



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977917 A

(43) 申请公布日 2011.02.16

(21) 申请号 200880127215.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.12.19

C07F 7/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09K 11/59 (2006.01)

61/015650 2007.12.20 US

H05B 33/14 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.08.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/068118 2008.12.19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/080796 EN 2009.07.02

(71) 申请人 佐治亚科技研究公司

地址 美国佐治亚州

(72) 发明人 A·哈耶克 X·詹 S·马德

B·基佩伦 B·多默克 A·哈尔迪

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段家荣 李炳爱

权利要求书 5 页 说明书 20 页 附图 9 页

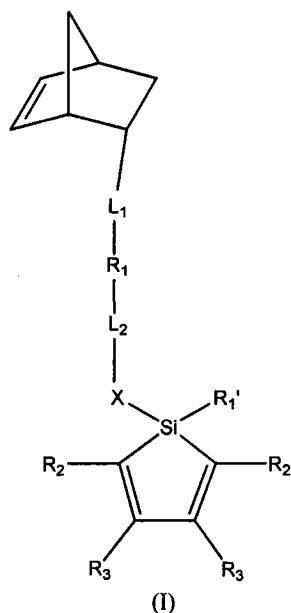
(54) 发明名称

用于有机发光二极管装置的基于噻咯的单体类以及聚合物类

(57) 摘要

本发明总体上涉及有机电致发光降冰片烯-噻咯单体、聚(降冰片烯)均聚物、以及聚(降冰片烯)共聚物,它们包括功能化的芳基和烷基的噻咯侧链,这些侧链具有良好的主体特征和溶液可加工性,并且涉及包括这些化合物的电子传输和/或空穴阻挡层以及发光层、有机电子装置以及物质组合物。

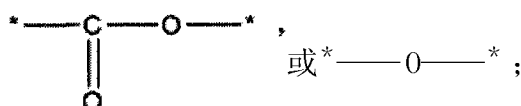
1. 由以下化学式 (I) 代表的化合物：



其中：

X 是芳烃二基或烷二基，它们各自是具有 C_{1-20} 的碳链长度的直链、支链或环状的；

L_1 和 L_2 独立地缺失或代表



R_1 缺失或代表烷二基、烯二基、炔二基、或芳烃二基，它们各自是具有 C_{1-20} 的碳链长度的直链、支链或环状的；

$L_1-R_1-L_2$ 作为整体是到该降冰片烯单体的连接，并且通过在该酯上的碳或氧原子、或者通过该醚氧原子来附接；

其中当 L_1 和 L_2 缺失时，则在 R_1 和 X 一起的碳原子数目不能形成直链的戊烷二基；

R_1' 是芳基；并且

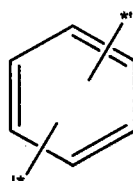
R_2 和 R_3 是芳基。

2. 如权利要求 1 所述的降冰片烯-噻咯化合物，其中 R_1 是烷二基。

3. 如权利要求 1 所述的化合物，其中 R_1 是亚甲基二基、亚乙基二基、亚丙基二基、亚丁基二基、亚戊基二基、亚己基二基、亚庚基二基、亚辛基二基、亚壬基二基、亚癸基二基或亚十二碳基二基。

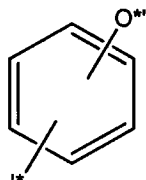
4. 如权利要求 1 所述的化合物，其中 X 是芳烃二基。

5. 如权利要求 4 所述的化合物，其中 X 是



并且是在由 *' 所表示的位置连接到该噻咯、 L_1 、 R_1 、 L_2 或降冰片烯上。

6. 如权利要求 4 所述的化合物，其中 X 是



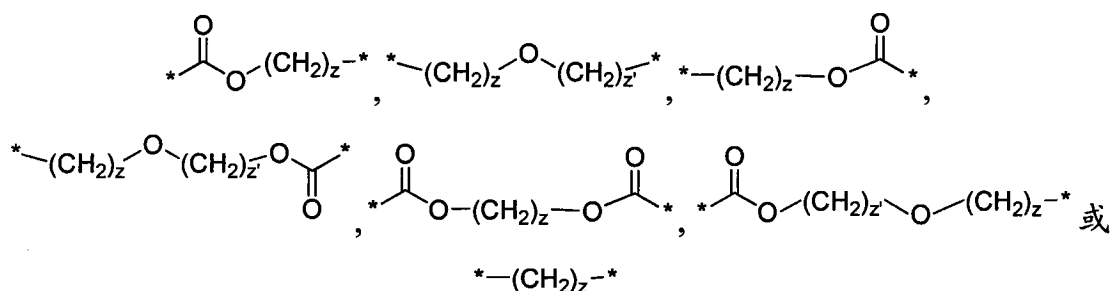
并且是在由 *' 所表示的位置连接到该噻咯、 L_1 、 R_1 、 L_2 或降冰片烯上。

7. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中 X 是 C_{1-11} 烷二基。

8. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中 X 是亚甲基二基、亚乙基二基、亚丙基二基、亚丁基二基、亚戊基二基、亚己基二基、亚庚基二基、亚辛基二基、亚壬基二基、亚癸基二基或亚十二碳基二基。

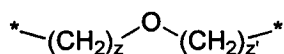
9. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中存在 L_1 或 L_2 中的至少一个。

10. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中 L_1 - R_1 - L_2 作为整体是



其中 z 和 z' 是独立选择的整数 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。

11. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中 L_1 - R_1 - L_2 作为整体是



其中 z 和 z' 是独立选择的整数 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。

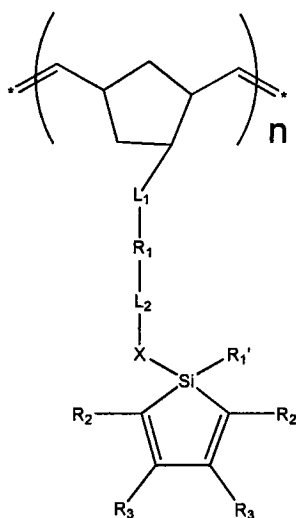
12. 如权利要求 1 所述的降冰片烯-噻咯化合物, 其中 R_1' 是苯基。

13. 如权利要求 12 所述的化合物, 其中 R_1' 被 C_{1-11} 烷基或烷氧基的基团所取代。

14. 如权利要求 1 所述的降冰片烯-噻咯化合物, 其中 R_2 和 R_3 均是苯基。

15. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中 R_2 和 R_3 是由 C_{1-11} 烷基或烷氧基的基团所取代的苯基。

16. 由以下化学式 (II) 代表的化合物:

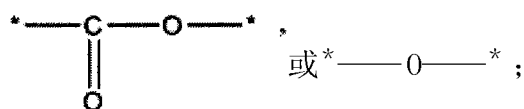


(II)

其中：

X 是芳烃二基或烷二基，它们各自是具有 C_{1-20} 的碳链长度的直链、支链或环状的；

L_1 和 L_2 独立地缺失、或代表



R_1 缺失或代表烷二基、烯二基、炔二基或芳烃二基，它们各自是具有 C_{1-20} 的碳链长度的直链、支链或环状的；

$L_1-R_1-L_2$ 作为整体是到该降冰片烯聚合物上的连接，并且通过在酯上的碳或氧原子，或者通过醚氧原子进行联接；

R_1' 是芳基；

R_2 和 R_3 是芳基；并且

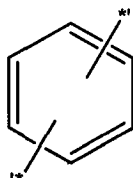
n 是从大约 1 到大约 2,000 的整数。

17. 如权利要求 16 所述的化合物，其中 R_1 是烷二基。

18. 如权利要求 16 所述的化合物，其中 R_1 是亚甲基二基、亚乙基二基、亚丙基二基、亚丁基二基、亚戊基二基、亚己基二基、亚庚基二基、亚辛基二基、亚壬基二基、亚癸基二基或亚十二碳基二基。

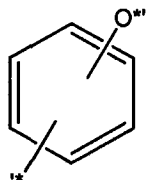
19. 如权利要求 16 所述的化合物，其中 X 是芳烃二基。

20. 如权利要求 16 所述的化合物，其中 X 是



并且是在由 *' 所表示的位置连接到该噻咯、 L_1 、 R_1 、 L_2 或降冰片烯上。

21. 如权利要求 16 所述的化合物，其中 X 是



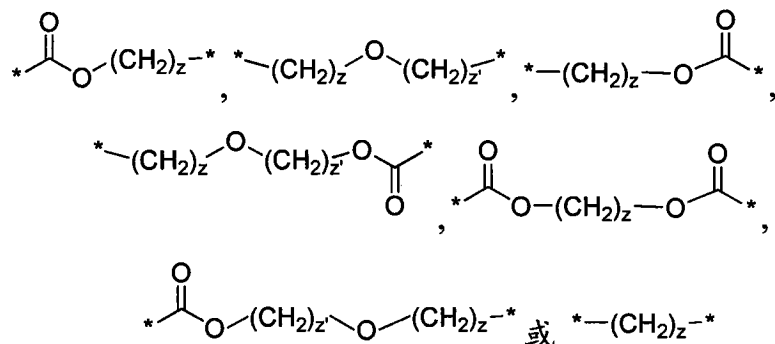
并且是在由 *' 所表示的位置连接到该噻咯、 L_1 、 R_1 、 L_2 或降冰片烯上。

22. 如权利要求 16 所述的化合物, 其中 X 是 C_{1-11} 的烷二基。

23. 如权利要求 16 所述的化合物, 其中 X 是亚甲基二基、亚乙基二基、亚丙基二基、亚丁基二基、亚戊基二基、亚己基二基、亚庚基二基、亚辛基二基、亚壬基二基、亚癸基二基或亚十二碳基二基。

24. 如权利要求 16 所述的化合物, 其中存在 L_1 或 L_2 中的至少一个。

25. 如权利要求 16 所述的化合物, 其中 L_1 - R_1 - L_2 作为整体是



其中 z 和 z' 是独立选择的整数 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。

26. 如权利要求 16 所述的化合物, 其中 L_1 - R_1 - L_2 作为整体是 $*-(\text{CH}_2)_z-\text{O}-(\text{CH}_2)_{z'}-*$, 其中 z 和 z' 是独立选择的整数 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、或 12。

27. 如权利要求 16 所述的化合物, 其中 R_1' 是苯基。

28. 如权利要求 16 所述的化合物, 其中 R_1' 是由 C_{1-11} 的烷基或烷氧基的基团所取代的苯基。

29. 如权利要求 16 所述的化合物, 其中 R_2 和 R_3 均是苯基。

30. 如权利要求 16 所述的化合物, 其中 R_2 和 R_3 均是由 C_{1-11} 烷基或烷氧基的基团所取代的苯基。

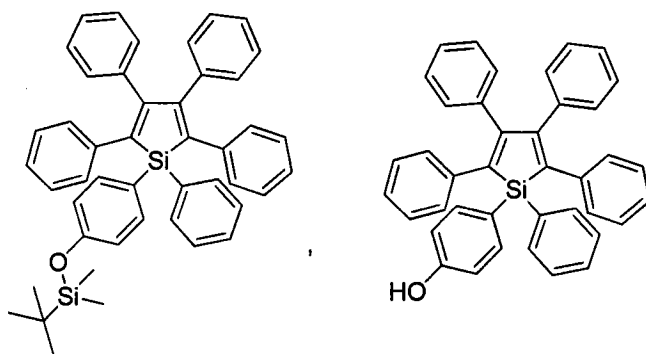
31. 如权利要求 16-30 中任一项所述的化合物, 其中 n 是 5 到 2000。

32. 装置, 包括如权利要求 1-31 所述的一种或多种化合物。

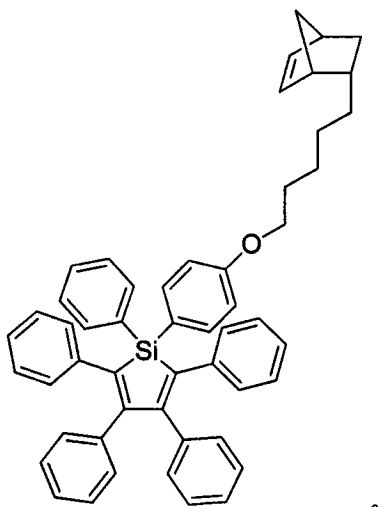
33. 装置, 包括电子传输和 / 或空穴阻挡层, 其包括如权利要求 16-31 所述的一种或多种化合物。

34. 装置的发光层, 其包括如权利要求 16-31 所述的一种或多种化合物以及磷光掺杂剂。

35. 具有以下化学式的化合物:



36. 具有以下化学式的化合物：



用于有机发光二极管装置的基于噻咯的单体类以及聚合物类

[0001] 本实用专利申请书要求的是 2007 年 12 月 20 日提交的编号 61/015,650 的美国临时专利申请的优先权,为了所有目的,其全部内容通过引用结合在此。

[0002] 关于联邦发起的研究或开发的声明

[0003] 本发明是在政府支持下进行的,来自海军研究局的拨款号 68A-1060806 的一个拨款项目。美国政府在本发明中拥有一定的权利。

技术领域

[0004] 本发明总体上涉及降冰片烯单体,聚(降冰片烯)均聚物以及聚(降冰片烯)共聚物化合物,这些化合物包含一种功能化的噻咯(silole)侧链,涉及一种电子传输层和/或空穴阻挡层和发光层、有机电子装置、有机电子装置、以及包括这些化合物的物质组合物。

[0005] 发明背景

[0006] 噻咯类或硅杂环戊二烯类具有一个独特的 $\sigma-\pi$ ($\sigma^*-\pi^*$) 共轭,该共轭显著地降低了它们的最低空余分子轨道能级(LUMO)并且增加了它们的电子亲合性。在 Luo, J 等的 Chem. Commun. 1740 (2001) 中,噻咯类显示出具有有趣的聚集诱导发光,因为它们在溶液几乎不发光,而在固态时高度发光。噻咯类聚集物的光致发光的量子产率可以与它们的分子溶解的种类相差两个数量级。由于一种噻咯溶液的光致发光随着温度的降低而增强,噻咯类还显示出冷却增强的发射。此外,与环戊二烯相比,该 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭降低了带隙,使噻咯类成为荧光材料。

[0007] 因为它们的高电子亲合性和不合激发体的聚集诱导的发光属性,在高效电致发光装置的制造中,噻咯类已经被用作电子传输和发光层。因为聚合物比起它们的小分子类似物具有加工优点,所以对将噻咯类掺合到聚合物中已经做了很多努力。这些努力包括了使用噻咯聚合物类,例如聚(2,5-噻咯)、聚(1,1-噻咯)、噻咯-噻吩共聚物类、噻咯-茈共聚物类、噻咯-呋唑共聚物类、聚(二噻吩并噻咯)、噻咯-乙炔共聚物类、噻咯-烷共聚物类、噻咯侧链聚合物类,超支化的聚噻咯类以及噻咯-芯的树枝状化合物类。在 Chen J., Kwok H. S., Tang B. Z., Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44, 2487 中,合成了一种噻咯并且评估了它们的发光特性。在该 Chen 出版物之前,含噻咯的聚合物类和共聚物类被用于一些装置应用中,例如发光二极管类、光电池类以及场效应晶体管类。Yamaguchi, S. 等 J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1998, 3693; Luo, J. 等 Chem. Commun., 2001, 1740, 和 Chen, J. 等 Chem. Mater., 2003, 15, 1535。

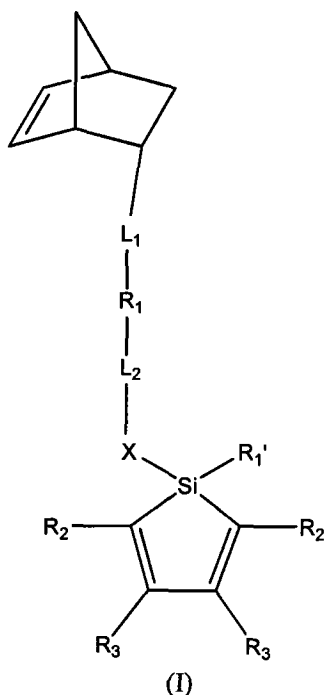
[0008] 尽管在基于噻咯的聚合物类的合成上已经做出了努力,目前还存在着对络合的聚合物结构的一种需求,这些结构在有机发光二极管(OLED)装置的制造中可以用作主体材料,并且这些结构通过溶液处理允许薄膜沉积在 OLED 装置中。我们已经合成了新颖的络合的聚合物结构,这些结构与大多数的官能团相容并且具有呈活性(嵌段共聚物类的一个必要条件)的可能性。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明的一个目标是提供一种新颖的有机电致发光降冰片烯单体类、聚(降冰片烯),或聚(降冰片烯)共聚物化合物,这些化合物包含功能化的芳基和烷基噻咯侧链,提供一种电子传输和/或空穴阻挡层,以及发光层,有机电子装置,以及含有所述化合物的物质组合物。

[0011] 根据本发明的一个或多个目的,如此处所实施和宽泛描述的,本发明在一方面涉及一种化学式(I)所代表的化合物:

[0012]

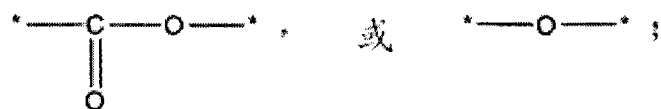


[0013] 其中:

[0014] X是芳烃二基或烷二基,它们各自是具有一个 C_{1-20} 的碳链长度的直链、支链或环状的;

[0015] L_1 和 L_2 独立地缺失,或代表

[0016]



[0017] R_1 缺失或代表烷二基、烯二基、炔二基或芳烃二基,它们各自是具有 C_{1-20} 的碳链长度的直链、支链或环状的;

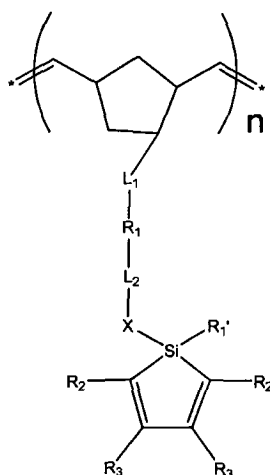
[0018] $L_1-R_1-L_2$ 作为整体是到该降冰片烯单体的一个连接,并且通过在该酯上的碳或氧原子,或者通过该醚氧原子来附接;

[0019] R_1' 是芳基;并且

[0020] R_2 和 R_3 是芳基。

[0021] 在一个第二方面,本发明涉及由化学式(II)所代表的一种化合物:

[0022]

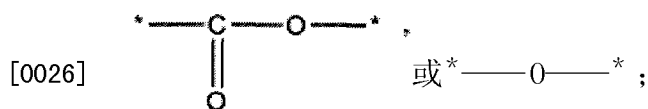


(II)

[0023] 其中：

[0024] X 是芳烃二基或烷二基，其中它们各自是具有 C₁₋₂₀ 的碳链长度的直链、支链或环状的；

[0025] L₁ 和 L₂ 独立地缺失，或代表



[0027] R₁ 缺失或代表烷二基、烯二基、炔二基或芳烃二基，其中它们各自是具有 C₁₋₂₀ 的碳链长度的直链、支链或环状的；

[0028] L₁-R₁-L₂ 一起考虑是到该降冰片烯聚合物的一个连接，并且通过在该酯上的碳或氧原子，或者通过该醚氧原子进行附接；

[0029] R₁' 是芳基；

[0030] R₂ 和 R₃ 是芳基；并且

[0031] n 是从大约 1 到大约 2,000 的一个整数。

[0032] 在一个第三方面，本发明涉及包括化学式 (I) 或 (II) 的电子传输和 / 或空穴阻挡层，以及发光层。

[0033] 在一个第四方面，本发明涉及一种用于电子传输和 / 或空穴阻挡层以及发光层的物质组合物，这些层由具有化学式 (I) 或 (II) 的一种化合物与一种磷光掺杂剂相结合而构成。

[0034] 在一个第五方面，本发明涉及一种物质组合物，该组合物包含选自下组的化合物，该组的构成为：

[0035] a) 化合物 5；

[0036] b) 化合物 6；

[0037] c) 化合物 8；

[0038] d) 化合物 AH-I-172

[0039] e) 化合物 XZ-III-43；以及

[0040] 它们的混合物。

[0041] 在还有另一个方面，本发明涉及包含一种噻咯材料的有机电子装置，该材料包括

具有化学式 (I) 或 (II) 的化合物, 以及它们的掺合物。

[0042] 优选地, 该有机电致发光装置发射红光、黄光、绿光、蓝光、白光或具有包括多重颜色峰的一个宽谱带的光。本发明的降冰片烯化合物还可以与其他聚合物掺杂以获得白色有机发光二极管。

[0043] 附图简要说明

[0044] 图 1 示出了 XZ-I-149A (参比化合物)、以及包括芳基噻咯侧链的两种新颖降冰片烯化合物 XZ-II-87 和 XZ-III-43 的化学结构。

[0045] 图 2 是 XZ-I-149A、XZ-II-87 和 XZ-III-43 在氯仿中的一个 UV 吸收光谱。

[0046] 图 3 是 XZ-I-149A、XZ-II-87 和 XZ-III-43 在氯仿中的一个发射光谱。

[0047] 图 4 是 XZ-II-87、XZ-III-43 和 XZ-149A 在薄膜中的一个 PL 谱。

[0048] 图 5 是 XZ-I-149A 的一个循环伏安图。

[0049] 图 6 是 XZ-II-87 的一个循环伏安图。

[0050] 图 7 示出了 XZ-I-149A、XZ-II-87 和 XZ-III-43 的 TGA 曲线图。

[0051] 图 8 是 XZ-I-149A 的一个 DSC 曲线图。

[0052] 图 9 是 XZ-III-43 的一个 DSC 曲线图。

[0053] 图 10 是实例 3 的一个装置构型图。

[0054] 图 11 是实例 3 的 OLED 装置的作为电压的一个函数的最大亮度和外量子效率 (EQE)。

[0055] 图 12 是实例 4 的一个飞行时间信号图。

[0056] 图 13 是实例 5 的一个装置结构图。

[0057] 图 14 是实例 5 的 OLED 装置的电致发光谱。

[0058] 图 15 是对于实例 5 的 OLED 装置的电流密度 - 电压 (J-V) 特性。

[0059] 图 16 是对于实例 5 的 OLED 装置的作为电压的一个函数的最大亮度和外量子效率 (EQE)。

[0060] 本发明详细说明

[0061] 本发明可以通过参考以下本发明的优选实施方案和对其中所包括的实例的详细说明而更容易地理解。

[0062] 在本发明的化合物、组合物、物品、装置和或方法公开和描述之前, 应理解此处所使用的术语仅是为了说明特定实施方案的目的, 而无意进行限制。

[0063] 必须注意的是, 如在本说明书和所附的权利要求书中所使用, 除非上下文另外明确指出, 单数形式“a”、“an”和“该”包括复数的指代物。因此, 例如提到“一种环状的化合物”包括多种芳香族化合物的多种混合物。

[0064] 在随后的说明书和权利要求书中, 将提及一些术语, 它们被定义为具有以下含义:

[0065] 文中经常表达的范围如“大约”一个具体值、和 / 或到“大约”另一个具体值。当表达这样一个范围时, 另一个实施方案包括从该一个具体值和 / 或到该另一个具体值。类似地, 当这些值被表达为近似值时, 通过使用先行词“大约”, 这被理解为该具体值形成了另一个实施方案。

[0066] 术语“卤素”和“卤”指的是溴、氯、氟和碘。

[0067] 术语“烷氧基”指的是一个直链的、支链的或环状的 C_{1-20} 烷基 -O, 其中该烷基基团如本文所描述可任选地被取代。

[0068] 术语“烷二基”或“烷烃二基”指的是具有从 1 到 20 个碳原子的碳链长的一个直链的、支链的或环状的 α 、 ω -烷二基, 例如甲烷二基、乙烷二基、丙烷二基和类似物。

[0069] 术语“烯二基”或“烯烃二基”指的是具有从 1 到 20 个碳原子的碳链长的一个直链的、支链的或环状的 α 、 ω -烯二基, 乙烯二基、丙烯二基、丁烷二基和类似物。

[0070] 术语“炔二基”或“炔烃二基”指的是具有从 1 到 20 个碳原子的碳链长的一个直链的、支链的或环状的 α 、 ω -炔二基, 例如乙炔二基、丙炔二基、丁炔二基和类似物。

[0071] 术语“芳烃二基”指的是一个芳香族的或杂芳香族的芳基, 其中去掉了两个氢原子以允许一个基团在去掉这两个氢原子的位置进行取代, 并且具有从 1 到 20 个碳原子的链长度。术语“芳烃二基”涵盖了以上在芳基的定义之下所描述的相同的芳香族的和杂芳香族的基团, 但是其中存在两个附接点而非一个。

[0072] 术语“烷基”指的是具有从 1 到 20 个碳原子的碳链长度的一个支链的或直链的或环状的烃基, 例如甲基、乙基、丙基、正丙基、异丙基、丁基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基、环戊基、环己基和类似基团。当被取代时, 烷基基团可以用选自 CN、 NO_2 、S、NH、OH、COO⁻ 和卤素所构成的组中的至少一个在任何可用的附接点上进行取代。当说到该烷基是用一个烷基取代时, 这可与“支链的”烷基基团互换使用。

[0073] 术语“链烯基”指的是含有 1 到 20 个碳原子以及至少一个碳碳双键的直链、支链或环状的一个烃基。一个更优选的链烯基是 C_{3-10} 链烯基。合适的链烯基基团包括丙烯基、丁烯基和环己烯基。

[0074] 术语“炔基”指的是含有从 1 到 20 个碳原子以及至少一个碳碳三键的直链、支链或环状的一个烃基。一个更优选的链烯基是 C_{3-10} 。优选的炔基基团包括丙炔基和丁炔基。

[0075] 术语“芳基”指的是用作取代基的芳族环, 例如苯基、取代的苯基和类似基团以及融合环, 例如萘基、菲基和类似基团。因此一个芳基包括具有至少 6 个原子的至少一个环。芳基上的取代基可以出现在任何位置, 即邻、间或对位上或融合到该芳族环上。更具体地说, 芳基可以用一个芳香族的或杂芳香族的基团取代或不被取代, 并且该芳香族的或杂芳香族的基团可以用一个取代基取代, 该取代基独立地选自下组, 其构成为: 一个不同的芳基、烷基类、卤素类、氟烷基类、烷氧基类和氨基类。优选的取代的芳基基团包括苯基、萘基和类似基团。术语“环状的”可以指一个芳基或者指一个环状的烷基, 例如环己基取代基。

[0076] 术语“杂芳基”指的是具有 5 或 6 个环原子的一个共轭的单环芳香烃基团, 具有 8 到 10 个原子的一个共轭的二环芳香族基团, 或具有至少 12 个原子的一个共轭的多环芳香族基团, 这些基团包括至少一个杂原子 O、S 或 N, 其中一个 C 或 N 原子是附接点, 并且其中 1 或 2 个另外的碳原子可任选地被一个选自 O 或 S 的杂原子替代, 并且其中从 1 到 3 个另外的碳原子可任选地被氮杂原子替代, 所述杂芳基可任选地如此处所描述被取代。这种类型的实例是吡咯、噁唑、噻唑和噁唑。另外的氮原子可以与该第一个氮和氧或硫一起存在, 产生例如噻二唑。合适的杂芳基化合物是呋唑、嘌呤、咪唑、嘌呤、吡啶、嘧啶、吡咯、咪唑、噻唑、噁唑、呋喃、噻吩、三唑、吡唑、异噁唑、异噻唑、吡嗪、哒嗪和三嗪。在该杂环的或杂芳基上的一个优选的取代基是在该呋唑的 3 和 6 位上用烷基基团 (例如叔丁基) 取代的一个呋

唑。术语“杂环的”可以指如以上所定义的杂芳基种类或指饱和的杂环基团。

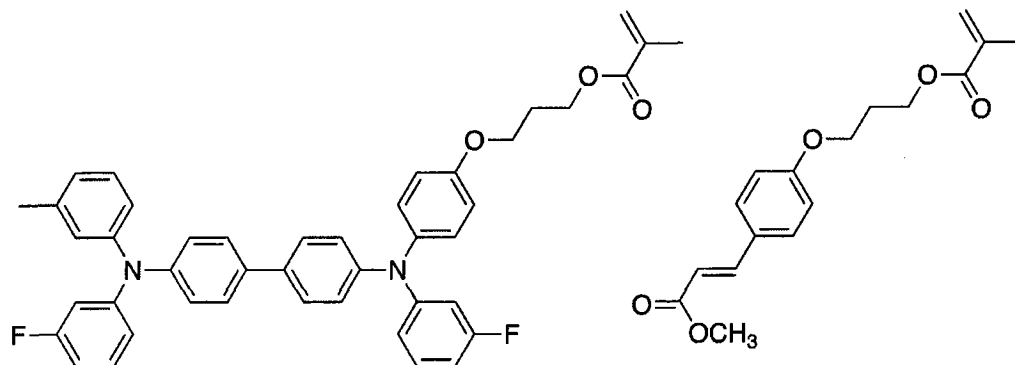
[0077] 下标“n”指的是在该聚合物中重复单元的数目。就本发明的聚合物而言，“n”是从大约 1 到大约 2,000 个重复单元。更优选地，“n”是从大约 700 到大约 1,500 个重复单元。最优选地，“n”是从大约 20 到大约 500 个重复单元。

[0078] 这里所使用的星号(*)旨在表示在该化学结构上的附接点。

[0079] 术语“Alq₃”意思是描述三(8-羟基喹啉)铝。

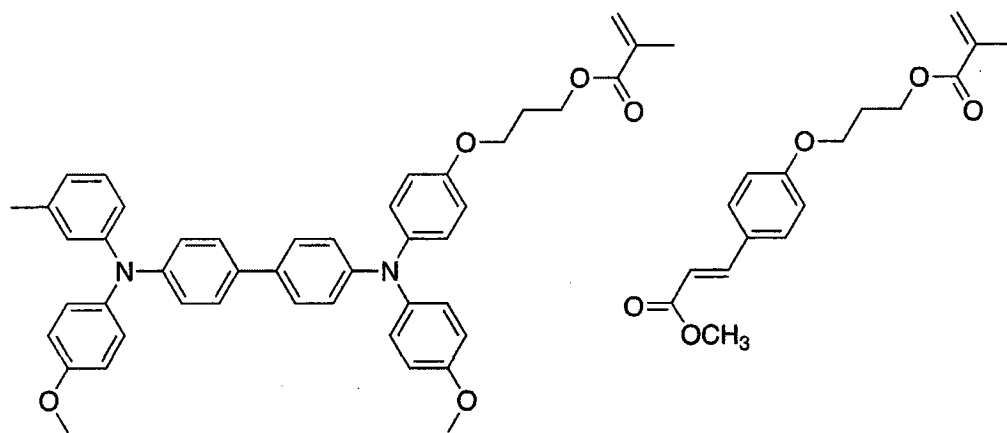
[0080] 术语“聚-TPD-F”是空穴传输单体类和交联单体类的一种共聚物并且是由以下结构代表：

[0081]



[0082] 术语“聚-TPD-MeO”或“聚 TPD-MeO₂”是空穴传输单体类和交联单体类的共聚物类并且由以下结构代表：

[0083]



[0084] 一种电子应用装置包括但不限于：有源电子元件、无源电子元件、电致发光(EL)装置(例如,有机发光装置(OLED))、光电池、发光二极管、场效应晶体管、光电晶体管、射频ID标签、半导体装置、光导二极管、金属-半导体结(例如肖特基势垒二极管)、p-n结二极管、p-n-p-n转换装置、光电探测器、光学传感器、光转换器、双极结晶体管类(BJT)、异质结双极晶体管、开关晶体管、电荷转移装置、薄膜晶体管、有机辐射探测器、红外发射器、用于可变输出波长的可调谐微腔、电信装置和应用、光学计算装置、光学存储装置、化学检测器、它们的组合物以及类似物。

[0085] 为了获得具有合适的相容性的一种络合的含噻咯的聚合物结构,我们已经合成了包括芳基和烷基噻咯链的新颖的降冰片烯-单体和聚合物体系。这些包括芳基和烷基噻咯链的新颖的降冰片烯-单体和聚合物体系可以使用开环易位聚合(ROMP)方法很容易地进

行聚合,该方法通过一种钌催化剂来引发。

[0086] 该新颖的发明还提供了众多功能化的非晶相聚合物,这些聚合物适合于其他基于噻咯的基团的接枝反应并且适合于掺合高载量的磷光剂而同时最小化磷光剂之间的相互作用。

[0087] 此外,该新颖的发明还意在提供一种比目前所致力领域中已知的更稳定的噻咯。

[0088] 本发明是针对共价地接枝到用在有机发光二极管 (OLED) 中的材料的聚(降冰片烯)类上的金属络合物。聚(降冰片烯)类可以通过开环易位聚合 (ROMP) 进行聚合,这是一种活性聚合法,产生具有可控的分子量、较低的多分散性的聚合物,并且还允许形成嵌段共聚物。见,例如 Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3013; T. M. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 18; *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, 2nd Ed.; Ivin, J., Mol, I. C., Eds.; Academic: 纽约 1996 以及 *Handbook of Metathesis*, Vol. 3-Application in Polymer Synthesis; Grubbs, R. H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 其中每一个的全部分别地通过引用结合在此。此外,基于钌的 ROMP 引发剂是高度官能团耐受的,允许包含荧光的和磷光的金属络合物的降冰片烯单体的聚合反应。

[0089] 电荷传输分子和聚合材料是半导体材料,其中电荷可以在一个电场的影响下进行迁移。这些电荷可能由于电掺杂氧化或还原剂而存在,因此传输分子或聚合物重复单元的某些部分作为自由基阳离子或阴离子存在。更通常地,电荷在一个电场的影响下通过从另一种材料注入而引入。电荷传输材料可以被分成空穴和电子传输材料。在一种空穴传输材料中,电子通过电掺杂或注入从一个充满的多重轨道 (manifold of orbitals) 中去除,从而产生正电荷分子或聚合物重复单元。传输通过在一个分子或聚合物重复单元与相应的自由基阳离子之间的电子转移发生;这可以被认为是一个正电荷(空穴)在这个电子移动的相反方向的运动。在一种电子传输材料中,可以通过电掺杂或注入来加入额外的电子;在此,该传输过程包括从一个分子或聚合物重复单元的自由基阴离子到该相应的中性种类的电子转移。

[0090] 本发明的单体的降冰片烯化合物及其聚合物可以化学掺杂磷光金属络合物作为客体或用金属磷光络合物进行共聚合。该磷光掺杂剂优选地是一种金属络合物,包括至少一种选自下组的金属,该组的构成为: Ir、Rd、Pd、Pt、Os 和 Re 以及类似物。这些磷光掺杂剂的更具体的实例包括但不限于金属络合物,例如三(2-苯基吡啶-N, C²) 钌、二(2-苯基吡啶-N, C²) 钼、二(2-苯基吡啶-N, C²) 铂、三(2-苯基吡啶-N, C²) 铱、三(2-苯基吡啶-N, C²) 铈、八乙基铂卟啉、八苯基铂卟啉、八乙基钼卟啉、八苯基钼卟啉、双[(4,6-二氟苯基)-吡啶-N, C²] 吡啶甲酸铱 (III) (Firpic)、三-(2-苯基吡啶-N, C²) 铱 Ir(ppy)₃、绿色材料双(2-苯基吡啶-N, C²) 铱(乙酰基丙酮酸盐) (Ir(ppy)₂(acac)) 以及红色材料 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩铂 (II) (PtOEP), 同样还有 OLED 和金属有机化学领域的技术人员已知的其他络合物。

[0091] 可以生产多个电荷传输材料层以形成具有大约 0.01 到 1000 μm 、0.05 到 100 μm 、0.05 到 10 μm 的厚度的一个电荷传输层。电荷传输层的长度和宽度可以取决于应用而变化,但是总体上,该长度可以是大约 0.01 μm 到 1000cm, 并且该宽度可以是大约 0.01 μm 到

1000cm。

[0092] 还应该注意的,这些电荷传输材料可以被用作与其他电子传输材料的混合物,这些电子传输材料包括此处所说明的那些,同样还有其他的。同样,这些电荷传输材料可以与其他空穴传输材料、光敏剂、发射极、生色团以及类似物组合使用以将其它功能加入到装置中。

[0093] 这些电荷传输材料分子的聚合和交联可以使用本领域的技术人员所理解的方法进行。总体上,聚合反应可以在一种引发剂的存在下通过暴露于热或通过光化辐射发生。总体上,由于内部反应和/或通过添加一种交联添加剂可以发生交联。关于这些电荷传输材料的制备的另外的细节在实例 1 中描述。

[0094] 光化辐射意味着使用放射线(例如,UV 光、IR 光或可见光、使用 X-射线或 γ 射线照射或使用高能粒子照射,例如离子或电子)进行照射。在一个实施方案中,可以使用一种聚合引发剂,当被加热时该聚合引发剂分解以产生启动该聚合反应的自由基或离子。在另一个实施方案中,该聚合反应可以在一种引发剂的存在下进行,该引发剂在光化辐射的波长时吸收。例如,当使用 UV 光进行聚合时,可以使用一种 UV 引发剂,该引发剂在 UV 照射下分解以便产生启动聚合反应的自由基或离子。

[0095] 该 UV 引发剂包括化学物质,例如但不限于:一种自由基引发剂、一种阳离子引发剂或它们的组合。该自由基引发剂包括在暴露于 UV 辐射时产生一种自由基的化合物。该自由基能够引发在所存在的单体和/或低聚物之间的一种聚合反应。

[0096] 自由基引发剂的实例包括但不限于:二苯甲酮类(例如二苯甲酮、甲基二苯甲酮、米歇酮和氧杂蒽酮),酰基磷氧化物型自由基引发剂类(例如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基磷氧化物(TMPO)、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基磷氧化物(TEPO)和双酰基磷氧化物类(BAPO's)、偶氮化物类(例如 AIBN)、安息香类和安息香烷基醚类(例如安息香、安息香甲醚和安息香异丙醚)。

[0097] 此外,该自由基光敏引发剂可以包括但不限于:偶姻;一种偶姻的衍生物,例如安息香乙醚、安息香异丁醚、二苯乙酮基溴化物和 α -甲基安息香;一种二酮例如二苯基乙二酮和二乙酮;一种有机硫化物,例如二苯基一硫化物、二苯基二硫化物、二苯乙酮基苯基硫化物和四甲基秋蓝姆化一硫;一种噻吨酮;一种 S-酰基-二硫代氨基甲酸酯,例如 S-苯甲酰基-N,N-二甲基二硫代氨基甲酸酯和 S-(p-氯苯甲酰)-N,N-二甲基二硫代氨基甲酸酯;一种苯酮例如苯乙酮、 α - α - α -三溴苯乙酮、邻硝基- α - α - α -三溴苯乙酮、二苯甲酮和 p, p'-四甲基二氨基二苯甲酮;一种醌;一种三唑;一种磺酰基卤化物,例如对甲基苯磺酰氯;一种含磷的光敏引发剂,例如一种酰基磷氧化物;一种丙烯酸化的胺;或它们的混合物。

[0098] 该自由基引发剂可以单独地或与一种共引发剂结合使用。共引发剂类与引发剂类一起使用,这些引发剂需要一种第二分子来产生在 UV 系统中为活性的一个基团。例如,二苯甲酮使用一种第二分子(例如一种胺)来产生一个活性基。共引发剂的一个优选的类是烷醇胺类,例如但不限于:三乙胺、甲基二乙醇胺和三乙醇胺。

[0099] 合适的阳离子引发剂包括但不限于暴露于足以引发聚合反应的 UV 光下形成疏质子酸类或布朗斯台德酸类的化合物。所使用的阳离子引发剂可以是一种单独的化合物、两种或多种活性化合物的一种混合物或两种或多种不同化合物的一种组合(例如共引发剂

类)。

[0100] 该阳离子光敏引发剂可以包括但不限于鎔盐,例如一种硫鎔盐、一种碘鎔盐或它们的混合物。此外,该阳离子光敏引发剂可以包括但不限于:一种芳基重氮盐、一种双二芳基碘鎔盐、磺酸的一种二芳基碘鎔盐,磺酸的一种三芳基硫鎔盐,硼酸(boric acid)的一种二芳基碘鎔盐、硼酸(boronic acid)的一种二芳基碘鎔盐、硼酸(boric acid)的一种三芳基硫鎔盐、硼酸(boronic acid)的一种三芳基硫鎔盐或它们的混合物。阳离子光敏引发剂的实例包括但不限于:二芳基碘鎔六氟锑酸盐、芳基硫鎔六氟磷酸盐、芳基硫鎔六氟锑酸盐、双(十二烷基苯基)碘鎔六氟锑酸盐、甲基苯基碘鎔四(五氟苯基)硼酸盐、双(十二烷基苯基)碘鎔六氟锑酸盐、二烷基苯基碘鎔六氟锑酸盐、全氟烷基磺酸的二芳基碘鎔盐(例如全氟丁烷磺酸、全氟乙烷磺酸、全氟辛烷磺酸和三氟甲烷磺酸的二芳基碘鎔盐)、芳基磺酸的二芳基碘鎔盐(例如对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、苯磺酸和3-硝基苯磺酸的二芳基碘鎔盐)、全氟烷基磺酸的三芳基鎔盐(例如全氟丁烷磺酸、全氟乙烷磺酸、全氟辛烷磺酸和三氟甲烷磺酸的三芳基鎔盐)、芳基磺酸的三芳基鎔盐(例如对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、苯磺酸和3-硝基苯磺酸的三芳基鎔盐)、全卤代芳基硼酸的二芳基碘鎔盐、全卤代芳基硼酸的三芳基鎔盐或它们的混合物。

[0101] 可见辐射引发剂可以包括但不限于:二酮类(例如樟脑醌、1,2-萘二酮、1H-吡啶-2,3-二酮、5H-二苯并[a,d]环庚烯-10和11-二酮)、吩噻嗪染料(如刃天青、试卤灵)、酰基膦氧化物类(例如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物)以及类似物。

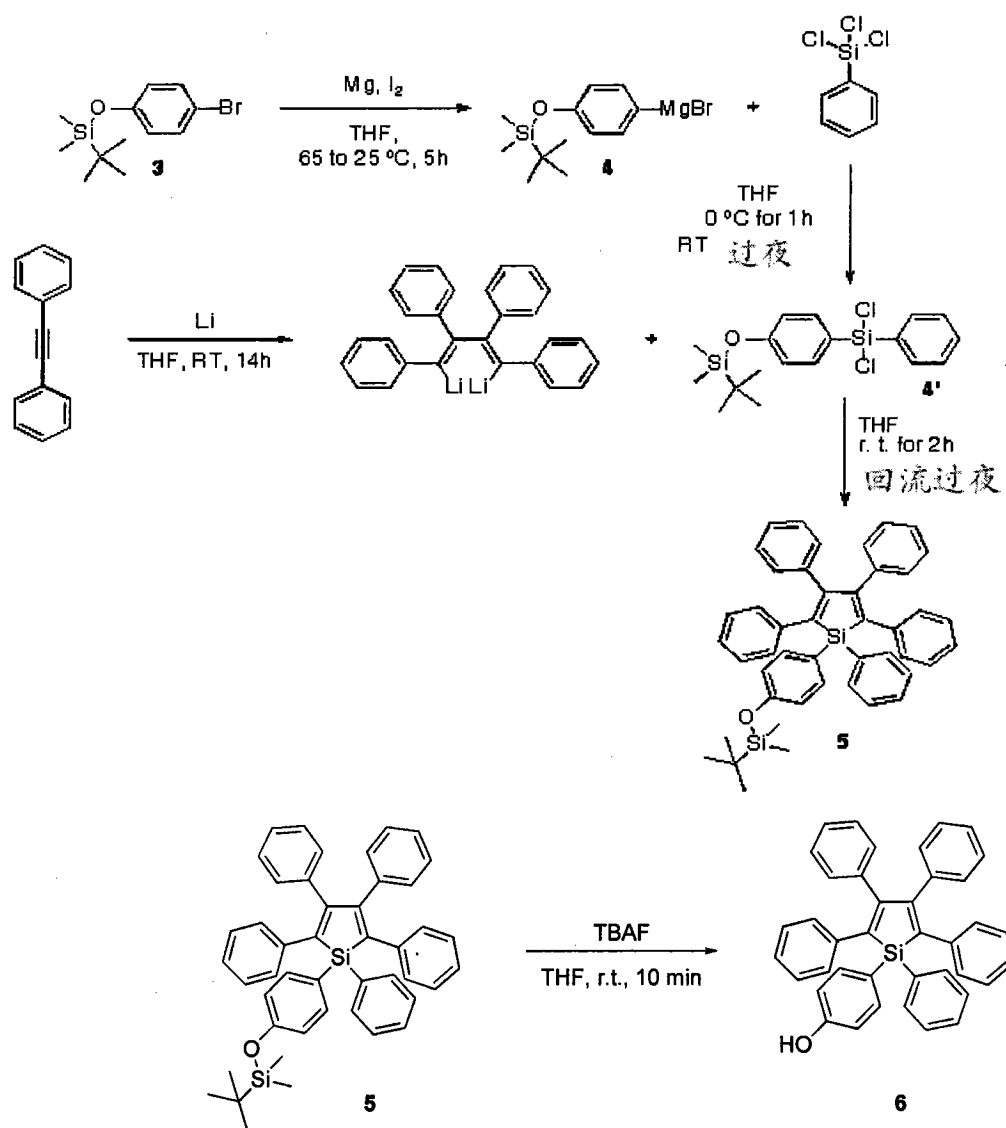
[0102] 实验

[0103] 提出以下实例以便为那些本领域的普通技术人员提供如何制备和评估此处所要求的化合物、组合物、物品、装置和/或方法的一个完整的披露和说明,并且旨在纯粹对本发明进行举例而无意限制诸位发明人所认为的本发明的范围。已经做出努力来确保就数字(例如量、温度等)而言的准确度,但是仍应考虑一些误差和偏差。除非另外指明,份数是按重量计的份数,温度是以℃或在环境温度下并且压力是处于或接近大气压力。

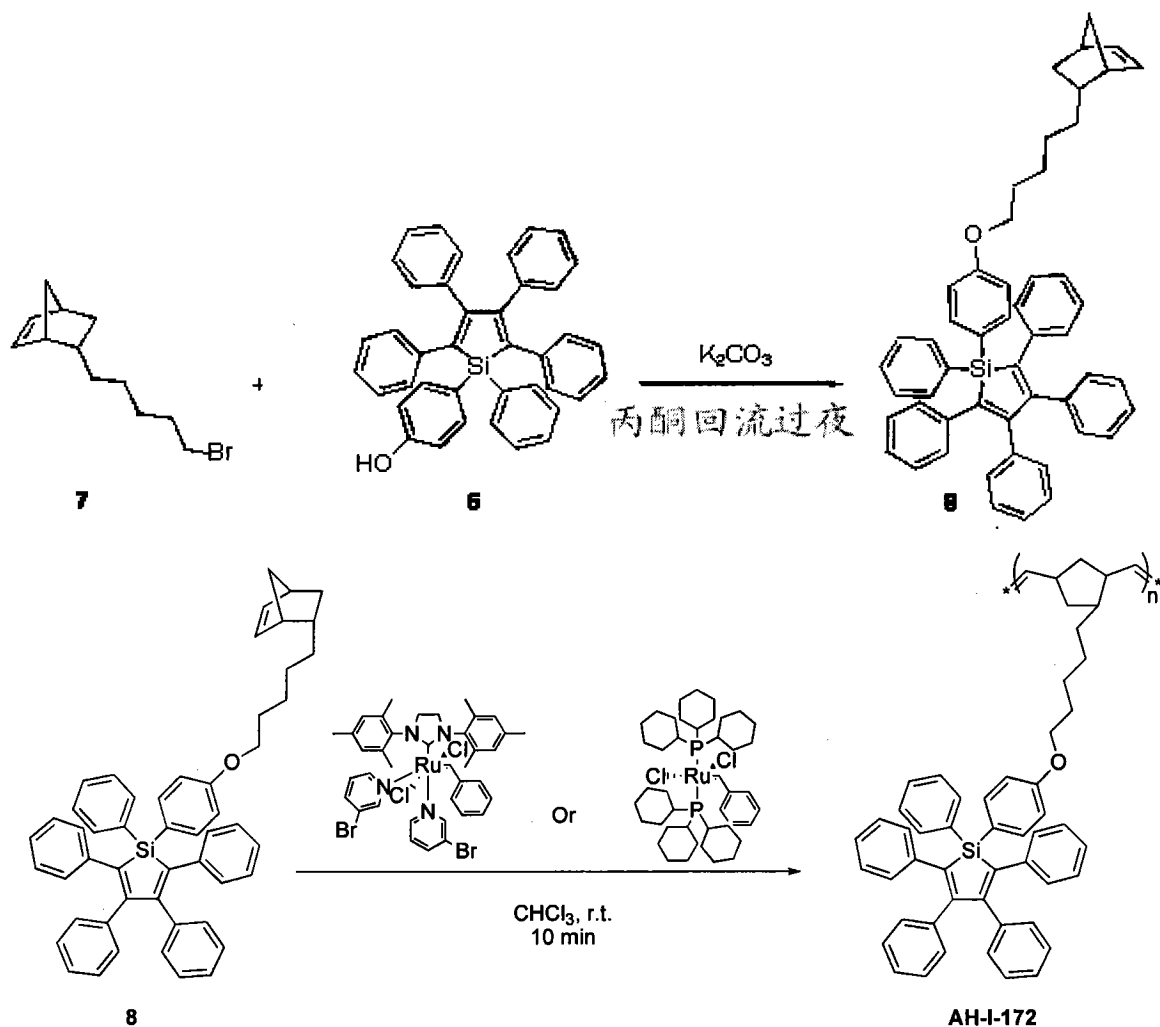
[0104] 实例 1

[0105] AH-I-172 的合成

[0106]



[0107]



[0108] 步骤1:双锂中间体化合物的合成:

[0109] 包括锂在乙炔基团的三键上的作用从而形成该双锂中间体化合物。对于这种中间体的制备,参见 Tang,等 J. Mater. Chem., 2001, 112974-2978。

[0110] 步骤2:

[0111] A. 4-溴代(叔丁基二甲基甲硅烷基)苯氧基(3)的合成:

[0112] 在25℃向溴苯酚或4-溴代-4'-羟基联苯(0.20mol, 34.6g)在DMF(240mL)中的一种溶液中加入叔丁基二甲基甲硅烷基氯化物(TBDMS-Cl, 30.2g, 0.20mol)。向该溶液中小心地加入咪唑(34.0g, 0.40mol)并且在25℃继续搅拌3小时。将该反应混合物倾倒入饱和的NaHCO₃(400mL)水溶液中并且该水相用己烷萃取(3×200mL)。该合并的有机相使用盐水(3×100mL)和H₂O(100mL)进行洗涤,在MgSO₄上干燥并且在真空中进行浓缩以便产生作为一种无色油的甲硅烷基化的芳基溴化物。49.6g(86%)。

[0113] ¹H-NMR δ ppm(400MHz, CDCl₃) 7.30(d, J = 12Hz, 2H), 6.70(d, J = 12Hz, 2H), 0.95(s, 9H), 0.16(s, 6H)。

[0114] B. 受保护的4-溴苯酚的格氏衍生物(4):

[0115] 将甲硅烷基化的芳基溴化物(3)(3.62g, 12.6mmol)于氮气中在一种催化量的碘的存在下于60℃加入在30mL干燥THF中的镁(306mg, 12.6mmol, 1.0当量)中。当该混合物

的红棕色消失之后,将该反应混合物冷却到 25℃并且搅拌直到镁几乎消耗掉(2-5 小时)。

[0116] 步骤 3. 二氯[叔丁基(二甲基)甲硅烷基苯氧基]苯基硅烷(4')

[0117] 将化合物 4(18g 的 3,62mmol 和 1.52g 的镁切屑,62mmol)在 THF(30mL)中的一种溶液于 0℃滴加到苯基三氯硅烷(13.12g,62mmol)在 THF(40mL)中的一种溶液中。允许将该反应混合物加热到室温并且在氮气中搅拌过夜。该产物直接地原位用于进一步的反应。

[0118] 步骤 4:1-苯基-1-[4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)苯氧基]-2,3,4,5-四苯基噻咯(5)的合成:

[0119] 将在步骤 3 中所获得的官能化的硅烷衍生物(4')与以上的双锂中间体化合物进行反应从而提供化合物(5)。将二苯乙炔(124.00mmol,22.10g)和纯净的锂刮屑(124.00mmol,868mg)装入一个 100mL 的三颈圆底烧瓶中,并且使用氮气除氧 30 分钟。然后加入 30mL 干燥的 THF。将该反应混合物在氮气氛中室温下搅拌 14 小时。将该深绿色的混合物用 50mL 干燥的 THF 进行稀释,并且然后通过插管转移到含有所制备的新的硅烷衍生物(4')的一个加液漏斗的反应配置中。将该加液漏斗的内含物于室温下经 0.5h 的一段时间滴加到该氯化硅溶液中。将该棕色的混合物在相同的温度下搅拌两小时,并且然后回流过夜。产生的黄绿色溶液用水洗涤;该有机相使用乙醚进行萃取,并且用 MgSO_4 干燥。将该溶剂在真空中去除并且残留物用柱色谱法经硅胶使用己烷/二氯甲烷(以体积 8/1)作为洗脱液进行纯化来提供为黄色固体的 5:9.7g(25%)。 $^1\text{H-NMR}$ δ ppm(400MHz, CDCl_3) 7.66-6.70(m, 29H), 0.99(s, 6H), 0.97(s, 3H), 0.21(s, 6H)。

[0120] 步骤 5:1-苯基-1-(对苯酚)-2,3,4,5-四苯基噻咯(6):

[0121] 在一个圆底烧瓶中制备受保护的噻咯(3.47g,5.19mmol)在 THF(40mL)中的一种溶液。滴加 2.11mL 的氟化四丁铵(7.28mmol, TBAF, 在 THF 中 1M)并且将该反应混合物在室温下搅拌。该反应通过 TLC 进行监控,而它在 10 分钟之后完成。将 THF 在一个旋转蒸发器上去除,并且该化合物通过色谱法在硅石上用 8:2(v/v)的己烷/二氯甲烷的混合物然后用纯的二氯甲烷洗脱进行纯化,从而产生 2.60g 为黄色固体的所希望的化合物(90%)。 $^1\text{H-NMR}$ δ ppm(400MHz, CDCl_3) 7.64(m, 2H), 7.52(m, 2H), 7.26-7.48(m, 4H), 7.04-6.92(m, 11H), 6.90-6.78(m, 10H), 4.89(s, 1H)。MS(FAB) 554.20 计算为 $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{OSi}$ 554.21。

[0122] 步骤 6:5-(5-溴苯基)二环[2.2.1]庚-2-烯(7):

[0123] 将 80mL 的干燥 THF 中的镁切屑(2.42g,0.099mol)置于一个三颈烧瓶中,该三颈烧瓶配有一个冷凝器、氮气进口以及包含降冰片基亚甲基溴化物(16.22g,0.086mol)的一个加液漏斗。将降冰片烯经一小时的时间缓慢加入该镁中,并且将该溶液冷却并通过一个插管转移到一个加液漏斗中,该漏斗附加在一个装有 Li_2CuCl_4 (在 THF 中 0.1M, 10mL)和 1,4-二溴丁烷(22.95g,0.106mol)的 Schlenk 烧瓶上。将该反应混合物冷却到大约 -20℃,并且经 2 小时缓慢加入该格氏溶液。将该反应混合物缓慢加热至室温过夜。向该溶液中加入二乙醚(100mL),并且将它用饱和的 NH_4Cl 溶液洗涤。水层用乙醚进行萃取;将这些有机层合并并且然后用盐水洗涤。在旋转蒸发器上去除挥发性组分,并且将残留物在减压下蒸馏,产生一种浅黄色的油 10g(44%)。

[0124] $^1\text{H-NMR}$ δ ppm(400MHz, CDCl_3) 6.10(1H, m, $\text{HCCH}_{\text{endo}}$), 6.08(1H, m, HCCH_{exo}), 6.02(1H, m, HCCH_{exo}), 5.91(1H, m, $\text{HCCH}_{\text{endo}}$), 3.37(2H, m, $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br}$), 2.72(2H, m, $\text{CHCHCHCH}_{2\text{norb}}$), 2.0-1.76(5H, m), 1.5-0.9(6H, m), 0.49(1H, m, $(\text{CH}_2)_5\text{CHCHH}$)。

[0125] 步骤7:1-(4-(5-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)戊氧基)苯基)-1,2,3,4,5-五苯基-1H-噻咯(8):

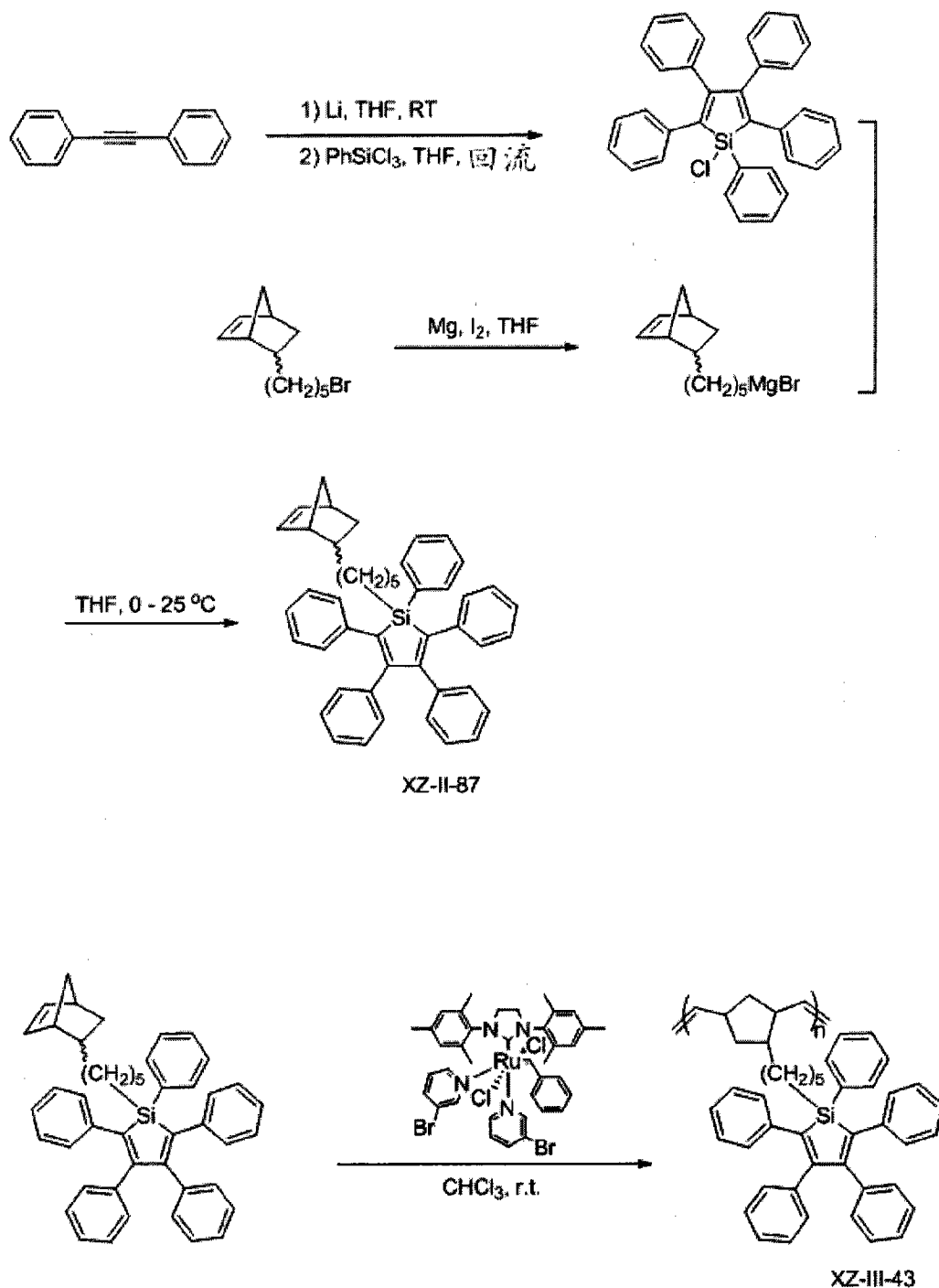
[0126] 在配有冷凝器和隔板的一个两颈圆底烧瓶中,加入 1.00g 的 6(1.80mmol)、1.25g 的 7(4.50mmol) 和 40mL 的丙酮。分小部分加入 1.39g 的 K_2CO_3 , 并且将该反应混合物回流过夜。将该反应混合物冷却到室温, 并且将丙酮在旋转蒸发器上去除从而给出一种黄色的固体。使通过柱色谱法将该产物在硅胶上使用己烷/二氯甲烷 5/5(v/v) 混合物作为洗脱液进行纯化, 产生 723mg 为黄色固体的所希望的化合物(56%)。 1H -NMR δ ppm(400MHz, $CDCl_3$) 7.63(dd, 2H), 7.55(d, 2H), 7.42-7.30(m, 4H), 7.80-6.92(m, 11H), 6.78-6.91(m, 10H), 6.10-6.07(m, $1H_{exo, endo}$), 6.20-5.80(m, $1H_{exo}$), 5.95-5.80(m, $1H_{endo}$), 3.93(t, 2H), 3.38(t, 1H), 2.72(bs, 3H), 2.40-1.62(m, 4H), 1.48-0.98(m, 4H), 0.92-0.78(m, 1H), 0.48-0.43(m, 1H)。MS(EI) 716.50 计算为 $C_{52}H_{48}OSi$ 716.35。

[0127] 步骤8:聚合物-I(AH-I-172):

[0128] 第三代格鲁布斯催化剂。向一个 25mL 的两颈烧瓶中加入 730mg 的 8(1.018mmol), 并且使用氮气除氧 30 分钟。在一个吹扫过的小瓶中制备 9.01mg 的第三代格鲁布斯催化剂(0.010mmol) 在 5mL 的 THF 中的一种溶液, 并且注射到该反应混合物中, 将其在室温下搅拌 15 分钟。为了淬灭聚合反应, 加入若干滴的乙烯基乙基醚并且将该混合物搅拌 20 分钟。将该黄色溶液滴加到 75mL 的乙醇中, 过滤沉淀的聚合物, 然后溶解在 CH_2Cl_2 中并且在乙醇中沉淀四次, 然后过滤并且干燥, 产生 500mg 的一种黄色固体(68%)。 1H -NMR δ ppm(400MHz, $CDCl_3$) 7.63(bd, 2H), 7.53(bd, 2H), 7.42-7.25(m, 4H), 7.3-6.5(m, 21H), 5.5-5.4(m, 5H), 4.05-3.7(m, 4H), 3.5-0.8(m, 10H)。GPC 结果: $M_n = 13000$, $M_w = 30000$, $DP = 18$, $PDI = 2.33$ 。对于 $C_{52}H_{48}OSi$, 分析计算 C, 87.10; H, 6.75。发现: C, 86.48; H, 7.05。

[0129] 实例 2(方案 1)

[0130]



[0131] 步骤1:XZ-II-87的合成:

[0132] A. XZ-III-17的制备:

[0133] 将二苯乙炔 (33.4mmol, 6.0g) 和洁净的锂刮屑 (28mmol, 196mg) 置于一个 100mL 的三颈圆底烧瓶中, 并且用氮气除氧 30 分钟。然后加入 30mL 干燥的 THF。将该反应混合物在氮气氛围中室温下搅拌 14 小时。然后将该深绿色的混合物使用 50mL 干燥的 THF 进行稀释, 转移到一个加液漏斗中。将另一个 250mL 的三颈圆底烧瓶使用氮气除氧 30 分钟, 并且然后加入 20mL 干燥的 THF 和 PhSiCl_3 (12.6mmol, 2.66g)。将产生的悬浮液于室温下经 0.5h 的一段时间滴加到该氯化硅溶液中。将该棕色混合物在相同的温度下搅拌 2 小时, 并且然后回流 5 小时给出一种深黄色的溶液。

[0134] B. 浅灰色混合物: 格氏试剂 5-(5-溴苯基)二环[2.2.1]庚-2-烯:

[0135] 向一个 250mL 的三颈圆底烧瓶中加入镁刮屑 (20mmol, 480mg)、5-降冰片烯-2-戊基溴化物 JYC-II-055 (12.6mmol, 3.06g) 以及少量的碘, 然后将其用氮气除氧 30 分钟。然后, 加入 20mL 干燥的 THF, 并且将该混合物在 40℃ 下搅拌 8 小时。该混合物的颜色从浅红色变成无色然后变成浅灰色。

[0136] C.XZ-II-87:

[0137] 将以上深黄色噻咯氯化物溶液和浅灰色格氏试剂溶液均冷却到 0℃, 并且将后者用 30 分钟滴加到前者。将该深绿棕色混合物在 0℃ 搅拌 1 小时, 然后逐渐加热到室温并且搅拌过夜。产生的黄绿色溶液用水洗涤, 将有机层使用乙醚进行萃取, 并且在 MgSO_4 上干燥。将溶剂去除并且将残留物通过快速柱色谱法在硅胶上使用己烷/二氯甲烷 = 8/1 作为洗脱液进行纯化, 并且从甲醇中重结晶以获得淡黄色和强蓝色的荧光固体 (2.0g, 25.6%)。XZ-II-87: 5mmol, 1.0g, 32.1%。

[0138] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 7.64 (m, 2H), 7.34 (m, 3H), 7.01 (m, 12H), 6.85 (m, 8H), 6.08 (m, 1.3H), 5.87 (m, 0.7H), 2.72 (s, 2H), 1.93-1.76 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.42-1.16 (m, 8H), 1.00 (m, 2H), 0.46 (m, 1H)。 ^1H NMR (75MHz, CDCl_3): δ 155.98, 139.75, 139.48, 138.85, 136.70, 134.79, 133.01, 132.31, 129.85, 129.69, 128.90, 128.08, 127.68, 127.35, 126.18, 125.42, 49.57, 45.43, 42.56, 38.75, 34.67, 33.26, 32.50, 28.28, 23.336, 10.82. HRMS (EI), m/z 624.3182 (计算 $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Si}$, 为 624.3212)。分析计算 $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Si}$: C, 88.41%; H, 7.10%。发现: C, 88.28%; H, 7.15%。

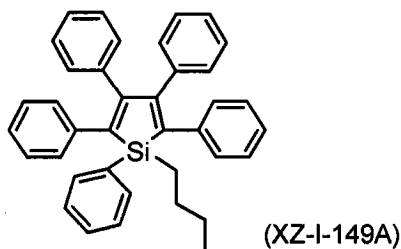
[0139] 步骤 2: XZ-III-43:

[0140] 向一个 25mL 的烧瓶中加入单体 XZ-II-87 (0.5mmol, 312mg) 和一种第 3 代格鲁布斯催化剂 (0.005mmol, 4.42mg), 并且用氮气除氧 30 分钟。加入 10mL 的氯仿, 并且在室温下搅拌过夜。为了淬灭该聚合反应, 加入数滴乙烯基乙基醚。然后将该黄色溶液滴加到 100mL 的乙醇中, 并且出现一种浅黄色的沉淀。将该浅黄色固体溶解在 5mL 的氯仿中并且在 100mL 乙醇中沉淀从而产生一种淡黄色固体 (301mg, 96.5%)。

[0141] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 7.60 (m, 2H), 7.30 (m, 3H), 6.96-6.83 (m, 20H), 5.20 (s, br, 2H), 2.90-2.30 (m, br, 2H), 1.82 (m, br, 3H), 1.50-0.80 (m, br, 10H)。 ^1H NMR (75MHz, CDCl_3): δ 155.92, 139.75, 139.43, 138.78, 134.73, 132.93, 129.81, 129.67, 128.84, 128.06, 127.68, 127.35, 126.16, 125.42, 45.44, 43.18, 42.47, 40.06, 37.10, 33.33, 31.72, 28.26, 23.42, 10.76. 分析计算 $(\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Si})_n$: C, 88.41%; H, 7.10%。发现: C, 88.01%; H, 7.12%。GPC, (以聚苯乙烯作为标准, 二氯甲烷作为洗脱液): 重均分子量 (Mw), 1.02×10^6 ; 分子量分布 (MWD), 2.96。

[0142] 新颖的化合物 XZ-II-87 和 XZ-III-43 对比参比 XZ-I-149A 的性能如下表 1-5 所示。

[0143]



[0144] 表 1. 化合物在氯仿中的 UVA 数据

[0145]	化合物	$\lambda_{\max}$ (nm), ϵ ($10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)		带隙(eV)
	XZ-I-149A (参比)	251 (2.79)	365(1.10)	2.93
	XZ-II-87 (单体)	250 (2.26)	365 (0.89)	2.95
	XZ-III-43 (聚合物)	250 (2.55)	365 (0.98)	2.95

[0146] 表 2. 化合物在薄膜中的 UV 数据

[0147]	化合物	$\lambda_{\max}$ (nm)		带隙 (eV)	
		在溶液中	在膜中	在溶液中	在膜中
	XZ-I-149A (参比)	251, 365	252, 370	2.93	2.84
	XZ-II-87 (单体)	250, 365	251, 372	2.95	2.81
	XZ-III-43 (聚合物)	250, 365	252, 369	2.95	2.84

[0148] 表 3. 化合物在薄膜中的 PL 数据

[0149]	化合物	$\lambda_{\max}$ (nm)		半峰时全宽度 (nm)	
		在溶液中	在固体中	在溶液中	在固体中
	XZ-I-149A (e 参比)	494	492	97	66
	XZ-II-87 (单体)	484	473	98	73
	XZ-III-43 (聚合物)	483	496	95	104

[0150] 表 4. CV 数据概述了氧化和还原电势

[0151] 以及化合物的 HOMO 和 LUMO 能级

[0152]

化合物	E_{ox} (vs Fc/Fc^+) V	E_{red} (vs Fc/Fc^+) V	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
XZ-I-149A (参比)	0.94	-2.30	-6.09	-2.85	3.25
XZ-II-87 (单体)	1.00	-2.37	-6.15	-2.78	3.36
XZ-III-43 (聚合物)	1.02	-2.37	-6.18	-2.78	3.40

[0153] 表 5. 化合物的热稳定性比较

[0154]

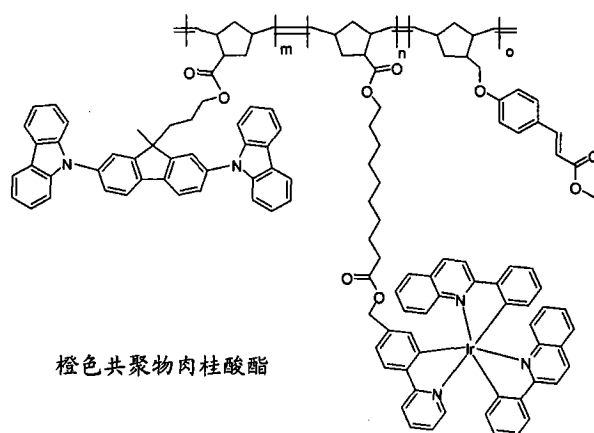
化合物	T_{TGA} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m} ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
-----	---	---------------------------------------	------------------------------

XZ-I-149A(参比)	313	156	—
XZ-II-87(单体)	312	109	—
XZ-III-43(聚合物)	415	—	91

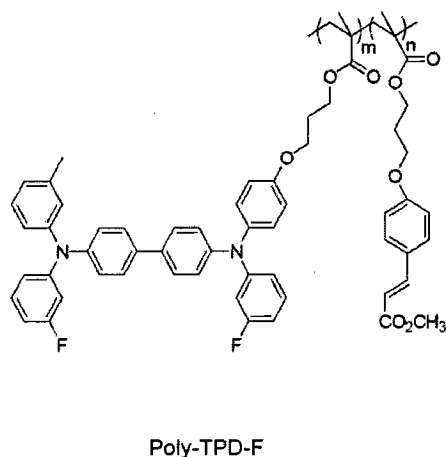
[0155] 实例 3

[0156] 本实例说明了用聚噻咯化合物 AH-I-172(实例 1) 作为一种电子传输和 / 或空穴阻挡层形成的一种 OLED 装置。该装置的构型是 ITO/ 聚 -TPD-F (35nm) / 橙色共聚物肉桂酸酯 (20nm) / 聚噻咯 (40nm) / LiF / Al 并且如在图 10 中所示。橙色共聚物肉桂酸酯和聚 -TPD-F 如下所示：

[0157]



[0158]



[0159] 对于该空穴传输层,将 10mg 聚 -TPD-F 溶解在 1ml 的蒸馏并除气的甲苯中。对于该发射层,将 5mg 具有 5mol% 的铱含量以及在该铱络合物和该聚合物主链之间的长间隔的可交联橙色共聚物溶解在 1ml 的蒸馏并除气的甲苯中。并且最后,对于该电子传输层,将 10mg 聚噻咯溶解在 1ml 的蒸馏并除气的甲苯中。所有溶液均是在惰性气氛下制备并且搅拌过夜。

[0160] 将 35nm 厚的空穴传输材料的膜旋涂 (60s@2500rpm, 加速度 10,000) 在空气等离子体处理的铟锡氧化物 (ITO) 涂覆的玻璃基质上,该基质具有 20 Ω / 平方的薄层电阻

(Colorado Concept Coatings, L. L. C.)。将这些膜使用一种具有 $0.7\text{mW}/\text{cm}^2$ 功率密度的标准宽谱带 UV 光交联 1 分钟。随后,将一种 17nm 厚的可交联的橙色共聚物溶液的膜旋涂到该交联的空穴传输层之上 (60s@1500rpm, 加速度 10,000)。该发射层使用同样的 UV 光在 $0.7\text{mW}/\text{cm}^2$ 功率密度下交联 30 分钟。对于该电子传输层,将一种 40nm 厚的噁二唑聚合物溶液的膜旋涂到该交联的发射层之上 (60s@1500rpm, 加速度 10,000)。

[0161] 最后,作为一个电子注入层的 2.5nm 的氟化锂 (LiF) 和一个 200nm 厚的铝阴极在低于 $1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 的压力下分别以 $0.1 \text{ \AA}/\text{s}$ 和 $2 \text{ \AA}/\text{s}$ 的速度进行真空沉积。使用一个荫罩来蒸发该金属从而形成具有每个基质 0.1cm^2 面积的五个装置。在生产过程中的任何时候这些装置都没有暴露到大气条件下。在该金属阴极在惰性气氛中沉积后而未暴露于空气中时立即进行该试验。

[0162] 以上参考的化合物的性能在以下表 6 中示出。

[0163] 表 6

[0164] 作为一种电子传输层和 / 或空穴阻挡层的聚噻咯 AH-I-172 的性能。对四个装置进行平均。

[0165]

	AH-I-172
EL 效率 (cd/A)	2 ± 1
电压 (V)	12
量子效率 (%)	1.3 ± 0.1

[0166] 这些结果是基于 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度

[0167] 以上参考的 OLED 的最大亮度和外量子效率 (EQE) 作为电压的一个函数的曲线在图 11 中示出。

[0168] 实例 4

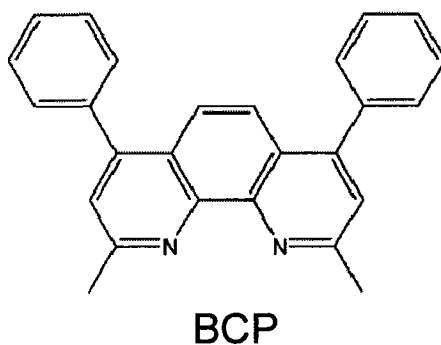
[0169] 本实例说明了聚合物 XZ-III-43 的电子迁移率。

[0170] 该聚合物的电子迁移率使用飞行时间技术 (TOF) 来表征。将该聚合物在两个 ITO 电极之间熔化并且使用校准的玻璃间隔物来制造一个 $20 \mu\text{m}$ 厚的膜。使用 ns- 脉冲的氮气激光,将该样品在一个电场中进行照射并且测量所产生的瞬时电流。图 12 示出了施加 $7.5 \times 10^5\text{V}/\text{cm}$ 的场所获得的一个 TOF 瞬时信号。该过渡过程时间可以从该瞬时电流信号来评估并且产生 $3.5 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的电子迁移率值。这些实验在空气中于室温下进行。

[0171] 实例 5

[0172] 本实例说明了使用一种噻咯化合物聚噻咯化合物 XZ-III-43 (实例 2) 作为发射层来形成一种 OLED 装置。该装置的构造是 ITO/ 聚-TPD-F (35nm)/ 聚噻咯 XZ-III-43 (35nm)/ BCP (40nm)/ LiF/ Al 并且在图 13 中示出。BCP 如下所示:

[0173]



[0174] 对于该空穴传输层,将 10mg 聚-TPD-F 溶解在 1ml 的蒸馏并除气的甲苯中。对于该发射层,将 10mg 聚噻咯 XZ-III-43 溶解在 1ml 的蒸馏并除气的甲苯中。两种溶液均在惰性气氛下制备并且搅拌过夜。

[0175] 将 35nm 厚的空穴传输材料的膜旋涂在 (60s@1500rpm, 加速度 10,000) 空气等离子体处理的铟锡氧化物 (ITO) 涂覆的玻璃基质上,该基质具有 $20\ \Omega/\text{平方}$ 的薄层电阻 (Colorado Concept Coatings, L. L. C.)。这些膜使用具有 $0.7\text{mW}/\text{cm}^2$ 功率密度的一个标准宽谱带 UV 光交联 1 分钟。随后,将 35nm 厚的聚噻咯 XZ-III-43 溶液的膜旋涂到该交联的空穴传输层之上 (60s@2000rpm, 加速度 10,000)。对于该空穴阻挡层,首先使用梯度区域升华对浴铜灵 (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,BCP) 进行纯化,并且然后将 40nm 的膜以 $0.4\ \text{\AA}/\text{s}$ 的速度在低于 1×10^{-7} 托的压力下热蒸镀到该发射层上。

[0176] 最后,将作为一个电子注入层的 2.5nm 的氟化锂 (LiF) 和一个 200nm 厚的铝阴极在低于 1×10^{-6} 托的压力下分别以和 $0.1\ \text{\AA}/\text{s}$ 和 $2\ \text{\AA}/\text{s}$ 的速度进行真空沉积。使用一个荫罩来蒸发该金属以便形成具有每个基质 0.1cm^2 面积的五個装置。在生产过程的任何时候这些装置都没有暴露到大气条件下。在该金属阴极在惰性气氛中沉积后而没有暴露于空气中时立即进行该试验。

[0177] 以上参比化合物的性能在以下表 8 中示出。

[0178] 表 8

[0179] 膜厚度 (35nm)

[0180] 作为一个发射层的聚噻咯化合物 XZ-III-43 的性能。对四个装置进行平均。

[0181]	XZ-III-43	
	EL 效率 (cd/A)	4 ± 1
	电压(V)	10.3
	量子效率(%)	$1.3 \pm 0.1\%$

[0182] 这些结果是基于 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度

[0183] 用 XZ-III-43 作为一种发射层的以上参比的 OLED 的电致发光光谱使用一种 Ocean Optics 的光纤光谱仪进行测量并且如在图 14 示出。

[0184] 用 XZ-III-43 作为一个发射层的以上参考的 OLED 装置的电流密度-电压 (J-V) 特性在图 15 中示出。以上参比的 OLED 装置的最大亮度和外量子效率 (EQE) 作为电压的一个函数的曲线在图 16 中示出。

[0185] 贯穿本申请,引用了不同出版物。这些出版物整体的公开内容通过引用结合在本

申请中以便更全面地说明本发明所涉及的技术发展水平。

[0186] 尽管已经以就目前认为最实用和最优选的实施方案对本发明进行了描述,应理解本发明无需局限于所附的实施方案。与此相反,本发明旨在包括在所附权利要求的精神和范围内的不同的变更和类似的安排,对这些权利要求须给予最广的解释,以便涵盖所有这些变更和类似的结构。因此,以上描述和解说不应视为限制由所附权利要求定义的本发明的范围。

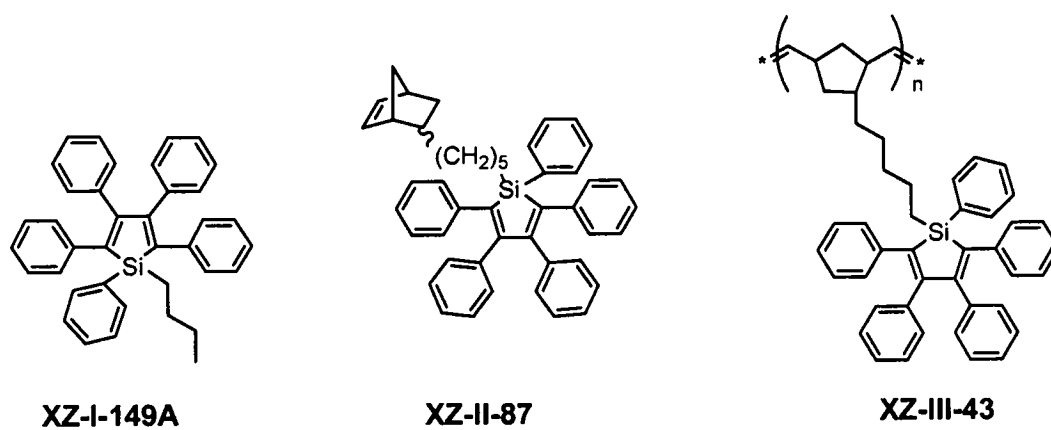


图 1

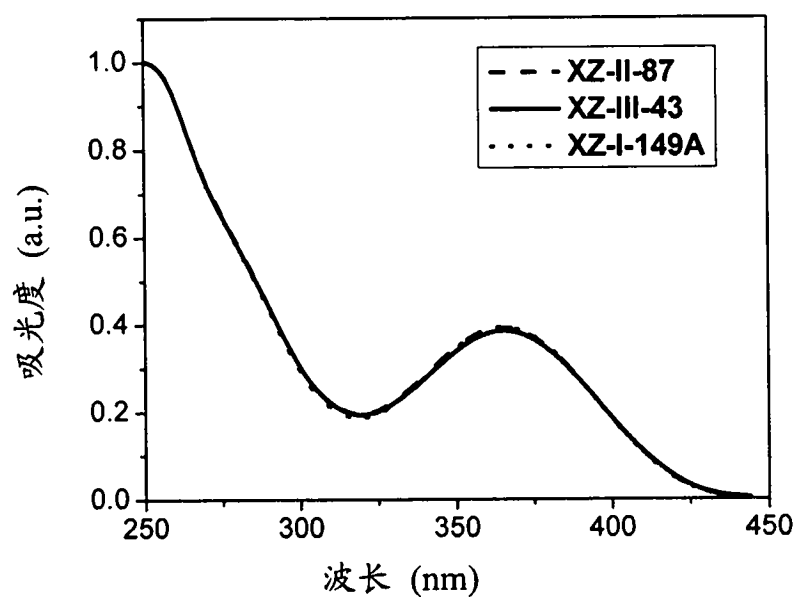


图 2

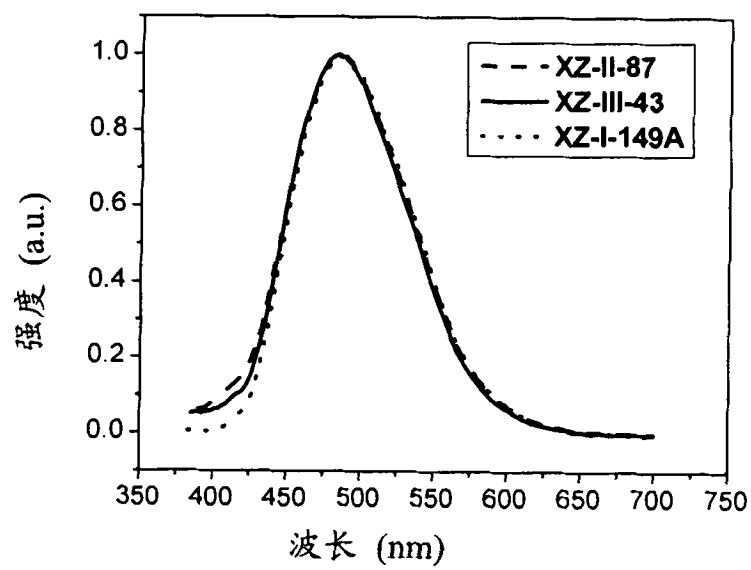


图 3

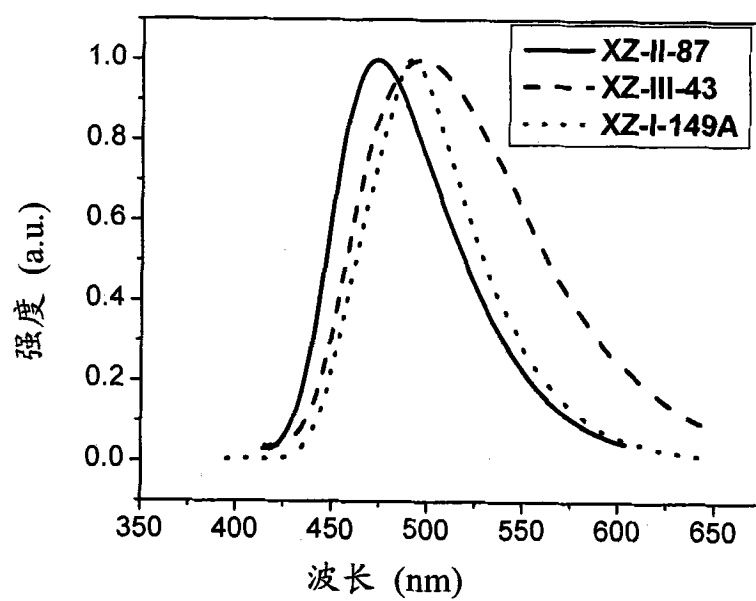


图 4

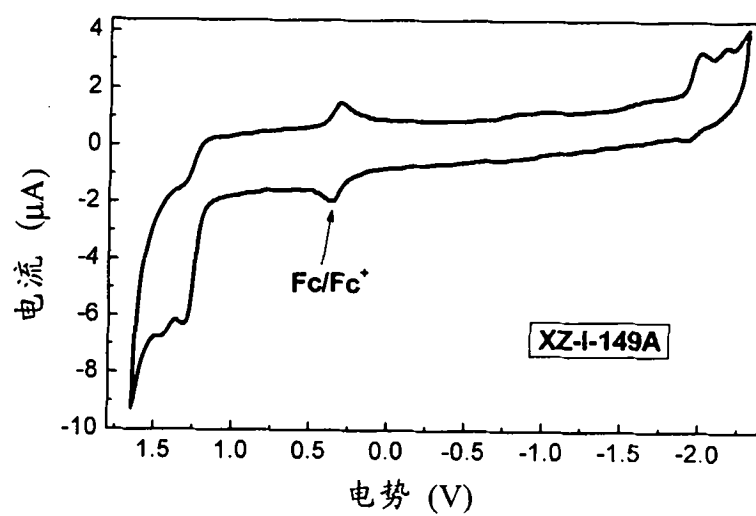


图 5

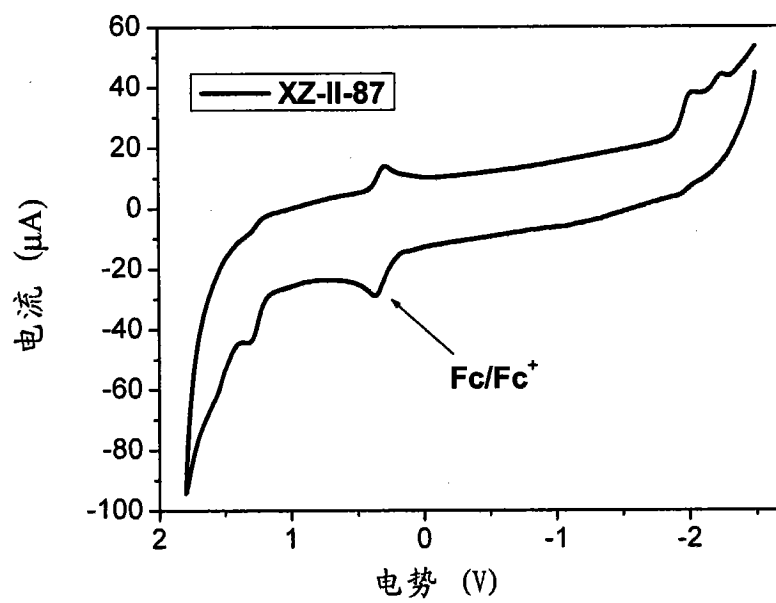


图 6

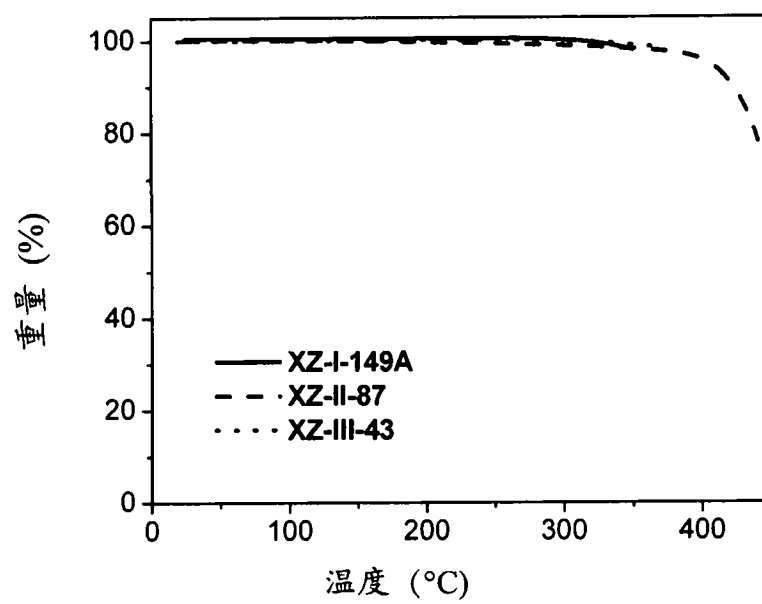


图 7

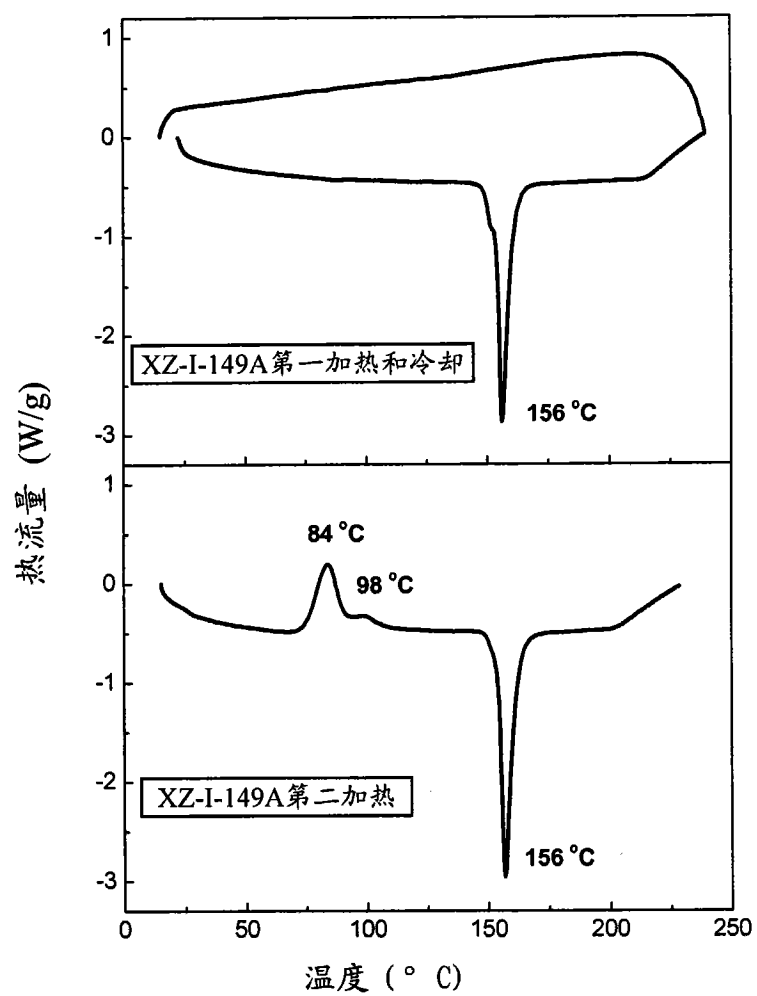


图 8

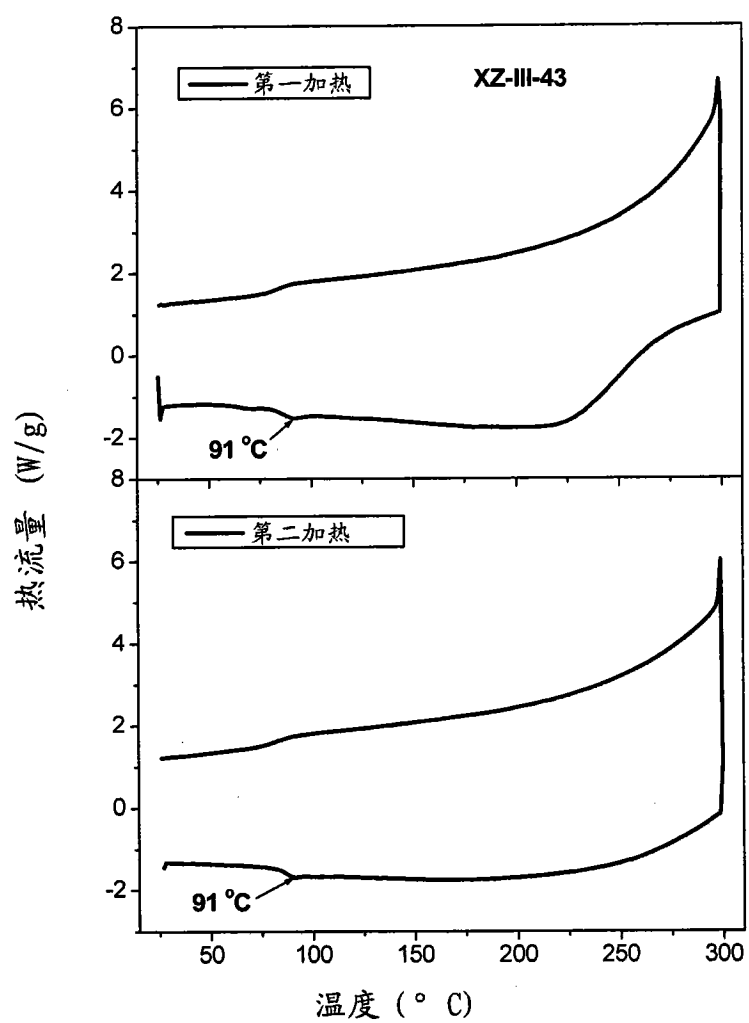


图 9

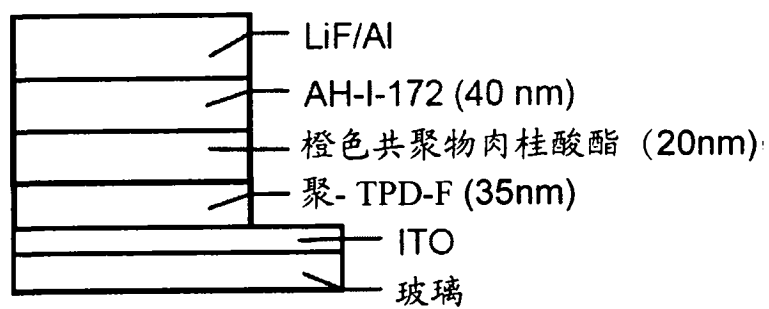


图 10

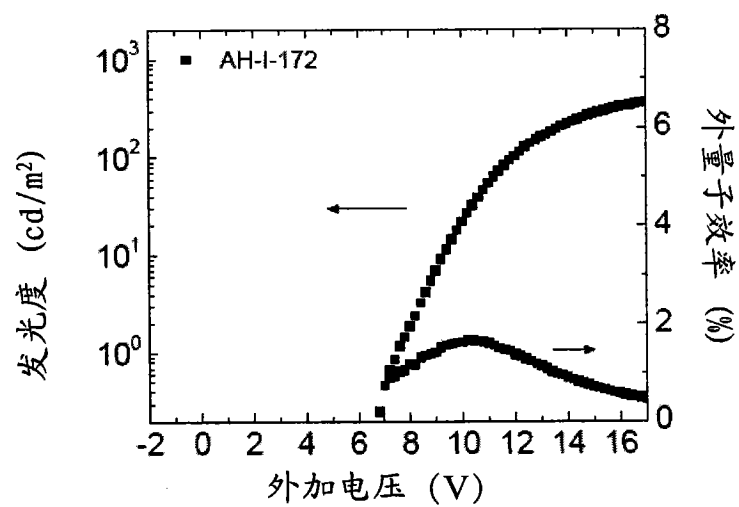


图 11

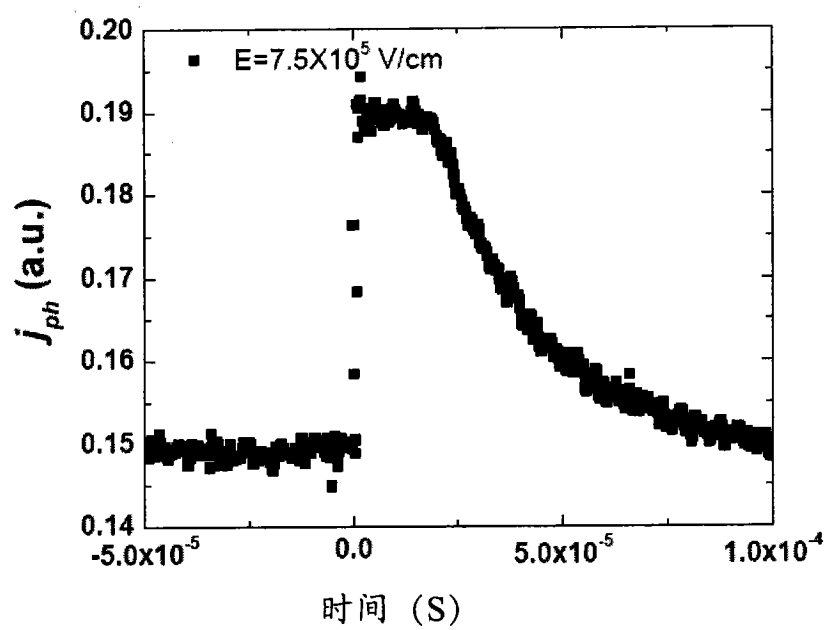


图 12

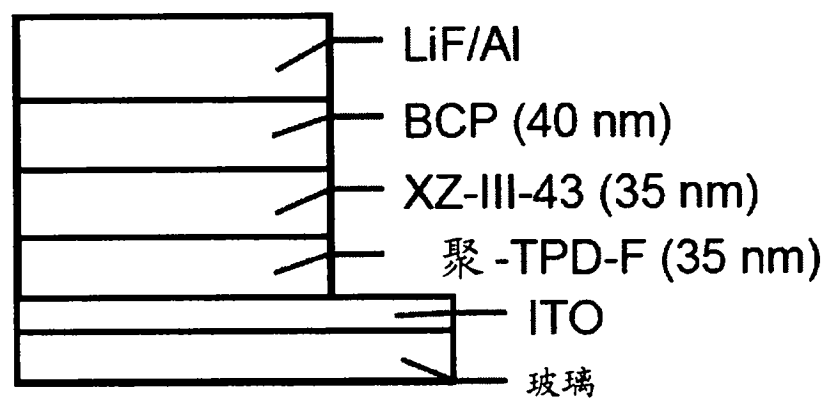


图 13

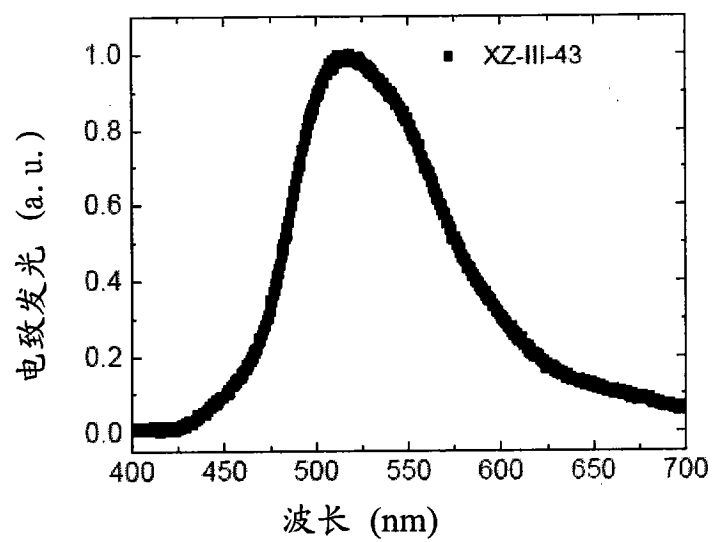


图 14

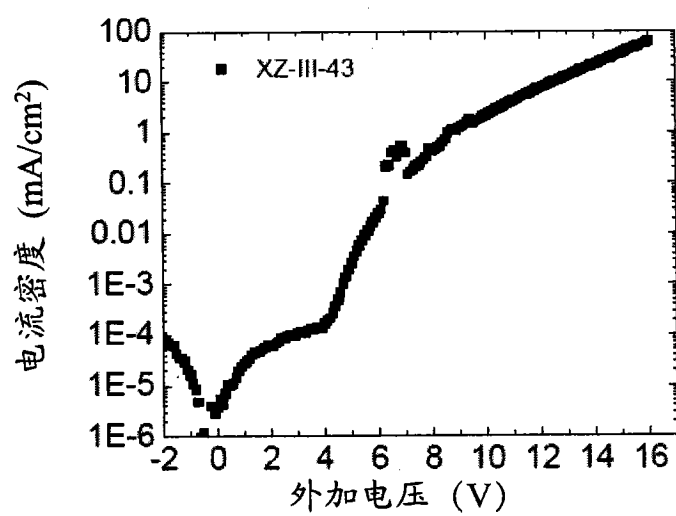


图 15

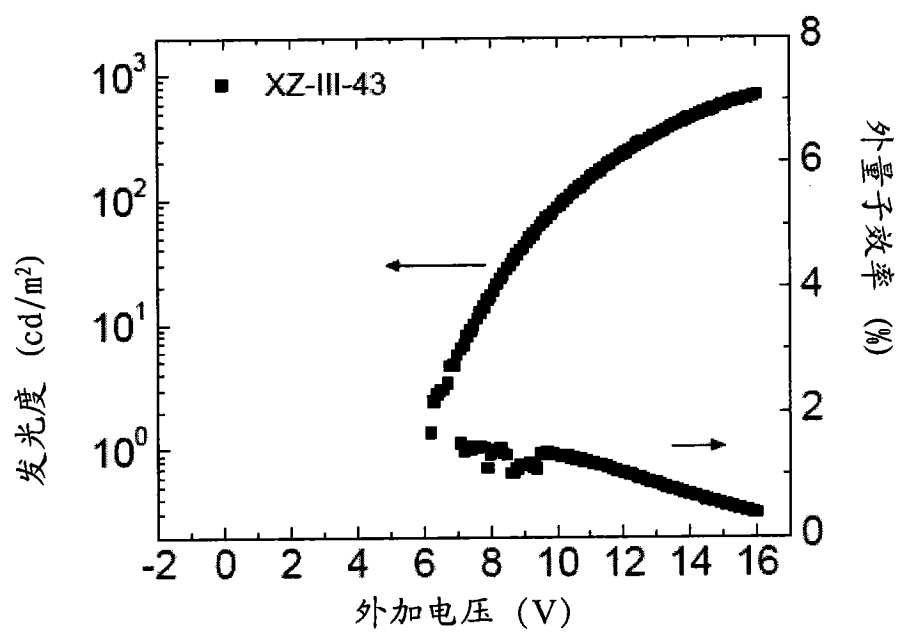


图 16

专利名称(译)	用于有机发光二极管装置的基于噻咯的单体类以及聚合物类		
公开(公告)号	CN101977917A	公开(公告)日	2011-02-16
申请号	CN200880127215.2	申请日	2008-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	佐治亚科技研究公司		
申请(专利权)人(译)	佐治亚科技研究公司		
当前申请(专利权)人(译)	佐治亚科技研究公司		
[标]发明人	A 哈耶克 X詹 S马德 B基佩伦 B多默克 A哈尔迪		
发明人	A·哈耶克 X·詹 S·马德 B·基佩伦 B·多默克 A·哈尔迪		
IPC分类号	H05B33/14 C07F7/08 C09K11/59		
CPC分类号	C09K2211/1425 H01L51/0072 C07F7/0816 C07F7/0818 H01L51/5048 C09K2211/1096 H01L51/5096 H01L51/0085 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/0043 C07F7/081 H01L51/0094 H01L51/0059 H01L2251/308 H05B33/14 H01L51/004 C07F7/1856 H01L51/5016 C09K2211/1491 C07F7/1804		
优先权	61/015650 2007-12-20 US 12/015650 2007-12-20 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明总体上涉及有机电致发光降冰片烯-噻咯单体、聚(降冰片烯)均聚物、以及聚(降冰片烯)共聚物，它们包括功能化的芳基和烷基的噻咯侧链，这些侧链具有良好的主体特征和溶液可加工性，并且涉及包括这些化合物的电子传输和/或空穴阻挡层以及发光层、有机电子装置以及物质组合物。

