



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471602 A

(43) 申请公布日 2012.05.23

(21) 申请号 201080029223.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.06.01

C09B 57/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C07D 487/04 (2006.01)

102009031021.5 2009.06.30 DE

C07D 513/04 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.12.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/003324 2010.06.01

(87) PCT申请的公布数据

W02011/000455 DE 2011.01.06

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

克里斯托夫·普夫卢姆

特雷莎·穆希卡-费尔瑙德

阿尔内·比辛 霍尔格·海尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 44 页

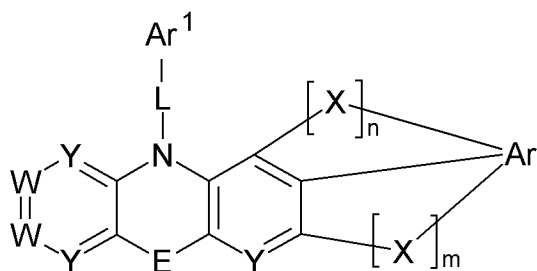
(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及新的茚并芴衍生物,其可优选用作磷光掺杂剂的基质材料或者用作电子传输材料,特别用于在电致发光器件的发光和/或电荷传输层中使用。本发明还涉及包含所述化合物作为结构单元的聚合物,和涉及用于制备本发明化合物的方法以及涉及包含其的电子器件。

1. 通式 I 的化合物：



通式 I

其中使用的符号和标记具有如下含义：

W 在每次出现时相同或不同地是 N 或 CR^1 ；

Y 在每次出现时相同或不同地是 N 或 CR^2 ；

E 或者是共价单键或者是选自 $N(R^3)$ 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $C=C(R^3)_2$ 、S、 $S=O$ 、 SO_2 、 $P(R^3)$ 和 $P(=O)R^3$ 的二价单元；

X 在每次出现时相同或不同地是选自 $C(R^3)_2$ 、 $N(R^3)$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $C=C(R^3)_2$ 、S、O、 $S=O$ 、 SO_2 、 $P(R^3)$ 和 $P(=O)R^3$ 的二价单元，条件是，如果 E 是共价单键，则 X 是选自 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $C=C(R^3)_2$ 、S、O、 $S=O$ 、 SO_2 、 $P(R^3)$ 和 $P(=O)R^3$ 的二价单元；

n、m 彼此独立地是 0 或 1，条件是 n 和 m 的总和等于 1 或 2；

Ar 是具有 5 至 40 个芳族环原子的二价或三价的单或多环的芳族或杂芳族单元，该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 取代；

Ar^1 是具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的杂芳族基团，该杂芳族基团可被一个或多个基团 R^{4b} 取代；

L 或者是共价单键或者代表选自 $-C(O)-$ 、 $-Ar^2-C(O)-$ 和 $-Ar^2-$ 的二价单元，其中，在所述二价单元是 $-Ar^2-C(O)-$ 的情况下，基团 Ar^2 与 N 键合，且 C(O) 与基团 Ar^1 键合；

Ar^2 是具有 5 至 40 个芳族环原子的二价单或多环的芳族或杂芳族单元，该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 或 R^{4b} 取代；

R^1 、 R^2 在每次出现时相同或不同地选自：H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^3)_2$ 、 $C(=O)Ar^3$ 、 $P(=O)(Ar^3)_2$ 、 $S(=O)Ar^3$ 、 $S(=O)_2Ar^3$ 、CN，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团，或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团，或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团，所述基团各自可被一个或多个基团 R^5 取代，和其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^5C=CR^5$ 、 $C\equiv C$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^5 、O、S 或 $CONR^5$ 代替，和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，或具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系，该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代，或具有 5 至 40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，该芳氧基或杂芳氧基基团可被一个或多个基团 R^5 取代，或这些体系的组合；其中另外，两个或更多个相邻的取代基 R^1 和 / 或 R^2 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接；

R^3 在每次出现时相同或不同地选自：H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^3)_2$ 、 $C(=O)Ar^3$ 、 $P(=O)$

$(Ar^3)_2$, $S(=O)Ar^3$, $S(=O)_2Ar^3$, $CR^5 = CR^5Ar^3$, CN , NO_2 , $Si(R^5)_3$, $B(OR^5)_2$, OSO_2R^5 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团, 或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团, 或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团, 所述基团各自可被一个或多个基团 R^5 取代, 和其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^5C = CR^5$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $Ge(R^5)_2$ 、 $Sn(R^5)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = Se$ 、 $C = NR^5$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^5 、 O 、 S 或 $CONR^5$ 代替, 和其中一个或多个 H 原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替, 或具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系, 该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代, 或具有 5 至 40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 该芳氧基或杂芳氧基基团可被一个或多个基团 R^5 取代, 或这些体系的组合; 其中另外, 两个或更多个相邻的取代基 R^3 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

R^{4a} 、 R^{4b} 在每次出现时相同或不同地选自 $:D$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $N(Ar^3)_2$ 、 $C(=O)Ar^3$ 、 $P(=O)(Ar^3)_2$ 、 $S(=O)Ar^3$ 、 $S(=O)_2Ar^3$ 、 CN , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团, 或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团, 或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团, 所述基团各自可被一个或多个基团 R^5 取代, 和其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^5C = CR^5$ 、 $C \equiv C$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^5 、 O 、 S 或 $CONR^5$ 代替, 和其中一个或多个 H 原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替, 或具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系, 该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代, 或具有 5 至 40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 该芳氧基或杂芳氧基基团可被一个或多个基团 R^5 取代, 或这些体系的组合; 其中另外, 两个或更多个相邻的取代基 R^{4a} 和 / 或 R^{4b} 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

Ar^3 是具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系, 该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代;

R^5 在每次出现时相同或不同地是 H 、 D , 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH 、 O 或 S 代替, 和其中一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 5 至 20 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系, 该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代; 其中另外, 两个或更多个取代基 R^5 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

R^6 在每次出现时相同或不同地是 H 、 D 、 F 、 CN , 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH 、 O 或 S 代替, 和其中一个或多个 H 原子可被 F 代替; 其中另外, 两个或更多个取代基 R^6 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

Z 代表二价基团 $-(CH_2)_q-$, 其中 q 等于 1、2、3、4 或 5, 优选 1、2、3 或 4, 更优选 1、2 或 3, 和最优选 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于 Y 在每次出现时相同或不同地是 CR^1 , 和特征在于 W 在每次出现时相同或不同地是 CR^2 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其特征在于 E 或者是共价单键或者是选自 $N(R^3)$ 、 $C(R^3)_2$ 、 O 和 S 的二价单元。

4. 根据权利要求 1 至 3 中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于 X 在每次出现时相

同或不同地是选自 $C(R^3)_2$ 、S 和 O 的二价单元。

5. 根据权利要求 1 至 4 中的一项或多项所述的化合物,其特征在於 Ar 是具有 5 至 10 个芳族环原子的二价或三价的单或多环的芳族或杂芳族单元,该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 取代,优选亚苯基或亚萘基,它们各自可被一个或多个基团 R^{4a} 取代。

6. 根据权利要求 1 至 5 中的一项或多项所述的化合物,其特征在於 Ar^1 代表具有 5 至 10 个芳族环原子的缺电子单或多环的杂芳族基团,该杂芳族基团可被一个或多个基团 R^{4b} 取代。

7. 根据权利要求 6 所述的化合物,其特征在於 Ar^1 选自吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、1,2,4-三嗪、1,3,5-三嗪、喹啉、异喹啉、喹喔啉、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噻唑、苯并噻唑、噁唑或苯并噁唑,它们各自可被 R^{4b} 取代。

8. 根据权利要求 1 至 7 中的一项或多项所述的化合物,其特征在於 L 是共价单键或二价单元 $-Ar^2-$,其中 Ar^2 优选代表具有 5 至 10 个芳环环原子的二价单或多环的芳族或杂芳族单元,该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 或 R^{4b} 取代。

9. 根据权利要求 1 至 8 中的一项或多项所述的化合物,其特征在於标记 n+m 的总和 = 1。

10. 制备根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的化合物的方法,该方法包括如下步骤:

- a) 使咪唑衍生物或茚衍生物与苯衍生物偶联,和
- b) 使咪唑氮芳基化以引入 Ar^1 。

11. 聚合物、低聚物或树枝状聚合物,其包含一种或多种根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的化合物,其中以上定义的化合物的一个或多个基团或 H 原子代表与所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物结合的键。

12. 根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求 11 所述的聚合物、低聚物或树枝状聚合物在电子器件中的用途。

13. 电子器件,其包括至少一种根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的化合物,或根据权利要求 11 所述的聚合物、低聚物或树枝状聚合物,其中所述电子器件优选选自有机电致发光器件 (OLED)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机集成电路 (O-IC)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机光感受器或有机激光二极管 (O-laser)。

14. 根据权利要求 13 所述的有机电致发光器件,其特征在於将根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求 11 所述的聚合物、低聚物或树枝状聚合物用作发光层中磷光掺杂剂的基质材料和 / 或用作电子传输层中的电子传输材料和 / 或用作空穴传输层中的空穴传输材料和 / 或用作空穴阻挡层中的空穴阻挡材料。

15. 一种或多种根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的化合物和 / 或一种或多种根据权利要求 11 所述的聚合物、低聚物或树枝状聚合物与一种或多种发光化合物,优选磷光化合物的混合物。

16. 一种制剂,其包含至少一种根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的化合物和 / 或根据权利要求 11 所述的聚合物、低聚物或树枝状聚合物或根据权利要求 15 所述的混合物,以及至少一种有机溶剂。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明描述了茚并咔唑衍生物,其可优选用作磷光掺杂剂的基质材料或用作电子传输材料,特别用于在电致发光器件的发光和/或电荷传输层中使用。本发明还涉及包含这些化合物作为结构单元的聚合物,和涉及用于制备本发明化合物的方法以及涉及包含这些化合物的电子器件。

背景技术

[0002] 正在开发用于许多不同类型的电子应用场合的有机半导体。例如在 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中描述了其中这些有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构。然而,仍需要进一步改进。因此,仍需要特别是关于有机电致发光器件的寿命、效率和工作电压方面的改进。此外,需要所述化合物具有高的热稳定性和高的玻璃化转变温度以及需要在不分解的情况下能够升华。

[0003] 特别是在磷光电致发光器件的情况下,上述性能的改进仍是必要的。特别地,需要对磷光发光体的基质材料进行改进,其同时导致良好的效率、长的寿命和低的工作电压。特别地,所述基质材料的性质通常限制所述有机电致发光器件的寿命及效率。

[0004] 现有技术中通常将咔唑衍生物,例如二(咔唑基)联苯,用作基质材料。此处仍需要改进,特别是关于材料的寿命及玻璃化转变温度方面的改进。

[0005] 此外,酮 (WO 2004/093207、WO 2010/006680)、氧化膦和砷 (WO2005/003253) 也被用作磷光发光体的基质材料。特别是使用酮时,实现了低的工作电压以及长的寿命。此处仍需要改进,特别是关于效率与包含酮酮化物配体的金属络合物的相容性方面的改进,所述酮酮化物配体例如乙酰丙酮化物。

[0006] 此外,金属络合物,例如 BA1q 或双 [2-(2- 苯并噻唑基) 苯酚] 锌 (II), 也被用作磷光发光体的基质材料。此处仍需要改进,特别是关于工作电压和化学稳定性方面的改进。纯粹的有机化合物通常比这些金属络合物更加稳定。因此,这些金属络合物中的一些对水解灵敏,这使得操作所述络合物更加困难。

[0007] 特别地,磷光发光体的基质材料仍需要改进,其同时导致高的效率、长的寿命和低的工作电压,以及其还与带有酮酮化物配体的磷光发光体相容。

[0008] 在电子传输材料的情况下同样仍希望性能方面的改进,因为特别是电子传输材料的性能对有机电致发光器件的上述性能也具有重要的影响。特别地,需要对电子传输材料进行改进,其同时导致良好的效率、长的寿命和低的工作电压。

[0009] 此处希望可利用导致更好地将电子注入到发光层中的电子传输材料,因为更富电子的发光层导致更好的效率。另外,更好的注入能够降低工作电压。因此,电子传输材料的进一步改进对于该目的是必要的。

[0010] 使用 AlQ₃ 作为电子导体的电致发光器件已经公开一段时间了,并早在 1993 年就描述于 US 4, 539, 507 中。从那以后经常将 AlQ₃ 用作电子传输材料,但其具有许多缺点:不能在不留下残余物的情况下将其气相沉积,因为它在升华温度下部分分解,这代表特别是

对于生产工厂而言的主要问题。这产生的结果是必须频繁地清洁或更换气相沉积源。此外， AlQ_3 的分解产物进入 OLED，在这里它们会引起寿命缩短以及量子效率和功率效率降低。另外， AlQ_3 具有低的电子迁移率，这导致较高的电压，并因此导致较低的功率效率。为了避免显示器中的短路，希望增加所述层的厚度；对于 AlQ_3 这是不可能的，原因是低的载流子迁移率以及所导致的电压增加。其它的电子导体的载流子迁移率 (US4, 539, 507) 同样太低以致于无法以其形成较厚的层，结果 OLED 的寿命甚至比当使用 AlQ_3 时更差。 AlQ_3 的固有颜色（固态为黄色），尤其是在蓝色 OLED 的情况下，其由于再吸收和弱的再发光会导致彩色偏移，同样证明是不利的。此处仅能够在对效率和颜色定位有相当大的不利影响下制备蓝色 OLED。

[0011] 因此，仍旧需要导致有机电致发光器件良好效率同时长寿命的电子传输材料。令人惊讶地，现在已经发现包括以下指出的某些茚并芴衍生物作为电子传输材料的有机电致发光器件具有优于现有技术的明显改进。使用这些材料，可以同时获得高效率和长寿命，这在使用现有技术的材料时是不可能的。另外，已经发现工作电压能够被进一步显著地降低，这对应于更高的功率效率。

[0012] 此外，已经发现包含这些作为电子传输材料的茚并芴衍生物与有机碱金属化合物的组合的电子器件具有明显的优于现有技术的改进。使用这种材料组合，实现了高效率和长寿命，同时降低了工作电压。

[0013] EP 1860097、WO 2006/100896、DE 102006025846、WO2006/122630、WO 2008/132103、WO 2008/006449、WO 2008/056746、WO 2008/149691、WO 2008/146839 和 WO 2008/006449 公开了用于在电子器件中使用的茚并芴衍生物。其中列举了当用作空穴传输材料或深蓝色发光体时良好的寿命。然而，这些化合物中的一些由于材料的结晶度而存在问题，在大规模生产的气相沉积期间它们会在气相沉积源上结晶而阻塞所述气相沉积源。因此，在生产中使用这些材料伴随有增加的技术复杂性。因此，此处还希望进一步改进。

[0014] 因此，仍旧不仅需要改进磷光掺杂剂的基质材料，而且需要改进电子传输材料，所述基质材料适合于改进有机电致发光器件的效率，同时导致长寿命，并能够在不出问题的情况下进行工业加工。

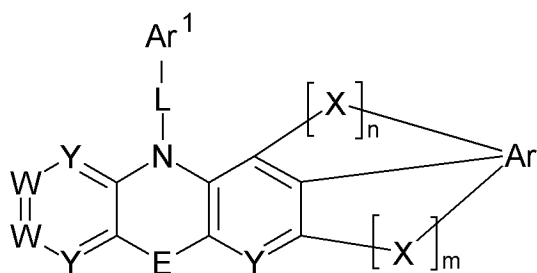
发明内容

[0015] 因此，本发明的目的在于提供这样的化合物。

[0016] 令人惊讶地，已经发现使用本发明茚并吡啶衍生物的电致发光器件具有明显的优于现有技术的改进，特别是当用作磷光掺杂剂的基质材料或用作电子传输材料时。由于界面形态的变化和可能由于电子迁移率改进而导致的电压对于传输层厚度的更低的依赖性，因而一方面出现了更长的寿命，另一方面出现了更低的工作电压。

[0017] 为此目的，本发明提供如下通式 I 的化合物：

[0018]



通式 I

[0019] 其中使用的符号和标记具有如下含义：

[0020] W 在每次出现时相同或不同地是 N 或 CR¹；

[0021] Y 在每次出现时相同或不同地是 N 或 CR²；

[0022] E 或者是共价单键或者是选自 N(R³)、C(R³)₂、Si(R³)₂、C=O、C=NR³、C=C(R³)₂、S、S=O、SO₂、P(R³) 和 P(=O)R³ 的二价单元；

[0023] X 在每次出现时相同或不同地是选自 C(R³)₂、N(R³)、Si(R³)₂、C=O、C=NR³、C=C(R³)₂、S、O、S=O、SO₂、P(R³) 和 P(=O)R³ 的二价单元，条件是，如果 E 是共价单键，则 X 是选自 C(R³)₂、Si(R³)₂、C=O、C=NR³、C=C(R³)₂、S、O、S=O、SO₂、P(R³) 和 P(=O)R³ 的二价单元；

[0024] n、m 彼此独立地是 0 或 1，条件是 n 和 m 的总和等于 1 或 2；

[0025] Ar 是具有 5 至 40 个芳族环原子的二价或三价的单或多环的芳族或杂芳族单元，该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 取代；

[0026] Ar¹ 是具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的杂芳族基团，该杂芳族基团可被一个或多个基团 R^{4b} 取代；

[0027] L 或者是共价单键或者代表选自 -C(O)-、-Ar²-C(O)- 和 -Ar²- 的二价单元，其中，在所述二价单元是 -Ar²-C(O)- 的情况下，基团 Ar² 与 N 键合，且 C(O) 与基团 Ar¹ 键合；

[0028] Ar² 是具有 5 至 40 个芳族环原子的二价单或多环的芳族或杂芳族单元，该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 或 R^{4b} 取代；

[0029] R¹、R² 在每次出现时相同或不同地选自 :H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, CN, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团，或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团，或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团，所述基团各自可被一个或多个基团 R⁵ 取代，和其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R⁵C=CR⁵、C≡C、C=O、C=S、P(=O)(R⁵)、SO、SO₂、NR⁵、O、S 或 CONR⁵ 代替，和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替，或具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系，该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R⁶ 取代，或具有 5 至 40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，该芳氧基或杂芳氧基基团可被一个或多个基团 R⁵ 取代，或这些体系的组合；其中另外，两个或更多个相邻的取代基 R¹ 和 / 或 R² 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接；

[0030] R³ 在每次出现时相同或不同地选自 :H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, CR⁵=CR⁵Ar³, CN, NO₂, Si(R⁵)₃, B(OR⁵)₂, OSO₂R⁵, 具有 1 至

40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团,或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团,或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,所述基团各自可被一个或多个基团 R^5 取代,和其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^5C = CR^5$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $Ge(R^5)_2$ 、 $Sn(R^5)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = Se$ 、 $C = NR^5$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^5 、 O 、 S 或 $CONR^5$ 代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替,或具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系,该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代,或具有 5 至 40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该芳氧基或杂芳氧基基团可被一个或多个基团 R^5 取代,或这些体系的组合;其中另外,两个或更多个相邻的取代基 R^3 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0031] R^{4a} 、 R^{4b} 在每次出现时相同或不同地选自 $:D, F, Cl, Br, I, N(Ar^3)_2, C(=O)Ar^3, P(=O)(Ar^3)_2, S(=O)Ar^3, S(=O)_2Ar^3, CN$, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团,或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基基团,或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,所述基团各自可被一个或多个基团 R^5 取代,和其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^5C = CR^5$ 、 $C \equiv C$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^5 、 O 、 S 或 $CONR^5$ 代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替,或具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系,该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代,或具有 5 至 40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该芳氧基或杂芳氧基基团可被一个或多个基团 R^5 取代,或这些体系的组合;其中另外,两个或更多个相邻的取代基 R^{4a} 和 / 或 R^{4b} 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0032] Ar^3 是具有 5 至 40 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系,该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代;

[0033] R^5 在每次出现时相同或不同地是 H, D , 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团,或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH, O 或 S 代替,和其中一个或多个 H 原子可被 F 代替,或具有 5 至 20 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系,该芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代;其中另外,两个或更多个取代基 R^5 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0034] R^6 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, CN , 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团,或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH, O 或 S 代替,和其中一个或多个 H 原子可被 F 代替;其中另外,两个或更多个取代基 R^6 可以通过共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0035] Z 代表二价基团 $-(CH_2)_q-$, 其中 q 等于 1、2、3、4 或 5, 优选 1、2、3 或 4, 更优选 1、2 或 3, 和最优选 1 或 2。

[0036] 在本发明的优选实施方式中,总计最多两个符号 Y 和 W , 特别优选总计最多一个符号 Y 和 W 同时代表 N 。

[0037] 如对于 Ar 或 Ar^2 定义的,二价或三价单或多环的芳族或杂芳族单元优选含有 5 至 40 个,更优选 5 至 20 个,最优选 5 至 10 个芳族环原子。如果该单元是芳族单元,则它优选含有 6 至 40 个,更优选 6 至 20 个,最优选 6 至 10 个碳原子作为环原子。如果该单元是杂芳族单元,则它优选含有 5 至 40 个,更优选 5 至 20 个,最优选 5 至 10 个芳族环原子,其中

至少一个是杂原子。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。芳族或杂芳族单元被认为是指简单的芳族环,即苯,或者是简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或者是稠合的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉、苯并噻吩、苯并呋喃或吡啶等。

[0038] 因此,本发明芳族或杂芳族单元的例子是:苯、萘、蒽、菲、芘、蒹、苯并蒽、芘、并四苯、并五苯、苯并芘、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、硫芬、吡咯、吡啶、异吡啶、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、1,5-二氮杂萘、苯并咪啉、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-二噁唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑。

[0039] 作为二价或三价的单元,上述化合物以这样的形式存在,其使得不存在两个或三个氢取代基,并且这些化合物键合在如在通式 I 中标明的这些位置上。

[0040] 在本发明中,单或多环的芳族或杂芳族基团被认为是指单价的基团,其另外与单或多环的芳族或杂芳族单元具有完全类似的定义。上述的例子在此处同样是示例性的。

[0041] 为了本发明的目的,直链、支链或环状的烷基基团被认为是指烷基、烯基或炔基基团,其优选分别具有 1 至 40 个 C 原子,更优选 1 至 20 个 C 原子或 3 至 40 个 C 原子,更优选 3 至 20 个 C 原子。环状的烷基基团可以是单、双或多环的烷基基团。单独的 -CH- 或 -CH₂- 基团可被 N、NH、O 或 S 代替。这些基团优选被认为是指甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁ 至 C₄₀ 烷氧基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或者 2-甲基丁氧基。

[0042] 烷氧基基团或硫代烷基基团被认为是指通过 O 或 S 原子键合的如上定义的烷基基团。

[0043] 所述烷基基团、烷氧基基团或硫代烷基基团可以另外被一个或多个如上定义的基团 R⁵ 取代。

[0044] 为了本发明的目的,单或多环的芳族环系优选被认为是指具有 6 至 40 个,优选 6 至 30 个,特别优选 6 至 12 个碳原子的芳族环系。为了本发明的目的,芳族环系旨在被认为是指不必只含有芳族基团的体系,而是其中另外,多个芳族基团可以被短的非芳族单元 (<非 H 原子的 10%, 优选 <非 H 原子的 5%) 例如 sp³-杂化的 C、O、N 等或 CO 基团所中断。这些芳族环系可以是单环的或多环的,即,它们可以具有一个环(例如苯基)或两个或更多个环,所述环也可以是稠合的(例如萘基),或可以是共价连接的(例如联苯基),或含

有稠合的和连接的环的组合。然而,特别优选稠环。

[0045] 优选的芳族环系例如是苯、联苯、三联苯、萘、蒽、联萘、菲、苯并蒽、二氢菲、芘、二氢芘、蒾、芘、并四苯、并五苯、苯并芘、芴、螺二芴和茛。

[0046] 为了本发明的目的,单或多环的杂芳族环系优选被认为是指具有 5 至 40 个,优选 5 至 30 个,特别优选 5 至 14 个环原子的杂芳族环系。所述杂芳族环系含有至少一个选自 N、O 和 S 的杂原子(其余原子是碳)。另外,杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳族或杂芳族基团的体系,而是其中另外,多个芳族或杂芳族基团可以被短的非芳族单元(<非 H 原子的 10%,优选<非 H 原子的 5%)例如 sp^3 -杂化的 C、O、N 等或 CO 基团所间断。这些杂芳族环系可以是单环的或多环的,即,它们可以具有一个环(例如吡啶基)或两个或更多个环,它们也可以是稠合的或共价连接的,或含有稠合的和连接的环的组合。特别优选稠环。

[0047] 优选的杂芳族环系例如是 5-元环,例如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噁吩、硒吩、噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、6-元环,例如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪,或稠合的基团,例如吡啶、异吡啶、吡嗪、吡唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、苯并噻唑、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉、蝶啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、苯并异喹啉、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹啉、吩嗪、1,5-二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲啶、菲咯啉、噁吩并[2,3b]噻吩、噁吩并[3,2b]噻吩、二噁吩并噻吩、异苯并噻吩、硫茛、苯并噻二唑并噻吩或这些基团的组合。特别优选咪唑、苯并咪唑和吡啶。

[0048] 如果两个取代基,例如两个 R^1 或 R^1 和 R^2 ,彼此形成二价的单或多环的芳族或杂芳族环系,则上述短的非芳族单元也可以直接地与 Y 或 W 键合。在这种情况下,所述短的非芳族单元特别优选是 CO 基团。

[0049] 具有 5 至 40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团被认为是指通过 O 原子带有如上定义的具有 5 至 40 个环原子的单或多环的芳族或杂芳族基团的基团。所述芳氧基或杂芳氧基基团同样可以带有一个或多个以上定义的取代基。

[0050] 在本发明的一个实施方式中,优选 Y 相同或不同地是 CR^1 。

[0051] 优选 W 相同或不同地是 CR^2 同样是本发明的实施方式。

[0052] 在本发明又一另外的实施方式中, E 优选是共价单键或者是选自 $N(R^3)$ 、 $C(R^3)_2$ 、O 和 S 的二价单元。E 甚至更优选等于共价单键。

[0053] 在本发明又一另外的实施方式中,优选 X 在每次出现时相同或不同地是选自 $C(R^3)_2$ 、S 和 O 的二价单元。X 特别优选等于 $C(R^3)_2$ 。

[0054] 在又一另外的实施方式中, Ar 优选是具有 5 至 10 个芳族环原子的二价或三价的单或多环的芳族或杂芳族单元,该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 取代。Ar 特别优选等于亚苯基或亚萘基、最优选亚苯基。

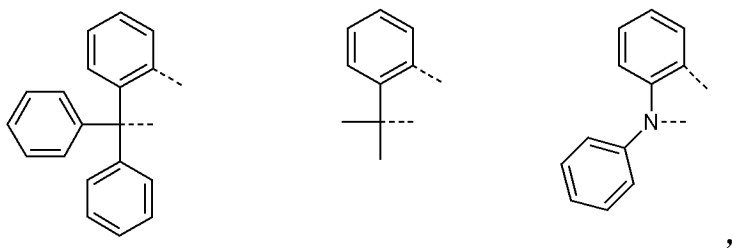
[0055] 在本发明又一另外的实施方式中, Ar^1 优选是具有 5 至 10 个芳族环原子的单或多环的杂芳族基团,该杂芳族基团可被一个或多个基团 R^{4b} 取代。 Ar^1 特别优选是缺电子的杂芳族基团,该缺电子的杂芳族基团可被一个或多个基团 R^{4b} 取代。因此,甚至更优选具有 6 个

芳族环原子的杂芳族基团,其中所述6个芳族环原子中至少一个是N原子,或具有5个芳族环原子的杂芳族基团,其中所述5个芳族环原子中至少2个是杂原子,优选其中所述5个芳族环原子中至少一个是N原子,所述基团可被 R^{4b} 取代,其中在每种情况下另外的芳基或杂芳基基团也可以稠合到这些基团上。优选的缺电子杂芳族基团的例子是:吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、1,2,4-三嗪、1,3,5-三嗪、喹啉、异喹啉、喹喔啉、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噻唑、苯并噻唑、噁唑和苯并噁唑,它们各自可被 R^{4b} 取代。 Ar^1 最优选是被 R^{4b} 取代的1,3,5-三嗪或未取代的1,3,5-三嗪。

[0056] 在本发明又一另外的实施方式中,L优选是共价单键或二价的单元 $-Ar^2-$ 。此处 Ar^2 优选是二价的具有5至10个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族单元,该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 或 R^{4b} 取代。其特别优选的例子是亚苯基和亚萘基,更优选亚苯基。

[0057] 在一个另外的实施方式中, R^1 和 R^2 各自彼此独立地优选选自: H , D , $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, 具有1至20个C原子的直链烷基基团,或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基基团,和具有5至20个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系,它们各自可被一个或多个基团 R^6 取代。 R^2 特别优选等于 H ,和两个 R^1 之一是 H ,另一个选自 H , $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$ 和具有5至20个芳族环原子的单或多环的芳族环系,该芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代。或者,两个 R^1 或 R^1 和 R^2 一起也可以形成具有5至20个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系。其优选的例子是如下基团:

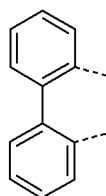
[0058]



[0059] 其中所述二价体系通过虚线键合。

[0060] 在本发明另外的实施方式中, R^3 在每次出现时相同或不同地优选选自: H , D , 具有1至10个C原子的直链烷基基团,具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团和具有5至10个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系。此处优选甲基、苯基、二苯基氨基-对苯基和3-(N-苯基)咪唑基。或者,两个 R^3 也可以彼此形成具有5至20个芳族环原子的二价的单或多环的芳族或杂芳族环系。其优选的例子是:

[0061]



[0062] 其中所述虚线代表与X结合的键。

[0063] 在本发明另外的实施方式中, R^{4a} 在每次出现时相同或不同地优选选自: $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, 具有1至6个C原子的直链烷基基团或具有3至6个C原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个H原子可被F代替,或具有5至20个芳族环原子的单或多环的

芳族或杂芳族环系。其特别优选的例子是苯基、二苯胺和 $C(=O)-Ph$ 。

[0064] 在本发明另外的实施方式中, R^{4b} 在每次出现时相同或不同地优选选自 $:CN$, F , 具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基基团, 具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 5 至 20 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系。其特别优选的例子是苯基、萘基和咪唑基。

[0065] 在本发明又一另外的实施方式中, Ar^3 优选是具有 5 至 20 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系。

[0066] 在本发明另外的实施方式中, 标记 $n+m$ 的总和 = 1。

[0067] 所述本发明的实施方式或优选的范围或定义能够依照需要彼此结合, 其为本发明的一部分。

[0068] 因此, 以下优选适用于所述符号和标记:

[0069] Y 在每次出现时相同或者不同地是 CR^1 ;

[0070] W 在每次出现时相同或者不同地是 CR^2 ;

[0071] E 或者是共价单键, 或者是选自 $N(R^3)$ 、 $C(R^3)_2$ 、 O 和 S 的二价单元, 特别是共价单键;

[0072] X 在每次出现时相同或不同地是选自 $C(R^3)_2$ 、 S 和 O 的二价单元, 特别是 $C(R^3)_2$;

[0073] Ar 是具有 5 至 10 个芳族环原子的二价或三价的单或多环的芳族或杂芳族单元, 该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 取代, 特别是亚苯基或亚萘基, 最优选亚苯基;

[0074] Ar^1 是具有 5 至 10 个芳族环原子的单或多环的杂芳族基团, 该杂芳族基团可被一个或多个基团 R^{4b} 取代, 优选缺电子杂芳族基团, 该缺电子杂芳族基团可被一个或多个基团 R^{4b} 取代, 特别是吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、1,2,4-三嗪、1,3,5-三嗪、喹啉、异喹啉、喹喔啉、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噻唑、苯并噻唑、噁唑或苯并噁唑, 它们各自可被 R^{4b} 取代, 最优选被 R^{4b} 取代的 1,3,5-三嗪或未取代的 1,3,5-三嗪;

[0075] L 是共价单键或二价单元 $-Ar^2-$;

[0076] Ar^2 是具有 5 至 10 个芳族环原子的二价单或多环的芳族或杂芳族单元, 该芳族或杂芳族单元可被一个或多个基团 R^{4a} 或 R^{4b} 取代, 特别是亚苯基和亚萘基;

[0077] R^1 、 R^2 各自彼此独立选自 $:H$, D , $N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 和具有 5 至 20 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系, 它们各自可被一个或多个基团 R^6 取代;

[0078] R^3 在每次出现时相同或不同地选自 $:H$, D , 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团, 具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 和具有 5 至 10 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系;

[0079] R^{4a} 在每次出现时相同或不同地选自 $:N(Ar^3)_2$, $C(=O)Ar^3$, 具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基基团, 或具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 5 至 20 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系;

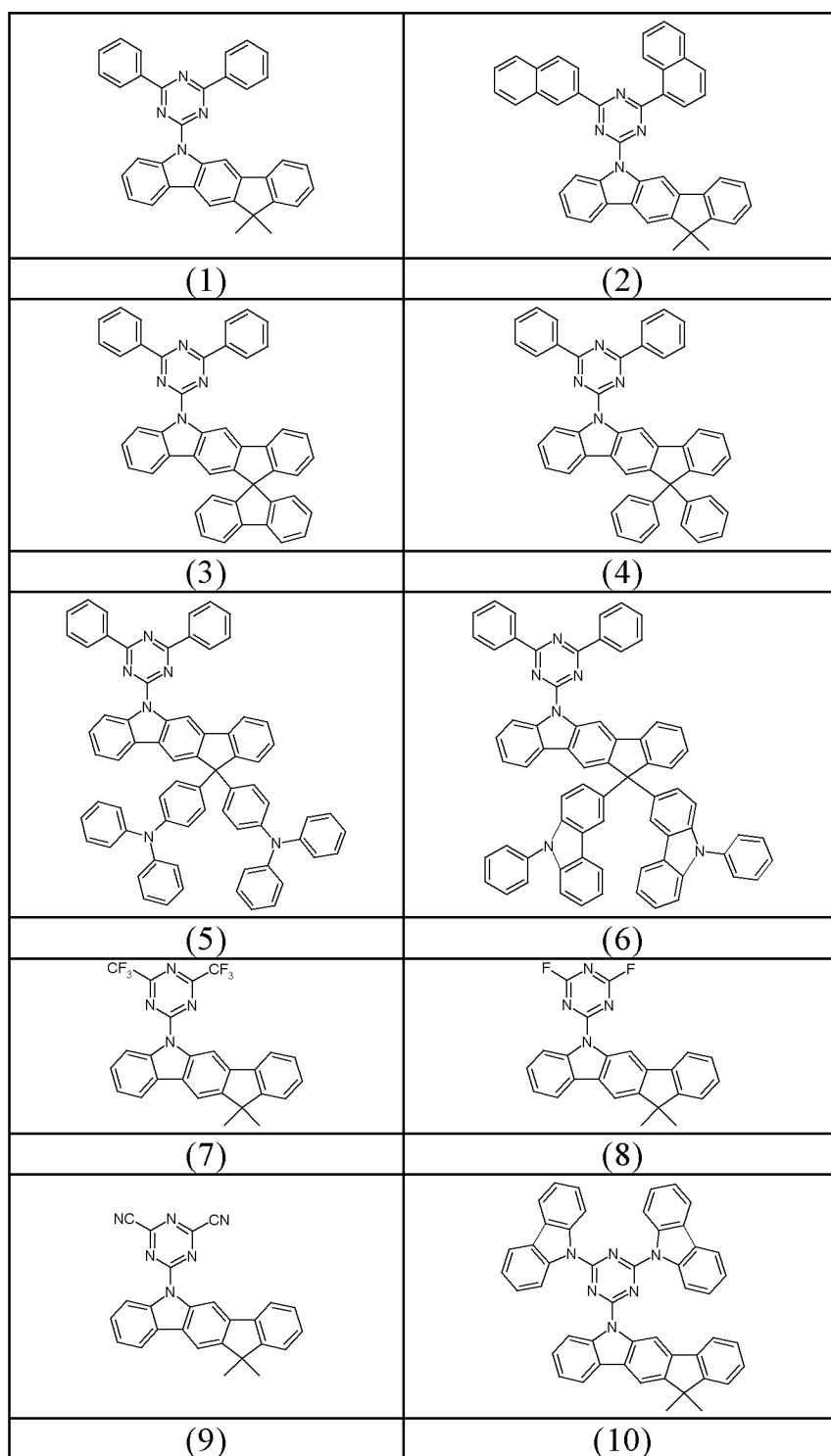
[0080] R^{4b} 在每次出现时相同或不同地选自 $:CN$, F , 具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基基团, 具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 5 至 20 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系;

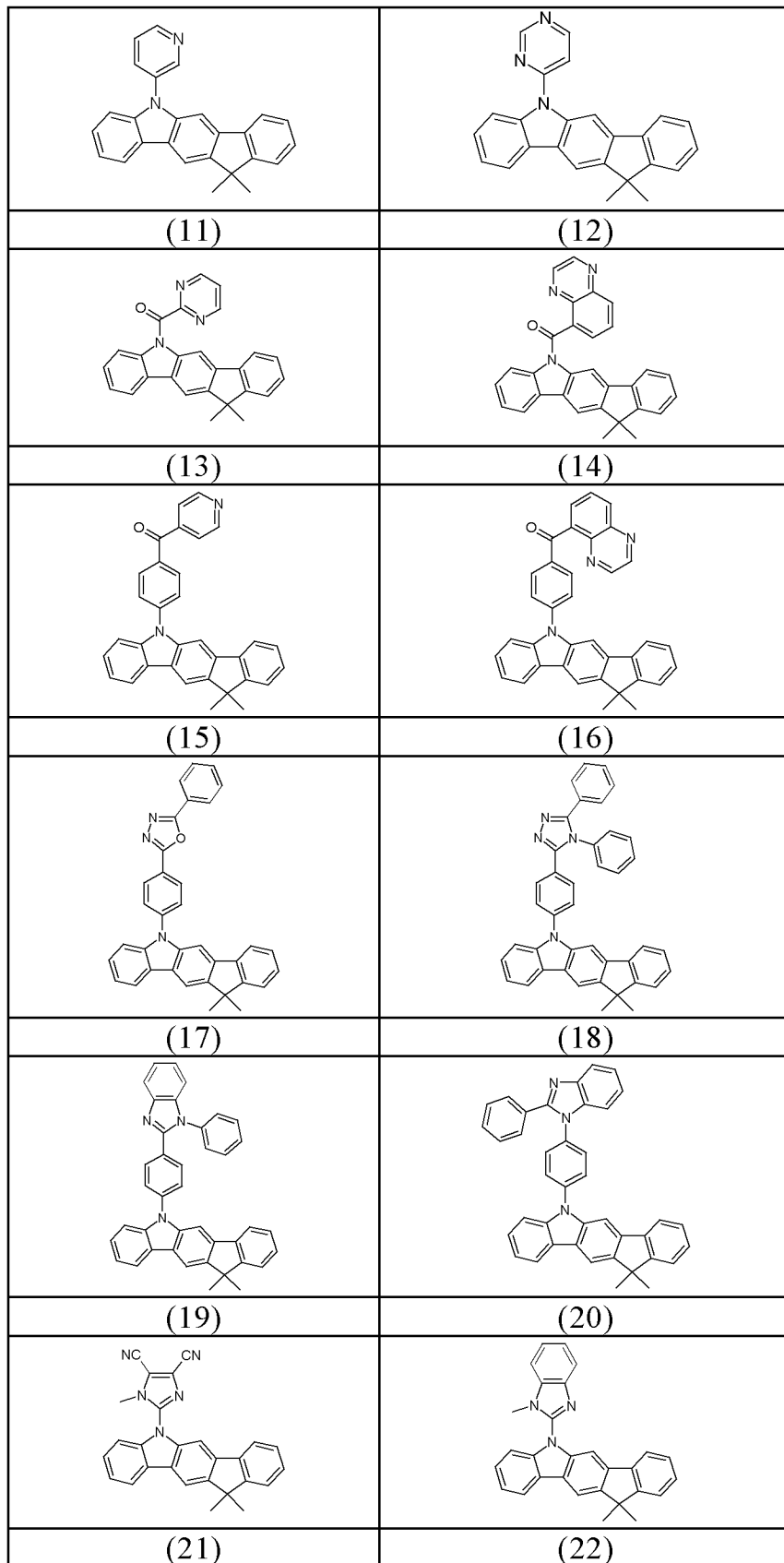
[0081] Ar^3 是具有 5 至 20 个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系;

[0082] 对于标记 $n+m$ 的总和： $n+m = 1$ 。

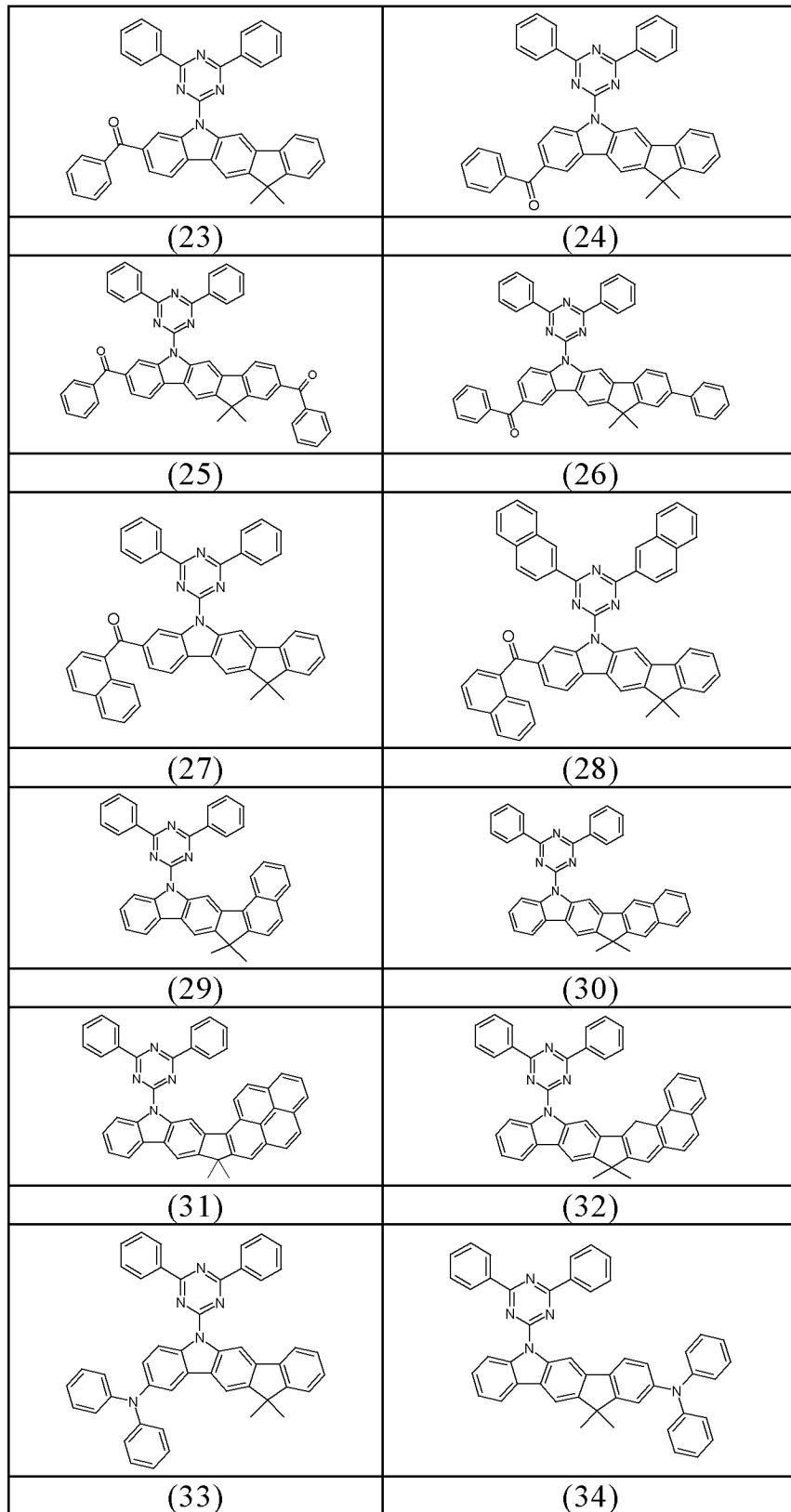
[0083] 此外，优选通式 I 的化合物满足如下结构式：

[0084]

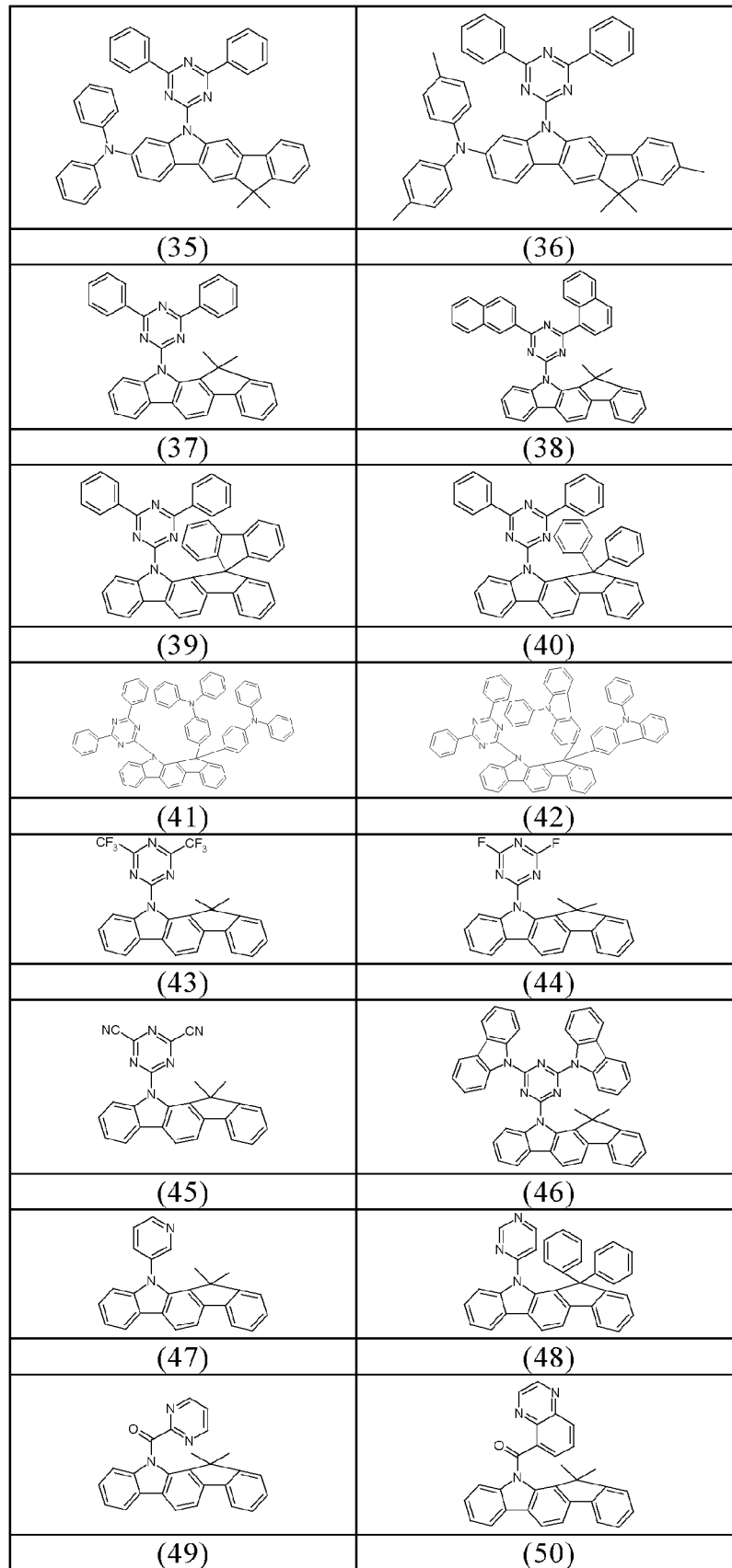




[0085]

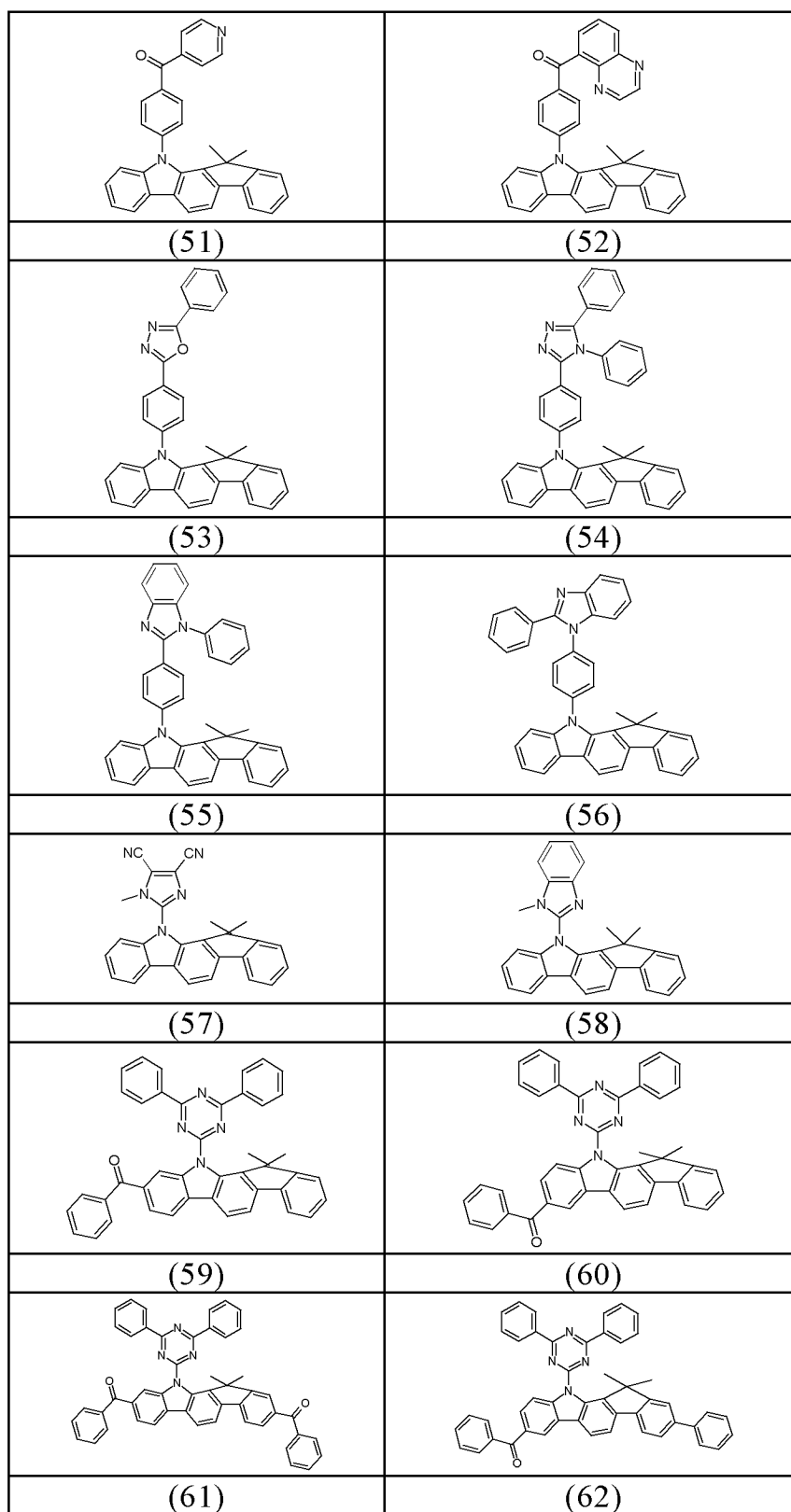


[0086]

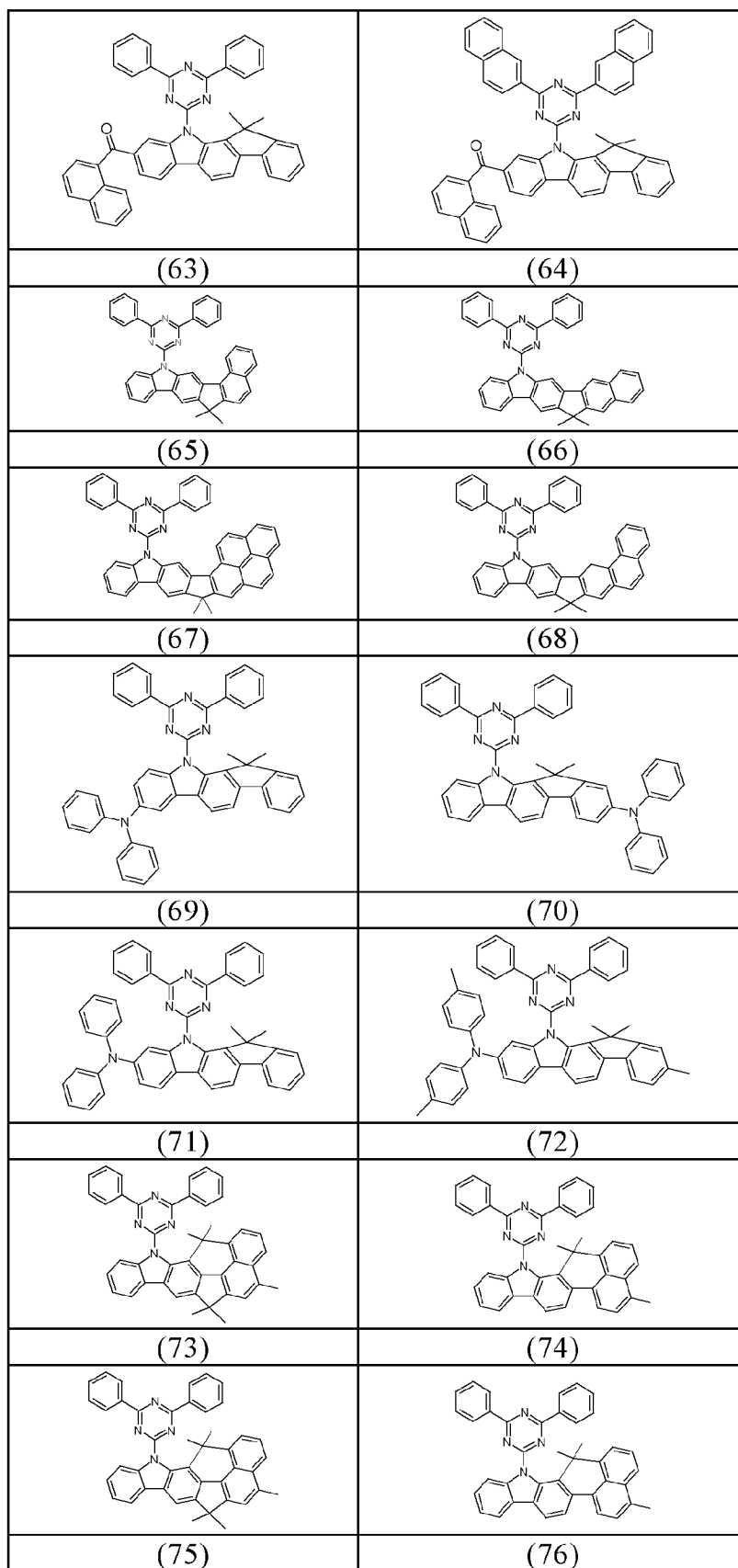


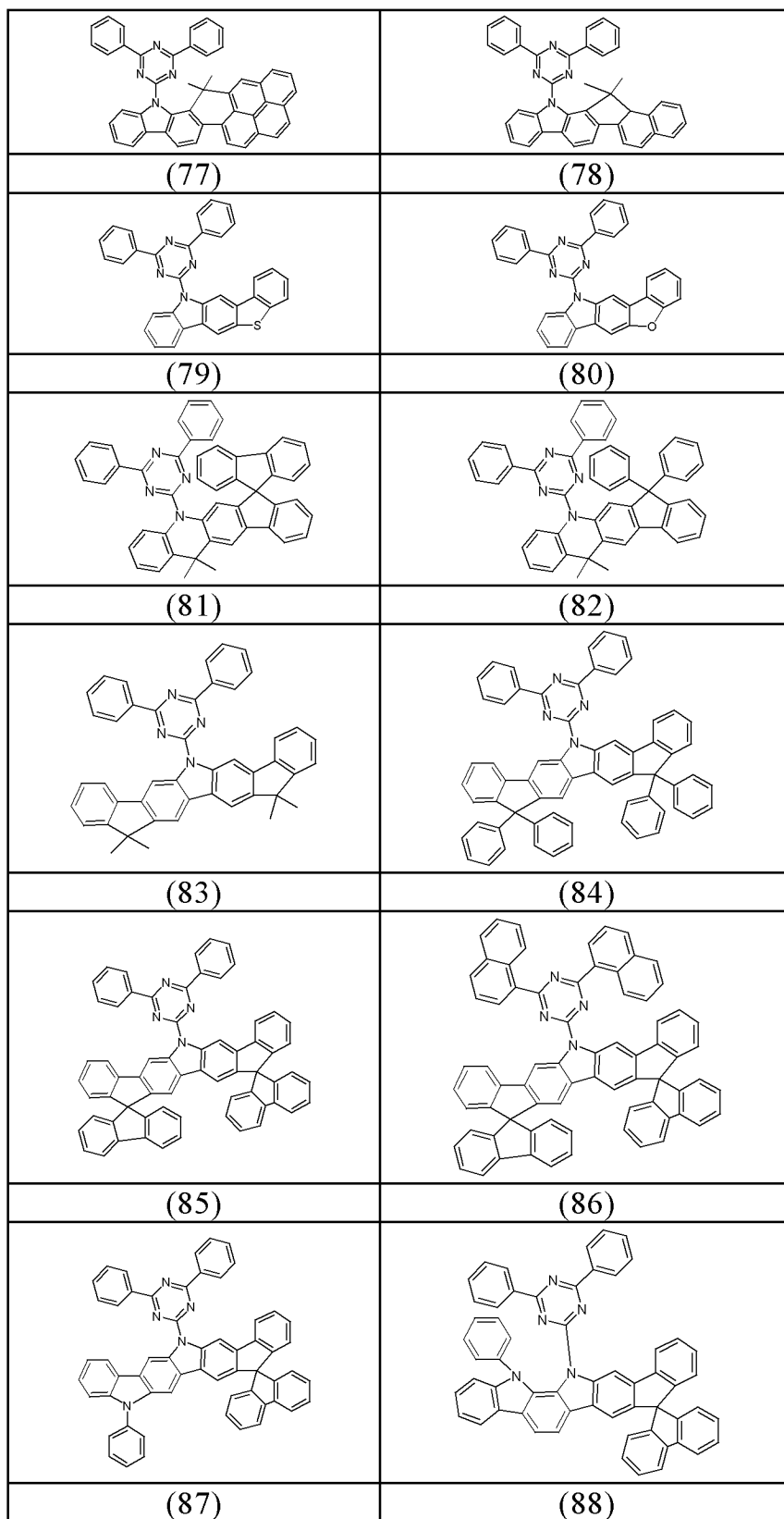
[0087]

[0088]

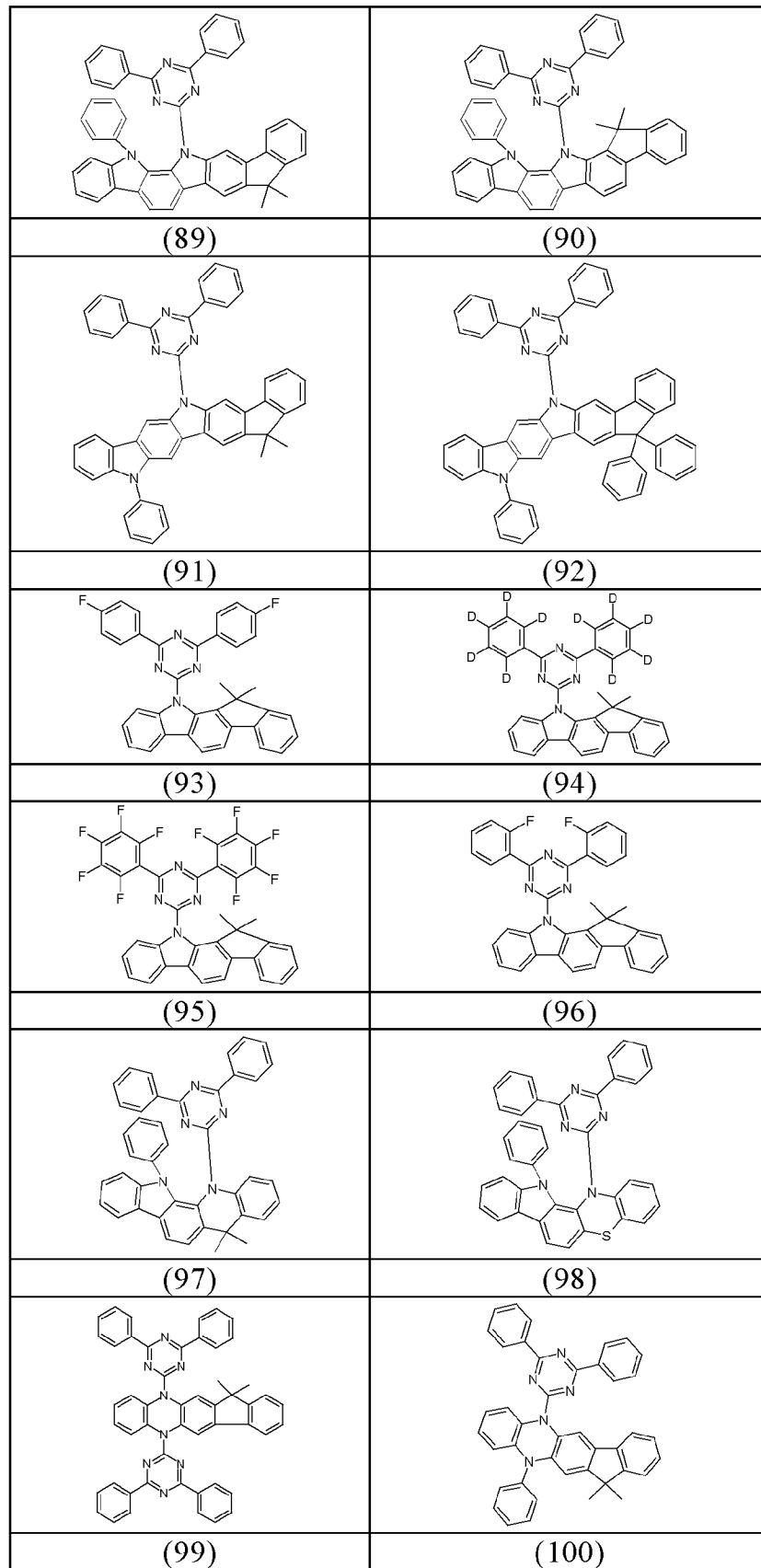


[0089]

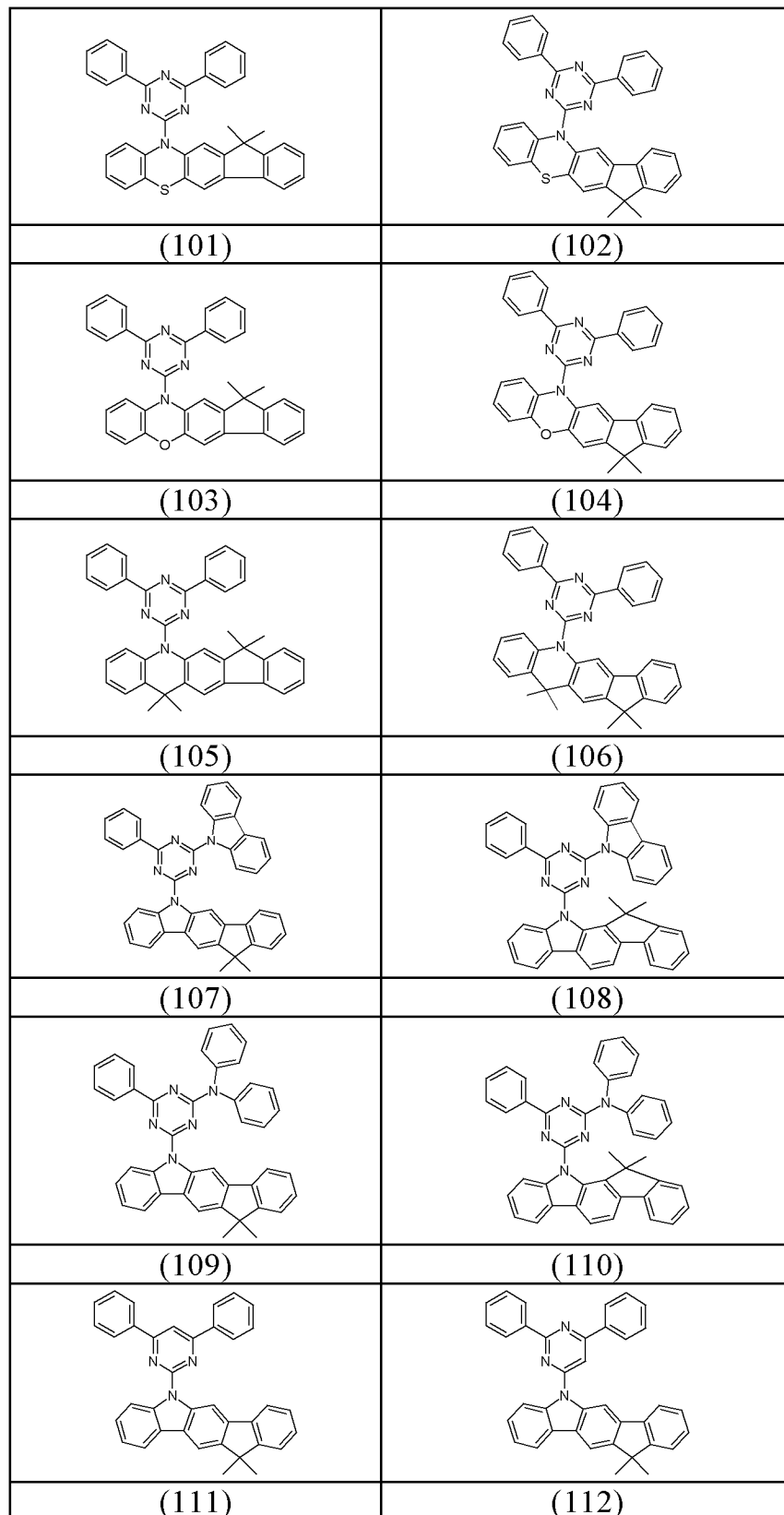




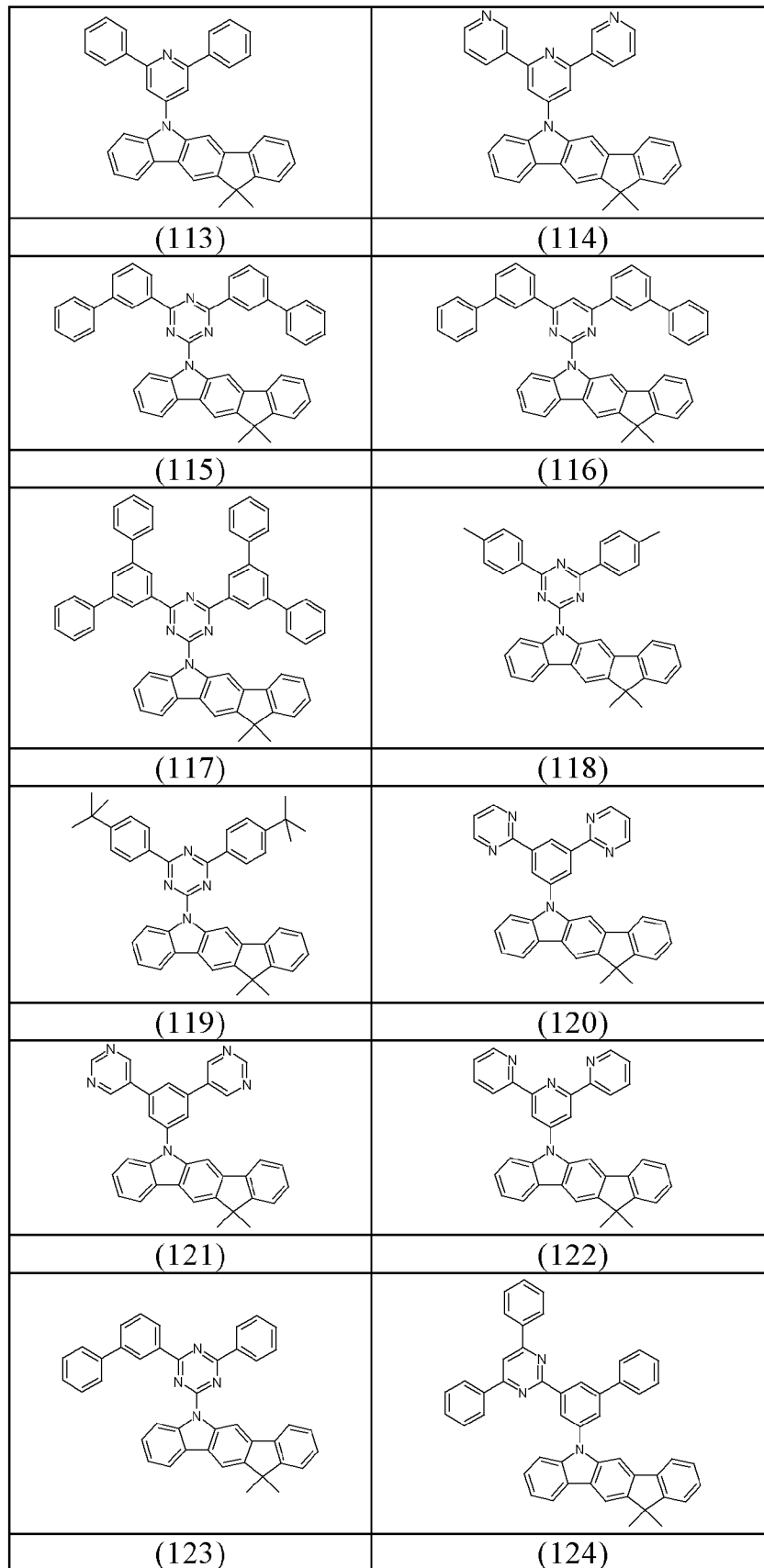
[0090]



[0091]



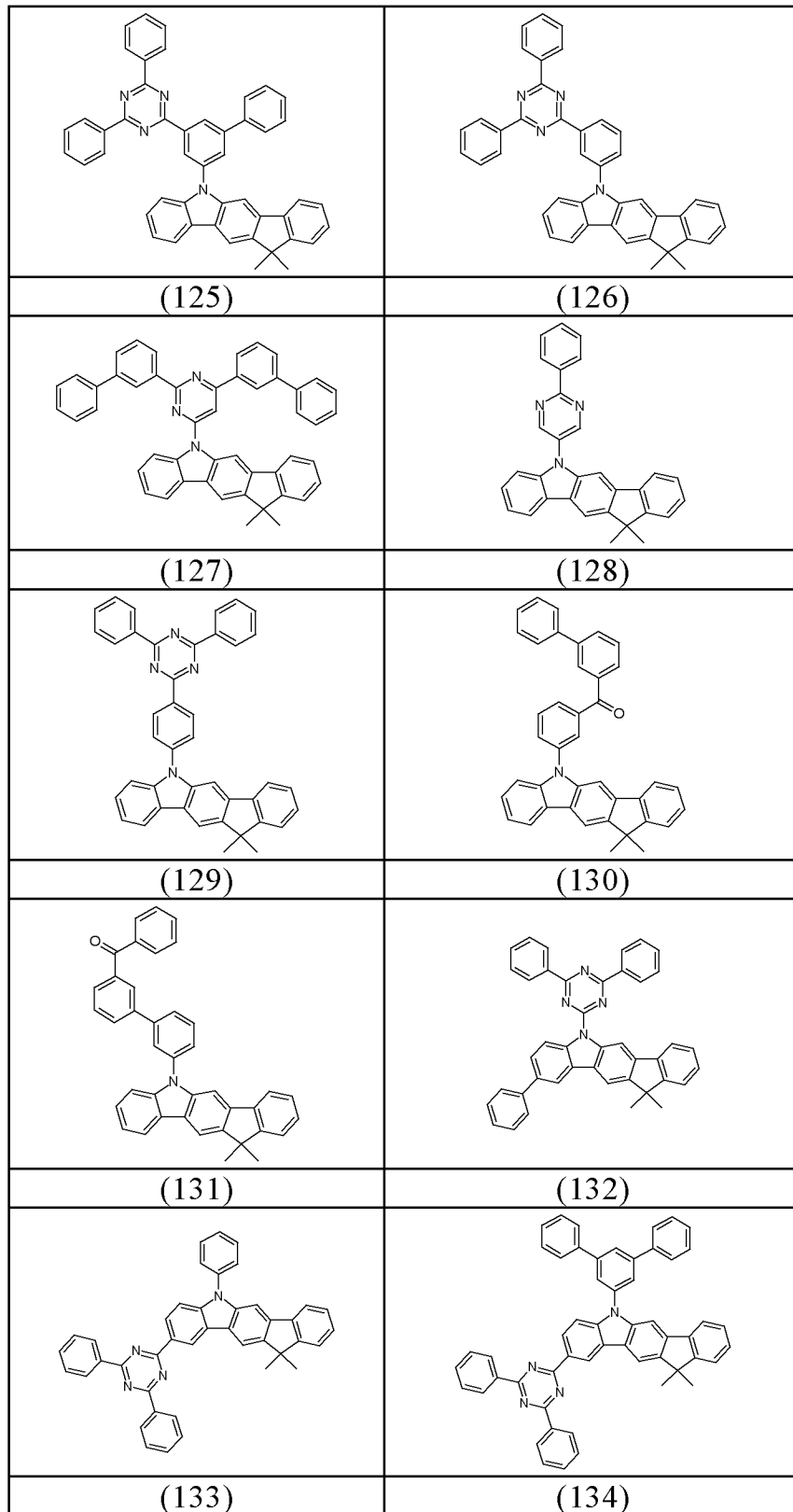
[0092]

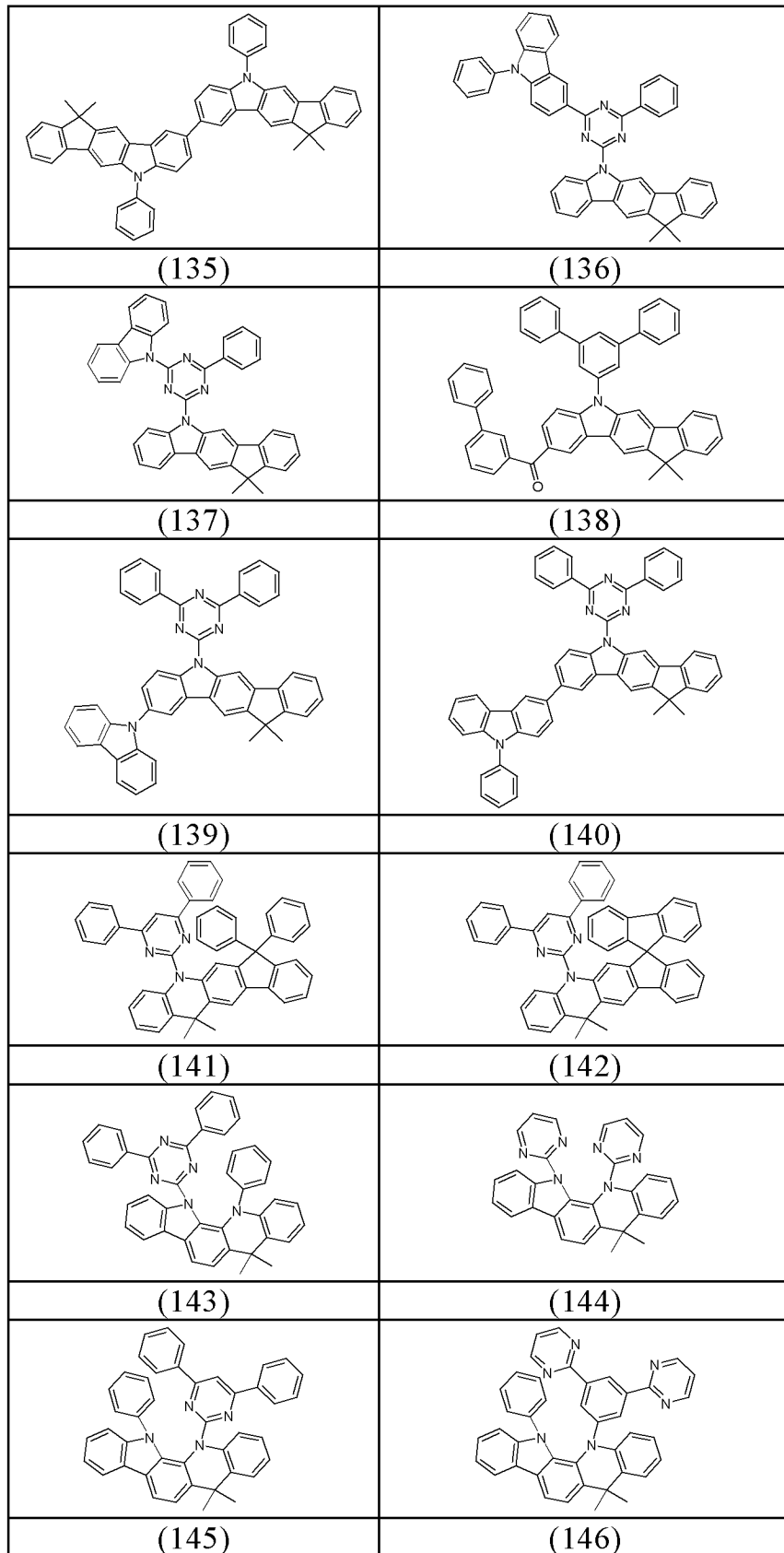


[0093]

1

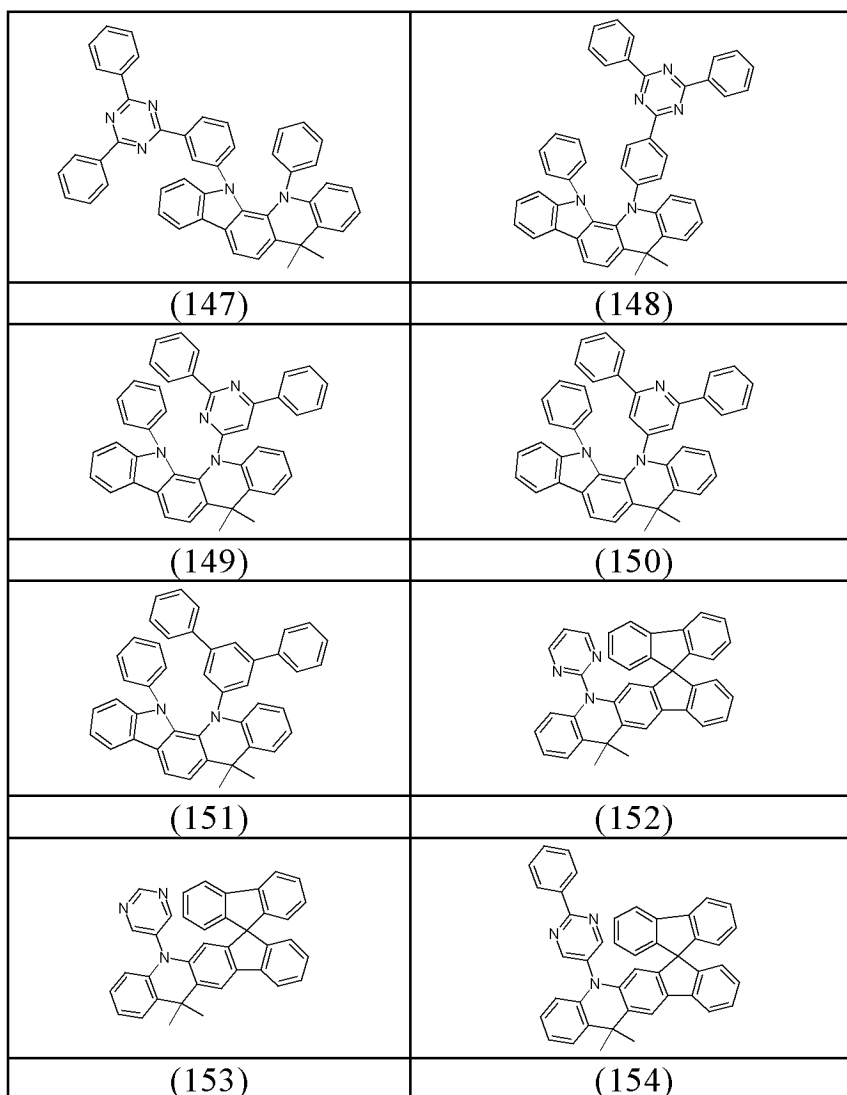
[0094]





[0095]

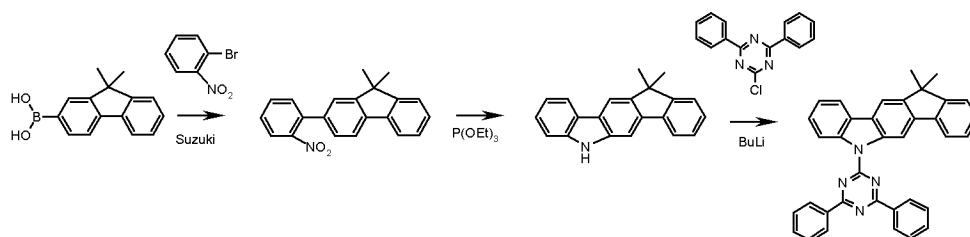
[0096]



[0097] 可以通过本领域普通技术人员熟知的合成步骤制备本发明的化合物,例如,溴化、Suzuki 偶联、Hartwig-Buchwald 偶联等。本发明的化合物合成概括表示在如下的方案 1 至 3 中。

[0098] 方案 1 :

[0099]

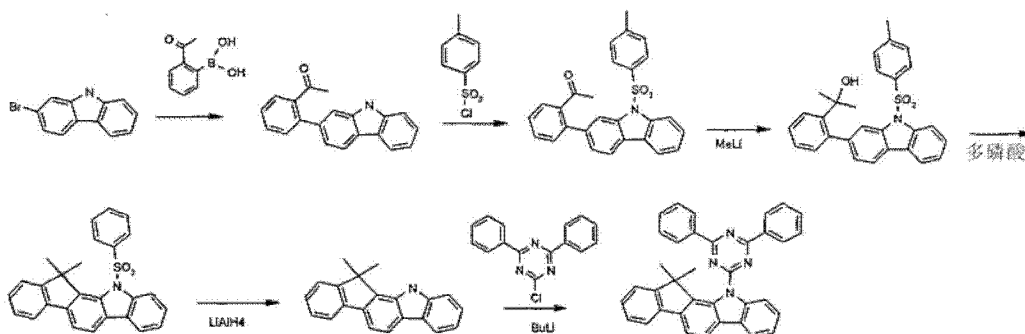


[0100] 该合成例如从 9,9-二甲基芴基-2-硼酸 (Synlett, 2006, 5, 737-740) 开始, 将其在 Suzuki 偶联中与 1-溴代-2-硝基苯偶联。在亚磷酸酯, 例如亚磷酸三乙酯作用下将硝基环化得到相应的茚并咪唑衍生物。然后通过烷基化剂使氮烷基化或在 Hartwig-Buchwald 反应中使其芳基化。可以用这种方法引入基团 Ar^1 。当然该结构也可以被另外的取代基取代。

[0101] 可能的替代制备方法显示于方案 2 中。

[0102] 方案 2：

[0103]

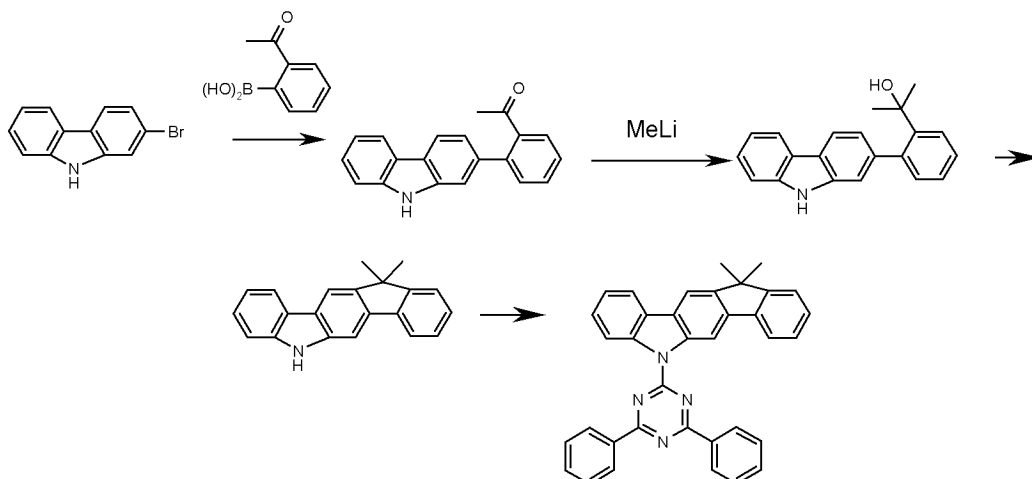


[0104] 该合成从 2-溴吲唑衍生物开始。使其在 Suzuki 偶联中与 2-甲基羰基苯-1-硼酸衍生物反应。然后使用亚硫酸基团保护氮。使用甲基锂将羰基还原成羟基。随后在多磷酸作用下进行环化。在除去亚硫酸保护基团后，然后通过烷基化剂使氮烷基化或在 Hartwig-Buchwald 反应中使其芳基化。可以用这种方法引入基团 Ar^1 。

[0105] 另外可能的替代制备方法显示于方案 3 中。

[0106] 方案 3：

[0107]



[0108] 从 2-溴茚衍生物开始合成。使其在 Suzuki 偶联中与 2-甲基羰基苯-1-硼酸衍生物反应。然后使用甲基锂将甲基羰基基团还原成 1-羟基异丙基基团。然后在多磷酸作用下进行环化。然后通过烷基化剂使氮烷基化或在 Hartwig-Buchwald 反应中使其芳基化。可以用这种方法引入基团 Ar^1 。

[0109] 此外，本发明涉及制备通式 I 化合物的方法，该方法包括如下步骤：

[0110] a) 使吲唑衍生物或茚衍生物与苯衍生物偶联，和

[0111] b) 使吲唑氮芳基化以引入 Ar^1 。

[0112] 以上描述的化合物也可以用于制备聚合物、低聚物或树枝状聚合物。这通常通过可聚合的官能团进行。为此目的，特别优选被反应性离去基团例如溴、碘、硼酸、硼酸酯、甲苯磺酸酯或三氟甲磺酸酯取代的化合物。这些可作为产生相应的共轭的、部分共轭的或非共轭的聚合物、低聚物的共聚单体，或也可作为树枝状聚合物的核。此处，优选通过卤素官能团或硼酸官能团进行聚合。该聚合物也可以包含可交联基团或被交联。特别适合的是那

些在所述电子器件的层中然后被交联的可交联基团。

[0113] 因此,本发明还涉及包含一个或多个通式 I 化合物的聚合物、低聚物或树枝状聚合物,其中以上定义的化合物的一个或多个基团或 H 原子代表与所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物结合的键。此处的聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。同样包括本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物与另外的聚合物、低聚物或树枝状聚合物的混合物(共混物)。

[0114] 为了本发明的目的,低聚物表示具有约三个到九个重复单元的化合物。为了本发明的目的,聚合物被认为是指具有十个或更多个重复单元的化合物。

[0115] 这些低聚物或聚合物可以包含另外的重复单元。这些另外的重复单元优选选自芴(例如根据 EP 842208 或 WO 2000/22026)、螺二芴(例如根据 EP 707020、EP 894107 或 EP 04028865.6)、三芳基胺、对苯撑(例如根据 WO 92/18552)、咪唑(例如根据 WO 2004/070772 和 WO2004/113468)、噻吩(例如根据 EP 1028136)、二氢菲(例如根据 WO 2005/014689)、茛并芴(例如根据 WO 2004/041901 和 WO2004/113412)、芳族酮(例如根据 WO 2005/040302)、菲(例如根据 WO 2005/104264)和/或金属络合物,特别是邻位金属化的络合物。此处应当明确指出所述聚合物也可以包含多个不同的选自一个或多个如上所述基团的重复单元。

[0116] 通式 I 的化合物能够用于电子器件中,特别是用于有机电致发光器件中。所述化合物确切的用途取决于取代基。

[0117] 因此,本发明还涉及通式 I 的化合物或以上定义的聚合物、低聚物或树枝状聚合物在电子器件中的用途。

[0118] 本发明还涉及包括至少一种如上定义的化合物或如上定义的聚合物、低聚物或树枝状聚合物的电子器件。同样,本发明包括本发明的低聚物、聚合物或树枝状聚合物,任选与另外的与其不同的低聚物、聚合物或树枝状聚合物,或与另外的低分子量化合物的混合物(共混物)。

[0119] 所述电子器件优选选自有机电致发光器件(OLED)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机集成电路(O-IC)、有机太阳能电池(O-SC)、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机光感受器或有机激光二极管(O-laser)。

[0120] 本发明也涉及有机电致发光器件,其特征在于在相同的层中或在不同的层中使用多种发光化合物。本发明通式 I 的化合物或者能够用作发光层中的基质材料,或者能够用作电子传输层中的电子传输材料,或者能够用作空穴传输层中的空穴传输材料。然而,本发明的化合物也可以用于多个所述的层中。这些发光层特别优选在 380nm 和 750nm 之间具有总共多个发光峰值,导致总体上白色发光,即在所述发光层中使用能够发荧光或发磷光和发蓝色光和黄色光、发橙色光或发红色光的多种的发光化合物。特别优选三层体系,即,具有三个发光层的体系,其中这些层的至少一个包含至少一种通式 I 的化合物和至少一种磷光发光体,和其中所述三层显示蓝色、绿色和橙色或者红色发光(对于基本结构,例如见 WO 2005/011013)。也可以优选使用多于三个发光层。具有宽带发射光谱带且因此显示白色发光的发光体同样适合于白色发光。

[0121] 除阴极、阳极和至少一种上述的层之外,所述有机电致发光器件也可以包括另外

的层。这些层例如可以为：空穴注入层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子注入层和 / 或电荷产生层。然而，在这一点上应当指出这些层不必各个都存在。因此，特别是与电子传导主体材料一起使用通式 I 的化合物时，如果所述有机电致发光器件不包含单独的电子传输层，而且所述发光层与所述电子注入层或者阴极直接相邻时，也获得了良好的结果。或者，所述主体材料也可以同时用作电子传输层中的电子传输材料。同样可以优选所述有机电致发光器件不包括单独的空穴传输层，并且优选所述发光层与所述空穴注入层或所述阳极直接相邻。

[0122] 为了本发明的目的，优选将本发明的通式 I 的化合物，或本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物，用作电子器件中磷光掺杂剂的基质材料。

[0123] 为了本发明的目的，此外优选将本发明通式 I 的化合物，或本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物，用作电子器件中电子传输层中的电子传输材料和 / 或空穴传输层中的空穴传输材料和 / 或空穴阻挡层中的空穴阻挡材料。

[0124] 有机电致发光器件是包括阳极、阴极和至少一个布置在阳极和阴极之间的发光层的器件。另外，在每种情况下，也可以存在一个或多个电子传输层和 / 或空穴传输层。本发明的有机电致发光器件在阳极和阴极之间包括至少一个包含通式 I 化合物的层。

[0125] 在本发明另外的实施方式中，通式 I 的化合物用作发光材料的基质材料，优选磷光掺杂剂的基质材料。此处特别优选将通式 I 的化合物用作有机电致发光器件中发光材料的基质材料。

[0126] 在本发明另外优选的实施方式中，所述有机电致发光器件也可以包含多个发光层，其中至少一个发光层包含至少一种通式 I 的化合物和至少一种发光体，优选磷光发光体。

[0127] 因此，本发明还涉及一种或多种通式 I 的化合物与一种或多种发光化合物、特别是磷光化合物的混合物。

[0128] 在所述发光层中使用的通式 I 化合物和磷光发光体的混合物，基于包含发光体和基质材料的全部混合物，优选包含 99 至 50 体积%，优选 98 至 50 体积%，特别优选 97 至 60 体积%，特别是 95 至 85 体积%的通式 I 的化合物。相应地，基于包含发光体和基质材料的全部混合物，所述混合物包含 1 至 50 体积%，优选 2 至 50 体积%，特别优选 3 至 40 体积%，特别是 5 至 15 体积%的磷光发光体。

[0129] 本发明另外的优选实施方式是本发明的化合物与其他基质材料结合用作磷光发光体的基质材料。能够与本发明化合物组合使用的特别适合的基质材料是芳族酮，芳族氧化膦或芳族亚砷或砷，例如根据 WO2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680 所公开的；三芳基胺，咪唑衍生物，例如 CBP(N, N-二咪唑基联苯) 或公开在 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP1205527 或 WO 2008/086851 中的咪唑衍生物；吡啶并咪唑衍生物，例如根据 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746 中公开的；氮杂咪唑衍生物，例如根据 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160 中公开的；双极性基质材料，例如根据 WO 2007/137725 的双极性基质材料；硅烷，例如根据 WO 2005/111172 的硅烷；氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯，例如根据 WO 2006/117052 的氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯；三嗪衍生物，例如根据 WO 2010/015306、WO 2007/063754 或 WO2008/056746 的三嗪衍生物；锌络合物，例如根据 EP 652273 或 WO2009/062578 的锌络

合物；二氮杂噻咯或四氮杂噻咯衍生物，例如根据未公开的申请 DE 102008056688.8 的二氮杂噻咯或四氮杂噻咯衍生物；二氮杂磷杂环戊二烯衍生物，例如根据未公开的申请 DE102009022858.6 的二氮杂磷杂环戊二烯衍生物；或茚并咪唑衍生物，例如根据未公开的申请 DE 102009023155.2 的茚并咪唑衍生物。

[0130] 适合的磷光化合物（=三线态发光体）特别是经适当的激发时发光，优选在可见区发光的化合物，且其另外包含至少一种原子序数大于 20，优选大于 38 但小于 84，特别优选大于 56 但小于 80 的原子。使用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、铼、钒、铈、铟、铍、铂、银、金或铊的化合物，特别是包含铟或铂的化合物。

[0131] 上面描述的发光体例子被如下申请公开：WO 00/70655、WO2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373 和 US2005/0258742。一般说来，如在有机电致发光领域中的普通技术人员熟知的，如现有技术中用于磷光 OLED 的所有磷光络合物都是适合的，且本领域普通技术人员在不付出创造性劳动的情况下能够使用其它的磷光络合物。

[0132] 也可以在发光层中优选使用两种或更多种不同的磷光发光体，特别是具有不同发光峰值的发光体。因此，使用绿色磷光发光体和红色磷光发光体能够实现具有改进效率的红色发光。

[0133] 在本发明另外的实施方式中，本发明的有机电致发光器件不包括单独的空穴注入层和/或空穴传输层和/或空穴阻挡层和/或电子传输层，即，如在例如 WO 2005/053051 中所描述的，发光层与空穴注入层或阳极直接相邻，和/或发光层与电子传输层或电子注入层或阴极直接相邻。此外，如在例如 WO 2009/030981 中所描述的，可以使用与发光层中的金属络合物相同或类似的金属络合物作为与发光层直接相邻的空穴传输或空穴注入材料。

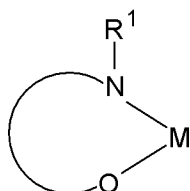
[0134] 在本发明另外的实施方式中，将通式 I 的化合物优选在电子传输层中用作电子传输材料。在这种情况下特别优选的化合物是如以上更详细描述，包含作为 Ar¹ 的缺电子杂芳族基团的通式 I 的化合物。

[0135] 如果通式 I 的化合物用作有机电致发光器件中的电子传输材料，则在本发明中它们也可以与有机或无机碱金属化合物组合使用。此处“与有机碱金属化合物组合使用”是指通式 I 的化合物和所述碱金属化合物或者以混合物的形式在一个层中，或者分别地在两个连续层中。在本发明的优选实施方式中，通式 I 的化合物和有机碱金属化合物以混合物的形式在一个层中。

[0136] 为了本发明的目的，有机碱金属化合物被认为是指如下化合物，该化合物包含至少一种碱金属，即，锂、钠、钾、铷或铯，和该化合物还包含至少一种有机配体。适合的有机碱金属化合物例如是公开在 WO 2007/050301、WO 2007/050334 和 EP 1144543 中的化合物。这些以引用方式并入本申请。

[0137] 优选的有机碱金属化合物是以下通式 A 的化合物：

[0138]



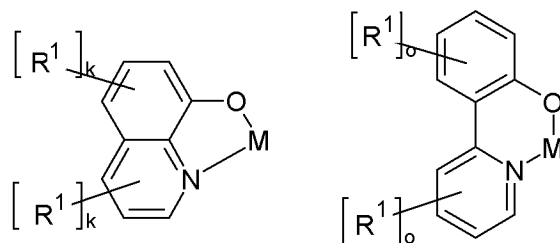
通式 A

[0139] 其中 R¹ 具有如上所述的相同含义, 曲线代表与 M 组成 5- 或 6- 元环必须的两个或三个原子和键, 其中这些原子也可以被一个或多个基团 R¹ 取代, 和 M 代表选自锂、钠、钾、铷或铯的碱金属。

[0140] 此处通式 A 的络合物可以是如上描述的单体的形式, 或可以是聚集体的形式, 例如包括两个碱金属离子和两个配体、四个碱金属离子和四个配体、六个碱金属离子和六个配体的聚集体或其他的聚集体。

[0141] 优选的通式 A 的化合物是如下通式 B 和 C 的化合物:

[0142]



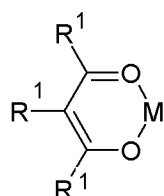
通式 B

通式 C

[0143] 其中 k 等于 0、1、2 或 3, 和 o 等于 0、1、2、3 或 4, 并且使用的其它的符号具有如上所述的含义。

[0144] 另外优选的有机碱金属化合物是如下通式 D 的化合物:

[0145]



通式 D

[0146] 其中使用的符号具有如上所述的相同含义。

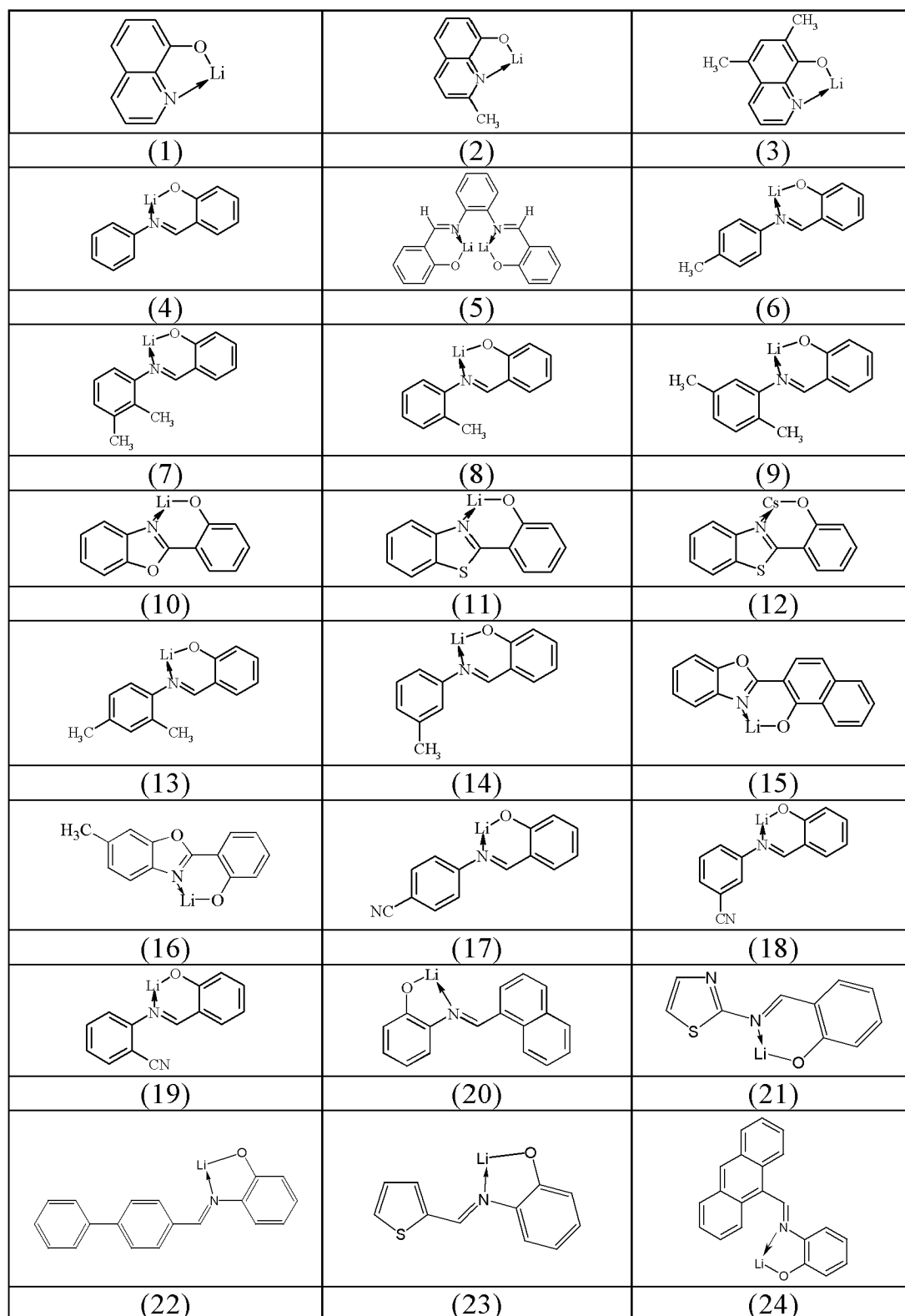
[0147] 所述碱金属优选选自锂、钠和钾, 特别优选锂和钠, 非常特别优选锂。

[0148] 特别优选通式 B 的化合物, 特别是其中 M = 锂。此外, 标记 k 非常特别优选 = 0。因此该化合物非常特别优选是未取代的 8- 羟基喹啉锂。

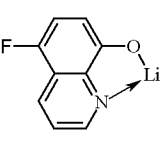
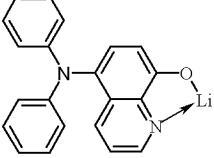
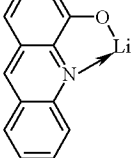
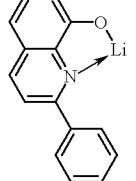
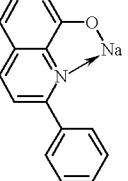
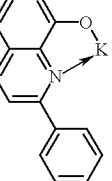
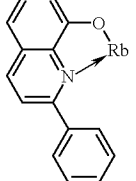
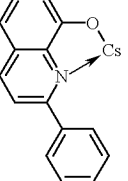
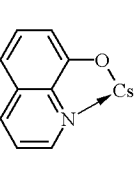
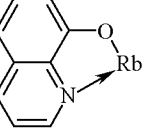
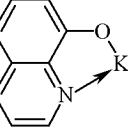
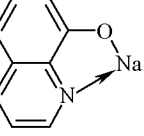
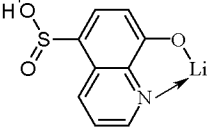
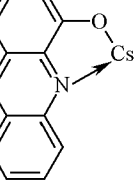
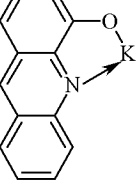
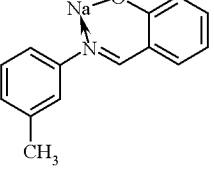
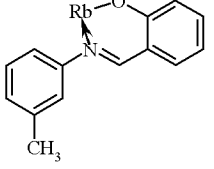
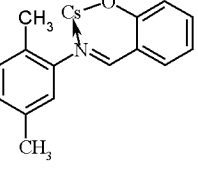
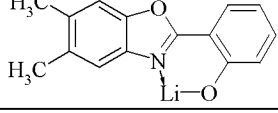
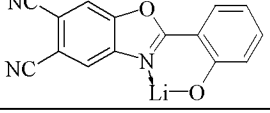
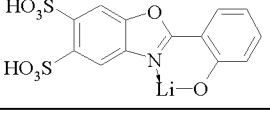
[0149] 所述有机电致发光器件非常特别优选包含通式 I 的化合物和通式 B 的有机碱金属化合物的混合物, 其中在通式 I 中, Ar¹ 等于缺电子杂芳族基团, 在通式 B 中, 优选其中 M = 锂, 所述通式 B 的有机碱金属化合物特别是未取代的 8- 羟基喹啉锂。

[0150] 适合的有机碱金属化合物的例子是显示于以下表中的结构 (1) 至 (45)。

[0151]



[0152]

		
(25)	(26)	(27)
		
(28)	(29)	(30)
		
(31)	(32)	(33)
		
(34)	(35)	(36)
		
(37)	(38)	(39)
		
(40)	(41)	(42)
		
(43)	(44)	(45)

[0153] 如果通式 I 的化合物与所述有机或无机碱金属化合物为混合物的形式,则通式 I 化合物与所述有机碱金属化合物的比例在每种情况下基于体积优选为 20 : 80 至 80 : 20, 特别优选为 30 : 70 至 70 : 30, 非常特别优选为 30 : 70 至 50 : 50, 特别是 30 : 70 至 45 : 55。因此,特别优选所述有机碱金属化合物以比通式 I 化合物更高的比例存在。

[0154] 如果通式 I 的化合物与所述有机或无机碱金属化合物为混合物的形式,则这种电

子传输层的层厚度优选为 3 至 150nm,特别优选为 5 至 100nm,非常特别优选为 10 至 60nm,特别是为 15 至 40nm。

[0155] 如果通式 I 的化合物和所述有机或无机碱金属化合物在两个连续层中,则包含通式 I 化合物的层的层厚度优选为 3 至 150nm,特别优选为 5 至 100nm,非常特别优选为 10 至 60nm,特别是为 15 至 40nm。布置在包含通式 I 化合物层和阴极之间且包含所述有机或无机碱金属化合物的层的层厚度优选为 0.5 至 20nm,特别优选为 1 至 10nm,非常特别优选为 1 至 5nm,特别是 1.5 至 3nm。

[0156] 此外,本发明还涉及通式 I 的化合物作为空穴阻挡材料的用途。则所述化合物优选用于空穴阻挡层中,特别是在磷光 OLED 中。为了本发明的目的,空穴阻挡层是布置在发光层和电子传输层之间的层。

[0157] 此外,本发明涉及通式 I 的化合物作为空穴传输材料和 / 或作为空穴注入材料的用途。则所述化合物优选用于空穴传输层和 / 或空穴注入层中。为了本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接相邻的层。为了本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注入层和发光层之间的层。

[0158] 所述阴极优选包括具有低逸出功的金属,金属合金或多层结构,其包括多种金属,例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等)。在多层结构的情况下,除所述金属之外,也可以使用具有相对高逸出功的其它金属,例如 Ag,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如 Mg/Ag、Ca/Ag 或者 Ba/Ag。同样优选金属合金,特别是包括碱金属或碱土金属和银的合金,特别优选 Mg 和 Ag 的合金。也可以优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于该目的的例如是碱金属或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物或碳酸盐(例如 LiF、Li₂O、CsF、Cs₂CO₃、BaF₂、MgO、NaF 等)。该层的层厚度优选为 0.5 至 5nm。

[0159] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。优选所述阳极具有相对于真空大于 4.5 电子伏特的逸出功。适于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如 Ag、Pt 或者 Au。另一方面,也可以优选金属 / 金属氧化物电极(例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x、W₂O₃)。对于一些应用,所述电极中的至少一个必须是透明或部分透明的,以利于有机材料发光(O-SC),或光的耦合输出(OLED/PLED、O-Laser)。此处优选的阳极材料是导电的混合金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外还优选导电的掺杂有机材料,特别是导电的掺杂聚合物。

[0160] 所述器件被适当地(取决于应用)结构化,提供以电接触和最后被密封,因为在水和 / 或空气存在下这种器件的寿命急剧缩短。

[0161] 通式 I 的化合物也可以在聚合物、低聚物或树枝状聚合物中用作空穴传输单元和 / 或用作电子传输单元和 / 或用作磷光单元的基质。

[0162] 此外优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华装置中,在低于 10⁻⁵ 毫巴,优选低于 10⁻⁶ 毫巴的初压下气相沉积所述材料。然而,应当指出所述初压也可以甚至更低,例如小于 10⁻⁷ 毫巴。

[0163] 同样优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)方法或者借助于载气升华施加一个或多个层,其中,在 10⁻⁵ 毫巴至 1 巴之间的压力下施加所述材料。该方法中的特别的例子是 OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷嘴直接施

加,并因此是结构化的(例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0164] 此外优选如下有机电致发光器件,其特征不在于从溶液中例如通过旋涂,或者通过任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、平版印刷、LITI(光引发热成像,热转印)、喷墨印刷或喷嘴印刷产生一个或多个层。可溶的通式 I 的化合物对于该目的是必要的。可通过适当取代所述化合物实现高的溶解性。用于生产层的这些工艺同样特别适合于聚合物、低聚物或树枝状聚合物。

[0165] 也可以通过从溶液施加一个或多个层和通过气相沉积一个或多个其它的层而将所述有机电致发光器件制造为混合式的体系。因此,例如可以从溶液中施加含有通式 I 化合物和磷光掺杂剂的发光层,并通过真空气相沉积在其上施加空穴阻挡层和/或电子传输层。同样可以通过真空气相沉积施加包含通式 I 化合物和磷光掺杂剂的发光层,且可以从溶液中施加一个或多个其它的层。或者或另外,例如同样可以从溶液中施加发光层,并通过真空气相沉积在其上施加电子传输层,该电子传输层包含任选与有机碱金属化合物结合的通式 I 化合物。

[0166] 这些方法通常是本领域普通技术人员熟知的,且能够被毫无问题地应用于包含通式 I 的化合物的有机电致发光器件或如上指出的优选实施方式中。

[0167] 对于从溶液中施加,本发明化合物的溶液或制剂是必要的。因此,本发明还涉及包含至少一种通式 I 的化合物和至少一种有机溶剂的制剂。此处可以使用所有的如通常用于制造有机电致发光器件的有机溶剂。

[0168] 此外,本发明涉及包含至少一种磷光发光体和至少一种通式 I 化合物的混合物。

[0169] 当用于有机电致发光器件中时,本发明的化合物具有如下令人惊讶的优于现有技术的优点:

[0170] 1. 本发明的化合物非常高度地适合用作磷光发光体的基质材料,在该应用中,其导致良好的效率、长的寿命和低的工作电压。

[0171] 2. 与现有技术的体系相比,特别是当使用厚的层时,相应器件的功率效率增加。特别是当在电子传输层中使用本发明的化合物时,就是这种情况。

[0172] 3. 与现有技术的体系相比,相应器件的稳定性增加,这特别是从长得多的寿命显而易见,尤其是当使用厚的层时。

[0173] 4. 本发明的有机电致发光器件同时具有降低的工作电压。

[0174] 5. 本发明的有机电致发光器件具有非常高的效率。改进的效率可能可归因于改进的从电子传输层进入发光层的电子注入。

[0175] 最后,应当指出本发明上述提到的优选的化合物,和没有作为优选明确提及的那些化合物的所有特征、其在电子器件中的用途以及电子器件本身,能够根据需要彼此结合。本发明同样涉及所有得到的组合。

具体实施方式

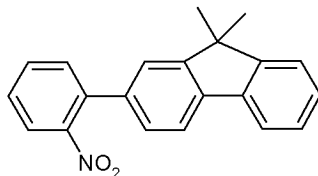
[0176] 现在通过如下实施例更详细地解释本发明,而不希望由此限制本发明。根据本发明,在不需要创造性劳动的情况下,本领域普通技术人员能够合成另外的化合物,并在电子器件中使用它们。

[0177] 实施例

[0178] 除非另外注明,如下合成在保护气体气氛下在干燥溶剂中进行。

[0179] 实施例 1 :2-(2-硝基苯基)-9,9-二甲基-9H-芴

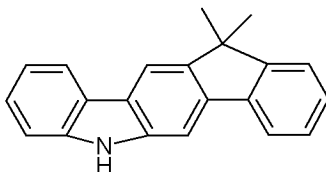
[0180]



[0181] 将 913mg (3mmol) 三(邻甲苯基)膦,和然后 112mg (0.5mmol) 乙酸钼(II) 加入到剧烈搅拌的 23.8g (100mmol) 9,9-二甲基芴基-2-硼酸、20.6g (102mmol) 1-溴代-2-硝基苯、51g (221mmol) 磷酸三钾在 380ml 甲苯、190ml 二噁烷和 480ml 水的混合物的悬浮液中,然后将该混合物加热回流 16h。冷却之后,利用抽吸过滤掉沉淀的固体,用 50ml 甲苯洗涤三次,用 50ml 乙醇:水(1:1,体积:体积)洗涤三次,和用 100ml 乙醇洗涤三次,并从 DMF(约 10ml/g) 中重结晶三次。产率:25.3g (80mmol), 81%。

[0182] 实施例 2 :12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛并[1,2-b]芴

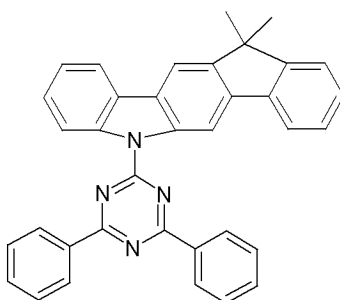
[0183]



[0184] 将 75g (238mmol) 2-(2-硝基苯基)-9,9-二甲基-9H-芴和 290.3ml (1669mmol) 亚磷酸三乙酯的混合物加热回流 12h。随后通过蒸馏(72-76°C /9 毫米汞柱)除去剩下的亚磷酸三乙酯。将水/MeOH(1:1) 加入到该残余物中,过滤去固体并将其重结晶。产率:61.3g (216mmol), 92%。

[0185] 实施例 3a :6-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛并[1,2-b]芴

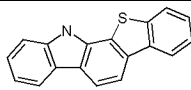
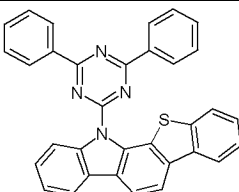
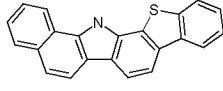
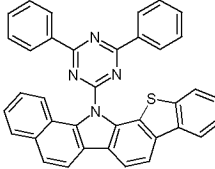
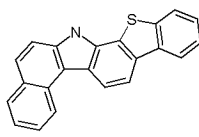
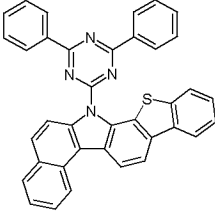
[0186]



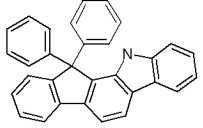
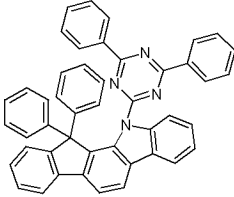
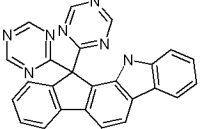
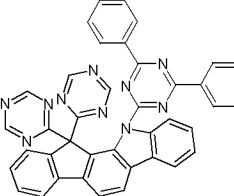
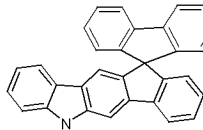
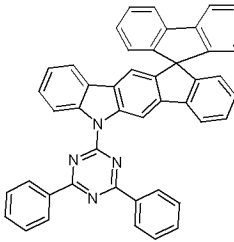
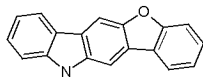
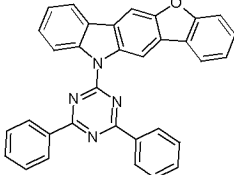
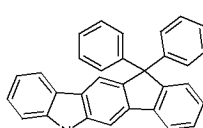
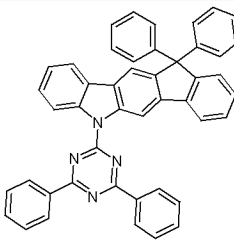
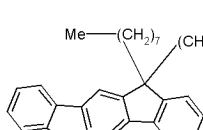
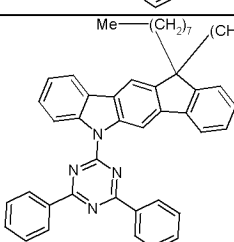
[0187] 首先将 1.5g (37.5mmol) NaH(在油中 60%) 引入 150ml 二氯甲烷中。在室温下逐滴加入 8g (28mmol) 12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛并[1,2-b]芴在二氯甲烷中的溶液。在 1h 之后,逐滴加入 8.5g (31mmol) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,将该混合物在室温下搅拌 8h。将沉淀出的固体从甲苯中重结晶。用抽吸过滤掉沉淀的晶体,将其用少许 MeOH 洗涤,并在真空下干燥;产率:11.6g;理论值的 80%;纯度:根据 HPLC 为 99.9%。

[0188] 类似地获得如下化合物:

[0189]

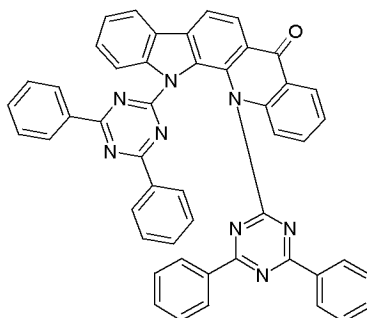
实施例	原料 1	产物	产率
3b	 222-21-9		83%
3c	 222-21-9		78%
3d	 237-97-8		86%

[0190]

3e	 1190100-22-1		77%
3f	 1190100-24-3		72%
3g	 1207061-08-2		76%
3h	 1199350-22-5		81%
3j	 1190100-18-5		85%
3i	 879689-95-9		76%

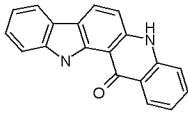
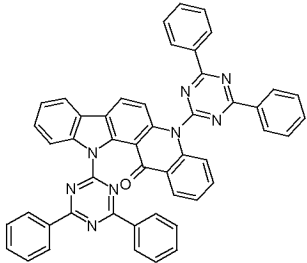
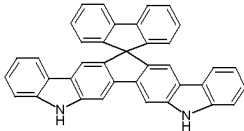
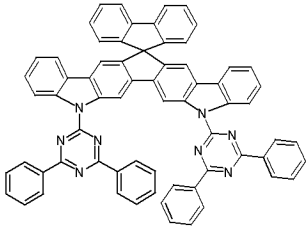
[0191] 实施例 4a :12,13-双-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,13-二氢-吡啶并[3,2-c]吡啶-7-酮

[0192]



[0193] 首先将 3g (75mmol) NaH (在油中 60%) 引入 150ml 二氯甲烷中。在室温下逐滴加入 8.4g (28mmol) 3-((Z)-丙烯基)-2-乙烯基-1H,11H-1,11-二氮杂环戊二烯并[a]蒽-6-酮在二氯甲烷中的溶液。在 1h 之后,逐滴加入 17g (62mmol) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,将该混合物在室温下搅拌 8h。将沉淀出的固体从甲苯中重结晶。用抽吸过滤掉沉淀的晶体,将其用少许 MeOH 洗涤,并在真空下干燥;产率:14.6g;理论值的 70%;纯度:根据 HPLC 为 99.9%。

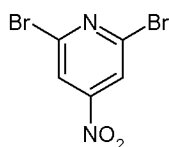
[0194] 类似地获得如下化合物:

实施例	原料 1	产物	产率
4b	 259676-14-7		69%
4c	 897023-31-3		66%

[0196] 实施例 5a :6-(2,6-二苯基吡啶-4-基)-12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛并[1,2-b]芴

[0197] a) 2,6-二溴-4-硝基吡啶

[0198]

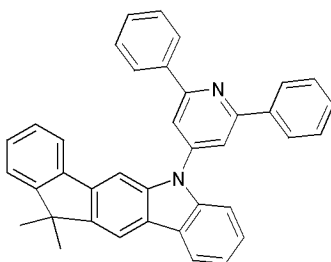


[0199] 将 50g (211mmol) 2,6-二溴吡啶在 250ml 三氟乙酸中的溶液温热到 90°C。逐滴加入 53ml (515mmol) 33% 的过氧化氢溶液。在 3h 之后,将反应混合物冷却并倒入 200ml 冰水中。用二氯甲烷提取滤出液三次,将合并的有机相用 0.5M K₂CO₃ 溶液洗涤四次,用 Na₂SO₄ 干燥并蒸发。将残余物 2,6-二溴吡啶 1-氧化物 (41.2g) 用于下一步。

[0200] 将 20g (78mmol) 2,6-二溴吡啶 1-氧化物在 70ml 硫酸中的溶液温热到 40°C。在该温度下将硝酸 (70ml 硫酸和 34ml 发烟硝酸) 加入到溶液中。将该反应混合物在 90°C 下加热 3 小时。冷却之后,将反应混合物倒入 800ml 的冰水中。过滤掉沉淀出的固体,并将其用水洗涤。干燥之后,将 2,6-二溴-4-硝基吡啶 1-氧化物 (17.9g) 悬浮在 200ml 氯仿中,在室温下加入 6ml 三溴化磷 (64mmol),并然后将混合物搅拌 1h,加热回流 2 天。冷却之后,将该溶液倒入 500ml 冰水中,使用固体 NaHCO₃ 中和该混合物。分离去水相,并用 CHCl₃ 提取多次,并将合并的有机相用硫代硫酸钠溶液洗涤,和然后用水洗涤,干燥并蒸发。从 EtOH 中重结晶残余物。产率:41.7g (148mmol),理论值的 70%。

[0201] b) 6-(2,6-二苯基吡啶-4-基)-12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛苳并[1,2-b]茛苳

[0202]



[0203] 将 20g (70.7mmol) 12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛苳并[1,2-b]茛苳在保护气氛下溶解在 50ml 二甲基甲酰胺中,加入 3.1g 在矿物油中 60% 的 NaH(78mmol)。在室温下 1h 之后,逐滴加入 2,6-二溴-4-硝基吡啶 (20g, 70.7mmol) 在 20ml DMF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12 小时。然后将反应混合物倾倒在冰上,用二氯甲烷提取三次。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥并蒸发。从甲苯中重结晶残余物。产率: 29.6g (80mmol), 理论值的 95%。

[0204] 将 25g (48mmol) 6-(2,6-二溴吡啶-4-基)-12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛苳并[1,2-b]茛苳和 12.9g 苯硼酸 (106mmol) 悬浮在 300ml 乙二醇二甲醚中。将 75ml 2M 的 Na_2CO_3 溶液加入到该反应混合物中。将 2.8g (2.4mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 12h。冷却之后,用抽吸过滤掉沉淀出的固体,将其用水和乙醇洗涤并干燥。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最后在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率: 18g, 理论值的 72%。

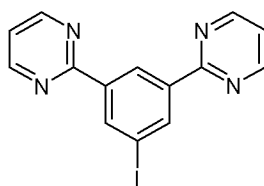
[0205] 类似地获得如下化合物:

实施例	原料 1	产物	产率
5b	 1199350-22-5		81%
5c	 222-21-9		75%

[0207] 实施例 6a : 6-(3,5-二嘧啶-2-基苯基)-12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛苳并[1,2-b]茛苳

[0208] a) 5-碘代-1,3-(2'-嘧啶基)苯

[0209]



[0210] 将 40g(127mmol) 三溴苯溶解在 800ml Et₂O 中, 将其冷却到 -78 °C。将 88ml(140mmol) 正丁基锂(在己烷中 1.6M 的溶液) 逐滴加入到该溶液中。在该温度下搅拌所述溶液 3h 之后, 逐滴加入 19.4ml 的三甲基氯硅烷, 将该反应混合物在室温下搅拌另外的 1h。然后使混合物在庚烷和水之间分配, 用庚烷提取水相三次, 用 Na₂SO₄ 干燥, 并在旋转蒸发器中蒸发。蒸馏剩下的残余物(31.4g, 产率 80%), 并使其进一步反应。

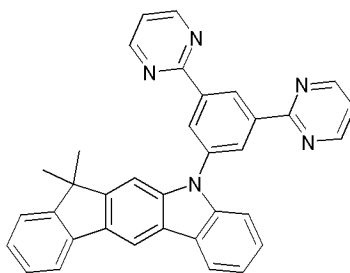
[0211] 将 25g(79.4mmol) 5-三甲基硅基-1,3-溴化苯、37.7g(159mmol) 联硼酸频那醇酯和 4g 乙酸钾(350mmol) 悬浮在 700ml DMSO 中。将 11.9g(16mmol) 1,1-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钨(II) 络合物与二氯甲烷加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 16h。冷却之后, 分离有机相, 将其用 200ml 水洗涤三次, 然后蒸发至干。从甲苯中重结晶残余物。产率: 24g, 理论值的 75%。

[0212] 将 20g(49.7mmol) 5-三甲基甲硅烷基苯-1,3-双(硼酸频那醇酯) 和 15.8g 2-溴嘧啶(99.5mmol) 悬浮在 600ml 乙二醇二甲醚中。将 100ml 2M 的 Na₂CO₃ 溶液加入到该反应混合物中。将 1.5g(4.9mmol) Pd(PPh₃)₄ 加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 12h。冷却之后, 用抽吸过滤掉沉淀出的固体, 将其用水和乙醇洗涤并干燥。从甲苯中重结晶残余物。产率: 9.5g, 理论值的 60%。

[0213] 将 15g(49mmol) 5-三甲基甲硅烷基苯-1,3-(2'-嘧啶基) 苯在保护气体气氛下溶于 200 二氯甲烷中, 在 0°C 下加入 8.1g I-Cl(50mmol)。将该反应混合物在该温度下搅拌 12h。此后, 将该反应混合物倒入水中, 用二氯甲烷提取三次。用连二亚硫酸钠溶液洗涤合并的有机相, 将其用 Na₂SO₄ 干燥并蒸发。从庚烷/乙酸乙酯中重结晶残余物。产率: 12.6g(80mmol), 理论值的 60%。

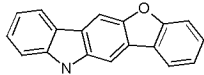
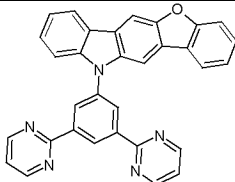
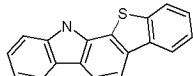
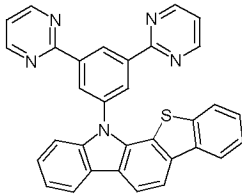
[0214] b) 6-(3,5-二嘧啶-2-基苯基)-12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛苈 [1,2-b] 茛

[0215]



[0216] 将 10.9g(38.32mmol) 12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛苈 [1,2-b] 茛、12g(38.32mmol) 5-碘代-1,3-(2'-嘧啶基) 苯和 16g K₂CO₃ 悬浮在 300ml 对二甲苯中。将 0.86g(3.84mmol) Pd(OAc)₂ 和 7.6ml 1M 的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 16h。冷却之后, 分离有机相, 将其用 200ml 水洗涤三次, 然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物, 将其从甲苯中重结晶, 并最后在高真空下升华, 纯度是 99.9%。产率: 16.4g(26.6mmol), 理论值的 96%。

[0217] 类似地获得如下化合物:

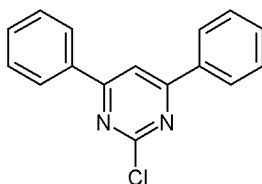
实施例	原料 1	产物	产率
6b	 1199350-22-5		86%
6c	 222-21-9		76%

[0218]

[0219] 实施例 7a :6-(4,6-二苯基嘧啶-2-基)-12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛并[1,2-b]茱

[0220] a) 2-氯-4,6-二苯基嘧啶

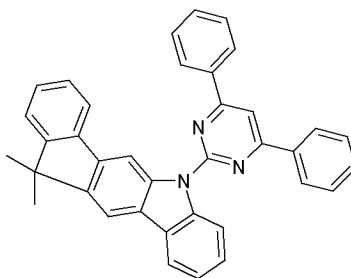
[0221]



[0222] 将 75g (0.41mmol) 1,3,5-三氯嘧啶、100g (0.82mol) 苯硼酸和 625ml 4M 的 NaHCO_3 溶液悬浮在 2.5L 乙二醇二甲醚中。将 2.3g (10.23mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 10.35g (34mmol) 三(邻甲苯基)膦加入到该悬浮液中,将反应混合物加热回流 16h。然后使该混合物在乙酸乙酯和水之间分配,有机相用水洗涤三次,并用 Na_2SO_4 干燥,和在旋转蒸发器中蒸发。从庚烷/甲苯中重结晶剩下的残余物。产率是 43g (0.15mol, 38%)。

[0223] b) 6-(4,6-二苯基嘧啶-2-基)-12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂-茛并[1,2-b]茱

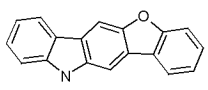
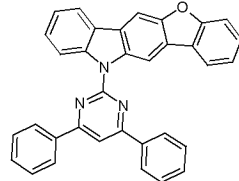
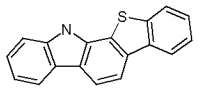
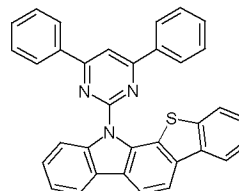
[0224]



[0225] 在保护气体气氛下将 4.2g 在矿物油中 60% 的 NaH (0.106mol) 溶解在 300ml 二甲基甲酰胺中。将 30g 12,12-二甲基-6,12-二氢-6-氮杂茛并[1,2-b]茱 (0.106mol) 溶解在 250ml DMF 中,并将其逐滴加入到反应混合物中。在室温下 1 小时之后,逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3-嘧啶 (34.5g, 0.122mol) 在 200ml THF 中的溶液。然后将反应混合物在室温下搅拌 12h。此后,将该反应混合物倾倒在冰上,用二氯甲烷提取三次。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物,将其从甲苯/正庚烷中重结晶,最后在高真空中升华,纯度是 99.9%。产率是 27g (51%)。

[0226] 类似地获得如下化合物：

[0227]

实施例	原料 1	产物	产率
7b	 1199350-22-5		55%
7c	 222-21-9		59%

[0228] 器件实施例：OLED 的制造（实施例 1 至 31 和对比例 1 至 7）

[0229] 按照 WO 2004/058911 中描述的一般的方法制造本发明的 OLED 和现有技术的 OLED，此处将该方法调整以适应所述环境（层厚度的改变，使用的材料）。

[0230] 多种 OLED 的数据列于如下的对比例 1 至 7 和实施例 1 至 31（见表 1 和 2）中。为改进处理，将涂覆有厚度为 150nm 结构化 ITO（氧化锡铟）的玻璃板涂覆以 20nm 的 PEDOT（从水中旋涂；购买自 H. C. Starck, Goslar, 德国；聚（3,4-亚乙基二氧-2,5-噻吩））。这些涂覆的玻璃板是基底，将 OLED 施加到所述的基底上。OLED 原则上具有如下的层结构：基底/任意的空穴注入层（HIL1）5nm/空穴传输层（HTM1）/电子阻挡层（EBL）20nm/发光层（EML）/任意的空穴阻挡层（HBL）10nm/电子传输层（ETM）和最后的阴极。所述阴极由厚度为 100nm 的铝层形成，其中取决于使用的电子传输材料，将包括厚度为 1nm 的 LiF 的电子注入层引入阴极和电子传输层之间。与以下指出的实施例结合解释 OLED 的确切结构。用于制造 OLED 的材料显示于表 3 中。

[0231] 在真空中室中通过热气相沉积施加所有的材料。此处发光层总是由至少一种基质材料（主体）和掺杂剂组成，通过共蒸发使所述（一种或多种）主体材料与所述掺杂剂混和。此处信息例如 H2：TER1（85%：15%）是指材料 H2 以 85% 的体积比例存在于该层中，和 TER1 以 15% 的比例存在于该层中。类似地，电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。

[0232] 通过标准方法表征所述 OLED。为此目的，确定电致发光光谱、电流效率（以 cd/A 测量）、功率效率（以 lm/W 测量）、从电流-电压-亮度特性线（IUL 特性线）计算的作为亮度函数的外量子效率（EQE，以百分比测定）和寿命。寿命定义为亮度从某一初始亮度下降到一半后的时间。借助于本领域普通技术人员熟知的转换公式，能够将该值转换为其它初始亮度的数据。在这种情况下对于 1000cd/m² 的初始亮度的寿命是通常提供的值。

[0233] 以下更详细地解释一些例子以说明本发明化合物的优点。然而，应当指出这仅代表选择的显示数据。如从表中所见，当使用没有更详细描述的本发明的化合物时同样能实现优于现有技术的明显改进，有时可观察到所有参数的明显的改进，有时仅可以观察到效率或电压或寿命的改进。然而，仅为所述参数之一的改进就代表了明显的进步，因为不同的应用场合需要不同参数的优化。

[0234] 使用本发明的化合物作为电子传输材料

[0235] 表 1 显示当在电子传输层中使用本发明化合物时显示优势的一些 OLED 的数据。该 OLED 由如下层序列组成：基底 / 空穴注入层 (HIL1) 5nm / 空穴传输层 (HTM1) 140nm / NPB 20nm / 发光层 30nm / 电子传输层 (ETM) 20nm / 任选 1nm 的 LiF / 铝 100nm。此处所述发光层由用体积比例为 5% 的发蓝色光掺杂剂 D1 掺杂的主体材料 H1 组成。在对比例 2 以及实施例 2 和 4 中，使用的电子传输层是通过共蒸发产生的包括电子传输材料和 LiQ 的混合层。此处 LiQ 的体积比例是 60%。

[0236] 对应于对比例 1 和 2 以及实施例 1 至 4 的 OLED 显示了相似的 CIE 颜色坐标和在 6000cd/m^2 初始亮度下相似的约 150h 的寿命。基于本领域普通技术人员熟知的外推公式，这对应于在初始亮度 1000cd/m^2 下约 5500h。

[0237] 使用本发明的材料 ETM2 和 ETM3 不仅导致外量子效率 (EQE)、电流效率 (cd/A) 的明显改进，而且特别是导致工作电压和因此功率效率 (lm/W) 的明显改进。该功率效率的增加特别是对于移动式应用是重要的。此处，仅 10% 的增加应当被认为是明显的改进。

[0238] 利用 LiF 作为电子注入层能实现功率效率的最大改进。此处使用本发明的化合物 ETM2 和 ETM3 与使用 Alq_3 相比能使功率效率增加约 40% (对比例 1 与实施例 1 和 3 相比)。当使用混合的电子传输层时，其利用现有技术的电子传输材料 ETM1 已经产生了良好的功率效率 (对比例 2)，通过使用 ETM2 或 ETM3 也可以实现约 15% 的明显改进 (对比例 2 与实施例 2 和 4 相比)。

[0239] 此外，本发明的化合物 ETM3 与现有技术 ETM1 相比显示显著改进的加工性。在相同的气相沉积条件下 (气相沉积速度为 0.1nm/s) 沉积厚度约 $1\mu\text{m}$ 的材料的层。本发明的材料 ETM3 没有显示对气相沉积源的阻塞。相反地，当使用 ETM1 时，在气相沉积源的上边缘，材料层以环形的方式向内生长。这意味着在约 1.5h 的气相沉积时间之后，不再可能进行受控的层沉积。因此，本发明的化合物比现有技术的化合物 ETM1 显著地更适合用于大规模生产。

[0240] 表 1：使用本发明的化合物作为电子传输材料

	ETM	EIM	对于 1000cd/m^2 的电压	在 1000cd/m^2 下的效率	在 1000cd/m^2 下的效率	在 1000cd/m^2 下的 EQE	在 1000cd/m^2 下的 CIE x/y
	Alq_3	LiF 1 nm	6.4 V	5.1 cd/A	2.5 lm/W	4.2%	0.142/0.151
	ETM1: LiQ	---	4.7 V	8.1 cd/A	5.4 lm/W	6.3%	0.142/0.155
[0241]	ETM2	LiF 1 nm	5.8 V	6.2 cd/A	3.4 lm/W	4.9%	0.141/0.154
	ETM2: LiQ	---	4.5 V	8.8 cd/A	6.1 lm/W	6.9%	0.142/0.156
	ETM3	LiF 1 nm	5.6 V	6.4 cd/A	3.6 lm/W	5.0%	0.141/0.152
	ETM3: LiQ	---	4.5 V	9 cd/A	6.3 lm/W	7.1%	0.143/0.157

[0242] 使用本发明的化合物作为磷光掺杂剂的主体材料

[0243] 本发明的化合物也可以被用作磷光掺杂剂的主体材料。除化合物 H5 之外，此处使用在之前的部分中描述的材料 ETM2 和 ETM3，以下为清楚起见称之为 H3 和 H4。将化合物 H2 用作现有技术的比较。比较包括发绿色光掺杂剂 TEG1 以及发红色光掺杂剂 TER1 和 TER2 的 OLED。

[0244] 所述 OLED 具有如下的结构：基底 / 空穴传输层 (HTM1) / 电子阻挡层 (EBL) 20nm / 发光层 (EML) / 任选的空穴阻挡层 (HBL) 10nm / 电子传输层 (ETM) / 任选的 LiF 1nm / 铝 100nm。

在对比例 3-5 以及实施例 5-7 和 13、14 和 25 的 OLED 中,空穴传输层的厚度是 20nm,电子阻挡层由 NPB 形成,电子传输层是 Alq₃ 层,厚度为 20nm,电子注入层包括厚度 1nm 的 LiF。对比例 5 和实施例 7 的 OLED 在发光层和电子传输层之间还包括厚度为 10nm 的材料 H2 的空穴阻挡层。

[0245] 对比例 6 和 7 以及实施例 8-12、15-24 和 26-31 的 OLED 包括厚度为 160nm 的空穴传输层和由材料 EBM1 形成的电子阻挡层。作为电子传输层,这些 OLED 包含体积比为 50% : 50% 的 ETM1 和 LiQ 的混合物,不存在电子注入层。在对比例 6、11、13、24 和 32 的 OLED 中,存在厚度为 10nm 的包含材料 H2 的空穴阻挡层;电子传输层的厚度为 30nm。在对比例 7 以及实施例 9、11、12、15-20、22-24、26-28、30 和 31 的 OLED 中不存在空穴阻挡层;此处电子传输层厚度为 40nm。

[0246] 与使用现有技术的 H2 相比,使用本发明的化合物 H3、H4 和 H5 产生了效率、工作电压和寿命的明显改进(见表 2)。

[0247] 在发红色光的 OLED 中,当使用主体材料 H5 时,取决于使用掺杂剂 TER1 还是 TER2,和是否存在另外的主体材料,获得 25-50% 的功率效率的增加(对比例 3 至 5 与实施例 5 至 7 相比)。此外,与其中使用现有技术的材料 H2 的组件相比,当使用 H5 时寿命增加了 20-35%。因此,当用作发红色磷光的 OLED 中的主体材料时,本发明的化合物产生了所有相关参数的明显改进。

[0248] 在绿色磷光 OLED 中使用本发明的材料 H3 和 H4,甚至能够使效率、工作电压和寿命改进达到比刚才描述的发红色光 OLED 中更高的程度。与使用 H2 相比,使用 H4 作为主体材料产生 35-40% 功率效率的改进,约 30-40% 寿命的增加(分别比较对比例 6 与实施例 10,或对比例 7 与实施例 11)。特别是由于工作电压明显减少约 1V,导致功率效率产生非常大的增加。与现有技术 H2 相比,当使用本发明的化合物 H3 时,同样会出现约 20% 的明显功率效率的改进和 20-30% 的寿命增加(分别比较对比例 6 与实施例 8,或对比例 7 与实施例 9)。

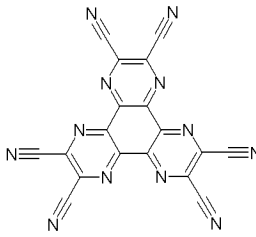
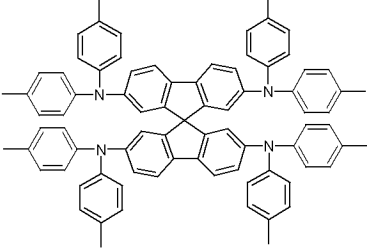
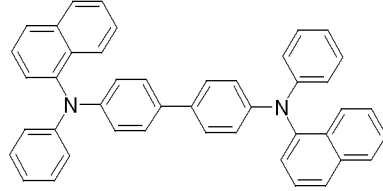
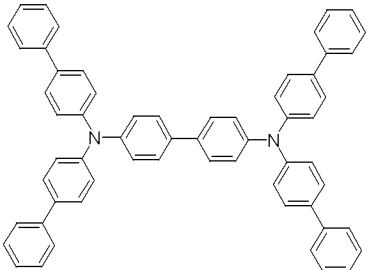
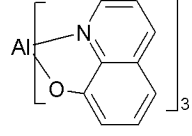
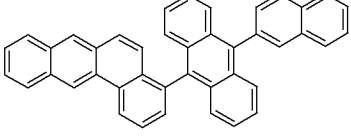
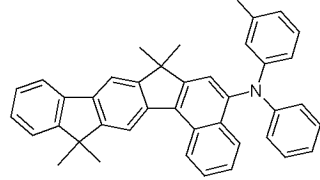
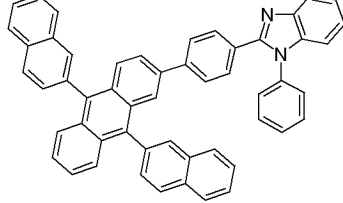
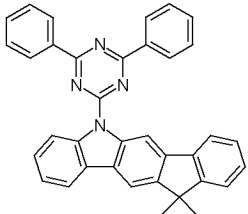
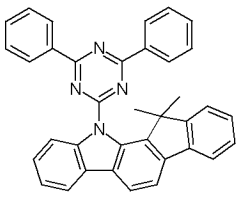
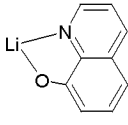
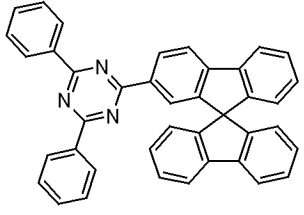
[0249] 表 2 :使用本发明的化合物作为磷光 OLED 的主体材料

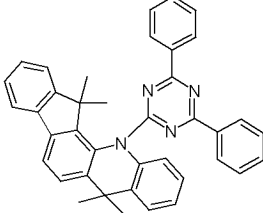
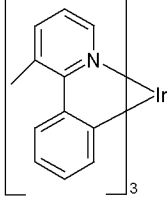
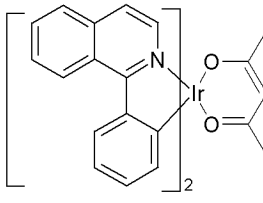
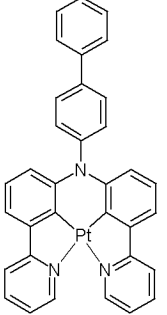
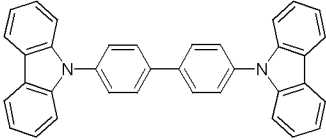
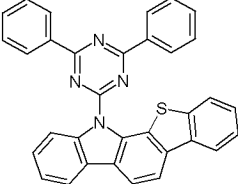
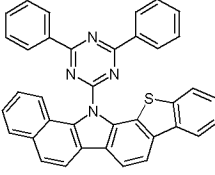
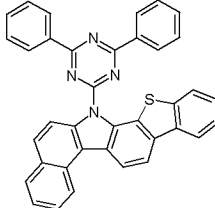
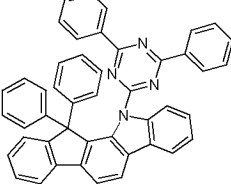
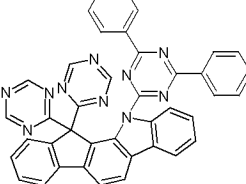
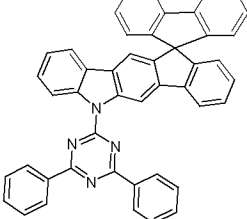
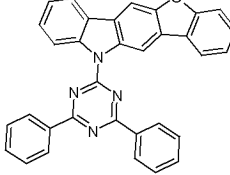
[0250]

	EML	HBL	对于 1000 cd/m ² 的电压	在 1000 cd/m ² 下的效率	在 1000 cd/m ² 下的效率	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y	从 1000 cd/m ² 起的寿命
对比例 3	H2:TER1 (85%:15%)	---	5.0 V	7.2 cd/A	4.5 lm/W	0.69/0.31	14000
对比例 4	H2:TER2 (85%:15%)	---	6.5 V	9.0 cd/A	4.3 lm/W	0.66/0.33	18000
对比例 5	H2:CBP:TER1 (45%:45%:10%)	H2	5.2 V	8.1 cd/A	4.9 lm/W	0.68/0.32	15000
对比例 6	H2:TEG1 (90%:10%)	H2	4.7 V	55 cd/A	37 lm/W	0.36/0.61	27000
对比例 7	H2:TEG1 (90%:10%)	---	4.6 V	54 cd/A	37 lm/W	0.37/0.60	24000
实施例 5	H5:TER1 (85%:15%)	---	4.4 V	8.1 cd/A	5.8 lm/W	0.69/0.31	17000
实施例 6	H5:TER2 (85%:15%)	---	4.7 V	9.9 cd/A	6.6 lm/W	0.65/0.32	23000
实施例 7	H5:CBP:TER1 (45%:45%:10%)	H2	4.6 V	8.9 cd/A	6.1 lm/W	0.69/0.31	20000
实施例 8	H3:TEG1 (90%:10%)	H2	3.9 V	54 cd/A	44 lm/W	0.37/0.60	35000
实施例 9	H3:TEG1 (90%:10%)	---	3.8 V	53 cd/A	44 lm/W	0.37/0.60	29000
实施例 10	H4:TEG1 (90%:10%)	H2	3.8 V	60 cd/A	50 lm/W	0.37/0.61	37000
实施例 11	H4:TEG1 (90%:10%)	---	3.6 V	58 cd/A	51 lm/W	0.38/0.60	32000
实施例 12	H6:TEG1 (90%:10%)	---	3.7 V	51 cd/A	43 lm/W	0.38/0.60	26000
实施例 13	H7:TER1 (85%:15%)	---	3.9 V	7.1 cd/A	5.7 lm/W	0.69/0.31	21000
实施例 14	H8:TER1 (85%:15%)	---	4.3 V	7.7 cd/A	5.6 lm/W	0.69/0.31	19000
实施例 15	H9:TEG1 (90%:10%)	---	3.6 V	56 cd/A	49 lm/W	0.38/0.60	39000
实施例 16	H10:TEG1 (90%:10%)	---	3.4 V	53 cd/A	49 lm/W	0.37/0.59	25000
实施例 17	H11:TEG1 (90%:10%)	---	4.0 V	53 cd/A	41 lm/W	0.38/0.60	27000
实施例 18	H12:TEG1 (90%:10%)	---	3.9 V	49 cd/A	40 lm/W	0.37/0.60	28000
实施例 19	H13:TEG1 (90%:10%)	---	3.9 V	54 cd/A	43 lm/W	0.36/0.60	35000
实施例 20	H14:TEG1 (90%:10%)	---	4.1 V	61 cd/A	47 lm/W	0.36/0.61	39000
实施例 21	H14:TEG1 (90%:10%)	H2	4.1 V	63 cd/A	48 lm/W	0.36/0.61	42000
实施例 22	H15:TEG1 (90%:10%)	---	4.2 V	51 cd/A	39 lm/W	0.36/0.60	31000
实施例 23	H16:TEG1 (90%:10%)	---	4.0 V	50 cd/A	39 lm/W	0.36/0.60	30000
实施例 24	H17:TEG1 (90%:10%)	---	3.5 V	58 cd/A	52 lm/W	0.36/0.60	38000
实施例 25	H17:TER1 (85%:15%)	---	4.1 V	7.8 cd/A	6.1 lm/W	0.69/0.31	25000
实施例 26	H18:TEG1 (90%:10%)	---	3.7 V	53 cd/A	45 lm/W	0.36/0.60	32000
实施例 27	H19:TEG1 (90%:10%)	---	3.6 V	48 cd/A	42 lm/W	0.36/0.60	28000
实施例 28	H20:TEG1 (90%:10%)	---	3.7 V	52 cd/A	44 lm/W	0.37/0.60	30000
实施例 29	H20:TEG1 (90%:10%)	H2	3.8 V	52 cd/A	44 lm/W	0.37/0.60	35000
实施例 30	H21:TEG1 (90%:10%)	---	3.8 V	48 cd/A	40 lm/W	0.36/0.60	27000
实施例 31	H22:TEG1 (90%:10%)	---	3.7 V	49 cd/A	42 lm/W	0.36/0.60	28000

[0251] 表 3:使用的材料的结构

[0252]

	
HIL1	HTM1
	
NPB	EBM1
	
Alq ₃	H1
	
D1	ETM1
	
ETM2 = H3	ETM3 = H4
	
LiQ	H2

	
H5	TEG1
	
TER1	TER2
	
CBP	H6
	
H7	H8
	
H9	H10
	
H11	H12

[0253]

[0254]

