

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780011698.5

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
C07C 209/10 (2006.01)
C07C 211/55 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月22日

[11] 公开号 CN 101415795A

[22] 申请日 2007.3.3

[21] 申请号 200780011698.5

[30] 优先权

[32] 2006.4.1 [33] DE [31] 102006015183.6

[86] 国际申请 PCT/EP2007/001839 2007.3.3

[87] 国际公布 WO2007/115610 德 2007.10.18

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.28

[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·黑尔
阿尔内·比辛

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 6 页 说明书 28 页

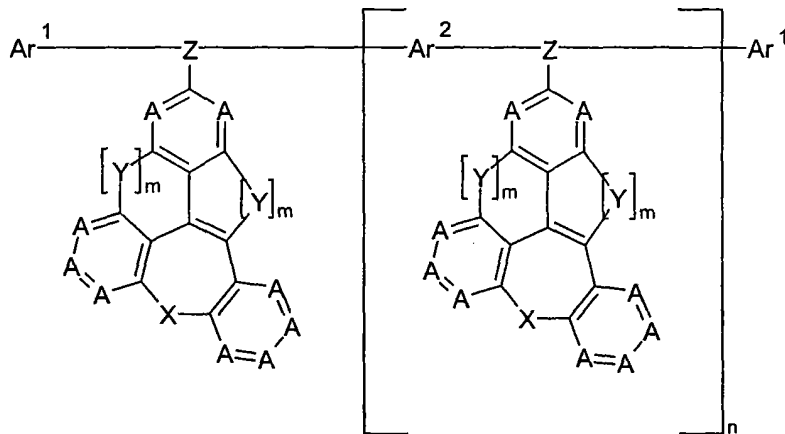
[54] 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

[57] 摘要

本发明涉及被限定的基团取代的三芳香基胺。
这些化合物能用于制造有机电致发光器件。

1. 通式(1)的化合物



通式 (1)

其中适用以下使用的符号和标记:

Z 每一次出现相同或者不同, 是 N、P、As 或 P=O;

X, Y 每一次出现相同或者不同, 是 CR₂、C=O、O、S、NR、SiR₂、PR、P(=O)R、S(=O)或 SO₂;

A 每一次出现相同或者不同, 是 CR 或 N;

Ar¹ 每一次出现相同或者不同, 是具有 5~40 个芳环原子的一价芳香或杂芳环系, 它们可被一个或多个基团 R 取代;

Ar² 每一次出现相同或者不同, 是具有 5~40 个芳环原子的二价芳香或杂芳环系, 它们可被一个或多个基团 R 取代;

R 每一次出现相同或者不同, 是 H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、Si(R¹)₃、N(R¹)₂、B(OR¹)₂, 具有 1~40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 或者具有 3~40 个碳原子的支链或者环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 它们每个可被一个或多个基团 R¹ 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可以被 -R¹C=CR¹-、-C≡C-、Si(R¹)₂、Ge(R¹)₂、Sn(R¹)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹、-O-、-S-、-N(R¹)-或 -CONR¹-替代, 并且其中一个或多个 H 原子可以被 F、Cl、Br、I、CN

或 NO₂ 取代，或者是可被一个或多个基团 R¹ 取代的具有 5~40 个芳环原子的芳香或者杂芳环系，或者是可被一个或多个基团 R¹ 取代的具有 5~24 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基，或者这些体系的两个、三个、四个或者五个的组合；此处的两个或多个取代基 R 也可以彼此形成单环或者多环的、脂肪或者芳香环系；

R¹ 每一次出现相同或者不同，是 H 或具有 1~20 个碳原子的烷基，它们可以是脂肪族或芳香族或脂肪族和芳香族的组合；此处一个或多个 H 原子也可以被 F 取代；此处两个或多个基团 R¹ 也可以彼此形成单环或多环的脂肪或芳香环系；

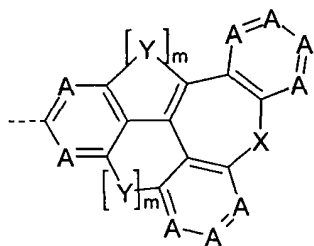
n 是 0、1、2 或 3；

m 每一次出现相同或者不同，是 0 或 1，其中 m=0 意思是不存在基团 Y，而是基团 R 结合在这些位置。

2. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于符号 Z，每一次出现相同或者不同，代表 N 或 P=O。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的化合物，其特征在于在每一个芳环中最多一个符号 A 代表 N，在该芳环中其他的符号 A 代表 CR。

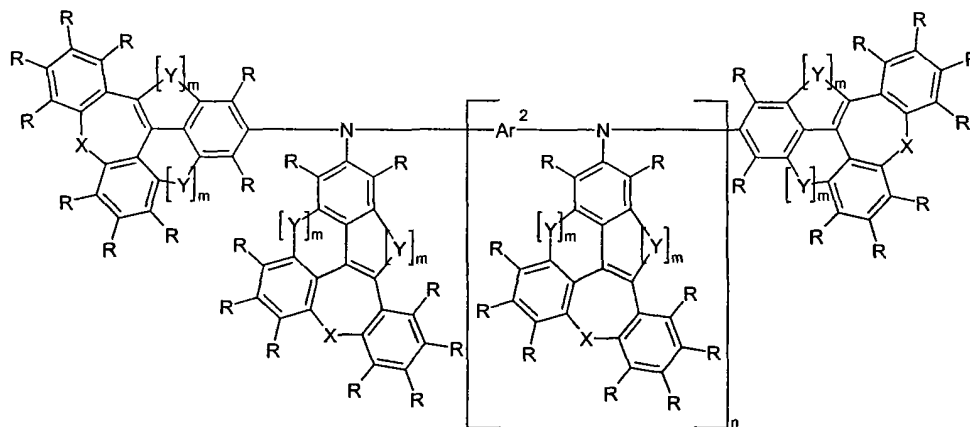
4. 如权利要求 1~3 一项或多项所述的化合物，其特征在于至少一个基团 Ar¹ 代表通式(2)的基团



通式 (2)

其中符号和标记具有如权利要求 1 所述相同的含义，虚线键表示与基团 Z 的连接。

5. 如权利要求 1~4 一项或多项所述的化合物, 其特征在于通式(1)的化合物代表通式(1c)的化合物



通式 (1a)

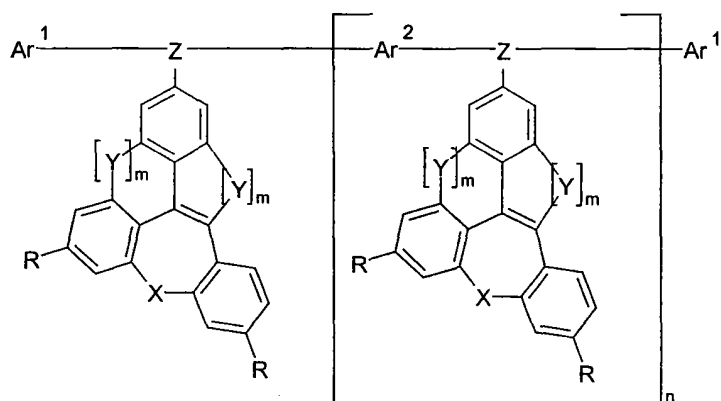
其中符号和标记具有如权利要求 1 所述相同的含义。

6. 如权利要求 1~5 一项或多项所述的化合物, 其特征在于符号 X, 每一次出现相同或者不同, 代表 CR₂、O、NR 或 SiR₂。

7. 如权利要求 1~6 一项或多项所述的化合物, 其特征在于如果符号 X 代表通式 CR₂ 的基团, 则在该基团 X 中的 R, 每一次出现相同或者不同, 优选代表具有 1~4 个碳原子的直链烷基, 或具有 3 或 4 个碳原子的支链烷基, 其中在每一情况下一个或多个 H 原子可被 F 取代, 或代表具有 5~10 个芳环原子的芳香或杂芳基, 或这些体系两个或三个的组合; 此处基团 CR₂ 中的两个基团 R 也可以彼此形成单环或多环的脂肪的或芳香环系, 因此能构造螺环系。

8. 如权利要求 1~7 一项或多项所述的化合物, 其特征在于符号 Y, 每一次出现相同或者不同, 代表 CR₂、O、NR 或 SiR₂。

9. 如权利要求 1~8 一项或多项所述的通式(1b)的化合物



通式 (1b)

其中符号和标记具有如权利要求 1 所述相同的含义。

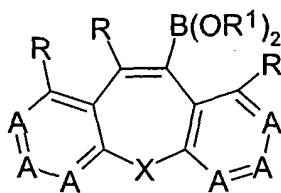
10. 如权利要求 1~9 一项或多项所述的化合物，其特征在于符号 n 代表 0、1 或 2，优选代表 0 或 1。

11. 如权利要求 1~10 一项或多项所述的化合物，其特征在于符号 m 等于 0。

12. 如权利要求 1~11 一项或多项所述的化合物，其特征在于它们具有三重对称轴。

13. 包括权利要求 1~12 一项或多项所述的一种或多种化合物的聚合物、低聚物或树枝状聚合物，其中一个或多个基团 R 代表从化合物到聚合物、低聚物或树枝状聚合物的结合。

14. 一种制备权利要求 1~12 一项或多项所述的化合物的方法，其特征在于通式(4)的硼酸衍生物在 Suzuki 偶联中与通式(1)化合物的中心单元反应：



通式 (4)

其中符号具有权利要求 1 给出的含义，所述的通式(1)化合物中心单元包含作为活性基团的氯、溴、碘、三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯或 OSO_2R^1 ，其中 R^1 具有如权利要求 1 所述的相同含义。

15. 如权利要求 1~13 一项或多项所述的化合物在有机电子器件中的用途。

16. 一种包括至少一个有机层的有机电子器件，其特征在于该有机层包括至少一种权利要求 1~13 一项或多项所述的化合物。

17. 如权利要求 16 所述的有机电子器件，选自有机电致发光器件(OLEDs、PLEDs)、有机场效应晶体管(O-FETs)、有机薄膜晶体管(O-TFTs)、有机发光晶体管(O-LETs)、有机集成电路(O-ICs)、有机太阳能电池(O-SCs)、有机场猝熄器件(O-FQDs)、有机光感受器、发光电化学电池(LECs)和有机激光器二极管(O-lasers)。

18. 如权利要求 17 所述的有机电致发光器件，包括阳极、阴极和至少一个发光层，以及任选的另外的层，所述另外的层选自空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和/或电荷产生层。

19. 如权利要求 17 或 18 所述的有机电致发光器件，特征在于权利要求 1~13 一项或多项所述的化合物在发光层中用作发光化合物，优选与基质材料结合，和/或作为空穴传输或空穴注入材料，优选在空穴传输或空穴注入层中，和/或作为荧光或磷光 OLEDs 的电子传输材料和

/或空穴阻挡材料，和/或作为磷光 OLEDs 的三重态基体材料。

20. 如权利要求 1~13 一项或多项所述的至少一种化合物和至少一种基质材料的混合物。

用于有机电致发光器件的材料

本发明涉及芳香胺，涉及其用于制造有机电致发光器件的用途，以及涉及包括这些化合物的有机电致发光器件。

能够在可见光谱区发光并包含半导体有机化合物的有机电致发光器件的一般结构描述在例如 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中。然而，对于在高品质显示器中使用，这些器件仍存在相当大的需要迫切改进的问题。使用寿命仍不够，特别在发蓝色光的情况下，意味着它至今仅可以实现简单的工业应用。另外，通常使用的蓝色发光体不具有足够的热稳定性。

JP 04-184892 描述了二苈胺、三苈胺和其他苈衍生物作为 OLEDs 的发光化合物。包括所建议化合物的器件没有令人满意的寿命。另外，这些化合物在通过真空升华制造器件期间的热稳定性不够。分解产物导致沾污电致发光器件，因此导致差的电子特性。另外，其他的如现有技术使用的苈胺（例如根据 JP 08-239655 或 EP 1167488），仅具有不充分的热稳定性。

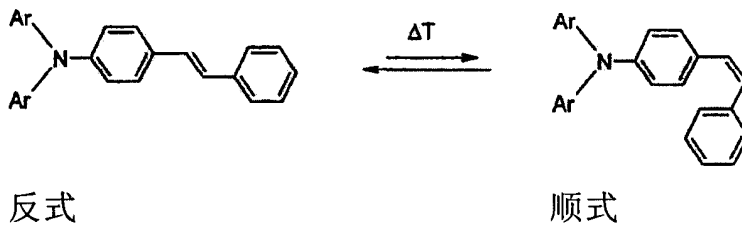
WO 06/000388 描述了芳基取代的三苈胺作为 OLEDs 的发光化合物。包括所建议化合物的器件表现出淡蓝色而不是深蓝色的发光。

通常，在苈胺情况下，注意到如在纯化材料的升华作用期间和在器件制造期间（示意图 1），在高温下它们表现出不希望的副反应。因此，这些化合物表现出热引发的顺/反异构化。顺式的苈胺能够在分子内的闭环反应中进一步反应得到相应的二氢菲，而且在氧化剂例如残余的氧气存在情况下，得到相应的菲。这导致在 OLED 中不均匀的材料混合物，使得器件的再生变得更困难。而且，通常观察到热引发的

烯烃复分解反应。在一方面，这导致低分子量化合物，导致沾污 OLED，另一方面，由于在分子中有多个苊基团的情况下复分解反应引起材料的交联，导致高分子量的树脂化残余物。在许多材料的情况下，该树脂化残余物导致材料相当大的损失。另外，由烯烃复分解形成的相对高分子量的气相沉积的材料导致更长波的发光，因为这些化合物具有更广延伸的 π 电子体系。

示意图 1:

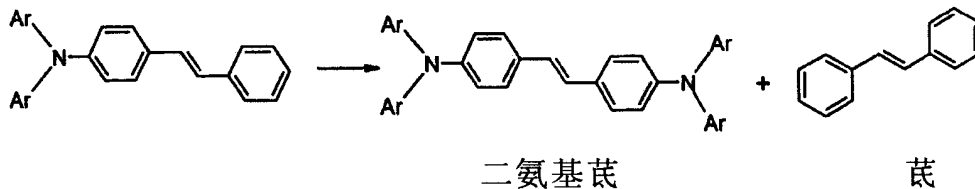
1) 热诱导的顺/反异构



2) 二氢菲和菲的形成



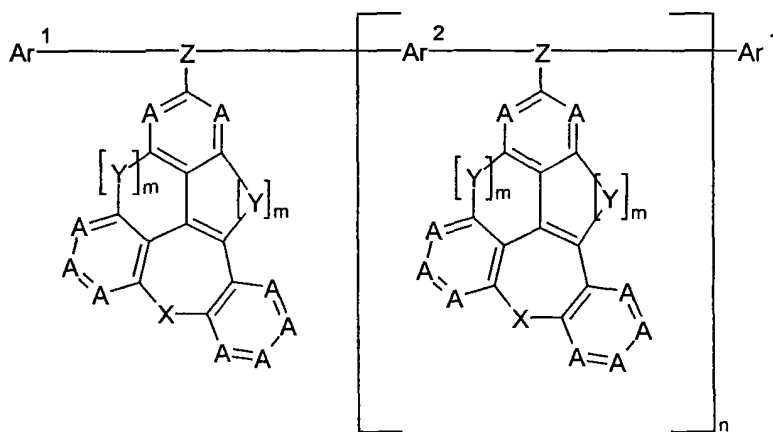
3) 烯烃的复分解反应



因此，本发明的目标是提供为了该目的的改进，特别是提供具有改进的寿命，同时具有改进的深蓝色色坐标以及高的热稳定性的化合物。

令人惊讶的是已经发现与现有技术相比较，在发光层中包含三芳香基胺衍生物的那些有机电致发光器件表现出明显的改进，所述三芳香基胺衍生物被二苯并环庚烯、二苯并氧杂环庚三烯、二苯并氮杂环庚三烯或这些化合物的衍生物取代。使用这些材料，得到改进的寿命，同时得到深蓝色的发光颜色和良好的效率。此外，与根据现有技术用作蓝色发光化合物的芪胺相比较，这些具有更高的热稳定性。因此，本发明涉及这些化合物和涉及其特别是在 OLEDs 发光层中的用途。

本发明涉及通式(1)的化合物：



通式 (1)

其中适用以下使用的符号和标记：

Z 每一次出现相同或者不同，是 N、P、As 或 P=O；

X, Y 每一次出现相同或者不同，是 CR²、C=O、O、S、NR、SiR₂、PR、P(=O)R、S(=O)或 SO₂；

A 每一次出现相同或者不同，是 CR 或 N；

AR¹ 每一次出现相同或者不同，是具有 5~40 个芳环原子的一价芳族或杂芳族环系，它们可被一个或多个基团 R 取代；

Ar² 每一次出现相同或者不同，是具有 5~40 个芳环原子的二价芳族或杂芳族环系，它们可被一个或多个基团 R 取代；

R 每一次出现相同或者不同，是 H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、Si(R¹)₃、N(R¹)₂、B(OR¹)₂，具有 1~40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或

硫代烷氧基，或者具有 3~40 个碳原子的支链或者环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基，它们每个可被一个或多个基团 R^1 取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $-R^1C=CR^1-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^1)-$ 或 $-CONR^1-$ 替代，并且其中一个或多个 H 原子可以被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 取代，或者是具有 5~40 个芳环原子的芳香或者杂芳环系，它们可被一个或多个基团 R^1 取代，或者是具有 5~24 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基，它们可被一个或多个基团 R^1 取代，或者这些体系的两个、三个、四个或者五个的组合；此处的两个或多个取代基 R 彼此也可以形成单环或者多环的、脂肪或者芳香环系；

R^1 每一次出现相同或者不同，是 H 或具有 1~20 个碳原子的烃基，其可以是脂肪族或芳香族或脂肪族和芳香族的组合；此处一个或多个 H 原子也可以被 F 取代；此处两个或多个基团 R^1 也可以彼此形成单环或多环的脂肪或芳香环系；

n 是 0、1、2 或 3；

m 每一次出现相同或者不同，是 0 或 1，其中 $m=0$ 意思是不存在基团 Y，而是基团 R 结合在这些位置。

为了本发明的目的，芳基或者杂芳基认为是指具有共同的芳香 π 电子体系的芳香基团或者杂芳基团。为了本发明的目的，这可以是简单的碳环或者杂环，例如苯、吡啶、噻吩等，或者它可以是稠合的芳香环系，其中至少两个芳香或者杂芳族环，例如苯环，是彼此“合并”的，即通过环把一个稠合在另一个上，即具有至少一个共同的边缘，因此同样是共同的芳香 π 电子体系。这些芳基或者杂芳基可被取代或者不被取代；同样，任何存在的取代基可以形成另外的环系。因此，为了本发明的目的，例如体系比如萘、蒽、菲、芘等被认为是芳基基团，喹啉、吡啶、苯并噻吩、咔唑等被认为是杂芳基基团，而例如，联苯、茚、螺二茚等不代表芳基基团，因为它们包括分离的芳香 π 电子体系。

为了本发明的目的，芳香环系在环系中包含 6~30 个碳原子。为了

本发明的目的，杂芳环系在环系中包含 2~30 个碳原子和至少一个杂原子，条件是碳原子和杂原子的总数至少为 5。杂原子优选选自 N、O 和 /或 S。为了本发明的目的，芳香或杂芳环系认为是指不必仅包括芳香基或杂芳基的体系，但相反其中多个芳基或杂芳基也可以被短的非芳香族单元间断（优选小于 10%的非 H 原子），比如 sp^3 -杂化的 C、N 或 O 原子，或其中一个或多个芳香基或杂芳基稠合在非芳香环基团上。因此，例如，多个相互连接的芳烃，例如联苯，或还有这样的体系，例如 9,9'-螺二茛、9,9-二芳基茛、三芳胺、二芳醚等，为了本发明目的同样认为是芳香环系。同样，为了本发明的目的，如下的体系，例如二苯并环庚烯、二苯并氧杂环庚三烯、二苯并氮杂环庚三烯等也是指芳香环系。

为了本发明的目的，环烷基意味着不仅是单环的而且是双环和多环的烷基。

为了本发明的目的，其中另外单个 H 原子或 CH_2 基团也可以被上述基团取代的 $C_1\sim C_{40}$ 烷基特别优选如下的基团：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、金刚烷基、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、己炔基或者辛炔基。 $C_1\sim C_{40}$ 烷氧基特别优选指甲氧基、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。具有 5~40 个芳环原子，它们在每一情况下也可以被上述基团 R 或 R^1 取代以及可以通过任何希望的位置与芳香或杂芳化合物连接的芳烃或杂芳族环系特别是指来源于如下的基团：苯、萘、蒽、菲、芘、屈、花、荧蒽、丁省、戊省、苯并芘、联苯、联苯烯、三联苯、三联苯烯、茛、螺二茛、三聚茛、异三聚茛、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式的茛并茛、呋喃、苯并呋喃、异苯

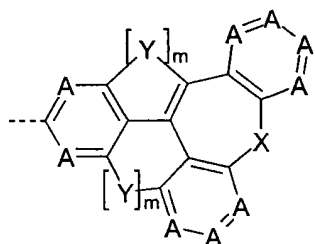
并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吲哚、异吲哚、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、噁唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯并噁唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡嗪、吩嗪、萘啶、氮咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-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、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、中氮茛、苯并噻二唑、三苯胺、二苯基萘胺、二萘基苯胺、二苯醚、二苯并环庚烯、二苯并氧杂环庚三烯、二苯并氮杂环庚三烯和这些体系组合。

通式(1)化合物优选实施方案描述如下。

在本发明优选的实施方案中，符号 Z，每一次出现相同或者不同，代表 N 或 P=O。在本发明特别优选的实施方式中，符号 Z 代表 N。

在本发明优选的实施方案中，在每一芳环中最多一个符号 A 代表 N，在该芳环中其他的符号 A 代表 CR。在本发明特别优选的实施方式中，符号 A 代表 CR。

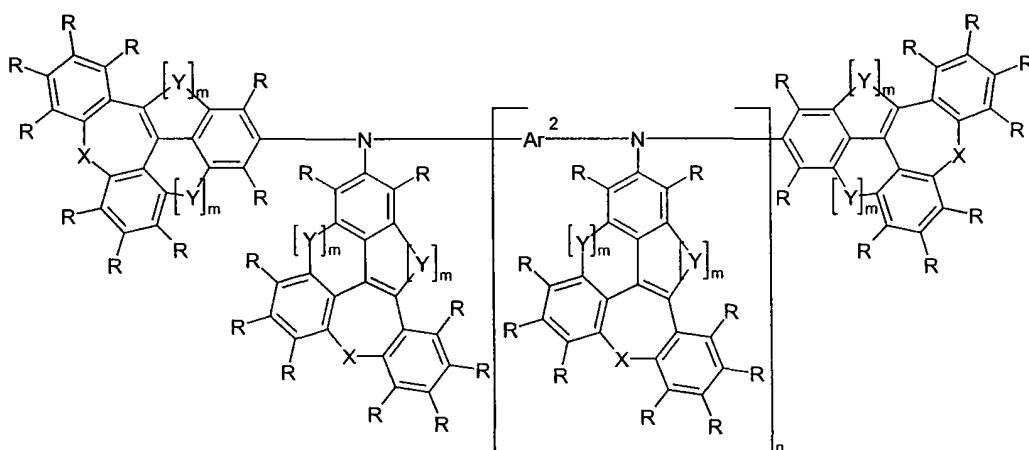
在本发明优选的实施方案中，至少一个基团 Ar^1 代表通式(2)的基团：



通式 (2)

其中符号和标记具有如上所述相同的含义，虚线键表示与基团 Z 的连接。此处优选在每一芳环中最多一个符号 A 代表 N，在该芳环中其他的符号 A 代表 CR；符号 A 特别优选代表 CR。

特别优选通式(1a)的化合物：



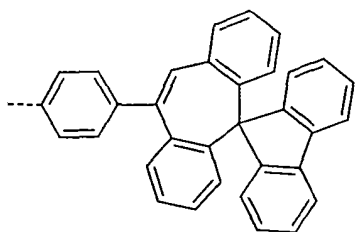
通式 (1a)

其中符号和标记具有如上所述的相同的含义。

此外优选这样的通式(1)和(1a)的化合物，其中符号 X，每一次出现相同或者不同，代表 CR_2 、O、NR 或 SiR_2 。特别优选这样的通式(1)或(1a)的化合物，其中符号 X，每一次出现相同或者不同，代表 CR_2 或 O。

如果符号 X 代表通式 CR_2 的基团，则在单元 CR_2 中的 R，每一次出现相同或者不同，优选代表具有 1~4 个碳原子的直链烷基，或具有 3

或 4 个碳原子的支链烷基，其中在每一情况下一个或多个 H 原子可被 F 取代，或代表具有 5~10 个芳环原子的芳香或杂芳基，或这些体系两个或三个的组合；此处基团 CR_2 中的两个基团 R 也可以彼此形成单环或多环的脂肪或芳香环系，因此能构造螺环系。特别优选的基团 R 是甲基、叔丁基、苯基、邻甲苯基、对甲苯基、或对叔丁基苯基。此处两个苯基在各自情况下还能彼此形成环系，因此构造螺环系，如通式(3)所示的二苯并环庚烯的骨架：



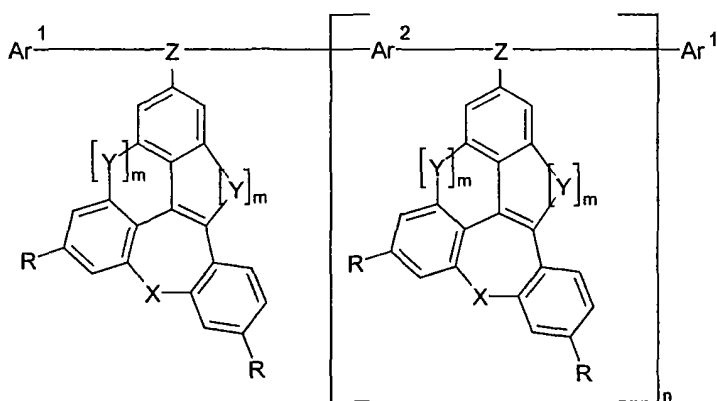
通式 (3)

此外优选这样的通式(1)和(1a)的化合物，其中符号 Y，每一次出现相同或者不同，代表 CR_2 、O、NR 或 SiR_2 。特别优选这样的通式(1)或(1a)的化合物，其中符号 Y，每一次出现相同或者不同，代表 CR_2 或 O。

此外优选这样的通式(1)和(1a)的化合物，其中符号 R 不与基团 X 结合，每一次出现相同或者不同，代表 H、F、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、具有 1~6 个碳原子的直链烷基或者烷氧基、具有 3~10 个碳原子的支链、环状烷基或者烷氧基，其中在每一情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^1C=CR^1-$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R^2)-$ 替代，并且其中一个或多个 H 原子可以被 F 取代，或者代表具有 5~14 个芳环原子的芳香或者杂芳基，或者这些体系的两个或三个的组合；在这里两个或多个相邻的基团 R 彼此也可以形成单环或多环的、脂肪或者芳香环系。特别优选的基团 R 选自 H、F、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、具有 1~4 个碳原子的直链烷基、具有 3~5 个碳原子的支链烷基或具有 5~10 个碳原子的环烷基，其中在每一情况下一个或多个 H 原子可以被 F 取代，或为具有 6~10 个

芳环原子的一价芳香或杂芳基，或这些体系两个的组合。

此外优选如下的通式(1b)的化合物：



通式 (1b)

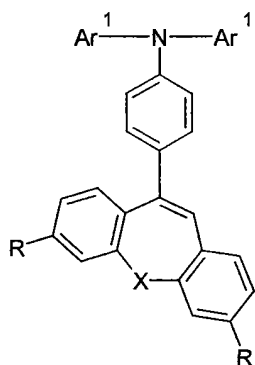
其中符号和标记具有如上所述的相同的含义。

此外优选如下的通式(1)和(1a)和(1b)的化合物，其中符号 Ar²，每一次出现相同或者不同，代表具有 6~24 个芳环原子的芳香或杂芳环系。符号 Ar²，每一次出现相同或者不同，特别优选代表具有 6~16 个芳环原子的芳基、杂芳基或二芳基，或代表 R 取代的或未取代的苄、螺二苄或茚并苄。

此外优选如下通式(1)和(1a)和(1b)的化合物，其中符号 n 代表 0、1 或 2，特别优选 0 或 1，非常特别优选 0。

此外，优选如下通式(1)和(1a)和(1b)的化合物，其中在通式(2)的每个单元上最多一个符号 m 等于 1。特别优选如下通式(1)和(1a)的化合物，其中所有的标记 m 等于 0。

因此特别优选通式(1c)的化合物：

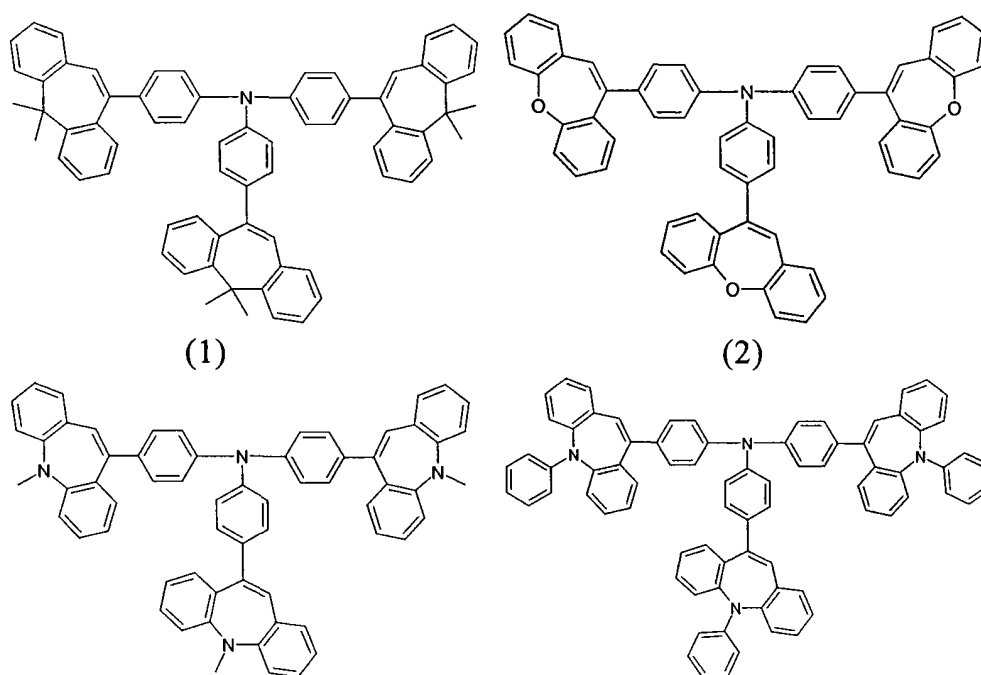


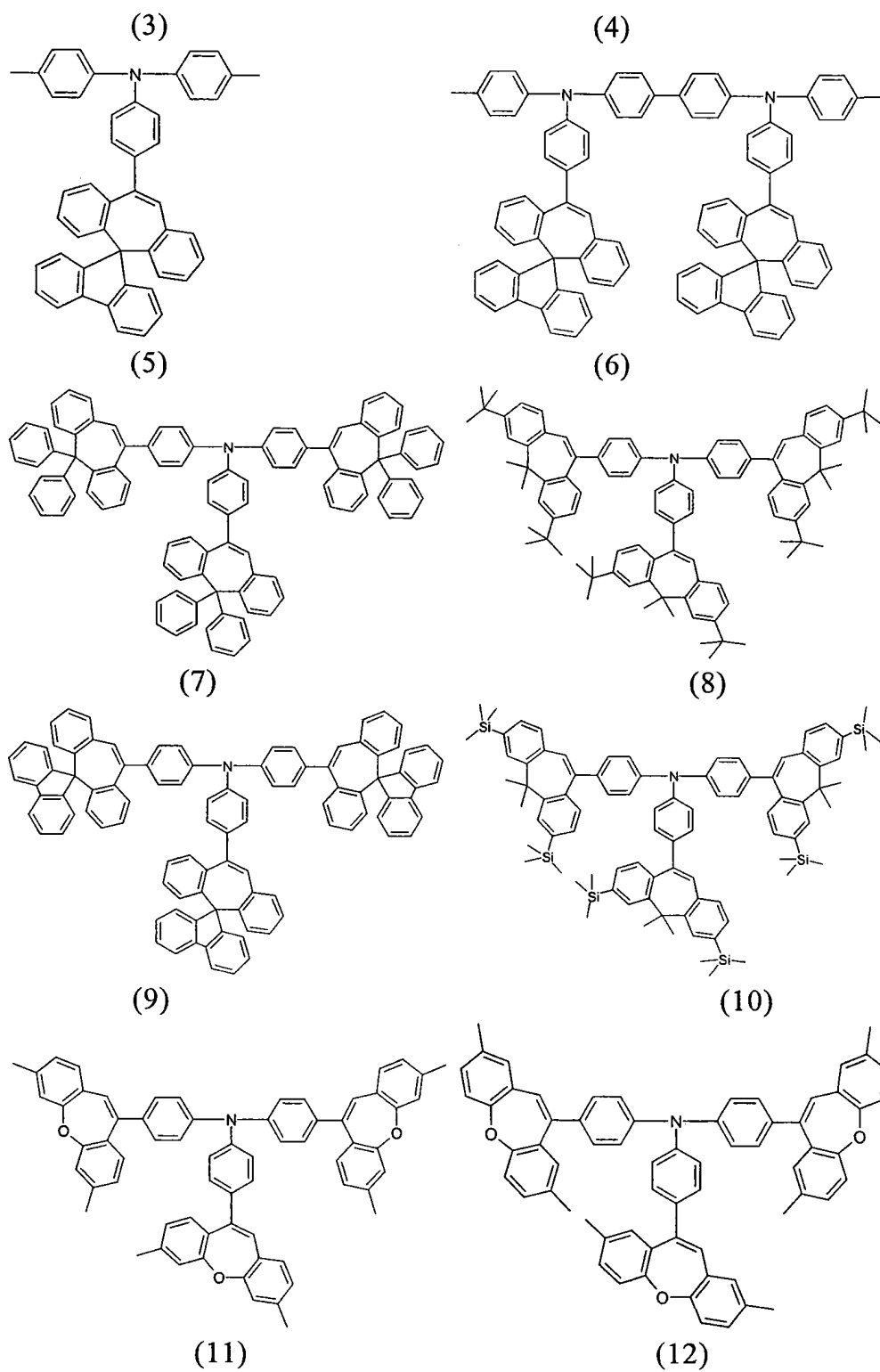
通式 (1c)

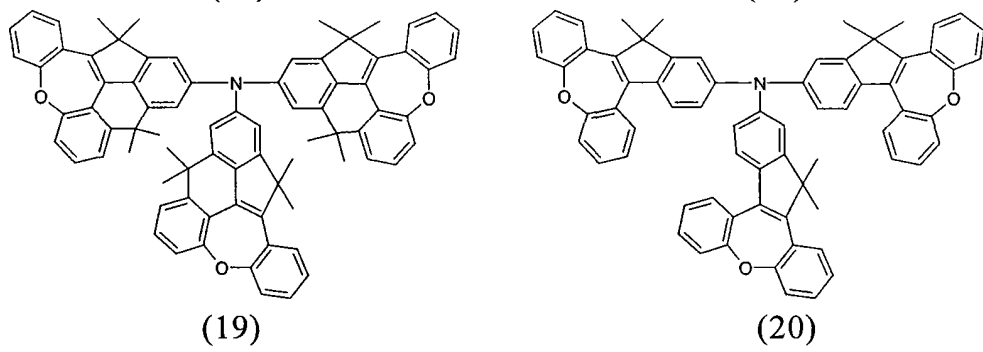
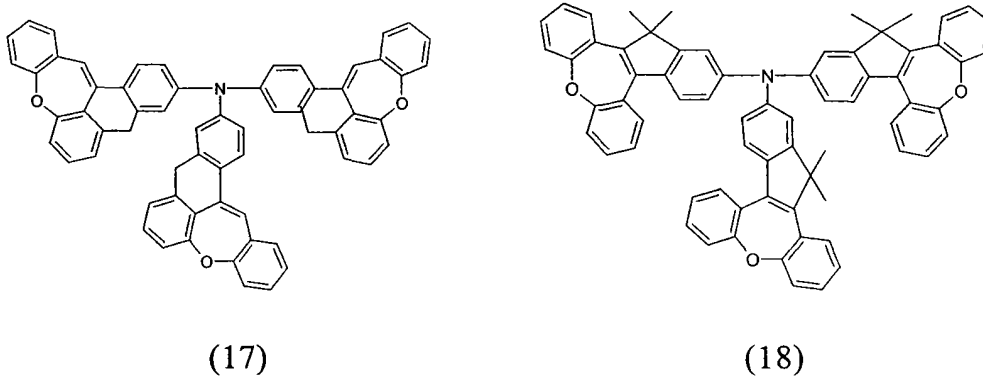
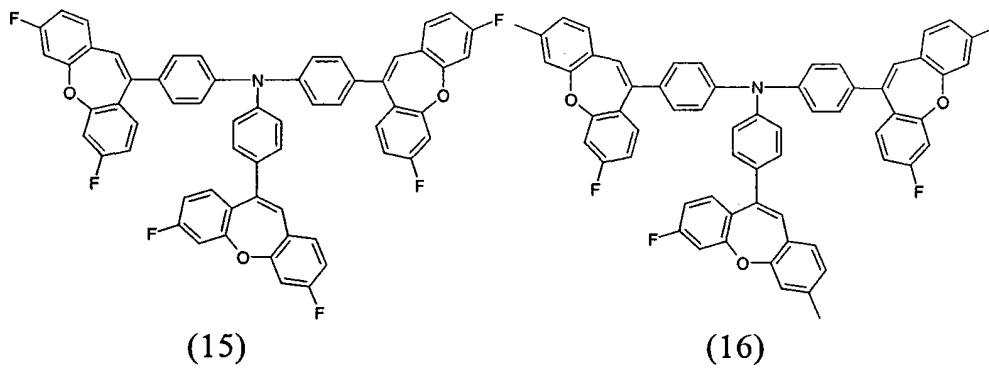
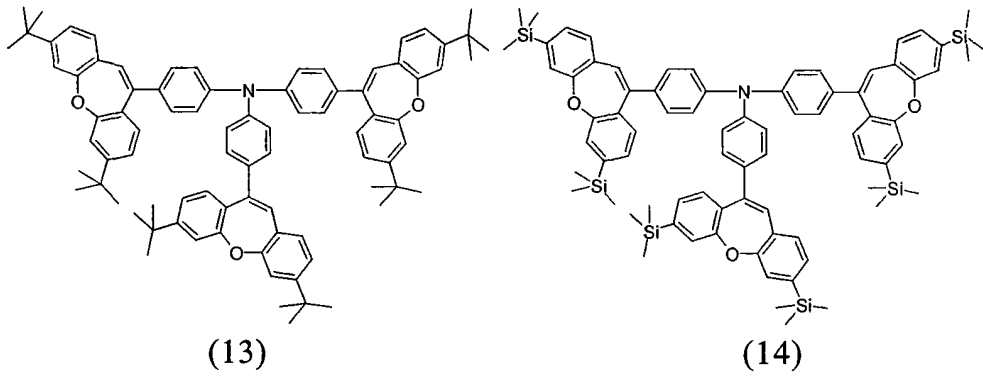
其中符号具有如上所述的相同的含义，其中符号 Ar^1 优选代表如上通式(2)描述的基团。

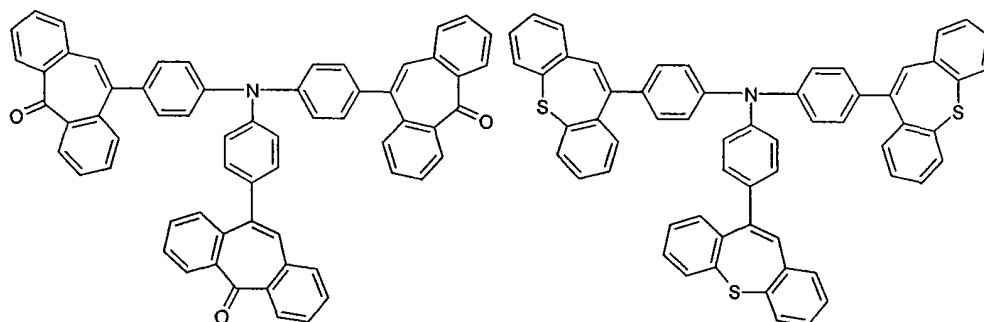
此外优选如下通式(1)和(1a)~(1c)的化合物，其中选择所有的基团 X 相同，以及所有的基团 Y，如果存在，也相同，其中在每一情况下所述基团还能被相同地取代，即对称化合物。特别优选 $n=0$ ，具有三重对称轴的化合物。

通式(1)和(1a)~(1c)优选的化合物的实例是如下描述的化合物(1)~(33)。



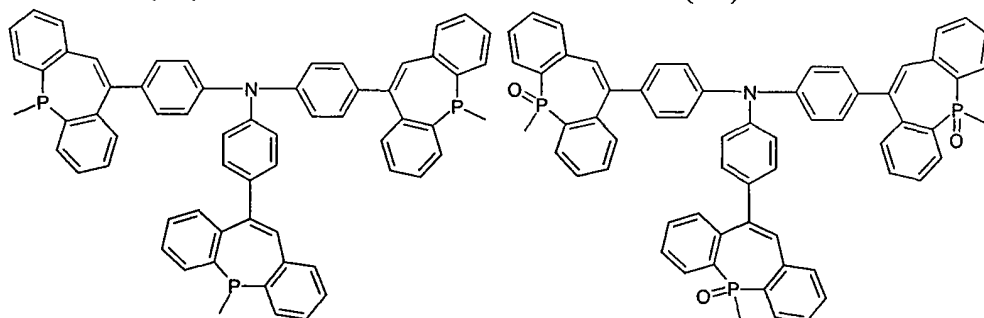






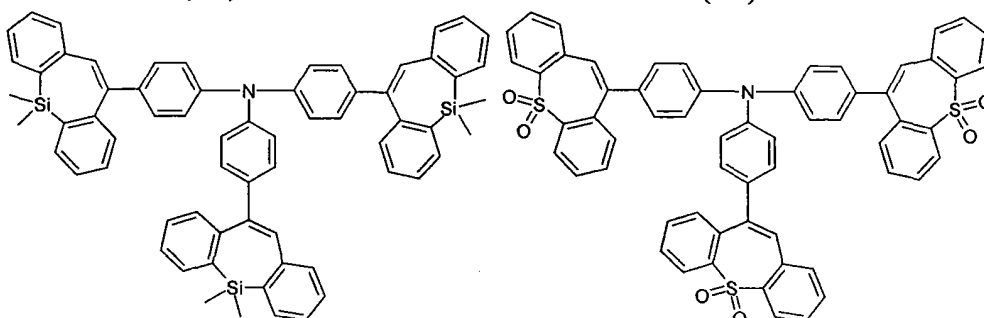
(21)

(22)



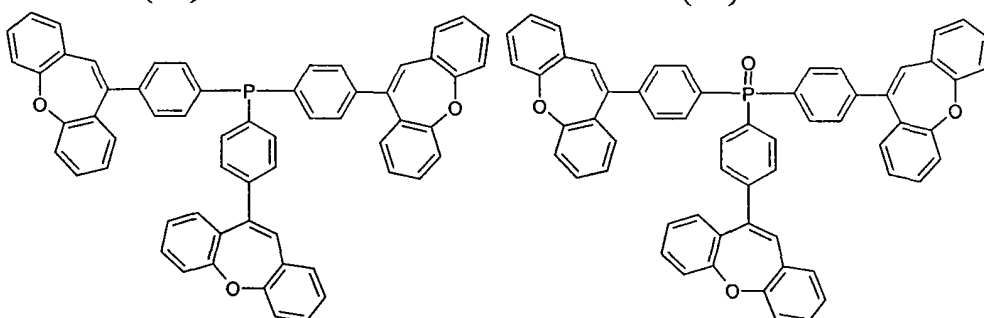
(23)

(24)



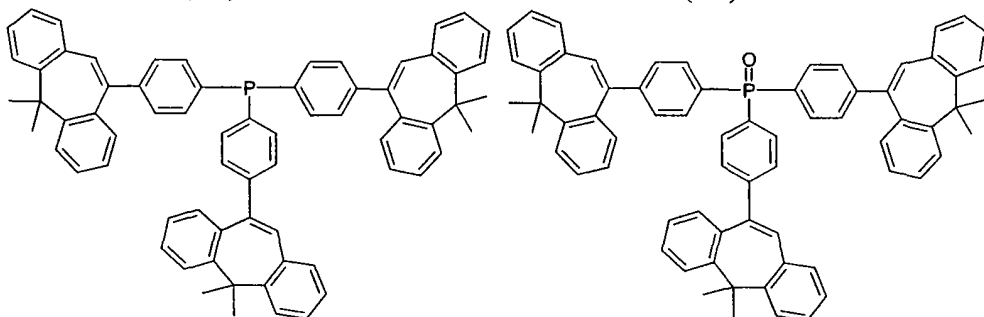
(25)

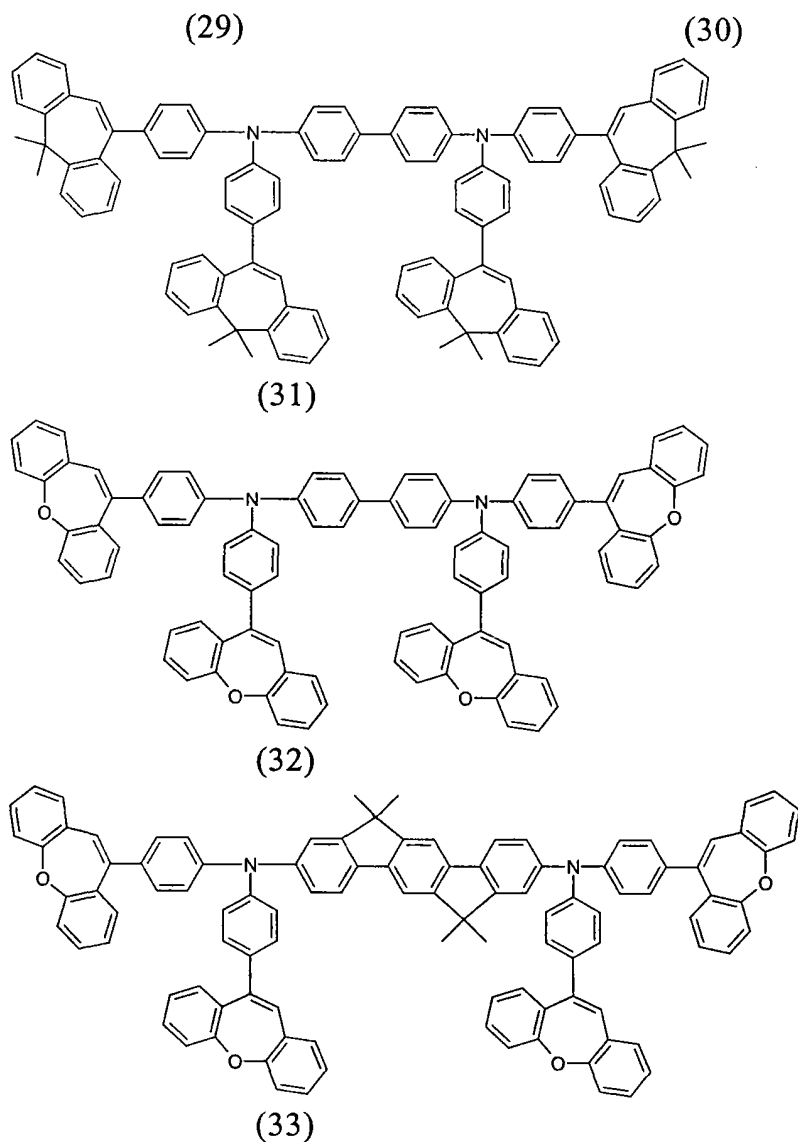
(26)



(27)

(28)





上面描述的本发明的化合物，例如也可以用作共聚单体，用于制备相应的共轭、部分共轭或非共轭低聚物、聚合物或者作为树枝状聚合物的核。卤代化合物特别适合本目的，在这样情况下优选经由卤素官能团进行聚合。

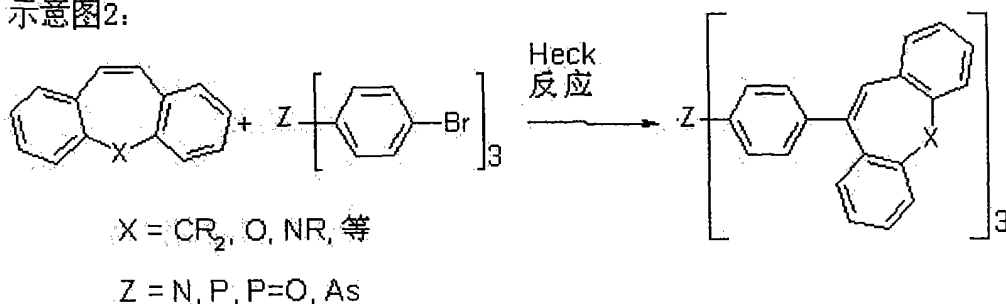
因此，本发明还涉及包括一种或多种通式(1)化合物的共轭、部分共轭和非共轭聚合物、低聚物或树枝状聚合物，其中一个或多个基团 R 代表通式(1)化合物与该聚合物或树枝状聚合物的结合。

这些聚合物可以包括另外的重复单元。这些另外的重复单元选自

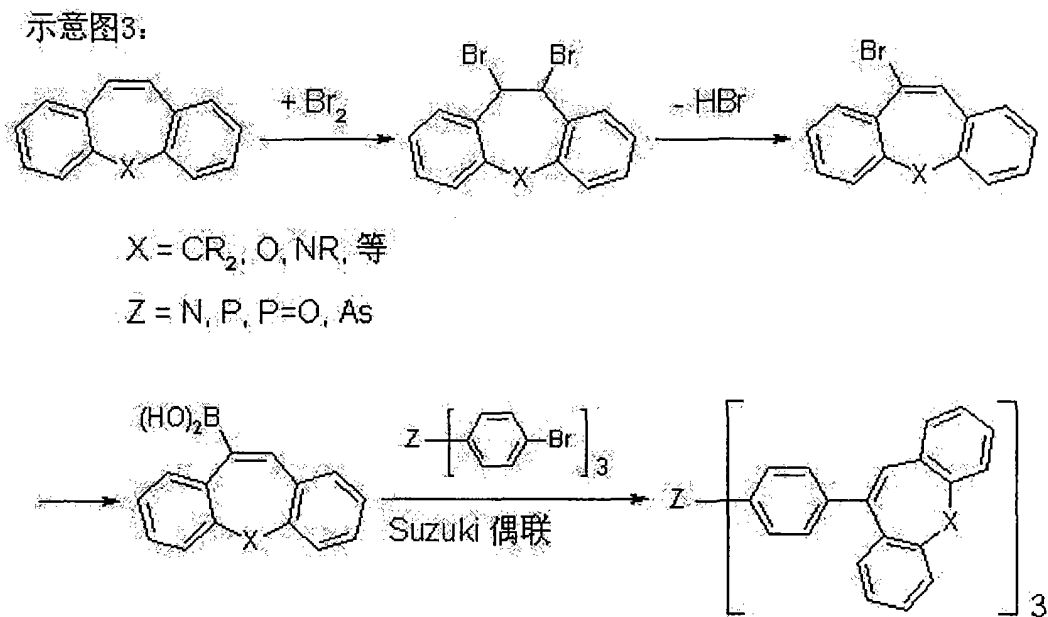
芴（例如根据 EP 842208 或 WO 00/22026）、螺二芴（例如根据 EP 707020、EP 894107 或 WO 06/061181）、三芳香基胺、对亚苯基（例如根据 WO 92/18552）、咪唑（例如根据 WO 04/070772 和 WO 04/113468）、噻吩（例如根据 EP 1028136）、二氢菲（例如根据 WO 05/014689）、茚并芴（例如根据 WO 04/041901 和 WO 04/113412）、芳香酮（例如根据 WO 05/040302）、菲（例如根据 WO 05/104264）和/或金属络合物，特别是邻金属化的铼络合物。此处应该特别指出聚合物也可以具有选自上述的一种或多种、多个不同的重复单元。

该化合物通过本领域普通技术人员所熟知的有机化学方法合成。因此，能通过文献方法合成例如二苯并环庚烯（Schmuck et al., *Synthesis* 2002, 5, 655）、5,5'-二甲基二苯并环庚烯（Vinatoru et al., *Org. Prep. Proced. Int.* 1975, 7(2), 98）、二苯并氧杂环庚三烯（Hess et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89(11), 2746）和 N-甲基二苯并氮杂环庚三烯（Ohta et al., *Chem. Pharm Bull.* 1981, 29(5), 1221）和相应取代的衍生物。在文献中已经描述了上述母体结构不计其数的其他衍生物，特别是作为药用中间体起作用。这些化合物然后例如在 Heck 偶联中与三芳香基胺反应，所述的三芳香基胺在至少一个芳基上被氯、溴、碘或别的离去基团例如磺酸酯取代，例如三(对溴苯基)胺（示意图 2）。

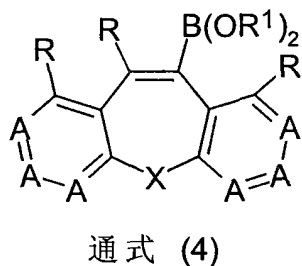
示意图 2:



或者，将溴加成到双键上，随后消除 HBr，随后使乙烯基溴转化为相应的硼酸，最后进行 Suzuki 偶联，这是可能的（示意图 3）。优选不分离此处的硼酸，而是相反原位制备并直接用于 Suzuki 偶联。用于此处 Suzuki 偶联中钯的适当的配体特别是三(1-呋喃基)膦。



因此，本发明还涉及制备通式(1)化合物的方法，特征在于通式(4)的硼酸衍生物在 Suzuki 偶联中与通式(1)化合物的中心单元反应：



其中符号具有以上给出的含义，所述通式(1)化合物的中心单元包含作为活性基团的氯、溴、碘、三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯或 OSO_2R^1 ，其中 R^1 具有如上所述的相同含义。

通式(1)的化合物能用于有机电子器件，特别是有机电致发光器件

中。

因此，本发明还涉及通式(1)的化合物在有机电子器件，特别是在有机电致发光器件中的用途。

本发明还涉及包括至少一个有机层有机电子器件，特征在于该有机层包括至少一种通式(1)的化合物。

该有机电子器件优选选自有机电致发光器(OLEDs, PLEDs)、有机场效应晶体管(O-FETs)、有机薄膜晶体管(O-TFTs)、有机发光晶体管(O-LETs)、有机集成电路(O-ICs)、有机太阳能电池(O-SCs)、有机场猝熄器件(O-FQDs)、有机光感受器、发光电化学电池(LECs)和有机激光器二极管(O-lasers)。特别优选有机电致发光器件(OLEDs、PLEDs)。

该有机电致发光器件包括阳极、阴极和至少一个发光层。除这些层之外，它可以包含其他的层，特别是选自空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和/或电荷产生层(T. Matsumoto et al., Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer, IDMC 2003, 台湾; Session 21 OLED (5))。这些层的每一个不必必须存在。适合的空穴注入和空穴传输材料例如是现有技术通常使用的芳香胺，它们也可以是 p 型掺杂的。如在 WO 05/084081 和 WO 05/084082 中描述的适合的电子传输材料例如是金属螯合物，例如 AlQ₃，基于缺电子杂环的化合物，例如三嗪衍生物，或包含芳香羰基或氧化磷的化合物，它们每个在每一情况下也可以是 n 型掺杂的。适当的电子注入材料特别是碱金属和碱土金属的氟化物和氧化物例如 NaF、BaF₂、CaF₂、LiF 或 Li₂O。

通式(1)的化合物能以各种各样的功能用于有机电子器件中。

在本发明优选的实施方案中，通式(1)的化合物用作发光层中的发

光化合物。如果符号 Z 代表 N，并且符号 X 和 Y，如果存在的话，代表 CR₂、O、NR 和/或 SiR₂，通式(1)的化合物特别适合于该功能。

优选该化合物以与基质材料混合物的形式使用。基质材料是指在包括基质和掺杂物的体系（二元体系）中以较高比例存在的组分。在包括基质和多个掺杂物（三元和更多元体系）的体系中，基质材料认为是在该混合物中比例最高的组分。适当的基质材料是各种各样类别的物质，如通常现有技术中用作荧光有机电致发光器件基质材料的物质。优选的基质材料选自如下类别：寡聚芳烃（例如描述于 EP676461 中的 2,2',7,7'-四苯基螺二芴，或二萘蒽），特别是含稠合芳基的寡聚芳烃、寡聚芳烃苯乙烯（例如描述于 EP676461 中的 DPVBi(双二苯基乙烯基二苯)或螺 DPVBi，如）；多配体的金属络合物（例如如描述于 WO 04/081017 中）；空穴导电化合物（例如描述于 WO 04/058911 中），特别是三芳香基胺衍生物和咪唑衍生物；电子导电化合物，特别是酮、氧化磷和亚砷（例如描述于 WO 05/084081 或 WO 05/084082 中）；阻转异构体（例如，如描述于 WO 06/048268 中）；把手化合物（例如 WO 06/097208 中描述的）；环烷基苯基蒽（例如在未公开申请 DE 102005026651.7 中描述的）或硼酸衍生物(例如描述于 WO 06/117052 中)。特别优选的基质材料选自如下的类别：含萘、蒽、芘和/或茈的寡聚芳烃，或者这些化合物的阻转异构体，酮，氧化磷，亚砷和硼酸衍生物。非常特别优选的基质材料选自如下的类别：含蒽和/或芘的寡聚芳烃，或者这些化合物的阻转异构体，和氧化磷。

通式(1)化合物在所述混合物中的比例为 0.1~99.0 重量%，优选 0.5~50.0 重量%，特别优选 1.0~20.0 重量%，特别是 1.0~10.0 重量%。对应的，在所述混合物中基质材料的比例为 1.0~99.9 重量%，优选为 50.0~99.5 重量%，特别优选为 80.0~99.0 重量%，特别是 90.0~99.0 重量%。

在本发明另外的实施方式中，该有机电致发光器件具有多个发光

层，其中这些层的至少一个包括至少一种通式(1)的化合物，所述的通式(1)的化合物优选与基质材料结合。这些发光层特别优选总计有多个峰值在 380nm~750nm 之间的发光，导致总的白色发光，即，在另外的发光层中，也可使用至少一种另外的能够发荧光或者发磷光以及发黄色光、发橙色光或者发红色光的发光化合物。特别优选三层体系，其中这些层的至少一个包括通式(1)的化合物，优选通式(1)的化合物与基质材料结合，其中该三个层表现出蓝色、绿色和橙色或者红色发光（对于基本结构，例如见 WO 05/011013）。

在本发明别的实施方式中，通式(1)的化合物用作空穴传输和/或空穴注入材料。如果符号 Z 代表 N 或 P，特别是代表 N，并且符号 X 和 Y，如果存在的话，代表 CR₂、O、NR 和/或 SiR₂，特别适用。因而，该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邻接的层。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。如果通式(1)的化合物用作空穴传递或空穴注入材料，对于它们优选掺杂有电子受体化合物，例如掺杂有 F₄-TCNQ，或掺杂有如 EP 1476881 或 EP 1596445 所描述的化合物。如果通式(1)的化合物用作空穴传输层和/或空穴注入层中的空穴传输和/或空穴注入材料，也可以优选使用 100%的比例，即使用该化合物作为纯的材料。

还优选使用通式(1)的化合物作为荧光和磷光 OLEDs 的电子传递材料和/或作为空穴阻挡材料，和/或作为磷光 OLEDs 的三重态基体材料。这特别适用于如下的化合物，其中基团 Z 代表 P=O 和/或基团 X 和 Y，如果存在的话，代表 C=O、P=O、S=O 或 SO₂。

还优选这样的有机电致发光器件，特征在于通过升华方法涂敷一个或多个层，其中在真空升华装置中，在小于 10⁻⁵ 毫巴、优选小于 10⁻⁶ 毫巴、特别优选小于 10⁻⁷ 毫巴压力下气相沉积该材料。

同样优选的有机电致发光器件，特征在于通过 OVPD（有机气相沉积）方法或者在载气升华作用的帮助下涂敷一个或多个层，其中，在 10^{-5} 毫巴~1 巴之间的压力下施用所述材料。

进一步优选的有机电致发光器件，特征在于比如通过旋涂，或者通过任何希望的印刷方法比如丝网印刷、柔版印刷或者胶版印刷由溶液产生一个或多个层，但是特别优选 LITI（光致热成像，热转移印刷）或者喷墨印刷。为了该目的，可溶的通式(1)的化合物是必要的。通过适当取代该化合物实现高的溶解性。

因此，本发明还涉及包括至少一种通式(1)的化合物和至少一种基质材料的混合物。

本发明的有机电致发光器件相对于现有技术具有以下令人惊讶的优点：

1. 与现有技术的体系相比较，器件的稳定性变得更高，特别是从明显更长的寿命显而易见。
2. 该化合物与现有技术用作蓝色发光体的芪胺相比较具有更高的热稳定性。特别是，在这些化合物情况下，既没有观察到热引发的顺/反异构化，也没有观察到热引发的复分解反应。因此，这些化合物实际上能无损失地升华，不会导致器件的沾污，能够可重复地制造器件。
3. 该化合物当用于 OLEDs 中表现出深蓝色的发光颜色。

通过以下实施例更详细地阐明本发明，而不希望将本发明限制于此。

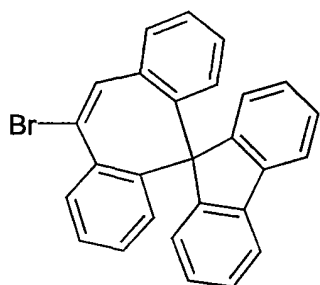
实施例：

除非另外指出，以下合成在保护气体气氛下进行。该原料购买自 ALDRICH 或 ABCR（2-溴代联苯、乙酸钯(II)、三-1-咪喃基磷、无机

物、溶剂)。10-溴代-5H-二苯并[a,d]环庚-5-酮的合成描述于文献 (B. Taljaard et al., Eur. J. Org. Chem. 2005, 12, 2607)中,其中 5H-二苯并[a,d]环庚烯描述于文献 (C. Schmuck et al., Synthesis 2002, 5, 655) 中, 其中 10-溴二苯[b,f]氧杂环庚三烯描述于文献 (M. Nogradi et al., Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae 1978, 96(4), 393) 中。

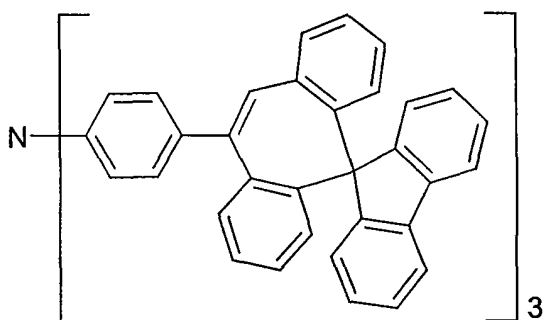
实施例 1: 三(4-(10-二苯并[a,d]环庚烯-5-螺-9-二苄)苯基)胺

A) 10-溴代二苯并[a,d]环庚烯-5-螺-9-二苄



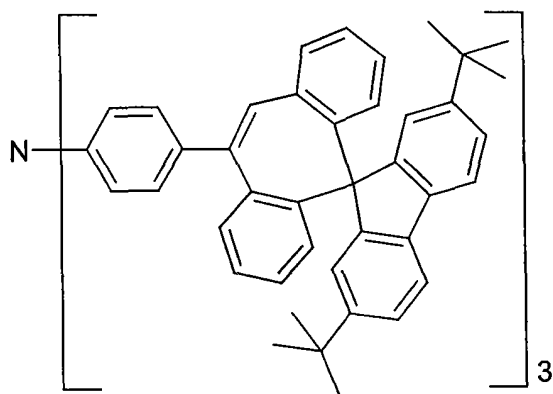
从在 400ml THF 中的 49.0ml(284mmol)的 2-溴代联苯和 4.3ml(55mmol)的 1,2-二氯乙烷混合物与 8.1g(333mmol)的镁制备相应的格氏试剂。77.0g(270mmol)的 10-溴代-5H-二苯并[a,d]环庚-5-酮在 400ml THF 中的溶液在强烈搅拌下迅速地加入到该溶液中, 该混合物在室温下另外搅拌 16 小时。将 20ml 的 EtOH 加入到该溶液中, 在真空中完全除去溶剂, 残余物溶解在 1000ml 的冰醋酸中, 加入 5ml 的浓盐酸, 回流该混合物 3h, 然后加入 200ml 的甲苯, 在搅拌下冷却该混合物, 抽滤掉晶状沉淀, 用冰醋酸洗涤三次, 每次 100ml, 用 100ml 的乙醇洗涤三次, 然后在真空中干燥。产率: 102.0g (理论值的 89.6%), 根据 NMR 纯度约 98%。

B)三(4-(10-二苯并[a,d]环庚烯-5-螺-9-二苄)苯基)胺



26.0ml(65mmol)正丁基锂（在正己烷中，2.5M）逐滴地加入到冷却至-78℃的 25.3g(60mmol)10-溴代-5H-二苯并[a,d]环庚烯-5-螺-9-二苄在 600mlTHF 的溶液中，该混合物在-78℃下另外搅拌 2 小时。然后，加入 8.0ml(72mmol)硼酸三甲酯，该混合物在-78℃下另外搅拌 30 分钟，并在温水浴中温热到 0℃，加入 600ml 二氧六环、180ml 1.0M 的碳酸钠溶液、8.7g(18mmol)三(4-溴苯基)胺、135mg(0.6mmol)的乙酸钯(II)和 1.4g(6mmol)三-2-呋喃基磷，回流该混合物 16 小时。冷却之后，抽滤掉沉淀，用 200ml 的水洗涤三次，用 100ml 的乙醇洗涤三次，干燥，由二氧六环重结晶五次(约 40ml/g)，然后在 T=365℃、p=5x10⁻⁵ 毫巴下升华。Yield : 9.8g (理论值的 43.2%)，根据 HPLC 纯度为 99.9%。

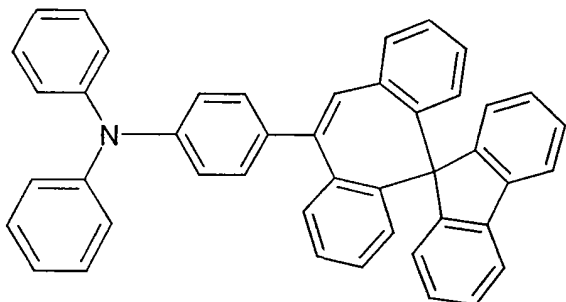
实施例 2: 三(4-(10-二苯并[a,d]环庚烯-5-螺-9-(2,7-二叔丁基)二苄基)胺



类似于实施例 1 的步骤，其中用 98.1g(284mmol)的 2-溴代-4,4'-二叔丁基联苯代替 2-溴代联苯。在 T=360℃、p=5x10⁻⁵ 毫巴下升华。产率：

16.4g (理论值的 56.7%)，根据 HPLC 纯度为 99.9%。

实施例 3: 联苯基-(4-(10-二苯并[a,d]环庚烯-5-螺-9-二芴)苯基)胺

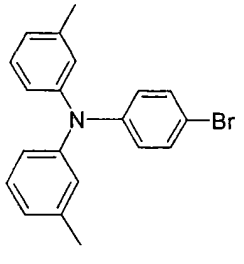
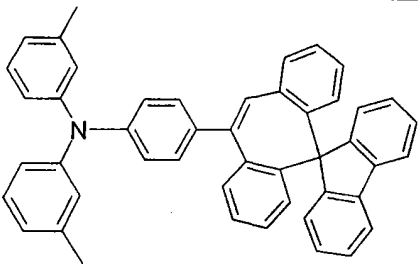
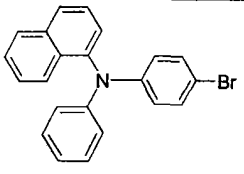
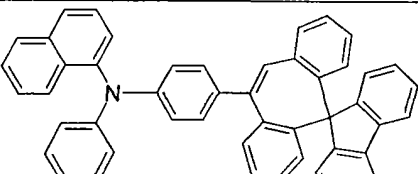
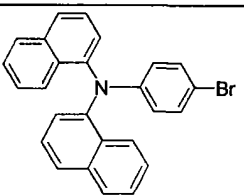
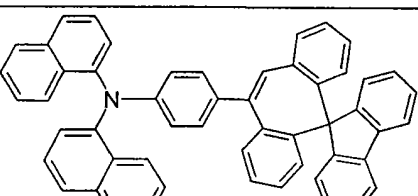
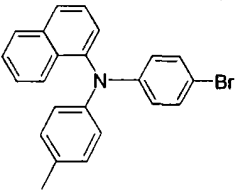
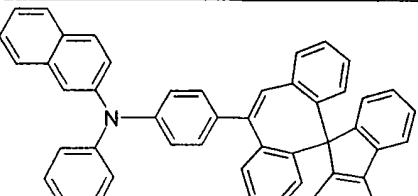


类似于实施例 1 的步骤，其中用 17.8g(55mmol)的二苯基-(4-溴苯基)胺代替三(4-溴苯基)胺。由甲苯/乙腈重结晶。在 $T=315^{\circ}\text{C}$ 、 $p=5\times 10^{-5}$ 毫巴下升华。产率:22.9g(理论值的 71.0%)，根据 HPLC 纯度为 99.9%。

其他的实施例:

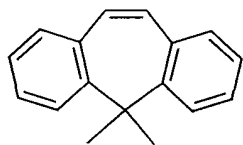
从列出的溴代芳香胺开始类似实施例 3 制备以下的化合物。

实施例	硼酸	产物	产率
4			45.0%
5			67.5%

6			71.8%
7			73.4%
8			77.7%
9			65.2%

实施例 10：三(4-(10-(5-二甲基)二苯并[a,d]环庚烯)苯基)胺

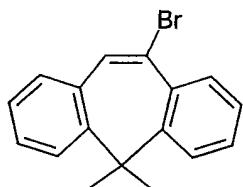
A) 5-二甲基二苯并[a,d]环庚烯



在10℃将12.3g(110mmol)叔丁醇钾加入19.2g(100mmol)的5H-二苯并[a,d]环庚烯在300ml DMSO的溶液中，搅拌该混合物10分钟，然后加入7.2ml(115mmol)的甲基碘，另外搅拌该混合物30分钟。随后在10℃下加入12.3g(110mmol)的叔丁醇钾，搅拌该混合物10分钟，然后加入

7.2ml(115mmol)的甲基碘,另外搅拌该混合物30分钟。加入500ml的水,抽滤掉固体,由丁醇重结晶三次。产率:14.8g(理论值的67.1%),根据NMR纯度为95%。

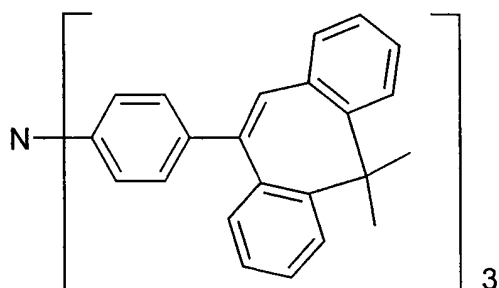
B) 10-溴代-5-二甲基二苯并[a,d]环庚烯



将38.4ml(750mmol)的溴逐滴加入到110.2g(500mmol)的5-二甲基二苯并[a,d]环庚烯在1000ml冰醋酸的悬浮液中,在室温下搅拌该混合物16小时。抽滤掉结晶固体,用少许冰醋酸和乙醇洗涤,干燥。

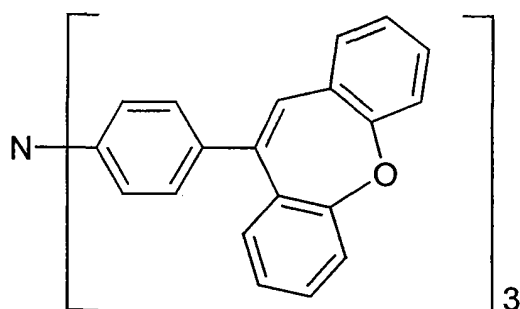
以这种方法得到的固体在50℃于强烈搅拌下加入到60g(1.5mol)氢氧化钠在3000ml甲醇的溶液中,回流该混合物1.5h,然后蒸馏掉1500ml的甲醇,加入相同量的水,使该混合物冷却,抽滤掉结晶固体,用水洗涤三次,每次200ml,用甲醇洗涤三次,每次200ml,在真空中干燥。产率:132.4g(理论值的88.5%),根据NMR纯度为98%。

C) 三(4-(10-(5-二甲基)二苯并[a,d]环庚烯)苯基)胺



类似于实施例 1B 的步骤,其中用 18.0g(60mmol)10-溴代-5-二甲基二苯并[a,d]环庚烯代替 10-溴代-5H-二苯并[a,d]环庚烯-5-螺-9-二芴。由 DMF 重结晶。在 $T=320^{\circ}\text{C}$ 、 $p=5\times 10^{-5}$ 毫巴下升华。产率:8.7g (理论值的 53.8%), 根据 HPLC 纯度为 99.9%。

实施例 11: 三(4-(10-二苯并[b,f]氧杂环庚三烯)苯基)胺



类似于实施例 1B 的步骤,其中用 16.4g(60mmol)的 10-溴代二苯并[b,f]氧杂环庚三烯代替 10-溴代-5H-二苯并[a,d]环庚烯-5-螺-9-二芴。由 NMP 重结晶。在 $T=310^{\circ}\text{C}$ 、 $p=5\times 10^{-5}$ 毫巴下升华。产率: 6.9g (理论值的 46.5%), 根据 HPLC 纯度为 99.9%。

实施例 12: 热稳定性的比较

为比较本发明实施例 1、2、3、10 和 11 的化合物与现有技术的开链苯乙烯化合物三(4-苴)胺[114869-94-2]的热稳定性,在每一情况下,在真空中将 100mg 的根据 HPLC 纯度为 99.9%的这些化合物在安瓿瓶中熔融,然后在 280°C 下储存 100 小时。

HPLC-MS 分析显示本发明实施例 1、2、3、10 和 11 的化合物具有良好的热稳定性,显示没有显著的变化。相反,比较的化合物三(4-苴)胺经历了相当大的分解;在描述的条件下,在 100 小时之后发现仅约 25%的三(4-苴)胺。除低聚部分以外,主要形成 4,4'-二叔丁基苴。

实施例 13：制造 OLEDs

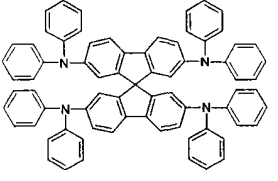
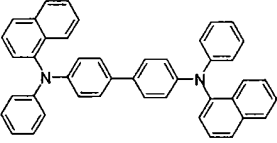
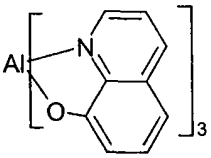
通过如 WO 04/058911 描述的一般方法制造 OLEDs，在个别情况进行改造以适应特定的环境（例如为实现最佳效率或色彩的层厚度变化）。

在以下实施例 14~21 中列出各种各样 OLEDs 的结果。涂有结构化 ITO（氧化锡铟）的玻璃板形成 OLEDs 的基材。为了更好的处理加工，将 PEDOT（由水旋转涂敷；购买自 H.C.Starck, Goslar, 德国；聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩)）直接施用于基材。OLEDs 总是由以下层序列组成：基材/PEDOT 20nm/空穴注入层（HIL 1）20nm/空穴传输层（HTM 1）20nm/发光层（EML）30nm/电子传输层（ETM 1）20nm 和最后为阴极。除 PEDOT 以外，材料在真空室中热气相沉积。此处 EML 总是由基质材料（主体）和掺杂物（客体）组成，所述的客体通过共蒸发与主体混合。该使用的基质材料是基质 H1。该阴极是由 1nm 薄的 LiF 层和在它上面沉积的 150nm 的 Al 层形成的。表 1 显示用于构造 OLEDs 的材料的化学结构。

这些 OLEDs 通过标准方法表征；为此目的确定电致发光光谱、效率（以 cd/A 测定）、作为明亮度函数由电流/电压/发光率特性（IUL 特性线）计算的功率（以 lm/W 测定）以及寿命。寿命定义为初始亮度从 1000cd/m² 下降到一半的时间。

表 2 显示一些 OLEDs 的结果(实施例 14-21)。

表 1 - 使用的材料

		
HIL1	HTM1	ETM1

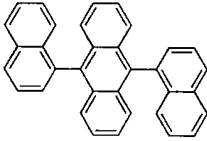
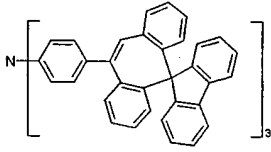
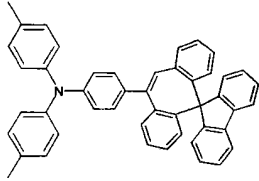
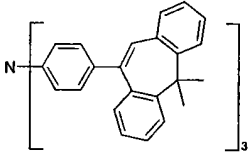
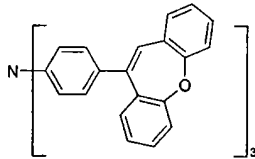
		
H1	D1 (实施例 1)	D4 (实施例 4)
		
D10 (实施例 10)	D11 (实施例 11)	

表 2 - 一些 OLEDs 的结果

实施例	EML	最大效率 (cd/A)	在 1000 cd/m ² 时 的电压(V)	CIE	在 1000 cd/m ² 下的寿命(h)
14	H1 + 5% D1	6.5	5.6	x=0.17 / y=0.19	2200
15	H1 + 3% D1	6.3	5.7	x=0.16 / y=0.18	1800
16	H1 + 5% D4	10.5	5.5	x=0.18 / y=0.21	2400
17	H1 + 3% D4	3.8	5.8	x=0.18 / y=0.20	2000
18	H1 + 5% D10	6.2	5.5	x=0.17 / y=0.18	2300
19	H1 + 3% D10	6.1	5.7	x=0.16 / y=0.18	2100
20	H1 + 5% D11	12.5	5.4	x=0.18 / y=0.45	8100
21	H1 + 7% D11	13.5	5.3	x=0.18 / y=0.46	8500

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN101415795A	公开(公告)日	2009-04-22
申请号	CN200780011698.5	申请日	2007-03-03
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 霍尔格黑尔 阿尔内比辛		
发明人	菲利普·施特塞尔 霍尔格·黑尔 阿尔内·比辛		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 C07C209/10 C07C211/55		
CPC分类号	C07F9/65527 C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C07D313/14 C07F9/5325 H01L51/006 Y10S428/917 H01L51/0061 C07C211/54 H01L51/5048 H01L51/0094 C09K2211/1096 C09K11/06 C07C225/22 H05B33/14 C07F9/65685 C07C2103/94 H01L51/0073 C07F9/65683 H01L51/0057 C09K2211/1088 C09K2211/1014 C07D337/14 C07D223/22 C07F9/5022 Y02E10/549 C07C2603/94		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102006015183 2006-04-01 DE		
其他公开文献	CN101415795B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及被限定的基团取代的三芳香基胺。这些化合物能用于制造有机电致发光器件。

