



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107112439 B

(45)授权公告日 2020.04.10

(21)申请号 201580070275.5

(22)申请日 2015.12.08

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107112439 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据  
14004355.5 2014.12.22 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.06.22

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2015/002475 2015.12.08

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/102048 DE 2016.06.30

(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 约亨·普菲斯特

弗兰克·施蒂贝尔  
埃尔维拉·蒙特内格罗  
特雷莎·穆希卡-费尔瑙德

(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 吴润芝 郭国清

(51)Int.Cl.  
*H01L 51/54*(2006.01)  
*H01L 51/42*(2006.01)  
*H01L 51/50*(2006.01)

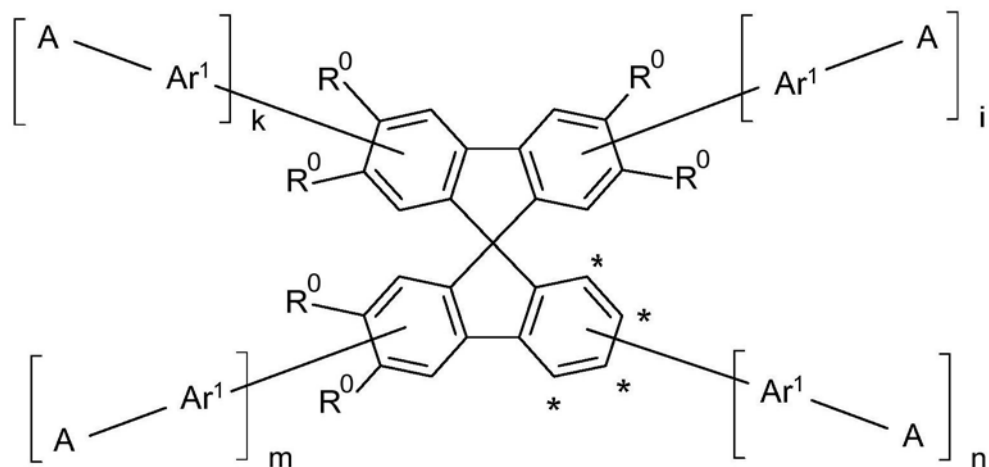
(56)对比文件  
EP 2799515 A1,2014.11.05,  
EP 2799515 A1,2014.11.05,  
WO 2014129846 A1,2014.08.28,  
WO 2013120577 A1,2013.08.22,  
审查员 邢玉良

权利要求书9页 说明书78页

(54)发明名称  
用于电子器件的材料

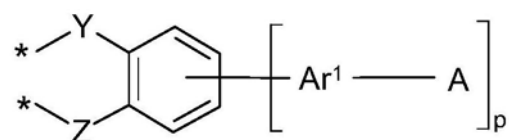
(57)摘要  
本申请涉及式(I)的螺二苄衍生物,其在电  
子器件中的用途,以及制备所述衍生物的方法。

1. 式(I)的化合物



式(I)

-式(I)化合物具有式(T)的基团



式(T)

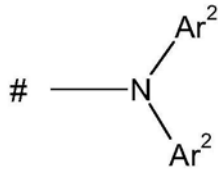
式(T)在由\*标记的两个相邻位置处与式(I)的基本结构键合,其中耦合使得式(T)中由\*标记的任何键在由\*标记的位置处与所述式(I)的基本结构连接;

-式(I)化合物可在所述式(I)的基本结构和所述式(T)的基团中显示为未被取代的一个或多个位置处被R<sup>1</sup>基团取代;

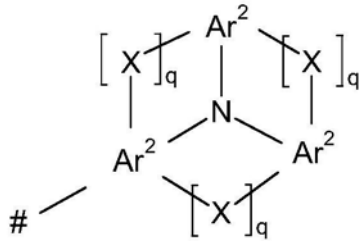
基团-Ar<sup>1</sup>-A可仅在式(I)中描述为未被取代位置的位置处键合到基本结构;并且

-式(I)化合物具有以下变量定义:

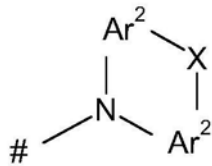
A在每种情况下是相同或不同的,并且是式(A1)、(A2)或(A3)的基团,其通过用#标记的键来键合并且可在显示为未被取代的一个或多个位置处被R<sup>2</sup>基团取代;



式(A1)



式(A2)



式(A3);

Ar<sup>1</sup>在每种情况下是相同或不同的,并且是单键或者具有6至30个芳族环原子并且可被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代的芳族或杂芳族环系;

Ar<sup>2</sup>在每种情况下是相同或不同的,并且是具有6至30个芳族环原子并且可被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代的芳族或杂芳族环系;

X在每种情况下是相同或不同的,并且是单键或选自BR<sup>2</sup>、C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C=O、O、S、S=O、SO<sub>2</sub>、NR<sup>2</sup>、PR<sup>2</sup>和P(=O)R<sup>2</sup>的基团;

Y选自O和S;

Z选自O、S和单键,其中当Y是O时,Z不是单键;

R<sup>0</sup>是H;

R<sup>1</sup>在每种情况下是相同或不同的,并且选自H,D,F,C(=O)R<sup>3</sup>,CN,Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>,P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>,OR<sup>3</sup>,S(=O)R<sup>3</sup>,S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>,具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系,和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个R<sup>1</sup>基团可彼此连接并且可形成环;其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个R<sup>3</sup>基团取代;并且其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个CH<sub>2</sub>基团可被-R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-、-C≡C-、Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=NR<sup>3</sup>、-C(=O)O-、-C(=O)NR<sup>3</sup>-、NR<sup>3</sup>、P(=O)(R<sup>3</sup>)、-O-、-S-、SO或SO<sub>2</sub>代替;

R<sup>2</sup>在每种情况下是相同或不同的,并且选自H,D,F,C(=O)R<sup>3</sup>,CN,Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>,N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>,P(=O)(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>,OR<sup>3</sup>,S(=O)R<sup>3</sup>,S(=O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>,具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有3

至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系,和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个 $R^2$ 基团可彼此连接并且可形成环;其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^3$ 基团取代;并且其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个 $CH_2$ 基团可被 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ 或 $SO_2$ 代替;

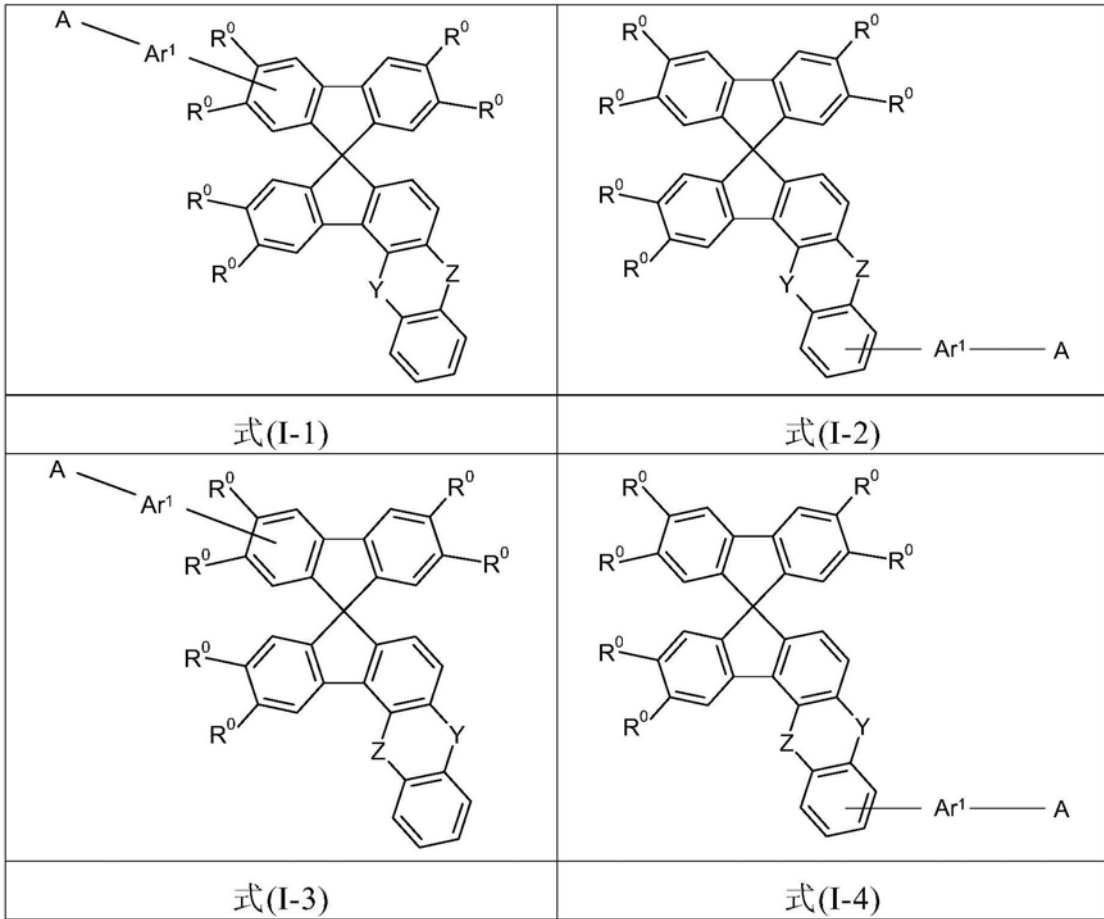
$R^3$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自 $H, D, F, C(=O)R^4, CN, Si(R^4)_3, N(R^4)_2, P(=O)(R^4)_2, OR^4, S(=O)R^4, S(=O)_2R^4$ ,具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系,和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个 $R^1$ 或 $R^2$ 基团可彼此连接并且可形成环;其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^4$ 基团取代;并且其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个 $CH_2$ 基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ 或 $SO_2$ 代替;

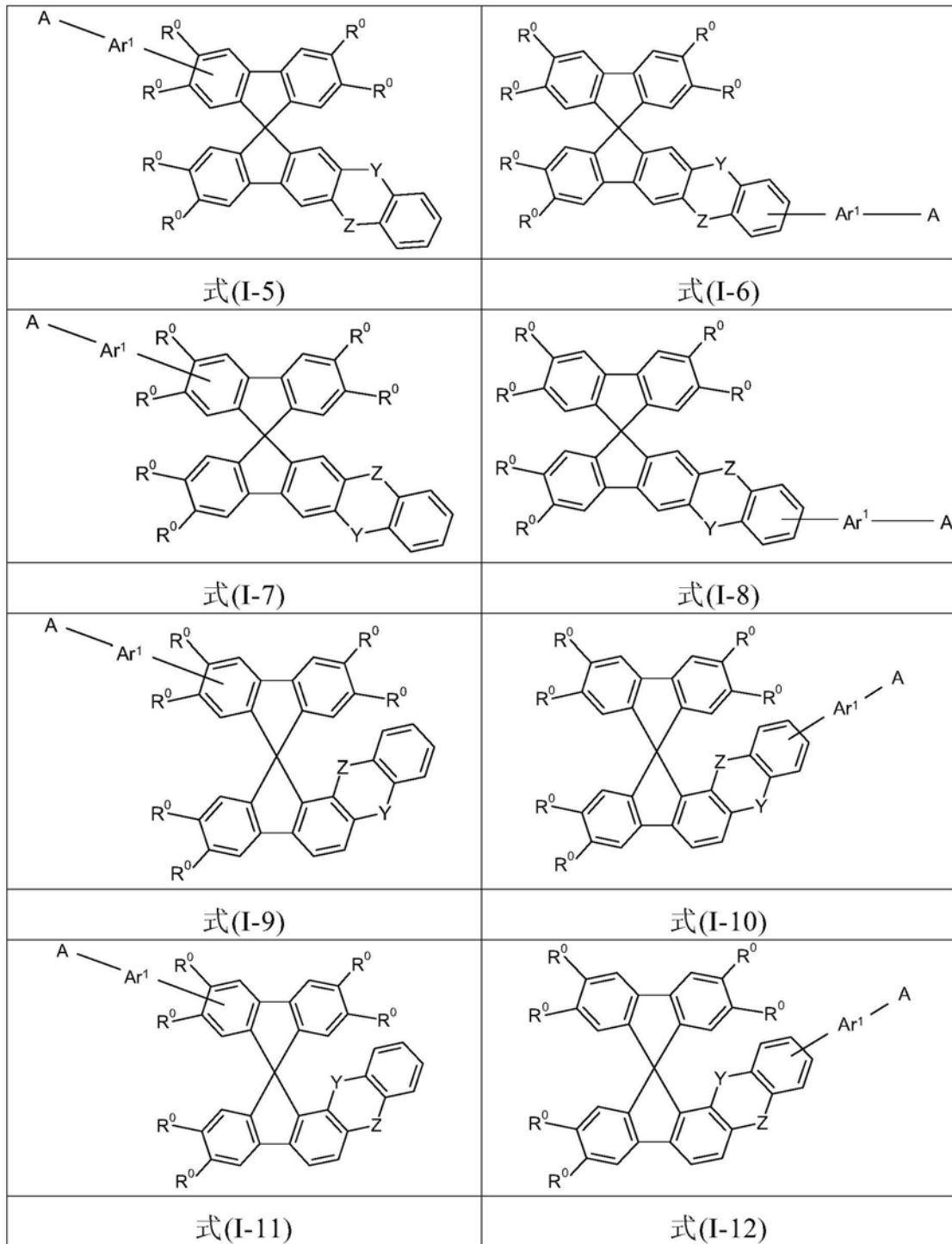
$R^4$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自 $H, D, F, CN$ ,具有1至20个碳原子的烷基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个 $R^4$ 基团可彼此连接并且可形成环;并且其中所述烷基基团、芳族环系和杂芳族环系可被 $F$ 或 $CN$ 取代;

$q$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是0或1,其中式(A2)中的至少一个 $q$ 是1;

$i, k, m, n$ 和 $p$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是0或1,其中这些标记中的至少一个是1。

2. 根据权利要求1所述的化合物,特征在于其对应于下式之一:





其中出现的符号如权利要求1中所限定,所述化合物可在显示为未被取代的位置处被 $R^1$ 基团取代,并且基团 $-Ar^1-A$ 可仅在上述式中描述为未被取代位置的位置处键合到基本结构。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于A是式(A-1)的基团。

4. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于 $Ar^1$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自单键和衍生自苯、联苯、三联苯、苄、螺二苄、茛并苄、咪唑、二苯并咪唑或二苯并噻吩的二价基团,其各自任选被 $R^2$ 基团取代,或这些基团中的两个或更多的组合,但 $Ar^1$ 中可存在不多于30个芳族环原子。

5. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于 $Ar^2$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自苯基、联苯基、三联苯基、苄基、螺二苄基、茛苄基、萘并苄基、萘基、菲基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、咪唑基、吡啶并咪唑基和茛苄咪唑基,所述基团中的每个可被一个或多个 $R^2$ 基团取代。

6. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于X是单键。

7. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于 $R^1$ 和 $R^2$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H,D,F,CN,具有1至10个碳原子的直链的烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有6至25个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族或杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^3$ 基团取代。

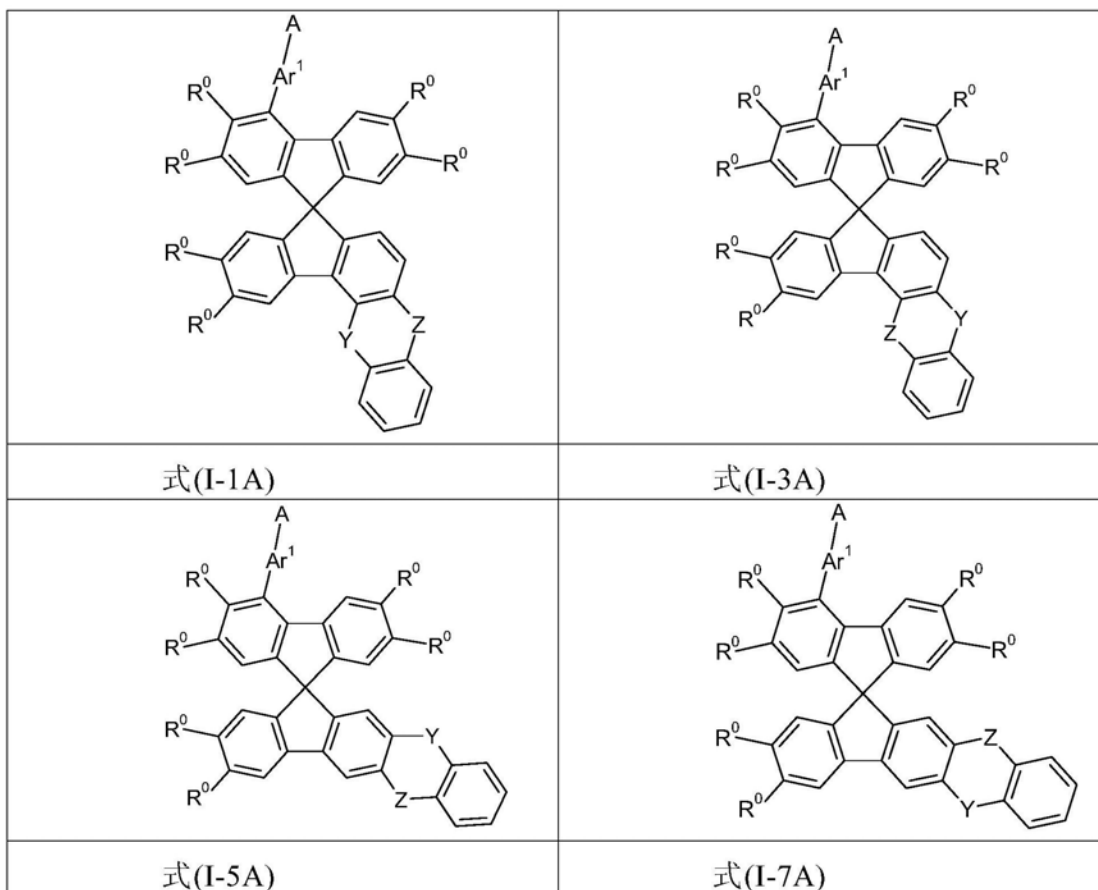
8. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于p是1,并且特征在于所有其它标记k、i、m和n都是0,或特征在于k是1,并且特征在于所有其它标记i、m、n和p都是0。

9. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述标记i、k、m、n和p的总和是1。

10. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述Y基团是S,并且所述Z基团是O、S或单键。

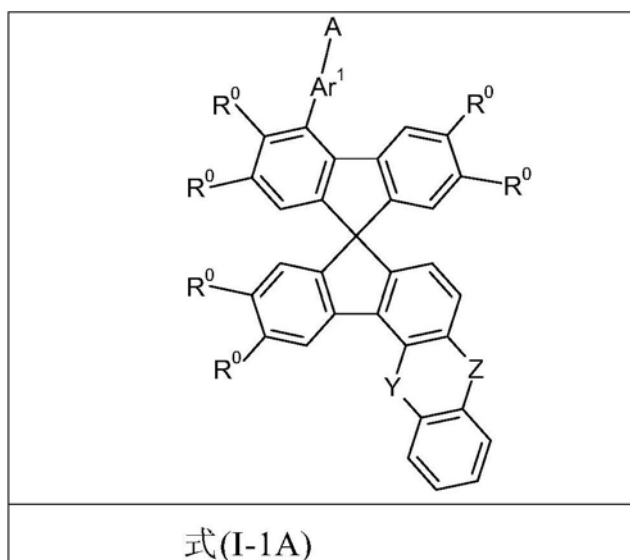
11. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述Y基团是S,并且所述Z基团是单键。

12. 根据权利要求1所述的化合物,特征在于其对应于下式之一:



其中出现的符号如权利要求1中所限定,并且所述化合物可在显示为未被取代的位置处被 $R^1$ 基团取代。

13. 根据权利要求1所述的化合物,特征在于其对应于式(I-1A):



其中出现的符号如权利要求1中所限定,并且所述化合物可在显示为未被取代的位置处被 $R^1$ 基团取代。

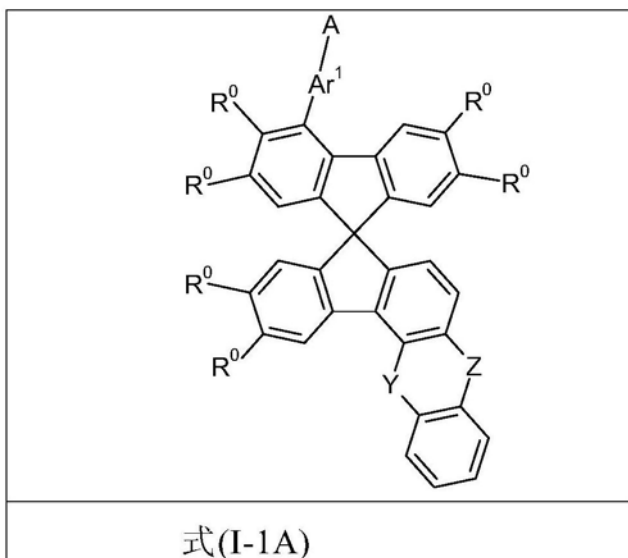
14. 根据权利要求1所述的化合物,特征在于

$R^1$ 和 $R^2$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H,D,F,CN,具有1至10个碳原子的直链的烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有6至25个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族或杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^3$ 基团取代;

$R^3$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H,D,F,CN, $N(R^4)_2$ ,具有1至10个碳原子的直链的烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有6至25个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族或杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^4$ 基团取代;

$R^4$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自H,D,F,CN,具有1至20个碳原子的烷基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;并且其中所述烷基基团、芳族环系和杂芳族环系可被F或CN取代。

15. 根据权利要求1所述的化合物,特征在于其对应于式(I-1A):



其中出现的符号如权利要求1中所限定,并且所述化合物可在显示为未被取代的位置处被 $R^1$ 基团取代;

$R^1$ 和 $R^2$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H,D,F,CN,具有1至10个碳原子的直链的烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有6至25个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族或杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^3$ 基团取代;

$R^3$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H,D,F,CN, $N(R^4)_2$ ,具有1至10个碳原子的直链的烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有6至25个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族或杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^4$ 基团取代;

$R^4$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自H,D,F,CN,具有1至20个碳原子的烷基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;并且其中所述烷基基团、芳族环系和杂芳族环系可被F或CN取代。

16. 一种制备根据权利要求1至15中的任一项所述的化合物的方法,其特征在于

A) 首先通过使二苯并噻吩衍生物与带有反应性基团的茚酮衍生物反应来制备被所述反应性基团取代的螺二茚基本骨架,并且在后面的步骤中,通过有机金属偶联反应,将二芳基氨基或咪唑基团或被二芳基氨基或咪唑基团取代的芳基或杂芳基基团引入所述反应性基团的位置处,或

B) 涉及二苯并噻吩衍生物与带有二芳基氨基或咪唑基团或者被二芳基氨基或咪唑基团取代的芳基或杂芳基基团的茚酮的反应,或

C) 首先通过使二苯并噻吩衍生物与茚酮衍生物反应来制备螺二茚基本骨架,然后用反应性基团将所述茚酮衍生物官能化,并且在后面的步骤中,通过有机金属偶联反应,将二芳基氨基或咪唑基团或者被二芳基氨基或咪唑基团取代的芳基或杂芳基基团引入所述反应性基团的位置处。

17. 一种低聚物或聚合物,其含有一种或多种根据权利要求1至15中的任一项所述的式(I)化合物,其中一个或多个键合到所述聚合物或低聚物的键可位于式(I)中被 $R^0$ 、 $R^1$ 或 $R^2$ 取代的任何期望位置处。

18. 根据权利要求17所述的低聚物或聚合物,其中所述聚合物为树枝状大分子。
19. 一种制剂,其包含至少一种根据权利要求1至15中的任一项所述的化合物,或至少一种根据权利要求17所述的聚合物或低聚物,和至少一种溶剂。
20. 根据权利要求19所述的制剂,其中所述聚合物为树枝状大分子。
21. 一种根据权利要求1至15中的任一项所述的化合物或根据权利要求17所述的低聚物或聚合物的用途,其用于电子器件中。
22. 根据权利要求21所述的用途,其中所述聚合物为树枝状大分子。
23. 一种电子器件,其包含至少一种根据权利要求1至15中的任一项所述的化合物或至少一种根据权利要求17所述的低聚物或聚合物。
24. 根据权利要求23所述的电子器件,其中所述聚合物为树枝状大分子。
25. 根据权利要求23所述的电子器件,其选自有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光晶体管(OLET)、有机太阳能电池(OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-laser)和有机电致发光器件(OLED)。
26. 根据权利要求25所述的电子器件,其特征在于它是一种有机电致发光器件,并且其特征不在于所述至少一种化合物或者所述至少一种低聚物或聚合物存在于选自空穴传输层和发光层的层中。
27. 根据权利要求26所述的电子器件,其中所述聚合物为树枝状大分子。
28. 根据权利要求26所述的电子器件,其特征在于它是一种有机电致发光器件,并且其特征不在于所述至少一种化合物或者所述至少一种低聚物或聚合物与一种或多种磷光发光体一起存在于发光层中。
29. 根据权利要求28所述的电子器件,其中所述聚合物为树枝状大分子。
30. 根据权利要求26所述的电子器件,其特征在于它是一种有机电致发光器件,并且其特征不在于所述至少一种化合物或者所述至少一种低聚物或聚合物与一种或多种p型掺杂剂一起存在于空穴传输层中。
31. 根据权利要求30所述的电子器件,其中所述聚合物为树枝状大分子。

## 用于电子器件的材料

[0001] 本申请涉及下文限定的式(I)的螺二苈衍生物,其适用于电子器件、特别是有机电致发光器件(OLED)中。

[0002] 在本申请上下文中的电子器件应理解为是指所谓的有机电子器件,其含有有机半导体材料作为功能材料。更特别地,这些应理解为是指OLED。

[0003] 使用有机化合物作为功能材料的OLED的结构描述于例如US 4539507、US 5151629、EP 0676461和WO 98/27136中。一般来说,术语OLED应理解为是指具有一个或多个包含有机化合物的层并且在施加电压时发光的电子器件。

[0004] 在电子器件、特别是OLED中,在改进性能数据,特别是寿命、效率和工作电压方面存在极大关注。在这些方面,尚未找到任何完全令人满意的解决方案。

[0005] 具有空穴传输功能的层,例如空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层以及发光层,对电子器件的性能数据具有极大影响。为了用于这些层中,正不断地寻求具有空穴传输性能的新型材料。

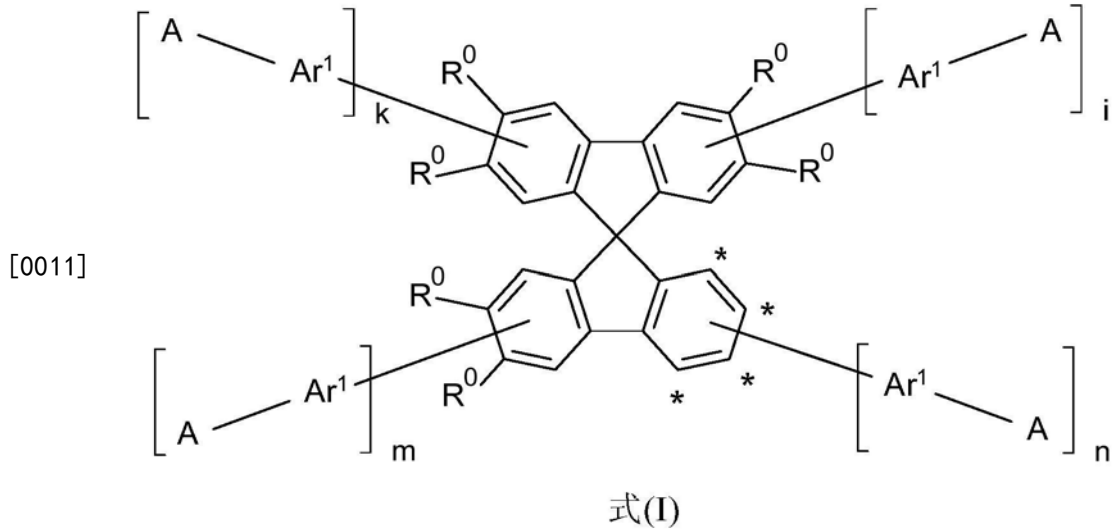
[0006] 在现有技术中已知在这些层中可以使用三芳基胺作为具有空穴传输性能的材料。所述三芳基胺可能是如例如JP 1995/053955、WO 2006/123667和JP 2010/222268中所述的单三芳基胺,或如例如US 7504163或US 2005/0184657中所述的双胺或其它寡胺。作为用于OLED的具有空穴传输性能的材料三芳基胺化合物的已知实例包括三-对联苯胺、N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)和4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺(MTDATA)。

[0007] 现有技术中另外已知的是螺二苈-芳基氨基化合物在OLED中的用途,包括作为空穴传输材料(WO 2012/034627和WO 2013/120577)。

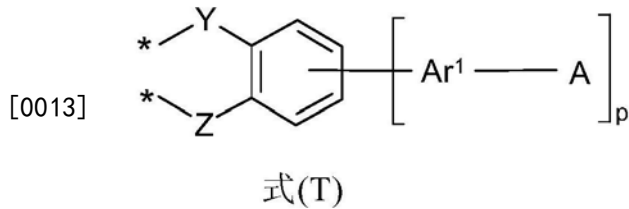
[0008] 在与用于OLED中的新型材料有关的研究过程中,现在已发现,令人惊讶的是,具有芳基胺或咪唑基团并且具有稠合在苯并噻吩单元上的螺二苈单元的化合物非常适合用于OLED中,特别是作为具有空穴传输功能的材料。

[0009] 所发现的化合物具有一种或多种性能,其选自非常好的空穴传导性能、非常好的电子阻挡性能、高玻璃化转变温度、高氧化稳定性、良好溶解性和高热稳定性。当所发现的化合物用于OLED中,特别是用于空穴传输功能中时,观察到非常好的器件性能数据,特别是器件的非常好的寿命和量子效率。

[0010] 因此,本发明提供一种式(I)化合物



[0012] 式(I)化合物具有式(T)的基团

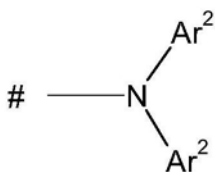


[0014] 式(T)在由\*标记的两个相邻位置处与式(I)的基本结构键合,其中耦合使得式(T)中由\*标记的任何键在由\*标记的位置处与式(I)的基本结构连接;

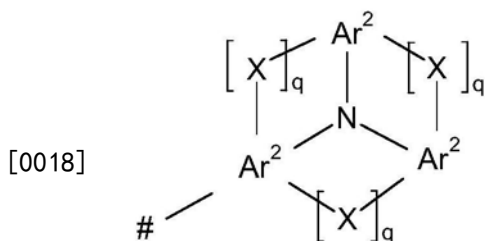
[0015] 式(I)化合物可在式(I)的基本结构和式(T)的基团中显示为未被取代的一个或多个位置处被 $R^1$ 基团取代;并且

[0016] 式(I)化合物具有以下变量定义:

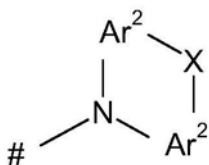
[0017] A在每种情况下是相同或不同的,并且是式(A1)、(A2)或(A3)的基团,其通过用#标记的键来键合并且可在显示为未被取代的一个或多个位置处被 $R^2$ 基团取代;



式(A1)



式(A2)



式(A3);

[0019]  $\text{Ar}^1$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是单键或者具有6至30个芳族环原子并且可被一个或多个 $\text{R}^2$ 基团取代的芳族或杂芳族环系;

[0020]  $\text{Ar}^2$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是具有6至30个芳族环原子并且可被一个或多个 $\text{R}^2$ 基团取代的芳族或杂芳族环系;

[0021]  $\text{X}$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是单键或选自 $\text{BR}^2$ 、 $\text{C}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NR}^2$ 、 $\text{PR}^2$ 和 $\text{P}(=\text{O})\text{R}^2$ 的基团;

[0022]  $\text{Y}$ 选自 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 和 $\text{Se}$ ;

[0023]  $\text{Z}$ 选自 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Se}$ 和单键,其中当 $\text{Y}$ 是 $\text{O}$ 时, $\text{Z}$ 不是单键;

[0024]  $\text{R}^0$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自 $\text{H}$ 、 $\text{D}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_3$ ,具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系,和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个 $\text{R}^3$ 基团取代;并且其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个 $\text{CH}_2$ 基团可被 $-\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^3-$ 、 $\text{NR}^3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $\text{SO}$ 或 $\text{SO}_2$ 代替;

[0025]  $\text{R}^1$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自 $\text{H}$ 、 $\text{D}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{OR}^3$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{R}^3$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^3$ ,具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系,和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或

更多个 $R^1$ 基团可彼此连接并且可形成环;其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^3$ 基团取代;并且其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个 $CH_2$ 基团可被 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ 或 $SO_2$ 代替;

[0026]  $R^2$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自 $H, D, F, C(=O)R^3, CN, Si(R^3)_3, N(R^3)_2, P(=O)(R^3)_2, OR^3, S(=O)R^3, S(=O)_2R^3$ ,具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系,和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个 $R^2$ 基团可彼此连接并且可形成环;其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^3$ 基团取代;并且其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个 $CH_2$ 基团可被 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ 或 $SO_2$ 代替;

[0027]  $R^3$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自 $H, D, F, C(=O)R^4, CN, Si(R^4)_3, N(R^4)_2, P(=O)(R^4)_2, OR^4, S(=O)R^4, S(=O)_2R^4$ ,具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系,和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个 $R^1$ 或 $R^2$ 基团可彼此连接并且可形成环;其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^4$ 基团取代;并且其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个 $CH_2$ 基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ 或 $SO_2$ 代替;

[0028]  $R^4$ 在每种情况下是相同或不同的,并且选自 $H, D, F, CN$ ,具有1至20个碳原子的烷基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个 $R^4$ 基团可彼此连接并且可形成环;并且其中所述烷基基团、芳族环系和杂芳族环系可被 $F$ 或 $CN$ 取代;

[0029]  $q$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是0或1,其中式(A2)中的至少一个 $q$ 是1;

[0030]  $i, k, m, n$ 和 $p$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是0或1,其中这些标记中的至少一个是1。

[0031] 在具有标记 $i, k, m, n$ 和 $p$ 的方括号中的基团通常(以及也在下文结构中)可以仅在显示为未被取代的那些位置处与螺二苄基本骨架键合。更具体地,它们不能在带有 $R^0$ 基团的位置处键合。

[0032] 在本发明上下文中的芳基基团含有6至40个芳族环原子,其中没有一个是杂原子。在本发明上下文中的芳基基团应理解是指简单的芳族环,即苯,或者稠合的芳族多环,例如萘、菲或蒽。在本申请上下文中的稠合芳族多环由彼此稠合的两个或更多个简单芳族环组成。环之间的稠合在这里应理解是指所述环彼此共用至少一个边。

[0033] 在本发明上下文中的杂芳基基团含有5至40个芳族环原子,其中至少一个是杂原子。所述杂芳基基团的杂原子优选选自 $N, O$ 和 $S$ 。在本发明上下文中的杂芳基基团应理解是指简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶或噻吩,或者稠合的杂芳族多环,例如喹啉或咪唑。在本申请上下文中的稠合杂芳族多环由彼此稠合的两个或更多个简单杂芳族环组成。环之间的稠合在这里应理解是指所述环彼此共用至少一个边。

[0034] 各自可被上述基团取代并且可经由任何希望的位置与芳族或杂芳族环系连接的芳基或杂芳基基团,特别应理解为是指衍生于如下物质的基团:苯、萘、蒽、菲、芘、二氢芘、蒎、茚、三亚苯、荧蒽、苯并蒽、苯并菲、并四苯、并五苯、苯并芘、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡啶、吩噻嗪、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-三唑、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑。

[0035] 在本发明上下文中的芳族环系在环系中含有6至40个碳原子并且不包含任何杂原子作为芳族环原子。在本发明上下文中的芳族环系因此不含任何杂芳基基团。在本发明上下文中的芳族环系应理解为是指如下体系,其不必仅含有芳基基团,而是其中多个芳基基团还可通过单键或通过非芳族单元键合,例如一个或多个任选被取代的C、Si、N、O或S原子。在这种情况下,以体系中非H原子的总数计,非芳族单元优选包含小于10%的非H原子。例如,和其中两个或更多个芳基基团例如通过直链或环状的烷基、烯基或炔基基团或通过甲硅烷基基团连接的体系一样,诸如9,9'-螺二茚、9,9'-二芳基茚、三芳基胺、二芳基醚和茚的体系也被认为是在本发明上下文中的芳族环系。此外,其中两个或更多个芳基基团通过单键彼此连接的体系也被认为是在本发明上下文中的芳族环系,例如诸如联苯和三联苯的体系。

[0036] 在本发明上下文中的杂芳族环系含有5至40个芳族环原子,其中的至少一个是杂原子。所述杂芳族环系的杂原子优选选自N、O和/或S。杂芳族环系对应于上述芳族环系的定义,但具有至少一个杂原子作为芳族环原子之一。以这种方式,在本申请的定义的意义下,它与芳族环系不同,根据该定义,芳族环系不能含有任何杂原子作为芳族环原子。

[0037] 具有6至40个芳族环原子的芳族环系或具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系特别应理解为是指衍生于上文在芳基基团和杂芳基基团下提及的基团和如下物质的基团:联苯、三联苯、四联苯、茚、螺二茚、二氢菲、二氢芘、四氢芘、茚并茚、三聚茚、异三聚茚、螺三聚茚、螺异三聚茚、茚并咪唑或这些基团的组合。

[0038] 在本发明的上下文中,其中各氢原子或CH<sub>2</sub>基团还可被上文在所述基团定义下提及的基团代替的具有1至20个碳原子的直链的烷基基团和具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基基团和具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团,优选应理解为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基基团。

[0039] 其中各氢原子或CH<sub>2</sub>基团还可被上文在所述基团定义下提及的基团代替的具有1至20个碳原子的烷氧基或硫代烷基基团,优选应理解为是指: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、2,2,2-三氟乙氧基、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。

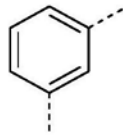
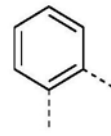
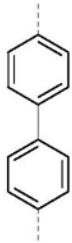
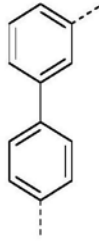
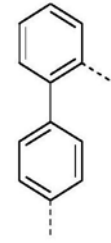
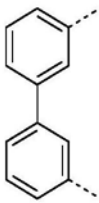
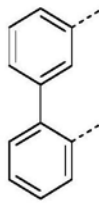
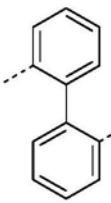
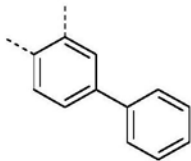
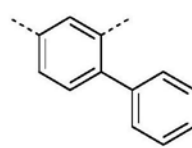
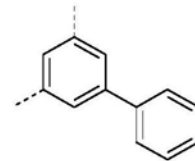
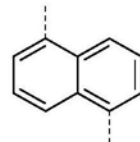
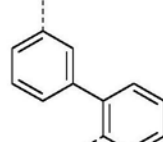
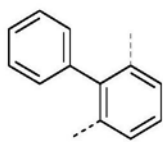
[0040] 在本申请的上下文中,两个或更多个基团一起可形成环的措词应被理解为尤其是指两个基团通过化学键彼此连接。然而,此外,上述措词也应被理解为是指,如果两个基团之一是氢,则第二个基团结合至氢原子所键合的位置,从而成环。

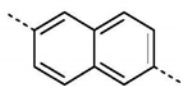
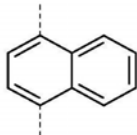
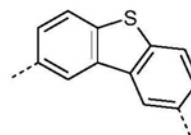
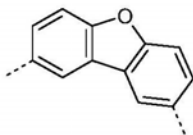
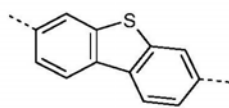
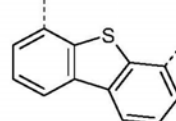
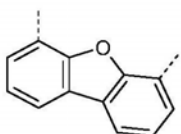
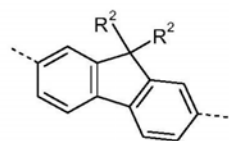
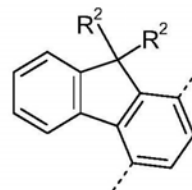
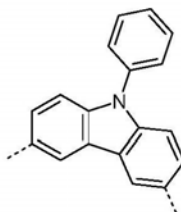
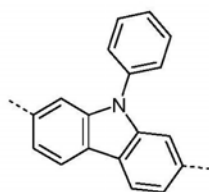
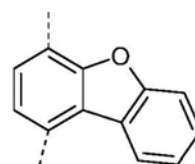
[0041] A优选是式(A-1)或(A-3)的基团,更优选是式(A-1)的基团。

[0042] Ar<sup>1</sup>优选在每种情况下是相同或不同的,并且选自单键和衍生自苯、联苯、三联苯、茱、螺二茱、茛并茱、呋唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩的二价基团,其各自任选被R<sup>2</sup>基团取代,或这些基团中的两个或更多个的组合,但Ar<sup>1</sup>中可存在不多于30个芳族环原子。

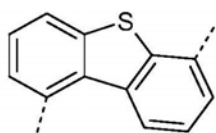
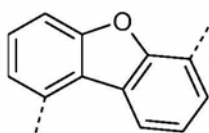
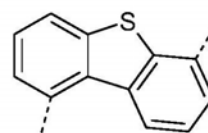
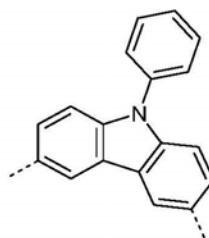
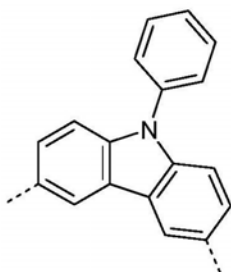
[0043] Ar<sup>1</sup>基团优选选自下式的基团:

[0044]

Ar<sup>1</sup>-1Ar<sup>1</sup>-2Ar<sup>1</sup>-3Ar<sup>1</sup>-4Ar<sup>1</sup>-5Ar<sup>1</sup>-6Ar<sup>1</sup>-7Ar<sup>1</sup>-8Ar<sup>1</sup>-9Ar<sup>1</sup>-10Ar<sup>1</sup>-11Ar<sup>1</sup>-12

Ar<sup>1</sup>-13Ar<sup>1</sup>-14Ar<sup>1</sup>-15Ar<sup>1</sup>-16Ar<sup>1</sup>-17Ar<sup>1</sup>-18Ar<sup>1</sup>-19Ar<sup>1</sup>-20Ar<sup>1</sup>-21Ar<sup>1</sup>-22Ar<sup>1</sup>-23Ar<sup>1</sup>-24

[0045]

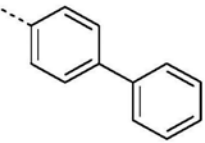
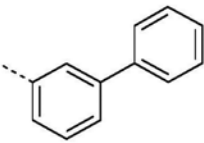
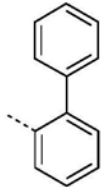
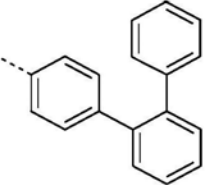
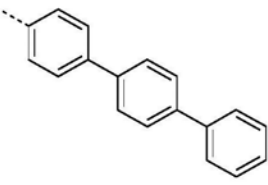
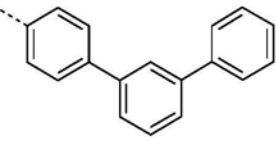
Ar<sup>1</sup>-25Ar<sup>1</sup>-26Ar<sup>S</sup>-11Ar<sup>1</sup>-27Ar<sup>1</sup>-28Ar<sup>1</sup>-29Ar<sup>1</sup>-30Ar<sup>1</sup>-31Ar<sup>1</sup>-32

[0046] 其中虚线键代表与所述式的基团键合的键并且所述基团可在自由位置处被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代,但优选在自由位置处未被取代。

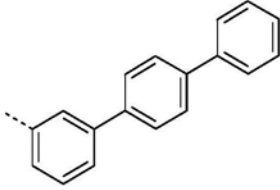
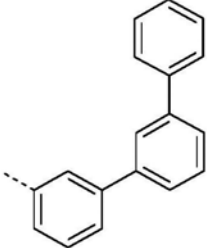
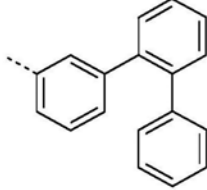
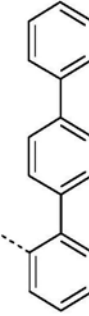
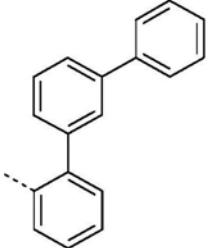
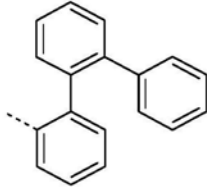
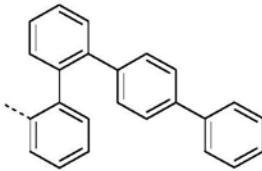
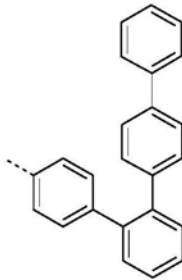
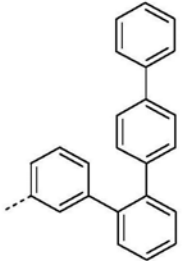
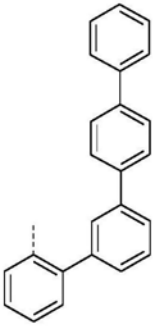
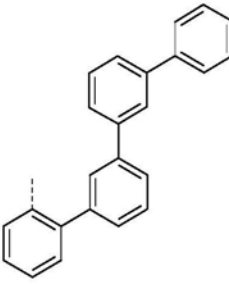
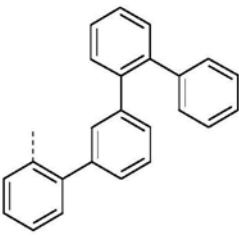
[0047] 式(Ar<sup>1</sup>-23)和(Ar<sup>1</sup>-24)的基团中的R<sup>2</sup>优选是相同或不同的,并且是具有1至10个碳原子的烷基基团,特别是甲基,或者是可被一个或多个R<sup>3</sup>基团取代并且优选未被取代的苯基基团。两个烷基基团R<sup>2</sup>也可形成环优选环己基环或环戊基环,从而形成螺环基团。

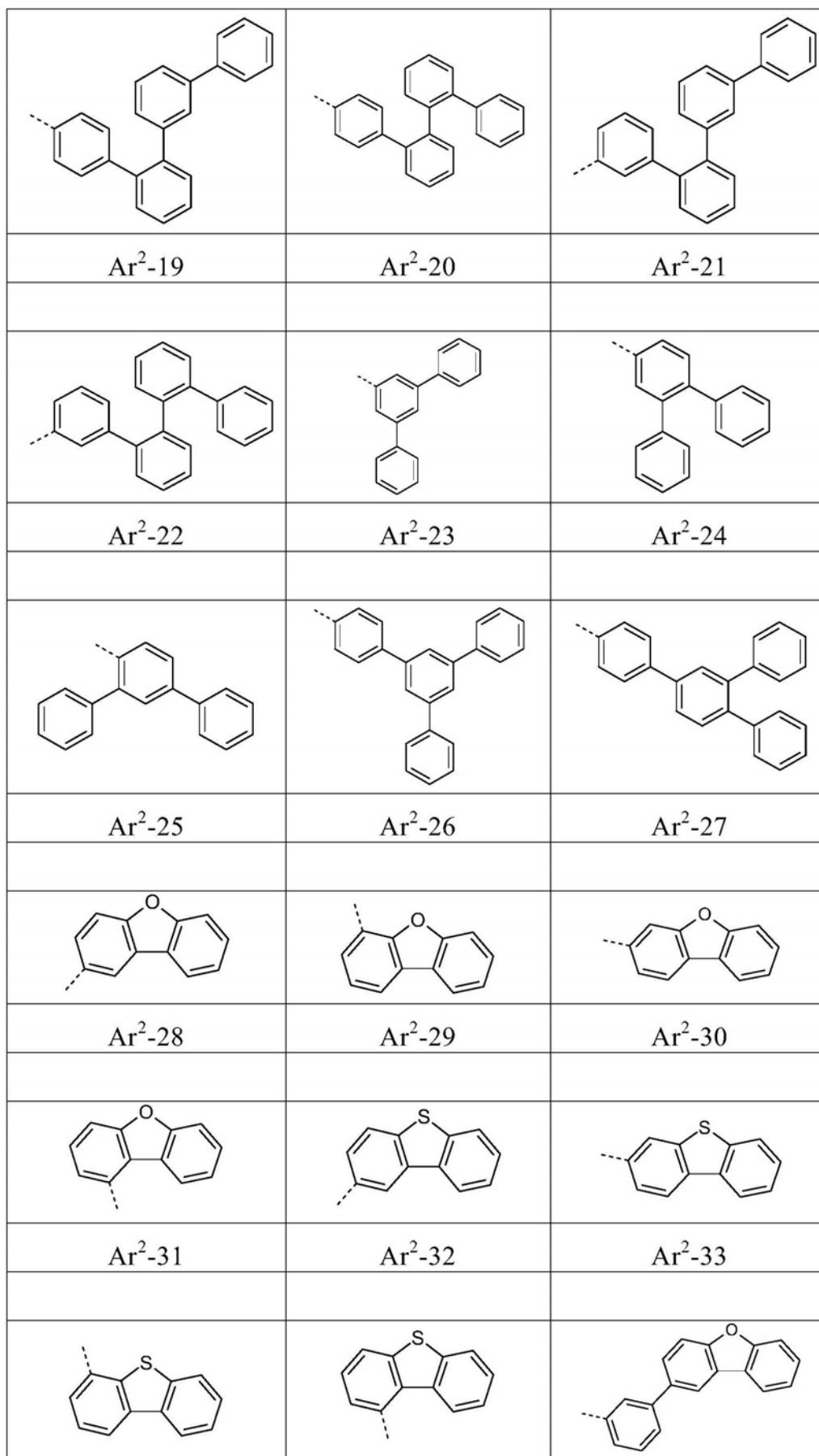
[0048] Ar<sup>2</sup>优选在每种情况下是相同或不同的,并且选自具有6至25个芳族环原子并且可被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代的芳族或杂芳族环系。特别优选的是苯基、联苯基、三联苯基、苸基、螺二苸基、茛并苸基、萘基、菲基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、咪唑基、吡啶并咪唑基和茛并咪唑基,所述基团中的每个可被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代。

[0049] Ar<sup>2</sup>基团优选在每种情况下是相同或不同的,并且选自下式的基团:

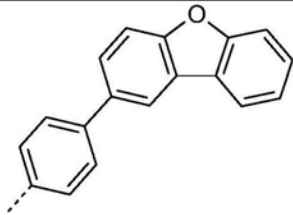
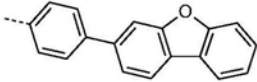
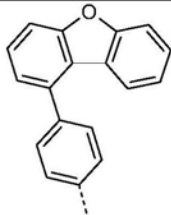
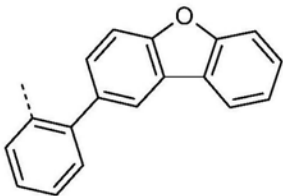
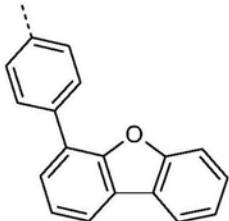
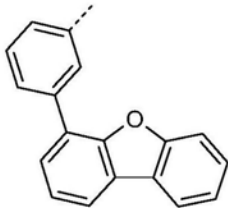
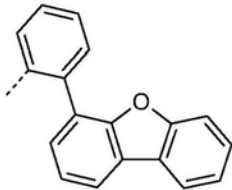
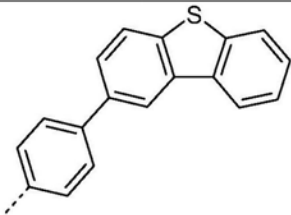
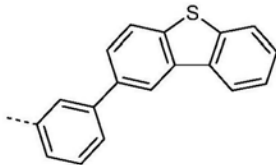
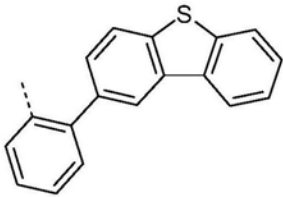
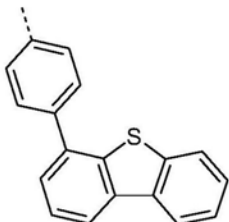
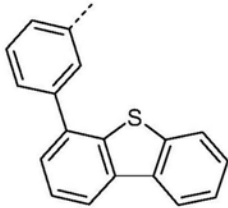
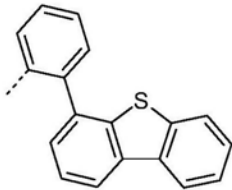
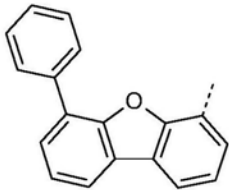
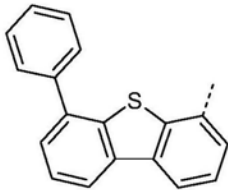
		
Ar <sup>2</sup> -1	Ar <sup>2</sup> -2	Ar <sup>2</sup> -3
		
Ar <sup>2</sup> -4	Ar <sup>2</sup> -5	Ar <sup>2</sup> -6

[0050]

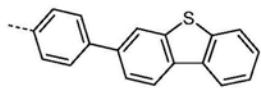
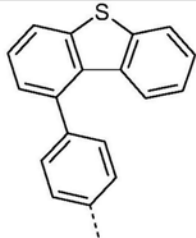
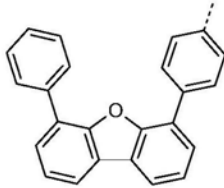
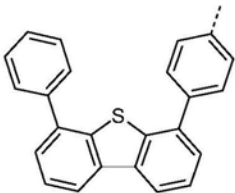
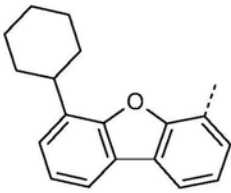
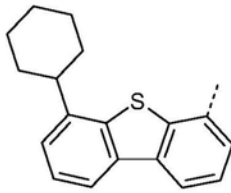
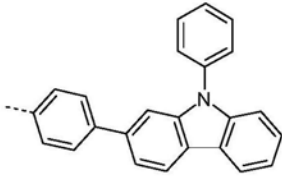
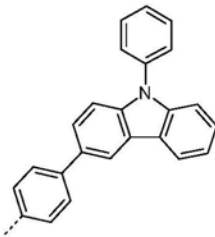
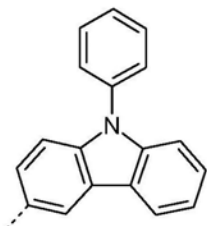
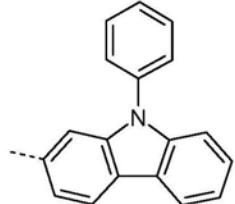
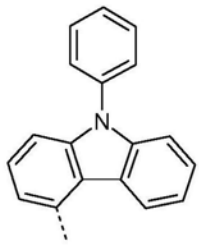
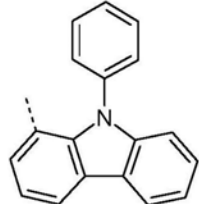
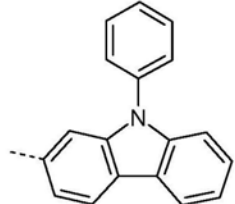
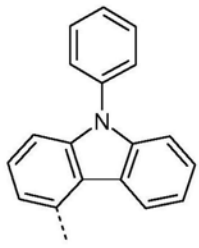
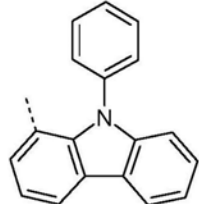
		
Ar <sup>2</sup> -7	Ar <sup>2</sup> -8	Ar <sup>2</sup> -9
		
Ar <sup>2</sup> -10	Ar <sup>2</sup> -11	Ar <sup>2</sup> -12
[0051] 		
Ar <sup>2</sup> -13	Ar <sup>2</sup> -14	Ar <sup>2</sup> -15
		
Ar <sup>2</sup> -16	Ar <sup>2</sup> -17	Ar <sup>2</sup> -18



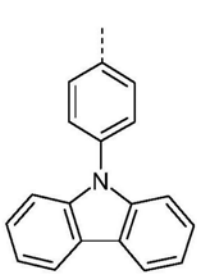
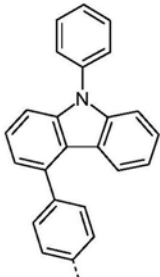
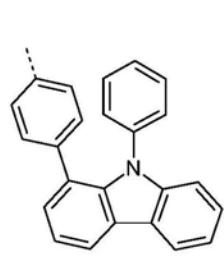
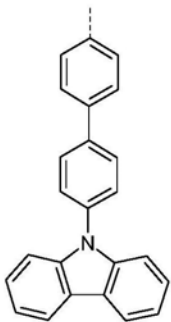
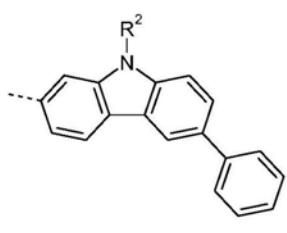
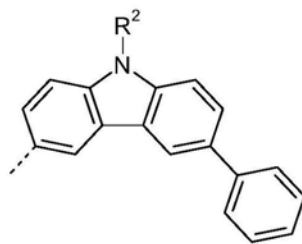
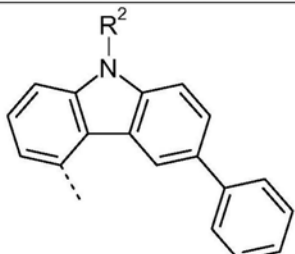
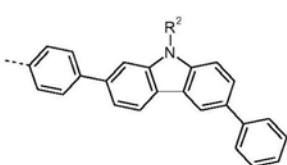
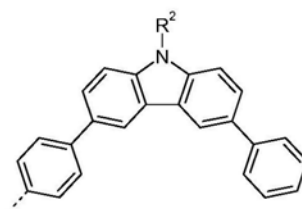
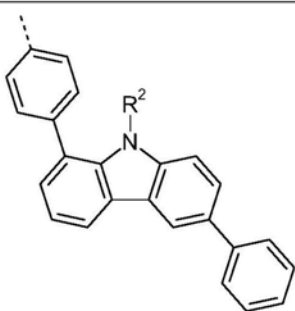
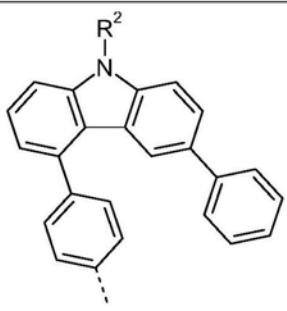
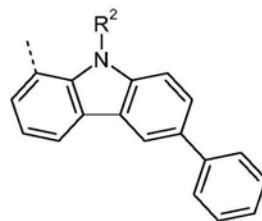
[0052]

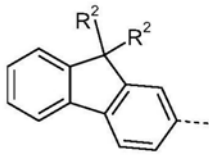
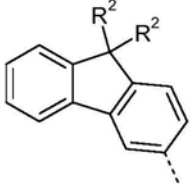
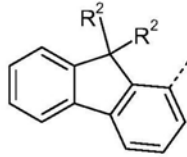
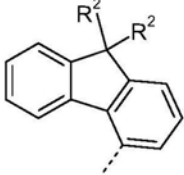
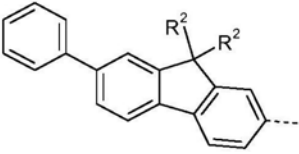
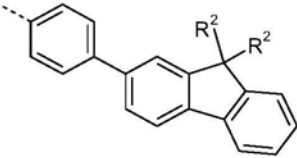
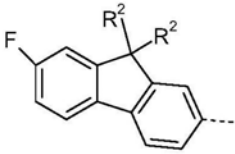
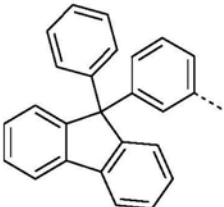
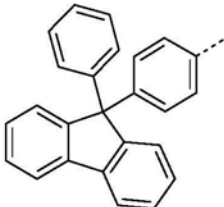
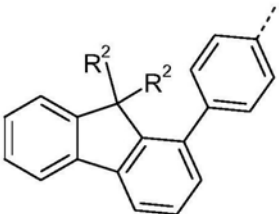
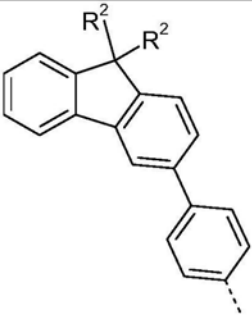
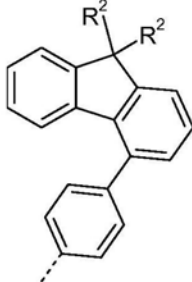
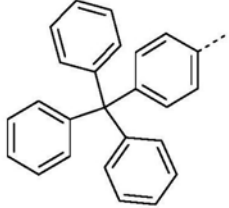
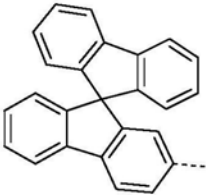
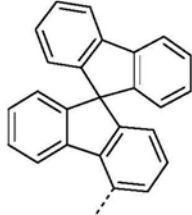
	Ar <sup>2</sup> -34	Ar <sup>2</sup> -35	Ar <sup>2</sup> -36
			
	Ar <sup>2</sup> -37	Ar <sup>2</sup> -38	Ar <sup>2</sup> -39
			
	Ar <sup>2</sup> -40	Ar <sup>2</sup> -41	Ar <sup>2</sup> -42
			
	Ar <sup>2</sup> -43	Ar <sup>2</sup> -44	Ar <sup>2</sup> -45
			
	Ar <sup>2</sup> -46	Ar <sup>2</sup> -47	Ar <sup>2</sup> -48
			

[0053]

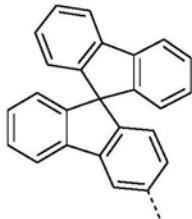
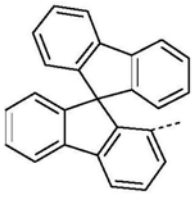
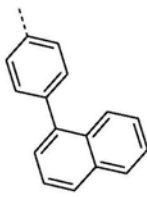
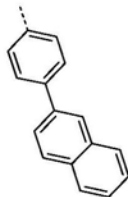
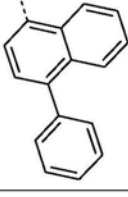
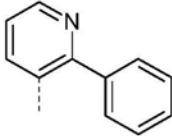
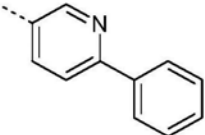
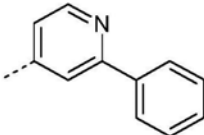
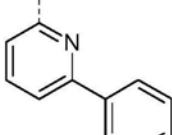
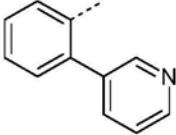
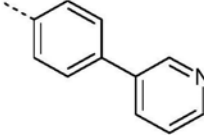
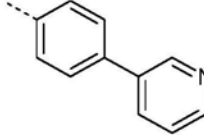
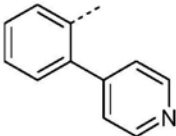
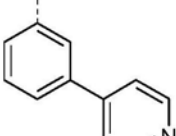
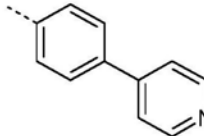
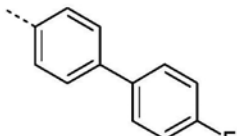
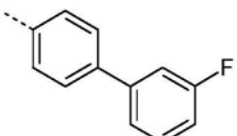
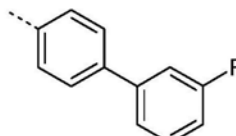
$Ar^2-49$	$Ar^2-50$	$Ar^2-51$
		
$Ar^2-52$	$Ar^2-53$	$Ar^2-54$
		
$Ar^2-55$	$Ar^2-56$	$Ar^2-57$
		
$Ar^2-58$	$Ar^2-59$	$Ar^2-60$
		
$Ar^2-61$	$Ar^2-62$	$Ar^2-63$
		

[0054]

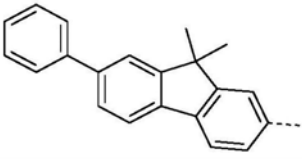
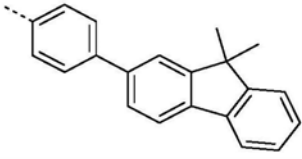
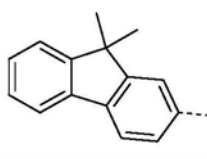
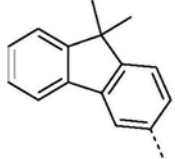
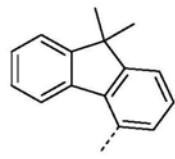
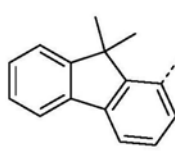
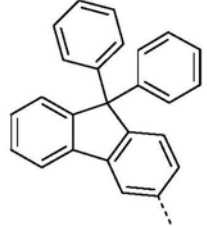
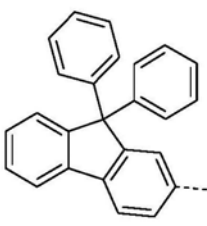
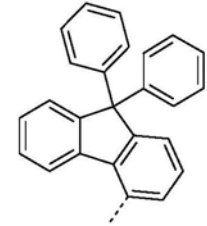
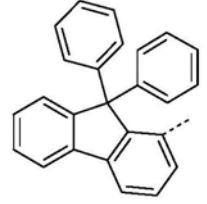
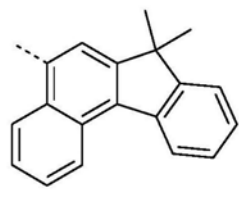
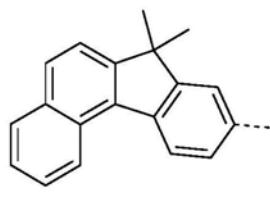
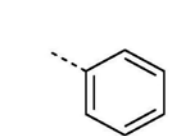
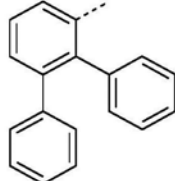
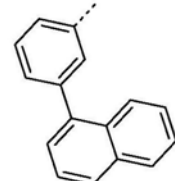
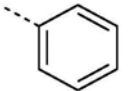
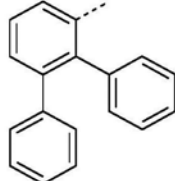
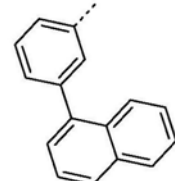
		
Ar <sup>2</sup> -64	Ar <sup>2</sup> -65	Ar <sup>2</sup> -66
		
Ar <sup>2</sup> -67	Ar <sup>2</sup> -68	Ar <sup>2</sup> -69
[0055]		
		
Ar <sup>2</sup> -70	Ar <sup>2</sup> -71	Ar <sup>2</sup> -72
		
Ar <sup>2</sup> -73	Ar <sup>2</sup> -74	Ar <sup>2</sup> -75

		
Ar <sup>2</sup> -76	Ar <sup>2</sup> -77	Ar <sup>2</sup> -78
		
Ar <sup>2</sup> -79	Ar <sup>2</sup> -80	Ar <sup>2</sup> -81
		
Ar <sup>2</sup> -82	Ar <sup>2</sup> -83	Ar <sup>2</sup> -84
		
Ar <sup>2</sup> -85	Ar <sup>2</sup> -86	Ar <sup>2</sup> -87
		
Ar <sup>2</sup> -88	Ar <sup>2</sup> -89	Ar <sup>2</sup> -90

[0056]

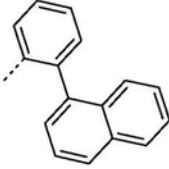
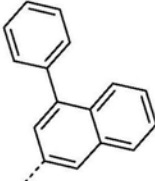
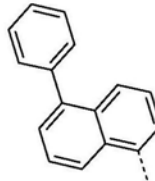
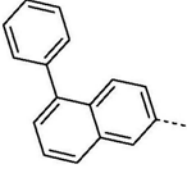
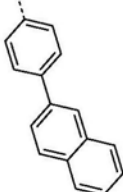
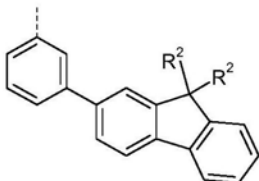
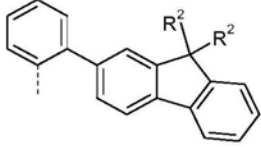
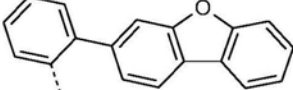
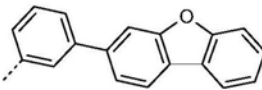
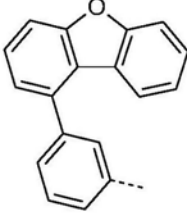
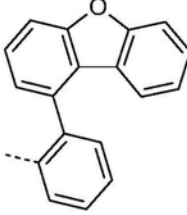
		
Ar <sup>2</sup> -91	Ar <sup>2</sup> -92	Ar <sup>2</sup> -93
		
Ar <sup>2</sup> -94	Ar <sup>2</sup> -95	Ar <sup>2</sup> -96
		
Ar <sup>2</sup> -97	Ar <sup>2</sup> -98	Ar <sup>2</sup> -99
		
Ar <sup>2</sup> -100	Ar <sup>2</sup> -101	Ar <sup>2</sup> -102
		
Ar <sup>2</sup> -103	Ar <sup>2</sup> -104	Ar <sup>2</sup> -105
		

[0057]

$Ar^2$ -106	$Ar^2$ -107	$Ar^2$ -108
		
$Ar^2$ -109	$Ar^2$ -110	$Ar^2$ -111
		
$Ar^2$ -112	$Ar^2$ -113	$Ar^2$ -114
		
$Ar^2$ -115	$Ar^2$ -116	$Ar^2$ -117
		
$Ar^2$ -118	$Ar^2$ -119	$Ar^2$ -120
		
$Ar^2$ -121	$Ar^2$ -122	$Ar^2$ -123
		

[0058]

[0059]

		
Ar <sup>2</sup> -124	Ar <sup>2</sup> -125	Ar <sup>2</sup> -126
		
Ar <sup>2</sup> -127	Ar <sup>2</sup> -128	Ar <sup>2</sup> -129
		
Ar <sup>2</sup> -130	Ar <sup>2</sup> -131	Ar <sup>2</sup> -132
		
Ar <sup>2</sup> -133	Ar <sup>2</sup> -134	

[0060] 其中虚线键代表与氮键合的键并且所述基团可在自由位置处被一个或多个R<sup>2</sup>基团取代,但优选在自由位置处未被取代。

[0061] 式(Ar<sup>2</sup>-68)至(Ar<sup>2</sup>-82)、(Ar<sup>2</sup>-85)至(Ar<sup>2</sup>-87)、(Ar<sup>2</sup>-129)和(Ar<sup>2</sup>-130)的基团中的R<sup>2</sup>优选是相同或不同的,并且是具有1至10个碳原子的烷基基团,特别是甲基,或者可被一个或多个R<sup>3</sup>基团取代并且优选未被取代的苯基基团。两个烷基基团R<sup>2</sup>也可形成环优选环己基环或环戊基环,从而形成螺环基团。

[0062] X优选在每种情况下是相同或不同的,并且选自单键或选自C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C=O、O、S和NR<sup>2</sup>的基团;更优选地,X是单键。

[0063] R<sup>0</sup>优选在每种情况下是相同或不同的,并且选自H,D,F,具有1至10个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个R<sup>3</sup>基团取代。更优选地,R<sup>0</sup>在

每种情况下是相同或不同的,并且是H,F,具有1至10个碳原子的直链的烷基基团,具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,具有6至30个芳族环原子的芳族环系或具有5至30个芳族环原子的杂芳族环系,其中所述烷基基团以及所述芳族环系和所述杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^3$ 基团取代。最优选地, $R^0$ 是H。

[0064] 优选地, $R^1$ 和 $R^2$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H,D,F,CN, $Si(R^3)_3$ ,具有1至10个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或者具有6至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中两个或更多个 $R^1$ 或 $R^2$ 基团可彼此连接并且可形成环,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族和杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^3$ 基团取代,并且其中所述烷基和烷氧基基团中的一个或多个 $CH_2$ 基团可被 $-C\equiv C-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-NR^3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 或 $-C(=O)NR^3-$ 代替。

[0065] 更优选地, $R^1$ 和 $R^2$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H,D,F,CN,具有1至10个碳原子的直链的烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有6至25个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族或杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^3$ 基团取代。最优选地, $R^1$ 和 $R^2$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H、F、CN、甲基、叔丁基、苯基、联苯基、二苯并呋喃、二苯并噻吩或咔唑。

[0066] 优选地, $R^3$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H,D,F,CN, $Si(R^4)_3$ , $N(R^4)_2$ ,具有1至10个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团,或者具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,或者具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中两个或更多个 $R^3$ 基团可彼此连接并且可形成环,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族或杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^4$ 基团取代,并且其中所述烷基和烷氧基基团中的一个或多个 $CH_2$ 基团可被 $-C\equiv C-$ 、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 或 $-C(=O)NR^4-$ 代替。更优选地, $R^3$ 在每种情况下是相同或不同的,并且是H,D,F,CN, $N(R^4)_2$ ,具有1至10个碳原子的直链的烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有6至25个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中所述烷基和烷氧基基团以及所述芳族或杂芳族环系可各自被一个或多个 $R^4$ 基团取代。

[0067] p优选是1。在这种情况下,更优选的是所有其它标记k、i、m和n都是0。

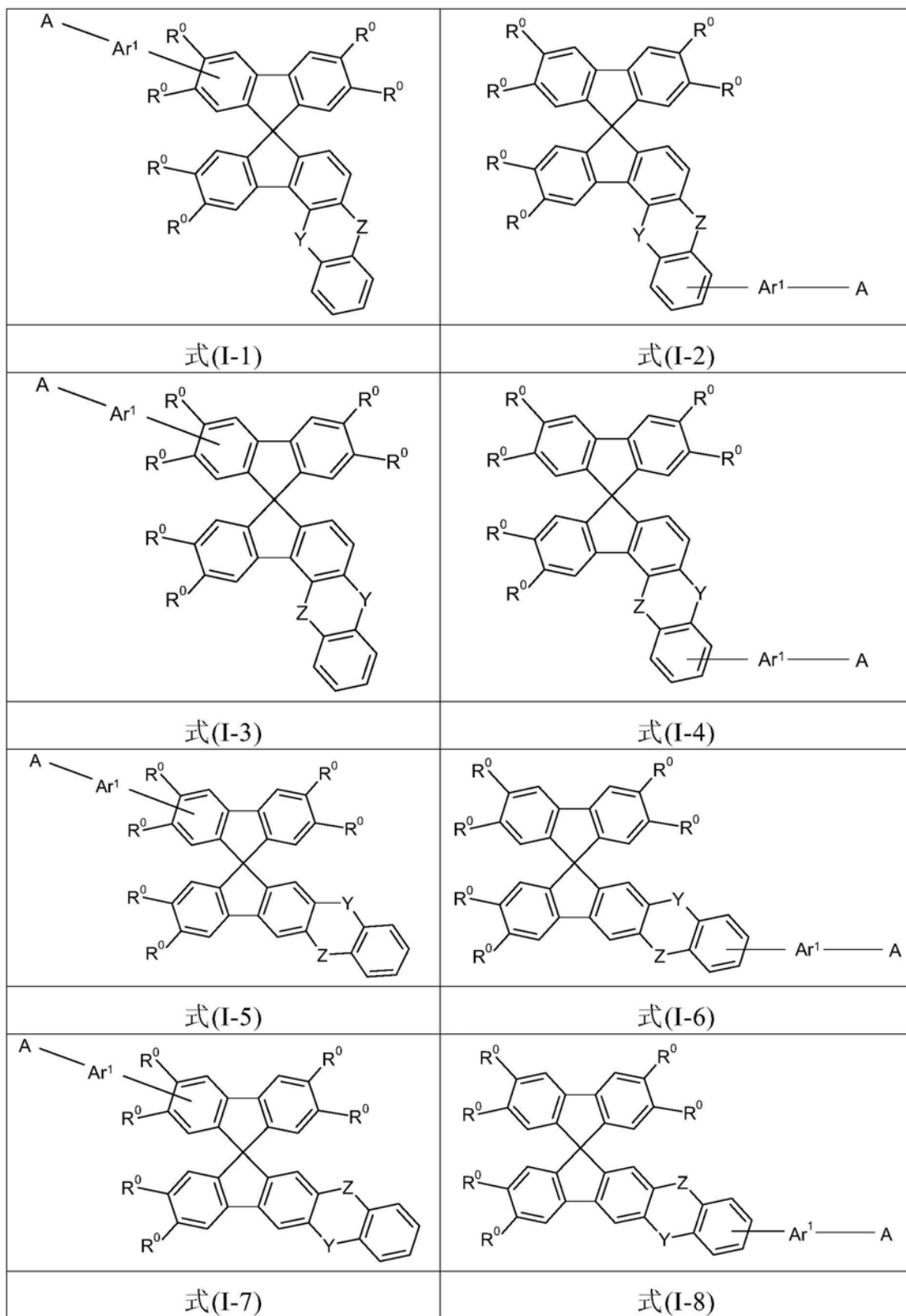
[0068] k优选是1。在这种情况下,更优选的是所有其它标记i、m、n和p都是0。

[0069] 更优选的是标记i、k、m、n和p的总和是1或2,更优选是1。

[0070] 优选地,Y基团是S,并且Z基团是O、S或单键。更优选地,Y基团是S,并且Z基团是单键。

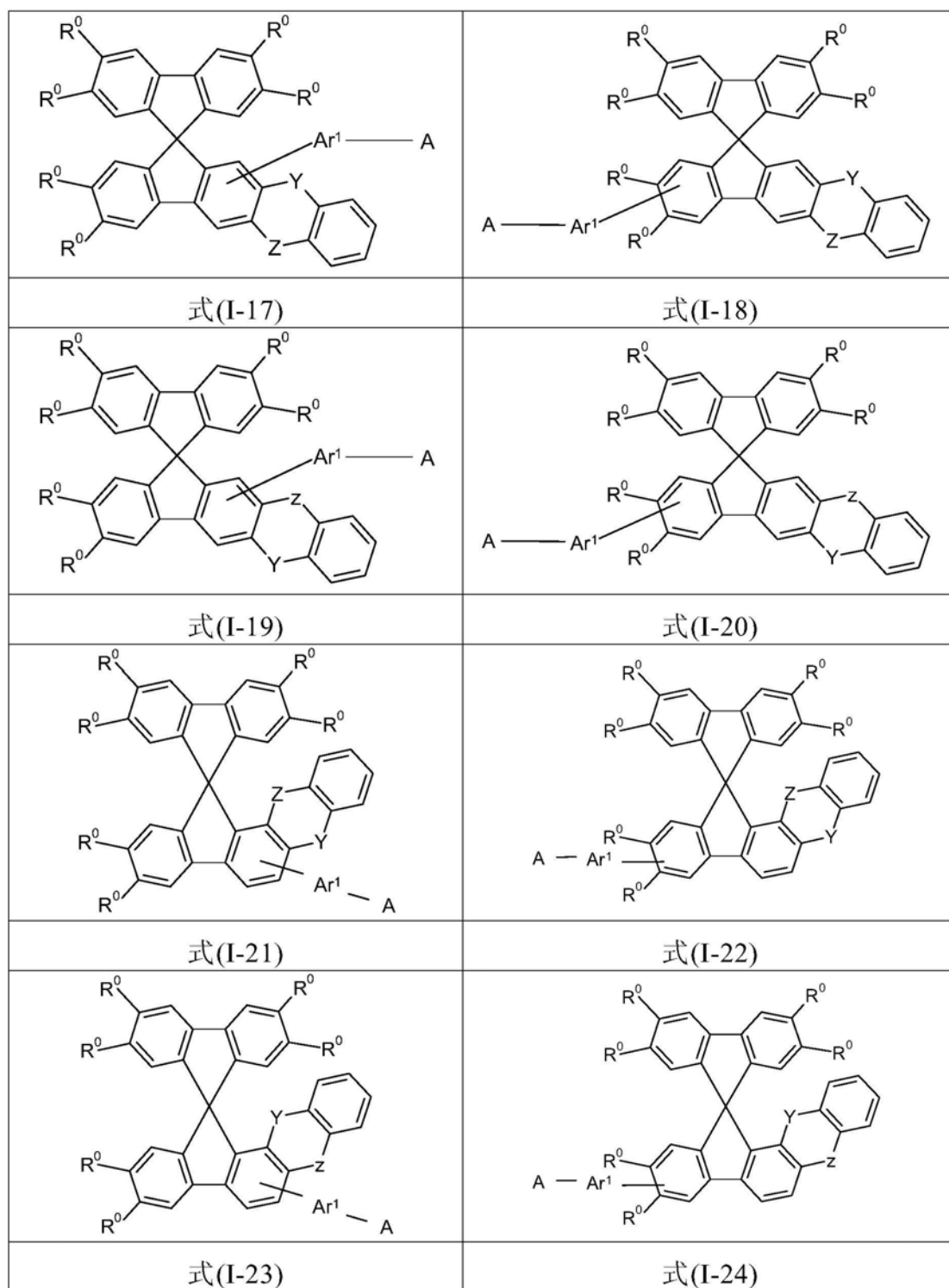
[0071] 所述式(I)化合物的优选实施方式对应于下式:

[0072]



[0073]

<p>式(I-9)</p>	<p>式(I-10)</p>
<p>式(I-11)</p>	<p>式(I-12)</p>
<p>式(I-13)</p>	<p>式(I-14)</p>
<p>式(I-15)</p>	<p>式(I-16)</p>



[0074]

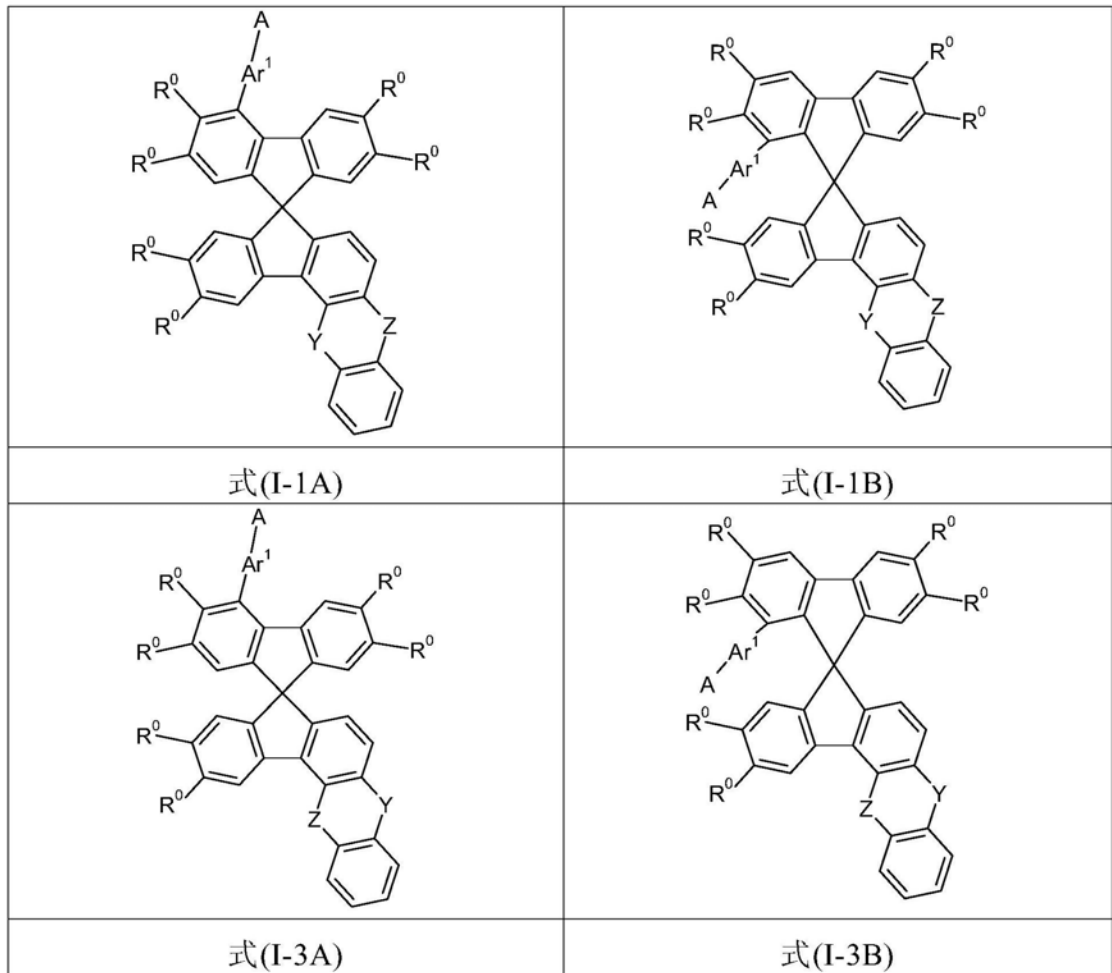
[0075] 其中出现的符号如上文所限定,并且所述化合物可在显示为未被取代的位置处被 $R^1$ 基团取代。

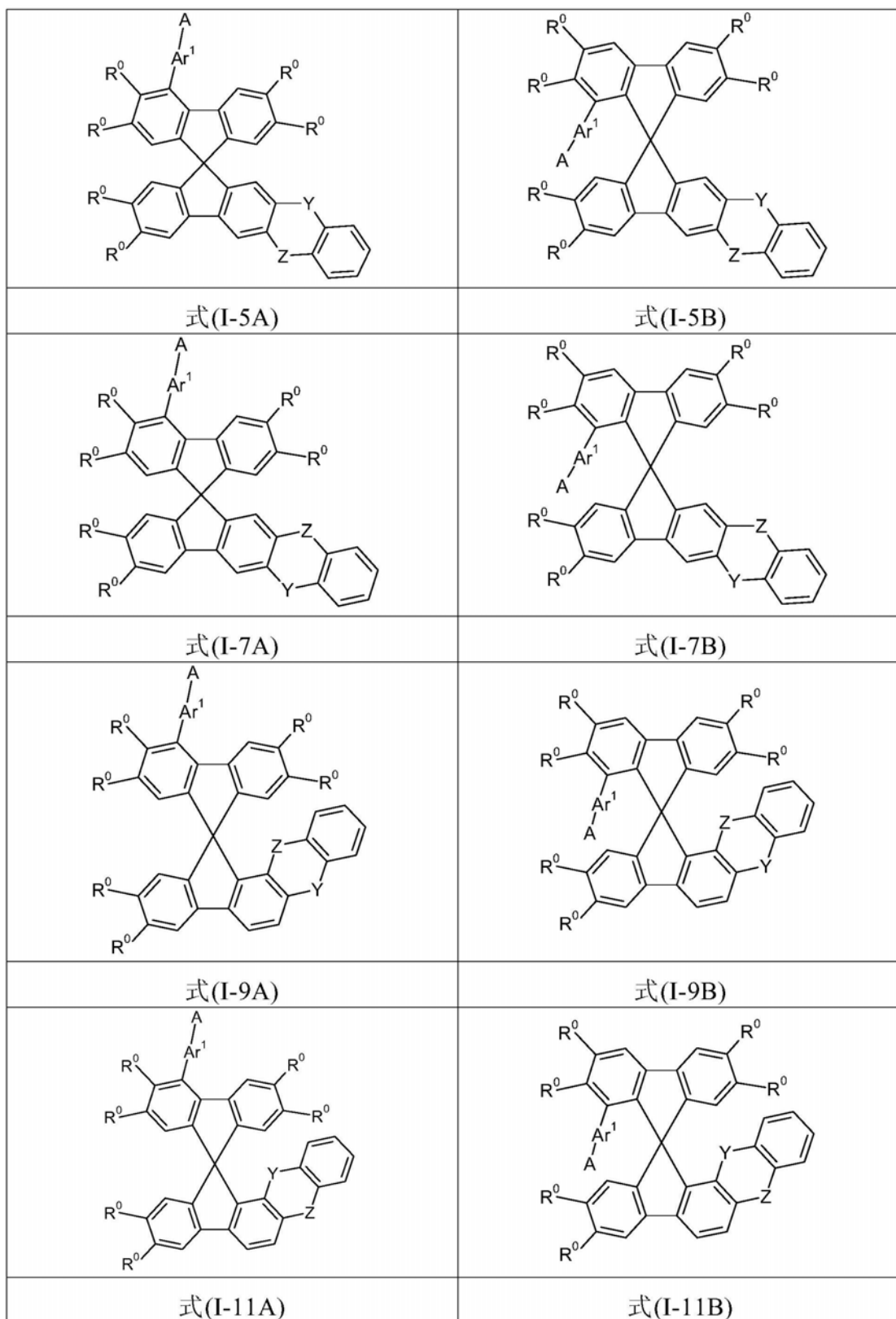
[0076] 指定式中特别优选的是式(I-1)至(I-12)。

[0077] 对于式(I-1)至(I-24),特别适用 $R^0$ 、 $Ar^1$ 和A的优选实施方式。优选地,对于式(I-1)至(I-24),Y基团是S,并且Z基团是O、S或单键;更优选地,Y基团是S,并且Z基团是单键。对于上述式另外特别优选的是, $R^0$ 是H。

[0078] 式(I-1)、(I-3)、(I-5)、(I-7)、(I-9)和(I-11)中最优选的是下式:

[0079]





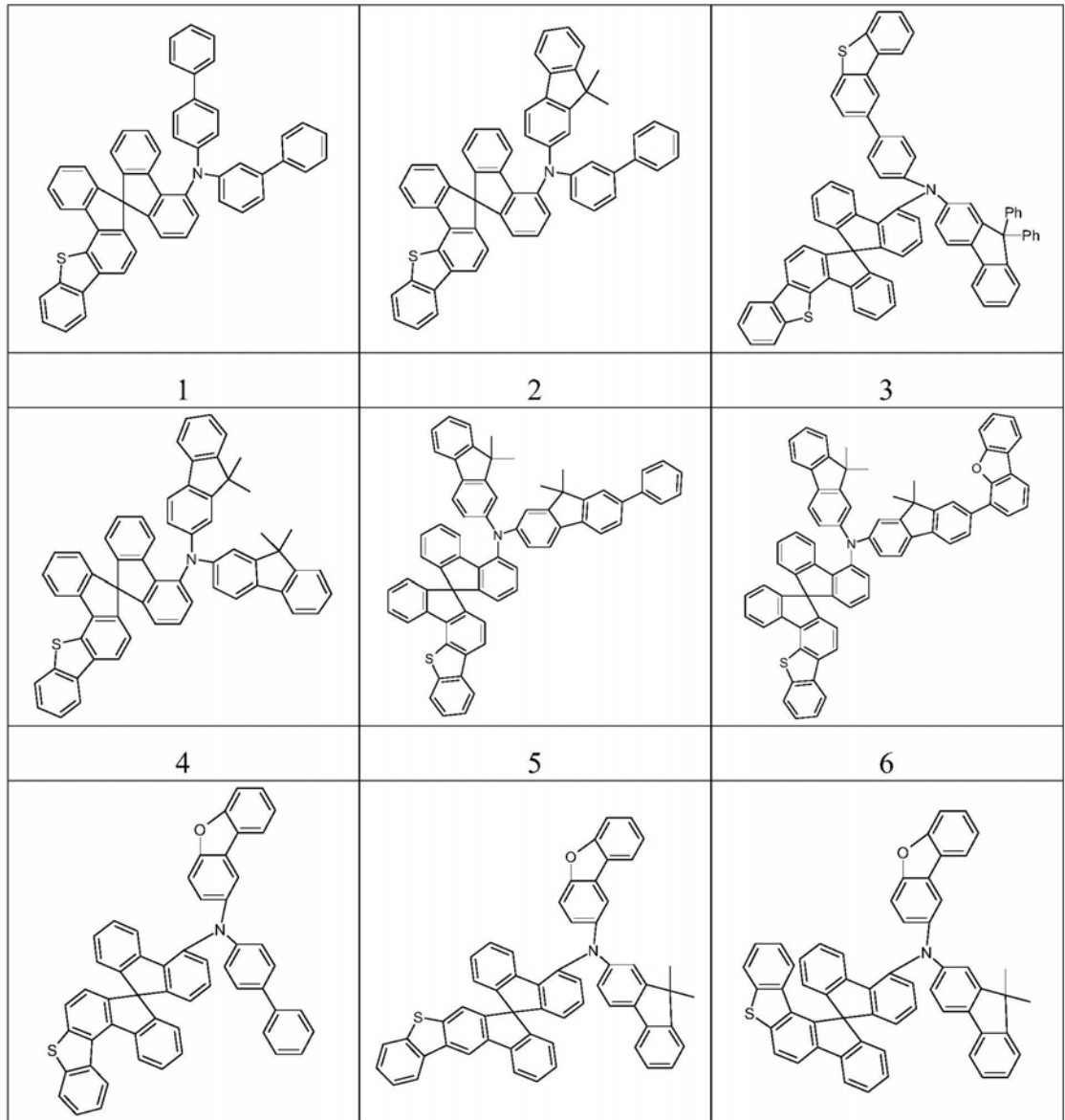
[0080]

[0081] 其中出现的符号如上文所限定,并且所述化合物可在显示为未被取代的位置处被R<sup>1</sup>基团取代。

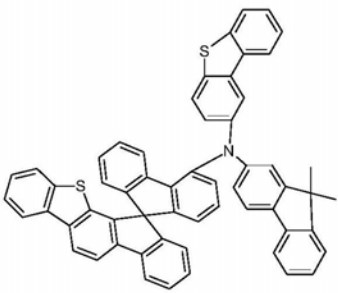
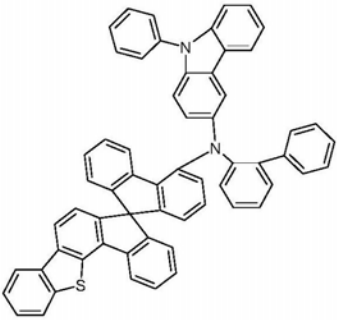
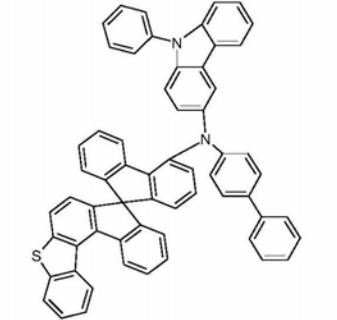
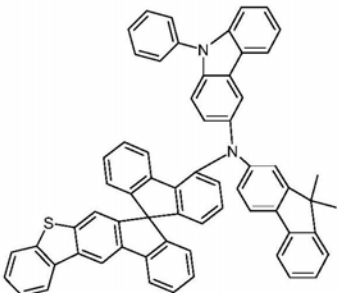
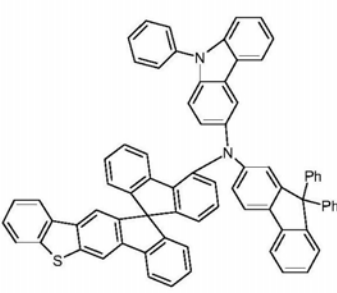
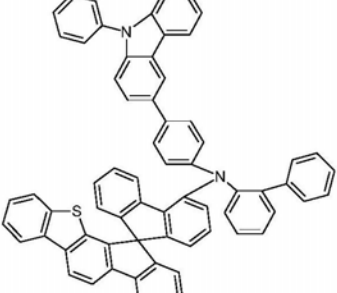
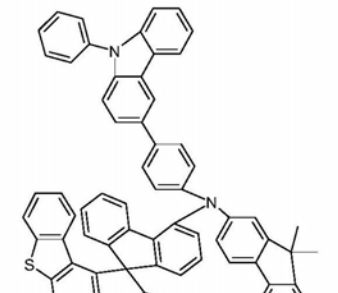
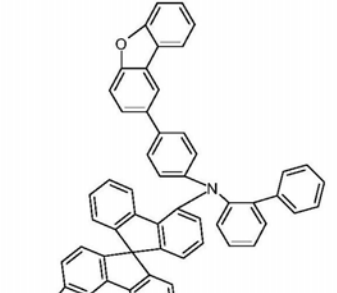
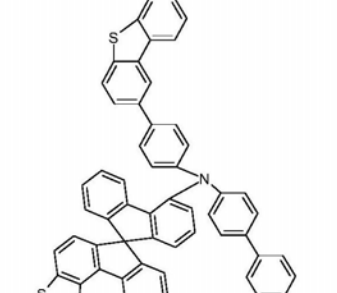
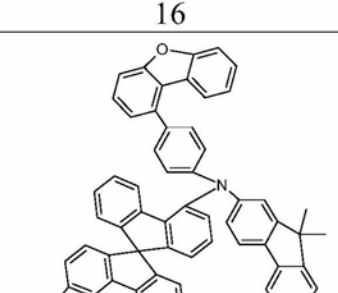
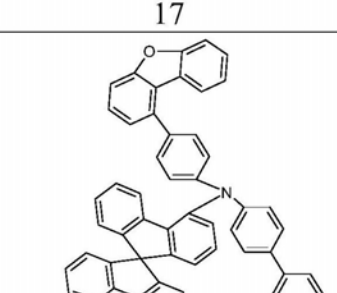
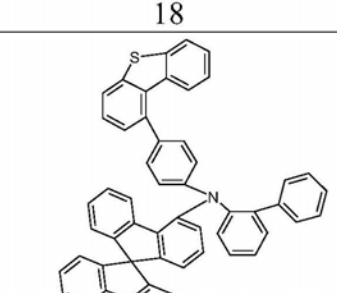
[0082] 对于刚刚提及的式,特别适用R<sup>0</sup>、Ar<sup>1</sup>和A的优选实施方式。优选地,Y基团是S,并且Z基团是O、S或单键;更优选地,Y基团是S,并且Z基团是单键。对于上述式另外特别优选的是,

R<sup>0</sup>是H。

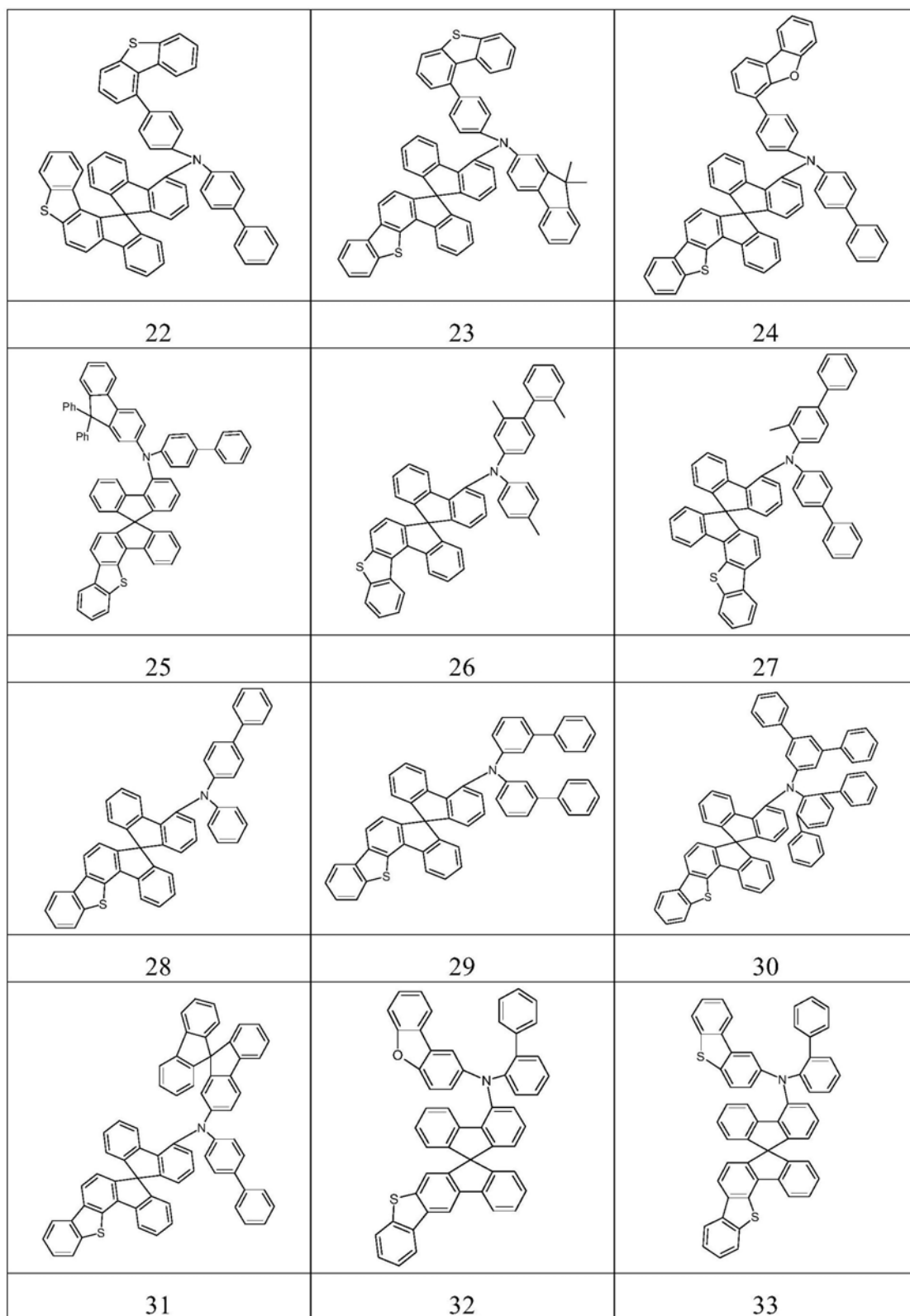
[0083] 以下明确的化合物是所述式(I)化合物的优选实施方式：



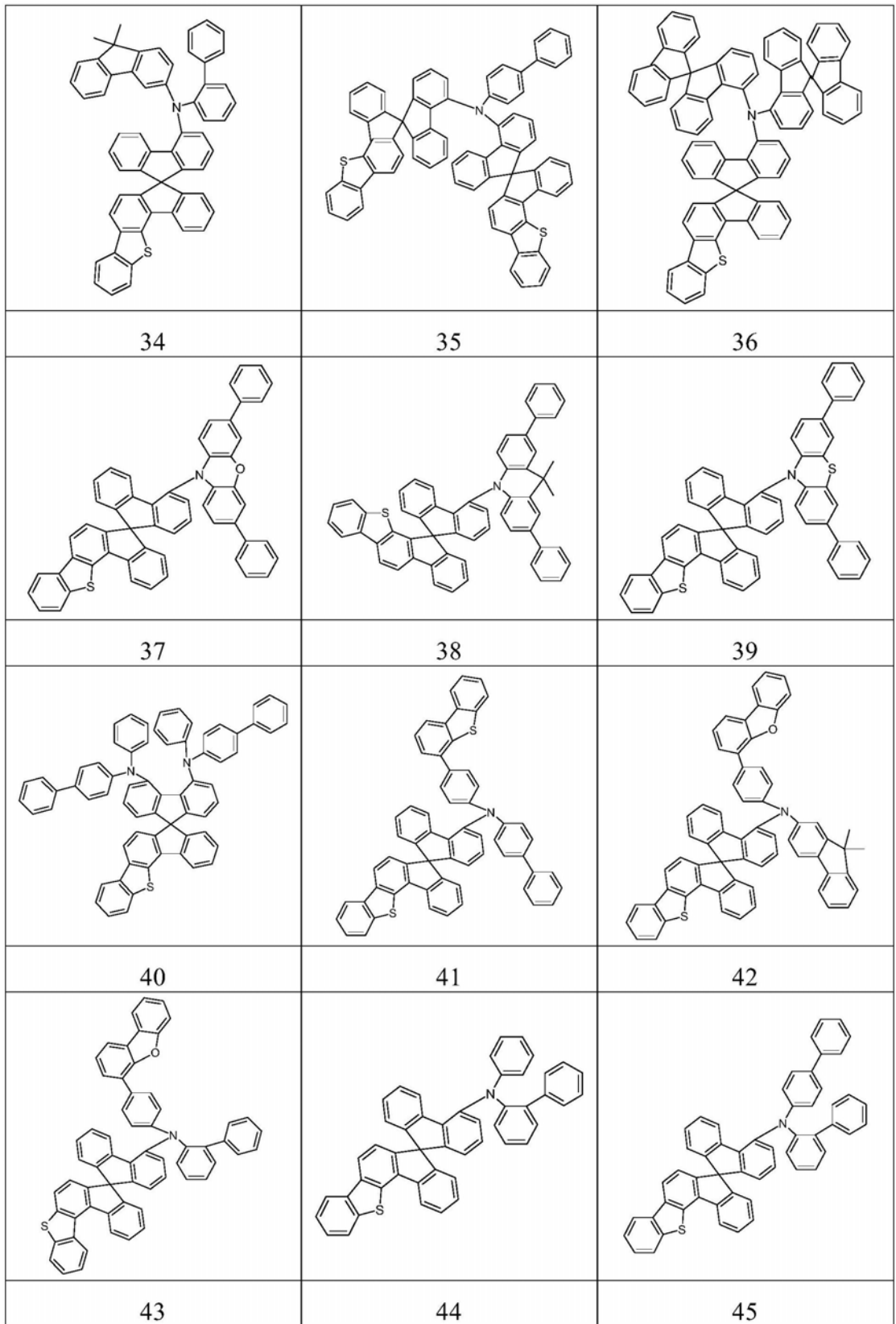
[0084]

<p style="text-align: center;">7</p> 	<p style="text-align: center;">8</p> 	<p style="text-align: center;">9</p> 
<p style="text-align: center;">10</p> 	<p style="text-align: center;">11</p> 	<p style="text-align: center;">12</p> 
<p style="text-align: center;">13</p> 	<p style="text-align: center;">14</p> 	<p style="text-align: center;">15</p> 
<p style="text-align: center;">16</p> 	<p style="text-align: center;">17</p> 	<p style="text-align: center;">18</p> 
<p style="text-align: center;">19</p>	<p style="text-align: center;">20</p>	<p style="text-align: center;">21</p>

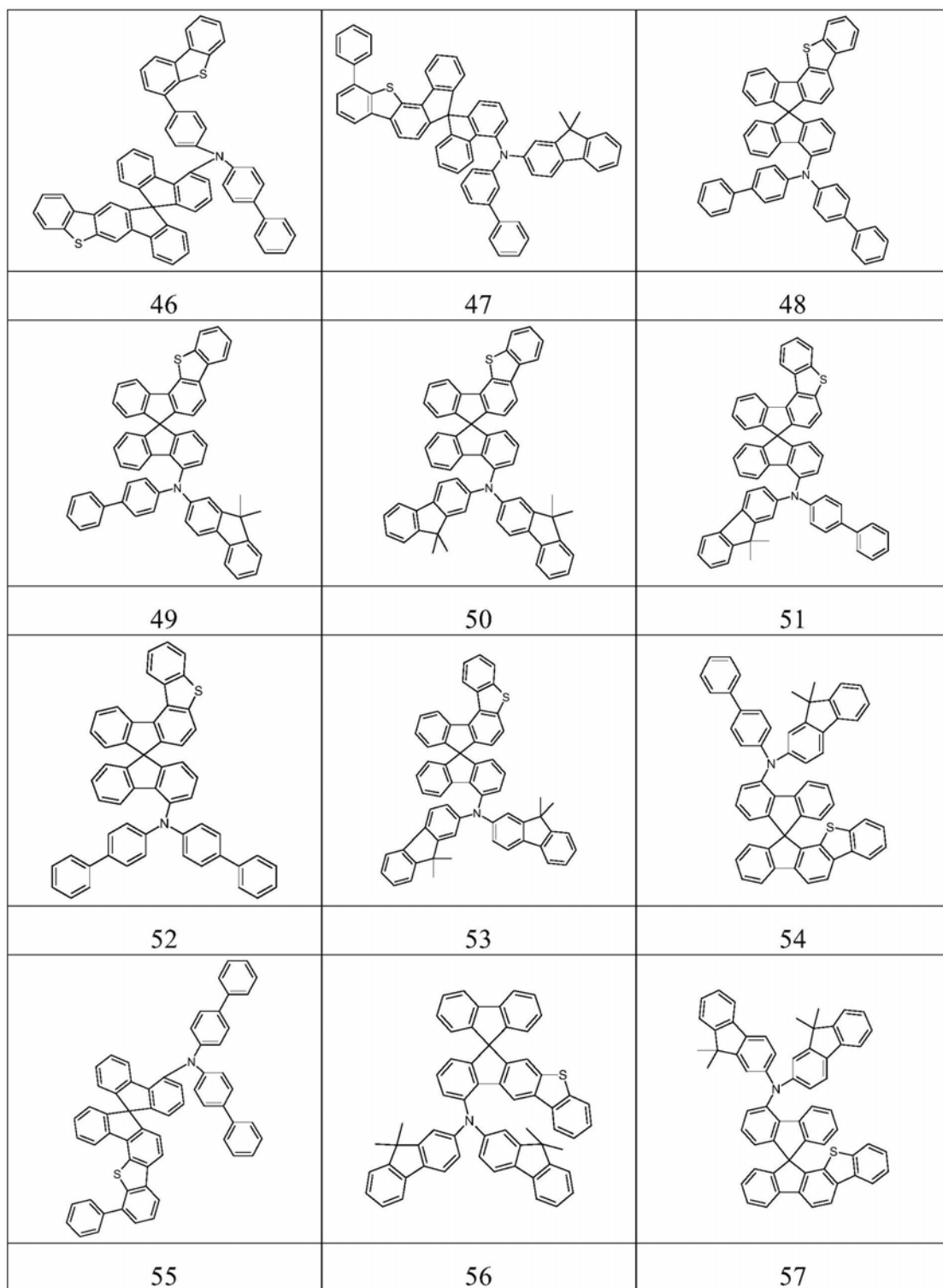
[0085]



[0086]

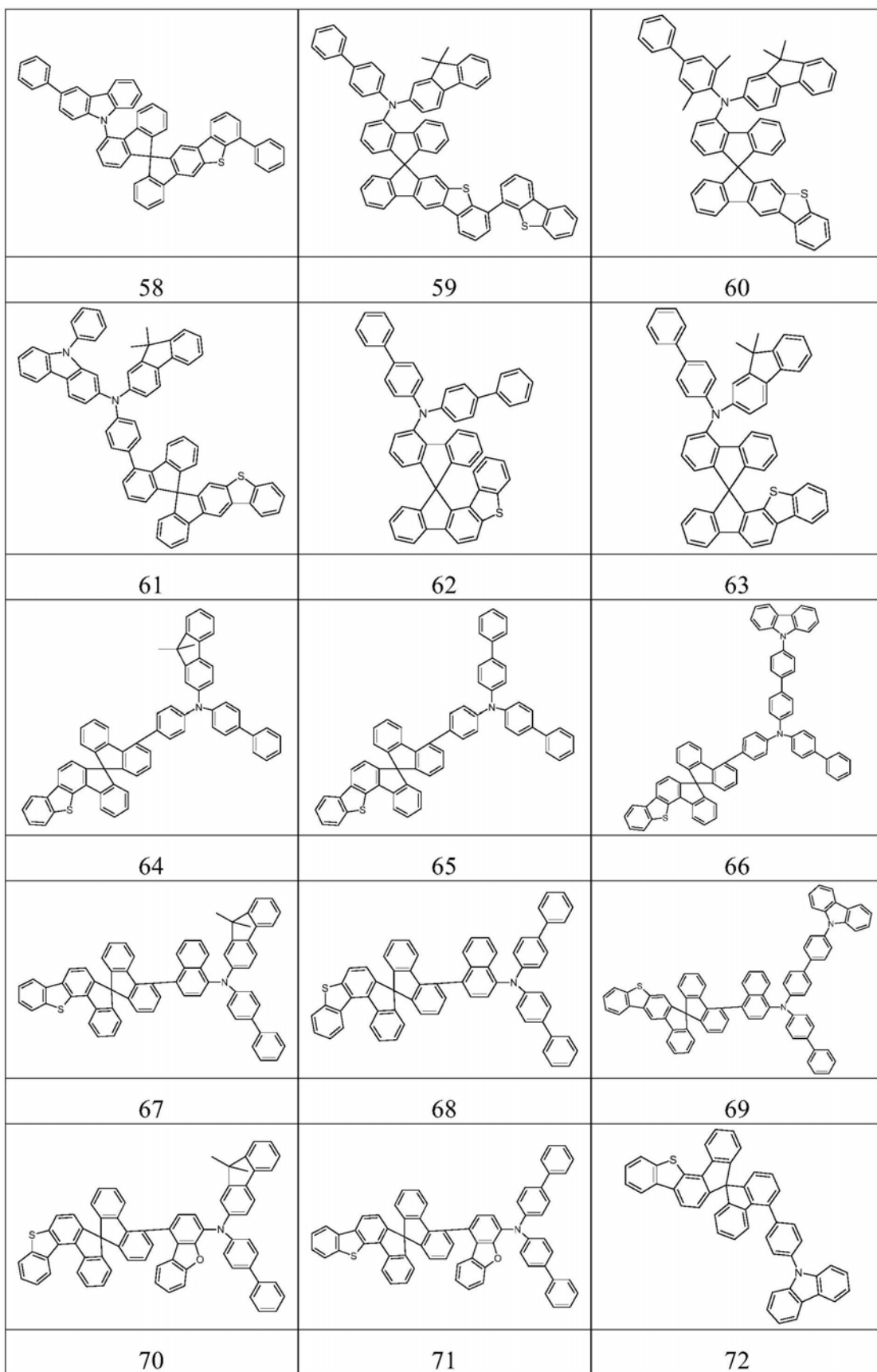


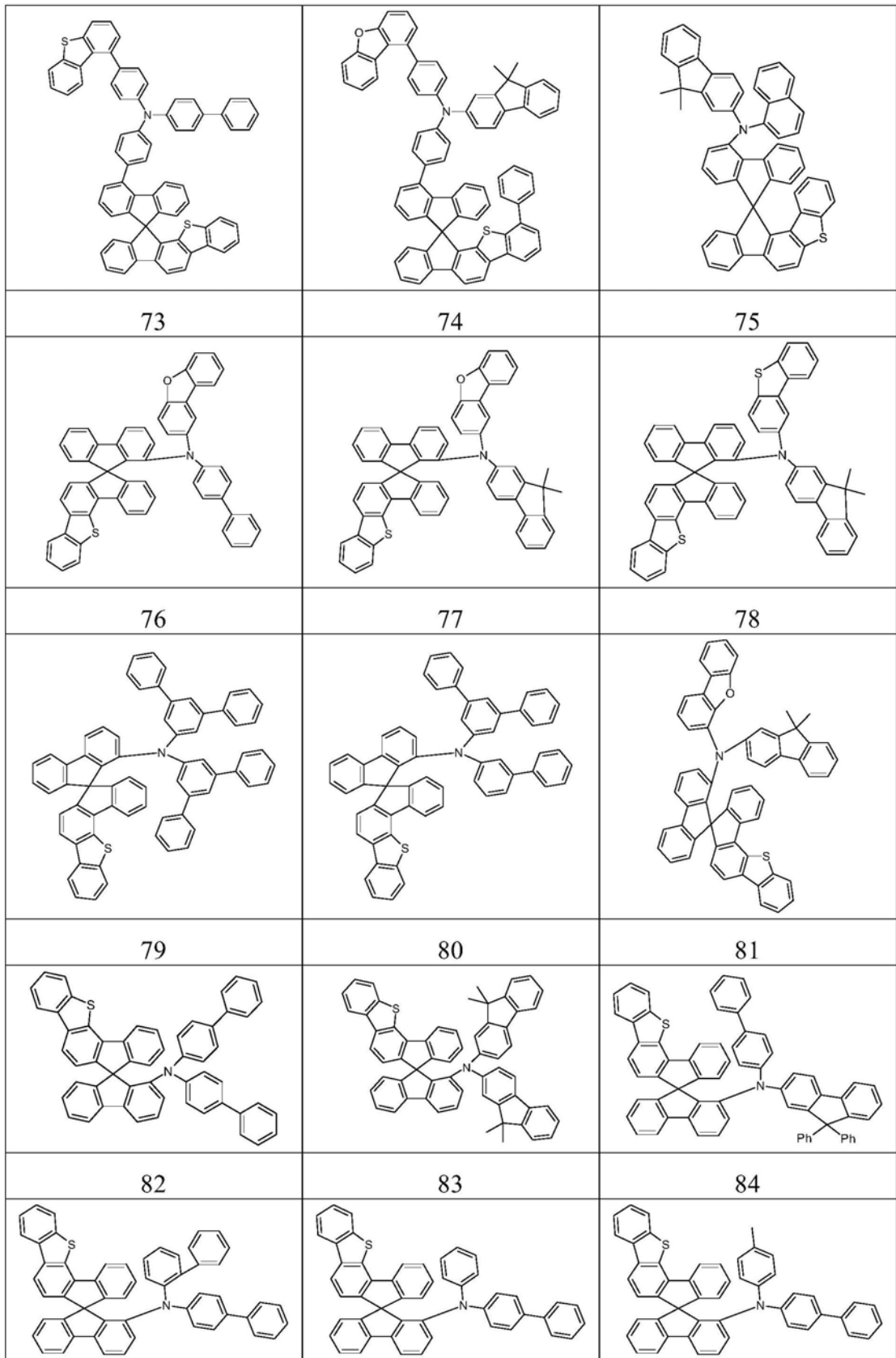
[0087]



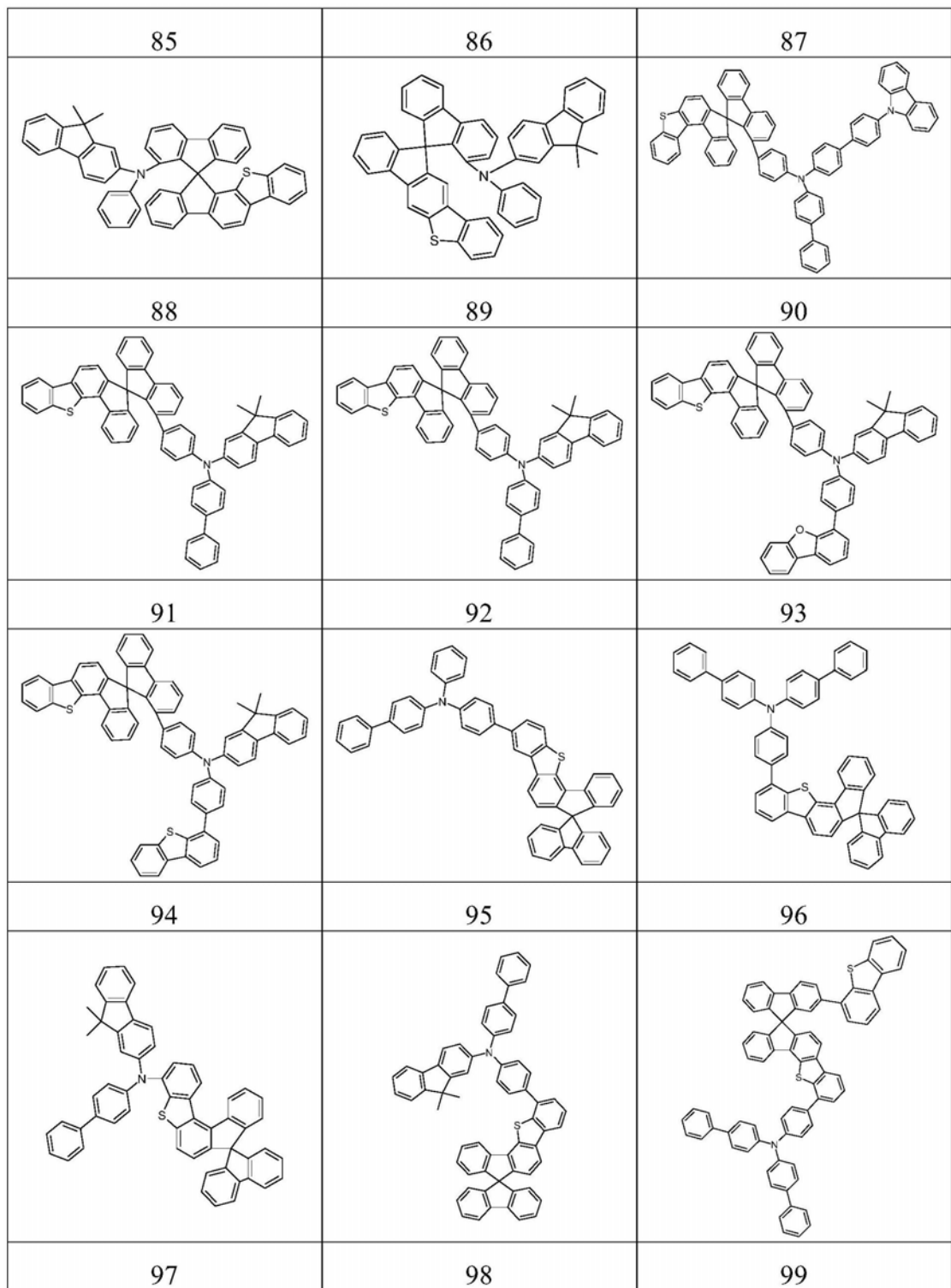
[0088]

[0089]

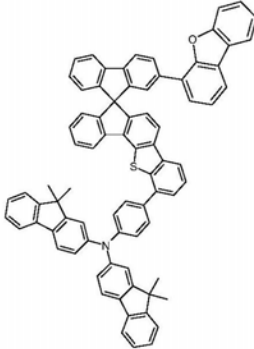
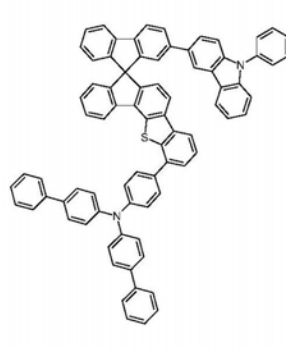
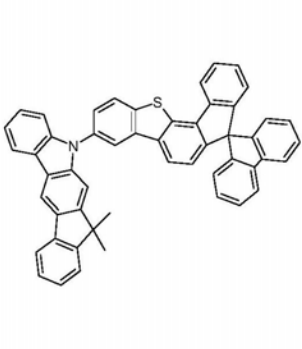
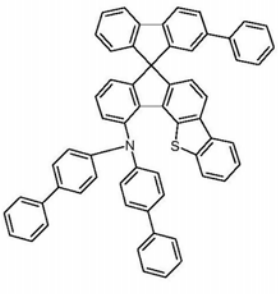
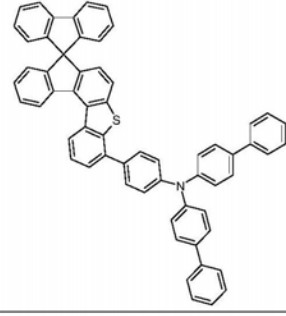
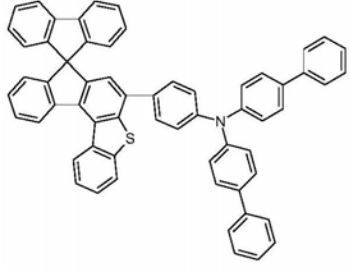
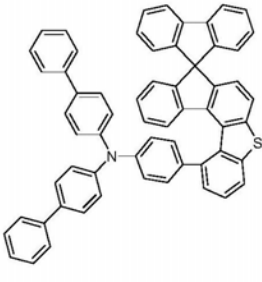
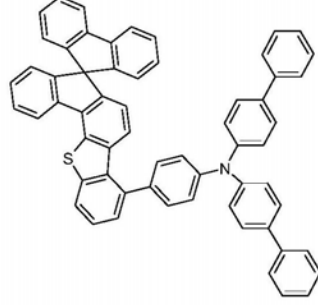
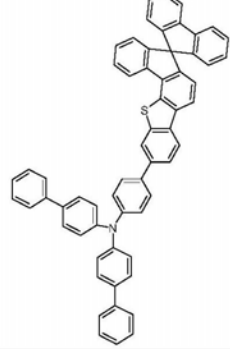
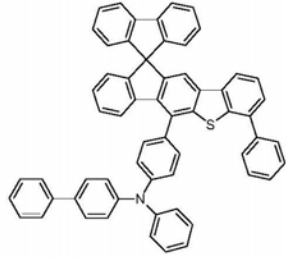
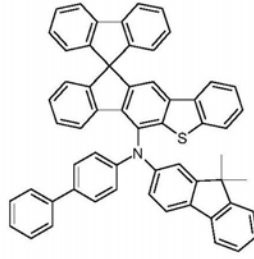
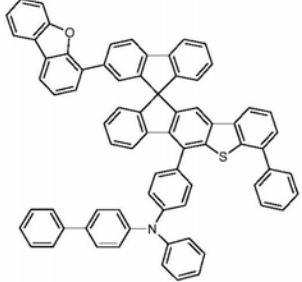




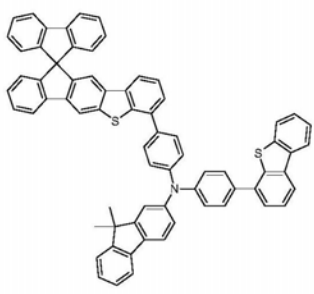
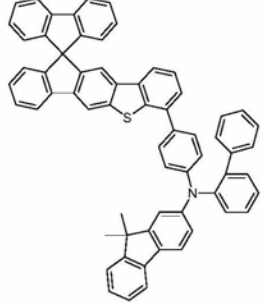
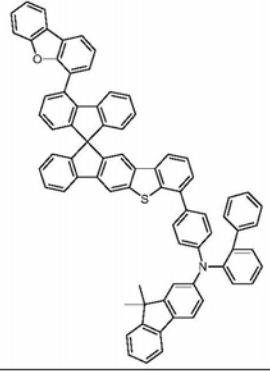
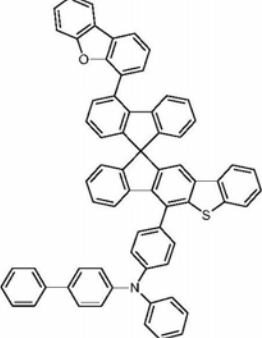
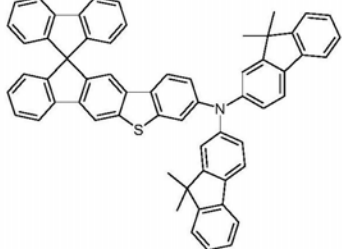
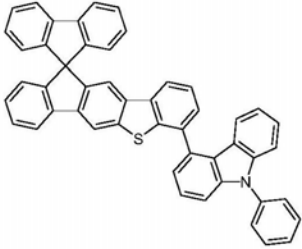
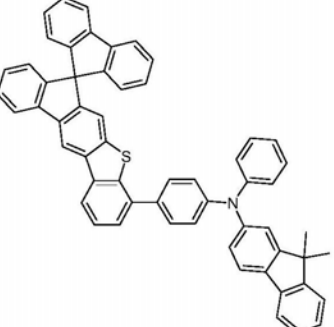
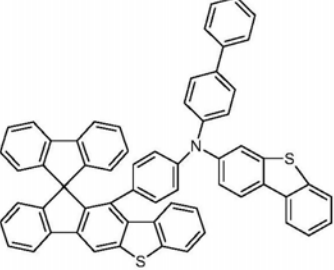
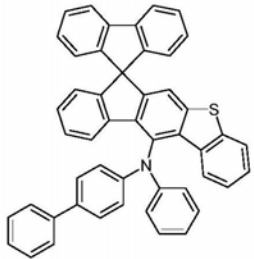
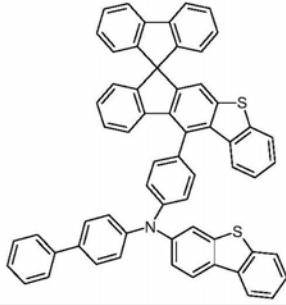
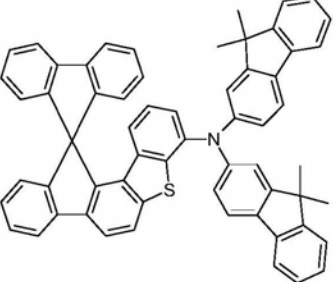
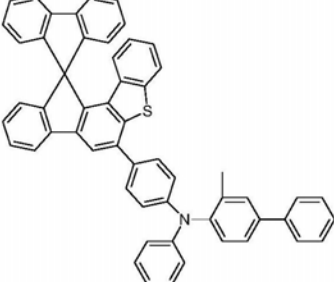
[0090]



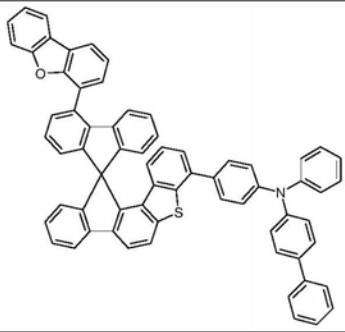
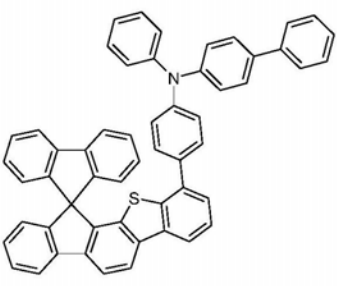
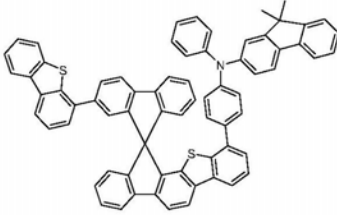
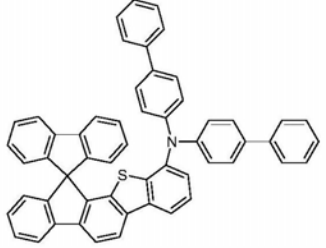
[0091]

		
100	101	102
		
103	104	105
		
106	107	108
		
109	110	111

[0092]

		
112	113	114
		
115	116	117
		
118	119	120
		
121	122	123

[0093]

			
[0094]	124	125	126
			
	127		

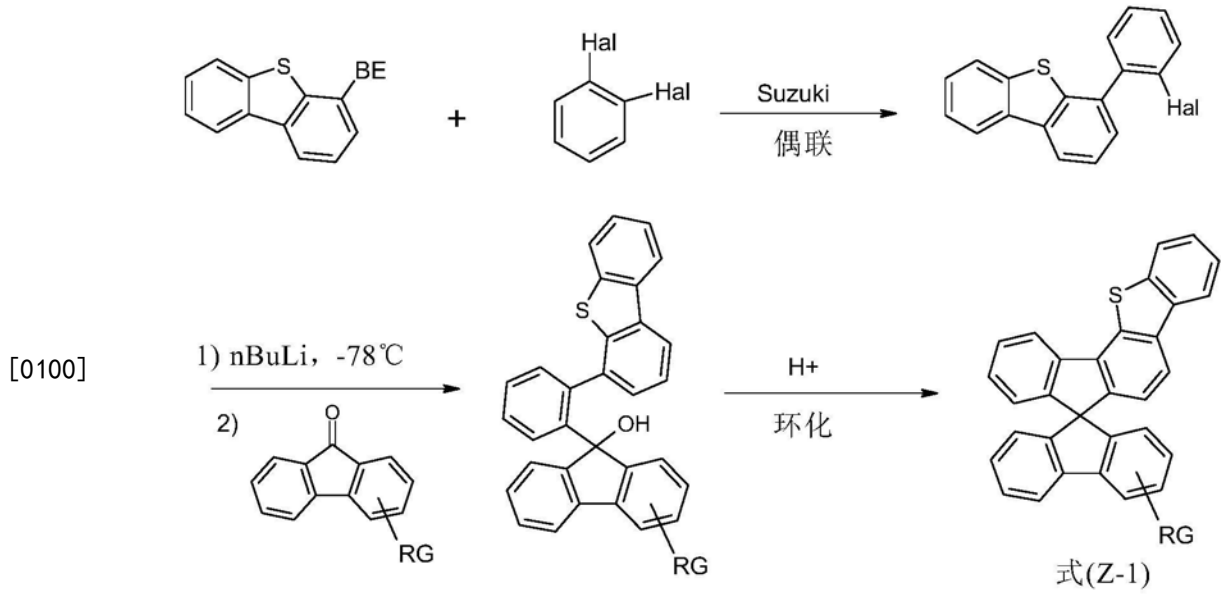
[0095] 所述式(I)化合物的合成可使用现有技术中已知的方法和反应类型来进行,例如卤化、有机金属加成、Buchwald偶联和Suzuki偶联。

[0096] 方案1至8示出用于制备本发明化合物的可能合成路线。它们用于向本领域技术人员阐明本发明,并且不应以限制性方式进行理解。本领域技术人员将能够在本领域中的一般知识范围内修改所示合成路线,或者开发其它路线(如果这看起来更有利的话)。

[0097] 在以下所有合成方案中,化合物以未被取代的形式示出。这不排除在方法中存在任何希望的取代基。

[0098] 方案1示出式(Z-1)的中间体的适当合成。

[0099] 方案1



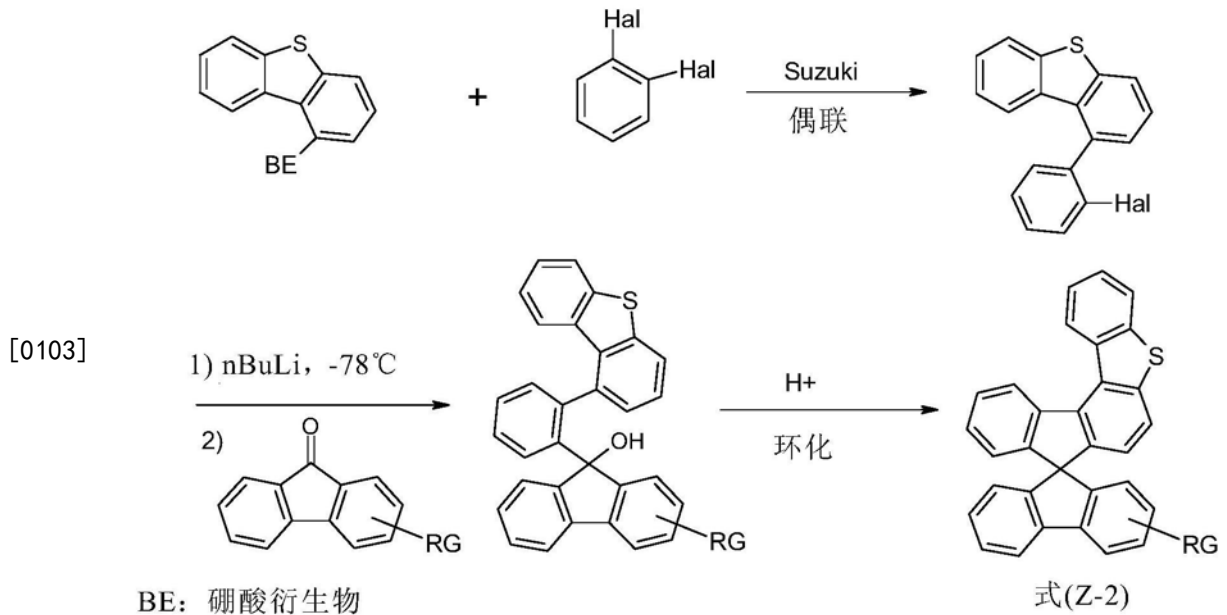
BE: 硼酸衍生物

Hal: 卤素原子

RG: 反应性基团, 优选是 Br

[0101] 方案2示出式(Z-2)的中间体的适当合成。

[0102] 方案2



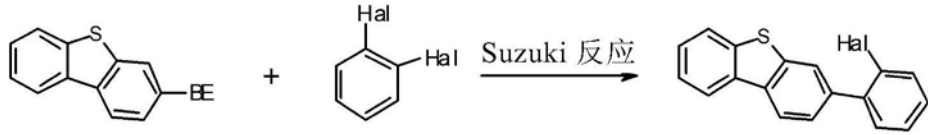
BE: 硼酸衍生物

Hal: 卤素原子

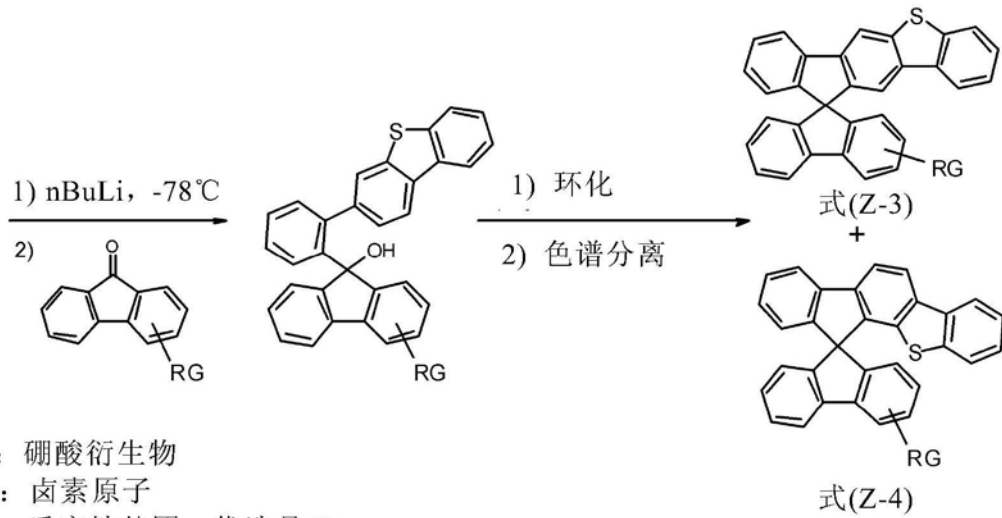
RG: 反应性基团, 优选是 Br

[0104] 方案3示出式(Z-3)和(Z-4)的中间体的适当合成。

[0105] 方案3



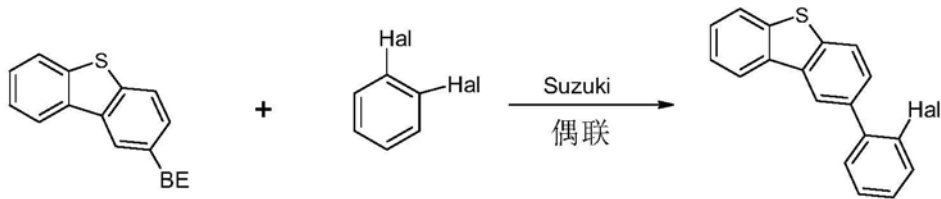
[0106]



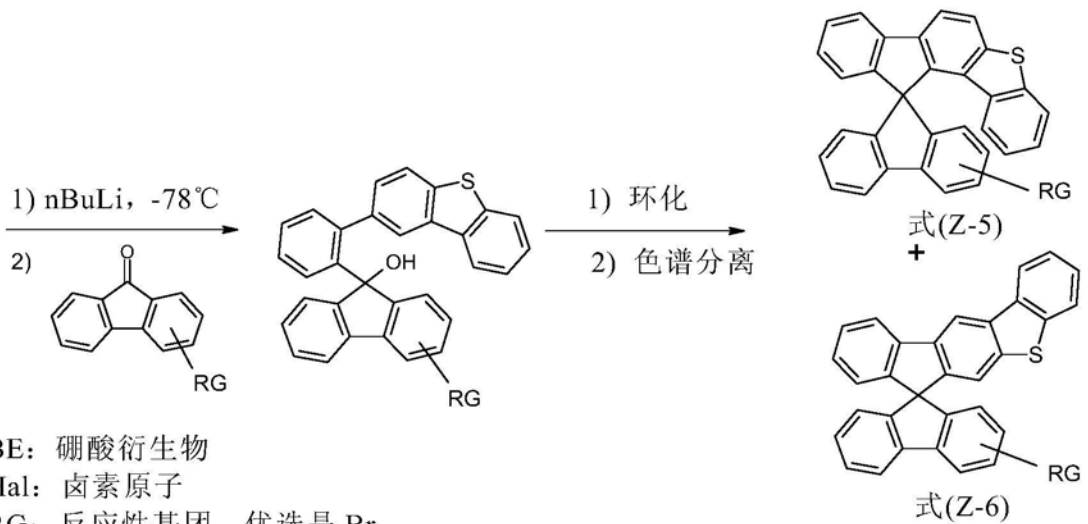
BE: 硼酸衍生物  
Hal: 卤素原子  
RG: 反应性基团, 优选是 Br

[0107] 方案4示出式 (Z-5) 和 (Z-6) 的中间体的适当可选合成。

[0108] 方案4



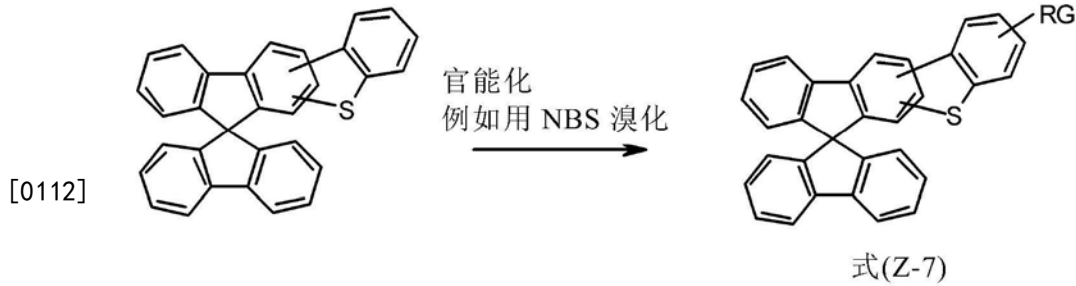
[0109]



BE: 硼酸衍生物  
Hal: 卤素原子  
RG: 反应性基团, 优选是 Br

[0110] 上文示出的合成单元可在苯并噻吩单元上具有反应性基团 (例如溴), 如由下列方案 (式 (Z-7)) 所示:

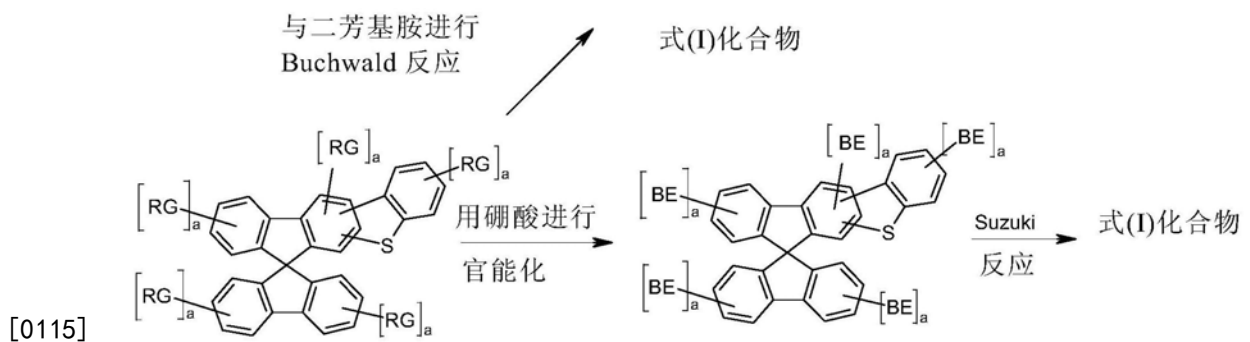
[0111] 方案5



RG: 反应性基团, 优选是 Br

[0113] 如上文所示的具有反应性基团的式(Z-1)至(Z-7)的中间体是通用合成单元, 其可以转化为所述式(I)化合物, 如由下列方案所示的:

[0114] 方案6



RG: 反应性基团, 优选是 Br

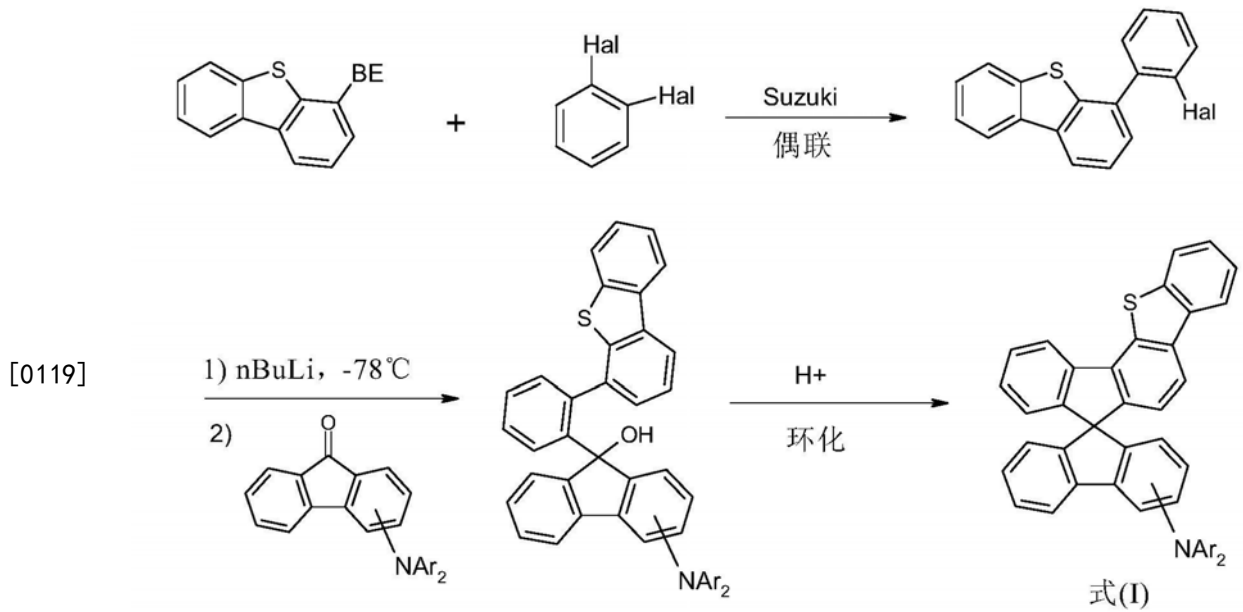
BE: 硼酸衍生物

a = 0 或 1

[0116] 通过用硼酸官能化(中部)进行的方案6中所示的方法特别适于制备其中通过亚芳基或亚杂芳基间隔子将二芳基胺或咪唑键合至螺二苄单元的化合物。

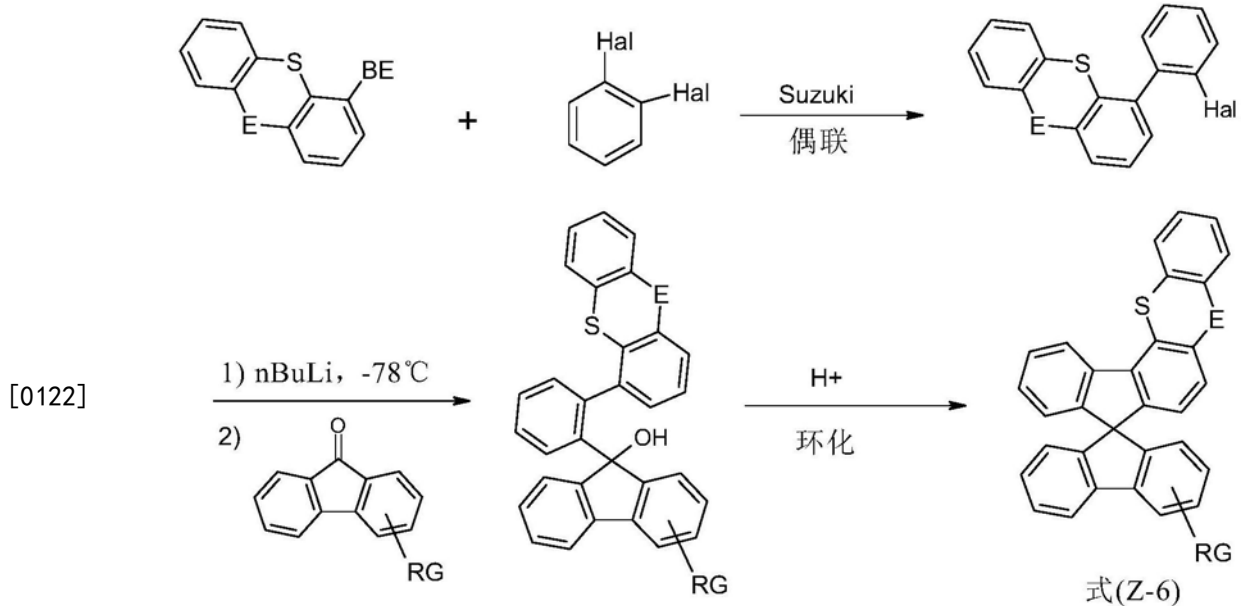
[0117] 根据用于制备本发明化合物的可选方法(方案7), 程序类似于方案1至4, 不同之处在于在苄酮衍生物中存在二芳基氨基基团代替反应性RG基团。方案7仅示出与方案1类似的反应。然而, 在每种情况下通过将RG基团交换为相应的二芳基氨基基团, 也可以以相同方式修改根据方案2至4的方法。

[0118] 方案7



[0120] 根据方案1至4和7中示出的方法的修改,也可在基本骨架的合成中使用类似化合物,例如噻蒽衍生物,而不是二苯并噻吩衍生物。这在方案8中举例示出。同样,可以以对应于方案2至5的方式进行修改。

[0121] 方案8



[0123] 如方案6中所示,所得式(Z-6)化合物可以进一步转化为最终的式(I)化合物。也可使用噻蒽衍生物对根据方案7的合成进行修改。

[0124] 因此,本申请提供一种制备式(I)化合物的方法,其特征在于:

[0125] A) 首先通过使二苯并噻吩衍生物与带有反应性基团的茚酮衍生物反应来制备被所述反应性基团取代的螺二茚基本骨架,并且在后面的步骤中,通过有机金属偶联反应,将二芳基氨基或咪唑基团或被二芳基氨基或咪唑基团取代的芳基或杂芳基基团引入所述反应性基团的位置处,或

[0126] B) 涉及二苯并噻吩衍生物与带有二芳基氨基或咪唑基团或者被二芳基氨基或咪唑基团取代的芳基或杂芳基基团的茚酮的反应,或

[0127] C) 首先通过使二苯并噻吩衍生物与茚酮衍生物反应来制备螺二茚基本骨架,然后用反应性基团将所述茚酮衍生物官能化,并且在后面的步骤中,通过有机金属偶联反应,将二芳基氨基或咪唑基团或者被二芳基氨基或咪唑基团取代的芳基或杂芳基基团引入所述反应性基团的位置处。

[0128] 所述反应性基团优选是卤素原子,更优选是Br。所述有机金属偶联反应优选是Buchwald偶联或Suzuki偶联。

[0129] 上述化合物,特别是被反应性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代的化合物,可以用作单体以用于制备相应的低聚物、树枝状大分子或聚合物。合适的反应性离去基团例如是溴,碘,氯,硼酸,硼酸酯,胺,具有末端碳碳双键或碳碳三键的烯基或炔基基团,环氧乙烷,氧杂环丁烷,进入环加成、例如1,3-偶极环加成的基团,例如二烯或叠氮化物,羧酸衍生物,醇,和硅烷。

[0130] 因此,本发明还提供含有一种或多种式(I)化合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中一个或多个键合到所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键可位于式(I)中被 $R^0$ 、 $R^1$ 或 $R^2$ 取代的任何期望位置。根据式(I)化合物的连接,所述化合物是低聚物或聚合物的侧链的组成部分或主链的组成部分。在本发明上下文中的低聚物应理解是指由至少三个单体单元形成的化合物。在本发明上下文中的聚合物应理解是指由至少十个单体单元形成的化合物。本发明的聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭、部分共轭或非共轭的。本发明的低聚物或聚合物可以是直链、支链或树枝状的。在具有直链连接的结构中,式(I)的单元可直接地彼此连接,或者它们可经由二价基团彼此连接,例如经由被取代或未被取代的亚烷基基团,经由杂原子,或者经由二价芳族或杂芳族基团连接。在支链和树枝状结构中,例如,三个或更多个式(I)的单元可通过三价或更高价基团连接,例如经由三价或更高价的芳族或杂芳族基团连接,以得到支链或树枝状的低聚物或聚合物。

[0131] 对于低聚物、树枝状大分子和聚合物中的式(I)的重复单元,适用如上文对于式(I)化合物所述的相同优选方式。

[0132] 为制备所述低聚物或聚合物,使本发明的单体进行均聚或与另外的单体进行共聚。合适且优选的共聚单体选自茚(例如根据EP 842208或WO 2000/22026的)、螺二茚(例如根据EP 707020、EP 894107或WO 2006/061181的)、对亚苯基(例如根据WO 1992/18552的)、咪唑(例如根据WO 2004/070772或WO 2004/113468的)、噻吩(例如根据EP 1028136的)、二氢菲(例如根据WO 2005/014689或WO 2007/006383的)、顺式和反式茚并茚(例如根据WO 2004/041901或WO 2004/113412的)、酮(例如根据WO 2005/040302的)、菲(例如根据WO 2005/104264或WO 2007/017066的)或者多个这些单元。所述聚合物、低聚物和树枝状大分子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

2007/068325的)或磷光金属络合物(例如根据WO 2006/003000的),和/或电荷传输单元,特别是基于三芳基胺的那些单元。

[0133] 通常通过聚合一个或多个单体类型来制备本发明的聚合物和低聚物,其中至少一个单体产生聚合物中的式(I)的重复单元。合适的聚合反应是本领域技术人员已知的并且描述于文献中。特别合适且优选的导致形成C-C或C-N键的聚合反应是SUZUKI聚合、YAMAMOTO聚合、STILLE聚合和HARTWIG-BUCHWALD聚合。

[0134] 可通过这些方法进行聚合的方式和可以随后从反应介质中分离出聚合物并提纯的方式是本领域技术人员已知的,并且详细描述于文献中,例如WO 2003/048225、WO 2004/037887和WO 2004/037887中。

[0135] 为了从液相处理本发明化合物,例如通过旋涂或通过印刷方法进行处理,需要本发明化合物的制剂。这些制剂可例如是溶液、分散体或乳液。出于这个目的,可优选的是使用两种或更多种溶剂的混合物。合适且优选的溶剂例如是甲苯,苯甲醚,邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯,苯甲酸甲酯,均三甲苯,萘满,邻二甲氧基苯,THF,甲基-THF,THP,氯苯,二噁烷,苯氧基甲苯,特别是3-苯氧基甲苯,(-)-葑酮,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,4,5-四甲基苯,1-甲基萘,2-甲基苯并噻唑,2-苯氧基乙醇,2-吡咯烷酮,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,3,4-二甲基苯甲醚,3,5-二甲基苯甲醚,苯乙酮, $\alpha$ -萘品醇,苯并噻唑,苯甲酸丁酯,异丙苯,环己醇,环己酮,环己基苯,十氢化萘,十二烷基苯,苯甲酸乙酯,茛满,苯甲酸甲酯,NMP,对甲基异丙基苯,苯乙醚,1,4-二异丙基苯,二苄醚,二乙二醇丁甲醚,三乙二醇丁甲醚,二乙二醇二丁醚,三乙二醇二甲醚,二乙二醇单丁醚,三丙二醇二甲醚,四乙二醇二甲醚,2-异丙基萘,戊苯,己苯,庚苯,辛苯,1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷,或这些溶剂的混合物。

[0136] 因此,本发明还提供一种制剂,特别是溶液、分散体或乳液,其包含至少一种式(I)化合物或至少一种含有至少一个式(I)单元的聚合物、低聚物或树枝状大分子,和至少一种溶剂,优选有机溶剂。可以制备这种溶液的方法是本领域技术人员已知的,并且描述于例如WO 2002/072714、WO 2003/019694和其中引用的文献中。

[0137] 本发明化合物适用于电子器件中,特别是有机电致发光器件(OLED)中。取决于取代,所述化合物用于不同的功能和层中。

[0138] 因此,本发明还提供式(I)化合物在电子器件中的用途。所述电子器件优选选自有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光晶体管(OLET)、有机太阳能电池(OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-laser),并且更优选是有机电致发光器件(OLED)。

[0139] 如上文已经指出,本发明还提供包含至少一种式(I)化合物的电子器件。所述电子器件优选选自上述器件。

[0140] 其更优选是包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件(OLED),其特征在于至少一个有机层(其可为发光层、空穴传输层或另一个层)包含至少一种式(I)化合物。

[0141] 除了阴极、阳极和发光层之外,所述有机电致发光器件还可包含另外的层。这些层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、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、中间层、电荷产生层(IDMC 2003,台湾;Session

210LED (5) , T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer (具有电荷产生层的多光子有机EL器件) 和/或有机或无机p/n结。

[0142] 包含所述式 (I) 化合物的有机电致发光器件的层的顺序优选如下:

[0143] 阳极-空穴注入层-空穴传输层-任选的另外的空穴传输层-任选的电子阻挡层-发光层-任选的空穴阻挡层-电子传输层-电子注入层-阴极。所述OLED中可另外存在其它层。

[0144] 本发明的有机电致发光器件可含有两个或更多个发光层。更优选地, 这些发光层在这种情况下总共具有多个在380nm与750nm之间的发光峰值, 使得总体结果是白光发射; 换句话说, 可发荧光或发磷光并且发射蓝光、绿光、黄光、橙光或红光的多种发光化合物被用于所述发光层中。特别优选的是三层体系, 即具有三个发光层的体系, 其中所述三个层显示蓝光、绿光和橙光或红光发射 (对于基本结构, 参见例如WO 2005/011013)。本发明化合物优选存在于空穴传输层、空穴注入层或电子阻挡层中。

[0145] 根据本发明, 优选的是所述式 (I) 化合物用于包含一种或多种磷光发光化合物的电子器件中。在这种情况下, 所述化合物可存在于不同的层中, 优选存在于空穴传输层、电子阻挡层、空穴注入层或发光层中。

[0146] 术语“磷光发光化合物”通常涵盖其中经由自旋禁阻跃迁、例如从激发三重态或具有更高自旋量子数的状态例如五重态跃迁而实现发光的化合物。

[0147] 合适的磷光发光化合物 (=三重态发光体) 特别是如下的化合物, 其在适当激发时发光, 优选在可见区发光, 并且还含有至少一种原子序数大于20, 优选大于38且小于84, 更优选大于56且小于80的原子。优选使用含有铜、钼、钨、镱、钽、钷、铈、铀、钋、银、金或铊的化合物, 特别是含有铈、钋或铜的化合物, 作为磷光发光化合物。在本发明的上下文中, 所有发光的铈、钋或铜络合物都被视为磷光发光化合物。

[0148] 上述发光化合物的实例可见于申请WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373和US 2005/0258742中。一般来说, 根据现有技术用于磷光OLED的和如有机电致发光器件领域的技术人员所知的所有磷光络合物都是合适的。本领域技术人员也可在未付出创造性劳动的情况下将其它磷光络合物与式 (I) 化合物组合用于有机电致发光器件中。其它实例列于下表中。

[0149] 根据本发明还可将所述式 (I) 化合物用于包含一种或多种荧光发光化合物的电子器件中。

[0150] 在本发明的一个优选实施方式中, 将所述式 (I) 化合物用作空穴传输材料。在所述情况下, 所述化合物优选存在于空穴传输层、电子阻挡层或空穴注入层中。

[0151] 根据本申请的空穴传输层是具有空穴传输功能的层, 其位于阳极与发光层之间。

[0152] 空穴注入层和电子阻挡层在本申请上下文中应理解为是空穴传输层的特定实施方式。在阳极与发光层之间存在多个空穴传输层的情况下, 空穴注入层是与阳极直接相邻或者仅通过阳极的单一涂层与其分离的空穴传输层。在阳极与发光层之间存在多个空穴传输层的情况下, 电子阻挡层是在阳极侧上与发光层直接相邻的空穴传输层。

[0153] 如果所述式 (I) 化合物用作空穴传输层、空穴注入层或电子阻挡层中的空穴传输材料, 则所述化合物能够以纯材料形式、即100%比例用于空穴传输层中, 或者它可以与一种或多种其它化合物组合使用。在一个优选实施方式中, 含有所述式 (I) 化合物的有机层则

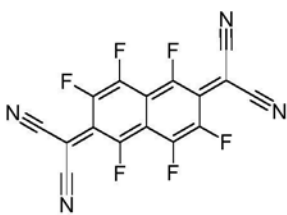
另外含有一种或多种p型掺杂剂。根据本发明,使用的p型掺杂剂优选是能够氧化混合物中的一种或多种其它化合物的那些有机电子受体化合物。

[0154] p型掺杂剂的特别优选的实施方式是WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO 2010/094378、WO 2011/120709、US 2010/0096600、WO 2012/095143和DE 102012209523中公开的化合物。

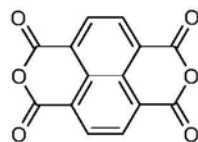
[0155] 特别优选的p型掺杂剂是醌二甲烷化合物、氮杂茛苈二酮、氮杂非那烯、氮杂三亚苯、I<sub>2</sub>、金属卤化物(优选过渡金属卤化物)、金属氧化物(优选含有至少一种过渡金属或第3主族金属的金属氧化物),和过渡金属络合物(优选Cu、Co、Ni、Pd和Pt与含有至少一个氧原子作为键合位点的配体的络合物)。此外优选的是,过渡金属氧化物作为掺杂剂,优选是铈、钼和钨的氧化物,更优选是Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>和ReO<sub>3</sub>。

[0156] 所述p型掺杂剂优选基本上均匀分布在p型掺杂层中。这可以例如通过p型掺杂剂和空穴传输材料基质的共蒸发来实现。

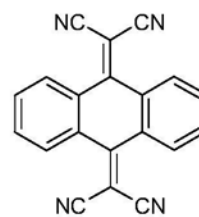
[0157] 优选的p型掺杂剂特别是以下化合物:



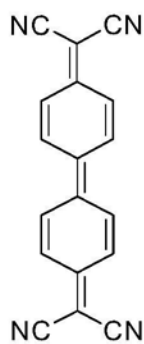
(D-1)



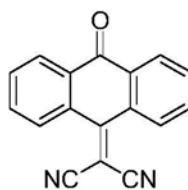
(D-2)



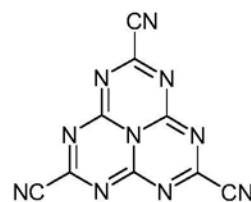
(D-3)



(D-4)

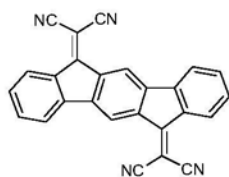


(D-5)

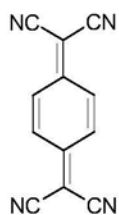


(D-6)

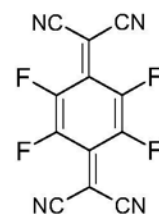
[0158]



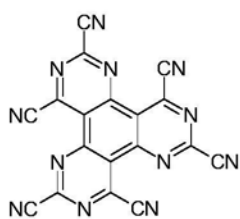
(D-7)



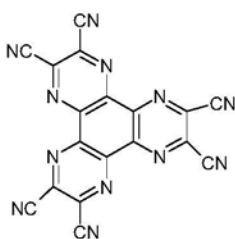
(D-8)



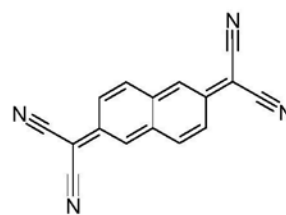
(D-9)



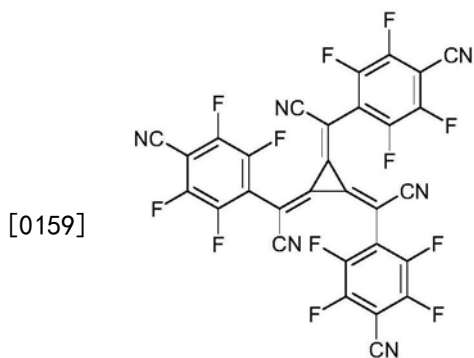
(D-10)



(D-11)



(D-12)



(D-13)

[0160] 在本发明的另一个优选实施方式中,所述式(I)化合物与六氮杂三亚苯衍生物组合作空穴传输材料,如US 2007/0092755中所述。此处特别优选将六氮杂三亚苯衍生物用于单独的层中。

[0161] 在本发明的另一个实施方式中,所述式(I)化合物与一种或多种发光化合物、优选磷光发光化合物组合用于发光层中作为基质材料。

[0162] 基质材料在发光层中的比例在这种情况下对于荧光发光层为50.0体积%和99.9体积%之间,优选为80.0体积%和99.5体积%之间并且更优选为92.0体积%和99.5体积%之间,并且对于磷光发光层为85.0体积%和97.0体积%之间。

[0163] 相应地,发光化合物的比例对于荧光发光层为0.1体积%和50.0体积%之间,优选为0.5体积%和20.0体积%之间并且更优选为0.5体积%和8.0体积%之间,并且对于磷光发光层为3.0体积%和15.0体积%之间。

[0164] 有机电致发光器件的发光层还可包含含有多种基质材料(混合基质体系)和/或多种发光化合物的体系。也在这种情况下,所述发光化合物通常是在体系中具有较小比例的那些化合物,并且所述基质材料是在体系中具有较大比例的那些化合物。然而,在个别情况下,体系中单一基质材料的比例可小于单一发光化合物的比例。

[0165] 所述式(I)化合物优选用作混合基质体系的组分。所述混合基质体系优选包含两种或三种不同的基质材料,更优选是两种不同的基质材料。优选地,在这种情况下,两种材料之一是具有空穴传输性能的材料并且另一种材料是具有电子传输性能的材料。所述式(I)化合物优选是具有空穴传输性能的基质材料。然而,所述混合基质组分的期望电子传输和空穴传输性能也可以主要地或完全地组合在单一混合基质组分中,在这种情况下其它一种或多种混合基质组分满足其它功能。两种不同的基质材料可以以1:50至1:1、优选地1:20至1:1、更优选地1:10至1:1并且最优选地1:4至1:1的比率存在。优选在磷光有机电致发光器件中使用混合基质体系。关于混合基质体系的更详细信息的一个来源是申请W0 2010/108579。

[0166] 所述混合基质体系可包含一种或多种发光化合物,优选地一种或多种磷光发光化合物。一般来说,混合基质体系优选用于磷光有机电致发光器件中。

[0167] 可以与本发明化合物组合用作混合基质体系的基质组分的特别合适的基质材料选自下文指出的用于磷光发光化合物的优选基质材料或用于荧光发光化合物的优选基质材料,这取决于在混合基质体系中使用哪种类型的发光化合物。

[0168] 用于混合基质体系中的优选的磷光发光化合物与作为通常优选的磷光发光体材料进一步详述的一样。

[0169] 下文列出电子器件中的不同功能材料的优选实施方式。

[0170] 上文已经提及了优选的磷光发光化合物。

[0171] 优选的荧光发光化合物选自芳基胺类别。在本发明上下文中的芳基胺或芳族胺应理解为是指含有三个直接键合至氮的被取代或未被取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系中的至少一个优选是稠合环系,更优选具有至少14个芳族环原子。这些的优选实例是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族蒽胺应理解为是指其中二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在9位处键合的化合物。芳族蒽二胺应理解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位处键合的化合物。以与此类似的方式定义芳族的芘胺、芘二胺、蒽胺和蒽二胺,其中芘中的二芳基氨基基团优选在1位或1,6位处键合。其它优选的发光化合物是茚并芴胺或茚并芴二胺,例如根据WO 2006/108497或WO 2006/122630的,苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺,例如根据WO 2008/006449的,和二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺,例如根据WO 2007/140847的,和具有稠合芳基基团的茚并芴衍生物,其公开于WO 2010/012328中。同样优选在WO 2012/048780和WO 2013/185871中公开的芘芳基胺。同样优选在WO 2014/037077中公开的苯并茚并芴胺、在WO 2014/106522中公开的苯并芴胺和在WO 2014/111269中公开的扩展的苯并茚并芴。

[0172] 优选用于荧光发光化合物的有用的基质材料包括多种物质类别的材料。优选的基质材料选自如下的类别:低聚亚芳基(例如根据EP 676461的2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是含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 2004/081017),空穴传导化合物(例如根据WO 2004/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据WO 2005/084081和WO 2005/084082),阻转异构体(例如根据WO 2006/048268),硼酸衍生物(例如根据WO 2006/117052)或苯并蒽(例如根据WO 2008/145239)。特别优选的基质材料选自如下的类别:包含萘、蒽、苯并蒽和/或芘的低聚亚芳基或这些化合物的阻转异构体,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自如下的类别:包含蒽、苯并蒽、苯并菲和/或芘的低聚亚芳基或这些化合物的阻转异构体。在本发明上下文中的低聚亚芳基应被理解为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。此外优选WO 2006/097208、WO 2006/131192、WO 2007/065550、WO 2007/110129、WO 2007/065678、WO 2008/145239、WO 2009/100925、WO 2011/054442和EP 1553154中公开的蒽衍生物,和EP 1749809、EP 1905754和US 2012/0187826中公开的芘化合物。

[0173] 除了所述式(I)化合物之外,用于磷光发光化合物的优选的基质材料是芳族酮,芳族氧化膦或芳族亚砷或砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680的,三芳基胺,咪唑衍生物,例如CBP(N,N-双咪唑基联苯)或公开在WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851中的咪唑衍生物,吡啶并咪唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的,茚并咪唑衍生物,例如根据WO 2010/136109、WO 2011/000455或WO 2013/041176的,氮杂咪唑衍生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160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,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WO 2010/054729的,二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054730的,桥连咪唑衍生物,例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877或WO 2012/143080的,三亚苯衍生物,例如根据WO 2012/048781的,或内酰胺,例如根据WO 2011/116865或WO 2011/137951的。

[0174] 除了所述式(I)化合物之外,如可用于本发明的电子器件的空穴注入或空穴传输层或电子阻挡层中或电子传输层中的合适的电荷传输材料是例如Y. Shirota等,Chem. Rev. (化学评论) 2007, 107 (4), 953-1010中所公开的化合物,或根据现有技术用于这些层中的其它材料。

[0175] 优选地,本发明的OLED包含两个或更多个不同的空穴传输层。所述式(I)化合物可在此用于一个或多个空穴传输层或所有空穴传输层中。根据一个优选实施方式,所述式(I)化合物用于确切的一个空穴传输层中,并且其它化合物,优选芳族胺化合物,用于存在的其它空穴传输层中。

[0176] 用于电子传输层的材料可以是如根据现有技术用作电子传输层中的电子传输材料的任何材料。特别合适的是铝络合物例如 $Alq_3$ 、锆络合物例如 $Zrq_4$ 、锂络合物例如LiQ、苯并咪唑衍生物、三嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、咪唑二唑衍生物、芳族酮、内酰胺、硼烷、二氮杂磷杂环戊二烯衍生物和氧化磷衍生物。此外合适的材料是上述化合物的衍生物,如JP 2000/053957、WO 2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975和WO 2010/072300中所公开的。

[0177] 所述电子器件的优选阴极是具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其由不同金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)组成。另外合适的是由碱金属或碱土金属和银组成的合金,例如由镁和银组成的合金。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag或Al,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如Ca/Ag、Mg/Ag或Ba/Ag。也可以优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于这个目的的材料实例是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,但也可以是相应的氧化物或碳酸盐(例如LiF、 $Li_2O$ 、 $BaF_2$ 、MgO、NaF、CsF、 $Cs_2CO_3$ 等)。此外,对于这个目的可使用喹啉锂(LiQ)。这个层的层厚度优选为0.5和5nm之间。

[0178] 优选的阳极是具有高逸出功的材料。所述阳极优选具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。首先,具有高氧化还原电位的金属适于这个目的,例如Ag、Pt或Au。其次,金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/ $NiO_x$ 、Al/Pt/ $PtO_x$ )也可以是优选的。对于一些应用,至少一个电极必须是透明的或部分透明的,以实现有机材料的辐射(有机太阳能电池)或光的发射(OLED、O-LASER)。此处优选的阳极材料是导电性混合金属氧化物。特别优选的是氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选的是导电性掺杂有机材料,特别是导电性掺杂聚合物。此外,所述阳极也可由两个或更多个层组成,例如ITO的内层和金属氧化物、优选地氧化钨、钼氧化物或钒氧化物的外层。

[0179] 所述器件被适当地结构化(根据应用),接触连接并最后被密封,以排除水和空气

的有害作用。

[0180] 在一个优选的实施方式中,所述电子器件的特征在于,通过升华方法涂布一个或多个层。在这种情况下,在真空升华系统中,在小于 $10^{-5}$ 毫巴、优选小于 $10^{-6}$ 毫巴的初始压力下通过气相沉积施加所述材料。然而,在这种情况下,所述初始压力也可甚至更低,例如小于 $10^{-7}$ 毫巴。

[0181] 同样优选的是一种如下的电子器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂布一个或多个层。在这种情况下,在 $10^{-5}$ 毫巴和1巴之间的压力下施加所述材料。这种方法的特别例子是OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷嘴直接施加并且因此是结构化的(例如M.S.ArnoId等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2008,92,053301)。

[0182] 此外优选的是一种如下的电子器件,其特征在于从溶液中例如通过旋涂,或通过任何印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、喷嘴印刷或平版印刷,但是更优选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来产生一个或多个层。对于这种目的,需要可溶性的式(I)化合物。可通过所述化合物的合适取代实现高的溶解性。

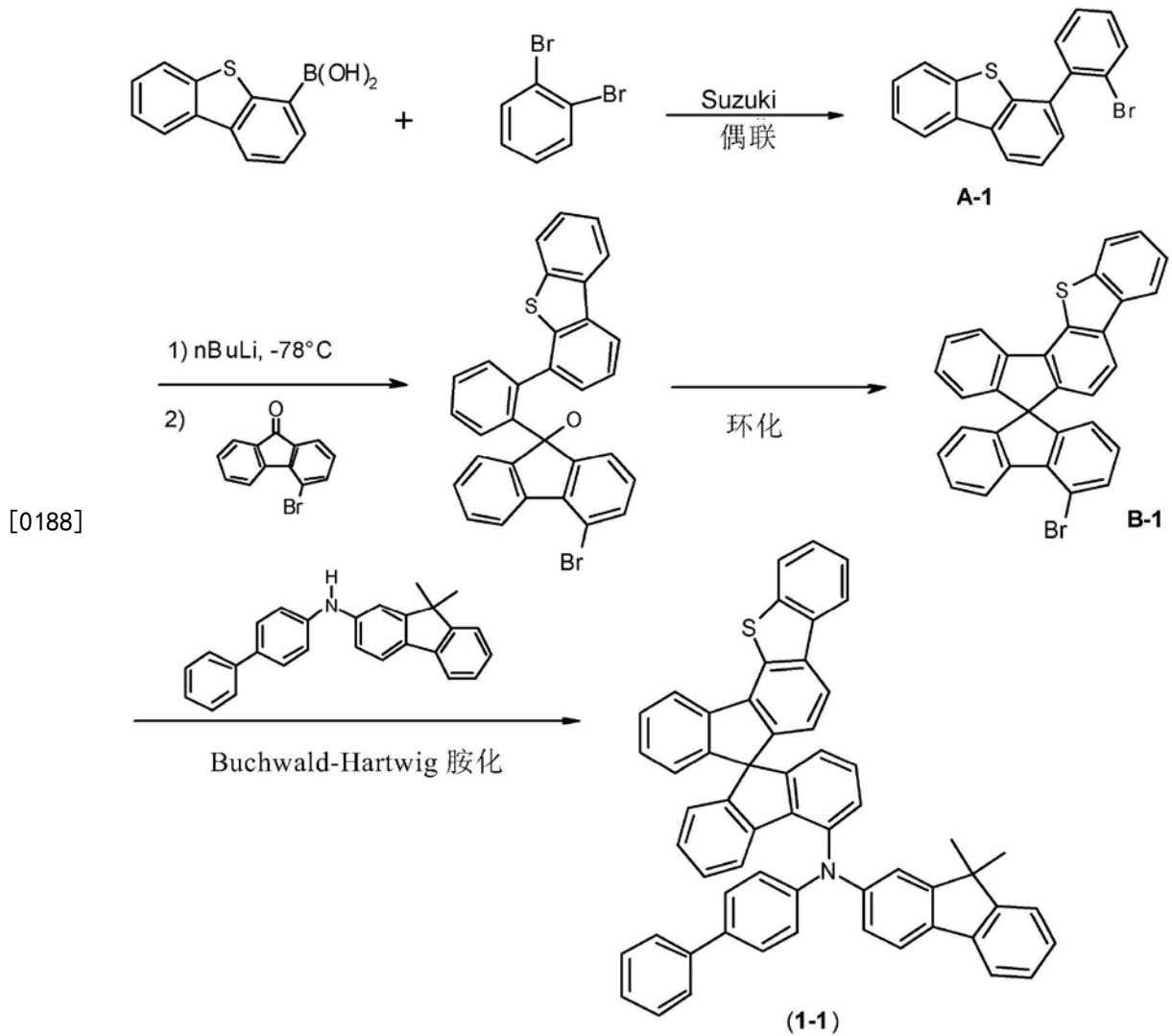
[0183] 此外优选的是,通过从溶液施加一个或多个层并通过升华方法施加一个或多个层来制造本发明的电子器件。

[0184] 根据本发明,包含一种或多种式(I)化合物的电子器件可用于显示器中,用作照明应用中的光源和用作医疗和/或美容应用(例如光疗法)中的光源。

[0185] 工作实施例

[0186] A) 合成实施例

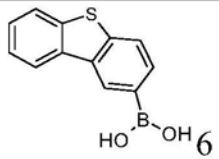
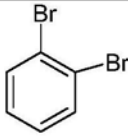
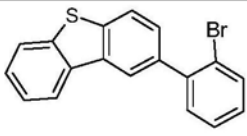
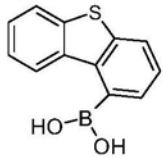
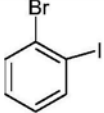
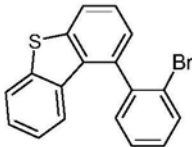
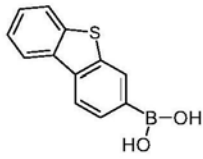
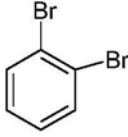
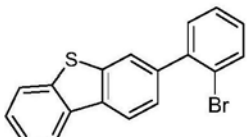
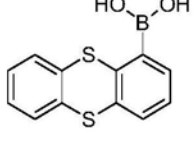
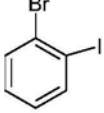
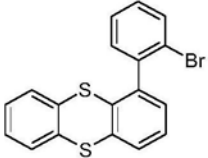
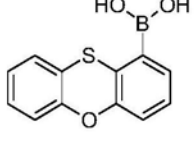
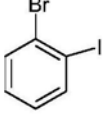
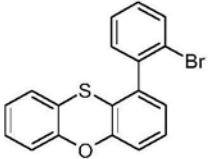
[0187] 实施例1:化合物(1-1)至(1-14)的合成



[0189] 4-(2-溴苯基)二苯并噻吩A-1的合成

[0190] 将80g (351mmol)的二苯并噻吩-4-硼酸(CAS:108847-20-7)、83g (351mmol)的1,2-二溴苯和8.2g (7.02mmol)的Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>悬浮在700ml二噁烷中。向该悬浮液中逐渐添加440ml (877mmol)的碳酸钾溶液(2M),并且将反应混合物在回流下加热18小时。冷却后,除去有机相,通过硅胶过滤,用200ml水洗涤三次,然后浓缩至干燥。通过硅胶色谱法纯化残余物。产率:95g (280mmol),理论值的80%,根据HPLC的纯度>97%。

[0191] 以与所述化合物A-1的合成类似的方式,制备以下化合物:

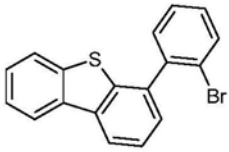
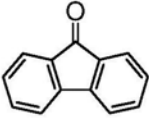
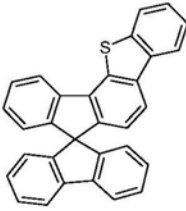
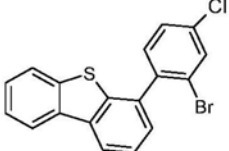
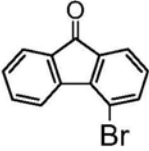
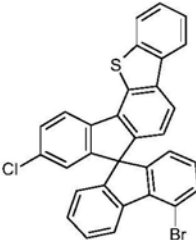
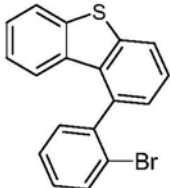
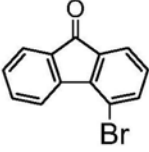
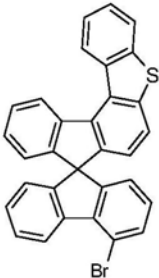
	反应物1	反应物2	产物	产率
	 68983-97-9			73%
	 1245943-60-5			61%
[0192]	 108847-24-1			78%
	 108847-76-3			83%
	 636607-99-3			75%

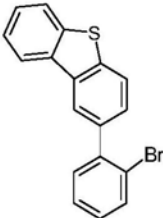
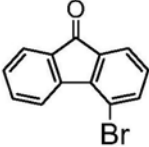
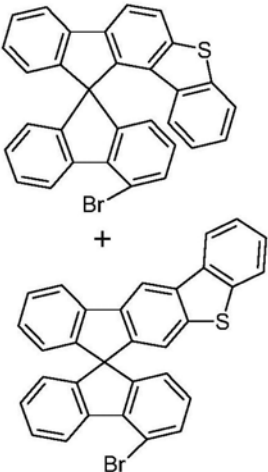
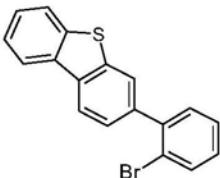
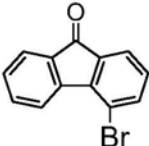
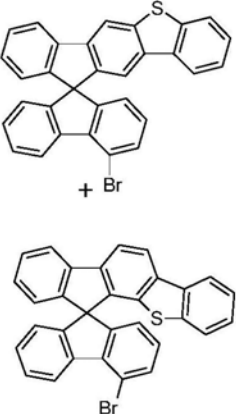
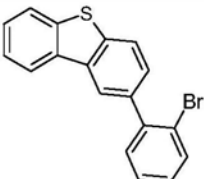
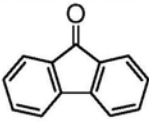
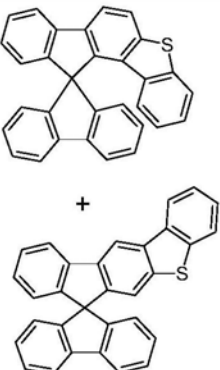
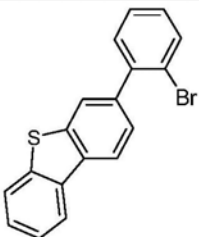
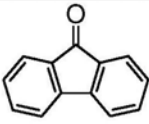
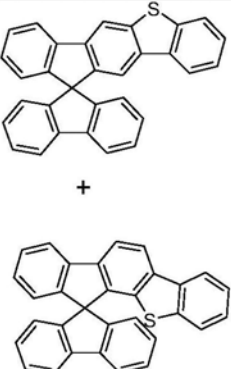
[0193] 中间体B-1的合成

[0194] 最初在-78℃下将56.3g (166mmol) 的4-(2-溴苯基)二苯并噻吩A-1装入700ml THF中。在该温度下,逐滴添加70ml的BuLi (2.5M于己烷中)。1小时后,逐滴添加含45.2g (174mmol)的茚-9-酮的200ml THF。使混合物在室温下搅拌过夜,添加至冰水中并用二氯甲烷萃取。将合并的有机相用水洗涤并经硫酸钠干燥。在减压下除去溶剂并且不经进一步纯化将残余物与90ml HCl和1l AcOH在75℃下加热过夜。冷却后,抽吸过滤出沉淀的固体并且用150ml水洗涤两次并用每次150ml乙醇洗涤三次,并且最后从庚烷中重结晶。产率:54g (107mmol), 65%;根据<sup>1</sup>H NMR,纯度约为98%。

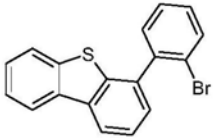
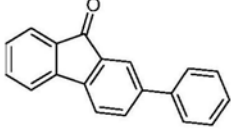
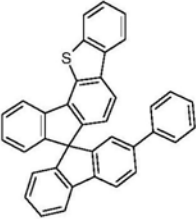
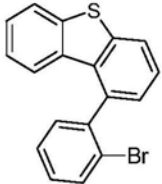
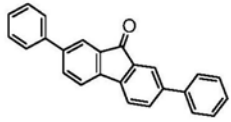
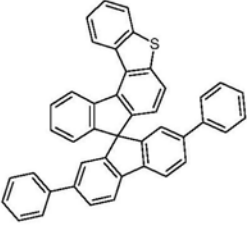
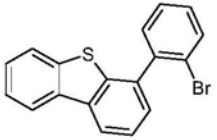
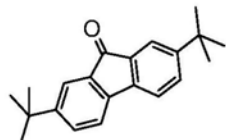
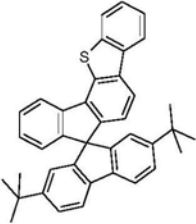
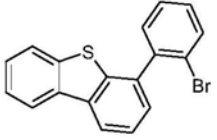
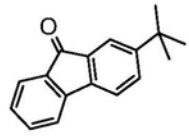
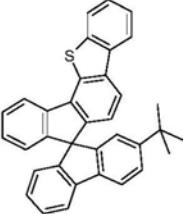
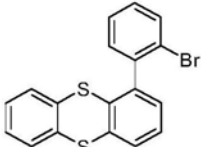
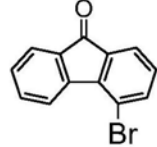
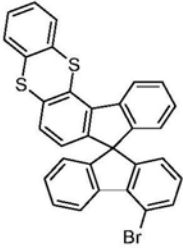
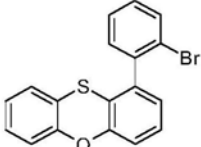
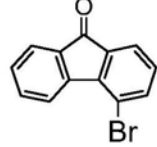
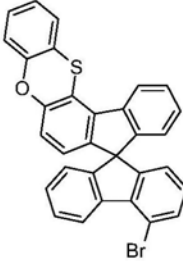
[0195] 以与所述化合物B-1的合成类似的方式,制备以下化合物:

[0196]

	反应物1	反应物2	产物	产率
<b>B-2</b>		 [486-25-9]		70%
<b>B-3</b>		 [4269-17-4]		62%
<b>B-4</b>		 [4269-17-4]		75%

<b>B-5</b>		 [4269-17-4]		68%
<b>B-6</b>		 [4269-17-4]		70%
<b>B-7</b>				65%
<b>B-8</b>				80%

[0197]

<b>B-9</b>		 [3096-49-9]		
<b>B-10</b>		 [115033-91-5]		64%
<b>B-11</b>		 [58775-13-6]		71%
[0198] <b>B-12</b>		 [58775-11-4]		70%
<b>B-13</b>		 [4269-17-4]		56%
<b>B-14</b>		 [4269-17-4]		72%

[0199] 化合物(1-1)的合成

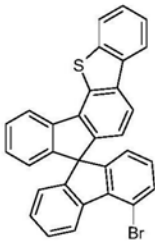
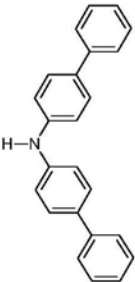
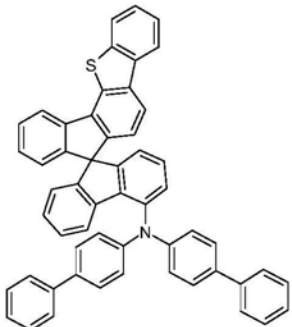
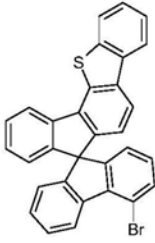
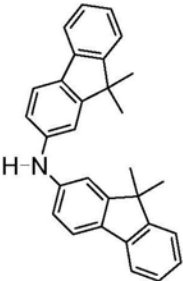
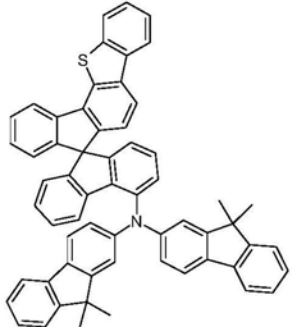
[0200] 将14.3g (39.5mmol)的联苯-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)胺和19.8g (39.5mmol)的溴-螺环衍生物B-1溶解在350ml甲苯中。将溶液脱气并用N<sub>2</sub>饱和。其后,向其中添加1.55ml (1.55mmol)的1M三叔丁基膦溶液和173mg (1.44mmol)的Pd(AcO)<sub>2</sub>,然后添加9.5g的叔丁醇钠(98.7mmol)。将反应混合物在保护性气氛下加热至沸腾持续4小时。所述混合物随

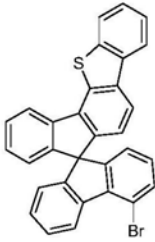
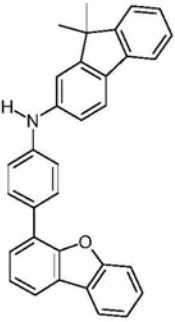
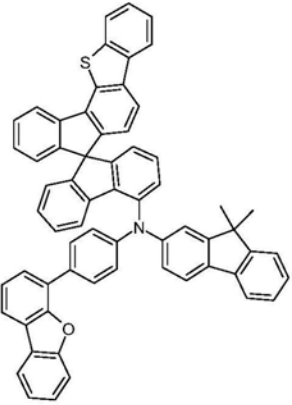
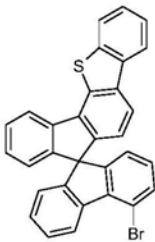
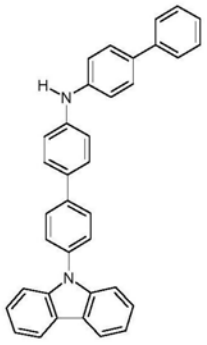
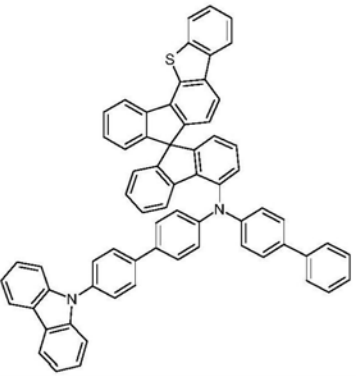
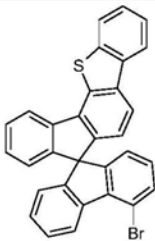
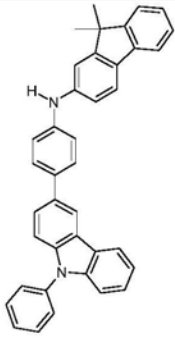
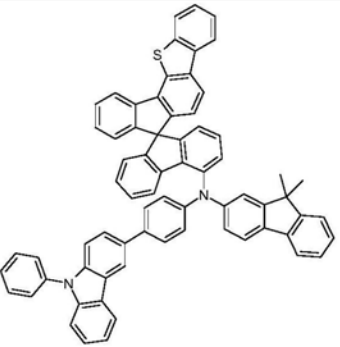
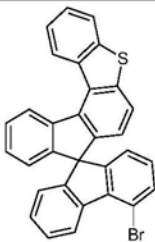
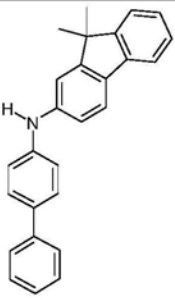
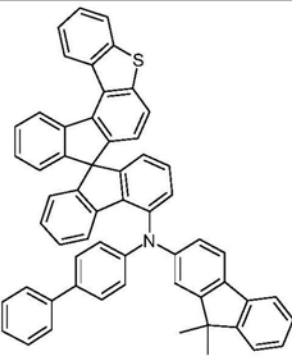
后分配在甲苯与水之间,并且将有机相用水洗涤三次并经Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并且通过旋转蒸发浓缩。在利用甲苯通过硅胶过滤粗产物后,使剩余残余物从庚烷/甲苯中重结晶并且最后在高真空下升华。纯度是99.9% (HPLC)。化合物(1-1)的产率是22g(理论值的73%)。

[0201] 化合物(1-2)至(1-14)的合成

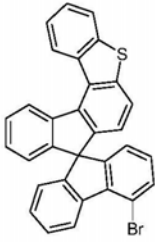
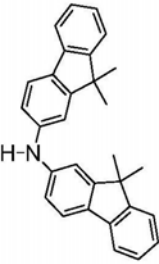
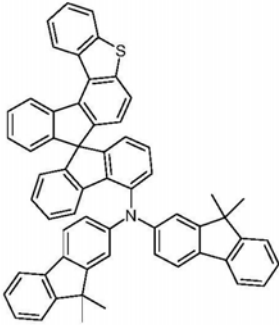
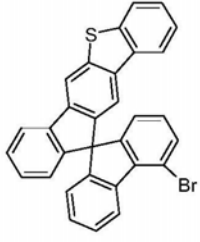
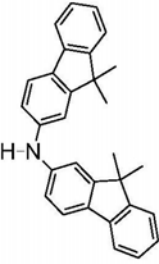
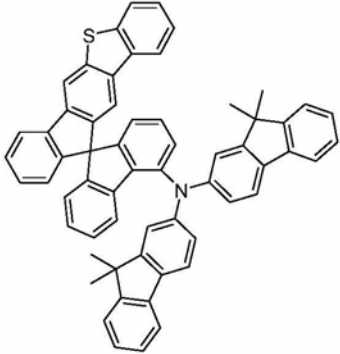
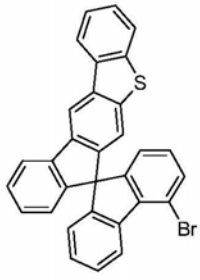
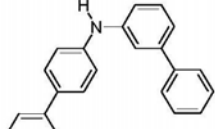
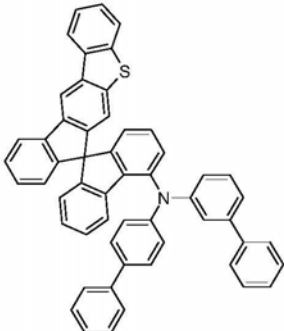
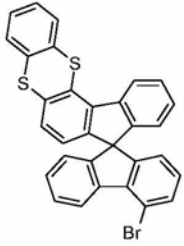
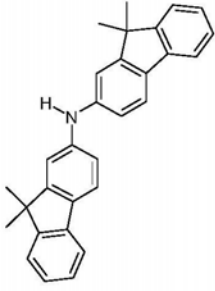
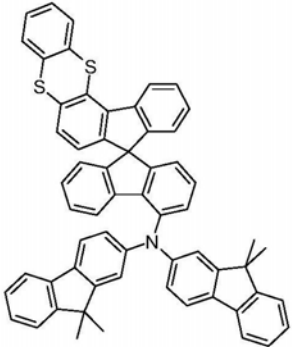
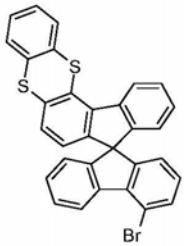
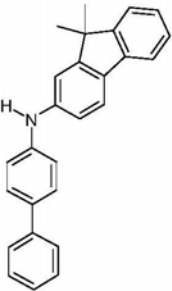
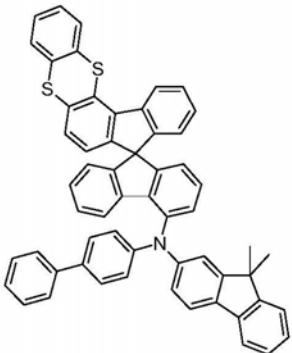
[0202] 以与实施例1中所述的化合物(1-1)的合成类似的方式,还制备了以下化合物(1-2)至(1-14):

[0203]

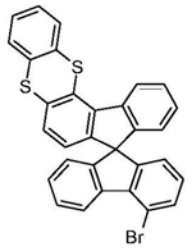
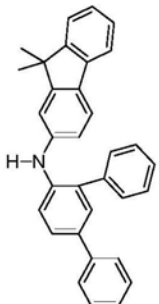
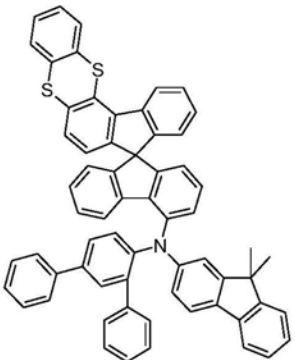
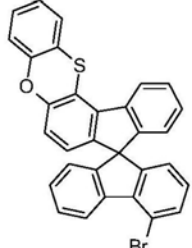
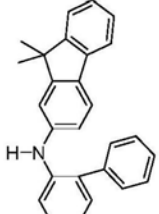
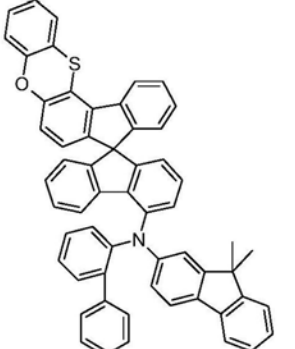
	反应物1	反应物2	产物	产率
<b>1-2</b>		 [102113-98-4]		78%
<b>1-3</b>		 [500717-23-7]		78%

1-4				83%
1-5				66%
1-6				67%
1-7				79%

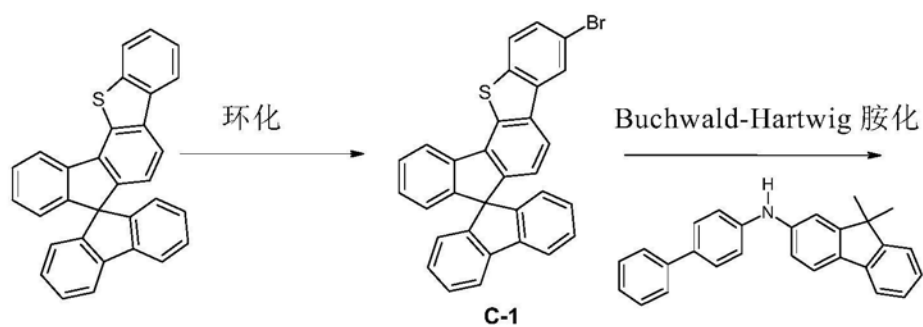
[0204]

1-8		 [500717-23-7]		77%
1-9		 [500717-23-7]		72%
1-10				68%
1-11				68%
1-12				74%

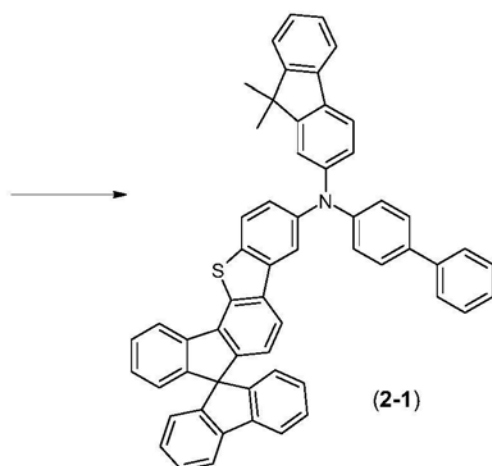
[0205]

[0206]	<b>1-13</b> 			67%
	<b>1-14</b> 			71%

[0207] 实施例2:化合物(2-1)至(2-12)的合成



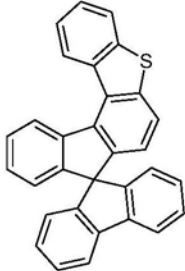
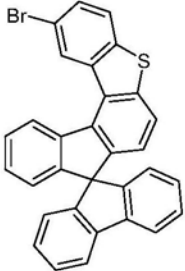
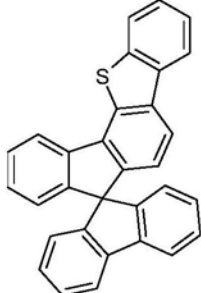
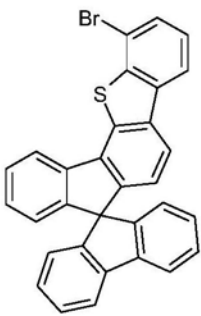
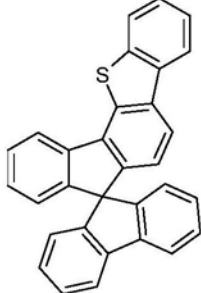
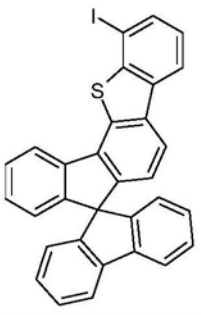
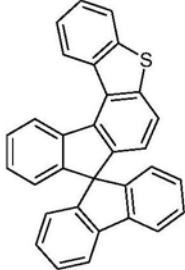
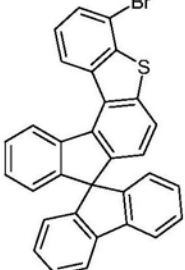
[0208]



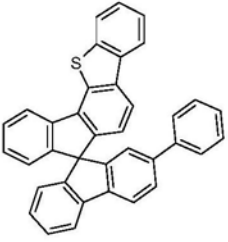
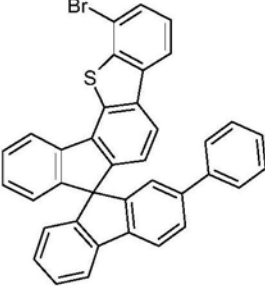
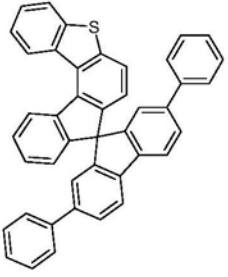
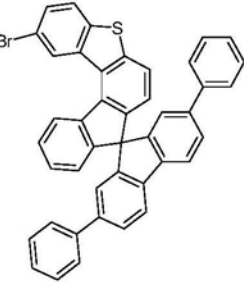
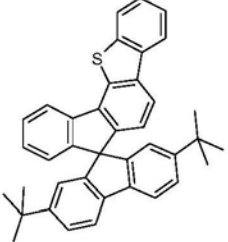
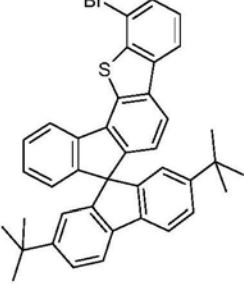
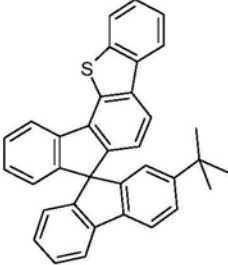
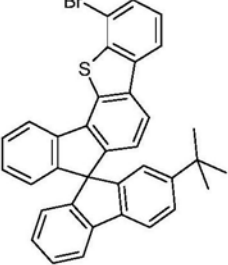
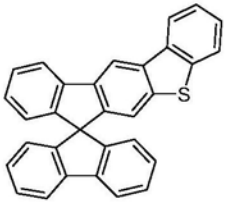
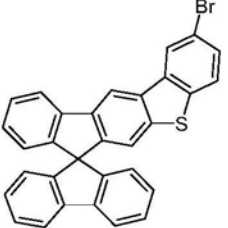
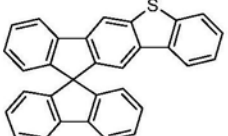
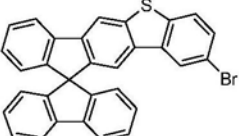
[0209] 中间体C-1的合成

[0210] 将18g (44mmol) 的起始化合物溶解在200ml乙腈中,并且在室温下按份添加7.5g (42mmol) 的N-溴代丁二酰亚胺。在转化完成时,向其中添加水和乙酸乙酯,并且除去有机相,干燥并浓缩。随后用热MeOH反复搅拌粗产物。产率:16.13g (75%) 的溴-螺环衍生物C-1。

[0211] 以类似方式,制备以下溴化化合物:

	反应物1	溴化试剂	产物	产率
<b>C-2</b>		NBS		68%
<b>C-3</b>		1) nBuLi, -78 °C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		50%
<b>C-4</b>		1) nBuLi, -78 °C 2) I <sub>2</sub>		45%
<b>C-5</b>		1) nBuLi, -78 °C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		40%

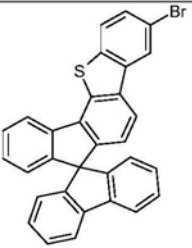
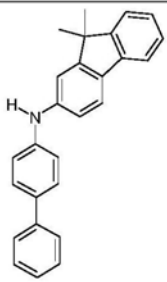
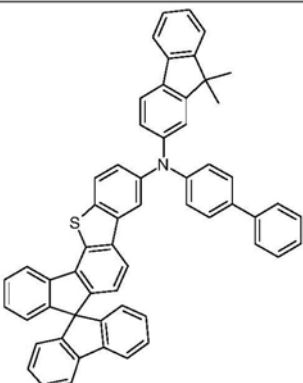
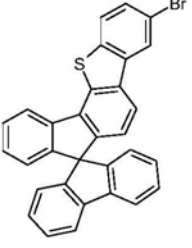
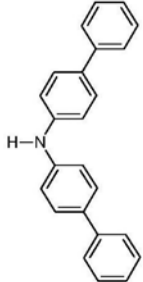
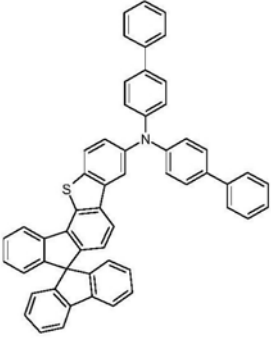
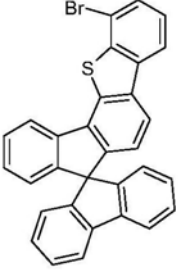
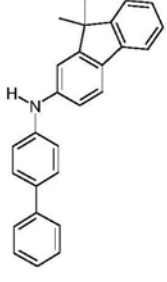
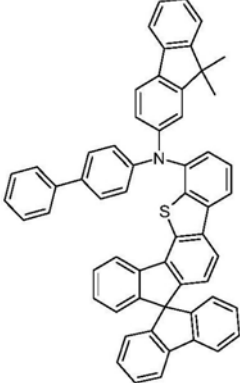
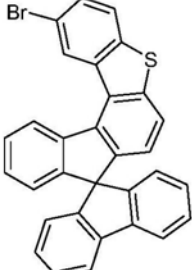
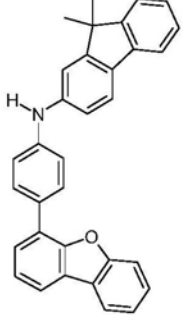
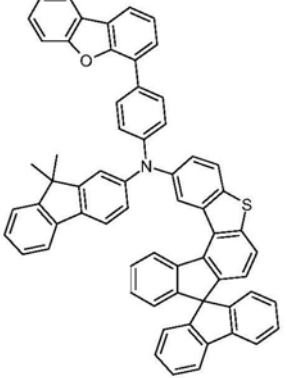
[0212]

C-6		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		40%
C-7		NBS		66%
C-8		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		50%
C-9		1) nBuLi, -78°C 2) BrCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Br		48%
C-10		NBS		61%
C-11		NBS		60%

[0213]

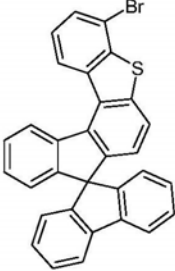
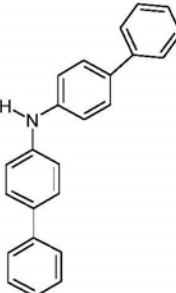
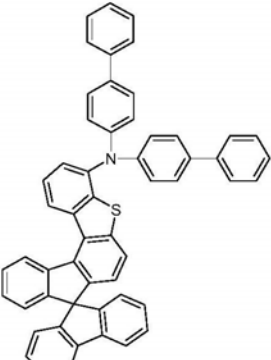
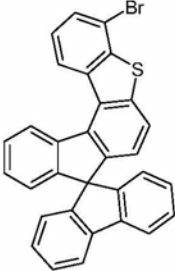
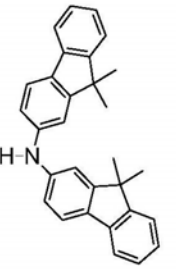
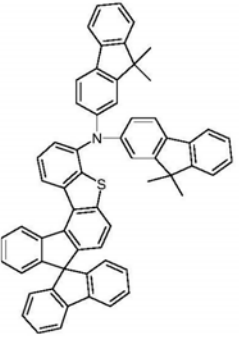
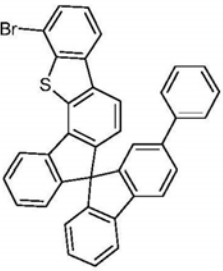
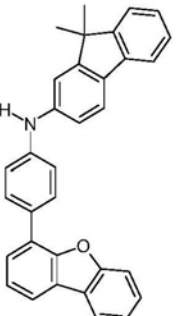
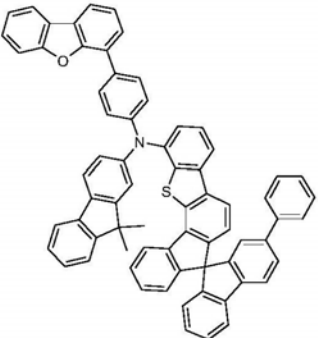
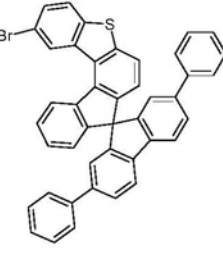
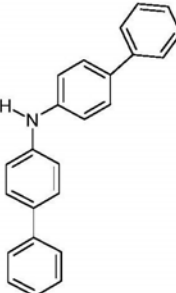
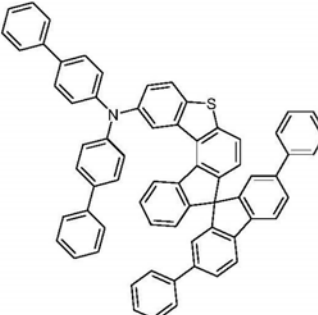
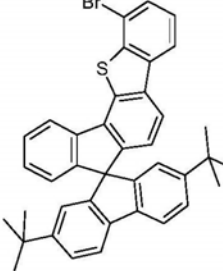
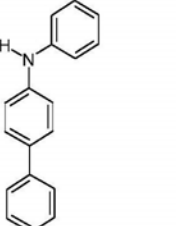
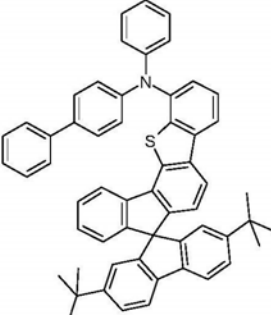
[0214] 化合物(2-1)至(2-12)的合成

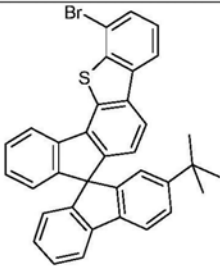
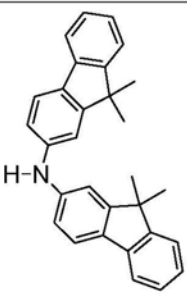
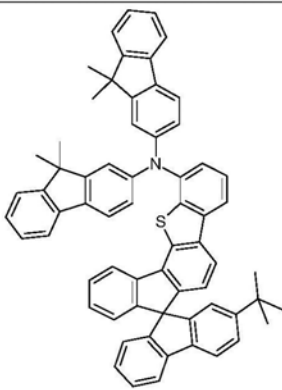
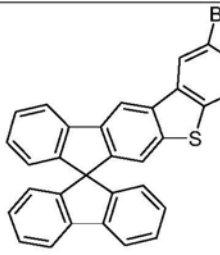
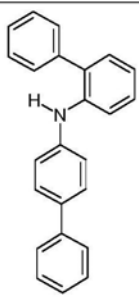
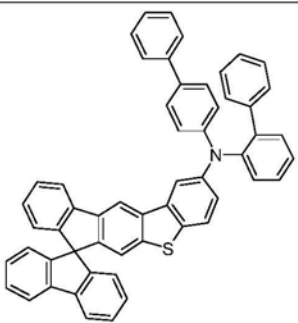
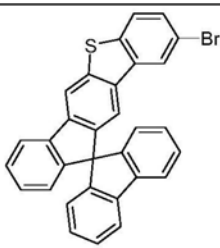
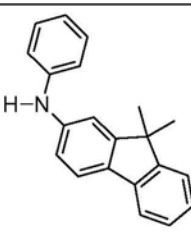
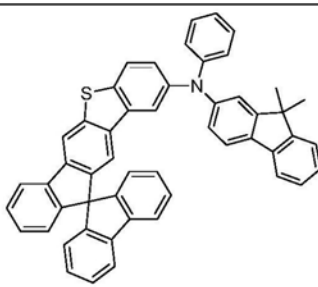
[0215] 以与实施例1中所述的化合物(1-1)的合成类似的方式,还制备了以下化合物(2-1)至(2-12):

	反应物1	反应物2	产物	产率
2-1		 [102113-98-4]		76%
2-2		 [102113-98-4]		80%
2-3				71%
2-4				78%

[0216]

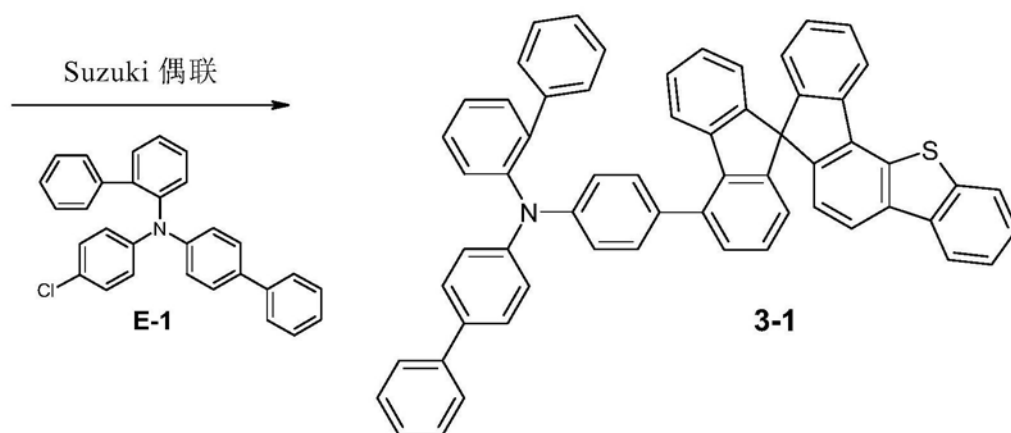
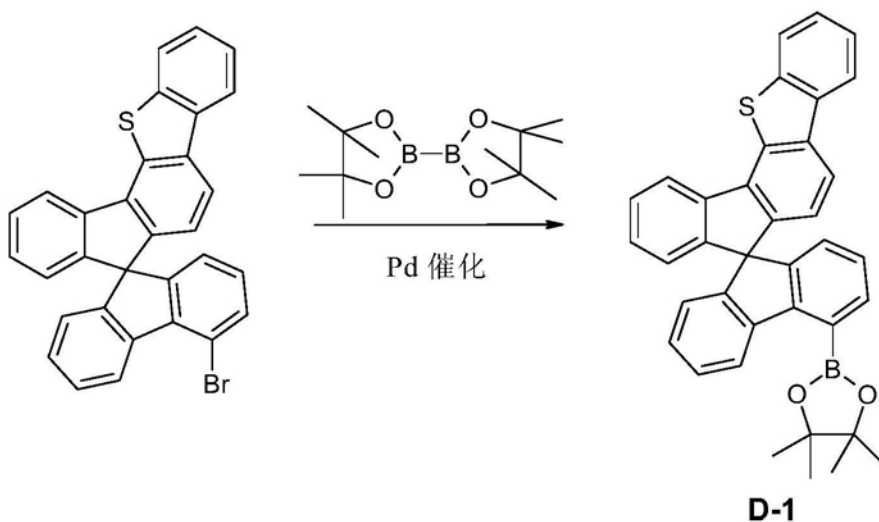
[0217]

2-5				82%
2-6				77%
2-7				75%
2-8				81%
2-9				83%

2-10				75%
2-11				75%
2-12				79%

[0218]

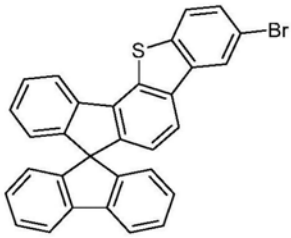
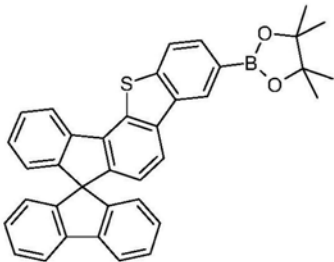
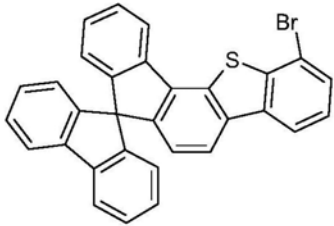
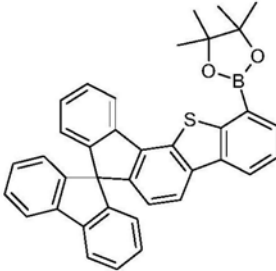
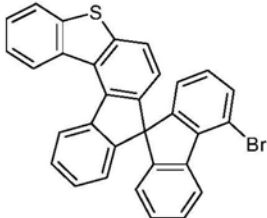
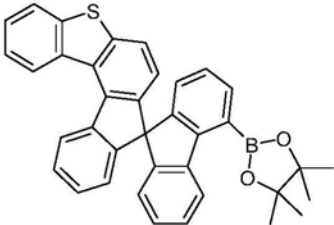
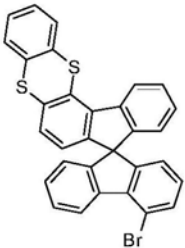
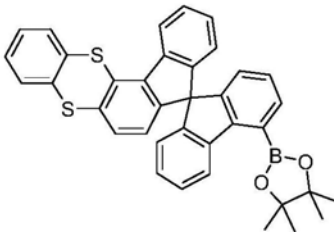
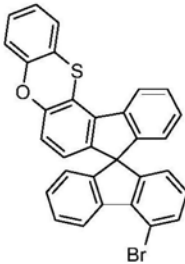
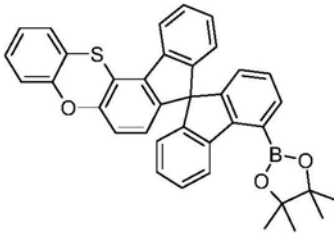
[0219] 实施例3:化合物3-1至3-11的合成



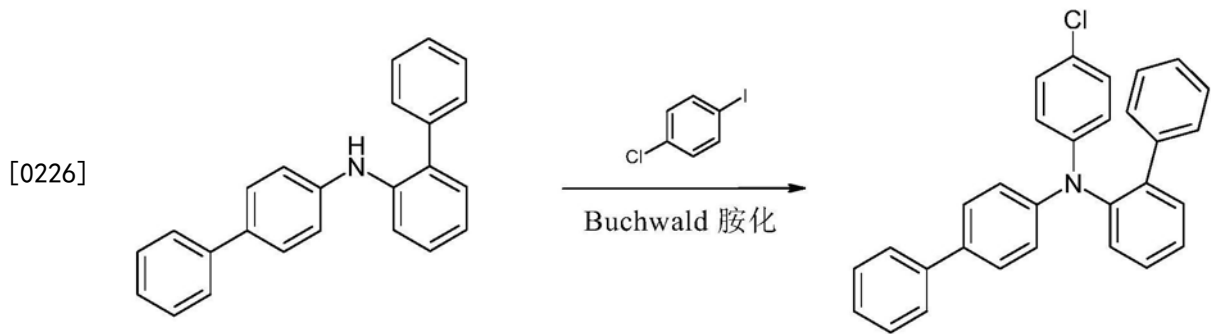
[0221] 螺茛-硼酸酯衍生物 (D-1)

[0222] 将25g (49.9mmol) 的螺茛-溴衍生物、14g (55mmol) 的双(频哪醇根合)二硼烷和14.7g (150mmol) 的乙酸钾悬浮在400ml DMF中。向该悬浮液中添加1.22g (1.5mmol) 的1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯钯(II)络合物和DCM。将反应混合物在回流下加热16小时。冷却后,除去有机相,用400mL水洗涤三次,然后浓缩至干燥。使残余物从甲苯中重结晶(25g, 92%产率)。

[0223] 以与其类似的方式,制备以下化合物:

	反应物1	产物	产率
<b>D-2</b>			80%
<b>D-3</b>			83%
[0224] <b>D-4</b>			88%
<b>D-5</b>			88%
<b>D-6</b>			76%

[0225] 联苯-2-基(联苯-4-基)(4-氯苯基)胺(E-1)

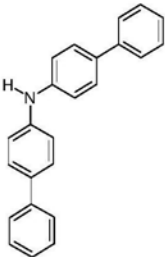
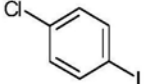
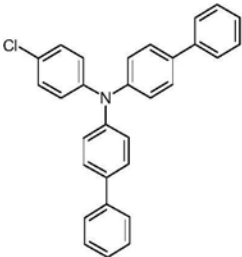
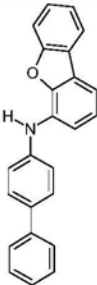
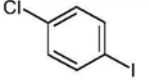
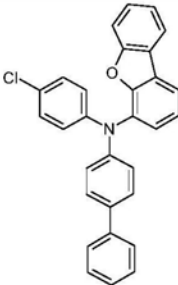
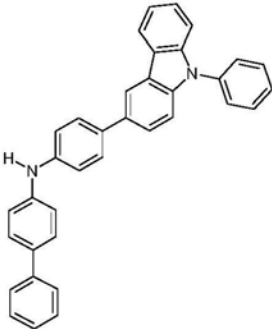
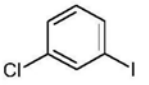
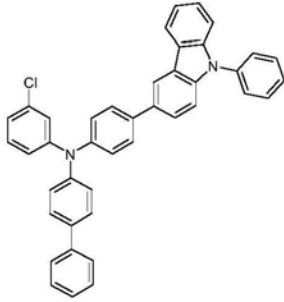
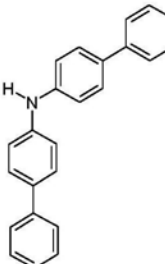
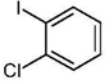
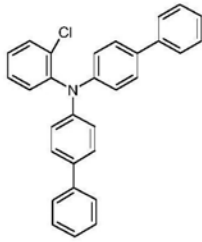


[0227] 将23.8g的联苯-2-基(联苯-4-基)胺(74mmol)和21.2g的4-氯碘苯(89mmol)溶解在500ml甲苯中。将溶液脱气并用N<sub>2</sub>饱和。其后,向其中添加3ml(3mmol)的1M三叔丁基膦溶液和0.33g(1.48mmol)的乙酸钯(II),然后添加10.7g的叔丁醇钠(111mmol)。将反应混合物在保护性气氛下加热至沸腾持续12小时。随后使混合物分配在甲苯与水之间,并且将有机相用水洗涤三次并经Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并且通过旋转蒸发浓缩。在利用甲苯通过硅胶过滤粗产物后,使剩余残余物从庚烷/甲苯中重结晶。产率是29g(理论值的90%)。

[0228] 以与其类似的方式,制备以下化合物:

[0229]

	反应物1	反应物2	产物	产率
<b>E-2</b>				78%
<b>E-3</b>				80%

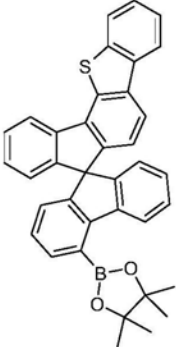
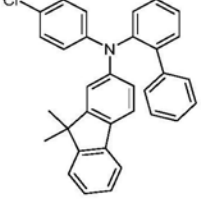
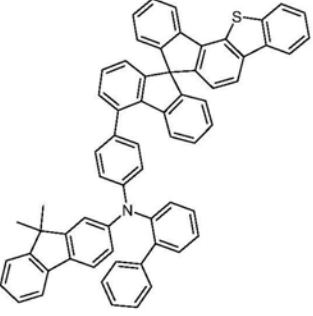
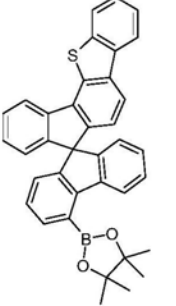
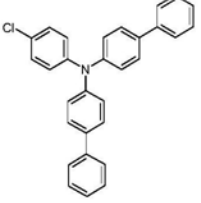
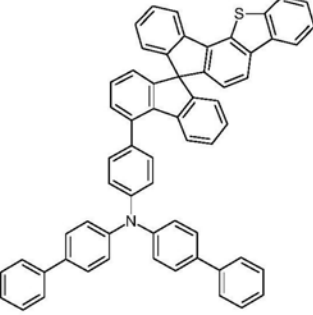
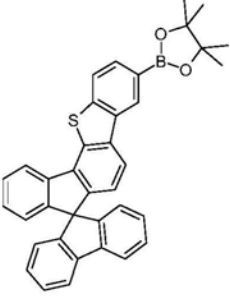
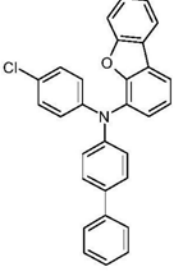
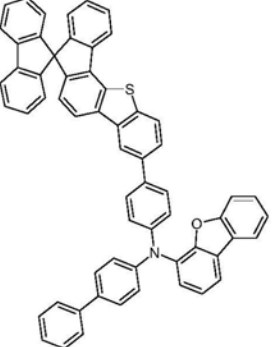
<b>E-4</b>				81%
<b>E-5</b>				92%
[0230] <b>E-6</b>				85%
<b>E-7</b>				75%

[0231] 化合物(3-1)的合成

[0232] 将19.05g (35mmol)的螺茚频哪醇硼酸酯衍生物D-1和19.0g (35mmol)的氯衍生物E-1悬浮在300ml二噁烷和10.6g氟化铯(69.4mmol)中。向该悬浮液中添加1.3g (1.73mmol)的双(三环己基膦)氯化铯并且将反应混合物在回流下加热24小时。冷却后,除去有机相,通过硅胶过滤,用100ml水洗涤三次,然后浓缩至干燥。在利用甲苯通过硅胶过滤粗产物后,使剩余残余物从庚烷/甲苯中重结晶并且最后在高真空下升华。纯度是99.9%。产率是21.3g(理论值的75%)。

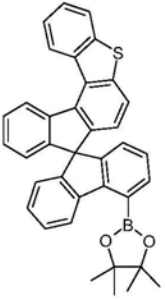
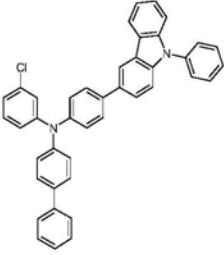
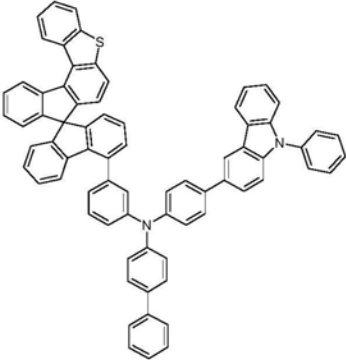
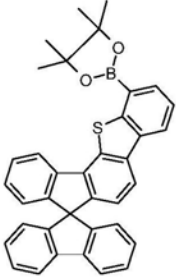
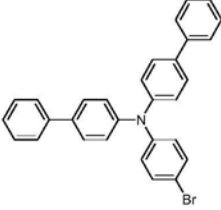
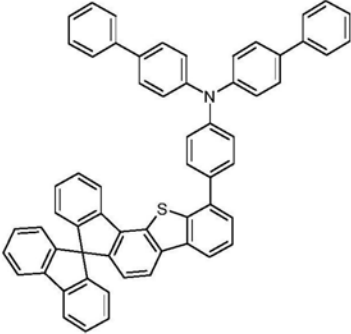
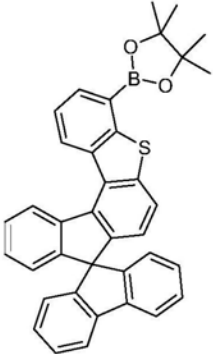
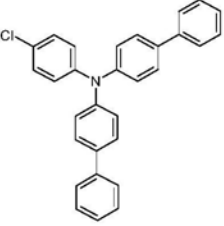
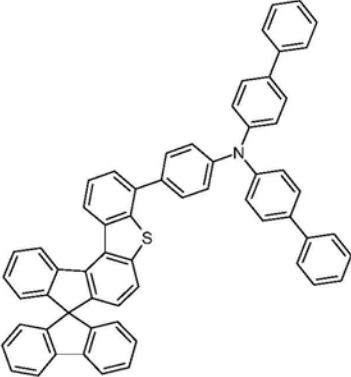
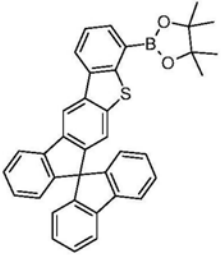
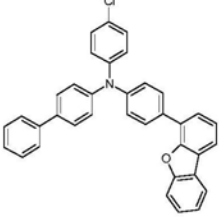
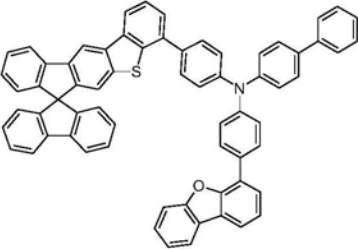
[0233] 化合物(3-2)至(3-11)的合成

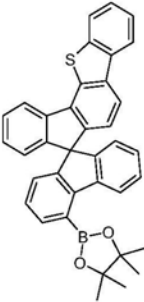
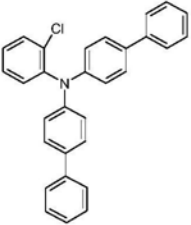
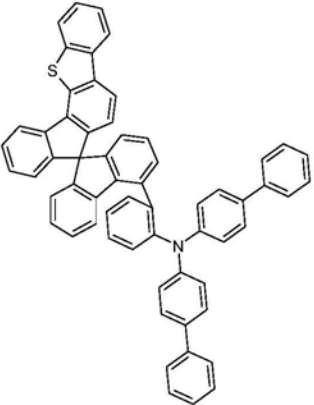
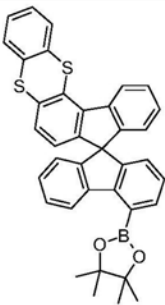
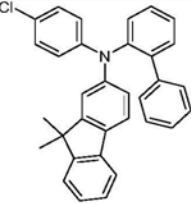
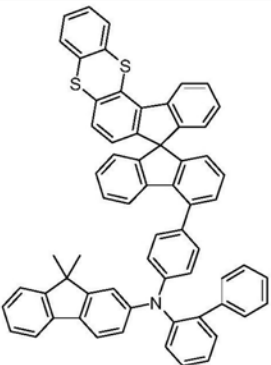
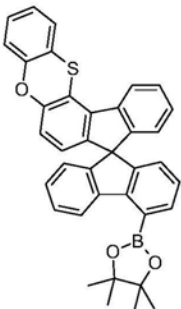
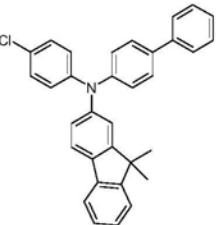
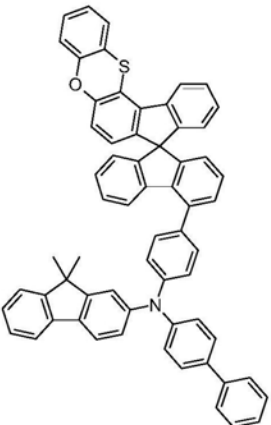
[0234] 以与实施例1中所述的化合物(3-1)的合成类似的方式,还制备了以下化合物(3-2)至(3-11):

	反应物1	反应物2	产物	产率
3-2				78%
3-3				71%
3-4				82%

[0235]

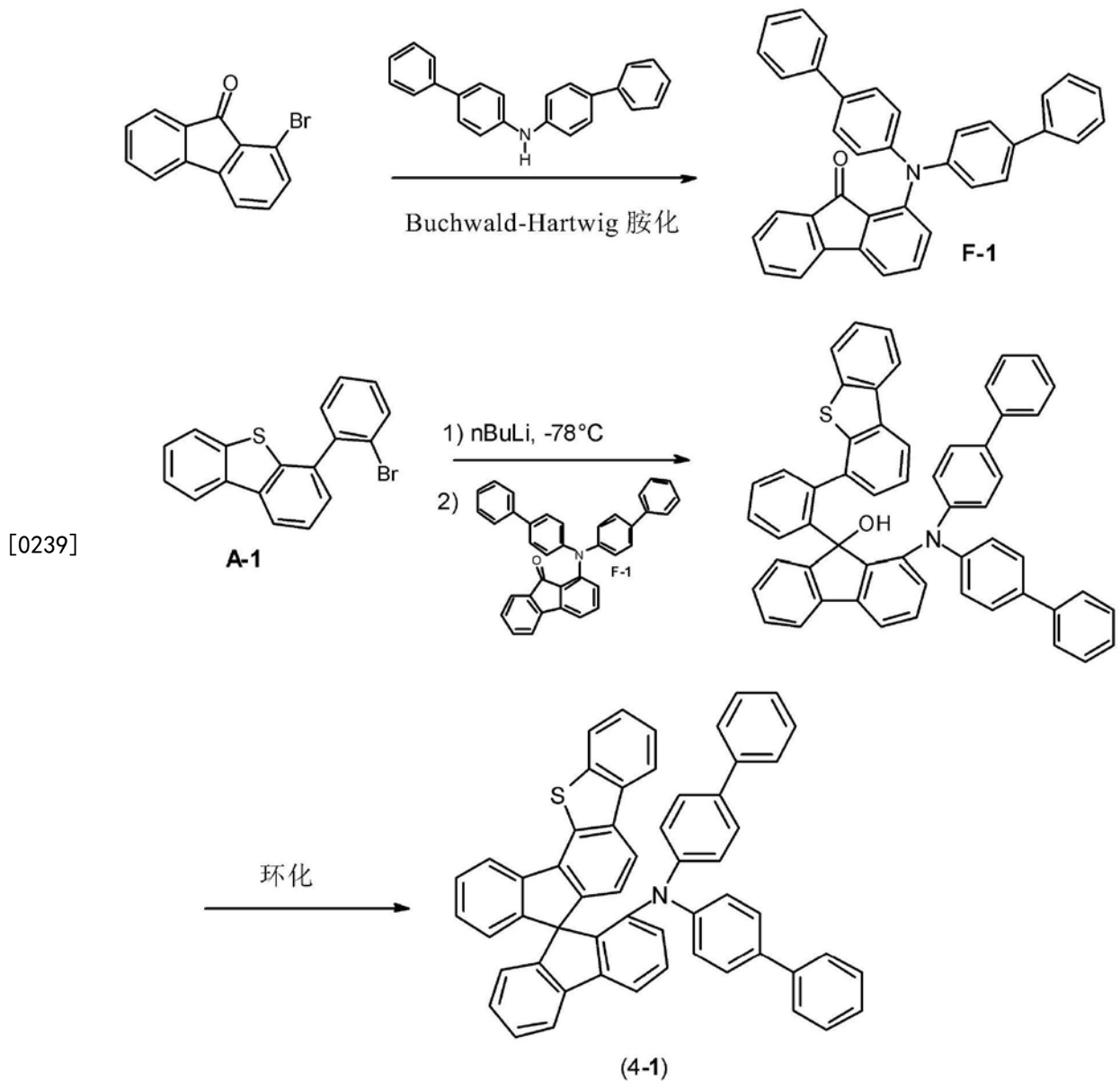
[0236]

3-5				89%
3-6				69%
3-7				75%
3-8				72%

3-9				63%
3-10				75%
3-11				77%

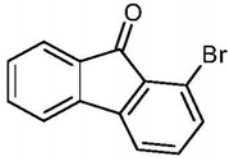
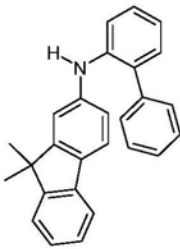
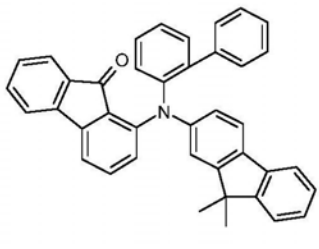
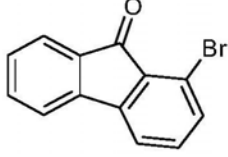
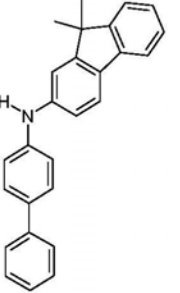
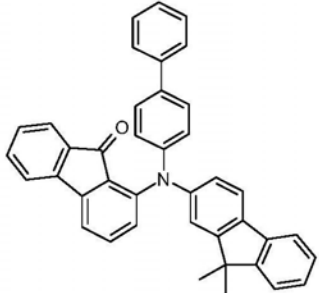
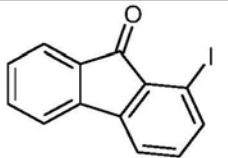
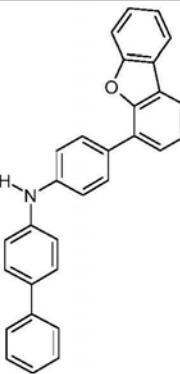
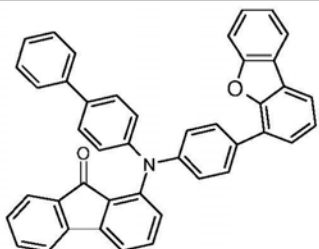
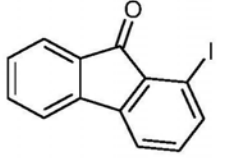
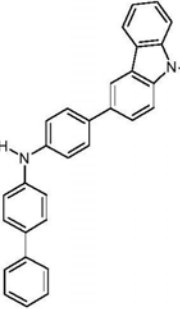
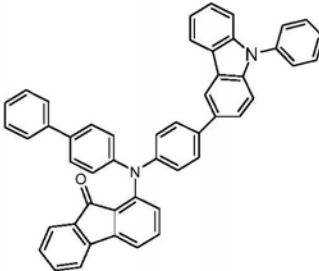
[0237]

[0238] 实施例4:化合物4-1至4-9的合成



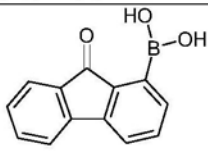
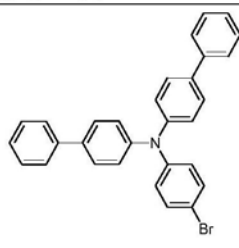
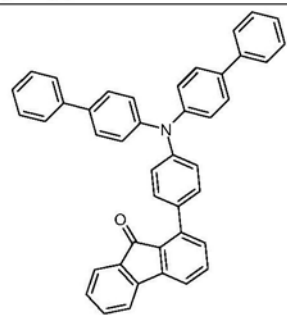
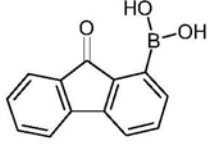
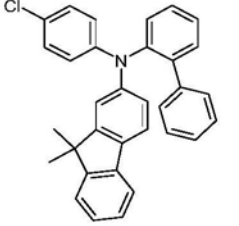
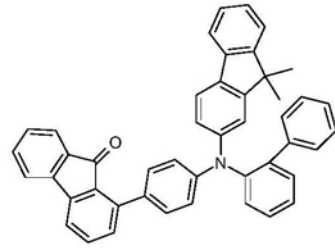
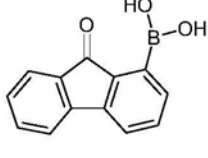
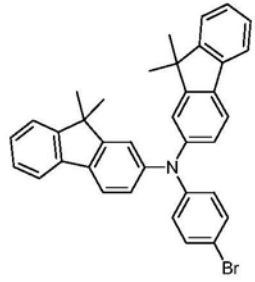
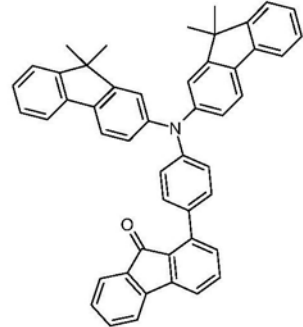
[0240] 化合物F-1至F-5的合成

[0241] 将27g (85mmol) 的双(联苯)胺和22.0g (85mmol) 的1-溴茚酮溶解在170ml甲苯中。将溶液脱气并用N<sub>2</sub>饱和。其后,向其中添加4ml (1.7mmol) 的10%三叔丁基膦溶液和0.2g (0.89mmol) 的Pd (AcO)<sub>2</sub>, 然后添加12.2g的叔丁醇钠(127mmol)。将反应混合物在保护性气氛下加热至沸腾持续12小时。随后使混合物分配在甲苯与水之间, 并且将有机相用水洗涤三次并经Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥, 并且通过旋转蒸发浓缩。在利用甲苯通过硅胶过滤粗产物后, 使剩余残余物从庚烷/甲苯中重结晶。化合物F-1的产率是34g (理论值的80%)。

	反应物1	反应物2	产物	产率
<b>F-2</b>				67%
<b>F-3</b>				75%
[0242] <b>F-4</b>				80%
<b>F-5</b>				78%

[0243] 化合物F-6至F-8的合成

[0244] 以与实施例中所所述的化合物(3-1)的合成类似的方式,还制备了以下化合物(F-6)至(F-8):

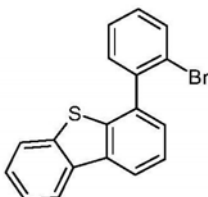
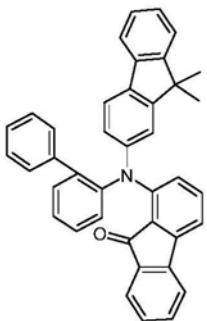
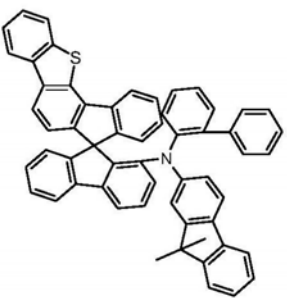
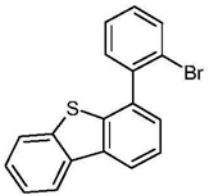
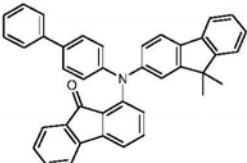
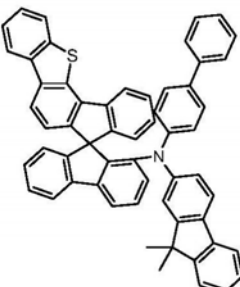
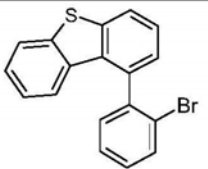
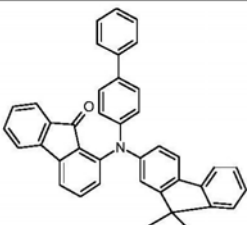
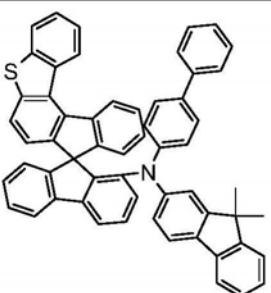
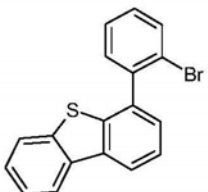
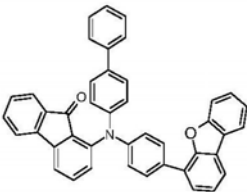
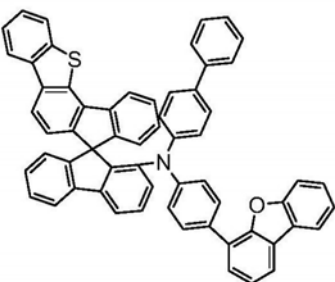
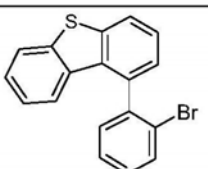
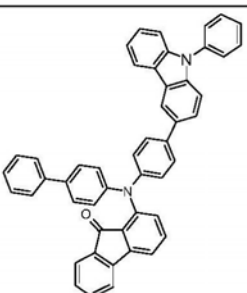
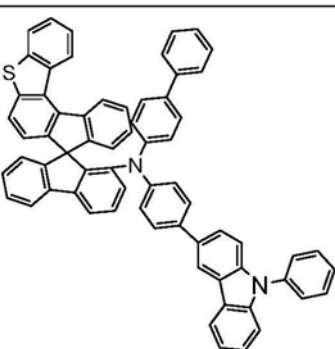
	反应物1	反应物2	产物	产率
<b>F-6</b>				89%
<b>F-7</b>				85%
<b>F-8</b>				75%

[0245]

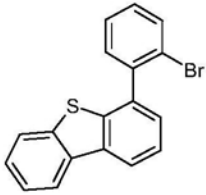
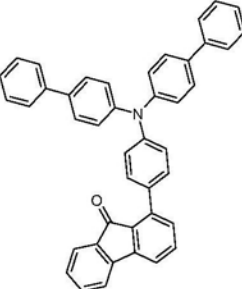
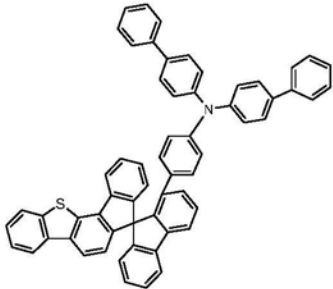
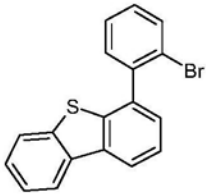
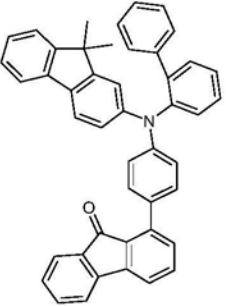
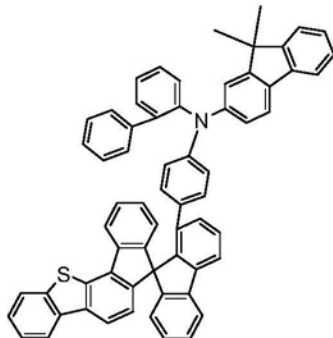
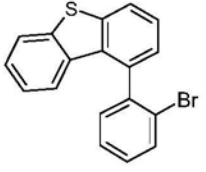
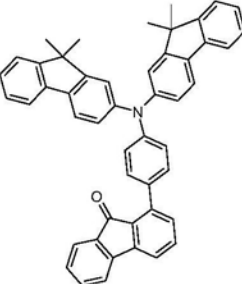
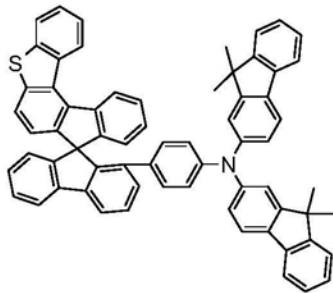
[0246] 化合物4-1至4-9的合成

[0247] 最初在-78℃下将30g (88mmol) 的4-(2-溴苯基)二苯并噻吩装入300ml THF中。在该温度下,逐滴添加39ml的BuLi (2.5M于己烷中)。1小时后,逐滴添加含44g (88mmol) 的茚酮F-1的200ml THF。使混合物在室温下搅拌过夜,添加至冰水中并用二氯甲烷萃取。将合并的有机相用水洗涤并经硫酸钠干燥。在减压下除去溶剂并且不经进一步纯化将残余物与100ml HCl和1200ml AcOH在75℃下回流加热过夜。冷却后,抽吸过滤出沉淀的固体并且用100ml水洗涤一次并用每次100ml乙醇洗涤三次,从庚烷中重结晶并且最后在高真空下升华。产率:40g (53mmol), 60%;纯度:根据HPLC,约99.9%。

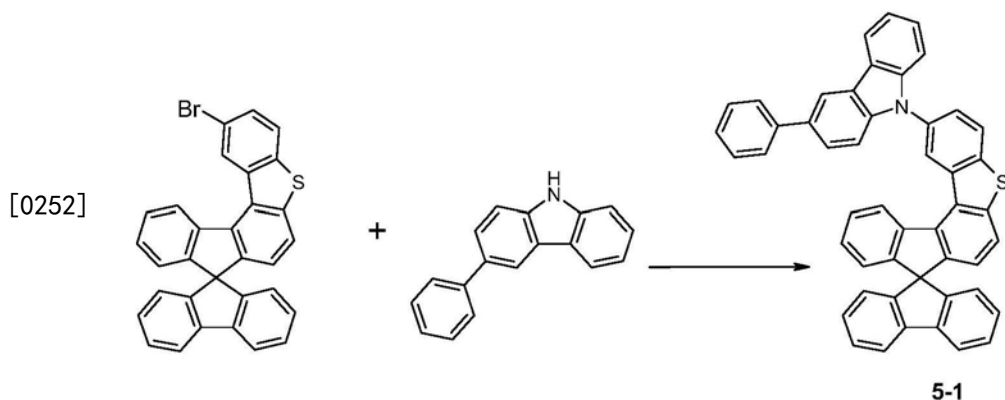
[0248] 以类似方式,可制备另外的化合物4-2至4-9:

	反应物1	反应物2	产物	产率
4-2				50%
4-3				61%
4-4				48%
4-5				49%
4-6				45%

[0249]

4-7				60%
4-8				52%
4-9				60%

[0251] 实施例5:化合物5-1至5-3的合成



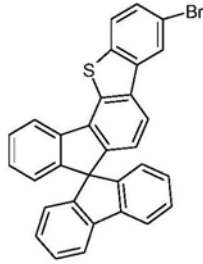
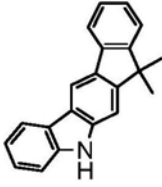
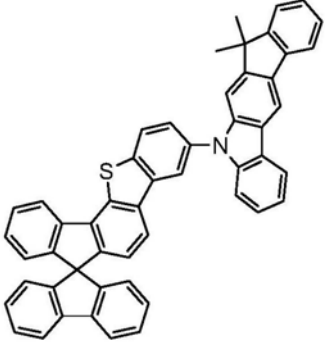
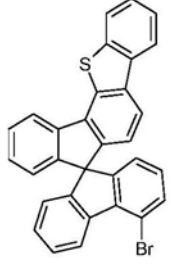
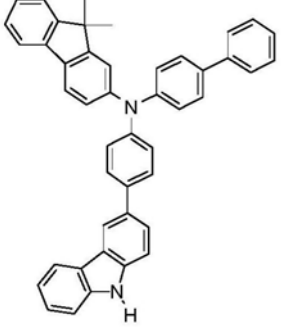
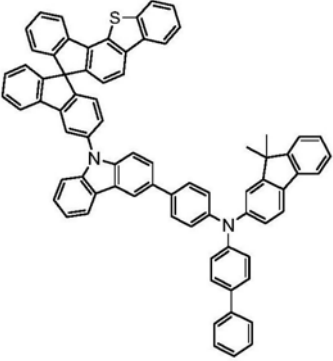
[0253] 将10.5g (43mmol) 的3-苯基吡啶和18g (36mmol) 的溴-螺环衍生物溶解在30ml甲苯中。将溶液脱气并用N<sub>2</sub>饱和。其后,向其中添加1.44ml (1.44mmol) 的1M三叔丁基膦溶液和660mg (0.72mmol) 的Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>,然后添加5.28g的叔丁醇钠(53.8mmol)。将反应混合物在保护性气氛下加热至沸腾持续24小时。所述混合物随后分配在甲苯与水之间,并且将有机相用水洗涤三次并经Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并且通过旋转蒸发浓缩。在利用甲苯通过硅胶过滤粗产物后,使剩余残余物从庚烷/甲苯中重结晶并且最后在高真空下升华。纯度是99.9% (HPLC)。化合物(5-1)的产率是14g(理论值的60%)。

[0254] 化合物(5-2)和(5-3)的合成

[0255] 以实施例1中所述的化合物(5-1)的合成类似的方式,还制备了以下化合物(5-2)和(5-3):

[0256] 以类似方式,获得以下化合物:

[0257]

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
5-2		 1257220-47-5		50%
5-3		 1427738-11-1		45%

[0258] B) 器件实施例

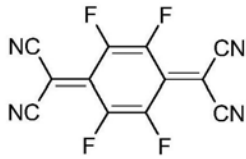
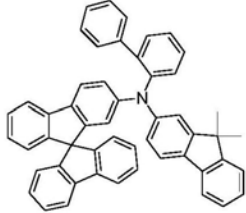
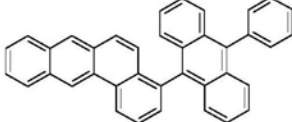
[0259] 通过根据W0 04/058911的一般方法制造本发明的OLED和根据现有技术的OLED,针对此处所述情形对所述方法进行调整(例如材料)。

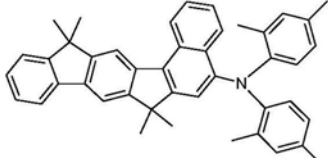
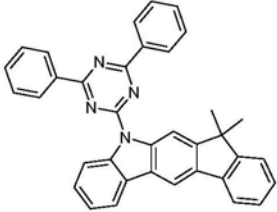
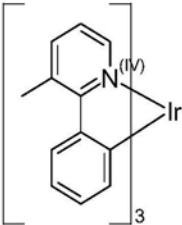
[0260] 在以下的本发明实施例中,呈现了各种OLED的数据。所用基底是已涂有厚度50nm的结构化ITO(氧化铟锡)的玻璃板。所述OLED具有以下层结构:基底/p型掺杂的空穴传输层(HIL1)/空穴传输层(HTL)/p型掺杂的空穴传输层(HIL2)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/电子传输层(ETL)/电子注入层(EIL)和最后的阴极。所述阴极由厚度100nm的铝层形成。所述OLED的制造所需的材料示于表1中。

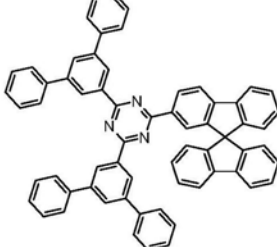
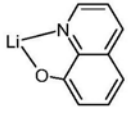
[0261] 在真空室中通过热气相沉积施加所有材料。在这种情况下,发光层总是由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)组成,所述的发光掺杂剂(发光体)以特定体积比例通过共蒸发添加至所述一种或多种基质材料。此处以诸如H1:SEB(5%)的形式给出的细节是指,在所述层中材料H1以95%的体积比例存在,而SEB以5%的体积比例存在。以类似方式,所述电子传输层或所述空穴注入层也可由两种或更多种材料的混合物组成。

[0262] 以标准方式表征所述OLED。为了该目的,确定外量子效率(EQE,以百分比计量),其作为亮度的函数从呈现郎伯辐射特征的电流-电压-亮度特性(IUL特性)进行计算,以及确定寿命。参数在10mA/cm<sup>2</sup>下的EQE是指在10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下的外量子效率。在60mA/cm<sup>2</sup>下的LD80是给定在60mA/cm<sup>2</sup>的恒定电流下的起始亮度,OLED已降至起始强度的80%之前的寿命。

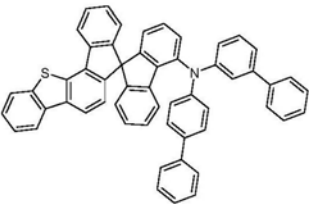
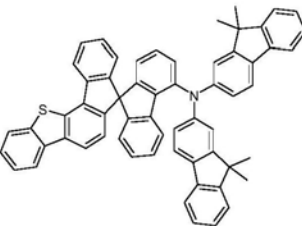
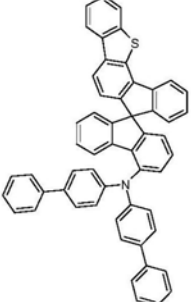
[0263]

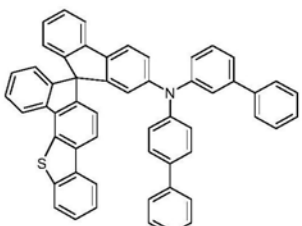
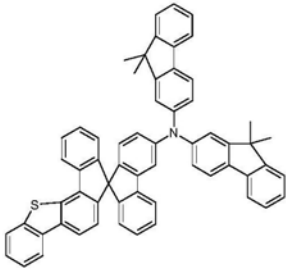
表 1: 所用材料的结构		
		
F4TCNQ	HIM	H1

		
SEB	H2	TEG

		
ETM	LiQ	

[0264]

		
HTM1	HTM2	HTM3

		
HTMv1	HTMv2	

[0265] 实施例1:

[0266] 在发蓝光的OLED堆叠中将本发明化合物HTM1和比较性化合物HTMv1进行相互比较。所述堆叠的结构如下:HIM:F4TCNQ(5%)(20nm)/HIM(155nm)/HTM1:F4TCNQ(5%)(20nm)/HTM1(20nm)/H1:SEB(5%)(20nm)/ETM:LiQ(50%)(30nm)/LiQ(1nm)。在比较例中,在所有相关层中使用HTMv1,而不是HTM1。

[0267] 对于所进行的实验,在10mA/cm<sup>2</sup>下的外量子效率的评估显示以下结果:HTM1达到7.7%EQE,而HTMv1仅达到7.0%。所制造的器件直至降到在60mA/cm<sup>2</sup>的恒定电流下的起始强度的80%的寿命甚至更清楚地显示出化合物HTM1的优点。在HTM1的情况下这些延长到380小时,而HTMv1仅达到270小时。

[0268] 实施例2:

[0269] 使用与实施例1中相同的两种材料来制造具有以下结构的三重态绿光组件:HIM:F4TCNQ(5%)(20nm)/HIM(210nm)/HTM1:F4TCNQ(5%)(20nm)/HTM1(20nm)/H2:TEG(10%)(30nm)/ETM:LiQ(50%)(40nm)/LiQ(1nm)。在比较例中,HTM1被HTMv1代替。

[0270] 外量子效率显示与实施例1的发蓝光OLED中类似的趋势。在该实验中HTM1在2mA/cm<sup>2</sup>下的外量子效率为19.4%。包含HTMv1的组件达到19.1%。此处HTM1的寿命远高于比较性HTM。在20mA/cm<sup>2</sup>下的HTM1在降至起始强度的80%之前的寿命为160小时。HTMv1的LT80为110小时。

[0271] 实施例3:

[0272] 在另一个实验中,比较了化合物HTM2和HTMv2。这里,不同的性能数据可甚至更明显区分。再一次,使用具有以下结构的蓝光单重态堆叠(参见实施例1):HIM:F4TCNQ(5%)(20nm)/HIM(155nm)/HTM2:F4TCNQ(5%)(20nm)/HTM2(20nm)/H1:SEB(5%)(20nm)/ETM:LiQ(50%)(30nm)/LiQ(1nm),在比较性实验中在堆叠中的所有适当点插入HTMv2而不是HTM2。

[0273] 在实验数据的评估中,包含HTM2的实验显示在10mA/cm<sup>2</sup>下的外量子效率为7.9%,而HTMv2显示仅7.3%。所述两种材料的寿命显示明显差异。包含HTM2的堆叠在60mA/cm<sup>2</sup>下的寿命LT80为330小时。HTMv2在相同条件下只能达到190小时。

[0274] 实施例4:

[0275] 在所测试的三重态绿光组件中也可见类似趋势。所述堆叠与上述发绿光的OLED堆叠类似(参见实施例3):HIM:F4TCNQ(5%)(20nm)/HIM(210nm)/HTM2:F4TCNQ(5%)(20)/HTM2(20)/H2:TEG(10%)(30nm)/ETM:LiQ(50%)(40nm)/LiQ(1nm)。同样,在比较性实验中,HTM2被HTMv2代替。

[0276] HTM2在2mA/cm<sup>2</sup>下的外量子效率为19.2%;HTMv2仅达到17.7%。在HTM2堆叠中在20mA/cm<sup>2</sup>下的LT80为170小时,并且在包含HTMv2的比较性结构中为100小时。

[0277] 实施例5:

[0278] 最后,也在单重态蓝光堆叠中测试了化合物HTM3。其具有以下结构:(HIM:F4TCNQ(5%)(20nm)/HIM(155nm)/HTM3:F4TCNQ(5%)(20nm)/HTM3(20nm)/H1:SEB(5%)(20nm)/ETM:LiQ(50%)(30nm)/LiQ(1nm))。此处化合物HTM3显示在10mA/cm<sup>2</sup>下的外量子效率为7.6%。在80%和60mA/cm<sup>2</sup>下的寿命为340小时。

[0279] 实施例6:

[0280] 在具有以下结构HIM:F4TCNQ(5%)(20nm)/HIM(210nm)/HTM3:F4TCNQ(5%)(20nm)/HTM3(20nm)/H2:TEG(10%)(30nm)/ETM:LiQ(50%)(40nm)/LiQ(1nm)的三重态绿光

组件中,化合物HTM3显示在 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的外量子效率为17.8%并且在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的寿命LT80为150小时。

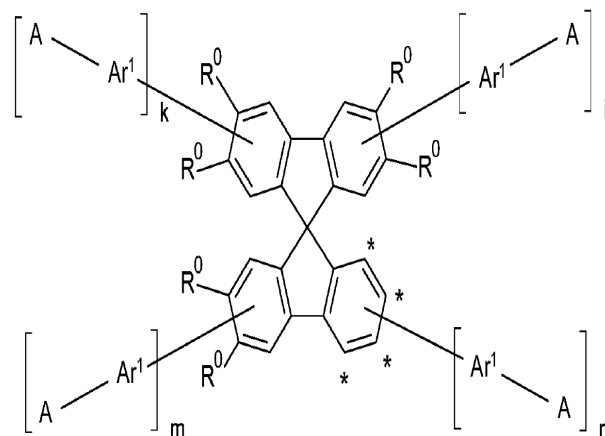
[0281] 总之,所述器件实施例表明,在包含荧光发光体的体系和包含磷光发光体的体系中,利用本发明化合物在OLED中实现优异的性能数据,特别是优异的寿命和量子效率。

[0282] 相比于如在比较例HTMv1和HTMv2中所存在的在2和3位处的取代,如化合物HTM1至HTM3中所存在的在螺二芴上的特定位置处被芳基氨基基团取代另外导致器件性能大大提高。

专利名称(译)	用于电子器件的材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN107112439B</a>	公开(公告)日	2020-04-10
申请号	CN201580070275.5	申请日	2015-12-08
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	约亨普菲斯特 弗兰克施蒂贝尔 埃尔维拉蒙特内格罗 特雷莎穆希卡费尔瑙德		
发明人	约亨·普菲斯特 弗兰克·施蒂贝尔 埃尔维拉·蒙特内格罗 特雷莎·穆希卡-费尔瑙德		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/42 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0512 H01L51/42 H01L51/5016 H01L51/506 Y02E10/549 H01L51/5012 H01L51/5056		
代理人(译)	郭国清		
审查员(译)	邢玉良		
优先权	2014004355 2014-12-22 EP		
其他公开文献	CN107112439A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本申请涉及式(I)的螺二芴衍生物，其在电子器件中的用途，以及制备所述衍生物的方法。



式(I)