



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107278335 A

(43)申请公布日 2017. 10. 20

(21)申请号 201580077055.5

(22)申请日 2015.12.29

(30)优先权数据

1423289.6 2014.12.29 GB

1507337.2 2015.04.29 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2015/054172 2015.12.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/108046 EN 2016.07.07

(71)申请人 圣安德鲁斯大学董事会

地址 英国圣安德鲁斯

(72)发明人 伊莱·齐斯曼-科尔曼 黄彦

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 李新红

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C07D 403/14(2006.01)

C07D 233/61(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

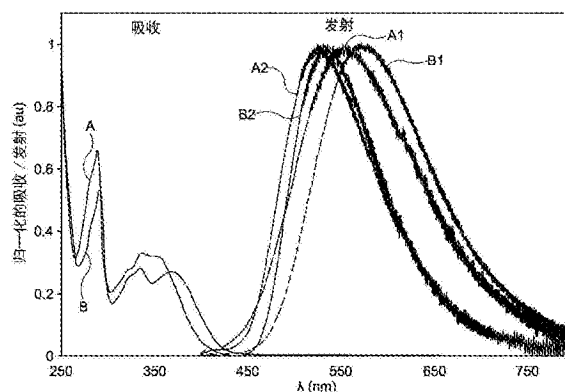
权利要求书15页 说明书35页 附图3页

(54)发明名称

发光电化学电池和化合物

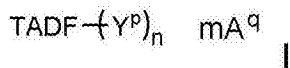
(57)摘要

本发明描述了带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种。发光电化学电池(LEEC)包含如下作为发射体材料:带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在所述带电有机热活化延迟荧光物种上的所述电荷的抗衡离子。本发明还公开了含有所述TADF物种的OLEDs。



1. 一种发光电化学电池 (LEEC), 所述发光电化学电池包含如下作为发射体材料: 带电有机热活化延迟荧光 (TADF) 物种和足够的用于平衡在所述带电有机热活化延迟荧光物种上的所述电荷的抗衡离子。

2. 权利要求1所述的发光电化学电池, 其中所述发光电化学电池的所述发射体材料包含根据式I的化合物, 由根据式I的化合物组成, 或者基本上由根据式I的化合物组成:



其中TADF是有机热活化延迟荧光部分;

Y是与所述TADF部分结合的无金属带电物种;

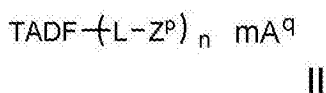
n是至少1;

A是抗衡离子;

p和q是分别在每个Y和A上的所述电荷; 并且

m是抗衡离子A的数量, 其中 $pxn=mxq$ 。

3. 权利要求2所述的发光电化学电池, 其中式I的所述化合物采取式II的形式:



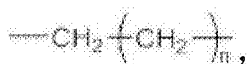
其中所述无金属带电物种Y每次出现时独立地为非金属带电基团Z和任选的连接基团L; 并且

其中TADF、A、n、m、p和q具有与在式I中相同的含义。

4. 权利要求3所述的发光电化学电池, 其中式II的所述化合物包含至少一个连接基团L并且每个连接基团L包含亚烷基链, 所述亚烷基链可以是取代的或未取代的亚烷基或不饱和亚烷基。

5. 权利要求4所述的发光电化学电池, 其中式II的所述化合物对于每个基团Z来说包含一个连接基团L, 所述连接基团L包含亚烷基链。

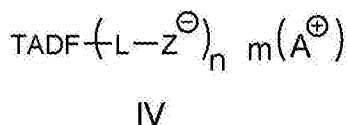
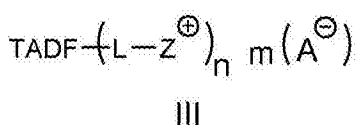
6. 权利要求4或5所述的发光电化学电池, 其中连接基团L是以下形式的未取代的亚烷基链:



其中n是0至10或甚至0至5并且所述亚烷基链任选含有一个或多个不饱和度。

7. 权利要求4或5所述的发光电化学电池, 其中连接基团L选自由下列各项组成的组: 环戊烷-1,3-二基; 环己烷-1,4-二基; 1,4-亚苯基; 和4,4'-亚联苯基。

8. 权利要求3至7中任一项所述的发光电化学电池, 其中式II的所述化合物采取式III或式IV的形式:

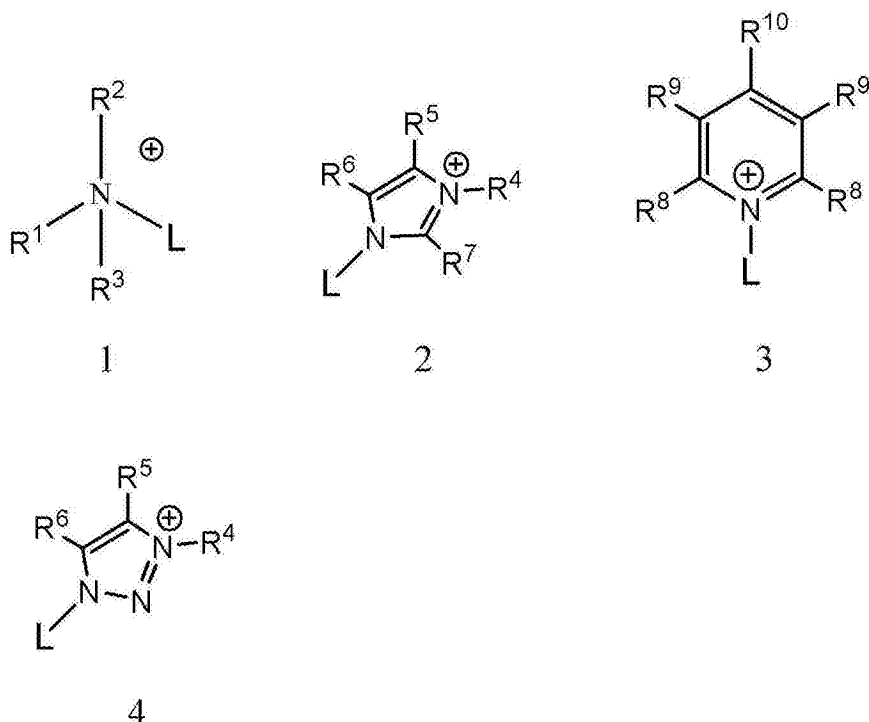


其中n是至少1并且 $n=m$ 。

9. 权利要求8所述的发光电化学电池, 其中采用式III的所述化合物并且所述基团Z每次出现时独立地选自由季氮阳离子和季磷阳离子组成的组。

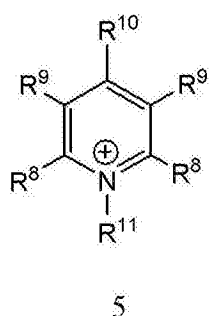
10. 权利要求8所述的发光电化学电池,其中采用式IV的所述化合物并且所述基团Z每次出现时独立地选自由羧酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子、膦酸根离子、氰根离子和硫氰酸根离子组成的组。

11. 权利要求9所述的发光电化学电池,其中所述基团Z选自由下列各项组成的组:



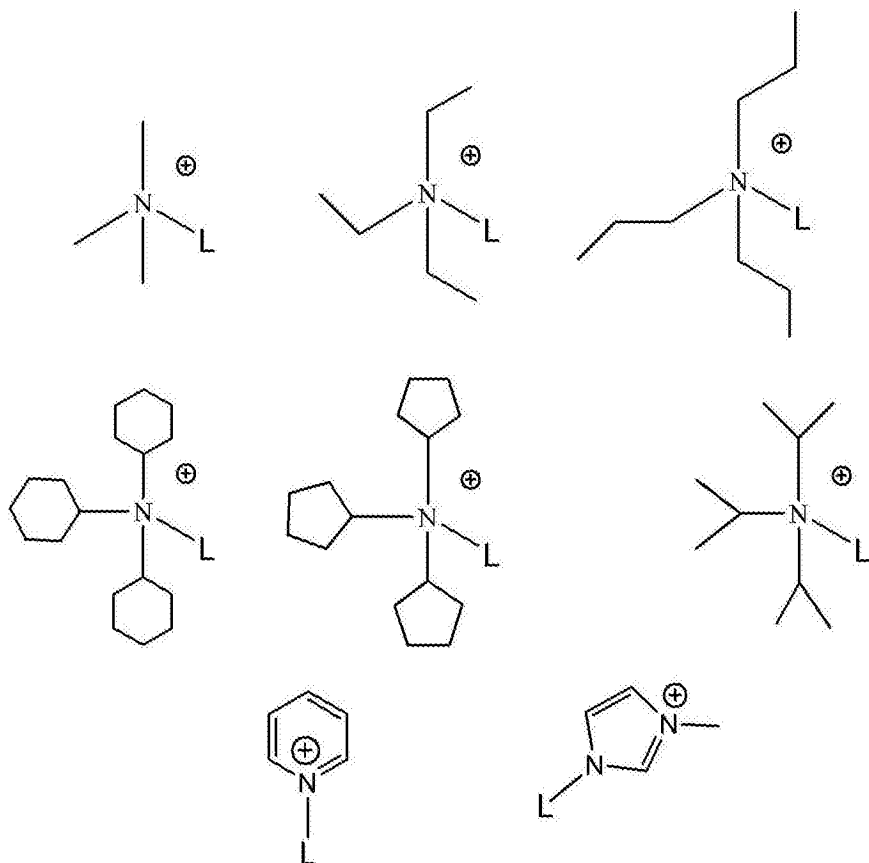
其中-L表示与连接基团L结合或者直接与TADF部分结合的位置;R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰每次出现时独立地选自由下列各项组成的组:-H,可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基;取代的或未取代的芳基或杂芳基、-CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、卤素、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、和氨基甲酸酯。

12. 权利要求9所述的发光电化学电池,其中至少一个基团Z采取结构5的形式:



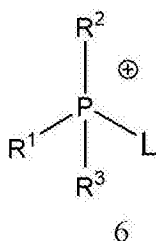
其中R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹中的一个与连接基团L结合或者直接与TADF部分和R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹中的其他结合,所述R⁸、R⁹、R¹⁰和R¹¹每次出现时独立地选自由下列各项组成的组:-H,可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基;取代的或未取代的芳基或杂芳基、-CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、卤素、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、和氨基甲酸酯等。

13. 权利要求11所述的发光电化学电池,其中所述基团Z选自由下列各项组成的组:



其中-L表示与连接基团L结合或者直接与TADF部分结合的位置。

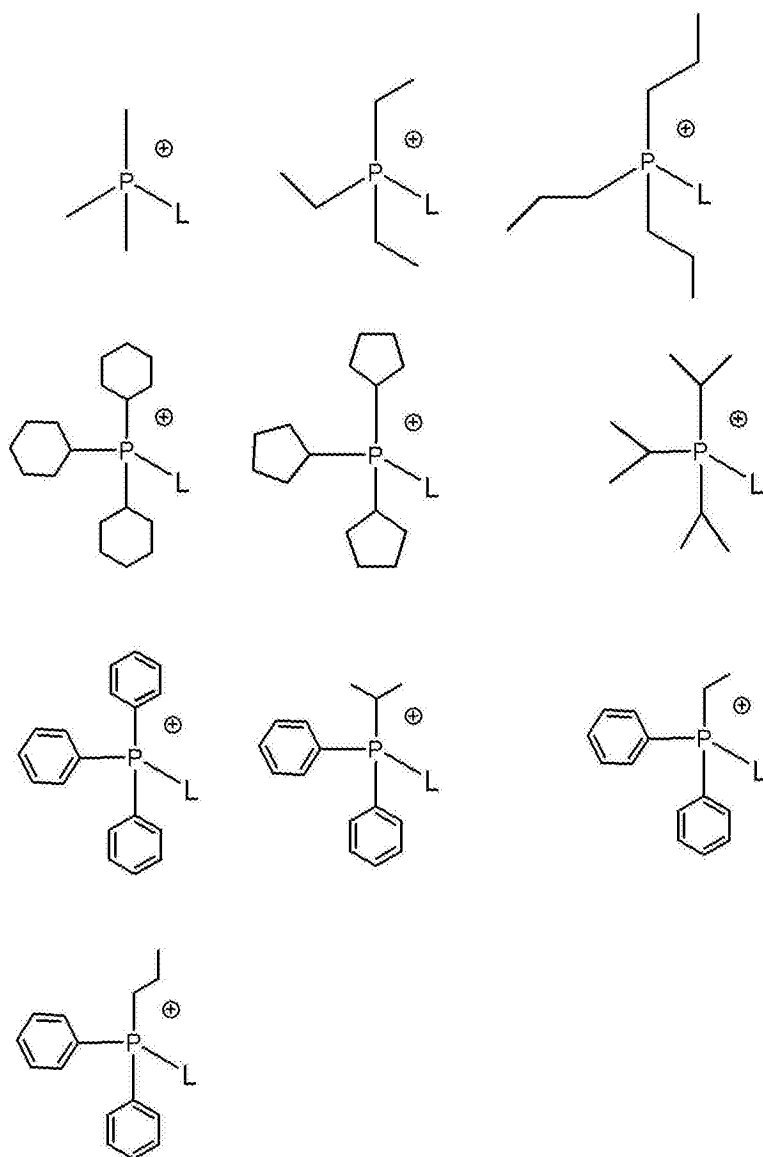
14. 权利要求9所述的发光电化学电池,其中所述基团Z是以下形式的季磷基团Z:



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 每次出现时独立地选自由下列各项组成的组:-H,可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基;取代的或未取代的芳基或杂芳基、 $-CF_3$ 、 $-OMe$ 、 $-SF_5$ 、 $-NO_2$ 、卤素、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、和氨基甲酸酯;

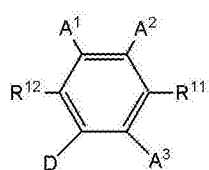
并且其中-L表示与连接基团L结合或者直接与TADF部分结合的位置。

15. 权利要求14所述的发光电化学电池,其中所述基团Z选自由下列各项组成的组:

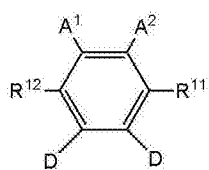


其中-L表示与连接基团L结合或者直接与TADF部分结合的位置。

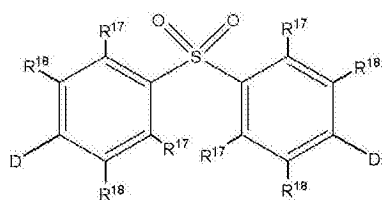
16. 权利要求1所述的发光电化学电池,其中所述带电有机热活化延迟荧光物种是根据式V、式XIII或式XVI的:



V

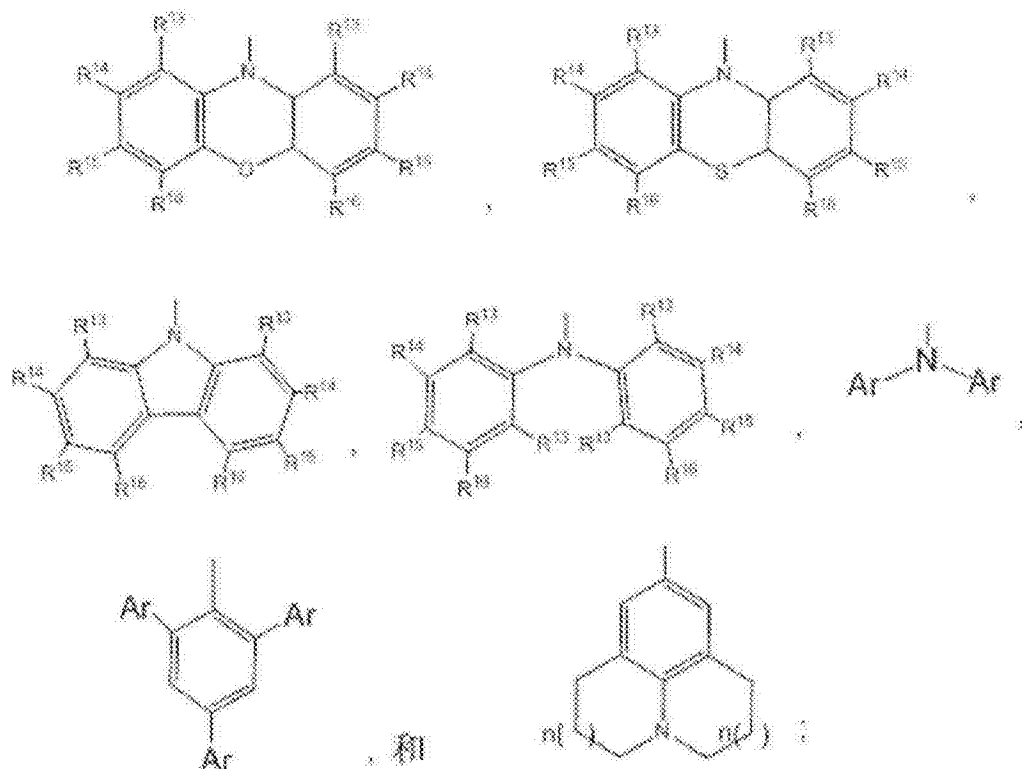


XIII



XVI

其中每个D是独立地选自由下列各项组成的组中的供体部分;



其中A¹、A²和A³中的每一个是可以相同或不同并且独立地选自由下列各项组成的组中的受体基团：-CN、-CO₂⁻、-CO₂R*、-SO₃⁻、-PO₄⁻、-NR₃⁺、-PR₃⁺、卤素，其中R*和在⁻、-NR₃⁺和-PR₃⁺上的取代基R每次出现时独立地选自H、烷基、芳基或杂芳基；并且其中

当A¹、A²和A³都不带电时，R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶的出现时的至少一个表示直接或通过连接基团L的与带电基团Z的结合位点；

并且其中

当A¹、A²和A³都不存在时，R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸的出现时的至少一个表示直接或通过连接基团L的与带电基团Z的结合位点；

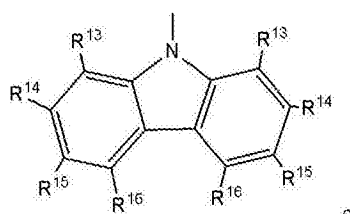
并且其中

不涉及与有机带电基团Z的结合的每个基团R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸每次出现时独立地选自由下列各项组成的组：-H，可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基；取代的或未取代的芳基或杂芳基、-CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、卤素、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯、氧化膦和硫化膦；并且其中

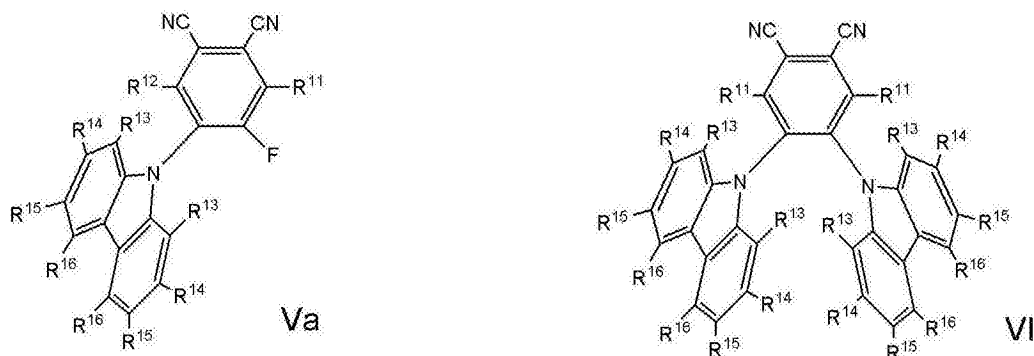
基团Ar每次出现时独立地为取代的或未取代的芳基或杂芳基并且n()表示在与苯环形成的环中饱和-CH₂-基团的任选存在，其中n每次出现时独立地为0、1、或2。

17. 权利要求16所述的发光电化学电池，其中基团A¹和A²是相同的，并且A³是不同的。

18. 权利要求16所述的发光电化学电池，其中所述供体D是：



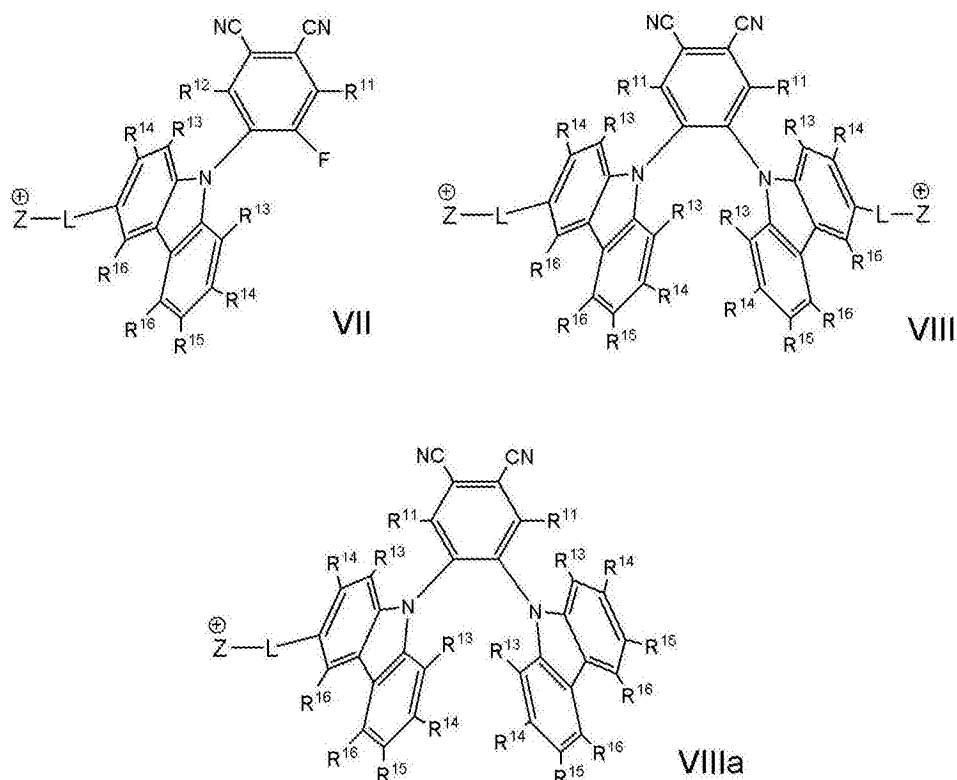
19. 权利要求16所述的发光电化学电池,其中所述带电有机热活化延迟荧光物种是根据式Va或式VI的:



其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 的出现时的至少一个表示直接或通过连接基团L与带电基团Z的结合位点;并且

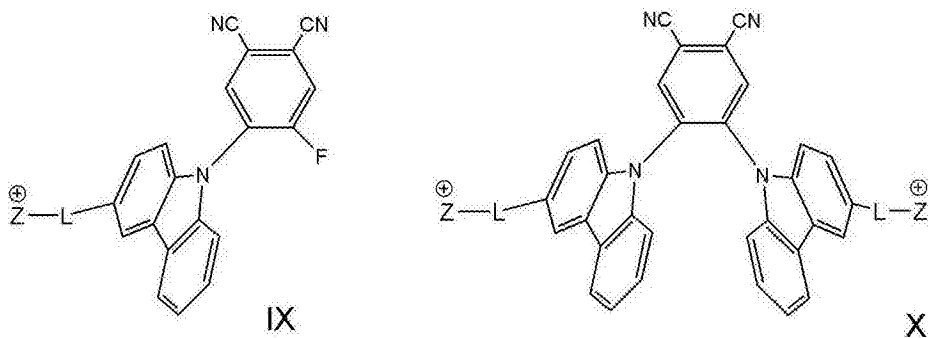
其中不涉及与有机带电基团Z的结合的每个基团 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 每次出现时独立地选自由下列各项组成的组: -H, 可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基;取代的或未取代的芳基或杂芳基、 $-CF_3$ 、 $-OMe$ 、 $-SF_5$ 、 $-NO_2$ 、卤素、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氧化膦、硫化膦和氨基甲酸酯。

20. 权利要求19所述的发光电化学电池,其中所述带电有机热活化延迟荧光物种是根据式VII、VIII或VIIIa中的一个:



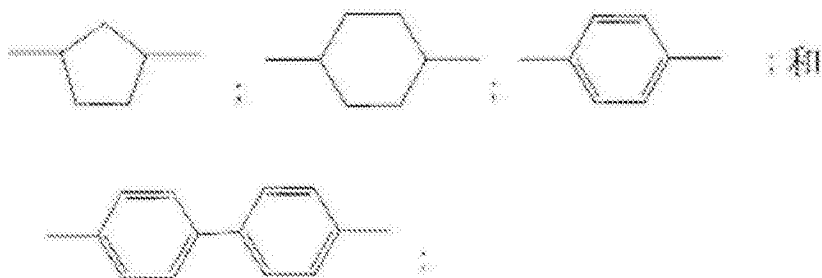
其中除了 R^{15} 不涉及与有机基团Z的结合之外,所述基团 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 采取与在权利要求19中相同的含义;连接基团L可以存在或不存在并且Z是一价阳离子的无金属带电基团。

21. 权利要求20所述的发光电化学电池, 其中所述带电有机热活化延迟荧光物种是根据式IX和X的式中的一个:

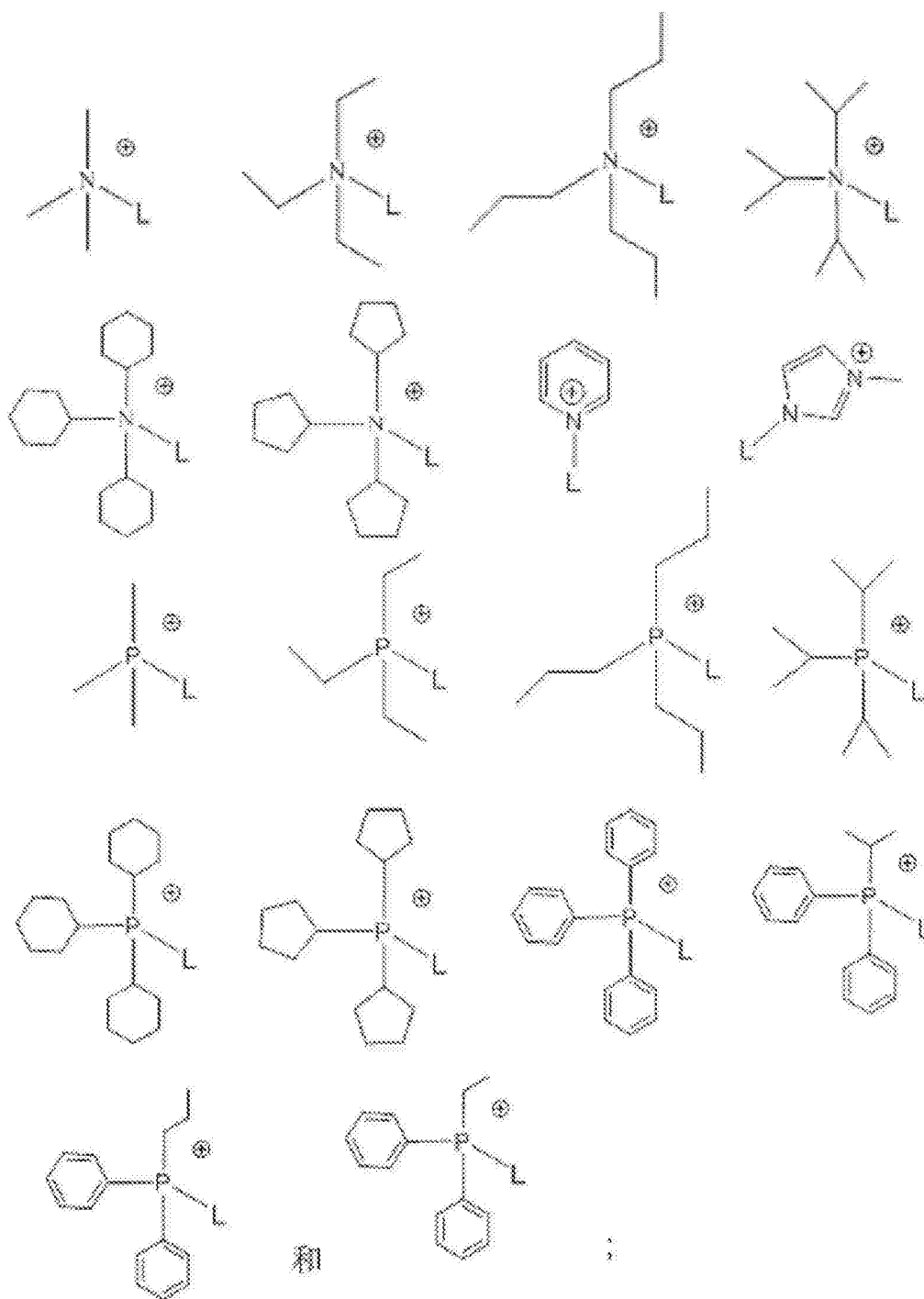


其中每次出现时L不存在或者独立地选自由下列各项组成的组:

$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n-$, 其中n是0至10;



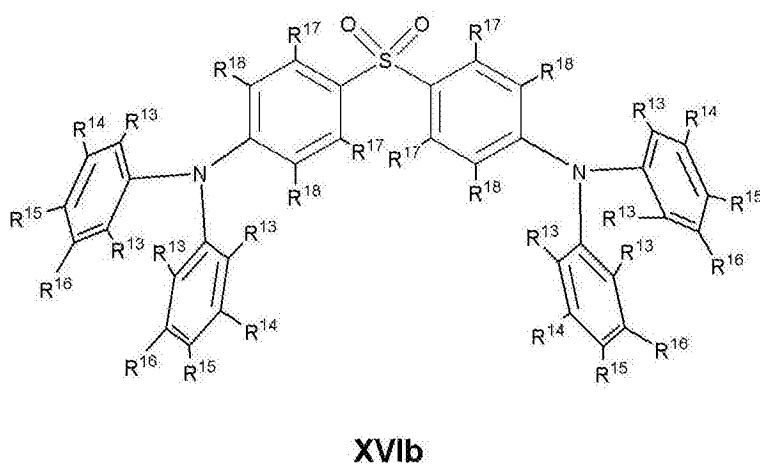
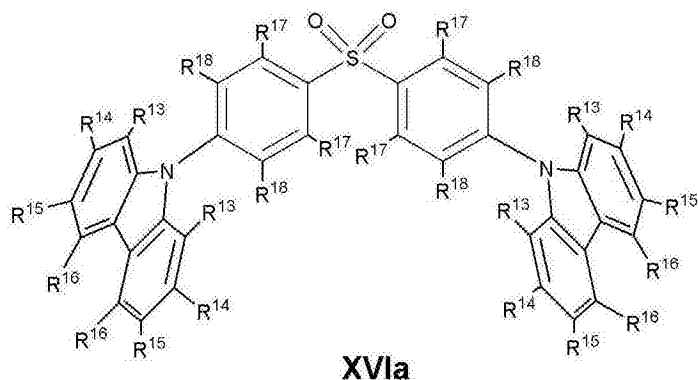
其中每次出现时Z独立地选自由下列各项组成的组:



其中-L表示与连接基团L结合或者在L不存在的情况下直接与咪唑环结合的位置。

22. 权利要求21所述的发光电化学电池, 其中与所述带电有机热活化延迟荧光物种一起使用的所述抗衡离子选自由 PF_6^- 、 BF_4^- 和 F^- 组成的组。

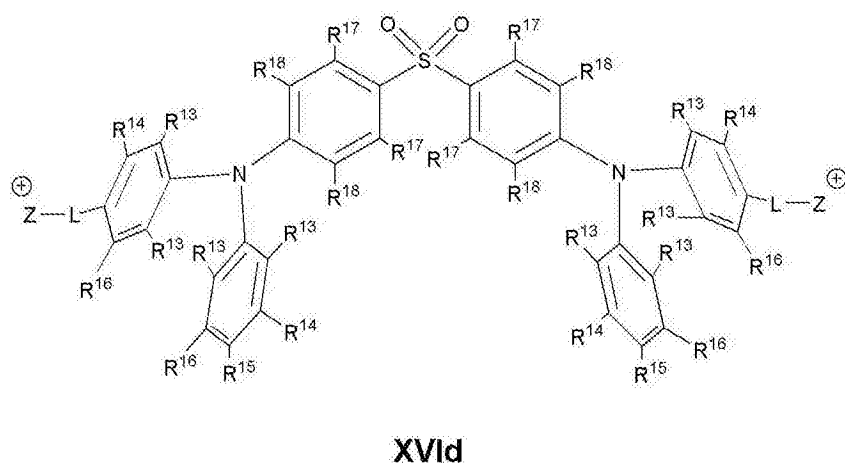
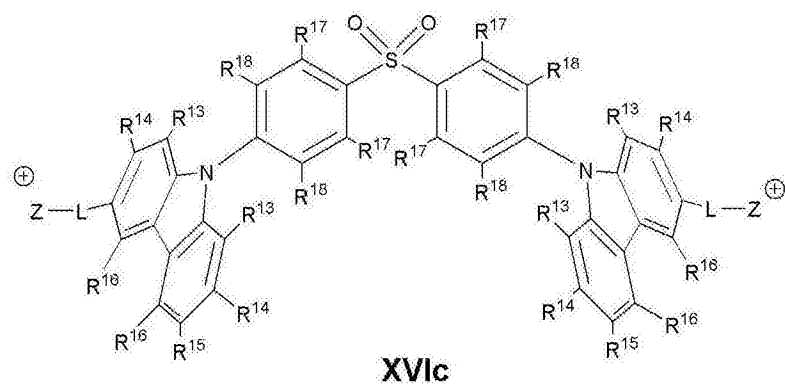
23. 权利要求16所述的发光电化学电池, 其中所述带电有机热活化延迟荧光物种是根据式XVIa或XVIb的:



其中 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 的出现时的至少一个表示直接或通过连接基团L与带电基团Z的结合位点,如果L存在的话,每个L和每个Z每次出现时独立地具有与以上对于式III或IV的化合物所讨论的相同的含义;并且

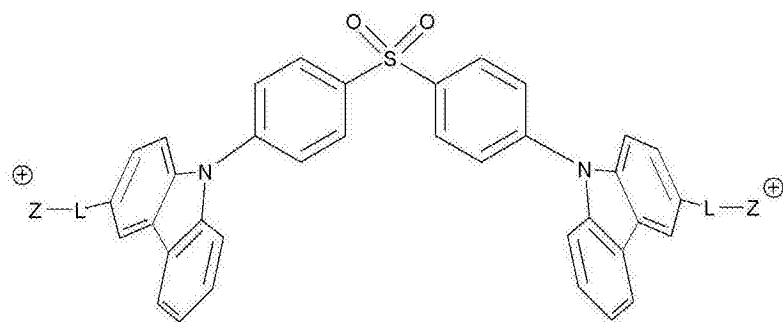
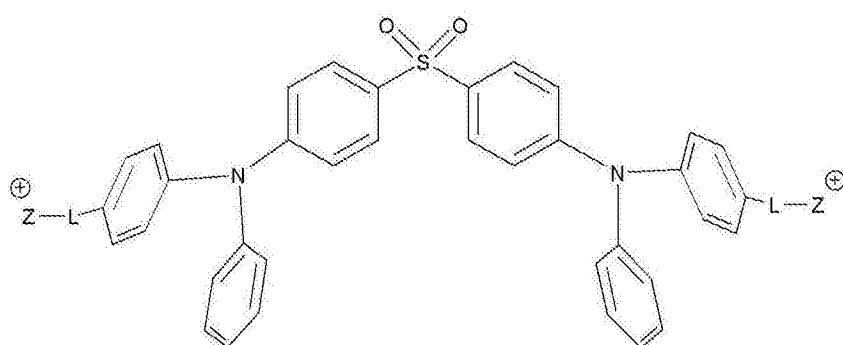
其中不涉及与有机带电基团Z的结合的 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 中的每个基团每次出现时独立地选自由下列各项组成的组:-H,可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基;取代的或未取代的芳基或杂芳基、 $-CF_3$ 、 $-OMe$ 、 $-SF_5$ 、 $-NO_2$ 、卤素、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氧化膦、硫化膦和氨基甲酸酯。

24. 权利要求23所述的发光电化学电池,其中所述带电有机热活化延迟荧光物种是根据式XVIc或式XVIId的:



其中除了R¹⁵不涉及与有机基团Z的结合之外,所述基团R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸采取与在权利要求23中相同的含义;连接基团L可以存在或不存在并且Z是一价阳离子无金属带电基团。

25. 权利要求24所述的发光电化学电池,其中所述带电有机热活化延迟荧光物种是根据式XVIe和XVIIf的式中的一个:

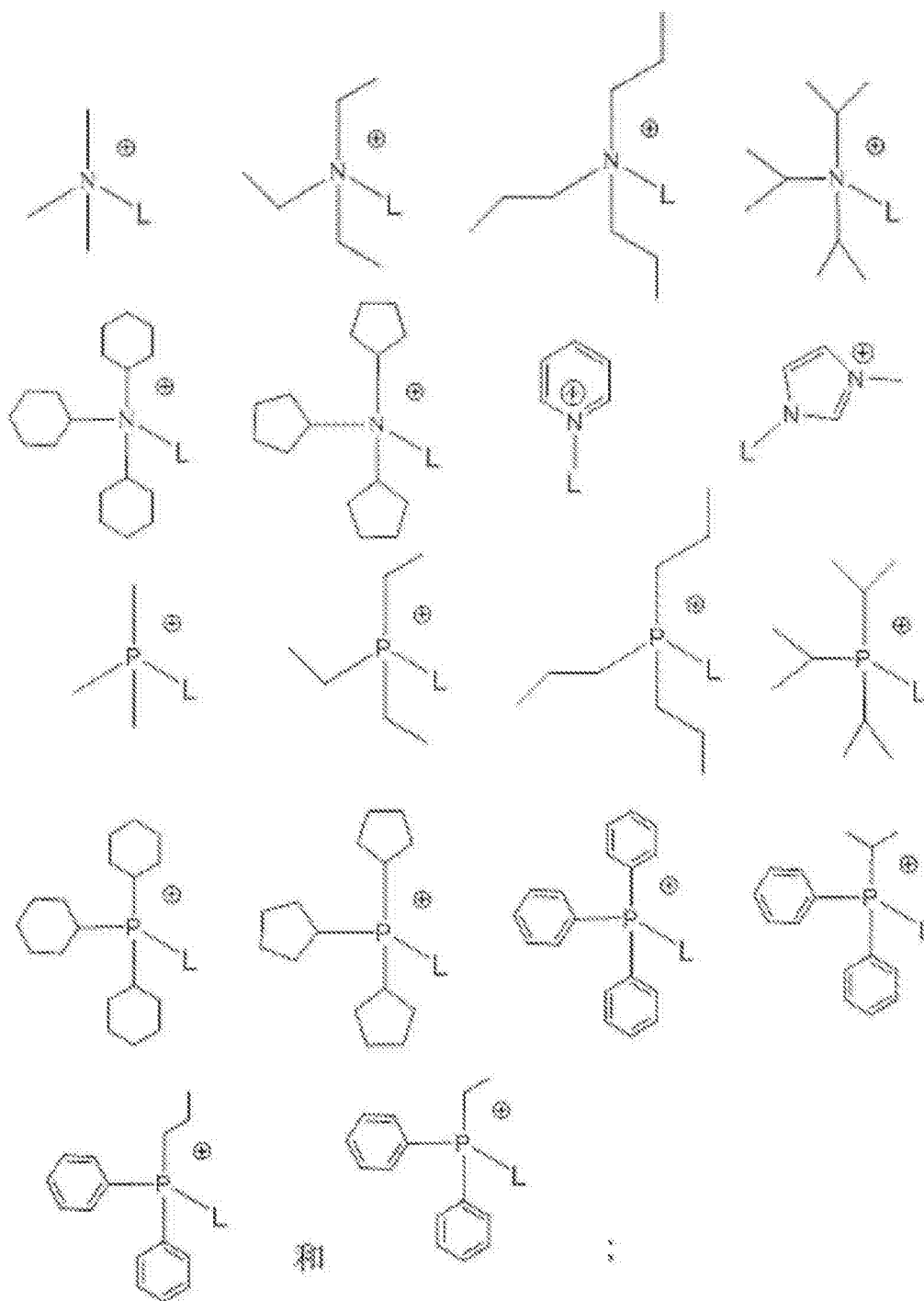
**XVIe****XVIIf**

其中每次出现时L不存在或者独立地选自由下列各项组成的组：

$-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$, 其中n是0至10；

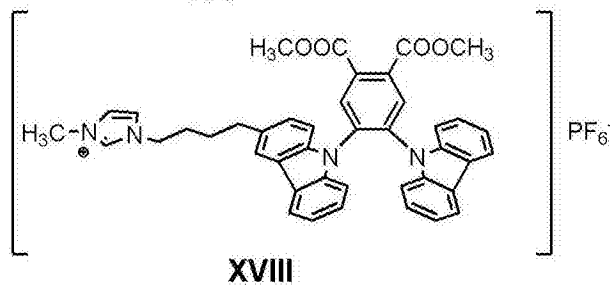
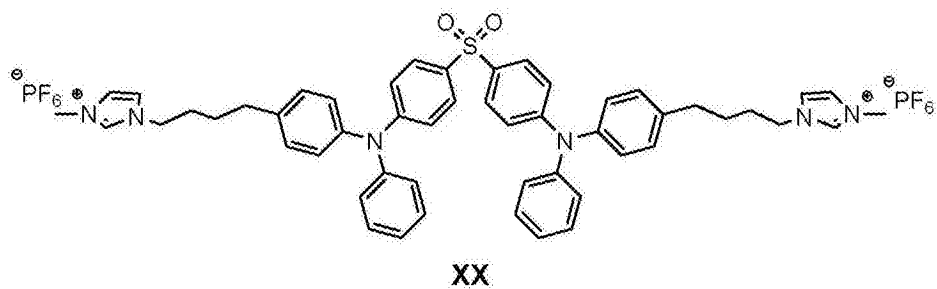
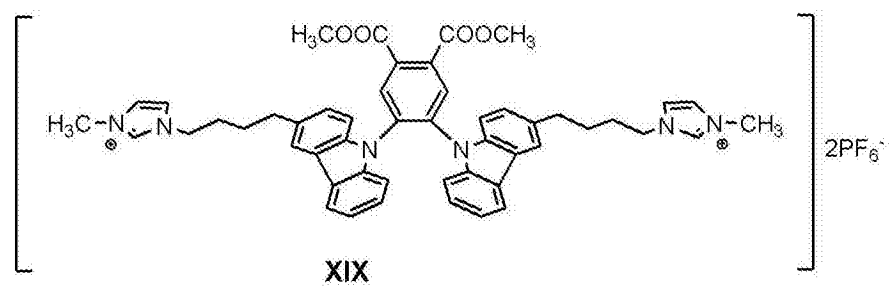
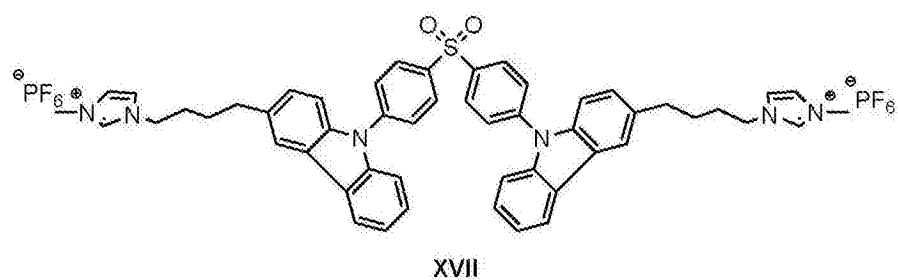
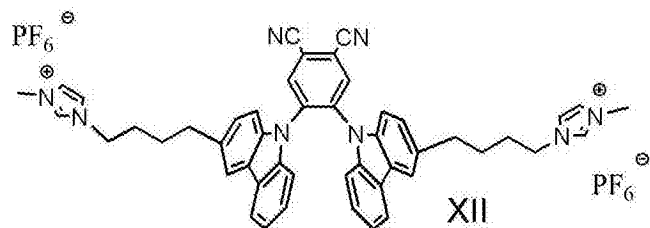
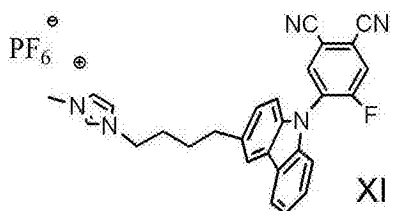


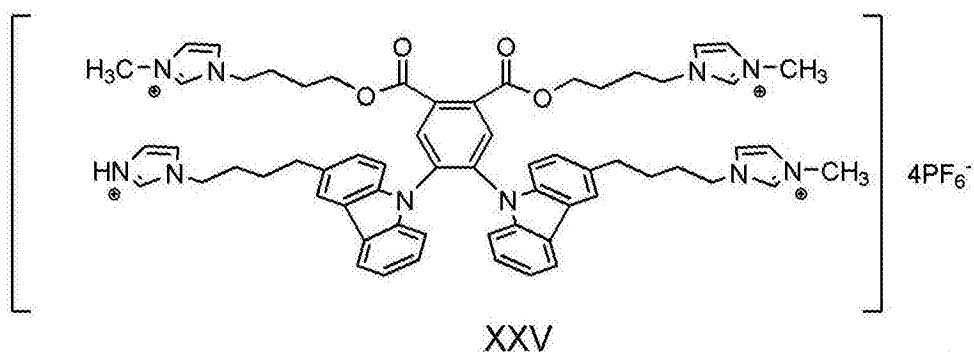
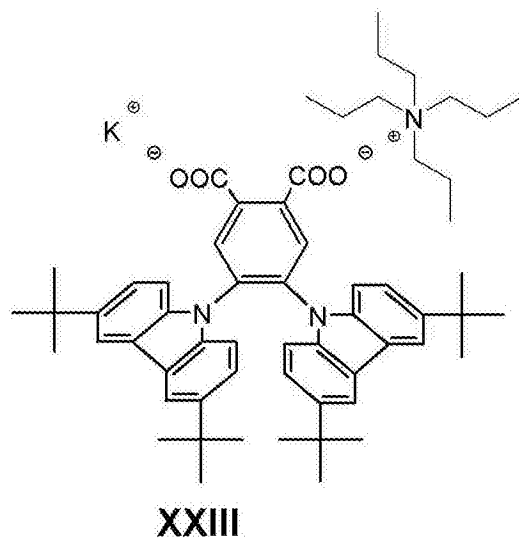
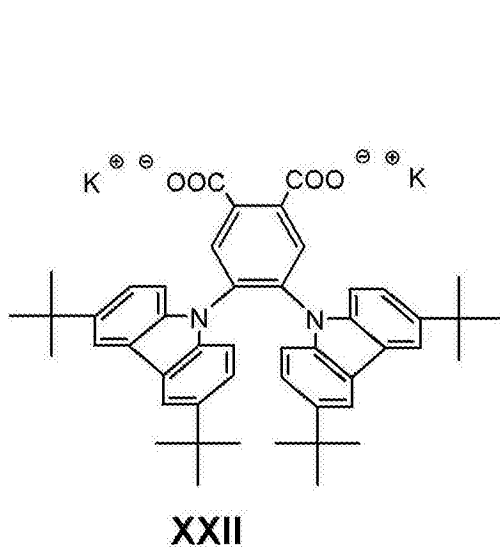
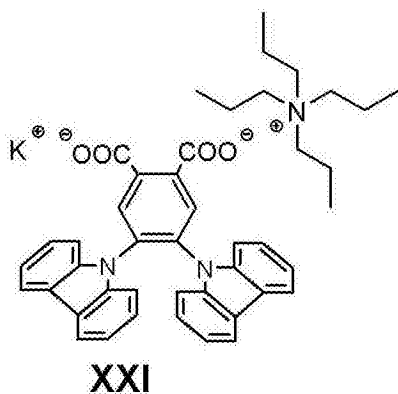
其中每次出现时Z独立地选自由下列各项组成的组：



其中-L表示与连接基团L结合或者在L不存在的情况下直接与咪唑环结合的位置。

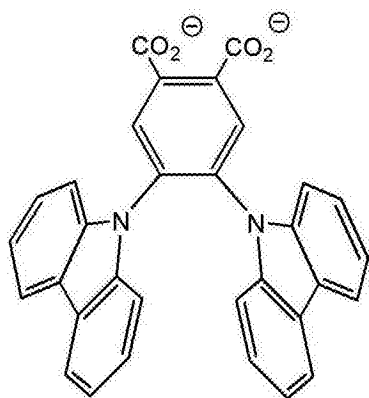
26. 权利要求1所述的发光电化学电池, 其中所述发射体材料包含式XI、XII、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII、XXIII和XXIV中的任一个的化合物:





27. 权利要求1所述的发光电化学电池,其中所述带电有机热活化延迟荧光物种通过作为所述TADF物种的整体部分的一个取代基或多个取代基带电。

28. 权利要求27所述的发光电化学电池,其中所述带电有机热活化延迟荧光物种是根据式XIIIa:



XIIIa

29. 权利要求1至28中任一项所述的发光电化学电池,其中所述一个抗衡离子或多个抗衡离子选自由下列各项组成的组:卤离子、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 BR_4^- ;其中R是芳基,例如苯基; OTf^- 、 OTs^- 、其中X是卤离子的 SbX_6^- 、 NTf_2^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} ;周期表中第一和第二族元素的阳离子和季铵阳离子。

30. 任一项前述权利要求所述的发光电化学电池,其中所述发光层包含离子液体。

31. 根据在权利要求2至30中任一项中所限定的带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在所述带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种上的所述电荷的抗衡离子。

32. 一种有机发光二极管(OLED),所述有机发光二极管包含如下作为发射体材料:带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在所述带电有机热活化延迟荧光物种上的所述电荷的抗衡离子。

33. 根据权利要求32所述的有机发光二极管,其中所述带电有机热活化延迟荧光物种和抗衡离子是如在权利要求2至30中任一项中所限定的。

34. 一种产生光的方法,所述方法包括:

提供带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在所述带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种上的所述电荷的抗衡离子;或它们的混合物;

制造电致发光器件,所述电致发光器件包含以下作为发射体材料:所述带电有机TADF物种和足够的用于平衡在所述带电有机TADF物种上的所述电荷的抗衡离子;或它们的混合物;和

运行所述电致发光器件。

35. 根据权利要求34所述的产生光的方法,其中所述带电有机热活化延迟荧光物种和抗衡离子是如在权利要求2至30中任一项中所限定的。

发光电化学电池和化合物

发明领域

[0001] 本发明涉及提供发光电化学电池 (LEEC) 和用于在LEEC中使用的发光发射体化合物,具体涉及用于在LEEC或其他发光器件中使用的热活化延迟荧光 (TADF) 化合物。

[0002] 发明背景

[0003] 有机发光二极管 (OLED) 已经作为用于视觉显示和照明的现有技术水平技术涌现出来。OLED是理想的,因为它们重量轻、灵活,提供更好的对比度并且拥有大的观察角度。OLED还比传统照明源更高效并且因此它们的广泛采用可以明显缓解当前能量需求的紧张,因为仅照明就占世界范围内能量消耗的约20%。

[0004] “第一代”OLED基于有机荧光发射体,由于仅能够募集单线态激子,其效率本质上被限制在25%。“第二代”OLED采用有机金属磷光发射体,由于通过重金属如铱 (III) 和铂 (II) 的大的自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling) 介导的被提高的系间窜跃 (intersystem crossing, ISC), 其收获用于发射的单线态和三线态激子这二者。尽管它们的性能特征非常理想,但是这些金属的稀有性、它们的高成本和它们的毒性是阻止大规模、世界范围采用OLED技术的重要的不利特征。

[0005] 最近,首先由Adachi和同事报道了“第三代”OLED。他的团队证实了通过热活化延迟荧光 (TADF) 机制发射的小有机分子如何能够集成至OLED中并且展现出例如与磷光发射体一样的非常高的效率,募集单线态和三线态激子这二者用于发射 (参考文献1)。因此, TADF系OLED在保持它们的优点的同时解决了“第二代”OLED特有的关键的不利特征 (参考文献2)。

[0006] TADF的原理依赖于最低单线态和三线态激发态之间的小能隙 (ΔE_{ST})。在这些条件下,在三线态下的电子可以通过使用热能的反向系间窜跃 (RISC) 和随后的辐射荧光返回至单线态 (参考文献1a)。通过HOMO和LUMO之间的空间分离实现了小的 ΔE_{ST} , 以使这些轨道之间的电子排斥最小化。至今已经报道了大量的有机TADF发射体。它们可以利用在分子内的各种类型的供体和受体部分以实现在最低单线态和三线态激发态之间的希望的小能隙 (ΔE_{ST})。这些分子中的大多数基于扭曲的分子内电荷转移 (twisted intramolecular charge transfer, TICT) 设计,其中供体和受体部分被设计为彼此近似垂直 (参考文献1a、1c和3)。

[0007] 然而,当前的OLED,包括TADF-OLED,仍然采用需要封装的空气敏感电极,真空沉积,这限制了器件的尺寸,并且拥有复杂的多层结构,这增加了制造的成本。

[0008] 由于它们解决在OLED中发现的这些负面设计特征的潜力,单层固态发光电化学电池 (LEEC) 近期已经吸引了大量的注意 (参考文献4)。LEEC中的发射体通常是离子过渡金属配合物,其最普及且最高性能的一类是阳离子铱 (II) 配合物。

[0009] 与它们在OLED中使用一样,在LEEC中的稀有重金属配合物的使用带来了难题。作为小分子的备选方案,用于LEEC的发射体可以包括共轭聚合物以及离子输送材料和无机盐如LiOTf。最近,已经公开了使用小分子有机花青染料系荧光团作为铱系配合物的备选方案的运行LEEC的第一实例 (参考文献5)。

[0010] 尽管取得了进展,但是需要提供用于在显示和照明用途中,如在发光电化学电池

(LEEC)中使用的改进的和备选的化合物。

[0011] 发明描述

[0012] 根据第一方面,本发明提供一种发光电化学电池(LEEC),所述发光电化学电池包含:作为发射体材料的带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在所述带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种上的所述电荷的抗衡离子;或它们的混合物。

[0013] LEEC的电致发光材料可以包含带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在TADF物种上的电荷的抗衡离子,由带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在TADF物种上的电荷的抗衡离子组成,或者基本上由带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在TADF物种上的电荷的抗衡离子组成。

[0014] 这些有机盐(有机带电TADF物种和抗衡离子)可以用于LEEC而且还用于其他电致发光器件如OLED。它们也可以在利用它们的光致发光性质的应用中使用。盐和它们的其他用途也构成了本发明的另外的方面。

[0015] 可以采用带电TADF物种和/或抗衡离子的混合物。可以另外采用其他发射体材料。

[0016] 可以在带电TADF物种中采用多于一个TADF发色团,例如可以将一种、两种或三种已知类型的TADF发色团在分子中结合在一起并且与电荷和相应的抗衡离子一起提供。

[0017] 根据第二方面,本发明还提供一种产生光的方法,所述方法包括:

[0018] 提供带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡所述带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种上的所述电荷的抗衡离子;或它们的混合物;

[0019] 制造电致发光器件,所述电致发光器件包括作为发射体材料的所述带电有机TADF物种和足够的用于平衡所述带电有机TADF物种上的所述电荷的抗衡离子;或它们的混合物;和

[0020] 运行所述电致发光器件。

[0021] 例如,电致发光器件可以是OLED或LEEC。

[0022] TADF物种可以衍生自在本领域内公知的独立的不带电TADF分子,例如在描述TADF发色团的选择的专利文献中描述的那些不带电TADF分子:CN103694992、CN1038194423、EP02733761、US2014/01224762、US2013/0306945、US2014/0103329、US2014/0138669、W02012133188、W02013180261、W02014013947、W02014024446、W0201424447、W02014034092、W02014038417、W02014042006、W02014083785、W0014092083、W02014104346、W02014122895、W02013092313、EP2511360、EP2733762、US8847218、US20120241732、US2014138870、W02011070963、W02013081088、W02013154064、W02013172255、W02014024856和W02014104315。这些文献的内容通过引用结合在本文中。备选地,例如,带电TADF物种可以是聚合物。

[0023] 带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种不含有金属,尽管在TADF物种带负电的情况下抗衡离子可以是金属阳离子。例如碱金属阳离子。金属在有机TADF物种中的这种不存在提供了在成本方面的益处并且可以避免由存在重金属导致的毒性。凭借电荷和相应的抗衡离子,TADF物种可以提供使用OLED器件但是在LEEC中使用时发现的高效率方面的益处。带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种及其所伴随的抗衡离子可以提供当制造显示装置时,尤其是当制造大型显示器时允许溶液加工,例如喷墨型印刷的良好溶解性的优点。当制造OLED或LEEC时,可以利用溶液加工的益处。可以实现LEEC的其他益处,如在空气中制造器件

的能力和使使用空气稳定电极的能力。

[0024] 发光电化学电池 (LEEC) 的发射体材料可以包含含有一个带电取代基或多个带电取代基的TADF物种,由含有一个带电取代基或多个带电取代基的TADF物种组成,或者基本上由含有一个带电取代基或多个带电取代基的TADF物种组成。带电取代基可以是TADF物种的不可缺少的部分,即带电取代基可以展现出或有利于提供TADF作用的受体或供体行为。

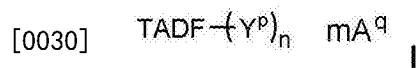
[0025] 例如,在使用氰基苯部分作为受体部分以补充作为用于TADF的供体部分的咪唑部分的情况下(例如参考文献1a),实现受体行为的氰基取代基的备选方案可以包括如更详细地并且参照在下文中的具体实施方案讨论的羧酸根离子($-\text{CO}_2^-$)、磺酸根离子($-\text{SO}_3^-$)、磷酸根离子($-\text{PO}_4^-$)、季铵($-\text{NR}_3^+$)或磷鎓($-\text{PR}_3^+$)。在氮或磷上的取代基R每次出现时可以独立地选自H、烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0026] 分子的受体部分的吸电子基团带电是带电的,允许选择在LEEC中使用发射体材料。

[0027] 类似地,可以提供带电取代基(如可以使供体行为有利于整体TADF作用。)作为TADF分子的供体部分的一部分。例如,醇盐($-\text{RO}^-$)或硫醇盐($-\text{RS}^-$)。与TADF物种的其余部分连接的基团R可以选自亚烃基链,例如C1至C30或甚至C1至C10,其可以为取代的或未取代的亚烃基或不饱和亚烃基。亚烃基链可以包括取代的或未取代的饱和的、不饱和的或芳族的环。

[0028] 备选地,带电物种可以与TADF作用不同但是作为与TADF物种结合的带电取代基提供,而不促进或基本上不促进发色团的TADF作用。

[0029] 因此,例如,发光电化学电池 (LEEC) 的发射体材料可以包含根据式I的化合物,由根据式I的化合物组成,或者基本上由根据式I的化合物组成:



[0031] 其中TADF是有机热活化延迟荧光部分;

[0032] Y是与所述TADF部分结合的无金属带电物种;

[0033] n是至少1;

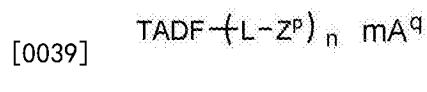
[0034] A是抗衡离子;

[0035] p和q是分别是在每个Y和A上的所述电荷;并且

[0036] m是抗衡离子A的数量,其中 $p \times n = m \times q$ 。

[0037] 抗衡离子A相对于无金属带电物种Y反向带电以平衡电荷。带电物种Y可以直接与TADF部分结合。方便地,带电物种Y包含带电基团和将带电基团与TADF部分结合的连接基团。连接基团的使用为用于在LEEC中的应用的TADF发色团的官能化提供了模块化途径。因此,一个或多个连接基团与连接的带电基团一起使用使得使用已知的(例如在以上讨论的文献中)的大范围TADF部分的任一种成为可能。

[0038] 因此,式I的化合物可以采取式II的形式:



[0040] 其中无金属带电物种Y是非金属带电基团Z和任选的连接基团L;并且

[0041] 其中TADF、A、n、m、p和q具有与在式I中相同的含义。

[0042] 基团Z每次出现时,连接基团L是任选的。方便地,在采用连接基团L的情况下,针对每个基团Z使用一个连接基团L。

[0043] 如果存在,则连接基团L每次出现时可以独立地包含(或者由其组成)亚烷基链,例如C1至C30或甚至C1至C10,其可以为取代的或未取代的亚烷基或不饱和亚烷基。亚烷基链可以包括取代的或未取代的饱和的、不饱和的或芳族的环。例如,亚烷基链可以包括(或者由其组成)取代的或未取代的环戊烷-1,3-二基、环己烷-1,4-二基、1,4-亚苯基或4,4'-联苯部分。如果存在,芳族环可以是芳基或杂芳基。

[0044] 在连接基团L被取代的情况下,其每次出现时可以独立地被取代。例如一次、两次、或三次,例如一次,即形式上代替亚烷基链的一个或多个氢原子。这样的取代基的实例是卤素(例如氟、氯、溴和碘)、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OMe}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、可以为环状并且可以为不饱和的取代的或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4);取代的或未取代的芳基或杂芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等。在取代基是氨基的情况下,其可以是 NH_2 、 NHR 或 NR_2 ,其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0045] 除了如以上所讨论的连接基团L的取代选择之外,对于如在本文中所述的可以为取代的或未取代的其他基团或取代基来说,可以采用相似的取代的选择。因此,可以为取代的基团可以被取代例如一次、两次、或三次,例如一次,即,形式上代替该基团的一个或多个氢原子。这样的取代基的实例是卤素(例如氟、氯、溴和碘)、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OMe}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、可以为环状并且可以为不饱和的取代的或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4);取代的或未取代的芳基或杂芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等。在取代基是氨基的情况下,其可以是 NH_2 、 NHR 或 NR_2 ,其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0046] 芳基在本文中意指形式上通过从芳族化合物中夺取氢原子而形成的基团。如本领域技术人员已知的,杂芳基部分是包含一个或多个杂原子(通常为O、N或S)替换一个或多个碳原子和与任何与其连接的氢原子的芳基部分的子集。例如,示例性的芳基取代基包括可以被取代的苯基或萘基。例如,示例性的杂芳基取代基包括吡啶基、呋喃基、吡咯基和噻吩基。

[0047] 杂芳族环的另外的实例包括哒嗪基(其中在芳族6元环中2个氮原子相邻);吡嗪基(其中在6元芳环中2个氮处于1,4位);噻吩基(其中在6元芳环中2个氮原子处于1,3位置);或1,3,5-三嗪基(其中在6元芳环中3个氮原子处于1,3,5位)。

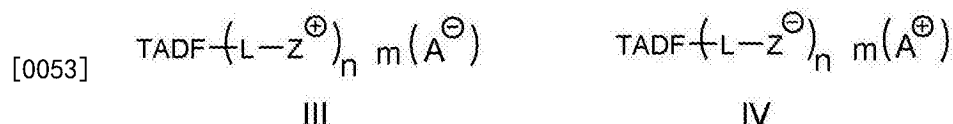
[0048] 在连接基团包括一个或多个环的情况下,它们可以是环烷基,它们可以是例如环己基或环戊基环。如果存在的话,如以上所述,环己基或环戊基可以是饱和或不饱和的并且可以是取代的。

[0049] 例如,通过用例如O、N、或S中的任一个取代链中的一个或多个碳原子(例如一个、两个、或三个碳原子),连接基团L还可以在亚烷基链中包含杂原子。

[0050] 基团L的未取代的亚烷基链的实例包括:

[0051] $\text{---CH}_2\text{---}\left(\text{CH}_2\right)_n\text{---}$, 其中n是0至10或甚至0至5并且任选含有一个或多个不饱和度; 环戊烷-1,3-二基; 环己烷-1,4-二基; 1,4-亚苯基; 4,4'-联苯。

[0052] 非金属带电基团Z每次出现时可以独立地是带正电的或带负电的。抗衡离子A将会具有相反的电荷。例如,在带电基团Z单独带电并且抗衡离子A也单独带电的情况下,则式II的化合物可以采取式III或式IV的形式:

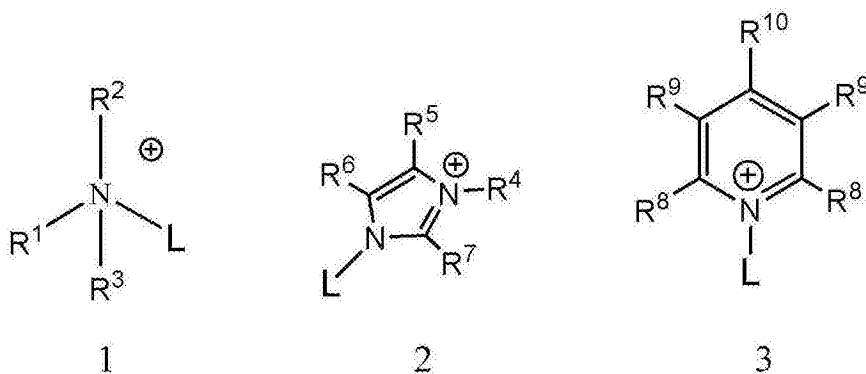


[0054] 其中n=m。

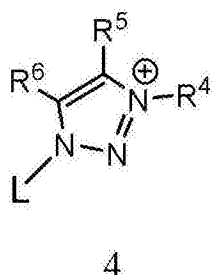
[0055] 在基团Z带正电的情况下,它们每次出现时可以独立地选自由季氮阳离子和季磷阳离子组成的组。方便地,所有基团Z将会是相同的。

[0056] 在基团Z带负电的情况下,它们可以与阴离子取代基如羧酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子、膦酸根离子、氰根离子和硫氰酸根离子一起提供。

[0057] 季氮基团Z的实例包括:



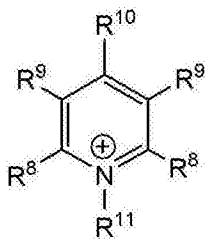
[0058]



[0059] 其中-L表示与连接基团L结合或者直接与TADF部分结合的位置;R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹和R¹⁰每次出现时独立地选自由下列各项组成的组:-H,可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4);取代的或未取代的芳基或杂芳基、-CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、卤素(例如氟、氯、溴和碘)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯等。在取代基是氨基的情况下,其可以是NH₂、NHR或NR₂,其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0060] 在季氮是如在结构3中的吡啶基的情况下,与连接基团L或者直接与TADF部分的连接可以是与碳而不是与氮连接。因此,季氮基团Z可以采取结构5的形式:

[0061]

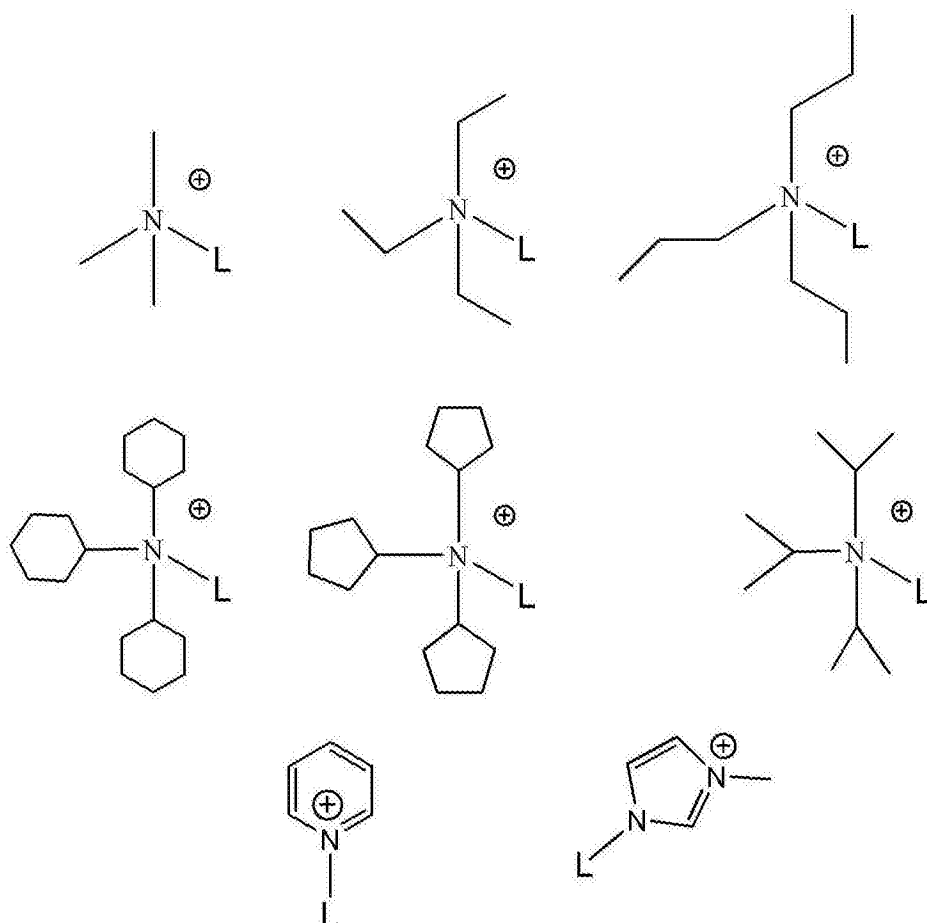


[0062] 其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 中的一个与连接基团L结合或者直接与TADF部分结合,并且 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 中的其他在每次出现时均独立地选自下列各项组成的组: -H, 可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基 (例如C1-C10或甚至C1-C4); 取代的或未取代的芳基或杂芳基、 $-CF_3$ 、 $-OMe$ 、 $-SF_5$ 、 $-NO_2$ 、卤素 (例如氟、氯、溴和碘)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯等。在取代基是氨基的情况下,其可以是 NH_2 、 NHR 或 NR_2 ,其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基 (例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0063] 在基团 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 是芳基、杂芳基或环烷基并且被取代的情况下,它们可以被下列各项取代: 可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基 (例如C1-C10或甚至C1-C4); 取代的或未取代的芳基或杂芳基、 $-CF_3$ 、 $-OMe$ 、 $-SF_5$ 、 $-NO_2$ 、卤素 (例如氟、氯、溴和碘)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯等。在取代基是氨基的情况下,其可以是 NH_2 、 NHR 或 NR_2 ,其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基 (例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0064] 因此,季氮基团Z的实例包括:

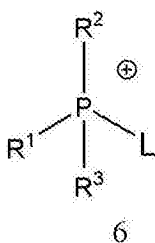
[0065]



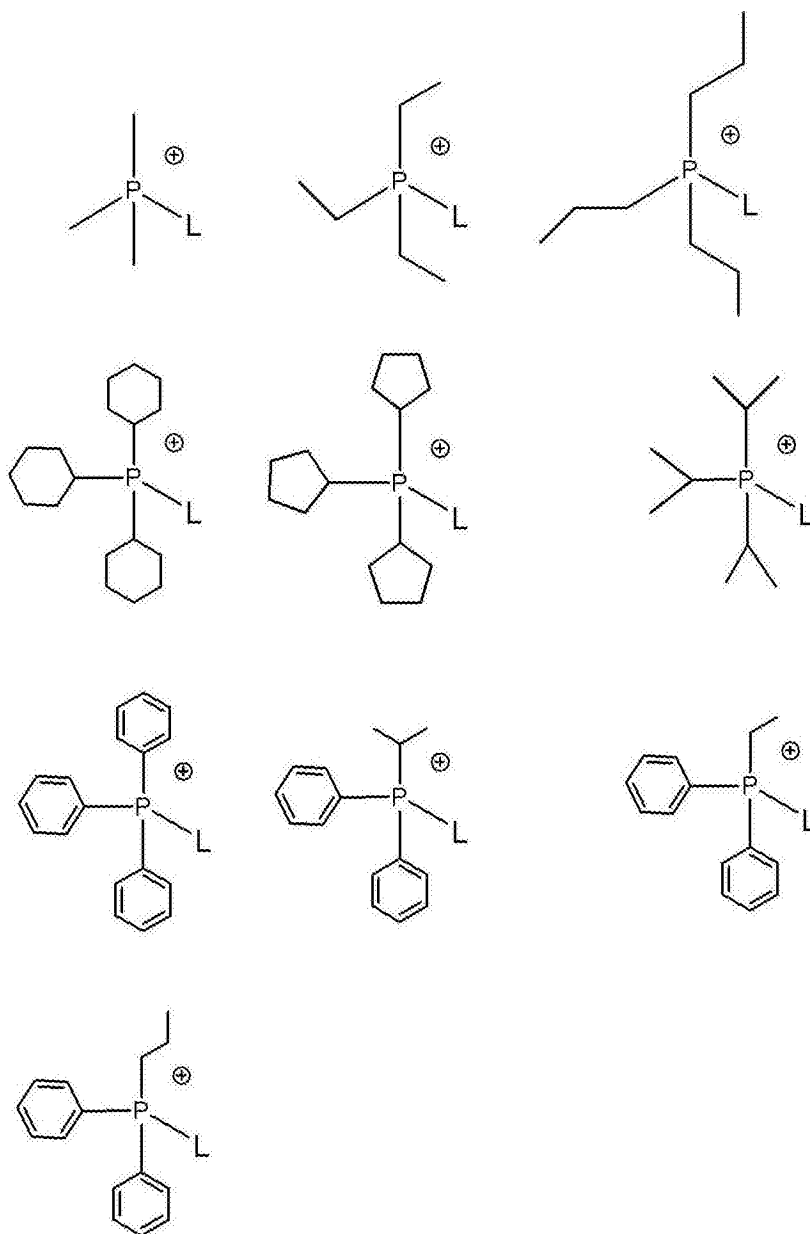
[0066] 其中-L表示与连接基团L结合或者直接与TADF部分结合的位置。

[0067] 季磷基团Z的实例包括：

[0068]

[0069] 其中R¹、R²和R³具有与以上讨论的相应季氮基团1相同的含义并且其中-L表示与连接基团L结合或者直接与TADF部分结合的位置。

[0070] 因此,季磷基团Z的实例包括：



[0071]

[0072] 其中-L表示与连接基团L结合或者直接与TADF部分结合的位置。

[0073] 许多适合的TADF分子已知被建议用于作为在OLED器件中的发射体材料的用途。参考文献6描述了TADF材料并且包括大范围无金属TADF分子的讨论。这样的TADF分子可以发现作为在本发明的LEEC中采用的化合物的TADF物种中的TADF芯体结构(发色团)的用途。

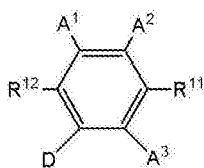
[0074] 通常,TADF物种将会具有在单线态和三线态(S_1 和 T_1)激发态之间的 $<100\text{meV}$ 的小的能隙差($\Delta E_{ST} < 100\text{meV}$)。

[0075] 在其中描述咔唑基二氰基苯(CDCB)TADF发射体分子的参考文献中描述了适合的TADF芯体结构的实例。在这些分子中,咔唑(或衍生物)起电子供体的作用并且二氰基苯(或衍生物)起电子受体的作用。在供体上的HOMO和在受体上的LUMO是定域的,因而归因于由空间位阻导致的在二氰基苯的平面外的咔唑的扭曲而具有最小重叠。这提供了理想的小 ΔE_{ST} 。更通常地,TADF结构具有通常通过共轭接头与电子受体连接的电子供体。

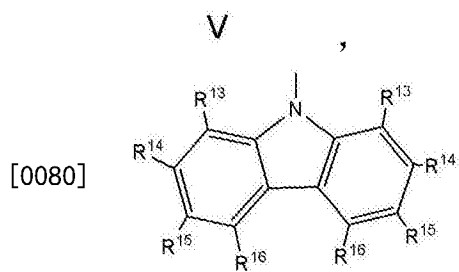
[0076] 在用作本发明的发射体材料的化合物中的TADF部分可以包含结合在一起的多于一个TADF发色团(例如一至三种TADF发色团),如咔唑基二氰基苯(CDCB)发色团。

[0077] 然而,可以采用仅一个TADF发色团来提供TADF作用。

[0078] 例如,根据式V的TADF物种的带电衍生物:



[0079] 其中D是以下形式的供体部分;



[0081] 其中A¹、A²和A³中的每一个是可以相同或不同并且独立地选自由下列各项组成的组中的受体基团: -CN、-CO₂⁻、-CO₂R*、-SO₃⁻、-PO₄⁻、-NR₃⁺、-PR₃⁺、卤素(F、Cl、Br、I), 其中R*和在⁻、-NR₃⁺和-PR₃⁺上的取代基R每次出现时可以独立地选自H、烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10); 和-CO₂-L-Z, 其中L是任选的连接基团并且Z是带电基团, 每个L(如果存在的话)和每个Z每次出现时独立地具有与以上对于式II、III或IV的化合物所讨论的相同的含义;

[0082] 其中, 当A¹、A²和A³都不带电时, 出现的R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶中的至少一个表示直接或通过连接基团L的与带电基团Z的结合位点, 每个L(如果存在的话)和每个Z每次出现时独立地具有与以上对于式II、III或IV的化合物所讨论的相同的含义; 并且

[0083] 其中不涉及与有机带电基团Z的结合的每个基团R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶每次出现时独立地选自由下列各项组成的组: -H, 可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基(例如C1-C10或甚至C1-C4); 取代的或未取代的芳基或杂芳基、-CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、卤素(例如氟、氯、溴和碘)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等。

[0084] 在基团是氨基的情况下, 其可以是-NH₂、-NHR或-NR₂, 其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

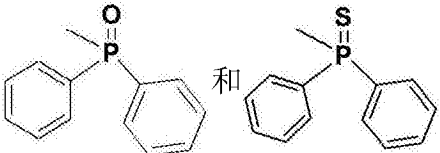
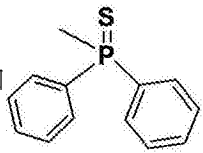
[0085] 在基团是氧化膦或硫化膦的情况下, 其可以选自由下列各项组成的组:



芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0087] 氧化膦或硫化膦取代基可以处于咪唑结构的氮的对位, 即R¹⁵之一或二者可以是氧化膦或硫化膦取代基。方便地, 在两个R¹⁵都是氧化膦或硫化膦取代基的情况下, 它们可以是相同的。氧化膦或硫化膦取代基可以在磷上具有苯基或取代的苯基R。

[0088] 因此, 取代基:

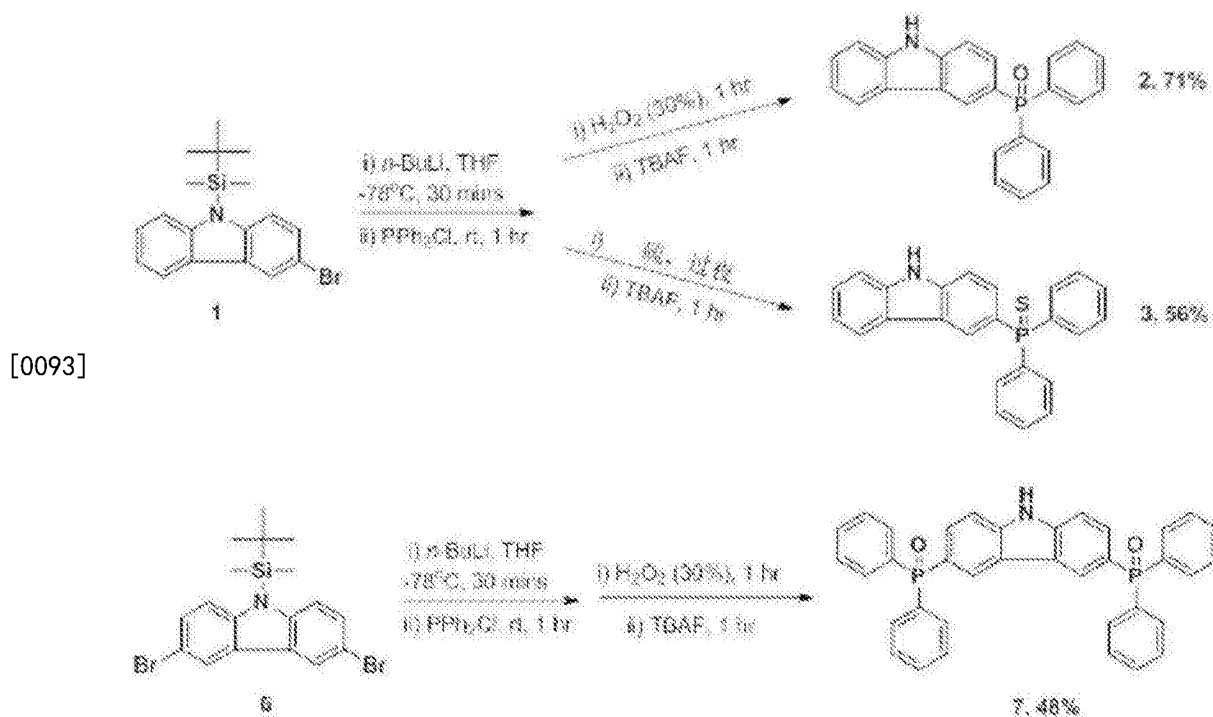
[0089]  和 , 或其中一个或两个苯基被取代的取代基, 被预期

用于供体部分D。

[0090] 可以使用氧化膦或硫化膦作为在TADF分子如在本文中所述的TADF化合物的结构中的受体部分或受体部分的一部分(在受体部分上的取代基)。

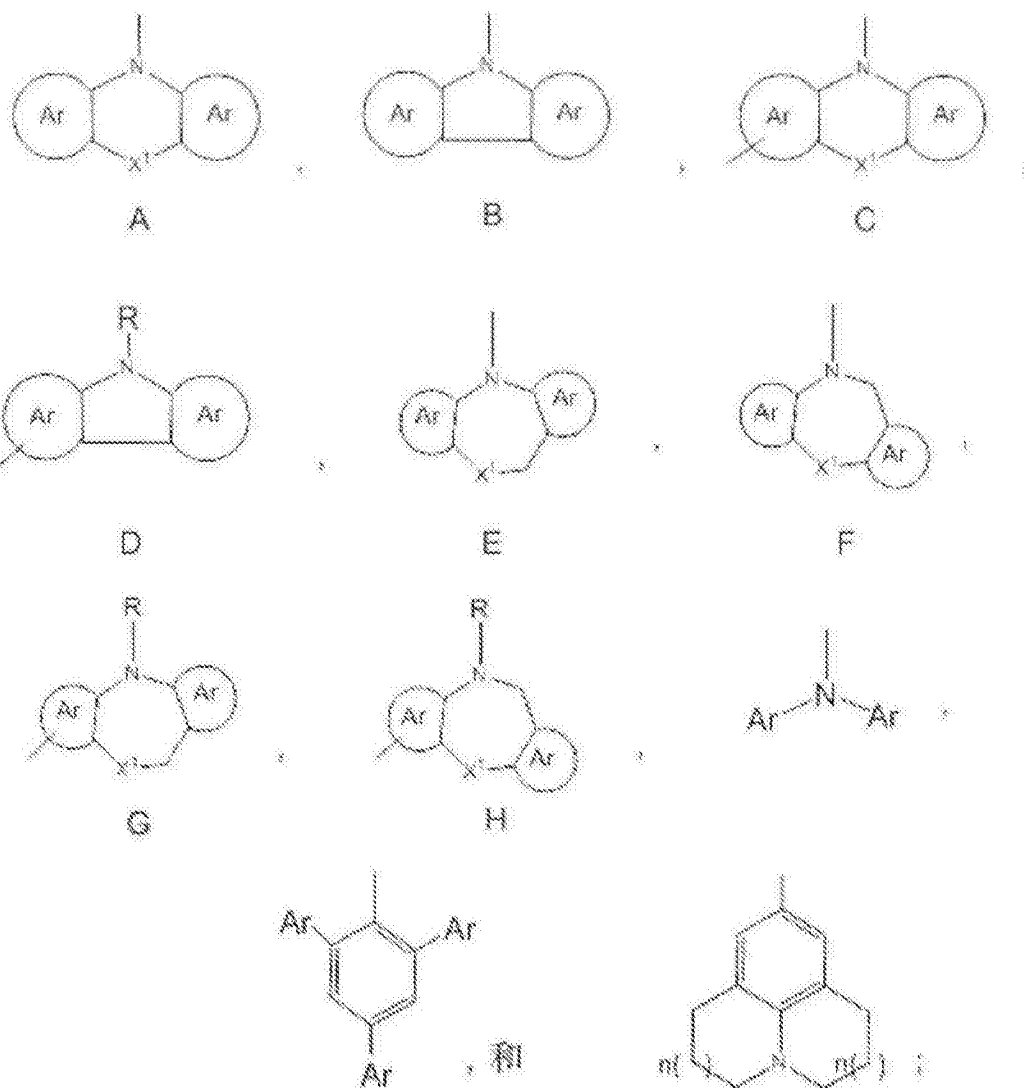
[0091] 在用作在如在本文中所述的供体部分D上的取代基的情况下, 氧化膦或硫化膦起调节供体的特征的作用并且因此可以改变TADF化合物的光物理行为, 例如引起发射的颜色和或强度的改变。

[0092] 例如, 根据示出了在典型供体部分吡唑上的取代的以下方案, 可以引入氧化膦和硫化膦取代基:



[0094] 有利地, 基团 A^1 和 A^2 可以是相同的并且 A^3 是不同的, 因为合成途径通常是较不复杂的。例如, A^1 和 A^2 都可以是 $-\text{CN}$ 并且 A^3 可以是 $-\text{F}$ 。

[0095] 更通常地, 部分D还可以选自:



[0096]

[0097] 其中 X^1 选自由下列各项组成的组:O、S、NR、 SiR_2 、PR和 CR_2 ,其中每个R独立地选自由下列各项组成的组:-H、烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10);

[0098] 每个Ar每次出现时独立地选自由取代的或未取代的芳基或杂芳基组成的组;并且

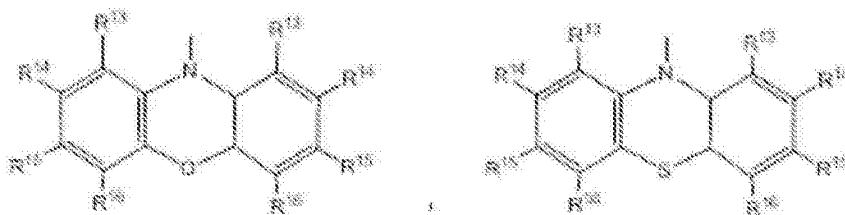
[0099]  每次出现时独立地表示与结构A、B、C、D、E或F的中心环耦合的取代的或未取代的芳基或杂芳基环,例如五或六元取代的或未取代的芳基或杂芳基环,并且在结构C、D、G和H中,与分子的其余部分的结合是在氮的对位;

[0100] $n()$ 表示在与苯环形成的环中饱和- CH_2 -基团的任选存在,其中n每次出现时独立地为0、1、或2;并且任选地,在-Ar或上任选通过连接基团L提供至少一个带电基团Z作为取代基。

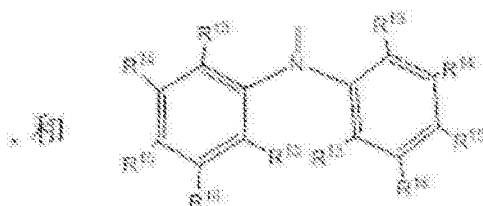
[0101] 当至少一个带电基团Z没有被提供在带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种上的其他地方时,则被提供在-Ar或上。

[0102] 在-Ar和  上的取代基如果存在,则可以包括氧化磷或硫化磷,以调节供体性质。

[0103] 因此,在式V的化合物中的供体部分D还可以选自:

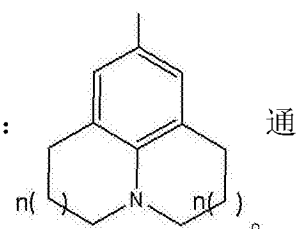


[0104]



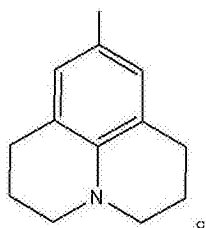
[0105] 其中基团R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶可以具有与之前的基团相同的含义。

[0106] 在以下结构中 与苯环形成的饱和环可以是五、六或七元环:



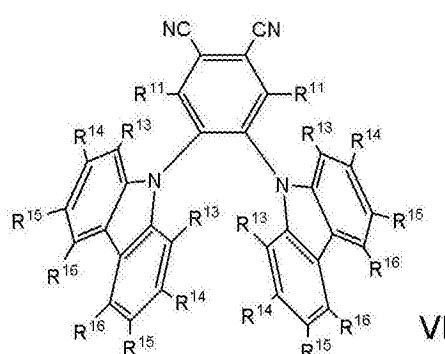
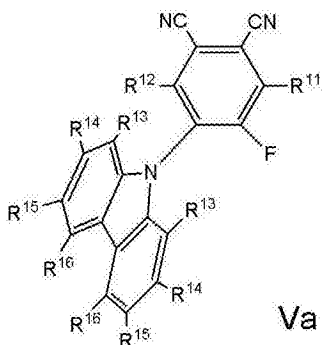
常,它们可以是六元的,即久洛利定(julolidine)结构:

[0107]



[0108] 又例如,根据式Va或式VI的具有咪唑基TADF部分的二氰基苯的带电衍生物:

[0109]

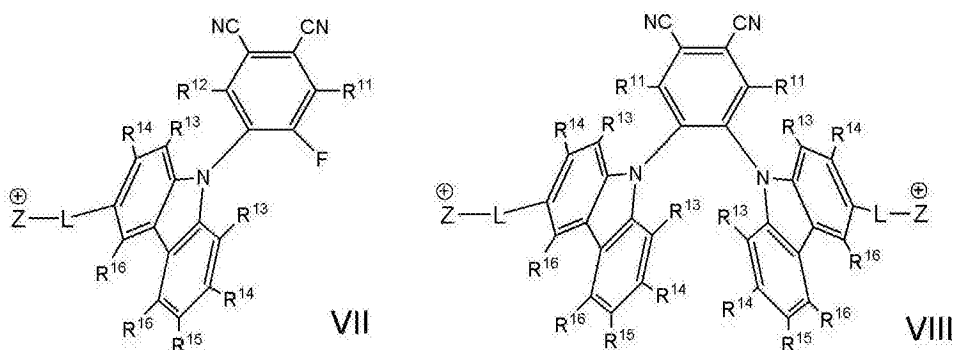


[0110] 其中出现的R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶中的至少一个表示直接或通过连接基团L的与带电基团Z的结合位点,每个L(如果存在的话)和每个Z每次出现时独立地具有与以上对于式III或IV的化合物所讨论的相同的含义;并且

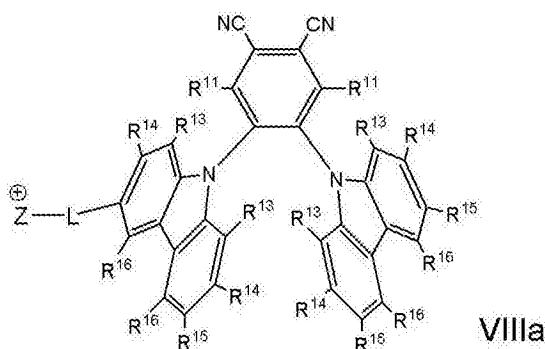
[0111] 其中不涉及与有机带电基团Z的结合的每个基团 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 每次出现时独立地选自由下列各项组成的组：-H, 可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基（例如C1-C10或甚至C1-C4）；取代的或未取代的芳基或杂芳基、-CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、卤素（例如氟、氯、溴和碘）、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等。在取代基是氨基的情况下，其可以是NH₂、NHR或NR₂，其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基（例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10）。

[0112] 方便地，根据式Va或式VI的TADF部分通过位置 R^{15} 中的至少一个（咪唑氮的对位）与带电基团Z结合。方便地，在式VI的TADF部分中的两个咪唑结构具有相同的取代形式。

[0113] 因此，LEEC可以包含使用采取式VII、VIII或VIIIa的形式的式III或式IV的TADF物种的化合物：



[0114]



[0115] 其中当不涉及与有机基团Z的结合时，基团 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 具有与以上所讨论的相同的含义；连接基团L可以存在或不存在，并且如果存在的话，可以采取以上针对式II所讨论的形式；并且Z是一价阳离子的无金属带电基团，如在本文中所述的。如在本文中所述的抗衡离子A被提供给相反电荷Z，例如，如在本文中所述的单阴离子物种A⁻。

[0116] 更通常地，还预期了如式VII和VIII的结构，其中基团Z包含多于一个电荷和/或是阴离子。对于通式I来说，抗衡离子A被提供以携带针对在基团Z上的那些的相反电荷，并且被提供用于实现电荷平衡。因此，抗衡离子A可以携带多于一个电荷，例如2⁺或3⁺。

[0117] 当是阴离子时，在本发明的化合物中的抗衡离子A每次出现时可以独立地选自由下列各项组成的组：卤离子（氯离子、氟离子、溴离子或碘离子）、PF₆⁻、BF₄⁻、BR₄⁻、OTf⁻、OTs⁻、SbX₆⁻、NTf₂⁻、NO₃⁻、和CO₃²⁻。X是卤离子（氟离子、氯离子、溴离子或碘离子）并且R是芳基，例如苯基。在A是卤离子的情况下，其可以方便地为F⁻。所采用的阴离子抗衡离子A可以是混合

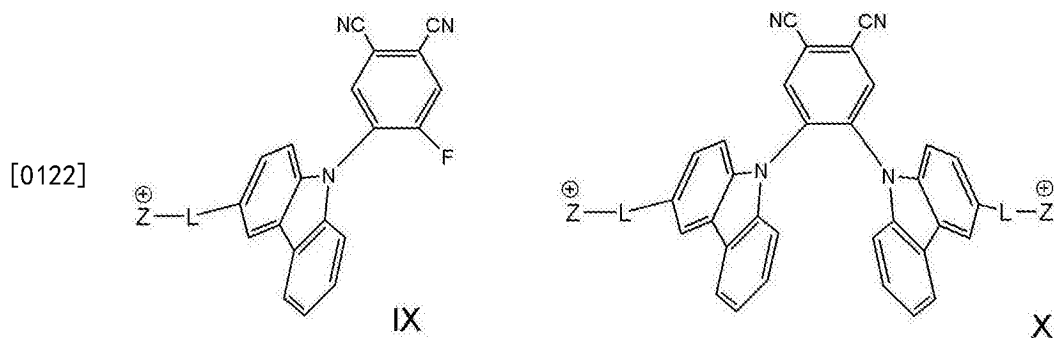
的,例如可以采用氟离子和氯离子的混合物。

[0118] 当是阳离子时,在本发明的化合物中的抗衡离子A每次出现时可以独立地选自由下列各项组成的组:在周期表中第一和第二族元素的阳离子和季铵阳离子。所采用的阳离子抗衡离子A可以是混合的,例如可以采用锂和钠离子的混合物。

[0119] 因此,例如阳离子抗衡离子A可以选自 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NR_4^+ 。当是 NR_4^+ 时,季铵盐的基团R每次出现时可以独立地选自由下列各项组成的组:—H、烷基(伯、仲或叔)、芳基和杂芳基。烷基、芳基或杂芳基取代基可以是饱和的或不饱和的,并且是取代的或未取代的。伯、仲或叔烷基可以是环状的并且可以是不饱和的(例如C1—C10或甚至C1—C4)。

[0120] 根据另外的方面,本发明提供如在本文中所述的带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在所述带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种上的所述电荷的抗衡离子。这些有机盐可以发现作为在发光电化学电池(LEEC)中的发射体材料的用途。这些有机盐可以是根据式I以及在本文中所述的其他选择。例如,可以采用这些有机盐作为在其他器件如OLED中的发光材料或其一部分。带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种是无金属的但是可以具有如在本文中所述的金属抗衡离子。

[0121] 式VII和VIII的化合物的实例包括式IX和X的化合物:



[0123] 其中每次出现时L不存在或者独立地选自由下列各项组成的组:

[0124] $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$, 其中n是0至10或甚至0至7;

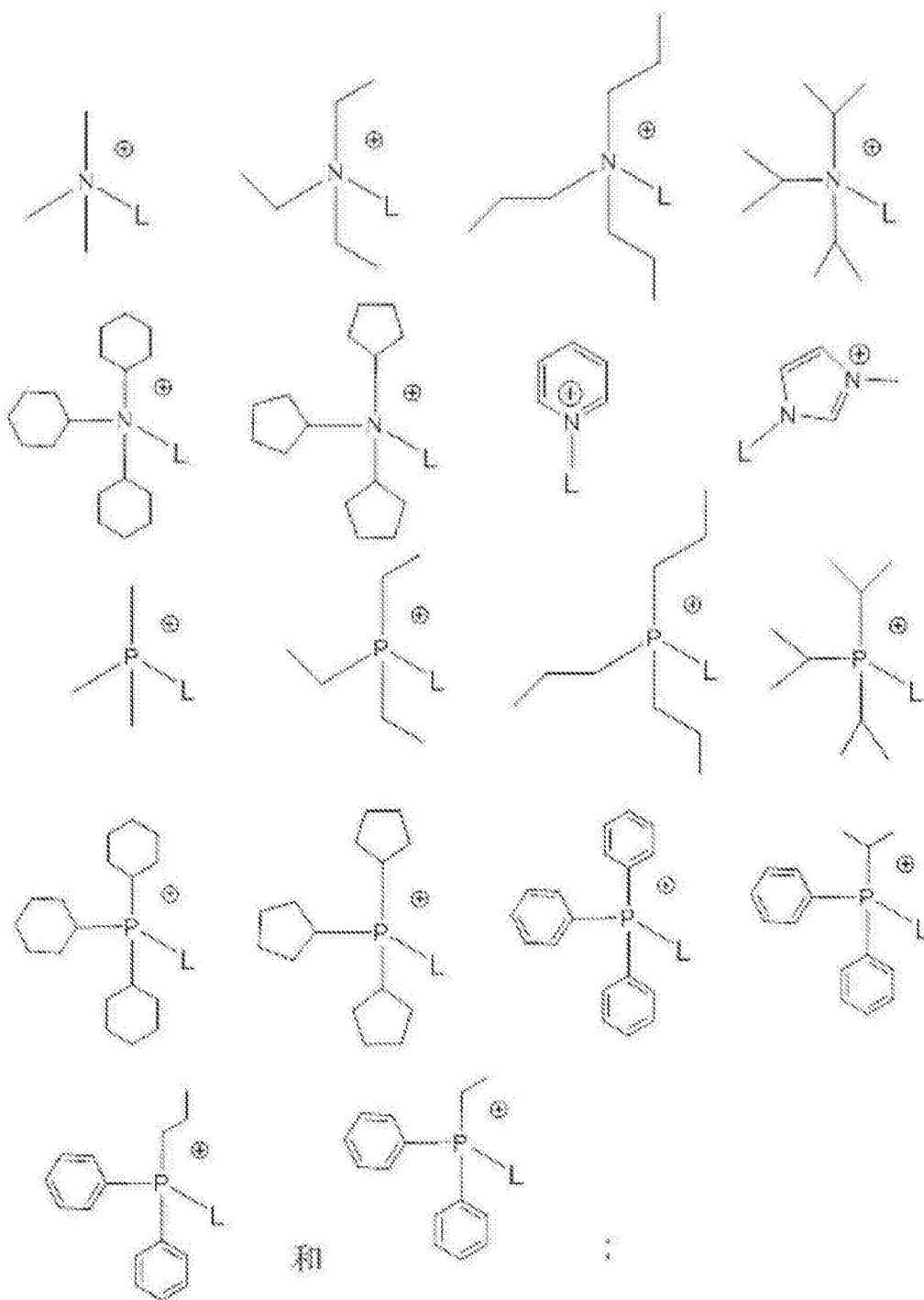


[0125]



[0126] 其中每次出现时Z独立地选自由下列各项组成的组:

[0127]

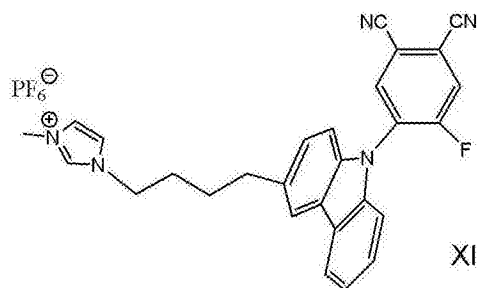


[0128] 其中-L表示与连接基团L结合或者在L不存在的情况下直接与咪唑环结合的位置。

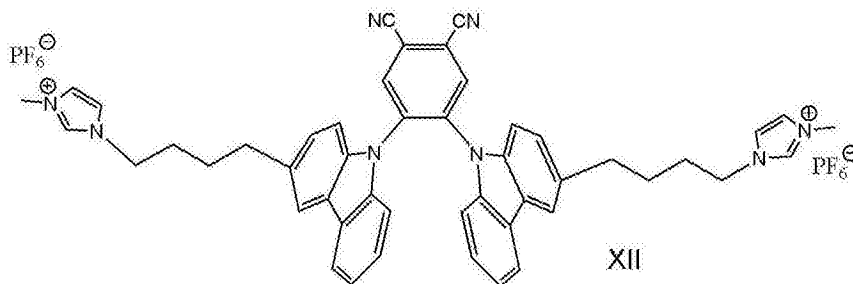
[0129] 抗衡离子A每次出现时可以独立地选自由下列各项组成的组： PF_6^- 、 BF_4^- 和 F^- 。如在本文中所述的，可以使用其他抗衡离子a。

[0130] 方便地，在式X的化合物中，在出现L、Z、和A中的两个的情况下：两个基团L不存在或是相同的；两个基团Z是相同的；并且两个阴离子A是相同的。

[0131] 这样的化合物的实例包括式XI和XII的化合物：

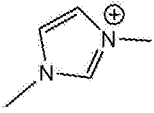


[0132]



[0133] 在这些配合物中,连接基团L是: $\text{---CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$

[0134] (1,4-丁烯),带电基团Z是:

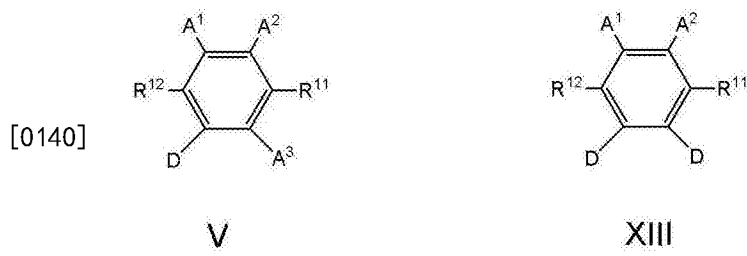
[0135]  并且抗衡离子A是PF₆⁻。

[0136] 已经显示式XI和XII的化合物展现出TADF行为并且可以用于如下文中更详细地描述的LEEC的制造。

[0137] 使用如上所述的氰基作为在TADF物种中的氰基苯受体部分上的取代基,通常使用咪唑或相关含氮物种作为供体。作为氰基取代基的备选方案,可以采用带电基团如羧酸根(-CO₂⁻)、磺酸根(-SO₃⁻)、磷酸根(-PO₄⁻)、季铵(-NR₃⁺)或磷鎓(-PR₃⁺)。这允许有利于在LEEC中使用的带电取代基作为TADF物种的整体部分。还可以在TADF物种的受体和供体部分二者上具有带电基团。适当地使用适合的抗衡离子。

[0138] 作为又一个备选方案,可以利用在受体部分上的羧酸酯官能团-CO₂-L-Z提供带电基团。羧酸酯官能团为受体部分提供受体行为,L表示任意的连接基团并且Z表示带电基团。L和Z二者均具有与针对式II、III和IV所讨论的相同的含义。

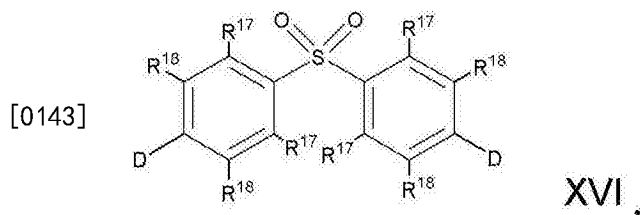
[0139] 因此,例如,以下式V或XIII的化合物的带电衍生物可以连同足够的用于平衡电荷的适合抗衡离子A一起使用:



[0141] 其中A¹、A²、A³、R¹¹、R¹²和D中的每一个每次出现时独立地具有与针对式V的化合物所讨论的相同的含义。

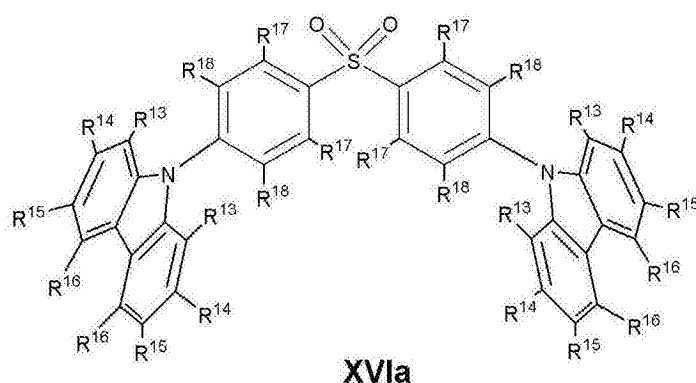
[0142] 根据本发明的带电化合物的另外的实例由化合物XVI的带电衍生物提供,其中砷

(-SO₂-) 提供受体行为,



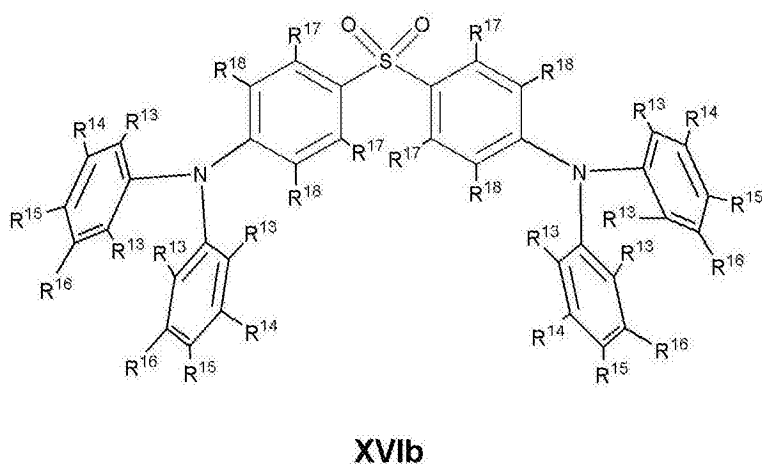
[0144] 其中供体部分D每次出现时独立地采取与针对式V的化合物所讨论的相同的含义；R¹⁷和R¹⁸每次出现时独立地采取与对于在式V的化合物中的取代基R¹¹和R¹²所讨论的相同的含义；并且提供至少一个带电基团Z：每个基团Z直接提供或者通过在R¹⁷和R¹⁸存在时的一个处的连接基团L提供或附着至供体部分D；其中每个L (如果存在的话) 和每个Z每次出现时独立地具有与以上对于式II、III或IV的化合物所讨论的相同的含义。

[0145] 式XVI的带电衍生物的实例包括式XVIa或XVIb的带电衍生物，



[0146]

其中R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和



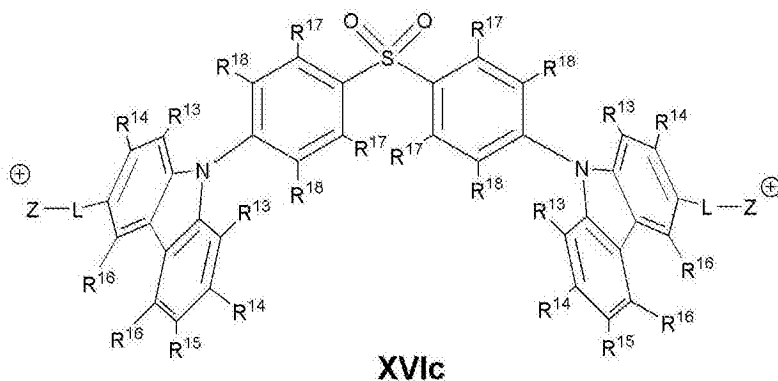
R¹⁸的出现时的至少一个表示直接或通过连接基团L的与带电基团Z的结合位点，每个L (如果存在的话) 和每个Z每次出现时独立地具有与以上对于式III或IV的化合物所讨论的相同的含义；并且

[0147] 其中不涉及与有机带电基团Z的结合的R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸中的每个基团每次出现时独立地选自由下列各项组成的组：-H, 可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基 (例如C1-C10或甚至C1-C4)；取代的或未取代的芳基或杂芳基、-

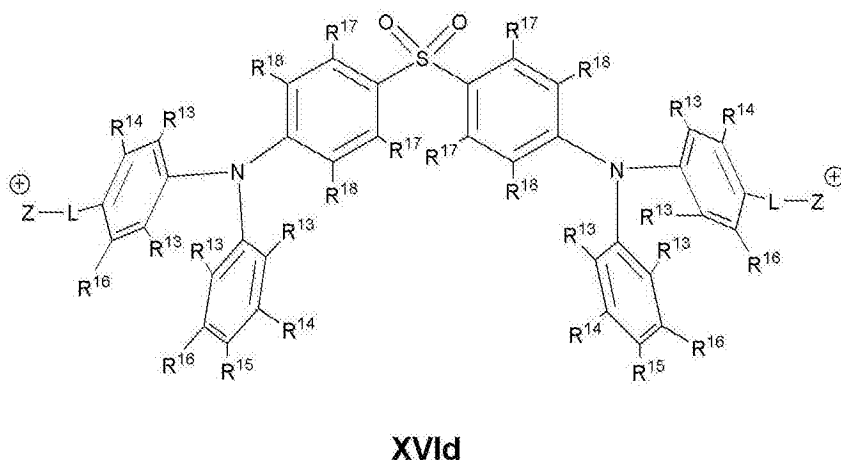
CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、卤素(例如氟、氯、溴和碘)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、巯基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等。在取代基是氨基的情况下,其可以是NH₂、NHR或NR₂,其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C₁-C₂₀或甚至C₁-C₁₀)。

[0148] 方便地,根据式XVIa或式XVIb的TADF部分通过位置R¹⁵中的至少一个(咪唑或二苯基胺氮的对位)与带电基团Z结合。方便地,在式XVIa或式XVIb的TADF部分中的两个咪唑或二苯基胺结构具有相同的取代形式。

[0149] 因此,式XVIa或式XVIb的带电TADF部分可以根据式XVIc或式XVI d:



[0150]



[0151] 其中基团Z是通过如在本文中所述的任意的连接L与分子的其余部分结合的带电基团并且所描述的R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸中的每个基团不涉及与有机带电基团Z的结合。

[0152] 所有描述的基团R都可以是H。因此,式XVIc或式XVI d的带电TADF部分可以具有式XVI e或XVI f。



Chemical structure of a bis-phenyl sulfone derivative. The structure consists of a central sulfone group (SO_2) connected to two phenyl rings. Each phenyl ring is further connected to a nitrogen atom, which is bonded to two additional phenyl rings. The outermost phenyl rings are substituted with a Z-L group, where Z is a positive charge ($\oplus$) and L is a linker.

XVIf

[PF6-].[N+]1=CNC(C1)CCCCc2ccc3c(c2)c4ccccc4n3-c5ccccc5S(=O)(=O)c6ccccc6N7C8=CC=CC=C8N7C9=CC=CC=C9

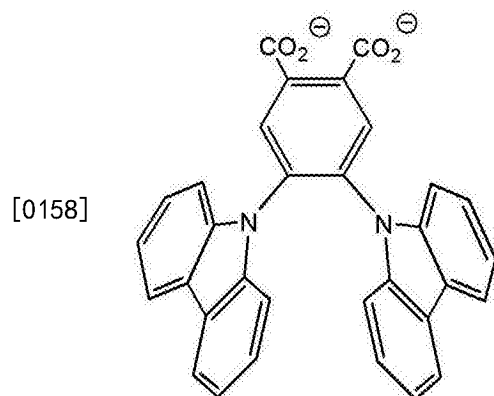
XVII

[PF6-].[N+]1=CNC(C1)CCCCc2ccc(cc2)N(c3ccccc3)c4ccc(cc4)S(=O)(=O)c5ccc(cc5)N(c6ccccc6)c7ccc(cc7)CCCCc8cc[nH]c8.[PF6-]

XX

[0156] 化合物XVII具有咪唑供体部分并且化合物XX具有二苯基胺供体部分。

[0157] 其中电荷是TADF物种的一部分的实例是如在XIIIa中的A¹和A²可以是-CO₂⁻并且基团D可以是咔唑：



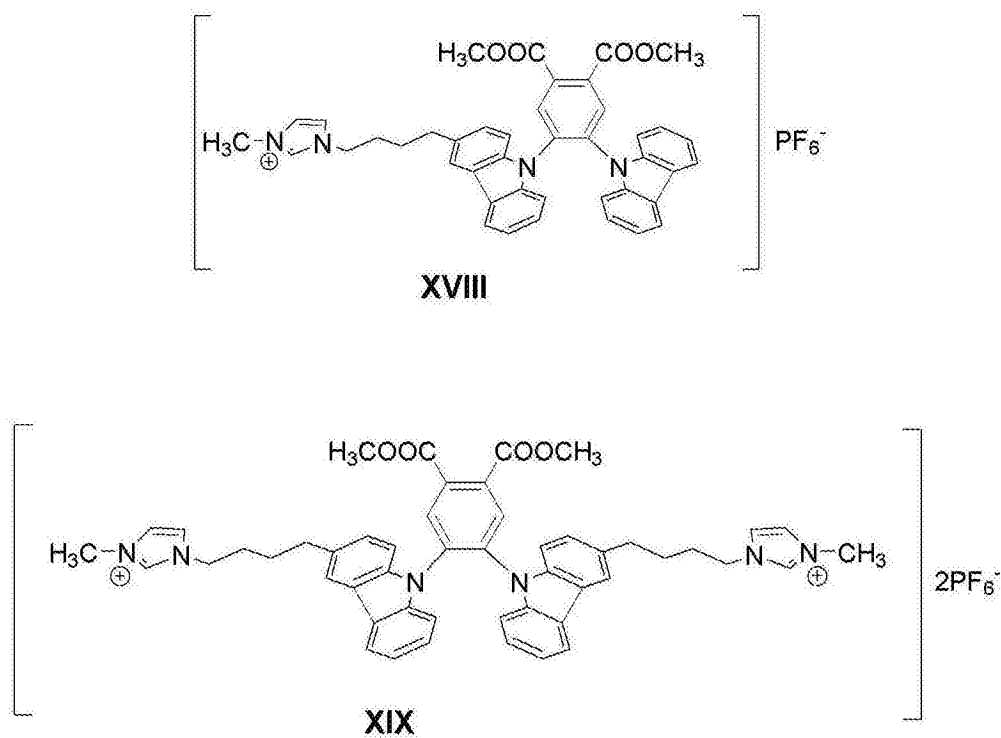
并且一个或多个阳离子抗衡离子A用于平衡

电荷。例如钾离子。

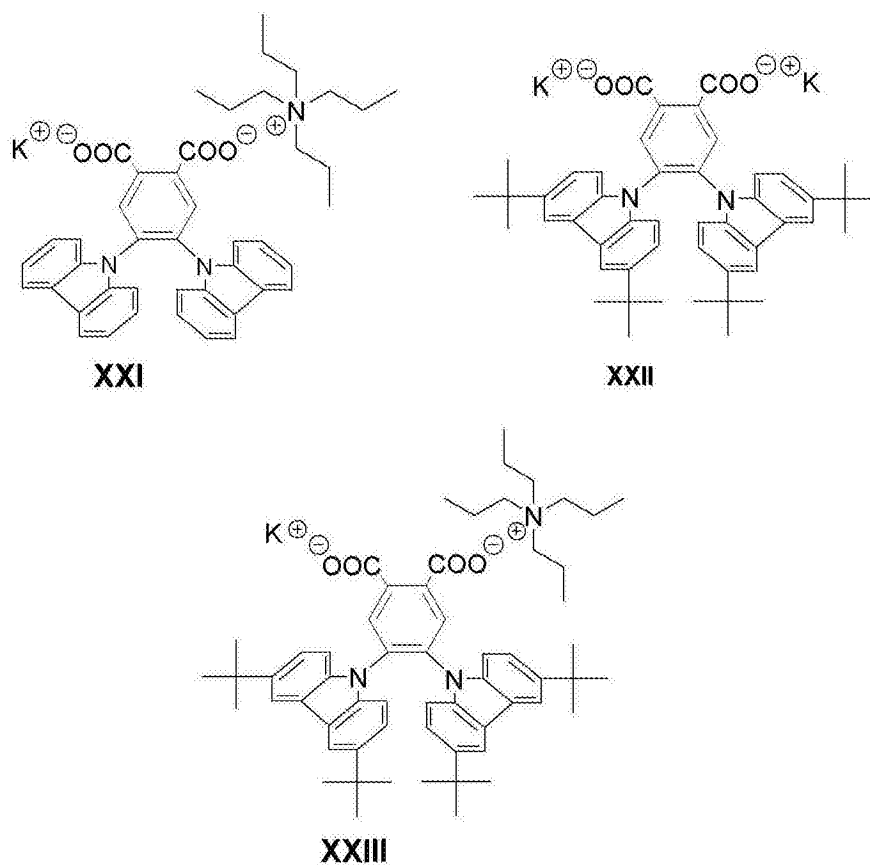
[0159] 带电有机热活化延迟荧光 (TADF) 物种和足够的用于平衡所述带电有机热活化延迟荧光 (TADF) 物种上的所述电荷的抗衡离子的合成可以由技术人员进行。可以通过TADF物种的改性来制备这些盐以提供带电物种以及在带电物种的合成途径中使用的或通过适合的离子交换过程引入的一个或多个希望的抗衡离子。

[0160] 例如,可以将在TADF分子的二氰基苯受体部分上的氰基改性以提供羧酸根、羧酸、或羧酸酯基。又例如,可以在TADF分子的合成之前和/或之后将TADF分子的咔唑或相似供体部分改性以提供一个或多个带电基团。

[0161] 本发明的化合物的实例因此包括式XVIII、XIX、XXI、XXII和XXIII的化合物：



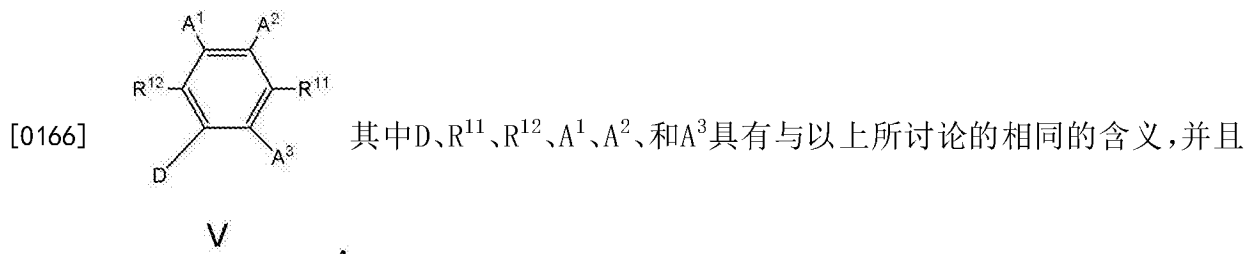
[0162]



[0163] 本发明的发光电化学电池 (LEEC) 使用作为发射体材料的带电有机热活化延迟荧光 (TADF) 物种和足够的用于平衡在带电有机热活化延迟荧光 (TADF) 物种上的电荷的抗衡离子。

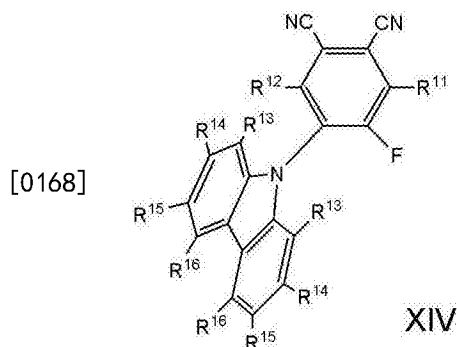
[0164] 本发明的典型的LEEC可以包含两个电极以及作为展现出电致发光的有机半导体层的包含带电有机热活化延迟荧光 (TADF) 物种和足够的用于平衡电荷的抗衡离子的层。发光层可以由带电有机热活化延迟荧光 (TADF) 物种和抗衡离子组成或者基本上由带电有机热活化延迟荧光 (TADF) 物种和抗衡离子组成。然而,如在本领域中已知的,可以采用离子液体如1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 [Bmim] [PF₆] 来提供另外的离子。其他选择包括其中电致发光材料分散在基质中的主客体系 (host guest system)。例如,带电有机材料的基质。

[0165] 根据另外的方面,本发明提供根据式V的化合物:



具有使在一个或多个基团Z和/或基团A¹、A²、和A³ (如果它们携带电荷) 上的电荷平衡的适合的抗衡离子。当不被用作在LEEC中的发射体材料时,则即使A¹、A²、和A³均不带电,也可以提供不具有带电基团Z和相应抗衡离子 (和任选的连接基团L) 的式V的化合物。因为式V的化合物是TADF分子,当带电时或当不带电时,它们可以用于发光器件如OLED。因此,本发明包括包含式V的化合物的发光器件,例如有机发光二极管。

[0167] 因此,本发明提供根据式XIV的化合物:

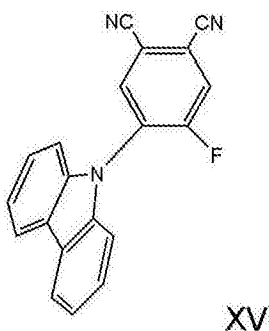


[0169] 其中每个基团R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶每次出现时独立地选自由下列各项组成的组: -H, 可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基 (例如C1-C10或甚至C1-C4); 取代的或未取代的芳基或杂芳基、-CF₃、-OMe、-SF₅、-NO₂、卤素 (例如, 氟、氯、溴和碘)、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等。在取代基是氨基的情况下,其可以是NH₂、NHR或NR₂, 其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基 (例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10)。

[0170] 式XIV的化合物展现出良好的TADF行为并且可以用于器件如OLED。因此,本发明还包括包含式XIV的化合物的发光器件,例如有机发光二极管。

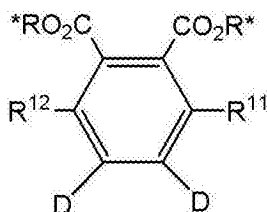
[0171] 例如,式XIV的化合物可以是根据式XV:

[0172]



[0173] 根据另外的方面,本发明提供式XIIIc的化合物:

[0174]

**XIIIc**

[0175] 其中受体基团 $\text{-CO}_2\text{R}^*$ 的 R^* 每次出现时独立地选自H、烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10);和 $\text{-CO}_2\text{-L-Z}$,其中L是任选的连接基团并且Z是带电基团,每个L(如果存在的话)和每个Z每次出现时独立地具有与以上对于式II、III或IV的化合物所讨论的相同的含义;并且

[0176] R^{11} 、 R^{12} 和D每次出现时独立地具有与针对式V的化合物所讨论的相同的含义,无论是带电的还是不带电的。

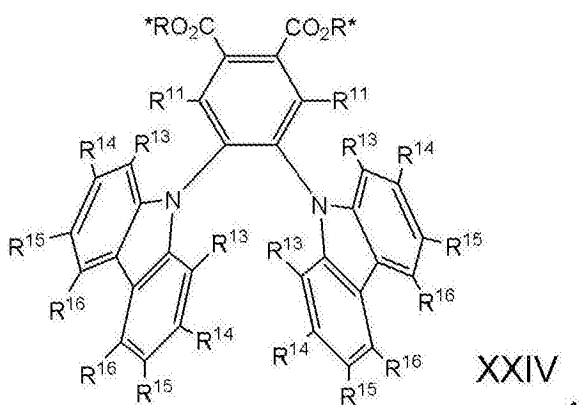
[0177] 例如, R^* 可以是烷基或H。

[0178] 当存在至少一个带电基团Z时,根据式XIIIc的化合物具有平衡电荷的适合的抗衡离子。备选地,根据式XIIIc的化合物可以是不带电的。

[0179] 因为式XIIIc的化合物是TADF分子,当带电时或当不带电时,它们可以用于发光器件如OLED。因此,本发明包括包含式XIIIc的化合物的发光器件,例如有机发光二极管。

[0180] 因此,例如,式XIIIc的化合物可以采取式XXIV的形式:

[0181]



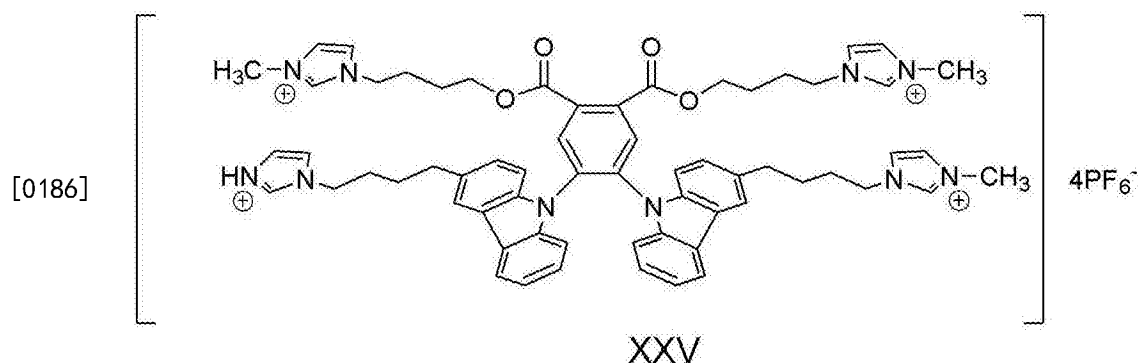
[0182] 其中受体基团 $\text{-CO}_2\text{R}^*$ 的 R^* 每次出现时独立地选自-H、烷基、芳基或杂芳基(例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10);和 $\text{-CO}_2\text{-L-Z}$,其中L是任选的连接基团并且Z是带电基团,每个L(如果存在的话)和每个Z每次出现时独立地具有与以上对于式II、III或IV的化

合物所讨论的相同的含义；并且供体部分如以上针对式VI所述的咪唑衍生物。

[0183] 备选地，取代基 R^* 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 均不可以携带带电基团Z。化合物是中性的并且因此 R^* 选自由下列各项组成的组：-H、烷基、芳基或杂芳基（例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10）；并且每个 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可以选自由下列各项组成的组：-H，可以为环状并且可以为不饱和的、取代的或未取代的伯、仲或叔烷基（例如C1-C10或甚至C1-C4）；取代的或未取代的芳基或杂芳基、 $-CF_3$ 、 $-OMe$ 、 $-SF_5$ 、 $-NO_2$ 、卤素（例如氟、氯、溴和碘）、芳基、芳基羟基、氨基、烷氧基、烷硫基、羧基、氰基、硫基、甲酰基、酯、酰基、硫代酰基、酰氨基、磺酰氨基、氨基甲酸酯、氧化膦、硫化膦等。

[0184] 在取代基是氨基的情况下，其可以是 NH_2 、 NHR 或 NR_2 ，其中在氮上的取代基R可以是烷基、芳基或杂芳基（例如取代的或未取代的C1-C20或甚至C1-C10）。

[0185] 在羧基受体基团和供体部分二者处携带电荷的式XXIV的化合物的实例是式XXV：



[0187] 其合成在下文中描述。

[0188] 附图简述

[0189] 图1示出了TADF化合物的吸收和发射光谱；并且

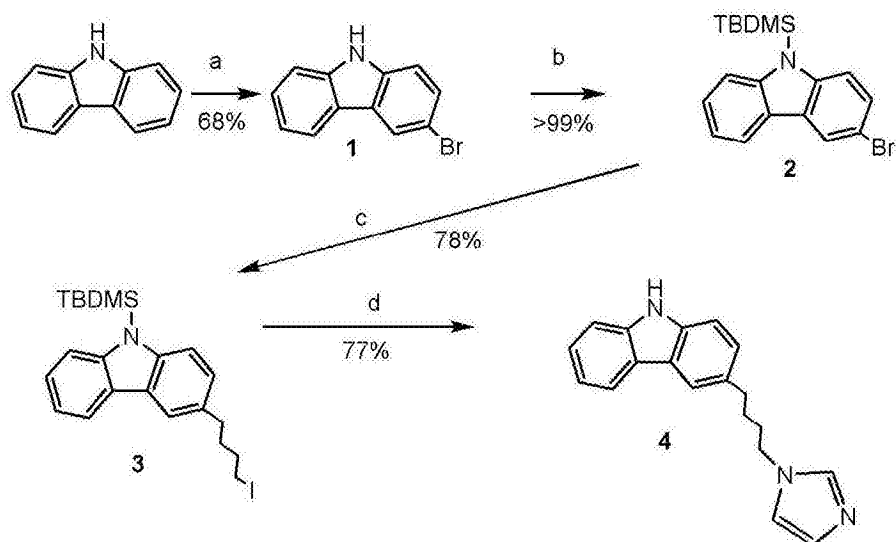
[0190] 图2a和2b示出了发光电化学电池的电致发光行为。

[0191] 一些实施方案和实验结果的详细描述

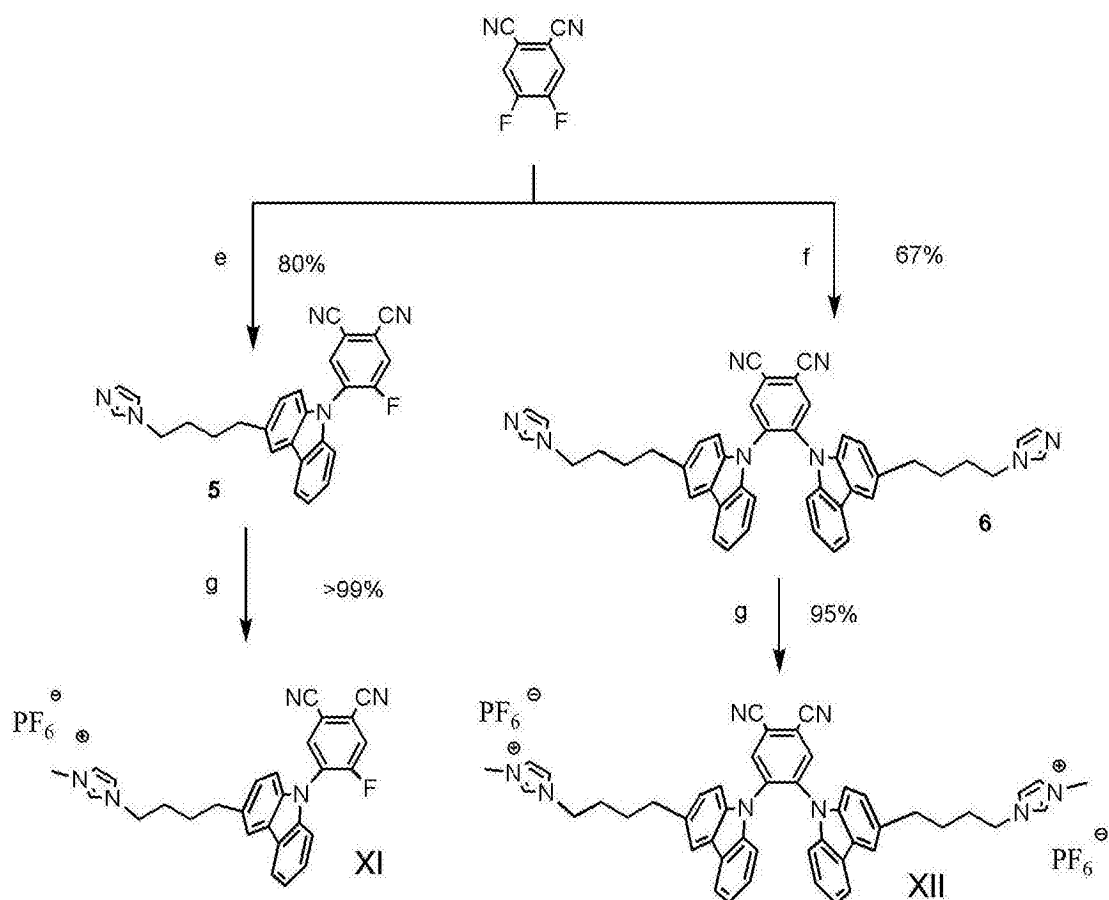
[0192] 化合物的合成

[0193] 式XI和XII的化合物的合成在以下方案1中示出。

[0194] 当制备除改性咪唑物种外的TADF物种结合供体部分时，可以采用类似的过程。



[0195]



[0196] 方案1。用于LEEC XI和XII的带电TADF发射体的合成。a. NBS, ACN, rt, 1h。b. i) NaH, THF, rt, 30min, ii) TBDMSCl。c. i) n-BuLi, THF, -78°C, 30min, ii) 过量1,4-二碘丁烷。d. NaH, 咪唑, THF, 回流, 4h。e. i) NaH, 4, THF, rt, 30min, ii) 2当量的4,5-二氟酞腈, rt, 4h。f. i) NaH, 4, THF, rt, 30min, ii) 0.6当量的4,5-二氟酞腈, rt, 4h。g. i) MeI, ACN, 40°C, 2h ii) 饱和NH₄PF₆ (水溶液)。

[0197] 在方案1中示出的过程中,使用N-溴琥珀酰亚胺的3-溴吡唑1的制备被一些起始材料和3,6-二溴吡唑污染,这二者可以通过分级重结晶从甲苯中移除。通过将锂化的TBDMS保

护的3-溴吡唑2中间体逐滴引入至过量的1,4-二碘丁烷中,以良好的产率完成了3的制备。

[0198] 通过一锅(one-pot)方式进行咪唑钠与3的 S_N2 反应和随后的使用氢化钠的甲硅烷基去保护,得到化合物4。

[0199] 通过在碱性条件下经由亲核芳族取代反应使4分别与低化学计量或化学计量的4,5-二氟酞腈反应,合成化合物5和6。经过六个步骤,在分别以33%和27%产率进行使用碘甲烷的甲基化和使用饱和 NH_4PF_6 溶液的阴离子复分解之后,得到目标带电TADF发射体XI和XII。初始碘盐的溶解性相比,在阴离子复分解之后,XI和XII在DCM中的溶解性大幅提高。

[0200] 借助循环伏安法,XI和XII二者均在MeCN溶液中展现出不可逆的氧化和可逆的氧化波。

[0201] 由于吸电子的氟原子的存在,XI的HOMO(-5.93eV)稍微低于XII的HOMO(-5.87eV)。XI的LUMO(-2.92eV)稍微高于XII的LUMO(-2.99eV),这归因于由降低XII中的LUMO的第二吡唑部分所赋予的增加的共轭。在其中XII的吸收曲线与在XI中相比稍微红移的吸收光谱中反应了这些结构-性质关系(参见图1)。

[0202] 在图1中,在298K,示出了XI(线A)和XII(线B)的在曝气的乙腈中的标准化吸收光谱。还示出了XI在脱气的乙腈(线A1)和薄膜(线A2)中的相应发射光谱。还示出了XII在脱气的乙腈(线B1)和薄膜(线B2)中的相应发射光谱。

[0203] XI和XII的电化学和发射数据总结在以下表1中。 λ_{em} 是最大发射的波长, Φ 是光致发光量子产率, τ_e 是荧光寿命, E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 是由循环伏安法得到的能级并且 ΔE 是差。

[0204] 表1. TADF-LEEC染料XI和XII的发射和电化学数据。

染料	发射			电化学		
	λ_{em} (nm) ^a	Φ (%) ^b	τ_e (ns) ^c	E_{HOMO}^e (eV)	E_{LUMO}^e (eV)	ΔE (eV)
XI	曝气的	556	1.4			
	脱气的	558	2.9			
			42.9			
			(83.4%),			
	薄膜	526	9.1 ^d			
XII			4580			
			(16.6%)			
	曝气的	574	2.1			
	脱气的	572	2.6			
			35.2			
XII			(80.6%),			
	薄膜	536	35.5 ^d			
			11700			
			(19.4%)			

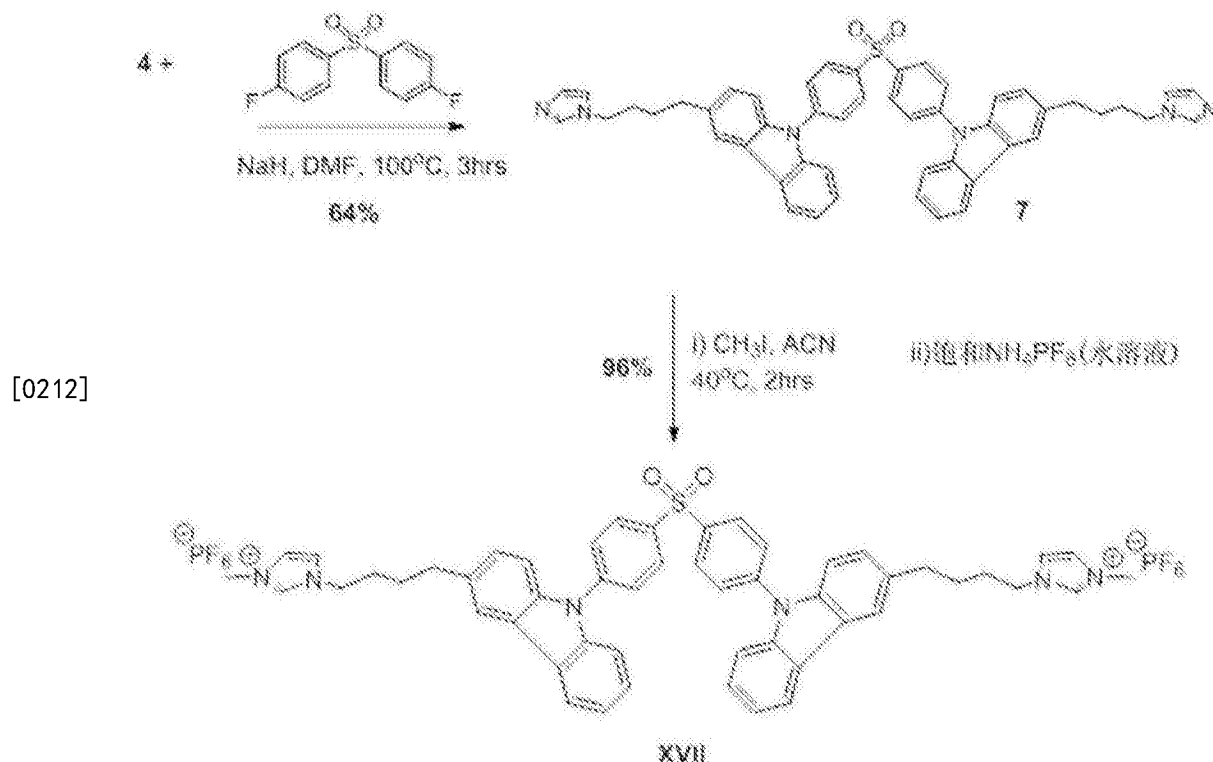
[0207] ^a在298K下测量; λ_{exc} : 360nm。 ^b用作参照的硫酸奎宁 (在298K下在1N H_2SO_4 中的 $\Phi_{\text{PL}} = 54.6\%$)。 λ_{exc} : 378nm。 ^d在298K下在环境空气中使用积分球测量。 ^e使用关系式 $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(E_{\text{pa},1}^{\text{ox}}/E_{\text{1/2}}^{\text{red}} + 4.8) \text{ eV}$ 计算HOMO和LUMO能量, 其中 $E_{\text{pa},1}^{\text{ox}}/E_{\text{1/2}}^{\text{red}}$ 分别是相对于Fc/Fc⁺提及的氧化和还原峰。

[0208] 对于在XI和XII二者中来说, 在MeCN溶液中和在薄固体膜中的发射是CT (电荷转移) 发射的宽的并且非结构化的特征; 激发和吸收光谱匹配, 表示高的纯度水平。与在薄膜中的发射相比, 在MeCN中的发射光谱分别红移约30-40nm。薄膜在不存在任何掺杂剂或其他添加剂的情况下由乙腈在膜中的溶液沉积。

[0209] 在溶液中, XI和XII二者的发射弱并且所观察到的寿命在纳秒范围内。在将样品脱气时, 存在很少光物理性质的变化, 表明在MeCN中, 在未观察到TADF的情况下XI和XII起荧光团的作用。这种可能归因于由溶剂引起的三线态的更强的稳定, 得到增加的 ΔE_{ST} 。通过比较, Adachi显示二咔唑基二氰基苯在甲苯溶液中通过TADF在473nm发射, 具有47%的光致发光量子产率, Φ_{PL} (参考文献1a)。在曝气条件下, 在纯净的膜中, XI和XII亮得多, 分别具有9.1和35.5%的 Φ_{PL} 值。重要的是, 现在观察到发射寿命的双指数衰减, 包括短分量和长毫秒分量二者, 即TADF发射的标志。

[0210] 式XVII的化合物的合成在以下方案2中示出并且遵循与方案1的途径类似的途径。

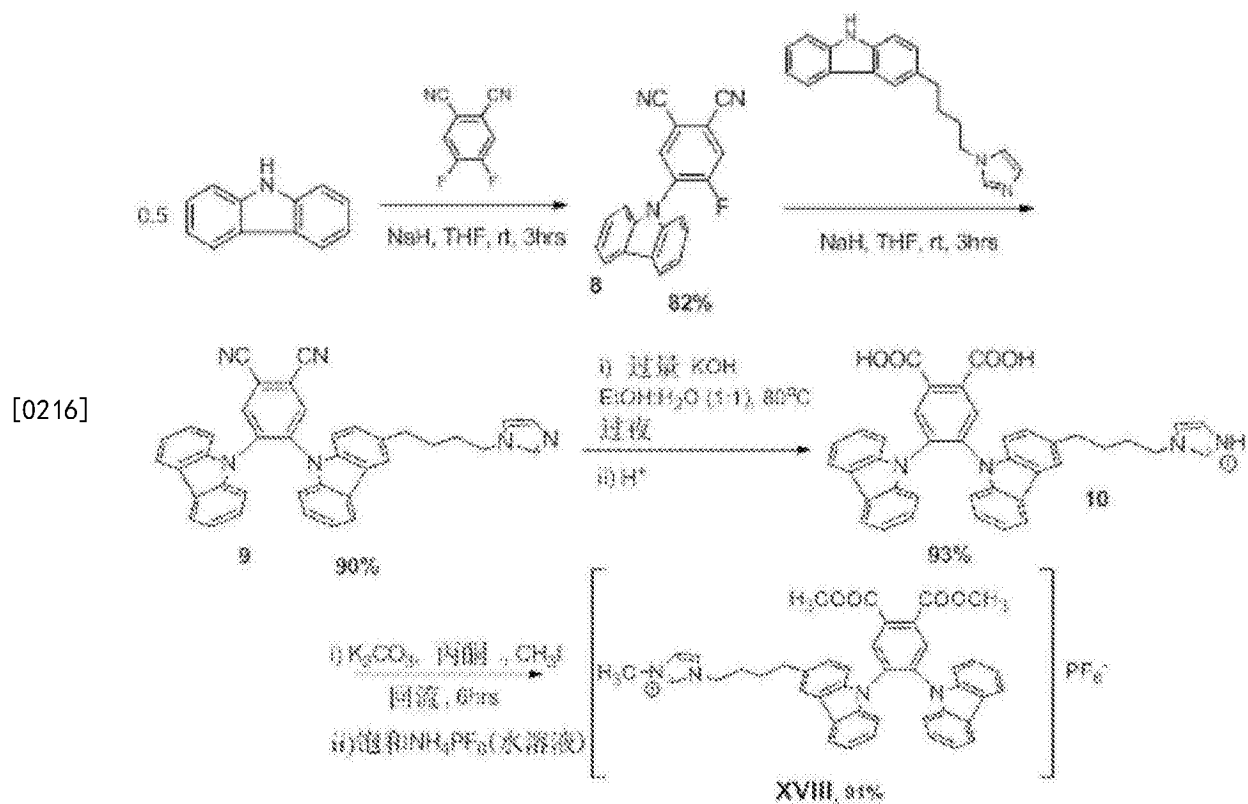
[0211] 来自以上方案1的化合物4与双(4-氟苯基)砜的反应得到中间体7, 其通过使用碘甲烷的甲基化和使用饱和 NH_4PF_6 溶液的阴离子复分解被转化为产物XVII。



[0213] 方案2

[0214] 式XVIII的化合物的合成在以下方案3中示出。

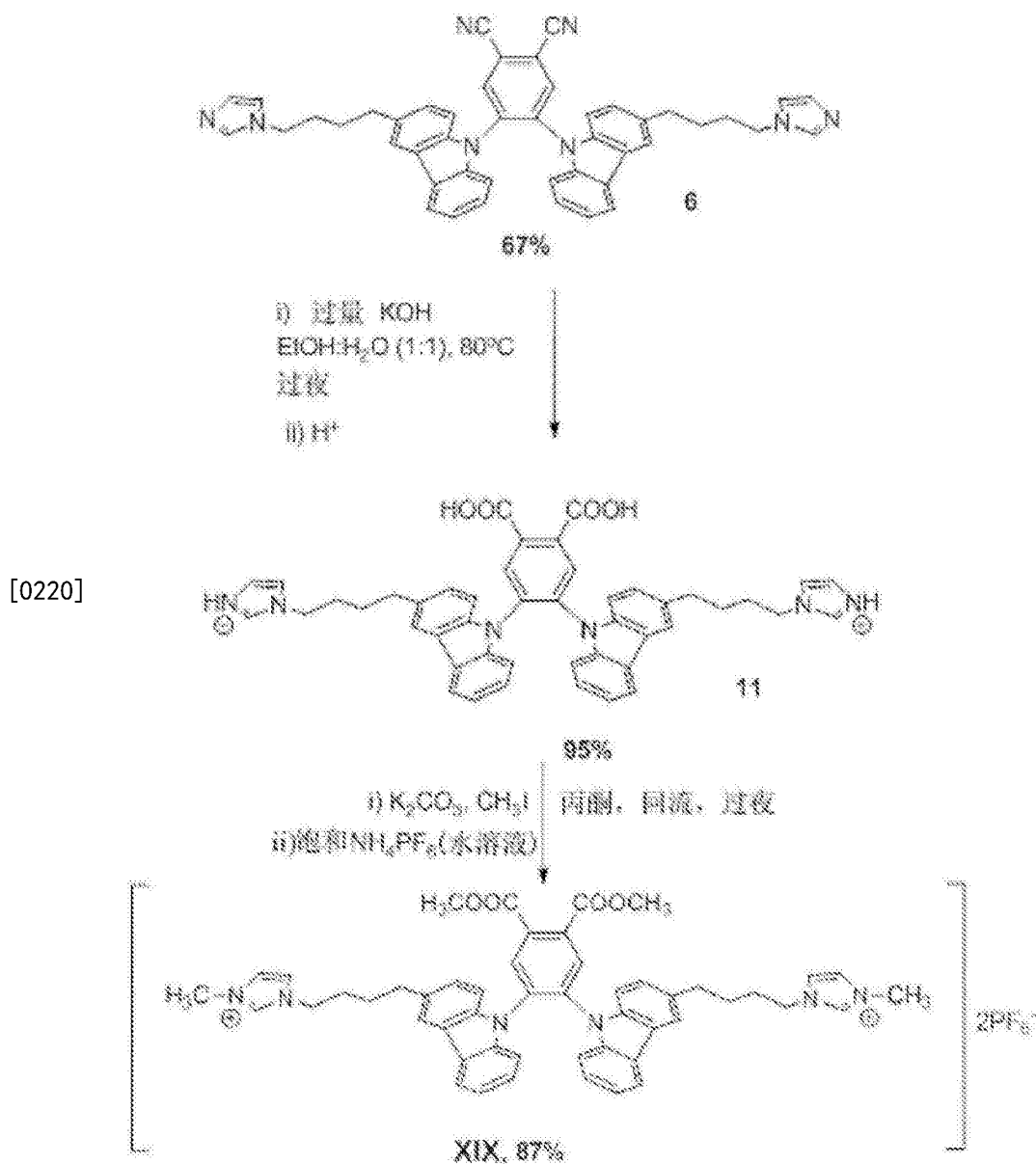
[0215] 0.5摩尔当量的咪唑与4,5-二氟酞腈的反应得到化合物8, 其之后与4反应得到中间体9。通过酸化, 腈官能团的水解得到二羧酸10。使用碘甲烷的甲基化和使用饱和 NH_4PF_6 溶液的阴离子复分解得到产物XVIII。



[0217] 方案3

[0218] 式XIX的化合物的合成在以下方案4中示出。

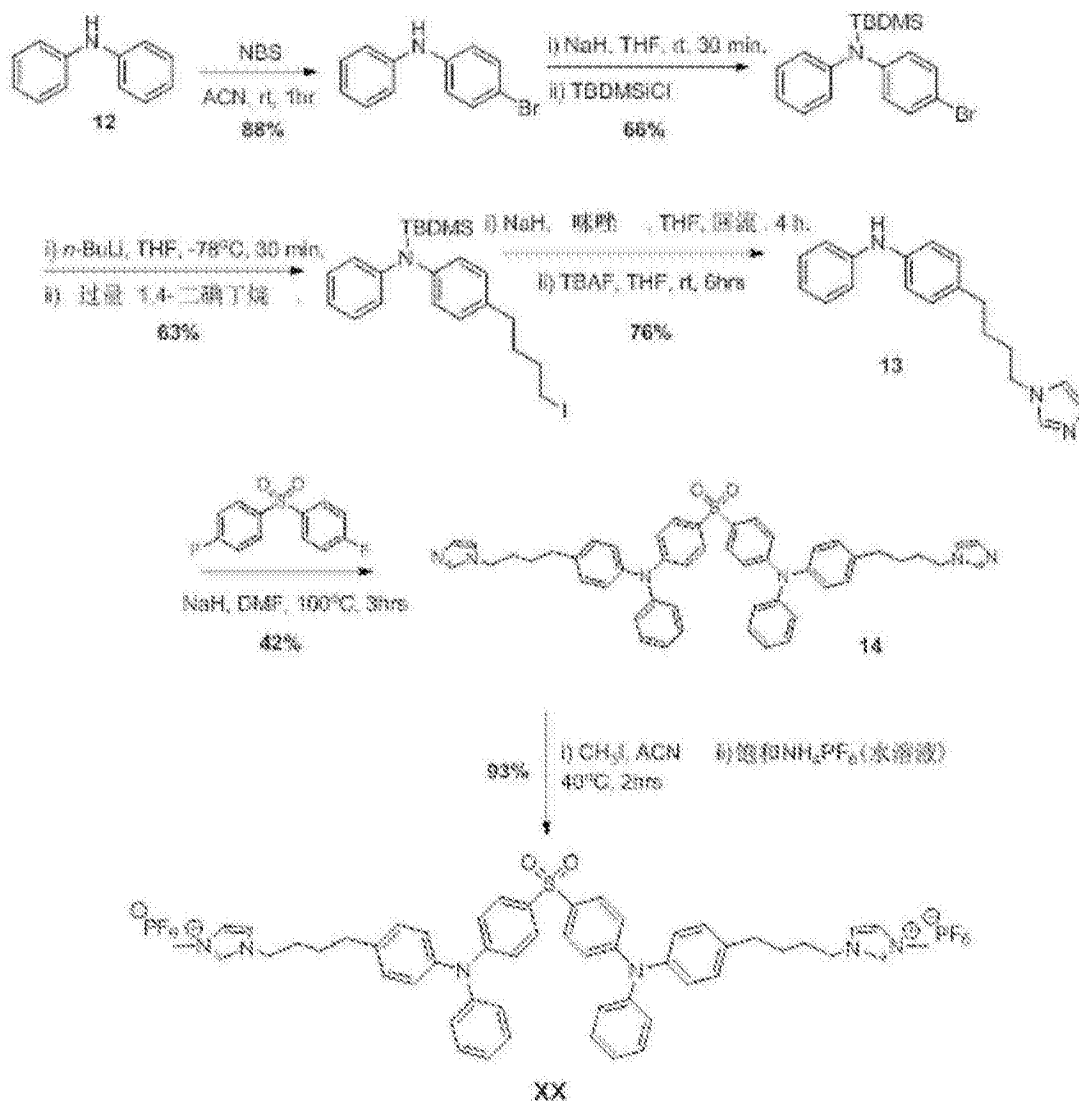
[0219] 通过酸化,以上方案1的化合物6的水解得到二羧酸11。使用碘甲烷的甲基化和使用饱和NH₄PF₆溶液的阴离子复分解得到产物XIX。



[0221] 方案4

[0222] 式XX的化合物的合成在以下方案5中示出。

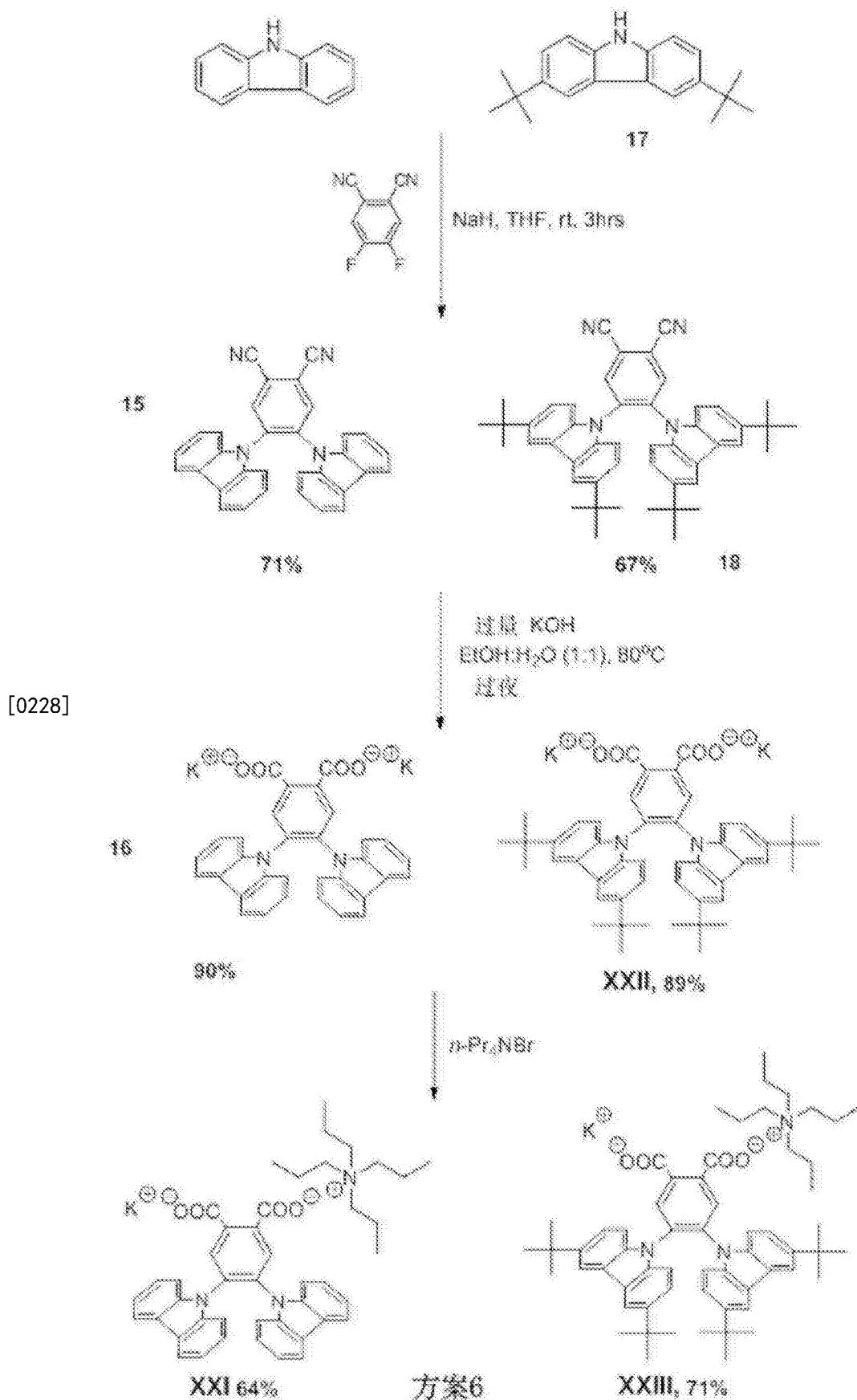
[0223] 二苯基胺12通过与对于以上方案1中咪唑所示出的途径类似的途径被转化为咪唑衍生物13。13与双(4-氟苯基)砷的反应得到中间体14。使用碘甲烷的甲基化和使用饱和 NH₄PF₆溶液的阴离子复分解得到产物XX。



[0225] 方案5

[0226] 式XXI、XXII和XXIII的化合物的合成在以下方案6中示出。

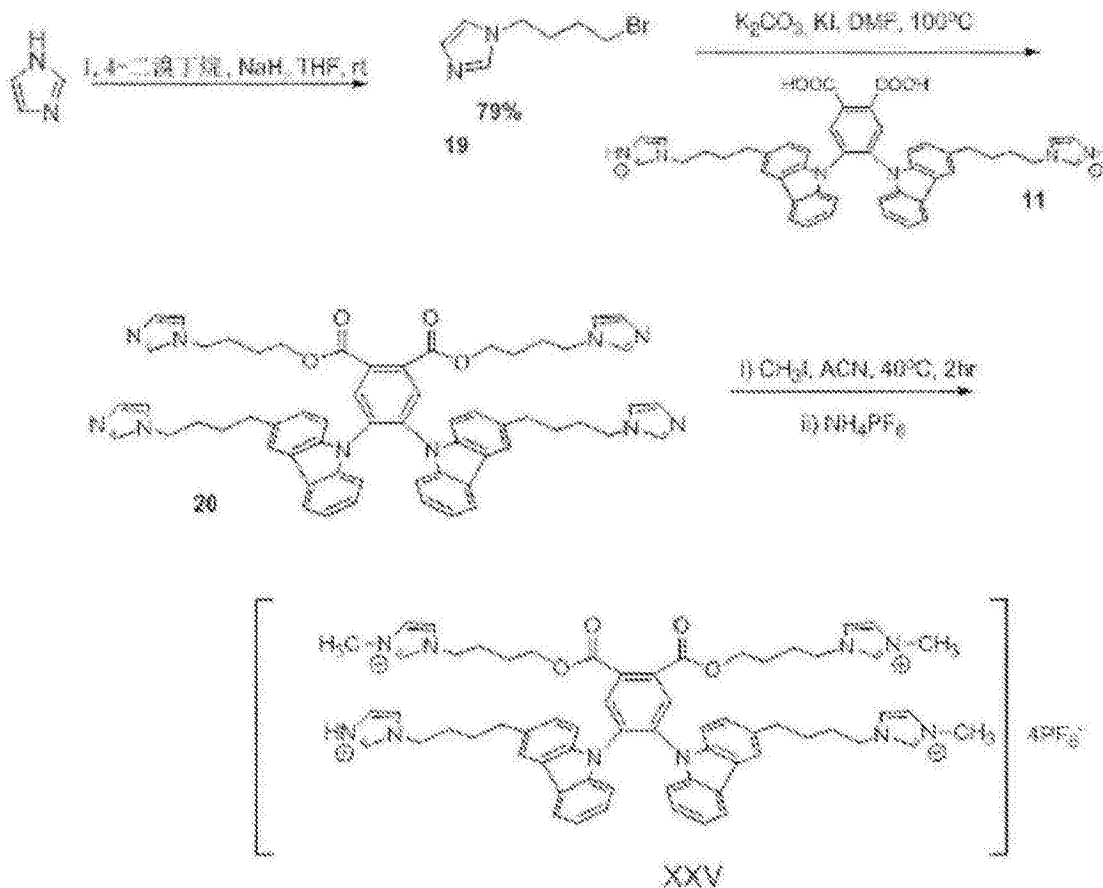
[0227] 咪唑与4,5-二氟酞菁的反应得到中间体15,其通过水解得到二羧酸的钾盐16。与n-Pr₄NBr的反应得到产物XXI。通过与4,5-二氟酞菁的反应,使用3,6-二叔丁基-9H-咪唑17的类似方法得到中间体18。水解得到二羧酸XXII的钾盐。通过与n-Pr₄NBr的反应进行向产物XXIII的转化。



[0229] 式XXV的化合物的合成在以下方案7中示出。

[0230] 咪唑与1,4-二溴丁烷的反应得到19,其通过与11 (参见方案4) 的反应得到二酯20。

[0231] 使用碘甲烷的甲基化和使用饱和 NH_4PF_6 溶液的阴离子复分解得到产物XXV。



[0233] 方案7

[0234] TADF-LEEC染料XIII至XXIV的发射和电化学数据在以下表2中示出。

[0235] 表2

化合物	溶液 ^a			掺杂膜 ^b		电化学 ^c (eV)
	λ_{em} ^c (nm)	Φ_{PL} ^d (%)	τ_{e} (ns)	λ_{em} (nm)	Φ_{PL} (%)	
XVII	439 (81)	45.5 (30.2)	11.5, 821	440 (78)	44.1 (46.1)	HOMO: -5.65 LUMO: -2.08 ΔE : 3.57
XX	447 (81)	46.7 (45.0)	6.7, 684	416 (70)	49.3 (48.3)	N/A
XVIII	509 (120)	22.1 (18.2)	21.0, 2490	462 (109)	50.6 (37.4)	HOMO: -5.88 LUMO: -2.66 ΔE : 3.22
XIX	515 (126)	19.5 (12.7)	17.7, 1770	494 (122)	35.8 (32.1)	HOMO: -5.91 LUMO: -2.65 ΔE : 3.26

[0237]

XXIV	N/A					
XXI	441 (86)	51.4 (41.2)	16.6, 600	424 (90)	16.5 (19.5)	HOMO: -5.74 LUMO: N/A ΔE: N/A
XXII	455 (125)	33.6 (11.5)	17.0, 4470	462 (111)	40.4 (36.5)	HOMO: -5.85 LUMO: N/A ΔE: N/A
XXIII	465 (96)	32.8 (27.8)	19.0, 1420	430 (96)	29.0 (23.7)	HOMO: -5.93 LUMO: N/A ΔE: N/A

[0238] ^a·在DCM中在298K下。^b·掺杂有PMMA (10重量%) 并且被旋涂。^c·根据被脱气的溶液报告的发射最大值和半高全宽 (FWHM)。FWHM在括号中。^d·使用在H₂SO₄ (水溶液) 中的0.5M硫酸奎宁作为参照 (PLQY: 54.6%)。所提及的值是在通过五个冷冻-泵送-解冻循环制备的脱气的溶液中。括号中的值是针对通过用空气起泡5分钟制备的曝气的溶液。^e·在以0.1M[nBu₄N]PF₆作为支持电解质和Fc/Fc⁺作为内部参照的MeCN中。利用关系式 $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(E_{\text{pa,1}}^{\text{ox}}/E_{\text{pc,1}}^{\text{red}} + 4.8) \text{ eV}$ 计算HOMO和LUMO能量, 其中 $E_{\text{pa}}^{\text{ox}}$ 和 $E_{\text{pc}}^{\text{red}}$ 分别是阳极和阴极峰电势。 $\Delta E = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ 。N/A=不可用。

[0239] LEEC的制造

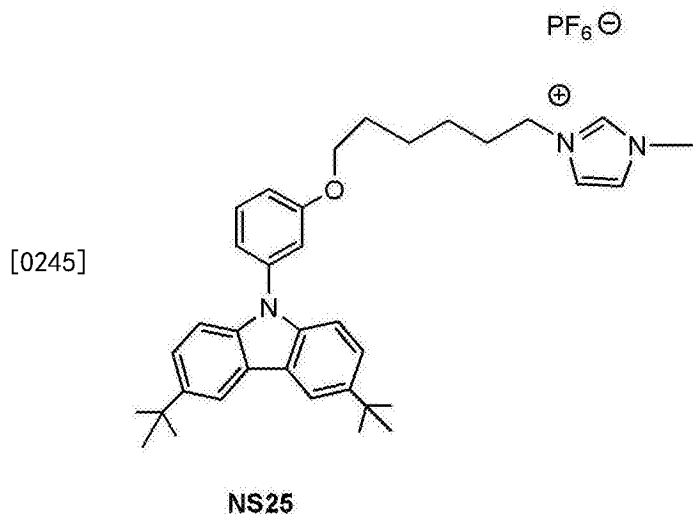
[0240] 本发明的化合物可以在LEEC的制造中使用。

[0241] 通常, 在图案化的氧化铟锡 (ITO) 涂布的玻璃基板的顶部上制备LEEC。在发射层沉积之前, 涂布80nm的PEDOT:PSS从而增加电池的再现性。

[0242] 对于XII来说, 通过旋涂由单独的发射化合物组成的或由以4:1的摩尔比添加离子液体 (IL) 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐[Bmim][PF₆]的发射化合物组成的乙腈溶液制备发射层 (100nm)。在发光层沉积之后, 将器件转移至惰性气氛手套箱中。为了完成器件, 将充当顶部电极的70nm铝层在集成在惰性气氛手套箱中的高真空室中热蒸发。

[0243] 对于XI来说, 采用主客基质, 因为当在原始 (无添加剂) 固体膜层中时, 盐不产生光。用离子主体旋涂产生功能性LEEC。

[0244] 化合物XI被成功制造为具有在EP2733188 (其通过引用结合在本文中) 中描述的已知离子主体NS25的基质中制备的化合物的LEEC。



[0246] 为了确定LEEC的性能, 使用块波 (block-wave) 脉冲电流驱动法 (1000Hz和工作循

环的50%)以10、25和50Am⁻²的不同平均电流密度运行器件。相对于恒定电压方式,选择这种运行方式,因为其减少了开启时间并且引起相对于时间的更加持续性的行为。

[0247] 对于使用XII和XII:[Bmim][PF₆]4:1混合物作为用于发光层的一种或多种组分的LEEC,在图2中描绘了亮度和平均电压。

[0248] 图2a示出了使用XII:[Bmim][PF₆]4:1混合物作为发光层的LEEC的相对于时间的亮度。在插入图表上示出了相对于时间的平均电压。图2b示出了仅使用XII作为发光层的LEEC的类似的图。

[0249] 如在图2a和2b上示出的,采用不同的平均电流密度:-50Am⁻²显示为线A,25Am⁻²显示为线B并且10Am⁻²显示为线C。

[0250] 所研究的不同器件的结果总结在以下表3中。首先,对于两种LEEC来说,所施加的平均电压经过第一秒迅速降低。与驱动电压的降低的同时,观察到亮度的增加。这达到最大值并且之后随时间缓慢降低。

[0251] 这对于LEEC来说是典型的,因为电子和空穴的注入势垒(injection barrier)由于离子向电极界面的迁移和随后的掺杂区域的形成而降低。注入势垒的降低导致降低的驱动电压以维持设定的电流密度。在增加运行时间的情况下,掺杂区域扩大,导致缓慢增加的激子猝灭,以及作为结果的(非永久性)亮度降低。

[0252] 表3.LEEC器件的性能:以1000Hz的频率和工作循环50%在不同电流密度下用块波脉冲电流偏置的ITO/PEDOT:PSS/XII/Al和ITO/PEDOT:PSS/XII:[Bmim][PF₆]4:1/Al。

LEEC	电致发光			光致发光	
	平均电流密度(A·m ⁻²)	Lum _{最大} (cd·m ⁻²) ^a	PCE _{最大} (lm·W ⁻¹) ^b	EQE最大(%) ^c	PLQY(%)
[0253] 仅 XII	10	13	0.7	0.39	
	25	24	0.4	0.29	16.2
	50	26	0.2	0.16	
XII:[Bmim][PF ₆]	25	10	0.2	0.12	20.7
	50	17	0.1	0.1	

[0254] 该表示出了两种测试的LEEC的亮度(Lum_{最大})、功率转换效率(PCE_{最大})、外量子效率(EQE_{最大})和光致发光量子产率(PLQY)。

[0255] 在图2中,清楚地看到亮度随着降低的电流密度而降低,尽管这种关系远非线性的。对于离子过渡金属配合物系LEC已经观察到类似的行为。这种作用归因于由电荷载流子、激发态的降低之一或二者引起的降低所导致的激子猝灭。因为器件在固定的平均电流密度下运行,所以器件的效率与亮度成正比。在电流密度降低为五分之一的情况下,仅XII(无离子液体)的器件的亮度仅从大约26降低至13cd m⁻²。因此,在0.39%的外部量子效率(EQE)的情况下,器件功率效率大幅增加至0.7lm W⁻¹(假定郎伯发射(Lambertian emission))。

[0256] 这些LEEC的电致发光(EL)光谱与图1的光致发光光谱类似。所有电池从活性区域

中均匀地发射。非结构化绿色发光的光谱特征以538nm为中心(CIE坐标:0.35,0.57)。

[0257] 参考文献-以下参考文献通过引用完全结合在本文中。

[0258] 1. (a) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* 2012, 492, 234; (b) Nakanotani, H.; Higuchi, T.; Furukawa, T.; Masui, K.; Morimoto, K.; Numata, M.; Tanaka, H.; Sagara, Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Nat Commun* 2014, 5, 4016; (c) Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *J Am Chem Soc* 2012, 134, 14706; (d) Zhang, Q.; Li, B.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. *Nature Photonics* 2014, 8, 326.

[0259] 2. Reineke, S. *Nature Photonics* 2014, 8, 269.

[0260] 3. a) Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Yang, Y. S.; Zhang, Q.; Adachi, C. *Angew Chem Int Ed Engl* 2014, 53, 6402; (b) Mehes, G.; Nomura, H.; Zhang, Q.; Nakagawa, T.; Adachi, C. *Angew Chem Int Ed Engl* 2012, 51, 11311.

[0261] 4. (a) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 8178; (b) Hu, T.; He, L.; Duan, L.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 4206.

[0262] 5. Pertegás, A.; Tordera, D.; Serrano-Pérez, J. J.; Ortí, E.; Bolink, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 18008.

[0263] 6. Tao, Ye; et al; *Advanced Materials*; 2014, Thermally Activated delayed fluorescence materials towards the Breakthrough of Organoelectronics, 17 September 2014.

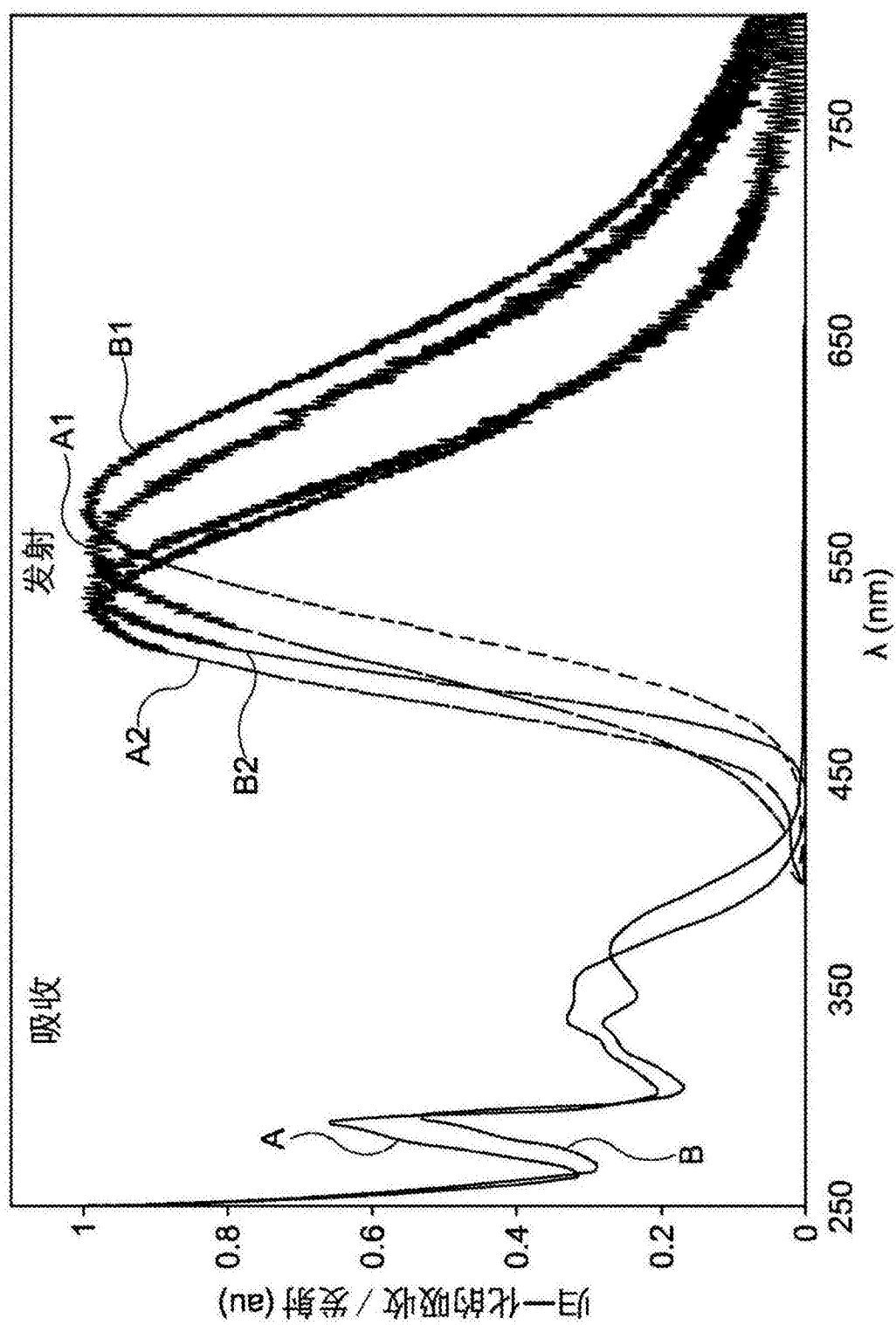


图1

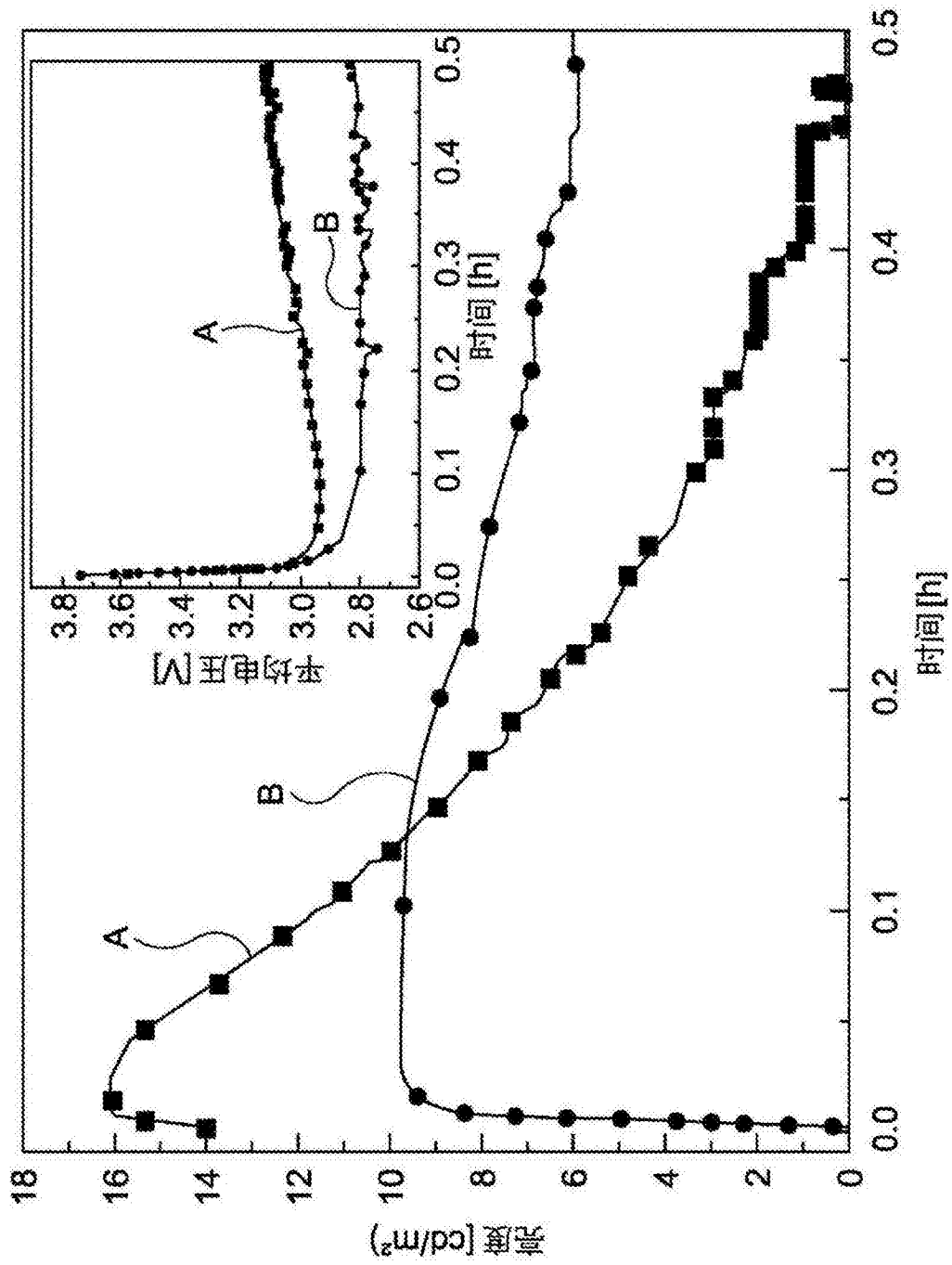


图2a

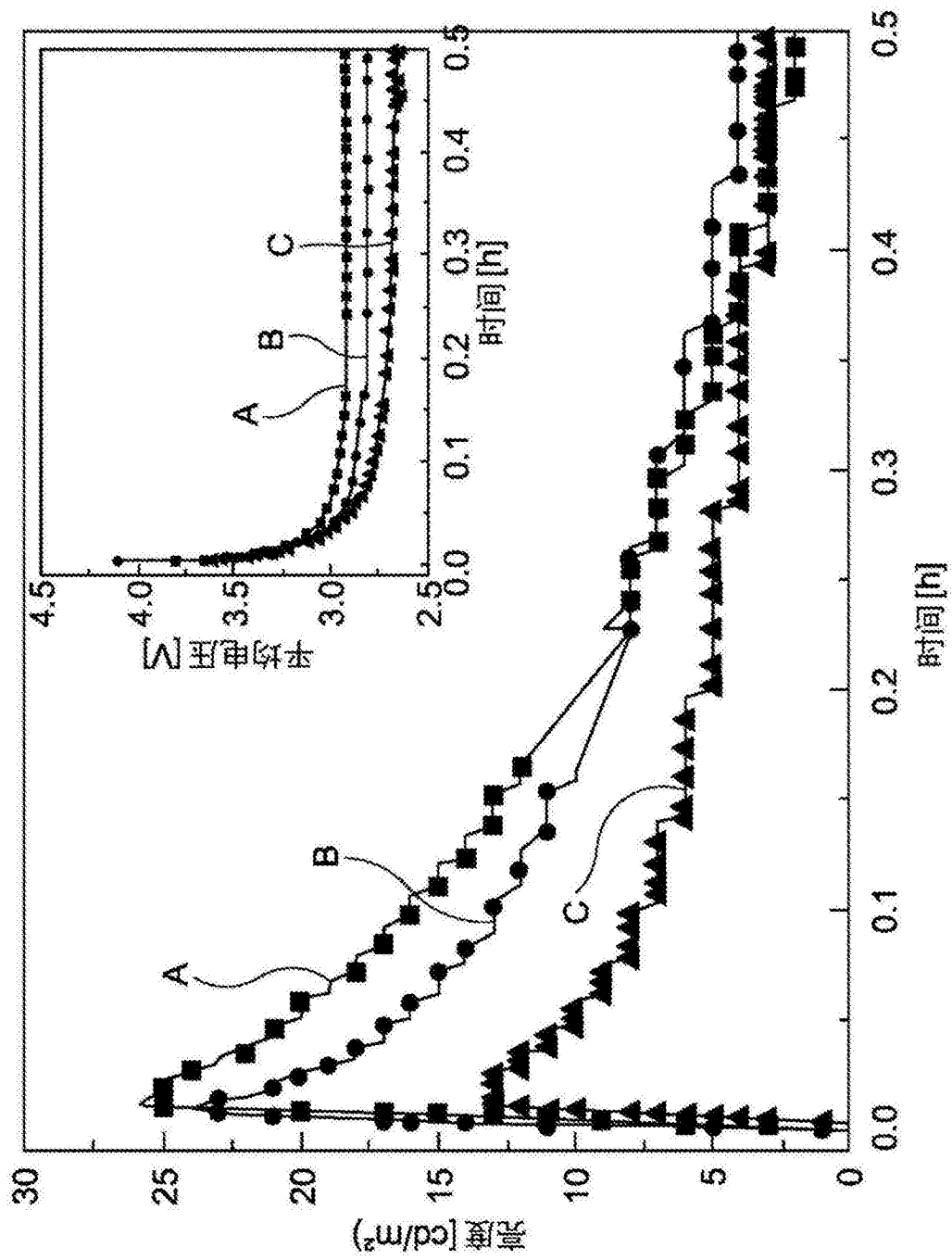


图2b

专利名称(译)	发光电化学电池和化合物		
公开(公告)号	CN107278335A	公开(公告)日	2017-10-20
申请号	CN201580077055.5	申请日	2015-12-29
[标]申请(专利权)人(译)	圣安德鲁斯大学		
申请(专利权)人(译)	圣安德鲁斯大学董事会		
当前申请(专利权)人(译)	圣安德鲁斯大学董事会		
[标]发明人	伊莱齐斯曼科尔曼 黄彦		
发明人	伊莱·齐斯曼-科尔曼 黄彦		
IPC分类号	H01L51/50 C07D403/14 C07D233/61 C07D209/86 C09K11/06		
CPC分类号	C07D209/86 C07D233/61 C07D403/14 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1044 H01L51/0051 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5032 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C07C211/06 C09K2211/1018 H01L51/0061 H01L51/5012		
代理人(译)	李新红		
优先权	2014023289 2014-12-29 GB 2015007337 2015-04-29 GB		
其他公开文献	CN107278335B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明描述了带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种。发光电化学电池(LEEC)包含如下作为发射体材料：带电有机热活化延迟荧光(TADF)物种和足够的用于平衡在所述带电有机热活化延迟荧光物种上的所述电荷的抗衡离子。本发明还公开了含有所述TADF物种的OLEDs。

