



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102510889 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 20

(21) 申请号 200980161436. 6

H01L 51/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 21

(30) 优先权数据

61/246, 563 2009. 09. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/068922 2009. 12. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02011/040939 EN 2011. 04. 07

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 旻鸿

(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)

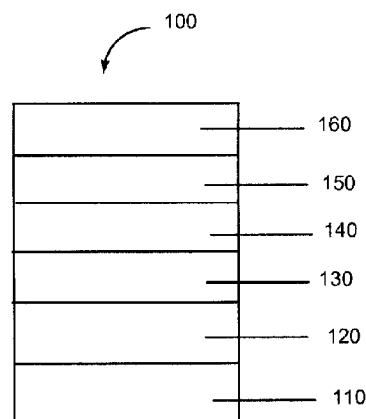
权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图 1 页

(54) 发明名称

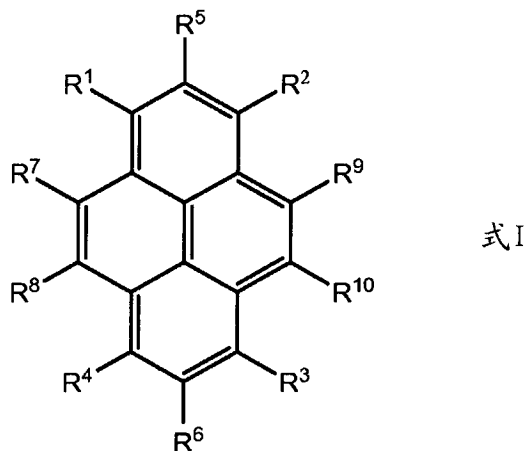
用于发光应用的氙代化合物

(57) 摘要

本发明涉及可用于电致发光应用的氙代化合物。它还涉及其中活性层包含此类氙代化合物的电子器件。



1. 二芳基茈化合物,所述化合物具有至少一个 D 取代基。
2. 权利要求 1 的化合物,所述化合物具有至少 50% 的氘代度。
3. 权利要求 1 和 2 中的任一项的化合物,所述化合物具有式 I :



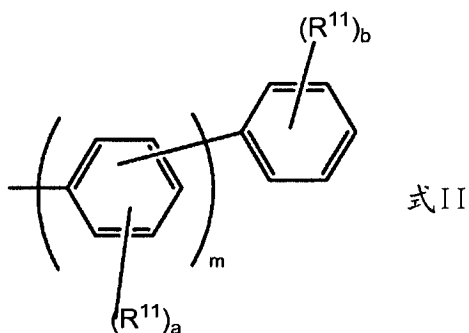
其中 :

R^1 至 R^4 相同或不同并且选自 H、D、烷基、烷氧基、氧烷基、甲硅烷基、硅氧烷和芳基,前提是 R^1 至 R^4 中的至少两个为芳基 ;并且

R^5 至 R^{10} 相同或不同并且选自 H 和 D ;

其中具有至少一个 D。

4. 权利要求 3 的化合物,其中 R^1 至 R^{10} 中的至少一个为 D。
5. 权利要求 3 的化合物,所述化合物在芳环上具有至少一个取代基,其中氘代发生在芳环的取代基上。
6. 权利要求 3 的化合物,其中 R^1 至 R^4 中的至少一个为氘代芳基。
7. 权利要求 3 的化合物,其中 R^1 至 R^4 为至少 20% 氘代的。
8. 权利要求 3、5 和 6 中的任一项的化合物,其中氘代发生在茈核上。
9. 权利要求 3 的化合物,所述化合物为至少 20% 氘代的。
10. 权利要求 3 的化合物,其中 R^1 和 R^4 为芳基,并且 R^2 和 R^3 选自 H 和 D。
11. 权利要求 3 的化合物,其中 R^1 和 R^3 为芳基,并且 R^2 和 R^4 选自 H 和 D。
12. 权利要求 3 和 7 中的任一项的化合物,其中 R^1 、 R^2 和 R^4 为芳基,并且 R^3 选自 H 和 D。
13. 权利要求 3、6 和 7 中的任一项的化合物,其中 R^1 至 R^4 为芳基。
14. 权利要求 3、5、6、7、8、9、10、11、12 和 13 中的任一项的化合物,其中 R^1 至 R^4 中的至少一个具有式 II



其中 :

R^{11} 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、芳基、甲硅烷基和硅氧烷,或相邻的 R^{11} 基可被接合形成芳族环;

a 在每次出现时相同或不同并且为 2-4 的整数;

b 在每次出现时相同或不同并且为 2-5 的整数;并且

m 在每次出现时相同或不同并且为 0 至 6 的整数。

15. 化合物,所述化合物选自 A1 至 A32。

用于发光应用的氘代化合物

[0001] 相关专利申请资料

[0002] 本专利申请根据 35 U. S. C. § 119(e) 要求 2009 年 9 月 29 日提交的美国临时申请 61/246, 563 的优先权, 所述文献全文以引用方式并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 公开领域

[0005] 本发明涉及至少部分氘代的电活性化合物。它还涉及其中活性层包含此类化合物的电子器件。

[0006] 相关领域说明

[0007] 发光的有机电子器件诸如组成显示器的发光二极管存在于许多不同种类的设备中。在所有的此类器件中, 有机活性层均被夹置在两个电接触层之间。所述电接触层中的至少一个是透光的以便光能够穿过该电接触层。当在整个电接触层上施加电流时, 有机活性层发射穿过该透光的电接触层的光。

[0008] 熟知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。已知例如蒽、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。半导体共轭聚合物已被用作电致发光组分, 如已公开于例如美国专利公开 5, 247, 190、美国专利公开 5, 408, 109 和已公布的欧洲专利申请 443 861 中。在许多情况下, 电致发光化合物以掺杂剂形式存在于基质材料中。

[0009] 持续需要用于电子器件的新型材料。

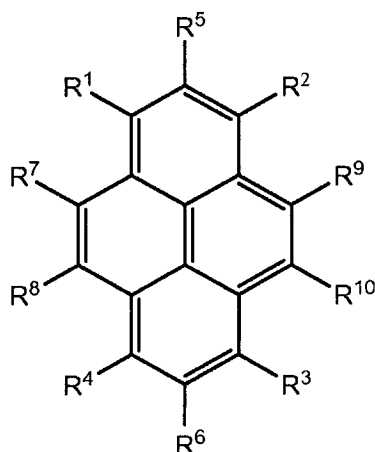
[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供了具有至少一个氘取代基的二芳基茈化合物。

[0012] 本发明还提供了包含活性层的电子器件, 所述活性层包含上述化合物。

[0013] 还提供了具有式 I 的化合物:

[0014]



式 I

[0015] 其中:

[0016] R¹ 至 R⁴ 相同或不同并且选自 H、D、烷基、烷氧基、氧烷基、甲硅烷基、硅氧烷和芳基, 前提条件是 R¹ 至 R⁴ 中的至少两个为芳基; 并且

[0017] R⁵ 至 R¹⁰ 相同或不同并且选自 H 和 D;

[0018] 其中具有至少一个 D。

[0019] 还提供了包含活性层的电子器件,所述活性层包含式 I 的化合物。

[0020] 附图简述

[0021] 附图中示出了实施方案以增进对本文所述概念的理解。

[0022] 图 1 包括有机电子器件的一个实例的示例。

[0023] 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不一定按比例绘制。例如,图中一些物体的尺寸相对于其它物体可能有所放大,以便于更好地理解实施方案。

[0024] 发明详述

[0025] 本文示例性而非限制性地公开了许多方面和实施方案。在阅读完本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其它方面和实施方案也是可能的。

[0026] 通过阅读以下的发明详述和权利要求,任何一个或多个实施方案的其它特征和有益效果将变得显而易见。发明详述首先定义和阐明术语,接着描述电活性化合物、电子器件,并且最后描述实施例。

[0027] 1. 术语的定义和说明

[0028] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0029] 如本文所用,术语“脂族环”旨在表示不具有离域 π 电子的环状基团。在一些实施方案中,所述脂族环非不饱和。在一些实施方案中,该环具有一个双键或三键。

[0030] 术语“烷氧基”是指基团 $RO-$, 其中 R 为烷基。

[0031] 术语“烷基”旨在表示具有一个连接点的、衍生自脂族烃的基团,并且包括直链的、支链的或环状的基团。该术语旨在包括杂烷基。术语旨在包括取代和未取代的基团。术语“烃烷基”是指不具有杂原子的烷基。术语“氘代烷基”为具有至少一个可用 H 被 D 取代的烃烷基。在一些实施方案中,烷基具有 1-20 个碳原子。

[0032] 术语“芳基”旨在表示具有一个连接点的、衍生自芳族烃的基团。术语“芳族化合物”旨在表示包含至少一个具有离域 π 电子的不饱和环状基团的有机化合物。该术语旨在包括杂芳基。术语“烃芳基”旨在表示环中不具有杂原子的芳族化合物。术语芳基包括具有单环的基团,以及具有由单键连接或稠合在一起的多环的那些。术语“氘代芳基”是指具有至少一个与芳基直接连接的可用 H 原子被 D 取代的芳基。术语“亚芳基”旨在表示衍生自具有两个连接点的芳族烃的基团。该芳基部分的任何合适的环位置可共价地连接到限定的化学结构。在一些实施方案中,烃芳基具有 3-60 个碳原子;在一些实施方案中,具有 6 至 30 个碳原子。杂芳基可具有 3-50 个碳原子;在一些实施方案中,具有 3-30 个碳原子。

[0033] 术语“支链烷基”是指具有至少一个仲碳或叔碳的烷基。术语“仲烷基”是指具有仲碳原子的支链烷基。术语“叔烷基”是指具有叔碳原子的支链烷基。在一些实施方案中,支链烷基通过仲碳或叔碳连接。

[0034] 术语“电荷传输”当涉及层、材料、构件、或结构时旨在表示此类层、材料、构件、或结构促进所述电荷以相对高的效率和小的电荷损失穿过所述层、材料、构件、或结构的厚度进行迁移。空穴传输材料有利于正电荷;电子传输材料有利于负电荷。尽管发光材料也可具有一些电荷传输性能,但是术语“电荷、空穴或电子传输层、材料、构件或结构”不旨在包括其主要功能为发光的层、材料、构件或结构。

[0035] 术语“化合物”旨在表示由分子构成的不带电的物质,所述分子进一步由原子组

成,其中不能通过物理手段将原子分开。当用来指器件中的层时,短语“相邻的”不必表示一层紧靠着另一层。另一方面,短语“相邻的 R 基”用来指化学式中彼此紧接的 R 基团(即,通过键结合的原子上的 R 基团)。

[0036] 术语“氘代”旨在表示至少一个可用 H 已被 D 取代。被 X% 氘代的化合物或基团具有 X% 的可用 H 被 D 取代。

[0037] 术语“掺杂剂”旨在表示包含基质材料的层内的材料,与缺乏此类材料时所述层辐射发射、接收或过滤的一种或多种电特性或一个或多个波长相比,所述掺杂剂改变了所述层辐射发射、接收或过滤的一种或多种电特性或一个或多个指标波长。

[0038] 当涉及层或材料时,术语“电活性”旨在表示电子促进器件运作的层或材料。活性材料的实例包括但不限于传导、注入、传输或阻挡电荷的材料,其中电荷可为电子或空穴,或发射辐射或当接收辐射时呈现出电子-空穴对的浓度变化的材料。非活性材料的实例包括但不限于平面化材料、绝缘材料、以及环境保护材料。

[0039] 术语“电致发光”是指材料响应于通过其的电流发光。“电致发光”是指能够电致发光的材料。

[0040] 前缀“杂”表示一个或多个碳原子已被不同的原子置换。在一些实施方案中,所述不同的原子为 N、O、或 S。

[0041] 术语“基质材料”旨在表示向其加入掺杂剂的材料。基质材料可具有或可不具有发射、接收或过滤辐射的电子特性或能力。在一些实施方案中,基质材料以较高的浓度存在。

[0042] 术语“层”与术语“膜”可互换使用,并且是指覆盖所期望区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可大如整个器件,或也可小如特定的功能区(如实际可视显示器),或小如单个像素。层和膜可通过任何常规的沉积技术形成,包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续技术)、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。

[0043] 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电活性层或材料的器件。

[0044] 术语“氧烷基”旨在表示具有一个或多个被氧原子取代的碳的杂烷基。所述术语包括经由氧连结的基团。

[0045] 术语“甲硅烷基”是指基团 R_3Si- , 其中 R 为 H、D、C1-20 烷基、氟代烷基、或芳基。在一些实施方案中, R 烷基中的一个或多个碳被 Si 替换。在一些实施方案中,甲硅烷基为 $(\text{己基})_2Si(\text{Me})CH_2CH_2Si(\text{Me})_2-$ 和 $[CF_3(CF_2)_6CH_2CH_2]_2SiMe-$ 。

[0046] 术语“硅氧烷”是指基团 $(RO)_3Si-$, 其中 R 为 H、D、C1-20 烷基、或氟代烷基。

[0047] 短语“邻近”当用于指器件中的层时并非一定表示一层紧接另一层。另一方面,短语“相邻的 R 基”用来指化学式中彼此紧接的 R 基(即,通过键结合的原子上的 R 基团)。

[0048] 除非另外指明,所有基团可为取代或未取代的。在一些实施方案中,所述取代基选自 D、卤素、烷基、烷氧基、芳基和氰基。例如但不限于烷基或芳基的任选取代的基团可用一个或多个可相同或不同的取代基取代。其它适宜的取代基包括硝基、氰基、羟基、羧基、烯基、炔基、芳氧基、烷氧羰基、全氟烷基、全氟烷氧基、芳烷基、甲硅烷基、烷氧硅基、硫代烷氧基、 $-S(O)_s-$ 芳基(其中 $s = 0-2$) 或 $-S(O)_s-$ 杂芳基(其中 $s = 0-2$)。每个 R' 和 R" 独立

地为任选取代的烷基、环烷基、或芳基。

[0049] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的方法、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可包括未明确列出的或该方法、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外,除非有相反的明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排它性的“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)。

[0050] 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。

[0051] 除非另行定义,否则本文所用的所有科技术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。所有的出版物、专利申请、专利、以及本文提及的其它参考资料全文均以引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不旨在进行限制。

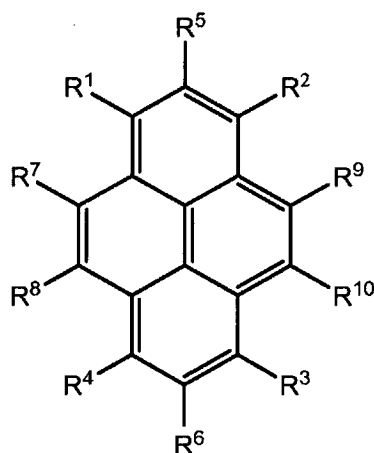
[0052] IUPAC 编号系统用于全文,其中元素周期表的族按 1-18 从左至右编号 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 81 版, 2000 年)。

[0053] 2. 电活性化合物

[0054] 本文所述的电活性化合物是具有至少一个氘取代基的二芳基茈。在一些实施方案中,所述化合物为至少 10% 氘代的;在一些实施方案中为至少 20% 氘代的;在一些实施方案中为至少 30% 氘代的;在一些实施方案中为至少 40% 氘代的;在一些实施方案中为至少 50% 氘代的;在一些实施方案中为至少 60% 氘代的;在一些实施方案中为至少 70% 氘代的;在一些实施方案中为至少 80% 氘代的;在一些实施方案中为至少 90% 氘代的;在一些实施方案中为 100% 氘代的。

[0055] 在一些实施方案中,电活性化合物具有式 I :

[0056]



式1

[0057] 其中 :

[0058] R^1 至 R^4 相同或不同并且选自 H、D、烷基、烷氧基、氧烷基、甲硅烷基、硅氧烷和芳基,前提条件是 R^1 至 R^4 中的至少两个为芳基;

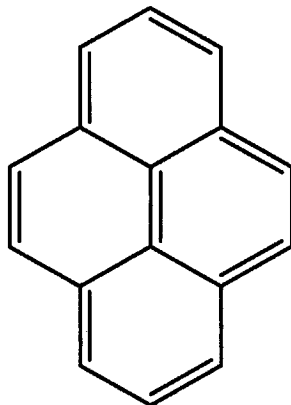
[0059] 并且

[0060] R^5 至 R^{10} 相同或不同并且选自 H 和 D；

[0061] 其中具有至少一个 D。

[0062] 在式 I 的一些实施方案中, 氘代发生在芘核上。在一些实施方案中, R^1 至 R^{10} 中的至少一个为 D。在一些实施方案中, R^1 至 R^{10} 中的至少两个为 D；在一些实施方案中, R^1 至 R^{10} 中的至少三个为 D；在一些实施方案中, R^1 至 R^{10} 中的至少四个为 D；在一些实施方案中, R^1 至 R^{10} 中的至少五个为 D；在一些实施方案中, R^1 至 R^{10} 中的至少六个为 D；在一些实施方案中, R^1 至 R^{10} 中的至少七个为 D； R^1 至 R^{10} 中的八个为 D。术语“芘核”是指所述单元：

[0063]



[0064] 在式 I 的一些实施方案中, 氘代发生在芳环取代基上。在一些实施方案中, 取代基选自烷基、烷氧基、氧烷基、甲硅烷基、硅氧烷、芳基和芳氧基。在一些实施方案中, 全部取代基总体上为至少 10% 氘代的；在一些实施方案中为至少 20% 氘代的；在一些实施方案中为至少 30% 氘代的；在一些实施方案中为至少 40% 氘代的；在一些实施方案中为至少 50% 氘代的；在一些实施方案中为至少 60% 氘代的；在一些实施方案中为至少 70% 氘代的；在一些实施方案中为至少 80% 氘代的；在一些实施方案中为至少 90% 氘代的；在一些实施方案中为 100% 氘代的。

[0065] 在式 I 的一些实施方案中, 氘代发生在直接键合到芘核的任何一个或多个芳基上。在该情况下, R^1 至 R^4 中的至少一个为氘代芳基。在一些实施方案中, 直接键合到芘核的芳基为至少 10% 氘代的。由此它意味着键合到芳基中的芳基 C 上的至少 10% 的全部可用氢被氘取代, 所述芳基直接键合到芘核。在一些实施方案中, 每个芳环将具有至少一个 D。在一些实施方案中, 一些芳环, 而不是所有芳环具有至少一个 D。在一些实施方案中, 直接键合到芘核的芳基为至少 20% 氘代的；在一些实施方案中为至少 30% 氘代的；在一些实施方案中为至少 40% 氘代的；在一些实施方案中为至少 50% 氘代的；在一些实施方案中为至少 60% 氘代的；在一些实施方案中为至少 70% 氘代的；在一些实施方案中为至少 80% 氘代的；在一些实施方案中为至少 90% 氘代的；在一些实施方案中为 100% 氘代的。

[0066] 在式 I 的一些实施方案中, 氘代发生在 R^1 至 R^4 中的任何一个或多个上。在一些实施方案中, R^1 至 R^4 中的每一个具有至少一个 D。在一些实施方案中, R^1 至 R^4 合在一起为至少 10% 氘代的。这是指与 C 键合的所有可用氢的至少 10% 被氘取代。在一些实施方案中, R^1 至 R^4 中的一些, 而不是全部具有至少一个 D。在一些实施方案中, R^1 至 R^4 合在一起为至少 20% 氘代的；在一些实施方案中为至少 30% 氘代的；在一些实施方案中为至少 40% 氘代

的；在一些实施方案中为至少 50% 氘代的；在一些实施方案中为至少 60% 氘代的；在一些实施方案中为至少 70% 氘代的；在一些实施方案中为至少 80% 氘代的；在一些实施方案中为至少 90% 氘代的；在一些实施方案中为 100% 氘代的。

[0067] 在式 I 的一些实施方案中，氘代发生在取代基和直接键合到茚核的芳基上。在一些实施方案中，氘代发生在取代基和茚核上。在一些实施方案中，氘代发生在茚核和直接键合到茚核的芳基上。在一些实施方案中，氘代发生在茚核、直接键合到茚核的芳基、以及取代基上。

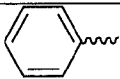
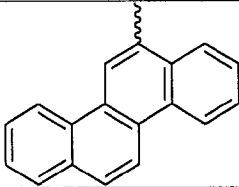
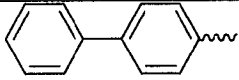
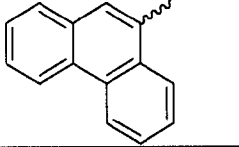
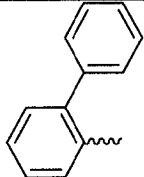
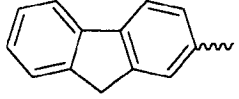
[0068] 在一些实施方案中，式 I 的化合物为至少 10% 氘代的；在一些实施方案中为至少 20% 氘代的；在一些实施方案中为至少 30% 氘代的；在一些实施方案中为至少 40% 氘代的；在一些实施方案中为至少 50% 氘代的；在一些实施方案中为至少 60% 氘代的；在一些实施方案中为至少 70% 氘代的；在一些实施方案中为至少 80% 氘代的；在一些实施方案中为至少 90% 氘代的；在一些实施方案中为 100% 氘代的。

[0069] 在式 I 的一些实施方案中， R^1 和 R^4 为芳基并且 R^2 和 R^3 选自 H 和 D。在一些实施方案中， R^1 和 R^4 为芳基，并且 R^2 和 R^3 选自 H 和 D。在一些实施方案中， R^1 、 R^2 和 R^4 为芳基，并且 R^3 选自 H 和 D。在一些实施方案中， R^1 至 R^4 均为芳基。

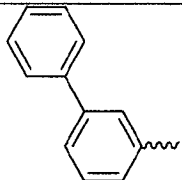
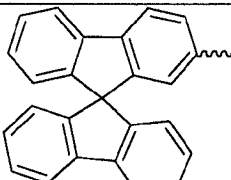
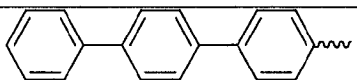
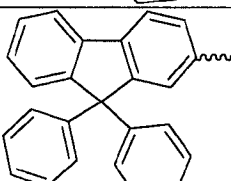
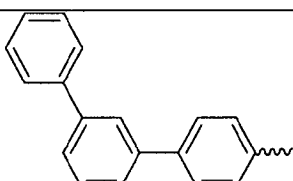
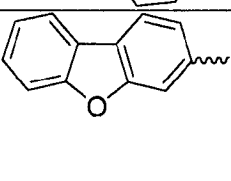
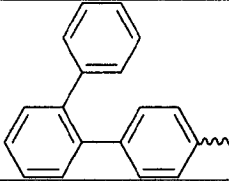
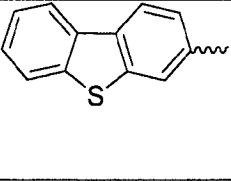
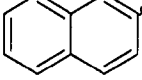
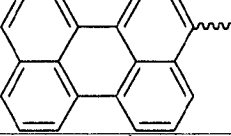
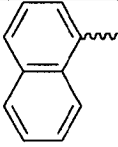
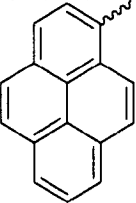
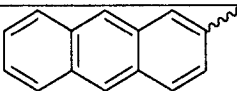
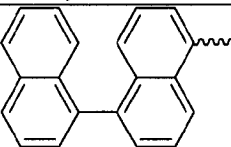
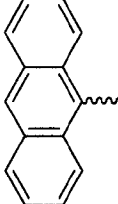
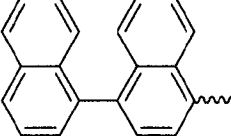
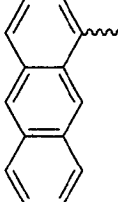
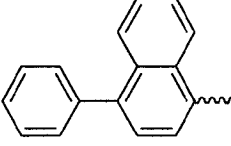
[0070] 芳基的实例包括但不限于 Ar1 至 Ar93，如表 1 所示。下文所示基团可为非氘代的，或可具有一个 D 至多全氘代。

[0071] 表 1: Ar 基

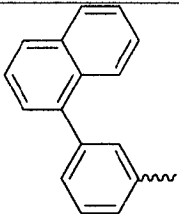
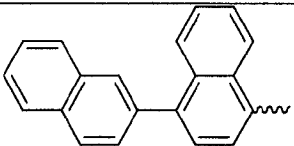
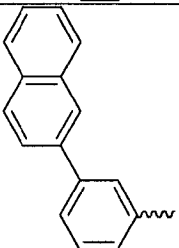
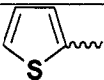
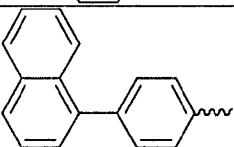
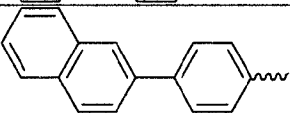
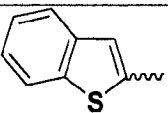
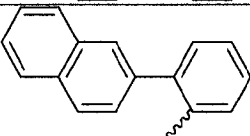
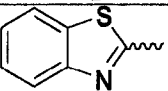
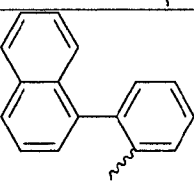
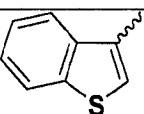
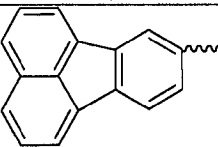
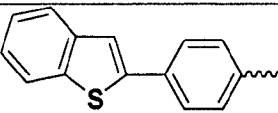
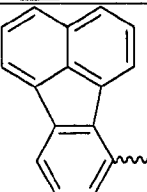
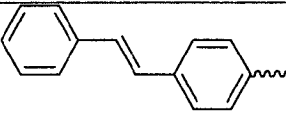
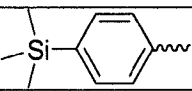
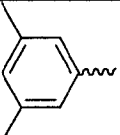
[0072]

Ar	取代基的化学结构	Ar	取代基的化学结构
Ar1		Ar2	
Ar3		Ar4	
Ar5		Ar6	

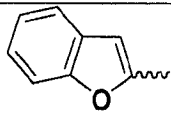
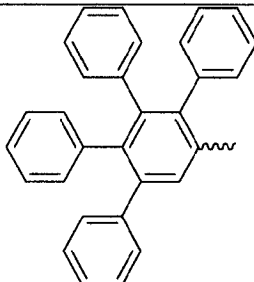
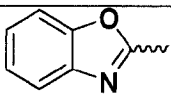
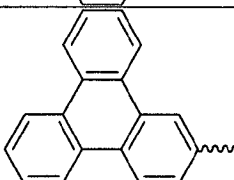
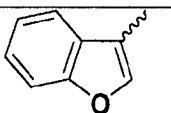
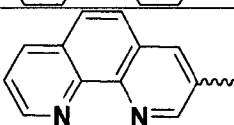
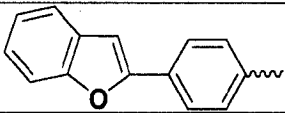
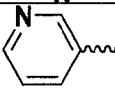
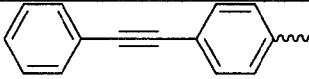
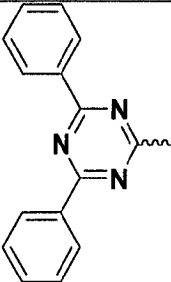
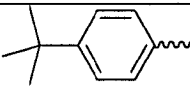
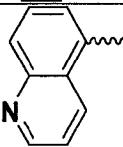
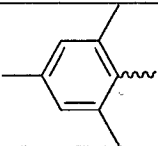
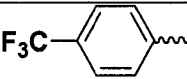
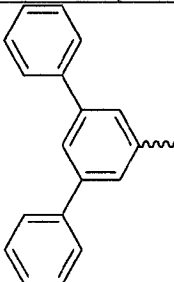
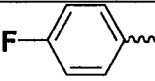
[0073]

Ar7		Ar8	
Ar9		Ar10	
Ar11		Ar12	
Ar13		Ar14	
Ar15		Ar16	
Ar17		Ar18	
Ar19		Ar20	
Ar21		Ar22	
Ar23		Ar24	

[0074]

Ar25		Ar26	
Ar27		Ar28	
Ar29		Ar30	
Ar31		Ar32	
Ar33		Ar34	
Ar35		Ar36	
Ar37		Ar38	
Ar39		Ar40	
Ar41		Ar42	
Ar43		Ar44	

[0075]

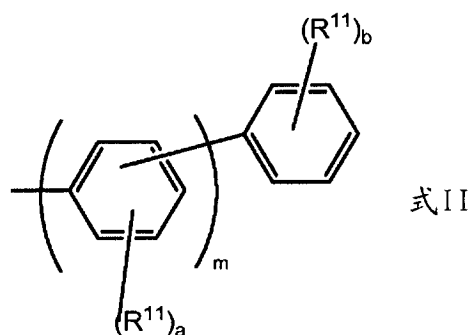
Ar45		Ar46	
Ar47		Ar48	
Ar49		Ar50	
Ar51		Ar52	
Ar53		Ar54	
Ar55		Ar56	
Ar57		Ar58	
Ar59		Ar60	

[0076]

Ar61		Ar62	
Ar63		Ar64	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}_2\text{C}-$
Ar65		Ar66	$\text{C}_6\text{F}_{13}-$
Ar67		Ar68	
Ar69		Ar70	
Ar71	$\text{NC}-$	Ar72	
Ar73		Ar74	
Ar75	$\text{C}_6\text{H}_{13}-$	Ar76	
Ar77		Ar78	

[0077] 在一些实施方案中, R^1 至 R^4 中的至少一个具有式 II

[0078]



[0079] 其中：

[0080] R^{11} 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、芳基、甲硅烷基和硅氧烷，或相邻的 R^{11} 基可被接合形成芳环；

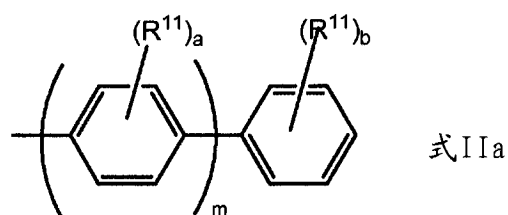
[0081] a 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数；b 在每次出现时相同或不同并且为

0-5 的整数 ; 并且

[0082] m 在每次出现时相同或不同并且为 0 至 6 的整数。

[0083] 在一些实施方案中, R^1 至 R^4 中的至少一个具有式 IIa :

[0084]



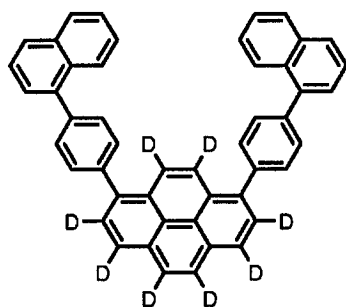
[0085] 其中 R^{11} 、a、b 和 m 如上文所述用于式 II。

[0086] 在一些实施方案中, R^1 至 R^4 中的至少一个选自苯基、萘基、苯基亚萘基、萘基苯基、芴基、二苯并呋喃、它们的取代类似物、以及它们的氘代类似物。在一些实施方案中, R^1 至 R^4 中的至少一个选自 3-萘-1-基-苯基、3-萘-2-基-苯基、1-萘-2-基-6-(4-萘-1-基-苯基)、4-萘-1-基-苯基、4-二苯并呋喃、以及它们的氘代类似物。

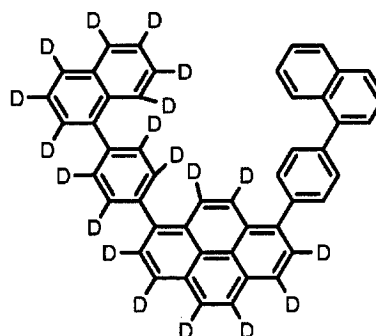
[0087] 在一些实施方案中, 所述电活性化合物选自以下的 A1 至 A34。

[0088]

A1

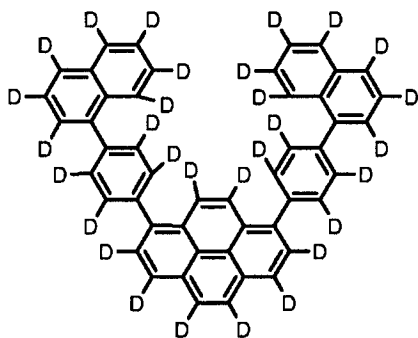


A2

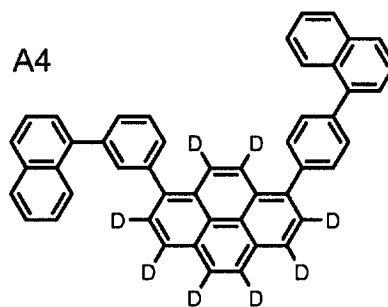


[0089]

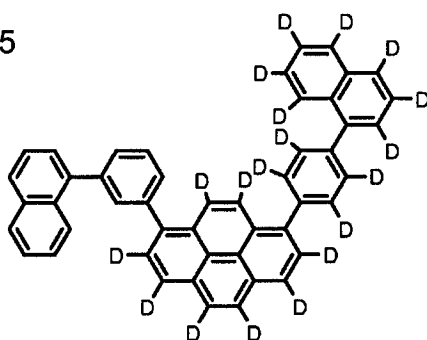
A3



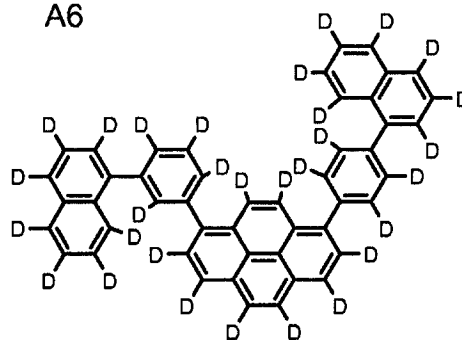
A4



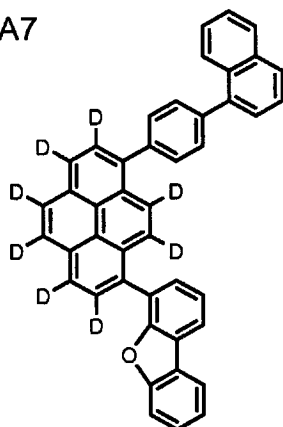
A5



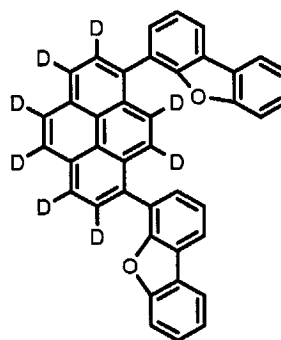
A6



A7

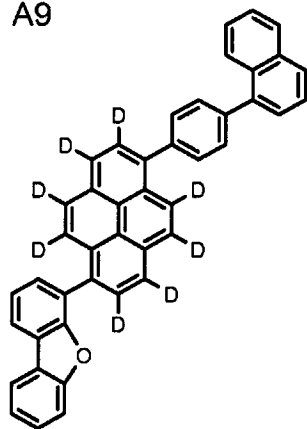


A8

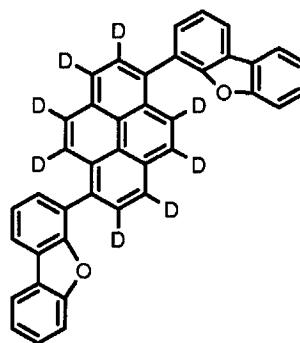


[0090]

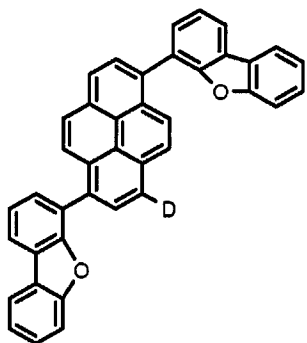
A9



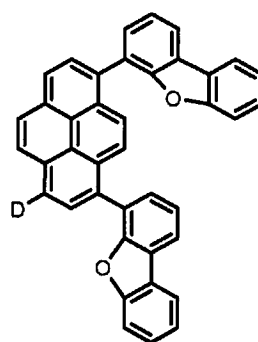
A10



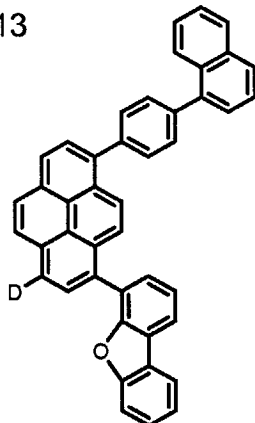
A11



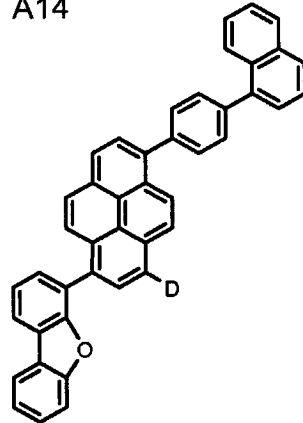
A12



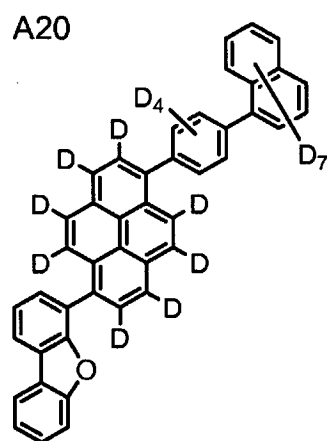
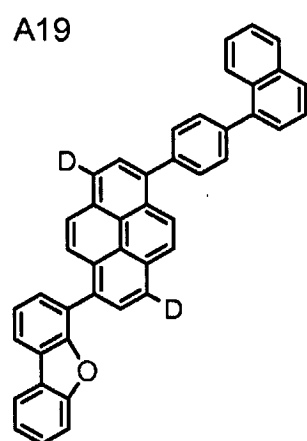
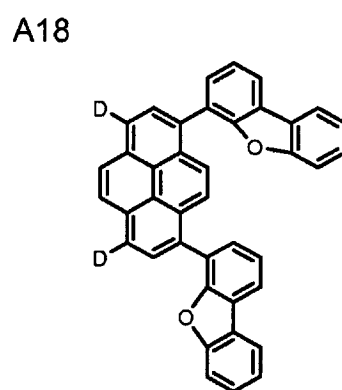
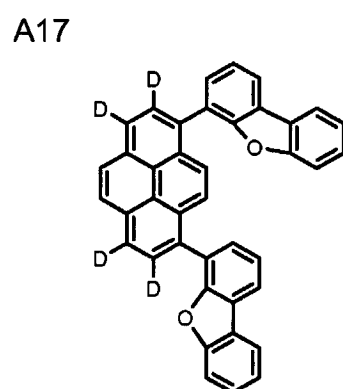
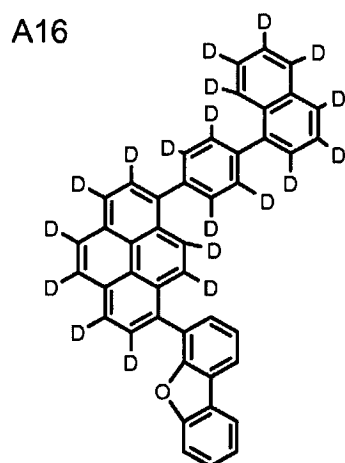
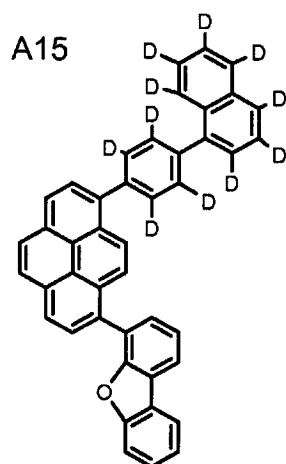
A13



A14

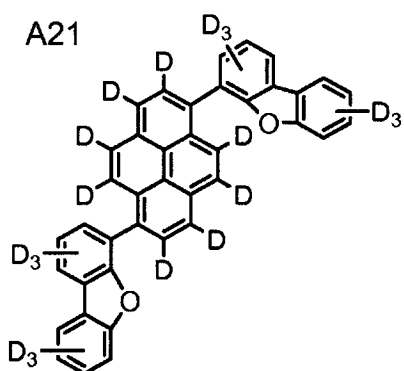


[0091]

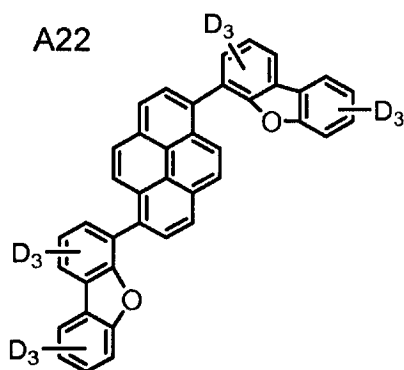


[0092]

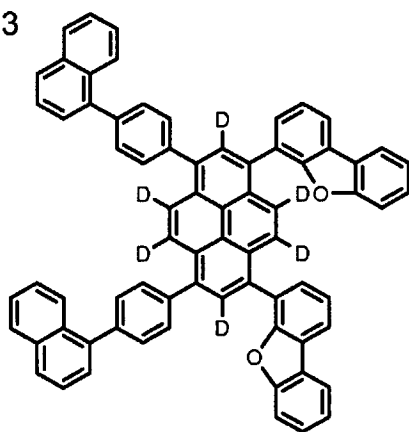
A21



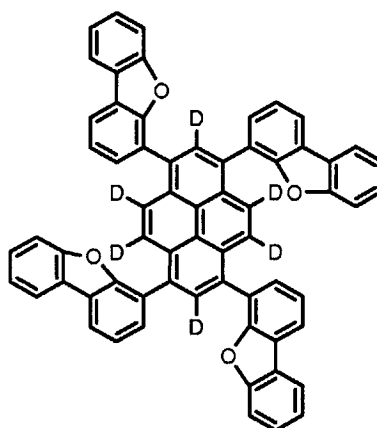
A22



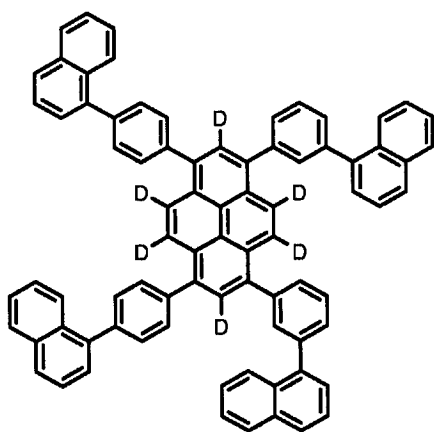
A23



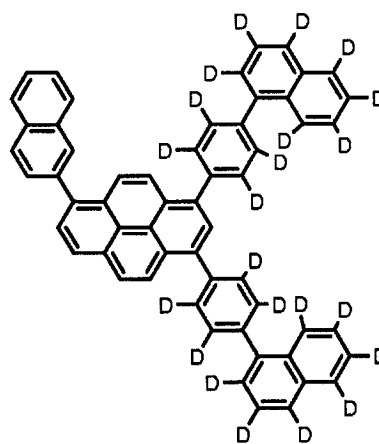
A24



A25

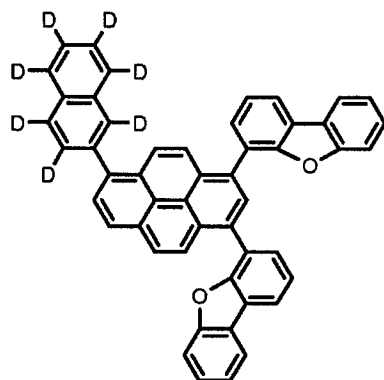


A26

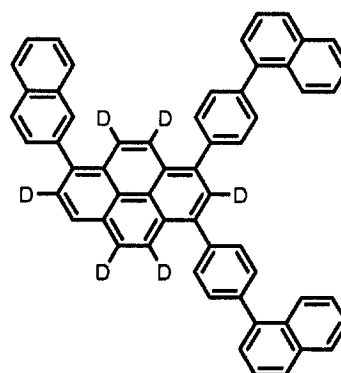


[0093]

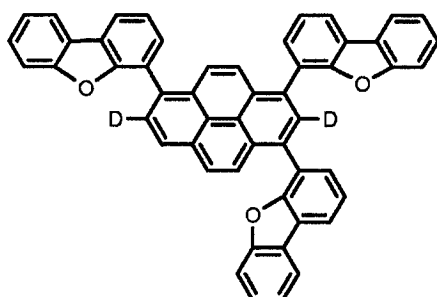
A27



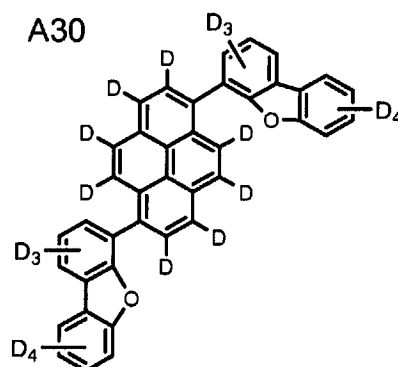
A28



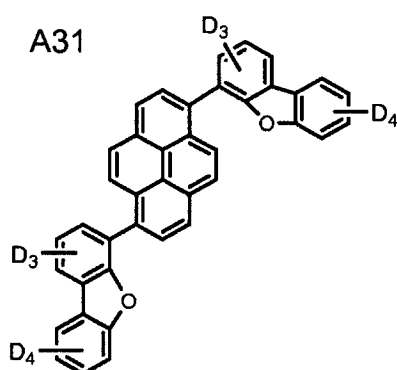
A29



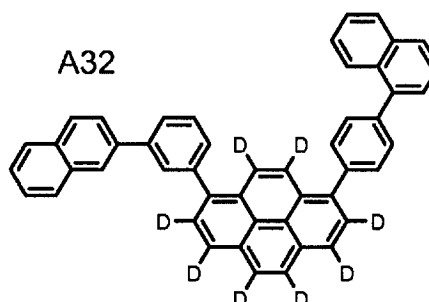
A30



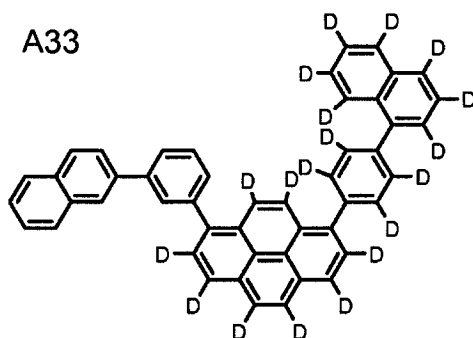
A31



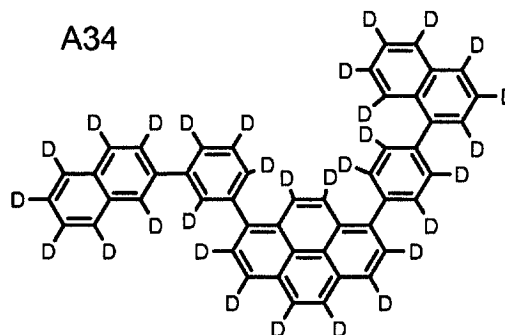
A32



A33



A34



[0094] 可使用将形成 C-C 键的任何技术来制备未氘代的类似化合物。已知多种此类技术, 如 Suzuki、Yamamoto、Stille、以及 Pd 或 Ni 催化的 C-C 偶联。然后通过使用氘代前体材料以类似的方式, 或更一般通过在路易斯酸 H/D 交换催化剂如三氯化铝或氯化乙基铝的

存在下,用氘代溶剂如 d6- 苯来处理未氘代化合物,制得新型氘代化合物。示例性制备在实施例中给出。氘代的水平可通过 NMR 分析和质谱仪如大气固体分析探测质谱仪 (ASAP-MS) 测定。

[0095] 可采用液相沉积技术使本文所述化合物形成膜。令人惊奇并出乎意料的是,当与同类非氘代化合物比较时,这些化合物大幅度改善了特性。包括具有本文所述化合物的活性层的电子器件具有大幅度改善的寿命。此外,寿命提高了而未牺牲其它装置特性。此外,本文所述氘代化合物具有比非氘代类似物更大的空气耐受性。这可对于材料的制备和纯化和在采用所述材料形成电子器件时获得更大的加工容限。

[0096] 本文所述的新氘代化合物具有作为空穴传输材料、电致发光材料和电致发光材料基质的用途。

[0097] 3. 电子器件

[0098] 通过具有一个或多个包含本文所述电致发光材料的层而可获益的有机电子器件包括但不限于:(1) 将电能转换成辐射的器件(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、红外探测器),(3) 将辐射转换成电能的器件(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)。

[0099] 有机电子器件结构的一个示例示出于图 1。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电活性层 140。邻近阳极的是空穴注入层 120。邻近空穴注入层的是包含空穴传输材料的空穴传输层 130。邻近阴极的可为包含电子传输材料的电子传输层 150。作为选择,该器件可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)。

[0100] 层 120 至层 150 单独或统称为活性层。

[0101] 在一个实施方案中,不同的层具有以下厚度范围:阳极 110,500-5000Å,在一个实施方案中为 1000-2000Å;空穴注入层 120,50-2000Å,在一个实施方案中为 200-1000Å;空穴传输层 130,50-2000Å,在一个实施方案中为 200-1000Å;电活性层 140,10-2000Å,在一个实施方案中为 100-1000Å;层 150,50-2000Å,在一个实施方案中为 100-1000Å;阴极 160,200-10000Å,在一个实施方案中为 300-5000Å。电子-空穴重组区域位于所述器件中,从而器件的发射光谱可能受每个层相对厚度的影响。各层厚度的期望比率将取决于所用材料的确切性质。

[0102] 根据器件 100 的应用,电活性层 140 可为由施加的电压激活的发光层(如在发光二极管或发光电化学电池中),或是响应辐射能并且在有或无施加的偏压下产生信号的材料层(如在光电探测器中)。光电探测器的实例包括光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管和光电管、以及光伏电池,这些术语描述于 Markus, John, "Electronics and Nucleonics Dictionary", 第 470 和 476 页 (McGraw-Hill, Inc. 1966) 中。

[0103] 本文所述的一种或多种新型氘代材料可存在于器件的一个或多个活性层中。氘代材料可单独使用,或与非氘代材料组合使用。

[0104] 在一些实施方案中,新氘代化合物可用作层 130 中的空穴传输材料。在一些实施

方案中,至少一个附加层包含氘代材料。在一些实施方案中,附加层为空穴注入层 120。在一些实施方案中,附加层为电活性层 140。在一些实施方案中,附加层为电子传输层 150。

[0105] 在一些实施方案中,新型氘代化合物可用作电活性层 140 中的电致发光掺杂剂材料的基质材料。在一些实施方案中,掺杂剂材料也是氘代的。在一些实施方案中,至少一个附加层包含氘代材料。在一些实施方案中,附加层为空穴注入层 120。在一些实施方案中,附加层为空穴传输层 130。在一些实施方案中,附加层为电子传输层 150。

[0106] 在一些实施方案中,新型氘代化合物可用作电活性层 140 中的电致发光材料。在一些实施方案中,基质还存在于电活性层中。在一些实施方案中,基质材料也为氘代的。在一些实施方案中,至少一个附加层包含氘代材料。在一些实施方案中,附加层为空穴注入层 120。在一些实施方案中,附加层为空穴传输层 130。在一些实施方案中,附加层为电子传输层 150。

[0107] 在一些实施方案中,新氘代化合物可用作层 150 中的电子传输材料。在一些实施方案中,至少一个附加层包含氘代材料。在一些实施方案中,附加层为空穴注入层 120。在一些实施方案中,附加层为空穴传输层 130。在一些实施方案中,附加层为电活性层 140。

[0108] 在一些实施方案中,电子器件具有氘代材料,所述材料存在于层的任何组合中,所述层选自空穴注入层、空穴传输层、电活性层和电子传输层。

[0109] 在一些实施方案中,器件具有附加层以有助于加工或改善功能。任何或所有这些层均可包含氘代材料。在一些实施方案中,所有有机器件层均包含氘代材料。在一些实施方案中,所有有机器件层基本上均由氘代材料构成。

[0110] a. 电活性层

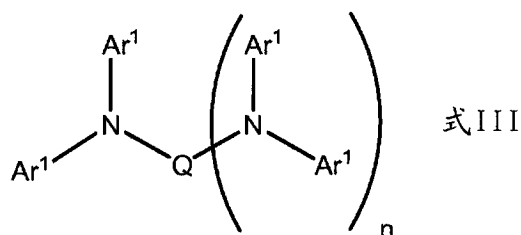
[0111] 式 I 的新型氘代化合物可用作层 140 中的电活性掺杂剂材料的基质材料。所述化合物可单独使用,或与第二基质材料组合使用。新型氘代化合物可用作发射任何颜色的掺杂剂的基质。在一些实施方案中,新型氘代化合物用作绿色或蓝色发射材料的基质。

[0112] 在一些实施方案中,电活性层基本上由具有式 I 的基质材料和一种或多种电活性掺杂剂组成。在一些实施方案中,电活性层基本上由具有式 I 的第一基质材料、第二基质材料和电活性掺杂剂组成。第二基质材料的实例包括但不限于蒽、菲、苯并菲、菲咯啉、萘、蒽、喹啉、异喹啉、喹喔啉、苯基吡啶、苯并二呋喃和金属喹啉络合物。

[0113] 存在于所述电活性组合物中掺杂剂的量基于所述组合物的总重量一般在 3-20 重量%范围内;在一些实施方案中在 5-15 重量%范围内。当存在第二基质时,具有式 I 的第一基质与第二基质的比率一般在 1 : 20 至 20 : 1 范围内;在一些实施方案中在 5 : 15 至 15 : 5 范围内。在一些实施方案中,具有式 I 的第一基质材料占总基质材料的至少 50 重量%;在一些实施方案中占至少 70 重量%。

[0114] 在一些实施方案中,第二基质材料具有式 III :

[0115]

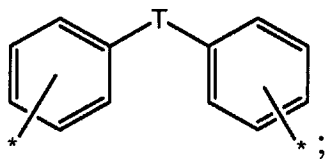


[0116] 其中：

[0117] Ar^1 在每次出现时相同或不同并且为芳基；

[0118] Q 选自多价芳基

[0119]



[0120] T 选自 $(\text{CR}')_a$ 、 SiR_2 、S、 SO_2 、PR、PO、 PO_2 、BR 和 R；

[0121] R 在每次出现时相同或不同并且选自烷基和芳基；

[0122] R' 在每次出现时相同或不同并且选自 H、D 和烷基；

[0123] a 为 1-6 的整数；并且

[0124] n 为 0-6 的整数。

[0125] 虽然 n 可具有 0-6 的值，但是应当理解，就一些 Q 基团而言，n 的值受基团的化学性质的限制。在一些实施方案中，n 为 0 或 1。在一些实施方案中，Q 为具有至少两个稠合环的芳基。在一些实施方案中，Q 具有 3-5 个稠合的芳环。在一些实施方案中，Q 选自蒽、菲、苯并菲、菲咯啉、萘、蒽、喹啉和异喹啉。

[0126] 电致发光掺杂剂是能够电致发光的电活性材料，其最大发射介于 380nm 和 750nm 之间。在一些实施方案中，掺杂剂发红光、绿光或蓝光。

[0127] 可在电活性层中用作掺杂剂的电致发光（“EL”）材料包括但不限于小分子有机发光化合物、发光金属络合物、共轭聚合物、以及它们的混合物。小分子发光化合物的实例包括但不限于蒽、芘、茈类、红荧烯、香豆素、蒽、噻二唑、它们的衍生物、以及它们的混合物。金属配合物的实例包括但不限于金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物。共轭聚合物的实例包括但不限于聚（苯撑乙烯）、聚芴、聚（螺二芴）、聚噻吩、聚（对亚苯基）、它们的共聚物、以及它们的混合物。

[0128] 发红光材料的实例包括但不限于二萘并、荧蒽和芘。发红光的材料已公开于例如美国专利公开 6,875,524 和公布的美国专利申请 2005-0158577 中。

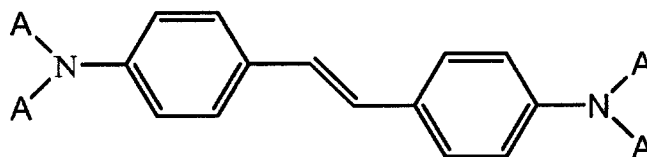
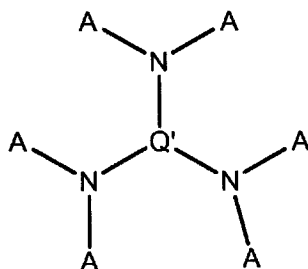
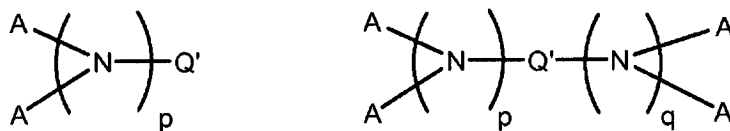
[0129] 发绿光的材料的实例包括但不限于二氨基蒽和聚苯乙炔聚合物。发绿光的材料已公开于例如公布的 PCT 专利申请 WO 2007/021117 中。

[0130] 发蓝光的材料的实例包括但不限于二芳基蒽、二氨基蒽、二氨基芘和聚芴聚合物。发蓝光的材料已公开于例如美国专利公开 6,875,524 和公布的美国专利申请 2007-0292713 和 2007-0063638 中。

[0131] 在一些实施方案中，所述掺杂剂为有机化合物。在一些实施方案中，掺杂剂选自非聚合螺二芴化合物和荧蒽化合物。

[0132] 在一些实施方案中，所述掺杂剂为具有芳胺基的化合物。在一些实施方案中，所述电活性掺杂剂选自下式：

[0133]



[0134] 其中：

[0135] A 在每次出现时相同或不同并且为具有 3-60 个碳原子的芳族基；

[0136] Q' 为单键或具有 3-60 个碳原子的芳基；

[0137] p 和 q 独立地为 1-6 的整数。

[0138] 在上式的一些实施方案中，每个式中 A 和 Q' 中的至少一个具有至少三个缩合环。在一些实施方案中，p 和 q 等于 1。

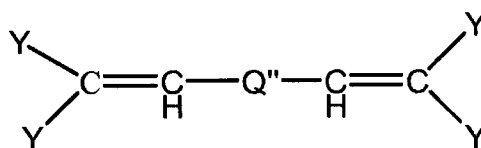
[0139] 在一些实施方案中，Q' 为苯乙烯基或苯乙烯基苯基。

[0140] 在一些实施方案中，Q' 为具有至少两个缩合环的芳基。在一些实施方案中，Q 选自萘、蒽、蒎、嵌二萘、并四苯、氧杂蒽、花、香豆素、玫瑰精、喹吖啶酮和红荧烯。

[0141] 在一些实施方案中，A 选自苯基、联苯基、甲苯基、萘基、萘基苯基和蒽基。

[0142] 在一些实施方案中，掺杂剂具有下式：

[0143]



[0144] 其中：

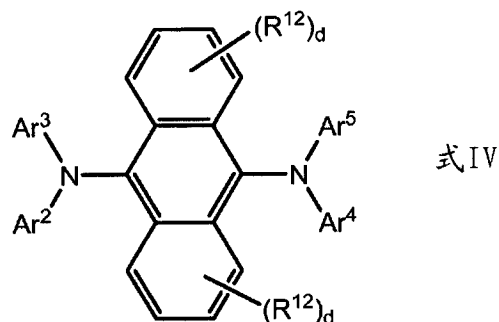
[0145] Y 在每次出现时相同或不同并且为具有 3-60 个碳原子的芳族基；

[0146] Q'' 为芳基、二价三苯胺残基、或单键。

[0147] 在一些实施方案中，所述掺杂剂为芳基并苯。在一些实施方案中，所述掺杂剂为非对称的芳基并苯。

[0148] 在一些实施方案中，所述掺杂剂为具有式 IV 的蒽衍生物：

[0149]



[0150] 其中：

[0151] R^{12} 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基和芳基，其中相邻的 R^{12} 基团可被接合在一起以形成 5 元或 6 元脂环；

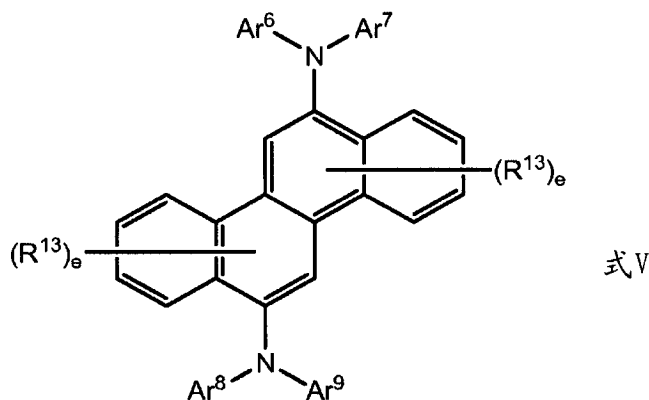
[0152] Ar^2 至 Ar^5 相同或不同并且选自芳基；

[0153] d 在每次出现时相同或不同并且为 0 至 4 的整数；并且

[0154] 在一些实施方案中，式 IV 的掺杂剂为氘代的。在一些实施方案中，所述芳基是氘代的。在一些实施方案中，所述烷基为氘代烷基。在一些实施方案中，所述掺杂剂为至少 20% 氘代的；在一些实施方案中为至少 30% 氘代的；在一些实施方案中为至少 40% 氘代的；在一些实施方案中为至少 50% 氘代的；在一些实施方案中为至少 60% 氘代的；在一些实施方案中为至少 70% 氘代的；在一些实施方案中为至少 80% 氘代的；在一些实施方案中为至少 90% 氘代的；在一些实施方案中为 100% 氘代的。

[0155] 在一些实施方案中，所述掺杂剂为具有式 V 的蒽衍生物：

[0156]



[0157] 其中：

[0158] R^{11} 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、芳基、氟、氰基、硝基、 $-SO_2R^{12}$ ，其中 R^{12} 为烷基或全氟烷基，其中相邻的 R^{13} 基可被接合在一起形成 5 元或 6 元脂环；

[0159] Ar^6 至 Ar^9 相同或不同并且选自芳基；并且

[0160] e 在每次出现时相同或不同并且为 0 至 5 的整数；

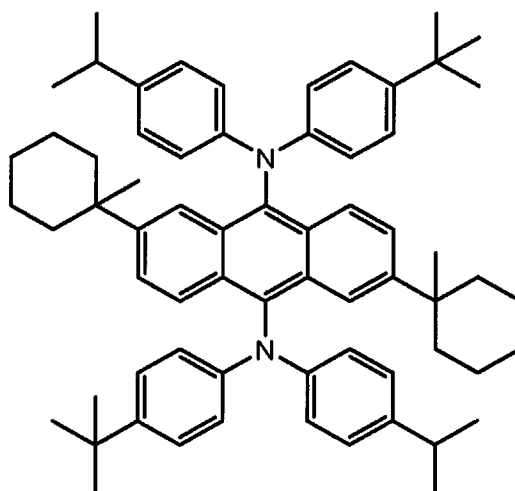
[0161] 在一些实施方案中，式 V 的掺杂剂为氘代的。在一些实施方案中，所述芳基是氘代的。在一些实施方案中，所述烷基为氘代烷基。在一些实施方案中，所述掺杂剂为至少 30% 氘代的；在一些实施方案中为至少 40% 氘代的；在一些实施方案中为至少 50% 氘代的；在一些实施方案中为至少 60% 氘代的；在一些实施方案中为至少 70% 氘代的；在一些实施方案中为至少 80% 氘代的；在一些实施方案中为至少 90% 氘代的；在一些实施方案中

为 100% 氘代的。

[0162] 绿色掺杂剂的一些非限制性实例为如下所示的化合物 D1 至 D8。

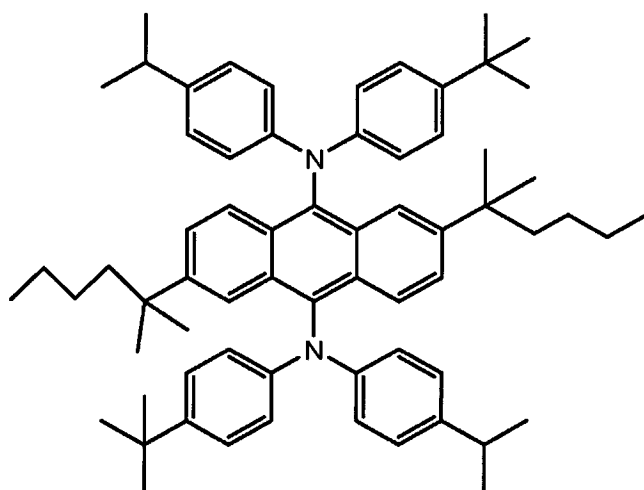
[0163]

D1:

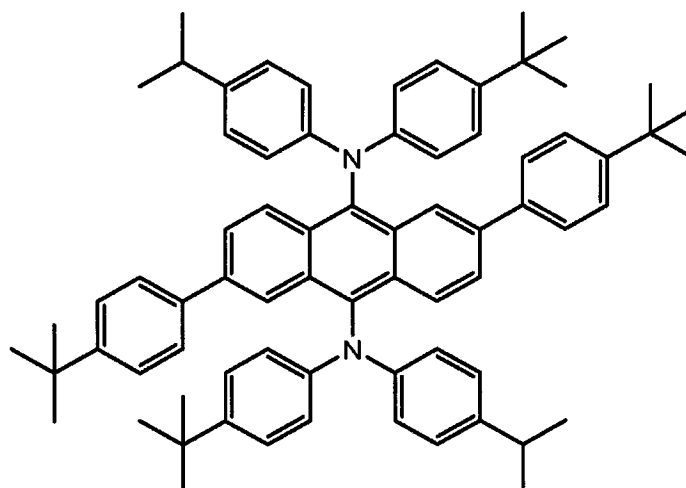


[0164]

D2:

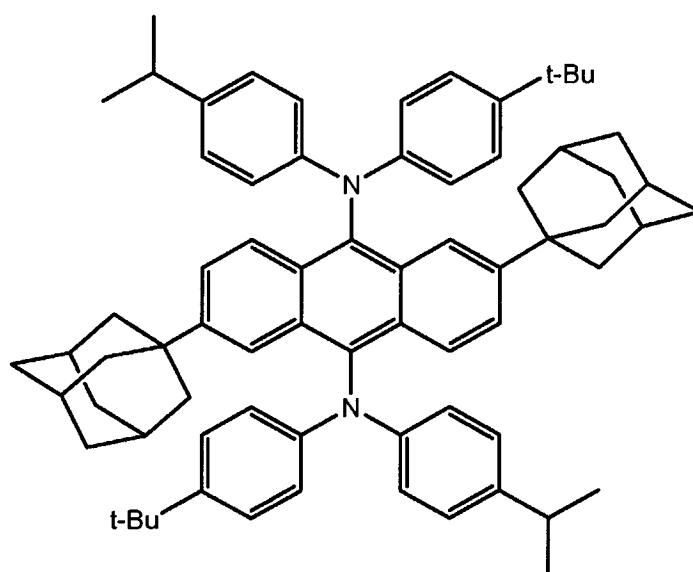


D3:

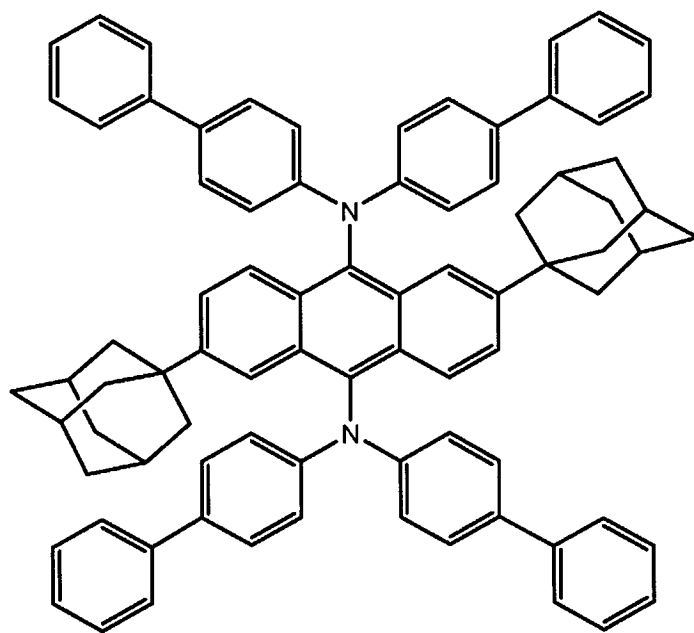


[0165]

D4:

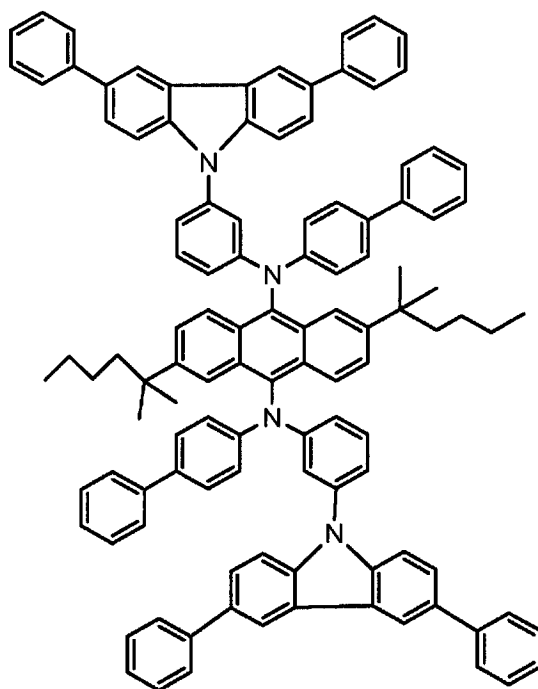


D5:

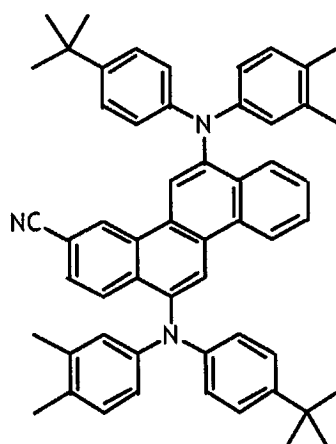


[0166]

D6:

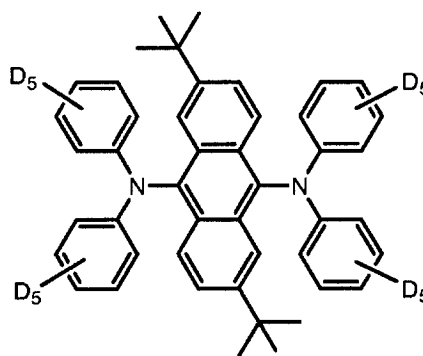


D7:



[0167]

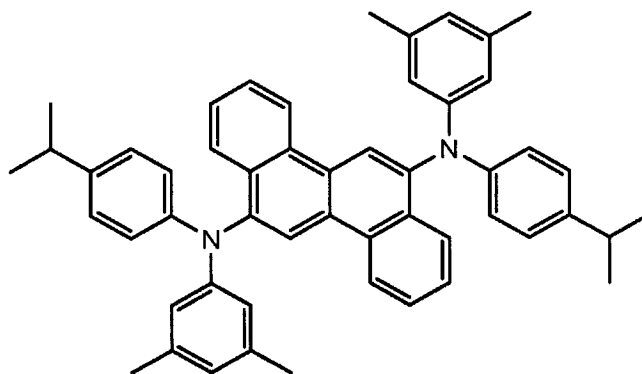
D8:



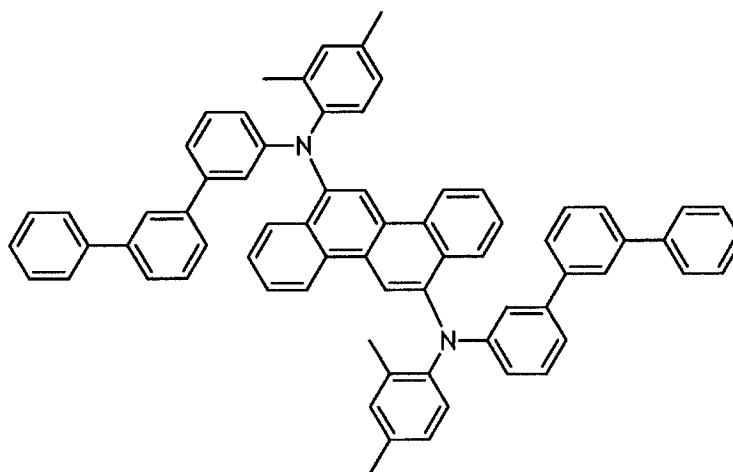
[0168] 蓝色掺杂剂的一些非限制性实例为如下所示的化合物 D9 至 D16。

[0169]

D9:

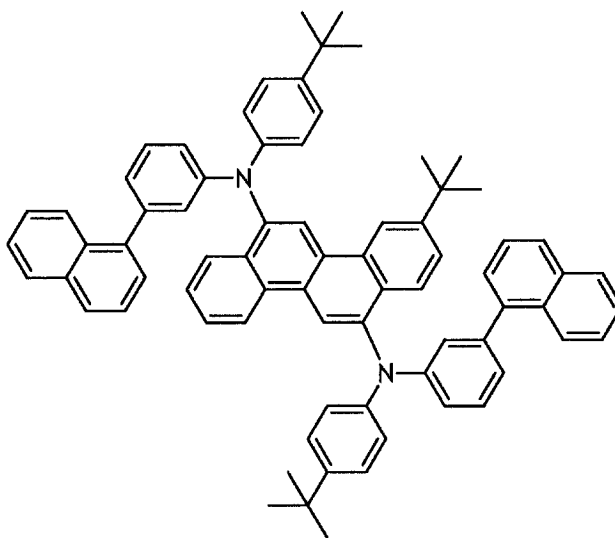


D10:

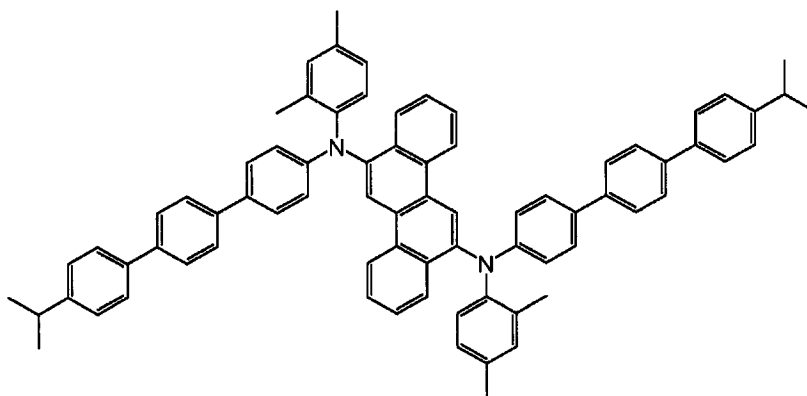


[0170]

D11:

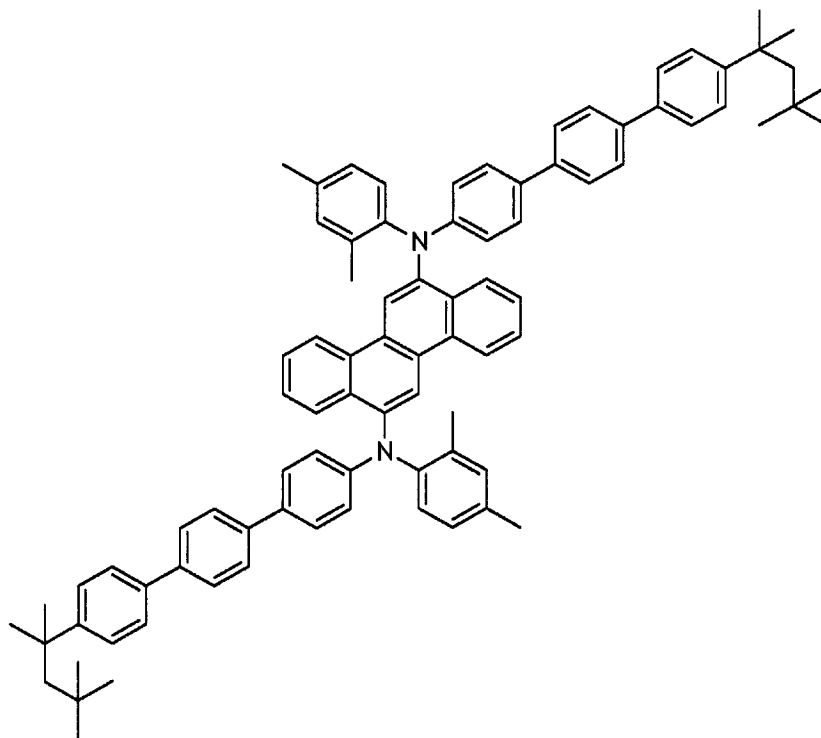


D12:

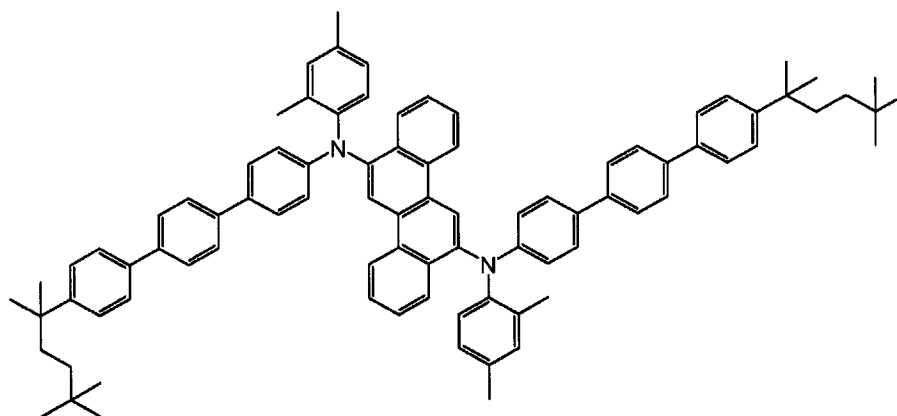


[0171]

D13:

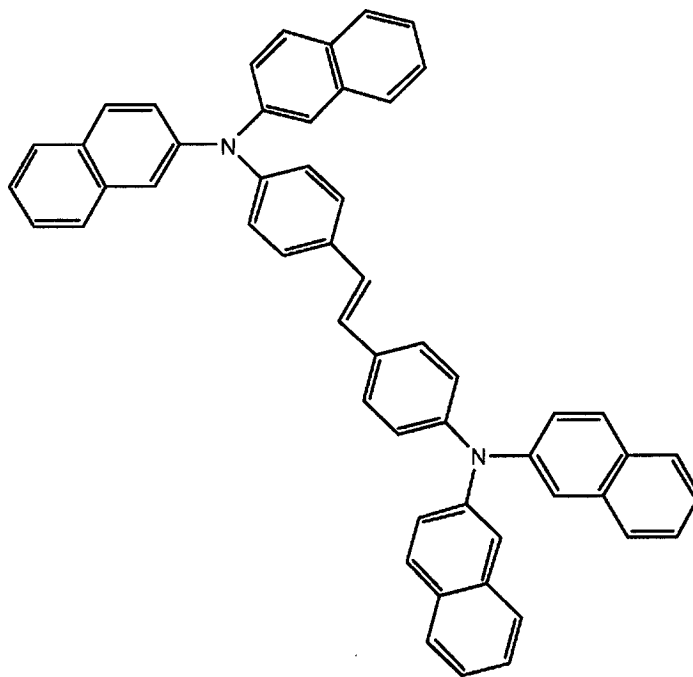


D14:

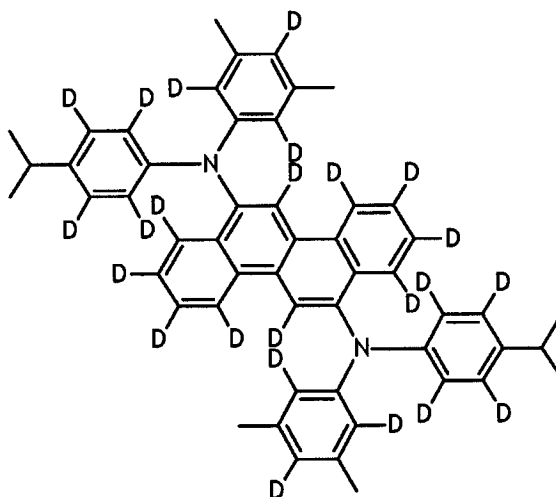


[0172]

D15:



D16:



[0173] 在一些实施方案中,电活性掺杂剂选自氨基取代的蒽和氨基取代的蒽。

[0174] 在一些实施方案中,本文所述的新型氘代化合物为电致发光材料并且作为电活性材料存在。

[0175] b. 其它器件层

[0176] 器件中的其它层可由已知的用于此类层的任何材料制成。

[0177] 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,或者它可为导电聚合物,或它们的混合物。适宜的金属包括第 11 族金属、第 4-6 族中的金属和第 8-10 族的过渡金属。如果使阳极具有透光性,则一般使用第 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物,例如氧化铟锡。阳极 110 还可包含有机材料如聚苯胺,如“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer,”Nature 第 357 卷,第 477-479 页 (1992 年 6 月 11 日) 中所

述。所述阳极和阴极中的至少一个理想地至少是部分透明的以使得所产生的光被观察到。

[0178] 空穴注入层 120 包含空穴注入材料,并且可具有有机电子器件中的一个或多个功能,包括但不限于,下层平坦化、电荷传输和/或电荷注入特性、清除杂质如氧气或金属离子、以及其它有利于或改善有机电子器件性能的方面。空穴注入材料可为聚合物、低聚物、或小分子。它们可蒸气沉积或由液体沉积,所述液体可为溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物、或其它组合物形式。

[0179] 空穴注入层可由聚合物材料形成,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。质子酸可为例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。

[0180] 空穴注入层可包含电荷转移化合物等,如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基苯醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。

[0181] 在一些实施方案中,空穴注入层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化酸聚合物。此类材料描述于例如已公布的美国专利申请 2004-0102577、2004-0127637 和 2005/205860 中。

[0182] 在一些实施方案中,空穴传输层 130 包含式 I 的新型氘代化合物。层 130 的其它空穴传输材料的实例概述于例如 Y. Wang 的“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”1996 年,第四版,第 18 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为:N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(二-4-甲基苯基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯基]-4,4'-二胺(ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯基脒(DEH)、三苯基胺(TPA)、双[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-双(9H-吡啶-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'-双(1-萘基)-N,N'-双-(苯基)对二氨基联苯(α -NPB)、以及卟啉化合物如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物是聚乙烯吡啶、(苯基甲基)聚硅烷、以及聚苯胺。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。在一些情况下,使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-苄共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物是可交联的。可交联空穴传输聚合物的实例可见于例如公布的美国专利申请 2005-0184287 和公布的 PCT 专利申请 WO 2005/052027 中。在一些实施方案中,空穴传输层掺入有 p 型掺杂剂,如四氟四氰基喹啉并二甲烷和茈-3,4,9,10-四羧基-3,4,9,10-二酸酐。

[0183] 在一些实施方案中,电子传输层 150 包含式 I 的新型氘代化合物。可用于层 150 中的其它电子传输材料的实例包括金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,如三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3);双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对苯基酚氧基)铝(III)(BAIQ);和唑化合物如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)和 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、以及 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹啉衍生物,如 2,3-双(4-氟苯基)喹啉;菲咯啉衍生物,如 9,10-二苯基菲

咯啉 (DPA) 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。电子传输层也可掺入有 n 型掺杂剂, 如 Cs 或其它碱金属。层 150 不仅可用于促进电子传输, 还可用作缓冲层或限制层, 以防止层界面处的电子空穴对的淬灭。优选地, 该层促进电子移动性并减少电子空穴对的淬灭。

[0184] 阴极 160 是用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可为具有功函数比阳极低的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自第 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、以及铜系元素。可使用如铝、铟、钙、钡、钕和镁、以及它们的组合的材料。含 Li 或 Cs 的有机金属化合物、LiF、CsF 和 Li₂O 也可沉积在有机层和阴极层之间, 以降低操作电压。

[0185] 已知在有机电子器件中存在其它层。例如, 在阳极 110 和空穴注入层 120 之间存在层 (未示出), 以控制注入的正电荷量和 / 或提供层的带隙匹配, 或用作保护层。可使用本领域已知的层, 例如铜酞菁、氮氧化硅、碳氟化合物、硅烷或超薄金属层例如 Pt。作为另外一种选择, 阳极层 110、活性层 120、130、140 和 150、或阴极层 160 中的一些或所有能够被表面处理以增加电荷负载传输效率。优选地通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定每个组件层的材料的选择, 以提供具有高电致发光效率的器件。

[0186] 应当理解, 每个功能层可由一个以上的层构成。

[0187] 可使用多种技术来制备所述器件, 包括在适宜的基板上依次气相沉积各层。可使用基板例如玻璃、塑料和金属。可使用常规的气相沉积技术例如热蒸发、化学气相沉积等。作为另外一种选择, 可使用常规的涂布或印刷技术, 包括但不限于旋涂、浸涂、卷对卷技术、喷墨印刷、丝网印刷、照相凹版印刷等, 由适宜溶剂中的溶液或分散体来施加有机层。

[0188] 本发明还涉及电子器件, 所述电子器件包含至少一个定位在两个电接触层之间的活性层, 其中所述器件内的至少一个活性层包含具有式 1 的蒽化合物。很多情况下器件具有附加的空穴传输层和电子传输层。

[0189] 为了获得高效率 LED, 期望空穴传输材料的 HOMO (最高占有分子轨道) 与阳极的功函数相匹配, 并且期望电子传输材料的 LUMO (最低未占分子轨道) 与阴极的功函数相匹配。在选择电子和空穴传输材料时, 材料的化学相容性和升华温度也是重要的考虑因素。

[0190] 应当理解, 通过优化器件中的其它层, 可进一步改善用本文所述蒽化合物制得的器件的效率。例如, 可使用更有效的阴极例如 Ca、Ba 或 LiF。也可使用导致操作电压降低或量子效率增加的成型基板和新型空穴传输材料。还可添加附加层, 从而定制各种层的能级并促进电致发光。

[0191] 本发明的化合物通常是光致发光的, 并且可用于除 OLED 以外的应用中, 如氧敏感指示剂, 以及用作生物测定中的发光指示剂。

[0192] 实施例

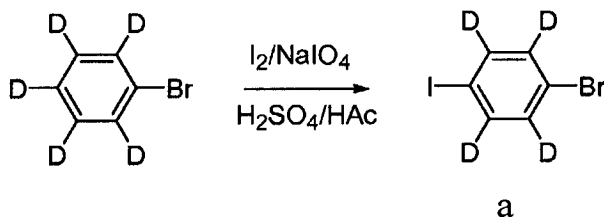
[0193] 以下实施例示出了本发明的某些特征和优点。它们旨在举例说明本发明, 但并不是限制性的。所有百分数均按重量计, 除非另外指明。

[0194] 实施例 1

[0195] 这个实施例示出了具有式 I 的氘代二芳基蒽化合物 (化合物 A3) 的制备。

[0196] 中间体 a:

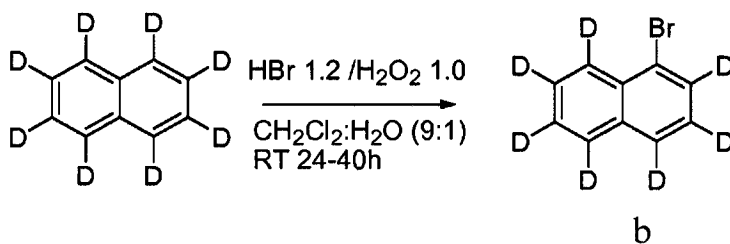
[0197]



[0198] 在室温下,向 d5-二溴苯 (MW 162, 100g, 0.617mol) 中加入 93mL 的 50% H2SO4 和 494mL 的 HOAc 的混合溶剂。然后加入粉末化的 I₂ (MW 254, 61.7g, 0.243mol), 随后加入粉末化的 NaIO₄ (MW 214, 26.4g, 0.123mol)。将混合物剧烈搅拌并在 90℃ 下加热 4 小时。深紫色溶液变成包含极细白色沉淀的浅橙色混合物。使混合物冷却至室温过夜。在此期间,产物沉淀成微晶体。将混合物过滤并用 10% 硫代硫酸钠 (50mL) Na₂S₂O₃ 洗涤两次,然后用水洗涤。将它溶于 CH₂Cl₂ 中,并进行快速柱层析。获得 124g (70%) 浅黄色结晶材料。用 CH₂Cl₂ (50mL × 3) 萃取滤液,并用 10% 硫代硫酸钠 Na₂S₂O₃ (50mL) 将合并的 CH₂Cl₂ 洗涤两次,然后用水洗涤。干燥并蒸发溶剂并实施快速柱层析之后,又获得 32g 的纯产物 (17.5%)。总共 156g (收率 88%)。

[0199] 中间体 b :

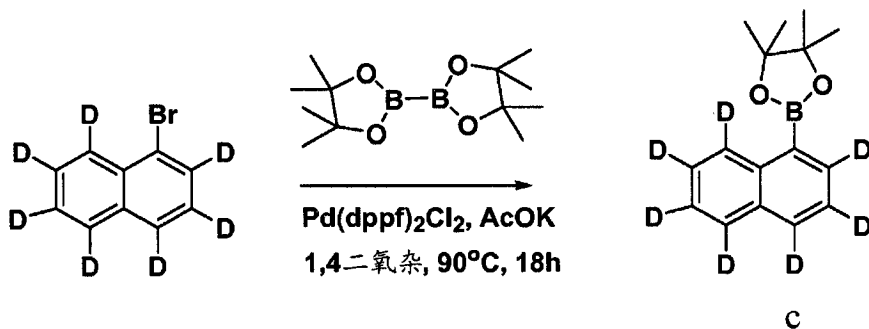
[0200]



[0201] 在 10-15℃ 下,向搅拌着的萘-d8 (MW 136, 68g, 0.5mole) 的 CH₂Cl₂ (800mL) : H₂O (80mL) 溶液和氢溴酸 (MW :81, d = 1.49, 100g ; 67.5mL 49% 水溶液 ; 0.6mol) 中,在 30 分钟内缓慢加入过氧化氢 (FW :34, d = 1.1g/mL, 56g ; 51.5mL 30% 水溶液 ; 0.5mol)。使反应在室温下保持 40 小时,同时由 TLC 监测其进程。溴化完成后,减压移除溶剂,并将粗产物用 10% 硫代硫酸钠 Na₂S₂O₃ (50mL) 洗涤两次,然后用水洗涤。使用己烷 (100%), 在硅胶 (100-200 目) 上通过快速柱层析分离出纯产物,随后蒸馏以获得 85g 澄清液体状纯 1-溴代萘-d7, 收率为约 80%。

[0202] 中间体 c :

[0203]

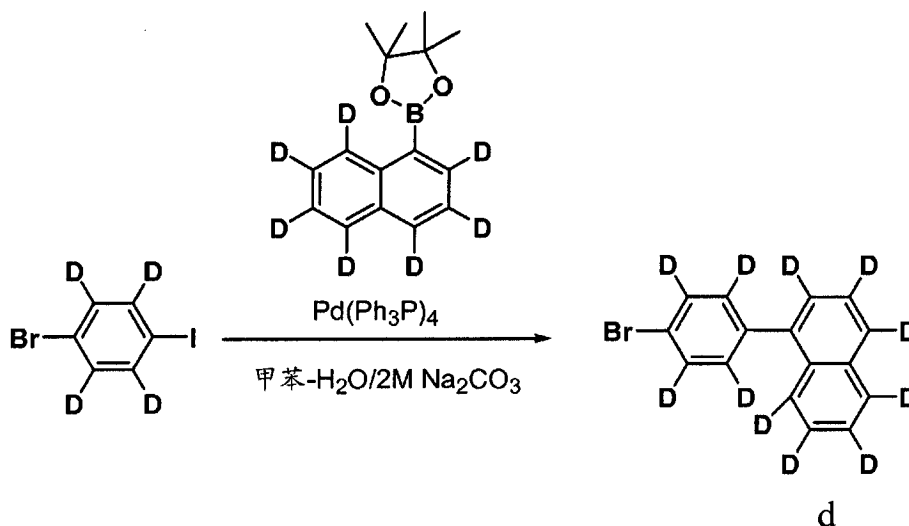


[0204] 用氮气将 1-溴萘-d7 (21.4g, 0.10mol)、双(戊酰)二硼 (38g, 0.15mol)、乙酸钾 (19.6g, 0.20mol) 混合物的 300mL 无水 1,4-二氧杂环己烷溶液鼓泡 15 分钟。然后加入

$\text{Pd(dppf)}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ (1.63g, 0.002mol)。将混合物在 100°C (油浴) 下加热 18 小时。冷却后, 将混合物通过 CELIT 过滤, 然后浓缩至 50mL, 接着加入水, 并用醚萃取三次 (100mL $\times$ 3)。用水 (3x) 和盐水 (1x) 洗涤有机层, 用 MgSO_4 干燥, 过滤并浓缩。将残余物送至硅胶柱 (洗脱液: 己烷) 以获得白色液体, 其含有萘和二硼酸酯副产物。因此通过蒸馏实施进一步纯化以获得粘稠的澄清液体。产量 21g, 82%。

[0205] 中间体 d:

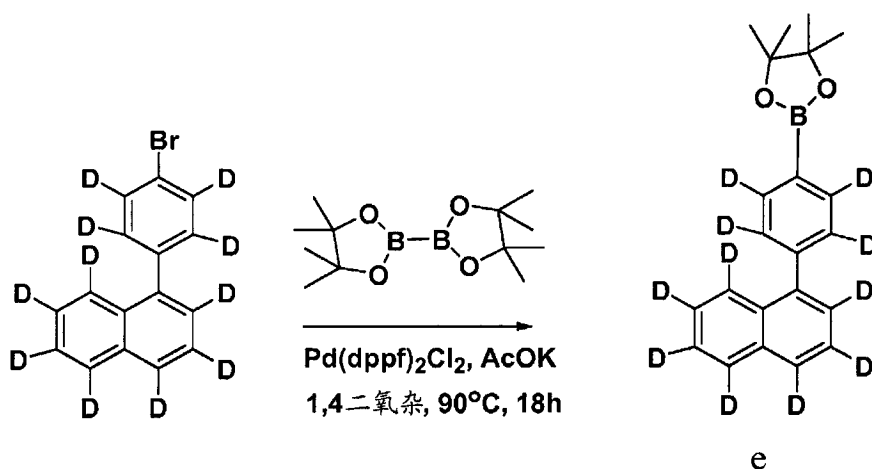
[0206]



[0207] 向 1-溴-4-碘苯-d4 (10.95g, 0.0382mole) 和 1-萘硼酸酯-d7 (10.0g, 0.0383mole) 混合物的甲苯 (300mL) 溶液中, 加入 Na_2CO_3 (12.6g, 0.12mole) 和 H_2O (50mL)、aliquant (3g)。用氮气将混合物鼓泡 15 分钟。然后加入 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.90g, 2%)。在氮气氛下将混合物回流 12 小时。冷却后分离反应混合物, 用水洗涤有机层并分离、干燥和浓缩。加入二氧化硅并浓缩。蒸发残余溶剂后, 使用己烷作为洗脱液, 使其经历快速柱层析以获得粗产物。通过蒸馏实施进一步纯化 (在 $135\text{--}140^\circ\text{C}$ /100mtorr 收集) 以获得澄清的粘稠液体 (8.76g, 收率 78%)。

[0208] 中间体 e:

[0209]

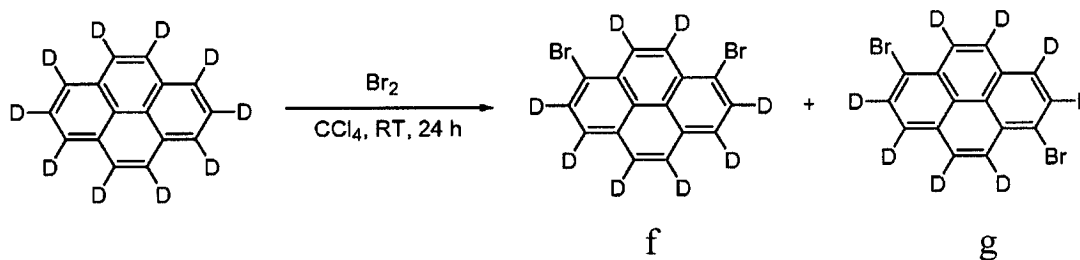


[0210] 用氮气将 1-溴苯基-4-萘-d11 (22g, 0.075mole)、双(戊酰)二硼 (23g, 0.090mol)、乙酸钾 (22g, 0.224mol) 的 200ml 无水 1,4-二氧杂环己烷溶液鼓泡 15 分钟。

然后加入 $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1.20g, 0.00147mol)。将混合物在 100°C (油浴) 下加热 18 小时。冷却后, 将混合物通过 CELIT 过滤, 然后浓缩至 50mL, 然后加入水, 并用醚萃取三次 ($100\text{mL} \times 3$)。用水 (3x) 和盐水 (1x) 洗涤有机层, 用 MgSO_4 干燥, 过滤并浓缩。将残余物送至硅胶柱 (洗脱液: 己烷) 以获得白色液体, 其含有萘和二硼酸酯副产物。因此使用己烷作为洗脱液, 再次通过实施硅胶柱层析进行进一步纯化。蒸发溶剂并浓缩至约 80mL 己烷并形成白色晶状产物后, 将它过滤获得 20.1g 产物, 收率 81%。

[0211] 中间体 f:

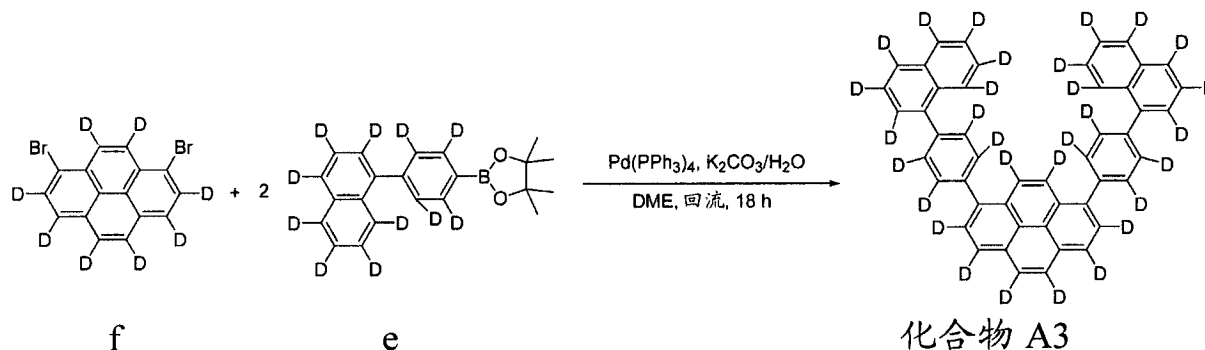
[0212]



[0213] 在室温下向萘-d₁₀ (25g, 0.12mol) 的 CCl_4 (1500mL) 搅拌溶液中逐滴加入溴₂ (35.8g, 0.22mol) / CCl_4 (150mL)。在加入后搅拌所述混合物 24 小时。过滤所述固体并用 MeOH 洗涤以获得 32.21g 的固体, 用 634mL 的 THF 在室温下搅拌 1-2 天。过滤混合物以获得 16g 固体 A (1,6-二溴萘)。将滤液置于冷藏机中 1 天。然后过滤所述固体以获得固体 (~0.6g, 1,6 : 1,8 = ~1 : 1)。将滤液浓缩至 ~150mL, 置于冷藏机中 1 天。过滤固体以获得 10.3g 的固体, 将其从甲苯 (260mL) 中重结晶以得到 5.2g 的固体。将 5.2g 固体加热溶解在 50mL THF 中。冷却后过滤所述固体以获得中间体 B, 4.21g, 10%, HPLC 98.5%。

[0214] 化合物 A3:

[0215]

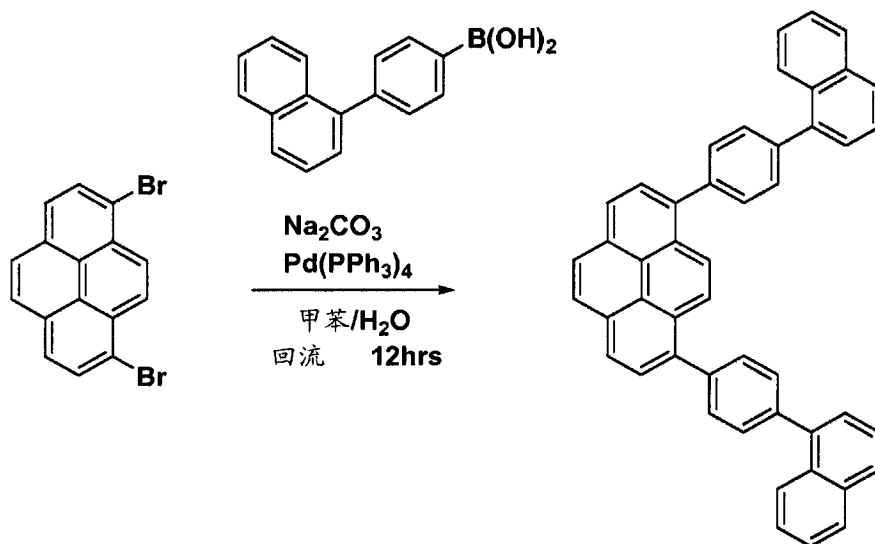


[0216] 向溶解于 DME (100mL) 的 f (2.94g, 0.008mol) 和 e (6.28g, 0.018mol) 混合物中加入 K_2CO_3 (6.63g, 0.048mol) 和 H_2O (16mL)。用氮气将混合物鼓泡 15 分钟。然后加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.46g, 0.4mmol)。在氮气氛围下将混合物回流 18 小时。冷却后将所述混合物注入 MeOH 中。将所述固体过滤并通过 Isolera、Florisil 柱纯化, 从 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ (2 : 1) 中再结晶以获得产物化合物 A3, 1.45g, 28%, HPLC 98.2%。

[0217] 比较实施例 A

[0218] 这个比较实施例示出了 1,8-双-(4-萘-1-基-苯基)-萘的制备, 比较实施例 X。这个比较化合物为化合物 A3 的非氘代类似物。

[0219]



比较 X

[0220] 向 RBF (500mL) 中加入 1,8-二溴萘 (10g, 27.6mmol), 3-(2-萘基)苯硼酸 (16.5g, 66.3mmol), 随后加入甲苯 (300mL)。将混合物用 N_2 吹扫 10 分钟。然后加入溶解在水 (70mL) 中的 Na_2CO_3 (14.6g, 138mmol)。用 N_2 继续吹扫所述混合物 10 分钟。加入催化量的 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.16g)。回流所述混合物 4 小时。首先形成清澈溶液 (在约 2h 时)。然后在 2h 后形成浅白色的沉淀。继续回流过夜。形成微白色的沉淀。通过二氧化硅垫片在 $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 过滤以移除黑色 Pd。浓缩后, 用热 THF/丙酮 (100mL/100mL) 将固体浸泡 12 小时。过滤并用 THF 洗涤并干燥。形成灰白色粉末 (11.55g, 收率: 68.8%)。通过化合物的进一步纯化提供了 7.4g 的纯化合物 (纯度 99.9%)。 ^1H 核磁共振波谱与比较实施例 X 的结构一致。

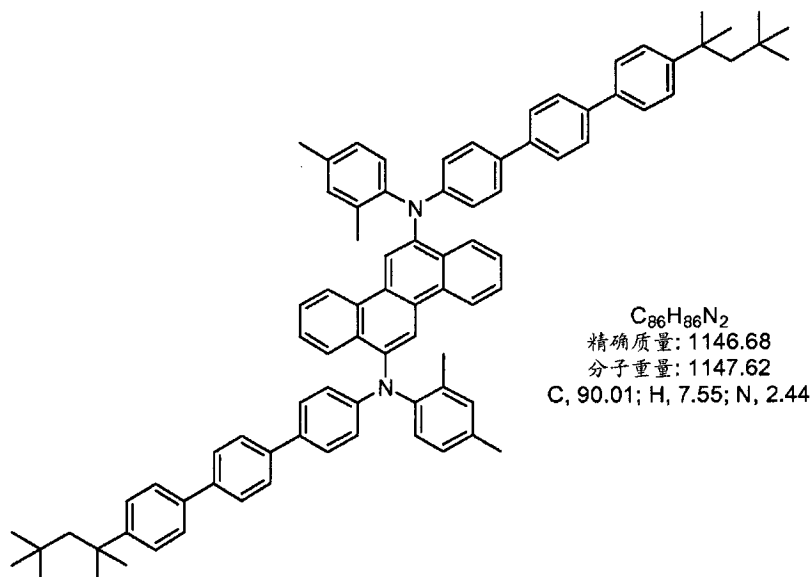
[0221] 实施例 2 和比较实施例 B

[0222] 该实施例展示了具有深蓝色发射的器件的制造和性能。

[0223] 在实施例 2 中, 所述基质材料为化合物 A3。在比较实施例 B 中, 所述基质材料为比较实施例 X。

[0224] 电致发光材料 E1 具有下文给出的结构。

[0225]



E1

[0226] 化合物 E1 在惰性气氛中的无水甲苯中通过以 20 : 40 : 2 : 1 的摩尔比分别将 6,12-二溴蒽、N-(2,4-二甲基苯基)-N-(4''-叔辛三联苯基-4-基)胺、三(叔丁基)膦、以及三(二亚苄基丙酮)二钯(0)混合进行制备。向这个溶液中加入叔丁醇钠(~45 的相对摩尔比),随后在 60℃ 加热 3 天。回收固体反应产物并通过硅胶柱层析纯化,并且从 DCM 和乙腈中重结晶。

[0227] 器件在玻璃基板上具有以下结构:

[0228] 阳极=氧化铟锡(ITO):50nm

[0229] 空穴注入层=HIJ1(50nm),其为导电聚合物和聚合的氟化磺酸的含水分散体。此类物质描述于例如公布的美国专利公开申请 US2004/0102577、US 2004/0127637 和 US 2005/0205860 中。

[0230] 空穴传输层=非交联的芳胺聚合物(20nm)

[0231] 活性层=13:1 基质:掺杂剂 E1(40nm),如表 1 中所示

[0232] 电子传输层=金属喹啉衍生物(10nm)

[0233] 阴极=CsF/Al(1.0/100nm)

[0234] 通过溶液处理和热蒸发技术的组合来制造 OLED 器件。使用得自 Thin Film 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 欧姆/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,用异丙醇漂洗并在氮气流中干燥。

[0235] 在即将制造器件之前,用紫外臭氧将洁净的图案化 ITO 基板处理 10 分钟。冷却后立即在 ITO 表面上旋涂缓冲液 1 的含水分散体并加热以移除溶剂。冷却后,然后用空穴传输材料的溶液旋涂所述基板,然后加热以移除溶剂。冷却后,用发射层溶液旋涂所述基板并加热以移除溶剂。将所述基板用掩模遮盖并放置于真空室中。通过热蒸发沉积电子传输层,然后沉积 CsF 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包封所述器件。

[0236] 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, 和 (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。结果在表 1 中给出。

[0237] 表 1: 器件结果

[0238]

实施例	基质	CE [cd/A]	电压[V]	CIE [x]	CIE [y]	寿命 T50[h]
比较实施例 B	比较实施例 X	7.2	4.9	0.1325	0.1579	4547
实施例 2	化合物 A3	7.1	5.0	0.1329	0.1542	7490

[0239] 所有数据均在 1000 尼特下获得, CE = 电流效率; CIE_x 和 CIE_y 是根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931) 的 x 和 y 颜色坐标; T50 是达到最初发光性一半的时间。

[0240] 应注意到, 上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必需的, 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它行为。此外, 所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0241] 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, 在不脱离如下文权利要求中所述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。

[0242] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其它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。

[0243] 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征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征也可分别提供, 或以任何子组合的方式提供。此外, 在范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

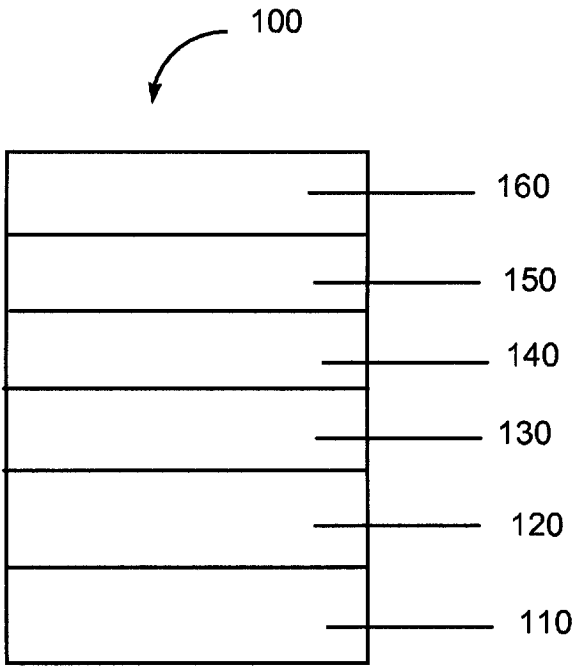


图 1

专利名称(译)	用于发光应用的氙代化合物		
公开(公告)号	CN102510889A	公开(公告)日	2012-06-20
申请号	CN200980161436.6	申请日	2009-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
当前申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
[标]发明人	旻鸿		
发明人	旻鸿		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0058 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0054 C09K2211/1014		
代理人(译)	朱黎明		
优先权	61/246563 2009-09-29 US		
其他公开文献	CN102510889B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及可用于电致发光应用的氙代化合物。它还涉及其中活性层包含此类氙代化合物的电子器件。

