



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102076814 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 08

(21) 申请号 200980125134. 3

(22) 申请日 2009. 10. 01

(30) 优先权数据

102008054141. 9 2008. 10. 31 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/007046 2009. 10. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/049050 DE 2010. 05. 06

(73) 专利权人 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

霍尔格·海尔 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 11219

代理人 张珂珂 郭国清

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2000327676 A, 2000. 11. 28, 说明书第 [0084]-[0086], [01116]he [0123], 第 15 页表 1.

WO 2007022845 A1, 2007. 03. 01, 权利要求 1, 权利要求 8, 说明书第 13-17 页, 第 24 页图解 5, 实施例 3, 实施例 9.

WO 2008006449 A1, 2008. 01. 17, 全文.

JP 1271757 A, 1989. 10. 30, 全文.

WO 2008011964 A1, 2008. 01. 31, 全文.

Ming-Xin Yu 等. Luminescence Properties of Aminobenzanthrones and Their Application as Host Emitters in Organic Light-Emitting Devices. 《Adv. Funct. Mater》. 2007, 第 17 卷 (第 3 期), 369-378.

审查员 陈雅清

权利要求书2页 说明书28页

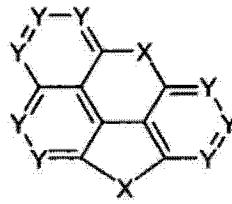
(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的新颖的材料

(57) 摘要

本发明涉及通式 (1)、(2)、(3)、(4) 和 (5) 的具有多个桥接环的稠合芳烃化合物。本发明还涉及本发明的化合物在有机电子器件中的用途, 以及涉及制备本发明化合物的方法。本发明还涉及包含本发明化合物的电子器件。

1. 通式 (1) 的化合物：



通式 (1)

其中：

X 在每种情况下彼此独立地是选自 $C(R^1)_2$ 的二价桥基；

Y 是 CR；

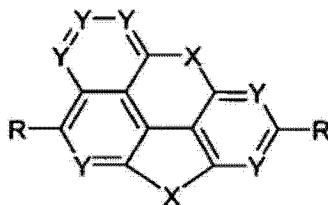
R 在每次出现时相同或者不同地代表 H、D、F、N(Ar)₂、CN，具有 1-20 个碳原子的直链烷基或烷氧基，或具有 3-20 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基，它们每一个可以被一个或多个基团 R² 取代，其中一个或多个 H 原子可被 F 替代，或具有 5-25 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，它们在每种情况下可以被一个或多个非芳基 R 取代；

R¹ 在每次出现时相同或者不同地代表 H、D，具有 1-20 个碳原子的直链烷基或烷氧基，或具有 3-20 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基，它们每一个可以被一个或多个基团 R² 取代，其中一个或多个 H 原子可被 F 替代，或具有 5-25 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，它们可以被一个或多个非芳基 R¹ 取代；

R² 在每种情况下彼此独立地是 H、D 或具有 1-20 个碳原子的脂族烃基或芳族烃基；

Ar 在每种情况下彼此独立地是具有 5-40 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基 R¹ 取代；此处键合到相同原子的两个基团 Ar 也可以通过单键或二价基团 $C(R^1)_2$ 彼此连接。

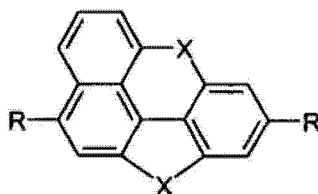
2. 根据权利要求 1 的化合物，选自通式 (1a)：



通式 (1a)

其中使用的符号具有在权利要求 1 中提及的含义。

3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物，选自通式 (1b) 的化合物：



通式 (1b)

其中 R 和 X 具有在权利要求 1 中提及的含义。

4. 包括如在权利要求 1-3 中任一项定义的通式 (1) 的一种或多种化合物的二聚物、低

聚物或聚合物,其中一个或多个基团 R 代表与下一个重复单元键合的键。

5. 包括如在权利要求 1-3 中任一项定义的通式 (1) 的一种或多种化合物的树枝状聚合物,其中一个或多个基团 R 代表与下一个重复单元键合的键。

6. 制备权利要求 1-3 中任一项的化合物的方法,特征在于如下的步骤:

a) 使官能化的萘与芳族和 / 或杂芳族化合物偶联,

b) 在萘和芳族和 / 或杂芳族化合物之间经由闭环反应形成一个或多个二价桥基。

7. 根据权利要求 6 的方法,特征在于该方法包括以下另外的反应步骤:

c) 通过氯化、溴化或碘化,官能化通过步骤 a) 和 b) 获得的母体结构,

d) 随后与芳香胺进行 Hartwig-Buchwald 偶联,或与芳基硼酸或芳基硼酸衍生物进行 Suzuki 偶联,或进行聚合。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的化合物或根据权利要求 4 的二聚物、低聚物或聚合物或根据权利要求 5 的树枝状聚合物在有机电子器件中的用途,优选用在有机发光二极管 (OLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光探测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 或有机激光二极管 (O-laser)。

9. 包括权利要求 1-3 中任一项的一种或多种化合物或权利要求 4 的一种或多种二聚物、低聚物或聚合物或权利要求 5 的一种或多种树枝状聚合物的有机电子器件,特别是有机电致发光器件、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光探测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 和有机激光二极管 (O-laser)。

10. 根据权利要求 9 的有机电子器件,其中所述有机电致发光器件是有机发光二极管或聚合物发光二极管。

11. 根据权利要求 9 或 10 的有机电子器件,特征在于根据权利要求 1-3 中任一项的化合物或根据权利要求 4 的二聚物、低聚物或聚合物或根据权利要求 5 的树枝状聚合物用作发光层中的发光化合物,和 / 或用作发光层中荧光或磷光发光体的主体材料,和 / 或用作空穴注入层或空穴传输层中的空穴传输材料,和 / 或用作电子阻挡层中的电子阻挡材料,和 / 或用作空穴阻挡层中的空穴阻挡材料,和 / 或用作电子注入层或电子传输层中的电子传输材料。

12. 包括权利要求 1-3 中任一项的一种或多种化合物或权利要求 4 的一种或多种二聚物、低聚物或聚合物或权利要求 5 的一种或多种树枝状聚合物的有机层。

用于有机电致发光器件的新颖的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及通式 (1)、(2)、(3)、(4) 和 (5) 具有多个桥接环的稠合芳族化合物。此外,本发明还涉及本发明的化合物在有机电子器件中的用途,并涉及制备本发明化合物的方法。此外,本发明涉及包含本发明化合物的电子器件。

背景技术

[0002] 正在开发有机半导体以用于最广义上归于电子工业的许多不同类型的应用场合。例如在 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中描述了其中这些有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构。然而,仍需要改进这些器件:

[0003] 1. 在现有技术的体系中,通常在发光层的主体材料中使用一种或多种掺杂物。具有在发光层中能用作纯物质的化合物是切合实际的,因为这代表了在器件制造中技术上的简化。

[0004] 2. 仍然需要改进有机电致发光器件的寿命以将该有机电致发光器件用于长寿命高质量的应用场合。

[0005] 3. 目前用于有机电致发光器件中的许多有机化合物的热稳定性不能令人满意,意味着在通过本体升华 (mass sublimation) 纯化材料以及在通过热蒸发施加材料期间会出现相当大的问题。特别是,这适用于包含苯乙烯基氨基基团的化合物如通常用作发蓝色光的化合物。

[0006] 4. 仍需要改进效率和工作电压。

[0007] 对于荧光 OLED,现有技术使用的主体材料特别是稠合的芳族化合物,特别是蒽或苊衍生物,特别是对于发蓝色光的电致发光器件,例如 9,10-双(2-萘基)蒽 (US 5935721)。其他的蒽衍生物公开在 WO 01/076323、WO 01/021729、WO 04/013073、WO 04/018588、WO03/087023 或 WO 04/018587 中。基于芳基取代的苊和蒽的主体材料公开于 WO04/016575 中。对于高质量的应用,希望具有可用的改进的主体材料。

[0008] 可以提及的发蓝色光化合物的现有技术,是使用芳基乙烯基胺(例如 WO 04/013073、WO 04/016575、WO 04/018587)。然而,这些化合物是热不稳定的,不能在不分解的情况下进行蒸发,因此合成和 OLED 制造需要高度的技术复杂性,因此表现出明显的产业缺点。另外的缺点是这些化合物的发光颜色:尽管在现有技术中描述了使用这些化合物的深蓝色发光(CIE y 坐标范围为 0.15-0.18),但根据现有技术在简单的器件中不能再现这些彩色坐标。相反地,此处得到绿蓝色发光。对于高质量的应用场合,因此,有必要得到改进的特别是器件和升华作用稳定性和发光颜色得到改进的发光体。用于有机电致发光器件的电子传递化合物通常是 AlQ_3 (三(8-羟基喹啉)铝)(US4539507)。这有许多缺点:由于它在升华温度下部分分解,它不能被蒸气沉积施加而不留下残余物,这特别是对于生产装置存在重要的问题。另外的缺点是 AlQ_3 的强吸湿性,以及低的电子迁移率,这导致较高的电压从而导致较低的功率效率。为了避免显示器中的短路,希望增加所述层的厚度;对于 AlQ_3 ,由于低的电荷载流子迁移率和由此导致的电压增加,增加所述层的厚度是不可能的。而且,

AlQ₃ 的固有颜色 (固体为黄色), 特别是在蓝色 OLED 中, 由于再吸收和弱的再发光, 会导致彩色偏移, 这被证明是非常不利的。此处仅仅可以制造蓝色 OLED, 同时效率有相当大的浪费及色彩定位有相当大的偏差。尽管存在所述的缺点, 但迄今为止 AlQ₃ 还是代表了满足 OLED 电子传递材料广泛的各种要求的最好的折衷方案。

[0009] 因此, 仍旧需要改进的物料, 特别是用于荧光发光体的主体材料和三线态发光体的主体材料, 以及发光化合物, 特别是发蓝色光化合物, 空穴传输材料, 和电子传输物料, 所述材料是热稳定的, 在有机电子器件中能导致良好效率同时具有长的寿命, 在器件的制造与操作期间给出可重复的结果, 可通过简单合成得到, 产率高以及热稳定性高。

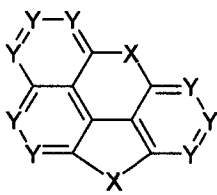
[0010] 因此, 本发明的目的在于提供这样的化合物。

发明内容

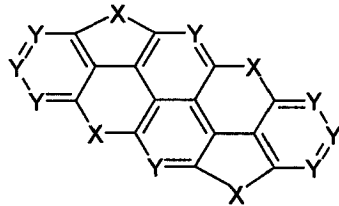
[0011] 令人惊讶地, 已经发现以下的通式 (1)-(5) 的双桥接芳族体系, 由于优良的性能, 非常高度适合作为功能材料用于有机电致发光器件中, 因为它们在激发和发射波长 (斯托克司频移) 之间仅显示小的差异。现有技术熟知的功能材料通常载带挠性的单元, 例如烯烃双键, 增加转动自由度的数目, 因此增加斯托克司频移。另外, 本发明的化合物中刚性的单元能确保高的热稳定性和高的玻璃化转变温度, 因此能在不分解的情况下升华。对于实现长的寿命, 特别是在高温下使用的长的寿命, 高的玻璃化转变温度是必要的。

[0012] 为此目的, 本发明提供通式 (1)、(2)、(3)、(4) 或 (5) 的化合物 :

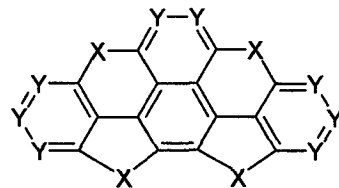
[0013]



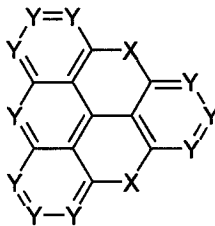
通式 (1)



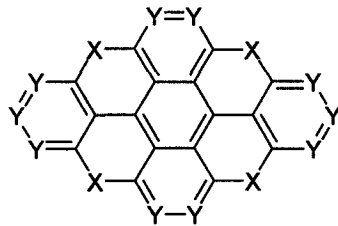
通式 (2)



通式 (3)



通式 (4)



通式 (5)

[0014] 其中 :

[0015] X 在每种情况下彼此独立地是选自 B(R¹)、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、C = NR¹、C = C(R¹)₂、O、S、C = O、S = O、SO₂、N(R¹)、P(R¹) 和 P(=O)R¹ 的二价桥基 ;

[0016] Y 在每种情况下彼此独立地是 CR 或 N ;

[0017] R 在每种情况下彼此独立地是 H、D、F、Cl、Br、I、N(R²)₂、N(Ar)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 1-40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基、或者具有 3-40 个碳原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基,它们每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 替代,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 替代,或具有 5-40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,它们在每种情况下也可以被一个或多个非芳基 R 取代;或具有 5-40 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基 R 取代;或这些体系的组合;其中两个或多个基团 R 也可以形成单或者多环的脂族或芳族环系;

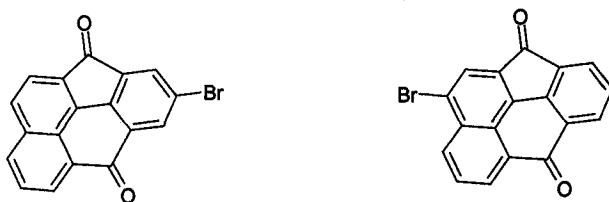
[0018] R¹ 在每种情况下彼此独立地是 H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、B(OR²)₂、Si(R²)₃、具有 1-40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基、或者具有 3-40 个碳原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基,它们每个可被一个或多个基团 R² 取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 -R²C=CR²、-C≡C-、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、-O-、-S-、-COO- 或 -CONR²- 替代,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 替代,或芳基胺或取代咪唑,它们每一个可被一个或多个基团 R² 取代;或具有 5-40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,它们在每一情况下也可以被一个或多个非芳基 R¹ 取代;或具有 5-40 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基 R¹ 取代;或这些体系的组合;其中两个或多个取代基 R¹ 也可以彼此形成单或者多环的脂族或芳族环系;

[0019] R² 在每种情况下彼此独立地是 H、D 或具有 1-20 个碳原子的脂族烃或芳烃基团;

[0020] Ar 在每种情况下彼此独立地是具有 5-40 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基 R¹ 取代;此处键合到相同原子的两个基团 Ar 也可以通过单键或二价基团 C(R¹)₂ 彼此连接

[0021] 以下化合物是现有技术 (Journal of the Chemical Society (1937), 1096-1103) 所熟知的:

[0022]



[0023] 这些化合物也可以用于本发明的目的,但不包括在本发明目的的产品保护中。

[0024] 如果在化合物内多次出现以上定义的基团,则该基团彼此独立在每次出现时可以是相同或不同地符合于各自的定义。

[0025] 此外在本发明内使用以下一般的定义:

[0026] 对于本发明的目的,芳基包含 5-40 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数至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。此处的芳基或者杂芳基或者是简单的芳香环,即苯,或者是简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或者是稠合的芳基或者杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉、苯并噻吩、苯并咪唑和吲哚等,在这些之中特别优选萘和喹啉。

[0027] 对于本发明的目的,通式(1)-(5)的基团Ar特别优选是苯、联苯、萘、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、三嗪、喹啉、异喹啉、呋喃、噻吩、吡咯、苯并呋喃、苯并噻吩和吡啶,其中最优选苯、萘、吡啶、喹啉和异喹啉。

[0028] 对于本发明的目的,在环系中芳香环系包含5-60个碳原子。对于本发明的目的,在环系中杂芳族环系包含2-60个碳原子和至少一个杂原子,条件是在环系中碳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。对于本发明的目的,芳族或杂芳族环系是指不一定仅包括芳基或杂芳基的体系,而是其中多个芳基或杂芳基也可以被非芳族单元间断(优选<10%的非H原子),比如 sp^3 -杂化的C、N或O原子。因此,例如,9,9'-螺二芴、9,9-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、芪等体系,对于本发明的目的,也可以是芳香环系,如其中两个或多个芳基被例如直链或者环状的烷基间断或者被甲硅烷基间断的体系。

[0029] 对于本发明目的,其中另外单个H原子或者 CH_2 基团可被上述基团取代的 C_1-C_{40} -烷基,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、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-C_{40} 烷氧基优选是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或者2-甲基丁氧基。

[0030] 具有5-60个芳香环原子,它们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芳族或杂芳族环系连接的芳族或杂芳族环系,特别是指衍生于如下的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、芘、蒽、芘、蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、亚联苯、三联苯、亚三联苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛苳并芴、三聚茛苳、异三聚茛苳、螺三聚茛苳、螺异三聚茛苳、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(杂)芴、吡咯、吡啶、吡嗪、异吡啶、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、吡啶、吡啶、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、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、1,5-二氮杂萘、氮杂咪唑、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、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑。

[0031] 在本发明的优选实施方式中,基团X在每次出现时相同或者不同地选自 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S或 $C=O$ 。基团X在每次出现时相同或者不同地特别优选 $C(R^1)_2$ 。

[0032] 在本发明另外优选实施方式中,通式(1)-(5)中0,1或2个符号Y代表N,其他符号Y在每次出现时相同或不同地代表CR。特别优选,所有的符号Y在每次出现时相同或者不同地代表CR。

[0033] 在本发明另外优选实施方式中,符号 R 在每次出现时相同或者不同地代表 H、D、F、N(Ar)₂、CN、具有 1-20 个碳原子的直链烷基或烷氧基,或具有 3-40 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基,它们每一个可以被一个或多个基团 R² 取代,其中一个或多个 H 原子可被 F 替代;或为具有 5-25 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非芳基 R 取代,或这些体系的组合;其中两个或多个基团 R 可以形成单或多环的脂族或芳族环系。符号 R 特别优选在每次出现时相同或者不同地代表 H、N(Ar)₂、具有 1-10 个碳原子的直链烷基、或具有 3-40 个碳原子的支链或环状的烷基,特别是甲基,或具有 5-25 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非芳基 R 取代;其中两个或多个基团 R 也可以形成单或多环的脂族或芳族环系。

[0034] 在本发明另外优选实施方式中,符号 R¹ 每次出现中相同或者不同地代表 H、D、具有 1-20 个碳原子的直链烷基或烷氧基,或具有 3-20 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基,它们每一个可以被一个或多个基团 R² 取代,其中一个或多个 H 原子可被 F 替代;或具有 5-25 个芳香环原子的芳族或杂芳族环系,它们可以被一个或多个非芳基 R¹ 取代,或这些体系的组合;其中两个或多个基团 R¹ 也可以彼此形成单或者多环的脂族或芳族环系。在特别优选的实施方式中,符号 R¹ 在每次出现时相同或者不同地代表 H、D、具有 1-10 个碳原子的直链烷基,或具有 3-10 个碳原子的支链或环状的烷基,特别是甲基,或具有 5-10 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,它们可以被一个或多个非芳基 R¹ 取代,特别是苯基,它们可以被一个或多个非芳基 R¹ 取代;其中两个或多个取代基 R¹ 也可以彼此形成单或多环的脂族或芳族环系。

[0035] 在本发明的优选实施方式中,以下适用于通式 (1)、(2)、(3)、(4) 和 (5) 的化合物:

[0036] X 在每种情况下彼此独立地是选自 C(R¹)₂、C = NR¹、C = C(R¹)₂、O、S、C = O 和 N(R¹) 的二价桥基;

[0037] Y 在每种情况下彼此独立地是 CR 或 N;

[0038] R 在每种情况下彼此独立地是 H、D、F、N(Ar)₂、C(=O)Ar、CR² = CR²Ar、CN,具有 1-10 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基,或者具有 3-10 个碳原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基,它们每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、C = O、NR²、O、S 或 CONR² 替代,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F 或 CN 替代,或为具有 5-40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,在每种情况下它们可以被一个或多个基团 R² 取代,或为具有 5-40 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,或这些体系的组合;其中两个或多个基团 R 或两个或多个基团 R¹ 可以形成单或多环的脂族或芳族环系;

[0039] R¹ 在每种情况下彼此独立地是 H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、B(OR²)₂、Si(R²)₃,具有 1-40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基,或者具有 3-40 个碳原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基,它们每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- 替代,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 替代,或芳基胺或取代的唑,它们在每种情况下可以被一个或多个基团 R² 取代;或具有 5-40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,它们可以被一个或多个非芳基 R¹ 取代;

或具有 5-40 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,它们可被一个或多个非芳基 R^1 取代;或这些体系的组合;其中两个或多个相邻的取代基 R^1 也可以彼此形成单或者多环的脂族或芳族环系;

[0040] R^2 在每种情况下彼此独立地是 H、D 或具有 1-10 个碳原子的脂族烃或芳族烃基团;

[0041] Ar 在每种情况下彼此独立地是具有 5-20 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基 R^1 取代;此处键合到相同原子的两个基团 Ar 也可以通过单键彼此连接。

[0042] 在通式 (1)-(5) 化合物的特别优选实施方式中:

[0043] X 在每次出现时相同或者不同地选自 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S 或 $C=O$, 特别是 $C(R^1)_2$;

[0044] Y 在每次出现时相同或者不同地是 CR^1 或 N, 其中通式 (1)-(5) 中 0、1 或 2 个符号 Y 代表 N, 特别是在每次出现时相同或者不同地代表 CR ;

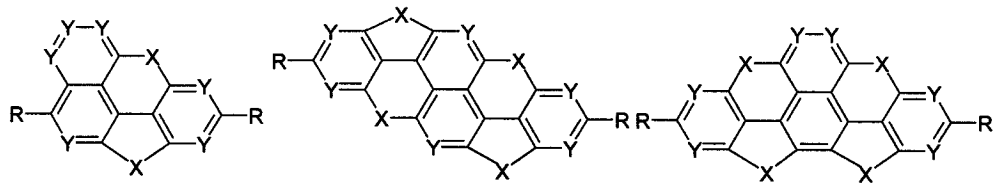
[0045] R 在每次出现时相同或者不同地是 H、D、F、 $N(Ar)_2$ 、CN、具有 1-20 个碳原子的直链烷基或烷氧基基团,或具有 3-20 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基,它们每一个可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中一个或多个 H 原子可被 F 替代,或具有 5-25 个芳环原子的芳香或杂芳族环系,它们在每种情况下可被一个或多个非芳基 R 取代,或这些体系的组合;其中两个或多个取代基 R 可以形成单或者多环的脂族或芳族环系;特别优选 H、 $N(Ar)_2$ 、具有 1-10 个碳原子的直链烷基,或具有 3-10 个碳原子的支链或环状的烷基,特别是甲基,或具有 5-25 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非芳基 R 取代;其中两个或多个基团 R 可以形成单或多环的脂族或芳族环系;

[0046] R^1 在每次出现时相同或者不同地是 H、D、具有 1-20 个碳原子的直链烷基或烷氧基,或具有 3-20 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基,它们每一个可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中一个或多个 H 原子可被 F 替代,或具有 5-25 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,它们可以被一个或多个非芳基 R^1 取代;或这些体系的组合;其中两个或多个取代基 R^1 也可以彼此形成单或多环的脂族或芳族环系;特别优选 H、具有 1-10 个碳原子的直链烷基、或具有 3-10 个碳原子的支链或环状的烷基,特别是甲基,或具有 5-10 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,它们可以被一个或多个非芳基 R^1 , 特别是苯基取代,它们可以被一个或多个非芳基 R^1 取代;其中两个或多个基团 R^1 也可以彼此形成单或多环的脂族或芳族环系;

[0047] 其它的符号具有如上提及的的含义。

[0048] 通式 (1)-(5) 的优选实施方式是以下描绘的通式 (1a)-(5a):

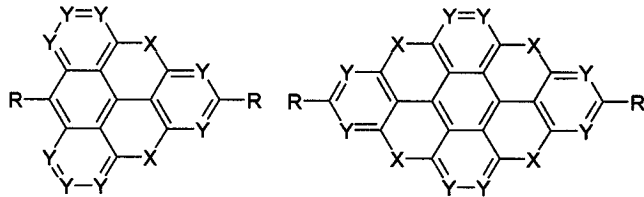
[0049]



通式 (1a)

通式 (2a)

通式 (3a)



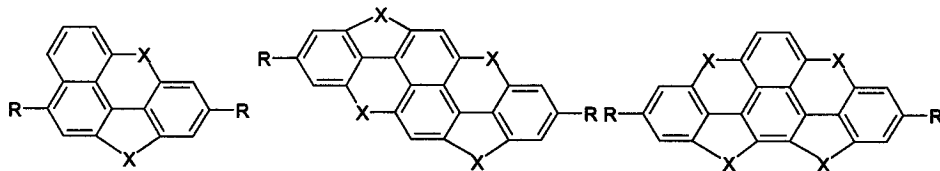
通式 (4a)

通式 (5a)

[0050] 其中使用的符号具有如上提及的含义,和在每个结构中最多两个符号Y代表N。特别是,使用的符号具有如上提及的优选的含义。

[0051] 这些化合物特别优选的实施方式是以下描绘的(1b)-(5b)的化合物:

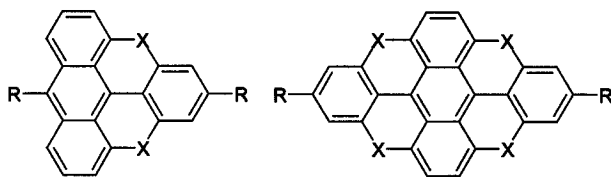
[0052]



通式 (1b)

通式 (2b)

通式 (3b)



通式 (4b)

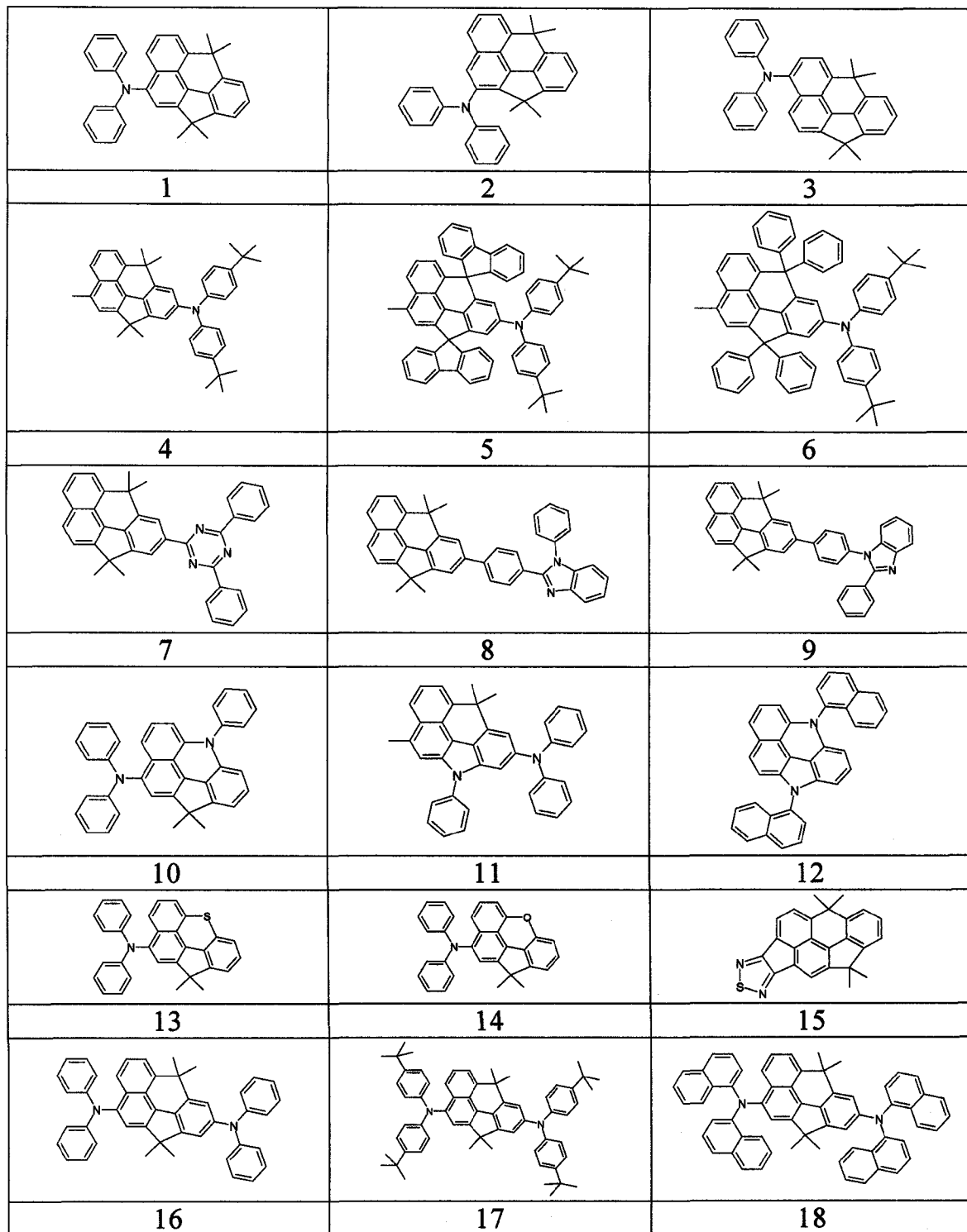
通式 (5b)

[0053] 其中R和X具有如上提及的含义。

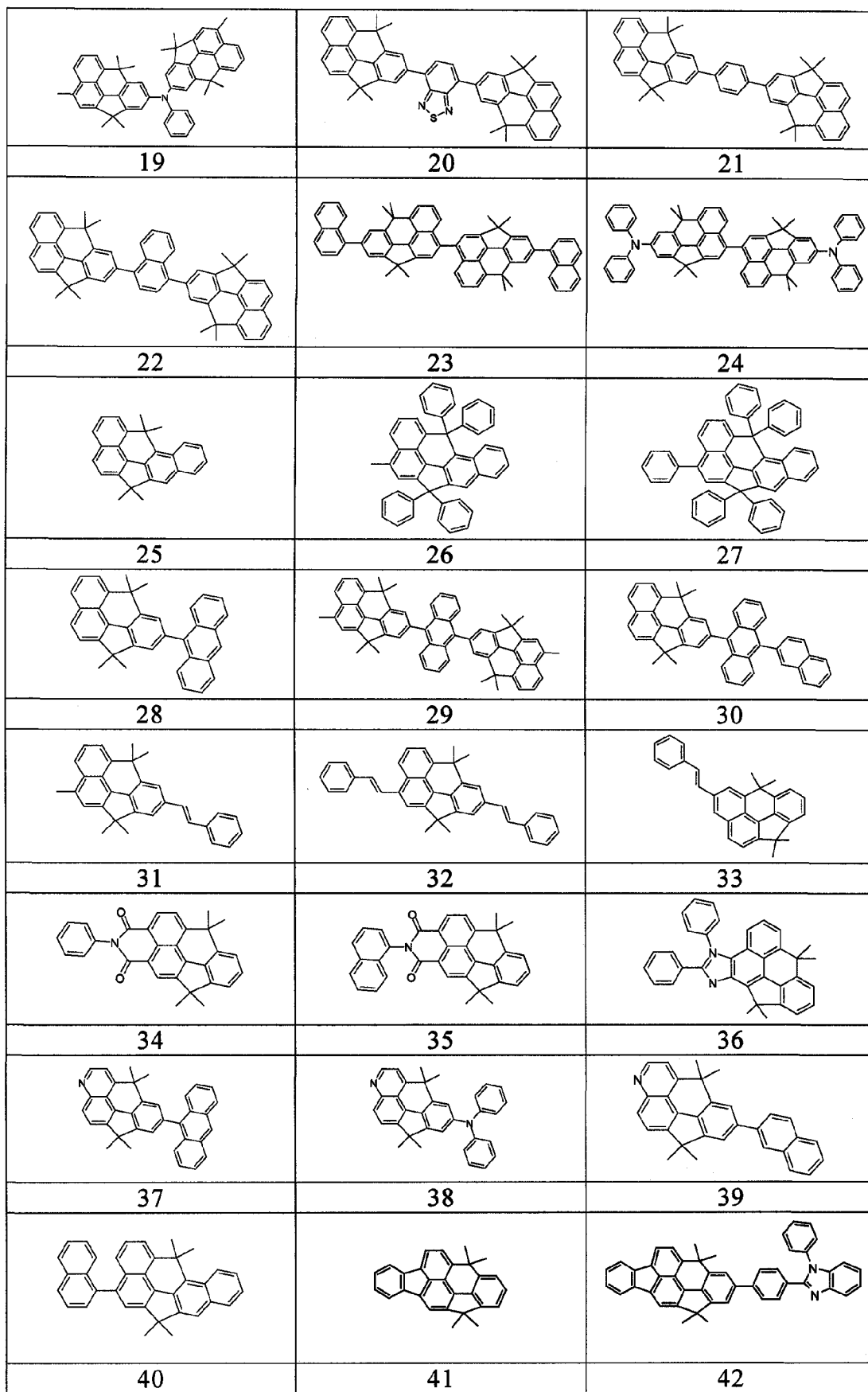
[0054] 非常特别优选通式(1b)-(5b)的化合物,其中X在每次出现时相同或者不同地代表C(R¹)₂、NR¹、O、S或C=O,特别代表C(R¹)₂,其中特别优选C(CH₃)₂或C(苯基)₂。

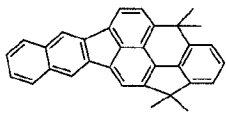
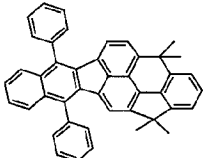
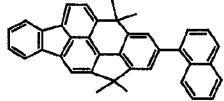
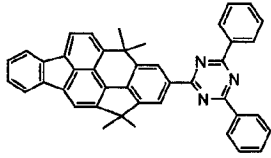
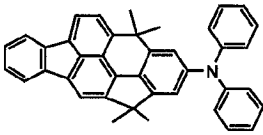
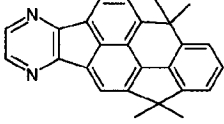
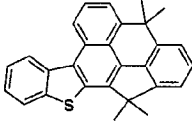
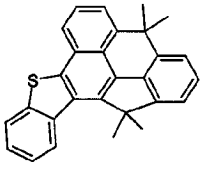
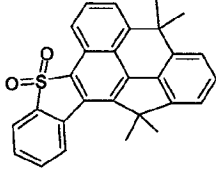
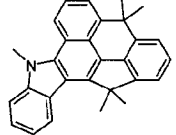
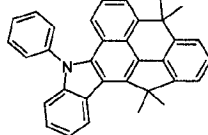
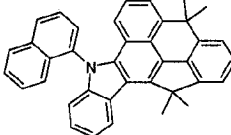
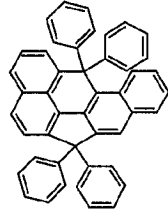
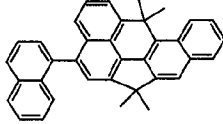
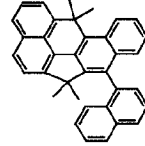
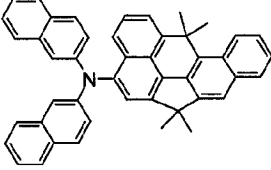
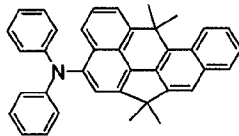
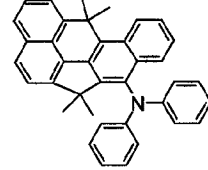


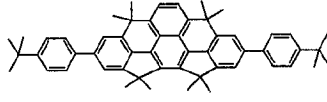
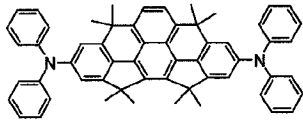
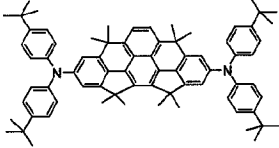
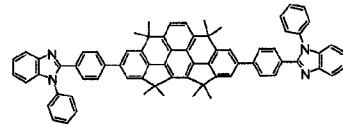
[0055] 在本发明特别优选的实施方式中,通式(1)、(2)、(3)、(4)或(5)的化合物满足以下通式1-184的结构:

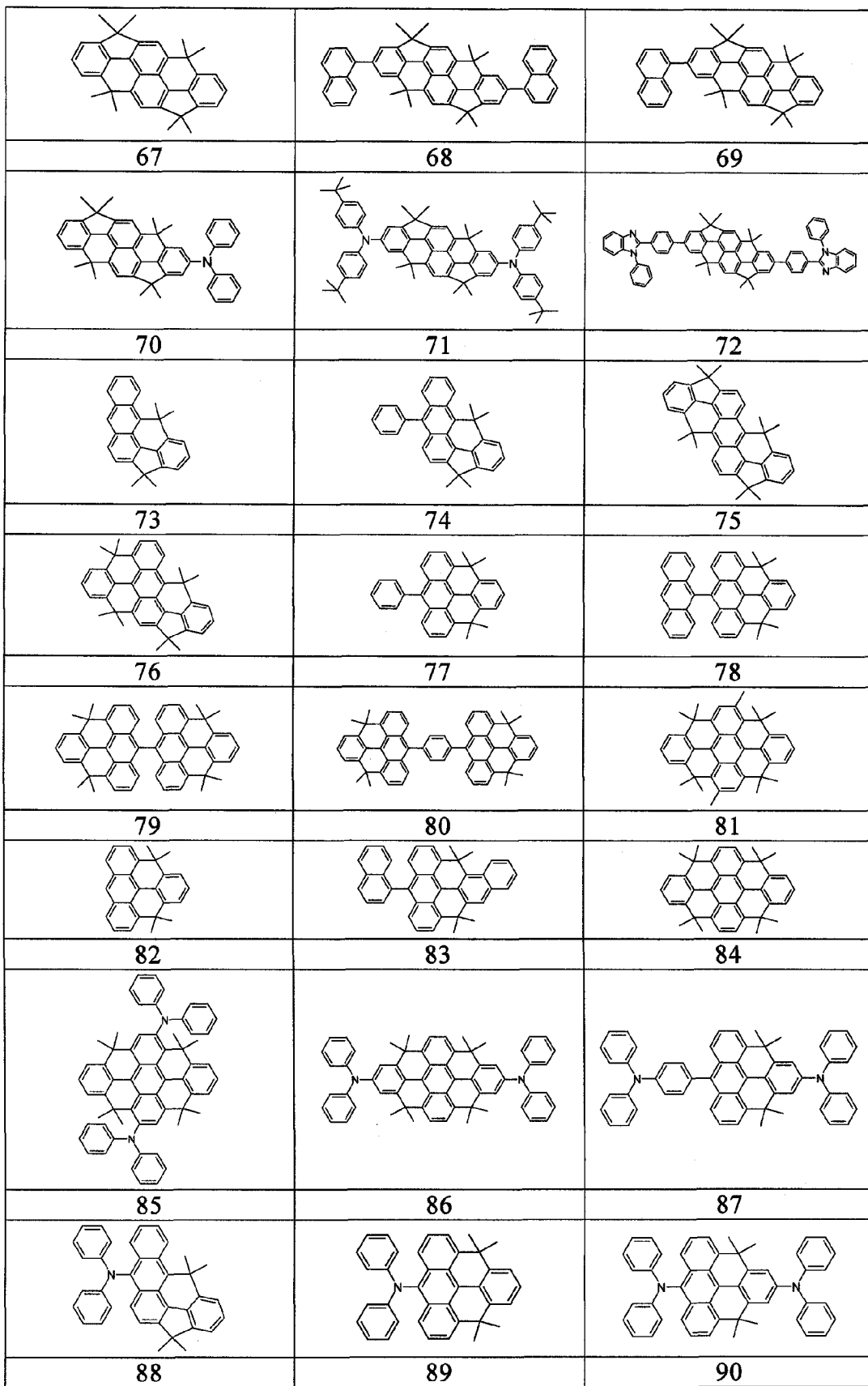
[0056]



[0057]

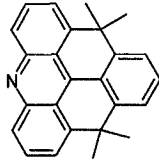
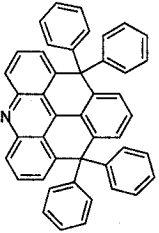
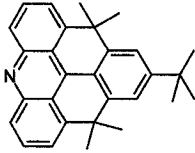
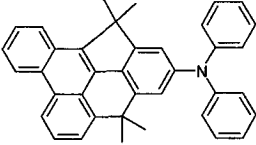
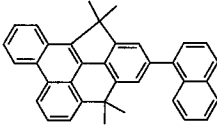
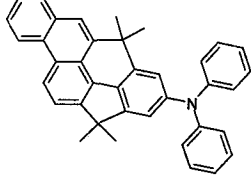
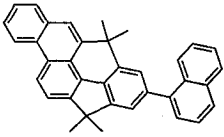
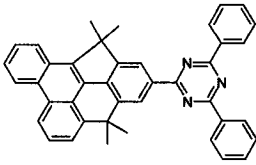
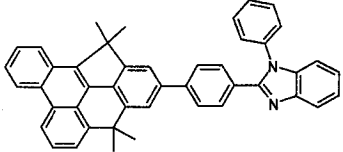
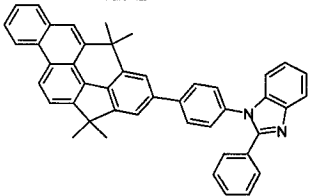
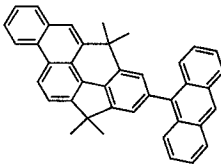
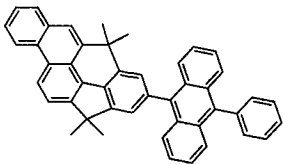
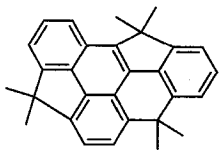
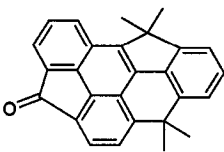
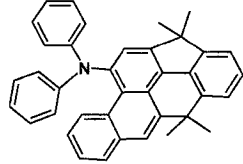
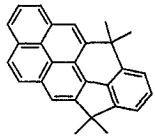
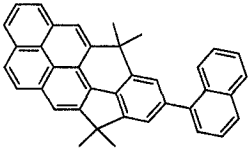
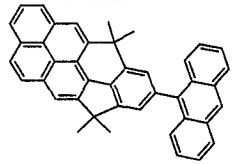
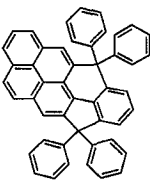
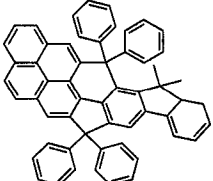
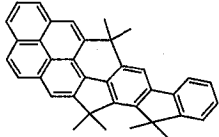


		
43	44	45
		
46	47	48
		
49	50	51
		
52	53	54
[0058] 		
55	56	57
		
58	59	60
		
61	62	63
		
64	65	66

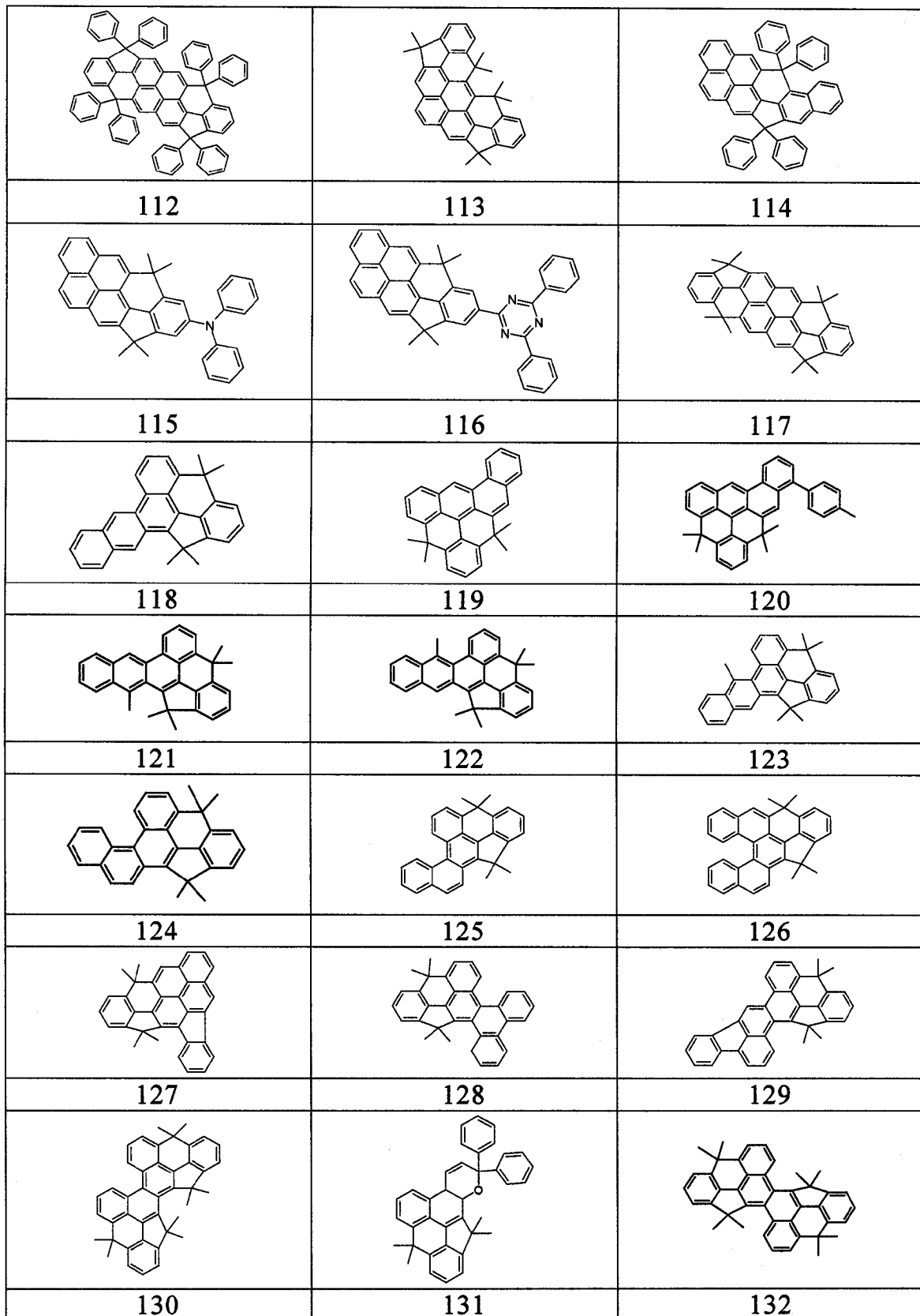


[0059]

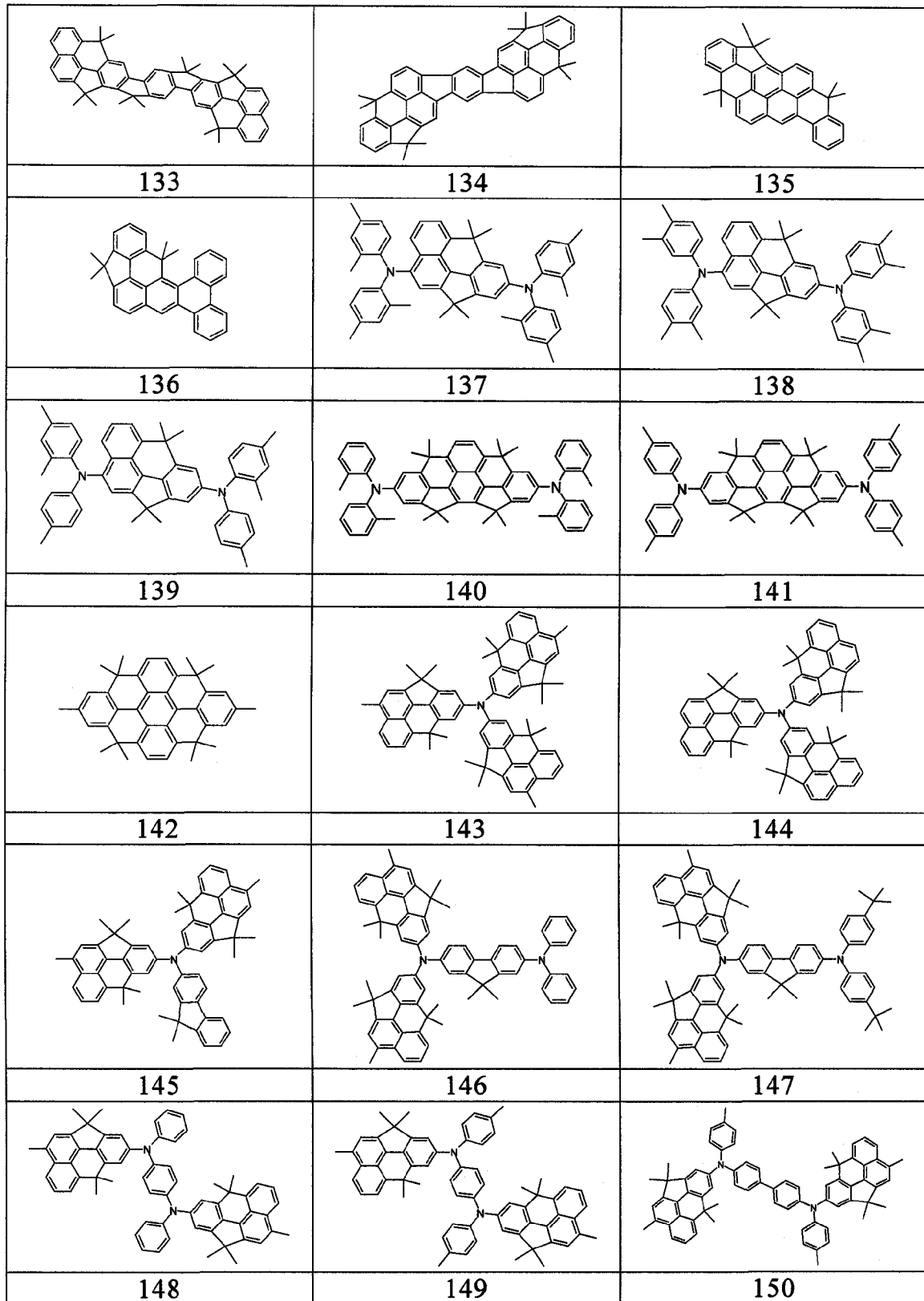
[0060]

		
91	92	93
		
94	95	96
		
97	98	99
		
100	101	102
		
103	104	105
		
106	107	108
		
109	110	111

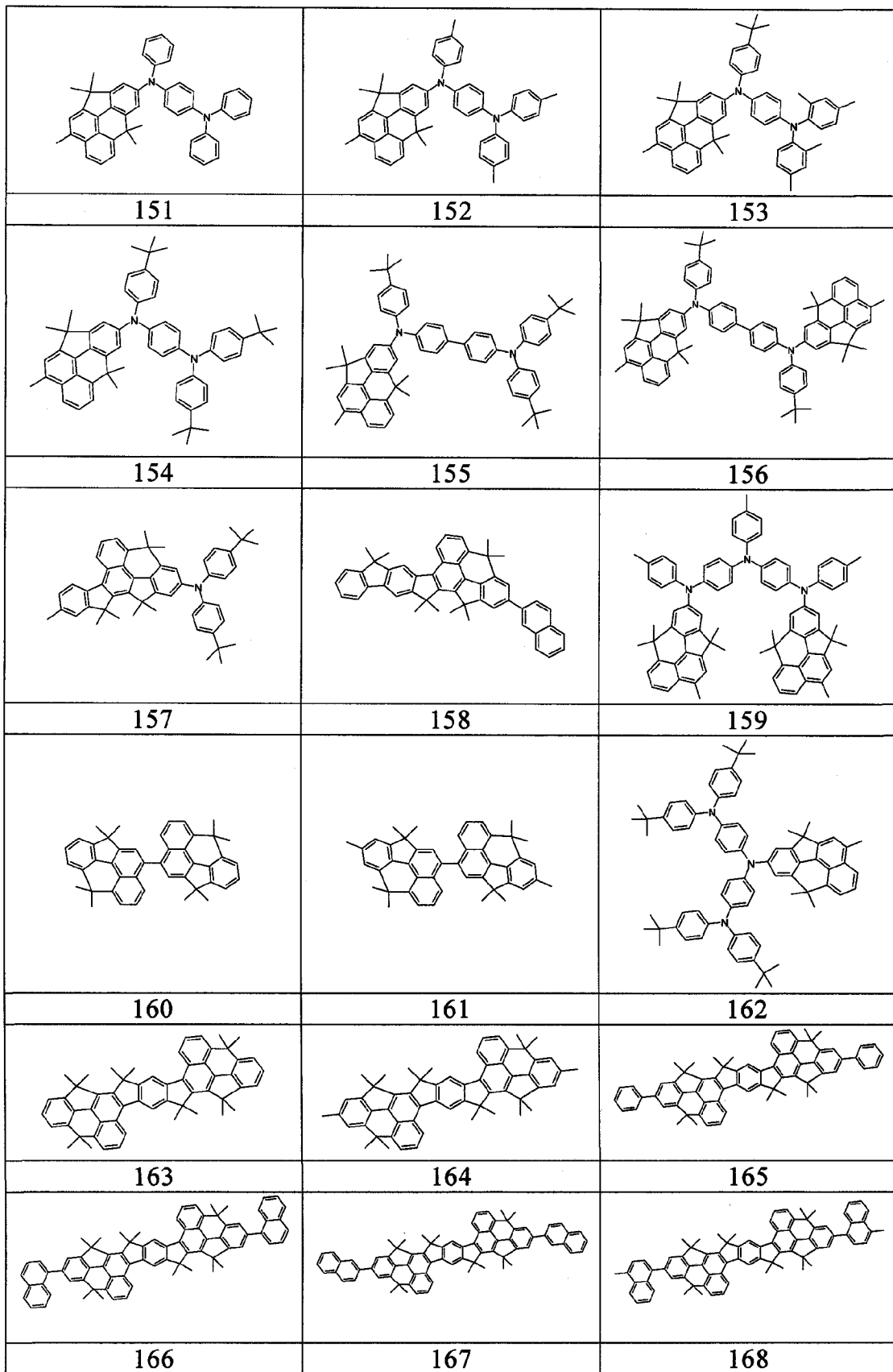
[0061]



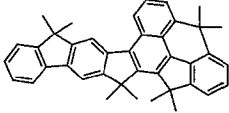
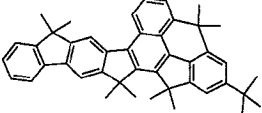
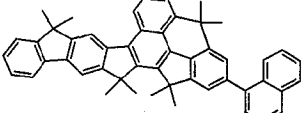
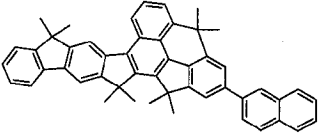
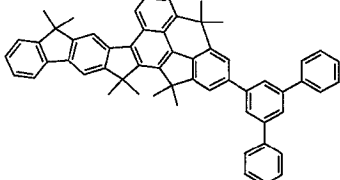
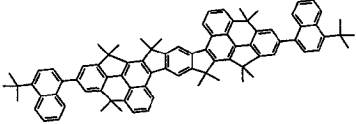
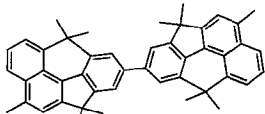
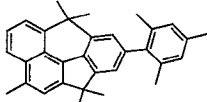
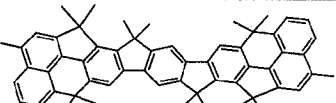
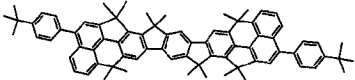
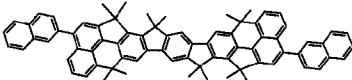
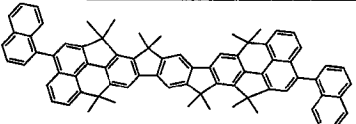
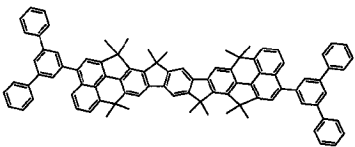
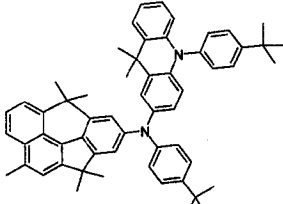
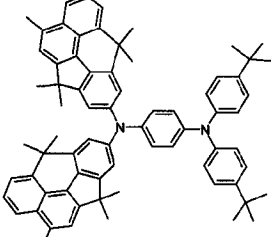
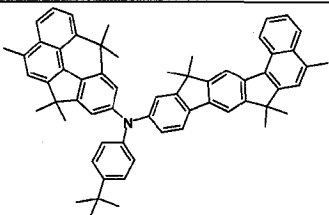
[0062]



[0063]



[0064]

		
169	170	171
		
172	173	174
		
175	176	177
		
178	179	180
		
181	182	183
		
184		

[0065] 在以上定义的化合物中,优选在化合物中存在一个或多个可聚合的官能团或一个或多个吸电子或给电子基团。

[0066] 如果吸电子基团被引入通式(1)-(5)的化合物中,例如咪唑、三嗪或嘧啶衍生物或其他吸电子基团,则产生能够相应地被原样使用的电子传输材料。相反地,通过给电子基团例如芳基胺的取代会导致空穴注入或空穴传输材料,它们能够相应地被同样使用。取决于该类型材料确切的结构,这些芳氨基取代的化合物也可以用作荧光掺杂物。如果如上提及的本发明的化合物是未取代的或单芳族取代的,则它们能够用作荧光发光体或用作荧

光或磷光发光体的主体材料。

[0067] 如果在以上定义的化合物中含有可聚合的官能团,则这些能够用于聚合该化合物。以这种方法,能够制备二聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物。为此目的,特别优选被反应性离去基团例如氯、溴、碘、硼酸或硼酸酯取代的化合物。这些也可以用作制备相应共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物的共聚单体或也可以用作制备树枝状聚合物的核。此处优选通过卤素或硼酸官能团进行聚合。

[0068] 对于本发明的目的,术语低聚物适用于具有约三个到九个重复单元的化合物。对于本发明的目的,聚合物是指具有十个或更多个重复单元的化合物。

[0069] 因此,本发明进一步涉及包括如以上定义的通式 (1)、(2)、(3)、(4) 或 (5) 的一种或多种化合物的二聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物,其中一个或多个基团 R 代表与下一个重复单元的结合。取决于化合物的连接,该化合物形成低聚物或聚合物的主链或低聚物或聚合物或树枝状聚合物的侧链。该聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以是共轭的、部分共轭或非共轭的。该低聚物或聚合物可以是线性、支化或树枝状的。在线性连接的结构中,通式 (1)-(5) 的单元或者可以彼此直接连接,或它们可以彼此通过二价基团,例如通过取代或未取代的亚烷基连接,通过杂原子连接,或通过二价芳族或杂芳族基团连接。在支化结构中,例如通式 (1)-(5) 的三个或更多个单元可以通过三价或多价基团连接,例如通过三价或多价的芳族或杂芳族基团连接,形成支化的低聚物或聚合物。

[0070] 如上所述相同的优选适用于低聚物和聚合物中的通式 (1)-(5) 的重复单元。

[0071] 为了制备低聚物、聚合物或树枝状聚合物,通式 (1)、(2)、(3)、(4) 或 (5) 的官能化的化合物均聚或与另外的单体共聚。在制备共聚物的情况下,通式 (1)、(2)、(3)、(4) 或 (5) 的化合物优选以 0.1-50mol% 的范围存在。适当的和优选的共聚单体选自芴(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)、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)、顺式的和反式的茚并芴(例如根据 WO 04/041901 和 WO 04/113412)、酮(例如根据 WO 05/040302)、菲(例如根据 WO 05/104264 中或 DE 102005037734) 或此外多个这些单元。这些聚合物通常也包括另外的单元,例如发光(荧光或磷光)单元,例如乙烯基三芳胺(例如根据 DE102005060473) 或磷光金属络合物(例如根据 WO 06/003000) 和 / 或电荷传输单元,特别是基于三芳胺的那些。

[0072] 因为一个或者两个卤素官能团,优选溴,能被选择性地引入本发明的化合物中,所以可以合成特定的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物等。因此,例如,两个单官能化的化合物能以 Suzuki 偶联或 Yamamoto 偶联进行偶联得到相应的二聚物。选择性地通过卤化和进一步与单官能化的化合物偶联可得到相应的四聚物。此外,两个单官能化的化合物能与双官能化化合物偶联得到相应的三聚物。此处,偶联反应优选是 Suzuki 偶联。选择性地通过卤化,优选溴化,和进一步与单官能化的化合物偶联得到相应的五聚物。同样可以进一步通过例如使它们卤化,随后以 Hartwig-buchwald 偶联使其与芳基胺反应产生相应的芳香胺,从而官能化二聚物、三聚物、四聚物、五聚物等。

[0073] 本发明通式 (1)-(5) 的化合物能通过本领域普通技术人员熟知的合成步骤制备。因此,对于通式 (1)-(5) 的化合物,如在方案 1 中概括地示意,例如通过相应叔醇的酸催化环化作用制备不同的骨架。该骨架能通过标准方法,例如通过 Friedel-Crafts 烷基化

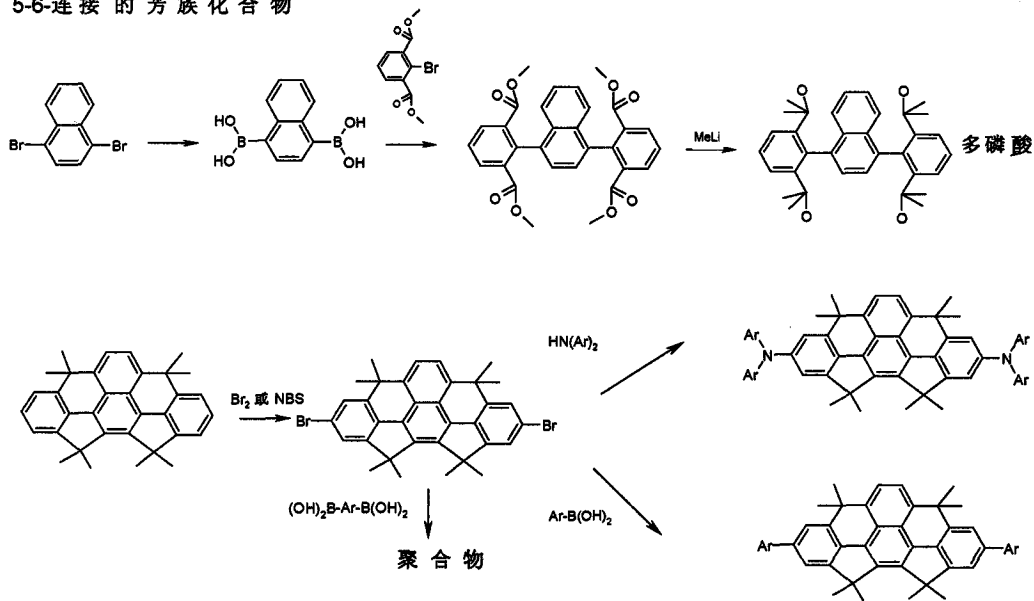
或酰化进行官能化。此外,该骨架能通过有机化学的标准方法进行溴化。该溴化的化合物代表了用于进一步官能化的基础。因此,能够使它们通过与芳基硼酸或芳基硼酸衍生物的 Suzuki 偶联或通过与有机锡化合物的 Stille 方法转化为扩展的芳族化合物。通过 Hartwig-Buchwald 方法使芳族或脂族胺偶联得到相应的胺。此外,该溴化的衍生物能通过锂化反应和与亲电子试剂例如苯腈反应转化为酮,随后酸性水解或通过与氯代二苯基膦反应,随后氧化成为氧化膦。

[0074] 可用于合成的起点例如是二甲基 2-溴代间苯二甲酸酯 (Organic Letters 2006, 8(25), 5841-5844) 或 4-甲基萘硼酸 (WO 99/10339)。

[0075] 方案 1:用于 5,6- 和 6,6- 连接的芳族化合物的通用方案

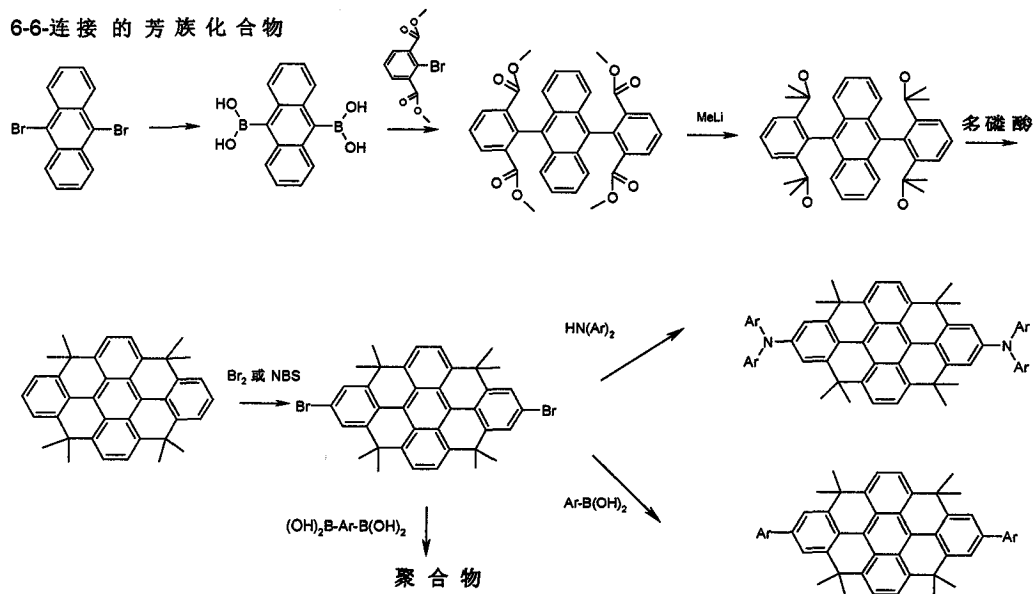
[0076]

5-6-连接的芳族化合物



[0077]

6-6-连接的芳族化合物



[0078] 因此,本发明也涉及制备本发明通式 (1)、(2)、(3)、(4) 和 (5) 化合物的方法,特征在于如下的步骤:

[0079] a) 使官能化的萘或官能化的蒽或相应其他官能化的稠合芳烃化合物与芳族和 / 或杂芳族化合物偶联,

[0080] b) 在萘或蒽和芳族和 / 或杂芳族化合物之间经由闭环反应形成一个或多个二价桥基。

[0081] 能够进行的另外的步骤是

[0082] c) 通过氯化、溴化或碘化,官能化通过步骤 a) 和 b) 获得的母体结构,

[0083] d) 随后与芳香胺进行 Hartwig-Buchwald 偶联,或与芳基硼酸或芳基硼酸衍生物进行 Suzuki 偶联,或进行聚合。

[0084] 在本发明的方法中,二价桥基优选由 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 $C=O$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 和 $P(=O)R^1$ 形成,其中使用的符号和标记具有以上指出的含义。

[0085] 在萘或蒽上的官能团优选是硼酸基或硼酸衍生物。用于与芳族或杂芳族化合物偶联的官能团优选是氯、溴或碘,特别优选溴。在芳族或杂芳族化合物上另外的官能团优选是两个通式 $C(=O)-O-R$ 的酯基,其中 R 代表具有 1-20 个碳原子的烷基。例如通过有机锂化合物或格利雅化合物的加成反应得到叔醇,进行进一步的官能化以形成二价桥基。

[0086] 本发明也涉及本发明的化合物在有机电子器件中的用途或二聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物在有机电子器件中的用途。有机电子器件优选是有机发光二极管 (OLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光探测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、或有机激光二极管 (O-laser)。

[0087] 本发明的化合物优选在电子器件内部用作发光体化合物、主体材料、空穴传输化合物和 / 或电子传输化合物。对于用作空穴注入或空穴传输材料,本发明的化合物优选包含给电子基团,例如芳基胺或类似的基团。对于用作电子传输材料,本发明的化合物优选包含吸电子基团,例如咪唑、三嗪或嘧啶衍生物。对于用作主体材料,本发明的化合物优选适当的为它们的未取代形式或单芳族取代的形式。因此它们能够用作荧光或磷光发光体的主体材料。对于用作发光体,至少一种取代基 R 优选是芳基胺 $N(Ar)_2$ 或 $CR^2 = CR^2Ar$ 基团,或优选化合物是未取代的烃。

[0088] 在本发明的器件中使用具有 5- 或 6- 元环的二桥接芳族化合物产生相对于现有技术的优点,它们具有更长的寿命,同时具有更高的效率。另外,这些化合物也能够以更大量的方式升华而不存在可觉察到的分解,因此比现有技术中许多材料容易处理得多。

[0089] 本发明也涉及本发明的化合物,取决于确切的结构,作为电荷传输材料和 / 或电荷注入材料的用途,优选在相应的层中。这些可以是空穴传输层、空穴注入层、电子传输层或电子注入层。用作电荷阻挡材料,例如空穴阻挡材料、电子阻挡材料或激发子阻挡材料也是可能的。

[0090] 本发明同样涉及有机电子器件或有机电致发光器件 (有机发光二极管, OLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光探测器、有机光接收器、有机场猝熄器件

(O-FQD)、发光电化学电池 (LEC) 或有机激光二极管 (O-laser), 但特别是有机电致发光器件 (= 有机发光二极管, OLED), 其中所述器件包括一种或多种如以上定义的通式 (1)-(5) 的化合物。

[0091] 通式 (1)-(5) 的化合物优选在电子器件层的内部。

[0092] 因此, 本发明也涉及层, 特别是有机层, 其中所述层包括如以上定义的通式 (1)-(5) 的一种或多种化合物。

[0093] 对于产品保护, 如上所述对于通式 (1)-(5) 化合物相同的优选适用于该有机电子器件。

[0094] 该有机电致发光器件包括阳极、阴极和至少一个发光层。除了这些层, 它也可以包括其他的层, 例如在每种情况下, 一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激发子阻挡层和 / 或电荷产生层。(IDMC 2003, Taiwan ;Session 21 OLED(5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)。在两个发光层之间同样可以引入一个或多个例如具有激发子阻挡功能的中间层。然而, 应该指出不必须含有这些层中的每一个。这些层可以包含如上定义的通式 (1)-(5) 的化合物。

[0095] 在本发明的优选实施方式中, 通式 (1)-(5) 的化合物用作发光层中的发光化合物。此处有机电致发光器件可以包括一个发光层, 或它可以包括多个发光层, 其中至少一个发光层包含至少一种如以上定义的通式 (1)-(5) 的化合物。如果存在多个发光层, 则优选这些总共具有多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值, 总的得到白色发光, 即, 能够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, 其中三个层显示蓝色、绿色和橙色或者红色发光 (对于基本结构, 例如见 W0 05/011013)。

[0096] 如果通式 (1)-(5) 的化合物用作发光层中的发光化合物, 则优选与一种或多种基质材料 (= 主体材料) 组合使用。在包括基质 (主体材料) 和掺杂物体系中的主体材料是指在体系中以更高比例存在的组分。在包括一种主体和多种掺杂物的体系中, 该主体是指在该混合物中其比例是最高的组分。

[0097] 包括通式 (1)-(5) 的化合物和基质材料的混合物, 基于包括发光体和基质材料的全部混合物, 包含 1-50vol%、优选 2-50vol%、特别优选 3-40vol%、特别是 5-15vol% 的通式 (1)-(5) 的化合物。相应地, 基于包括发光体和基质的全部混合物, 该混合物包括 99-50vol%、优选 98-50vol%、特别优选 97-60vol%、特别是 95-85vol% 的基质。

[0098] 用于该目的适当的主体材料 (基质) 是来自各种类别物质的材料。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, 或二萘蒽), 特别是包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), 多足配体的金属络合物 (例如, 根据 W0 04/081017), 空穴传导化合物 (例如, 根据 W004/058911), 电子传导化合物, 特别是酮、氧化膦、亚砷等 (例如, 根据 W0 05/084081 和 W0 05/084082), 阻转异构体 (例如, 根据 W0 06/048268), 或硼酸衍生物 (例如根据 W0 06/117052) 或苯并蒽 (例如根据未公布的申请 DE102007024850.6)。特别优选的主体材料选自如下的类别: 含萘、蒽、苯并蒽和 / 或芘, 或这些化合物的阻转异构体, 酮、氧化膦和亚砷的低聚亚芳基。非常特别优选的主体材料选自包含蒽、苯并蒽和 / 或芘或这些化合物阻转异构体的低聚亚芳基。对于本发明的目的, 低聚亚芳基是指其中至少三个芳

基或亚芳基彼此结合的化合物。非常特别优选 9,10-二芳基蒽衍生物,其中至少一个芳基是稠合的芳基,或 2,9,10-三芳基蒽衍生物,其中至少一个芳基是稠合的芳基。

[0099] 另外优选的应用是化合物作为荧光或磷光发光体主体材料的用途。对于用作磷光发光体基质的化合物,桥联基团 X 相同或者不同地优选选自 $C(R^1)_2$ 和 NR^1 , 其中,一个或多个基团 X 等于 NR^1 , 其中 R^1 定义如上,特别优选代表缺电子杂芳基,例如三嗪、嘧啶、吡嗪、吡啶或咪唑。

[0100] 在发光层中通式 (1)-(5) 的主体材料的比例为 50.0-99.9vol%, 优选为 80.0-99.5vol%, 特别优选为 90.0-99.0vol%。相应地,掺杂物的比例为 0.1-50.0vol%, 优选为 0.5-20.0vol%, 特别优选为 1.0-10.0vol%。

[0101] 优选的掺杂物选自单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺和芳基胺类。单苯乙烯基胺是指包含一个苯乙烯基和至少一种胺,优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺是指包含两个苯乙烯基和至少一种胺,优选芳香胺的化合物。三苯乙烯基胺是指包含三个苯乙烯基和至少一种胺,优选芳香胺的化合物。四苯乙烯基胺是指包含四个苯乙烯基和至少一种胺,优选芳香胺的化合物。对于本发明的目的,芳基胺或芳香胺是指包括三个直接与氮键合的芳族或杂芳族环系的化合物,其中至少一个优选是具有至少 14 个芳环原子的稠环系。所述苯乙烯基基团特别优选苊,它也可以在双键或芳族体系上被进一步取代。该类型掺杂物的例子是取代或未取代的三苊胺,或其他的例如描述在如下文献中的掺杂物:WO 06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549 和 WO 07/115610。此外优选的掺杂物是根据 WO 06/122630 的化合物。进一步优选的掺杂物是例如根据 W008/006449 或 WO 07/140847 的单苯并茛并茛或二苯并茛并茛的芳基胺衍生物或双(二芳基胺)衍生物。此外再优选的掺杂物是在未公布的申请 DE102008035413.9 中公开的化合物。

[0102] 通式 (1)-(5) 化合物另外可能的用途是在空穴传输或空穴注入层中用作空穴传输或空穴注入材料。如果一个或多个桥基 X 代表 S 或 NR^1 , 和 / 或如果一个或多个基团 R 代表 $N(Ar)_2$, 那么这种用途是特别适当的。这种类型的化合物此外也能够用于电子阻挡层中。

[0103] 通式 (1)-(5) 的化合物另外可能的用途是在电子传输层中用作电子传输材料。特别适合于这种目的是通式 (1)-(5) 的被至少一个缺电子杂芳族基团取代的化合物。缺电子杂芳族基团是具有至少一个氮原子和相应稠合体系的六元杂芳族环,例如吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、喹啉、喹喔啉或菲咯啉,或具有至少一个氮原子和另外的选自 N、O 或 S 的杂原子以及相应稠合体系的五元杂芳族环,例如吡唑、咪唑、**噁唑**、**噁**二唑或苯并咪唑。如果通式 (1)-(5) 的化合物用作电子传输材料,则桥基 X 优选代表 $C(R^1)_2$ 。另外,如果至少一个桥基 X 代表 $C=O$ 、 $P(=O)R^1$ 、 SO 或 SO_2 , 则该化合物也适合作为电子传输材料。这种类型的化合物此外也能够用于空穴阻挡层中。

[0104] 此外,优选这样的有机电致发光器件,其中通过升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华设备中,在小于 10^{-5} 毫巴,优选小于 10^{-6} 毫巴,特别优选小于 10^{-7} 毫巴的初压下气相沉积该材料。

[0105] 同样优选有机电致发光器件,特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)方法或者通过载气升华施加一个或多个层,其中,在 10^{-5} 毫巴到 1 巴之间的压力下施加所述材料。

[0106] 进一步优选这样的有机电致发光器件,特征在于从溶液比如通过旋涂,或者通过任何希望的印刷方法比如丝网印刷,柔性版印刷或者平版印刷制造一个或多个层,但是特

别优选 LITI (光引发热成像, 热转印) 或者喷墨印刷。为此目的, 如有必要, 通过适当的取代获得可溶性化合物是必要的。这些方法也特别适合于低聚物和聚合物。

[0107] 本领域普通技术人员通常熟知这些方法并能够毫无疑问地将这些方法应用于包括如以上定义的通式 (1)-(5) 化合物的有机电致发光器件中。

[0108] 现在参考一些实施例以更详细地解释本发明, 但不应该把所述实施例理解为对本发明范围的限制。

具体实施方式

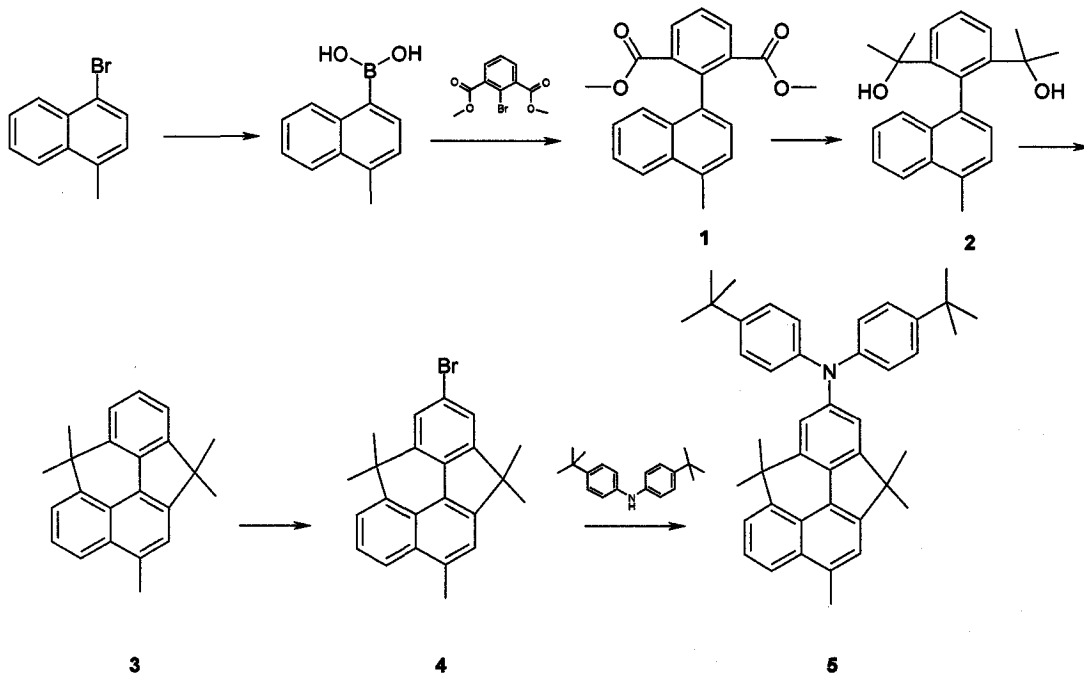
[0109] 实施例:

[0110] 除非另外注明, 以下合成在保护性气氛下干燥溶剂中进行。

[0111] 方案 2:

[0112] 通用的合成步骤:

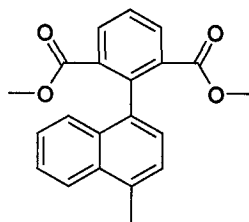
[0113]



[0114] 实施例 1:

[0115] 制备二甲基 2-(4-甲基萘-1-基) 间苯二甲酸酯 1 的合成步骤:

[0116]



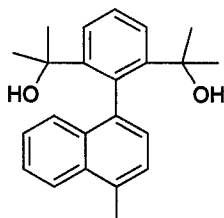
[0117] 将 35g (148mmol) 的 4-甲基萘硼酸、33.8g (124mmol) 的二甲基 2-溴代间苯二甲酸酯和 220ml 的 2M Na_2CO_3 溶液悬浮在 1L 甲苯和 1L EtOH 中, 用 N_2 饱和混合物, 加入 2.9g (3mmol) 的四(三苯基膦)钯(0), 该混合物在沸腾下加热 2h。混合物倒入 3L 的

1 : 1 : 1 的水 / 甲醇 / 6M HCl 的混合物中, 用抽吸过滤去米色沉淀, 用水、EtOH 和甲苯洗涤并干燥。根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定的产物含量为大约 95%, 总产率为 37g(90%)。

[0118] 实施例 2:

[0119] 制备 2-[3-(1-羟基-1-甲基乙基)-2-(4-甲基-萘-1-基)苯基]丙-2-醇 2 的合成步骤:

[0120]

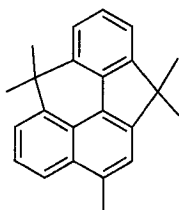


[0121] 在保护气体下, 在 2000ml 的 THF 中首先引入 73g(227mmol) 的二甲基 2-(4-甲基-萘-1-基)间苯二甲酸酯 (来自实施例 1), 并冷却到 0°C。在该温度下, 逐滴地加入 300ml 2M 的甲基氯化镁溶液, 混合物随后升到室温过夜。将 600ml 的饱和氯化铵溶液和 900ml 的 8 : 1 的水 / 浓 HCl 加入到该溶液中。进行相分离, 在真空下除去溶剂。根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定的产物含量约为 90%, 总产率为 76.2g(90%)。

[0122] 实施例 3:

[0123] 制备 1,1,5,5,9-五甲基-1,5-二氢苯并[m,n,o]乙酰亚蒽基 3 的合成步骤:

[0124]

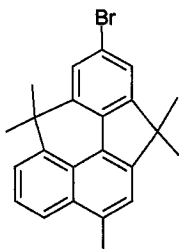


[0125] 在保护气体下, 在 268g(2734mmol) 的多磷酸中首先引入 66.9g(200mmol) 的 2-[3-(1-羟基-1-甲基-乙基)-2-(4-甲基萘-1-基)苯基]丙-2-醇 (来自实施例 2), 并冷却到 0°C。该混合物随后在 100°C 下搅拌 3h, 然后冷却到室温。在冰冷却情况下, 将水加入到混合物中, 用乙酸乙酯萃取混合物, 在真空下除去溶剂。根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定的产物含量约为 96%, 总产率为 60g(94%)。

[0126] 实施例 4:

[0127] 制备 3-溴代-1,1,5,5,9-五甲基-1,5-二氢苯并[m,n,o]乙酰亚蒽基 4 的合成步骤:

[0128]



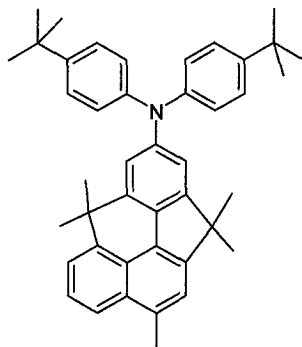
[0129] 在保护气体下, 在 1500ml 的氯仿中首先引入 51g(173mmol) 的 1,1,5,5,9-五甲基-1,5-二氢苯并[m,n,o]乙酰亚蒽基 (来自实施例 3), 并冷却到 0°C。将 31g(174mmol)

NBS 分部分加入到上述溶液中,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,在真空下除去溶剂。根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定的产物含量约为 95%,总产率为 46g(71%)。

[0130] 实施例 5:

[0131] 双(4-叔丁基苯基)(1,1,5,5,9-五甲基-1,5-二氢苯并[m,n,o]乙酰亚蒽-3-基)胺 5:

[0132]

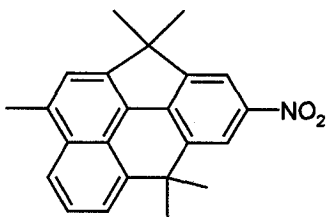


[0133] 32.7g(86.6mmol)3-溴代-1,1,5,5,9-五甲基-1,5-二氢苯并[m,n,o]乙酰亚蒽基(来自实施例 4)和 27g(95.9mmol)双(4-叔丁基苯基)胺在 1000ml 二氧六环中的脱气的溶液用 N_2 饱和 1h。然后,首先将 0.9ml(4.3mmol)的 $\text{P}(\text{tBu})_3$ 加入到溶液中,然后将 0.480g(2.1mmol)的乙酸钡加入到溶液中,随后加入固态的 12.6g(131mmol)NaOtBu。反应混合物在回流下加热 18h。在混合物冷却到室温后,小心地加入 1000ml 的水。用 $4 \times 50\text{ml}$ 的水洗涤有机相,用硫酸镁干燥,在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产品。根据高压液相色谱法测定的产品含量为 99.9%,总产率为 40g(80%)。

[0134] 实施例 6:

[0135] 制备 3-硝基-1,1,5,5,9-五甲基-1,5-二氢苯并[m,n,o]乙酰亚蒽基 6 的合成步骤:

[0136]

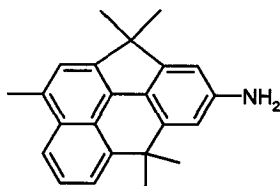


[0137] 在 50ml 两颈烧瓶中,在保护性的气氛以及冰冷却下,小心地混合 12.0ml 的冰醋酸和 1.39ml(33.5mmol)的发烟硝酸。在 250ml 的四颈烧瓶中,在保护气体气氛下,将 10.0g(33.5mmol)的芳族化合物 3 溶解在 75ml 的硝基苯中。将冰醋酸/硝酸混合物缓慢地逐滴加入到 0°C 的该溶液中,在 TLC 监控下使反应混合物缓慢升温到室温。当反应完成时,将批料小心地加入到冰水中,加入足够量的乙酸乙酯,进行相分离,干燥并蒸发,得到 9.8g(85%)的黄棕色的固体产品,它能够在下一步转化中直接使用。

[0138] 实施例 7:

[0139] 制备 1,1,5,5,9-五甲基-1,5,8b,10b-四氢苯并[m,n,o]乙酰亚蒽-3-基胺 7 的合成步骤:

[0140]

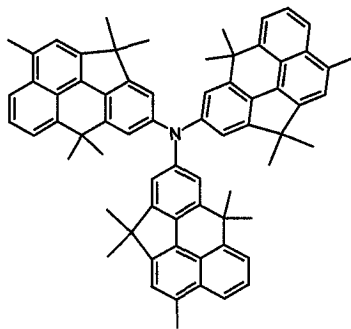


[0141] 将 10.0g(29.1mmol) 的硝基化合物 6 悬浮在 100ml 的甲醇中,在保护气体气氛下加入 0.74g Pd/C(10%),混合物冷却到 0°C。在该温度下,小心地分小部分加入 2.9g(78.6mmol) 的 NaBH₄。通过 TLC 监控反应溶液,缓慢升高到室温。当反应完成时,在冰冷却情况下加入 100ml 的甲醇,排出氢。随后小心地在 0°C 下加入水,用足够量的二氯甲烷萃取混合物,干燥并蒸发。用热的 1 : 25 的甲苯 / 正庚烷通过搅拌洗涤粗产物,得到 6.8g(74%) 灰白色的固体产品。

[0142] 实施例 8 :

[0143] 制备三(1,1,5,5,9-五甲基-1,5,8b,10b-四氢苯并[m,n,o]乙酰亚蒽-3-基)胺 8 :

[0144]



[0145] 将 4.15g(13.25mmol) 的胺 7 悬浮在具有 10.0g(26.5mmol) 溴化物 4 的 125ml 的甲苯中,通 N₂30min 使混合物脱气。将 0.66ml 的三叔丁基膦(在甲苯中 1M/L)注射进入该悬浮液中,加入 59.5mg(0.27mmol) 的 Pd(OAc)₂。然后使混合物短暂地脱气,然后加入 1.91g(18.9mmol) 的 NaO^tBu(作为固体被脱气),在剧烈的回流下将反应混合物搅拌 3h。冷却反应溶液,用甲苯 / 乙酸乙酯稀释,通过 Al₂O₃(活性等级 1) 过滤。从 10 : 1 的正庚烷 / 甲苯中结晶得到 8.7g(73%) 的白色粉末状产品。

[0146] 实施例 9 :OLED 的制造

[0147] 根据 WO 04/058911 中一般的方法制造本发明的 OLED,所述的方法根据本发明描述的环境(层厚度的改变,使用的材料)进行调整。

[0148] 以下的实施例 9.1-9.4 给出了许多 OLED 的结果。用结构化 ITO(氧化锡铟)涂覆的玻璃板形成 OLED 的基材。对于改进的处理加工,将 20nm 的 PEDOT(从水中旋转涂敷;购买自 H. C. Starck, Goslar, 德国;聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩))直接施加到基材。

[0149] 该 OLED 由以下层序组成 :

[0150] 基材 / PEDOT(20nm) / HIL 1(5nm) / HIL2(110nm 或 140nm) / HTM(20nm) / 发光层 = EML(30nm) / AlQ₃(20nm) 和最后的阴极。实施例 9.1 和 9.2 的 OLED 包括厚度 110nm 的 HIL2 层,实施例 9.3 和 9.4 的 OLED 包括厚度 140nm 的 HIL2 层。

[0151] 除了 PEDOT,在真空室中热气相沉积所有的材料。此处发光层总是由基质(主体)

和掺杂物（掺杂剂）组成，所述的客体通过共蒸发与主体混合。由厚度 1nm 的 LiF 层形成阴极，在顶部沉积厚度 100nm 的 Al 层。表 1 显示用于构造 OLED 的材料的化学结构。

[0152] 这些 OLED 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）、作为亮度函数的由电流 / 电压 / 亮度特性线（IUL 特性线）计算的功率效率（以 lm/W 测定），并确定寿命。所述寿命定义为 25,000cd/m² 或 6000cd/m² 的初始明亮度下降到一半所用的时间。使用电压定义为 OLED 实现 1cd/m² 亮度时的电压。

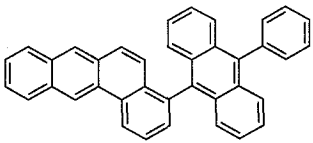
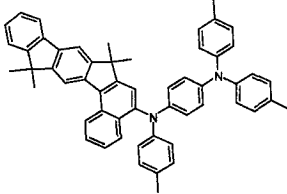
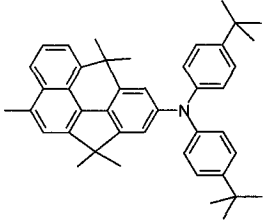
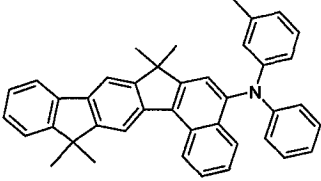
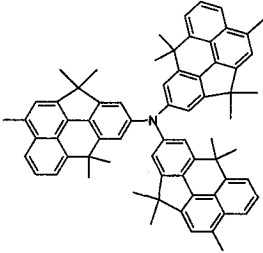
[0153] 表 2 显示两个 OLED（实施例 9.1 和 9.2）的结果，表明本发明的化合物能用作空穴传输材料。本发明使用的空穴传输材料（HTM）是表 1 中的化合物 HTM1。作为比较，使用现有技术的化合物 NPB。与现有技术相比较，化合物 HTM1 显著优于 NPB 的区别在于在实质上操作和使用电压不变的情况下效率和寿命增加。

[0154] 实施例 9.3 和 9.4 显示发蓝色光的 OLED，其中现有技术的掺杂物 D2 用于 9.3 中，本发明的掺杂物 D3 用于 9.4 中。可见，本发明的物质呈现显著更深蓝色的彩色坐标，即，CIE y 值降低。尽管如此，D3 呈现相似的电流效率（按 cd/A 测量），即，与现有技术相比量子效率有显著改进，这也显示于表 2 中。本发明化合物 D3 另外的优点是与现有技术化合物 D2 相比较改进的寿命：尽管 D3 呈现更深蓝色的彩色坐标，从而对于使用的 6000cd/m² 初始亮度而言，必须在比 D2 显著更高的电流下操作，但使用本发明的化合物获得了显著的几乎 50% 的寿命改进。这表明 D3 比 D2 具有更高的内在稳定性。

[0155] 表 1

NPB	AlQ ₃
HIL1	HIL2

[0157]

	
H1	D1
	
HTM1	D2
	
D3	

[0158]

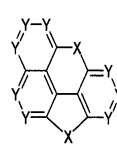
表 2:

实施例	EML	HTM	使用电压	在 1000 cd/m ² 下的电压	在 1000 cd/m ² 下的效率	在 1000 cd/m ² 下的 EQE	色彩	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y	在 25,000 cd/m ² 下的寿命
9.1	H1 + 10% D1	NPB	2.8 V	5.0 V	17.1 cd/A	5.0%	绿色	0.28/0.61	390 h
9.2	H1 + 10% D1	HTM1	2.7 V	5.1 V	19.2 cd/A	5.7%	绿色	0.28/0.60	420 h
									在 6000 cd/m ² 下的寿命
9.3	H1 + 5% D2	NPB	3.3 V	6.4 V	5.1 cd/A	4.2%	蓝色	0.142/0.151	110 h
9.4	H1 + 5% D3	NPB	3.2 V	6.1 V	5.4 cd/A	5.2%	蓝色	0.143/0.111	160 h

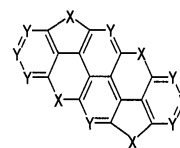
专利名称(译)	用于有机电致发光器件的新颖的材料		
公开(公告)号	CN102076814B	公开(公告)日	2014-10-08
申请号	CN200980125134.3	申请日	2009-10-01
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	埃米尔侯赛因帕勒姆 克里斯托夫普夫卢姆 霍尔格海尔 阿尔内比辛		
发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 克里斯托夫·普夫卢姆 霍尔格·海尔 阿尔内·比辛		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00		
CPC分类号	C09K2211/1051 H05B33/14 C09K2211/1092 C09K2211/1044 H01L51/006 C09K2211/1088 H01L51/5048 Y10S428/917 H01L51/0055 H01L51/5012 C09K11/06 C09K2211/1059 C09K2211/1029 Y10T428/1055 C09K2211/1011 Y02E10/549		
代理人(译)	张珂珂 郭国清		
优先权	102008054141 2008-10-31 DE		
其他公开文献	CN102076814A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

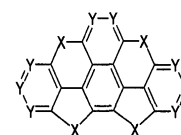
本发明涉及通式(1)、(2)、(3)、(4)和(5)的具有多个桥接环的稠合芳烃化合物。本发明还涉及本发明的化合物在有机电子器件中的用途，以及涉及制备本发明化合物的方法。本发明还涉及包含本发明化合物的电子器件。



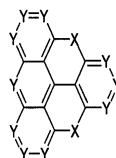
通式 (1)



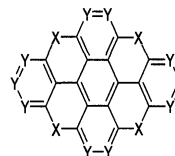
通式 (2)



通式 (3)



通式 (4)



通式 (5)