



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106164074 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(21)申请号 201580019580.1

(22)申请日 2015.03.19

(30)优先权数据

14001344.2 2014.04.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/000603 2015.03.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/158411 DE 2015.10.22

(71)申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 约亨·普菲斯特 弗兰克·福格斯

埃尔维拉·蒙特内格罗

特雷莎·穆希卡-费尔瑙德

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

G07D 471/10(2006.01)

G09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书4页 说明书65页

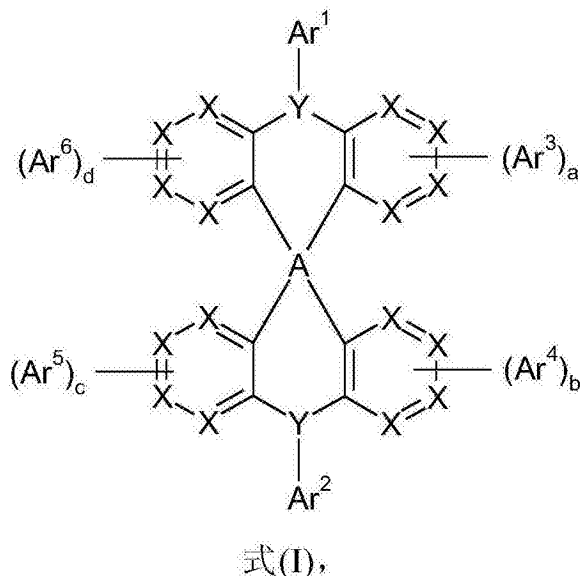
(54)发明名称

用于电子器件的材料

(57)摘要

本发明涉及杂螺二苈化合物、其制备方法，以及涉及包含所述杂螺二苈衍生物的电子器件、特别是有机电致发光器件。

1. 式(I)的化合物



其中以下适用于出现的符号和标记：

A是C或Si；

Y在每次出现时相同或不同地为N或P；

X在每次出现时相同或不同地为CR¹或N；

Ar¹、Ar²在每次出现时相同或不同地为具有6~40个芳族环原子的芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R²取代，或具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R²取代；

Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶在每次出现时相同或不同地为具有6~40个芳族环原子的芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R²取代，或具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R²取代；

R¹、R²在每次出现时相同或不同地选自H, D, F, C(=O)R³, CF₃, OCF₃, CN, Si(R³)₃, N(R³)₂, P(=O)(R³)₂, OR³, S(=O)R³, S(=O)₂R³, 具有1~20个C原子的直链烷基或烷氧基基团，具有3~20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团，具有2~20个C原子的烯基或炔基基团，具有6~40个芳族环原子的芳族环系和具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系；其中两个或更多个基团R¹或R²可彼此连接并可形成环；其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个基团R³取代；且其中在所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个CH₂基团可被-R³C=CR³-、-C≡C-、Si(R³)₂、C=O、C=NR³、-C(=O)O-、-C(=O)NR³-、NR³、P(=O)(R³)、-O-、-S-、SO或SO₂代替；

R³在每次出现时相同或不同地选自H, D, F, C(=O)R⁴, CF₃, OCF₃, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, P(=O)(R⁴)₂, OR⁴, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, 具有1~20个C原子的直链烷基或烷氧基基团，具有3~20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团，具有2~20个C原子的烯基或炔基基团，具有6~40个芳族环原子的芳族环系和具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系；其中两个或更多个基团R³可彼此连接并可形成环；其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个基团R⁴取代；且其中在所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个CH₂基团可被-R⁴C=CR⁴-、-C≡C-、Si(R⁴)₂、C=O、C=NR⁴、-C(=O)O-、-C

(=O)NR⁴、-NR⁴、P(=O)(R⁴)、-O-、-S-、SO或SO₂代替；

R⁴在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,具有1~20个C原子的烷基基团,具有6~40个芳族环原子的芳族环系和具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个基团R⁴可彼此连接并可形成环;且其中所述烷基基团、芳族环系和杂芳族环系可被F或CN取代;

a、b、c、d在每次出现时相同或不同地为0或1;

其中所述两个基团Ar¹和Ar²中的至少一个是具有12~40个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代,或具有12~40个芳族环原子的杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代;且

其中标记a、b、c和d中的至少一个等于1。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,所述化合物不含芳基氨基基团作为取代基。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于,式(I)中正好1个、2个或3个选自标记a、b、c和d中的标记等于1。

4. 根据权利要求1~3中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,A是碳原子。

5. 根据权利要求1~4中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,Y是氮原子。

6. 根据权利要求1~5中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,X等于CR¹。

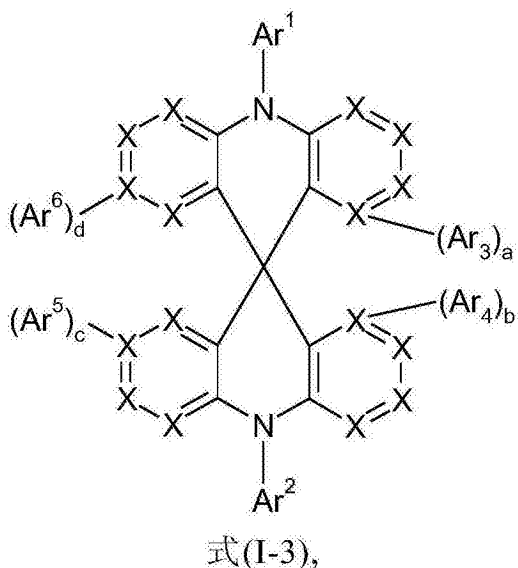
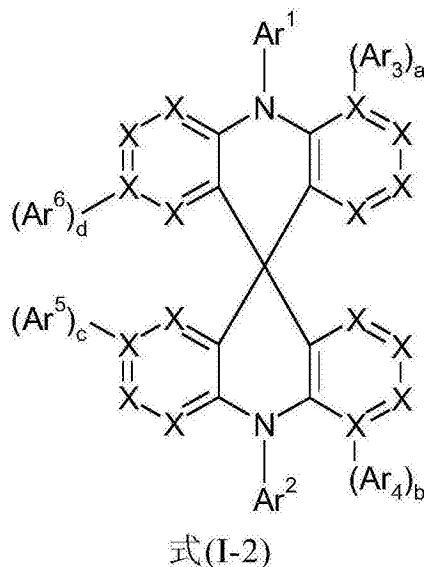
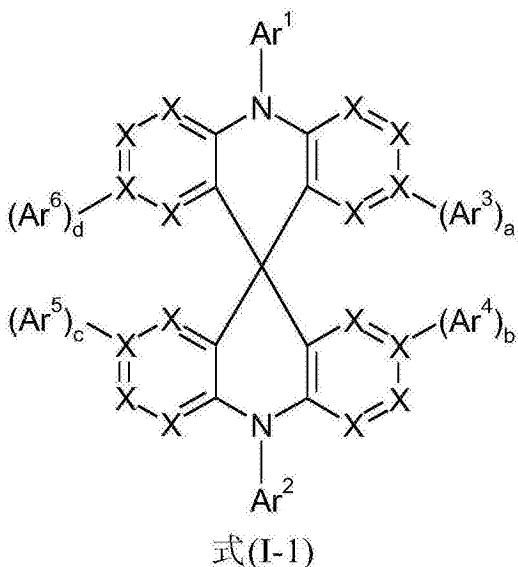
7. 根据权利要求1~6中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,Ar¹和Ar²在每次出现时相同或不同地选自具有6~24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代,或选自具有5~24个芳族环原子的杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代,其中所述两个基团Ar¹和Ar²中的至少一个是具有12~24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代,或具有12~24个芳族环原子的杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代。

8. 根据权利要求1~7中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,所述基团Ar¹和Ar²两者在每次出现时相同或不同地都选自具有12~24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代,和具有12~24个芳族环原子的杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代。

9. 根据权利要求1~8中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,在式(I)的化合物中出现的基团Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶相同地进行选择。

10. 根据权利要求1~9中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,基团Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶中的至少一个包含至少一个具有5~20个芳族环原子的杂芳基基团。

11. 根据权利要求1~10中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,式(I)的化合物符合式(I-1)~(I-3)中的一个:



其中出现的符号和标记如根据权利要求1~10的一项或多项所限定的。

12. 制备根据权利要求1~11中的一项或多项所述的化合物的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

- 1) 在有机金属化合物的存在下使卤素取代的二苯基胺衍生物与吡啶酮衍生物反应;
- 2) 在1)中形成的中间体进行闭环反应以生成螺二吡啶衍生物;
- 3) 利用Buchwald偶联在所述螺二吡啶衍生物的自由氮原子上引入芳基或杂芳基基团。

13. 低聚物、聚合物或树枝状大分子,其包含一种或多种根据权利要求1~11中的一项或多项所述的化合物,其中一个或多个与所述聚合物、低聚物或树枝状大分子连接的键可位于式(I)中被R¹或R²取代的任意期望位置处。

14. 制剂,其包含至少一种根据权利要求1~11中的一项或多项所述的化合物,或至少一种根据权利要求13所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子,和至少一种溶剂。

15. 根据权利要求1~10中的一项或多项的化合物或根据权利要求13所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子在电子器件中的用途。

16. 电子器件,其包含至少一种根据权利要求1~10中的一项或多项所述的化合物或至

少一种根据权利要求13所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子。

17. 根据权利要求16所述的电子器件,所述电子器件选自有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光晶体管(OLET)、有机太阳能电池(OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-laser)和有机电致发光器件(OLED)。

18. 根据权利要求17所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述至少一种化合物或所述至少一种低聚物、聚合物或树枝状大分子存在于选自空穴传输层和发光层的层中。

19. 根据权利要求18所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述至少一种化合物或所述至少一种低聚物、聚合物或树枝状大分子与一种或多种磷光发光体一起存在于发光层中。

20. 根据权利要求18所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述至少一种化合物或所述至少一种低聚物、聚合物或树枝状大分子与一种或多种p型掺杂剂一起存在于空穴传输层中。

用于电子器件的材料

[0001] 本申请涉及下面更详细限定的式(I)的杂螺二茛化合物。所述化合物优选用于电子器件中,特别优选用于有机电致发光器件(OLED)中。

[0002] 本申请意义上的电子器件被认为是指所谓的有机电子器件,其包含有机半导体材料作为功能材料。特别地,它们被认为是指OLED。

[0003] 在例如US 4539507、US 5151629、EP 0676461和WO 98/27136中对其中将有机化合物用作功能材料的OLED的结构进行了描述。一般来讲,术语OLED被认为是指这样的电子器件,其包含一个或多个含有机化合物的层并且在施加电压时发光。

[0004] 具有传输空穴功能的层(传输空穴的层)例如空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层和发光层对电子器件的性能数据具有巨大影响。

[0005] 现有技术中已知在上述层中使用三芳基胺作为具有空穴传输性能的材料。这些可以为单芳基胺,如在例如JP 1995/053955、WO 2006/123667和JP 2010/222268中所述的,和二胺或其它多胺,如在例如US 7504163或US 2005/0184657中所述的。作为用于OLED的具有空穴传输性质的材料的三芳基胺化合物的已知实例尤其是三-对联苯胺、N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)和4,4',4''-三-(3-甲基苯基-苯基氨基)-三苯基胺(MTDATA)。

[0006] 在现有技术中,例如根据WO 2012/150001已知在OLED中使用吡啶衍生物。然而,在这一公布的说明书中未提出螺二吡啶衍生物。

[0007] 此外,现有技术如JP 2002-265938公开了螺二吡啶化合物在OLED中的使用。在这一公布的说明书中所述的化合物要么在螺二吡啶骨架的苯环上不含取代基,要么在螺二吡啶骨架的氮原子上包含苯基基团。

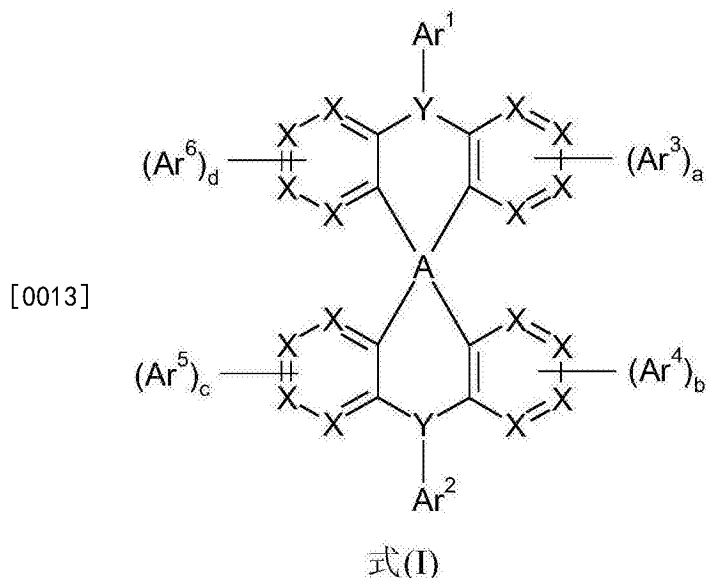
[0008] 描述螺二吡啶化合物在OLED中的使用的另一个公布的说明书是KR 2011-0120075。在这一公布的说明书中所述的化合物在螺二吡啶骨架的苯环上不含取代基。

[0009] 尽管在上述文献中公开的化合物非常适用于电子器件中,但对于用于该用途的新型化合物有着不断的需求。特别地,对于导致电子器件的性能数据的改进,特别是导致寿命、效率和工作电压的改进的化合物存在需求。特别地对于在电子器件的空穴传输层中的使用,正在不断探索具有相应性质的新型材料。

[0010] 在对用于该用途的新型材料的研究过程中,现已经令人惊讶地发现,如下的螺二吡啶化合物非常适用于OLED中,所述螺二吡啶化合物符合下面限定的式(I)且特征在于,特别地,其在氮原子中的至少一个上具有扩展的芳族或杂芳族体系并在螺二吡啶骨架的苯环中的至少一个上具有芳族或杂芳族环系。其特别适用于空穴传输层中。

[0011] 发现的化合物具有选自如下的一种或多种性质:非常好的空穴传导性质、非常好的电子阻挡性质、高氧化稳定性、良好的溶解性以及高的温度稳定性。在用于OLED中时,其导致OLED的选自如下的一种或多种有利性质:长的寿命、高的量子效率和低的工作电压。

[0012] 本发明涉及一种式(I)的化合物



[0014] 其中以下适用于出现的符号和标记：

[0015] A是C或Si；

[0016] Y在每次出现时相同或不同地为N或P；

[0017] X在每次出现时相同或不同地为CR¹或N；

[0018] Ar¹、Ar²在每次出现时相同或不同地为具有6~40个芳族环原子的芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R²取代，或具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R²取代；

[0019] Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶在每次出现时相同或不同地为具有6~40个芳族环原子的芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R²取代，或具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团R²取代；

[0020] R¹、R²在每次出现时相同或不同地选自H, D, F, C(=O)R³, CF₃, OCF₃, CN, Si(R³)₃, N(R³)₂, P(=O)(R³)₂, OR³, S(=O)R³, S(=O)₂R³, 具有1~20个C原子的直链烷基或烷氧基基团，具有3~20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团，具有2~20个C原子的烯基或炔基基团，具有6~40个芳族环原子的芳族环系和具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系，其中两个或更多个基团R¹或R²可彼此连接并可形成环；其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个基团R³取代；且其中在所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个CH₂基团可被-R³C=CR³-、-C≡C-、Si(R³)₂、C=O、C=NR³、-C(=O)O-、-C(=O)NR³-、NR³、P(=O)(R³)、-O-、-S-、SO或SO₂代替；

[0021] R³在每次出现时相同或不同地选自H, D, F, C(=O)R⁴, CF₃, OCF₃, CN, Si(R⁴)₃, N(R⁴)₂, P(=O)(R⁴)₂, OR⁴, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, 具有1~20个C原子的直链烷基或烷氧基基团，具有3~20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团，具有2~20个C原子的烯基或炔基基团，具有6~40个芳族环原子的芳族环系和具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系；其中两个或更多个基团R³可彼此连接并可形成环；其中所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所述芳族环系和杂芳族环系可各自被一个或多个基团R⁴取代；且其中在所述烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个CH₂基团可被-R⁴C=CR⁴-、-C≡C-、Si(R⁴)₂、C=O、C=NR⁴、-C(=O)O-、-C(=O)NR⁴-、NR⁴、P(=O)(R⁴)、-O-、-S-、SO或SO₂代替；

[0022] R⁴在每次出现时相同或不同地选自H, D, F, CN, 具有1~20个C原子的烷基基团，具

有6~40个芳族环原子的芳族环系和具有5~40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个基团R⁴可彼此连接并可形成环;且其中所述烷基基团、芳族环系和杂芳族环系可被F或CN取代;

[0023] a、b、c、d在每次出现时相同或不同地为0或1;

[0024] 其中两个基团Ar¹和Ar²中的至少一个是具有12~40个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代;或具有12~40个芳族环原子的杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代;且

[0025] 其中标记a、b、c和d中的至少一个等于1。

[0026] 如果标记a、b、c或d等于0,则对应的基团Ar³、Ar⁴、Ar⁵或Ar⁶不存在。

[0027] 如果标记a、b、c或d等于1,则对应的基团Ar³、Ar⁴、Ar⁵或Ar⁶与环的基团X之一键合。于是该基团X等于C,对应碳的四价。

[0028] 在本发明意义上的芳基基团包含6~60个芳族环原子,其中没有一个是杂原子。在本发明意义上的芳基基团被认为是指简单的芳族环即苯,或者稠合的芳族多环环系如萘、菲或蒽。在本申请意义上的稠合芳族多环环系由两个或更多个彼此稠合的简单芳族环构成。环之间的稠合在此被认为是指环彼此共享至少一个边。

[0029] 在本发明意义上的杂芳基基团包含5~60个芳族环原子,其中至少一个是杂原子。杂芳基基团的杂原子优选选自N、O和S。在本发明意义上的杂芳基基团被认为是指简单的芳族环即苯,或简单的杂芳族环如吡啶、嘧啶或噁吩,或稠合的杂芳族多环环系如喹啉或咪唑。在本申请意义上稠合杂芳族多环环系由两个或更多个彼此稠合的简单杂芳族环构成。环之间的稠合在此被认为是指环彼此共享至少一个边。

[0030] 在每种情况下可被上述基团取代且可通过任何期望的位置连接到所述芳族或杂芳族环系的芳基或杂芳基基团被认为特别是衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、菲、芘、二氢芘、蒹、花、苯并菲、荧蒽、苯并蒽、苯并菲、并四苯、并五苯、苯并芘、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡啶、吩噻嗪、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑。

[0031] 在本发明意义上的芳族环系在所述环系中包含6~60个C原子且不包括杂原子作为芳族环原子。因此在本发明意义上的芳族环系不含杂芳基基团。在本发明意义上的芳族环系旨在被认为是指如下的体系,其不必仅包含芳基基团,而是其中多个芳基基团还可通过单键或通过非芳族单元例如一个或多个任选取代的C、Si、N、O或S原子连接。基于体系中非H原子的总数,所述非芳族单元在此优选包含小于非H原子的10%。因此,例如,与其中两个或更多个芳基基团例如通过直链或环状的烷基、烯基或炔基基团或通过甲硅烷基基团连

接的体系一样,诸如9,9'-螺二芴、9,9-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚和茛的体系也旨在认为是本发明意义上的芳族环系。此外,其中两个或更多个芳基基团通过单键彼此连接的体系,例如,诸如联苯和三联苯的体系,也被认为是本发明意义上的芳族环系。

[0032] 在本发明意义上的杂芳族环系包含5~60个芳族环原子,其中至少一个是杂原子。所述杂芳族环系的杂原子优选选自N、O和/或S。杂芳族环系对应于芳族环系的上述定义,但包含至少一个杂原子作为芳族环原子之一。因此其与本申请的定义意义上的芳族环系不同,根据该定义所述芳族环系不可含杂原子作为芳族环原子。

[0033] 具有6~60个芳族环原子的芳族环系或具有5~60个芳族环原子的杂芳族环系被认为特别是指衍生自上文在芳基基团和杂芳基基团下提及的基团的基团,和衍生自联苯、三联苯、四联苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢茛、四氢茛、茛并芴、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、茛并吡啶的基团,或衍生自这些基团的组合的基团。

[0034] 为了本发明的目的,其中单独的H原子或CH₂基团还可被上文在基团定义下提及的基团取代的具有1~40个C原子的直链烷基基团或具有3~40个C原子的支链或环状的烷基基团或具有2~40个C原子的烯基或炔基基团优选被认为是指如下基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。

[0035] 其中单独的H原子或CH₂基团还可被上文在基团定义下提及的基团取代的具有1~40个C原子的烷氧基或硫代烷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、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

[0036] 为了本发明的目的,两个或更多个基团可彼此形成环的构想旨在被认为尤其是指两个基团通过化学键彼此连接。然而,此外,上述构想还旨在被认为是指,在其中两个基团中的一个代表氢的情况下,第二个基团在该氢原子所键合的位置处键合,从而形成环。

[0037] 根据一个优选实施方式,式(I)的化合物不含芳基氨基基团作为取代基。在本申请意义上的芳基氨基基团被认为是指其中一个或多个芳基或杂芳基基团、优选三个芳基或杂芳基基团键合到氮原子的基团。

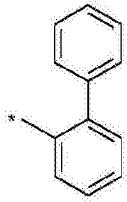
[0038] 根据本发明的另一个优选实施方式,式(I)的化合物不含具有超过10个芳族环原子的稠合芳基基团,且不含具有超过14个芳族环原子的稠合杂芳基基团。

[0039] 优选地,正好1、2或3个选自标记a、b、c和d中的标记等于1,特别优选正好1或2个选自标记a、b、c和d中的标记等于1。

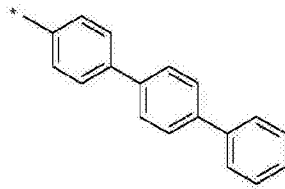
[0040] 根据本发明的一个优选实施方式,标记a等于1,标记b、c和d等于0。

- [0041] 根据一个可选的优选实施方式,标记a和b等于1,并且标记c和d是等于0。
- [0042] 根据一个可选的优选实施方式,标记a和c等于1,并且标记b和d等于0。
- [0043] A优选为碳原子。
- [0044] Y优选为氮原子。
- [0045] 优选地,在式(I)化合物中的每个六元环至多三个基团X、特别优选至多两个基团X、非常特别优选至多一个基团X等于N。
- [0046] 优选地,在环中不超过2个直接相邻的基团X等于N。
- [0047] X优选等于CR¹。
- [0048] Ar¹和Ar²优选在每次出现时相同或不同地选自具有6~24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代,或选自具有5~24个芳族环原子的杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代。因此组合优选的是,两个基团Ar¹和Ar²中的至少一个是具有12~24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代,或具有12~24个芳族环原子的杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代。特别优选地,基团Ar¹和Ar²两者在每次出现时相同或不同地都选自具有12~24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代,和具有12~24个芳族环原子的杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代。
- [0049] Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶优选各自包含至少一种选自如下的基团:苯、萘、菲、荧蒽、联苯、三联苯、四联苯、茚、茛并茚、螺二茚、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶并咪唑、茚并咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并咪唑、嘧啶、吡嗪和三嗪,其中所述基团可各自被一个或多个基团R²取代。
- [0050] Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶优选在每次出现时相同或不同地选自具有6~24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代,或选自具有5~24个芳族环原子的杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R²取代。
- [0051] 出现在式(I)化合物中的基团Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶优选相同地进行选择。
- [0052] 基团Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶的优选实施方式是下面示出的基团:

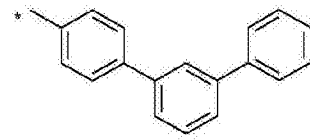




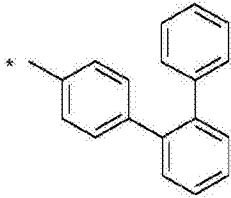
式(Ar-4)



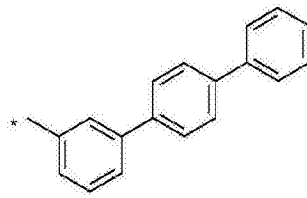
式(Ar-5)



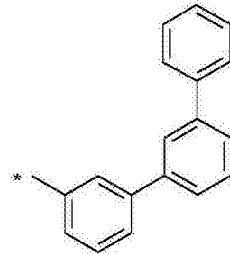
式(Ar-6)



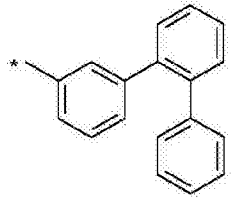
式(Ar-7)



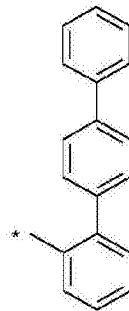
式(Ar-8)



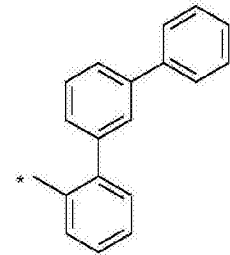
式(Ar-9)



式(Ar-10)

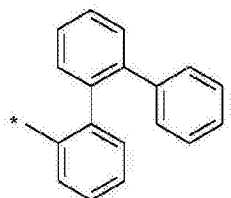


式(Ar-11)

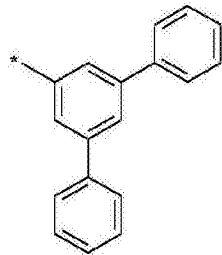


式(Ar-12)

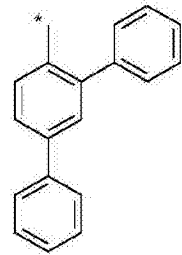
[0054]



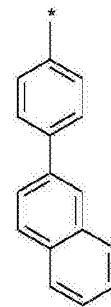
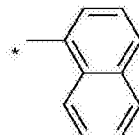
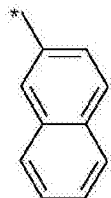
式(Ar-13)



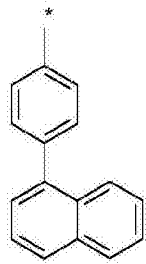
式(Ar-14)



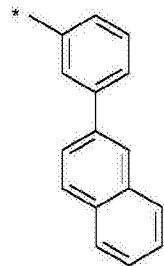
式(Ar-15)



式(Ar-16)

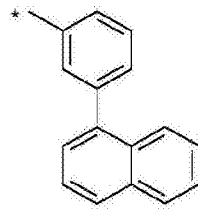


式(Ar-19)

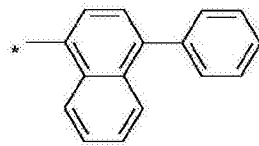


式(Ar-22)

式(Ar-17)

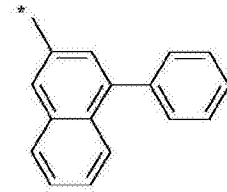


式(Ar-20)

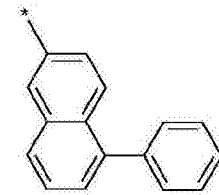


式(Ar-23)

式(Ar-18)

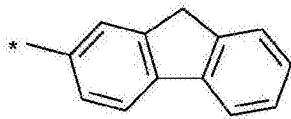


式(Ar-21)

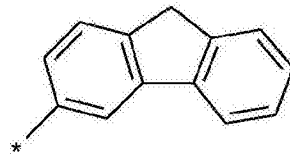


式(Ar-24)

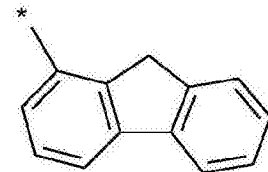
[0055]



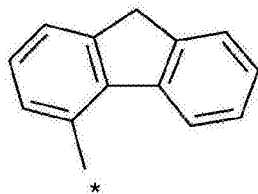
式(Ar-25)



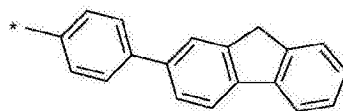
式(Ar-26)



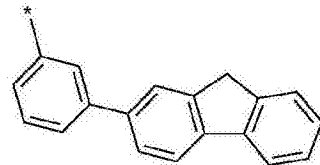
式(Ar-27)



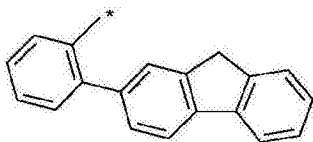
式(Ar-28)



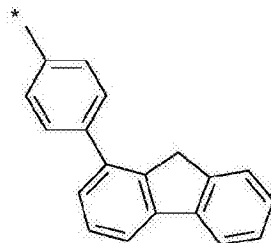
式(Ar-29)



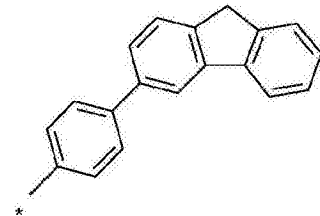
式(Ar-30)



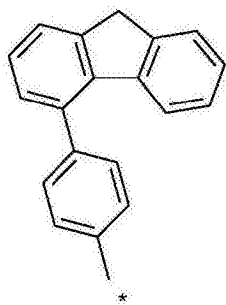
式(Ar-31)



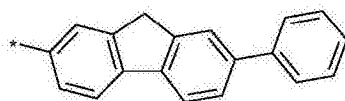
式(Ar-32)



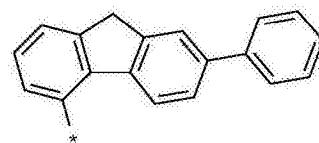
式(Ar-33)



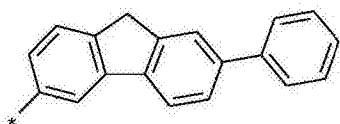
式(Ar-34)



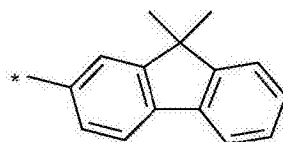
式(Ar-35)



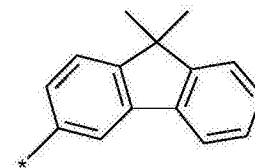
式(Ar-36)



式(Ar-37)

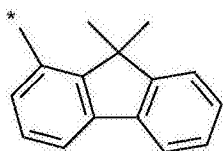


式(Ar-25-1)

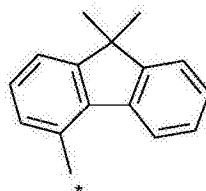


式(Ar-26-1)

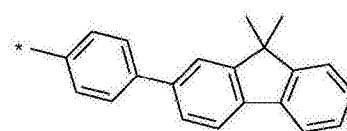
[0056]



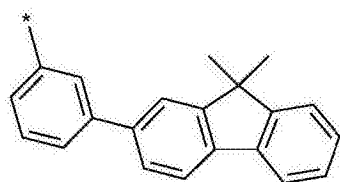
式(Ar-27-1)



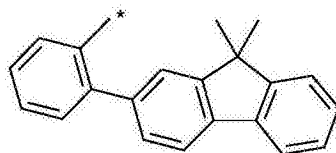
式(Ar-28-1)



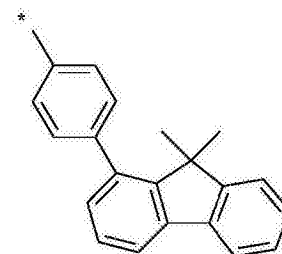
式(Ar-29-1)



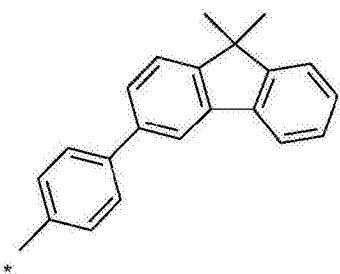
式(Ar-30-1)



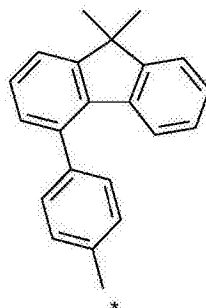
式(Ar-31-1)



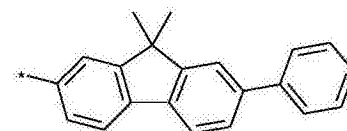
式(Ar-32-1)



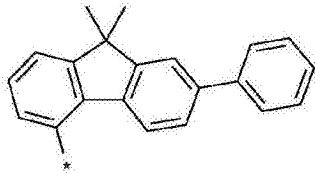
式(Ar-33-1)



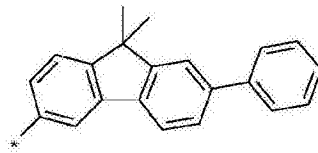
式(Ar-34-1)



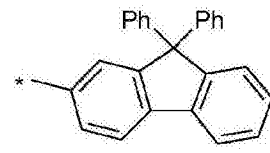
式(Ar-35-1)



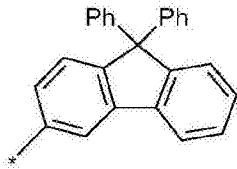
式(Ar-36-1)



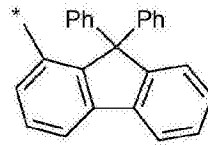
式(Ar-37-1)



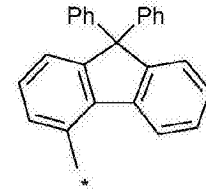
式(Ar-25-2)



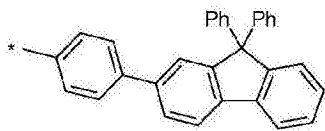
式(Ar-26-2)



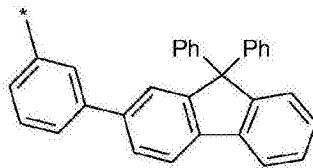
式(Ar-27-2)



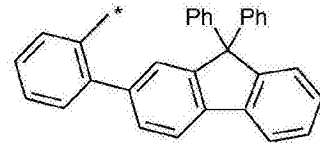
式(Ar-28-2)



式(Ar-29-2)

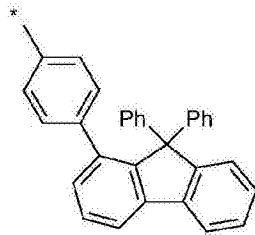


式(Ar-30-2)

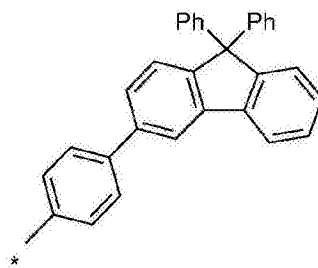


式(Ar-31-2)

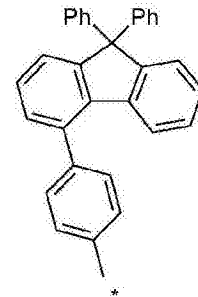
[0057]



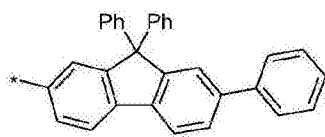
式(Ar-32-2)



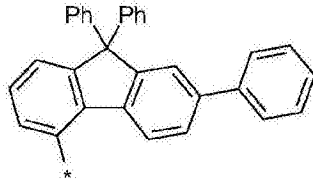
式(Ar-33-2)



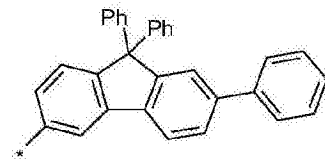
式(Ar-34-2)



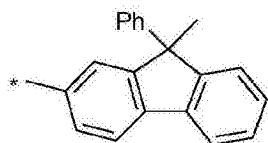
式(Ar-35-2)



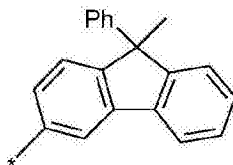
式(Ar-36-2)



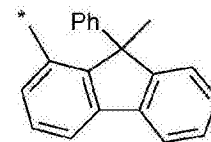
式(Ar-37-2)



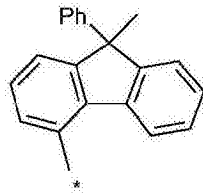
式(Ar-25-3)



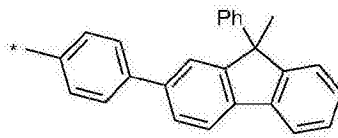
式(Ar-26-3)



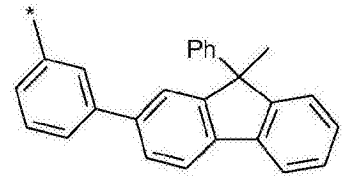
式(Ar-27-3)



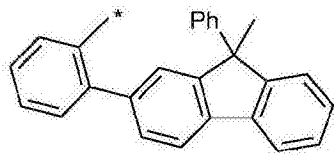
式(Ar-28-3)



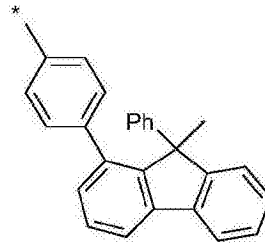
式(Ar-29-3)



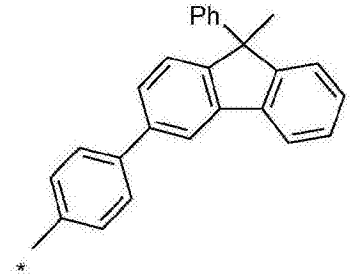
式(Ar-30-3)



式(Ar-31-3)

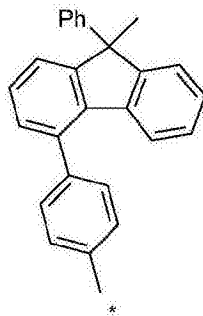


式(Ar-32-3)

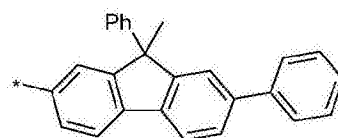


式(Ar-33-3)

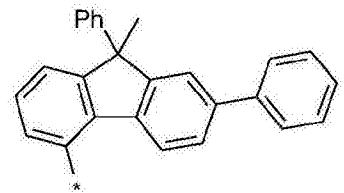
[0058]



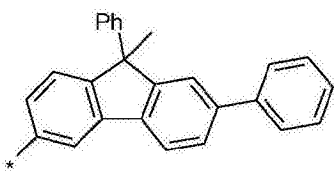
式(Ar-34-3)



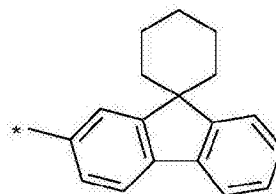
式(Ar-35-3)



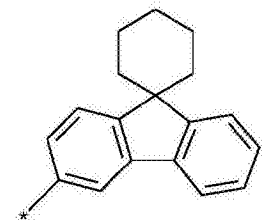
式(Ar-36-3)



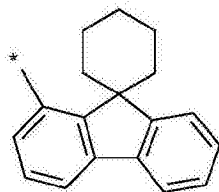
式(Ar-37-3)



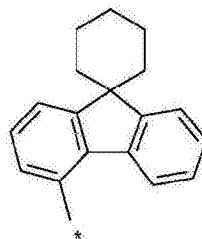
式(Ar-25-4)



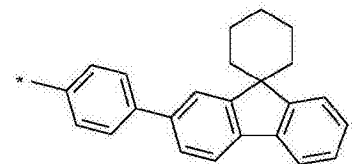
式(Ar-26-4)



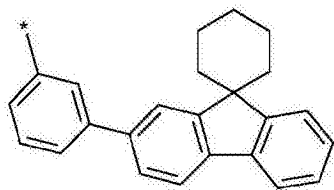
式(Ar-27-4)



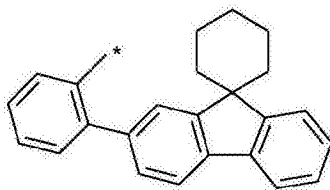
式(Ar-28-4)



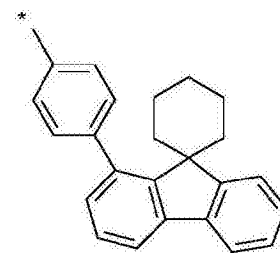
式(Ar-29-4)



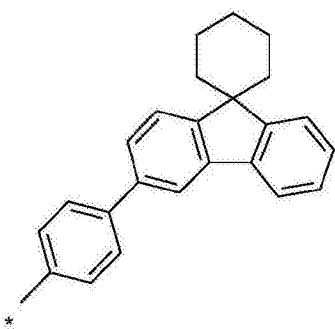
式(Ar-30-4)



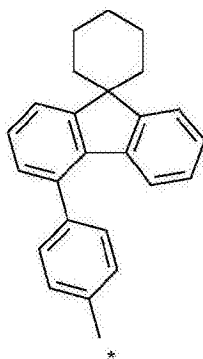
式(Ar-31-4)



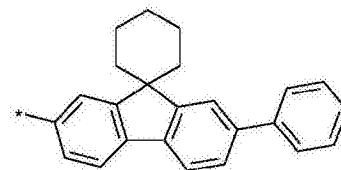
式(Ar-32-4)



式(Ar-33-4)

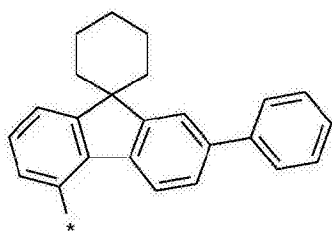


式(Ar-34-4)

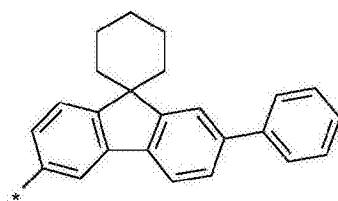


式(Ar-35-4)

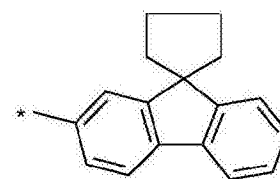
[0059]



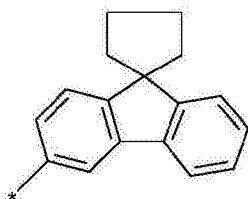
式(Ar-36-4)



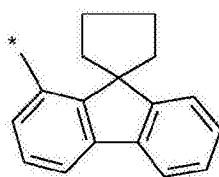
式(Ar-37-4)



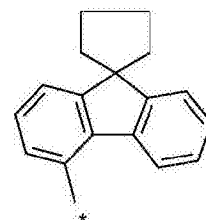
式(Ar-25-5)



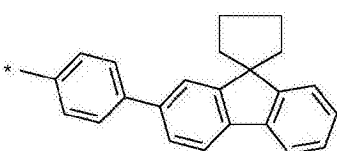
式(Ar-26-5)



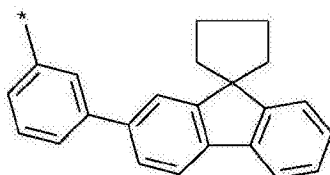
式(Ar-27-5)



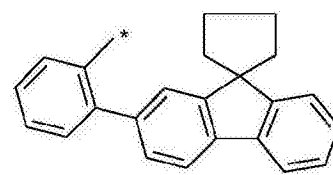
式(Ar-28-5)



式(Ar-29-5)

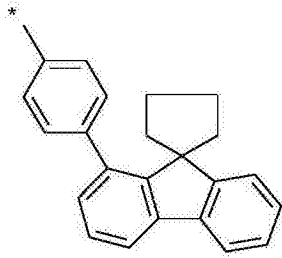


式(Ar-30-5)

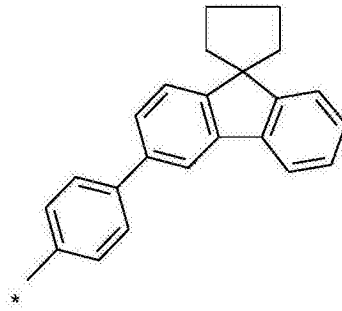


式(Ar-31-5)

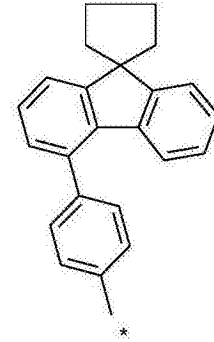
[0060]



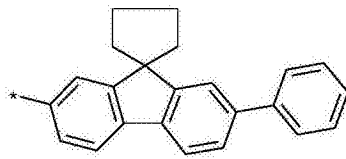
式(Ar-32-5)



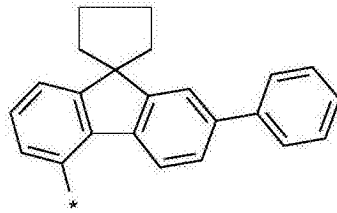
式(Ar-33-5)



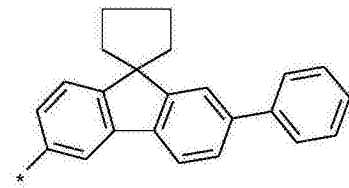
式(Ar-34-5)



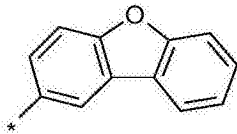
式(Ar-35-5)



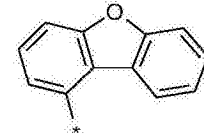
式(Ar-36-5)



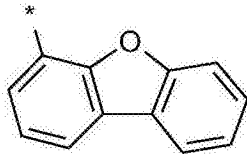
式(Ar-37-5)



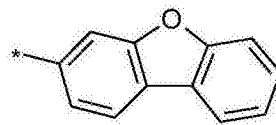
式(Ar-38)



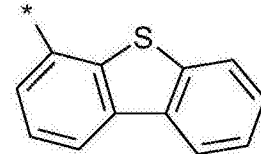
式(Ar-39)



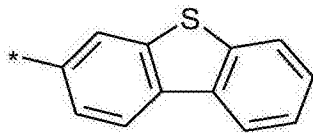
式(Ar-40)



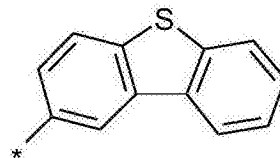
式(Ar-41)



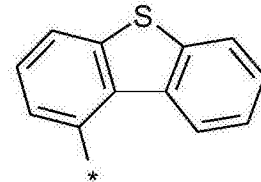
式(Ar-42)



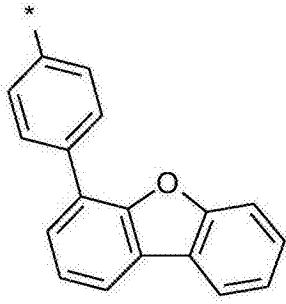
式(Ar-43)



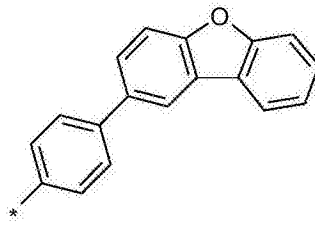
式(Ar-44)



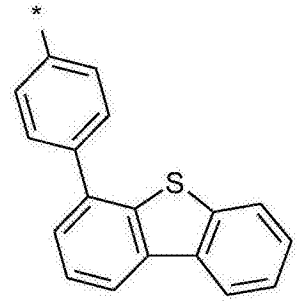
式(Ar-45)



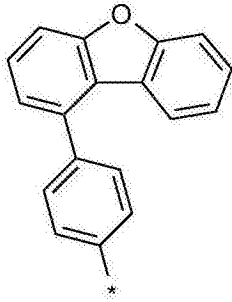
式(Ar-46)



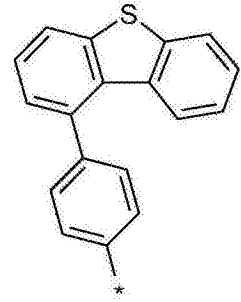
式(Ar-47)



式(Ar-48)

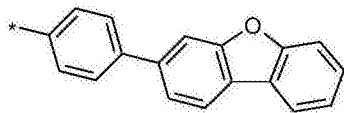


式(Ar-49)

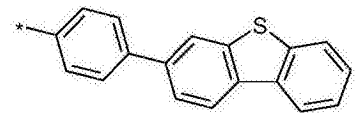


式(Ar-50)

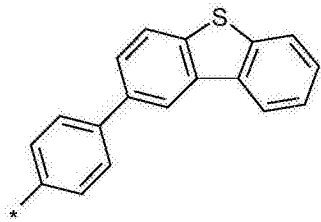
[0061]



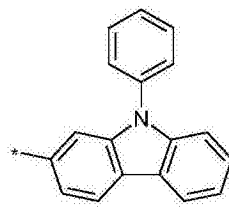
式(Ar-51)



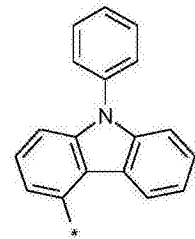
式(Ar-52)



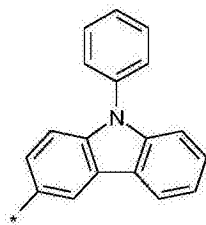
式(Ar-53)



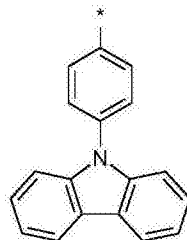
式(Ar-54)



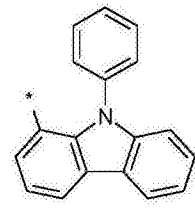
式(Ar-55)



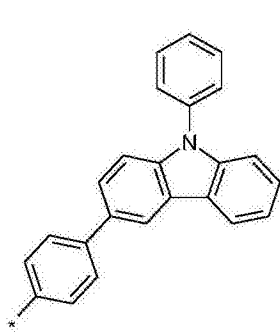
式(Ar-56)



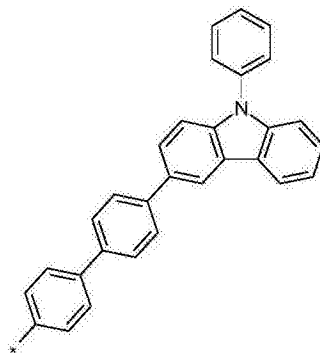
式(Ar-57)



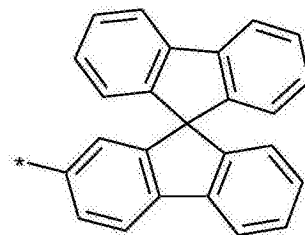
式(Ar-58)



式(Ar-59)

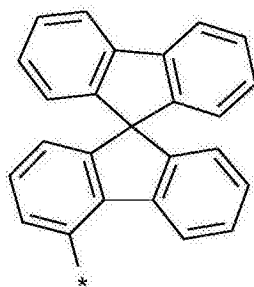


式(Ar-60)

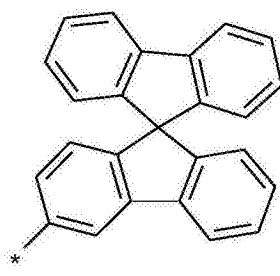


式(Ar-61)

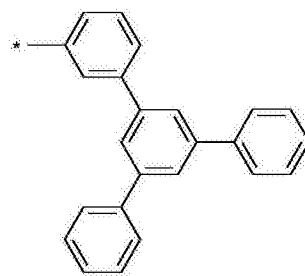
[0062]



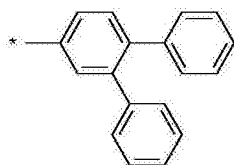
式(Ar-62)



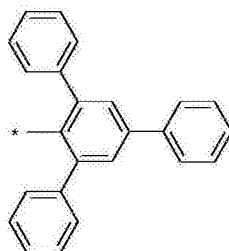
式(Ar-63)



式(Ar-64)



式(Ar-65)



式(Ar-66)

[0063] 其中所示基团可各自在自由位置中的一个或多个处被基团 R^2 取代,且其中由*指示的键表示各个基团的键合位置。

[0064] 优选地,基团 Ar^1 和 Ar^2 中的至少一个选自上述的式(Ar-2)~(Ar-15)和(Ar-18)~(Ar-66)基团中的一个。特别优选地,基团 Ar^1 和 Ar^2 两者都选自上述的式(Ar-2)~(Ar-15)和(Ar-18)~(Ar-66)基团中的一个。

[0065] 优选地,基团 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 和 Ar^6 中的至少一个包含至少一个如上限定的杂芳基基团。所述至少一个杂芳基基团优选具有5~20个芳族环原子,特别优选6~14个芳族环原子。

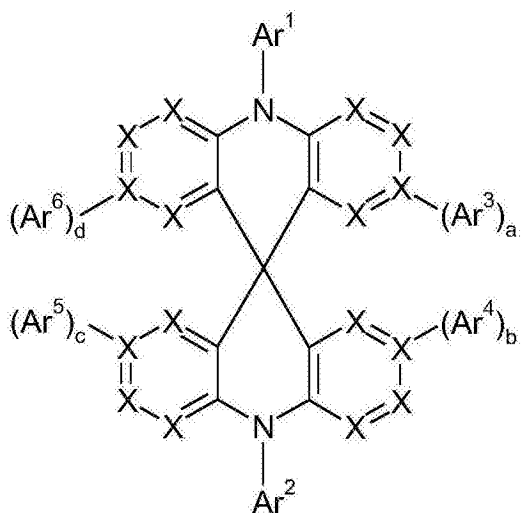
[0066] 基团 R^1 优选在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN, $Si(R^3)_3$,具有1~10个C原子的直链烷基或烷氧基基团,具有3~10个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有6~24个芳族环原子的芳族环系和具有5~24个芳族环原子的杂芳族环系;其中所述烷基和烷氧基基团、所述芳族环系和所述杂芳族环系可各自被一个或多个基团 R^3 取代;且其中在所述烷基或烷氧基基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-C\equiv C-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-NR^3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 或 $-C(=O)NR^3-$ 代替。基团 R^1 特别优选在每次出现时相同或

不同地选自H,F,CN,Si(R³)₃,具有6~24个芳族环原子的芳族环系和具有5~24个芳族环原子的杂芳族环系;其中所述芳族环系和所述杂芳族环系可各自被一个或多个基团R³取代。基团R¹非常特别优选等于H。

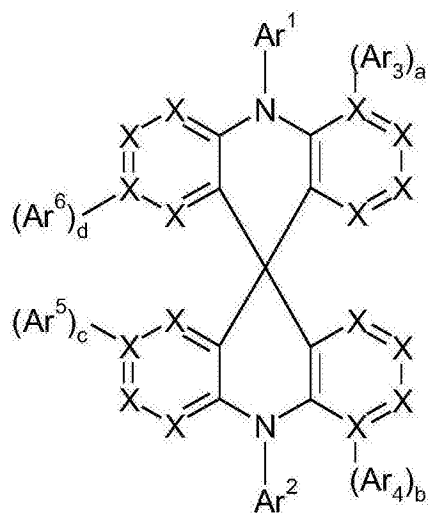
[0067] 基团R²优选在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,Si(R³)₃,具有1~10个C原子的直链烷基或烷氧基基团,具有3~10个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有6~24个芳族环原子的芳族环系和具有5~24个芳族环原子的杂芳族环系;其中所述烷基和烷氧基基团、所述芳族环系和所述杂芳族环系可各自被一个或多个基团R³取代;且其中在所述烷基或烷氧基基团中的一个或多个CH₂基团可以被-C≡C-、-R³C=CR³-、Si(R³)₂、C=O、C=NR³、-NR³-、-O-、-S-、-C(=O)O-或-C(=O)NR³代替。基团R²特别优选在每次出现时相同或不同地选自H,F,CN,Si(R³)₃,具有1~10个C原子的直链烷基基团,具有3~10个C原子的支链或环状的烷基基团,具有6~24个芳族环原子的芳族环系和具有5~24个芳族环原子的杂芳族环系;其中所述烷基、所述芳族环系和所述杂芳族环系可各自被一个或多个基团R³取代。

[0068] 基团R³优选在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,Si(R⁴)₃,具有1~10个C原子的直链烷基或烷氧基基团,具有3~10个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,具有6~24个芳族环原子的芳族环系和具有5~24个芳族环原子的杂芳族环系;其中所述烷基和烷氧基基团、所述芳族环系和所述杂芳族环系可各自被一个或多个基团R⁴取代;且其中在所述烷基或烷氧基基团中的一个或多个CH₂基团可被-C≡C-、-R⁴C=CR⁴-、Si(R⁴)₂、C=O、C=NR⁴、-NR⁴-、-O-、-S-、-C(=O)O-或-C(=O)NR⁴-代替。基团R³特别优选在每次出现时相同或不同地选自H,F,CN,Si(R⁴)₃,具有1~10个C原子的直链烷基基团,具有3~10个C原子的支链或环状的烷基基团,具有6~24个芳族环原子的芳族环系和具有5~24个芳族环原子的杂芳族环系;其中所述烷基基团、所述芳族环系和所述杂芳族环系可各自被一个或多个基团R⁴取代。

[0069] 式(I)的化合物优选符合式(I-1)~(I-3)中的一个:

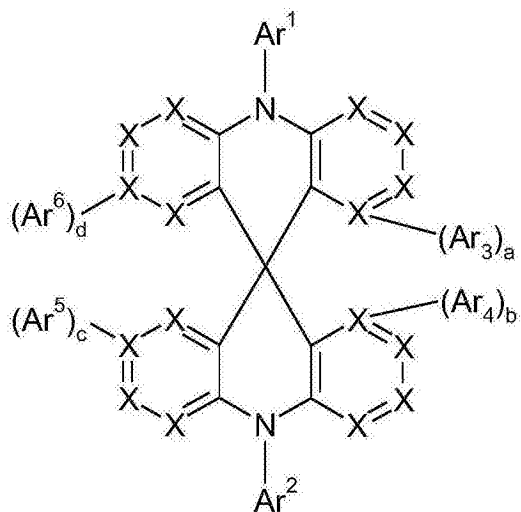


式(I-1)



式(I-2)

[0070]



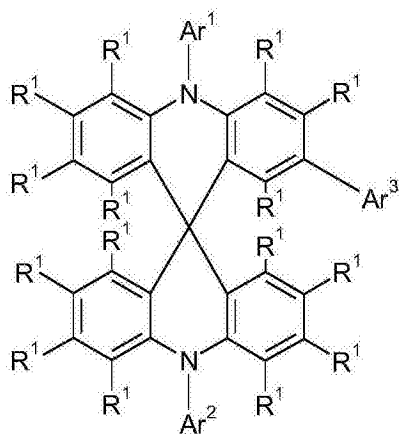
式(I-3),

[0071] 其中出现的符号和标记为如上所限定的。

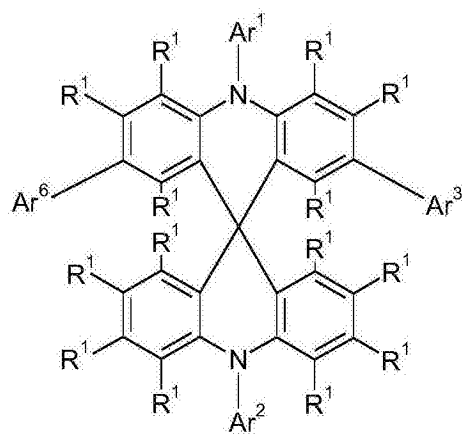
[0072] 特别地,对于式(I-1)~(I-3)的化合物,优选X等于CR¹,并且正好1个、正好2个或正好3个选自标记a、b、c和d中的标记等于1。

[0073] 在式(I-1)~(I-3)中,优选式(I-1)。

[0074] 式(I)的化合物特别优选符合式(I-1-1)~(I-1-4)中的一个:

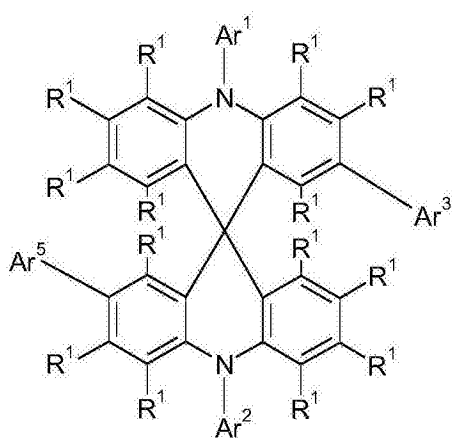


式(I-1-1)

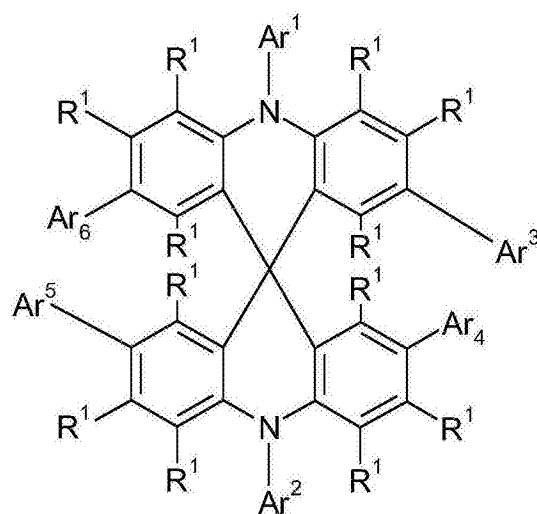


式(I-1-2)

[0075]



式(I-1-3)



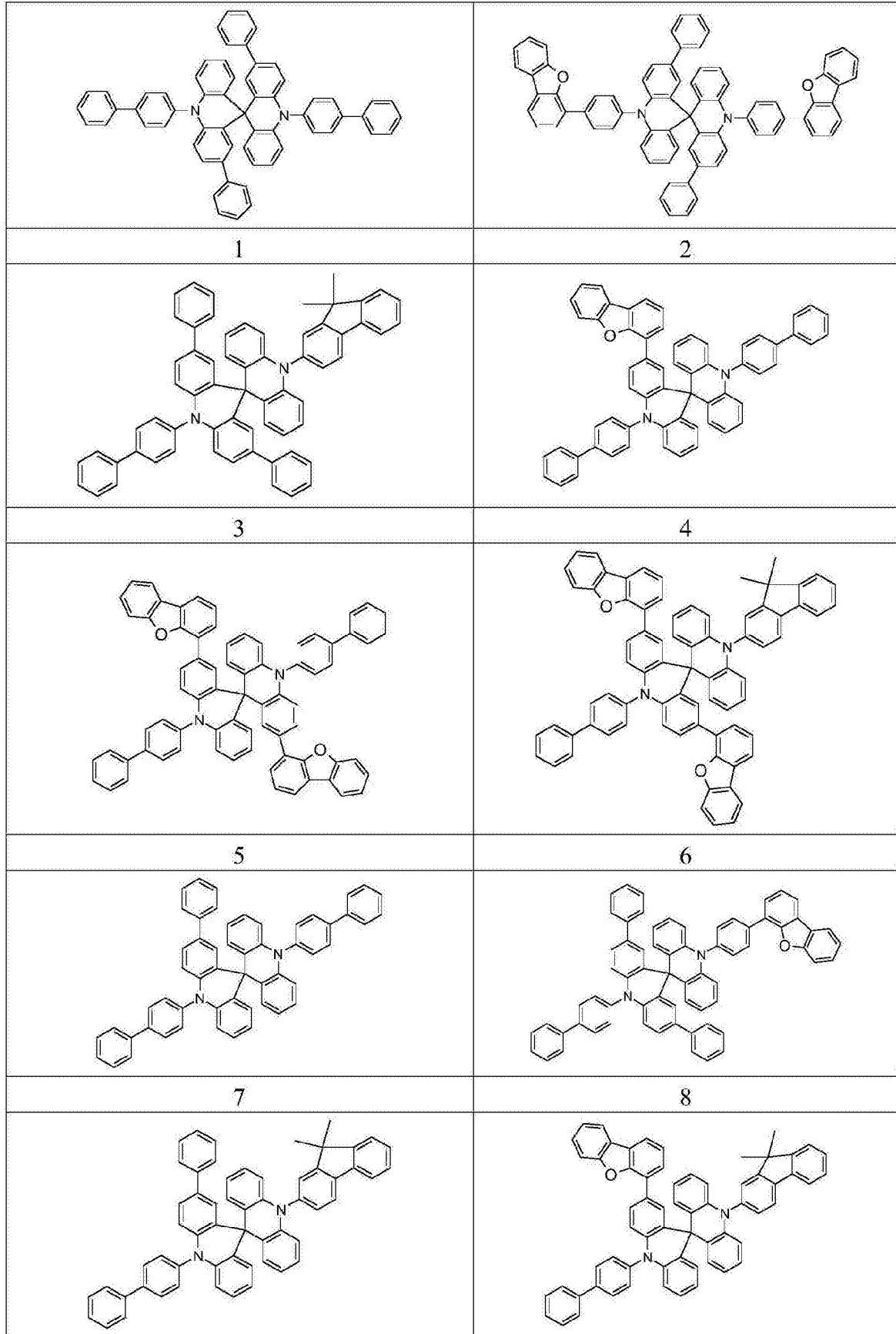
式(I-1-4)

[0076] 其中出现的符号为如上所限定的。

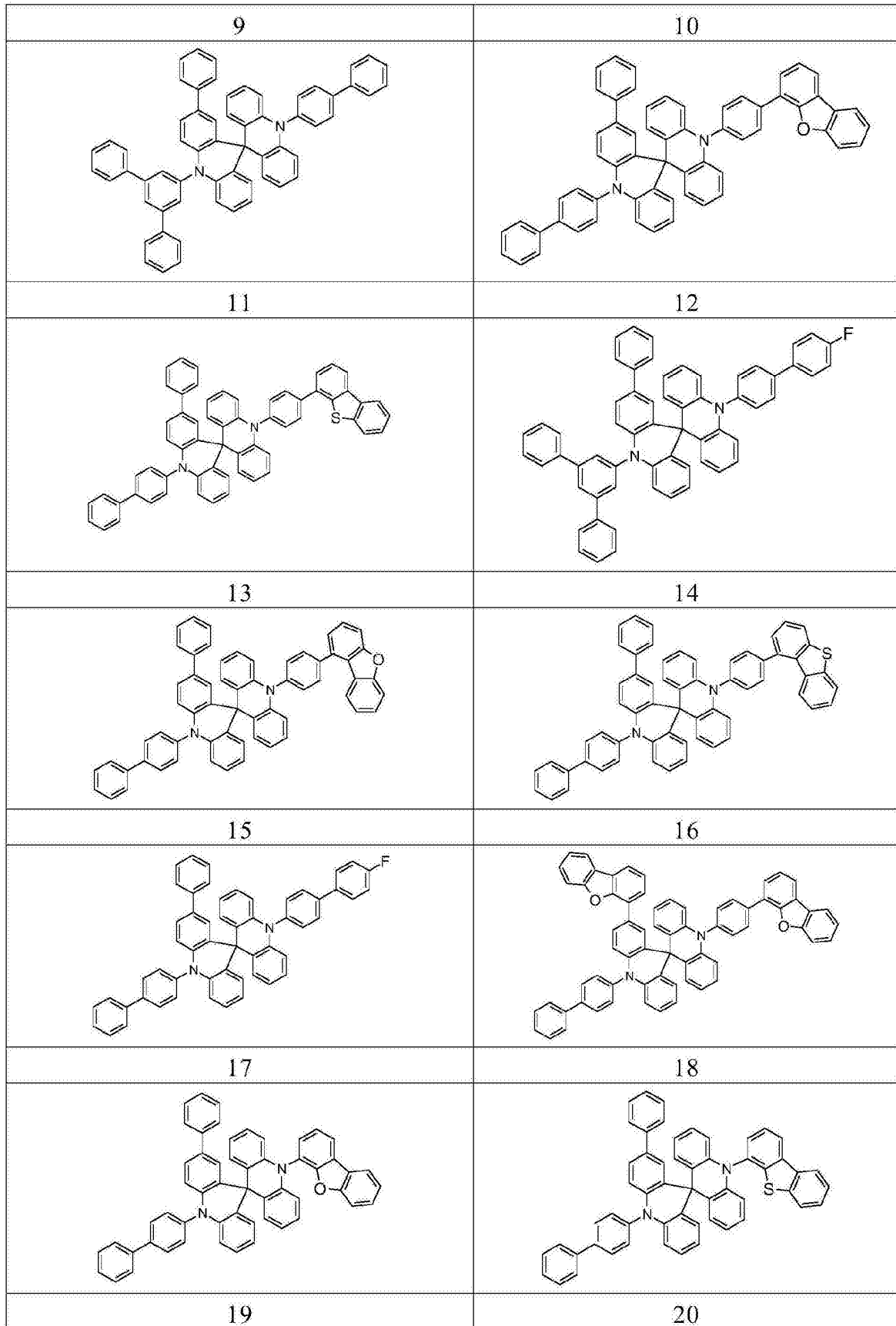
[0077] 尤其优选的是式(I-1-1)~(I-1-4)的优选实施方式与基团Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵和Ar⁶的上述优选实施方式的组合。

[0078] 将式(I)化合物的实例描绘于下表中：

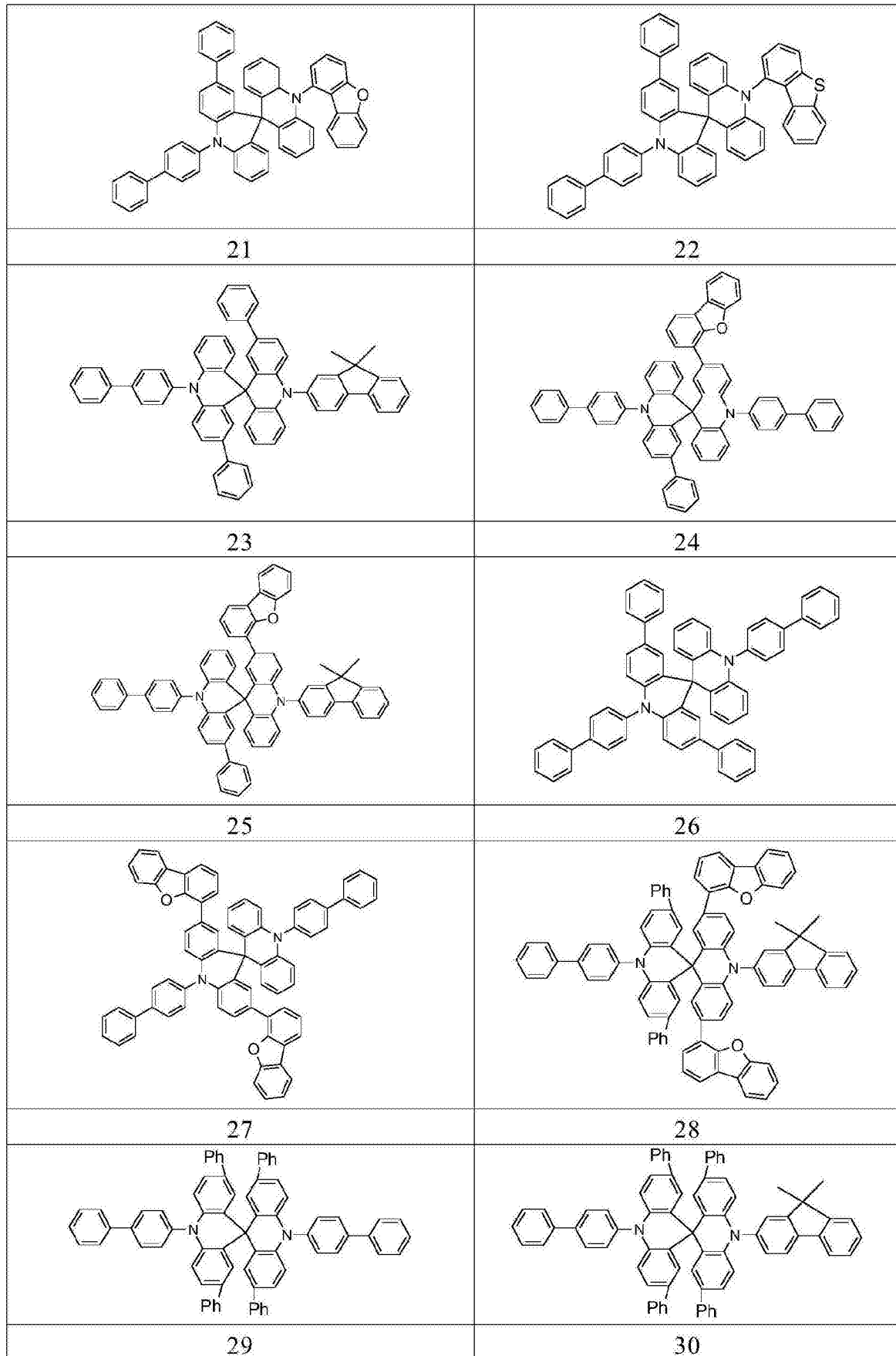
[0079]



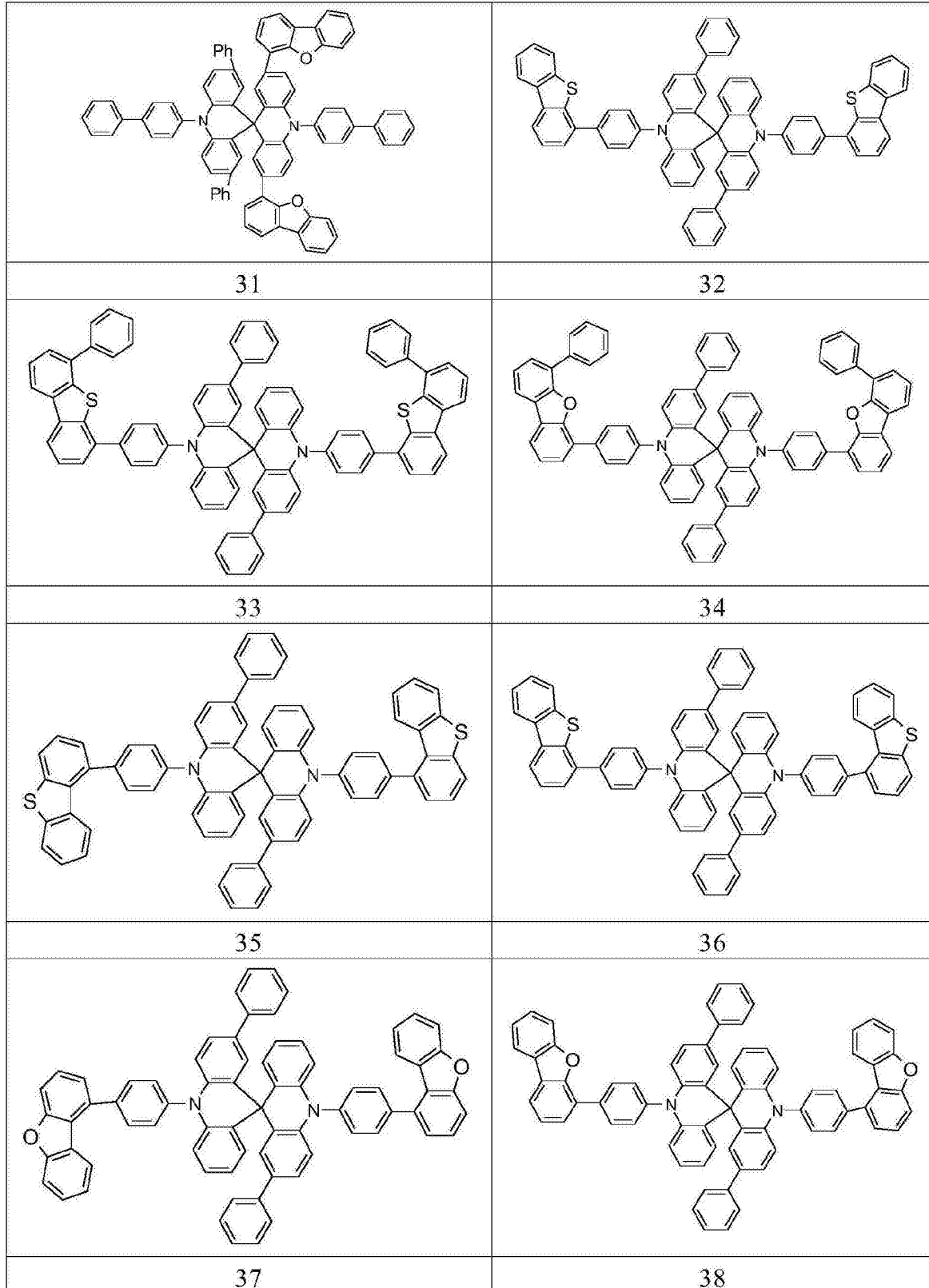
[0080]



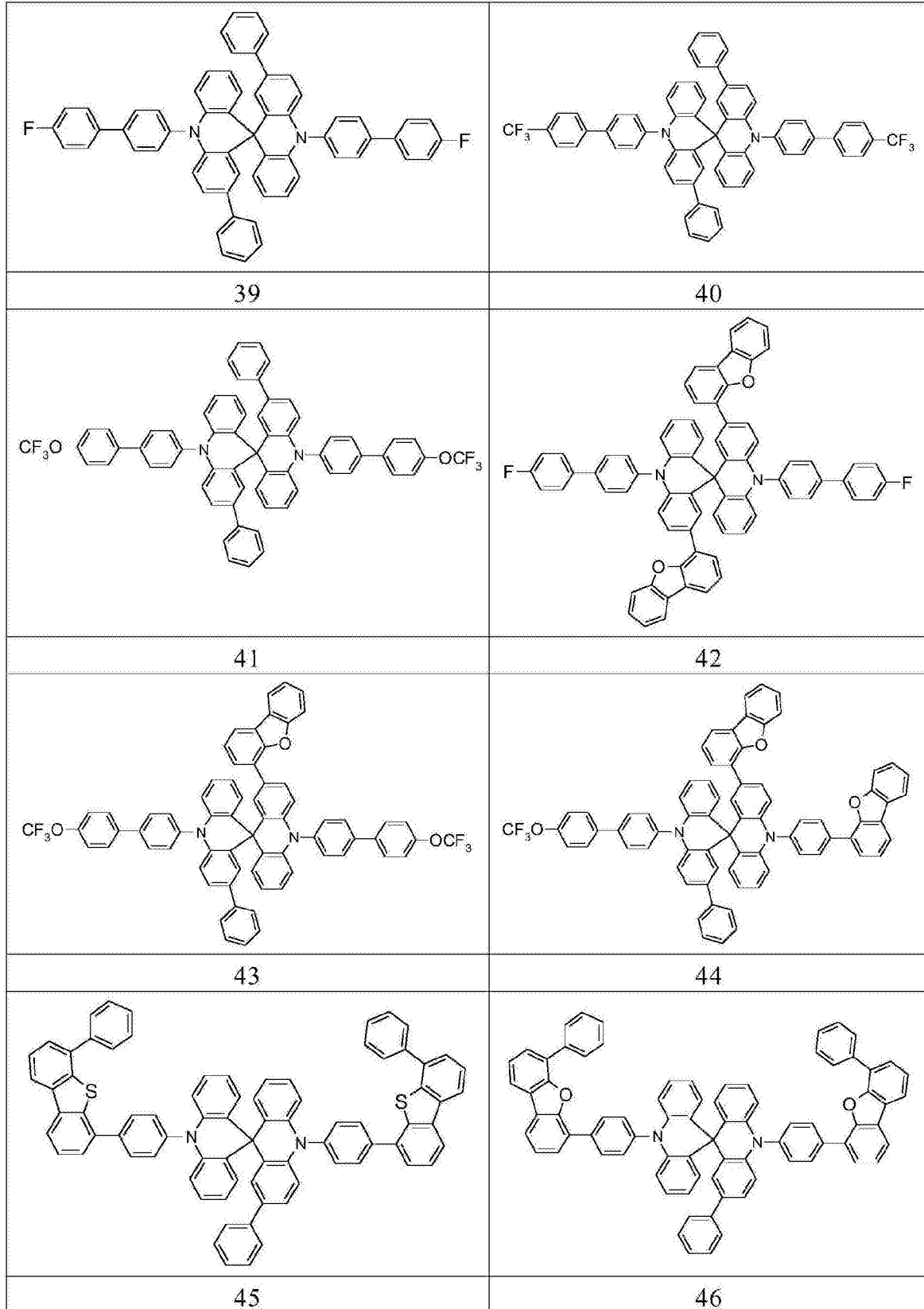
[0081]



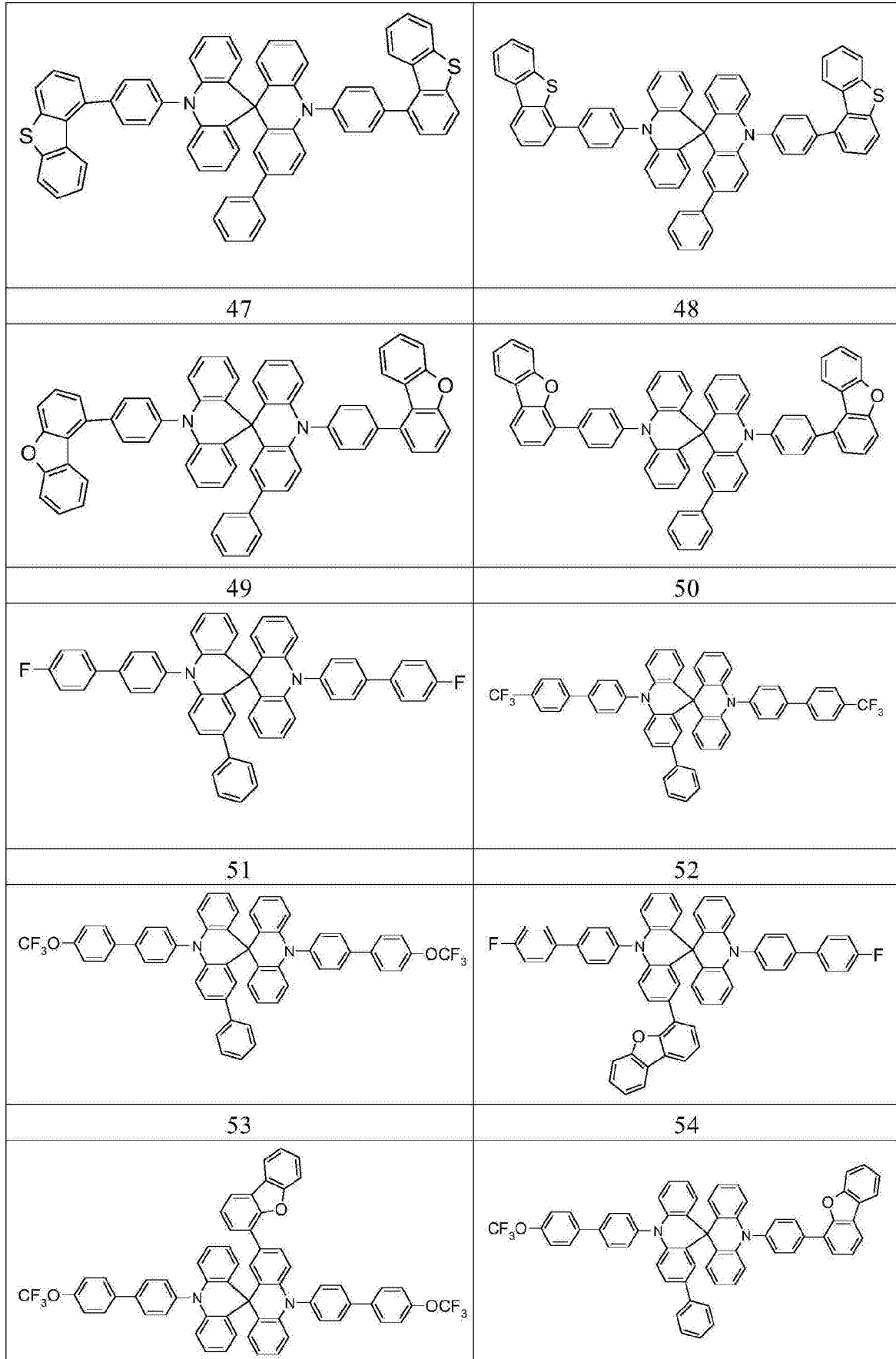
[0082]



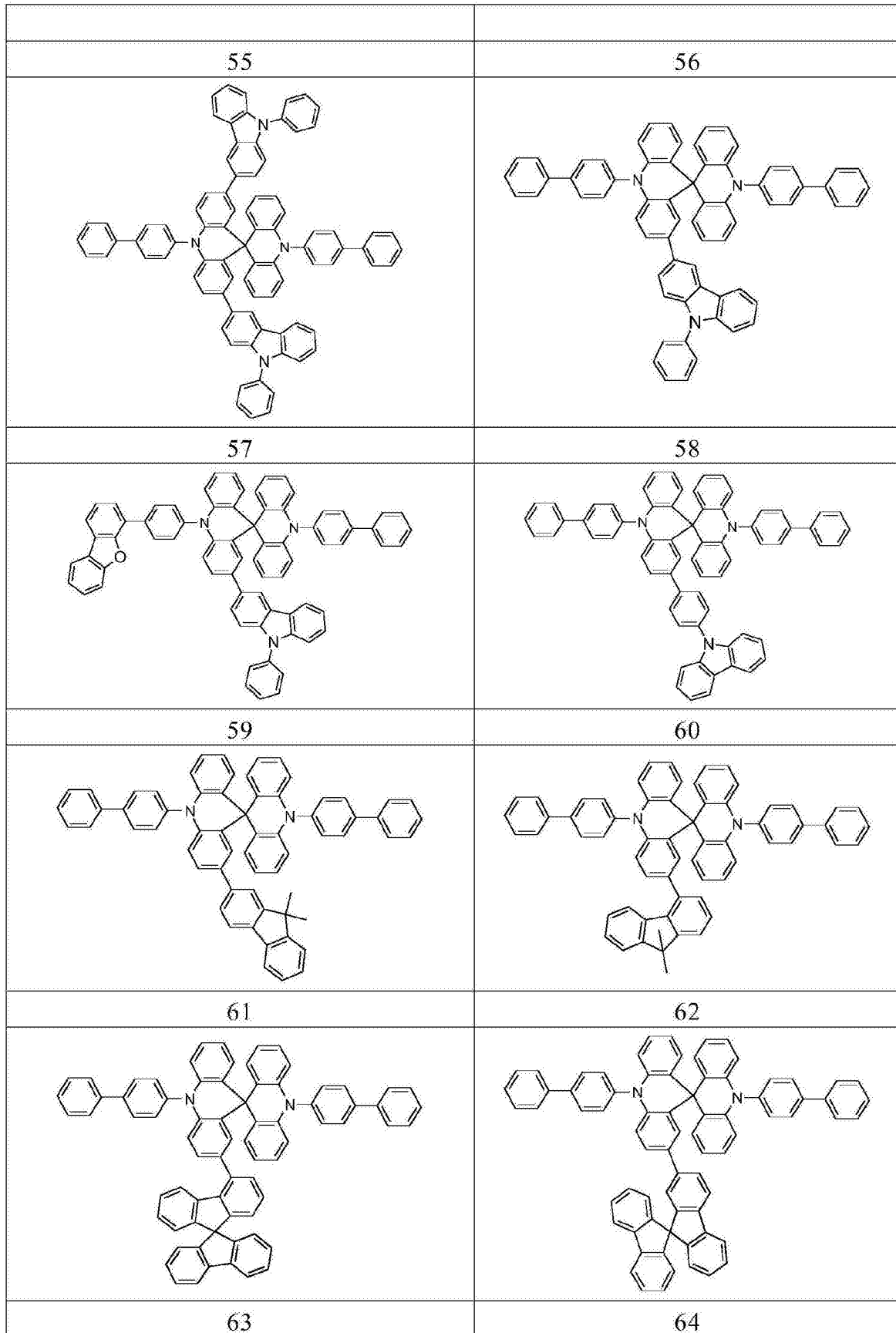
[0083]



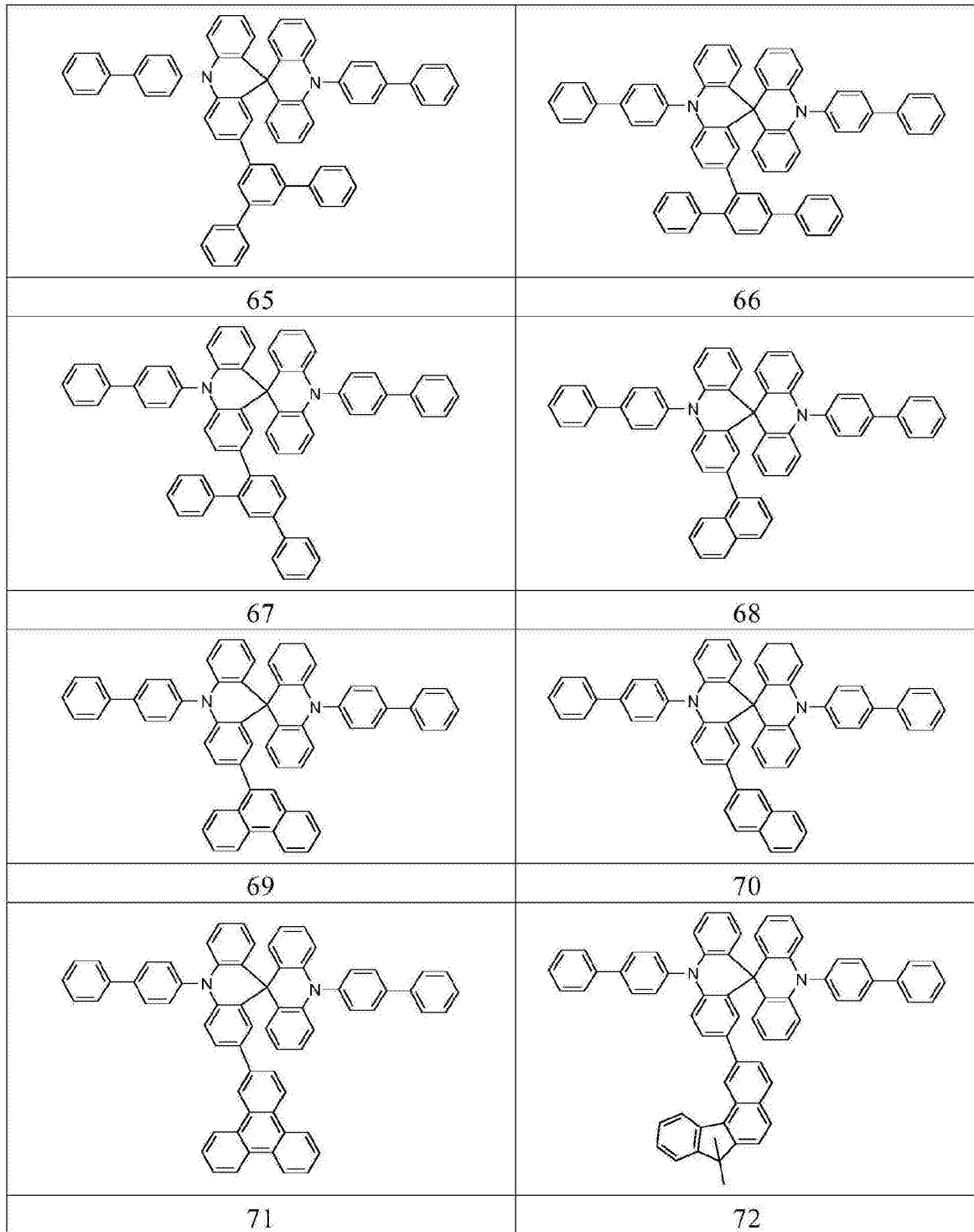
[0084]



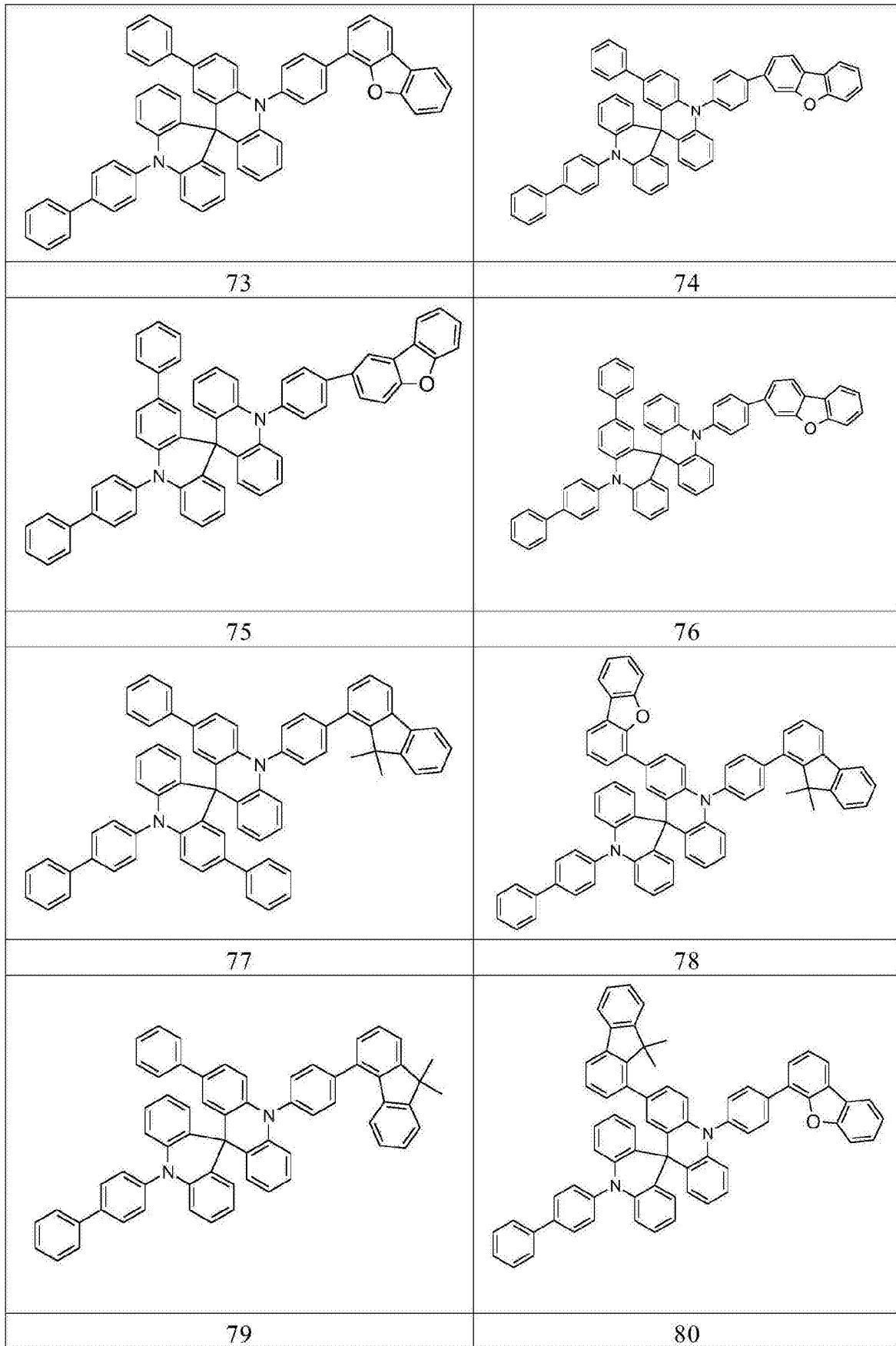
[0085]



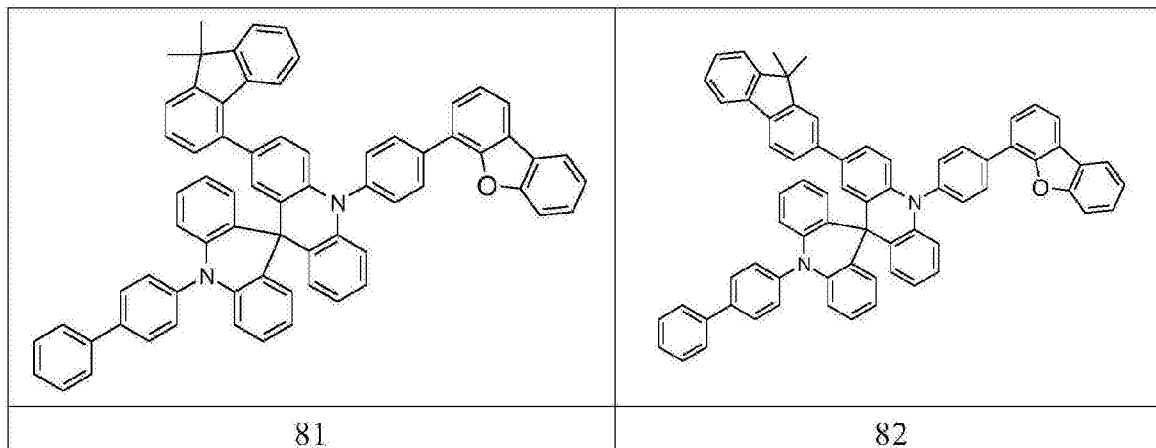
[0086]



[0087]



[0088]

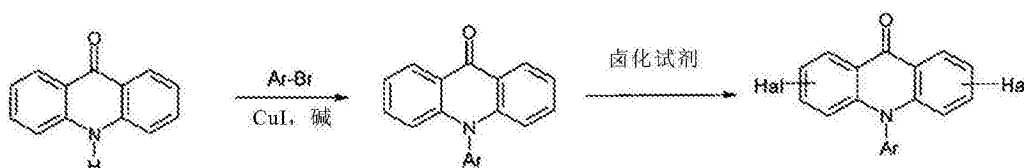


[0089] 使用已知的有机化学反应,例如使用溴化反应、Buchwald偶联反应和Suzuki偶联反应,能够制备式(I)的化合物。

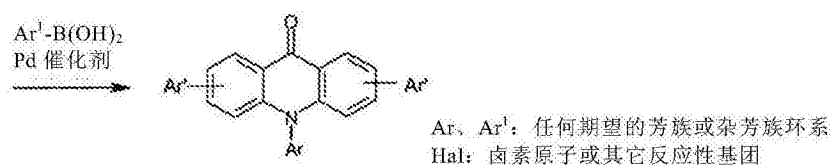
[0090] 在下面给出了用于制备式(I)化合物的优选方法并概括地进行了解释。在所述方案中,所示化合物可任选地被取代。将所述方法的明确实例示于实施例中。

[0091] 利用吡啶酮或吡啶酮的衍生物开始制备式(I)化合物的优选方法(方案1)。这以Buchwald偶联进行反应,其中获得了在N上被芳基基团取代的吡啶酮。这在进一步的步骤中进行溴化,并在Suzuki反应中在溴化的位置处引入芳基基团。该路线优选生成对称的吡啶酮中间体。

[0092] 方案1

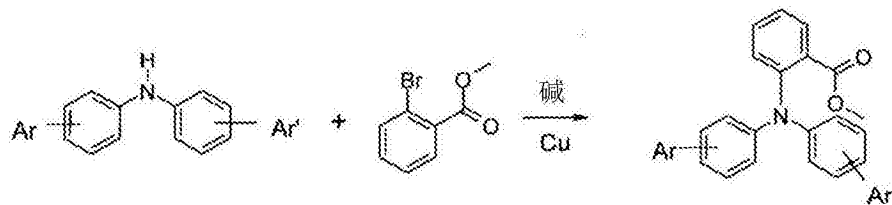


[0093]

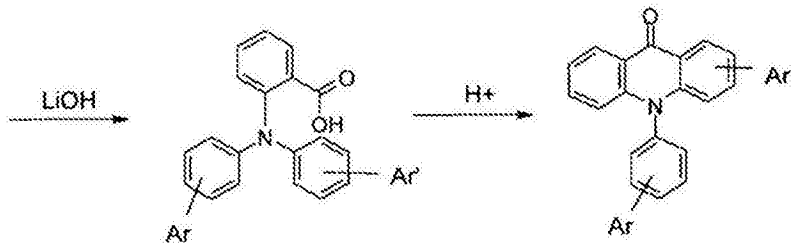


[0094] 根据方案2可以制备不对称的吡啶酮基本结构。为此,起始材料是二苯基胺衍生物,其被转化为羧基取代的三苯基衍生物。这在闭环反应中被转化为不对称取代的吡啶酮衍生物。

[0095] 方案2

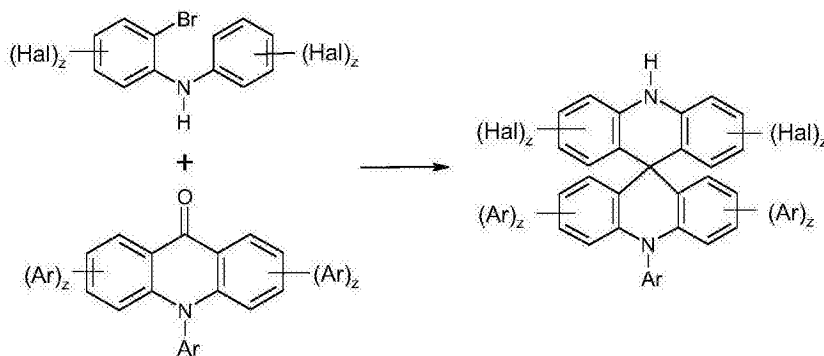


[0096]

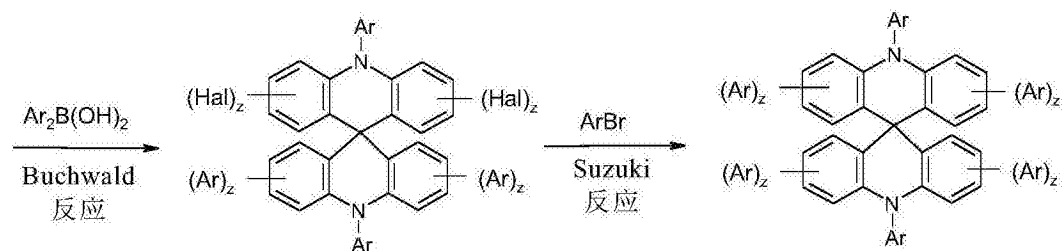
Ar、Ar¹: 芳族或杂芳族环系

[0097] 对称取代或不对称取代的吡啶酮衍生物与适当取代的二苯基胺反应以生成螺二吡啶(方案3)。在导致螺环单元形成的反应之后,可以进行用于在芳族环上引入取代基的Suzuki偶联反应和/或用于在螺二吡啶的氮原子上引入取代基的Buchwald偶联反应。

[0098] 方案3



[0099]



Ar: 芳族或杂芳族环系

Hal: 卤素原子或其它反应性基团

Z: 0、1、2、3、4, 优选 0 或 1

[0100] 所述合成方法仅是优选的方法。可选性方法是可行的,如有必要,本领域技术人员在其一般专业知识的情况下可以借助于所述可选性方法。

[0101] 本发明涉及一种制备式(I)的化合物的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

[0102] 1)在有机金属化合物的存在下使卤素取代的二苯基胺衍生物与吡啶酮衍生物反应;

[0103] 2)在1)中形成的中间体进行闭环反应以生成螺二吡啶衍生物;

[0104] 3)利用Buchwald偶联在螺二吡啶衍生物的自由氮原子上引入芳基或杂芳基基团。

[0105] 优选在步骤1)之后实施步骤2),且优选在步骤2)之后实施步骤3)。此外,衍生和偶联反应如Suzuki偶联优选在步骤3)之后。还另外优选的是,步骤1)中的有机金属化合物是有机锂碱,特别优选正丁基锂。还优选的是,在步骤1)中实施在羰基基团上的亲核加成反应,其中形成叔醇。

[0106] 上述化合物,特别是被反应性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代的化合物,能够被用作制备相应的低聚物、树枝状大分子或聚合物的单体。合适的反应性离去基团例如是溴,碘,氯,硼酸,硼酸酯,胺,具有末端碳-碳双键或C-C三键的烯基或炔基基团,环氧乙烷,氧杂环丁烷,进行环加成如1,3-二极环加成的基团例如二烯或叠氮化物,羧酸衍生物,醇和硅烷。

[0107] 因此,本发明还涉及包含一种或多种式(I)化合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中一个或多个与所述聚合物、低聚物或树枝状大分子连接的键可位于式(I)中被R¹或R²取代的任意期望位置处。取决于式(I)化合物的连接,所述化合物是低聚物或聚合物的侧链的组成部分或是主链的组成部分。本发明意义上的低聚物被认为是指由至少三个单体单元构建的化合物。在本发明意义上的聚合物被认为是指由至少十个单体单元构建的化合物。根据本发明的聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。根据本发明的低聚物或聚合物可以是线性的、支链的或树枝状的。在以线性方式连接的结构中,式(I)的单元可以彼此直接连接,或者其可以通过二价基团,如通过取代或未取代的亚烷基基团,通过杂原子或通过二价芳族或杂芳族基团彼此连接。在支链或树枝状的结构中,例如,三个或更多个式(I)单元可以通过三价或多价基团,如通过三价或多价的芳族或杂芳族基团连接以形成支链或树枝状的低聚物或聚合物。

[0108] 上面关于式(I)化合物所述的相同优选方式适用于低聚物、树枝状大分子和聚合物中的式(I)重复单元。

[0109] 为了制备所述低聚物或聚合物,将根据本发明的单体均聚或与另外的单体共聚。合适且优选的共聚单体选自茱(例如根据EP 842208或WO 2000/22026)、螺二茱(例如根据EP 707020、EP 894107或WO 2006/061181)、对亚苯基(例如根据WO 1992/18552)、喹啉(例如根据WO 2004/070772或WO 2004/113468)、噻吩(例如根据EP 1028136)、二氢菲(例如根据WO 2005/014689或WO 2007/006383)、顺式和反式茱并茱(例如根据WO 2004/041901或WO 2004/113412)、酮(例如根据WO 2005/040302)、菲(例如根据WO 2005/104264或WO 2007/017066)或者多种这些单体。所述聚合物、低聚物和树枝状大分子通常也可以包括另外的单元,例如发光(荧光或磷光)单元,如乙烯基三芳基胺(例如根据WO 2007/068325)或磷光金属络合物(例如根据2006/003000),和/或电荷传输单元,尤其是基于三芳基胺的那些。

[0110] 通常通过一种或多种类型单体的聚合来制备根据本发明的聚合物和低聚物,其中的至少一种单体导致聚合物中式(I)的重复单元。合适的聚合反应对本领域技术人员是已知的并在文献中进行了描述。导致C-C或C-N连接的特别合适且优选的聚合反应如下:

[0111] (A)SUZUKI聚合;

[0112] (B)YAMAMOTO聚合;

[0113] (C)STILLE聚合;和

[0114] (D)HARTWIG-BUCHWALD聚合。

[0115] 可通过这些方法实施聚合的方式和然后可将聚合物与反应介质分离并提纯的方式对于本领域技术人员是已知的并在文献中,如在WO 2003/048225、WO 2004/037887和WO 2004/037887中进行了详细说明。

[0116] 为了从液相例如通过旋涂或通过印刷方法处理根据本发明的化合物,根据本发明的化合物的制剂是必需的。这些制剂可以例如为溶液、分散体或乳液。为此,可以优选使用两种或更多种溶剂的混合物。合适且优选的溶剂例如为甲苯,苯甲醚,邻-、间-或对-二甲苯,苯甲酸甲酯,均三甲苯,四氢化萘,邻二甲氧基苯,THF,甲基-THF,THP,氯苯,二噁烷,苯氧基甲苯,特别是3-苯氧基甲苯,(-)-蒽酮,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,4,5-四甲基苯,1-甲基萘,2-甲基苯并噻唑,2-苯氧基乙醇,2-吡咯烷酮,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,3,4-二甲苯甲醚,3,5-二甲苯甲醚,苯乙酮, α -萘品醇,苯并噻唑,苯甲酸丁酯,异丙基苯,环己醇,环己酮,环己基苯,十氢化萘,十二烷基苯,苯甲酸乙酯,茚满,苯甲酸甲酯,NMP,对甲基异丙基苯,苯乙醚,1,4-二异丙基苯,二苄醚,二乙二醇丁基甲基醚,三乙二醇丁基甲基醚,二乙二醇二丁基醚,三乙二醇二甲基醚,二乙二醇单丁基醚,三丙二醇二甲基醚,四乙二醇二甲基醚,2-异丙基萘,戊基苯,己基苯,庚基苯,辛基苯,1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷,或这些溶剂的混合物。

[0117] 因此本发明还涉及一种制剂,特别是溶液、分散体或乳液,其包含至少一种式(I)的化合物或至少一种含有至少一种式(I)单元的聚合物、低聚物或树枝状大分子和至少一种溶剂,优选有机溶剂。可制备这种类型的溶液的方式对于本领域技术人员是已知的,并且例如在WO 2002/072714、WO 2003/019694和其中所引的文献中进行了描述。

[0118] 根据本发明的化合物适合用于电子器件中,特别是用于有机电致发光器件(OLED)中。根据所述取代,将所述化合物用于不同的功能和层中。

[0119] 因此,本发明还涉及式(I)的化合物在电子器件中的用途。在此,电子器件优选选自:有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光晶体管(OLET)、有机太阳能电池(OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-laser),特别优选有机电致发光器件(OLED)。

[0120] 如上面已经指示的,本发明还涉及包含至少一种式(I)的化合物的电子器件。在此,所述电子器件优选选自上述器件。

[0121] 所述电子器件特别优选是包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件(OLED),其特征在于,至少一个有机层包含至少一种式(I)的化合物,所述至少一个有机层可以是发光层、空穴传输层或另外的层。

[0122] 除了阴极、阳极和发光层之外,所述有机电致发光器件可以还包含另外的层。这些在每种情况下例如选自一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、中间层、电荷产生层(IDMC 2003,台湾;Session 210LED(5),T.Matsumoto,T.Nakada,J.Endo,K.Mori,N.Kawamura,A.Yokoi,J.Kido,Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer(具有电荷产生层的多光子有机EL器件))和/或有机或无机p/n结。

[0123] 包含式(I)的化合物的有机电致发光器件的层的顺序优选如下:

[0124] 阳极/空穴注入层/空穴传输层/任选另外的空穴传输层/任选的电子阻挡层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极。

[0125] 然而,并非所有的所述层都必须存在,并且还可存在另外的层。

[0126] 根据本发明的有机电致发光器件可以包括多个发光层。在这种情况下这些发光层特别优选总共具有多个在380nm和750nm之间的发光峰值,从而总体上导致白色发光,即,将能够发荧光或发磷光的并发蓝色或黄色或橙色或红色光的多种发光化合物用于所述发光层中。特别优选三层体系,即具有三个发光层的体系,其中三个层呈现蓝色、绿色和橙色或红色发光(关于基本结构参见例如W02005/011013)。根据本发明的化合物优选存在于空穴传输层、空穴注入层或电子阻挡层中。

[0127] 根据本发明优选的是将式(I)的化合物用于包含一种或多种磷光发光化合物的电子器件中。所述化合物此处可以存在于不同的层中,优选存在于空穴传输层、电子阻挡层、空穴注入层中或存在于发光层中。

[0128] 术语磷光发光化合物通常涵盖其中通过自旋禁阻跃迁,例如从激发三重态或具有更高自旋量子数的状态如五重态的跃迁而产生发光的化合物。

[0129] 合适的磷光发光化合物(=三重态发光体)特别是如下的化合物,所述化合物在适当激发时发光、优选在可见光区域发光,并且还包含至少一个原子序数大于20、优选大于38且小于84、更优选大于56且小于80的原子。使用的磷光发光化合物优选是包含铜、钼、钨、铈、钕、钐、铕、镱、铒、铕、铈、铉、铊、铋、银、金或铟的化合物,特别是包含铱、铂或铜的化合物。

[0130] 出于本发明的目的,将所有发光的铱、铂或铜络合物都视为磷光发光化合物。

[0131] 通过如下申请揭示了上述发光化合物的实例:WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373和US 2005/0258742。一般来讲,根据现有技术用于磷光OLED和在有机电致发光器件的领域中为本领域技术人员已知的所有磷光络合物都是合适的。本领域技术人员将还能够在不需创造性劳动的条件下将另外的磷光络合物与式(I)的化合物组合用于有机电致发光器件中。将另外的实例示于下表中。

[0132] 然而,根据本发明,式(I)的化合物还可被用于包含一种或多种荧光发光化合物的电子器件中。

[0133] 在本发明的一种优选实施方式中,将式(I)的化合物用作空穴传输材料。于是所述化合物优选存在于空穴传输层、电子阻挡层或空穴注入层中。

[0134] 根据本申请的空穴传输层是位于阳极与发光层之间的具有空穴传输功能的层。

[0135] 在本发明意义上的空穴注入层和电子阻挡层被认为是空穴传输层的特定实施方式。在阳极与发光层之间有多个空穴传输层的情况下,空穴注入层是与阳极直接相邻或仅通过阳极的单个涂层与其隔开的空穴传输层。在阳极与发光层之间有多个空穴传输层的情况下,电子阻挡层是在阳极侧与发光层直接相邻的空穴传输层。

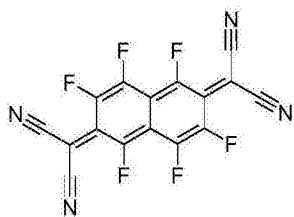
[0136] 如果将式(I)的化合物用作空穴传输层、空穴注入层或电子阻挡层中的空穴传输材料,则所述化合物能够作为纯材料即以100%的比例用于空穴传输层中,或者其能够与一种或多种另外的化合物组合使用。根据一个优选实施方式,包含式(I)化合物的有机层于是还包含一种或多种p型掺杂剂。根据本发明,所使用的p型掺杂剂优选为能够将混合物的其它化合物中的一种或多种氧化的有机电子受体化合物。

[0137] p型掺杂剂的特别优选的实施方式是在WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO 2010/094378、WO 2011/120709、US 2010/0096600和WO 2012/095143中公开的化合物。

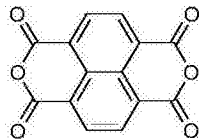
[0138] 特别优选的p型掺杂剂是醌二甲烷化合物,氮杂茛苈二酮,氮杂非那烯,氮杂苯并菲, I₂, 金属卤化物, 优选过渡金属卤化物, 金属氧化物, 优选包含至少一种过渡金属或来自第3主族的金属的金属氧化物, 和过渡金属络合物, 优选Cu、Co、Ni、Pd和Pt与含有至少一个氧原子作为键合位点的配体的络合物。所述掺杂剂还优选为过渡金属氧化物, 优选铈、钼和钨的氧化物, 特别优选Re₂O₇、MoO₃、WO₃和ReO₃。

[0139] 所述p型掺杂剂优选基本均匀分散在p型掺杂的层中。这能够例如通过p型掺杂剂和空穴传输基质材料的共蒸发来实现。

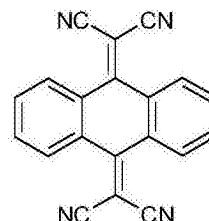
[0140] 优选的p型掺杂剂特别是如下的化合物:



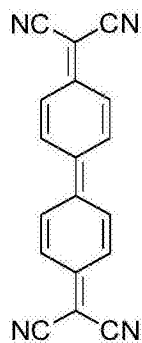
(D-1)



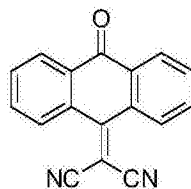
(D-2)



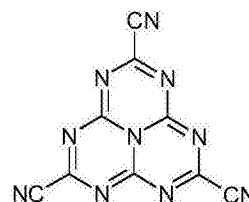
(D-3)



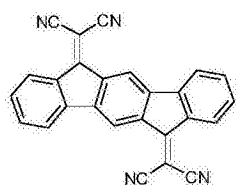
(D-4)



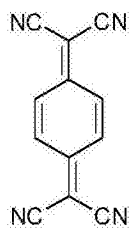
(D-5)



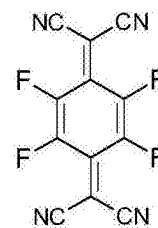
(D-6)



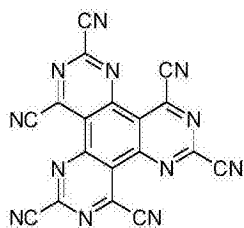
(D-7)



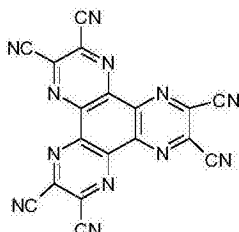
(D-8)



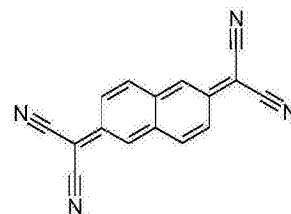
(D-9)



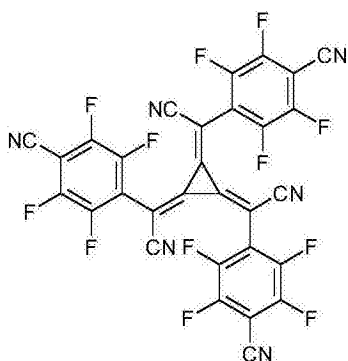
(D-10)



(D-11)



(D-12)



(D-13)

[0141]

[0142]

[0143] 在本发明的另一个优选实施方式中,将式(I)的化合物用作空穴传输材料,与六氮杂苯并菲衍生物组合使用,如在US 2007/0092755中所述的。六氮杂苯并菲衍生物在此特别

优选用于单独的层中。

[0144] 在本发明的另一个实施方式中,将式(I)的化合物在发光层中用作基质材料,与一种或多种发光化合物、优选磷光发光化合物组合使用。

[0145] 在这一情况下,基质材料在发光层中的比例对于荧光发光层为在50.0体积%和99.9体积%之间,优选80.0体积%和99.5体积%之间,特别优选在92.0体积%和99.5体积%之间,且对于磷光发光层为在85.0体积%和97.0体积%之间。

[0146] 相应地,发光化合物的比例对于荧光发光层为在0.1体积%和50.0体积%之间,优选在0.5体积%和20.0体积%之间,特别优选在0.5体积%和8.0体积%之间,并对于磷光发光层为在3.0体积%和15.0体积%之间。

[0147] 有机电致发光器件的发光层还可以包含包括多种基质材料的体系(混合基质体系)和/或多种发光化合物。同样在这种情况下,发光化合物通常是比例在体系中较小的化合物且基质材料是比例在体系中较大的化合物。然而,在个别情况下,单种基质材料在体系中的比例可以小于单种发光化合物的比例。

[0148] 式(I)的化合物优选被用作混合基质体系的组分。所述混合基质体系优选包含两种或三种不同的基质材料,特别优选两种不同的基质材料。此处所述两种材料中的一种优选为具有空穴传输性质的材料且另一种材料是具有电子传输性质的材料。式(I)的化合物在此优选为具有空穴传输性质的基质材料。然而,混合基质组分的期望的电子传输和空穴传输性质也可以主要或完全合并单种的混合基质组分中,其中另外的一种或多种混合基质组分实现其它功能。在此,所述两种不同的基质材料能够以1:50~1:1、优选1:20~1:1、特别优选1:10~1:1、非常特别优选1:4~1:1的比例存在。混合基质体系优选用于磷光有机电致发光器件中。尤其在申请W0 2010/10857中给出了关于混合基质体系的更精确的信息。

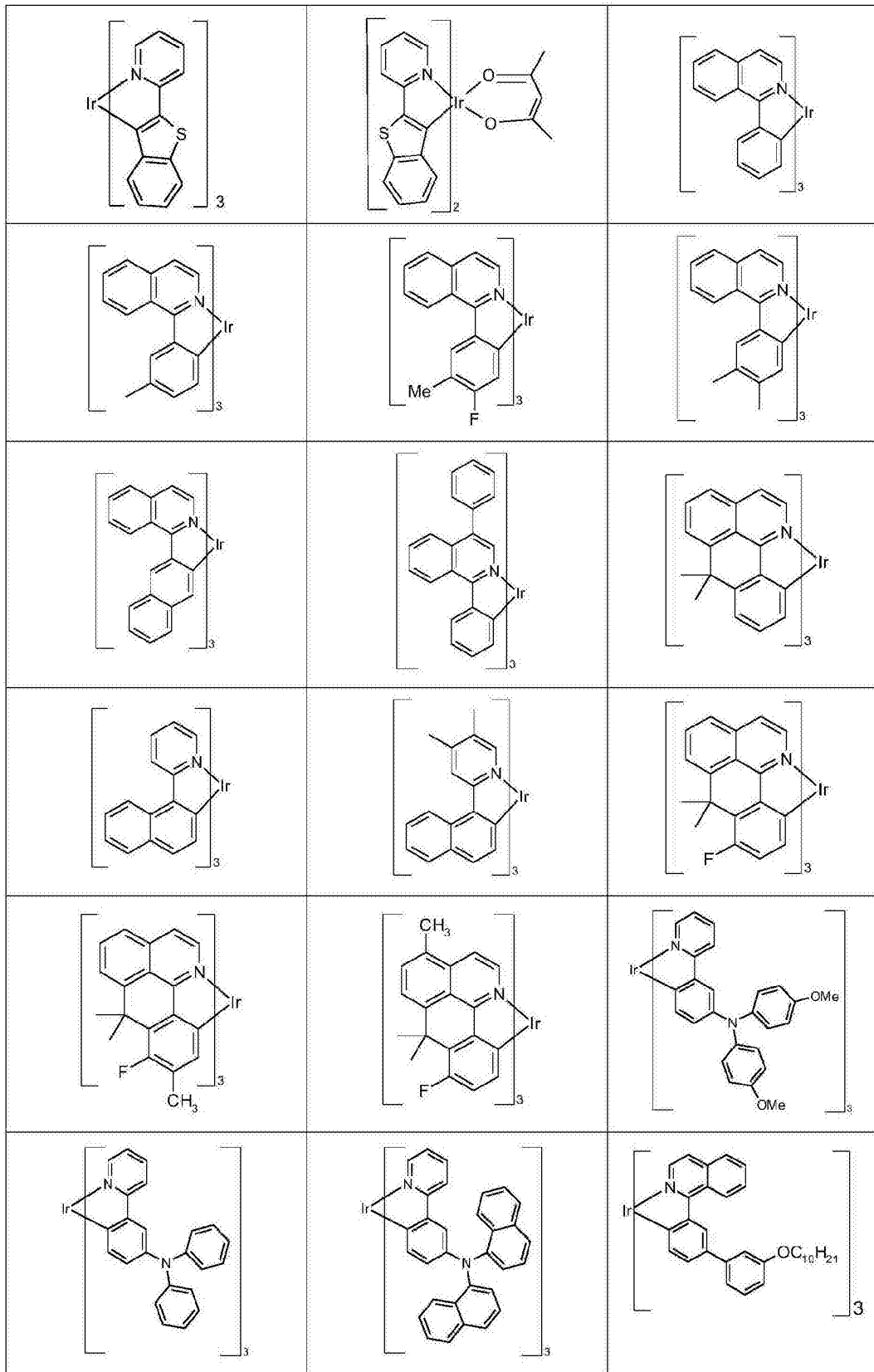
[0149] 所述混合基质体系可以包括一种或多种发光化合物,优选一种或多种磷光发光化合物。一般来讲,混合基质体系优选被用于磷光有机电致发光器件中。

[0150] 取决于混合基质体系中使用的发光化合物的类型,可用作混合基质体系的基质组分与根据本发明的化合物组合的特别适合的基质材料选自下面指示的用于磷光发光化合物的优选基质材料或用于荧光发光化合物的优选基质材料。

[0151] 将用于混合基质体系中的优选磷光发光化合物示于下表中。

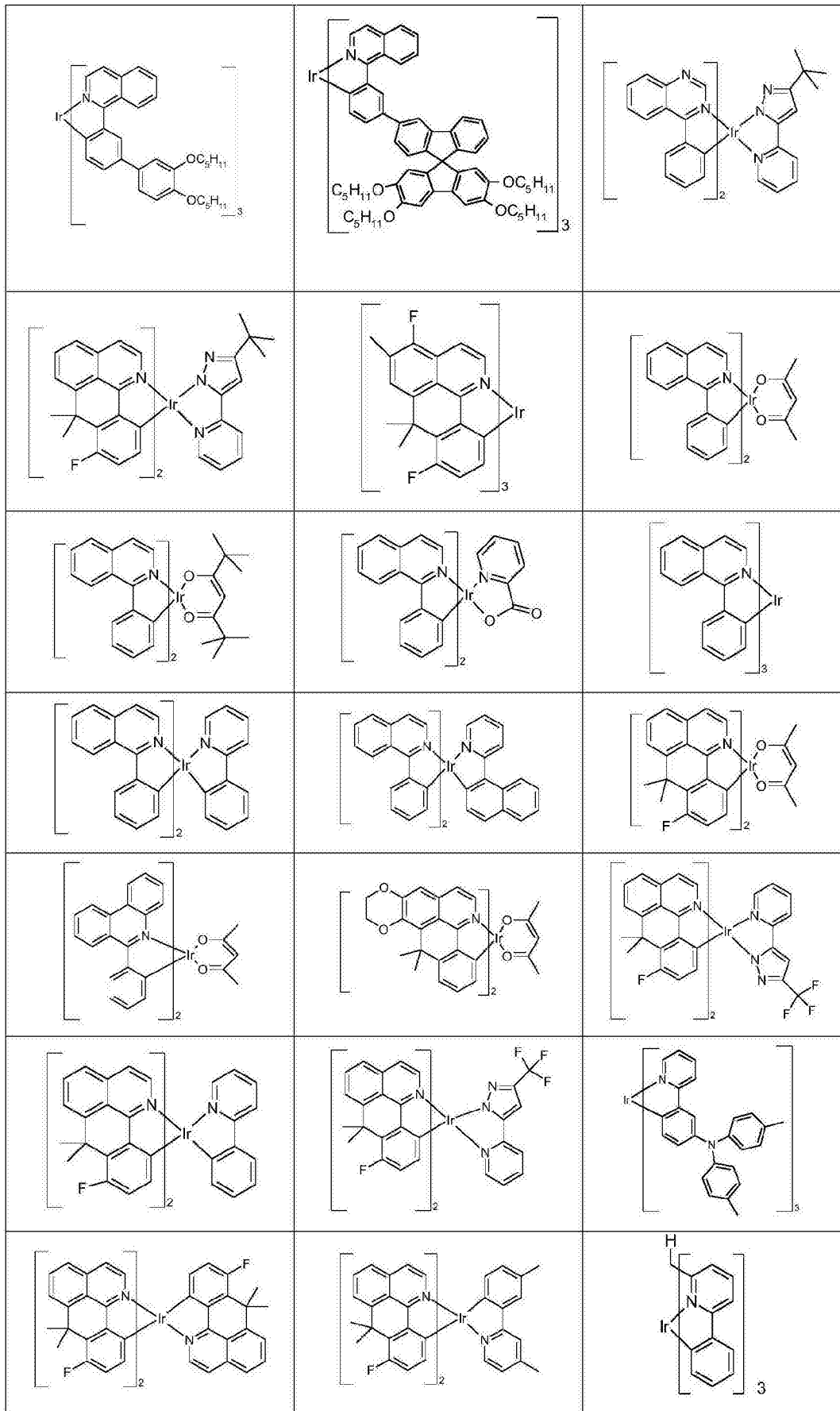
[0152] 下面示出了电子器件的各种功能材料的优选实施方式。

[0153] 优选的磷光发光化合物是上述化合物和下表中所示的化合物:

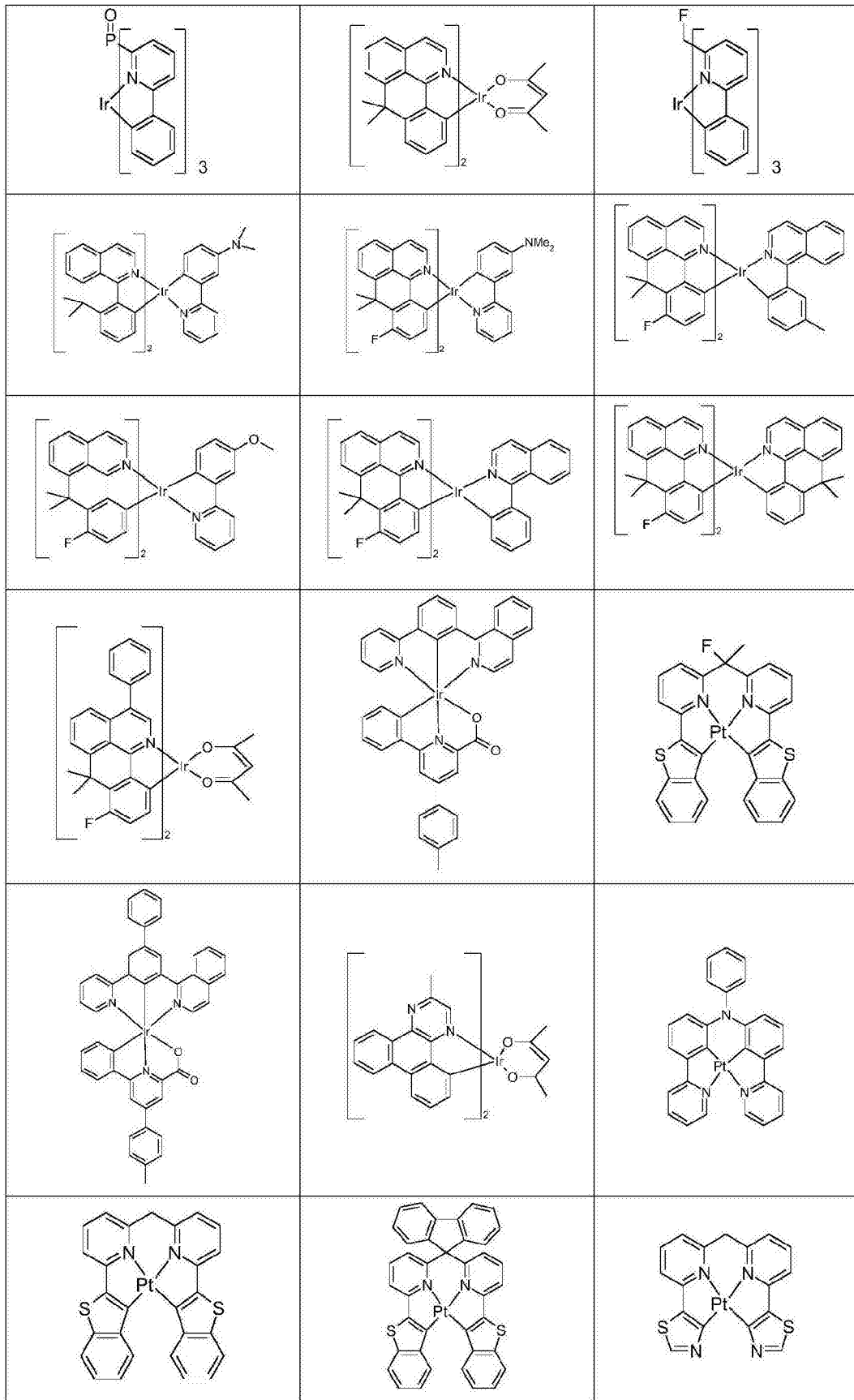


[0154]

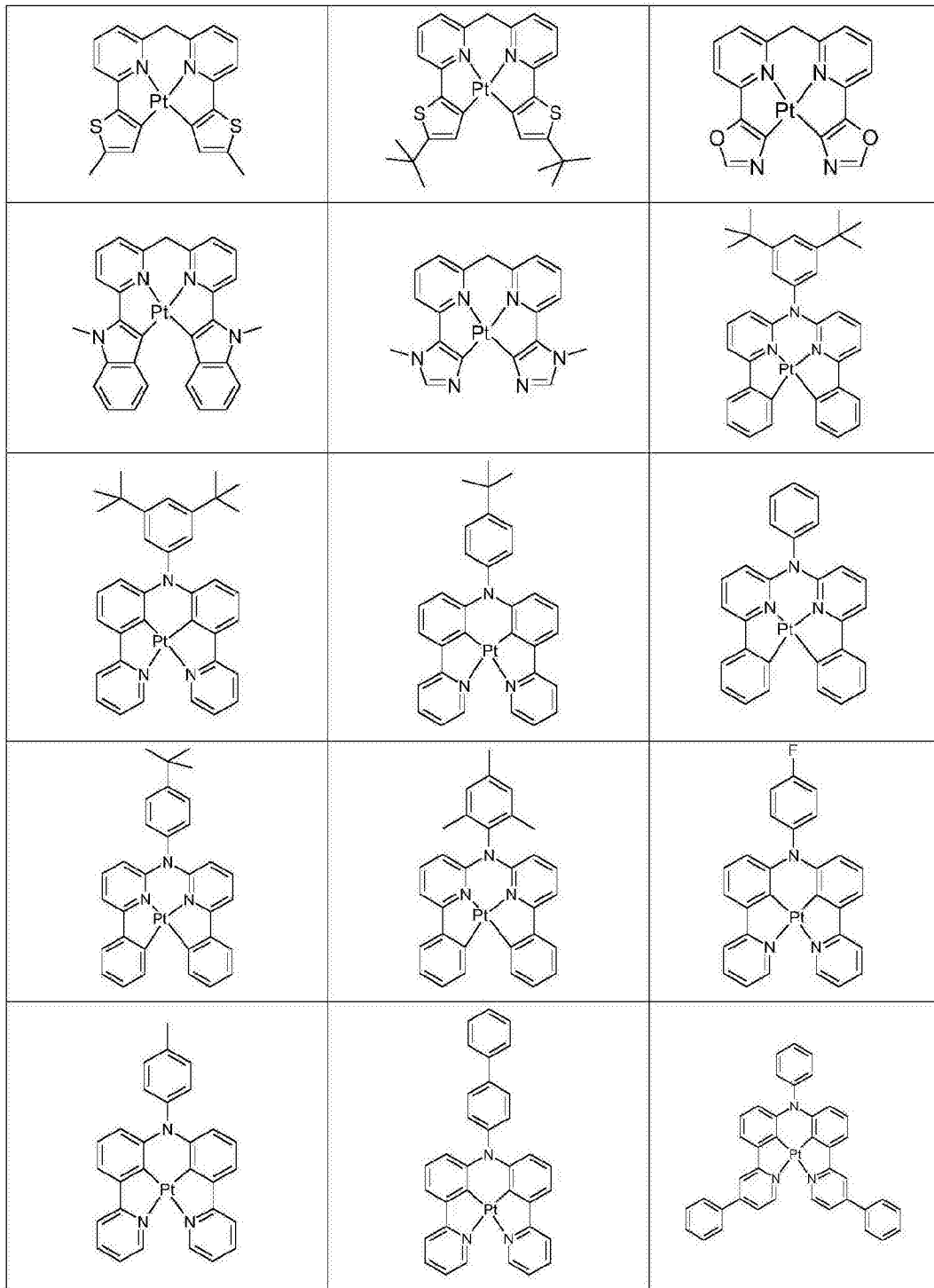
[0155]



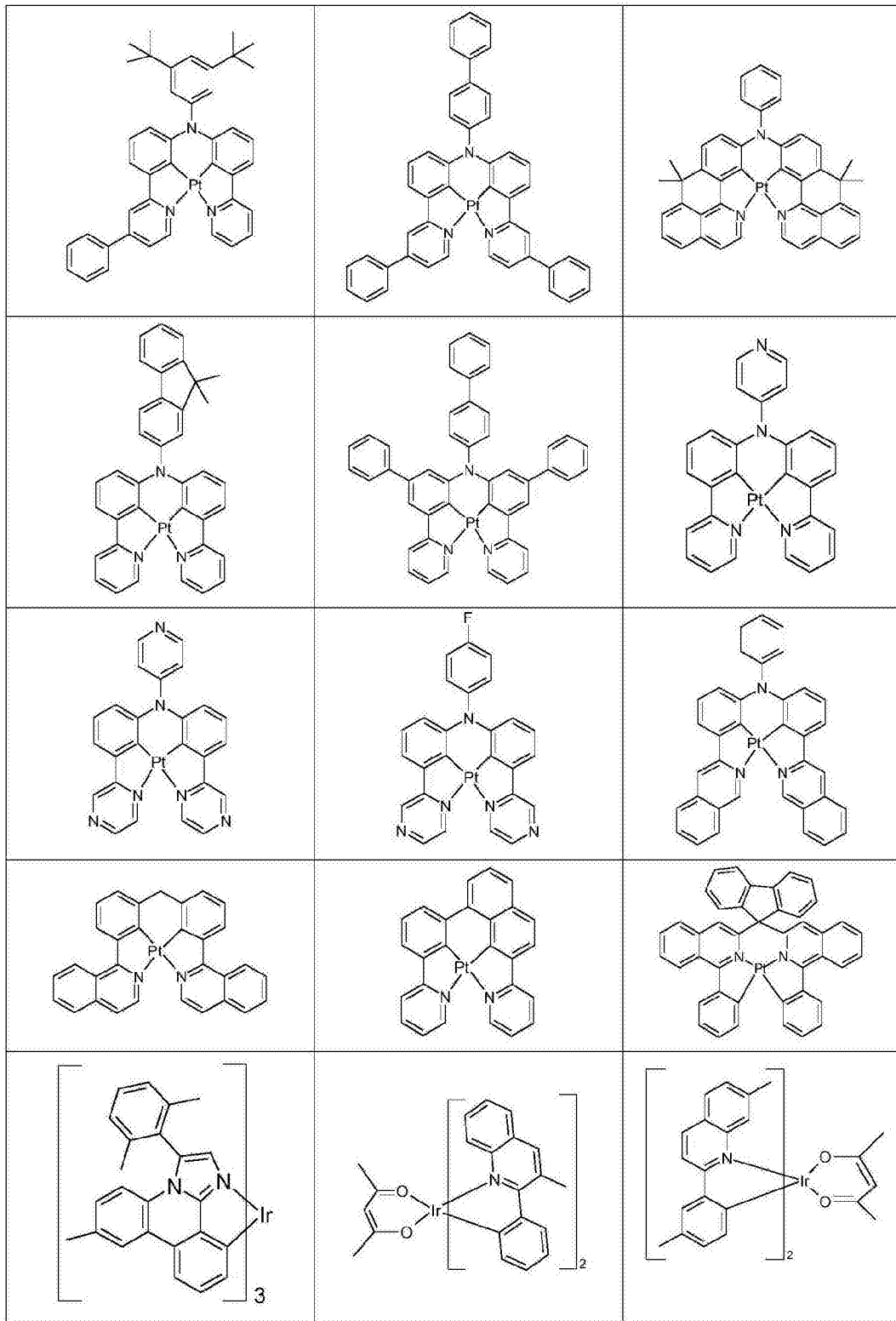
[0156]



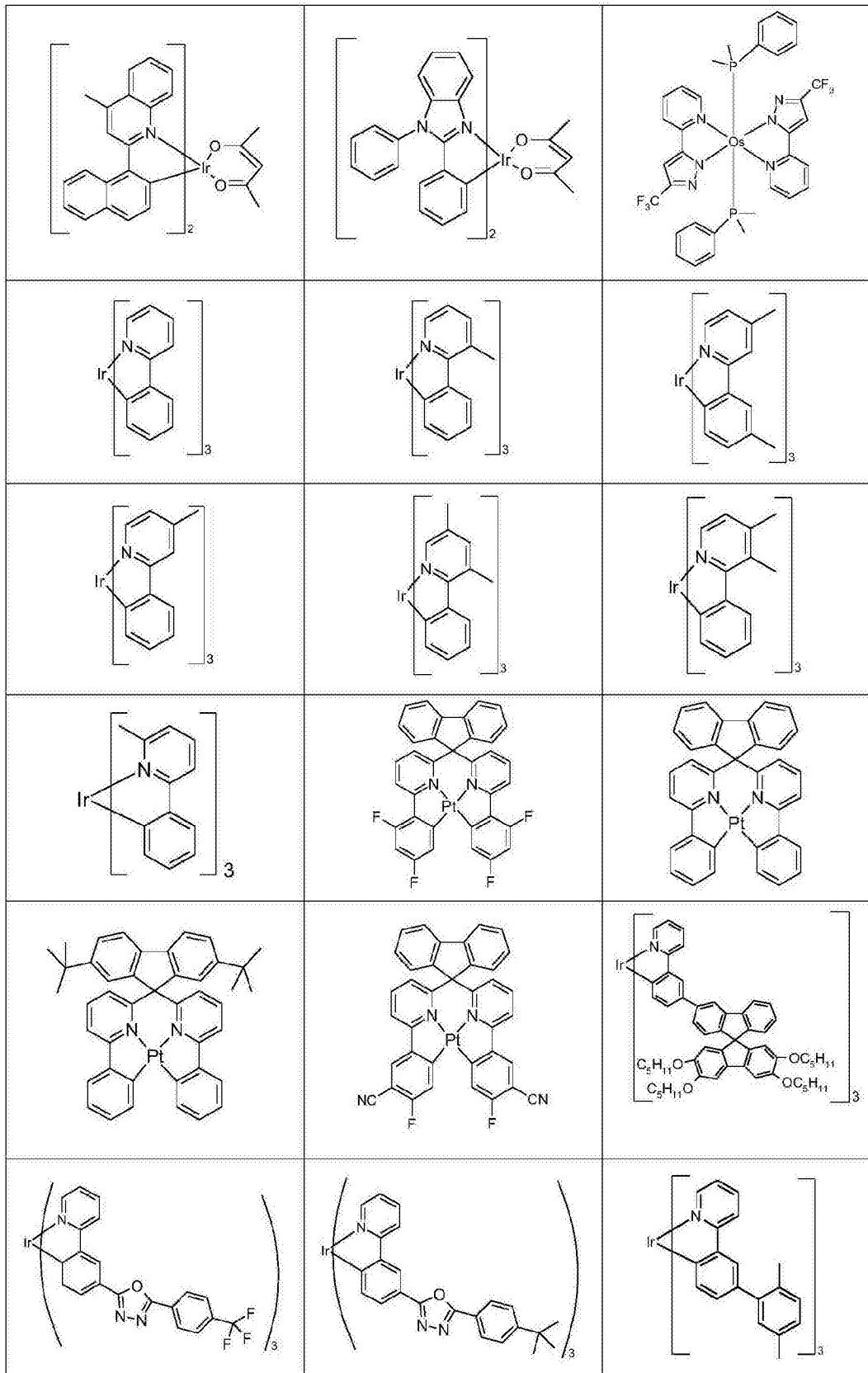
[0157]



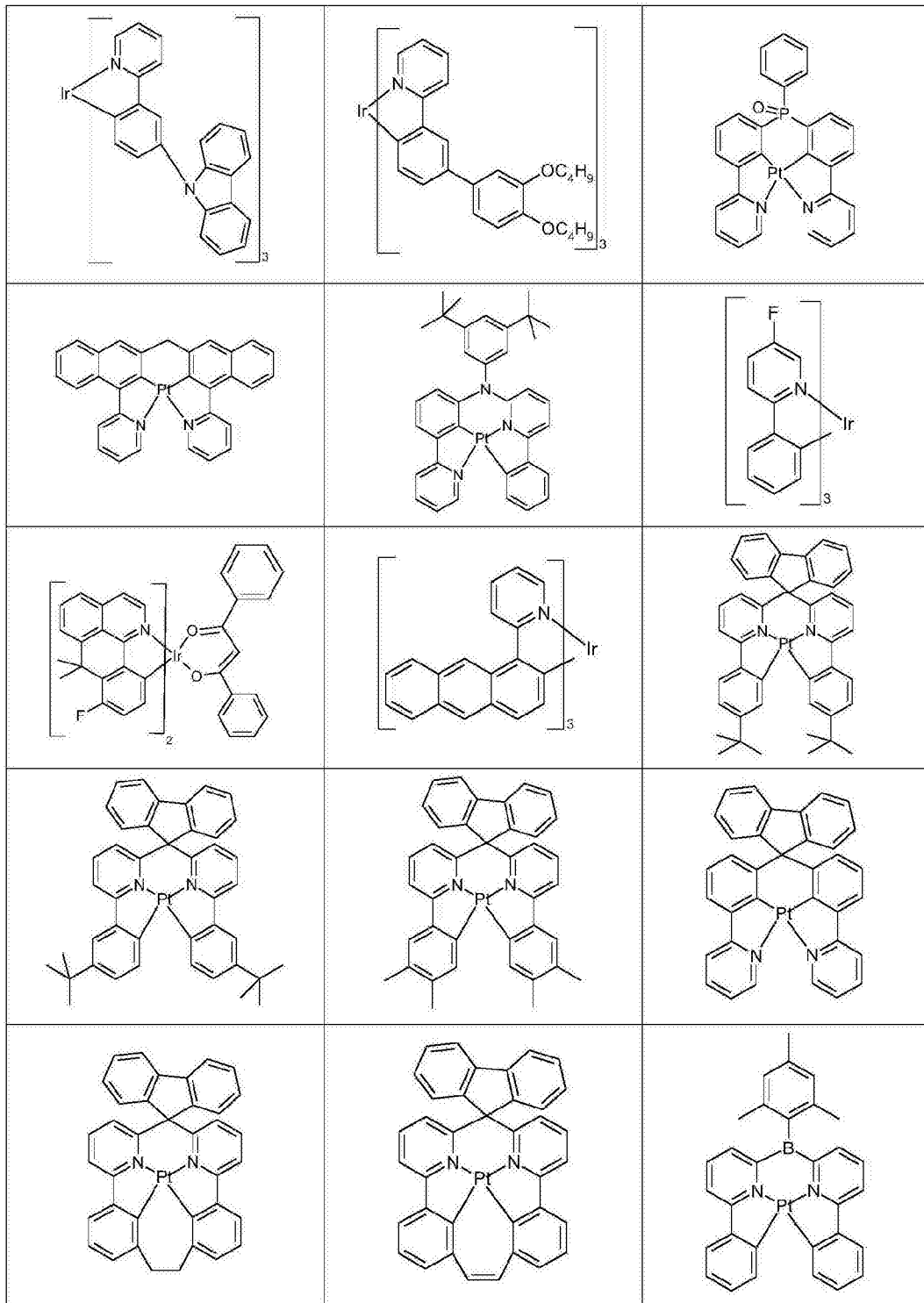
[0158]



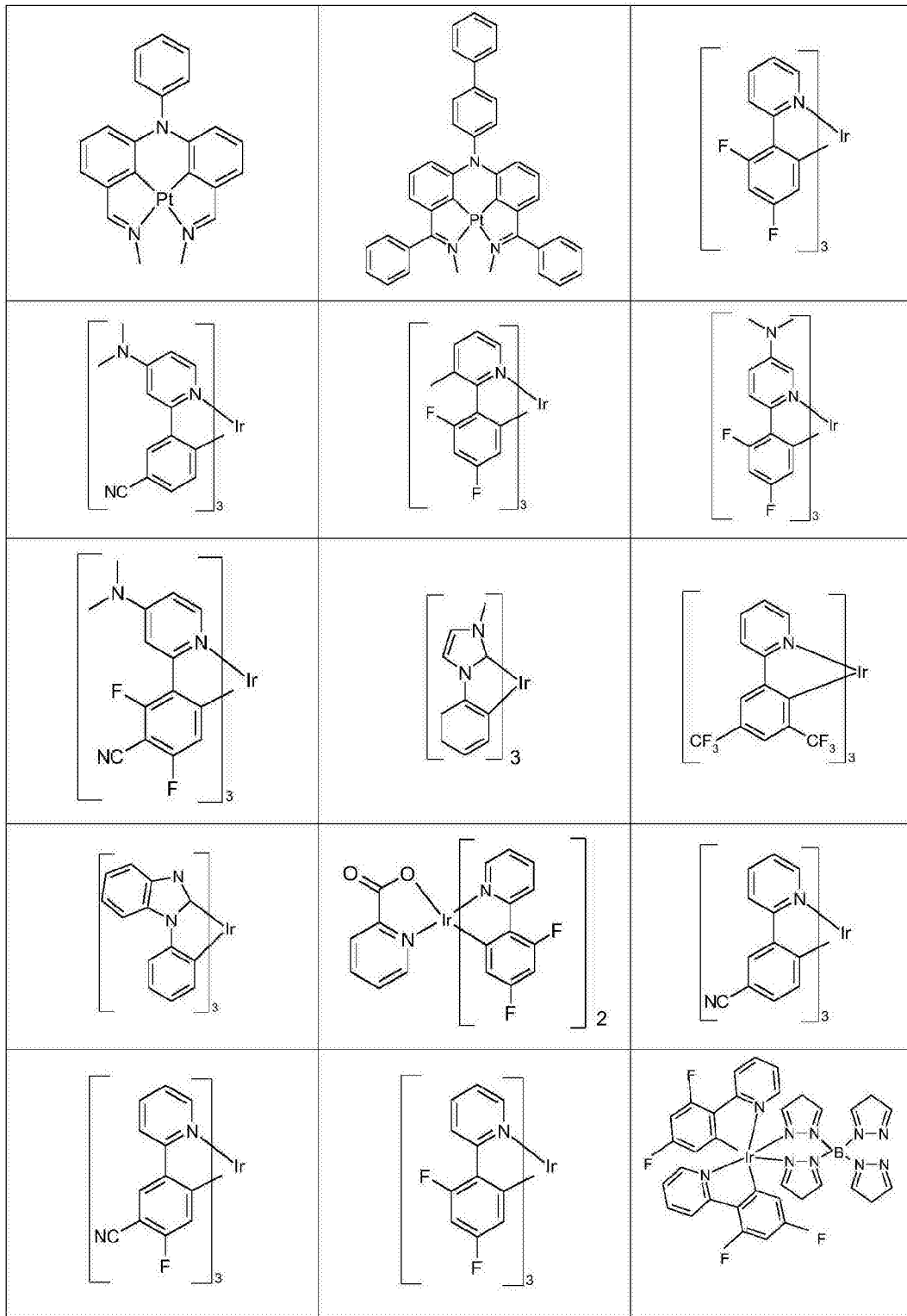
[0159]



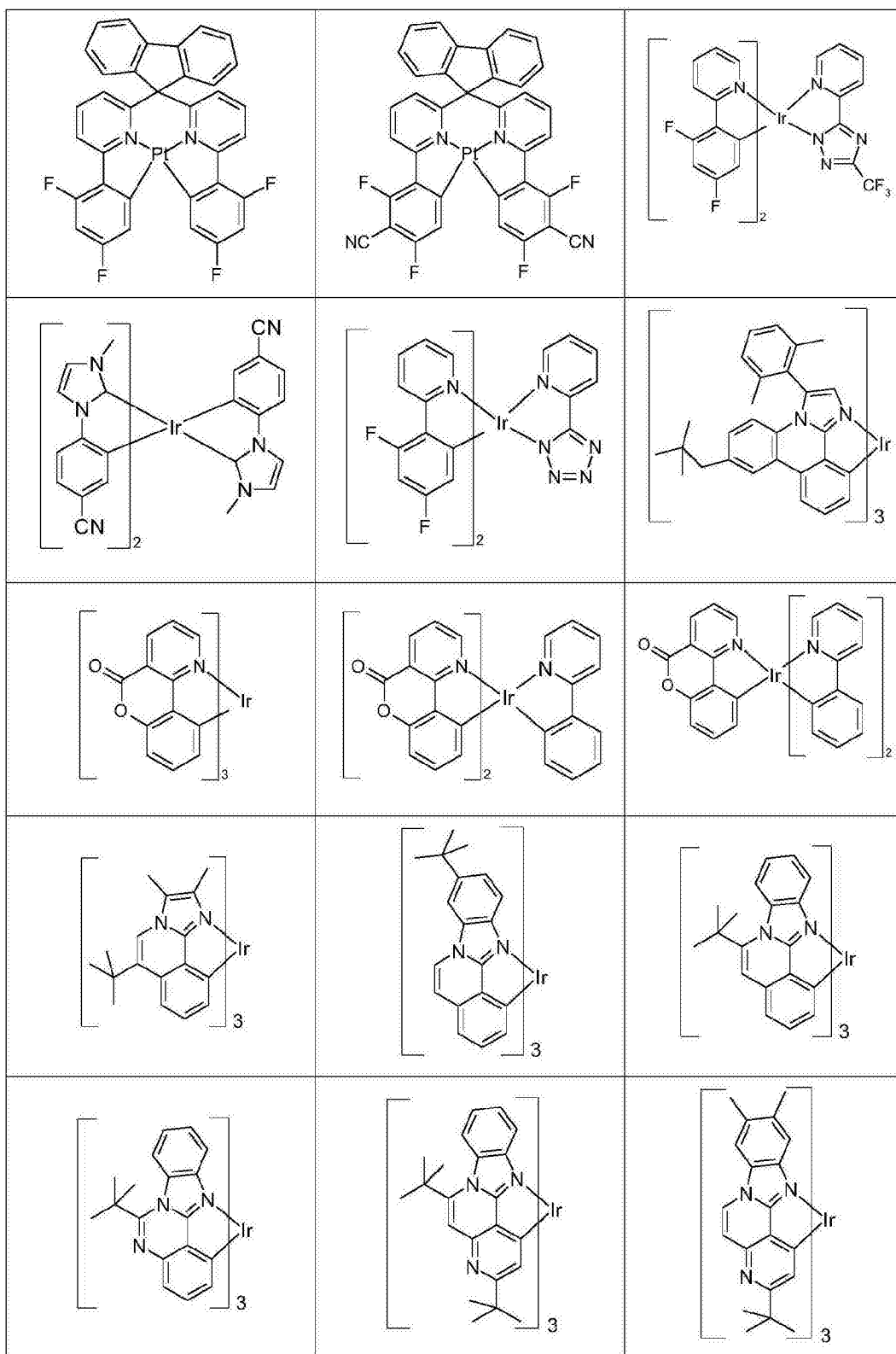
[0160]



[0161]



[0162]



[0163] 除了式(I)的化合物之外,优选的荧光发光化合物选自芳基胺类。在本发明意义上芳基胺或芳族胺被认为是指包含直接键合到氮的三个取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系中的至少一个优选为稠合环系,特别优选具有至少14个芳族环原子的稠合环系。其优选实例是芳族葱胺、芳族葱二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族葱胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接键合到葱基团、优

选在9位键合的化合物。芳族蒽二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团直接键合到蒽基团、优选在9,10位键合的化合物。与其类似地定义芳族的芘胺、芘二胺、蒹胺和蒹二胺,其中二芳基氨基基团优选在1位或在1,6位键合到芘。另外优选的发光化合物是茚并芴胺或茚并芴二胺,例如根据WO 2006/108497或WO 2006/122630的,例如根据WO 2008/006449的苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺,二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺,例如根据WO 2007/140847的,和在WO 2010/012328中公开的含有稠合芳基基团的茚并芴衍生物。同样优选的是在WO 2012/048780中公开的芘芳基胺和WO 2013/185871中的那些。同样优选地是在WO 2014/037077中公开的苯并茚并芴胺、在WO 2014/106522中的公开苯并芴胺和在WO 2014/111269中公开的苯并茚并芴。

[0164] 优选用于荧光发光化合物的合适的基质材料是来自多种物质类别的材料。优选的基质材料选自如下的类别:低聚亚芳基(例如根据EP 676461的2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是含有稠合芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基(例如根据EP 676461的DPVBi或螺-DPVBi),多足金属络合物(例如根据WO 2004/081017的),空穴传导化合物(例如根据WO 2004/058911的),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据WO 2005/084081和WO 2005/084082的),阻转异构体(例如根据WO 2006/048268的),硼酸衍生物(例如根据WO 2006/117052的)或苯并蒽(例如根据WO 2008/145239的)。特别优选的基质材料选自如下的类别:包含萘、蒽、苯并蒽和/或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自如下的类别:包含蒽、苯并蒽、苯并菲和/或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基。在本发明意义上的低聚亚芳基旨在被认为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。此外优选在WO 2006/097208、WO 2006/131192、WO 2007/065550、WO 2007/110129、WO 2007/065678、WO 2008/145239、WO 2009/100925、WO 2011/054442和EP 1553154中公开的蒽衍生物,和公开在EP 1749809、EP 1905754和US 2012/0187826中公开的芘化合物。

[0165] 除了式(I)的化合物之外,用于磷光发光化合物的优选基质材料是芳族酮,芳族氧化膦或芳族亚砷或砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680的,三芳基胺,咪唑衍生物,例如CBP(N,N-二咪唑基联苯)或在WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851中公开的咪唑衍生物,吡啶并咪唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的,茚并咪唑衍生物,例如根据WO 2010/136109、WO 2011/000455或WO 2013/041176的,氮杂咪唑衍生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的,双极性基质材料,例如根据WO 2007/137725的,硅烷,例如根据WO 2005/111172的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052的,三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746的,锌络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578的,二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054729的,二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054730的,桥连咪唑衍生物,例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877或WO 2012/143080的,苯并菲衍生物,例如根据WO 2012/048781的,或内酰胺,例如根据WO 2011/116865或WO 2011/137951的。

[0166] 除了式(I)的化合物之外,可在根据本发明的电子器件的空穴注入或空穴传输层或电子阻挡层中或在电子传输层中使用的合适的电荷传输材料例如是在Y. Shirota等,

Chem.Rev(化学综述).2007,107(4),953-1010中公开的化合物或根据现有技术用于这些层中的其它材料。

[0167] 根据本发明的OLED优选包括两个或更多个不同的空穴传输层。在此,式(I)化合物可被用于一个或几个或所有的空穴传输层中。根据一个优选实施方式,式(I)的化合物被用于正好一个空穴传输层中,而其它的化合物、优选芳香族胺化合物被用于存在的其它空穴传输层中。

[0168] 可用于电子传输层的材料是根据现有技术用作电子传输层中的电子传输材料的所有材料。特别合适的是铝络合物如 Alq_3 、锆络合物如 Zrq_4 、铷络合物如 Liq 、苯并咪唑衍生物、三嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、噻二唑衍生物、芳族酮、内酰胺、硼烷、二氮杂磷杂环戊二烯衍生物和氧化膦衍生物。此外,合适的材料是上述化合物的衍生物,如在JP2000/053957、W02003/060956、W02004/028217、W02004/080975和W02010/072300中公开的。

[0169] 所述电子器件的阴极优选包含具有低逸出功的金属,金属合金或多层结构,其包含多种金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。同样合适的是包含碱金属或碱土金属和银的合金,例如包含镁和银的合金。在多层结构的情况下,除了所述金属之外,还可以使用另外的具有相对高逸出功的金属例如Ag或Al,在所述情况中通常使用所述金属的组合,例如Ca/Ag、Mg/Ag或Ag/Ag。还可以优选将具有高介电常数的材料的薄中间层引入金属阴极与有机半导体之间。适于此目的的例如是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物或碳酸盐(例如LiF、 Li_2O 、 BaF_2 、MgO、NaF、CsF、 Cs_2CO_3 等)。此外,喹啉锂(LIQ)可用于此目的。该层的层厚度优选在0.5nm和5nm之间。

[0170] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。阳极优选具有相对于真空为大于4.5eV的逸出功。一方面,适用于此目的是具有高氧化还原电位的金属例如Ag、Pt或Au。另一方面,金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/ NiO_x 、Al/ PtO_x)也可以是优选的。对于一些应用,所述电极中的至少一个必须是透明或部分透明的,以有助于有机材料的照射(有机太阳能电池)或光的耦合输出(OLED、O-laser)。此处优选的阳极材料是导电混合金属氧化物。特别优选的是氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。还优选导电性掺杂有机材料,特别是导电性掺杂聚合物。此外,阳极也可以由多个层,例如由ITO的内层和金属氧化物,优选氧化钨、氧化钼或氧化钒的外层构成。

[0171] 所述器件(根据应用)适当结构化,设置以接触并最终密封,以便避免水和空气的有害影响。

[0172] 在一个优选实施方式中,根据本发明的电子器件的特征在于,利用升华法施加一个或多个层,其中在真空升华单元中在小于 10^{-5} 毫巴、优选小于 10^{-6} 毫巴的初始压力下通过气相沉积来施加所述材料。然而,此处初始压力还可以甚至更低,例如低于 10^{-7} 毫巴。

[0173] 同样优选如下的电子器件,其特征在于,利用OVPD(有机气相沉积)法或借助于载气升华来施加一个或多个层,其中在 10^{-5} 毫巴和1巴之间的压力下施加所述材料。该方法的特例是OVJP(有机气相喷印)法,其中所述材料通过喷嘴直接施加并由此结构化(例如M.S.Arnold等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2008,92,053301)。

[0174] 此外,优选如下的电子器件,其特征在于,从溶液中例如通过旋涂或利用任何期望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、喷嘴印刷或平版印刷,但特别优选LITI(光诱导热

成像、热转印)或喷墨印刷,来制造一个或多个层。可溶性的式(I)化合物对于此目的是必需的。通过化合物的合适取代可实现高的溶解性。

[0175] 为了制造根据本发明的电子器件,还优选由溶液中施加一个或多个层并且通过升华法施加一个或多个层。

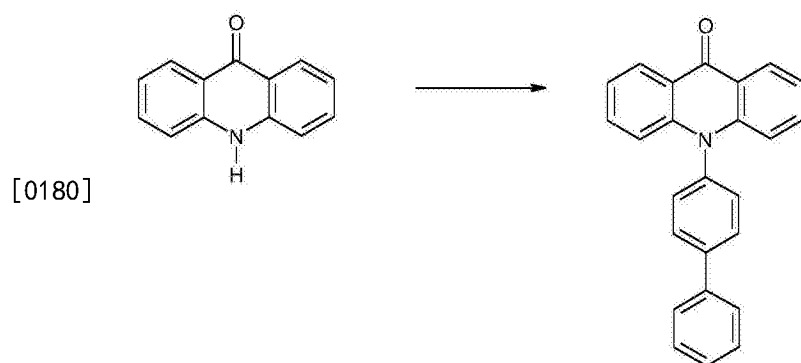
[0176] 根据本发明,包含一种或多种式(I)化合物的电子器件能够被用于显示器中,被用作照明应用中的光源,和用作医学和/或美容应用(例如光疗法)中的光源。

实施例

[0177] A)合成实施例

[0178] A-1)对称的基本结构的合成

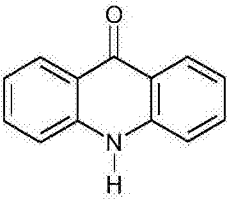
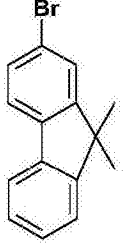
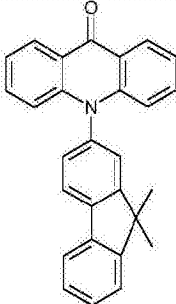
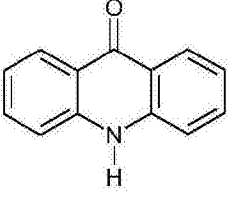
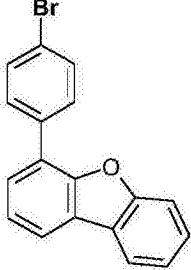
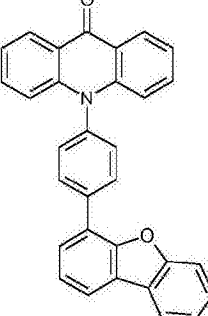
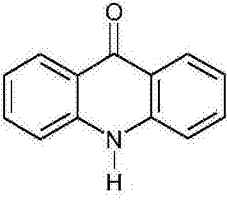
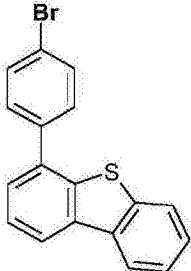
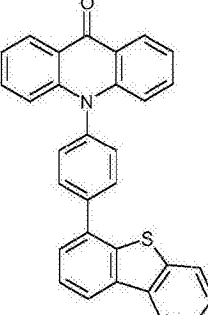
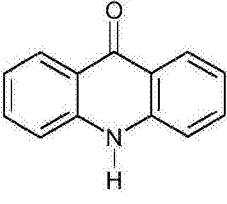
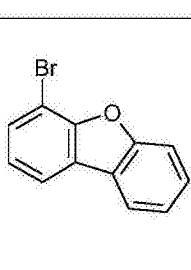
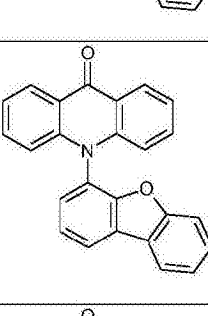
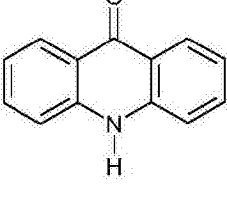
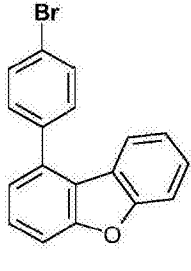
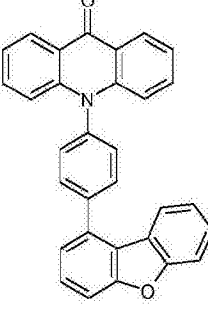
[0179] 步骤1:

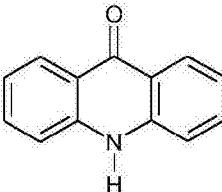
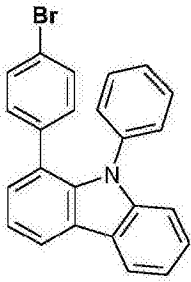
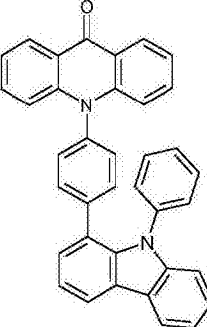
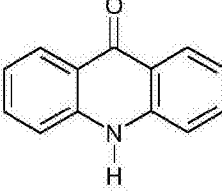
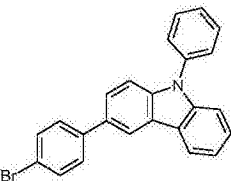
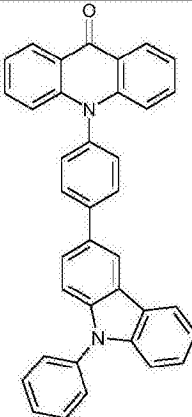
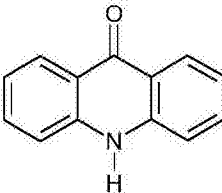
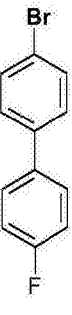
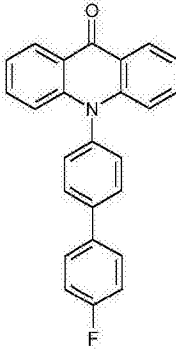


[0181] 在保护性气氛下,将100g(0.5mol)的10H-吲哚-9-酮、140g(0.6mol)的4-溴联苯、9.6g(0.05mol)的CuI、104.0g(0.75mol)的碳酸钾和22.0ml(0.1mol)的2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮溶于600ml二甲基甲酰胺中。在保护性气氛下,将反应混合物在沸腾下加热48小时。随后将水添加至所述混合物。抽吸过滤出固体,用水和乙醇洗涤,并从甲苯中重结晶。

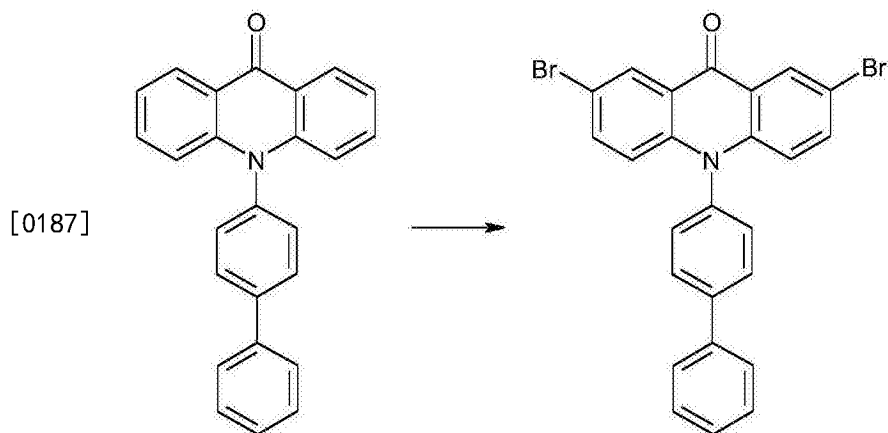
[0182] 产率:167g(0.48mol),理论的96%。

[0183] 可以类似地得到如下化合物:

原料 1	原料 2	产物	产率
			85%
			89%
[0184] 			91%
			81%
			95%

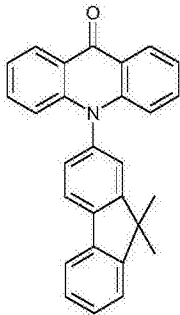
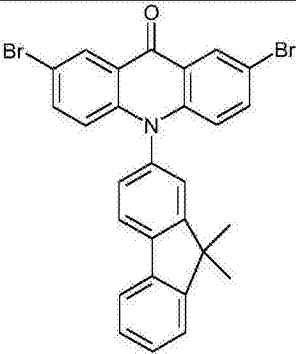
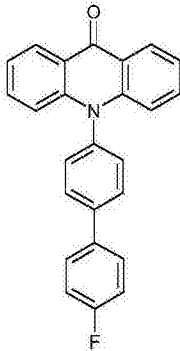
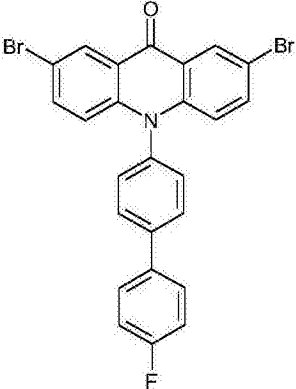
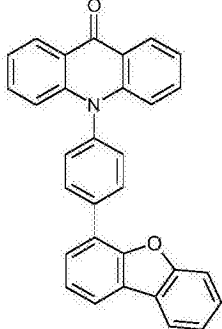
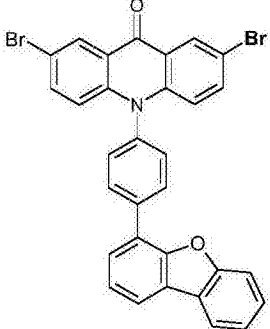
				90%
[0185]				85%
				97%

[0186] 步骤2:

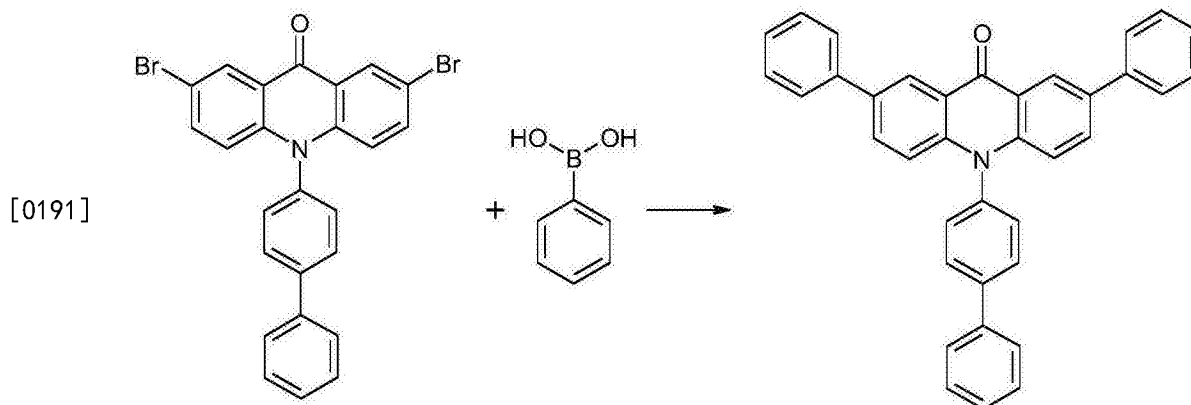


[0188] 在避光下,将N-溴代琥珀酰亚胺(31.05g,172.7mmol)按份添加至二氢吡啶酮(30.0g,86.3mmol)在DMF(1400毫升)中的0℃溶液中,并将混合物在室温下搅拌过夜。在旋转蒸发器中除去一半的溶剂,并将300ml乙醇添加至所述混合物。抽吸过滤出固体,并从DMF

中重结晶。产率:42g,理论的97%,黄色固体。

	原料 1	产物	产率
			85%
[0189]			93%
			91%

[0190] 步骤3:



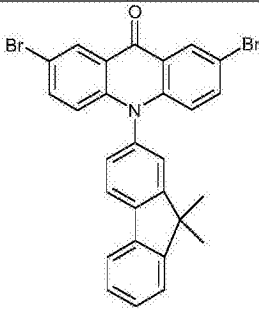
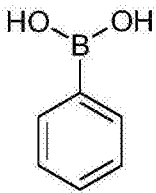
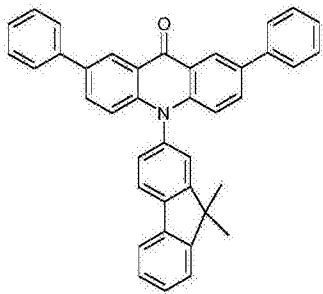
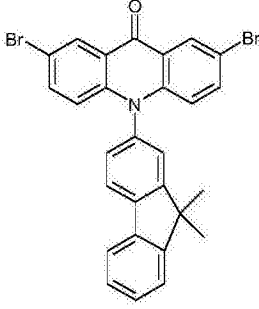
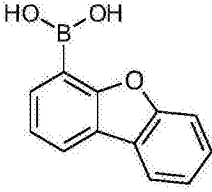
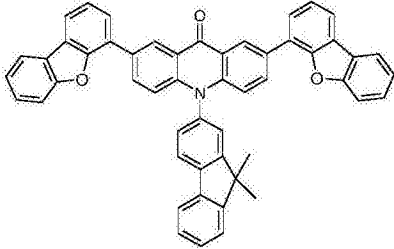
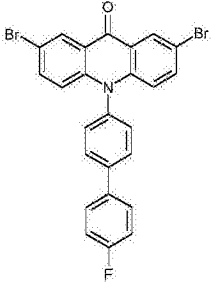
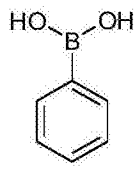
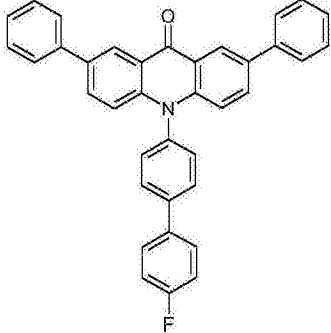
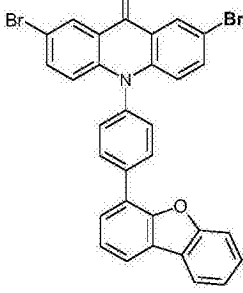
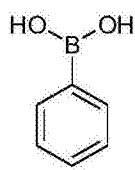
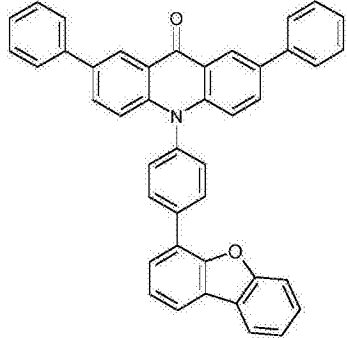
[0192] 将21.4g(171.7mmol)的苯基硼酸、46.3g(85.8mmol)的二溴-10H-吡啶-9-酮和1.4g(1.9mmol)的Pd(PPh₃)₄悬浮在930ml的二噁烷中。将85.8ml的2M碳酸钾溶液缓慢添加到该悬浮液中,并将所述反应混合物在回流下加热16小时。冷却后,分离出有机相,通过硅胶过滤并随后蒸发至干。将残余物从甲苯/庚烷中重结晶。

[0193] 产率:43g(81mmol),理论的94%,根据GC的纯度>94%。

原料 1	原料 2	产物	产率
			87%
			82%

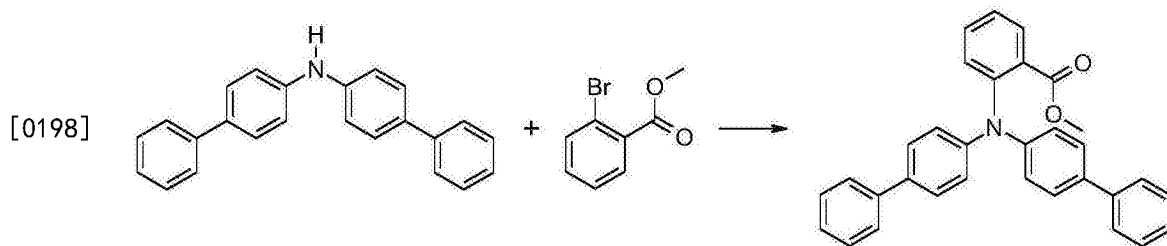
[0194]

[0195]

			91%
			87%
			95%
			92%

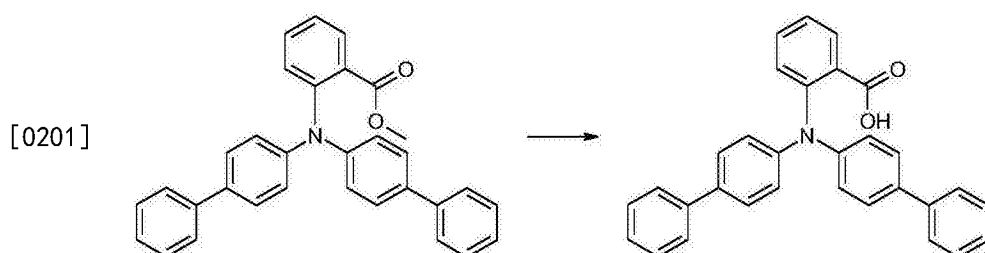
[0196] A-2) 不对称的吡啶酮的合成

[0197] 步骤1:



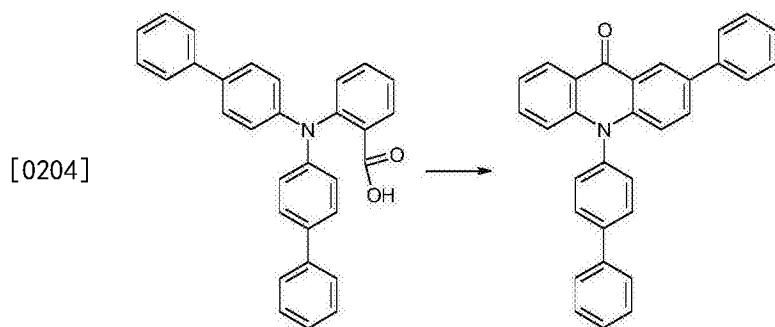
[0199] 将50g(155.5mmol)的二联苯-4-基胺、66.9g(311.1mmol)的2-溴苯甲酸甲酯、21.5g(155.5mmol)的碳酸钾、22.1g(155.5mmol)的硫酸钠和0.9g(15.5mmol)的铜粉悬浮在210ml硝基苯中。将反应混合物在220℃下加热6小时。冷却后,将混合物通过Celite过滤,并将硝基苯蒸馏掉。将残余物经硅胶过滤(庚烷/二氯甲烷1:1)。得到固体形式的产物。产率为64g(理论的91%)。

[0200] 步骤2:



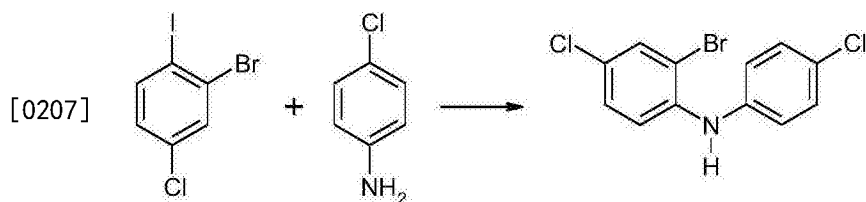
[0202] 将114.2g(2722mmol)的LiOH·H₂O添加到62g(136.1mmol)苯甲酸甲酯在294ml二噁烷和294ml水的溶液中。将反应混合物在105℃下加热16小时。冷却后,添加乙酸乙酯,将所述混合物添加到1500ml的10%柠檬酸溶液中并用乙酸乙酯萃取。将合并的有机相干燥并在真空中蒸发。将残余物在不进一步提纯的条件下用于下一步骤。

[0203] 步骤3:



[0205] 将62g(140mmol)苯甲酸溶于364ml甲磺酸中,并将混合物在60℃下搅拌过夜。冷却后,将混合物缓慢添加到冰/水中,并且抽吸过滤出已经沉淀的固体。将固体溶于乙酸乙酯中并用20%的碳酸氢钠溶液洗涤。将合并的有机相干燥并在真空中蒸发。将残余物从MeOH中重结晶。产率为56g(理论的94%)。

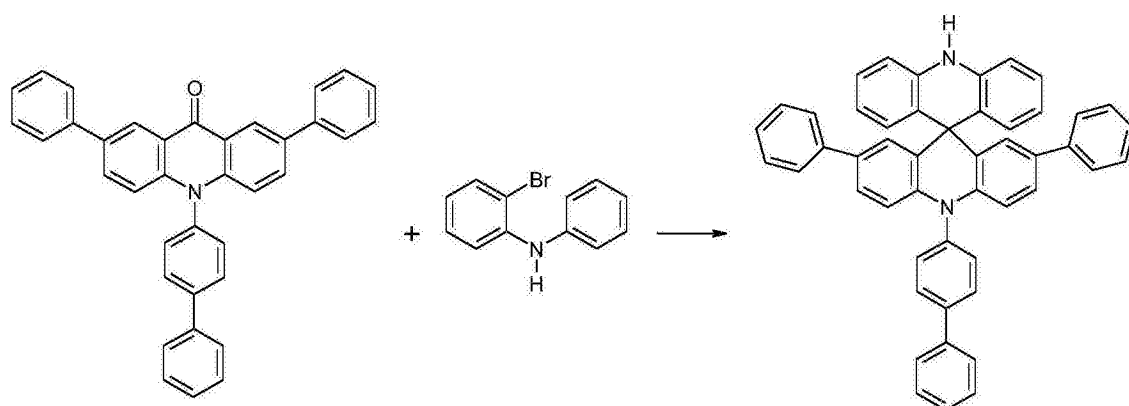
[0206] A-3)二芳基氨基中间体的合成



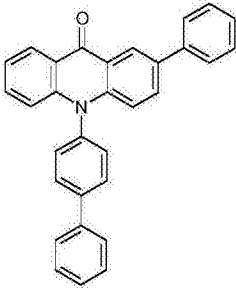
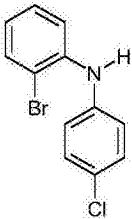
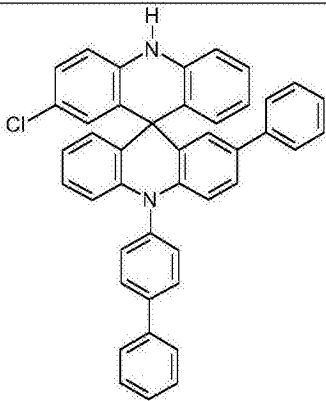
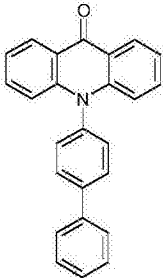
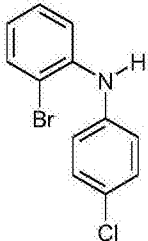
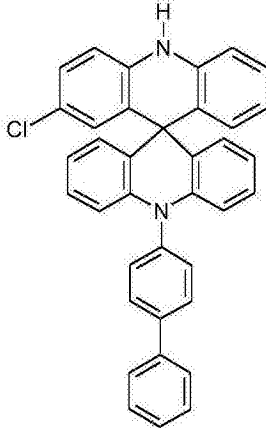
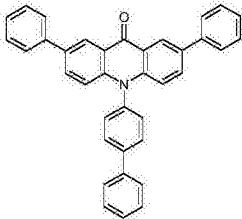
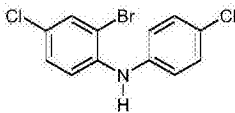
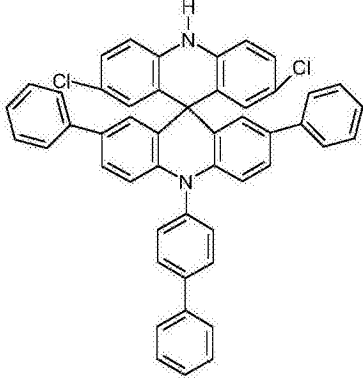
[0208] 将DPE-Phos(3.3g, 6.2mmol)、乙酸钯(0.7g, 3.1mmol)和叔丁醇钠(41.5g, 432mmol)添加到2-溴-4-氯-1-碘苯(50g, 154mmol)和4-氯苯胺(19.7g, 154mmol)在脱气甲苯(590ml)中的溶液中,并将混合物在回流下加热20小时。将反应混合物冷却至室温,用甲苯扩展并通过Celite过滤。将滤液用水扩展,用甲苯萃取,并将合并的有机相干燥并在真空中蒸发。将残余物经硅胶(庚烷)过滤。得到浅红色固体形式的产物。产率为31g(理论的63%)。

[0209] A-4)螺环单元的形成

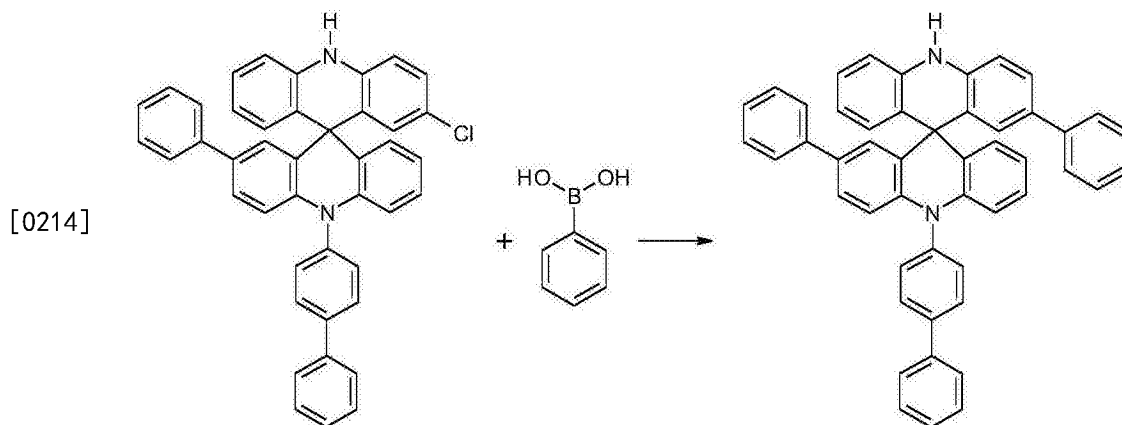
[0210]



[0211] 首先将34.7g(140mmol)的2-溴二苯胺引入到350ml无水THF中,冷却至 -78°C ,并添加2.5M正丁基锂的THF溶液112ml(280mmol)。随后将混合物解冻至 -10°C 并在此温度下搅拌另外1小时。缓慢添加溶于600ml THF中的30g(86mmol)的10-联苯-4-基-2,7-二苯基-10H-吡啶-9-酮。然后将混合物在室温下搅拌另外24小时。添加100ml的氯化铵溶液,简单地继续搅拌,分离出有机相,并且在真空中除去溶剂。将残余物悬浮在 40°C 下的750ml温冰醋酸中,将60ml浓盐酸添加到该悬浮液,并随后将所述混合物在室温下搅拌另外8小时。冷却后,抽吸过滤出已经沉淀的固体,用100ml水的洗涤一次,用每次100ml的乙醇洗涤三次,并最后从庚烷中重结晶。产率:35.3g(54mmol),理论的77%。

	原料 1	原料 2	产物	产率
				85%
[0212]				89%
				81%

[0213] A-5) Suzuki反应

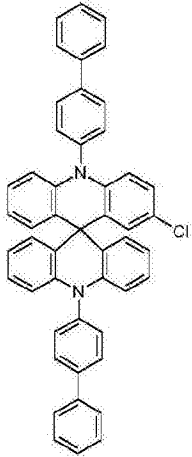
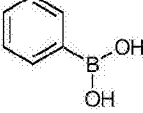
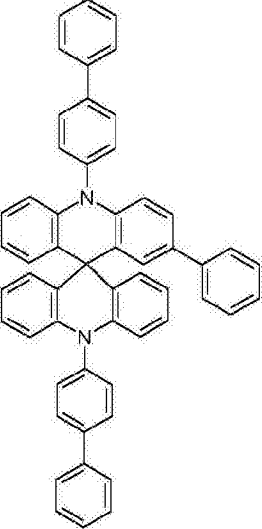
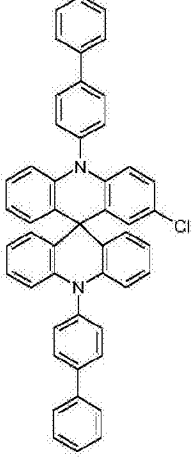
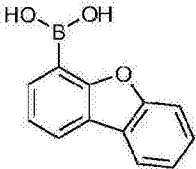
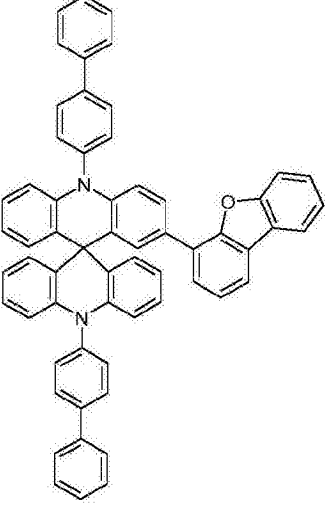
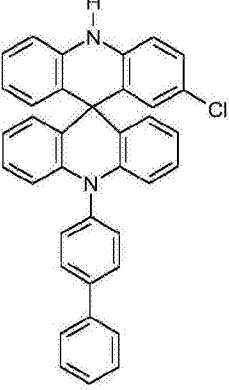
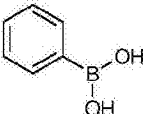
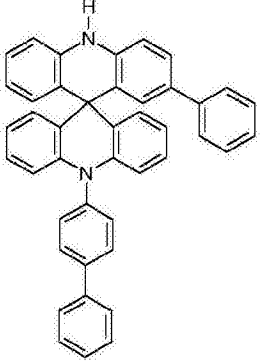


[0215] 将5.4g(44.3mmol)苯硼酸、18g(29.5mmol)的10-联苯-4-基-2-氯-9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶和8.9g(59.1mmol)的CsF悬浮于250ml的二噁烷中。将1.1g(1.5mmol)的PdCl₂(PCy₃)₂添加到该悬浮液中,并将反应混合物在回流下加热16小时。冷却后,将混合物经硅胶过滤,用200ml水洗涤三次并随后蒸发至干。将残余物经硅胶(庚烷/乙酸乙酯)过滤。得到固体形式的产物。产率为19g(理论的98%)。

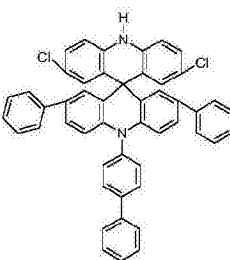
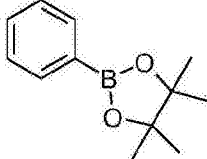
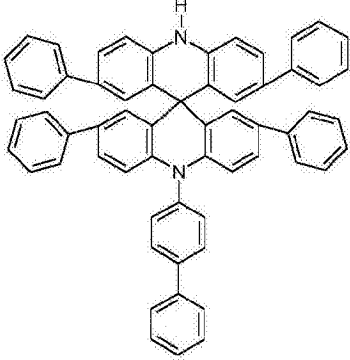
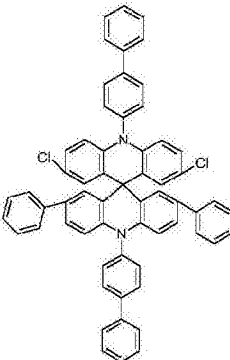
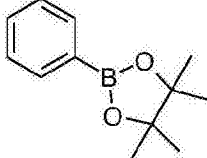
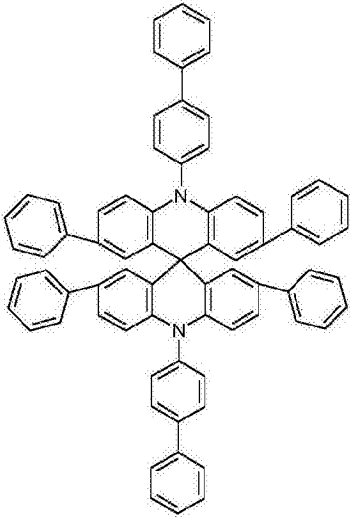
[0216]

实施 例	原料 1	原料 2	产物	收率
V1				85%

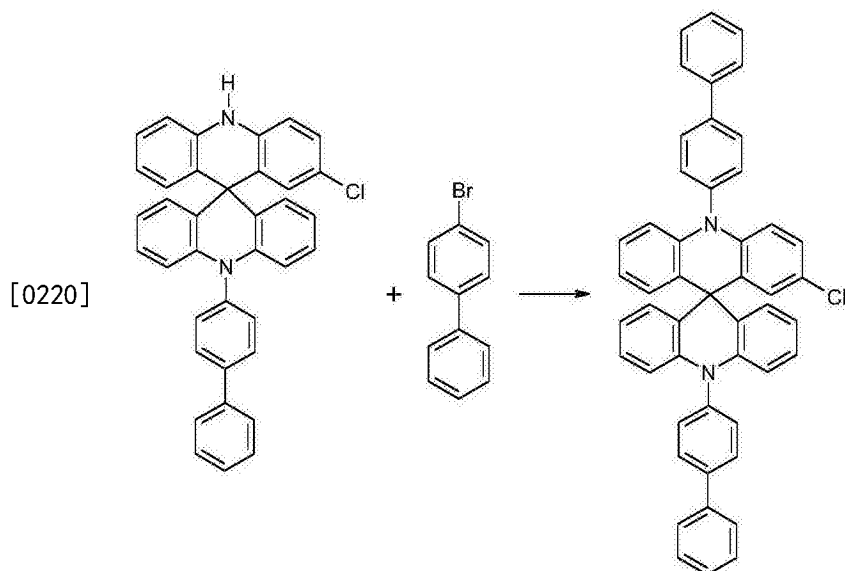
[0217]

1				89%
2				91%
V2				90%

[0218]

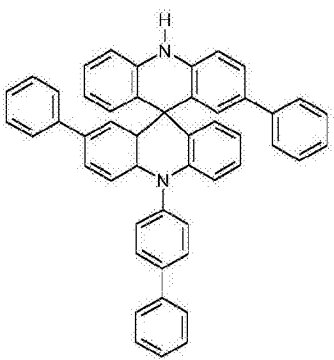
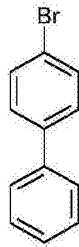
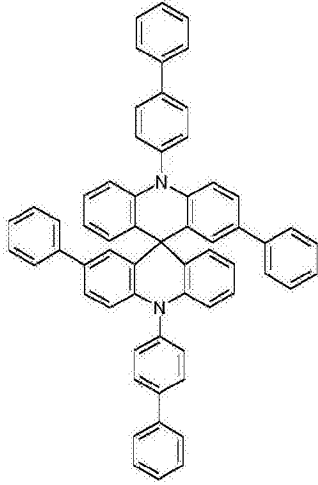
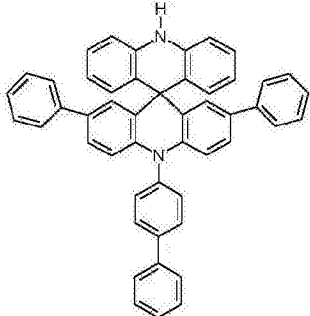
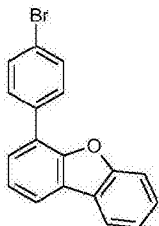
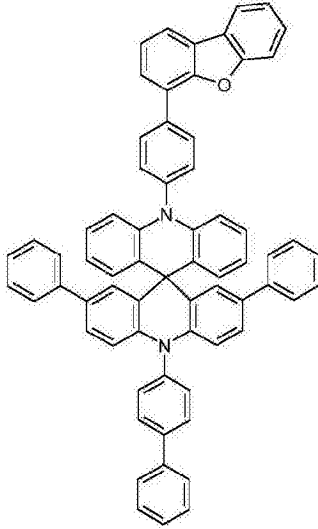
V3				98%
2b				

[0219] A-6) Buchwald反应

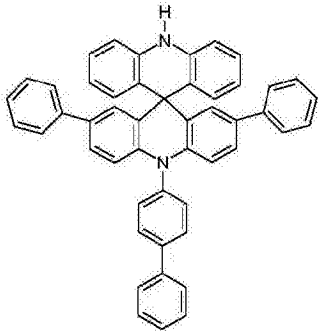
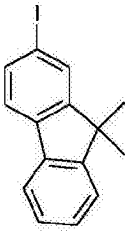
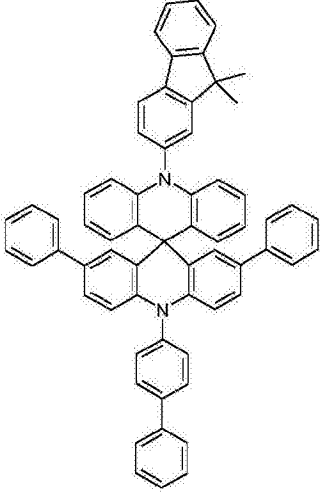
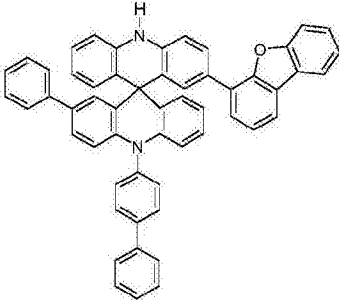
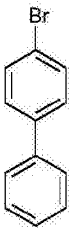
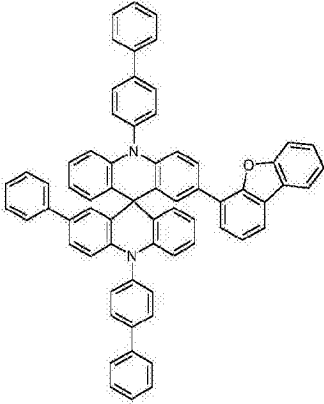
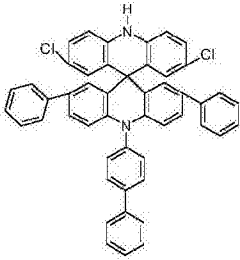
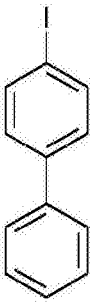
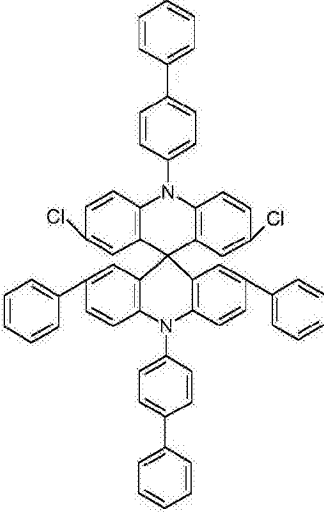


[0221] 将11.1g(46.7mmol)的4-溴联苯、480ml甲苯中的24.9g(46.7mmol)的螺二吡啶和11.9g(121.3mmol)NaOtBu的脱气悬浮液用N₂饱和1小时。然后添加1.07g(1.9mmol)的DPPF和1.38g(1.9mmol)的乙酸钯(II)。将反应混合物在回流下加热过夜。冷却后,将有机相经硅胶过滤并随后蒸发至干。将残余物从甲苯/庚烷中重结晶。产率:15.7g(理论的47%)。

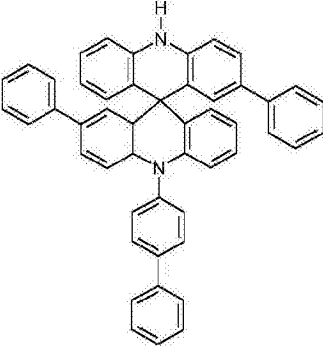
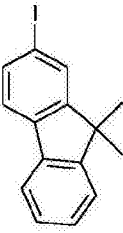
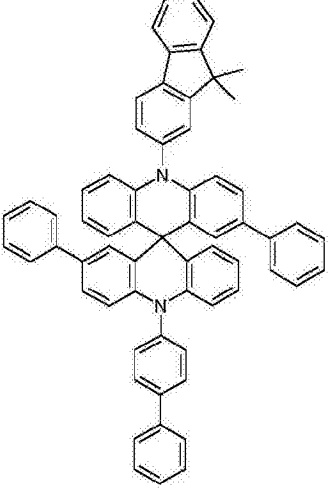
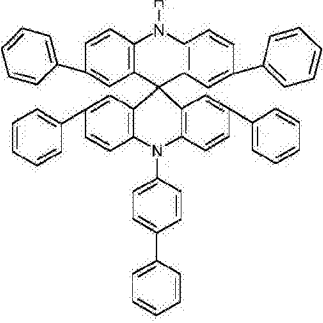
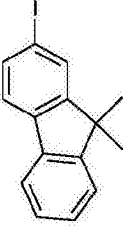
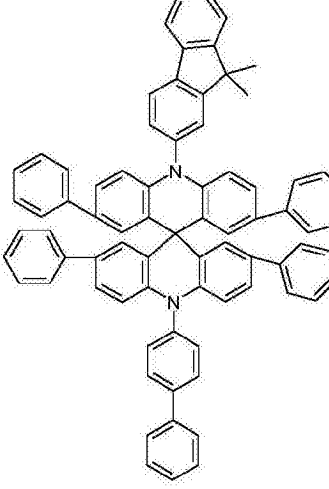
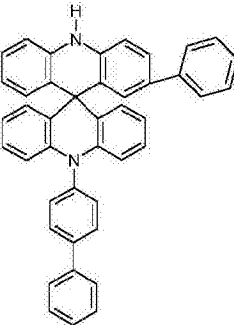
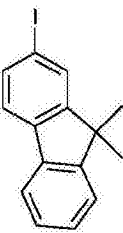
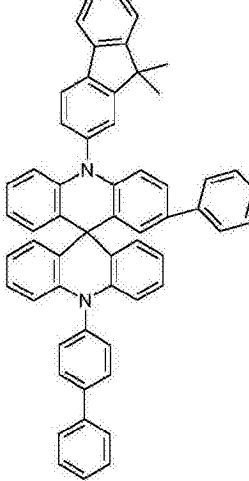
[0222]

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
3				65%
4				69%

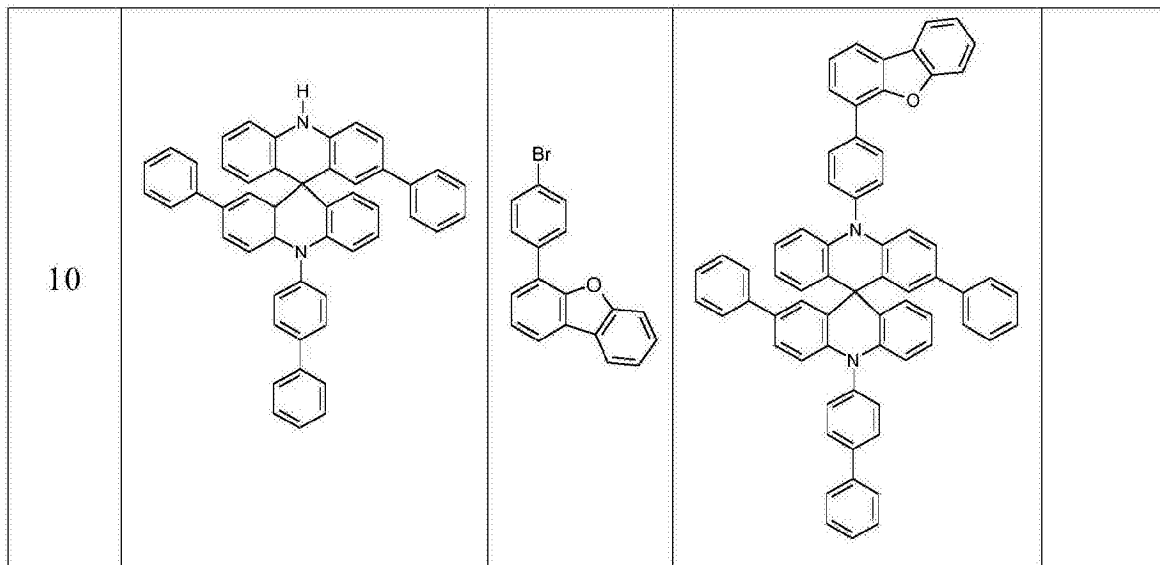
[0223]

5				71%
6				75%
V4				81%

[0224]

7				79%
8				70%
9				60%

[0225]



[0226] B) 器件实施例

[0227] 通过根据WO 04/058911的一般方法制造根据本发明的OLED和根据现有技术的OLED,针对此处所述的情形(例如材料)对所述方法进行调整。

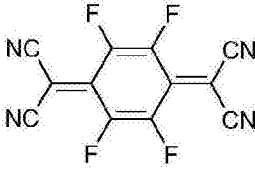
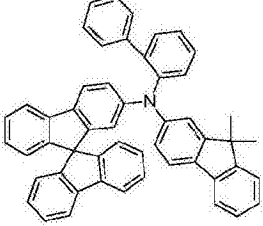
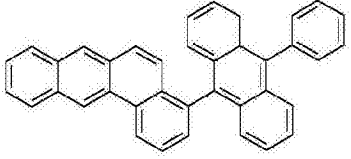
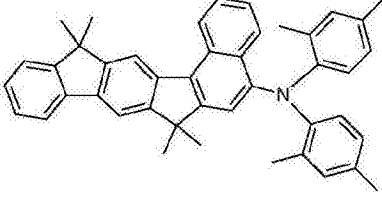
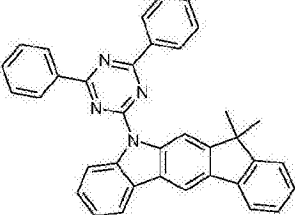
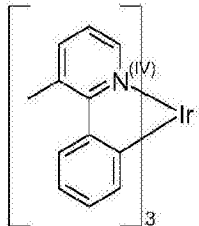
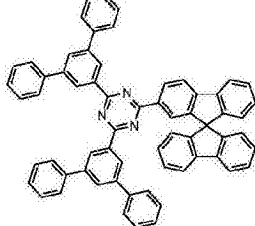
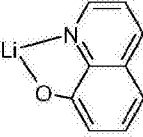
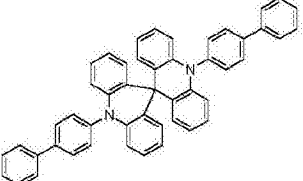
[0228] 在接下来的根据本发明的实施例E1~E16和参比例V1~V4中给出了各种OLED的数据。所使用的基底是涂布有50nm厚度的结构化ITO(氧化铟锡)的玻璃板。所述OLED具有以下层结构:基底/p型掺杂的空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/任选p型掺杂的空穴传输层/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/电子传输层(ETL)/电子注入层(EIL)和最后的阴极。所述阴极由厚度为100nm的铝层形成。

[0229] 将制造OLED所需的材料示于表1中,将各种组件结构示于表2中。

[0230] 在真空室中通过热气相沉积施加所有材料。在此,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)构成,所述发光掺杂剂(发光体)通过共蒸发与一种基质材料或多种基质材料以特定的体积比例混合。此处诸如H1:SEB(95%:5%)的表达是指材料H1以95%的体积比例存在于层中且SEB以5%的体积比例存在于层中。类似地,电子传输层或空穴注入层也可以由两种或更多种材料的混合物构成。

[0231] 通过标准方法对OLED进行表征。为此,确定电致发光光谱和电流效率(以cd/A计量)、功率效率和外量子效率(EQE,以%计量),其作为发光密度的函数从呈现郎伯发射特性的电流/电压/发光密度特征线(IUL特征线)进行计算,以及确定寿命。术语在10mA/cm²下的EQE是指在10mA/cm²电流密度下的外量子效率。在60mA/m²下的LT80是在60mA/m²的恒定电流下OLED已经降至初始强度的80%时的寿命。

[0232]

表 1: 所使用材料的结构		
		
F4TCNQ	HIM	H1
		
SEB	H2	TEG
		
ETM	LiQ	HTMV1

[0233]

HTMV2	HTM1	HTM2
HTM3	HTM4	HTM5
HTM6	HTM7	HTM8

[0234]

实施 例	HIL1	HTL	HIL2	EBL	EML	ETL	EIL
	厚度/nm	厚度/nm	厚度/nm	厚度/nm	厚度/nm	厚度/nm	厚度/nm
VI	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTMV2 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm

[0235]

E1	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTM5 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
Y2	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 220 nm	HTMV2:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV2 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E2	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 220 nm	HTM5:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM5 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
Y3	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTMV1 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E3	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTM1 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E4	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTM2 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E5	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTM3 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E6	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTM4 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E7	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTM6 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E8	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTM7 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
E9	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 175 nm		HTM8 20 nm	H1:SEB(5%) 20 nm	ETM:LiQ(50%) 30 nm	LiQ 1 nm
Y4	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 220 nm	HTMV1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTMV1 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E10	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 220 nm	HTM1:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM1 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E11	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 220 nm	HTM2:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM2 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E12	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 220 nm	HTM3:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM3 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E13	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 220 nm	HTM4:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM4 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E14	HIM:F4TCNQ(5%) 20 nm	HIM 220 nm	HTM6:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM6 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm

[0236]

E15	H1M:F4TCNQ(5%) 20 nm	H1M 220 nm	HTM7:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM7 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm
E16	H1M:F4TCNQ(5%) 20 nm	H1M 220 nm	HTM8:F4TCNQ(5%) 20 nm	HTM8 20 nm	H2:TEG(10%) 30 nm	ETM:LiQ(50%) 40 nm	LiQ 1 nm

[0237] 实施例1

[0238] 在实施例1中,在包含蓝色荧光发光层的OLED中对根据本发明的物质(HTM5)和现有技术的物质(HTMV2)进行了比较。所述化合物被各自用于OLED的空穴传输层中。

[0239] 根据本发明化合物的来自试样E1的在10mA/cm²下的外量子效率为8.5%,明显优于参比例V1的仅为6.0%的外量子效率。与现有技术V1的38小时相比,在根据本发明的试样E1的情况中,在60mA/cm²下的寿命LT80明显增加,为115小时。

[0240] 同样在三重态绿色组件中对这两种物质进行了比较。与根据本发明的试样E2的20.1%相比,参比试样V2展示了16.3%的明显更低的在2mA/cm²下的量子效率。根据本发明的试样E2的223小时的寿命LT80比V2的96小时的参比寿命明显更长。

[0241] 实施例2

[0242] 在实施例2中,将根据本发明的另外四种物质(HTM1、HTM2、HTM3和HTM4)与现有技术(HTMV1)进行了比较。

[0243] 在单重态的蓝色组件中,与现有技术(V3)的8.5%相比,根据本发明的试样E3实现了9.8%的更高的在10mA/cm²下的量子效率。包含根据本发明的材料E3~E6的组件的寿命(80%)为E3(214小时)、E4(180小时)、E5(154小时)和E6(166小时),明显长于比较材料(V3)的66小时的寿命。

[0244] 在三重态绿色组件中,与例如根据本发明的试样E10(20.4%)相比,参比试样V4(19.8%)展示了更低的在2mA/cm²下的量子效率。根据本发明的试样在20mA/cm²下的寿命(80%)为E10(199小时)、E11(223小时)、E12(205小时)和E13(214小时),也长于现有技术V4的仅为193小时的情况。

[0245] 实施例3

[0246] 在实施例3中,将根据本发明的另外三种物质(HTM6、HTM7和HTM8)与现有技术(HTMV1)进行了比较。

[0247] 在单重态蓝色组件中,与现有技术(V3)的8.5%相比,根据本发明的试样E8和E9分别实现了8.6%和9.1%的更高的在10mA/cm²下的量子效率。包含根据本发明的材料E8的组件寿命(80%)为150小时,显著长于比较组件V3的66小时的寿命。

[0248] 在三重态绿色组件中,与根据本发明的试样E14(21.5%)、E15(20.2%)和E16(20.6%)相比,参比试样V4(19.8%)展示了更低的在2mA/cm²下的量子效率。