



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102282234 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 200980154893. 2

(22) 申请日 2009. 12. 22

(30) 优先权数据

102009005746. 3 2009. 01. 23 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 07. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/009217 2009. 12. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/083869 DE 2010. 07. 29

(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

阿尔内·比辛 霍尔格·海

菲利普·施特塞尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2009/009067 A1, 2009. 01. 08, 说明书第
9 页, 10 页, 15 页, 21 页, 第 100 页第 318 段, 第 102
页表 1.

W0 2009/008344 A1, 2009. 01. 15, 说明书第

27 页第 62 段 - 66 段 .

W0 2009/008342 A1, 2009. 01. 15, 说明书第
12 页, 13 页 .

US 2009/009067 A1, 2009. 01. 08, 说明书第
9 页, 10 页, 15 页, 21 页, 第 100 页第 318 段, 第 102
页表 1.

US 2009/009067 A1, 2009. 01. 08, 说明书第
9 页, 10 页, 15 页, 21 页, 第 100 页第 318 段, 第 102
页表 1.

W0 2008/145239 A2, 2008. 12. 04, 权利要求
11.

W0 2009/008216 A1, 2009. 01. 15, 说明书第
20 页 .

JP 2006-151844 A, 2006. 06. 15, 说明书第
20 页, 第 35 页表 2, 说明书第 20 页 .

CN 102203975 A, 2011. 09. 28, 说明书第
12-13 页 .

JP 2006-151844 A, 2006. 06. 15, 说明书第
20 页, 第 35 页表 2, 说明书第 20 页 .

W0 2007/123256 A1, 2007. 01. 11, 说明书第
28 页 .

审查员 张慧慧

权利要求书3页 说明书46页

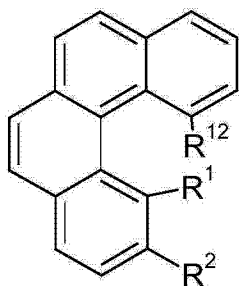
(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

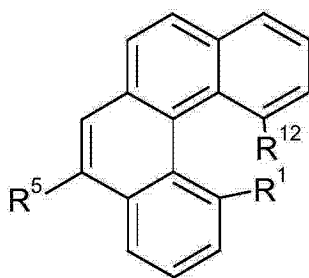
(57) 摘要

本发明涉及取代的苯并 [c] 菲衍生物及其制
备以及其在电子器件中的用途, 本发明还涉及所
述电子器件本身。特别是, 本发明特别涉及被至少
一种芳族单元或至少一种二芳基氨基单元取代的
苯并 [c] 菲衍生物。

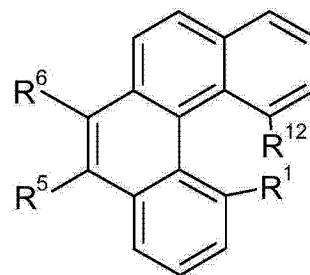
1. 通式 (II)、(III)、(IV)、(V) 或 (VI) 的化合物：



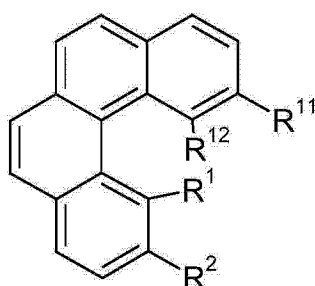
通式 (II)



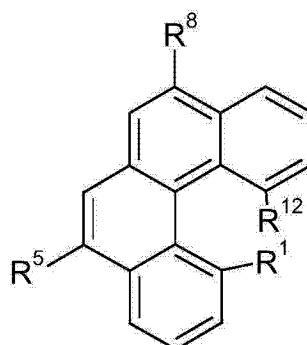
通式 (III)



通式 (IV)



通式 (V)



通式 (VI)

其中使用的符号具有以下含义：

R^1 和 R^{12} 是 H 或 D 原子或一起形成选自 BR^{13} 、 $C(R^{13})_2$ 、 $Si(R^{13})_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^{13}$ 、 $C=C(R^{13})_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 NR^{13} 、 PR^{13} 和 $P(=O)R^{13}$ 的二价基团；

R^{13} 在每次出现时是相同或者不同的并选自 H, D, F, Cl, Br, I, CH₃, $N(R^{14})_2$, CN, NO₂, $Si(R^{14})_3$, $B(OR^{14})_2$, OSO_2R^{14} , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、烷氧基和硫代烷氧基基团和具有 3 至 40 个 C 原子的支链的、单或多环的烷基、烯基、烷氧基和硫代烷氧基基团, 它们每个可被一个或多个基团 R^{14} 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 $R^{14}C=CR^{14}$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^{14})_2$ 、 $Ge(R^{14})_2$ 、 $Sn(R^{14})_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^{14}$ 、 $P(=O)(R^{14})$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^{14} 、 O 、 S 或 $CONR^{14}$ 代替和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替, 和具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可被一个或多个基团 R^{14} 取代, 和具有 5 至 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基团 R^{14} 取代, 和这些体系的组合, 其中两个或多个相邻的取代基 R^{13} 也可以彼此形成单或多环的脂族或芳族环系；

R^{14} 在每次出现时是相同或者不同的并选自 H 和具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团, 其中所述脂族烃基团的一个或多个 H 原子可被 F 代替；其中, 在其中两个或多个取代基 R^{14} 相邻的情况下, 这些也可以形成单或多环的脂族环系；

且此外：

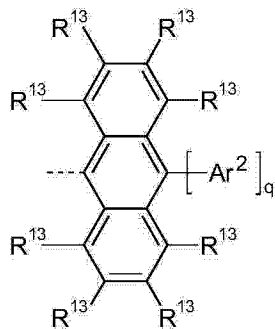
在通式 (II) 和 (V) 的情况下, R^2 和 R^{11} 彼此独立地选自 Ar 和 $N(Ar)_2$ ；

在通式 (III)、(IV) 和 (VI) 的情况下, R^2 、 R^5 和 R^8 是 $N(Ar)_2$ ；

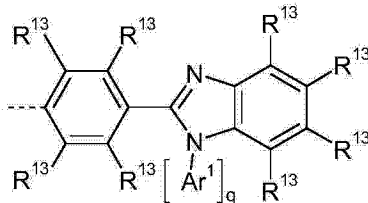
且此外，

R^6 是具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团，

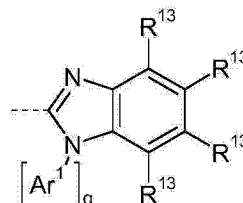
Ar 或 $N(Ar)_2$ 选自通式 (VII) 至 (XIV) 的基团，



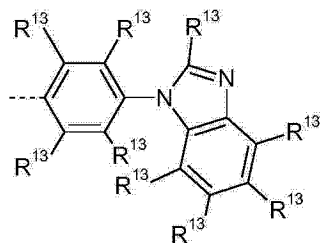
通式 (VII)



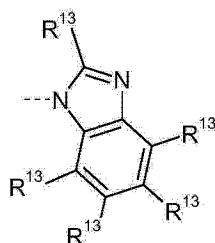
通式 (VIII)



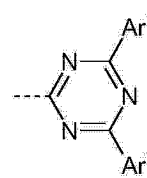
通式 (IX)



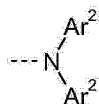
通式 (X)



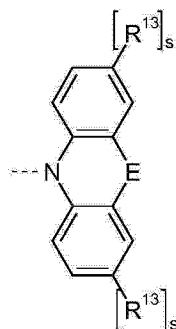
通式 (XI)



通式 (XII)



通式 (XIII)



通式 (XIV)

其中虚线键表示与苯并 [c] 菲单元的连接,和其中 R^{13} 具有以上指出的含义,和此外:

Ar^1 是具有 5 至 16 个芳环原子的芳基或杂芳基基团,它们可被一个或多个基团 R^{13} 取代;

Ar^2 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 20 个芳环原子的芳基或杂芳基基团,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^{13} 取代;

E 代表单键、O、S、 $N(R^{13})$ 或 $C(R^{13})_2$,其中两个基团 R^{13} 也可以经由成环形成螺环体系;

q 是 1;

s 在每次出现时相同或者不同地是 0 或 1;

条件是如果 Ar 直接地结合到通式 (II) 或 (V) 的芳族骨架上,则它不同于三芳基胺。

2. 根据权利要求 1 的化合物,其中 R^{13} 在每次出现时是相同或不同的并选自 H、具有 1 至 9 个碳原子的脂族烃基团、 C_{6-10} 芳基基团和 5 至 14 元杂芳基基团,其中所述脂族烃基团、所述芳基基团和所述杂芳基基团的一个或多个 H 原子可被 F 代替;其中,在其中两个或多个

取代基 R^{13} 相邻的情况下,这些也可以形成单或多环的脂族或芳族环系。

3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物,其中 R^1 和 R^{12} 是 H 原子或一起形成选自 $C(R^{13})_2$ 、 $C=O$ 和 $C(=C(R^{13})_2)$ 的二价基团。

4. 制备根据权利要求 1 或 2 的化合物的方法,该方法特征在于:使被反应性离去基团取代的苯并 [c] 菲,与官能化的芳族化合物偶联,或与单或二取代的胺偶联。

5. 根据权利要求 1 或 2 的化合物在电子器件中的用途。

6. 电子器件,其选自有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机集成电路、有机太阳能电池、有机场猝熄器件、发光电化学电池、有机激光二极管和有机光感受器,该电子器件包括至少一种根据权利要求 1 或 2 的化合物。

7. 根据权利要求 6 的有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求 1 或 2 的化合物,用作发光材料,用作荧光或磷光掺杂物的主体材料,用作空穴传输材料,用作空穴注入材料或用作电子传输材料。

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、其制备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类型的电子应用场合的有机半导体。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,仍希望进一步改进以将这些器件用于高质量和长寿命的显示器中。因此,特别是,发蓝色光的有机电致发光器件的寿命和效率目前仍代表一个问题,为此还需要改进。此外,所述化合物具有高的热稳定性和高的玻璃化转变温度以及在不分解的情况下可升华是必要的。高的玻璃化转变温度对于实现长的寿命,特别是对于在高温下的应用实现长的寿命是必要的。

[0003] 对于荧光 OLED,尤其是对于发蓝色光的电致发光器件,根据现有技术使用特别是稠合芳族化合物,特别是蒽衍生物,作为主体材料,例如 9,10-双(2-萘基)蒽 (US 5935721)。WO 03/095445 和 CN 1362464 公开了用于 OLED 中的 9,10-双(1-萘基)蒽衍生物。其它的蒽衍生物公开在 WO 01/076323、WO 01/021729、WO 04/013073、WO 04/018588、WO 03/087023 或 WO 04/018587 中。基于芳基取代的茈和蒽的主体材料公开于 WO 04/016575 中。基于苯并蒽衍生物的主体材料公开在 WO 08/145239 中。对于高质量的应用,希望具有可利用的改进的主体材料。

[0004] 在发蓝色光化合物情况下能够提及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,这些化合物通常在热负荷下不稳定,并且不能在不分解的情况下蒸发,这对于 OLED 制造来说需要很高的技术复杂性,并因此代表了工业上的缺点。对于高质量的应用场合,因此希望得到改进的发光体,特别是在器件和升华稳定性和发光颜色方面改进的发光体。

[0005] 因此,仍需要改进的材料,特别是荧光发光体的主体材料,所述荧光发光体尤其是蓝色和绿色荧光发光体,和荧光材料,所述材料是热稳定的,其在有机电子器件中导致良好的效率,同时导致长的寿命,其在器件的制造与操作期间导致可重复的结果,并且其可通过合成简单得到。在空穴和电子传输材料的情况下,同样需要进一步的改进。

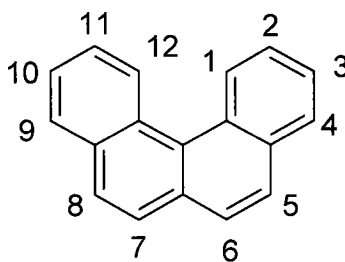
发明内容

[0006] 因此,本发明的目的是提供特别适合用于有机电致发光器件的化合物。特别地,目的是提供与现有技术材料相比,能够使有机电子器件、特别是蓝色荧光器件的效率增加,和尤其是寿命增加的化合物。另外,本发明的另外的目的是提供具有高的热稳定性的化合物。

[0007] 被芳族取代基取代的苯并[c]菲衍生物已经有时被描述于文献中(例如 L. Peng 等人,Journal of the American Chemical Society 2005,127(47),16518-16521,等)。然而,仅研究了这些化合物的合成和反应性。没有提出这些化合物在电子器件中的使用。

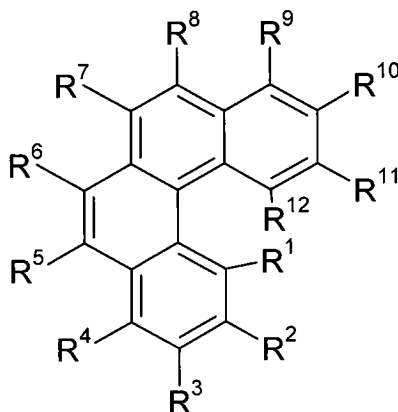
[0008] 为清楚起见, 苯并 [c] 菲的结构和编号显示如下:

[0009]



[0010] 通过提供以下通式 (I) 的化合物而实现本发明的目的:

[0011]



通式 (I)

[0012] 其中使用的符号具有以下的含义:

[0013] R^2 至 R^{11} 彼此独立地选自 Ar, $N(Ar)_2$, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(R^{13})_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)(Ar)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^{13} = CR^{13}Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^{13})_3$, $B(OR^{13})_2$, OSO_2R^{13} , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、烷氧基和硫代烷氧基基团和具有 3 至 40 个 C 原子的支链的、单或多环的烷基、烯基、烷氧基和硫代烷氧基基团, 它们每个可被一个或多个基团 R^{13} 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^{13}C = CR^{13}$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^{13})_2$ 、 $Ge(R^{13})_2$ 、 $Sn(R^{13})_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^{13}$ 、 $P(=O)(R^{13})$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^{13} 、O、S 或 $CONR^{13}$ 代替和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 和具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可被一个或多个基团 R^{13} 取代, 和具有 5 至 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基团 R^{13} 取代, 和这些体系的组合, 其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 至 R^{11} 也可以彼此形成单或多环的脂族或芳族环系;

[0014] 条件是至少一个选自基团 R^2 至 R^{11} 的基团代表 Ar、 $N(Ar)_2$ 、 $P(Ar)_2$ 、 $P(=O)Ar_2$ 或 $C(=O)Ar$;

[0015] Ar 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它可被一个或多个基团 R^{13} 取代; 其中, 在其中两个 Ar 结合到相同 N 或 P 原子的情况下, 所述两个 Ar 可通过共价单键或选自 BR^{13} 、 $C(R^{13})_2$ 、 $Si(R^{13})_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^{13}$ 、 $C=C(R^{13})_2$ 、O、S、 $S=O$ 、 SO_2 、 NR^{13} 、 PR^{13} 和 $P(=O)R^{13}$ 的二价基团彼此连接;

[0016] 条件如果 Ar 直接结合到通式 (I) 的芳族骨架上, 则它不同于三芳基胺;

[0017] R^1 至 R^{12} 是 H 或 D 原子或一起形成选自 BR^{13} 、 $C(R^{13})_2$ 、 $Si(R^{13})_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^{13}$ 、C

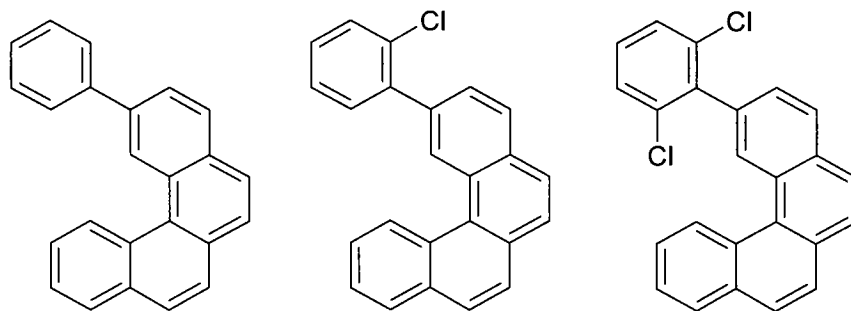
$=C(R^{13})_2$ 、O、S、 $S=O$ 、 SO_2 、 NR^{13} 、 PR^{13} 和 $P(=O)R^{13}$ 的二价基团；

[0018] R^{13} 在每次出现时是相同或者不同的并选自 H, D, F, Cl, Br, I, CH_3 , $N(R^{14})_2$, CN, NO_2 , $Si(R^{14})_3$, $B(OR^{14})_2$, OSO_2R^{14} , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、烷氧基和硫代烷氧基基团和具有 3 至 40 个 C 原子的支链的、单或多环的烷基、烯基、烷氧基和硫代烷氧基基团, 它们每个可被一个或多个基团 R^{14} 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^{14}C=CR^{14}$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^{14})_2$ 、 $Ge(R^{14})_2$ 、 $Sn(R^{14})_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^{14}$ 、 $P(=O)(R^{14})$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^{14} 、O、S 或 $CONR^{14}$ 代替和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 和具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可被一个或多个基团 R^{14} 取代, 和具有 5 至 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基团 R^{14} 取代, 和这些体系的组合, 其中两个或更多个相邻的取代基 R^{13} 也可以彼此形成单或多环的脂族或芳族环系；

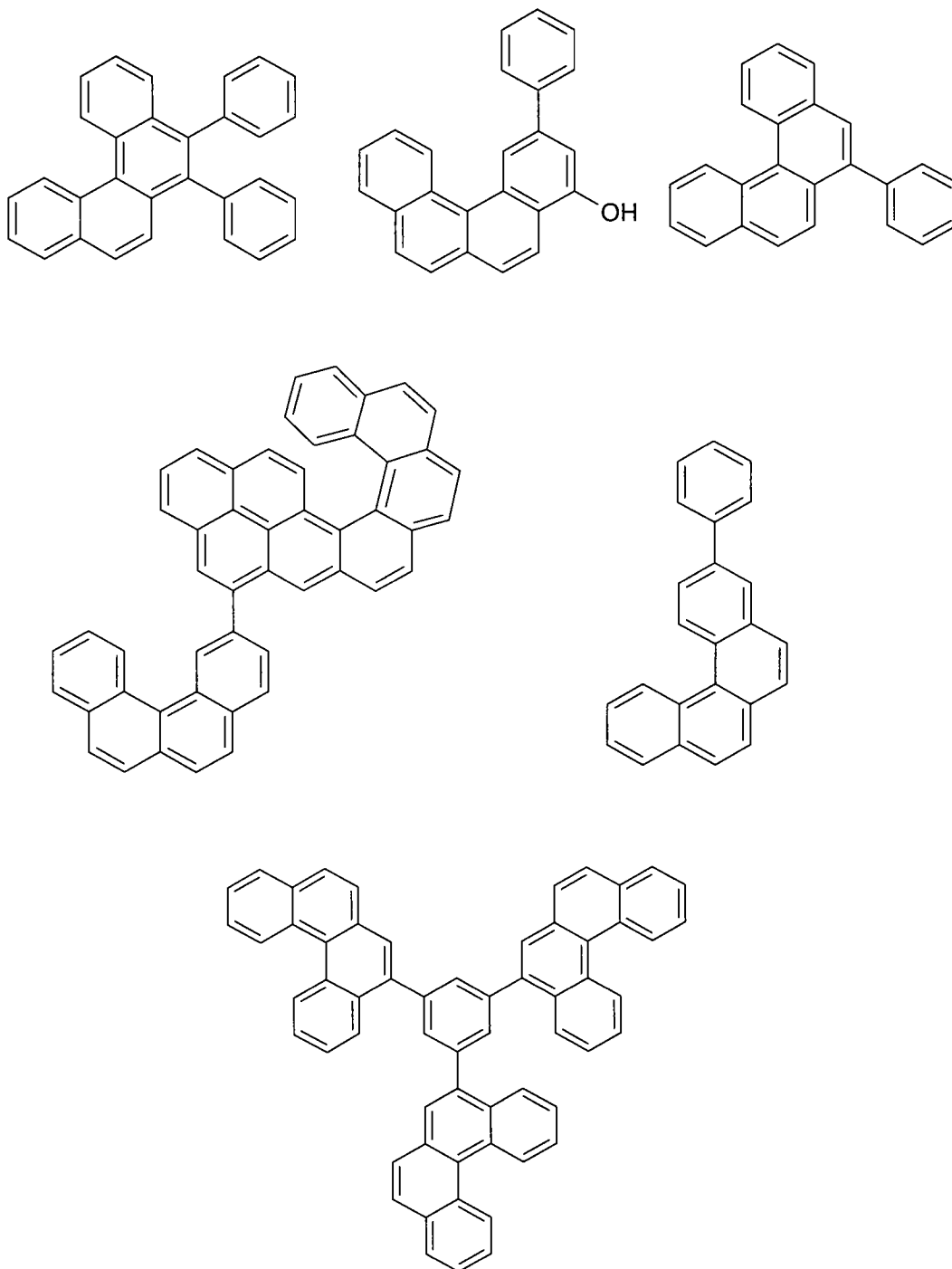
[0019] R^{14} 在每次出现时是相同或不同的并选自 H 和具有 1 至 20 个碳原子的脂族烃基团, 其中该脂族烃基团的一个或多个 H 原子可被 F 代替；其中, 在其中两个或更多个取代基 R^{14} 相邻的情况下, 这些也可以形成单或多环的脂族环系；

[0020] 条件是以下的化合物从通式 (I) 化合物中排除：

[0021]



[0022]



[0023] 通式(I)的化合物优选的玻璃化转变温度 T_g 大于 70°C , 特别优选大于 100°C , 非常特别优选大于 130°C 。

[0024] 本发明中术语“具有 1 至 20 个碳原子或 1 至 9 个碳原子的脂族烃基团”被认为是饱和或不饱和的非芳族烃基团, 它们可以是直链的、支链的或环状的。一个或多个碳原子可被 O、N 或 S 代替。另外, 一个或多个氢原子可被氟代替。

[0025] 为了本发明的目的, 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 至 C_{40} 烷基基团或 C_3 至 C_{40} 烷基基团被认为是分别具有 1 至 40 个碳原子或 3 至 40 个碳原子的直链的、支链的或环状的烷基基团。这种基团的例子包括以下基团: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环

己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基和 2,2,2-三氟乙基。为了本发明的目的,烯基基团被认为是指例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基或环辛烯基。为了本发明的目的,炔基基团被认为是指例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。此处特别优选所述烷基基团是甲基、乙基、异丙基和叔丁基。

[0026] C_1 至 C_{40} 烷氧基基团或 C_3 至 C_{40} 硫代烷氧基基团被认为是指分别具有 1 至 40 个碳原子或 3 至 40 个碳原子的直链的、支链的或环状的烷氧基基团。这种化合物的例子包括甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或 2-甲基丁氧基,其中甲氧基、乙氧基、异丙氧基和异丁氧基是优选的。

[0027] C_1 至 C_{40} 硫代烷氧基基团或 C_3 至 C_{40} 硫代烷氧基基团被认为是指分别具有 1 至 40 个碳原子或 3 至 40 个碳原子的直链的、支链的或环状的硫代烷氧基基团。这种化合物的例子包括硫代甲氧基、三氟硫代甲氧基、硫代乙氧基、硫代正丙氧基、硫代异丙氧基、硫代正丁氧基、硫代异丁氧基、硫代仲丁氧基、硫代叔丁氧基或 2-甲基硫代丁氧基,其中优选硫代甲氧基、硫代乙氧基、硫代异丙氧基和硫代异丁氧基。

[0028] “ C_{6-20} 芳基基团”被认为是指具有 6 至 20 个芳族碳原子的芳族基团。相应地,“ C_{6-10} 芳基基团”被认为是指具有 6 至 10 个芳族碳原子的芳族基团。这些芳族化合物可以是单环的或多环的,即,它们可以具有一个环(例如苯基)或两个或更多个环,它们也可以是稠合的(例如萘基)或共价连接的(例如联苯基),或包含稠合的和连接的环的组合。优选完全共轭的芳族化合物。优选的芳族化合物例如是苯基、联苯、三苯基、[1,1':3',1'']三联苯-2'-基、萘基、蒽、联萘、菲、二氢菲、芘、二氢芘、蒾、芘、并四苯、并五苯、苯并芘、苝、茚、茚并茚、苯并蒽和螺二茚。

[0029] 为了本发明的目的,术语“5 至 25 元杂芳基基团”被认为是指具有 5 至 25 个原子的芳族环系,其中这些原子中的一个或多个是杂原子。相应地,“5 至 14 元杂芳基基团”被认为是指具有 5 至 14 个原子的芳族环系。所述杂芳基基团可以是单环的或多环的,即,它们可以具有一个环或者两个或更多个环,它们也可以是稠合的或共价连接的(例如吡啶基苯基),或含有稠合的和连接的环的组合。优选完全共轭的杂芳基基团。

[0030] 为了本发明的目的,术语“具有 5 至 40 个或 5 至 32 个芳环原子的芳族或杂芳族环系”包括分别具有 6 至 40 个或 6 至 32 个芳族 C 原子的芳族环系,和分别具有 1 至 39 个或 1 至 31 个 C 原子的杂芳族环系,其在所述环系中具有至少一个杂原子。对于所述杂芳族环系,适用的条件是在环中 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,芳族或杂芳族环系被认为是指不必仅含有芳基或杂芳基基团的体系,而是其中,多个芳基或杂芳基基团也可以被短的非芳族单元间断(优选小于非 H 原子的 10%),例如 sp^3 -杂化的 C、N 或 O 原子。因此,为了本发明的目的,例如 9,9'-螺二茚、9,9-二芳基茚、三芳基胺、二芳基醚、芪、二苯甲酮等体系,同样旨在被认为是指芳族环系。然而,所述芳族环系优选不同于三芳基胺。芳族或杂芳族环系同样被认为是指其中多个芳基或者杂芳基基团通过单键彼此连接的体系,例如联苯、三联苯或者联吡啶。

[0031] 具有 5 至 40 个芳环原子或 5 至 32 个芳环原子的芳族或杂芳族环系可在任何希望的位置被一个或多个基团 R^{13} 或 R^{14} 取代。与苯并 [c] 菲的连接可以在所述芳族或杂芳族环系上任何希望的位置。这种化合物的例子包括衍生于以下的基团:苯、萘、蒽、菲、芘、蒾

、茱、茱萸、并四苯、并五苯、苯并茱、二苯并茱、苯并茱、联苯、偶苯、三联苯、三亚苯、茱、螺二茱、二氢茱、二氢茱、四氢茱、顺式或反式茱并茱、三聚茱、异三聚茱、螺三聚茱、螺异三聚茱、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、硫茱、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、茱并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、噻吩、苯并噻吩、噻吩、苯并噻吩、喹啉、1,5-二氮杂茱、2,7-二氮杂茱、2,3-二氮杂茱、1,6-二氮杂茱、1,8-二氮杂茱、4,5-二氮杂茱、4,5,9,10-四氮杂茱、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、茱萸、二氮杂茱、氮杂茱、苯并茱、菲茱、1,2,3-三茱、1,2,4-三茱、苯并三茱、1,2,3-噻二茱、1,2,4-噻二茱、1,2,5-噻二茱、1,3,4-噻二茱、1,2,3-噻二茱、1,2,4-噻二茱、1,2,5-噻二茱、1,3,4-噻二茱、1,3,5-三噻、1,2,4-三噻、1,2,3-三噻、四噻、1,2,4,5-四噻、1,2,3,4-四噻、1,2,3,5-四噻、噻吩、噻吩、吡啶和苯并噻二茱,其中特别优选苯基、萘基、茱、菲、1,3,5-三噻、苯并咪唑、吩噻嗪、联苯、茱、咪唑和螺二茱。

[0032] 如果从溶液中处理所述化合物,优选的取代基也可以例如是溶解度促进基团,例如烷基或烷氧基,或吸电子基团,例如氟、硝基或腈,或用于增加玻璃化转变温度(T_g)的取代基,特别是大体积的基团,例如叔丁基或任选取代的芳基基团。

[0033] 在本发明一个另外的实施方式中,通式(I)的化合物优选是其中来自 R^2 至 R^{11} 的至少一个代表彼此独立地选自Ar和N(Ar)₂的化合物。

[0034] 基团 R^5 和 R^8 优选不代表茱的衍生物或包括茱的芳族或杂芳族环系。

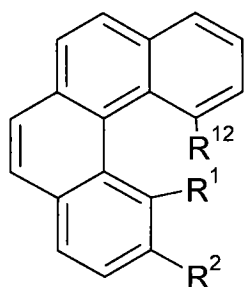
[0035] 基团 R^2 至 R^{11} 特别优选不代表茱的衍生物或包括茱的芳族或杂芳族环系。

[0036] Ar特别优选不代表茱的衍生物或包括茱的芳族或杂芳族环系。

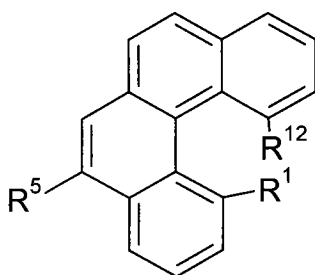
[0037] 在本发明更进一步的实施方式中,通式(I)的化合物优选是如下的化合物:其中来自 R^2 至 R^{11} 的至少一个代表彼此独立地选自Ar和N(Ar)₂,和来自 R^2 至 R^{11} 的其它代表彼此独立地选自H、D和直链C₁₋₉烷基基团,特别优选H、D、甲基或叔丁基。

[0038] 本发明还包括如下的实施方式:其中来自通式(I)化合物的 R^2 、 R^5 、 R^8 和 R^{11} 的至少一个代表选自Ar和N(Ar)₂。因此,本发明也包括如下的实施方式:其中通式(I)的化合物优选是以下通式(II)、(III)、(IV)、(V)和(VI)的化合物:

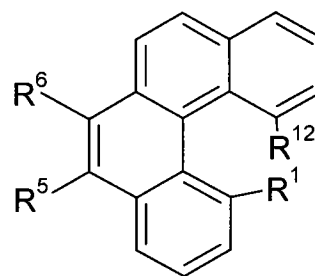
[0039]



通式 (II)

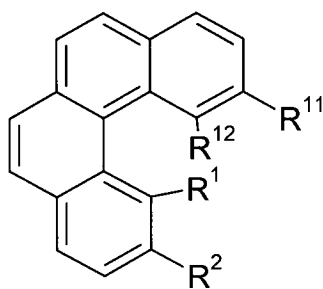


通式 (III)

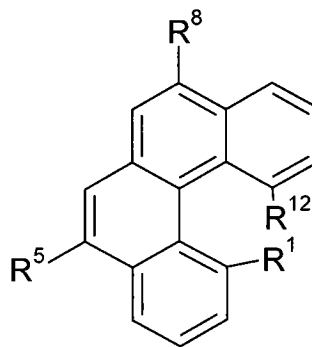


通式 (IV)

[0040]



通式 (V)



通式 (VI)

[0041] 其中符号具有以下的含义：

[0042] R^1 和 R^{12} 具有与在如上提及的实施方式中相同的含义；

[0043] R^2 、 R^5 、 R^8 和 R^{11} 彼此独立地选自 Ar 和 $N(Ar)_2$ ；

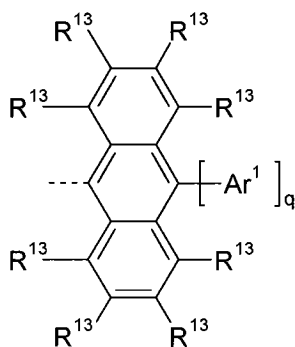
[0044] R^6 是具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基和叔丁基，特别是甲基。

[0045] 在本发明另外的实施方式中，在通式 (I) 化合物中的 Ar 在每次出现时相同或者不同地优选为具有 5 至 32 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，它们可被一个或多个基团 R^{13} 取代；其中，在其中两个 Ar 结合到相同的 N 原子上的情况下，所述两个 Ar 可以通过共价单键或选自 $C(R^{13})_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 、 NR^{13} 和 PR^{13} 的二价基团彼此连接。

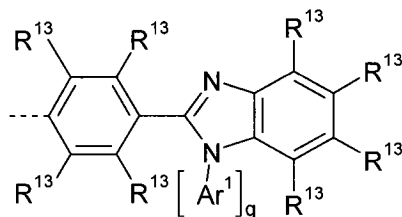
[0046] 本发明另外的实施方式的特征在于：在通式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) 和 (VI) 化合物中的 Ar 包括一个或多个如下单元，该单元选自苯基、萘基、蒽、菲、1,3,5-三嗪、苯并咪唑、吩噻嗪、联苯、茚、咔唑和螺二茚的，和这些体系的组合，其中这些基团每个可被一个或多个基团 R^{13} 取代。

[0047] 特别优选的基团 Ar 选自以下通式 (VII) 至 (XII) 的基团，和特别优选的基团 $N(Ar)_2$ 选自以下通式 (XIII) 和 (XIV) 的基团，

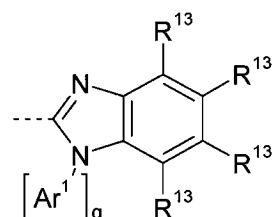
[0048]



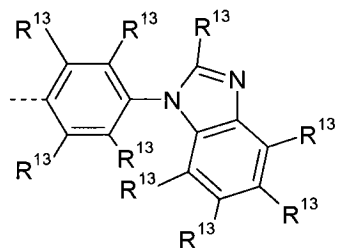
通式 (VII)



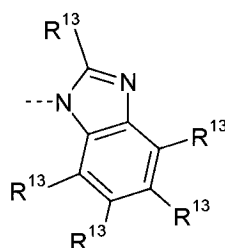
通式 (VIII)



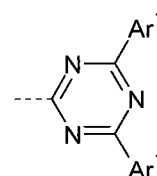
通式 (IX)



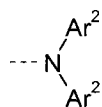
通式 (X)



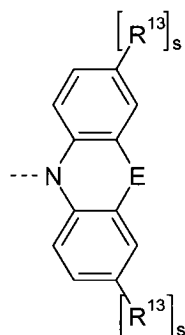
通式 (XI)



通式 (XII)



通式 (XIII)



通式 (XIV)

[0049] 其中虚线键表示与苯并 [c] 菲单元的连接, 和其中 R^{13} 具有以上指出的含义, 和此外:

[0050] Ar^1 是具有 5 至 16 个芳环原子的芳基或杂芳基基团, 优选苯基、1- 萘基、2- 萘基、9- 蒽基、蒽基、1- 茚基、2- 茚基、2- 菲基、3- 菲基、9- 菲基、2- 苯并咪唑基、苯并蒽基或蒽基, 它们每个可被一个或多个基团 R^{13} 取代;

[0051] Ar^2 在每次出现时相同或者不同地是具有 5 至 20 个芳环原子的芳基或杂芳基基团, 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^{13} 取代, 优选具有 6 至 14 个芳环原子的芳基或杂芳基基团, 或具有 18 至 30 个芳环原子、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^{13} 取代;

[0052] E 代表单键、O、S、N(R^{13}) 或 C(R^{13})₂, 其中两个基团 R^{13} 也可以经由成环形成螺环系;

[0053] q 是 1、2 或者 3;

[0054] s 在每次出现时相同或者不同地是 0 或 1。

[0055] Ar 非常特别优选选自显示于通式 (VIII) 至 (XII) 中的基团。

[0056] 本发明还包括如下的优选实施方式: 其中通式 (I) 化合物的 R^{13} 在每次出现时是相同或者不同的并优选选自 H, 具有 1 至 9 个碳原子的脂族烃基团, C₆₋₁₀ 芳基基团和 5 至 14

元杂芳基基团,其中所述脂族烃基团、所述芳基基团和所述杂芳基基团的一个或多个H原子可被F代替;其中,在其中两个或更多个取代基 R^{13} 相邻的情况下,这些还可以形成单或多环的脂族或芳族环系。

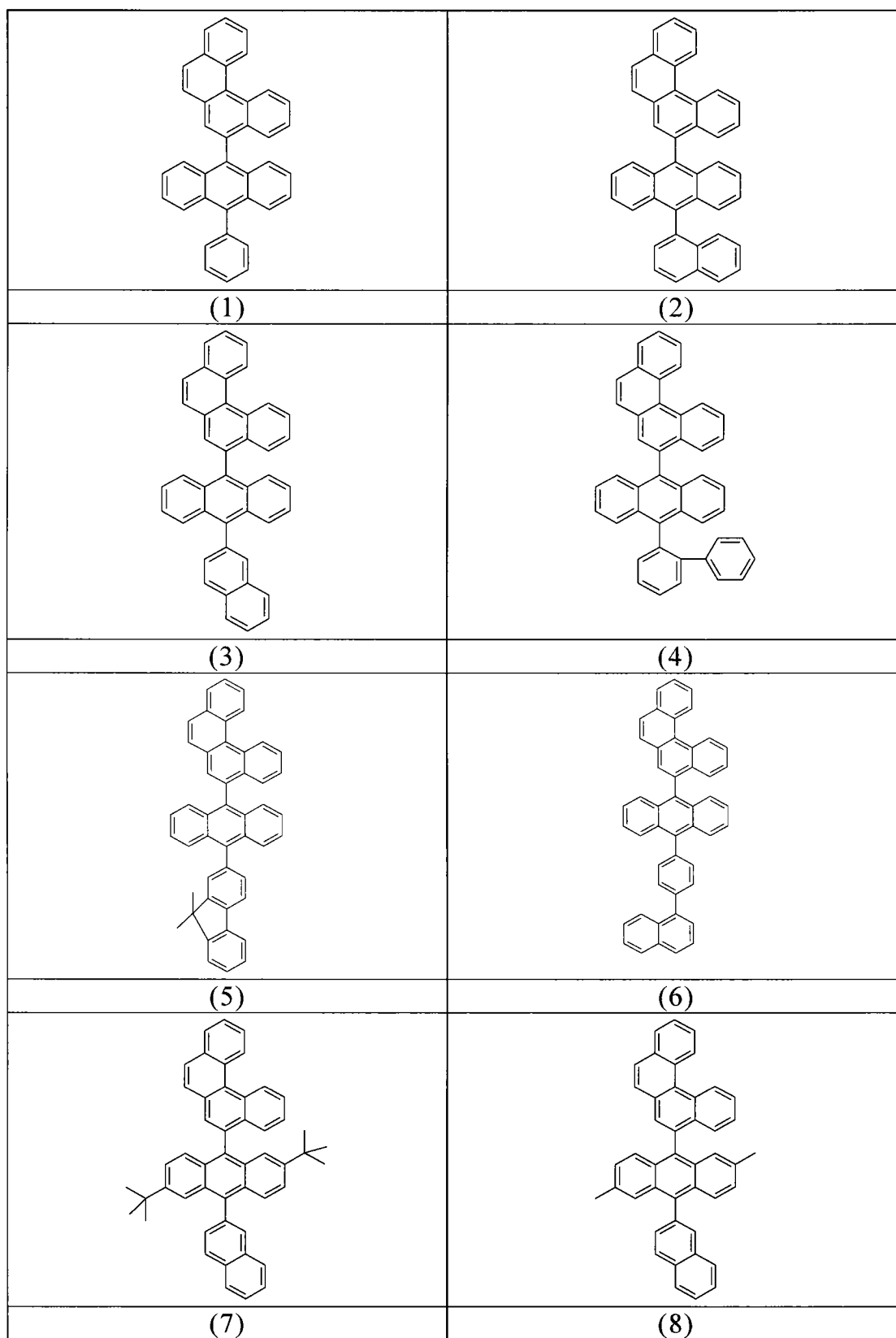
[0057] 在本发明另外的实施方式中,在通式(I)化合物中的 R^{14} 在每次出现时是相同或者不同的并优选选自H和具有1至9个碳原子的脂族烃基团,其中所述脂族烃基团的一个或多个H原子可被F代替,其中,在其中两个或更多个取代基 R^{14} 相邻的情况下,这些还可以形成单或多环的脂族环系。

[0058] 在本发明另外的实施方式中,通式(I)化合物优选为其中 R^1 和 R^{12} 是H原子或一起形成选自 $C(R^{13})_2$ 、 $C=O$ 和 $C(=C(R^{13})_2)$ 的二价基团的化合物。

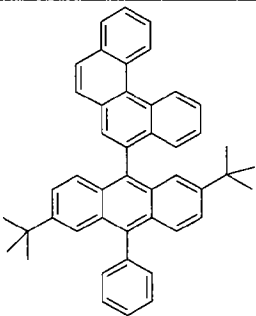
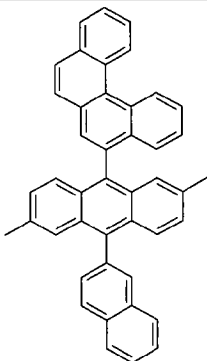
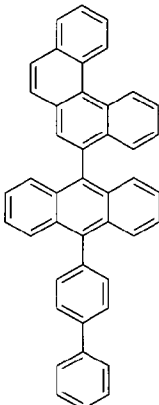
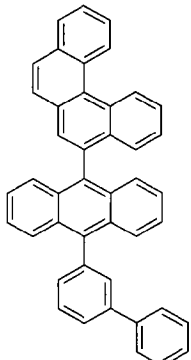
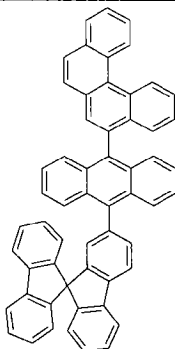
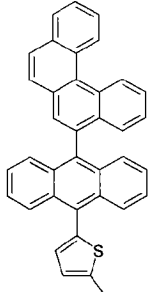
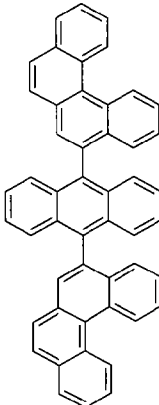
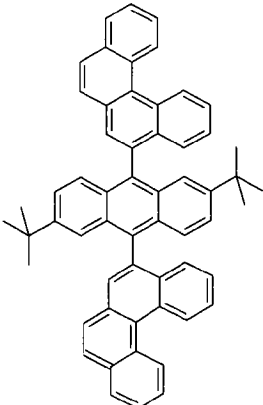
[0059] 如有可能,提及的实施方式的特征能够根据需要彼此结合是本发明的主题。

[0060] 优选的通式(I)化合物的例子是以下描绘的结构(1)至(144)。

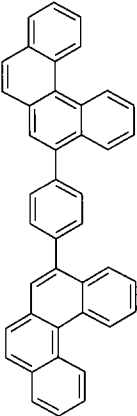
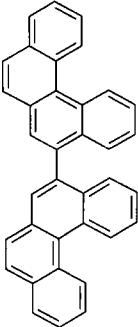
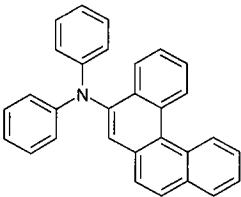
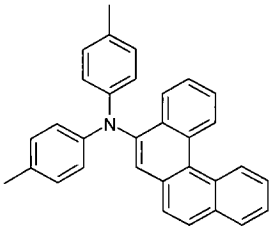
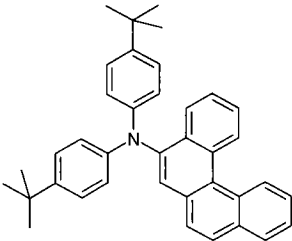
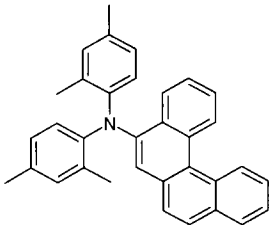
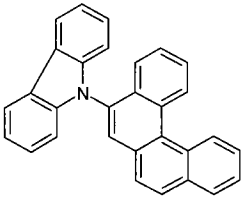
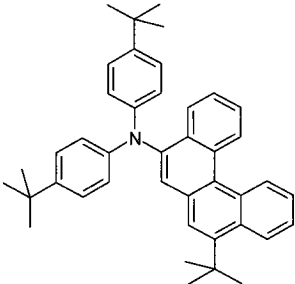
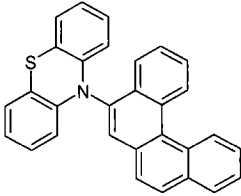
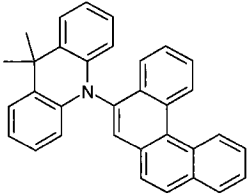
[0061]



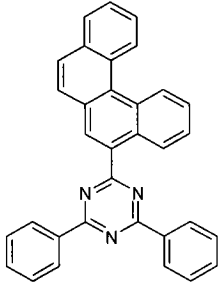
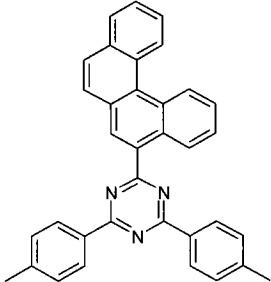
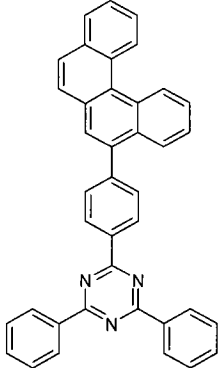
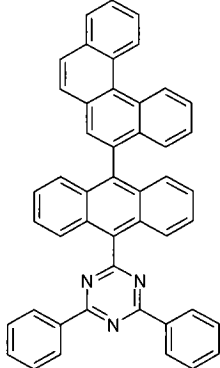
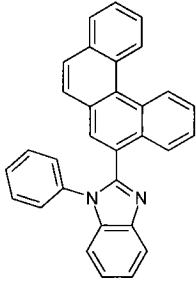
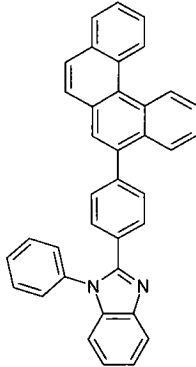
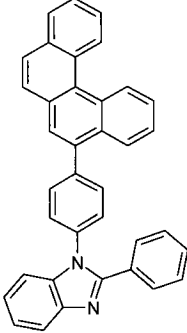
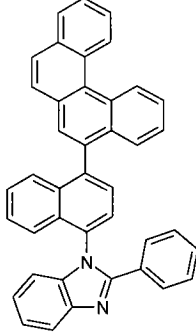
[0062]

	
(9)	(10)
	
(11)	(12)
	
(13)	(14)
	
(15)	(16)

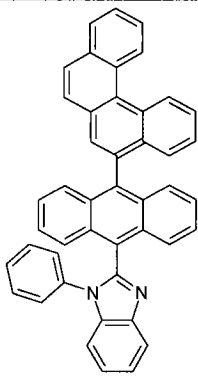
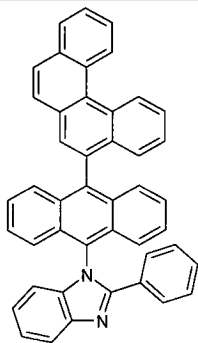
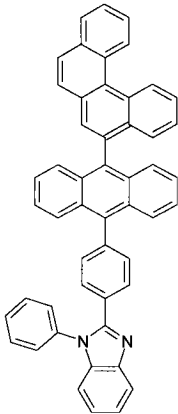
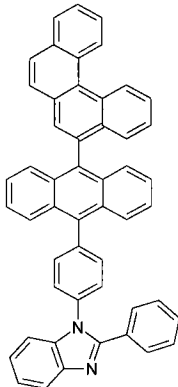
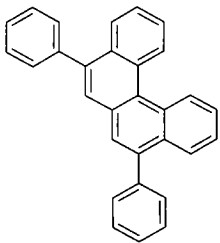
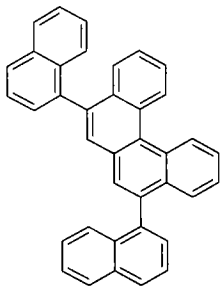
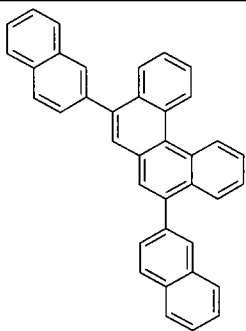
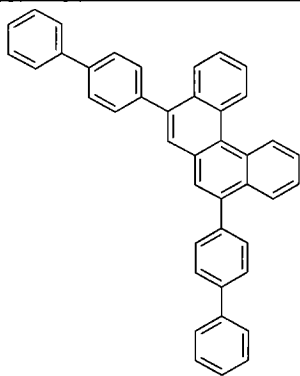
[0063]

	
(17)	(18)
	
(19)	(20)
	
(21)	(22)
	
(23)	(24)
	
(25)	(26)

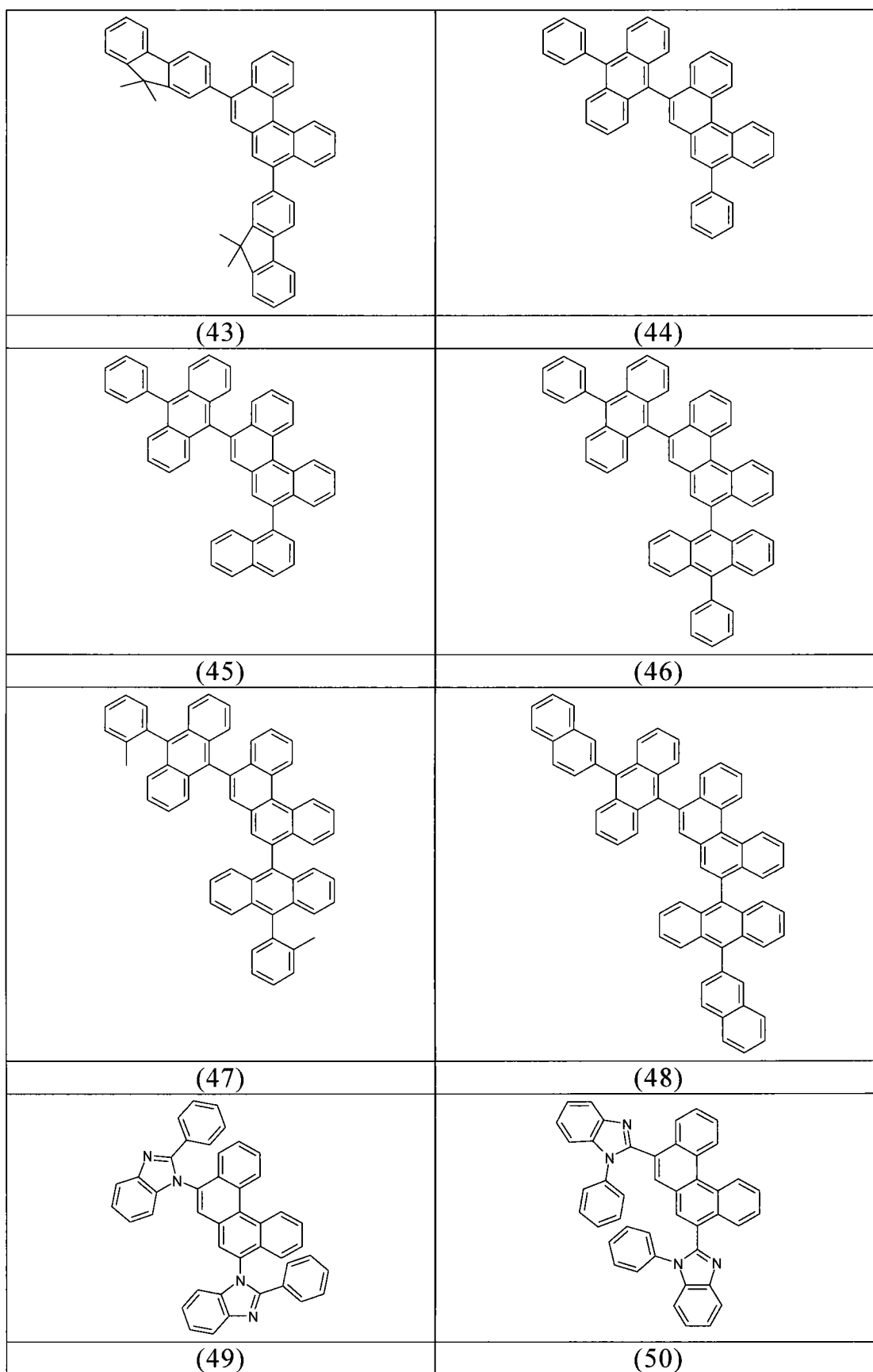
[0064]

	
(27)	(28)
	
(29)	(30)
	
(31)	(32)
	
(33)	(34)

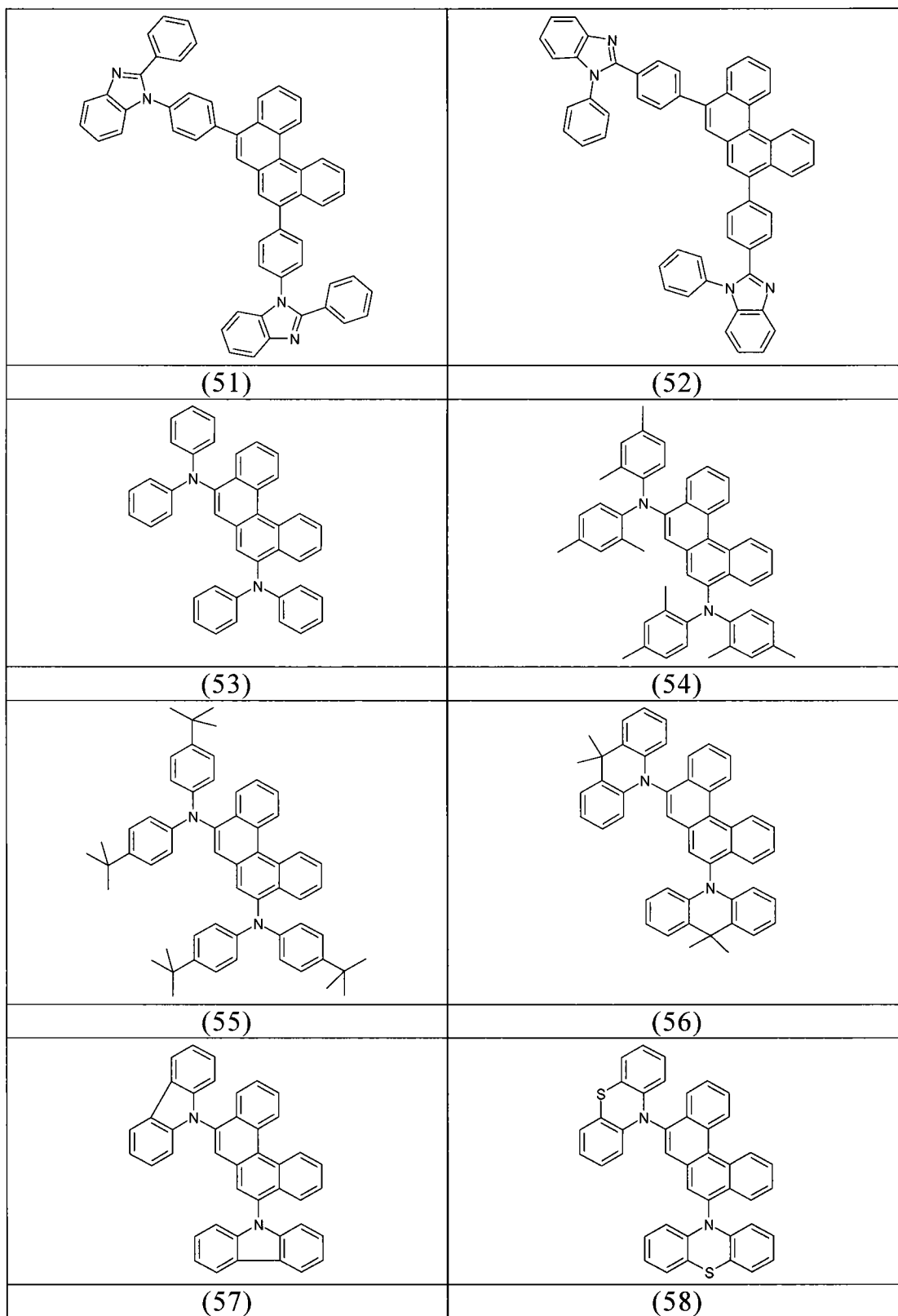
[0065]

	
(35)	(36)
	
(37)	(38)
	
(39)	(40)
	
(41)	(42)

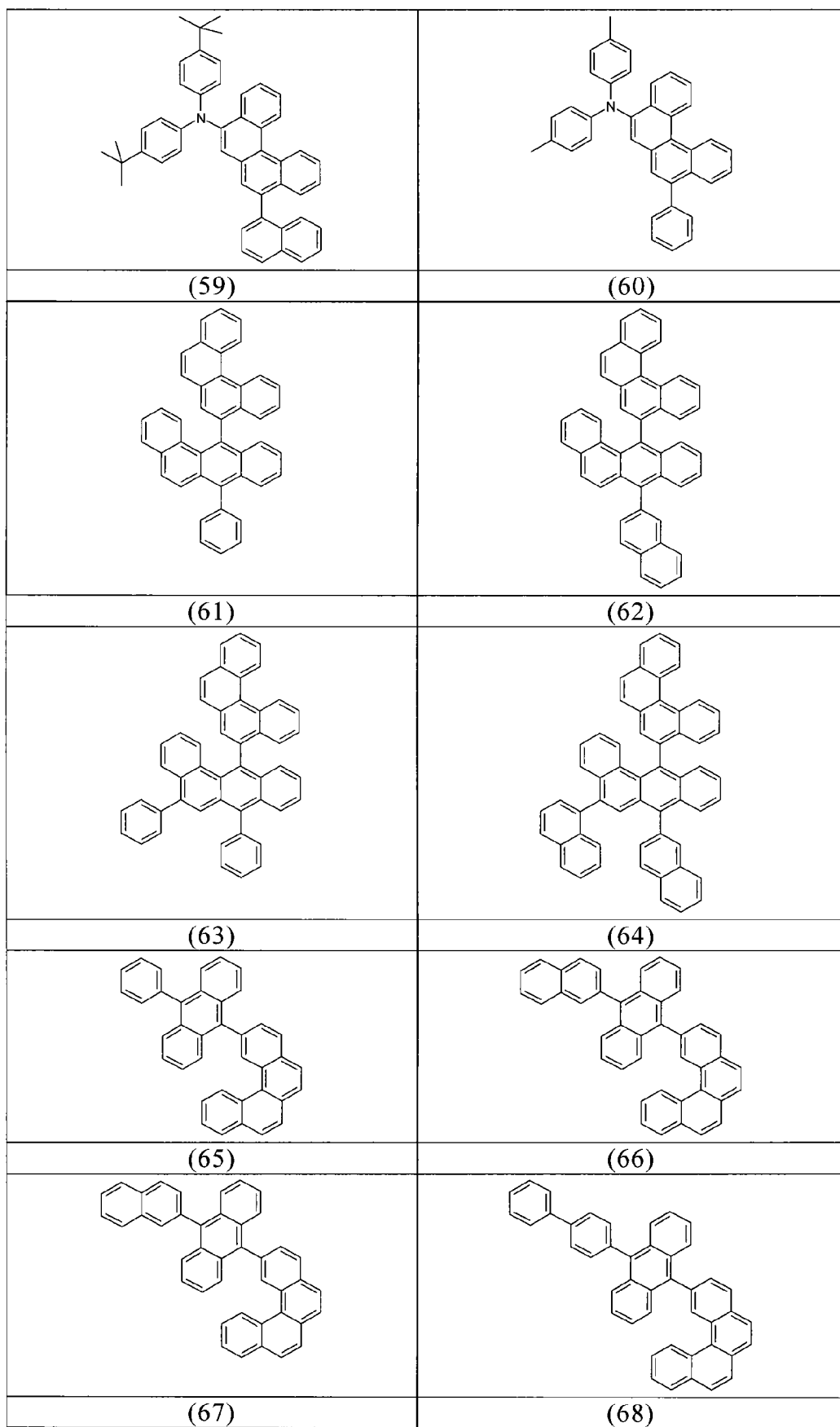
[0066]



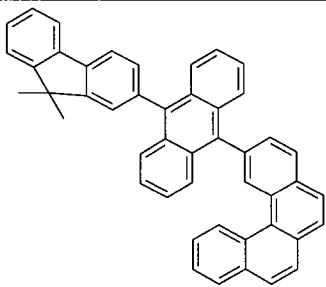
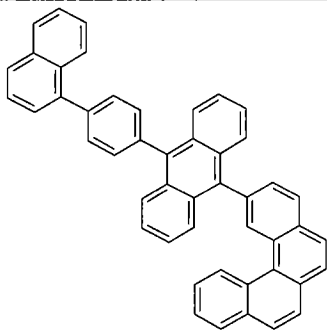
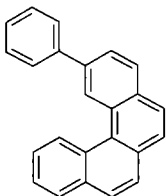
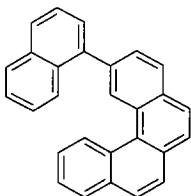
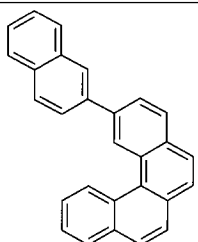
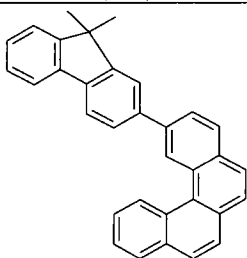
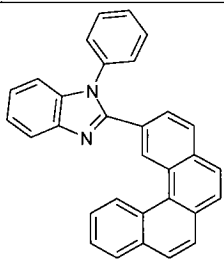
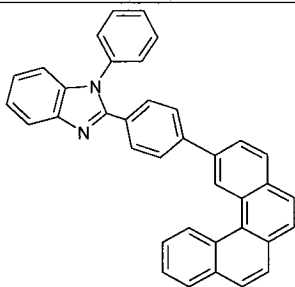
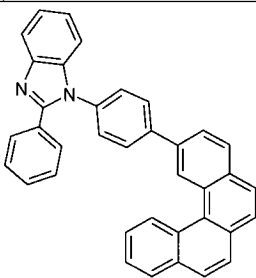
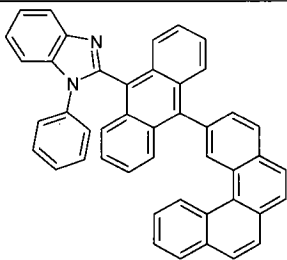
[0067]



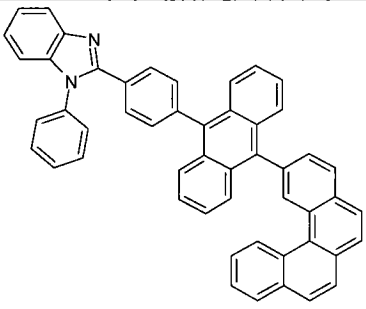
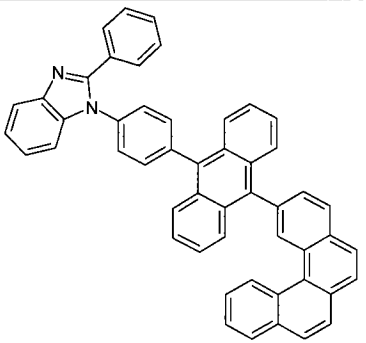
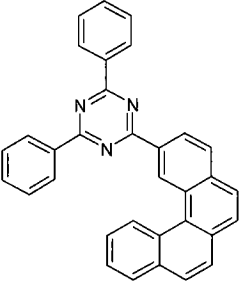
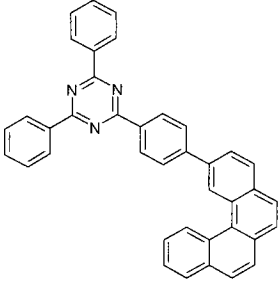
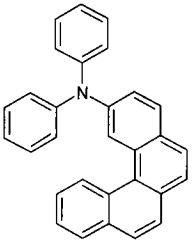
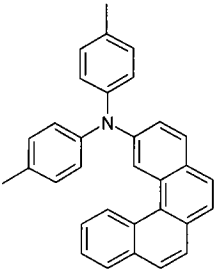
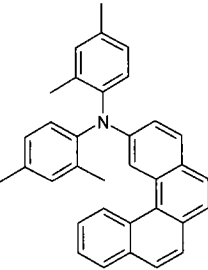
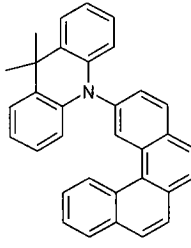
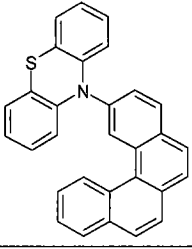
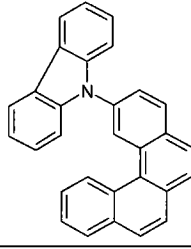
[0068]



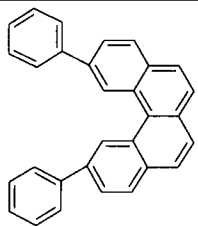
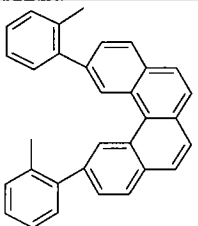
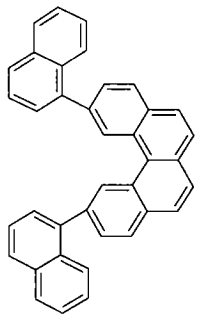
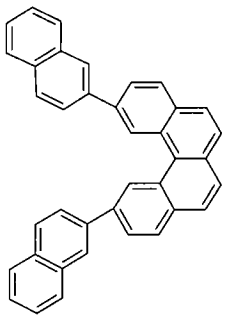
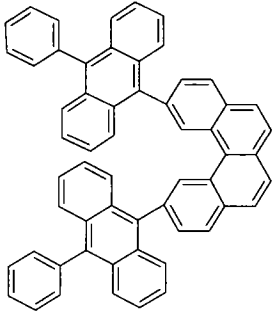
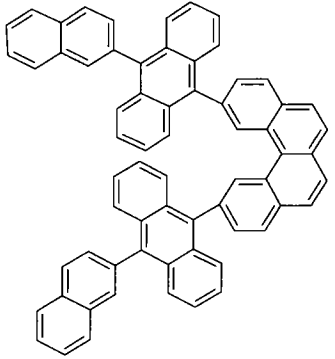
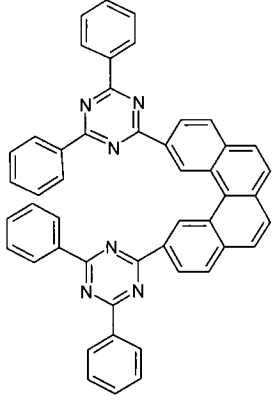
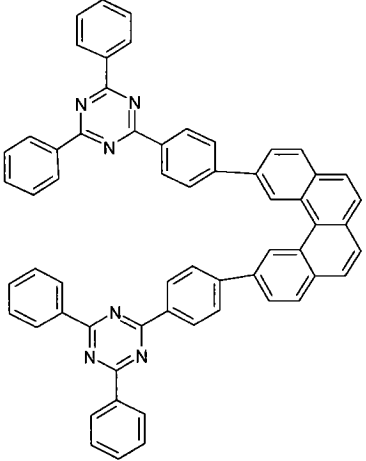
[0069]

	
(69)	(70)
	
(71)	(72)
	
(73)	(74)
	
(75)	(76)
	
(77)	(78)

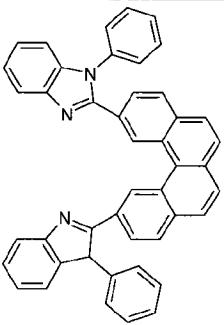
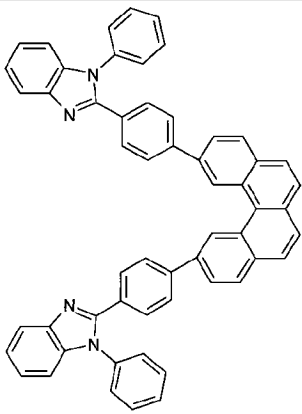
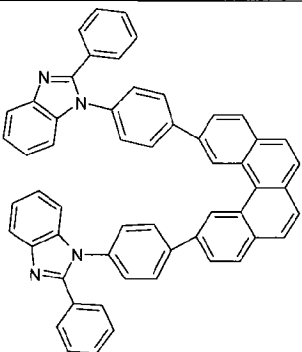
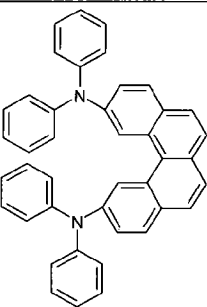
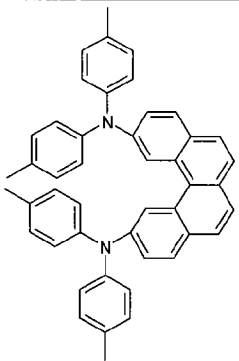
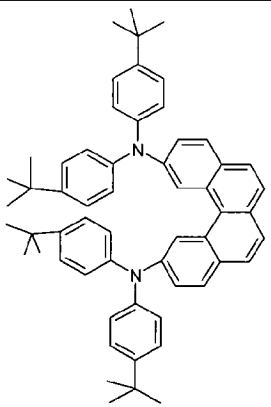
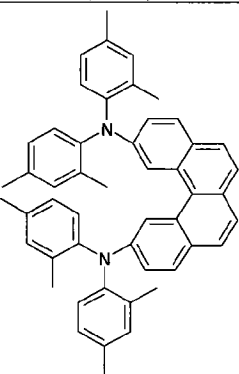
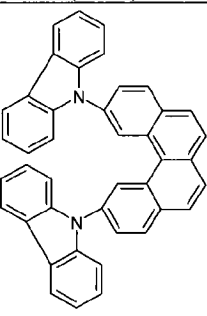
[0070]

	
(79)	(80)
	
(81)	(82)
	
(83)	(84)
	
(85)	(86)
	
(87)	(88)

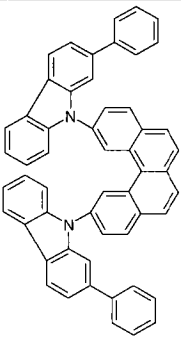
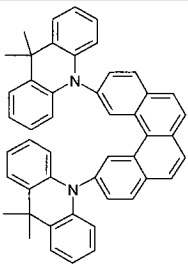
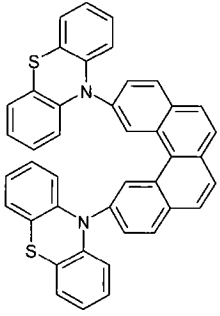
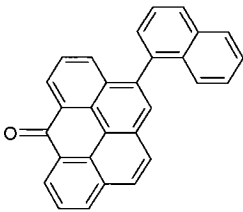
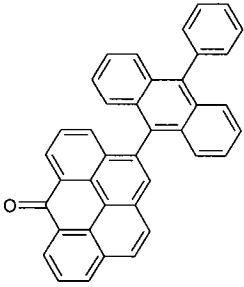
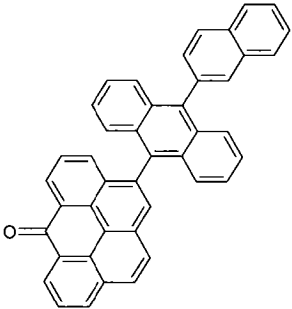
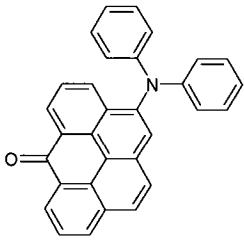
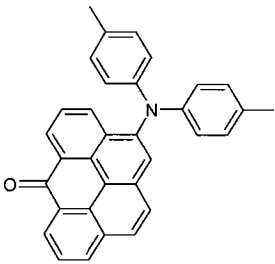
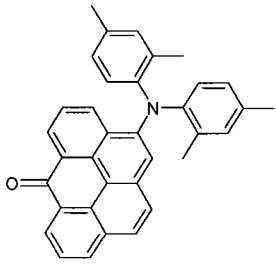
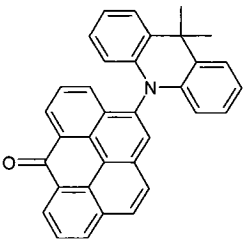
[0071]

	
(89)	(90)
	
(91)	(92)
	
(93)	(94)
	
(95)	(96)

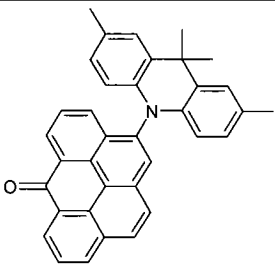
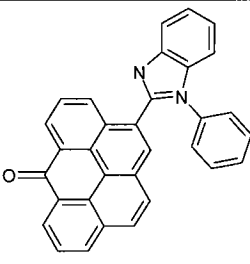
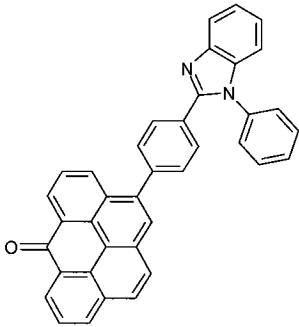
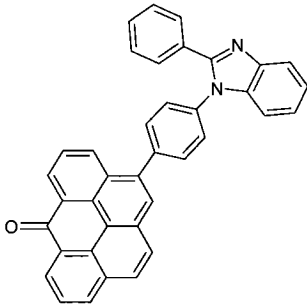
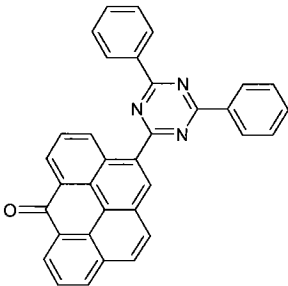
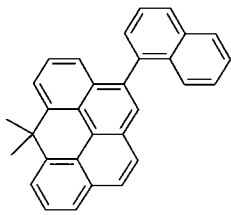
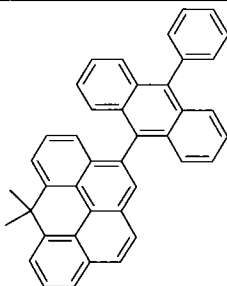
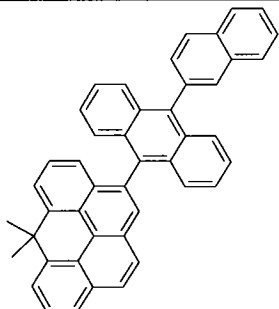
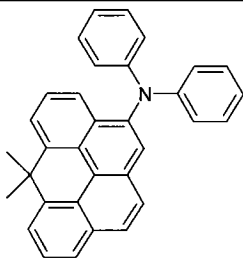
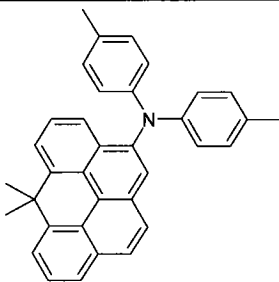
[0072]

	
(97)	(98)
	
(99)	(100)
	
(101)	(102)
	
(103)	(104)

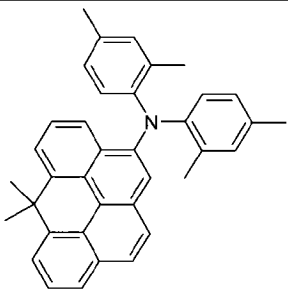
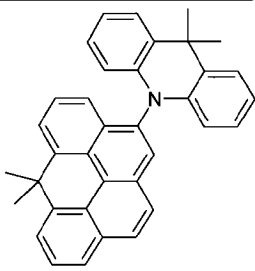
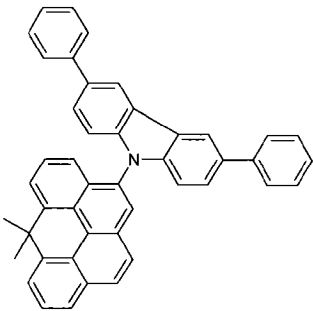
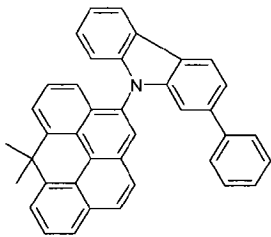
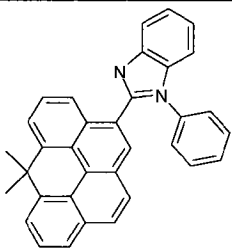
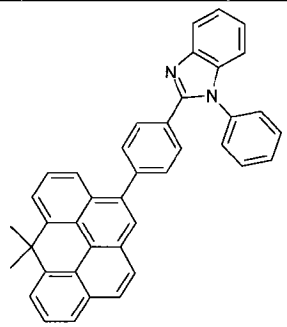
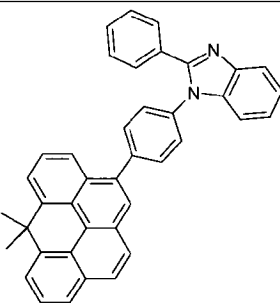
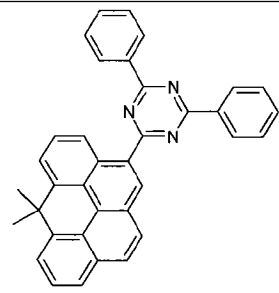
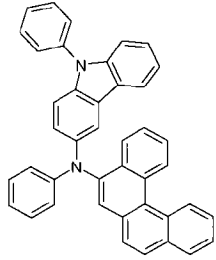
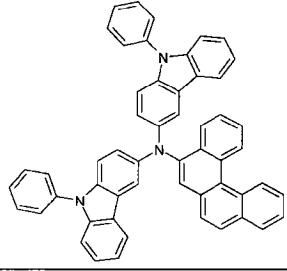
[0073]

	
(105)	(106)
	
(107)	(108)
	
(109)	(110)
	
(111)	(112)
	
(113)	(114)

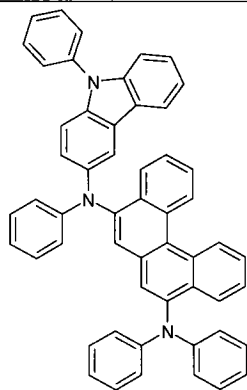
[0074]

	
(115)	(116)
	
(117)	(118)
	
(119)	(120)
	
(121)	(122)
	
(123)	(124)

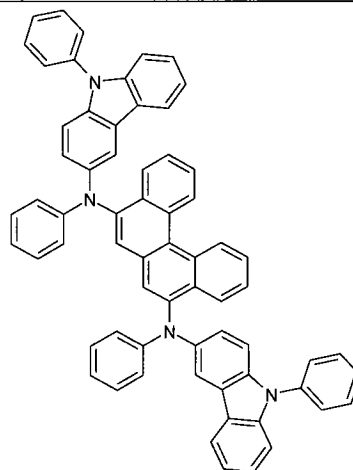
[0075]

	
(125)	(126)
	
(127)	(128)
	
(129)	(130)
	
(131)	(132)
	
(133)	(134)

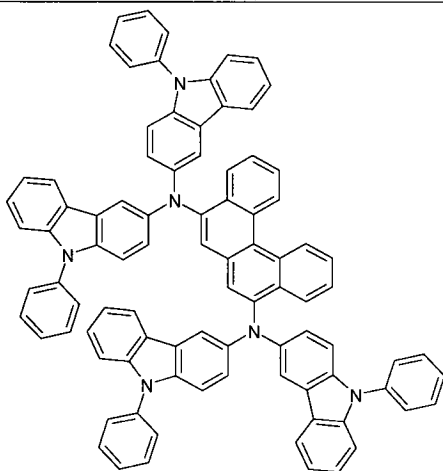
[0076]



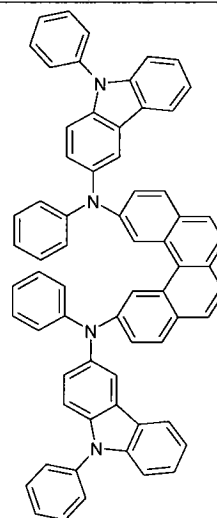
(135)



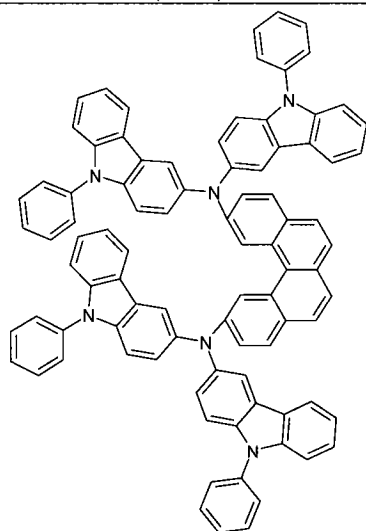
(136)



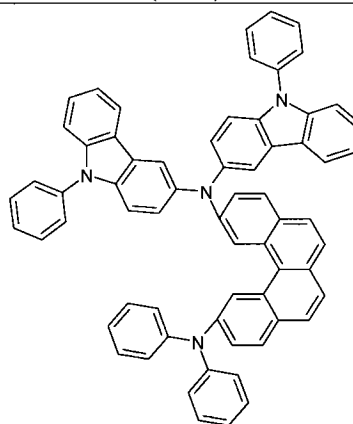
(137)



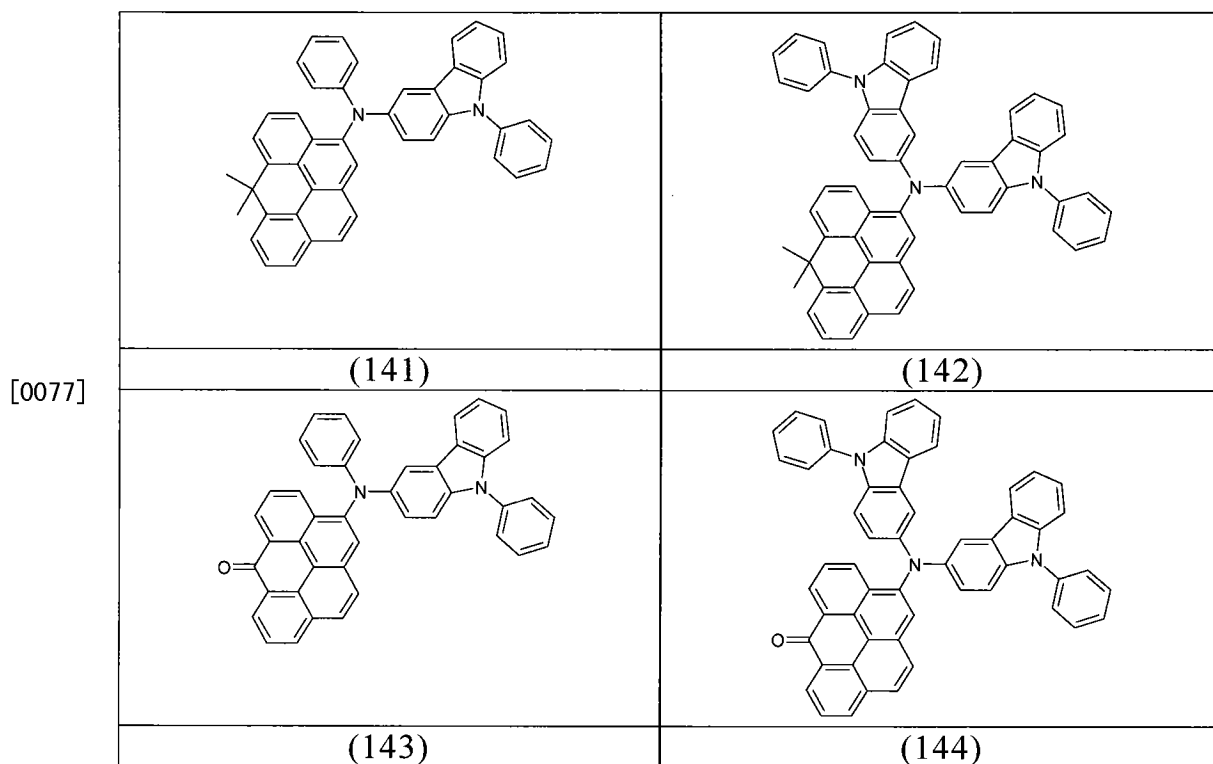
(138)



(139)



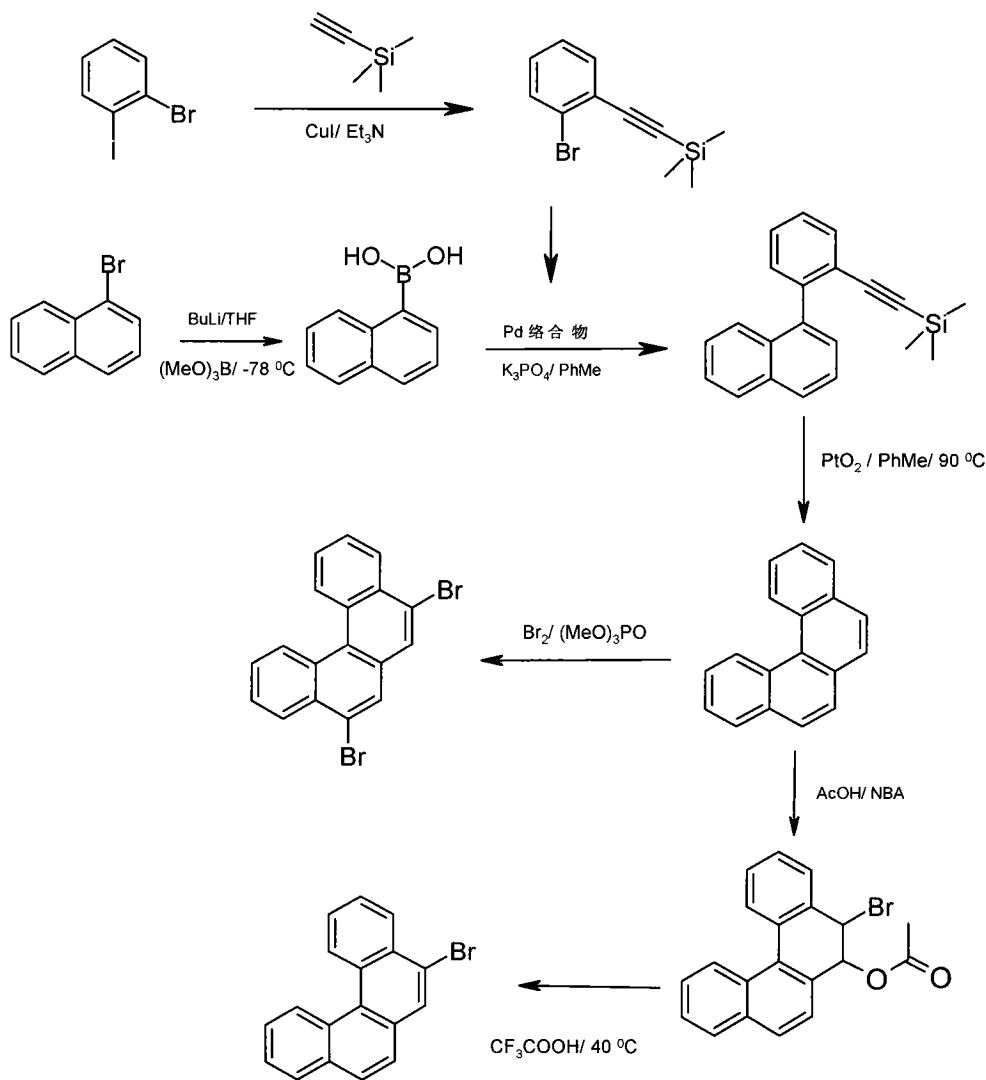
(140)



[0078] 本发明通式 (I) 的化合物可以通过本领域普通技术人员通常熟知的合成步骤制备。使用的原料化合物可以是例如相应的溴苯并 [c] 菲。同样,被相应离去基团例如氯、碘、三氟甲磺酸酯或甲苯磺酸酯取代的苯并 [c] 菲也可以作为原料化合物。方案 1 显示了 5- 溴苯并 [c] 菲和 5,8- 二溴苯并 [c] 菲的制备。为此目的,将萘-1- 硼酸衍生物与 2- 乙炔取代的卤代苯以 Suzuki 偶联方法偶联,随后进行环闭合反应得到未取代的苯并 [c] 菲。与 Br_2 的反应产生 5,8- 二溴苯并 [c] 菲,而与 N- 溴代乙酰胺 (NBA) 的反应选择性地导致 5- 溴苯并 [c] 菲。

[0079] 方案 1: 5- 溴苯并 [c] 菲或 5,8- 二溴苯并 [c] 菲的合成

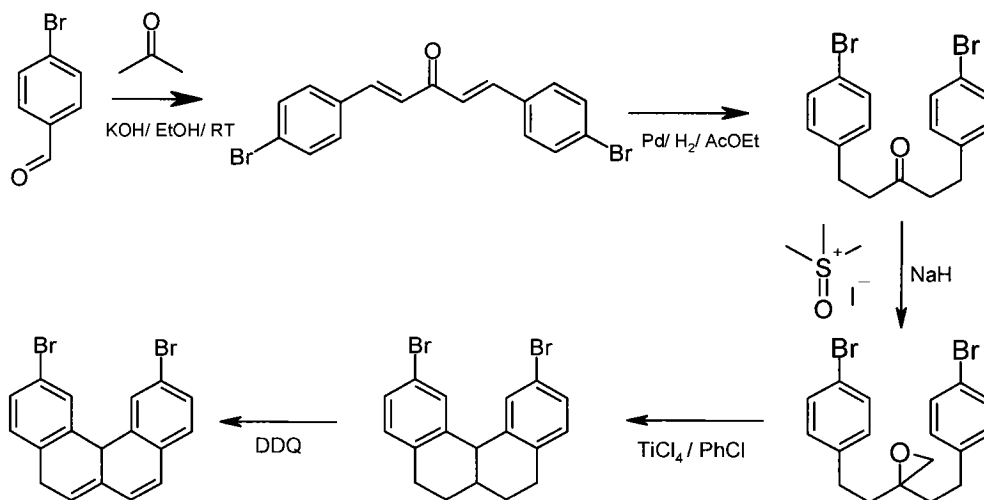
[0080]



[0081] 方案 2 显示了 2,11-二溴苯并 [c] 菲的制备。为此目的,使对溴苯甲醛与丙酮在醛醇缩合反应中进行反应。将得到的产物中的双键氢化。将该酮转变为相应的环氧化物,所述的环氧化物在 TiCl_4 作用下转变为苯并 [c] 菲的四氢化前体。可以在 DDQ 作用下进行芳构化。

[0082] 方案 2: 2,11-二溴苯并 [c] 菲的合成

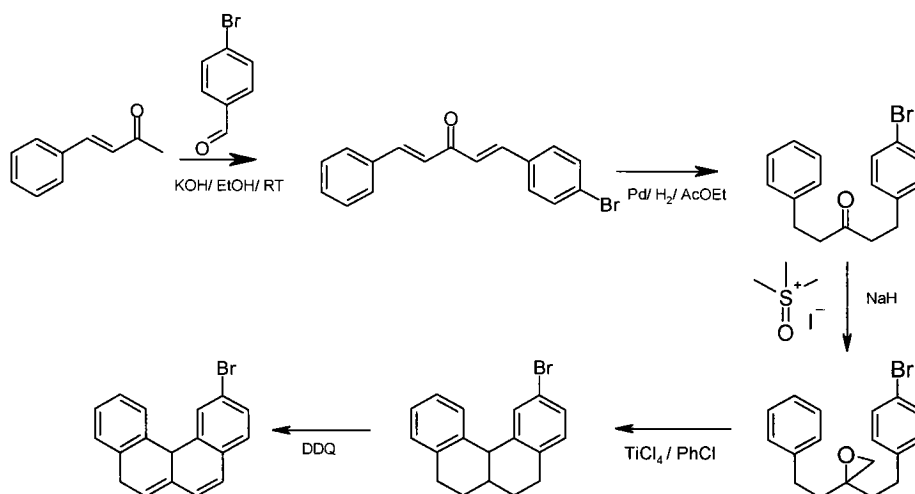
[0083]



[0084] 方案 3 显示了 2- 溴苯并 [c] 菲的制备。类似于方案 2, 使用溴取代的和未取代的原料进行该合成。

[0085] 方案 3: 2- 溴苯并 [c] 菲的合成

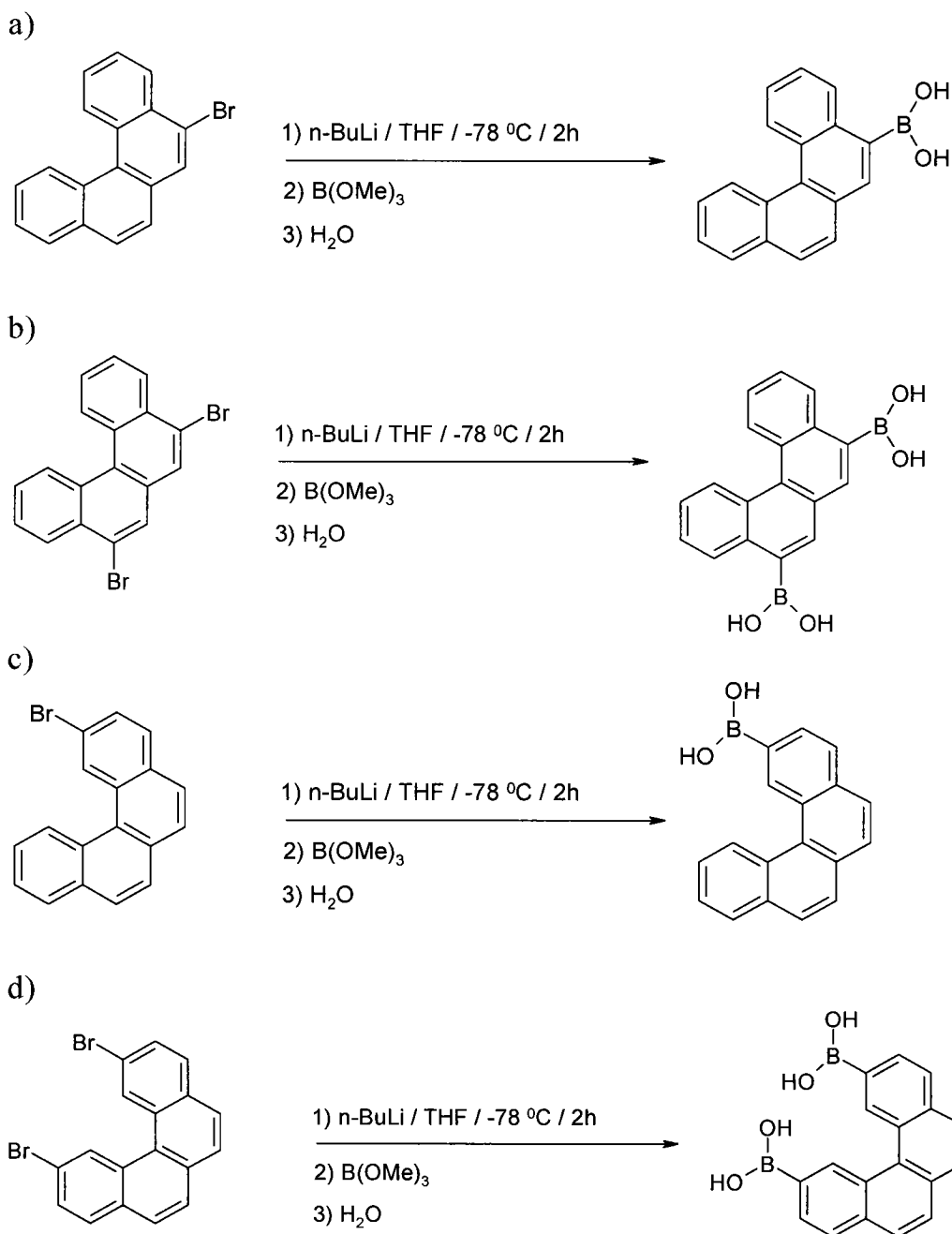
[0086]



[0087] 显示于方案 1 至 3 中的衍生于溴代或二溴苯并 [c] 菲的硼酸或硼酸衍生物, 可以通过金属交换获得, 例如使用正丁基锂, 在 THF 中在 -78°C 下进行, 并且随后使形成的中间体苯并 [c] 菲基锂与硼酸三甲酯反应, 如在方案 4a) 至 d) 中所示的, 任选随后进行酯化。此外, 锂化的化合物可以通过与亲电试剂例如苄腈进行反应和随后酸性水解转变为酮, 或者通过与氯代二芳基磷进行反应和随后氧化而转变为氧化磷。该化合物同样可以与 Mg 反应产生相应的格利雅化合物, 该化合物然后进一步进行反应。锂化的化合物与其它的亲电试剂的反应同样是可能的。

[0088] 方案 4:

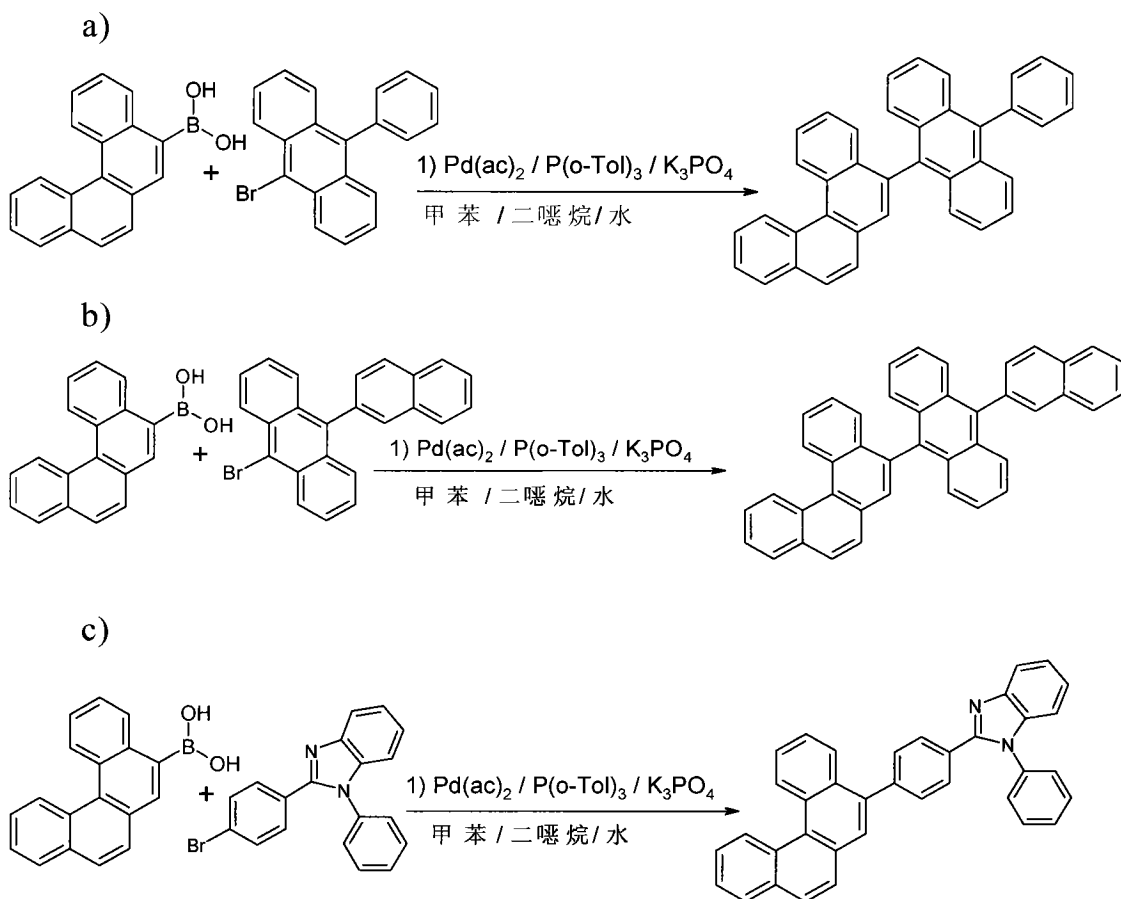
[0089]



[0090] 方案 4 中的化合物也可以被一个或多个基团取代,其中这些具有在通式 (I) 下如上所述的相同的含义。硼酸或硼酸衍生物与芳基卤化物,特别是芳基溴化物的 Suzuki 偶联导致一大类不同的芳族和杂芳族化合物。这通过方案 5a) 至 c) 中的举例表明,从苯并 [c] 菲 -5- 硼酸开始,而且以同样的方式适用于其它的取代方式。在显示于方案 4b) 和 d) 中的苯并 [c] 菲二硼酸的情况下,类似地发生由两个芳基溴化物的双取代。此外,所有的结构也可以被一个或多个基团取代,其中这些具有如上所述的对于通式 (I) 的相同的含义。

[0091] 方案 5:

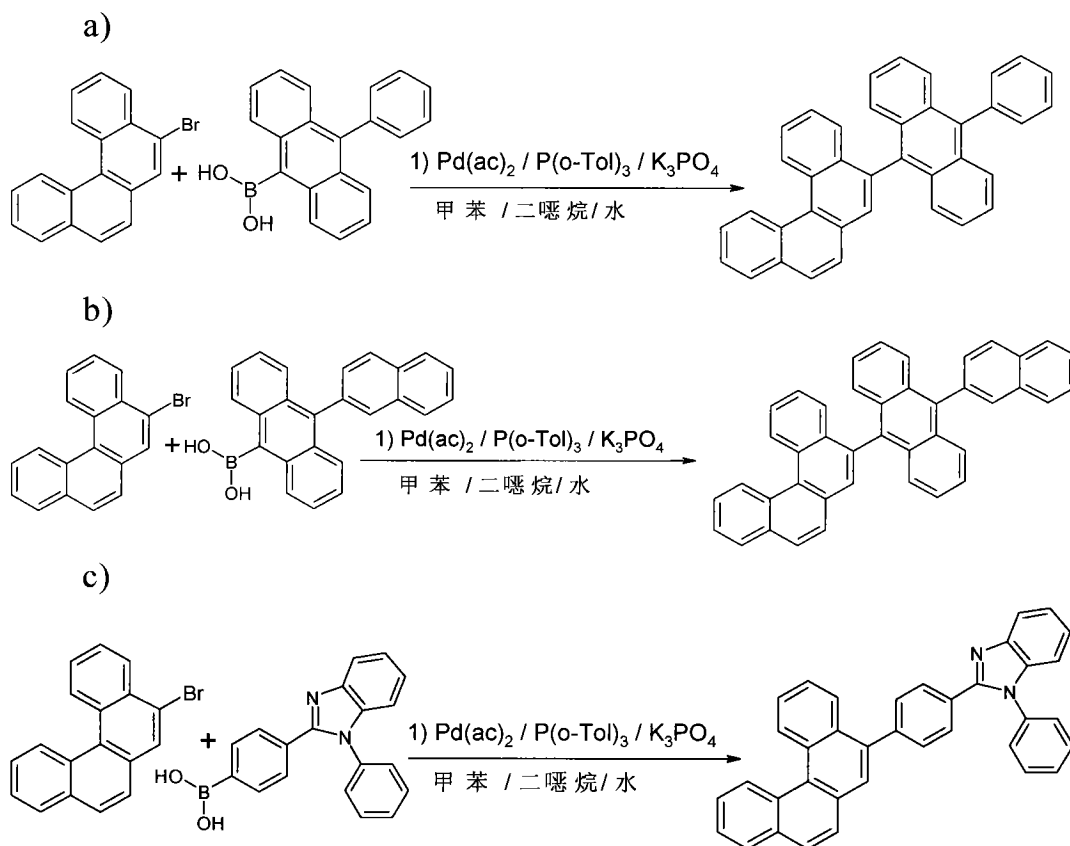
[0092]



[0093] 或者,如方案 6a) 至 c) 所示,溴苯并 [c] 菲也可以与相应的芳基硼酸反应。这通过方案 6a) 至 c) 中的举例表明,从 5- 溴代苯并 [c] 菲开始,而且以同样的方式适用于其它的取代方式。在显示于方案 1 和 3 中的二溴苯并 [c] 菲的情况下,类似地发生由两个芳基硼酸的双取代。在方案 6 中的化合物也可以被一个或多个基团取代,其中这些具有如上所述的对于通式 (I) 的相同的含义。

[0094] 方案 6:

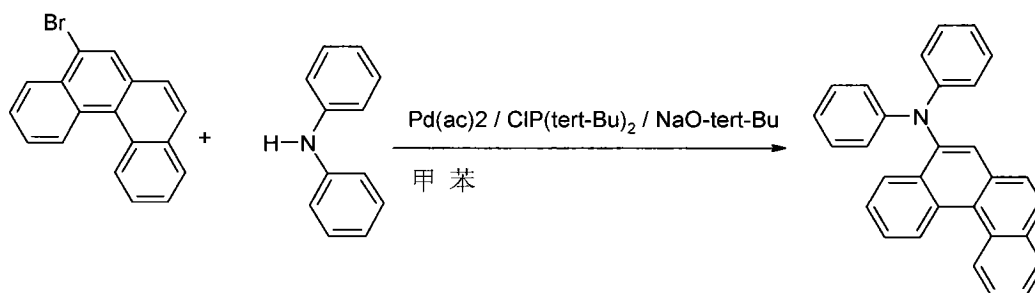
[0095]



[0096] 通过 Hartwig-Buchwald 方法使所述溴化物在钯催化下胺化导致相应的胺化的苯并 [c] 菲 (方案 7)。相应地在苯并 [c] 菲其它位置上的胺化是可达到的。与其它离去基团,例如氯、碘、三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯等的相应的反应是可能的。在显示于方案 1 和 3 中的二溴苯并 [c] 菲的情况下,类似地发生由两个胺的双取代。在方案 7 中的化合物也可以被一个或多个基团取代,其中这些具有如上所述的对于通式 (I) 的相同的含义。

[0097] 方案 7:

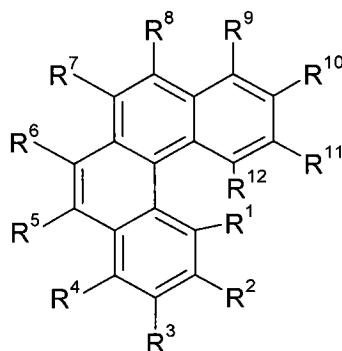
[0098]



[0099] 因此,本发明还涉及制备通式 (I) 化合物的方法,该方法包括:使被至少一个反应性离去基团,特别是氯、溴、碘、三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯、硼酸或硼酸酯取代的苯并 [c] 菲,与官能化的芳族化合物偶联,或与单或二取代的胺偶联。所述反应性离去基团优选是溴。在通式 (I) 骨架和芳族取代基之间的适当的偶联反应特别是过渡金属催化的偶联反应,特别是用钯催化的 Suzuki 偶联,以致特别是在此处硼酸衍生物与卤代物衍生物的偶联是可能的。与单或二取代胺进行的适当的偶联反应特别是钯催化的 Hartwig-Buchwald 偶联。这种反应的反应条件对于有机合成领域普通技术人员是公知的。

[0100] 本发明另外的实施方式是通式 (XV) 的化合物

[0101]



通式 (XV)

[0102] 其中 R¹、R¹²、R¹³、R¹⁴ 和 Ar 具有如上所述的对于通式 (I) 化合物的相同的含义, 和此外:

[0103] R² 至 R¹¹ 彼此独立地选自 Ar, N(Ar)₂, H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(R¹³)₂, C(=O)Ar, P(=O)(Ar)₂, S(=O)Ar, S(=O)₂Ar, CR¹³=CR¹³Ar, CN, NO₂, Si(R¹³)₃, B(OR¹³)₂, OSO₂R¹³, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、烷氧基和硫代烷氧基基团和具有 3 至 40 个 C 原子的支链的、单或多环的烷基、烯基、烷氧基和硫代烷氧基基团, 它们每个可被一个或多个基团 R¹³ 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R¹³C=CR¹³、C≡C、Si(R¹³)₂、Ge(R¹³)₂、Sn(R¹³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹³、P(=O)(R¹³)、SO、SO₂、NR¹³、O、S 或 CONR¹³ 代替和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替, 和具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可被一个或多个基团 R¹³ 取代, 和具有 5 至 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基团 R¹³ 取代, 和这些体系的组合, 其中两个或更多个相邻的取代基 R² 至 R¹¹ 也可以彼此形成单或多环的脂族或芳族环系;

[0104] 条件是基团 R² 至 R¹¹ 的至少一个代表 B(OR¹³)₂。

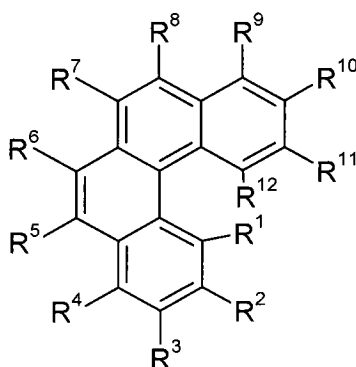
[0105] 此处基团 B(OR¹³)₂ 中的基团 R¹³ 在每次出现时优选是相同或不同的并选自 H、具有 1 至 10 个碳原子的脂族烃基团、C₆₋₂₀ 芳基基团和 5 至 25 元杂芳基基团, 其中所述脂族烃基团、所述芳基基团和所述杂芳基基团的一个或多个 H 原子可被 F 代替, 和其中两个取代基 R¹³ 也可以形成单或多环的脂族或芳族环系。

[0106] 该化合物是在合成其它取代的化合物中的有价值的中间体。此外, 同样可以使用通式 (XV) 的硼酸衍生物直接作为电子器件中的活性化合物。

[0107] 上面描述的本发明的化合物, 特别是被反应性离去基团例如溴、碘、硼酸或硼酸酯取代的化合物, 可以用作制备相应的低聚物、树枝状聚合物或聚合物的单体。此处, 低聚或聚合优选通过卤素官能或硼酸官能进行。

[0108] 因此, 本发明另外的主题是另外的含有以下通式 (XVI) 化合物的低聚物、聚合物或树枝状聚合物:

[0109]



通式 (XVI)

[0110] 其中 R^1 至 R^{12} 具有如在通式 (I) 中的相同的含义；

[0111] 其中不存在一个或多个不同于 Ar 、 $\text{N}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(=\text{O})\text{Ar}_2$ 或 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 的基团 R^1 至 R^{12} ，而是其代表与所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物结合的键，或其中基团 R^1 至 R^{12} 之一另外具有与所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物结合的键。苯并 [c] 菲单元优选具有两个与所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物结合的键，从而使所述苯并 [c] 菲化合物本身代表所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物骨架的一部分。这两个键可以通过不同于 Ar 、 $\text{N}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(=\text{O})\text{Ar}_2$ 或 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 的基团 R^1 至 R^{12} 的两个形成，或它们也可以通过一个或两个基团 Ar 、 $\text{N}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(=\text{O})\text{Ar}_2$ 或 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 形成。不同于 Ar 、 $\text{N}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(=\text{O})\text{Ar}_2$ 或 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 的基团 R^1 至 R^{12} 的仅一个或基团 Ar 、 $\text{N}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{P}(=\text{O})\text{Ar}_2$ 或 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 之一同样也可以代表与所述聚合物的连接。在这种情况下，所述苯并 [c] 菲化合物位于侧链中，或位于所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物的末端，即，因此，取决于通式 (XVI) 化合物的连接，所述苯并 [c] 菲单元形成所述低聚物或聚合物的侧链，或连接在所述主链中。

[0112] 所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。所述低聚物或聚合物可以是线性的、支化的或树枝状的。在以线性方式连接的结构中，通式 (XVI) 单元可以直接彼此连接，或它们能够通过二价基团彼此连接，例如通过取代或未取代的亚烷基基团，通过杂原子或通过二价芳族或杂芳族基团连接。在支化和树枝状结构中，例如，三个或更多个通式 (XVI) 单元可以通过三价或多价基团连接，例如，通过三价或多价芳族或杂芳族基团连接，以形成支化的或树枝状的低聚物或聚合物。优选，通式 (XVI) 的单元通过苯并 [c] 菲的 5,8 或 2,11 位连接到所述低聚物、树枝状聚合物或聚合物中。

[0113] 相同的优选方案适用于如上对于通式 (I) 化合物所述的在低聚物、树枝状聚合物和聚合物中通式 (XVI) 的重复单元。

[0114] 为制备所述低聚物或聚合物，将本发明的单体均聚或与其它单体共聚。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）、咔唑（例如根据 WO 04/070772 或 WO 04/113468）、噻吩（例如根据 EP 1028136）、二氢菲（例如根据 WO 05/014689 或 WO 07/006383）、顺式的和反式的茚并芴（例如根据 WO 04/041901 或 WO 04/113412）、酮（例如根据 WO 05/040302）、菲（例如根据 WO 05/104264 或 WO 07/017066）或还有多个这些单元。所述聚合物、低聚物和树枝状聚合物通常还含有其它单元，例如发光（荧光或磷光）单元，例如乙烯基三芳基胺（例如，根据 WO 07/068325），或磷光金属络合物

(例如,根据 WO 06/003000),和 / 或电荷传输单元,特别是基于三芳基胺的那些。

[0115] 本发明的聚合物、低聚物和树枝状聚合物具有有利的性能,特别是长寿命、高效率和良好的色坐标。

[0116] 通常通过聚合一种或多种类型的单体制备本发明的聚合物和低聚物,其至少一种单体导致聚合物中通式 (XVI) 的重复单元。本领域普通技术人员熟知的适当的聚合反应描述于文献中。特别适当的和优选的导致 C-C 或 C-N 连接的聚合反应是以下反应:

[0117] (A)SUZUKI 聚合;

[0118] (B)YAMAMOTO 聚合;

[0119] (C)STILLE 聚合;和

[0120] (D)HARTWIG-BUCHWALD 聚合。

[0121] 通过这些方法能够进行聚合的方式和然后聚合物从反应介质中分离并提纯的方式是本领域普通技术人员熟知的,并且这详细地描述于文献中,例如在 WO 03/048225、WO 2004/037887 和 WO 2004/037887 中。

[0122] 因此,本发明也涉及制备本发明聚合物、低聚物和树枝状聚合物的方法,其特征在于它们通过 SUZUKI 聚合、YAMAMOTO 聚合、STILLE 聚合或 HARTWIG-BUCHWALD 聚合制备。可以通过本领域普通技术人员熟知的方法或与其类似的方法制备本发明的树枝状聚合物。适当的方法描述于文献中,例如在 Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., " Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers ", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26 (1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., " The synthesis and characterization of dendritic molecules ", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., " Dendrimer molecules ", *Scientific American* (1995), 272 (5), 62-6; WO 02/067343A1 和 WO 2005/026144A1 中。

[0123] 通式 (I) 的化合物和本发明的低聚物、树枝状聚合物和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) 中。取决于取代,所述化合物被用于不同的功能和层中。

[0124] 因此,本发明还涉及上述通式 (I) 化合物或上述提到的以上给出的通式 (XV) 的化合物或含有通式 (XVI) 化合物的本发明低聚物、树枝状聚合物或聚合物在电子器件中,特别是在有机电致发光器件中的用途。

[0125] 此外本发明还涉及包含至少一种通式 (I) 化合物或本发明低聚物、树枝状聚合物或聚合物的有机电子器件,特别是有机电致发光器件。这些有机电致发光器件优选包括阳极、阴极和至少一个发光层,其特征是可以是发光层或另外的层的至少一个有机层包含至少一种通式 (I) 的化合物或至少一种本发明的低聚物、树枝状聚合物或聚合物。如上提及的通式 (II) 至 (VI) 的优选的化合物特别适合于该目的。

[0126] 除了阴极、阳极和发光层,所述有机电致发光器件也可以包含另外的层。这些例如在每种情况下选自一个或多个空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层、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) 和 / 或有机或无机 p/n 结。另外,在单个层之间也可以存在中

间层。然而,应该指出这些层的每一个没有必要必须都存在。

[0127] 有机电致发光领域普通技术人员知道他可以使用哪些材料用于这些另外的层。现有技术中使用的所有材料通常适合用于所述的另外的层,而且本领域普通技术人员能够使这些材料与本发明的材料在有机电致发光器件中结合,而无需创造性劳动。

[0128] 在本发明另外优选实施方式中,所述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(I)的化合物或本发明的低聚物、树枝状聚合物或聚合物。这些发光层特别优选在 380nm 和 750nm 之间总计具有多个发光峰值,总体上导致白色发光,即在该发光层中使用能够发荧光或发磷光和发蓝色光和黄色光、橙色光或红色光的不同的发光化合物。此处通式(I)的化合物优选在发蓝色和/或绿光的层中使用。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至少一种通式(I)的化合物,和其中所述三层显示蓝色,绿色和橙色或者红色发光(对于所述基本结构,例如见 WO 05/011013)。同样适合于白色发光的是具有宽带发光并因此显示白色发光的发光体。

[0129] 在本发明的一个实施方式中,将通式(I)的化合物用作荧光掺杂物的、特别是蓝色或绿色荧光掺杂物的主体材料。在这种情况下,一个或多个基团 Ar 优选选自简单或稠合的芳基或杂芳基基团,特别是苯基蒽基或 1- 或 2- 萘基蒽基。此外,一个或多个基团 Ar 优选选自稠合的亚芳基基团,特别是取代的萘基、蒽和/或苯并蒽。

[0130] 在包括主体和掺杂物的体系中的主体材料被认为是指在该体系中以较高比例存在的组分。在包括一种主体和多种掺杂物的体系中,该主体被认为是指在该混合物中比例最高的组分。

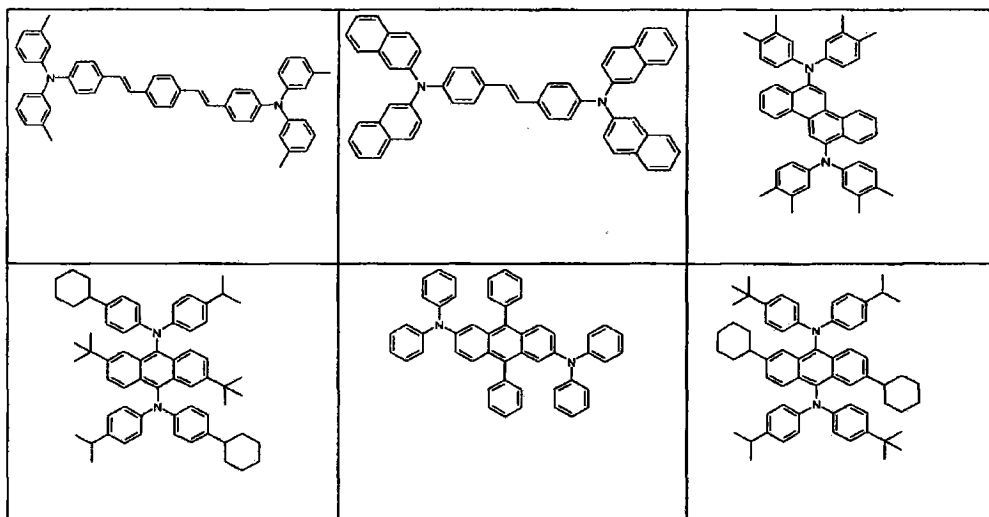
[0131] 在发光层中通式(I)的主体材料的比例为 50.0 至 99.9 体积%、优选 80.0 至 99.5 体积%、特别优选 90.0 至 99.0 体积%。相应地,掺杂物的比例为 0.01 至 50.0 体积%、优选 0.5 至 20.0 体积%、特别优选 1.0 至 10.0 体积%。

[0132] 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的类别。单苯乙烯基胺被认为是指含有一个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺、优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺被认为是指含有两个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺、优选芳族胺的化合物。三苯乙烯基胺被认为是指含有三个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺、优选芳族胺的化合物。四苯乙烯基胺被认为是指包含四个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺、优选芳族胺的化合物。所述苯乙烯基基团特别优选是苊,它们也可以被进一步取代。类似于胺,定义相应的膦和醚。为了本发明的目的,芳基胺或芳族胺被认为是指含有三个与氮直接结合的取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或者杂芳族环系中的至少一个优选是稠环系,其特别优选具有至少 14 个芳环原子。其优选的例子是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳香苊胺、芳族苊二胺、芳族蒾胺或者芳族蒾二胺。芳族蒽胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在 9- 位结合的化合物。芳族蒽二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在 9,10- 位结合的化合物。与其类似地,定义芳族苊胺、苊二胺、蒾胺和二蒾胺,其中二芳基氨基基团优选与苊在 1- 位或在 1,6- 位结合。其它优选的掺杂物选自茚并茚胺或者茚并茚二胺,例如根据 WO 06/122630,苯并茚并茚胺或者苯并茚并茚二胺,例如根据 WO 08/006449,和二苯并茚并茚胺或者二苯并茚并茚二胺,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,或者描述于 WO

06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549 和 WO 07/115610 中的掺杂物。此外,优选公开在未公开的申请 DE 102008035413.9 中的耦合的烃。此外也优选如下所述本发明的掺杂物。

[0133] 此外,适当的掺杂物是以下表中描绘的结构,以及这些结构的衍生物,其公开在 JP 06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、WO 07/065678、US 2005/0260442 和 WO 04/092111 中。

[0134]



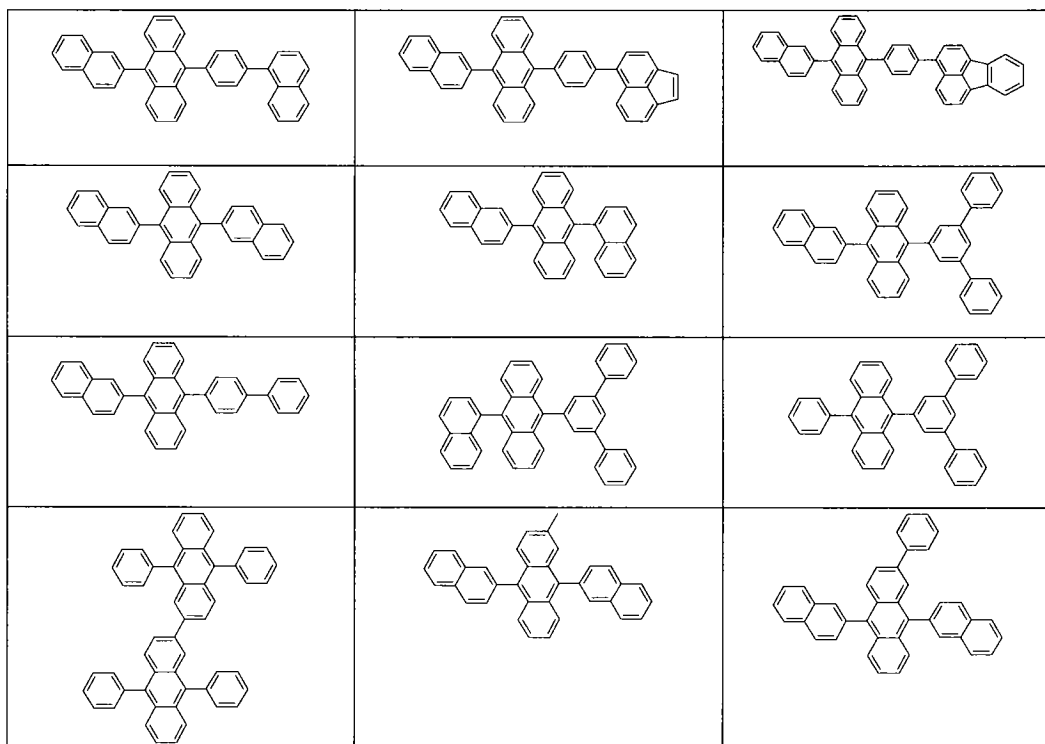
[0135] 在本发明一个另外的实施方式中,通式 (I) 的化合物被用作发光材料。如果至少一个基团 Ar 含有至少一个二芳基氨基单元,则该化合物特别适合作为发光化合物。

[0136] 在发光层的混合物中通式 (I) 化合物的比例为 0.1 至 50.0 体积%、优选 0.5 至 20.0 体积%、特别优选 1.0 至 10.0 体积%。相应地,主体材料的比例为 50.0 至 99.9 体积%、优选 80.0 至 99.5 体积%、特别优选 90.0 至 99.0 体积%。

[0137] 适合该目的的主体材料是来自不同类别的物质的材料。优选的主体材料选自如下类:低聚亚芳基(例如,根据 EP 676461 的 2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是含有稠合芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基(例如,根据 EP 676461 的 DPVBi 或螺-DPVBi),多足金属络合物(例如,根据 WO 04/081017),空穴传导化合物(例如,根据 WO 04/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如,根据 WO 05/084081 和 WO 05/084082),阻转异构体(例如,根据 WO 06/048268),硼酸衍生物(例如根据 WO 06/117052)或苯并蒽(例如根据 WO 08/145239)。此外,适合的主体材料也可以是上面描述的本发明的苯并[c]菲化合物。除本发明的化合物之外,特别优选的主体材料选自如下的类别:低聚亚芳基,其含有萘,蒽、苯并蒽和/或芘,或者这些化合物的阻转异构体,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。除了本发明的苯并[c]菲化合物之外,非常特别优选的主体材料选自低聚亚芳基,其含有蒽、苯并蒽和/或芘,或这些化合物的阻转异构体。为了本发明的目的,低聚亚芳基旨在被认是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此结合的化合物。

[0138] 此外,适合的主体材料例如是以下表中描绘的材料,和这些材料的衍生物,如公开在 WO 04/018587、WO 08/006449、US 5935721、US 2005/0181232、JP 2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937 和 US 2005/0211958 中的。

[0139]



[0140] 在本发明的另一实施方式中,通式 (I) 的化合物被用作空穴传输材料或用作空穴注入材料。该化合物然后优选被至少一个基团 $N(Ar)_2$ 取代,特别是被通式 (XIII) 和 / 或 (XIV) 的基团取代。该化合物优选在空穴传输或空穴注入层中使用。为了本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接相邻的层。为了本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注入层和发光层之间的层。如果通式 (I) 的化合物用作空穴传输或空穴注入材料,则优选它们被掺杂以电子受体化合物,例如被 F4-TCNQ 或被描述在 EP1476881 或 EP 1596445 中的化合物掺杂。

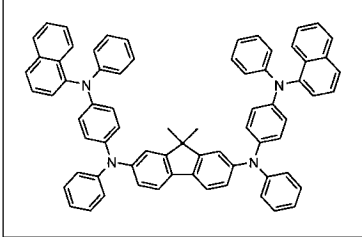
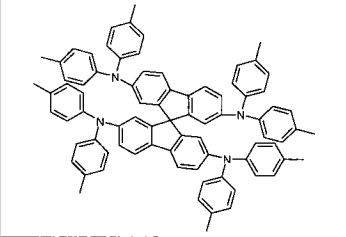
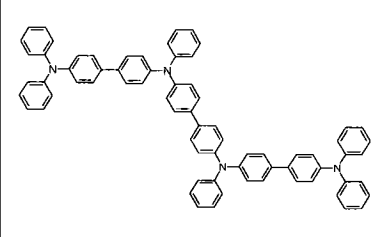
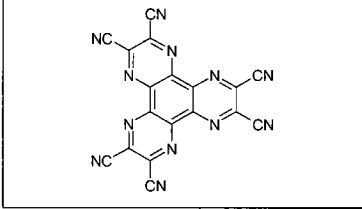
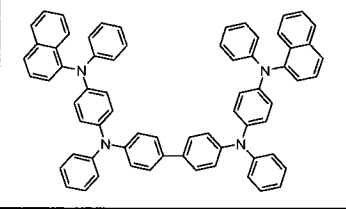
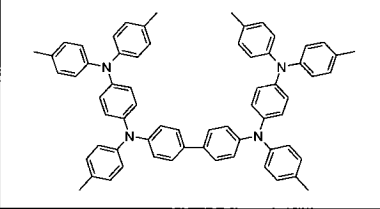
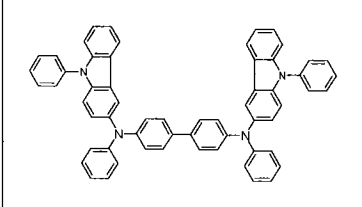
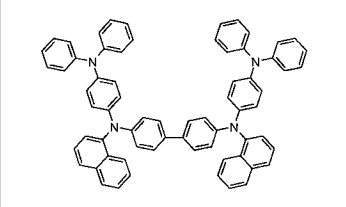
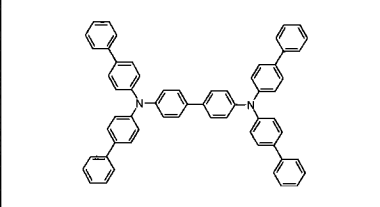
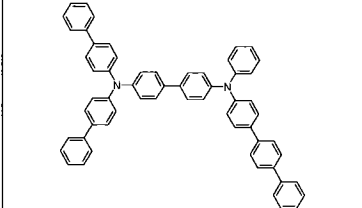
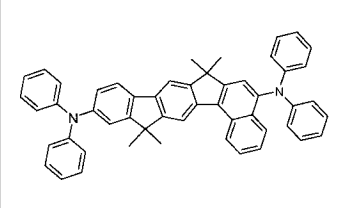
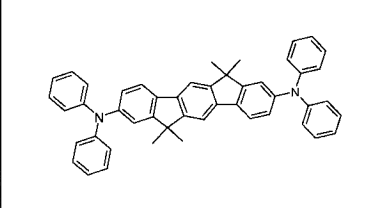
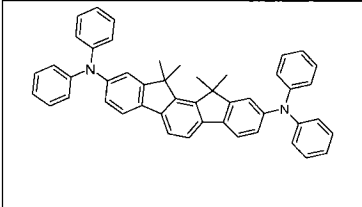
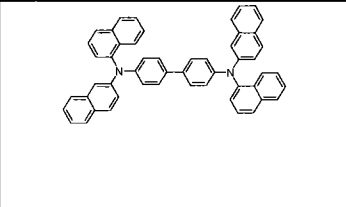
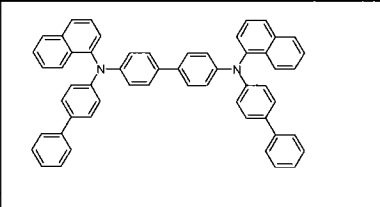
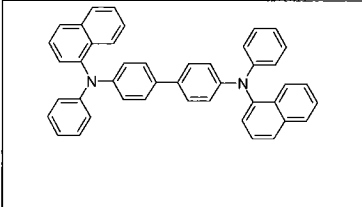
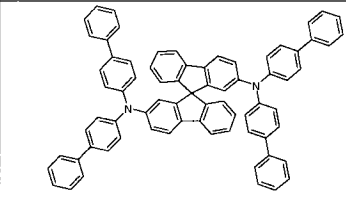
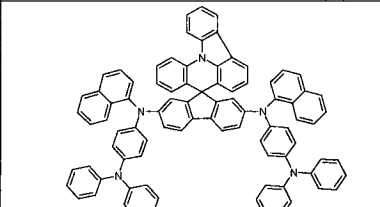
[0141] 在本发明的另一实施方式中,通式 (I) 的化合物被用作电子传输材料。此处优选一个或多个取代基 R^2 至 R^{11} 含有至少一个单元 $C=O$ 、 $P(=O)$ 和 / 或 SO_2 ,所述的单元优选直接结合到苯并 [c] 菲上。此处同样优选一个或多个取代基 R^2 至 R^{11} 或一个或多个基团 Ar 含有缺电子杂环或代表缺电子杂环,例如咪唑、吡唑、噻唑、苯并咪唑、三嗪、苯并噻唑、三唑、噁二唑、苯并噻二唑、菲咯啉等,特别是对于通式 (VIII)、(IX)、(X)、(XI) 和 / 或 (XII) 的基团。进一步优选所述化合物被电子供体化合物掺杂。

[0142] 除了本发明的材料之外,可在本发明有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层中或在电子传输层中使用的适当电荷传输材料是例如在 Y. Shirota 等人, Chem. Rev. 2007, 107 (4), 953-1010 中公开的化合物,或在根据现有技术的在这些层中使用的其它材料。

[0143] 可在本发明电致发光器件中的空穴传输或空穴注入层中使用的优选的空穴传输材料的例子是茚并芴胺和衍生物 (例如根据 WO 06/122630 或 WO 06/100896)、公开在 EP 1661888 中的胺衍生物、六氮杂苯并菲衍生物 (例如根据 WO 01/049806)、含有稠合芳族环的胺衍生物 (例如根据 US 5,061,569)、公开在 WO 95/09147 中的胺衍生物、单苯并茚并芴胺 (例如根据 WO 08/006449) 或二苯并茚并芴胺 (例如根据 WO 07/140847)。更合适的空穴传输和空穴注入材料是以上描绘的化合物的衍生物,如公开在 JP 2001/226331、EP 676461、EP 650955、WO 01/049806、US 4780536、WO 98/30071、EP 891121、EP 1661888、JP

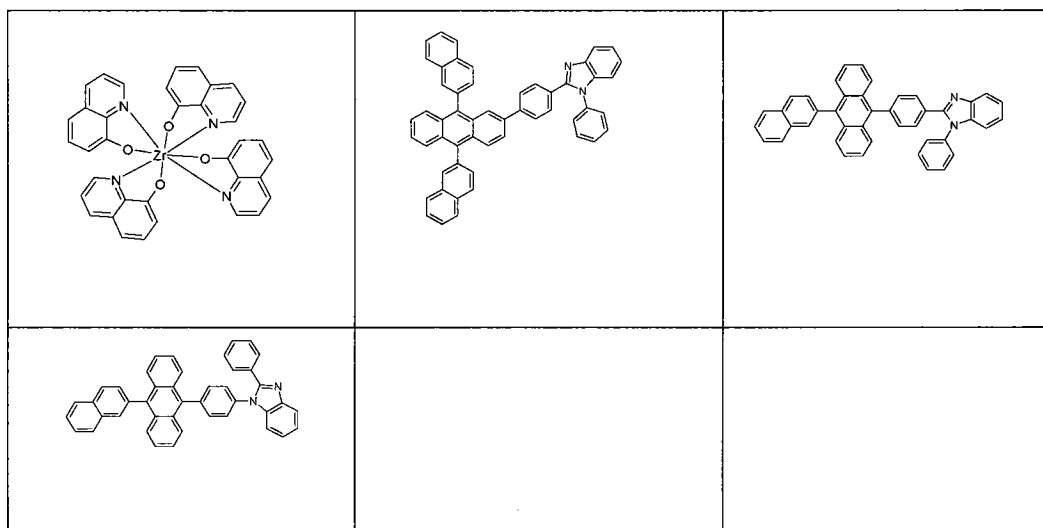
2006/253445、EP 650955、WO 06/073054 和 US 5061569 中的。

[0144] 适合的空穴传输或空穴注入材料还例如是以下表中显示的材料。

[0145]			
			
[0146]			
			
			
			

[0147] 可在本发明电致发光器件中使用的合适的电子传输或电子注入材料例如是显示于以下表中的材料。此外合适的电子传输和电子注入材料是以上描绘的化合物的衍生物，如公开在 JP 2000/053957、WO 03/060956、WO 04/028217 和 WO 04/080975 中的。

[0148]



[0149] 通式 (XVI) 的重复单元也可以用于聚合物中, 或者作为聚合物骨架, 作为发光单元, 作为空穴传输单元和 / 或作为电子传输单元。此处优选的取代形式对应于上面描述的那些。

[0150] 进一步优选如下有机电致发光器件, 其特征在于通过升华方法施加一个或多个层, 其中在真空升华设备中, 在低于 10^{-5} 毫巴、优选低于 10^{-6} 毫巴的初压下气相沉积所述的材料。然而, 此处初压还可以甚至更低, 例如小于 10^{-7} 毫巴。

[0151] 同样优选如下有机电致发光器件, 其特征在于通过 OVPD (有机气相沉积) 方法或者借助于载气升华作用施加一个或多个层, 其中, 在 10^{-5} 毫巴至 1 巴之间的压力下施加所述材料。该方法的特别的例子是 OVJP (有机蒸气喷印) 方法, 其中所述材料通过喷嘴直接施加, 并因此被结构化 (例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0152] 进一步优选如下的有机电致发光器件, 其特征在于例如通过旋涂, 或通过任何希望的印刷方法, 例如丝网印刷、柔性版印刷或者平版印刷, 但特别优选 LITI (光引发热成像, 热转印) 或者喷墨印刷从溶液中制备一个或多个层。可溶化合物对于该目的是必要的。通过适当取代该化合物实现高的溶解度。

[0153] 当用于有机电致发光器件中时本发明的化合物优选具有高效率 and 长寿命, 使得本发明的有机电致发光器件非常适合用于高质量和长寿命的显示器中。此外, 本发明的化合物具有高的热稳定性和高的玻璃化转变温度, 并且能够在不分解的情况下升华。

[0154] 本发明申请文本涉及本发明化合物在 OLED 和 PLED 中以及相应显示器中的用途。尽管存在描述的这种限制, 但本领域普通技术人员在不需要其它创造性劳动的情况下, 也可以将本发明的化合物用于其它的电子器件中, 例如有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机集成电路 (O-IC)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机激光器二极管 (O-lasers) 或有机光感受器。

[0155] 本发明同样涉及本发明化合物在相应的器件中的用途和这些器件本身。

具体实施方式

[0156] 实施例：

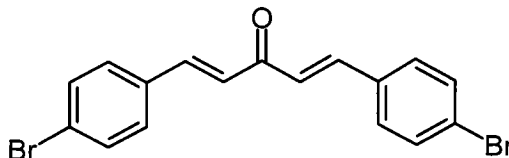
[0157] 除非另外注明, 以下合成在保护性气氛下在干燥溶剂中进行。使用的原料化合物

可以例如是 5- 溴苯并 [c] 菲 (Tetrahedron Letters 1983,45 (24),4903-4906) 或 5,8- 二溴苯并 [c] 菲 (Journal of Organic Chemistry 1989,54(13),3091-6)。

[0158] 实施例 1 :合成 2,11- 双 (萘 -1- 基) 苯并 [c] 菲

[0159] a) 合成二对溴亚苄基丙酮

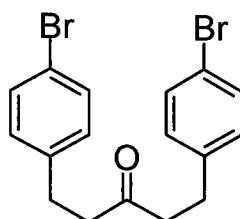
[0160]



[0161] 将 296g (1600mmol) 对溴苯甲醛逐滴地加入到 52.8g (800mmol) 氢氧化钾 (85%) 和 58.9ml (800mmol) 丙酮在 1.6L 水和 2L 乙醇中的溶液中,并将该混合物在室温下搅拌过夜。用抽吸过滤去沉淀的固体,用 3L 水洗涤并在真空下干燥。产率 :284g (826mmol),91%。

[0162] b) 合成 1,5- 二 (对溴苄基) 戊 -3- 酮

[0163]

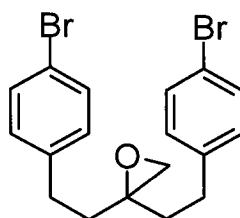


[0164] 将 217g (555mmol) 二对溴亚苄基丙酮悬浮在 20ml 冰醋酸在 1L 乙酸乙酯中的溶液中,加入 14g Pd/C (5%),并将该混合物在 2.8L 的高压釜中在 4 巴 H_2 压力下搅拌。当氢吸收完全时 (约 30 分钟),将混合物在 H_2 压力下搅拌另外的 2 小时。过滤去催化剂,并用 200ml 饱和 $NaHCO_3$ 溶液和 200ml 水洗涤滤出液。除去溶剂,和干燥残余物,得到约 24% 的醇和约 76% 的所述酮。

[0165] 将反应混合物溶解在 400ml 乙醚中。在 $0^\circ C$ 下逐滴地缓慢加入 12.8g (42.8mmol) 重铬酸钠二水合物和 10ml 浓硫酸在 60ml 水中的溶液,并将该混合物在室温下搅拌过夜。进行相分离,每次用 100ml 醚洗涤水相,每次用 100ml 饱和 $NaHCO_3$ 溶液和 100ml 水洗涤合并的有机相,并用硫酸钠干燥。产率 :190g (480mmol),87%。

[0166] c) 合成 1,1- 二 (对溴苄基) 环氧乙烷

[0167]

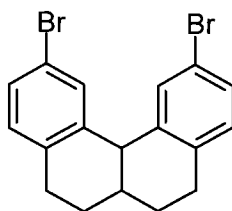


[0168] 将 21.4g (87.3mmol) 三甲基碘化亚砷在氩气氛下加入到 2.4g (100mmol) 氢化钠中,并在 $0^\circ C$ 逐滴加入 50ml DMSO。当氢放出完全时,将该混合物温热到室温并搅拌 0.5 小时。将 29g (73.9mmol) 1,5- 二 (对溴苄基) 戊 -3- 酮在 50ml DMSO 中的溶液逐滴加入到混合物中,并将该混合物搅拌 4.5h。将反应混合物倒入 125ml 水中,并每次用 50ml 氯仿萃取三次。用 50ml 水洗涤合并的有机相四次,通过蒸馏除去溶剂,并在真空下干燥残余物。产

率:27g(69mmol),92%。

[0169] d) 合成 2,11-二溴-5,6,6a,7,8,12b-六氢苯并[c]菲

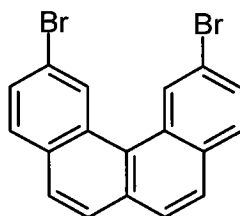
[0170]



[0171] 向 48g(118mmol) 1,1-二(对溴苯基乙基)环氧乙烷在 250ml 氯苯中的溶液中逐滴加入 37ml(337mmol) 四氯化钛,并将该混合物在 80℃下搅拌 18 小时。小心将反应混合物倒入 100ml 冰水中,进行相分离,并用 70ml 氯仿萃取水相三次。用 100ml 饱和 NaCl 溶液和 100mlNaHCO₃ 溶液洗涤合并的有机相,并将其用硫酸钠干燥,除去溶剂,和从乙醇中重结晶残余物。产率:43g(110mmol),94%。

[0172] e) 合成 2,11-二溴苯并[c]菲

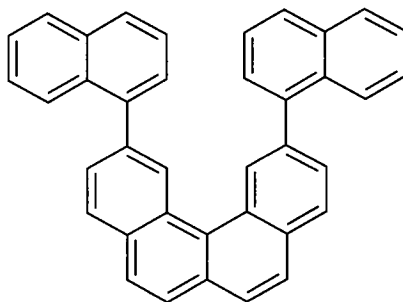
[0173]



[0174] 将 46g(118mmol) 2,11-二溴-5,6,6a,7,8,12b-六氢苯并[c]菲和 80.6g(355mmol) DDQ 在 300ml 甲苯中在回流下加热 30 小时。在反应混合物已经冷却到室温之后,过滤去沉淀的氢醌,和每次用 50ml 甲苯洗涤两次。从合并的有机相中除去溶剂,并在真空中干燥残余物。在 190℃、0.01 毫巴下升华粗产物,并从异丙醇中重结晶升华物。产率:19.6g(110mmol),43%。

[0175] f) 合成 2,11-双(萘-1-基)苯并[c]菲

[0176]

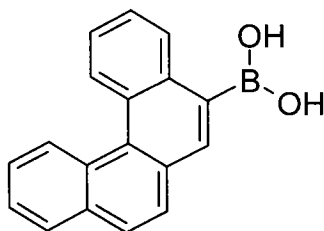


[0177] 将 913mg(3mmol) 三邻甲苯基膦,和然后 112mg(0.5mmol) 乙酸钯(II) 加入到剧烈搅拌的 19.3g(50mmol) 2,11-二溴苯并[c]菲、22.4g(130mmol) 1-萘硼酸和 25.5g(120mmol) 磷酸三钾在 300ml 甲苯、100ml 二噁烷和 400ml 水的混合物中的悬浮液中,和随后将该混合物在回流下加热 16 小时。在混合物已经冷却之后,用抽吸过滤去沉淀的固体,用 50ml 甲苯洗涤三次,用 50ml 乙醇:水(1:1, v:v) 洗涤三次,和用 100ml 乙醇洗涤三次,并从 DMF(约 10ml/g) 中重结晶三次。产率:14.4g(30mmol),60.0%,纯度 99.9%(HPLC)。

[0178] 实施例 2 :合成 9-(苯基)-10-(苯并 [c] 菲 -5- 基) 蒽

[0179] a) 合成苯并 [c] 菲 -5- 硼酸

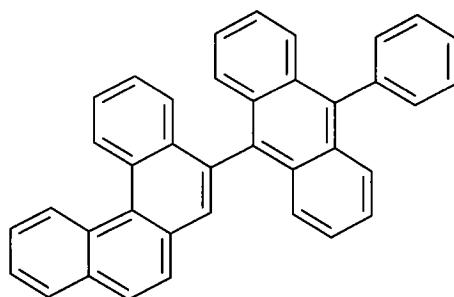
[0180]



[0181] 将 52ml (130mmol) 正丁基锂 (在正己烷中 2.5M) 在 -78℃ 下在强烈搅拌下逐滴加入到 30.7g (100mmol) 5- 溴苯并 [c] 菲在 1000ml THF 中的悬浮液中,并将混合物搅拌另外的 2 小时。将 16.7ml (150mmol) 硼酸三甲酯在强烈搅拌下一次性加入到所述红色溶液中,将该混合物在 -78℃ 下搅拌另外的 30 分钟,然后在 3 小时时间内温热到室温,加入 300ml 水,并将该混合物搅拌 30 分钟。分离有机相,并在真空下蒸发至干。将固体溶在 100ml 正己烷中,用抽吸过滤,用 100ml 己烷洗涤一次,并在真空下干燥。产率 :24.8g (91mmol), 91%, 纯度约 90% (NMR) 的硼酸,其具有变化量的硼酸酐和硼酸。所述硼酸能够以该形式使用,无需另外的纯化。

[0182] b) 合成 9-(苯基)-10-(苯并 [c] 菲 -5- 基) 蒽

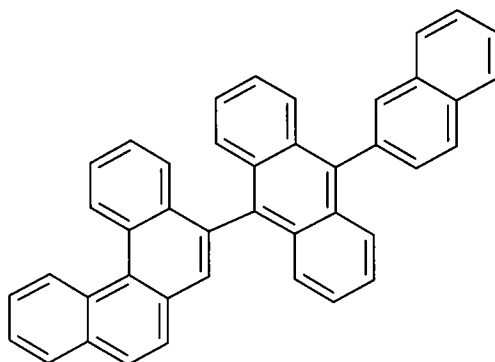
[0183]



[0184] 将 913mg (3mmol) 三邻甲苯基膦,和然后 112mg (0.5mmol) 乙酸钪 (II) 加入到剧烈搅拌的 16.7g (50mmol) 9- 溴 -10-(苯基) 蒽、14.9g (55mmol) 苯并 [c] 菲 -5- 硼酸和 25.5g (120mmol) 磷酸三钾在 300ml 甲苯、100ml 二噁烷和 400ml 水混合物中的悬浮液中,并随后将该混合物在回流下加热 16 小时。在混合物已经冷却之后,用抽吸过滤去沉淀的固体,用 50ml 甲苯洗涤三次,用 50ml 乙醇 : 水 (1 : 1, v : v) 洗涤三次,和用 100ml 乙醇洗涤三次,并从 DMF (约 7ml/g) 中重结晶三次。产率 :16.0g (34mmol), 67.8%, 纯度 99.9% (HPLC)。

[0185] 实施例 3 :合成 9-(萘 -2- 基)-10-(苯并 [c] 菲 -5- 基) 蒽

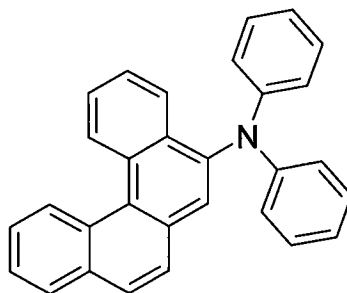
[0186]



[0187] 将 913mg (3mmol) 三邻甲苯基膦, 和然后 112mg (0.5mmol) 乙酸钯 (II) 加入到剧烈搅拌的 19.2g (50mmol) 9-溴-10-(2-萘基) 蒽、14.9g (55mmol) 苯并[c]菲-4-硼酸和 25.5g (120mmol) 磷酸三钾在 300ml 甲苯、100ml 二噁烷和 400ml 水混合物中的悬浮液中, 并随后将该混合物在回流下加热 16 小时。在混合物已经冷却之后, 用抽吸过滤去沉淀的固体, 用 50ml 甲苯洗涤三次, 用 50ml 乙醇: 水 (1 : 1, v : v) 洗涤三次, 和用 100ml 乙醇洗涤三次, 从 DMF (约 10ml/g) 中重结晶三次。产率: 15.3g (29mmol), 58.8%, 纯度 99.9% (HPLC)。

[0188] 实施例 4: 合成 5-(二苯基氨基) 苯并[c]菲

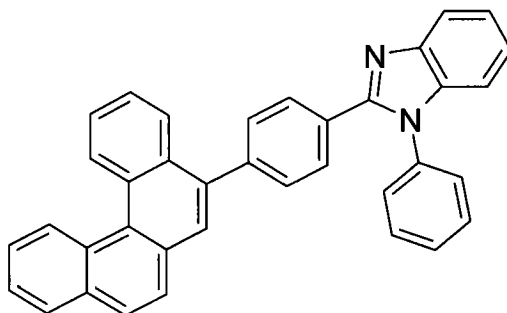
[0189]



[0190] 将 190 μ L (1mmol) 二叔丁基氯化膦, 和然后 112mg (0.5mmol) 乙酸钯 (II) 加入到 15.3g (50mmol) 5-溴苯并[c]菲、10.2g (60mmol) 二苯胺和 7.7g (80mmol) 叔丁醇钠在 500ml 甲苯中的悬浮液中, 并随后将该混合物在回流下加热 5 小时。在混合物已经冷却到 60°C 之后, 加入 500ml 水, 分离有机相, 经由硅胶过滤, 在真空下在 80°C 下蒸发到基本干燥, 和然后加入 300ml 乙醇。冷却之后, 用抽吸过滤去固体。通过从二噁烷中重结晶提纯产物五次 (约 8ml/g)。产率: 12.6g (32mmol), 64.1%, 纯度 99.9% (HPLC)。

[0191] 实施例 5: 合成 1-苯基-2-(5-苯并[c]菲-4-基-苯基) 苯并咪唑

[0192]

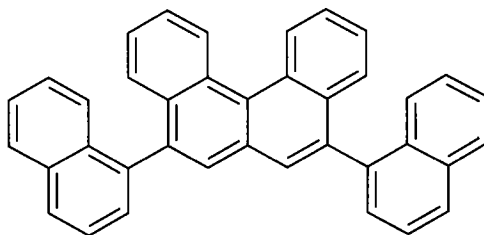


[0193] 将 913mg (3mmol) 三邻甲苯基膦, 和然后 112mg (0.5mmol) 乙酸钯 (II) 加入到剧烈

搅拌的 17.5g (50mmol) 1-苯基-2-(4-溴苯基)苯并咪唑、14.9g (55mmol) 苯并[c]菲-5-硼酸和 25.5g (120mmol) 磷酸三钾在 300ml 甲苯、100ml 二噁烷和 400ml 水的混合物中的悬浮液中,并随后将该混合物在回流下加热 16 小时。在混合物已经冷却之后,用抽吸过滤去沉淀的固体,用 50ml 甲苯洗涤三次,用 50ml 乙醇:水 (1 : 1, v : v) 洗涤三次,和用 100ml 乙醇洗涤三次,并从 DMF (约 7ml/g) 中重结晶三次。产率:16.8g (34mmol), 67.8%, 纯度 99.9% (HPLC)。

[0194] 实施例 6:合成 5,8-双(萘-1-基)苯并[c]菲

[0195]



[0196] 将 913mg (3mmol) 三邻甲苯基膦,和然后 112mg (0.5mmol) 乙酸钪 (II) 加入到剧烈搅拌的 15.3g (50mmol) 5,8-二溴苯并[c]菲、22.4g (130mmol) 1-萘硼酸和 25.5g (120mmol) 磷酸三钾在 300ml 甲苯、100ml 二噁烷和 400ml 水的混合物中的悬浮液中,并随后将该混合物在回流下加热 16 小时。在混合物已经冷却之后,用抽吸过滤去沉淀的固体,用 50ml 甲苯洗涤三次,用 50ml 乙醇:水 (1 : 1, v : v) 洗涤三次,和用 100ml 乙醇洗涤三次,从 DMF (约 10ml/g) 中重结晶三次。产率:14.8g (31mmol), 64.0%, 纯度 99.9% (HPLC)。

[0197] 实施例 7-12:制造 OLED

[0198] 通过根据 WO 04/058911 的通用方法制造本发明的 OLED,该方法要被改造以适应此处描述的情况(层-厚度变化,使用的材料)。

[0199] 在以下实施例 7 至 12 中给出了各种 OLED 的结果。涂有结构化 ITO (氧化锡铟) 的玻璃板形成所述 OLED 的基底。对于改进的处理加工,将 20nm 的 PEDOT (聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩),从水中旋涂,购买自 H. C. Starck, Goslar, 德国) 直接施加到所述基底上。该 OLED 由如下序列层组成:基底 / PEDOT 20nm / HIL 15nm / 空穴传输层 (HTM1) 140nm / 空穴传输层 (HTM2) 20nm / 发光层 (EML) 30nm / 电子传输层 (ETM) 20nm 和最后的阴极。

[0200] 在真空室中通过热气相沉积施加除 PEDOT 以外的材料。此处发光层总是由基质材料(主体=H)和掺杂物(D)组成,所述的掺杂物通过共蒸发与主体混合。由厚度为 1nm 的 LiF 层和沉积在顶部的厚度为 100nm 的铝层形成阴极。表 1 显示了用于构造所述 OLED 的材料的化学结构。此处 H1 和 ETM1 是现有技术材料,H2 和 ETM2 是本发明化合物的实施例。

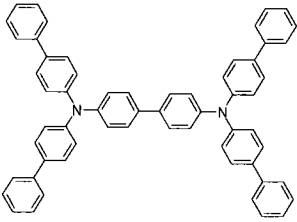
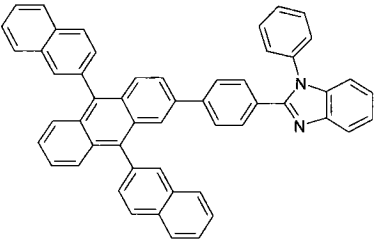
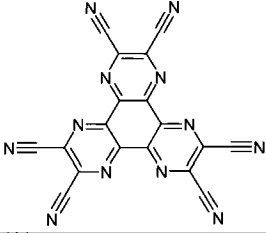
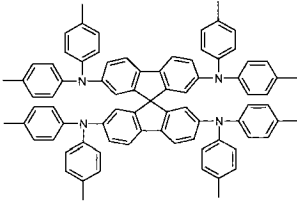
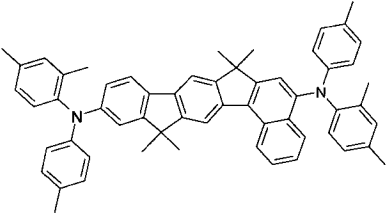
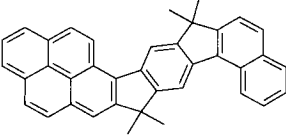
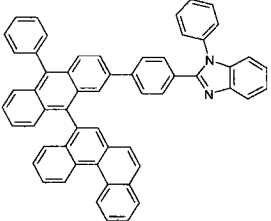
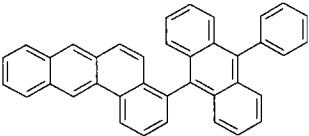
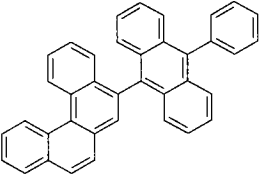
[0201] 通过标准方法表征所述 OLED。为此目的,确定电致发光光谱、电流效率(以 cd/A 测定)、从电流-电压-亮度特性线(IUL 特性线)计算的作为亮度函数的功率效率(以 lm/W 测定),和寿命。寿命定义为亮度从初值 (6000cd/m²) 下降至一半后的时间。

[0202] 与现有技术相比,当用作基质时化合物 H2 优于现有技术的化合物 H1 的区别在于改进的寿命和改进的颜色(见表 2 的实施例 7-12)。

[0203] 此外,当化合物 ETM2 用作电子传输材料时,出现更高的电流效率(以 cd/A 测定)和更低的电压(见表 2 的实施例 11 和 12)。

[0204] 表 1

[0205]

	
HTM2	ETM1
	
HIL1	HTM1
	
D1	D2
	
ETM2	H1
	
H2	

[0206] 表 2

[0207]

实施例	EML 厚度	ETM 厚度	1000 cd/m ² 的电压	在 1000 cd/m ² 下的效 率	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y	从 6000 cd/m ² 起 的寿命
7 对比	H1+5% D1 30 nm	ETM 1 20 nm	5.0 V	8.6 cd/A	0.14/0.19	400 h
8 对比	H1+1% D2 30 nm	ETM 1 20 nm	5.2 V	6.2 cd/A	0.15/0.11	110 h
9	H2+5% D1 30 nm	ETM 1 110 nm	5.1 V	8.7 cd/A	0.14/0.18	520 h
10	H2+1% D2 30 nm	ETM 1 20 nm	5.3 V	6.1 cd/A	0.15/0.09	160 h
11	H2+5% D1 30 nm	ETM 2 110 nm	4.9 V	9.0 cd/A	0.14/0.18	560 h
12	H2+1% D2 30 nm	ETM 2 20 nm	5.0 V	6.4 cd/A	0.15/0.09	190 h

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN102282234B	公开(公告)日	2014-07-30
申请号	CN200980154893.2	申请日	2009-12-22
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 阿尔内·比辛 霍尔格·海尔 菲利普·施特塞尔		
发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 阿尔内·比辛 霍尔格·海尔 菲利普·施特塞尔		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0058 C09B57/008 H01L51/0072 H01L51/006 C09B3/02 C09K2211/1416 C09B3/78 C09B57/00 C09K2211/1007 C09B1/00 H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/1466 C09K2211/1433 H01L51/0054		
代理人(译)	郭国清		
审查员(译)	张慧慧		
优先权	102009005746 2009-01-23 DE		
其他公开文献	CN102282234A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)
 本发明涉及取代的苯并[c]菲衍生物及其制备以及其在电子器件中的用途，本发明还涉及所述电子器件本身。特别是，本发明特别涉及被至少一种芳族单元或至少一种二芳基氨基单元取代的苯并[c]菲衍生物。

... 2000. 10. 11. A, 2000. 08. 10, 说明书记第 35 页表 2, 说明书第 20 页。
 NO 2007/123256 A1, 2007. 01. 11, 说明书第 1 页。

审查员 张慧慧