



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104247070 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201280067206.5

弗朗索瓦·卡尔迪纳利

(22)申请日 2012.11.30

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104247070 A

代理人 张爽 郭国清

(43)申请公布日 2014.12.24

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01L 51/50(2006.01)

11191345.5 2011.11.30 EP

G07D 471/00(2006.01)

11193070.7 2011.12.12 EP

H01L 51/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.16

(56)对比文件

EP 2395571 A1,2011.12.14,

CN 1734806 A,2006.02.15,

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/004961 2012.11.30

WO 2006/015567 A1,2006.02.16,

CN 1914747 A,2007.02.14,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/079217 EN 2013.06.06

Duckhyun Kim等,Self-assembly of

rectangles via building units bearing

salen and oxazoline ligands.《Journal of

Organometallic Chemistry》.2006,第691卷(第
26期),第5946-5954页.

(73)专利权人 诺瓦尔德股份有限公司
地址 德国德累斯顿

审查员 李晨雄

(72)发明人 欧姆莱恩·法德尔
拉莫娜·普雷奇 卡斯滕·洛特
鲁道夫·莱斯曼

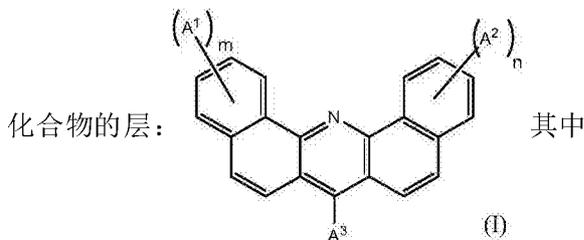
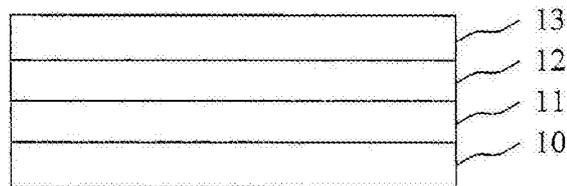
权利要求书5页 说明书45页 附图1页

(54)发明名称
显示器

取代的C₆至C₄₀芳基或C₅至C₄₀杂芳基,m=0,1或2,
n=0,1或2。

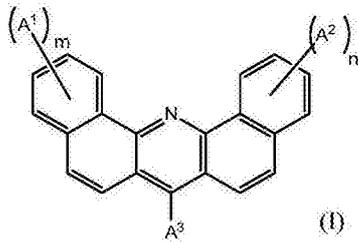
(57)摘要

显示器,其包含至少一个有机发光二极管,
其中所述至少一个有机发光二极管包含阳极、阴
极、在所述阳极和所述阴极之间的发光层和在所
述阴极与所述发光层之间的至少一个包含式(I)



A¹和A²独立地选自卤素,CN,取代或未取代的C₁至
C₂₀烷基或杂烷基,C₆至C₂₀芳基或C₅至C₂₀杂芳基,
C₁至C₂₀烷氧基或C₆至C₂₀芳氧基,A³选自取代或未

1. 显示器,其包含多个有机发光二极管,其中所述有机发光二极管各自包含阳极、阴极、在所述阳极和所述阴极之间的发光层和在所述阴极与所述发光层之间的至少一个包含式(I)化合物的层:



其中 A^1 和 A^2 独立地选自卤素, CN, 取代或未取代的 C_1 至 C_{20} 烷基或杂烷基, C_6 至 C_{20} 芳基或 C_5 至 C_{20} 杂芳基, C_1 至 C_{20} 烷氧基或 C_6 至 C_{20} 芳氧基,

A^3 选自取代或未取代的 C_6 至 C_{40} 芳基或 C_5 至 C_{40} 杂芳基,

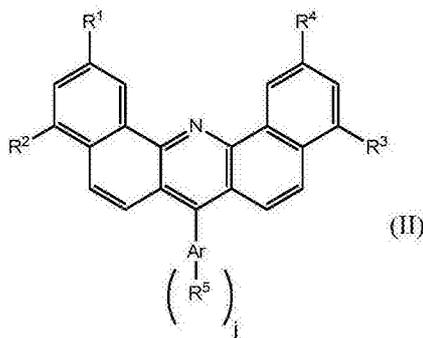
$m=0, 1$ 或 2 ,

$n=0, 1$ 或 2 ,

其中所述显示器是矩阵阵列显示器,和

其中排除 A^1 和 A^2 同时是Br, m 和 n 是0, 且 A^3 是3,5-二叔丁基苯基的化合物。

2. 根据权利要求1所述的显示器,其中所述式(I)的化合物具有以通式(II)为特征的结构

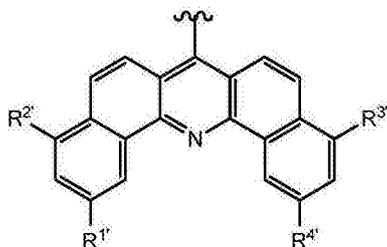


其中每个 R^1 至 R^4 独立地选自H, 卤素, CN, 取代或未取代的 C_1 至 C_{20} 烷基或杂烷基, C_6 至 C_{20} 芳基或 C_5 至 C_{20} 杂芳基, C_1 至 C_{20} 烷氧基或 C_6 至 C_{20} 芳氧基,

Ar是取代或未取代的 C_6 至 C_{24} 芳烃或者取代或未取代的 C_5 至 C_{24} 杂芳烃,

$j=1$ 或 2 , 和

每个 R^5 独立地选自取代或未取代的 C_6 至 C_{20} 芳基或 C_5 至 C_{20} 杂芳基, H, F或



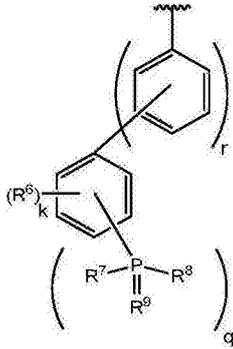
其中每个 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 独立地选自H, 卤素, CN, 取代或未取代的 C_1 至 C_{20} 烷基或杂烷基, C_6 至 C_{20} 芳基或 C_5 至 C_{20} 杂芳基, C_1 至 C_{20} 烷氧基或 C_6 至 C_{20} 芳氧基。

3. 根据权利要求2所述的显示器,其中每个 R^1 至 R^4 独立地选自H, 取代或未取代的 C_6 至 C_{20}

芳基和C₅至C₂₀杂芳基。

4. 根据权利要求1所述的显示器,其中A³包含至少一个选自氧化磷和硫化磷的基团。

5. 根据权利要求1和4中任一项所述的显示器,其中A³是



R⁶选自H,F,CN,取代或未取代的C₆至C₂₀芳基或C₅至C₂₀杂芳基,

R⁷和R⁸中的每个独立地选自C₆至C₂₀芳基或C₅至C₂₀杂芳基,其可以是未取代的或取代的,

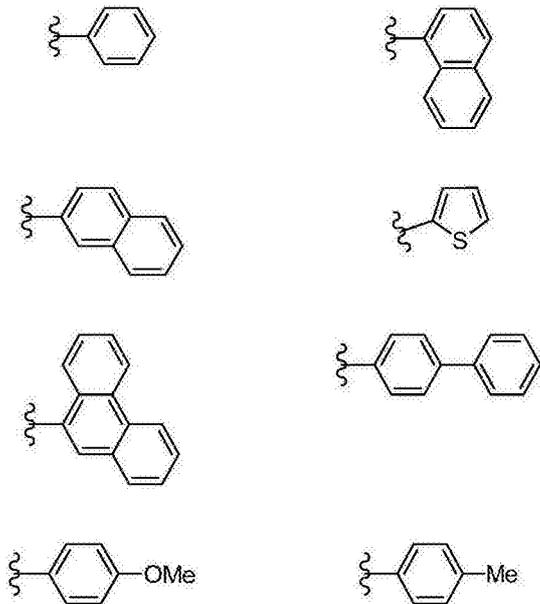
R⁹是O或S,

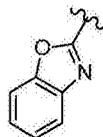
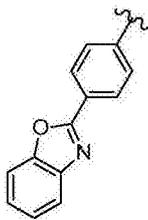
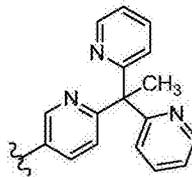
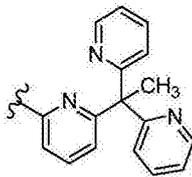
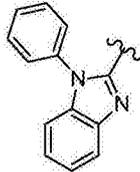
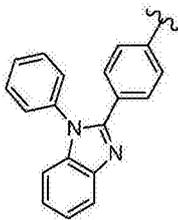
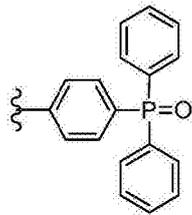
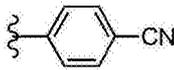
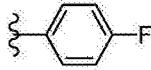
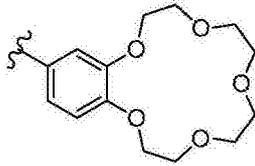
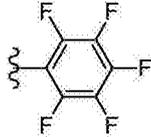
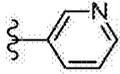
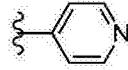
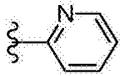
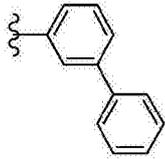
r是0,1,2,3或4,

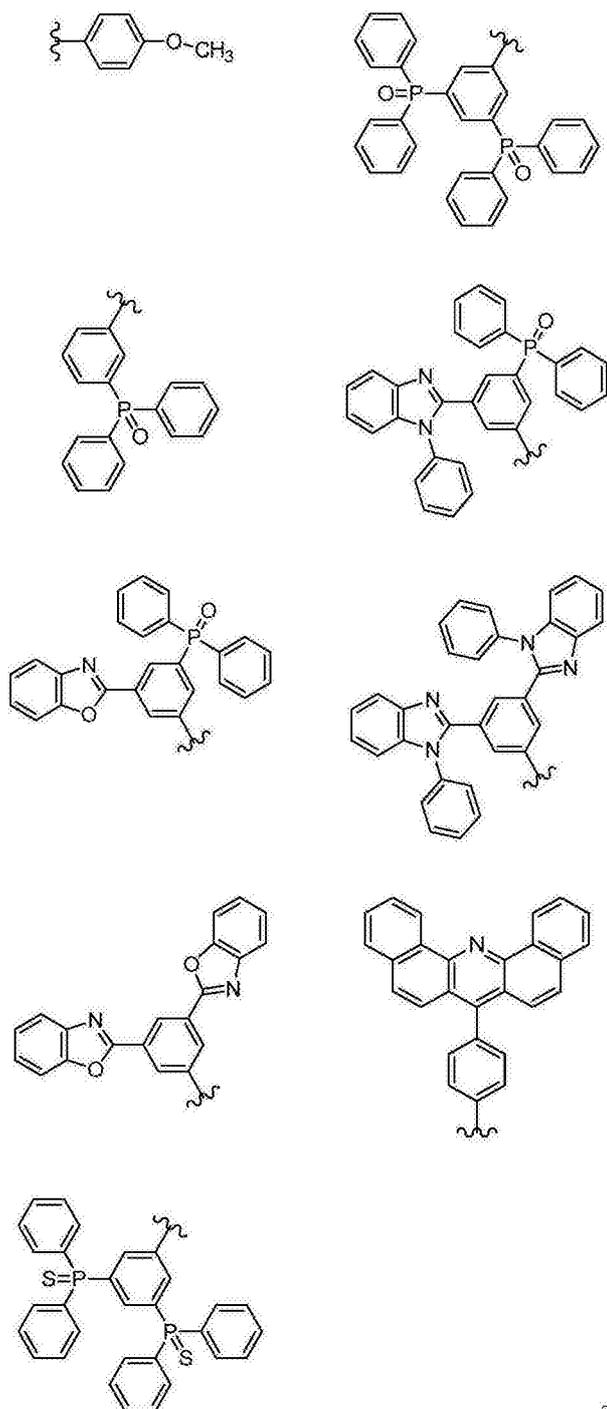
k是0或1,和

q是1,2或3。

6. 根据权利要求5所述的显示器,其中R⁶选自







7. 根据权利要求1至4中任一项所述的显示器,其中所述包含式(I)化合物的层包含另外的材料,该另外的材料选自氧化还原n-掺杂剂和选自碱金属或碱土金属络合物。

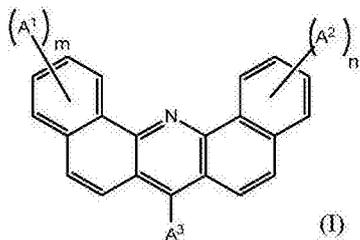
8. 根据权利要求1至4中任一项所述的显示器,其中所述包含式(I)化合物的层是激子阻挡层。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的显示器,其中所述有机发光二极管发射白光。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的显示器,其中第一有机发光二极管发射第一颜色的光,和第二有机发光二极管发射第二颜色的光,所述第二颜色不同于所述第一颜色。

11. 根据权利要求10所述的显示器,其中包含在所述第一有机发光二极管中的式(I)化合物和包含在所述第二有机发光二极管中的式(I)化合物是相同的化合物。

12. 多个有机发光二极管在显示器中的用途,其中所述有机发光二极管各自包含阳极、阴极、在所述阳极和所述阴极之间的发光层和在所述阴极与所述发光层之间的至少一个包含式(I)化合物的层:



其中 A^1 和 A^2 独立地选自卤素, CN, 取代或未取代的 C_1 至 C_{20} 烷基或杂烷基, C_6 至 C_{20} 芳基或 C_5 至 C_{20} 杂芳基, C_1 至 C_{20} 烷氧基或 C_6 至 C_{20} 芳氧基,

A^3 选自取代或未取代的 C_6 至 C_{40} 芳基或 C_5 至 C_{40} 杂芳基,

$m=0, 1$ 或 2 ,

$n=0, 1$ 或 2 。

显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种显示器,其包含至少一个有机发光二极管,该有机发光二极管具有增强的性能和较长的寿命,并涉及至少一个有机发光二极管在这样的显示器中的用途。

背景技术

[0002] 自从Tang等人在1987年证实了有效的有机发光二极管(OLED)以来(C.W.Tang等人,AppI.Phys.Lett.(应用物理快报)51(12),913(1987)),OLED从有希望的备选者发展成高端商业显示器。OLED包含一系列基本上由有机材料制成的薄层。所述层通常具有1nm至5 μ m范围内的厚度。通常借助于蒸汽沉积在真空中形成或者例如借助于旋涂或印刷从溶液中形成所述层。

[0003] 在载荷子以电子的形式从阴极和以空穴的形式从阳极注入到布置于其中的有机层中之后,OLED发光。基于施加的外部电压实现所述载荷子注入,随后在发光区形成激子和这些激子发生辐射性复合。所述电极中的至少一个是透明的或半透明的,在大部分情况下形式为透明的氧化物,例如氧化铟锡(ITO),或薄的金属层。

[0004] 既可以作为无源矩阵实现又可以作为有源矩阵实现基于OLED的平板显示器。在无源矩阵显示器的情况下,通过例如如下方式产生图像:接连选择行,和在所呈现列上选择图像信息项。然而,这样的显示器出于技术构造的原因被限制为尺寸为约100行。

[0005] 具有高信息内容的显示器需要子像素的有源驱动。为此目的,每个子像素被具有晶体管的电路,一种驱动器电路所驱动。所述晶体管通常被设计为薄膜晶体管(TFT)。全色显示器是已知的并且通常用于mp3播放器、数字照相机和移动电话;最早的器件是由Sanyo-Kodak(三洋-柯达)公司制造的。在这种情况下,将含有用于每个子像素的相应驱动器电路的由多晶硅制备的有源矩阵用于OLED显示器。多晶硅的备选项的是无定形硅,如由J.-J.Lih等人,SID 03Digest,第14页及以后几页,2003和T.Tsujimura,SID 03Digest,第6页及以后几页,2003所描述的。另一个备选项是使用基于有机半导体的晶体管。

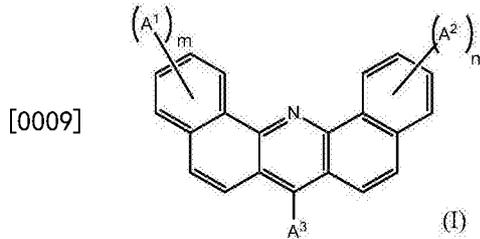
[0006] 用于显示器的OLED层堆叠体的实例由Duan等人(DOI:10.1002/adfm.201100943)描述。Duan说明了蓝色OLED和白色OLED。他将具有一个发光层的器件改进为两个和三个发光层,在付出了更复杂的器件堆叠体的代价下实现了更长的寿命。其它现有技术的堆叠体公开在US 6878469 B2、WO 2009/107596 A1和US 2008/0203905中。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供具有更好特性的,尤其具有较长寿命的OLED显示器。本发明的另一个目的是提供包含特定类别功能材料的显示器,所述功能材料可以在所述显示器的层结构中使用以克服现有技术的缺陷。所述显示器还应当包含可以毫无困难地合成的材料。

[0008] 通过包含至少一个如下有机发光二极管的显示器实现所述目的,其中所述至少一个有机发光二极管包含阳极、阴极、在所述阳极和所述阴极之间的发光层和在所述阴极与

所述发光层之间的至少一个包含通式 (I) 化合物的层:

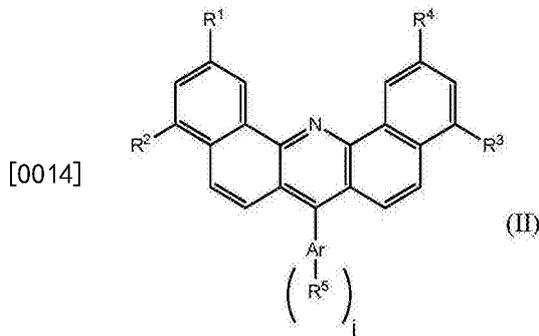


[0010] 其中A¹和A²独立地选自卤素, CN, 取代或未取代的C₁至C₂₀烷基或杂烷基, C₆至C₂₀芳基或C₅至C₂₀杂芳基, C₁至C₂₀烷氧基或C₆至C₂₀芳氧基,

[0011] A³选自取代或未取代的C₆至C₄₀芳基或C₅至C₄₀杂芳基,

[0012] 和m与n独立地选自0、1、2。

[0013] 在优选的实施方案中, 所述式 (I) 化合物具有特征为通式 (II) 的结构

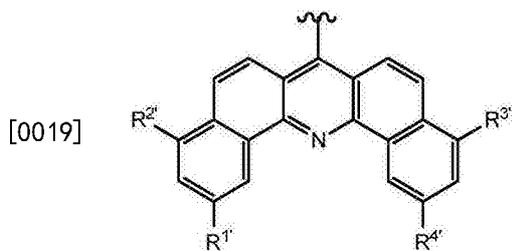


[0015] 其中每个R¹至R⁴独立地选自H, 卤素, CN, 取代或未取代的C₁至C₂₀烷基或杂烷基, C₆至C₂₀芳基或C₅至C₂₀杂芳基, C₁至C₂₀烷氧基或C₆至C₂₀芳氧基,

[0016] Ar选自取代或未取代的C₆至C₂₄芳烃或C₅至C₂₄杂芳烃

[0017] j=1或2, 和

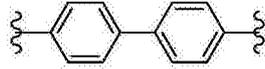
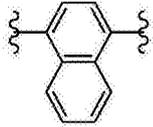
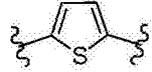
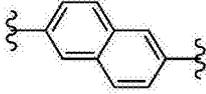
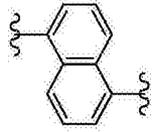
[0018] 每个R⁵独立地选自取代或未取代的C₆至C₂₀芳基或C₅至C₂₀杂芳基, H, F或



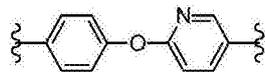
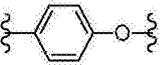
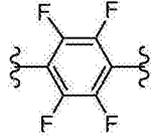
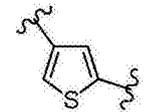
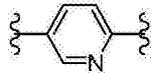
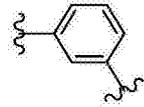
[0020] 其中每个R^{1'}至R^{4'}独立地选自与如上定义的R¹至R⁴相同的基团。

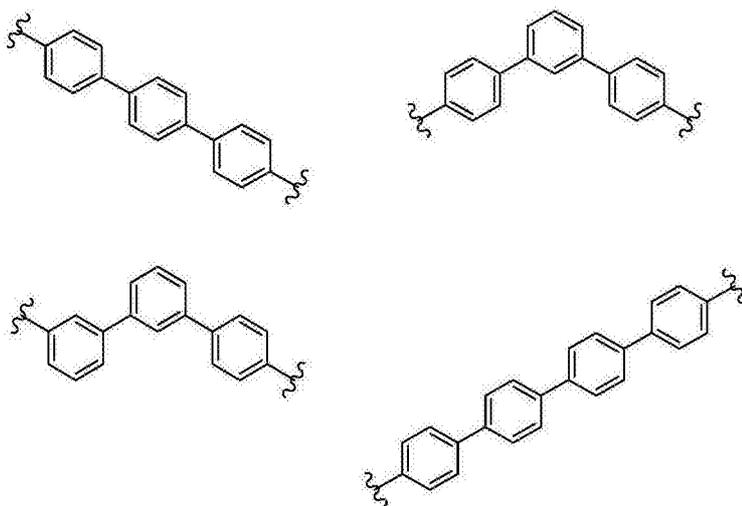
[0021] 优选地, 每个R¹至R⁴独立地选自H, 取代或未取代的C₆至C₂₀芳基和C₅至C₂₀杂芳基。甚至优选地, Ar是衍生自如下基团的二价基团: 取代或未取代的C₆至C₂₄亚芳基或者取代或未取代的C₅至C₂₄亚杂芳基。应理解的是, 术语“取代或未取代的亚芳基”表示衍生自取代或未取代的芳烃的二价基团, 其中两个相邻的结构部分(在式 (II) 中, 所述二苯并(吡啶)核和R⁵)都直接连接到所述亚芳基基团的芳环。简单的亚芳基的例子是邻-、间-和对-亚苯基; 多环亚芳基可以具有与它们相邻的连接在相同芳环或连接在两个不同芳环上的基团。

[0022] 更优选地, j=1和Ar是选自如下的亚芳基或亚杂芳基:

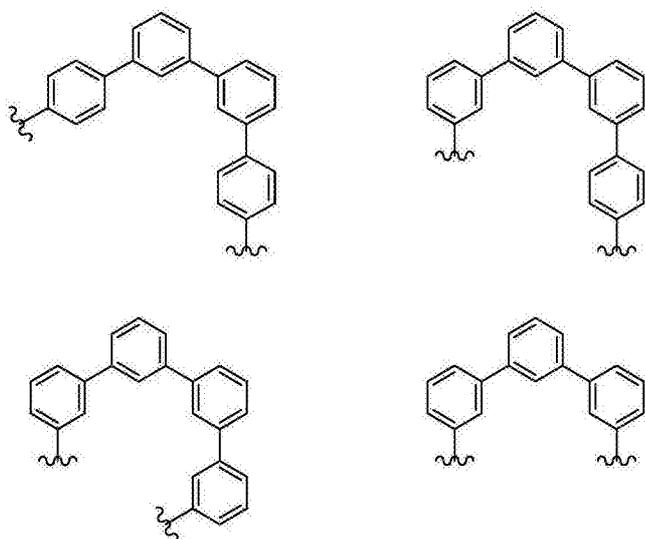


[0023]



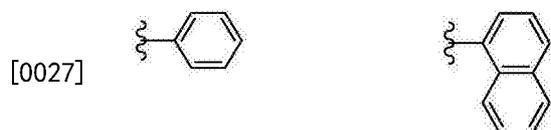


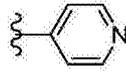
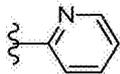
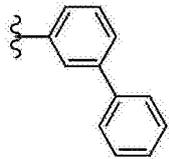
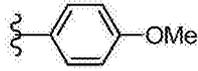
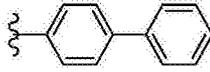
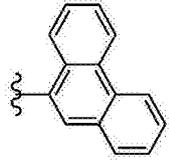
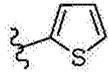
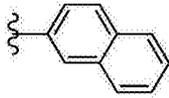
[0024]



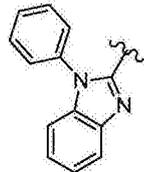
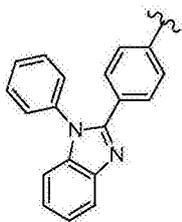
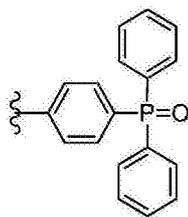
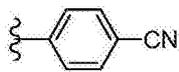
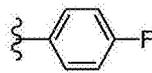
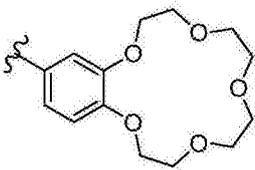
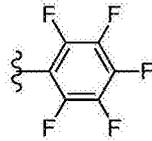
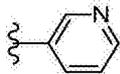
[0025] 另外优选的是,式(I)中的 A^3 或式(II)中的 R^5 包含至少一个如下化学基团:硫化磷,氧化磷,咪唑,噁唑。更优选的是在 A^3 或 R^5 中被至少一个氧化磷或硫化磷基团取代的化合物。

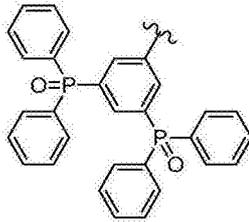
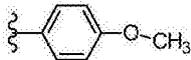
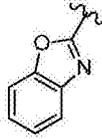
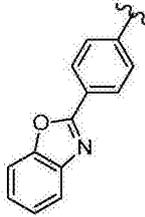
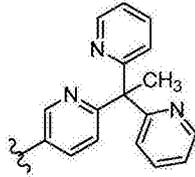
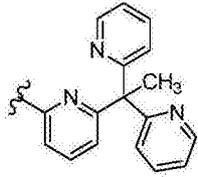
[0026] 还优选所述显示器包含具有通式结构(II)的化合物,其中 R^5 是H或F,并且特别是 R^5 与Ar组合形成选自如下的部分:



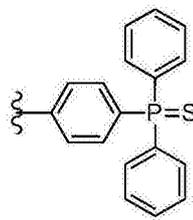
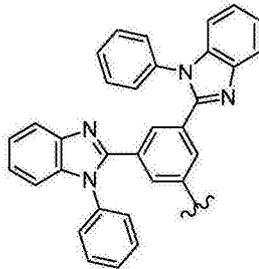
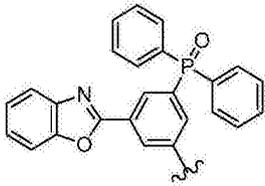
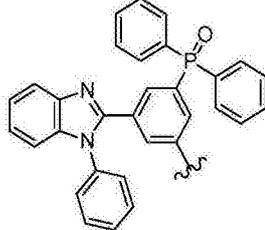
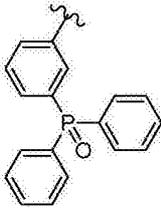


[0028]

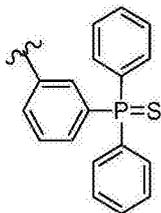




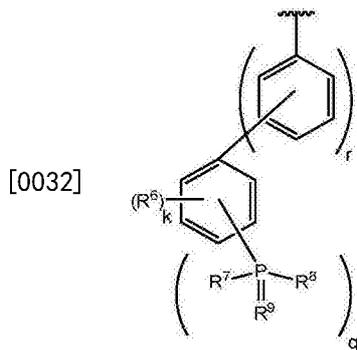
[0029]



[0030]



[0031] 另外优选地,在式(I)中的 A^3 是

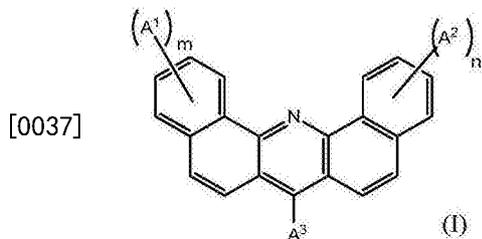


[0033] 和 A^1 、 A^2 和 R^6 中的每个独立地选自H, 卤素, CN, 取代或未取代的 C_1 至 C_{20} 烷基或杂烷基, C_6 至 C_{20} 芳基或 C_5 至 C_{20} 杂芳基, C_1 至 C_{20} 烷氧基或 C_6 至 C_{20} 芳氧基, R^7 和 R^8 中的每个独立地选自 C_6 至 C_{20} 芳基或 C_5 至 C_{20} 杂芳基, 其可以是未取代的或取代的, R^9 是O或S, r 是0、1、2、3或4, k 是0或1, 和 q 是1、2或3。对于 $r=0$, 则当然要理解的是, 连接的取代基应当直接连接到所述吡啶骨架。

[0034] 应理解的是, 无论哪里提及取代或未取代的碳残基(carbon rest), 例如烷基, 芳基, 杂烷基, 杂芳基等, 在该残基中共价键合的所有碳原子都包括在对于该碳残基指明的碳原子总数中。因此术语“ C_{10} 芳基”例如不仅包括1-或2-萘基, 而且包括所有异构体的丁基苯基、二乙基苯基、甲基丙基苯基和四甲基苯基。另外要理解的是, 术语“烷基”不仅包含直链和支链的烷基, 如甲基、乙基、丙基、异丙基, 而且包含环烷基, 如环己基, 或者包含支链或环状结构的烷基, 并且这些结构可以包括不饱和键, 例如双键或三键和/或芳族结构。在该广义范围内, 如本申请中通篇使用的术语“烷基”还包括芳基烷基基团, 例如苄基、二苯基甲基或2-苯基乙基。另外要理解的是, 术语“杂烷基”包含如下的烷基: 其中在具有至少两个碳原子的碳链中或在具有至少三个原子的环中的至少一个碳原子被二、三、四、五或六价杂原子, 如B、O、S、N、P、Si替代, 或者在烷基取代基的碳原子上的至少两个氢原子被氧原子或被氮原子替代。在该广义的范围内, 术语“杂烷基”包括如下的链状或环状碳结构, 其包含例如醚、缩醛、酯、酮、硫醚、亚砷、砷、胺、亚胺、酰胺、腈、磷或氧化磷基团, 以及杂芳基取代的烷基基团。

[0035] 另外通过在显示器中使用至少一个有机发光二极管实现本发明的目的, 其中所述有机发光二极管包含阳极、阴极、在所述阳极和所述阴极之间的发光层和在所述阴极与所述发光层之间的至少一个包含如上定义的式(I)化合物的层。

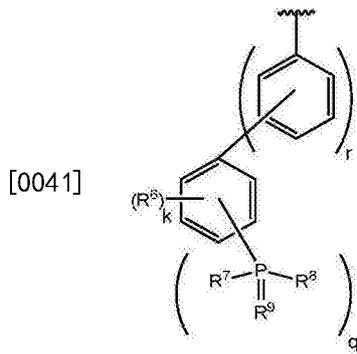
[0036] 另外通过包含新型式(I)化合物的显示器实现本发明的目的:



[0038] 其中 A^1 和 A^2 独立地选自卤素, CN, 取代或未取代的 C_1 至 C_{20} 烷基或杂烷基, C_6 至 C_{20} 芳基或 C_5 至 C_{20} 杂芳基, C_1 至 C_{20} 烷氧基或 C_6 至 C_{20} 芳氧基,

[0039] m 和 n 独立地选自0、1和2,

[0040] A³是



[0042] 其中R⁶选自H, 卤素, CN, 取代或未取代的C1至C20烷基或C1至C20杂烷基, C6至C20芳基或C5至C20杂芳基, C1至C20烷氧基或C6至C20芳氧基;

[0043] R⁷和R⁸中的每个独立地选自取代或未取代的C6至C20芳基或C5至C20杂芳基;

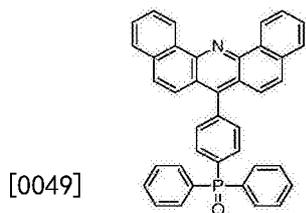
[0044] q选自1、2和3;

[0045] k是0或1,

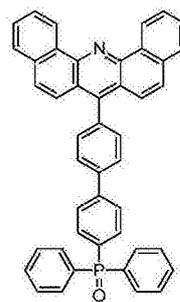
[0046] r选自0、1、2、3或4,

[0047] R⁹是O或S;

[0048] 其中排除以下化合物:



(i)



(ii)。

[0050] 优选的实施方案公开在从属权利要求中。

[0051] 本发明是包含至少一个OLED的显示器, 其中所述至少一个OLED包含阳极、阴极、在所述阳极和所述阴极之间的发光层和在所述阴极与所述发光层之间的至少一个包含式(I)化合物的层。所述式(I)化合物是本发明的电子传输材料(IETM), 并在下文中进一步描述。包含所述IETM的层也被称为IETL。

[0052] 在本发明的一个方面, 所述显示器包含至少一个第二OLED, 其中所述第一OLED和所述第二OLED在不同颜色下发光。在一个方面, 第一OLED或第二OLED各自具有单色发光, 其中所述颜色选自红、绿和蓝。在另一方面, 所发射的光选自红、绿、蓝和白。在另一方面, 所发射的光至少选自深蓝和浅蓝。

[0053] 所述显示器优选是矩阵阵列显示器, 更优选是有源矩阵阵列显示器。

[0054] 显示器优选的应用涵盖了从移动电话、便携式音乐播放器、便携式计算机和其它个人便携式器件到汽车无线电通信接收器、电视机、计算机监视器等范围。

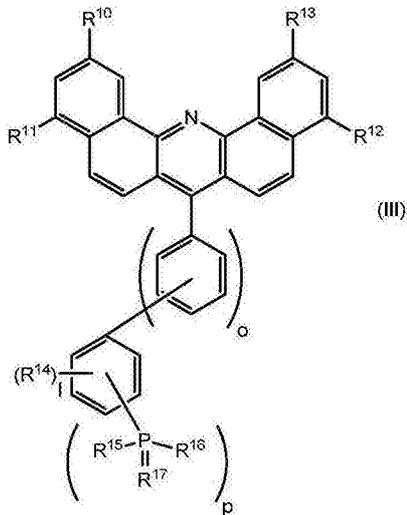
[0055] 本发明的范围还包括: 包含所述IETM的层优选包含另外的材料。所述另外的材料优选选自金属盐或金属络合物。备选地或另外地, 所述另外的材料优选是电子n-掺杂剂。

[0056] 本发明的范围还包括所述IETM优选用于激子阻挡层中。

[0057] 本发明的范围还包括所述OLED优选包含所述IETL和另外的IETL。优选所述IETL和所述另外的IETL中的一种是由IETM组成的纯粹的层,和另一种包含所述另外的材料。

[0058] 在本发明的另一方面,所述OLED具有电荷产生层,其中所述电荷产生层包含所述IETM。

[0059] 本发明的另外的实施方案是如下的化合物,和使用这样的化合物的显示器,所述化合物具有式(III):



[0061] 其中R¹⁰至R¹⁴独立地选自H,卤素,CN,取代或未取代的C1至C20烷基或C1至C20杂烷基,C6至C20芳基或C5至C20杂芳基,C1至C20烷氧基或C6至C20芳氧基;

[0062] R¹⁵和R¹⁶中的每个独立地选自取代或未取代的C6至C20芳基或C5至C20杂芳基;

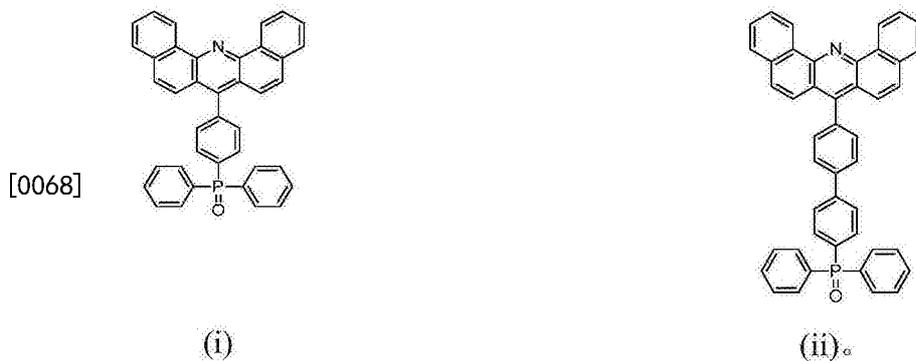
[0063] p选自1、2和3;

[0064] I是0或1,

[0065] o选自0、1、2、3或4,

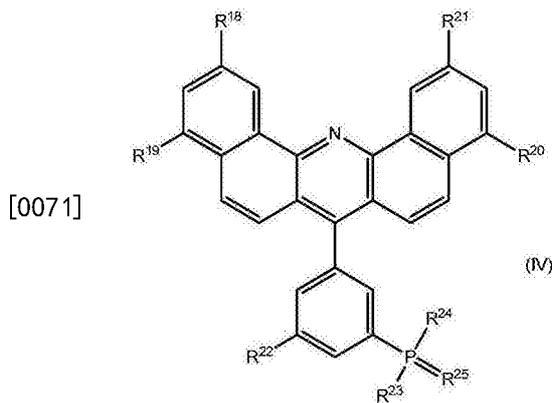
[0066] R¹⁷是O或S

[0067] 其中排除以下化合物:



[0069] 在式(III)中,要理解的是,如果o=0,则带有取代基R¹⁴和磷取代基的苯基基团通过单键直接连接到吡啶骨架。另外,要理解的是,如果o=2,则这导致联苯结构,其中所述联苯结构的一个苯部分可以如在式(III)中图示的那样被取代。

[0070] 优选地,化合物(III)的特征为通式(IV)



[0072] 其中 R^{18} 至 R^{22} 中的每个独立地选自H、卤素、CN、取代或未取代的C1至C20烷基或C1至C20杂烷基、C6至C20芳基或C5至C20杂芳基、C1至C20烷氧基或C6至C20芳氧基；

[0073] R^{23} 和 R^{24} 中的每个独立地选自取代或未取代的C6至C20芳基或C5至C20杂芳基，和

[0074] R^{25} 是O或S。

[0075] 更优选地，式(IV)中的 R^{18} 至 R^{21} 中的每个独立地选自H和选自，各自是取代或未取代的，C1至C20烷基、C1至C20杂烷基、C1至C20烷氧基和C6至C20芳氧基；和

[0076] R^{22} 选自H和取代或未取代的C6至C20芳基或C5至C20杂芳基，和 R^{23} 和 R^{24} 中的每个独立地选自取代或未取代的C6至C20芳基或C5至C20杂芳基，和

[0077] R^{25} 是O。

[0078] 本发明的有益效果

[0079] 采用本发明，对于显示器像素(和子像素)可以获得长得多的寿命，同时保持低的工作电压。所述优点对于蓝色OLED是尤其相关的，对于单重态蓝色发光体甚至更相关。

[0080] 另外，采用本发明的IETM，可以在不同颜色和不同发光体类型(发荧光或磷光)的相邻子像素的ETL中使用相同的材料，采用所述荧光发光体实现了更高的效率，而不损害所述磷光子像素的性能。

[0081] 另外，也在白色OLED，例如堆叠的OLED中获得相当的优点，其与在显示器中的滤色器组合。

附图说明

[0082] 图1显示了可用于本发明显示器中的OLED的层结构的示意图。

[0083] 图2显示了可用于本发明显示器中的另一种OLED的层结构的示意图。

[0084] 发明详述

[0085] 器件构造

[0086] 图1显示了如下材料的堆叠体：阳极(10)，包含所述发光层的有机半导体层(11)，IETL(12)和阴极(13)。其它层可以插在所描绘的这些材料之间，如本文中说明的。

[0087] 图2显示了如下材料的堆叠体：阳极(20)，空穴注入和传输层(21)，也可以集合电子阻挡功能的空穴传输层(22)，发光层(23)，IETL(24)和阴极(25)。其它层可以插在所描绘这些材料之间，如本文中说明的。

[0088] 材料性质——能级

[0089] 测定电离势(IP)的方法是紫外光电子能谱(UPS)。通常测量固态材料的电离势；然

而也可以测量在气相中的IP。两个值的差别在于它们的固态效应,其例如是在光电离过程中产生的空穴的极化能。所述极化能的典型值为约1eV,但也可能出现该值的更大偏差。所述IP涉及在所述光电子的大动能的范围内的光电发射光谱的起始,即最弱束缚的电子的能量。与UPS相关的方法,反转光电子光谱(IPES)可用于测定电子亲合势(EA)。然而,该方法是比较不常用的。在溶液中的电化学测量法是用于测定固态氧化(E_{ox})和还原(E_{red})电势的备选方法。适当的方法例如是循环伏安法。将还原/氧化电势转化成电子亲合势和电离势经常使用的简单规则分别为: $IP = 4.8eV + e * E_{ox}$ (相对于二茂铁/二茂铁⁺(Ferrocen/Ferrocenium))和 $EA = 4.8eV + e * E_{red}$ (相对于二茂铁/二茂铁⁺) (参见B.W.Andrade, Org.Electron.6,11(2005))。在使用其它参比电极或其它氧化还原对的情况下,用于修正电化学电势的方法是已知的(参见A.J.Bard,L.R.Faulkner,“Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”(电化学方法:原理和应用),Wiley,2000年,第2版)。关于使用的溶液的影响的信息可以在N.G.Connelly等人,Chem.Rev.(化学综述)96,877(1996)中找到。通常地,即使不绝对准确地,分别使用术语“HOMO的能级”E(HOMO)和“LUMO的能级”E(LUMO)作为电离能和电子亲合势的同义词(库普曼斯定理)。必须要考虑的是,所述电离势和所述电子亲合势以这样的方式给出:较大的值代表释放的电子的较强的结合或相应的吸收的电子的较强的结合。分子轨道的能级(HOMO,LUMO)与此相反。因此,大致近似为: $IP = -E(HOMO)$ 和 $EA = E(LUMO)$ 。给出的电势对应于所述固态电势。

[0090] 基底

[0091] 其可以是柔性的或刚性的,透明的、不透明的、反射性的或半透明的。如果所述OLED产生的光要穿过所述基底传输(底部发光),则所述基底应当是透明的或半透明的。如果所述OLED产生的光要在所述基底相反的方向上发出,所谓的顶部发光类型,则所述基底可以是不透明的。所述显示器还可以是全透明的。也可以邻近于所述阴极或阳极布置所述基底。

[0092] 电极

[0093] 所述电极是所述阳极和所述阴极,它们必须提供特定量的导电性,优选是导体。所述电极中的至少一个必须是半透明的或透明的以使得所述光能够传输到所述器件的外部。典型的电极是多个层或是层的堆叠体,其包含金属和/或透明的导电氧化物。其它可能的电极是由薄的母线排(例如薄的金属格栅)制成的,其中在所述母线排之间的间隔被填充(涂覆)以具有特定导电性的透明材料,例如石墨稀、碳纳米管、掺杂的有机半导体等。

[0094] 在一个方式中,所述阳极是最接近于所述基底的电极,其被称为非反转结构。在另一个方式中,所述阴极是最接近于所述基底的电极,其被称为反转结构。

[0095] 用于所述阳极的典型材料是ITO和Ag。用于所述阴极的典型材料是Mg:Ag(10体积%的Mg)、Ag、ITO、Al。混合物和多层也是可能的。

[0096] 优选的,所述阴极包含金属,其选自Ag,Al,Mg,Ba,Ca,Yb,In,Zn,Sn,Sm,Bi,Eu,Li,更优选选自Al,Mg,Ca,Ba,和甚至更优选选自Al或Mg。还优选包含Mg和Ag的合金的阴极。

[0097] 空穴传输层(HTL)

[0098] 是如下层,其包含大能隙(gap)半导体,该半导体导致空穴从所述阳极传输到所述发光层(LEL)或空穴从CGL传输到所述发光层(LEL)。所述HTL包含在所述阳极和所述LEL之间或者在CGL的空穴产生侧和所述LEL之间。所述HTL可以与另外的材料,例如p-掺杂剂混

合,在这种情况下就说所述HTL是p-掺杂的。所述HTL可由若干可具有不同组成的层组成。所述HTL的p-掺杂降低了其电阻系数并且避免了相应的功率损失,所述功率损失否则是由于所述未掺杂的半导体的高电阻系数导致的。所述掺杂的HTL还可用作光间隔器,因为其可以被制备得非常厚,最高达1000nm或更高,而不显著增加电阻系数。

[0099] 空穴注入层(HIL)

[0100] 是如下层,其促使空穴从所述阳极注入到相邻的HTL中或者从CGL的空穴产生侧注入到相邻的HTL中。通常所述HIL是非常薄的层(<10nm)。所述空穴注入层可以是p-掺杂剂的纯粹的层,并且可以为约1nm厚。当所述HTL被掺杂时,HIL可能不是必须的,因为注入功能已经由所述HTL提供。

[0101] 发光层(LEL)

[0102] 所述发光层必须包含至少一种发光材料,并且可以任选包含另外的层。如果所述LEL包含两种或更多种材料的混合物,则在不同的材料中,例如在不是所述发光体的材料中,可能发生载荷子注入,或者也可能发生直接到所述发光体中的所述载荷子注入。许多不同的能量转移过程可能在所述LEL内部或邻近LEL发生,导致不同类型的发光。例如,激子可以在主体材料中形成,并然后作为单重态或三重态激子转移到可以是单重态或三重态发光体的发光体材料中,所述发光体然后发光。不同类型的发光体的混合物可以被提供用于更高效率。通过使用来自发光体主体和发光体掺杂剂的发光可以实现混合光。

[0103] 使用蓝色荧光发光体实现了最佳性能提高。

[0104] 阻挡层可用于改进在LEL中的载荷子的限制,这些阻挡层在US7,074,500B2中被进一步说明。

[0105] 电子传输层(ETL)

[0106] 是如下层,其包含大能隙半导体,该半导体导致电子从所述阴极传输到所述发光层(LEL)或电子从CGL传输到所述发光层(LEL)。所述ETL包含在所述阳极和所述LEL之间或者在CGL的电子产生侧和所述LEL之间。所述ETL可以与另外材料,例如n-掺杂剂混合,在这种情况下就说所述ETL是n-掺杂的。所述ETL可由若干可具有不同组成的层组成。所述ETL的n-掺杂降低了其电阻系数并且避免了相应的功率损失,所述功率损失否则是由于所述未掺杂的半导体的高电阻系数导致的。所述掺杂的ETL还可用作光间隔器,因为其可以被制备得非常厚,最高达1000nm或更高,而不显著增加电阻系数。

[0107] 本发明在所述ETL中使用式(I)化合物,在所述ETL的整个层中或者在子层中,该化合物可以与其它材料组合使用。

[0108] 空穴阻挡层和电子阻挡层可以如通常那样使用。在本发明的一个优选方式中,所述LEL具有非常低的HOMO,和EBL不是必须的。这是因为在发光的情况下,载荷子的复合接近于所述HTL/LEL界面或者在所述HTL/LEL界面处。

[0109] 电子注入层(EIL)

[0110] 可以使用用于提供EIL的多种不同技术。这些技术中的一些说明如下:所述器件可以在所述阴极和所述ETL之间包含缓冲层。该缓冲层可以提供如下保护:抵受阴极沉积或来自所述阴极的金属扩散。有时,该缓冲层还被称为缓冲器或称为注入层。另一种注入层是包含在所述ETL和所述阴极之间的n-掺杂剂的层。该层可以是n-掺杂剂的纯粹的层,该层通常小于5nm厚,通常仅约1nm厚。使用强给体(n-掺杂剂)作为注入层,提供了在所述器件中较低

的电压和较高的效率。如果所述ETL是n-掺杂的,则所述注入层可能不是必须的。其它种类的注入层是:金属掺杂的有机层,其通常使用碱金属;金属络合物(例如羟基喹啉锂(LiQ))、无机盐(例如LiF、NaCl等)的薄层。

[0111] 通过将ETL与另外的材料混合实现本发明的最佳方式,所述另外的材料例如是金属络合物,例如LiQ。尤其对于用于显示器应用的蓝色OLED来说,这种混合使得能够实现更高的效率和更长的寿命。

[0112] 在本发明的另一个方式中,所述另外的材料是n-掺杂剂。

[0113] 可以包括具有不同功能的其它层,并且所述器件结构可以如本领域普通技术人员所已知的那样被调整。

[0114] 电荷产生层(CGL)

[0115] 所述OLED可以包含CGL,其可以在堆叠的OLED中与作为反转触点或者作为连接单元的电极联合使用。CGL可具有完全不同的构造和名称,例子是pn-结,连接单元,隧道结等。最佳的实例是pn结,如在US 2009/0045728 A1,US 2010/0288362 A1中公开的。也可以使用金属层和或绝缘层。

[0116] 堆叠的OLED

[0117] 当所述OLED包含两个或更多个由CGL分开的LEL时,所述OLED被称为堆叠的OLED,否则其被称为单独单元OLED。在两个最接近CGL之间的或在所述电极中的一个和所述最接近CGL之间的层组被称为电致发光单元(ELU)。因此,堆叠的OLED可以被描述为阳极/ELU₁/ {CGL_x/ELU_{1+x}}_x/阴极,其中x是正整数和每个CGL_x或每个ELU_{1+x}可以是相同的或不同的。所述CGL还可以由两个ELU的相邻层形成,如在US 2009/0009072 A1中公开的。其它堆叠的OLED描述于例如US 2009/0045728 A1、US 2010/0288362 A1和其中的文献中。

[0118] 像素结构

[0119] 所述像素被子结构化成为具有不同颜色的子像素,使得每个像素能够赋予整体需要的颜色空间(例如NTSC,CIE 1931,扩展的ISO RGB)。存在两种主要的用于这种显示器的OLED构造。

[0120] (i) 所有OLED是白色的,其具有相同的层堆叠构造,并且由滤色器提供不同的颜色,所述OLED是宽带发光的,在最佳情况下具有良好匹配所述滤色器的透过性的发光峰(或带)。

[0121] (ii) 所述OLED具有多重颜色,通常至少3种颜色。在该模式中,优选每个OLED具有单独的ELU,其简化了制备过程并且为所述显示器提供最低的驱动电压。过滤器还可用于降低模糊并确保对于每个子像素的更纯的颜色。

[0122] 对于所述显示器的每个像素,可以使用子像素的不同构造。在本发明的一个优选方式中,每个像素由侧面的红、绿和蓝条(RGB)组成。外部的矩形限定了其中所述像素被构造的区域,其中像素包含红(R)、绿(G)和蓝(B)条。

[0123] 所述颜色空间还可以由不同几何形状和不同颜色的子像素呈现,例如使用RGBY,其中Y代表黄,使用RGBW,其中W代表白。还可以使用一些如下呈现技术,其中子像素被2个或更多个像素共有,所述像素需要子像素呈现,参见例如US 2004 0051724 A1,其第0003段通过引用并入本文中。

[0124] 其它布置为所述显示器提供了更长的寿命,例如使用红(R)、绿(G)、深蓝(DB)和浅

蓝(LB)子像素,主要用于改进蓝色的寿命,因为深蓝具有较短的寿命,且在该图像中并不总是需要的。如果在所述LB子像素中使用磷光蓝色发光体而非荧光,所述构造还可以改进整体功率效率。该布置还可以具有另一种希望的几何形状,例如并行的条。然而,所描绘的几何形状对于包含4个子像素的像素的非子像素呈现是优选的。

[0125] 显示器子像素的电子结构

[0126] 一个子像素是一个颜色要素,其中对于产生颜色显示器的像素而言,至少3个不同的颜色要素是必要的。对于单色显示器,所述子像素是所述像素自身。在本发明的一个方式中,OLED表示为底电极、顶电极和半导体层,其包含在所述底电极和所述顶电极之间的IETM。底电极和顶电极选自阳极和阴极,其取决于由晶体管提供的极性。在本发明的一个方式中,所述底电极、绝缘层、另外的绝缘层和基底是透明的,其中电极不是透明的,所述OLED是底部发光类型。在本发明的另一个方式中,所述OLED是顶部发光的,其中所述底电极不是透明的并且所述顶电极是透明的。在本发明的又一个方式中,所述显示器是透明的,并且层是在可见光中是透明的。如果需要,栅极绝缘层需要是透明的,并且其在大多数情况下总是透明的,这是因为使用了高能隙介电材料。

[0127] 晶体管是控制电流流经所述OLED的驱动晶体管,该晶体管包含两个源和漏电极(不必以此顺序)、半导体层、栅极绝缘层、栅电极。导孔(线路)将晶体管的电极连接到所述OLED的电极。开关晶体管控制施加到所述驱动晶体管的视频信号。绝缘层将所述晶体管与所述OLED分开并支承导孔。另外的绝缘层将所述线路与所述OLED的电极分开。

[0128] 本领域普通技术人员已知另外的组件,并且因此没有显示这些组件,并且可能在所述电路中使用更多的晶体管。

[0129] 在顶部发光OLED的情况下实现了所述最佳构造,这是因为较大的填充因子面积。

[0130] 此处描述的OLED结构可以被沉积在形式为子像素的底板结构上。然后将该构造封装并连接到电子驱动器以用作显示器。通常,抗反射装置被进一步并入到所述显示器中。

[0131] 有机层的沉积

[0132] 本发明显示器的任何有机半导体层可以通过已知的技术沉积,例如真空热蒸发(VTE)、有机气相沉积、激光诱导热转印、旋涂、刮涂、狭缝染料涂覆、喷墨印刷等。制备本发明OLED的优选方法是真空热蒸发。

[0133] 优选地,所述EITL是通过蒸发形成的。当在EITL中使用另外的材料时,优选所述EITL是通过共蒸发EITM和所述另外的材料形成的。所述另外的材料可以被均匀混合在所述EITL中。在本发明的一个方式中,所述另外的材料在所述EITL中具有浓度变化,其中在所述层的堆叠体的厚度方向上所述浓度发生变化。还预见所述EITL在子层中被结构化,其中一些但不是全部这些子层包含所述另外的材料。

[0134] 电掺杂

[0135] 最可靠和同时有效的OLED是包含掺杂的层的OLED。通过分别用合适的受体材料电掺杂空穴传输层(p-掺杂)或用给体材料电掺杂电子传输层(n-掺杂),可以显著增加在有机固体中的载荷子的密度(和因此所述导电率)。另外,类似于采用无机半导体的经验,一些应用是可以预期的,其准确基于在组件中p-和n-掺杂的层的使用,并且否则是不能想到的。在有机发光二极管中使用掺杂的载荷子传输层(通过混合受体类分子p-掺杂所述空穴传输层,通过混合给体类分子n-掺杂所述电子传输层)例如描述在US 2008/203406和US 5,093,

698中。

[0136] 本发明可以另外或者与有机半导体层的电掺杂组合使用。所述电掺杂也可被称为氧化还原掺杂或电荷转移掺杂。公知的是,所述掺杂将半导体基质的载荷子密度向未掺杂基质的载荷子密度升高。

[0137] US 2008227979详细公开了采用无机和采用有机掺杂剂对有机传输材料的掺杂。基本上,从所述掺杂剂到所述基质发生有效的电子传输,其增加了所述基质的费米能级。为了在p-掺杂情况下的有效转移,所述掺杂剂的LUMO能级优选比所述基质的HOMO能级更负,或者相对于所述基质的HOMO能级至少稍微更正不超过0.5eV。对于所述n-掺杂的情况,所述掺杂剂的HOMO能级优选比所述基质的LUMO能级更正,或者相对于所述基质的LUMO能级至少稍微更负不低于0.5eV。另外更希望从掺杂剂到基质的能量转移的能级差小于+0.3eV。

[0138] 掺杂的空穴传输材料的典型例子是:HOMO能级为约-5.2eV的酞菁酮(CuPc),其被掺杂以LUMO能级为约-5.2eV的四氟-四氰基苯醌二甲烷(F4TCNQ);用F4TCNQ掺杂的酞菁锌(ZnPc)(HOMO=-5.2eV);用F4TCNQ掺杂的a-NPD(N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)。用2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二丙二腈(PD1)掺杂的a-NPD。用2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对氰基四氟苯基)乙腈)(PD2)掺杂的a-NPD。在所述器件实施例中的所有p-掺杂都用5摩尔%的PD2完成。

[0139] 掺杂的电子传输材料的典型的例子是:用吡啶橙碱(AOB)掺杂的富勒烯C60;用无色结晶紫掺杂的萘-3,4,9,10-四羧酸-3,4,9,10-二酐(PTCDA);用四(1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶合)二钨(II)(W₂(hpp)₄)掺杂的2,9-二(菲-9-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉;用3,6-双-(二甲基氨基)-吡啶掺杂的萘四羧酸二酐(NTCDA);用双(二硫代乙烯基)四硫富瓦烯(BEDT-TTF)掺杂的NTCDA。

[0140] 材料

[0141] 优选的发光范围是:

[0142] 一蓝色发光,其具有440nm至490nm的峰。

[0143] 一黄色发光,其具有550nm至590nm的峰。

[0144] 一绿色发光,其具有500nm至540nm的峰。

[0145] 一红色发光,其具有600nm至700nm的峰。

[0146] 本发明中可使用已知的发光体掺杂剂。

[0147] 优选的发光体

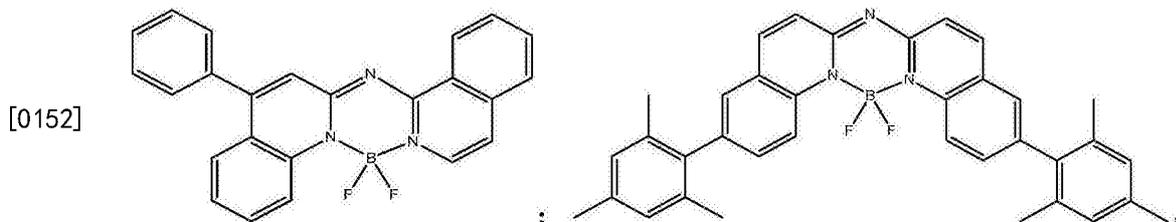
[0148] 示例性的发荧光红色发光体掺杂剂是二萘并蒽化合物,例如5,10,15,20-四苯基苯并[ghi]苯并[5,6]萘并[1,2,3-cd]苯并[5,6]萘并[1,2,3-Im]蒽;5,10,15,20-四苯基-7,8-二氢苯并[5,6]萘并[1,2,3-cd]苯并[5,6]萘并[1,2,3-Im]蒽;1,2,3,4,9,10,11,12-八苯基-6,7-二氢二萘并[1,2,3-cd:1',2',3'-Im]蒽。

[0149] 示例性的发荧光橙色或黄色发光体是5,6,11,12-四苯基并四苯;5,6,11,12-四(萘-2-基)并四苯;2,8-二叔丁基-5,6,11,12-四(4-(叔丁基)苯基)并四苯;

[0150] 绿色发荧光发光体掺杂剂可例如选自喹吡啶酮、香豆素等,例子是:喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14(5H,12H)-二酮;3,10-二氟喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14(5H,12H)-二酮;5,12-二苯基喹啉并[2,3-b]吡啶-7,14(5H,12H)-二酮;3-(苯并[d]噻唑-2-基)-7-(二乙基氨基)-2H-色烯-2-酮;7-(二乙基氨基)-3-(4,6-二甲基苯并[d]噻唑-2-基)-2H-色烯-2-酮;10-

(苯并[d]噻唑-2-基)-1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H-吡喃并[2,3-f]吡啶并[3,2,1-ij]喹啉-11(5H)-酮;10-(4,6-二叔丁基苯并[d]噻唑-2-基)-1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H-吡喃并[2,3-f]吡啶并[3,2,1-ij]喹啉-11(5H)-酮。

[0151] 示例性的发荧光的蓝色发光体掺杂剂是:9-(萘-1-基)-10-(萘-2-基)蒽;(Z)-6-茛基-N-(6-茛基喹啉-2(1H)-亚基)喹啉-2-胺-BF₂络合物;双[2-[4-[N,N-二芳基氨基]苯基]乙烯基]联苯;6,6'-(1,2-乙烯二基)双(N-2-萘基-N-苯基-2-萘胺);2,5,8,11-四叔丁基-1,10-二氢茈;



[0153] 合适的红色发磷光发光体掺杂剂公开在US 2011057559中,第33至35页上,表1,标题为“红色掺杂剂”,其通过引用并入本文中。合适的绿色磷光发光体掺杂剂公开在US 2011057559中,第35至38页上,表1,标题为“绿色掺杂剂”,其通过引用并入本文中。合适的蓝色磷光发光体掺杂剂公开在US 2011057559中,第38至41页上,表1,标题为“蓝色掺杂剂”,和来自权利要求30的化合物,所述表和权利要求通过引用并入本文中。

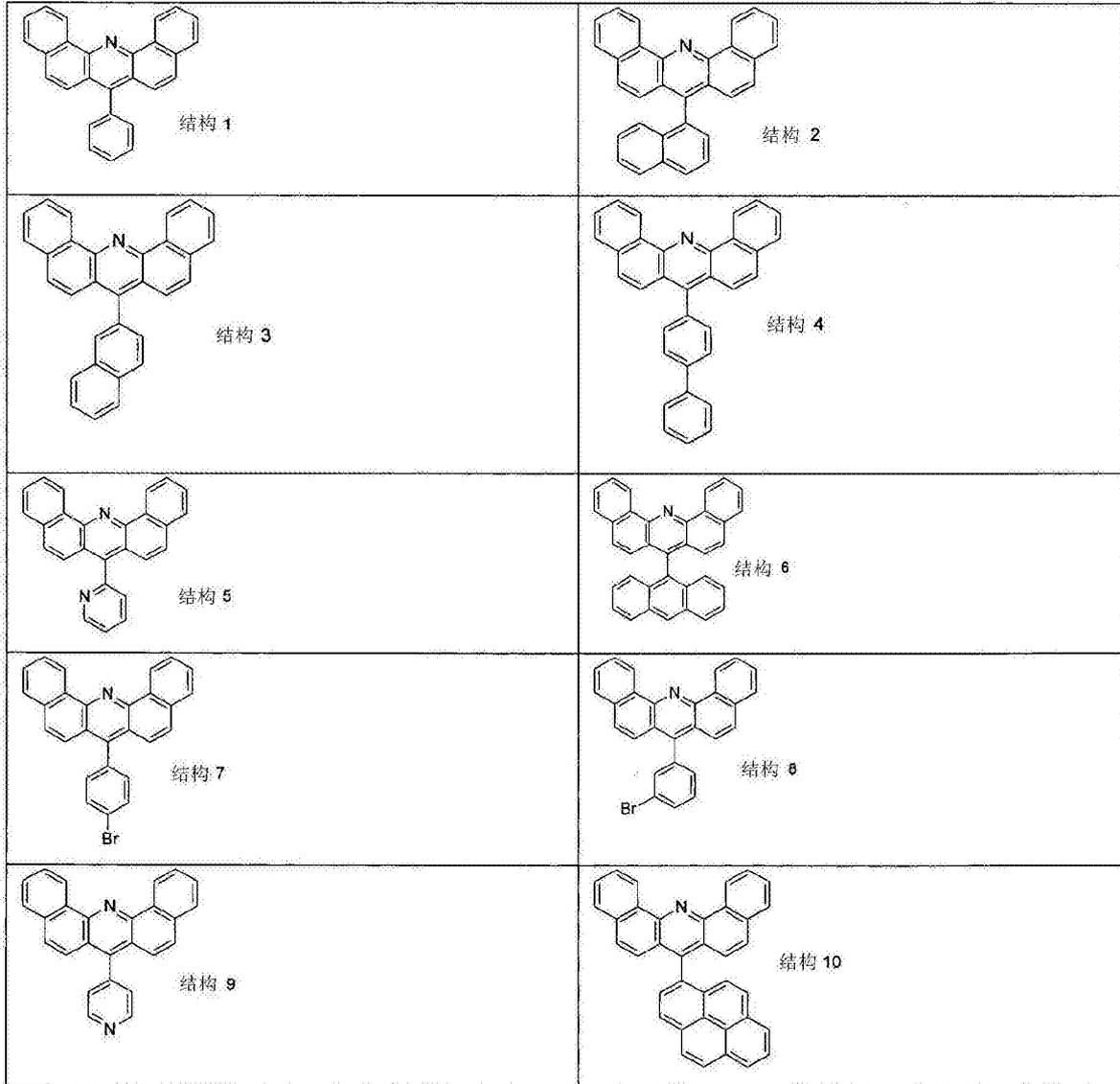
[0154] 荧光发光体的合适主体材料尤其是在9和10位取代的蒽衍生物,例如9,10-二-(2-萘基)蒽,9-(1-萘基)-10-(2-萘基)-蒽,在US 2005089717A1中的化合物,化合物AH1、AH2、AH3、AH4、AH5、AH6、AH7、AH8,如在US2008/0268282A1中第11至12页中公开的。

[0155] 红色磷光掺杂剂的特别合适的主体材料公开在US 2011057559中,在第28至29页上,表1,标题为“红色主体”,其通过引用并入本文中。绿色磷光掺杂剂的特别合适的主体材料公开在US 2011057559中,在第29至32页上,表1,标题为“绿色主体”,其通过引用并入本文中。蓝色磷光掺杂剂的特别合适的主体材料公开在US 2011057559中,在第32至33页上,表1,标题为“蓝色主体”,其通过引用并入本文中。

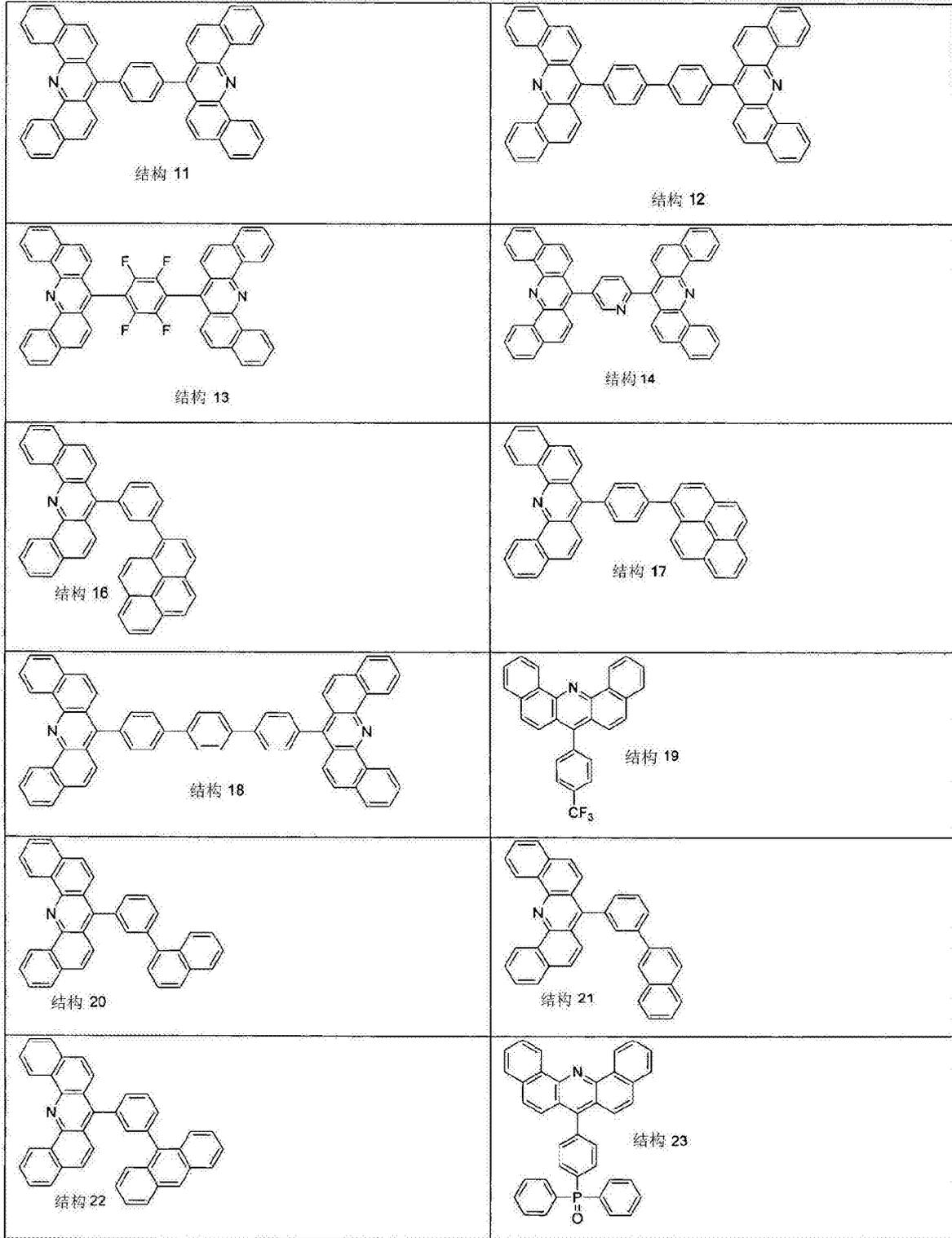
[0156] 上述的发光体掺杂剂和主体中的许多是可商购的,例如得自Luminescence Technology Corp, TW(台湾发光技术公司)。

[0157] 式(I)化合物的优选结构描绘在表1中:

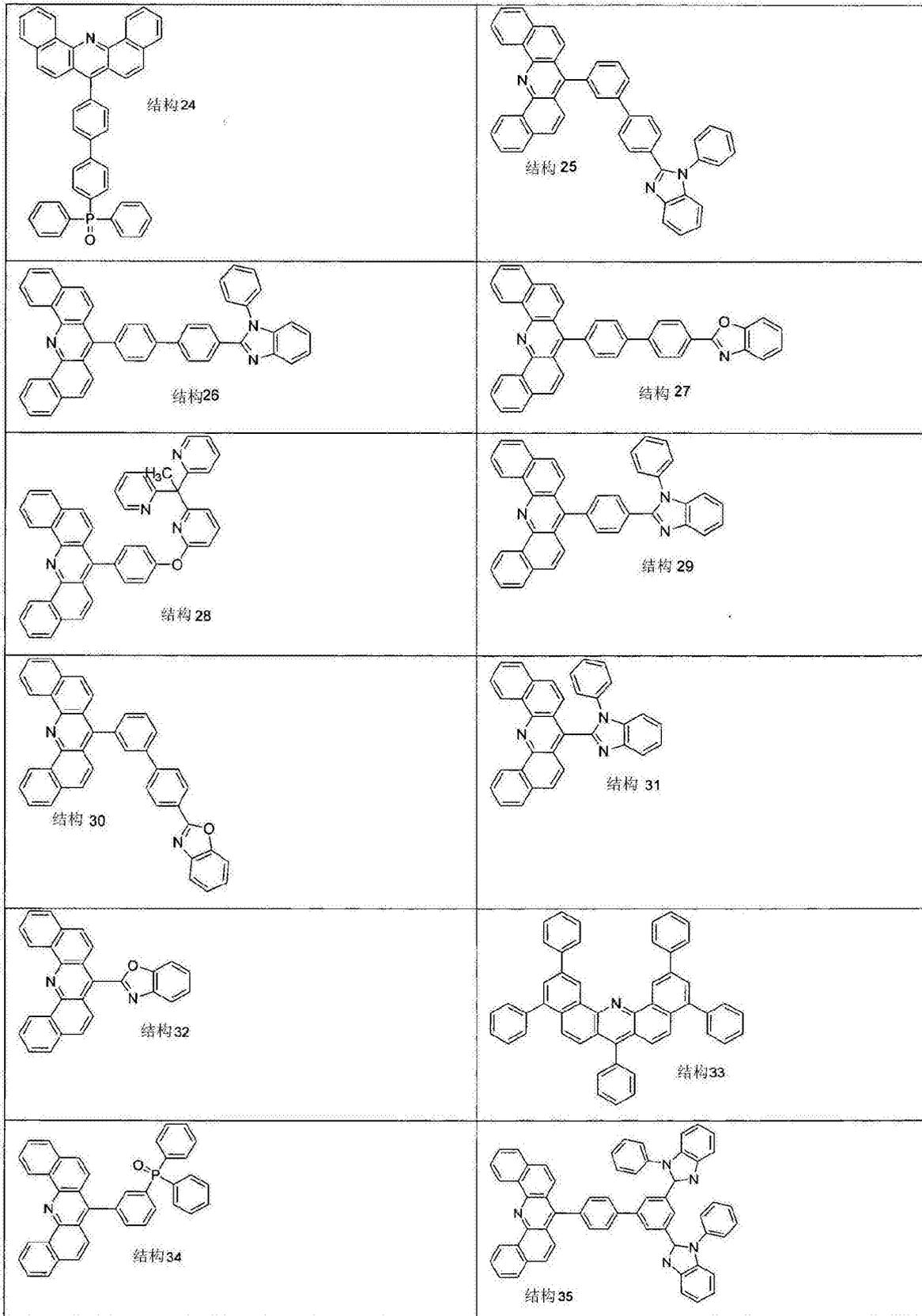
[0158]



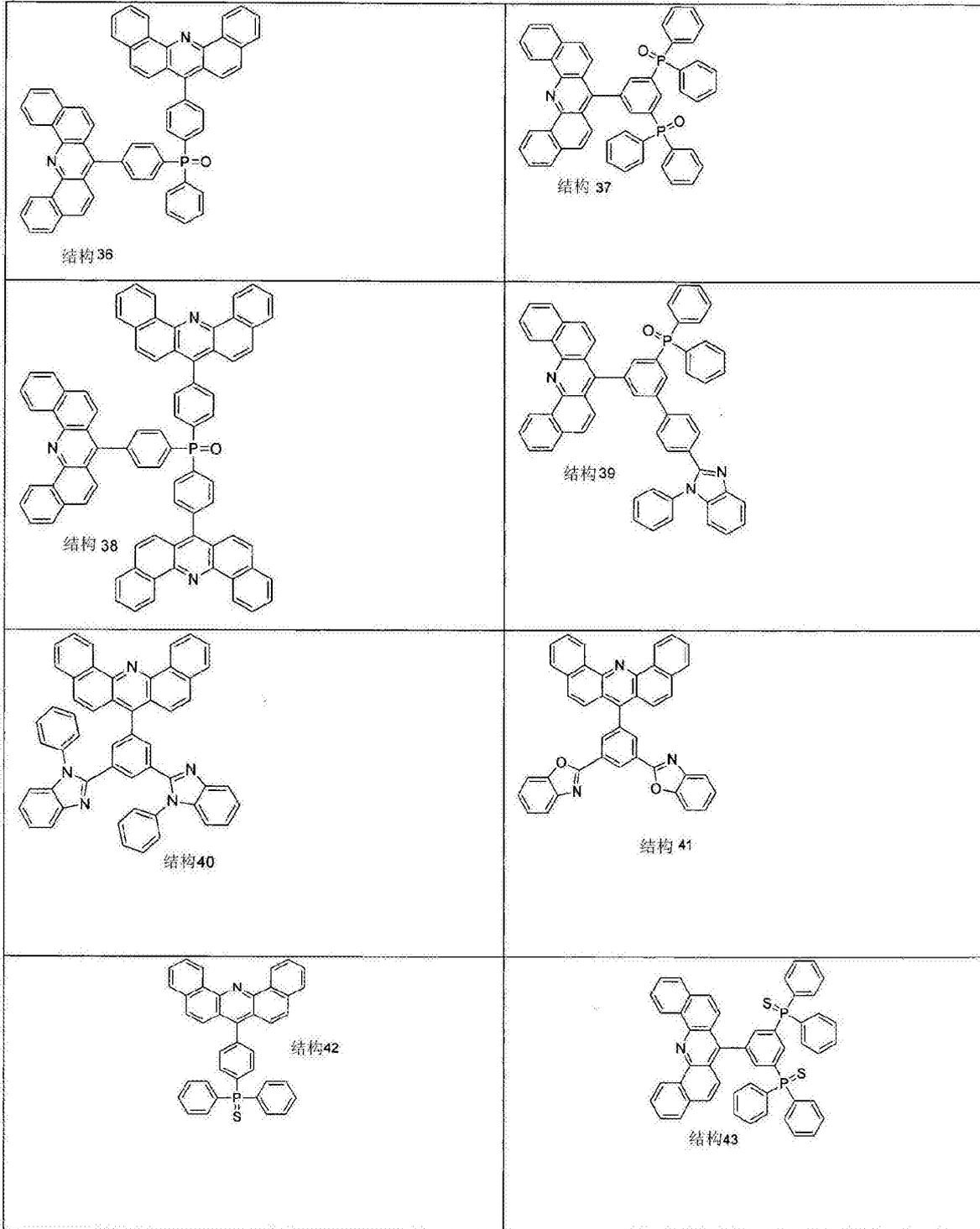
[0159]



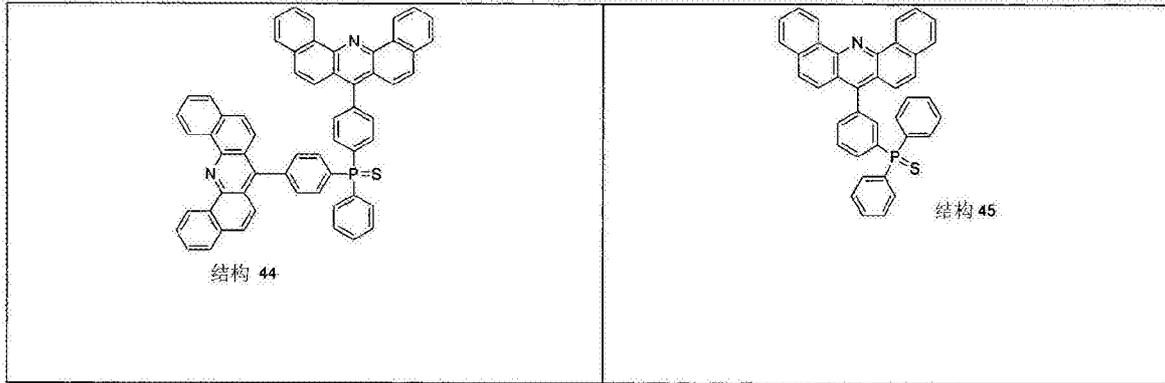
[0160]



[0161]



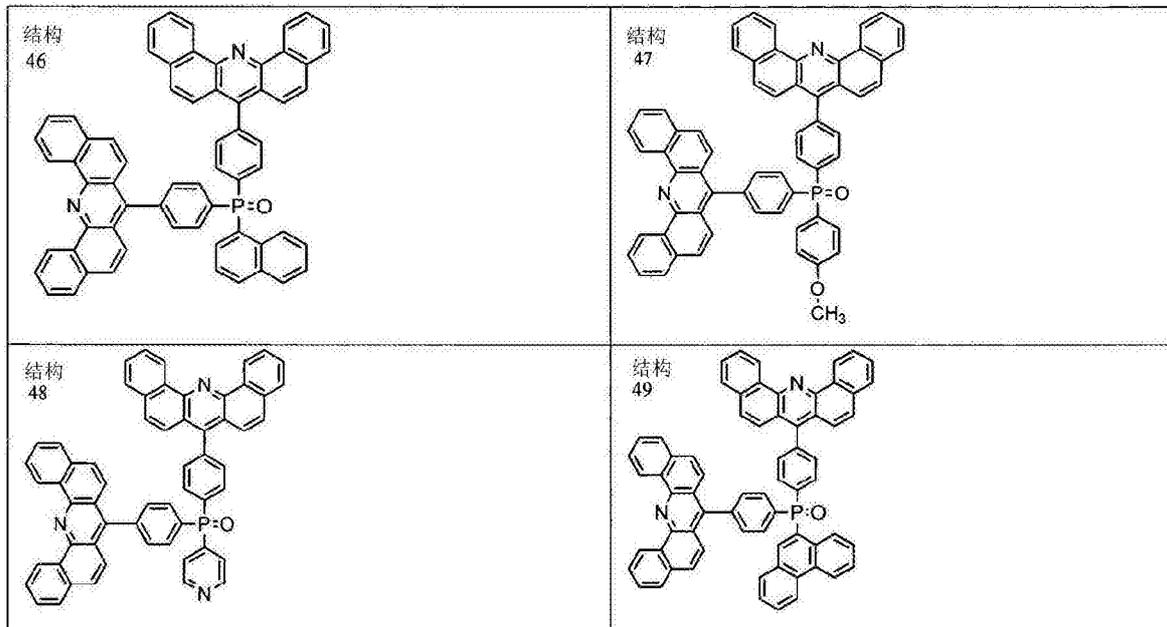
[0162]



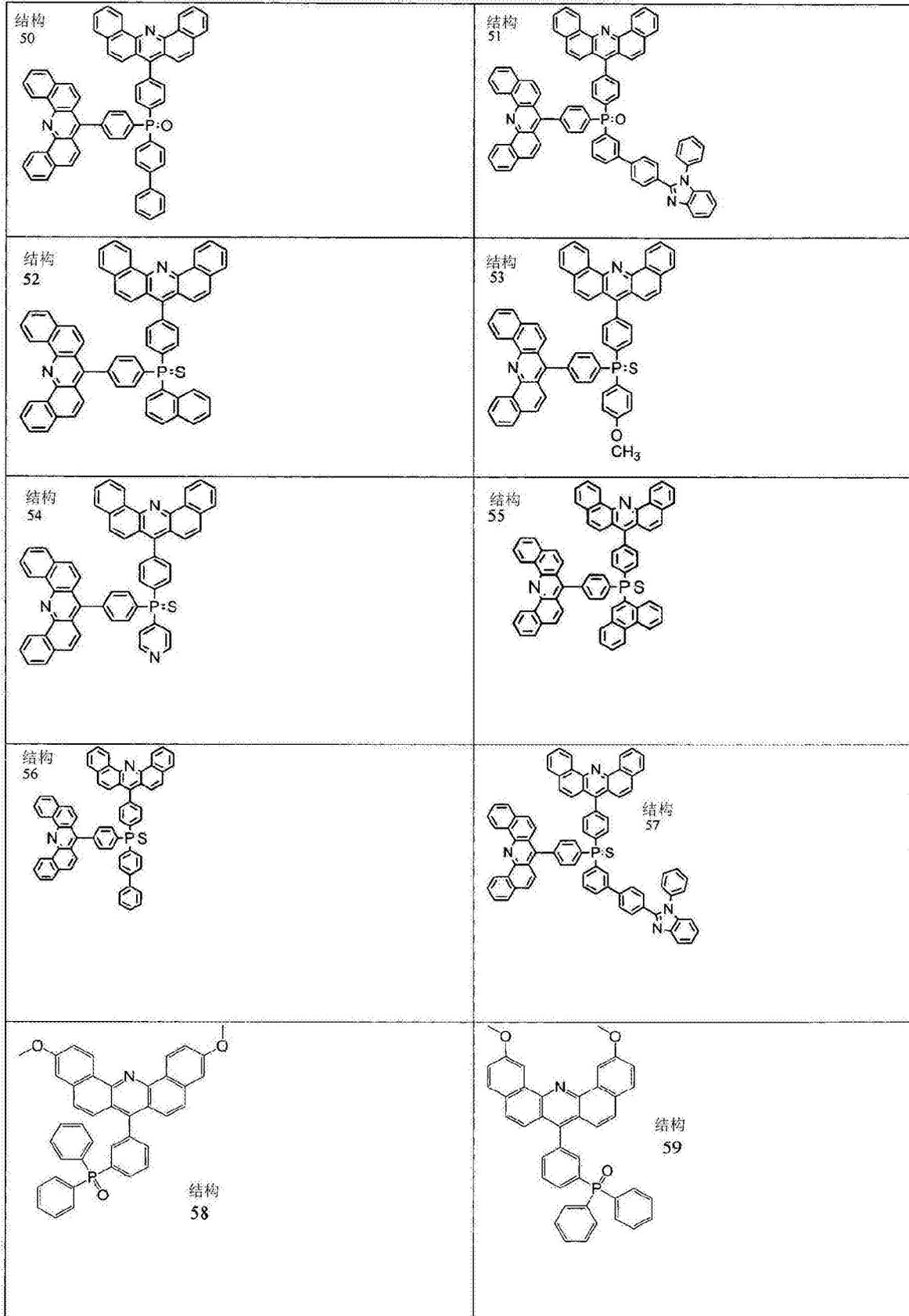
[0163] 如从上表中可知的,Ar和R₅可选自大量不同取代或未取代的C₆至C₂₀芳基或C₅至C₂₀杂芳基。合适的取代基可以例如是卤素,如Br,芳基,苄或CF₃。

[0164] 还优选的是在表2中示出的结构:

[0165]

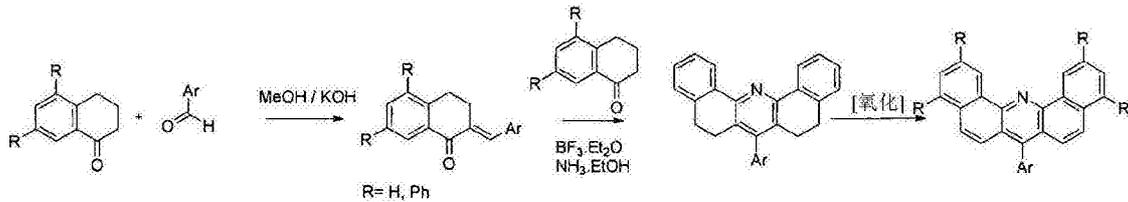


[0166]



[0167] 通用合成方法

[0168]



[0169] 当然,在上述通用合成方案中的R应当代表式(I)的R₁至₄。另外,在该通用合成方案中的Ar应当被理解为代表式(I)的“A3”部分。

[0170] 在所述通用合成方案中的步骤1和/或2中通过选择合适的四氢萘酮衍生物(例如6-氟-3,4-二氢-7-甲氧基-1(2H)-萘酮,或3,4-二氢-5,8-二甲基-1(2H)-萘酮,或6,7-二氯-3,4-二氢1(2H)-萘酮,或3,4-二氢-6-硝基-1(2H)-萘酮,或3,4-二氢-7-苯基-1(2H)-萘酮,其全部是商业材料)而独立地引入R₁至₄。

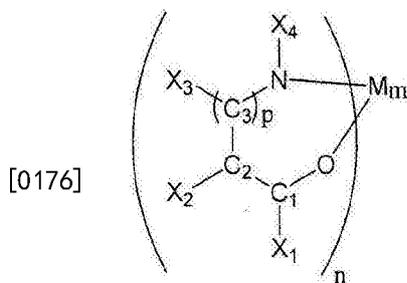
[0171] 优选的另外的材料

[0172] 作为电(氧化还原)掺杂剂的给体

[0173] 在本发明的一个模式中,用n-掺杂剂掺杂所述IETL,所述n-掺杂剂是强的给体或给体前体。典型的n-掺杂剂是:碱金属,如Li或Cs,或碱土金属,如Ba,四硫杂萘, [Ru(terpy)₂]⁰;若丹明B;氯化派若宁B;吡啶橙碱;无色结晶紫;2,2'-二异丙基-1,1',3,3'-四甲基-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7'-十二氢-1H,1'H-2,2'-二苯并[d]咪唑;4,4',5,5'-四环己基-1,1',2,2',3,3'-六甲基-2,2',3,3'-四氢-1H,1'H-2,2'-双咪唑(NDOP1);2,2'-二异丙基-4,4',5,5'-四(4-甲氧基苯基)-1,1',3,3'-四甲基-2,2',3,3'-四氢-1H,1'H-2,2'-双咪唑;2-异丙基-1,3-二甲基-2,3,6,7-四氢-1H-5,8-二氧杂-1,3-二氮杂-环戊并[b]-环烷烃;双-[1,3-二甲基-2-异丙基-1,2-二氢-苯并咪唑基-(2)];四(1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶合)二钨(II)(W₂(hpp)₄);2,2'-二异丙基-4,5-双(2-甲氧基苯基)-4',5'-双(4-甲氧基苯基)-1,1',3,3'-四甲基-2,2',3,3'-四氢-1H,1'H-2,2'-双咪唑;2,2'-二异丙基-4,5-双(2-甲氧基苯基)-4',5'-双(3-甲氧基苯基)-1,1',3,3'-四甲基-2,2',3,3'-四氢-1H,1'H-2,2'-双咪唑(参见例如专利公开US 2005/0040390、US 2009/0212280和US 2007/0252140)。

[0174] 使用的氧化还原掺杂剂或其前体与掺杂的基质的摩尔比例通常小于1:1,因此在所述层中没有过量的n-掺杂剂(所述的“:”可被读为除号,因此“小于”意思是更小的值)。优选所述掺杂比例小于1:4,更优选小于1:10和大于1:10 000。

[0175] 备选地,所述IETL包含金属盐,如碳酸铯或磷酸铯,或式III的金属络合物。



[0176]

p = 0, 1

M = 碱金属, 碱土金属

式(III)

[0177] 一其中在式(III)中的C₁、C₂和C₃是碳原子,和X₁至X₄独立地选自H、杂原子、C₁至

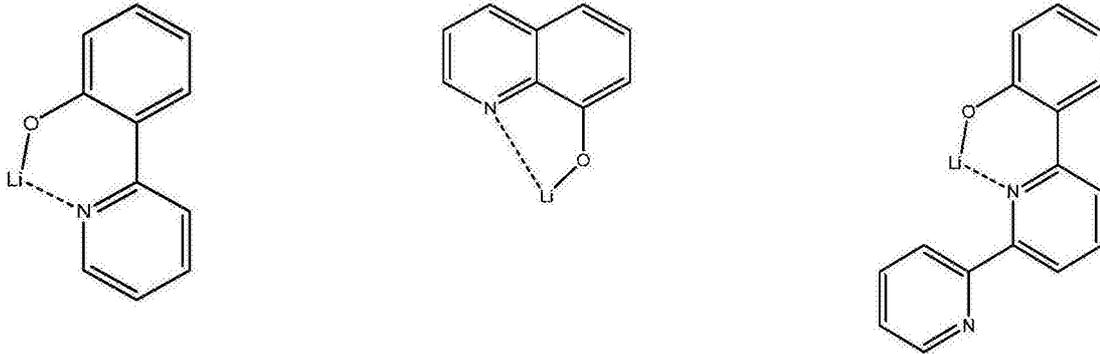
C20烷基或支链的C4至C20烷基、C3至C20环烷基、具有C1至C20的烯基,具有C1至C20的炔基、芳基或杂芳基,

[0178] 一其中m和n是整数,其被独立地选择以在所述络合物中提供中性电荷,

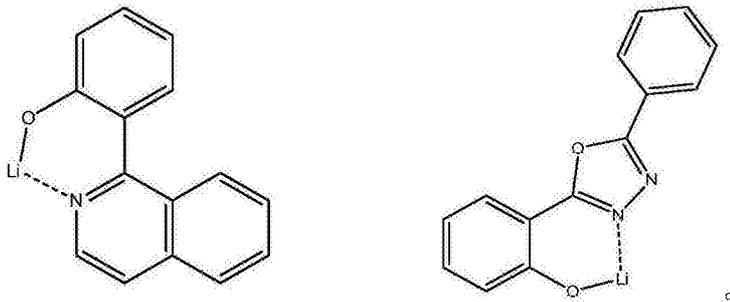
[0179] 一其中X1-C1-C2-X2和X3-C3-N-X4同时或者彼此独立地选自稠合的或非稠合的饱和、非饱和的、芳族或杂芳族的环状或多环体系的一部分,

[0180] 优选的是p=0和X1-C1-C2-X2和X2-C2-N-X4是取代或未取代的喹啉结构的一部分。更优选地,所述金属络合物是8-羟基喹啉锂,其还已知是羟基喹啉锂或LiQ。

[0181] 另外优选的,所述另外的电子注入材料可选自:



[0182]



[0183] 另外优选的是2,3-二苯基-5-羟基喹啉合锂(2,3-diphenyl-5-hydroxyquinoxalinoato Lithium)、羟基喹啉铯、羟基喹啉钾、羟基喹啉铷。这些材料的另外的信息可在如下文献中找到:Jpn.J.Appl.Phys.(日本应用物理期刊)45(2006)第L1253-L1255页;Liang,Journal of Materials Chemistry(材料化学期刊)第13卷,第2922-2926页(2003);Pu等人,10,第228-232页,Organic Electronics(有机电子学)(2009)。

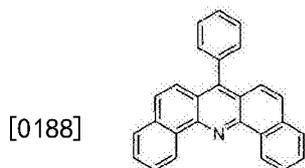
[0184] 优选在所述层中金属盐或金属络合物:IETM的重量比是1:1或更少。

具体实施方式

[0185] 实施例

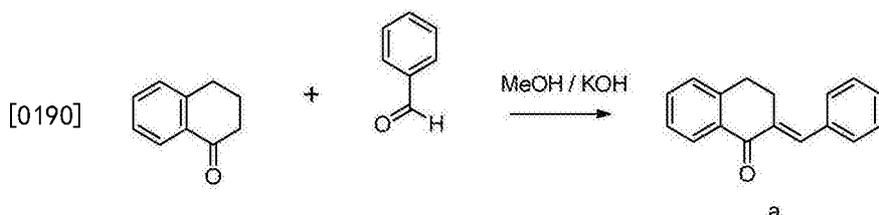
[0186] 实施例1

[0187] 结构1的合成



结构 1

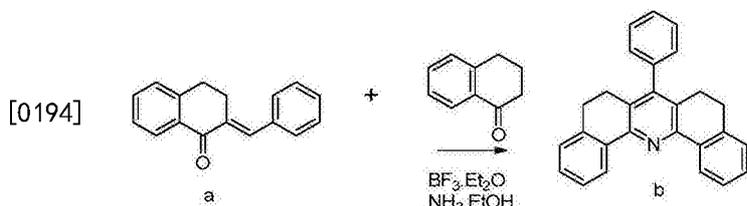
[0189] 第一步骤: 2-苯亚甲基-3,4-二氢萘-1(2H)-酮 (a) 的合成。所有操作都是在空气中进行的, 商购溶剂/化学品没有进行任何进一步纯化。



[0191] 将250mL烧瓶填充以四氢萘酮(4g, 27.4mmol)和苯甲醛(3.88g, 36.6mmol)。将其溶解在热四氢呋喃(THF, 15mL)中, 并向该黄色溶液中缓慢添加4重量%的KOH在甲醇中的溶液(125mL)。在室温下搅拌该反应4天。然后在减压下移除溶剂, 将残余物倾倒到150mL水中并用二氯甲烷(DCM)萃取。将有机萃取物经硫酸镁干燥并过滤, 并在减压下移除溶剂, 得到4.1g白色粉末(基于四氢萘酮, 理论产率的64%)。

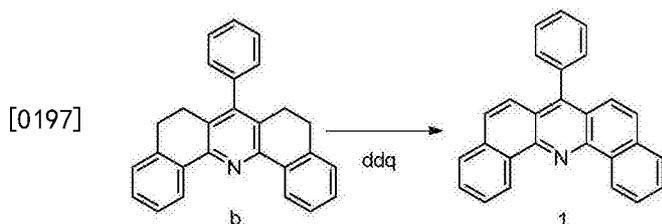
[0192] NMR: ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ 8.01 (dd, $J=64.7, 65.4$, 2H), 7.71-6.92 (m, 8H), 3.39-2.64 (m, 4H)。

[0193] 第二步骤: 7-苯基-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]吡啶 (b) 的合成。两个反应步骤都在氩气下进行。



[0195] 将a(2.9g, 12.4mmol)和四氢萘酮(1.7g, 11.6mmol)与 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1.8mL, 14.2mmol)一起引入到烧瓶中。将该混合物在 100°C 下搅拌4小时并冷却到室温。添加 Et_2O (15mL)并将该混合物搅拌另外一小时。将沉淀物过滤并用 Et_2O (15mL)洗涤。然后将经干燥的粉末(1.9g)在 0°C 下与氨-乙醇溶液一起引入到烧瓶中。将该混合物在室温下搅拌6小时, 将固体过滤并用乙醇洗涤数次。获得1.4g白色粉末(34%产率)。

[0196] 第三步骤: 7-苯基二苯并[c,h]吡啶 (1) 的合成。在氩气下用干燥溶剂进行所述氧化脱氢。



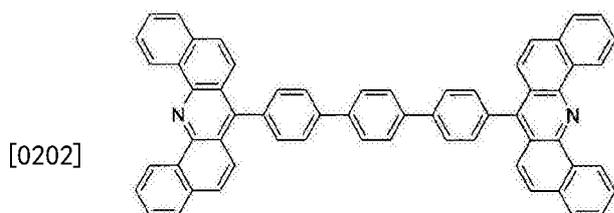
[0198] 将b(1.55g, 4.31mmol)溶解在100mL二氯甲烷中并添加2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌

(6.88g, 30.3mmol)。将该混合物在氩气下回流2天。然后将该反应混合物冷却到室温, 倾倒在300mL饱和碳酸钠水溶液中并在65℃下搅拌30分钟。然后将该混合物冷却到室温; 将沉淀物过滤并用水和二氯甲烷洗涤。产率: 1.1g (72%)。

[0199] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ 8.02-7.94 (m, 4H), 7.86 (dd, $J=1.2, 7.8, 2\text{H}$), 7.71 (ddd, $J=5.9, 11.0, 25.9, 3\text{H}$), 7.45 (dd, $J=7.3, 8.4, 4\text{H}$), 7.20 (d, $J=8.7, 2\text{H}$), 7.05 (ddd, $J=1.5, 7.0, 8.6, 2\text{H}$)。

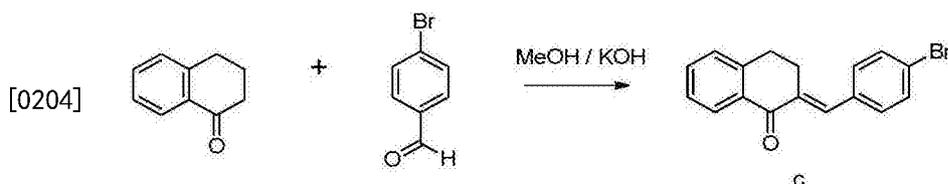
[0200] 实施例2

[0201] 结构18的合成



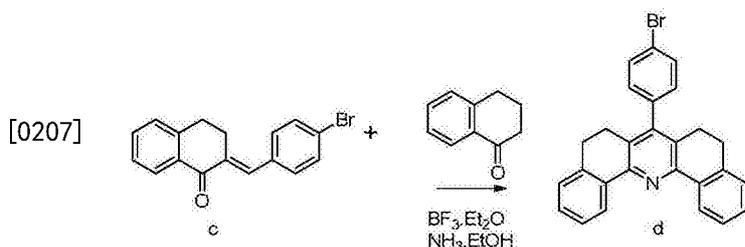
结构 18

[0203] 第一步骤: (E)-2-(4-溴苯亚甲基)-3,4-二氢萘-1(2H)-酮(c)的合成。所有操作都是在空气中进行的, 商购溶剂/化学品没有进行任何进一步纯化。



[0205] 将250mL烧瓶填充以四氢萘酮(3.22g, 22mmol)和4-溴苯甲醛(5.3g, 28.6mmol)。将其溶解在热四氢呋喃(12mL)中, 并向该黄色溶液中缓慢添加4重量%的KOH在甲醇中的溶液(100mL)。在室温下搅拌该反应4天。将该混合物浓缩并减少至约10体积%。将残余物过滤并用甲基-叔丁基醚(MTBE, 3×50mL)洗涤, 干燥, 得到浅黄色粉末(6.61g, 96%)。

[0206] 第二步骤: 7-(4-溴苯基)-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]吡啶(d)的合成。两个反应步骤都在氩气下进行。

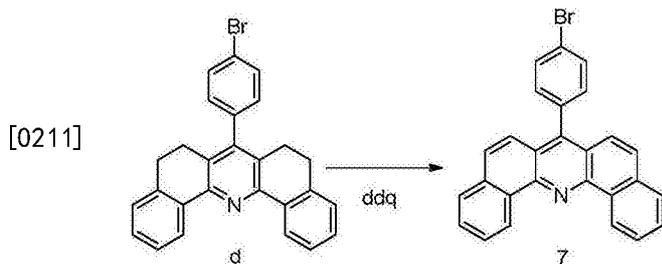


[0208] 将c(6.54g, 20.9mmol)和四氢萘酮(2.93g, 20.0mmol)与 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (3mL, 23.7mmol)一起引入到烧瓶中。将该混合物在100℃下搅拌4小时并冷却到室温。添加 Et_2O (25mL)并将该混合物搅拌另外一小时。将沉淀物过滤并用 Et_2O (20mL)洗涤。然后将经干燥的粉末(3.8g)在0℃下与氨-乙醇溶液一起引入到烧瓶中。使该混合物在室温下搅拌5小时, 将沉淀物过滤并用乙醇洗涤数次。

[0209] 获得2.98g(34%产率)白色粉末。

[0210] 第三步骤: 7-(4-溴苯基)二苯并[c,h]吡啶(7)的合成。在氩气下进行所述氧化脱

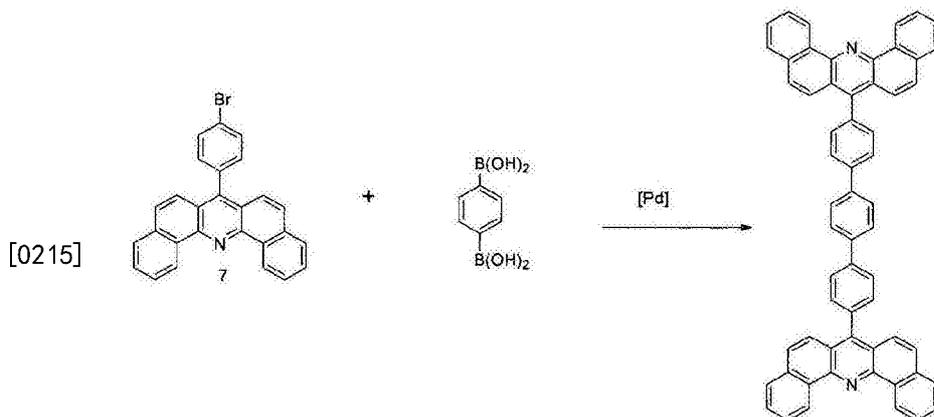
氢。



[0212] 将d (2.98g, 6.80mmol) 溶解在190mL二氯甲烷中并添加2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (10.9g, 48mmol)。将该混合物在氩气下回流2天。然后将该反应混合物冷却到室温, 倾倒在600mL饱和碳酸钠水溶液中并在65°C下搅拌30分钟。然后将该混合物冷却到室温; 将沉淀物过滤并用水和二氯甲烷洗涤。

[0213] 产率: 2g (68%)。¹H NMR (500MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.80 (d, J=8.0, 2H), 8.00-7.68 (m, 10H), 7.53 (d, J=9.2, 2H), 7.45-7.34 (m, 2H)。

[0214] 第四步骤: 4,4''-双(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-1,1':4',1''-三联苯(18)的合成。在氩气下进行所述Pd催化的反应, 商购溶剂/化学品没有进行任何进一步纯化。



结构 18

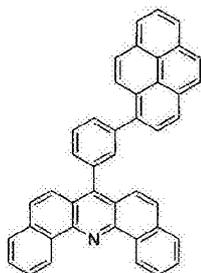
[0216] 将(7) (700mg, 1.61mmol)、1,4-亚苯基二硼酸酸 (146mg, 0.88mmol)、四(三苯基膦)钯 (186mg, 0.16mmol) 和碳酸钾 (1.34g, 9.66mmol) 与17mL甲苯、8.8mL乙醇和2.6mL蒸馏水一起引入到烧瓶中。将该混合物在80°C下搅拌24小时, 之后过滤。然后将固体用己烷、水和数毫升氯仿洗涤, 之后干燥。

[0217] 产率: 200mg (20%)。

[0218] 实施例3

[0219] 结构16的合成

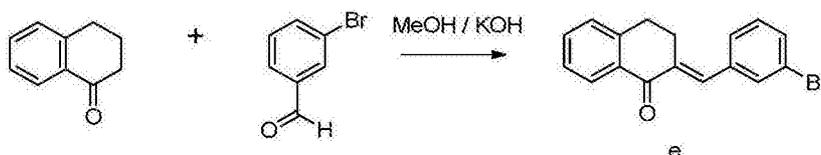
[0220]



结构 16

[0221] 第一步骤: (E)-2-(3-溴苯亚甲基)-3,4-二氢萘-1(2H)-酮(e)的合成。所有操作都是在空气中进行的,商购溶剂/化学品没有进行任何进一步纯化。

[0222]

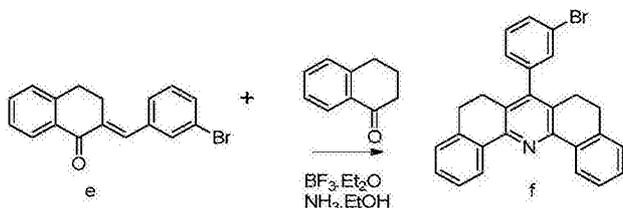


[0223] 将250mL烧瓶填充以四氢萘酮(5.2g, 35.6mmol)和3-溴苯甲醛(8.51g, 56mmol)。将其溶解在热四氢呋喃(20mL)中,并向该黄色溶液中缓慢添加4重量%的KOH在甲醇中的溶液(160mL)。在室温下搅拌该反应4天。将该混合物浓缩并减少至约10体积%。将残余物过滤并用MTBE(3×50mL)洗涤,干燥,得到浅黄色粉末(10.3g, 92%)。

[0224] NMR: ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ 8.01 (dd, $J=64.7, 65.4, 2\text{H}$), 7.71-6.92 (m, 8H), 3.39-2.64 (m, 4H)。

[0225] 第二步骤: 7-(3-溴苯基)-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]吡啶(f)的合成。两个反应步骤都在氩气下进行。

[0226]

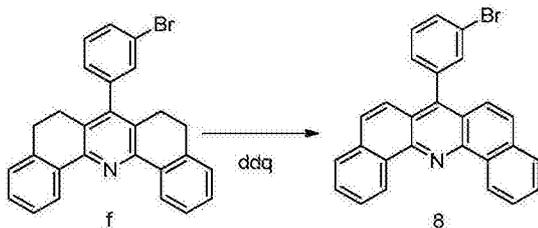


[0227] 将e(10.2g, 32.6mmol)和四氢萘酮(4.52g, 30.9mmol)与 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (4.7mL, 37.1mmol)一起引入到烧瓶中。将该混合物在 100°C 下搅拌4小时并冷却到室温。添加 Et_2O (70mL)并将该混合物搅拌另外一小时。将沉淀物过滤并用 Et_2O (20mL)洗涤。然后将经干燥的粉末(5.6g)在 0°C 下与氨-乙醇溶液一起引入到烧瓶中。使该混合物在室温下搅拌5小时,将固体过滤并用乙醇洗涤数次。

[0228] 获得4.5g(33%产率)白色粉末。

[0229] 第三步骤: 7-(3-溴苯基)二苯并[c,h]吡啶(8)的合成。在氩气下进行所述氧化脱氢。

[0230]

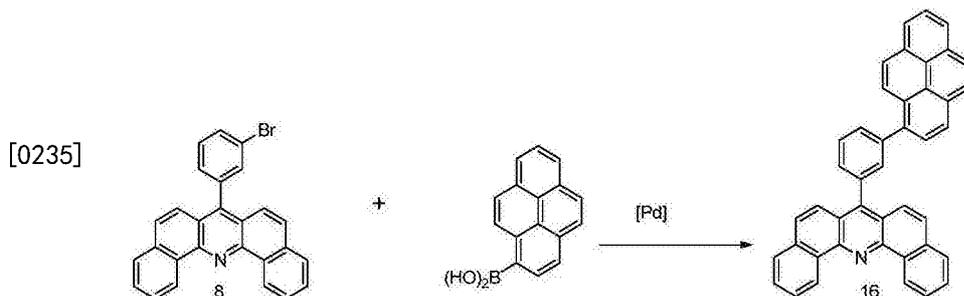


[0231] 将f (4.49g, 10.2mmol) 溶解在220mL二噁烷中并添加2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (14.3g, 63mmol)。将该混合物在氩气下回流2天。然后将该反应混合物冷却到室温, 倾倒在700mL饱和碳酸钠水溶液中并在65°C下搅拌30分钟。然后将该混合物冷却到室温; 将固体沉淀物过滤并用水和二氯甲烷洗涤。

[0232] 产率: 3.3g (74%)。

[0233] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 9.80 (d, $J=8.1$, 2H) , 8.01-7.63 (m, 11H) , 7.61-7.40 (m, 4H)。

[0234] 第四步骤: 7-(3-(苾-1-基) 苯基) 二苯并 [c, h] 吡啶 (16) 的合成。在氩气下进行所述Pd催化的反应。

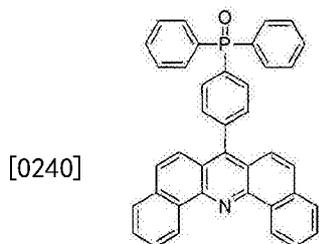


[0236] 将 (8) (700mg, 1.61mmol)、苾-1-基硼酸 (434mg, 1.76mmol)、四(三苯基膦) 钯 (186mg, 0.16mmol) 和碳酸钾 (1.34g, 9.66mmol) 与17mL甲苯、8.8mL乙醇和2.6mL蒸馏水一起引入到烧瓶中。将该混合物在80°C下搅拌24小时, 之后过滤。然后将固体用己烷、水和数毫升氯仿洗涤, 之后干燥。

[0237] 产率: 392mg (44%)。

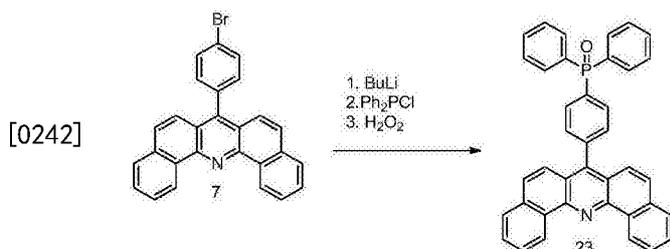
[0238] 实施例4

[0239] 结构23的合成



结构 23

[0241] 第四步骤: (4-(二苯并 [c, h] 吡啶-7-基) 苯基) 二苯基氧化膦 (23) 的合成。在氩气下在干燥溶剂中进行与丁基锂和与二苯基氯化膦的反应。



[0243] 将 (7) (2.84g, 5.11mmol) 溶解在40mL THF中。将该溶液冷却到-78°C, 并在20分钟内滴加n-BuLi (2.5mol/L, 3.5mL, 8.68mmol), 和然后在该温度下搅拌1小时。然后将温度上

升至 -50°C ,并加入二苯基氯化磷(1.13g,5.11mmol),并将该混合物在室温下搅拌过夜。然后用甲醇(25mL)淬灭该反应,并蒸发溶剂。将残余物溶解在40mL二氯甲烷中,然后添加8mL水性 H_2O_2 (30重量%水溶液),并搅拌过夜。然后将该反应混合物用50mL盐水洗涤数次,然后将有机相干燥和蒸发。通过柱色谱法(SiO_2 ,二氯甲烷,然后DCM/MeOH 97:3)纯化粗产物。然后将通过真空蒸发获得的泡沫状产物用200mL MTBE洗涤。

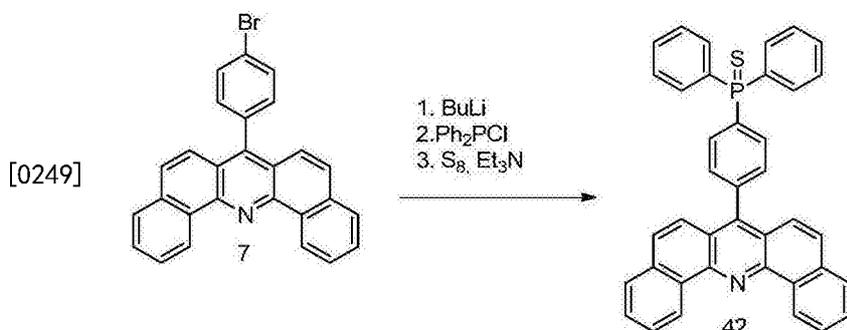
[0244] 产率:1.6g (43%)

[0245] HPLC: $>97\%$

[0246] NMR: ^{31}P NMR (CDCl_3 , 121.5MHz) : δ (ppm) :29 (m)。 ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 9.79 (d, 8.06Hz, 2H), 7.86 (m, 10Hz), 7.75 (m, 2Hz), 7.69 (d, 9.20Hz, 2H), 7.58 (m, 8Hz), 7.44 (d, 9.18Hz, 2H)。

[0247] 结构42的合成

[0248] 第四步骤: ((4-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基硫化磷(42)的合成。在氩气下进行所述反应。

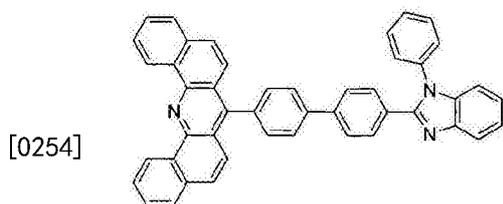


[0250] 将(7) (3g, 6.9mmol) 溶解在40mL THF中。将该溶液冷却到 -78°C ,并在20分钟内滴加n-BuLi (2.5mol/L, 4.15mL, 10.35mmol),然后将该反应混合物在该温度下搅拌1小时。然后将温度上升至 -50°C ,并加入二苯基氯化磷(1.13g, 5.11mmol),并将该混合物在室温下搅拌过夜。然后将元素硫与3滴三乙基胺一起添加到所述反应混合物中。将该悬浮液在室温下搅拌经过周末(48小时)。然后将粗产物色谱分离。

[0251] 产率:1.6g

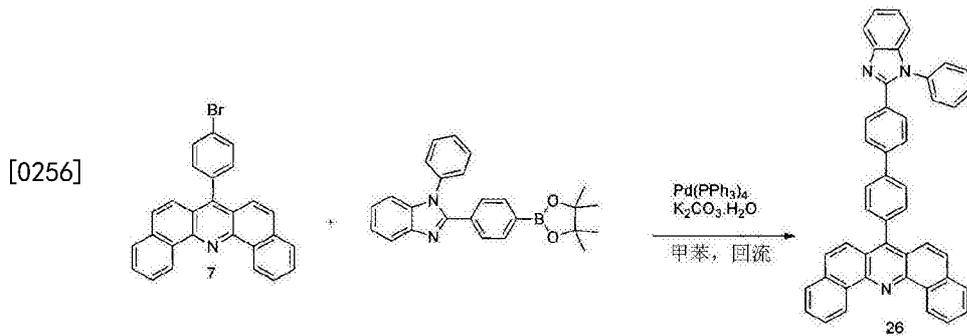
[0252] NMR: ^{31}P NMR (CDCl_3 , 121.5MHz) : δ (ppm) :29 (m), 熔点 339°C ,得自DSC峰。

[0253] 实施例5



结构 26

[0255] 第四步骤: 7-(4'-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶(26)的合成。在氩气下进行所述Pd催化的缩合。

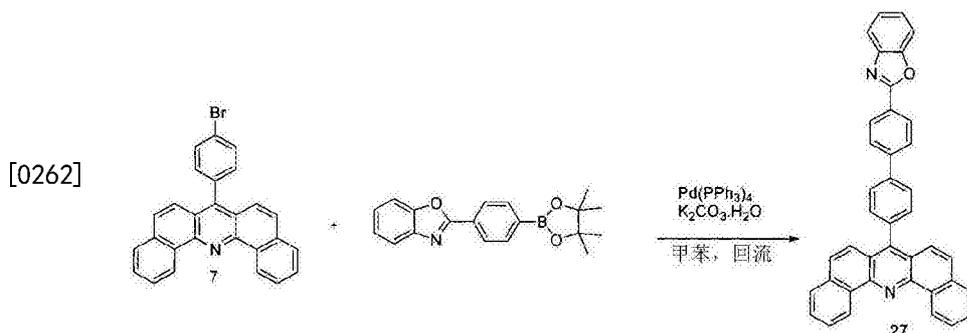
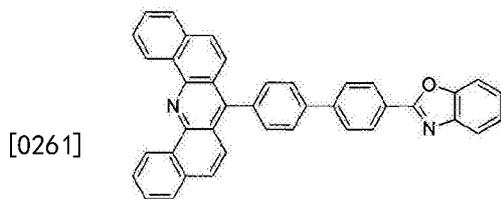


[0257] 将(7) (2.1g, 4.8mmol)、1-苯基-2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑 (3.8g, 9.6mmol)、四(三苯基膦)钯 (830mg) 和17mL 1M碳酸钾水溶液与35mL脱气甲苯一起引入到烧瓶中。将该混合物在80℃下搅拌36小时,冷却到室温,并过滤。然后将获得的固体溶解在600mL DCM中,并通过C盐垫过滤。通过旋转蒸发移除挥发物,并然后将固体残余物在真空烘箱中干燥过夜。

[0258] 产率:1.2g (40%)。

[0259] HPLC纯度>98%。¹H NMR (500MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.82 (d, 8.16Hz, 2H), 7.85 (d, 7.60Hz, 2H), 7.88 (m, 5H), 7.79 (m, 2H), 7.76 (s, 4H), 7.74 (s, 1H), 7.63 (d, 9.2Hz, 2H), 7.59 (m, 3H), 7.56 (m, 1H), 7.43 (dd, 3.13Hz, 5.32Hz, 2H), 7.36 (m, 1H), 7.29 (dt, 3.01Hz, 3.01Hz, 7.35Hz, 2H)。

[0260] 实施例6



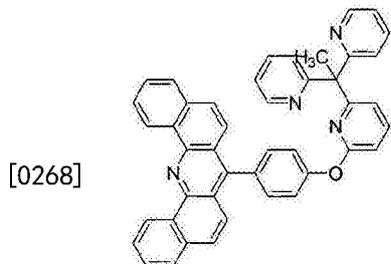
[0263] 将(7) (3g, 6.9mmol)、1-苯基-2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑 (3.3g, 10.36mmol)、四(三苯基膦)钯 (1.2g) 和30mL 1M碳酸钾水溶液与100mL甲苯一起加入烧瓶中。将该混合物在95℃下搅拌48小时,冷却至室温,用纸过滤器过滤并用甲苯洗涤获得的灰色固体。然后将固体分散于500mL热二甲苯中(在150℃浴槽中),将该悬浮液通过C盐垫热过滤并然后通过旋转蒸发除去挥发物。然后在真空烘箱中干燥获得的固体。产率:2.4g (65%)。

[0264] HPLC纯度:>98%

[0265] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 9.83 (d, 8.29Hz, 2H) , 8.42 (d, 8.27Hz, 2H) , 7.94 (d, 8.16Hz, 2H) , 7.91 (d, 7.64Hz, 1Hz) , 7.85 (t, 7.38Hz, 7.38Hz, 1H) , 7.81 (d, 9Hz, 1H) , 7.76 (t, 7.02Hz, 2H) . 7.71 (d, 9.28Hz, 1H) , 7.61 (dd, 4.02Hz, 8.63Hz, 2H) , 7.38 (dd, 3.21Hz, 5.93Hz, 2H) 。

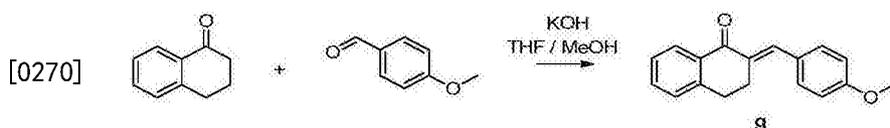
[0266] 实施例7

[0267] 结构28的合成



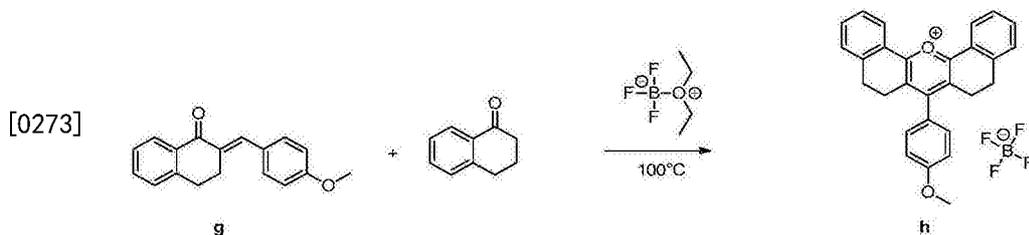
结构 28

[0269] 第一步骤: (E)-2-(4-甲氧基苯亚甲基)-3,4-二氢萘-1(2H)-酮(g)的合成。所有操作都是在空气中进行的,商购溶剂/化学品没有进行任何进一步纯化。



[0271] 将对-甲氧基苯甲醛(10.00g, 73.4mmol, 1.3当量)和1-四氢萘酮(8.24g, 56.4mmol, 1当量)的混合物溶解在THF(30mL)中,并将氢氧化钾的甲醇溶液(4重量%溶液, 250mL, 7.9g KOH, 141mmol, 2.5当量)在15分钟内滴加到搅拌的所述混合物中。然后在环境温度下继续搅拌三天,将形成的沉淀物通过过滤分离,并通过用MTBE洗涤进行纯化。在真空干燥后获得淡黄色固体(8.57g, 60%产率, GC-MS纯度99%)。将滤液减少至其体积的四分之一,并且在过滤和用少量甲醇和较高量MTBE洗涤后可分离第二级分(3.7g, 26%产率, GC-MS纯度100%)。总产率为86%,并且该产物直接用于随后的步骤,而不进行任何进一步的纯化。

[0272] 第二步骤: 7-(4-甲氧基苯基)-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]喹吨-14-~~四~~氟硼酸盐(h)的合成。在氩气下进行所述反应。

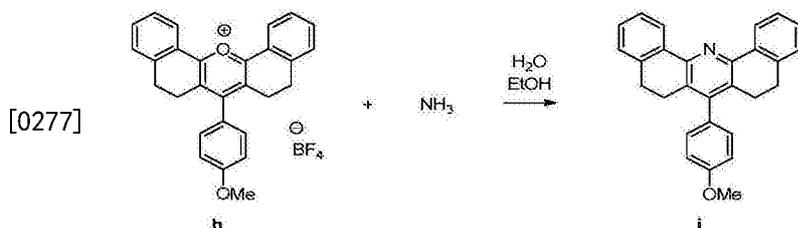


[0274] 在惰性的氩气气氛中,将(二乙基氧~~鎓~~)三氟硼酸盐(7.83g, 7.0mL, 55.2mmol, 1.2当量)滴加到(E)-2-(4-甲氧基苯亚甲基)-3,4-二氢萘-1(2H)-酮(g)(12.20g, 46.2mmol, 1当量)和1-四氢萘酮(6.73g, 46.0mmol, 1当量)的搅拌的混合物中。在完成添加后,将混合物在100°C下加热5 $\frac{1}{2}$ 小时,并然后冷却到室温。添加乙醚(50mL),并且在搅拌30分钟后,将固体产物通过过滤分离和通过用乙醚洗涤进行纯化。在真空干燥后,获得赭色固体。该产物在

随后的步骤中使用而不进行任何进一步的纯化。

[0275] 产率:6.66g (30%)

[0276] 第三步骤:7-(4-甲氧基苯基)-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]吡啶(i)的合成。所有操作都是在空气中进行的,商购溶剂/化学品没有进行任何进一步纯化。

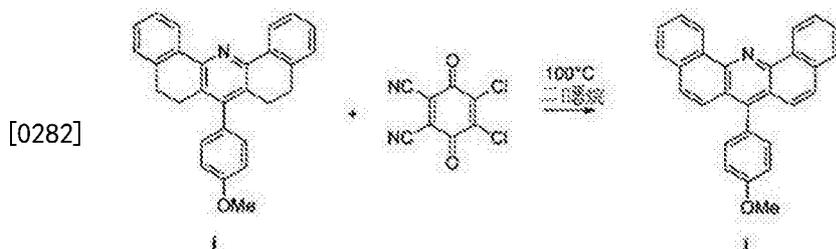


[0278] 将h(6.63g,13.9mmol,1当量)悬浮在乙醇(175mL,用1%甲基乙基酮变性)中。在剧烈搅拌下滴加氨溶液(32%水溶液,18.3gNH₃,1.075mol,77当量),并将该混合物在环境温度下搅拌17¹/₂小时以获得淡紫色悬浮液。将产物通过过滤分离,并通过用乙醇(250mL)连续洗涤进行纯化。可获得淡紫色固体(91%产率)。该化合物直接用于随后的步骤中,而不进行任何进一步的纯化。

[0279] 产率:4.93g (91%)

[0280] HPLC:91%(和5%的构造异构体)

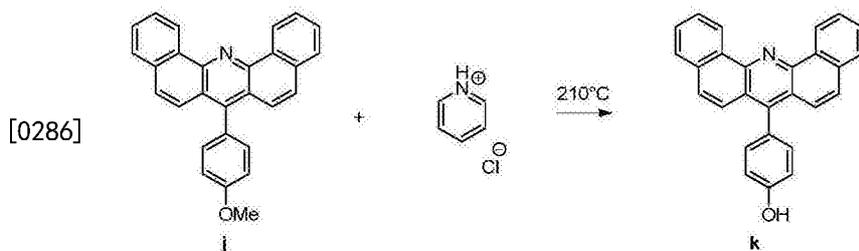
[0281] 第四步骤:7-(4-甲氧基苯基)二苯并[c,h]吡啶(j)的合成。在氩气下进行所述氧化脱氢。



[0283] 在惰性的氩气气氛中,将i(4.93g,12.7mmol,1当量)在剧烈搅拌下在80℃下溶解在无水1,4-二噁烷(300mL,经钠干燥)中。将2,3-二氯-5,6-二氰基-对苯醌(DDQ,17.25g,76mmol,6当量)在5分钟内分批加入并将该DDQ容器用无水二噁烷(20mL)冲洗。保持在所述惰性气氛下,将该几乎黑色的混合物在80℃下搅拌两天。在冷却至室温后,将该反应混合物小心地添加到500mL饱和碳酸钠水溶液中,并将反应容器用饱和Na₂CO₃溶液(250mL)和水(200mL)冲洗。在65℃下搅拌该混合物75分钟后,使沉淀物沉降,将固体产物通过过滤分离,并通过多次在水(总共约1000mL)中调成淤浆进行纯化。在40℃下真空干燥粗产物过夜后,将固体悬浮于二氯甲烷(20mL)中,搅拌45分钟,通过过滤分离,用DCM洗涤(2×20mL),并干燥过夜。获得3.53g赭色固体(72%产率),其具有99.5%的HPLC纯度。

[0284] 通过梯度真空升华可以进一步纯化所述材料(初始量:1.00g,升华产率:67%)。

[0285] 第五步骤:4-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯酚(k)的合成。在氩气下进行所述脱甲基化反应。

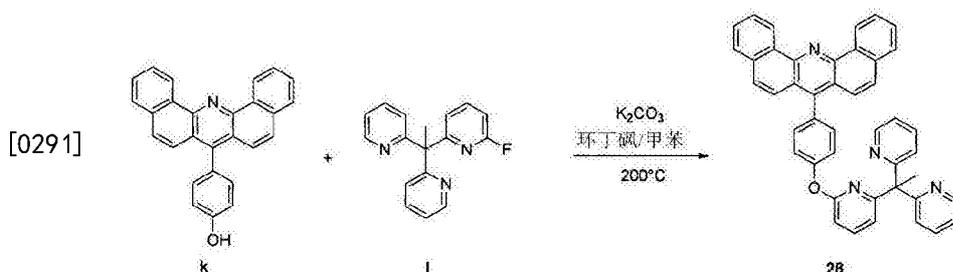


[0287] 在压力容器中,将j (1.00g, 2.6mmol, 1当量)和盐酸吡啶鎓盐 (1.75g, 15.1mmol, 5.8当量)的混合物在惰性气氛下加热到210℃,并在该温度下剧烈搅拌三天。使该混合物冷却至室温。将固化的熔体溶解在氯仿 (50mL) 和水 (50mL) 中,并在超声浴中处理5分钟。分离层,并将水性层用氯仿萃取 (3×50mL)。之后,将合并的有机层用饱和碳酸氢钠水溶液 (5×50mL) 和随后用水 (3×50mL) 洗涤,并经硫酸镁干燥。在40℃下蒸发溶剂形成老玫瑰色固体。将该产物直接用于随后的步骤中,而不进行任何进一步的纯化。

[0288] 产率:810mg (84%)

[0289] HPLC:98%

[0290] 第六步骤:7-(4-((6-(1,1-二(吡啶-2-基)乙基)吡啶-2-基)氧基)苯基)二苯并[c,h]吡啶 (28) 的合成。在氩气下进行所述缩合反应。

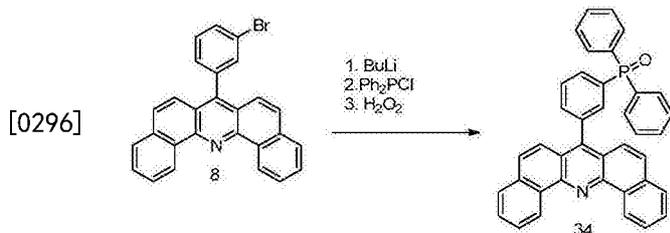


[0292] 在惰性的氩气气氛中,将k (700mg, 1.9mmol, 1当量)、碳酸钾 (1.31g, 9.5mmol, 5当量)和l (531mg, 1.9mmol, 1当量)的混合物放置在压力容器中。将该容器密封,并将所述混合物在剧烈搅拌下加热到200℃。在该温度下进行五天反应后,使所述混合物冷却并然后倾倒入冰/水 (300mL) 中。将所述压力容器用水冲洗 (2×50mL) 并将所述溶液用二氯甲烷 (3×100mL) 萃取直至有机层保持几乎无色。然后将合并的有机层用水 (3×500mL),随后用2N盐酸水溶液 (2×100mL) 和再次用水 (300mL) 洗涤。在经硫酸镁干燥后,在40℃下在真空下移除溶剂。产物从剩余的溶液中通过加入水 (1.000mL) 而沉淀出来,搅拌10分钟,并通过过滤分离,用水 (500mL) 洗涤,并在40℃下在真空干燥箱中干燥过夜。获得赭色固体 (0.94g, 78%产率, HPLC纯度99.2%)。

[0293] 所述材料的进一步纯化通过梯度升华进行 (初始量0.93g, 升华产率:43%)。

[0294] 结构34的合成

[0295] 第四步骤:((3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦 (34) 的合成。在氩气下进行与丁基锂和二苯基氯化膦的反应。



[0297] 将(8) (4.06g, 9.35mmol) 溶解在60mL THF中。将该溶液冷却到-78℃, 在25分钟内滴加n-BuLi (2.5mol/L, 5.6mL, 14.0mmol), 并在该温度下搅拌该反应混合物半小时。然后将温度提高到-50℃, 并添加二苯基氯化磷 (2.17g, 9.82mmol)。将该混合物在室温下搅拌过夜。然后用甲醇 (30mL) 淬灭该反应, 并蒸发溶剂。将固体残余物溶解在50mL DCM中, 然后添加8mL H₂O₂水溶液 (30重量%) 并将该混合物搅拌24小时。然后用50mL 盐水和2×50mL水洗涤所述反应混合物, 干燥有机相并蒸发。通过柱色谱 (SiO₂, DCM, 然后DCM/MeOH99:1) 纯化粗产物。然后将获得的泡沫状产物用40mL乙腈洗涤两次。

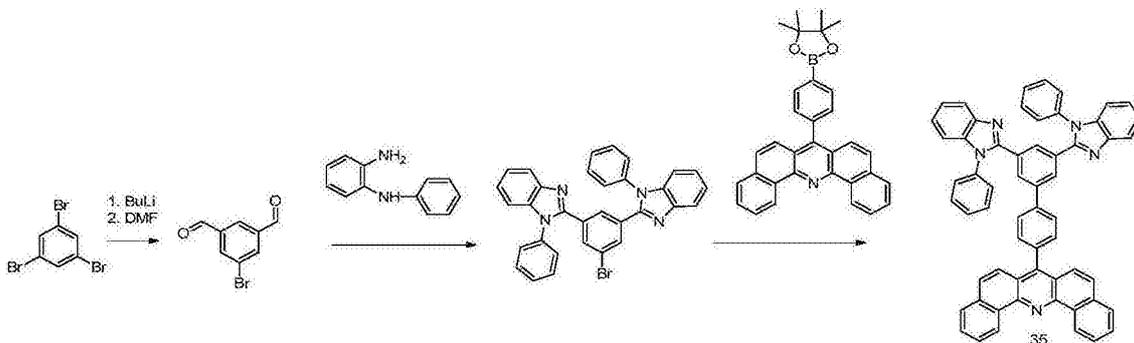
[0298] 产率: 3.1g (60%)。淡黄色固体。

[0299] NMR: ³¹P NMR (CDCl₃, 121.5MHz): δ (ppm): 27 (m) ¹H NMR (500MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.78 (d, 8.03Hz, 2H), 7.95 (m, 3H), 7.85 (m, 2H), 7.76 (m, 11H), 7.57 (ddd, 1.39Hz, 9.84Hz, 7.24Hz, 2H), 7.50 (m, 6H)。

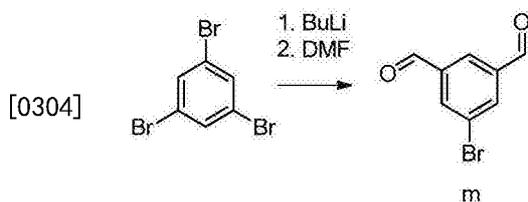
[0300] 熔点: 250℃ (得自DSC峰)。

[0301] 结构35的合成

[0302]



[0303] 第一步骤: 5-溴间苯二甲醛 (m) 的合成

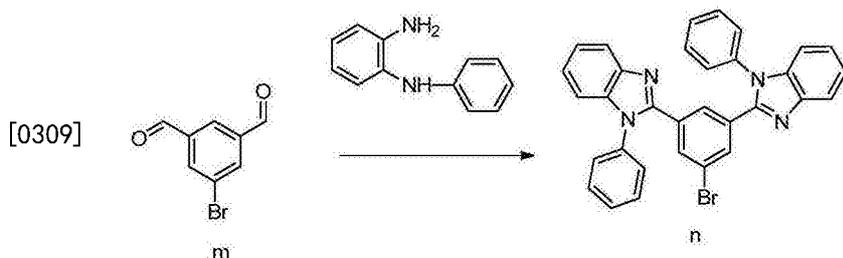


[0305] 将三溴苯 (11.25g, 35.7mmol) 在氩气下溶解到380mL乙醚中, 然后在-78℃下缓慢添加100mL ^tBuLi (100mL, 1.6mol/L)。将该溶液在-78℃下搅拌2小时, 并滴加8.5mL二甲基甲酰胺 (DMF)。然后将该溶液温热至室温, 并搅拌另外2小时。用水淬灭所述反应, 用乙醚萃取产物并蒸发溶剂。获得8g粗产物并进行色谱分离。

[0306] 产率: 4.6g (60%)

[0307] GC/MS纯度: 100%

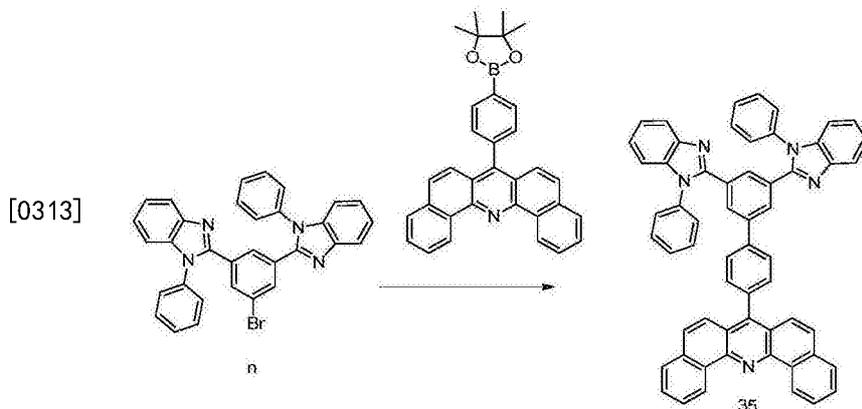
[0308] 第二步骤: 2,2'-(5-溴-1,3-亚苯基) 双(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑) (n) 的合成



[0310] 将3g 5-溴间苯二甲醛 (m) 和5.2g亚苯基二胺在氩气下溶解在25mL甲苯和270mL乙酸中。将该溶液在110℃下搅拌72小时。将反应混合物蒸发,用8mL MTBE处理,并过滤。

[0311] 产率:2g (27%), HPLC纯度97.5%

[0312] 第三步骤:7-(3',5'-双(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶 (35) 的合成



[0314] 将2.5g n、3.3g 7-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)二苯并[c,h]-吡啶、800mg四(三苯基膦)钯在氩气下悬浮在50mL甲苯中,并添加20mL 1M碳酸钾水溶液。在95℃下搅拌反应混合物48小时。

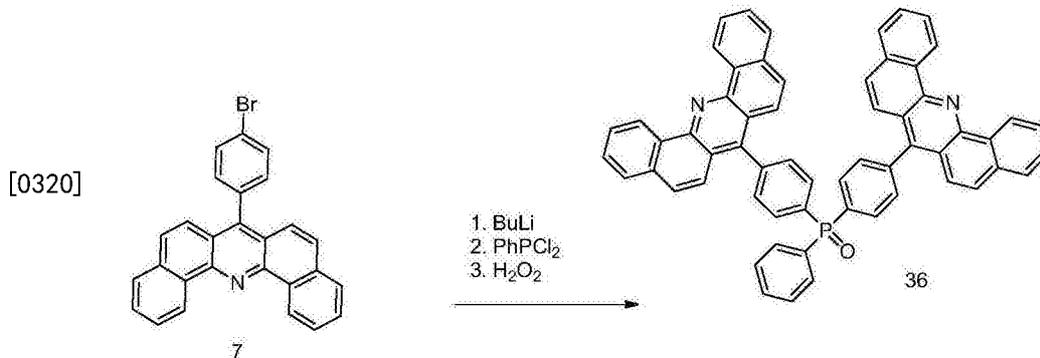
[0315] 然后过滤所述反应混合物,将获得的固体在500mL氯仿中搅拌,通过C盐垫过滤并蒸发滤液。

[0316] 产率:1.45g (45%), HPLC纯度98%。

[0317] 熔点341℃,得自DSC峰。

[0318] 结构36的合成:

[0319] 第四步骤:双(4-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)(苯基)氧化膦 (36) 的合成



[0321] 将(7) (5.0g, 11.5mmol) 溶解在65mL THF中。将溶液冷却至-78℃,在20分钟内滴加n-BuLi (2.5mol/L, 6.8mL, 17.2mmol),并在该温度下搅拌反应混合物半小时。然后将温度提

高到 -50°C ，添加二氯(苯基)膦(0.78mL, 1.02g, 5.75mmol)，并将混合物在室温下搅拌过夜。然后用50mL甲醇淬灭所述反应，并将溶剂蒸发。将残余物溶解在85mL DCM中，添加20mL H_2O_2 水溶液(30重量%)，并将混合物在室温下搅拌3天。然后将所述反应混合物用50mL盐水和 $2 \times 25\text{mL}$ 水洗涤，将有机相干燥和蒸发。将粗产物通过柱色谱纯化(SiO_2 , DCM, 然后DCM/MeOH 99.6:0.4)。然后用20mL乙腈洗涤获得的泡沫状固体两次。获得1.9g浅橙色固体(40%产率, HPLC纯度96.0%)。

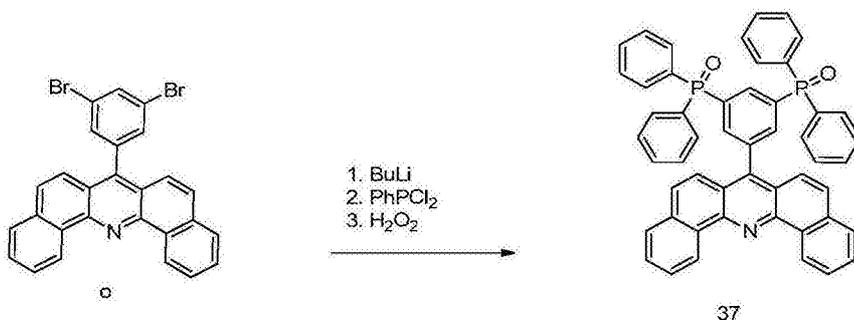
[0322] 该材料通过梯度升华进行进一步纯化(初始量1.92g, 升华产率:77%, 熔点 364°C , 得自DSC峰)。

[0323] NMR: ^{31}P NMR (CDCl_3 , 121.5MHz) δ (ppm) : 29.2 (m) ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 9.82 (d, 8.13Hz, 2H), 8.09 (dd, 8.12Hz, 11.81Hz, 2H), 8.00 (m, 1H), 7.90 (d, 7.68Hz, 2H), 7.85 (m, 2H), 7.72 (m, 7H), 7.51 (d, 9.18Hz, 2H)。

[0324] 结构37的合成

[0325] 第四步骤: (5-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-1,3-亚苯基)双(二苯基氧化膦)(37)的合成

[0326]



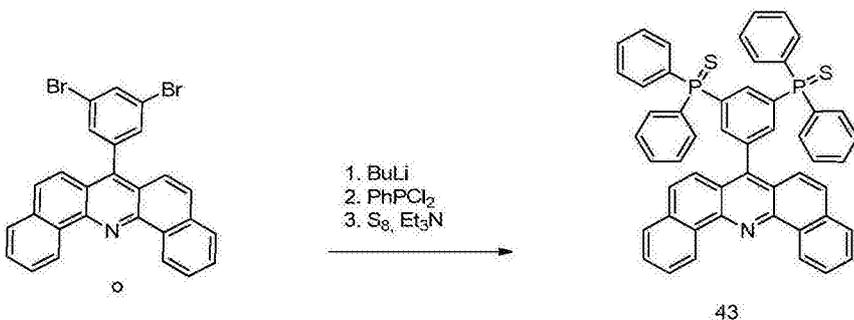
[0327] 将1g **o**溶解在20mL THF中,在 -78°C 下添加3.65mL丁基锂(1.6M溶液),和然后在 -78°C 下搅拌30分钟。将该溶液温热至 -50°C ,并滴加1.2mL二苯基氯化膦。使该反应混合物自然温热至室温并搅拌过夜。然后用数滴甲醇淬灭该反应,蒸发,并将残余物溶解在50mL DCM中。在 0°C 下将5.2mL过氧化氢水溶液(30重量%)添加到所述混合物中,在室温下继续搅拌过夜。然后用二氯甲烷萃取所述反应混合物,用水洗涤所述有机相,干燥并蒸发。

[0328] 然后将残余物经 SiO_2 进行色谱分离(己烷:乙酸乙酯1:2v/v)

[0329] 产率:930mg (63%), 熔点 315°C (得自DSC峰)。

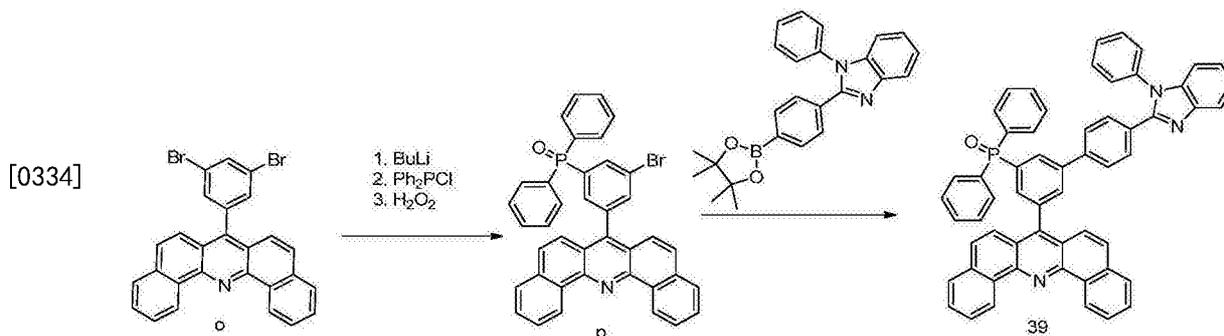
[0330] 结构43的合成: (5-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-1,3-亚苯基)双(二苯基硫化膦)(43)的合成

[0331]

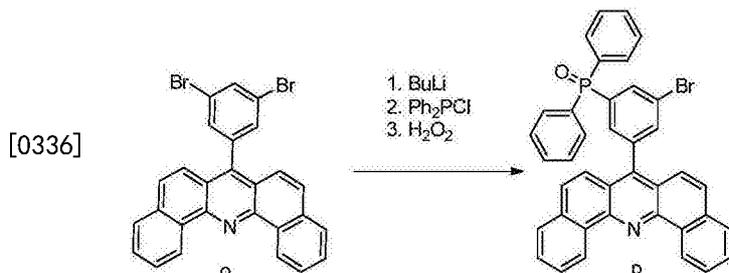


[0332] 43的合成过程类似于42的合成过程,其中**o**作为起始原料。

[0333] 结构39的合成

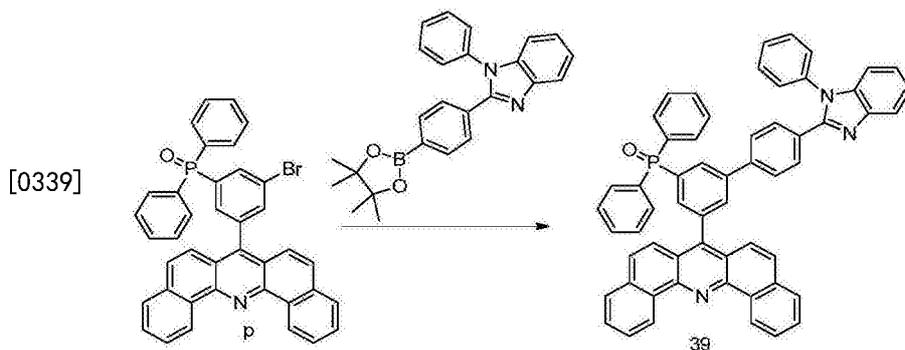


[0335] 第四步骤: (3-溴-5-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化磷的合成



[0337] 将o (1.62g, 3.15mmol) 溶解在30mL THF中。将该溶液冷却到-78℃, 在15分钟内滴加n-BuLi (2.5mol/L, 1.5mL, 3.78mmol), 并将该反应混合物在该温度下搅拌一小时。然后将温度升高至-50℃, 添加二苯基氯化磷 (0.73g, 3.31mmol), 并将该混合物在室温下搅拌过夜。然后用20mL甲醇淬灭该反应, 并蒸发溶剂。将残余物溶解在30mL二氯甲烷中, 添加4mL H₂O₂ (水溶液, 30重量%), 并将该混合物在室温下搅拌24小时。然后用40mL盐水和2×40mL水洗涤反应混合物, 将有机相干燥和蒸发。将粗产物通过柱色谱纯化 (SiO₂, 二氯甲烷, 然后DCM/MeOH 99.5:0.5v/v)。获得1.37g淡黄色固体 (69%产率, HPLC纯度97.6%)。

[0338] 第五步骤: (5-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-4'-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)-[1,1'-联苯]-3-基)二苯基氧化磷 (39) 的合成



[0340] 将1.25g p、1.17g 1-苯基-2-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-1H-苯并[d]咪唑和340mg四(三苯基磷)钯在氩气下悬浮在20mL甲苯中。添加9mL 1M碳酸钾水溶液, 并将该反应混合物在95℃下搅拌48小时。

[0341] 然后过滤所述反应混合物, 产物保留在滤液中。

[0342] 将滤液经C盐过滤, 蒸发并将残余物在硅胶上色谱分离 (己烷/乙酸乙酯1:1v/v)。

[0343] 产率: 1g (60%), HPLC纯度99%。

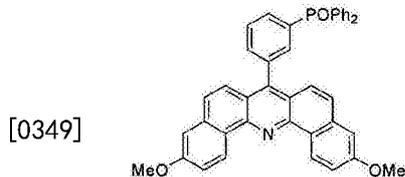
[0344] 在DSC曲线上没有检测到熔点, 分解温度Td: 610℃。

[0345] 结构46至57的合成

[0346] 结构46至51以与结构36相同的方式制备,使用合适的二氯芳基膦,和过氧化氢作为氧化剂。

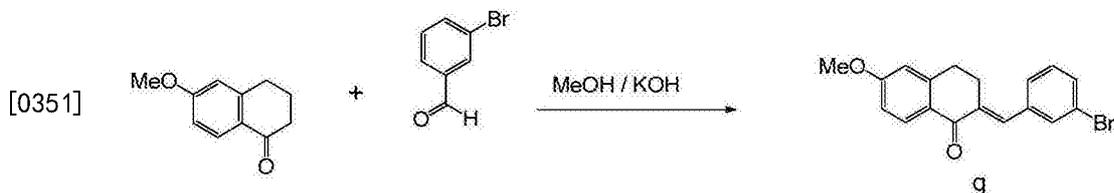
[0347] 结构52至57以与结构42相同的方式制备,使用合适的二氯芳基膦,和元素硫作为氧化剂。

[0348] 结构58的合成



结构 58

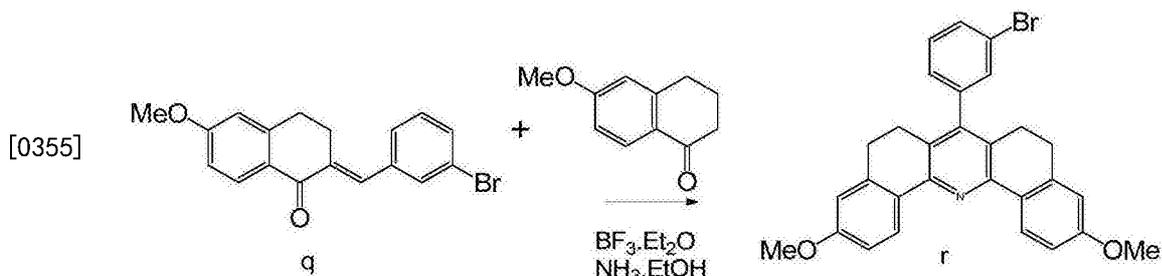
[0350] 第一步骤:2-(3-溴苯亚甲基)-6-甲氧基-3,4-二氢萘-1(2H)-酮(q)的合成。所有操作都是在空气中进行的,商购溶剂/化学品没有进行任何进一步纯化。



[0352] 将500mL烧瓶填充以3-苯甲醛(27.5g,0.148mol),添加20mLTHF,之后是6-甲氧基四氢萘酮(20g,0.113mol)。这导致淡黄色悬浮液。滴加在甲醇中的KOH的4重量%溶液(34.2mL),其导致所述悬浮液从黄色变到灰红色。将该悬浮液搅拌4小时。然后将其过滤,并将固体用30mL MeOH洗涤4次和用30mL MTBE洗涤一次。滤液保持为强烈的红色。

[0353] 产率:32g 81.6%,HPLC纯度:99.85%

[0354] 第二步骤:7-(3-溴苯基)-3,11-二甲氧基-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]-吡啶(r)的合成。两个反应步骤都在氩气下进行。

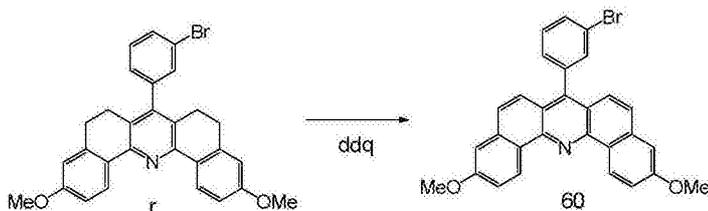


[0356] 将q(15g,43.45mmol)和6-甲氧基四氢萘酮(7.43g,42.2mmol)与BF₃·THF(5.56mL,50.4mmol)一起引入500mL两口烧瓶中。将该混合物在110℃下搅拌18小时,并冷却到室温。添加200mL THF,并在超声浴中搅拌(10分钟)。然后将该悬浮液过滤以获得9.76g红色固体。ESI-MS证实了所希望的质量。将获得固体放在乙醇(200mL)中,这导致橙色悬浮液。然后添加氢氧化铵的水溶液,其导致所述悬浮液变成绿色。将该混合物在室温下搅拌过夜。将得到的悬浮液过滤,用50mL乙醇洗涤3次并干燥。

[0357] 产率:3.9g(18.5%)。纯度HPLC 98.4%。

[0358] 第三步骤:7-(3-溴苯基)-3,11-二甲氧基二苯并[c,h]吡啶(60)的合成。在氩气下用干燥溶剂进行所述氧化脱氢。

[0359]



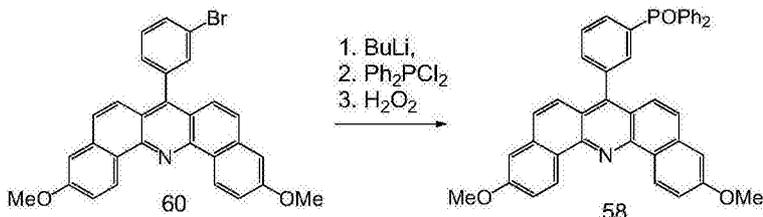
[0360] 将r (2g, 4.0mmol) 溶解在125mL二噁烷中, 并添加2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (12g, 53mmol)。将该混合物在氩气下回流5天。然后将该反应混合物冷却到室温, 倾倒在500mL饱和碳酸钠水溶液中, 并在70℃下搅拌30分钟。然后将该混合物冷却到室温, 将沉淀的物质过滤并用200mL水洗涤。

[0361] 产率: 1.8g浅棕色粉末 (90.9%)。HPLC纯度97%

[0362] $^1\text{H NMR}$ (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 9.65 (d, 8.98Hz, 2H), 7.76 (ddd, 1.04Hz, 1.92Hz, 8.09Hz, 1H), 7.65 (dd, 5.50Hz, 8.22Hz, 3H), 7.53 (t, 7.81Hz, 1H), 7.48 (d, 9.2Hz, 2H), 7.44 (dd, 2.58Hz, 8.96Hz, 3H), 7.32 (d, 2.55Hz, 2H), 4.01 (s, 6H)。

[0363] 第四步骤: (3-(3,11-二甲氧基二苯并[c,h]吡啶-7-基) 苯基) 二苯基氧化膦 (58) 的合成。在氩气下在干燥溶剂中进行所述与丁基锂和二苯基氯化膦的反应。

[0364]



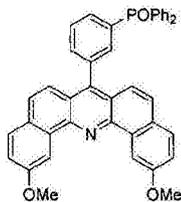
[0365] 将60 (1.8g, 3.6mmol) 溶解在17.5mL THF中。将该溶液冷却到-78℃, 在25分钟内滴加n-BuLi (2.5mol/L, 2.2mL, 5.46mmol), 并将该反应混合物在该温度下搅拌一小时。然后使温度上升至-50℃, 并添加二苯基氯化膦 (0.8g, 3.65mmol)。将该混合物在室温下搅拌过夜。然后用甲醇 (15mL) 淬灭所述反应, 并将溶剂蒸发。将固体残余物溶解在50mL DCM中, 然后添加10mL H_2O_2 水溶液 (30重量%), 并将该混合物搅拌48小时。然后将该反应混合物过滤, 将收集的固体用50mL盐水和2×50mL水洗涤并干燥。

[0366] 产率: 670mg浅棕色粉末, HPLC纯度29.8%。

[0367] 在一次高真空升华后, 所述纯度达到99.3% (浅黄色粉末) 和得自DSC的熔点 (在1K/分钟下起始) 为266℃。

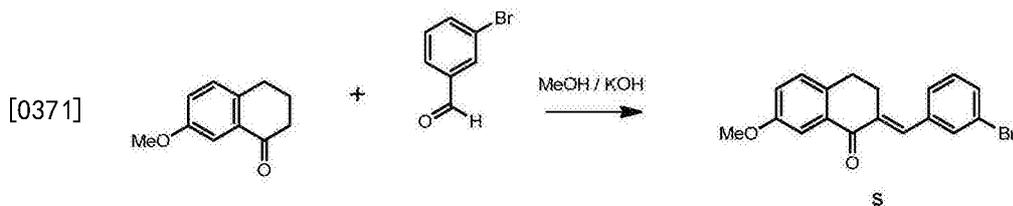
[0368] 结构59的合成

[0369]



结构 59

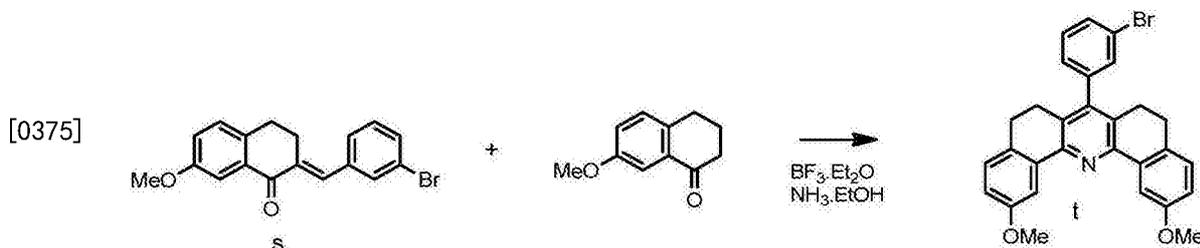
[0370] 第一步骤: 2-(3-溴苯亚甲基)-7-甲氧基-3,4-二氢萘-1(2H)-酮 (s) 的合成。所有操作都是在空气中进行的, 商购溶剂/化学品没有进行任何进一步纯化。



[0372] 将100mL烧瓶填充以3-苯甲醛 (13.75g, 74.34mmol); 然后添加10mL THF, 之后是7-甲氧基四氢萘酮 (10g, 56.75mmol)。这导致淡黄色悬浮液。滴加在甲醇中的KOH的4重量%溶液 (34.2mL), 其导致所述悬浮液从黄色变到绿色和然后变到灰色。搅拌10分钟后, 该悬浮液变成浅粉色。将该悬浮液搅拌另外3小时。然后将其过滤, 并将固体用30mL MeOH洗涤4次和用30mL MTBE洗涤一次。滤液保持为强烈的红色。

[0373] 产率: 18.5g, 95%。HPLC纯度: 98.6%。

[0374] 第二步骤: 7-(3-溴苯基)-2,12-二甲氧基-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]-吡啶(t)的合成。两个反应步骤都在氩气下进行。



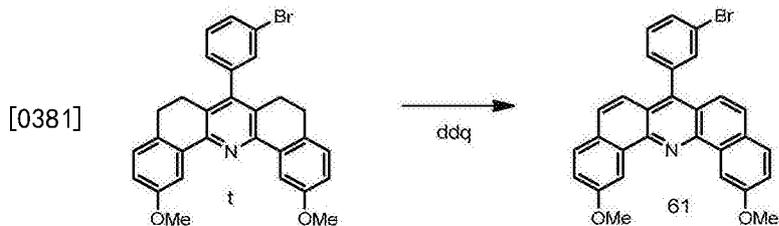
[0376] 将s (19.9g, 57.64mmol) 和7-甲氧基四氢萘酮 (9.86g, 55.96mmol) 与BF₃·THF (7.2mL, 64.91mmol) 一起引入在500mL两口烧瓶中。将该混合物在110℃下搅拌18小时, 并冷却到室温。添加200mL THF, 并将该混合物在超声浴中搅拌10分钟。再次添加100mL MTBE。然后将该悬浮液过滤并将收集的固体用MTBE洗涤以获得14.9g红色固体。ESI-MS证实了所预计的摩尔质量。将该粗中间产物放在乙醇 (250mL) 中, 得到橙色悬浮液。然后添加氢氧化铵的水溶液, 这导致所述悬浮液变成绿色。将该混合物在室温下搅拌过夜。将得到的悬浮液过滤, 将收集的固体用50mL乙醇洗涤3次并干燥。

[0377] 将所述绿色固体从EtOH中重结晶。

[0378] 产率: 10.3g (32%)。纯度HPLC 98%。

[0379] ¹H NMR (500MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 8.10 (d, 2.75Hz, 2H), 7.59 (m, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.18 (d, 7.63Hz, 1H), 7.14 (d, 8.23Hz, 2H), 6.86, (dd, 2.78Hz, 8.21Hz, 2H), 2.78 (t, 7.27Hz, 4H), 2.62 (m, 4H)

[0380] 第三步骤: 7-(3-溴苯基)-2,12-二甲氧基二苯并[c,h]吡啶(61)的合成。在氩气下用干燥溶剂进行所述氧化脱氢。



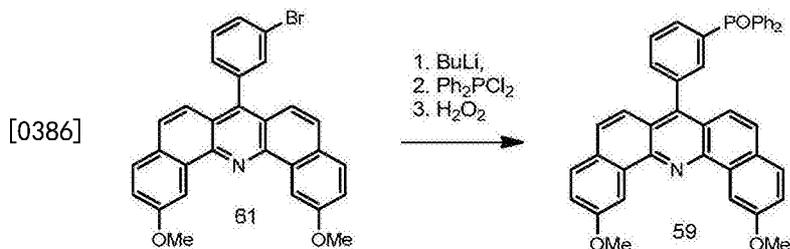
[0382] 将t (5g, 10.03mmol) 溶解在250mL二氯乙烷中, 并添加2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (13.66g, 60.19mmol)。然后将该混合物在氩气下回流2天。然后将该反应混合物冷却到室

温,倾倒在500mL饱和碳酸钠水溶液中,并在70°C下搅拌30分钟。然后将该混合物冷却到室温,将沉淀的物质过滤并用200mL水和50mL EtOH洗涤。

[0383] 产率:4.4g (89%)。¹H NMR与预计的结构一致:

[0384] ¹H NMR (500MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.21 (d, 2.41Hz, 2H), 7.85 (d, 8.61Hz, 2H), 7.76 (d, 8.06Hz, 1H), 7.67 (m, 3H), 7.53 (t, 7.8Hz, 1H), 7.44 (d, 7.52Hz, 1H), 7.39 (m, 4H), 4.16 (s, 6H)。

[0385] 第四步骤: (3-(2,12-二甲氧基二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基-氧化膦(59)的合成。在氩气下在干燥溶剂中进行所述与丁基锂和二苯基氯化膦的反应。



[0387] 将61 (4.4g, 8.9mmol) 溶解在50mL THF中。将该溶液冷却到-78°C,在25分钟内滴加 n-BuLi (2.5mol/L, 3.92mL, 9.72mmol), 并将该反应混合物在该温度下搅拌一小时。然后使温度上升至-50°C,并添加二苯基氯化膦(1.96g, 8.9mmol)。将该混合物在室温下搅拌过夜。然后用甲醇(15mL)淬灭所述反应,并将溶剂蒸发。将固体残余物溶解在50mL DCM中,然后添加10mL H₂O₂水溶液(30重量%),并将该混合物搅拌24小时。然后将该反应混合物用50mL 盐水和2×50mL水洗涤,将有机相干燥并蒸发。通过柱色谱纯化该粗产物(SiO₂, DCM, 然后DCM/MeOH 99:1)。将旋转蒸发所述溶剂后获得的泡沫状产物从MeOH中重结晶。

[0388] 产率:3.5g淡黄色粉末, HPLC纯度97.8%。在高真空升华后,所述纯度达到99.0%并且熔点为293°C(得自DSC峰)。

[0389] NMR:³¹P NMR (CDCl₃, 121.5MHz) : δ (ppm) : 27.1 (m) ¹H NMR (500MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) : 9.19 (d, 2.60Hz, 2H), 7.99 (ddt, 1.32Hz, 7.71Hz, 11.7Hz, 1H), 7.87 (d, 8.62Hz, 2H), 7.81 (m, 6H), 7.72 (dd, 1.38Hz, 7.55Hz, 1H), 7.67 (d, 9.18Hz, 2H), 7.59 (m, 6H), 7.40 (dd, 2.68Hz, 8.61Hz, 2H), 7.34 (d, 9.14Hz, 2H), 4.31 (s, 6H)。

[0390] 器件实施例

[0391] 对比例

[0392] 在具有100nm厚Ag阳极的基底上制造顶部发蓝光子像素,其具有如下层顺序:

[0393] 1. p-掺杂的a-NPD作为厚度为120nm的空穴注入和传输层;

[0394] 2. 厚度为10nm的未掺杂的a-NPD;

[0395] 3. 厚度为20nm的具有Spiro-Pye:BCzVB (98.5:1.5)的发光体层Spiro-Pye是2,7-二-苊基-9,9-螺二芴。BCzVB是1,4-双[2-(3-N-乙基咪唑基)乙烯基]-苯;

[0396] 4. 厚度为20nm的BPhen:LiQ (60:40) 电子传输层;

[0397] 5. 作为电子注入层的1nm厚LiQ层;

[0398] 6. 阴极,其具有1.5nm Ag,随后是11nm的Mg;

[0399] 7. 60nm的a-NPD的耦合输出层;

[0400] 本发明实施例

[0401] 如上所述制备器件,除了所述电子传输层被化合物27:LiQ (60:40) 替代,其具有相

同的层厚度。

[0402] 所述对比例以及本发明的实施例具有非常深的蓝色发光,其具有的色坐标为在CIE 1931表上的 $X=0.15$ 和 $Y=0.03$ 至 0.04 。

[0403] 本发明的器件具有与对比例相比高得多的电流。本发明的发明人还比较了8个对比例与8个本发明器件的电压,并发现本发明的器件在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下总是具有低至少 0.5V 的更低的工作电压。

[0404] 整体效率不非常高的事实是由发光体材料导致的,所述发光体材料如收到时那样被使用,而没有进一步纯化。本发明的器件与具有BPhen的器件相比具有五倍增加的 QE_{eff} 。

[0405] 要求其它材料性质,例如具有其它发光体材料的OLED堆叠体可以使用式(I)材料。选择合适的材料的最佳规则是在下表中给出的式(I)材料的LUMO能级:

[0406]

材料的结构	在THF中相对于Fc/Fc+ (V) 的LUMO
(1)	-2.28
(2)	-2.28
(3)	-2.25
(4)	-2.26
(19)	-2.21
(23)	-2.20
(26)	-2.24
(27)	-2.24
(28)	-2.29
(29)	-2.22
(34)	-2.20
(36)	-2.19
(37)	-2.19
(39)	-2.19
(42)	-2.24

[0407] 选择所述材料的另一个关键指标是所需的导电性。所述导电性可以例如通过所谓的2-点或4-点法测量。此处,导电材料的触点,例如金或氧化铟锡,被布置在基底上。然后,将待检验的薄膜施加到所述基底上,使得触点被所述薄膜覆盖。在将电压施加到所述触点后,测量电流。从触点的几何形状和所述样品的厚度,可以测定所述薄膜材料的电阻和因此测定其导电性。对于掺杂的层,所述四点或两点法基本上给出相同的导电率值,因为掺杂的层保证了良好的欧姆接触。对于用10%NDOP1掺杂的式(I)材料测量的导电率的实例在下表中给出:

[0408]

材料的结构	导电率S/cm
(1)	$6\text{E}-5$
(2)	$2\text{E}-5$
(3)	$3\text{E}-5$

(4)	2E-6
(19)	7E-6
(23)	5E-6
(26)	1E-5
(27)	7E-5
(36)	2E-5

[0409] 给出的结果用于比较,如果使用较强的掺杂剂,则可获得较大的导电率,例如用10重量%的W₂(hpp4)掺杂的化合物(4)具有5E-4S/cm的导电率。

[0410] 本领域普通技术人员能够认识到在上述说明书中、在权利要求书和附图中公开的特征,无论是单独的,还是其任意组合的,可以是用于实现其多种形式的本发明的材料。

[0411] 符号,缩写,术语

[0412] OLED——有机发光二极管

[0413] 显示器——用于呈现信息的器件,其包含多个图像要素(像素)。优选的器件是有源矩阵显示器。一个像素由不同颜色的子像素所构成。

[0414] IETM——本发明的电子传输材料是包含式(I)化合物的电子传输材料。

[0415] IETL——包含所述IETM的电子传输层。

[0416] EIL——电子注入层

[0417] ETL——电子传输层

[0418] HTL——空穴传输层

[0419] HIL——空穴注入层

[0420] EIM——电子注入材料

[0421] ETM——电子传输材料

[0422] HTM——空穴传输材料

[0423] HIM——空穴注入材料

[0424] EML——发光层

[0425] p:HTL——p-掺杂的HTL

[0426] n:ETL——n-掺杂的ETL

[0427] QEff——量子效率

[0428] DCM二氯甲烷

[0429] THF四氢呋喃

[0430] MTBE甲基-叔丁基醚

[0431] NMR核磁共振

[0432] HPLC高效液相色谱;在本申请全文中,化合物的HPLC纯度通常以“面积%”相对单位给出,该“面积%”相对单位基于在指定为所分析化合物的峰下的面积与在色谱中所有积分峰的总面积的比较。

[0433] GC/MS气相色谱/质谱,所述GC/MS纯度也以面积%给出。

[0434] ESI-MS电喷雾电离质谱

[0435] w/w基于重量

[0436] v/v基于体积

- [0437] mol. 摩尔 (例如百分数)
- [0438] eq 当量
- [0439] LiQ 8-羟基喹啉锂
- [0440] MeOH 甲醇
- [0441] EtOH 乙醇
- [0442] m.p. 熔点
- [0443] DSC 差示扫描量热法

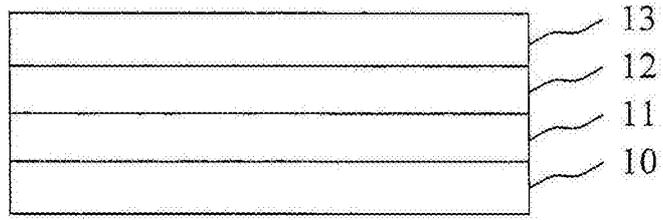


图1

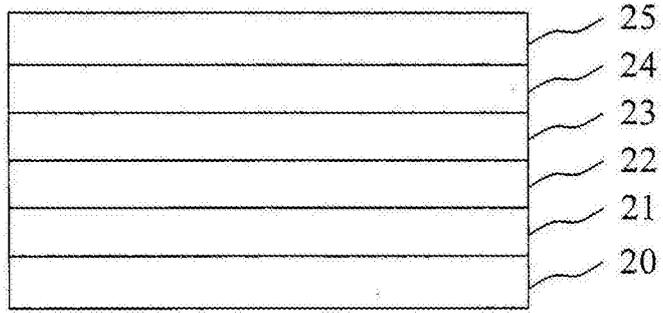


图2

专利名称(译)	显示器		
公开(公告)号	CN104247070B	公开(公告)日	2017-04-12
申请号	CN201280067206.5	申请日	2012-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司		
[标]发明人	欧姆莱恩法德尔 拉莫娜普雷奇 卡斯滕洛特 鲁道夫莱斯曼 弗朗索瓦卡尔迪纳利		
发明人	欧姆莱恩·法德尔 拉莫娜·普雷奇 卡斯滕·洛特 鲁道夫·莱斯曼 弗朗索瓦·卡尔迪纳利		
IPC分类号	H01L51/50 C07D471/00 H01L51/00		
CPC分类号	C07D221/18 C07F9/5765 C07F9/64 C07F9/65583 H01L51/0072 H01L51/5076 C09B15/00 H01L27/3206 H01L27/3244 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0054		
代理人(译)	张爽 郭国清		
优先权	2011191345 2011-11-30 EP 2011193070 2011-12-12 EP		
其他公开文献	CN104247070A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

显示器，其包含至少一个有机发光二极管，其中所述至少一个有机发光二极管包含阳极、阴极、在所述阳极和所述阴极之间的发光层和在所述阴极与所述发光层之间的至少一个包含式(I)化合物的层：其中A1和A2独立地选自卤素，CN，取代或未取代的C1至C20烷基或杂烷基，C6至C20芳基或C5至C20杂芳基，C1至C20烷氧基或C6至C20芳氧基，A3选自取代或未取代的C6至C40芳基或C5至C40杂芳基，m=0、1或2，n=0、1或2。

