



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102076818 A

(43) 申请公布日 2011.05.25

(21) 申请号 200980125166.3

(22) 申请日 2009.06.19

(30) 优先权数据

102008033943.1 2008.07.18 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.12.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/004448 2009.06.19

(87) PCT申请的公布数据

WO2010/006680 DE 2010.01.21

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 菲利普·施特塞尔 霍尔格·海尔

多米尼克·约斯滕

克里斯托夫·普夫卢姆

安雅·格哈德 阿尔内·比辛

约阿希姆·凯泽

(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 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C07C 49/213 (2006.01)

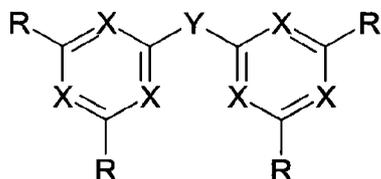
权利要求书 7 页 说明书 60 页

(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

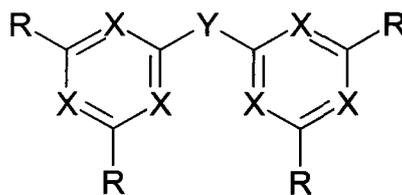
(57) 摘要

本发明涉及通式 (1) 的化合物和其中这些化合物用作发光层中的基质材料和 / 或用作空穴传输材料和 / 或用作电子阻挡或激子阻挡材料和 / 或用作电子传输材料的有机电子器件。



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：

Y 是 $C=O$ 或 $C(R^1)_2$ ；

X 在每次出现时相同或者不同地是 CR^2 或 N；

R 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其可被一个或多个基团 R^3 取代，或 $N(Ar)_2$ 、 $Si(Ar)_3$ 、 $C(=O)Ar$ 、 OAr 、 $ArSO$ 、 $ArSO_2$ 、 $P(Ar)_2$ 、 $P(O)(Ar)_2$ 或 $B(Ar)_2$ 基团；

Ar 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其可被一个或多个非芳族基团 R^3 取代；此处两个键合到相同氮、磷或硼原子的基团 Ar 也可以通过单键或选自 $B(R^4)$ 、 $C(R^4)_2$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $C=C(R^4)_2$ 、O、S、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^4)$ 、 $P(R^4)$ 和 $P(=O)R^4$ 的桥连基彼此连接；

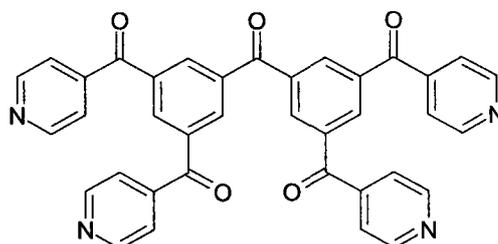
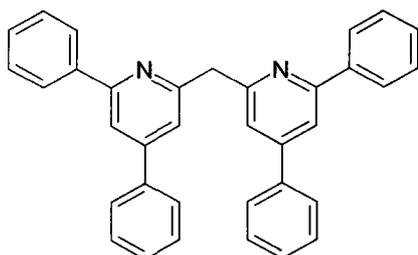
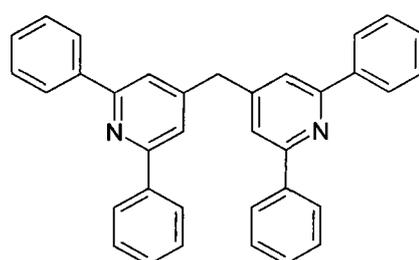
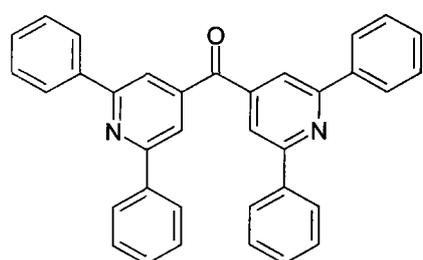
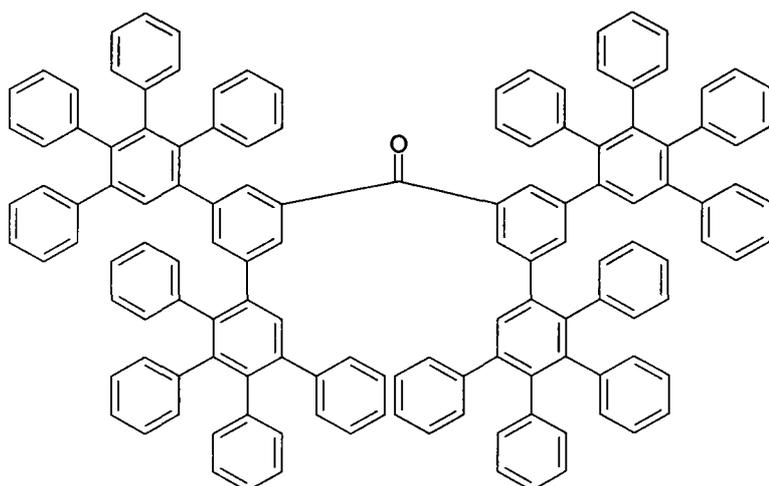
R^1 在每次出现时相同或者不同地是 H、D、F 或具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基；此处多个基团 R^1 可以彼此形成环系；

R^2 在每次出现时相同或者不同地是 H、D、F、CN，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，或具有 3 至 40 个 C 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 R^4 取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被替代，和其中一个或多个 H 原子可被 F 替代；

R^3 在每次出现时相同或者不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $CR^2=CR^2Ar$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^4)_3$ 、 $B(OR^4)_2$ 、 $B(R^4)_2$ 、 $B(N(R^4)_2)_2$ 、 OSO_2R^4 ，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，或者具有 3 至 40 个 C 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 R^4 取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^4C=CR^4$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、SO、 SO_2 、 NR^4 、O、S 或 $CONR^4$ 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 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，它们在每种情况下可被一个或多个基团 R^4 取代，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基，其可被一个或多个基团 R^4 取代，或这些体系的组合；此处两个或多个相邻的取代基 R^3 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

R^4 在每次出现时相同或者不同地是 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基，其中，另外，H 原子可被 F 替代；此处两个或多个相邻的取代基 R^4 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

从本发明中排除以下化合物：

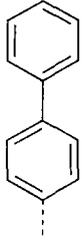


2. 权利要求 1 的化合物,特征在于环系中所有的符号 X 代表 CR^2 或环系中所有的符号 X 代表 N。

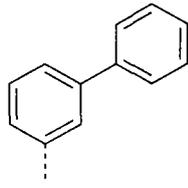
3. 权利要求 1 或 2 的化合物,特征在于符号 R 在每次出现时相同或者不同地代表具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其可被一个或多个基团 R^3 取代,或代表 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 或 $P(=O)Ar_2$ 基团。

4. 根据权利要求 1 至 3 中一项或多项的化合物,特征在于基团 R,如果它代表芳族或杂芳族环系,则选自如下基团:苯基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、邻三联苯基、间三联苯基、对三联苯基、3,5-(二苯基)苯基、间四联苯基、2-苄基、2-螺二苄基、1-萘基、2-萘基、1-、2-或 9-蒽基、苯基蒽基、1-或 2-萘基蒽基、联萘基、茈基、荧蒽基、2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯并蒽基、2-、4-或 5-嘧啶基、1,3,5-三嗪基,特别是被芳族基团取代的,N-苯并咪唑基、苯基-N-苯并咪唑基、N-苯基苯并咪唑基、苯基-N-苯基苯并咪唑基、噻吩、噁唑、噁二唑、噁二唑或苯并噁唑,其中这些基团每个可以被一个或多个取代基 R^3 取代;R 优选选自通式 (2) 至 (16) 的结构,其中在每种情况下虚线键指示该单元的连接,和其中每个基团可以

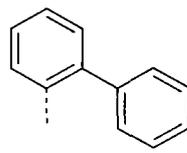
被一个或多个基团 R^3 取代；



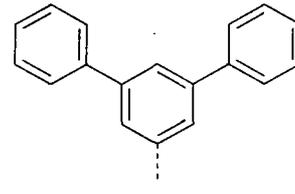
通式 (2)



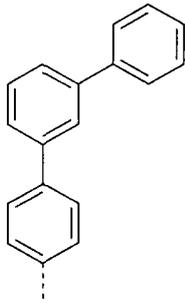
通式 (3)



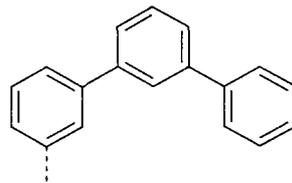
通式 (4)



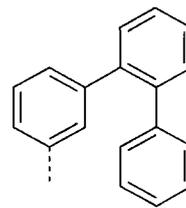
通式 (5)



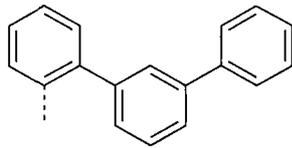
通式 (6)



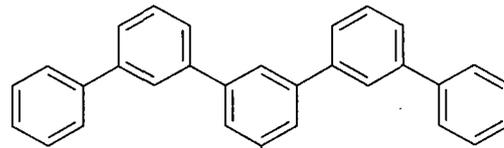
通式 (7)



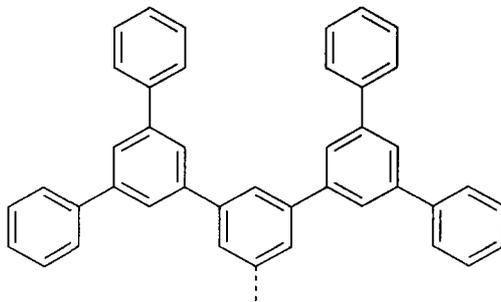
通式 (8)



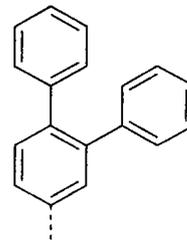
通式 (9)



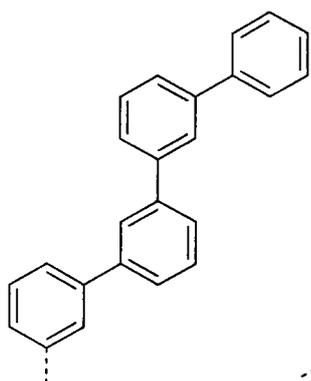
通式 (10)



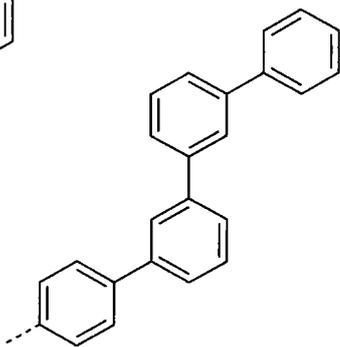
通式 (11)



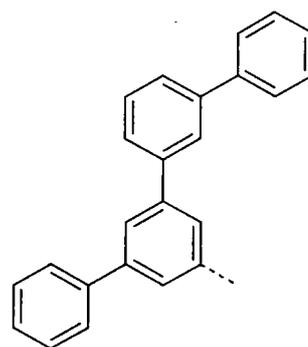
通式 (12)



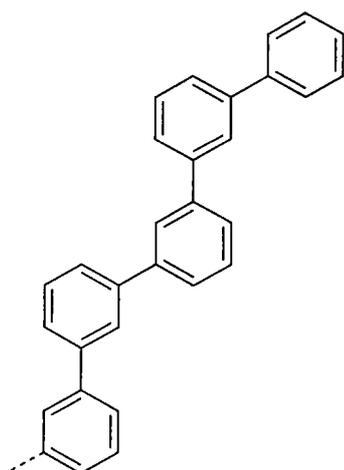
通式 (13)



通式 (14)

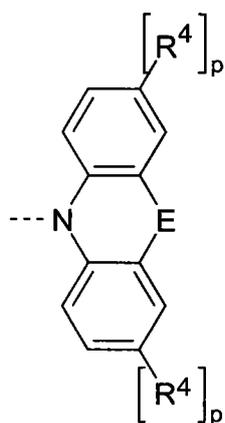


通式 (15)

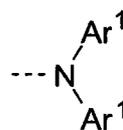


通式 (16)

5. 根据权利要求 1 至 4 中一项或多项的化合物,特征在于如果基团 R 代表 $N(Ar)_2$ 基团,则基团 R 选自通式 (17) 或通式 (18) 的基团:



通式 (17)



通式 (18)

其中 R^4 具有在权利要求 1 中指出的含义,和此外:

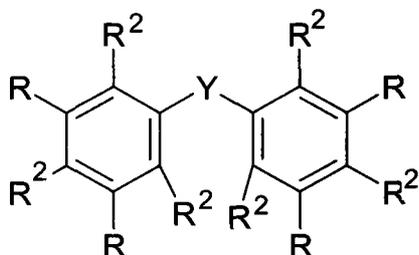
E 代表单键、O、S、 $N(R^4)$ 或 $C(R^4)_2$;

Ar^1 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 24 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,或具有 15 至 30 个芳环原子的三芳基胺基团,它们每个可被一个或多个基团 R^4 取代,优选具有 6 至 14 个芳环原子的芳基或杂芳基,或具有 18 至 30 个芳环原子的三芳基胺基团,优选具有 18 至 22 个芳环原子的三芳基胺基团,它们每个可被一个或多个基团 R^4 取代;

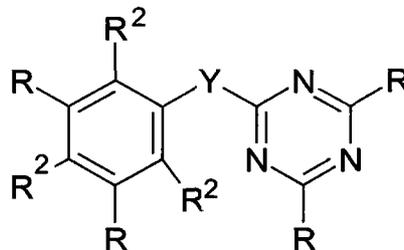
p 在每次出现时相同或者不同地是 0 或 1。

6. 根据权利要求 1 至 5 中一项或多项的化合物,特征在于选择通式 (1) 化合物中所有的基团 R 都相同,或特征在于选择每个键合到相同环上的两个取代基 R 都相同,但该取代基 R 不同于其它环上的取代基 R。

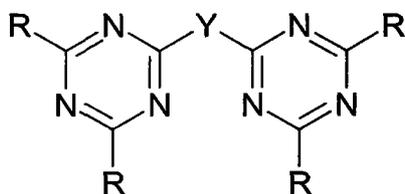
7. 根据权利要求 1 至 6 中一项或多项的化合物,其选自通式 (19)、(20) 和 (21) 的化合物:



通式 (19)



通式 (20)



通式 (21)

其中 Ar、R³ 和 R⁴ 如权利要求 1 中的定义,和以下适用于使用的其它符号:

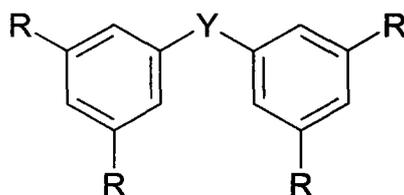
Y 是 C=O 或 C(R¹)₂;

R 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,特别是选自苯基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、邻三联苯基、间三联苯基、对三联苯基、3,5-(二苯基)苯基、间四联苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、苯基蒽基、1-或 2-萘基蒽基、联萘基、茈基、茈蒽基、2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯并蒽基、N-苯并咪唑基、苯基-N-苯并咪唑基、N-苯基苯并咪唑基或苯基-N-苯基苯并咪唑基,特别是选自根据权利要求 4 的通式 (2) 至 (16) 的基团,或 N(Ar)₂ 基团,优选选自根据权利要求 5 的通式 (17) 和 (18) 的基团, C(=O)Ar 和 P(=O)Ar₂;

R¹ 在每次出现时相同或者不同地是 H, F, 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基,优选具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基,特别是甲基,或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基,优选具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基;此处多个基团 R¹ 可以彼此形成环系;

R² 在每次出现时相同或者不同地是 H, F, 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基,特别是具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基,或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基,特别是具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基,优选 H、F 或甲基。

8. 根据权利要求 1 至 8 中一项或多项的化合物,其具有通式 (22):



通式 (22)

其中 Ar、R³ 和 R⁴ 定义如上,和以下适用于其它使用的符号:

Y 是 C = O、CH₂、CF₂ 或 C(烷基)₂, 其中烷基代表具有 1 至 6 个 C 原子的烷基,特别是甲基;

R 在每次出现时相同或者不同地是选自如下的芳族或杂芳族环系:苯基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、邻三联苯基、间三联苯基、对三联苯基、3,5-(二苯基)苯基、间四联苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、苯基蒽基、1-或 2-萘基蒽基、联萘基、茈萘基、荧蒽基、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并蒽基、N- 苯并咪唑基、苯基-N- 苯并咪唑基、N- 苯基苯并咪唑基或苯基-N- 苯基苯并咪唑基,特别是选自根据权利要求 4 的通式 (2) 至 (16) 的基团,或 N(Ar)₂ 基团,优选选自根据权利要求 5 的通式 (17) 和 (18) 的基团,或 C(=O)Ar 或 P(=O)Ar₂。

9. 根据权利要求 1 至 8 中一项或多项的化合物,特征在于符号 Ar 在每次出现时相同或者不同地代表具有 6 至 30 个芳环原子的芳族环系,特别是选自苯基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、邻三联苯基、间三联苯基、对三联苯基、3,5-(二苯基)苯基、间四联苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、苯基蒽基、1-或 2-萘基蒽基、联萘基、茈萘基、荧蒽基、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并蒽基、N- 苯并咪唑基、苯基-N- 苯并咪唑基、N- 苯基苯并咪唑基或苯基-N- 苯基苯并咪唑基。

10. 制备权利要求 1 至 9 中一项或多项的化合物的方法,该方法包括利用金属催化使取代或未取代的双(3,5-二溴二苯甲酮)与芳族或杂芳族硼酸或相应的硼酸衍生物偶合,或利用金属催化与芳族伯胺或芳族仲胺偶合,或利用金属催化与金属氰化物偶合。

11. 二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物,其含有一种或多种根据权利要求 1 至 9 中一项或多项的化合物,其中一个或多个基团 R¹ 至 R⁴ 代表在所述二聚物、三聚物、四聚物或五聚物中通式 (1) 化合物之间的键,或代表从通式 (1) 化合物到所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物的键,或其中这种键合通过基团 R 上的取代基发生。

12. 溶液,该溶液含有至少一种权利要求 1 至 9 中一项或多项的化合物,或根据权利要求 11 的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物或聚合物,和至少一种有机溶剂。

13. 根据权利要求 1 至 9 中一项或多项的化合物或根据权利要求 11 的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物在电子器件,特别是在有机电致发光器件中的用途。

14. 有机电子器件,特别是选自有机电致发光器件(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)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-laser)或有机光感受器,该有机电子器件包含至少一种权利要求 1 至 9 中一项或多项的化合物,或权利要求 11 的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物。

15. 根据权利要求 14 的有机电致发光器件,特征在于权利要求 1 至 9 中一项或多项的或权利要求 11 的化合物用作发光层中荧光或磷光化合物的基质材料,或用作空穴传输材料或用作空穴注入材料或用作电子阻挡材料或用作激子阻挡材料或用作电子传输材料或用作空穴阻挡材料。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及有机半导体和其在有机电子器件中的用途。

背景技术

[0002] 正在开发用于许多不同电子应用场合的有机半导体。例如在 US4539507、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,仍希望进一步改进以使这些化合物能用于高质量和长寿命的显示器中。因此,目前还需要改进,特别是对于有机电致发光器件寿命和效率的改进。此外,对于化合物,必要的是具有高热稳定性和高玻璃化转变温度以及在不分解的情况下能够升华。

[0003] 具体地说,同样在电致磷光器件情况下,仍希望性能,特别是寿命有显著的改进。

[0004] 因此,仍需要改进用于荧光和磷光发光体的材料,例如基质材料,但在电荷传输材料,即,空穴和电子传输材料和电荷阻挡材料的情况下同样需要进一步的改进。特别是这些材料的性能通常决定着有机电致发光器件的寿命和效率。同样仍明确需要特别是在磷光 OLED 领域的改进。

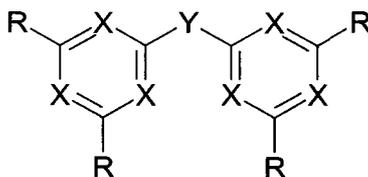
[0005] 令人惊讶地,已经发现在苯基或相应杂环基团的 3,5- 位上被选择的取代基取代的二苯甲酮衍生物和二苯基甲烷衍生物或相应的杂环衍生物,非常高度适合用于有机电致发光器件中,其中它们相对于现有技术导致显著的改进。因此,本发明涉及这些化合物和其在有机电子器件中的用途。取决于苯基的取代并取决于是否涉及二苯甲酮衍生物或二苯基甲烷衍生物,本发明的化合物特别适合作为空穴传输材料、电子或激子阻挡材料、荧光或磷光化合物的基质、空穴阻挡材料或电子传输材料。与现有技术的材料相比较,本发明的材料能够显著增加有机电子器件的寿命并略微改进有机电子器件的效率。此外,这些化合物具有高的热稳定性。

[0006] WO 04/093207 公开了作为用于磷光电致发光器件的基质的二芳基酮衍生物。特别优选其中提及的材料是被螺二苄取代的酮化合物。没有公开在每个苯基的 3,5- 位被取代的二苯甲酮衍生物或相应的杂环化合物。然而,已经发现确切地该取代型式当用于有机电子器件中时产生特别良好的结果。

发明内容

[0007] 因此,本发明涉及通式 (1) 的化合物

[0008]



通式 (1)

[0009] 其中以下适用于使用的符号：

[0010] Y 是 $C=O$ 或 $C(R^1)_2$ ；

[0011] X 在每次出现时相同或者不同地是 CR^2 或 N；

[0012] R 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其可被一个或多个基团 R^3 取代，或 $N(Ar)_2$ 、 $Si(Ar)_3$ 、 $C(=O)Ar$ 、 OAr 、 $ArSO$ 、 $ArSO_2$ 、 $P(Ar)_2$ 、 $P(O)(Ar)_2$ 或 $B(Ar)_2$ 基团；

[0013] Ar 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，其可被一个或多个非芳族基团 R^3 取代；此处两个键合到相同氮、磷或硼原子的基团 Ar 也可以通过单键或选自 $B(R^4)$ 、 $C(R^4)_2$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $C=C(R^4)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^4)$ 、 $P(R^4)$ 和 $P(=O)R^4$ 的桥连基彼此连接；

[0014] R^1 在每次出现时相同或者不同地是 H、D、F 或具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基；此处多个基团 R^1 可以彼此形成环系；

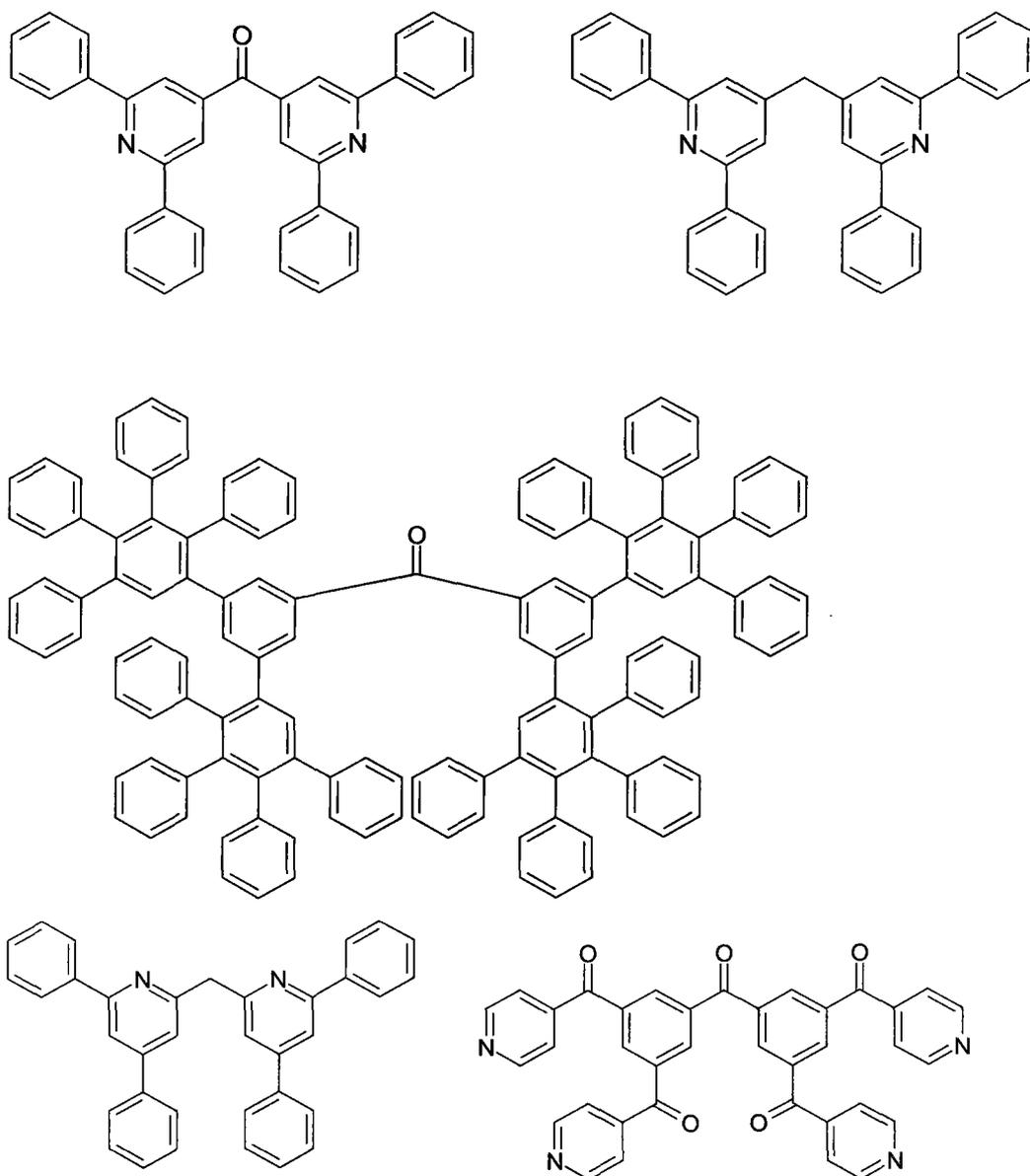
[0015] R^2 在每次出现时相同或者不同地是 H、D、F、CN，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，它们每个可被一个或多个基团 R^4 取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被替代，和其中一个或多个 H 原子可被 F 替代；

[0016] R^3 在每次出现时相同或者不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $CR^2=CR^2Ar$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^4)_3$ 、 $B(OR^4)_2$ 、 $B(R^4)_2$ 、 $B(N(R^4)_2)_2$ 、 OSO_2R^4 ，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，或者具有 3 至 40 个 C 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 R^4 取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^4C=CR^4$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^4 、 O 、 S 或 $CONR^4$ 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 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，它们在每种情况下可被一个或多个基团 R^4 取代，或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基，其可被一个或多个基团 R^4 取代，或这些体系的组合；此处两个或更多个相邻的取代基 R^3 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

[0017] R^4 在每次出现时相同或者不同地是 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和/或杂芳族烃基，其中，另外，H 原子可被 F 替代；此处两个或多个相邻的取代基 R^4 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

[0018] 从本发明中排除以下化合物：

[0019]



[0020] 通式 (1) 的化合物优选的玻璃化转变温度 T_g 高于 70°C , 特别优选高于 90°C 。

[0021] 为了本发明的目的, 芳基包含至少 6 个 C 原子; 为了本发明的目的, 杂芳基包含至少 2 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。此处芳基或者杂芳基是指单一芳族环, 即苯, 或者单一杂芳族环, 例如吡啶、嘧啶、噻吩等, 或者稠合的芳基或者杂芳基, 例如萘、蒽、茈、喹啉、异喹啉等。

[0022] 为了本发明的目的, 芳族环系在环系中包括至少 6 个 C 原子。为了本发明的目的, 杂芳族环系在环系中包括至少 2 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, 芳族或杂芳族环系意指不必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短的非芳族单元间断 (优选小于非 H 原子的 10%), 所述短的非芳族单元比如 sp^3 -杂化的 C、N 或 O 原子。因此, 比如 9,9'-螺二芴, 9,9-二芳基芴, 三芳基胺, 二芳基醚、芪、二苯甲酮等的体系, 为

了该发明目的同样被认为是芳族环系。同样,芳族或杂芳族环系被认为是其中多个芳基或杂芳基基团通过单键彼此连接的体系,例如联苯、三联苯或联吡啶。

[0023] 为了本发明的目的,其中单个H原子或者CH₂基团还可被上述基团取代的C₁至C₄₀烷基,特别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、叔戊基、2-戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、环己基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-二环[2.2.2]辛基、2-二环[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁-至C₄₀-烷氧基特别优选是指甲氧基、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。具有5-60个芳香环原子的芳族或杂芳族环系,它们在每种情况下也可以被上述基团R取代,并可以经由任何希望的位置与芳族环或杂芳族环连接,特别是指衍生于如下的基团:苯、萘、蒽、菲、苯并蒽、芘、蒾、苝、荧蒽、苯并荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、亚联苯、三联苯、亚三联苯、茛、苯并茛、二苯并茛、螺二茛、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、顺式或反式单苯并茛并茛、顺式或反式二苯并茛并茛、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、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、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、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、吡啶、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。

[0024] 在本发明的优选实施方式中,环系中所有的符号X代表CR²或环系中所有的符号X代表N。因此,通式(1)中两个芳族环系的每一个优选代表3,5-取代的苯基或者代表4,6-取代的三嗪基团。特别优选,所有的符号X都代表CR²。

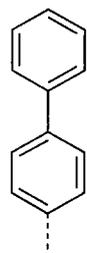
[0025] 在本发明另外的优选实施方式中,符号Y代表C=O或C(R¹)₂,R¹在每次出现时相同或不同地代表H,F,具有1至10个C原子的直链烷基,特别是具有1至6个C原子的直链烷基,或具有3至10个C原子的支链或环状的烷基,特别是具有3至6个C原子的支链或环状的烷基;此处两个烷基R¹可以彼此形成环系。特别优选,符号Y代表C=O或C(R¹)₂,和R¹代表H、D、F或甲基。如果一个或多个基团R,特别是所有的基团R,代表芳族或杂芳族环系,则R¹特别优选代表C=O。如果一个或多个基团R,特别是所有的基团R,代表N(Ar)₂,则Y特别优选代表C(R¹)₂,特别是代表CH₂或C(CH₃)₂。

[0026] 在本发明另外的优选实施方式中,符号R在每次出现时相同或者不同地代表具有5至30个芳环原子的芳族或杂芳族环系,特别是具有6至30个芳环原子的芳族环系,它们

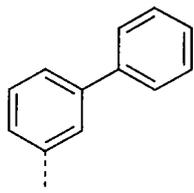
在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代,或代表 $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$ 或 $P(=O)Ar_2$ 基团。R 非常特别优选代表具有 6 至 30 个芳环原子的芳族环系,它们可被一个或多个基团 R^3 取代。

[0027] 如果基团 R 代表芳族或杂芳族环系,则它优选选自如下基团:苯基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、邻三联苯基、间三联苯基、对三联苯基、3,5-(二苯基)苯基、间四联苯基、2-芴基、2-螺二芴基、1-萘基、2-萘基、1-,2-或9-蒽基、苯基蒽基、1-或2-萘基蒽基、联萘基、芘基、荧蒽基、2-,3-,4-,5-,6-或7-苯并蒽基、2-,4-或5-嘧啶基、1,3,5-三嗪基,特别是被芳族基团取代的,N-苯并咪唑基、苯基-N-苯并咪唑基、N-苯基苯并咪唑基、苯基-N-苯基苯并咪唑基、噻吩、噁唑、二噁唑、噻二唑或苯并噻唑。这些基团每个可以被一个或多个取代基 R^3 取代。特别优选的芳族或杂芳族环系 R 选自以下通式 (2) 至 (11) 的结构,其中在每种情况下虚线键指示该单元的连接,和其中这些基团每个可以被一个或多个基团 R^3 取代:

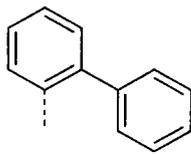
[0028]



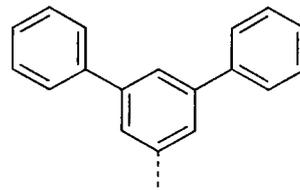
通式 (2)



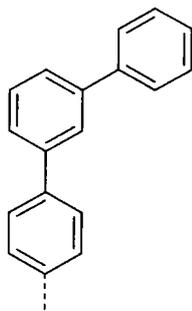
通式 (3)



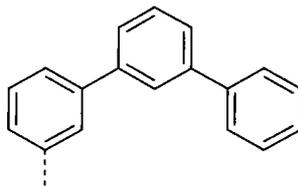
通式 (4)



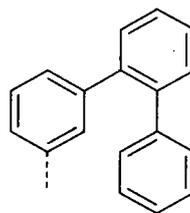
通式 (5)



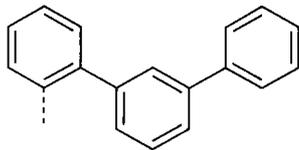
通式 (6)



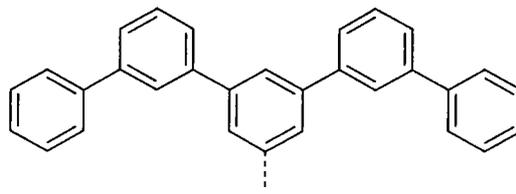
通式 (7)



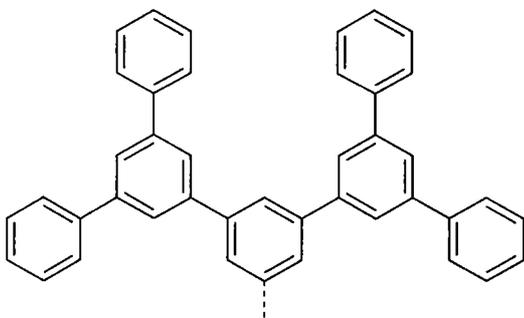
通式 (8)



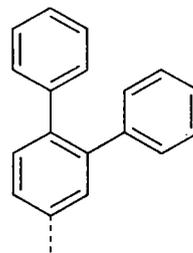
通式 (9)



通式 (10)

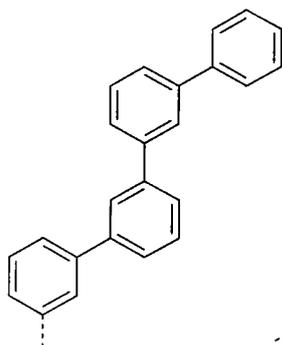


通式 (11)

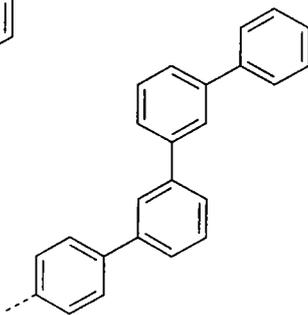


通式 (12)

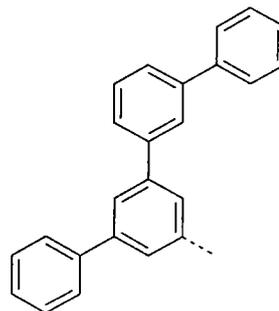
[0029]



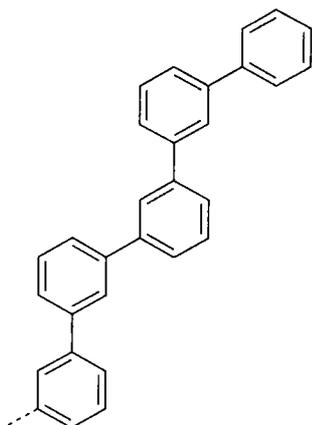
通式 (13)



通式 (14)



通式 (15)

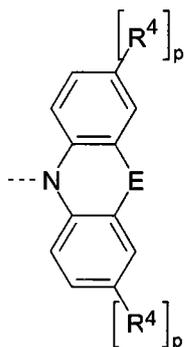


通式 (16)

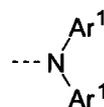
[0030] 在通式 (2) 至 (16) 结构之中通式 (3)、(5)、(7)、(10)、(11)、(13) 和 (15) 的结构是非常特别优选的。

[0031] 如果基团 R 代表 $N(\text{Ar})_2$ 基团, 则该基团优选选自通式 (17) 或通式 (18) 的基团:

[0032]



通式 (17)



通式 (18)

[0033] 其中 R^4 具有以上指出的含义, 和此外:

[0034] E 代表单键、O、S、 $N(R^4)$ 或 $C(R^4)_2$;

[0035] Ar^1 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 24 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 或具有 15 至 30 个芳环原子的三芳基胺基团, 它们每个可被一个或多个基团 R^4 取代, 优选具有 6 至 14 个芳环原子的芳基或杂芳基, 或具有 18 至 30 个芳环原子的三芳基胺基团, 优选具有 18 至 22 个芳环原子的三芳基胺基团, 它们每个可被一个或多个基团 R^4 取代;

[0036] p 在每次出现时相同或者不同地是 0 或 1。

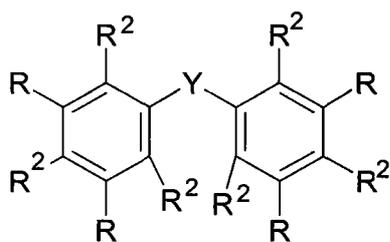
[0037] 特别优选 Ar^1 在每次出现时相同或者不同地代表苯基, 联苯基, 1- 萘基, 2- 萘基, 2- 螺二芴基, 2-, 3- 或 4- 三苯胺, 1- 或 2- 萘基二苯基胺, 它们每个可以通过萘基或苯基结合, 1- 或 2- 二萘基苯胺, 它们每个可以通过萘基或苯基结合, N- 咪唑基, N- 苯基 -2- 咪唑基或 N- 苯基 -3- 咪唑基。这些基团每个可以被一个或多个具有 1 至 4 个 C 原子的烷基或被氟取代。

[0038] 在本发明的优选实施方式中, 相同地选择通式 (1) 化合物中所有的符号 R。在本发明另外优选实施方式中, 相同地选择每个结合到相同环的两个取代基 R, 但该取代基与另一个环上的取代基 R 不同。

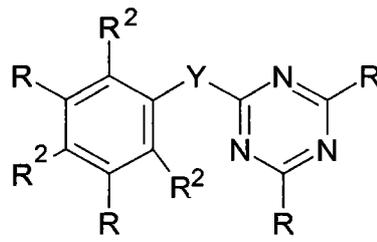
[0039] 在本发明另外优选实施方式中, 符号 R^2 在每次出现时相同或者不同地代表 H, F, 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基, 特别是具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基, 或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基, 特别是具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基。 R^2 特别优选代表 H、F 或甲基, 特别是代表 H。

[0040] 通式 (1) 的化合物特别优选同时具有如上提及的优选方案。因此, 通式 (1) 化合物特别优选的实施方式是通式 (19)、(20) 和 (21) 的化合物:

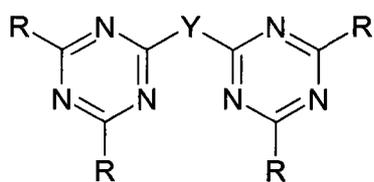
[0041]



通式 (19)



通式 (20)



通式 (21)

[0042] 其中 Ar 、 R^3 和 R^4 定义如上, 和以下适用于其它使用的符号:

[0043] Y 是 $C=O$ 或 $C(R^1)_2$;

[0044] R 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 优选具有 6 至 30 个芳环原子的芳族环系, 特别是选自苯基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、邻三联苯基、间三联苯基、对三联苯基、3,5-(二苯基)苯基、间四联苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、苯基蒽基、1-或 2-萘基蒽基、联萘基、茈基、荧蒽基、2-, 3-, 4-, 5-, 6- 或 7- 苯并蒽基、N- 苯并咪唑基、苯基 -N- 苯并咪唑基、N- 苯基苯并咪唑基或苯基 -N- 苯基苯并咪唑基, 特别是选自上述的通式 (2) 至 (16) 的基团, 或 $N(Ar)_2$ 基团, 优选选自上述 5 的通式 (17) 和 (18) 的基团, $C(=O)Ar$ 和 $P(=O)Ar_2$;

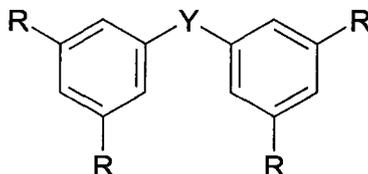
[0045] R^1 在每次出现时相同或者不同地是 H, F, 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基, 优选具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基, 特别是甲基, 或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷

基, 优选具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基; 此处多个基团 R^1 可以彼此形成环系;

[0046] R^2 在每次出现时相同或者不同地是 H, F, 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基, 特别是具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基, 或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基, 特别是具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基, 优选 H、F 或甲基, 特别优选 H。

[0047] 通式 (1) 化合物特别优选的实施方式是通式 (22) 的化合物

[0048]



通式 (22)

[0049] 其中 Ar、 R^3 和 R^4 定义如上, 和以下适用于其它使用的符号:

[0050] Y 是 $C=O$ 、 CH_2 、 CF_2 或 $C(\text{烷基})_2$, 其中烷基代表具有 1 至 6 个 C 原子的烷基, 特别是甲基;

[0051] R 在每次出现时相同或者不同地是具有 6 至 30 个芳环原子的芳族环系, 特别是选自苯基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、邻三联苯基、间三联苯基、对三联苯基、3,5-(二苯基)苯基、间四联苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、苯基蒽基、1-或 2-萘基蒽基、联萘基、茈基、茈蒽基、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并蒽基、N- 苯并咪唑基、苯基-N- 苯并咪唑基、N- 苯基苯并咪唑基或苯基-N- 苯基苯并咪唑基, 特别是以上描绘的通式 (2) 至 (16) 的基团或 $N(\text{Ar})_2$ 基团, 优选选自以上描绘的通式 (17) 和 (18) 的基团或 $C(=O)\text{Ar}$ 或 $P(=O)\text{Ar}_2$ 。

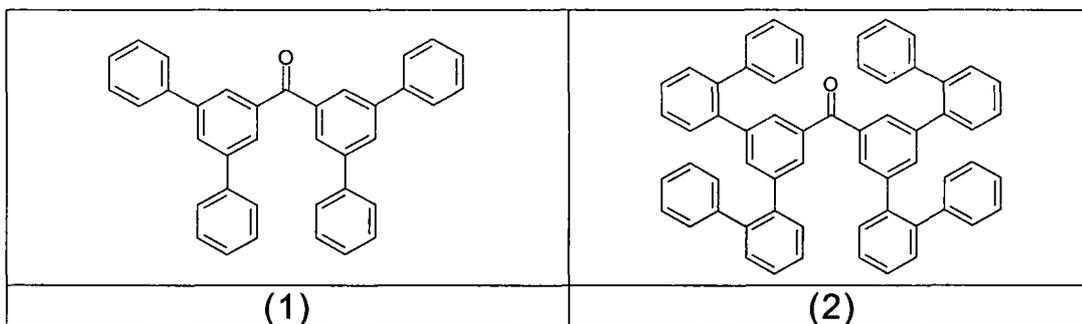
[0052] 在本发明另外优选的实施方式中, 通式 (1) 和通式 (19) 至 (22) 化合物中的符号 Ar 在每次出现时相同或不同地代表具有 6 至 30 个芳环原子的芳族环系, 特别是选自苯基、邻联苯基、间联苯基、对联苯基、邻三联苯基、间三联苯基、对三联苯基、3,5-(二苯基)苯基、间四联苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、苯基蒽基、1-或 2-萘基蒽基、联萘基、茈基、茈蒽基、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并蒽基、N- 苯并咪唑基、苯基-N- 苯并咪唑基、N- 苯基苯并咪唑基或苯基-N- 苯基苯并咪唑基。

[0053] 在本发明另外优选的实施方式中, 通式 (1) 和通式 (19) 至 (22) 化合物中的符号 R^3 在每次出现时相同或不同地代表 H, F, $N(\text{Ar})_2$, $C(=O)\text{Ar}$, $P(=O)(\text{Ar})_2$, $S(=O)\text{Ar}$, $S(=O)_2\text{Ar}$, $CR^2 = CR^2\text{Ar}$, $Si(R^4)_3$, $B(\text{OR}^4)_2$, $B(N(R^4)_2)_2$, 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基或烷氧基, 或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基, 它们每个可被一个或多个基团 R^4 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^4C = CR^4$ 、 $C=O$ 、 NR^4 、O 或 S 替代, 和其中一个或多个 H 原子可被 F 替代, 或具有 5 至 30 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 R^4 取代, 或具有 5 至 30 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基, 它们可被一个或多个基团 R^4 取代, 或这些体系的组合; 此处两个或多个邻接的取代基 R^3 同样可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系。 R^3 特别优选在每次出现时相同或者不同地代表 H, F, $N(\text{Ar})_2$, $C(=O)\text{Ar}$, $P(=O)(\text{Ar})_2$, $Si(R^4)_3$, $B(\text{OR}^4)_2$, $B(N(R^4)_2)_2$, 具有 1 至 6 个 C 原子的直链烷基, 特别是甲基或乙基, 或具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状的烷基, 它们每个可被一个或多个基团 R^4 取代, 其中一个或多个 H 原子可被 F 替代, 特别是异丙基或叔丁基, 或具有 5 至 20 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

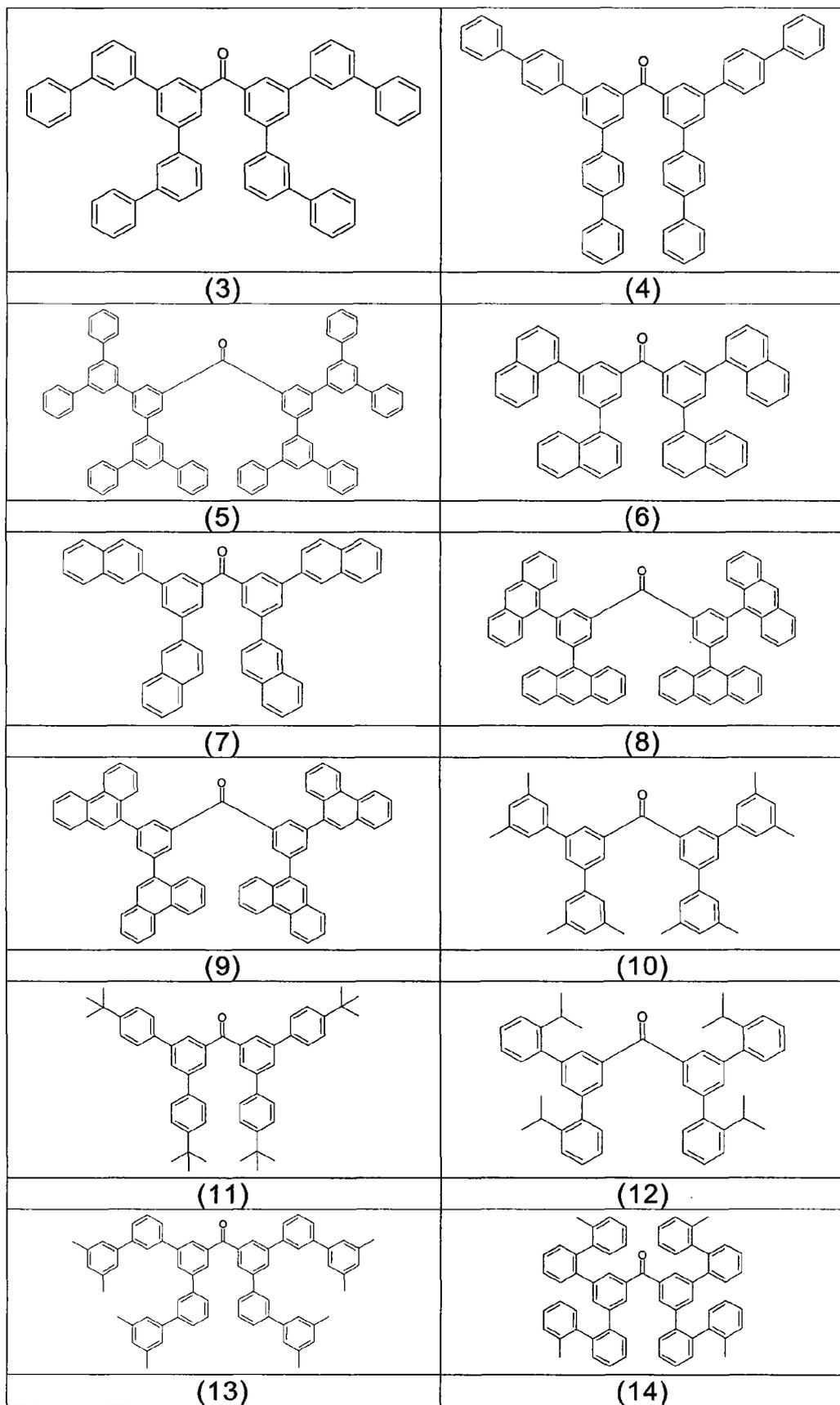
基团 R^4 取代, 或这些体系的组合; 此处两个或多个邻接的取代基 R^3 同样可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系。在化合物从溶液中加工的情况下, 具有最高达 10 个 C 原子的直链或支链烷基同样是优选的。

[0054] 通式 (1) 和 (19) 至 (22) 优选化合物的例子是以下描绘的结构 (1) 至 (250)。

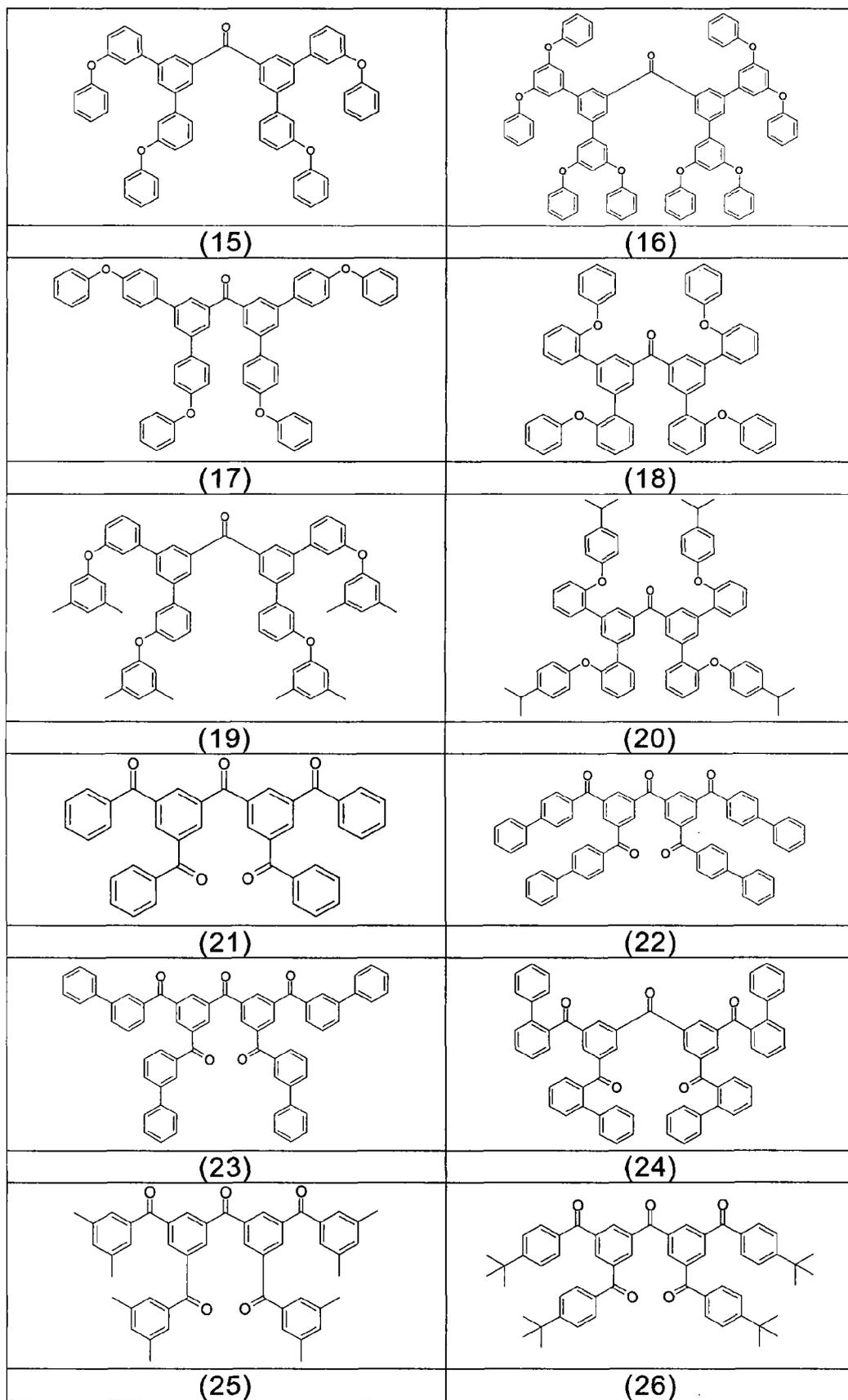
[0055]

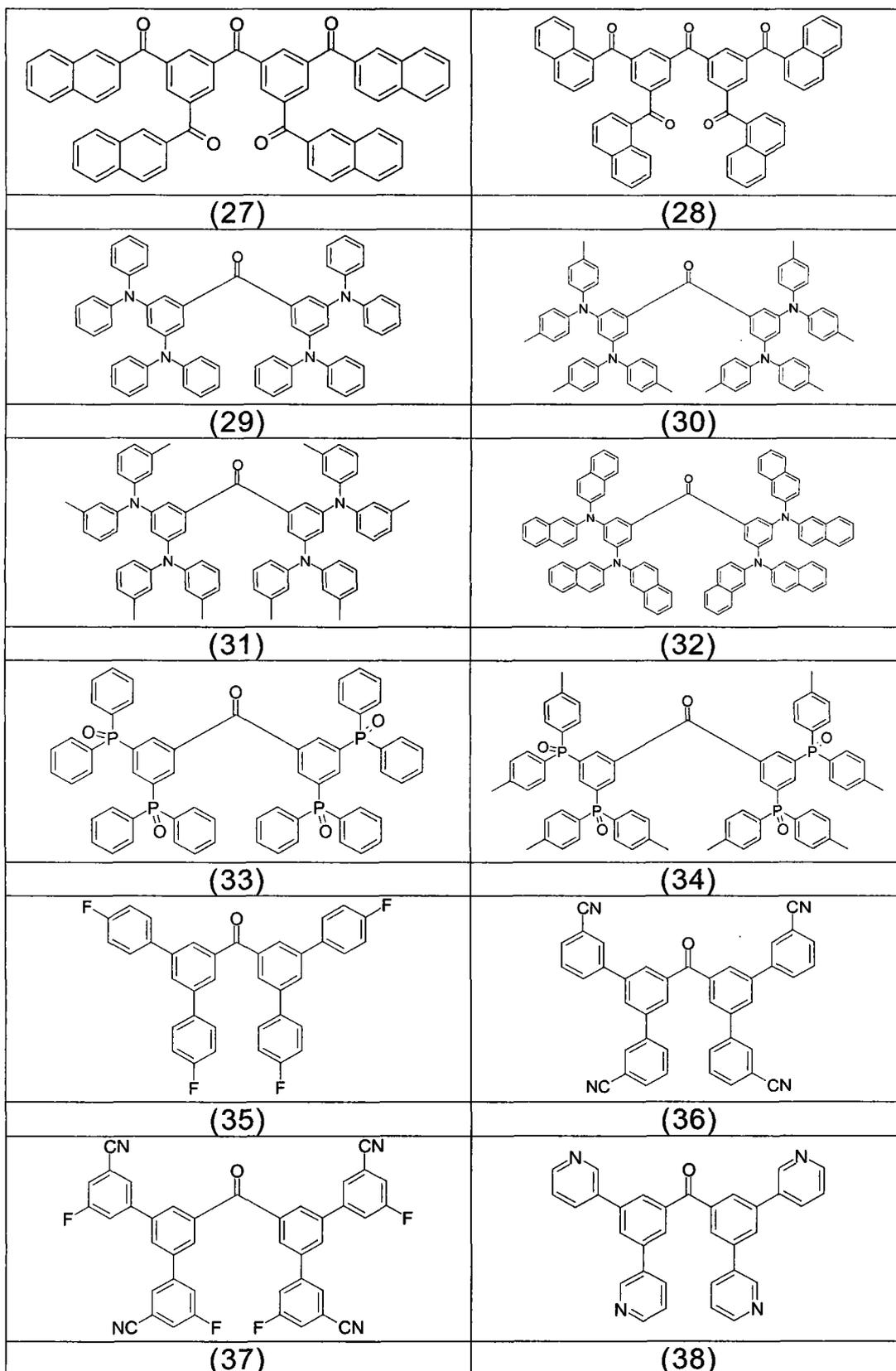


[0056]



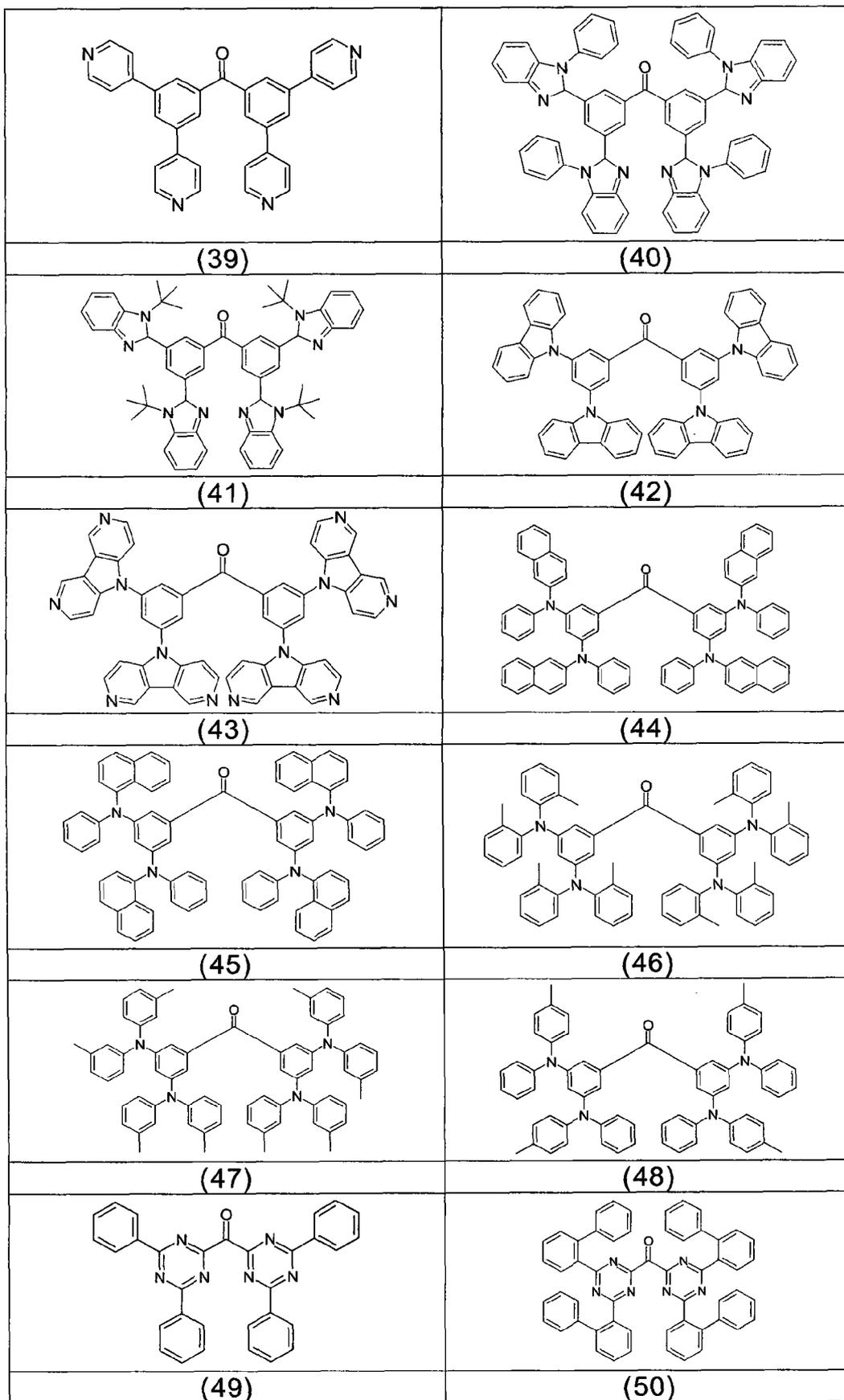
[0057]

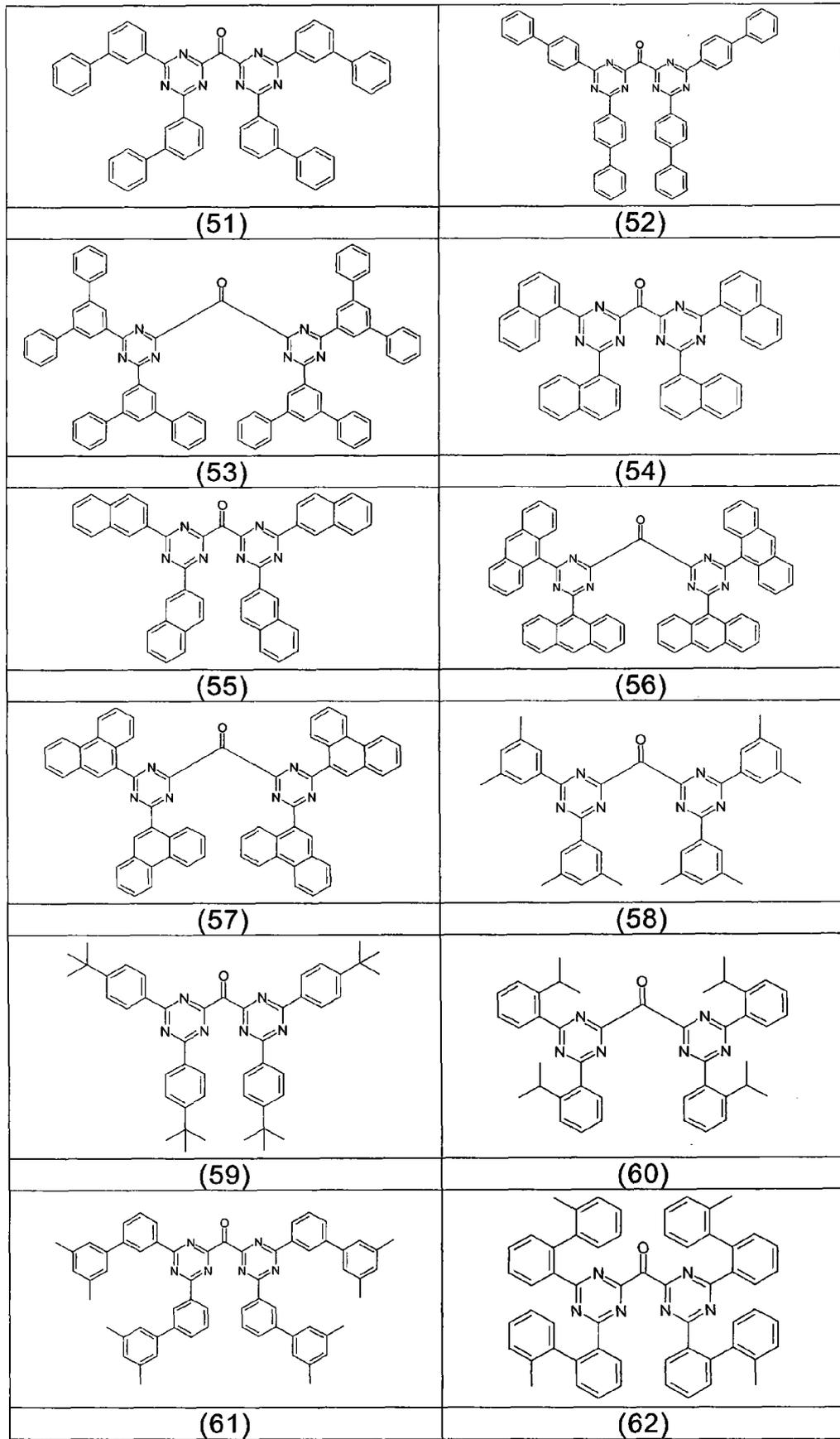




[0058]

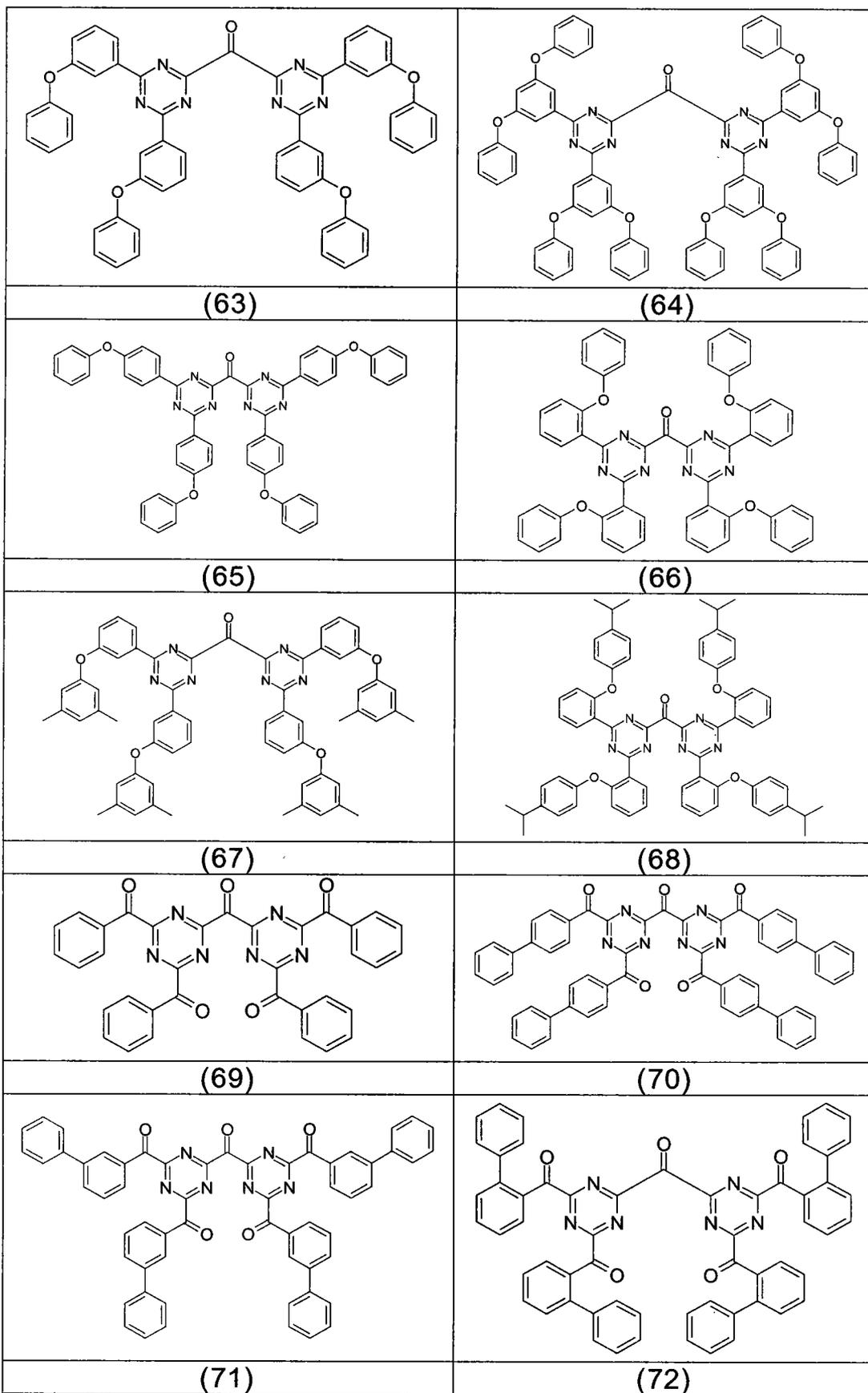
[0059]

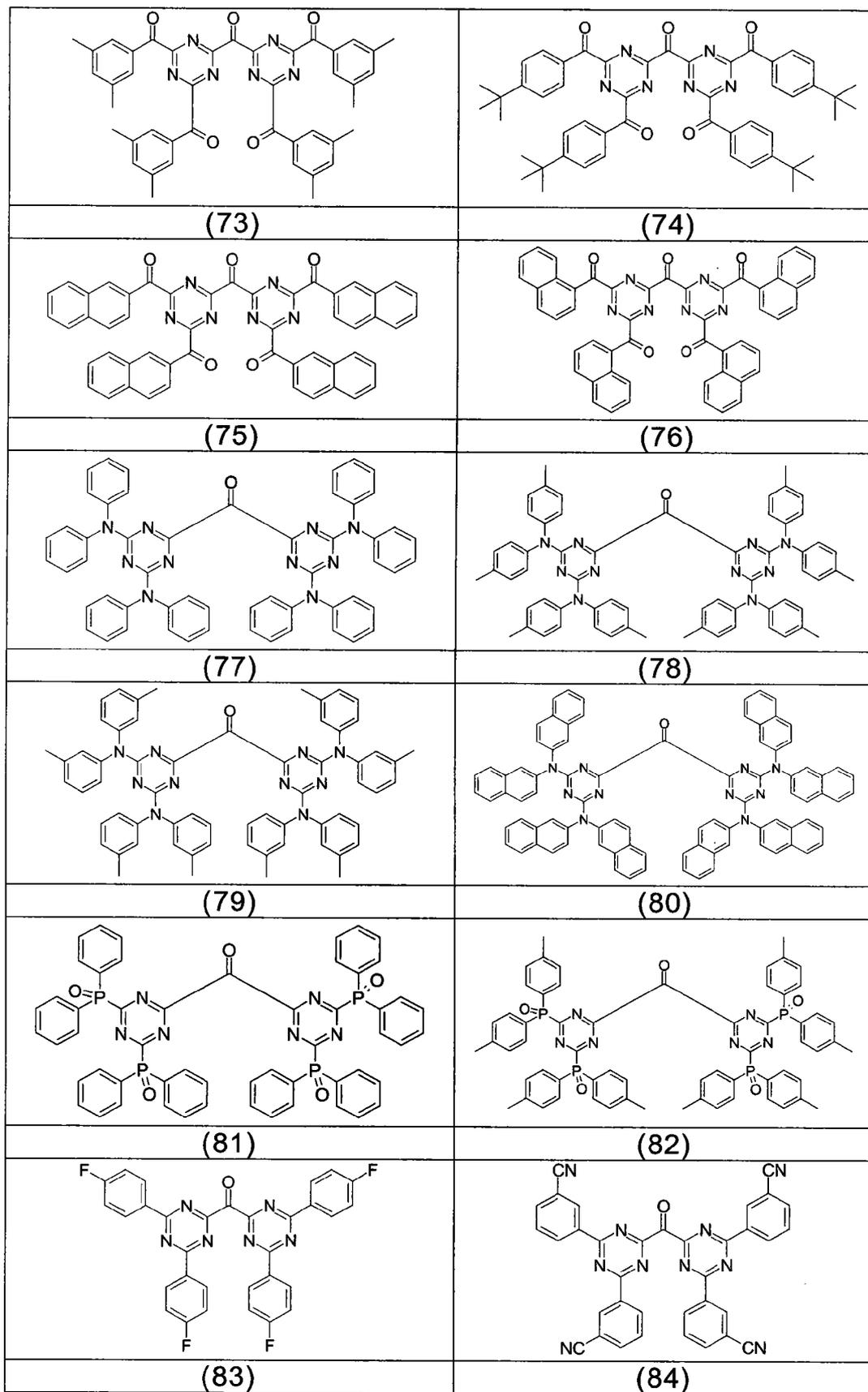




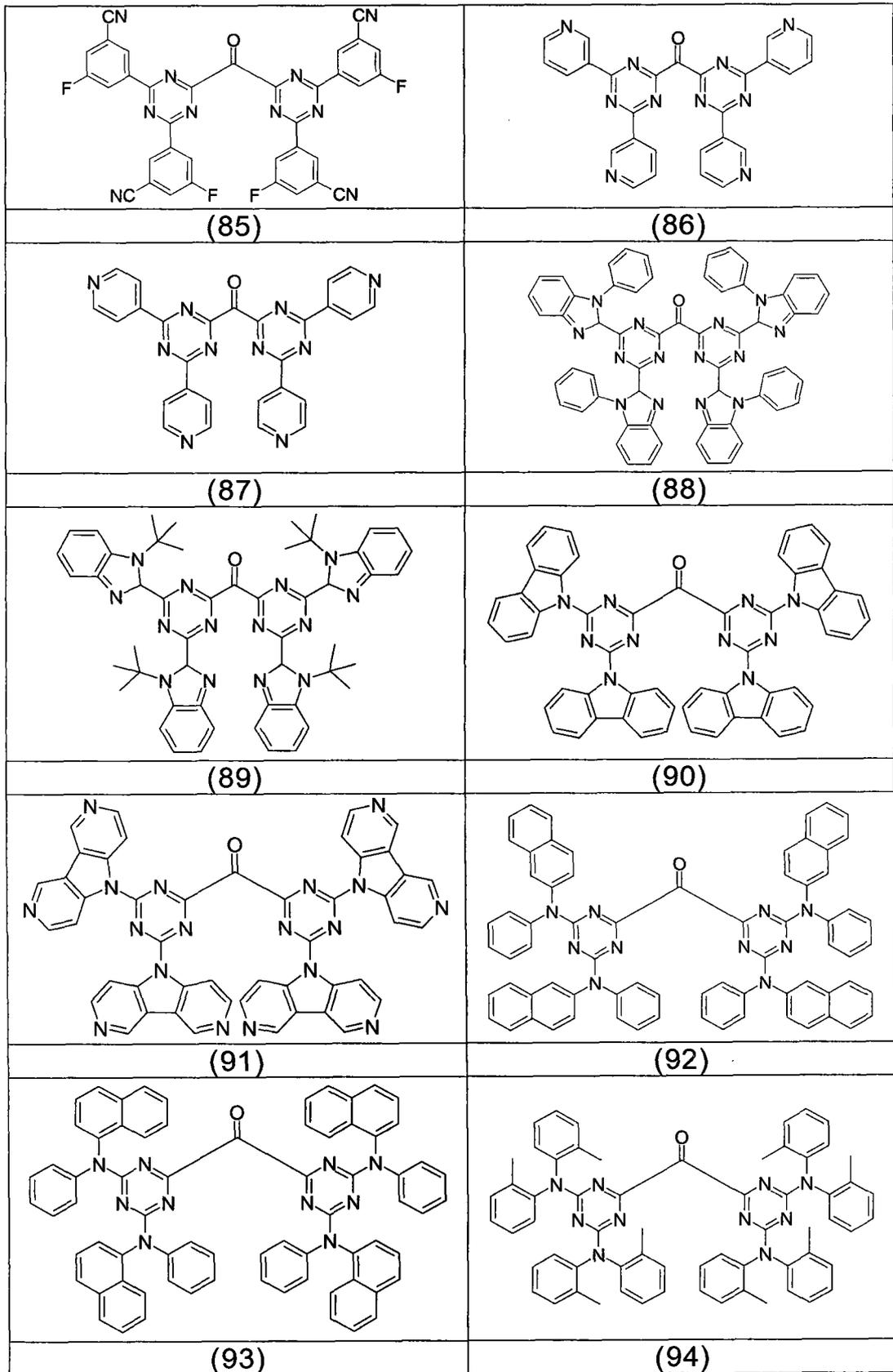
[0060]

[0061]

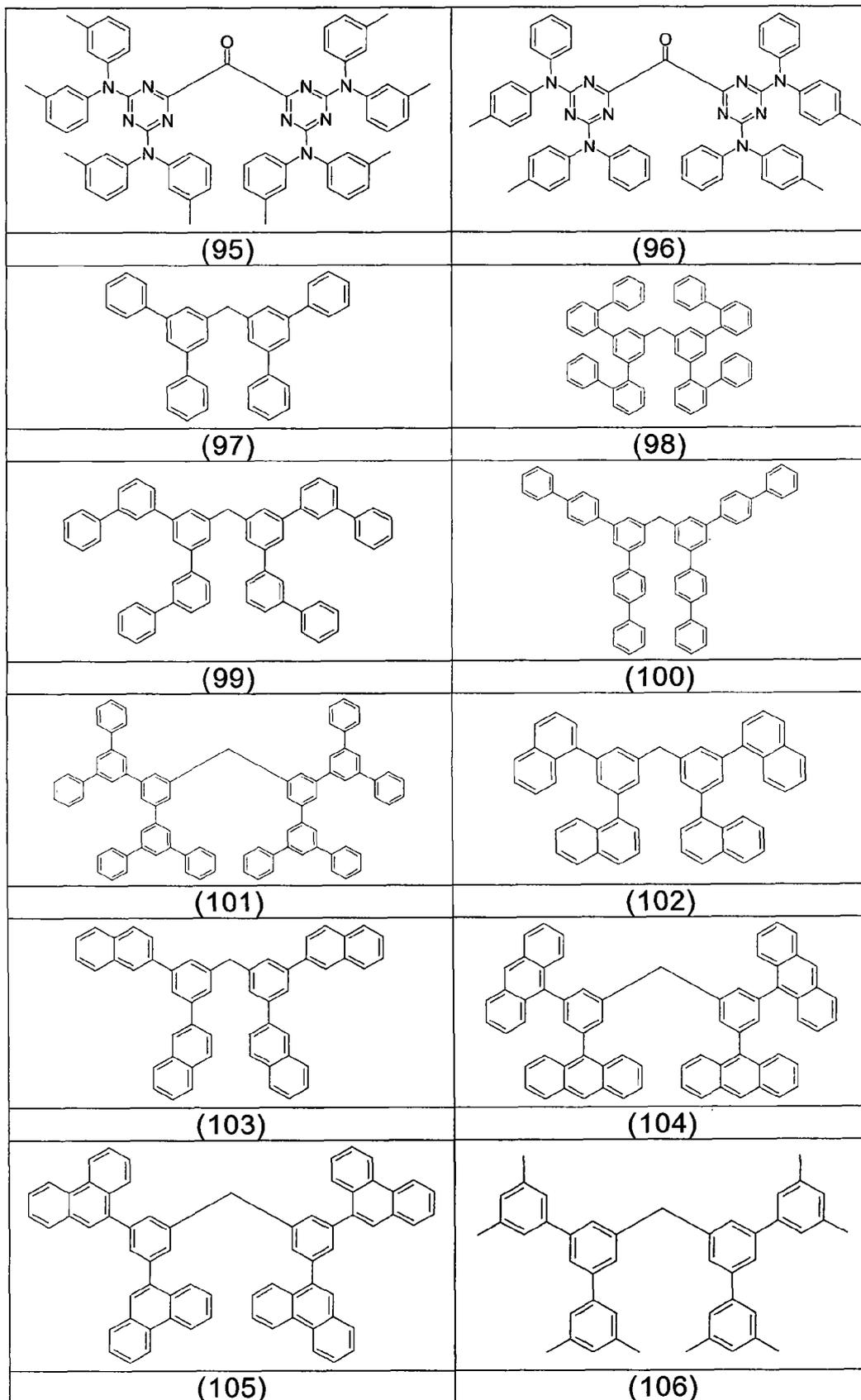




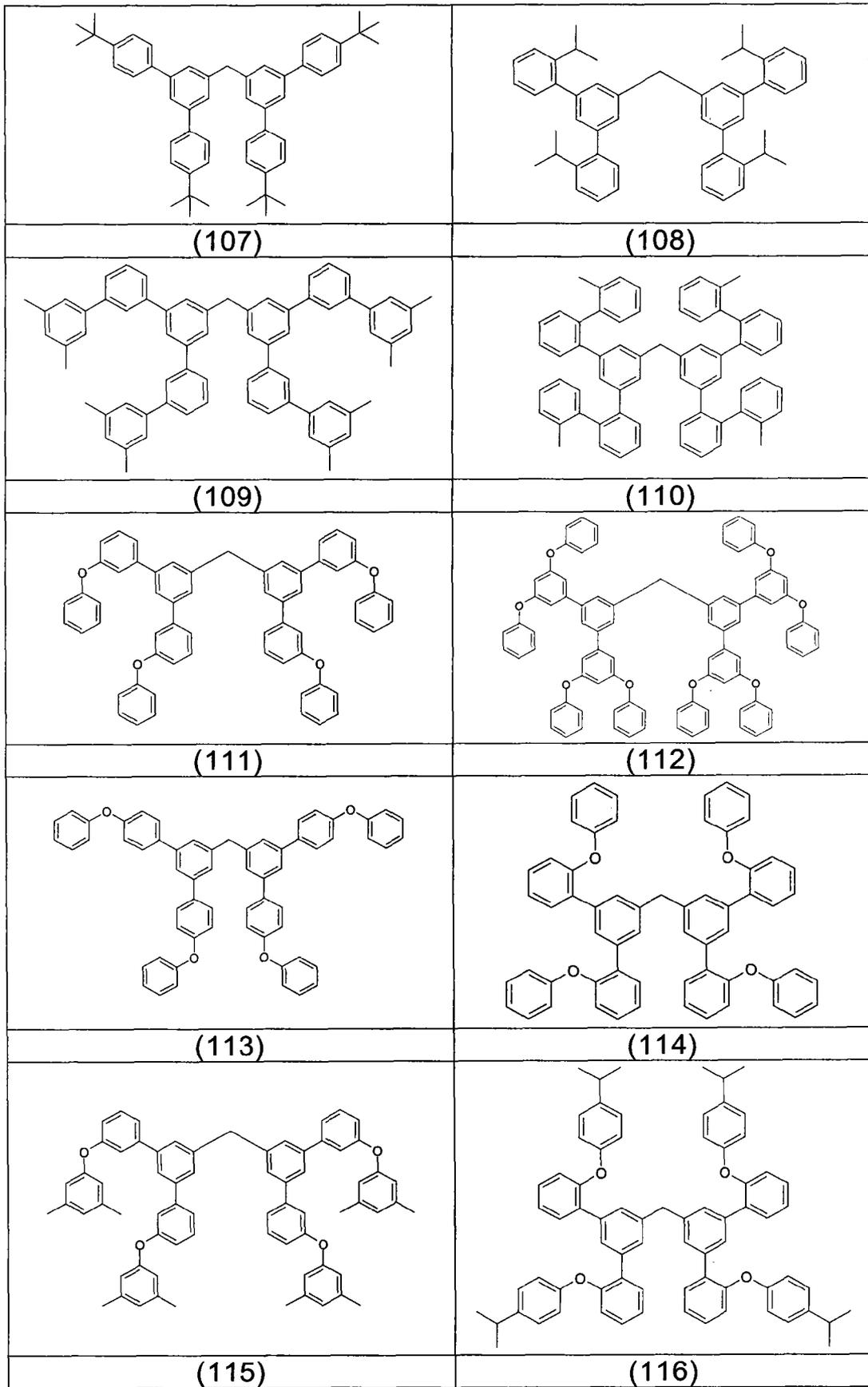
[0062]



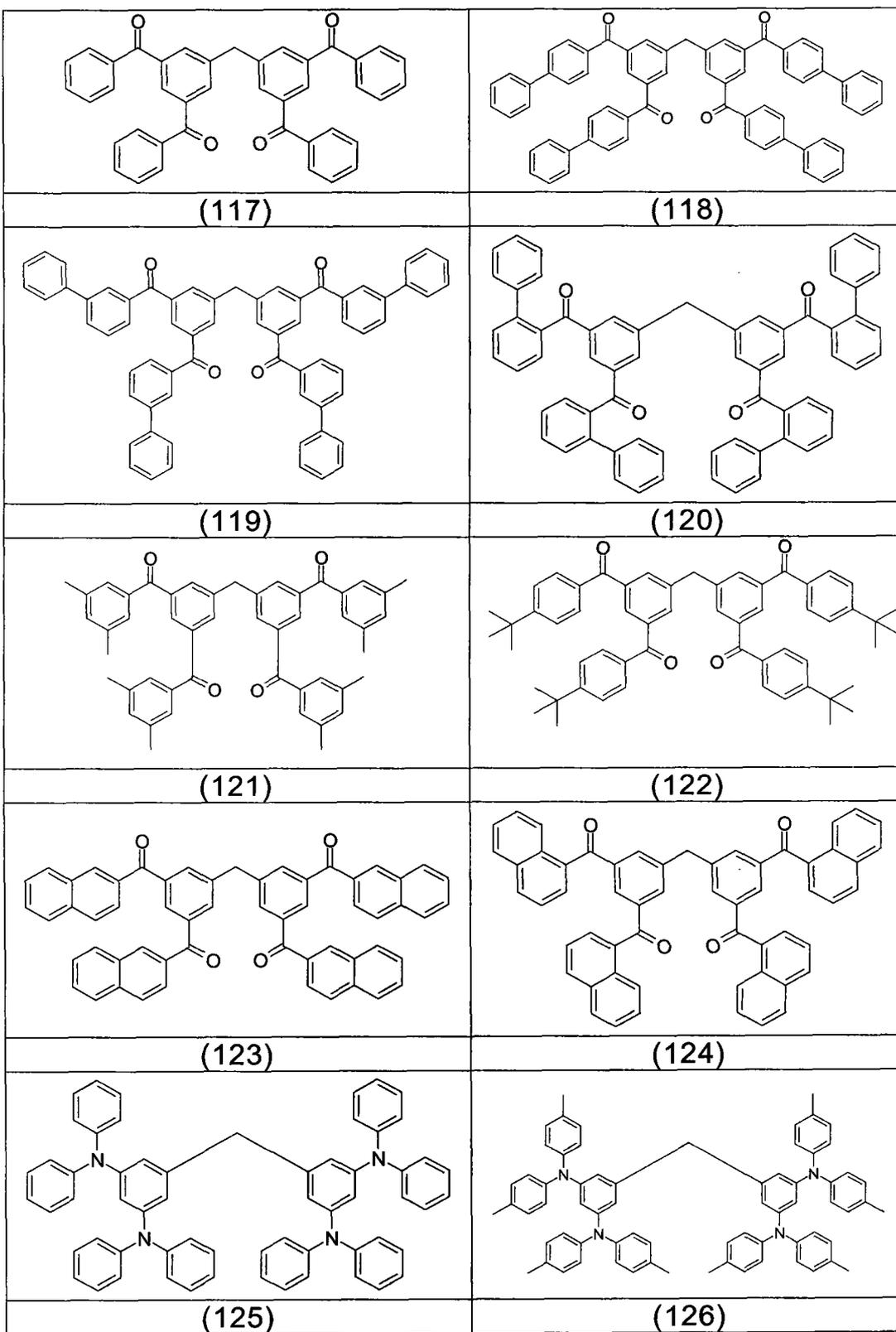
[0063]



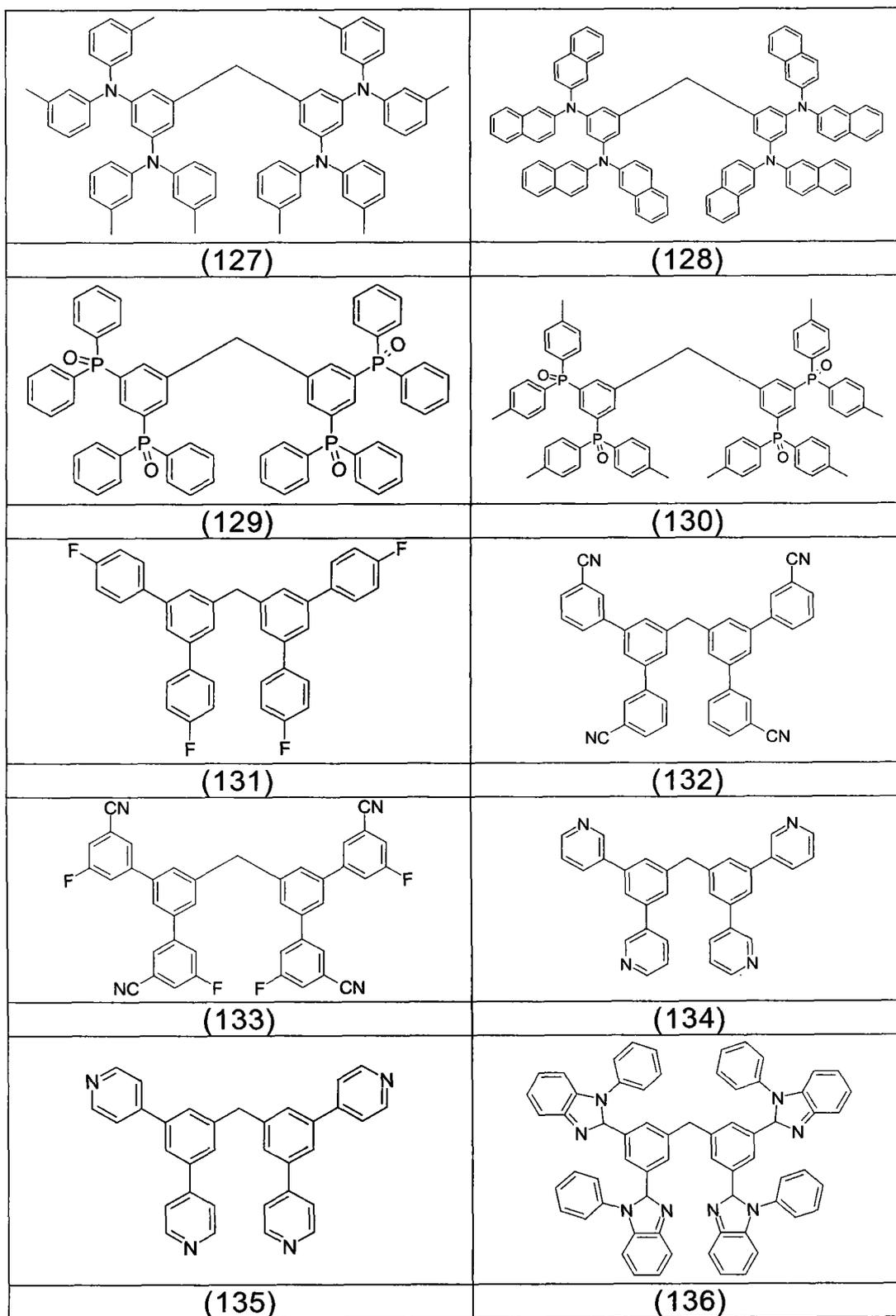
[0064]



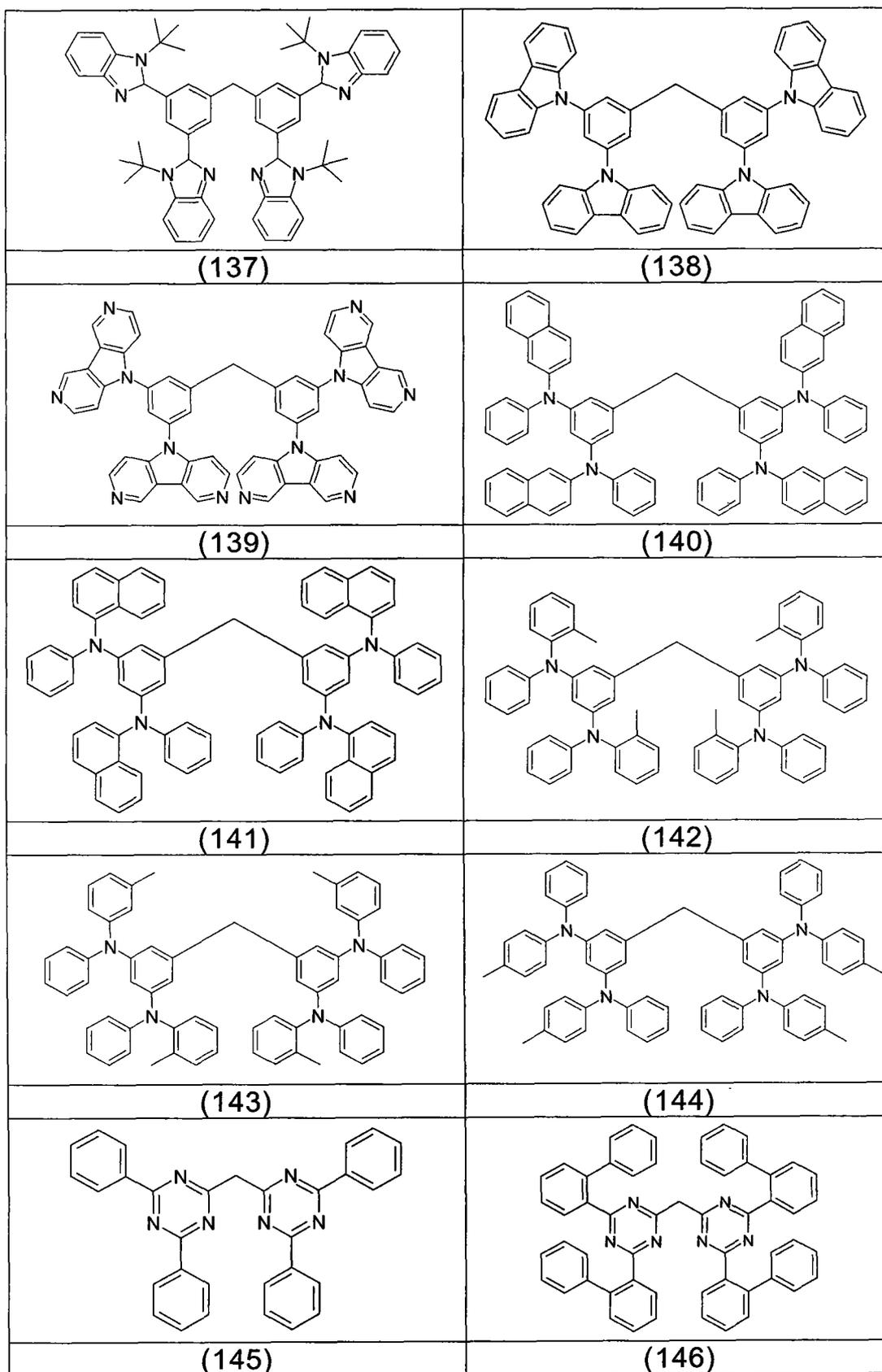
[0065]



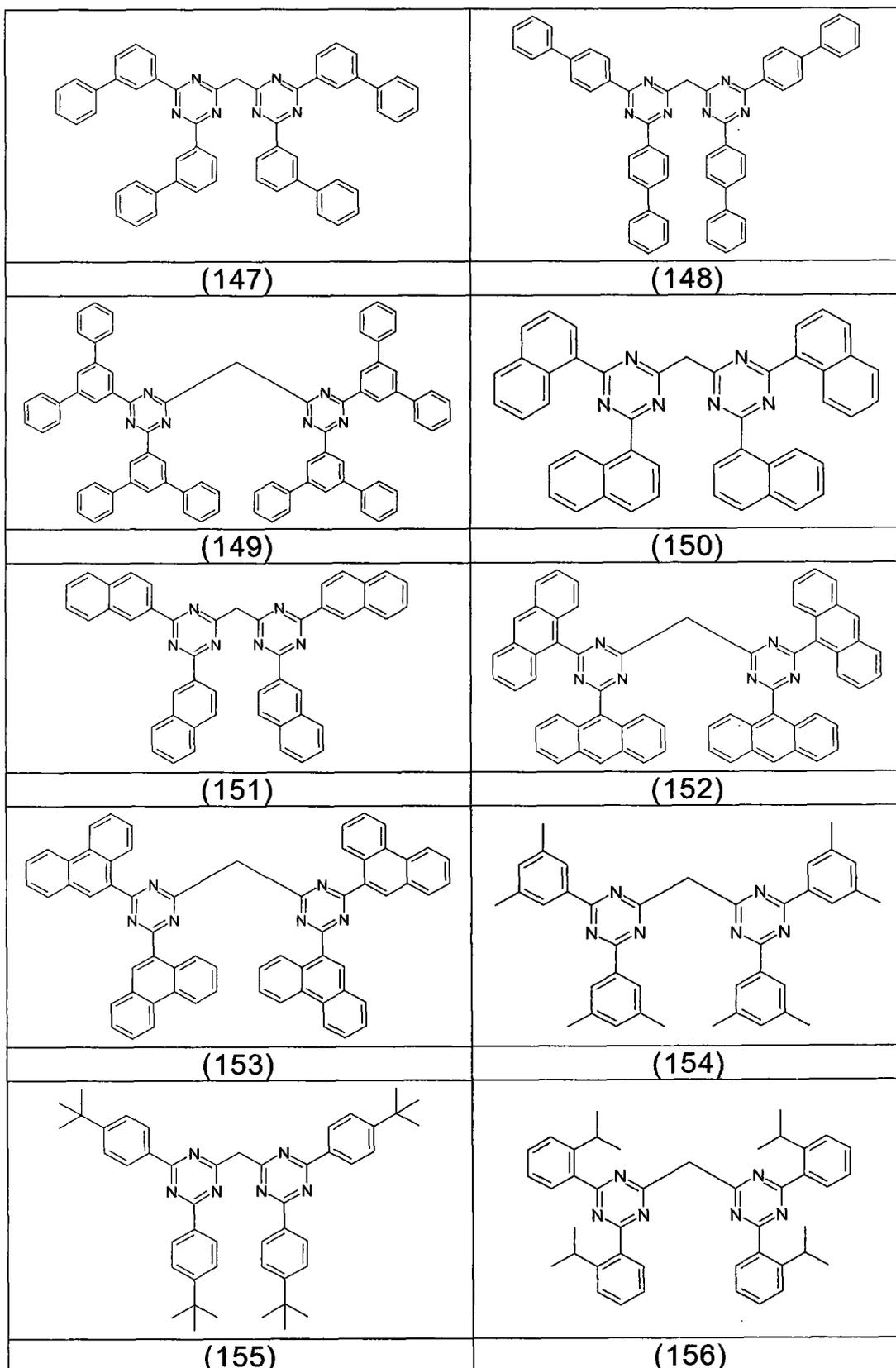
[0066]



[0067]

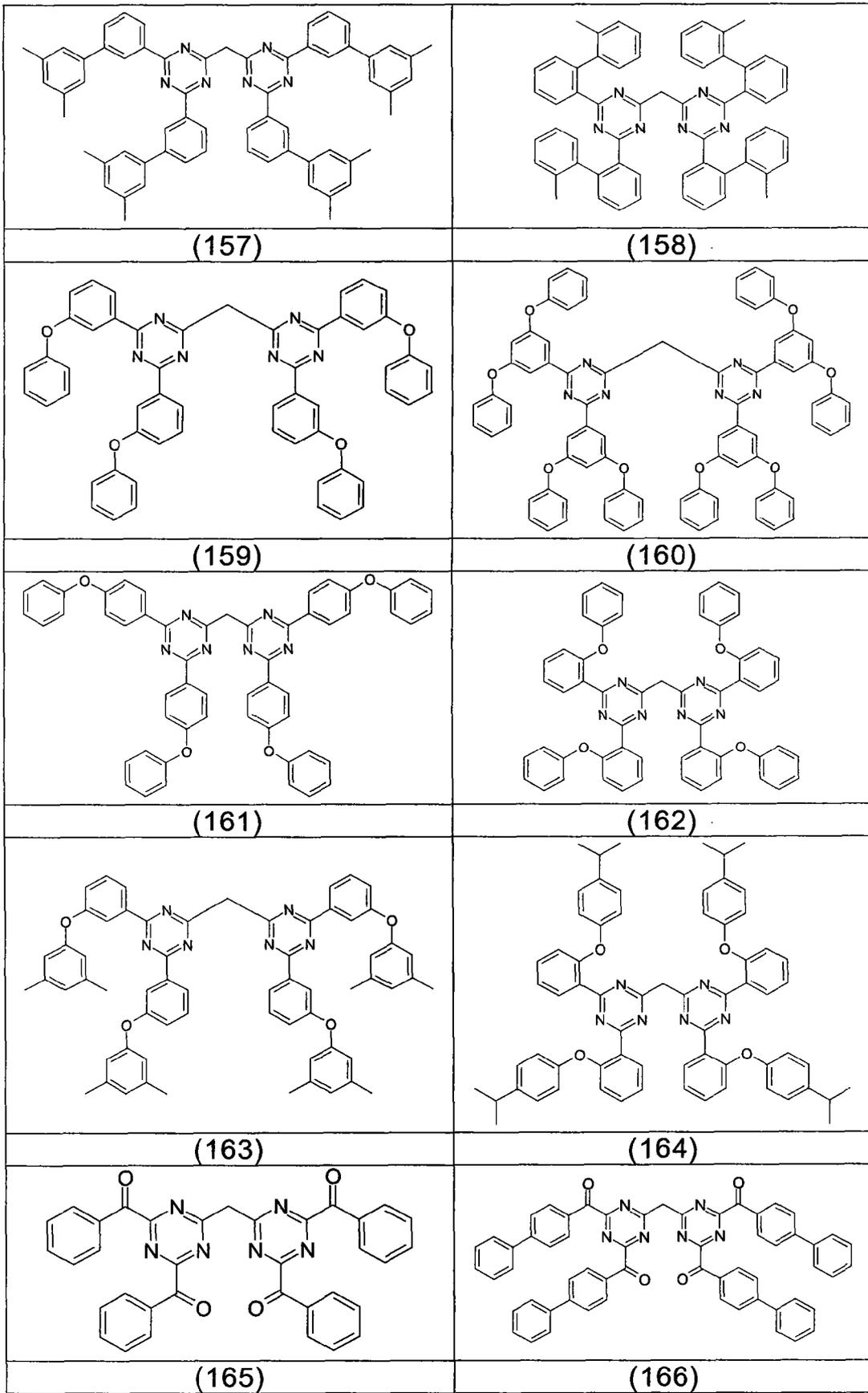


[0068]

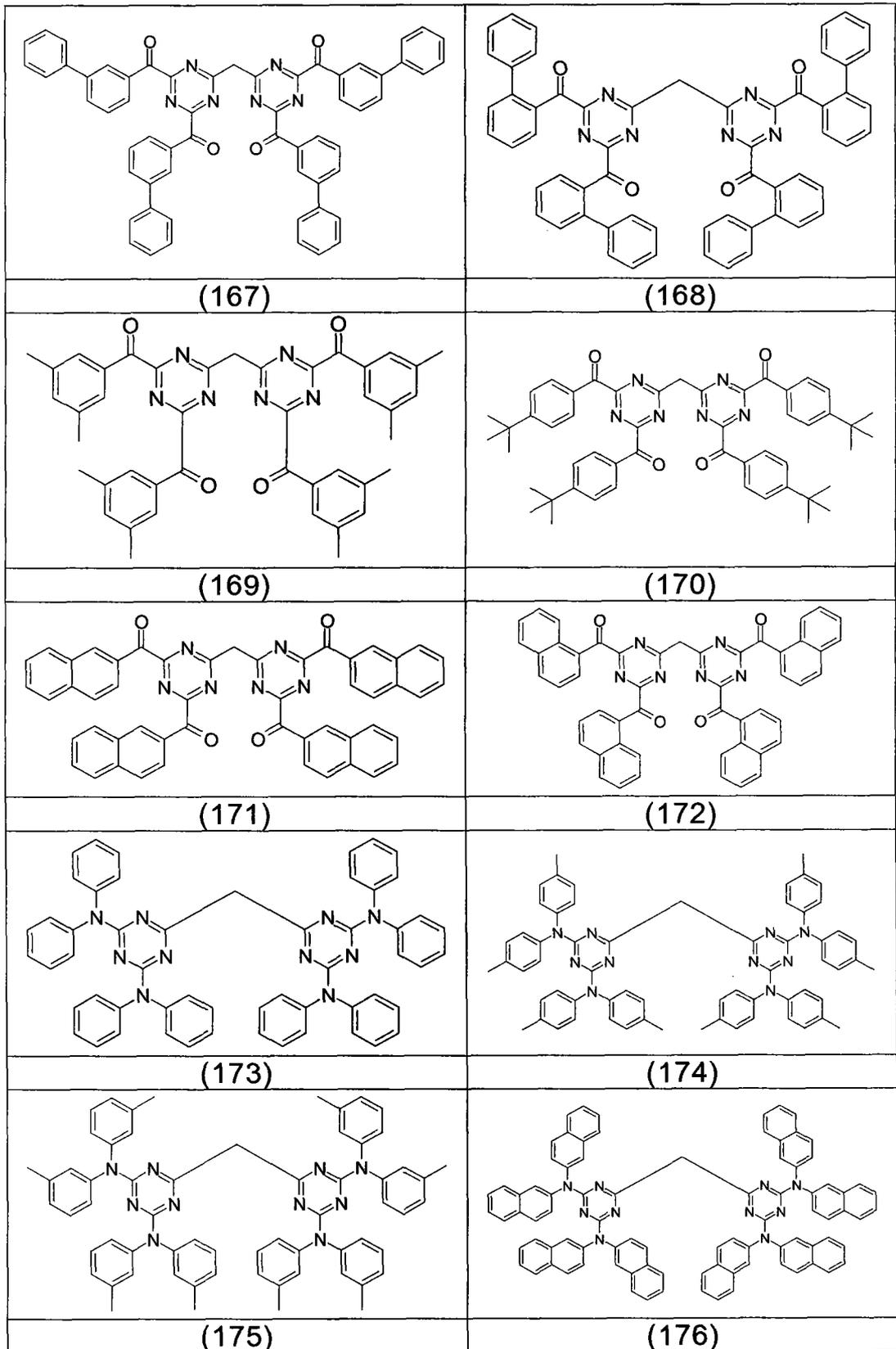


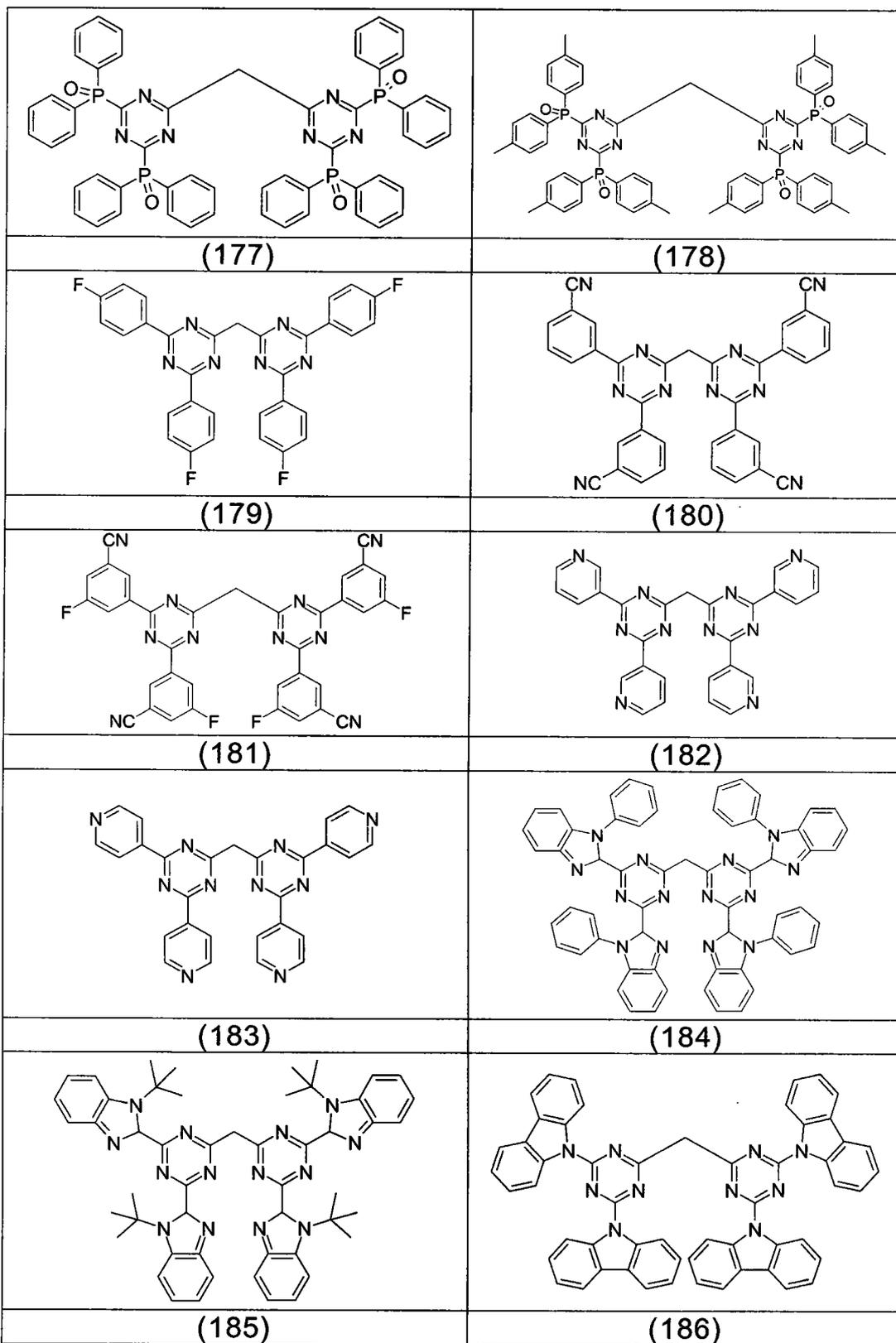
[0069]

[0070]

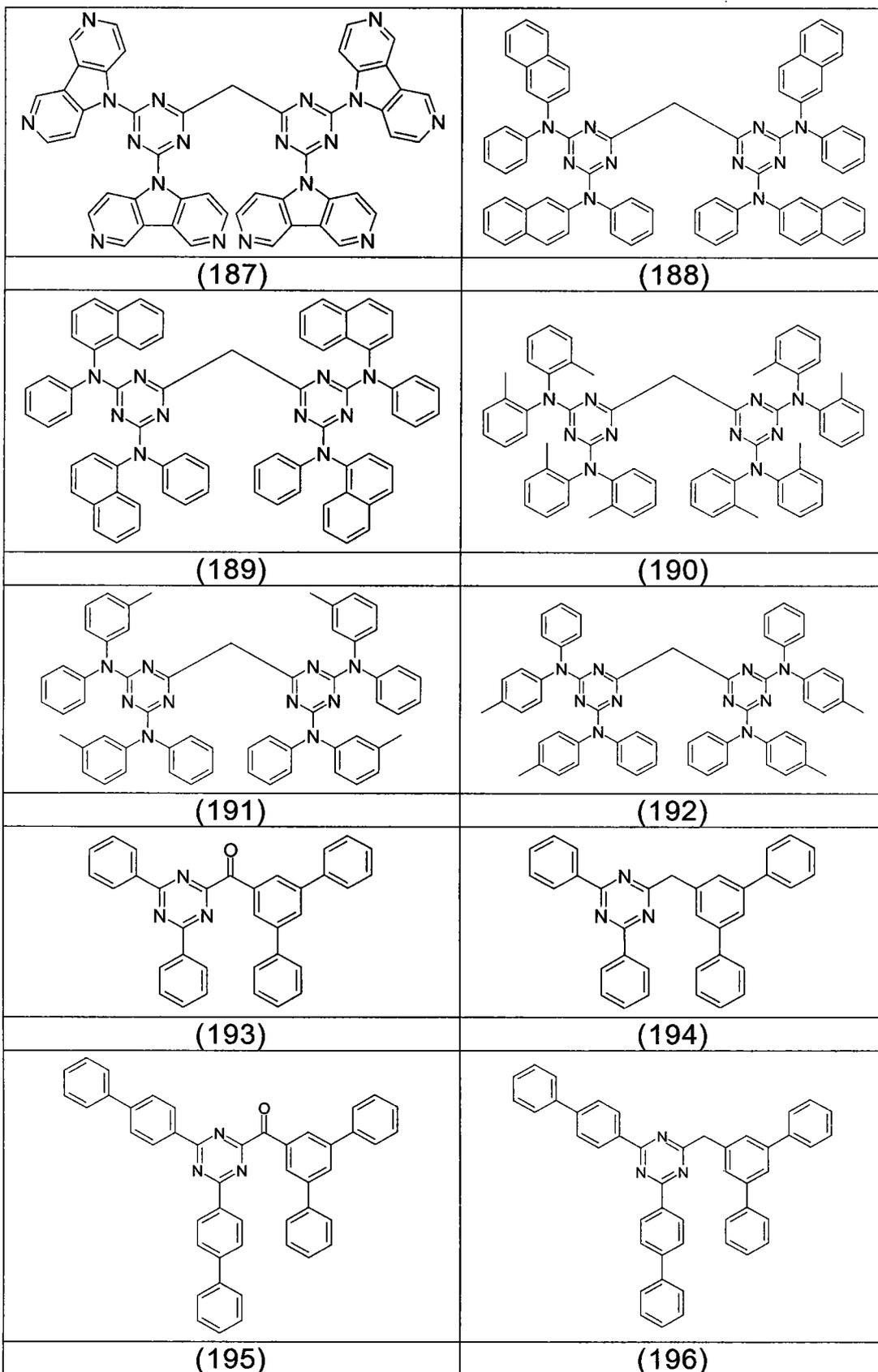


[0071]



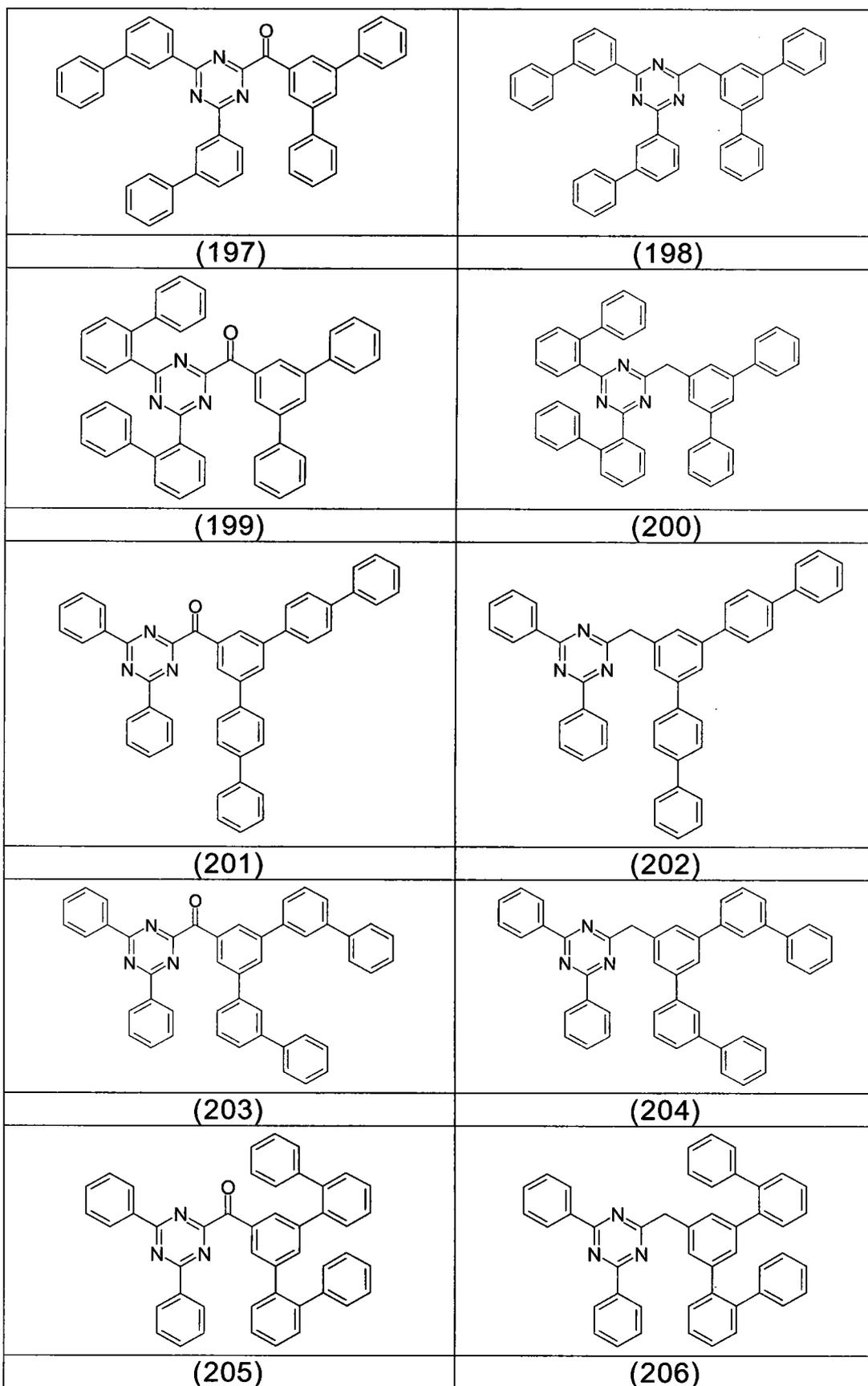


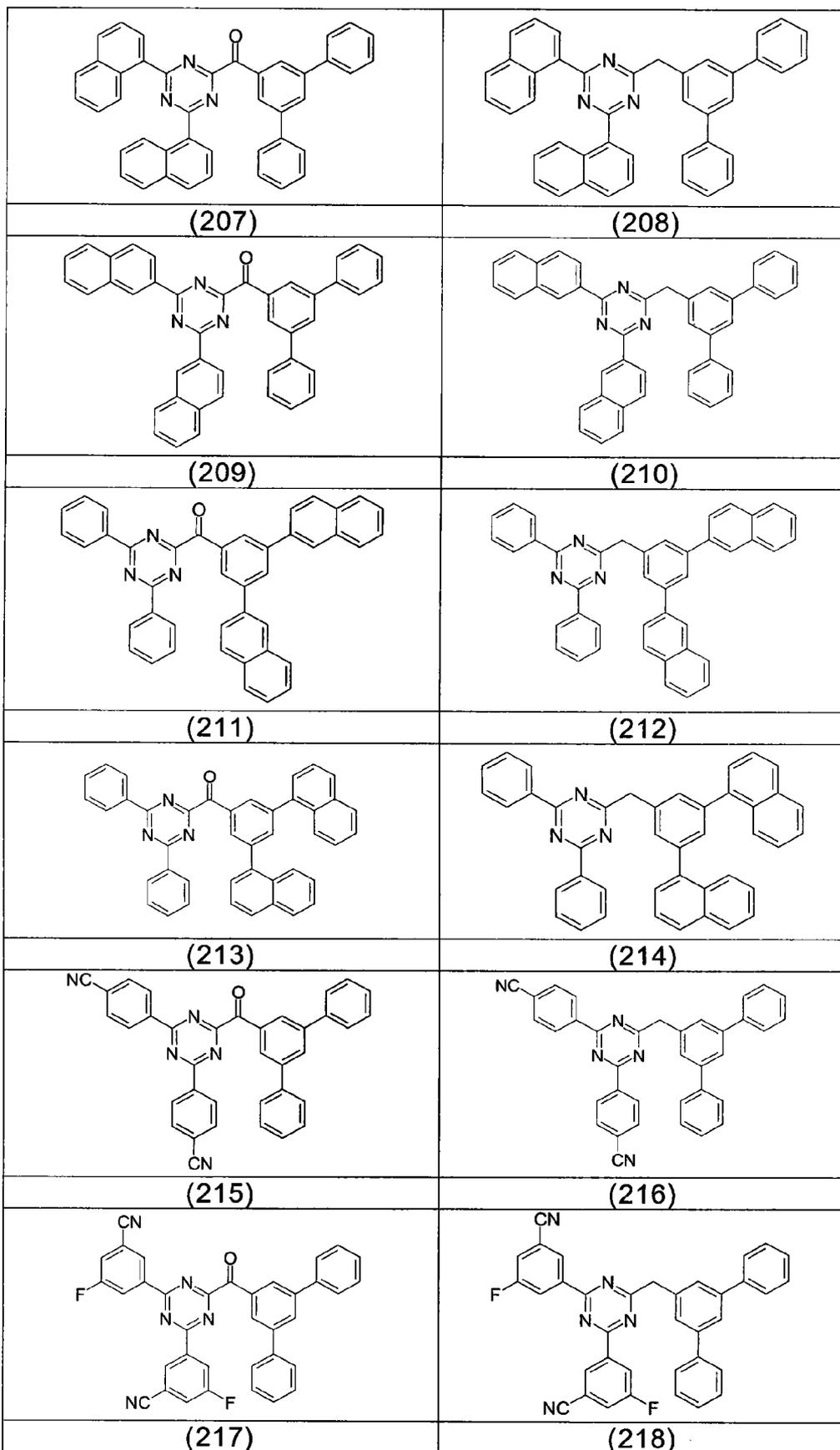
[0072]



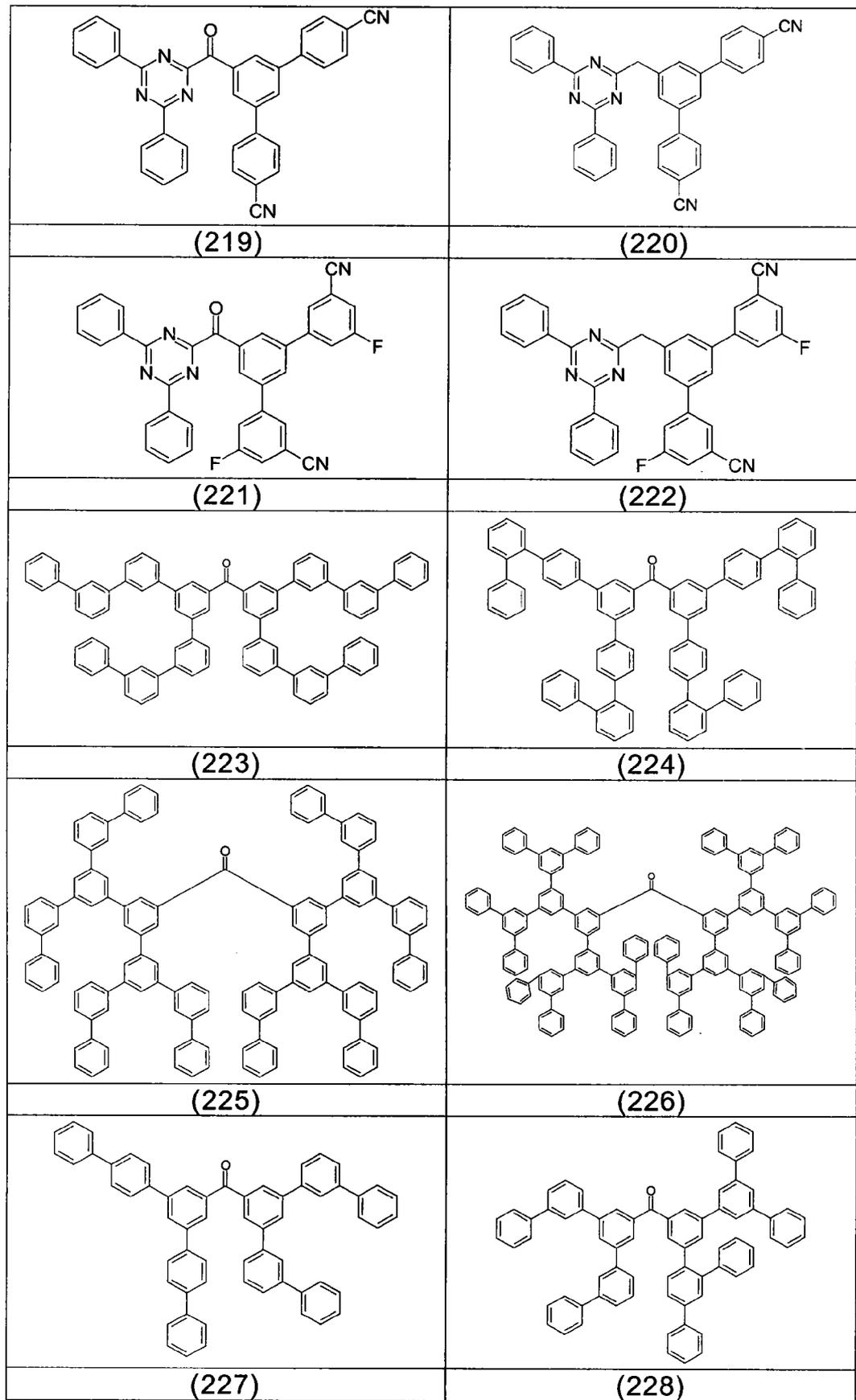
[0073]

[0074]



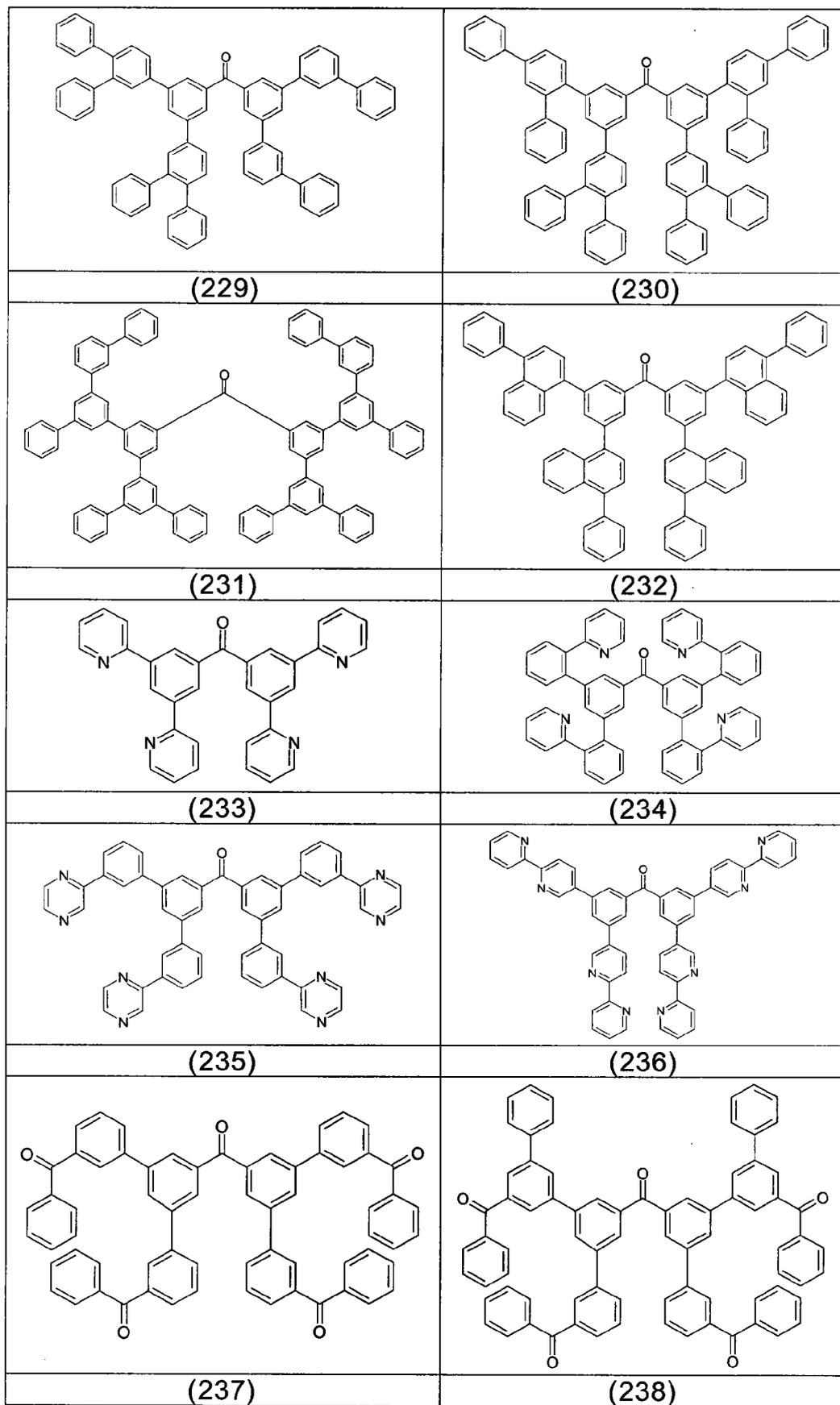


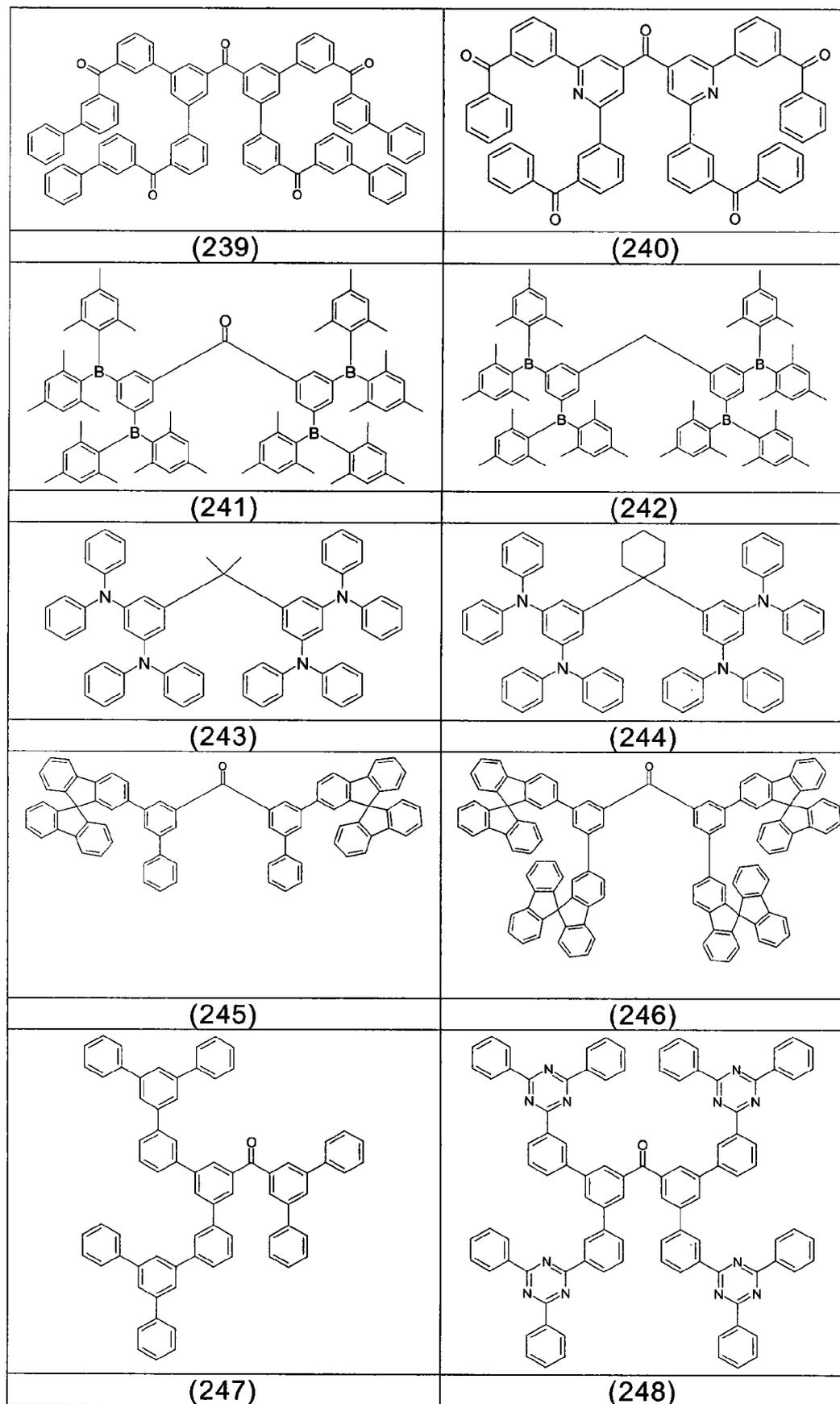
[0075]



[0076]

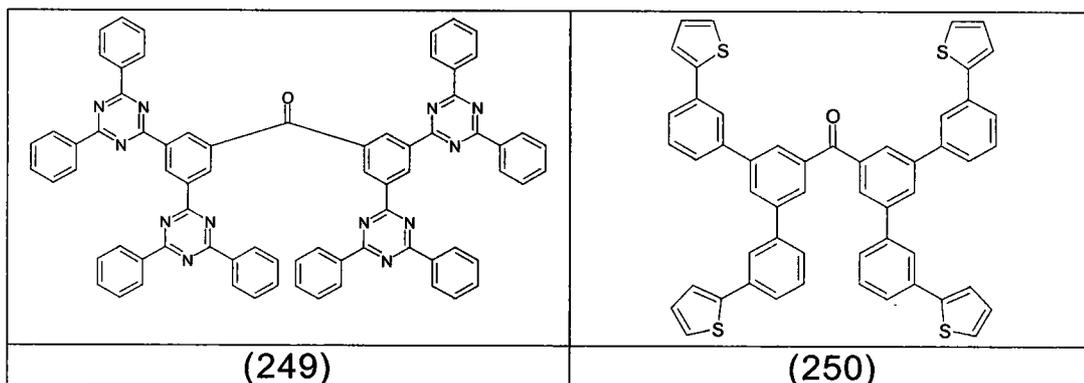
[0077]





[0078]

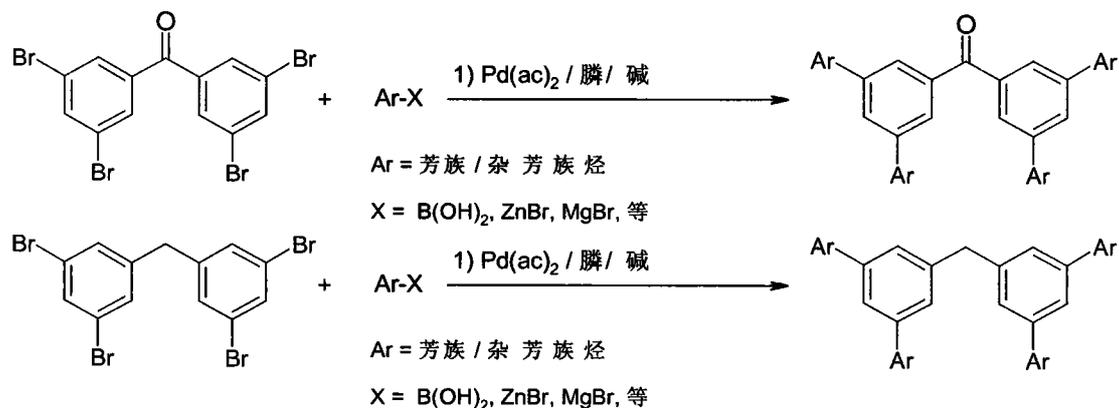
[0079]



[0080] 本发明通式 (1) 和通式 (19) 至 (22) 的化合物能够通过如下所述的为本领域普通技术人员所熟知的合成步骤制备。根据本发明对于对称取代化合物的原料化合物例如能够是 3,3',5,5'-四溴二苯甲酮 (Eur. J. Org. Chem. 2006, 2523-2529) 或双 (3,5-二溴苯基) 甲烷 (J. Org. Chem. 1994, 59, 7701-7703)。这些四溴化物能够通过本领域普通技术人员熟知的方法转化。与硼酸或硼酸衍生物的钯催化反应 (Suzuki 偶合) 或与有机锌化合物的钯催化反应 (Negishi 偶合) 导致本发明的芳族或杂芳族化合物 (方案 1)。用于制备 3,3',5,5'-四溴二苯甲酮另外的方法在于单锂化 1,3,5-三溴苯, 随后与 N,N-二甲基氨基甲酰氯反应, 如以下对于前体 1 详细的描述。

[0081] 方案 1

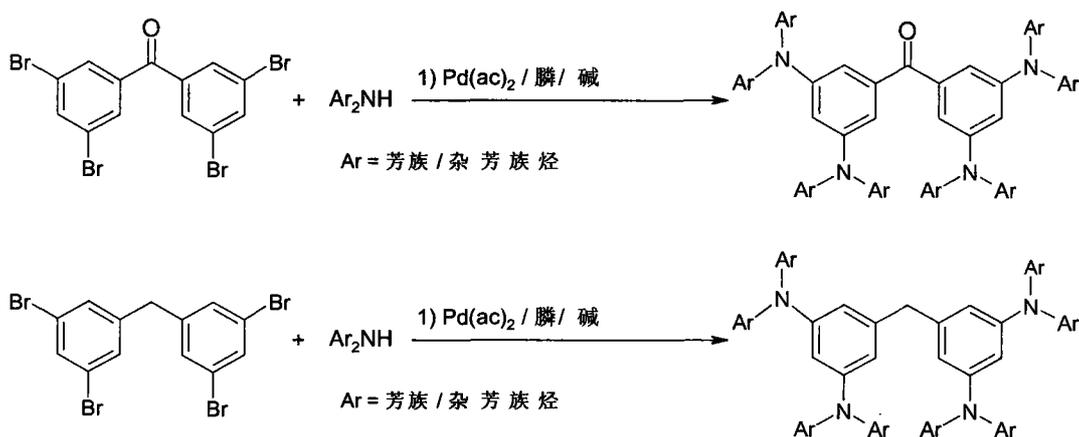
[0082]



[0083] 与胺的钯催化反应 (Hartwig-Buchwald 偶合) 导致本发明的芳香胺或杂芳族胺 (方案 2)。

[0084] 方案 2

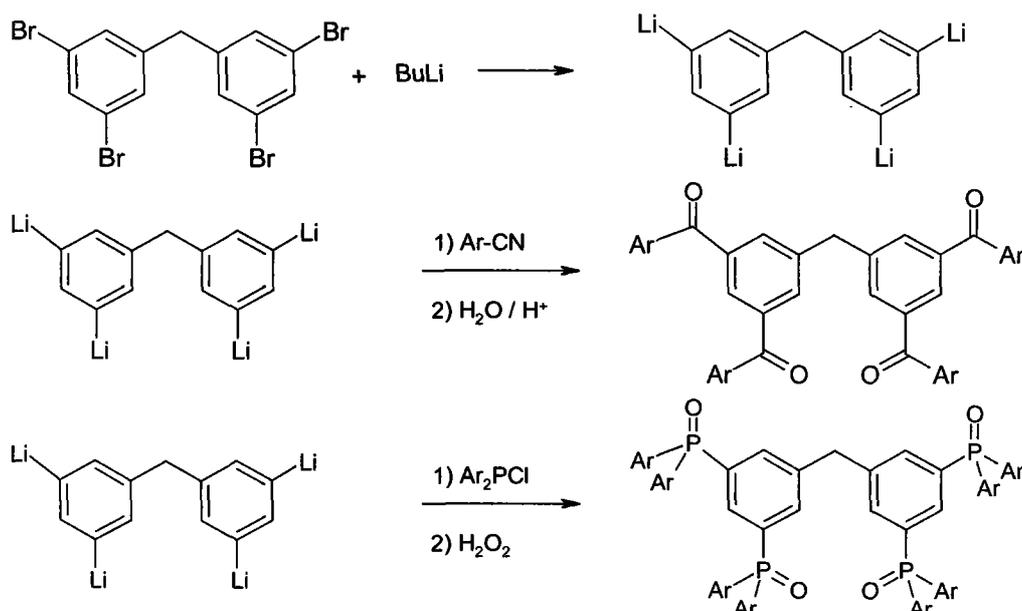
[0085]



[0086] 使用有机锂化合物或格利雅化合物通过金属转移能够使溴官能转化为亲电基团，其然后能够与多种亲电试剂例如芳基硼卤化物、醛、酮、腈、酯、卤代酯、二氧化碳、芳基卤化磷、卤代亚磺酸、卤代芳基磺酸等偶合，其中以这种方法得到的化合物可以是本发明的最终产物，或者为能够进一步反应的中间体。参考制备本发明酮和氧化膦的实施例举例描述（方案3）。

[0087] 方案3

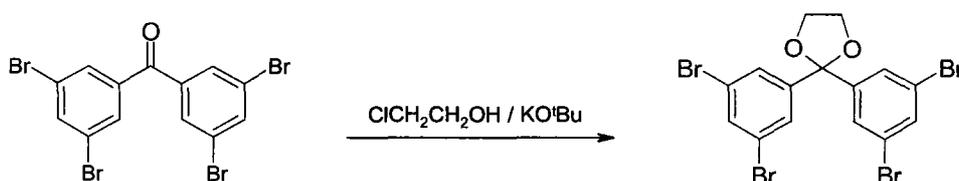
[0088]



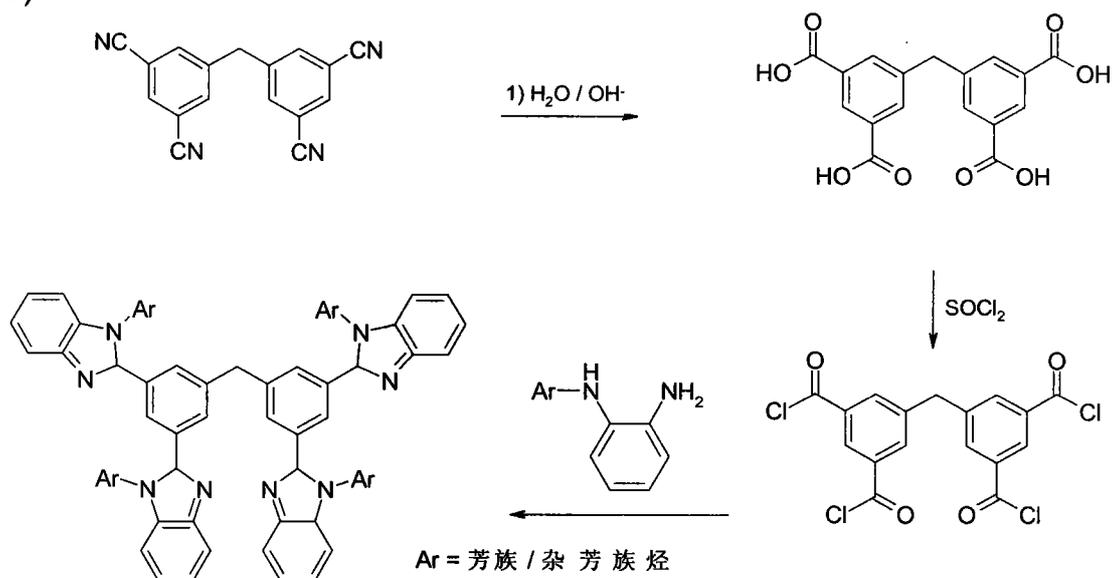
[0089] 在其中基团Y代表C=O的化合物中，首先必须引入保护基，之后与有机锂化合物或格利雅化合物反应，在反应结束时再除去保护基。适合的羰基官能的保护基是有机合成领域普通技术人员所熟知的。适合的保护基例如是1,3-二氧戊环（方案4），它能够在二甲基甲酰胺中通过与2-氯乙醇和叔丁醇钾反应引入。

[0090] 方案4

[0091]

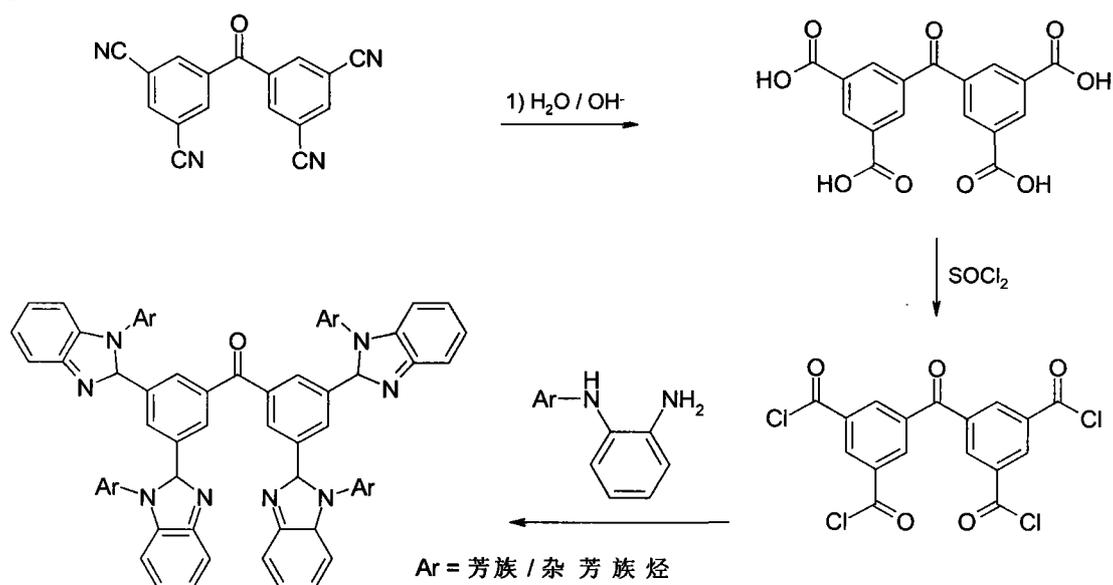


a)



b)

[0101]



[0102] 例如能够通过如下制备芳基三嗪基酮或双三嗪基酮：从氰尿酸氯开始，根据 EP 810453 能够将其转化为 1-氯-3,5-二芳基三嗪，根据 US 2959589 它能够在四氢呋喃中镁的作用下连续地转化为 3,5-二芳基三嗪-1-基氯化镁，它能够与适当的亲电试剂例如腈或氨基甲酰氯反应，其中以这种方法获得的加成化合物酸性水解产生希望的酮（方案 8）。

[0103] 方案 8

[0104]

荧光或磷光掺杂物。以下显示的与有机电致发光器件有关的适合的荧光和磷光掺杂物,同样对于本发明的混合物是优选的。如果通式(1)或通式(19)至(22)的化合物是空穴传输或电子传输化合物,则所述其它的化合物也可以是掺杂物。以下显示了与有机电致发光器件有关的适当的掺杂物。

[0111] 本发明此外还涉及包括至少一种通式(1)的化合物,或相应的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物或聚合物和至少一种有机溶剂的溶液。对于从溶液中,例如通过旋涂或印刷方法制造有机电子器件,该类型的溶液是必要的。

[0112] 本发明通式(1)或通式(19)至(22)的化合物和相应的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物适合用于电子器件中,特别是用于有机电致发光器件(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)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-laser)或有机光感受器。

[0113] 取决于取代,该化合物能用于不同的功能和层中。

[0114] 因此,本发明还涉及通式(1)或通式(19)至(22)的化合物或相应的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物在电子器件,特别是有机电致发光器件中的用途。如上提及的优选实施方式同样适用于化合物在有机电子器件中的用途。

[0115] 此外本发明还涉及电子器件,特别是如上提及的电子器件,该电子器件包括至少一种通式(1)或通式(19)至(22)的化合物或相应的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物,特别是包括阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件,特征在于至少一个有机层,它可以是发光层或另外的层,包括至少一种通式(1)或通式(19)至(22)的化合物或相应的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物或树枝状聚合物。如上提及的优选实施方式同样适用于有机电子器件。

[0116] 除了阴极、阳极和发光层外,所述有机电致发光器件也可以包含另外的层。这些例如是在每种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、电子阻挡层、激子阻挡层、电荷产生层和/或有机或无机p/n结。此外,所述的层,特别是电荷传输层,也可以是掺杂的。层的掺杂对于改进电荷迁移可能是有利的。然而,应该指出这些层的每一个没有必要都存在,所述层的选择总是取决于使用的化合物,特别是也取决于它是荧光电致发光器件还是磷光电致发光器件。

[0117] 在本发明另外的优选实施方式中,有机电致发光器件包括多个发光层,其中至少一个有机层包括至少一种通式(1)或通式(19)至(22)的化合物。这些发光层特别优选在380nm和750nm之间具有多个发光峰值,得到总的白色发光,即在该发光层中使用能够发荧光或发磷光和发蓝色、黄色和橙色或红色光的不同发光化合物。特别优选三层体系,即具有三个发光层的体系,其中这些层的至少一个包括通式(1)或通式(19)至(22)的化合物,其中所述三层显示蓝色,绿色和橙色或者红色发光(对于基本结构,例如见WO 05/011013)。同样适合于白色发光的是具有宽频带发光频带,因此显示白色发光的发光体。

[0118] 在本发明的优选实施方式中,通式(1)或通式(19)至(22)的化合物用作发光层中荧光或磷光化合物的基质。在磷光化合物的基质中,Y优选代表C=O和/或一个或多个基团R代表C(=O)Ar、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、P(=O)Ar₂或N-咔唑基。特别是,基团Y代表C=O。在荧光化合物的基质中,一个或多个基团R优选代表芳族或杂芳族环系,特

别是代表含有葱的芳族环系。那么基团 Y 优选代表 $C(R^1)_2$ 。

[0119] 在包括基质和掺杂物的体系中,基质是指以较高的比例存在于体系中的组分。在包括基质和多个掺杂物的体系中,基质是指在该混合物中比例最高的组分。同样可以使用多个基质的混合物。

[0120] 如果通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 的化合物用作发光层中发光化合物的基质,则它能够与一种或多种发磷光的材料(三重态发光体)组合使用。为了本发明的目的,磷光是指从具有相对高自旋多重度的受激态发光,即,从自旋态 > 1 ,特别是从激发的三重态发光。为了本发明的目的,特别是所有的发光的铱和铂配合物被认为是指磷光化合物。基于发光体和基质整个混合物,通式 (1) 化合物和发光化合物的混合物,包括 99 至 50vol%、优选 98 至 50vol%、特别优选 97 至 60vol%、特别是 95 至 85vol% 的通式 (1) 的化合物。相应地,基于发光体和基质整个混合物,该混合物包括 1 至 50vol%、优选 2 至 50vol%、特别优选 3 至 40vol%、特别是 5 至 15vol% 的发光体。

[0121] 同样优选使用多种基质作为混合物。特别是,混合物的一个组分是空穴传输化合物,混合物的其它组分是电子传输化合物。如果通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 的化合物是电子传输化合物,即如果例如基团 Y 代表 $C=O$ 和 / 或基团 R 代表 $C(=O)Ar$ 或芳族或杂芳族环系,则该化合物优选与空穴传输基质组合使用。优选的空穴传导基质是三芳基胺和咪唑衍生物。如果通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 的化合物是空穴传导化合物,即如果例如基团 Y 代表 $C(R^1)_2$ 和基团 R 代表 $N(Ar)_2$,则该化合物优选与电子传输基质组合使用。优选的电子传输基质是芳香酮、芳族氧化膦、芳族亚砷、芳族砷和三嗪衍生物。

[0122] 适当的磷光化合物(=三重态发光体)特别是经适当的激发时发光,优选在可见区发光,和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 的原子的化合物。使用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、铼、钒、铈、铉、铪、银、金或者铀的化合物,特别是包含铱或者铂的化合物。

[0123] 在申请 WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614 和 WO 05/033244 中公开了上面描述的发光体的例子。一般说来,如在有机电致发光领域中的本领域普通技术人员熟知的,如现有技术中用于磷光 OLED 使用的所有磷光配合物都是适当的,本领域普通技术人员在不付出创造性劳动的情况下能够使用其它的磷光配合物。

[0124] 如果通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 的化合物用作荧光化合物的基质,则发光层中基质的比例为 50.0 至 99.9vol%, 优选为 80.0 至 99.5vol%, 特别优选为 90.0 至 99.0vol%。相应地,掺杂物的比例为 0.1 至 50.0vol%, 优选为 0.1 至 20.0vol%, 特别优选为 0.5 至 15vol%, 非常特别优选为 1.0 至 10.0vol%。

[0125] 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、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺类。术语单苯乙烯基胺是指包含一个取代或未取代苯乙烯基和至少一个胺优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺是指包含两个取代或未取代的苯乙烯基和至少一个胺优选芳族胺的化合物。术语三苯乙烯基胺是指包含三个取代或未取代的苯乙烯基和至少一个胺优选芳族胺的化合物。术语四苯乙烯基胺是指包含四个取代或未取代的苯乙烯基和至少一个胺优选芳族胺的化合物。所述苯乙烯基特别优选是苄,它们也可以被进一步取代。类似胺定义相应的膦和醚。为了本发明的目的,芳基胺或芳香胺是指包

含三个与氮直接键合的取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。至少一个这些芳香或者杂芳族环系优选是稠合的环系,优选具有至少 14 个芳香环原子。其优选的例子是芳族葱胺、芳族葱二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或者芳族蒽二胺。芳族葱胺是指其中一个二芳基氨基直接与葱基团优选在 9- 位或在 2- 位键合的化合物。芳族葱二胺是指其中两个二芳基氨基直接与葱基团优选在 2,6- 位或在 9,10- 位键合的化合物。类似地,定义芳族芘胺、芘二胺、蒽胺和蒽二胺,其中二芳基氨基优选与芘在 1- 位或在 1,6- 位键合。其它优选的掺杂物选自茛并茛胺或者茛并茛二胺,例如根据 WO 06/122630, 苯并茛并茛胺或者苯并茛并茛二胺,例如根据 WO 08/006449, 和二苯并茛并茛胺或者二苯并茛并茛二胺,例如根据 WO 07/140847。来自苯乙烯基胺类的掺杂物的例子是取代或者未取代的三苊胺,或者公开于 WO 06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549 和 WO 07/115610 中的掺杂物。

[0126] 在本发明的另一个实施方式中,通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 的化合物用作空穴传输材料或用作空穴注入材料或用作电子阻挡材料或用作激子阻挡材料。那么基团 Y 优选代表 $C(R')_2$ 。该化合物然后优选被至少一个基团 $N(Ar)_2$ 取代,优选被至少两个基团 $N(Ar)_2$ 取代,和 / 或包含其它的改进空穴传输的基团。此处特别优选所有的基团 R 代表 $N(Ar)_2$ 。基团 $N(Ar)_2$ 优选选自上述通式 (17) 和 (18)。其它优选的改进空穴传输的基团例如是富电子杂芳族化合物,特别是噻吩、吡咯或咪唑作为基团 R。该化合物优选用于空穴传输层、空穴注入层、电子阻挡层或激子阻挡层。为了本发明的目的,空穴注入层是直接和阳极邻接的层。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。为了本发明的目的,电子阻挡层或激子阻挡层是与在阳极侧上的发光层直接邻接的层。如果通式 (1) 的化合物用作空穴传输材料或空穴注入材料,对于它们优选掺杂有电子受体化合物,例如掺杂有 F_4 -TCNQ,或掺杂有如 EP 1476881 或 EP 1596445 中描述的化合物。

[0127] 在本发明的另一实施方式中,通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 的化合物在电子传输层或空穴阻挡层中分别用作电子传输材料或空穴阻挡材料。此处优选基团 Y 代表 $C=O$ 和 / 或至少一个芳基代表三嗪,即,通式 (20) 和 (21) 的化合物,和 / 或至少一个取代基 R 代表杂芳基,所述的杂芳基代表缺电子杂环,例如咪唑、吡唑、噻唑、苯并咪唑、苯并噻唑、三唑、噁二唑、苯并噁二唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪、联吡啶、喹啉、异喹啉、喹喔啉、菲咯啉等,或代表 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)Ar_2$ 、 $S(=O)Ar$ 或 $S(=O)_2Ar$ 。此外可以优选在电子传输层中掺杂化合物,例如掺杂电子供体化合物或锂盐,例如 Liq。为了本发明的目的,空穴阻挡层是位于发光层和电子传输层之间并与发光层直接邻接的层。

[0128] 同样在聚合物中,通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 的重复单元能够用作聚合物骨架,或者作为空穴传输单元和 / 或电子传输单元。此处优选的取代型式对应于上面描述的那些。

[0129] 进一步优选这样的有机电致发光器件,特征在于通过升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华装置中,在小于 10^{-5} 毫巴、优选小于 10^{-6} 毫巴初压下气相沉积该材料。然而,应当指出压强也可以更低,例如低于 10^{-7} 毫巴。

[0130] 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作用施加一个或多个层,其中,在 10^{-5} 毫巴至 1 巴之间的压强下施加所述材料。该方法中的特别的例子是 OVJP(有机蒸气喷印)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）。

[0131] 进一步优选的有机电致发光器件,特征在于从溶液中比如通过旋涂,或者通过任何希望的印刷方法比如丝网印刷,柔性版印刷或者胶版印刷施加一个或多个层,但是特别优选 LITI(光引发热成像,热熔转印)或者喷墨印刷。对于该目的可溶的化合物是必要的。通过适当取代该化合物能够实现高溶解性。此处,不仅可以施加单一材料的溶液,而且可以施加包括多种化合物例如基质和掺杂物的溶液。

[0132] 也可以通过从溶液施加一个或多个层和通过蒸气沉积一个或多个其它的层使有机电致发光器件制造成为混合式的体系。因为通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 的化合物通常在有机溶剂中具有高溶解性,这些化合物能够从溶液中适当地处理。因此,例如可以从溶液中施加含有通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 化合物的发光层和荧光或磷光掺杂物,并通过真空空气相沉积在顶部施加空穴阻挡层和 / 或电子传输层。

[0133] 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应用于包括通式 (1) 或通式 (19) 至 (22) 化合物,或如上提及的优选实施方式的有机电致发光器件中。

[0134] 当本发明的化合物用于有机电致发光器件中时相对于现有技术具有以下令人惊讶的优点:

[0135] 1. 本发明的化合物具有高的热稳定性,能够在不分解的情况下升华。

[0136] 2. 当用作磷光发光体的基质时,本发明的其中 Y 代表 $C=O$ 的化合物,特别是其中每个基团 R 代表芳族或杂芳族环系的那些化合物,导致有机电致发光器件相当大的寿命提高,和有机电致发光器件效率的略微提高。

[0137] 3. 本发明的化合物,特别是那些包含二芳氨基取代基作为基团 R 的化合物,当用于电致磷光器件中的电子 / 激子阻挡层中时,与现有技术的材料相比较导致相当大的效率提高。这特别适用于其中 Y 代表 $C(R^1)_2$ 的化合物。

[0138] 4. 本发明的化合物,特别是那些被作为基团 R 的二芳氨基取代和 / 或被富电子杂芳族基团取代的化合物,非常高度地适合用作空穴注入和空穴传输材料,并导致工作电压降低。

具体实施方式

[0139] 通过以下实施例更加详细地描述本发明,但不希望由此限制本发明。本领域普通技术人员在不需要有创造性劳动的情况下,将能制备本发明其它的化合物,并将其用于有机电子器件中。

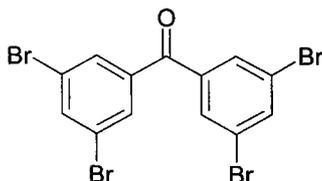
[0140] 实施例:

[0141] 除非另外注明,以下合成在保护性气氛下干燥溶剂中进行。溶剂和试剂能够购买自 ALDRICH 或 ABCR。

[0142] 能够如下制备前体(前体 1-13):

[0143] 前体 1:合成双(3,5-二溴苯基)酮

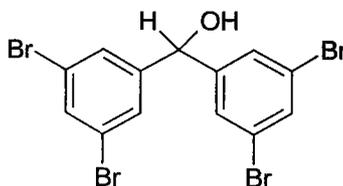
[0144]



[0145] 将 252.0g (801mmol) 的 1,3,5-三溴苯在 4000ml 乙醚中的悬浮液冷却到 -72°C 。以使温度不超过 -60°C 的速率逐滴地加入 320ml (800mmol) 的正丁基锂 (在己烷中 2.5M) 的溶液,然后混合物搅拌另外一小时。随后加入 38.8ml (399mmol) 的 N,N-二甲基氨基甲酰氯和 80ml 乙醚的混合物,该混合物搅拌另外一小时,然后移开冷却。从 0°C 的内部温度,在一个小时期间逐滴地加入 1000ml 水和 80ml 乙酸的混合物。混合物搅拌另外的两个小时并放置过夜,在此期间固体沉淀。通过抽吸移去 3000ml 的乙醚,然后用抽吸过滤去该固体,用 100ml 的乙醇洗涤一次,100ml 的 (1 : 1) 乙醇 / 水洗涤两次,100ml 的乙醇洗涤两次,在真空下干燥。产率 :168.5g (338mmol), 84.9%, 纯度约 98.5% (HPLC)。

[0146] 前体 2 :合成双 (3,5-二溴苯基) 甲醇

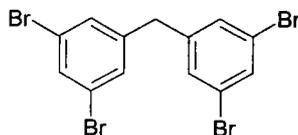
[0147]



[0148] 如 J. Org. Chem. 1994,59,7701-7703 中描述的制备双 (3,5-二溴苯基) 甲醇。

[0149] 前体 3 :合成双 (3,5-二溴苯基) 甲烷

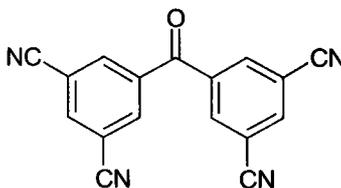
[0150]



[0151] 如 J. Org. Chem. 1994,59,7701-7703 中描述的制备双 (3,5-二溴苯基) 甲烷。

[0152] 前体 4 :合成双 (3,5-二氰基苯基) 酮

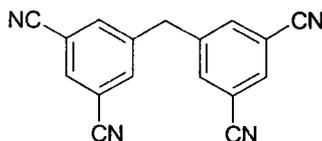
[0153]



[0154] 49.7g (100mmol) 的双 (3,5-二溴苯基) 酮、29.4g (250mmol) 的氰化锌、2.0g (31mmol) 的锌粉和 8.1g (7mmol) 的四 (三苯基膦) 钼,在 900ml 的二甲基乙酰胺中,在 135°C 的内部温度强烈搅拌下加热 7 天。冷却之后,将 500ml 水和 500ml 氨溶液 (25%) 加入到混合物中,然后搅拌两个小时。用抽吸过滤去形成的固体,用 200ml 的水洗涤五次,用 100ml 的甲醇洗涤五次,随后在二氯甲烷中溶解。用硫酸钠干燥溶液,通过硅胶过滤,并在真空下高度浓缩。加入 200ml 乙醇引起固体沉淀,用抽吸过滤去沉淀,并用乙醇洗涤。从二甲基甲酰胺中重结晶四次得到无色固体。产率 :19.4g (69mmol), 68.7%, 纯度约 99% (HPLC)。

[0155] 前体 5 :合成双 (3,5-二氰基苯基) 甲烷

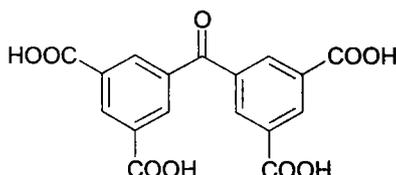
[0156]



[0157] 类似前体 4, 从 38.7g (80mmol) 的双 (3,5-二溴苯基) 甲烷制备双 (3,5-二氰基苯基) 甲烷。产率: 15.2g (57mmol), 71.0%, 纯度约 99.5% (HPLC)。

[0158] 前体 6: 合成 3,3',5,5' - 二苯甲酮四羧酸

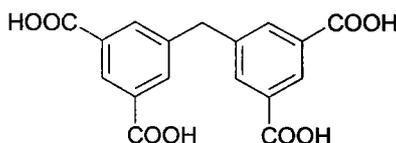
[0159]



[0160] 28.2g (100mmol) 的双 (3,5-二氰基苯基) 酮悬浮在 500ml 的乙醇中, 缓慢加入 40.0g (1mol/L) 氢氧化钠的 500ml 水溶液, 该混合物在回流下加热 24 小时。冷却之后, 该混合物倒入 1000ml 的盐酸水溶液 (5M) 中。用抽吸过滤去形成的沉淀, 用水洗涤到中性点, 随后用 150ml 的乙醇洗涤两次。产率: 33.5g (93.5mmol), 93.5%, 纯度约 99.5% (HPLC)。

[0161] 前体 7: 合成 3,3',5,5' - 二苯基甲烷四羧酸

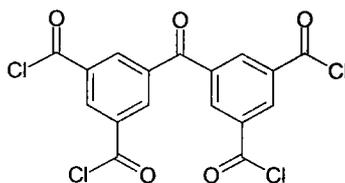
[0162]



[0163] 类似前体 6, 从 16.1g (60mmol) 的双 (3,5-二氰基苯基) 甲烷制备 3,3',5,5' - 二苯基甲烷四羧酸。产率: 20.0g (58mmol), 96.8%, 纯度约 99.5% (HPLC)。

[0164] 前体 8: 合成 3,3',5,5' - 二苯甲酮四碳酰氯

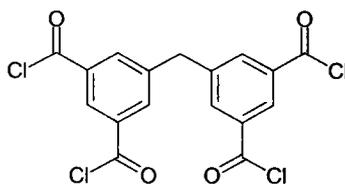
[0165]



[0166] 将 28.7g (80mmol) 的 3,3',5,5' - 二苯甲酮四羧酸与 150ml 亚硫酸氯加热回流四个小时。冷却之后, 在真空下除去过量的亚硫酸氯。产率: 34.2g (79mmol), 98.8%, 纯度约 99.5% (HPLC)。

[0167] 前体 9: 合成 3,3',5,5' - 二苯基甲烷四碳酰氯

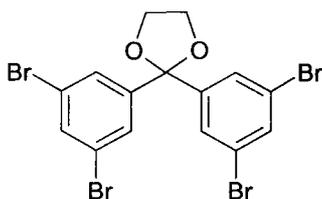
[0168]



[0169] 类似前体 8, 从 17.2g (50mmol) 的 3,3',5,5' - 二苯基甲烷四羧酸制备 3,3',5,5' - 二苯基甲烷四碳酰氯。产率: 20.6g (49mmol), 98.6%, 纯度约 99.5% (HPLC)。

[0170] 前体 10 :合成 2,2- 双 (3,5- 二溴苯基)-1,3- 二氧戊环

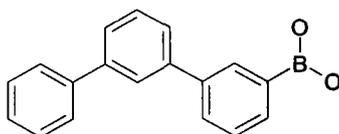
[0171]



[0172] 首先加入 99.6g(200mmol) 的双 (3,5- 二溴苯基) 酮, 缓慢加入 20.1ml(300mmol) 2- 氯乙醇。然后加入 300ml 二甲基甲酰胺, 将混合物冷却至 -63°C 。在 40 分钟内逐滴地加入 33.7g(112mmol) 的叔丁醇钾和 250ml 的二甲基甲酰胺的混合物, 在此期间形成浅棕色的悬浮液。在 6 小时之后, 移去冷却。在约 -45°C 的内部温度下, 加入 200ml 饱和氯化铵溶液和 20ml 氨溶液 (25%) 的混合物。在温热到室温之后, 用抽吸过滤去固体, 用水洗涤一次, 和用 (1 : 1) 的乙醇 / 水洗涤三次。将残余物在旋转蒸发器中用甲苯共沸干燥三次, 溶解在 300ml 的正庚烷中, 过滤去, 用正庚烷洗涤并在真空下干燥。产率 : 100.0g(179mmol), 89.5%, 纯度约 97% (HPLC)。

[0173] 前体 11 :合成间三联苯 -3- 硼酸

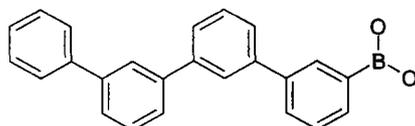
[0174]



[0175] 如 WO 07/043357 中描述的制备间三联苯 -3- 硼酸。

[0176] 前体 12 :合成间四联苯 -3- 硼酸

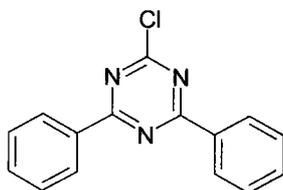
[0177]



[0178] 如 WO 07/043357 中描述的根据间三联苯 -3- 硼酸那样制备间四联苯 -3- 硼酸。

[0179] 前体 13 :2- 氯 -4,6- 二苯基 -1,3,5- 三嗪

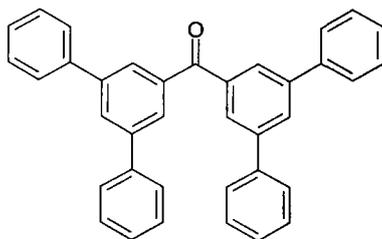
[0180]



[0181] 根据 EP 810453 制备。通过这种方法同样获得类似的 2- 氯 -4,6- 二芳基 -1,3,5- 三嗪 (芳基 = 4- 联苯基、3- 联苯基、3- 间三联苯基、3,5- 二苯基苯 -1- 基)。

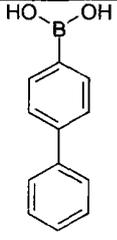
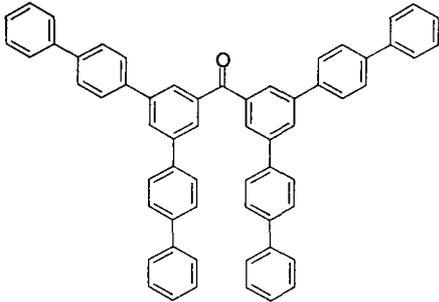
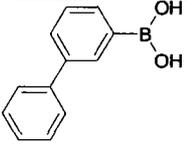
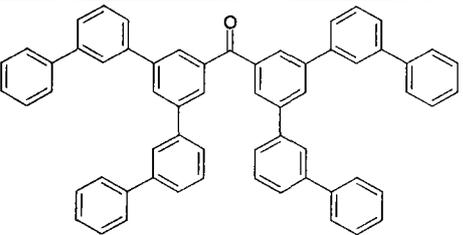
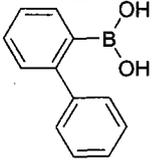
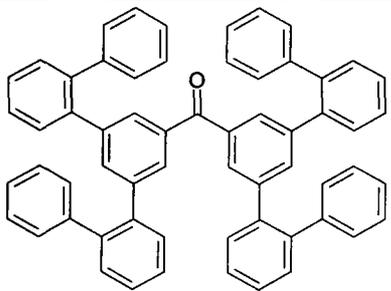
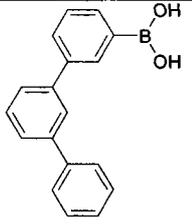
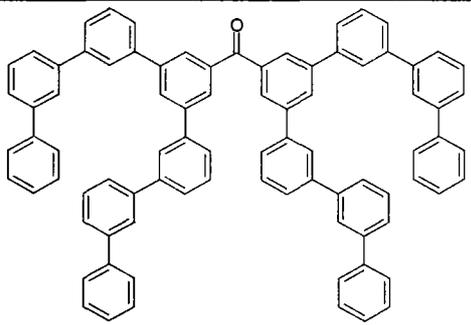
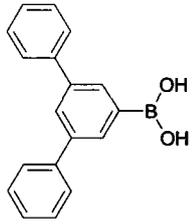
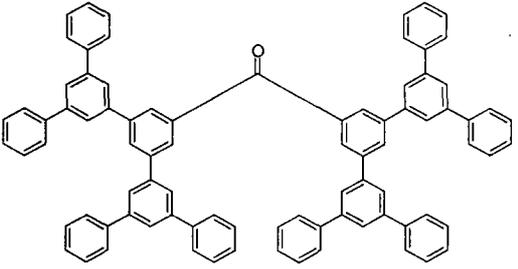
[0182] 实施例 1 :合成双 (3,5- 二苯基苯基) 酮

[0183]



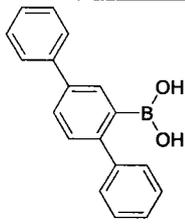
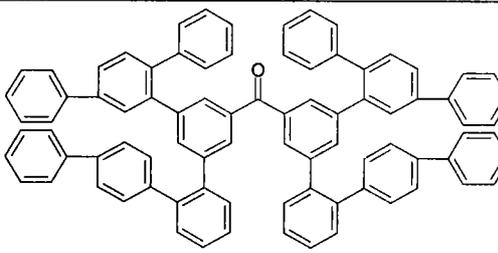
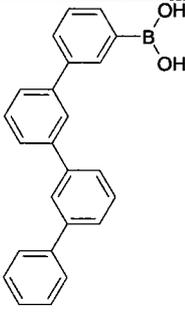
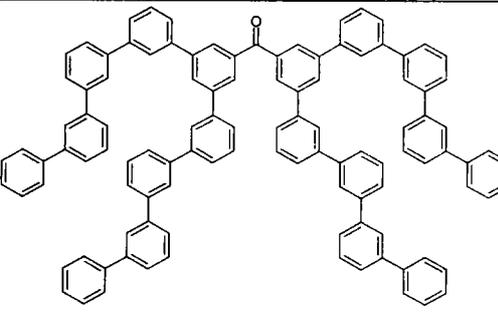
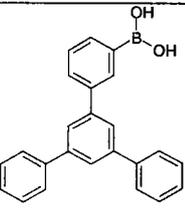
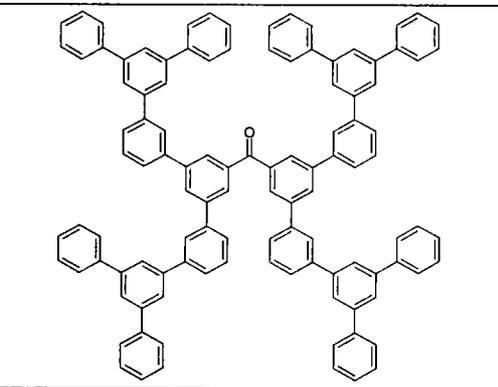
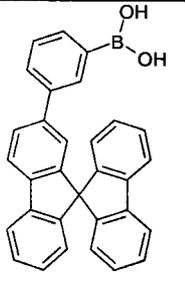
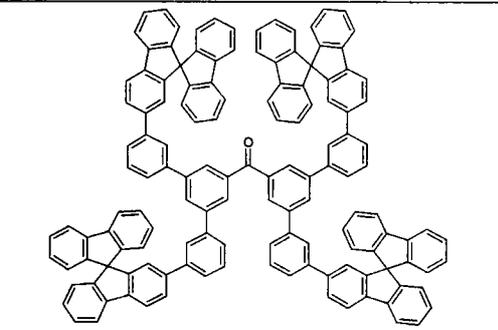
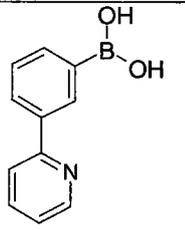
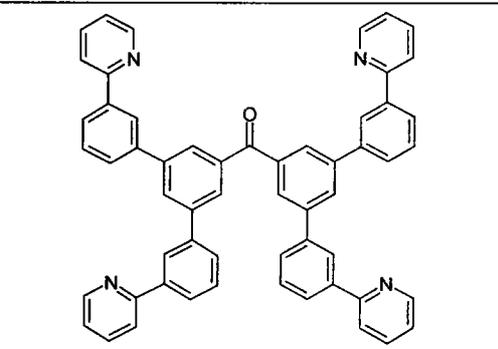
[0184] 将 74.7g(150mmol) 双(3,5-二溴苯基)酮、109.7g(900mmol) 苯基硼酸、267.5g(1162mmol) 磷酸三钾一水合物、5.5g(18mmol) 三邻甲苯基膦和 673.5mg(3mmol) 乙酸钡(II), 悬浮在 600ml 甲苯、300ml 二氧杂环己烷和 750ml 水的混合物中, 在回流下加热 72h。冷却之后, 分离去有机相, 用水洗涤三次, 和用硫酸钠干燥。随后通过氧化铝过滤混合物, 浓缩到约 200ml, 加入 500ml 的乙醇, 在此期间沉淀出粗产物。用抽吸过滤去固体, 用 100ml 的乙醇洗涤, 然后在沸腾的甲苯中溶解五次, 通过加入乙醇在高温下再沉淀。产率: 44.0g(90mmol), 60.2%, 纯度约 99.9% (HPLC)。

[0185] 类似实施例 1, 从双(3,5-二溴苯基)酮和相应的硼酸获得本发明的以下化合物(实施例 2-11):

实施例	硼酸	产物	产率
2			61.3%
3			64.1%
4			68.7%
5			33.3%
6			35.6%

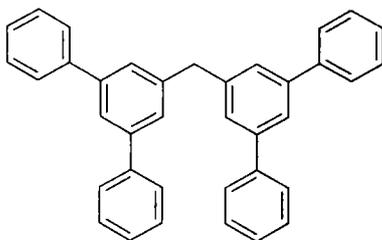
[0186]

[0187]

7			28.3%
8			30.5%
9			82.0%
10			80.0%
11			34.5%

[0188] 实施例 12 :合成双 (3,5- 二苯基苯基) 甲烷

[0189]



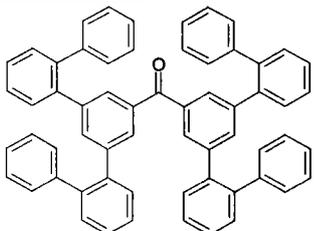
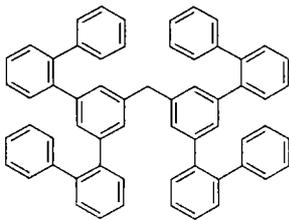
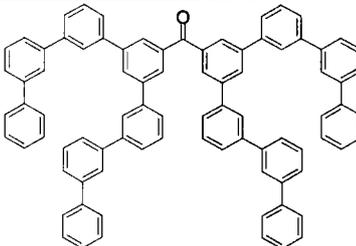
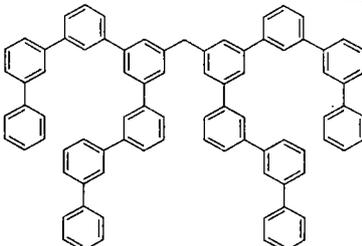
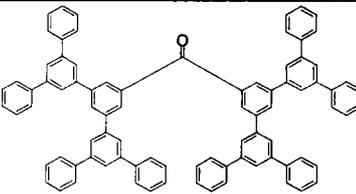
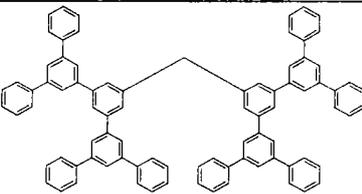
[0190] 13.9g(28mmol) 的双(3,5-二苯基苯基)酮、6.8g(121mmol) 的氢氧化钾和 4. gm1(100mmol) 的胍水合物, 悬浮在 450ml 二甘醇中, 在 175°C 的内部温度下加热五小时, 在此期间形成澄清溶液; 通过水分离器从混合物中除去形成的水。当冷却到室温时, 沉淀出固体。加入 400ml 的水, 用抽吸过滤去固体, 用甲醇洗涤, 从甲苯中重结晶两次, 和从二甲基甲酰胺中重结晶三次, 并随后在真空下干燥。产率: 10.7g(23mmol), 80.9%, 纯度约 99.8% (HPLC)。

[0191] 类似实施例 12, 从相应的酮获得本发明的以下化合物 (实施例 13-17) :

[0192]

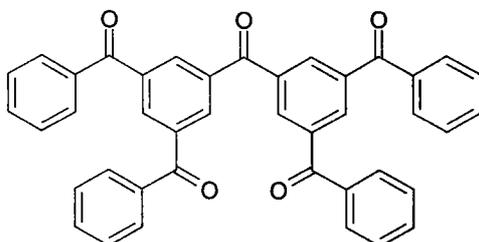
实施例	酮	产物	产率
13			76.4%
14			82.3%

[0193]

15			79.7%
16			64.2%
17			69.2%

[0194] 实施例 18 :合成 3,3',5,5' - 四苯甲酰基二苯甲酮

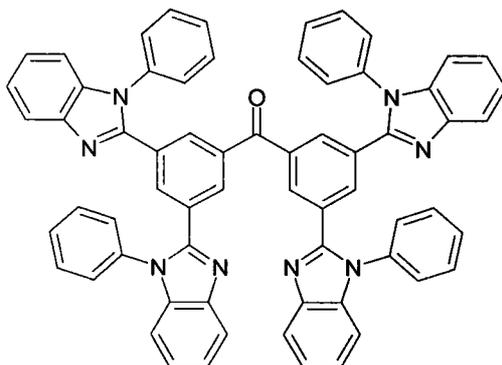
[0195]



[0196] 使 16.3g (30mmol) 的 2,2-双(3,5-二溴苯基)-1,3-二氧戊环在 250ml 四氢呋喃中的溶液达到 -62°C 。缓慢逐滴地加入 52ml (130mmol) 的正丁基锂,混合物搅拌另外的 2 小时。然后逐滴地加入在 20ml 四氢呋喃中的 16.8ml (165mmol) 的苯腈,该混合物搅拌另外的 2 小时,然后放置温热到室温。加入 50ml 的 1N 盐酸水溶液,将混合物在回流下沸腾 16h,在真空下除去溶剂,残余物溶解在 300ml 的二氯甲烷中,用饱和碳酸氢钠溶液洗涤直到中性,用硫酸镁干燥有机相。在真空下除去二氯甲烷之后,使用硅胶色谱分离残余物三次(洗脱液,正庚烷:乙酸乙酯,3:1 > 1:1)。产率:7.7g (13mmol),42.9%,纯度约 99.8% (HPLC)。

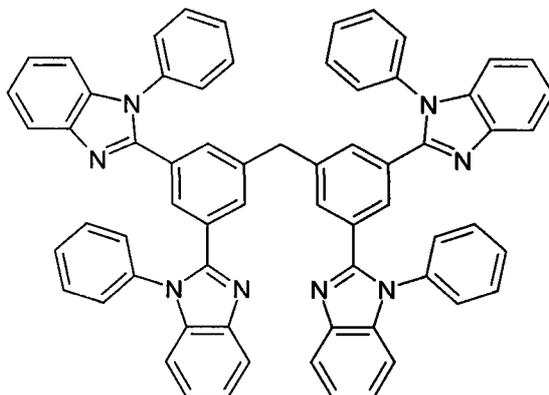
[0197] 实施例 19 :合成 3,3',5,5' - 四(1-苯基苯并咪唑-2-基)二苯甲酮

[0198]



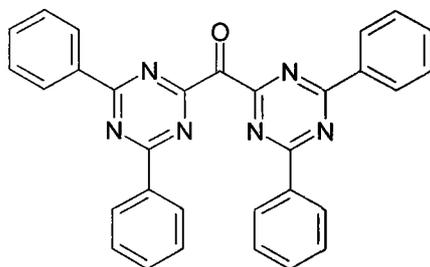
[0199] 21.6g (50mmol) 3,3',5,5' - 二苯甲酮四碳酰氯和 46.1g (250mmol) 2-氨基二苯胺溶解在 300ml 的二氯甲烷中。缓慢逐滴地加入 78ml (560mmol) 的三乙胺,混合物搅拌 24 小时。随后分离去有机相,用 100ml 的水洗涤两次,用硫酸镁干燥并在真空下除去溶剂。残余物溶解在 350ml 的乙醇中,搅拌 1 小时,用抽吸过滤去固体,该固体从二甲基甲酰胺中重结晶四次。产率:19.9g (21mmol),41.8%,纯度约 99.5% (HPLC)。

[0200] 实施例 20:合成 3,3',5,5' - 四(1-苯基苯并咪唑-2-基)二苯基甲烷
[0201]



[0202] 类似实施例 16,从 16.7g (40mmol) 的 3,3',5,5' - 二苯基甲烷四碳酰氯制备 3,3',5,5' - 四(1-苯基苯并咪唑-2-基)二苯基甲烷。产率:17.8g (19mmol),47.5%,纯度约 99.7% (HPLC)。

[0203] 实施例 21:合成双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)酮
[0204]

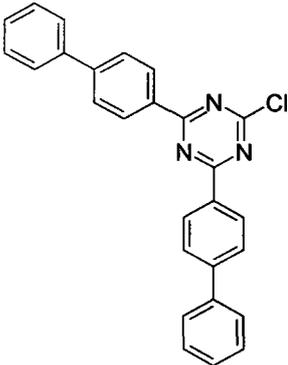
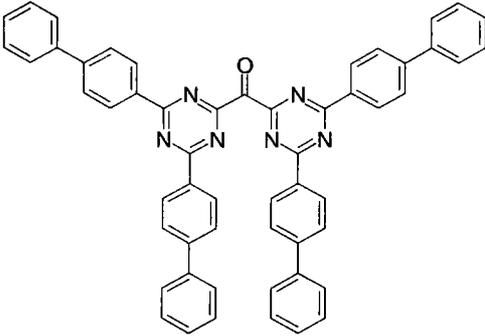
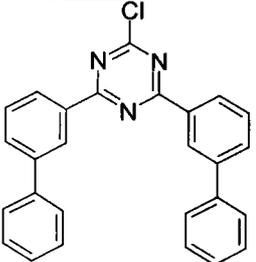
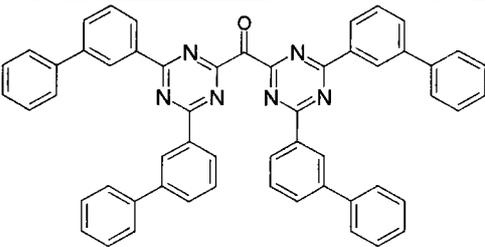
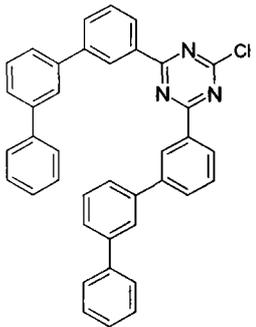
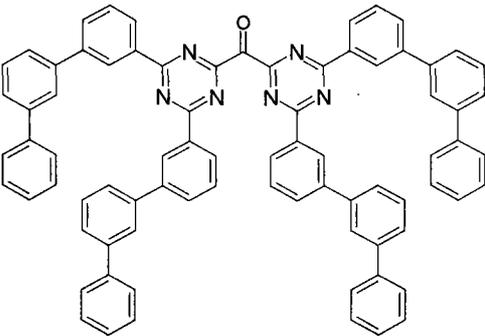
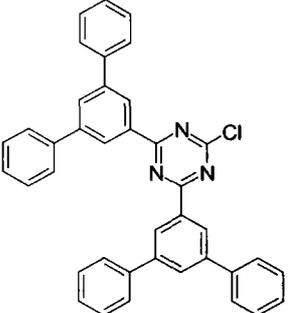
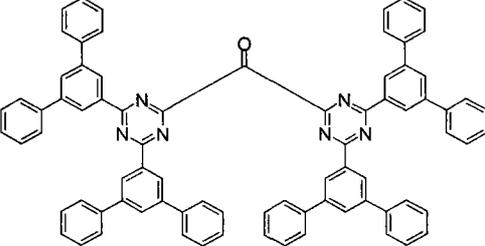


[0205] 通过碘细粒活化,从 53.5g (200mmol) 的 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪和 4.9g (200mmol) 的镁在沸腾的 700ml 四氢呋喃中制备相应的格利雅化合物。将格利雅溶液冷却到 -78℃,在强烈搅拌下逐滴地加入 9.7g (90mmol) 的 N,N-二甲基氨基甲酰氯的 100ml 四氢呋喃溶液。当加入完成时,在 -78℃ 下搅拌混合物另外 1h,然后除去冷却。从 0℃ 的内部温度,在 1 小时内逐滴地加入 500ml 水和 30ml 乙酸的混合物。该混合物搅拌另外 2 小时,

放置过夜。分离去水相,在真空下干燥有机相,将 300ml 的乙醇加入到残余物中,用乙醇搅拌洗涤混合物 1 小时。然后用抽吸过滤去固体,用 100ml 乙醇洗涤一次,用 100ml 乙醇/水 (1 : 1) 洗涤两次,用 100ml 的乙醇洗涤两次,在真空下干燥,最后从 DMF/BuOH 中重结晶五次。产率:22.0g (45mmol), 49.6%, 纯度约 99.9% (HPLC)。

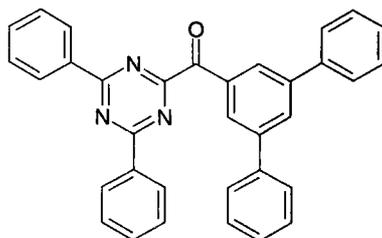
[0206] 类似实施例 21,从相应的 2-氯-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪获得本发明的以下化合物(实施例 22-25):

[0207]

实施例	三嗪	产物	产率
22			59.4%
23			51.1%
24			35.0%
25			39.1%

[0208] 实施例 26:合成(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-(3,5-二苯基苯-1-基)酮

[0209]



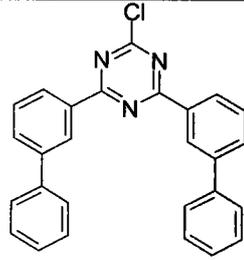
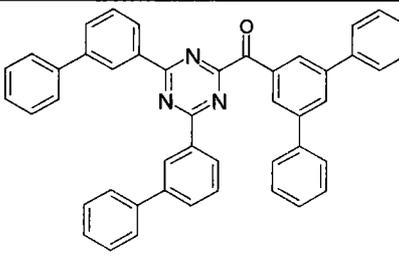
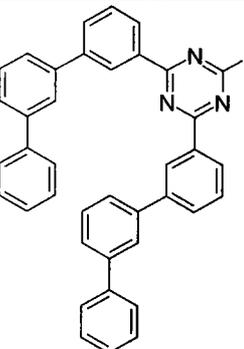
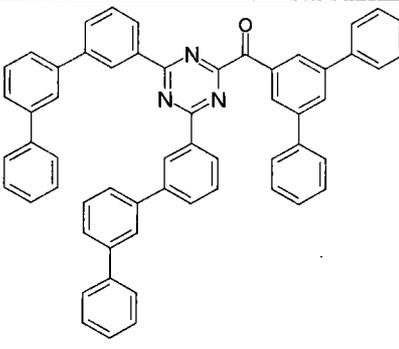
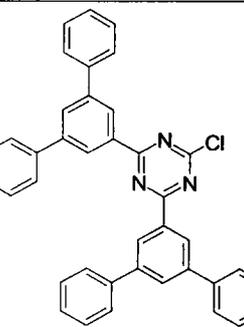
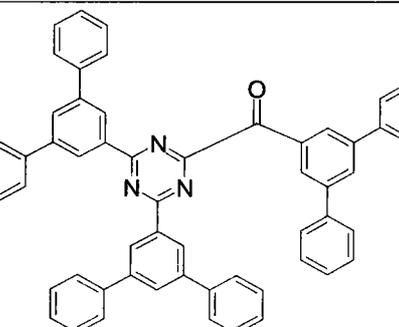
[0210] 通过碘细粒活化,从 53.5g(200mmol) 的 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪和 4.9g(200mmol) 的镁在沸腾的 700ml 四氢呋喃中制备相应的格利雅化合物。将格利雅溶液冷却到 0℃,在强烈搅拌下逐滴地加入 48.5g(190mmol) 1-氰基-3,5-二苯基苯在 250ml 四氢呋喃中的悬浮液。当加入完成时,该混合物在 0℃下搅拌另外 1 小时,然后除去冷却,在室温下搅拌混合物 6 小时,最后在回流下搅拌 3 小时。在加入 200ml 水和 100ml 乙酸混合物之后,该混合物在回流下加热 6 小时。冷却之后,分离去水相,在真空下除去有机相,将 300ml 乙醇加入到残余物中,用乙醇洗涤搅拌混合物 1 小时。然后用抽吸过滤去固体,用 100ml 乙醇洗涤一次,用 100ml 乙醇/水(1:1)洗涤两次,用 100ml 的乙醇洗涤两次,在真空下干燥,最后从丙酮/EtOH 中重结晶五次。产率:55.3g(113mmol),59.5%,纯度约 99.9% (HPLC)。

[0211] 类似实施例 26,从相应的 2-氯-4,6-二芳基-1,3,5-三嗪获得本发明以下的化合物(实施例 27-30):

[0212]

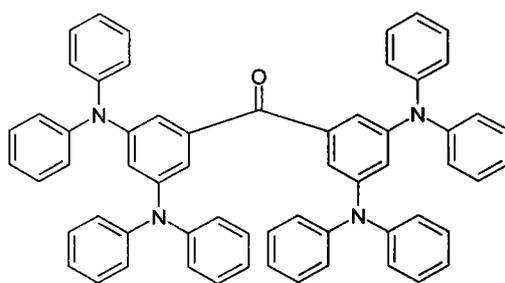
实施例	三嗪	产物	产率
27			41.7%

[0213]

28			33.2%
29			27.0%
30			35.8%

[0214] 实施例 31 :合成双-1,3-(二苯基氨基苯基)酮

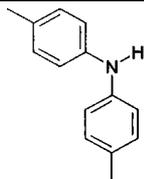
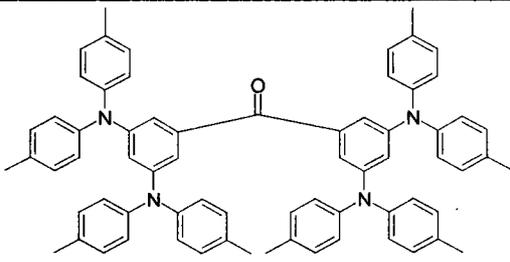
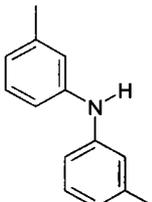
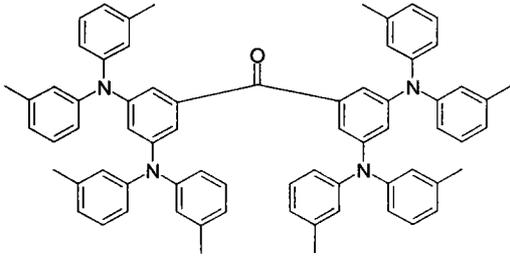
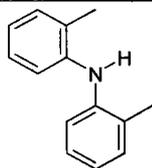
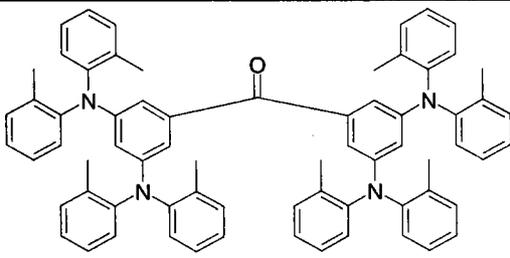
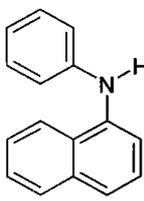
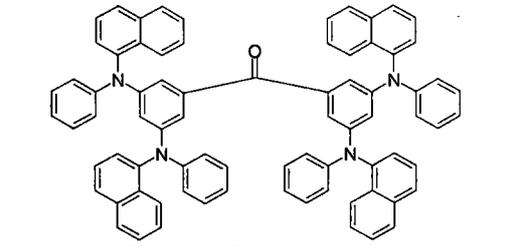
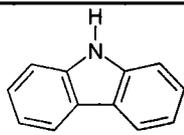
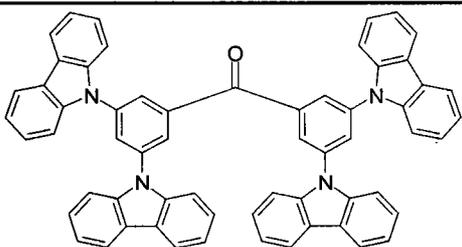
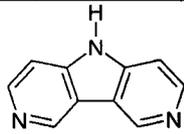
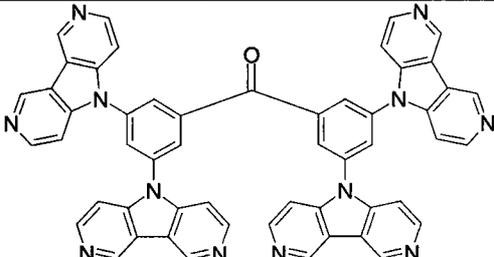
[0215]



[0216] 将 607mg (3mmol) 的三叔丁基磷, 然后 337mg (1.5mmol) 的乙酸钯 (II) 加入到 37.3g (75mmol) 双(3,5-二溴苯基)酮、76.2g (450mmol) 二苯胺和 49.0g (510mmol) 叔丁醇钠的 1000ml 甲苯悬浮液中, 该混合物随后在回流下加热 3h。冷却之后, 加入 500ml 水, 通过短的硅胶柱过滤混合物, 分离有机相, 用 500ml 的水洗涤三次, 用硫酸镁干燥, 随后在真空下蒸发实质上至干燥。残余物溶解在 1000ml 的温热的乙醇中。冷却之后, 用抽吸过滤去沉淀的固体, 在真空下干燥, 从 DMF 中重结晶五次。产率 :23.8g (28mmol), 37.7%, 纯度约 99.9% (HPLC)。

[0217] 类似实施例 31, 从相应的胺得到本发明的以下化合物 (实施例 32-37) :

[0218]

实施例	胺	产物	产率
32			41.5%
33			32.7%
34			37.6%
35			46.4%
36			43.5%
37			44.3%

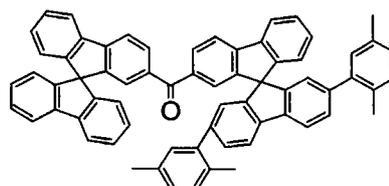
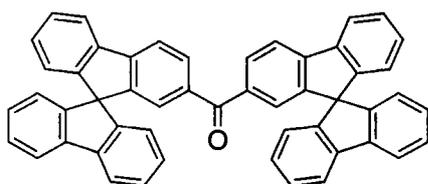
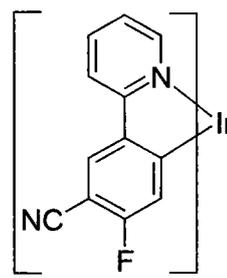
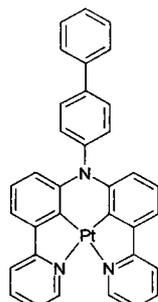
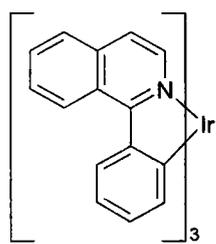
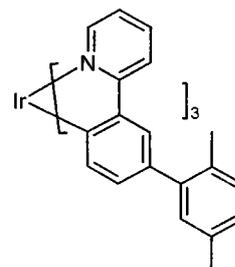
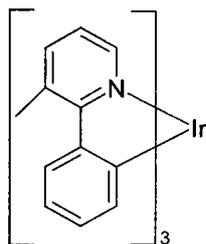
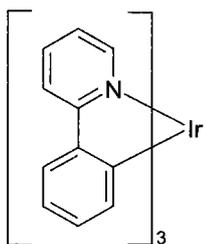
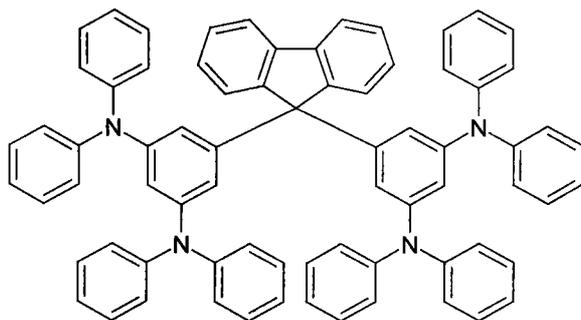
[0219]

[0220] 实施例 38 :制造和表征有机电致发光器件

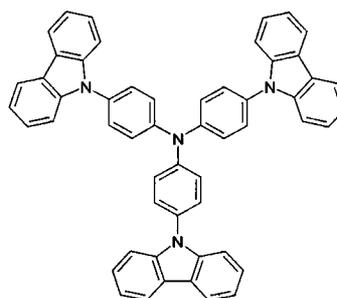
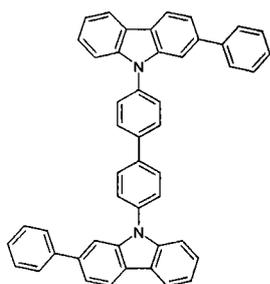
[0221] 本发明的电致发光器件如 WO 05/003253 中描述的方法制造。此处比较各种 OLED

的结果。基本结构,使用的材料,掺杂度和它们的层厚度是相同的以实现更好的可比较性。最初的四个器件实施例描述了现有技术对比的标准,其中发光层由主体材料(或基质)双(9,9'-螺二芴-2-基)酮(SK)和各种客体材料(掺杂物)发绿色光的 TEG 或发红色光的 TER 或发蓝色光的 TEB 组成。此外,描述了各种结构的 OLED。类似以上提到的一般的方法,制造具有以下结构的 OLED:

- [0222] 空穴注入层(HIL) 20nm 的 2,2',7,7' - 四(二-对甲苯基氨基)螺-9,9' - 二芴
- [0223] 空穴传输层(HTL) 20nm 的 NPB(N-萘基-N-苯基-4,4'-二氨基联苯)
- [0224] 电子阻挡层(EBL,任选的) 15nm 的 EBL-1(9,9-双(3,5-二苯基氨基苯基)芴)
- [0225] 发光层(EML) 40nm 的基质材料:螺酮(SK)(双(9,9'-螺二芴-2-基)酮)
- [0226] 作为比较,或本发明的化合物。主体材料同样可以由
- [0227] 两种材料的混合物组成。
- [0228] 掺杂物:10vol%的掺杂;化合物见以下
- [0229] 空穴阻挡层(HBL,任选的) 10nm 的本发明化合物(见表1)
- [0230] 电子导体(ETL) 20nm 的 AlQ₃(三(喹啉)铝(III))作为比较
- [0231] 阴极 1nm 的 LiF,在顶部 100nm 的 Al
- [0232] 为清楚起见以下描绘了 EBL-1、TEG-1(根据 WO 04/085449 合成)、TEG-2 和 TEG-3(每种根据 US 2001/0019782 合成)、TER-1、TER-2、TEB-1、SK、LSK、CBZ 和 TCTA 的结构。
- [0233]

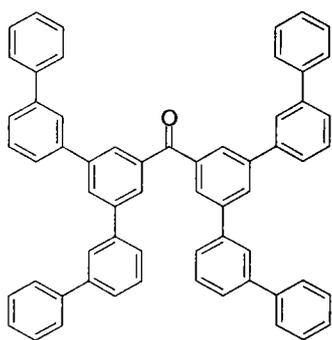


[0234]

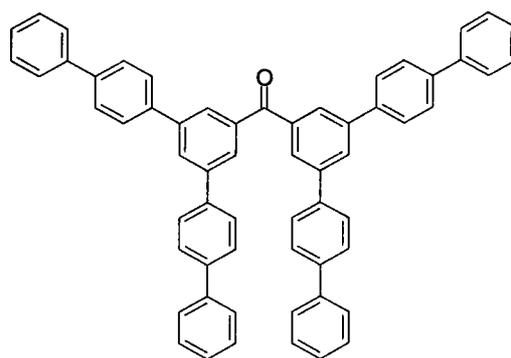


[0235] 本发明的化合物 1 至 6 显示如下：

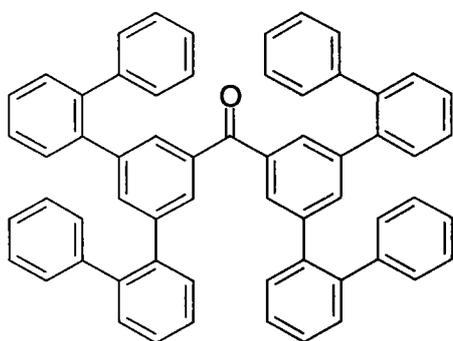
[0236]



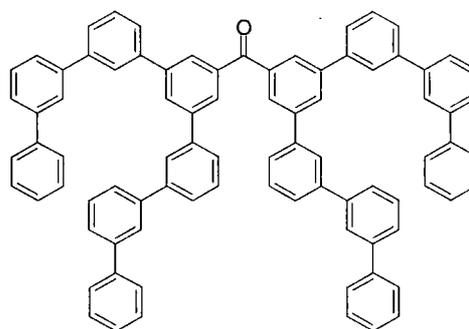
化合物 1



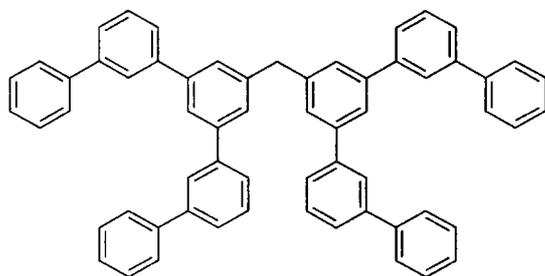
化合物 2



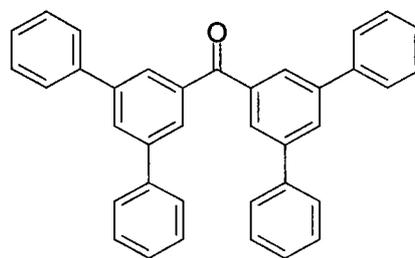
化合物 3



化合物 4



化合物 5



化合物 6

[0237] 这些尚未优化的 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 测定) 以及寿命。

[0238] 如表 1 显而易见，含有发绿色光或发红色光掺杂物 (TEG 和 TER) 的电致发光器件与含有主体材料 SK 的对比器件相比，在测定的效率、电压、色彩和寿命方面显示优异的特性。

[0239] 表 2 显示蓝色掺杂物 TEB-1 对应的值。主体材料 SK 不适用于蓝色掺杂物。对于这个材料，观察到极其弱的电致发光，意味着不能以有意义的方式确定效率和电压值。

[0240] 表 1：采用 TEG-1、TEG-2、TER-1 和 TER-2 作为掺杂物的情况下，对于本发明化合物的器件的结果

[0241]

实施例	EML 40 nm	最大 效率 [cd/A]	在 1000 cd/m ² 的 电压 [V]	CIE (x, y)	寿命 [h], 初始亮度 1000 cd/m ²
39 对比	SK : TEG-1	30	4.4	0.38/0.57	8000
40 对比	SK : TEG-2	33	4.3	0.39/0.57	12000
41 对比	SK : TER-1	6	4.2	0.69/0.31	30000
42 对比	SK : TER-2	5.4	5.6	0.66/0.34	15000
43	对比 1 : TEG-1	37	4.0	0.34/0.61	21000
44	对比 1 : TEG-2	40	3.9	0.34/0.61	25000
45	对比 1 : TER-1	6.1	4.1	0.69/0.31	40000
46	对比 1 : TER-2	7	6.3	0.66/0.34	14000
47	EBL-1 / 对比 1 : TEG-1	49	4.4	0.34/0.61	22000
48	EBL-1 / 对比 1 : TEG-2	51	4.3	0.34/0.60	28000
49	对比 2 : TER-2	10.5	6.6	0.66/0.34	17000
50	对比 3 : TEG-1	38	4.4	0.32/0.62	12000
51	对比 1 : TEG-1 30 nm / (HBL = 对比 1 10 nm)	37	4.0	0.34/0.61	22000
52	对比 4 : TEG-1 30 nm / (HBL = 对比 1 10 nm)	35	4.5	0.32/0.61	12000
53	EBL-1 / 对比 1 : 对比 5 : TEG-1 30 nm / (HBL = 对比 1 10 nm)	34.3	4.5	0.32/0.62	15000
54 对比	SK : CBZ : TEG-1	36	4.7	0.34/0.60	14000
55	Comp. 1 : CBZ : TEG-1	40	4.7	0.32/0.62	25000
56 对比	SK : TCTA : TEG-1	38	3.7	0.35/0.60	3000
57	对比 1 : TCTA : TEG-1	42	3.7	0.32/0.62	6000

[0242] 表 2 : 采用 TEB-1 作为掺杂物的情况下, 对于本发明化合物的器件的结果

[0243]

实施例	EML 40 nm	最大 效率 [cd/A]	在 1000 cd/m ² 下的 电压[V]	CIE (x, y)
58 对比	SK : TEB-1	-	-	-
59	EBL-1 / 对比 1 : TEB-1	13	8.2	0.17/0.28
60	EBL-1 / 对比 4 : TEB-1	16	9.6	0.16/0.27
61	EBL-1 / 对比 6 : TEB-1	17	8.5	0.17/0.27
62	EBL-1 / 对比 1 : 对比 5 : TEB-1 (HBL = 对比 1 10 nm)	16	9.3	0.15/0.26

[0244] 实施例 63 : 从溶液中制造有机电致发光器件并表征

[0245] 本发明的材料也可以从溶液中使用, 其中它们导致仍具有良好性能的显著更简单的器件。基于已经在文献中 (例如在 WO 2004/037887A2 中) 多次描述的聚合物发光二极管

管 (PLED) 的制造, 制造这样的组件。在本发明的情况下, 本发明的化合物或同样可溶的对比化合物 (LSK) 与三线态发光体 TEG-3 一起溶解在甲苯或氯苯中。以上描绘了在实施例 38 中使用的材料的结构。这种溶液典型的固体含量在 16 和 25 克 / 升之间, 如果在所述的范围时, 则通过旋涂能实现对于器件典型的 80nm 的层厚度。此处器件具有以下结构:

[0246] ITO 阳极 / 含有 PEDOT 的 80nm 缓冲层 / 20nm 中间层 / 在相应基质中含有 17wt% 的 TEG-3 的 80nm 发光层 (见表 3) / 含有 3nm 的 Ba 和 150nm 的 Al 的阴极。

[0247] 结构化的 ITO 基材和所谓的缓冲层 (PEDOT, 实际上为 PEDOT:PSS) 是市场上可买到的 (从 Technoprint 及其它地方获得 ITO, 从 H. C. Starck 获得 Clevios Baytron P 作为水分散体的 PEDOT:PSS)。使用中间层用于空穴注入; 在这种情况下, 使用 Merck 的 HIL-012。在惰性气体气氛下, 在本发明情况下为氩气氛下, 通过旋涂施加发光层, 并通过在 120°C 加热 10 分钟干燥。最后, 通过真空气相沉积施加钡 / 铝阴极。上述实施例中使用的空穴阻挡层和 / 或电子传输层也可以通过气相沉积施加在发光层和阴极之间, 中间层同样可以被仅须满足如下条件的一个或多个层替换: 所述的一个或多个层不被随后的从溶液中沉积发光层的处理步骤而再次移除。

[0248] 溶液处理的器件同样通过标准方法表征。表 3 总括了获得的数据。在溶液处理的器件领域中, 同样显而易见的, 本发明材料的效率和寿命优于以前可得到的那些。

[0249] 表 3: 对于从溶液处理的材料的结果

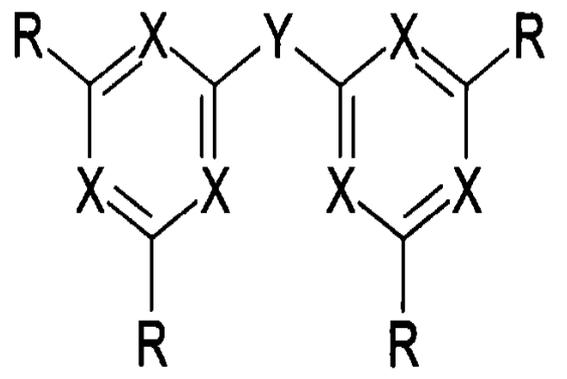
[0250]

实施例	EML 40 nm	最大 效率 [cd/A]	在 1000 cd/m ² 下的 电压 [V]	CIE (x, y)	寿命 [h], 初始亮度 1000 cd/m ²
64 对比	LSK : TEG-3	22	5.9	0.35/0.61	3000
65	对比 1 : TEG-3	28	6.8	0.35/0.61	3500
66	对比 3 : TEG-3	28	6.7	0.31/0.63	NA
67	LSK : 对比 5 : TEG-3	31	5.5	0.33/0.62	3000
68 对比	LSK : CBZ : TEG-3	29	6.0	0.35/0.61	9500
69	对比 1 : CBZ : TEG-3	34	7.5	0.33/0.63	14000
70 对比	LSK : TEG-3 (+ 气相沉积 ETL)	21	7.4	0.36/0.61	100
71	对比 1 : TEG-3 (+ 气相沉积 ETL)	30	5.5	0.34/0.62	8000

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN102076818A	公开(公告)日	2011-05-25
申请号	CN200980125166.3	申请日	2009-06-19
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	菲利普施特塞尔 霍尔格海尔 多米尼克约斯滕 克里斯托夫普夫卢姆 安雅格哈德 阿尔内比辛 约阿希姆凯泽		
发明人	菲利普·施特塞尔 霍尔格·海尔 多米尼克·约斯滕 克里斯托夫·普夫卢姆 安雅·格哈德 阿尔内·比辛 约阿希姆·凯泽		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 C07C49/213		
CPC分类号	H01L51/5012 C09B57/008 H01L51/005 C07D209/86 C07D235/20 H01L51/006 C07D251/24 H01L51/0085 H01L51/5048 C09K11/06 C09K2211/185 C07D519/00 C09B57/00 C09K2211/1007 H05B33/14 C09B1/00 C07D251/28 C09K2211/1014 H01L51/0081 Y02E10/549 C07C1/2076 C07C15/16 C07C45/61 C07C49/786 C07C49/792 C07C221/00 C07C225/22 C07C2603/97 C07D213/50 C09K11/025 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L51/5096		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102008033943 2008-07-18 DE		
其他公开文献	CN102076818B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及通式(1)的化合物和其中这些化合物用作发光层中的基质材料和/或用作空穴传输材料和/或用作电子阻挡或激子阻挡材料和/或用作电子传输材料的有机电子器件。



通式 (1)