

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/06 (2006.01)  
H05B 33/14 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780050158.8

[43] 公开日 2009年12月9日

[11] 公开号 CN 101600777A

[22] 申请日 2007.12.10

[21] 申请号 200780050158.8

[30] 优先权

[32] 2007.1.18 [33] DE [31] 102007002714.3

[86] 国际申请 PCT/EP2007/010742 2007.12.10

[87] 国际公布 WO2008/086851 德 2008.7.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.7.20

[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 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴

阿尔内·比辛 霍斯特·维斯特韦伯

[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

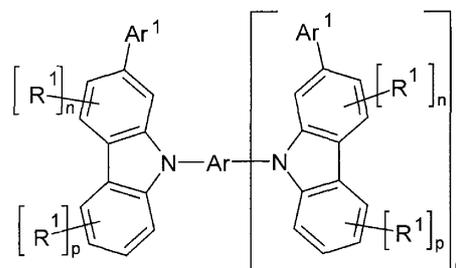
权利要求书6页 说明书40页

[54] 发明名称

用于有机电致发光器件的新型材料

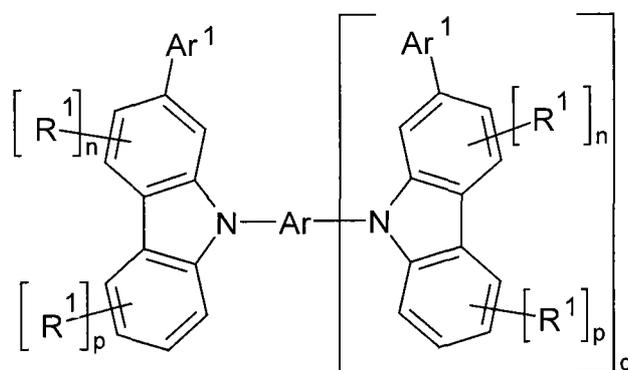
[57] 摘要

本发明涉及通式(1)的化合物和其在有机电致发光器件中的用途,特别是作为磷光器件的基质。



通式 (1)

## 1. 通式(1)的化合物:



通式 (1)

其中以下适用于使用的符号和标记:

Ar 在每一次出现中,是具有 5-60 个芳环原子的芳香族的或杂芳族的环系,它可被一个或多个基团  $R^1$  取代;

$Ar^1$  在每一次出现中,相同或者不同的是具有 5-60 个芳环原子的芳香族的或杂芳族的环系,它可被一个或多个基团 R 取代;

R 在每一次出现中,相同或者不同地是 Cl、Br、I、 $N(Ar^2)_2$ 、CN、 $NO_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)Ar^2$ 、 $P(=O)(Ar^2)_2$ 、 $S(=O)Ar^2$ 、 $S(=O)_2Ar^2$ 、 $-CR^2=CR^2(Ar^2)$ 、 $OSO_2R^2$ 、具有 1-40 个碳原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,或具有 3-40 个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代,其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、SO、 $SO_2$ 、 $NR^2$ 、O、S 或  $CONR^2$  替代,和其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  替代,或具有 5-60 个芳环原子的芳香族的杂芳族的环系,在每一情况下它可被一个或多个基团  $R^2$  取代,或具有 5-60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基,它可被一个或多个基团  $R^2$  取代,或这些体系的组合;此处两个或多个取代基 R 也可以彼此形成单或多环的脂肪族的或芳香族的环系;

$R^1$  在每一次出现中,相同或者不同的是 R、基团  $Ar^1$  或 F;

$Ar^2$  在每一次出现中, 相同或者不同的是具有 5-60 个芳环原子的芳香族的或杂芳族的环系, 它可被一个或多个基团  $R^2$  取代;

$R^2$  在每一次出现中, 相同或者不同的是 H 或具有 1-20 个碳原子的脂肪族的、芳香族的和/或杂芳族的烃基; 此处两个或多个取代基  $R^2$  也可以彼此形成单或多环的脂肪族的或芳香族的环系;

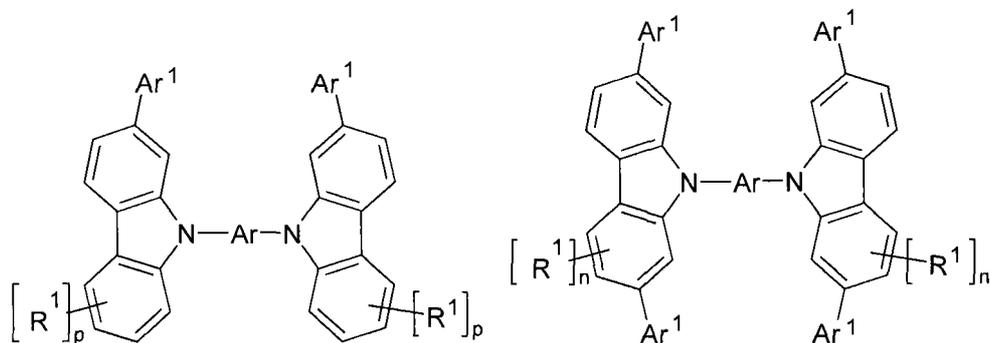
$n$  在每一次出现中, 相同或者不同的是 0、1、2 或 3;

$p$  在每一次出现中, 相同或者不同的是 0、1、2、3 或 4;

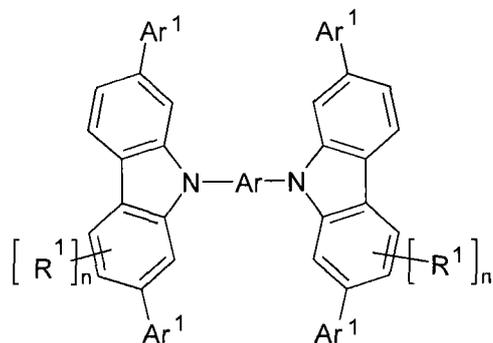
$q$  是 1、2、3、4 或 5。

2. 根据权利要求 1 的化合物, 其特征在于标记  $n$  相同或者不同的在每一次出现中是 0 或 1, 优选为 0。

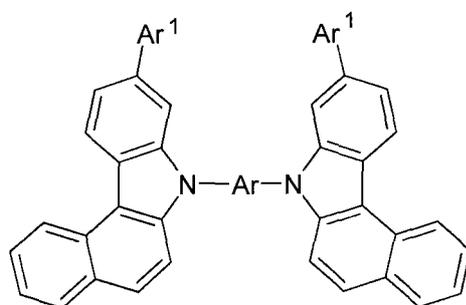
3. 权利要求 1 或 2 的化合物, 选自通式(2)-(7)的结构:



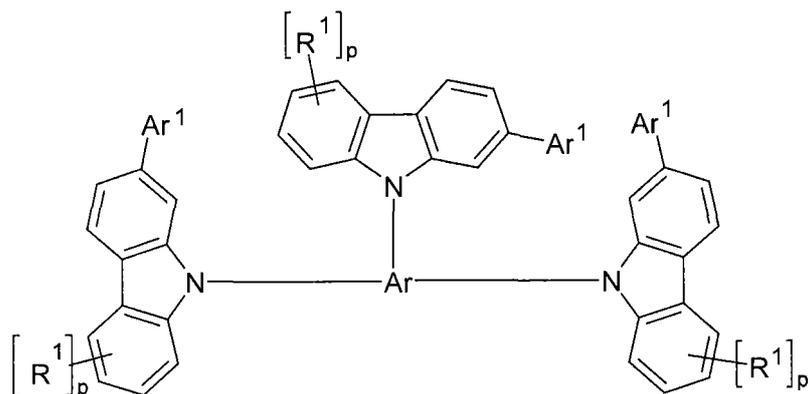
通式 (2)



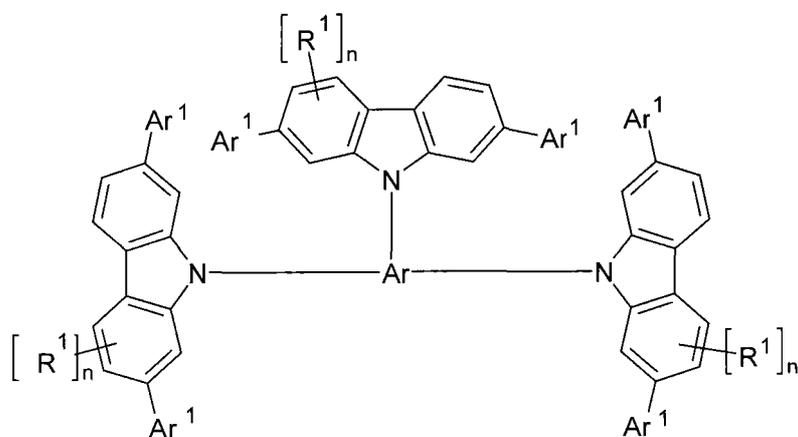
通式 (3)



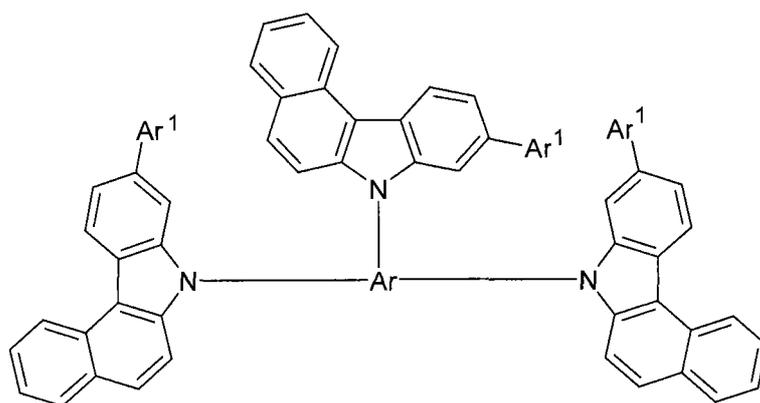
通式 (4)



通式 (5)



通式 (6)



通式 (7)

其中符号和标记具有在权利要求 1 中指出的含义。

4. 权利要求 1-3 的一项或多项的化合物，其特征在于符号 p，相同或者不同的，在每一次出现中是 0、1 或 2，优选 0 或 1。

5. 权利要求 1-4 的一项或多项的化合物, 其特征在于如果符号  $p=1$ , 则取代基  $R^1$  结合在咪唑的 5-位或 7-位上, 或其特征在于如果符号  $p=2$ , 则取代基  $R^1$  结合在咪唑的 5-和 7-位上。

6. 权利要求 1-5 的一项或多项的化合物, 其特征在于基团  $Ar$  和  $Ar^1$  是芳香环系, 它们由苯基和/或萘基或这种类型的连接体系, 或具有至多两个稠合的芳香族或杂芳族环的杂芳族基团或这种类型的连接体系或由咪唑构成。

7. 权利要求 1-6 的一项或多项的化合物, 其特征在于基团  $Ar$  选自 1,2-亚苯基, 1,3-亚苯基, 1,4-亚苯基, 1,3,5-苯, 3,3'-联苯, 4,4'-联苯, 1,3,5-三苯基苯, 三苯胺, 2,7-亚芴基, 它可被一个或多个基团  $R^1$  取代, 2,7-亚螺二芴基, 它可被一个或多个基团基  $R^1$  取代, 亚茛并芴基, 它可被一个或多个基团  $R^1$  取代, 4,4'''-(1,1':2',1'',2'',1'''-四联苯), 4,4'-(2,2'-二甲基联苯), 4,4'-(1,1'-联萘), 4,4'-均二苯乙烯基, 或二氢菲基, 它可被一个或多个基团  $R^1$  取代。

8. 权利要求 1-7 的一项或多项的化合物, 其特征在于基团  $Ar^1$  相同或者不同地选自苯基、1-萘基、2-萘基、三苯胺、2-咪唑基、3-咪唑基、9-咪唑基、萘基二苯基胺或二萘基苯基胺, 它们各自可被一个或多个基团  $R$  取代。

9. 权利要求 1-8 的一项或多项的化合物, 其特征在于符号  $R$  在每一次出现中, 相同或者不同地代表  $H$ 、 $N(Ar^2)_2$ 、具有 1-5 个碳原子的直链烷基或具有 3-5 个碳原子的支链烷基, 其中在每一情况下, 一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $-R^2C=CR_2-$  或  $-O-$  替代, 和其中一个或多个  $H$  原子可被  $F$  替代, 或具有 6-16 个碳原子的芳基, 或具有 2-16 个碳原子的杂芳基或螺二芴基团, 它们各自可被一个或多个基团  $R^2$  取代, 或这些体系中两种的组合。

10. 权利要求 1-9 的一项或多项的化合物，其特征在于它们是对称性化合物，其中所有的符号  $\text{Ar}^1$  相同。

11. 制备权利要求 1-10 一项或多项的化合物的方法，其通过如下反应进行：将 4-芳基-2-硝基-1,1'-联苯或 4-杂芳基-2-硝基-1,1'-联苯与亚磷酸三烷基酯进行反应产生相应的唑啉，随后与芳族化合物 Ar 进行 Hartwig-Buchwald 偶合，其中所述芳基或杂芳基可被一个或多个基团 R 取代，所述联苯可被一个或多个基团  $\text{R}^1$  取代，和所述烷基，相同或者不同地，在每一次出现中，具有 1-10 个碳原子，和所述的芳族化合物 Ar 具有至少两个活性基团，该活性基团优选选自氯、溴、碘、三氟甲烷磺酸酯、甲苯磺酸酯或  $\text{OSO}_2\text{-R}^2$ ，其中  $\text{R}^2$  具有如权利要求 1 指出的相同的含义。

12. 权利要求 1-10 一个或多个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。

13. 有机电子器件，特别是有机电致发光器件(OLED、PLED)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机集成电路(O-IC)、有机太阳能电池(O-SC)、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化电池(LEC)、有机激光器二极管(O-laser)或有机光感受器，其在至少一层中包括至少一种权利要求 1-10 的一项或多项的化合物。

14. 权利要求 13 的有机电致发光器件，包括阴极、阳极和至少一个发光层和任选的其它层，该其它层在每一情况下选自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、电子注入层和/或电荷产生层。

15. 权利要求 14 的有机电致发光器件，其特征在于权利要求 1-10

一项或多项的化合物用作磷光掺杂物的基质。

16. 权利要求 15 的有机电致发光器件，其特征在于权利要求 1-10 的一项或多项的化合物与芳香族的酮、芳香族的氧化磷、芳香族的亚砷或芳香族的砷一起用作磷光掺杂物的基质。

17. 权利要求 15 或 16 的有机电致发光器件，其特征在于所述磷光掺杂物包括至少一个一经适当的激发就发光并包含至少一个原子序数大于 20，优选大于 38 但小于 84 的原子的化合物。

18. 权利要求 14-17 的一项或多项的有机电致发光器件，其特征在于权利要求 1-10 的一项或多项的化合物优选在空穴传输层或在空穴注入层中用作空穴传输材料或作为空穴注入材料。

## 用于有机电致发光器件的新型材料

正在开发用于许多不同的在最广义上归于电子工业应用的有机半导体。例如在 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中描述了有机电致发光器件(OLED)的结构，其中这些有机半导体用作功能材料。

最近几年中的开发是使用显示磷光而不是荧光的有机金属络合物(M. A. Baldo 等, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。出于量子力学的原因，利用有机金属化合物作为磷光发光体可以实现最高达四倍的能量和功率效率的增加。这种开发能否成功取决于是否发现相应的同样能在 OLED 中实现这些优点(与单线态发光=荧光相比较，三重态发光=磷光)的器件组合物。

通常，在显示三重态发光的 OLED 中仍存在相当大的问题。因此，使用寿命通常太短，这至今妨碍将磷光 OLED 引入高质量和长寿命的器件中。在磷光 OLED 中，使用的基质通常是 4,4'-双(N-咔唑基)联苯(CBP)。缺点是以其制造的器件寿命短，工作电压高，这导致低的功率效率。另外，CBP 具有不足够高的玻璃化转变温度。尽管 CBP 有所有的这些缺点，但它仍旧用作三重态基质，因为甚至利用替换的基质也不能令人满意地解决上面描述的问题。

因此，本发明的目的是提供咔唑衍生物，所述的咔唑衍生物没有上述提及的问题，特别是具有更高的玻璃化转变温度，因此，不会对其他的器件特性产生不利的影 响。本发明另外的目的是提供当用作 OLED 的三重态基质时能导致改进的效率和寿命的咔唑衍生物。

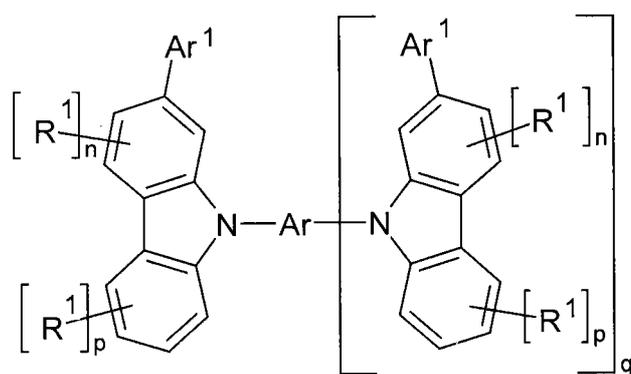
令人惊讶地，本发明已经发现其中咔唑在 2-位被芳香族或杂芳族

基团取代的 CBP 衍生物及其他的咪唑衍生物显示出明显的改进。特别是，这导致玻璃化转变温度显著增加、器件寿命更长和效率更高的衍生物，而不对化合物的其他的电子特性产生不利的影响。因此，本发明涉及这些材料和其在有机电子器件中的用途。

US 6,562,982 公开了在 3,6-位被芳基取代的 CBP 的衍生物作为有机电致发光器件的电荷传输化合物。没有注明这些化合物的玻璃化转变温度。然而，在这些化合物中的芳基取代基与咪唑的氮共轭，因此对化合物的电子特性产生明显的影响。因此，不可能以这种方法得到具有与 CBP 可比的电子特性的 CBP 衍生物。

JP 2004/288381 公开了被氟化芳族化合物取代的咪唑衍生物作为三重态基质。此处氟化的芳基取代基在 2-或 3-位与咪唑结合。然而，由于氟的电负性高，这些取代基对分子的电子特性产生强影响。

本发明涉及通式(1)的化合物：



通式 (1)

其中以下适用于使用的符号和标记：

$Ar$  在每一次出现中，是具有 5-60 个芳环原子的芳香族的或杂芳族的环系，它可被一个或多个基团  $R^1$  取代；

$Ar^1$  在每一次出现中，相同或者不同的是具有 5-60 个芳环原子的芳香族的或杂芳族的环系，它可被一个或多个基团  $R$  取代；

R 在每一次出现中, 相同或者不同地是 Cl、Br、I、 $N(Ar^2)_2$ 、CN、 $NO_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)Ar^2$ 、 $P(=O)(Ar^2)_2$ 、 $S(=O)Ar^2$ 、 $S(=O)_2Ar^2$ 、 $-CR^2=CR^2(Ar^2)$ 、 $OSO_2R^2$ 、具有 1-40 个碳原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 或具有 3-40 个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代, 其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^2$ 、O、S 或  $CONR^2$  替代, 和其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  替代, 或具有 5-60 个芳环原子的芳香族或杂芳族的环系, 在每一情况下它可被一个或多个基团  $R^2$  取代, 或具有 5-60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基, 它可被一个或多个基团  $R^2$  取代, 或这些体系的组合; 此处两个或多个取代基 R 也可以彼此形成单或多环的脂肪族的或芳香族的环系;

$R^1$  在每一次出现中, 相同或者不同的是 R、基团  $Ar^1$  或 F;

$Ar^2$  在每一次出现中, 相同或者不同的是具有 5-60 个芳环原子的芳香族的或杂芳族的环系, 它可被一个或多个基团  $R^2$  取代;

$R^2$  在每一次出现中, 相同或者不同的是 H 或具有 1-20 个碳原子的脂肪族的、芳香族的和/或杂芳族的烃基; 此处两个或多个取代基  $R^2$  也可以彼此形成单或多环的脂肪族的或芳香族环系;

n 在每一次出现中, 相同或者不同的是 0、1、2 或 3;

p 在每一次出现中, 相同或者不同的是 0、1、2、3 或 4;

q 是 1、2、3、4 或 5。

如果符号 q 等于 1, 这意思是 Ar 代表二价基团。如果符号 q 大于 1, 这意思是总计三个或更多个唑基团与芳香环系 Ar 结合。对于  $q=2$ , Ar 是三价基团, 相应地对于  $>2$ , 为多价基团。优选符号  $q=1$  或 2, 特别优选  $q=1$ 。

本发明的化合物优选具有大于  $120^\circ C$ , 特别优选大于  $140^\circ C$  的玻璃化转变温度  $T_g$ 。

对于本发明的目的，芳基包含 6-60 个碳原子；对于本发明的目的，杂芳基包含 2-60 个碳原子和至少一个杂原子，条件是碳原子和杂原子的总和至少为 5。杂原子优选选自 N、O 和/或 S。此处的芳基或杂芳基认为或者是指简单的芳环，即，苯，或者是指简单的杂芳族环，例如吡啶、嘧啶、噻吩等，或为稠合的芳基或杂芳基，例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。

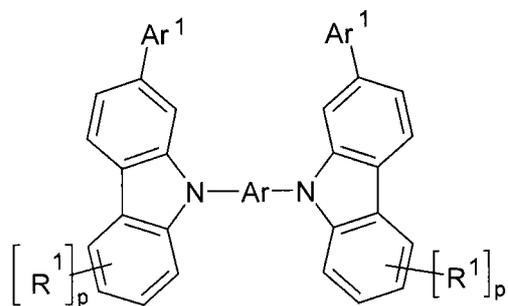
对于本发明的目的，在环系中芳香环系包含 6-40 个碳原子。对于本发明的目的，杂芳族环系在环系中包含 2-40 个碳原子和至少一个杂原子，条件是碳原子和杂原子的总和最少为 5。杂原子优选选自 N、O 和/或 S。对于本发明的目的，芳香族的或杂芳族环系认为意思是如下的体系：不必仅包括芳基或杂芳基，却相反其中多个芳基或杂芳基也可以被非芳香族的单元(优选非 H 原子小于 10%)，例如  $sp^3$ -杂化的 C、N 或 O 原子间断。因此，对于本发明的目的，例如，体系 9,9'-螺二苄、9,9'-二芳基苄、三芳基胺、二芳基醚、芪等同样被认为是芳香环系，同样其中两个或多个芳基例如被直链或环状的烷基或被甲硅烷基间断的体系，同样被认为是芳香环系。优选芳香环系不包含金属原子。

对于本发明的目的， $C_1$ - $C_{40}$ -的烷基，其中，另外，单个 H 原子或  $CH_2$  基团可被上述提及基团取代，优选认为意思是如下的基团：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、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、己炔基或辛炔基。 $C_1$ - $C_{40}$ -烷氧基优选认为意思是甲氧基、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 2-甲基丁氧基。具有 5-60 个芳环原子的芳香族的或杂芳族环系，在每一情况下它们也可被上述提及的基团 R 取代，并可以与芳香族的或杂芳族环系通过任何希望的位置连接，认为意思是

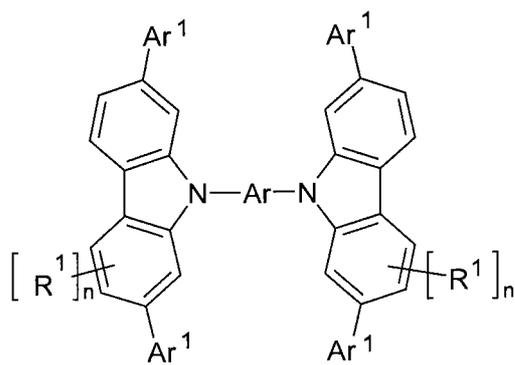
来源于特别是如下的基团：苯、萘、蒽、菲、嵌二萘、屈、二萘嵌苯、萤蒽、四并苯、戊省、苯并芘、联苯、亚联苯基、三联苯、亚三联苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式的或反式的茛并芴、三苄基苯、异三苄基苯、螺三苄基苯、螺异三苄基苯、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、硫芴、吡咯、吲哚、异吲哚、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、吲唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、嘧啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、噁唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯并噁唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮蒽、2,7-二氮芘、2,3-二氮芘、1,6-二氮芘、1,8-二氮芘、4,5-二氮芘、4,5,9,10-四氮芘、吡嗪、二氮蒽、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、1,5-二氮杂萘、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、中氮茛和苯并噻二唑。

在本发明的优选实施方案中，在通式(1)化合物中的标记  $n$  在每一次出现中相同或者不同的是 0 或 1。标记  $n$  特别优选=0。

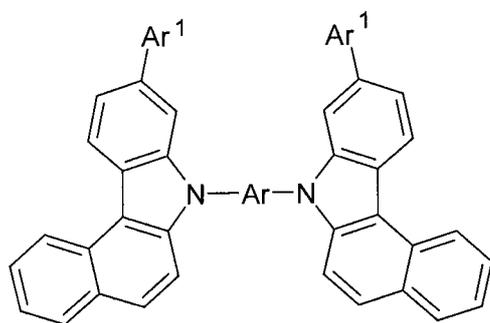
优选通式(1)的结构是通式(2)-(7)的化合物：



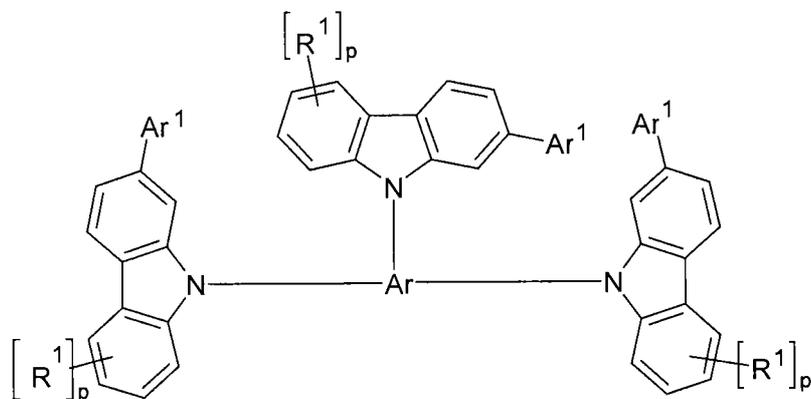
通式 (2)



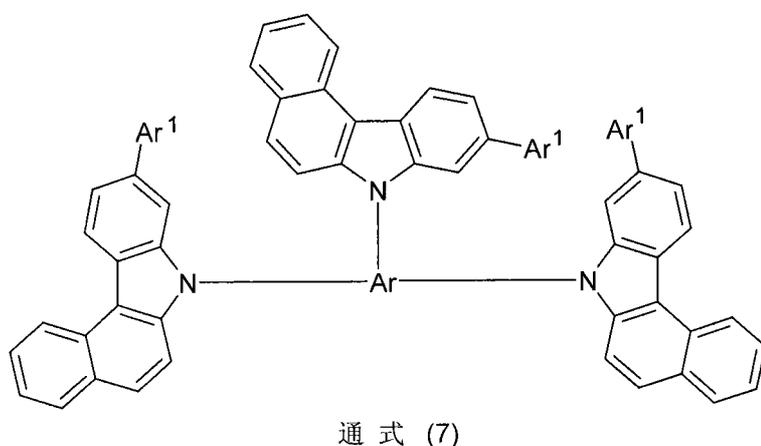
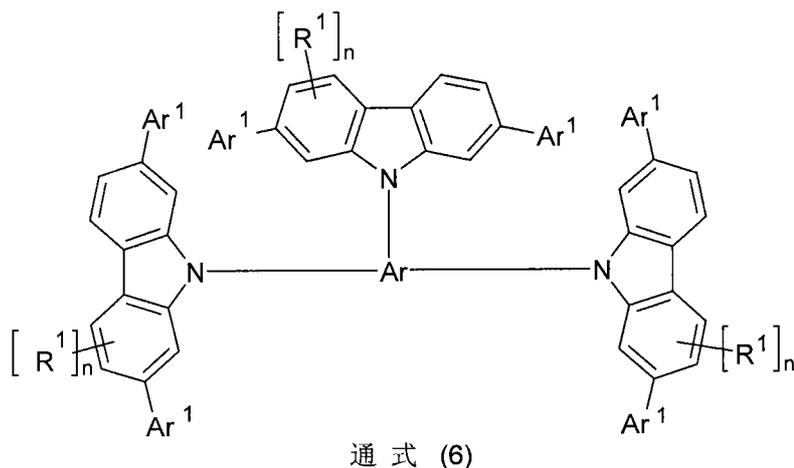
通式 (3)



通式 (4)



通式 (5)

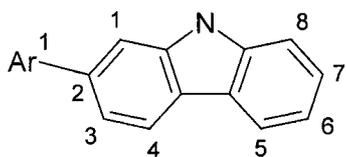


其中符号和标记具有以上表示的含义。

在通式(1)或通式(2)或通式(5)化合物的优选实施方案中, 符号  $p$  在每一次出现中相同或者不同的是 0、1 或 2, 特别优选为 0 或 1。如果符号  $p$  等于 1, 则取代基  $R^1$  优选结合在咪唑的 5-位或 7-位, 特别优选在 5-位。如果符号  $p$  等于 2, 则取代基  $R^1$  优选结合在咪唑的 5-和 7-位。

在通式(3)或通式(6)的化合物的优选实施方案中, 符号  $n$  相同或者不同的在每一次出现中是 0 或 1。如果符号  $n$  等于 1, 则取代基  $R^1$  优选结合在咪唑的 5-位。

出于清楚的考虑, 在以下通式中画出了咪唑的位置编号:



优选通式(1)或通式(2)-(7)的基团 Ar 和 Ar<sup>1</sup> 仅包括苯基和/或萘基, 或具有至多两个稠合芳香族的或杂芳族环的杂芳族基团, 但没有更大的稠合的芳香族体系。因此, 优选基团 Ar 和 Ar<sup>1</sup> 是由苯基和/或萘基或这种类型的连接体系例如联苯、苈、螺二苈等构成的芳香环系。基团 Ar 或 Ar<sup>1</sup> 进一步优选是咔唑。

特别优选的基团 Ar 选自 1,2-亚苯基, 1,3-亚苯基, 1,4-亚苯基, 1,3,5-苯, 3,3'-联苯, 4,4'-联苯, 1,3,5-三苯基苯, 三苯胺, 2,7-亚苈基, 它们可被一个或多个基团 R<sup>1</sup> 取代, 2,7-亚螺二苈基, 它可被一个或多个基团基 R<sup>1</sup> 取代, 亚苈并苈基, 它可被一个或多个基团 R<sup>1</sup> 取代, 4,4''-(1,1':2',1'',2'',1'''-四联苯), 4,4'-(2,2'-二甲基联苯), 4,4'-(1,1'-联萘), 4,4'-均二苯乙烯基, 或二氢菲基, 它可被一个或多个基团 R<sup>1</sup> 取代。

特别优选的基团 Ar<sup>1</sup> 相同或者不同地选自苯基、1-萘基、2-萘基、2-咔唑基、3-咔唑基、9-咔唑基、三苯胺、萘基二苯基胺或二萘基苯基胺, 它们每个可被一个或多个基团 R 取代。此处最后提及的两个基团可通过萘在 1-或 2-位结合, 或通过苯基结合。此处 2-或 3-咔唑基基团优选在氮上通过芳基 R 取代。

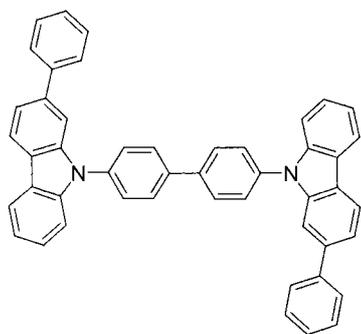
此外进一步优选通式(1)的化合物或通式(2)-(7)的化合物, 其中符号 R, 即在基团 Ar<sup>1</sup> 上的取代基, 在每一次出现中, 相同或者不同地代表 H、N(Ar<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、具有 1-5 个碳原子的直链烷基或具有 3-5 个碳原子的支链烷基, 其中在每一情况下, 一个或多个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可被 -R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>-或-O-替代, 和其中一个或多个 H 原子可被 F 替代, 或具有 6-16 个碳原子的芳基, 或具有 2-16 个碳原子的杂芳基或螺二苈基团, 它们每个可被一个或多个基团 R<sup>2</sup> 取代, 或这些体系的两种的组合。特

别优选的基团 R 在每一次出现中相同或者不同的是 H、甲基、乙基、异丙基、叔丁基，其中在每一情况下一个或多个 H 原子可被 F 替代，或为苯基、萘基或螺二苄基，它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代，或这些体系两种的组合。在从溶液中处理的化合物中，同样优选具有最高达 10 个碳原子的直链或支链烷基链。对于使用这种化合物作为制备本发明其他化合物的中间化合物，作为取代基的溴、硼酸或硼酸衍生物是特别优选的。

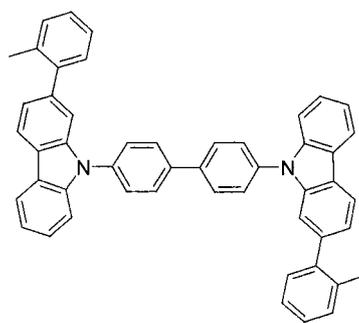
进一步优选通式(1)的化合物或通式(2)-(7)的化合物，其中符号  $R^1$  在每一次出现中相同或者不同地根据优选的取代基 R 定义，或代表  $Ar^1$  或 F。

进一步优选对称性化合物，即，其中所有的符号  $Ar^1$  相同以及取代相同的化合物。

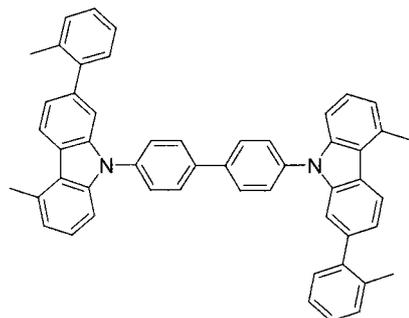
优选的通式(1)的化合物的例子是以下描述的化合物(1)-(72):

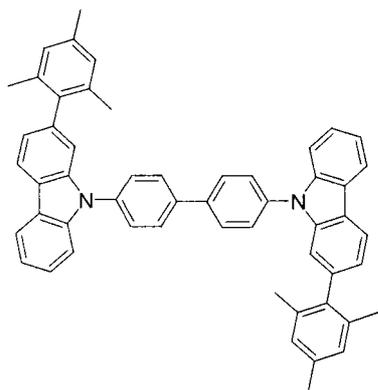


(1)



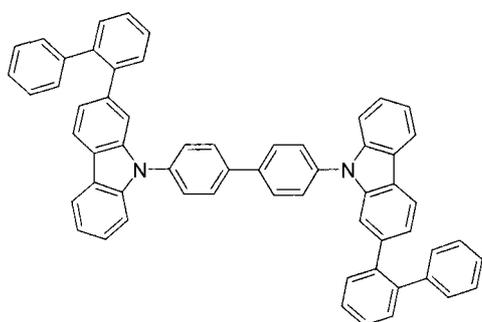
(2)



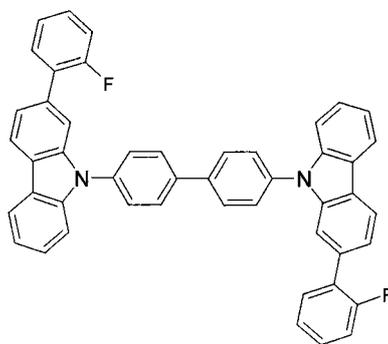


(3)

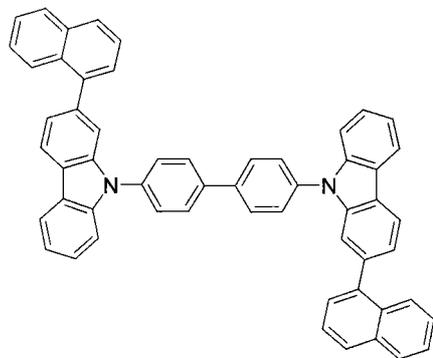
(4)



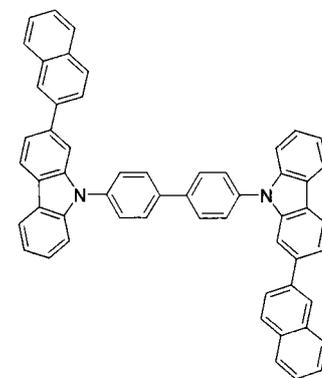
(5)



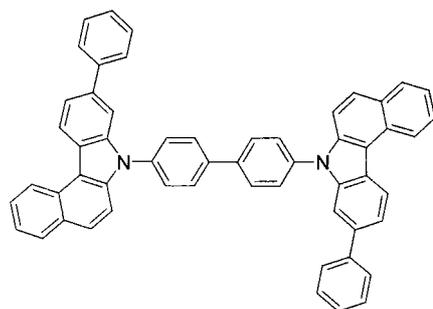
(6)



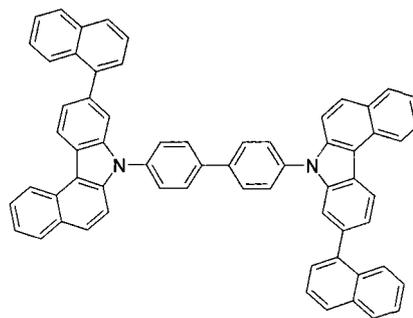
(7)



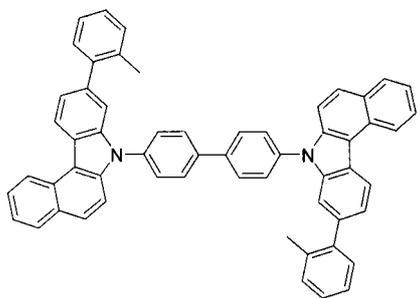
(8)



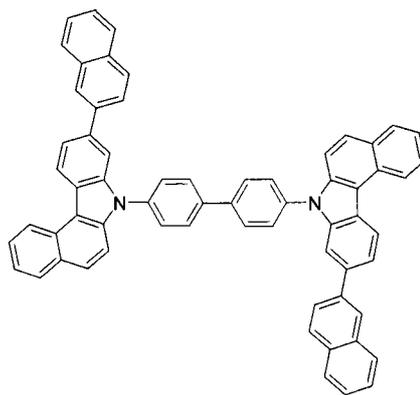
(9)



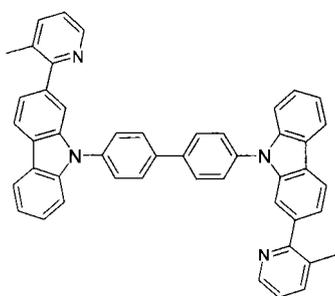
(10)



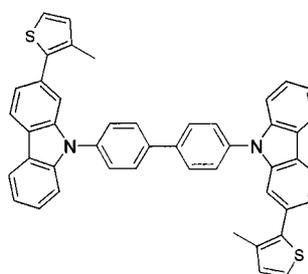
(11)



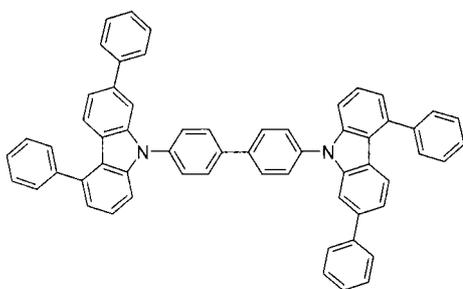
(12)



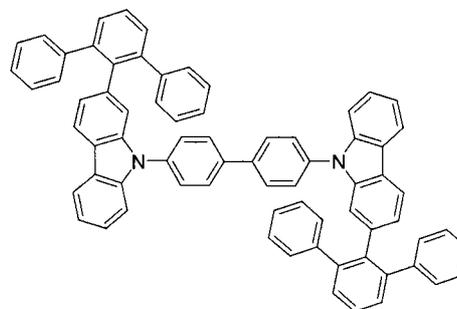
(13)



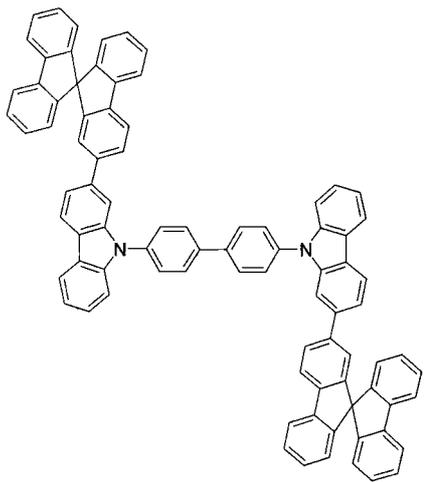
(14)



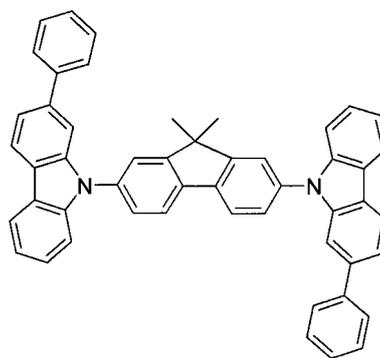
(15)



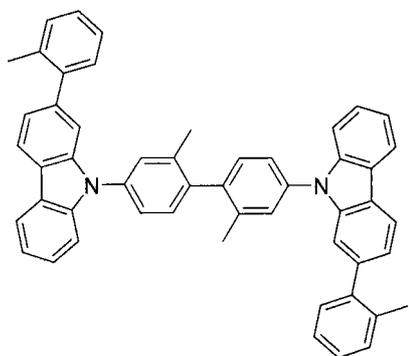
(16)



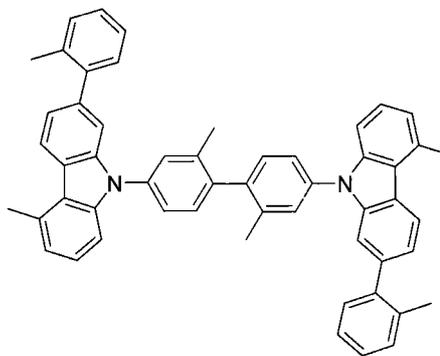
(17)



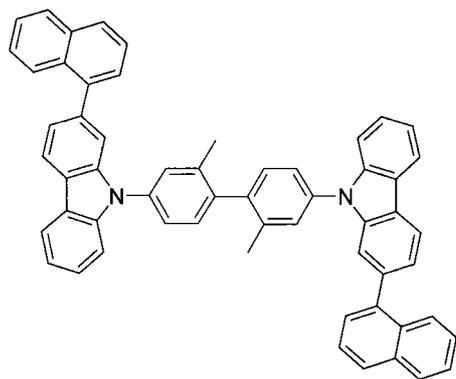
(18)



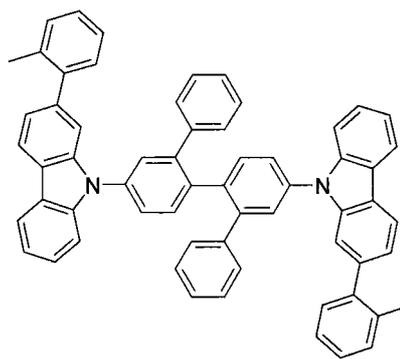
(19)



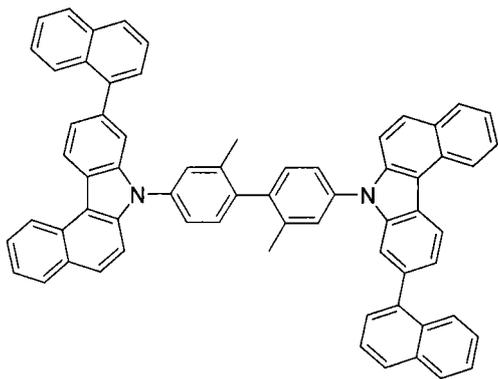
(20)



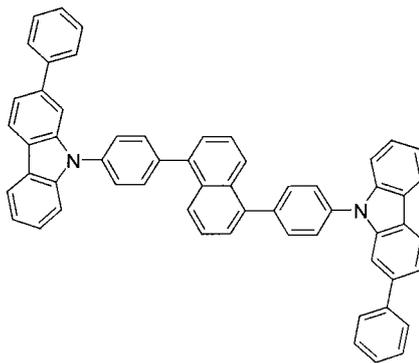
(21)



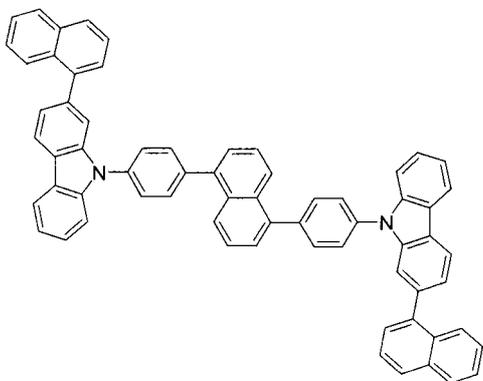
(22)



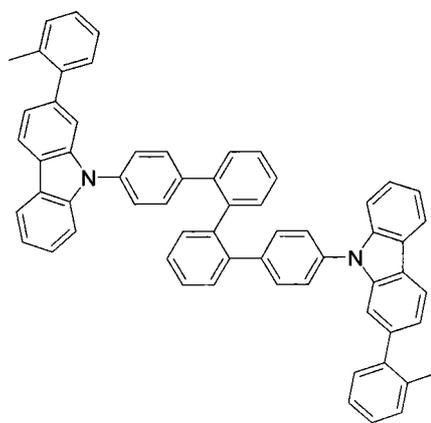
(23)



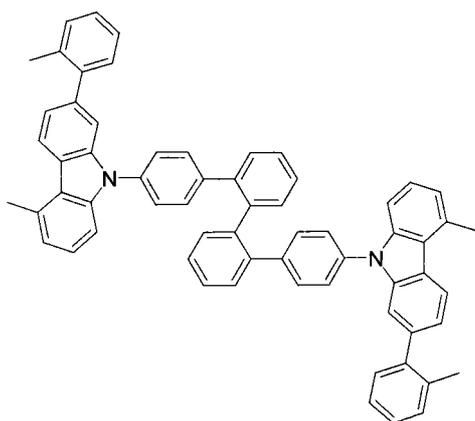
(24)



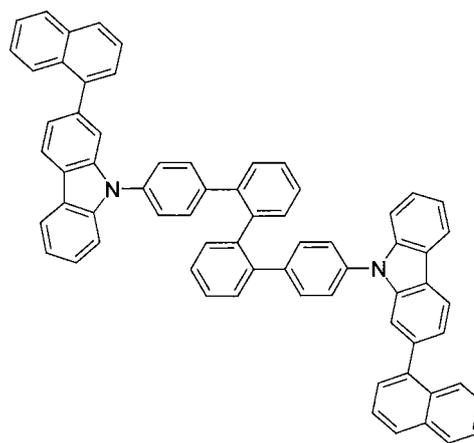
(25)



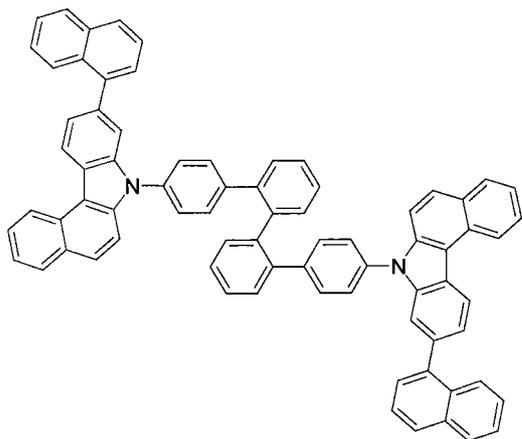
(26)



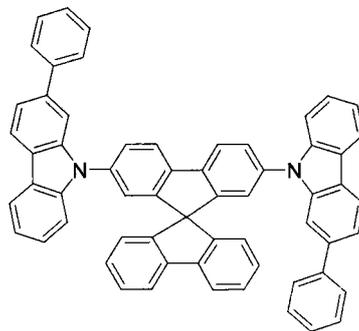
(27)



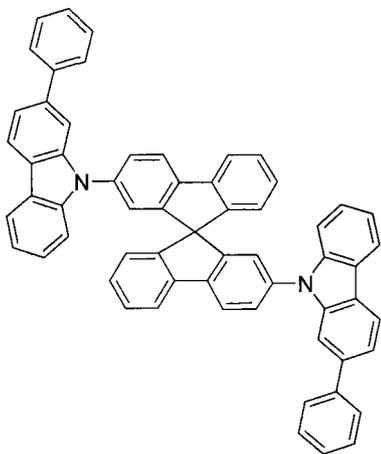
(28)



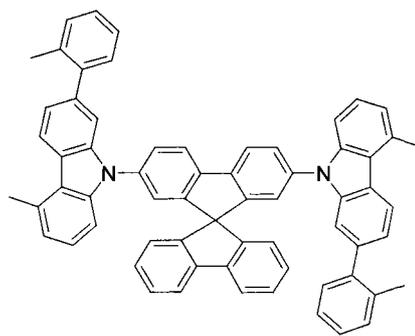
(29)



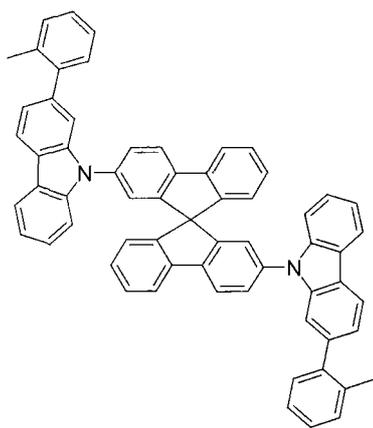
(30)



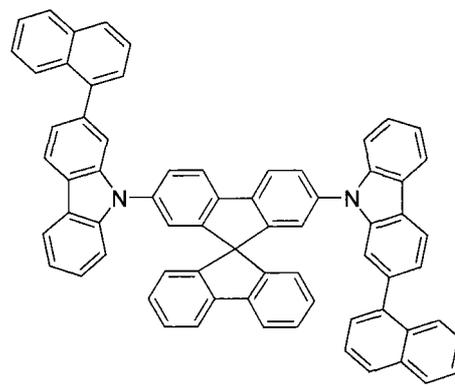
(31)



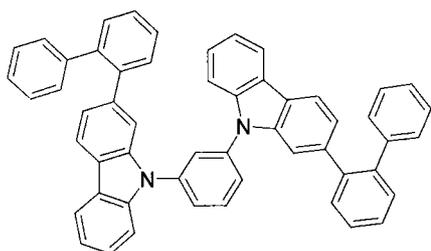
(32)



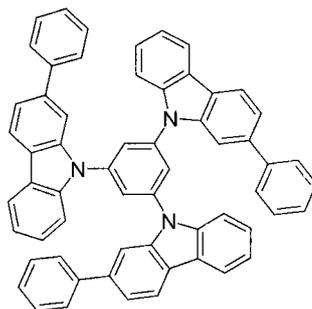
(33)



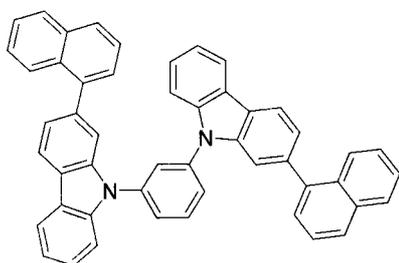
(34)



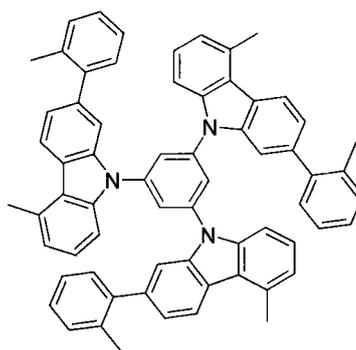
(35)



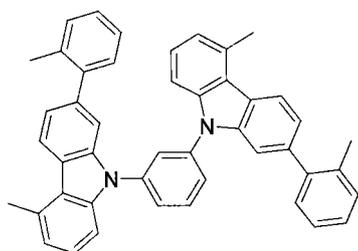
(36)



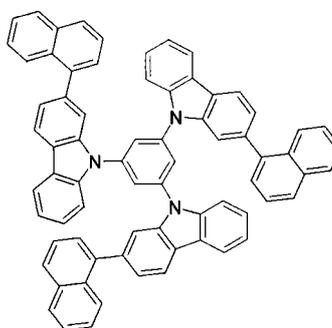
(37)



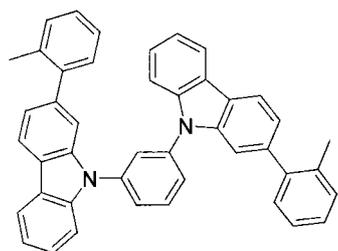
(38)



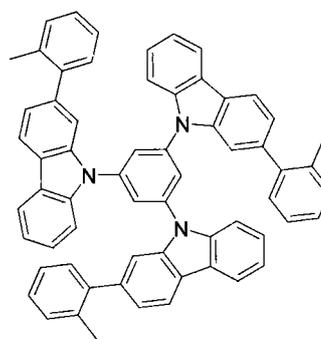
(39)



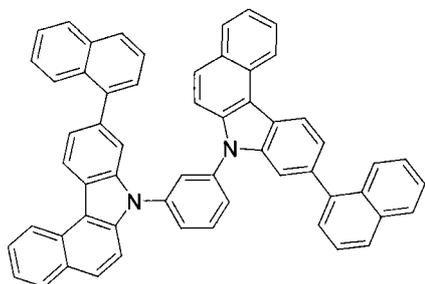
(40)



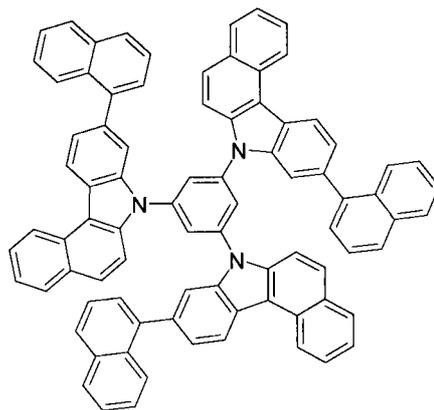
(41)



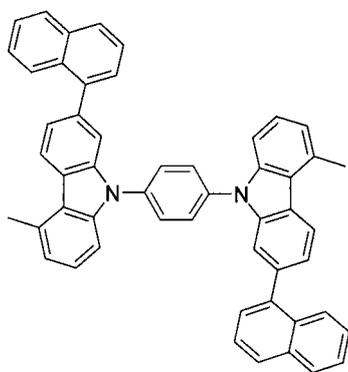
(42)



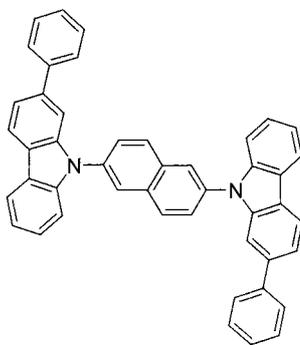
(43)



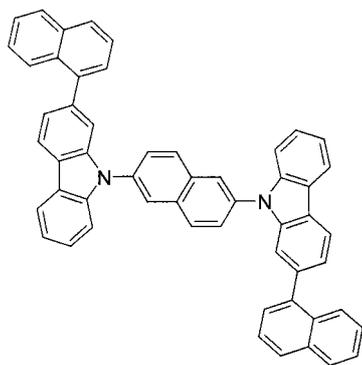
(44)



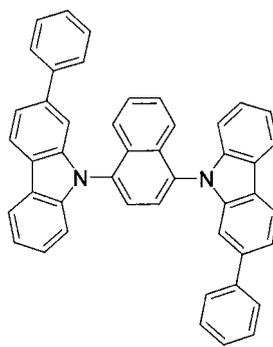
(45)



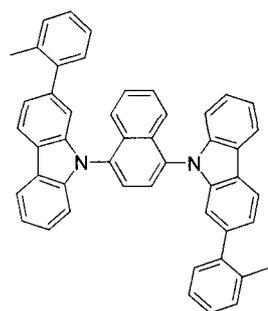
(46)

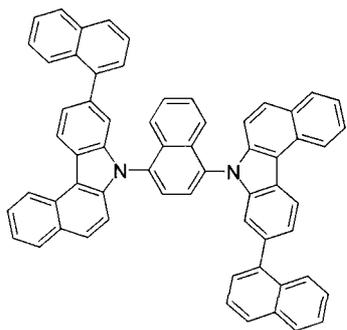


(47)



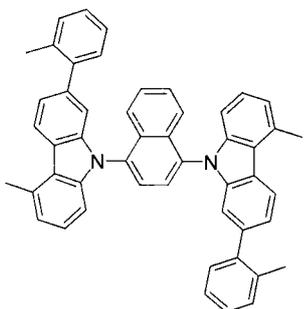
(48)



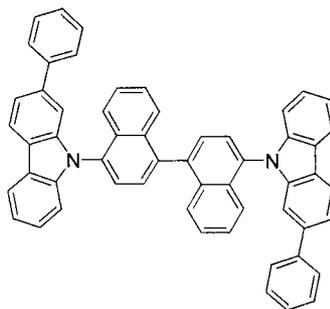


(49)

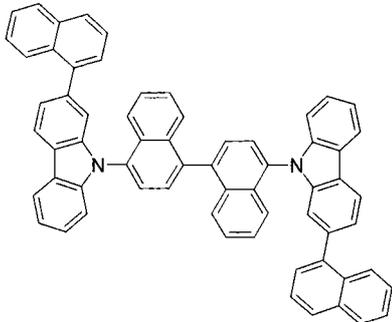
(50)



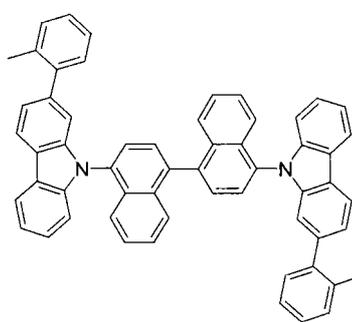
(51)



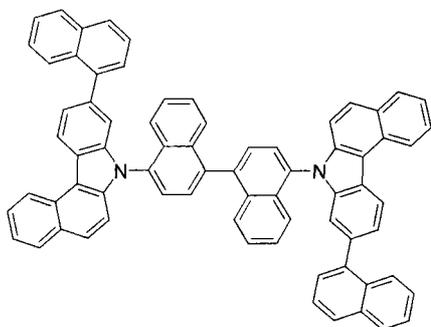
(52)



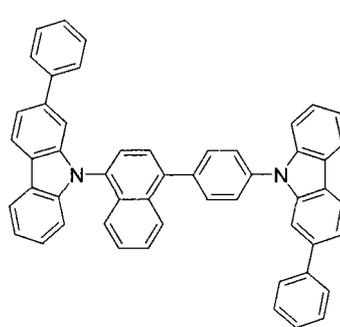
(53)



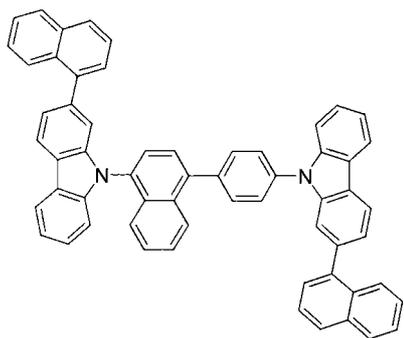
(54)



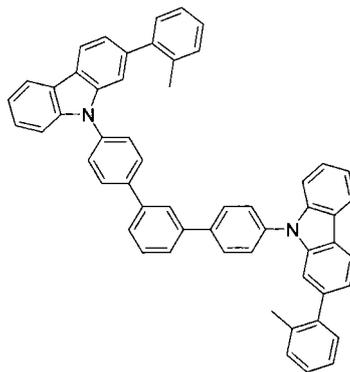
(55)



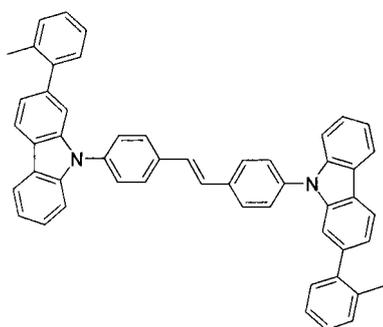
(56)



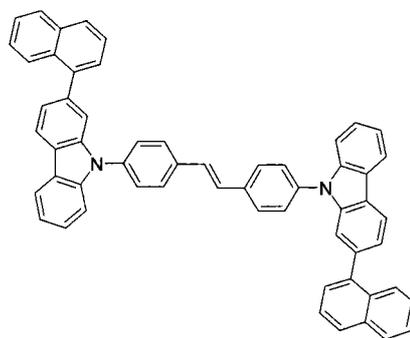
(57)



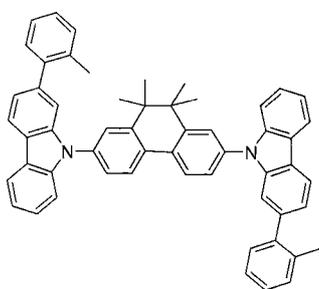
(58)



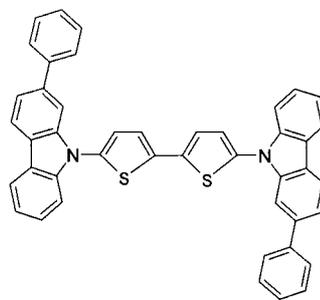
(59)



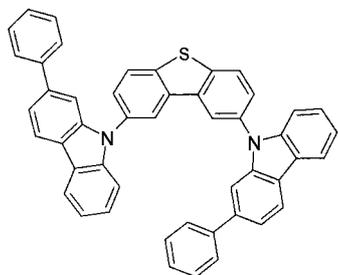
(60)



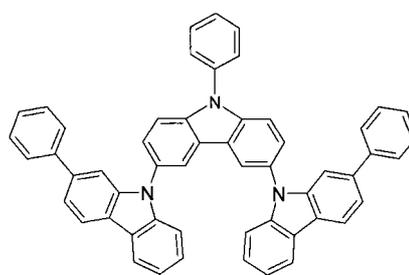
(61)



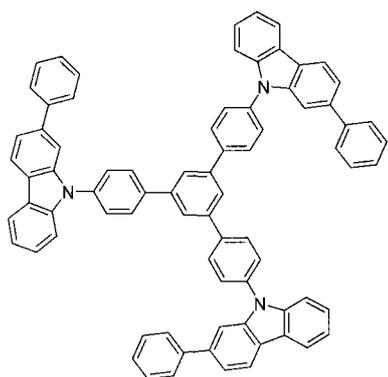
(62)



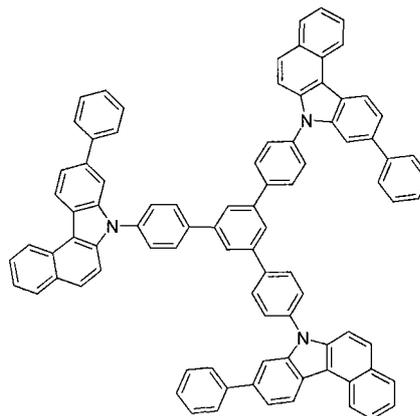
(63)



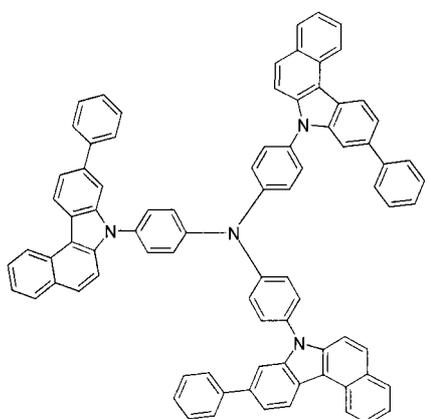
(64)



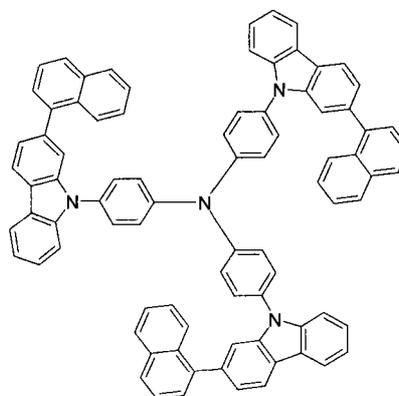
(65)



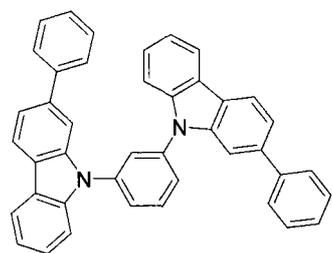
(66)



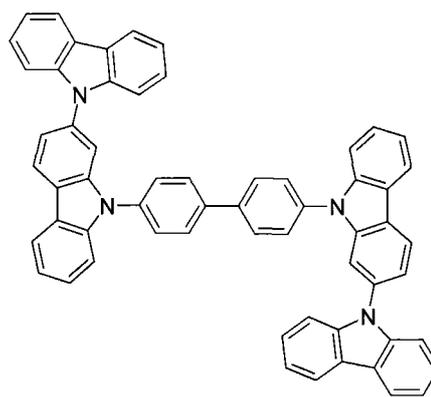
(67)



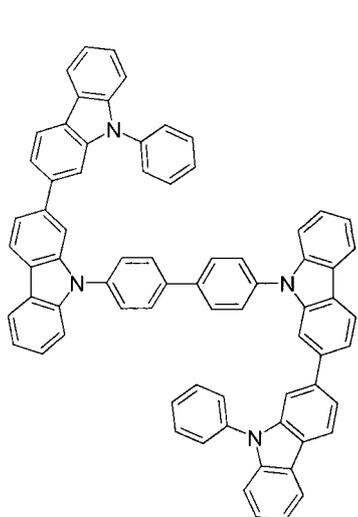
(68)



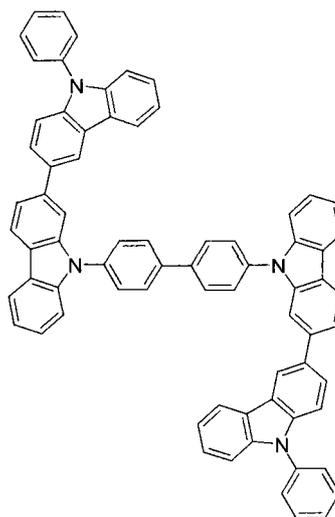
(69)



(70)



(71)

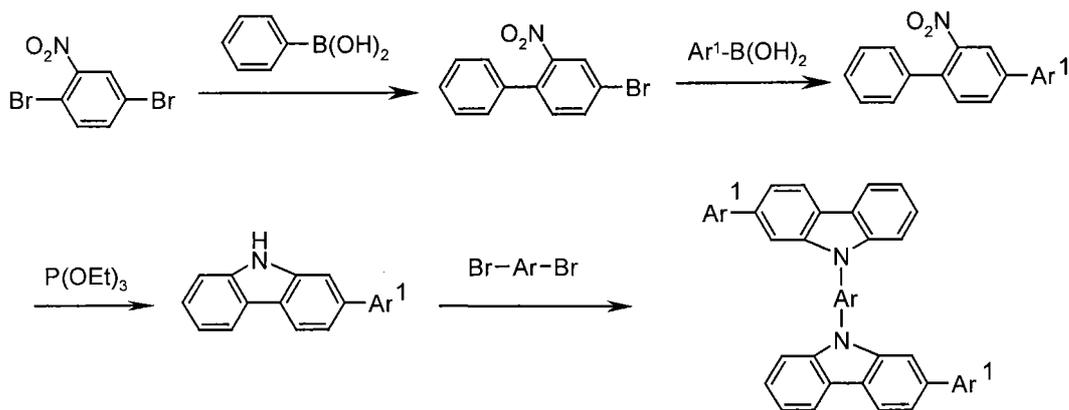


(72)

本发明的化合物能通过有机化学的标准方法合成。因此，众所周知，2-硝基联苯衍生物能与亚磷酸三烷基酯起反应产生相应的咪唑衍生物 (M. Tavasli 等, *Synthesis* 2005, 1619-1624)。该反应通过首先合成相应的芳基取代的 2-硝基联苯衍生物，随后与亚磷酸三烷基酯起反应可用于形成 2-芳基取代的咪唑衍生物。2-芳基取代的咪唑衍生物能与二溴化的芳族化合物在标准条件下进行 Hartwig-Buchwald 偶合产生通式 (1) 的化合物。实施 Hartwig-Buchwald 偶合的各种各样的方法和在其中各种各样的反应条件是有机合成领域普通技术人员所熟知的。代替二溴化的芳族化合物，同样可以使用相应的包括不同离去基团，例如氯、碘、三氟甲烷磺酸酯、甲苯磺酸酯或通常的磺酸酯的化合物。使用三元取代的芳族化合物或包括更多离去基团的化合物能够实现相应的通式 (1) 化合物的合成，其中符号  $q$  代表 2 或更大。

以下在方案 1 中描述了式 (1) 的化合物的合成，其中，出于对清楚的考虑， $q$  选择为 1，没有显示取代基  $R$  或  $R^1$ ：

方案 1:



本发明进一步涉及制备通式(1)化合物的方法，从 4-芳基-2-硝基-1,1'-联苯或 4-杂芳基-2-硝基-1,1'-联苯开始，其中芳基或杂芳基也可以被一个或多个基团 R 取代，联苯也可以被一个或多个基团 R<sup>1</sup> 取代，它们与亚磷酸三烷基酯起反应，其中烷基在每一次出现中相同或者不同的具有 1-10 个碳原子，产生相应的咔唑，随后进行 Hartwig-Buchwald 偶合得到具有至少两个活性基团的芳族化合物。对于 Hartwig-Buchwald 偶合的活性基团优选选自氯、溴、碘、三氟甲烷磺酸酯、甲苯磺酸酯或 OSO<sub>2</sub>-R<sup>2</sup>，其中 R<sup>2</sup> 具有如上所指出的相同的含义。

本发明的化合物适于在有机电致发光器件(OLED、PLED)中使用，特别是在磷光 OLED 中作为三重态基质，但同样也可作为空穴传输材料。

因此，本发明进一步涉及通式(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。

此外，本发明进一步涉及包括通式(1)至少一种化合物的有机电子器件，特别是有机电致发光器件，包括阳极、阴极和至少一个发光层，其特征在于至少一层包括至少一种通式(1)的化合物。

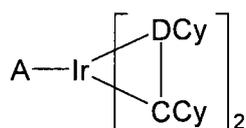
除阴极、阳极和发光层之外，该有机电致发光器件也可以包括另

外的层，例如在每一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)。在两个发光层之间同样可以引入例如具有激发子阻挡功能的中间层。然而，应该指出这些层的每一个不必都存在。

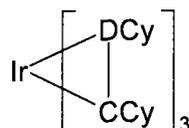
在本发明另外优选实施方式中，该有机电致发光器件包含多个发光层，其中至少一层包括至少一种本发明的化合物。该发光层特别优选总计具有多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值，总的说来导致白色发光，即，能发荧光或发磷光的各种各样的发光化合物用于该发光层中。特别优选三层体系，其中这些层的至少一个包括至少一种本发明的化合物，其中该三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构，例如见 WO 05/011013)。具有宽带发射光谱带因此显示白色发光的发光体同样适合于白色发光。

在本发明的优选实施方案中，本发明的化合物用作磷光掺杂物的基质。对于本发明的目的，此处磷光认为意思是从相对高的自旋多重性的受激态发光，特别是从激发的三重态发光。磷光掺杂物包含至少一种一经适当的激发就发光的化合物，优选在可见区发光，并且另外包含至少一个原子序数大于 20，优选大于 38，但小于 84，特别优选大于 56 但小于 80 的原子。磷光发光体优选是包括铜、钼、钨、镱、钽、钷、铱、铪、铟、钯、铂、银、金或铀的化合物，特别是那些包括铱或铂的化合物。这种类型的发光体对电致发光领域普通技术人员是熟知的。

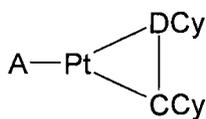
特别优选的有机电致发光器件包含作为磷光发光体的至少一个通式(8)-(11)的化合物：



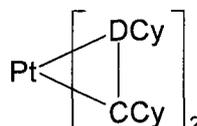
通式 (8)



通式 (9)



通式 (10)



通式 (11)

其中以下适用适用于使用的符号：

DCy 在每一次出现中相同或者不同的是包含至少一个施主原子，优选氮或磷的环状基团，通过施主原子该环状基团与金属结合，它们继而可以载带一个或多个取代基  $R^1$ ；基团 DCy 和 CCy 彼此通过共价键结合；

CCy 在每一次出现中相同或者不同的是包含碳原子的环状基团，通过碳原子该环状基团与金属结合，它们继而可以载带一个或多个取代基  $R^1$ ；

A 在每一次出现中相同或者不同的是单阴离子、有双齿的、螯合配位体，优选为二酮酸盐配位体。

$R^1$  具有如上所述的相同的含义。

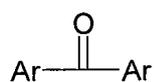
由于在多个基团  $R^1$  之间形成环状体系，因此此处基团 DCy 和 CCy 之间也可以存在桥连基。

上面描述的发光体的例子通过如下的应用展现：WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614 和 WO 05/033244。

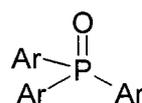
通常，如用于现有技术中的用于磷光 OLED，以及通常为本领域普通技术人员熟知的磷光络合物是适当的。

本发明的混合物基于整个发光体和基质的混合物包括 1-99wt%，优选 2-90wt%，特别优选 3-40wt%，特别是 5-15wt%的磷光发光体。相应地，本发明混合物基于整个发光体和基质的混合物包括 99-1wt%，优选 98-10wt%，特别优选 97-60wt%，特别是 95-85wt%的基质或多种基质。

通式(1)的化合物也能是发光层中惟一的基质。然而，同样可以在发光层中使用多个基质的混合物。这些能是通式(1)的多个不同的基质。进一步证明在发光层中，优选使用通式(1)的基质以及芳香族的酮或芳香族的氧化磷，芳香族的亚砷或芳香族的砷作为另外的基质，和磷光掺杂物。优选的芳香族的酮是其中两个芳香族的或杂芳族的环状体系与酮基团结合的那些芳香族的酮。优选的芳香族的氧化磷是其中三个芳香族的或杂芳族的环状体系与氧化磷基团结合的那些氧化磷。特别优选以下通式(12)和(13)的酮和氧化磷：



通式 (12)



通式 (13)

其中 Ar 具有如上所述的相同的含义。

特别适当的酮公开在申请 WO 04/093207 中。特别适当的氧化磷、亚砷和砷公开在申请 WO 05/003253 中。这些化合物能特别好地与作为磷光发光体基质的通式(1)的化合物一起适当地使用。

如果通式(1)的化合物与作为基质的酮、氧化磷、亚砷或砷一起使

用, 则通式(1)化合物与酮、氧化磷、亚砷或砷的比例优选为 10:1-1:10, 特别优选为 5:1-1:5, 非常特别优选为 3:1-1:3。

在本发明另外优选的实施方式中, 通式(1)的化合物用作空穴传输材料或空穴注入材料。因而, 在荧光或磷光 OLED 中, 在空穴传输或空穴注入层中优选使用该化合物。对于本发明的目的, 空穴注入层是与阳极直接邻接的层。对于本发明的目的, 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输或空穴注入材料, 则优选它们用电子受体化合物掺杂, 例如用 F<sub>4</sub>-TCNQ 或用如 EP 1476881 或 EP 1596445 中描述的化合物掺杂。

进一步优选如下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, 其中该材料在真空升华装置中, 在低于 10<sup>-5</sup> 毫巴的压力下, 优选低于 10<sup>-6</sup> 毫巴, 特别优选低于 10<sup>-7</sup> 毫巴下真空升华。

同样优选如下的有机电致发光器件, 特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华作用涂敷一个或多个层。此处 在 10<sup>-5</sup> 毫巴和 1 巴的压力下施加材料。

进一步优选如下的有机电致发光器件, 特征在于从溶液中例如通过旋涂或利用任何希望的印刷方法, 例如丝网印刷、柔性版印刷或胶版印刷产生一个或多个层, 但是特别优选 LITI(光引发热成像、热转移印花)或喷墨印刷制造。为此目的可溶性化合物是必要的。

一经用于有机电致发光器件中, 本发明的化合物相对于现有技术具有以下令人惊讶的优点:

1. 该化合物具有比现有技术用作三重态基质的 CBP 显著更高的玻璃化转变温度。

2. 利用本发明化合物作为三重态基质时器件的寿命同样得以改进。

3.此外,利用本发明化合物作为三重态基质时器件的效率得以改进。

这些以上提及的优点没有伴随其他的电子特性的损害。特别是,本发明的器件显示与现有技术器件相同的发光颜色。

本申请本文涉及本发明的化合物在 OLED 和 PLED 和相应显示器方面的用途。尽管这种描述是有限的,但对于本领域普通技术人员而言,在不需要其他创造性劳动的情况下,同样可以使用本发明的化合物,进一步用于其他的电子器件,例如有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机集成电路(O-IC)、有机太阳能电池(O-SC)、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机激光器二极管(O-laser)或有机光感受器中。

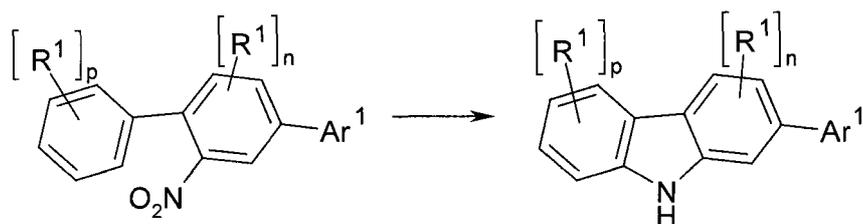
本发明同样涉及本发明的化合物在相应的器件和这些器件本身中的用途。

通过以下的实施例更详细地阐明本发明,而不希望本发明被限制于此。

#### 实施例:

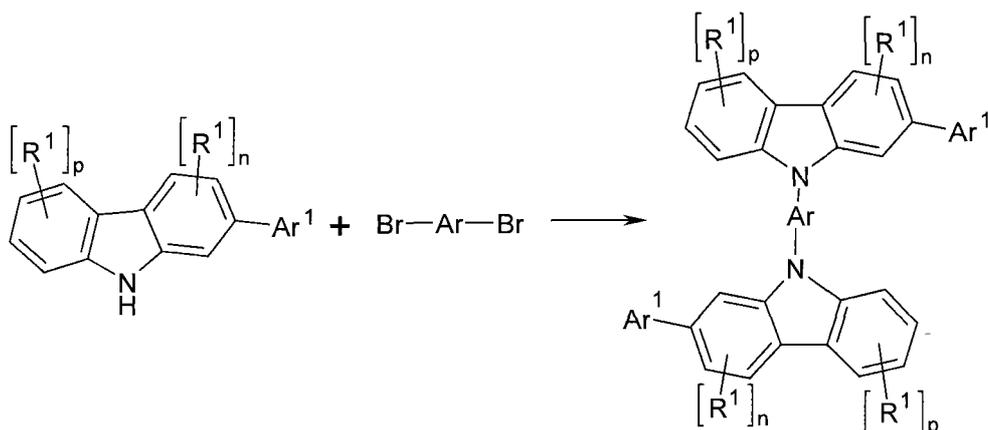
除非另外指出,在保护性的气体保护气氛下在干燥溶剂中进行以下的合成。原料可从 ALDRICH 获得。4-溴代-2-硝基联苯和 2'-硝基-对三联苯通过文献方法制备 (M. Tavasli 等, Synthesis 2005, 1619-1624)。

#### 实施例 1:通常的用于咔唑合成的合成步骤



238mmol 的相应的硝基芳香化合物和 290.3ml(1669mmol)的亚磷酸三乙基酯的混合物在回流下加热 12 小时。随后蒸馏去剩余的亚磷酸三乙基酯(72-76°C/9 毫米汞柱)。水/甲醇(1:1)加入到残余物中,过滤去固体并重结晶。

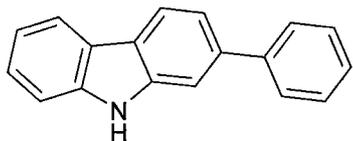
### 实施例 2:用于 Hartwig-Buchwald 偶合的一般合成步骤



176mmol 的咪唑衍生物和 64.2mmol 的二溴芳香化合物在 250ml 二甲苯中的脱气溶液用  $N_2$  饱和 1 小时。首先,向溶液中加入 3ml(12.2mmol)的  $P(tBu)_3$ , 然后加入 0.5g(2.45mmol)的乙酸钯, 随后加入固态的 81.9g 的(956mmol)的  $K_3PO_4$ 。反应混合物在回流下加热 18 小时。冷却到室温之后,小心地加入 1000ml 的水。用  $4 \times 50ml$  的  $H_2O$  洗涤有机相,并用硫酸镁干燥,在真空中除去溶剂。通过重结晶获得纯产物。

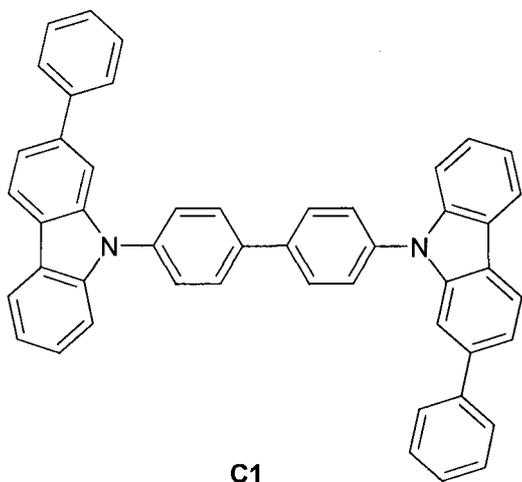
### 实施例3:合成双[2-苯基咪唑基]联苯(C1)

#### a)合成2-苯基-9H-咪唑



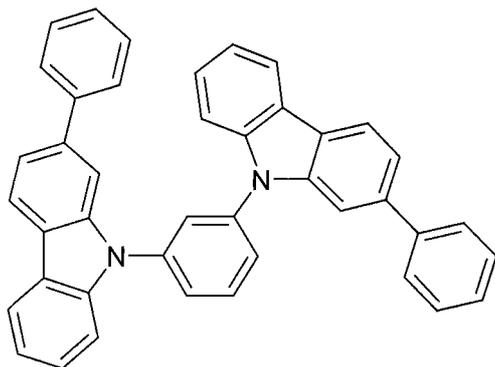
这种化合物的合成描述于文献 (M. Tavasli 等, Synthesis 2005, 1619-1624)中。

b) 与4,4'-二溴二苯基反应产生双[2-苯基咪唑基]联苯



利用4,4'-二溴二苯基根据实施例2通过一般的合成步骤进行合成。用热二噁烷搅拌下洗涤获得的固体，然后用甲醇，随后用乙酸乙酯洗涤获得的固体；得率:39g，理论值的96%；纯度:根据高压液相色谱法为99.9%。

实施例4:通过2-苯基-9H-咪唑与1,3-二溴苯的反应合成1,3-双[2-苯基咪唑基]苯(C2)

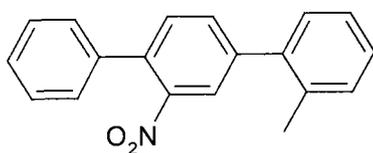


C2

利用1,3-二溴苯根据实施例2通过一般的合成步骤进行合成。从己烷/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(5:1)中重结晶获得的固体。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:29.5g，理论值的91%；纯度:根据高压液相色谱法为99.9%。

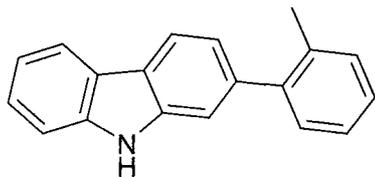
#### 实施例5:合成双[2-邻-甲基基咪唑基]联苯(C3)

##### a)合成2-甲基-2'-硝基-对三联苯



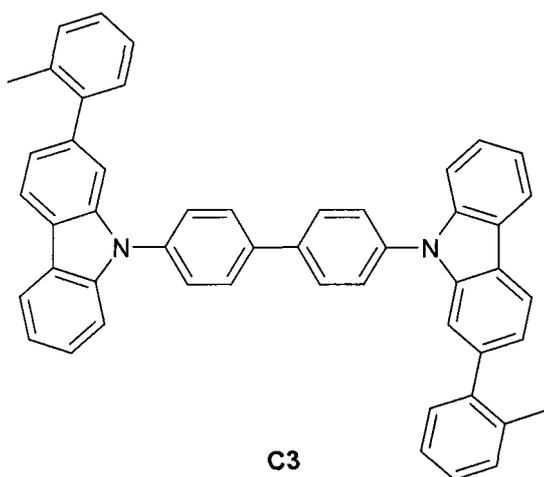
1.7g(1.49mmol)的Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>加入到充分搅拌、脱气的25g(183.8mmol)的邻甲基硼酸、51.1g(183.8mmol)的4-溴代-2-硝基联苯和66.5g(212.7mmol)的碳酸钾在250ml的水和250ml的THF混合物中的悬浮体中，该混合物在回流下加热17小时。冷却之后，分离去有机相，用200ml的水洗涤三次，用200ml饱和的氯化钠水溶液洗涤一次，用硫酸镁干燥，在旋转蒸发器中蒸发至干燥。从己烷中重结晶灰色的残余物。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:50.5g，理论值的95%；纯度:根据高压液相色谱法为99.5%。

##### b)合成2-邻-甲基基-9H-咪唑



利用来自实施例5a)的三联苯衍生物，根据实施例1通过一般的咔唑合成步骤进行合成。从己烷重结晶获得的固体。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:85g，理论值的80%；纯度:根据高压液相色谱法为98.0%。

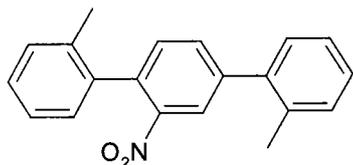
c) 与4,4'-二溴二苯基反应产生双[2-邻甲苯基咔唑基]联苯



利用4,4'-二溴二苯基根据实施例2通过一般的合成步骤进行合成。从己烷/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(5:1)中重结晶获得的固体。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:44g，理论值的94%；纯度:根据高压液相色谱法为99.9%。

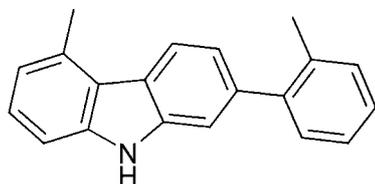
实施例6:合成双[5-甲基-2-邻-甲苯基咔唑基]联苯(C4)

a)合成2,2"-二甲基-2'-硝基-对-三联苯



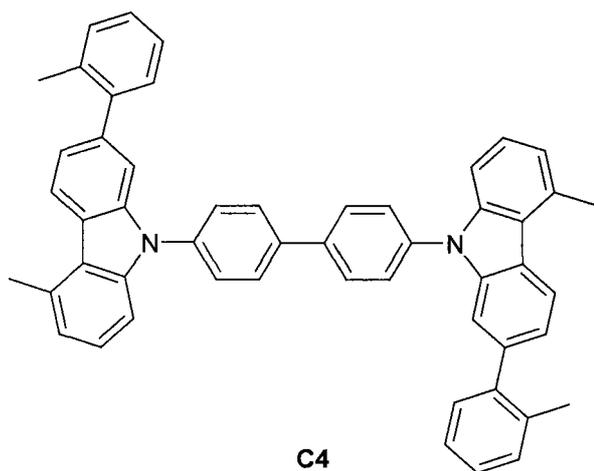
5.46g(4.7mmol) 的  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  加入到充分搅拌、脱气的 155g(1140mmol)的邻甲基硼酸、133.4g(474.9mmol)的2,5-二溴硝基苯和305.3g(1435mmol)的碳酸钾在250ml的水和250ml的THF的混合物的悬浮体中，该混合物在回流下加热20小时。冷却之后，分离去有机相，用200ml的水洗涤三次，用200ml饱和的氯化钠水溶液洗涤一次，用硫酸镁干燥，在旋转蒸发器在真空中蒸发至干燥。从己烷中重结晶灰色的残余物。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:50.5g，理论值的97%；纯度:根据高压液相色谱法为99.2%。

b) 合成5-甲基-2-邻-甲基-9H-咪唑



利用来自实施例6a)的三联苯衍生物，根据实施例1通过一般的咪唑合成步骤进行合成。从己烷/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5:1)中重结晶获得的固体。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:76g，理论值的70%；纯度:根据高压液相色谱法为97.0%。

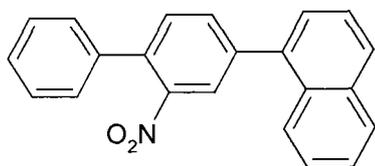
c) 与4,4'-二溴二苯基反应产生双[5-甲基-2-邻-甲基咪唑基]联苯



利用4,4'-二溴二苯基根据实施例2通过一般的合成步骤进行合成。从己烷/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(5:1)中重结晶获得的固体。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:44g，理论值的90%；纯度:根据高压液相色谱法为99.9%。

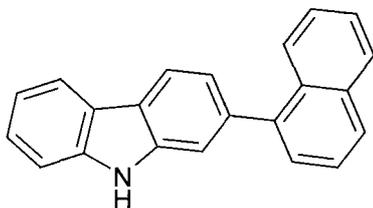
#### 实施例7:合成双[2-萘-1-基咪唑基]联苯(C5)

##### a)合成4-萘-1-基-2-硝基联苯



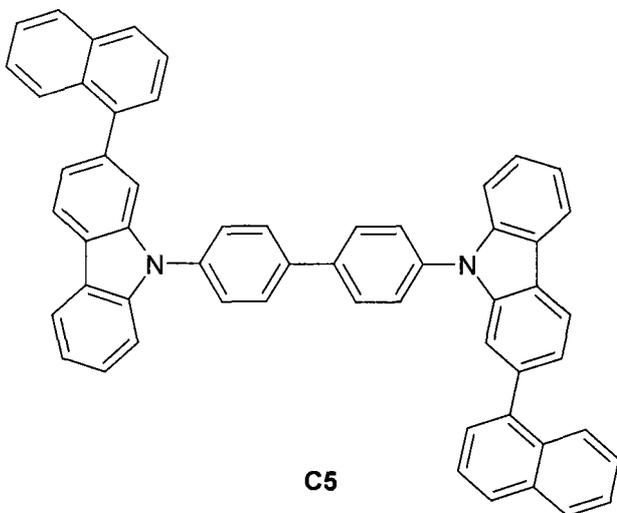
1.62g(1.40mmol)的Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>加入到充分搅拌、脱气的46g(268mmol)的1-萘硼酸、71g(255.3mmol)的4-溴代-2-硝基联苯和93g(433.9mmol)的碳酸钾在700ml的水和700ml的THF混合物的悬浮体中，该混合物在回流下加热17小时。冷却之后，分离去有机相，用400ml的水洗涤三次，用400ml饱和的氯化钠水溶液洗涤一次，用硫酸镁干燥，在旋转蒸发器在真空中蒸发至干燥。从己烷中重结晶灰色的残余物。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:83.1g，理论值的97.9%；纯度:根据高压液相色谱法为99.0%。

## b) 合成2-萘-1-基-9H-咪唑



利用来自实施例7a)的化合物，根据实施例1通过一般的咪唑合成步骤进行合成。从己烷/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5:1)中重结晶获得的固体。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:55g，理论值的75%；纯度:根据高压液相色谱法为97.0%。

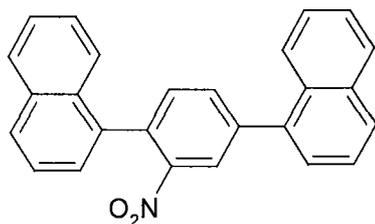
## c) 与4,4'-二溴二苯基反应产生双[2-萘-1-基咪唑基]联苯



利用4,4'-二溴二苯基根据实施例2通过一般的合成步骤进行合成。从己烷/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5:1)中重结晶获得的固体。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:41g，理论值的85%；纯度:根据高压液相色谱法为99.9%。

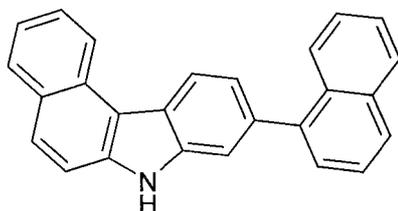
## 实施例8:合成双[9-萘-1-基苯并[c]咪唑基]联苯(C6)

## a) 合成1-硝基-2,5-二萘-1-基苯



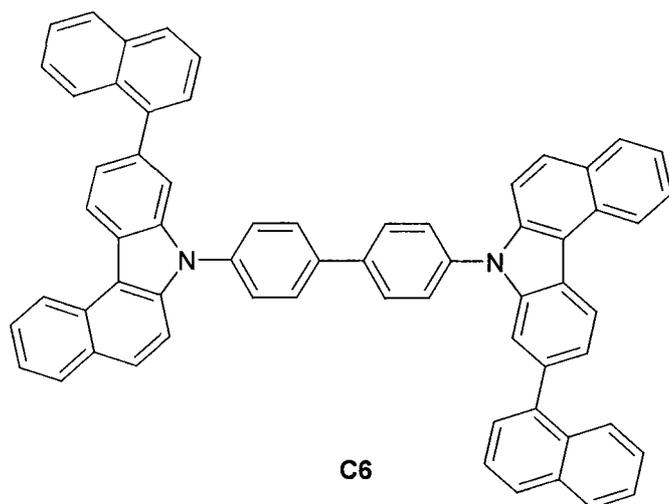
2.4g(2.1mmol)的Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>加入到充分搅拌、脱气的67.8g(190mmol)的1-萘硼酸、53.3g(190mmol)的2,5-二溴硝基苯和137.9g(648.5mmol)的碳酸钾在250ml水和250ml的THF混合物的悬浮体中，该混合物在回流下加热20小时。冷却之后，分离去有机相，用200ml的水洗涤三次，用200ml饱和的氯化钠水溶液洗涤一次，用硫酸镁干燥，在旋转蒸发器在真空中蒸发至干燥。从己烷中重结晶灰色的残余物。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，随后在真空中干燥；得率:86.1g，理论值的71%；纯度:根据高压液相色谱法为98.4%。

b) 合成9-萘-1-基-7H-苯并[c]咪唑



利用来自实施例8a)的化合物，根据实施例1通过一般的咪唑合成步骤进行合成。从己烷/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(5:1)中重结晶获得的固体。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，随后在真空中干燥；得率:49g，理论值的60%；纯度:根据高压液相色谱法为97.9%。

c) 与4,4'-二溴二苯基反应产生双[9-萘基苯并[c]咪唑基]联苯



利用4,4'-二溴二苯基根据实施例2通过一般的合成步骤进行合成。从己烷/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(5:1)中重结晶获得的固体。用抽吸过滤去沉积的晶体，用少许甲醇洗涤，在真空中干燥；得率:49.5g，理论值的84%；纯度：根据高压液相色谱法为99.9%。

#### 实施例9:确定玻璃化转变温度

确定化合物C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>以及作为比较化合物的CBP(双-4,4'-(N,N'-咔唑基)联苯)和1,3-双(咔唑基)苯的玻璃化转变温度。利用来自Netsch, DSC 204/1/G Phönix的DSC仪确定玻璃化转变温度T<sub>g</sub>。在每一情况下，测量5-10mg的样品。为确定玻璃化转变温度T<sub>g</sub>，在熔融之后从DSC仪中取出样品并立即引入液氮中以实现最大的冷却速率。基于快速加热确定T<sub>g</sub>(20K/min，如果在该加热速率下没有获得结果，则在100K/min确定)。该结果总结在表1和表2中。如上可见，本发明的化合物的玻璃化转变温度显著高于相应的其中咔唑基团没有被芳基取代的比较化合物的玻璃化转变温度。

表 1: 玻璃化转变温度

化合物	T <sub>g</sub> (°C)
CBP (比较)	112-116
C1	141
C3	132
C4	
C5	162
C6	198

表 2: 玻璃化转变温度

化合物	T <sub>g</sub> (°C)
1,3-二吡唑基苯 (比较)	66
C2	110

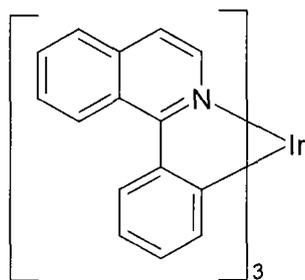
实施例 10: 制造和表征包含本发明化合物的有机电致发光器件

本发明的电致发光器件例如在 WO 05/003253 中所描述的进行制造。此处比较各种各样的 OLED 的结果。为了更好的可比较性，它们的基本结构、使用材料、掺杂度和层厚度是相同的。仅变化发光层中的主体。第一实施例描述了现有技术的比较的标准，其中发光层由主体材料 CBP 和客体材料(掺杂物)Ir(piq)<sub>3</sub> 组成。此外，描述了具有由主体材料 C1、C2、C4 或 C5 和客体材料(掺杂物)Ir(piq)<sub>3</sub> 组成的发光体层的 OLED。类似上述提及通常的方法制造具有以下结构的 OLED:

空穴注入层 (HIL)	10nm 的 2,2',7,7'-四(二-对甲苯基氨基)螺-9,9'-二芴
空穴传输层 (HTL)	30nm 的 NPB(N-萘基-N-苯基-4,4'-二氨基联苯基)
发光层 (EML)	主体:CPB(气相沉积; 来自 ALDRICH, 并进一步纯化, 升华两次; 4,4'-双(N-吡唑基)联苯)作为比较, 或 C1、C2、C4

	或 C5。
	掺杂物:Ir(piq) <sub>3</sub> (10%掺杂, 气相沉积; 根据 WO 03/0068526 合成); 见表 3
空穴阻挡层 (HBL)	BAlq 10nm (购买自 ERay, 双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对苯基苯酚)铝(III))
电子导体 (ETL)	20nm 的 AlQ <sub>3</sub> (购买自 ERay, 三(8-羟基喹啉)铝(III))
阴极	1nm 的 LiF, 150nm 的 Al 在上面。

出于清楚的考虑, 以下描绘了 Ir(piq)<sub>3</sub> 的结构:



这些仍然没有优化的 OLED 通过标准方法表征; 为此目的, 确定电致发光光谱、由电流/电压/亮度特性线(IUL 特性线)计算的作为亮度函数的效率(以 cd/A 度量)和寿命。

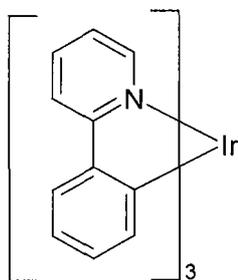
使用利用标准主体 CBP 制造的 OLED, 在上面描述的条件下、在 CIE 彩色坐标:x=0.68,y=0.32 下通常得到的最高效率为约 7.9cd/A。对于 1000 cd/m<sup>2</sup> 的参考发光密度, 需要 6.0V 的电压。在 1000 cd/m<sup>2</sup> 的初始发光密度下寿命大约为 5000h(见表 3)。相反, 利用根据本发明的主体材料 C1、C2、C4 和 C5 制造的 OLED, 在 CIE:x=0.68,y=0.32 彩色坐标和其他结构相同的情况下, 显示 8.3cd/A 的最高效率, 其中对于 1000cd/m<sup>2</sup> 的参考发光密度需要的电压最高达 5.0V(见表 3)。在 1000cd/m<sup>2</sup> 的初始发光密度下的寿命最高达 11,000h, 比在参考材料 CBP 情况下寿命更长(见表 3)。

表 3:对于 Ir(piq)<sub>3</sub> 作为掺杂物以及对于本发明主体材料的器件结果

试验	EML	最大效率 [cd/A]	在 100 cd/m <sup>2</sup> 下 电压[V]	CIE (x, y)	寿命[h] 起始发光度 1000 [cd/m <sup>2</sup> ]
实施例 11 (比较)	CBP:10%的 Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)	7.9	6.0	0.68 / 0.32	5000
实施例 12	C1:10%的 Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)	8.3	5.9	0.68 / 0.32	11000
实施例 13	C2:10%的 Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)	7.5	5.6	0.68 / 0.32	7000
实施例 14	C4:10%的 Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)	8.2	5.2	0.68 / 0.32	5000
实施例 15	C5:10%的 Ir(piq) <sub>3</sub> (30 nm)	8.1	5.0	0.68 / 0.32	9000

类似以上指出的实施例 11-15 制造另外的有机电致发光器件，它们具有与如上所述的器件相同的器件结构，但是其中 Ir(ppy)<sub>3</sub>(三(苯基吡啶)铱，根据 WO 04/085449 合成)用作发光材料(掺杂物)。

出于清楚的考虑，以下描绘了 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的结构：



使用利用标准的主体 CBP 制造的 OLED，在上面描述的条件、CIE 彩色坐标 :x=0.30,y=0.60 下产生约 25cd/A 的最高效率。对于 1000cd/m<sup>2</sup> 的参考发光密度需要 5.3V 的电压。在 1000cd/m<sup>2</sup> 的初始发

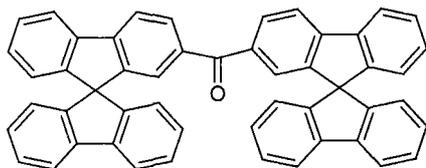
光密度下寿命大约为 2400h(见表 4)。相反,利用根据本发明的主体 C1 制造的 OLED,在 CIE 彩色坐标: $x=0.30,y=0.60$  下显示 27cd/A 的最高效率,其中对于  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的参考发光密度需要的电压是 4.7V(见表 4)。在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的初始发光密度下的寿命是 3000h,比在参考材料 CBP 情况下更长(见表 4)。

表 4:对于  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  作为掺杂物以及对于本发明主体材料的器件结果

试验	EML	最大效率 [cd/A]	在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 下 的电压 [V]	CIE (x, y)	寿命[h] 起始寿命 $1000$ [ $\text{cd}/\text{m}^2$ ]
实施例 16 (比较)	CBP:5%的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (30 nm)	25	5.3	0.30 / 0.60	2400
实施例 17	C1:5%的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (30 nm)	27	4.7	0.30 / 0.60	3000

类似以上指出的实施例 17,制造另外的有机电致发光器件,它们具有与如上所述的器件相同的器件结构和相同的发光材料  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ,但是其中本发明的化合物 C1 和双(9,9'-螺二芴-2-基)酮(根据 WO 04/093207 合成)的混合物用作基质(主体材料)。

出于对清楚的考虑,以下描绘了双(9,9'-螺二芴-2-基)酮的结构:



使用利用本发明的主体 C1 和双(9,9'-螺二芴-2-基)酮的混合物制造的 OLED,在彩色坐标 CIE: $x=0.34,y=0.60$  下产生 37cd/A 的最高效

率，其中对于  $1000\text{cd/m}^2$  的参考发光密度需要的电压仅为  $3.2\text{V}$ (见表 5)。在  $1000\text{cd/m}^2$  的初始发光密度下的寿命是  $14,000\text{h}$ (见表 5)。因此，利用该主体材料的混合物又可以进一步增加效率和寿命。

表 5:对于  $\text{Ir(ppy)}_3$  作为掺杂物以及对于本发明主体材料的器件结果

试验	EML	最大效率 [cd/A]	在 $100\text{cd/m}^2$ 下的 电压[V]	CIE (x, y)	寿命[h] 起始发光度为 $1000\text{ [cd/m}^2]$
实施例 18	47.5% 的 C1, 47.5%的螺酮 5%的 $\text{Ir(ppy)}_3$ (30 nm)	37	3.2	0.34 / 0.60	14000

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的新型材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN101600777A</a>	公开(公告)日	2009-12-09
申请号	CN200780050158.8	申请日	2007-12-10
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	埃米尔侯赛因帕勒姆 乔纳斯瓦伦丁克罗巴 阿尔内比辛 霍斯特维斯特韦伯		
发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴 阿尔内·比辛 霍斯特·维斯特韦伯		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09B57/008 C07D209/82 C09K2211/1029 C09K2211/1092 H01L51/0085 C09B57/00 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/0072 C07D209/80 H01L51/0058 Y02E10/549 H01L51/5016 Y02P70/521		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102007002714 2007-01-18 DE		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及通式(1)的化合物和其在有机电致发光器件中的用途，特别是作为磷光器件的基质。

