



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104037340 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201410293595.4

C07D 401/14(2006.01)

(22)申请日 2014.06.25

C07D 403/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07D 405/14(2006.01)

申请公布号 CN 104037340 A

C07D 409/14(2006.01)

(43)申请公布日 2014.09.10

(73)专利权人 上海道亦化工科技有限公司
地址 200231 上海市徐汇区华泾路509号7
幢548室

(56)对比文件

KR 10-2014-0048028 A, 2014.04.23, 全文.
CN 101003516 A, 2007.07.25,
WO 2009/060757 A1, 2009.05.14, 全文.
CN 101687814 A, 2010.03.31, 全文.
CN 1777592 A, 2006.05.24,

(72)发明人 黄锦海 苏建华

审查员 吕莎莎

(74)专利代理机构 上海容慧专利代理事务所
(普通合伙) 31287

代理人 于晓菁

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

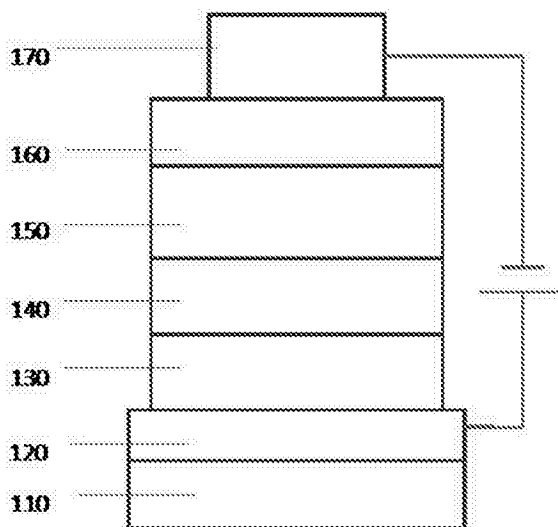
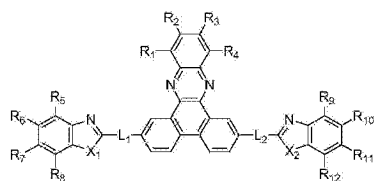
权利要求书8页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

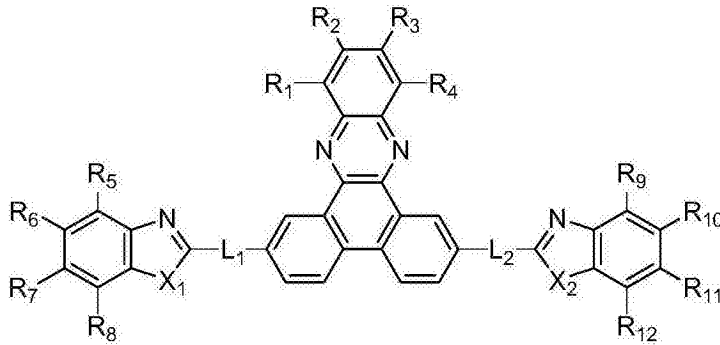
一种有机电致发光器件

(57)摘要

本发明提供了一种有机电致发光器件,其包括阳极、阴极和有机层,有机层包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、阻挡层、电子注入层和电子传输层中的一层或一层以上,其特征在于有机层中至少一层包含有如下结构式(I)的化合物:



1. 一种有机电致发光器件,其包括阳极、阴极和有机层,有机层包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、阻挡层、电子注入层和电子传输层中的一层以上,其特征在于有机层中至少一层包含有如下结构式(I)的化合物:

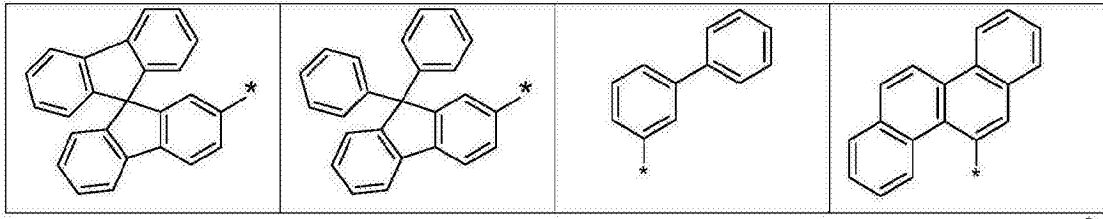


其中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂分别独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基;

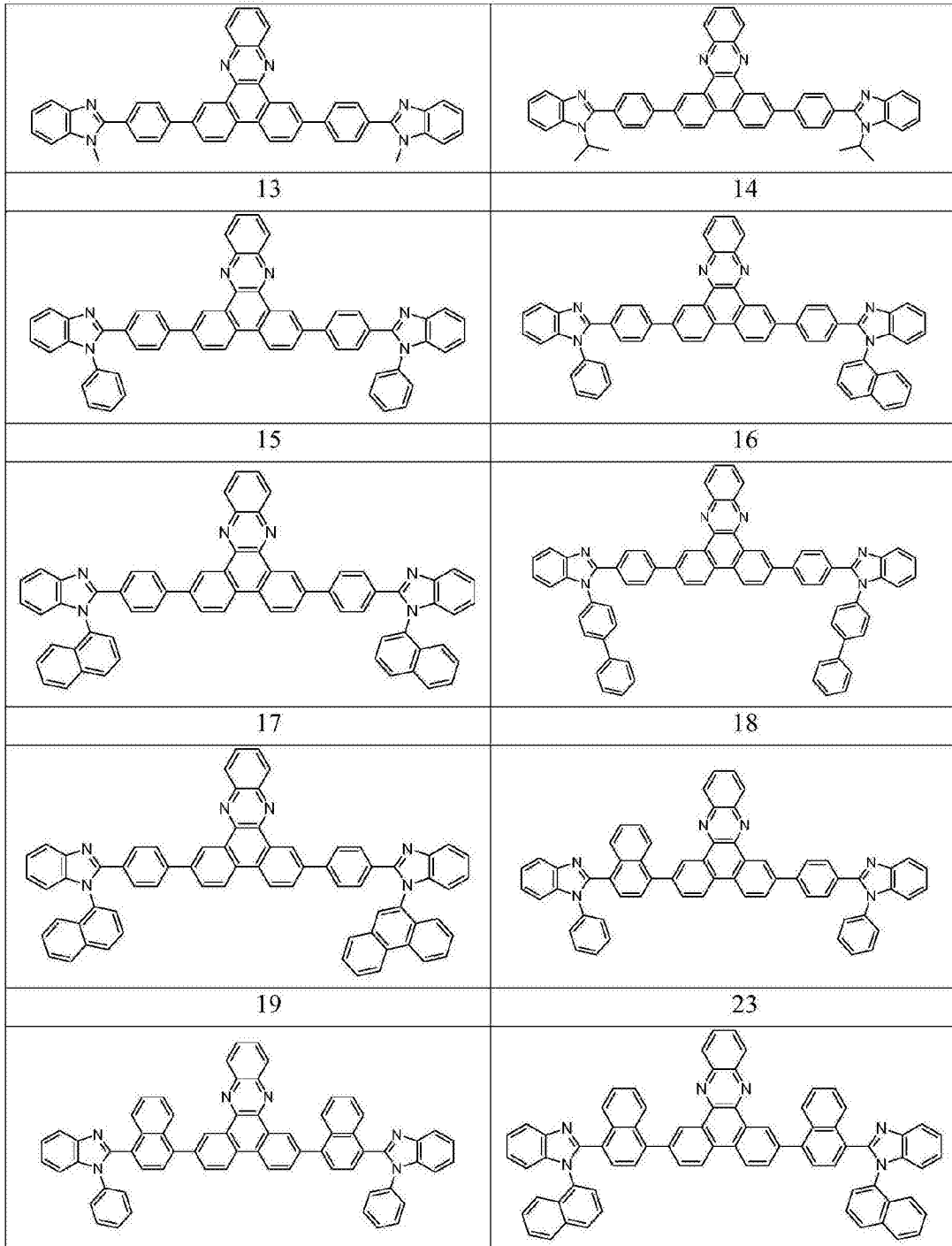
L₁和L₂分别独立地选自苯基、萘基;

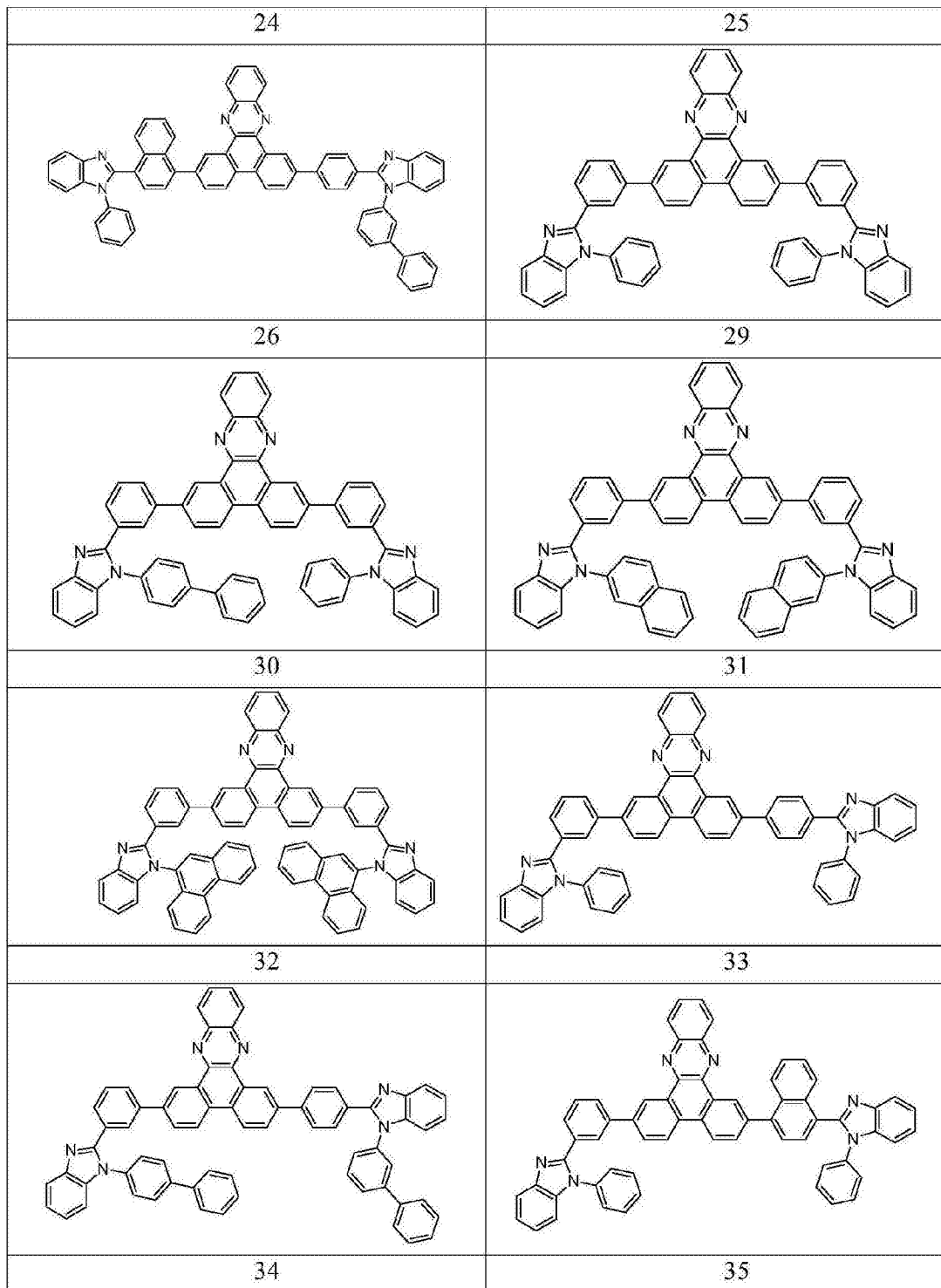
X₁、X₂分别独立地选自NR₁₃;

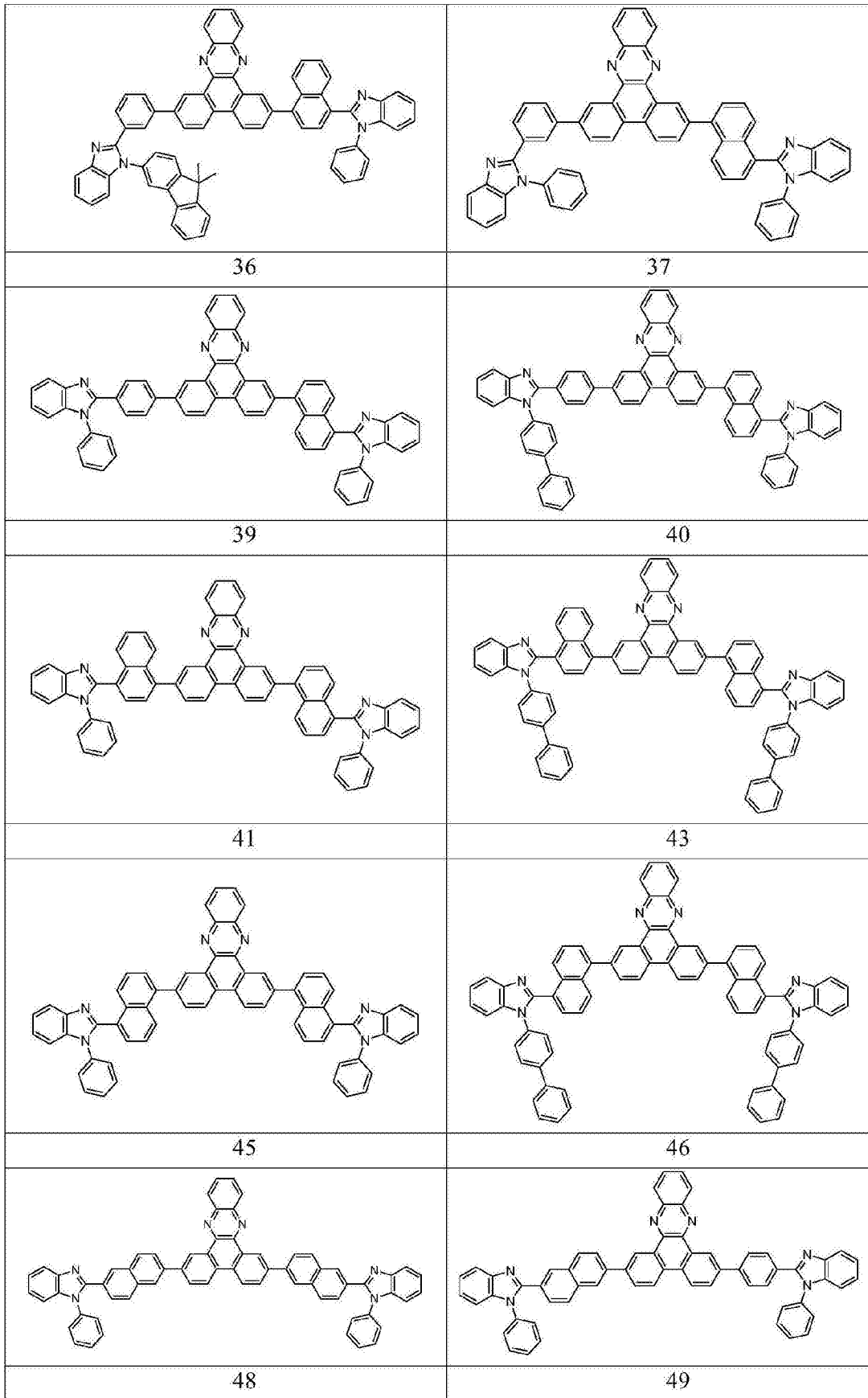
R₁₃选自甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、被C1-C4的烷基取代或未取代的下列芳基:

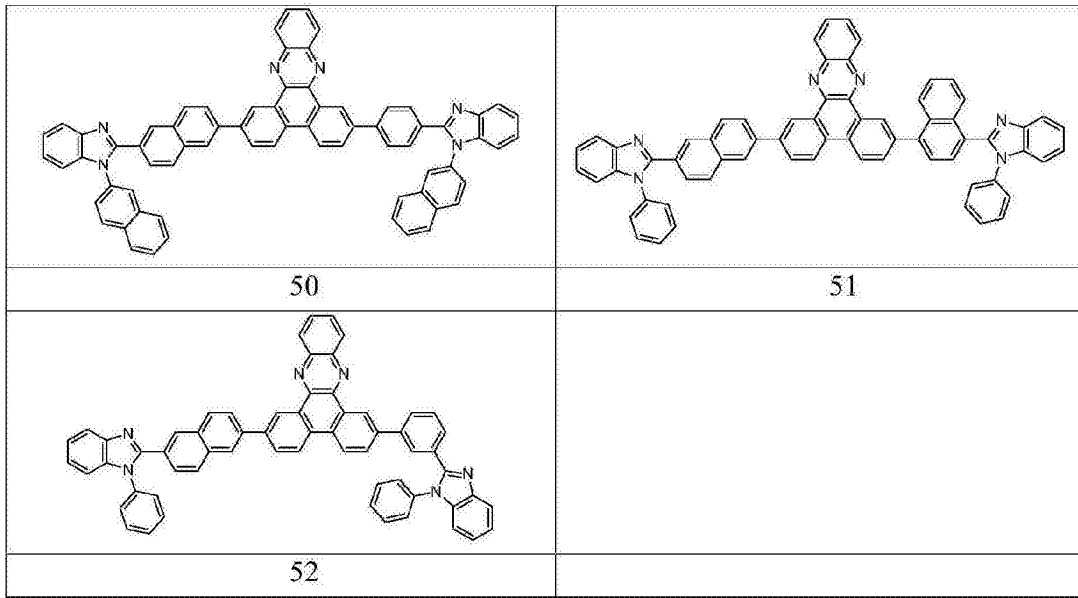


2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于结构式(I)的化合物为下列结构式的化合物:









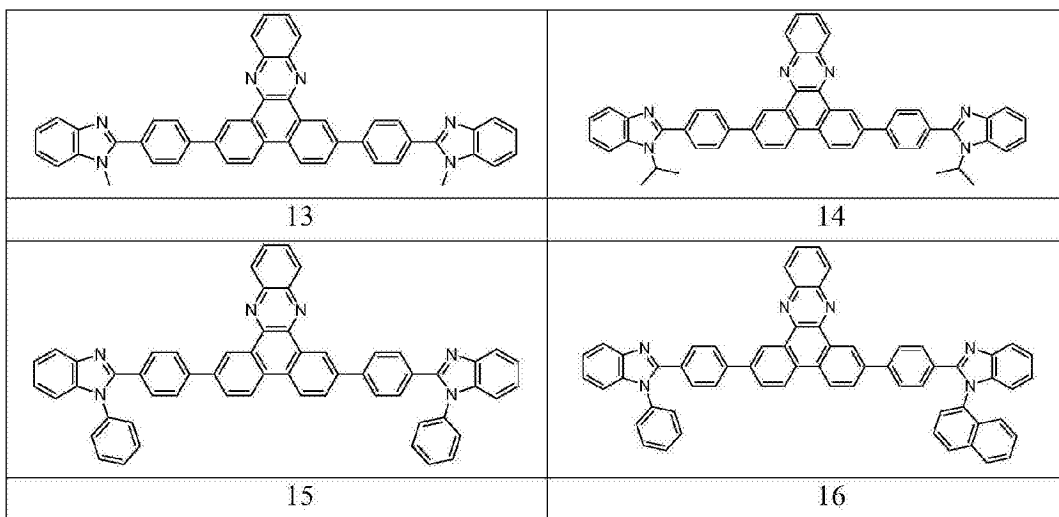
3. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式(I)所述的化合物所在的层为电子传输层或电子注入层中的一层以上。

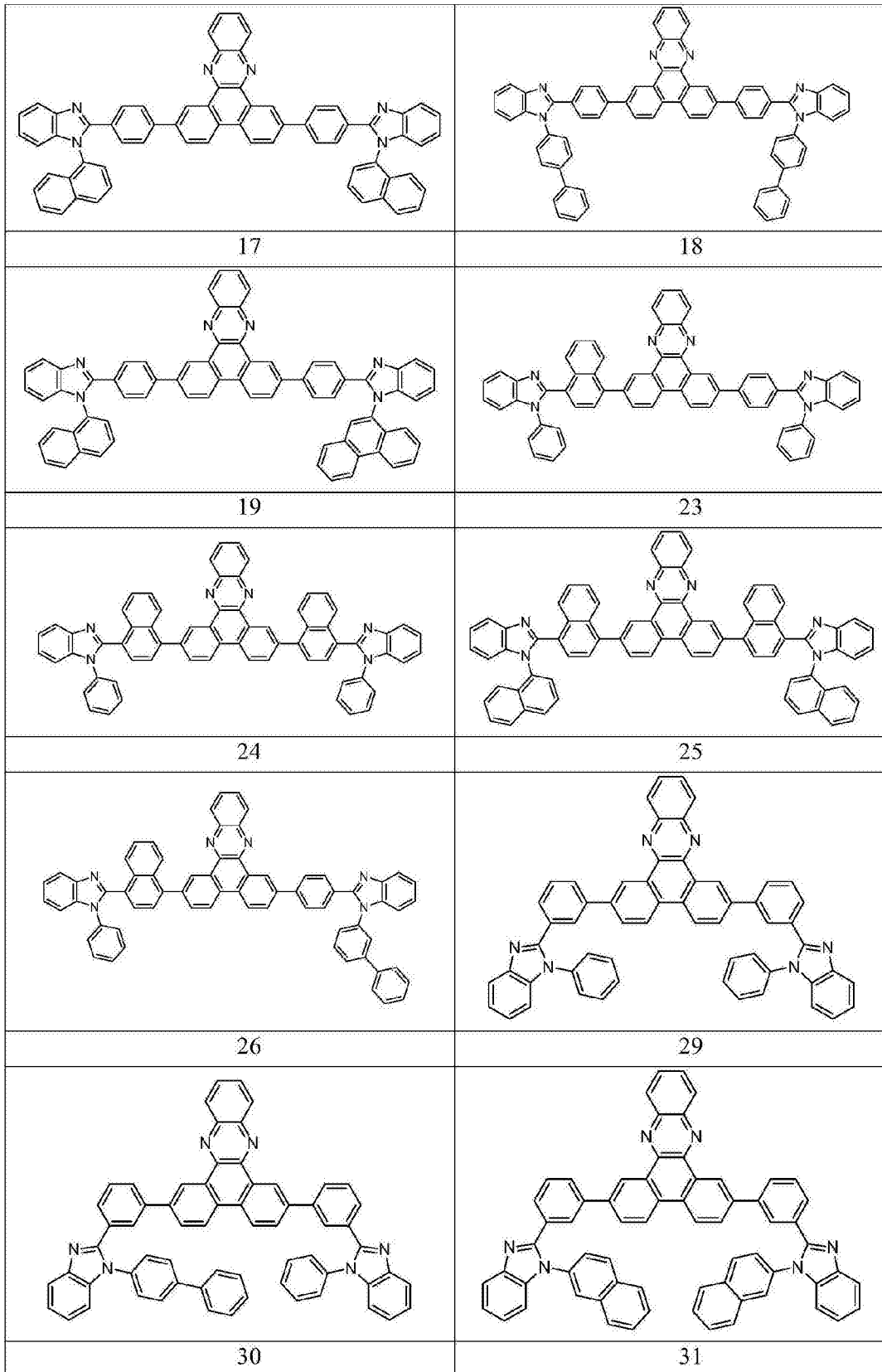
4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式(I)所述的化合物单独使用或和其他化合物混合使用。

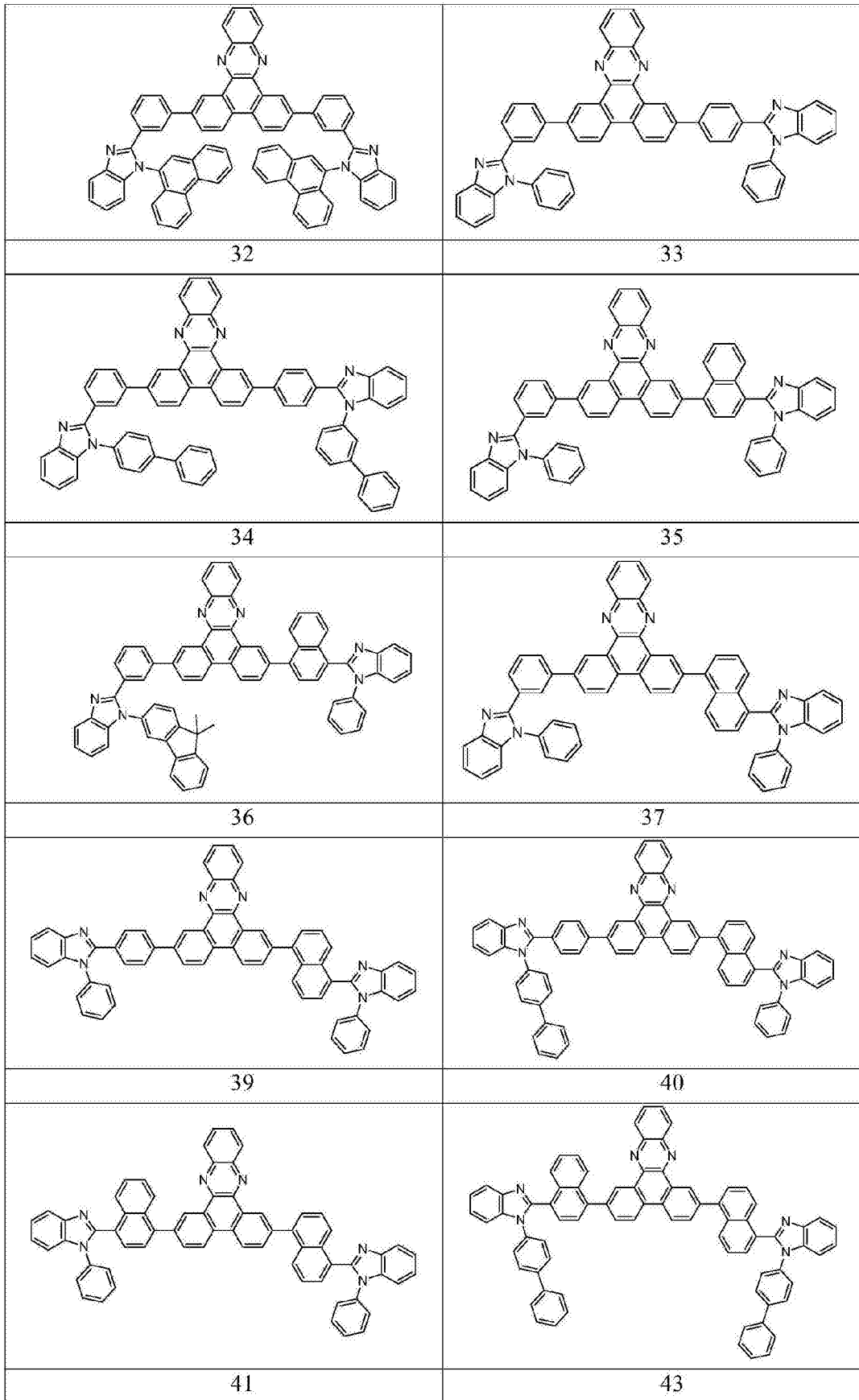
5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式(I)所述的化合物单独使用其中的一种化合物,或同时使用结构式(I)中的两种以上的化合物。

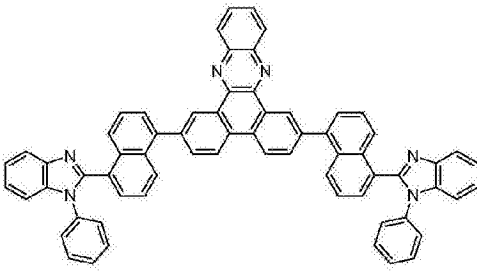
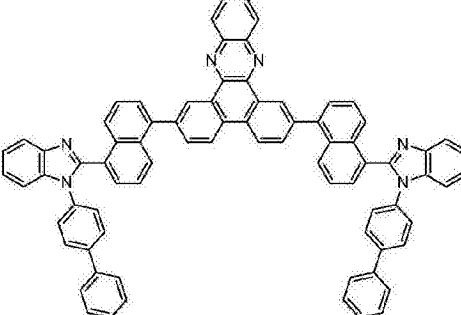
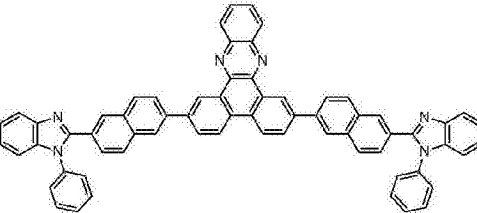
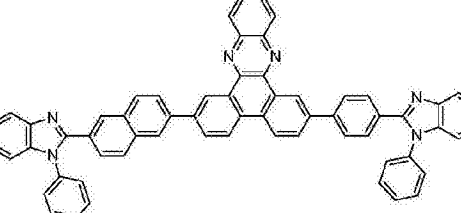
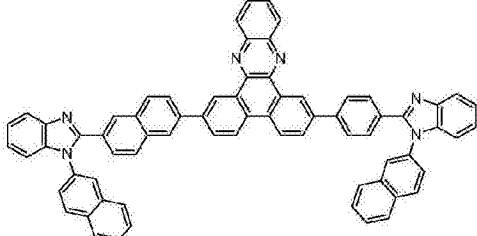
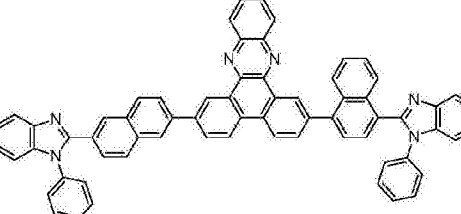
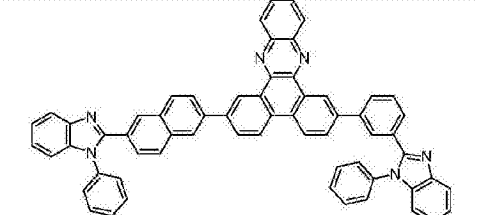
6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极,其特征在于电子传输层中含有结构式(I)的化合物。

7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其特征在于电子传输层中含有的结构式(I)的化合物选自下列结构式化合物中的一种或几种:







	
<p>45</p>	<p>46</p>
	
<p>48</p>	<p>49</p>
	
<p>50</p>	<p>51</p>
	
<p>52</p>	

6

一种有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光领域,具体的说涉及一种有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLEDs)为在两个金属电极之间通过旋涂或者真空蒸镀沉积一层有机材料制备而成的器件,一个经典的三层有机电致发光器件包含空穴传输层,发光层和电子传输层。由阳极产生的空穴经空穴传输层和由阴极产生的电子经电子传输层结合在发光层形成激子,而后发光。有机电致发光器件可以根据需要通过改变发光层的材料来调节发射各种需要的光。

[0003] 有机电致发光器件作为一种新型的显示技术,具有自发光、宽视角、低能耗、效率高、薄、色彩丰富、响应速度快、适用温度范围广、低驱动电压、可制作柔性可弯曲与透明的显示面板以及环境友好等独特优点,可以应用在平板显示器和新一代照明上,也可以作为LCD的背光源。

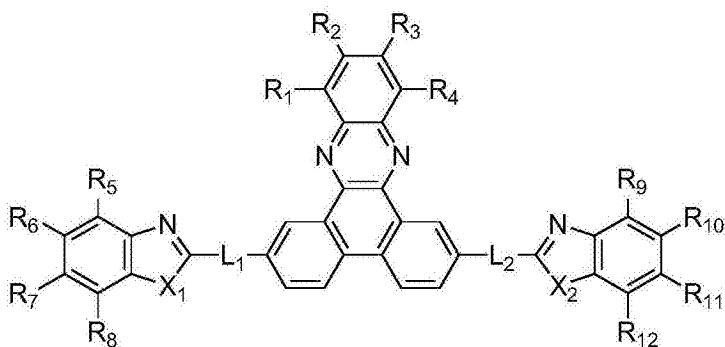
[0004] 自从20世纪80年代底发明以来,有机电致发光器件已经在产业上有所应用,比如作为相机和手机等屏幕,但是目前的OLED器件由于效率低,使用寿命短等因素制约其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器。而制约其中的一个重要因素就是有机电致发光器件中的有机电致发光材料的性能。另外由于OLED器件在施加电压运行的时候,会产生焦耳热,使得有机材料容易发生结晶,影响了器件的寿命和效率,因此,也需要开发稳定高效的有机电致发光材料。

[0005] 在OLED材料中,由于大多有机电致发光材料传输空穴的速度要比传输电子的速度快,容易造成发光层的电子和空穴数量不平衡,这样器件的效率就比较低。三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)自发明以来,已经被广泛地研究,但是作为电子传输材料它的电子迁移率还是很低,并且由于自身会降解的内在特性,在以之为电子传输层的器件中,会出现电压下降的情况,同时,由于较低电子迁移率,使得大量的空穴进入到 Alq_3 层中,过量的空穴以非发光的形式辐射能量,并且在作为电子传输材料时,由于它发绿光的特性,在应用上受到了限制。因此,发展稳定并且具有较大电子迁移率的电子传输材料,对有机电致发光器件的广泛使用具有重大的价值。

发明内容

[0006] 本发明首先提供一种有机电子传输化合物,其为具有如下结构式I的化合物:

[0007]



[0008] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 分别独立地选自氢、氘原子、卤素、氰基、硝基、C1-C12的烷基、C1-C8的烷氧基、C6-C30的取代或者未取代的芳基、C3-C30的取代或者未取代的杂芳基、C2-C8的取代或者未取代的烯基、C2-C8的取代或者未取代的炔基;

[0009] L_1 和 L_2 分别独立地选自空、单键、C1-C6的烷基、C6-C30的取代或未取代的芳基、C3-C30的取代或者未取代的杂芳基;

[0010] X_1 、 X_2 分别独立地选自O、S、Se、NR₁₃;

[0011] R_{13} 为氢、C1-C12的烷基、C6-C60的取代或者未取代的芳基、C3-C60的取代或者未取代的杂芳基;

[0012] 其中优选的方式为:

[0013] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 分别独立地选自氢、卤素、氰基、硝基、C1-C8的烷基、C1-C8的烷氧基、苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、噁二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉基;

[0014] L_1 和 L_2 分别独立地选自空、单键、苯基、被C1-C4烷基取代的苯基、萘基、被C1-C4烷基取代的萘基;

[0015] X_1 、 X_2 分别独立地选自O、S、NR₁₃;

[0016] R_{13} 为

[0017] C1-C8烷基、苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、茈基、茈基、茈基、(9,9-二烷基)茈基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)茈基、9,9-螺茈基、二苯并噁吩基、二苯并呋喃基、吡啶基、嘧啶基、噁二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉基;

[0018] 其中上述的苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、茈基、茈基、茈基、二苯并噁吩基、二苯并呋喃基、吡啶基、嘧啶基、噁二唑基、三氮唑基、三氮唑基、喹啉基可进一步被C1-C4的烷基或C6-C30的芳基所取代;

[0019] 进一步优选的方式为:

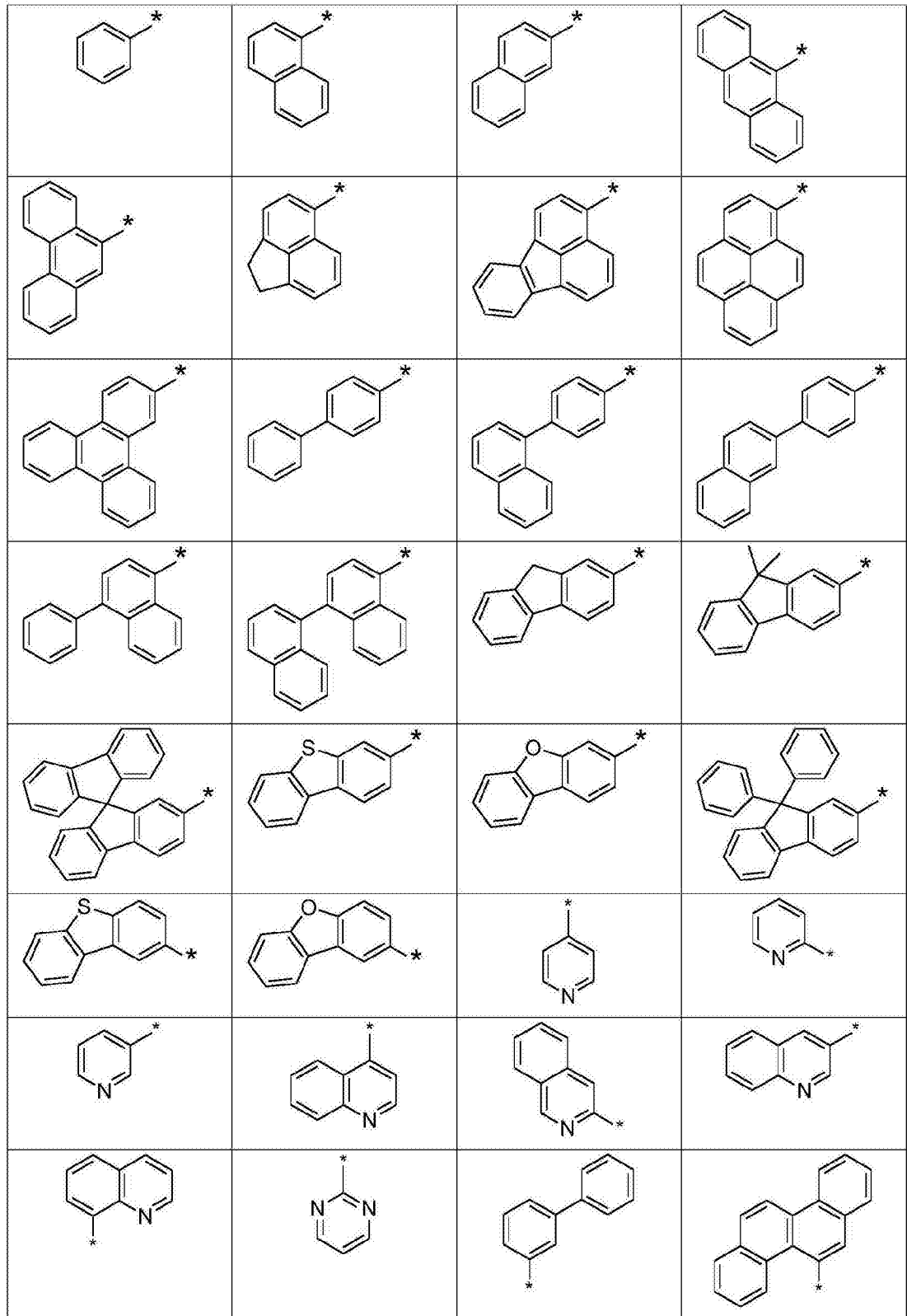
[0020] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 分别独立地选自氢、氟、硝基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基;

[0021] L_1 和 L_2 分别独立地选自空、单键、苯基、萘基;

[0022] X_1 、 X_2 分别独立地选自NR₁₃;

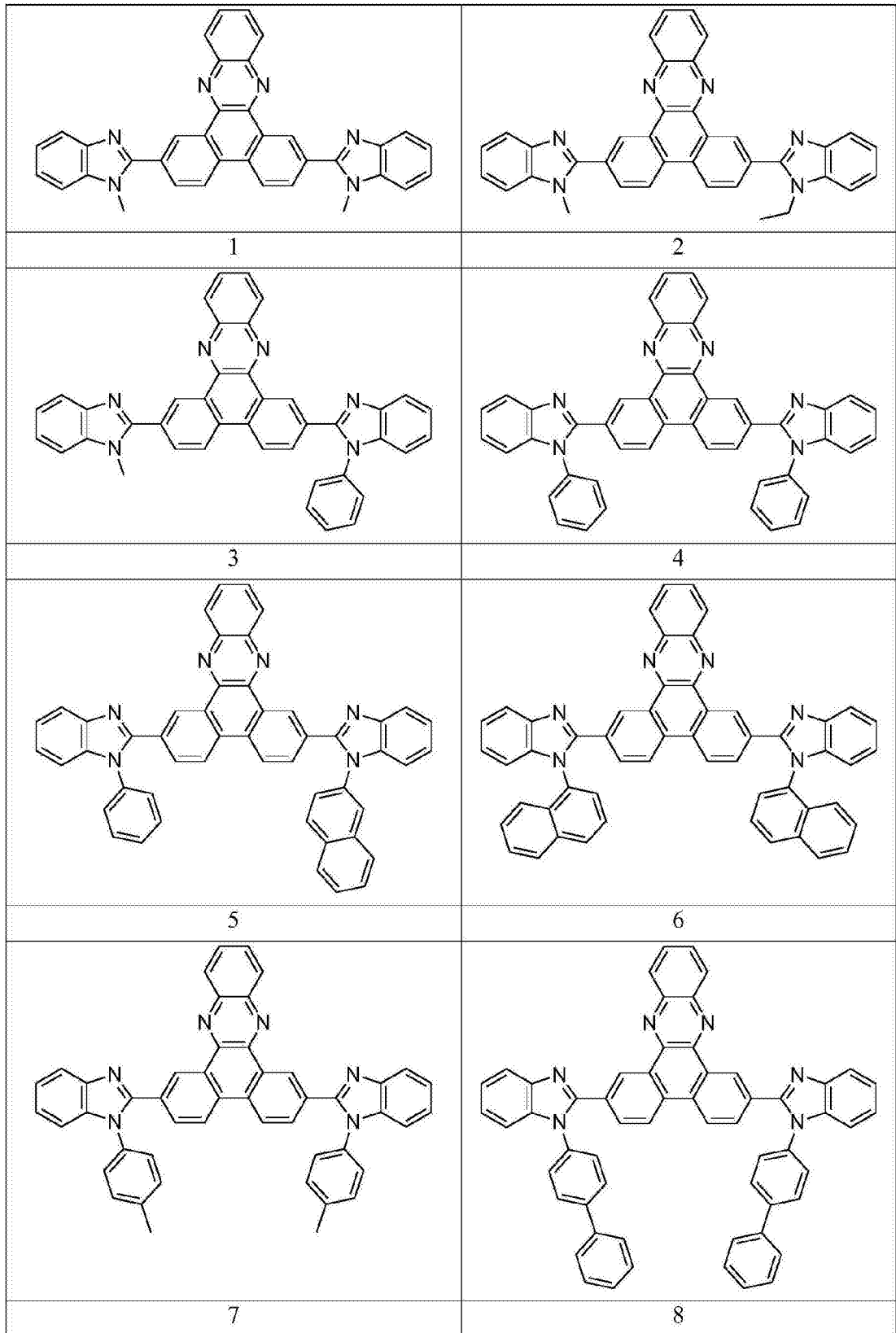
[0023] R_{13} 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、被C1-C4的烷基取代或未取代的下列芳基或杂芳基:

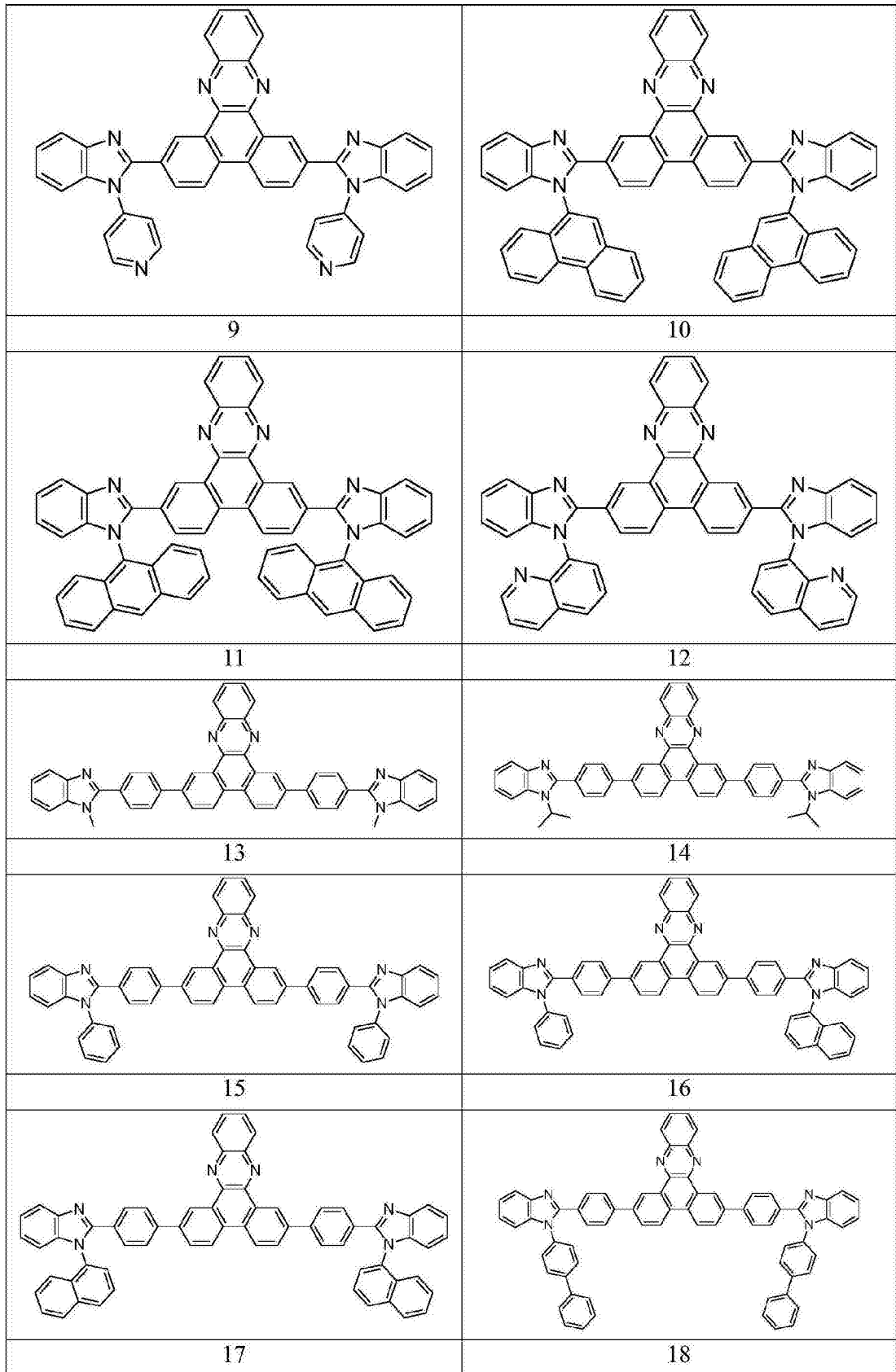
[0024]



[0025] 进一步优选的,本发明的有机电子传输化合物为下列结构式1-52的化合物:

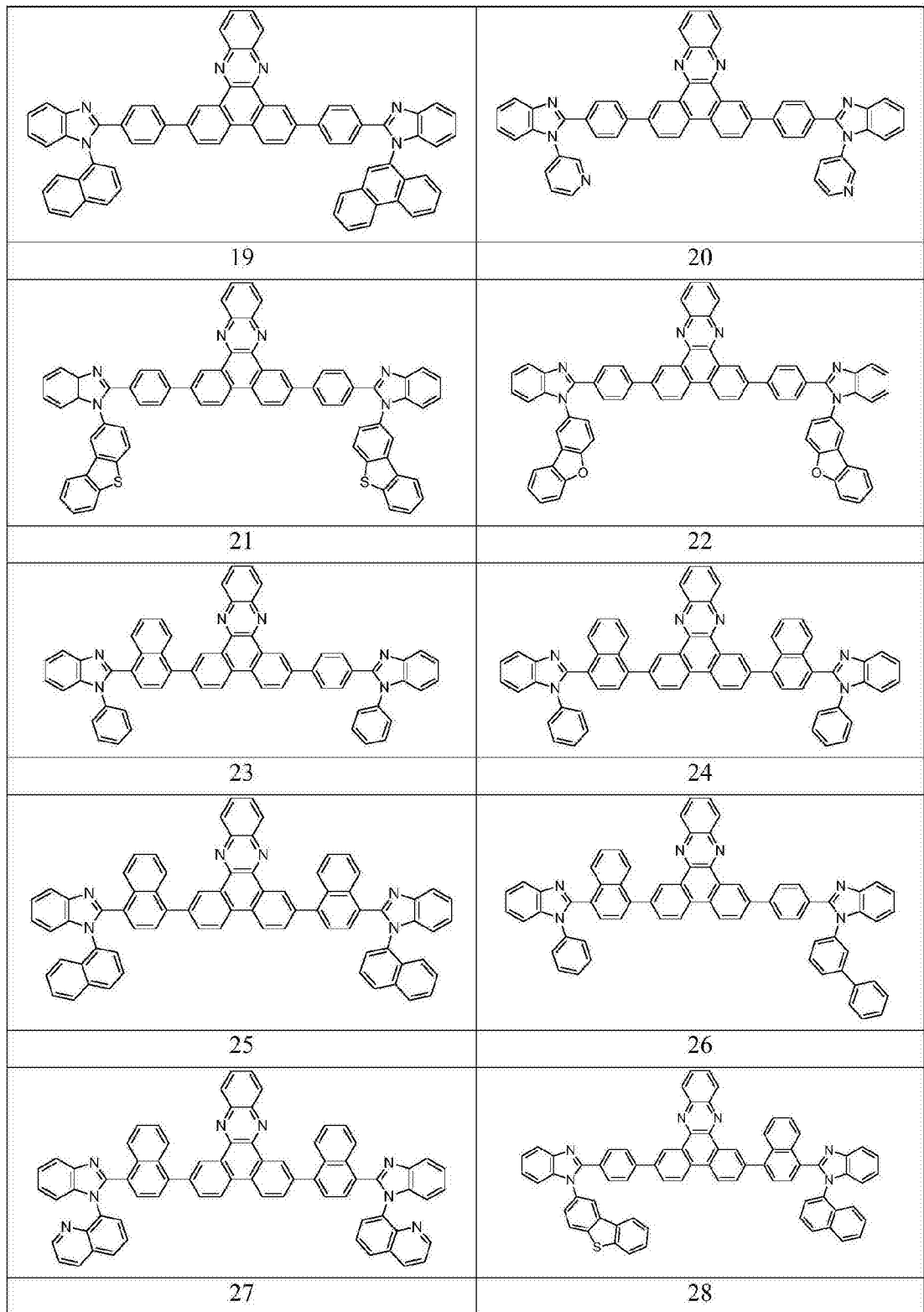
[0026]



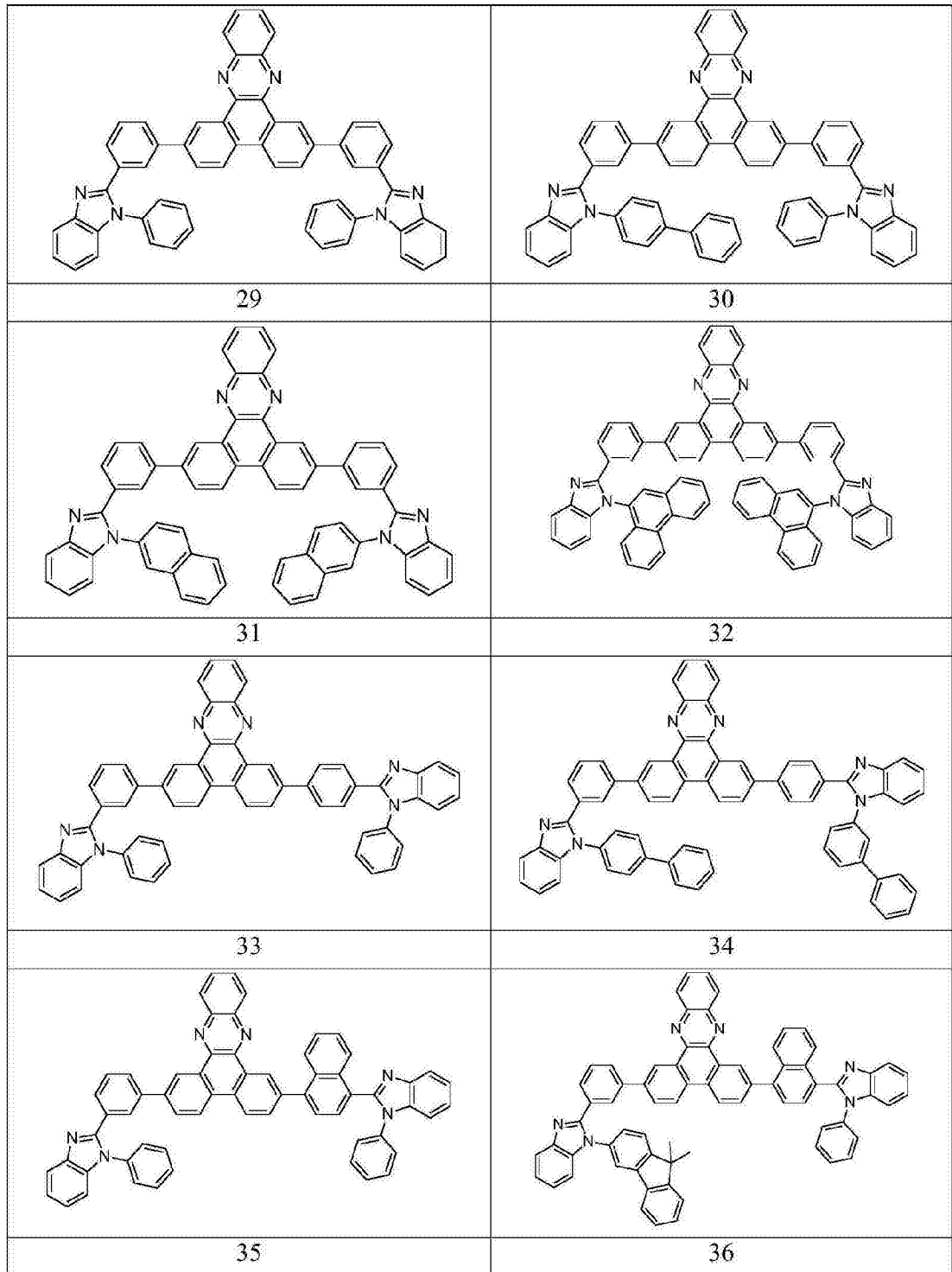


[0027]

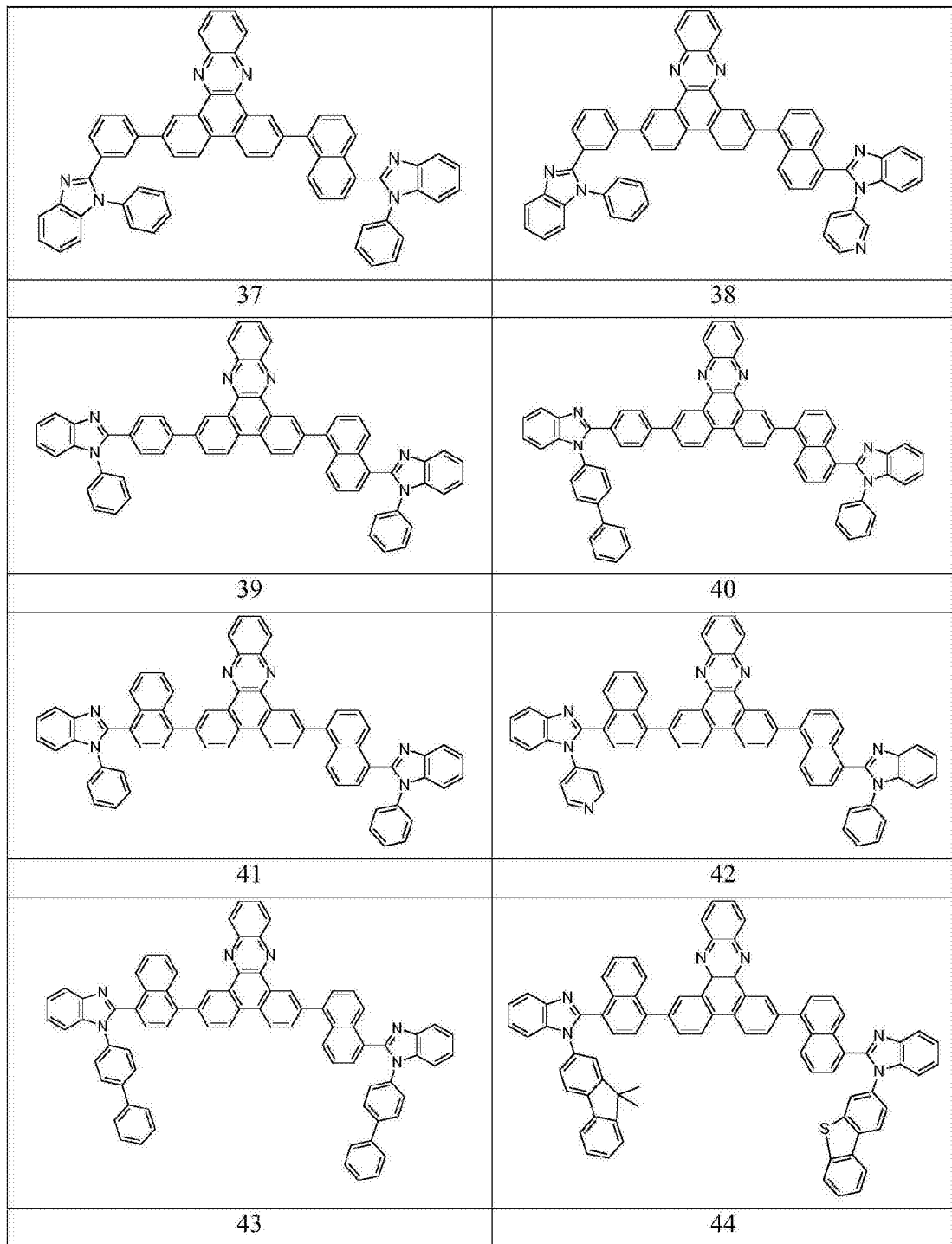
[0028]



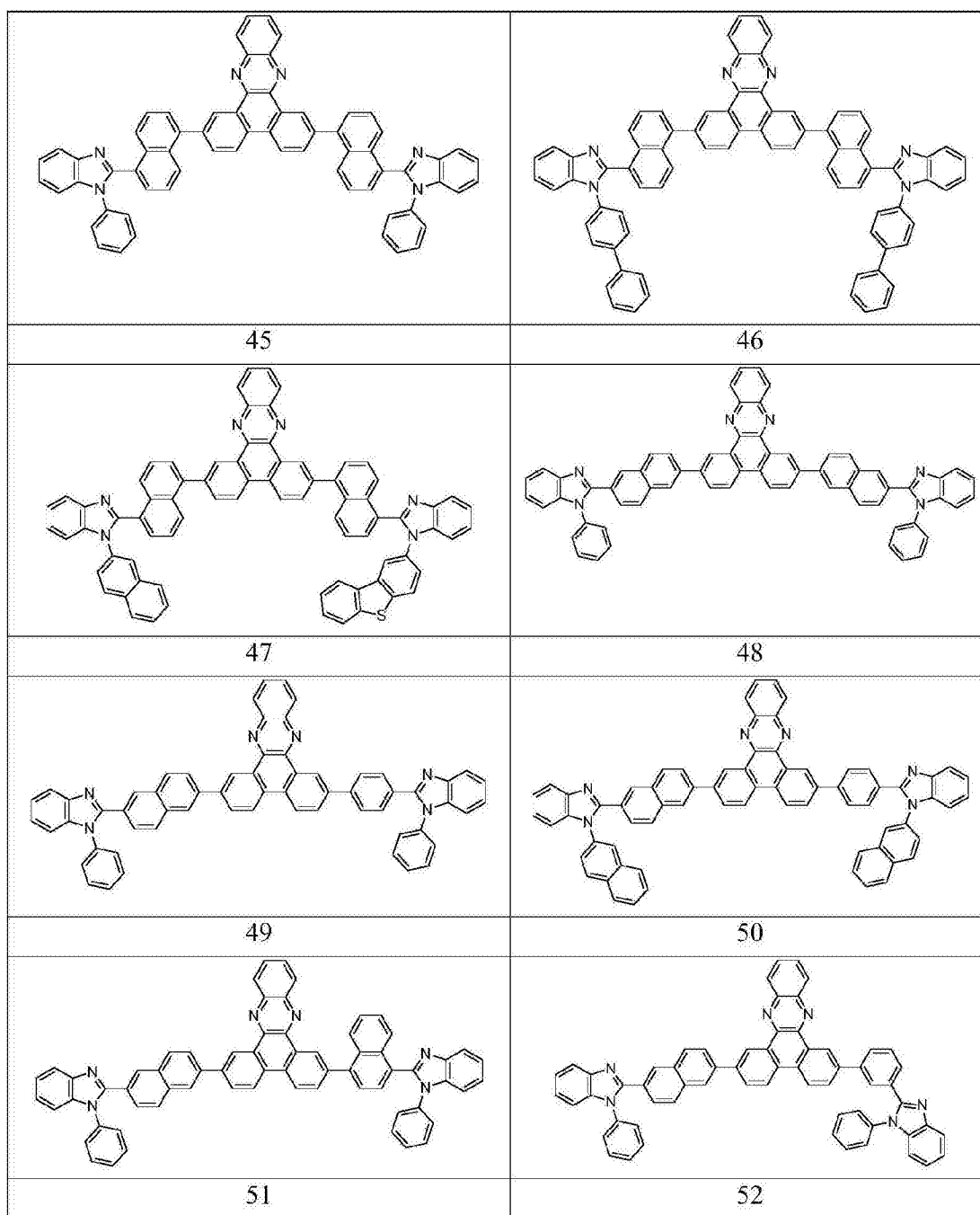
[0029]



[0030]



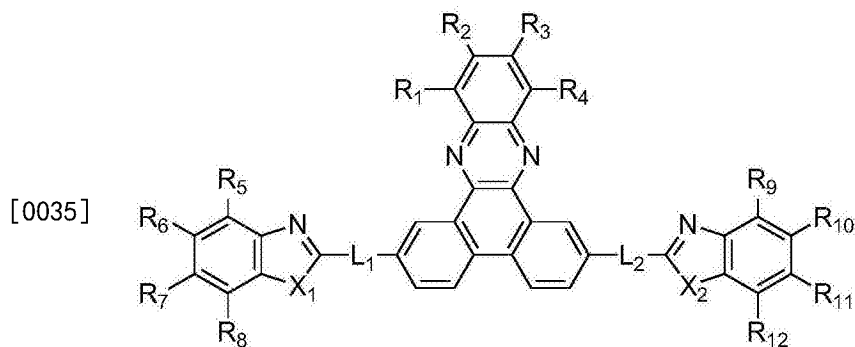
[0031]



[0032] 本发明的有机电子传输化合物可以通过Suzuki偶联反应、醛基和氨基缩合成环反应制备得到。

[0033] 本发明的有机电子传输化合物可以应用在有机电致发光器件,有机太阳能电池,有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。

[0034] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,该器件包含阳极、阴极和有机层,有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层和电子传输层中的一层或一层以上,其中所述有机层中至少有一层含有如结构式(I)所述的有机电子传输化合物:



结构式 I

[0036] 其中R₁-R₁₂、X₁、X₂以及L₁-L₂的定义如前所述。

[0037] 其中有机层为发光层和电子传输层；

[0038] 或者有机层为发光层、空穴注入层、空穴传输层和电子传输层；

[0039] 或者有机层为发光层、空穴注入层、空穴传输层、电子传输层和电子注入层；

[0040] 或者有机层为发光层、空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和阻挡层；

[0041] 或者有机层为发光层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和阻挡层；

[0042] 或者有机层为发光层、空穴传输层、电子注入层和阻挡层；

[0043] 其中如结构式(I)所述的有机电子传输化合物所在的层为电子传输层或者电子注入层中的一层或一层以上；

[0044] 其中结构式(I)所述的有机电子传输化合物为结构式1-52的化合物；

[0045] 如结构式I所述的有机电子传输化合物可以单独使用,也可以和其他化合物混合使用;如结构式I所述的有机电子传输化合物可以单独使用其中的一种化合物,也可以同时使用结构式I中的两种或两种以上的化合物。

[0046] 本发明的有机电致发光器件,进一步优选的方式为,该有机电致发光器件包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、空穴注入层和阴极,其中电子传输层或电子注入层中含有结构式(I)的化合物;进一步优选的,电子传输层或者电子注入层中的化合物为结构式1-52的化合物。

[0047] 本发明的有机电致发光器件,结构式I化合物作为电子传输层时也可以兼做电子注入层。

[0048] 本发明的有机电致发光器件有机层的总厚度为1-1000nm,优选50-500nm。

[0049] 本发明的有机电致发光器件在使用本发明具有结构式I的化合物时,可以使用搭配其他材料,如空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和激子阻挡层等,而获得蓝光、绿光、黄光、红光或者白光。

[0050] 本发明有机电致发光器件的空穴传输层和空穴注入层,所需材料具有很好的空穴传输性能,能够有效地把空穴从阳极传输到发光层上。可以包括其他小分子和高分子有机化合物,包括但不限于咪唑类化合物、三芳香胺化合物、联苯二胺化合物、苄类化合物、酞菁类化合物、六氰基六杂三苯(hexanitrihexaazatriphenylene)、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氟二甲基对苯醌(F4-TCNQ)、聚乙烯基咪唑、聚噻吩、聚乙烯或聚苯磺酸。

[0051] 本发明的有机电致发光器件的发光层,具有很好的发光特性,可以根据需要调节

可见光的范围。可以含有如下化合物,包括但不限于萘类化合物、茈类化合物、茛类化合物、菲类化合物、屈类化合物、荧蒽类化合物、蒽类化合物、并五苯类化合物、茈类化合物、二芳乙烯类化合物、三苯胺乙烯类化合物、胺类化合物、咪唑类化合物、苯并咪唑类化合物、咪唑类化合物、金属有机荧光络合物、金属有机磷光络合物(如Ir,Pt,Os,Cu)、聚乙烯咪唑、聚有机硅化合物、聚噻吩等有机高分子发光材料,它们可以单独使用,也可以多种混合物使用。

[0052] 本发明有机电致发光器件的有机电子传输材料要求具有很好的电子传输性能,能够有效地把电子从阴极传输到发光层中,具有很大的电子迁移率。除本发明的具有结构式I化合物外,还可以选择如下化合物,但是不限于此,氧杂恶唑,噻唑类化合物,三氮唑类化合物,三氮唑类化合物,三氮杂苯类化合物,噁啉类化合物,二氮蒽类化合物,含硅杂环类化合物,喹啉类化合物,菲啉类化合物,金属螯合物(如Alq₃),氟取代苯类化合物,苯并咪唑类化合物。

[0053] 本发明有机电致发光器件的电子注入层,可以有效的把电子从阴极注入到有机层中,主要选自碱金属或者碱金属的化合物,或选自碱土金属或者碱土金属的化合物或者碱金属络合物,可以选择如下化合物,但是不限于此,碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物或者卤化物、碱土金属的氧化物或者卤化物、稀土金属的氧化物或者卤化物、碱金属或者碱土金属的有机络合物;优选为锂、氟化锂、氧化锂、氮化锂、8-羟基喹啉锂、铯、碳酸铯、8-羟基喹啉铯、钙、氟化钙、氧化钙、镁、氟化镁、碳酸镁、氧化镁,这些化合物可以单独使用也可以混合物使用,也可以跟其他有机电致发光材料配合使用。

[0054] 本发明的有机电致发光器件中有机层的每一层,可以通过真空蒸镀法、分子束蒸镀法、溶于溶剂的浸涂法、旋涂法、棒涂法或者喷墨打印等方式制备。对于金属电极可以使用蒸镀法或者溅射法进行制备。

[0055] 实验表明,本发明如结构式(I)所述的有机电子传输化合物,具有较好热稳定性,高发光效率,高发光纯度。采用该有机电子传输化合物制作的有机电致发光器件具有电致发光效率良好和色纯度优异以及寿命长的优点。

附图说明

[0056] 图1为化合物15的氢核磁谱图。

[0057] 图2为化合物29的氢核磁谱图。

[0058] 图3为本发明的一种有机电致发光器件结构示意图

[0059] 其中,110代表为玻璃基板,120代表为阳极,130代表为空穴传输层,140代表为发光层,150代表为电子传输层,160代表为电子注入层,170代表为阴极。

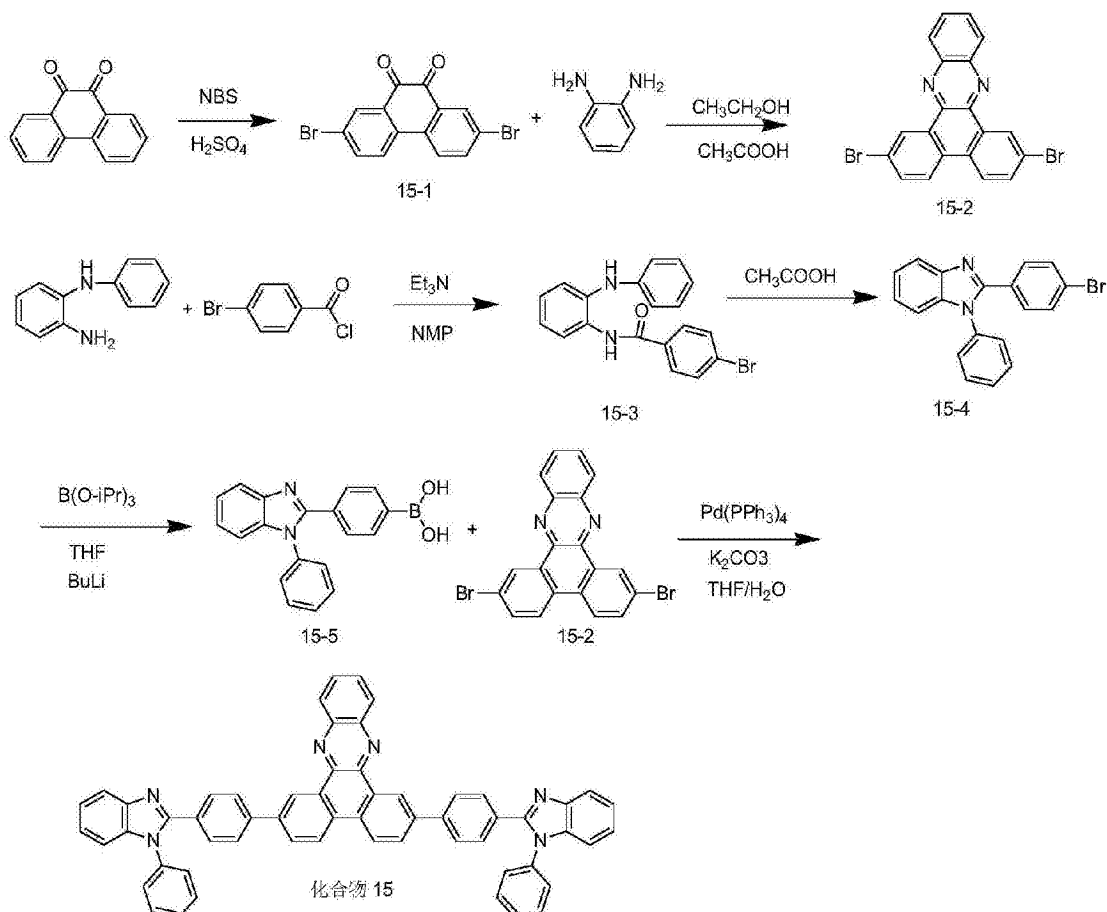
[0060] 图4为实施例3在20mA/cm²的电流密度下的发射光谱。

具体实施方式

[0061] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

[0062] 实施例1

[0063] 化合物15的合成



[0065] 化合物15-1的合成

[0066] 在三口烧瓶中,加入菲醌(6.24g,30mmol),浓硫酸(50ml),在0℃下缓慢加入NBS(11.2g,63mmol),反应2小时,把反应液缓慢倒入冰水中,过滤,所得固体用二甲亚砜重结晶得到5.6g橙色固体,产率为50%。¹H NMR(400MHz,CDCl₃,δ):8.25-8.27(d,J=8.8Hz,2H),8.08-8.09(d,2H),7.95-7.98(dd,J=8.4Hz,2H)。

[0067] 化合物15-2的合成

[0068] 在三口烧瓶中,加入化合物15-1(3.66g,10mmol),邻苯二胺(1.2g,11mmol),乙酸(40m)和乙醇(80ml),加热回流3小时,冷却过滤得到4.2g淡黄色固体,产率为96%。¹H NMR(400MHz,CDCl₃,δ):9.53-9.54(d,2H),8.34-8.40(m,4H),7.88-7.93(m,4H)。

[0069] 化合物15-3和15-4的合成

[0070] 在烧瓶中加入N-苯基-1,2-苯二胺(9.2g,50mmol)和NMP(80ml,N-甲基吡咯烷酮),再加入4-溴苯甲酰氯(10.9g,50mmol)室温下搅拌反应过夜。反应完,把反应液倒入水中,有大量固体析出,过滤,滤饼用THF(四氢呋喃)和甲醇重结晶,得到白色固体(化合物15-3)加入醋酸(100ml)加热回流12小时,反应完,减压除去溶剂,加入甲醇(50ml),过滤,得到12g白色固体(化合物15-4),产率为69%。其中15-4的核磁为:

[0071] ¹H NMR(400MHz,DMSO,δ):7.78-7.81(d,J=7.6Hz,1H),7.54-7.60(m,5H),7.43-7.46(m,4H),7.26-7.34(m,2H),7.17-7.19(d,J=7.2Hz,1H)。

[0072] 化合物15-5的合成

[0073] 在氮气保护下,把化合物15-4(10.6g,29mmol)和干燥过的四氢呋喃(100mL)加入

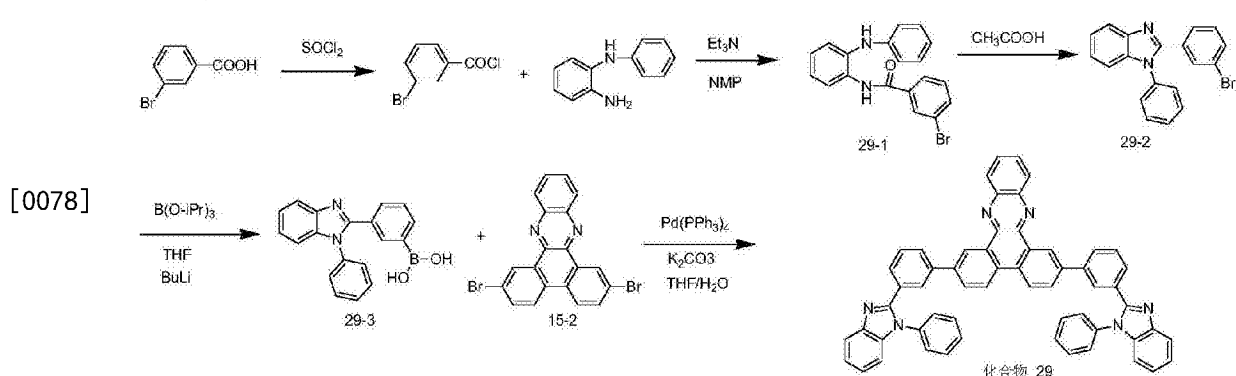
的三口烧瓶中,冷却至 -78°C 。随后在搅拌下用注射器缓慢注入2.5摩尔每升的n-BuLi正己烷溶液(20mL,50mmol),然后再加入硼酸三异丙酯(8.1g,43mmol),在这个温度下继续搅拌1小时,然后缓慢升至室温,在氮气保护下搅拌过夜。反应完,把反应液倒入到2N的稀盐酸溶液中,并用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,依次用盐水和水洗,再用无水硫酸钠干燥。除去溶剂,粗产物用乙酸乙酯和正己烷重结晶得到8.3g白色固体,产率为74%。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO, δ):8.14(s, 2H), 7.34-7.82(m, 3H), 7.43-7.50(m, 7H), 7.20-7.35(m, 3H)。

[0074] 化合物15的合成

[0075] 在单口烧瓶中,加入化合物15-2(0.3g,0.68mmol),化合物15-5(0.6g,1.78mmol),四氢呋喃(20mL)和2M K_2CO_3 水溶液(10mL),在氮气保护下,加入四(三苯基磷)钯(10mg, 0.0075mmol),然后加热回流5小时,反应完,冷却,用二氯甲烷萃取三次,有机层用无水硫酸钠干燥,旋转除去有机溶剂,粗产物进行柱层析提纯,得到0.4g黄色固体,产率为72%。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ):9.68(s, 2H), 8.65(d, 2H), 8.39-8.41(m, 2H), 8.07-8.09(m, 2H), 7.80-7.98(m, 12H), 7.56-7.61(m, 6H), 7.33-7.41(m, 10H)。

[0076] 实施例2

[0077] 化合物29的合成



[0079] 化合物29-2的合成

[0080] 在烧瓶中,加入间溴苯甲酸(5.9g,29mmol)和二氯亚砷(6mL),加热回流2小时,冷却,减压除去多余的二氯亚砷,加入溶剂NMP(N-甲基吡咯烷酮,50mL),邻氨基二苯胺(5.3g, 29mmol)和三乙胺(5mL),常温搅拌过夜,倒入冰水中,过滤,滤饼用四氢呋喃和甲醇重结晶,所得固体加入醋酸(50mL)加热回流12小时,反应完,减压除去溶剂,加入25mL甲醇,过滤,得到7.2g白色固体,产率为71%。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ):7.88-7.93(m, 2H), 7.49-7.58(m, 4H), 7.29-7.40(m, 6H), 7.14-7.18(m, 1H)。

[0081] 化合物29-3的合成

[0082] 在氮气保护下,把化合物29-2(3.8g,11mmol)和干燥过的四氢呋喃(40mL)加入的三口烧瓶中,冷却至 -78°C 。随后在搅拌下用注射器缓慢注入2.5M的n-BuLi正己烷溶液(6.4mL,16mmol),然后再加入硼酸三异丙酯(3g,16mmol),在这个温度下继续搅拌1小时,然后缓慢升至室温,在氮气保护下搅拌过夜。反应完,把反应液倒入到2N的稀盐酸溶液中,并用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,依次用盐水和水洗,再用无水硫酸钠干燥。除去溶剂,粗产物用乙酸乙酯和正己烷重结晶得到2.7g白色固体,产率为78%。

[0083] 化合物29的合成

[0084] 在单口烧瓶中,加入化合物29-3(0.31g,1mmol),化合物15-2(0.15g,0.34mmol),

和四氢呋喃(20ml)和2M K_2CO_3 水溶液(10ml),在氮气保护下,加入四(三苯基磷)钼(10mg, 0.0075mmol),然后加热回流5小时,反应完,冷却,用二氯甲烷萃取三次,有机层用无水硫酸钠干燥,旋转除去有机溶剂,粗产物进行柱层析提纯,得到0.15g黄色固体,产率为54%。 1H NMR(400MHz, $CDCl_3$, δ): 9.68(s, 2H), 8.46-8.48(d, $J=8.8Hz$, 2H), 8.30-8.32(m, 2H), 8.05(s, 2H), 7.71-7.90(m, 8H), 7.24-7.54(m, 20H)。

[0085] 实施例3

[0086] 有机电致发光器件的制备

[0087] 使用实施例1的化合物15制备OLED

[0088] 首先,将透明导电ITO玻璃基板110(上面带有阳极120)(中国南玻集团股份有限公司)依次经:去离子水,乙醇,丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理30秒。

[0089] 然后,蒸镀NPB,形成60nm厚的空穴传输层130。

[0090] 然后,在空穴传输层上蒸镀30nm厚的化合物Alq₃作为发光层140。

[0091] 然后,在发光层上蒸镀20nm厚的化合物15作为电子传输层150。

[0092] 最后,蒸镀1nm LiF为电子注入层160和100nm Al作为器件阴极170。器件结构如图3

[0093] 所制备的器件用Photo Research PR650光谱仪测得在200mA/cm²的电流密度下的效率为2.2cd/A,图4表示本实施例的有机电致发光器件在20mA/cm²的电流密度下的发射光谱,为绿色光谱。

[0094] 比较例1

[0095] 首先,将透明导电ITO玻璃基板110(上面带有阳极120)(中国南玻集团股份有限公司)依次经:去离子水,乙醇,丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理30秒。

[0096] 然后,蒸镀NPB,形成60nm厚的空穴传输层130。

[0097] 然后,在空穴传输层上蒸镀30nm厚的Alq₃作为发光层140。

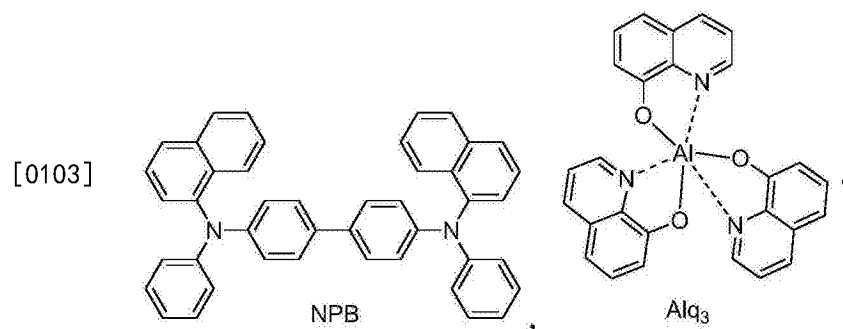
[0098] 然后,在发光层上蒸镀20nm厚的Alq₃作为电子传输层150。

[0099] 最后,蒸镀1nm LiF为电子注入层160和100nm Al作为器件阴极170。

[0100] 所制备的器件用Photo Research PR650光谱仪测得在200mA/cm²的电流密度下的效率为1.5cd/A。

[0101] 在相同的条件下,应用本发明的有机电子传输化合物制备的有机电致发光器件的效率高于比较例。如上所述,本发明的化合物具有高的稳定性,本发明制备的有机电致发光器件具有高的效率和光纯度。

[0102] 器件中所述结构式



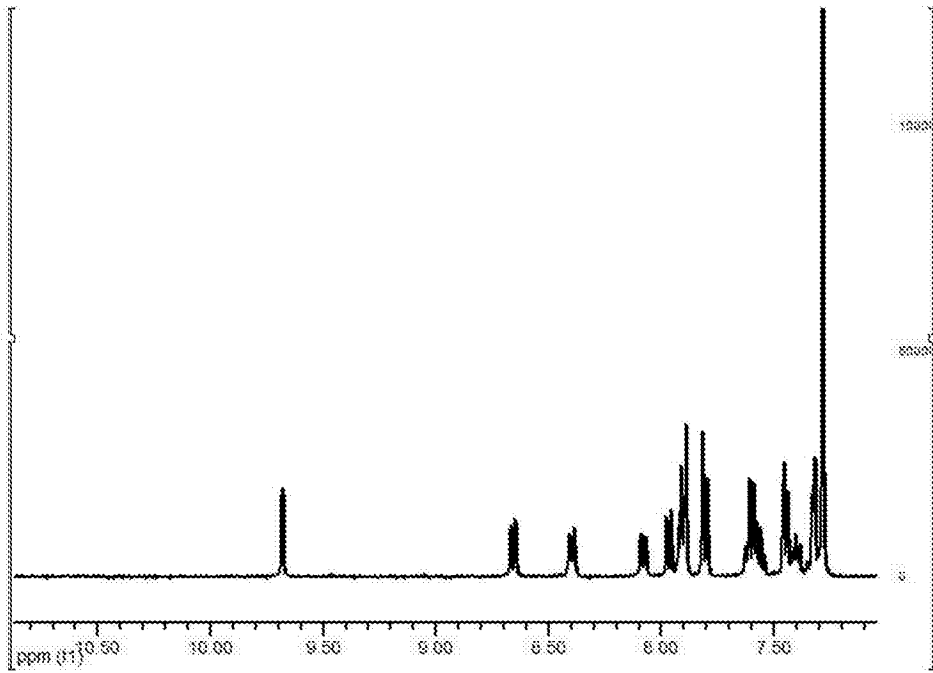


图1

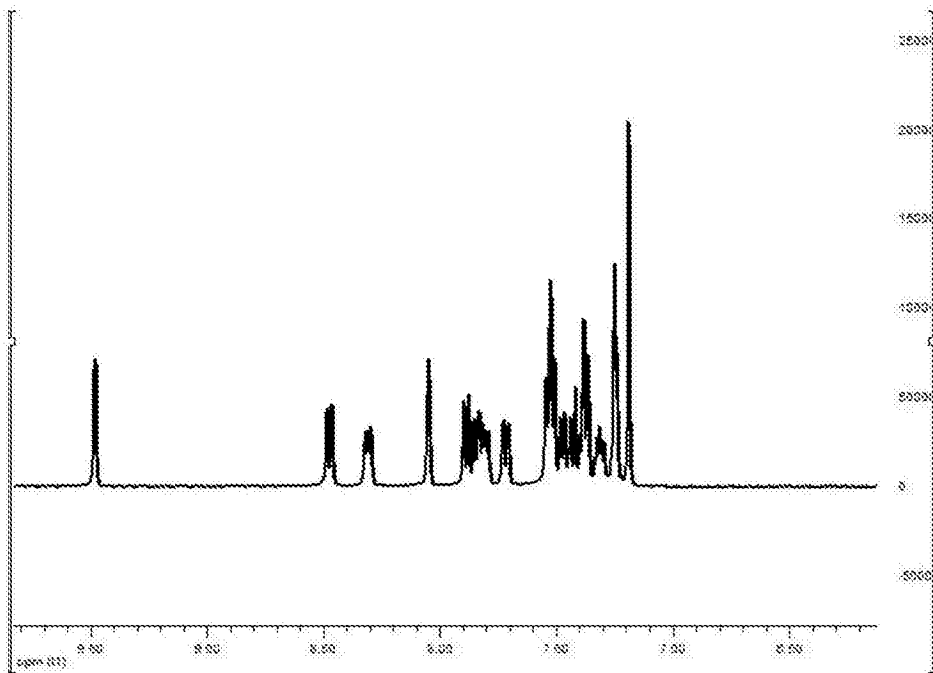


图2

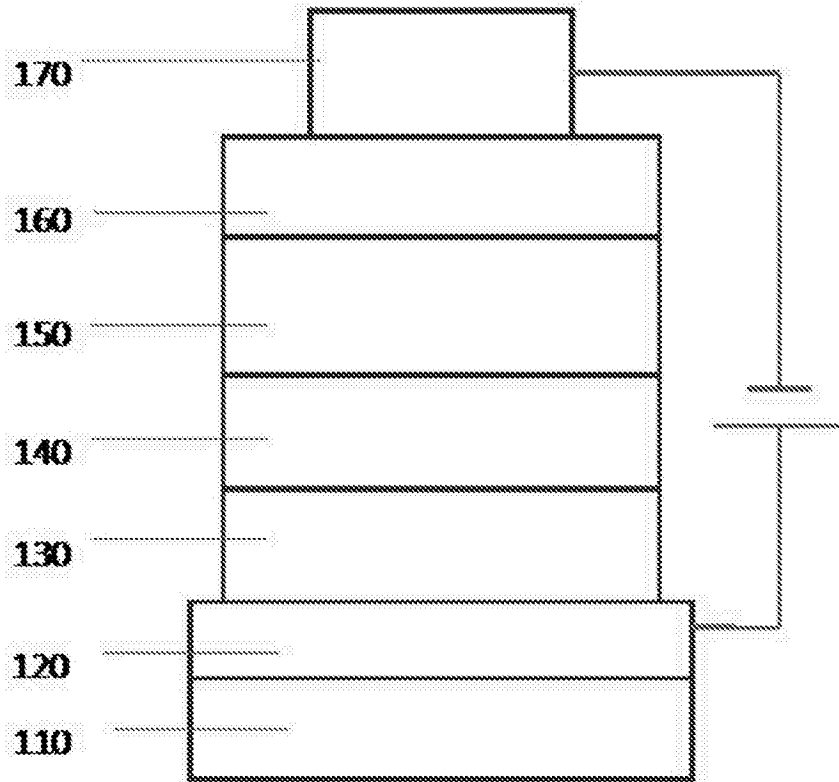


图3

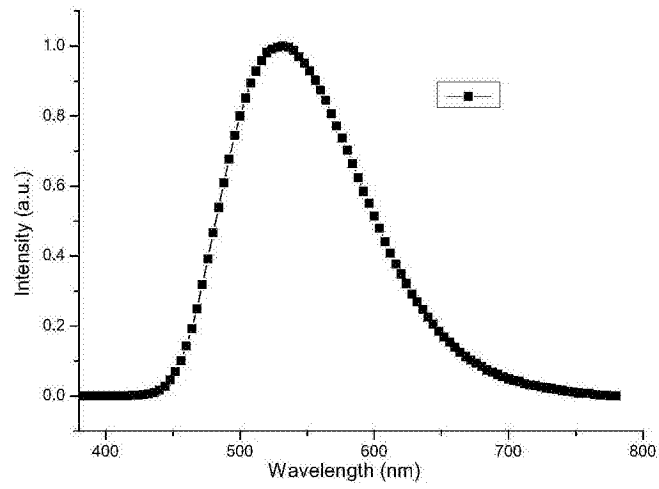


图4