



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102272264 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200980154217. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 22

C09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102009005288. 7 2009. 01. 20 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 07. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/009221 2009. 12. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02010/083873 DE 2010. 07. 29

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

克里斯托夫·普夫卢姆

阿尔内·比辛 霍尔格·海尔

菲利普·施特塞尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 1 页

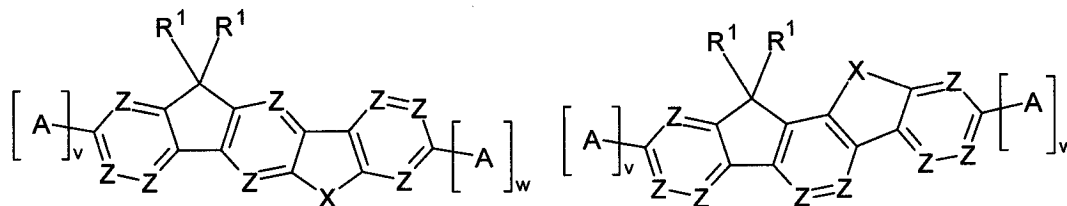
(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及作为具有发光和空穴传输性能的新型材料类别的含杂芳族桥原子的茚并芴衍生物,其特别用于在电致发光器件的发光层和/或电荷传输层中使用。本发明还涉及制备本发明化合物的方法,和涉及包括该化合物的电子器件。

1. 通式 I 或 II 的化合物

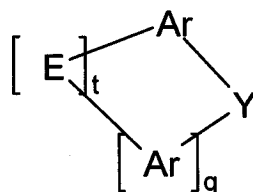


通 式 I

通 式 II

其中

A 对应于通式 III



通 式 III

和其中通过 Y 与通式 I 或 II 的化合物连接；

Y 在每种情况下彼此独立地是 N、P、P = O、B、C = O、O、S、S = O 或 SO₂；

Z 在每种情况下彼此独立地是 CR 或 N；

X 在每种情况下彼此独立地是二价桥连基，其选自 B(R¹)、C = O、C = C(R¹)₂、S、S = O、SO₂ 和 N(R¹)；

R 在每种情况下彼此独立地是 H、D、F、Cl、Br、I、N(Ar)₂、N(R²)₂、C(=O)Ar、P(=O)Ar₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、CR² = CR²Ar、CN、NO₂、Si(R²)₃、B(OR²)₂、OSO₂R²，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基，它们每一个可被一个或多个基团 R² 取代，其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R²C = CR²、C ≡ C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C = O、C = S、C = Se、C = NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR² 代替，和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替，或者具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，它们在每种情况下可以被一个或多个基团 R² 取代，或具有 5 至 40 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 R² 取代，或者这些体系的组合；其中另外，两个或多个取代基 R 也可以彼此形成单或多环的脂族环系；

R¹ 在每种情况下彼此独立地是 H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(R²)₂、B(OR²)₂、Si(R²)₃，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基，它们每一个可被一个或多个基团 R² 取代，其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 -R²C = CR²、-C ≡ C-、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C = O、C = S、C = Se、C = NR²、-O-、-S-、-COO- 或 -CONR²- 代替，和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替，或者芳基胺或取代的呋唑，它们每一个可被一个或多个基团 R² 取代，或者具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，它们可被一个或多个非芳族的基团 R² 取代，或者具有 5 至 40 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基，它们可被一个或多个

非芳族的基团 R^2 取代, 或者这些体系的组合, 其中另外, 两个或多个取代基 R^1 也可以彼此形成单或多环体系;

R^2 在每种情况下彼此独立地是 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团;

Ar 在每种情况下彼此独立是具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个基团 R^1 取代;

E 在每种情况下彼此独立地是单键、 $N(R^1)$ 、O、S、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 或 $B(R^1)$;

q 在基团 Y 的相应中心原子是第 3 或 5 主族的元素时等于 1; 或者在基团 Y 的相应中心原子是第 4 或 6 主族的元素时等于 0;

t 在每种情况下彼此独立地是 0 或 1, 条件是如果 $q = 0$, 则 $t = 0$, 和其中 $t = 0$ 意思是基团 R^1 而不是基团 E 被结合;

v 在每种情况下彼此独立地是 0 或 1, 条件是 v 和 w 的总和大于或等于 1, 其中 $v = 0$ 意思是基团 R 而不是基团 A 被结合;

w 在每种情况下彼此独立地是 0 或 1, 条件是 v 和 w 的总和大于或等于 1, 其中 $w = 0$ 意思是基团 R 而不是基团 A 被结合。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中基团 Y 在每种情况下彼此独立地是 N 或 $C = O$ 。

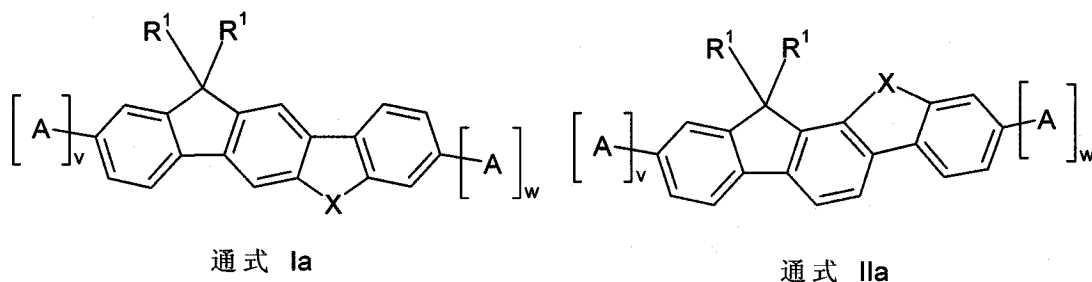
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其中 X 选自 $N(R^1)$ 或 S。

4. 根据权利要求 1 至 3 中一项或多项所述的化合物, 其中基团 Z 在每种情况下彼此独立地是 CR。

5. 根据权利要求 1 至 4 中一项或多项所述的化合物, 其中 Ar 是苯基、萘基、具有 5-15 个碳原子的取代的芳族或杂芳族环系或者被芳基胺或唑取代的芳族或杂芳族环系。

6. 根据权利要求 1 至 5 中一项或多项所述的化合物, 其中 E 不存在, 即 $t = 0$, 或其中 E 是单键或 $C(R^1)_2$ 。

7. 根据权利要求 1 至 6 中一项或多项所述的化合物, 其中所述化合物选自通式 Ia 和 IIa:



其中符号和标记具有在权利要求 1 中指出的含义。

8. 根据权利要求 7 所述的化合物, 其中 X 等于 S 或 $N(R^1)$ 。

9. 聚合物、低聚物或树枝状聚合物, 其包括一种或多种根据权利要求 1 至 8 中一项或多项所述的化合物, 其中从通式 I 或 II 的化合物出发到所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物的结合能够位于特征为任选被基团 R 或 R^1 取代的通式 I 或 II 化合物的任何希望的位置。

10. 根据权利要求 1 至 9 中一项或多项所述的化合物在电子器件中的用途。

11. 电子器件, 其包括至少一种根据权利要求 1 至 9 中一项或多项所述的化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的电子器件, 其特征在于所述器件选自有机电致发光器件

(OLED)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机集成电路 (O-IC)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机光感受器和有机激光二极管 (O-laser)。

13. 根据权利要求 12 所述的有机电致发光器件,其特征在于将根据权利要求 1 至 9 中一项或多项所述的化合物用作在空穴传输层和 / 或空穴注入层中的空穴传输材料,其中在这些层中的化合物还可以用电子受体化合物进行掺杂,或者特征在于将根据权利要求 1 至 9 中一项或多项所述的化合物用作在电子传输层中的电子传输材料和 / 或用作在空穴阻挡层中的空穴阻挡材料和 / 或用作在发光层中的三重态基质材料,或者特征在于在发光层中使用根据权利要求 1 至 9 中一项或多项所述的化合物。

14. 制备根据权利要求 1 至 8 中一项或多项所述的化合物的方法,其特征在于如下的步骤:

a) 使苄衍生物与被基团 X^1 取代的苯衍生物偶联,其中所述基团 X^1 是能够转化为所述二价基团 X 的基团,和

b) 使所述基团 X^1 转化为所述基团 X,

其中 X 具有权利要求 1 中指出的含义。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明描述了作为具有发光和空穴传输性能的新型材料类别的含杂芳族桥原子的茚并芴衍生物,其特别用于在电致发光器件的发光层和/或电荷传输层中使用。本发明还涉及制备本发明化合物的方法,和涉及包括该化合物的电子器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件的一般结构例如描述在 US 4539507、US5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中。然而,这些器件仍需要改进:

[0003] 1. 效率仍然低,特别是在荧光 OLED 情况下,并且应该改进。

[0004] 2. 通常使用寿命仍然短,特别是在蓝色发光的情况下,因此在这一点上有进一步改进的需要。

[0005] 3. 不仅在荧光 OLED 情况下而且在磷光 OLED 情况下工作电压都相当的高。工作电压的降低导致功率效率的改进。这特别是对于移动式应用是至关重要的。

[0006] 4. 在现有技术的空穴传输材料的情况下,电压取决于空穴传输层的层厚度。在实践中,通常希望所述空穴传输层的层厚度更厚以改进光的耦合输出和成品率。然而,由于伴随电压增加,使用现有技术的材料不能实现这个目的。因此,在这一点上仍需要改进。

[0007] 5. 现有技术的一些材料,特别是空穴传输材料,存在在气相沉积过程中在气相沉积源的边缘处它们会结晶,因此阻塞所述气相沉积源的问题。因此,对于大规模生产希望能够被更好处理的材料。

[0008] 茚并芴胺由于非常好的空穴迁移率被用作电荷传输材料和电荷注入材料。该类材料显示相对低的电压对于传输层厚度的依赖性。EP1860097、WO 2006/100896、DE 102006025846、WO 006/122630 和 WO2008/006449 公开了用于在电子器件中使用的茚并芴二胺。其中提到了当用作空穴传输材料或用作深蓝色发光体时良好的寿命。然而,这些化合物存在如下的问题:由于所述材料的结晶性,在大规模生产中的气相沉积期间它们显示成问题的行为,因为在气相沉积期间该材料在蒸气沉积源上结晶并使其阻塞。因此,在生产中使用这些材料伴随有增加的技术复杂性。因此,在这一点上仍希望进一步改进。

[0009] 仍旧需要特别是改进的发光化合物,特别是发蓝色光的化合物,所述的化合物在有机电致发光器件中导致良好的效率而且同时导致长的寿命,并且它们能够在工业中毫无问题地进行处理。这同样地适用于电荷传输化合物和电荷注入化合物,以及适用于荧光或磷光化合物的基质材料。特别地,需要改进所述材料的结晶性。

发明内容

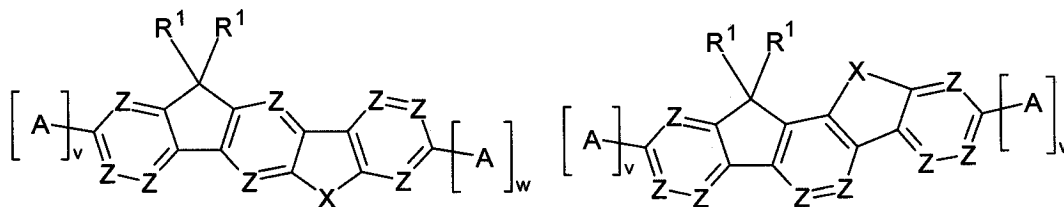
[0010] 因此,本发明的目的在于提供这样的化合物。

[0011] 令人惊讶地,已经发现使用正好含一个杂芳族桥原子的茚并芴衍生物的电致发光器件相对于现有技术具有明显的改进,特别是当该茚并芴衍生物用作在主体材料中的蓝色发光掺杂物或用作空穴传输化合物时。当用作空穴传输化合物时,将两个桥连基之一中的

碳原子用杂原子代替,能够实现结晶度降低,并从而改进加工性。此外,可能由于空穴迁移率的改进,由于界面形态的变化发生了工作电压降低,以及电压对于传输层厚度依赖性的降低。当用作深蓝色掺杂物时,杂芳族桥原子的引入导致更长的寿命和改进的效率。

[0012] 为此目的,本发明提供了通式 I 或 II 的化合物

[0013]



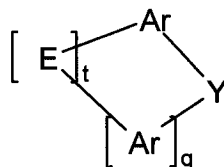
通式 I

通式 II

[0014] 其中

[0015] A 对应于通式 III

[0016]



通式 III

[0017] 和其中通过 Y 与通式 I 或 II 的化合物连接;

[0018] Y 在每种情况下彼此独立地是 N、P、P = O、B、C = O、O、S、S = O 或 SO₂;

[0019] Z 在每种情况下彼此独立地是 CR 或 N;

[0020] X 在每种情况下彼此独立地是二价桥连基,其选自 B(R¹)、C = O、C = C(R¹)₂、S、S = O、SO₂ 和 N(R¹);

[0021] R 在每种情况下彼此独立地是 H、D、F、Cl、Br、I、N(Ar)₂、N(R²)₂、C(=O)Ar、P(=O)Ar₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、CR² = CR²Ar、CN、NO₂、Si(R²)₃、B(OR²)₂、OSO₂R², 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基,它们每一个可被一个或多个基团 R² 取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R²C = CR²、C ≡ C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C = O、C = S、C = Se、C = NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR² 代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替,或者具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,它们在每种情况下可以被一个或多个基团 R² 取代,或具有 5 至 40 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 R² 取代,或者这些体系的组合;其中另外,两个或多个取代基 R 也可以彼此形成单或多环的脂族环系;

[0022] R¹ 在每种情况下彼此独立地是 H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(R²)₂、B(OR²)₂、Si(R²)₃, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基,它们每一个可被一个或多个基团 R² 取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 -R²C = CR²、-C ≡ C-、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、

$\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONR}^2-$ 代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,或者芳基胺或取代的呋唑,它们每一个可被一个或多个基团 R^2 取代,或者具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,它们可被一个或多个非芳族的基团 R^2 取代,或者具有 5 至 40 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基,它们可被一个或多个非芳族的基团 R^2 取代,或者这些体系的组合,其中另外,两个或多个取代基 R^1 也可以彼此形成单或多环体系;

[0023] R^2 在每种情况下彼此独立地是 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团;

[0024] Ar 在每种情况下彼此独立地是具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,它们可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0025] E 在每种情况下彼此独立地是单键、 $\text{N}(\text{R}^1)$ 、O、S、 $\text{C}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 或 $\text{B}(\text{R}^1)$;

[0026] q 在基团 Y 的相应中心原子是第 3 或 5 主族的元素时等于 1;或者在基团 Y 的相应中心原子是第 4 或 6 主族的元素时等于 0;

[0027] t 在每种情况下彼此独立地是 0 或 1,条件是如果 $q = 0$,则 $t = 0$,和其中 $t = 0$ 意思是基团 R^1 而不是基团 E 被结合;

[0028] v 在每种情况下彼此独立地是 0 或 1,条件是 v 和 w 的总和大于或等于 1,其中 $v = 0$ 意思是基团 R 而不是基团 A 被结合;

[0029] w 在每种情况下彼此独立地是 0 或 1,条件是 v 和 w 的总和大于或等于 1,其中 $w = 0$ 意思是基团 R 而不是基团 A 被结合。

[0030] 在本发明的实施方式中,优选在每种情况下在通式 I 或 II 化合物中的基团 Y 为 N 或 $\text{C}=\text{O}$ 。

[0031] 此外优选 X 选自 $\text{N}(\text{R}^1)$ 或 S,其中 R^1 具有以上指出的含义。

[0032] 在本发明的另一实施方式中,优选在每种情况下基团 Z 彼此独立地为 CR。此处基团 R 优选具有以上指出的含义。

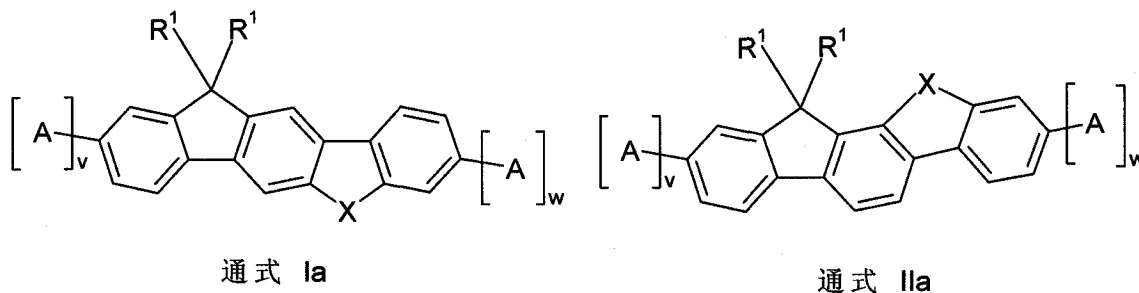
[0033] 在本发明的另一实施方式中,优选在通式 I 或 II 化合物中的 Ar 为苯基、萘基、具有 5 至 15 个碳原子的取代的芳族或杂芳族环系或被芳基胺或呋唑取代的芳族或杂芳族环系。

[0034] 在本发明的另一实施方式中,E 不存在,即 $t = 0$,或者 E 是单键或 $\text{C}(\text{R}^1)_2$,其中 R^1 具有以上指出的含义。

[0035] 此外优选以下适用于通式 I 或 II 的化合物: $v = w = 1$ 或 $v = 0$ 和 $w = 1$ 或 $v = 1$ 和 $w = 0$ 。

[0036] 在本发明的另一实施方式中,所述化合物选自通式 Ia 或 IIa:

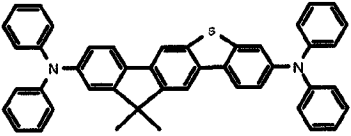
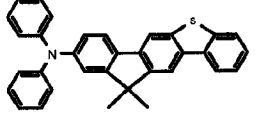
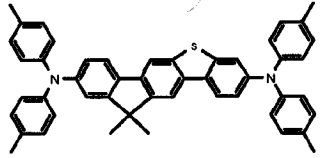
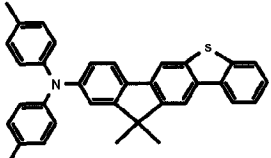
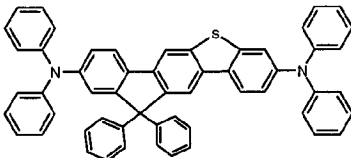
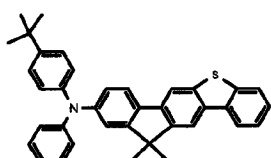
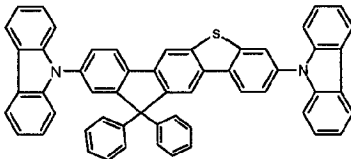
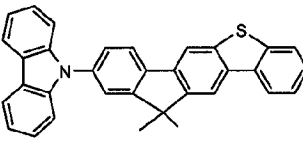
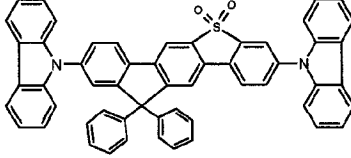
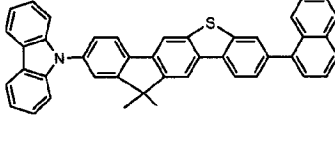
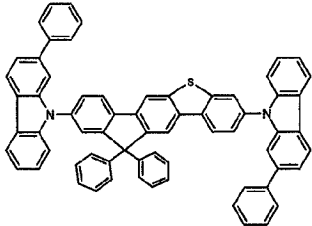
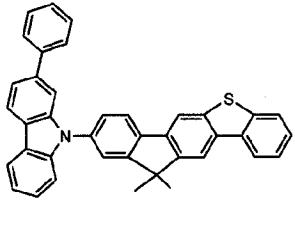
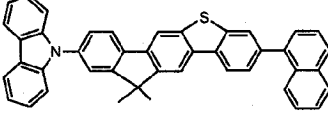
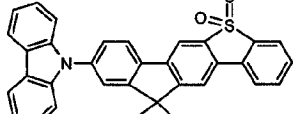
[0037]



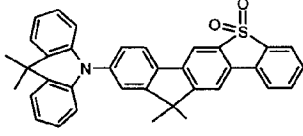
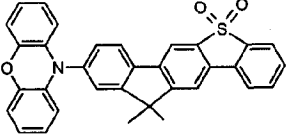
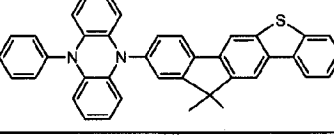
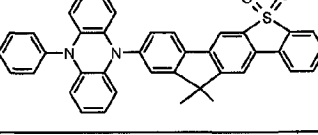
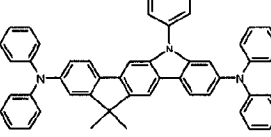
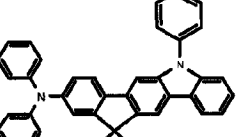
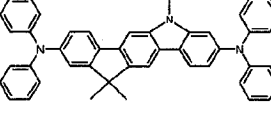
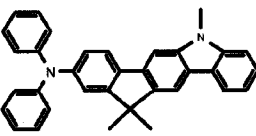
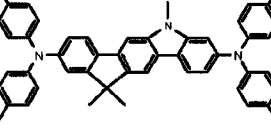
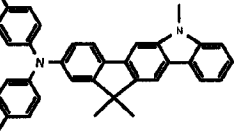
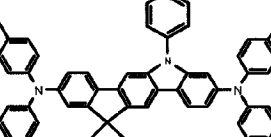
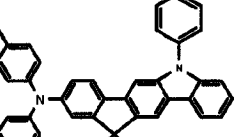
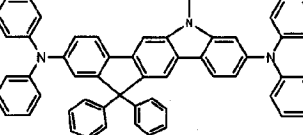
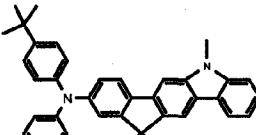
[0038] 其中符号和标记具有以上指出的含义。X 特别优选等于 S 或 $\text{N}(\text{R}^1)$ 。

[0039] 此外优选通式 I 或 II 的化合物满足以下结构式 1 至 72：

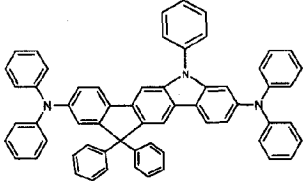
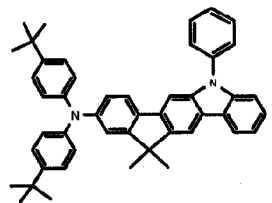
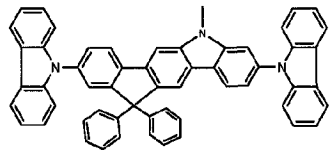
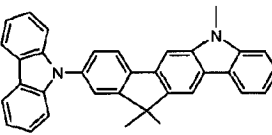
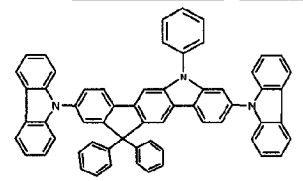
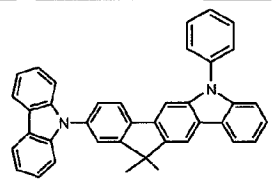
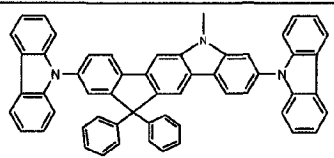
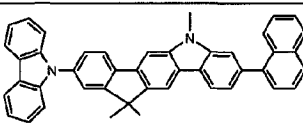
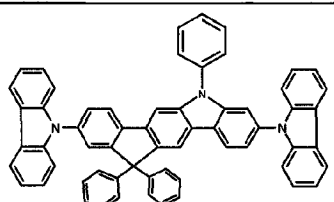
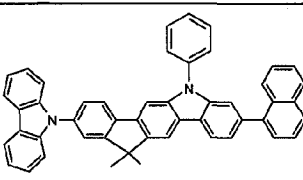
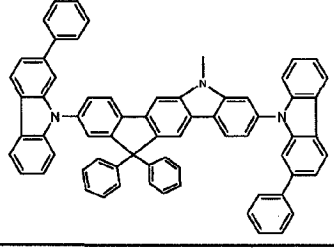
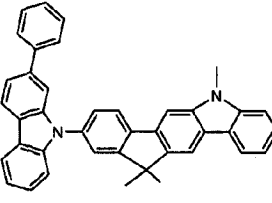
[0040]

	
1	2
	
3	4
	
5	6
	
7	8
	
9	10
	
11	12
	
13	14

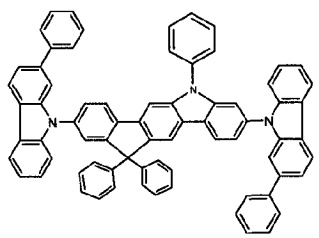
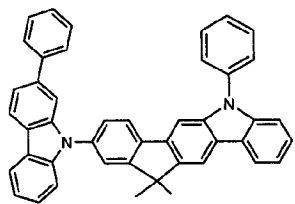
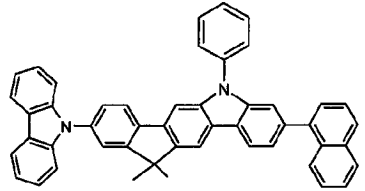
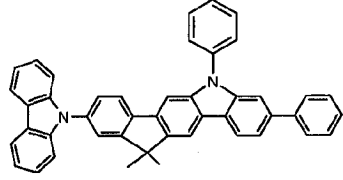
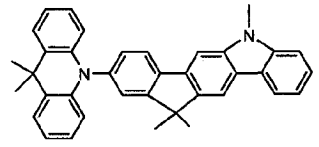
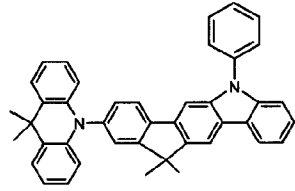
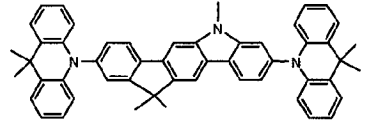
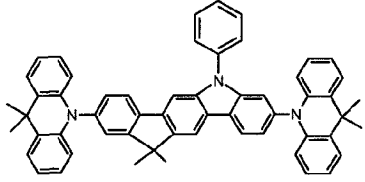
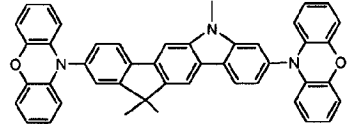
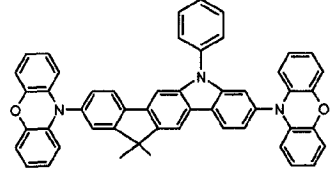
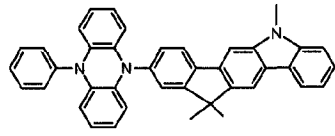
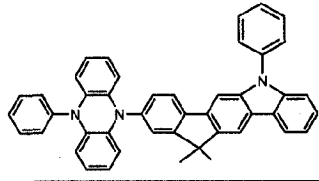
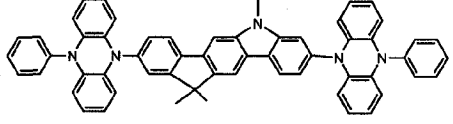
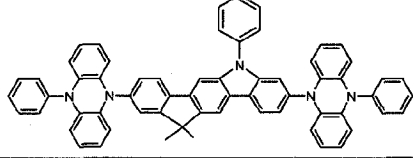
[0041]

	
15	16
	
17	18
	
19	20
	
21	22
	
23	24
	
25	26
	
27	28

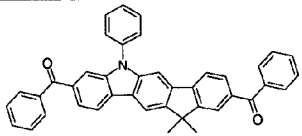
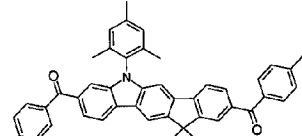
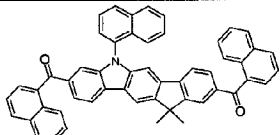
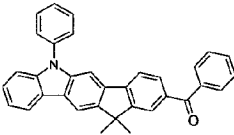
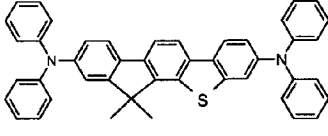
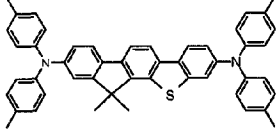
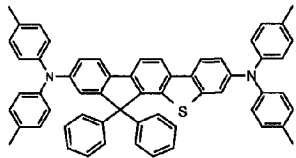
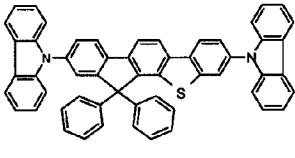
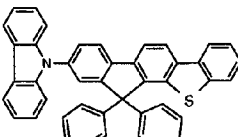
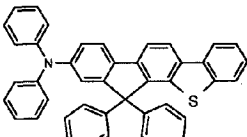
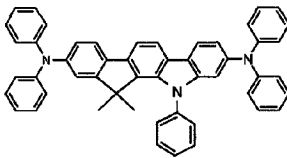
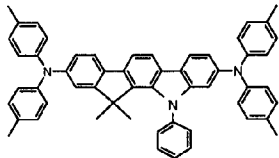
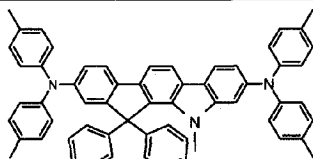
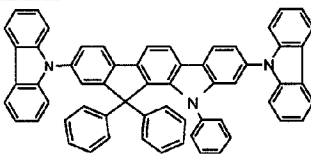
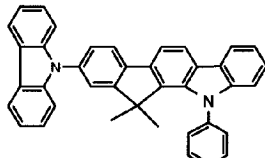
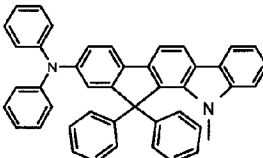
[0042]

	
29	30
	
31	32
	
33	34
	
35	36
	
37	38
	
39	40

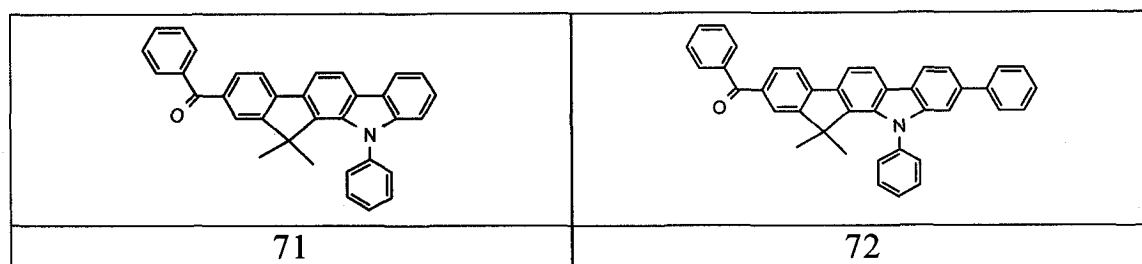
[0043]

	
41	42
	
43	44
	
45	46
	
47	48
	
49	50
	
51	52
	
53	54

[0044]

	
55	56
	
57	58
	
59	60
	
61	62
	
63	64
	
65	66
	
67	68
	
69	70

[0045]



[0046] 为了本发明目的,其中另外,单个 H 原子或 CH₂ 基团可被上述提到基团取代的具有 1 至 40 个 C 原子的烷基,被认为优选是指如下的基团: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、五氟乙基和 2,2,2-三氟乙基。为了本发明的目的,烯基被认为特别是指乙烯基、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、辛烯基或环辛烯基。为了本发明的目的,炔基被认为特别是指乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。C₁-至 C₄₀-烷氧基被认为优选是指甲氧基、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、叔丁氧基或者 2-甲基丁氧基。

[0047] 为了本发明的目的,芳基优选包含 5 至 40 个 C 原子;为了本发明的目的,杂芳基包含 2 至 40 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。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。此处芳基或杂芳基被认为是指简单的芳香环,即苯,或简单的杂芳族环,例如吡啶,嘧啶,噻吩等,或稠合的芳基或杂芳基,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉、苯并噻吩、苯并呋喃和吡咯等。

[0048] 为了本发明的目的,芳族环系在所述环系中包含 5 至 40 个 C 原子。为了本发明的目的,杂芳族环系在所述环系中包含 2 至 40 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。为了本发明的目的,芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳基或者杂芳基的体系,而是,其中多个芳基或者杂芳基也可以被非芳族单元(优选小于非 H 原子的 10%) 间断,例如 sp³-杂化的 C、N 或 O 原子。因此,例如,体系,例如 9,9'-螺二芴、9,9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、芪等,同样旨在被认为用于本发明目的的芳族环系,同样的是其中两个或多个芳基例如被直链或环状烷基基团或被甲基硅烷基基团间断的体系。

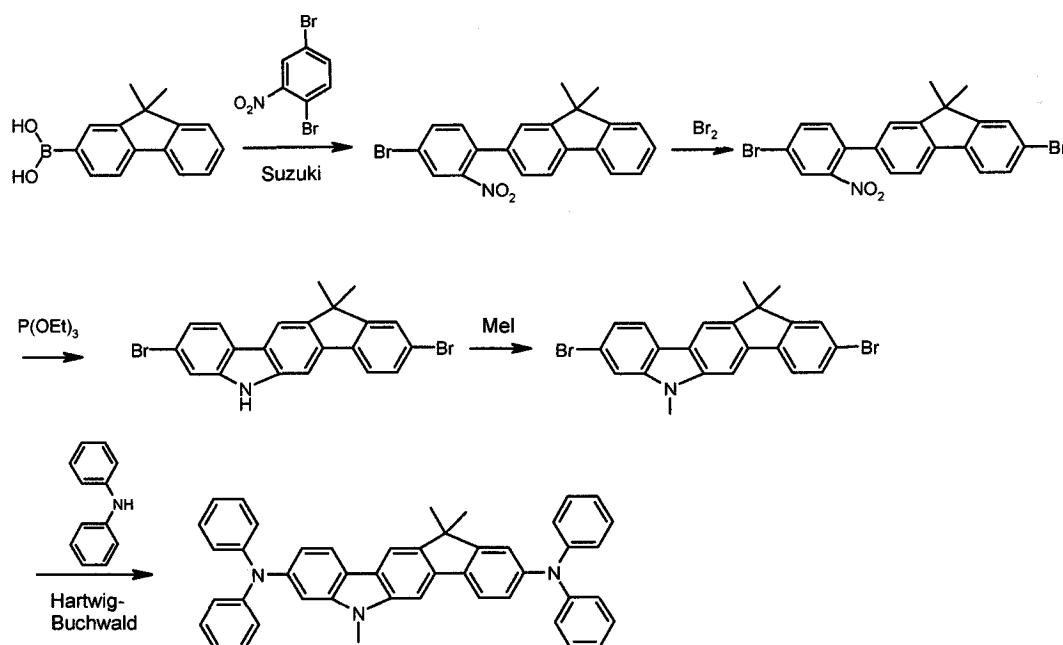
[0049] 具有 5-60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其在每种情况下也可以被上述基团 R 取代,以及可以通过任何希望的位置与所述芳族或杂芳族环系连接,其特别被认为是指衍生于如下物质的基团:苯、萘、蒽、菲、芘、~~蒽~~、苯并蒽、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、偶苯、三联苯、三亚苯(Terphenylen)、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并芴、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、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、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、

苯并呋喃、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂蒽、2,3-二氮杂蒽、1,6-二氮杂蒽、1,8-二氮杂蒽、4,5-二氮杂蒽、4,5,9,10-四氮杂蒽、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、茚红环、二氮杂萘、氮杂呋喃、苯并呋喃、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、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑。

[0050] 可以通过本领域普通技术人员熟知的合成步骤例如溴化, Suzuki 偶联, Hartwig-Buchwald 偶联等制备本发明的化合物。含氮作为桥原子 X 的衍生物的合成概括地显示在方案 1 中。

[0051]

方案 1:

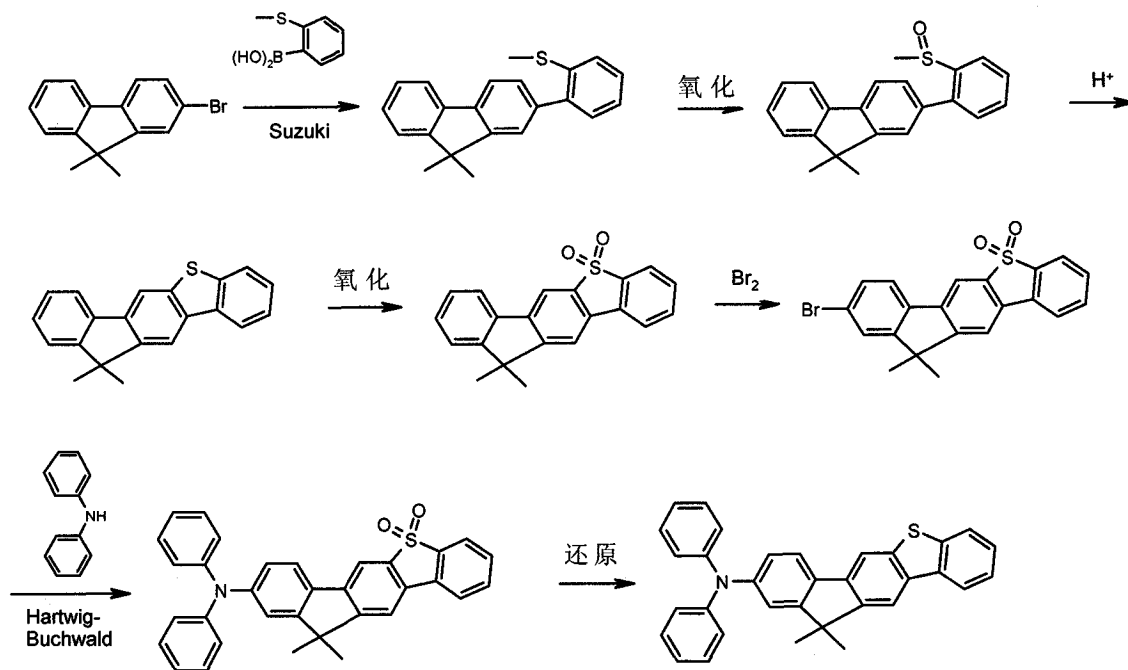


[0052] 合成从茚-2-硼酸衍生物进行,使其在 Suzuki 偶联中与 1,4-二溴-2-硝基苯偶联。然后可以在茚单元上进行卤化,例如溴化。在亚磷酸酯,例如亚磷酸三乙酯作用下使硝基环化,得到相应的茚并呋喃衍生物。然后,通过烷基化剂使氮烷基化,或在 Hartwig-Buchwald 反应中芳基化。在最后的步骤中,反应性离去基团例如溴基团发生反应得到希望的分子。这能够例如在 Hartwig-Buchwald 偶联中进行以给出相应的胺。通过金属化例如锂化反应和与亲电子试剂反应,可得到酮、氧化膦等。当然此处该结构也可被另外的取代基取代。

[0053] 含硫作为桥原子 X 的衍生物的合成概括地显示在方案 2 中。

[0054]

方案 2:



[0055] 该合成从 2- 溴苄衍生物进行。将其在 Suzuki 偶联中与苯的 1- 硼酸 2- 硫醚衍生物反应并氧化。在酸影响下, 形成相应的茚并硫苄, 使用氧化剂将其氧化。随后进行卤化例如溴化和 Hartwig-Buchwald 偶联以引入二芳胺基基团。在最后的步骤中, 硫被再次还原。进行硫的氧化和还原以选择性地促进卤化。

[0056] 通常, 能够通过使苄衍生物与被基团 X^1 取代的苯衍生物偶联, 并使所述基团 X^1 在随后的步骤中转化为所述基团 X 制备本发明的化合物, 其中所述基团 X^1 是能够被转化为所述二价基团 X 的基团。

[0057] 此外, 本发明涉及制备通式 I 或 II 化合物的方法, 特征在于如下步骤:

[0058] a) 使苄衍生物与被基团 X^1 取代的苯衍生物偶联, 其中所述基团 X^1 是能够被转化为所述二价基团 X 的基团, 和

[0059] b) 使所述基团 X^1 转化为所述基团 X ,

[0060] 其中 X 具有以上指出的含义。

[0061] 通式 I 或 II 的化合物能够用于电子器件中, 特别是用于有机电致发光器件中。化合物确切的用途取决于取代基。

[0062] 在本发明的优选实施方式中, 在发光层中使用通式 I 或 II 之一的化合物, 优选与至少一种另外化合物的混合物使用。优选通式 I 或 II 之一的化合物是所述混合物中的发光化合物 (掺杂物)。优选的主体材料是有机化合物, 其发光波长比通式 I 或 II 之一化合物的发光波长更短, 或根本不发光。

[0063] 因此, 本发明还涉及一种或多种通式 I 或 II 之一的化合物与一种或多种主体材料的混合物。

[0064] 在发光层混合物中的通式 I 或 II 之一的化合物的比例为 0.1 至 99.0 体积%、优选为 0.5 至 50.0 体积%、特别优选为 1.0 至 20.0 体积%、特别是 1.0 至 10.0 体积%。相应地, 在该层中主体材料的比例为 1.0 至 99.9 体积%、优选 50.0 至 99.5 体积%、特别优选

80.0 至 99.0 体积%、特别是 90.0 至 99.0 体积%。

[0065] 适当的主体材料是多种类别的物质。优选的主体材料选自如下类别：低聚亚芳基（例如根据 EP 676461 的 2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽），特别是含稠合芳基的低聚亚芳基；低聚亚芳基亚乙烯基（例如根据 EP 676461 的 DPVBi 或螺-DPVBi）；多足金属络合物（例如根据 WO 04/081017）；空穴传导化合物（例如根据 WO 04/058911）；电子传导化合物，特别是酮、氧化膦、亚砷等（例如根据 WO 05/084081 或 WO 05/084082）；阻转异构体（例如根据 EP 1655359）；硼酸衍生物（例如根据 WO 06/117052）或苯并蒽衍生物（例如根据 08/145239）。特别优选的主体材料选自如下的类别：低聚亚芳基，包括萘、蒽、苯并蒽和 / 或芘，或这些化合物的阻转异构体，低聚亚芳基亚乙烯基，酮，氧化膦和亚砷。非常特别优选的主体材料选自如下的类别：低聚亚芳基，包括萘、蒽、苯并蒽和 / 或芘，或这些化合物的阻转异构体。

[0066] 还特别优选将通式 I 或 II 之一的化合物用作空穴传输材料和 / 或空穴注入材料。这特别适用于如果 Y 代表 N 和 / 或如果 X 代表 NR^1 时的情况。因而，该化合物优选在空穴传输层和 / 或空穴注入层中使用。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两者之间的层。如果通式 I 或 II 之一的化合物用作空穴传输或空穴注入材料，则可优选将其用电子受体化合物，例如用 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ （四氟四氰基喹啉二甲烷）或用 EP 1476881 或 EP 1596445 中描述的化合物进行掺杂。

[0067] 如果通式 I 或 II 之一的化合物用作在空穴传输层中的空穴传输材料，则还优选 100% 的比例，即，作为纯材料使用该化合物。

[0068] 还特别优选在与包括六氮杂苯并菲衍生物，特别是六氰基六氮杂苯并菲（例如根据 EP 1175470）的层组合的空穴传输层或空穴注入层中使用通式 I 或 II 之一的化合物。因此，例如，优选如下的组合：阳极-六氮杂苯并菲衍生物-空穴传输层，其中该空穴传输层包括一种或多种通式 I 或 II 的化合物。在该结构中同样可以使用多个连续的空穴传输层，其中至少一个空穴传输层包括至少一种通式 I 或 II 的化合物。另外优选的组合如下：阳极-空穴传输层-六氮杂苯并菲衍生物-空穴传输层，其中所述两个空穴传输层的至少一个包括一种或多种通式 I 或 II 的化合物。在该结构中同样可以使用多个连续的空穴传输层而不是一个空穴传输层，其中至少一个空穴传输层包括至少一种通式 I 或 II 的化合物。

[0069] 此外优选通式 I 或 II 之一的化合物用作荧光和磷光 OLED 的电子传输材料和 / 或空穴阻挡材料，和 / 或用作磷光 OLED 的三重态基质材料。这特别适用于如果 Y 代表 $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{P}=\text{O}$ 时的情况。

[0070] 本发明还涉及以上定义的化合物在电子器件中的用途。

[0071] 上述化合物也可以用于制备聚合物、低聚物或树枝状聚合物。这通常通过可聚合的官能团进行。为此目的，特别优选被反应性离去基团例如溴、碘、硼酸、硼酸酯、对甲苯磺酸酯或三氟甲磺酸酯取代的化合物。这些也可以作为共聚单体用于制备相应共轭、部分共轭或非共轭的聚合物、低聚物，或者也可以用作树枝状聚合物的核。此处，优选通过卤素官能团或硼酸官能团进行聚合。该聚合物也可以具有可交联的基团或可以通过可交联的基团进行交联。特别适当的可交联的基团是然后在电子器件层中能交联的那些基团。

[0072] 因此，本发明还涉及包括一种或多种通式 I 或 II 之一的化合物的聚合物、低聚物

或树枝状聚合物。从所述通式 I 或 II 化合物出发到所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物的结合能够位于特征为任选被基团 R 或 R¹ 取代的通式 I 或 II 化合物的任何希望的位置处。

[0073] 此处的聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。同样包括本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物与另外的聚合物、低聚物或树枝状聚合物的共混物。

[0074] 为了本发明的目的,术语低聚物适用于具有约 3 至 9 个重复单元的化合物。为了本发明的目的,聚合物被认为是指具有十个或更多个重复单元的化合物。

[0075] 上面描述的本发明的化合物可以作为共聚单体用于制备相应共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物,或者还可以用作树枝状聚合物的核。优选通过卤素官能团和 / 或硼酸官能团进行此处的聚合。

[0076] 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优选选自芴 (例如根据 EP 842208 或 WO 00/22026)、螺二芴 (例如根据 EP 707020、EP 894107 或 EP 04028865.6)、三芳基胺、对苯撑 (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)、芳基酮 (例如根据 WO 05/040302)、菲 (例如根据 WO 05/104264) 和 / 或金属络合物,特别是邻金属化的铈络合物。此处应该特别明确地指出所述聚合物也可以具有多个不同的选自一个或多个上述基团的重复单元。

[0077] 本发明还涉及以上定义的聚合物、低聚物或树枝状聚合物在电子器件中的用途。

[0078] 本发明还涉及包括至少一种如上定义的化合物或如上定义的聚合物、低聚物或树枝状聚合物的电子器件。本发明还包括本发明的低聚物、聚合物或树枝状聚合物任选与另外的与其不同的低聚物、聚合物或树枝状聚合物或另外的低分子量化合物的共混物。

[0079] 所述电子器件优选选自有机电致发光器件 (OLED)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机集成电路 (O-IC)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机光感受器和有机激光二极管 (O-laser)。

[0080] 为了本发明的目的,优选将本发明通式 I 或 II 之一的化合物,或本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物,用作电子器件中空穴传输层和 / 或空穴注入层中的空穴传输材料,以及优选在这些层中的通式 I 或 II 之一的化合物或聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以任选用电子受体化合物进行掺杂。

[0081] 为了本发明的目的,进一步优选将本发明通式 I 或 II 之一的化合物,或本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物,用作电子器件中电子传输层中的电子传输材料和 / 或空穴阻挡层中的空穴阻挡材料和 / 或发光层中的三重态基质材料。

[0082] 进一步优选将本发明通式 I 或 II 之一的化合物,或本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物,用于电子器件中的发光层中,优选作为发光材料。

[0083] 有机电致发光器件包括阳极、阴极和至少一个发光层,其中至少一个层,其可以是空穴传输层或空穴注入层、发光层、电子传输层或另外的层,包括至少一种通式 I 或 II 之一的化合物,或本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物。

[0084] 优选阴极包含具有低逸出功的金属,金属合金或多层结构,其包含不同金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素 (例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等)。在多层

结构情况下,除所述金属之外,也可以使用具有相对高逸出功的其它金属例如 Ag,其中通常使用金属的组合,例如 Ca/Ag 者 Ba/Ag。同样优选金属合金,特别是包含碱金属或碱土金属和银的合金,特别优选包括 Mg 和 Ag 的合金。也优选在金属阴极及有机半导体之间引入具有高介电常数材料的薄的中间层。适合于该目的的例如是碱金属或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物或碳酸盐(例如 LiF、Li₂O、CsF、Cs₂CO₃、BaF₂、MgO、NaF 等)。该层的层厚度优选为 0.5 至 5nm。

[0085] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。优选阳极具有大于相对真空 4.5 电子伏特的逸出功。适于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如 Ag、Pt 或 Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于一些应用,至少一个电极必须是透明的,以能够使有机材料(O-SC)辐射,或耦合输出光(OLED/PLED, O-Laser)。优选的结构使用透明阳极。此处优选的阳极材料是导电的混合金属氧化物。特别优选氧化锡铟(ITO)或者氧化铟锌(IZO)。进一步优选导电的掺杂的有机材料,特别是导电的掺杂的聚合物。

[0086] 所述器件被相应地结构化(取决于应用),提供以电触点,和最后被密封,因为这种器件的寿命在水和/或空气存在下急剧缩短。

[0087] 通式 I 或 II 之一的化合物也可以在聚合物、低聚物或树枝状聚合物中用作发光单元和/或空穴传输单元和/或电子传输单元。

[0088] 进一步优选如下的有机电致发光器件,其特征在于在相同层或不同的层中使用多种发光的化合物。这些化合物特别优选总计具有多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值,导致总体上白色发光,即,除通式 I 或 II 之一的化合物之外,也使用至少一种另外的能够发荧光或磷光的和发黄光、橙光或红光发光化合物。特别优选三层体系,其至少一个层包括通式 I 或 II 之一的化合物,和其中所述层显示蓝色、绿色、橙光或红光发光(对于基本结构,例如见 WO 05/011013)。宽频带的发光体同样能够用于发白色光的 OLED。

[0089] 除了阴极、阳极和发光层,所述有机电致发光器件也可以包含另外的层。这些层例如可以为:空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和/或电荷产生层(T. Matsumoto 等人, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer, IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED(5))。然而,在这一点上应该指出这些层不必每一个都存在。因此,特别是当与电子传导主体材料一起使用通式 I 或 II 之一的化合物时,如果所述有机电致发光器件不包含另外的电子传输层,且所述发光层与电子注入层或阴极直接邻接时,也获得了很好的结果。或者,所述主体材料也可以同时作为电子传输层中的电子传输材料。同样可以优选的是有机电致发光器件不包括另外的空穴传输层,以及所述发光层直接与空穴注入层或阳极邻接。进一步可以优选通式 I 或 II 之一的化合物同时用作发光层中的掺杂物和空穴传输层和/或空穴注入层中的空穴传导化合物(作为纯物质或作为混合物)。

[0090] 进一步优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华设备中,在低于 10⁻⁵ 毫巴、优选低于 10⁻⁶ 毫巴的初压下气相沉积所述的材料。然而,应当注意该初压也可以甚至更低,例如低于 10⁻⁷ 毫巴。

[0091] 同样优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华作用施加一个或多个层,其中在 10⁻⁵ 毫巴至 1 巴的压力下施加所述材料。

该方法中的特别的例子是 OVJP (有机蒸气喷涂) 方法, 其中该材料通过喷管直接施加, 因此是结构化的 (例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0092] 进一步优选如下的机电致发光器件, 其特征在于例如通过旋涂, 或通过任何希望的印刷方法, 比如丝网印刷、柔性版印刷或平版印刷, 但特别优选 LITI (光引发热成像, 热转印) 或喷墨印刷从溶液中制备一个或多个层。通式 I 或 II 之一的可溶性化合物对于该目的是必要的。通过适当取代该化合物能实现高溶解度。用于生产层的这些工艺特别适合于聚合物、低聚物或树枝状聚合物。

[0093] 当用于机电致发光器件中时本发明的化合物相对于现有技术优选具有以下的一个或多个优点:

[0094] 1. 相应器件的功率效率与现有技术的体系相比较, 特别是在使用厚层的情况下, 变得更高。

[0095] 2. 与现有技术的体系相比较, 特别是在使用厚的层的情况下, 相应器件的稳定性变得更高, 这特别从显著更长的寿命中显而易见。

[0096] 3. 当使用本发明化合物作为空穴传输层或空穴注入层中的空穴传输材料时, 发现电压与相应的空穴传输层和 / 或空穴注入层的层厚度不太相关。相反, 在空穴传输层或空穴注入层具有相对大的层厚度的情况下, 使用现有技术的材料实现了更大的电压增加, 反过来导致了更低的 OLED 功率效率。

[0097] 4. 特别地, 本发明化合物的结晶度得以改进。然而在气相沉积期间在很多情况下现有技术的化合物会在气相沉积源上结晶, 这在长期的在工业大规模生产中实施的气相沉积情况下导致阻塞源, 在本发明化合物的情况下, 根本观察不到该现象或仅有很小的程度。因此, 本发明的化合物特别适合用于大规模生产。

[0098] 本发明申请文本以及以下的实施例涉及本发明的化合物在 OLED 和相应显示器相关方面中的用途。尽管所述描述是有限的, 但对于本领域普通技术人员而言, 在不需要其它创造性步骤的情况下, 同样可以使用本发明的化合物进一步用于其它的电子器件中, 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)、有机光感受器, 还有有机激光器二极管 (O-laser), 仅仅提及几个应用场合。

[0099] 本发明同样涉及本发明的化合物在相应器件中的用途和这些器件本身。

[0100] 现在通过以下实施例更详细地解释本发明, 而不希望由此限制本发明。

具体实施方式

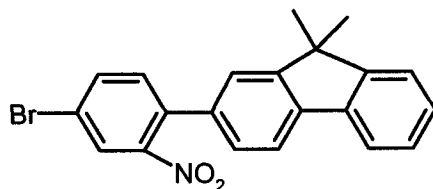
[0101] 实施例

[0102] 除非另外注明, 以下合成在保护性气氛下在干燥溶剂中进行。使用的起点可以例如是 9,9-二甲基-9H-芴-2-硼酸 (Synlett 2006, (5), 737-740)。

[0103] 实施例 1: 胺-1 的合成

[0104] a) 合成 (2'-硝基苯基) 芴-2-基衍生物

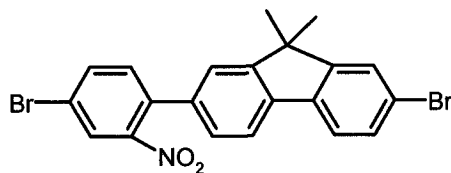
[0105]



[0106] 使 164.4g (650mmol) 9,9-二甲基-9H-芴-2-硼酸、33.8g (124mmol) 2,5-二溴硝基苯和 164.7g (774mmol) K_2CO_3 悬浮在 750ml THF 和 750ml 水中, 将该混合物用 N_2 饱和, 加入 2.9g (2.55mmol) 的四(三苯基膦)钯(0), 并将该混合物在沸腾下加热 2h。将混合物倒入 3L 的 1 : 1 : 1 的水 / MeOH / 6M HCl 的混合物中, 并用抽吸过滤去米色沉淀, 将其用水洗涤并干燥。根据 1H -NMR 测定的产物含量约为 75%, 总产率为 183g (90%)。

[0107] b) 合成二溴衍生物

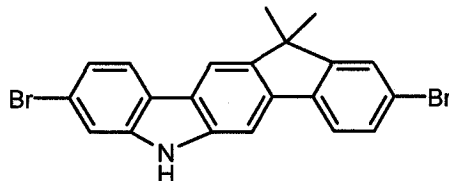
[0108]



[0109] 将 384g (973mmol) 来自 a) 的化合物在保护气体下首先引入 2.5L 的氯仿中并冷却到 $5^{\circ}C$ 。向该溶液中逐滴地加入溶解在 250ml 氯仿中的 55.2ml (1071mmol) Br_2 , 并将该混合物搅拌过夜。将 Na_2SO_3 溶液加入到该混合物中, 进行相分离, 并在真空下除去溶剂。根据 1H -NMR 测定的产物含量约为 95%, 总产率为 400g (86%)。

[0110] c) 合成二溴茚并咔唑

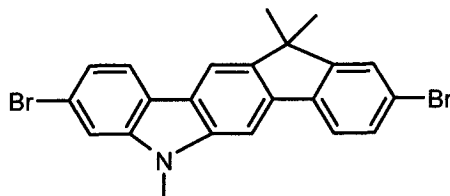
[0111]



[0112] 使 140g (295mmol) 来自 b) 的二溴衍生物和 500ml (2923mmol) 亚磷酸三乙酯的混合物在回流下加热 12h。随后通过蒸馏 ($72-76^{\circ}C$ / 9 毫米汞柱) 除去剩余的亚磷酸三乙酯。将水 / MeOH (1 : 1) 加入到该残余物中, 过滤去固体并重结晶。根据 1H -NMR 测定的产物含量约为 96%, 总产率为 110g (84%)。

[0113] d) 胺的烷基化

[0114]

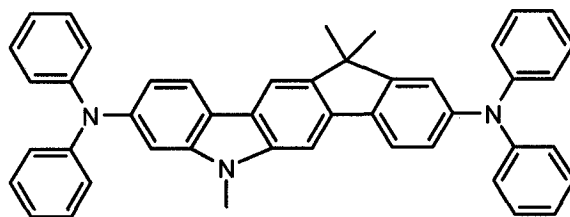


[0115] 将 52g (117.8mmol) 来自 c) 的茚并咔唑在保护气体下首先引入 450ml THF 和 150ml DMF 中并冷却至 $0^{\circ}C$ 。向该溶液中以分份方式加入 7g (23mmol) 60% 的氢化钠。随后逐滴地加入 22.01ml 的碘甲烷, 将混合物放置达到室温。向该混合物中加入 200ml 25% 的 NH_3 溶液, 进行相分离, 并在真空下除去溶剂。根据 1H -NMR 测定的产物含量约为 95%, 总产

率为 48.1g(92%)。

[0116] e)Hartwig-Buchwald 偶联合成胺 -1

[0117]

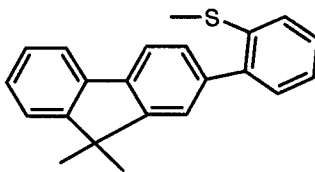


[0118] 用 N_2 使 53g(116mmol) 来自 d) 的茚并呋唑和 43.3g(256mmol) 的二苯胺在 1500ml 的 1,4- 二氧六环中的脱气的溶液饱和 1h。首先,向该溶液中加入 11.6ml(11.6mmol) 1M 的 $P(tBu)_3$ 溶液,然后加入 2.6g(11.6mmol) 乙酸钯,并随后加入固态的 33.5g(349mmol) $NaOtBu$ 。将反应混合物在回流下加热 18 小时。冷却到室温之后,小心地加入 1000ml 水。用 $4 \times 50ml$ 的 H_2O 洗涤有机相,用 $MgSO_4$ 干燥,并在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产品。根据 HPLC 测定的产品含量为 99.9%,总产率为 62.5g(85%)。

[0119] 实施例 2 :合成胺 -2

[0120] a) 合成硫醚

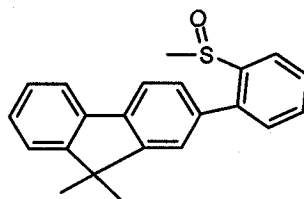
[0121]



[0122] 使 200g(732mmol) 的 2- 溴代 -9,9- 二甲基 -9H- 茚、122.9g(732mmol) 的 2- 甲基硫基苯基硼酸和 202g(950mmol) 的 K_2CO_3 悬浮在 850ml THF 和 850ml 水中,用 N_2 饱和该混合物,加入 3.3g(2.9mmol) 的四(三苯基膦)钯(0),并将该混合物在沸腾下加热 2h。将混合物倒入 3L 的 1 : 1 : 1 的水 /MeOH/6M HCl 的混合物中,并用抽吸过滤去米色沉淀,将其用水洗涤并干燥。根据 1H -NMR 测定的产物含量约为 95%,总产率为 190g(82%)。

[0123] b) 硫醚的氧化

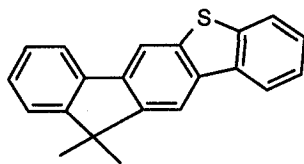
[0124]



[0125] 将 196g(619.3mmol) 来自 a) 的硫醚在保护气体下首先引入 2.3L 的冰醋酸和 250ml 的二氯甲烷中,并将其冷却至 $0^\circ C$ 。向该溶液中逐滴地加入 1.1L(619mmol) 的 30% 的 H_2O_2 溶液,并将该混合物搅拌过夜。将 Na_2SO_3 溶液加入到该混合物中,进行相分离,并在真空下除去溶剂。根据 1H -NMR 测定的产物含量约为 98%,总产率为 200g(99%)。

[0126] c) 合成茚并硫茚

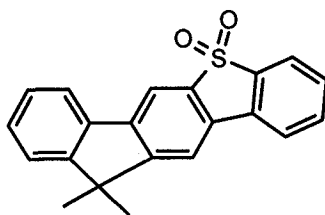
[0127]



[0128] 使 81g (273mmol) 来自 b) 的产物和 737ml (8329mmol) 三氟甲磺酸的混合物在 5℃ 下搅拌 48 小时。随后将 2.4L 5 : 1 的水 / 吡啶加入到该混合物中, 然后在回流下加热 20 分钟。冷却到室温之后, 小心地加入 500ml 水和 1000ml 二氯甲烷。用 4×50ml 的 H₂O 洗涤有机相, 用 MgSO₄ 干燥, 并在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产品。根据 HPLC 测定的产品含量为 98%, 总产率为 65g (80%)。

[0129] d) 噻吩的氧化

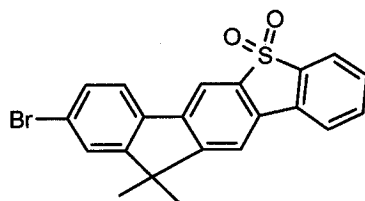
[0130]



[0131] 将 15g (49mmol) 来自 c) 的茚并硫茚在保护气体下首先引入 0.3L 冰醋酸中。向该溶液中逐滴地加入 33ml (619mmol) 的 30% 的 H₂O₂ 溶液, 并将该混合物搅拌过夜。将 Na₂SO₃ 溶液加入到该混合物中, 进行相分离, 并在真空下除去溶剂。根据 ¹H-NMR 测定的产物含量约为 98%, 总产率为 16g (95%)。

[0132] e) 溴化

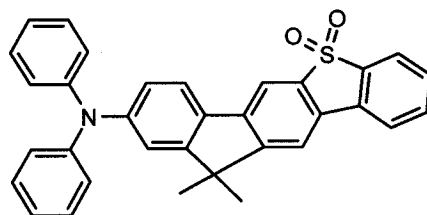
[0133]



[0134] 将 105.6g (317.6mmol) 来自 d) 的产物在保护气体下首先引入 2.5L 二氯甲烷中并冷却至 5℃。向该溶液中逐滴地加入溶解在 250ml 氯仿中的 32ml (636.4mmol) Br₂, 并将该混合物搅拌过夜。将 Na₂SO₃ 溶液加入到该混合物中, 进行相分离, 并在真空下除去溶剂。根据 ¹H-NMR 测定的产物含量约为 98%, 总产率为 114g (87%)。

[0135] f) Hartwig-Buchwald 偶联

[0136]

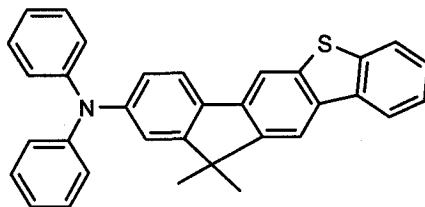


[0137] 用 N₂ 使 35g (85mmol) 来自 e) 的产物和 26g (93mmol) 的二苯胺在 1000ml 的 1,4-二氧六环中的脱气的溶液饱和 1h。首先, 向该溶液中加入 0.97ml (4.2mmol) 的 P(^tBu)₃, 然后加入 0.47g (2.12mmol) 的乙酸钯, 和随后加入固态的 12g (127mmol) 的 NaO^tBu。将反应混合

物在回流下加热 18 小时。冷却到室温之后,小心地加入 1000ml 水。用 4×50ml 的 H₂O 洗涤有机相,用 MgSO₄ 干燥,并在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产品。根据 HPLC 测得的产物含量为 98%,总产率为 39g(75%)。

[0138] g) 合成胺 -2

[0139]



[0140] 向 10g(16.3mmol) 的来自 f) 的产物的 120ml 乙醚的脱气溶液中分份加入 2.4g(65mmol) 氢化锂铝。在室温下搅拌反应混合物 2 小时。然后小心地加入 500ml 水,然后逐滴地加入 250ml 的 1M HCl 溶液。用 4×50ml 的 H₂O 洗涤有机相,用 MgSO₄ 干燥,并在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产品。根据 HPLC 测定的产品含量为 99.9%,总产率为 63g((80%)。

[0141] 实施例 3 至 8 :制造 OLED

[0142] 通过根据 WO 04/058911 的通用方法制造本发明的 OLED,该方法要被改造以适应此处描述的情况(层-厚度变化,使用的材料)。

[0143] 在以下实施例 3 至 8 中给出了各种 OLED 的结果。涂有结构化的 ITO(氧化锡铟)的玻璃板形成 OLED 的基体。对于改进的加工处理,将 20nm 的 PEDOT(聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩),从水中通过旋涂施加,购买自 H. C. Starck, Goslar, 德国)施加到基体上。该 OLED 由以下序列层组成:基体/PEDOT 20nm/HIL1 5nm/空穴传输层(HTM) 20、110 或 200nm/NPB 20nm/发光层(EML) 30nm/电子传输层(ETM) 20nm 和最后的阴极。

[0144] 在真空室中通过热气相沉积施加除了 PEDOT 的材料。此处发光层总是由基质材料(主体)和掺杂物组成,所述掺杂物通过共蒸发与主体混合。在显示的所有的实施例中,电子传输层由 AlQ₃ 组成,和阴极由厚度为 1nm 的 LiF 层和沉积在顶部的厚度为 100nm 的铝层形成。表 1 显示了用于构造 OLED 的材料的化学结构。此处 HTM1 是现有技术材料,胺 -1 是本发明实施例的化合物(根据实施例 1 合成的)。

[0145] 通过标准方法表征 OLED。为此目的,确定电致发光光谱、电流效率(以 cd/A 测定)、从电流-电压-亮度特性线(IUL 特征线)计算的作为亮度函数的功率效率(以 lm/W 测定),和寿命。寿命定义为亮度从 25,000cd/m² 的初值下降至一半后的时间。使用电压定义为 OLED 达到 1cd/m² 亮度时的电压。

[0146] 表 2 显示了一些 OLED(实施例 3 至 8)的结果。当将本发明的化合物胺 -1 在厚度为 20 和 110nm 的层中用作空穴传输材料时,与现有技术的化合物 HTM1 相比,获得略微降低的工作电压和相当的电流和功率效率(见表 2 的实施例 3、4 和 6 和 7)。由于更高的成品率,较厚的 200nm 的空穴传输层是有利的,对于该较厚的空穴传输层,当使用胺 -1 时,与现有技术相比,获得工作电压明显的改进,导致功率效率 15% 的明显的增加(见表 2 的实施例 5 和 8)。该改进是极为重要的方面,特别是关于移动领域应用,因为可移动设备的操作时间直接取决于显示器的功耗。此外,本发明的化合物胺 -1 优于现有技术 HTM1 在于如下的事

实：在相对厚的空穴传输层情况下，寿命骤降至更加小的程度。

[0147] 通过使用本发明的材料能够实现进一步明显的加工性的改进。在这方面，图 1 显示了在气相沉积现有技术材料 HTM1 (照片 a) 和本发明材料胺-1 (照片 b) 的层之后拍摄的气相沉积源照片，每一个层的厚度为 700nm。能够明显地看出材料 HTM1 阻塞了所述源，因为在所述源的上部边缘上形成了该材料的覆盖层。因此，仅在非常大的技术困难的情况下，现有技术的化合物 HTM1 才能够用于大规模生产。相反，在相同的气相沉积条件（气相沉积速度约 1nm/s）下，当使用本发明化合物胺-1 时，在气相沉积源上部上仅有轻微的边缘形成。这表明与现有技术的材料相比，本发明的材料显著地更适合于大规模生产。

[0148] 表 1

NPB	AlQ ₃
HIL1	H1
D1	HTM1
胺-1	

[0150] 表 2

[0151]

实施例	EML	HTM	使用电压	对于 1000 cd/m ² 的电压	在 1000 cd/m ² 时的效率	在 1000 cd/m ² 时的效率	在 1000 cd/m ² 时的 CIE x/y	从 25000 cd/m ² 起的寿命
3 (对比)	H1+10% 的 D1	HTM1 20 nm	3.2 V	5.2 V	14.8 cd/A	8.9 lm/W	0.31/0.58	350 h
4 (对比)	H1+10% 的 D1	HTM1 110 nm	3.1 V	5.5 V	17.1 cd/A	9.7 lm/W	0.29/0.61	243 h
5 (对比)	H1+10% 的 D1	HTM1 200 nm	4.1 V	6.9 V	15.0 cd/A	6.8 lm/W	0.30/0.58	171 h
6	H1+10% 的 D1	胺-1 20 nm	3.1 V	5.2 V	14.9 cd/A	9 lm/W	0.30/0.59	355 h
7	H1+10% 的 D1	胺-1 110 nm	3.1 V	5.4 V	17.9 cd/A	10.4 lm/W	0.30/0.61	312 h
8	H1+10% 的 D1	胺-1 200 nm	2.9 V	5.9 V	14.7 cd/A	7.8 lm/W	0.29/0.58	289 h

附图说明

[0152] 图 1a) :

[0153] 在气相沉积厚度为 700nm 的材料 HTM1 的层之后的气相沉积源

[0154] 1 = 气相沉积源的覆盖物

[0155] 2 = 被材料阻塞的气相沉积源的上部的孔

[0156] 图 1b) :

[0157] 在气相沉积厚度为 700nm 的材料胺-1 的层之后的气相沉积源

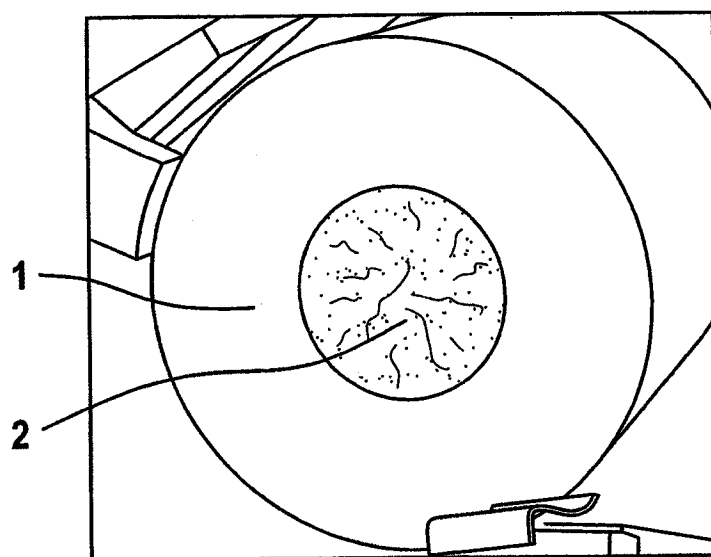
[0158] 1 = 气相沉积源的覆盖物

[0159] 2 = 气相沉积坍塌的壁

[0160] 3 = 在气相沉积坍塌底部上的材料的残余物

[0161] 4 = 在气相沉积源上部边缘上的材料的环。

a)



b)

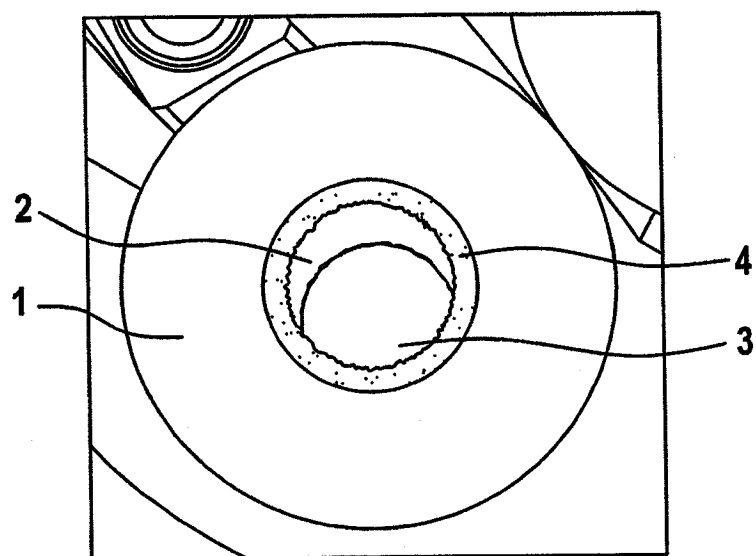
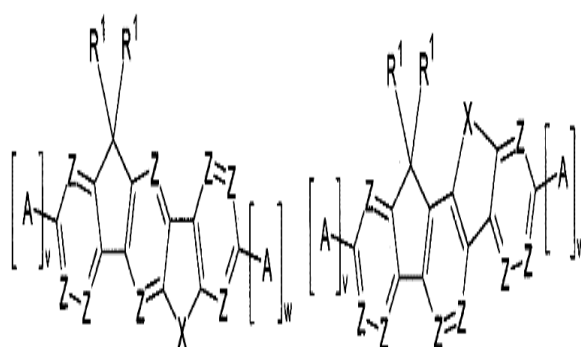


图 1

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN102272264A	公开(公告)日	2011-12-07
申请号	CN200980154217.5	申请日	2009-12-22
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 克里斯托夫·普夫卢姆 阿尔内·比辛 霍尔格·海尔 菲利普·施特塞尔		
发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 克里斯托夫·普夫卢姆 阿尔内·比辛 霍尔格·海尔 菲利普·施特塞尔		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09B17/00 C09K11/06 C09K2211/1044 C09B57/00 H05B33/14 C09K2211/1092 C09B57/008 C09B19/00 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/5056		
代理人(译)	张爽		
优先权	102009005288 2009-01-20 DE		
其他公开文献	CN102272264B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及作为具有发光和空穴传输性能的新型材料类别的含杂芳族桥原子的茚并衍生物，其特别用于在电致发光器件的发光层和/或电荷传输层中使用。本发明还涉及制备本发明化合物的方法，和涉及包括该化合物的电子器件。



通式 I

通式 II