



(21) 申請案號：102143834

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 29 日

(51) Int. Cl. : C07F9/6571 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2012/12/21 美國

61/740,903

(71) 申請人：陶氏全球科技有限責任公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
美國(72) 發明人：斯賓塞 連恩 P SPENCER, LIAM P. (CA)；戴佛瑞 大衛 D DEVORE, DAVID D.
(US)；佛洛賽 羅伯特 D FROESE, ROBERT D. (US)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

CN 102827409A

JP 2012-153753A

WO 2008/063583A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 28 頁

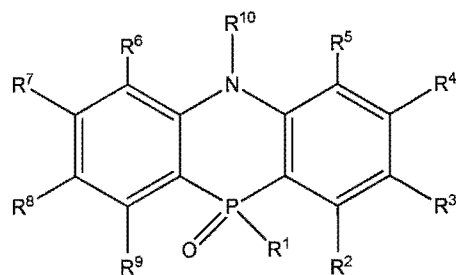
(54) 名稱

用於有機發光二極體之組成物

COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTRONIC DEVICES

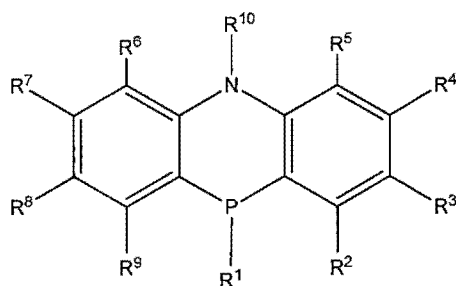
(57) 摘要

本發明提供一種用於有機發光二極體之組成物，其包含至少一種選自於下列的化合物：A)



(式A)，

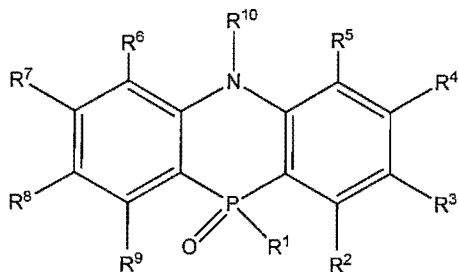
其中對式 A 來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9 及 R10 每個各自獨立地係烴或經取代的烴；及其中 2 或更多個選自於 R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9 及 R10 的 R 基團可選擇性形成一或多個環結構；B)



(式B)，

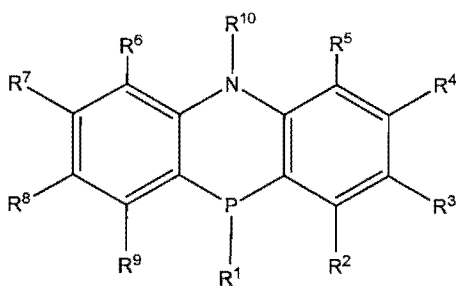
其中對式 B 來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9 及 R10 每個各自獨立地係煙或經取代的煙；及其中 2 或更多個選自於 R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9 及 R10 的 R 基可選擇性形成一或多個環結構；或 C) 其組合。

The invention provides a composition for organic electronic devices, comprising at least one compound selected from the following: A)



(Formula A),

wherein, for Formula A, the R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10 are each, independently, a hydrocarbon, or a substituted hydrocarbon; and wherein, optionally, 2 or more R groups, selected from R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10, may form one or more ring structures; B)



(Formula B),

wherein, for Formula B, the R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10 are each, independently, a hydrocarbon, or a substituted hydrocarbon; and wherein, optionally, 2 or more R groups, selected from R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10, may form one or more ring structures; or C) a combination thereof.



發明摘要

※ 申請案號：102143834

※ 申請日：102-11-29

※ IPC 分類：C07F⁹/6571 (2006.01)

C09K¹¹/06 (2006.01)

H01L⁵/50 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

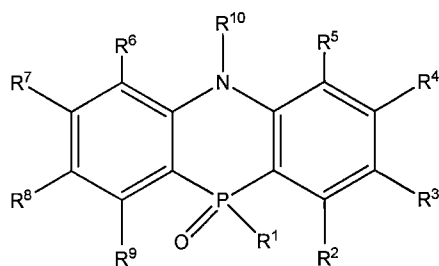
用於有機發光二極體之組成物

COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTRONIC DEVICES

【中文】

本發明提供一種用於有機發光二極體之組成物，其包含至少一種選自於下列的化合物：

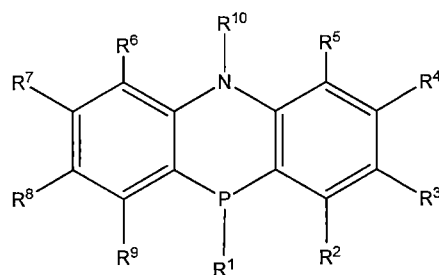
A)



(式A)，

其中對式A來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係氫或經取代的氫；及其中2或更多個選自於R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10的R基團可選擇性形成一或多個環結構；

B)



(式B)，

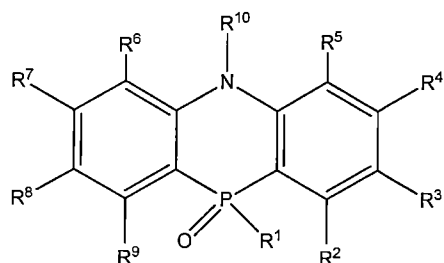
其中對式B來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係氫或經取代的氫；及其中2或更多個選自於R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10的R基可選擇性形成一或多個環結構；或

C)其組合。

【英文】

The invention provides a composition for organic electronic devices, comprising at least one compound selected from the following:

A)

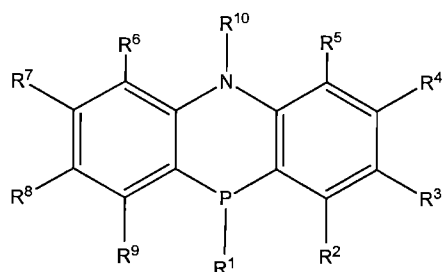


(Formula A),

wherein, for Formula A, the R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10 are each, independently, a hydrocarbon, or a substituted hydrocarbon; and

wherein, optionally, 2 or more R groups, selected from R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10, may form one or more ring structures;

B)



(Formula B),

wherein, for Formula B, the R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10 are each, independently, a hydrocarbon, or a substituted hydrocarbon; and

wherein, optionally, 2 or more R groups, selected from R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 and R10, may form one or more ring structures; or

C) a combination thereof.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。（無）

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於有機發光二極體之組成物

COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTRONIC DEVICES

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係關於一種啡磷嗪化合物。

【先前技術】

發明背景

[0002]有機發光元件(OLED)係一種使用包含有機芳香族化合物的膜堆疊作為電致發光層的顯示裝置。此等化合物通常分類成電致發光材料及電荷傳輸材料。對此電致發光及電荷傳輸化合物所要求的數種性質包括在固態中之高螢光量子產率、高電子及電洞遷移率、在真空中蒸氣沈積期間之化學穩定性、及形成安定膜的能力。

[0003]OLED的共同問題包括快速老化/壽命短、不合意地高的操作電壓或不足的效率。發現出用於有機發光二極體(OLED)的電子傳輸層(ETL)及電洞傳輸層(HTL)之新型材料已經係改良元件性能及生命週期的目標。在HTL層的情況中，技藝技術的狀態係使用三芳基胺基底材料，其滿足許多現在的螢光及磷光OLED設計。在磷光OLED設計中，對藍色磷光OLED之大量製造來說，仍然存在有元件效率、生命週期及明亮度的問題。因此，對擁有相對於現在

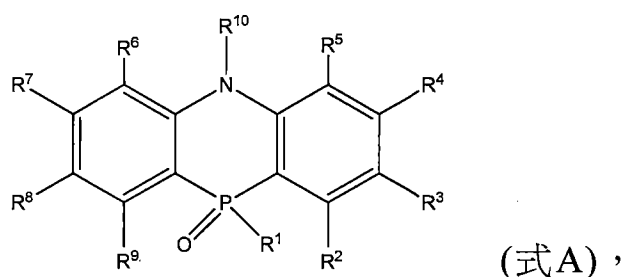
技術提高的性質之電洞傳輸層有需求。再者，對將電荷較快傳輸至發射層且能夠具有長持續性及高效率元件的電洞傳輸材料有需求。這些需求及其它已經由下列發明滿足。

【發明內容】

發明概要

[0004]本發明提供一種包含至少一種選自於下列的化合物之組成物：

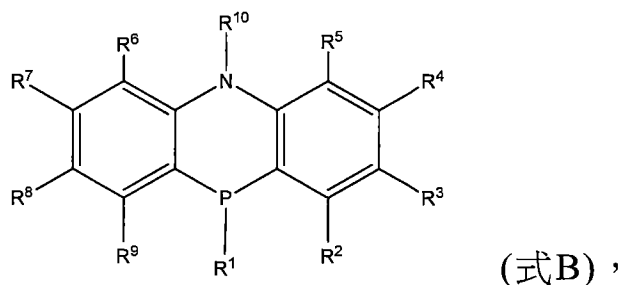
A)



其中對式A來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係烴或經取代的烴；及

其中2或更多個選自於R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10的R基團可選擇性形成一或多個環結構；

B)



其中對式B來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係烴或經取代的烴；及

其中2或更多個選自於R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、

R9及R10的R基團可選擇性形成一或多個環結構；或

C)其組合。

【圖式簡單說明】

(無)

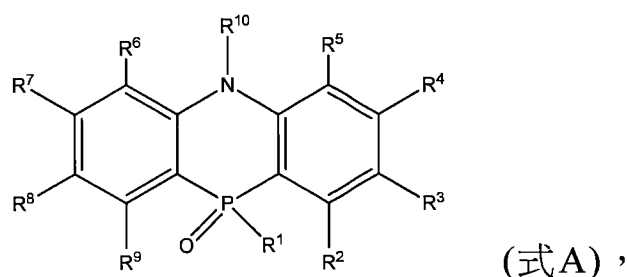
【實施方式】

詳細說明

[0005]已經發現以中心啡磷嗪核心為主的新型分子族群。此分子可透過下列調整：1)調整在磷中心處或在沿著啡磷嗪核心的位置處之有機基團；及2)該磷中心的氧化狀態。這些衍生物的計算模型建議含有這些化合物的電荷傳輸層擁有較高的三重態，同時維持想要的HOMO及LUMO能階。再者，在R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及R¹⁰位置處的芳基胺取代讓穿越這些取代基所座落的苯環之HOMO軌域未定域化。結果，在OLED元件中所形成的激子應該係良好侷限至該發射層，及允許改良元件明亮度、生命週期及效率。

[0006]如上述討論，本發明提供一種組成物，其包含至少一種選自於下列的化合物：

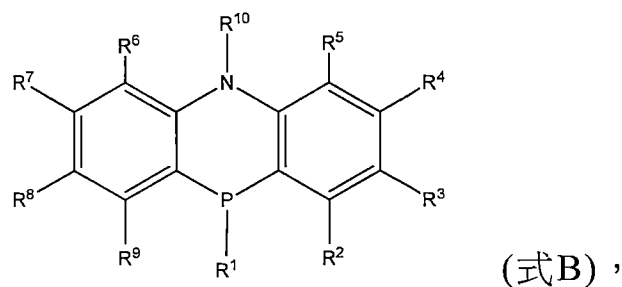
A)



其中對式A來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、

R9及R10每個各自獨立地係烴(包括H)或經取代的烴；及其中2或更多個選自於R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10的R基團可選擇性形成一或多個環結構；

B)



其中對式B來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係烴(包括H)或經取代的烴；及其中2或更多個選自於R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10的R基團可選擇性形成一或多個環結構；或

C)其組合。

[0007]本發明的組成物可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0008]如於本文中所使用， $R1=R^1$ 、 $R2=R^2$ 、 $R3=R^3$ 等等。

在一個具體實例中，對式A來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係烴或經取代的烴；及

對式B來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係烴或經取代的烴。

[0009]在一個具體實例中，對式A來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係氫、烷基、經取代的烷基、芳基、經取代的芳基、雜芳基或經取

代的雜芳基；及

其中對式B來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係氫、烷基、經取代的烷基、芳基、經取代的芳基、雜芳基或經取代的雜芳基。

[0010]在一個具體實例中，對式A來說，R2、R4、R5、R6、R7及R9每個係氫；及對式B來說，R2、R4、R5、R6、R7及R9每個係氫。

[0011]在一個具體實例中，對式A來說，R3及R8每個各自獨立地係烷基，及進一步係C1-C8烷基，及進一步係C1-C4烷基，及進一步係乙基或甲基；及對式B來說，R3及R8每個各自獨立地係烷基，及進一步係C1-C8烷基，及進一步係C1-C4烷基，及進一步係乙基或甲基。

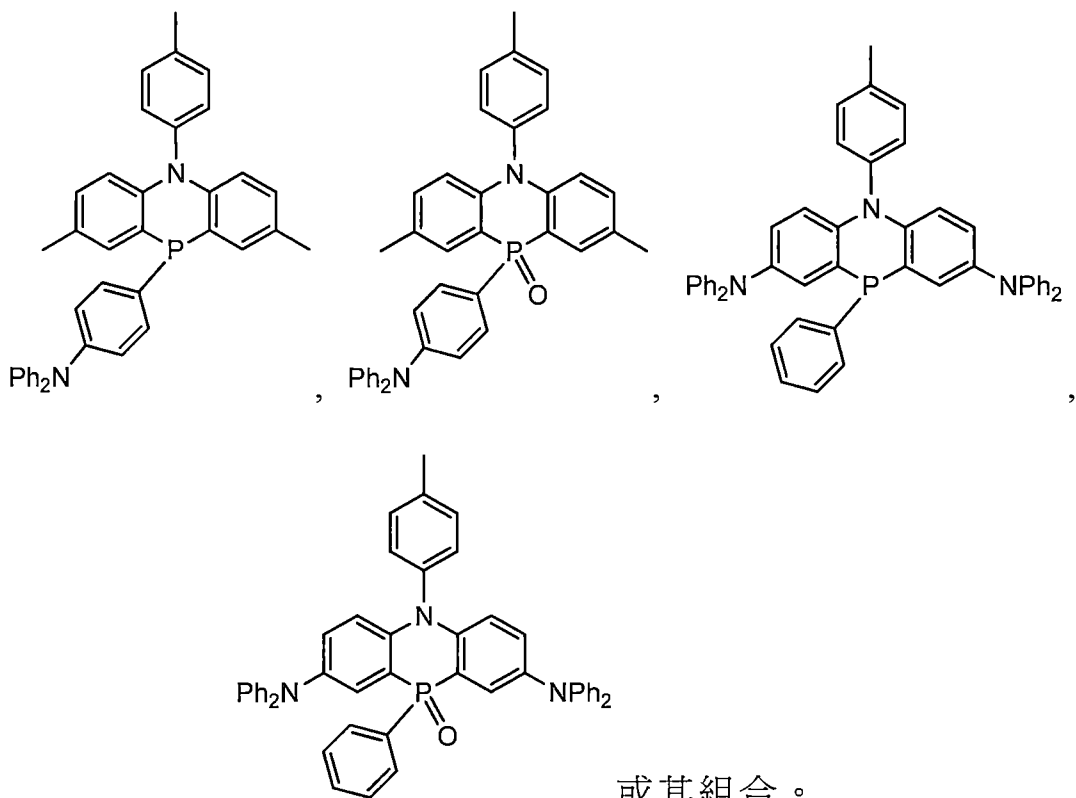
[0012]在一個具體實例中，對式A來說，R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10之至少一個係芳基胺；及對式B來說，R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10之至少一個係芳基胺。

[0013]在一個具體實例中，對式A來說，R1包含至少六個碳原子；及其中對式B來說，R1包含至少六個碳原子。

[0014]在一個具體實例中，對式A來說，R10包含至少六個碳原子；及其中對式B來說，R10包含至少六個碳原子。

[0015]在一個具體實例中，該組成物包含式A之化合物及式B之化合物。

[0016]在一個具體實例中，該至少一種化合物係選自於下列：



[0017] 在一個具體實例中，該至少一種化合物係選自於式A。

[0018] 在一個具體實例中，對式A來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係經或經取代的經。

[0019] 在一個具體實例中，對式A來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係氫、烷基、經取代的烷基、芳基、經取代的芳基、雜芳基或經取代的雜芳基。

[0020] 在一個具體實例中，對式A來說，R2、R4、R5、R6、R7及R9每個係氫。

[0021] 在一個具體實例中，對式A來說，R3及R8每個各自獨立地係烷基，及進一步係C1-C8烷基，及進一步係

C1-C4烷基，及進一步係乙基或甲基。

[0022] 在一個具體實例中，對式A來說，R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10之至少一個係芳基胺。

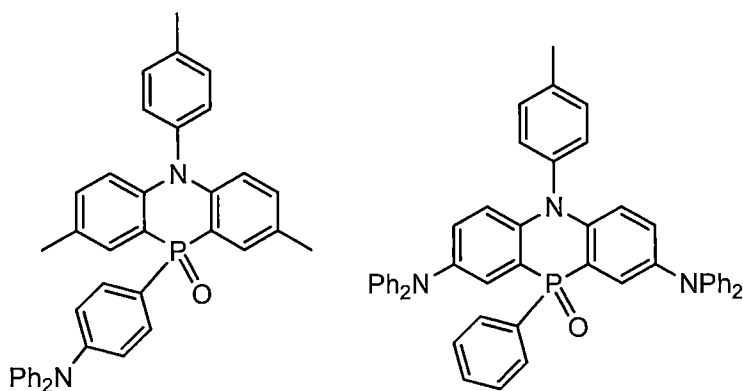
[0023] 在一個具體實例中，對式A來說，R1包含至少六個碳原子。

[0024] 在一個具體實例中，對式A來說，R1進一步包含至少一個氧原子或至少一個氮原子。

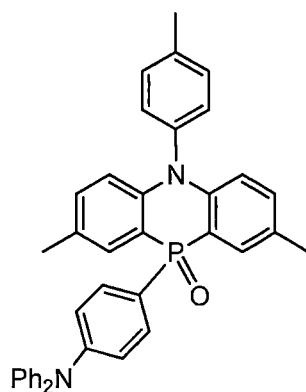
[0025] 在一個具體實例中，對式A來說，R1進一步包含至少12個碳原子。

[0026] 在一個具體實例中，對式A來說，R10包含至少六個碳原子。

[0027] 在一個具體實例中，該至少一種化合物係選自於下列：



[0028] 在一個具體實例中，該至少一種化合物係下列：



[0029] 該式A之化合物可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0030] 在一個具體實例中，該至少一種化合物係選自於式B。

[0031] 在一個具體實例中，對式B來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係經或經取代的經。

[0032] 在一個具體實例中，對式B來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係氫、烷基、經取代的烷基、芳基、經取代的芳基、雜芳基或經取代的雜芳基。

[0033] 在一個具體實例中，對式B來說，R2、R4、R5、R6、R7及R9每個係氫。

[0034] 在一個具體實例中，對式B來說，R3及R8每個各自獨立地係烷基，及進一步係C1-C8烷基，及進一步係C1-C4烷基，進一步係乙基或甲基。

[0035] 在一個具體實例中，對式B來說，R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10之至少一個係芳基胺。

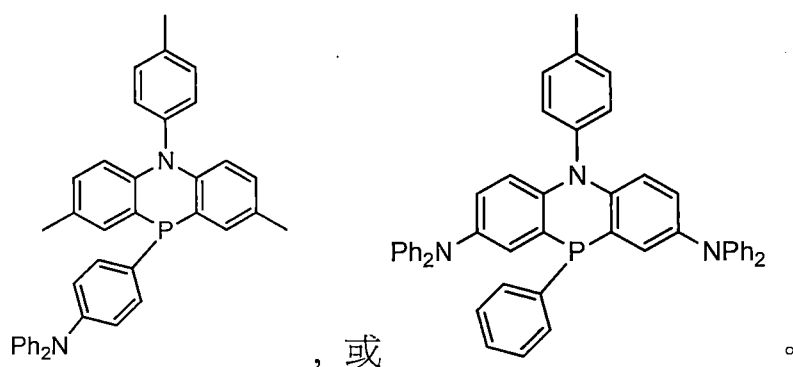
[0036] 在一個具體實例中，對式B來說，R1包含至少六個碳原子。

[0037] 在一個具體實例中，對式B來說，R1進一步包含至少一個氧原子或至少一個氮原子。

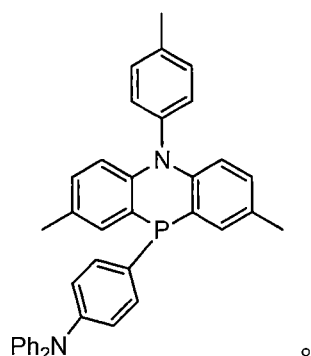
[0038] 在一個具體實例中，對式B來說，R1進一步包含至少12個碳原子。

[0039] 在一個具體實例中，對式B來說，R10包含至少六個碳原子。

[0040] 在一個具體實例中，該至少一種化合物係選自於下列：



[0041] 在一個具體實例中，該至少一種化合物係下列：



[0042] 該式B之化合物可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0043] 在一個具體實例中，該至少一種化合物具有分子

量大於或等於400克/莫耳，進一步大於或等於500克/莫耳。

[0044]在一個具體實例中，該至少一種化合物具有分子量大於或等於600克/莫耳，進一步大於或等於700克/莫耳。

[0045]在一個具體實例中，該至少一種化合物具有HOMO能階係-4.7電子伏特至-5.6電子伏特。

[0046]在一個具體實例中，該至少一種化合物具有LUMO能階係-1.0電子伏特至-3.0電子伏特。

[0047]在一個具體實例中，該至少一種化合物具有三重態能階係2.00電子伏特至4.00電子伏特。

[0048]在一個具體實例中，該至少一種化合物具有昇華溫度大於或等於200°C。

[0049]在一個具體實例中，該至少一種化合物包含一或多個氬原子。

[0050]本發明的化合物可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0051]在一個具體實例中，該組成物進一步包含金屬快得寧(quinolate)。在進一步具體實例中，該金屬快得寧係鋰快得寧。

[0052]在一個具體實例中，該組成物包含10至90重量百分比，進一步係10至70重量百分比的金屬快得寧，以該組成物的重量為基準。在進一步具體實例中，該組成物包含10至50重量百分比的金屬快得寧，以該組成物的重量為基準。在進一步具體實例中，該組成物包含20至50重量百分比的金屬快得寧，以該組成物的重量為基準。

[0053]在一個具體實例中，該組成物包含10至90重量百分比，進一步10至70重量百分比的鋰快得寧，以該組成物的重量為基準。在進一步具體實例中，該組成物包含10至50重量百分比的鋰快得寧，以該組成物的重量為基準。在進一步具體實例中，該組成物包含20至50重量百分比的鋰快得寧，以該組成物的重量為基準。

[0054]本發明的組成物可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0055]本發明亦提供一種膜，其包含至少一層從一或多個描述於本文的具體實例之發明的組成物所形成之層。

[0056]本發明亦提供一種電子裝置，其包含至少一層從一或多個描述於本文的具體實例之發明的組成物所形成之膜層。

[0057]本發明亦提供一種電子裝置，其包含至少一種從一或多個描述於本文的具體實例之發明的組成物所形成之構件。

[0058]本發明的組成物係在有機發光二極體(OLED)或相關的有機電子裝置，包括有機太陽能電池之應用中有用。更特別的是，本發明的組成物在OLED的各別層中找到應用，包括HIL(電洞注入層)、HTL(電洞傳輸層)、EML(發射層，包括宿主及摻雜物)、ETL(電子傳輸層)。

[0059]本發明的膜可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0060]本發明的元件可包含二或更多個如描述於本文

的具體實例之組合。

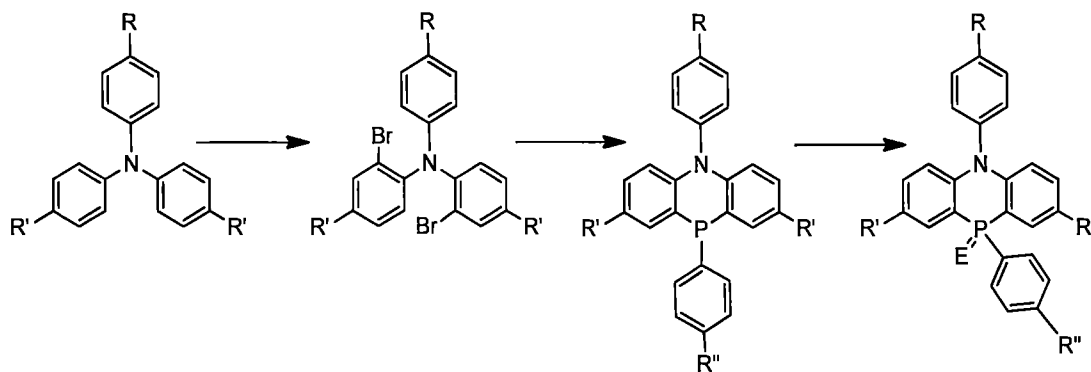
[0061]本發明的組成物可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0062]該至少一種化合物可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0063]式A之化合物可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0064]式B之化合物可包含二或更多個如描述於本文的具體實例之組合。

[0065]本發明之化合物的合成典型需要製備經適當取代的2-溴-N-(2-溴苯基)-N-苯基苯胺。這些分子係與經適當取代的親核基反應，以製造想要的啡磷嗪物種。若必要時，可以H₂O₂氧化該啡磷嗪衍生物來產生經取代的啡磷嗪10-氧化物。經取代的2-溴-N-(2-溴苯基)-N-苯基苯胺類之合成可遵循現存技藝，使用可商業購得的三芳基胺及2當量的N-溴琥珀醯亞胺而達成。爲了製造擁有磷-C(芳基)交互作用的衍生物，該2-溴-N-(2-溴苯基)-N-苯基苯胺類係與經取代的二氯化磷反應以產生想要的產物。依啡磷嗪10-氧化物的R取代而定，這些分子可進一步衍生以製造電洞傳輸分子。參見例如下列反應圖式。



[0066] 如於本文中所使用，用語”烴”指為僅包含碳及氫原子(H及C；H；或C)的化學基團。如於本文中所使用，用語”烴”包括氫。

[0067] 如於本文中所使用，用語”經取代的烴”指為具有一或多個氫各自獨立地經另一個包含至少一個雜原子的基團取代，及/或一或多個碳各自獨立地經另一個包含至少一個雜原子的基團取代之烴。

[0068] 如於本文中所使用，用語”芳基”代表衍生自芳香烴的有機基團。該芳基可係單環及/或稠環系統，其每個環可合適地包含4至7，較佳為5或6個環原子。亦包括二或更多個芳基經由單鍵結合的結構。特定實施例包括苯基、萘基、聯苯基、蔥基、茛基、萸基、菲基、三亞苯基、芘基、芘基、萸基、稠四苯基、丙二烯合萸基及其類似基團，但不限於此。該萘基可係1-萘基或2-萘基；該蔥基可係1-蔥基、2-蔥基或9-蔥基；及該萸基可係1-萸基、2-萸基、3-萸基、4-萸基及9-萸基之任何一種。

[0069] 如於本文中所使用，用語”雜芳基”指為包含至少一個選自於例如B、N、O、S、P(=O)、Si及P的雜原子，用於芳香族環狀骨架原子；及碳原子，用於剩餘的芳香族環

狀骨架原子之芳基。該雜芳基可係5或6員單環雜芳基或多環雜芳基，其係與一或多個苯環稠合及可部分飽和。亦包括具有一或多個雜芳基經由單鍵鍵結的結構。該雜芳基可包括二價芳基，其雜原子經氧化或四級化以形成N-氧化物、四級鹽或其類似物。特定實施例包括但不限於單環雜芳基，諸如呋喃基、硫苯基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、噁唑基、噁二唑基、異噁唑基、異𠵼唑基、𠵼唑基、𠵼二唑基、三𠵼基、四𠵼基、三啞基、四啞基、呋咕基、吡啶基、吡𠵼基、嘧啶基、噻𠵼基；多環雜芳基，諸如苯并呋喃基、苯并噁吩基、異苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并異噁唑基、苯并異𠵼唑基、苯并𠵼唑基、異吡啶基、吡啶基、茛啞基、苯并噁-二啞基、喹啉基、異喹啉基、嘧啶基、喹啉基、喹啉基、𠵼啞基、啡啶基及苯并二𠵼啞基；及相應的N-氧化物(例如，吡啶基N-氧化物、喹啉基N-氧化物)及其四級鹽。

[0070]取代基的實施例包括下列：氘、鹵素、含或不含鹵素取代基的(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、含或不含(C6-C30)芳基取代基的(C3-C30)雜芳基、包含一或多個選自於例如B、N、O、S、P(=O)、Si及P的雜原子之5至7員雜環烷基、與一或多個芳香環稠合的5至7員雜環烷基、(C3-C30)環烷基、與一或多個芳香環稠合的(C6-C30)環烷基、三(C1-C30)烷基矽烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽烷基、三(C6-C30)芳基矽烷基、金剛烷基、(C7-C30)雙環烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、氰基、𠵼啞基、NR₂iR₂₂、

BR₂₃R₂₄、PR₂₅R₂₆、P(=O)R₂₇R₂₈[其中R_{2i}至R₂₈各自獨立地代表(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基或(C3-C30)雜芳基]、(C6-C30)ar(C1-C30)烷基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基、(C1-C30)烷氧基、(C1-C30)烷硫基、(C6-C30)芳氧基、(C6-C30)芳硫基、(C1-C30)烷氧基羰基、(C1-C30)烷基羰基、(C6-C30)芳基羰基、(C6-C30)芳氧基羰基、(C1-C30)-烷氧基羰基氧基、(C1-C30)烷基羰氧基、(C6-C30)芳基羰氧基、(C6-C30)-芳氧基羰基氧基、羧基、硝基及羥基；或毗連的取代基連結在一起以形成環。

實驗

試劑及測試方法

[0071]全部的溶劑及試劑係以可商業購得的品質純(purum)、高純(puriss)或分析純(p.a.)獲得。乾溶劑係從室內純化/分配系統獲得(己烷、甲苯、四氫呋喃及二乙基醚)，或從Sigma-Aldrich購買。包含水敏感化合物的全部實驗皆在經烤箱乾燥的玻璃器皿中、於氮大氣氛下或在氮氣箱中進行。反應係藉由分析型薄層層析法(TLC)在預塗佈的鋁板(VWR 60 F254)上監視，藉由UV光及/或過錳酸鉀染色顯像。快速層析法係在含有GRACERESOLV匣的ISCO COMBIFLASH系統上進行。

[0072] ¹H-NMR-光譜(500MHz或400MHz)係在Varian VNMRS-500或VNMRS-400光譜儀上於30°C下獲得，除非其它方面有提到。化學偏移係參考下列之一：TMS在CHCl₃中(δ=0.00)在CDCl₃中、苯-d₅(7.15)在苯-d₆中、或

DMSO-d5(δ 2.50)在DMSO-d6中。若需要的話，藉由COSY、HSQC 或 NOESY 實驗之幫助進行波峰分配 (peak assignment)。

[0073]¹³C 光譜 (125MHz 或 100MHz) 係在 Varian VNMRS-500 或 VNRMS-400 光譜儀溶劑或標準訊號 (0.0-TMS在CDCl₃中，128.02-苯-d₆，39.43-DMSO-d₆)上獲得。

[0074]如下進行例行性LC/MS研究。將五微升樣品液份注射在Agilent 1200SL二元梯度液相層析儀上，其中該液份如為”3毫克/毫升在THF中的溶液”，其中該層析儀係與Agilent 6520 QT的四極飛行時間MS系統耦合，經由雙噴灑電灑(ESI)介面，以PI模式操作。使用下列分析條件：管柱：150x4.6毫米ID 3.5微米Zorbax SB-C8；管柱溫度：40°C；動相：75/25 A/B至15/85 A/B在40分鐘下；溶劑A=0.1v%蟻酸在水中；溶劑B=THF；流動1.0毫升/分鐘；UV偵測：210至600奈米的二極體陣列(提取波長250，280奈米)；ESI條件：氣體溫度365°C；氣流--8毫升/分鐘；毛細管--3.5千伏；噴霧器--40psi；碎裂器(fragmentor)--145伏特。

[0075]使用 WaveNano 恆電位器 (Pine Research Instrumentation)進行循環伏安法測量。各別使用銀/硝酸銀(銀線浸入新鮮製備的5 mM在無水乙腈中的硝酸銀溶液，含有0.1M TBAP作為支援電解質)、鉑線及鉑盤(直徑1.6毫米)作為參考、抗衡及工作電極。對大約5mM在DCM(無水)中的分析物溶液測量全部氧化掃描，其中該溶液含有1M

TBAP作為支援電解質；對5mM在THF(無水，無抑制劑)中的溶液進行全部還原掃描，其中該溶液含有0.1M TBAP。典型來說，以20毫伏特/秒的掃視速率進行3循環(6段)。能階係藉由補償4.7伏特而修正，以轉換成真空能階。

[0076]DSC係使用2000儀器，以10°C/分鐘的掃描速率進行，及全部循環皆在氮大氣氛中。樣品(約7-10毫克)係從室溫掃描至300°C，冷卻至-60°C，及再加熱至300°C。在第二次加熱掃描時測量玻璃轉換溫度(T_g)。使用TA Universal Analysis軟體進行資料分析。 T_g 係使用”反曲中點”方法計算。

模型

[0077]全部計算係使用Gaussian 09程式¹。計算係使用雜化密度泛函理論(DFT)方法、B3LYP²及6-31G*(5d)基礎設定³進行。該單重態計算係使用閉合殼層近似法，及三重態計算係使用開殼層近似法。全部值係引用電子伏特(eV)。HOMO及LUMO值係從單重基態的最佳化幾何形狀之軌域能量來測量。三重態係以在最佳化的三重態與最佳化的單重態之總能量間的差異來測量。

1.Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota,

K. ; Fukuda , R. ; Hasegawa , J. ; Ishida , M. ; Nakajima , T. ; Honda , Y. ; Kitao , O. ; Nakai , N. ; Vreven , T. ; Montgomery , Jr. , J.A. ; Peralta , J.E. ; Ogliaro , F. ; Bearpark , M. ; Heyd , J.J. ; Brothers , E. ; Kudin , K.N. ; Staroverov , V.N. ; Kobayashi , R. ; Normand , J. ; Raghavachari , K. ; Rendell , A. ; Burant , J.C. ; Iyengar , S.S. ; Tomasi , J. ; Cossi , M. ; Rega , N. ; Millam , J.M. ; Klene , M. ; Knox , J.E. ; Cross , J.B. ; Bakken , V. ; Adamo , C. ; Jaramillo , J. ; Gomperts , R. ; Stratmann , R.E. ; Yazyev , O. ; Austin , A.J. ; Cammi , R. ; Pomelli , C. ; Ochterski , J.W. ; Martin , R.L. ; Morokuma , K. ; Zakrzewski , V.G. ; Voth , G.A. ; Salvador , P. ; Dannenberg , J.J. ; Dapprich , S. ; Daniels , A.D. ; Farkas , O. ; Foresman , J.B. ; Ortiz , J.V. ; Cioslowski , J. ; Fox , D.J. , Gaussian , Inc. , Wallingford CT , 2009 .

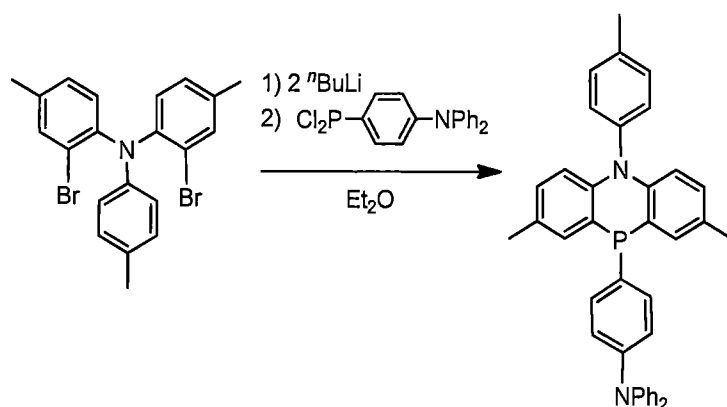
2.(a)Becke , A.D. *J. Chem. Phys.* 1993 , 98 , 5648 .

(b)Lee , C. ; Yang , W. ; Parr , R.G. *Phys. Rev B* 1988 , 37 , 785 . (c)Miehlich , B. ; Savin , A. ; Stoll , H. ; Preuss , H. *Chem. Phys. Lett.* 1989 , 157 , 200 .

3.(a)Ditchfield , R. ; Hehre , W.J. ; Pople , J.A. *J. Chem. Phys.* 1971 , 54 , 724 . (b)Hehre , W.J. ; Ditchfield , R. ; Pople , J.A. *J. Chem. Phys.* 1972 , 56 , 2257 . (c)Gordon , M.S. *Chem. Phys. Lett.* 1980 , 76 , 163 .

4-(2,8-二甲基-5-(對-甲苯基)啡磷嗪(phenophosphazinin)-

10(5H)-基)-N,N-二苯基-苯胺之製備



[0078] 對250毫升施冷克(Schlenk)燒瓶充入2-溴-N-(2-溴-4-甲基苯基)-4-甲基-N-(對-甲苯基)苯胺(3.00克, 6.74毫莫耳)及100毫升二乙基醚。將該淡黃色溶液冷卻至 -78°C , 及在15分鐘的時期內逐滴加入n-BuLi(8.42毫升, 13.5毫莫耳)。在此溫度下攪拌一小時後, 在15分鐘的時期內逐滴加入30毫升的4-(二氯磷基)-N,N-二苯基苯胺(2.33克, 6.74毫莫耳)THF溶液。將該溶液慢慢升溫至室溫, 及攪拌過夜。藉由旋轉蒸發移除溶劑, 及將殘餘物溶解在100毫升 CH_2Cl_2 中。以鹽水清洗有機層數次(3x100毫升), 及以 MgSO_4 乾燥。在過濾過塞里塑料後, 藉由旋轉蒸發移除溶劑, 及殘餘物以EtOH再結晶。

^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 2.32(s, 6H), 2.53(s, 3H), 6.42(dd, $J=4$, 8赫茲, 2H), 6.98(dd, $J=4$, 8赫茲, 2H), 7.07(m, 4H), 7.16(t, $J=8$ 赫茲, 4H), 7.35(t, $J=8$ 赫茲, 4H), 7.45-7.53(m, 4H), 7.65(dd, $J=4$, 8赫茲, 2H)。

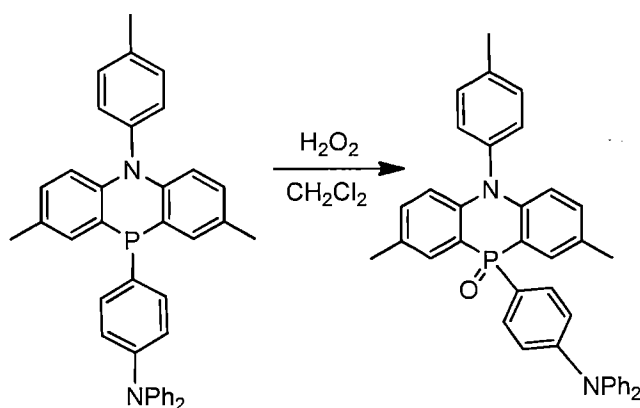
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) δ 20.5, 21.7, 113.3, 114.9, 117.2(d, $J=12$ 赫茲), 121.4(d, $J=16$ 赫茲), 124.9, 125.2, 127.2, 130.0,

132.2(d, J=16赫茲), 130.9, 131.6(d, J=10赫茲), 132.6, 134.0(d, J=18赫茲), 135.2, 139.3(d, J=30赫茲), 143.6, 146.9, 150.9。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) δ -0.3。

[0079]在昇華後之純度(LC-MS)：97.2%。計算值：
HOMO：-5.10；LUMO：-0.60。

10-(4-(二苯基胺基)苯基)-2,8-二甲基-5-(對-甲苯基)-5,10-二氫-啡磷嗪10-氧化物之製備



[0080]在如上述製備之4-(2,8-二甲基-5-(對-甲苯基)啡磷嗪-10(5H)-基)-N,N-二苯基苯胺的 CH_2Cl_2 (50毫升)溶液中，加入30% H_2O_2 水溶液(5毫升)。在室溫下攪拌該二相混合物過夜，接著加入5毫升水。分離出有機餾分，以 MgSO_4 乾燥及藉由旋轉蒸發移除溶劑。將殘餘物溶解在醋酸乙酯/己烷類(1：1)中，及過濾過二氧化矽塞。藉由旋轉蒸發移除有機溶劑，及從 CH_2Cl_2 /己烷類再結晶殘餘物，以提供白色固體(質量=1.82克，58.9%)， $T_g=123.5^\circ\text{C}$ 。

^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 2.27(s, 6H), 2.51(s, 3H),

6.38(dd, J=4, 8赫茲, 2H), 7.01(dd, J=4, 8赫茲, 2H),
7.06(m, 4H), 7.15(t, J=8赫茲, 4H), 7.28(t, J=8赫茲, 4H),
7.43-7.51(m, 4H), 7.62(dd, J=4, 8赫茲, 2H)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) δ 20.3, 21.3, 113.1, 114.2, 116.7(d, J=9赫茲), 120.0(d, J=18赫茲), 124.2, 124.9, 127.7, 129.4, 129.9(d, J=14赫茲), 130.3, 131.4(d, J=9赫茲), 131.8, 132.6(d, J=18赫茲), 133.2, 138.6(d, J=25赫茲), 142.9, 146.7, 150.2。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(CDCl_3) δ 6.4。

[0081] $T_g=123.5^\circ\text{C}$ 。在昇華後之純度(LC-MS)：96.8%。
計算值：HOMO：-5.04；LUMO：-0.65。

[0082] 這些化合物可的使用在用於OLED元件的膜層中。

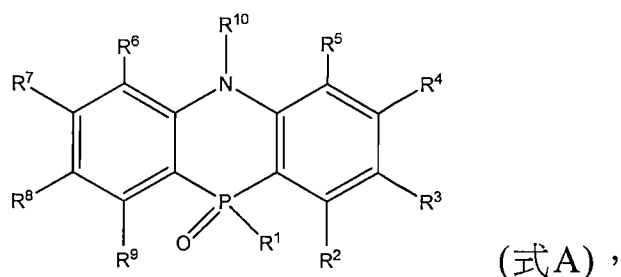
【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種用於有機發光二極體之組成物，其包含至少一種選自於下列的化合物：

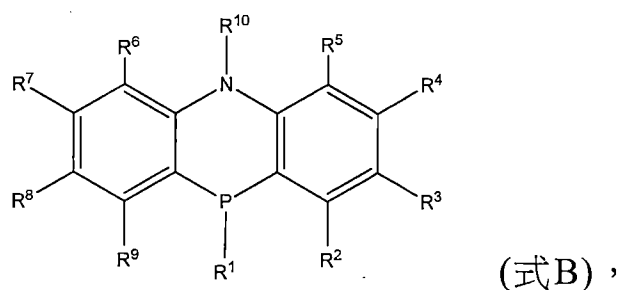
A)



其中對式A來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係氫、烷基、經取代的烷基、芳基、經取代的芳基、雜芳基或經取代的雜芳基，且R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10之至少一個係芳基胺；及

其中2或更多個選自於R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10的R基團可選擇性形成一或多個環結構，但R10不與R5或R6形成五員環結構；

B)



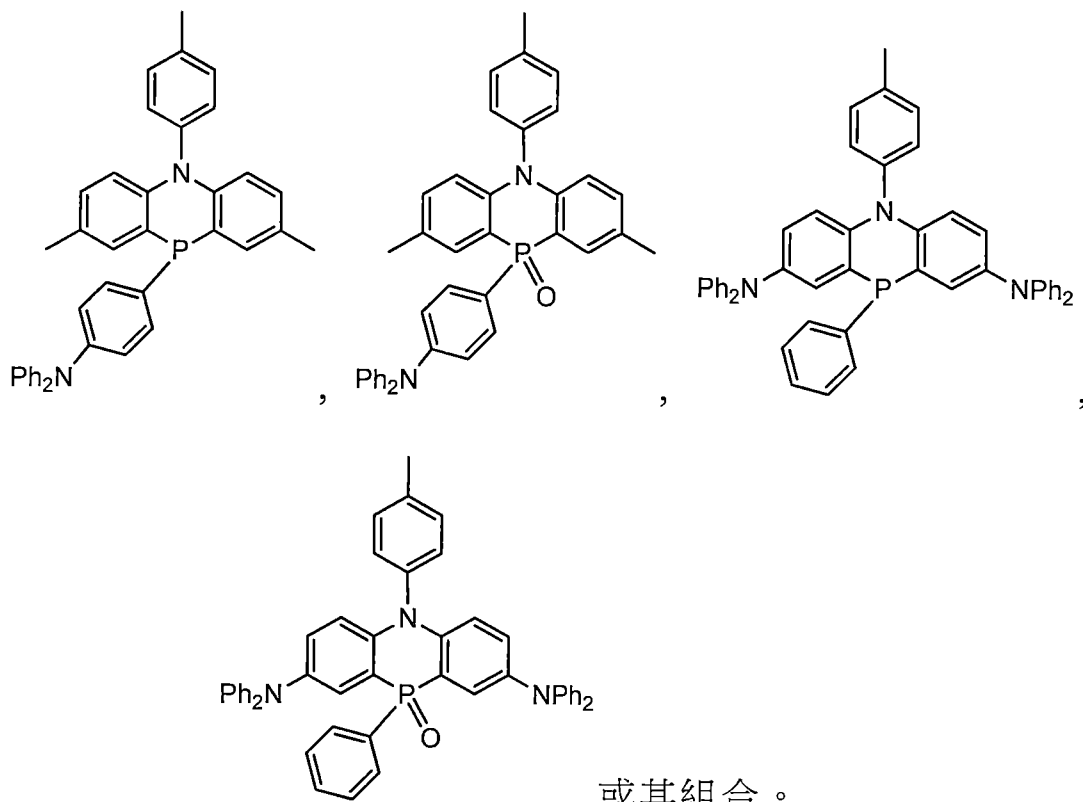
其中對式B來說，R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9及R10每個各自獨立地係氫、烷基、經取代的烷

基、芳基、經取代的芳基、雜芳基或經取代的雜芳基，且 R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9 及 R10 之至少一個係芳基胺；及

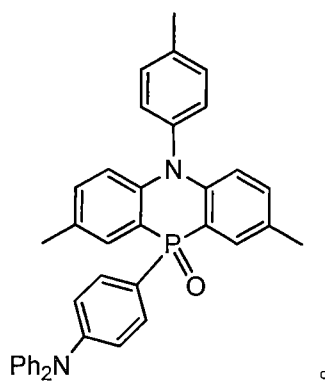
其中 2 或更多個選自於 R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9 及 R10 的 R 基團可選擇性形成一或多個環結構，但 R10 不與 R5 或 R6 形成五員環結構；或

C) 其等之組合。

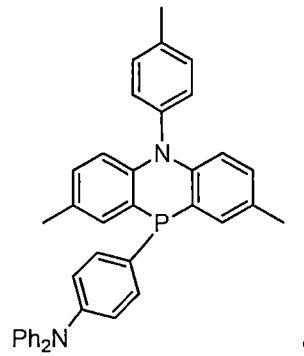
2. 如請求項 1 之組成物，其中對式 A 來說，R2、R4、R5、R6、R7 及 R9 每個係氫；及對式 B 來說，R2、R4、R5、R6、R7 及 R9 每個係氫。
3. 如請求項 1 或 2 的組成物，其中對式 A 來說，R3 及 R8 每個各自獨立地係烷基；及對式 B 來說，R3 及 R8 每個各自獨立地係烷基。
4. 如請求項 1 或 2 的組成物，其中對式 A 來說，R1 包含至少六個碳原子；及其中對式 B 來說，R1 包含至少六個碳原子。
5. 如請求項 1 或 2 的組成物，其中對式 A 來說，R10 包含至少六個碳原子；及其中對式 B 來說，R10 包含至少六個碳原子。
6. 如請求項 1 之組成物，其中該至少一種化合物係選自於下列：



7. 如請求項1之組成物，其中該至少一種化合物係選自於式A。
8. 如請求項7之組成物，其中該至少一種化合物係下列：



9. 如請求項1之組成物，其中該至少一種化合物係選自於式B。
10. 如請求項9之組成物，其中該至少一種化合物係選自於下列：



11. 一種膜，其包含至少一層從如請求項1至10中任何一項的組成物形成之層。
12. 一種電子裝置，其包含至少一種從如請求項1至10中任何一項的組成物形成之構件。