



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102246328 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 200980147883. 6

赫伯特·弗里德里希·伯尔纳

(22) 申请日 2009. 10. 07

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(30) 优先权数据

08166046. 6 2008. 10. 07 EP

08166034. 2 2008. 10. 07 EP

代理人 顾晋伟 吴鹏章

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/063036 2009. 10. 07

(56) 对比文件

JP 特开 2001-172284 A, 2001. 06. 26,

EP 0754691 A2, 1997. 01. 22,

WO 2004/020373 A1, 2004. 03. 11,

JP 特开 2001-172284 A, 2001. 06. 26,

JP 特开 2003-243178 A, 2003. 08. 29,

JP 特开 2003-243178 A, 2003. 08. 29,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/040777 DE 2010. 04. 15

审查员 王超

(73) 专利权人 欧司朗光电半导体有限公司

地址 德国雷根斯堡

专利权人 皇家飞利浦电子股份有限公司

巴斯夫股份公司

(72) 发明人 卡斯滕·霍伊泽尔 阿尔维德·洪策

京特·施米德 拉尔夫·克劳泽

尼科尔·朗热 奥利弗·莫尔特

科林纳·多曼 伊夫琳·富克斯

延斯·鲁道夫 克里斯蒂安·伦纳茨

渡部惣一

克里斯蒂安·席尔德克内希特

格哈德·瓦根布拉斯特

沃尔克·万埃尔斯贝根

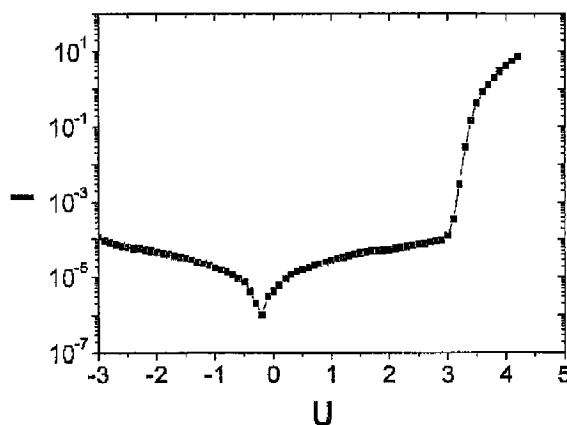
权利要求书4页 说明书48页 附图2页

(54) 发明名称

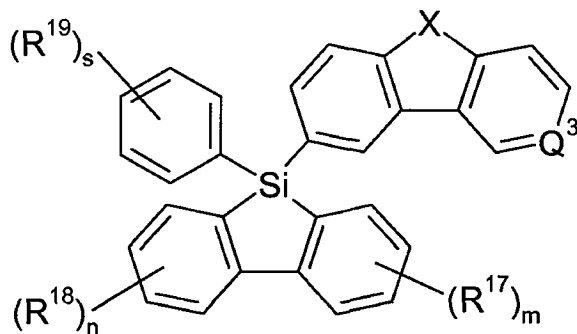
稠环体系取代的噻咯及其在有机电子器件中的用途

(57) 摘要

本发明涉及利用稠合的环体系取代的噻咯在有机电子应用中的用途,还涉及利用稠合的环体系取代的特定噻咯及其在有机电子应用中的用途。



1. 以下通式的化合物在有机电子应用中用作基体材料和 / 或空穴 - / 激子阻挡材料的用途,



其中:

X 表示 O、S、SO、SO₂ 或 NR⁵;

R⁵ 表示环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基;

Q³ 表示结合有以下化合物残基的 C, 所述 C 与以下化合物残基的 Si 原子结合



其中:

R' 表示烷基或芳基;

Z' 表示化学键;

o'、p' 表示 0;

R¹⁹: 两个相邻的基团 R¹⁹ 共同构成环, 所述环为苯并耦合的 5 元环, 在所述 5 元环中具有选自 O、S 和 N 的杂原子;

n、m 表示 0;

s 表示 0 或在两个相邻的基团 R¹⁹ 形成环的情况下是 2。

2. 根据权利要求 1 的用途, 其中, X 表示 O、S、或 NR⁵。

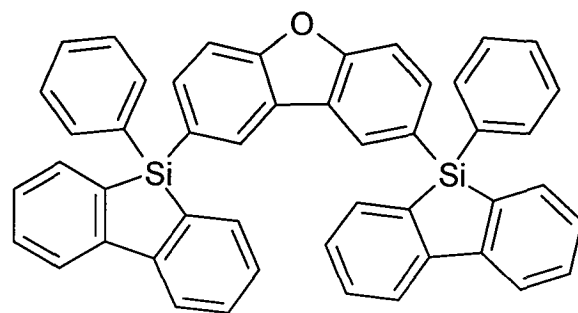
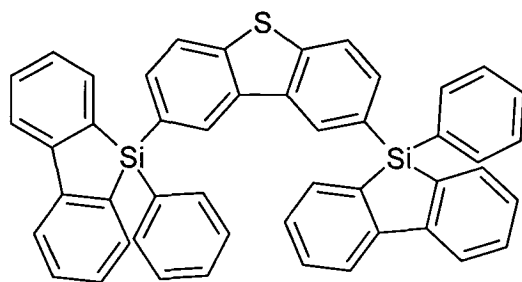
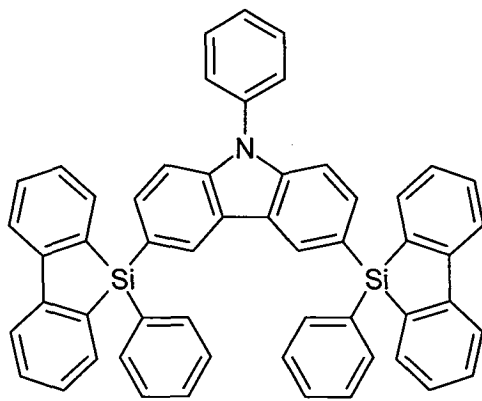
3. 根据权利要求 1 或 2 的用途, 其中, s 表示 0。

4. 根据权利要求 1 的用途, 其中, R' 表示苯基。

5. 根据权利要求 1 或 2 的用途, 其中, s 表示 2。

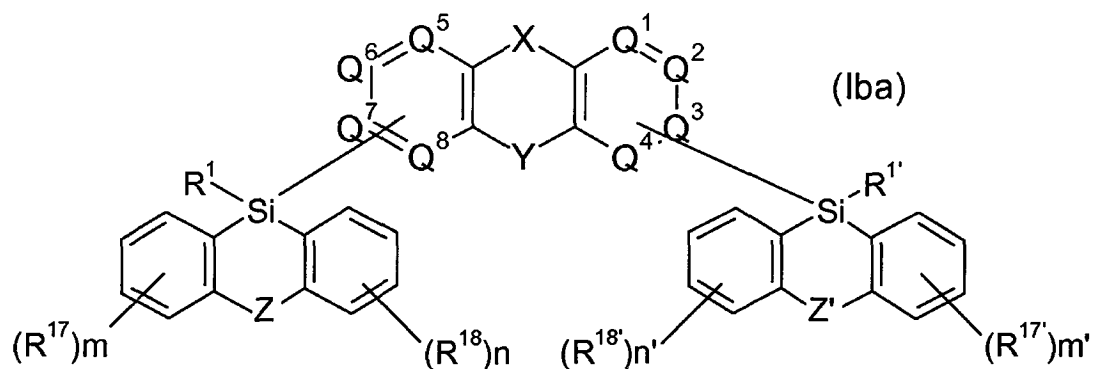
6. 根据权利要求 1 或 2 的用途, 其中, R⁵ 表示苯基。

7. 根据权利要求 1 或 2 的用途, 其中, 所述化合物选自以下化合物:



8. 根据权利要求 1 所述的用途, 其中, 所述有机电子应用是有机发光二极管。

9. 式 (Iba) 化合物



其中

X 表示 S、O 或 NR^5 ;

Y 表示化学键或 NR^5 ;

Q^1 至 Q^8 互相独立地表示 CR^9 或 N, 其中基团 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 或 Q^4 和 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 或 Q^8 中的一个表示 C 并且与各个含 Si 的环的 Si 原子结合;

R^5 表示芳基或烷基；

R^9 表示氢、烷基、杂芳基、或 $SiR^2R^3R^4$ ；

R^2 、 R^3 、 R^4 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基，其中基团 R^2 、 R^3 和 R^4 或基团 R^2 、 R^3 和 R^4 中的两个可以另外共同构成由 2 至 6 个环组成的稠合的环体系，所述环分别是饱和的或者是一元或多元不饱和的，并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基的取代基所取代；

Z、Z' 表示化学键；

R^{17} 、 R^{18} 、 $R^{17'}$ 、 $R^{18'}$ ：烷基、杂芳基，或者两个相邻的基团 R^{17} 和 / 或两个相邻的基团 R^{18} 和 / 或两个相邻的基团 $R^{17'}$ 和 / 或两个相邻的基团 $R^{18'}$ 分别互相独立地和与其连接的两个碳原子共同构成具有 5 或 6 个环原子的环状基团，它可以具有一个、两个或者三个双键并且可以包含一个或两个选自 N、O、SO、SO₂或 S 的含杂原子基团，且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基的取代基所取代；

n、m、n'、m' 互相独立地表示 0、1 或 2；

R^1 、 R^1 互相独立地表示烷基、芳基或杂芳基。

10. 根据权利要求 9 的化合物，其中，Y 表示化学键。

11. 根据权利要求 9 或 10 的化合物，其中，n、m、n'、m' 表示 0。

12. 根据权利要求 9 或 10 的化合物，其中， R^1 表示苯基。

13. 根据权利要求 9 或 10 的化合物，其中， R^9 表示氢。

14. 根据权利要求 9 的化合物，其中

Y 表示化学键，

n、m、n'、m' 表示 0，

R^1 表示苯基，

R^9 表示氢。

15. 根据权利要求 9 的化合物，其中，基团 R^2 、 R^3 和 R^4 或基团 R^2 、 R^3 和 R^4 中的两个共同构成由 2 至 3 个环组成的稠合的环体系。

16. 根据权利要求 9 的化合物，其中，两个相邻的基团 R^{17} 和 / 或两个相邻的基团 R^{18} 和 / 或两个相邻的基团 $R^{17'}$ 和 / 或两个相邻的基团 $R^{18'}$ 分别互相独立地和与其连接的两个碳原子共同构成具有 5 或 6 个环原子的环状基团，它可以具有一个、两个或者三个双键并且可以包含含杂原子 N 的基团。

17. 根据权利要求 9 ~ 16 中任一项所述的式 (Iba) 的化合物在有机电子应用中的用途。

18. 根据权利要求 17 的用途，其中式 (Iba) 的化合物被用作基体材料和 / 或空穴 - / 激子阻挡材料。

19. 一种有机发光二极管，其包含阳极 An、阴极 Ka、布置在阳极 An 和阴极 Ka 之间的第一发光层 E 以及任选地作为其它层的用于空穴 - / 激子的至少一个阻挡层，其特征在于，所述有机发光二极管包含至少一种具有根据权利要求 1 ~ 7 之一中的式的化合物或具有根据权利要求 9 ~ 16 中任一项所述的式 (Iba) 的化合物，存在于发光层中和 / 或如果空穴 - / 激子的阻挡层有的话则至少存在于其中。

20. 根据权利要求 19 的有机发光二极管，包含至少一个布置在阳极 An 和阴极 Ka 之间

的第二发光层。

21. 根据权利要求 20 的有机发光二极管,其中所述第二发光层包含具有根据权利要求 1~7 之一中的式的化合物或具有根据权利要求 9~16 中任一项所述的式(Iba)的化合物。

22. 根据权利要求 21 的有机发光二极管,其具有全发射,由第一发光层 E 和第二发光层的发射组成。

23. 根据权利要求 21 的有机发光二极管,其中全发射包含白光。

24. 一种发光层,包含至少一种发射体材料和至少一种具有根据权利要求 1~7 之一中的式的化合物或具有根据权利要求 9~16 中任一项所述的式(Iba)的化合物。

25. 一种包含至少一个根据权利要求 20~23 中任一项所述的有机发光二极管的装置,其选自固定式显示屏和移动式显示屏。

26. 根据权利要求 25 的装置,其选自计算机显示屏、电视显示屏、打印机中显示屏、厨房设备显示屏以及广告牌显示屏、照明设备显示屏、提示板显示屏;和手机、笔记本电脑、数码照相机、汽车上的显示屏,以及公共汽车和火车上的目的地显示器。

稠环体系取代的噻咯及其在有机电子器件中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及利用稠合的环体系取代的噻咯在有机电子应用中的用途,优选作为基体材料和 / 或空穴 - / 激子阻挡材料,有机发光二极管,其包含阴极 An 和阳极 Ka 和布置在阳极 An 和阴极 Ka 之间的发光层 E 以及任选地作为其它层的至少一个用于空穴 - / 激子的阻挡层,其中所述有机发光二极管包含至少一种式 (I) 的噻咯化合物,存在于发光层和 / 或至少在空穴 - / 激子的阻挡层 (如果有的话) 中,还涉及包含至少一个根据本发明的有机发光二极管的选自固定式显示屏、移动式显示屏和照明单元的装置,以及利用稠合的环体系取代的特定噻咯在有机电子应用中的用途。

背景技术

[0002] 有机电子学是电子学的一个分领域,它使用包含聚合物或较小的有机化合物的电子电路。有机电子的应用范围是在有机发光二极管 (OLED) 中使用聚合物或较小的有机化合物,有机太阳能电池 (有机光电池) 中的应用,以及在转换元件例如有机晶体管中的应用,例如有机 FET 和有机 TFT。

[0003] 通过使用适当的新型有机材料可以由此制造基于有机电子的各种新型器件,例如显示器、传感器、数据存储器或光电池。由此可以开发可呈薄的、轻的、柔韧的和成本较低制造的新的应用。

[0004] 根据本申请优选的应用范围是在有机发光二极管中使用较小的有机化合物。

[0005] 在有机发光二极管 (OLED) 中利用材料的特性,在通过电流激发时发出光。OLED 特别令人感兴趣的是作为阴极射线管和液晶显示器的替代用于制造平面显示器。由于非常紧凑的制造方法和本征低电流消耗,包含 OLED 的装置特别适合用于移动应用,例如在手机、笔记本等中的应用,以及用于照明。

[0006] OLED 的工作原理以及 OLED 的适当构造 (层) 例如描述于 WO 2005/113704 及其所引用的文献中。

[0007] 作为发光材料 (发射体) 除了发荧光材料 (发荧光发射体) 之外还使用发磷光材料 (发磷光发射体)。发磷光发射体通常是金属有机络合物,与显示单线态发射的发荧光发射体不同的是,它显示出三线态发射 (M. A. Baldo 等人, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。出于量子力学原因,使用发磷光发射体可以实现四倍的量子效率、能量效率和功率效率。

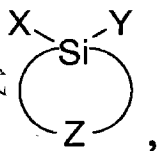
[0008] 特别令人感兴趣的是一种具有下列特征的有机发光二极管,它具有较长的工作使用期限、高效率、温度负荷下的高稳定性和低截止电压和工作电压,特别发射在电磁光谱的蓝光范围的光。

[0009] 为了将前面提到的特性转化到实践中,不仅需要提供适当的发射体材料,而且 OLED 的其它部件 (补偿材料) 也必须互相调整为适当的器件组成。这种器件组成可以例如包含特殊的基体材料,其中本来 (eigentlich) 的发光体以分线形式存在。例外,所述组成可以包含阻挡材料,其中器件组成中可以存在空穴 -、激子 - 和 / 或电子阻挡。此外或作为选择,所述器件组成可以另外具有空穴注入材料和 / 或电子注入材料和 / 或电荷传输材料

如空穴导电材料和 / 或电子导电材料。对前述与本来的发光体组合使用的材料的选择, 主要对 OLED 的效率以及使用期限有重要影响。

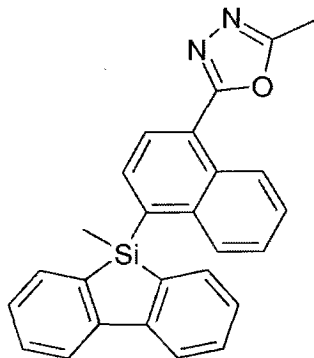
[0010] 在现有技术中提出了很多不同材料, 用在 OLED 的各种层中以及用在有机电子学的其它应用中。

[0011] 在 JP 2001-172285 A 中公开了有机发光二极管, 使用噻咯作为电子传输材料。所述噻咯具有下面的通式



所公开主要是由 Si 和 Z 构成的环具有下式的噻咯。

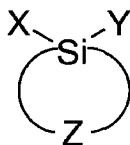
[0012]



[0013] 将噻咯作为空穴阻挡材料或作为基体材料的使用在 JP 2001-172285 A 中没有提到。

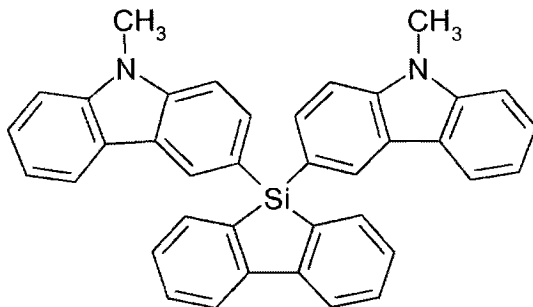
[0014] 在 JP 2001-172284 中公开了噻咯作为有机发光二极管中空穴传输化合物的使用。所述噻咯具有下面的通式。

[0015]



[0016] 在 JP 2001-172284 A 中主要公开了具有下面结构的噻咯。

[0017]



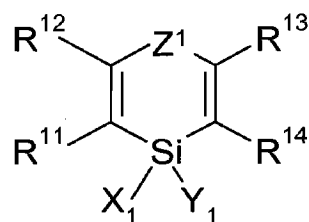
[0018] 在 JP 2001-172284 中所述的噻咯用作空穴阻挡材料或基体材料没有在 JP 2001-172284 A 中公开。根据 JP 2001-172284 A 中的实施例, 使用噻咯作为通常用作 OLED 中空穴传输材料的 TPD 和 PVK 的代用品。

[0019] 在 X. Zhan 等人, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9021-9029 中公开了 1,1-二芳基-2,3,4,5-四苯基噻咯的电子结构的试验特征和理论特征。根据 X. Zhan 等人的文章说明了这种化合物在有机电子学中作为电子传输材料的使用。X. Zhan 等人的文章中公开的噻咯作为

空穴阻挡材料或基体材料的特性没有被提及。

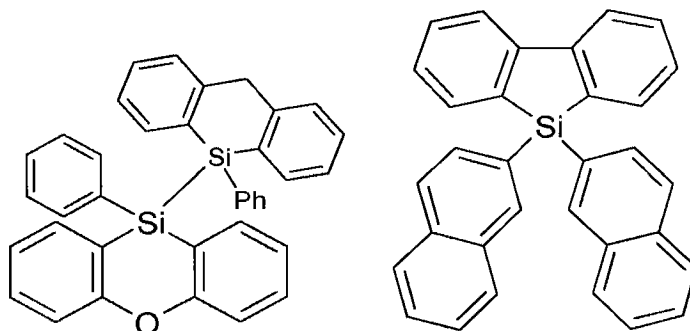
[0020] 在 JP 2003-243178 A 中公开了有机发光二极管,它具有好的发光和长的发光使用期限并且作为发光层或电子传输层中的基体包含具有下面通式的噻咯。

[0021]



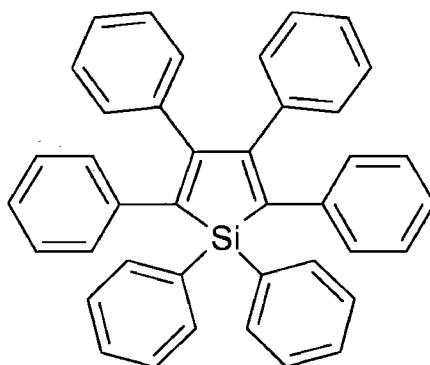
[0022] 优选的噻咯例如具有下面的通式。

[0023]



[0024] 根据 JP 2003-243178 A 中的实施例,使用具有下式的噻咯:

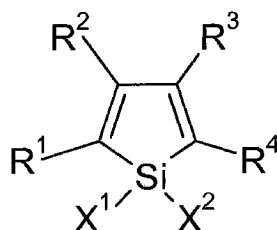
[0025]



[0026] 在根据 JP 2003-243178 A 公开的作为基体材料的很多不同的噻咯中,没有公开 Si 被包含至少一个选自 O、S、N 和 P 的杂原子的稠合三环取代的噻咯。

[0027] EP 1 740 019 A1 涉及包含发光层的有机发光二极管,所述发光层具有至少一种环戊二烯硅 (Silicacyclopentadien) 衍生物作为基体和至少一种胺作为掺杂材料。所述衍生物具有下式。

[0028]

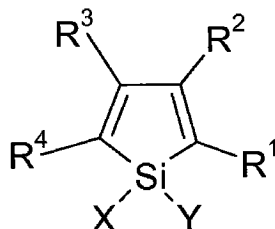


[0029] X^1 和 X^2 主要可以是具有 3 至 50 个碳原子的杂环,然而在 EP 1 740 019A1 中没有

提到 X^1 和 / 或 X^2 是具有 3 个稠环的杂环。在 EP 1 740 019 A1 的所有实例化合物中, X^1 和 / 或 X^2 表示苯基或烷基, 特别是甲基。

[0030] 在 EP 0 754 691 A2 或 EP 1 143 538 A1 中公开了环戊二烯硅衍生物及其在有机发光二极管中的使用。根据 EP 0 754 691 A2 的环戊二烯硅衍生物具有下面的通式。

[0031]



[0032] X 和 Y 主要可以是杂环, 没有提到是稠合的三环杂环。

[0033] 在 EP 0754691A2 的实施例中基本上使用 3,4-二苯基硅杂环戊二烯或 9,9'-硅杂螺双芴。根据 EP 0 754 691 A2, 所述硅杂环戊二烯可以用在发光层的电子传输层中或空穴的阻挡层中。

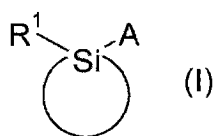
[0034] 因此从现有技术得出, 噻咯化合物可以用在有机发光二极管的不同层中。在此提到的是噻咯化合物在 OLED 中各种层中的使用。

发明内容

[0035] 相对于前述现有技术, 本发明的目的在于提供其它用在 OLED 中和其它在有机电子应用中适合的材料。特别是应提供用在 OLED 中的空穴阻挡材料以及基体材料。所述材料特别应适用于 OLED, 它包含至少一个发磷光发射体, 特别是至少一个绿光发射体或至少一个蓝光发射体。因此应提供特别是用于 OLED 的基体材料和 / 或空穴阻挡材料, 它们具有高的三线态能量。另外, 所述材料应适用于制造 OLED, 保证 OLED 良好的效率、长的工作使用期限以及温度负荷下的高稳定性和低截止电压和工作电压。

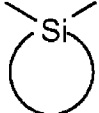
[0036] 所述目的通过通式 (I) 的化合物的应用来实现

[0037]



[0038] 其中：

[0039] A 表示由至少 3 个, 优选 3 个或 4 个, 特别优选 3 个稠环构成的稠合的环体系, 所述稠环互相独立地具有 4 至 10 个, 优选 5 至 7 个, 特别优选 5 或 6 个环元素和可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的 (不饱和度为 1 或更大), 并且可以是未取代的或者被一个或更多个取代基所取代, 所述取代基选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、 $SiR^2R^3R^4$ 和具有给体作用或受体作用的基团的, 优选烷基、杂芳基、 $SiR^2R^3R^4$ 和具有给体作用或受体作用的基团例如烷氧基、氨基、卤素或假卤素, 所述稠合的环体系在稠合的环体系自身或在至少一个取代基内, 优选在稠合的环体系自身具有至少一个杂原子, 优选选自 O、S、N 和 P, 特别优选 O、S 和 N, 最特别优选 S 和 O;

[0040]  表示含 Si 的具有 4 至 10 个, 优选 5 至 7 个, 特别优选 5 或 6 个, 最特别优

选 5 个环元素的环, 所述环可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的, 并且除了 Si 原子之外可以具有一个或更多个优选选自 O、S 和 N, 特别优选 O 和 N 的其它杂原子, 并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代, 稠合的环体系的其它部分的含硅的环可以由至少两个, 优选两个或三个, 特别优选三个环构成, 所述稠合的环体系中的其它环互相独立地可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的, 并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代, 和可以具有一个或更多个优选选自 O、S 和 N, 特别优选 S 和 N 的杂原子;

[0041] R^1 表示 A、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基, 优选表示烷基、芳基或杂芳基, 特别优选表示甲基、苯基、萘基、茚基、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、咪唑基、氮杂咪唑基、菲咯啉基或茈基, 更特别优选甲基、苯基或二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基或氮杂咪唑基;

[0042] R^2 、 R^3 、 R^4 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基, 另外, 基团 R^2 , R^3 和 R^4 或者基团 R^2 , R^3 和 R^4 中的两个可以共同构成稠合的环体系, 所述稠合的环体系由 2 至 6 个环, 优选 2 至 3 个环构成, 所述环分别可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的, 并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代;

[0043] 在有机电子应用中, 优选选自电路元件如有机晶体管, 例如有机 FET 和有机 TFT, 有机太阳能电池和有机发光二极管, 其中所述式 (I) 的化合物在有机发光二极管中优选用作基体材料和 / 或空穴 - / 激子阻挡材料。

[0044] 已经发现, 前述式 (I) 的化合物, 其中噻咯单元由稠合的环体系构成, 所述稠合的环体系由至少三个稠环构成, 所述稠合的环体系具有至少一个选自 O、S、N、SO、SO₂ 和 P 的含杂原子的基团, 特别适合用于要求载流子导电性的应用中, 特别是用在选自电路元件的有机电子应用中如有机晶体管, 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), 式 (I) 的化合物在 OLED 中特别适合用作基体材料和 / 或作为空穴 - 和 / 或激子阻挡材料, 特别是与发磷光发射体组合。使用式 (I) 的化合物得到具有良好的效率和长使用期限的有机发光二极管 (OLED)。通式 (I) 的化合物作为 OLED 中基体材料和 / 或作为空穴 - 和 / 或激子阻挡材料的突出特性由 JP 2001-172284 A 令人惊奇地看出, 其中使用与式 (I) 的化合物非常类似的噻咯衍生物作为空穴传输材料。

[0045] 根据本发明用在前述有机电子应用中的被稠合的环体系取代的式 (I) 的噻咯, 通过其用在有机电子应用中, 特别是 OLED 中的基体和 / 或空穴 - / 激子阻挡的突出特性来表征。根据本发明使用的式 (I) 的噻咯化合物特别地具有在薄层中高的无定形态并且容易使用 (**zugänglich**)。由此达到有机电子应用, 特别是 OLED 的最佳性能。根据本发明提供的式 (I) 的噻咯化合物特别适合用来制造具有良好效率和长使用期限的 OLED。另外, 根据本发明使用的式 (I) 的噻咯化合物在电子激发的三线态 T_1 和基态 S_0 之间优选具有能量差异, 所述能量差异大到足以用作基体或空穴 - / 激子阻挡材料, 例如蓝光发射体和绿光发射

体。另外,式(I)的噻咯化合物可以用作选自电路元件和有机太阳能电池的有机电子应用中的导体/补偿材料。

[0046] 在本申请意义上,下面这些概念:未取代的或取代的芳基残基或芳基基团、未取代的或取代的杂芳基残基或杂芳基基团、未取代的或取代的烷基残基或烷基基团、未取代的或取代的环烷基残基或环烷基基团、未取代的或取代的杂环烷基残基或杂环烷基基团、未取代的或取代的烯基残基或烯基基团、未取代的或取代的炔基残基或炔基基团、未取代的或取代的芳烷基残基或芳烷基基团和具有给体作用和/或受体作用的基团具有下面的含义:

[0047] 芳基残基(或芳基基团)应理解为具有6至30个碳原子,优选6至18个碳原子的骨架结构的基团,它由一个芳香环或更多个稠合的芳香环构成。适合的骨架结构是例如苯基、萘基、蒽基或菲基、茚基或茈基。所述骨架结构可以是未取代的(也就是说所有可取代的碳原子携带氢原子),或者在骨架结构的一个、多个或所有可取代的位置被取代。适合的取代基是例如氘、烷氧基、芳氧基、烷氨基基团、芳氨基基团、唑基基团、甲硅烷基基团、 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$,在下面将适合的甲硅烷基基团称为 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$,烷基残基,优选具有1至8个碳原子的烷基,特别优选甲基、以及或异丙基,芳基,优选 C_6 -芳基,它们可以再次被取代或可以是未取代的,杂芳基,优选包含至少一个氮原子的杂芳基,特别优选吡啶基残基和唑基、烯基,优选携带双键的烯基,特别优选具有双键和1至8个碳原子的烯基,炔基,优选具有三键的炔基,特别优选具有三键和1至8个碳原子或具有给体作用或受体作用的基团的炔基。适合的基团在下面称为具有给体作用或受体作用的基团。被取代的芳基最特别优选携带选自甲基、乙基、异丙基、烷氧基、杂芳基、卤素、假卤素和氨基,优选芳氨基的取代基。芳基残基或芳基基团优选是 C_6 - C_{18} -芳基,特别优选 C_6 -芳基,它任选地被至少一个或更多个前述取代基所取代。所述 C_6 - C_{18} -芳基残基,优选 C_6 -芳基特别优选不具有、具有一个、两个、三个或四个,更特别优选不具有、具有一个或两个前述取代基。

[0048] 杂芳基残基或杂芳基基团应理解为与前述芳基残基(基团)不同的基团,在芳基的骨架结构中至少一个碳原子通过杂原子替代,以及由此杂芳基残基的骨架结构具有优选5至18个环原子。优选的杂原子是N、O和S。特别优选的适合的杂芳基是含氮的杂芳基。最特别优选的是骨架结构的一个或两个碳原子通过杂原子,优选氮替代。特别优选的是所述骨架结构选自体系如吡啶、嘧啶和五元杂芳族化合物如吡咯、呋喃、吡唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、三唑。另外,杂芳基可以是稠合的环体系,例如苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并吡咯基、二苯并吡咯基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、菲咯啉基、唑基或氮杂唑基。所述骨架结构可以在骨架结构的一个、多个或所有可取代位置上被取代。适合的取代基是与涉及芳基基团时所述的一样的取代基。

[0049] 烷基残基或烷基基团应理解为具有1至20个碳原子,优选1至10个碳原子,特别优选1至8个,最特别优选1至4个碳原子的基团。所述烷基可以是分支的或不分支的,并且任选地被一个或更多个杂原子,优选Si、N、O或S,特别优选N、O或S中断。另外,所述烷基可以被一个或更多个涉及芳基基团时所述的取代基所取代。所述烷基同样可以携带一个或更多个(杂-)芳基基团。在本申请的意义上例如苯基因此是取代的烷基。所有前面列出的(杂-)芳基基团适合于此。所述烷基残基特别优选选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基和叔丁基,最特别优选的是甲基和乙基。

[0050] 环烷基残基或环烷基基团应理解为具有 3 至 20 个碳原子, 优选 3 至 10 个碳原子, 特别优选 3 至 8 个碳原子的基团。这种骨架结构可以是未取代的 (也就是说所有可取代的碳原子携带氢原子), 或者在骨架结构的一个、多个或所有可取代的位置被取代。适合的取代基是涉及芳基基团时所述的取代基。所述环烷基同样可以携带一个或更多个 (杂-) 芳基基团。适合的环烷基的实例是环丙基、环戊基和环己基。

[0051] 杂环烷基残基或杂环烷基基团应理解为与前述环烷基不同的残基, 在环烷基的骨架结构中至少一个碳原子通过杂原子替代。优选的杂原子是 N、O 和 S。最特别优选的环烷基的骨架结构的一个或两个碳原子通过杂原子替代。适合的杂环烷基的实例是由吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃、二噁烷。

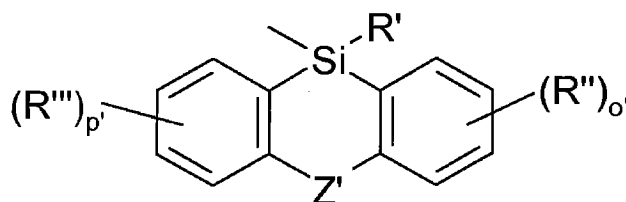
[0052] 烯基残基或烯基基团应理解为对应前述至少两个碳原子的烷基, 不同的是该烷基的至少一个 C-C 单键通过 C-C 双键替代。所述烯基优选具有一个或两个双键。

[0053] 基团 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 应理解为甲硅烷基, 其中:

[0054] R^2 、 R^3 和 R^4 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基, 其中基团 R^2 、 R^3 和 R^4 或基团 R^2 、 R^3 和 R^4 中的两个可以另外共同构成由 2 至 6 个环, 优选 2 至 3 个环组成的稠合的环体系, 所述环分别是饱和的或者是一元或多元不饱和的, 并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代; 在存在稠合的环体系的情况下, 优选基团 R^2 、 R^3 和 R^4 的两个构成稠合的环体系, 而第三个基团具有前述意义。

[0055] 特别优选的基团 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 具有下式:

[0056]



[0057] 其中:

[0058] R' 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基, 优选烷基或芳基;

[0059] R'' 、 R''' 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团, 优选烷基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团;

[0060] Z' 表示化学键或 NR'''' 、 CR'''' 、 O 、 SO 、 SO_2 、 Si 或 S , 优选化学键; R'''' 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基, 优选烷基或芳基;

[0061] R'''' 互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基, 优选烷基或芳基;

[0062] o 、 p 互相独立地表示 0、1、2、3 或 4, 优选 0、1 或 2, 特别优选 0。

[0063] 具有给体作用或受体作用的基团或取代基在本申请的意义上应理解为下列基团: 具有给体作用的基团应理解为具有 +I- 和 / 或 +M- 效应的基团, 且具有受体作用的基团应理解为具有 -I- 和 / 或 -M- 效应的基团。优选适合的基团选自 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、 $\text{SiR}^{20}\text{R}^{21}\text{R}^{22}$ 、卤素基团、卤代的 C_1C_{20} - 烷基基团、羰基 ($-\text{CO}(\text{R}^{20})$)、羧基 ($-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{20})$)、羧基 ($-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{20})$)、氧羰基 ($-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{20})$)、硫羰基 ($-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{20})$)、氨基 ($-\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$)、假卤素基团、酰胺基 ($-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{20})$)、 $-\text{NR}^{20}\text{C}=\text{O}$

O(R²¹)、膦酸盐 (-P(O)(OR²⁰)₂)、磷酸盐 (-OP(O)(OR²⁰)₂)、膦烷 (-PR²⁰R²¹)、氧化膦 (-P(O)R²⁰₂)、硫酸盐 (-OS(O)₂OR²⁰)、亚砷 (-S(O)R²⁰)、磺酸盐 (-S(O)₂OR²⁰)、磺酰基 (-S(O)₂R²⁰)、磺酰胺 (-S(O)₂NR²⁰R²¹)、NO₂、硼酸基团 (-OB(OR²⁰)₂)、亚氨基 (-C = NR²⁰R²¹)、硼烷基团、锡烷基团、胂基团、胲基团、亚硝基基团、重氮基团、乙烯基团、亚砷亚胺 (Sulfoximinen)、三氯化铝、锆烷、硼氧亚胺 (Boroximen) 和硼唑。

[0064] 前述具有给体作用或受体作用的基团的基团 R²⁰、R²¹和 R²²互相独立地表示：

[0065] 取代的或未取代的 C₁-C₂₀- 烷基或者取代的或未取代的 C₆-C₃₀- 芳基，适合的和优选的烷基基团和芳基如前所述。基团 R²⁰、R²¹和 R²²特别优选表示 C₁-C₆- 烷基，例如甲基、乙基或异丙基或苯基。在优选的实施方式中，SiR²⁰R²¹R²²情况下 R²⁰、R²¹和 R²²优选互相独立地表示取代的或未取代的 C₁-C₂₀- 烷基或者取代的或未取代的芳基，优选苯基。

[0066] 优选的具有给体作用或受体作用的取代基选自：

[0067] C₁- 至 C₂₀- 烷氧基，优选 C₁-C₆- 烷氧基，特别优选乙氧基或甲氧基；C₆-C₃₀- 芳氧基，优选 C₆-C₁₀- 芳氧基，特别优选苯氧基；SiR²⁰R²¹R²²，其中 R²⁰、R²¹和 R²²优选互相独立地表示取代的或未取代的烷基或者取代的或未取代的芳基，优选苯基；基团 R²⁰、R²¹和 R²²的至少一个特别优选的是取代的或未取代的苯基，基团 R²⁰、R²¹和 R²²的至少一个最特别优选是取代的苯基，适合的取代基如前所述；卤素基团，优选 F、Cl，特别优选 F、卤代的 C₁-C₂₀- 烷基基团，优选卤代的 C₁-C₆- 烷基基团，最特别优选氟化的 C₁-C₆- 烷基基团例如 CF₃、CH₂F、CHF₂或 C₂F₅；氨基，优选二甲基氨基、二乙基氨基或二芳基氨基，特别优选二芳基氨基；假卤素基团，优选 CN、-C(O)OC₁-C₄- 烷基，优选 -C(O)Ome、P(O)R₂，优选 P(O)Ph₂。

[0068] 最特别优选的具有给体作用或受体作用的取代基选自：甲氧基、苯氧基、卤代的 C₁-C₄- 烷基，优选 CF₃、CH₂F、CHF₂、C₂F₅、卤素，优选 F、CN、SiR²⁰R²¹R²²，适合的基团 R²⁰、R²¹和 R²²如前所述，二芳基氨基 (NR²⁰R²¹，R²⁰、R²¹分别表示 C₆-C₃₀- 芳基)、-C(O)OC₁-C₄- 烷基，优选 -C(O)Ome、P(O)Ph₂。

[0069] 卤素基团应理解为 F、Cl 和 Br，特别优选 F 和 Cl，最特别优选 F。

[0070] 假卤素基团应理解为优选 CN、SCN 和 OCN，特别优选 CN。

[0071] 前述具有给体作用或受体作用的基团不排除其它没有在前面的具有给体作用或受体作用的基团的表中列出的，在本申请中所述的具有给体作用或受体作用的基团和取代基。

[0072] 如前所述，芳基残基或芳基基团、杂芳基残基或杂芳基基团、烷基残基或烷基基团、环烷基残基或环烷基基团、杂环烷基残基或杂环烷基基团、烯基残基或烯基基团和具有给体和 / 或受体作用的基团都可以是取代的或未取代的。未取代的基团在本申请意义上应理解为所述基团中可取代的原子都携带氢原子的基团。取代的基团在本申请意义上应理解为一个或更多个可取代的原子至少在一个位置上不是携带氢原子而是携带取代基的基团。适合的取代基是前面涉及芳基残基或芳基基团时所述的取代基。

[0073] 具有相同编号的基团（残基）多次出现在根据本发明的化合物中，这些基团分别互相独立地具有所述意义。

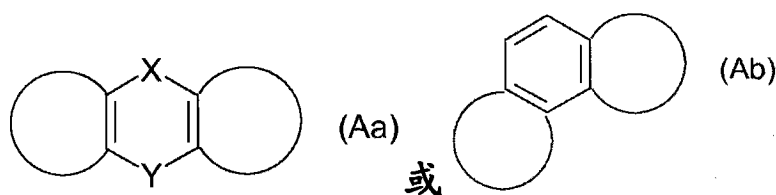
[0074] 通式 (I) 的噻咯化合物中的基团 A 是由至少 3 个，优选 3 个或 4 个，特别优选 3 个稠环构成的稠合的环体系，所述稠环互相独立地具有 4 至 10 个，优选 5 至 7 个，特别优选 5 或 6 个环元素和可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的，并且可以是未取代的或者

是被一个或更多个取代基所取代,所述取代基选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 和具有给体作用或受体作用的基团,优选烷基、杂芳基、卤素、假卤素、烷氧基、氨基和 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$,所述稠合的环体系在稠合的环体系自身或在至少一个取代基内,优选在稠合的环体系自身具有至少一个含杂原子的基团,优选选自 O、S、N、P、SO、 SO_2 和 Si,特别优选 O、S 和 N,最特别优选 S 和 O。

[0075] 所述稠合的环体系优选由三个稠环构成,它们互相独立地具有五个或六个环元素,所述三个稠环中的至少一个是至少两倍不饱和的,所述稠合的环体系具有至少一个含杂原子的基团,选自 S、O、N、SO、 SO_2 和 P,优选 S、O 和 N,特别优选 S 和 O。所述稠合的环体系可以具有前述取代基,选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 和具有给体作用或受体作用的基团,优选烷基、杂芳基、卤素、假卤素、烷氧基、氨基和 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 。

[0076] 所述稠合的环体系 A 特别优选具有下面的通式 Aa

[0077]



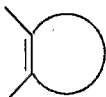
[0078] 其中;

[0079] X 表示 S、O、 NR^5 、SO、 SO_2 或 PR^6 ,优选 S、O 或 NR^5 ,特别优选 S 或 O;

[0080] Y 表示化学键或 NR^5 、 CR^7R^8 、O、SO、 SO_2 或 S,优选化学键、S 或 NR^5 ,特别优选化学键;

[0081] R^5 、 R^6 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选芳基或烷基,特别优选苯基;

[0082] R^7 、 R^8 互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选芳基或烷基;和

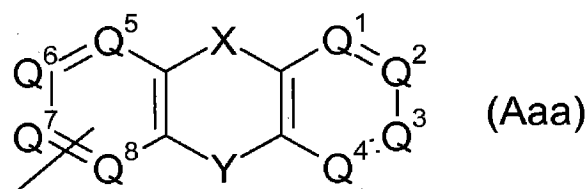
[0083]  分别互相独立地表示具有 5 至 6 个环元素的稠环,除了已经存在的双键

之外还可以具有一个或更多个双键,并且可以是未取代的或者是被一个或更多个取代基,优选一个或两个取代基所取代,所述取代基选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 和具有给体作用或受体作用的基团,优选烷基、杂芳基、卤素、假卤素、烷氧基、氨基和 $\text{SiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$,所述具有 5 或 6 个环原子的稠环可以另外与一个或更多个其它具有 5 或 6 个环原子的稠环稠合;

[0084] R^2 、 R^3 、 R^4 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基,另外,基团 R^2 、 R^3 和 R^4 或者基团 R^2 、 R^3 和 R^4 中的两个可以共同构成稠合的环体系,所述稠合的环体系由 2 至 6 个环,优选 2 至 3 个环构成,所述环分别可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的,并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代。

[0085] 式 (I) 的基团 A 最特别优选具有下面的式 Aaa:

[0086]

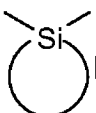


[0087] 其中：

[0088] X 表示 S、O、NR⁵、SO、SO₂或 PR⁶，优选 S、O 或 NR⁵，特别优选 S 或 O；

[0089] Y 表示化学键或 NR⁵、CR⁷R⁸、O、SO、SO₂或 S，优选化学键或 NR⁵，特别优选化学键；

[0090] Q¹至 Q⁸互相独立地表示 CR⁹、N，优选互相独立地表示 CR⁹，其中经由基团 Q¹、Q²、Q³、

Q⁴、Q⁵、Q⁶、Q⁷或 Q⁸与基团  的 Si 原子结合，并且这些基团 Q¹、Q²、Q³、Q⁴、Q⁵、Q⁶、Q⁷或 Q⁸

表示 C；

[0091] R⁵、R⁶互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，优选芳基或烷基，特别优选苯基；

[0092] R⁷、R⁸互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，优选芳基或烷基；

[0093] R⁹表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、SiR²R³R⁴、具有给体作用或受体作用的基团，优选氢、烷基、杂芳基、卤素、假卤素、烷氧基、氨基或 SiR²R³R⁴；

[0094] R²、R³、R⁴互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基，另外，残基 R²，R³和 R⁴或者残基 R²，R³和 R⁴中的两个可以构成稠合的环体系，所述稠合的环体系由 2 至 6 个环，优选 2 至 3 个环构成，所述环分别可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的，并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代。

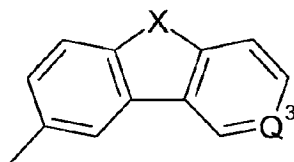
[0095] 在一个优选的实施方式中，式 Aaa 的基团中 R⁹在基团 Q¹、Q²、Q⁴、Q⁵、Q⁶和 Q⁸中表示

氢，R⁹在基团 Q³中表示氢或 SiR²R³R⁴和在 Q⁷中表示 C 并且与基团  中的 Si 原子结合。

[0096] 在优选的实施方式中存在于式 (Aa) 和 (Aaa) 中的基团烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、SiR²R³R⁴和具有给体作用或受体作用的基团的优选实施方式如前所述。

[0097] 式 Aaa 的基团最特别优选具有下列意义：

[0098]



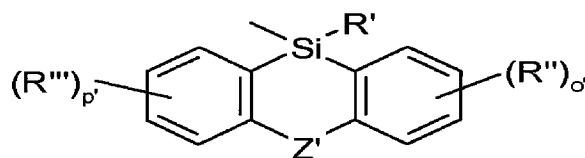
[0099] 其中：

[0100] X 表示 S、O 或 NR⁵，优选 S 或 O；

[0101] R⁵表示芳基或杂芳基，优选苯基；

[0102] Q³表示 C-H 或

[0103]



[0104] 其中：

[0105] R' 互相独立地表示烷基或芳基；

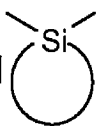
[0106] R'' 、 R''' 互相独立地表示烷基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团；

[0107] Z' 表示化学键或 NR'''' 、 CR''''_2 、O、Si 或 S，优选化学键；

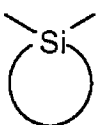
[0108] R'''' 互相独立地表示烷基或芳基；

[0109] R''''' 互相独立地表示氢、烷基或芳基；

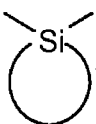
[0110] o、p 互相独立地表示 0、1 或 2，优选 0。

[0111] 式 (I) 的噻咯化合物中的基团  是含硅的环，它具有 4 至 10 个，优选 5 至 7 个，

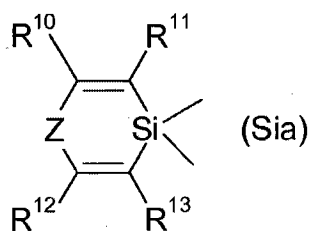
特别优选 5 或 6 个，最特别优选 5 个环元素，所述环可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的，并且除了 Si 原子之外可以具有一个或更多个优选选自 O、S 和 N，特别优选 O 和 N 的其它杂原子，并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代，稠合的环体系的其它部分的含硅的环可以由至少 2 个，优选 2 或 3 个，特别优选 3 个环构成，所述稠合的环体系中除了含硅的环之外的其它环互相独立地可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的，并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代和可以具有一个或更多个优选选自 O、S 和 N，特别优选 S 和 N 的杂原子。

[0112] 在优选的实施方式中，通式 (I) 中的基团  是具有 5 或 6 个环元素的含硅的

环，所述环是至少双倍不饱和的并且除了 Si 原子之外不具有，或者具有一个含其它杂原子的基团，选自 S、O、SO、SO₂ 和 N，优选 O 和 N，并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代，所述稠合的环体系的含硅的环部分可以由 2 或 3 个，优选 3 个环构成，所述稠合的环体系中除了含 Si 的环之外的其它环互相独立地可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的，并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代，并且可以具有选自 O、S、SO、SO₂ 和 N，优选 S 和 N 的一个或两个杂原子。

[0113] 式 (I) 中的基团  特别优选具有下面的式 (Sia)：

[0114]

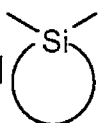


[0115] 其中：

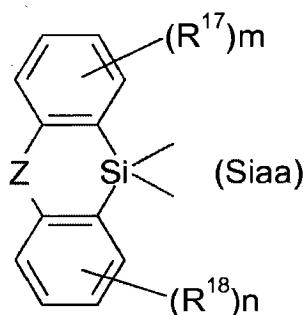
[0116] Z 表示化学键或 NR^{14} 、 $\text{CR}^{15}\text{R}^{16}$ 、O、SO、 SO_2 、Si 或 S，优选化学键； R^{10} 至 R^{13} 互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团，或者 R^{10} 和 R^{11} 和 / 或 R^{12} 和 R^{13} 和 / 或 R^{10} 和 R^{12} 可以分别互相独立地与式 (Sia) 中含 Si 的环上与其连接的两个碳原子共同构成具有 5 或 6 个环原子的环状基团，它可以具有一个、两个或者三个双键并且可以包含一个或两个选自 N、SO、 SO_2 或 S，优选 N 的杂原子，且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代，所述具有 5 或 6 个环原子的环状残基可以另外与一个或更多个其它具有 5 或 6 个环原子的环状基团稠合；

[0117] R^{14} 表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，优选芳基或烷基，特别优选苯基；和

[0118] R^{15} 、 R^{16} 互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，优选苯基或烷基。

[0119] 式 (I) 中的基团  特别优选具有下面的式 (Siaa)：

[0120]



[0121] 其中：

[0122] Z 表示化学键或 NR^{14} 、 $\text{CR}^{15}\text{R}^{16}$ 、O、SO、 SO_2 、Si 或 S，优选化学键； R^{14} 表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，优选芳基或烷基，特别优选苯基；和

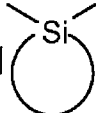
[0123] R^{15} 、 R^{16} 互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，优选芳基或烷基；

[0124] R^{17} 、 R^{18} 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，或具有给体作用或受体作用的基团，优选烷基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团，或者两个相邻的残基 R^{17} 和 / 或两个相邻的残基 R^{18} 分别互相独立地和与其连接的两个碳原子共同构成具有 5 或 6 个环原子的环状基团，它可以具有一个、两个或者三个双键并且可以包含一个或两个选自 N、O、SO、 SO_2 或 S，优选 N 的含杂原子基团，且可以是未取代的或者是被一个或更多个

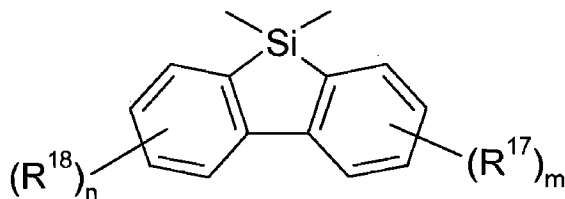
选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代；

[0125] n, m 互相独立地表示 0、1、2、3 或 4，优选 0、1 或 2，特别优选 0 或 1，最特别优选 0。

[0126] 前面提到的基团烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团在通式 (Sia) 和 (Siaa) 中具有前面提到的意义。

[0127] 式 (I) 中的基团  特别优选如下：

[0128]



[0129] 其中：

[0130] R^{17} 、 R^{18} 互相独立地表示烷基或具有给体作用或受体作用的基团；

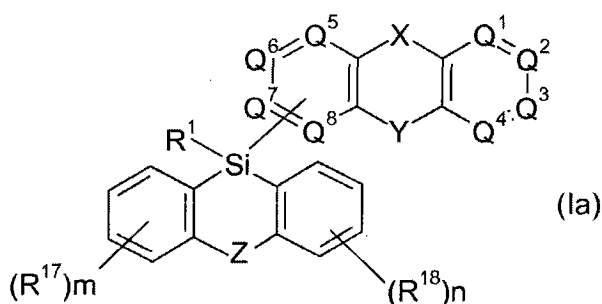
[0131] n, m 互相独立地表示 0 或 1，优选 0。

[0132] R^1 在式 (I) 中表示 A、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基，优选烷基、芳基或杂芳基，特别优选烷基、苯基、萘基、茚基、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、咪唑基、氮杂咪唑基、菲咯啉基或茆基，更特别优选甲基、苯基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基或氮杂咪唑基。前述基团可以是未取代的或者是被选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基一次或多次取代。

[0133] 涉及前面提到的残基和基团 A、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、卤素和假卤素的优选实施方式如前所述。

[0134] 在一个优选的实施方式中，本申请涉及式 (Ia) 的化合物的用途：

[0135]



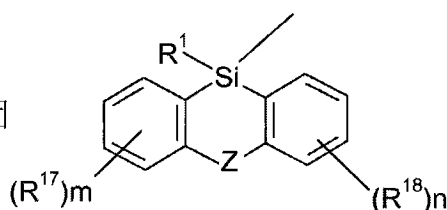
[0136] 其中：

[0137] X 表示 S、O、 NR^5 、SO、 SO_2 或 PR^6 ，优选 S、O 或 NR^5 ，特别优选 S 或 O；

[0138] Y 表示化学键、 NR^5 、 CR^7R^8 、O、SO、 SO_2 或 S，优选化学键或 NR^5 ，特别优选化学键；

[0139] Q^1 至 Q^8 互相独立地表示 CR^9 或 N，优选互相独立地表示 CR^9 ，其中经由基团 Q^1 至 Q^8

中任一个与基团



中的 Si 原子连接,并且所述基团表示 C ;

[0140] R^5 、 R^6 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选芳基或烷基,特别优选苯基;

[0141] R^7 、 R^8 互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选烷基或芳基;

[0142] R^9 互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、 $SiR^2R^3R^4$ 或具有给体作用或受体作用的基团,优选氢、烷基、杂芳基、具有给体作用或受体作用的基团或 $SiR^2R^3R^4$;

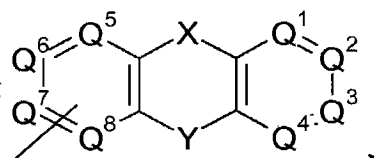
[0143] R^2 、 R^3 、 R^4 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基,其中残基 R^2 、 R^3 和 R^4 或残基 R^2 、 R^3 和 R^4 中的两个可以另外共同构成由 2 至 6 个环,优选 2 至 3 个环组成的稠合的环体系,所述环分别是饱和的或者是一元或多元不饱和的,并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代;

[0144] Z 表示化学键或 NR^{14} 、 $CR^{15}R^{16}$ 、O、SO、 SO_2 、Si 或 S,优选化学键; R^{14} 表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选烷基或芳基,特别优选苯基;

[0145] R^{15} 、 R^{16} 互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选烷基或芳基;

[0146] R^{17} 、 R^{18} 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团,优选烷基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团,或者两个相邻的基团 R^{17} 和 / 或两个相邻的基团 R^{18} 分别互相独立地和与其连接的两个碳原子共同构成具有 5 或 6 个环原子的环状基团,它可以具有一个、两个或者三个双键并且可以包含一个或两个选自 N、O、SO、 SO_2 或 S,优选 N 的含杂原子基团,且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代;

[0147] n、m 互相独立地表示 0、1、2、3 或 4,优选 0、1 或 2,特别优选 0 或 1,最特别优选 0 ;

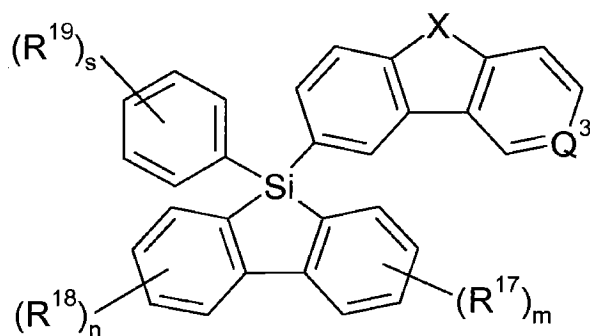
[0148] R^1 表示  烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,优选烷

基、芳基或杂芳基,特别优选烷基、苯基、萘基、茚基、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、咪唑基、氮杂咪唑基、菲咯啉基或茚基,更特别优选甲基、苯基或二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基或氮杂咪唑基。

[0149] 式 (Ia) 中所述的残基和基团的优选实施方式对应前面所述的实施方式中的残基和基团。

[0150] 更特别优选的式 (I) 的化合物具有下面的通式:

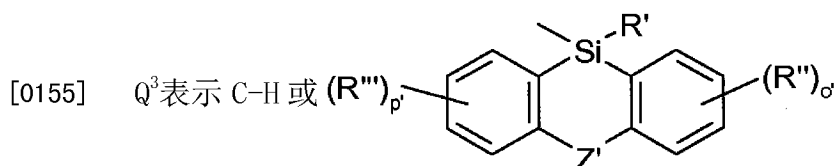
[0151]



[0152] 其中：

[0153] X 表示 O、S、SO、SO₂ 或 NR⁵，优选 O 或 S；

[0154] R⁵ 表示芳基或烷基，优选苯基；



[0156] 其中：

[0157] R' 表示烷基或芳基；

[0158] R''、R''' 互相独立地表示烷基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团；Z' 表示化学键或 NR''''、CR''''、O、SO、SO₂、Si 或 S，优选化学键；R'''' 互相独立地表示烷基或芳基；

[0159] R'''' 互相独立地表示氢、烷基或芳基；

[0160] o'、p' 互相独立地表示 0、1 或 2，优选 0，

[0161] R¹⁷、R¹⁸ 互相独立地表示烷基或具有给体作用或受体作用的基团；

[0162] R¹⁹ 互相独立地表示烷基或具有给体作用或受体作用的基团，或者两个相邻的基团 R¹⁹ 共同构成具有优选 5 或 6 个，特别优选 5 个环元素的环，所述环元素可以是碳原子或者一个或两个，优选一个环元素是选自 O、S 或 N 的杂原子，且其余的环元素是碳原子，所述环可以是未取代的或者被一个或更多个前面涉及芳基基团时所述的取代基所取代和 / 或可以与一个或更多个，优选一个其它环稠合，所述环优选是苯并稠合的 (benzanelliert)；特别优选所述环是苯并稠合的 5 元环，在 5 元环种具有选自 O、S 和 N 的杂原子；

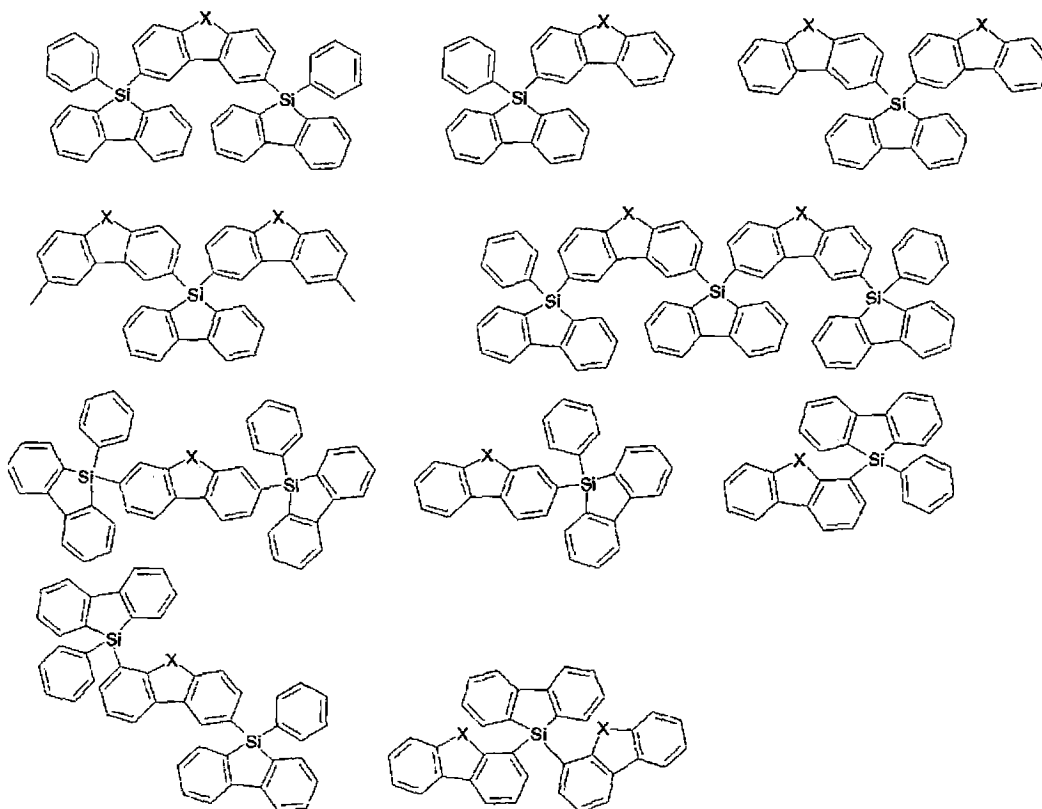
[0163] n、m 互相独立地表示 0、1 或 2，优选 0 或 1，特别优选 0；

[0164] s 表示 0、1 或 2，优选 0 或者在两个相邻的基团 R¹⁹ 形成环的情况下是 2。

[0165] 适合的式 (I) 化合物的实例是：

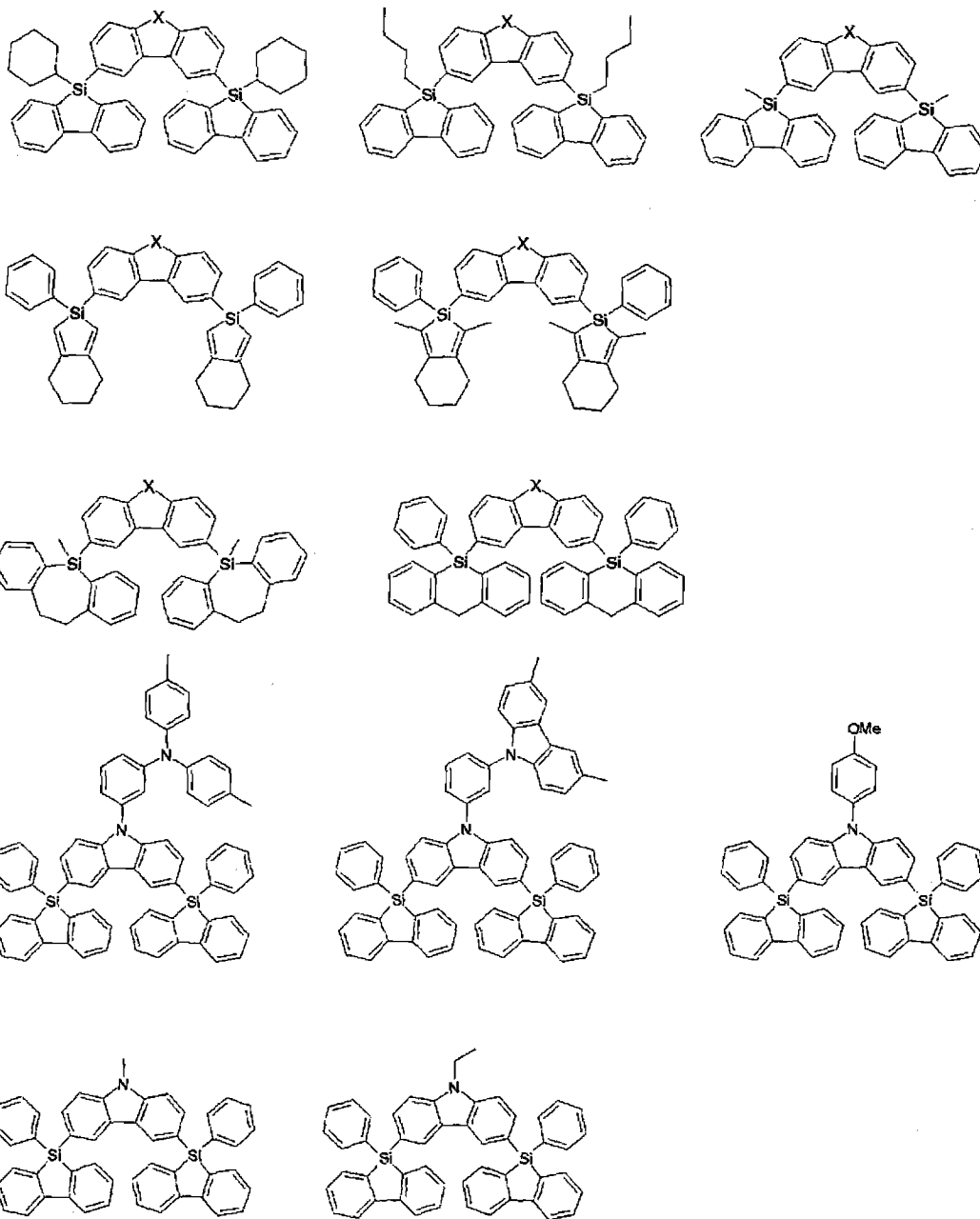
[0166]

X= O, S, NPh, PPh



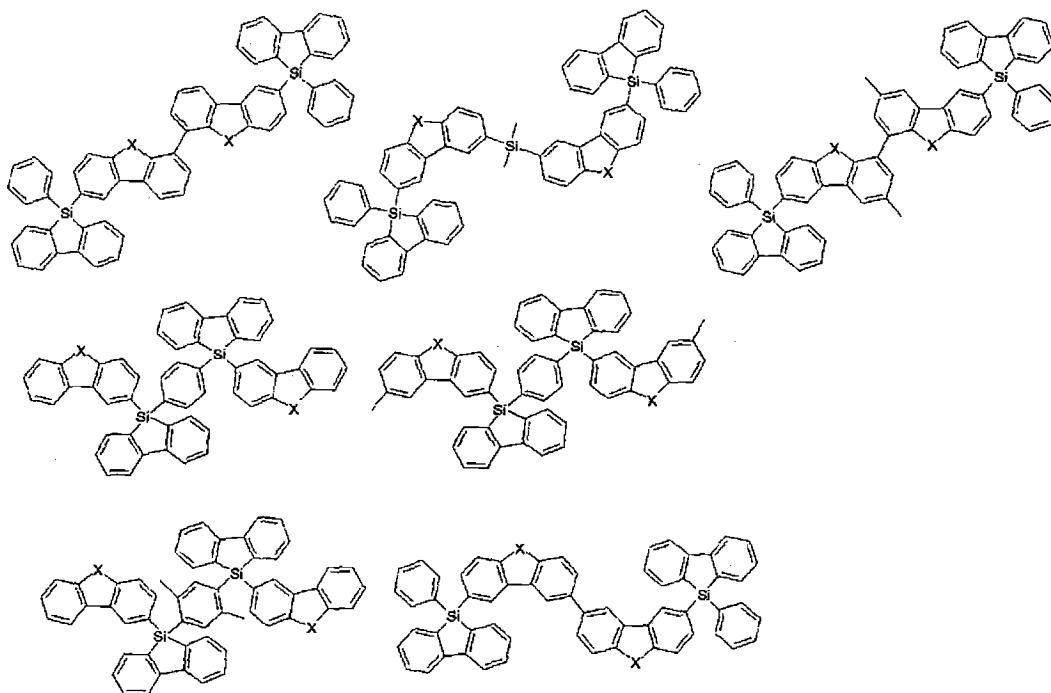
[0167]

X= O, S, NPh, PPh

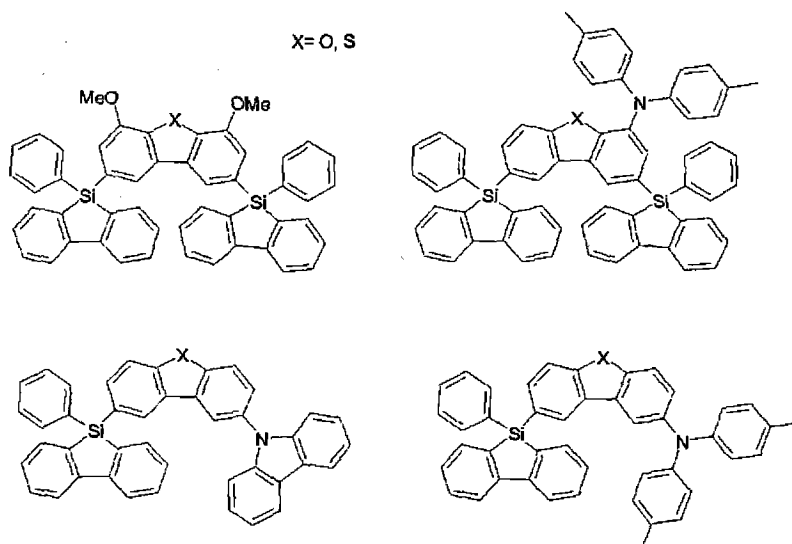


[0168]

X= O, S, NPh, PPh

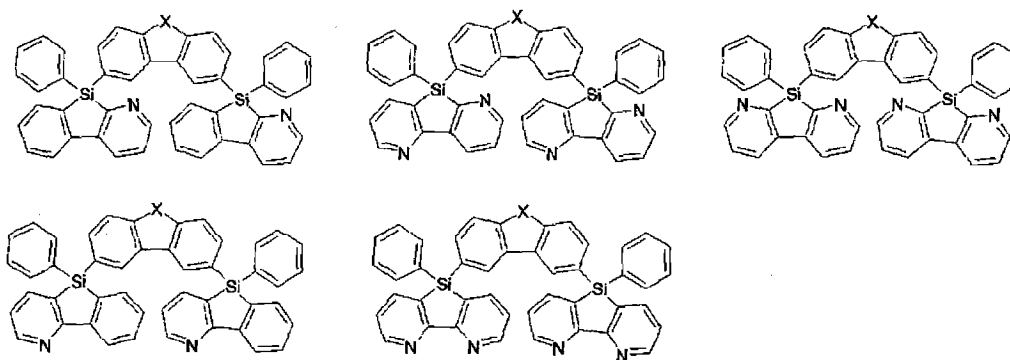


X= O, S

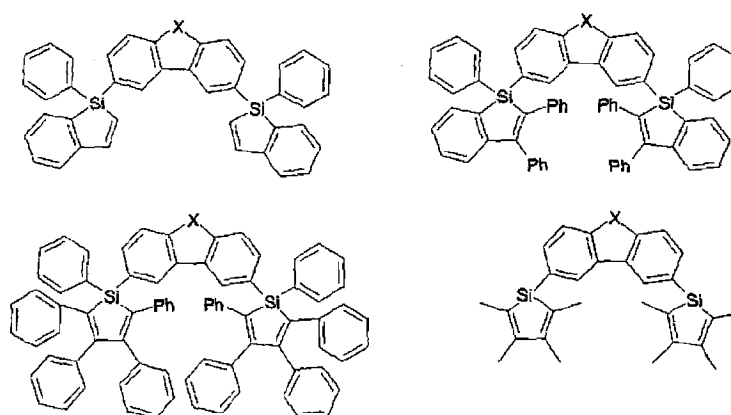


[0169]

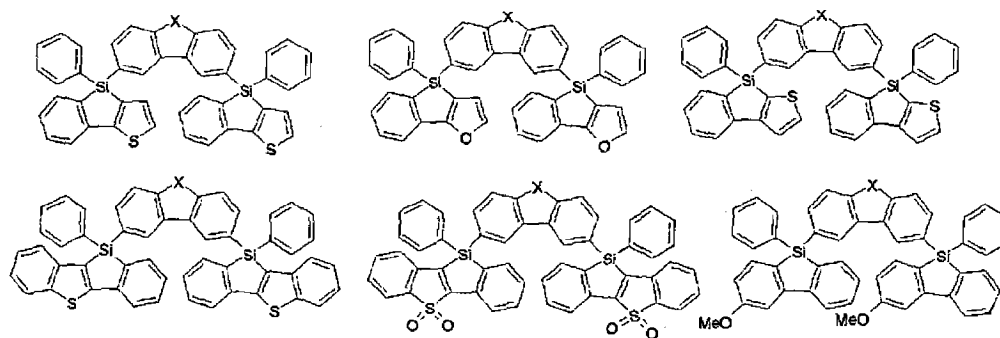
X= O, S, NPh, PPh



X= O, S, NPh, PPh

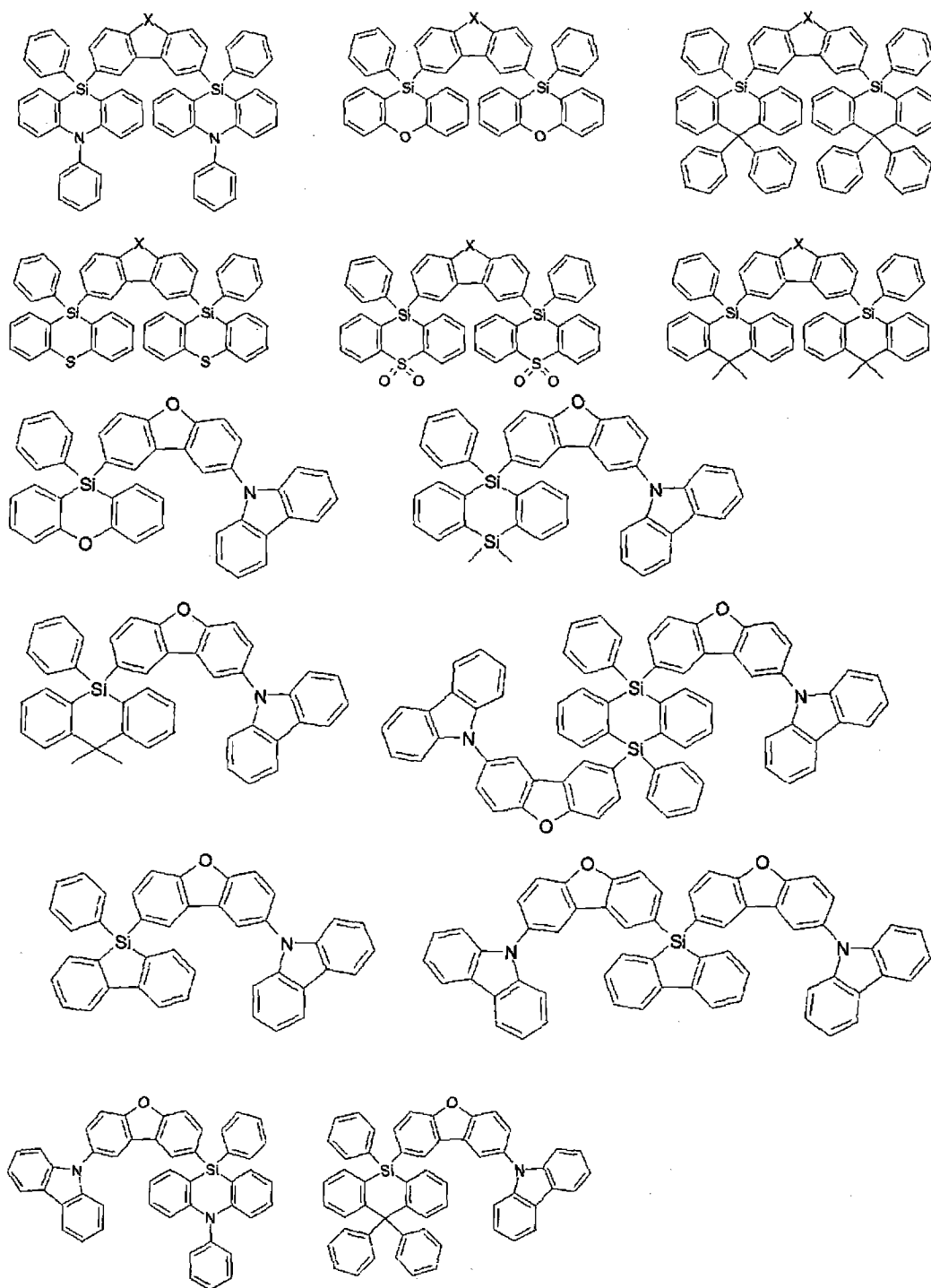


X= O, S, NPh, PPh

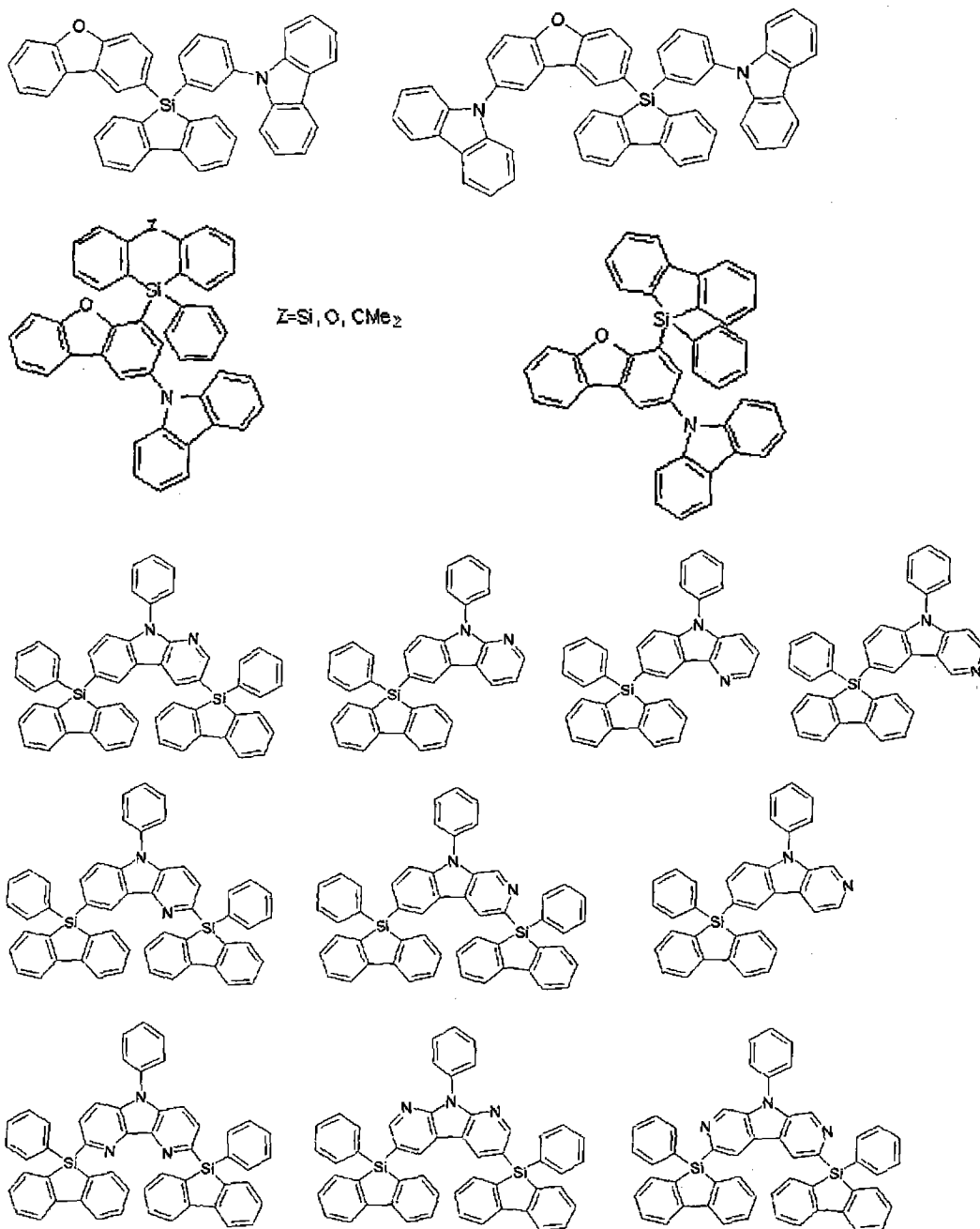


[0170]

X= O, S, NPh, PPh

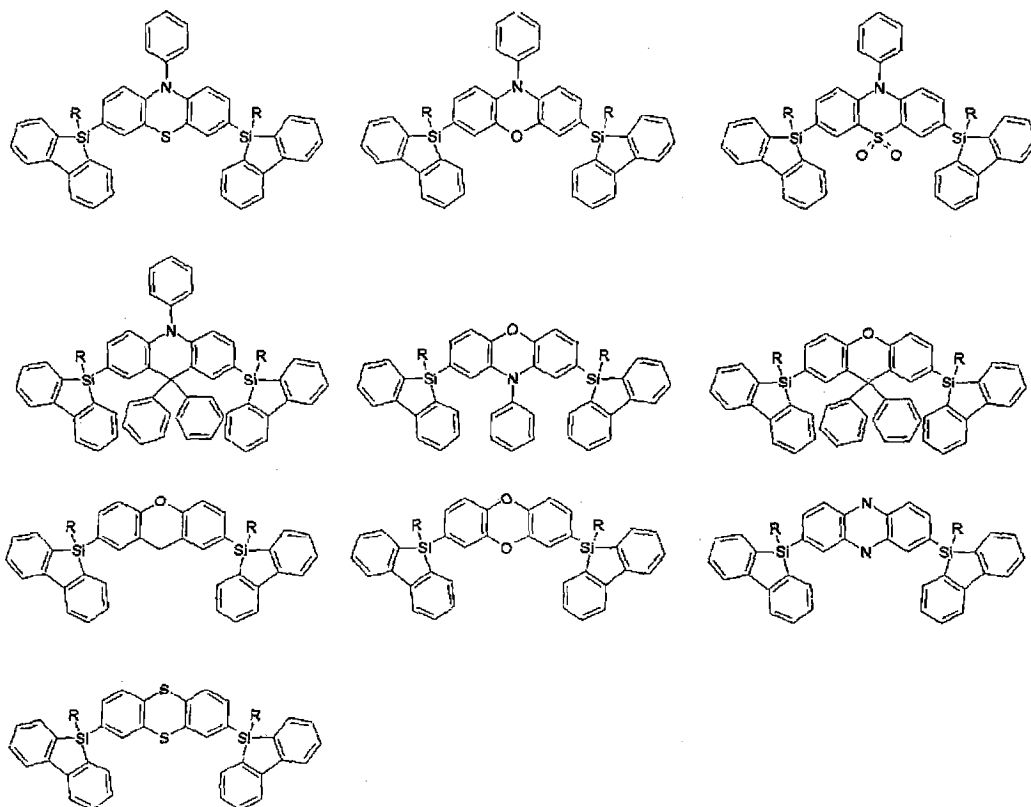


[0171]



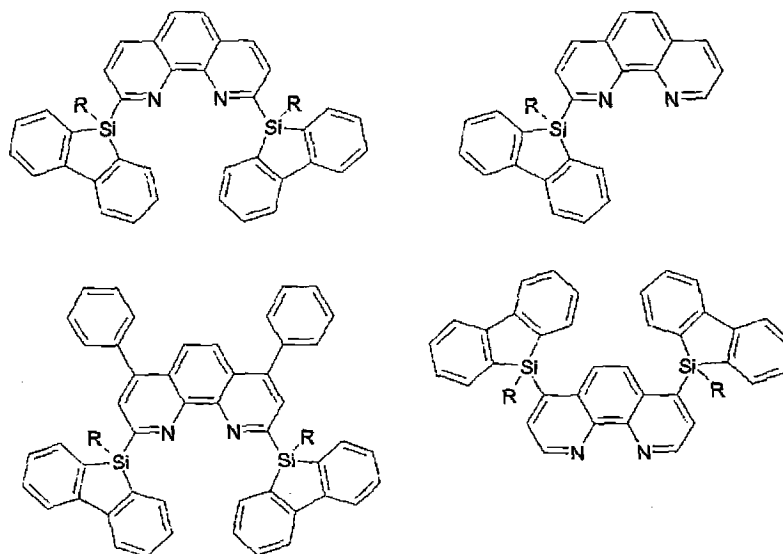
[0172] R = 苯基或甲基

[0173]



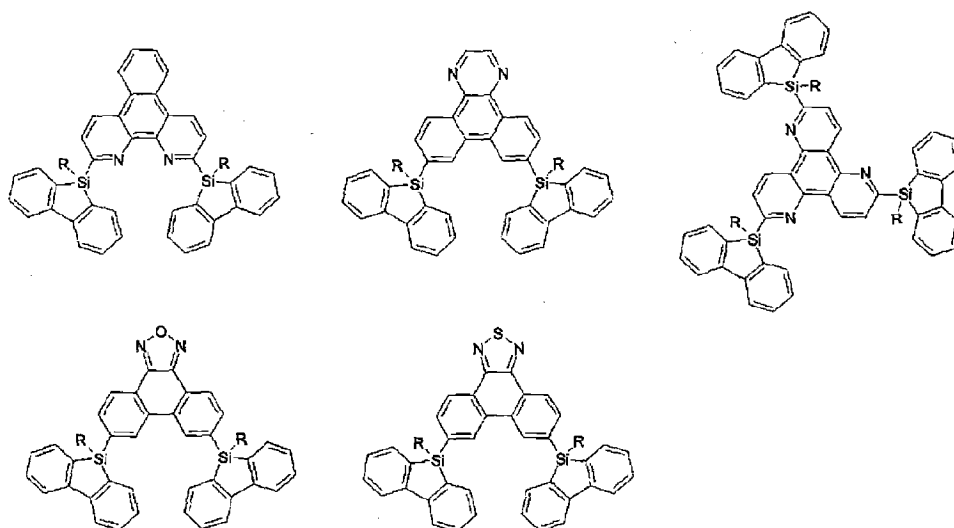
[0174] R = 苯基或甲基

[0175]



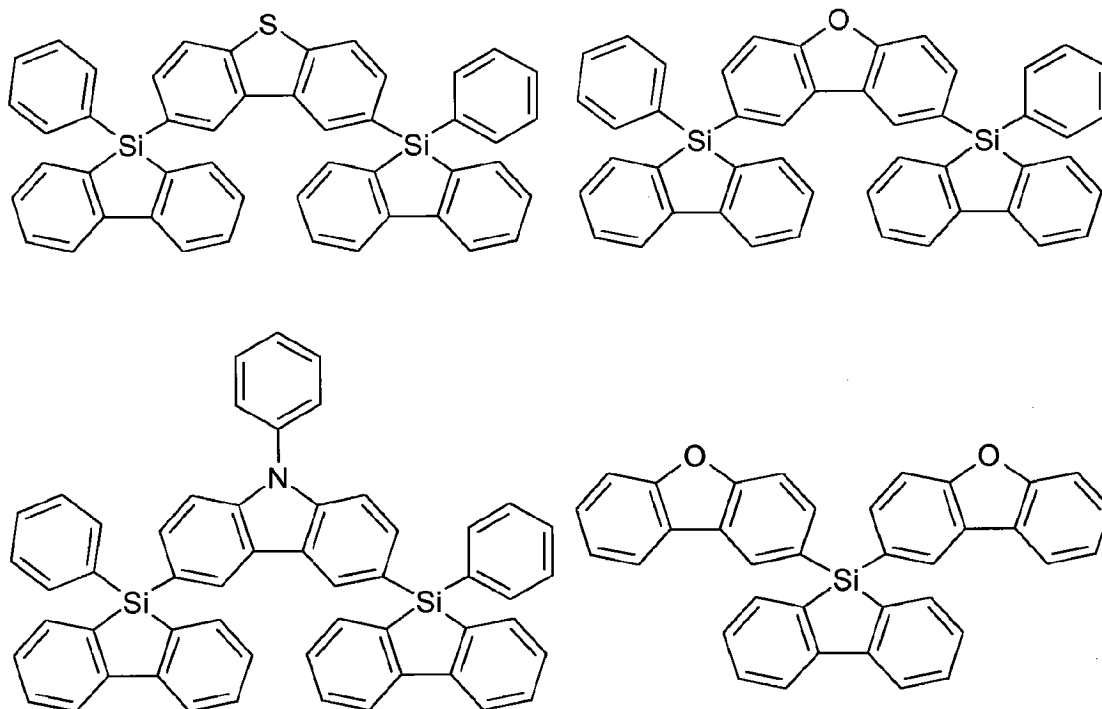
[0176] R = 苯基或甲基

[0177]

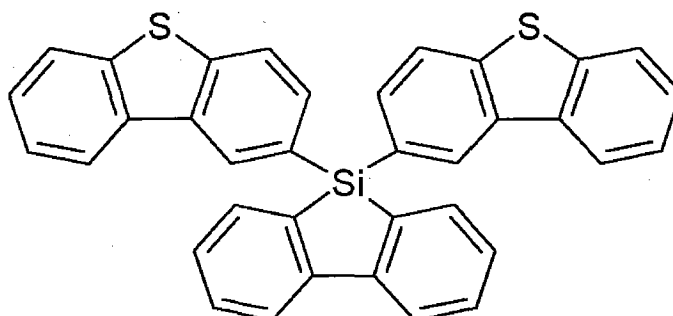


[0178] 最特别优选的式 (I) 化合物的实例是：

[0179]



[0180]

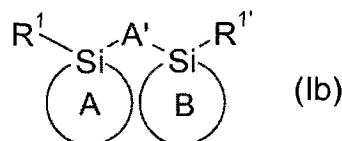


[0181] 已经发现,前面所述的式 (I) 的噻咯化合物特别适合作为有机电子应用的基体材料和 / 或空穴 - / 激子阻挡材料。通式 (I) 的噻咯化合物特别适合用在 OLED 中,如果要提供发射蓝光或绿光的 OLED,可以优选用作基体材料和 / 或空穴 - / 电子阻挡材料。

[0182] 具有通式 (Ib) 的通式 (I) 的噻咯化合物的基团在现有技术中不是公知的。

[0183] 因此本发明的另一主题涉及通式 (Ib) 的噻咯化合物

[0184]



[0185] 其中：

[0186] A' 表示由在至少 3 个, 优选 3 或 4 个, 特别优选 3 个稠环构成的稠合的环体系, 所述稠环互相独立地具有 4 至 10 个, 优选 5 至 7 个, 特别优选 5 或 6 个环元素, 并且可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的以及可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代, 优选烷基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团, 其中所述稠合的环体系在所述稠合的环体系自身或在至少一个取代基中, 优选在所述稠合的环体系自身具有至少一个含杂原子的基团, 优选选自 O、S、N、P、SO、SO₂ 和 Si, 特别优选 O、S 和 N, 最特别优选 O 和 S;

[0187]  互相独立地分别表示含 Si 的环, 它具有 4 至 10 个, 优选 5 至 7 个, 特别优

选 5 或 6 个, 最特别优选 5 个环元素, 其中所述环是饱和的或者是一元或多元不饱和的, 并且除了 Si 原子之外还可以包含一个或更多个含其它杂原子的基团, 优选选自 O、S、SO、SO₂ 和 N, 特别优选 O 和 N, 可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代, 其中稠合的环体系的其它部分的含 Si 环可以由至少 2 个, 优选 2 或 3 个, 特别优选 3 个稠环构成, 其中所述稠合的环体系中除了含 Si 环之外的其它环互相独立地可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的, 并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代, 可以包含一个或更多个含杂原子的基团, 优选选自 O、S、SO、SO₂ 和 N, 特别优选 S 和 N;

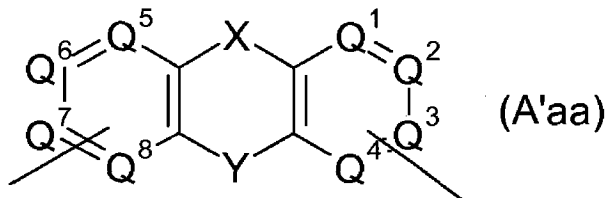
[0188] R¹、R^{1'} 互相独立地表示 A、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基, 优选烷基、芳基或杂芳基, 特别优选烷基、苯基、萘基、茚基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并吡咯基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋唑基、氮杂呋唑基、菲咯啉基或茚基, 更特别优选甲基、苯基或二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋唑基、氮杂呋唑基, 其中前述基团可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代;

[0189] A 表示由至少 3 个稠环构成的稠合的环体系, 所述稠环可以互相独立地具有 4 至 10 个环元素, 并且可以是饱和的或者是一元或多元不饱和的, 并且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、SiR²R³R⁴ 和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代, 所述稠合的环体系在其稠合的环体系自身内或在至少一个取代基内具有至少一个杂原子。

[0190] 优选的基团 A、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用和受体作用的基团如前所述。

[0191] 优选的基团 A' 对应前面的基团 A, 基团 A' 与基团 A 的区别在于它具有两个分别与含硅的环结合的位点。因此 A' 特别优选表示

[0192]

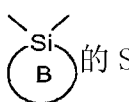


[0193] 其中：

[0194] X 表示 S、O、NR⁵、SO、SO₂ 或 PR⁶, 优选 S、O 或 NR⁵, 特别优选 S 或 O；

[0195] Y 表示化学键或 NR⁵、CR⁷R⁸、O、SO、SO₂ 或 S, 优选化学键或 NR⁵, 特别优选化学键；

[0196] Q¹至 Q⁸互相独立地表示 CR⁹或 N, 优选互相独立地表示 CR⁹, 其中经由基团 Q¹、Q²、

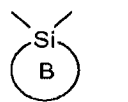
Q³或 Q⁴和经由基团 Q⁵、Q⁶、Q⁷或 Q⁸分别与基团  和  的 Si 原子结合, 并且这些基团

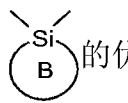
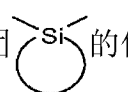
Q¹、Q²、Q³或 Q⁴和 Q⁵、Q⁶、Q⁷或 Q⁸都表示 C；

[0197] R⁵、R⁶互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基, 优选芳基或烷基, 特别优选苯基；

[0198] R⁷、R⁸互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基, 优选烷基或芳基；

[0199] R⁹表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团, 优选氢、烷基、杂芳基或具有给体作用或受体作用的基团。

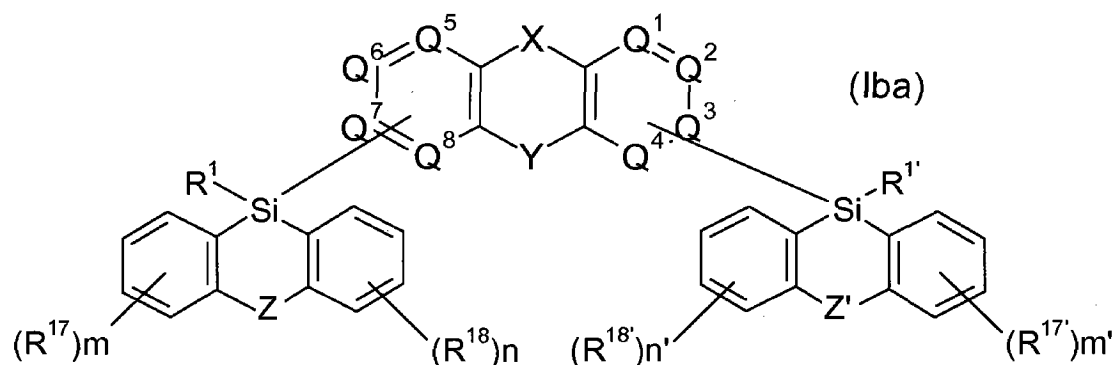
[0200] 与基团  的 Si 原子的结合特别优选经由表示 C 的基团 Q⁷来进行, 与基团  的 Si 原子结合特别优选经由表示 C 的基团 Q³来进行。其余的基团 Q¹、Q²、Q⁴、Q⁵、Q⁶和 Q⁸在最特别优选的实施方式中表示氢。

[0201] 通式 (Ib) 的基团  和  的优选实施方式对应基团  的优选实施方式。

[0202] 式 (Ib) 中残基 R¹和 R^{1'}的优选实施方式对应式 (I) 中残基 R¹的优选实施方式。

[0203] 最特别优选的式 (Ib) 的化合物具有下面的通式 (Iba)：

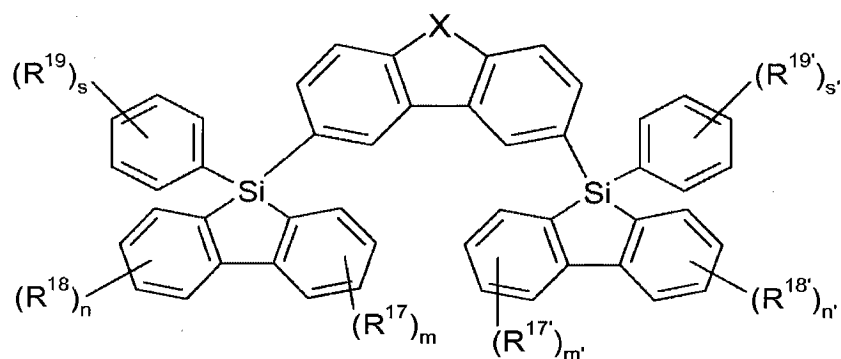
[0204]



[0205] 式 (Iba) 中的基团具有涉及式 (I) 的化合物时关于残基和基团 X、Y、Q¹至 Q⁸、Z、R¹、R^{1'}、R¹⁷、R¹⁸、n 和 m 的优选意义,如前所述,基团 Q¹、Q²、Q³或 Q⁴和 Q⁵、Q⁶、Q⁷或 Q⁸中的一个表示 C 并且与各个含 Si 的环的 Si 原子结合。式 (Iba) 中的残基和基团 Z'、R¹⁷、R¹⁸、m'、n' 互相独立地具有对基团 Z、R¹⁷、R¹⁸、m 和 n 所述的含义。

[0206] 最特别优选的式 (Ibaa) 的化合物如下所述:

[0207]



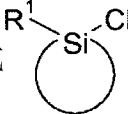
[0208] 基团 X、R¹⁷、R¹⁸、R^{17'}、R^{18'}、n、m、n' 和 m' 具有前面所述的含义。

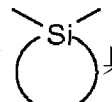
[0209] 式 (I) 的化合物的制备依据专业人员公知的方法来进行,例如通过

[0210] (i) 化合物的金属转移

[0211] A-Hal

[0212] A 具有前面所述的意义并且 Hal 表示卤素,优选 Br 或 I,根据专业人员公知的方法,例如利用 Mg、正丁基 Li、仲丁基 Li 或叔丁基 Li,和

[0213] (ii) 随后转金属的化合物与式  的氯代噻咯化合物反应

[0214] R¹和  具有前面所述的意义。

[0215] 用于转金属和其它反应的适合的方法条件是专业人员公知的,例如在 J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9021-9029, 9023 页和 Chem. Lett. 2007, 36, 1138 中涉及噻咯的制备时描述的。

[0216] 适合的卤代化合物 A-Hal 可以根据专业人员公知的方法来制备。对 N-苯基咪唑适合的方法例如在 M. Park, J. R. Bück, C. J. Rizzo, Tetrahedron, 1998, 54, 12707-12714 中有所描述,对二苯并噻吩适合的方法例如在 W. Yang 等人, J. Mater. Chem. 2003, 13, 1351 和

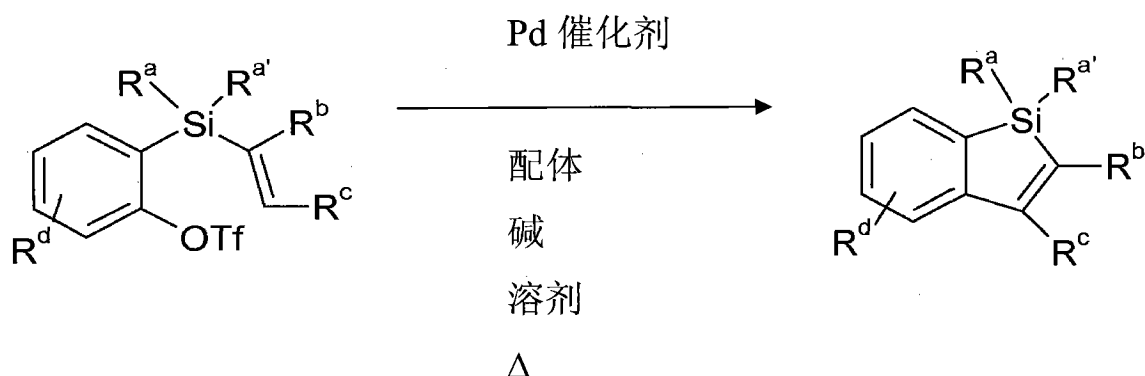
Meille 等人, J. Catal. 1997, 170, 29 中有所描述。可以类似地进行 2,8- 二溴二苯并呋喃的合成。4- 溴二苯并呋喃的合成在 DJ. Cram 等人, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 3286 中有所描述。3- 溴二苯并呋喃的合成在 Cullinane, Padfield, J. Chem. Soc. 1935, 1131 中有所描述。2- 溴二苯并呋喃的合成在 J. Org. Chem. 1997, 62, 1348 中有所描述。另外, 一些溴代化合物 A-Hal 是可商业上获得的, 例如 X(在基团 A 中) = NH(CAS 6825-20-3)、NPh(CAS 57103-20-5) 和 S(CAS 31574-87-5) 的化合物。

[0217] 适合的氯代噻咯化合物的合成同样根据专业人员公知的方法或与其类似的方法来进行。例如 5- 氯 -5- 苯基二苯并噻咯和 5,5- 二氯二苯并噻咯的合成在 J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1883 中有所描述, 且 5,5- 二氯二苯并噻咯另外在 Chem. Lett., 2007, 36, 1138 和 J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 49 中有所描述。

[0218] 经取代的噻咯的合成主要由 Murakami 在 Org. Lett. 2007, 9, 133 和 Org. Lett. 2007, 9, 93 中描述, 适合的前体的合成是专业人员公知的。

[0219] 此外, 可以例如根据下面的方法制备适合的经取代的噻咯:

[0220]



[0221] 其中:

[0222] R^a 、 $R^{a'}$ 互相独立地表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基, 优选烷基或芳基;

[0223] R^b 、 R^c 互相独立地表示氢、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用和受体作用的基团, 或者 R^a 和 $R^{a'}$ 与含 Si 的环上与其连接的两个碳原子共同构成具有 5 或 6 个环原子的环状基团, 它可以具有一个、两个或者三个双键并且可以包含一个或两个选自 N、SO、SO₂ 或 S, 优选 N 的杂原子, 且可以是未取代的或者是被一个或更多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体作用或受体作用的基团的取代基所取代, 所述具有 5 或 6 个环原子的环状残基可以另外与一个或更多个其它具有 5 或 6 个环原子的环状基团稠合;

[0224] R^d 表示烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或具有给体作用和受体作用的基团, 优选烷基、杂芳基或具有给体作用和受体作用的基团。

[0225] 适合的 Pd- 催化剂、碱、溶剂和配体例如膦配体, 以及适合的反应条件都是专业人员公知的。

[0226] 根据本发明使用的式 (I) 的噻咯化合物和 / 或根据本发明的式 (Ib) 的噻咯化合物, 根据本发明用在有机电子应用中, 选自电路元件如有机晶体管, 例如有机 FET 和有机 TFT, 有机太阳能电池和有机发光二极管, 其中所述式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的化合物在 OLED 中用作基体材料和 / 或空穴- / 激子阻挡材料。在一个优选的实施方式中, 本申请涉及式 (I)

和 / 或式 (Ib) 的化合物作为 OLED 中基体材料和 / 或空穴 - / 激子阻挡材料的用途。所述有机电子应用的适合的结构是专业人员公知的。

[0227] 有机晶体管一般来说包含由具有空穴传输能力和 / 或电子传输能力的有机层构成的半导体层 ; 由导电层构成的栅电极 ; 和施加在半导体层和导电层之间的绝缘层。在这种布置上施加源极和漏极, 以便制造晶体管元件。此外在有机晶体管中还可以存在其它专业人员公知的层。式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的噻咯化合物可以存在于有机晶体管的任意层中。

[0228] 有机太阳能电池 (光电转换元件) 一般包含位于两个平行布置的板状电极之间的有机层。所述有机层可以构造在梳状电极上。对有机层的地点没有特殊限制且对电极的材料没有特殊限制。然而, 使用板状平行布置的电极时, 至少一个电极优选由透明电极, 例如 ITO- 电极或氟掺杂的氧化锡电极构成。所述有机层由两个亚层构成, 也就是说具有 p 型半导体特性或空穴传输能力的层, 和具有 n 型半导体特性或电子传输能力的层构成的层。此外, 在有机太阳能电池中可以存在其它专业人员公知的层。式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的噻咯化合物可以存在于有机太阳能电池的任意层中。

[0229] 式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的噻咯化合物优选用作有机发光二极管 (OLED) 中基体材料和 / 或空穴 - / 激子阻挡材料。OLED 的适合的层序列是专业人员公知的并将在下面描述。

[0230] 在另一实施方式中, 本发明涉及有机发光二极管, 使用式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的噻咯化合物作为基体材料, 优选在 OLED 的发光层中。

[0231] 在另一实施方式中, 本发明涉及有机发光二极管, 使用式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的噻咯化合物作为空穴 - / 激子阻挡材料, 优选在空穴的阻挡层中。

[0232] 式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的化合物同样既可以存在于发光层 (作为基体) 中也可以存在于空穴的阻挡层中。

[0233] 另外, OLED 的其它层 (除了发光层和 / 或空穴的阻挡层之外) 可以包含一种或更多种式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的化合物。

[0234] 本发明的另一主题因此是式 (I) 的噻咯化合物和 / 或式 (Ib) 的噻咯化合物作为有机发光二极管中的基体材料和 / 或空穴 - / 激子阻挡材料的用途。有机发光二极管中的式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的噻咯化合物优选在发光层和 / 或空穴 / 激子阻挡层中使用。

[0235] 本发明的另一主题是包含阳极 (An) 和阴极 (Ka), 和布置在阳极 (An) 和阴极 (Ka) 之间的发光层 E 以及任选地至少一个用于空穴 / 激子的阻挡层的有机发光二极管, 所述有机发光二极管包含至少一种式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的化合物, 只要有的话则存在于发光层和 / 或至少存在于空穴 / 激子的阻挡层中。

[0236] 根据本发明的 OLED 的结构

[0237] 根据本发明的有机发光二极管 (OLED) 具有下列结构 : 阳极 (An) 和阴极 (Ka), 和布置在阳极 (An) 和阴极 (Ka) 之间的发光层 E 以及任选地至少一个空穴 / 激子的阻挡层。

[0238] 在优选的实施方式中, 根据本发明的 OLED 可以例如由下列层构成 :

[0239] 1. 阳极

[0240] 2. 空穴传输层

[0241] 3. 发光层

[0242] 4. 空穴 - / 激子的阻挡层

[0243] 5. 电子传输层

[0244] 6. 阴极

[0245] 前面所述的结构也可以有专业人员公知的各种层序列。例如可能的是, OLED 不具有所有所述的层, 例如具有层 (1) (阳极)、(3) (发光层) 和 (6) (阴极) 的 OLED 同样适合, 层 (2) (空穴导体层) 和 (4) (空穴 / 激子的阻挡层) 和 (5) (电子导体层) 的功能可以通过邻接的层来承担。具有层 (1)、(2)、(3) 和 (6) 或层 (1)、(3)、(4)、(5) 和 (6) 的 OLED 同样适合。另外, OLED 具有在阳极 (1) 和空穴导体层 (2) 之间的电子 / 激子的阻挡层。

[0246] 另外可能的是, 将电子 - / 激子阻挡、空穴 - / 激子阻挡、空穴注入、空穴传输、电子注入、电子传输的前述功能中的多个联合起来, 由例如这些层中存在的单个材料来承担。例如空穴导体层中使用的材料可以在一个实施方式中同时阻挡激子和 / 或电子。

[0247] 另外, OLED 的前面所述层中的各层可以再由两个或更多个层来构造。例如, 空穴导体层可以从电极向其注入空穴的层, 和将空穴从注入空穴的层传输到发光层的层来构造。电子传输层同样可以由多个层组成, 例如在其中通过电极注入电子的层, 和从电子注入层获得电子并传输到发光层的层。这些层分别根据例如能级、耐温和载流子迁移性以及所述层与有机层或金属电极的能量差这些因素来选择。专业人员可以这样选择 OLED 的结构, 使得它与根据本发明作为发射体衬底使用的有机化合物最佳匹配。

[0248] 为了获得特别有效的 OLED, 例如空穴导体层的 HOMO (最高占据分子轨道) 应与阳极的工作功能相对应, 电子导体层的 LUMO (最低未占分子轨道) 应与阴极的工作功能相对应, 只要在根据本发明的 OLED 中存在前述层。

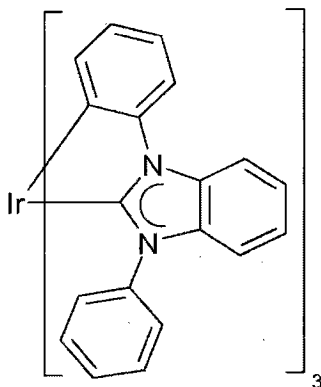
[0249] 阳极 (1) 是提供正的载流子的电极。它可以由包含金属、各种金属的混合物、金属合金、金属氧化物或各种金属氧化物的混合物的材料构造。作为选择, 阴极可以是导电的聚合物。适合的金属包括元素周期表中第一副族、第四主族、第五主族和第六主族的金属以及第八主族的过渡金属。如果阳极应是透光的, 则一般使用元素周期表 (旧的 IUPA 版本) 第二副族、第三副族和第四副族的混合的金属氧化物, 例如氧化铟锡 (ITO)。同样可能的是, 阳极 (1) 包含有机材料, 例如聚苯胺, 例如在 Nature, 357 卷, 477 至 479 页 (1992 年 6 月 11 日) 中描述的。至少阴极或阳极应至少部分是透明的, 以便可以耦合形成的光。优选使用 ITO 作为阳极 (1) 的材料。

[0250] 根据本发明的 OLED 的层 (2) 适合的空穴导体材料是例如 Chemical Technologie 的 Kirk-Othmer 百科全书, 1996 的第 4 版, 18 卷, 837 至 860 页公开的。空穴传输的分子和聚合物都可以用作空穴传输材料。常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] 二苯基 (α -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺 (TPD)、1,1'-双[(di-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) 二苯基]-4,4'-二胺 (ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-亚苯基二胺 (PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯 (TPS)、对(二乙基氨基)-苯甲醛二苯基胺 (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] 吡啶啉 (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'-二苯基)-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(B-NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺双茱(螺-TPD)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺双茱(螺-NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基茱(DMFL-TPD)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基茱(DPFL-TPD)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基茱(DPFL-NPB)、2,2',7,7'-四(N,N-二苯基氨基)-9,9'-螺双茱(螺-TAD)、9,9-双[4-N,N-双-二苯基-4-基-氨基)苯基]-9H-茱(BPAPF)、9,9-双[4-(N,N-双-萘-2-基-氨基)苯基]-9H-茱(NPAPF)、9,9-双[4-(N,N-双-萘-2-基-N,N'-双-苯基-氨基)苯基]-9H-茱(NPBAPF)、2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)-氨基]-9,9'-螺双茱(螺-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-二茱-2-基)-氨基]-9,9-螺双茱(螺-5)、2,2'-双[N,N-双(二苯基-4-基)氨基]-9,9-螺双茱(2,2'-螺-DBP)、2,2'-双(N,N-二-苯基-氨基)-9,9-螺双茱(螺-BPA)、2,2',7,7'-四(N,N-二-甲基苯基)氨基-螺-二茱(螺-TTB)、N,N,N',N'-四-萘-2-基-联苯胺(TNB)、卟啉化合物和酞菁如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物选自:聚乙烯吡啶、(苯甲基)聚硅烷和聚苯胺。同样可能的是,通过在聚合物中掺杂空穴传输分子如聚苯乙烯和聚碳酸酯获得空穴传输聚合物。实例是聚苯乙烯磺酸酯掺杂的聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)(PEDOT:PSS)。适合的空穴传输分子是前面所述的分子。

[0251] 在一个实施方式中,另外可以使用碳烯络合物作为空穴导体材料,其中至少一种空穴导体材料的能带隙一般来说大于所用的发射体材料的能带隙。能带隙在本申请意义上应理解为三线态能量。适合的碳烯络合物是例如WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981 和 WO 2008/000727 中描述的碳烯络合物。适合的碳烯络合物的实例是例如在WO2005/019373 中公开的具有下式的 Ir(dpbic)₃:

[0252]



[0253] 发光层(3)包含至少一种发射体材料。在此基本上指的是荧光或磷光发射体,适合的发射体材料是专业人员公知的。至少一种发射体材料时优选是磷光发射体。优选使用的磷光发射体-化合物基于金属络合物,特别是金属Ru、Rh、Ir、Pd和Pt的络合物,主要是Ir的络合物。式(I)或(Ib)的化合物除了用在空穴/激子阻挡层中之外,可以用作发光层中的基体。

[0254] 适合应用在根据本发明的OLED中的金属络合物是例如在下列文献中描述的那些:WO 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、WO 02/02714 A2、WO 00/70655 A2、WO 01/41512 A1、WO 02/15645 A1、WO 2005/019373 A2、WO 2005/1 13704 A2、WO 2006/1 15301 A1、WO 2006/067074 A1、WO 2006/056418、WO 2006121811 A1、WO 20070951 18 A2、WO 2007/1 15970、WO 2007/1 15981 和 WO 2008/000727。

[0255] 其它适合的金属络合物是可以在商业上获得的金属络合物：三(2-苯基吡啶)铱(III)、三(2-(4-甲基苯基)吡啶-N, C^{2'})铱(III)、三(1-苯基异喹啉)铱(III)、双(2-2'-苯并-噻吩基)吡啶-N, C^{3'}) (乙酰丙酮)铱(III)、双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'})吡啶甲酸铱(III)、双(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、双(二苯并[f,h]chinoxalin)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-甲基二苯并[f,h]chinoxalin)-(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)。

[0256] 另外,下面这些可以在商业上获得的材料也是适合的:三(二苯甲酰丙酮酸)-单(菲咯啉)-铈(III)、三(二苯甲酰甲烷)-单(菲咯啉)铈(III)、三(二苯甲酰甲烷)-单(5-氨基菲咯啉)铈(III)、三(二-2-萘酰甲烷)-单(菲咯啉)-铈(III)、三(4-溴代苯甲酰甲烷)-单(菲咯啉)-铈(III)、三(二-二苯基-甲烷)-单(菲咯啉)-铈(III)、三(二苯甲酰甲烷)-单(4,7-二苯基-菲咯啉)-铈(III)、三(二苯甲酰甲烷)-单(4,7-二-甲基菲咯啉)-铈(III)、三(二苯甲酰甲烷)-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)。

[0257] 适合的三线态发射体例如是碳烯络合物。在本发明的实施方式中,在发光层中作为基体材料的式(I)和/或(Ib)的化合物与碳烯络合物共同用作三线态发射体。适合的碳烯络合物是专业人员公知的并且例如在WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981 和 WO 2008/000727 中有所描述。

[0258] 发光层可以除了发射体材料之外包含其它组分。例如在发光层中可以存在发荧光的色素,从而改变发射体材料的发射颜色。另外,在优选的实施方式中,可以使用基体材料。所述基体材料可以是聚合物,例如聚(N-乙烯基咔唑)或聚硅烷。然而,基体材料同样可以是小分子,例如4,4'-N,N'-二咔唑二苯基(CDP = CBP)或四元的芳香胺例如TCTA。在本发明优选的实施方式中使用至少一种式(I)和/或(Ib)的化合物作为基体材料。

[0259] 在优选的实施方式中,发光层由2至20重量%,优选5至17重量%的至少一种前述发射体材料和80至98重量%,优选83至95重量%的至少一种前述基体材料(在实施方式中至少一种式(I)和/或(Ib)的化合物)构成,发射体材料和基体材料的总和为100重量%。

[0260] 在另一实施方式中,式(I)和/或(Ib)的化合物作为空穴/激子阻挡材料与作为三线态发射体的碳烯络合物一起使用。式(I)和/或(Ib)的化合物如前所述还可以既作为基体材料也作为空穴/激子阻挡材料与作为三线态发射体的碳烯络合物一起使用。

[0261] 与作为OLED中基体材料和/或空穴/激子阻挡材料的式(I)和/或(Ib)的化合物一起使用的适合的金属络合物因此例如是碳烯-络合物,如在WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981 和 WO 2008/000727 中描述的。所述WO申请的公开内容在此引用并且所述公开内容应作为参考并入本申请的

内容。

[0262] 如果空穴 / 激子的阻挡层 (4) 不包含式 (I) 和 / 或 (Ib) 的噻咯化合物, 在存在空穴阻挡层的情况下, OLED 包含在 OLED 中常用的空穴阻挡材料如 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 (浴铜灵, (BCP))、双-(2- 甲基 -8- 噻吩)-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- 苯基咪唑)- 苯) (TPBI), 其中 TPBI 还适合用作电子导电材料。在另一实施方式中, 如在 W02006/100298 中公开的, 化合物可以包含经由含羰基基团的基团结合的芳香族或杂芳族环, 二甲硅烷基化合物, 选自二甲硅烷基咪唑、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- 二氧化物例如在案卷号为 PCT/EP2008/058207 和 PCT/EP2008/058106 的未公开的 PCT 申请中所述的那些以及在 W02008/034758 中公开的二甲硅烷基化合物, 作为空穴 / 激子的阻挡层 (4) 或作为发光层 (3) 的基体材料。

[0263] 在优选的实施方式中, 本发明涉及根据本发明的 OLED, 它包含层: (1) 阳极、(2) 空穴导体层、(3) 发光层、(4) 空穴 / 激子的阻挡层、(5) 电子导体层和 (6) 阴极, 以及任选地其它层, 空穴 / 激子的阻挡层或发光层包含至少一个式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的化合物。

[0264] 在另一优选的实施方式中, 本发明涉及根据本发明的 OLED, 它包含层: (1) 阳极、(2) 空穴导体层、(3) 发光层、(4) 空穴 / 激子的阻挡层、(5) 电子导体层和 (6) 阴极, 以及任选地其它层, 发光层 (3) 包含至少一个式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的化合物且空穴 / 激子的阻挡层包含至少一个式 (I) 和 / 或式 (Ib) 的化合物。

[0265] 根据本发明的 OLED 的层 (5) 的适合电子导体材料包括用羟基喹啉类 (oxinoiden) 化合物螯合的金属如: 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 (Alq₃)、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) 和含氮化合物如 2-(4- 二苯基基)-5-(4- 叔丁基苯基)-1,3,4- 噁二唑 (PBD) 和 3-(4- 二苯基基)-4- 苯基 -5-(4- 叔丁基苯基)-1,2,4- 三唑 (TAZ)、8- 羟基喹啉 - 锂 (Li_q)、4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉 (BPhen)、双-(2- 甲基 -8- 羟基喹啉)-4-(苯基酚) 铝 (BAIq)、1,3- 双 [2-(2,2' - 二吡啶 -6- 基)-1,3,4- 噁二唑 -5- 基] 苯 (Bpy-OXD)、6,6' - 双 [5-(二苯基 -4- 基)-1,3,4- 噁二唑 -2- 基]-2,2' - 二吡啶基 (BP-OXD-Bpy)、4-(蔡 -1- 基)-3,5- 二苯基 -4H-1,2,4- 三唑 (NTAZ)、2,9- 双 (蔡 -2- 基)-4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉 (NBphen)、2,7- 双 [2-(2,2' - 二吡啶 -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-(蔡 -2- 基) 苯基)-1H- 咪唑 [4,5-f][1,10] 菲咯啉 (2-NPIP)、2- 苯基 -9,10- 二 (蔡 -2- 基)- 蒽 (PADN)、2-(蔡 -2- 基)-4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉 (HNBphen)。层 (5) 在此不仅可以使得电子传输更容易还可以作为缓冲层或作为制动层, 避免激子在 OLED 的层界面上猝灭 (Quench)。层 (5) 优选改善电子的移动性和减少激子的猝灭。在优选的实施方式中使用 TPBI 作为电子导体材料。

[0266] 前面作为空穴导体材料和电子导体材料所述的材料可以满足更多功能。如果具有低的 HOMO, 例如一些电子导电材料通式可以是空穴阻挡材料。它们可以用在空穴 / 激子阻挡层 (4) 中。然而它们同样可以承担层 (5) 的空穴 / 激子阻挡功能, 从而可以省略层 (4)。

[0267] 电荷传输层还可以是电子掺杂的,以便改善所用材料的传输特性,一方面较大规模地形成层厚度(避免针孔/短路)和另一方面将器件的工作电压降至最低。例如可以用电子受体掺杂空穴导体材料,例如可以用四氟-四氰二甲基对苯醌(F4-TCNQ)或用 MoO_3 或 WO_3 掺杂酞菁或芳基胺如TPD或TDTA。电子导体材料可以例如用碱金属来掺杂,例如用锂掺杂 Alq_3 。此外可以用盐如 Cs_2CO_3 掺杂电子导体。电子掺杂是专业人员公知的并且例如在W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003(p型掺杂的有机层); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo. Appl. Phys. Lett, Vol. 82, No. 25, 23 June 2003和Pfeiffer等人,Organic Electronics 2003, 4, 89-103中公开。例如空穴导体层除了碳烯络合物,例如 $\text{Ir}(\text{dpic})_3$ 外还可以用 MoO_3 或 WO_3 掺杂。

[0268] 阴极(6)是起到引导电子或负的载流子作用的电极。阴极的适合材料选自元素周期表中第一主族的碱金属,例如Li、Cs;第二主族的碱土金属,例如钙、钡或镁;第二副族的金属(旧的IUPAC版本),包括镧系和锕系元素,例如钐。另外还可以使用金属如铝或钐,以及所有所述金属的组合。另外可以在有机层和阴极之间施加含锂的有机金属化合物或LiF,以便降低工作电压。

[0269] 根据本发明的OLED可以额外包含专业人员公知的其它层。例如可以在层(2)和发光层(3)之间施加使得正电荷传输更容易的层和/或使得层的能带隙互相匹配的层。作为选择,所述其它层可以作为保护层。类似的方式,在发光层(3)和层(4)之间可以存在额外的层,使得负电荷传输更容易和/或使得层之间的能带隙互相匹配。作为选择,所述层可以作为保护层。

[0270] 在优选的实施方式中,根据本发明的OLED在层(1)至(6)之外还包含至少一个下面所述的其它层:

[0271] - 阳极(1)和空穴传输层(2)之间的空穴注入层;

[0272] - 空穴传输层(2)和发光层(3)之间的电子阻挡层;

[0273] - 电子传输层(5)和阴极(6)之间的电子注入层。

[0274] 空穴注入层的材料可以选自: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)、氧钛酞菁、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰-二甲基对苯醌(F4-TCNQ)、吡嗪[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-螺双苄(MeO-螺-TPD)、2,2'-双[N,N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺双苄(2,2'-MeO-螺-TPD)、N,N'-二-苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二-甲基苯基-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'-二苯基苯-1,4-二胺(β -NPP)。

[0275] 作为电子注入层的材料例如可以选择LiF、 Cs_2CO_3 或 Li_3PO_4 。

[0276] 专业人员公知的是,必须怎样选择适合的材料(例如基于电化学检验)。适合用于各个层的材料是专业人员公知的和例如在WO 00/70655中公开的。

[0277] 另外可能的是,一些在根据本发明的OLED中使用的层是经过表面处理的,从而提高载流子传输的效率。每个所述层的材料的选择优选由得到具有高效率和使用期限的OLED

来确定。

[0278] 根据本发明的 OLED 的制造可以根据专业人员公知的方法来进行。根据本发明的 OLED 一般通过在适合的衬底上一个接一个蒸汽沉积各个层来制造。适合的衬底例如是玻璃、无机半导体或聚合物膜。为了进行蒸汽沉积可以使用常规技术如热蒸发、化学蒸汽沉积 (CVD)、物理蒸汽沉积 (PVD) 等。在作为选择的方法中, OLED 的有机层可以由在适当溶剂中的溶液或分散体来施加, 应用专业人员公知的涂布技术。

[0279] 各种层一般来说具有下面的厚度: 阳极 (1) 50 至 500nm, 优选 100 至 200nm; 空穴导电层 (2) 5 至 100nm, 优选 20 至 80nm; 发光层 (3) 1 至 100nm, 优选 10 至 80nm, 空穴 / 激子的阻挡层 (4) 2 至 100nm, 优选 5 至 50nm; 电子导电层 (5) 5 至 100nm, 优选 20 至 80nm; 阴极 (6) 20 至 1000nm, 优选 30 至 500nm。在根据本发明的 OLED 中空穴和电子的重组区针对阴极的相对位置和 OLED 的发射光谱主要可以受到每个层的相对厚度的影响。这意味着, 电子传输层的厚度应优选这样选择, 使得重组区的位置与二极管的光学谐振特性和发射体的发射波长调谐一致。OLED 中单个层的层厚度比例取决于所用的材料。任选地使用的额外的层的层厚度是专业人员公知的。电子导电层和 / 或空穴导电层被电掺杂时, 它们可能具有比所给定的层厚度更大的厚度。

[0280] 通过使用式 (I) 和 / 或 (Ib) 的噻咯化合物作为发光层和 / 或空穴 / 激子的阻挡层, 可以获得具有高效率和使用期限的 OLED。OLED 的效率另外可以通过最佳化 OLED 的其它层来改善。例如可以使用高效阴极如 Ca 或 Ba, 任选地与由 LiF 构成的中间层组合。引起操作电压降低或量子效率升高的成型的衬底和新型空穴传输材料同样可以用在根据本发明的 OLED 中。另外, OLED 中可以存在额外的层, 用于调节各种层的能量水平和实现电致发光。

[0281] OLED 可以另外包含至少一个第二发光层。OLED 的总发射可以由至少两个发光层的发射一起组成并且还可以包括白光。

[0282] 本发明的另一主题是包含至少一种式 (I) 和 / 或 (Ib) 的噻咯化合物和至少一种发射体材料的发光层。优选的式 (I) 和 / 或 (Ib) 的噻咯化合物以及适合的和优选的发射体材料, 与发射体材料和式 (I) 和 / 或 (Ib) 的化合物的优选量如前所述。

[0283] 本发明的另一主题是包含根据本发明的发光层的 OLED。

[0284] OLED 可以用于所有使用电致发光的装置中。适合的装置优选选自固定式和移动式显示屏和照明单元。固定式显示屏例如是计算机显示屏、电视显示屏、打印机中显示屏、厨房设备显示屏以及广告牌显示屏、照明设备显示屏、提示板显示屏, 移动式显示屏例如手机、笔记本电脑、数码照相机、汽车上的显示屏, 以及公共汽车和火车上的目的地显示器。

[0285] 另外, 式 (I) 和 / 或 (Ib) 的噻咯化合物可以用在具有相反结构的 OLED 中。根据本发明使用的式 (I) 和 / 或 (Ib) 的化合物优选在这种相反的 OLED 中仍作为空穴 - / 激子阻挡材料使用。反型 OLED 的构造和其中常用的材料对专业人员是公知的。

[0286] 另外, 本发明涉及选自固定式显示屏的装置, 例如计算机显示屏、电视显示屏、打印机中显示屏、厨房设备显示屏以及广告牌显示屏、照明设备显示屏、提示板显示屏, 移动式显示屏例如手机、笔记本电脑、数码照相机、汽车上的显示屏, 以及公共汽车和火车上的目的地显示器, 和包含至少一种根据本发明的有机发光二极管或至少一种根据本发明的发光层的照明单元。

附图说明

[0287] 下面的实施例和附图进一步说明了本发明。

[0288] 图 1 示出二极管实施例 3 的 OLED 的 a) 电流电压曲线和 b) 电流效率曲线。

[0289] 图 2 示出二极管实施例 4 的 OLED 的 a) 电流电压曲线和 b) 电流效率曲线。

[0290] 图 3 示出二极管实施例 5 的 OLED 的 a) 电流电压曲线和 b) 电流效率曲线。

[0291] 图 4 示出二极管实施例 6 的 OLED 的 a) 电流电压曲线和 b) 电流效率曲线。

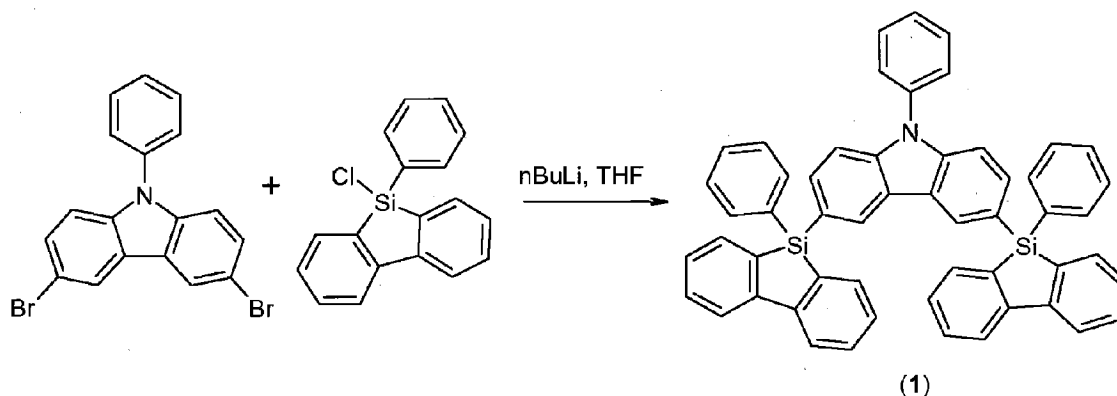
具体实施方式

[0292] 实施例

[0293] A 合成实施例：

[0294] 实施例 1：式 (1) 的噻咯的制备

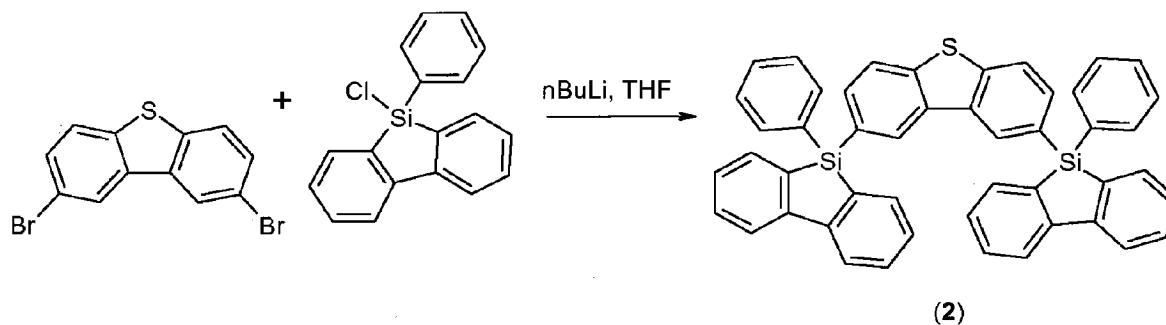
[0295]



[0296] 将 9-苯基-3,6-二溴-9H-咔唑 (四面体, 1998, 54, 12707-12714) (2.1g, 5.1mmol) 在干燥的 THF (100mL) 中的溶液在 -78°C 在氩气中缓慢地与正丁基锂 (1.6M 在己烷中, 8.0mL, 12.8mmol) 混合, 并在 -78°C 下搅拌 1 小时。在 -78°C 下添加 5-氯-5-苯基二苯并噻咯 (J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1883) (4.61g, 15.4mmol) 在干燥的 THF (25mL) 中的溶液之后, 该混合物在室温下搅拌过夜以加热至室温。用饱和的氯化铵溶液水解过量的丁基锂。过滤沉淀出的产物并用 CH_2Cl_2 彻底清洗。用 H_2O 清洗合并的 CH_2Cl_2 滤液, 用 Na_2SO_4 干燥并且浓缩。在乙醇中浸煮残留物, 过滤和干燥。产率 (1): 60%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): $\delta = 7.32$ (m, 8H), $7.42-7.52$ (m, 13H), 7.63 (d, 2H), 7.68 (d, 4H), 7.82 (d, 4H), 7.90 (d, 4H), 8.38 (s, 2H)。

[0297] 实施例 2：式 (2) 的噻咯的制备

[0298]

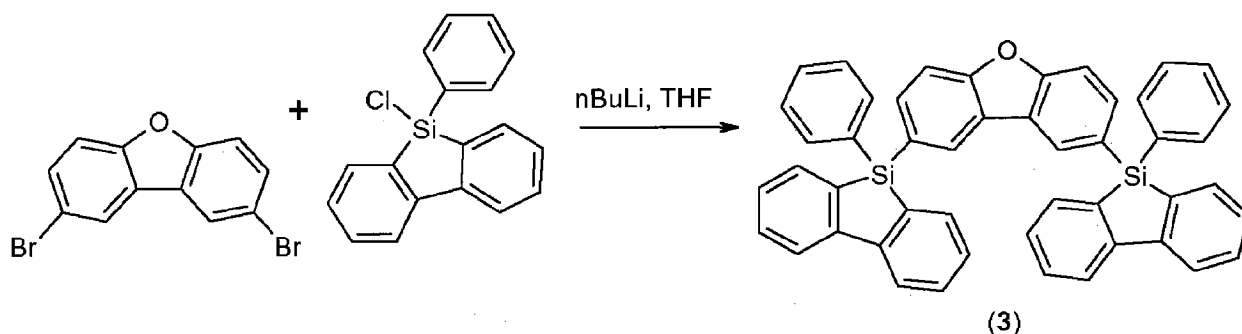


[0299] 将 2,8-二溴二苯并噻吩 (J. Catal. 1997, 170, 29) (1.8g, 5.3mmol) 在干燥

的 THF (25mL) 中的溶液在 -78°C 在氩气中缓慢地与正丁基锂 (1.6M 在己烷中, 8.4mL, 13.4mmol) 混合, 并在 -78°C 下搅拌 1 小时。在 -78°C 下添加 5-氯-5-苯基二苯并噻咯 (J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1883) (4.82g, 16.1mmol) 在干燥的 THF (20mL) 中的溶液之后, 该混合物在室温下搅拌过夜以加热至室温。将 MeOH 和 H_2O 掺入混合物中并用 CH_2Cl_2 萃取。用 H_2O 清洗合并的有机相, 用 Na_2SO_4 干燥并且浓缩。在乙醇中浸煮残留物, 过滤和干燥。快速柱色谱 (SiO_2 , 环己烷至环己烷/ CH_2Cl_2 的梯度 4 : 1)。产率 (2) : 60%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) : $\delta = 7.24(\text{m}, 8\text{H}), 7.43(\text{t}, 2\text{H}), 7.51(\text{dd}, 4\text{H}), 7.67(\text{m}, 6\text{H}), 7.81(\text{m}, 6\text{H}), 7.92(\text{d}, 4\text{H}), 8.31(\text{s}, 2\text{H})$ 。

[0300] 实施例 3 : 式 (3) 的噻咯的制备

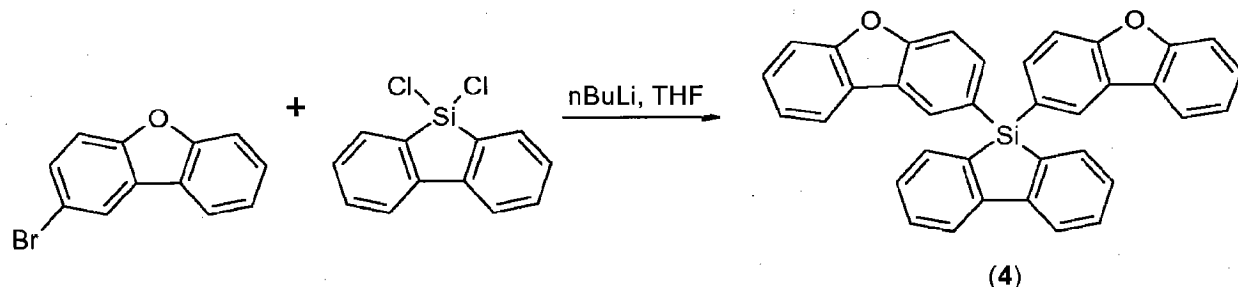
[0301]



[0302] 将 2,8-二溴二苯并噻吩 (类似 J. Catal. 1997, 170, 29) (8.73g, 26.8mmol) 在干燥的 THF (500mL) 中的溶液在 -78°C 在氩气中缓慢地与正丁基锂 (1.6M 在己烷中, 41.8mL, 66.9mmol) 混合, 并在 -78°C 下搅拌 1 小时。在 -78°C 下添加 5-氯-5-苯基二苯并噻咯 (J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1883) (23.7g, 80.3mmol) 在干燥的 THF (80mL) 中的溶液之后, 该混合物在室温下搅拌过夜以加热至室温。将 MeOH 和 H_2O 掺入混合物中并用 CH_2Cl_2 萃取。用 H_2O 清洗合并的有机相, 用 Na_2SO_4 干燥并且浓缩。快速柱色谱 (SiO_2 , 环己烷至环己烷/ CH_2Cl_2 的梯度 4 : 1)。产率 (3) : 43%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) : $\delta = 7.33(\text{m}, 8\text{H}), 7.42(\text{t}, 2\text{H}), 7.50(\text{dd}, 4\text{H}), 7.55(\text{d}, 2\text{H}), 7.64(\text{d}, 2\text{H}), 7.72(\text{d}, 4\text{H}), 7.81(\text{d}, 4\text{H}), 7.93(\text{d}, 4\text{H}), 8.22(\text{s}, 2\text{H})$ 。

[0303] 实施例 4 : 式 (4) 的噻咯的制备

[0304]

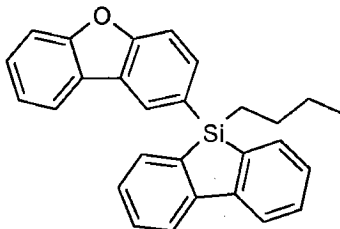


[0305] 将 2-溴二苯并呋喃 (J. Org. Chem. 1997, 62, 1348) (1.97g, 7.96mmol) 在干燥的 THF (70mL) 中的溶液在 -78°C 在氩气中缓慢地与正丁基锂 (1.6M 在己烷中, 5.7mL, 9.2mmol) 混合, 并在 -78°C 下搅拌 1 小时。在 -78°C 下添加 5,5'-二氯二苯并噻咯 (Chem. Lett. 2007, 36, 1138) (1.0g, 4.0mmol) 在干燥的 THF (10mL) 中的溶液之后, 该混合物在室温下搅拌过夜以加热至室温。将饱和的 NH_4Cl 溶液掺入混合物中并用 CH_2Cl_2 萃取。用 H_2O 清洗合并的有

机相,用 Na_2SO_4 干燥并且浓缩。快速柱色谱 (SiO_2 , 环己烷至环己烷/ CH_2Cl_2 的梯度 4 : 1)。产率 (4) : 48 %。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) : $\delta = 7.32$ (dd, 2H), 7.38 (dd, 2H), 7.44 (dd, 2H), 7.54 (m, 4H), 7.59 (d, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.91 (d, 4H), 7.96 (d, 2H), 8.30 (s, 2H)。

[0306] 分离出副组分 :

[0307]



[0308] 产率 : 5.9 %。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) : $\delta = 0.82$ (t, 3H), 1.38 (m, 6H), 7.32 (m, 3H), 7.45 (m, 3H), 7.56 (dd, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.72 (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 7.94 (d, 1H), 8.19 (s, 1H)。

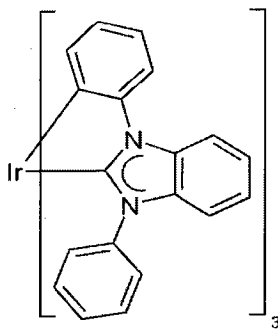
[0309] B 二极管实施例 :

[0310] 实施例 1 : 具有化合物 (1) (合成实施例 1) 或化合物 (2) (合成实施例 2) 作为基体材料的 OLED 的制造

[0311] 首先用 LCD 产品的商业洗涤剂 (Deconex[®] 20NS 和中和剂 250ORGAN-ACID[®]), 随后在丙酮 / 异丙醇混合物中用超声波浴清洗作为阳极使用的 ITO- 衬底。为了清除可能的有机残留物, 将所述衬底在臭氧炉中暴露在连续的臭氧流中 25 分钟。这种处理很大程度上改善了 ITO 的空穴注入特性。

[0312] 之后将下面所述的有机材料以约 0.5 至 5nm/ 分钟的速率在约 10^{-8} 毫巴下蒸镀在已净化的衬底上。在所述衬底上涂敷厚度为 35nm 的由 50% $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ 和 50% MoO_3 组成的混合物作为空穴导体。紧接着是 20nm 厚的未掺杂的层 $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ 。

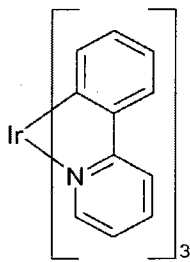
[0313]



$\text{Ir}(\text{dpbic})_3$

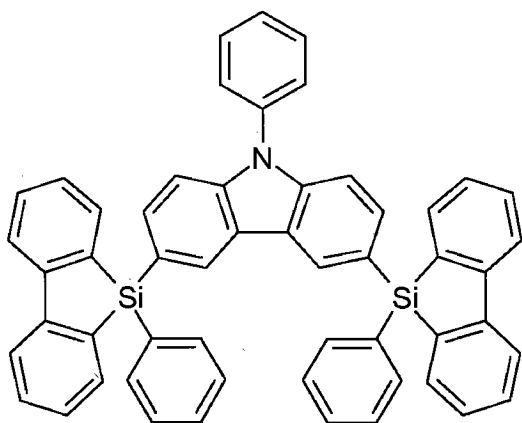
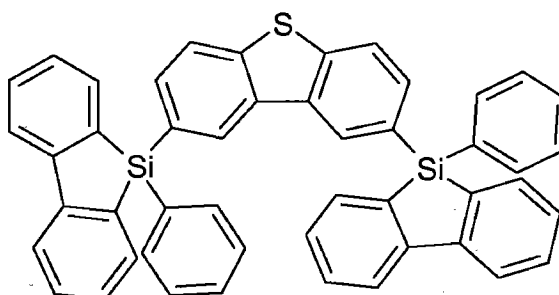
[0314] (为了制备 $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ 见申请 W0 2005/019373 中的 Ir- 络合物 (7))。然后蒸镀 20nm 厚的由 15 重量%的发射体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

[0315]

**Ir(ppy)₃**

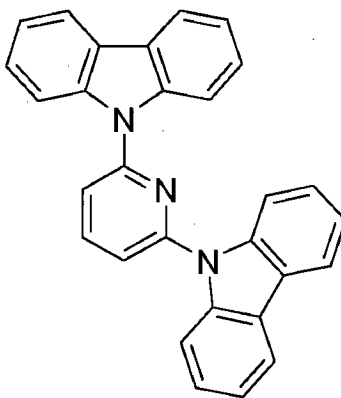
[0316] 和 85 重量%的化合物 (1) 或化合物 (2) 组成的混合物, 第一种化合物 Ir(ppy)₃ 作为发射体起作用, 后面的两种分别作为基体材料起作用。

[0317]

**(1)****(2)**

[0318] 然后蒸镀 10nm 厚的材料 mCPy 作为激子阻挡和空穴阻挡。

[0319]

**mCPy**

[0320] 作为下一步是蒸镀厚度为 50nm 的电子传输层 Alq₃, 0.75nm 厚的氟化锂层, 紧接着是 110nm 厚的 Al 电极。

[0321] 为了对 OLED 定性, 在不同电流或电压下拍摄电致发光光谱。另外, 测量与辐射的光功率结合的电流 - 电压 - 特性曲线。光功率可以通过用亮度计校准换算成光电学数值。

[0322] 对于所述的 OLED 得到下面的光电学数据:

[0323] 表 1

[0324]

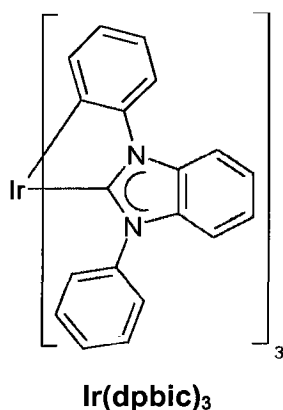
	化合物 (1)	化合物 (2)
发射最大值	515nm	516nm
CIE(x, y)	x = 0.329 y = 0.571	x = 0.325 y = 0.572
8V 时的光密度	480cd/m ²	1900cd/m ²

[0325] 实施例 2: 具有化合物 (1) (合成实施例 1) 或化合物 (2) (合成实施例 2) 或化合物 (3) (合成实施例 3) 或化合物 (4) (合成实施例 4) 作为阻挡材料和 / 或基体材料的 OLED 的制造

[0326] 首先用 LCD 产品的商业洗涤剂 (Deconex® 20NS 和中和剂 250ORGAN-ACID®), 随后在丙酮 / 异丙醇混合物中用超声波浴清洗作为阳极使用的 ITO- 衬底。为了清除可能的有机残留物, 将所述衬底在臭氧炉中暴露在连续的臭氧流中 25 分钟。这种处理很大程度上改善了 ITO 的空穴注入特性。

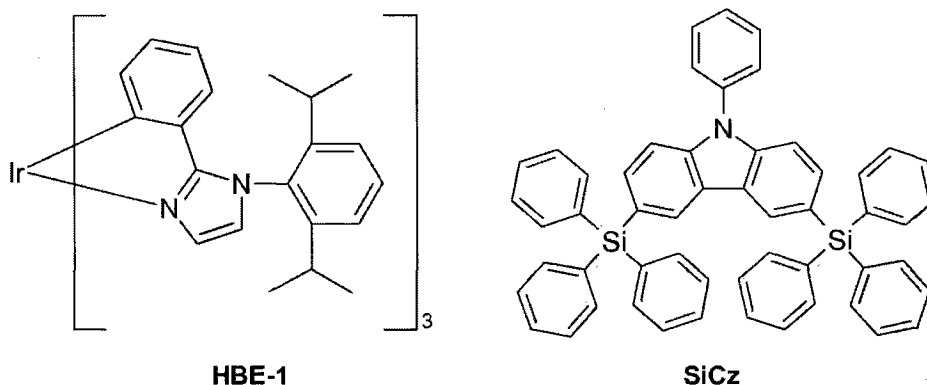
[0327] 之后将下面所述的有机材料以约 0.5 至 5nm/ 分钟的速率在约 10⁻⁸ 毫巴下蒸镀在已净化的衬底上。在所述衬底上涂敷厚度为 35nm 的由 50% Ir(dpbic)₃ 和 50% MoO₃ 组成的混合物作为空穴导体。紧接着涂敷 20nm 厚的未掺杂的层 Ir(dpbic)₃。

[0328]



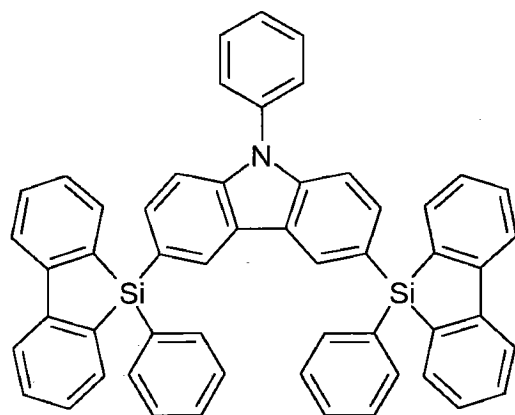
[0329] (为了制备 Ir(dpbic)₃ 见申请 W0 2005/019373 中的 Ir- 络合物 (7))。然后蒸镀 20nm 厚的由 10 重量%的发射体 Ir(ppy)₃

[0330]

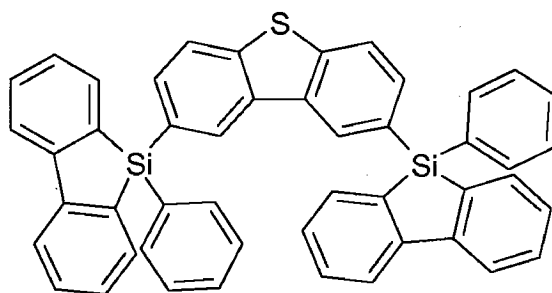


[0331] 和 90 重量%的化合物 SiCz (参照) 或化合物 (1)、(2)、(3) 或 (4) 组成的混合物, 第一种化合物 HBE-1 作为发射体起作用, 后面的分别作为基体材料起作用。

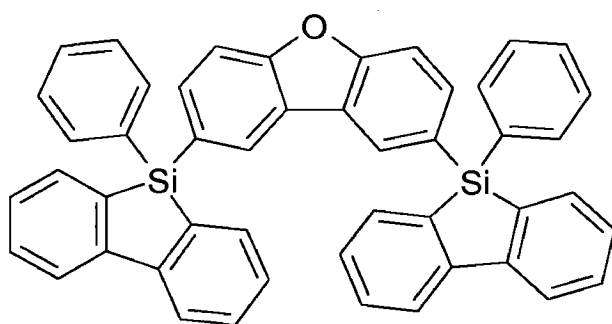
[0332]



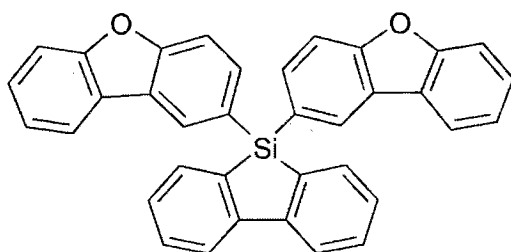
(1)



(2)



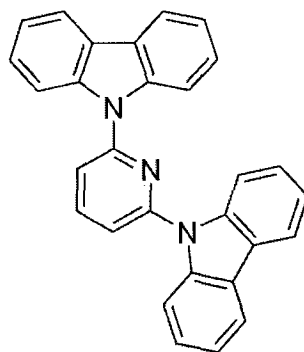
(3)



(4)

[0333] 然后蒸镀 10nm 厚的材料 mCPy (参照) 或化合物 (3) 或 (4) 作为激子阻挡和空穴阻挡。

[0334]



mCPy

[0335] 作为下一步是蒸镀厚度为 50nm 的电子传输层 Alq_3 , 0.75nm 厚的氟化锂层, 紧接着是 110nm 厚的 Al 电极。

[0336] 为了对 OLED 定性, 在下面表 2 中所述的不同电流或电压下拍摄电致发光光谱。表 2 中给出的根据本发明的二极管的数据是相对于参照二极管的数据 (基体: SiCz; 空穴-和激子阻挡: mCPy) 给出的。参照二极管的值定位 100。

[0337] 表 2

[0338]

材料	功能	8V 时的光密度	300 内比特时的光效率	300 内比特时的功率效率	器件结构 (ITO 125 +/-20 nm) (与典型的操作规程类似, 通过新材料替换 mCPy 和/或 SiCz)
SiCz (参照)	基体	100	100	100	50%MoO ₃ :Ir(dpbic) ₃ (35nm)// Ir(dpbic) ₃ (20nm)//10% HBE-1:SiCz (20nm)//mCPy(10nm)//Alq ₃ (50nm)//LiF//Alu
1	基体	297	158	180	50%MoO ₃ :Ir(dpbic) ₃ (35nm)// Ir(dpbic) ₃ (20nm)//10% HBE-1:(1) (20nm)//mCPy(10nm)//Alq ₃ (50nm)//LiF//Alu
2	基体	670	161	209	50%MoO ₃ :Ir(dpbic) ₃ (35nm)// Ir(dpbic) ₃ (20nm)//10% HBE-1:(2) (20nm)//mCPy(10nm)//Alq ₃

[0339]

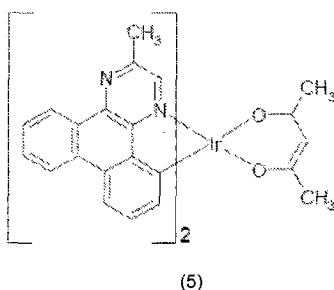
					(50nm)//LiF//Alu
3	基体	185	117	129	50%MoO ₃ :Ir(dpbic) ₃ (35nm)// Ir(dpbic) ₃ (20nm)//10% HBE-1:(3) (20nm)//mCPy(10nm)//Alq ₃ (50nm)//LiF//Alu
	基体+阻挡层	169	123	134	50%MoO ₃ :Ir(dpbic) ₃ (35nm)// Ir(dpbic) ₃ (20nm)//10% HBE-1:(3) (20nm)//(3) (10nm)//Alq ₃ (50nm)//LiF//Alu
4	基体	337	156	185	50%MoO ₃ :Ir(dpbic) ₃ (35nm)// Ir(dpbic) ₃ (20nm)//10% HBE-1:(4) (20nm)//mCPy(10nm)//Alq ₃ (50nm)//LiF//Alu
	基体+阻挡层	325	155	178	50%MoO ₃ :Ir(dpbic) ₃ (35nm)// Ir(dpbic) ₃ (20nm)//10% HBE-1:(4) (20nm)//(4) (10nm)//Alq ₃ (50nm)//LiF//Alu

[0340] 实施例 3 :具有化合物 (2) 作为绿光磷光发射体的基体材料的 OLED

[0341] 制造发射白光的 OLED,它在 ITO 阳极上具有 20nm 厚的空穴注入层、10nm 厚的空穴导体层、10nm 厚的红光发射层、5nm 厚的绿光发射层、3nm 厚的空穴和激子阻挡层、30nm 厚的电子导体层、20nm 厚的电子注入层和 200nm 厚的铝 - 阴极。

[0342] 空穴注入层具有例如 10 重量 % 的三氧化钼和 90 重量 % 的 NPB(N, N' - 双(萘-1-基)-N, N' - 双(苯基)-联苯胺)。在这个实施例中空穴导体层包含 NPB。发射红光的层具有例如 70 重量 % 的 NPB、20 重量 % 的 TPBi(2,2',2''-(1,3,5-苯三基)-三(1-苯基)-1-H-苯并咪唑)和 10 重量 % 的铱(III)双(2-甲基二苯并-[f,h]喹喔啉)(乙酰丙酮)(化合物 5)。

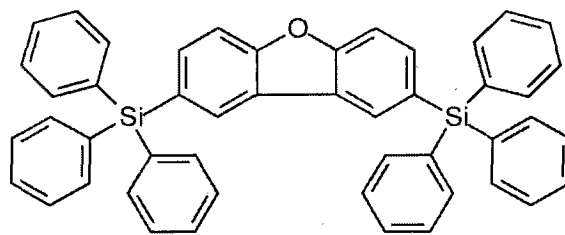
[0343]



[0344] 发射绿光的层具有化合物 (2) 作为基体和 10 重量 % 的 Ir(ppy)₃ 作为发磷光的绿光发射体。

[0345] 阻挡层包含化合物 (6) 的材料：

[0346]



(6)

[0347] 电子导体层包含 TPBi 和电子注入层包含 50 重量%的 BCP (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉) 和 50 重量%的碳酸铯。

[0348] 这些用于阻挡层、空穴导体层的材料和发射绿光的层的基体材料的组合可以与具有发磷光的绿光发射体相结合达到高量子效率值、功率效率值、低的电压和长使用期限。高量子效率值和功率效率值还可以由此实现,即与发光层邻接布置阻挡层,它避免了载流子,例如空穴在不发射或发射极少的层中的继续传输以及载流子在边界层中的损失。另外,可以通过选择发射绿光的层中的发射体和基体,使得发光层内部各个能级的比例,例如三线态水平相匹配。

[0349] 通过对材料的特殊选择,空穴和电子的辐射重组至少部分在发射绿光的层中进行。这意味着,发磷光的绿光发射体可以良好地插入基体中并且可以与其形成固溶体 (feste **Lösung**),使得能量可以很好地从基体材料转移到发射体,因为避免了基体中发射体分子的积聚和湮灭效应。基体的三线态水平由此足以用于发射体和发射长波光的发射体。

[0350] 另外,化合物 (2) 和 (6) 具有 HOMO (最高占据分子轨道) 和 LUMO (最低未占分子轨道) 之间的能带隙,其中阻挡层的化合物 (6) 比发光层中基体材料的化合物 (2) 具有更低的 HOMO 值和更高的 LUMO 值。两种化合物由于类似的结构而化学上类似。这导致从阻挡层到发射绿光的层中的良好电子注入和相对于来自发射绿光的层的空穴来说良好的阻挡特性。因此化合物 (2) 是适合用于绿光发射体的基体,还对发射白光的 OLED 的制造是有利的。

[0351] 图 1a) 示出根据实施例 3 的 OLED 的电流电压曲线,所述 OLED 在发绿光的层中具有化合物 (2) 和 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的组合并且在阻挡层中具有化合物 (6)。记录了相对于电压 $U(\text{V})$ 的电流 $I(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 。

[0352] 图 1b) 示出上述 OLED 的外量子效率曲线,所述 OLED 在发光层中具有化合物 (2) 和 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的组合并且在阻挡层中具有化合物 (6)。记录了相对于照明密度 (cd/m^2) 的外量子效率 (EQE) (%)。为了测定 EQE 在 OLED 上施加限定的电流和测量光谱。外量子效率给出在发光层中每个注入的载流子产生多少构件外部测量的光子。照明密度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时对于上述示例性的 OLED 来说 EQE 为 12.5%。

[0353] 作为选择,具有上述结构的 OLED 还可以具有发射红光的层和发射绿光的层,在全部或部分包含化合物 (2) 的基体中既布置红光发射体也布置绿光发射体。

[0354] 与实施例 3 的 OLED 类似地还可以制造其它单色的 OLED。例如可以在发光层中提供具有淡蓝光磷光发射体的发射淡蓝色光的 OLED。

[0355] 实施例 4:具有化合物 (2) 作为阻挡层中材料的发射白光的 OLED

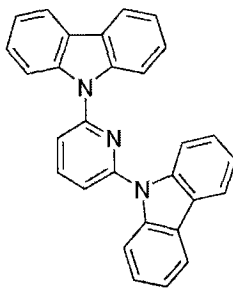
[0356] 可以制造发射白光的 OLED,它在 ITO 阳极上具有 20nm 厚的空穴注入层、10nm 厚的

空穴导体层、10nm 厚的红光发射层、3nm 厚的绿光发射层、10nm 厚的蓝光发射层、3nm 厚的空穴和激子阻挡层、10nm 厚的电子导体层、20nm 厚的电子注入层和 200nm 厚的铝 - 阴极。

[0357] 根据实施例 3 来制成空穴注入层、空穴导体层、红光发射层、电子导体层和电子注入层。

[0358] 发射绿光的层包含 10 重量%的绿光磷光发射体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 90 重量%的化合物 (7)。

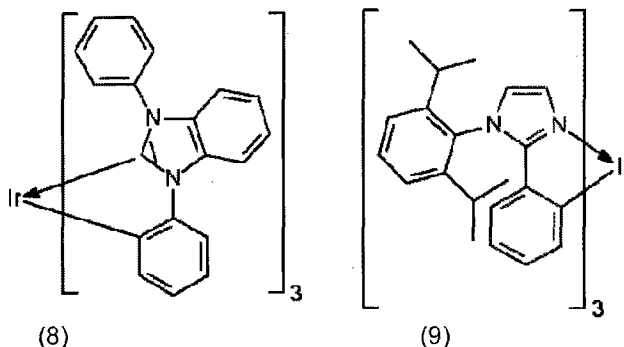
[0359]



(7)

[0360] 发射蓝光的层以 35 : 60 : 5 的比例包含化合物 (8) 作为第一基体, 化合物 (7) 作为第二基体和化合物 (9) 作为发磷光的蓝光发射体。

[0361]



(8)

(9)

[0362] 与发射蓝光的层邻接的阻挡层包含化合物 (2) 的材料。

[0363] 图 2a 中给出了所述 OLED 的电流电压曲线和图 2b 中给出了所述 OLED 的外量子效率曲线。这种具有化合物 (2) 作为阻挡层的材料的发射白光的 OLED 具有由层中充足的电子传输能力得到的良好的效率 ($1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时 15, 2% EQE) 和低电压。这显示出, 化合物 (2) 与具有化合物 (7) 和 (8) 作为发射蓝光的层中基体的蓝光发射体 (9) 结合是适合的阻挡层材料。

[0364] 实施例 5 : 发射白光的 OLED, 具有化合物 (2) 作为绿光荧光发射体和蓝光荧光发射体的基体

[0365] 可以制造发射白光的 OLED, 它在 ITO 阳极上具有 20nm 厚的空穴注入层、10nm 厚的空穴导体层、10nm 厚的红光发射层、5nm 厚的绿光发射层、10nm 厚的蓝光发射层、5nm 厚的空穴和激子阻挡层、30nm 厚的电子导体层、20nm 厚的电子注入层和 200nm 厚的铝 - 阴极。

[0366] 例如根据实施例 3 来制成空穴注入层、空穴导体层、红光发射层、电子导体层和电子注入层。

[0367] 发射绿光的层包含 10 重量%的绿光磷光发射体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 90 重量%的化合物 (2) 作为基体。

[0368] 发射蓝光的层包含化合物 (2) 作为基体和以 10 重量%存在于层中的化合物 (9) 作为蓝光发射体。

[0369] 阻挡层具有化合物 (6) 的材料。

[0370] 这些实施例示出,化合物 (2) 适合作为两个相继的具有不同颜色发射体的发光层的基体材料,并且还因此可以提供发射白光的 OLED,它具有良好的效率和颜色(光密度是 1000cd/m^2 时 CIE 是 0.45/0.44)。

[0371] 图 3a 和 3b 示出这些实施例的电流效率曲线和外量子效率曲线(1000cd/m^2 时 EQE 是 17.8%)。

[0372] 作为选择,具有上述结构的 OLED 还可以具有发射红光的层和发射绿光的层,其中在全部或部分包含化合物 (2) 基体中既布置了红光发射体也布置了绿光发射体。或者 OLED 可以具有发射红光的层和发射蓝光的层,其中在全部或部分包含化合物 (2) 基体中既布置了红光发射体也布置了蓝光发射体。所有发射三种光的层与化合物 (2) 作为基体存在于 OLED 中,化合物 (2) 可以单独或与其它基体材料组合使用。

[0373] 实施例 6:发射白光的 OLED,具有化合物 (2) 作为绿光荧光发射体的基体和蓝光荧光发射体的基体组分

[0374] 可以制造发射白光的 OLED,它在 ITO 阳极上具有 20nm 厚的空穴注入层、10nm 厚的空穴导体层、10nm 厚的红光发射层、3nm 厚的绿光发射层、10nm 厚的蓝光发射层、3nm 厚的空穴和激子阻挡层、30nm 厚的电子导体层、20nm 厚的电子注入层和 200nm 厚的铝-阴极。

[0375] 例如根据实施例 5 来制成空穴注入层、空穴导体层、红光发射层、绿光发射层、阻挡层、电子导体层和电子注入层。

[0376] 发射蓝光的层包含以 60 重量%存在于层中的化合物 (2) 作为第一基体,以 35 重量%存在于层中的化合物 (8) 作为第二基体和以 5 重量%存在于层中的化合物 (9) 作为蓝光荧光发射体。

[0377] 这些实施例示出,化合物 (2) 适合作为两个相继的发光层的基体材料。化合物 (2) 在发射绿光的层中作为单独的基体材料存在和在发射蓝光的层中作为与其它基体材料的混合物存在。所述 OLED 通过电流密度变化和由此的发光密度变化(在 100 和 3000cd/m^2 之间时 CIE 是 0.44/0.42)时的高效率和高颜色稳定性来表征。因此化合物 (2) 适合作为有效的发白光的 OLED 的基体。

[0378] 图 4a 和 4b 示出这些实施例的电流效率曲线和外量子效率曲线(1000cd/m^2 时 EQE 是 18.5%)。

[0379] 作为选择,具有上述结构的 OLED 还可以具有发射红光的层和发射绿光的层,其中在全部或部分包含化合物 (2) 基体中既布置了红光发射体也布置了绿光发射体。作为选择,具有上述结构的 OLED 还可以具有发射红光的层和发射蓝光的层,其中在全部或部分包含化合物 (2) 基体中既布置了红光发射体也布置了蓝光发射体。在另一实施方式中, OLED 可以具有发射绿光的层和发射蓝光的层,其中在全部或部分包含化合物 (2) 基体中既布置了绿光发射体也布置了蓝光发射体。还可以制成具有化合物 (2) 作为基体的发射所有光的层,化合物 (2) 可以单独或与其它基体材料组合存在。

[0380] 上述实施例 3 至 6 中,各个层的材料可以变化。

[0381] 作为发磷光的绿光发射体例如可以使用三(2-苯基吡啶)铱(III)、三(2-(对

甲基)吡啶)铱(III)、双(2-苯基吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-(对甲基)吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、双[2-(2-羟苯基)苯并噻唑氧]锌(II)、双[1-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-异喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、双(2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、三(1-苯基异喹啉)铱(III)、双(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、三(二苯酰甲烷)菲咯啉钨(III)、钨(II)双(3-(三氟甲基)-5-(4-叔丁基吡啶基)-1,2,4-三氮杂茂)二苯基甲基膦、钨(II)双(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三氮杂茂)二苯基甲基膦、钨(II)双(3-(三氟甲基)-5-(4-叔丁基吡啶基)-1,2,4-三氮杂茂)二甲基苯基膦、双(2-苯基苯并噻唑氧)(乙酰丙酮)铱(III)、钨(II)双(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)-吡啶特)二甲基苯基膦、三(2-苯基喹啉)铱(III)、双(2-苯基喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、双[3-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-异喹啉](乙酰丙酮)铱(III)、三[4,4'-二-叔丁基-(2,2')-二吡啶]钌(III)铱(III)、双(2-(2'-苯并-噻吩基)吡啶氧-N,C3')(乙酰丙酮)、三(1-苯基异喹啉)铱(III)、双(1-苯基异喹啉)-(乙酰丙酮)铱(III)、铱(III)双(二苯并[f,h]-喹喔啉)(乙酰丙酮)、双(2-(9,9-二丁基芴基)-1-异喹啉)(乙酰丙酮)、铱(III)(2-甲基二苯并-[f,h]喹喔啉)(乙酰丙酮)、双(2-(9,9-二己基芴基)-1-吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、三(3-甲基-1-苯基-4-三甲基-乙酰基-5-吡啶基)铱(III)。

[0382] 另外,作为阻挡层和/或空穴传导层的材料可以使用

[0383] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基-芴

[0384] N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基-芴

[0385] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-di 苯基-芴

[0386] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-2,2-二甲基联苯胺

[0387] N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺双芴

[0388] 2,2',7,7'-四(N,N-二苯基氨基)-9,9'-螺双芴

[0389] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺

[0390] N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺

[0391] N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺

[0392] N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基-芴

[0393] N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺双芴

[0394] 二-[4-(N,N-二甲苯基-氨基)-苯基]环己烷

[0395] 2,2',7,7'-四(N,N-二-甲苯基)氨基-螺双芴

[0396] 9,9-双[4-(N,N-双-二苯基-4-基-氨基)苯基]-9H-芴

[0397] 2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)-氨基]-9,9-螺双芴

[0398] 2,7-双[N,N-双(9,9-螺双芴-2-基)-氨基]-9,9-螺双芴

[0399] 2,2'-双[N,N-双(二苯基-4-基)氨基]-9,9-螺双芴

[0400] N,N'-双(菲-9-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺

[0401] N,N,N',N'-四-萘-2-基-联苯胺

[0402] 2,2'-双(N,N-二-苯基-氨基)-9,9-螺双芴

[0403] 9,9-双[4-(N,N-双-萘-2-基-氨基)苯基]-9H-芴

[0404] 9,9-双[4-(N,N'-双-萘-2-基-N,N'-双-苯基-氨基)-苯基]-9H-芴氧钛

酞菁

[0405] 酞菁铜

[0406] 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8,-四氰-二甲基对苯醌

[0407] 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)三苯胺(作为空穴导体层中的掺杂剂)

[0408] 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺

[0409] 4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺

[0410] 4,4',4''-三(N,N-二苯基-氨基)三苯胺

[0411] 吡嗪[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二腈

[0412] N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺

[0413] 2,7-双[N,N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺双芴

[0414] 2,2'-双[N,N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺双芴

[0415] N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-二苯基苯-1,4-二胺

[0416] N,N'-二-苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二-甲基苯基-氨基)苯基]联苯胺

[0417] N,N'-二-苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二-苯基-氨基)苯基]联苯胺

[0418] 或者作为阻挡层和/或电子导体层

[0419] 2,2',2''-(1,3,5-苯三基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)

[0420] 2-(4-二苯基基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑

[0421] 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

[0422] 8-羟基喹啉-锂

[0423] 4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑

[0424] 1,3-双[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯

[0425] 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

[0426] 3-(4-二苯基基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑

[0427] 双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基酚)铝

[0428] 6,6'-双[5-(二苯基-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-二吡啶基

[0429] 2-苯基-9,10-二(萘-2-基)-蒽

[0430] 2,7-双[2-(2,2'-二吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴

[0431] 1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯

[0432] 2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

[0433] 2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

[0434] 三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷

[0435] 1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑[4,5-f][1,10]菲咯啉

[0436] 另外,实施例3中的OLED可以用于发射白光的构件,通过多个发射各种颜色光的单色OLED与实施例3的OLED一起互相堆叠并且利用“电荷产生层”(CGL)互相结合而得到。所述CGL在此可以将OLED的电荷输送至其上或其下布置的OLED。

[0437] 实施例3的OLED除了多个发射各种颜色的单色OLED之外,还可以布置为实现发射白光的构件。

[0438] 在实施例3至6中另外作为阴极和/或阳极材料可以使用选自Cu、Au、Pt、Pd、Ph、

Os、Al、Mg、Ca、Ba、Ag、Yb、Fe、Co、Ni、ITO(氧化铟锡)、AZO(铝掺杂的氧化锌)和它们的组合。此外,适合用作电极材料的是主族的金属、过渡金属、镧系元素和所述金属、过渡金属和镧系元素的合金。

[0439] 另外,实施例 1 至 6 的 OLED 可以构造成透明的 OLED。实施例 1 至 6 的 OLED 可以另外制成顶端发射或底端发射的 OLED。对于顶端发射的 OLED 来说,远离衬底的电极制成透明的,从而实现通过这些电极的发射。对于底部发射的 OLED 来说,将衬底和布置在衬底上的电极制成透明的,从而实现通过衬底的发射。对于透明的 OLED 来说,通过制成透明的衬底和远离衬底的电极可以双侧发射。

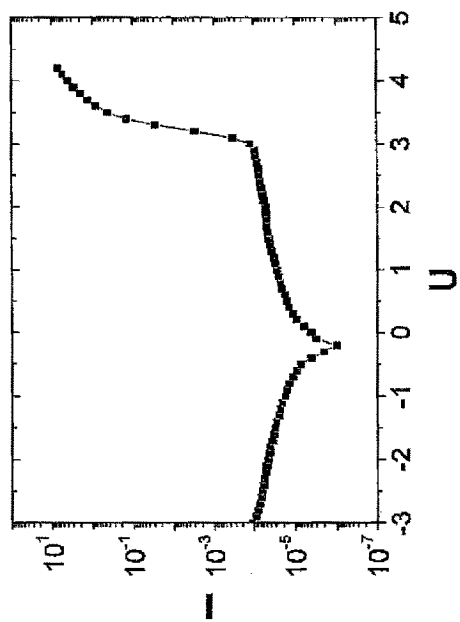


图 1a

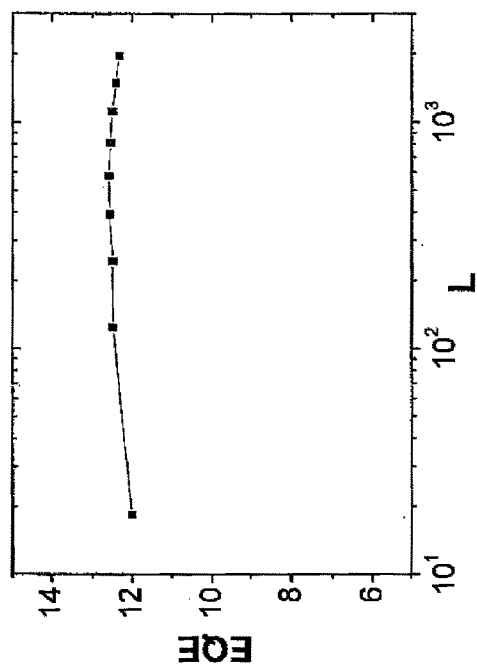


图 1b

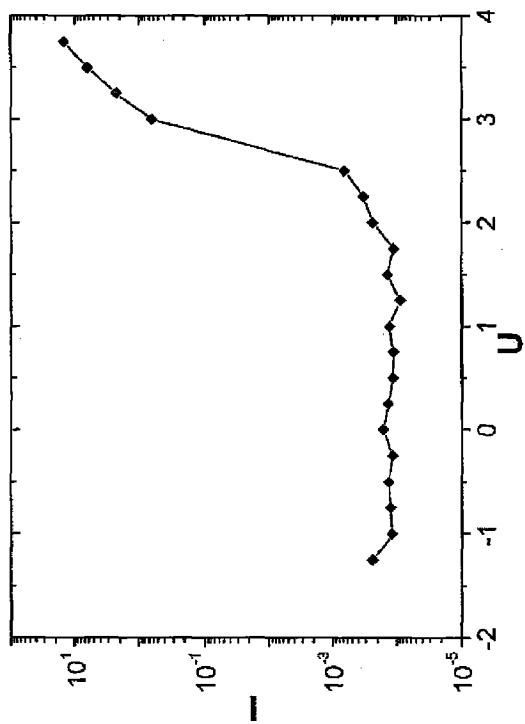


图 2a

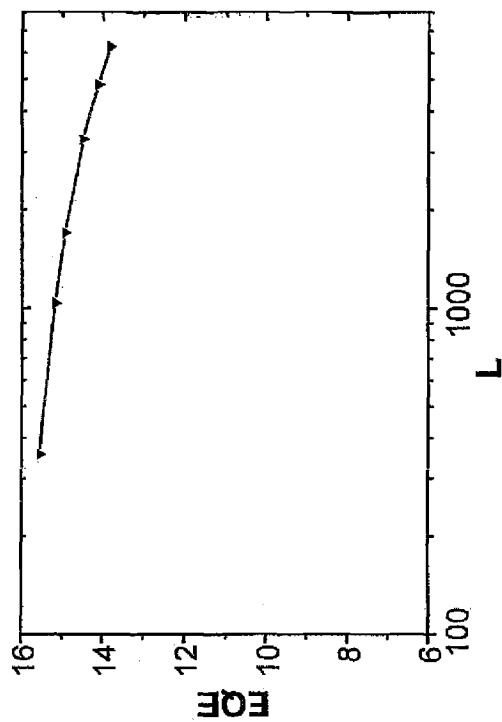


图 2b

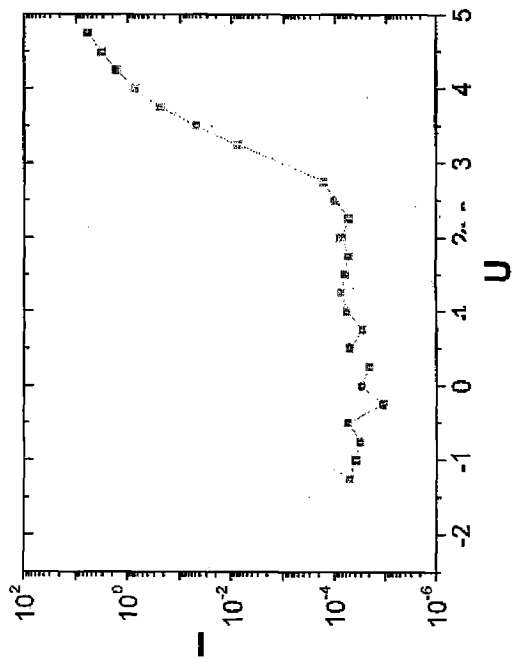


图 3a

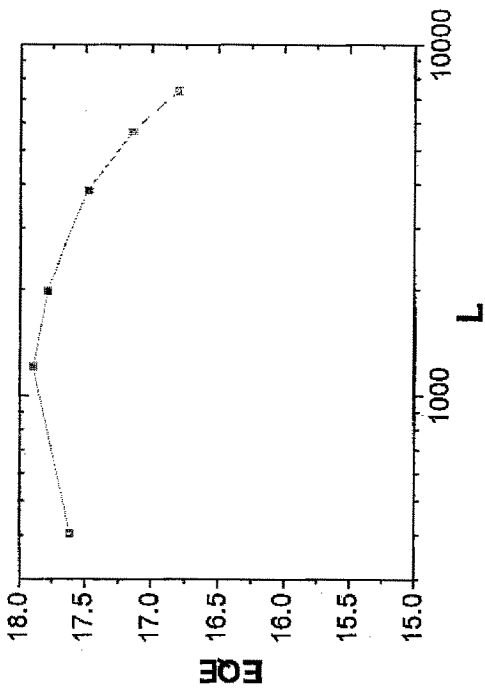


图 3b

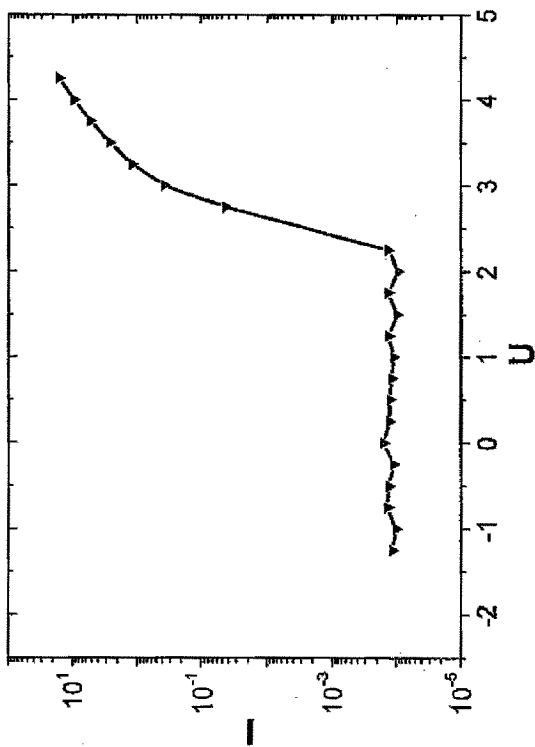


图 4a

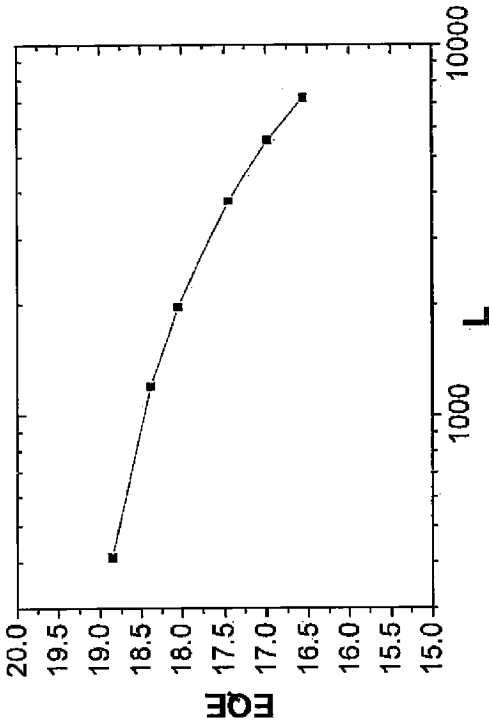


图 4b