



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104471020 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201380036876. 5

代理人 郭国清 穆德骏

(22) 申请日 2013. 06. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G09K 11/06(2006. 01)

12005099. 2 2012. 07. 10 EP

C07D 471/00(2006. 01)

H05B 33/20(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/001724 2013. 06. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/008967 DE 2014. 01. 16

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

克里斯托夫·普夫卢姆

安雅·雅提斯奇 托马斯·埃伯利

乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

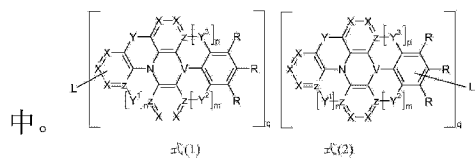
权利要求书12页 说明书43页

(54) 发明名称

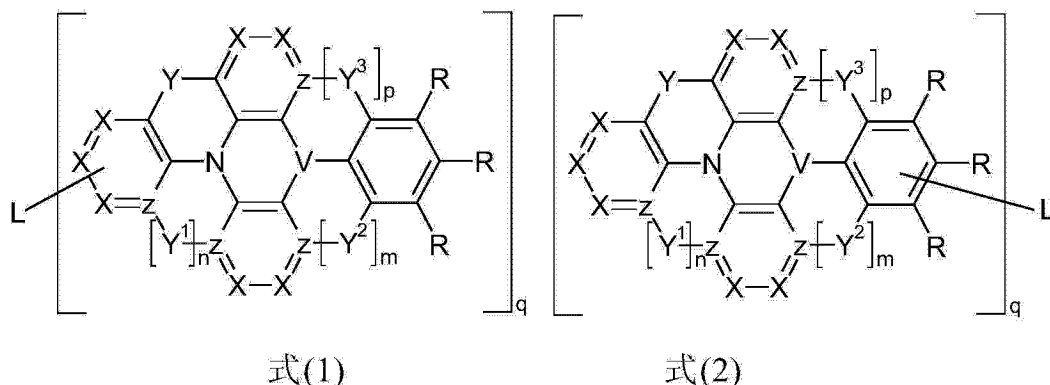
用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及式 (1) 和式 (2) 的化合物,所述化合物适用于电子器件、尤其是有机电致发光器件



1. 式 (1) 或 (2) 的化合物,



其中以下适用于所使用的符号和标记：

V 在每次出现时相同或不同地是 N、P 或 $P = O$ ；

X 在每次出现时相同或不同地是 CR 或 N；或如果基团 L 键合到 X，则该基团 X 代表 C；

Y、Y¹、Y²、Y³在每次出现时相同或不同地是单键或 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、 $C = O$ 、 $C = NR^1$ 、 $C = C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 BR^1 、 PR^1 、 $P(=O)R^1$ 、SO、SO₂；条件是 Y 和 Y¹不同时代表单键且 Y²和 Y³不同时代表单键；

Z 在每次出现时相同或不同地是 CR 或 N；或如果基团 Y¹或 Y²或 Y³键合到 Z，则该基团 Z 代表 C；

L：如果 $q = 1$ ，则 L 相同或不同地为 R；或者 L 相同或不同地是具有 1 ~ 40 个 C 原子的二价、三价、四价、五价或六价的直链亚烷基、烷叉基、亚烷氧基或硫代亚烷氧基基团，或具有 3 ~ 40 个 C 原子的支链或环状的亚烷基、烷叉基、亚烷氧基或硫代亚烷氧基基团，或具有 2 ~ 40 个 C 原子的亚烯基或亚炔基基团，所述基团在每种情况下可以被一个或多个基团 R²取代，其中在每种情况下一个或多个不相邻的 CH₂基团可以被 $-R^2C = CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = NR^2$ 、 $P(=O)R^2$ 、S = O、SO₂、-O-、-S- 或 $-CONR^2-$ 代替，和其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替，或具有 5 ~ 40 个芳族环原子的二价、三价、四价、五价或六价的芳族环系，其可以被一个或多个基团 R²取代，或具有 5 ~ 60 个芳族环原子的杂芳族环系，其仅包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R²取代，或 $P(R^2)_{3-r}$ 、 $P(=O)(R^2)_{3-r}$ 、 $C(R^2)_{4-r}$ 、 $Si(R^2)_{4-r}$ 、 $N(Ar)_{3-r}$ ，其中 r 代表 2、3 或 4，条件是 r 不大于 L 的最大化合价；或 L 是化学键，在此情况中 $q = 2$ ；此处基团 L 的化合价 = $q+1$ ；

n、m、p 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1，其中 $n = 0$ 或 $m = 0$ 或 $p = 0$ 指的是，相应基团 Y¹或 Y²或 Y³分别不存在，且基团 R 代替 Y²或 Y³键合到相应的碳原子；

q 为 1、2、3、4、5 或 6；

R、R¹在每次出现时相同或不同地选自如下基团：H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、 $C(=O)Ar$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ ，具有 1 ~ 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团，或具有 3 ~ 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基基团，或具有 2 ~ 40 个 C 原子的烯基或炔基基团，所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R²取代，其中一个或多个不相邻的 CH₂基团可以被 $R^2C = CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR²代替，和其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替，具有 6 ~

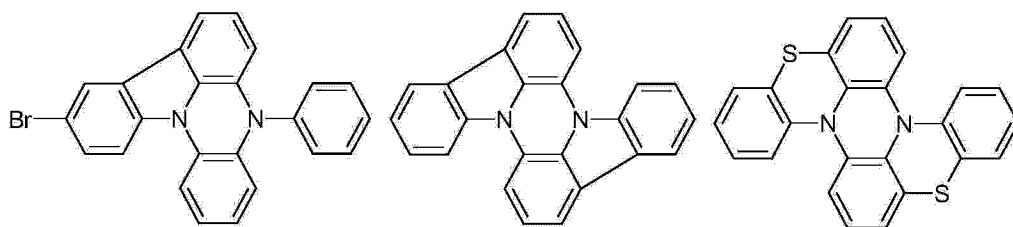
60 个芳族环原子的芳族环系,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代,具有 5 ~ 60 个芳族环原子的杂芳族环系,其包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R^2 取代,具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,其可以被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,其可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中键合到相同基团 Y 的两个取代基 R^1 可以任选地相互形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个基团 R^2 取代;此外,两个相邻的基团 R 可以形成稠合上的苯并环,其可以被一个或多个基团 R^2 取代;如果基团 L 键合到相应的碳原子,则式 (2) 中的基团 R 不存在;

R^2 在每次出现时相同或不同地选自如下基团: H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$, 具有 1 ~ 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 3 ~ 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 2 ~ 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^3 取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^3 、 O 、 S 或 CONR^3 代替,和其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳族环系,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代,具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,其可以被一个或多个基团 R^3 取代,或具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团;

Ar 在每次出现时相同或不同地是具有 5 ~ 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个非芳族基团 R^3 取代;键合到相同 P 原子的两个基团 Ar 此处还可以通过单键或选自 $\text{N}(\text{R}^3)$ 、 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ 、 O 或 S 的桥连基相互桥连;

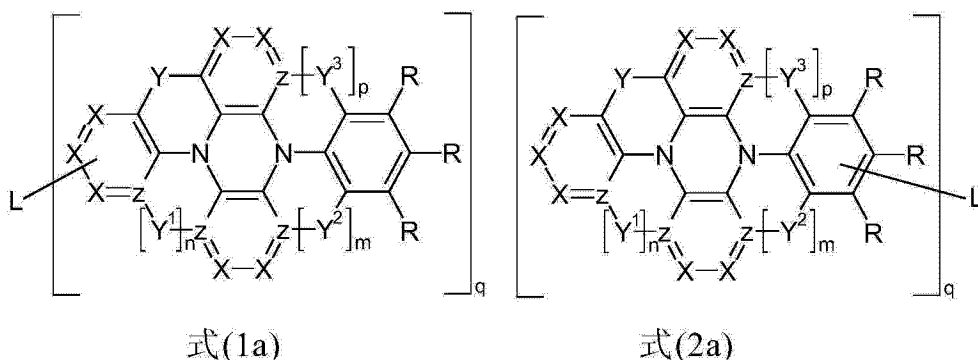
R^3 是选自如下的基团: H, D, F, CN, 具有 1 ~ 20 个 C 原子的脂族烃基团或具有 5 ~ 30 个芳族环原子的芳族环系,其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替;

本发明不包括如下化合物:



2. 根据权利要求 1 所述的化合物,其特征在于, Y 、 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 在每次出现时相同或不同地代表单键、 $\text{C}(\text{R}^1)_2$ 、 NR^1 、 O 或 S 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物,其特征在于,所述化合物选自式 (1a) 或 (2a) 的化合物,



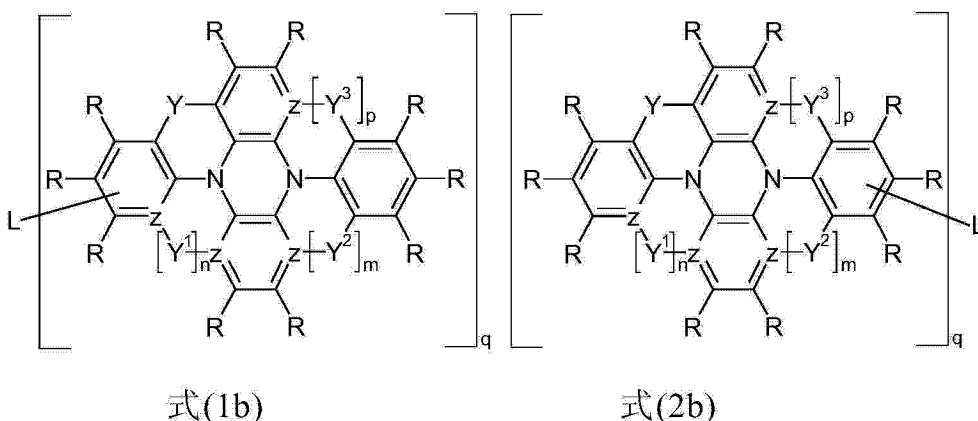
其中以下适用于使用的符号：

Y、Y¹、Y²、Y³在每次出现时相同或不同地为单键、C(R¹)₂、NR¹、O 或 S；

X、Z 为 CR 或 N，条件是每个环中基团 X 和 Z 中的最多一个代表 N，且所述环中的其它基团 X 和 Z 代表 CR，或如果基团 Y¹或 Y²或 Y³键合到 Z，则该 Z 代表 C，且如果基团 L 键合到 X，则该 X 代表 C；

且使用的其它符号和标记具有权利要求 1 中给出的含义。

4. 根据权利要求 1～3 中的一项或多项所述的化合物，其特征在于，所述化合物选自式 (1b) 或 (2b) 的化合物，



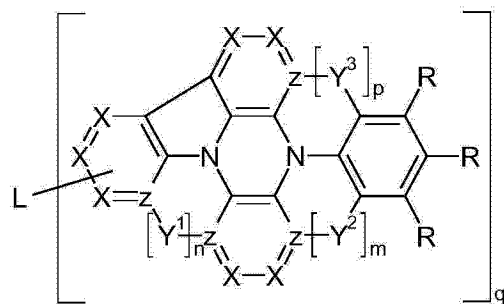
其中以下适用于使用的符号：

Y、Y¹、Y²、Y³在每次出现时相同或不同地为单键、C(R¹)₂、NR¹、O 或 S，特别是单键或 C(R¹)₂；

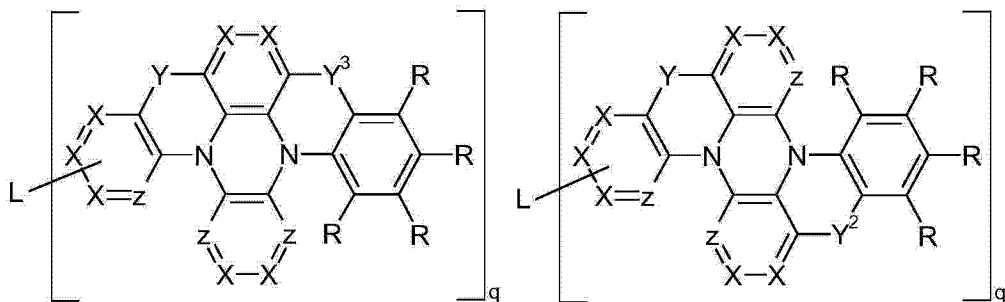
Z 为 CR，或如果 Y¹或 Y²或 Y³键合到 Z，则该 Z 为 C；

且使用的其它符号和标记具有权利要求 1 中给出的含义；如果基团 L 在此处键合，则该位置处不存在基团 R。

5. 根据权利要求 1～4 中的一项或多项所述的化合物，其特征在于，所述化合物选自式 (3)～(8) 的化合物，

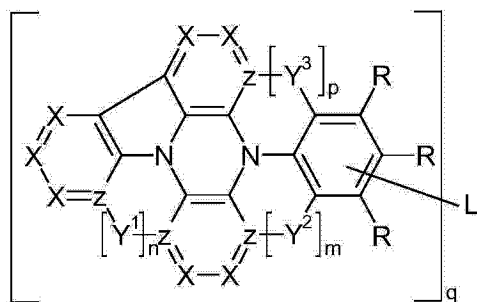


式(3)

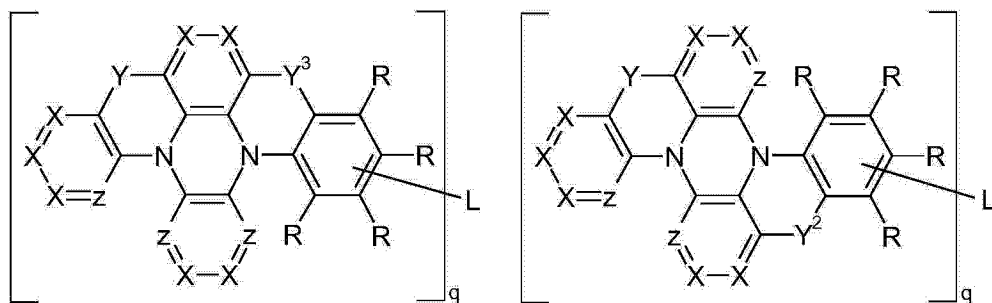


式(4)

式(5)



式(6)

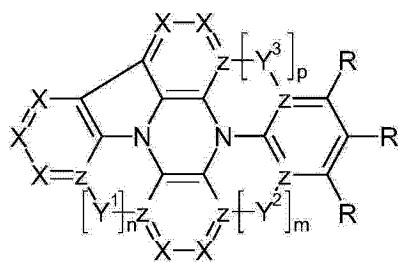


式(7)

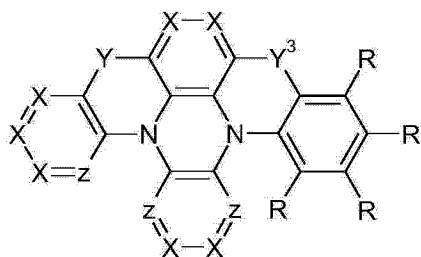
式(8)

其中使用的符号和标记具有权利要求 1 中给出的含义,且如果键合基团 L,则在该位置处不存在基团 R。

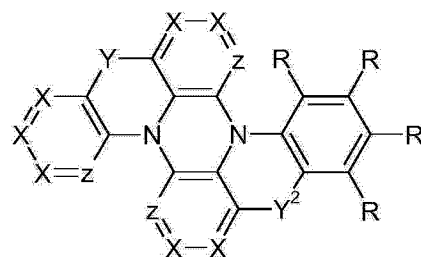
6. 根据权利要求 1~5 中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,所述化合物选自式 (3a)、(4a) 和 (5a) 的化合物,



式(3a)



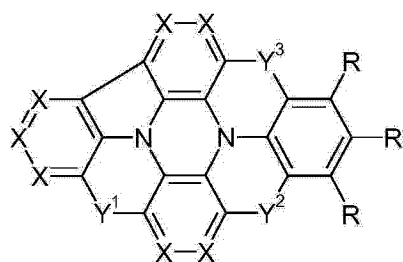
式(4a)



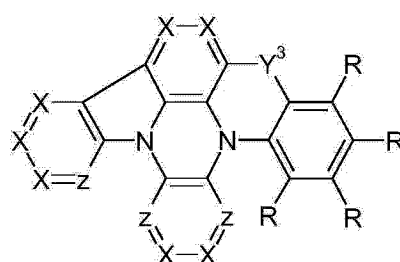
式(5a)

其中使用的符号和标记具有权利要求 1 中给出的含义。

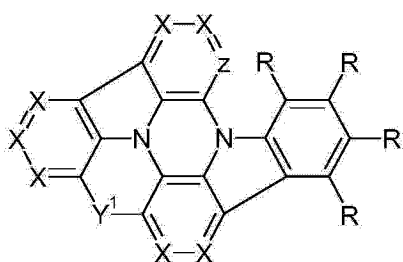
7. 根据权利要求 1 ~ 6 中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于, 式 (3) 的化合物选自式 (19) ~ (23) 的化合物,



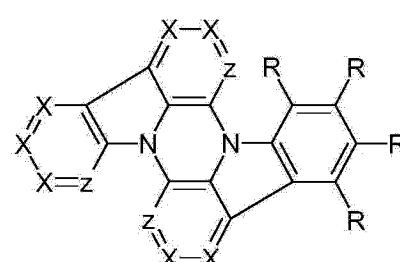
式(19)



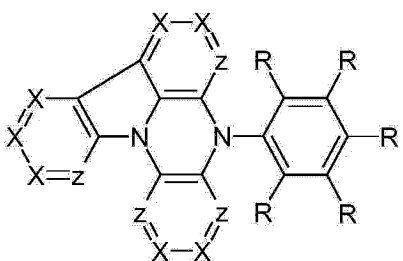
式(20)



式(21)



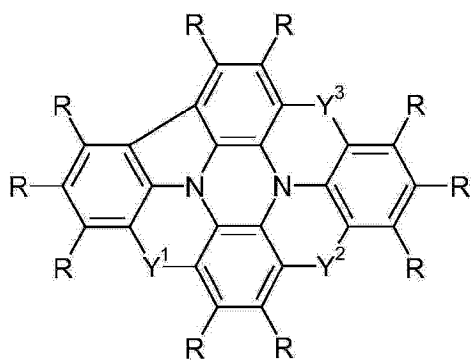
式(22)



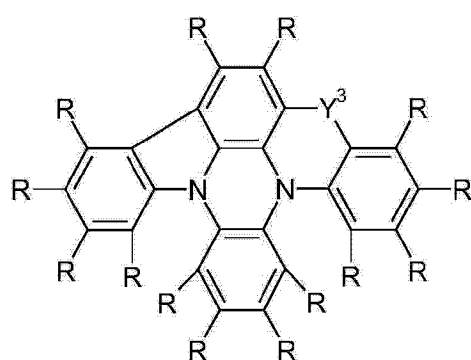
式(23)

其中使用的符号和标记具有权利要求 1 中给出的含义。

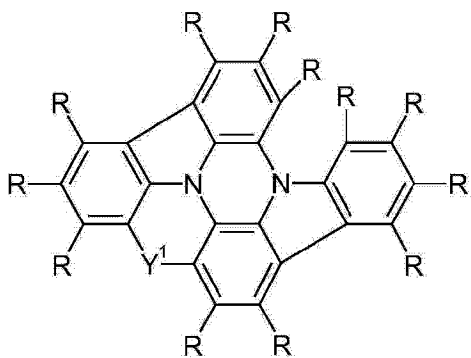
8. 根据权利要求 1 ~ 7 中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于, 所述化合物选自式 (19a) ~ (23a)、(24) 或 (25) 的化合物,



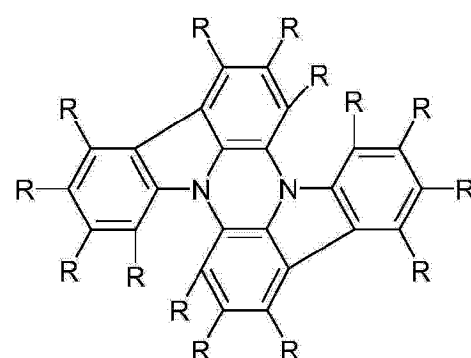
式(19a)



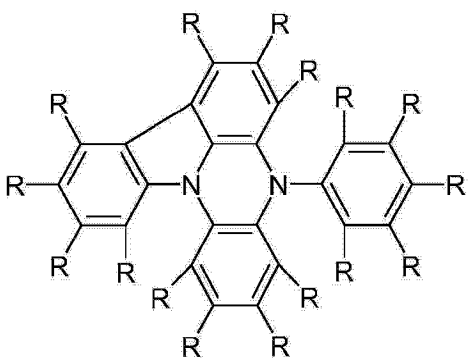
式(20a)



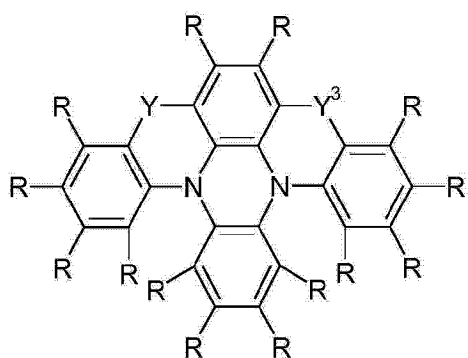
式(21a)



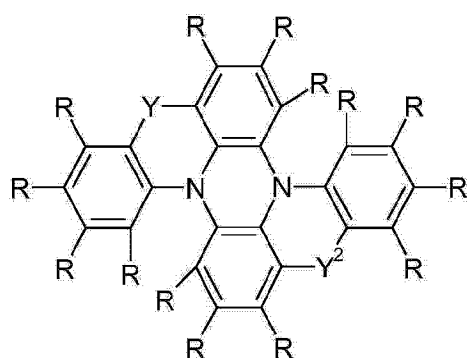
式(22a)



式(23a)



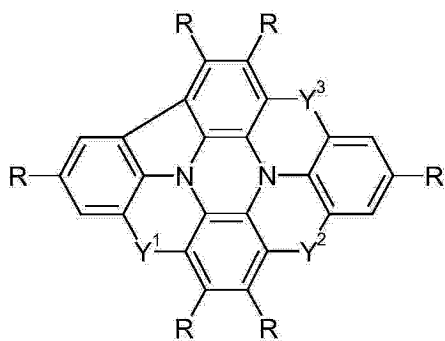
式(24)



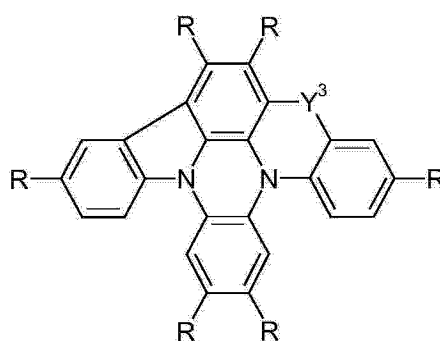
式(25)

其中使用的符号具有权利要求1下给出的含义,且Y、Y²和Y³优选在每次出现时相同或不同地代表单键、C(R¹)₂、NR¹、O或S。

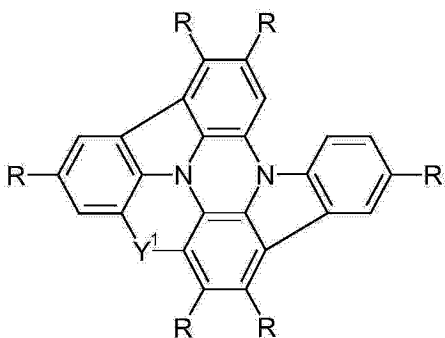
9. 根据权利要求1~8中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,所述化合物选自式(19b)~(23b)、(24a)或(25a)的化合物,



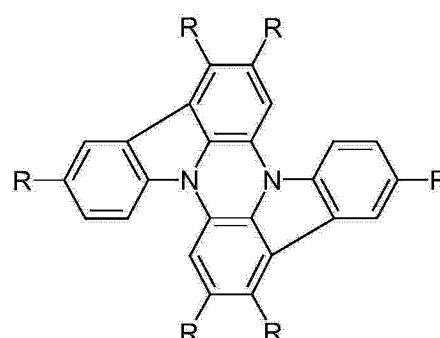
式(19b)



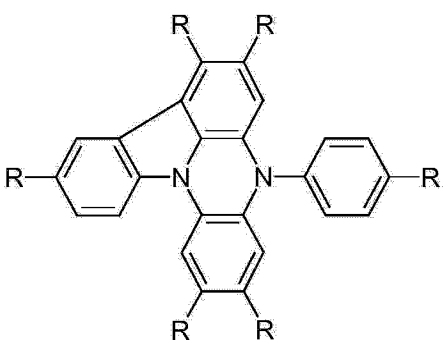
式(20b)



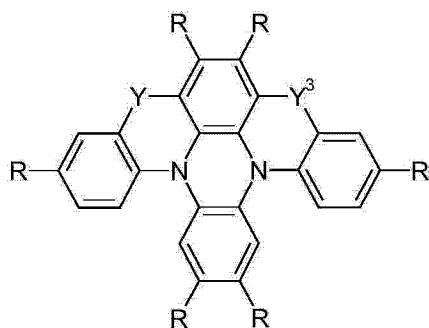
式(21b)



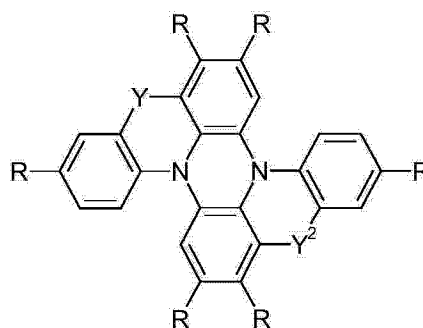
式(22b)



式(23b)



式(24)

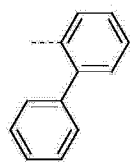


式(25)

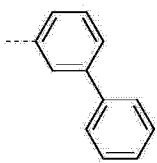
其中使用的符号具有权利要求1中给出的含义,且Y、Y²和Y³优选在每次出现时相同或不同地代表单键、C(R¹)₂、NR¹、O或S。

10. 根据权利要求1~10中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,如果R代表芳族

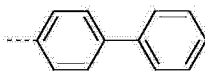
或杂芳族环系,则 R 选自式 (26) ~ (58) 的基团,



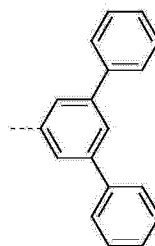
式(26)



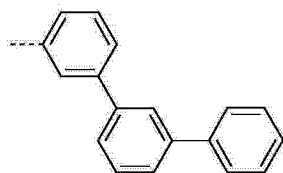
式(27)



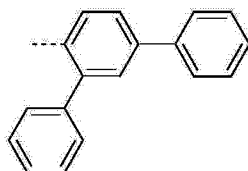
式(28)



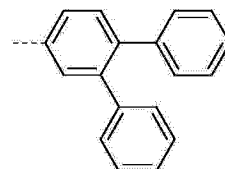
式(29)



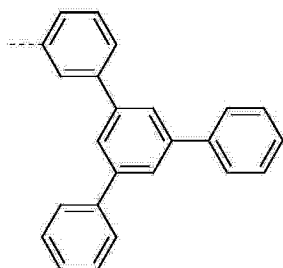
式(30)



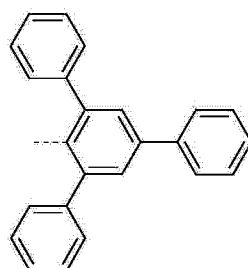
式(31)



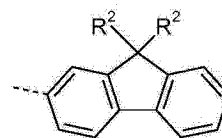
式(32)



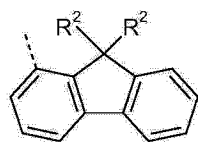
式(33)



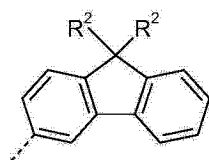
式(34)



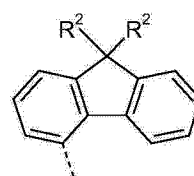
式(35)



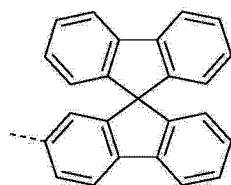
式(36)



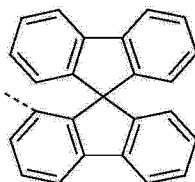
式(37)



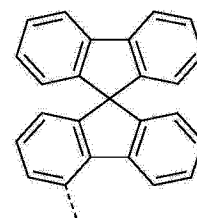
式(38)



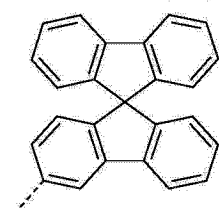
式(39)



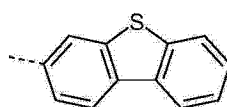
式(40)



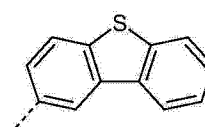
式(41)



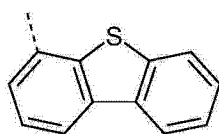
式(42)



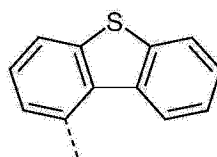
式(43)



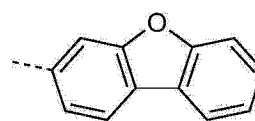
式(44)



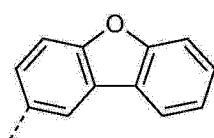
式(45)



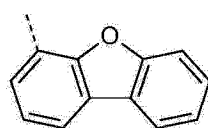
式(46)



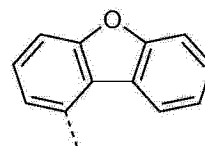
式(47)



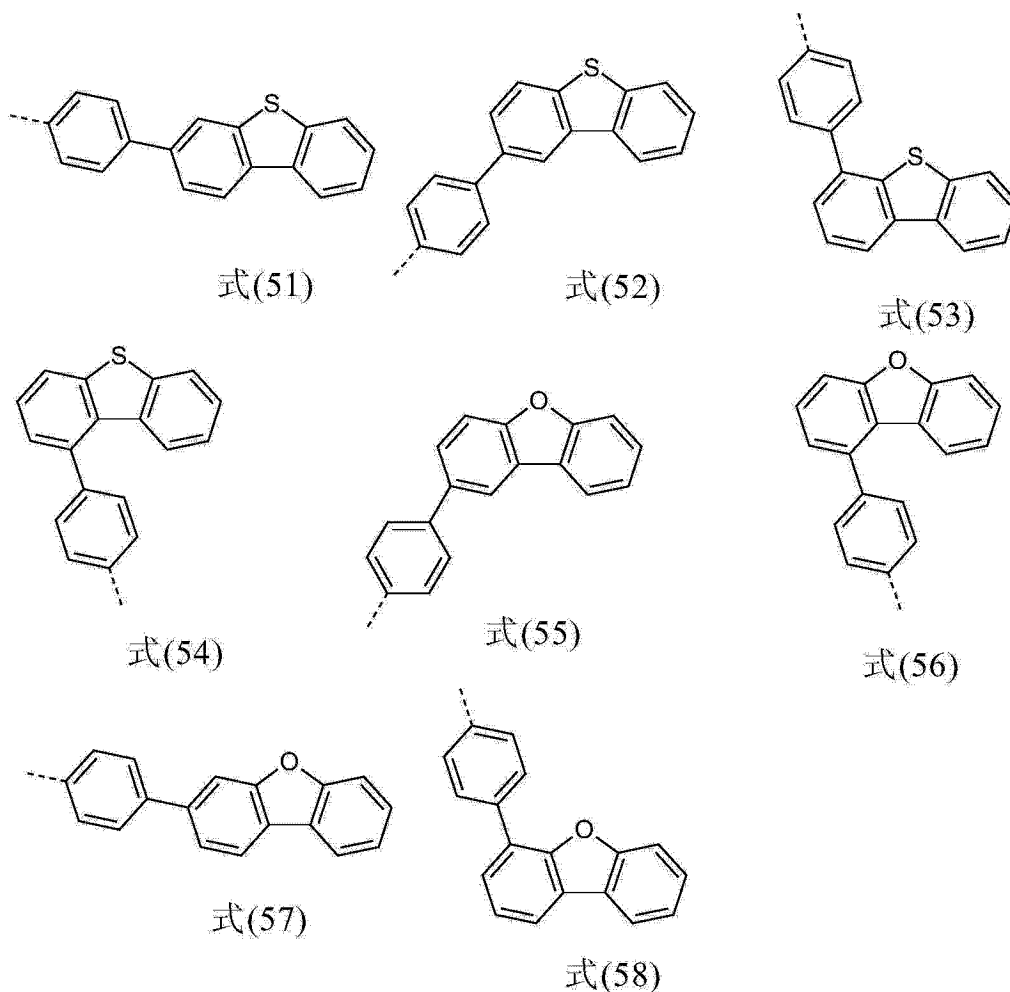
式(48)



式(49)



式(50)



其中虚线键表示键合到基本结构且所述基团可以被一个或多个基团 R^2 取代。

11. 一种用于制备根据权利要求 1 ~ 10 中的一项或多项所述的化合物的方法, 其包括如下反应步骤:

- a) 合成尚未包含桥连基 Y 的相应基本结构; 和
- b) 引入基团 Y。

12. 一种混合物, 所述混合物包含至少一种根据权利要求 1 ~ 10 中的一项或多项所述的化合物和至少一种另外的化合物。

13. 一种制剂, 特别是溶液、悬浮液或微乳液, 其包含至少一种根据权利要求 1 ~ 10 中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求 12 所述的混合物和一种或多种溶剂。

14. 根据权利要求 1 ~ 10 中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求 12 所述的混合物在电子器件中的用途。

15. 一种电子器件, 所述电子器件包含至少一种根据权利要求 1 ~ 10 中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求 12 所述的混合物, 所述电子器件优选选自有机电致发光器件、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机太阳能电池、有机染料敏化太阳能电池、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件、发光电化学电池、有机激光二极管和“有机等离子体发射器件”。

16. 根据权利要求 15 所述的电子器件, 其为有机电致发光器件, 其特征在于, 根据权利要求 1 ~ 10 中的一项或多项所述的化合物被用作荧光或磷光发光体的基质材料和 / 或用

于电子阻挡或激子阻挡层中和 / 或用于空穴传输或空穴注入层中。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于电子器件中、特别是有机电致发光器件中的材料。

背景技术

[0002] 例如,在 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中,描述了其中利用有机半导体作为功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构。在这里使用的发光材料越来越多地是显示磷光而不是荧光的有机金属络合物 (M. A. Baldo 等, Appl. Phys. Lett. (应用物理快报) 1999, 75, 4-6)。出于量子力学的原因,使用有机金属化合物作为磷光发光体可实现高达四倍的能量和功率效率。通常,在 OLED 的情况中,特别是另外在显示三重态发光 (磷光) 的 OLED 的情况中,例如就效率、工作电压和寿命而言仍需要改进。这尤其适用于在相对短波区域发光的 OLED。

[0003] 磷光 OLED 的性能并非仅仅由使用的三重态发光体确定。特别是,使用的其它材料,例如基质材料、空穴阻挡材料、电子传输材料、空穴传输材料和电子或激子阻挡材料,在此处同样特别重要。因此,对这些材料的改进也可导致 OLED 性能的显著改进。在这些材料用于荧光 OLED 的情况下,同样仍需要改进。

[0004] 本发明的目的是提供适合在荧光或磷光 OLED 中、特别是在磷光 OLED 中使用的化合物,所述化合物例如用作基质材料或用作空穴传输 / 电子阻挡材料或激子阻挡材料。

[0005] 令人预料不到的是,已经发现以下更详细描述的特定制化合物实现了这一目的,并在有机电致发光器件中产生了特别是关于寿命、效率和工作电压的改进。这尤其在使用本发明化合物作为基质材料的情况中适用,但也在用作空穴传输材料或空穴注入材料的情况中适用。因此,本发明涉及这些材料和包括这种类型化合物的有机电致发光器件。

[0006] WO 2011/042107 公开了被三嗪或其它缺电子杂芳基基团取代的桥连的咪唑衍生物,其中被缺电子杂芳基取代基团是必须的。特别地,将这些化合物描述为用于磷光发光体的基质材料。未公开不具有这种取代模式的化合物。

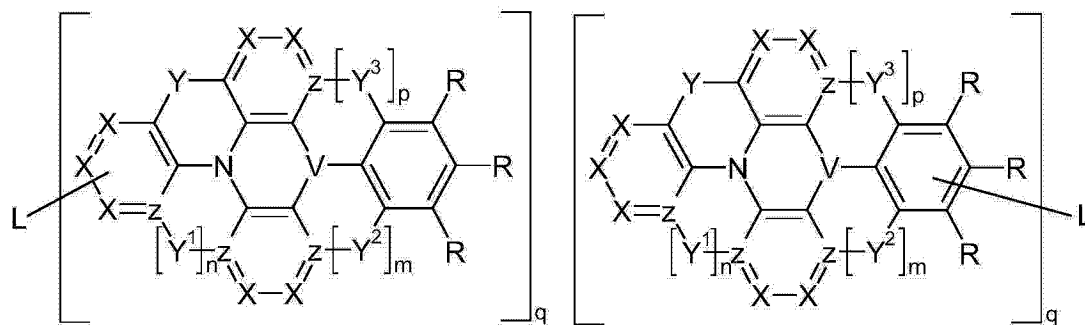
[0007] WO 2011/088877 公开了被二芳基氨基、三芳基氨基或咪唑基团取代的桥连的咪唑衍生物,其中被这些基团取代是必须的。未公开不具有这种取代模式的化合物。

发明内容

[0008] 令人预料不到地,已经发现,在有机电致发光器件中使用根据本发明的化合物产生了良好的电子性能。

[0009] 因此,本发明涉及下式 (1) 或 (2) 的化合物,

[0010]



式(1)

式(2)

[0011] 其中如下适用于所使用的符号和标记：

[0012] V 在每次出现时相同或不同地是 N、P 或 P = O；

[0013] X 在每次出现时相同或不同地是 CR 或 N；或如果基团 L 键合到 X，则该基团 X 代表 C；

[0014] Y、Y¹、Y²、Y³在每次出现时相同或不同地是单键或 C(R¹)₂、NR¹、O、S、C = O、C = NR¹、C = C(R¹)₂、Si(R¹)₂、BR¹、PR¹、P(=O)R¹、SO、SO₂；条件是 Y 和 Y¹不同时代表单键且 Y²和 Y³不同时代表单键；

[0015] Z 在每次出现时相同或不同地是 CR 或 N；或如果基团 Y¹或 Y²或 Y³键合到 Z，则该基团 Z 代表 C；

[0016] L：如果 q = 1，则 L 相同或不同地为 R；或者 L 相同或不同地是具有 1 ~ 40 个 C 原子的二价、三价、四价、五价或六价的直链亚烷基、烷叉基、亚烷氧基或硫代亚烷氧基基团，或具有 3 ~ 40 个 C 原子的支链或环状的亚烷基、烷叉基、亚烷氧基或硫代亚烷氧基基团，或具有 2 ~ 40 个 C 原子的亚烯基或亚炔基基团，所述基团在每种情况下可以被一个或多个基团 R²取代，其中在每种情况下一个或多个不相邻的 CH₂基团可以被 -R²C = CR²-、-C ≡ C-、Si(R²)₂、C = O、C = NR²、P(=O)R²、S = O、SO₂、-O-、-S- 或 -CONR²- 代替，和其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替，或具有 5 ~ 40 个芳族环原子的二价、三价、四价、五价或六价的芳族环系，其可以被一个或多个基团 R²取代，或具有 5 ~ 60 个芳族环原子的杂芳族环系，其仅包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R²取代，或 P(R²)_{3-r}、P(=O)(R²)_{3-r}、C(R²)_{4-r}、Si(R²)_{4-r}、N(Ar)_{3-r}，其中 r 代表 2、3 或 4，条件是 r 不大于 L 的最大化合价；或 L 是化学键，在此情况中 q = 2；此处基团 L 的化合价 = q+1；

[0017] n、m、p 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1，其中 n = 0 或 m = 0 或 p = 0 指的是，相应基团 Y¹或 Y²或 Y³分别不存在，且基团 R 代替 Y²或 Y³键合到相应的碳原子；

[0018] q 为 1、2、3、4、5 或 6；

[0019] R、R¹在每次出现时相同或不同地选自如下基团：H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、C(=O)Ar、C(=O)R²、P(=O)(Ar)₂，具有 1 ~ 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团，或具有 3 ~ 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基基团，或具有 2 ~ 40 个 C 原子的烯基或炔基基团，所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R²取代，其中一个或多个不相邻的 CH₂基团可以被 R²C = CR²、C ≡ C、Si(R²)₂、C = O、C = NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR²代替，和其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替，具

有 6 ~ 60 个芳族环原子的芳族环系,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代,具有 5 ~ 60 个芳族环原子的杂芳族环系,其包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R^2 取代,具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,其可以被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,其可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中键合到相同基团 Y 的两个取代基 R^1 可以任选地相互形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个基团 R^2 取代;此外,两个相邻的基团 R 可以形成稠合上的苯并环,其可以被一个或多个基团 R^2 取代;如果基团 L 键合到相应的碳原子,则式 (2) 中的基团 R 不存在;

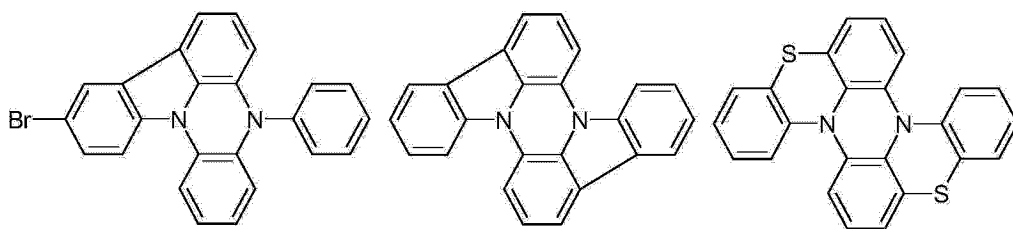
[0020] R^2 在每次出现时相同或不同地选自如下基团: H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$, 具有 1 ~ 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 3 ~ 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 2 ~ 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^3 取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^3 、O、S 或 CONR^3 代替,和其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳族环系,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代,具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,其可以被一个或多个基团 R^3 取代,或具有 5 ~ 60 个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团;

[0021] Ar 在每次出现时相同或不同地是具有 5 ~ 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个非芳族基团 R^3 取代;键合到相同 P 原子的两个基团 Ar 此处还可以通过单键或选自 $\text{N}(\text{R}^3)$ 、 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ 、O 或 S 的桥连基相互桥连;

[0022] R^3 是选自如下的基团: H, D, F, CN, 具有 1 ~ 20 个 C 原子的脂族烃基团或具有 5 ~ 30 个芳族环原子的芳族环系,其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替;

[0023] 本发明不包括如下化合物:

[0024]



[0025] 相邻的基团 R 被认为指的是,键合到相互直接连接的碳原子的基团 R。

[0026] 在本发明意义上的芳基基团包含 6 至 60 个 C 原子;在本发明意义上的杂芳基基团包含 2 至 60 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是 5。所述杂原子优选选自 O 和 / 或 S 和任选另外的 N。芳基基团或者杂芳基基团在此被认为是指简单的芳族环,即苯,或者简单的杂芳族环,例如噻吩、呋喃等,或者稠合(缩合)的芳基或杂芳基基团,如萘、蒽、菲、苯并呋喃、苯并噻吩等。相比之下,通过单键相互连接的芳族环,例如联苯,不称作芳基或杂芳基基团,而是称作芳族环系。

[0027] 在本发明意义上含硫或含氧的杂芳基基团是包含至少一个硫原子或氧原子的杂芳基基团,特别是呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并呋喃和二苯并噻吩。

[0028] 在本发明意义上的芳族环系在所述环系中包含 6 ~ 80 个 C 原子。在本发明意义

上的杂芳族环系在所述环系中包含 2 ~ 60 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 O 和 / 或 S 和任选另外的 N。存在于所述杂芳族环系中的杂芳基基团仅为含硫或含氧的基团。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在指如下体系,该体系不必仅包含芳基或杂芳基基团,而是在该体系中多个芳基或杂芳基基团还可以通过一个或多个 C 原子来连接。因此,例如,和其中两个或更多个芳基基团例如通过短的烷基基团连接的体系一样,诸如茛、9,9'-螺二茛、9,9'-二芳基茛等的体系,也旨在被认为是本发明意义上的芳族环系。此外,将通过单键相互连接的芳族环例如联苯称为本发明意义上的芳族环系。

[0029] 为了本发明的目的,通常可包含 1 ~ 40 或另外 1 ~ 20 个 C 原子的且其中单独的 H 原子或 CH₂基团还可以被上述基团取代的脂族烃基团或烷基基团或烯基或炔基基团,优选是指如下基团: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、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。具有 1 ~ 40 个 C 原子的烷氧基基团优选是指甲氧基、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、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基和 2,2,2-三氟乙氧基。具有 1 至 40 个 C 原子的硫代烷基基团特别是指甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。一般来讲,根据本发明的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷基基团可以是直链、支链或环状的,其中一个或多个非相邻的 CH₂基团可被上述基团代替;此外,一个或多个 H 原子也可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替,优选被 F、Cl 或 CN 代替,还优选被 F 或 CN 代替,特别优选被 CN 代替。

[0030] 在每一情况下也可被上述基团 R²或 R³取代并且可通过芳族或杂芳族基团上任何需要的位置连接的具有 5 ~ 80 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,特别是指衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芘、蒽、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、偶苯、三联苯、三聚苯、茛、螺二茛、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、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、吩噻嗪、吩噻嗪、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、吩噻嗪、苯并三唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑和苯并噻二唑,或衍生于这些体系的组合的基团。

[0031] 在本发明的优选实施方案中,V 代表 N。

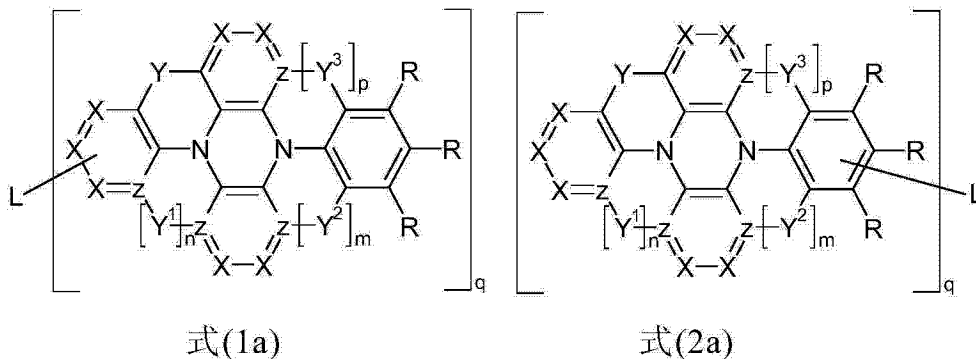
[0032] 在本发明另外优选的实施方案中,Y、Y¹、Y²和 Y³在每次出现时相同或不同地代表单键、C(R¹)₂、NR¹、O 或 S,尤其优选代表单键或 C(R¹)₂。

[0033] 在本发明另外优选的实施方案中,每个环中基团 X 和 Z 中最多一个代表 N,且该环

中的其它基团 X 和 Z 代表 CR, 或如果基团 Y^1 或 Y^2 或 Y^3 键合到 Z, 则该 Z 代表 C, 且如果基团 L 与 X 键合, 则 X 代表 C。尤其优选地, 所有的 X 和 Z 都代表 CR, 或如果基团 Y^1 或 Y^2 或 Y^3 键合到 Z, 则该 Z 代表 C, 且如果基团 L 键合到 X, 则该 X 代表 C。

[0034] 因此, 式 (1) 或 (2) 的优选实施方案是下式 (1a) 或 (2a) 的化合物,

[0035]



[0036] 其中以下适用于使用的符号：

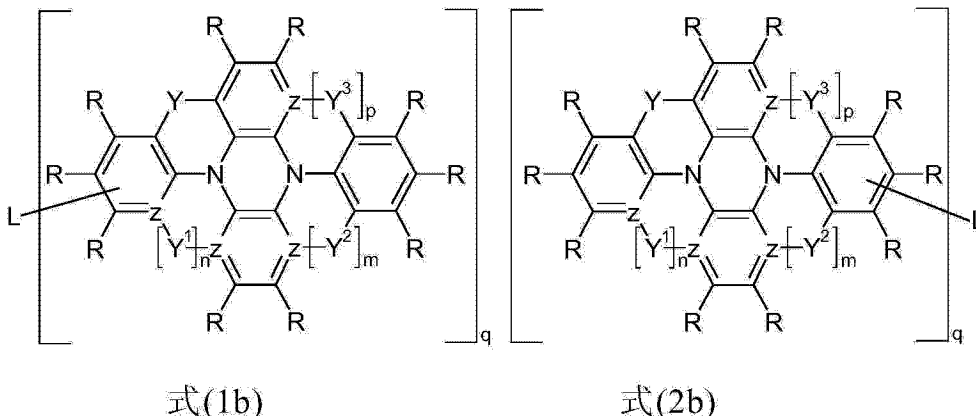
[0037] Y, Y^1, Y^2, Y^3 在每次出现时相同或不同地为单键、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 或 S；

[0038] X、Z 为 CR 或 N, 条件是每个环中基团 X 和 Z 中最多一个代表 N, 且该环中的其它基团 X 和 Z 代表 CR, 或如果基团 Y^1 或 Y^2 或 Y^3 键合到 Z, 则该 Z 代表 C, 且如果基团 L 键合到 X, 则该 X 代表 C；

[0039] 且使用的其它符号和标记具有上文给出的含义。

[0040] 式 (1) 或 (2) 的尤其优选的实施方案是下式 (1b) 或 (2b) 的化合物,

[0041]



[0042] 其中以下适用于使用的符号：

[0043] Y, Y^1, Y^2, Y^3 在每次出现时相同或不同地为单键、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 或 S, 特别是单键或 $C(R^1)_2$ ；

[0044] Z 为 CR, 或如果 Y^1 或 Y^2 或 Y^3 键合到 Z, 则该 Z 为 C；

[0045] 且使用的其它符号和标记具有上文给出的含义；

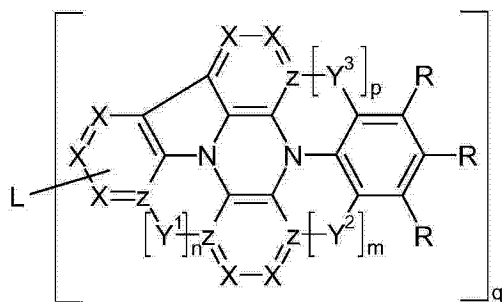
[0046] 如果基团 L 在此处键合, 则该位置处不存在基团 R。

[0047] 还优选式 (1)、(1a)、(1b) 或 (2)、(2a)、(2b) 的化合物, 其中 Y 代表单键。同样优选式 (1) 或 (2) 的化合物, 其中 Y 代表 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 或 S, 和 Y^2 相同或不同地代表 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 或 S, 和 $n = 0$ 且 $p = 0$ 。同样优选式 (1) 或 (2) 的化合物, 其中 Y 代表 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O

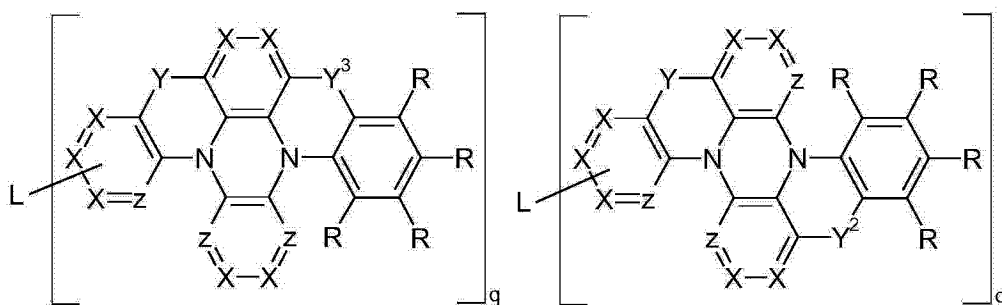
或 S, 和 Y^3 相同或不同地代表 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 或 S, 和 $n = 0$ 且 $m = 0$ 。

[0048] 因此, 式 (1) 或 (1a) 或 (1b) 的优选实施方案为下式 (3) ~ (5) 的化合物, 且式 (2) 或 (2a) 或 (2b) 的优选实施方案为下式 (6) ~ (8) 的化合物,

[0049]



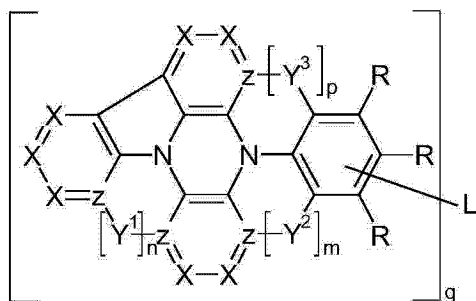
式(3)



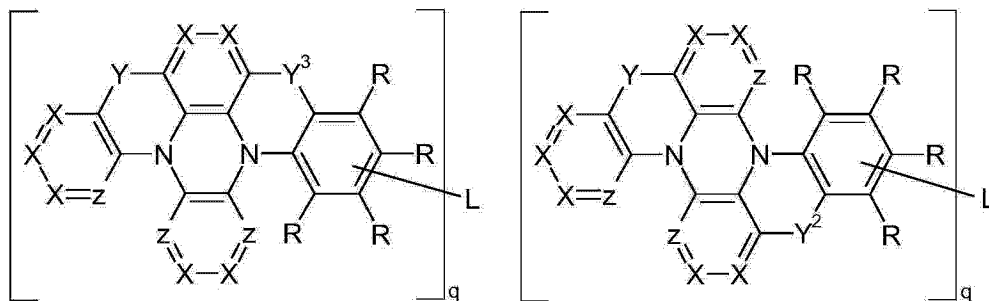
式(4)

式(5)

[0050]



式(6)



式(7)

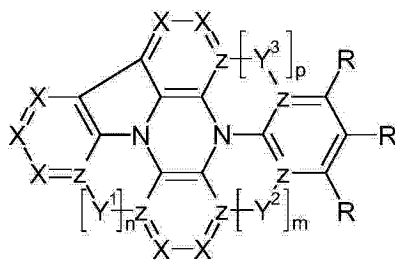
式(8)

[0051] 其中使用的符号和标记具有上文给出的含义, 且如果键合基团 L, 则在该位置处不存在基团 R。

[0052] 在式 (1) 或式 (2) 化合物的优选实施方案或上述优选实施方案中, 标记 $q = 1$ 和 L 代表基团 R 。

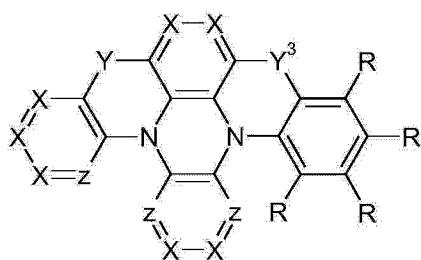
[0053] 因此, 式 (3) ~ (8) 化合物的优选实施方案为下式 (3a)、(4a) 和 (5a) 的化合物,

[0054]

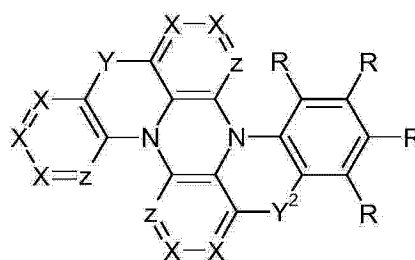


式(3a)

[0055]



式(4a)

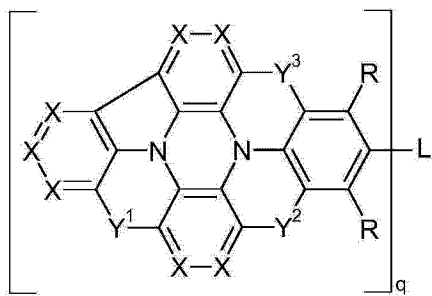


式(5a)

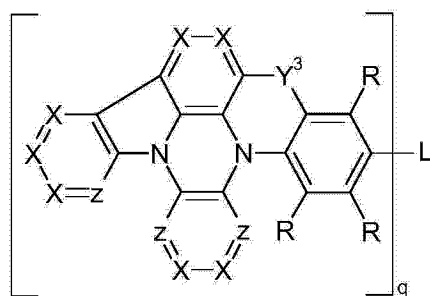
[0056] 其中使用的符号和标记具有上文给出的含义。

[0057] 式 (3) 化合物的优选实施方案为下式 (9) ~ (13) 的化合物, 且式 (6) 的化合物的优选实施方案为下式 (14) ~ (18) 的化合物,

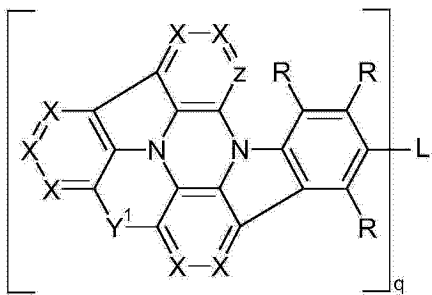
[0058]



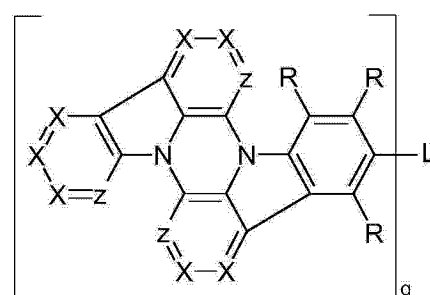
式(9)



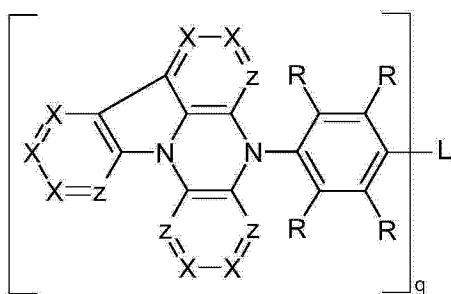
式(10)



式(11)

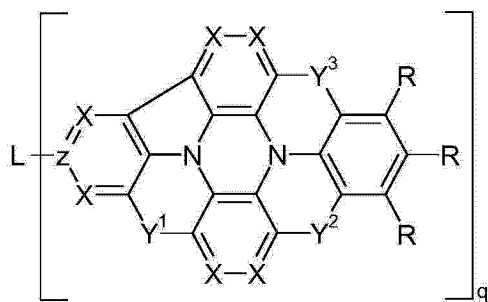


式(12)

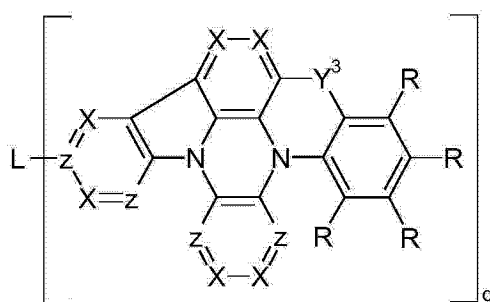


式(13)

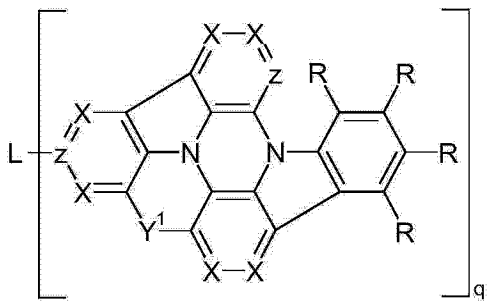
[0059]



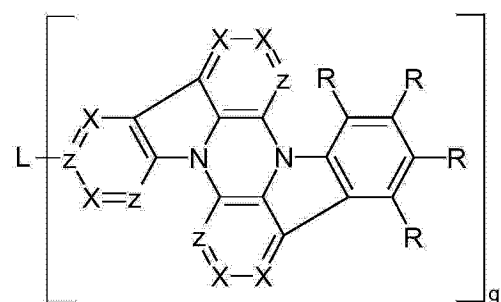
式(14)



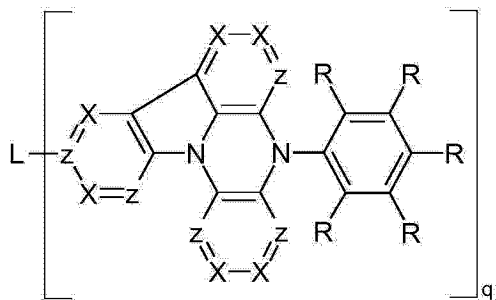
式(15)



式(16)



式(17)

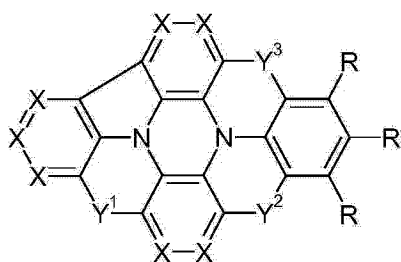


式(18)

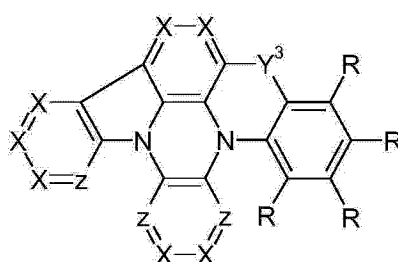
[0060] 其中使用的符号和标记具有上文给出的含义。在式 (9)、(10)、(14) 和 (15) 中, Y^3 优选代表单键。

[0061] 式 (3a) 化合物的优选实施方案为下式 (19) ~ (23) 的化合物,

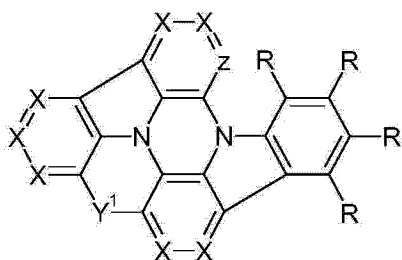
[0062]



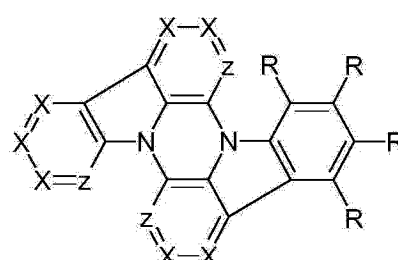
式(19)



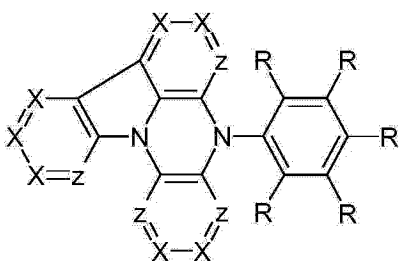
式(20)



式(21)



式(22)



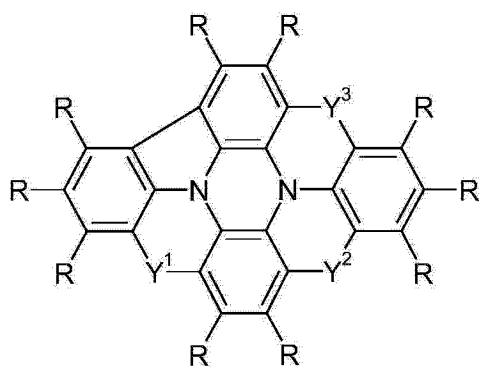
式(23)

[0063] 其中使用的符号和标记具有上文给出的含义。在式 (19) 和 (20) 中, Y^3 优选代表单键。

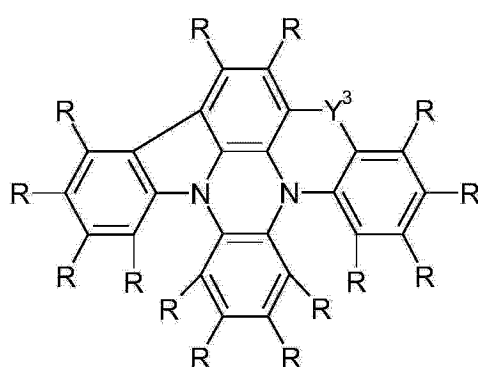
[0064] 在本发明的优选实施方案中, 在式 (3) ~ (23) 化合物的每个环中基团 X 和 Z 中共计最多一个基团代表 N。尤其优选地, 所有基团 X 和 Z 都代表 CR 或 C。

[0065] 因此本发明尤其优选的实施方案为下式 (19a) ~ (23a) 的化合物,

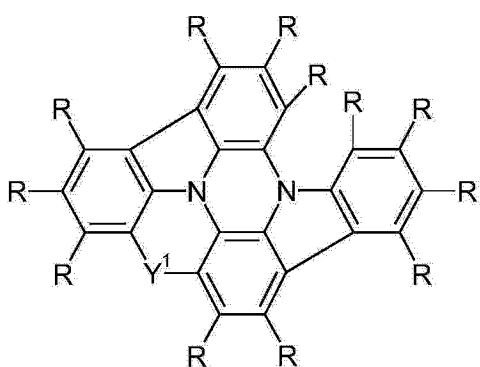
[0066]



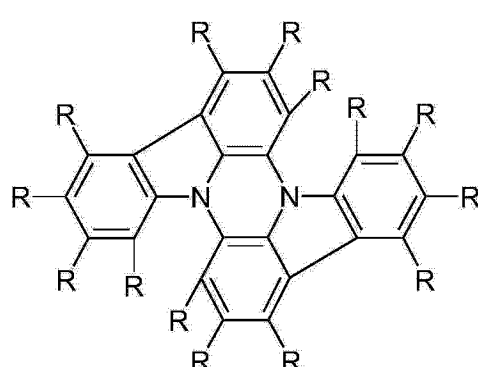
式(19a)



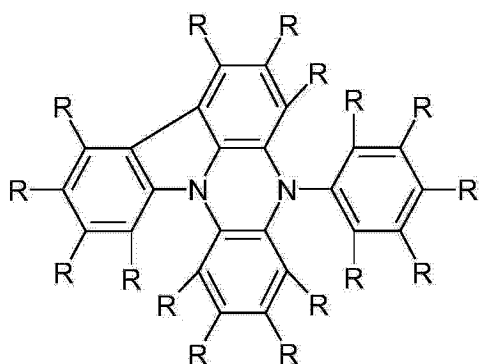
式(20a)



式(21a)



式(22a)

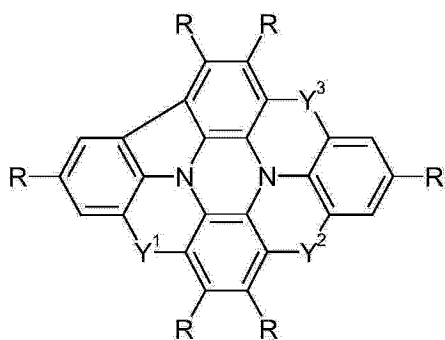


式(23a)

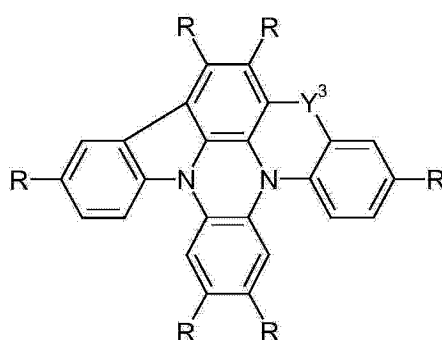
[0067] 其中使用的符号和标记具有上文给出的含义。在式 (19a) 和 (20a) 中, Y^3 优选代表单键。

[0068] 因此本发明非常尤其优选的实施方案为下式 (19b) ~ (23b) 的化合物,

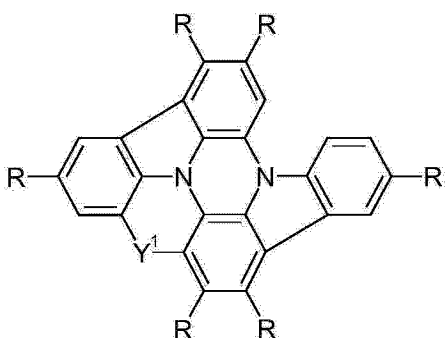
[0069]



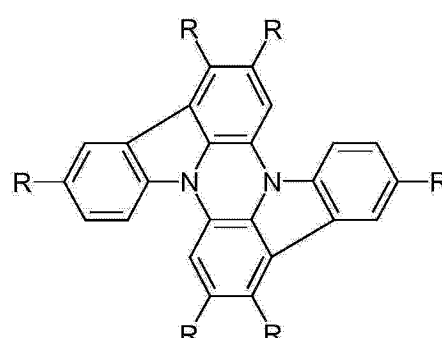
式(19b)



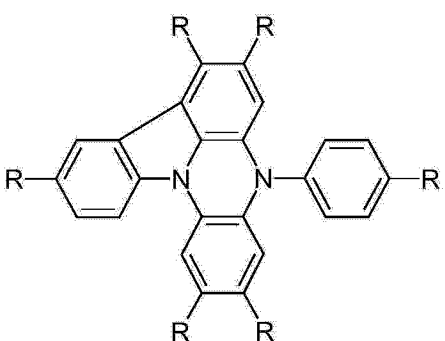
式(20b)



式(21b)



式(22b)

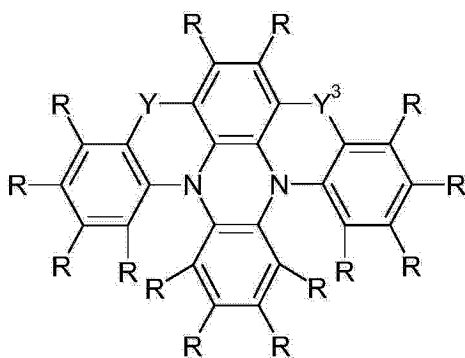


式(23b)

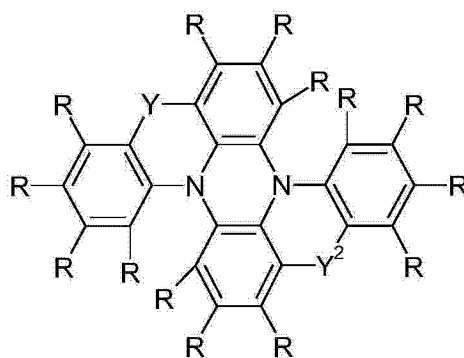
[0070] 其中使用的符号和标记具有上文给出的含义。在式 (19b) 和 (20b) 中, Y^3 优选代表单键。

[0071] 式 (4a) 和 (5a) 的优选实施方案为下式 (24) 和 (25) 的化合物,

[0072]



式(24)

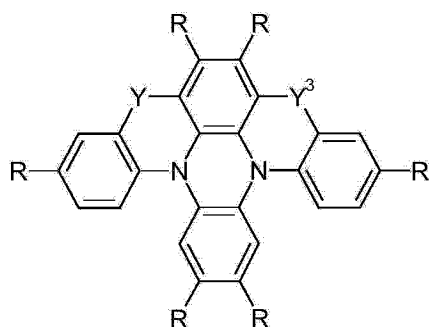


式(25)

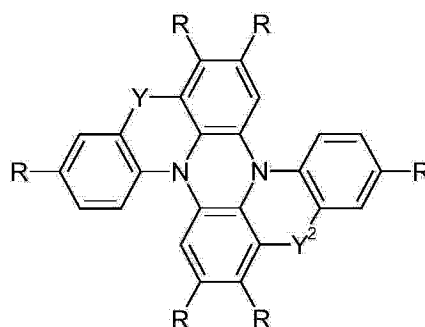
[0073] 其中使用的符号具有上文给出的含义,且 Y 、 Y^2 和 Y^3 优选在每次出现时相同或不同地代表单键、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 或 S,特别是相同或不同地代表单键或 $C(R^1)_2$ 。

[0074] 式 (24) 和 (25) 的优选实施方案为下式 (24a) 和 (25a) 的化合物,

[0075]



式(24a)



式(25a)

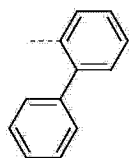
[0076] 其中使用的符号具有上文给出的含义,且 Y 、 Y^2 和 Y^3 优选在每次出现时相同或不同地代表单键、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 或 S,特别是相同或不同地代表单键或 $C(R^1)_2$ 。

[0077] 优选的取代基 R 在每次出现时相同或不同地选自如下基团: H, D, F, CN, $C(=O)Ar$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(Ar)_2$, 具有 1 ~ 10 个 C 原子的直链烷基基团,或具有 3 ~ 10 个 C 原子的支链或环状烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 O 或 S 代替,和其中一个或多个 H 原子可以被 D 或 F 代替,具有 6 ~ 24 个芳族环原子的芳族环系,其可以被一个或多个基团 R^2 取代,具有 5 ~ 24 个芳族环原子的杂芳族环系,其仅包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 ~ 24 个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,其可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中两个相邻的取代基 R 可以任选地相互形成稠合上的苯并环,其可以被一个或多个基团 R^2 取代。

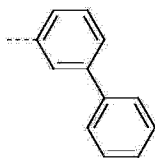
[0078] 尤其优选的取代基 R 在每次出现时相同或不同地选自如下基团: H, 具有 1 ~ 4 个 C 原子的直链烷基基团,尤其是甲基,或具有 3 ~ 8 个 C 原子的支链或环状烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代,具有 6 ~ 24 个芳族环原子的芳族环系,其可以被一个或多个基团 R^2 取代,具有 5 ~ 24 个芳族环原子的杂芳族环系,其仅包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R^2 取代。

[0079] 如果 R 代表芳族或杂芳族环系,则其优选选自下式 (26) ~ (58),

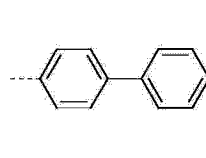
[0080]



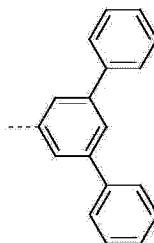
式(26)



式(27)

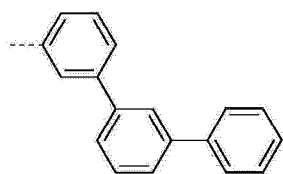


式(28)

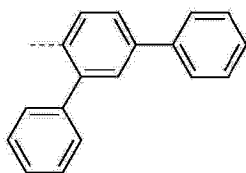


式(29)

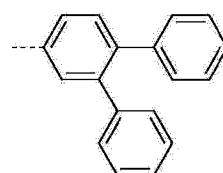
[0081]



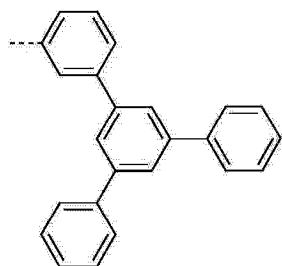
式(30)



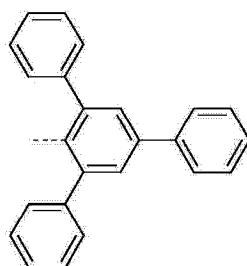
式(31)



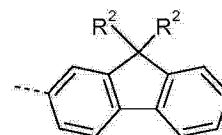
式(32)



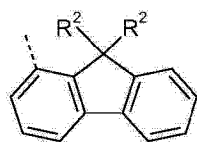
式(33)



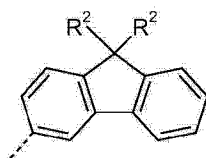
式(34)



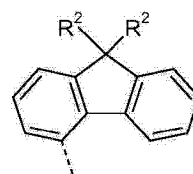
式(35)



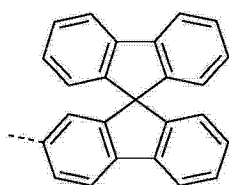
式(36)



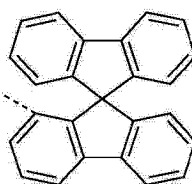
式(37)



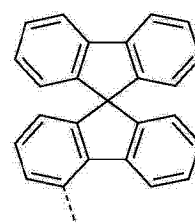
式(38)



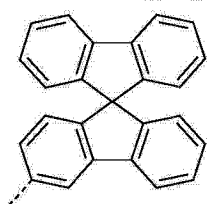
式(39)



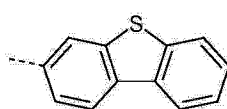
式(40)



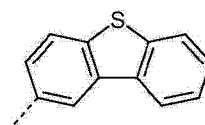
式(41)



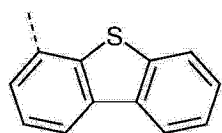
式(42)



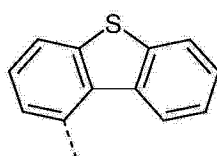
式(43)



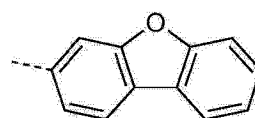
式(44)



式(45)

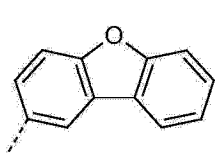


式(46)

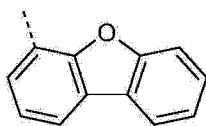


式(47)

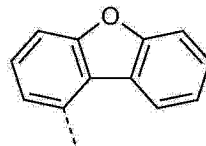
[0082]



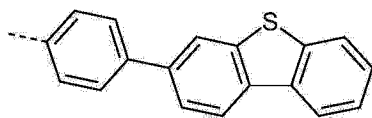
式(48)



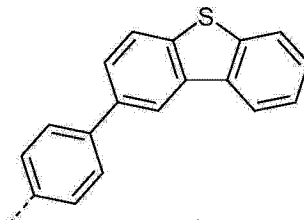
式(49)



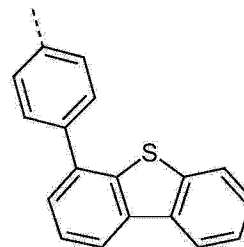
式(50)



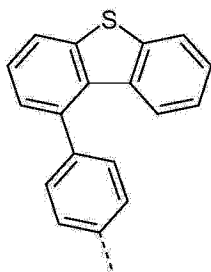
式(51)



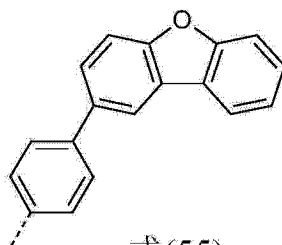
式(52)



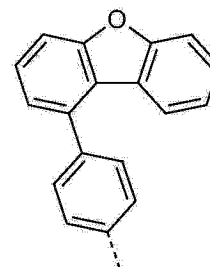
式(53)



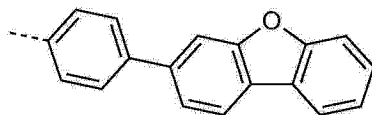
式(54)



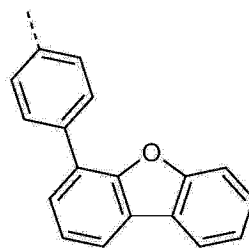
式(55)



式(56)



式(57)



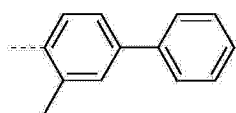
式(58)

[0083] 其中虚线键表示键合到基本结构,且所述基团可以被一个或多个基团 R^2 取代,但优选不被取代。

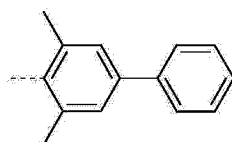
[0084] 式 (35) ~ (38) 基团中的 R^2 优选相同或不同地代表具有 1 ~ 10 个 C 原子的烷基基团,尤其代表甲基,或苯基基团,其可以被一个或多个基团 R^3 取代。

[0085] 式 (28) 的优选取代的实施方案是下式 (28a) 和 (28b),式 (31) 的优选实施方案是式 (31a),式 (35) 的优选实施方案是下式 (35a)、(35b)、(35c) 和 (35d),式 (36) 的优选实施方案是下式 (36a)、(36b)、(36c) 和 (36d),式 (37) 的优选实施方案是下式 (37a)、(37b)、(37c) 和 (37d),式 (38) 的优选实施方案是下式 (38a)、(38b)、(38c) 和 (38d),

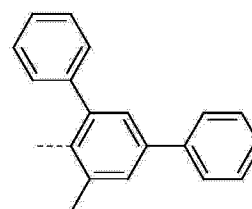
[0086]



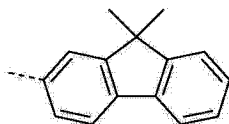
式(28a)



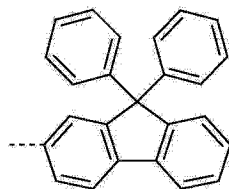
式(28b)



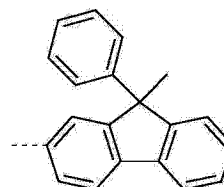
式(31a)



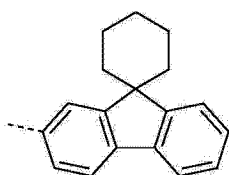
式(35a)



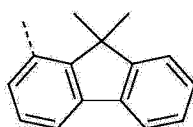
式(35b)



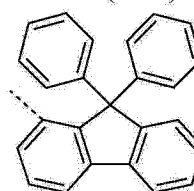
式(35c)



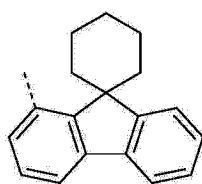
式(35d)



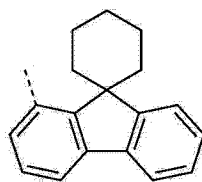
式(36a)



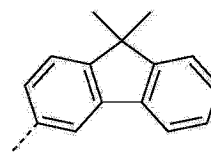
式(36b)



式(36c)

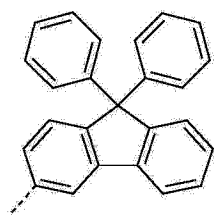


式(36c)

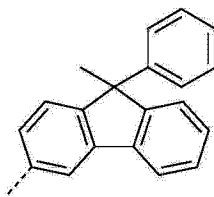


式(37a)

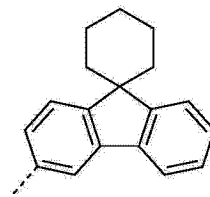
[0087]



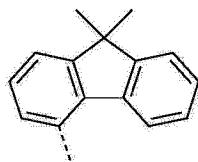
式(37b)



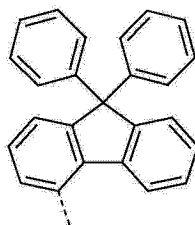
式(37c)



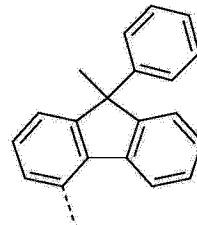
式(37d)



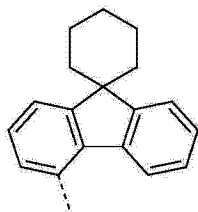
式(38a)



式(38b)



式(38c)



式(38d)

[0088] 其中虚线键表示键合到基本结构。

[0089] 如果 Y 或 Y¹或 Y²或 Y³代表 C(R¹)₂, 则 R¹优选在每次出现时相同或不同地选自如下基团: H, D, F, 具有 1 ~ 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 ~ 10 个 C 原子的支链或环状烷基基团, 所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R²取代, 其中一个或多个不相邻的 CH₂基团可以被 O 或 S 代替, 和其中一个或多个 H 原子可以被 D 或 F 代替, 具有 5 ~ 24 个芳族环原子的芳族环系, 其可以被一个或多个基团 R²取代, 具有 5 ~ 24 个芳族环原子的杂芳族环系, 其仅包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R²取代, 或具有 5 ~ 24 个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团, 其可以被一个或多个基团 R²取代, 其中键合到相同碳原子的取代基 R¹可以任选地相互形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系并可由此形成螺环系, 其可以被一个或多个基团 R²取代。R¹尤其优选在每次出现时相同或不同地选自如下基团: 具有 1 ~ 4 个 C 原子的直链烷基基团, 尤其是甲基, 或具有 3 ~ 10 个 C 原子的支链烷基基团, 所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R²取代, 或者苯基或邻-、间-或对-联苯基团, 其可以被一个或多个基团 R²取代, 其中键合到相同碳原子的取代基 R¹可以任选地相互形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系并可由此形成螺环系, 其可以被一个或多个基团 R²取代。

[0090] 如果 Y 或 Y¹或 Y²或 Y³代表 N(R¹), 则 R¹优选在每次出现时相同或不同地选自如下基团: 具有 1 ~ 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 ~ 10 个 C 原子的支链或环状烷基基团, 所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R²取代, 其中不直接键合到氮的一个或多个不相邻的 CH₂基团可以被 O 或 S 代替, 和其中一个或多个 H 原子可以被 D 或 F 代替, 具有 5 ~ 24 个芳族环原子的芳族环系, 其可以被一个或多个基团 R²取代, 具有 5 ~ 24 个芳族环

原子的杂芳族环系,其仅包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 ~ 24 个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,其可以被一个或多个基团 R^2 取代。 R^1 特别优选在每次出现时相同或不同地选自如下基团:具有 5 ~ 24 个芳族环原子的芳族环系,其可以被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 ~ 24 个芳族环原子的杂芳族环系,其仅包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R^2 取代。

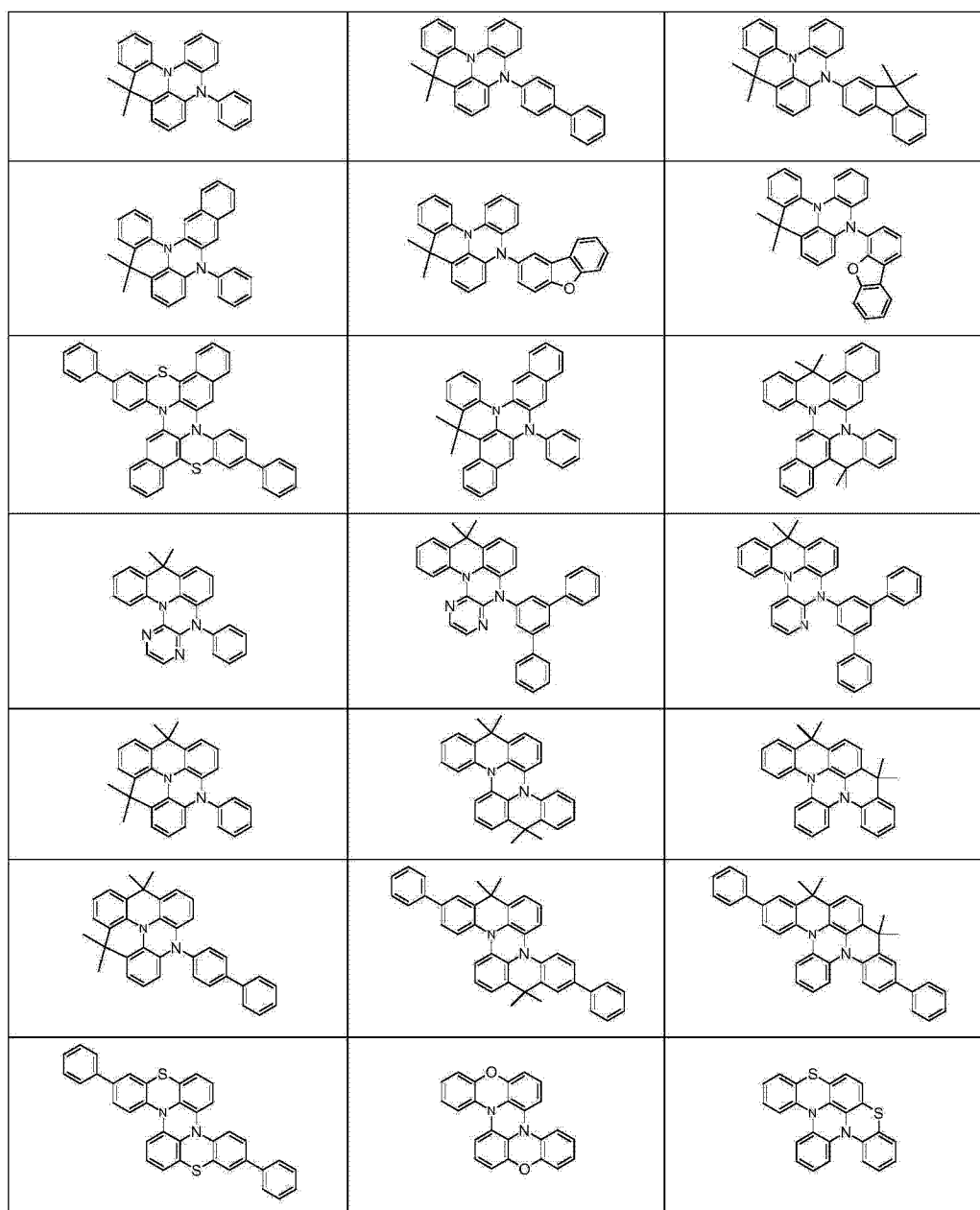
[0091] 对于通过真空蒸发处理的化合物,在基团 R 和 R^1 中的烷基基团优选具有不超过四个 C 原子,尤其优选不超过一个 C 原子。对于从溶液处理的化合物,如下的化合物也是特别合适的,其被具有最高达 10 个 C 原子的烷基基团取代,或被低聚亚芳基基团例如邻-、间-、对-或支链的三联苯基团或四联苯基团或邻-、间-或对-联苯基团取代。

[0092] 在本发明另外优选的实施方案中,L 是具有 1 ~ 10 个 C 原子的二价或多价直链亚烷基或烷叉基基团,或具有 3 ~ 10 个 C 原子的支链或环状亚烷基或烷叉基基团,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中一个或多个 H 原子可以被 D 或 F 代替,或具有 5 ~ 24 个芳族环原子的至少二价的芳族环系,其可以被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 ~ 24 个芳族环原子的杂芳族环系,其仅包含含硫或含氧的杂芳基基团作为杂芳基基团并可以被一个或多个基团 R^2 取代;或 L 为化学键。

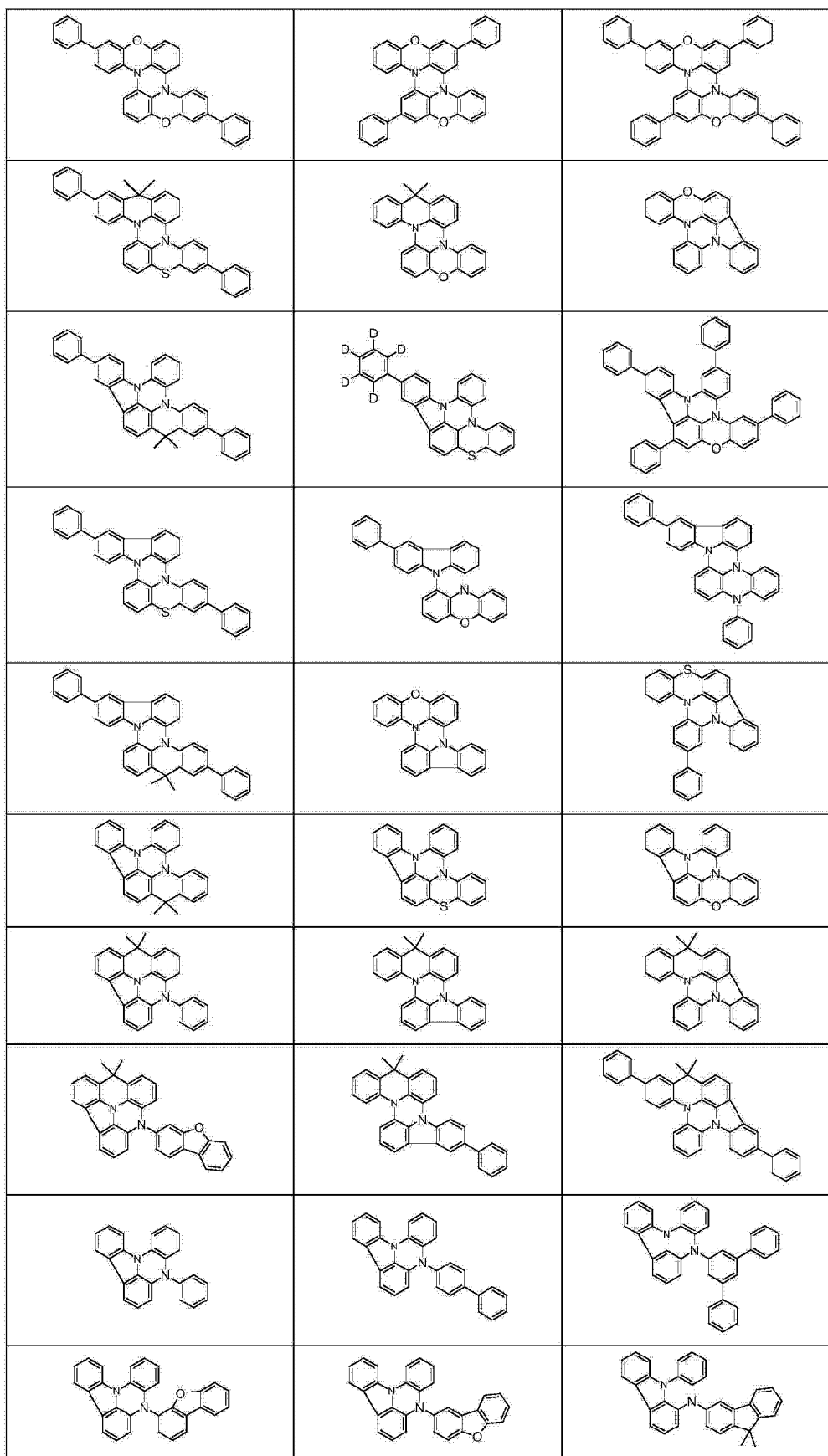
[0093] 本发明的上述实施方案能够根据需要相互组合。尤其优选将上文作为优选提及的本发明实施方案相互组合。

[0094] 根据上述实施方案的优选化合物或可优选用于电子器件中的化合物的实例为以下化合物。

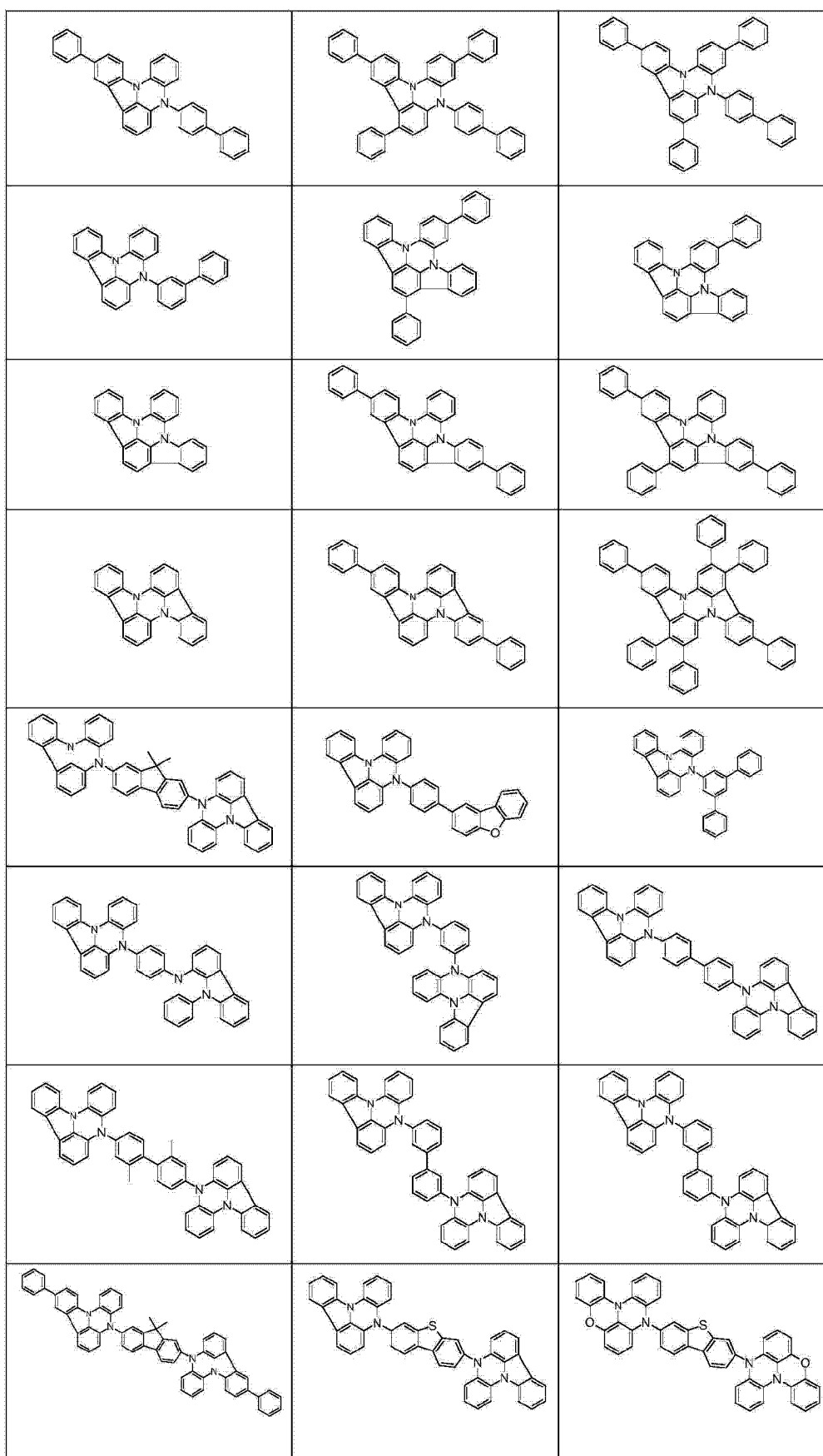
[0095]



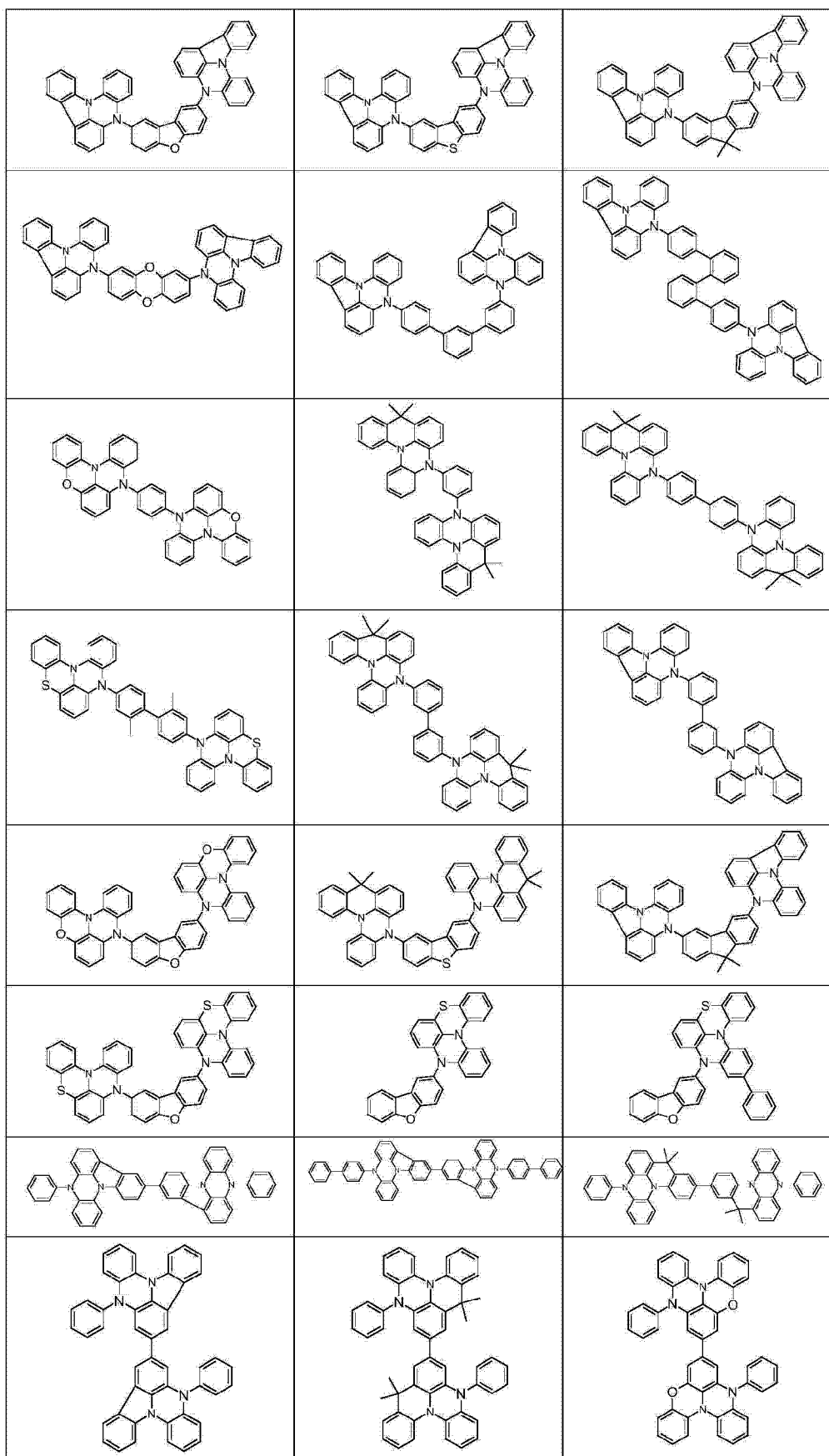
[0096]



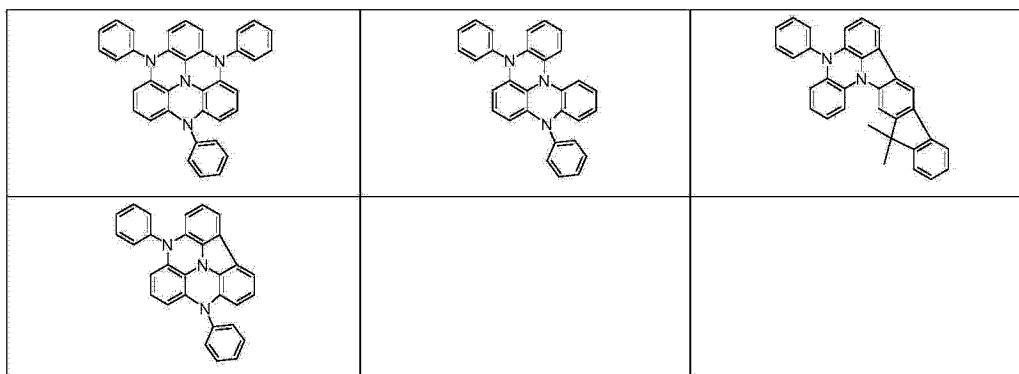
[0097]



[0098]



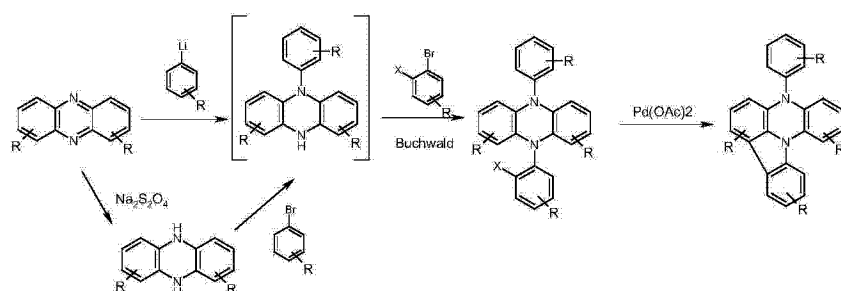
[0099]



[0100] 根据本发明的化合物的合成概括地示于方案 1 至方案 3 中。

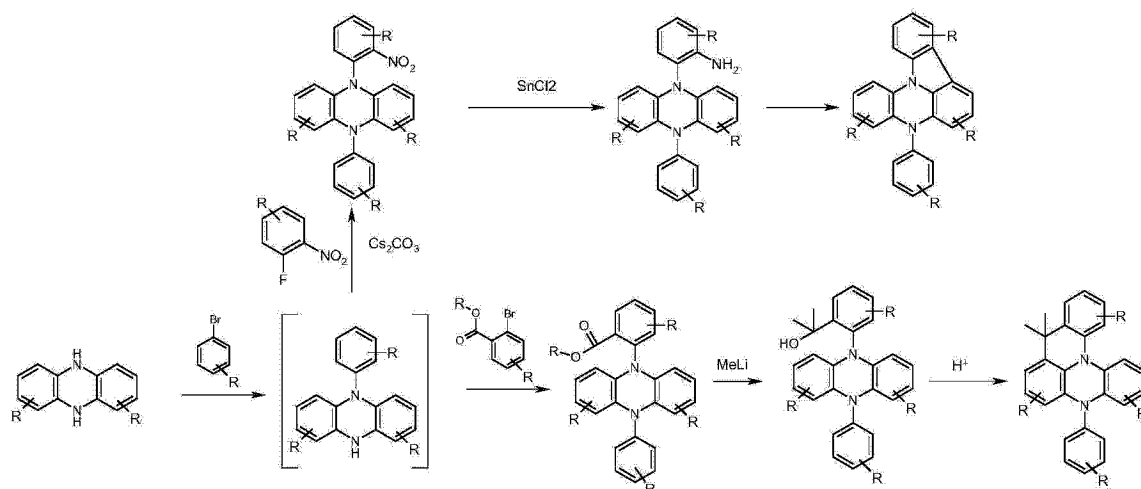
[0101] 方案 1

[0102]



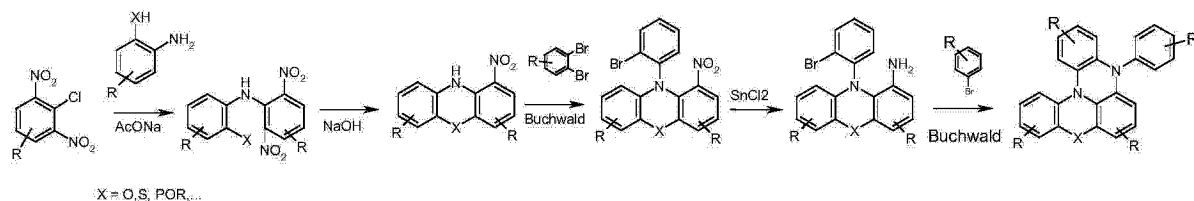
[0103] 方案 2

[0104]



[0105] 方案 3

[0106]



[0107] 因此,本发明还涉及制备式 (1) 的化合物的方法,其包括如下反应步骤:

[0108] a) 合成尚未包含桥连基 Y 的相应基本结构;和

[0109] b) 引入基团 Y。

[0110] 本发明还涉及如下的混合物,其包含至少一种根据本发明的化合物和至少一种另外的化合物。如果根据本发明的化合物用作基质材料,则所述另外的化合物可以例如为荧光或磷光掺杂剂。下文结合有机电致发光器件示出了合适的荧光和磷光掺杂剂,其对于根据本发明的混合物也是优选的。如果根据本发明的化合物用作空穴传输或电子传输化合物,则所述另外的化合物还可以是掺杂剂。下文结合有机电致发光器件示出了合适的掺杂剂。

[0111] 为了例如通过旋涂或通过印刷工艺从溶液或从液相进行处理,根据本发明的化合物或混合物的溶液或制剂是必需的。优选使用两种或更多种溶剂的混合物。合适并优选的溶剂例如为甲苯,苯甲醚,邻-、间-或对-二甲苯,苯甲酸甲酯,二甲基苯甲醚,均三甲苯,四氢化萘,邻二甲氧基苯,THF,甲基-THF,THP,氯苯,二噁烷,或这些溶剂的混合物。

[0112] 本发明因此还涉及一种制剂,特别是溶液、悬浮液或微乳液,其包含至少一种根据本发明的化合物或混合物和一种或多种溶剂、尤其是有机溶剂。制备这种类型的溶液的方式对本领域普通技术人员是已知的并在例如 WO 2002/072714、WO 2003/019694 和其中引用的文献中进行了描述。

[0113] 根据本发明的化合物和混合物适合用于电子器件中。此处的电子器件是指包括至少一个如下层的器件,其中所述层包含至少一种有机化合物。然而,此处的组件也可以包括无机材料或另外完全由无机材料构造的层。

[0114] 因此,本发明还涉及根据本发明的上述化合物或混合物在电子器件中的用途,特别是在有机电致发光器件中的用途。

[0115] 此外,本发明又涉及一种电子器件,其包含根据本发明的上述化合物或混合物中的至少一种。对于化合物的上述优选同样适用于所述电子器件。

[0116] 所述电子器件优选选自有机电致发光器件 (OLED、PLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机染料敏化太阳能电池、有机光学检测器、有机光感受器、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) 和“有机等离子体发射器件”(D.M. Koller 等人, Nature Photonics (自然光子学) 2008, 1-4), 优选有机电致发光器件 (OLED、PLED), 特别是磷光 OLED。

[0117] 所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层,所述有机电致发光器件也可以包括其它的层,例如在每一情况下,一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和 / 或电荷产生层。在两个发光层之间引入具有例如激子阻挡功能的中间层同样是可行的。然而,应该指出,这些层中的每个层不必必须存在。所述有机电致发光器件此处可包括一个发光层或多个发光层。如果存在多个发光层,则优选这些发光层具有总共多个在 380nm ~ 750nm 之间的发光峰值,总体上导致白色发光,即,将能够发荧光或发磷光的多种发光化合物用于所述发光层中。特别优选具有三个发光层的体系,其中所述三个发光层分别显示蓝色、绿色和橙色或红色发光 (对于基本结构,参见例如 W02005/011013)。这些发光层可以为荧光或磷光发光层或者其中荧光和磷光发光层相互组合的混合体系。

[0118] 取决于确切的结构,根据上述实施方案的本发明化合物可用于不同的层中。优选

如下的有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包含根据本发明的化合物作为荧光或磷光发光体、特别是磷光发光体的基质材料,和/或在电子阻挡或激子阻挡层中和/或在空穴传输或空穴注入层中包含根据本发明的化合物。上述优选实施方案同样适用于所述材料在有机电子器件中的用途。

[0119] 在本发明的优选实施方案中,根据本发明的化合物在发光层中用作荧光或磷光化合物的基质材料,特别是磷光化合物的基质材料。此处所述有机电致发光器件可以包括一个发光层或多个发光层,其中至少一个发光层包含至少一种根据本发明的化合物作为基质材料。

[0120] 如果根据本发明的化合物在发光层中用作发光化合物的基质材料,则优其与一种或多种发磷光的材料(三重态发光体)组合使用。在本发明的意义上的磷光是指从相对高自旋多重态、即自旋态 >1 的激发态的发光,特别是从激发三重态的发光。为了本申请的目的,所有发光的过渡金属络合物和发光的镧系络合物,特别是所有的铈、钕和铜络合物,都被视为发磷光的化合物。

[0121] 基于包含发光体和基质材料的整个混合物,包含本发明化合物和发光化合物的混合物包含 99 ~ 1 体积%、优选 98 ~ 10 体积%、特别优选 97 ~ 60 体积%、特别是 95 ~ 80 体积%的本发明化合物。相应地,基于包含发光体和基质材料的整个混合物,所述混合物包含 1 ~ 99 体积%、优选 2 ~ 90 体积%、特别优选 3 ~ 40 体积%、特别是 5 ~ 20 体积%的发光体。

[0122] 本发明的另外优选的实施方案是将根据本发明的化合物作为磷光发光体的基质材料与其它基质材料组合使用。能够与根据本发明的化合物组合使用的特别合适的基质材料是:芳族酮,芳族氧化磷或者芳族亚砷或砷,例如根据 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO2006/005627 或 WO 2010/006680 的,三芳基胺,咔唑衍生物,例如 CBP(N,N-二咔唑基联苯)或在 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP2004/288381、EP 1205527 或 WO 2008/086851 中公开的咔唑衍生物,吡咯并咔唑衍生物,例如根据 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746 的,茚并咔唑衍生物,例如根据 WO 2010/136109 和 WO 2011/000455 的,氮杂咔唑衍生物,例如根据 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP2005/347160 的,双极性基质材料,例如根据 WO 2007/137725 的,硅烷,例如根据 WO 2005/111172 的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据 WO 2006/117052 的或未公布的申请 EP 11010103.7 的,三嗪衍生物,例如根据 WO 2010/015306、WO 2007/063754 或 WO 2008/056746 的,锌络合物,例如根据 EP 652273 或 WO 2009/062578 中的,二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据 WO2010/054729 的,二氮磷杂环戊二烯衍生物,例如根据 WO 2010/054730 的,或桥连咔唑衍生物,例如根据 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107 或 WO 2011/088877 的。比实际发光体在更短的波长处发光的其它磷光发光体同样可以作为共主体存在于该混合物中。

[0123] 合适的磷光化合物(=三重态发光体)特别是在适当激发时发光、优选在可见区发光的化合物,并且该化合物另外包含至少一种原子序数大于 20、优选大于 38 且小于 84、尤其优选大于 56 且小于 80 的原子,特别是具有该原子序数的金属。使用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、铼、钽、钷、铈、铉、铊、铋、银、金或铂的化合物,特别是包含铈或铂的化合物。为了本发明的目的,包含上述金属的所有发光化合物都视为发磷光的化合物。

[0124] 如下申请公开了上述发光体的实例:WO 00/70655、WO2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373、US2005/0258742、WO 2009/146770、WO 2010/015307、WO 2010/031485、WO 2010/054731、WO 2010/054728、WO 2010/086089、WO2010/099852、WO 2010/102709、WO 2011/032626、WO 2011/066898、WO 2011/157339 和 WO 2012/007086。一般来讲,根据磷光 OLED 的现有技术使用的和有机电致发光领域中的普通技术人员已知的所有磷光络合物都是适当的,并且本领域普通技术人员在不需要创造性劳动的情况下就能够使用其它的磷光络合物。

[0125] 在本发明的另一种实施方案中,根据本发明的有机电致发光器件不包括单独的空穴注入层和 / 或空穴传输层和 / 或空穴阻挡层和 / 或电子传输层,即,如在例如 WO2005/053051 中所描述的,发光层直接与空穴注入层或阳极相邻,和 / 或发光层直接与电子传输层或电子注入层或阴极相邻。此外,如在例如 WO 2009/030981 中所描述的,可以使用与发光层中的金属络合物相同或类似的金属络合物作为与发光层直接相邻的空穴传输或空穴注入材料。

[0126] 在本发明另外的优选实施方案中,根据本发明的化合物用作空穴传输或空穴注入层中的空穴传输或空穴注入材料。此处的发光层可以是发荧光或发磷光的。本发明意义上的空穴注入层是与阳极直接相邻的层。本发明意义上的空穴传输层是位于空穴注入层与发光层之间的层。

[0127] 在本发明又另一种优选的实施方案中,根据本发明的化合物用于激子阻挡层中。激子阻挡层被认为指的是与阳极侧上的发光层直接相邻的层。

[0128] 如果将根据本发明的化合物用于空穴注入或空穴传输层中,还可对其进行掺杂,在此情况下,通常根据现有技术经常使用的所有掺杂剂都是合适的。合适的掺杂剂为电子受体化合物,例如 F_4 -TCNQ(四氟四氰基醌二甲烷),或如在 EP 1476881 或 EP 1596445 中所描述的化合物。

[0129] 在本发明的一种实施方案中,根据本发明的化合物用在空穴传输或注入层中,其与包含六氮杂三亚苯衍生物、尤其是六氰基六氮杂三亚苯衍生物(例如根据 EP 1175470 的)的层组合。因此,例如优选如下所述的组合:阳极-六氮杂三亚苯衍生物-空穴传输层,其中所述空穴传输层包含一种或多种根据本发明的化合物。同样地,可以在该构造中使用多个连续的空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包含至少一种根据本发明的化合物。更优选的组合如下:阳极-空穴传输层-六氮杂三亚苯衍生物-空穴传输层,其中所述两个空穴传输层中至少一者包含一种或多种根据本发明的化合物。同样地,可以在这种构造中使用多个连续的空穴传输层以代替一个空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包括至少一种根据本发明的化合物。

[0130] 在根据本发明有机电致发光器件的另外的层中,可使用根据现有技术经常使用的所有材料。因此,不需要创造性劳动,本领域普通技术人员能够将用于有机电致发光器件的所有已知材料与根据本发明的化合物组合使用。

[0131] 另外优选如下的有机电致发光器件,所述有机电致发光器件特征在于利用升华方法涂布一个或多个层,其中在真空升华装置中,在小于 10^{-5} 毫巴,优选小于 10^{-6} 毫巴的初始压力下将材料气相沉积。然而,对于甚至更低或更高,例如低于 10^{-7} 毫巴的初始压力,同样

是可行的。

[0132] 同样优选如下的有机电致发光器件,所述有机电致发光器件特征在于,利用 OVPD(有机气相沉积)方法或者借助于载气升华,涂布一个或多个层,其中在 10^{-5} 毫巴~1 巴之间的压力下施加材料。这一方法中的特别情况是 OVJP(有机气相喷墨印刷)方法,其中材料通过喷嘴直接施加并由此结构化(例如 M. S. Arnold 等, Appl. Phys. Lett. (应用物理快报) 2008, 92, 053301)。

[0133] 另外优选如下的有机电致发光器件,所述有机电致发光器件的特征在于从溶液中例如通过旋涂,或者利用任何需要的印刷方法,例如喷墨印刷、LITI(光引发热敏成像、热转印)、丝网印刷、柔性版印刷、平板印刷或者喷嘴印刷,来制造一个或多个层。为了该目的,需要例如通过适当的取代获得的可溶性化合物。这些方法同样特别适合于低聚物、树枝状大分子和聚合物。

[0134] 混合式方法也是可行的,其中,例如从溶液中施加一个或多个层和通过气相沉积施加一个或多个其它的层。由此,可以例如从溶液施加发光层并通过气相沉积施加电子传输层。

[0135] 本领域普通技术人员通常已知这些方法,并且能够在不付出创造性劳动的情况下将这些方法应用于包含本发明化合物的有机电致发光器件。

[0136] 本发明的化合物和本发明的有机电致发光器件的突出之处在于以下令人预料不到的一项或多项优点:

[0137] 1. 用作荧光或磷光发光体的基质材料的本发明化合物,产生高的效率和长寿命。如果所述化合物用作磷光发光体的基质材料,则该优点特别适用。

[0138] 2. 本发明的化合物具有高的热稳定性。

[0139] 3. 用于有机电致发光器件中的本发明化合物,产生高效率并产生在低使用电压情况下的陡峭的电流/电压曲线。

[0140] 4. 本发明的化合物在用作空穴传输材料时,关于有机电致发光器件的效率、寿命和工作电压产生好的性能。

[0141] 上述的这些优点不伴有对其它电子性能的损害。

具体实施方案

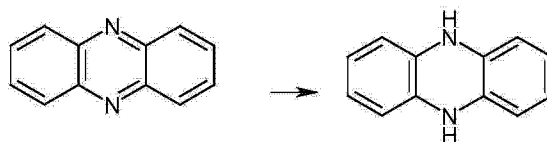
[0142] 通过如下实施例更详细地解释本发明,但不希望由此限制本发明。本领域普通技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下在说明书的基础上在公开的整个范围内实施本发明和制备本发明的其它化合物,并且将这些化合物用于电子器件中或使用本发明的方法。

[0143] 实施例:

[0144] 除非另外指出,否则以下合成在保护气体气氛下在干燥溶剂中进行。溶剂和试剂可以从例如 Sigma-ALDRICH 或 ABCR 购买。所使用的原料可以例如为吩嗪。在原料从文献已知的情況中,方括号中的数字指的是 CAS 号。

[0145] 实施例 1 :5, 10- 二氢吩嗪

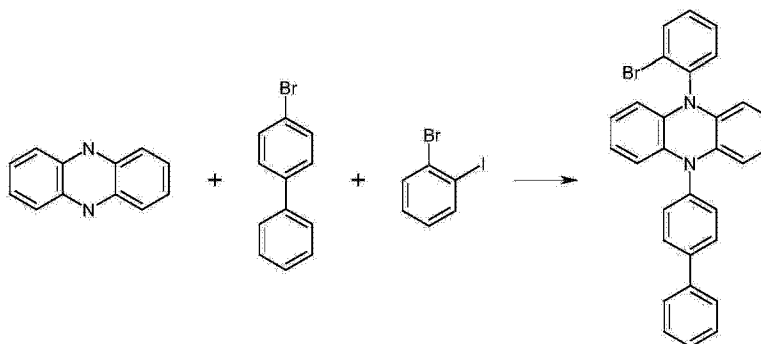
[0146]



[0147] 在保护气体下将 20g (110mmol) 吩嗪悬浮在 600ml 乙醇中。在回流下对反应混合物进行加热。随后滴加溶于 600ml 脱气的水中的 38.3g (220mmol) 连二亚硫酸钠, 并将混合物在回流下加热另外 4 小时。在冷却之后, 将沉淀的黄色固体在保护气体下滤出并在真空中干燥。纯度为 92.0%。产率: 19g (107mmol), 理论值的 96%。

[0148] 实施例 2 : 5-联苯-4-基-10-(2-溴苯基)-5,10-二氢吩嗪

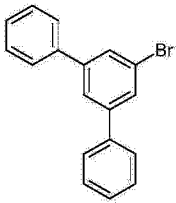
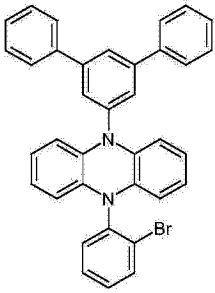
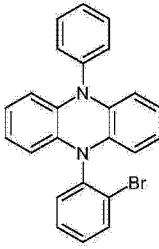
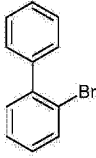
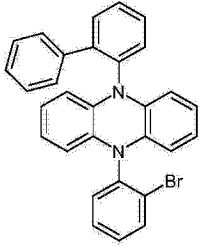
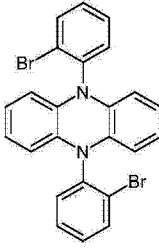
[0149]



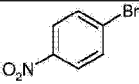
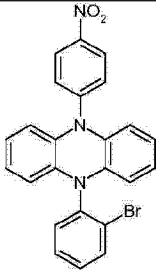
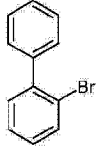
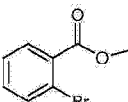
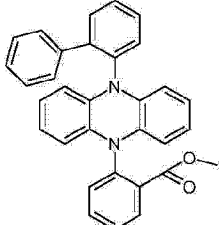
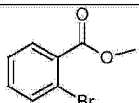
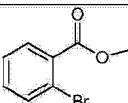
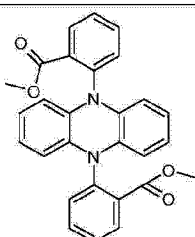
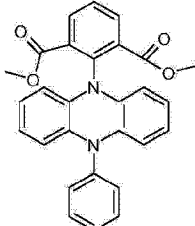
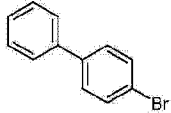
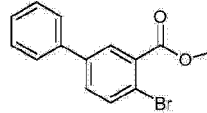
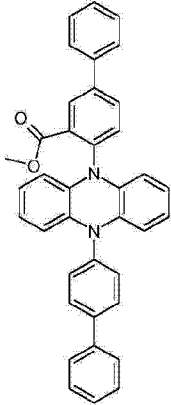
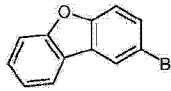
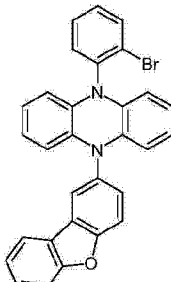
[0150] 在保护气体下将 15.8g (87.8mmol) 的 9,10-二氢吩嗪、20g (87mmol) 的 4-溴联苯和 0.8g (0.88mmol) 的三(二亚苄基丙酮)二钯、1.79g (7.9mmol) 的醋酸钯悬浮在 500ml 甲苯中。将反应混合物在回流下加热 8 小时。随后添加 24.8g (87mmol) 的 1-溴-2-碘苯, 并将混合物在回流下加热另外 8 小时。在冷却之后, 分离有机相, 每次用 200ml 水洗涤三次并随后蒸发至干。利用甲苯/庚烷 (1:2) 在硅胶上通过柱色谱对产物进行纯化。纯度为 97.0%。产率: 29g (37mmol), 理论值的 70%。

[0151] 类似地, 得到化合物 2a ~ 2m :

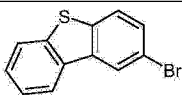
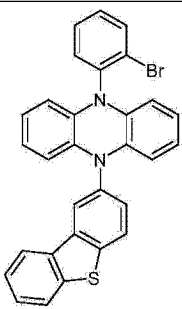
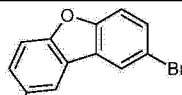
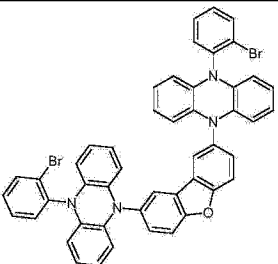
[0152]

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
2a	 [103068-20-8]			65%
2b				66%
2c	 [2052-07-5]			73%
2d				

[0153]

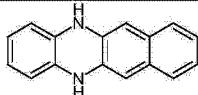
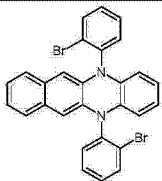
2f	 [586-78-7]			75%
2g		 [610-94-6]		65%
2h				87%
2i				63%
2j		 [727408-92-6]		72%
2k	 [86-76-0]			67%

[0154]

2l	 [22439-61-8]			69%
2m	 [10016-52-1]			63%

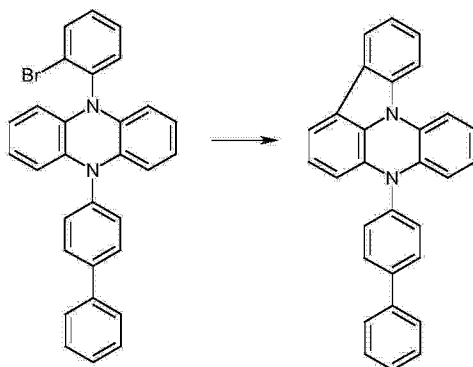
[0155] 同样得到化合物 2n :

[0156]

实施例	原料 1	原料 2	原料 3	产物	产率
2n	 [19029-32-4]				69%

[0157] 实施例 3 :8-联苯-4-基-8H-8,12b-二氮杂苯并[a]苯并茈

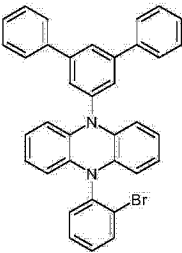
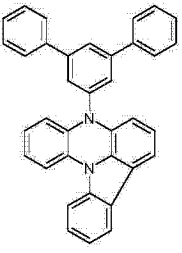
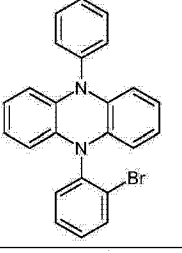
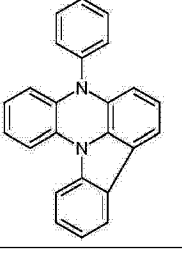
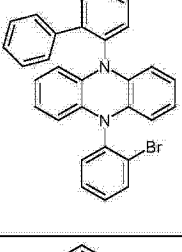
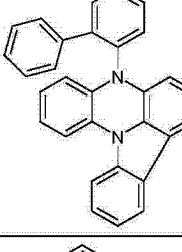
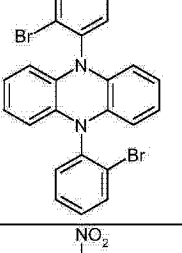
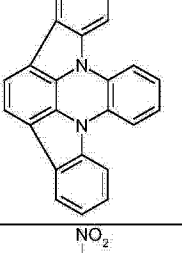
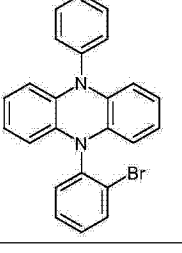
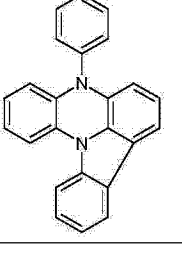
[0158]



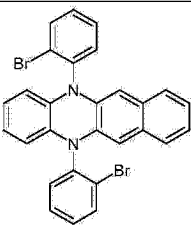
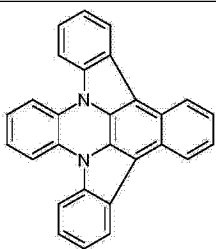
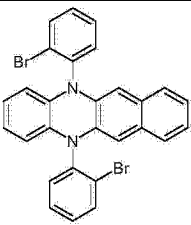
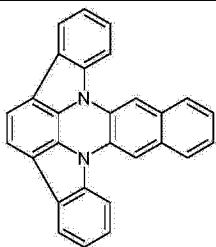
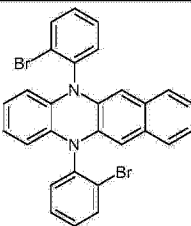
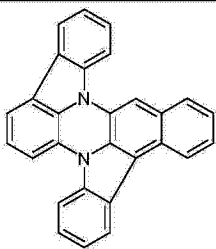
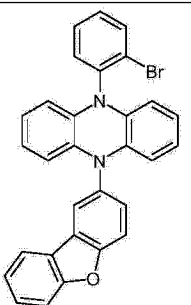
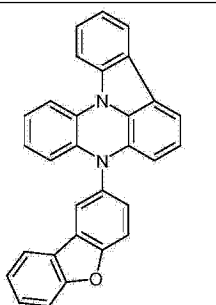
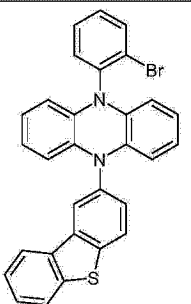
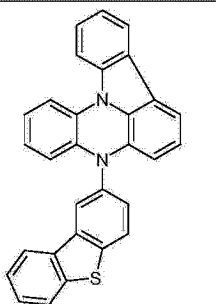
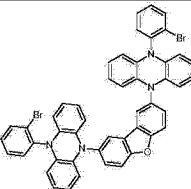
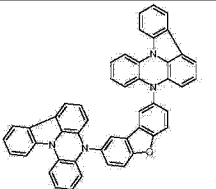
[0159] 将 73g (0.175mmol) 的 5-联苯-4-基-10-(2-溴苯基)-5,10-二氢吩嗪在保护气体下溶于 500ml 二甲基乙酰胺中。将 2.4g (6.5mmol) 的三环己基膦四氟硼酸酯和 701mg (3.1mmol) 的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 添加到该溶液。随后将混合物在 120℃ 下搅拌 9 小时。在这一时间后,将反应混合物冷却至室温并利用二氯甲烷进行萃取。将合并的有机相在 Na_2SO_4 上干燥并蒸发。将残余物用热甲苯进行萃取,从甲苯中重结晶并最后在高真空中升华。产率为 49g (121mmol), 理论值的 81%。

[0160] 类似地,得到化合物 3a ~ 3m :

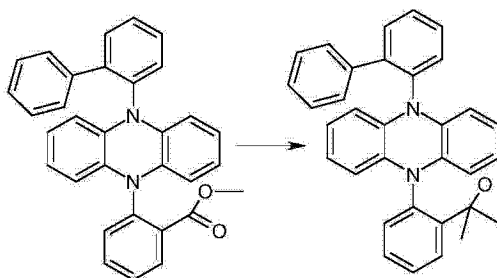
[0161]

实施例	原料 1	产物	产率
3a			75%
3b			76%
3c			73%
3e			40%
3g			76%

[0162]

3h			31%
3i			29%
3j			20%
3k			71%
3l			69%
3m			72%

[0163] 实施例 4 :2-[2-(10-联苯-2-基-10H-吩嗪-5-基)苯基]丙-2-醇
 [0164]



[0165] 将 99g (213mmol) 的 2-(10-联苯-2-基-10H-吩嗪-5-基) 苯甲酸甲酯溶于 1500ml 干燥的 THF 中并脱气。将混合物冷却至 -78°C ，并在 40 分钟过程内添加 569ml (854mmol) 的甲基锂。允许在 1 小时的过程内混合物温热至 -40°C ，并通过 TLC 对反应进行监控。当反应完全时，在 -30°C 下利用 MeOH 将混合物仔细淬灭。将反应溶液蒸发至 1/3，并添加 1L 的 CH_2Cl_2 ，对混合物进行洗涤，并将有机相在 MgSO_4 上干燥并蒸发。产率为 90g (194mmol)，理论值的 90%。

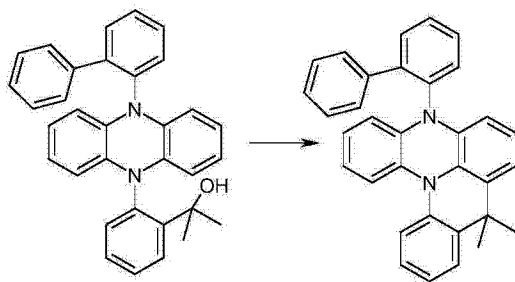
[0166] 类似地，得到化合物 4a ~ 4c：

[0167]

实施例	原料 1	产物	产率
4a			87%
4b			67%
4c			74%

[0168] 实施例 5：5-联苯-2-基-9,9-二甲基-5H,9H-5,13b-二氮杂萘并[3,2,1-de]蒽

[0169]



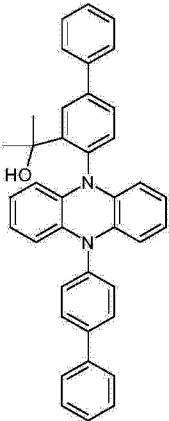
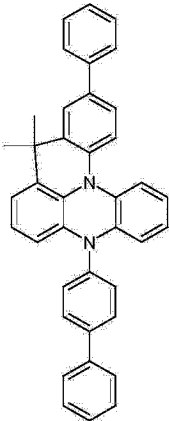
[0170] 将 20g (43.6mmol) 的 2-[2-(10-联苯-2-基-10H-吩嗪-5-基)苯基]丙-2-醇溶于 1200ml 脱气甲苯中,并添加 40g 多磷酸和 28ml 甲烷磺酸的悬浮液,将混合物在 60℃ 下加热 1 小时。将该批料冷却,并添加水。固体析出,并将其溶于 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (1:1) 中。使用 20% 的 NaOH 仔细地使得溶液呈碱性,将所述相分离并在 MgSO_4 上干燥。将残余物用热甲苯萃取,从甲苯/庚烷 (1:2) 中重结晶并最后在高真空中升华。产率为 15.6g (34mmol),理论值的 80%。

[0171] 类似地,得到化合物 5a ~ 5d :

[0172]

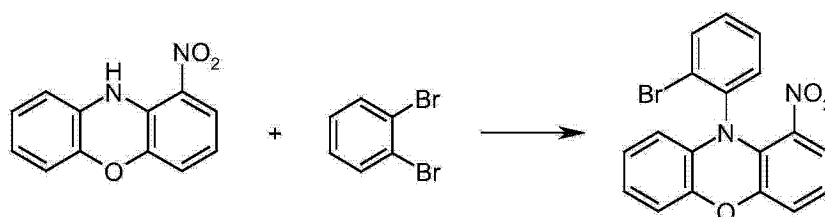
实施例	原料 1	产物	产率
5a			43%
5b			33%
5c			68%

[0173]

5d			69%
----	---	---	-----

[0174] 实施例 6 : 1-硝基-10-(2-溴苯基)-10H-吩噻嗪

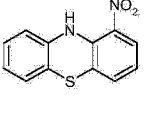
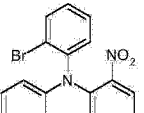
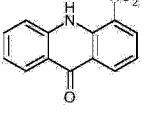
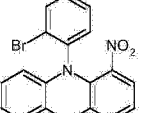
[0175]



[0176] 在保护气体下将 20g(88mmol) 的 1-硝基-10H-吩噻嗪 (CAS:26103-27-5)、20g(88mmol) 的 1,2-二溴苯、0.8g(0.88mmol) 的三(二亚苄基丙酮)二钯和 1.79g(7.9mmol) 的醋酸钯悬浮在 500ml 甲苯中。将反应混合物在回流下加热 8 小时。在冷却之后,分离有机相,用 200ml 水洗涤三次并随后蒸发至干。利用甲苯/庚烷(1:2)在硅胶上通过柱色谱对产物进行纯化。纯度为 97.0%。产率:19g(49mmol),理论值的 78%。

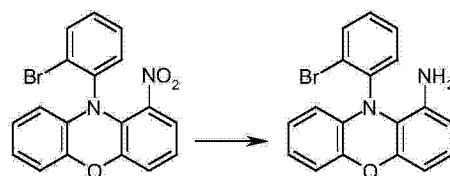
[0177] 类似地,得到化合物 6a ~ 6b :

[0178]

实施例	原料 1	产物	产率
6a	 [1747-87-1]		65%
6b	 [61-62-5]		68%

[0179] 实施例 7 : 10-(2-溴苯基)-10H-吩噻嗪-1-基胺

[0180]

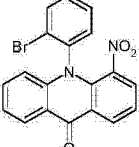


[0181] 将 14.5g(42mmol) 的 1-硝基-10-(2-溴苯基)-10H-吩噻嗪悬浮在 200ml 乙醇中。

在搅拌下在 60℃ 下分份添加溶于 25ml 浓 HCl 中的 26g (140mmol) SnCl_2 , 并将混合物在回流下加热 8 小时。然后将沉淀物滤出并在真空中干燥。纯度为 94%。产率: 12g (35mmol), 理论值的 92%。

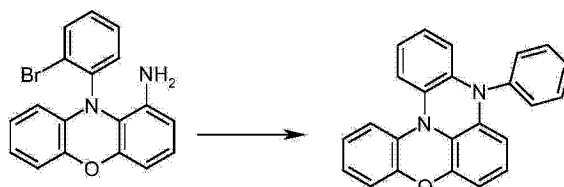
[0182] 类似地, 得到化合物 7a ~ 7b:

[0183]

实施例	原料 1	产物	产率
7a			89%
7b			81%

[0184] 实施例 8: 9-苯基-9H-5-氧杂-9,13b-二氮杂萘并[3,2,1-de]蒽

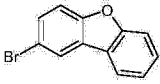
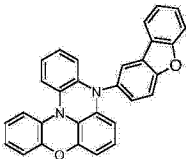
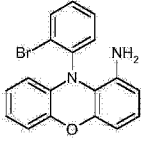
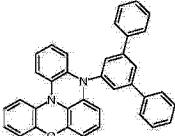
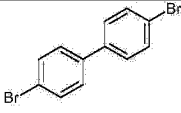
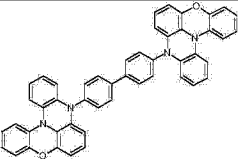
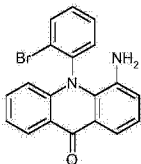
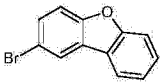
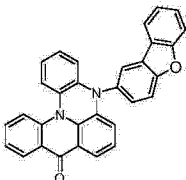
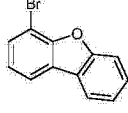
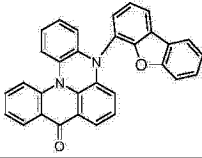
[0185]



[0186] 在保护气体下将 9.2g (26.3mmol) 的 9,10-二氢吩嗪、0.24g (0.26mmol) 的三(二亚苄基丙酮)二钯和 0.53g (2.37mmol) 的醋酸钯悬浮在 150ml 甲苯中。将反应混合物在回流下加热 8 小时。随后添加 4g (26mmol) 的 4-溴-苯, 并将混合物在回流下另外加热 8 小时。在冷却之后, 分离有机相, 用 80ml 水洗涤三次并随后蒸发至干。用热甲苯萃取残余物, 从甲苯/庚烷 (1:2) 中重结晶并最终在高真空中升华。纯度为 97.0%。产率: 5.6g (16.3mmol), 理论值的 63%。

[0187] 类似地, 得到化合物 8a ~ 8f:

[0188]

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
8a				64%
8b		 [103068-20-8]		59%
8c				53%
8e				58%
8f		 [89827-45-2]		55%

[0189] 实施例 9 :制造 OLED

[0190] 通过按照 WO 2004/058911 中的一般方法制造本发明的 OLED 和现有技术的 OLED, 根据此处描述的情况(层厚度的改变,材料)调整所述方法。

[0191] 如下实施例 V1 ~ E17 中给出了多种 OLED 的数据(见表 1 和 2)。为了改进的处理,在涂布有 50nm 厚度的结构化 ITO(氧化铟锡)的玻璃板上涂布 20nm 的 PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸酯),作为 CLEVIOSTM VP AI 4083 从德国 Heraeus Precious Metals GmbH(贺利氏贵金属股份有限公司)购买,通过从水溶液中旋涂来施加)。这些涂布的玻璃板形成向其施加 OLED 的基底。所述 OLED 原则上具有以下层结构:基底/任选的空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/任选的中间层(IL)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/任选的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/任选的电子注入层(EIL)和最后的阴极。所述阴极由厚度为 100nm 的铝阴极形成。OLED 的确切结构显示于表 1 中。制造所述 OLED 所需要的材料显示于表 1 中。此外,提及的材料例如“3f”涉及在上述实施例 3f 中描述了其合成的材料。这类似地适用于本发明的其它化合物。

[0192] 在真空中通过热气相沉积施加所有材料。此处的发光层总是由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)组成,所述发光掺杂剂以特定体积比例通过共蒸发与一种或多种基质材料混和。诸如 IC1:3k:TEG1(70%:25%:5%)的表达式在此处是指,材料 IC1 以 70%的体积比例存在于所述层中,来自实施例 3k 的材料以 25%的体积比例存在于所述层中,且 TEG1 以 15%的体积比例存在于所述层中。类似地,电子传输层也可由

两种材料的混合物组成。

[0193] 通过标准方法表征所述 OLED。为此,确定电致发光光谱,电流效率(以 cd/A 计量),功率效率(以 lm/W 计量),和外部量子效率(EQE,以百分比计量),其作为发光密度的函数从电流/电压/发光密度特性线(IUL 特性线)进行计算和呈现 Lambert 发射特性,,和确定寿命。在 1000cd/m²的发光密度下测定所述电致发光谱,并由此计算 CIE 1931x 和 y 颜色坐标。表 2 中的表述 U1000 表示对于 1000cd/m²的发光密度所需要的电压。CE1000 和 PE1000 表示在 1000cd/m²下实现的电流和功率效率。最后,EQE1000 表示在 1000cd/m²的工作发光密度下的外部量子效率。

[0194] 将各种 OLED 的数据总结在表 2 中。实例 V1 ~ V3 是根据现有技术的对比例,实施例 E1 ~ E17 显示了包含本发明的材料的 OLED 的数据。

[0195] 为了示例本发明化合物的优势,下面更详细地解释一些实例。然而,应指出这仅仅代表对表 2 中示出的数据的一种选择。

[0196] 本发明的化合物作为空穴传输材料的用途

[0197] 如果使用本发明的化合物 3f 代替现有技术的类似化合物 H3 作为包含绿色掺杂剂 TEG1 的 OLED 中的空穴传输材料,则获得几乎改进了 20%的功率效率(实施例 V1 和 E5)。

[0198] 本发明的化合物作为磷光 OLED 中的基质材料的用途

[0199] 将两种材料用作包含绿色磷光掺杂剂的 OLED 中的基质(主体),通常比使用单种材料产生更好的性能数据,这是材料对于该应用特别受关注的原因。特别是,与根据现有技术的含三嗪的材料相比,本发明的包含含硫或氧的杂芳族环系作为取代基的材料在此处性能突出:获得更好的量子效率和功率效率(实施例 V2、V3、E6、E7 和 E8)。此外,寿命显著提高。在恒定电流密度下运行时,对于实施例 V2 和 V3,发光密度分别在 160 小时和 180 小时内从其初始值 10000cd/m²降至 70%,而这在实施例 E6、E7 和 E8 中分别耗时 300 小时、245 小时和 230 小时。

[0200] 表 1 :OLED 的结构

[0201]

实施 例	HIL 厚度	HTL 厚度	IL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
V1	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	H3 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V2	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:H1:TEG1 (70%:25%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V3	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:H2:TEG1 (70%:25%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E1	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	IC5:3c:TER1 (43%:50%:7%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E2	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	IC5:3i:TER1 (33%:60%:7%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E3	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	IC5:5:TER1 (43%:50%:7%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E4	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	IC5:5d:TER1 (53%:40%:7%) 40nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E5	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	3m 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E6	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:3k:TEG1 (70%:25%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E7	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:3l:TEG1 (70%:25%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E8	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:3m:TEG1 (70%:25%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0202]

E9	HATCN 5nm	3a 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:D1 (95%:5%) 20nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E10	HATCN 5nm	5a 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:D1 (95%:5%) 20nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E11	---	5c 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E12	HATCN 5nm	8a 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:D1 (95%:5%) 20nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E13	HATCN 5nm	8b 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:D1 (95%:5%) 20nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E14	HATCN 5nm	8c 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:D1 (95%:5%) 20nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E15	HATCN 5nm	8d 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M2:D1 (95%:5%) 20nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E16	---	8b 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

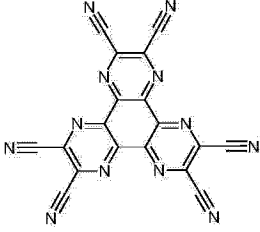
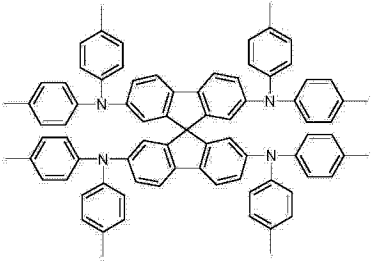
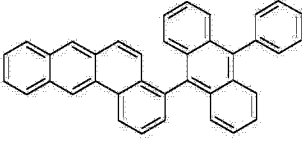
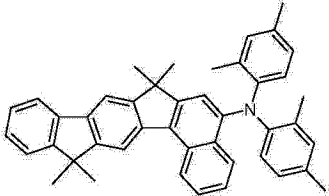
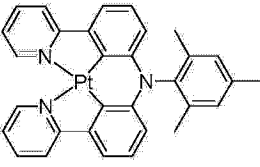
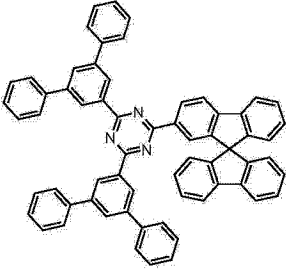
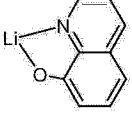
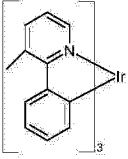
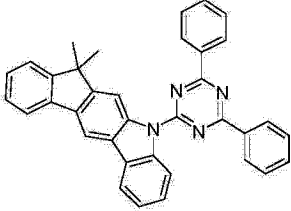
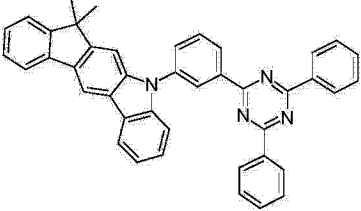
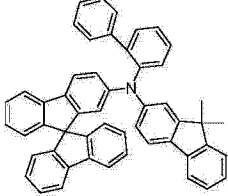
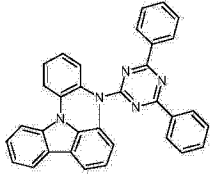
[0203] 表 2 :OLED 的数据

[0204]

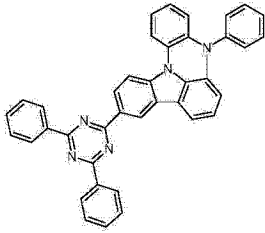
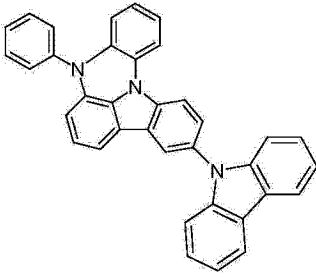
实施例	UI000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y
V1	3.7	55	47	15.3%	0.33/0.62
V2	3.7	53	45	14.8%	0.33/0.62
V3	3.8	45	37	12.7%	0.32/0.61
E1	4.7	10.8	7.2	11.7%	0.67/0.33
E2	5.1	11.7	7.2	12.6%	0.67/0.33
E3	4.9	10.4	6.7	11.3%	0.67/0.33
E4	4.7	10.0	6.7	10.8%	0.67/0.33
E5	3.4	59	55	16.5%	0.33/0.62
E6	3.9	57	46	15.8%	0.33/0.62
E7	3.5	60	53	16.7%	0.33/0.62
E8	3.6	56	49	16.0%	0.31/0.61
E9	4.3	9.5	6.9	7.4%	0.14/0.15
E10	4.4	10.2	7.2	7.8%	0.14/0.16
E11	3.6	57	51	16.1%	0.32/0.62
E12	4.5	10.1	7.1	7.8%	0.14/0.16
E13	4.1	9.1	6.9	7.0%	0.14/0.16
E14	4.2	10.5	7.8	8.1%	0.14/0.16
E15	4.3	9.5	7.0	7.3%	0.14/0.16
E16	3.5	58	52	15.8%	0.33/0.62

[0205] 表 3 :OLED 的材料的结构式

[0206]

	
HATCN	SpA1
	
M2	D1
	
TER1	ST1
	
LiQ	TEG1
	
IC1	IC5
	
SpMA1	H1 (现有技术)

[0207]

	
H2 (现有技术)	H3 (现有技术)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN104471020A	公开(公告)日	2015-03-25
申请号	CN201380036876.5	申请日	2013-06-12
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 克里斯托夫·普夫卢姆 安雅·雅提斯奇 托马斯·埃伯利 乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴		
发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 克里斯托夫·普夫卢姆 安雅·雅提斯奇 托马斯·埃伯利 乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/00 H05B33/20		
CPC分类号	C07D471/06 C07D471/16 C07D487/06 C07D487/16 C07D498/06 C07D498/16 C07D513/06 C07D513/16 C07D519/00 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1051 C09K2211/1074 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H05B33/20 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L51/5088 H01L51/5096 H01L51/0073		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2012005099 2012-07-10 EP		
其他公开文献	CN104471020B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及式(1)和式(2)的化合物，所述化合物适用于电子器件、尤其是有机电致发光器件中。

