



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108947898 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 05

(21) 申请号 201810873147.X

(22) 申请日 2018.08.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108947898 A

(43) 申请公布日 2018.12.07

(73) 专利权人 南京工业大学
地址 211816 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号
专利权人 瑞声光电科技(常州)有限公司

(72) 发明人 杭晓春 孙正义 张银

(51) Int. Cl.
C07D 215/06 (2006.01)
C07D 215/26 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(56) 对比文件
US 9823199 B1, 2017.11.21
CN 105294776 A, 2016.02.03
US 6884477 B1, 2005.04.26
US 2002171787 A1, 2002.11.21
KR 20140087648 A, 2014.07.09
DE 567273 C, 1932.12.30
CN 108290865 A, 2018.07.17
CN 1504533 A, 2004.06.16
LAWRENCE G. VAUGHAN. ORGANOGOLD
CHEMISTRY OF QUINOLYL- AND
PHRANTHIRIDINYL-GOLD (I) COMPOUNDS.

(54) 发明名称
一种有机光电功能材料及其应用

(57) 摘要
本发明属于有机电致发光材料领域,公开了一种含有联喹啉结构的有机电致发光材料及其应用。以本发明所提供的有机电致发光材料作为电子传输材料,制得的器件具有良好的电子迁移率、相对平衡的载流子传输性,且有利于改进器件效率。此外,本发明所提供的有机电致发光材料还可以进一步和空穴型主体材料共混,形成激

《Journal of Organometallic Chemistry》.1980,第190卷C56-C58.

Gopalchari, R.等.Potential amebicides. IX, Synthesis of 5,5"-bis- and methylenebis(8-hydroxyquinolines), 5, 5"-bis(8-hydroxyquinaldine) and some of their tetrahydro, iodo, allyl, and Mannich derivatives.《Journal of Scientific and Industrial Research, Section B: Physical Sciences》.1960,第19C卷233-237.

Lei-Jiao Li等.Structural, electronic, and optical properties of oligoquinolines for light-emitting diodes.《J. Phys. Org. Chem.》.2008,第22卷118-124.

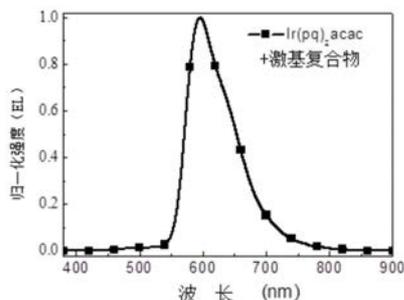
Theodoros S. Symeonidis等.Synthesis of quinolines and fused pyridocoumarins from N-propargylanilines or propargylaminocoumarins by catalysis with gold nanoparticles supported on TiO2.《Tetrahedron》.2013,第69卷4612-4616.

Wen-Wen Xie等.Transition Metal-Free Homocoupling of Unactivated Electron-Deficient Azaarenes.《Adv. Synth. Catal.》.2016,第358卷994-1002.

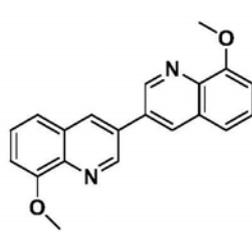
审查员 费嘉

权利要求书1页 说明书18页 附图5页

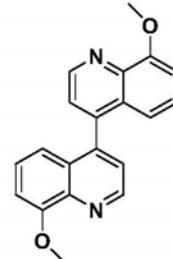
基复合物,作为共主体材料,所制得器件的效率和稳定性均得到显著改善。



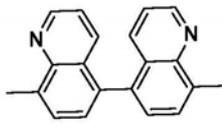
1. 一种有机光电功能材料在有机电子组件中作为共主体材料中的电子传输型材料的应用,其特征在於,所述有机光电功能材料,具有选自如下之一的结构:



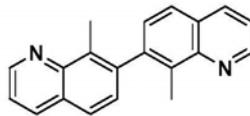
化合物2



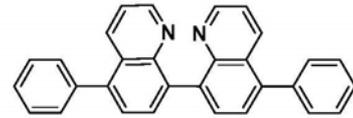
化合物3



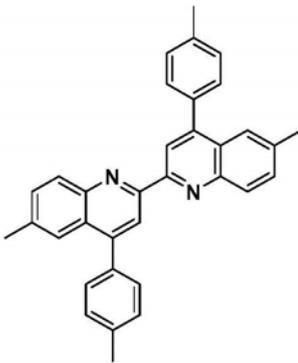
化合物8



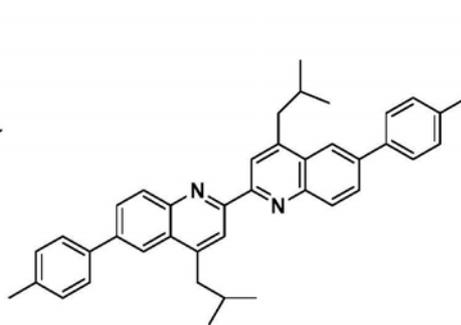
化合物10



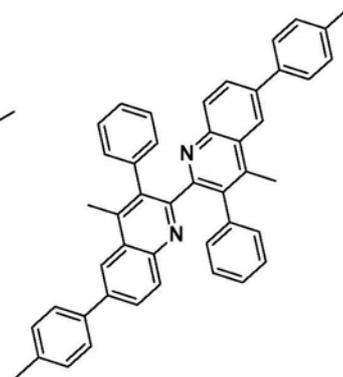
化合物11



化合物12



化合物13



化合物14

所述共主体材料由所述有机光电功能材料和4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯胺或4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺共混形成。

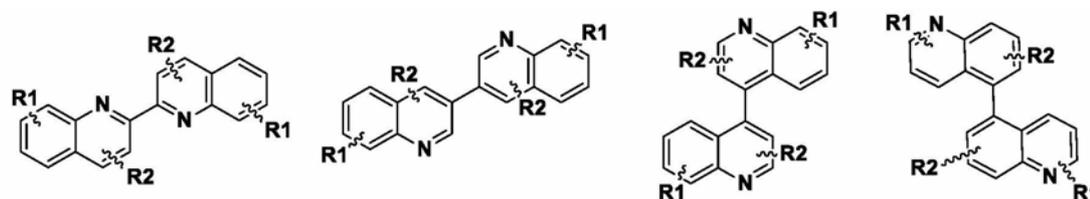
2. 一种有机电子组件,其包含至少一种权利要求1所述的有机光电功能材料。

3. 根据权利要求2所述的有机电子组件,其特征在於,所述有机电子组件选自有机发光二极管、紧凑型荧光灯、白炽灯、有机光伏电池或有机场效应晶体管。

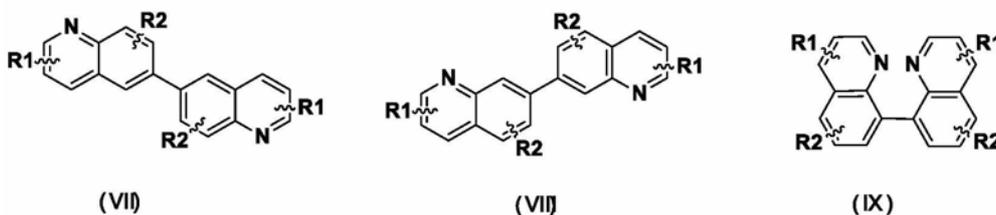
4. 一种发光器件,其特征在於,所述发光器件包括阴极、阳极及设置於所述阴极和所述阳极之间的至少一个有机层,所述有机层包括权利要求1所述的有机光电功能材料。

种电子传输材料,经过扩展成为具有对称结构的联喹啉分子。联喹啉分子中的氮原子可以和相邻杂环上的氢原子形成分子内氢键,分子刚性得到增加。同时,联喹啉分子也可通过N-H键形成分子间氢键。通过分子内和分子间的氢键作用,联喹啉分子具有较佳的刚性。同时,分子间形成 π - π 离域结构,共轭程度增加,使联喹啉分子紧密而有序地堆积,因而具有较好的电荷传输性和稳定性。分子对称性影响分子轨道电子密度分布,进一步决定其分子取向及分子间排列方式;高度对称性的分子可以有效促进分子的有序排列,从而提高电荷传输能力;同时,联喹啉分子的分子量增大,热稳定性也增大。基于此,以本发明的实施方式所提供的化合物作为电子传输材料,制得的器件具有良好的电子迁移率、相对平衡的载流子传输性,因而有利于改进器件效率。此外,本发明的实施方式所提供的化合物还可以进一步和空穴型主体材料,如m-MTDATA(4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯胺)、TCTA(4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺)等共混形成激基复合物,作为共主体材料,使所制得器件的效率和稳定性得到改进。

[0014] 可选地,本发明的实施方式所提供的有机光电功能材料,选自如通式(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)所示结构中的至少一种:



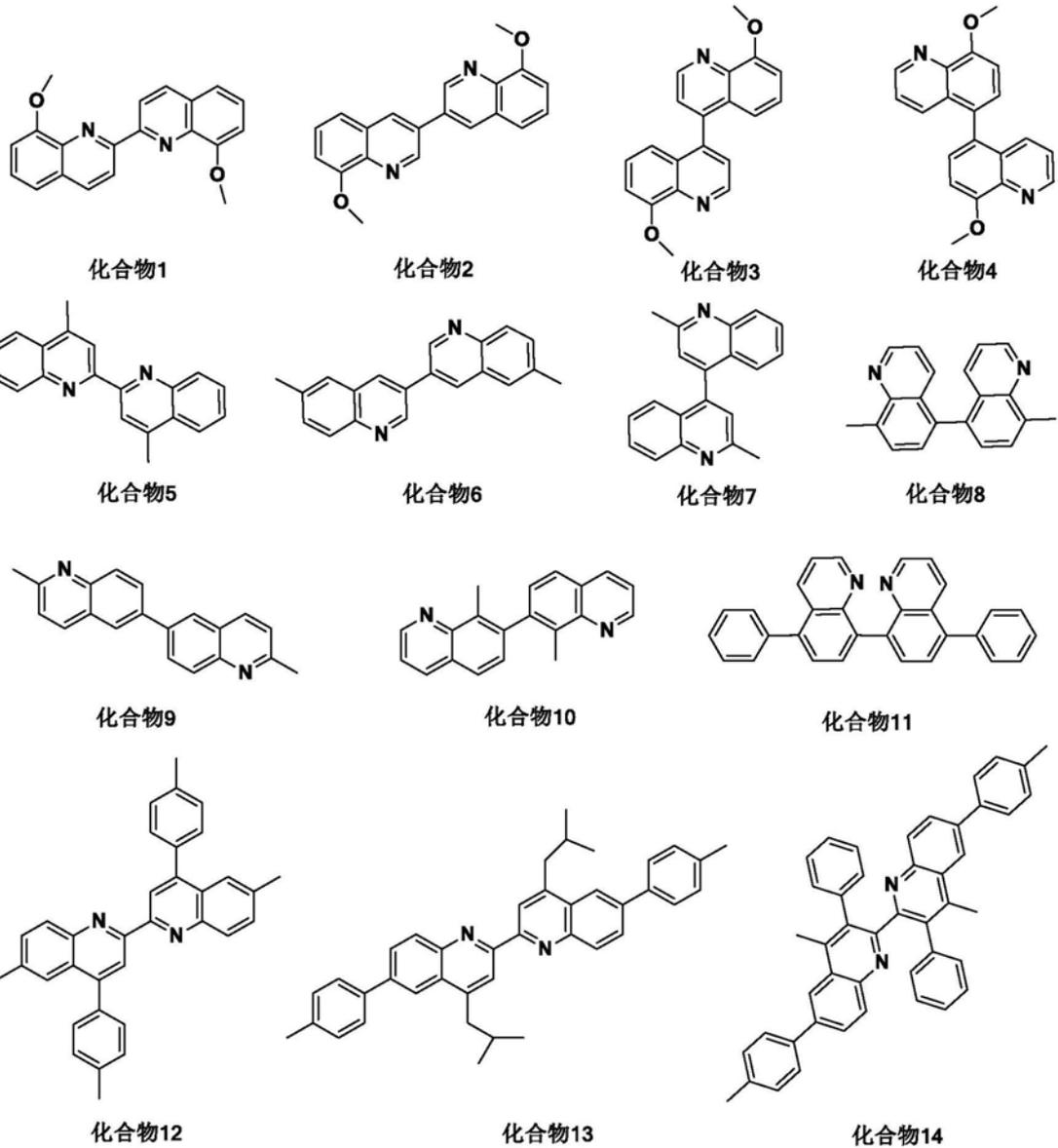
[0015]



[0016] 其中,

[0017] R_1 、 R_2 各自独立地未被取代、单取代或双取代;所述单取代或双取代中的取代基选自烷基、烷氧基、芳氧基、芳胺基、芳香烷基、环烷基、芳香基、环烯基、取代或多取代芳基、聚合物取代基、共轭结构取代基或上述取代基的组合。当然,本发明的实施方式所提供的有机光电功能材料还可以包括除式(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)以外的其他符合通式(I)或(II)的结构。

[0018] 可选地,本发明的实施方式所提供的有机光电功能材料,具有选自如下之一的结构:



[0020] 其中,化合物1-11相对应的缩略英文名称分别为2,2'-BIQOMe、3,3'-BIQOMe、4,4'-BIQOMe、5,5'-BIQOMe、2,2'-BIQMe、3,3'-BIQMe、4,4'-BIQMe、5,5'-BIQMe、6,6'-BIQMe、7,7'-BIQMe、8,8'-BIQPH。

[0021] 本发明的实施方式还提供了一种有机电子组件,其包含至少一种上述的有机光电功能材料。可选地,所述有机电子组件选自有机发光二极管、发光二极管、紧凑型荧光灯、白炽灯、有机光伏电池或有机场效应晶体管。

[0022] 本发明的实施方式还提供了一种发光器件,所述发光器件包括阴极、阳极及设置于阴极和阳极之间的至少一个有机层,所述有机层包括本发明的实施方式所提供的有机光电功能材料。

[0023] 本发明的实施方式还提供所述的有机光电功能材料在有机电子组件中作为主体材料或共主体材料中的电子传输型材料的应用。

[0024] 本发明的实施方式还提供所述的有机光电功能材料在成像技术中作为生物标记的应用。

[0025] 本发明的实施方式还提供一种双极性主体材料,所述双极性主体材料选自上述有

机光电功能材料中的至少一种。

[0026] 本发明的实施方式还提供一种电子传输型材料,所述电子传输型材料选自上述有机光电功能材料中的至少一种。

附图说明

[0027] 图1为化合物1的光致发光图谱;

[0028] 图2为化合物2的光致发光图谱;

[0029] 图3为具体实施方式中制备的对应化合物的循环伏安曲线;

[0030] 图4为化合物2分别和4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)及4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯胺(m-MTDATA)形成的激基复合物的能级图,所选空穴传输型主体的LUMO能量和本发明公开化合物的作为电子传输型主体的LUMO能量之差 $>0.1\text{eV}$;

[0031] 图5为纯m-MTDATA、化合物2及m-MTDATA+化合物2共混薄膜的光致发光图谱;

[0032] 图6为TATC、化合物2及TATC和化合物2共混薄膜的光致发光图谱;

[0033] 图7为化合物2形成的激基复合物掺杂绿光磷光发光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ 后光致发光的谱图;

[0034] 图8为化合物2形成的激基复合物掺杂红光磷光发光材料 $\text{Ir}(\text{pq})_2\text{acac}$ 后光致发光的谱图;

[0035] 图9为化合物2形成的激基复合物掺杂红光磷光发光材料 $\text{Ir}(\text{pq})_2\text{acac}$ 并制备成器件通电发光的谱图;

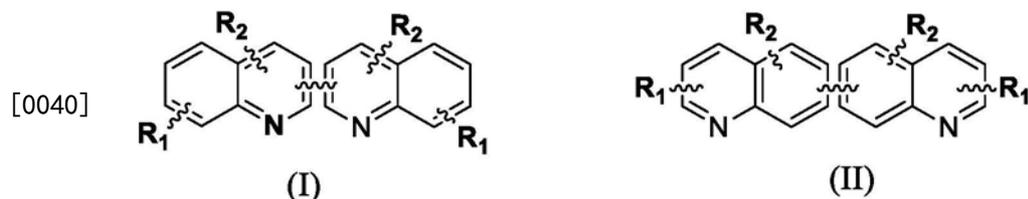
[0036] 图10为器件实施例中的OLED器件断面图。

具体实施方式

[0037] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合实施例对本发明的各具体实施方式进行详细的阐述。然而,本领域的普通技术人员可以理解,在本发明各实施方式中,为了使读者更好地理解本发明而提出了许多技术细节。但是,即使没有这些技术细节和基于以下各实施方式的种种变化和修改,也可以实现本发明各权利要求所要求保护的技术方案。

[0038] 化合物

[0039] 在本发明的一些具体实施方式中,提供了一种有机光电功能材料,其具有式(I)和/或(II)所示的结构:



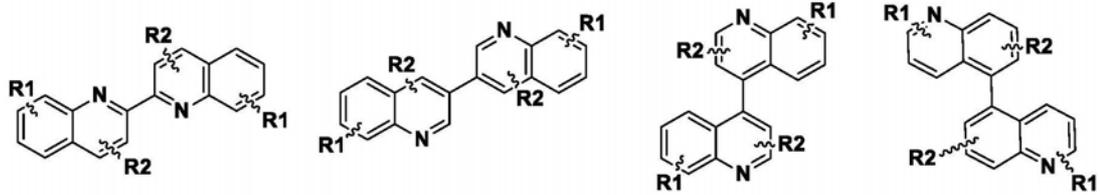
[0041] 其中,

[0042] R_1 、 R_2 各自独立地未被取代、单取代或双取代;所述单取代或双取代中的取代基选自烷基、烷氧基、芳氧基、芳胺基、芳香烷基、环烷基、芳香基、环烯基、取代或多取代芳基、聚合物取代基、共轭结构取代基或上述取代基的组合。

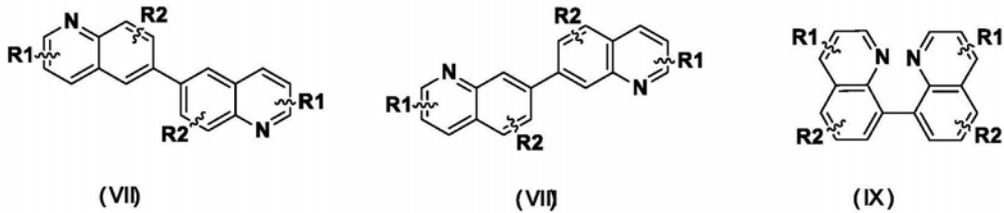
[0043] 在本发明的一些具体实施方式中,式(I)和/或(II)所示的结构中,联喹啉分子是

对称结构,即喹啉2位和另一喹啉2位连接,3位和3位连接,以此类推至8位和8位连接。

[0044] 在本发明的一些具体实施方式中,所提供的有机光电功能材料,选自如通式 III、IV、V、VI、VII、VIII、IX 所示结构中的至少一种:



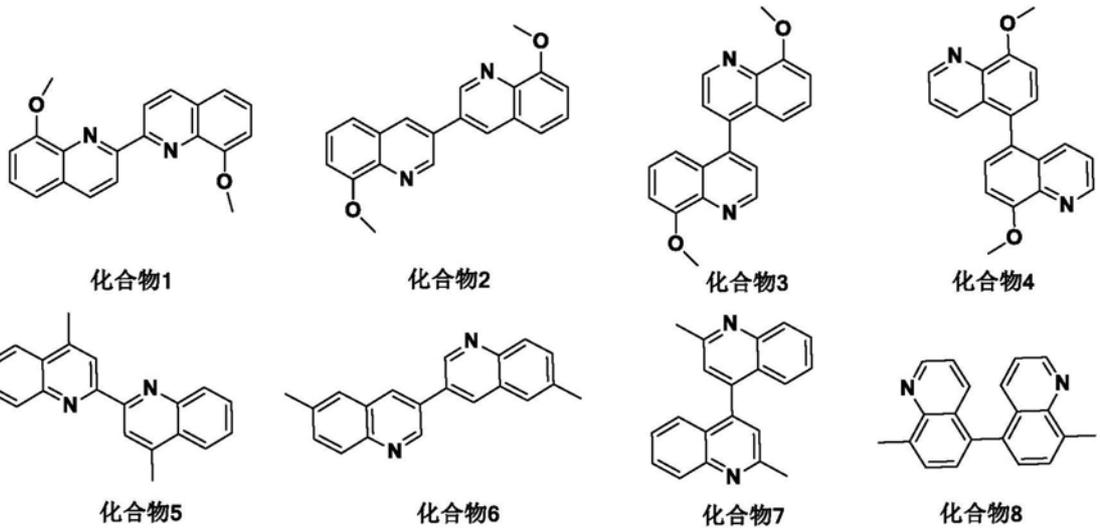
[0045]



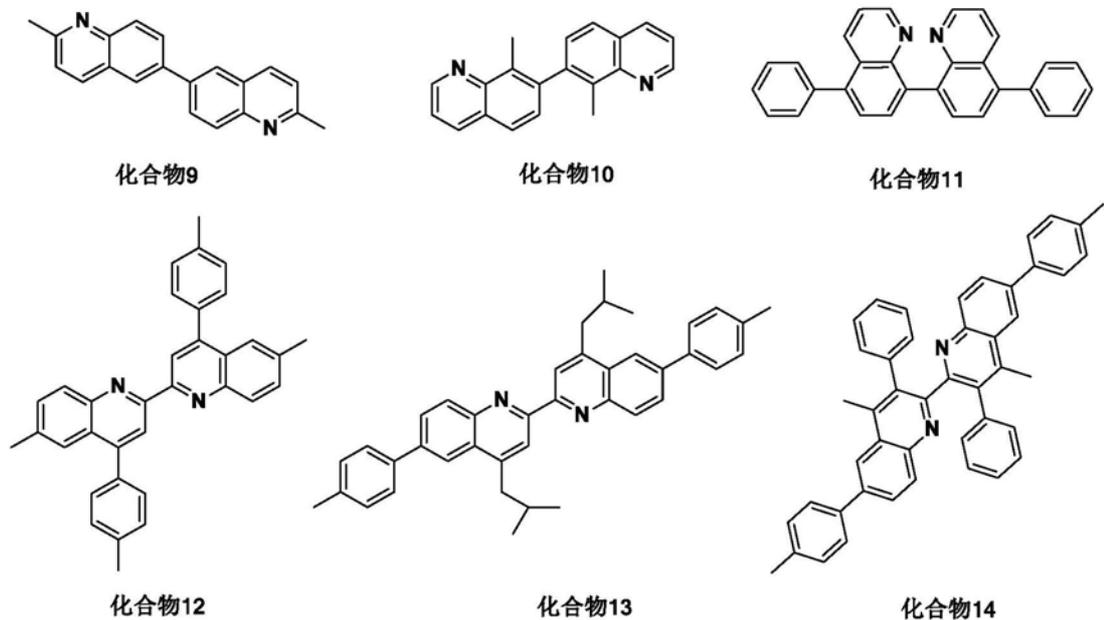
[0046] 其中,

[0047] R_1 、 R_2 各自独立地未被取代、单取代或双取代;所述单取代或双取代中的取代基选自烷基、烷氧基、芳氧基、芳胺基、芳香烷基、环烷基、芳香基、环烯基、取代或多取代芳基、聚合物取代基、共轭结构取代基或上述取代基的组合。当然,本发明的实施方式所提供的有机光电功能材料还可以包括除式 III、IV、V、VI、VII、VIII、IX 以外的其他符合通式 (I) 或 (II) 的结构。

[0048] 在本发明的一些具体实施方式中,所提供的有机光电功能材料,具有选自如下之一的结构:



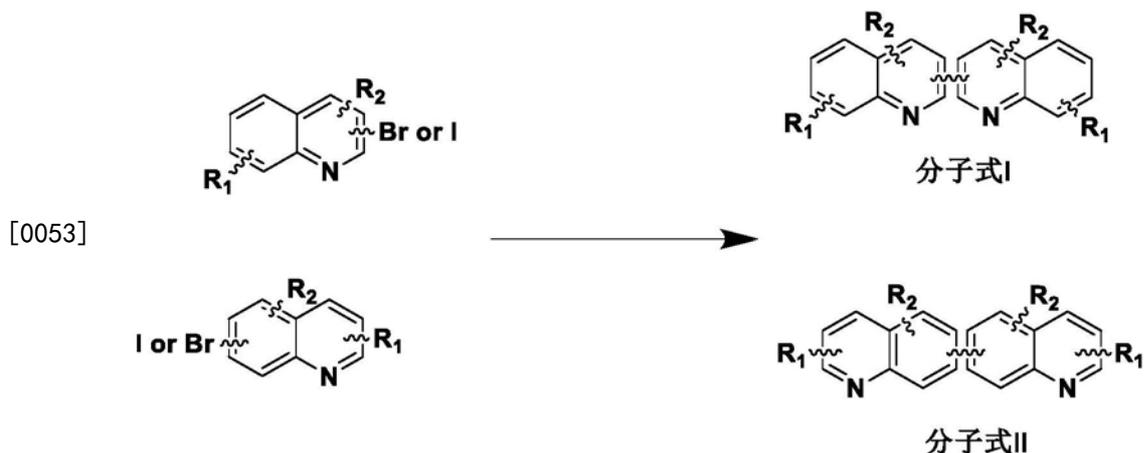
[0049]



[0050] 其中,化合物1-11相对应的缩略英文名称分别为2,2'-BIQOMe、3,3'-BIQOMe、4,4'-BIQOMe、5,5'-BIQOMe、2,2'-BIQMe、3,3'-BIQMe、4,4'-BIQMe、5,5'-BIQMe、6,6'-BIQMe、7,7'-BIQMe、8,8'-BIQPH。

[0051] 通用合成路线:

[0052] 本发明的具体实施方式也提供上述有机光电功能材料的制备方法。具体而言,式(I)和式(II)所代表的具有对称结构的联喹啉化合物可以通过金属钯催化剂的作用偶联而生成:



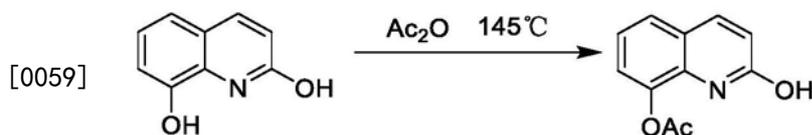
[0054] 其中, R_1 、 R_2 各自独立地未被取代、单取代或双取代;所述单取代或双取代中的取代基选自烷基、烷氧基、芳氧基、芳胺基、芳香烷基、环烷基、芳香基、环烯基、取代或多取代芳基、聚合物取代基、共轭结构取代基或上述取代基的组合。

[0055] 合成示例:

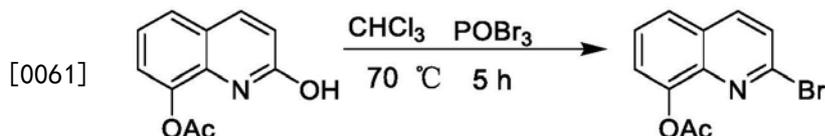
[0056] 以下提供在本发明公开化合物的制备方法。但是本公开内容不意图限于本文中所叙述的方法的任一种。所属领域的技术人员可容易地修改所叙述的方法或者利用不同的方法来制备所公开的化合物的一种或多种。下列方面仅是示例性的,且不意图限制本公开内容的范围。温度、催化剂、浓度、反应物组成、以及其它工艺条件可改变,并且对于期望的配合物,本公开内容所属领域的技术人员可以容易的选择合适的反应物和条件。

[0057] 在 CDCl_3 或 DMSO-d^6 溶液中,通过Varian液态核磁共振仪记录 ^1H NMR (氢核磁共振)和 ^{13}C NMR (碳核磁共振) 光谱为300、400或500MHz,而化学位移是以残余的质子化溶剂为基准。如果使用 CDCl_3 作为溶剂,则采用四甲基硅烷($\delta=0.00\text{ppm}$)作为内参比来记录 ^1H NMR (氢核磁共振) 光谱;采用 CDCl_3 ($\delta=77.00\text{ppm}$)作为内参比来记录 ^{13}C NMR (碳核磁共振) 光谱。如果使用 DMSO-d^6 作为溶剂,则采用残余的 H_2O ($\delta=3.33\text{ppm}$)作为内参比来记录 ^1H NMR (氢核磁共振) 光谱;采用 DMSO-d^6 ($\delta=39.52\text{ppm}$)作为内参比来记录 ^{13}C NMR (碳核磁共振) 光谱。以下缩写词(或其组合)是用于解说 ^1H NMR (氢核磁共振) 的多样性:s=单线态,d=双线态,t=三线态,q=四线态,p=五线态,m=多线态,br=宽。

[0058] 实施例1:制备化合物1

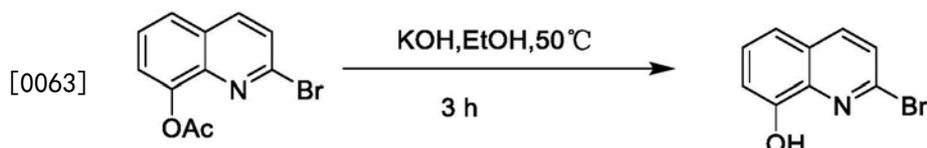


[0060] 2-羟基-8-乙酰氧基喹啉的合成:50ml的圆底烧瓶中加入1.0g (6.2mmol)的2,8-二羟基喹啉和5ml的醋酸酐,145°C回流过夜。冷却至室温,旋转蒸发除去溶剂得到粗品1.25g,无需纯化,直接用于下一步。

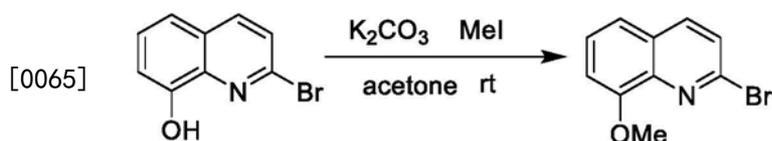


[0062] 2-溴-8-乙酰氧基喹啉的合成:将2-羟基-8-乙酰氧基喹啉(1.16g,5.7mmol)溶于

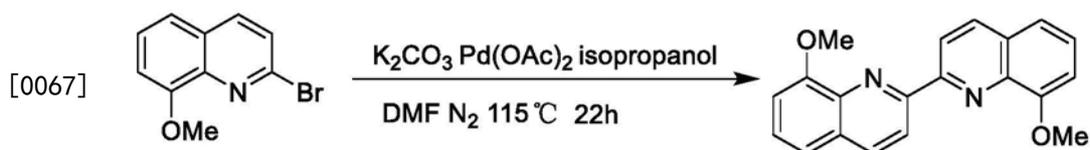
5ml干燥的 CHCl_3 中形成悬浮液,向此悬浮液中加入 POBr_3 (4.0g, 14.0mmol)。反应液在氮气环境下加热回流5h。随后,冷却室温,倒入冰水, CHCl_3 萃取,有机相合并, Na_2SO_4 干燥,过滤滤液旋转蒸发得到粗品。柱色谱分离得到835mg白色固体,产率53%。 ^1H NMR (500MHz, Chloroform-d) δ 8.03 (dd, $J=8.8, 2.6\text{Hz}$, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.64-7.55 (m, 2H), 7.51 (m, 1H), 2.55 (s, 3H)



[0064] 2-溴-8-羟基喹啉的合成:向100ml圆底烧瓶中加入2-溴-8-乙酰氧基喹啉(1.8g, 6.6mmol)、KOH(1.1g, 20mmol)和16ml的乙醇。反应液 50°C 加热反应3h。除去溶剂,加入水得到澄清溶液并将PH调至中性。随后 CH_2Cl_2 萃取, Na_2SO_4 干燥,过滤,滤液旋干得到1.5g白色固体,99%的产率。 ^1H NMR (500MHz, Chloroform-d) δ 8.04 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 7.58 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 7.53 (t, $J=7.9\text{Hz}$, 1H), 7.37 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 7.26 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 1H)

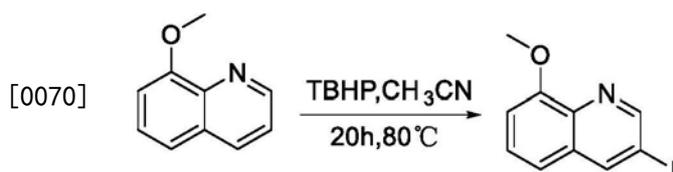


[0066] 2-溴-8-甲氧基喹啉的合成:向反应瓶中加入2-溴-8-羟基喹啉(0.74g, 3.32mmol)、 K_2CO_3 (1.37g, 9.96mmol)、 CH_3I (886 μL)和丙酮20ml。反应液室温搅拌过夜后,旋干除去溶剂, CH_2Cl_2 萃取,有机相合并,饱和食盐水洗涤,无水 Na_2SO_4 干燥,过滤旋干得到496mg白色固体,63%产率。 ^1H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ 7.96 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 7.54 (d, $J=8.6$, 1H), 7.48 (d, $J=9.0$, 1H), 7.37 (dd, $J=8.2, 1.3\text{Hz}$, 1H), 7.09 (dd, $J=7.8, 1.2\text{Hz}$, 1H), 4.07 (s, 3H)。



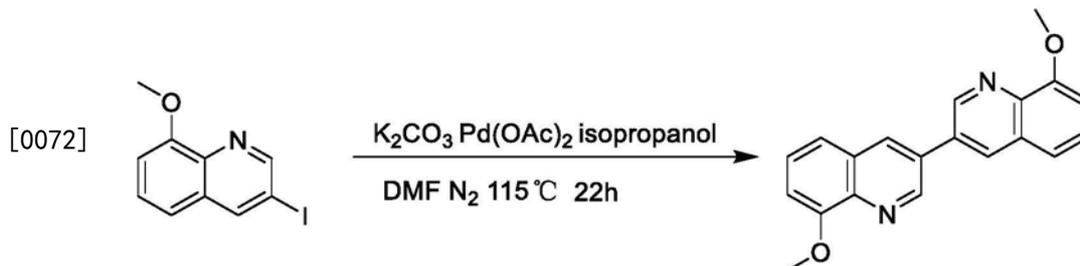
[0068] 化合物1的合成:向反应管中加入 K_2CO_3 (221mg, 1.6mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (36mg, 0.16mmol)、2-溴-8-甲氧基喹啉(384mg, 1.6mmol)和DMF(1ml)。反应体系在氮气环境下加热至 120°C ,搅拌几分钟,加入异丙醇200 μl 。随后保持 120°C 搅拌22h。冷却至室温,加入 H_2O 和 CH_2Cl_2 萃取,有机相合并,无水 Na_2SO_4 干燥旋干得粗品。柱色谱分离得到240mg浅棕色产物,产率95%。 ^1H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ 8.96 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 8.30 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 7.54-7.43 (m, 4H), 7.11 (dd, $J=7.2, 1.8\text{Hz}$, 2H), 4.16 (s, 6H)。MS (ESI): 317.13 [M+H] $^+$ 。

[0069] 实施例2:制备化合物2



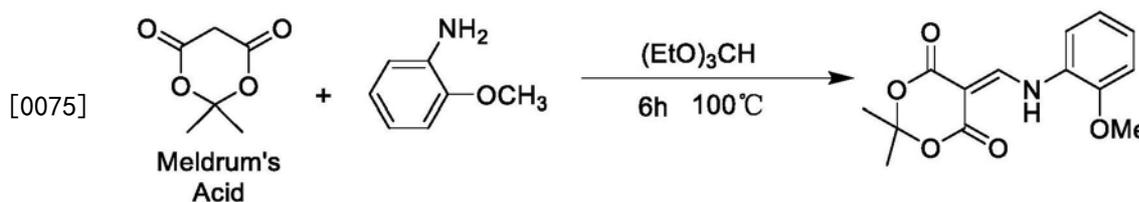
[0071] 3-碘-8-甲氧基喹啉的合成:向8-甲氧基喹啉(160mg, 1mmol),乙腈(16mL)的混合

物中加入碘(305mg, 1.2mmol)和70%TBHP水溶液(864mg, 9.6mmol)。反应混合物80℃加热20h。反应完成后,除去溶剂,加入饱和硫代硫酸钠溶液。随后用乙酸乙酯萃取,有机相合并,Na₂SO₄干燥。除去溶剂得粗产品,柱色谱分离得到146mg浅棕色产物,产率51%。¹H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ9.18 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 7.58 (t, J=8.0Hz, 1H), 7.36 (d, J=8.4Hz, 1H), 7.16 (d, J=7.7Hz, 1H), 4.13 (s, 3H)。

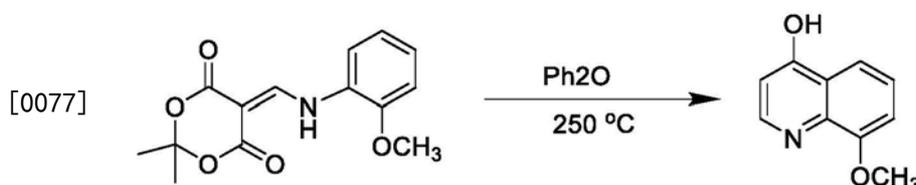


[0073] 化合物2的合成:向反应管中加入K₂CO₃(221mg, 1.6mmol)、Pd(OAc)₂(36mg, 0.16mol)、3-碘-8-甲氧基喹啉(460mg, 1.6mmol)和DMF(1ml)。反应体系在氮气环境下加热至115℃,搅拌几分钟,加入异丙醇200μl。随后保持120℃搅拌22h。冷却至室温,加入H₂O和CH₂Cl₂萃取,有机相合并,无水Na₂SO₄干燥旋干得粗品。柱色谱分离得到213mg浅棕色产物,产率83%。¹H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ9.50 (s, 2H), 8.78 (s, 2H), 7.72 (t, J=7.9Hz, 2H), 7.65 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.29 (s, 2H), 4.21 (s, 6H)。MS (ESI): 317.14[M+H]⁺。

[0074] 实施例3:制备化合物3

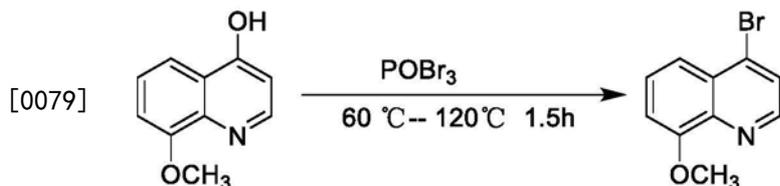


[0076] 4-羟基-8-甲氧基喹啉前体的合成:向三颈圆底烧瓶中加入丙二酸环亚异丙酯(2.88g, 20mmol)和原甲酸三乙酯(20mL)。混合物100℃加热3h,然后冷却至30℃加入2-甲氧基苯胺(2.46g, 20mmol),继续加热至100℃,维持3h。反应完成后,冷却至室温,加入正己烷稀释,过滤沉淀物,得到粗产品在乙酸乙酯中重结晶得4.51g桔黄色固体,产率81.4%。¹H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ11.55 (d, J=14.4Hz, 2H), 8.68 (d, J=14.7Hz, 2H), 7.35 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.24 (t, J=6.9, 7.5Hz, 2H), 7.05 (d, J=7.8Hz, 2H), 7.00 (d, J=8.2, 2H), 3.98 (s, 6H)。

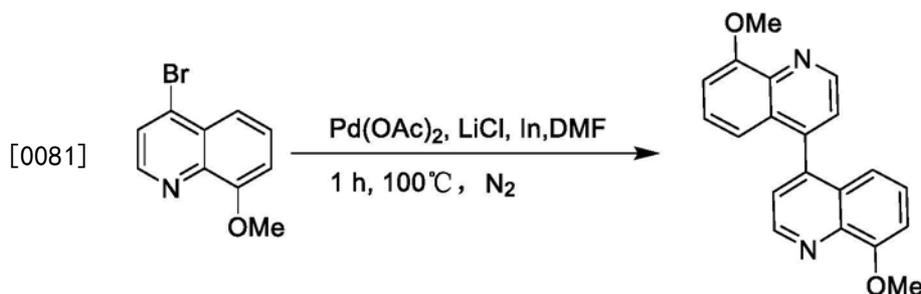


[0078] 4-羟基-8-甲氧基喹啉的合成:向100ml圆底烧瓶中加入原料(1.4g, 5mmol)和Ph₂O(20mL),混合物加热回流30min,当反应液由淡黄色变为深棕色时,反应达到终点。冷却至室温,加入石油醚(20mL),析出产物,过滤,石油醚洗涤(20mL×2),空气中干燥得1.22g深黄色产物,产率62.7%。¹H NMR (500MHz, Chloroform-d) δ8.87 (s, 1H), 7.98 (d, J=8.2, 1H), 7.67 (t, J=7.5, 5.9Hz, 1H), 7.31 (dd, J=7.5, 1.7Hz, 1H), 7.09 (dd, J=7.8, 1.2Hz, 1H), 6.36 (d, J

=7.4, 1H), 4.05 (s, 3H)



[0080] 4-溴-8-甲氧基喹啉的合成:向反应管中加入4-羟基-8-甲氧基喹啉(220mg, 1mmol), POBr₃(1.44g, 5mmol), 氮气置换反应瓶氛围。混合物60℃预热直至POBr₃融化, 然后温度加热至120℃, 并维持1.5h。混合物冷却至室温, 倒入冰水萃灭, 加入CH₂Cl₂萃取, 合并有机相, Na₂SO₄干燥。过滤, 浓缩, 柱色谱分离得168mg深棕色产物, 产率70.6%。¹H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ8.68 (d, J=4.6Hz, 1H), 7.78 (d, J=6.3, 1H), 7.74 (d, J=4.5, 1H), 7.57 (t, J=8.2Hz, 1H), 7.13 (d, J=7.7Hz, 1H), 4.11 (s, 3H)

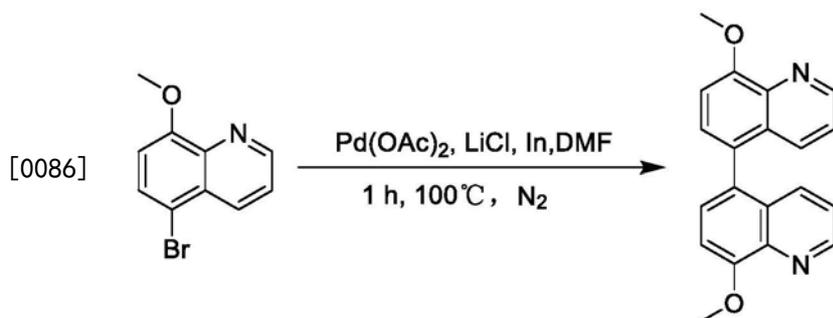


[0082] 化合物3的合成:向反应管中加入4-溴-8-甲氧基喹啉(900mg, 3.8mmol), Pd(OAc)₂(42.8mg, 0.19mmol), In(437mg, 3.8mmol), LiCl(245mg, 5.7mmol), DMF(5ml)。氮气氛围置换反应体系, 100℃加热, 维持1h。反应完成后, 冷却至室温, 加入CH₂Cl₂稀释过滤。加入水、CH₂Cl₂萃取, 有机相合并, Na₂SO₄干燥。过滤, 浓缩, 柱色谱分离得285mg白色产物, 产率47.5%。¹H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ9.07 (s, 2H), 7.43 (s, 2H), 7.33 (t, J=7.8, 8.1Hz, 2H), 7.08 (d, J=7.6Hz, 2H), 6.88 (d, J=8.2Hz, 2H), 4.13 (s, 6H)。MS (ESI): 317.13 [M+H]⁺。

[0083] 实施例4: 制备化合物4

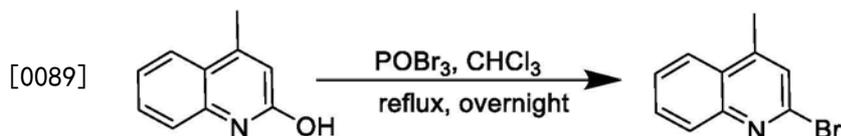


[0085] 5-溴-8-甲氧基喹啉的合成:向反应管中加入4-溴-8-甲氧基喹啉(112mg, 0.5mmol), K₂CO₃(207mg, 1.5mmol), CH₃I(124μL)和丙酮(10ml)。反应混合物加热至回流, 维持8h。反应完成后, 除去溶剂, 加入CH₂Cl₂和H₂O萃取, 合并有机相, 饱和食盐水洗涤, 加入无水Na₂SO₄, 过滤浓缩, 柱色谱分离83mg白色固体, 70%产率。¹H NMR (500MHz, Chloroform-d) δ8.95 (dd, J=4.2, 1.6Hz, 1H), 8.49 (dd, J=8.6, 1.7Hz, 1H), 7.73 (d, J=8.3Hz, 1H), 7.54 (dd, J=8.6, 4.2Hz, 1H), 6.94 (d, J=8.3Hz, 1H), 4.08 (s, 3H)。

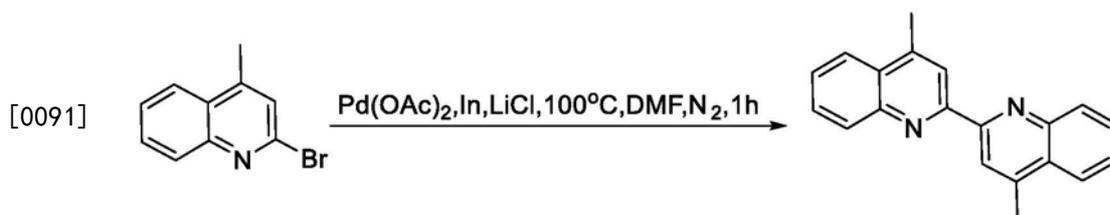


[0087] 化合物4的合成:向反应管中加入5-溴-8-甲氧基喹啉(255mg,1.1mmol),Pd(OAc)₂(12.4mg,0.055mmol),In(126.5mg,1.1mmol),LiCl(71mg,1.65mmol),DMF(3ml)。氮气氛围置换反应体系,100℃加热,维持1h。反应完成后,冷却至室温,加入CH₂Cl₂稀释过滤。加入水、CH₂Cl₂萃取,有机相合并,Na₂SO₄干燥。过滤,浓缩,柱色谱分离得90mg白色产物,产率53%。¹H NMR(300MHz,Chloroform-d) δ8.94(dd,J=4.2,1.7Hz,2H),7.67(dd,J=8.6,1.6Hz,2H),7.46(d,J=7.8Hz,2H),7.28(dd,J=8.5,4.1Hz,2H),7.16(d,J=7.9Hz,2H),4.16(s,6H)。MS(ESI):317.13[M+H]⁺。

[0088] 实施例5:制备化合物5

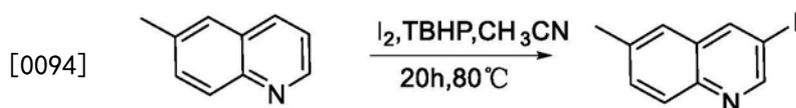


[0090] 2-溴-4-甲基喹啉的合成:向封管中加入上述2-羟基4-甲基喹啉(159mg,1mmol),POBr₃(430mg,1.5mmol),三氯甲烷(2mL),加热至回流过夜。混合物冷却至室温,倒入冰水淬灭,加入二氯甲烷萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩,柱色谱分离得175mg黄色固体,产率79%。¹H NMR(300MHz,Chloroform-d) δ8.12(dd,J=8.2,1.4Hz,1H),7.95(dd,J=8.4,1.3Hz,1H),7.87-7.77(m,1H),7.65-7.73(m,1H),7.60(s,1H),2.68(s,3H)。



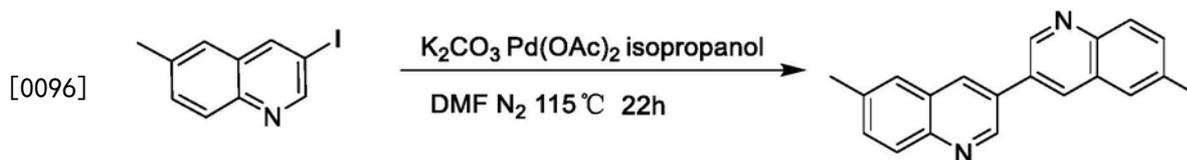
[0092] 化合物5的合成:向反应管中加入2-溴-4-甲基喹啉(111mg,0.5mmol),Pd(OAc)₂(11.25mg,0.05mmol),In(58mg,0.5mmol),LiCl(33mg,0.75mmol),DMF(1ml)。氮气氛围置换反应体系,100℃加热,维持1h。反应完成后,冷却至室温,加入二氯甲烷稀释过滤。加入水、二氯甲烷萃取,有机相合并,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩,柱色谱分离得45mg黄色固体,产率63%。¹H NMR(300MHz,DMSO-d₆) δ8.75(s,1H),8.33(d,J=8.5Hz,1H),8.07(dd,J=8.4,1.5Hz,1H),7.72-7.82(m,1H),7.57-7.66(m,1H)。MS(ESI):285.14[M+H]⁺。

[0093] 实施例6:制备化合物6



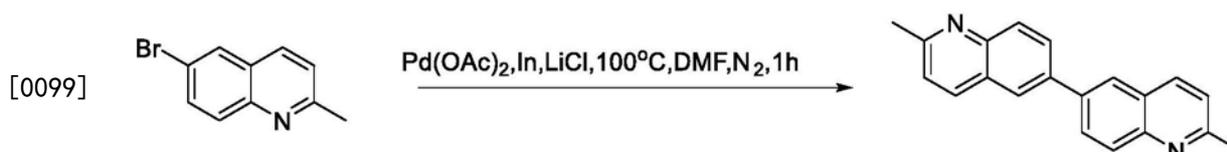
[0095] 3-碘-6-甲基的合成:向6-甲基喹啉(429mg,3mmol),乙腈(12mL)的混合物中加入

碘(915mg, 3.6mmol)和70%TBHP水溶液(2.16g, 24mmol)。反应混合物80℃加热20h。反应完成后,除去溶剂,加入饱和硫代硫酸钠溶液。随后用乙酸乙酯萃取,有机相合并,Na₂SO₄干燥。除去溶剂得粗产品,柱色谱分离得到419mg浅棕色产物,产率52%。¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ8.91 (d, J=2.0Hz, 1H), 8.71 (d, J=2.0Hz, 1H), 7.86 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.59 (dd, J=8.6, 1.8Hz, 1H), 2.46 (s, 3H)。



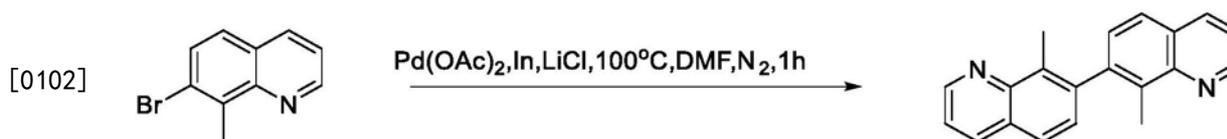
[0097] 化合物6的合成:向反应管中加入K₂CO₃(54mg, 0.39mmol)、Pd(OAc)₂(8.8mg, 0.039mmol)、3-碘-6-甲基喹啉(105mg, 0.39mmol)和DMF(1ml)。反应体系在氮气环境下加热至120℃,搅拌几分钟,加入异丙醇24mg。随后保持120℃搅拌22h。冷却至室温,加入H₂O和CH₂Cl₂萃取,有机相合并,无水Na₂SO₄干燥旋干得粗品。柱色谱分离得到35mg浅黄色产物,产率64%。¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ9.21 (d, J=2.4Hz, 1H), 8.38 (d, J=2.2Hz, 1H), 8.10 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.62 (dd, J=8.6, 1.9Hz, 1H), 2.46 (s, 3H)。MS (ESI): 285.14 [M+H]⁺。

[0098] 实施例7:制备化合物9



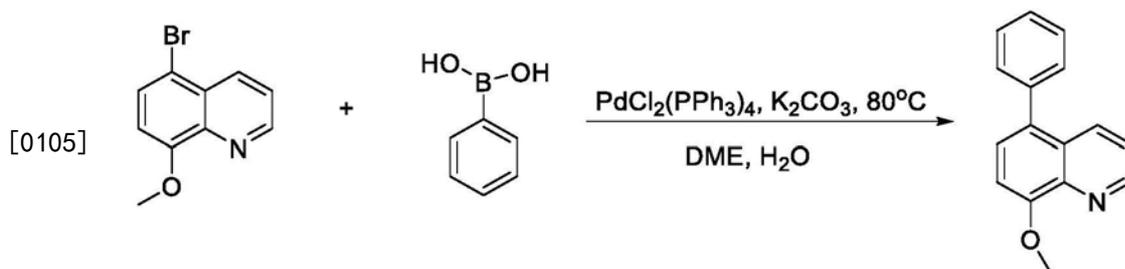
[0100] 化合物9的合成:向反应管中加入2-甲基-6-溴喹啉(1.11g, 5mmol), Pd(OAc)₂(112.5mg, 0.5mmol), In(575mg, 5mmol), LiCl(322.5mg, 7.5mmol), DMF(10ml)。氮气氛围置换反应体系,100℃加热,维持1h。反应完成后,冷却至室温,加入二氯甲烷稀释过滤。加入水、二氯甲烷萃取,有机相合并,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩,柱色谱分离得497mg黄色产物,产率70%。¹H NMR (300MHz, Chloroform-d) δ8.39 (s, 2H), 8.34 (d, J=8.4Hz, 2H), 8.20 (dd, J=8.8, 2.2Hz, 2H), 8.04 (d, J=8.8Hz, 2H), 2.69 (s, 6H)。MS (ESI): 285.15 [M+H]⁺。

[0101] 实施例8:制备化合物10

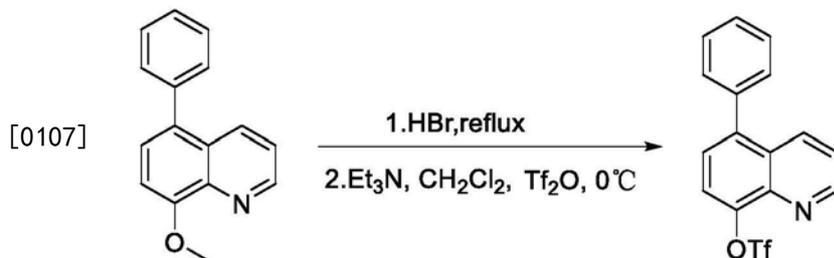


[0103] 化合物10的合成:向反应管中加入8-甲基-7-溴喹啉(1.11g, 5mmol), Pd(OAc)₂(112.5mg, 0.5mmol), In(575mg, 5mmol), LiCl(322.5mg, 7.5mmol), DMF(10ml)。氮气氛围置换反应体系,100℃加热,维持1h。反应完成后,冷却至室温,加入二氯甲烷稀释过滤。加入水、二氯甲烷萃取,有机相合并,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩,柱色谱分离得510mg黄色产物,产率72%。¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ9.00 (d, J=2.3Hz, 2H), 8.41 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.91 (d, J=8.3Hz, 2H), 7.60 (dd, J=8.1, 4.1Hz, 2H), 7.44 (d, J=8.3Hz, 2H), 2.48 (s, 6H)。MS (ESI): 285.15 [M+H]⁺。

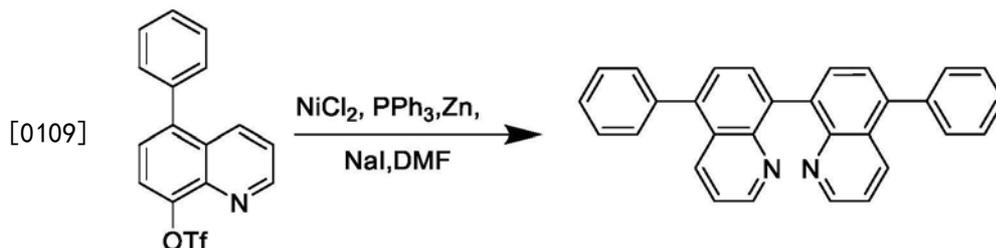
[0104] 实施例9:制备化合物11



[0106] 5-苯基-8-甲氧基喹啉的合成:向50mL圆底烧瓶中加入5-溴-8-甲氧基喹啉(711mg,3mmol),苯硼酸(400mg,3.3mmol), K_2CO_3 (1.66g,12mmol),去离子水(6mL),乙二醇二甲醚(6mL),该混合物室温下搅拌半小时后,加入 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ (42mg,0.06mmol),加热至 80°C ,反应过夜。反应完成后,冷却至室温,加入乙酸乙酯稀释过滤。加入水、乙酸乙酯萃取,有机相合并,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩,柱色谱分离得620mg淡绿色产物,产率88%。 ^1H NMR (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.94 (dd, $J=4.0, 1.7\text{Hz}$, 1H), 8.22 (dd, $J=8.6, 1.7\text{Hz}$, 1H), 7.53-7.34 (m, 7H), 7.11 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 4.13 (s, 3H)。

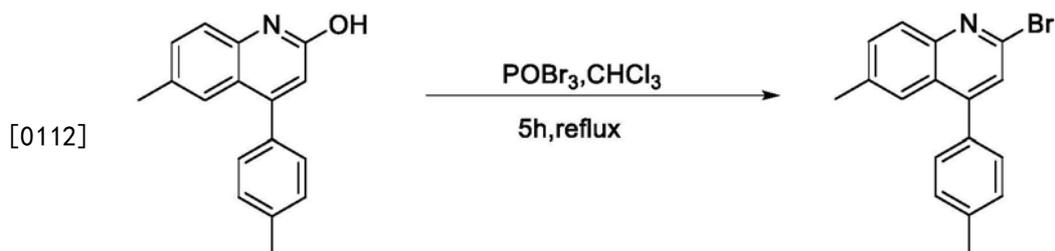


[0108] 5-苯基-8-喹啉三氟甲磺酸酯的合成:向50mL圆底烧瓶中加入原料(470mg,2mmol), HBr (15mL),加热至回流24h,反应完成后,加入水析出沉淀,过滤,水洗干燥得359mg黄色产物,产率81%。继续投下一步。向一50mL圆底烧瓶中依次加入上一步产物(440mg,2mmol),二氯甲烷(5mL),三乙胺(404mg,2mmol),反应液于冰水浴中搅拌降温至 0°C ,随后逐滴加入三氟甲磺酸酐(620mg,2.2mmol),并保持 0°C 反应1小时。反应完成后,加入冰水猝灭反应,加入二氯甲烷萃取,有机相合并,无水硫酸钠干燥,旋干得659mg白色固体,产率93%。 ^1H NMR (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 9.07 (dd, $J=4.2, 1.7\text{Hz}$, 1H), 8.24 (dd, $J=8.6, 1.8\text{Hz}$, 1H), 7.93 (dd, $J=8.2, 1.8\text{Hz}$, 1H), 7.71-7.59 (m, 2H), 7.59-7.45 (m, 5H)。

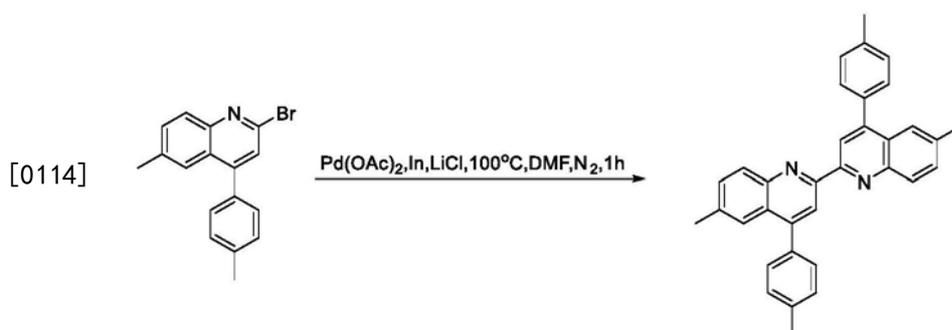


[0110] 化合物11的合成:向一封管中加入原料(458mg,1.3mmol), NiCl_2 (50.6mg,0.39mmol),三苯基膦(1.1g,3.9mmol),锌粉(127mg,1.95mmol),碘化钠(195mg,1.3mmol), DMF (5mL)加热至回流反应24h,反应完成后加入二氯甲烷稀释过滤,随后加入水和二氯甲烷萃取,有机相合并,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,柱色谱分离得145mg白色产物,产率55%。 ^1H NMR (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.72 (dd, $J=4.0, 1.8\text{Hz}$, 1H), 8.28 (dd, $J=8.6, 1.8\text{Hz}$, 1H), 7.86 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 1H), 7.72-7.59 (m, 5H), 7.46-7.57 (m, 2H)。MS (ESI): 409.18 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。

[0111] 实施例10:制备化合物12



[0113] 2-溴-6-甲基-4-对苯甲基喹啉的合成:向反应管中加入上述喹啉羟基化合物(622mg, 2.5mmol), POBr_3 (1.44g, 5mmol), 10mL三氯甲烷(10mL)氮气置换反应瓶氛围。加热至回流并维持5h。混合物冷却至室温,倒入冰水萃灭,加入二氯甲烷萃取,合并有机相,无水硫酸钠干燥。过滤,浓缩,柱色谱分离得300mg黄色固体,产率38%。 ^1H NMR (500MHz, Chloroform- d) δ 8.00 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.55 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.36 (q, $J=7.9\text{Hz}$, 4H), 2.46 (d, $J=13.1\text{Hz}$, 6H) .MS (ESI) : 312.04 [M+H] $^+$.



[0115] 化合物12的合成:向反应管中加入上式溴代喹啉(63mg, 0.2mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2.5mg, 0.01mmol), In (23mg, 0.2mmol), LiCl (13mg, 0.3mmol), DMF (0.5ml)。氮气氛围置换反应体系, 100°C加热, 维持1h。反应完成后, 冷却至室温, 加入二氯甲烷稀释过滤。加入水、二氯甲烷萃取, 有机相合并, 无水硫酸钠干燥。过滤, 浓缩, 柱色谱分离得30mg白色产物, 产率65%。 ^1H NMR (500MHz, Chloroform- d) δ 8.79 (s, 2H), 8.17 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.62-7.56 (m, 6H), 7.43 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 4H), 2.51 (s, 6H), 2.49 (s, 6H) .MS (ESI) : 465.24 [M+H] $^+$.

[0116] 实施例11:制备化合物13



[0118] 向反应管中加入上述溴代喹啉(106mg, 0.3mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (4mg, 0.015mmol), In (35mg, 0.3mmol), LiCl (20mg, 0.45mmol), DMF (0.5ml) 氮气氛围置换反应体系, 100°C加热, 维持1h。反应完成后, 冷却至室温, 加入二氯甲烷稀释过滤。加入水、二氯甲烷萃取, 有机相合并, 无水硫酸钠干燥。过滤, 浓缩, 柱色谱分离得61mg黄色产物, 产率74%。 ^1H NMR

(300MHz, Chloroform-d) δ 8.73 (s, 2H), 8.37 (d, J=4.7Hz, 2H), 8.23 (s, 2H), 8.00 (d, J=8.8Hz, 2H), 7.66 (d, J=8.0Hz, 4H), 7.35 (d, J=7.9Hz, 4H), 3.15 (d, J=7.1Hz, 4H), 2.46 (s, 6H), 2.22-2.56 (m, 2H), 1.08 (d, J=6.5Hz, 12H). MS (ESI): 549.32 [M+H]⁺.

[0119] 实施例12化合物的性能检测

[0120] 化合物1~4、6~11的热稳定性、光谱及能级数据汇总见下表1。

[0121] 表1热稳定性、光谱及能级数据

	Abs λ_{abs} ^a	PL λ_{max} Solution ^a /film ^b	E _{S1} ^c	E _{T1} ^d	HOMO ^e	LUMO ^f	E _g ^g	
	[nm]	[nm]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	
	2, 2'-BIQOME	282,330	430/423	3.23	2.46	-5.80	-2.50	3.30
	3, 3'-BIQOME	273,311	415/398	3.43	2.56	-5.98	-2.48	3.50
	4, 4'-BIQOME	323	446/423	3.35	2.59	-5.89	-2.53	3.36
	5, 5'-BIQOME	322	428/417	3.36	2.56	-6.11	-2.72	3.39
[0122]	3, 3'-BIQME	272,312	372/364	3.6 5	2.56	-6.13	-2.52	3.61
	4, 4'-BIQME	287,313	394/387	3.65	2.69	-6.18	-2.51	3.67
	5, 5'-BIQME	300,318	390/382	3.58	2.65	-5.77	-2.15	3.62
	6, 6'-BIQME	302,327	374/383	3.52	2.59	-5.88	-2.32	3.56
	7, 7'-BIQME	306,319	364/389	3.82	2.68	-5.99	-2.20	3.79
	8, 8'-BIQPH	311	412/408	3.31	2.58	-5.76	-2.36	3.40

[0123] 上表中的数据均由本领域内的常规方法测得,简述如下:

[0124] ^aAbs λ_{abs} :紫外可见光谱吸收峰;PL λ_{max} Solution:溶液中发射峰,两数据在室温二氯甲烷溶液中测得;

[0125] ^bfilm:薄膜中的发射峰,室温薄膜中测得;

[0126] ^cE_{S1}:单线态最低激发态能量,由室温下二氯甲烷溶液中发射峰起始位置算得;

[0127] ^dE_{T1}:三线态最低激发态能量,77K 2-甲基四氢咪喃溶液中磷光光谱起始位置算得;

[0128] ^eHOMO=LUMO-E_g;

[0129] ^fLUMO,在DMF溶液中经CV测试算得;

[0130] ^gE_g:能级差由室温下二氯甲烷溶液中紫外吸收和发射光谱的交点处算得。

[0131] 附图1为化合物1的光致发光图谱;附图2为化合物2的光致发光图谱。

[0132] 附图3为实施例制备的对应化合物的循环伏安曲线,用于说明该类化合物的接受电子还原的能力以及是否具有可逆循环的特性。从图3中可以看到,实施例中所制备的各化合物均表现出非常稳定的、可逆的还原行为,这主要归因于喹啉稳定的电子受体性质。根据图3中循环伏安曲线的起始还原电位可以推算出分子的LUMO能级(以二茂铁作为基准)在-2.15~-2.72eV之间,HOMO能级通过LUMO与光学带隙的差值算得,在5.76-6.18eV之间。较深的HOMO能级和不可逆的氧化电位表明材料较好的电子注入与传输性质。

[0133] 而且,本发明的实施方式所制备的化合物可以和小分子空穴型主体材料共混形成激基复合物。共混物的光致发光光谱对于其任一组分的光谱有明显红移,由此可证明激基复合物的形成。附图4为化合物2分别和4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)及4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯胺(m-MTDATA)形成的激基复合物的能级图。所选空穴传输型主体的LUMO能量和本发明公开的作电子传输型主体的LUMO能量之差 $>0.1\text{eV}$ 。

[0134] 附图5为纯m-MTDATA、化合物2及m-MTDATA+化合物2共混薄膜的光致发光图谱。

[0135] 附图6为TATC、化合物2及TATC和化合物2共混薄膜的光致发光图谱。

[0136] 附图7为化合物2形成的激基复合物掺杂绿光磷光发光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ 后的光致发光的谱图。

[0137] 附图8为化合物2形成的激基复合物掺杂红光磷光发光材料 $\text{Ir}(\text{pq})_2\text{acac}$ 后光致发光的谱图。

[0138] 附图9为化合物2形成的激基复合物掺杂红光光磷光发光材料 $\text{Ir}(\text{pq})_2\text{acac}$ 并制备成器件通电发光的谱图。

[0139] 表2激基复合物复配材料性质

[0140]	空穴传输型主体材料	本发明的电子传输型主体材料	激基复合物带隙 (eV)	发射峰(nm)	激基复合物发射区 (nm)
	m-MTDATA	化合物 1	4.01	535	460-650
	m-MTDATA	化合物 2	4.07	524	430-658
	m-MTDATA	化合物 4	3.84	498	360-580
	m-MTDATA	化合物 6	4.16	526	420-659
	m-MTDATA	化合物 7	5.18	522	427-624
	m-MTDATA	化合物 8	4.87	522	440-620
	m-MTDATA	化合物 10	3.87	482	370-620
[0141]	TCTA	化合物 1	3.68	433	350-580
	TCTA	化合物 2	3.67	439	340-580
	TCTA	化合物 4	3.58	435	345-585
	TCTA	化合物 6	3.76	433	340-580
	TCTA	化合物 7	4.78	436	340-580
	TCTA	化合物 8	4.47	392	340-580
	TCTA	化合物 10	3.47	393	340-580

[0142] 上表2是相关化合物分别和空穴型主体材料(质量比比1:1)旋涂形成激基复合物薄膜的光致发光相关参数(即激基复合物复配材料性质)。新的发射峰不同于其组分中电子型材料的发射峰,也不同于空穴型材料的发射峰,它是由激基复合物的电荷转移而产生。相关化合物因局域的 $\pi-\pi^*$ 电子转移在360-380nm范围有着较窄的光致发光光谱,而激基复合

物中400nm以上的较宽的光谱是由于分子内的电荷转移而产生。如前所述,本发明描述的OLED器件包括阴极,阳极,两者之间的有机层。有机层通常包括空穴传输型主体材料、电子传输型主体材料以及掺杂材料。空穴传输型主体材料和电子传输型主体材料通过激发形成激基复合物,所形成激基复合物单线态和三线态能量之差小于0.15eV。

[0143] 实施例13器件实施例

[0144] 本发明所列举的化合物可以单独作为电子传输层或电子传输层的一部分。当作为电子传输层的一部分时,至少掺杂30%的本化合物为优,也可至少掺杂50%的本化合物为优。可以单独使用,可以和低功涵的金属或低功涵的金属配合物配合使用,也可以作为其他电子传输材料的添加剂使用。

[0145] 在一具体实施例中,该化合物可在有机发光二极管中使用。图10说明了OLED 1000的断面图。OLED 1000包括基体1002、阳极1004、空穴传输材料(HTL)1006、光处理材料1008、电子传输材料(ETL)1010及一金属阴极层1012。阳极1004一般是透明材料,例如氧化铟锡。光处理材料1008可以是包括一发射体和一主体或共主体的发光材料(EML)。一层或多层中的任何层均可包括氧化铟锡(ITO)、MoO₃、Ni₂O₃、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)、NHT-49、NHT-51、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌、(F4-TCNQ)、N,N'-二-1-萘基-N,N'-联苯-1,1'-联苯-4,4'二胺(NPD)、1,1-顺((二-4-对甲苯氨基)苯基)环己烷(TAPC)、2,6-顺(N-咔唑基)-吡啶(mCpy)、2,8-顺(叠氮磷酸二苯酯)二苯并噻吩(PO₁₅)、LiF、LiQ、Cs₂CO₃、CaCO₃、Al或其组合物。

[0146] 在此具体实施例中,光处理层1008可包括本发明的一或多个化合物,可选择性地连带一主体或共主体材料。电子传输层1010和空穴传输层1006也可以是一种或多种化合物。靠近电极的载流子注入层也是同样情况。注入层包括电子注入层(EIL),空穴注入层(HIL)和覆盖层(CPL),它们可以单独成为一层,也可以分散在传输层中。主体材料可以是本领域任何合适的主体材料。OLED的发光颜色由光处理材料1008的发光能量(光学能隙)决定,可通过调谐发射化合物、主体材料或两者的电子结构来调谐光处理材料1008的发光能量(光学能隙)。电子传输材料或者空穴传输材料可以是本领域任何已知的合适的电子传输或空穴传输材料,技术人员可在本领域技术范围内作出优势选择。

[0147] 实施例14器件制备

[0148] 本发明公开的化合物和另一空穴传输型主体所形成的共主体材料,既可以通过溶液法也可以通过蒸镀法装配器件。蒸镀法器件结构可以是:氧化铟锡/HAT-CN(10nm)/m-MTDATA(4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯胺)或者4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)(40nm)/m-MTDATA or TCTA:电子传输型主体:红/绿/蓝光掺杂(20nm)/1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯(TmPyPB)(60nm)/8-羟基喹啉锂(1nm)/铝(100nm)。溶液法器件结构可以是:氧化铟锡/PEDOT:PSS(40nm)/m-MTDATA or TCTA:电子传输型主体:红/绿/蓝光掺杂(60nm)/TmPyPB(60nm)/8-羟基喹啉锂(1nm)/铝(100nm)。无论是蒸镀法还是溶液法,氧化铟锡基底都需要经过丙酮、超纯水、乙醇擦洗和超声。氮气枪吹干并经过紫外-臭氧处理;将PEDOT:PSS旋涂(3000rpm,60s)在氧化铟锡基底上,并在真空干燥箱110℃干燥30分钟;随后,有机层通过蒸镀法(<10⁻⁵Pa)依次蒸于氧化铟锡基底上、无机层通过掩膜版蚀刻于器件之上。电流密度和电压的关系及发光强度和电压的关系通过Keithley源表2400和spectrascan光谱仪PR735测得。下表3为器件光电性质数据。

[0149] 表3器件光电性质

器件制备方法	共主体层 (给体+受体)	开启电压 (V)	电流效率 (Cd/A)	外量子效率 (%)	功率效率 (L/W)
[0150] 溶液法	TCTA & 化合物 1	2.8	12.2	11.8	9.9

[0151] 蒸镀法	TAPC & 化合物 1	2.9	9.8	9.7	7.6
蒸镀法	TCTA & 化合物 1	3.0	7.8	7.6	5.8
蒸镀法	TCTA & 化合物 2	2.6	13.2	12.5	10.0
蒸镀法	TCTA & 化合物 3	2.6	13.5	11.1	10.5
蒸镀法	TCTA & 化合物 4	3.2	13.0	10.6	9.2
蒸镀法	TCTA & 化合物 5	2.6	13.8	13.1	10.4
蒸镀法	TCTA & 化合物 6	3.2	12.3	11.2	9.7

[0152] 由以上数据可以看出,本发明公开的化合物装配的器件有着低开启电压、高发光效率并且在高发光强度下也有着高的器件效率。可以归功于本发明公开的具有对称结构的联喹啉电子传输材料良好的迁移率或其与空穴传输型主体材料共混所形成的激基复合物作共主体所产生的技术效果。

[0153] 本领域的普通技术人员可以理解,上述各实施方式是实现本发明的具体实施例,而在实际应用中,可以在形式上和细节上对其作各种改变,而不偏离本发明的精神和范围。

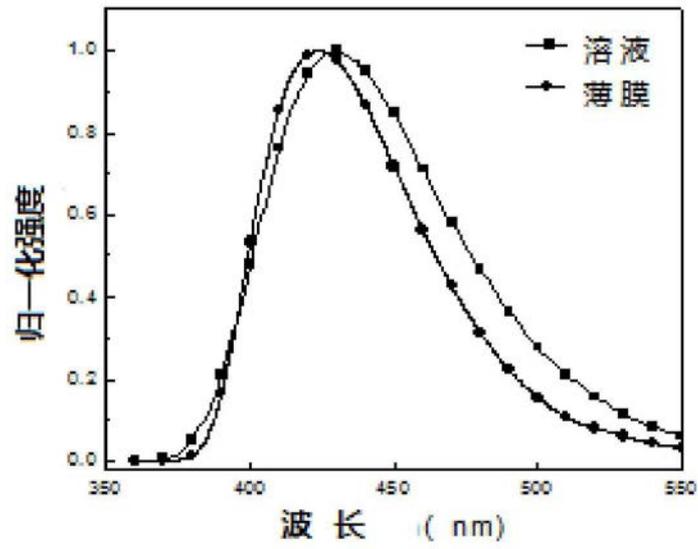


图1

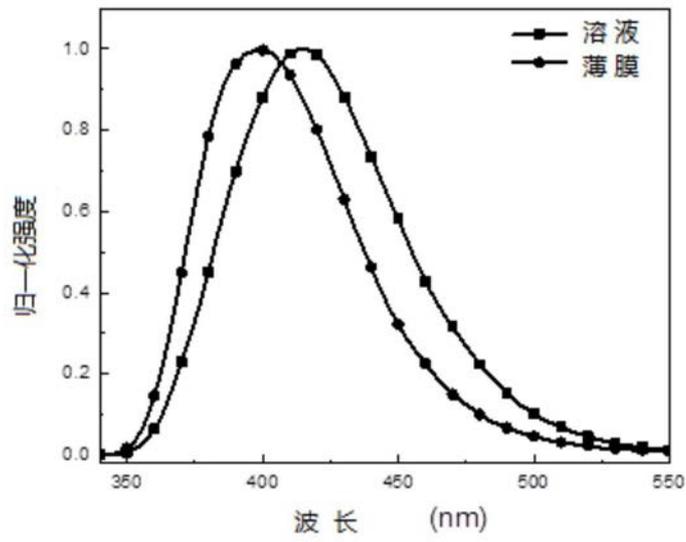


图2

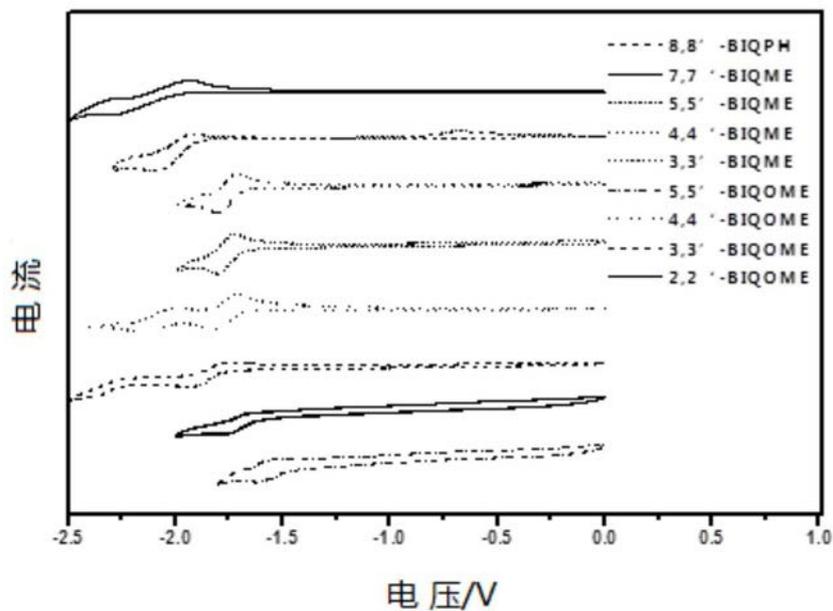


图3

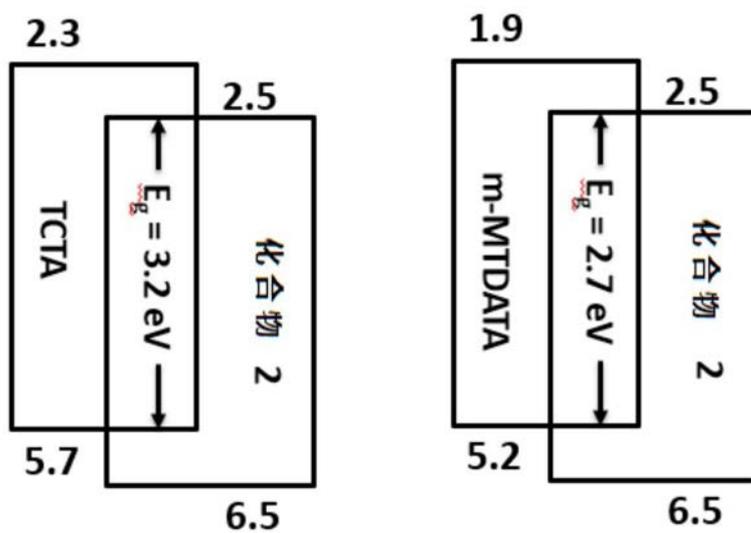


图4

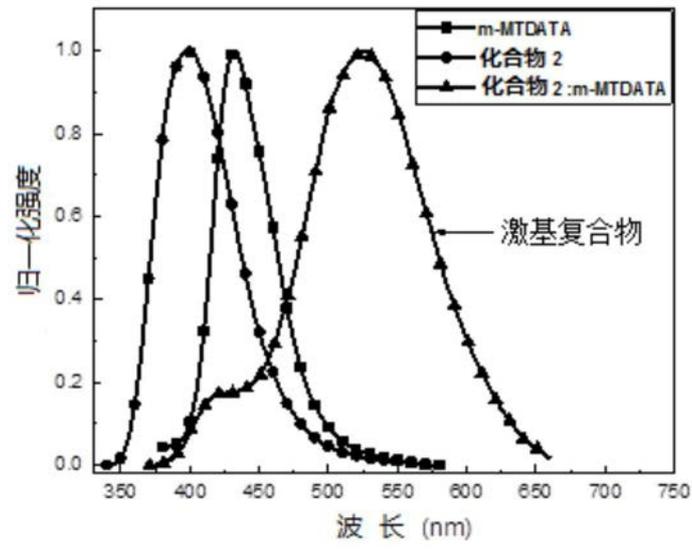


图5

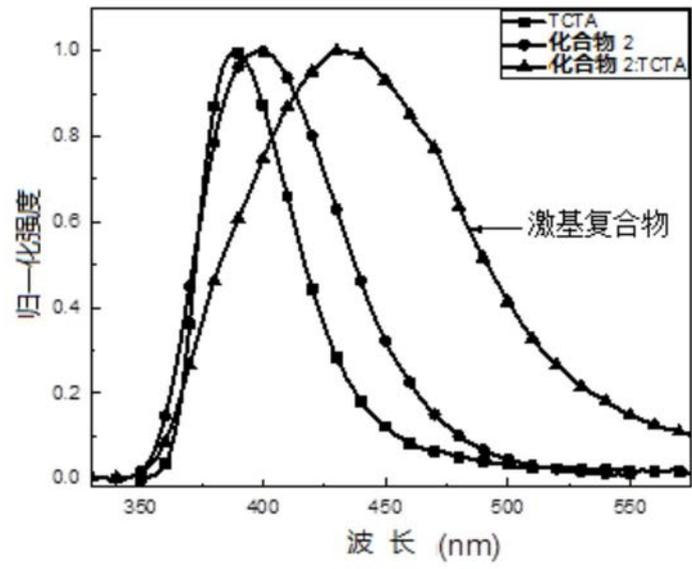


图6

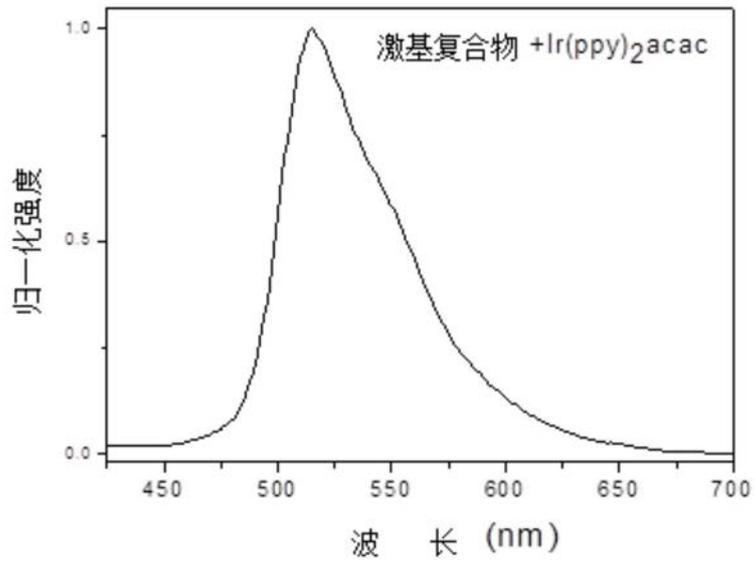


图7

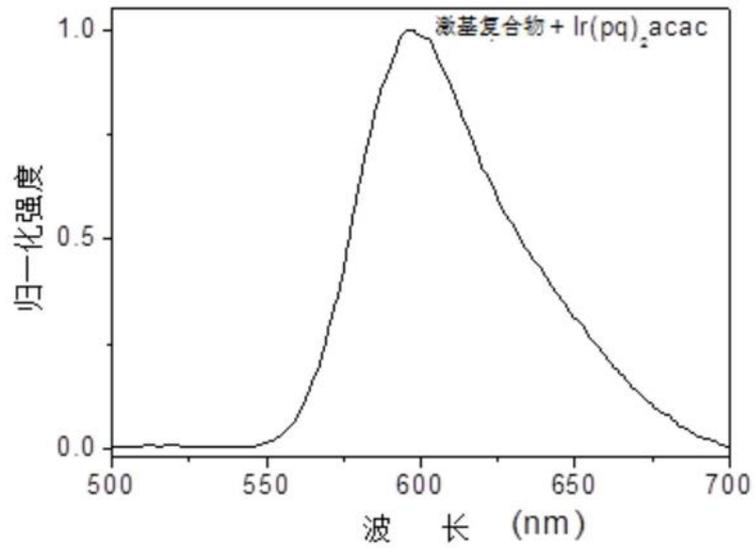


图8

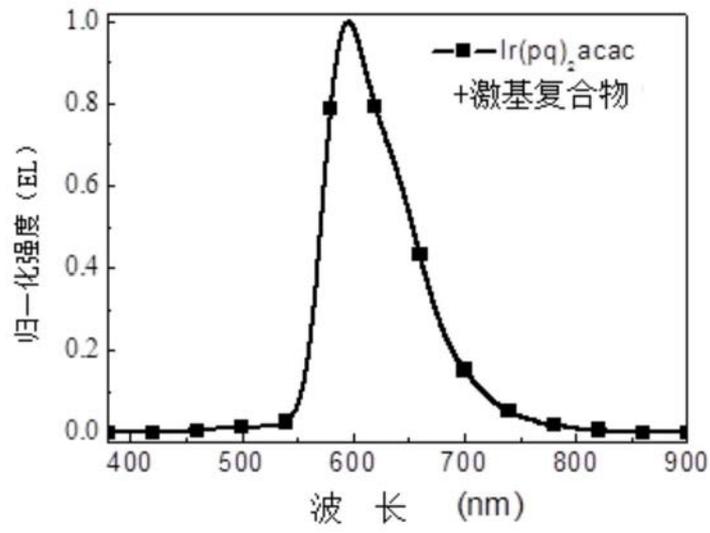


图9

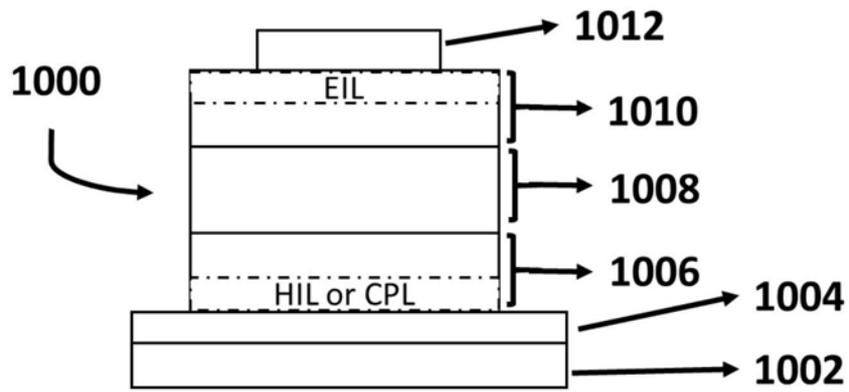


图10