



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104024371 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280053788. 1

C07D 471/06(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 11

C09K 11/06(2006. 01)

H05B 33/14(2006. 01)

(30) 优先权数据

11008708. 7 2011. 11. 01 EP

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 30

GR 3035253 T , 2000. 11. 22,

JP 特表平 11514347 A , 1999. 12. 07,

US 2007/0265296 A1 , 2007. 11. 15,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/004255 2012. 10. 11

审查员 王富强

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/064206 DE 2013. 05. 10

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

克里斯托夫·普夫卢姆

安雅·雅提斯奇 托马斯·埃伯利

菲利普·斯托塞尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

C07D 471/16(2006. 01)

权利要求书6页 说明书57页

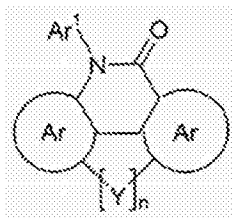
(54) 发明名称

有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及包含式 (1) 化合物的电子器件, 特别是有机电致发光器件, 涉及相应的化合物, 并且涉及制备所述化合物的方法。

1. 电子器件,其包含式(1)的化合物,



式(1)

其中以下限定适用于使用的符号和标记:

Ar 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 13 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,所述基团可以被一个或多个基团 R 取代;

Ar¹是具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团 R 取代并且不含如下的芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳族六元环;

Y 是 -C(=O)-N(Ar¹)-、-C(=O)-O-、-CR¹=CR¹-、-CR¹=N-、C(R¹)₂、NR¹、O、S、C(=O)、C(=S)、C(=NR¹)、C(=C(R¹)₂)、Si(R¹)₂、BR¹、PR¹、P(=O)R¹、SO 或 SO₂;

R、R¹在每次出现时相同或不同地选自 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(Ar²)₂, N(R²)₂, C(=O)Ar², C(=O)R², P(=O)(Ar²)₂, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团或者具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,其中所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R²取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂基团可以被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR²代替,并且其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替,具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R²取代,具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可以被一个或多个基团 R²取代,或者这些体系的组合,其中两个或更多个相邻的取代基 R 或者两个或更多个相邻的取代基 R¹可以任选地形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团 R²取代并且不含如下的芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳族六元环;此外,在 Ar¹上的基团 R 还可以与 Ar 上的基团 R 形成脂族环系;其条件是,不通过所述基团 R 或 R¹的成环而形成如下的芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳基基团;

Ar²在每次出现时相同或不同地是具有 5-30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个非芳族基团 R²取代并且不含如下的芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳族六元环;键合至同一 N 原子或 P 原子上的两个基团 Ar²此处还可以通过单键或如下的桥连基而彼此桥连,所述桥连基选自 N(R²)、C(R²)₂或 O;

R²选自 H, D, F, CN, 具有 1 至 20 个 C 原子的脂族烃基团,具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替,其中两个或更多个相邻的取代基 R²可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

n 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1,其中 n = 0 是指,在式(1)中不存在基团 Y,而

是在 Ar 上其中键合 Y 的位置处,键合取代基 R 或存在所述基团 Ar 的杂原子;

其条件是在 Ar 或 Ar¹上的基团不含内酰胺基团。

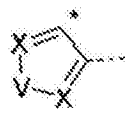
2. 根据权利要求 1 所述的电子器件,其选自有机电致发光器件、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机太阳能电池、有机染料敏化太阳能电池、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件、发光电化学电池、有机激光二极管(O-Laser) 和“有机等离子体发射器件”。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电子器件,其特征在于 Ar 在每次出现时相同或不同地选自具有 6 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团或具有 5 个芳族环原子的杂芳基基团,其中的每个可以被一个或多个基团 R 取代,其中两个取代基 R 还可以彼此形成另外的环系。

4. 根据权利要求 1 至 3 中的一项或多项所述的电子器件,其特征在于,对于 n = 0, Ar 选自下式 (2) 至 (5) 的基团,和对于 n = 1, Ar 选自下式 (6) 至 (8) 的基团,其条件是,对于 n = 1,至少一个基团 Ar 代表式 (6) 的基团,



式(2)



式(3)



式(4)



式(5)



式(6)



式(7)



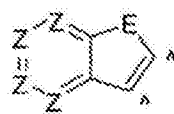
式(8)

其中的虚线键标明与第二个基团 Ar 的连接,# 标明与 Y 连接的位置,* 标明与所述内酰胺的氮原子或羰基基团的连接,和此外:

X 在每次出现时相同或不同地是 CR 或 N;或者,在式 (2) 或式 (6) 中两个相邻的基团 X 代表下式 (9) 或 (10) 的基团,



式(9)

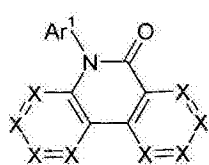


式(10)

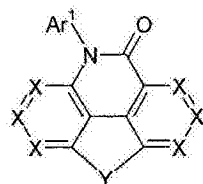
其中,E 代表 NR、CR₂、O 或 S,Z 在每次出现时相同或不同地代表 CR 或 N,和 ^ 标明在式 (2) 或式 (6) 中相应的相邻基团 X;

V 是 NR、O 或 S。

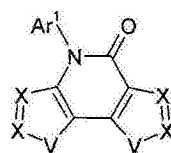
5. 根据权利要求 1 至 4 中的一项或多项所述的电子器件,其选自式 (11) 至 (21) 的化合物,



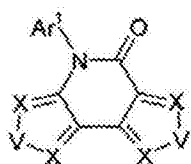
式(11)



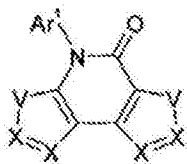
式(12)



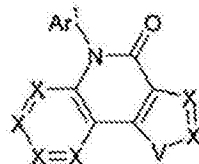
式(13)



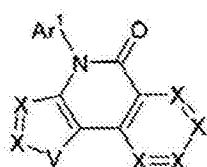
式(14)



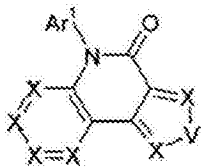
式(15)



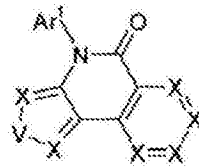
式(16)



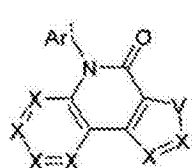
式(17)



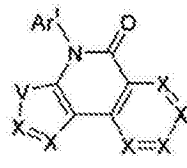
式(18)



式(19)



式(20)

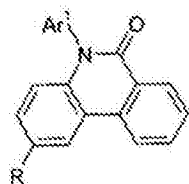


式(21)

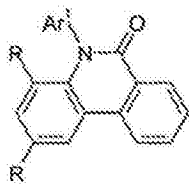
其中使用的符号具有在权利要求 1 和 4 中给出的含义。

6. 根据权利要求 4 或 5 的电子器件,其特征在于,所有的基团 X 在每次出现时相同或不同地代表 CR。

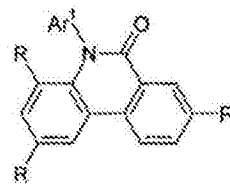
7. 根据权利要求 1 至 6 中的一项或多项所述的电子器件,其特征在于,所述式 (1) 的化合物选自式 (11b)、(11c)、(11d)、(12b)、(12c) 和 (12d) 的化合物,



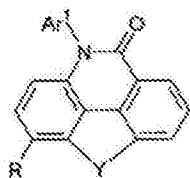
式(11b)



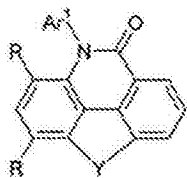
式(11c)



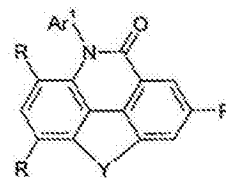
式(11d)



式(12b)



式(12c)



式(12d)

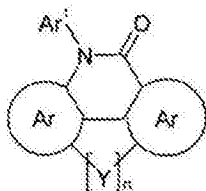
其中使用的符号具有在权利要求 1 中给出的含义。

8. 根据权利要求 1 至 7 中的一项或多项所述的电子器件,其特征在于,Ar¹选自苯,邻-、间-或对-联苯,邻-、间-、对-或支链的三联苯,直链或支链的四联苯,苄,螺二苄,咪唑,二苯并咪唑,二苯并咪唑,1,3,5-三嗪,吡啶,嘧啶,茚并咪唑,桥连的咪唑或吡啶并咪唑,或这些基团中的两种或三种的组合,其中这些基团中的每种基团还可以被一个或多个基团 R 取代。

9. 根据权利要求 1 至 8 中的一项或多项所述的电子器件,其特征在于,R 在每次出现时相同或不同地选自 H, D, F, CN, N(Ar²)₂, C(=O)Ar², 具有 1 至 10 个 C 原子的直链的烷基或烷氧基基团或者具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或者具有 2 至 10 个 C 原子的烯基基团,其中所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R²取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂基团可以被 O 代替,并且其中一个或多个 H 原子可以被 D 或 F 代替,具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R²取代,或者具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可以被一个或多个基团 R²取代。

10. 根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的电子器件,所述电子器件是有机电致发光器件,其特征在于,所述式 (1) 的化合物被用作荧光或磷光发光体的基质材料和 / 或用于空穴阻挡层中和 / 或用于电子传输层中和 / 或用于电子阻挡或激子阻挡层中和 / 或用于空穴传输层中和 / 或用于光的耦合输出层中。

11. 式 (1') 的化合物,



式(1')

其中以下限定适用于使用的符号和标记:

Ar 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 13 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,所述

基团可以被一个或多个基团 R 取代；

Ar¹是具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个基团 R 取代并且不含如下的芳基或杂芳基基团，所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳族六元环；

Y 是 -C(=O)-N(Ar¹)-、-C(=O)-O-、-CR¹=CR¹-、-CR¹=N-、C(R¹)₂、NR¹、O、S、C(=O)、C(=S)、C(=NR¹)、C(=C(R¹)₂)、Si(R¹)₂、BR¹、PR¹、P(=O)R¹、SO 或 SO₂；

R、R¹在每次出现时相同或不同地选自 H、D、F、I、N(Ar²)₂、C(=O)Ar²、C(=O)R²、P(=O)(Ar²)₂，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基基团或者具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团，其中所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R²取代，其中一个或多个非相邻的 CH₂基团可以被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、S 或 CONR²代替，并且其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替，具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R²取代，具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可以被一个或多个基团 R²取代，或者这些体系的组合，其中两个或更多个相邻的取代基 R 或者两个或更多个相邻的取代基 R¹可以任选地形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个基团 R²取代；此外，在 Ar¹上的基团 R 还可以与 Ar 上的基团 R 形成脂族环系；其条件是，不通过所述基团 R 或 R¹的成环而形成如下的芳基或杂芳基基团，所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳基基团；

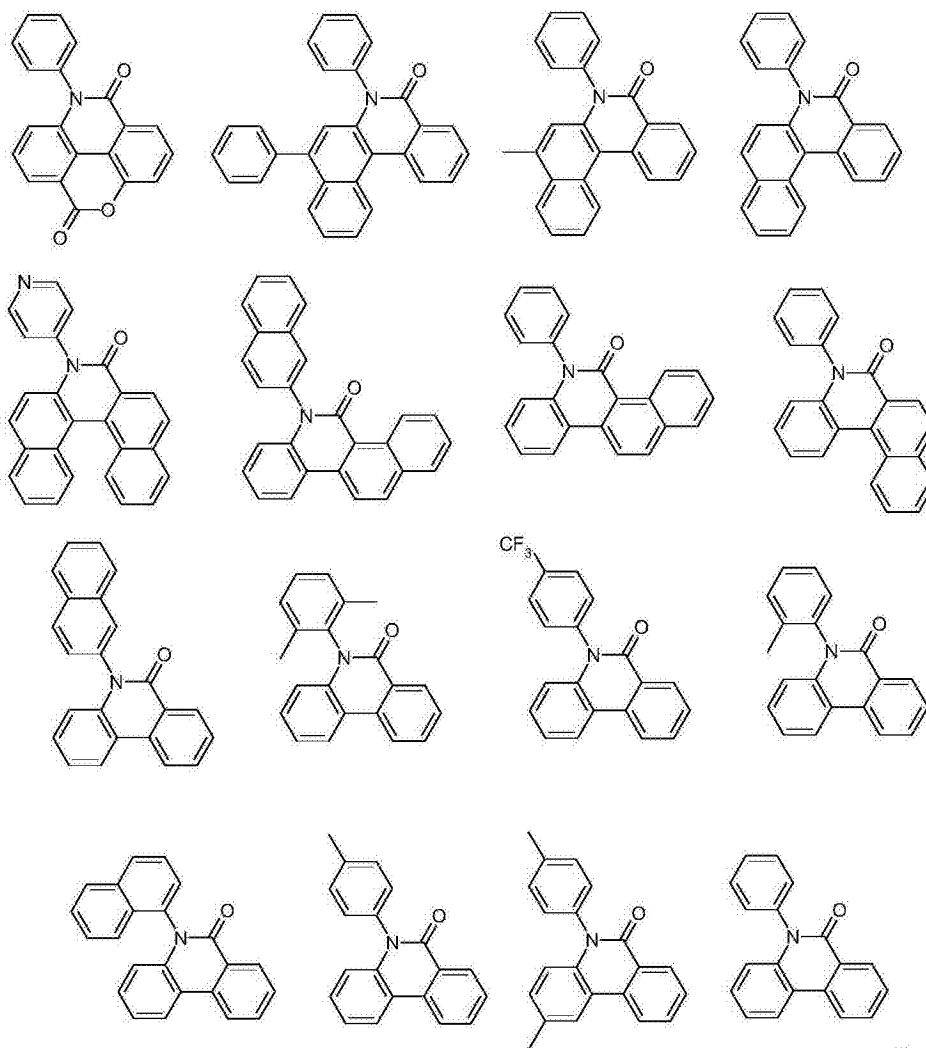
Ar²在每次出现时相同或不同地是具有 5-30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个非芳族基团 R²取代；键合至同一 N 原子或 P 原子的两个基团 Ar²此处还可以通过单键或如下的桥连基而彼此桥连，所述桥连基选自 N(R²)、C(R²)₂或 O；

R²选自 H、D、F，具有 1 至 20 个 C 原子的脂族烃基团，具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替，其中两个或更多个相邻的取代基 R³可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

n 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1，其中 n = 1 是指，在式 (1) 中不存在基团 Y，而是在 Ar 上其中键合 Y 的位置处，键合取代基 R 或存在所述基团 Ar 的杂原子；

其条件是在 Ar 或 Ar¹上的基团不含内酰胺基团；

本发明不包括如下化合物：



12. 用于制备式 (1') 化合物的方法, 所述方法包括 :

- 在内酰胺的氮和 Ar¹ 之间成键 ; 或
- 在酰胺的氮和 Ar 之间成键 ; 或
- 在经由酰胺基团彼此连接的两个基团 Ar 之间成键 ; 或
- 在经由亚甲基氨基基团彼此连接的两个基团 Ar 之间成键, 然后氧化成相应的内酰胺。

13. 根据权利要求 11 所述的化合物在电子器件中的用途。

14. 根据权利要求 11 所述的化合物在有机电致发光器件中的用途。

有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及电子器件,特别是有机电致发光器件,涉及用于电子器件中,特别是有机电致发光器件中的材料,并且涉及制备这些材料的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 例如在 US4539507、US5151629、EP0676461 和 W098/27136 中描述了其中有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构。此处使用的发光材料越来越多地是显示磷光而不是荧光的有机金属络合物。出于量子力学原因,使用有机金属化合物作为磷光发光体可以达到最高达四倍的量子数和功率效率。在 OLED 的情况下,特别是还在显示三重态发光(磷光)的 OLED 的情况下,通常仍需要改进,例如在效率、工作电压和寿命方面还需要进行改进。这特别适用于如下的 OLED,其在相对短波长范围中发光,例如发绿光。

[0004] 磷光 OLED 的性能不仅由使用的三重态发光体决定。特别是,此处使用的其它材料,例如基质材料、空穴阻挡材料、电子传输材料、空穴传输材料和电子或激子阻挡材料,也是特别重要的。因此,这些材料的改进也可以导致 OLED 性能的显著改进。在这些材料用于荧光 OLED 的情况下,也仍然需要改进。

[0005] 根据现有技术,特别是使用酮(例如根据的 W02004/093207 或 W02010/006680 的)作为磷光发光体的基质材料。然而,和其它基质材料的情况相同,使用这些基质材料仍需要进行改进,特别是在器件的效率和寿命方面进行改进。

[0006] 根据现有技术,此外,如下材料用作有机电致发光器件中的磷光发光体的基质材料:咪唑衍生物,例如根据 W02005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527 或 W02008/086851 的,和咪唑并咪唑衍生物,例如根据 W02007/063754 或 W02008/056746 的。这些材料在一些情况下在电化学方面是不稳定的,这导致有机电致发光器件中的副反应。此处同样希望在材料的效率、寿命和热稳定性方面进一步地改进。

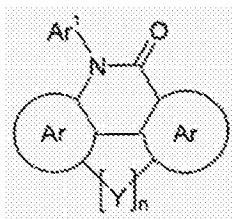
[0007] 本发明的目的是提供如下的化合物,该化合物适合用于荧光或磷光 OLED 中,特别是用于磷光 OLED 中,例如用作基质材料或用作空穴传输/电子阻挡材料或激子阻挡材料或用作电子传输或空穴阻挡材料。特别地,本发明的目的是提供如下的基质材料,其适用于绿色、红色以及任选地蓝色的磷光 OLED。

[0008] 令人预料不到地,已经发现,在下文中更详细描述化合物实现了这个目的,并且导致有机电致发光器件的改进,特别是寿命、效率和/或工作电压方面的改进。这特别适用于红色和绿色磷光的电致发光器件,尤其是在使用本发明化合物作为基质材料时,情况如此。此外,所述材料的突出之处在于溶液中的氧化稳定性高和温度稳定性高。因此,本发明涉及包含这种类型的化合物的电子器件,特别是有机电致发光器件。

发明内容

[0009] 本发明涉及包含式 (1) 化合物的电子器件,

[0010]



式(1)

[0011] 其中以下限定适用于使用的符号和标记：

[0012] Ar 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 13 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团，所述基团可以被一个或多个基团 R 取代；

[0013] Ar¹是具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个基团 R 取代并且不含如下的芳基或杂芳基基团，所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳族六元环；

[0014] Y 是 -C(=O)-N(Ar¹)-、-C(=O)-O-、-CR¹=CR¹-、-CR¹=N-、C(R¹)₂、NR¹、O、S、C(=O)、C(=S)、C(=NR¹)、C(=C(R¹)₂)、Si(R¹)₂、BR¹、PR¹、P(=O)R¹、SO 或 SO₂；

[0015] R、R¹在每次出现时相同或不同地选自 H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar²)₂、N(R²)₂、C(=O)Ar²、C(=O)R²、P(=O)(Ar²)₂，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团或者具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团，其中所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R²取代，其中一个或多个非相邻的 CH₂基团可以被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR²代替，并且其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替，具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R²取代，具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可以被一个或多个基团 R²取代，或者这些体系的组合，其中两个或更多个相邻的取代基 R 或者两个或更多个相邻的取代基 R¹可以任选地形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个基团 R²取代并且不含如下的芳基或杂芳基基团，所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳族六元环；此外，在 Ar¹上的基团 R 还可以与 Ar 上的基团 R 形成脂族环系；其条件是，不通过所述基团 R 或 R¹的成环而形成如下的芳基或杂芳基基团，所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳基基团；

[0016] Ar²在每次出现时相同或不同地是具有 5-30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个非芳族基团 R²取代并且不含如下的芳基或杂芳基基团，所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳族六元环；键合至同一 N 原子或 P 原子的两个基团 Ar²此处还可以通过单键或如下的桥连基而彼此桥连，所述桥连基选自 N(R²)、C(R²)₂或 O；

[0017] R²选自 H、D、F、CN，具有 1 至 20 个 C 原子的脂族烃基团，具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替，其中两个或更多个相邻的取代基 R²可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

[0018] n 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1，其中 n = 0 是指，在式 (1) 中不存在基团 Y，而是在 Ar 上其中键合 Y 的位置处，键合取代基 R 或存在所述基团 Ar 的杂原子；

[0019] 其条件是在 Ar 或 Ar¹上的基团不含内酰胺基团。

[0020] 在本发明意义上的电子器件是如下的器件,该器件包括至少一个如下的层,该层包含至少一种有机化合物。然而所述组件也可以包括无机材料或完全从无机材料构造的层。

[0021] 所述电子器件优选地选自有机电致发光器件 (OLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机染料敏化太阳能电池 (O-DSSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机激光二极管 (O-Laser) 和“有机等离子体发射器件”(D. M. Koller 等人, Nature Photonics (自然光子学) 2008, 1-4), 优选有机电致发光器件 (OLED), 特别优选磷光 OLED。

[0022] 在本发明意义上的芳基基团含有 6 至 60 个 C 原子;在本发明意义上的杂芳基基团含有 2 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子之和至少为 5。所述杂原子优选地选自 N、O 和 / 或 S。芳基基团或杂芳基基团在此处被认为是指简单的芳族环,即苯,或者简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或者稠合(缩合)的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。相反,通过单键彼此连接的芳族基团,例如联苯,不被称为芳基或杂芳基基团,而被称为芳族环系。

[0023] 在本发明意义上的芳族环系在该环系中含有 6 至 80 个 C 原子。在本发明意义上的杂芳族环系在该环系中含有 2 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子之和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。为了本发明的目的,芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳基或杂芳基基团的体系,而是其中多个芳基或杂芳基基团还可以通过非芳族单元连接,该非芳族单元例如为 C、N 或 O 原子。因此,例如,和其中两个或更多个芳基基团例如通过短的烷基基团连接的体系一样,诸如茛、9, 9'-螺二茛、9, 9'-二芳基茛、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系同样旨在被认为是指为了本发明目的的芳族环系。

[0024] 具有不超过两个直接稠合至彼此上的芳族六元环的芳基或杂芳基基团被认为是指简单的芳基或杂芳基基团,例如苯或吡啶,或者恰好具有两个稠合至彼此上的芳族六元环的芳基或杂芳基基团,例如萘或喹啉。这还被认为是指如下的杂芳基基团,其中芳族五元环和六元环,但不是芳族六元环,直接稠合至彼此上,例如喹唑、二苯并咪唑、二苯并噻吩或苯并咪唑。

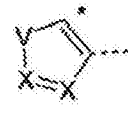
[0025] 为了本发明的目的,其中单独的 H 原子或 CH₂基团还可被上述基团取代的可以含有 1 至 40 个 C 原子的脂族烃基团或烷基基团或烯基或炔基基团,优选被认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、新戊基、环戊基、正己基、新己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2, 2, 2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。具有 1 至 40 个 C 原子的烷氧基基团优选被认为是指甲氧基、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、五氟乙氧基和 2, 2, 2-三氟乙氧基。具有 1 至 40 个 C 原子的硫代烷基基团被认为特别是指甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁



式(2)



式(3)



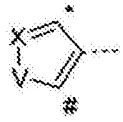
式(4)



式(5)



式(6)



式(7)



式(8)

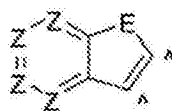
[0030] 其中的虚线键标明与第二个基团 Ar 的连接, # 标明与 Y 连接的位置, * 标明与所述内酰胺的氮原子或羰基基团的连接, 和此外:

[0031] X 在每次出现时相同或不同地是 CR 或 N; 或者, 在式 (2) 或式 (6) 中两个相邻的基团 X 代表下式 (9) 或 (10) 的基团,

[0032]



式(9)



式(10)

[0033] 其中, E 代表 NR、CR₂、O 或 S, Z 在每次出现时相同或不同地代表 CR 或 N, 和 ^ 标明在式 (2) 或式 (6) 中相应的相邻基团 X;

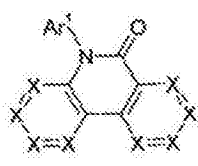
[0034] V 是 NR、O 或 S。

[0035] Ar 特别优选在每次出现时相同或不同地选自苯、吡啶、噻吩、呋喃、吡咯、咪唑、茚、苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并呋喃或二苯并噻吩, 其中的每个可以被一个或多个基团 R 取代。Ar 非常特别优选在每次出现时是苯, 其可以被一个或多个基团 R 取代, 即, 非常特别优选地代表其中在每种情况下所有的基团 X 代表 CR 的式 (2) 或式 (6) 的基团。

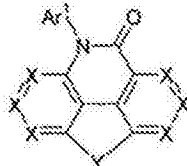
[0036] 在本发明的一种另外的优选实施方式中, 两个基团 Ar 都代表相同的芳基或杂芳基基团。所述的两个基团 Ar 在此处可以被相同地或不同地取代。

[0037] 式 (1) 化合物的优选实施方式是下式 (11) 至 (21) 的化合物,

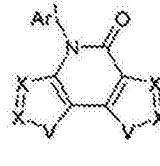
[0038]



式(11)

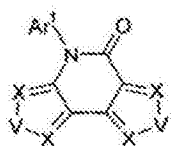


式(12)

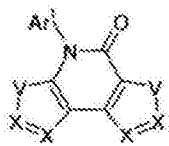


式(13)

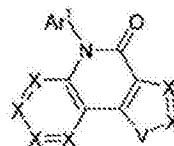
[0039]



式(14)



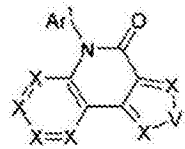
式(15)



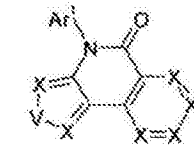
式(16)



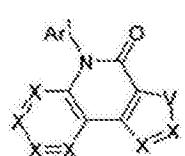
式(17)



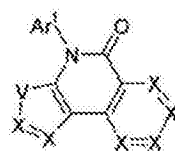
式(18)



式(19)



式(20)



式(21)

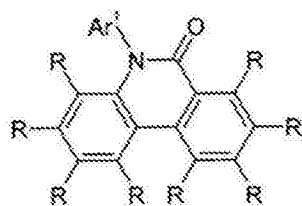
[0040] 其中使用的符号具有上文给出的含义。

[0041] 特别优选上文提及的式 (11) 和 (12) 的化合物。

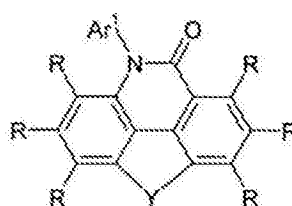
[0042] 在本发明的一种优选实施方式中,每个环最多一个基团 X 代表 N,和其它的基团 X 在每次出现时相同或不同地代表 CR。在本发明的一种特别优选的实施方式中,所有的基团 X 在每次出现时相同或不同地代表 CR。

[0043] 因此,特别优选下式 (11a) 和 (12a) 的化合物,

[0044]



式(11a)

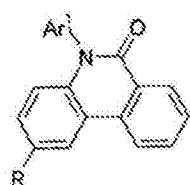


式(12a)

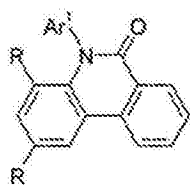
[0045] 其中使用的符号具有上文给出的含义。

[0046] 非常特别优选下式 (11b)、(11c)、(11d)、(12b)、(12c) 和 (12d) 的化合物,

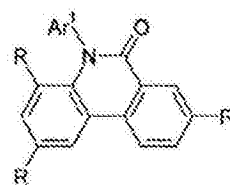
[0047]



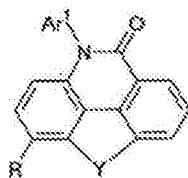
式(11b)



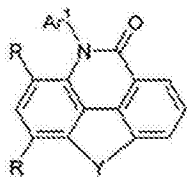
式(11c)



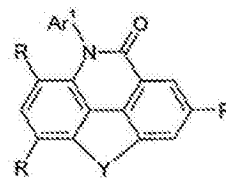
式(11d)



式(12b)



式(12c)



式(12d)

[0048] 其中使用的符号具有上文给出的含义。

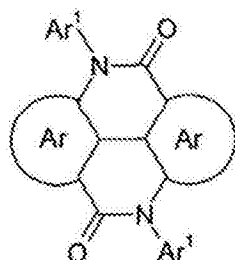
[0049] 如上文所已经描述的, Ar^1 代表具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 其可以被一个或多个基团 R 取代并且不含如下的芳基或杂芳基基团, 所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接稠合至彼此上的芳族六元环。 Ar^1 以及与 Ar^1 键合的基团 R 优选完全不含直接稠合至彼此上的芳族六元环。

[0050] 特别优选的基团 Ar^1 选自苯, 邻-、间- 或对- 联苯, 邻-、间-、对- 或支链的三联苯, 直链或支链的四联苯, 苄, 特别是 2- 苄, 螺二苄, 特别是 2- 螺二苄, 咔唑, 特别是 2- 或 3- 咔唑, 二苯并噻吩, 特别是 1-、2- 或 3- 二苯并噻吩, 二苯并咪唑, 特别是 1-、2- 或 3- 二苯并咪唑, 1, 3, 5- 三嗪, 吡啶, 嘧啶, 茚并咪唑, 桥连的咪唑或吡啶并咪唑, 或这些基团中的两种或三种的组合。这些基团中的每种基团还可以被一个或多个基团 R 取代。

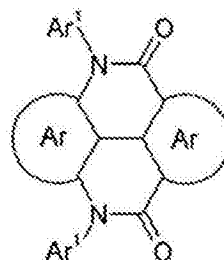
[0051] 在本发明的一种优选实施方式中, 所述标记 $n = 0$ 。

[0052] 在本发明的一种另外的优选实施方式中, 所述标记 $n = 1$, 并且 Y 选自 $-C(=O)-N(Ar^1)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $C(=O)$ 、 $C(R^1)_2$ 或 NR^1 , 特别优选 $-C(=O)-N(Ar^1)-$ 或 $C(R^1)_2$ 。这种优选还适用于上文提及的式 (12) 或 (12a) 至 (12d) 的化合物。所述基团 Y 在此处可以以两种可能的取向键合。对于其中 $Y = -C(=O)-N(Ar^1)-$ 的化合物, 下文以图解方式示出了所述基团 Y 的键合方式:

[0053]



结构(A)



结构(B)。

[0054] 结构 (A) 中示出的取向是此处优选的取向, 其中在每种情况下羰基基团和基团 NAr^1 键合至每个基团 Ar。

[0055] 如果所述基团 Y 代表基团 $-C(=O)-N(Ar^1)-$, 那么所述基团 Ar^1 优选地选自上文优选提及的基团 Ar^1 。在这种情况下, 特别优选相同地选择在所述分子中的两个基团 Ar^1 。

[0056] 在本发明的一种优选实施方式中, 上述式中的 R 在每次出现时相同或不同地选自 H, D, F, CN, $N(Ar^2)_2$, $C(=O)Ar^2$, 具有 1 至 10 个 C 原子的直链的烷基或烷氧基基团或者具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或者具有 2 至 10 个 C 原子的烯基基团, 其中所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 O 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可以被 D 或 F 代替, 具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代, 或者具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可以被一个或多个基团 R^2 取代。

[0057] 在本发明的一种特别优选的实施方式中, 上述式中的 R 在每次出现时相同或不同地选自 H, 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或者具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代, 或者具有 5 至 18 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代。

[0058] R 尤其优选地代表具有 5 至 18 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代。如果 R 代表芳族或杂芳族环系, 则这种环系优选不含如下的芳基或杂芳基基团, 其中超过两个芳族六元环直接稠合至彼此上, 并且特别优选完全不含如下的芳基或杂芳基基团, 其中芳族六元环直接稠合至彼此上。

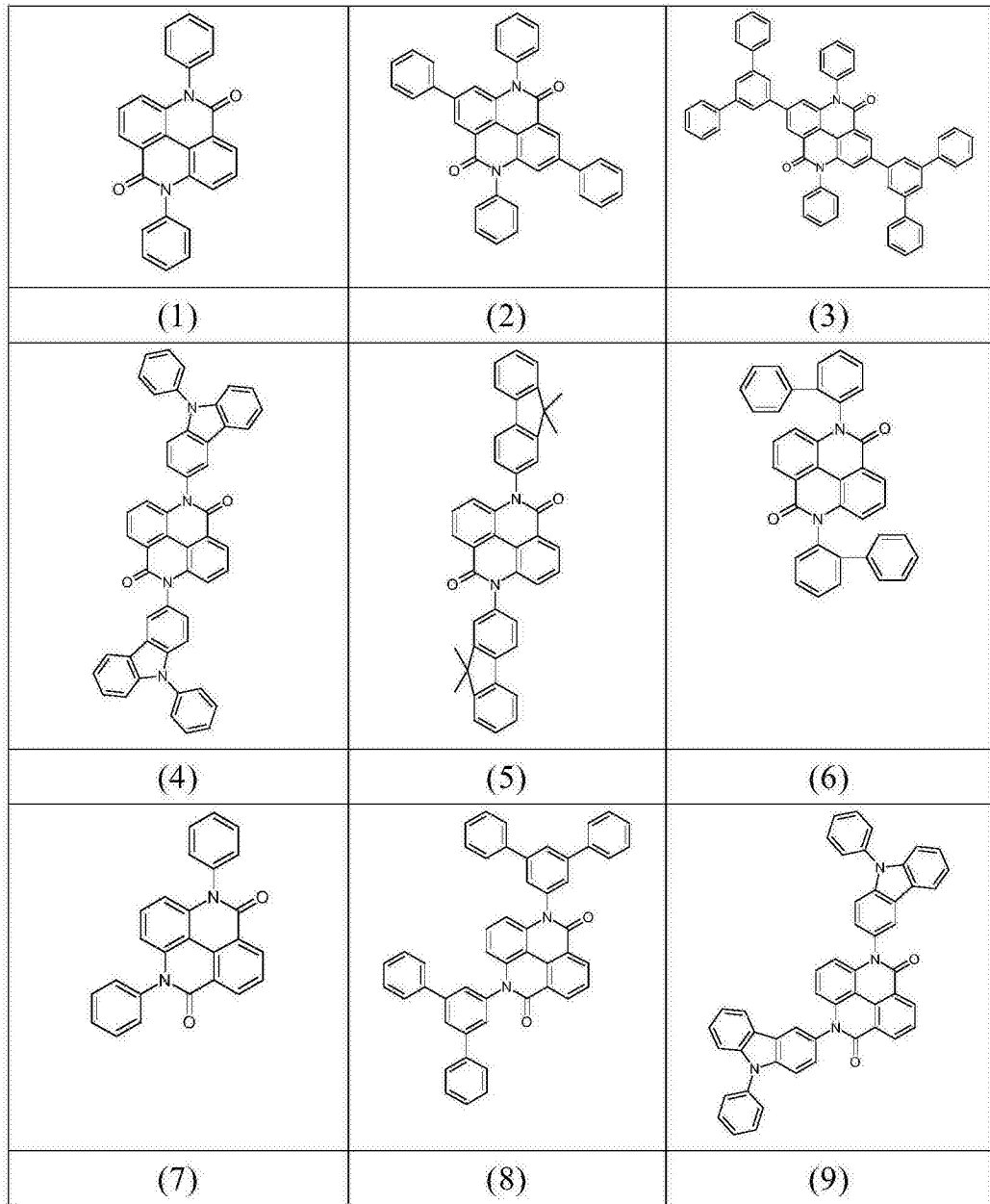
[0059] 如果作为所述基团 Ar 上的取代基的 R 代表芳族或杂芳族环系, 则这种环系特别优选地选自苯, 邻-、间-或对-联苯, 邻-、间-、对-或支链的三联苯, 直链或支链的四联苯, 芴, 特别是 2-芴, 螺二芴, 特别是 2-螺二芴, 咪唑, 特别是 2-或 3-咪唑或 N-咪唑, 二苯并噻吩, 特别是 1-、2-或 3-二苯并噻吩, 二苯并呋喃, 特别是 1-、2-或 3-二苯并呋喃, 1, 3, 5-三嗪, 吡啶, 嘧啶, 或这些基团中的两种或三种的组合。这些基团中的每种基团还可以被一个或多个基团 R^2 取代。

[0060] 对于通过真空蒸发处理的化合物, 所述烷基基团优选具有不超过五个 C 原子, 特别优选不超过 4 个 C 原子, 非常特别优选不超过 1 个 C 原子。对于从溶液中处理的化合物, 适当的化合物也是被具有最高达 10 个 C 原子的烷基基团取代的那些化合物, 或者被低聚亚芳基基团取代的那些化合物, 所述低聚亚芳基例如为邻-、间-、对-或支链的三联苯或四联苯基团。

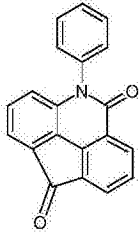
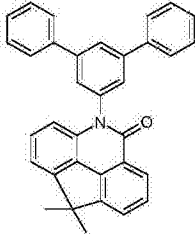
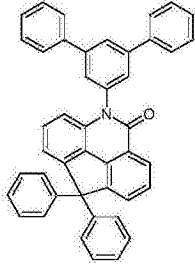
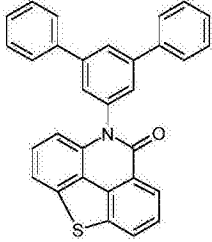
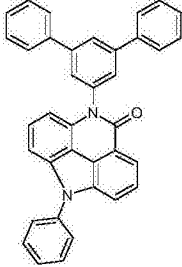
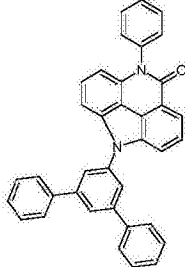
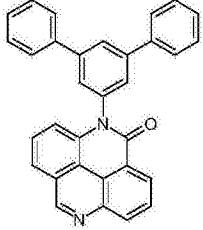
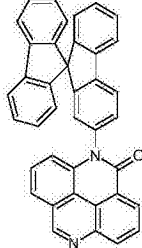
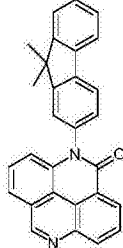
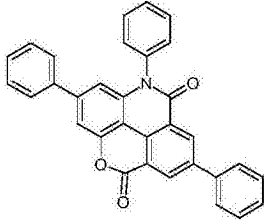
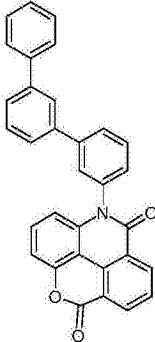
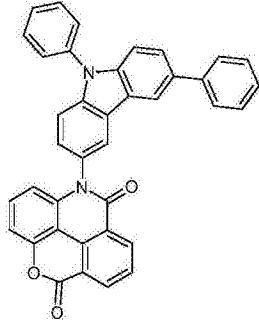
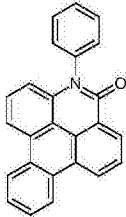
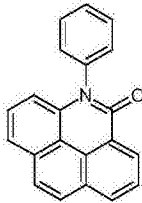
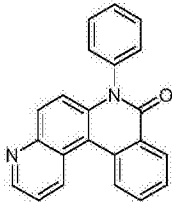
[0061] 在本发明的一种特别优选的实施方式中, 上述优选同时存在。

[0062] 上述实施方式的优选化合物的实例是如下的结构 (1) 至 (201) 的化合物。

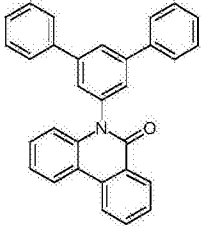
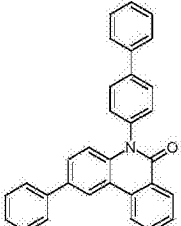
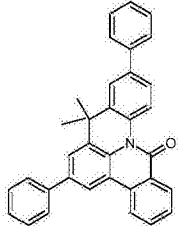
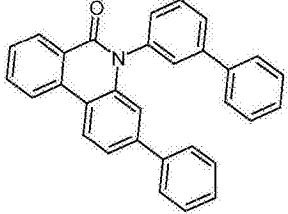
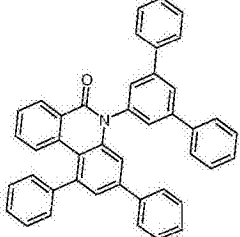
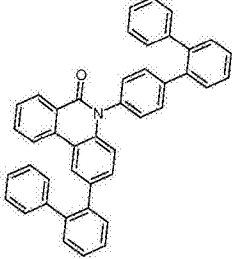
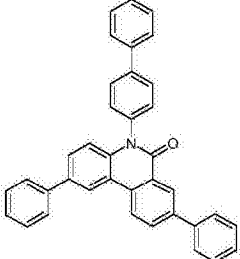
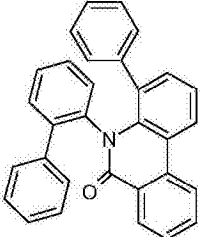
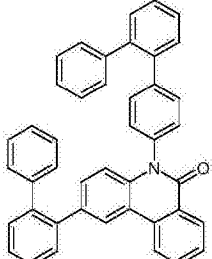
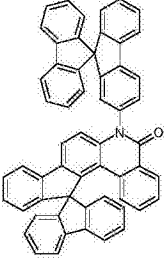
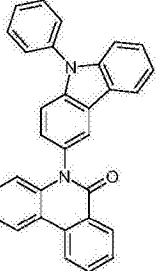
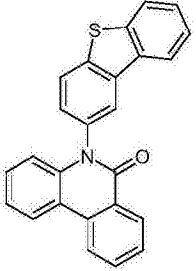
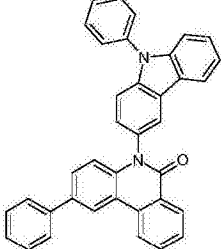
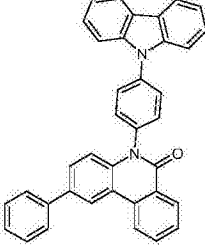
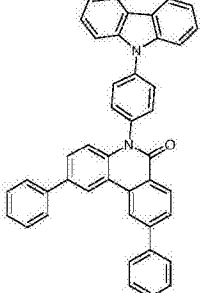
[0063]

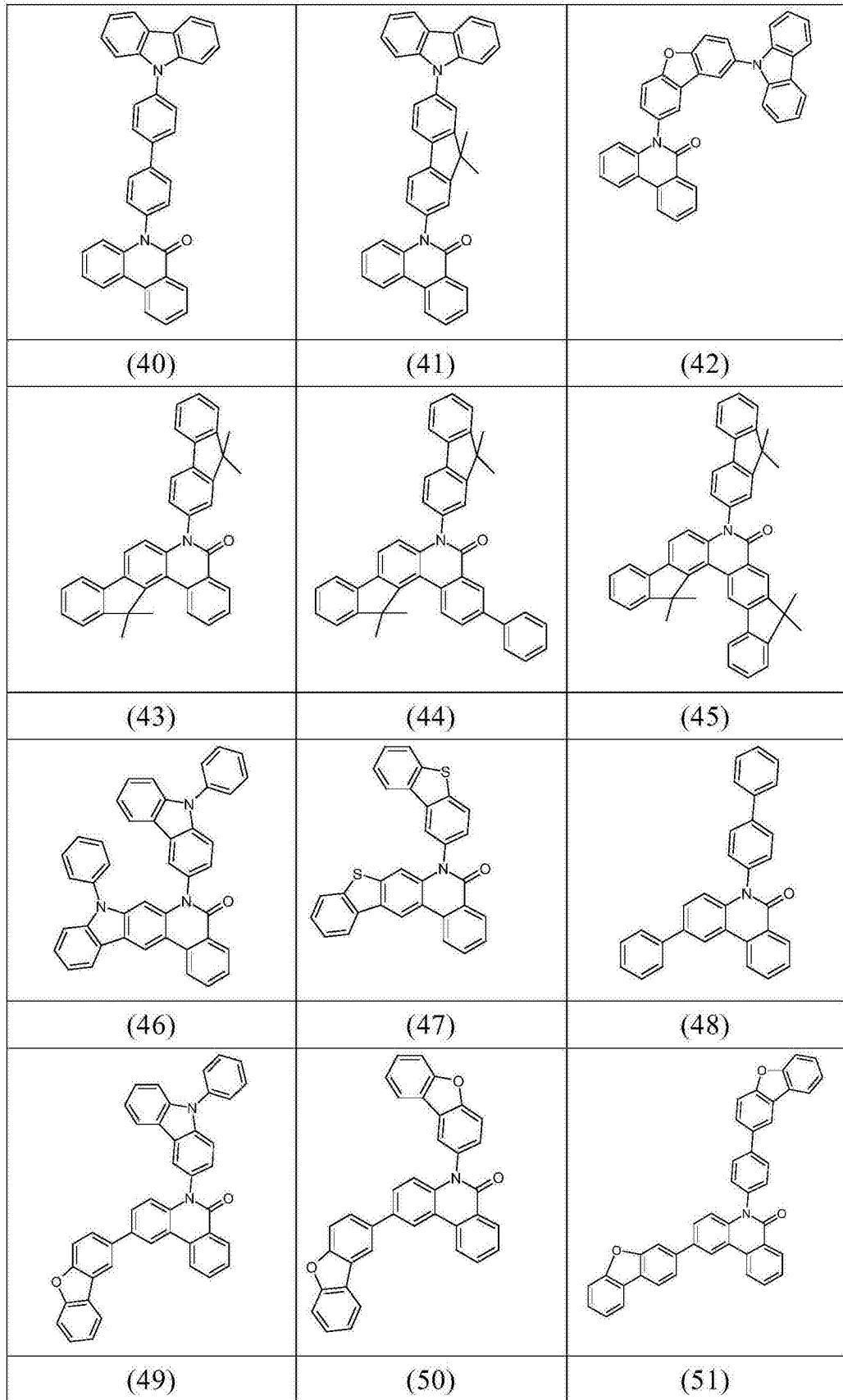


[0064]

		
(10)	(11)	(12)
		
(13)	(14)	(15)
		
(16)	(17)	(18)
		
(19)	(20)	(21)
		
(22)	(23)	(24)

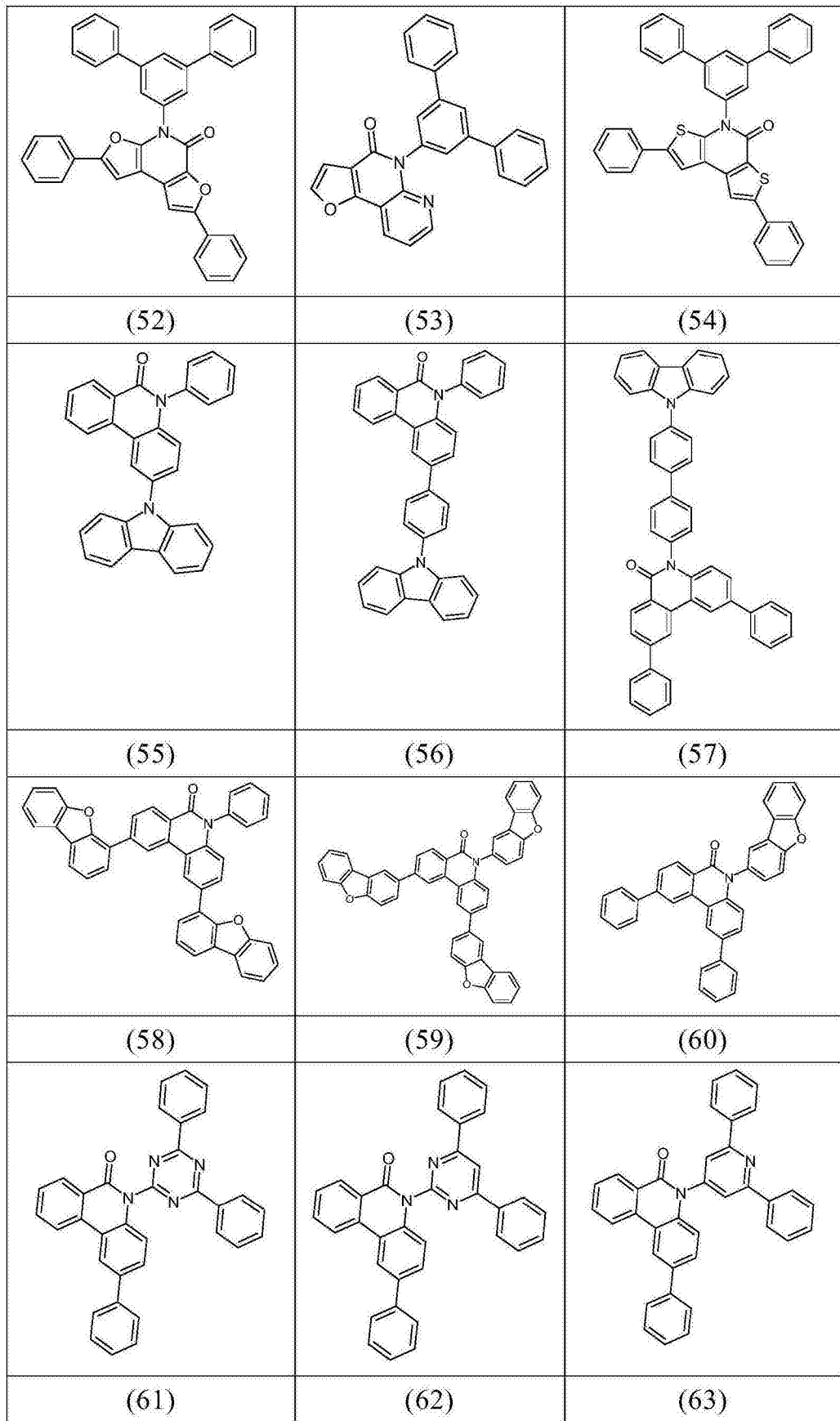
[0065]

		
(25)	(26)	(27)
		
(28)	(29)	(30)
		
(31)	(32)	(33)
		
(34)	(35)	(36)
		
(37)	(38)	(39)

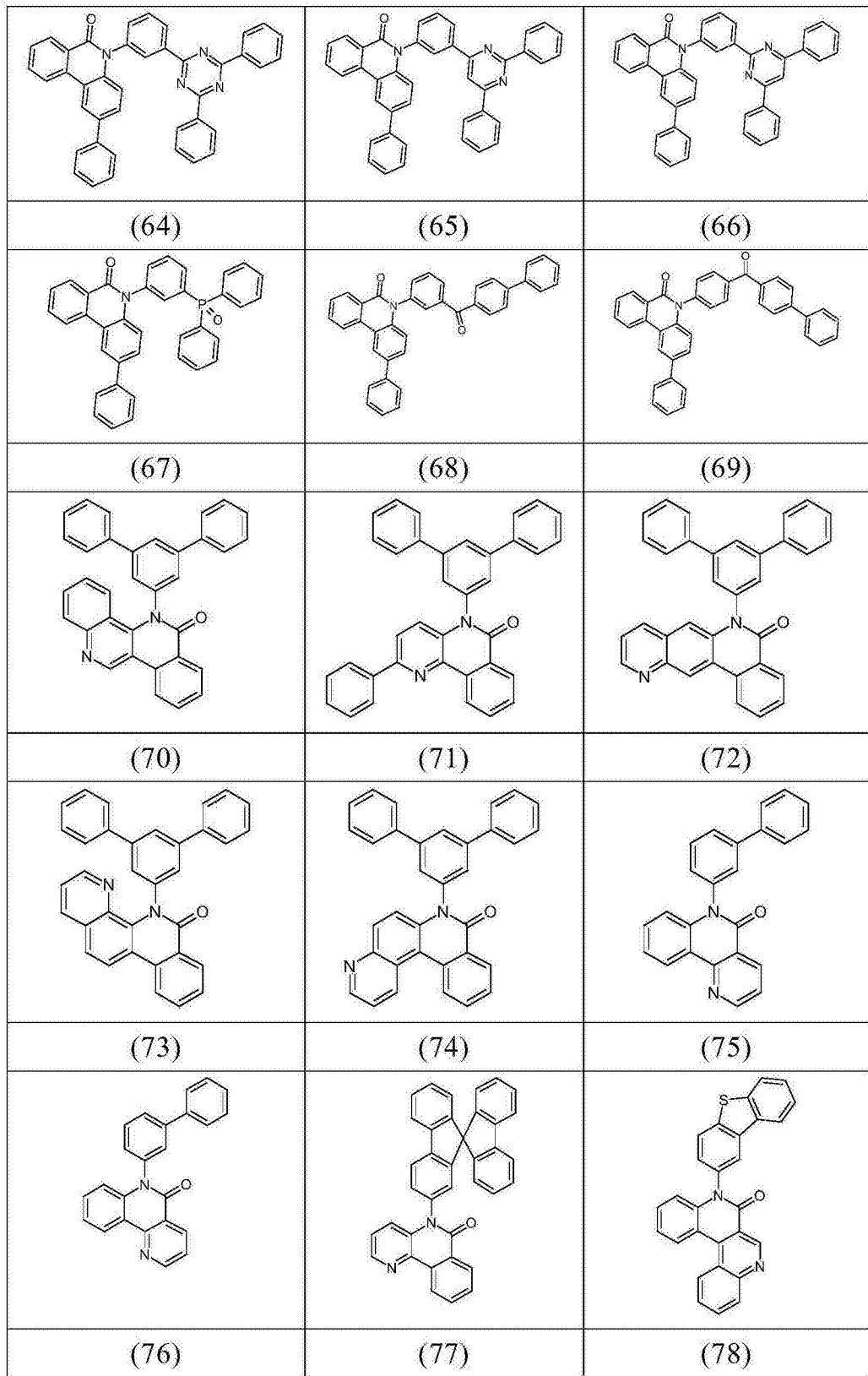


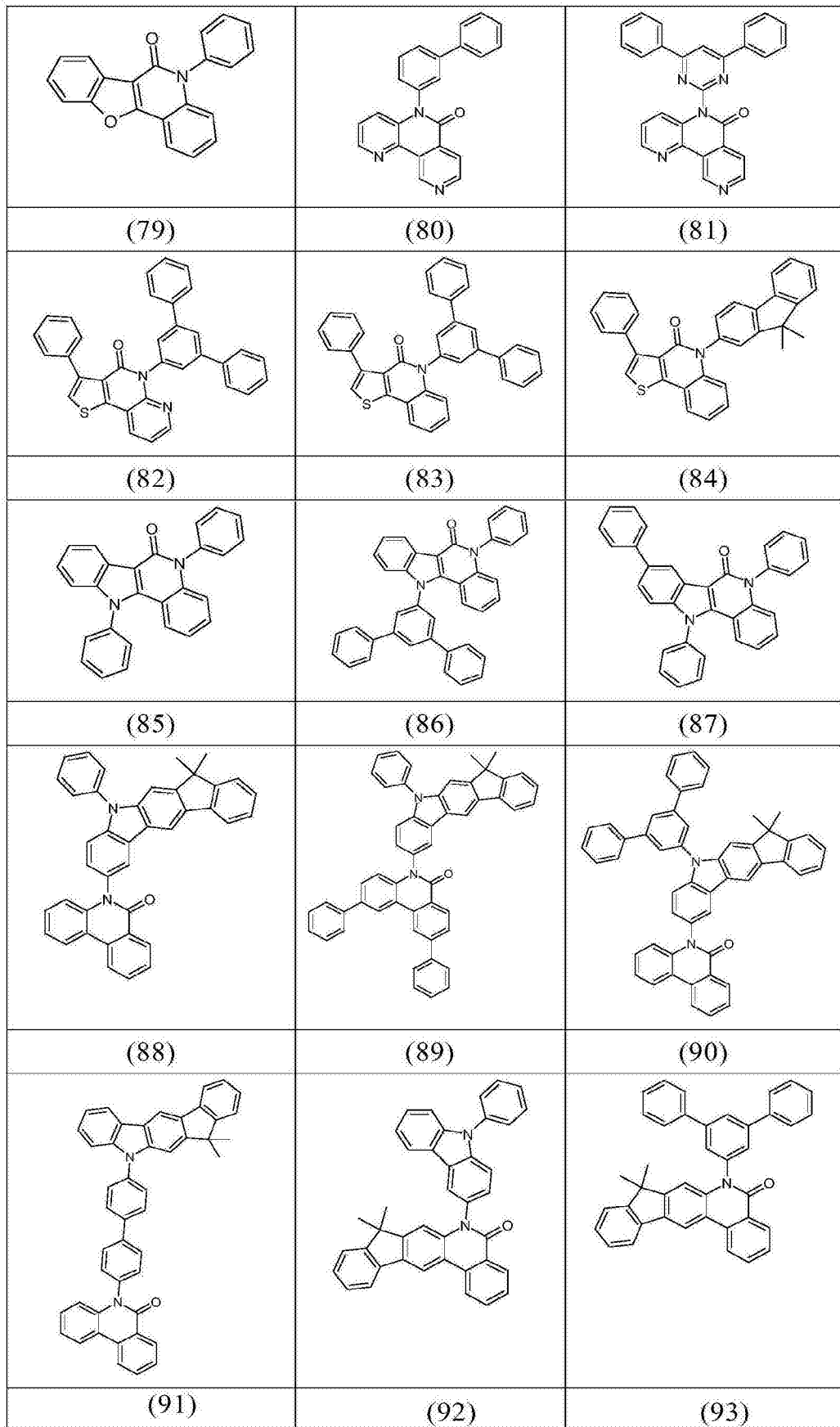
[0066]

[0067]

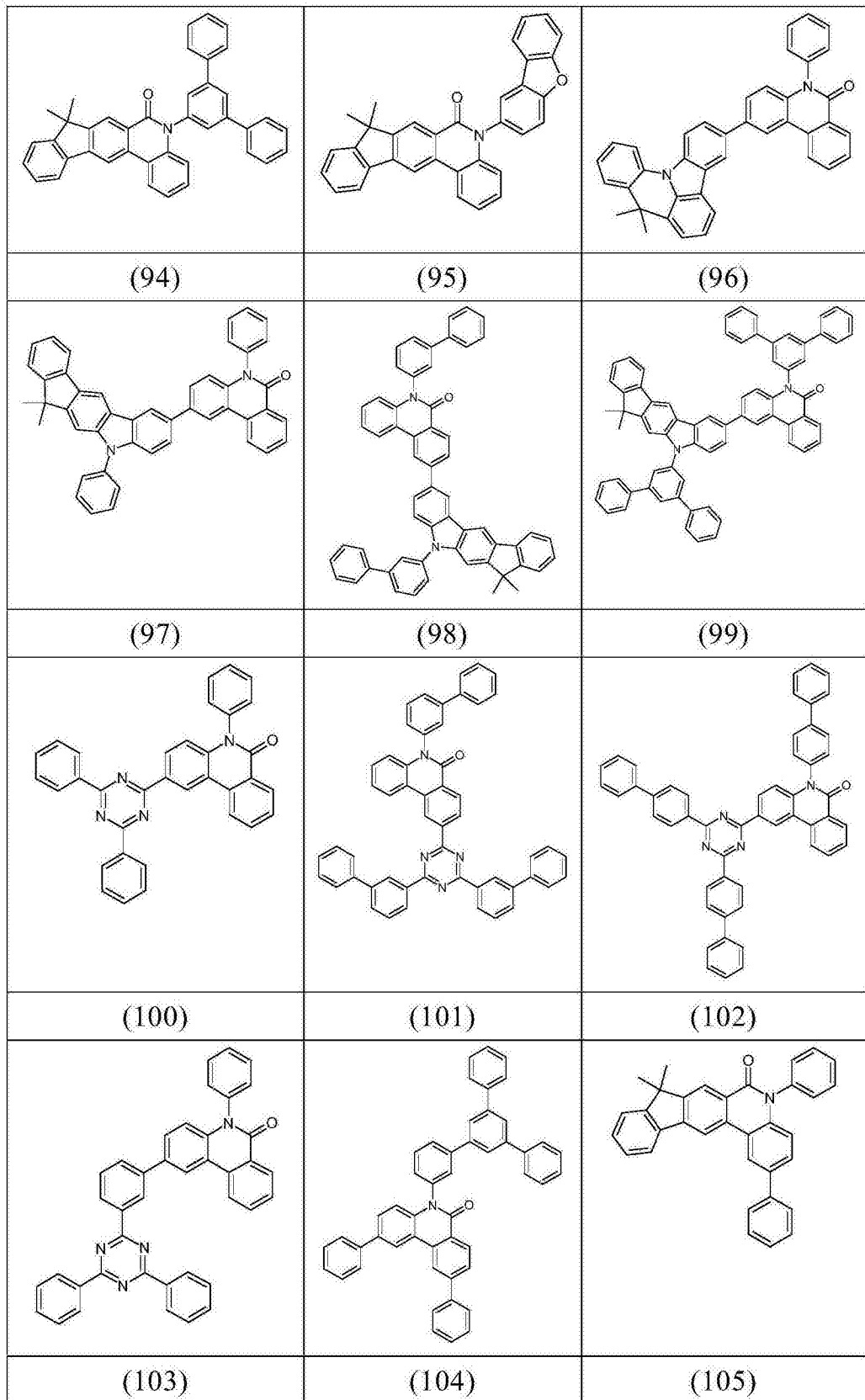


[0068]

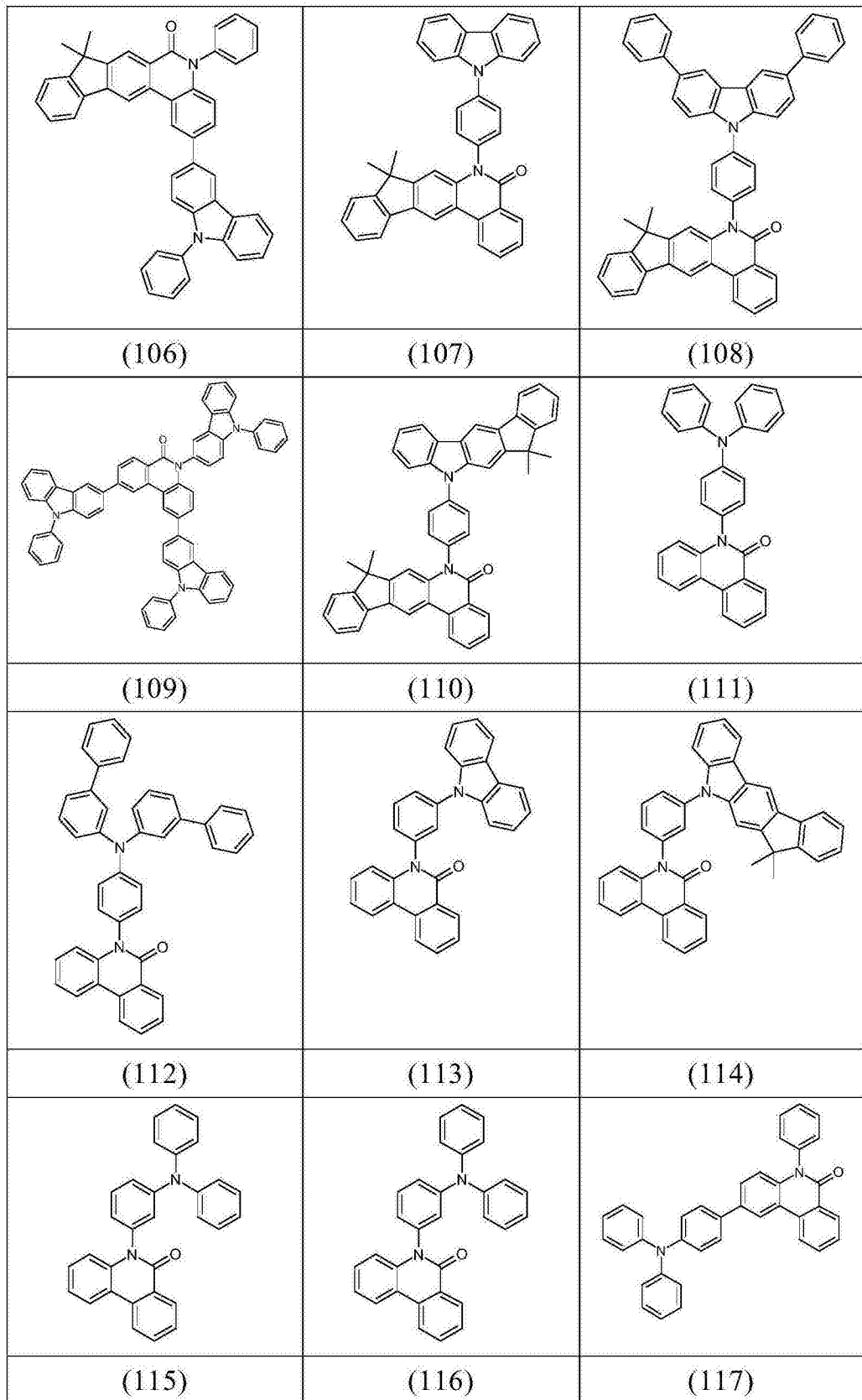




[0069]

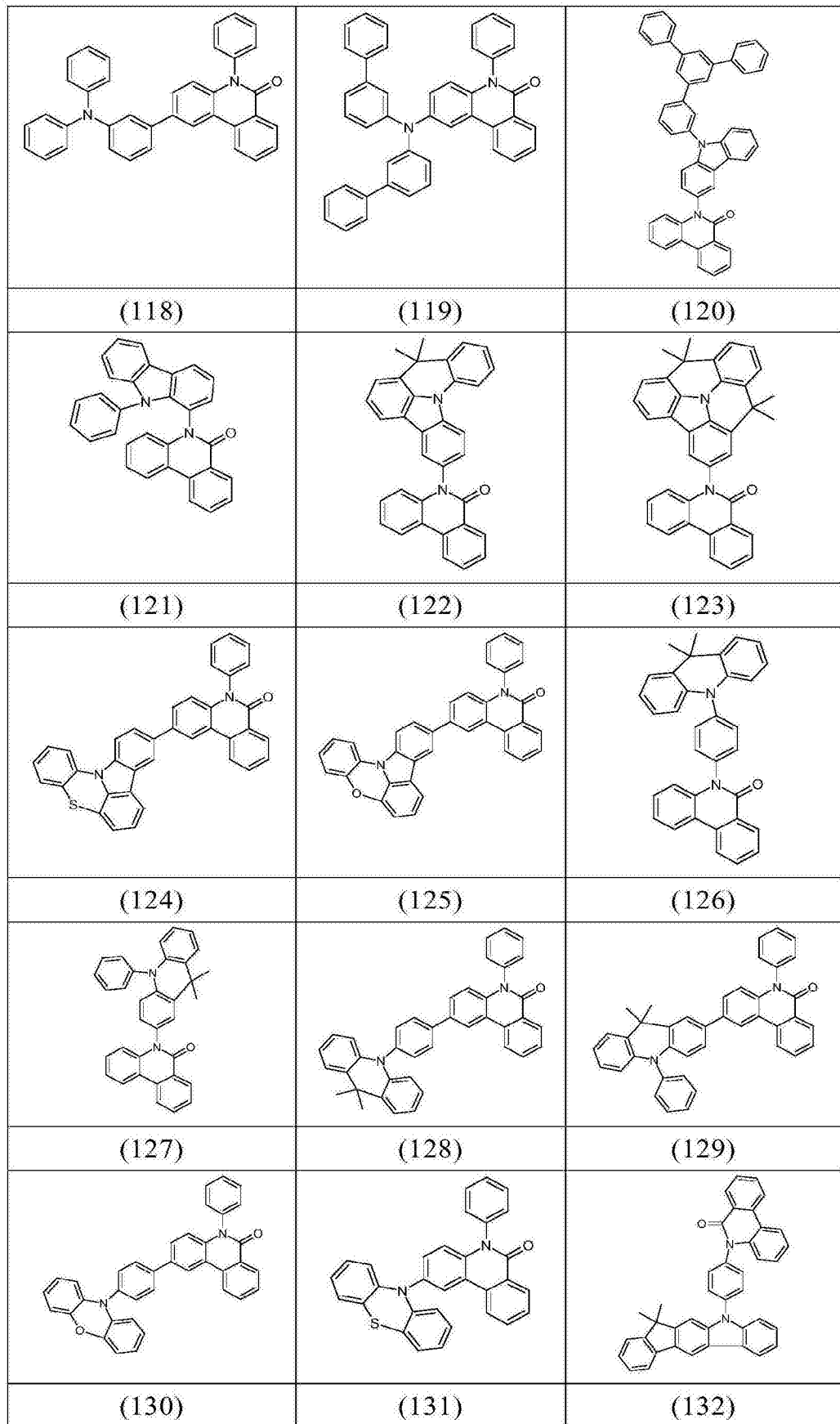


[0070]

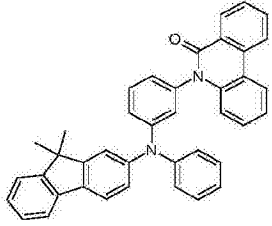
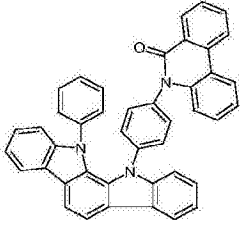
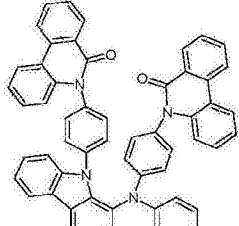
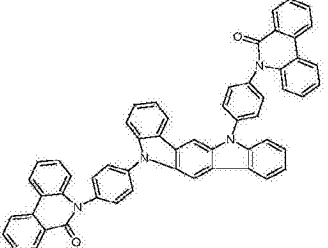
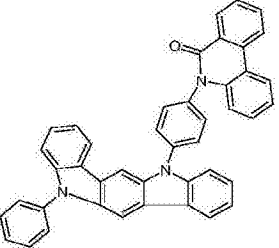
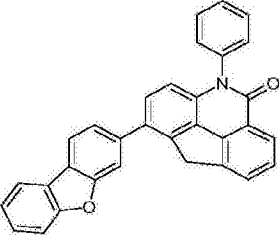
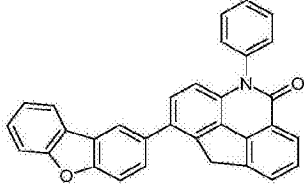
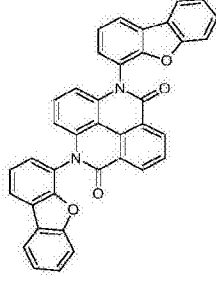
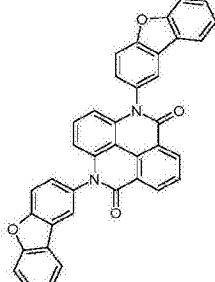
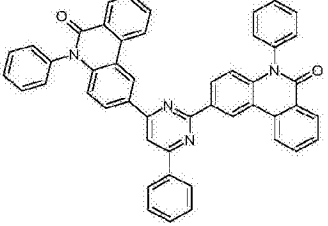
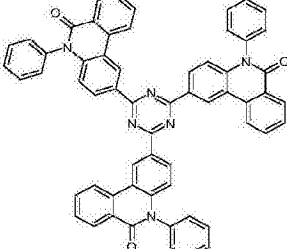
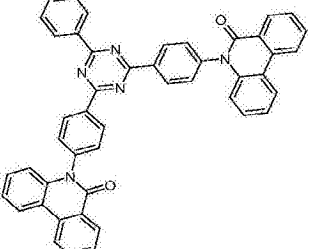
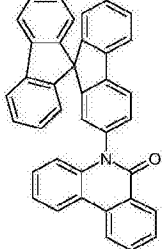
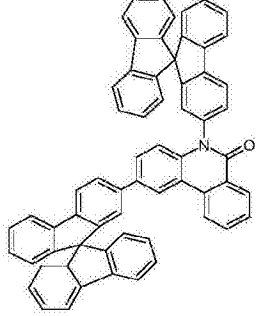
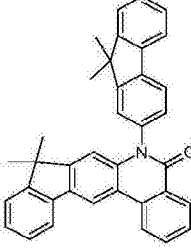


[0071]

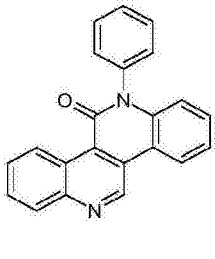
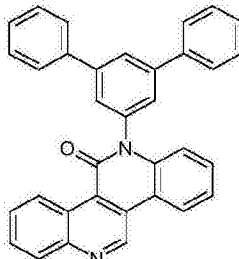
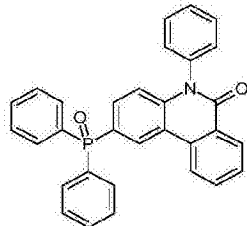
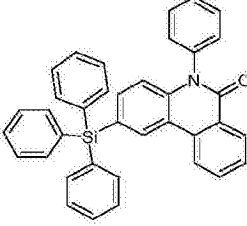
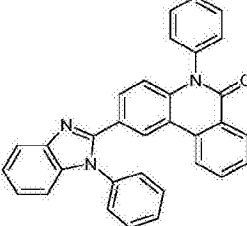
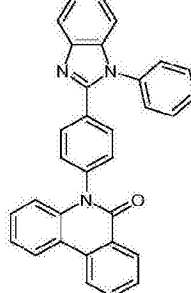
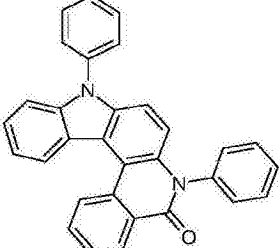
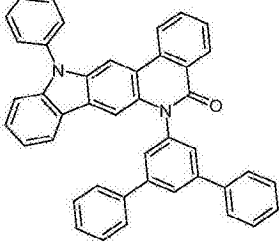
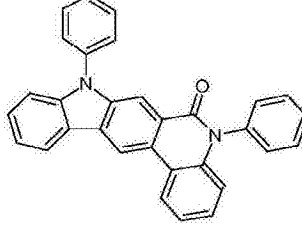
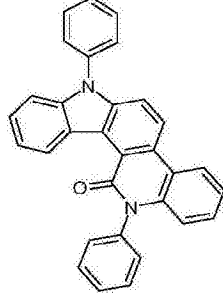
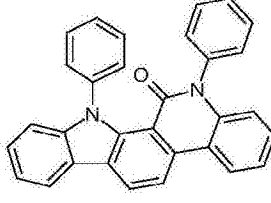
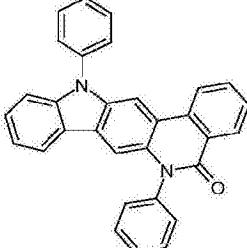
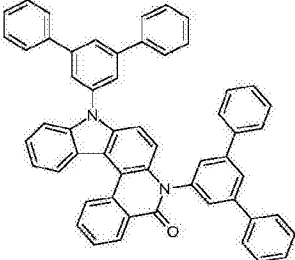
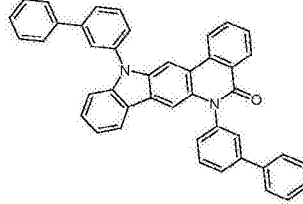
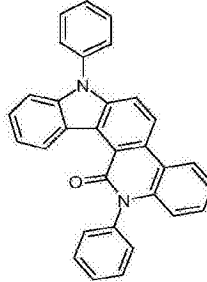
[0072]

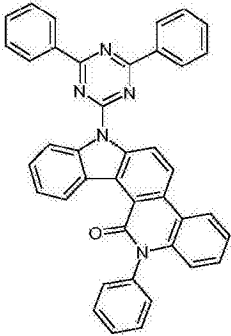
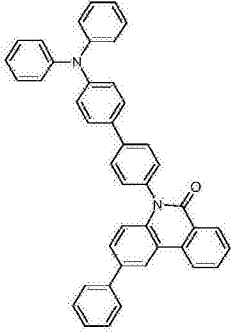
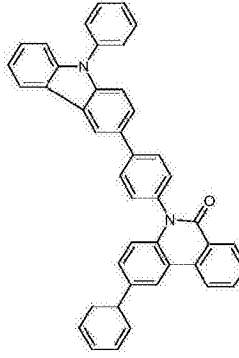
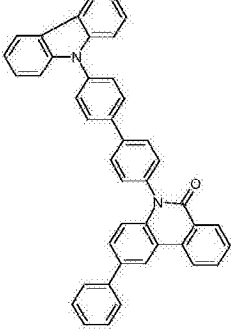
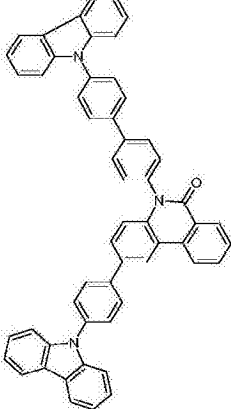
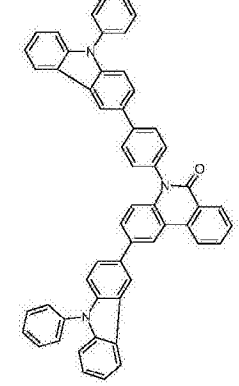
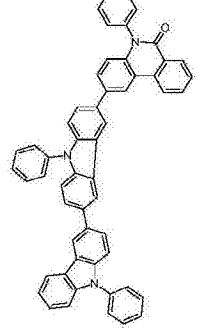
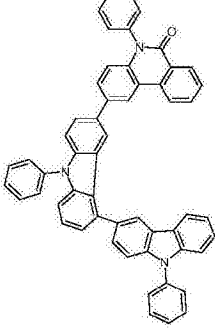
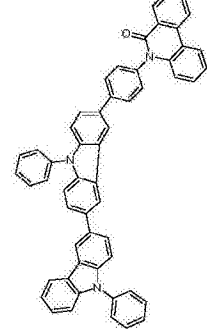
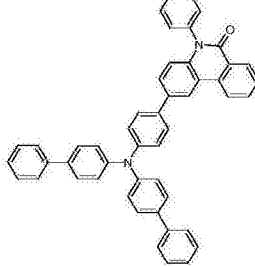
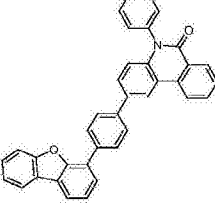
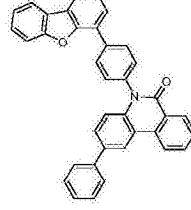


[0073]

		
(133)	(134)	(135)
		
(136)	(137)	(138)
		
(139)	(140)	(141)
		
(142)	(143)	(144)
		
(145)	(146)	(147)

[0074]

		
(148)	(149)	(150)
		
(151)	(152)	(153)
		
(154)	(155)	(156)
		
(157)	(158)	(159)
		

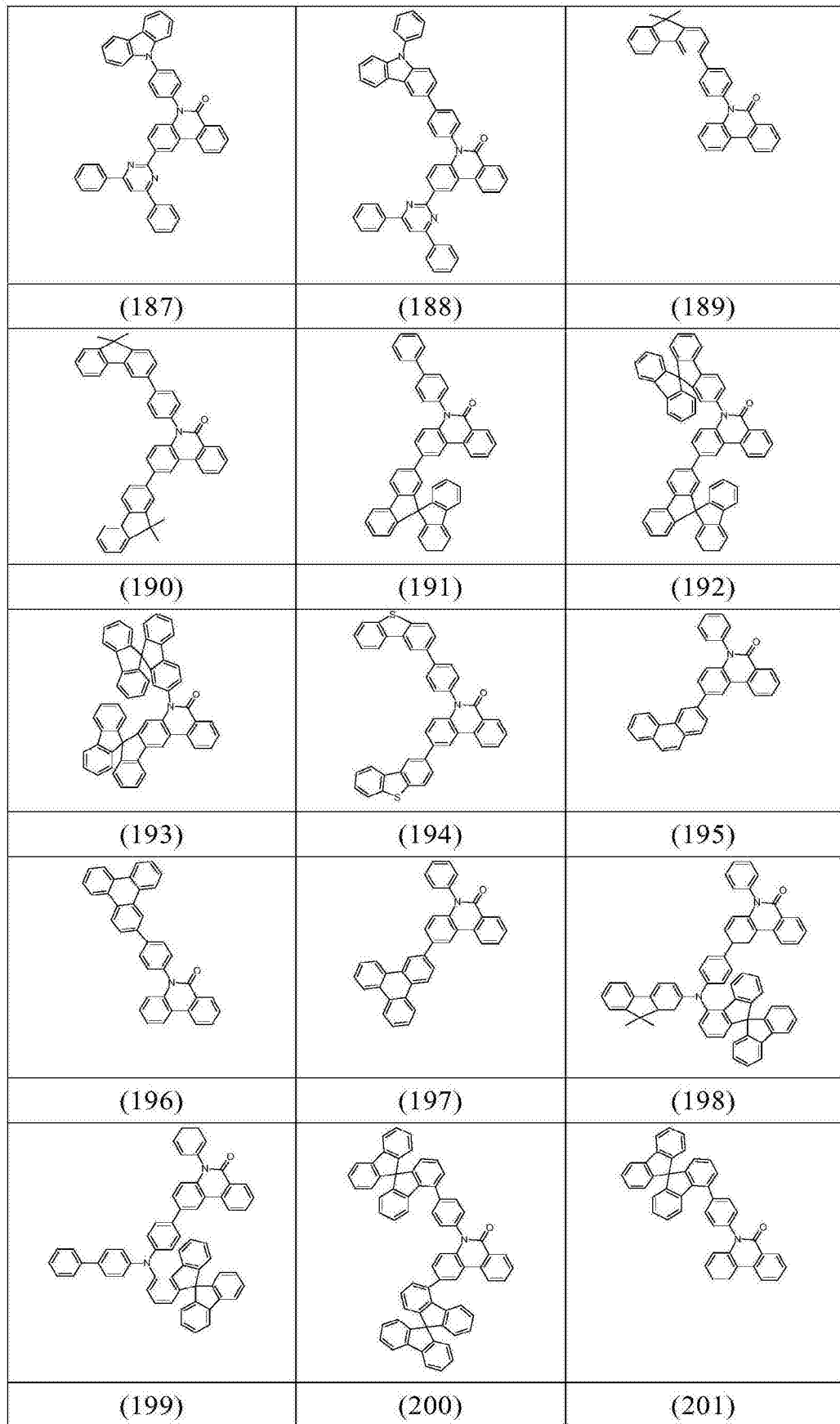
(160)	(161)	(162)
		
(163)	(164)	(165)
		
(166)	(167)	(168)
		
(169)	(170)	(171)
		
(172)	(173)	(174)

[0075]

[0076]

(175)	(176)	(177)
(178)	(179)	(180)
(181)	(182)	(183)
(184)	(185)	(186)

[0077]



[0078] 所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,其还可以包括其它的层,这些层例如在每种情况下是一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴

阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和 / 或电荷产生层。同样可以在两个发光层之间引入具有例如激子阻挡功能的中间层。然而,应当指出,这些层中的每个都并非必须存在。所述有机电致发光器件可以包括一个发光层,或其可以包括多个发光层。如果存在多个发光层,则优选这些发光层总共具有多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值,总体上导致白色发光,即,将能够发荧光或发磷光的多种发光化合物用于所述发光层中。特别优选具有三个发光层的体系,其中所述三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构,例如见 W02005/011013)。此外,优选地,可通过使用蓝色发光层和发红色与绿色光的发光层而产生白色发光,其中这两个发光层可通过电荷产生层而彼此分离。

[0079] 取决于确切的结构,所述式 (1) 的化合物此处可用于不同层中。优选如下的有机电致发光器件,其包含式 (1) 的化合物或上文提及的优选实施方式作为荧光或磷光发光体的基质材料,特别是磷光发光体的基质材料,和 / 或用于空穴阻挡层中,和 / 或用于电子传输层中,和 / 或用于电子阻挡或激子阻挡层中,和 / 或用于空穴传输层中,其取决于确切的取代。

[0080] 在本发明的另一种实施方式中,所述有机电致发光器件在光耦合输出层中包含式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式。光耦合输出层在此处被认为是指如下的层,其不位于阳极和阴极之间,而是将其施加至实际器件外部的电极,例如在电极和基底之间,以改进光的耦合输出。

[0081] 在本发明的一种优选实施方式中,所述式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式在发光层中用作荧光或磷光化合物的基质材料,特别是磷光化合物的基质材料。此处所述有机电致发光器件可以包括一个发光层,或其可以包括多个发光层,其中至少一个发光层包含至少一种式 (1) 化合物作为基质材料。

[0082] 如果式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式在发光层中用作发光化合物的基质材料,则其优选与一种或多种磷光材料(三重态发光体)组合使用。在本发明意义上的磷光被认为是指从自旋多重度 > 1 的激发态的发光,特别是从激发三重态的发光。为了本申请的目的,所有发光的含有过渡金属或镧系元素的络合物,特别是所有的铈、铂和铜络合物,都被认为是磷光化合物。

[0083] 基于发光体和基质材料的整体混合物,式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式和发光化合物的混合物包含 99 至 1 体积%,优选 98 至 10 体积%,特别优选 97 至 60 体积%,特别是 95 至 80 体积%的式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式。相应地,基于发光体和基质材料的整体混合物,所述混合物包含 1 至 99 体积%,优选 2 至 90 体积%,特别优选 3 至 40 体积%,特别是 5 至 20 体积%的发光体。取决于基质材料的选择,还可以优选更低的发光体浓度,如在例如未公开申请 EP11002816.4 中所述的。

[0084] 本发明的一种另外的优选实施方式是将式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式与另外的基质材料组合用作磷光发光体的基质材料。本发明的一种另外的优选实施方式是将式 (1) 或根据优选实施方式的化合物与另外的基质材料组合用作磷光发光体的基质材料。可以与式 (1) 或根据优选实施方式的化合物组合使用的特别适当的基质材料是如下物质:芳族酮,芳族氧化磷或芳族亚砷或砷,例如根据 W02004/013080、W02004/093207、W02006/005627 或 W02010/006680 的,三芳基胺,咪唑衍生物,例如 CBP (N, N-二咪唑基联苯) 或公开在 W02005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527 或 W02008/086851

中的咪唑衍生物, 吡啶并咪唑衍生物, 例如根据 W02007/063754 或 W02008/056746 的, 茚并咪唑衍生物, 例如根据 W02010/136109、W02011/000455 或未公开申请 EP11007693. 2 的, 氮杂咪唑衍生物, 例如根据 EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160 的, 双极性基质材料, 例如根据 W02007/137725 的, 硅烷, 例如根据 W0005/111172 的, 氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯, 例如根据 W02006/117052 的, 三嗪衍生物, 例如根据 W02010/015306、W02007/063754 或 W02008/056746 的, 锌络合物, 例如根据 EP652273 或 W02009/062578 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 W02010/054729 的, 二氮杂磷杂环戊二烯衍生物, 例如根据 W02010/054730 的, 桥连的咪唑衍生物, 例如根据 US2009/0136779、W02010/050778、W02011/042107、W02011/088877 或根据未公开申请 EP11003232. 3 的, 苯并菲衍生物, 例如根据未公开申请 DE102010048608. 6 的, 或内酰胺, 例如根据未公开申请 DE102010012738. 8 或 DE102010019306. 2 的。与实际发光体相比在较短波长处发光的另外的磷光发光体同样可以存在于所述混合物中作为共主体。

[0085] 适当的磷光化合物 (=三重态发光体) 特别是如下的化合物, 该化合物经适当激发时发光, 优选在可见区发光, 并且另外包含至少一种原子序数大于 20, 优选大于 38 但小于 84, 特别优选大于 56 但小于 80 的原子, 特别是具有该原子序数的金属。使用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、铼、钆、铈、镧、铈、钕、钷、银、金或铟的化合物, 特别是包含铈、钷或铜的化合物。

[0086] 申请 W000/70655、W001/41512、W002/02714、W002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、W005/033244、W005/019373 和 US2005/0258742 公开了上述发光体的实例。一般地, 根据现有技术用于磷光 OLED 的和在有机电致发光领域普通技术人员所已知的所有磷光络合物都是适当的, 且本领域普通技术人员将能够在不需要付出创造性劳动的情况下使用其它磷光络合物。

[0087] 在本发明的一种另外的实施方式中, 本发明的有机电致发光器件不包括分离的空穴注入层和 / 或空穴传输层和 / 或空穴阻挡层和 / 或电子传输层, 即, 发光层与空穴注入层或阳极直接相邻, 和 / 或发光层与电子传输层或电子注入层或阴极直接相邻, 如在例如 W02005/053051 中所描述的。还可以使用与发光层中的金属络合物相同或类似的金属络合物, 作为与所述发光层直接相邻的空穴传输或空穴注入材料, 如在例如 W02009/030981 中所描述的。

[0088] 在本发明的一种另外优选的实施方式中, 所述式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式在电子传输或电子注入层中用作电子传输材料。所述发光层在此处可以是发荧光或发磷光的。如果所述化合物用作电子传输材料, 则可优选其掺杂有例如碱金属络合物, 例如 LiQ(羟基喹啉锂)。

[0089] 在本发明的又一种另外优选的实施方式中, 所述式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式用于空穴阻挡层中。空穴阻挡层被认为是指如下的层, 其与阴极侧上的发光层直接相邻。

[0090] 此外, 还可将所述式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式既用于空穴阻挡层或电子传输层中, 又将其用作发光层中的基质。

[0091] 在本发明的又一种另外的实施方式中, 将所述式 (1) 化合物或上文提及的优选实施方式用于空穴传输层中或电子阻挡层或激子阻挡层中。

[0092] 在本发明的有机电致发光器件的另外的层中,可使用根据现有技术通常使用的所有材料。因此,本领域普通技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下,与本发明式(1)化合物或上文提及的优选实施方式或上文所示出优选实施方式组合使用已知用于有机电致发光器件的所有材料。

[0093] 还优选如下的有机电致发光器件,其特征在于,借助于升华方法涂覆一个或多个层,其中在真空升华设备中,在小于 10^5 毫巴、优选小于 10^6 毫巴的初压下通过气相沉积施加所述材料。然而,所述初压也可以甚至更低,例如小于 10^7 毫巴。

[0094] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂覆一个或多个层,其中,在 10^5 毫巴至 1 巴的压力下施加所述材料。该方法中的特别的例子是 OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷管直接施加,并且因此是结构化的(例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. (应用物理快报) 2008, 92, 053301)。

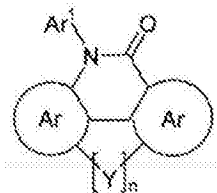
[0095] 此外优选如下的有机电致发光器件,其特征在于从溶液中例如通过旋涂,或借助于任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、平版印刷、LITI(光引发热成像,热转印)、喷墨印刷或喷嘴印刷,来产生一个或多个层。对于这种目的,例如通过适当取代而获得的可溶的化合物是必要的。特别地,这些方法也适用于低聚物、树枝状大分子和聚合物。

[0096] 混合方法同样是可行的,其中例如从溶液施加一个或多个层且通过气相沉积施加一个或多个另外的层。

[0097] 这些方法通常为本领域普通技术人员所已知,且他们能够在不付出创造性劳动的情况下将其应用于包含本发明化合物的有机电致发光器件中。

[0098] 此外,本发明涉及上文优选提及的下式(1')的化合物,

[0099]



式(1')

[0100] 其中以下限定适用于使用的符号和标记:

[0101] Ar 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 13 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,所述基团可以被一个或多个基团 R 取代;

[0102] Ar^1 是具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团 R 取代并且不含如下的芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接耦合至彼此上的芳族六元环;

[0103] Y 是 $-C(=O)-N(Ar^1)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-CR^1=CR^1-$ 、 $-CR^1=N-$ 、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、 $C(=O)$ 、 $C(=S)$ 、 $C(=NR^1)$ 、 $C(=C(R^1)_2)$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 BR^1 、 PR^1 、 $P(=O)R^1$ 、SO 或 SO_2 ;

[0104] R、 R^1 在每次出现时相同或不同地选自 H、D、F、I、 $N(Ar^2)_2$ 、 $C(=O)Ar^2$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar^2)_2$ 、具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基基团或者具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,其中所述基团中的每个可

以被一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $R^2C = CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 S 或 $CONR^2$ 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代, 具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可以被一个或多个基团 R^2 取代, 或者这些体系的组合, 其中两个或更多个相邻的取代基 R 或者两个或更多个相邻的取代基 R^1 可以任选地形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系, 所述环系可以被一个或多个基团 R^2 取代; 此外, 在 Ar^1 上的基团 R 还可以与 Ar 上的基团 R 形成脂族环系; 其条件是, 不通过所述基团 R 或 R^1 的成环而形成如下的芳基或杂芳基基团, 所述芳基或杂芳基基团具有超过两个直接耦合至彼此上的芳基基团;

[0105] Ar^2 在每次出现时相同或不同地是具有 5-30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可以被一个或多个非芳族基团 R^2 取代; 键合至同一 N 原子或 P 原子的两个基团 Ar^2 此处还可以通过单键或如下的桥连基而彼此桥连, 所述桥连基选自 $N(R^2)$ 、 $C(R^2)_2$ 或 O;

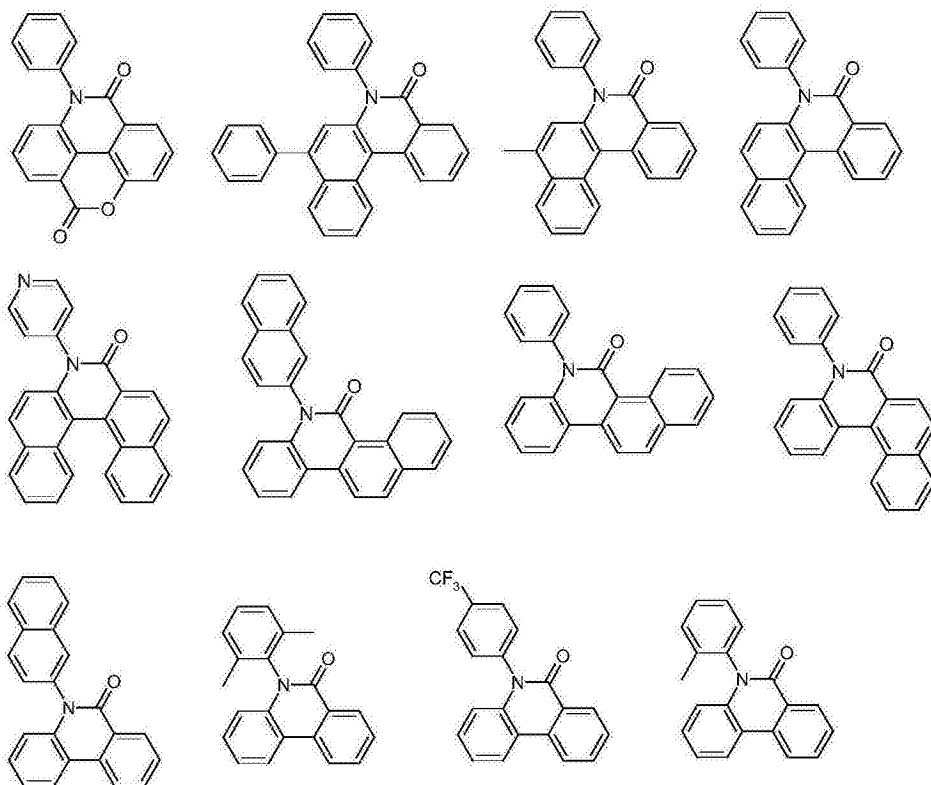
[0106] R^2 选自 H、D、F, 具有 1 至 20 个 C 原子的脂族烃基团, 具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替, 其中两个或更多个相邻的取代基 R^3 可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0107] n 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1, 其中 $n = 1$ 是指, 在式 (1) 中不存在基团 Y, 而是在 Ar 上其中键合 Y 的位置处, 键合取代基 R 或存在所述基团 Ar 的杂原子;

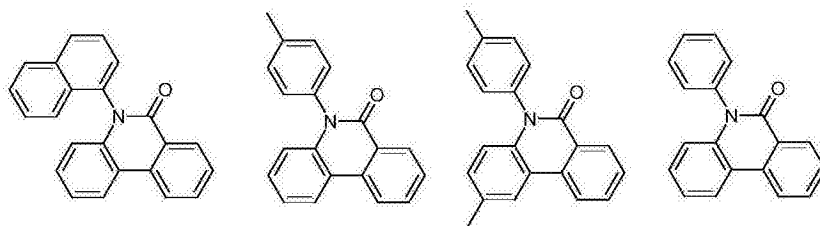
[0108] 其条件是在 Ar 或 Ar^1 上的基团不含内酰胺基团;

[0109] 本发明不包括如下化合物:

[0110]



[0111]



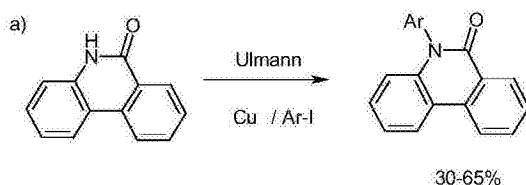
[0112] 上文对于式 (1) 化合物所示出的相同优选,适用于根据本发明的式 (1') 化合物。

[0113] 可通过本领域普通技术人员已知的合成步骤,制备式 (1) 或 (1') 的化合物或所述优选实施方式,如在方案 1 至 3 中所示意性描绘的。

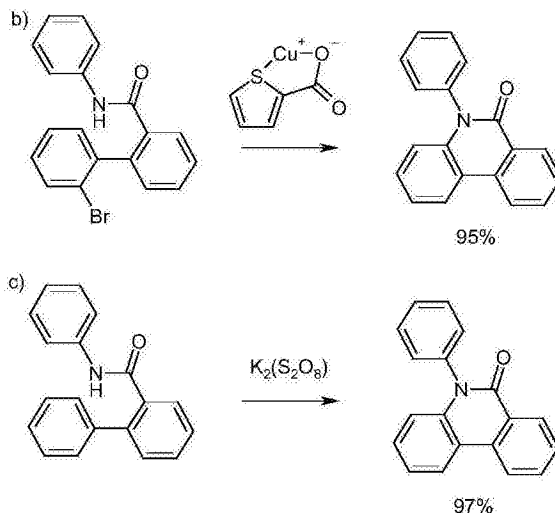
[0114] 文献公开了如下的方法:使用芳基碘化物(例如根据 W02007/062230 的;方案 1a),通过 Ullmann 偶联,从氮上未被取代的内酰胺合成芳基取代的内酰胺。另外的文献已知的合成开始于相应的酰胺,其环化成内酰胺(例如 Chemistry - An Asian Journal (亚洲化学期刊) 2010, 5 (9), 2113-2123 ;Organic Reactions (有机反应) (美国,新泽西州,霍博肯), 48, 1996 ;方案 1b 和 1c)。

[0115] 方案 1

[0116]



[0117]

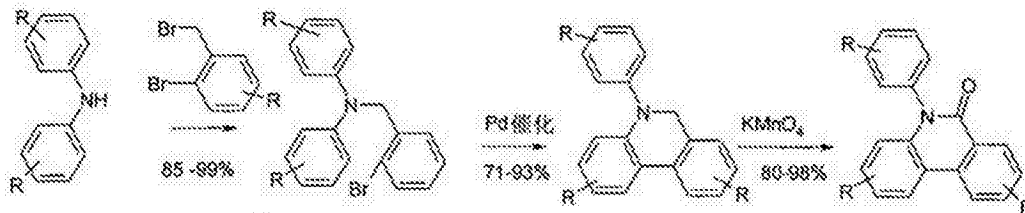


[0118] 下文描述了通过得到高产率的新合成路线来合成所述化合物,如在方案 2 和 3 中所描绘的。在这些方法中,未取代内酰胺的氮未被取代,或未将酰胺官能化至内酰胺,而是在两个芳基基团之间发生闭环反应,其中所述芳基基团中的一个键合至酰胺的羰基基团,而另一个芳基基团键合至酰胺的氮。在此处可通过如下方式来进行所述环化:使用钯催化(方案 2),或通过使用氢化锡催化的自由基机制(方案 3)。此外,两种合成方法都可针对酰胺实施,然后在之后的步骤中将酰胺氧化成所述内酰胺,如方案 2 中所描绘的,或者它们可针对酰胺实施,如方案 3 中所描绘的。对与两种反应类型,在所述闭环反应中都获得非常好

的产率。

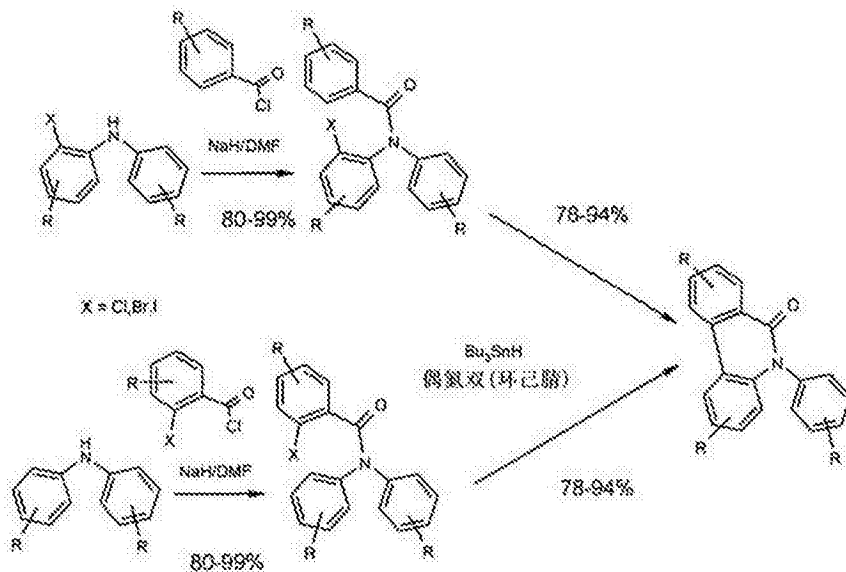
[0119] 方案 2：

[0120]



[0121] 方案 3：

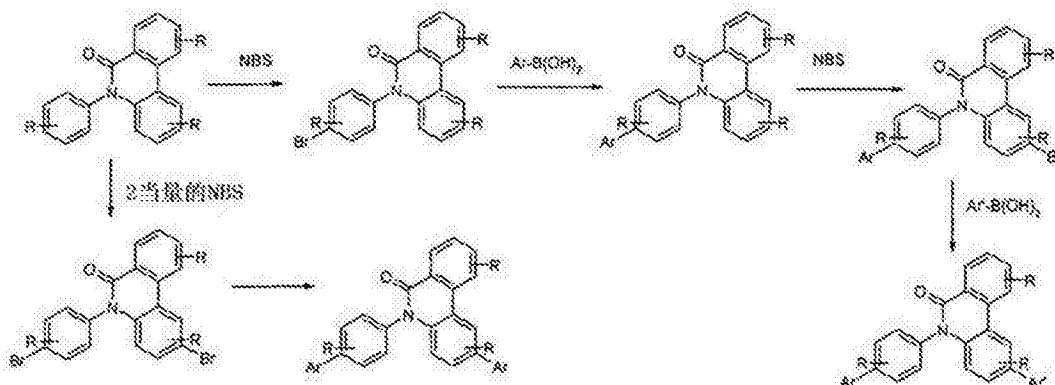
[0122]



[0123] 在方案 4 中描绘了如下的方法,其用于通过卤化,例如使用 NBS 的溴化,然后通过金属催化的偶联反应,例如 Suzuki 偶联或 Hartwig-Buchwald 偶联,来官能化根据本发明的化合物。

[0124] 方案 4：

[0125]



[0126] 本发明还涉及用于制备式 (1') 化合物的方法,所述方法包括：

[0127] a) 在内酰胺的氮和 Ar¹ 之间成键 ;或

[0128] b) 在酰胺的氮和 Ar 之间成键 ;或

[0129] c) 在经由酰胺基团彼此连接的两个基团 Ar 之间成键 ;或

[0130] d) 在经由亚甲基氨基基团彼此连接的两个基团 Ar 之间成键,然后氧化成相应的内酰胺。

[0131] 本发明还涉及根据本发明的上文提及的式 (1') 化合物在电子器件中的用途,特别是在有机电致发光器件中的用途。

[0132] 本发明化合物和本发明有机电致发光器件的突出之处在于,相对于现有技术具有一种或多种如下令人预料不到的优点:

[0133] 1. 当用作荧光或磷光发光体的基质材料时,根据本发明的化合物或式 (1) 的化合物或上文提及的优选实施方式,导致非常高的效率和长的寿命。这特别适用于所述化合物用作红色或绿色磷光发光体的基质材料的情况。

[0134] 2. 根据本发明的化合物的热稳定性高。

[0135] 3. 当用于有机电致发光器件中时,根据本发明的化合物导致高效率 and 低使用电压情况下陡峭的电流 / 电压曲线。

[0136] 4. 当用作电子传输材料时,根据本发明的化合物还在有机电致发光器件的效率、寿命和工作电压方面导致非常好的性能。

[0137] 5. 能够简单且高产率地合成式 (1) 的化合物。

[0138] 上文提及的这些优点不伴有对其它电子性能的伤害。

具体实施方式

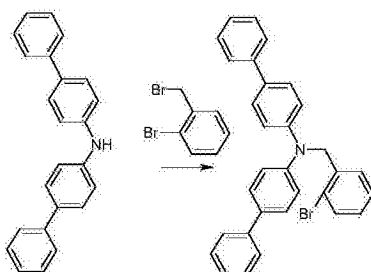
[0139] 通过以下实施例更详细地解释本发明,但不希望因此限制本发明。本领域普通技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下在本说明书的基础上在所公开的整个范围内实施本发明,并制备根据本发明的另外的化合物且将其用于电子器件中,或应用根据本发明的方法。

[0140] 实施例:

[0141] 除非另外指明,在在保护气体气氛下实施以下合成。原料可购买自 ALDRICH 或 ABCR(乙酸钡 (II),三邻甲苯基磷,无机物,溶剂)。在原料是文献已知的情况下,所述数字是 CAS 号。

[0142] 实施例 1 :2- 溴 -N, N- 双 (联苯基) 苯甲胺

[0143]

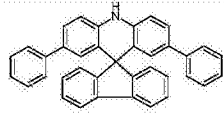
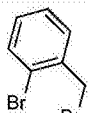
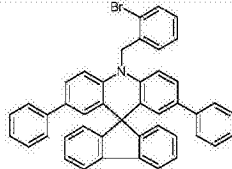
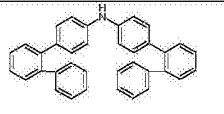
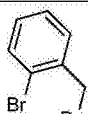
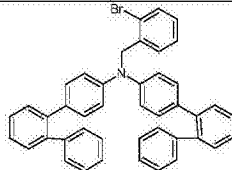
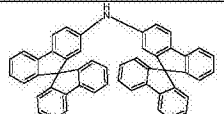
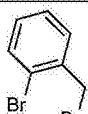
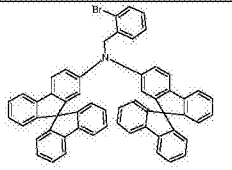
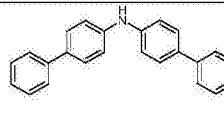

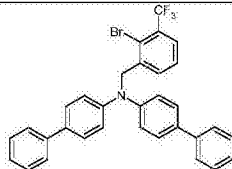


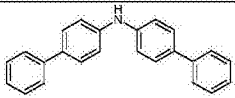
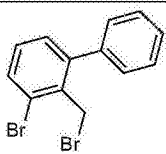
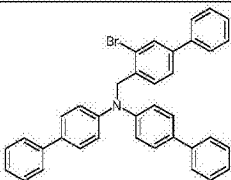
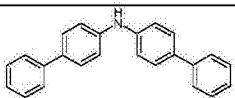
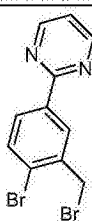
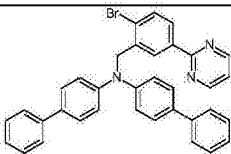
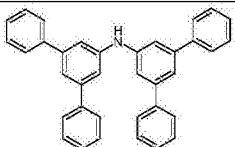
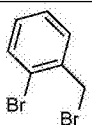
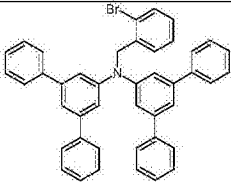
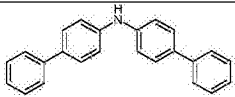
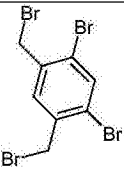
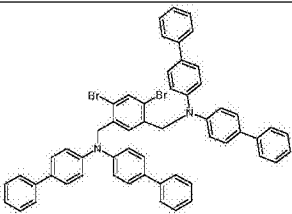
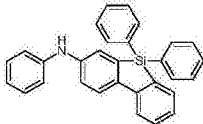
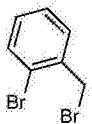
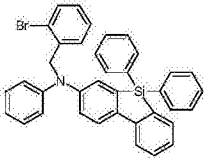
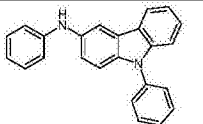
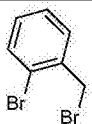
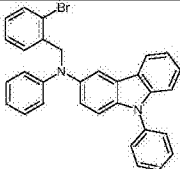
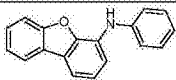
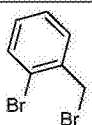
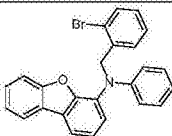
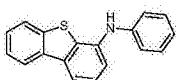
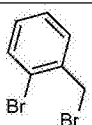
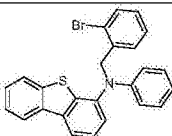
[0144] 在保护气氛下将 9.7g (0.243mol) 在矿物油中 60% 的 NaH 溶解于 500ml 二甲基甲酰胺中。将 60g (0.106mol) N, N- 双 (4- 联苯基) 胺溶解于 500ml 的 DMF 中,并逐滴添加至反应混合物。在室温下 1 小时后,逐滴添加 60.6 (242mmol) 2- 溴溴苄在 500ml DMF 中的溶液。将反应混合物在室温下搅拌 1 小时。之后,将反应混合物倾至冰上,并用二氯甲烷提取

三次。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥并蒸发。将残余物用热甲苯提取, 并从甲苯 / 正庚烷重结晶。产率为 80g (93%)。

[0145] 类似地获得如下化合物:

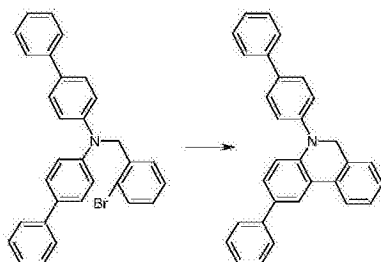
[0146]

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
1a	 1303969-38-1	 3433-80-5		88%
1b	 1222634-01-6	 3433-80-5		87%
1c	 932731-04-9	 3433-80-5		91%
1d		 1214372-35-6		90%

1e		 172976-02-2		93%
1f		 202805-71-8		82%
1g	 1290039-78-9	 3433-80-5		87%
1h		 35510-03-3		79%
1i	 860465-15-2	 3433-80-5		79%
1j	 894791-43-6	 3433-80-5		89%
1k	 743453-07-8	 3433-80-5		84%
1l	 1300028-91-4	 3433-80-5		86%

[0148] 实施例 2 :5- 联苯 -4- 基 -2- 苯基 -5, 6- 二氢菲啶

[0149]



[0150] 在保护气氛下将 47g (0.158mol) 2-溴-N,N-双联苯基苯甲胺溶解于 500ml 的二甲基甲酰胺中。将 17.3g (0.075mol) 苯甲基三甲基溴化铵和 31.28g (0.226mol) 碳酸钾添加至该溶液。然后在保护气体下添加 5.08g (0.022mol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 并且将该混合物在 120°C 下搅拌 9 小时。之后, 将反应混合物冷却至室温, 并用二氯甲烷提取。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥并蒸发。使残余物从正庚烷重结晶。产率为 51g (84%)。

[0151] 类似地获得如下化合物:

[0152]

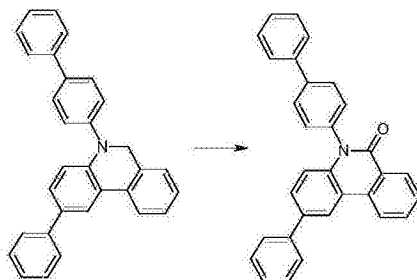
实施例	原料 1	产物	产率
2a			83%
2b			82%
2c			80%
2d			78%
2e			90%

[0153]

2f			69%
2g			67%
2h			71%
2i			77%
2j			60%
2k			53%
2l			55%

[0154] 实施例 3 :5- 联苯 -4- 基 -2- 苯基 -6(5H) - 菲啶酮

[0155]

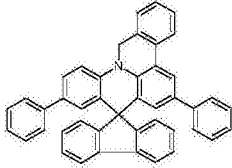
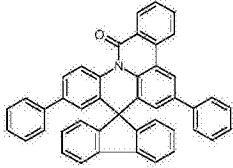
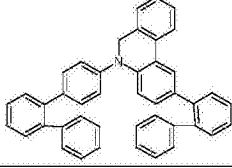
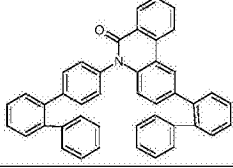
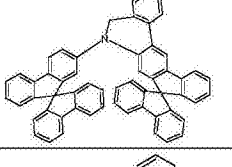
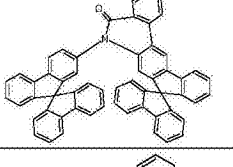
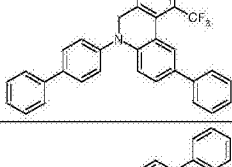
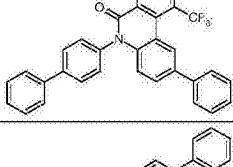
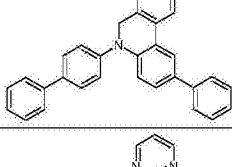
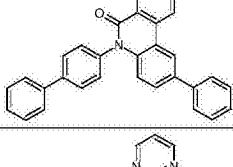
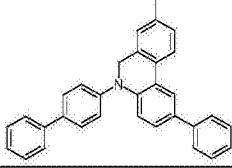
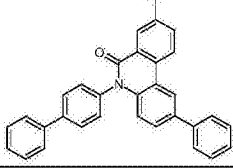
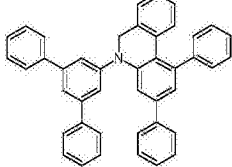
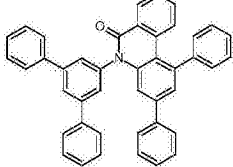


[0156] 将 16g (0.039mol) 5- 联苯 -4- 基 -2- 苯基 -5,6- 二氢菲啶溶解于 300ml 二氯甲烷中, 将 62.13g (0.393mol) 高锰酸钾分份添加至该溶液, 并且将该混合物在室温下搅拌两天。之后, 将残留的高锰酸钾滤出, 将溶液蒸发并通过色谱法进行提纯 (洗脱液: 庚烷 / 二

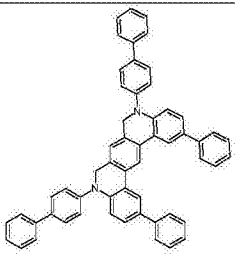
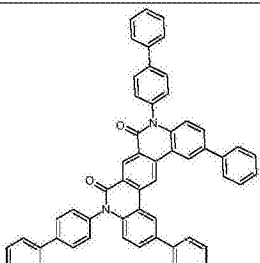
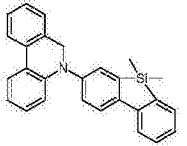
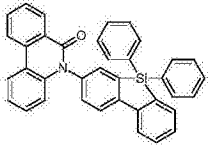
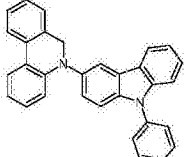
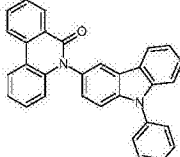
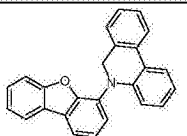
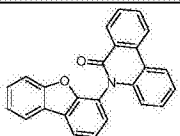
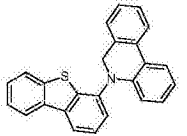
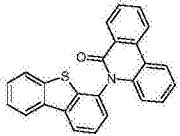
氯甲烷,5:1)。使残余物从正庚烷重结晶。产率为 14g(88%)。

[0157] 类似地获得如下化合物：

[0158]

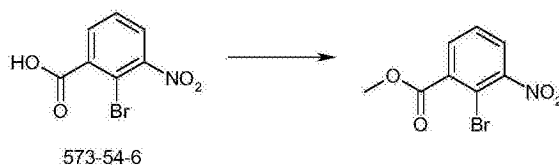
实施例	原料 1	产物	产率
3a			83%
3b			82%
3c			80%
3d			78%
3e			90%
3f			69%
3g			67%

[0159]

3h			71%
3i			77%
3j			72%
3k			78%
3l			76%

[0160] 实施例 4 :2- 溴 -3- 硝基苯甲酸甲酯

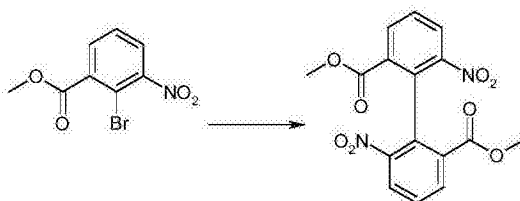
[0161]



[0162] 将 100g(406mmol) 2- 溴 -3- 硝基苯甲酸、22g(609mmol) 浓 HCl 和 1L 甲醇加热回流 24 小时。冷却之后,将沉淀的固体用抽吸滤出,用水和乙醇洗涤并干燥。使残余物从乙醇重结晶。产率 :94.6g(363mmol),理论值的 89.5%。

[0163] 实施例 5 :1,1'- 联苯 -6,6'- 二硝基 -2,2'- 二羧酸甲酯

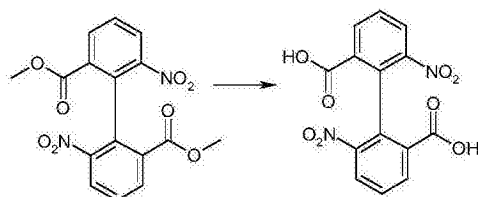
[0164]



[0165] 将 1L 的 DMF 添加至 84g(323mmol) 2- 溴 -3- 硝基苯甲酸甲酯和 61.5g(969mmol) 铜粉,并将该化合物在 120℃ 下搅拌 1 小时。将批料冷却,将铜滤出。将溶液用水稀释,用乙酸乙酯提取两次,将合并的有机相用 Na₂SO₄ 干燥并在旋转蒸发仪中蒸发。使残余物从甲醇重结晶。产率是 47.4g(131.5mmol),理论值的 81.5%。

[0166] 实施例 6 :1, 1'-联苯-6, 6'-二硝基-2, 2'-羧酸

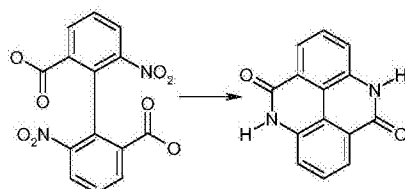
[0167]



[0168] 将 100ml 水和 100ml 乙醇添加至 42g (116.5mmol) 1, 1'-联苯-6, 6'-二硝基-2, 2'-二羧酸甲酯和 21g (524mmol) NaOH, 并将该化合物在 90℃ 下搅拌 2 小时。将批料冷却, 使用 5M 的 HCl 使其呈酸性, 并搅拌 30 分钟。将沉淀的固体用抽吸滤出。使残余物从庚烷重结晶。产率: 33.6g (332.2mmol) 理论值的 86%。

[0169] 实施例 7 :吡啶并 [2, 3, 4, 5-1mn] 菲啶-5, 10-二酮

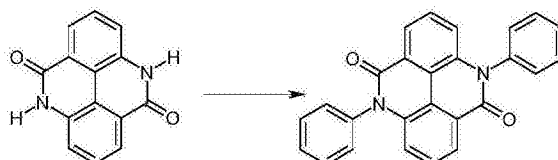
[0170]



[0171] 将 40g (129mmol) 1, 1'-联苯-6, 6'-二硝基-2, 2'-羧酸和 50g (931mmol) 铁粉在 80℃ 下与 500ml 乙酸一起搅拌 12 小时。将批料冷却, 将沉淀的固体用抽吸滤出。使残余物从 DMF 中重结晶。产率: 19g (84.3mmol), 理论值的 70%。

[0172] 实施例 8 :4, 9-二苯基-4, 9-二氢吡啶并 [2, 3, 4, 5-1mn] 菲啶-5, 10-二酮

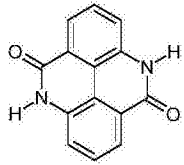
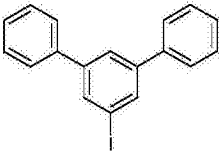
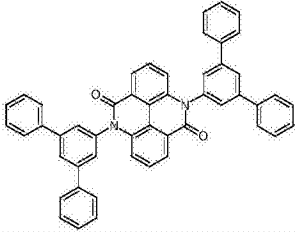
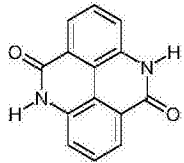
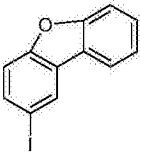
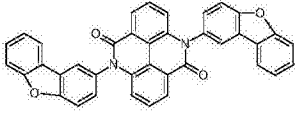
[0173]



[0174] 将 23g (100mmol) 吡啶并 [2, 3, 4, 5-1mn] 菲啶-5, 10-二酮和 61.2g (300mmol) 4-碘苯和 2.3g (20mmol) L-脯氨酸在 150℃ 下在 100ml 中搅拌 30 小时。将该溶液用水稀释并用乙酸乙酯提取两次, 将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥并在旋转蒸发仪中蒸发。通过色谱法 (EtOAc/ 己烷 :2/3) 提纯残余物。产率是 20g (52mmol), 理论值的 55%。

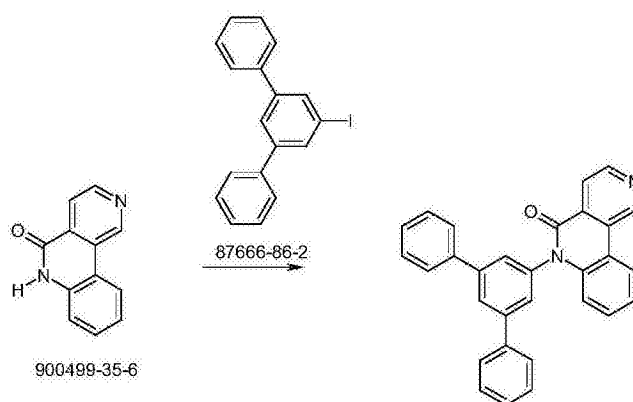
[0175] 类似地获得如下化合物:

[0176]

实施例	原料 1	原料 1	产物	产率
8a				57%
8b				56%

[0177] 实施例 9 :6-[1,1';3',1'']-三联苯-5'-基-6H-苯并[c][2,6]咪唑-5-酮

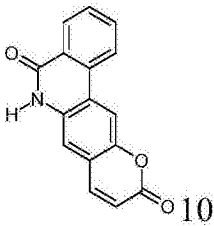
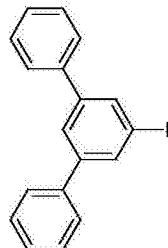
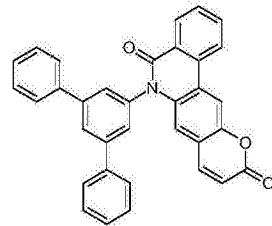
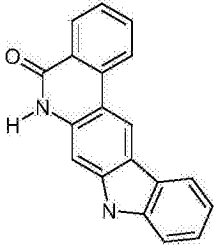
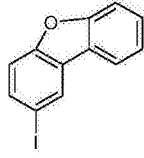
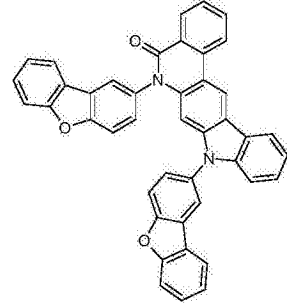
[0178]



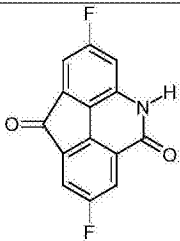
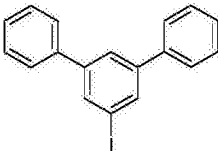
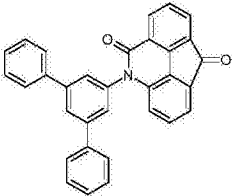
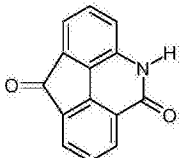
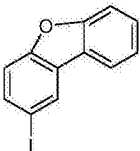
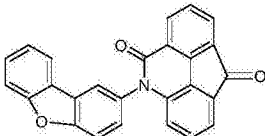
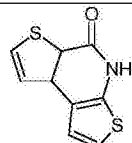
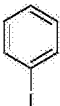
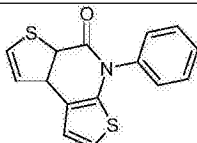
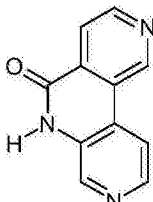
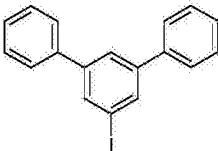
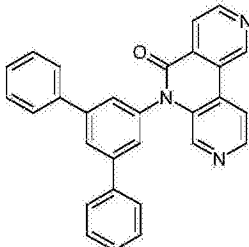

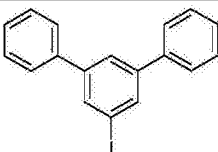
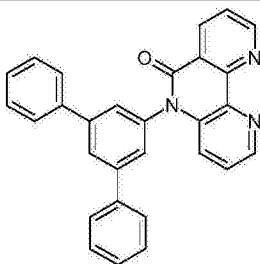
[0179] 将 19.6g (100mmol) 苯并 [c]-2,6- 咪唑酮、106g (300mmol) 5'-碘-[1,1';3',1''] 三联苯和 2.3g (20mmol) L- 脯氨酸在 150℃ 下在 100ml 中搅拌 30 小时。将该溶液用水稀释，用乙酸乙酯提取两次，将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥并在旋转蒸发仪中蒸发。通过色谱法 (EtOAc/ 己烷 :2/3) 提纯残余物。产率是 25g (59mmol)，理论值的 60%。

[0180] 类似地获得如下化合物：

[0181]

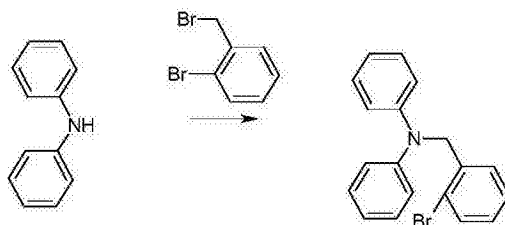
实施例	原料 1	原料 1	产物	产率
9a	 17606-34-6	 87666-86-2		56%
9b	 164261-68-1	 87666-86-2		54

[0182]

9c	 391248-47-8			58%
9d	 61479-80-9			53%
9e	 40197-38-4			59%
9f	 1186039-92-8			62%
9g	 851066-63-2			63%

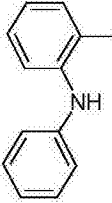
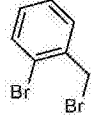
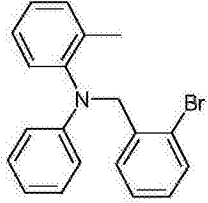
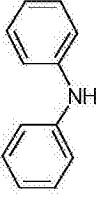
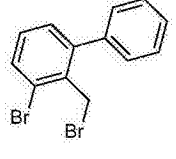
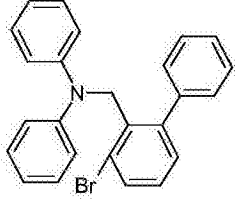
[0183] 实施例 10 :2-(2- 溴苄基) 二苯胺

[0184]



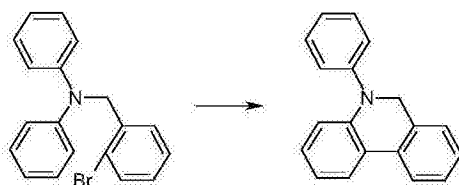
[0185] 在保护气氛下将 12g(0.307mol)NaH(在矿物油中 60%)溶解于 600ml 二甲基甲酰胺中。将 40g(0.263mol)N,N-二苯胺溶解于 600ml 的 DMF 中并逐滴添加至所述反应混合物。在室温下 1 小时后,逐滴添加 98.7(395mmol)2-溴苄基在 500ml DMF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 1 小时,然后倾至冰上,并用二氯甲烷提取三次。将合并的有机相用 Na₂SO₄干燥并蒸发。将残余物用热甲苯提取并从甲苯/正庚烷重结晶。产率是 71g(89%)。

[0186] 类似地获得如下化合物：

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
10a	 1205-39-6	 3433-80-5		85%
10b		 172976-02-2		91%

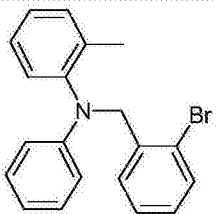
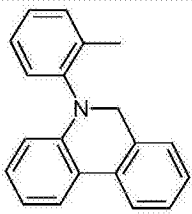
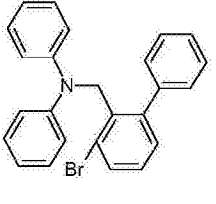
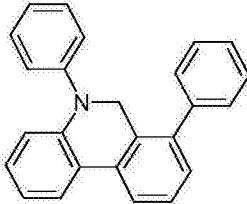
[0188] 实施例 11 :5- 苯基 -5, 6- 二氢菲啶

[0189]



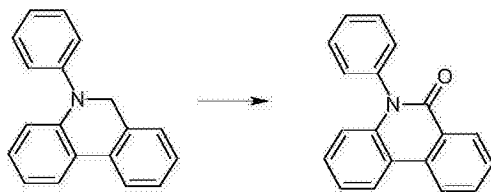
[0190] 在保护气氛下将 10g (0.295mol) (2- 溴苄基) 二苯胺溶解于 500ml 二甲基甲酰胺中。将 3.4g (0.075mol) 苯甲基三甲基溴化铵和 6.1g (0.443mol) 碳酸钾添加至该溶液。然后在保护气体下添加 0.99g (0.004mol) Pd(OAc)₂, 并将该混合物在 120℃ 下搅拌 9 小时。之后, 将反应混合物冷却至室温, 并用二氯甲烷提取。将合并的有机相用 Na₂SO₄ 干燥并蒸发。使残余物从正庚烷重结晶。产率是 6g (80%)。

[0191] 类似地获得如下化合物：

实施例	原料 1	产物	产率
11a			79%
11b			80%

[0193] 实施例 12 :5- 苯基 -5H- 菲啶 -6- 酮

[0194]



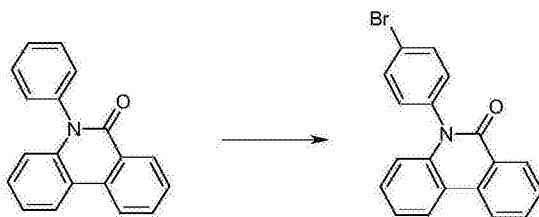
[0195] 将 10g(0.039mol) 5-苯基-5,6-二氢菲啶溶解于 300ml 二氯甲烷中。将 62.13g(0.393mol) 高锰酸钾分份添加至该溶液,并将该混合物在室温下搅拌两天。之后,滤出残留的高锰酸钾,将溶液蒸发并用色谱法提纯(洗脱液:庚烷/二氯甲烷,5:1)。使残余物从正庚烷重结晶。产率是 8.2g(80%)。

[0196] 类似地获得如下化合物:

实施例	原料 1	产物	产率
[0197] 12a			83%
[0198] 12b			82%

[0199] 实施例 13 :5-(4-溴苯基)-5H-菲啶-6-酮

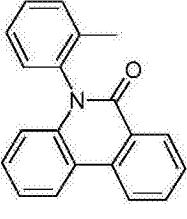
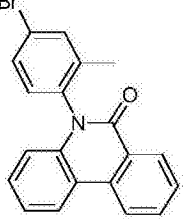
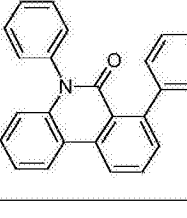
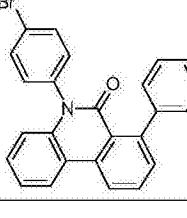
[0200]



[0201] 首先将 6.0g(22.2mmol) 5-苯基-5H-菲啶-6-酮引入 150ml 的 CH_2Cl_2 中。然后在避光条件下在 -15°C 下逐滴添加 4g(22.5mmol) NBS 在 100ml 乙腈中的溶液,使该混合物到达室温并在该温度下搅拌另外的 4 小时。然后将 150ml 水添加至该混合物,之后用 CH_2Cl_2 提取。将有机相用 MgSO_4 干燥,并在真空下除去溶剂。将产物通过用热己烷搅拌进行洗涤,并用抽吸滤出。产率:7.4g(21mmol),理论值的 80%,根据 $^1\text{H-NMR}$ 的纯度为约 96%。

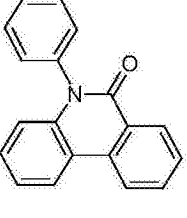
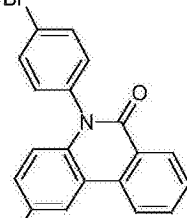
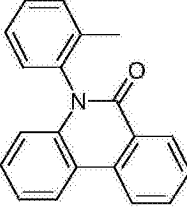
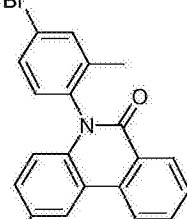
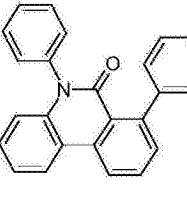
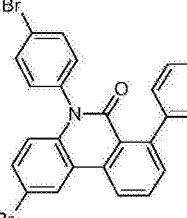
[0202] 类似地获得如下化合物:

[0203]

实施例	原料 1	产物 1	产率
13a			65%
13b			83%

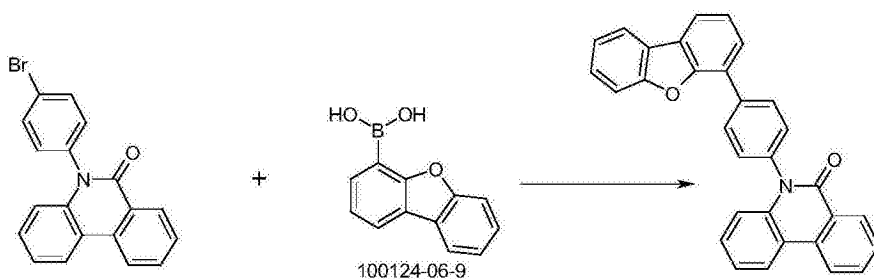
[0204] 以氯仿作为溶剂,使用 2 当量的 NBS,类似地获得如下的化合物:

[0205]

实施例	原料 1	产物 1	产率
13c			87
13d			82%
13f			83%

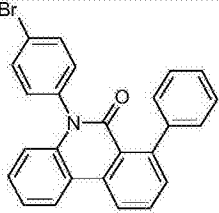
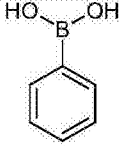
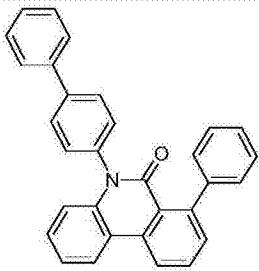
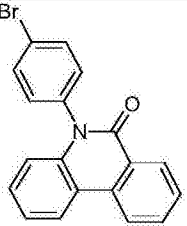
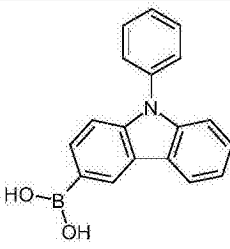
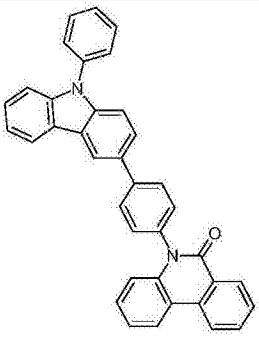
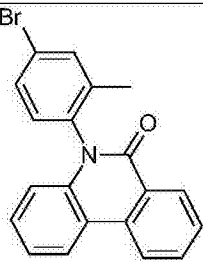
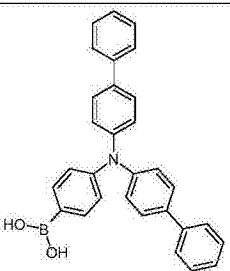
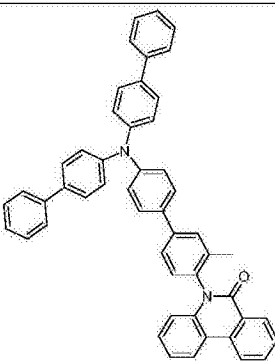
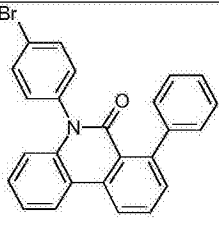
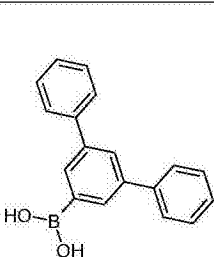
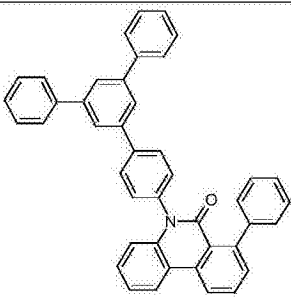
[0206] 实施例 14 :5-(4-二苯并呋喃-4-基苯基)-5H-菲啶-6-酮

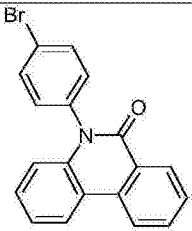
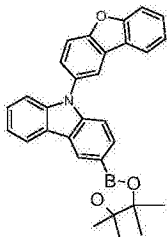
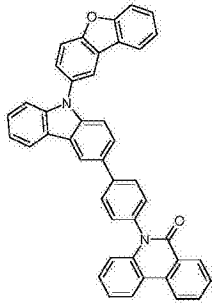
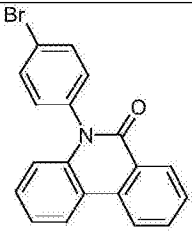
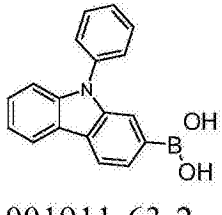
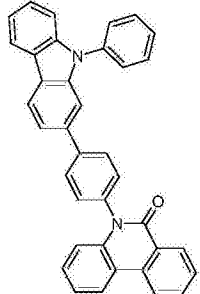
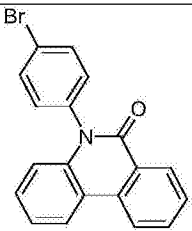
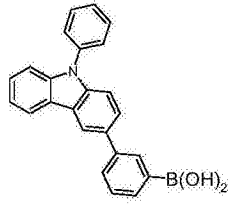
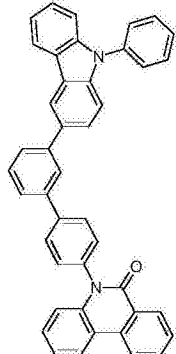
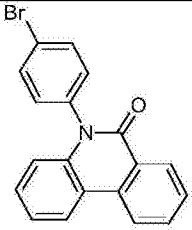
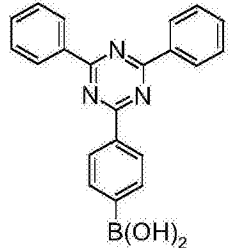
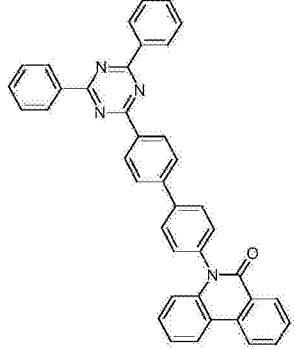
[0207]



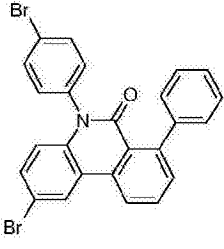
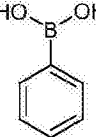
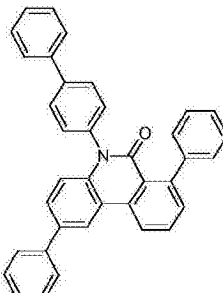
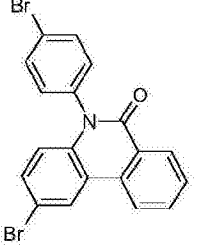
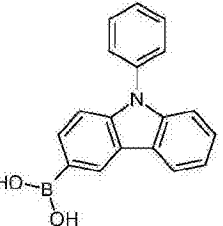
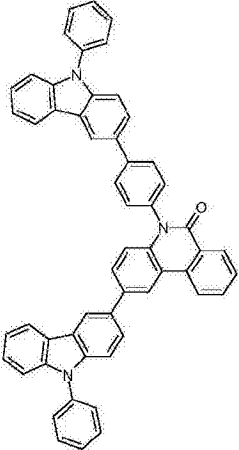
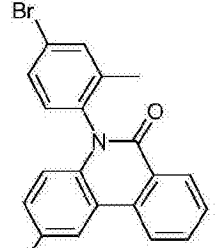
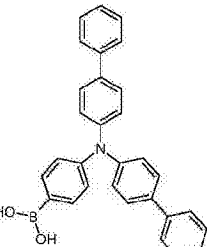
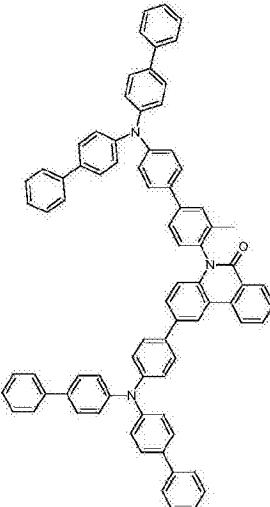
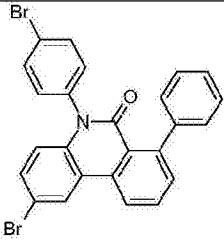

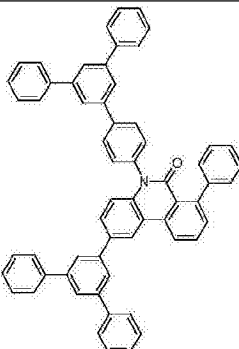
[0208] 将 23g(110.0mmol) 4-二苯并呋喃硼酸、38g(110.0mmol) 5-(4-溴苯基)-5H-菲啶-6-酮和 44.6g(210.0mmol) 磷酸三钾悬浮于 500ml 甲苯、500ml 二氯甲烷和 500ml 水中。将 913mg(3.0mmol) 三邻甲苯基膦, 然后将 112mg(0.5mmol) 乙酸钯(II), 添加至该悬浮液, 并将该反应混合物加热回流 16 小时。冷却之后, 将有机相分离出, 通过硅胶过滤, 每次用 200ml 水洗涤三次, 然后蒸干。将残余物从甲苯和从二氯甲烷/异丙醇重结晶, 并最后在高真空下升华, 纯度为 99.9%。产率是 38g(92mmol), 对应于理论值的 84%。

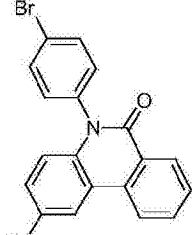
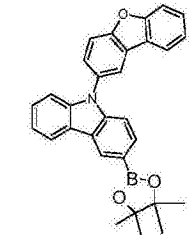
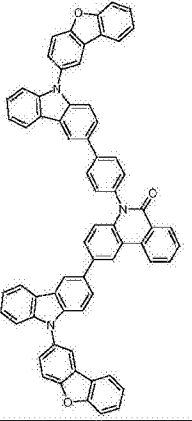
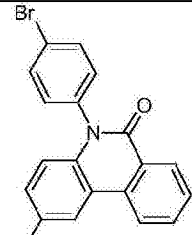
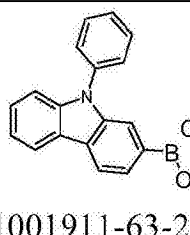
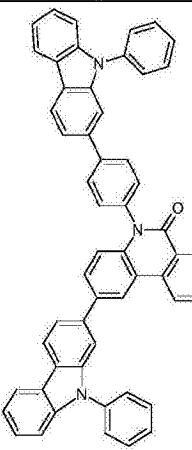
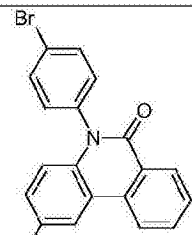
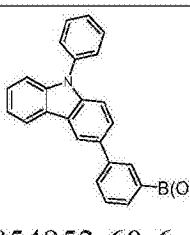
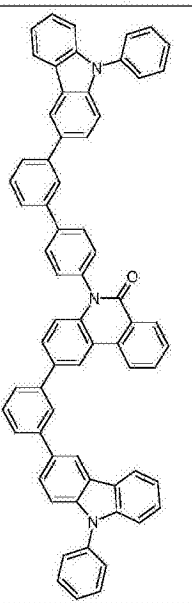
[0209] 类似地获得如下化合物:

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
14a		 HO-B-OH		90%
14b		 HO-B-OH 854952-58-2		81%
[0210] 14c		 HO-B-OH 943836-24-6		84%
14d		 HO-B-OH 128388-54-5		88%

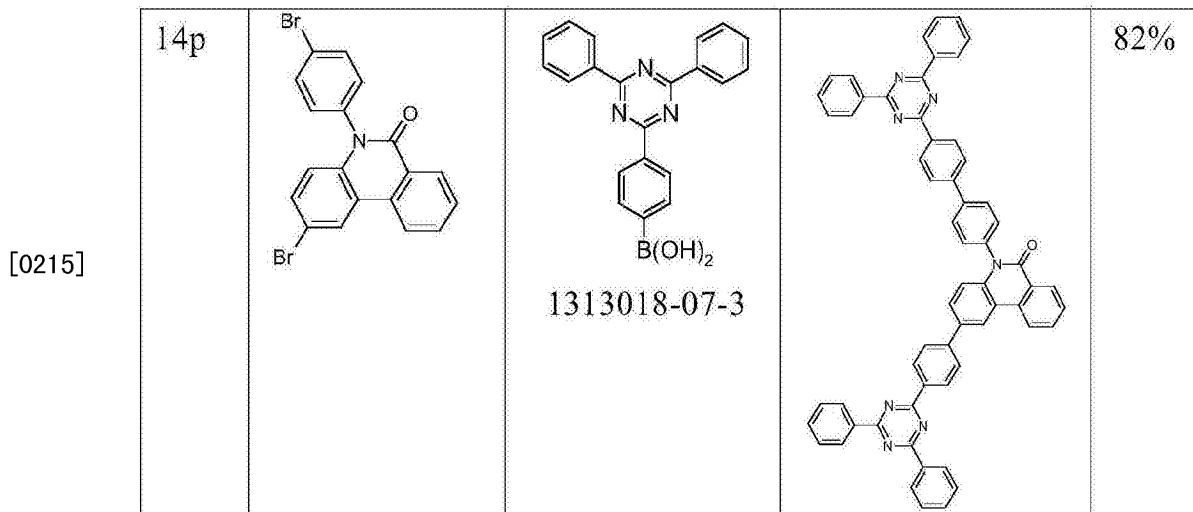
14e		 1338488-91-7		67%
14f		 1001911-63-2		75%
[0211]		 854952-60-6		76%
14h		 1313018-07-3		83%

[0212] 使用 0.5 当量的所述的内酰胺,类似地获得如下化合物:

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
14i				93%
14j		 854952-58-2		84%
[0213] 14k		 943836-24-6		84%
14l		 128388-54-5		88%

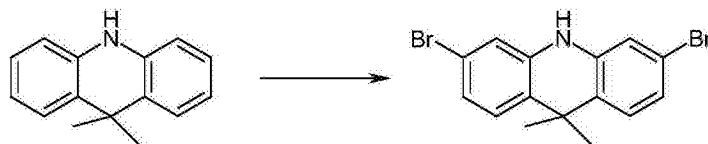
14m		 1338488-91-7		75%
14n		 1001911-63-2		72%
14o		 854952-60-6		70%

[0214]



[0216] 实施例 15 :3,6-二溴-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚

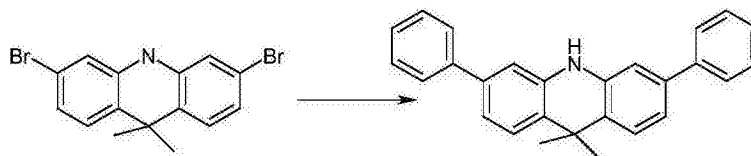
[0217]



[0218] 首先将 40g(191mmol)9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚引入 1000ml 的 CH_2Cl_2 中。然后在避光条件下在 -25°C 下逐滴添加 68g(382mmol)NBS 在 600ml CH_2Cl_2 中的溶液,使该混合物到达室温并在该温度下搅拌另外的 4 小时。然后将 150ml 水添加至该混合物,之后用 CH_2Cl_2 提取。将有机相用 MgSO_4 干燥,并在真空中除去溶剂。将产物通过用热己烷搅拌进行洗涤,并用抽吸滤出。产率:61.4g(16mmol),理论值的 70%,根据 $^1\text{H-NMR}$ 的纯度是约 98%。

[0219] 实施例 16 :9,9-二甲基-3,6-二苯基-9,10-二氢吲哚

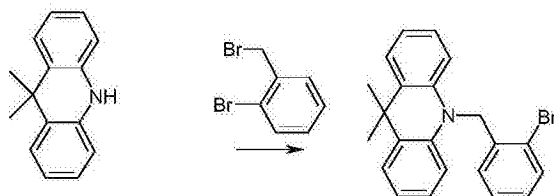
[0220]



[0221] 在剧烈搅拌下,将 1.7g(5.7mmol)三邻甲基膦,然后将 643mg(2.8mmol)乙酸钯(II),添加至 52g(143mmol)3,6-二溴-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚、38.4g(315mmol)苯基硼酸和 60g(286mmol)磷酸钾水合物在 420ml 二噁烷、840ml 甲苯和 420ml 水的混合物中的脱气悬浮液中。在加热回流 5 小时后,使该混合物冷却。将沉淀物用抽吸滤出,用 10ml 乙醇/水(1:1,v:v)洗涤三次并用 5ml 乙醇洗涤三次,然后在真空中干燥并从二噁烷重结晶。产率:41g(113mmol),理论值的 81%,根据 $^1\text{H-NMR}$ 的纯度是约 99.9%。

[0222] 实施例 17 :10-(2-溴苄基)-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚

[0223]



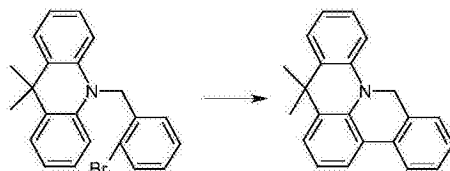
[0224] 在保护气氛下将 9.7g (0.243mol) 在矿物油中 60% 的 NaH 溶解于 500ml 二甲基甲酰胺中。将 22.1g (0.106mol) 9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚溶解于 500ml 的 DMF 中并逐滴添加至反应混合物。在室温下 1 小时后,逐滴添加 60.6 (242mmol) 2-溴溴苄在 500ml DMF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 1 小时,然后倾至冰上并用二氯甲烷提取三次。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥并蒸发。将残余物用热甲苯提取,并从甲苯 / 正庚烷重结晶。产率是 37g (94%)。

[0225] 类似地获得如下化合物:

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
[0226] 17a				88%
[0227] 17b				80%

[0228] 实施例 18 :5-联苯-4-基-2-苯基-5,6-二氢菲啶

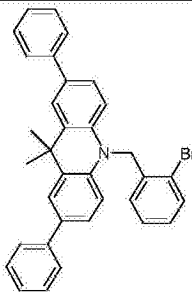
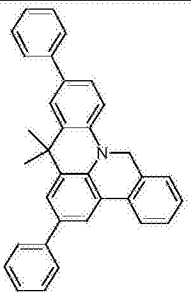
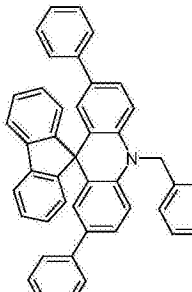
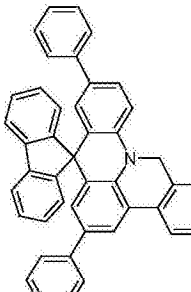
[0229]



[0230] 在保护气氛下将 59.7g (0.158mol) 10-(2-溴苄基)-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚溶解于 500ml 二甲基甲酰胺中。将 17.3g (0.075mol) 苯甲基三甲基溴化铵和 31.28g (0.226mol) 碳酸钾添加至该溶液。然后在保护气体下添加 5.08g (0.022mol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 并将该混合物在 120℃ 下搅拌 9 小时。之后,将该反应混合物冷却至室温并用二

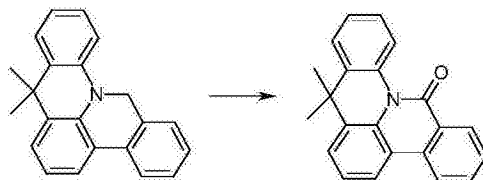
氯甲烷提取。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥并蒸发。使残余物从正庚烷重结晶。产率是 39.5g (86%)。

[0231] 类似地获得如下化合物：

实施例	原料 1	产物	产率
[0232] 18a			82%
[0233] 18b			78%

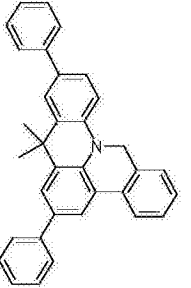
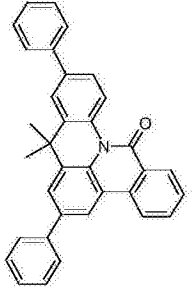
[0234] 实施例 19 :8,8-二甲基-8H-12b-氮杂二苯并[a,de]蒽-13-酮

[0235]



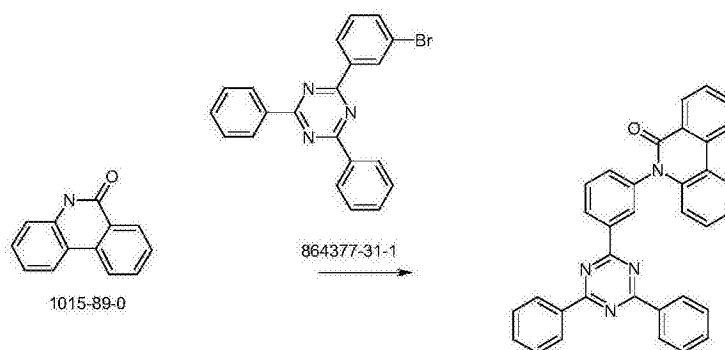
[0236] 将 11.7g (0.039mol) 5-联苯-4-基-2-苯基-5,6-二氢菲啶溶解于 300ml 二氯甲烷中。将 17.3g (0.075mol) 苯甲基三甲基溴化铵和 62.13g (0.393mol) 高锰酸钾分份添加至该溶液,并将该化合物在室温下搅拌两天。之后,将残留的高锰酸钾滤出,将溶液蒸发并通过色谱法进行提纯(洗脱液:庚烷/二氯甲烷,5:1)。使残余物从正庚烷重结晶。产率是 9.8g (80%)。

[0237] 类似地获得如下化合物：

实施例	原料 1	产物	产率
[0238] 19a			89%

[0239] 实施例 20 :5-[3-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基]-5H-菲啶-6-酮

[0240]

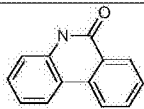
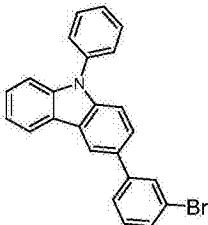
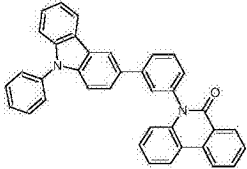
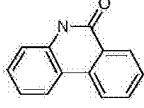
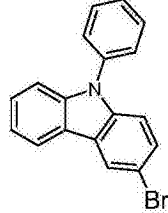
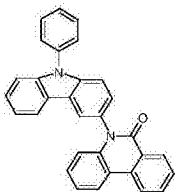
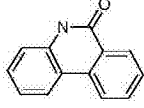
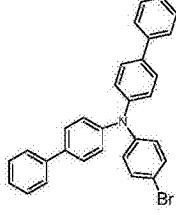
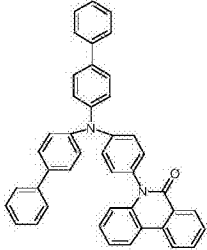


[0241] 将 20g(102.4mmol)5H-菲啉-6-酮、43g(112mmol)2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2.3g(10.2mmol)1,3-双[2-吡啶基]-1,3-丙二酮、28.3g(204mmol)碳酸钾和 1.9g(10.2)碘化亚铜在 1000ml 的 DMF 中在回流下搅拌 90 小时。将该溶液用水稀释并用乙酸乙酯提取两次,将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥,在旋转蒸发仪中蒸发并通过色谱法提纯(EtOAc/己烷:2/3)。将残余物从甲苯中和从二氯甲烷中重结晶,并最后在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 31g(62mmol),对应于理论值的 61%。

[0242] 类似地获得如下化合物:

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
20a	 157848-49-2			59%
20b		 23449-08-3		57%

[0243]

20c		 854952-59-3		54%
[0244] 20d		 1153-85-1		58%
20e		 1371655-72-9		

[0245] 制造 OLED

[0246] 通过按照 W02004/058911 的一般方法制造本发明的 OLED 和现有技术的 OLED, 此处将该方法调整以适应所述环境 (层厚度的改变, 材料)。

[0247] 在以下实施例 V1 至 E29 中给出了多种 OLED 的数据 (见表 1 和表 2)。为改进处理, 将已经涂有厚度为 50nm 的结构化 ITO (氧化铟锡) 的玻璃板涂覆 20nm 的 PEDOT:PSS (聚(3,4-亚乙基二氧噻吩) 聚磺化苯乙烯, 购买自德国 Heraeus Precious Metals GmbH (贺利氏贵金属股份有限公司) 的 CLEVIOS™ VP AI4083, 从水溶液中旋涂施加)。这些涂覆的玻璃板形成基底, 将 OLED 施加到所述基底上。所述 OLED 原则上具有如下的层结构: 基底 / 任选的空穴注入层 (HIL) / 空穴传输层 (HTL) / 任选的中间层 (IL) / 电子阻挡层 (EBL) / 发光层 (EML) / 任选的空穴阻挡层 (HBL) / 电子传输层 (ETL) / 任选的电子注入层 (EIL) 和最后的阴极。所述阴极由厚度 100nm 的铝层形成。所述 OLED 的确切结构显示于表 1 中。诸如“3f”的名称是指该化合物来自实施例 3f 等。用于制造所述 OLED 所需的其它材料显示于表 3 中。

[0248] 在真空室中通过热气相沉积施加所有材料。此处的发光层总是由至少一种基质材料 (主体材料) 和发光掺杂剂 (发光体) 组成, 通过共蒸发使所述一种或多种基质材料以一定的体积比例与所述发光掺杂剂混合。此处例如 9h:VCbz1:TEG1 (60% : 30% : 10%) 的表达是指, 材料 9h 以 60% 的体积比例存在于该层中, VCbz1 以 30% 的比例存在于该层中, 而 TEG1 以 10% 的比例存在于该层中。类似地, 所述电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。

[0249] 通过标准方法表征所述 OLED。为此目的, 确定电致发光光谱, 电流效率 (以 cd/A

测量),功率效率(以 lm/W 测量)和外量子效率(EQE,以百分比测量),其作为发光密度的函数,从呈现朗伯发射特性的电流/电压/发光密度特性线(IUL 特性线)计算,和寿命。确定在 1000cd/m²发光密度下的电致发光光谱,并从其计算 CIE1931x 和 y 颜色坐标。在表 2 中的表达 U1000 表示 1000cd/m²发光密度所需要的电压。CE1000 和 PE1000 表示在 1000cd/m²分别达到的电流效率和功率效率。最后,EQE1000 表示在 1000cd/m²工作发光密度下的外量子效率。

[0250] 表 2 中总结了多种 OLED 的数据。实施例 V1 和 V2 是根据现有技术的对比例,实施例 E1-E19 显示了包含本发明材料的 OLED 的数据。

[0251] 以下更详细地解释了一些实施例,以示例本发明化合物的优势。然而,应当指出这仅代表了在表 2 中显示的数据的选择。

[0252] 在电子传输层中使用根据本发明的化合物

[0253] 如果将化合物 9g 用于电子传输层中,则获得 4.3V 的低工作电压和略高于 8%的非常好的量子效率,在使用现有技术化合物 LaDi1 的情况下这些值明显变差(实施例 V2 和 E5)。

[0254] 此外,在本发明材料的情况下获得非常好的寿命:例如,对于实施例 E4 的 OLED,在 60mA/cm²下工作时发光密度在 210 小时内降低至其初始值的 70%。

[0255] 将本发明化合物用作磷光 OLED 中的基质材料

[0256] 在使用本发明材料作为单一基质材料与绿色掺杂剂 TEG1 组合时,获得了 3.3V 的非常低的工作电压和高达 16.4%的非常好的外量子效率(实施例 E10 和 E11)。

[0257] 在混合基质体系中使用本发明材料,也获得非常好的性能数据。例如,与材料 VCbz1 组合,获得高于 17%的外量子效率并且需要 3.3V 的非常低的工作电压(实施例 E13)。

[0258] 如果选择含有三嗪或嘧啶的化合物作为混合基质体系中的第二组分,则同样获得非常好的性能数据,例如,在 IC1 与 19a 的组合中,获得高于 16%的外量子效率(实施例 E13)。

[0259] 此外,获得非常好的寿命:例如,对于根据实施例 E1 的 OLED,在 20mA/cm²下工作时发光密度在 170 小时内降低至其初始值的 70%。对于根据实施例 E10 的 OLED,在相同条件下获得 190 小时的寿命。相比之下,在现有技术材料 LaDi1 的情况下,在相同条件下仅获得 130 小时的寿命(根据实施例 V1 的 OLED)。在混合基质体系中能够获得甚至更好的寿命,例如,对于根据实施例 E16 的 OLED,在 20mA/cm²下工作时,发光密度在 330 小时内降低至其初始值的 70%。根据实施例 E23 的 OLED 在 20mA/cm²下工作时,在 305 小时内降低至初始发光密度的 80%,对于实施例 E22,甚至在 340 小时内才降低至初始发光密度的 80%。

[0260] 表 1 :OLED 的结构

[0261]

实施 例	HIL 厚度	HTL 厚度	IL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
V1	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	LaDi1:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V2	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M1:DI (95%:5%) 20nm	---	LaDi1 30nm	LiQ 3nm
E1	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E2	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3e:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E3	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3E:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E4	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M1:DI (95%:5%) 20nm	---	9f:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E5	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M1:DI (95%:5%) 20nm	---	9g 30nm	LiQ 3nm
E6	HATCN 5nm	SpA1 140nm	HATCN 5nm	SpMA1 20nm	M1:DI (95%:5%) 20nm	---	3h 30nm	LiQ 3nm
E7	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3h:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E8	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3j:IC1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E9	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3k:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E10	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8a:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E11	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E12	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8b:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E13	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9g:VCbz1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E14	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	9c:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E15	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	9d:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E16	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9b:IC1:TEG1 (60%:30%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E17	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	3a 40nm	LiQ 3nm
E18	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	3c:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E19	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3g:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E20	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 40nm	---	20:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0262]

E21	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 40nm	---	20 40nm	LiF 1nm
E22	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3:IC2:TEG1 (60%:30%:10%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E23	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	19a:IC1:TEG1 (45%:45%:10%)30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E24	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	19a:IC3:TEG1 (45%:45%:10%)30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E25	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	19a:IC4:TEG1 (45%:45%:10%)30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E26	---	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	19a:TEG1 (90%:10%) 40nm	---	19a 40nm	LiQ 3nm
E27	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	19a:3e:TEG1 (45%:45%:10%)30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E28	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	8a:IC2:TEG1 (45%:45%:10%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E29	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	3:ST2:TEG1 (60%:30%:10%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0263] 表 2 :OLED 的数据

实施例	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y
V1	4.5	46	33	13.0%	0.33/0.62
V2	5.3	6.6	3.9	6.1%	0.14/0.13
E1	4.4	48	35	13.6%	0.34/0.62
E2	4.5	48	33	13.3%	0.34/0.62
E3	4.0	51	41	14.3%	0.34/0.63
E4	4.4	8.2	5.8	7.6%	0.14/0.13
E5	4.3	8.7	6.4	8.1%	0.14/0.13
E6	4.6	7.1	4.8	6.6%	0.14/0.13
E7	3.7	55	48	15.5%	0.33/0.62
E8	3.7	55	46	15.2%	0.34/0.63
E9	4.1	52	40	14.4%	0.33/0.62
E10	3.4	59	54	16.4%	0.33/0.63
E11	3.3	58	55	16.2%	0.34/0.62
E12	3.4	56	52	15.8%	0.34/0.62
E13	3.3	63	60	17.4%	0.33/0.62
E14	4.3	11.8	8.7	12.8%	0.67/0.33
E15	4.4	10.8	7.7	11.8%	0.67/0.33
E16	3.6	54	47	15.0%	0.33/0.63
E17	3.7	57	49	15.9%	0.32/0.62
E18	4.7	10.1	6.8	11.1%	0.67/0.33
E19	4.5	46	32	12.8%	0.34/0.62

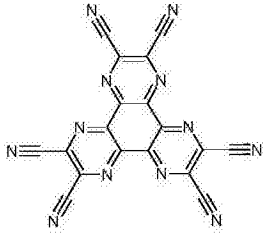
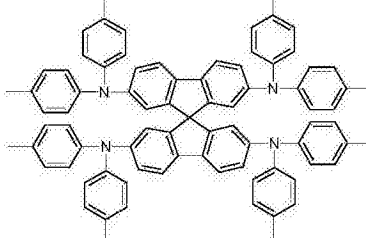
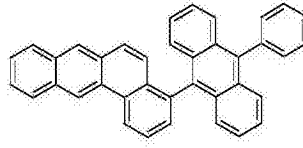
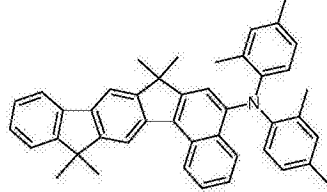
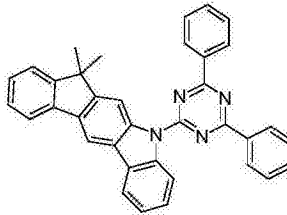
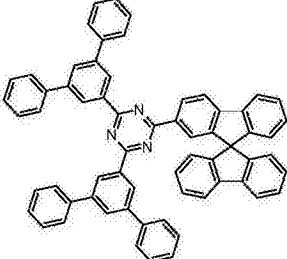
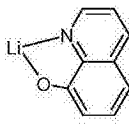
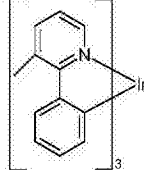
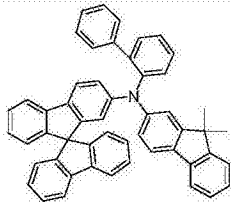
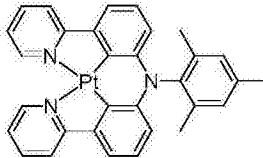
[0264]

[0265]

E20	3.3	64	61	17.3%	0.34/0.62
E21	3.8	60	50	16.0%	0.34/0.62
E22	3.8	59	49	15.8%	0.34/0.63
E23	3.8	60	50	16.3%	0.35/0.62
E24	3.7	61	52	16.7%	0.34/0.62
E25	3.5	55	49	15.4%	0.34/0.63
E26	4.4	55	39	15.2%	0.33/0.62
E27	3.6	57	48	15.7%	0.32/0.62
E28	3.2	58	56	16.8%	0.33/0.63
E29	4.2	61	46	16.8%	0.33/0.63

[0266] 表 3 :用于 OLED 的材料的结构式

[0267]

	
HATCN	SpA1
	
M1	D1
	
ICI	STI
	
LiQ	TEG1
	

[0268]

