



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106243094 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610606311.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2011.07.07

C07D 405/14(2006.01)

(30)优先权数据

C07D 409/14(2006.01)

10168921.4 2010.07.08 EP

C07D 405/04(2006.01)

C07D 409/04(2006.01)

(62)分案原申请数据

C09K 11/06(2006.01)

201180043006.1 2011.07.07

H01L 51/50(2006.01)

(71)申请人 UDC 爱尔兰有限责任公司

H01L 51/54(2006.01)

地址 爱尔兰都柏林

(72)发明人 N·兰格尔 T·舍费尔

C·席尔德克内希特 C·伦纳茨

G·瓦根布拉斯特

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司
11287

代理人 宋献涛

权利要求书13页 说明书56页

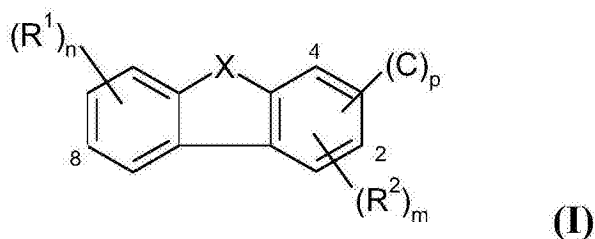
(54)发明名称

被氮键合5元杂环取代的二苯并呋喃和二苯并噻吩及其在有机电子中的用途

(57)摘要

本发明公开了具有至少一个氮键合5元杂环作为取代基的二苯并呋喃和二苯并噻吩在有机电子中作为主体、阻断剂和/或电荷传输材料的用途。还公开了包含至少一个氮键合5元杂环和至少一个咪唑基作为取代基的二苯并呋喃和二苯并噻吩,其制备方法和这些化合物在有机电子中的用途。

1. 式(I)化合物以单体、聚合或交联的形式作为主体、阻断剂和/或电荷传输材料的用途:



其中:

X为S或O;

R¹独立地为选自如下的芳基:苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基和芴基,其各自可以未被取代或在一个、多于一个或所有可取代位置上被取代,选自如下的杂芳基:吡啶基、嘧啶基、吡咯基、呋喃基、吡唑基、咪唑基、噻吩基、噁唑基、噻唑基、三唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并吡咯基、二苯并呋喃基、菲咯啉基、呋唑基、氮杂呋唑基和二氮杂呋唑基,其可以未被取代或在一个、多于一个或所有可取代位置上被取代,烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、-NR³R⁴、-P(O)R⁵R⁶、-PR⁷R⁸、-S(O)₂R⁹、-S(O)R¹⁰、-SR¹¹或-OR¹²,其中上述基团可以未被取代或被取代;

R²为芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、-P(O)R⁵R⁶、-PR⁷R⁸、-S(O)₂R⁹、-S(O)R¹⁰、-SR¹¹或-OR¹²,或C基团;

R³、R⁴各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,

或R³和R⁴与氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团;

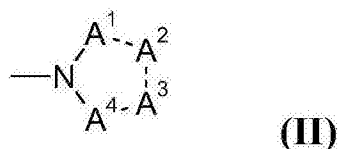
R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,

n为0、1、2、3或4,

m为0、1、2或3,

p为1或2,其中m+p≤4,

C为通式(II)的5元饱和或不饱和杂环基团:



其中:

A¹各自独立地为CR^a、N或NR^b;

A²各自独立地为CR^c、N或NR^d;

A³各自独立地为CR^e、N或NR^f;

A^4 各自独立地为 CR^g 、 N 或 NR^h ;

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团;

或

(R^a 或 R^b)和(R^c 或 R^d),或

(R^e 或 R^f)和(R^g 或 R^h),和/或

(R^c 或 R^d)和(R^e 或 R^f)

与碳或氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团;

其中C基团键合于2和/或4位上,

或

两个通式(I)单元借助键、任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥,或借助O相互桥联,其中通式(I)中的这一桥代替 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 或借助和/或代替 R^1 或 R^2 键合。

2. 根据权利要求1的用途,其中:

R^1 独立地为选自如下的芳基:苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基和芴基,其各自可以未被取代或在一个、多于一个或所有可取代位置上被取代,选自如下的杂芳基:吡啶基、嘧啶基、吡咯基、呋喃基、吡唑基、咪唑基、噻吩基、噁唑基、噻唑基、三唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并吡咯基、二苯并呋喃基、菲咯啉基、咔唑基、氮杂咔唑基和二氮杂咔唑基,其可以未被取代或在一个、多于一个或所有可取代位置上被取代,烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、 $-NR^3R^4$ 、 $-P(O)R^5R^6$ 、 $-PR^7R^8$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-S(O)R^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 或 $-OR^{12}$;

R^3 、 R^4 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,

或 R^3 和 R^4 与氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团;

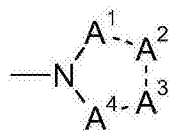
R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,

n 为0、1、2、3或4,

m 为0、1、2或3,

p 为1或2,其中 $m+p \leq 4$,

C为通式(II)的5元饱和或不饱和杂环基团:



(II)

其中：

A^1 各自独立地为 CR^a 、N或 NR^b ；

A^2 各自独立地为 CR^c 、N或 NR^d ；

A^3 各自独立地为 CR^e 、N或 NR^f ；

A^4 各自独立地为 CR^g 、N或 NR^h ；

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团。

3. 根据权利要求1或2的用途，其中n为1。

4. 根据权利要求1或2的用途，其中m为0。

5. 根据权利要求1或2的用途，其中X为O

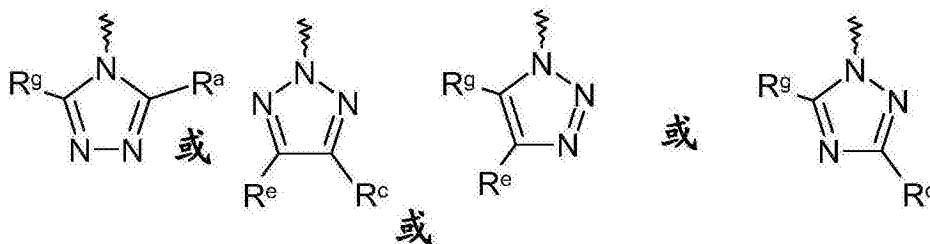
6. 根据权利要求1或2的用途，其中：

R^1 为 $-NR^3R^4$ ；且

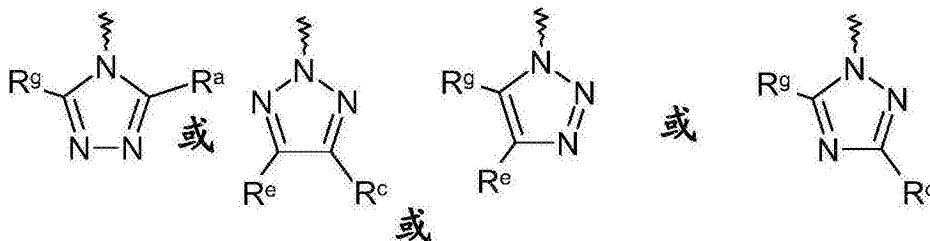
R^3 、 R^4 与氮原子一起形成环状基团，所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团，和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上，其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，或具有给体或受体作用的基团。

7. 根据权利要求1或2的用途，其中 R^1 为C基团或 $-NR^3R^4$ ，其选自呋唑基、吡咯基、咪唑基、咪唑基、三唑基、苯并咪唑基、氮杂呋唑基、二氮杂呋唑基和二苯胺，其中上述基团未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团或具有给体或受体作用的基团。

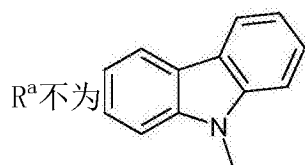
8. 根据权利要求1或2的用途，其中C基团为：



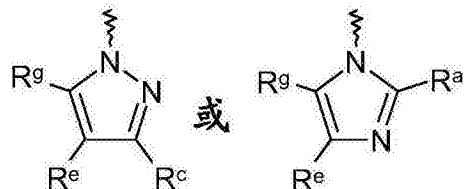
9. 根据权利要求8的用途，其中C基团为：



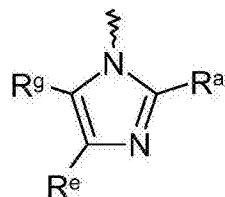
其中：



10. 根据权利要求1或2的用途, 其中C基团为:



11. 根据权利要求10的用途, 其中在基团

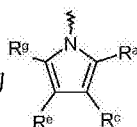


中:

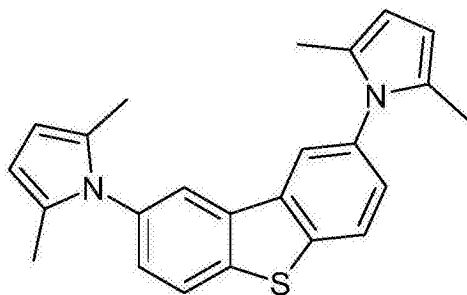
R^g 、 R^e 为氢, 且

R^a 为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团。

12. 根据权利要求1或2的用途, 其中C基团为



13. 根据权利要求12的用途, 其中下式化合物除外:



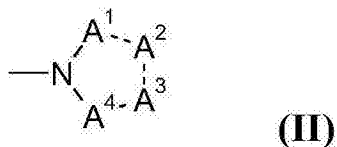
14. 根据权利要求1或2的用途, 其中 R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^g 中至少一个为芳基。

15. 根据权利要求1或2的用途, 其中:

R^1 为 $-NR^3R^4$,

R^3 、 R^4 与氮原子一起形成环状基团, 所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代: 烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团, 和/或可耦合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上, 其中耦合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代: 烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团, 或具有给体或受体作用的基团,

C为通式(II)的5元饱和或不饱和杂环基团：



其中：

A^1 各自独立地为 CR^a 、N或 NR^b ；

A^2 各自独立地为 CR^c 、N或 NR^d ；

A^3 各自独立地为 CR^e 、N或 NR^f ；

A^4 各自独立地为 CR^g 、N或 NR^h ；

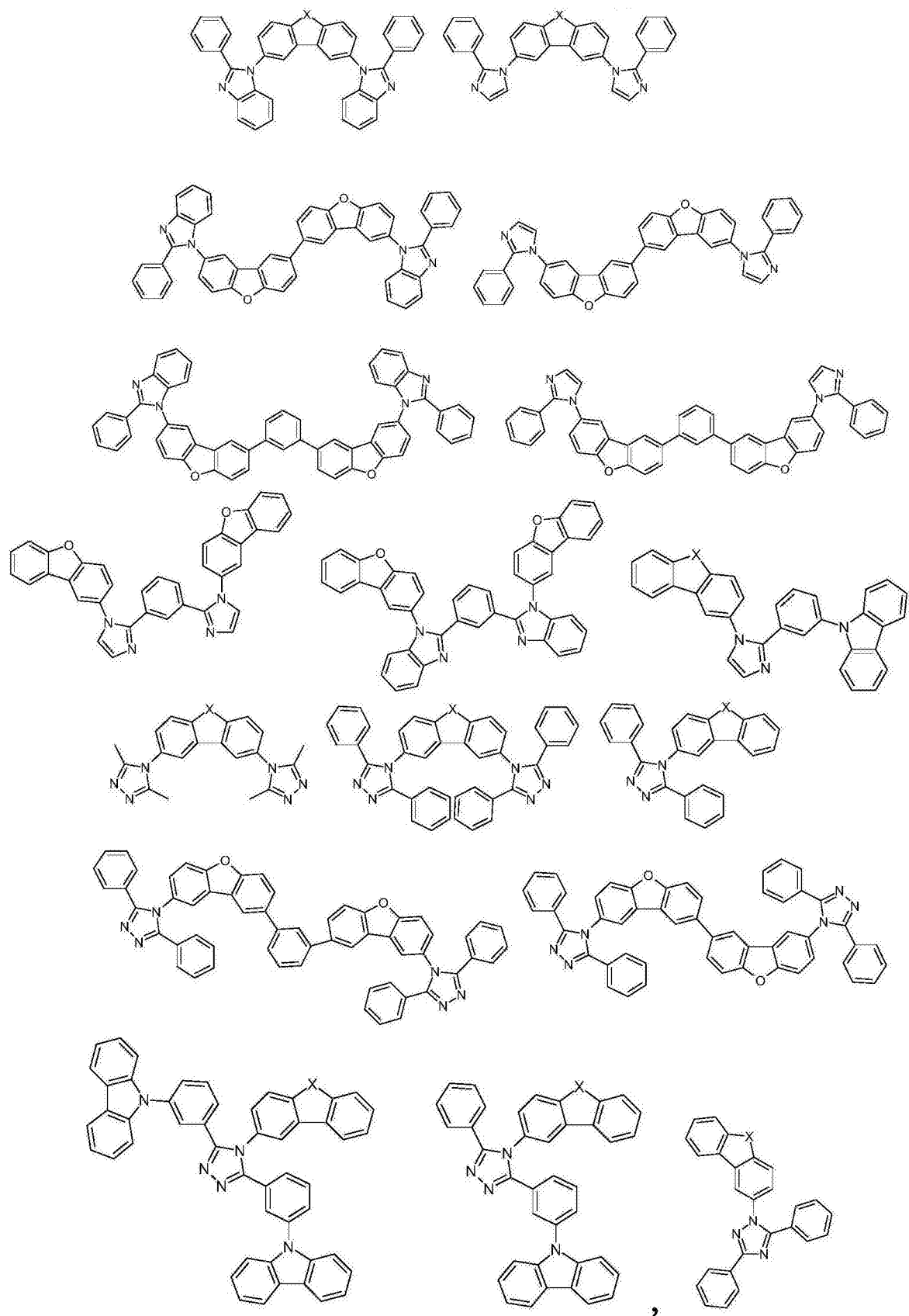
R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，

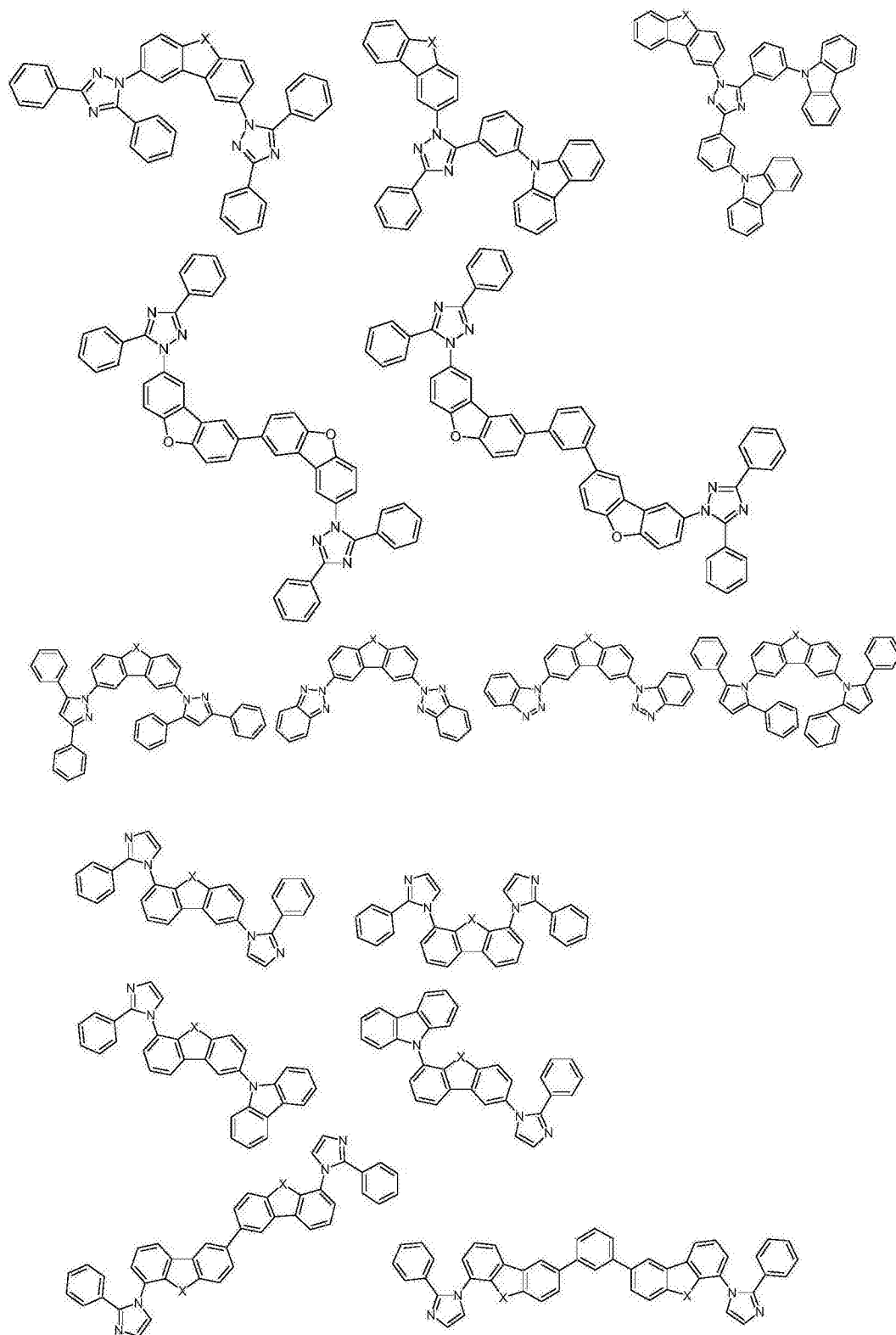
n 为1，且

m 优选为0。

16. 根据权利要求1或2的用途，其作为电子传输材料。

17. 根据权利要求1或2的用途，其中通式(I)化合物选自：

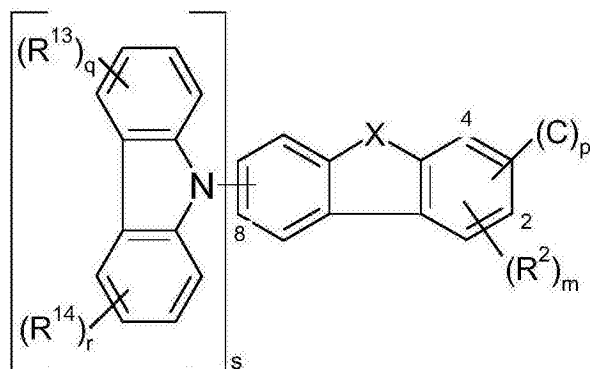




其中X为S或O。

18. 根据权利要求1或2的用途,其用于有机电子应用中。

19. 通式(III)化合物:



(III)

其中：

X为S或O；

R^2 各自独立地为芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、 $-P(O)R^5R^6$ 、 $-PR^7R^8$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-S(O)R^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 或 $-OR^{12}$ ，

R^3 、 R^4 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，

或 R^3 和 R^4 与氮原子一起形成环状基团，所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团，和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上，其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，和具有给体或受体作用的基团；

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，

R^{13} 、 R^{14} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、 $-NR^3R^4$ 、 $-P(O)R^5R^6$ 、 $-PR^7R^8$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-S(O)R^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 或 $-OR^{12}$ ，

m为0、1、2或3，

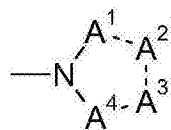
p为1或2，其中 $m+p \leq 4$ ，

q为0、1、2、3或4，

r为0、1、2、3或4，

s为1、2、3或4，

C为通式(II)的5元饱和或不饱和杂环基团：



(II)

其中：

A^1 各自独立地为 CR^a 、N或 NR^b ；

A^2 各自独立地为 CR^c 、N或 NR^d ；

A^3 各自独立地为 CR^e 、N或 NR^f ；

A^4 各自独立地为 CR^g 、N或 NR^h ；

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助

间隔基结合的可交联或可聚合基团；

或

(R^a或R^b)和(R^c或R^d),或

(R^e或R^f)和(R^g或R^h),和/或

(R^c或R^d)和(R^e或R^f)

与碳或氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团；

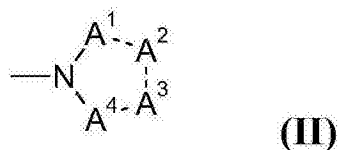
其中C基团键合于2和/或4位上,

或

两个通式(III)单元借助键、任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥,或借助O相互桥联,其中通式(III)中的这一桥代替R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h、R¹³、R¹⁴或借助和/或代替R²键合。

20. 根据权利要求19的化合物,其中:

C为通式(II)的5元饱和或不饱和杂环基团:



其中:

A¹各自独立地为CR^a、N或NR^b;

A²各自独立地为CR^c、N或NR^d;

A³各自独立地为CR^e、N或NR^f;

A⁴各自独立地为CR^g、N或NR^h;

R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团。

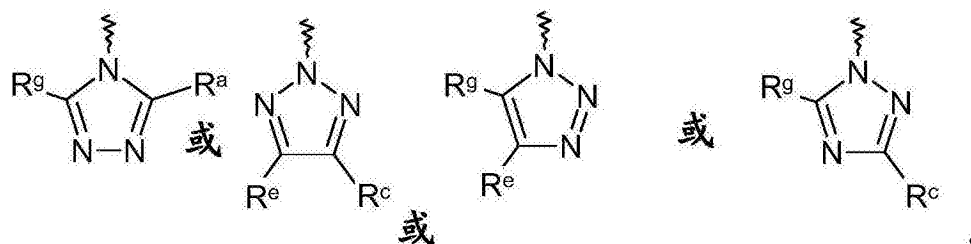
21. 根据权利要求19或20的化合物,其中:

s为1;

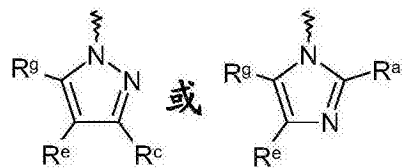
p为1;且

m为0。

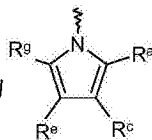
22. 根据权利要求19或20的化合物,其中C基团为:



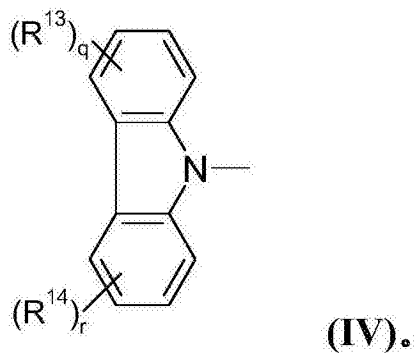
23. 根据权利要求19或20的化合物, 其中C基团为:



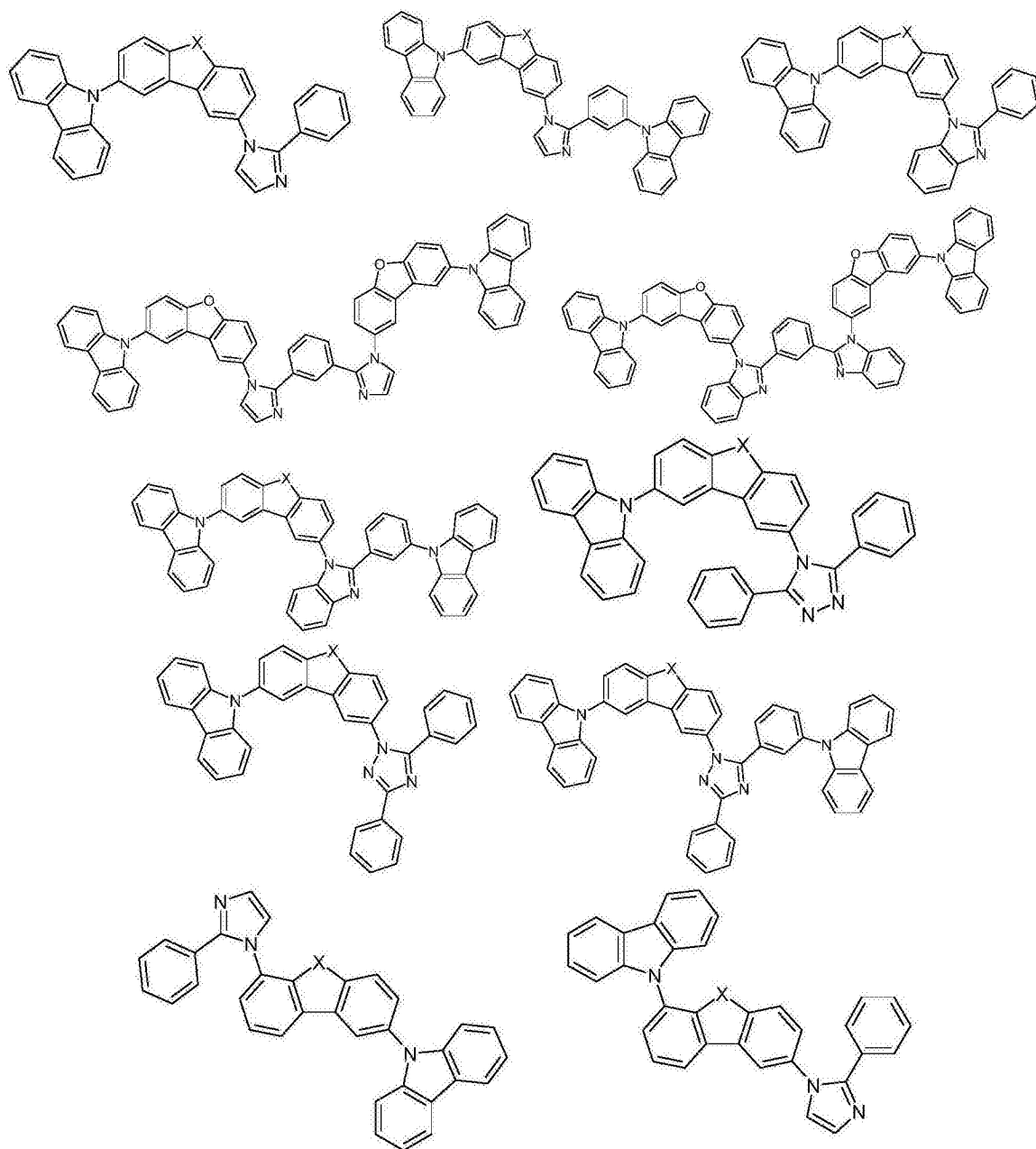
24. 根据权利要求19或20的化合物, 其中C基团为



25. 根据权利要求19或20的化合物, 其中存在结合于二苯并呋喃或二苯并噻吩基础骨架的8位上的咪唑基取代基(IV):



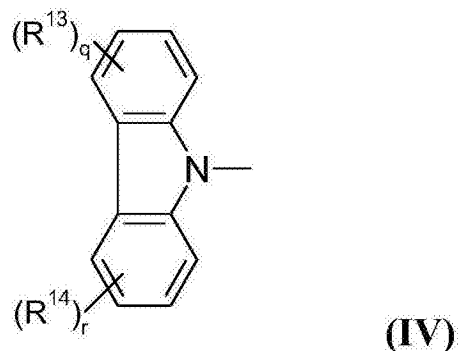
26. 根据权利要求19或20的化合物, 其选自:



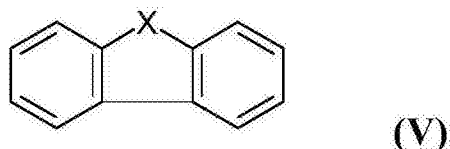
其中X为S或O。

27. 如权利要求1-17中任一项所定义的通式(I)化合物作为聚合和/或交联反应中的组分的用途。

28. 制备根据权利要求19-26中任一项的通式(III)化合物的方法, 其中将至少一个咪唑基(IV):



和任选取代的5元氮杂环C根据以下方案a)或b)引入式(V)基础骨架中:



其中X为S或O,

方案a):

ia)制备适于引入咔唑基(IV),和任选R²基团和C基团的前体化合物,

iiia)引入咔唑基(IV),

iiia)引入C基团或其前体,以及如果存在的话引入R²基团,

iva)如果合适的话,将C前体转化成C基团,

或

方案b):

ib)制备适于引入咔唑基(IV)和任选R²基团和C基团的前体化合物,

iib)引入C基团或其前体,

iiib)引入咔唑基(IV),以及如果存在的话引入R²基团,

ivb)如果合适的话,将C前体转化成C基团。

29. 包含根据权利要求1-17中任一项的通式(I)单元的交联或聚合材料。

30. 根据权利要求1-17中任一项的通式(I)化合物在有机电子中的液体加工应用配制剂中的用途。

31. 如权利要求1-17中任一项所定义的通式(I)化合物在有机电子中的用途。

32. 根据权利要求31的用途,其中将如权利要求1-17中任一项所定义的通式(I)化合物用作基体材料和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料和/或空穴注入材料和/或电子注入材料和/或空穴导体材料和/或电子导体材料和/或空穴导体。

33. 包含至少一种如权利要求1-17中任一项所定义的通式(I)化合物的有机发光二极管。

34. 根据权利要求33的有机发光二极管,其包含阳极An和阴极Ka和置于阳极An与阴极Ka之间的至少一层发光层E,和任选自如下的至少一层其它层:至少一层空穴/激子阻挡层、至少一层电子/激子阻挡层、至少一层空穴注入层、至少一层空穴传导层、至少一层电子注入层和至少一层电子传导层,其中至少一种式(III)或式(I)化合物存在于电子传导层和/或发光层E和/或至少一层其它层中。

35. 根据权利要求33的有机发光二极管,其中至少一种如权利要求1-17中任一项所定

义的通式(I)化合物存在于电子传导层和/或发光层和/或至少一层空穴/激子阻挡层中。

36. 包含至少一种如权利要求1-17中任一项所定义的通式(I)化合物的发光层。

37. 包含至少一种如权利要求1-17中任一项所定义的通式(I)化合物的空穴/激子阻挡层。

38. 包含至少一种如权利要求1-17中任一项所定义的通式(I)化合物的电子传导层。

39. 包含至少一种根据权利要求33-35中任一项的有机发光二极管的器件,其选自固定视频显示装置和移动视频显示装置,照明装置;键盘;服饰;家具;壁纸。

40. 包含至少一种根据权利要求19-26中任一项的式(III)化合物的有机发光二极管。

41. 根据权利要求40的有机发光二极管,其包含阳极An和阴极Ka和置于阳极An与阴极Ka之间的至少一层发光层E,和任选选自如下的至少一层其它层:至少一层空穴/激子阻挡层、至少一层电子/激子阻挡层、至少一层空穴注入层、至少一层空穴传导层、至少一层电子注入层和至少一层电子传导层,其中至少一种式(III)或式(I)化合物存在于电子传导层和/或发光层E和/或至少一层其它层中。

42. 根据权利要求40的有机发光二极管,其中至少一种式(III)化合物存在于电子传导层和/或发光层和/或至少一层空穴/激子阻挡层中。

43. 包含至少一种根据权利要求19-26中任一项的式(III)化合物的发光层。

44. 包含至少一种根据权利要求19-26中任一项的式(III)化合物的空穴/激子阻挡层。

45. 包含至少一种根据权利要求19-26中任一项的式(III)化合物的电子传导层。

46. 包含至少一种根据权利要求40-42中任一项的有机发光二极管的器件,其选自固定视频显示装置和移动视频显示装置,照明装置;键盘;服饰;家具;壁纸。

被氮键合5元杂环取代的二苯并呋喃和二苯并噻吩及其在有机电子中的用途

[0001] 本申请是申请号为201180043006.1、申请日为2011年7月7日、发明名称为“被氮键合5元杂环取代的二苯并呋喃和二苯并噻吩及其在有机电子中的用途”的专利申请的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及具有至少一个氮键合5元杂环作为取代基的二苯并呋喃和二苯并噻吩在有机电子中作为主体、阻断剂和/或电荷传输材料的用途。本发明进一步涉及包含至少一个氮键合5元杂环和至少一个唑基作为取代基的二苯并呋喃和二苯并噻吩,和这些化合物在有机电子中的用途。

[0003] 有机电子是电子学的子域,其使用包含聚合物或较小有机化合物的电子电路。有机电子的使用领域是聚合物或较小有机化合物在有机发光二极管(OLED)中的使用,在有机太阳能电池(有机光电池)中,和在开关元件,例如有机晶体管如有机FET和有机TFT中的使用。

[0004] 合适新型有机材料的使用因此容许提供基于有机电子的各种新型组件,例如显示器、传感器、晶体管、数据存储或光电池。这使得可以以低成本开发薄、轻、灵活和可生产的新应用。

[0005] 本申请的优选使用领域是较小有机化合物在有机发光二极管中的使用。

[0006] 有机发光二极管(OLED)利用材料受电流激发时发光的性能。OLED作为阴极射线管和液晶显示器的替代品生产平面视频显示装置特别有意义。由于非常密实的设计和固有的低功耗,包含OLED的器件尤其适于移动应用,例如用于无线电话、膝上型电脑等中的应用和照明装置。

[0007] OLED工作方法的基本原理和合适的OLED结构(层)例如描述于WO 2005/113704和其中引用的文献中。

[0008] 除荧光材料(荧光发射体)外,所用发光材料(发射体)可以为磷光材料(磷光发射体)。与显示出单态发射的荧光发射体相反,磷光发射体通常为显示出三重态发射的有机金属配合物(M.A.Baldow等人,Appl.Phys.Lett.1999,75,4-6)。由于量子-机械原因,当使用磷光发射体时,至多4倍量子效率、能量效率和功率效率是可能的。

[0009] 特别有意义的是具有长工作寿命、良好效率、对热应力的高稳定性和低使用和工作电压的有机发光二极管。

[0010] 在实践中为实现上述性能,不仅需要提供合适的发射体材料,而且还必须使OLED的其它组分(补充材料)在合适的器件组合中相互平衡。这类器件组合可例如包含实际发光体以分布形式存在于其中的特殊基体材料。另外,组合可包含可用于的阻断剂材料,空穴阻断剂、激子阻断剂和/或电子阻断剂可存在于器件组合中。另外或作为选择,器件组合还可包含空穴注入材料和/或电子注入材料和/或电荷传输材料如空穴导体材料和/或电子导体材料。与实际发光体组合使用的上述材料的选择对OLED的参数,包括效率和

寿命和使用和工作电压具有显著影响。

[0011] 现有技术提出用于OLED的不同层中的大量不同材料。

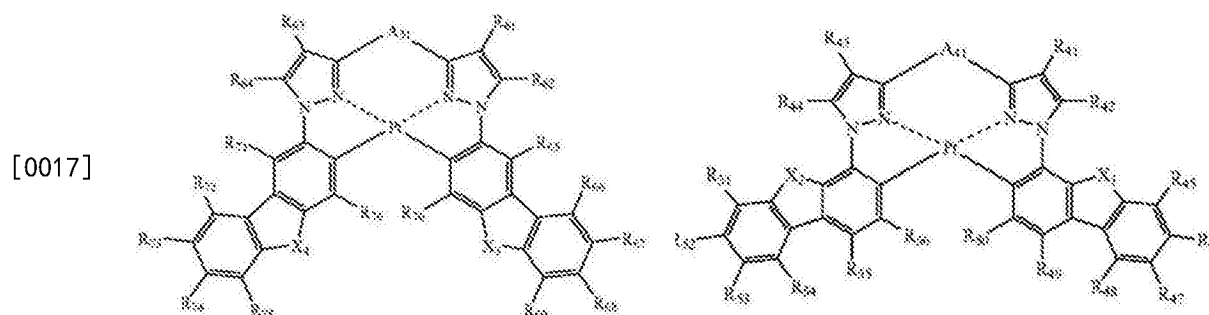
[0012] WO 2006/128800 A1公开了电致发光组件,其包含尤其可带有氨基取代基的二苯并呋喃衍生物。在该文件中没有明确公开具有在2和/或4位上的含氮5元杂环的相应衍生物。

[0013] WO 2006/114377 A1公开了可被芳烃,尤其是二苯并呋喃取代的三唑。三唑在3位上键合于二苯并呋喃上。没有明确公开在2和/或4位上被取代的二苯并呋喃或二苯并噻吩化合物。

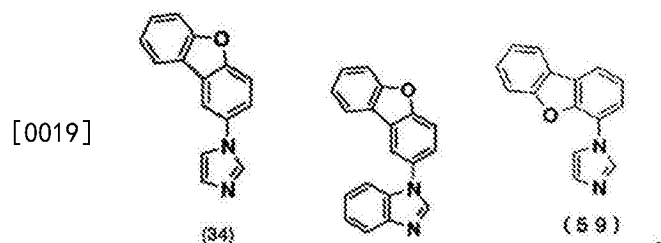
[0014] WO 2005/054212 A1和WO 2003/105538 A1公开了可被5元氮杂环3-取代的二苯并呋喃衍生物。该文件中没有提及被5元氮杂环2-和4-取代的二苯并呋喃衍生物。

[0015] 还存在相应氮杂环取代的二苯并呋喃或二苯并噻吩用作金属配合物中的配体的已知现有技术。

[0016] US 2009/079340 A1公开了例如如下化合物:



[0018] JP 2007/217397公开了如下配体前体:



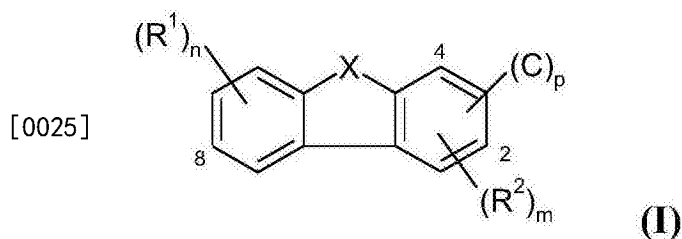
[0020] 该文献都没有公开作为补充材料(参见以上定义)的用途。没有明确公开具有在二苯并呋喃或二苯并噻吩上的另外呋唑取代的化合物。

[0021] JP 2008/303150同样公开了相应取代的二苯并呋喃或二苯并噻吩,其中这些化合物中的杂环不是借助氮键合的。

[0022] 因此,由现有技术看显然存在在发光层中尤其用作荧光发射体,和任选用作基体材料的已知二苯并呋喃和二苯并噻吩衍生物。另外,相应的二苯并呋喃衍生物是已知的,其具有在2或4位上的含氮取代基,且作为配体存在于金属配合物中。

[0023] 相对于现有技术,本发明的目的是提供适用于OLED和有机电子的其它应用中的其它材料。更特别地,应提供用于OLED中的主体、阻断剂和/或电荷传输材料。另外,该材料应适于提供确保良好效率、良好工作寿命和高热应力稳定性和OLED的低使用和工作电压的OLED。

[0024] 根据本发明,这些目的通过式(I)化合物以单体、聚合或交联的形式作为主体、阻断剂和/或电荷传输材料的用途实现:



[0026] 其中：

[0027] X为S或O；

[0028] R¹、R²各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、-NR³R⁴、-P(O)R⁵R⁶、-PR⁷R⁸、-S(O)₂R⁹、-S(O)R¹⁰、-SR¹¹或-OR¹²，或C基团；

[0029] R³、R⁴各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，

[0030] 或R³和R⁴与氮原子一起形成环状基团，所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团，和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上，其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，或具有给体或受体作用的基团；

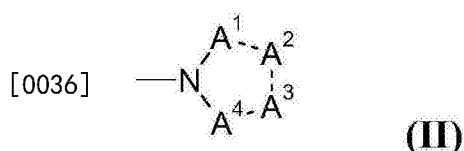
[0031] R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，

[0032] n为0、1、2、3或4，

[0033] m为0、1、2或3，

[0034] p为1或2，其中m+p≤4，

[0035] C为通式(II)的5元饱和或不饱和杂环基团：



[0037] 其中：

[0038] A¹各自独立地为CRᵃ、N或NRᵇ；

[0039] A²各自独立地为CRᶜ、N或NRᵈ；

[0040] A³各自独立地为CRᵉ、N或NRᶠ；

[0041] A⁴各自独立地为CRᵍ、N或NRᵃ；

[0042] Rᵃ、Rᵇ、Rᶜ、Rᵈ、Rᵉ、Rᶠ、Rᵍ、Rᵃ各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团；

[0043] 或

[0044] (Rᵃ或Rᵇ)和(Rᶜ或Rᵈ)，或

[0045] (Rᵉ或Rᶠ)和(Rᵍ或Rᵃ)，和/或

[0046] (Rᶜ或Rᵈ)和(Rᵉ或Rᶠ)

[0047] 与碳或氮原子一起形成环状基团，所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取

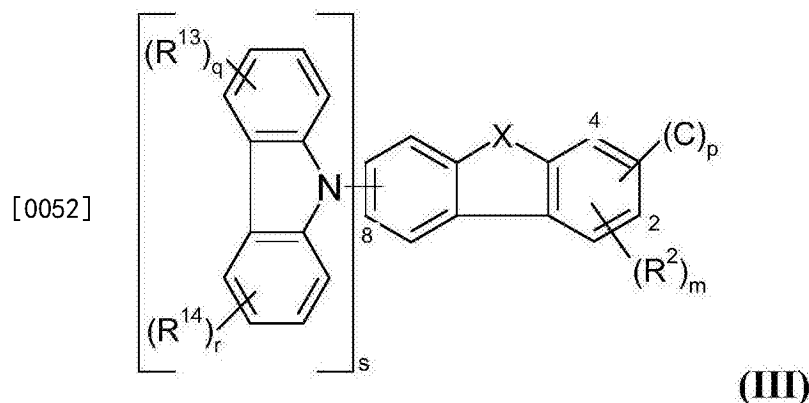
代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，或具有给体或受体作用的基团，和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上，其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，或具有给体或受体作用的基团；

[0048] 其中C基团键合于2和/或4位上，

[0049] 或

[0050] 两个通式(I)单元借助键、任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和和桥，或借助O相互桥联，其中通式(I)中的这一桥代替 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 或借助和/或代替 R^1 或 R^2 键合。

[0051] 本发明的目的还通过通式(III)化合物实现：



[0053] 其中：

[0054] X为S或O；

[0055] R^2 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、 $-NR^3R^4$ 、 $-P(O)R^5R^6$ 、 $-PR^7R^8$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-S(O)R^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 或 $-OR^{12}$ ，

[0056] R^3 、 R^4 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，

[0057] 或 R^3 和 R^4 与氮原子一起形成环状基团，所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团，和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上，其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，和具有给体或受体作用的基团；

[0058] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，

[0059] R^{13} 、 R^{14} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、 $-NR^3R^4$ 、 $-P(O)R^5R^6$ 、 $-PR^7R^8$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-S(O)R^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 或 $-OR^{12}$ ，

[0060] m为0、1、2或3，

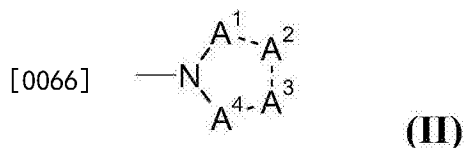
[0061] p为1或2，其中 $m+p \leq 4$ ，

[0062] q为0、1、2、3或4，

[0063] r为0、1、2、3或4，

[0064] s为1、2、3或4，

[0065] C为通式(II)的5元饱和或不饱和杂环基团：



[0067] 其中：

[0068] A¹各自独立地为CR^a、N或NR^b；

[0069] A²各自独立地为CR^c、N或NR^d；

[0070] A³各自独立地为CR^e、N或NR^f；

[0071] A⁴各自独立地为CR^g、N或NR^h；

[0072] R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团；

[0073] 或

[0074] (R^a或R^b)和(R^c或R^d)，或

[0075] (R^e或R^f)和(R^g或R^h)，和/或

[0076] (R^c或R^d)和(R^e或R^f)

[0077] 与碳或氮原子一起形成环状基团，所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，或具有给体或受体作用的基团，和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上，其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代：烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团，或具有给体或受体作用的基团；

[0078] 其中C基团键合于2和/或4位上，

[0079] 两个通式(III)单元借助键、任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥，或借助O相互桥联，其中通式(III)中的这一桥代替R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h、R¹³、R¹⁴或借助和/或代替R²键合。

[0080] 已发现式(I)或(III)的具体杂环取代二苯并呋喃和二苯并噻吩化合物特别适用于需要电荷载体传导性的应用中，尤其是用于有机电子应用中，例如选自开关元件，例如有机晶体管如有机FET和有机TFT、有机太阳能电池和有机发光二极管(OLED)，式(I)和(III)化合物特别适用作发光层中的基体材料和/或用作空穴和/或激子阻断剂材料和/或用作电子和/或激子阻断剂材料和/或用作电子导体材料，尤其是与磷光发射体组合。本发明式(I)或(III)化合物在OLED中的使用得到具有良好效率和长寿命并可尤其在低使用和工作电压下操作的OLED。本发明式(III)化合物尤其适用作蓝色和绿色发射体，例如浅蓝色或深蓝色发射体的基体和/或空穴/激子阻断剂材料，所述发射体尤其是磷光发射体。作为电子导体，本发明化合物可用于具有本发明技术人员已知所有颜色的OLED中。另外，式(I)或(III)化合物可用于选自开关元件和有机太阳能电池的有机电子应用中。

[0081] 在本申请上下文中，术语芳基或基团、杂芳基或基团、烷基或基团、环烷基或基团、杂环烷基或基团、链烯基或基团、炔基或基团、芳烷基或基团和具有给体和/或受体作用的

基团各自如下所定义：

[0082] 芳基(或基团)应当理解意指具有具有6-30个碳原子,优选6-18个碳原子的基础骨架,且由芳环或多个稠合芳环形成的基团。合适的基础骨架例如为苯基、萘基、蒽基或菲基、茚基或芴基。该基础骨架可以为未被取代的(即所有可取代的碳原子带有氢原子),或可以在基础骨架的一个、多于一个或所有可取代位置上被取代。

[0083] 合适的取代基例如为氘、烷氧基、芳氧基、烷基氨基、芳基氨基、咪唑基、甲硅烷基、 $\text{SiR}^{16}\text{R}^{17}\text{R}^{18}$,合适的甲硅烷基 $\text{SiR}^{16}\text{R}^{17}\text{R}^{18}$ 描述于下文中,烷基,优选具有1-8个碳原子的烷基,更优选甲基、乙基或异丙基,芳基,优选 C_6 芳基,其又可被取代或未被取代,杂芳基,优选包含至少一个氮原子的杂芳基,更优选吡啶基和咪唑基,链烯基,优选带有一个双键的链烯基,更优选具有一个双键和1-8个碳原子的链烯基,炔基,优选具有一个三键的炔基,更优选具有一个三键和1-8个碳原子的炔基,或具有给体或受体作用的基团,或借助间隔基键合的可交联或可聚合基团。合适的具有给体或受体作用的基团描述于下文中。最优选,被取代的芳基带有选自甲基、乙基、异丙基、烷氧基、杂芳基、卤素、拟卤素和氨基的取代基,优选芳基氨基。芳基或芳基基团优选为 C_6 - C_{18} 芳基,更优选 C_6 芳基,其任选被至少一个或多于一个上述取代基取代。更优选, C_6 - C_{18} 芳基,优选 C_6 芳基具有0、1、2、3或4个,最优选具有0、1或2个上述取代基。

[0084] 杂芳基或杂芳基基团应当理解意指不同于上述芳基之处在于在芳基的基础骨架中至少一个碳原子被杂原子取代且杂芳基的基础骨架优选具有5-18个环原子的基团。优选的杂原子为N、O和S。特别优选的合适杂芳基为含氮杂芳基。最优选基础骨架的一个或两个碳原子被杂原子,优选氮取代。尤其优选基础骨架选自体系如吡啶、嘧啶和5元杂芳烃如吡咯、呋喃、吡唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、三唑。另外,杂芳基可以为稠环体系,例如苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并吡咯基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、菲咯啉基、咪唑基、氮杂咪唑基或二氮杂咪唑基。基础骨架可在基础骨架的一个、多于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基与关于芳基已描述的相同。

[0085] 烷基或烷基基团应当理解为意指具有1-20个碳原子,优选1-10个碳原子,更优选1-8个碳原子,最优选1-4个碳原子的基团。烷基可为支化或非支化的且可任选被一个或多个杂原子,优选Si、N、O或S,更优选N、O或S间隔。另外,该烷基可被一个或多个关于芳基所提到的取代基取代。另外,根据本发明存在的烷基可具有至少一个卤原子,例如F、Cl、Br或I,尤其是F。在另一实施方案中,根据本发明存在的烷基可以为完全氟化的。同样烷基可带有一个或多个(杂)芳基。在本申请上下文中,例如苄基为因此被取代的烷基。所有上列(杂)芳基是合适的。烷基更优选选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基和叔丁基,非常特别优选甲基和乙基。

[0086] 环烷基或环烷基基团应当理解为意指具有3-20个碳原子,优选3-10个碳原子,更优选3-8个碳原子的基团。该基础骨架可为未被取代(即所有可取代的碳原子带有氢原子)或可在基础骨架的一个、多于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基为以上关于芳基已描述的基团。同样环烷基可带有一个或多个(杂)芳基。合适环烷基的实例为环丙基、环戊基和环己基。

[0087] 杂环烷基或杂环烷基基团应当理解意指不同于上述环烷基之处在于在环烷基的基础骨架中至少一个碳原子被杂原子取代的基团。优选的杂原子为N、O和S。最优选环烷基

基础骨架的一个或两个碳原子被杂原子取代。合适杂环烷基的实例为衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃、二噁烷的基团。

[0088] 链烯基或链烯基基团应当理解意指对应于上述具有至少两个碳原子的烷基的基团,不同之处在于烷基的至少一个C-C单键被C-C双键取代。链烯基优选具有一个或两个双键。

[0089] 炔基或炔基基团应当理解意指对应于上述具有至少两个碳原子的烷基的基团,不同之处在于烷基的至少一个C-C单键被C-C三键取代。炔基优选具有一个或两个三键。

[0090] $\text{SiR}^{16}\text{R}^{17}\text{R}^{18}$ 基团应当理解意指甲硅烷基,其中:

[0091] R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或 OR^{22} 。

[0092] $\text{SiR}^{23}\text{R}^{24}\text{R}^{25}$ 基团应当理解意指甲硅烷基,其中:

[0093] R^{23} 、 R^{24} 和 R^{25} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或 OR^{22} 。

[0094] 在本申请上下文中,具有给体或受体作用的基团或取代基应当理解意指以下基团:

[0095] 具有给体作用的基团应当理解意指具有+I和/或+M效果的基团,具有受体作用的基团应当理解意指具有-I和/或-M效果的基团。优选的合适基团选自 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_6 - C_{30} 芳氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_6 - C_{30} 芳硫基、 $\text{SiR}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}$ 、 OR^{22} 、卤素基团、卤代 C_1 - C_{20} 烷基、羰基($-\text{C}(\text{R}^{19})$)、羰硫基($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{19})$)、羰氧基($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{19})$)、氧基羰基($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{19})$)、硫代羰基($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{19})$)、氨基($-\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$)、拟卤素基团、酰氨基($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{19})$)、 $-\text{NR}^{19}\text{C}=\text{O}(\text{R}^{21})$ 、膦酸酯($-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{19})_2$)、磷酸酯($-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{19})_2$)、膦($-\text{PR}^{19}\text{R}^{20}$)、氧化膦($-\text{P}(\text{O})\text{R}^{19}_2$)、硫酸酯($-\text{OS}(\text{O})_2\text{OR}^{19}$)、亚砷($-\text{S}(\text{O})\text{R}^{19}$)、磺酸酯($-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{19}$)、磺基($-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{19}$)、磺酰胺($-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$)、 NO_2 、硼酸酯($-\text{OB}(\text{OR}^{19})_2$)、亚氨基($-\text{C}=\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$)、硼烷基、锡烷基、胂基、胲基、亚硝基、重氮基、乙烯基、亚砷亚胺、铝烷、锆烷、环硼氧烷和环硼氮烷。

[0096] 上述具有给体或受体作用的基团中提及的 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 基团各自独立地为:

[0097] 取代或未被取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未被取代的 C_6 - C_{30} 芳基,或 OR^{22} ,合适和优选的烷基和芳基为以上所述的。基团 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 更优选各自为 C_1 - C_6 烷基,例如甲基、乙基或异丙基,或苯基。在优选实施方案中,在 $\text{SiR}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}$ 的情况下, R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 优选各自独立地为取代或未被取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未被取代的芳基,优选苯基。

[0098] 优选的具有给体或受体作用的取代基选自:

[0099] C_1 - C_{20} 烷氧基,优选 C_1 - C_6 烷氧基,更优选乙氧基或甲氧基; C_6 - C_{30} 芳氧基,优选 C_6 - C_{10} 芳氧基,更优选苯氧基; $\text{SiR}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}$,其 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 优选各自独立地为取代或未被取代的烷基或取代或未被取代的芳基,优选苯基;更优选至少一个基团 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 为取代或未被取代的苯基,合适的取代基为上述的;卤素基团,优选F、Cl,更优选F,卤代 C_1 - C_{20} 烷基,优选卤代 C_1 - C_6 烷基,最优选氟化 C_1 - C_6 烷基,例如 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 或 C_2F_5 ;氨基,优选二甲基氨基、二乙基氨基或二芳基氨基,更优选二芳基氨基;拟卤素基团,优选CN、 $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1$ - C_4 烷基,优选 $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ 、 $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$,优选 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 。

[0100] 非常特别优选的具有给体或受体作用的取代基选自甲氧基、苯氧基,卤代 C_1 - C_4 烷基,优选 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 ,卤素,优选F、CN, $\text{SiR}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}$,合适的基团 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 为已描述的,二芳基氨基($\text{NR}^{19}\text{R}^{20}$,其中 R^{19} 、 R^{20} 各自为 C_6 - C_{30} 芳基), $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_1$ - C_4 烷基,优选 $-\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ 、 $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 。

[0101] 卤素基团优选应当理解意指F、Cl和Br,更优选F和Cl,最优选F。

[0102] 拟卤素基团优选应当理解意指CN、SCN和OCN,更优选CN。

[0103] 上述具有给体或受体作用的基团不排除本申请所提及但不包括在上列具有给体或受体作用的基团中的其它基团和取代基具有给体或受体作用的可能性。

[0104] 如上所述芳基或基团、杂芳基或基团、烷基或基团、环烷基或基团、杂环烷基或基团、链烯基或基团和具有给体和/或受体作用的基团可以为被取代或未被取代的。在本申请上下文中,未被取代的基团应当理解意指其中基团的可取代原子带有氢原子的基团。在本申请上下文中,取代基团应当理解意指其中一个或多个可取代原子带有至少在一个位置上代替氢原子的取代基的基团。合适的取代基为以上关于芳基或基团所述的取代基。

[0105] 当具有相同编号的基团在本发明化合物中出现多于一次时,这些基团可各自独立地具有所述定义。

[0106] 在通式(I)化合物中,X为S或O,优选O。

[0107] 通式(I)化合物中的 R^1 基团独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、 $-NR^3R^4$ 、 $-P(O)R^5R^6$ 、 $-PR^7R^8$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-S(O)R^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 或 $-OR^{12}$,或C基团,优选芳、杂芳基或 $-NR^3R^4$ 或C基团,其中上述基团可以未被取代或被取代。合适的取代基为上述的。C基团定义于下文中。更优选 R^1 为苯基、C基团或可被上述取代基取代或未被取代的 $-NR^3R^4$ 。最优选C基团或可被上述取代基取代或未被取代的 $-NR^3R^4$ 。

[0108] 在另一优选实施方案中,基团 R^1 独立地为选自如下的芳基:苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基和芴基,其各自可以未被取代或在一个、多于一个或所有可取代位置上被取代,选自如下的杂芳基:吡啶基、嘧啶基、吡咯基、呋喃基、吡唑基、咪唑基、噻吩基、噁唑基、噻唑基、三唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并吡咯基、二苯并呋喃基、菲咯啉基、卟啉基、氮杂卟啉基和二氮杂卟啉基,其可以未被取代或在一个、多于一个或所有可取代位置上被取代,烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、 $-NR^3R^4$ 、 $-P(O)R^5R^6$ 、 $-PR^7R^8$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-S(O)R^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 或 $-OR^{12}$,其中上述基团可未被取代或被取代。合适的取代基为上述的。

[0109] 在另一甚至更优选的实施方案中,基团 R^1 为 $-NR^3R^4$;且 R^3 、 R^4 与氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团,和/或可耦合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中耦合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团,基团 R^3 和 R^4 的更优选的定义在下文中提到。优选的基团 $-NR^3R^4$ 也在下文中提到。

[0110] 通式(I)化合物中的 R^2 基团独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、 $-NR^3R^4$ 、 $-P(O)R^5R^6$ 、 $-PR^7R^8$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-S(O)R^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 或 $-OR^{12}$,更优选芳基、杂芳基或 $-NR^3R^4$,其中上述基团可以未被取代或被取代。合适的取代基为上述的。最优选 R^1 为杂芳基或 $-NR^3R^4$,其可以被上述基团取代或未被取代。

[0111] 在通式(I)化合物中,如果存在的话, R^3 和 R^4 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或 R^3 和 R^4 与氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取

代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团。

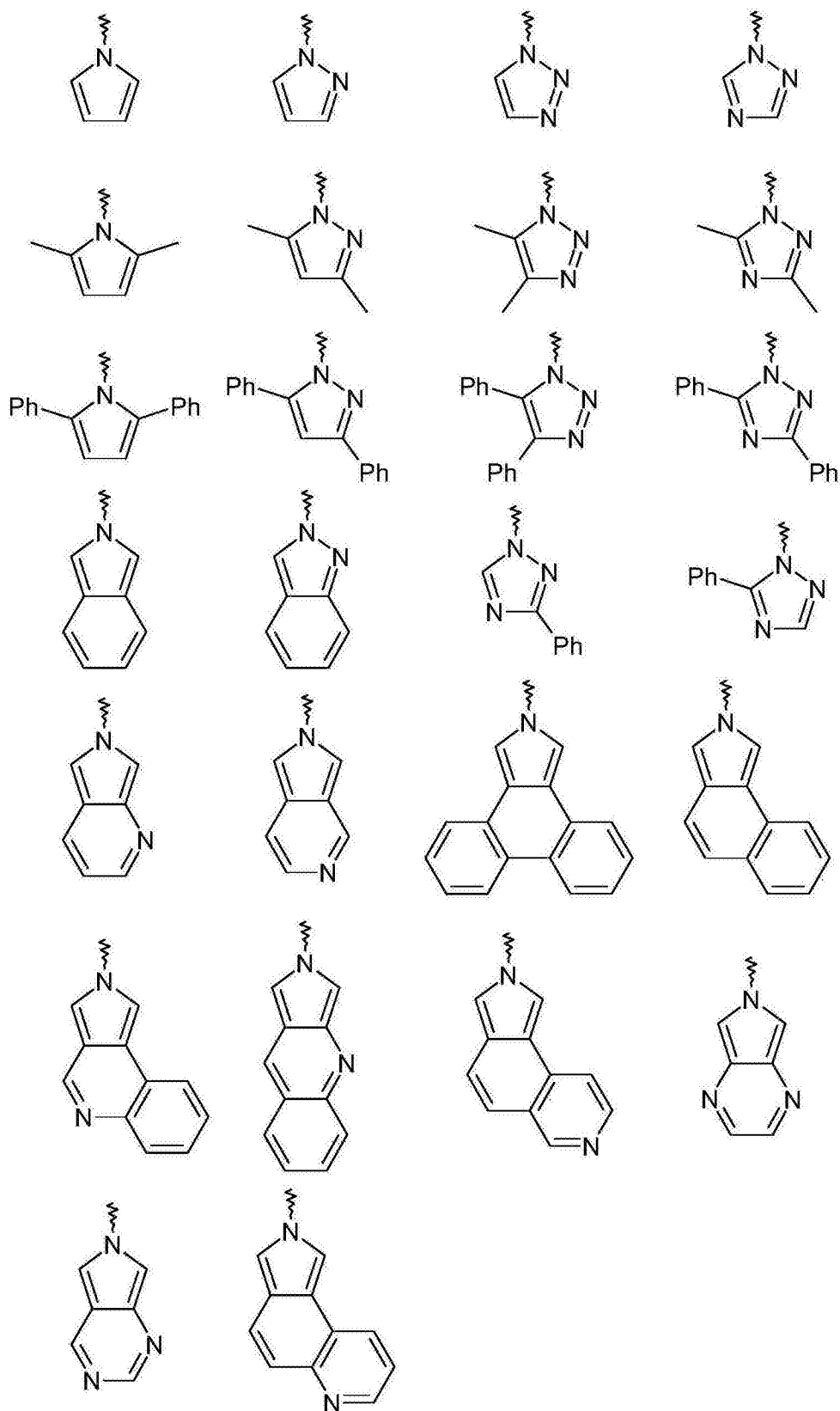
[0112] 更优选, R^3 和 R^4 各自独立地为芳基,或 R^3 和 R^4 与氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团。

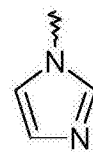
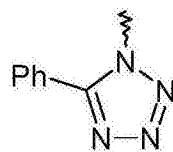
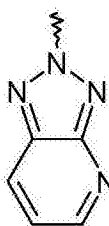
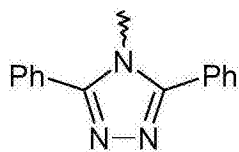
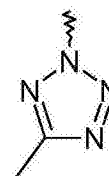
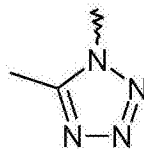
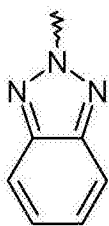
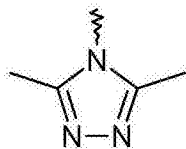
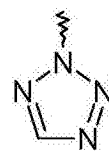
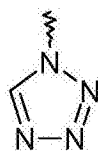
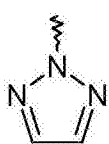
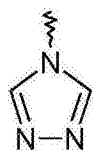
[0113] 最优选在通式(I)化合物中, R^3 和 R^4 基团与氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有5个环原子,并可稠合成一个或多个,优选两个具有3-10个,更优选5或6个环原子的其它环状基团,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团,优选为未被取代的。

[0114] 优选合适 $-NR^3R^4$ 的实例选自咪唑基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、三唑基、苯并咪唑基、氮杂咪唑基、二氮杂咪唑基和二苯胺,其中上述基团未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团或具有给体或受体作用的基团。

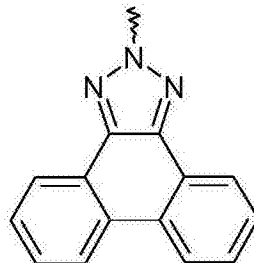
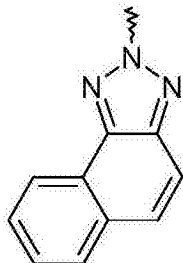
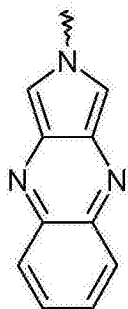
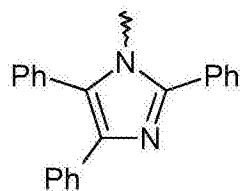
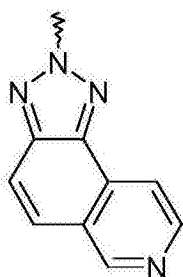
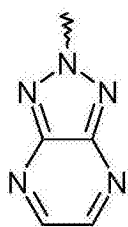
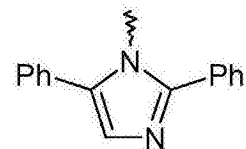
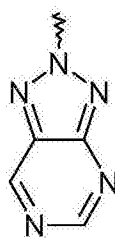
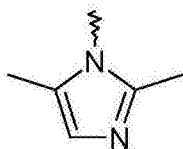
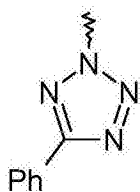
[0115] R^1 基团还可优选为 $-NR^3R^4$,其中 $-NR^3R^4$ 为通式(II)的5元杂环基团。通式(II)基团的定义可在下文中找到。对于 R^1 ,特别优选的基团因此还有:

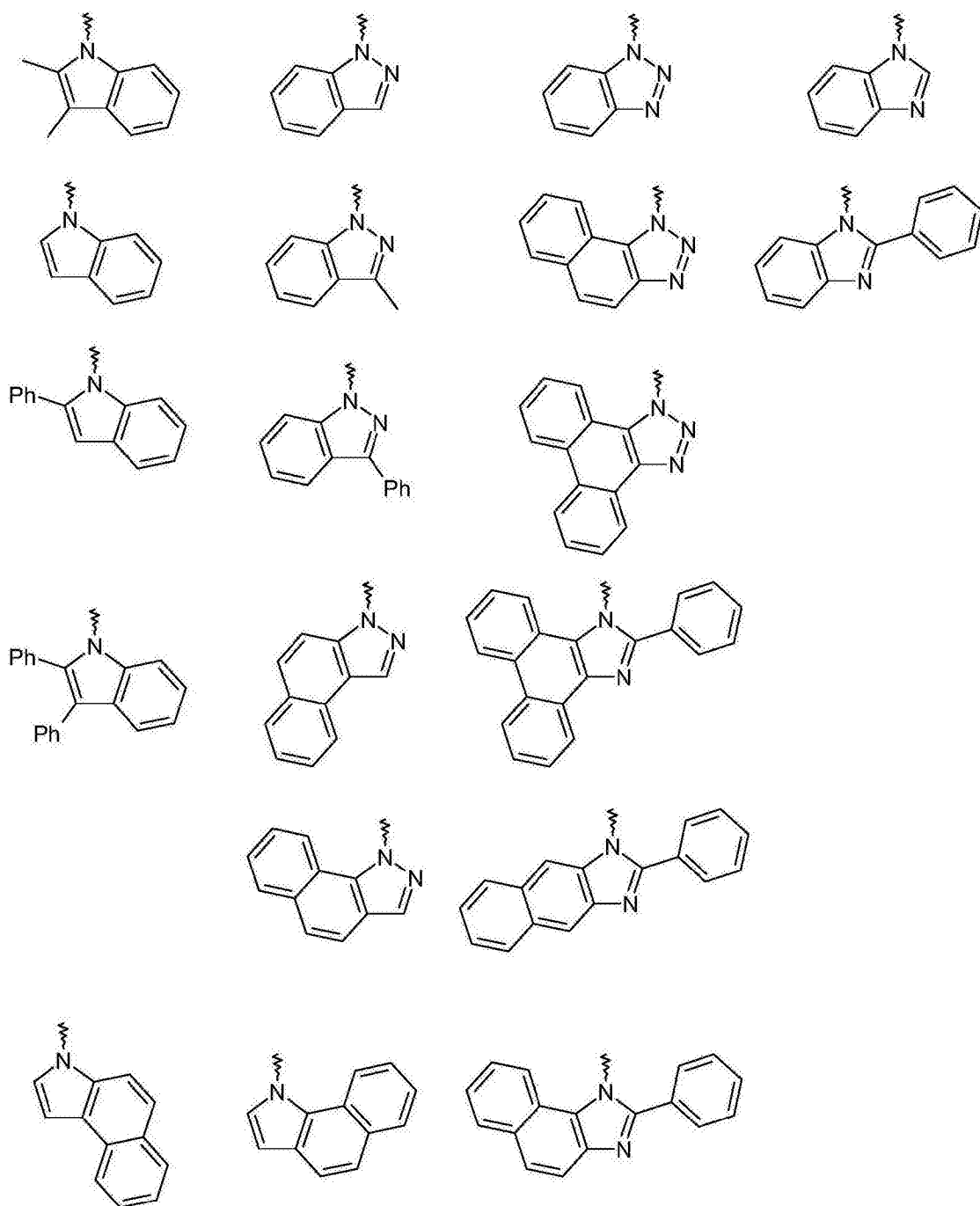
[0116]

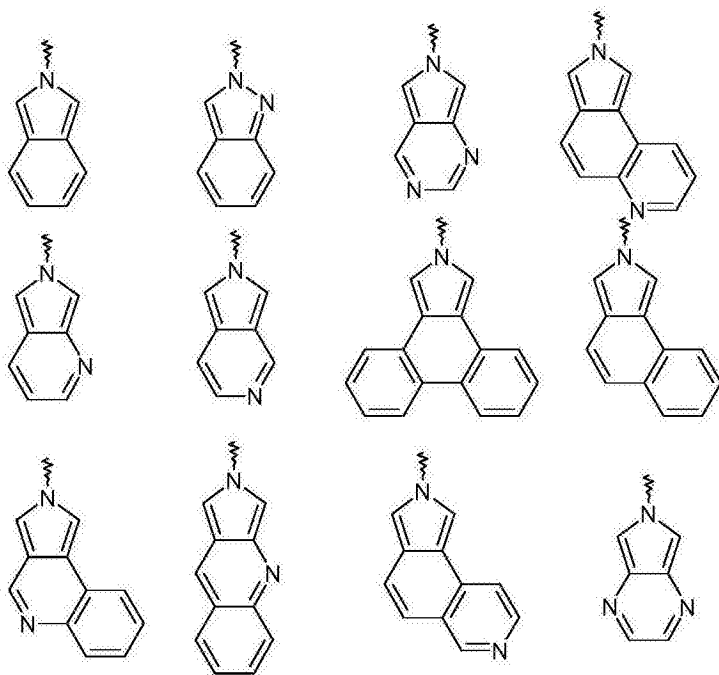




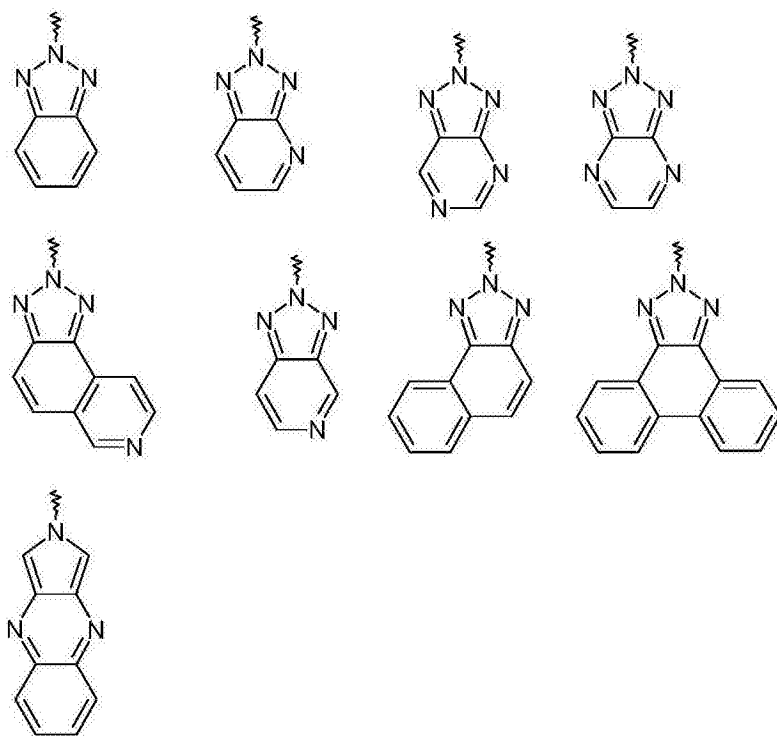
[0117]

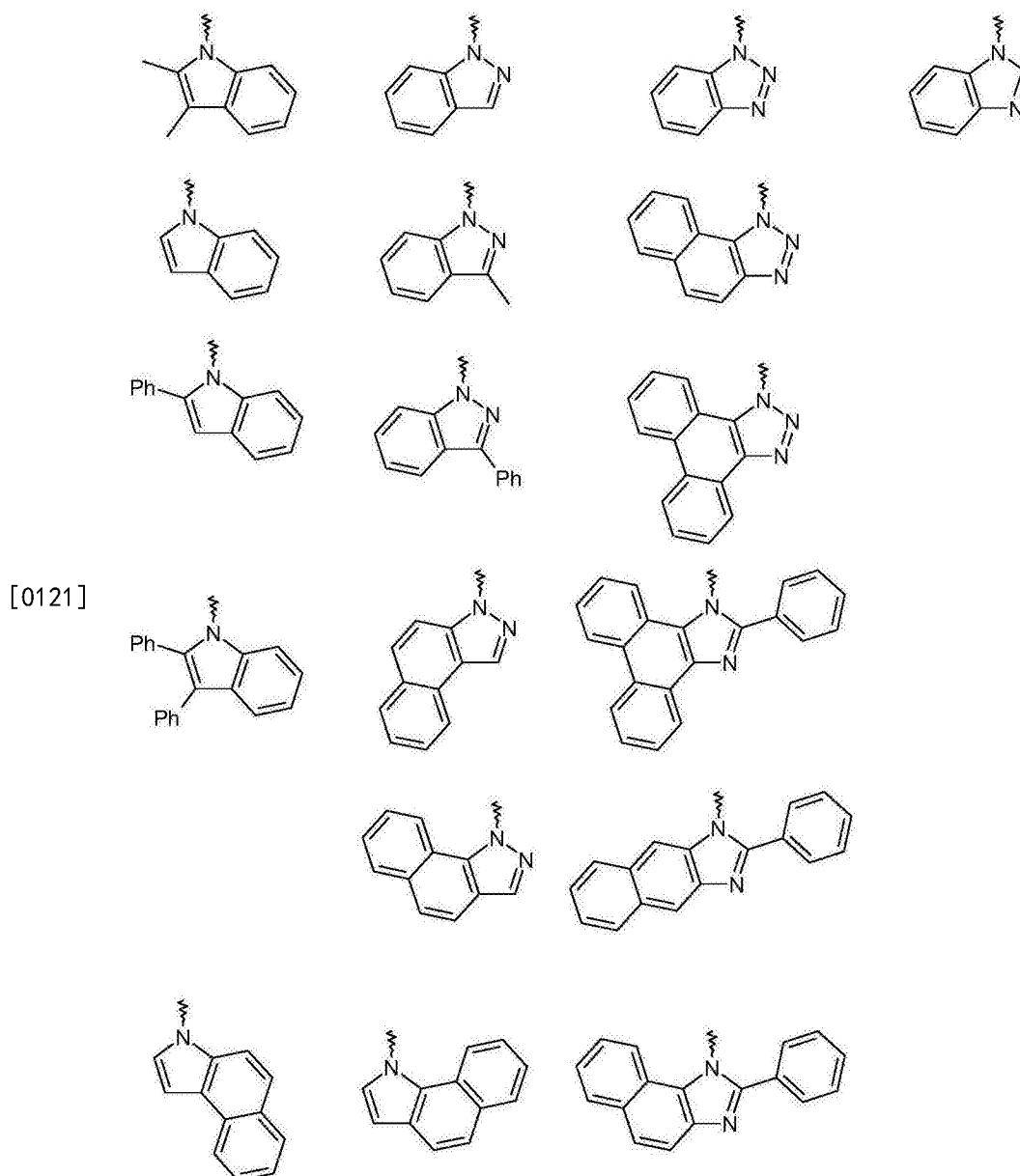




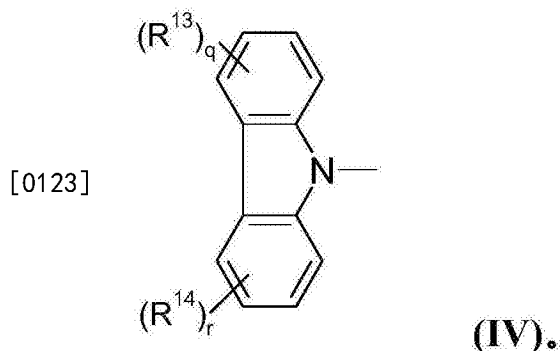


[0120]





[0122] 在通式(I)化合物中, R¹优选为通式(IV)的咪唑基:

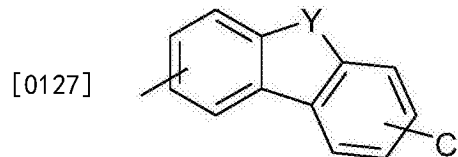


[0124] 上述可存在于 $\text{-NR}^3\text{R}^4$ 结构部分的稠环上的取代基在式中通过 $(\text{R}^{13})_{\text{q}}$ 和 $(\text{R}^{14})_{\text{r}}$ 表示，并定义于下文中。

[0125] 在通式(IV)基团中, R^{13} 、 R^{14} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团、 $-NR^3R^4$ 、 $-P(O)R^5R^6$ 、 $-PR^7R^8$ 、 $-S(O)_2R^9$ 、 $-S(O)R^{10}$ 、

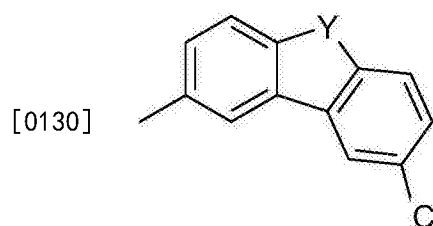
SR^{11} 或 $-OR^{12}$ 、具有给体或受体作用的基团。

[0126] 在通式(I)化合物中, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,优选芳基或杂芳基,其中所述基团未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团,更优选未被取代或取代的苯基,其中合适的取代基为上述的,例如甲苯基或下式的基团:



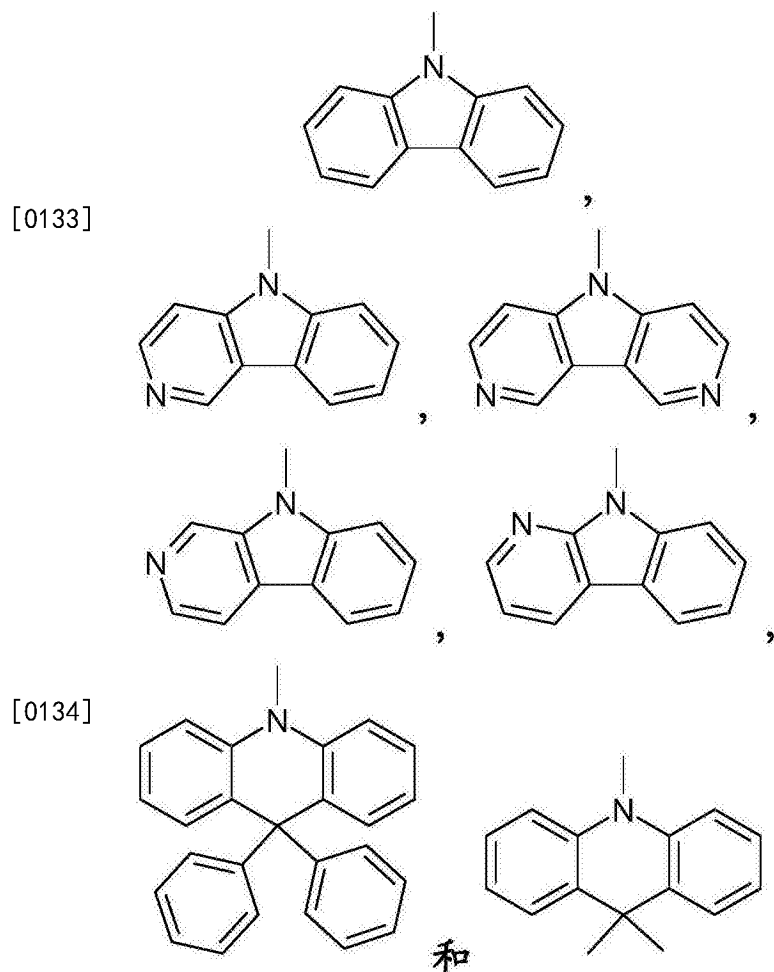
[0128] 其中Y为S或O,且C基团如上文所定义。

[0129] 最优选, R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地为苯基、甲苯基或下式的基团:

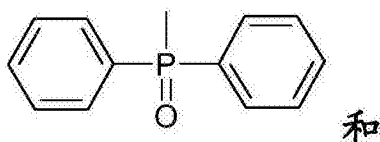


[0131] 其中Y为S或O,且C基团如上文所定义。

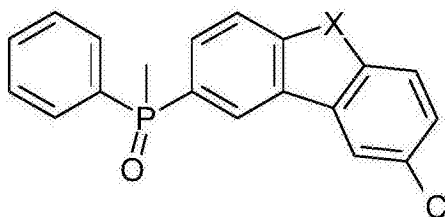
[0132] 特别优选的通式(IV)基团的实例,即特别优选的 $-NR^3R^4$ 基团为:



[0135] 特别优选的 $-P(O)R^5R^6$ 基团为:

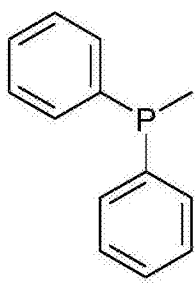


[0136]



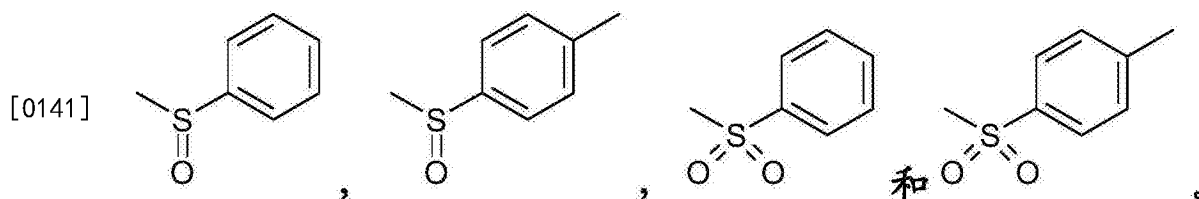
[0137] 其中X和C基团各自如上文所定义。

[0138] 特别优选的 PR^7R^8 基团为:

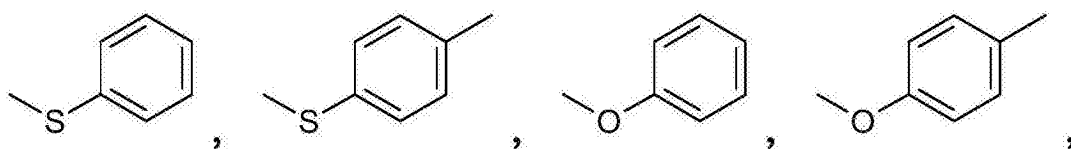


[0139]

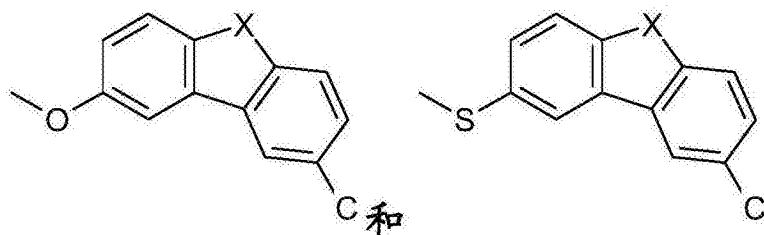
[0140] 特别优选的 $-S(O)_2R^9$ 和 $-S(O)R^{10}$ 基团为:



[0142] 特别优选的基团为:



[0143]



[0144] 其中X为S或O,且C如上文所定义。

[0145] 根据本发明合适的可聚合或可交联基团描述于下文中。本领域技术人员知道在本发明用途中,以聚合或交联形式使用的通式(I)化合物具有至少一个可交联或可聚合基团并可以被交联或聚合。不具有可聚合或可交联基团的通式(I)化合物或具有可聚合或可交联基团的通式(I)化合物可根据本发明以单体形式使用。同样适用于通式(III)化合物。

[0146] 在通式(I)化合物中,n为0、1、2、3或4,优选0、1或2,更优选1,这意指更优选一个具

有上述定义的 R^1 基团存在于通式(I)化合物中。

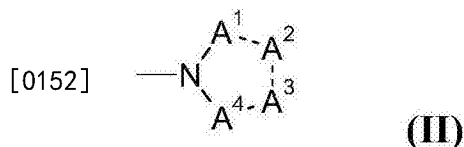
[0147] 在通式(I)化合物中, m 为0、1、2或3,优选0或1,更优选0,这意指更优选通式(I)化合物中不存在具有上述定义的 R^2 基团。

[0148] 在通式(I)化合物中, p 为1或2,优选1,这意指更优选一个具有上述定义的C基团存在于通式(I)化合物中。

[0149] 在通式(I)化合物中, $m+p \leq 4$,这意指在通式(I)化合物中不多于4个取代基一起存在于C基团和 R^2 键合于其上的二苯并呋喃或二苯并噻吩基础骨架的合适苯基团上。

[0150] 本领域技术人员容易了解在通式(I)化合物中的位置上不存在取代基的情况下存在氢原子。

[0151] 在本发明通式(I)化合物中,存在至少一个通式(II)的5元饱和或不饱和杂环C基团:



[0153] 其具有 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 和 R^h 的上述定义。

[0154] 根据本发明,基团(II)可以为饱和或不饱和的。在饱和C基团的情况下,5元环中存在于两个氮之间的所有键 NR^b 、 NR^d 、 NR^f 和 NR^h 为单键。

[0155] 在不饱和C基团,通式(II)的情况下,5元环中存在于N、 A^1 、 A^2 、 A^4 和/或 A^3 之间的键可以为相应的单或双键。包含至少一个双键的C基团因此可以为不饱和的或具有芳族性质。本领域技术人员知道通式(II)描述根据本发明的所有可能基团,即饱和、不饱和和芳族基团,即使图中仅显示了虚线的单键。本领域技术人员已知通式(II)中的键为单或双键且在饱和或部分饱和通式(II)基团的情况下,其它氢原子任选存在于相应 A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 上。在部分不饱和或芳族C基团的情况下, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 基团不存在于 A^1 、 A^2 、 A^3 和/或 A^4 上的相应位置上。选择式,例如“ R^a 或 R^b ”,因为在本发明化合物中,存在例如定义 A^1 、 A^2 等的 R^a 或 R^b 等。

[0156] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 和 R^h 各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团。关于所述基团的定义和优选实施方案,适用以上陈述。最优选 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 和 R^h 各自独立地为氢、烷基或芳基。 R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^g 尤其优选各自独立地为氢、烷基或芳基。 R^b 、 R^d 、 R^f 和 R^h 尤其优选各自独立地为烷基或芳基,这意指优选环中不存在NH。

[0157] 在本发明的优选实施方案中,

[0158] A^1 为 CR^a 或N,

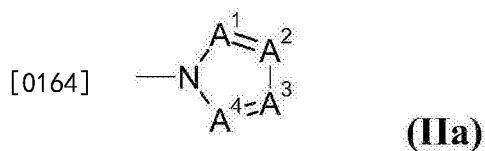
[0159] A^2 为 CR^c 或N,

[0160] A^3 为 CR^e 或N,且

[0161] A^4 为 CR^g 或N,

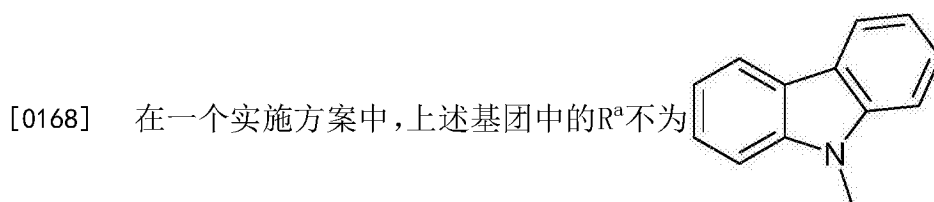
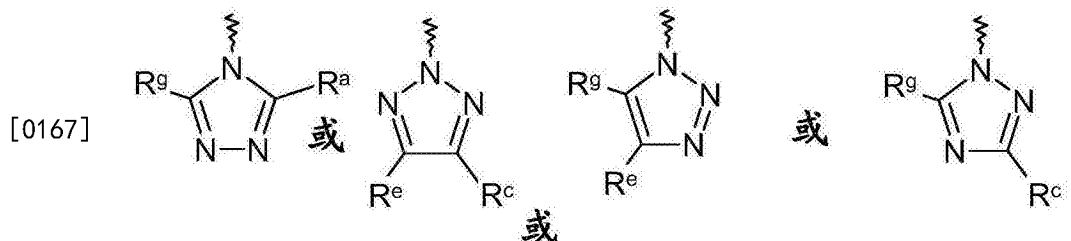
[0162] 这意指在该优选实施方案中,不存在 R^b 、 R^d 、 R^f 和 R^h 基团。

[0163] 通式(II)优选相当于以下式(IIa):

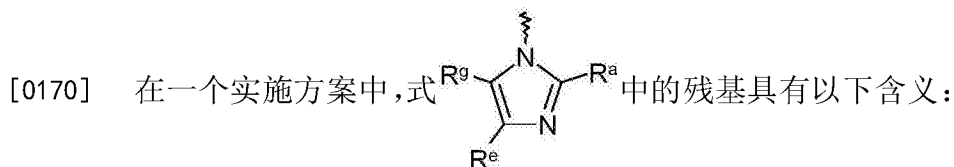
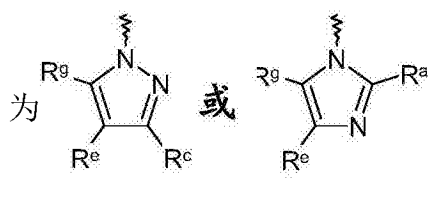


[0165] 或其异构式,其具有 A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 的相应上述定义;更特别地,在式(IIa)中, A^1 为 CR^a 或N, A^2 为 CR^c 或N, A^3 为 CR^e 或N,且 A^4 为 CR^g 或N。

[0166] 在优选实施方案中,本发明涉及本发明用途,其中通式(I)化合物中的C基团为:



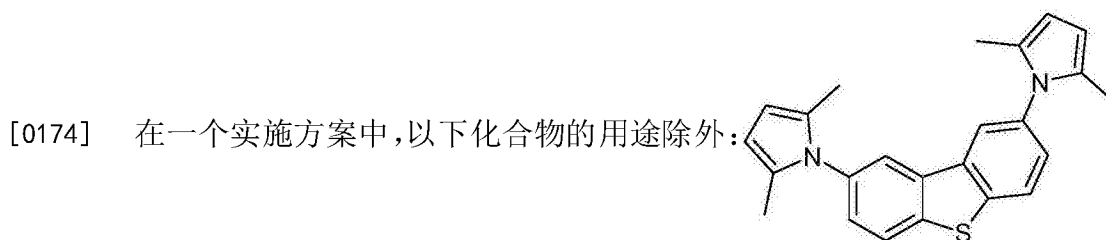
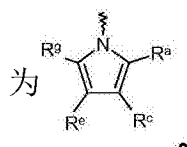
[0169] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明用途,其中通式(I)化合物中的C基团



[0171] R^g 、 R^e 为H,且

[0172] R^a 为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团。

[0173] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明用途,其中通式(I)化合物中的C基团



[0175] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明用途,其中通式(I)化合物中的至少一个 R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^g 为芳基,优选任选取代的苯基。

[0176] 在本发明的优选实施方案中,

[0177] R^a 和 R^c 或

[0178] R^e 和 R^g ,和/或,优选或者

[0179] R^c 和 R^e

[0180] 与碳原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团。

[0181] 在特别优选的实施方案中,

[0182] R^a 和 R^c 或

[0183] R^e 和 R^g ,和/或,优选或者

[0184] R^c 和 R^e

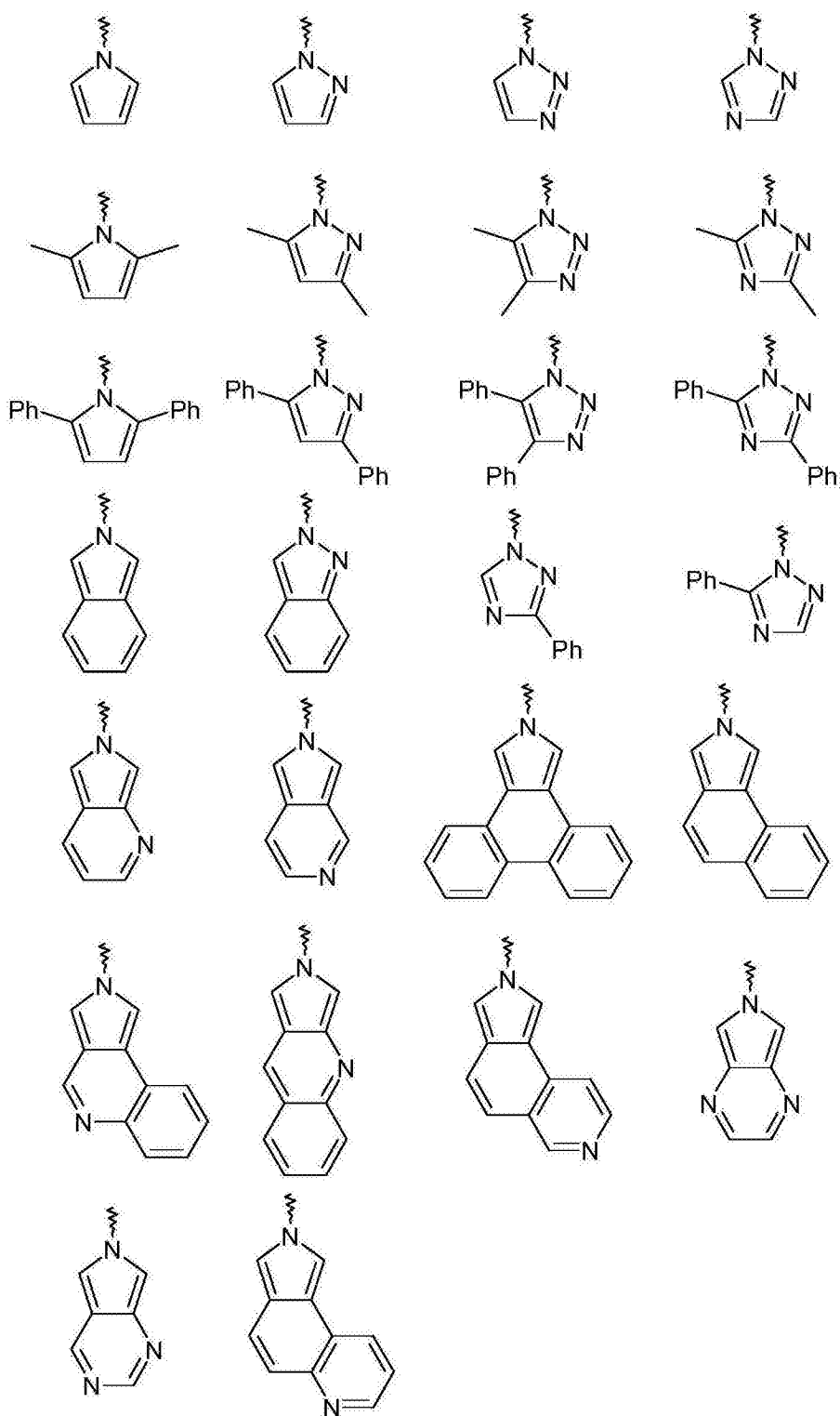
[0185] 与碳原子一起形成环状基团,所述环状基团具有5、6或7个环原子且未被取代或被烷基,例如甲基,和/或芳基,例如苯基取代。

[0186] 在其中 R^a 和 R^c 或 R^e 和 R^g ,和/或,优选或 R^c 和 R^e 基团形成上述稠环的这一实施方案中,其余,即未稠合的 R^a 、 R^c 、 R^e 、 R^g 基团优选为芳基,更优选苯基或取代苯基。

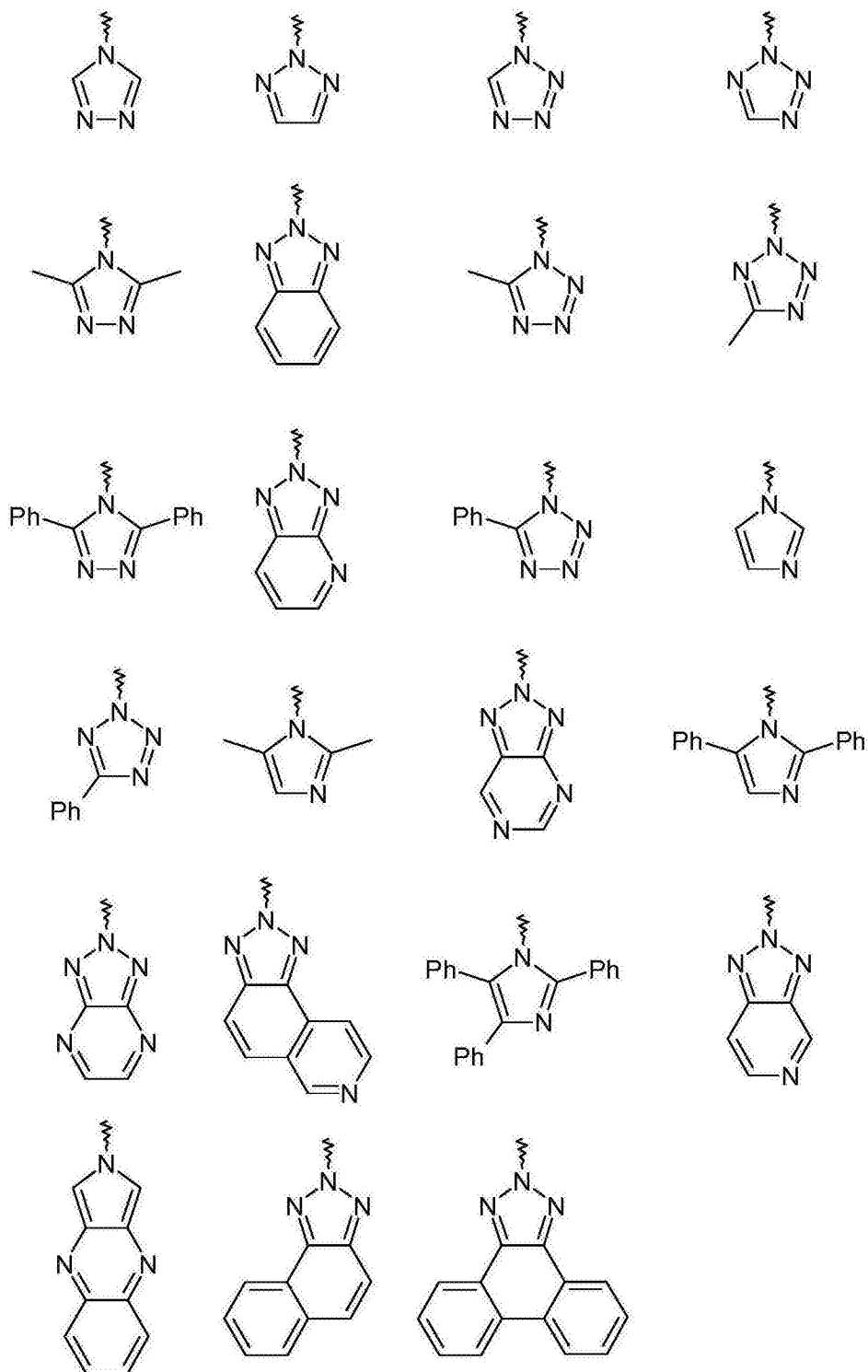
[0187] 通过(R^a 和 R^c)或(R^e 和 R^g)或(R^c 和 R^e)优选形成相应上述稠环这一事实,根据本发明特别优选仅一个稠环存在于通式(II)的C基团中。

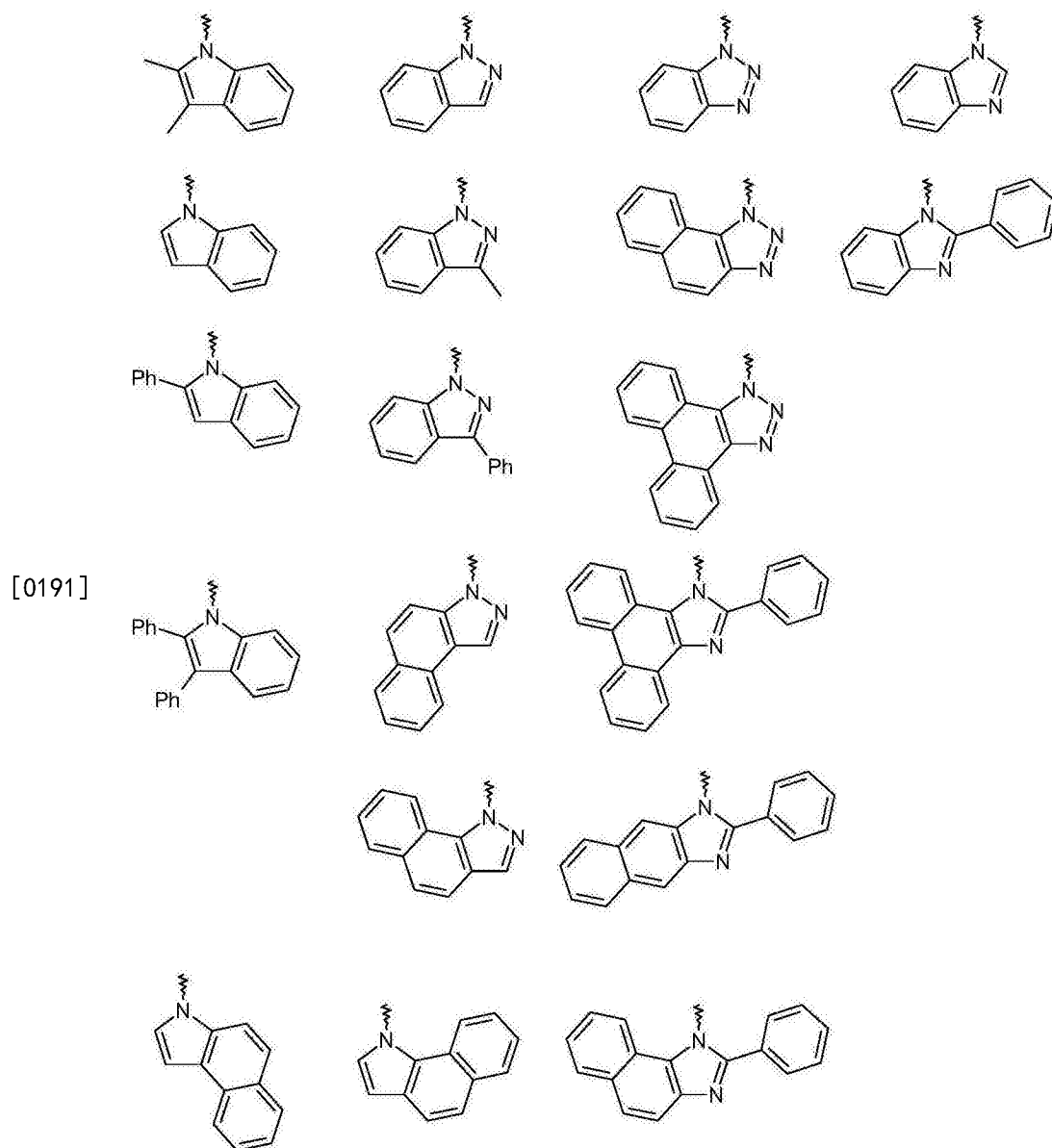
[0188] 非常特别优选的C基团描述于下文中:

[0189]

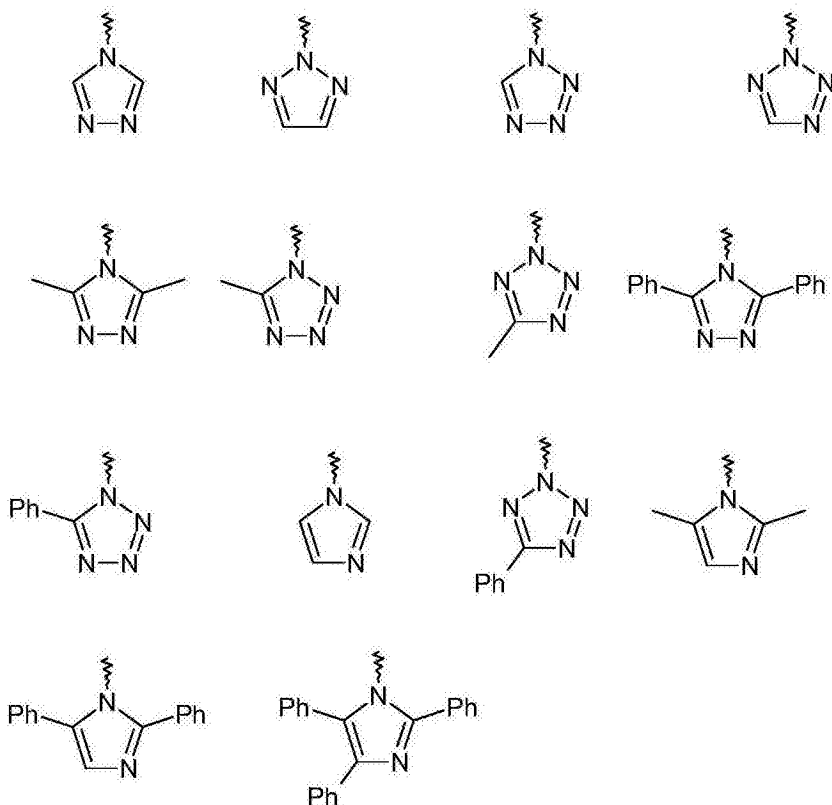
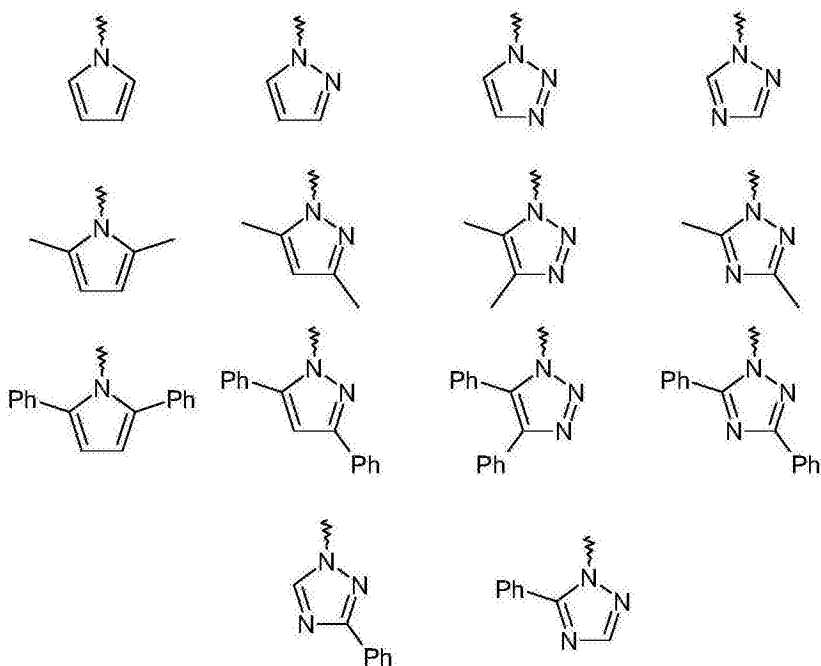


[0190]





[0192] 在另一优选实施方案中,C基团选自:

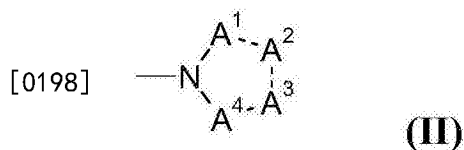


[0194] 在另一优选实施方案中,本发明涉及如上所定义的式(I)化合物的用途,其中:

[0195] R^1 为 $-NR^3R^4$,

[0196] R^3 、 R^4 与氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷

基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团,
[0197] C为通式(II)的5元饱和或不饱和杂环基团:



[0199] 其中:

[0200] A¹各自独立地为CR^a、N或NR^b;

[0201] A²各自独立地为CR^c、N或NR^d;

[0202] A³各自独立地为CR^e、N或NR^f;

[0203] A⁴各自独立地为CR^g、N或NR^h;

[0204] R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,

[0205] n为1,且

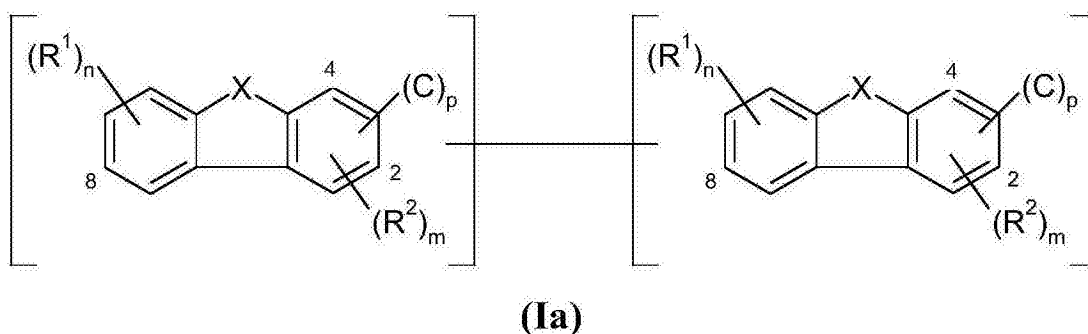
[0206] m为0或1,优选0,

[0207] 其中之前未定义的式(I)中的残基如上述定义。

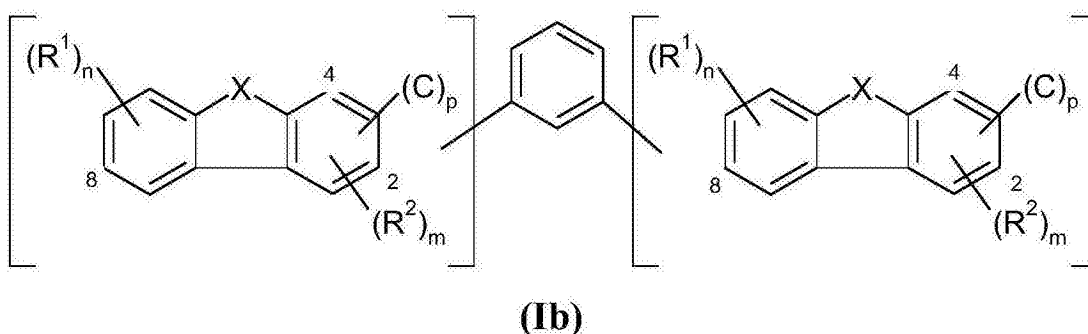
[0208] 在本发明的另一实施方案中,两个通式(I)单元借助键,即C-C键、C-N键,任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥,或借助O相互桥联,其中通式(I)中的这一桥代替R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h或借助和/或代替R¹或R²键合。

[0209] 桥优选选自键、-CH₂-、-C₂H₄-、-C₃H₆-、-C₄H₈-、-C₆H₁₂-、-C₈H₁₆-、-C₉H₁₈-、-CH(C₈H₁₇)CH₂-、-C₂H₄(CF₂)₈C₂H₄-、-C≡C-、-1,4-(CH₂)₂-苯基-(CH₂)₂-、1,3-(CH₂)₂-苯基-(CH₂)₂-、-1,4-苯基-、-1,3-苯基-、-O-、-O-Si(CH₃)₂-O-或-O-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-O-。桥最优选为键或-1,3-苯基-。

[0210] 本发明桥联化合物最优选相当于以下通式(Ia)或(Ib):



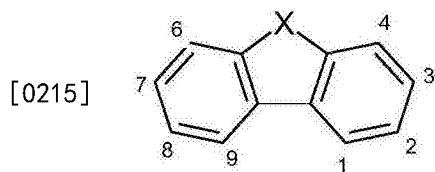
[0211]



[0212] 其具有 R^1 、 R^2 、X、C、m、n和p的上述定义。优选在该实施方案中，n和m各自为0，且p为1。

[0213] 根据本发明，在所用通式(I)化合物中，至少一个C基团键合于2和/或4位，优选2位上。

[0214] 如果存在的话， R^1 和 R^2 基团通常可键合于未被一个或多个C基团占据的所有可能位置，例如位置1、任选2、3、任选4、6、7、8和/或9上。根据本发明使用的二苯并呋喃或二苯并噻吩的位置显示于下图中：

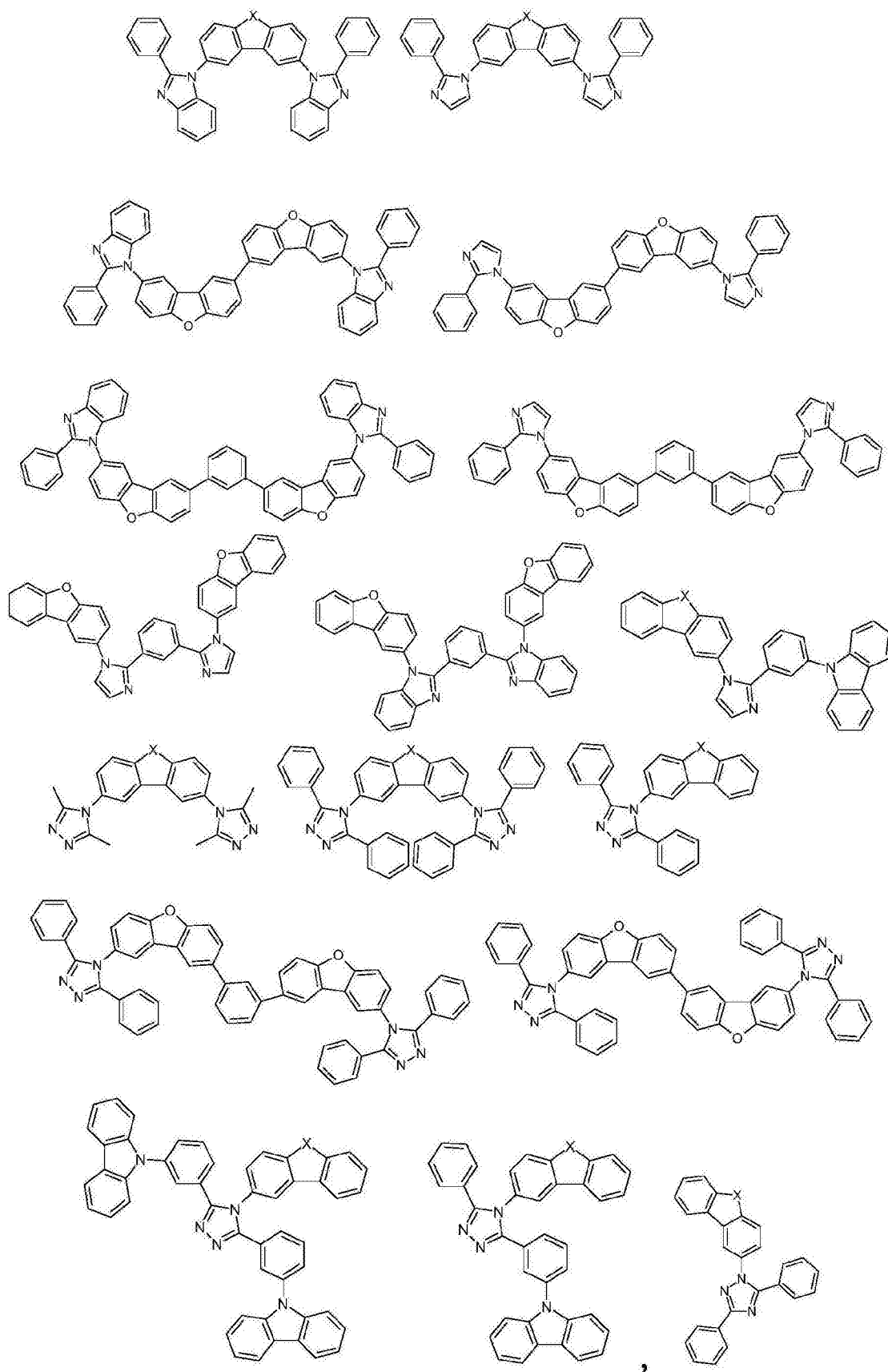


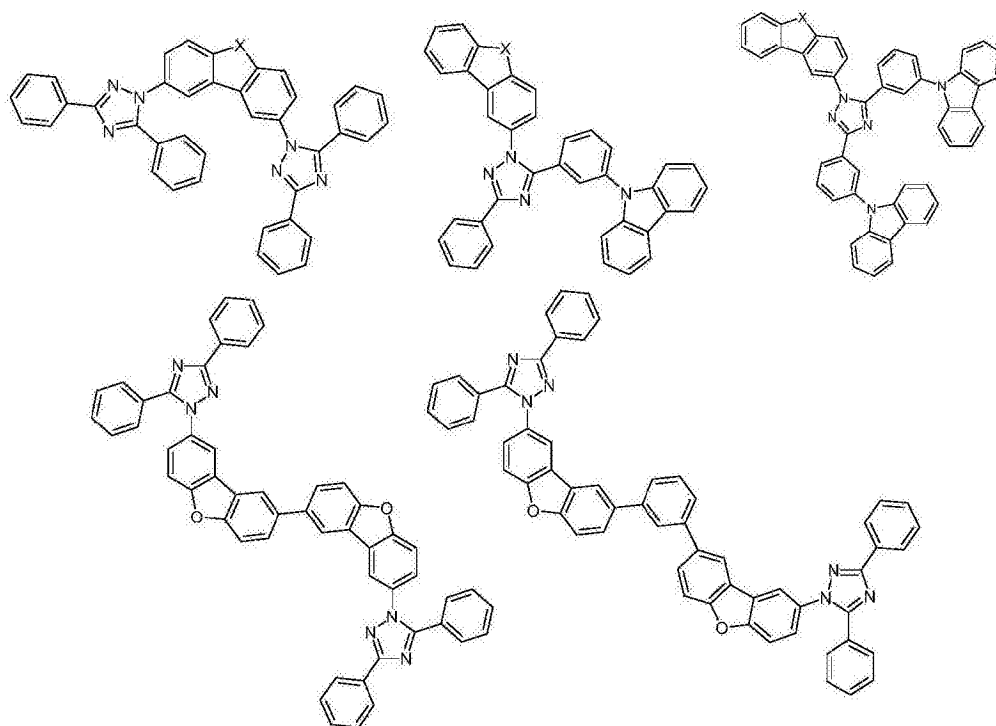
[0216] 其中X为O或S。

[0217] 在优选实施方案中，在通式(I)化合物中的n和p为1的情况下，基团 R^1 优选键合于8位上且基团C优选键合于2位上。更优选m为0。

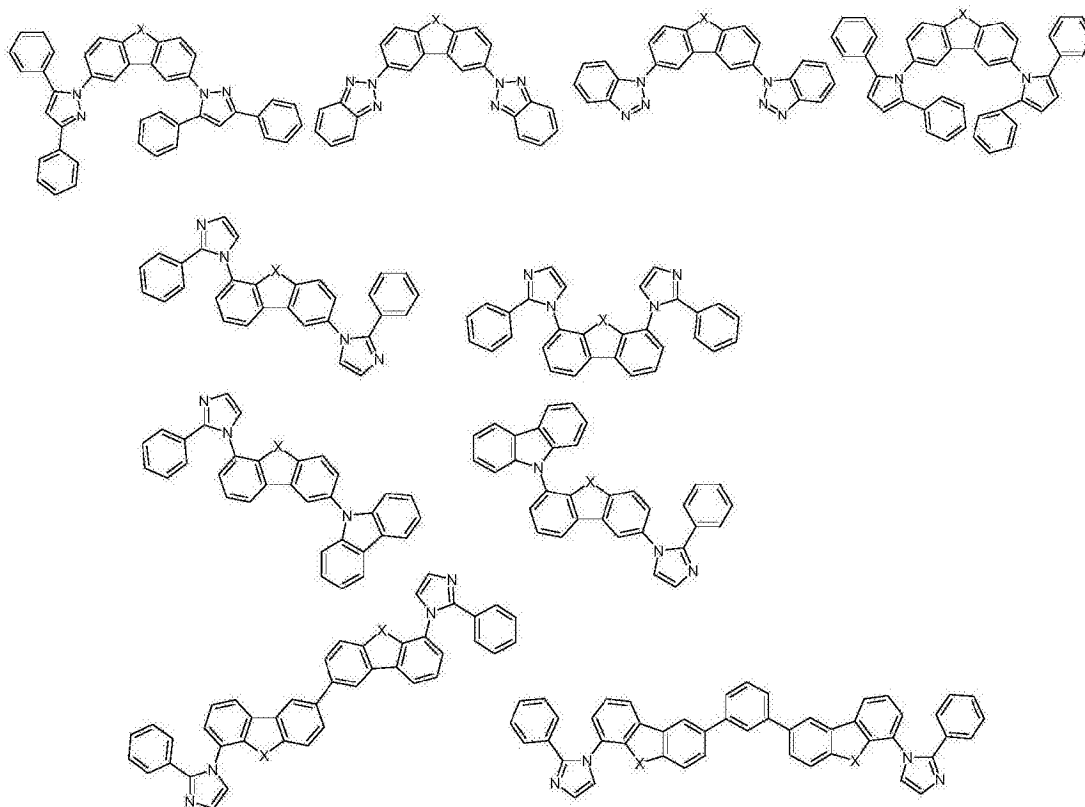
[0218] 在非常特别优选的实施方案中，用于本发明用途的通式(I)化合物选自：

[0219]





[0220]



[0221] 其中X为S或O。

[0222] 制备本发明通式(I)化合物的方法本身是本领域技术人员已知的且例如关于通式(III)化合物描述。

[0223] 根据本发明,借助间隔基结合的可交联或可聚合基团通常为式 $-(Sp)_{x1}-[PG']_x$ 基团,

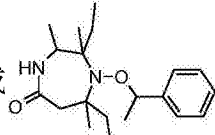
C₁-C₁₈烷氧基,或C₇-C₂₅芳烷基。

[0245] 当PG'不同于可聚合基团 $\begin{array}{c} R^{47} \\ | \\ R^{48}-AHG \\ | \end{array}$ 时,聚合物可包含除所述重复单元外一个或多个重复单元RG^I和/或RG^{II}:

[0246] RG^I:改善聚合物的空穴注入或空穴传输性能的单元;

[0247] RG^{II}:改善聚合物的电子注入或电子传输性能的单元。

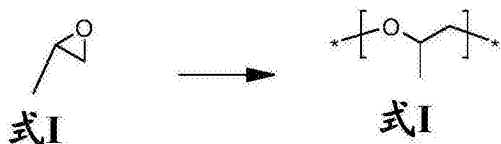
[0248] 在通式(I)或(III)化合物中,可存在可聚合或可交联基团。在一个实施方案中,这些可以被聚合或交联。交联或聚合的方法,例如自由基方法本身是本领域技术人员已知的。

根据本发明可使用本领域技术人员已知的自由基引发剂,例如AIBN,或 。

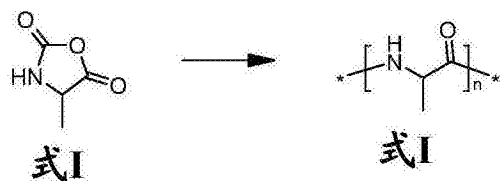
[0249] 在本发明的优选实施方案中,至少一个可聚合或可交联基团选自C-C双键、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或1,2-环氧基醚。

[0250] 当通式(I)化合物包含-CH=CH₂-、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯作为可交联或可聚合基团时,聚合可例如使用已知的光引发剂光化学地进行,例如描述于“Chemistry & Technology of UV&EB Formulations for Coatings, Inks and Paints, 第3卷: Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization”1991,第1115-325页)中。将已知的引发剂例如以基于存在的所有单体的总量0.5-5重量%的量加入反应混合物中。

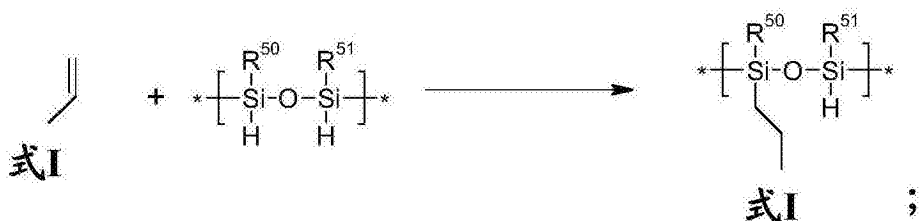
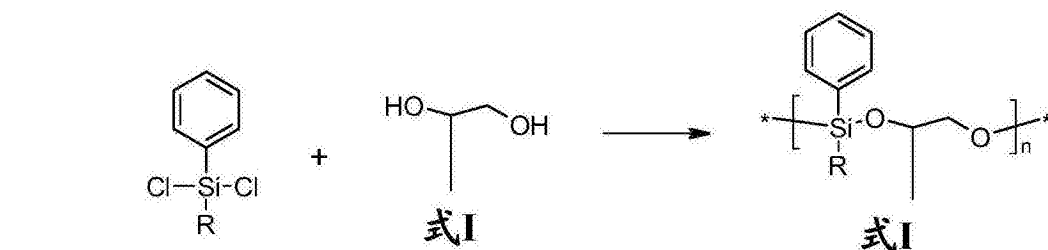
[0251] 其它合适的聚合方法是环氧聚合,例如Ivin, K.J. 和Mol, J.C., Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization(Academic Press 1997)所述各种复分解反应,例如开环复分解、ADMET(无环二烯-烯炔复分解),或氢化硅烷化。以下关于式(I)所示的示意图相应地适用于(III)。



[0252]



[0253] 氢化甲硅烷化可例如通过UV辐射引发,并可通过自由基生成体、过渡金属配合物或路易斯碱如H₂PtCl₆、RhCl(PPh₃)₃或反-IrCl(CO)(PPh₃)₂催化。



[0255] 其中 R^{50} 和 R^{51} 各自独立地为 C_1 - C_8 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基或 C_7 - C_{12} 芳烷基。

[0256] 如果PG'为根据 $\begin{array}{c} R^{47} \\ | \\ R^{48}-AHG \end{array}$ 的可聚合基团,则通式(I)或(III)化合物可如下聚合。

[0257] 使用二卤素官能化底物的聚合方法可在镍调控偶联条件下进行,例如根据Colon等人,J.Pol.Sci.,Part A,Polymer Chemistry Edition 28(1990)367,和Colon等人,J.Org.Chem.51(1986)2627。反应通常在极性非质子溶剂如二甲基乙酰胺中用催化量的镍盐、三苯基膦和大过量的锌粉进行。该方法的方案描述于Ioyda等人,Bull.Chem.Soc.Jpn, 63(1990)80中,其中有机可溶性碘化物用作促进剂。另一镍偶联反应描述于Yamamoto, Progress in Polymer Science 17(1992)1153中,其中将二卤芳族化合物与过量镍-(1,5-环辛二烯)配合物的混合物在惰性溶剂中处理。在所有镍偶联反应中,当使用两种或更多种芳族二卤化物的底物混合物时得到基本无规聚合物。

[0258] 这种聚合反应可通过加入少量水而终止。或者,但官能芳基卤可用作链终止试剂。

[0259] 镍偶联聚合提供由通式(I)和/或(I*)单元组成的基本无规聚合物。

[0260] 另外,通式(I)或(I*)还可通过本领域技术人员已知的Suzuki偶联聚合。该聚合反应例如描述于N.Miyaura和A.Suzuki in Chemical Reviews,第95卷,第457-2483页(1995)中。为此,优选使通式(I)或(I*)化合物的二碘化物或二溴化物与合适的二硼酸或二硼酸酯反应。反应优选芳族烃溶剂如甲苯中在Pd催化下并在三苯基膦的存在下在70-180℃下进行。二甲基甲酰胺或四氢呋喃也是合适的。含水碱如碳酸钠或碳酸氢钠用作HBr清除剂。相应的方法例如描述于Leadbeater&Marco;Angew.Chem.Int.Ed.Eng.42(2003)1407, T.I.Wallow和B.M.Novak,J.Org.Chem.59(1994)5034-5037;和M.Remmers,M.Schulze和G.Wegner,Macromol.Rapid Commun.17(1996)239-252中。

[0261] 根据本发明,由通式(I)化合物形成且包含一种或多种通式(I)化合物的聚合物也可以以交联或聚合形式使用。也可除通式(I)化合物外,还使其它单体聚合,使得形成相应的共聚物。相应的实例描述于WO 2007/090733中。

[0262] 其它单体也可以为空穴传导单元如 RG^I 和/或电子传导单体如 RG^{II} ,如WO 2007/090733所述。

[0263] 涉及聚合和交联的这些要点适用于本发明化合物(I)和(III)。

[0264] 本发明还涉及交联形式的包含通式(I)重复单元的交联或聚合材料作为主体、阻断剂和/或电荷传输材料的用途。

[0265] 本发明还涉及如上所定义的通式(I)化合物或如下文所定义的通式(III)化合物作为聚合和/或交联反应中的组分的用途。

[0266] 本发明还涉及包含如下文所定义的通式(III)单元的交联或聚合材料。

[0267] 本发明交联或聚合材料具有在有机溶剂中的优异溶解度、优异的成膜性能和较高的玻璃化转变温度。另外,当本发明交联或聚合材料用于有机发光二极管(OLED)中时,可观察到相应组件的高电荷载体迁移率、高颜色发生稳定性和长工作时间。

[0268] 本发明交联或聚合材料特别适用作涂层或适用于薄膜中,因为它们是热和机械稳定且相对无缺陷的。

[0269] 适于制备这些薄膜的方法例如为真空沉积、旋涂、流延方法、Langmuir-Blodgett (“LB”)方法、喷墨印刷方法、浸涂、凸版印刷、丝网印刷、刮刀印刷、辊筒印刷、逆转辊筒印刷、平版印刷、苯胺印刷、网印刷、喷涂、刷涂或压印等。在所述方法中,优选真空沉积、旋涂、喷墨印刷和流延方法,因为它们进行特别简单且便宜。

[0270] 各组件层,尤其是发光层可由本发明化合物和/或材料和任选其它化合物的混合物形成。本发明非共轭聚合物特别用作有机发光二极管(OLED)中磷光化合物(三重态发射体)的基体材料和/或电子导体。

[0271] 在层通过旋涂方法、流延方法或喷墨印刷方法得到的情况下,涂层可使用通过将组合物以0.0001-90重量%的浓度溶于合适的有机溶剂如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈、茴香醚、二氯甲烷、二甲亚砷及其混合物中而产生的溶液得到。

[0272] 根据本发明以单体、聚合或交联形式使用的本发明式(I)化合物可用作主体、阻断剂和/或电荷传输材料,优选作为电子传输材料,优选在选自开关元件如有机晶体管,例如有机FET和有机TFT、有机太阳能电池和有机发光二极管(OLED)的有机电子应用中,优选式(I)化合物用于OLED中。

[0273] 因此,本发明优选还涉及本发明电子传输材料的用途。

[0274] 本申请进一步提供式(I)化合物在有机电子应用中,优选在OLED中的本发明用途。

[0275] 式(I)化合物或本发明交联或聚合材料的显著之处在于它们具有至少一个借助氮键合于二苯并呋喃或二苯并噻吩基础骨架上的5元杂环。这些具体化合物的显著之处尤其在于它们确保良好效率、良好工作寿命和高热应力稳定性,和有机电子应用,尤其是OLED的低使用和工作电压。

[0276] 式(I)化合物或本发明交联或聚合材料可优选用作有机电子应用中,尤其是OLED中的主体材料和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料和/或电子导体材料。

[0277] 由于式(I)化合物或本发明交联或聚合材料的传输性能和三重态能级的位置和因此的激子阻断剂性能,这些化合物也可用作空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料。具有良好电子导体能力的式(I)化合物或本发明交联或聚合材料尤其可用于OLED的阴极侧上。

[0278] 合适的有机电子应用的结构是本领域技术人员已知的并描述于下文中关于本发

[0299] A^4 各自独立地为 CR^g 、N或 NR^h ;

[0300] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团;

[0301] 或

[0302] (R^a 或 R^b)和(R^c 或 R^d),或

[0303] (R^e 或 R^f)和(R^g 或 R^h),和/或

[0304] (R^c 或 R^d)和(R^e 或 R^f)

[0305] 与碳或氮原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团;

[0306] 其中C基团键合于2和/或4位上,

[0307] 或

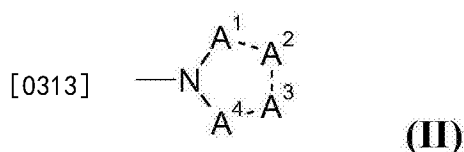
[0308] 两个通式(III)单元借助键、任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和和桥,或借助O相互桥联,其中通式(III)中的这一桥代替 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 、 R^{13} 、 R^{14} 或借助和/或代替 R^2 键合。

[0309] 关于通式(III)化合物中的基团X、 R^2 、C以及因此的 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、m、p、s、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 ,或两个通式(III)单元之间存在的任何桥、相应聚合或交联化合物和相应的优选实施方案,关于根据本发明使用的通式(I)化合物所做的论述适用。

[0310] 本发明通式(III)化合物由于至少一个咪唑基取代基与至少一个借助氮原子键合的5元杂环作为另一取代基的具体组合而显著。借助通式(III)化合物的这一本发明特征,这些化合物可特别有利地用于有机电子如OLED中。

[0311] 在一个实施方案中,式(III)化合物中的基团C定义如下:

[0312] C为通式(II)的5元饱和或不饱和杂环基团:



[0314] 其中:

[0315] A^1 各自独立地为 CR^a 、N或 NR^b ;

[0316] A^2 各自独立地为 CR^c 、N或 NR^d ;

[0317] A^3 各自独立地为 CR^e 、N或 NR^f ;

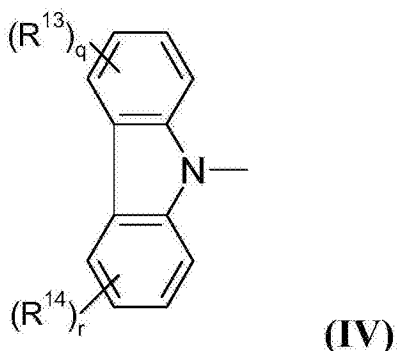
[0318] A^4 各自独立地为 CR^g 、N或 NR^h ;

[0319] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团。

[0320] 式(III)中的优选基团C为下文提到的。

[0321] 在本发明通式(III)化合物中,存在至少一个通式(IV)咪唑基取代基:

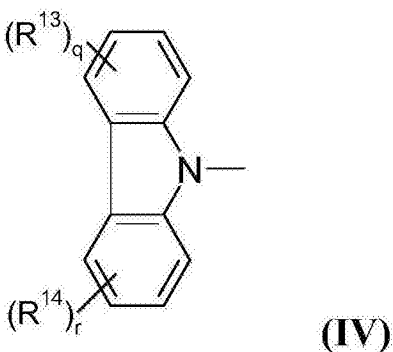
[0322]



[0323] 其优选键合于8位上。

[0324] 因此,本发明更优选涉及本发明通式(III)化合物,其中咪唑基取代基(IV):

[0325]



[0326] 键合于二苯并咪喃或二苯并噻吩基础骨架的8位上。

[0327] 在通式(III)化合物中,m为0、1、2或3,p为1或2,q为0、1、2、3或4,r为0、1、2、3或4,且s为1、2、3或4。

[0328] 在优选实施方案中,在通式(III)中,s为1或2,更优选1。

[0329] 在另一优选实施方案中,在通式(III)中,q为0或1,更优选0。

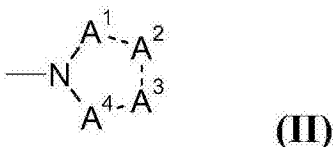
[0330] 在另一优选实施方案中,在通式(III)中,r为0或1,更优选0。

[0331] 在另一实施方案中,在式(III)中,s为1,p为1且为0。

[0332] 关于通式(III)化合物中存在的 R^{13} 和 R^{14} 基团和相应的优选实施方案,关于根据本发明使用的通式(I)化合物作出的论述适用。

[0333] 在本发明通式(III)化合物中,存在至少一个通式(II)的5元饱和或不饱和杂环C基团:

[0334]

[0335] 其具有 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 和 R^h 的上述定义。[0336] 根据本发明,基团(II)可以为饱和或不饱和的。在饱和C基团的情况下,5元环中存在于两个氮之间的所有键为 NR^b 、 NR^d 、 NR^f 和 NR^h 。[0337] 在不饱和C基团,通式(II)的情况下,5元环中存在于N、 A^1 、 A^2 、 A^4 和/或 A^3 之间的键可以为相应的单或双键。包含至少一个双键的C基团因此可以为不饱和的或具有芳族性质。本领域技术人员知道通式(II)描述根据本发明的所有可能基团,即饱和、不饱和和芳族基团,即使图中仅显示了虚线的单键。本领域技术人员已知通式(II)中的键为单或双键且在

饱和或部分饱和通式(II)基团的情况下,其它氢原子任选存在于相应 A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 上。在部分不饱和或芳族C基团的情况下, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 基团不存在于 A^1 、 A^2 、 A^3 和/或 A^4 上的相应位置上。选择式,例如“ R^a 或 R^b ”,因为在本发明化合物中,存在例如定义 A^1 、 A^2 等的 R^a 或 R^b 等。

[0338] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 和 R^h 各自独立地为氢、芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团。关于所述基团的定义和优选实施方案,适用以上陈述。最优选 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 和 R^h 各自独立地为氢、烷基或芳基。 R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^g 尤其优选各自独立地为氢、烷基或芳基。 R^b 、 R^d 、 R^f 和 R^h 尤其优选各自独立地为烷基或芳基,这意指优选环中不存在NH。

[0339] 在本发明的优选实施方案中,

[0340] A^1 为 CR^a 或N,

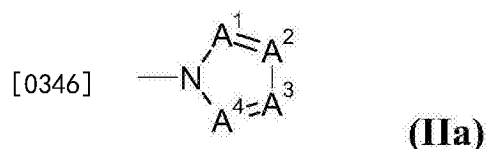
[0341] A^2 为 CR^c 或N,

[0342] A^3 为 CR^e 或N,且

[0343] A^4 为 CR^g 或N。

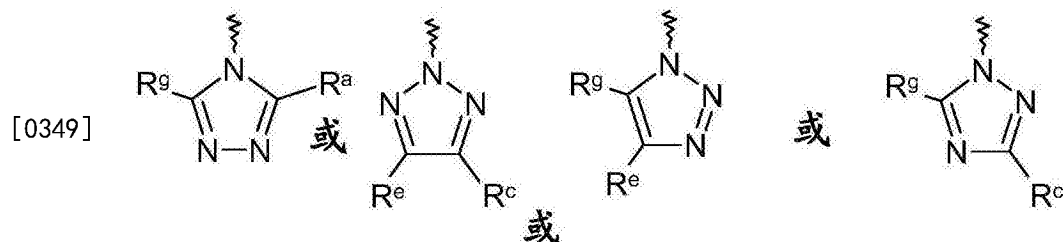
[0344] 在该优选实施方案中,不存在 R^b 、 R^d 、 R^f 和 R^h 基团。

[0345] 通式(II)优选相当于以下式(IIa):

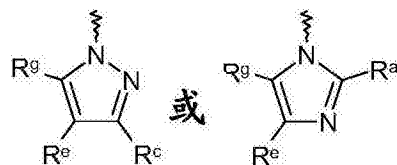


[0347] 或其异构式,其具有 A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 的相应上述定义;更特别地,在式(IIa)中, A^1 为 CR^a 或N, A^2 为 CR^c 或N, A^3 为 CR^e 或N且 A^4 为 CR^g 或N。

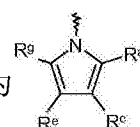
[0348] 在优选实施方案中,本发明涉及本发明通式(III)化合物,C基团为:



[0350] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明通式(III)化合物,C基团为



[0351] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明通式(I)化合物,C基团为



[0352] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明通式(III)化合物,其中 R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^g 中至少一个为芳基,优选任选取代的苯基。

[0353] 在本发明的优选实施方案中,

[0354] R^a 和 R^c 或

[0355] R^e 和 R^g ,和/或,优选或者

[0356] R^c 和 R^e

[0357] 与碳原子一起形成环状基团,所述环状基团具有3-10个环原子且可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或具有给体或受体作用的基团,和/或可稠合至一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团上,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的取代基取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、借助间隔基结合的可交联或可聚合基团,或具有给体或受体作用的基团。

[0358] 在特别优选的实施方案中,

[0359] R^a 和 R^c 或

[0360] R^e 和 R^g ,和/或,优选或者

[0361] R^c 和 R^e

[0362] 与碳原子一起形成环状基团,所述环状基团具有5、6或7个环原子且未被取代或被烷基,例如甲基,和/或芳基,例如苯基取代。

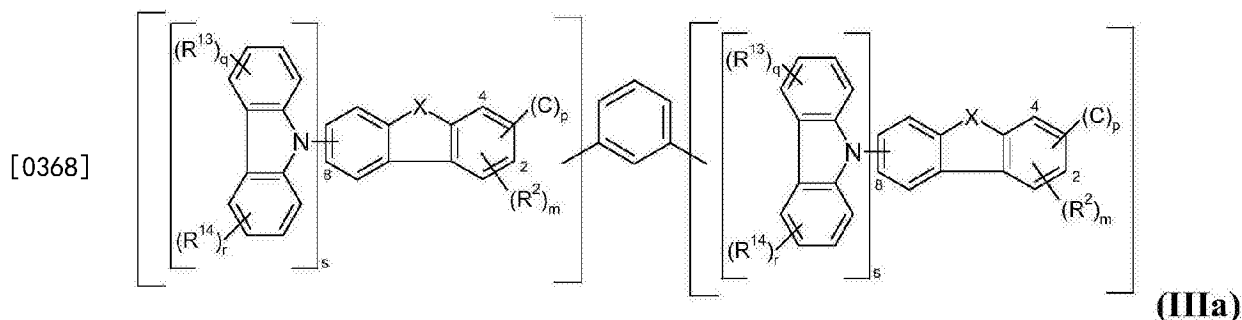
[0363] 在其中 R^a 和 R^c 或 R^e 和 R^g ,和/或,优选或 R^c 和 R^e 基团形成上述稠环的这一实施方案中,其余,即未稠合的 R^a 、 R^c 、 R^e 、 R^g 基团优选为芳基,更优选苯基或取代苯基。

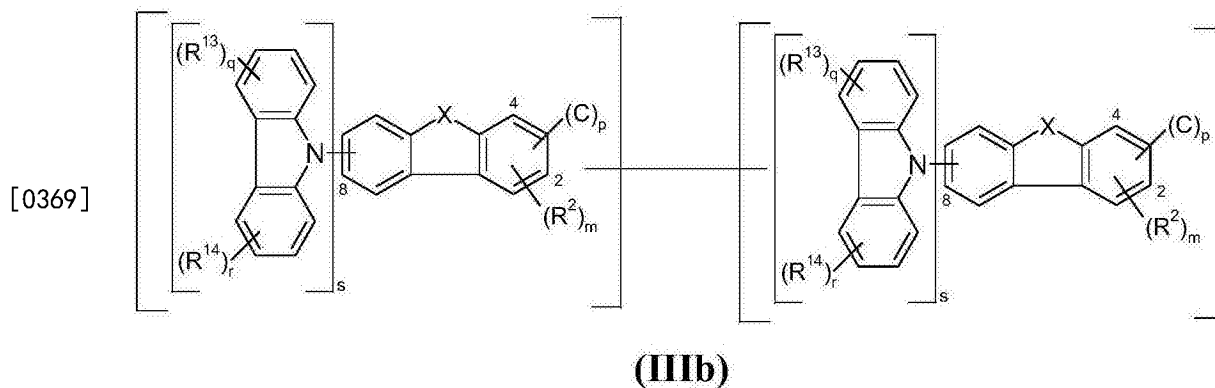
[0364] 通过(R^a 和 R^c)或(R^e 和 R^g)或(R^c 和 R^e)优选形成相应上述稠环这一事实,根据本发明特别优选仅一个稠环存在于通式(II)的C基团中。

[0365] 在本发明另一实施方案中,两个通式(III)单元借助键,即C-C键、C-N键,任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥,或借助O相互桥联,其中通式(III)中的这一桥代替 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 或借助和/或代替 R^1 或 R^2 键合。

[0366] 桥优选选自键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{16}-$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{18}-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-1,4-(\text{CH}_2)_2\text{-苯基}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-1,3-(\text{CH}_2)_2\text{-苯基}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-1,4\text{-苯基}-$ 、 $-1,3\text{-苯基}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$ 或 $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$ 。桥最优选为键或 $-1,3\text{-苯基}-$ 。

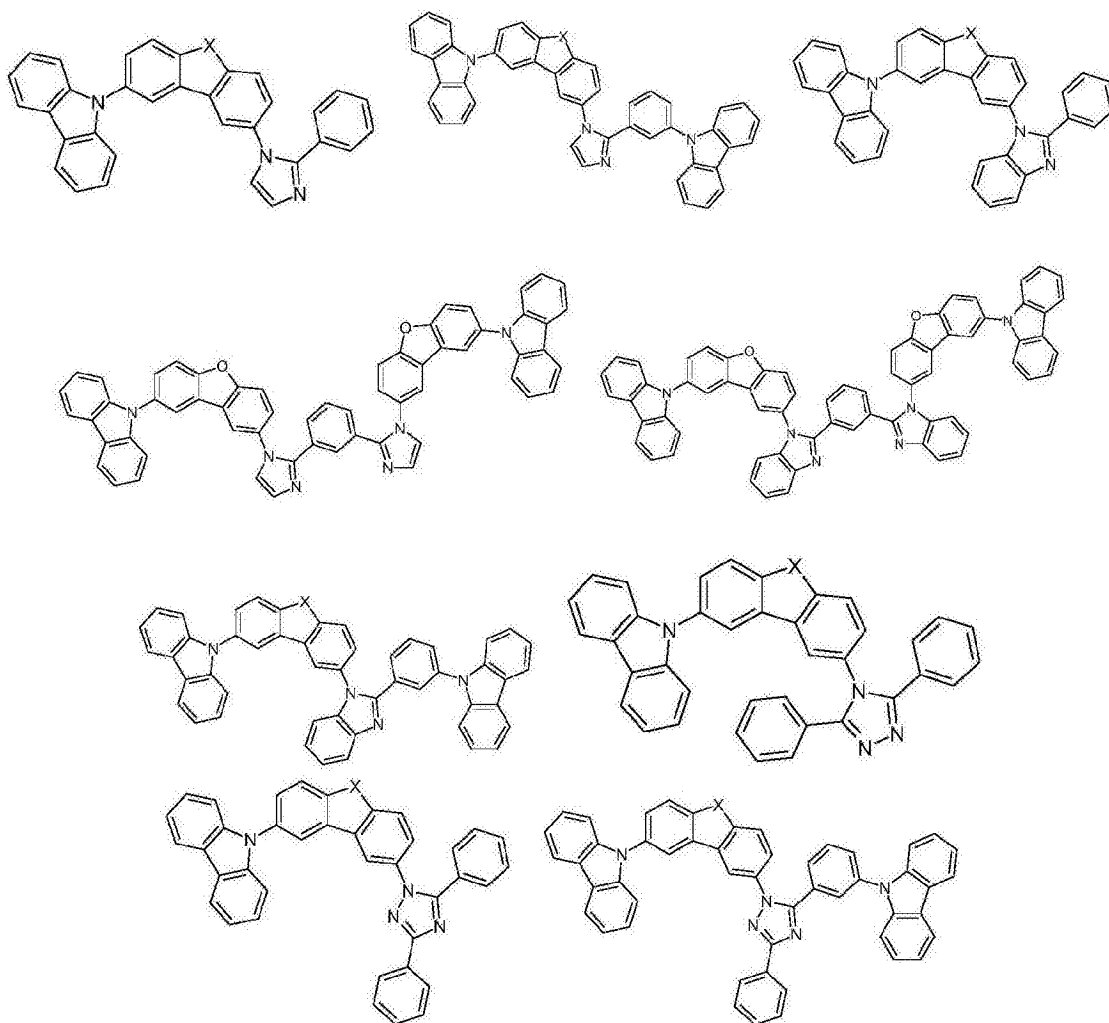
[0367] 本发明桥联化合物最优选相当于以下通式(IIIa)或(IIIb):



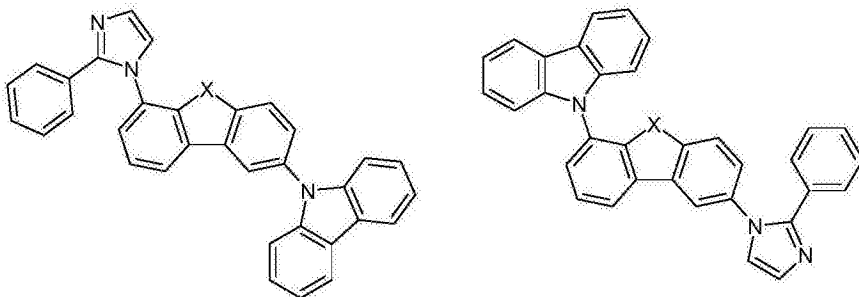


[0370] 其具有 R^2 、 R^{13} 、 R^{14} 、 X 、 C 、 m 、 p 、 s 、 r 和 q 的上述定义。优选在该实施方案中， m 、 q 和 r 各自为0，且 p 和 s 各自为1。

[0371] 在非常特别优选的实施方案中，本发明因此涉及选自如下的通式(III)化合物：



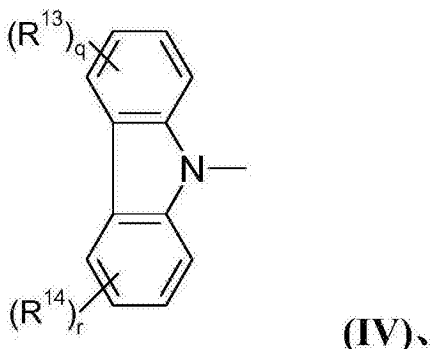
[0373]



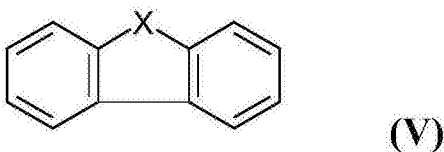
[0374] 其中X为S或O。

[0375] 本发明还涉及制备本发明式(III)化合物的方法,其中将至少一个咪唑基(IV):

[0376]

[0377] 任选取代的5元氮杂环C和任选R²基团根据以下方案a)或b)引入式(V)的基础骨架中:

[0378]



[0379] 其中X为O或S,

[0380] 方案a):

[0381] ia)制备适于引入咪唑基(IV),和任选R²基团和C基团的前体化合物,

[0382] iia)引入咪唑基(IV),

[0383] iiia)引入C基团或其前体,以及如果存在的话引入R²基团,

[0384] iva)如果合适的话,将C前体转化成C基团,

[0385] 或

[0386] 方案b):

[0387] ib)制备适于引入咪唑基(IV)和任选R²基团和C基团的前体化合物,

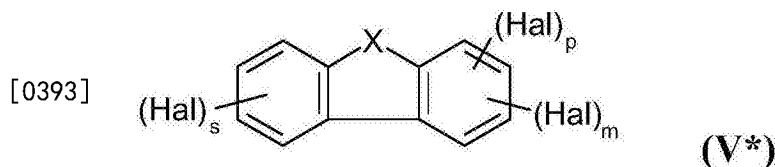
[0388] iib)引入C基团或其前体,

[0389] iiib)引入咪唑基(IV),以及如果存在的话引入R²基团,

[0390] ivb)如果合适的话,将C前体转化成C基团。

[0391] 步骤ia)或ib):

[0392] 适于引入咪唑基(IV)和一个或多个C基团的前体化合物尤其是通式(V*)的相应卤化,优选溴化化合物:



[0394] 其中Hal为卤素,优选溴或碘,更优选溴,m、p和s各自如式(III)中所定义,且X为S或O。

[0395] 卤化可通过本领域技术人员已知的方法进行。优选在2、4和8位上,或在2和8位上,或在4和8位上溴化或碘化。

[0396] 可将任选取代的二苯并呋喃、二苯并噻吩在冰乙酸或氯仿中用溴或NBS在2,8位(二苯并呋喃和二苯并噻吩)上二溴化。合适的方法例如就X=S而言描述于W.Yang等人,J.Mater.Chem.2003,13,1351中。另外,2,8-二溴二苯并噻吩、2,8-二溴二苯并呋喃、3-溴二苯并噻吩、3-溴二苯并呋喃、2-溴二苯并噻吩和2-溴二苯并呋喃为市售的。

[0397] 在二苯并呋喃(以及类似地对于二苯并噻吩)的4位上单溴化例如描述于J.Am.Chem.Soc.1984,106,7150中。

[0398] 在二苯并呋喃或二苯并噻吩的2位上单溴化类似于二溴化进行,不同之处在于仅加入1当量溴或NBS。

[0399] 还优选使用碘化二苯并呋喃、二苯并噻吩。也可使用混合(一次碘化+一次溴化)化合物。

[0400] 制备尤其描述于Tetrahedron.Lett.2006,47,6957-6960,Eur.J.Inorg.Chem.2005,24,4976-4984,J.Heterocyclic Chem.2002,39,933-941,J.Am.Chem.Soc.2002,124,11900-11907,J.Heterocyclic Chem.2001,38,77-87中。

[0401] 对于亲核取代,需要Cl-或F-取代的二苯并呋喃、二苯并噻吩和呋唑。氯化尤其描述于J.Heterocyclic Chemistry,1997,34,891-900,Org.Lett.,2004,6,3501-3504;J.Chem.Soc.[Section]C:Organic,1971,16,2775-7,Tetrahedron Lett.1984,25,5363-6,J.Org.Chem.2004,69,8177-8182中。氟化描述于J.Org.Chem.1998,63,878-880和J.Chem.Soc.,Perkin Trans.2 2002,5,953-957中。

[0402] 步骤iia)或iiib):

[0403] 呋唑基(IV)可通过本领域技术人员已知的方法引入。

[0404] (IV)基团优选通过使式(V*)基础骨架或式(V*)化合物与式(IV)的基团(IV)反应而引入,呋唑作为N-H前体存在。

[0405] (IV)基团的引入通常在碱的存在下进行。合适的碱是本领域技术人员已知的且优选选自碱金属和碱土金属氢氧化物如NaOH、KOH、Ca(OH)₂,碱金属氢化物如NaH、KH,碱金属酰胺如NaNH₂,碱金属或碱土金属碳酸盐如K₂CO₃或Cs₂CO₃,和碱金属醇盐如NaOMe、NaOEt。另外,上述碱的混合物也是合适的。特别优选NaOH、KOH、NaH或K₂CO₃。

[0406] N-烷基化(例如公开于M.Tosa等人,Heterocycl.Communications,第7卷,No.3,2001,第277-282页中)或N-芳基化或N-杂芳基化(例如(N-芳基化)公开于H.Gilman和D.A.Shirley,J.Am.Chem.Soc.66(1944)888;D.Li等人,Dyes and Pigments 49(2001)181-186中)优选在溶剂中进行。合适的溶剂例如为极性非质子溶剂如二甲亚砜、二甲基甲酰胺或醇。还可使用过量烷基卤或(杂)芳基卤用作溶剂。当存在相转移催化剂如四-正丁基硫酸

氢铵时,反应另外可在非极性非质子溶剂如甲苯中进行(例如公开于I.Gozlan等人,J.Heterocycl.Chem.21(1984)613-614中)。

[0407] 式(V*)化合物与式(IV)-H化合物的摩尔比通常为1:1-1:15,优选1:1-1:6,更优选1:4。

[0408] N-烷基化或N-(杂)芳基化通常在0-220℃,优选20-200℃的温度下进行。反应时间通常为0.5-48小时,优选1-24小时。通常,N-烷基化或N-芳基化在标准压力下进行。

[0409] 将所得粗产物通过本领域技术人员已知的方法后处理。

[0410] 步骤iiia)或iib):

[0411] C基团的引入可通过关于(IV)基团的引入所述方法进行。通常,C基团在碱的存在下进行。合适的碱是本领域技术人员已知的且优选选自碱金属和碱土金属氢氧化物如NaOH、KOH、Ca(OH)₂,碱金属氢化物如NaH、KH,碱金属酰胺如NaNH₂,碱金属或碱土金属碳酸盐如K₂CO₃或Cs₂CO₃,和碱金属醇盐如NaOMe、NaOEt。另外,上述碱的混合物也是合适的。特别优选NaOH、KOH、NaH或K₂CO₃。

[0412] 杂芳基化可例如通过将C基团铜催化偶联在式(V*)卤代化合物上(Ullmann反应)而进行。

[0413] N-芳基化例如公开于H.Gilman和D.A.Shirley,J.Am.Chem.Soc.66(1944)888;D.Li等人,Dyes and Pigments 49(2001)181-186)中。反应可在溶剂中或在熔体中进行。合适的溶剂例如为(极性)非质子溶剂如二甲亚砜、二甲基甲酰胺、NMP、十三烷或醇。同样可使用过量的一种所用原料(式(V*)化合物或C基团的前体化合物)作为溶剂。

[0414] 优选通过在DMF中在NaH的存在下转化式(V*)化合物(亲核取代)或通过Cu/碱(Ullmann,参见上文)或Pd催化条件下反应而引入C基团的前体。

[0415] C基团可通过本领域技术人员已知用于形成杂环的方法得到。所用任何C基团的前体可通过本领域技术人员已知的方法例如C2-芳基化借助Pd偶联转化成相应的C基团。

[0416] N-烷基化或N-(杂)芳基化通常在0-220℃,优选20-200℃的温度下进行。反应时间通常为0.5-76小时,优选1-48小时。

[0417] 将所得粗产物通过本领域技术人员已知的方法后处理。

[0418] 根据本发明,在步骤iiia)或iib)中可能没有引入全部C基团,而是引入C基团的前体化合物。在本发明方法的这一实施方案中,在步骤iva)或ivb)中将C基团的前体化合物转化成全部C基团。

[0419] 在本发明方法的步骤iiia)或iib)中,如果存在的话可引入R²、R¹³和/或R¹⁴基团。这可根据本发明在步骤iia)或iib)中实现。

[0420] 本发明还涉及包含本发明通式(III)单元或通式(I)化合物的交联或聚合材料。

[0421] 根据本发明使用的式(III)化合物、本发明通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料可用于选自开关元件如有机晶体管,例如有机FET和有机TFT、有机太阳能电池和有机发光二极管(OLED)的有机电子应用中,优选式(III)或(I)化合物用于OLED中。

[0422] 因此,本申请进一步提供式(III)化合物或通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料在有机电子应用中,优选在OLED中的用途。

[0423] 本发明还涉及本发明式(III)化合物或通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料在用于有机电子中的液体加工应用配制剂中的用途。

[0424] 式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料的显著之处在于它们具有至少一个咪唑取代基和至少一个借助氮键合于二苯并呋喃或二苯并噻吩基础骨架上的5元杂环。这些具体化合物的显著之处尤其在于它们确保良好效率、良好工作寿命和高热应力稳定性,和有机电子应用,尤其是OLED的低使用和工作电压。

[0425] 式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料可在有机电子应用中,尤其是OLED中用作基体材料和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料和/或空穴注入材料和/或电子注入材料和/或空穴导体材料和/或电子导体材料,优选作为基体材料和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子导体材料,更优选作为电子导体材料。更优选,本发明式(III)化合物或通式(I)化合物在有机电子应用中,尤其是在OLED中用作基体和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子导体材料,最优选作为电子导体材料。

[0426] 式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料中一种用作电子导体材料和/或基体材料与发射体材料组合,导致与不包含任何含有式(III)化合物或通式(I)化合物的基体材料相比改善的效率值和恒定亮度下OLED中的电压降低。降低的电压可归因于OLED中电荷载体如电子的良好传导性。

[0427] 在OLED的发射层或一层发射层中,也可使发射体材料与式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料的基体材料和具有良好空穴导体能力的其它基体材料组合。这实现该发射层的高量子效率。

[0428] 由于式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料的传输性能和三重态能级的位置和因此的激子阻断剂性能,这些化合物也可用作空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料。式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料具有良好电子导体能力的并尤其可用于OLED的阴极侧上。

[0429] 当式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料用作发射层中的基体材料以及另外用作空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料时,由于材料的化学相同性或类似性,得到在发射层与相邻空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料之间改善的界面,这可导致恒定亮度下电压的降低和OLED寿命的延长。此外,用于空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料和发射层基体的相同材料的使用容许OLED的生产方法简化,因为相同来源可用于应用包含至少一种式(III)化合物、通式(I)化合物或根据本发明交联或聚合的材料。

[0430] 合适的有机电子应用的结构是本领域技术人员已知的并描述于下文中。

[0431] 有机晶体管通常包含由具有空穴传输能力和/或电子传输能力的有机层形成的半导体层;由导电层形成的门电极;和引入半导体层与导电层之间的绝缘层。源极和漏极安装在该配置上以因此产生晶体管元件。另外,本领域技术人员已知的其它层可存在于有机晶体管中。式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料可存在于有机晶体管的任何所需层中。

[0432] 有机太阳能电池(光电变换元件)通常包含存在于并联排列的两个板型电极之间的有机层。有机层可配置在梳型电极上。不存在关于有机层位置的特殊限制,且不存在关于电极材料的特殊限制。然而,当使用并联的板型电极时,至少一个电极优选由透明电极如ITO电极或氟掺杂的氧化锡电极形成。有机层由两个子层,即具有p型半导体性能或空穴传输能力的层和具有n型半导体性能或电子传输能力的形成层形成。另外,本领域技术人员已

知的其它层可存在于有机太阳能电池中。式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料可存在于有机太阳能电池的任何所需层中,优选作为电子导体材料。

[0433] 在另一实施方案中,本发明涉及包含至少一种式(III)、至少一种通式(I)或交联或聚合材料,更优选作为电子导体材料的有机发光二极管。式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料可在有机发光二极管中作为基体材料和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料和/或空穴注入材料和/或电子注入材料和/或空穴导体材料和/或电子导体材料,优选作为基体材料和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子导体材料,更优选作为电子导体材料用于有机电子应用,尤其是OLED中。

[0434] 在本发明优选实施方案中,通式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料以混合物,例如与其它空穴导体或电子导体一起用于空穴传导或优选电子传导层中。作为其它空穴导体或电子导体,通常可使用本领域技术人员已知的材料,尤其是以下所述空穴或电子导体。

[0435] 在另一实施方案中,本发明涉及有机发光二极管,其中式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料用作空穴/激子阻断剂,优选用于空穴阻挡层或发光层中,优选用作基体材料。

[0436] 同样式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料可存在于发光层(优选作为基体材料或电子导体材料)中和空穴阻挡层(作为空穴/激子阻断剂)中。

[0437] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及OLED,其中所有层,即空穴导体、电子阻断剂、基体、空穴阻断剂和电子导体包含,更优选由式(III)化合物、通式(I)化合物或根据本发明交联或聚合的材料组成,发射层还包含发射体。

[0438] 本发明进一步提供本发明有机发光二极管,其包含阳极An和阴极Ka和置于阳极An与阴极Ka之间的至少一层发光层E,和任选自如下的至少一层其它层:至少一层空穴/激子阻挡层、至少一层电子/激子阻挡层、至少一层空穴注入层、至少一层空穴传导层、至少一层电子注入层和至少一层电子传导层,其中至少一种式(III)或式(I)化合物存在于电子传导层和/或发光层E和/或至少一层其它层中。

[0439] 本发明优选涉及本发明有机发光二极管,其中至少一种本发明式(III)化合物或本发明通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料存在于电子传导层和/或发光层和/或至少一层空穴/激子阻挡层中。

[0440] 本申请进一步提供包含至少一种式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料的发光层。

[0441] 本发明进一步提供包含本发明发光层的OLED。

[0442] 本发明还涉及包含至少一种式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料的空穴/激子阻挡层。

[0443] 本发明还涉及包含至少一种本发明式(III)化合物或本发明通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料的电子传导层。

[0444] 本发明OLED的结构

[0445] 本发明有机发光二极管(OLED)因此通常具有如下结构:

[0446] 阳极(An)和阴极(Ka)和置于阳极(An)与阴极(Ka)之间的发光层E。

[0447] 在优选实施方案中,本发明OLED可例如由以下层形成:

- [0448] 1. 阳极
[0449] 2. 空穴传导层
[0450] 3. 发光层
[0451] 4. 空穴/激子阻挡层
[0452] 5. 电子传导层
[0453] 6. 阴极

[0454] 不同于上述结构的层顺序也是可能的,且是本领域技术人员已知的。例如,OLED可不具有所有所述层;例如具有层(1)(阳极)、(3)(发光层)和(6)(阴极)的OLED同样合适,在这种情况下,层(2)(空穴传导层)和(4)(空穴/激子阻挡层)和(5)(电子传导层)的功能由相邻层承担。具有层(1)、(2)、(3)和(6),或(1)、(3)、(4)、(5)和(6)的OLED同样合适。另外,OLED可具有在阳极(1)与空穴传导层(2)之间的电子/激子阻挡层。

[0455] 另外,多个上述功能(电子/激子阻断剂、空穴/激子阻断剂、空穴注入、空穴传导、电子注入、电子传导)可组合在一层中并例如由该层中存在的单一材料呈现。例如,在一个实施方案中,空穴传导层中所用材料可以同时阻断激子和/或电子。

[0456] 此外,在上述那些中,OLED的各个层又可由两层或更多层形成。例如,空穴传导层可由空穴由电极注入其中的一层和将空穴从空穴注入层输送至发光层中的层形成。电子传导层同样可由多层,例如通过电极将电子注入其中的层和接受来自电子注入层的电子并将它们输送至发光层中的层组成。所述这些层各自根据因素如能级、热阻和电荷载体迁移率,以及所述层与有机层或金属电极的能量差选择。本领域技术人员能选择OLED的结构使得它最佳地匹配根据本发明用作发射体物质的有机化合物。

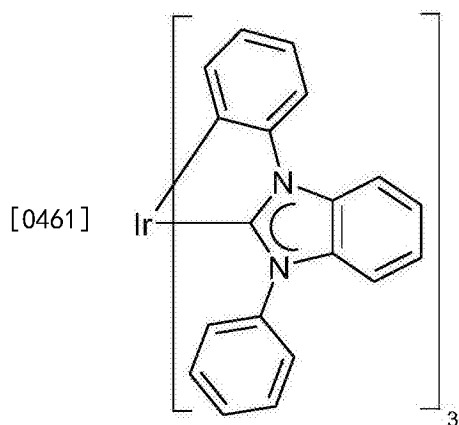
[0457] 当上述层存在于本发明OLED中时,为得到特别有效的OLED,例如空穴传导层的HOMO(最高占据分子轨道)应匹配阳极的功函,且电子传导层的LUMO(最低未占分子轨道)应匹配阴极的功函。

[0458] 阳极(1)为提供正电荷载体的电极。它可例如由包含金属、各种金属的混合物、金属合金、金属氧化物或各种金属氧化物的混合物的材料形成。或者,阳极可为导电聚合物。合适的金属包括如下金属的金属和合金:主族金属、过渡金属和镧系元素,尤其是元素周期表Ib、IVa、Va和VIa族金属,和VIIIa族过渡金属。当阳极为透明的时,通常使用元素周期表(旧IUPAC版本)IIb、IIIb和IVb族的混合金属氧化物,例如氧化铟锡(ITO)。阳极(1)同样可包含有机材料,例如聚苯胺,例如如Nature,第357卷,第477-479页(1992年6月11日)中所述。至少阳极或阴极应为至少部分透明的以便能发射所形成的光。用于阳极(1)的材料优选为ITO。

[0459] 适于本发明OLED层(2)的空穴导体材料例如公开于Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第4版,第18卷,第837-860页,1996中。空穴传输分子或聚合物可用作空穴传输材料。通常使用的空穴传输分子选自三[N-(1-萘基)-N-(苯基氨基)]三苯胺(1-NaphDATA)、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯腙(DEH)、三苯胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-

2-甲基苯基)(4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)、1,2-反-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(TDTA)、4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)、N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(β -NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺二芴(Spiro-TPD)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺二芴(Spiro-NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基芴(DMFL-TPD)、二[4-(N,N-二甲苯基氨基)苯基]环己烷、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基芴、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-2,2-二甲基联苯胺、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺、4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺、吡嗪并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二腈(PPDN)、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺(MeO-TPD)、2,7-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(MeO-Spiro-TPD)、2,2'-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(2,2'-MeO-Spiro-TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二[4-(N,N-二甲苯基氨基)苯基]联苯胺(NTNPB)、N,N'-二苯基-N,N'-二[4-(N,N-二苯基氨基)苯基]联苯胺(NPNPB)、N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-联三苯-1,4-二胺(β -NPP)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基芴(DPFL-TPD)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双苯基-9,9-二苯基芴(DPFL-NPB)、2,2',7,7'-四(N,N-二苯基氨基)-9,9'-螺二芴(Spiro-TAD)、9,9-双[4-(N,N-双(联苯-4-基)氨基)苯基]-9H-芴(BPAPF)、9,9-双[4-(N,N-双(萘-2-基)氨基)苯基]-9H-芴(NPAPF)、9,9-双[4-(N,N-双(萘-2-基)-N,N'-双苯基氨基)苯基]-9H-芴(NPBAPF)、2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-2NPB)、N,N'-双(菲-9-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(PAPB)、2,7-双[N,N-双(9,9-螺二芴-2-基)氨基]-9,9-螺二芴(Spiro-5)、2,2'-双[N,N-双(联苯-4-基)氨基]-9,9-螺二芴(2,2'-Spiro-DBP)、2,2'-双(N,N-二苯基氨基)-9,9-螺二芴(Spiro-BPA)、2,2',7,7'-四(N,N-二甲苯基)氨基螺二芴(Spiro-TTB)、N,N,N',N'-四萘-2-基联苯胺(TNB)、卟啉化合物和酞菁如酞菁铜和酞菁氧钛。常用的空穴传输聚合物选自聚乙烯基咔唑、(苯基甲基)聚硅烷和聚苯胺。同样可通过将空穴传输分子掺杂在聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸盐中而得到空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子为上面已提到的分子。

[0460] 另外,在一个实施方案中,可使用卡宾配合物作为空穴导体材料,在这种情况下,至少一种空穴导体材料的带隙通常大于所用发射体材料的带隙。在本申请上下文中,“带隙”应当理解意指三重态能。合适的卡宾配合物例如描述于WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981和WO 2008/000727中。合适卡宾配合物的一个实例为具有下式的Ir(dpbi)₃:



[0462] 其例如公开于W02005/019373中。原则上空穴传导层可包含至少一种式(III)化合物或通式(I)化合物作为电子传导材料。

[0463] 发光层(3)包含至少一种发射体材料。这原则上可以为荧光或磷光发射体。合适的发射体材料是本领域技术人员已知的。至少一种发射体材料优选为磷光发射体。优选使用的磷光发射体化合物基于金属配合物,尤其是金属Ru、Rh、Ir、Pd和Pt的配合物,特别是Ir的配合物获得重要性。式(III)化合物或通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料可用作发光层中的基体。

[0464] 用于本发明OLED的合适金属配合物例如描述于文件W0 02/60910 A1、US 2001/0015432 A1、US 2001/0019782 A1、US 2002/0055014 A1、US 2002/0024293 A1、US 2002/0048689 A1、EP 1 191 612 A2、EP 1 191 613 A2、EP 1 211 257 A2、US 2002/0094453 A1、W0 02/02714 A2、W0 00/70655 A2、W0 01/41512 A1、W0 02/15645 A1、W0 2005/019373 A2、W0 2005/113704 A2、W0 2006/115301 A1、W0 2006/067074 A1、W0 2006/056418、W0 2006121811 A1、W0 2007/095118 A2、W0 2007/115970、W0 2007/115981和W0 2008/000727中。

[0465] 其它合适的金属配合物为市售的金属配合物三(2-苯基吡啶)铱(III)、三(2-(4-甲基苯基)吡啶-N,C^{2'})铱(III)、双(2-苯基吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、三(1-苯基异喹啉)铱(III)、双(2,2'-苯并噻吩)吡啶-N,C^{3'}) (乙酰丙酮)铱(III)、三(2-苯基喹啉)铱(III)、双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'})皮考啉铱(III)、双(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-苯基喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、双(二-苯并[f,h]喹喔啉)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-甲基二-苯并[f,h]喹喔啉)(乙酰丙酮)铱(III)和三(3-甲基-1-苯基-4-三甲基乙酰基-5-吡啶)铱(III)、双[1-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)异喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、双(2-苯基苯并噻唑)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-(9,9-二己基芴基)-1-吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)。

[0466] 另外,以下市售材料是合适的:三(联苯甲酰丙酮)单(菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)-单(菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)单(5-氨基菲咯啉)-铈(III)、三(二-2-萘酰甲烷)单(菲咯啉)铈(III)、三(4-溴苯甲酰甲烷)单(菲咯啉)铈(III)、三(二(联苯)甲烷)单(菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)单(4,7-二苯基菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)单(4,7-二甲基菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)单(4,7-二甲基菲咯啉二磺酸)铈(III)二钠盐、三[二(4-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)苯甲酰甲烷)]单(菲咯啉)铈(III)和三[二[4-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)苯甲酰甲烷)]单(5-氨基菲咯啉)铈(III)、双(3-

(三氟甲基)-5-(4-叔丁基吡啶基)-1,2,4-三唑)二苯基甲基膦钌(II)、双(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)二甲基苯基膦钌(II)、双(3-(三氟甲基)-5-(4-叔丁基吡啶基)-1,2,4-三唑)二甲基苯基膦钌(II)、双(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)吡唑)二甲基苯基膦钌(II)、三[4,4'-二-叔丁基(2,2')-联吡啶]钌(III)、双(2-(9,9-二丁基芴基)-1-异喹啉(乙酰丙酮)钌(II)。

[0467] 合适的三重态发射体为卡宾配合物。在本发明一个实施方案中,式(III)化合物或通式(I)化合物与作为三重态发射体的卡宾配合物一起在发光层中用作基体材料。合适的卡宾配合物是本领域技术人员已知的,且例如描述于WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981和WO 2008/000727中。

[0468] 除发射体材料外,发光层可包含其它组分。例如,荧光染料可存在于发光层中以改变发射体材料的发射颜色。另外,在优选实施方案中,可使用基体材料。该基体材料可以为聚合物,例如聚(N-乙烯基咔唑)或聚硅烷。然而,基体材料可为小分子,例如4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CDP=CBP)或叔芳族胺如TCTA。在本发明的优选实施方案中,至少一种式(III)化合物或通式(I)化合物用作基体材料。

[0469] 在优选实施方案中,发光层由2-20重量%,优选5-17重量%的至少一种上述发射体材料和80-98重量%,优选83-95重量%的至少一种上述基体材料—在一个实施方案中至少一种式(III)、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料形成—其中发射体材料与基体材料的总和合计达100重量%。

[0470] 在另一实施方案中,式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料用作空穴/激子阻断剂材料,优选与作为三重态发射体的卡宾配合物一起。式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料还可如上所述与作为三重态发射体的卡宾配合物一起用作基体材料或基体材料和空穴/激子阻断剂材料。另外,至少一种式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料存在于OLED的空穴/激子阻挡层、电子/激子阻挡层、空穴注入层、空穴传导层、电子注入层和/或电子传导层中,优选与作为三重态的卡宾配合物一起。

[0471] 适于与式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料一起用作OLED中的基体材料和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子/激子阻断剂材料和/或空穴注入材料和/或电子注入材料和/或空穴导体材料和/或电子导体材料,优选作为基体材料和/或空穴/激子阻断剂材料和/或电子导体材料,最优选作为电子导体材料的金属配合物因此例如还有卡宾配合物,如WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981和WO 2008/000727所述。因此明确参考引用的WO申请的公开内容,并应考虑将这些公开内容并入本申请的内容中。

[0472] 如果空穴/激子阻挡层(4)不包含任何式(III)化合物、任何通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料,则OLED具有一如果存在空穴阻挡层的话—常用于OLED中的空穴阻断剂材料,例如2,6-双(N-咔唑基)吡啶(mCPy)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(bathocuproin,(BCP))、双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基苯基)铝(III)(BAIq)、吩噻嗪S,S-二氧化物衍生物和1,3,5-三(N-苯基-2-苄基咪唑基)苯(TPBI),TPBI也适用作电子传导材料。其它合适的空穴阻断剂和/或电子导体材料为2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1-H-苯并咪唑)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑、8-羟基喹啉锂、4-(萘-1-

基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑、1,3-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑、6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-联吡啶、2-苯基-9,10-二(萘-2-基)蒽、2,7-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴、1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷、2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑[4,5-f][1,10]菲咯啉。在另一实施方案中,可使用如W02006/100298所述包含借助含羰基基团连接的芳族或杂芳族环的化合物,选自如下的二甲硅烷基化合物:二甲硅烷基咪唑、二甲硅烷基苯并呋喃、二甲硅烷基苯并噻吩、二甲硅烷基苯并磷杂环戊二烯、二甲硅烷基苯并噻吩S-氧化物和二甲硅烷基苯并噻吩S,S-二氧化物,如例如PCT申请W0 2009/003919和W0 2009/000872所述,和如W02008/034758所述二甲硅烷基化合物作为空穴/激子阻挡层(4)或作为发光层(3)中的基体材料。

[0473] 在优选实施方案中,本发明涉及本发明OLED,其包含层:(1)阳极,(2)空穴传导层,(3)发光层,(4)空穴/激子阻挡层,(5)电子传导层和(6)阴极,和如果合适的话其它层,其中空穴传输层空穴/激子阻挡层、电子传导层或发光层包含至少一种式(III)化合物或至少一种通式(I)化合物。

[0474] 在另一优选实施方案中,本发明涉及本发明OLED,其包含层:(1)阳极,(2)空穴传导层,(3)发光层,(4)空穴/激子阻挡层,(5)电子传导层和(6)阴极,和任选其它层,其中发光层(3)包含至少一种式(III)化合物或至少一种通式(I)化合物,且空穴/激子阻挡层和/或电子传导层包含至少一种式(III)化合物或至少一种通式(I)化合物。

[0475] 除本发明化合物和材料外,可用于本发明OLED的层(5)的合适其它电子导体材料包含螯合有类卟啉化合物的金属,例如2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑](TPBI)、三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3),基于菲咯啉的化合物如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA=BCP)或4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA),和唑化合物,例如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)和3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ),8-羟基喹啉锂(Liq)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BPhen)、双(2-甲基-8-喹啉)-4-(苯基苯酚)铝($BAlq$)、1,3-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯(Bpy-OXD)、6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-联吡啶(BP-OXD-Bpy)、4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑(NTAZ)、2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(NBphen)、2,7-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴(Bby-FOXO)、1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯(OXD-7)、三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷(3TPYMB)、1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑并[4,5-f][1,10]菲咯啉(2-NPIP)、2-苯基-9,10-二(萘-2-基)蒽(PADN)、2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(HNBphen)。层(5)可用于促进电子传输和用作缓冲层或阻挡层以防止激子在OLED的层界面上猝灭。层(5)优选改进电子的迁移率并降低激子猝灭。在优选实施方案中,TPBI用作电子导体材料。原则上电子导体层可以及优选包含至少一种式(III)化合物、至少一种通式(I)化合物或本发明作交联或聚合材料为电子导体材料。

[0476] 在上述作为空穴导体材料和电子导体材料中,一些可执行多个功能。例如当它们具有低HOMO时,一些电子传导材料同时为空穴阻挡材料。这些可例如用于空穴/激子阻挡层(4)中。然而,作为空穴/激子阻断剂的功能同样也可由层(5)承担,使得可省去层(4)。

[0477] 电荷传输层也可电子掺杂以改善所用材料的传输性能,首先以使层厚度更浓厚(避免小孔/短路),其次以使器件的工作电压最小化。p掺杂通过加入氧化材料而实现。这些混合物可例如为上述空穴传输材料与MoO₂、MoO₃、WO_x、ReO₃、V₂O₅、7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(TCNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F₄-TCNQ)、2,5-双(2-羟基-乙氧基)-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷、双(四-正丁基铵)四氰基二苯醌二甲烷、2,5-二甲基-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷、四氰乙烯、11,11,12,12-四氰基萘-2,6-醌二甲烷、2-氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷、2,5-二氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷、二氰基亚甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘2-亚基)-丙二腈(F₆-TNAP)、Mo(tfd)₃(来自Kahn等人,J. Am. Chem. Soc. 2009, 131(35), 12530-12531),和与EP 09153776.1所述醌化合物的混合物。

[0478] 其它电子导体材料可例如掺杂有碱金属,例如具有锂的Alq₃。另外,电子导体可掺杂有盐如Cs₂CO₃。电子掺杂是本领域技术人员已知的并例如公开于W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第94卷, No. 1, 2003年7月1日(p-掺杂有机层); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo. Appl. Phys. Lett., 第82卷, No. 25, 2003年6月23日和Pfeiffer等人, Organic Electronics 2003, 4, 89-103中。例如,除卡宾配合物如Ir(dpbic)₃外,空穴传导层可掺杂有MoO₃或WO₃。

[0479] 阴极(6)为用于引入电子或负电荷载体的电极。适用于阴极的材料选自元素周期表(旧IUPAC版本)第Ia族的碱金属如Li、Cs,第IIa族的碱土金属如钙、钡或镁,第IIb族金属,包括镧系元素和锕系元素,例如钐。另外,也可使用金属如铝或镉,和所有所述金属的组合。另外,含锂有机金属化合物或LiF可应用在有机层与阴极之间以降低工作电压。

[0480] 本发明OLED还可包含本领域技术人员已知的其它层。例如促进正电荷传输和/或使层的带隙相互匹配的层可应用在层(2)与发光层(3)之间。作为选择,该其它层可用作保护层。其它层可以以类似方式存在于发光层(3)与层(4)之间,以促进负电荷传输和/或使层之间的带隙相互匹配。作为选择,该层可用作保护层。

[0481] 在本发明OLED的优选实施方案中,所有层,即空穴导体、电子阻断剂、基体、空穴阻断剂和电子导体由式(III)、式(I)的材料或本发明交联或聚合材料组成;仅发射层另外包含至少一种发射体。

[0482] 在优选实施方案中,除层(1)-(6)外,本发明OLED还包含以下所提及的至少一层如下层:

[0483] -阳极(1)与空穴传输层(2)之间的空穴注入层;

[0484] -空穴传输层(2)与发光层(3)之间的电子阻挡层;

[0485] -电子传输层(5)与阴极(6)之间的电子注入层。

[0486] 用于空穴注入层的材料可选自酞菁铜、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基氨基)三苯胺(2T-NATA)、4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)三苯胺(1T-NATA)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(NATA)、酞菁氧钛、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F₄-TCNQ)、吡嗪并[2,3-f][1,

10]菲咯啉-2,3-二腈(PPDN)、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺(MeO-TPD)、2,7-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二茆(MeO-Spiro-TPD)、2,2'-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二茆(2,2'-MeO-Spiro-TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二甲苯基氨基)苯基]联苯胺(NTNPB)、N,N'-二苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二苯基氨基)苯基]联苯胺(NPNPB)、N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-联三苯-1,4-二胺(α -NPP)。原则上,空穴注入层可包含至少一种式(III)化合物作为空穴注入材料。

[0487] 选择用于电子注入层的材料可例如为LiF、CsF或Cs₂CO₃。原则上,电子注入层可包含至少一种式(III)化合物、至少一种通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料作为电子注入材料。

[0488] 本领域技术人员已知如何选择合适的材料(例如基于电化学研究)。适于各层的材料是本领域技术人员已知的,例如公开于WO 00/70655中。

[0489] 另外,可将用于本发明OLED中的一些层表面处理,以提高电荷载体传输效率。用于所述各层的材料的选择优选由得到具有高效率 and 寿命的OLED决定。

[0490] 本发明OLED可通过本领域技术人员已知的方法生产。一般而言,本发明OLED通过在合适的基材上依次气相沉积各层而生产。合适的基材例如为玻璃、无机半导体或聚合物膜。对于气相沉积,可使用常规技术,例如热蒸发、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)和其他技术。在可选方法中,OLED的有机层可使用本领域技术人员已知的涂覆技术由在合适溶剂中的溶液或分散体应用。

[0491] 一般而言,不同的层具有以下厚度:阳极(1)50-500nm,优选100-200nm;空穴传导层(2)5-100nm,优选20-80nm,发光层(3)1-100nm,优选10-80nm,空穴/激子阻挡层(4)2-100nm,优选5-50nm,电子传导层(5)5-100nm,优选20-80nm,阴极(6)20-1000nm,优选30-500nm。本发明OLED中空穴和电子的重组区相对于阴极的相对位置和因此OLED的发射光谱可受各层的相对厚度连同其它因素影响。这意味着应优选选择电子传输层的厚度使得重组区的位置与二极管的光学共振腔性能和因此与发射体的发射波长匹配。OLED中各层的层厚度之比取决于所用的材料。所用任何其他层的层厚度是本领域技术人员已知的。电子传导层和/或空穴传导层具有比将它们电掺杂时所述的层厚度更大的厚度。

[0492] 通过在OLED的至少一层,优选在发光层中(优选作为基体材料)和/或在空穴/激子阻挡层和/或优选电子传导层中使用式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料,得到具有高效率 and 低使用电源和工作电压的OLED。通常,通过使用式(III)化合物得到的OLED还具有高寿命。OLED的效率还可通过使OLED的其它层最佳化而改进。例如,可使用任选与LiF、CsF或Cs₂CO₃中间层组合的高效率阴极如Ca或Ba。导致工作电压降低或量子效率提高的成型基材和新电子传输材料也可用于本发明OLED中。此外,其它层可存在于OLED中以调整不同层的能级和促进电致发光。

[0493] OLED可进一步包含至少一层第二发光层。OLED的总发射可由至少两层发光层的发射组成,并且还可包含白光。

[0494] OLED可用于电致发光有用的所有器件中。合适的器件优选选自固定和移动视频显示装置和照明装置。固定视频显示装置例如为计算机、电视机的视频显示装置,印刷机、厨房家电和广告牌中的视频显示装置、照明装置和信息板。移动视频显示装置例如为无线电话、膝上型电脑、数码相机、MP3播放器、车辆中的视频显示装置,及公共汽车和火车上的目

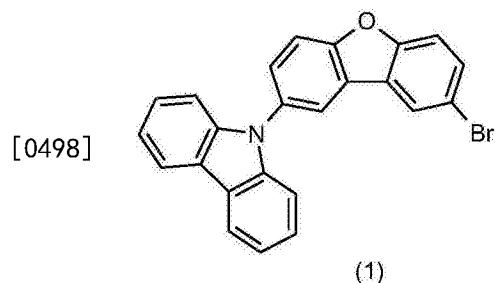
的地显示器。可使用本发明OLED的其它器件例如为键盘；服饰的零件；家具；壁纸。

[0495] 另外，式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料可用于具有反向结构的OLED中。优选根据本发明使用的式(III)化合物、通式(I)化合物或本发明交联或聚合材料在这些反向OLED中又用作空穴/激子阻断剂材料。反向OLED的结构和通常用于其中的材料是本领域技术人员已知的。

[0496] 另外，本发明涉及包含至少一种本发明有机发光二极管或至少一层本发明发光层或至少一层本发明电子传导层的器件，所述器件选自固定视频显示装置如计算机、电视机的视频显示装置，印刷机、厨房家电和广告牌中的视频显示装置、照明装置、信息板，和移动视频显示装置如无线电话、膝上型电脑、数码相机、MP3播放器、车辆中的视频显示装置，及公共汽车和火车上的目的地显示器；照明装置；键盘；服饰的配件；家具；壁纸。

实施例：

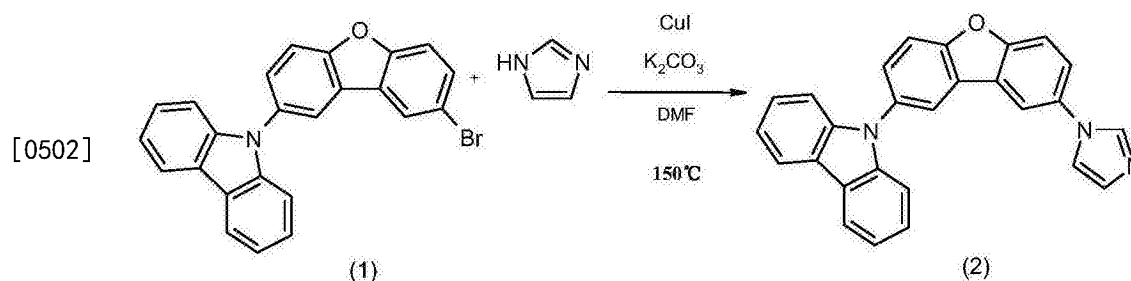
[0497] 化合物(1)



[0499] 如申请PCT/EP2009/067120中进行，所述申请仍在本申请的优先权日期以前公开。

[0500] 合成实施例1：

[0501] 2-咪唑基-8-咪唑-1-基二苯并呋喃(化合物2)的合成

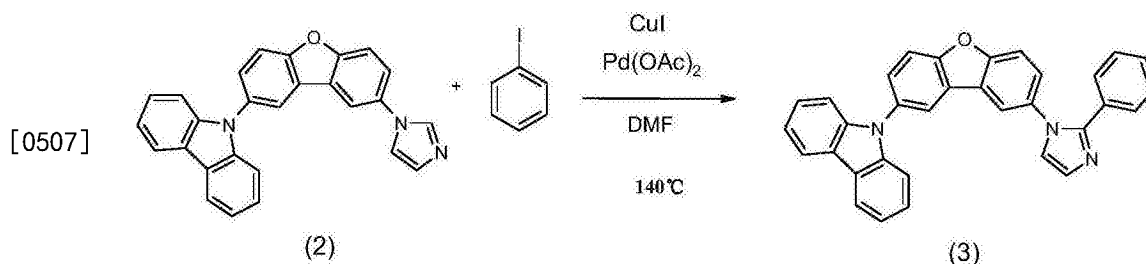


[0503] 在氩气下将化合物1(5.0g, 1eq.)与咪唑(1.03g, 1.25eq.)、碳酸钾(2.18g, 1.3eq.)和碘化铜(0.46g, 0.2eq.)在DMF(25mL)中结合。将反应用氩气除气并加热至150℃。将反应在150℃下搅拌48小时。将混合物冷却至室温，并加入二氯甲烷(600mL)和软化水(300mL)。在磁力搅拌器上萃取搅拌以后，将有机相除去并用软化水(200mL)洗涤3次，然后用硫酸钠干燥并浓缩。将白色残余物悬浮于环己烷中，抽吸滤出并用乙醇洗涤。在降低的压力下干燥整夜以后得到4.65g(95.9%收率)。

[0504] ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 400MHz): δ = 8.33(s+d, 3H), 8.14(s, 1H), 8.04(s, 1H), 8.01(d, 1H), 7.91(d, 1H), 7.86(d, 1H), 7.74(d, 1H), 7.53-7.61(m, 5H), 7.46(dd, 2H), 7.33(s, 1H)。

[0505] 合成实施例2：

[0506] 2-咪唑基-8-(2-苯基咪唑-1-基)二苯并呋喃(化合物3)的合成

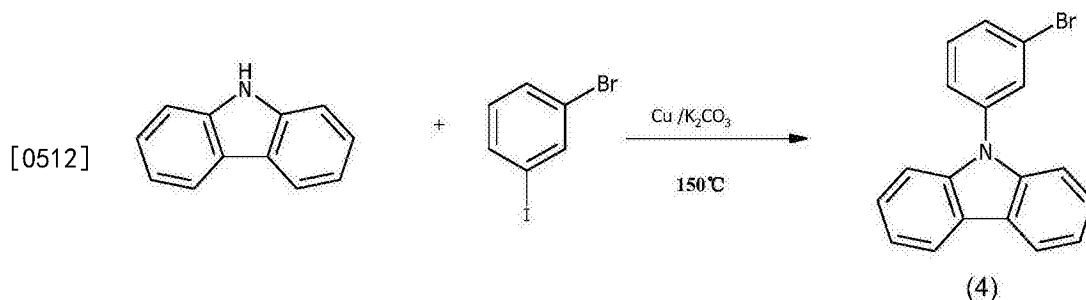


[0508] 在氩气下将化合物2(2.0g, 1eq.)与乙酸钯(56mg, 0.05eq.)、碘化铜(1.93g, 2.0eq.)和碘代苯(2.08g, 2.0eq.)在DMF(30mL)中结合。将反应用氩气除气并加热至140℃。将反应在140℃下搅拌24小时。将混合物冷却至室温并用软化水沉淀, 抽吸过滤并用软化水洗涤。在降低的压力下干燥整夜。将固体溶于二氯甲烷中, 并通过用10%硫代硫酸钠溶液摇动而重复地萃取。将有机相用水洗涤, 除去并浓缩。LC(C18-SiO₂; 乙腈)得到1.41g化合物3(收率: 59.2%)。

[0509] ¹H NMR(CD₂Cl₂, 400MHz): δ=8.17(d, 2H), 8.09(s, 1H), 7.89(s, 1H), 7.85(d, 1H), 7.70(d, 1H), 7.66(d, 1H), 7.20-7.43(m, 14H)。

[0510] 合成实施例3:

[0511] N-(3-溴苯基)咪唑(化合物4)的合成

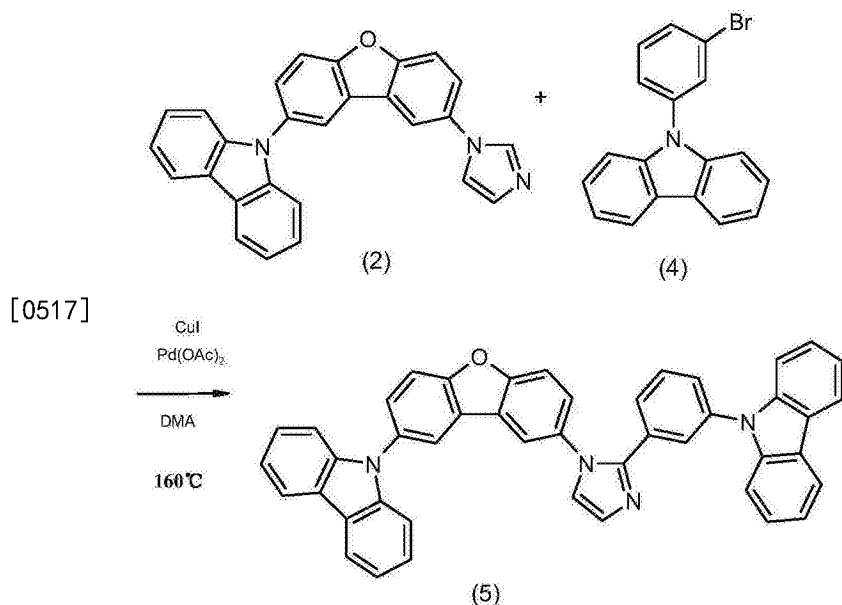


[0513] 在氮气下将咪唑(24.3g, 1eq.)与1-溴-3-碘代苯(98%; 75.3g, 1.9eq.)、碳酸钾(48.2g, 2.5eq.)和铜(1.77g, 0.1eq.)一起加入烧瓶中。将反应加热至150℃并在150℃下搅拌48小时。将混合物冷却至室温并用150mL二氯甲烷稀释。将100mL软化水加入混合物中, 将其搅拌。在除去水相以后用软化水(100mL)洗涤另外两次。有机相经硫酸钠干燥并浓缩。将过量1-溴-3-碘代苯在降低的压力下滤出。LC(SiO₂; 环己烷/二氯甲烷95:5)得到37.1g产物(82.4%收率)。

[0514] ¹H NMR(CD₂Cl₂, 400MHz): δ=8.13(d, 2H), 7.75(s, 1H), 7.61(d, 1H), 7.53(d, 1H), 7.49(d, 1H), 7.42(m, 4H), 7.27-7.31(m, 2H)。

[0515] 合成实施例4:

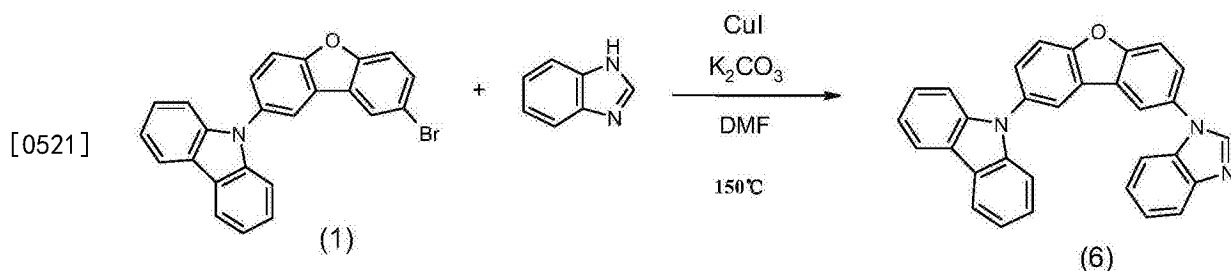
[0516] 化合物5的合成



[0518] 在氩气下将化合物2(1.08g, 1eq.)与乙酸钯(30mg, 0.05eq.)、碘化铜(1.04g, 2.0eq.)和化合物4(1.74g, 2.0eq.)在DMA(16mL)中混合。将反应用氩气除气并加热至160℃。将反应在160℃下搅拌20小时。将混合物冷却至室温并用100mL二氯甲烷稀释。将褐色溶液通过在烧杯中用60mL的10%硫代硫酸钠溶液搅拌而萃取。将混合物在分液漏斗中分离；将有机相用水洗涤(3×100mL)。有机相经硫酸钠干燥并浓缩。将粘性残余物通过用乙醇搅拌而萃取，抽吸滤出并用少许乙醇洗涤。LC(SiO₂; 二氯甲烷)得到1.53g化合物5(88.4%收率)。

[0519] ¹H NMR(CD₂Cl₂, 400MHz): δ=8.10(d, 2H), 8.04(s, 1H), 7.98(d, 2H), 7.89(s, 1H), 7.86(d, 1H), 7.70(m, 3H), 7.52(dd, 1H), 7.38–7.44(m, 3H), 7.28–7.35(m, 4H), 7.22–7.25(m, 3H), 7.10(dd, 2H), 6.97(dd, 2H), 6.91(d, 1H)。合成实施例5:

[0520] 2-咪唑基-8-苯并咪唑-1-基二苯并呋喃(化合物6)的合成

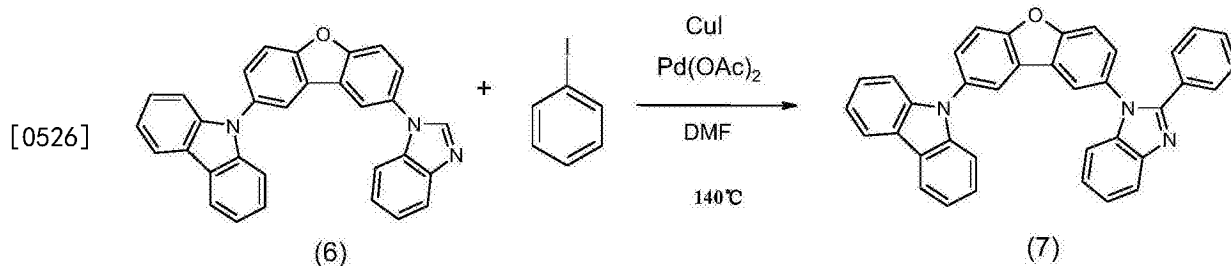


[0522] 在氩气下，将化合物1(4.36g, 1eq.)与苯并咪唑(1.60g, 1.25eq.)、碳酸钾(1.91g, 1.3eq.)和碘化铜(0.40g, 0.2eq.)在DMF(45mL)中结合。将反应用氩气除气并加热至150℃。将反应在150℃下搅拌48小时。然后将碘化铜(0.40g, 0.2eq.)和碳酸钾(1.91g, 1.3eq.)加入反应中。将混合物在150℃下搅拌另外144小时。将实验冷却至室温并通过用乙酸乙酯搅拌而萃取并抽吸过滤，将残余物用乙酸乙酯洗涤。将滤液浓缩并在降低的压力下干燥整夜。LC(SiO₂, 环己烷/乙酸乙酯)得到4.0g化合物6(84%收率)。

[0523] ¹H NMR(CD₂Cl₂, 400MHz): δ=8.18(m, 4H), 8.11(s, 1H), 7.82–7.90(m, 3H), 7.73(d, 1H), 7.69(d, 1H), 7.58(m, 1H), 7.40–7.45(m, 4H), 7.29–7.36(m, 4H)。

[0524] 合成实施例6:

[0525] 2-咔唑基-8-(2-苯基苯并咪唑-1-基)二苯并呋喃(化合物7)的合成



[0527] 在氩气下,将化合物6(2.25g,1eq.)与乙酸钯(56mg,0.05eq.),碘化铜(1.93g,2.0eq.)和碘代苯(2.08g,2.0eq.)在DMF(30mL)中结合。将反应用氩气除气并加热至140℃。将混合物在140℃下搅拌24小时。在冷却至室温以后,加入乙酸乙酯(300mL)。通过硅胶过滤悬浮液。用乙酸乙酯(约2L)洗涤直至通过TLC不再看见产物。将溶液浓缩,将所得残余物通过在乙酸乙酯(200mL)中搅拌而萃取。过滤悬浮液(RS1)。将滤液浓缩至20mL并抽吸过滤(RS2),用少许乙酸乙酯洗涤。LC(SiO₂,9:1环己烷/乙酸乙酯)得到1.43g产物(54.3%收率)。

[0528] ¹H NMR(CD₂Cl₂,400MHz):δ=8.17(d,2H),8.15(s,1H),8.00(s,1H),7.89(d,1H),7.83(d,1H),7.78(d,1H),7.71(d,1H),7.61(d,2H),7.26-7.41(m,13H)。

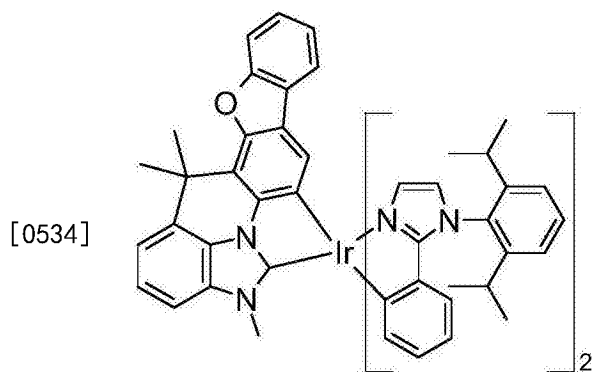
[0529] 二极管实施例

[0530] 对比例1

[0531] 生产包含BCP作为电子传输材料的OLED

[0532] 将用作阳极的ITO基材首先用用于LCD生产的商业洗涤剂(**Deconex**[®] 20NS和**25ORGAN-ACID**[®]中和剂),然后在超声浴中在丙酮/异丙醇中清洗。为消除任何可能的有机残余物,将基材在臭氧烘箱中暴露于连续臭氧流下另外25分钟。该处理还改善了ITO的空穴注入性能。接着将来自Plexcore的AJ20-1000空穴注入层由溶液旋涂其上(~40nm)。

[0533] 其后,将下文所述有机材料通过气相沉积在约10⁻⁸毫巴下以约0.5-5nm/min的速率应用于清洁基材上。应用于基材上的空穴导体和激子阻断剂为厚度为45nm的Ir(dpbi)₃(V1),其前35nm掺杂有MoO_x(~10%)以改善导电率。



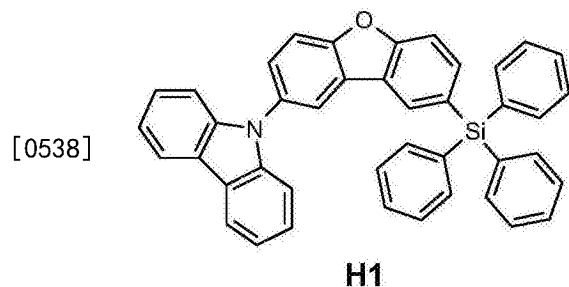
发射体2

[0535] 化合物发射体2及其制备方法公开于欧洲申请EP 10160188.8中,所述欧洲申请又在本申请的优先权日期以前公布。

[0536] 随后,20重量%化合物(发射体2)与80重量%化合物H1(描述于作为W02010/

079051公布的PCT申请PCT/EP2009/067120中)的混合物通过气相沉积以40nm的厚度应用,前一种化合物充当发射体材料,后者充当基体材料。

[0537] 随后,材料H1作为激子和空穴阻断剂通过气相沉积以10nm的厚度应用。



[0539] 接着,作为电子传输剂,通过气相沉积应用20nm的厚度的H1(20%)与BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,80%))的混合物、0.7nm厚LiF层和最终100nm厚Al电极。将所有组件在惰性氮气气氛中结合于玻璃盖上。

[0540] 为表征OLED,记录不同电流和电压下的电致发光光谱。另外,与发射的光输出组合测量电流-电压特征。可通过用光度计标定而将光输出转化成光度参数。

[0541] 实施例1:生产包含化合物3作为电子传输材料的OLED

[0542] 如同对比例1,不同之处在于所用电子传输材料是根据合成实施例2的化合物3而不是BCP与H1的混合物。对比例1的测量设置为100%。

[0543]

实施例	1000cd/m ² 下的电流效率(Cd/A)	1000cd/m ² 下的lm/W(%)	300cd/m ² 下的电压(V)	外量子效率(%)
对比例 1	100	100	100	100
1	116	177	66	114

[0544] 实施例2:生产包含化合物3作为主体、激子阻断剂和电子传输材料的OLED

[0545] 如同对比例1,不同之处在于所用主体为根据合成实施例2的化合物3而不是H1,所用空穴/激子阻断剂为化合物3(5nm)而不是H1,且所用电子传输材料为根据合成实施例2的化合物3而不是BCP与H1的混合物。对比例1的测量设置为100%。

[0546]

实施例	1000cd/m ² 下的电流效率(Cd/A)	1000cd/m ² 下的lm/W(%)	300cd/m ² 下的电压(V)	外量子效率(%)
对比例 1	100	100	100	100
2	135	184	73	128

[0547]

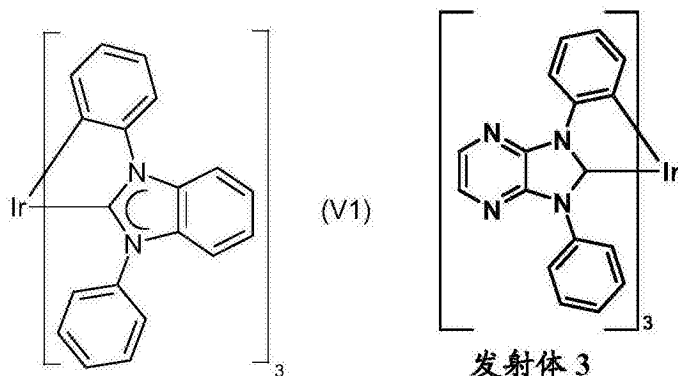
[0548] 实施例3:生产包含化合物3或7作为电子传输材料的OLED

[0549] 器件如同对比例1建立,不同之处在于:

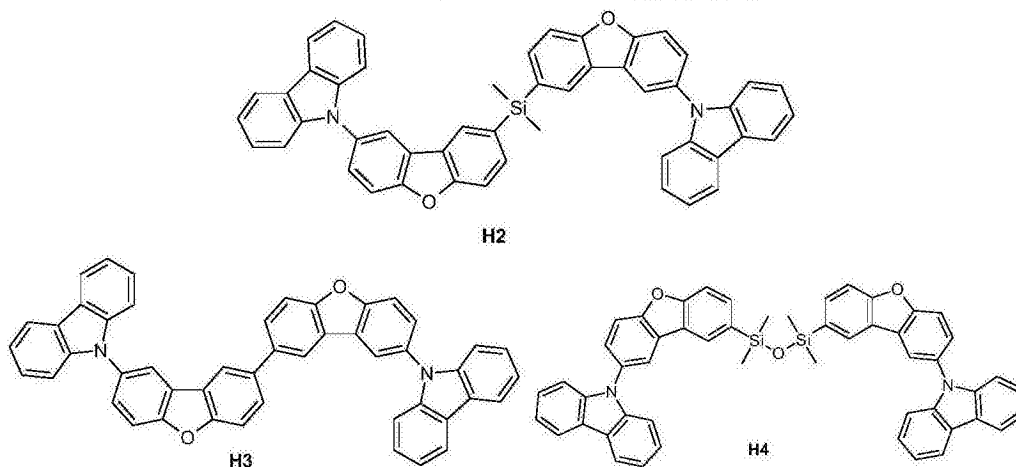
[0550] 所用电子传输材料分别为根据合成实施例2(实施例3a和3c)的化合物3,根据合成实施例6(实施例3b)的化合物7。

[0551] 作为主体,使用H2(实施例3a)、H3(实施例3b)和H4(实施例3c)。

[0552] 发射体层(16nm)包含Ir(dpbic)₃(VI)(40重量%)、发射体3(非现有公开欧洲专利申请EP 10 187 176.2和非现有公开美国申请US 61/391,712所述)(30重量%)和主体(H2、H3或H4)(30重量%)的混合物。



[0553]



[0554] 作为空穴阻断剂,使用10nm的相应主体。作为电子传输剂,使用20nm的化合物3(实施例3a和3c),相应地7(实施例3b)。

[0555] 对比例1的测量设置为100%。

[0556]

实施例	主体	ETL ¹⁾	1000cd/m ² 下的 电流效率(Cd/A)	1000cd/m ² 下的 lm/W(%)	300cd/m ² 下的 电压(V)	外量子 效率(%)
对比例 1	H1	BCP	100	100	100	100

[0557]

3a	H2	化合物 3	154	208	69	149
3b	H3	化合物 7	161	188	80	152
3c	H4	化合物 3	188	232	73	186

[0558] 1)ETL=电子传输层

[0559] 实施例4:生产包含化合物3作为电子传输材料的OLED

[0560] 器件如实施例3a建立,具有如下不同之处:

[0561] 发射体层(20nm)包含发射体(20重量%):发射体3(实施例4a)、发射体4(实施例4b)、发射体5(实施例4c)(发射体3、4和5没有描述于现有公开欧洲专利申请EP 10 187 176.2和现有公开美国申请US 61/391,712中)和主体(H3)(80重量%)的混合物。

[0562] 作为空穴阻断剂,使用5nm的H3。作为电子传输剂,使用20nm的化合物3。作为电子注入层,使用CsF(2nm)。空穴传输层(10nm)掺杂有10重量%MO_x。

实施例	发射体	1000cd/m ² 下的 电流效率 (Cd/A)	1000cd/m ² 下的 lm/W(%)	300cd/m ² 下的 电压(V)	1000cd/m ² 下的 电流效率 (Cd/A)
4a	发射体 3	100	100	100	100
4b	发射体 4	147	122	116	150
4c	发射体 5	128	131	98	127

[0564] 实施例4a的测量设置为100%用于比较。

