

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102076819 A

(43) 申请公布日 2011.05.25

(21) 申请号 200980125173.3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.10.14

C09K 11/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

102008056688.8 2008.11.11 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.12.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/007361 2009.10.14

(87) PCT申请的公布数据

W02010/054729 DE 2010.05.20

(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 菲利普·施特塞尔 霍尔格·海尔

多米尼克·约斯滕

克里斯托夫·普夫卢姆

安雅·格哈德

(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 张珂珂 郭国清

权利要求书 9 页 说明书 46 页

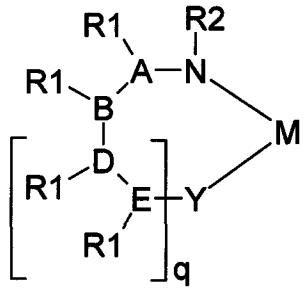
(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及具有根据式(1)的部分结构的化合物及其用于有机电致发光器件中的用途和包括这种化合物的有机电致发光器件。

## 1. 包含至少一个式(1)部分的化合物：



式 (1)

其中：

M 选自 Si、Ge 和 Sn；

q 是 0 或 1；

A、B、D 和 E 各自是 C 原子；如果 A 不与 N 形成芳香体系，那么在 A 和 B 之间存在双键或芳香键，和如果 A 与 N 形成芳香体系，那么在 A 和 B 之间存在单键；此外，如果 E 不与 Y 形成芳香体系，那么在 D 和 E 之间存在双键或芳香键，和如果 E 与 Y 形成芳香体系，那么在 D 和 E 之间存在单键；

Y 选自 NR<sub>2</sub>、O 和 S；

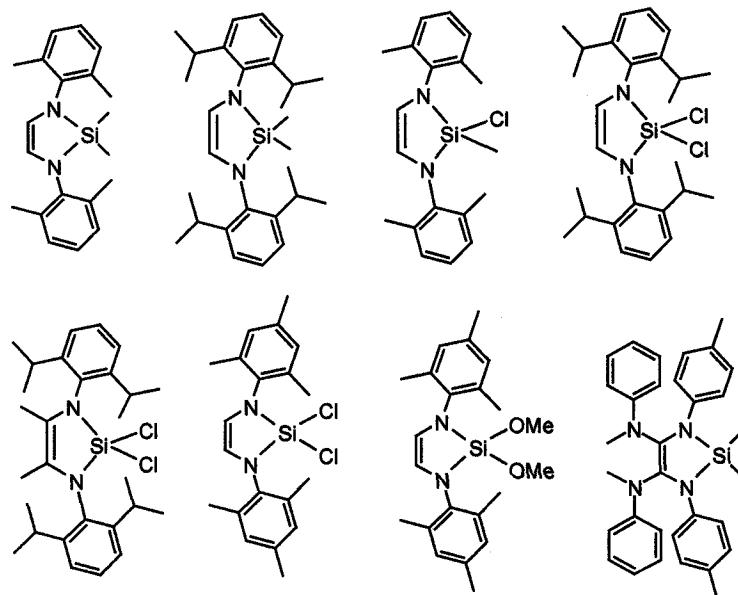
R<sub>1</sub> 每次出现时相同或不同，并选自：H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基，其各自可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代，其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R<sub>3</sub>C = CR<sub>3</sub>、C ≡ C、Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ge(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sn(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C = O、C = S、C = Se、C = NR<sub>3</sub>、P(=O)(R<sub>3</sub>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sub>3</sub>、O、S 或 CONR<sub>3</sub> 替代，以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>；具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其在每种情况下可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代；具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基，其可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代；或这些体系的组合，其中两个或多个相邻的取代基 R<sub>1</sub> 可以任选形成以线性或成角度的方式稠合且可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

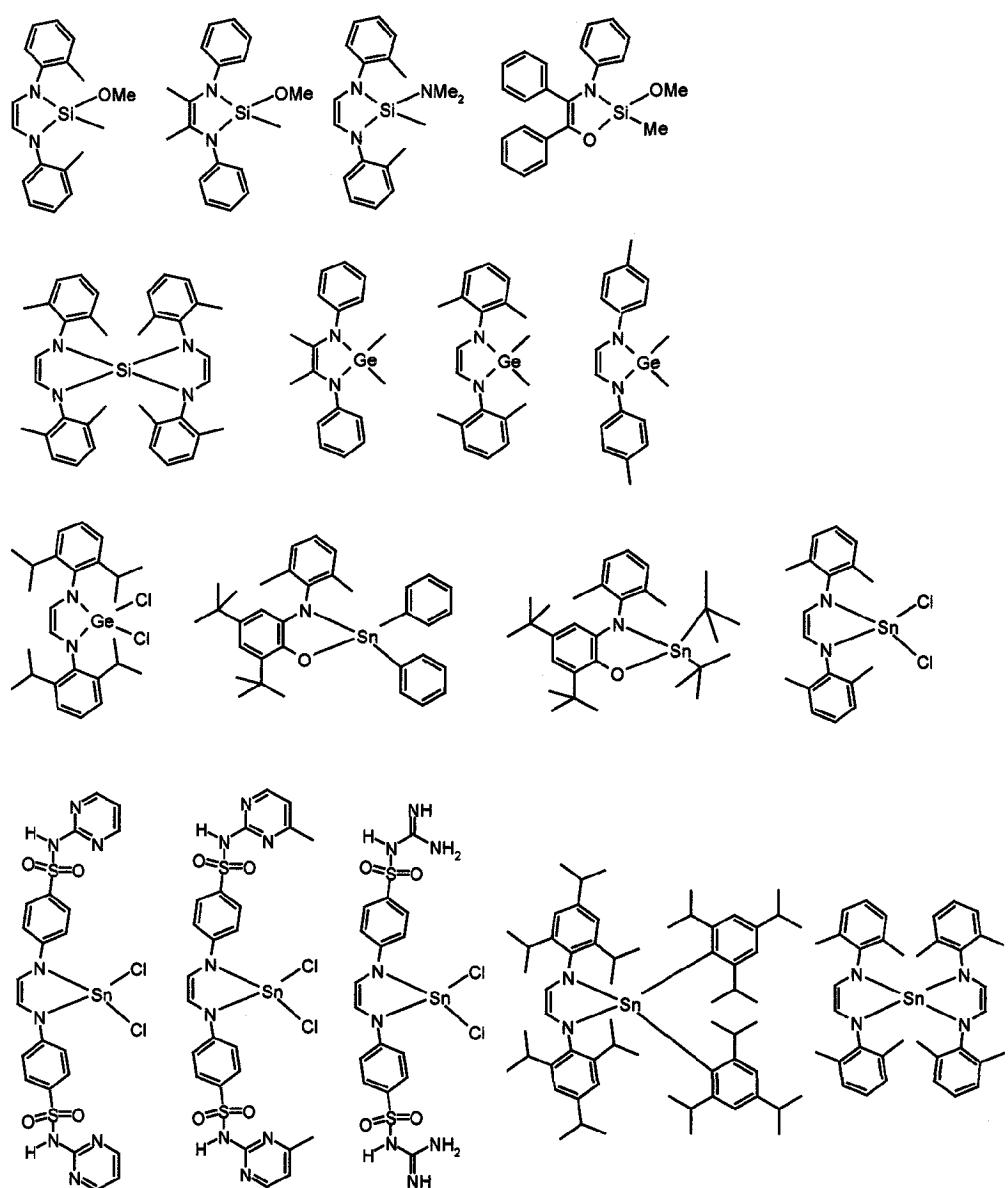
R<sub>2</sub> 每次出现时相同或不同地选自：具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基，其各自可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代，其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R<sub>3</sub>C = CR<sub>3</sub>、C ≡ C、或 C = O 替代，以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代：F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>；具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其在每种情况下可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代，或这些系统的组合；条件是在所述式(1)的结构中存在至少一个基团 R<sub>2</sub>，所述基团 R<sub>2</sub> 代表芳族或杂芳族环系且在每种情况下可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代；在式(1)的部分中在 1,2-位彼此相邻的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 可以任选形成以线性或成角度的方式稠合且可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

R<sub>3</sub> 每次出现时相同或不同地选自以下基团：H、D、具有 1 至 20 个 C 原子的脂族烃基、具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代：

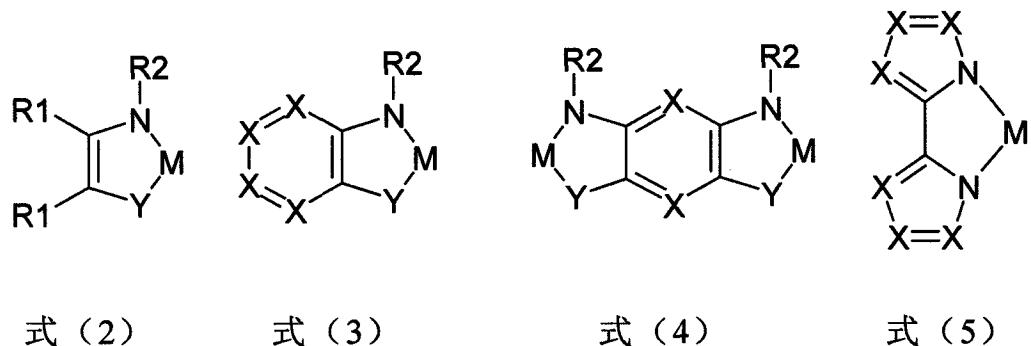
D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>，其中两个或多个相邻的取代基 R3 可以形成以线性或成角度的方式彼此耦合的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

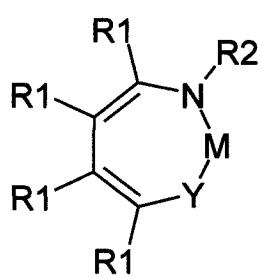
从本发明中排除以下化合物：



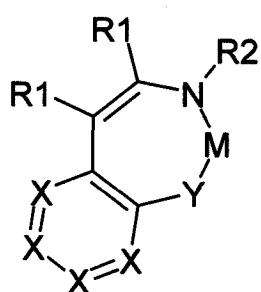


2. 权利要求 1 的化合物, 所述化合物包含式 (2) 至 (8) 的部分:

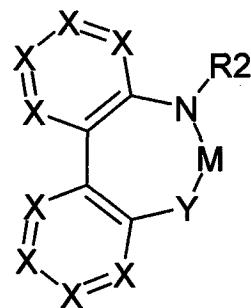




式 (6)



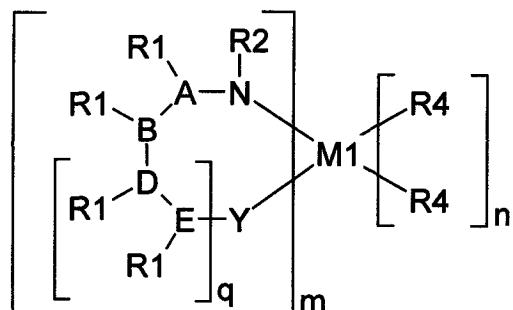
式 (7)



式 (8)

其中 M、R1、R2、R3 和 Y 如权利要求 1 中定义,且 X 在每次出现时相同或不同地选自 CR1 和 N。

3. 权利要求 1 或 2 的化合物,所述化合物具有式 (9) 的结构:



式 (9)

其中 A、B、D、E、R1、R2、R3、Y 和 q 如权利要求 1 中定义,且此外:

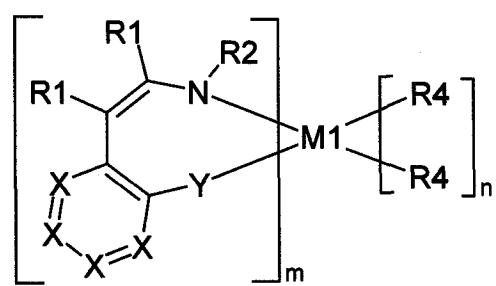
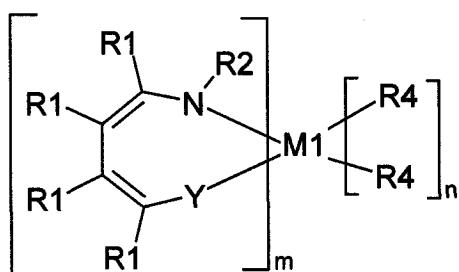
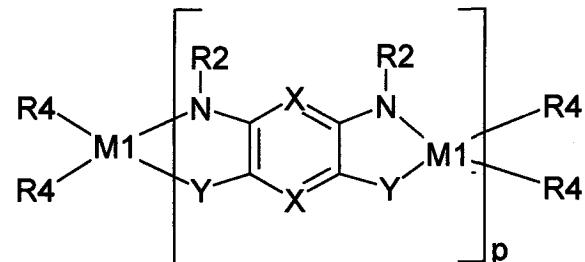
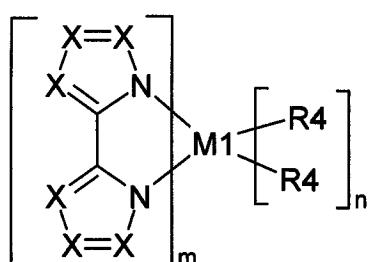
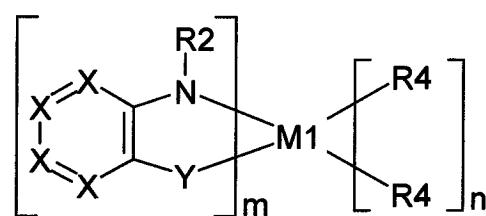
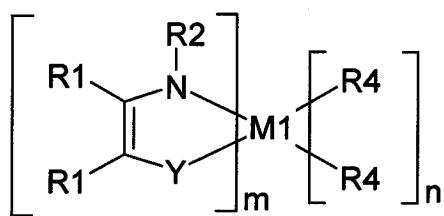
M1 是 Si、Ge 或 Sn;

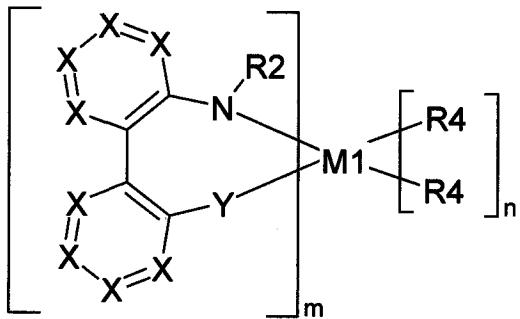
R4 在每次出现时相同或不同,并选自 :F、Cl、Br、I、N(R3)<sub>2</sub>、具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基,其各自可以被一个或多个基团 R3 取代,其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R3C = CR3、C ≡ C、Si(R3)<sub>2</sub>、Ge(R3)<sub>2</sub>、Sn(R3)<sub>2</sub>、C = O、C = S、C = Se、C = NR3、P(=O)(R3)、S0、S0<sub>2</sub>、NR3、O、S 或 CONR3 替代,以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代:D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>;具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R3 取代;具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基,其可以被一个或多个基团 R3 取代;或这些体系的组合,其中两个或多个取代基 R4 可以任选形成以线性或成角度的方式稠合且可以被一个或多个基团 R3 取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

m 是 1 或 2;

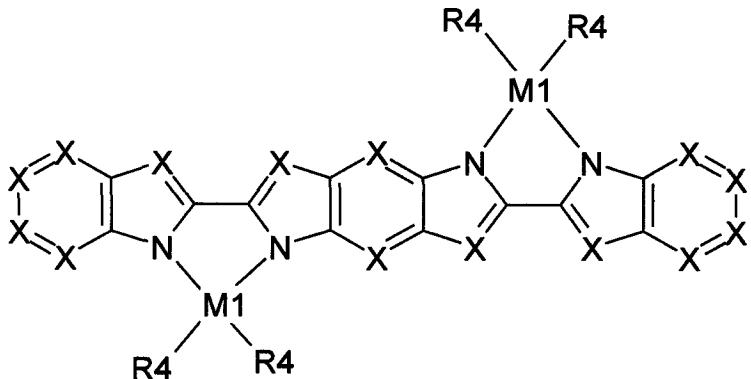
n 是 (2-m)。

4. 权利要求 1 至 3 中一项或多项的式 (10) 至 (17) 之一的化合物:





式 (16)



式 (17)

其中 M1、R1、R2、R3、R4、X、Y、m 和 n 如权利要求 1 至 3 中定义, p 是 1 至 100,000, 优选 1 至 10,000, 特别优选 1 至 100 的整数, 尤其特别优选是 1。

5. 权利要求 3 或 4 的化合物, 其特征在于 m = 2 且 n = 0。

6. 权利要求 3 至 5 中一项或多项的化合物, 其特征在于 M1 表示 Si 或 Ge, 特别是 Si。

7. 权利要求 3 至 7 中一项或多项的化合物, 其特征在于 Y 表示 NR2 或 0, 特别是 NR2。

8. 权利要求 3 至 7 中一项或多项的化合物, 其特征在于 X 表示 CR1。

9. 权利要求 3 至 8 中一项或多项的化合物, 其特征在于 R4 在每次出现时相同或不同地选自: 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基和具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状烷基, 其各自可以被一个或多个基团 R3 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R<sub>3</sub>C = CR<sub>3</sub>、C ≡ C、Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ge(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sn(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C = O、C = S、C = Se、C = NR<sub>3</sub>、P(=O)(R<sub>3</sub>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sub>3</sub>、O、S 或 CONR<sub>3</sub> 替代, 以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代: F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>; 具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 其在每种情况下可以被一个或多个基团 R3 取代; 或这些体系的组合, 其中两个或多个取代基 R4 可以任选地形成以线性或成角度的方式耦合且可以被一个或多个基团 R3 取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。

10. 权利要求 3 至 9 中一项或多项的化合物, 其中:

M1 选自 Si、Ge, 优选为 Si;

R1 如权利要求 1 中定义;

R2 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 其中一个或多个 H 原子任选被 F 原子替代, 且其在每种情况下可以被一个或多个基团 R3 取代;

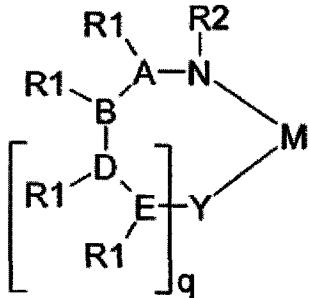
X 等于 CR1;

Y 等于 NR<sub>2</sub>。

11. 用于制备权利要求 1 至 10 中一项或多项的化合物的方法, 所述方法通过 M(Hal)<sub>2m</sub>(R<sub>4</sub>)<sub>2n</sub> 与相应的二胺、氨基醇、氨基硫醇或相应的脱质子化化合物的反应进行, 所述 M(Hal)<sub>2m</sub>(R<sub>4</sub>)<sub>2n</sub> 特别是 MHaI<sub>4</sub>, 其中 M、m 和 n 具有权利要求 1 和 3 中所述含义, 且 Hal 表示 Cl、Br 或 I。

12. 包含权利要求 1 至 10 中一项或多项的一种或多种化合物的低聚物、聚合物或树枝状聚合物, 其中从本发明的化合物到所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物有一个或多个键。

13. 包含至少一个式 (1\*) 部分的化合物或包含该部分的低聚物、聚合物或树枝状聚合物在有机电子组件中的用途:



式 (1\*) ,

其中 :

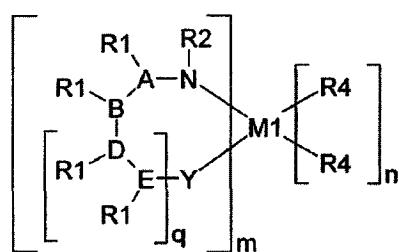
M 选自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Cr、Mo 和 W;

R<sub>2</sub> 每次出现时相同或不同地是具有 1 至 40 个 C 原子的支链烷基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基, 其各自可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R<sub>3</sub>C = CR<sub>3</sub>、C ≡ C 或 C = O 替代, 以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代: F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>; 具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 其在每种情况下可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代; 或这些体系的组合; 在式 (1\*) 部分中的 1,2- 位彼此相邻的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 可以任选形成以线性或成角度的方式稠合且可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

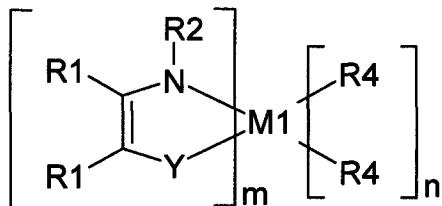
使用的其它符号和下标具有权利要求 1 中所述含义。

14. 电子器件, 特别是有机电致发光器件 (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)、有机光检测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机激光二极管 (O-laser) 或有机等离子体激光发射器件, 所述电子器件包括一种或多种包含根据权利要求 13 的式 (1\*) 部分的化合物或包含该部分的低聚物、聚合物或树枝状聚合物。

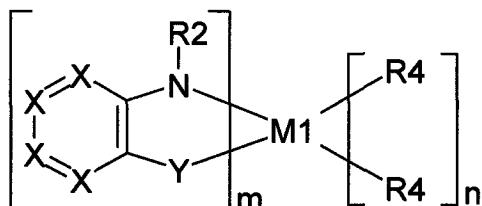
15. 权利要求 14 的电子器件, 所述电子器件包括至少一种式 (9\*) 或特别是式 (10\*) 至 (17\*) 的化合物:



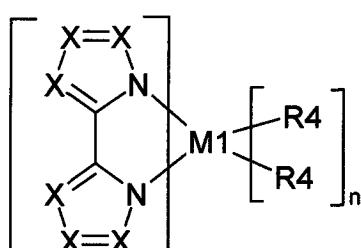
式 (9\*)



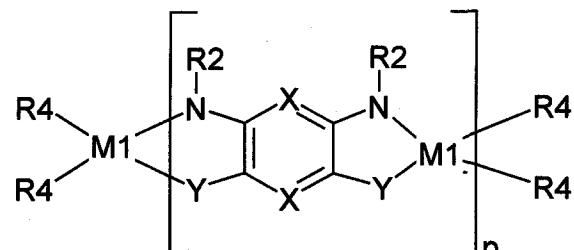
式 (10\*)



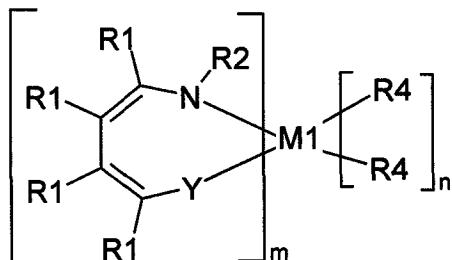
式 (11\*)



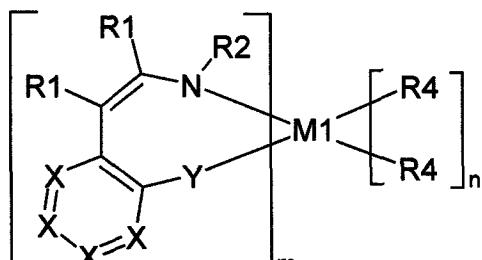
式 (12\*)



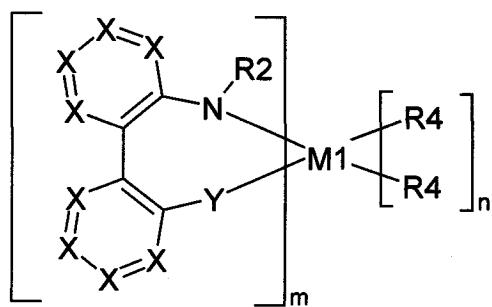
式 (13\*)



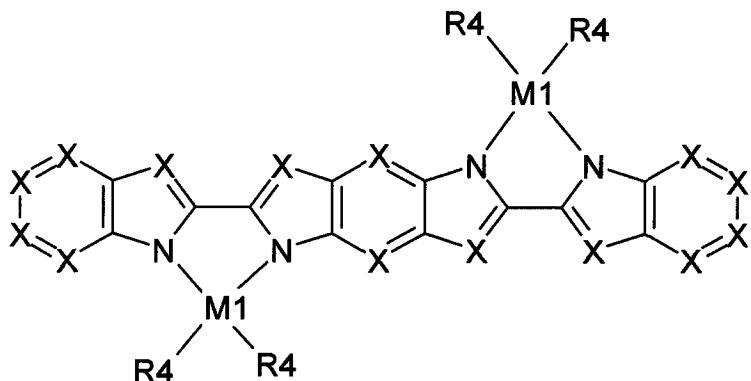
式 (14\*)



式 (15\*)



式 (16\*)



式 (17\*)

其中 R2 具有权利要求 16 中所述的含义, M1 选自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Cr、Mo 和 W, 使用的其它符号和标记具有权利要求 1 至 5 中所述的含义, 且此外:

对于  $M1 = Si、Ge、Sn、Ti、Zr$  或  $Hf$  的情况,  $m$  是 1 或 2, 对于  $M1 = Cr、Mo$  或  $W$  的情况,  $m$  是 1、2 或 3;

对于  $M1 = Si、Ge、Sn、Ti、Zr$  或  $Hf$  的情况,  $n$  是  $(2-m)$ , 对于  $M1 = Cr、Mo$  或  $W$  的情况,  $n$  是  $(3-m)$ 。

16. 权利要求 14 或 15 的有机电致发光器件, 其特征在于式 (1\*) 或式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物被用在电子阻挡层或激子阻挡层中和 / 或用在空穴传输层和 / 或空穴注入层中和 / 或用作用于荧光或磷光发光体的基质材料和 / 或与其它基质材料相结合用作用于荧光或磷光发光体的基质材料。

## 用于有机电致发光器件的材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于有机电致发光器件的新颖材料和包括这种材料的有机电致发光器件。

### 背景技术

[0002] 例如在 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中描述了其中使用有机半导体作为功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构。通常，此处在荧光和磷光 OLED 之间进行区分。此处所用的发光材料是具有磷光而非荧光的越来越多的有机金属络合物 (M. A. Baldo 等人, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。为了量子力学的原因，使用有机金属化合物作为磷光发光体可以将能量和功率效率提高高达四倍。然而，通常，仍需要改进 OLED，特别是改进具有三重态发光的 OLED。因此，仍需要在效率、操作电压和寿命方面改进在高质量和长寿命的电致发光器件中用于三重态发光体的磷光 OLED 的物理性质。这特别适用于在相对短波长范围内（即绿色和尤其蓝色）发光的 OLED。因此，迄今为止尚未公开满足工业应用的技术需求的包括发蓝光光三重态发光体的器件。

[0003] 依照现有技术，在磷光 OLED 中所用的三重态发光体特别是铱络合物。该磷光 OLED 的性质不仅由所用的三重态发光体所确定。特别地，所用的其它材料（例如基质材料、空穴阻挡材料、空穴传输材料和电子或激子阻挡材料）在此处也是特别重要的。因此这些材料的改进也能够导致 OLED 性质的显著提高。仍需要改进这些用于荧光 OLED 的材料。

[0004] US 2004/0048101 公开了电子阻挡层和使用其的 OLED，其包括可以包含 1 至 3 个二齿配体的金属络合物。这些配体由在 1 位与苯环连接的吡唑环构成。该配体各自通过两个环的 2 位与金属原子连接。该金属络合物任选地还包含一齿或二齿配体。该金属原子优选是铱。

[0005] US 2008/0093988 公开了包括多个发光层的特殊 OLED 结构。该器件结构特征在于在该发光层之间存在电子或激子阻挡层。对于该层，使用与 Ir(ppy)<sub>3</sub> 结合的空穴传输材料。

[0006] WO 04/084260 公开了包括包含空穴传输材料和电子阻挡材料的层的 OLED，其中该层优选包括具有三芳基结构的化合物，其也可以作为重复单元在聚合物中存在。

[0007] WO 07/120788 公开了具有位于电极之间的包括酞亚胺化合物的有机层的 OLED。该酞亚胺化合物此处尤其用于激子阻挡层中。

[0008] WO 08/034758 公开了包括在至少一层中包含至少一个咔唑的结构要素的至少一种化合物的 OLED，其中该咔唑的氮原子可以被各种有机基团取代或甚至整个被其它杂原子或包含杂原子的官能团代替。上述化合物在此处能够具有空穴阻挡和 / 或激子阻挡材料的功能。

### 发明内容

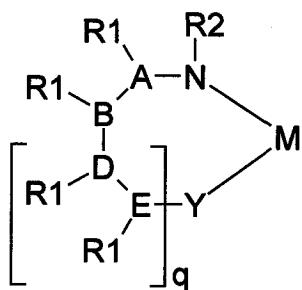
[0009] 本发明的目的是提供适用于荧光或磷光 OLED（特别是磷光 OLED）的化合物，例如

作为基质材料或空穴传输 / 电子阻挡材料或激子阻挡材料。特别地，目的是提供适用于蓝色和绿色磷光 OLED 的激子阻挡材料或电子阻挡材料和基质材料。

[0010] 令人惊奇地发现下面更详细描述的特定化合物实现了该目的并导致有机电致发光器件的显著改进，尤其是在寿命、效率和操作电压方面的显著改进。这特别适用于绿色和蓝色磷光电致发光器件。因此本发明涉及这些化合物和包括这种化合物的有机电致发光器件。

[0011] 因此本发明涉及包含至少一个式 (1) 部分的化合物：

[0012]



式 (1)

[0013] 其中：

[0014] M 选自 Si、Ge 和 Sn；

[0015] q 是 0 或 1；

[0016] A、B、D 和 E 各自是 C 原子；如果 A 不与 N 形成芳香体系，那么在 A 和 B 之间存在双键或芳香键，如果 A 与 N 形成芳香体系，那么在 A 和 B 之间存在单键；此外，如果 E 不与 Y 形成芳香体系，那么在 D 和 E 之间存在双键或芳香键，如果 E 与 Y 形成芳香体系，那么在 D 和 E 之间存在单键；

[0017] Y 选自 NR2、O 和 S；

[0018] R1 选自下述基团 :H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、N(R3)<sub>2</sub>、具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基，其各自可以被一个或多个基团 R3 取代，其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R3C = CR3、C ≡ C、Si(R3)<sub>2</sub>、Ge(R3)<sub>2</sub>、Sn(R3)<sub>2</sub>、C = O、C = S、C = Se、C = NR3、P(=O)(R3)、S0、SO<sub>2</sub>、NR3、O、S 或 CONR3 替代，以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代 :D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>；在每种情况下可以被一个或多个基团 R3 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系、或各自可以被一个或多个基团 R3 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基；或这些体系的组合，其中两个或多个相邻的取代基 R1 可以任选地形成以线性或成角度的方式耦合且可以被一个或多个基团 R3 取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

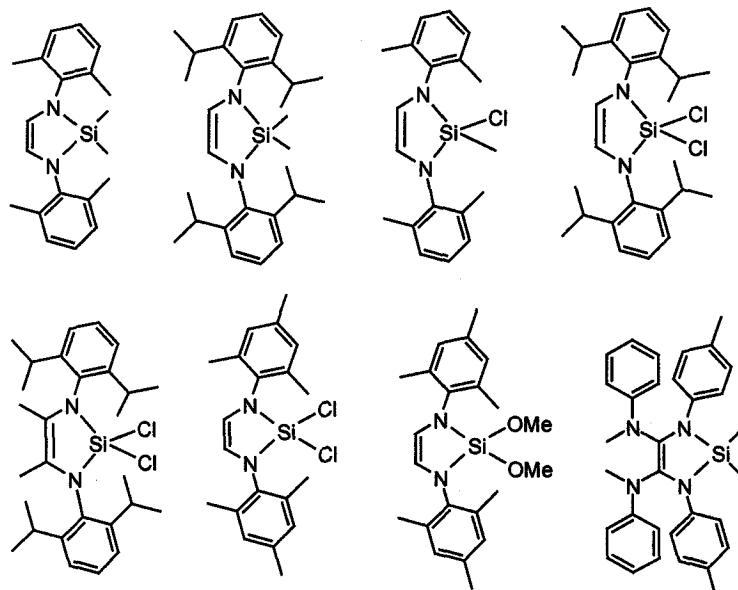
[0019] R2 选自以下基团：具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基，其各自可以被一个或多个基团 R3 取代，其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R3C = CR3、C ≡ C、或 C = O 替代，以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代 :F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>；在每种情况下可以被一个或多个基团 R3 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系、或这些体系的组合，限定条件是在该式 (1) 的结构中存在至少一个表示芳族或杂芳族环系且在每种情况下可以被一个或多个基团 R3 取代的基团 R2；在

式(1)的部分中在1,2-位彼此相邻的R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可以任选地形成以线性或成角度的方式稠合且可以被一个或多个基团R<sub>3</sub>取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

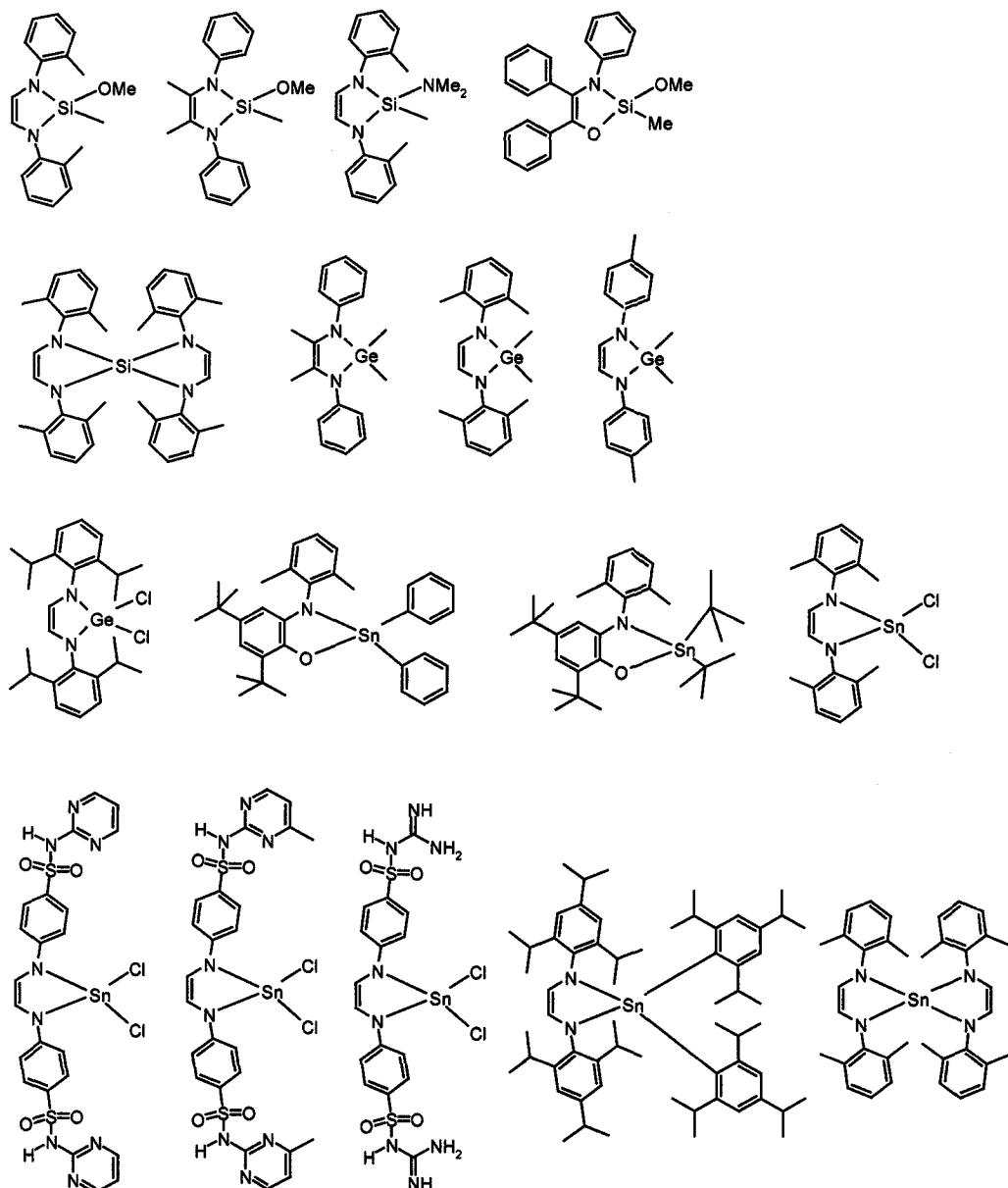
[0020] R<sub>3</sub>选自以下基团：H、D、具有1至20个C原子的脂族烃基、具有5至30个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其中一个或多个H原子可以被以下基团替代：D、F、Cl、Br、I、CN或NO<sub>2</sub>，其中两个或多个相邻的取代基R<sub>3</sub>可以形成以线性或成角度的方式彼此稠合的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

[0021] 从本发明中排除以下化合物：

[0022]



[0023]



[0024] 此处 M 和 N 或 Y 之间的键能够是配位的（即作为在配位场中）或共价的，其中该键类型是由金属或半金属 M 决定的。

[0025] 与 M 结合或配位的配体或基团优选不是卟啉结构或卟啉衍生物的一部分。因此该结构优选包含连接而形成环状结构的四个吡咯基团或吡咯衍生物。

[0026] 为了本发明的目的，芳基包含 6 至 60 个 C 原子；为了本发明的目的，杂芳基包含 2 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子，条件是 C 原子和杂原子的总数至少为 5。该杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。此处的芳基或杂芳基是指单芳香环（即苯）或单杂芳环（例如吡啶、嘧啶、噻吩等）或稠合（稠合的）芳基或杂芳基（例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉、咔唑等）。

[0027] 为了本发明的目的，芳族环系在环系中包含 6 至 60 个 C 原子。为了本发明的目的，杂芳族环系在该环系中包含 2 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子，条件是 C 原子和杂原子的总数至少为 5。该杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。为了本发明的目的，芳族或杂芳族环系是指不必仅包含芳基或杂芳基的系统，而是其中另外多个芳基或杂芳基可以被非芳基单元

(优选少于 10% 的非 H 原子)(例如  $sp^3$ - 杂化 C、N 或 O 原子) 中断。因此,为了本发明的目的,例如体系(例如 9,9'-螺环-双芴、9,9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、茋等)也是指芳环系统,如其中两个或多个芳基被例如直链或环烷基或甲硅烷基中断的系统那样。

[0028] 为了本发明的目的,可以典型地包含 1 至 40 个(或 1 至 20 个)C 原子且其中另外单一的 H 原子或  $CH_2$  基团可以被上述基团取代的脂族烃基或烷基是指以下基团: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、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。具有 1 至 40 个 C 原子的烷氧基优选是指: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、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基或 2,2,2-三氟乙氧基。具有 1 至 40 个 C 原子的硫代烷基特别是指:甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。通常,依照本发明的烷基、烷氧基或硫代烷基可以是直链、支链或环状的,其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可以被  $R_3C = CR_3$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R_3)_2$ 、 $Ge(R_3)_2$ 、 $Sn(R_3)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = Se$ 、 $C = NR_3$ 、 $P(=O)(R_3)$ 、 $S_0$ 、 $SO_2$ 、 $NR_3$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR_3$  替代;此外,一个或多个 H 原子也可以被 F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  替代,优选被 F、Cl 或 CN 替代,进一步优选被 F 或 Cl 替代,特别优选被 F 替代。

[0029] 在每种情况下也可以被上述基团 R2 或烃基取代且可以通过任意所需位置与芳族或杂芳族环系连接的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系特别是指源自以下的基团:苯、萘、蒽、菲、并苯、菲并蒽、菲、芘、䓛、花、荧蒽、萘并萘、并五苯、苯并芘、联苯、亚联苯基、三联苯、亚三联苯基、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茚并芴、三聚茚、异三聚茚、螺三聚茚、螺异三聚茚、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噁吩、苯并噁吩、异苯并噁吩、二苯并噁吩、吡咯、吲哚、异吲哚、咔唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吖啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噁嗪、吩噁嗪、吡唑、吲唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹喔啉并咪唑、噁唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯并噁唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹喔啉、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、吩噁嗪、吩噁嗪、荧红环、萘啶、氮杂咔唑、苯并咔唑、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-噁二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、中氮茚和苯并噁二唑。

[0030] 依照本发明的化合物优选不带电,即为电中性。这是通过选择与 M 配位或共价结合的基团或配体的电荷以其补偿 M 的电荷的简单方式实现的。

[0031] 在本发明的化合物中, R1、R2、R3 和 Y 在每种情况下可以每次出现时相互独立地具有相同或不同的结构或部分。特别地, 在式 (1) 部分中的 1,2-位彼此相邻的 R1 和 R2 可以形成以线性或成角度的方式稠合的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。在这些实例中, 在 1,2-位彼此相邻的 R1 优选不与彼此形成环系。

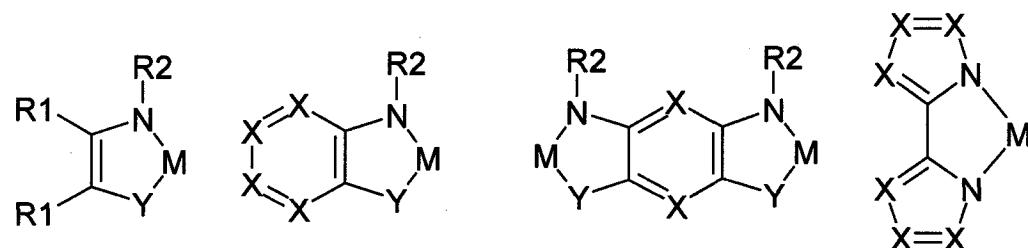
[0032] 本发明特别提供了包含上述式 (1) 的部分的化合物, 其中 q = 0, 在 A 和 B 之间存在单键, 在式 (1) 的部分中的 1,2-位彼此相邻的 R1 和 R2 形成单环或多环的芳族或杂芳族环系。

[0033] 本发明进一步特别提供了包含上述式 (1) 的部分的化合物, 其中 q = 0, 在 A 和 B 之间存在双键, 在式 (1) 的部分中彼此相邻的两个取代基 R1 形成以线性或成角度的方式稠合的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系, 特别是芳族或杂芳族环系。

[0034] 本发明进一步特别提供了包含上述式 (1) 部分的化合物, 其中 q = 1, 在 A 和 B 之间存在双键, 在 D 和 E 之间存在双键, 在式 (1) 的部分的 1,2-位彼此相邻的两个或在每种情况下的两个取代基 R1 形成以线性或成角度的方式稠合的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系, 特别是芳族或杂芳族环系。

[0035] 特别地优选依照上述实施方案包含式 (2) 至 (8) 部分的化合物:

[0036]

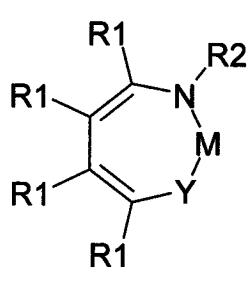


式 (2)

式 (3)

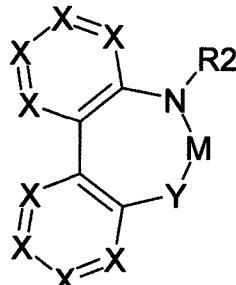
式 (4)

式 (5)



式 (6)

式 (7)

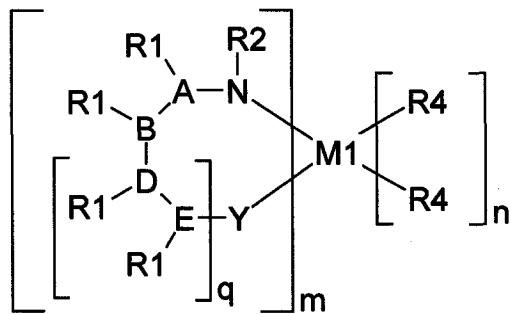


式 (8)

[0037] 其中 M、R1、R2、R3 和 Y 定义如上且 X 在每次出现时相同或不同地选自 CR1 和 N。

[0038] 进一步优选依照一个或多个上述实施方案包含式 (9) 结构的化合物:

[0039]



式 (9)

[0040] 其中 A、B、D、E、R1、R2、R3、Y 和 q 定义如上,且此外:

[0041] M1 是 Si、Ge 或 Sn;

[0042] R4 在每次出现时相同或不同地选自以下基团 :F、Cl、Br、I、N(R3)<sub>2</sub>、具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基和具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基,其各自可以被一个或多个基团 R3 取代,其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R3C = CR3、C ≡ C、Si (R3)<sub>2</sub>、Ge (R3)<sub>2</sub>、Sn (R3)<sub>2</sub>、C = O、C = S、C = Se、C = NR3、P(=O)(R3)、SO、SO<sub>2</sub>、NR3、O、S 或 CONR3 替代,以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代 :D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>;在每种情况下可以被一个或多个基团 R3 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系、可以被一个或多个基团 R3 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基;或这些体系的组合,其中两个或多个取代基 R4 可以任选地形成以线性或成角度的方式耦合且可以被一个或多个基团 R3 取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

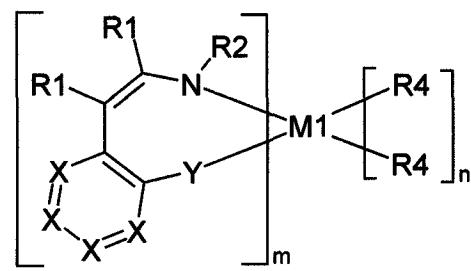
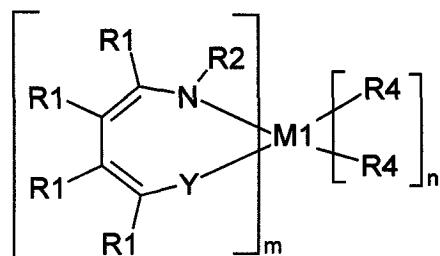
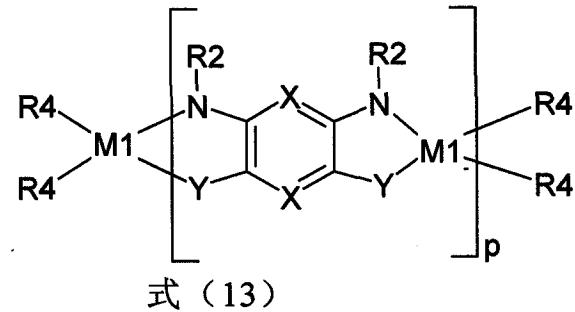
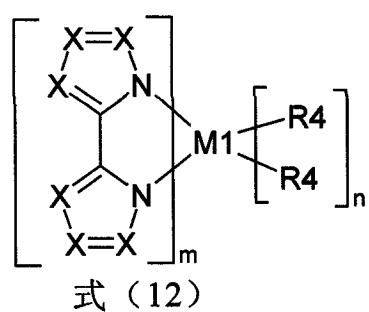
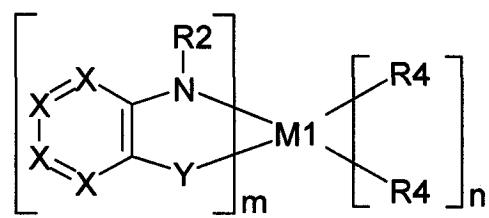
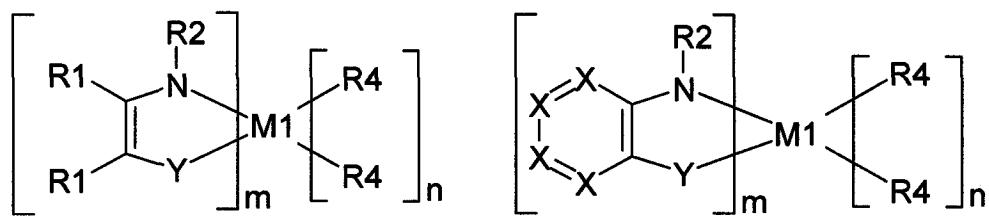
[0043] m 是 1 或 2;

[0044] n 是 (2-m)。

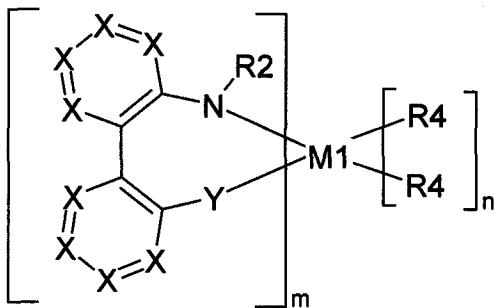
[0045] 在式 (9) 的优选实施方案中, q = 0。

[0046] 优选的式 (9) 化合物进一步是式 (10) 至 (17) 之一的化合物:

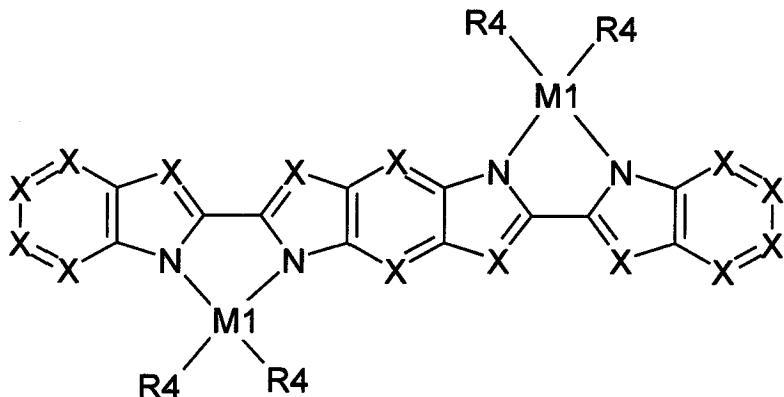
[0047]



[0048]



式 (16)



式 (17)

[0049] 其中 M1、R1、R2、R3、R4、X、Y、m 和 n 定义如上, p 是 1 至 100,000, 优选 1 至 10,000, 特别优选 1 至 100 之间的整数, 尤其特别优选是 1。

[0050] 在式 (9) 至 (17) 化合物的优选实施方案中, m = 2 和 n = 0。

[0051] 优选在式 (9) 至 (17) 化合物中 M1 表示 Si 和 Ge, 特别是 Si。

[0052] 进一步优选在式 (9) 至 (17) 化合物中 Y 表示 NR2 和 O, 特别是 NR2。

[0053] 进一步优选在式 (9) 至 (17) 化合物中 X 表示 CR1。

[0054] 进一步优选在式 (9) 至 (17) 化合物中 R4 在每次出现时相同或不同地选自以下基团: 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基和具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状烷基, 其各自可以被一个或多个基团 R3 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R<sub>3</sub>C = CR<sub>3</sub>、C ≡ C、Si(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ge(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sn(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C = O、C = S、C = Se、C = NR<sub>3</sub>、P(=O)(R<sub>3</sub>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sub>3</sub>、O、S 或 CONR<sub>3</sub> 替代, 以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代: F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>; 在每种情况下可以被一个或多个基团 R3 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系; 或这些体系的组合, 其中两个或多个取代基 R4 可以任选地形成以线性或成角度的方式稠合且可以被一个或多个基团 R3 取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。

[0055] 进一步优选在式 (9) 至 (17) 化合物中:

[0056] (i) q = 0 且在 A 和 B 之间存在单键;

[0057] (ii) M1 选自 Si、Ge、Sn, 优选选自 Si、Ge, 最优选是 Si;

[0058] (iii) Y 等于 NR<sub>2</sub>;

[0059] (iv) 在式 (1) 的结构中在 1,2-位彼此相邻的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 优选形成以线性或成角度的方式与关于 R<sub>1</sub> 位于 1-位的 C 原子和关于 R<sub>2</sub> 位于 1-位的 N 原子稠合的单环或多环的脂

族、芳族或杂芳族环系，进一步优选与关于 R1 位于 1- 位的 C 原子和关于 R2 位于 1- 位的 N 原子形成单环的杂芳族环系，最优选形成吡咯环，其中该环系可以被一个或多个具有 1 至 20 个 C 原子的烃基取代，其中一个或多个 H 原子可以被 F、Cl 和 CN，优选 F 和 Cl，最优选 F 替代，其中该环系统优选无取代基；和

[0060] (vi) m 为 1 或 2，且 n = (2-m)，优选 m = 2 且 n = 0。

[0061] 优选实施方案进一步是上述式之一的化合物，其中：

[0062] (i) q = 1 且在 A 和 B 之间存在双键或芳香键，在 D 和 E 之间存在双键或芳香键；

[0063] (ii) M1 选自 Si、Ge、Sn，优选选自 Si 和 Ge，最优选是 Si；

[0064] (iii) Y 等于 NR2；

[0065] (iv) R2 选自以下基团：具有 1 至 20 个 C 原子的脂族烃基、具有 5 至 30 个芳环原子的芳族和杂芳族环系，其中一个和多个 H 原子可以被 F 原子替代，其中两个和多个相邻的取代基 R2 可以形成彼此以线性或成角度的方式稠合的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系，R2 优选选自以下基团：具有 5 至 30 个芳环原子的芳族环系，其中一个和多个 H 原子可以被 F 原子替代，R2 最优选是苯环，其中该环系可以被一个和多个具有 1 至 20 个 C 原子的烃基取代，其中一个和多个 H 原子可以被 F、Cl 和 CN（优选 F 和 Cl，最优选 F）替代，其中该环系优选无取代基；

[0066] (v) 与 A 和 B 相邻的两个取代基 R1，优选与 A 和 B 一起，和与 D 和 E 相邻的两个取代基 R1，优选与 D 和 E 一起在每种情况下形成以线性或成角度的方式稠合的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系，进一步优选与 A 和 B 相邻的两个取代基 R1，与 A 和 B 一起，和与 D 和 E 相邻的两个取代基 R1，与 D 和 E 一起在每种情况下形成单环芳族环系，最优选在每种情况下形成苯撑环，其中该环系可以被一个或多个具有 1 至 20 个 C 原子的烃基取代，其中一个和多个 H 原子可以被 F、Cl 或 CN（优选 F 和 Cl，最优选 F）替代，其中该环系优选无取代基；和

[0067] (vi) m 为 1 或 2，且 n = (2-m)，优选 m = 2 且 n = 0。

[0068] 进一步优选在上式化合物中：

[0069] M1 选自 Si、Ge，优选为 Si；

[0070] R1 定义如上；

[0071] R2 是具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其中一个或多个 H 原子任选地被 F 原子替代，且其在每种情况下可以被一个或多个 R3 取代；

[0072] X 等于 CR1；

[0073] Y 等于 NR2。

[0074] 在本发明的特别优选实施方案中，R2 表示苯基、萘基或联苯基，其各自可以被一个或多个基团 R3 取代。

[0075] 进一步优选具有对称结构且同样取代的化合物。该优选是由于这些化合物更容易的合成可得性。

[0076] 为了制备依照本发明的化合物，下述工艺已经被证实是特别适合的。为此目的，将化合物 M(Hal)<sub>2m</sub>(R4)<sub>2n</sub>，特别是化合物 M(Hal)<sub>4</sub>，其中 Hal 表示 Cl、Br 或 I，与相应二胺、氨基醇、氨基硫醇或相应的脱质子化的化合物反应。

[0077] 因此本发明进一步涉及用于制备依照本发明的上述化合物的方法，通过将

$M(Hal)_{2m}(R4)_{2n}$ , 特别是  $MHal_4$ , 其中  $M$ 、 $m$  和  $n$  具有上述含义且  $Hal$  表示 Cl、Br 或 I, 与相应二胺、氨基醇、氨基硫醇或相应的脱质子化的化合物反应。

[0078] 依照本发明的上述化合物, 特别是被活性离去基团 (例如溴、碘、硼酸或硼酸酯) 或被可聚合基团 (例如烯烃或氧杂环丁烷) 取代的化合物能够用作用于产生相应低聚物、树枝状聚合物或聚合物的单体。此处的低聚或共聚优选通过卤素官能团或硼酸官能团进行。

[0079] 聚合的另一可能性在于化合物  $MHal_4$  (其中  $Hal$  表示 Cl、Br 或 I, 例如  $SiCl_4$ ) 与四胺 (其然后形成配体) 的反应。

[0080] 聚合的另一可能性在于用活性、可聚合基团对上述依照本发明的化合物官能化并随后将其聚合。这种官能团的实施例是烯烃或烯烃衍生物或氧杂环丁烷。进一步可以通过这种基团将该聚合物交联。

[0081] 依照本发明的化合物或聚合物能够用作交联或未交联的层。

[0082] 因此本发明进一步涉及包含一种或多种依照本发明的上述化合物的低聚物、聚合物或树枝状聚合物, 其中从依照本发明的化合物到该聚合物、低聚物或树枝状聚合物存在一个或多个键。根据依照本发明的化合物的结合, 因此这形成该低聚物或聚合物的侧链或连接到主链中。该聚合物、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。该低聚物或聚合物可以是直链的、支链的或树枝状的。对于依照本发明的化合物在低聚物、树枝状聚合物和聚合物中的重复单元, 与如上所述相同的优选适用。

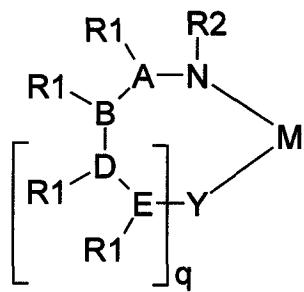
[0083] 为了制备低聚物或聚合物, 将依照本发明的单体均聚或与其它单体共聚。优选其中该式 (1) 至 (17) 单元以 0.01 至 99.9mol% (优选 5 至 90mol%, 特别优选 20 至 80mol%) 的量存在的均聚物或共聚物。形成聚合物主链的适合且优选的共聚单体选自芴 (例如依照 EP 842208 或 WO 00/22026)、螺二芴 (例如依照 EP 707020、EP 894107 或 WO 06/061181)、对苯撑 (例如依照 WO 92/18552)、咔唑 (例如依照 WO 04/070772 或 WO 04/113468)、噻吩 (例如依照 EP 1028136)、二氢菲 (例如依照 WO 05/014689)、顺式和反式茚并芴 (例如依照 WO 04/041901 或 WO 04/113412)、酮 (例如依照 WO 05/040302)、菲 (例如依照 WO 05/104264 或 WO 07/017066) 或多个这些单元。该聚合物、低聚物和树枝状聚合物也可以包含其它单元, 例如空穴传输单元, 特别是基于三芳基胺的那些, 和 / 或电子传输单元。此外, 该聚合物可以包含共聚的或作为混合物混合的三重态发光体。式 (1) 至 (17) 单元与三重态发光体的组合精确地得到特别好的结果。

[0084] 依照本发明的化合物进一步也可以另外功能化并因此转化为扩展的结构。此处可以提及的实例是通过 SUZUKI 方法用芳基硼酸或通过 HARTWIG-BUCHWALD 方法用伯胺或仲胺官能化。

[0085] 其中用上述一个或多个取代基或配体取代或配位主族元素或过渡金属的化合物, 特别是依照本发明的上述化合物, 特别适用于有机电子组件中。有机电子组件此处是指包括至少一种有机化合物的至少一个层的器件。然而, 该组件也可以包括无机材料。

[0086] 因此本发明进一步涉及包含至少一个式 (1\*) 部分的化合物或包含该部分的低聚物、聚合物或树枝状聚合物在有机电子组件中的用途:

[0087]



式 (1\*) ,

[0088] 其中：

[0089] M 选自由 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Cr、Mo 和 W；

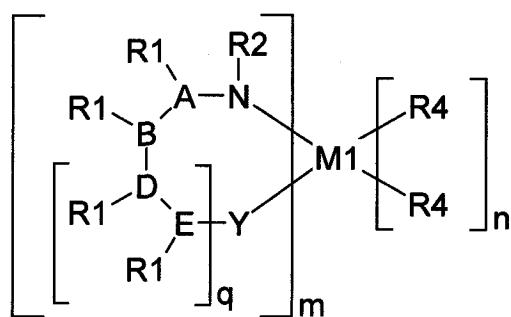
[0090] R<sub>2</sub> 每次出现时相同或不同地是具有 1 至 40 个 C 原子的支链烷基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基，其各自可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代，其中一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 R<sub>3</sub>C = CR<sub>3</sub>、C ≡ C 或 C = O 替代，以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>；在每种情况下可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系；或这些体系的组合，在式 (1\*) 部分中的 1,2-位彼此相邻的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 可以任选地形成以线性或成角度的方式稠合且可以被一个或多个基团 R<sub>3</sub> 取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

[0091] 所用的其它符号和标记都具有上述含义。

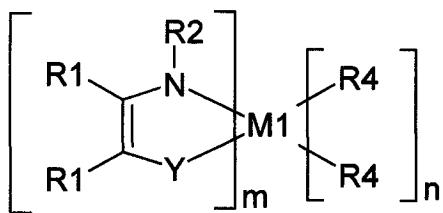
[0092] 本发明还涉及有机电子组件，特别是有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光检测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机激光二极管 (O-laser) 和有机等离子体激光发射器件 (D. M. Koller 等人, Nature Photonics 2008, 1-4)，但特别是有机电致发光器件 (OLED)，特别优选是磷光 OLED，包括上述式 (1\*) 部分的一种或多种化合物或包含该部分的低聚物、聚合物或树枝状聚合物。

[0093] 特别优选包括式 (9\*) 或特别是式 (10\*) 至 (17\*) 化合物的有机电子器件：

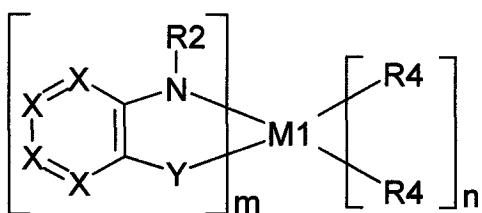
[0094]



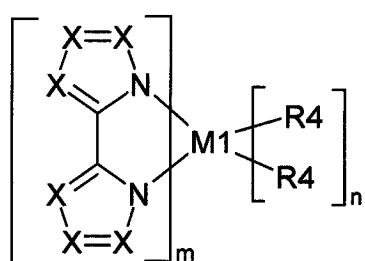
式 (9\*)



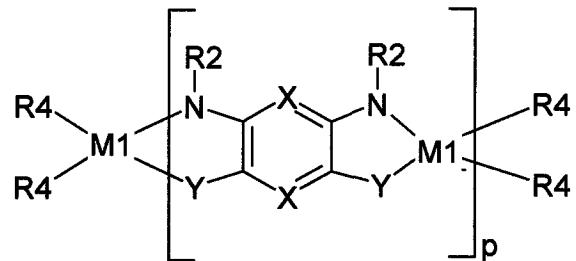
式 (10\*)



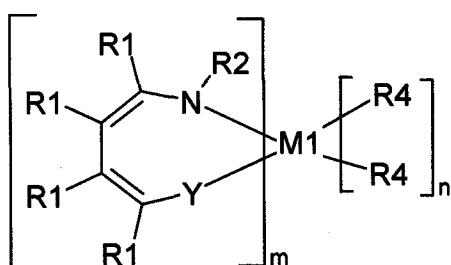
式 (11\*)



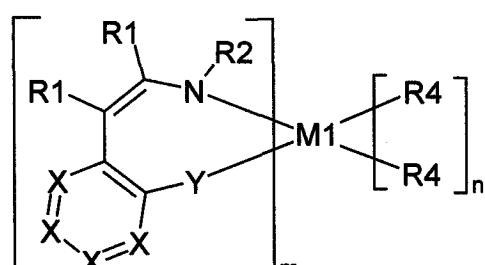
式 (12\*)



式 (13\*)

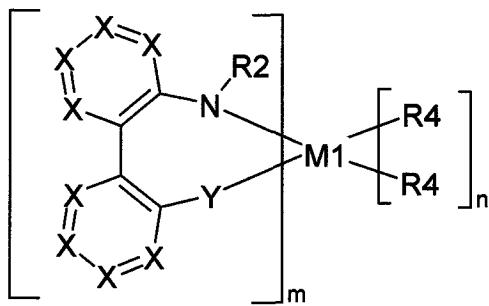


式 (14\*)

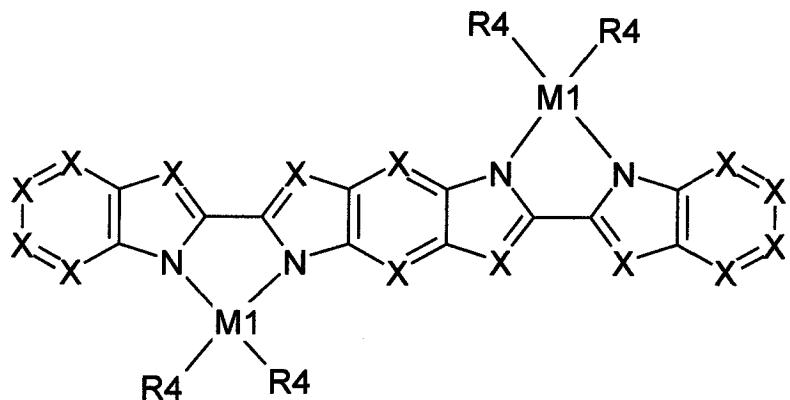


式 (15\*)

[0095]



式 (16\*)



式 (17\*)

[0096] 其中 R2 具有上述关于式 (1\*) 所述的含义, M1 选自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Cr、Mo 和 W, 所用的其它符号和标记具有上述关于式 (1) 至 (17) 所述的含义, 且此外:

[0097] 对于  $M1 = Si, Ge, Sn, Ti, Zr$  或  $Hf$  的情况,  $m$  是 1 或 2, 对于  $M1 = Cr, Mo$  或  $W$  的情况,  $m$  是 1、2 或 3;

[0098] 对于  $M1 = Si, Ge, Sn, Ti, Zr$  或  $Hf$  的情况,  $n$  是  $(2-m)$ , 对于  $M1 = Cr, Mo$  或  $W$  的情况,  $n$  是  $(3-m)$ 。

[0099] 对于所用的符号, 为了产品保护, 适用与如上所述相同的优选。

[0100] 因此优选式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物, 其中  $m = 2$  且  $n = 0$ 。

[0101] 因此进一步优选式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物, 其中  $M1$  表示  $Si$  或  $Ge$ , 特别是  $Si$ 。

[0102] 因此进一步优选式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物, 其中  $Y$  表示  $NR2$  或  $O$ , 特别是  $NR2$ 。

[0103] 因此进一步优选式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物, 其中  $X$  表示  $CR1$ 。

[0104] 进一步优选式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物, 其中  $R4$  每次出现时相同或不同地选自以下基团: 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基和具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状烷基, 其各自可以被一个或多个基团  $R3$  取代, 其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可以被  $R3C = CR3$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R3)_2$ 、 $Ge(R3)_2$ 、 $Sn(R3)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = Se$ 、 $C = NR3$ 、 $P(=O)(R3)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR3$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR3$  替代, 以及其中一个或多个 H 原子可以被以下基团替代:  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $CN$  或  $N_2$ ; 在每种情况下可以被一个或多个基团  $R3$  取代的具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系; 或这些体系的组合, 其中两个或多个取代基  $R4$  可以任选地形成以线性或成角度的方式稠合且可以被一个或多个基团  $R3$  取代的单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。

[0105] 进一步优选在式 (9\*) 至 (17\*) 化合物中：

[0106] M1 选自由 Si、Ge, 优选是 Si；

[0107] R1 定义如上；

[0108] R2 是具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 其中一个或多个 H 原子任选地被 F 原子取代且在每种情况下其可以被一个或多个基团 R3 取代；

[0109] X 等于 CR1；

[0110] Y 等于 NR2。

[0111] 在式 (9\*) 至 (17\*) 化合物的特别优选实施方案中, R2 表示苯基、萘基或联苯基, 其各自可以被一个或多个基团 R3 取代。

[0112] 该有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外, 其还可以包括其它层, 例如在每种情况下包括一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层和 / 或电荷产生层 (IDMC 2003, Taiwan ;Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)。同样可以在两个发光层之间引入具有例如激子阻挡功能的中间层。然而, 应当指出这些层不必须都存在。此处的有机电致发光器件可以包括一个发光层或多个发光层。如果存在多个发光层, 其优选整体具有多个 380nm 至 750nm 之间的发光峰值, 总体产生白色发光, 即在该发光层中使用多个能够发荧光或磷光的各种发光化合物。特别优选三层体系, 其中该三层具有蓝色、绿色和橙色或红色发光 (对于基本结构, 参见例如 WO 05/011013)。

[0113] 取决于精确结构, 依照上述实施方案的化合物能够用于此处的多个层中。优选在电子阻挡层或激子阻挡层和 / 或空穴传输层中和 / 或作为荧光或磷光发光体的基质材料包括依照本发明化合物的有机电致发光器件。在本发明的优选实施方案中, 该式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物用于磷光 OLED 中的电子阻挡层或激子阻挡层中或在发光层中用作磷光发光体的基质。上述化合物的优选实施方案此处还适用于该材料在有机电子器件中的使用。特别优选使用依照本发明的式 (9) 至 (17) 的化合物。

[0114] 在本发明的优选实施方案中, 式 (1\*) 或式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物用作发光层中荧光或磷光化合物的基质材料。此处的有机电致发光器件包括一个发光层或多个发光层, 其中至少一个发光层包括至少一种式 (9\*) 至 (17\*) 化合物作为基质材料。如果存在多个发光层, 上述评述也适用于此。

[0115] 如果使用式 (1\*) 或式 (9\*) 至 (17\*) 化合物作为发光层中发光化合物的基质材料, 优选将其与一个或多个磷光材料 (三重态发光体) 结合使用。为了本发明的目的, 磷光是指从具有较高自旋多重度的激发态 (即自旋态 > 1) (特别是从激发的三重态) 的发光。为了本申请的目的, 所有发光铱和铂络合物被认为是磷光化合物。那么基于该发光体和基质材料的全部混合物, 该式 (1\*) 或式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物和发光化合物的混合物包括 99 至 1 体积% (优选 98 至 10 体积%, 特别优选 97 至 60 体积%, 尤其 95 至 85 体积%) 的式 (1\*) 或式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物。相应地, 基于该发光体和基质材料的全部混合物, 该混合物包括 1 至 99 体积% (优选 2 至 90 体积%, 特别优选 3 至 40 体积%, 尤其 5 至 15 体积%) 的发光体。

[0116] 本发明的另一优选实施方案是依照本发明的化合物作为磷光发光体的基质材料

与其它基质材料相结合的用途。能够与依照本发明的化合物结合使用的特别适合的基质材料是芳香酮、芳香氧化膦和芳香亚砜和砜（例如依照 WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627 或未公开的申请 DE 102008033943.1）；三芳基胺、咔唑衍生物，例如 CBP (N, N-二咔唑基-联苯) 或 WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 08/086851 中公开的咔唑衍生物；吲哚咔唑衍生物（例如依照 WO 07/063754 或 WO 08/056746）；氮杂咔唑衍生物（例如依照 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160）；双极基质材料（例如依照 WO 07/137725）；硅烷（例如依照 WO 05/111172）；氮杂硼杂茂或硼酸酯（例如依照 WO 06/117052）；三嗪衍生物（例如依照未公开的申请 DE102008036982.9、WO 07/063754 或 WO 08/056746）；或锌络合物（例如依照 EP 652273 或 WO 09/062578）。

[0117] 适合的磷光化合物（=三重态发光体）特别是经适当激发时发光（优选在可见区域中）且此外包含至少一个具有大于 20 的原子数（优选大于 38 且小于 84，特别优选大于 56 且小于 80）的至少一个原子的化合物。所用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、铼、钌、锇、铑、铱、钯、铂、银、金或铕的化合物，特别是包含铱或铂的化合物。

[0118] 以下申请公开了上述发光体的实例：WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373 和 US 2005/0258742。总的来讲，依照现有技术用于磷光 OLED 且有机电致发光领域中的普通技术人员已知的所有磷光络合物都适合，本领域普通技术人员将能够在不需要创造性步骤的情况下使用其它磷光络合物。优选的配体是 2-苯基吡啶衍生物、7,8-苯并喹啉衍生物、2-(2-噻吩基) 吡啶衍生物、2-(1-萘基) 吡啶衍生物、1-苯基异喹啉衍生物或 2-苯基喹啉衍生物。所有这些化合物都可以被例如氟、氰基和 / 或三氟甲基取代基取代用于蓝光。辅助配体优选是乙酰丙酮酯或苦味酸。

[0119] Pt 或 Pd 与四齿配体的络合物 (US 2007-0087219 A1)、具有放大环系的 Pt 吲哚络合物 (US 2009/0061681 A1) 和 Ir 络合物，例如 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H, 23H-吲哚-Pt(II)、四苯基-Pt(II)-四苯并吲哚 (US 2009/0061681 A1)、顺式-二(2-苯基吡啶-N,C<sup>2'</sup>)Pt(II)、顺式-二(2-(2'-噻吩基) 吡啶-N,C<sup>3'</sup>)Pt(II)、顺式-二(2-(2'-噻吩基) 喹啉-N,C<sup>5'</sup>)-Pt(II)、(2-(4,6-二氟苯基) 吡啶-N,C<sup>2'</sup>)Pt(II) 乙酰丙酮化物或三(2-苯基吡啶-N,C<sup>2'</sup>)Ir(III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>)、二(2-苯基吡啶-N,C<sup>2'</sup>)Ir(III) 乙酰丙酮化物 (Ir(ppy)<sub>2</sub> 乙酰丙酮化物, US 2001/0053462 A1, Baldo, Thompson 等人 Nature 403, (2000), 750-753)、二(1-苯基异喹啉-N,C<sup>2'</sup>)(2-苯基吡啶-N,C<sup>2'</sup>) 铱(III)、二(2-苯基吡啶-N,C<sup>2'</sup>)(1-苯基异喹啉-N,C<sup>2'</sup>) 铱(III)、二(2-(2'-苯并噻吩基) 吡啶-N,C<sup>3'</sup>) 铱(III) 乙酰丙酮化物、二(2-(4',6'-二氟苯基) 吡啶-N,C<sup>2'</sup>) 吡啶甲酰合铱(III) (Firpic)、二(2-(4',6'-二氟苯基) 吡啶-N,C<sup>2'</sup>)Ir(III) 四(1-吡唑基) 硼酸盐、三(2-(联苯-3-基)-4-叔丁基吡啶) 铱(III)、(ppz)<sub>2</sub>Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1)、(45ooppz)<sub>2</sub>Ir(5phdpym) (US 2009/0061681 A1)、2-苯基吡啶-Ir 络合物的衍生物，例如三(2-苯基异喹啉-N,C<sup>2'</sup>)Ir(III)、二(2-(2'-苯并[4,5-a]噻吩基) 吡啶-N,C<sup>3'</sup>)Ir 乙酰丙酮化物 ([Btp<sub>2</sub>Ir(acac)]，Adachi 等人 Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624) 也是特别适合的。US 6824895 描述了具有三齿配体的其它磷光发光体。在 US 6835469、US 6830828 和 US 2001/0053462 中发现发红色光的磷光络合物。

[0120] 在本发明的另一优选实施方案中，式(1\*)或式(9\*)至(17\*)的化合物用作空穴传输层或空穴注入层中的空穴传输材料。此处的空穴注入层是指直接与电子传导层相邻的层。空穴传输层是指在空穴注入层和发光层或电子阻挡层或激子阻挡层之间的层。此处的发光层可以是荧光或磷光的。

[0121] 在本发明的另一优选实施方案中，式(1\*)或式(9\*)至(17\*)的化合物用于电子阻挡层或激子阻挡层中。电子阻挡层是指直接与阳极侧的发光层相邻的层。这也可以具有激子阻挡性能。该电子阻挡层材料的HOMO和LUMO的位置减弱了电子从该发光层到空穴传输层内的传输。尤其在磷光OLED的情况下，使用这种类型的电子阻挡层能够造成优点。

[0122] 此外可以将依照本发明的化合物中用于电子阻挡层或激子阻挡层中或用作发光层中的基质。

[0123] 在本发明的另一实施方案中，依照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，即该发光层直接与空穴注入层或阳极相邻，和/或该发光层直接与电子传输层或电子注入层或阴极相邻，如例如W0 05/053021中所述。进一步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直接与该发光层相邻的空穴传输或空穴注入材料，如例如W009/030981中所述。

[0124] 进一步优选有机电致发光器件，其特征在于借助于升华工艺施加一个或多个层，其中将材料在真空升华装置中在小于 $10^{-5}$ 毫巴（优选小于 $10^{-6}$ 毫巴）的初压下气相沉积。然而，该初压也可以更低，例如小于 $10^{-7}$ 毫巴。

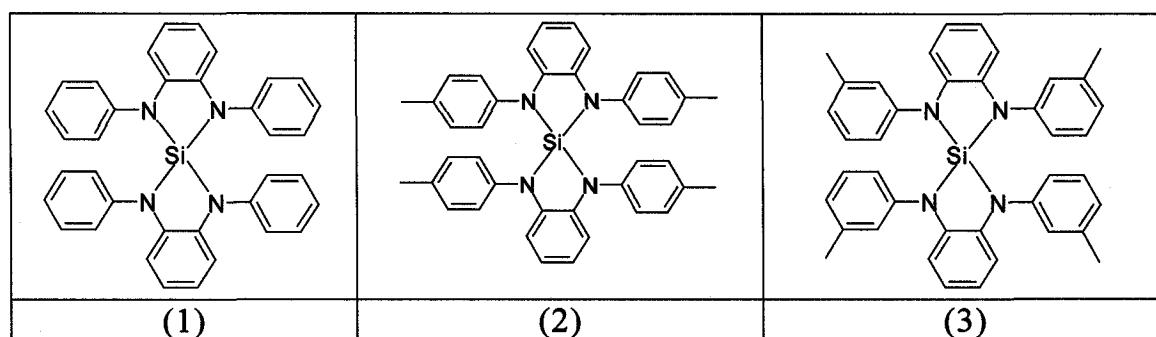
[0125] 同样优选有机电致发光器件，其特征在于借助于OVPD（有机气相沉积）工艺或借助于载气升华施加一个或多个层，其中该材料在 $10^{-5}$ 毫巴至1巴的压强施加。该工艺的特别实例是OVJP（有机蒸汽喷印）工艺，其中将该材料直接通过喷嘴施加并由此结构化（例如M. S. Arnold等人，Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

[0126] 进一步优选有机电致发光器件，其特征在于一个或多个层是从溶液中制备的，例如通过旋涂或借助于任意适合的印刷工艺，例如丝网印刷、胶版印刷或平版印刷，但特别优选LITI（光引发热成像、热转移印刷）或喷墨印刷。为此目的，需要例如通过适当取代得到可溶化合物。

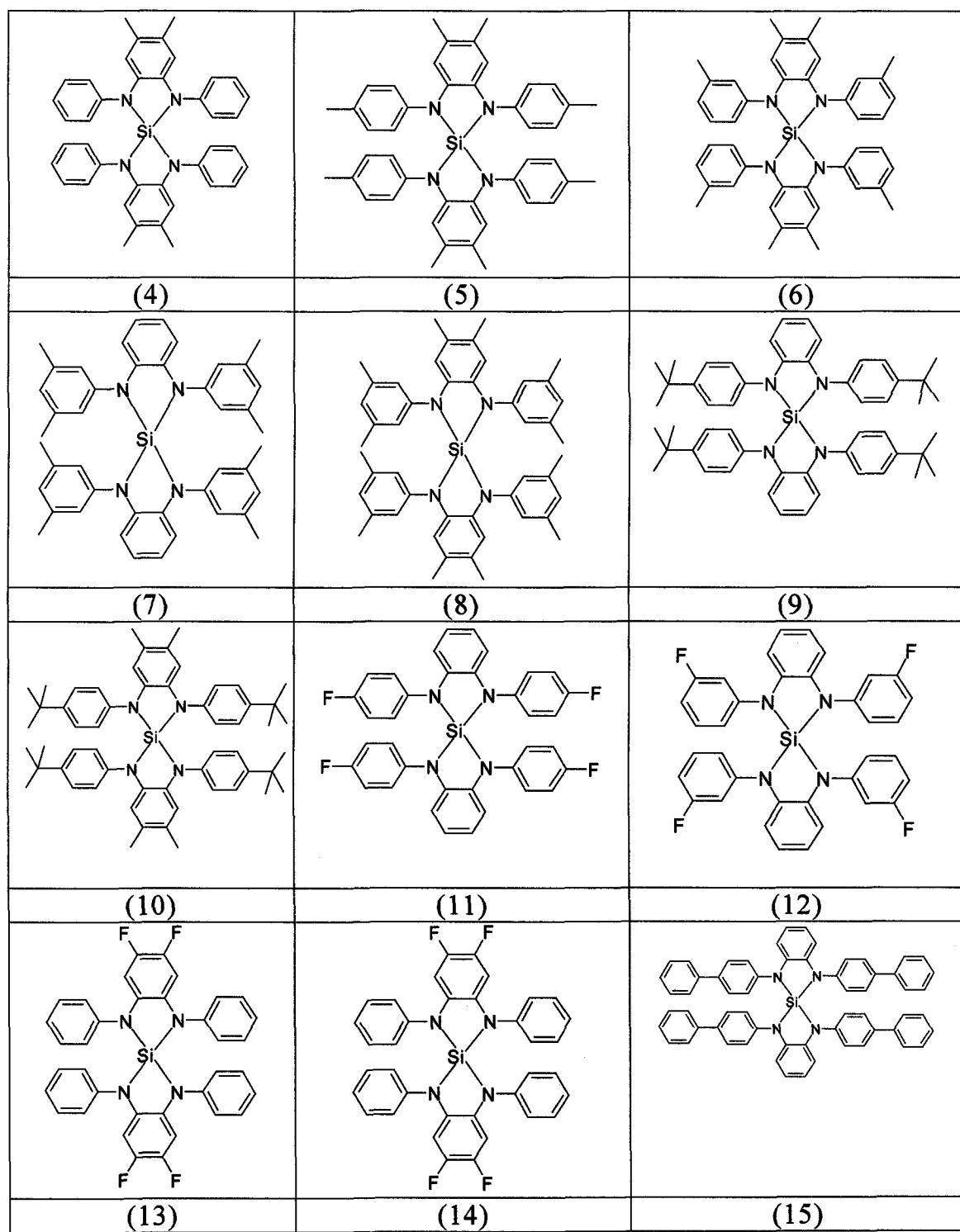
[0127] 这些工艺是本领域普通技术人员公知的，且能够由他们毫无问题地应用到包括依照本发明的化合物的有机电致发光器件中。

[0128] 依照上述实施方案的依照本发明的优选化合物或能够优先用于有机电子器件中的化合物的实例是下面结构(1)至(280)的化合物。

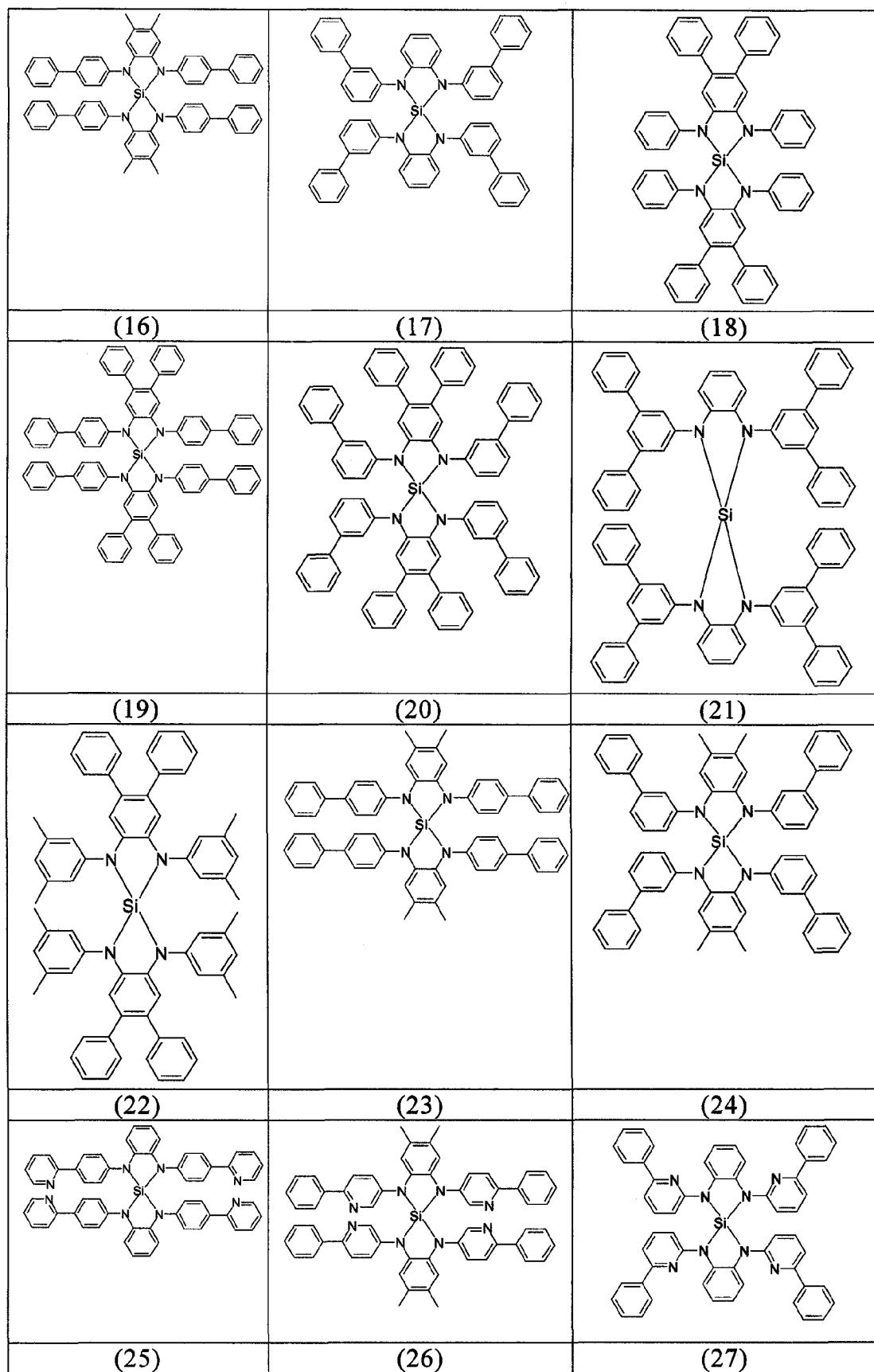
[0129]



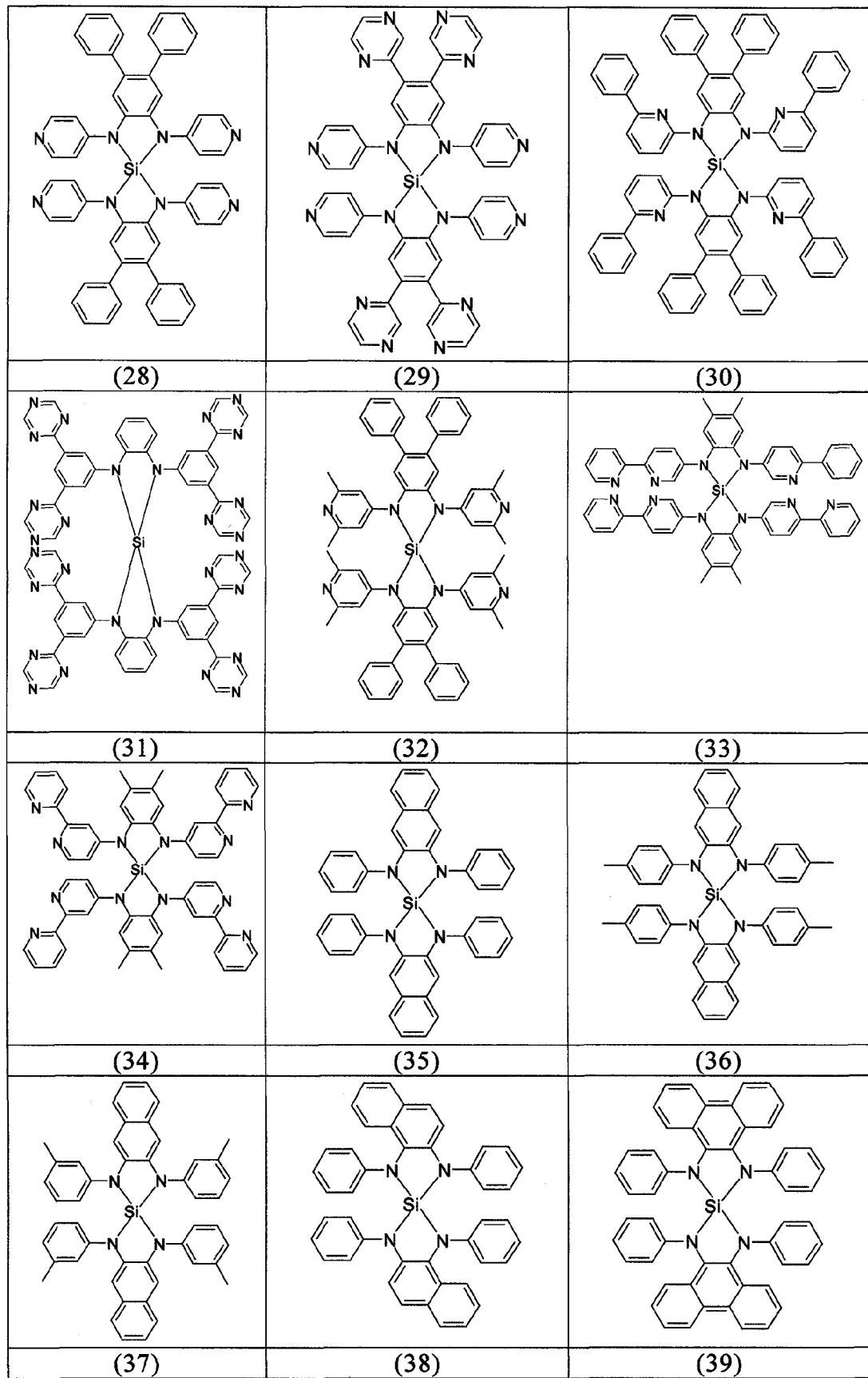
[0130]



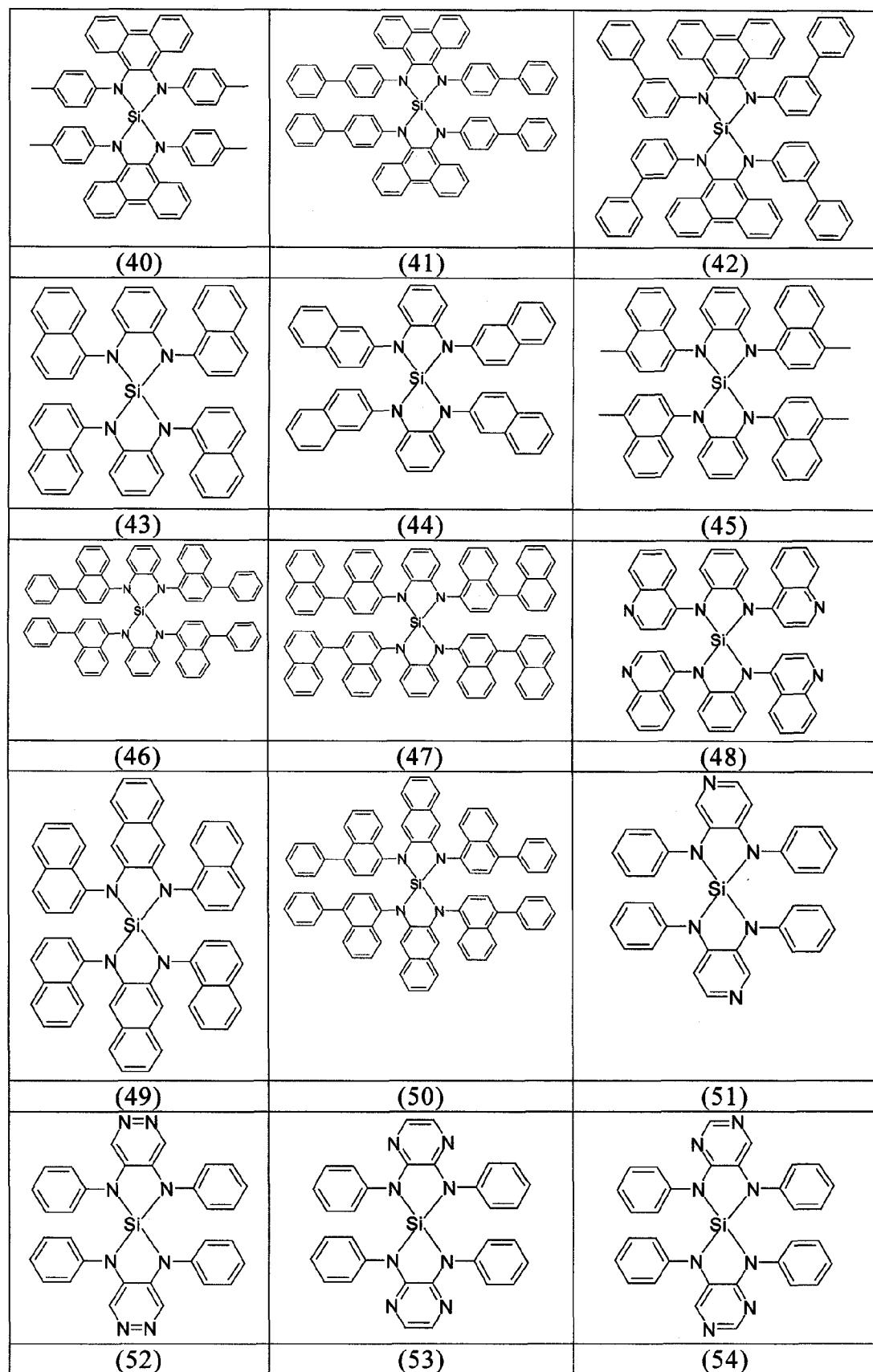
[0131]



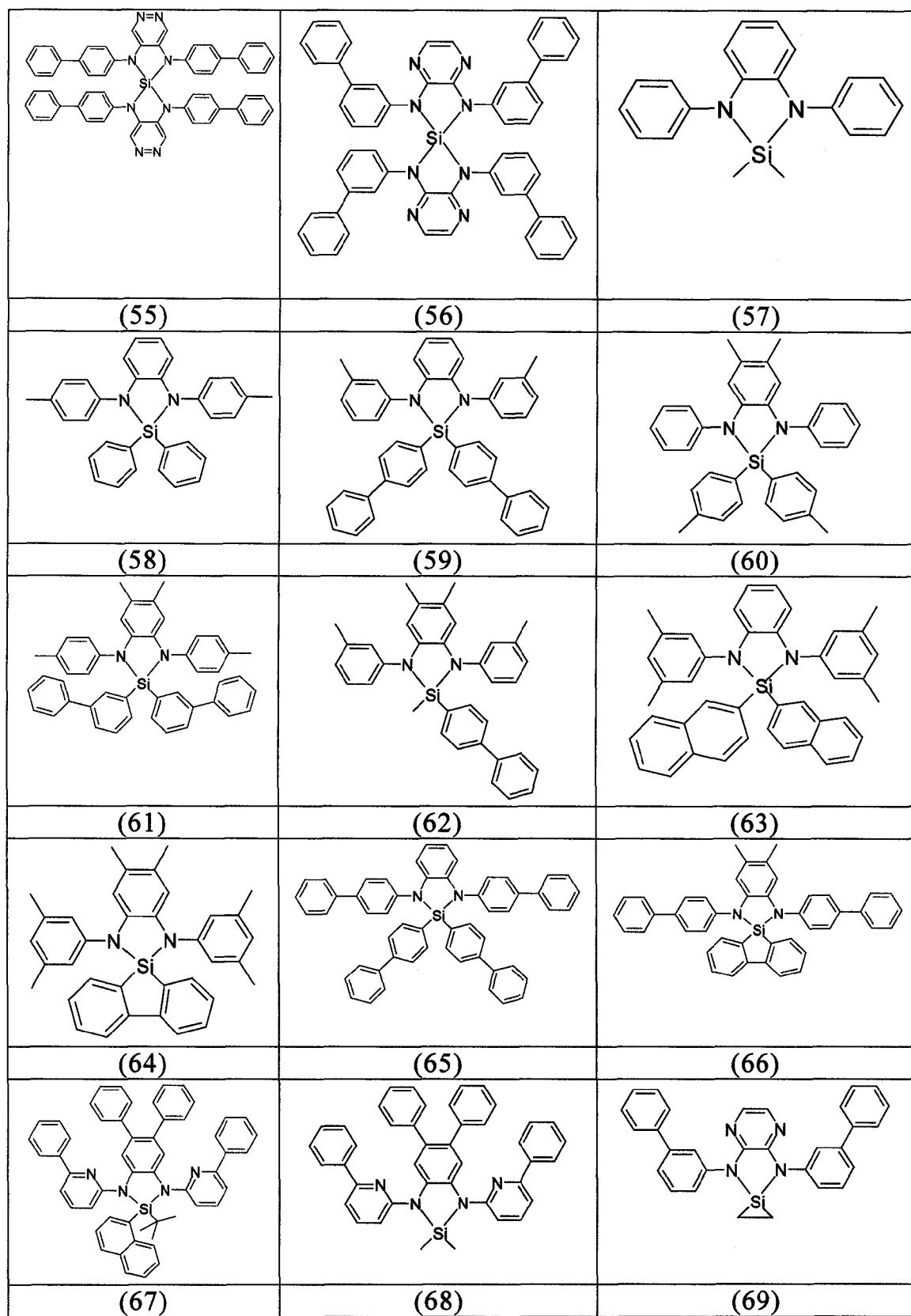
[0132]



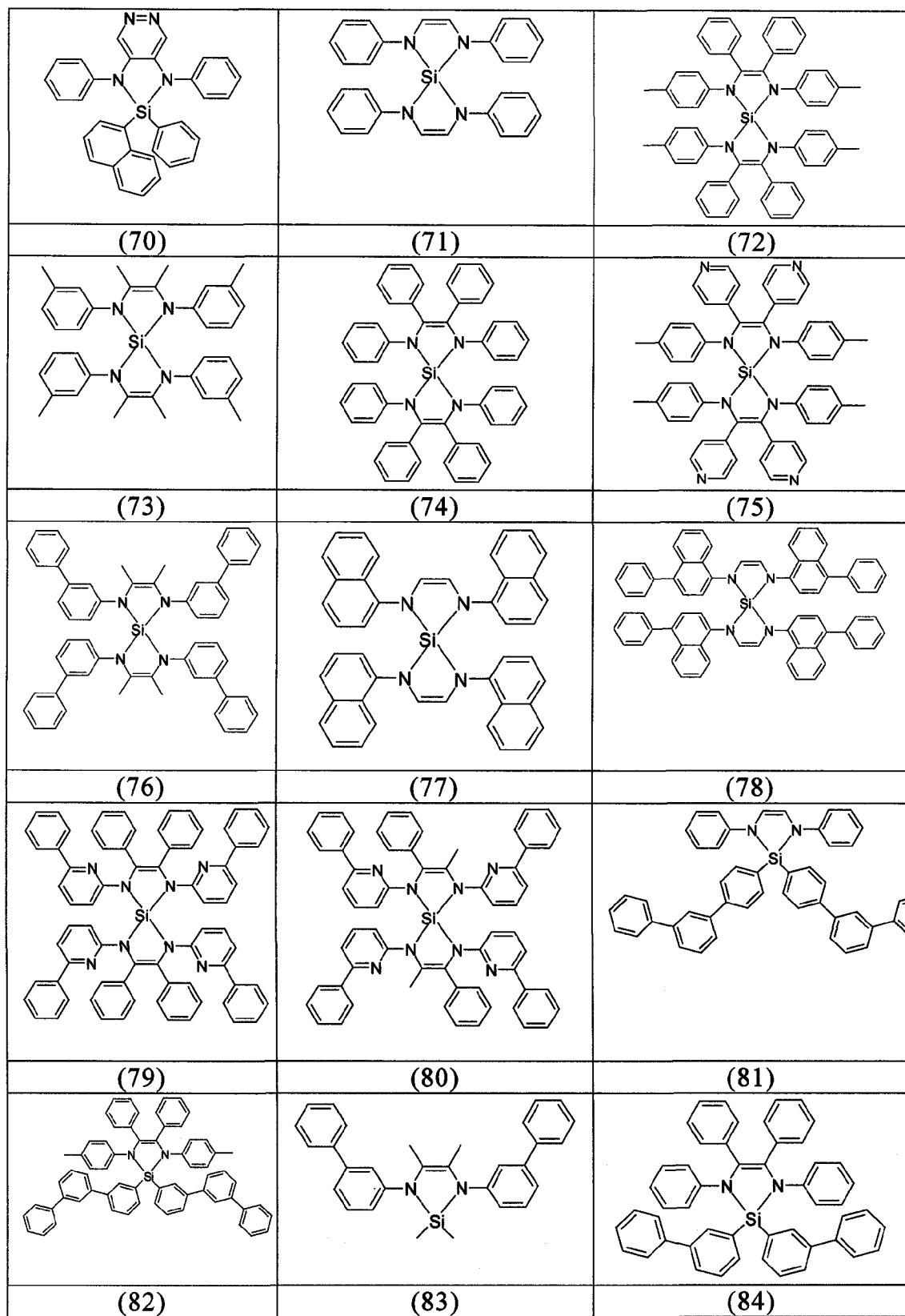
[0133]



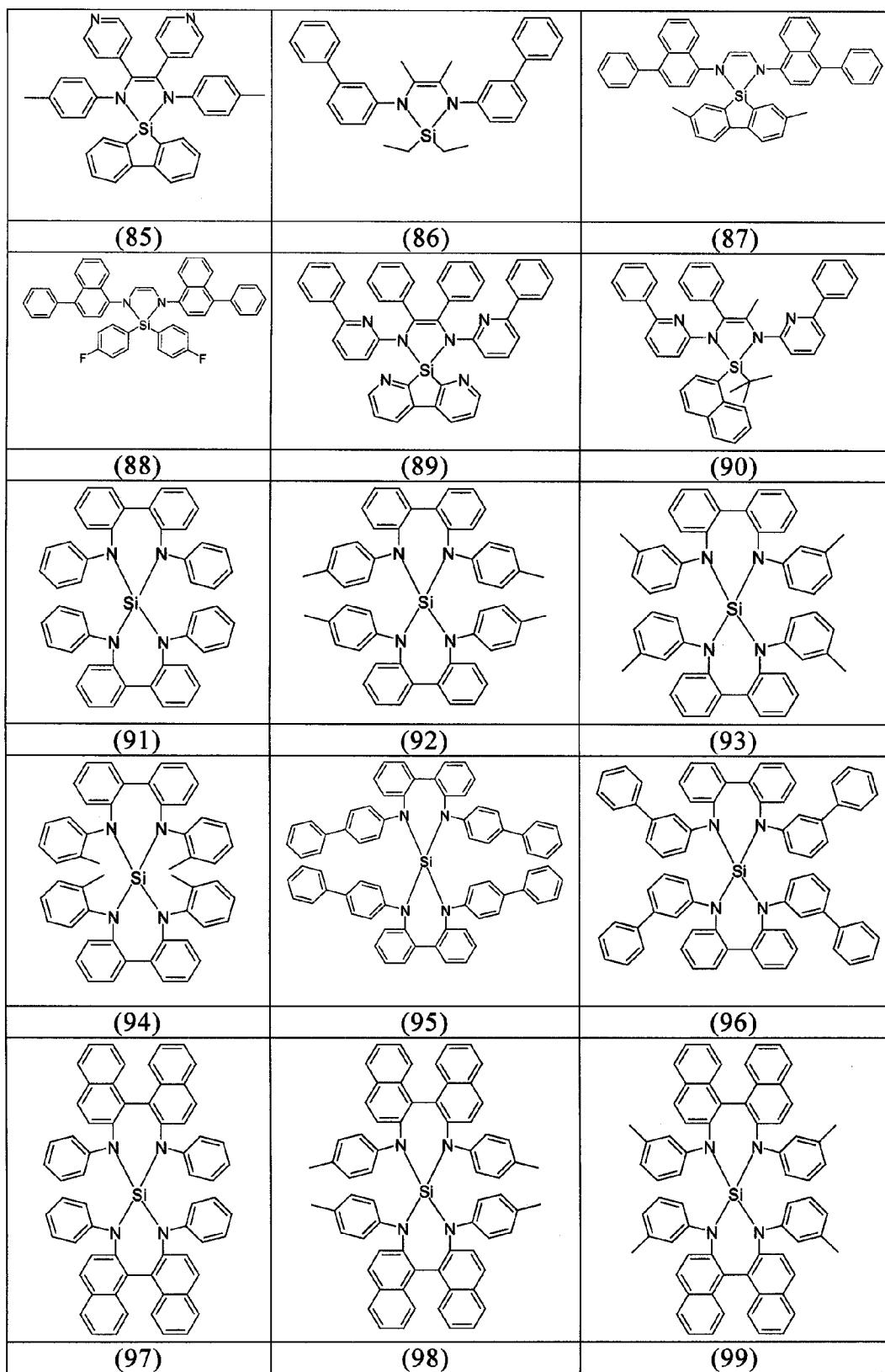
[0134]



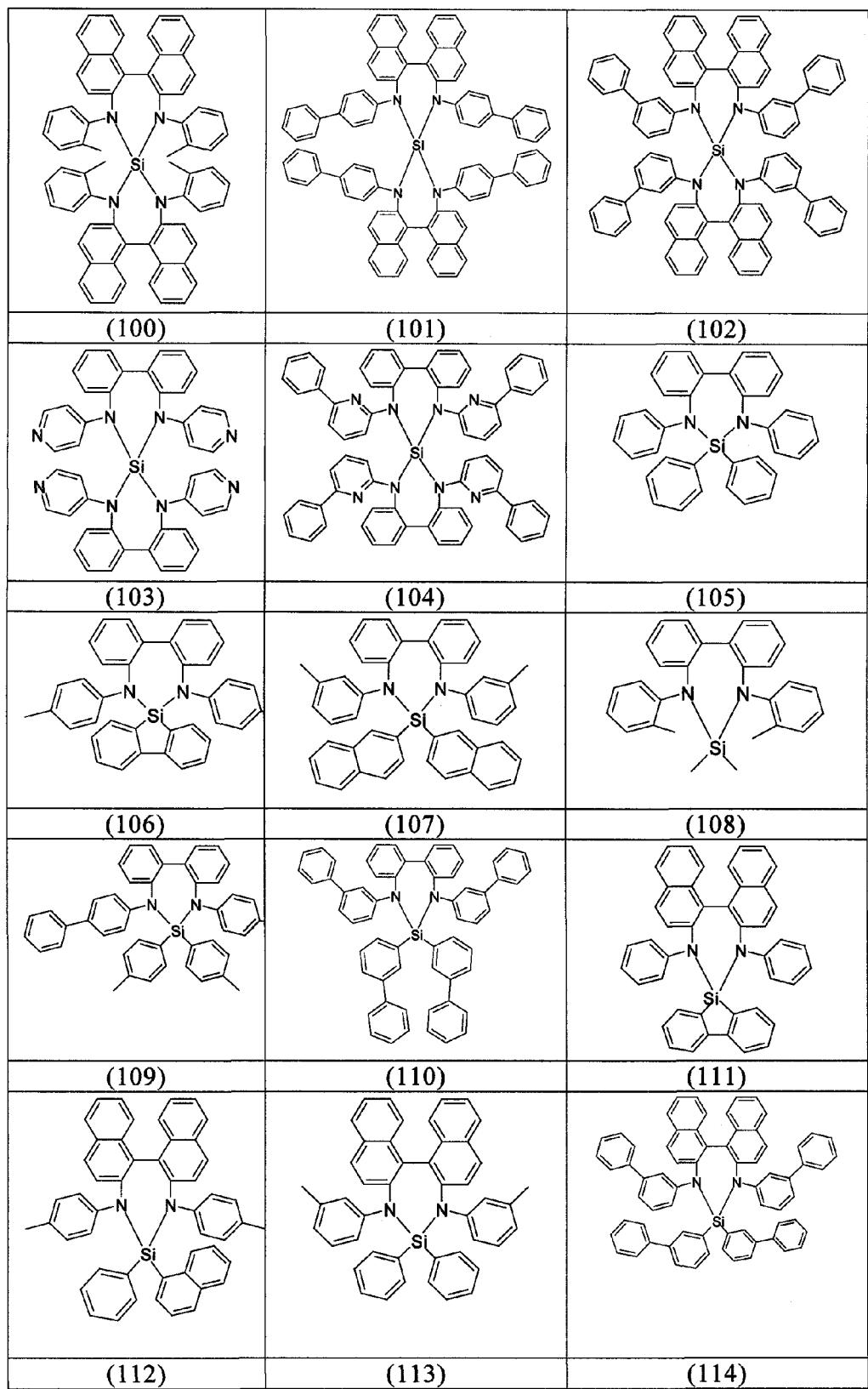
[0135]



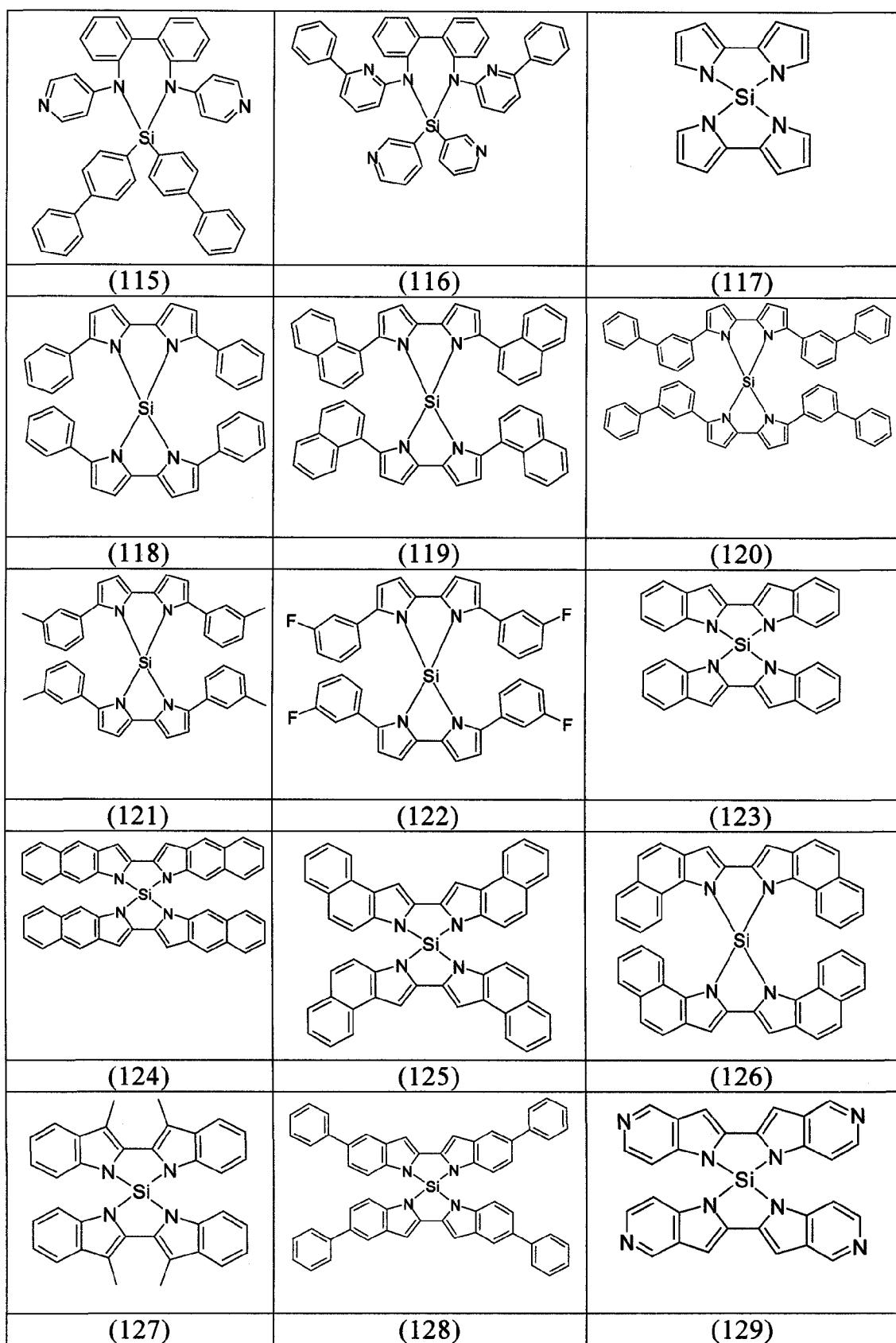
[0136]



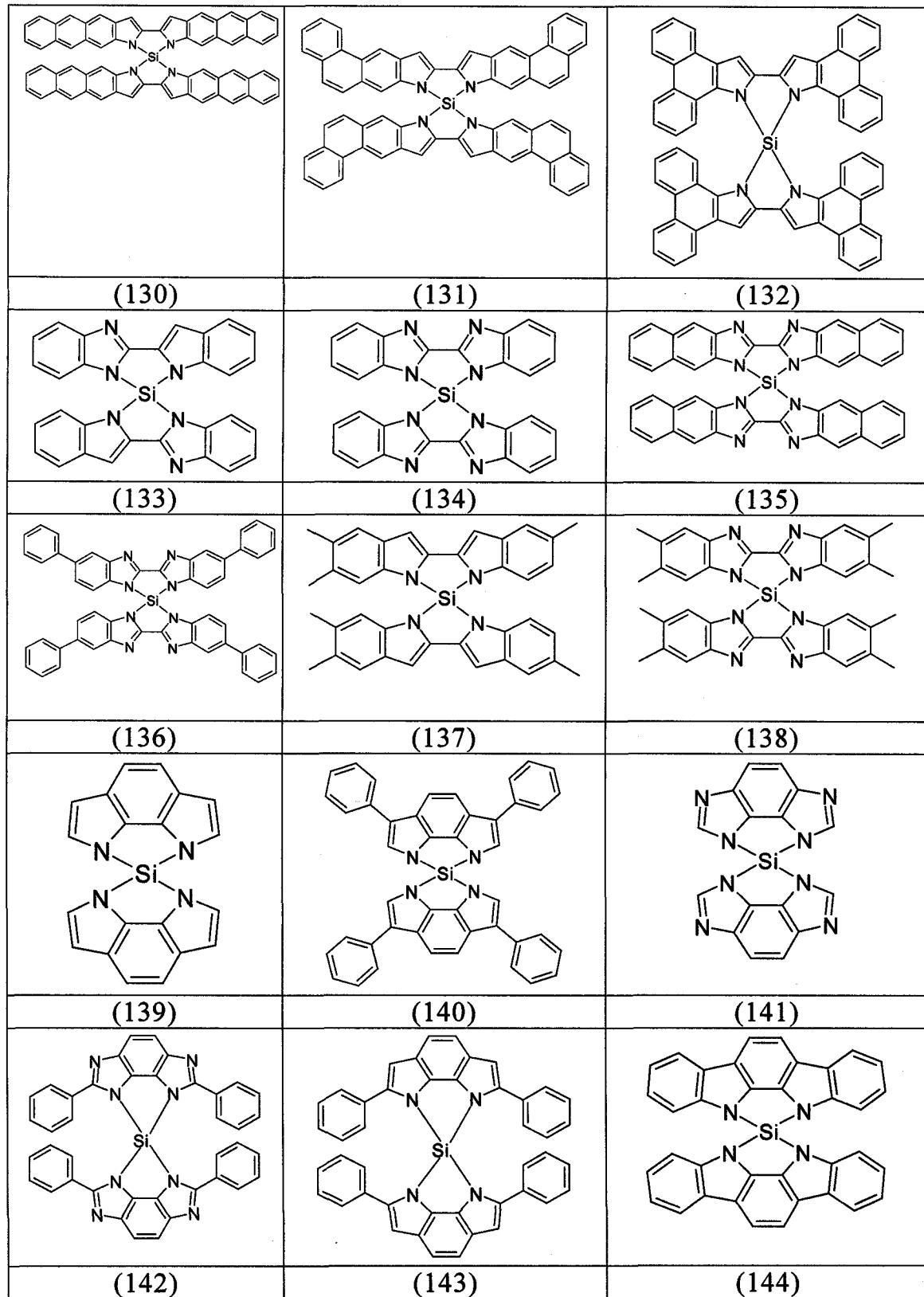
[0137]



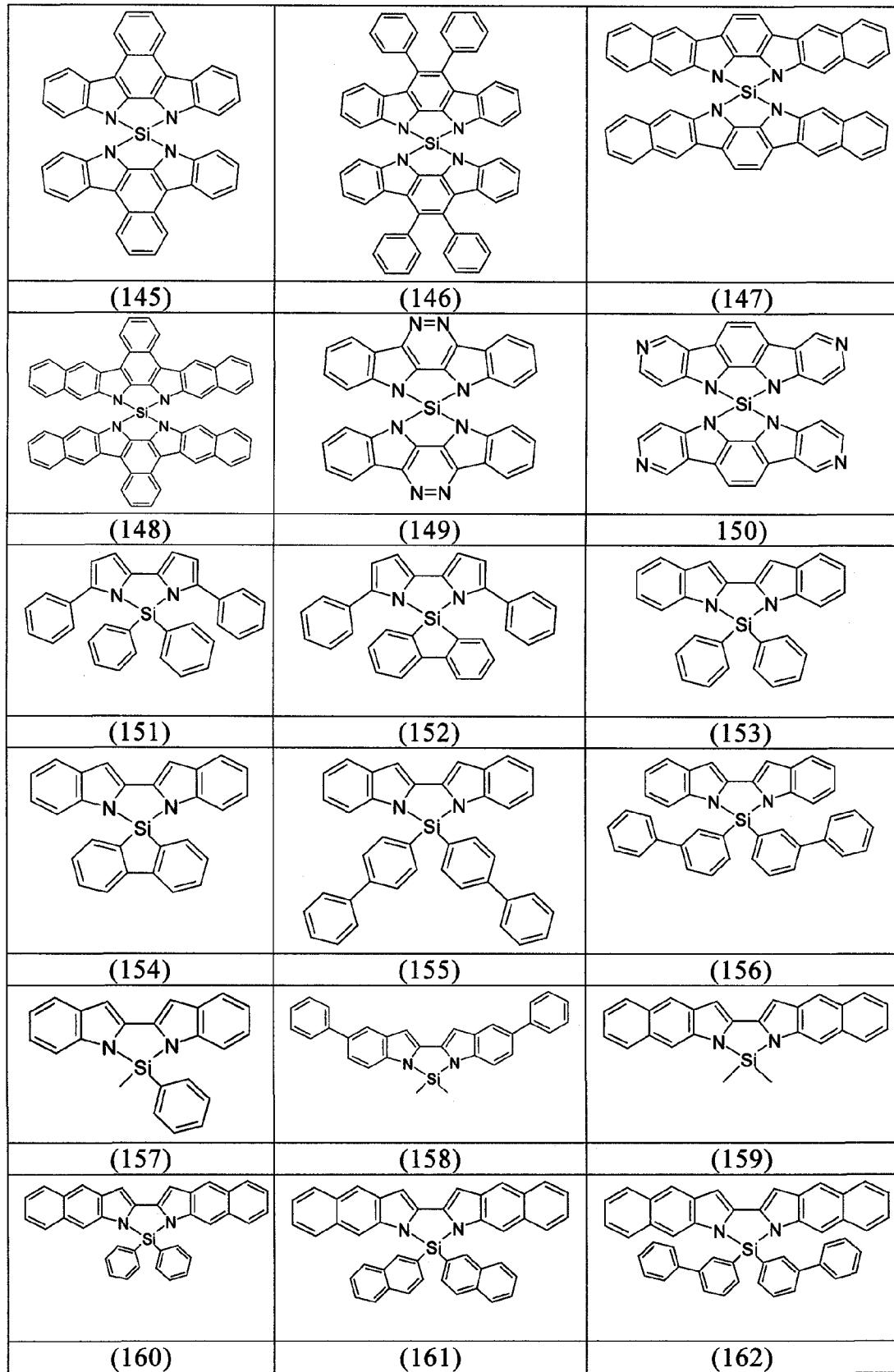
[0138]



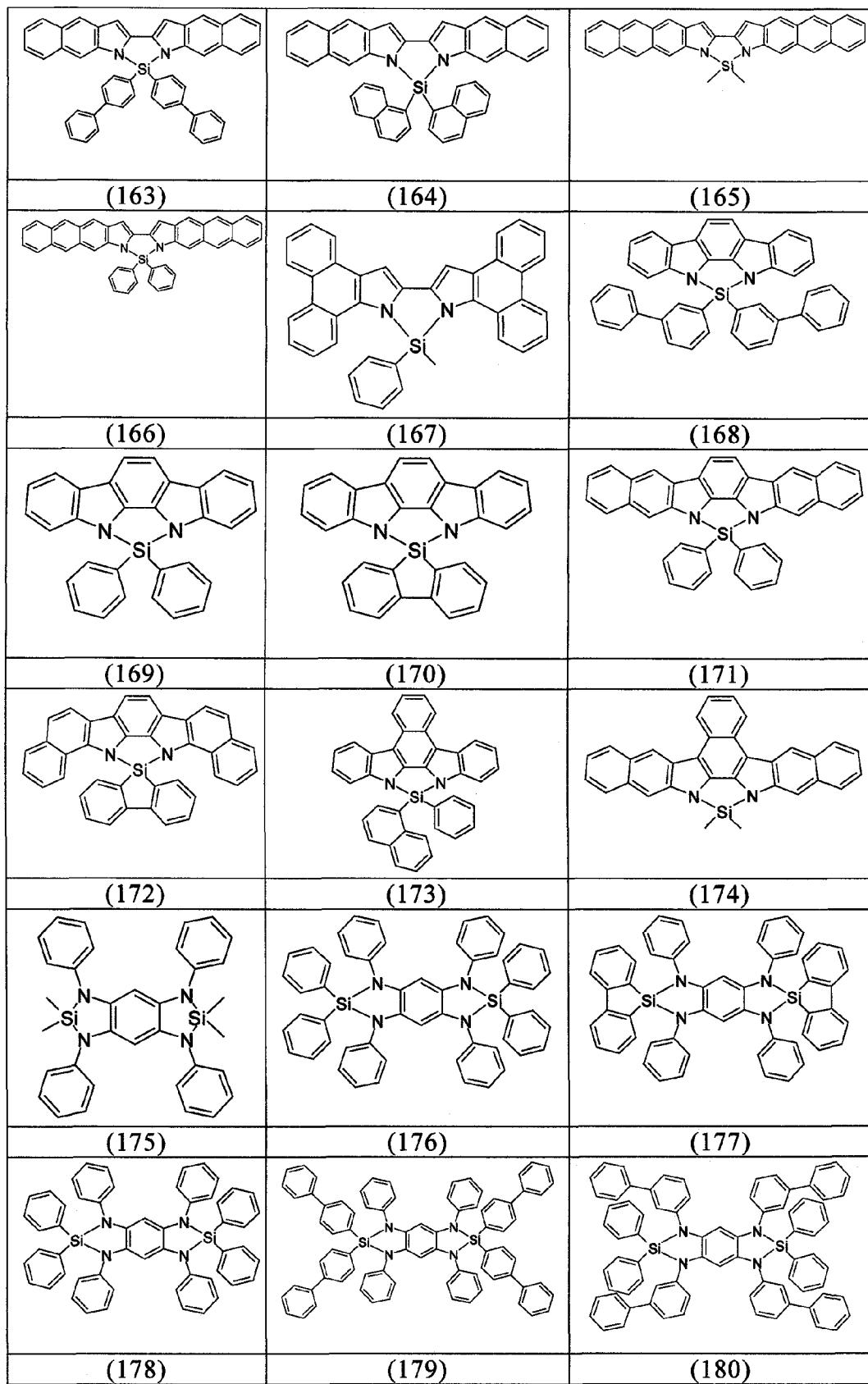
[0139]



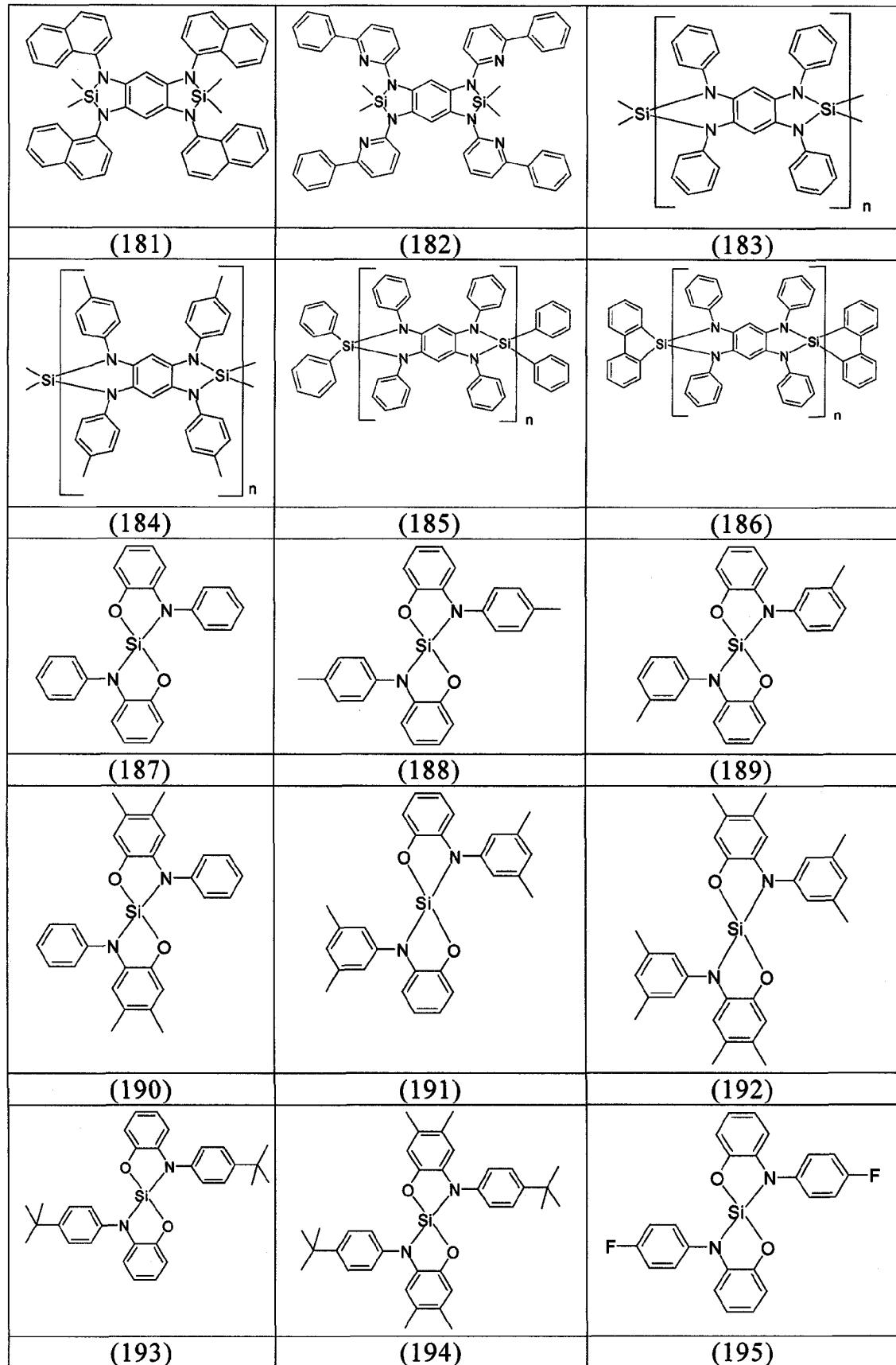
[0140]



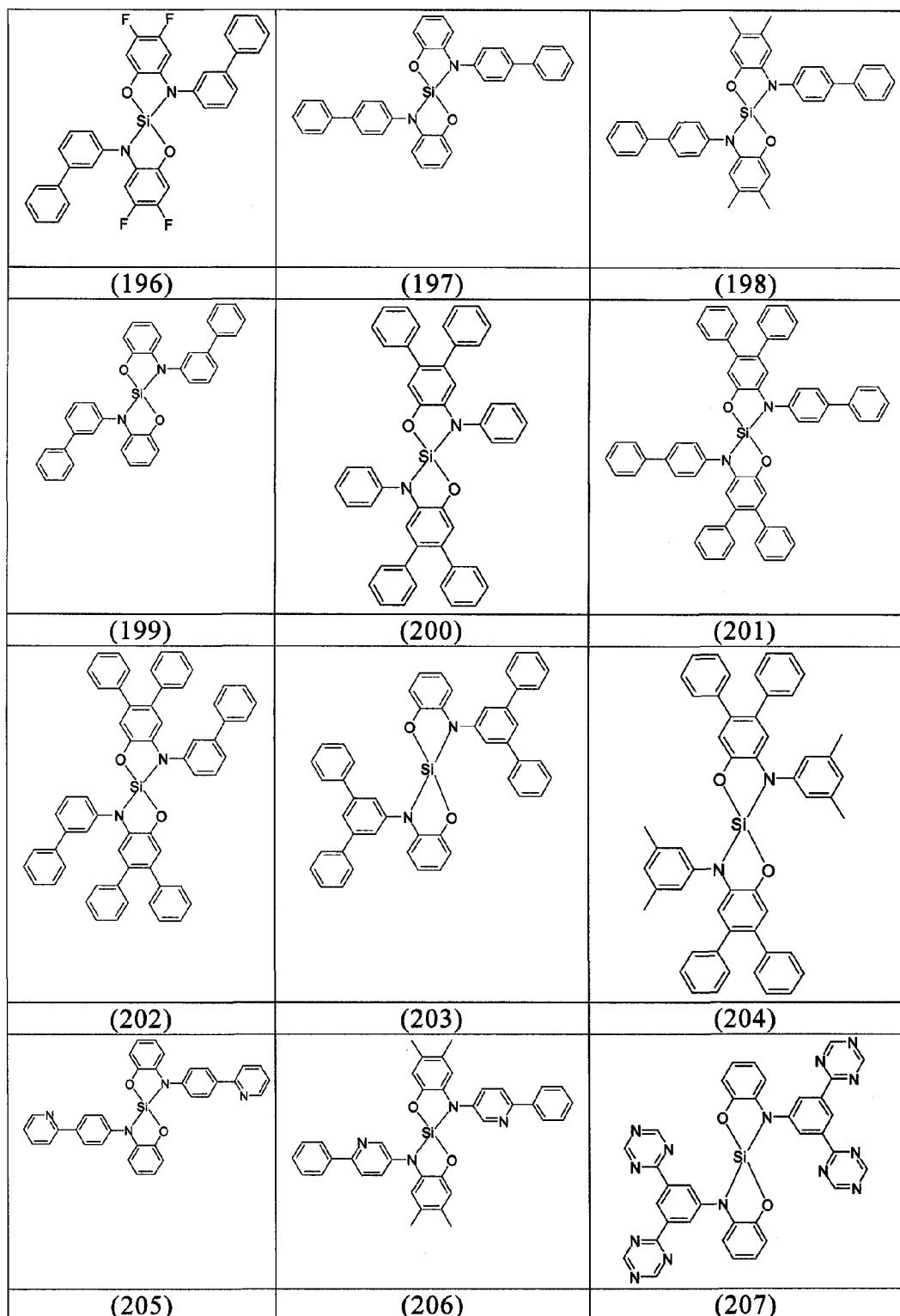
[0141]



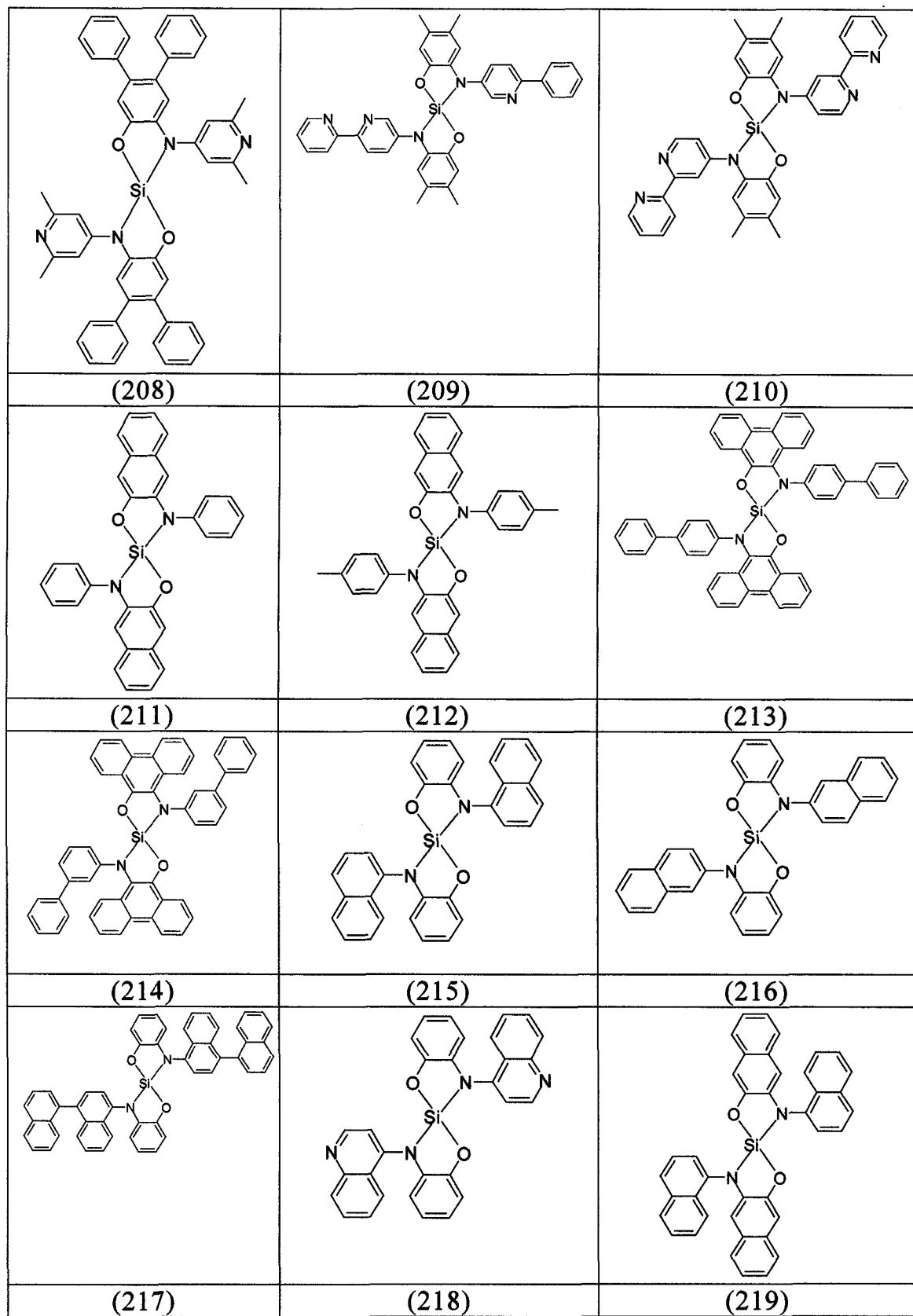
[0142]



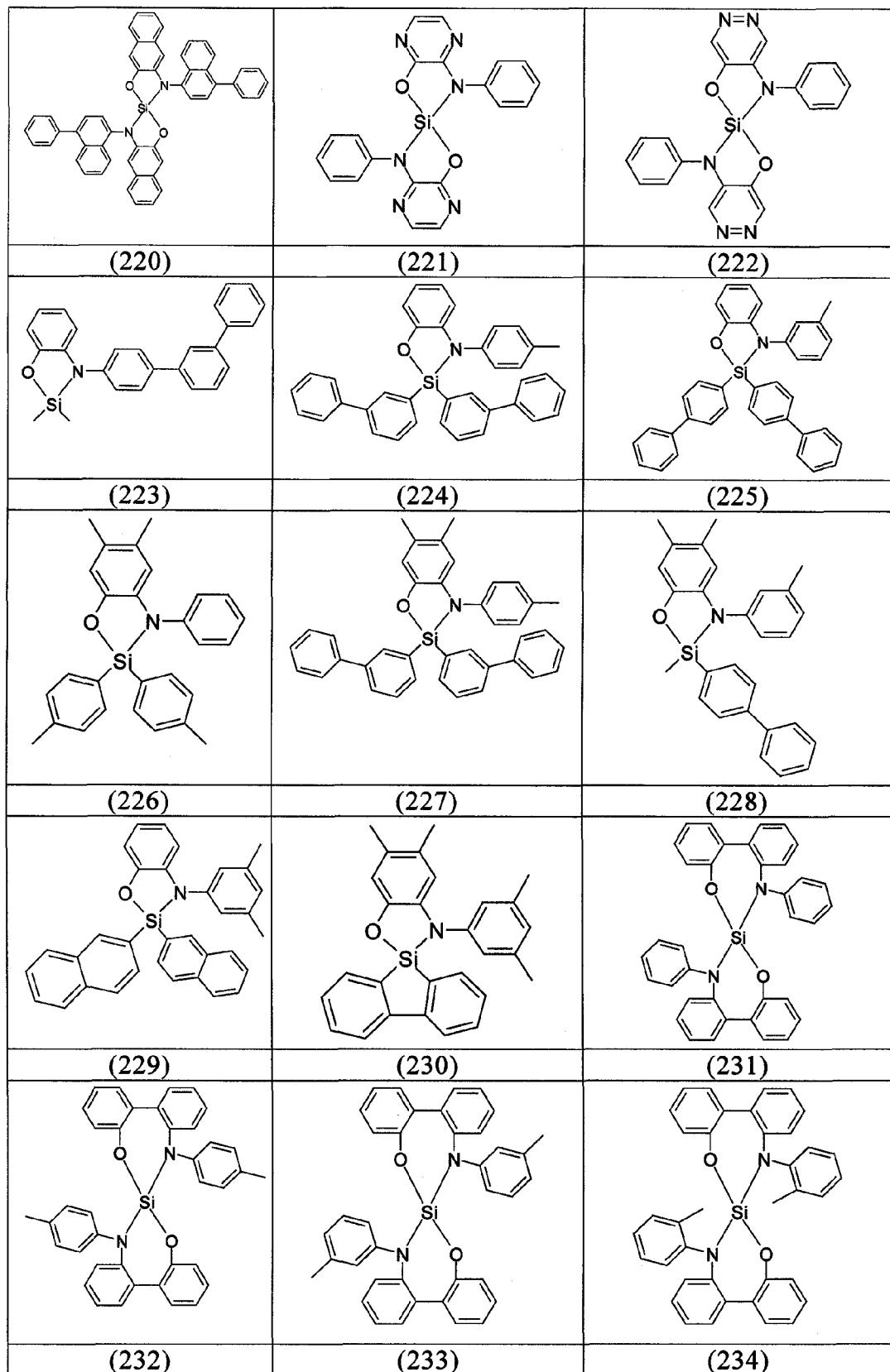
[0143]



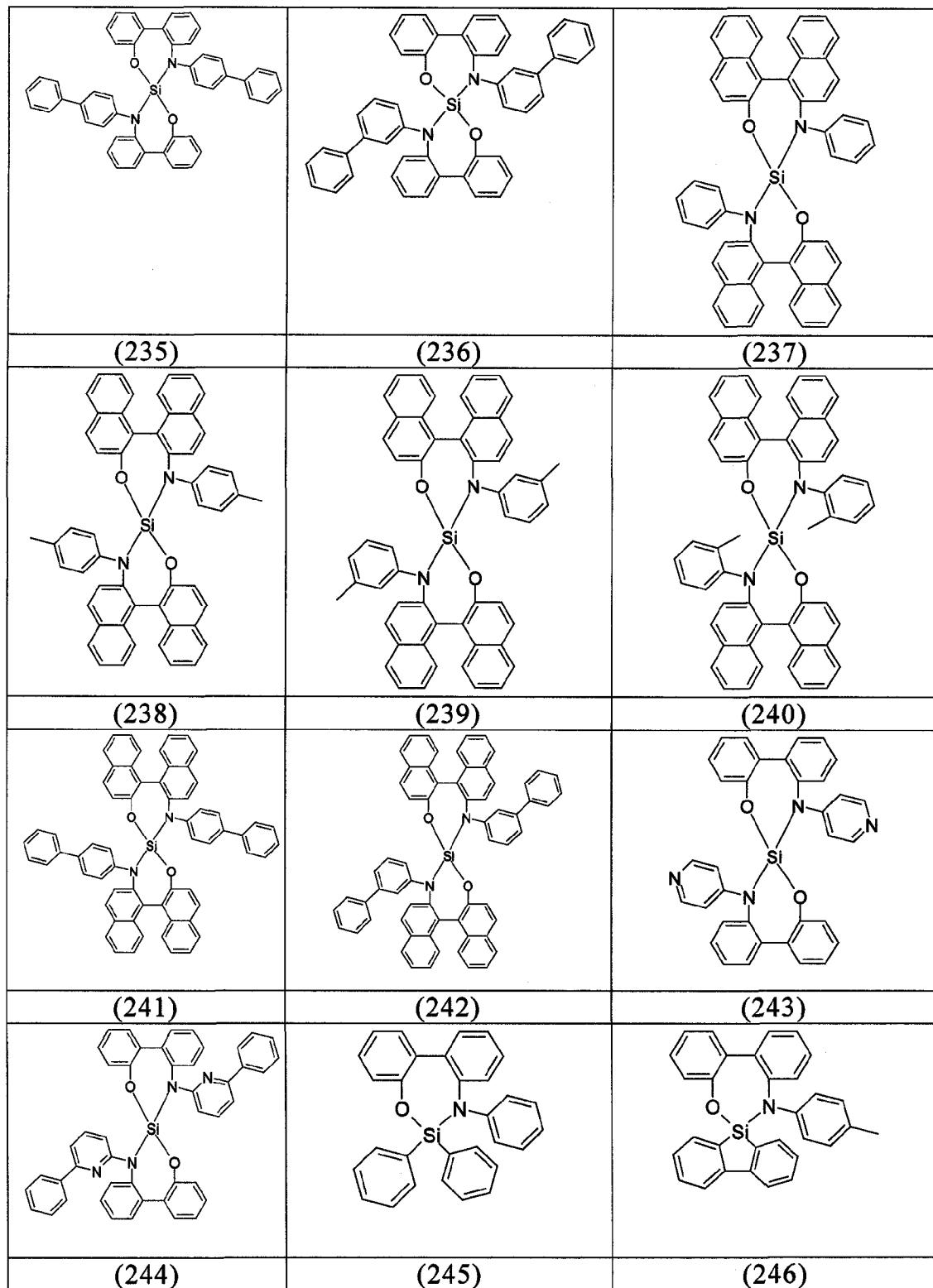
[0144]



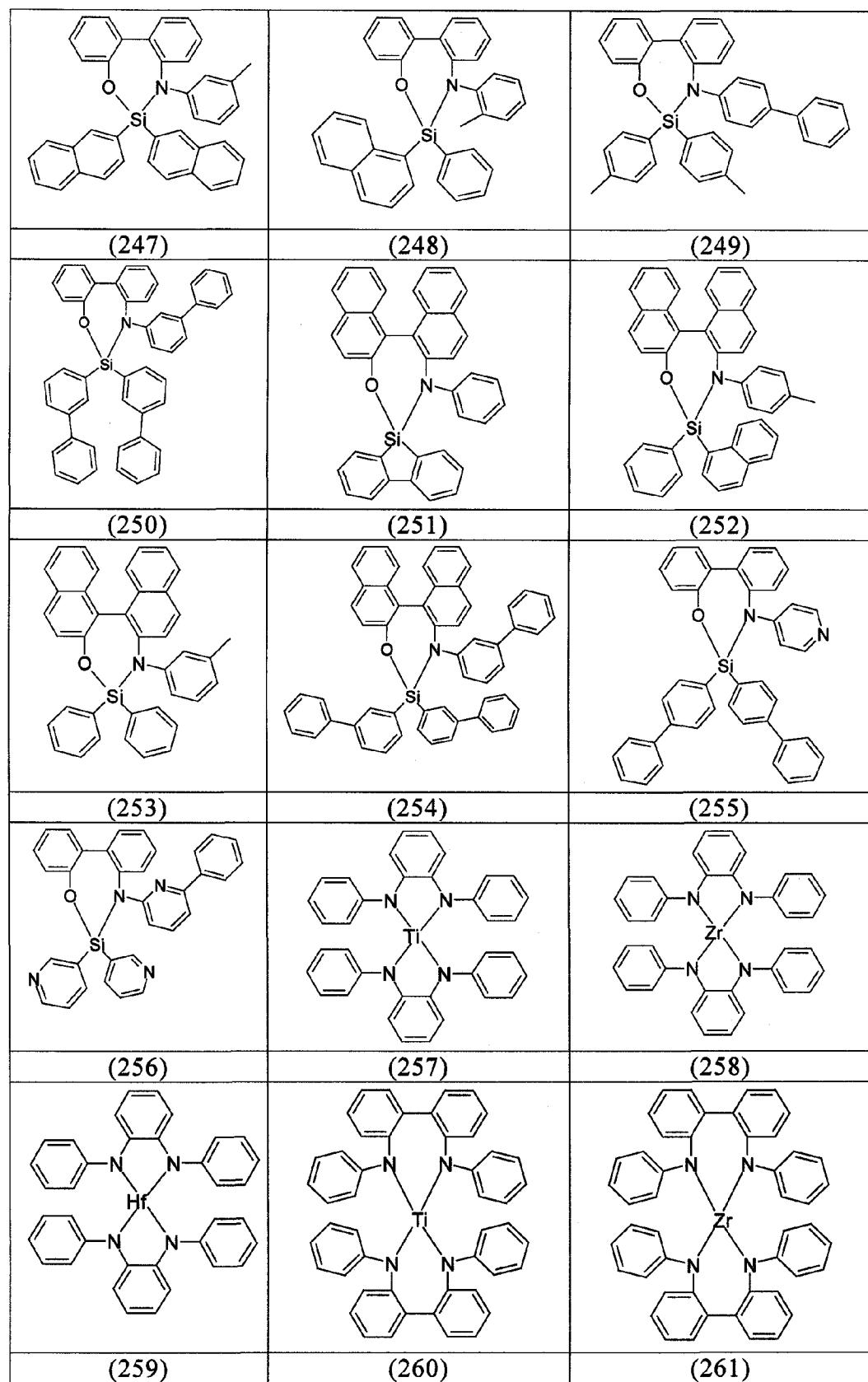
[0145]



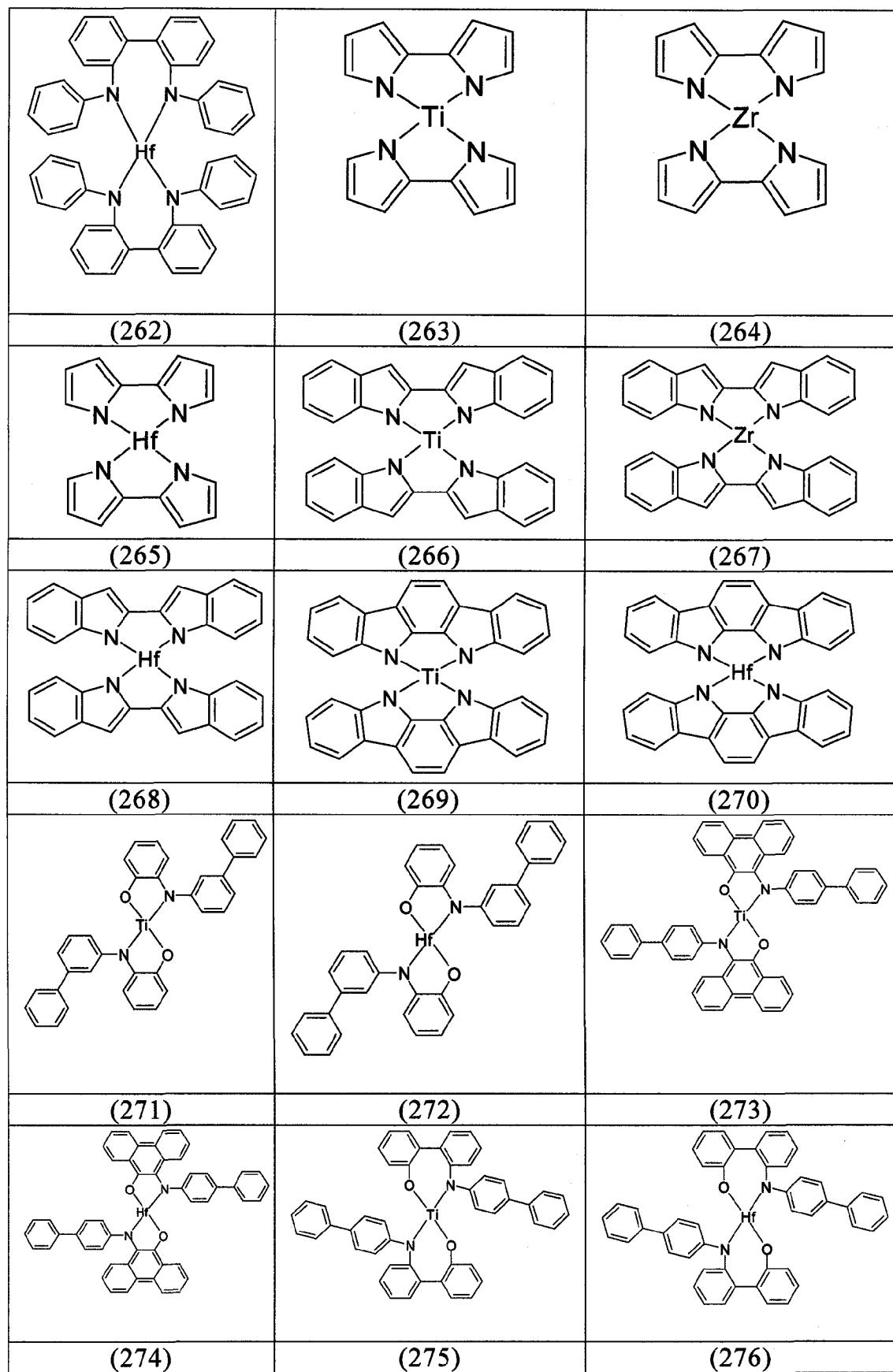
[0146]



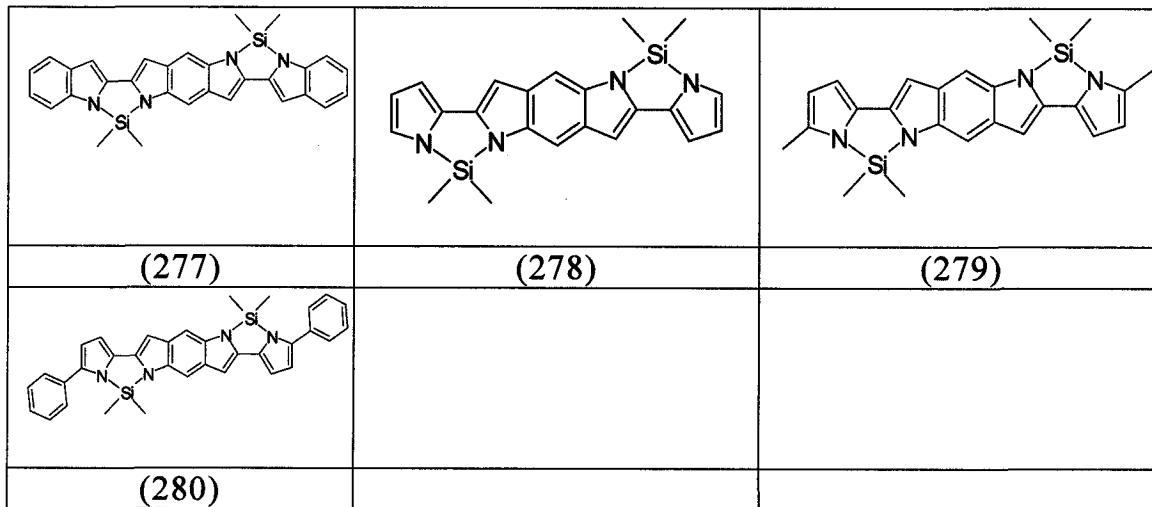
[0147]



[0148]



[0149]



[0150] 依照本发明的化合物和用其制备的有机电致发光器件与现有技术相比的区别在于以下令人惊奇的优点：

[0151] 1. 与在升华过程中经历部分或完全热解分解的依照现有技术的很多化合物相比，依照本发明的化合物和式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物具有高的热稳定性。

[0152] 2. 用于有机电致发光器件的依照本发明的化合物和式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物导致高效率和具有低使用电压的陡的电流 - 电压曲线。

[0153] 3. 用于有机电致发光器件的电子阻挡层或激子阻挡层中的依照本发明的化合物和式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物特别导致磷光 OLED 的非常高的效率。

[0154] 4. 用作荧光或磷光发光体的基质材料的依照本发明的化合物和式 (9\*) 至 (17\*) 的化合物导致高效率和长寿命。如果该化合物与另一主体材料和磷光发光体结合使用，这特别适用。

[0155] 这些上述优点并不伴随其它电子性能的损失。

[0156] 通过以下实施例对本发明进行更详细的解释，但并不希望由此对其限制。本领域的普通技术人员将能够在不需要创造性步骤的情况下就从说明书中制备依照本发明的其它络合物并将其用于有机电子器件或使用依照本发明的工艺且因此在所公开的范围内实施本发明。

## 具体实施方式

[0157] 实施例：

[0158] 除非另外指出，在保护性气体气氛下在干溶剂中进行以下合成。该溶剂和试剂能够获自 ALDRICH 或 ABCR。

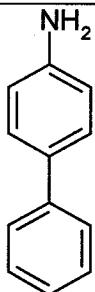
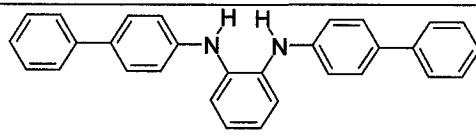
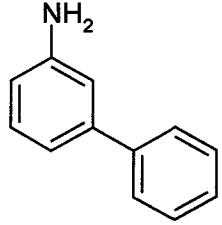
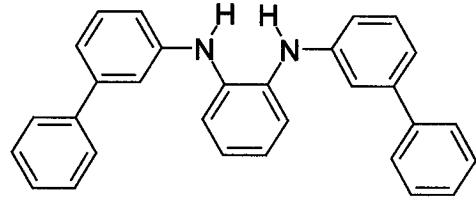
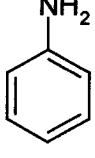
[0159] 实施例 1-9 :二胺的合成

[0160] 能够类似于 T. Wenderski 等人, Tetrahedron Letters, 45 (37), 2004, 6851 通过相应的二溴芳香化合物与相应芳基胺反应制备下述二胺。

[0161]

实施例	苯胺	邻苯二胺	产率
1			85.0%
2			88.5%
3			72.3%
4			61.4%
5			77.5%
6			41.2%

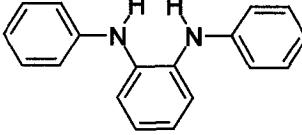
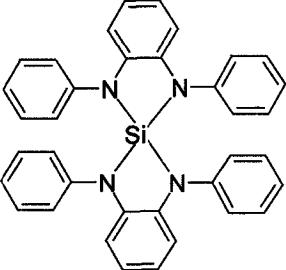
[0162]

7			76.9%
8			67.1%
9			53.3%

[0163] 实施例 10-18 :依照本发明的化合物的合成

[0164] 将 2.5M 在正己烷中的 240ml (600mmol) 的正丁基锂在室温并在搅拌下添加到依照实施例 1 至 9 的 300mmol 相应二胺的 2000ml 二乙基醚溶液中。当加完且该放热反应平息时,继续搅拌 1h, 然后逐滴加入 25.5g (150mmol) 四氯化硅和 100ml 二乙基醚的混合物。当加完且该放热反应平息时,继续搅拌 1h, 然后真空除去该二乙基醚, 将残余物溶解到约 300ml 甲苯中并在氧化铝、碱性、活性水平 1 上进行色谱分离。然后将这样得到的粗产物从甲苯 / 乙醇 (1 : 2, 约 6ml/g) 中重结晶四次, 然后在高真空中 ( $p = 10^{-5}$  毫巴) 升华两次。

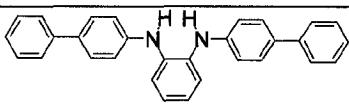
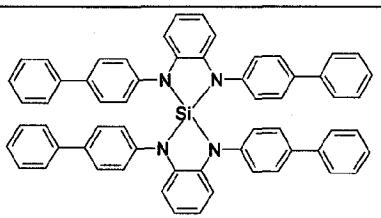
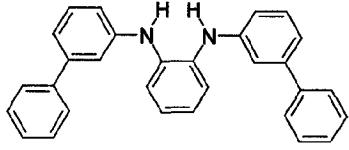
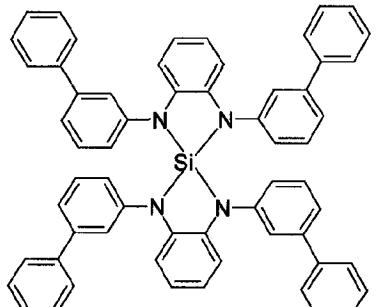
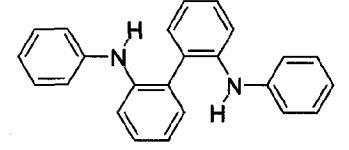
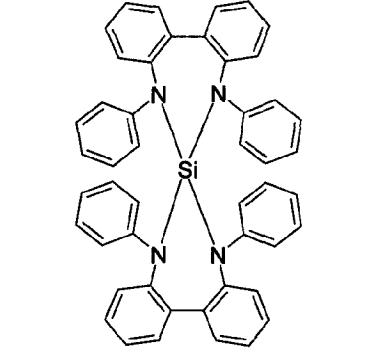
[0165]

实施例	二胺	本发明的化合物	产率
10			44.0%

[0166]

11			33.8%
12			27.1%
13			36.8%
14			53.3%
15			61.0%

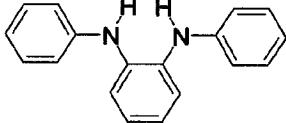
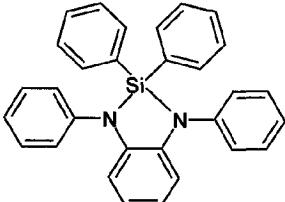
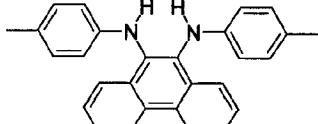
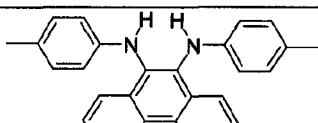
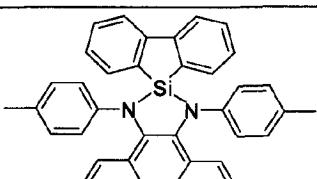
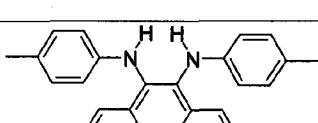
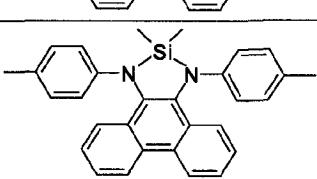
[0167]

16			55.4%
17			32.0%
18			17.9%

[0168] 实施例 19-22 :依照本发明的化合物的合成

[0169] 将 2.5M 在正己烷中的 240ml (600mmol) 的正丁基锂在室温并在搅拌下加入到依照实施例 1 或 5 的 300mmol 相应二胺的 2000ml 二乙基醚溶液中。当加完且该放热反应平息时,继续搅拌 1h,然后逐滴加入 150mmol 相应二氯二芳基硅烷或二氯二烷基硅烷和 100ml 二乙基醚的混合物。当加完且该放热反应平息时,继续搅拌 1h,然后真空除去该二乙基醚,将残余物溶解到约 300ml 甲苯中并在氧化铝、碱性、活性水平 1 上进行色谱分离。然后将这样得到的粗产物从甲苯 / 乙醇 (1 : 2, 约 6ml/g) 中重结晶四次,然后在高真空中 ( $p = 10^{-5}$  毫巴) 升华两次。

[0170]

实施例	二胺	依照本发明的化合物	产率
19			71.7%
20			58.5%
21			72.0%
22			66.1%

[0171] 制备 OLED

[0172] 依照本发明的 OLED 和依照现有技术的 OLED 是由依照 WO 04/058911 的通用工艺制备的, 其适用于此处所述的情况 (层厚度改变、所用的材料)。

[0173] 在下面的实施例 23 至 46 中呈现了各种 OLED 的结果 (参见表 1 和 2)。为了改进工艺, 用 20nm 的 PEDOT (聚 (3,4-亚乙二氧基-2,5-噻吩)) 涂覆涂覆有具有 150nm 厚度的结构化 ITO (氧化银锡) 的小玻璃板, 从水中旋涂, 购自 H. C. Starck, Goslar, Germany。这些涂覆的玻璃板形成向其上施加 OLED 的基材。在原理上, 该 OLED 具有以下层结构: 基材 / 空穴注入层 (HIL, 20nm 的 HIL1) / 空穴传输层 (HTL, 20nm 的 HTM1) / 电子阻挡层 (EBL, 20nm) / 发光层 (EML, 40nm) / 电子传输层 (ETL, 20nm 的 ETL1) / 电子注入层 (EIL, 1nm 的 LiF) 和最后的阴极。该阴极是由厚度为 100nm 的铝层形成的。该 OLED 的精确结构 (特别是该 EBL、EML 和 HBL 的结构) 对于绿色发光 OLED 给出在表 1 中, 对于蓝色发光 OLED 给出在表 2 中。表 3 中显示了用于制备 OLED 的材料。

[0174] 在真空中热气相沉积所有材料。此处的发光层总是由至少一种基质材料 (主体材料) 和发光掺杂剂 (发光体) 构成的, 将该掺杂剂与一种或多种基质材料或特定的体积比例的材料通过共蒸发混合。此处的基准 (例如 M1 : M2 : TEG1 (55% : 35% : 10%)) 表示材料 M1 在该层中以 55% 的体积百分比存在, M2 以 35% 的百分比存在, TEG1 以 10% 的比例存在。

[0175] 用标准方法表征该仍未优化的 OLED。为此目的, 确定了电致发光光谱、电流效率 (以 cd/A 测定)、功率效率 (以 lm/W 测定) 和由电流 - 电压 - 亮度特征线 (IUL 特征线)

计算的作为发光密度函数的外量子效率 (EQE, 以%测定) 以及寿命。该寿命定义为在发光密度从特定的最初发光密度  $I_0$  降低到特定百分比之后的时间。该术语 LD50 表示给出的寿命是该发光密度降低到  $0.5 \cdot I_0$  ( 到 50% ) ( 即例如从  $8000\text{cd}/\text{m}^2$  到  $4000\text{cd}/\text{m}^2$  ) 的时间。该表中给出的效率和电压都表示在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的操作亮度的相应值。

[0176] 如从上述实施例中显而易见的,依照本发明的材料特别适合用作电子阻挡材料或激子阻挡材料。在该功能中,其导致磷光 OLED 中效率的显著提高和在蓝色荧光发光体情况下操作电压的降低。

[0177] 表 1

[0178]

实施例	EBL	EML	效率 [cd/A]	电压 [V]	颜色 CIE x / y	LD50 [h]
23	- (对比)	M1:TEG1 (15%)	32.8	4.3	0.33/0.61	32 000
24	实施例 10	M1:TEG1 (15%)	53.2	4.6	0.33/0.61	26 000
25	实施例 11	M1:TEG1 (15%)	43.8	4.4	0.33/0.61	29 000
26	实施例 13	M1:TEG1 (15%)	49.0	4.5	0.33/0.61	27 000
27	-	M1:实施例 10 (10%): TEG1(10%)	38.6	4.7	0.32/0.62	28 000
28	实施例 10	M1: 实施例 10 (10%): EG1(10%)	54.6	5.9	0.32/0.62	15 000
29	实施例 10	M1: 实施例 10 (30%): TEG2(10%)	48.0	4.4	0.36/0.60	50 000
30	实施例 10	M1:TEG1 (3%): TEG3(10%)	60.5	5.6	0.34/0.62	12 000
31	实施例 10	M2:实施例 10 (10%): TEG1(5%)	59.8	6.8	0.28/0.63	10 000
32	实施例 11	M1: 实施例 11 (20%): TEG1(10%)	55.3	5.6	0.30/0.63	28 000
33	实施例 13	M1: 实施例 1 (20%): EG1(10%)				

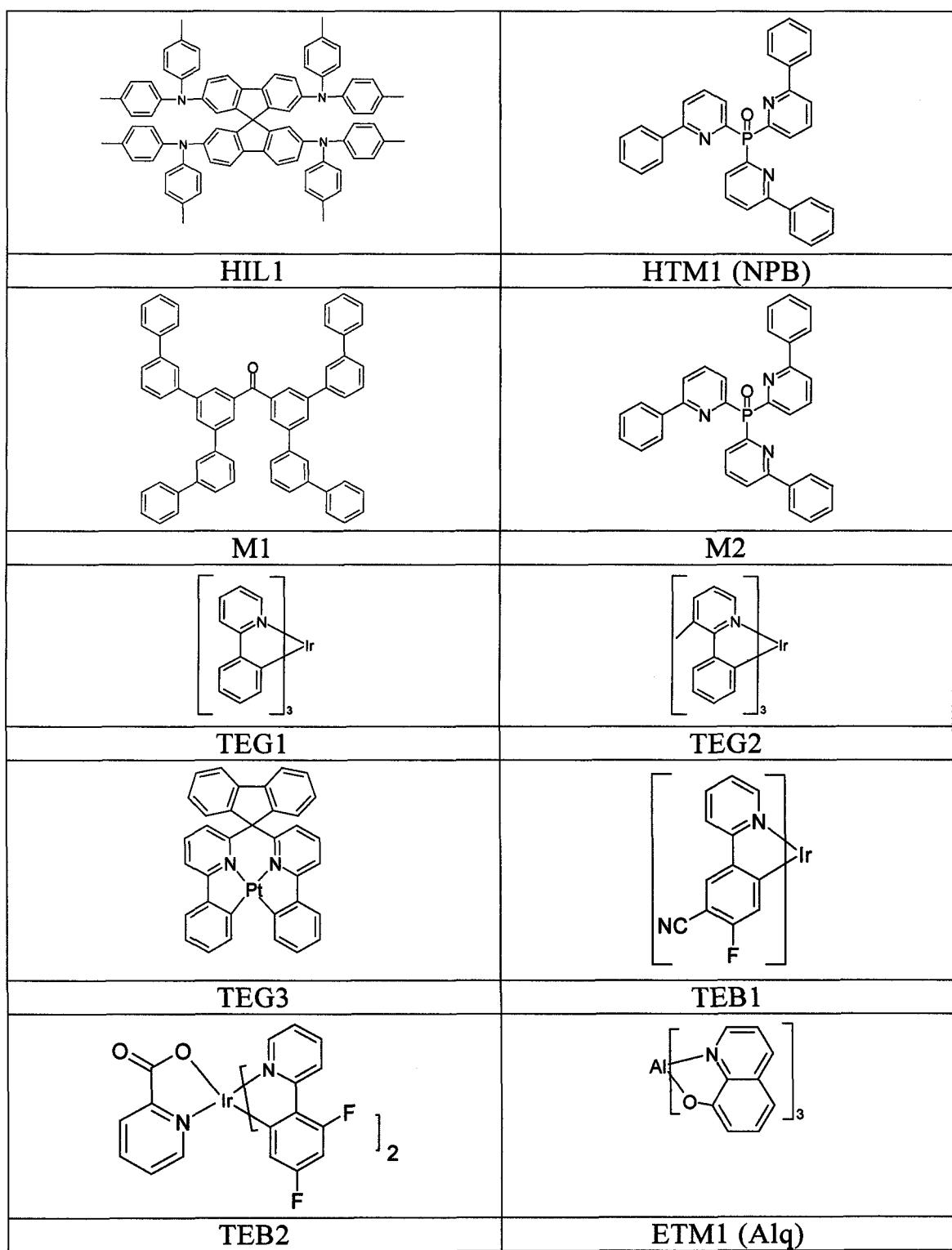
[0179] 表 2

[0180]

实施例	EBL	EML	效率 [cd/A]	电压 [V]	颜色 CIE x / y
34	- (对比)	M1:TEB1 (15%)	2.1	7.8	0.16/0.26
35	实施例 10	M1:TEB1 (10%)	16.5	8.2	0.16/0.27
36	实施例 11	M1:TEB1 (15%)	15.9	8.8	0.16/0.26
37	实施例 12	M1:TEB1 (15%)	16.9	6.8	0.16/0.27
38	实施例 13	M1:TEB1 (15%)	15.9	6.9	0.16/0.26
39	实施例 14	M1:TEB1 (15%)	16.3	7.0	0.16/0.26
40	实施例 10	M1: 实施例 10 (10%): TEB1 (5%)	21.6	8.0	0.16/0.28
41	实施例 10	M1: 实施例 10 (10%): TEB2 (5%)	31.5	5.3	0.15/0.34
42	实施例 10	M2: 实施例 10 (10%): TEB1 (5%)	32.1	8.0	0.14/0.26
43	实施例 10	M2: 实施例 10 (10%): TEB2 (5%)	39.3	6.0	0.14/0.32
44	实施例 11	M1: 实施例 11 (10%): TEB1 (10%)	17.6	8.5	0.15/0.29
45	实施例 11	M2: 实施例 11 (10%): TEB1 (10%)	29.9	9.2	0.15/0.26
46	实施例 13	M1: 实施例 13 (10%): TEB1:(10%)	6.2	8.4	0.15/0.25

[0181] 表 3 :所用材料的结构式

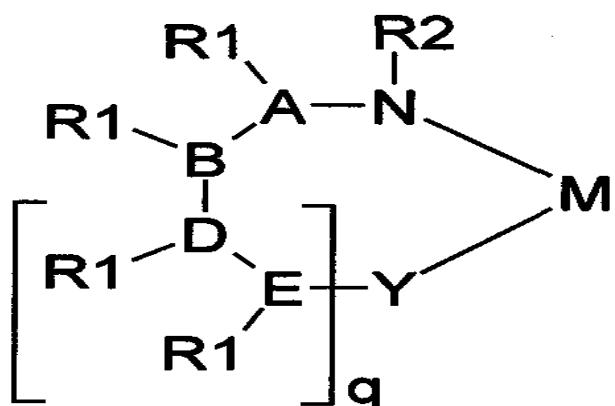
[0182]



专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN102076819A</a>	公开(公告)日	2011-05-25
申请号	CN200980125173.3	申请日	2009-10-14
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	菲利普施特塞尔 霍尔格海尔 多米尼克约斯滕 克里斯托夫普夫卢姆 安雅格哈德		
发明人	菲利普· 施特塞尔 霍尔格· 海尔 多米尼克· 约斯滕 克里斯托夫· 普夫卢姆 安雅· 格哈德		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09B57/007 C09K2211/1011 C09B57/008 H01L51/5048 H01L51/0077 C07F7/2284 H01L51/0094 C09B57/10 C07F7/12 C07F7/30 H01L51/5096 C09K2211/183 C07F7/003 C09B57/00 C09K2211/1007 C09K11/06 C07F7/10 C09K2211/188 C07F7/025 C09K2211/1014 C09K2211/1044 Y02E10/549 H01L51/5016		
代理人(译)	张珂珂 郭国清		
优先权	102008056688 2008-11-11 DE		
其他公开文献	CN102076819B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

## 摘要(译)

本发明涉及具有根据式(1)的部分结构的化合物及其用于有机电致发光器件中的用途和包括这种化合物的有机电致发光器件。



式 (1)