mM) 4-异丙基-4-叔丁基苯胺 (胺 1) 混于 50mL 无水甲苯中。将 1.0g

[0152]



[0153]  $\text{Pd}_2\text{DBA}_3$  (1.0mM)、0.41g  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (2.0mM) 和 2.4g  $\text{t-BuONa}$  (24mM) 均溶于 50mL 甲苯中,并且加入到反应烧瓶中。在手套箱壳套中,在  $80^\circ\text{C}$  和氮气下将所得浆液搅拌和加热过夜。所述溶液立即变为暗紫色,但是当达到约  $80^\circ\text{C}$  时,其为深黄绿色,带有明显的绿色光致发光。将所得溶液冷却并且从手套箱中移出,并且过滤通过矾土滤塞,用二氯甲烷洗提。

[0154] 在过滤通过矾土滤垫并且用二氯甲烷漂洗后,将深绿色溶液蒸发至小体积。开始出现黄色微晶,并且加入甲醇沉淀出黄色粉末状物质。过滤并且用甲醇洗涤,获得 6.5g 黄色微晶。以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, $^1\text{H}$  NMR 分析证实为所需的产物。在器件评定前,将所述物质在

高真空下升华。

[0155] 以类似的方式制得化合物 G2, 起始时以 9,10-二溴-2-叔丁基蒽替代 9,10-二溴蒽。

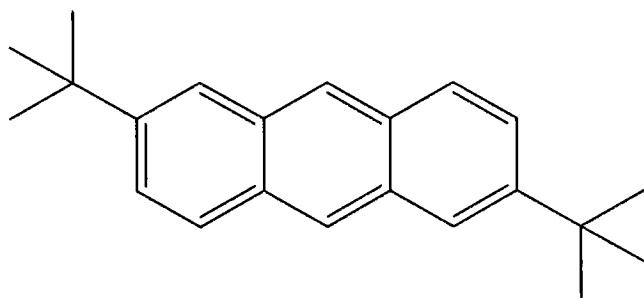
[0156] 实施例 3

[0157] 本实施例示出了化合物 G3 的制备。

[0158] 步骤 1: 蒽的叔丁基化:

[0159] 将 7.13g (40mM) 蒽和 10.8g 叔丁醇 (120mM) 混于 40mL 三氟乙酸中, 并且在剧烈搅拌下回流 15h。然后将冷却后的溶液倒入到 300mL 冰冷的水中, 并且通过过滤收集所得 ppt。真空干燥灰白色固体, 然后从热甲苯 / 甲醇中重结晶获得约 8g 无色晶体 (约 70% 收率), 由核磁共振证实其本体为 2,6-二叔丁基蒽。

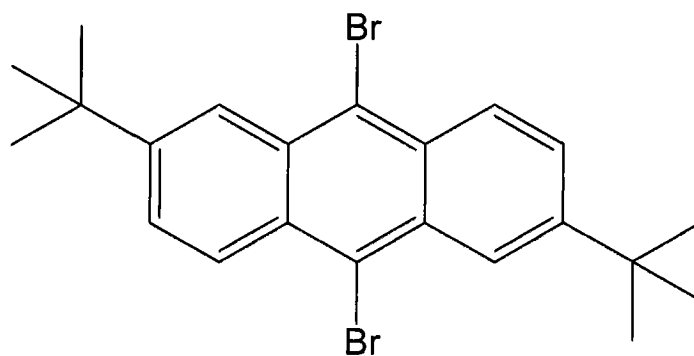
[0160]



[0161] 步骤 2: 2,6-二叔丁基蒽的溴化

[0162] 将 4.94g (17mM) 2,6-二叔丁基蒽溶于 100mL 四氯化碳中, 并且在搅拌和室温下滴加 1.76mL 溴 (34mM), 并且将所得混合物在室温下搅拌 4h。将浅橙色溶液倒入到水中, 并且加入过量亚硫酸钠以消耗任何残余的溴。收集有机相, 并且与用于萃取水层的二氯甲烷合并。用无水硫酸镁干燥有机层, 然后蒸发。从热乙醇中将回收的固体重结晶。再次从二氯甲烷 / 甲醇中将回收的黄色固体重结晶, 获得约 4.9g 浅黄色晶体, 由  $^1\text{H}$  核磁共振证实其本体。

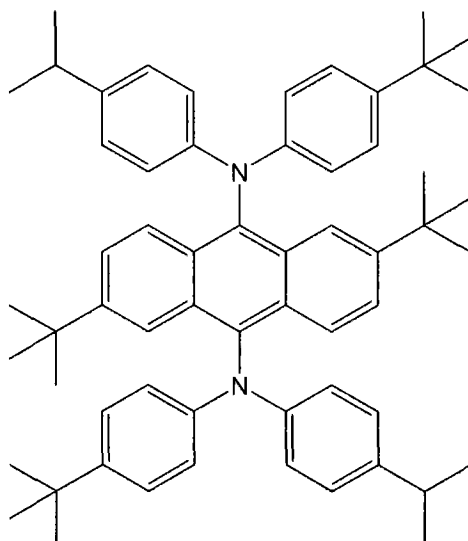
[0163]



[0164] 步骤 3: 二溴蒽的胺化

[0165] 依照上文实施例 2 中描述的用于制备化合物 G1 的方法, 使用得自步骤 2 的 9,10-二溴-2,6-二叔丁基蒽替代 9,10-二溴蒽。

[0166]

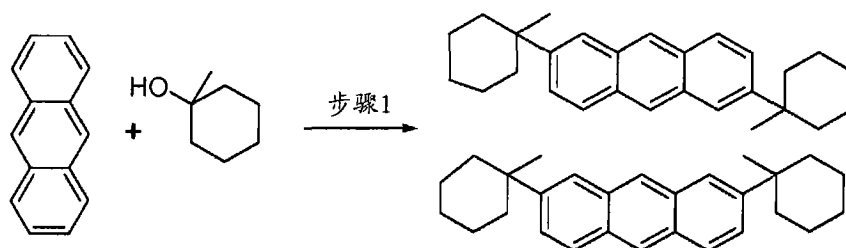


[0167] 该物质显示微溶于甲苯和二氯甲烷,因此使用二氯甲烷,用索氏抽提器提取。蒸发深绿色溶液,获得亮黄色微晶,其发出强烈的绿光。索氏抽提器提取的物质获得约 5.7g 黄色微晶。以  $CD_2Cl_2$  为溶剂,1-H 核磁共振证实了所述物质本体,在器件评定前通过升华将其进一步纯化。

[0168] 实施例 4

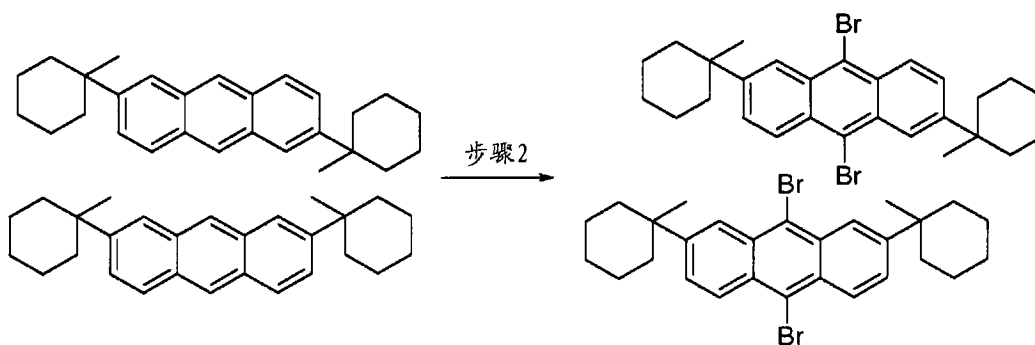
[0169] 本实施例示出化合物 G4 和 G5 的制备和分离,它们可以与化合物 G3 相类似的方式制得,起始时步骤 1 中以 1-甲基环己醇替代叔丁醇。

[0170]



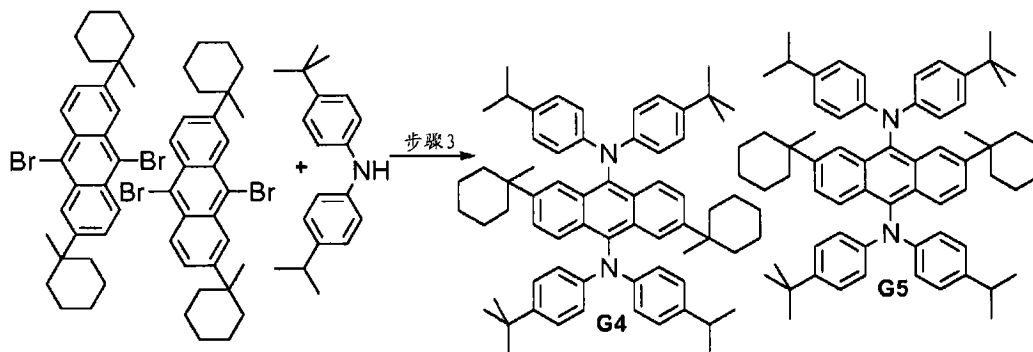
[0171] 将萘 (10g, 56mmol) 和三氟乙酸 (TFA) (56mL) 放入到配备搅拌棒、回流冷凝器和滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中,所述滴液漏斗中包含甲基环己醇 (19.25g, 168mmol)。在氮气下将所得浆液回流,并且在 6h 期间内,以约 5ml 的批量将甲基环己醇加入到其中。在第一次加入后,反应混合物变成紫褐色,并且将反应温度 (油浴) 升至 110°C。将反应剧烈搅拌过夜,并且在 30 分钟期间内加入额外当量的甲基环己醇 (6.41g, 56mmol),并且使反应再回流 24h。GC-MS 表明反应完全,并且无萘或一烷基化产物,从而将反应混合物冷却并且过滤移除 TFA。用乙醚洗涤褐色固体残留物,直至滤液变澄清 (约 250mL)。收集所得浅黄色产物 (15.8g, 76%),并且由 GC-MS 和 1-H 核磁共振确认足够纯,可供进一步使用。1-H 核磁共振清楚地表明存在 2,6- 和 2,7- 烷基化异构体,后者为次要产物。

[0172]



[0173] 在氮气氛下,将得自前一步的甲基环己基蒽(14g, 37.8mmol)和四氯化碳(190ml)加入到配备搅拌棒和滴液漏斗的圆底烧瓶中,所述滴液漏斗中包含溴(12g, 75.6mmol)。在3h期间内,将溴滴加到搅拌的浆液中,直至溶液变澄清,并且GC-MS表明不再有原料。使反应再搅拌一小时,并且用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中中和过量的溴。两层分离,并且用2x50ml  $\text{CCl}_4$ 萃取水层。将合并的有机层干燥(无水 $\text{MgSO}_4$ )并且浓缩,获得黄色固体,在回流的EtOH中将所述固体搅拌30分钟,并且使所得浆液冷却过夜。通过过滤收集所得浅黄色固体,并且真空干燥,获得18.5g(92.6%)所需溴化化合物,为2,6-和2,7-烷基化产物的混合物。

[0174]

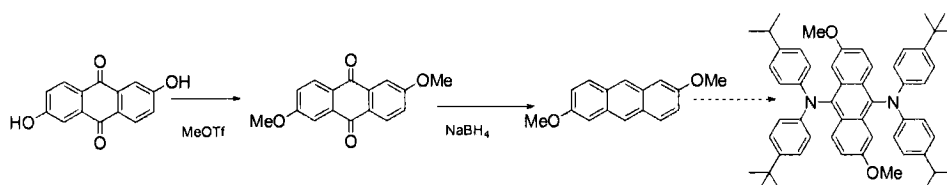


[0175] 在氮气氛下将9-10-二溴二甲基环己基蒽(18g, 34mmol)和4-叔丁基-N-(4-异丙基苯基)苯胺(19.1g, 71.5mmol)加入到1L圆底烧瓶中,并且向所述烧瓶中加入200mL无水脱气甲苯,获得黄色浆液。向40mL小瓶中加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.3g, 0.3mmol)、 $\text{P}(\text{t}^\text{Bu})_3$ (0.14g, 0.7mmol)和15mL无水甲苯,并且使其在手套箱中搅拌。十分钟后,将其内容物加入到所述反应烧瓶中。再搅拌十分钟后,在氮气氛下将叔丁醇钠(7.9g, 81.8mmol)分批加入到反应烧瓶中,并且将反应在80°C砂浴中加热过夜。CI-LCMS表明反应没有进行完全,因此将反应冷却,并且向其中加入另一批 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.25g, 1.4mmol)和 $\text{P}(\text{t}^\text{Bu})_3$ (0.55g, 2.7mmol),并且持续搅拌过夜。反应混合物过滤通过2+2"二氧化硅+硅藻土滤塞,并且用甲苯和DCM洗涤,直至流过的液流变澄清。减压浓缩滤液,获得深黄色油,其在静置下生成黄色粉末。过滤收集粉末,并且用乙醚洗涤,获得第一批10.82g(35%)G4。核磁共振表明浓缩滤液包含G4和G5。第二批沉淀获得11.22g(36.5%)大约等量的G4和G5产物,以及特别深褐色的包含大部分G5的物质以及其它杂质。后者使用1:15DCM:己烷作为洗脱液,由硅胶层析纯化,获得3.8g(12.4%)G5(大部分)(73%)。

[0176] 实施例5

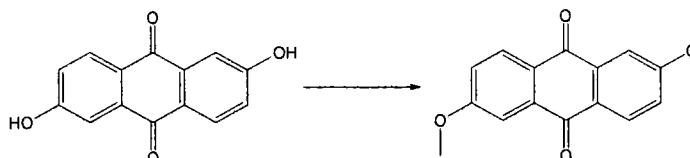
[0177] 本实施例示出了化合物G6的制备。

[0178]



[0179] 步骤 1

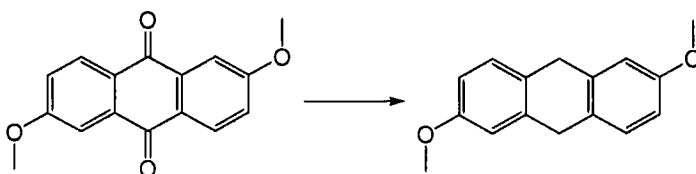
[0180]



[0181] 将 2,6-二羟基蒽醌 (50g, 0.2082mol)、碳酸钠 (35.0g, 0.3302mol) 和邻二氯苯 (800mL) 混合于配备磁力搅拌器、水冷式冷凝器的 2L 烧瓶中, 并且用氮气覆盖。在约 20 分钟内加入对甲苯磺酸甲酯 (110.0g, 0.5907mol), 并且将所述混合物在 178℃ 下加热过夜。将浆液冷却至 70℃, 并且加入到 1L 水中。将混合物过滤, 并且用水和甲醇洗涤滤饼, 并且干燥, 获得 43.8g 浅棕褐色固体, 收率 78%。

[0182] 步骤 2

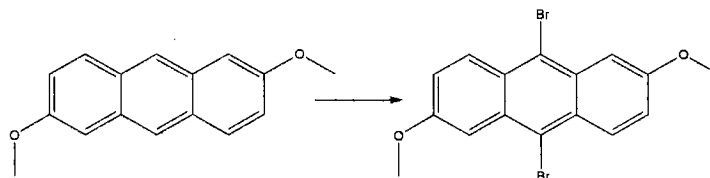
[0183]



[0184] 使得自上文步骤 1 的 2,6-二甲氧基蒽醌 (16.7g, 0.0623mol) 与 1250mL 异丙醇混合, 并且用氮气脱气 30 分钟。加入  $\text{NaBH}_4$  (49g, 1.295mol), 并且回流过夜。冷却并且蒸发溶剂, 加入 500mL 冰水, 然后分批加入 135g 浓 HCl, 直至  $\text{pH} < 2$ 。用二氯甲烷萃取含水混合物, 并且浓缩获得 13.31g 黑色固体, 将所述黑色固体预先吸附到 61g 二氧化硅上, 并且通过二氧化硅柱层析纯化, 用己烷和二氯甲烷洗脱, 然后从氯仿中重结晶, 获得 1.58g 产物。再次通过二氧化硅柱层析纯化母液物质, 另获得 1.28g 产物, 总收率 19%。

[0185] 步骤 3

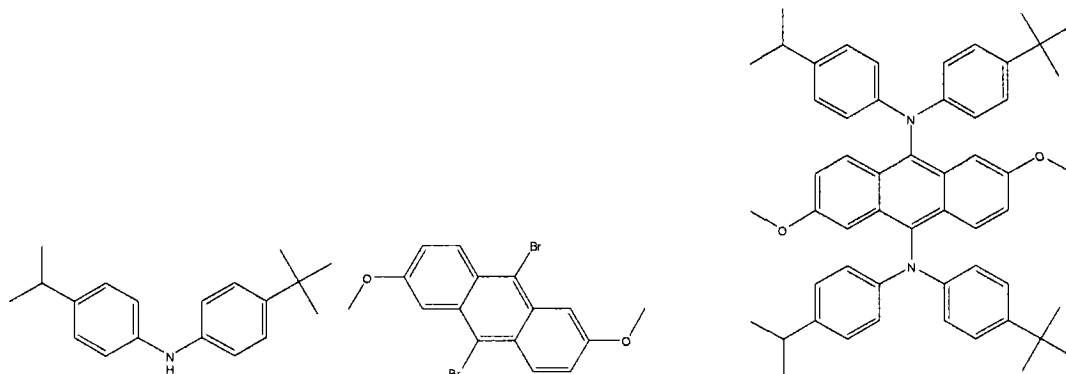
[0186]



[0187] 混合 2,6-二甲氧基蒽 (2.49g, 0.0105mol) 和 114mL 四氯化碳, 并且分批加入溴 (3.78g, 0.0237mol), 直至由核磁共振检测无变化。用 700mL 二氯甲烷稀释所述混合物, 并且用 200mL 水和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (11g, 0.0696mol) 洗涤。分离有机相, 浓缩并且通过柱层析纯化。较纯的物质总计 0.3g, 收率 7%, 但是杂质需要进一步纯化, 总计 2.18g, 粗收率 45%。

[0188] 步骤 4

[0189]



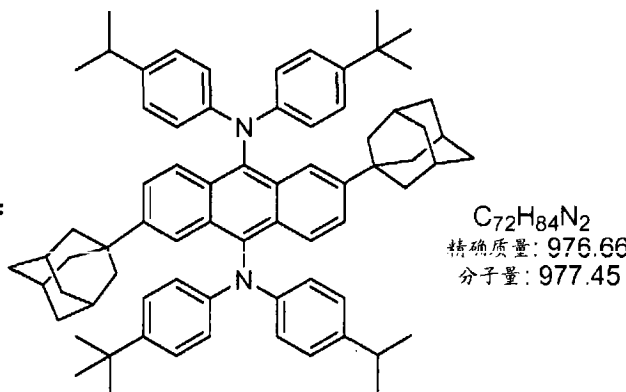
[0190] 混合 4-叔丁基-4'-异丙基二苯胺 (0.421g, 0.0016mol)、2,6-二甲氧基-9,10-二溴蒽 (0.2495g, 0.00063mol)、 $\text{Pd}_2\text{DBA}_3$  (0.0419g, 0.0457mmol)、三叔丁基膦 (0.0185g, 0.0914mmol)、叔丁醇钠 (0.1211g, 1.26mmol) 和 8mL 甲苯。在 95℃ 下反应 50 小时。在碱性氧化铝上通过柱层析纯化, 然后用乙腈使其从二氯甲烷中沉淀出来, 获得 100mg 纯物质, 收率 20%。

#### [0191] 实施例 6

[0192] 本实施例示出了化合物 G7 和 G8 的制备。

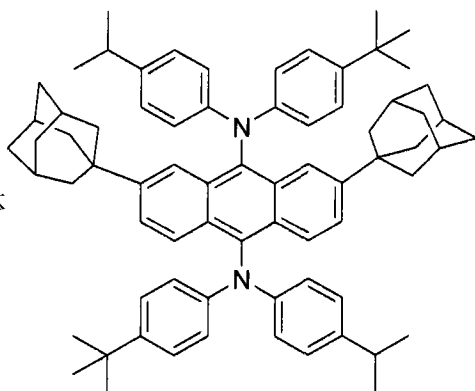
[0193] 以与上文 G4 和 G5 那些制备方法相类似的方式, 制备双-1-金刚烷基蒽的两种异构体, 使用 1-金刚烷醇替代 1-甲基环己醇。通过在溴化步骤之前分离出初始烷基化产物, 可实现 G7 与 G8 异构体的最佳分离。2,7-双-1-金刚烷基蒽 (获得 G8 的异构体) 是更稳定的物质, 因此可在此阶段用甲苯萃取, 残留 2,6-异构体, 并且获得 2,7-异构体溶液。随后将分离出的固体从二氯甲烷中重结晶, 进一步纯化每种单独的异构体。最终 G7 和 G8 物质均很好的溶于甲苯中, 并且在器件评定前通过升华进一步纯化。1-H 核磁共振光谱确认单独的物质, 并且证实它们的异构体指认:

[0194] 2,6-异构体:



[0195] (G7)

[0196] 2,7-异构体

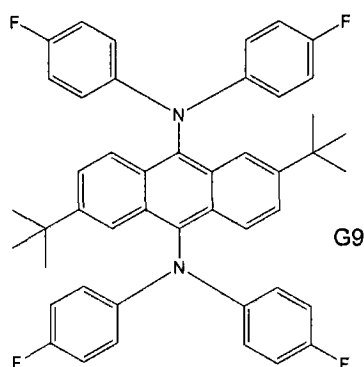


[0197] (G8)

[0198] 实施例 7

[0199] 本实施例示出了化合物 G9 的制备。

[0200]

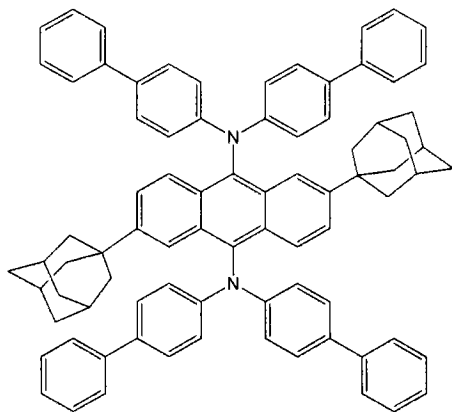


[0201] 在氮气手套箱中,将 2.25g 9,10-二溴-2,6-二叔丁基蒽 (5mM) 和 2.25g (11mM) 胺 2 混于 25mL 甲苯中。混合 0.5g Pd<sub>2</sub>DBA<sub>3</sub> (0.5mM)、0.20g 三叔丁基膦 (1mM) 和 1.0g t-BuONa (20mM), 并且溶于 10mL 甲苯中。然后将两种溶液混合, 并且在 80°C 手套箱中加热 1h, 然后在氮气氛下温和加热 (约 50°C) 过夜。所述混合溶液立即变为暗紫色, 但是当达到 80°C 时, 其为深黄褐色。将溶液冷却, 从手套箱中移出, 并且过滤通过矾土滤塞, 用二氯甲烷洗提。浅黄色滤液的 TLC 显示亮绿色光致发光点。在硅酸镁载体上进一步纯化, 用二氯甲烷洗脱, 收集亮黄色溶液 (在室内光线下具有可见的绿色光致发光), 其在加入甲醇并且静置 o/n 时结晶。最后通过加入甲醇重结晶, 获得约 2.5g 亮黄色晶体。由 <sup>1</sup>H 核磁共振确认黄色固体为所需化合物 (用少量甲苯润湿), 然后在器件评定前由梯度升华进一步纯化。

[0202] 实施例 8

[0203] 本实施例示出了化合物 G10 的制备。

[0204]

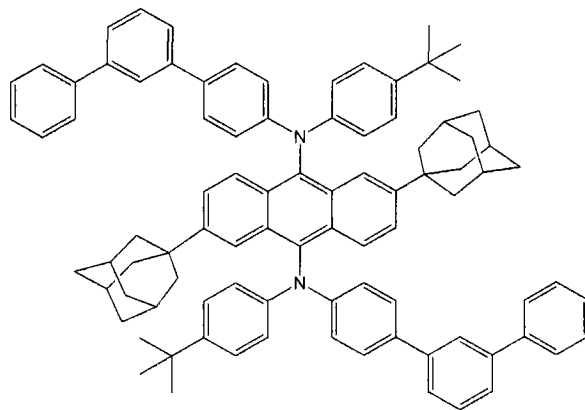


[0205] 在氮气手套箱中,将 0.94g 9,10-二溴-2,6-二(1-金刚烷基)蒽(1.5mM)(参见上文实施例 6)和 1.0g(3.1mM)胺 3 混于 10mL 甲苯中。混合 0.15g  $\text{Pd}_2\text{DBA}_3$ (0.15mM)、0.06g 三叔丁基膦(0.3mM)和 0.32gt-BuONa(3.3mM),并且溶于 10mL 甲苯中。然后将两种溶液混合,并且在 80°C 手套箱中加热 1h,然后在氮气氛下温和加热(约 50°C)过夜。所述混合溶液立即变为暗紫色,但是当达到 80°C 时,其为深黄褐色。将溶液冷却,从手套箱中移出,并且过滤通过矾土滤塞,用二氯甲烷洗提。浅黄色滤液的 TLC 显示亮绿色光致发光点。在硅酸镁载体上进一步纯化,用二氯甲烷洗脱,收集亮黄色溶液(在室内光线下具有可见的绿色光致发光),其在加入甲醇并且静置 o/n 时结晶。最后从甲苯中重结晶获得约 1.1g 亮黄色晶体。由  $^1\text{H}$  核磁共振确认黄色固体为所需化合物(用少量甲苯润湿),然后在器件评定前由梯度升华进一步纯化。

[0206] 实施例 9

[0207] 本实施例示出了化合物 G11 的制备。

[0208]



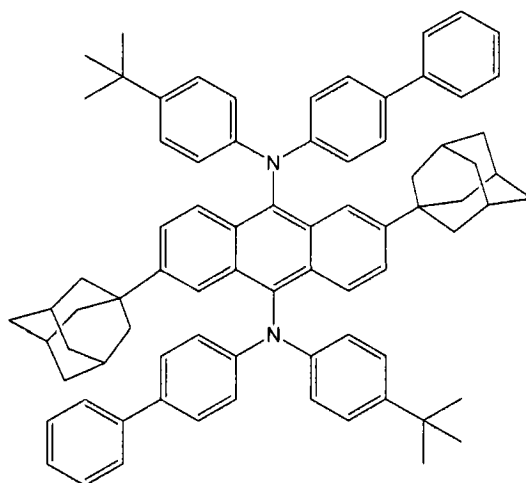
[0209] 在氮气手套箱中,将 3.02g 9,10-二溴-2,6-二(1-金刚烷基)蒽(5mM)(参见上文实施例 6)和 3.85g(11mM)胺 4 混于 25mL 甲苯中。混合 0.5g  $\text{Pd}_2\text{DBA}_3$ (0.5mM)、0.20g 三叔丁基膦(1mM)和 1.0g t-BuONa(20mM),并且溶于 10mL 甲苯中。然后将两种溶液混合,并且在 80°C 手套箱中加热 1h,然后在氮气氛下温和加热(约 50°C)过夜。所述混合溶液立即变为暗紫色,但是当达到 80°C 时,其为深黄褐色。将溶液冷却,从手套箱中移出,并且过滤通过矾土滤塞,用二氯甲烷洗提。深橙色滤液的 TLC 显示亮绿色光致发光点。用二氯甲烷洗脱,在硅酸镁载体上进一步纯化,然后在中性氧化铝上进一步纯化,收集亮黄色溶液(在室内光线下具有可见的绿色光致发光),其在加入甲醇并且静置 o/n 时结晶。最后通过加入甲醇重结晶,获得约 2.2g 亮黄色晶体。由  $^1\text{H}$  核磁共振确认黄色固体为所需化合物(用少量

甲苯和甲醇润湿),然后在器件评定前由梯度升华进一步纯化。

[0210] 实施例 10

[0211] 本实施例示出了化合物 G12 的制备。

[0212]



[0213] 在氮气手套箱中,将 0.25g 9,10-二溴-2,6-二(1-金刚烷基)蒽 (0.42mM) (参见上文实施例 6) 和 0.3g (1mM) 胺 5 混于 10mL 甲苯中。混合 0.04g  $\text{Pd}_2\text{DBA}_3$  (0.04mM)、0.017g 三叔丁基膦 (0.08mM) 和 0.1g t-BuONa (1mM), 并且溶于 10mL 甲苯中。然后将两种溶液混合, 并且在 80°C 手套箱中加热 1h, 然后在氮气氛下温和加热 (约 50°C) 过夜。所述混合溶液立即变为暗紫色, 但是当达到 80°C 时, 其为深黄褐色。将溶液冷却, 从手套箱中移出, 并且过滤通过矾土滤塞, 用二氯甲烷洗提。深黄色滤液的 TLC 显示亮绿色光致发光点。用二氯甲烷洗脱, 在硅酸镁载体上进一步纯化, 然后在中性氧化铝上进一步纯化, 收集亮黄色溶液 (在室内光线下具有可见的绿色光致发光), 其在加入甲醇并且静置 o/n 时结晶。最后通过加入甲醇重结晶, 获得约 0.24g 亮黄色晶体。由  $^1\text{H}$  核磁共振确认黄色固体为所需化合物 (用少量甲苯和甲醇润湿), 然后在器件评定前由梯度升华进一步纯化。

[0214] 表 2. 溶液光致发光和颜色

[0215]

化合物	溶液 PL	溶液 CIE x	溶液 CIE y
对照物	528.5	0.306	0.662
G1	532	0.327	0.650
G2	528.5	0.305	0.664
G3	524.5	0.289	0.667
G4	524	0.278	0.673
G5	518.5	0.247	0.657

G6	522.5	0.280	0.659
G7	526	0.290	0.669
G8	521.5	0.265	0.658
G9	508	0.212	0.657
G10	520	0.25	0.659
G11	519	0.244	0.649
G12	518	0.247	0.657

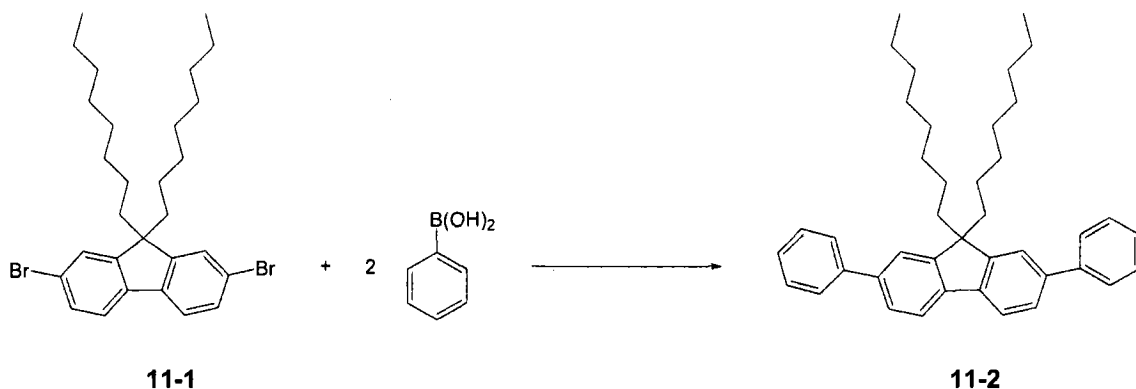
[0216] 对照物 = 2-叔丁基-N,N,N',N'-四对-甲苯基苝-9,10-二胺 PL = 光致发光最大值,以 nm 为单位

[0217] CIE x 和 y 是指根据 C.I.E. 色度坐标 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931) 的颜色坐标。

[0218] 实施例 11

[0219] 该实施例示出空穴传输材料 HT1 的制备。

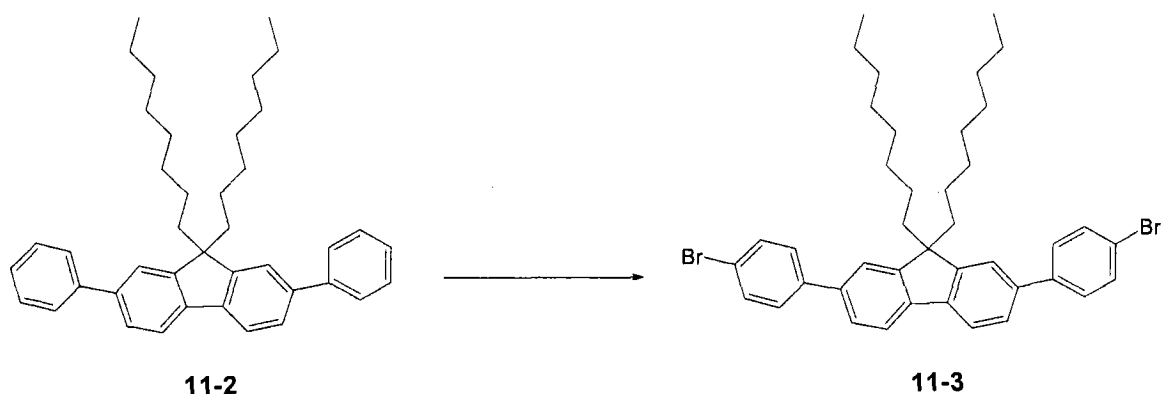
[0220]



[0221] (a) 化合物 11-2 的合成

[0222] 在氮气气氛下,将 9,9-二辛基-2,7-二溴代芴 (25.0g, 45.58mmol)、苯硼酸 (12.23g, 100.28mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.42g, 0.46mmol)、P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> (0.22g, 1.09mmol) 和 100mL 甲苯加到 250mL 圆底烧瓶中。搅拌反应混合物 5 分钟,然后分两部分加入 KF (8.74g, 150.43mmol),并将所得溶液在室温下搅拌过夜。用 500mL THF 稀释该混合物,并通过二氧化硅和硅藻土塞过滤,在减压下除去滤液中的挥发物。使用己烷作为洗脱液,通过快速硅胶柱层析纯化黄色油。所得产物为白色固体,收率 80.0% (19.8g)。结构通过 <sup>1</sup>H NMR 光谱来确认。

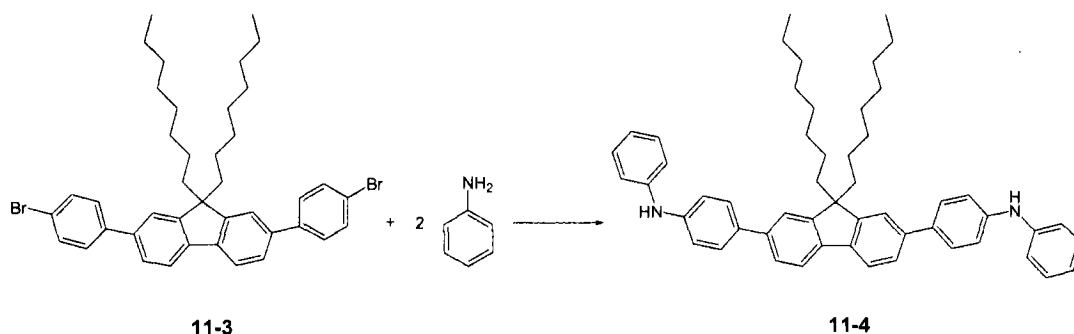
[0223]



[0224] (b) 化合物 11-3 的合成

[0225] 用氮气吹扫配有冷凝器和滴液漏斗的 250mL 三颈圆底烧瓶 30 分钟。加入 9,9-二辛基-2,7-二苯基芴 (19.8g, 36.48mmol) (上文化合物 11-2), 并且溶于 100mL 二氯甲烷中。将该透明溶液冷却到  $-10^{\circ}\text{C}$ , 再逐滴加入溴 (12.24g, 76.60mmol) 的二氯甲烷 (20mL) 溶液。将该混合物在  $0^{\circ}\text{C}$  下搅拌 1 小时, 然后将其加热至室温并搅拌过夜。加入 100mL 10% 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液, 并将反应混合物搅拌 1 小时。萃取有机层并用 100mL 二氯甲烷洗涤水层三次。将合并的有机层用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 过滤并浓缩至干燥状态。向所得油中加入丙酮, 得到白色沉淀。过滤并干燥后得到白色粉末 (13.3g, 52.2%)。结构通过  $^1\text{H NMR}$  光谱来确认。

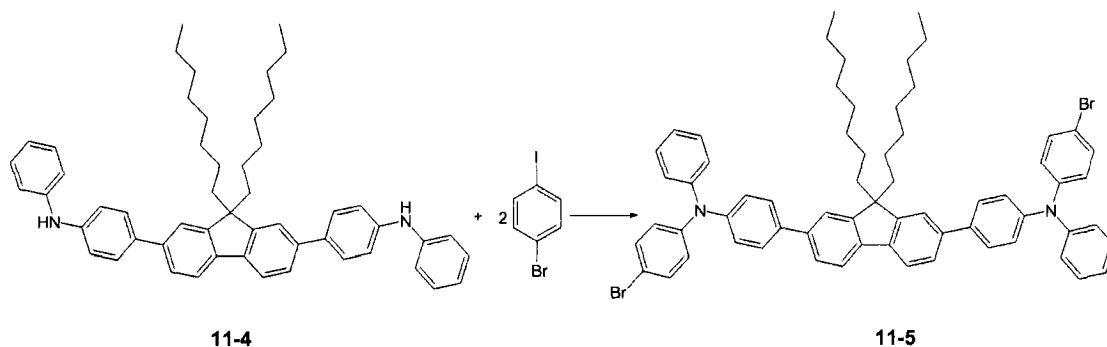
[0226]



[0227] (c) 化合物 11-4 的合成

[0228] 在氮气气氛下, 向 250mL 圆底烧瓶中加入化合物 11-3 (13.1g, 18.70mmol)、苯胺 (3.66g, 39.27mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.34g, 0.37mmol)、 $\text{P}^t\text{Bu}_3$  (0.15g, 0.75mmol) 和 100mL 甲苯。搅拌反应混合物 10 分钟, 然后加入  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  (3.68g, 38.33mmol), 并在室温下将反应混合物搅拌一天。用 3L 甲苯稀释所得的反应混合物, 并通过二氧化硅和硅藻土塞进行过滤。挥发物蒸发后, 使用 1 : 10 的乙酸乙酯 : 己烷混合物作为洗脱液, 通过快速硅胶柱层析纯化所得的深棕色油。所得产物为浅黄色粉末, 收率 50.2% (6.8g)。结构通过  $^1\text{H NMR}$  光谱来确认。

[0229]





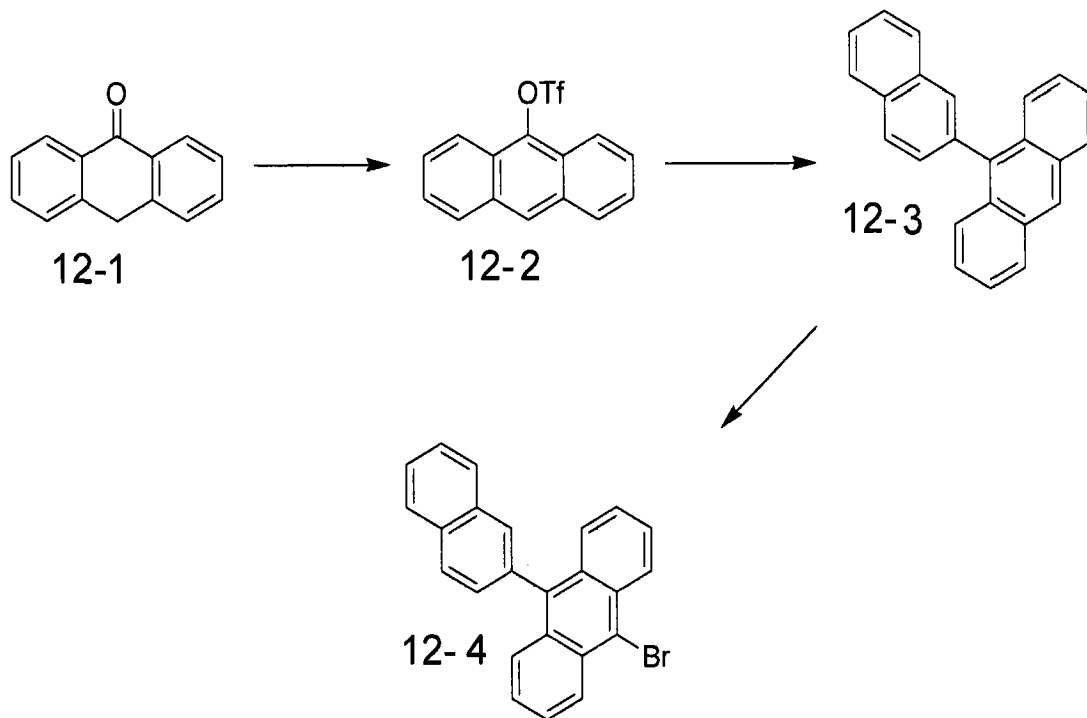
温后,在剧烈搅拌下将其缓慢倒入 250ml 甲醇中并搅拌过夜。加入 15ml 浓 HCl,并继续搅拌 1 小时。将沉淀过滤,然后加到 50ml 甲苯中,再将其缓慢倒入 500ml 甲醇中。将所得浅黄色沉淀搅拌 1 小时,然后通过过滤分离。通过层析法(二氧化硅,甲苯)和乙酸乙酯沉淀法进一步纯化该固体。在真空下干燥所得物质后,以 80% (0.64g) 的收率分离得到浅黄色聚合物。GPC(THF, 室温): $M_n = 80,147$ ;  $M_w = 262,659$ ;  $M_w/M_n = 2.98$ 。

[0237] 实施例 12

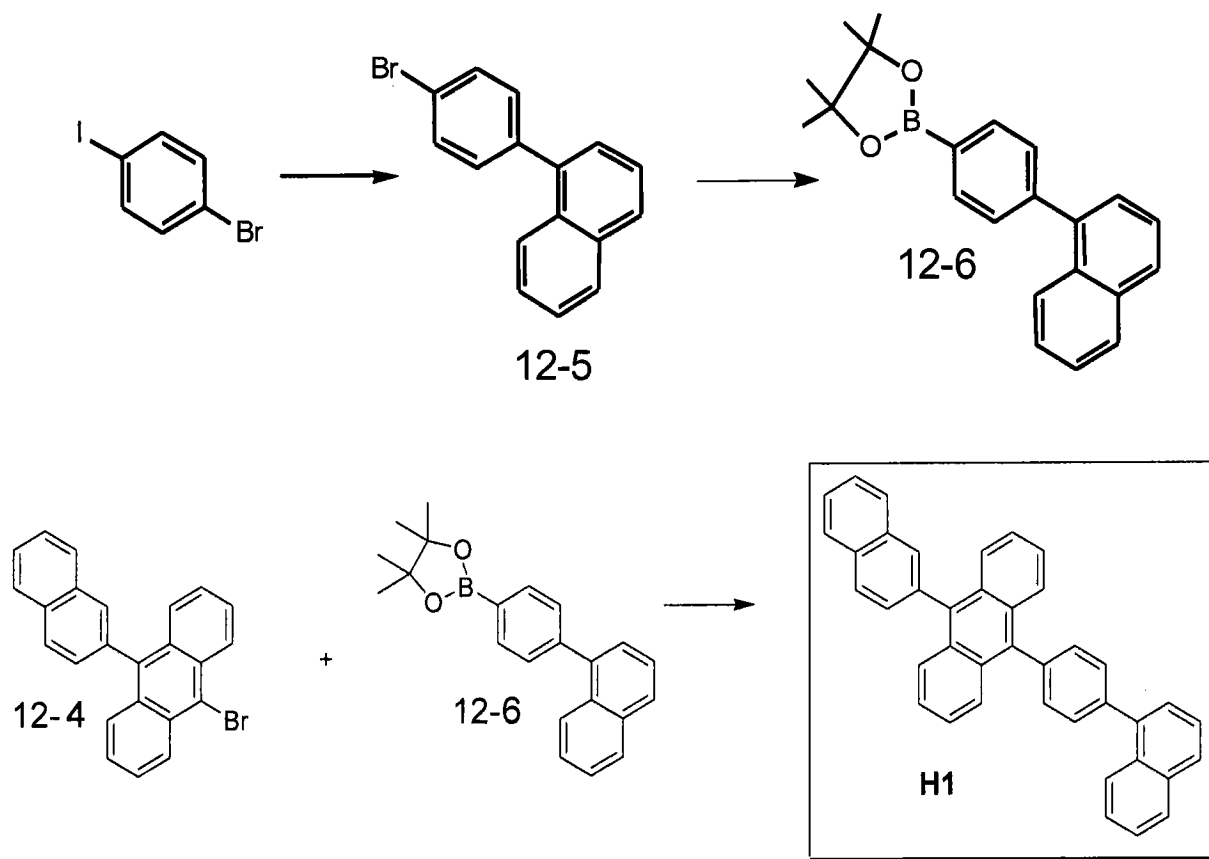
[0238] 本实施例示出了基质材料 H1 的制备。

[0239] 依照下列方案制备 H1:

[0240]



[0241]

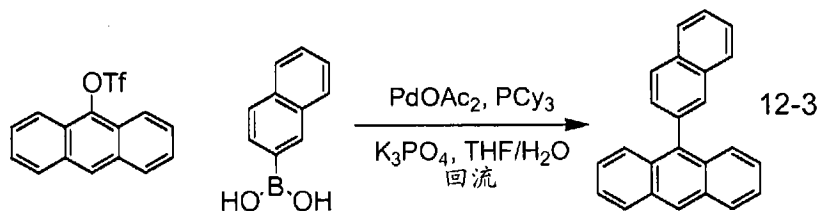


[0242] (a) 化合物 12-2 的合成

[0243] 依照 US 专利公布 2005/0245752 中的方法合成化合物 12-22。

[0244] (b) 化合物 12-3 的合成

[0245]



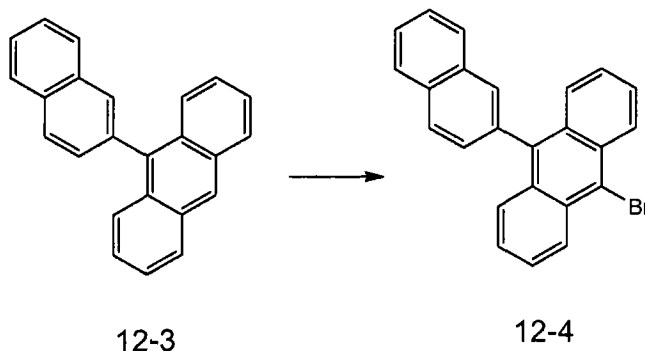
[0246]	化合物	量 (g)	量 (mol)	MW(g/mol)	相对当量
[0247]	蒽-9-基三氟甲磺酸盐	10.0	0.0306	326.29	1.00
[0248]	萘-2-基-硼酸	6.33	0.0368	171.99	1.20
[0249]	磷酸三钾	29.2	0.137	212.27	4.5
[0250]	乙酸钯 (II)	0.687	0.00306	224.51	0.10
[0251]	三环己基膦	0.858	0.00306	280.43	0.10
[0252]	四氢呋喃	75mL			
[0253]	水	45mL	18.02		
[0254]	9-(萘-2-基)蒽	9.31 (理论值)	0.0306	304.38	1.00

[0255] 在填充氮气的手套箱中,将所有固体试剂和 THF 于 200mL 配备搅拌棒的 Kjeldahl 反应烧瓶中进行混合。在从干燥箱中移出后,用氮气吹扫反应混合物,并且通过注射器加入脱水水。然后加上冷凝器,并且将反应回流 24 小时。实施 TLC,显示不存在蒽-9-基三氟甲

磺酸盐原料。冷却后,分离有机层,并且用 DCM 萃取水层。将有机组分合并,并且减压移除溶剂。使用 Aldrich 中性氧化铝和 5% DCM 的己烷溶液,通过柱层析纯化所得粗固体。将溶剂极性逐渐增至 50% DCM。移除溶剂,获得 4.08g 白色固体(收率 43.8%)。产物通过  $^1\text{H-NMR}$  分析确证。

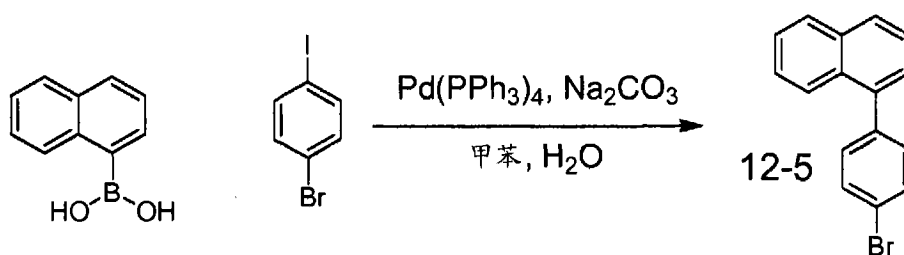
[0256] (c) 化合物 12-4 的合成

[0257]



[0258] (d) 化合物 12-5 的合成

[0259]



[0260]

化合物	量 (g)	量 (mol)	MW (g/mol)	相对当量
萘-1-基-1-硼酸	14.20	0.0826	171.99	1.00
1-溴-4-碘苯	25.8	0.0912	282.9	1.10
四(三苯基膦)合钯(0)	1.2	0.00138	1155.56	0.0126

[0261]

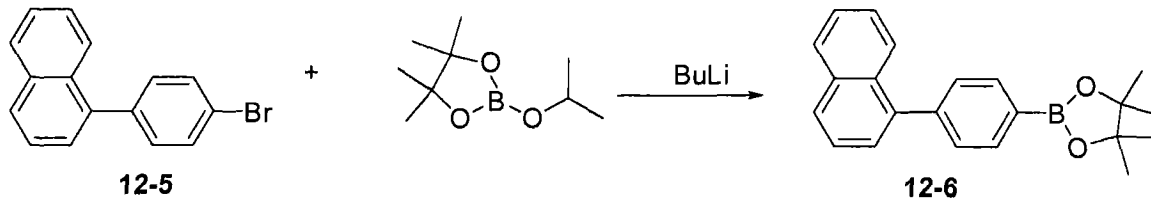
碳酸钠	25.4	0.24	105.99	2.90
甲苯	200mL			
水	120mL			
1-(4-溴苯基)萘	23.4(理论值)	0.0826	283.16	1.00

[0262] 在填充氮气的手套箱中,将所有试剂和甲苯混于 500mL 配备搅拌棒的圆底烧瓶中。在从干燥箱中移出后,用氮气吹扫反应混合物,并且通过注射器加入脱气水。然后配备冷凝器,并且将反应回流 15 小时。实施 TLC,显示反应完全。将反应混合物冷却至室温。分

离有机层,并且用 DCM 萃取水层。合并有机组分,并且减压移除溶剂,获得粘稠的油。使用硅胶和 10% DCM/ 己烷,通过柱层析纯化粗料。移除溶剂,获得 20g (85% 收率) 澄清粘稠的油。产物通过  $^1\text{H-NMR}$  分析确证。

[0263] (e) 化合物 12-6 的合成

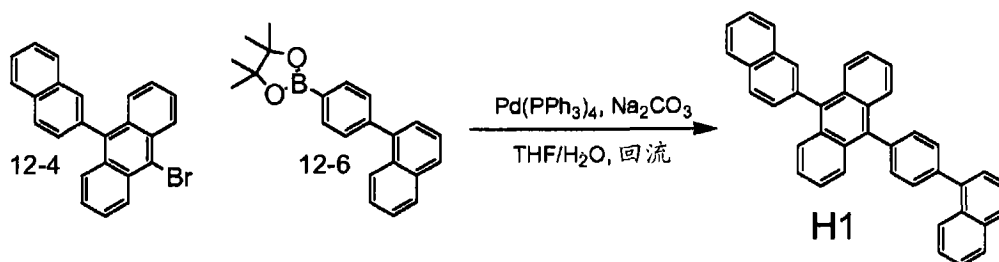
[0264]



[0265] 在  $-78^\circ\text{C}$  (干冰 / 丙酮) 下,向溶有 1-(4-溴苯基)萘 (40g) 的无水 THF (800mL) 溶液中,缓慢加入 nBuLi (1.6M 己烷溶液,130mL)。反应混合物变成褐色,并且在  $-78^\circ\text{C}$  下搅拌 10 分钟,接着升温,再搅拌 10 分钟,然后冷却回至  $-78^\circ\text{C}$ 。向其中加入二氧杂环戊硼烷 (42.8mL),并且将反应在此温度下搅拌 0.5h,之后升温至室温,并且搅拌 1 小时。然后将水加入到反应混合物中,用  $\text{Et}_2\text{O}$  充分萃取。用无水硫酸镁干燥有机层,并且过滤。减压移除溶剂,并且将水加入到此浓溶液中,生成白色固体并且过滤。将粗产物在甲苯中重结晶,真空干燥,获得 25g 12-6,为白色固体。

[0266] (f) H1 的合成

[0267]



[0268]

化合物	量 (g)	量 (mol)	MW (g/mol)	相对当量
10-溴-9-(萘-7-基)蒽	1.00	0.00261	383.28	1.00
4,4,5,5-四甲基-2-(4-(萘-4-基)苯基)-1,3,2-二氧杂环戊硼烷	0.95	0.0029	330.23	1.10
四(三苯基膦)合钯(0)	0.15	0.00013	1155.56	0.05
碳酸钠	5.3	0.050	105.99	
THF	25mL			
水	25mL			

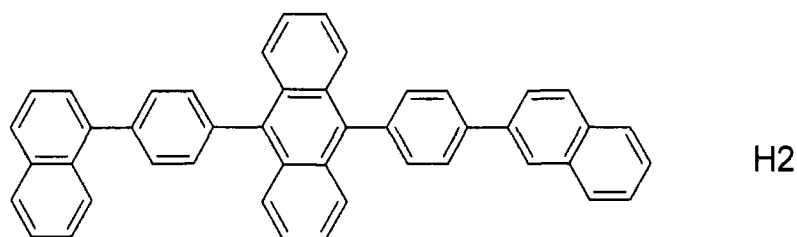
10-(4-(萘-1-基)苯基)- 9-(萘-7-基)蒽	1.32(理论值)		506.63	
---------------------------------	-----------	--	--------	--

[0269] 在填充氮气的手套箱中,将所有试剂和 THF 混于 100mL 配备搅拌棒的圆底烧瓶中。在从干燥箱中移出后,用氮气吹扫反应混合物,并且通过注射器加入脱气水。然后配备冷凝器,并且将反应回流 72 小时。实施 LC-MS,显示反应完全。将反应混合物冷却至室温。分离有机层,并且用 DCM 萃取水层。合并有机组分,并且减压移除溶剂,获得灰白色固体。使用硅胶和 DCM/己烷,通过柱层析纯化粗料。移除溶剂,获得 1g(76%收率)白色固体。使用溶液和蒸汽升华技术纯化基质 H1。

[0270] 实施例 13

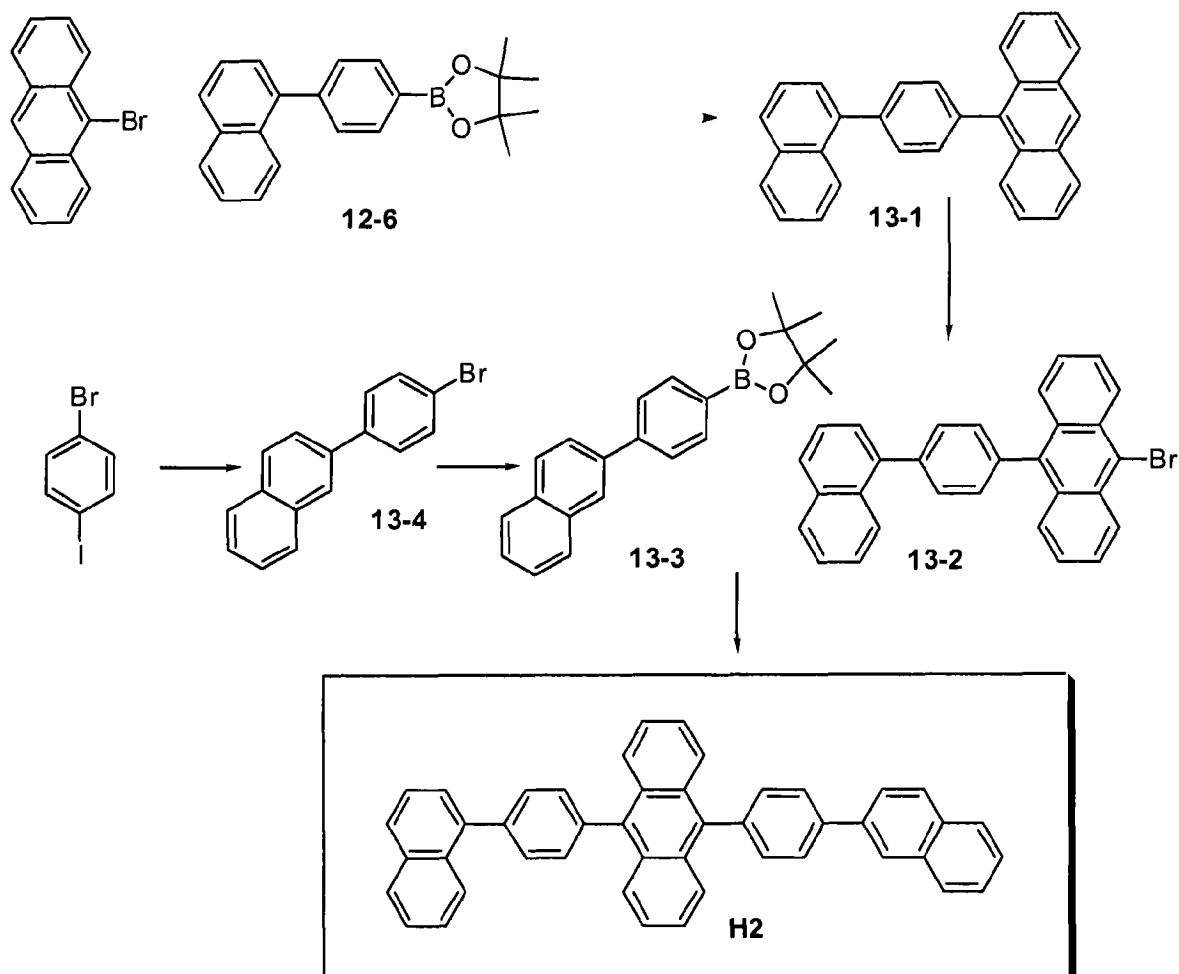
[0271] 本实施例示出基质 H2 的制备。

[0272]



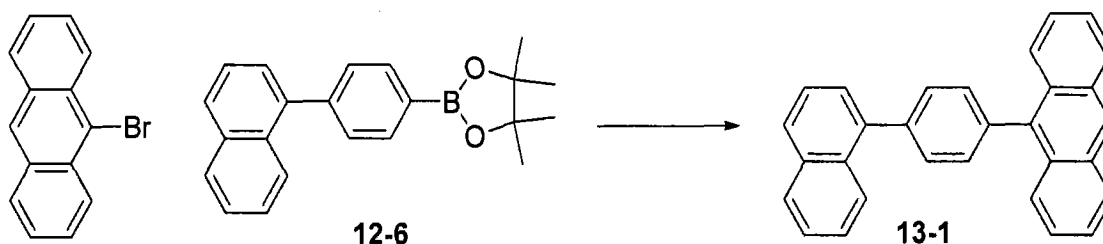
[0273] 依照下列方案,以与 H1 相类似的方式合成基质材料 H2。

[0274]



## [0275] (a) 化合物 13-1 的合成

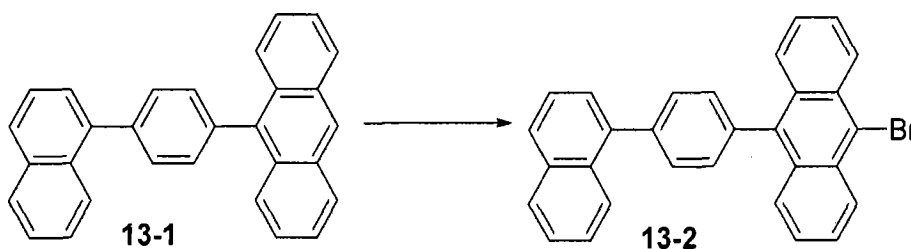
[0276]



[0277] 向 4,4,5,5-四甲基-2-(4-萘-1-基苯基[1,3,2]二氧杂环戊硼烷) (20.7g) 和 9-溴蒽 (14.6g) 的甲苯 (300mL) 混合物中, 加入 2M 碳酸钠 (12.1g, 溶于 57mL 水中), 然后加入相转移试剂 Aliquat336 (2.4g)。用氮气将所述混合物鼓泡 15 分钟, 之后加入四(三苯基膦)合钯(0) ( $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ ) (0.69g), 并且在氮气氛下, 将反应在  $90^\circ\text{C}$  (油浴) 下加热一天。然后将反应混合物冷却至室温, 用乙醚萃取。真空移除有机溶剂, 并且用己烷洗涤粗产物, 使用己烷: THF (1 : 1.5) 作为洗脱液, 用短硅酸镁柱纯化。获得 17g 所需化合物, 为白色固体。

## [0278] (b) 化合物 13-2 的合成

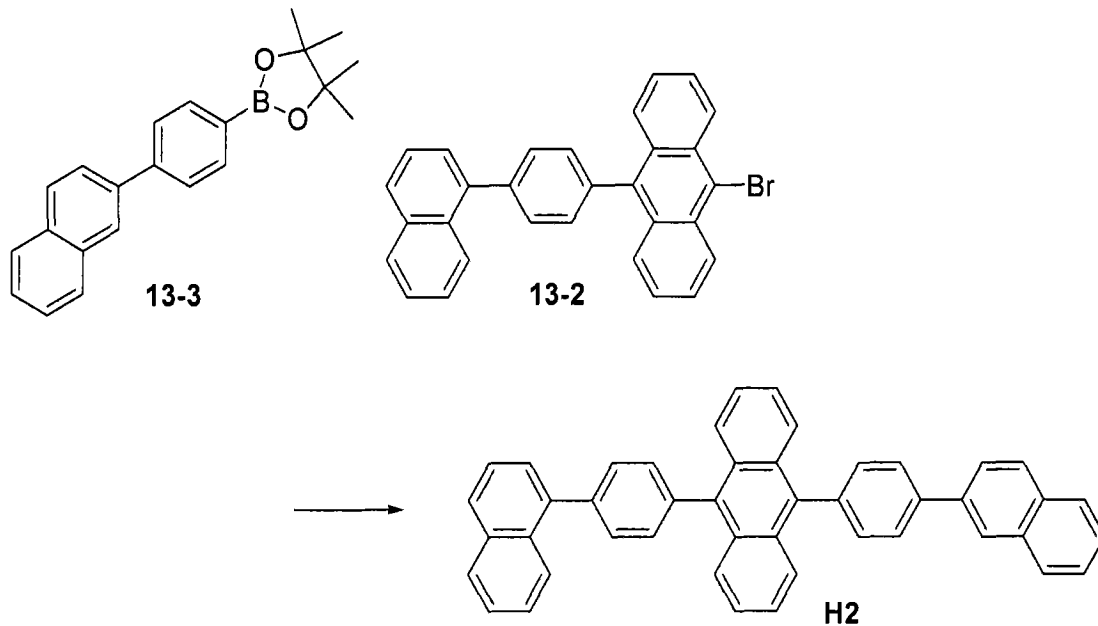
[0279]



[0280] 在 3 颈圆底烧瓶中, 将 9-(4-(萘-1-基苯基)蒽) (15g, 40mmol) 溶于二氯甲烷 (500ml) 中, 并且在 1 小时期间内, 经由滴液漏斗缓慢加入溴 (7g,  $d_3$ : 1.2g/mL, FW159.81, 44mmol)。然后用氮气吹扫反应混合物以移除 HBr, 并且使反应在室温下搅拌过夜。然后用水萃取反应混合物, 用  $\text{MgSO}_4$  干燥, 并且通过硅酸镁过滤。真空移除溶剂, 并且收集黄色固体, 将所述固体用己烷洗涤并且干燥, 获得 16g 黄色固体, 为所需化合物。

## [0281] (c) 化合物 H2 的合成

[0282]



[0283] 向 4,4,5,5-四甲基-2-(4-萘-2-基苯基)-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷 (12.6g) 和 9-溴-10-(4-萘-1-基苯基) 蒽 (16g) 的甲苯 (300mL) 混合物中, 加入 2M 碳酸钠 (7.4g, 溶于 35ml 水中), 然后加入相转移试剂 Aliquat336 (1.4g)。用氮气将所述混合物鼓泡 15 分钟, 之后加入四(三苯基膦)合钯(0) ( $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ ) (0.40g), 并且在氮气氛下, 将反应在  $90^\circ\text{C}$  (油浴) 下加热一天。然后将反应混合物冷却至室温, 用乙醚萃取, 用  $\text{MgSO}_4$  干燥, 过滤并且加入到甲醇中, 过滤并且将收集的黄色固体真空干燥。将黄色固体溶于 THF 中, 使用 THF/己烷 (1:1), 通过合成硅酸铝柱, 真空浓缩获得 10g 浅黄色固体, 通过 3-区域 ( $250^\circ\text{C}$ ,  $210^\circ\text{C}$ ,  $170^\circ\text{C}$ ) 升华 70 小时将其纯化。回收 5.6g 浅黄色固体。

[0284] 实施例 14-27

[0285] 这些实施例示出发出绿光的有机电子器件的制造和性能。

[0286] 器件制造和测试

[0287] 所述器件如下构造:

[0288] 氧化铟锡 (ITO): 100nm

[0289] 缓冲层 = 缓冲材料 1 (25nm), 其为聚吡咯和聚合的氟化磺酸的含水分散体。使用类似于已公布的美国专利申请 2005/0205860 中实施例 1 所述的步骤来制备该材料。

[0290] 空穴传输层 = 聚合物 HT1 (20nm)

[0291] 光敏层 = 13:1 基质: 掺杂剂 (48nm)

[0292] 电子传输 (ET) 层 = (20nm)

[0293] 阴极 = LiF/ 铝 (0.5/100nm)

[0294] 通过溶液工艺和热蒸发技术的组合来制造 OLED 器件。使用得自 ThinFilm Devices, Inc 的图案化氧化铟锡 (ITO) 镀膜玻璃基板。这些 ITO 基板基于涂覆有 ITO 的 Corning 1737 玻璃, 其具有 30 欧/平方的薄膜电阻和 80% 的透光率。在含水洗涤剂溶液中超声清洁图案化 ITO 基板并且用蒸馏水漂洗。随后在丙酮中超声清洁图案化 ITO, 用异丙醇漂洗并且在氮气流中干燥。

[0295] 在即将制造器件之前, 用紫外臭氧清洗机将洁净的图案化 ITO 基板处理 10 分钟。冷却之后立即在 ITO 表面上旋涂缓冲材料 1 的含水分散体并加热移除溶剂。冷却之后, 接

着用空穴传输材料的溶液旋涂所述基板,然后加热移除溶剂。冷却之后,用发射层溶液旋涂所述基板,然后加热移除溶剂。将所述基板用掩模遮盖并放入真空室。通过热蒸发沉积电子传输层,然后沉积 LiF 层。然后在真空下更换掩模并通过热蒸发来沉积铝层。将室排气,并使用玻璃封盖、干燥剂和紫外可固化环氧化物来封装所述器件。

[0296] 通过测量它们的 (1) 电流 - 电压 (I-V) 曲线、(2) 相对于电压的电致发光辐射、以及 (3) 相对于电压的电致发光光谱,来表征 OLED 样本。所有三个测试均同时进行并且由计算机控制。通过将 LED 的电致发光辐射除以运行器件所需的电流密度来确定某一电压下器件的电流效率。单位是 cd/A。功率效率为电流效率除以操作电压。单位是 lm/W。

[0297] 所用材料 (基质,掺杂剂,和 ET 材料) 示于表 3 中。器件结果示于表 4 中。为进行比较,使用对照物掺杂剂。

[0298] 对照掺杂剂 = 2-叔丁基 -N, N, N', N' - 四对甲苯蒽 -9,10- 二胺

[0299] AlQ = 三 (8- 羟基喹啉) 铝

[0300] ZrQ = 四 (8- 羟基喹啉) 锆

[0301] 表 3 :器件材料

[0302]

实施例	掺杂剂	基质	ET
对照物	对照掺杂剂	H1	AlQ
14	G1	H1	AlQ
15	G2	H1	ZrQ
16	G3	H1	ZrQ
17	G4	H1	ZrQ
18	G4	H2	ZrQ
19	G4 : G5(1 : 1)	H2	ZrQ
20	G6	H2	ZrQ
21	G7	H2	ZrQ
22	G7 : G8(1 : 1)	H2	ZrQ
23 页	G8	H2	ZrQ
24	G9	H2	ZrQ
25	G10	H2	ZrQ
26	G11	H2	ZrQ

27	G12	H2	ZrQ
----	-----	----	-----

[0303] 表 4:器件结果

[0304]

实施例	CE[cd/A]	电压 (V)	Lum. 1/2 Life[h]	EL 峰	EL CIE x	EL CIE y
对照物	15.2	4.3	135,000	530	0.310	0.644
14	13.5	4.3	143,000	532	0.314	0.640
15	20.8	4.3	132,000	528	0.294	0.651
16	22.8	4.3	140,000	525.5	0.288	0.648
17	23.2	4.3	126,000	524	0.275	0.652
18	22.5	4.2	171,000	524	0.280	0.653
19	21.4	4.6	120,000	524	0.291	0.647
20	20.7	4.3	36,500	524.5	0.290	0.635
21	19.9	4.2	106,000	526	0.287	0.651
22	23.8	4.2	223,000	527	0.291	0.651
23	21.5	4.5	165,000	527.7	0.293	0.648
24	12.3	4.6	10,700	515	0.252	0.621
25	19.3	4.3	250,000	526	0.299	0.646
26	17.7	4.3	14,000	528	0.291	0.645
27	17.2	4.3	205,000	528	0.295	0.645

[0305] \* 所有数据均在 1000 尼特下, CE = 电流效率; Lum. 1/2Life = 达到初始亮度 1/2 的时间, 以小时为单位; CIE x 和 y 是指根据 C. I. E. 色度坐标 (CommisionInternationale de L' Eclairage, 1931) 的颜色坐标

[0306] 应注意的是, 并不是所有的上文一般性描述或实施例中所描述的行为都是必须的, 一部分具体行为不是必需的, 并且除了所描述的那些以外, 还可实施一个或多个其他行为。此外, 所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0307] 在上述说明书中, 已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而, 本领域的普通技术人员认识到, 在不脱离如下所附权利要求中的本发明范围的情况下, 可进行各种修改和

变化。因此,说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的,并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0308] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其他优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0309] 本文规定的各种范围内的数值的使用均表示近似值,如同所述范围内的最大值和最小值前均有“约”字一样。这样,在所述范围之上或之下的微小变化值均可用于获得与这些范围内的值基本上相同的结果。而且,这些范围的公开还旨在作为包括介于最小和最大平均值之间的每个值的连续范围,当一个值的某些组分与不同值的那些混合时,其包括可产生结果的部分值。当公开更宽的和更窄的范围时,在本发明的期望内,使来自一个范围的最小值与来自另一个范围的最大值匹配,反之亦然。

[0310] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。

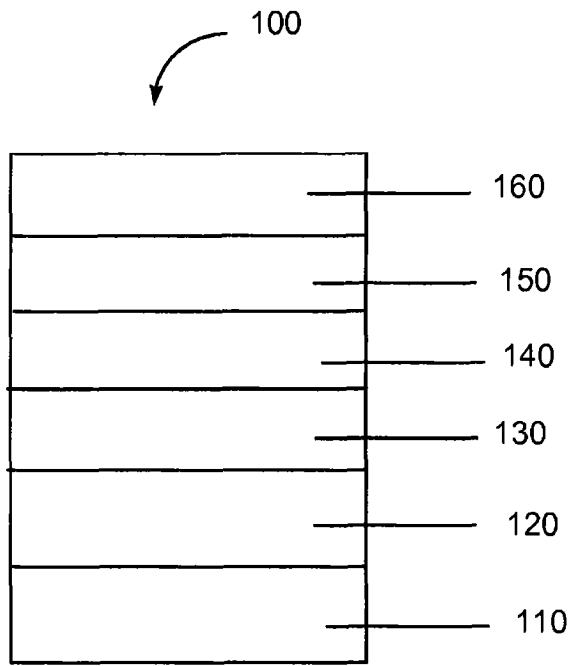
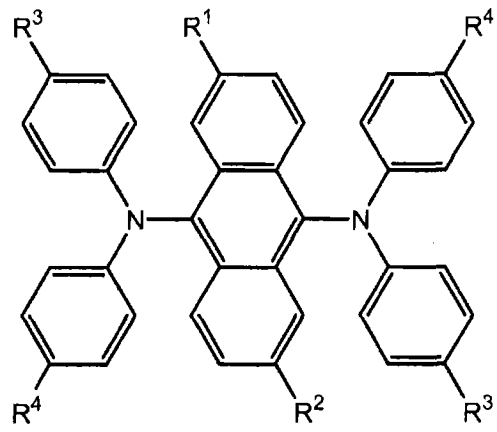
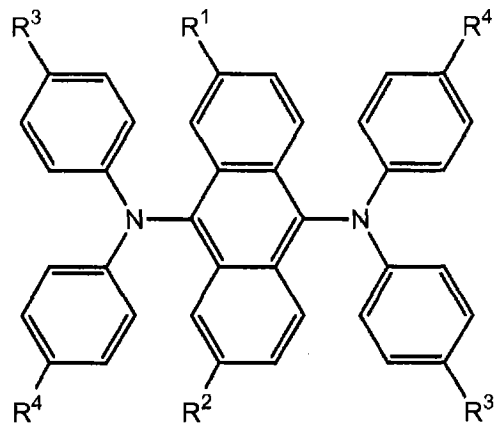


图 1



式 I



式 II