(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108604644 A
(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201680080477.2

(22)申请日 2016.12.28

(30)优先权数据
102015122869.6 2015.12.28 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/082763 2016.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/114857 DE 2017.07.06

(71)申请人 德累斯顿工业技术大学
地址 德国德累斯顿

(72)发明人 赖因哈德·肖尔茨
拉穆纳斯·利盖蒂 保罗·克莱恩
西蒙·霍夫曼
塞巴斯蒂安·赖内克

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
代理人 刘明海 胡彬

(51)Int.Cl.
H01L 51/54(2006.01)
C07D 279/18(2006.01)
C07F 7/08(2006.01)

权利要求书7页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

用于光电子和电子器件、特别是有机发光二极管(OLED)的新的发光材料和基质材料

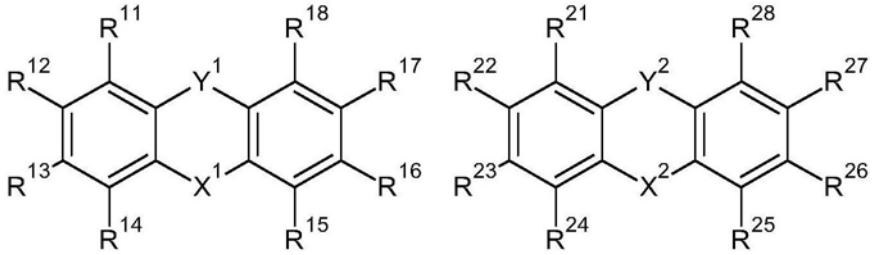
(57)摘要

本发明的主题是包含至少一个供体基团和至少一个受体基团的化合物，其中对于各个相应的供体分子并且对于各个相应的受体分子，最低激发三线态返回到基态的跃迁能量至少为2.2eV，以及其在光电子器件中作为发光体或载体材料的用途。

CN 108604644 A

1.包含至少一个供体基团和至少一个受体基团的化合物，其中对于各个相应的供体分子并且对于各个相应的受体分子，最低激发三线态返回到电子基态的垂直跃迁能量至少为2.2eV，并且其中至少一个供体基团和至少一个受体基团之间的二面角为至少70°。

2.根据权利要求1所述的化合物，其中至少一个供体基团和/或受体基团是式(I)的化合物或式(II)的化合物：



(I)　　(II)

其中，在式(I)的化合物中，R^{11}-R^{18}各自独立地选自氢、C_1-C_{20}烷基、芳基和溴，或R^{11}、R^{14}、R^{15}和R^{18}如以上所定义且R^{13}和/或R^{16}或R^{12}和/或R^{17}表示

，

它代表在分子另一部分上的连接点；

Y^1选自N-R^{19}、P(O)R^{19}和P(O)OR^{19}，并且X^1选自P(O)R^{19}、P(O)OR^{19}、Si(C_1-C_{20}烷基)$_2$、Si(芳基)$_2$和SO_2；其中R^{19}各自独立地选自氢、C_1-C_{20}烷基和芳基，或R^{19}表示

，

它代表在分子另一部分上的连接点；

并且其中在式(II)的化合物中，R^{21}-R^{28}各自独立地选自氢、C_1-C_{20}烷基、芳基和溴，或R^{21}、R^{24}、R^{25}和R^{28}如以上所定义，且R^{23}和/或R^{26}或R^{22}和/或R^{27}表示

，

它代表在分子另一部分上的连接点；

Y^2选自P(O)R^{29}、P(O)OR^{29}、Si(C_1-C_{20}烷基)$_2$、Si(芳基)$_2$和SO_2；X^2选自P(O)R^{29}、P(O)OR^{29}、Si(C_1-C_{20}烷基)$_2$、Si(芳基)$_2$和SO_2；其中R^{29}各自独立地选自氢、C_1-C_{20}烷基和芳基，或R^{29}表示

，

它代表在分子另一部分上的连接点。

3.根据权利要求2所述的化合物，其中R^{19}和/或R^{29}各自独立地选自氢、C_1-C_{20}烷基和苯基，或R^{19}和/或R^{29}表示

，

它代表在分子另一部分上的连接点。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的化合物，其中所述化合物除了所述至少一个供体

分子和所述至少一个受体分子之外，包含至少一个其他供体分子或受体分子，其中最低激发三线态的垂直跃迁能量为至少2.2eV。

5.根据权利要求4所述的化合物，其中所述至少一种其他供体基团或受体基团是如权利要求3中定义的式(I)或(II)的化合物。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的化合物，其中所述化合物是式(III)的化合物或式(IV)的化合物：

A-B-A (III)

A-B (IV)

其中在式(III)或(IV)的化合物中，组分A和B各自为供体基团或受体基团，其中至少一个A或B，优选所有A，特别优选所有A和B，为具有至少2.2eV的从最低激发三线态回到电子基态的垂直跃迁能量的化合物，并且其中至少一个供体基团和至少一个受体基团之间的二面角，优选地在(每个)A和B之间的二面角，为至少70°。

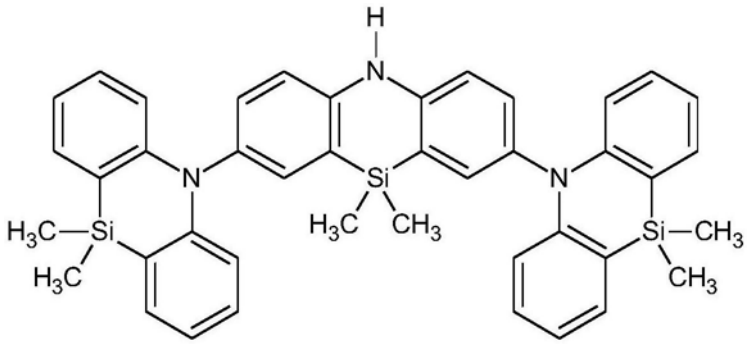
7.根据权利要求6所述的化合物，其中组分A各自独立地是如权利要求3中定义的式(I)化合物，其各自通过R^{19}连接于组分B上。

8.根据权利要求7所述的化合物，其中组分B是具有至少2.2eV的从最低激发三线态回到电子基态的垂直跃迁能量的化合物，尤其选自咔唑和含咔唑的化合物、二氢吖啶、二甲基吖啶、吩噻嗪和吩噁嗪。

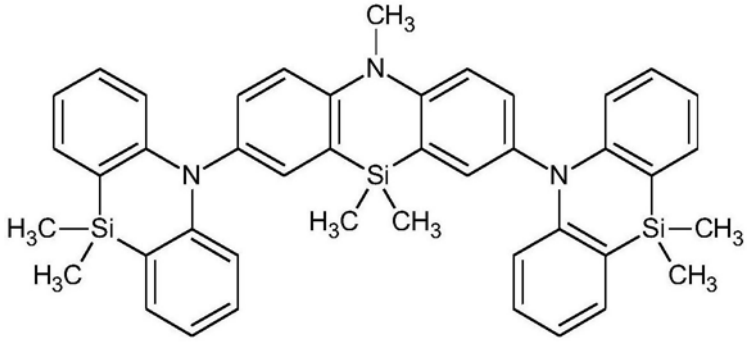
9.根据权利要求6至8中任一项所述的化合物，其中组分B是如权利要求3中定义的式(I)化合物或式(II)化合物，其各自通过(a)R^{13}和/或R^{16}或(b)R^{12}和/或R^{17}或(c)R^{23}和/或R^{26}或(d)R^{22}和/或R^{27}连接于组分A上。

10.根据权利要求7所述的化合物，其中每个组分A独立地选自具有至少2.2eV的从最低激发三线态回到电子基态的垂直跃迁能量的化合物，尤其选自咔唑和含咔唑的化合物、二氢吖啶、二甲基吖啶、吩噻嗪和吩噁嗪。

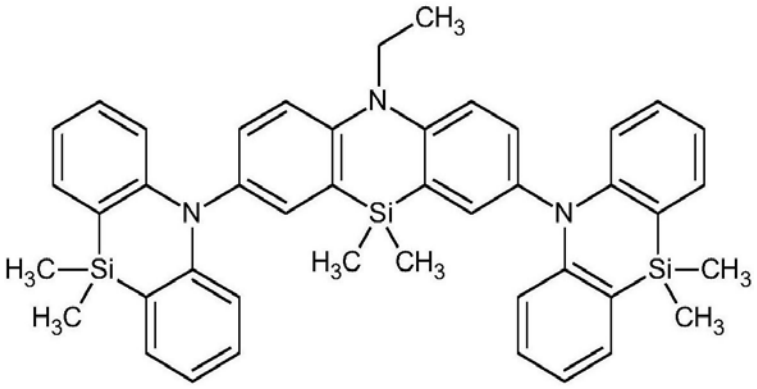
11.根据权利要求6至10中任一项所述的化合物，其中所述化合物选自式(1)-(14)的化合物：



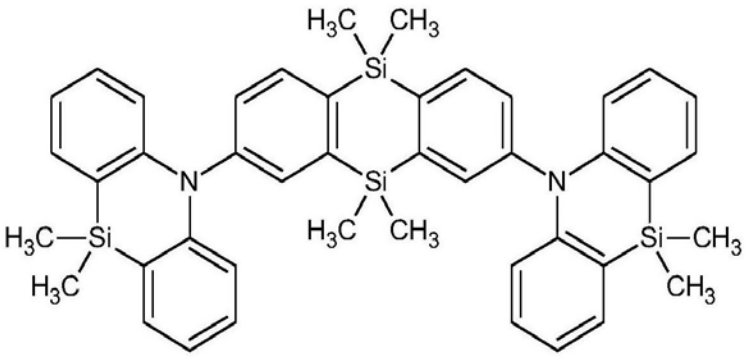
(1)



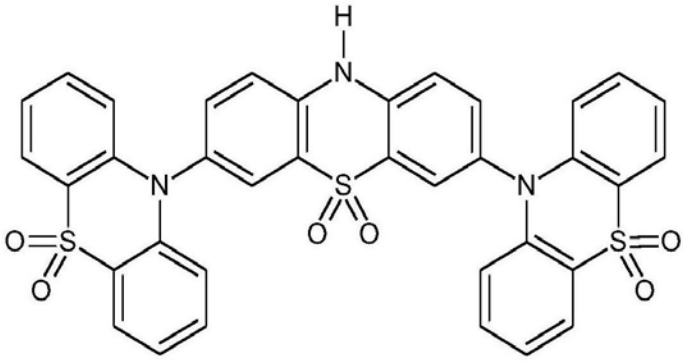
(2)



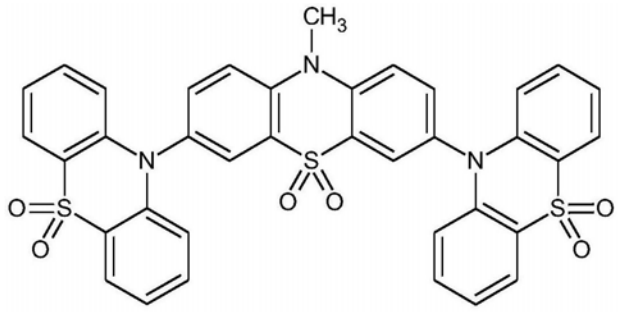
(3)



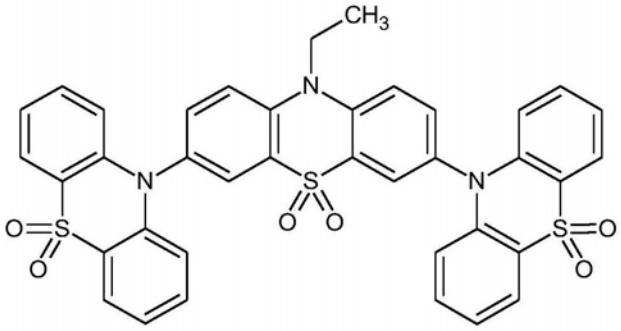
(4)



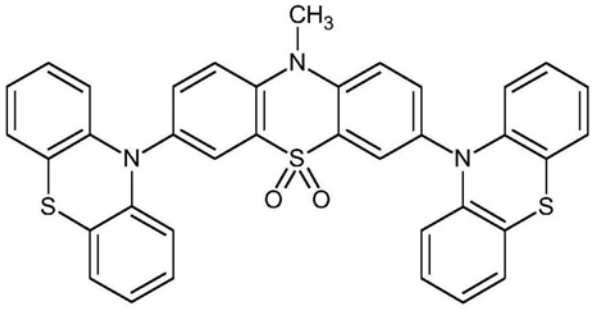
(5)



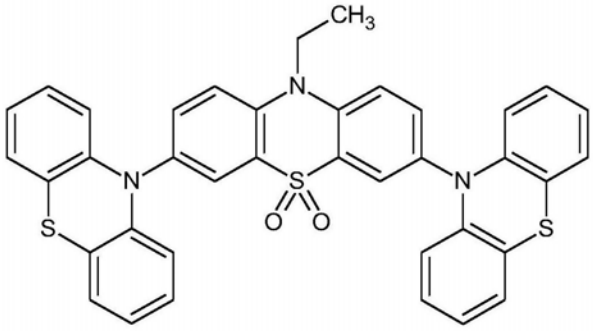
(6)



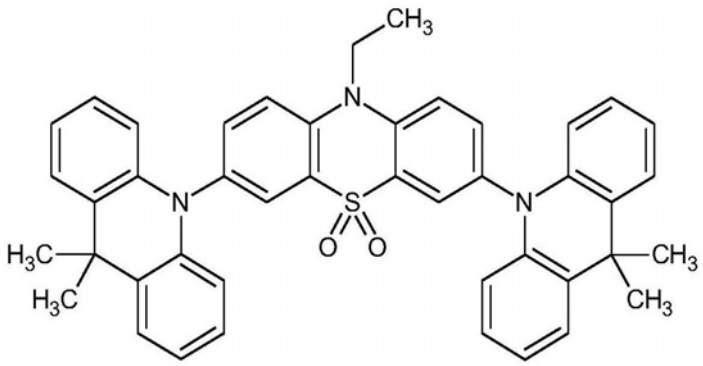
(7)



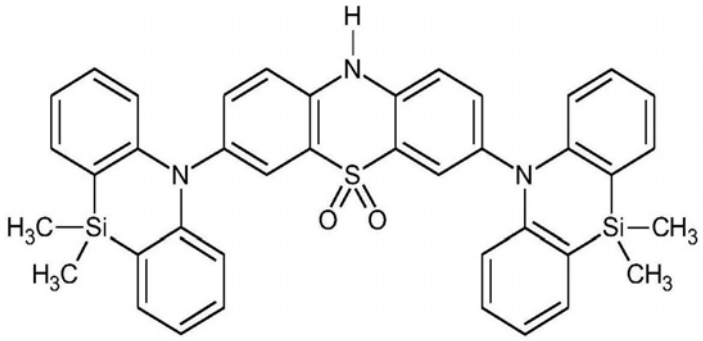
(8)



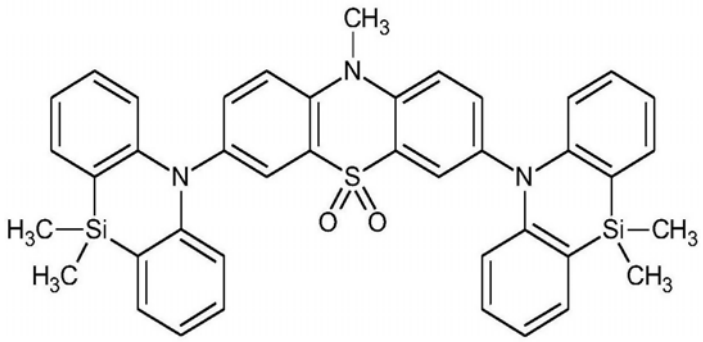
(9)



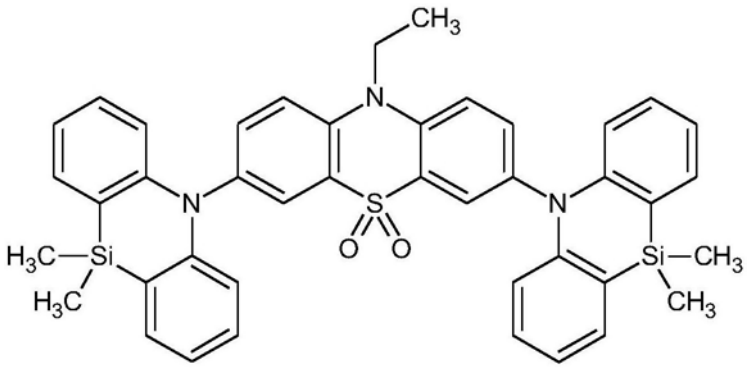
(10)



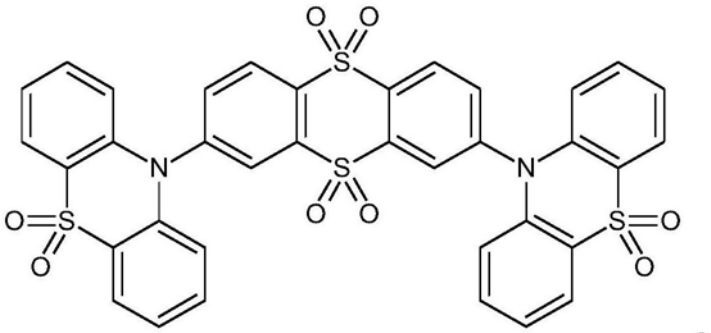
(11)



(12)



(13)



(14)

12.根据权利要求1至11中任一项所述的化合物,其中所述化合物表现出可热激活的延迟荧光。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的化合物在光电子器件中作为发光体或基质材料、优选作为发光体的用途,所述光电子器件例如为有机电致发光器件(OLED)、有机集成电路(O-IC)、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)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝灭装置(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)或有机激光二极管(O-激光器)。

用于光电子和电子器件、特别是有机发光二极管(OLED)的新的发光材料和基质材料

技术领域

[0001] 本发明的主题是如本文中所述的化合物，以及它们在光电器件中作为发光体(Emitter)或主体材料的用途。

背景技术

[0002] 用于电子装置的新型功能化合物的开发目前是深入研究的主题。在这里，目标是开发和研究尚未用于电子装置中的化合物，以及开发能够实现器件的改善的性能的化合物。

[0003] 根据本发明，术语光电器件尤其指的是有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光晶体管(OLET)、有机太阳能电池(OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场淬灭装置(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-激光器)和有机电致发光装置如有机发光二极管(OLED)。

[0004] 本文中所述的化合物在其中可优选用作功能材料的有机电致发光装置(OLED)的结构是本领域技术人员已知的，并且尤其描述于专利公开文本US 4539507、US 5151629、EP 0676461和WO 1998/27136中。

[0005] 关于OLED的性能数据，需要进一步改进，尤其是考虑到广泛的商业用途。在这方面特别重要的是OLED的寿命、效率和工作电压以及实现的颜色值。特别是，在工业中迫切需要用于OLED的耐用、有效的蓝色发光体，所述蓝色发光体此外还可以廉价地生产。

[0006] 由于有机电致发光装置的发光层中的电子和空穴的复合过程中的自旋限制，在荧光发光体中仅最多25％的电能可以转换成光。有机金属配合物结构的使用利用了原本通过电致发光的非辐射猝灭过程而损失的三线态激子。特别地，含有铱或其它过渡金属的磷光发光体代表了这种现有技术。这些磷光发光体掺杂到具有高三线态的基质材料中，其中这些基质材料通常含有咔唑衍生物，例如双(咔唑基)联苯，还有酮(WO 2004/093207)、氧化膦、砜(WO 2005/003253)或三嗪化合物如三嗪基螺二芴(WO 2005/053055和WO 2010/05306)。

[0007] 然而，在其中三线态能量高并因此接近最低激发单线态的材料中，可发生反向系间窜越(RISC)。在这种情况下，三线态激子被热升高到单线态，在此它们可以贡献于荧光。这称为热激活延迟荧光(TADF)。因此，理论上，最高达100％的以能量激发态存储的能量可以以荧光电致发光的形式发射。

[0008] 由供体结构和受体结构组合而成的有机分子(其最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)仅略微重叠)具有最低激发单线态和最低三线态之间的低分裂，使得TADF过程可以有效进行。因此，这种分子构成金属-有机磷光发光体材料的有效且廉价的替代物。

[0009] 在本发明的范围内，已发现本文中所述的化合物非常适用于光电器件，特别是作为发光体材料或基质材料。本文中所述的一些化合物的特征在于最低激发三线态和最低激

发单线态之间的小的能量分裂，因此在这种材料中，可以通过热激活延迟荧光(TADF)机制利用从三线态体系向单线态体系的向后跃迁，以便将三线态的一部分通过热激发转变成单线态。这些单线态于是有助于辐射复合，这将OLED的内部量子效率相应地提高超过25％。此外，提出了这样的材料，其中最低激发单线态和最低激发三线态都处于很高的能量，但是这两个激发之间的分裂相对较大。尽管这些材料由于大的单线态和三线态之间的分裂而不适合作为TADF发光体，但它们可以用作TADF发光体的传输材料和基质材料。特别地，这种基质材料中的最低三线态激发的高值避免了嵌入的TADF发光体或嵌入的磷光发光体的三线态能够跃迁为基质材料的处于更高能量的非辐射三线态。

发明内容

[0010] 因此，在第一方面，本发明涉及包含至少一个供体基团和至少一个受体基团的化合物，其中对于各个相应的供体分子并且对于各个相应的受体分子，最低激发三线态返回到电子基态的垂直跃迁能量至少为2.2eV。

[0011] 另一方面，本发明涉及本文中所述的化合物在光电器件中作为发光体或基质材料的用途，所述光电器件例如为有机电致发光装置(OLED)、有机集成电路(O-IC)、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)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝灭装置(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)或有机激光二极管(O-激光)。

[0012] 最后，本发明还涉及一种含有至少一种如本文所述化合物的光电器件。

[0013] 如本文所用，“至少一个”是指1个或更多个，即1、2、3、4、5、6、7、8、9或更多。因此，“至少一个供体基团”是可以指例如至少一种类型的供体基团，即一种类型的供体基团或多种不同供体基团的混合物。

[0014] 本发明涉及不含金属的化合物，其可用作光电子和电子器件中的发光体材料和基质材料两者。这里，如本文所述的化合物包含至少一个供体基团和至少一个受体基团，其中相应的供体分子和相应的受体分子的最低激发三线态回到电子基态的跃迁能量为至少2.2eV。

[0015] 这开启了如下的可能性：从供体基团和受体基团之间的内部电荷转移状态返回电子基态的复合也仍然处于很高的跃迁能量。

[0016] 术语“最低激发三线态的跃迁能量”在这里是指对应于从分子中的最低弛豫三线态构型T_1返回到电子基态S_0的跃迁的垂直跃迁能能量。从电子构型T_1中的激发电位面的最小值开始的这种垂直跃迁能量$E_{vert}(T_1\rightarrow S_0)$可以从磷光光谱I(E)与$I(\lambda)/E^2$成比例地确定。该磷光光谱I(E)由分子中可能的最终状态和发射的光子的状态密度决定，使得一方面的测量强度I(E)的平均能量与另一方面的缩放强度$I(E)/E^3$的平均能量之间必定不同。缩放强度$I(E)/E^3$的能量平均值精确对应于从发光体的电位面T_1的最小值返回到电位面S_0的垂直跃迁能量。因此，来自测量的磷光光谱的垂直跃迁能量$E_{vert}(T_1\rightarrow S_0)$的这种操作定义允许与通过理论方法计算的从发光体的电势面T_1的最小值返回到电子基态S_0的跃迁能量$T_1\rightarrow S_0$的直接比较，例如采用时间相关密度泛函理论计算。与此相对，从电子基态S_0的最小值到最低三线态T_1的跃迁由于其在吸收中逐渐消失的振荡器强度是不可见的，使得采用时间相关密度泛函理论计算的跃迁能量$S_0\rightarrow T_1$的值不能通过实验检验。

[0017] 相应于上述定义，可以从磷光光谱容易地确定跃迁能量$T_1 \rightarrow S_0$，并且可以相应地从荧光光谱确定跃迁能量$S_1 \rightarrow S_0$，而不论振动子带的线形、展宽和可见性如何。该跃迁能量直接给出处于相同的T_1几何构造的分子的T_1电位面的最小值和S_0电位面之间的正确能隙，或者相应地给出处于相同的S_1几何构造的S_1电位面的最小值和S_0电位面之间的正确能隙。因此，这种跃迁能量的定义明显优于用于确定三线态跃迁$T_1 \rightarrow S_0$或单线态跃迁$S_1 \rightarrow S_0$的能量的其他可能方法，例如：

[0018] • 确定最短波长或最高能量下的振动子带E_{00}，因为子带的可见性可受到不同程度明显的展宽的限制，参见Endo等人，Appl.Phys.Lett.98,083302(2012)

[0019] • 计算基态S_0的几何构造中的电位面的距离，参见Lee等人，Appl.Phys.Lett.101,093306(2012)

[0020] • 能量相关发射光谱I(E)的切线构造，以对高能下的光谱的足点进行插值(interpolieren)，参见Hirata等人.,Nature Materials 124,330(2015)

[0021] • 波长相关发射光谱I(λ)的切线构造，以对低波长(即高能)下的光谱的足点进行插值，参见Tanaka等人，Jpn.J.Appl.Phys.46,L117(2007)。

[0022] 在由适当选择的供体基团和受体基团构成的分子中，由于如上所述的最低激发三线态和最低激发单线态之间的低分裂，可以通过热激活延迟荧光的机制利用从三线系统到单线系统的向后跃迁，以通过热激发将三线态的一部分转变成单线态。而这些单线态又有助于辐射复合，由此相应地将OLED的内量子效率提高超过通常的25％。

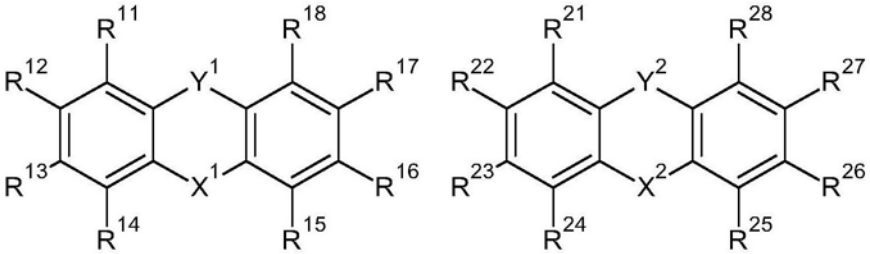
[0023] 在一个实施方案中，本发明还涉及化合物，其中在电子基态下至少一个供体基团和至少一个受体基团之间的二面角为至少70°。

[0024] 在供体基团和受体基团之间的最低电荷转移状态中，单线态和三线态之间的分裂关键取决于两个基团之间的这个二面角，使得足够大的二面角引起小的分裂。用于确定该二面角的合适方法一方面是通过X射线衍射确定晶相中的分子几何形状，或者另一方面采用足够精确的量子化学方法(例如密度泛函理论)计算游离分子的几何形状。

[0025] 对于本文所述的化合物中的一些化合物的非平面供体基团和受体基团，按如下方式定义参考面。如下所述，配体各自通过氮原子或磷原子与分子另一部分的碳原子键合。该碳原子是分子另一部分的芳族基团的一部分。对于围绕碳-氮(或碳-磷)键与配体的二面角的定义，借助含有碳-氮(或碳-磷)键的碳原子的分子部分的芳族基团的表观面，即不考虑可能不同取向的、与该键距离较大的平面分子部分。与此相对，配体的氮原子或磷原子存在于非芳族和非平面的六边形中，其接续两个苯基，在苯基中各有一个碳-碳键与中心六边形共享。从两个芳族苯基的非共面平面，可以定义两个二等分平面。配体的参考平面定义为与芳族基团形成较小角度的二等分平面。对于吩噻嗪二氧化物的实例，芳族苯基平面与上面定义的参考平面之间的角度为约13°。

[0026] 在本发明的各种实施方案中，本发明的化合物表现出热激活延迟荧光，因此适合作为TADF发光体。

[0027] 在一个实施方案中，本发明还涉及一种化合物，其中至少一个供体基团和/或受体基团是式(I)的化合物或式(II)的化合物：

[0028] 

(I) (II)

[0029] 在式(I)的化合物中，R^{11}-R^{18}各自独立地选自氢、C_1-C_{20}烷基、芳基和溴，或R^{11}、R^{14}、R^{15}和R^{18}如以上所定义且R^{13}和/或R^{16}或R^{12}和/或R^{17}表示

[0030] ，

[0031] 它代表在分子另一部分上的连接点。Y^1选自N-R^{19}、P(O)R^{19}和P(O)OR^{19}。X^1选自P(O)R^{19}、P(O)OR^{19}、Si(C_1-C_{20}烷基)$_2$、Si(芳基)$_2$和SO_2，其中R^{19}各自独立地选自氢、C_1-C_{20}烷基和芳基，或R^{19}表示

[0032] ，

[0033] 它代表在分子另一部分上的连接点。

[0034] 在式(II)的化合物中，R^{21}-R^{28}各自独立地选自氢、C_1-C_{20}烷基、芳基和溴，或R^{21}、R^{24}、R^{25}和R^{28}如以上所定义，且R^{23}和/或R^{26}或R^{22}和/或R^{27}表示

[0035] ，

[0036] 它代表在分子另一部分上的连接点。Y^2选自P(O)R^{29}、P(O)OR^{29}、Si(C_1-C_{20}烷基)$_2$、Si(芳基)$_2$和SO_2。X^2选自P(O)R^{29}、P(O)OR^{29}、Si(C_1-C_{20}烷基)$_2$、Si(芳基)$_2$和SO_2，其中R^{29}各自独立地选自氢、C_1-C_{20}烷基和芳基，或R^{29}表示

[0037] ，

[0038] 它代表在分子另一部分上的连接点。

[0039] 本文中所用的“C_1-C_{20}烷基”是指包含1至20个碳原子的直链或支链碳基团。举例来说，特别是非限制性地理解为选自如下的基团：甲基、乙基、丙基、异丙基、正丙基、正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基，其中上述基团可各自为取代或未取代的。当被取代时，取代基优选选自卤素和拟卤素(-CN、-N_3、-OCN、-NCO、-CNO、-SCN、-NCS、-SeCN)。在各种实施方案中，烷基是未取代的。在各种实施方案中，烷基是C1-4烷基。

[0040] 本文中所用的“芳基”是指单环芳族基团，例如苯基，或稠合的(并的，多核的)芳族多环基团，例如萘基或菲基。稠合的(并的，多核的)芳族多环在本申请的意义上由两个或更多个彼此稠合的简单(单核)芳环组成。举例来说，特别是非限制性地理解为选自如下的基团：苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、二氢茚基、屈基、苉基、荧蒽基、苯并蒽基、苯并菲基、并四苯基、并五苯基和苯并茚基，其中上述基团可各自为取代或未取代的。当被取代时，取代基优选选自卤素和拟卤素(-CN、-N_3、-OCN、-NCO、-CNO、-SCN、-NCS、-SeCN)。在各种实施方

案中，芳基是未取代的。特别优选的是苯基。

[0041] 在一个实施方案中，在如本文中所述的化合物中，R^{19}和/或R^{29}各自独立地选自氢、甲基和苯基，或R^{19}和/或R^{29}表示

[0042] ，

[0043] 它代表在分子另一部分上的连接点。

[0044] 在各种实施方案中，至少一个供体基团和/或受体基团是选自二氢吖啶、二甲基吖啶、吩噻嗪或吩噁嗪的化合物，其中根据式(I)或(II)选择分子的至少另一部分。

[0045] 在各种实施方案中，除了至少一个供体基团和至少一个受体基团之外，如本文中所述的化合物包含至少一个其他供体基团或受体基团，其中最低激发三线态的能量为至少2.2eV，如上所定义。

[0046] 在各种实施方案中，如本文中所述的化合物的至少一个其他供体基团或受体基团是如上定义的式(I)或(II)的化合物。

[0047] 在各种实施方案中，所述化合物是式(III)的化合物或式(IV)的化合物：

[0048] A-B-A (III)

[0049] A-B (IV)

[0050] 在式(III)或(IV)化合物中，组分A和B各自为供体基团或受体基团，其中至少一个A或B，优选全部A，特别优选所有A和B，各自独立地为具有至少2.2eV的从最低激发三线态回到电子基态的垂直跃迁能量的化合物，如上所定义。在这种情况下，例如可以所有A是供体基团并且B是受体基团，或者相反。在各种实施方案中，至少一个供体基团和至少一个受体基团之间的二面角，即优选地在(每个)A和B之间的二面角，为至少70°。A和B各自通过共价键彼此键合，其中各个连接点可以是上面针对式(I)和(II)描述的那些。A优选通过对应于式(I)中的R^{19}的基团连接，并且B优选通过对应于式(I)中的R^{13}和/或R^{16}或R^{12}和/或R^{17}或对应于式(II)中的R^{23}和/或R^{26}或R^{22}和/或R^{27}的基团连接。

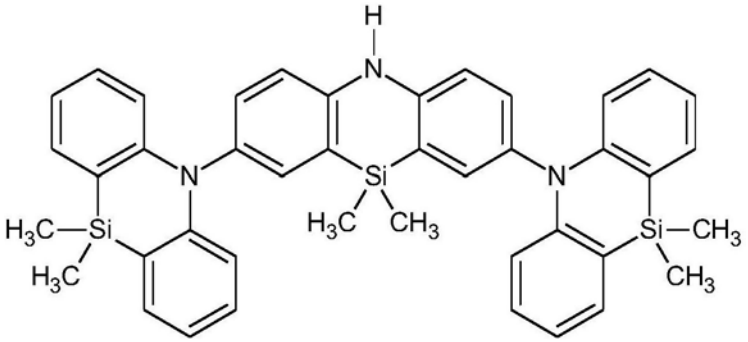
[0051] 在各种实施方案中，(i)组分A在每种情况下独立地是如上定义的式(I)化合物，其各自通过R^{19}连接于组分B上。在这样的实施方案中，组分B可以是具有至少2.2eV的从最低激发三线态回到电子基态的垂直跃迁能量的化合物，如上所定义，尤其选自咔唑和含咔唑的化合物、二氢吖啶、二甲基吖啶、吩噻嗪和吩噁嗪，更优选二氢吖啶、二甲基吖啶、吩噻嗪和吩噁嗪。当然，A各自是前述化合物的相应残基，即二氢吖啶基等。然而，为了简单起见，在此也替代性地使用化合物的名称本身，其中本领域技术人员清楚的是，分别指的是相应的残基。当B是咔唑或含咔唑的化合物时，优选的是咔唑具有庞大的侧基，特别是使每个A和B之间的二面角为至少70°的侧基。在各种实施方案中，至少一个供体基团和至少一个受体基团之间的二面角，即优选地在(每个)A和B之间的二面角，为至少70°。如上所述，在这些实施方案中，B优选通过对应于式(I)中的R^{13}和/或R^{16}或R^{12}和/或R^{17}的上述残基的基团连接。

[0052] 在各种实施方案中，组分B是如上定义的式(I)化合物或如上定义的式(II)化合物，其各自通过(a)R^{13}和/或R^{16}或(b)R^{12}和/或R^{17}或(c)R^{23}和/或R^{26}或(d)R^{22}和/或R^{27}连接于组分A上。在此，每个组分A可以独立地选自具有至少2.2eV的从最低激发三线态回到电子基态的垂直跃迁能量的化合物，如上所定义，尤其选自咔唑和含咔唑的化合物、二氢吖啶、二甲基吖啶、吩噻嗪和吩噁嗪，更优选二氢吖啶、二甲基吖啶、吩噻嗪和吩噁嗪。当A是咔唑或

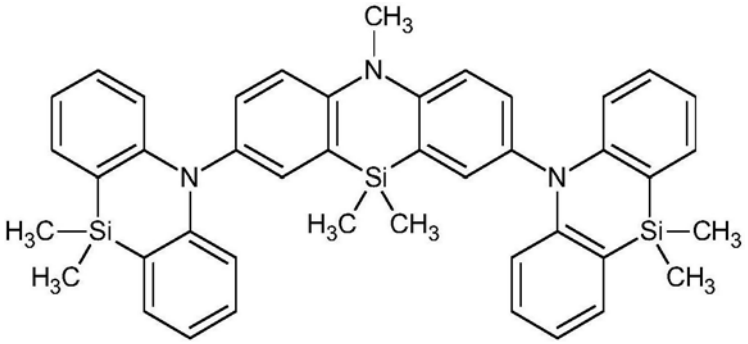
含咔唑的化合物时，优选的是咔唑具有庞大的侧基，特别是使每个A和B之间的二面角为至少70°的侧基。在优选的实施方案中，A是如上定义的式(I)化合物，它各自通过R^{19}连接在组分B上。在各种实施方案中，至少一个供体基团和至少一个受体基团之间的二面角，即优选地在(每个)A和B之间的二面角为至少70°。如上所述，在这些实施方案中，A优选通过对应于式(I)中的R^{19}的上述残基的基团连接。

[0053] 在本发明的各种实施方案中，在式(III)和(IV)的化合物中，(1)所有A相同且B不同于A或(2)所有A和B相同。在各种实施方案中，所有A和/或B选自如上定义的式(I)化合物。这里，Y^1优选为NR^{19}和X^1为$Si(C_1-C_{20}烷基)_2$或SO_2，其中烷基优选为甲基和/或R^{19}优选为H、甲基或乙基。在特别优选的实施方案中，B为式(I)化合物，其中Y^1优选为NR^{19}和X^1为$Si(C_1-C_{20}烷基)_2$或SO_2，其中烷基优选为甲基和/或R^{19}优选为H、甲基或乙基，并且A或优选相同的两个A为二氢吖啶、二甲基吖啶、吩噻嗪或吩噁嗪。在前述实施方案中，B优选通过(a)R^{13}和/或R^{16}或(b)R^{12}和/或R^{17}连接在A的N原子上。

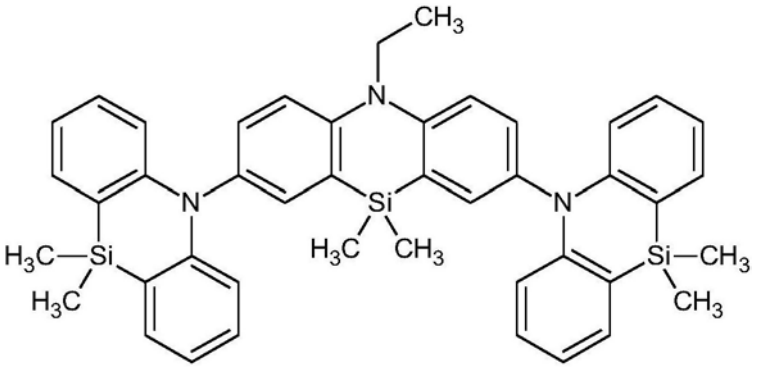
[0054] 在各种实施方案中，所述化合物选自式(1)-(14)的化合物：

[0055] 

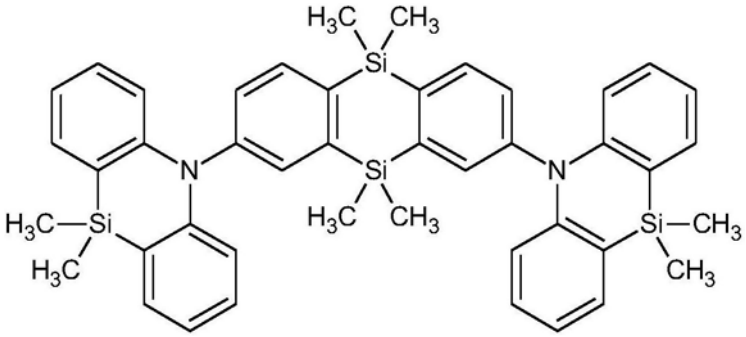
[0056] 由三个5,10-二氢-10,10-二甲基氮杂硅蒽(phenazasilin)基团组成的三聚体(1)

[0057] 

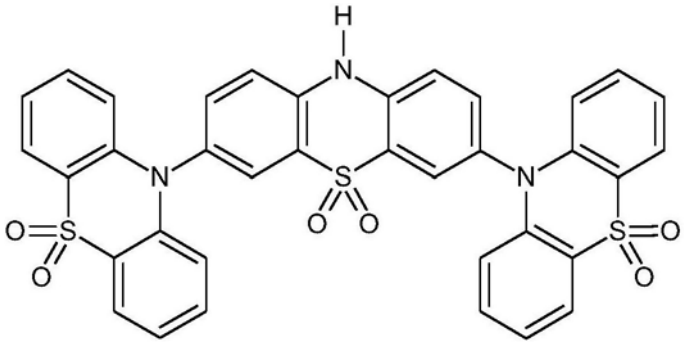
[0058] 由中心5-甲基-5,10-二氢-10,10-二甲基氮杂硅蒽基团和两个5,10-二氢-10,10-二甲基氮杂硅蒽基团组成的三聚体(2)

[0059] 

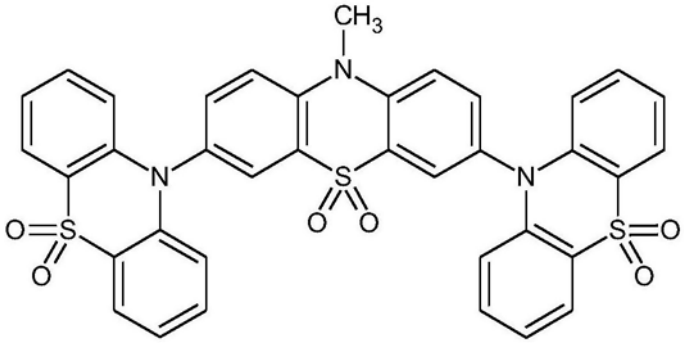
[0060] 由中心5-乙基-5,10-二氢-10,10-二甲基氮杂硅蒽基团和两个5,10-二氢-10,10-二甲基氮杂硅蒽基团组成的三聚体(3)

[0061] 

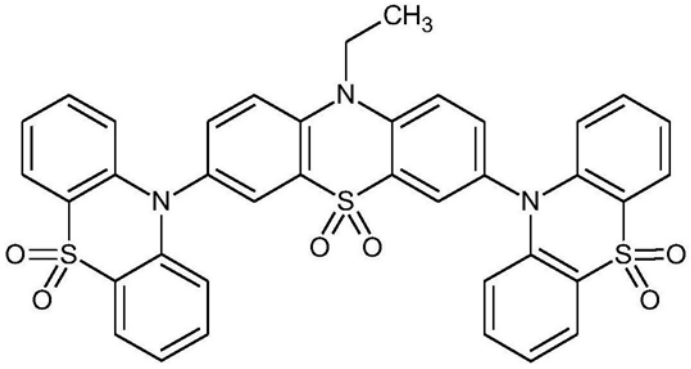
[0062] 由中心5,10-二氢-5,5,10,10-四甲基二硅杂蒽基团和两个5,10-二氢-10,10-二甲基氮杂硅蒽基团组成的三聚体(4)

[0063] 

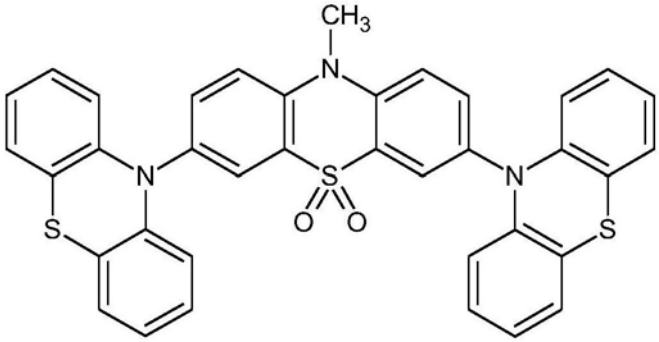
[0064] 由三个吩噻嗪-5,5-二氧化物基团组成的三聚体(5)

[0065] 

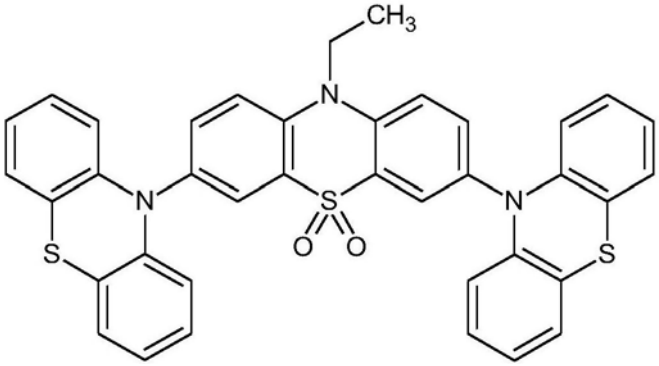
[0066] 由中心10-甲基吩噻嗪-5,5-二氧化物基团和两个吩噻嗪-5,5-二氧化物基团组成的三聚体(6)

[0067] 

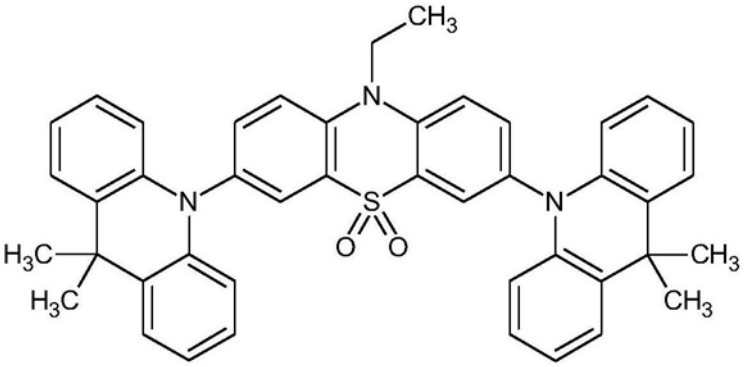
[0068] 由中心10-乙基吩噻嗪-5,5-二氧化物基团和两个吩噻嗪-5,5-二氧化物基团组成的三聚体(7)

[0069] 

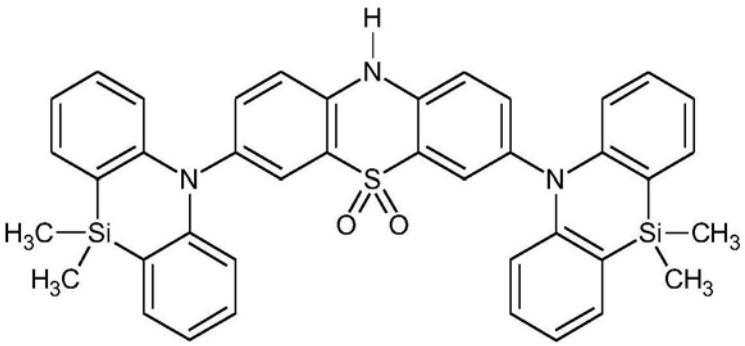
[0070] 由中心10-甲基吩噻嗪-5,5-二氧化物基团和两个吩噻嗪基团组成的三聚体(8)

[0071] 

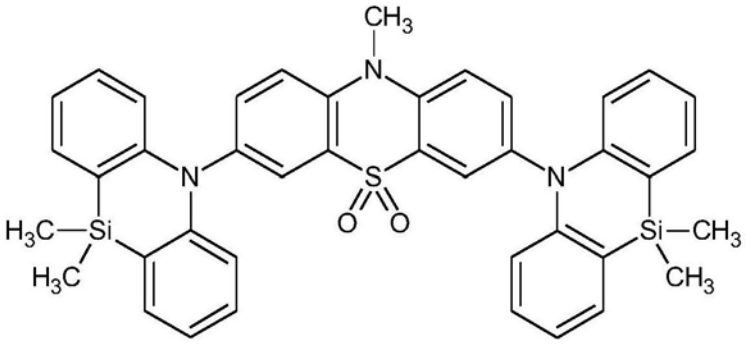
[0072] 由中心10-乙基吩噻嗪-5,5-二氧化物基团和两个吩噻嗪基团组成的三聚体(9)

[0073] 

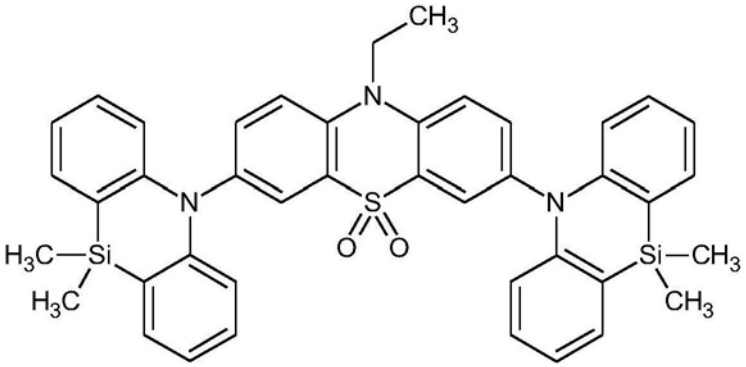
[0074] 由中心10-乙基吩噻嗪-5,5-二氧化物基团和两个二甲基吖啶基团组成的三聚体(10)

[0075] 

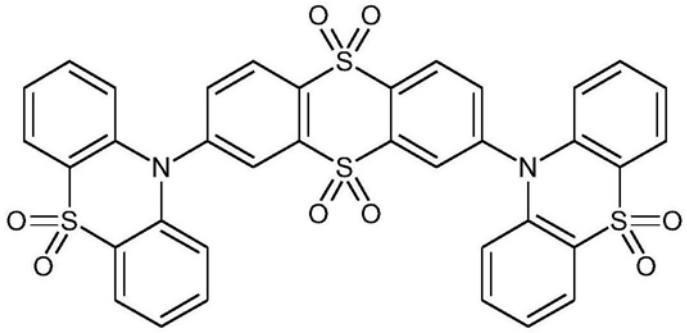
[0076] 由中心吩噻嗪-5,5-二氧化物基团和两个5,10-二氢-10,10-二甲基氮杂硅蒽基团组成的三聚体(11)

[0077] 

[0078] 由中心甲基吩噻嗪-5,5-二氧化物基团和两个5,10-二氢-10,10-二甲基氮杂硅蒽基团组成的三聚体(12)

[0079] 

[0080] 由中心10-乙基吩噻嗪-5,5-二氧化物基团和两个5,10-二氢-10,10-二甲基氮杂硅蒽基团组成的三聚体(13)

[0081] 

[0082] 由中心噻蒽-5,5,10,10-四氧化物基团和两个吩噻嗪-5,5-二氧化物基团组成的三聚体(14)

[0083] 在本发明的各种实施方案中,式A-B或A-B-A的化合物,即式(III)或(IV)的化合物,不含咔唑基团或具有咔唑基本结构的咔唑衍生基团,即特别是取代的咔唑,并且在此特别是具有空间要求小的取代基的咔唑。

[0084] 在本发明的一些实施方案中,本发明的化合物不是:

[0085] (1)式(III)的由作为B的中心吩噻嗪-5,5-二氧化物和作为A的两个9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶(DMAC)基团组成的三聚体,其中基团各自未被取代;

[0086] (2)式(IV)的由作为B的吩噻嗪-5,5-二氧化物和作为A的9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶(DMAC)基团组成的二聚体,其中基团各自未被取代;

[0087] (3)式(III)的由作为B的中心吩噻嗪-5,5-二氧化物和作为A的两个咔唑基团组成的三聚体,其中基团各自未被取代;

[0088] (4)式(IV)的由作为B的吩噻嗪-5,5-二氧化物和作为A的咔唑基团组成的二聚体，其中基团各自未被取代；

[0089] (5)10,10'-双-(4-叔丁基苯基)-10H,10'H(3,3')-二吩噻嗪(t-BPBP)；

[0090] (6)10-(4-叔丁基-苯基)-10H-吩噻嗪；

[0091] (7)3-溴-10-(4-叔丁基-苯基)-10H-吩噻嗪；

[0092] (8)10-(4-叔丁基苯基)-3-((4,4,5,5-四甲基)-[1.2.3]二氧基硼烷-2-基)-10-吩噻嗪；

[0093] (9)10'-(4-叔丁基苯基)-10'H[10,3';7'10"]三吩噻嗪(t-BPTP)；

[0094] (10)3,7-二溴-10-(4-叔丁基-苯基)-10H-吩噻嗪；

[0095] (11)7,7'-二吩噻嗪基-10,10'-双(4-叔丁基苯基)-10H,10'H[3,3']二吩噻嗪(DP-t-BPBP)；

[0096] (12)7,7'-二溴-10,10'-双(4-叔丁基苯基)-10H,10'H[3,3']二吩噻嗪；

[0097] (13)1,4-二吩噻嗪基苯；或

[0098] (14)2,9,10-二吩噻嗪基蒽。

[0099] 本发明进一步涉及如本文中所述的化合物在光电器件中作为发光体或基质材料的用途，所述光电器件例如有机电致发光器件(OLED)、有机集成电路(O-IC)、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)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场淬灭装置(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)或有机激光二极管(O-激光)。

[0100] 最后，光电子器件也是本发明的主题，所述光电子器件含有至少一种如本文中所述的化合物。

[0101] 在各种实施方案中，光电子器件是具有光活性有机层的OSC。该光活性层包括低分子量化合物、低聚物、聚合物或其混合物作为有机涂层材料。在该薄膜器件上，施加优选不透明或半透明的电极作为覆盖接触层。

[0102] 根据本发明的另一实施方案，光电子器件布置在柔性设计的基板上。

[0103] 在本发明的意义上，柔性基板指的是保证由于外力作用而可变形性的基板。因此，这种柔性基板也适合于布置在弯曲表面上。柔性基板包括例如塑料箔或金属箔，但不限于此。

[0104] 在各种实施方案中，通过根据本发明的有机化合物的真空处理进行生产光电子器件的涂覆。因此，在各种实施方案中，用于生产光电子器件的根据本发明的化合物具有低蒸发温度，优选<300℃，特别优选<250℃，但不是低于150℃。然而，在各种实施方案中，蒸发温度为至少120℃。如果根据本发明的有机化合物在高真空中是可升华的，则是特别有利的。

[0105] 根据本发明的另一种配置，可以提出通过本文中所述的化合物的溶剂处理进行用于生产光电子器件的涂覆。由于可使用商业喷雾机器人，该施加方法可以有利地简单地缩放到工业规模的卷对卷工艺。

[0106] 在各种实施方案中，本发明意义上的光电子器件是通用太阳能电池。这种光电子器件通常具有层状结构，其中相应的最低层和最上层形成为用于电接触的电极和对电极。在各种实施方案中，光电子器件布置在基板上，例如玻璃、塑料(PET等)或金属条上。在近基板电极和对电极之间布置包含至少一种有机化合物的至少一个有机层。作为有机化合物，

这里可以使用有机低分子量化合物、低聚物、聚合物或混合物。在各种实施方案中，有机层是光活性层。在光活性层的各种实施方案中，它可以例如以电子供体材料和电子受体材料组成的混合层的形式形成。与至少一个光活性层相邻，可以布置电荷载流子传输层。根据配置的不同，它们可以优选地从或者向相应电极传输电子(＝负电荷)或空穴(＝正电荷)。在各种实施方案中，光电子器件被配置为双重(Tandem)器件或多重器件。在这种情况下，将至少两个光电子器件作为层体系重叠沉积。在各种实施方案中，在设计为触点的基层和覆盖层上或者下，可以连接用于涂覆或封装所述器件或其他器件的附加层。

[0107] 在本发明的一个实施方案中，有机层形成为真空处理的低分子量化合物或有机聚合物的一个或多个薄层。由现有技术已知大量基于真空处理的低分子量化合物和聚合物的光电子器件(Walzer等人，Chemical Reviews 2007,107(4),1233-1271;Peumans等人，J.Appl.Phys.2003,93(7),3693-3722)。

[0108] 优选地，使用本文中所述的根据本发明的化合物的可真空处理的化合物将有机层沉积在基板上。根据本发明的另一种优选配置，使用溶液将有机层以湿化学法沉积在基板上。

[0109] 还提供了含有如上所述的根据本发明的化合物的光电子器件的典型实例。在此类实施方案中，根据本发明的化合物在各种实施方案中选自如上定义的化合物(1)-(14)。

[0110] 在本发明的各种其他实施方案中，含有至少一种如本文中所述的化合物的光电子器件是有机发光二极管(OLED)。

[0111] 根据本发明的OLED原则上由多个层构成，例如：

[0112] 1.阳极

[0113] 2.空穴传输层

[0114] 3.电子/激子阻挡层

[0115] 4.发光层

[0116] 5.空穴/激子阻挡层

[0117] 6.电子传输层

[0118] 7.阴极。

[0119] 从上述结构也可以得到本领域技术人员已知的不同的层序列。例如可行的是，OLED并非具有所有所述层，例如具有层(1)(阳极)、(4)(发光层)和(7)(阴极)的OLED也是合适的，其中层(2)空穴传输层、(3)电子/激子阻挡层、(5)空穴/激子阻挡层和(6)电子传输层的功能由相邻的层承担。具有层(1)、(2)、(4)和(7)或层(1)、(4)、(5)、(6)和(7)的OLED也是合适的。此外，阳极(1)和空穴传输层(2)之间的OLED可以具有电子/激子阻挡层。

[0120] 如本文中所述的化合物可用作发光层中的发光体或基质材料。

[0121] 如本文中所述的化合物可以作为发光层中的唯一发光体和/或基质材料存在，而无需进一步添加。然而，除了根据本发明使用的化合物之外，如本文中所述，还可以在发光层中存在其他化合物。例如，可以存在一种或多种荧光染料以改变存在的发光体分子的发光颜色。此外，可以使用稀释材料。该稀释材料可以是聚合物，例如聚(N-乙烯基咔唑)或聚硅烷。然而，稀释材料也可以是小分子，例如4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CBP＝CDP)或叔芳胺。

[0122] OLED的上述各个层的单个层又可以由两个或者更多个层构成。例如，空穴传输层可以包括将空穴从电极注入其中的层和将空穴从空穴注入层传输到发光层中的层。电子传

输层也可以由多个层组成，例如其中通过电极注入电子的层和从电子注入层获得电子并将它们传输到发光层中的层。分别根据诸如能级、耐温性和电荷载流子迁移率的因素以及所述层与有机层或金属电极的能量差来选择这些所述的层。本领域技术人员能够以这样的方式选择OLED的结构：使得其最佳地适合于根据本发明作为发光物质使用的有机化合物。

[0123] 为了获得特别有效的OLED，空穴传输层的HOMO(最高已占分子轨道)应该与阳极的功函数相称，并且电子传输层的LUMO(最低未占分子轨道)应该与阴极的功函数相称。

[0124] 阳极(1)是提供正电荷载流子的电极。例如，它可以由包括金属、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成。或者，阳极可以是导电聚合物。合适的金属包括元素周期表的第11、4和5族的金属和第9和10族的过渡金属。如果阳极应当是透光的，通常使用元素周期表第12、13和14族的混合金属氧化物，例如氧化铟锡(ITO)。也可行的是阳极(1)含有有机材料，例如聚苯胺，如Nature，第357卷，第477至479页(1992年6月11日)中所述。至少阳极或阴极应当至少部分透明，以便能够将发射的光耦合输出。作为用于阳极(1)的材料，优选使用ITO。

[0125] 对于根据本发明的OLED的层(2)合适的空穴传输材料为例如在Kirk-Othmer化学技术百科全书1996年第4版第18卷第837-860页公开的那些。空穴传输分子和聚合物均可用作空穴传输材料。常用的空穴传输分子是例如选自三-[N-(1-萘基)-N-(苯基氨基)]三苯基胺(1-NaphDATA)、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯(α-NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、α-苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)-苯甲醛二苯腙(DEH)、三苯胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基)(4-甲基-苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)、1,2-反式-二(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)、4,4',4"-三(N,N-二苯基氨基)三苯基胺(TDTA)、卟啉化合物和酞菁，如铜酞菁。通常使用的空穴传输聚合物例如选自聚乙烯基咔唑、(苯基甲基)聚硅烷和聚苯胺。也可行的是通过将空穴传输分子掺杂到聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸酯中而获得空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子是上面已经提到的分子。

[0126] 此外，在各种实施方案中，卡宾配合物可用作空穴传输材料，其中至少一种空穴传输材料的带隙通常大于所用发光体材料的带隙。在本申请的意义上，带隙应理解为三线态能量。合适的卡宾配合物例如是如WO 2005/019373A2、WO 2006/056418A2和WO 2005/113704以及较早的、未预先公开的欧洲申请EP 06112228.9和EP 06112198.4中所述的卡宾配合物。

[0127] 发光层(4)包含至少一种发光体材料。这原则上可以是荧光发光体或磷光发光体，其中合适的发光体材料是本领域技术人员已知的。优选地，至少一种发光体材料是能够实现热激活延迟荧光的材料。包含在发光层(4)中的至少一种发光体材料是如本文中所述的化合物。此外，至少一种如本文中所述的化合物可另外用作基质材料。或者，现有技术中常用的基质材料是本领域技术人员已知的。示例性的基质材料选自低聚亚芳基类(例如2,2',7,7'-四苯基螺二芴或二萘基蒽)，尤其是含有稠合芳族基团的低聚亚芳基类，例如蒽、苯并

蒽、苯并菲、菲、并四苯、晕苯、䓛、芴、螺芴、二萘嵌苯、酞花、萘并花、十环烯、红荧烯、低聚亚芳基亚乙烯基(如DPVBi＝4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)-1,r-联苯或螺-DPVBi,根据EP 676461)或多齿金属配合物,特别是8-羟基喹啉的金属配合物,例如Alq_3(＝三(8-羟基喹啉)铝(III))或双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基苯酚基)铝。通常,合适的基质材料是本领域技术人员已知的,例如通过有机发光材料和器件(Organic Light-Emitting Materials and Devices)(光学科学与工程系列,编辑:Z.Li,H.Meng,CRC出版公司2006年出版)。

[0128] 空穴/激子阻挡层(5)通常可具有OLED中使用的空穴阻挡材料,例如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(浴铜灵,(BCP))、双-(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯氧基)铝(III)(BAlq)、吩噻嗪-S,S-二氧化物衍生物和1,3,5-三(N-苯基-2-苄基咪唑基)苯(TPBI),其中TPBI和BAlq也适合作为电子传输材料。在另一个实施方案中,WO2006/100298中公开的含有通过含羰基的基团连接的芳环或杂芳环的化合物可用作空穴/激子阻挡层(5)或用作发光层(4)中的基质材料。

[0129] 在各种实施方案中,本发明涉及根据本发明的OLED,其包含层(1)阳极、(2)空穴传输层、(3)电子/激子阻挡层、(4)发光层、(5)空穴/激子阻挡层、(6)电子传输层和(7)阴极和任选的其他层,其中发光层(4)含有至少一种式(I)化合物。

[0130] 对于根据本发明的OLED的层(6)合适的电子传输材料包括与oxinoide化合物螯合的金属,如三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯氧基)铝(III)(BAlq)、菲咯啉基化合物如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA＝BCP),或4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)和唑类化合物,如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)和3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1-1,2,4-三唑(TAZ)和2,2',2"-(1,3,5-亚苯基)三-[1-苯基-1H-苯并咪唑](TPBI)。这里,层(5)既用于促进电子传输,又用作缓冲层或阻挡层,以防止在OLED的各层的界面处的激子淬灭。层(5)优选改善电子的迁移率和降低激子的淬灭。优选的合适的电子传输材料是TPBI和BAlq。

[0131] 在上述作为空穴传输材料和电子传输材料的材料中,一些可以实现多种功能。例如,如果它们具有深HOMO,则一些电子传输材料同时也是空穴阻挡材料。例如,它们可以用在空穴/激子阻挡层(5)中。然而同样可行的是作为空穴/激子阻挡剂的功能可以由层(6)同时承担,从而可以省略层(5)。

[0132] 电荷传输层也可以进行电子掺杂,以改善使用的材料的传输特性,从而一方面充分地配置层厚度(避免针孔/短路),并且另一方面将器件的工作电压最小化。例如,空穴传输材料可以用电子受体掺杂,例如酞菁或芳基胺如TPD或TDTA可以用四氟四氰基喹啉二甲烷(F4-TCNQ)进行掺杂。电子传输材料可以例如用碱金属掺杂,例如Alq_3用锂掺杂。电子掺杂对于本领域技术人员来说是已知的,并且例如在W.Gao,A.Kahn,J.Appl.Phys.,第94卷,第1期,2003年7月1日(p掺杂有机层);A.G.Werner,F.Li,K.Harada,M.Pfeiffer,T.Fritz,K.Leo.Appl.Phys.Lett.,第82卷,第25期,2003年6月23日和Pfeiffer等人,有机电子学2003,4,89-103中公开。

[0133] 阴极(7)是用于引入电子或负电荷载流子的电极。用于阴极的合适材料选自Ia族碱金属,例如Li、Cs,IIa族碱土金属,例如钙、钡或镁,元素周期表IIb族金属(旧ILJPAC版),包含镧系元素和锕系元素,例如钐。此外,也可以使用诸如铝或铟的金属,以及所有所述金属的组合。此外,可以在有机层和阴极之间施加含锂有机金属化合物或LiF,以降低工作电

压。

[0134] 根据本发明的OLED可以另外包含本领域技术人员已知的其他层。例如，可以在层(2)和发光层(4)之间施加层，所述层有利于正电荷的传输和/或使层的带隙彼此适配。或者，该其它的层可以用作保护层。以类似的方式，在发光层(4)和层(5)之间可以存在附加的层，以促进负电荷的传输和/或彼此匹配层之间的带隙。或者，该层可用作保护层。

[0135] 在各种实施方案中，除了层(1)至(7)之外，根据本发明的OLED还包含下述其他层中的至少一个：

[0136] 阳极(1)和空穴传输层(2)之间的空穴注入层；电子传输层(6)和阴极(7)之间的电子注入层。

[0137] 本领域技术人员知道如何选择合适的材料(例如基于电化学研究)。用于各层的合适材料是本领域技术人员已知的，并且例如公开于WO 00/70655中。

[0138] 此外，可以对根据本发明的OLED中使用的一些或所有层进行表面处理，以提高电荷载流子传输的效率。每个所述层的材料的选择优选通过获得具有高效率和寿命的OLED来确定。

[0139] 根据本发明的OLED的生产可以按照本领域技术人员已知的方法进行。通常，根据本发明的OLED通过将各个层相继气相沉积(Vapor Deposition)到合适的基板上来生产。合适的基板为例如玻璃、无机半导体或聚合物膜。对于气相沉积，可以使用常规技术，例如热蒸发、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)等。在一种替代性方法中，OLED的有机层可以使用本领域技术人员已知的涂覆技术从合适的溶剂中的溶液或分散体施加。

[0140] 通常，各层具有以下厚度：阳极(1)50至500nm，优选100至200nm；空穴传输层(2)5至100nm，优选20至80nm，电子/激子阻挡层(3)2至100nm，优选5至50nm，发光层(4)1至100nm，优选10至80nm，空穴/激子阻挡层(5)2至100nm，优选5至50nm，电子传输层(6)5至100nm，优选20至80nm，阴极(7)20至1000nm，优选30至500nm。根据本发明的OLED中空穴和电子的复合区域相对于阴极的相对位置以及进而OLED的发射光谱可以尤其受每层的相对厚度的影响。这意味着应当优选地选择电子传输层的厚度，使得复合区的位置被调整到二极管的光学谐振器特性，从而调整到发光体的发射波长。OLED中各个层的层厚度之比取决于所使用的材料。任选使用的附加层的层厚度是本领域技术人员已知的。可行的是，当电掺杂时，电子传输层和/或空穴传输层具有比给出的层厚度更大的厚度。

[0141] 根据本发明，发光层和/或任选存在于根据本发明的OLED中的其他层中的至少一个含有至少一种如本文中所述的化合物。虽然如本文中所述的至少一种化合物作为发光体材料和/或基质材料存在于发光层中，但是本文中所述的至少一种化合物可以分别单独地或者与适合用于相应的层中的其他上述材料中的至少一个一起用于根据本发明的OLED的至少一个其它层中。还可行的是，除了本文中所述的化合物之外，发光层还包含一种或多种其他发光体材料和/或基质材料。

[0142] 根据本发明的OLED的效率可以例如通过各个层的优化来改善。例如，可以使用高效阴极，例如Ca或Ba，必要时与LiF构成的中间层组合。导致工作电压降低或量子效率提高的成形基板和新的空穴传输材料同样可用在根据本发明的OLED中。此外，OLED中可以存在附加层，以调节各层的能级并促进电致发光。

[0143] 根据本发明的OLED可用于可使用电致发光的所有装置中。合适的装置优选地选自

固定和移动屏幕和照明单元。固定屏幕例如是电脑、电视、打印机屏幕、厨房用具和广告牌、照明设备和信息牌。移动屏幕例如是手机、笔记本电脑、数码相机、车辆以及公共汽车和火车上的目的地显示器的屏幕。

[0144] 此外，如本文中所述的化合物可用于倒置结构OLED的各种实施方案中。倒置OLED的结构和其中通常使用的材料是本领域技术人员已知的。

[0145] 所有引用的文献均通过引用整体并入本文。其他实施方案见于以下实施例中，但本发明不限于此。

[0146] 理所当然并且期望的是，本文中结合所述化合物公开的所有实施方案同样适用于所述用途和方法，反之亦然。因此，这些实施方案也在本发明的范围内。

具体实施方式

[0147] 实施例

[0148] I)合成实施例

[0149] 吩噻嗪的溴化：

[0150] 将5.0g(0.025mol)吩噻嗪悬浮在200ml冰醋酸中，通过将Ar引入套管20分钟使混合物除去氧气。然后，在1小时内缓慢滴加3.3ml Br_2(0.063mol)的在200ml冰醋酸中的溶液，将深色混合物搅拌16小时。在加入6.3g(0.050mol)Na_2SO_3后，反应混合物固化。通过加入少量水产生高粘度紫色物料，所述物料在3小时内变亮。在冰冷却下加入4.1g(0.062mol)KOH后，将混合物倒入500ml冰水中。抽滤出浅绿色沉淀物，并用少量冷的2-丙醇洗涤。将沉淀物在每次200ml 2-丙醇中热浸煮5次并溶解。从2-丙醇中，在第一部分中沉淀出针状物，在接下来的部分中沉淀出精细片状物。吸滤出晶体并浓缩母液后，得到7.54g(85％)绿色晶体形式的3,7-二溴吩噻嗪。

[0151] ^{1}H-NMR(500MHz,d-DMSO):δ(ppm)6,58(d,J＝8,1Hz,2H),7,10-7,15(m,4H),8,84(s,1H).

[0152] ^{13}C-NMR(125MHz,d-DMSO):δ112,7;116,0;118,2;128,1;130,3;140,8.

[0153] MS(FAB+)m/z(％):356,9(100,M+).

[0154] 3,7-二溴吩噻嗪的N-烷基化

[0155] 将10g(0.028mol)3,7-二溴吩噻嗪和5.24g(0.033mol)乙基碘溶解在100ml DMF中。逐渐加入3.36g(0.14mol)NaH(5.6g在矿物油中的60％分散体)并将混合物在室温下搅拌过夜。将反应混合物倒入冰水中并过滤。将所得固体溶于乙酸乙酯中，将溶液用饱和食盐溶液洗涤并用硫酸镁干燥。在减压下通过旋转蒸发除去溶剂后，得到9.9g(92％)蜡质物质3,7-二溴-10-乙基吩噻嗪。

[0156] ^{1}H NMR(500MHz,DMSO)δ1,24(t,J＝6,9Hz,3H),3,85(q,J＝6,9Hz,2H),6,93(d,J＝8,6Hz,2H),7,32-7,36(m,4H).

[0157] ^{13}C-NMR(125MHz,d-DMSO):δ12,3;41,33;114;117,2;124,8;128,9;130,4;143,4.

[0158] 3,7-二溴-10-乙基吩噻嗪氧化成3,7-二溴-10-乙基吩噻嗪-5,5-二氧化物

[0159] 将2g(7.8mmol)3,7-二溴-10-乙基吩噻嗪溶解在40ml二氯甲烷中，逐渐加入5.4g(31.3mmol)3-氯过苯甲酸。将反应混合物在室温下搅拌过夜。用二氯甲烷洗涤沉淀的白色固体。将滤液和洗涤液真空浓缩至干。用甲醇洗涤得到的白色结晶固体，以除去留存的3-氯

过苯甲酸。干燥后，得到1.25g(38％)白色结晶物质3,7-二溴-10-乙基吩噻嗪-5,5-二氧化物。

[0160] ^{1}H NMR(500MHz,DMSO)δ(ppm)8,14(d,J＝2,4Hz,2H),7,64(dd,J＝9Hz,J＝2,4Hz,2H),7,19(t,J＝4,6Hz,2H),4,16(q,J＝7,1Hz,2H),1,47(t,J＝7,1Hz,3H).

[0161] ^{13}C-NMR(125MHz,d-DMSO):δ(ppm)12,41;43,49;114,41;117,59;125,15;126,28;136,28;139,19.

[0162] MS(ESI)m/z:356,9([M^{+}]+1).

[0163] 未氧化的吩噻嗪三聚体的合成

[0164] 在含有3,7-二溴-10-乙基吩噻嗪(2.51g,6.55mmol)、吩噻嗪(2.87g,14.42mmol)、$Pd_2(dba)_3$(0.18g,0.197mmol)和叔丁醇钠(0.53g,5.5mmol)的双颈烧瓶中在氩气氛下加入三叔丁基膦在邻二甲苯中的溶液[1M](0.32ml)和40ml 1,4-二噁烷。将混合物在95℃下搅拌12小时。冷却后，除去溶剂，将剩余的固体分散在超声波水浴中并过滤。将所得沉淀物用甲醇和乙醚洗涤。使用二氯甲烷作为洗脱液，通过柱色谱法纯化得到的固体。得到2.84g(69％)淡黄色晶体。

[0165] ^{1}H NMR(500MHz,DMSO)δ1,43(t,J＝6,9Hz,3H),4,07(q,J＝6,8Hz,2H),5,76(s,2H),6,26(d,J＝8,2Hz,2H),6,85(t,J＝7,4Hz,4H),6,96(t,J＝7,2Hz,4H),7,05(d,J＝7,5Hz,4H),7,32-7,23(m,6H).

[0166] ^{13}C-NMR(125MHz,d-DMSO):δ12,4;54,9;115;117,3;119,1;122,7;124,6;126,6;127,4;128,9;130,0;133,4;134,7;143,6.

[0167] MS(ESI)m/z:622([M^{+}]+1).

[0168] 吩噻嗪二氧化物三聚体的合成

[0169] 将溶解在50ml N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的2g(3.22mmol)上述吩噻嗪三聚体和11.1g(64mmol)3-氯过苯甲酸逐渐加入到反应容器中。将反应混合物在90℃下搅拌过夜。将反应中形成的产物的白色沉淀物过滤，并用甲醇和丙酮洗涤。干燥后得到1.67g(73％)白色结晶吩噻嗪二氧化物三聚体。

[0170] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$)δ1,71(t,J＝7Hz,3H),4,46(q,J＝7Hz,2H),6,62(d,J＝8,4Hz,4H),7,28-7,20(m,4H),7,38(ddd,J＝8,7,7,3,1,6Hz,4H),7,76-7,62(m,4H),8,14(dd,J＝7,9,1,5Hz,4H),8,23(d,J＝2,4Hz,2H).

[0171] ^{13}C-NMR(75MHz,d-DMSO):δ17,7;49,4;117,0;119,4;122,7;123,4;123,7;126,5;133,0;133,2;135,9;140,6;140,8.

[0172] MS(ESI)m/z:718([M^{+}]+1).

[0173] 部分氧化的三聚体吩噻嗪-吩噻嗪烷基二氧化物-吩噻嗪

[0174] 将3,7-二溴-10-乙基吩噻嗪-5,5-二氧化物(2g,4.8mmol)、吩噻嗪(2.1g,10.5mmol)、$Pd_2(dba)_3$(0.132mg,0.144mmol)和叔丁醇钠(1.06g,11mmol)在氩气气氛下加入三叔丁基膦的溶液[1M](0.24ml)和45ml二噁烷中。将混合物在95℃下搅拌24小时。将反应混合物冷却并加入水中。超声处理后，过滤白色沉淀并用甲醇洗涤。将该物质通过柱色谱法以三氯甲烷作为洗脱液纯化。干燥后得到1.62g(52％)白色粉末。

[0175] ^{1}H NMR(500MHz,DMSO)δ(ppm)8,01(d,J＝9,2Hz,2H),7,96(d,J＝2,6Hz,2H),7,88(dd,J＝9,1,2,6Hz,2H),7,15(dd,J＝7,6,1,5Hz,4H),7,03-6,99(m,4H),6,93(td,J＝7,5,

1,2Hz,4H),6,31(dd,J=8,2,1,1Hz,4H),4,53(q,J=6,9Hz,2H),1,55(t,J=7,0Hz,3H).

[0176] ^{13}C-NMR(125MHz,d-DMSO):δ(ppm)12,22;43,14;116,93;120,09;120,68;123,22;123,37;124,18;127,04;127,55;134,7;135,75;139,13;143,34.

[0177] MS(ESI)m/z:654([M$^+$]+1).

[0178] 2-氨基苯甲酸甲酯

[0179] 在圆底烧瓶中,将2-(苯基氨基)苯甲酸(20g,0.146mol)溶解在甲醇中并在冰浴中搅拌10分钟。在0℃下小心地滴加$SOCl_2$(42ml,0.584mol)并在回流(90℃)下搅拌12小时。此后,将反应混合物用蒸馏水洗涤,并用乙酸乙酯萃取产物。将有机相用$MgSO_4$干燥并在旋转蒸发器中浓缩。将产物通过柱色谱用乙酸乙酯纯化。产量为17.5g部分结晶物质。

[0180] ^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$)δ(ppm):7.79-7.75(m,1H),7.21-7.14(m,1H),6.59-6.52(m,2H),5.64(s,1H),3.78(s,3H).

[0181] FT-IR(ATR),ν(cm^{-1}):3481,3371,1691,1615,1578,1455,1435,1294,1245,750.

[0182] 2-(苯基氨基)苯甲酸甲酯

[0183] 在双颈圆底烧瓶中在氩气下加入2-氨基苯甲酸甲酯(15g,0.101mol)、溴苯(15.6g,0.101mol)、$Pd(OAc)_2$(0.45g,2.02mmol)、K_2CO_3(27g,0.202mol)、BINAP(1.25g,2.02mmol)和50ml甲苯。将混合物在70℃下搅拌过夜。冷却后,滤除无机残余物并蒸发溶液。将产物通过柱色谱用己烷/乙酸乙酯(10/1)纯化,然后干燥。产量为10.42g(46%)白色粉末。

[0184] ^{1}H NMR(500MHz,$CDCl_3$)δ(ppm)9,5(s,1H),7,98(dd,J=8Hz,J=1,3Hz,1H),7,38-7,24(m,6H),7,10(t,J=7,3Hz,1H),6,74(ddd,J=8,1,6,9,1,3Hz,1H),3,91(s,3H).

[0185] FT-IR(ATR),ν(cm^{-1}):3319,2949,1686,1591,1515,1453,1258,747.

[0186] 2-(2-苯胺基苯基)丙烷-2-醇

[0187] 在氮气下向加热的施兰克烧瓶中加入在100ml纯THF中的2-(苯基氨基)苯甲酸甲酯(5.89g,0.026mol)并冷却至0℃。此外,滴加40ml(0.12mol)3M MeMgBr的乙醚溶液,并在氮气氛下回流下搅拌15小时。然后用饱和氯化铵溶液接触反应混合物,分离有机相,用食盐水溶液洗涤,用$MgSO_4$干燥并在减压下在旋转蒸发器中浓缩。所得产物无需另外纯化即用于以下合成步骤。

[0188] FT-IR(ATR),ν(cm^{-1}):3351,2976,1589,1513,1496,1454,1311,745.

[0189] 9,9-二甲基-10H-吖啶

[0190] 向先前获得的油状物质中加入6ml浓硫酸,然后将混合物在室温下在氮气下搅拌1小时。在用水(200ml)稀释后,加入氨水(10%(v/v))至pH值为7。将该混合物倒入水(50ml)中,并用乙酸乙酯(150ml)萃取。用饱和碳酸钠、食盐溶液和水冲洗纯化的有机相,用$MgSO_4$干燥,减压下在旋转蒸发器上浓缩。将剩余的残余物通过柱色谱用氯仿/异己烷(1/1)纯化。产量为3.13g淡黄色晶体。

[0191] ^{1}H NMR(500MHz,$CDCl_3$)δ(ppm)7,38-7,24(m,6H),7,10(t,J=7.3Hz,1H),6,74(ddd,J=8,1,6,9,1,3Hz,1H),1,6(s,3H).

[0192] 3,7-双(9,9-二甲基吖啶-10-基)-10-乙基吩噻嗪

[0193] 向双颈圆底烧瓶中加入3,7-二溴-10-乙基-吩噻嗪(0.997g,2.6mmol)、9,9-二甲基-10H-吖啶(1.09g,5.21mmol)、$Pd_2(dba)_3$(0.071g,0.078mmol)、叔丁醇钠(0.575g)。向烧瓶中充入氩气,并加入1M三叔丁基膦的邻二甲苯(0.12ml)溶液和20ml二噁烷。然后将混合

物在95℃下搅拌24小时。冷却后，除去溶剂，并将剩余的固体物质在超声波浴中仔细地分散在水中并过滤。用甲醇和乙醚冲洗所得沉淀物。然后将如此获得的固体产物通过柱色谱用二氯甲烷纯化。产量为0.7g(42％)淡黄色晶体。

[0194] MS(ESI)m/z:642([M^+]+1)。

[0195] 3,7-双(9,9-二甲基吖啶-10-基)-10-乙基吩噻嗪5,5-二氧化物

[0196] 向双颈圆底烧瓶中加入3,7-二溴-10-乙基-吩噻嗪-5,5-二氧化物(1.36g，3.25mmol)、9,9-二甲基-10H-吖啶(1.5g,7.17mmol)、$Pd_2(dba)_3$(0.09g,0.097mmol)和叔丁醇钠(0.72g,7.45mmol)。向烧瓶中充入氩气，然后加入1M三叔丁基膦的邻二甲苯(0.16ml)溶液和40ml二噁烷。然后将混合物在95℃下搅拌12小时。冷却后，除去溶剂，并将剩余的固体物质在超声波浴中仔细地分散在水中并过滤。然后用甲醇和丙酮冲洗所得沉淀物。将粗产物干燥，得到1.44g(66％)白色晶体。

[0197] ^{1}H NMR(500MHz,DMF)δ(ppm)8,25(d,J＝9,0Hz,2H),8,07(d,J＝2,4Hz,2H),7,94(dd,J＝9,0,2,4Hz,2H),7,58(d,J＝8,5Hz,4H),7,09-7,03(m,4H),6,99(t,J＝7,5Hz,4H),6,30(d,J＝7,2Hz,4H),4,74(q,J＝7,3Hz,2H),0,87(t,J＝7Hz,3H)。

[0198] II)光谱研究

[0199] 作为磷光光谱的例子，图1显示了三种物质吩噻嗪-5,5-二氧化物(PTO，在T＝293K的温度下取得)、吩噻嗪(PT，在T＝80K下取得)和9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶(DMAC，在T＝80K下取得)的磷光光谱，取自分别含有2％的这些材料的薄的聚苯乙烯膜。与低极性溶剂中的溶液相比，这些磷光光谱已经有些红移。本文中定义的垂直跃迁能量$E_{vert}(T_1\rightarrow S_0)$分别是2.25eV(PTO)、2.21eV(PT)和2.21eV(DMAC)。对于PT示出的在短波长处的边缘的半高处的切线给出了在466nm或2.66eV处的光谱的内插足点。

[0200] 因此，在类似于图1的线形的情况下，垂直跃迁能量$E_{vert}(T_1\rightarrow S_0)$的阈值2.2eV对应于约为2.65eV或高出0.45eV能量的高能上边缘处的磷光的开始。磷光能量的其他可能定义，例如波长相关强度I(λ)的最大值或能量相关强度I(E)的最大值，导致在高能量(短波长)下位于E_{vert}和开始边缘之间的能量值。

[0201] 来自本文中定义的物质类别的所选实例的光谱示于图2-5中。

[0202] 图2显示了由中心吩噻嗪-5,5-二氧化物(PTO)以及两个吩噻嗪(PT)基团组成的三聚体(缩写为PT-PTO-PT)的快速和延迟荧光，所述三聚体以2％的浓度包埋在聚苯乙烯薄膜中。在此，激发通过120ps持续时间的短光脉冲进行，波长为335nm。快速荧光从2.25ns的延迟开始在1.7ns的时间段内积分，延迟荧光从1μs的延迟开始在80μs的时间段内积分。

[0203] 图3显示了由中心吩噻嗪-5,5-二氧化物以及两个二甲基吖啶(DMAC)基团组成的三聚体(缩写为DMAC-PTO-DMAC)的快速和延迟荧光，所述三聚体以2％的浓度包埋在聚苯乙烯薄膜中。激励条件和时间窗口如图2所示。

[0204] 图4显示了在聚苯乙烯薄膜中以2％的浓度包埋的三聚体PT-PTO-PT的荧光强度的时间演变。快速和延迟荧光的不同时间动态证明存在时间延迟的热激活荧光(TADF)。激发条件如图2所示。

[0205] 图5显示了在聚苯乙烯薄膜中以2％的浓度包埋的DMAC-PTO-DMAC三聚体的荧光强度的时间演变。快速和延迟荧光的不同时间动态证明存在时间延迟的热激活荧光(TADF)。激发条件如图2所示。

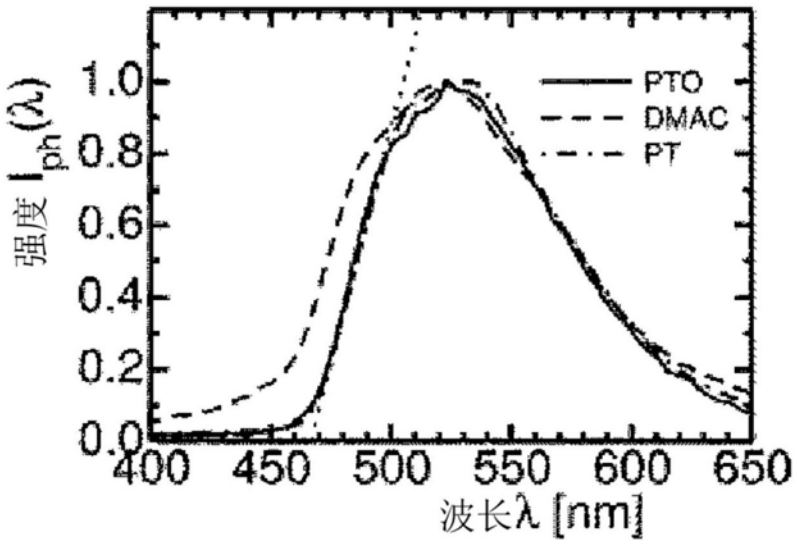

强度 $I_{ph}(\lambda)$
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
450
500
550
600
650
波长λ [nm]
PTO
DMAC
PT

图1

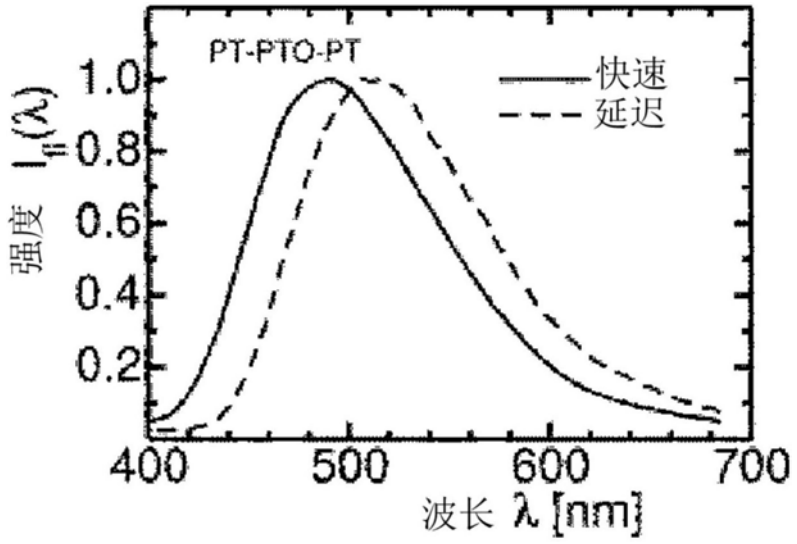

强度 $I_{fl}(\lambda)$
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
400
500
600
700
波长 λ [nm]
PT-PTO-PT
快速
延迟

图2

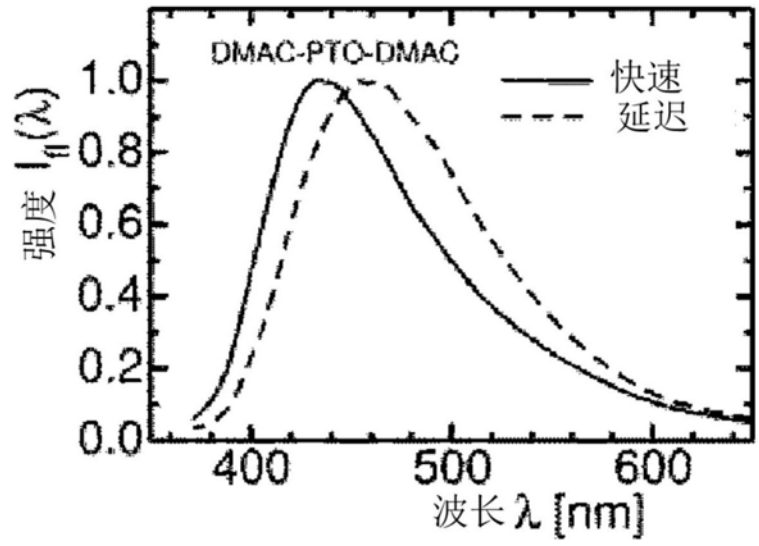

DMAC-PTO-DMAC
快速
延迟
强度 $I_{fl}(\lambda)$
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400
500
600
波长 λ [nm]

图3

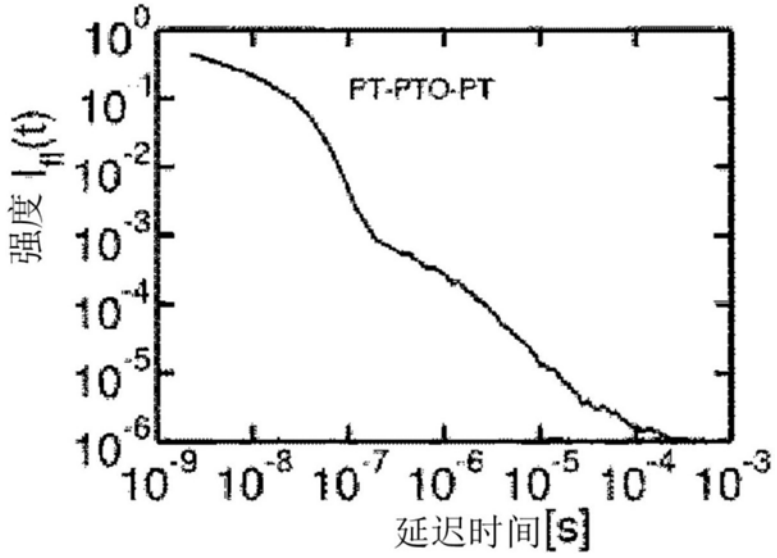

PT-PTO-PT
强度 $I_{fl}(t)$
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3}
延迟时间[s]

图4

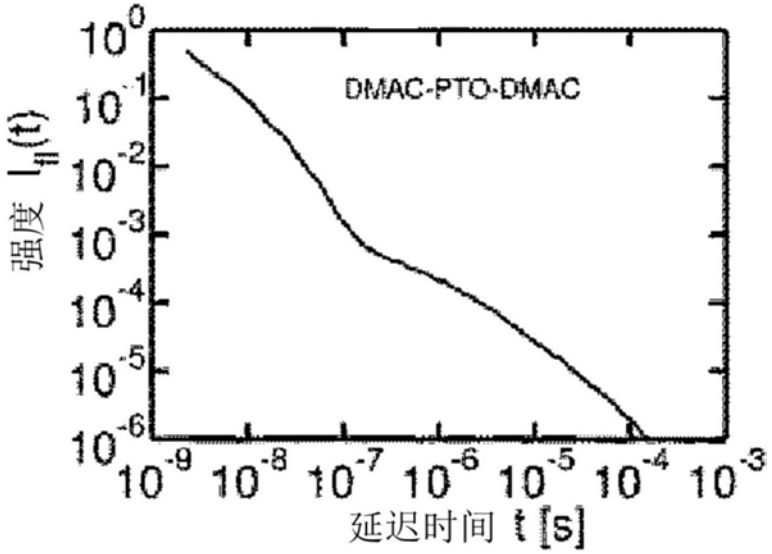
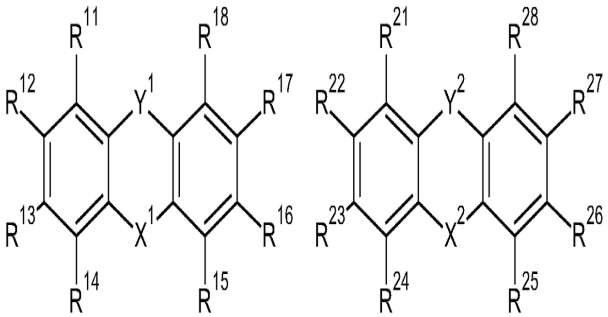

DMAC-PTO-DMAC
强度 $I_{fl}(t)$
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3}
延迟时间 t [s]

图5

专利名称(译)	用于光电子和电子器件、特别是有机发光二极管(OLED)的新的发光材料和基质材料		
公开(公告)号	CN108604644A	公开(公告)日	2018-09-28
申请号	CN201680080477.2	申请日	2016-12-28
[标]申请(专利权)人(译)	德累斯顿工业大学		
申请(专利权)人(译)	德累斯顿工业技术大学		
当前申请(专利权)人(译)	德累斯顿工业技术大学		
[标]发明人	赖因哈德肖尔茨 拉穆纳斯利盖蒂 保罗克莱恩 西蒙霍夫曼 塞巴斯蒂安赖内克		
发明人	赖因哈德·肖尔茨 拉穆纳斯·利盖蒂 保罗·克莱恩 西蒙·霍夫曼 塞巴斯蒂安·赖内克		
IPC分类号	H01L51/54 C07D279/18 C07F7/08		
CPC分类号	H01L51/0051 C07D279/22 C07D279/34 C07D417/14 C07F7/0816 H01L51/0071 H01L51/0094 H01L51/5012 Y02E10/549		
代理人(译)	刘明海 胡彬		
优先权	102015122869 2015-12-28 DE		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的主题是包含至少一个供体基团和至少一个受体基团的化合物，其中对于各个相应的供体分子并且对于各个相应的受体分子，最低激发三线态返回到基态的跃迁能量至少为2.2eV，以及其在光电子器件中作为发光体或载体材料的用途。



(I) (II)