

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680030981.8

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07C 13/62 (2006.01)

C07C 13/72 (2006.01)

C07C 25/22 (2006.01)

C07D 237/26 (2006.01)

C07D 403/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 101248156A

[51] Int. Cl. (续)

C07D 209/94 (2006.01)

C07D 409/10 (2006.01)

C07D 407/10 (2006.01)

C07D 235/02 (2006.01)

C07D 249/16 (2006.01)

C07D 307/77 (2006.01)

C07D 285/14 (2006.01)

C07D 271/12 (2006.01)

C07D 401/10 (2006.01)

[22] 申请日 2006.7.26

[21] 申请号 200680030981.8

[30] 优先权

[32] 2005.8.26 [33] DE [31] 102005040411.1

[86] 国际申请 PCT/EP2006/007386 2006.7.26

[87] 国际公布 WO2007/022845 德 2007.3.1

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.25

[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 霍尔格·海爾 阿尔内·比辛

菲利普·斯托塞尔

霍斯特·维斯特韦伯

阿米尔·帕勒姆

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

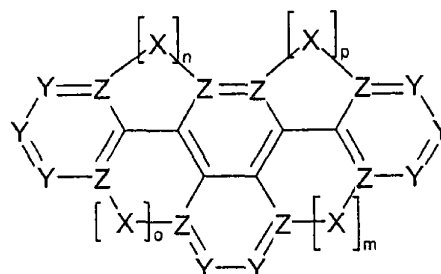
权利要求书 5 页 说明书 31 页

[54] 发明名称

用于有机电致发光器件的新材料

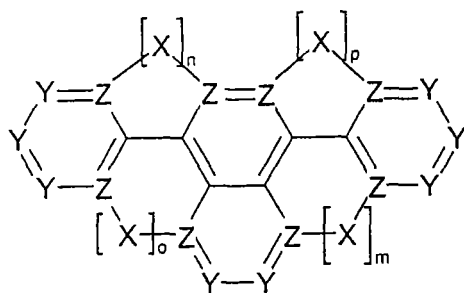
[57] 摘要

本发明涉及式(1)的化合物及其在有机电致发光器件中的使用。使用式(1)的化合物作为发射层中的基质材料或掺杂剂和/或作为空穴传输材料和/或作为电子传输材料。



式(1)

1. 式(1)的化合物



式 (1)

其中下列说明适用于使用的符号和标记:

Y 在每种情况中相同地或不同地是 CR^1 或 N; 或(Y-Y)或(Y=Y) (即两个相邻的 Y) 代表 NR^1 、S 或 O; 前提条件是各个环是五元环或六元环;

Z 如果桥基 X 键合到基团 Z, Z 等于 C, 如果没有桥基 X 键合到基团 Z, Z 等于 Y;

R^1 在每种情况中相同地或不同地是 H、F、Cl、Br、I、 $\text{N}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{Ar}$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{Ar}$ 、 $\text{CR}^2=\text{CR}^2\text{Ar}$ 、CN、 NO_2 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 、具有 1~40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3~40 个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 在各情况中它们可以被一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 可以被 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{CONR}^2-$ 代替, 且其中一个或多个 H 原子可以被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 或各情况中可以被一个或多个基团 R^2 取代的具有 5~40 个芳环原子的芳环或杂芳环体系、或可以被一个或多个基团 R^2 取代的具有 5~40 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基、或这些体系的组合代替; 这里两个或更多个相邻取代基 R^1 也可以相互形成单环或多环的脂环或芳环体系, 其中芳环体系仅可以在 X 上形成;

Ar 在每种情况中是具有 5~30 个芳环原子的芳环或杂芳环体系, 它们可以被一个或多个非芳基 R^1 取代; 相同氮原子上的两个基团

Ar 也可以通过单键或桥基 X 相互连接;

R^2 在每种情况中相同地或不同地是 H 或具有 1~20 个碳原子的脂肪族、芳香族或杂芳香族烃基团; 这里两个或更多个相邻取代基 R^2 也可以相互形成单环或多环的脂环或芳环体系;

X 在每种情况中相同地或不同地是选自下列的二价桥基团:
 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、O、S、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 、 $P(=O)R^1$ 、 $P(=S)R^1$ 或这些体系中 2、3 或 4 个的组合;

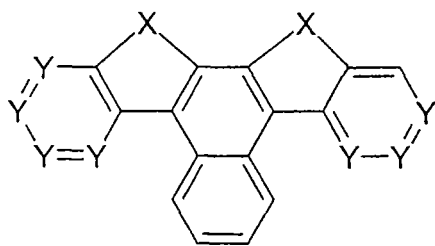
n、m、p、o 在每种情况中相同地或不同地是 0 或 1, 前提条件是 $m+p=1$ 或 2, $n+o=1$ 或 2, 其中在每种情况中 $n=0$ 且 $m=0$ 且 $p=0$ 且 $o=0$ 是指不存在相应的桥基 X;

所述化合物的特征在于存在至少一个含有至少一个芳基或杂芳基的取代基 R^1 。

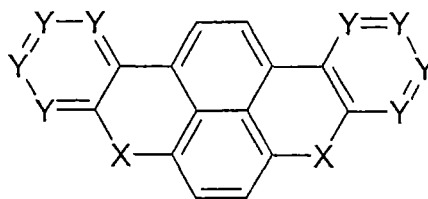
2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于两个外部的非稠合芳基或杂芳基在每种情况中相同或不同地代表苯基或选自吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪和噻吩的杂芳基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其特征在于中心稠合芳基或杂芳基在每种情况中相同地或不同地代表萘、喹啉、喹啶、异喹啉、苯并嘧啶、苯并噻二唑、苯并噁二唑、苯并噻吩、苯并三唑、苯并呋喃或吲哚。

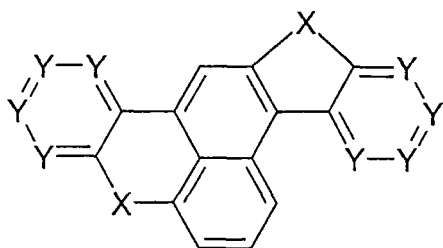
4. 如前述权利要求中至少一项所述的化合物, 选自式(2)、(3)或(4)的结构



式 (2)



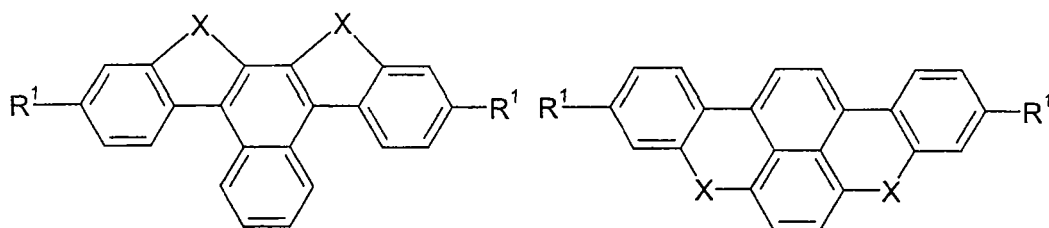
式 (3)



式 (4)

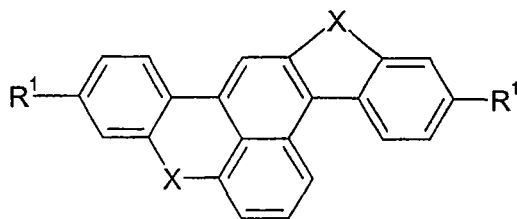
其中符号具有如权利要求 1 所述的相同含义, 且萘基可以被一个或多个 R^1 基团取代。

5. 如权利要求 4 所述的式(2a)、(3a)或(4a)的化合物



式 (2a)

式 (3a)

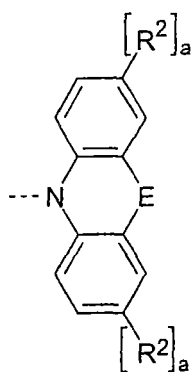


式 (4a)

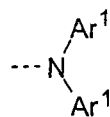
式中符号 X 和 R^1 具有如权利要求 1 所述的相同含义, 且萘基可以被一个或多个 R^1 基团取代。

6. 如前述权利要求中至少一项所述的化合物, 其特征在于符号 R^1 在每种情况中相同或不同地代表 H、F、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $CR^2=CR^2Ar$ 、具有 1~5 个碳原子的直链烷基或具有 3~5 个碳原子的支链烷基, 其中一个或多个非相邻 CH_2 可以被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 或 $-O-$ 代替, 且其中一个或多个 H 原子可以被 F、或各情况中可以被一个或多个 R^2 基团取代的具有 6~16 个碳原子的芳基或具有 2~16 个碳原子的杂芳基或螺二苄基团、或这些体系中

两个或三个的组合代替，或其特征在于符号 R^1 在每种情况中相同或不同地代表式(5)或(6)的基团



式 (5)



式 (6)

式中 R^2 具有上面指出的含义，并且：

E 代表单键、O、S、N(R^2)或 C(R^2)₂；

Ar^1 在每种情况中相同或不同地为具有 5~20 个芳环原子的芳基或杂芳基或具有 15~30 个芳环原子的三芳基氨基，在每种情况中它们可以被一个或多个 R^2 基团取代，优选为具有 6~14 个芳环原子的芳基或杂芳基或具有 18~22 个芳环原子的三芳基氨基，在每种情况中它们可以被一个或多个 R^2 基团取代；

a 在每种情况中相同地或不同地为 0 或 1。

7. 如前述权利要求中至少一项所述的化合物，其特征在于符号 X 在每种情况中相同或不同地为选自 C(R^1)₂、C=O、C=NR¹、O、S、S=O、SO₂、N(R^1)、P(R^1)、P(=O)R¹、C(R^1)₂-C(R^1)₂、C(R^1)₂-C(R^1)₂-C(R^1)₂、C(R^1)₂-O 和 C(R^1)₂-O-C(R^1)₂ 的二价桥基团。

8. 包含一种或多种式(1)的化合物的共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物或树枝状聚合物，其中一个或多个 R^1 或 R^2 基团表示从根据权利要求 1 所述的化合物到所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物的键。

9. 如权利要求 8 所述的聚合物、低聚物或树枝状聚合物，其特征在于另外的重复单元选自茱、螺二茱、对苯撑、咔唑、噻吩、二氢菲、顺式和反式-茱并茱、酮、荧光或磷光发光体、三芳基胺或多个这些单

元。

10. 如权利要求 1~9 中至少一项所述的化合物在有机电子器件中的应用。

11. 包含如权利要求 1~9 中至少一项所述的至少一种化合物的有机电子器件。

12. 如权利要求 11 所述的有机电子器件，选自有机电致发光器件（OLED、PLED）、有机场效应晶体管（O-FET）、有机薄膜晶体管（O-TFT）、有机发光晶体管（O-LET）、有机集成电路（O-IC）、有机太阳能电池（O-SC）、有机场猝熄器件（O-FQD）、发光电化学电池（LEC）、有机激光二极管（O-激光器）和有机感光体。

13. 包含阳极、阴极和至少一层发光层的有机电致发光器件，其特征在于在发光层中使用如权利要求 1~9 中至少一项所述的至少一种化合物作为与至少一种荧光或磷光掺杂剂的混合物，和/或其特征在于在发光层中使用如权利要求 1~9 中至少一项所述的至少一种化合物作为与至少一种基质材料的混合物。

14. 如权利要求 11~13 中一项或多项所述的有机电子器件，其特征在于使用如权利要求 1~9 中至少一项所述的化合物作为空穴传输层和/或空穴注入层中的空穴传输材料，和/或其特征在于使用如权利要求 1~9 中至少一项所述的化合物作为电子传输层中的电子传输材料。

用于有机电致发光器件的新材料

技术领域

背景技术

有机半导体被开发以用于在最广意义上可以归于电子工业的许多不同应用。例如在 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中描述了使用这些有机半导体作为功能材料的有机电致发光器件(OLED)的结构。但是这些器件仍然表现出相当多的问题,迫切需要改进。

1. 操作寿命仍然短,特别是在蓝色发光的情况中,意味着目前商业上仅可以实现简单的应用。

2. 使用的一些化合物不仅不易溶解在合成中提纯它们的普通有机溶剂中,而且使得在有机电子器件的生产中工厂的清洁更困难。

3. 使用的一些在 OLED 中表现出良好性能的化合物没有充分高的玻璃化转变温度。

在荧光 OLED 中,依据现有技术使用各种稠合芳香族化合物,特别是蒽或芘衍生物,作为基质材料,尤其用于蓝色发光电致发光器件,例如 9,10-双(2-萘基)蒽(US 5935721)。WO 03/095445 和 CN 1362464 描述了用于用在 OLED 中的 9,10-双(1-萘基)蒽衍生物。另外的适合用作基质材料的蒽衍生物描述在 WO 01/076323、WO 01/021729、WO 04/013073、WO 04/018588、WO 03/087023 或 WO 04/018587 中。基于芳基取代的芘和屈(chrysene)的基质材料描述在 WO 04/016575 中。对于高质量的应用需要改进可利用的基质材料。

在蓝色发光化合物的情况中，可以提及的现有技术是 Idemitsu 对一些芳基乙烯基胺的使用（例如 WO 04/013073、WO 04/016575、WO 04/018587）。其提供了具有暗蓝色发光的很长的寿命。但是，这些结果高度依赖于使用的基质材料，意味着所提供的寿命不能与绝对值相比较，而总是仅用于在优化系统中的使用。而且，这些化合物热不稳定，不能不分解地蒸发，因此对于 OLED 的生产需要高的技术复杂性，因而代表着显著的技术缺点。另外的缺点是这些化合物的发光颜色。尽管 Idemitsu 提供了暗蓝色发光（CIE y 坐标在 0.15~0.18 范围中），但是依据现有技术在简单的器件中不能再现这些颜色坐标。相反，这里得到绿-蓝色发光。用这些化合物实际上可以生产何种蓝色发光不是显而易见的。对于高质量应用需要改进可利用的发光体，特别是关于器件和升华稳定性。

在磷光 OLED 中使用的基体材料常常是 4,4'-双(N-咔唑基)联苯（CBP）。缺点尤其是用其生产的器件的寿命短和通常较高的操作电压，这导致低的功率效率。另外，CBP 玻璃化转变温度不够高。而且，已经发现 CBP 不适合蓝色发光电致发光器件，其产生差的效率。另外，由于必须额外地使用空穴阻挡层和电子传输层，所以如果使用 CBP 作为基体材料，该器件的结构复杂。WO 04/093207 描述了基于螺二芴的酮化合物的改进的三重基体材料。但是，对于该文献描述的基体材料，最好，合成中需要有毒的无机氰化物，意味着这些材料的制备在生态上不可接受。该文献中描述的那些其它基体材料的玻璃化转变温度仍不满意。

有机电致发光器件中使用的电子传输化合物通常是 AlQ_3 （三羟基喹啉酸铝）（US 4539507）。这具有许多缺点：由于它在升华温度下部分分解，所以它不能没有残余物地被气相沉积，这代表主要问题，特别是用于生产工厂。另外的缺点是 AlQ_3 的强吸湿性以及低的电子迁移率，导致较高的电压，从而较低的功率效率。为了在显示器中防止短路，需要增加层厚度；用 AlQ_3 这是不可能的，这是由于低的电荷载

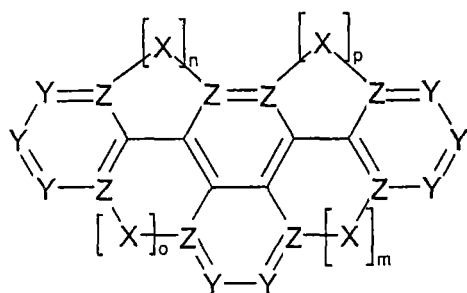
体迁移率和得到的电压增加。而且, AlQ_3 的内在颜色(固体中的黄色), 精确地说在蓝色 OLED 的情况中由于重复吸收和弱的重复发光而会导致颜色偏移, 证实非常不利。这里仅可以生产蓝色 OLED, 效率损失和颜色位置损害相当大。尽管存在所述缺点, 目前 AlQ_3 仍然代表对 OLED 中电子传输材料的多种要求的最好折衷。

因此, 仍需要改进的材料, 特别是用于蓝色荧光发光体的基质材料和用于三重发光体的基质材料, 而且对于发光体, 在有机电子器件中导致良好的效率和同时长的寿命的空穴传输材料和电子传输材料在器件的生产和操作中给出可重复的结果并容易合成。

发明内容

令人吃惊地, 已经发现, 与现有技术相比, 含有下述的新结构单元的化合物具有显著的改进。使用这些材料, 与根据现有技术材料相比, 可以增加有机电子器件的效率和寿命。而且, 由于这些材料具有高的玻璃化转变温度, 所以它们非常适合用在有机电子器件中。因此, 本发明涉及这些材料和它们在有机电子器件中的应用。

本发明涉及式(1)的化合物



Formula (1)

其中下列说明适用使用的符号和标记:

Y 在每种情况中相同地或不同地是 CR^1 或 N; 或(Y-Y)或(Y=Y) (即两个相邻的 Y) 代表 NR^1 、S 或 O; 前提条件是各环是五元环或六元环;

Z 如果桥 X 键合到基团 Z, Z 等于 C, 如果没有桥 X 键合到基团

Z, Z 等于 Y;

R^1 在每种情况中相同地或不同地是 H、F、Cl、Br、I、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $CR^2=CR^2Ar$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、具有 1~40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基或具有 3~40 个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 在每种情况中它们可以用一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 可以用 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、O、S 或 $CONR^2$ 代替, 且其中一个或多个 H 原子可以用 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 或每种情况中可以被一个或多个基团 R^2 取代的具有 5~40 个芳环原子的芳环或杂芳环体系、或可以被一个或多个基团 R^2 取代的具有 5~40 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基、或这些体系的组合代替; 这里两个或更多个相邻取代基 R^1 相互也可以形成单环或多环的脂环或芳环体系, 其中芳环体系仅可以在 X 上形成;

Ar 在每种情况中相同地或不同地是具有 5~30 个芳环原子的芳环或杂芳环体系, 它们可以被一个或多个非芳基 R^1 取代; 相同氮原子上的两个基团 Ar 也可以通过单键或桥 X 相互连接;

R^2 在每种情况中相同地或不同地是 H 或具有 1~20 个碳原子的脂肪族、芳香族或杂芳香族烃基团; 这里两个或更多个相邻取代基 R^2 也可以相互形成单环或多环的脂环或芳环体系;

X 在每种情况中相同地或不同地是选自下列的二价桥: $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、O、S、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 、 $P(=O)R^1$ 、 $P(=S)R^1$ 或这些体系中 2、3 或 4 个的组合;

n、m、p、o 在每种情况中相同地或不同地是 0 或 1, 前提条件是 $m+p=1$ 或 2, $n+o=1$ 或 2, 其中在每种情况中 $n=0$ 且 $m=0$ 且 $p=0$ 且 $o=0$ 是指不存在相应的桥 X;

所述化合物的特征在于存在至少一个含有至少一个芳基或杂芳基的取代基 R^1 。

式(1)的化合物的玻璃化转变温度 T_g 优选大于 $70^\circ C$, 特别优选大

于 100℃，更特别优选大于 130℃。

为了本发明的目的，芳基含有 6~40 个碳原子；为了本发明的目的，杂芳基含有 2~40 个碳原子和至少 1 个杂原子，前提条件是碳原子和杂原子之和为至少 5。杂原子优先选自 N、O 和/或 S。这里用芳基或杂芳基指简单的芳环即苯或简单的杂芳环，例如吡啶、嘧啶、噻吩等，或下列定义意义的稠合芳基或杂芳基。

为了本发明的目的，芳环体系在环体系中含有 6~40 个碳原子。为了本发明的目的，杂芳环体系在环体系中含有 2~40 个碳原子和至少 1 个杂原子，前提条件是碳原子和杂原子之和为至少 5。杂原子优先选自 N、O 和/或 S。为了本发明的目的，芳环或杂芳环体系是指不必仅含有芳基或杂芳基、而相反其中多个芳基或杂芳基也可以被短的非芳族单元（优选小于 10% 的非 H 原子）如 sp^3 杂化的 C、N 或 O 原子中断的体系。因此，例如，也用如 9,9'-螺二芴、9,9-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚等体系指用于本发明目的的芳环体系。部分芳环或杂芳环体系也可以是下列定义意义上的稠合基团。

为了本发明的目的，稠合芳基是指具有 10~40 个芳环原子的环体系，其中至少两个芳环相互“稠合”，即相互缩合，即具有至少一个共同边和一个共同的芳香 π -电子体系。为了本发明的目的，稠合的杂芳基是指具有 8~40 个芳环原子的环体系，其中至少两个芳环或杂芳环相互稠合，其中至少一个是杂芳环。这些环体系可以被取代或不被取代。稠合芳基或杂芳基的例子是萘、喹啉、苯并噻吩、蒽、菲、邻菲咯啉、芘、二萘嵌苯、屈、吡啶等，但是例如联苯不是稠合芳基，这是由于在这两个环体系之间没有共同的边。例如芴同样也不是稠合的芳环体系，这是由于其中两个苯基单元没有形成共同的芳环体系。

为了本发明的目的，特别优选其中单个的 H 原子或 CH_2 基团也可以被上面提及的基团取代的 C_1 -~ C_{40} -烷基是指：甲基、乙基、正丙基、

异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。特别优选 $C_1 \sim C_{40}$ -烷氧基是指甲氧基、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、叔丁氧基或2-甲基丁氧基。在每种情况中也可以被上面提及的基团 R 取代和可以通过任何需要的位置连接到芳环或杂芳环的具有 5~40 个芳环原子的芳环或杂芳环体系特别是指衍生自下列的基团：苯、萘、蒽、菲、芘、屈、二萘嵌苯、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、亚联苯基、三联苯、三亚苯基(terphenylene)、苐、螺二苐、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺或反-茛并苐、三聚苐、异三聚苐、螺三聚苐、螺异三聚苐、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、苯并咪唑、萘咪唑、菲咪唑、吡啶咪唑、吡嗪咪唑、喹啉咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘噻唑、蒽噻唑、菲噻唑、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、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂二萘嵌苯、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、fluorubine、萘啶、氮杂吡啶、苯并吡啶、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-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、中氮茛和苯并噻二唑。

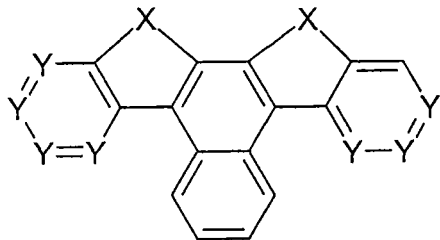
优选这样的式(1)化合物，其在两个外部的非稠合芳基或杂芳基中各自含有 0、1、2 或 3 个相同或不同的杂原子且在每种情况中可以被一个或两个 R^1 基团取代。特别优选这样的式(1)化合物，其中两个外部

的非稠合芳基或杂芳基各自相同或不同地代表各自可以被一个或两个 R^1 基团取代的苯、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪或噻吩，特别是代表可以被一个或两个 R^1 基团，特别是被一个 R^1 基团取代的苯。

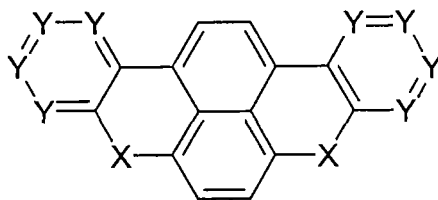
更优选这样的式(1) 化合物，其中中心稠合芳基或杂芳基在每种情况中相同地或不同地代表各自可以被一个或两个 R^1 基团取代的萘基或具有 1 或 2 个杂原子的稠合杂芳基。所述中心稠合芳基或杂芳基特别优选代表萘、喹噁啉、喹啉、异喹啉、苯并嘧啶、苯并噻二唑、苯并噁二唑、苯并噻吩、苯并三唑、苯并呋喃或吲哚，更特别优选代表萘、喹啉、异喹啉或喹噁啉，特别是萘，在每种情况中可以被一个或两个 R^1 基团取代。

而且优选式(1)中 $n+o=1$ 和 $m+p=1$ 的结构。

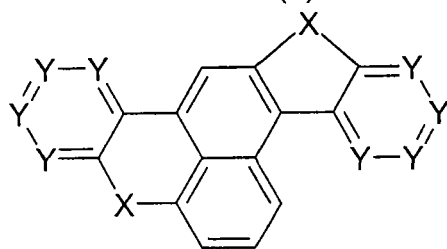
特别优选式(2)、(3)或(4)的结构



Formula (2)



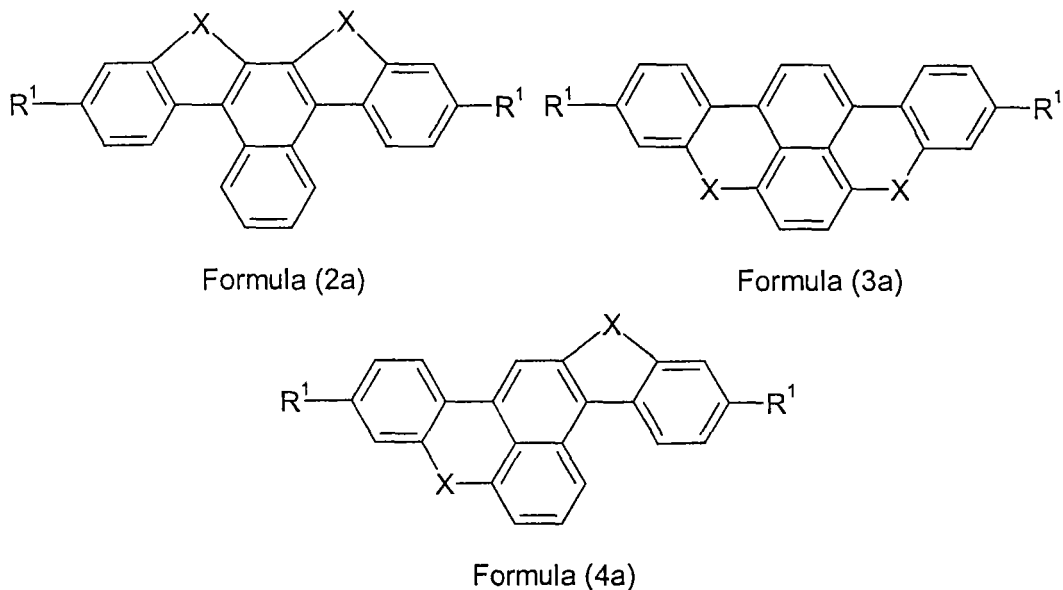
Formula (3)



Formula (4)

式中符号 X 和 Y 具有如上述的相同意义，中心的萘基可以被一个或多个 R^1 基团取代。

更特别地优选式(2a)、(3a)或(4a)的结构

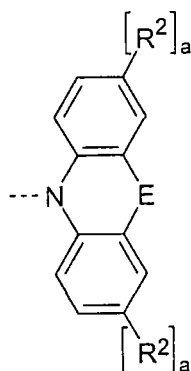


式中符号 X 和 R^1 具有如上述的相同意义, 萘基可以被一个或多个 R^1 基团取代。

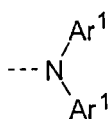
在式(2a)、(3a)或(4a)的结构中, 特别优选两个 R^1 都不等于氢。而且在这些结构中优选中心萘基是未取代的。

而且优选这样的式(1)、(2)、(3)和(4)或(2a)、(3a)或(4a)的化合物, 其中符号 R^1 在每种情况中相同或不同地代表 H、F、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $CR^2=CR^2Ar$ 、具有 1~5 个碳原子的直链烷基或具有 3~5 个碳原子的支链烷基, 其中一个或多个非相邻 CH_2 可以被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 或 $-O-$ 代替, 且其中一个或多个 H 原子可以被 F 或每种情况中可以被一个或多个 R^2 基团取代的具有 6~16 个碳原子的芳基或具有 2~16 个碳原子的杂芳基或螺二苄基团或这些体系中两个或三个的组合代替。在混入到聚合物、低聚物或树枝状聚合物中时, 也优选具有至多 10 个碳原子的直链或支链烷基链。

而且优选这样的式(1)、(2)、(3)和(4)或(2a)、(3a)或(4a)的化合物, 其中符号 R^1 在每种情况中相同或不同地代表式(5)或(6)的 $N(Ar)_2$ 基团



Formula (5)



Formula (6)

式中 R^2 具有上面指出的意义，并且：

E 代表单键、O、S、N(R^2)或 C(R^2)₂；

Ar^1 在每种情况中相同或不同地为具有 5~20 个芳环原子的芳基或杂芳基、或具有 15~30 个芳环原子的三芳基氨基，在每种情况中它们可以被一个或多个 R^2 基团取代，优选为具有 6~14 个芳环原子的芳基或杂芳基、或具有 18~22 个芳环原子的三芳基氨基，在每种情况中它们可以被一个或多个 R^2 基团取代。

a 在每种情况中相同地或不同地为 0 或 1。

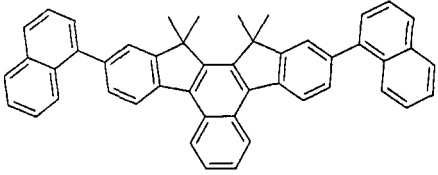
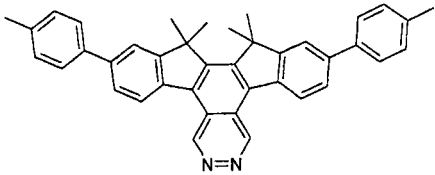
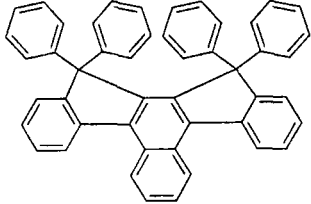
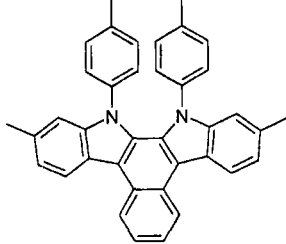
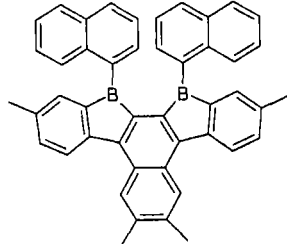
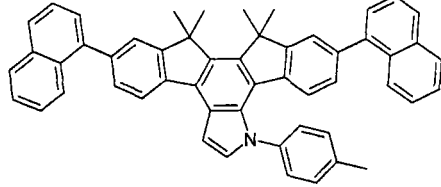
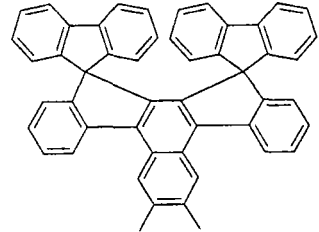
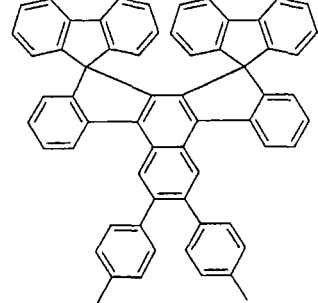
Ar^1 特别优选相同地或不同地代表苯基、邻-、间-或对-甲苯基、对-氟苯基、1-萘基、2-萘基、三苯基胺、萘基二苯基胺或二萘基苯基胺。

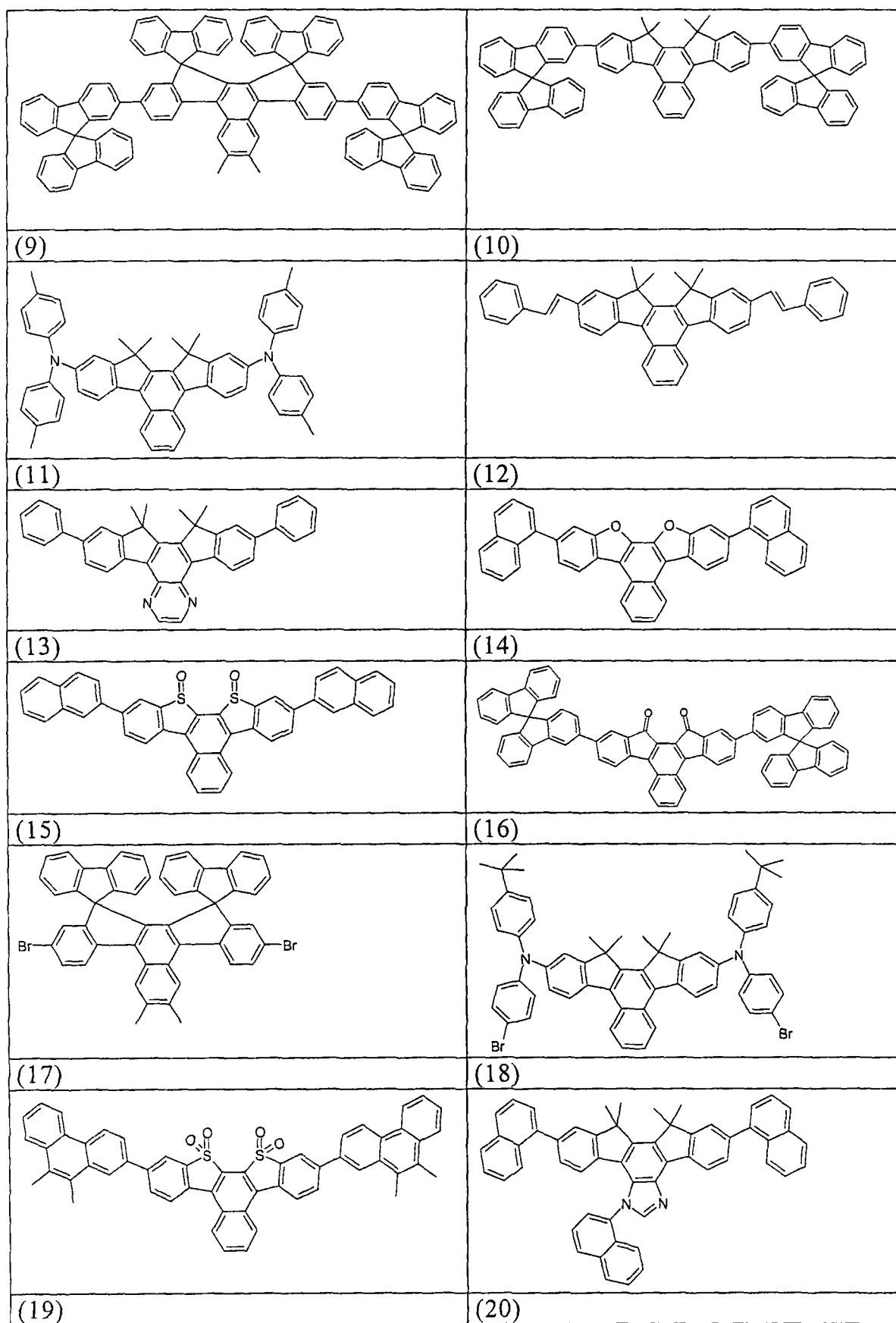
而且优选这样的式(1)、(2)、(3)和(4)或(2a)、(3a)和(4a)的化合物，其中符号 X 在每种情况中相同或不同地为选自 C(R^1)₂、C=O、C=NR¹、O、S、S=O、SO₂、N(R^1)、P(R^1)、P(=O)R¹、C(R^1)₂-C(R^1)₂、C(R^1)₂-C(R^1)₂-C(R^1)₂、C(R^1)₂-O 和 C(R^1)₂-O-C(R^1)₂ 的二价桥。特别优选这样的式(1)、(2)和(3)或(2a)和(3a)的化合物，其中符号 X 在每种情况中相同或不同地选自 C(R^1)₂、N(R^1)、P(R^1)和 P(=O)(R^1)，更特别地优选 C(R^1)₂ 和 N(R^1)，特别 C(R^1)₂。这里应再次明确地指出，许多相邻 R^1 基团这里也可以相互形成芳环或脂环体系。如果 C(R^1)₂ 上许多 R^1 基团相互形成环体系，那么这产生螺结构。通过在 C(R^1)₂ 上两个 R^1 基团之间形成环体系而形成这种螺结构是本发明的更优选的实施方案。这

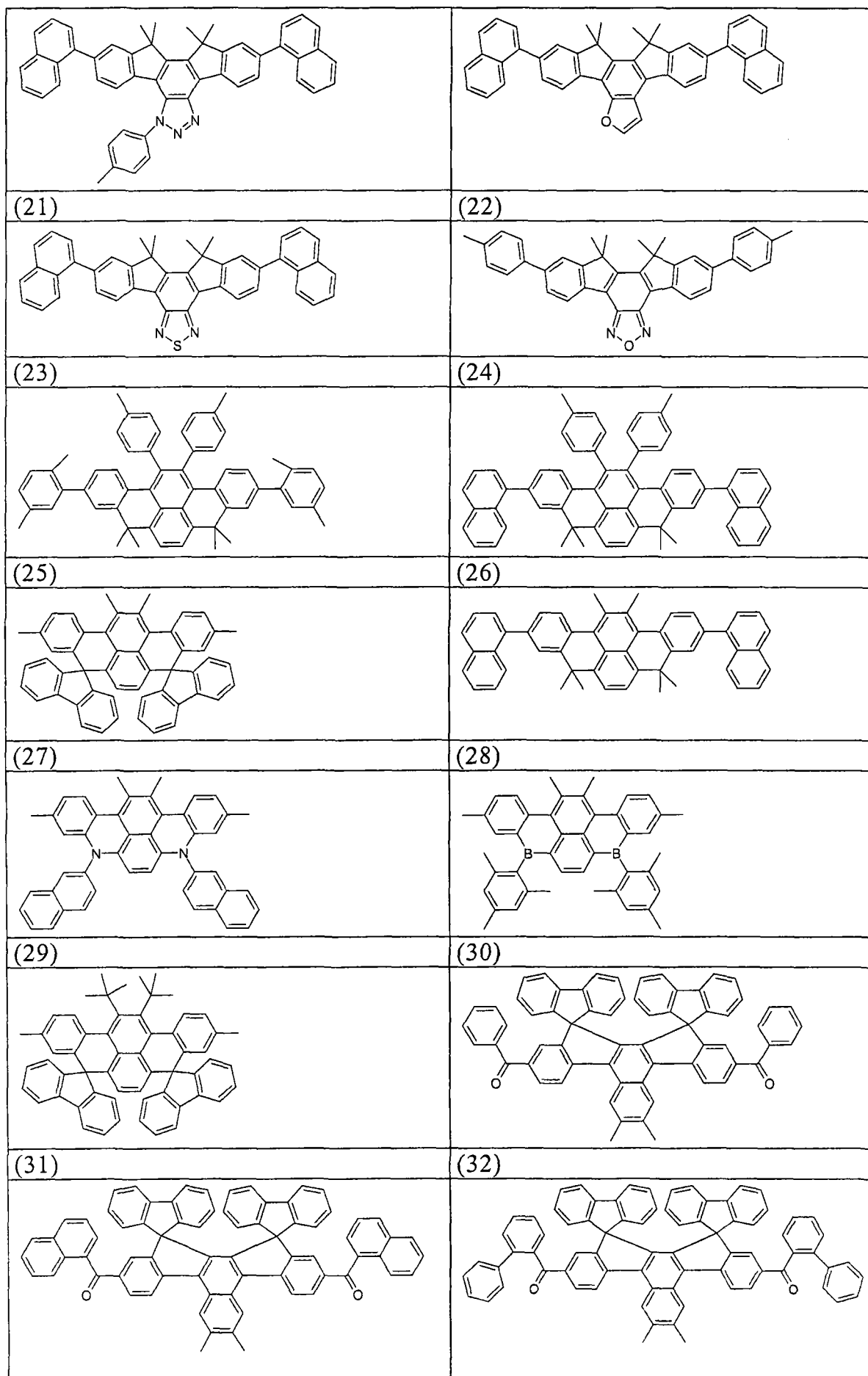
特别地适用于如果 R^1 代表取代的或未取代的苯基和两个苯基与桥 X 一起形成环体系的情况。

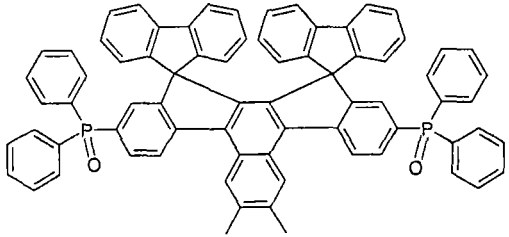
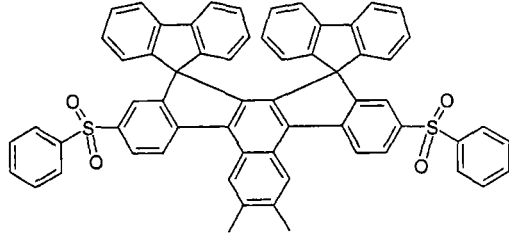
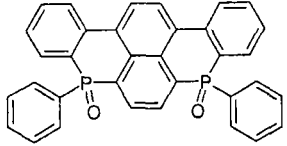
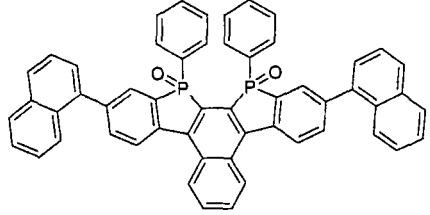
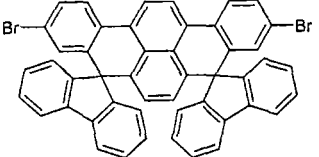
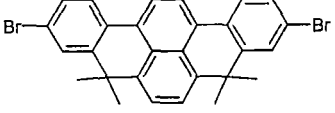
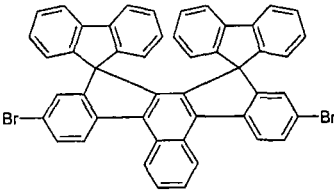
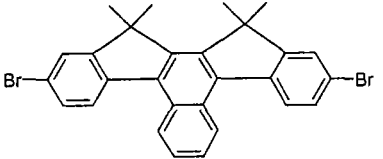
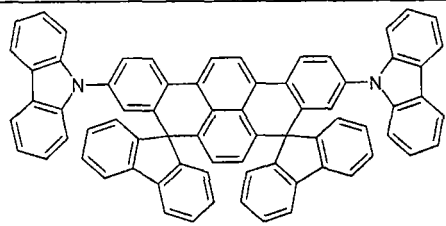
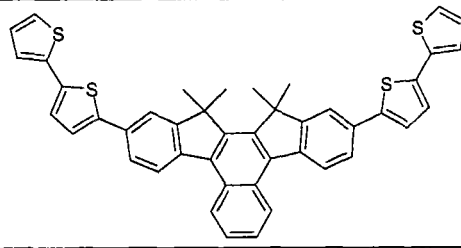
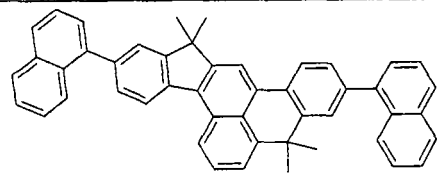
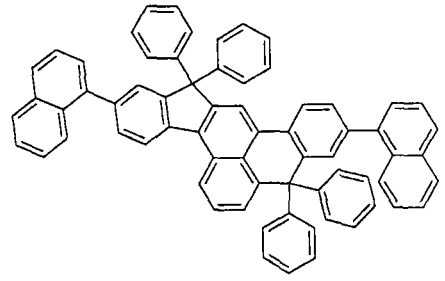
而且优选对称的且对称取代的化合物，即式(1)、(2)和(3)或(2a)和(3a)的其中两个外部非稠合芳基或杂芳基相同和其中符号 X 相同的化合物。而且优选选择使得结构(2a)、(3a)和(4a)中的取代基 R^1 相同。

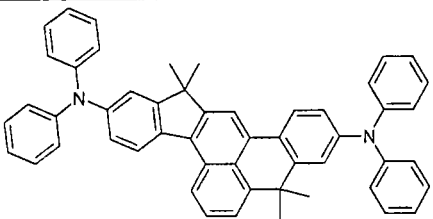
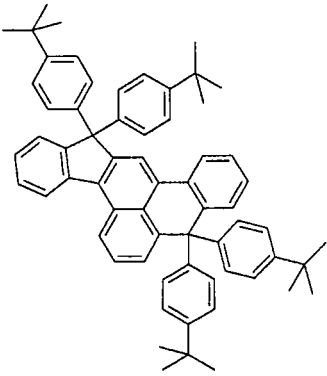
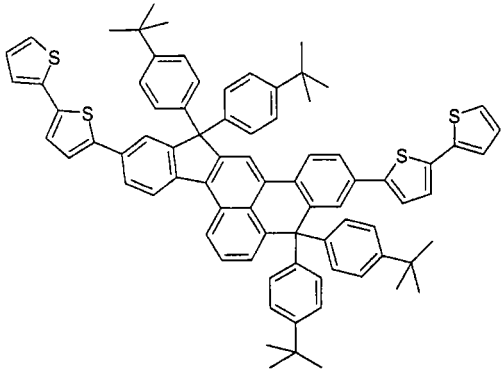
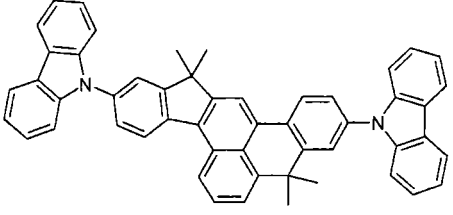
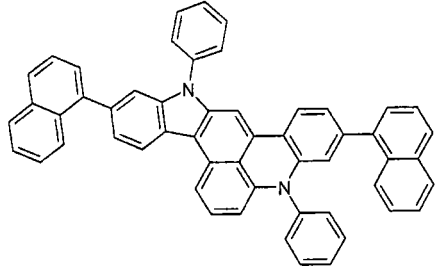
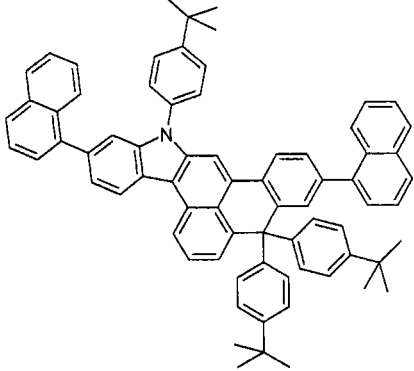
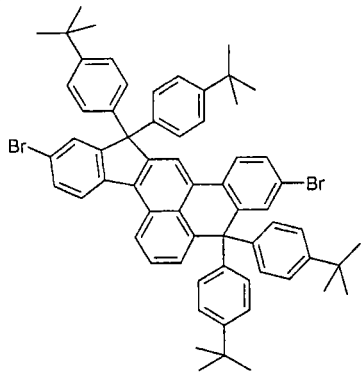
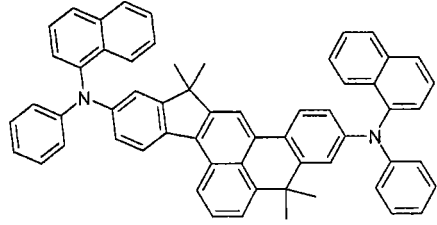
式(1)的化合物的例子是下面描绘的结构(1)~(56)。

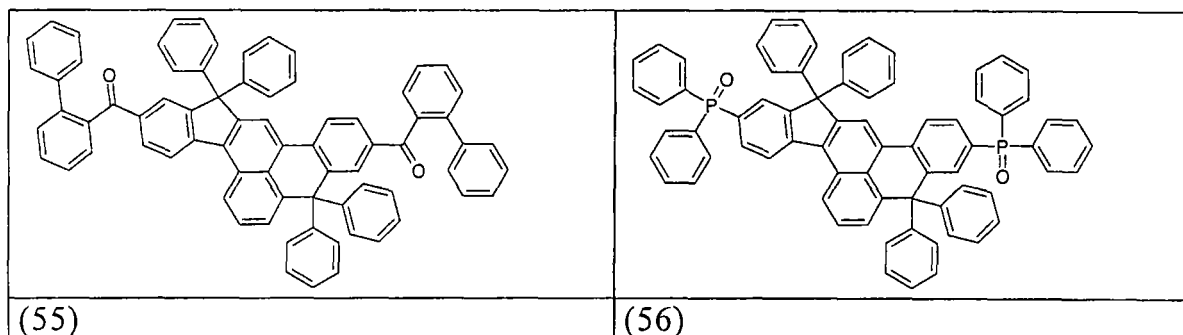
	
(1)	(2)
	
(3)	(4)
	
(5)	(6)
	
(7)	(8)





(33)	(34)
	
(35)	(36)
	
(37)	(38)
	
(39)	(40)
	
(41)	(42)
	
(43)	(44)
	
(45)	(46)

	
(47)	(48)
	
(49)	(50)
	
(51)	(52)
	
(53)	(54)



根据本发明的上述化合物，特别是被反应性离去基团如溴、碘、硼酸或硼酸盐取代的化合物，例如结构 17、18、39、40、41、42 和 53 的化合物，也可以用于制备相应的共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物的共聚单体，或也可以用作树枝状聚合物的核。优选通过卤素官能度或硼酸官能度进行聚合。

因此，本发明还涉及包含一种或多种式(1)的化合物的共轭、部分共轭和非共轭聚合物、低聚物或树枝状聚合物，式中一个或多个 R^1 基团表示从式(1)的化合物到聚合物或树枝状聚合物的键。

如上述的相同优选适用聚合物、低聚物或树枝状聚合物中式(1)的重复单元。

式(1)的重复单元优选与另外的共聚单体共聚。合适且优选的共聚单体选自芴（例如根据 EP 842208 或 WO 00/22026）、螺二芴（例如根据 EP 707020、EP 894107 或 EP 04028865.6）、对苯撑（例如根据 WO 92/18552）、咔唑（例如根据 WO 04/070772 或 WO 04/113468）、噻吩（例如根据 EP 1028136）、二氢菲（例如根据 WO 05/014689）、顺和反式-茚并芴（例如根据 WO 04/041901 或 WO 04/113412）、酮（例如根据 WO 05/040302）、菲（例如根据 WO 05/104264 或还没有公开的申请 DE 102005037734.3）或这些单元中的许多种。这些聚合物通常也包含另外的单元，例如发光（荧光或磷光）单元，例如乙烯基三芳基胺（例如，根据还没有公开的申请 DE 102005060473.0）或磷光金属络合物（例如根据 WO 06/003000），和/或电荷传输单元，特别是基于三

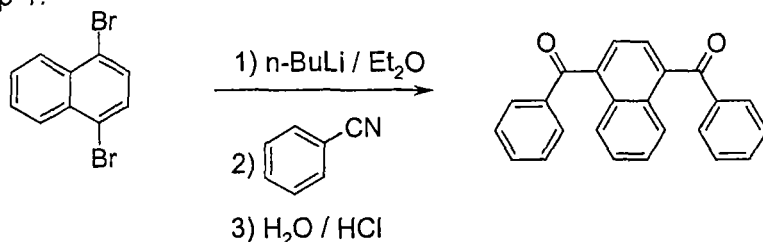
芳基胺的那些。

根据本发明的化合物可以根据本领域技术人员知道的合成步骤制备，例如溴化、Suzuki 偶合、Hartwig-Buchwald 偶合、酰化、烷基化、氧化环化等。

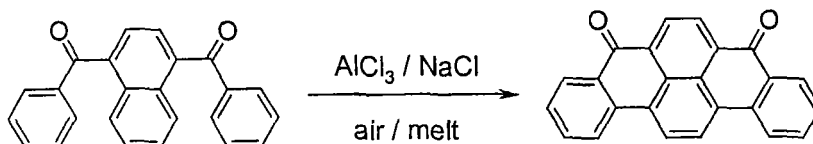
具有苯并[*rst*]戊芬-5,8-二酮骨架的化合物可以例如通过 1,4-二苯酰基萘在共晶氯化铝/氯化钠熔体中的氧化环化制备（图解 1）。

图解 1

Step 1:



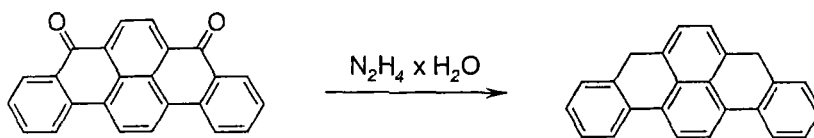
Step 2:



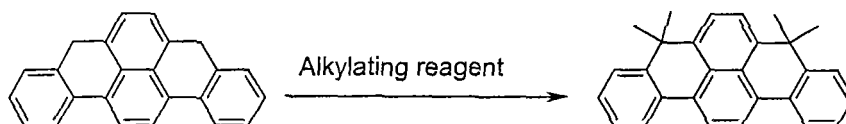
随后用 Wolf-Kishner 或 Huang-Minlon 方法使用肼水合物还原得到的苯并[*rst*]戊芬-5,8-二酮骨架，接着甲基化，最后溴化，生产出合成子 3,10-二溴-5,5,8,8-四甲基苯并[*rst*]戊芬（图解 2）。

图解 2:

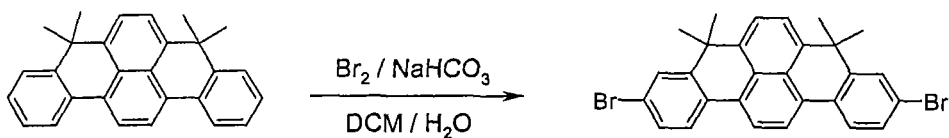
Step 3:



Step 4:



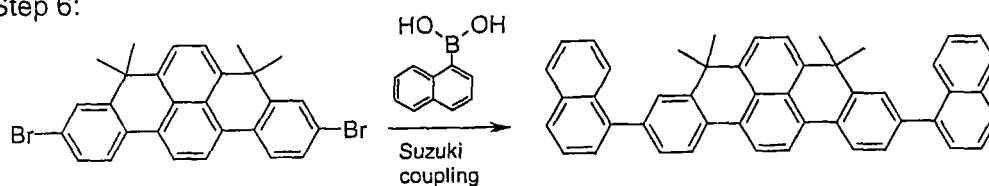
Step 5:



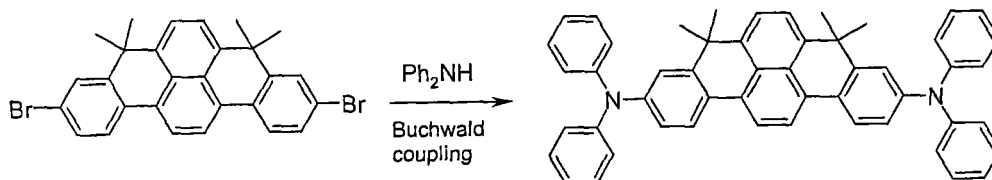
然后，3,10-二溴-5,5,8,8-四甲基苯并[*rst*]戊芬可以例如用芳基硼酸和芳基硼酸衍生物通过 Suzuki 偶合转化成扩展的芳烃，通过 Buchwald 偶合到二芳基胺转化成三芳基胺衍生物或通过锂化和与亲电子试剂如苄腈反应、然后酸性水解而转化成酮，或与氯二苯基膦反应，接着氧化以给出膦氧化物（图解 3）。

图解 3:

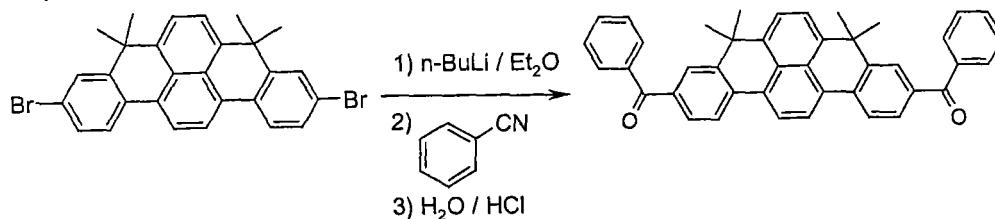
Step 6:



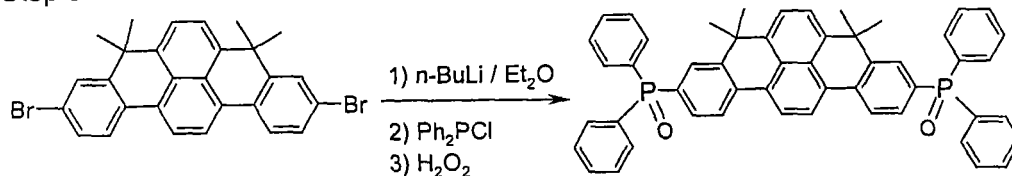
Step 7:



Step 8:



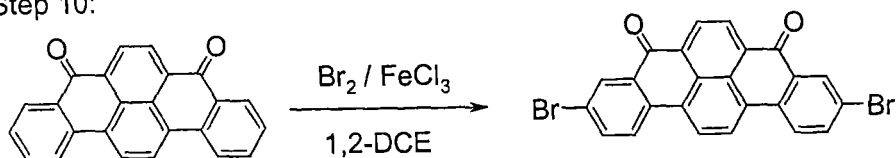
Step 9:



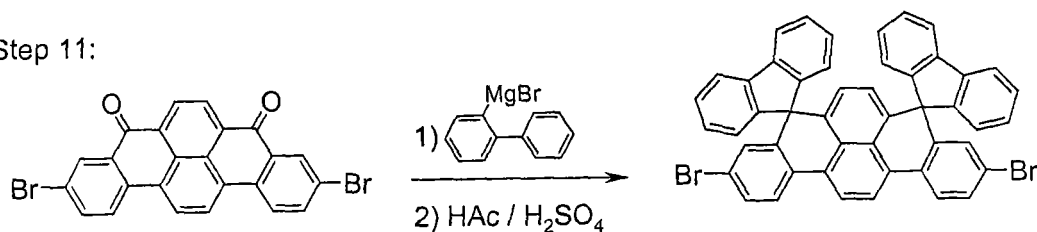
溴化当然也可以在苯并[*rst*]戊芬-5,8-二酮骨架上进行。随后与二苯基-2-溴化镁反应，并酸催化环化中间体三芳基甲醇，给出苯并[*rst*]戊芬的相应螺化合物（图解 4），它可以如图解 3 地进一步官能化。

图解 4:

Step 10:



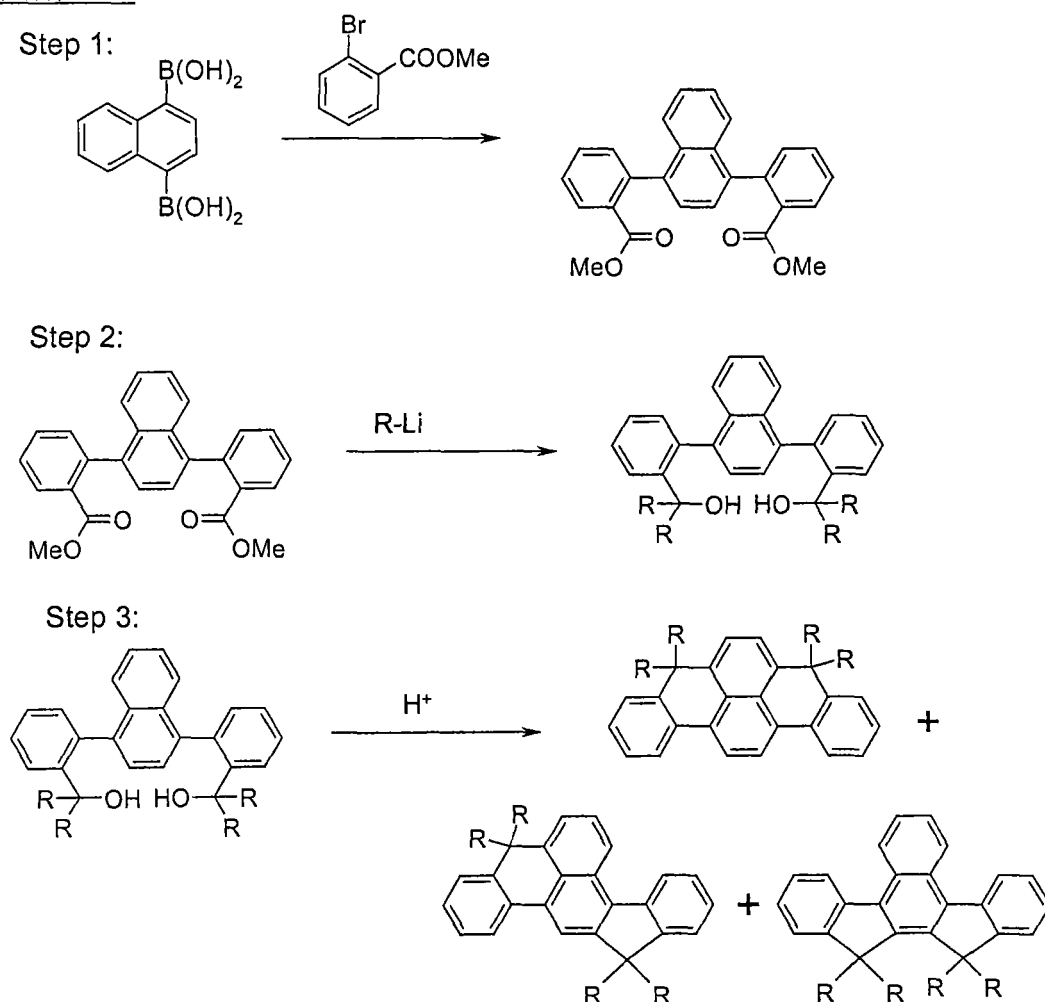
Step 11:



苯[c]茚并[2,1-a]茚-13,14-二酮可以如 Bulletin Chem. Soc. Jpn. 1977, 50(1), 273 中所述地制备。在无水氯化铁(III)存在下使用元素态溴可以溴化(类似图解 2)。以这种方式得到的 2,11-二溴苯[c]茚并[2,1-a]茚-13,14-二酮可以类似于图解 2、3 和 4 地进一步官能化。

该骨架的备选结构可以自 1,4-双(2-甲氧基羰基苯基)萘开始, 如图解 5 所示。该物质与有机金属试剂反应以给出相应的叔醇, 用酸催化环化叔醇。形成的异构体的比例依赖于取代基和具体的合成条件。可以如上述地进行进一步的官能化。

图解 5:



另外, 溴化的化合物可以直接或在转化成硼酸衍生物之后用作于聚合物、低聚物或树枝状聚合物的单体。

在合成中，根据合成条件，5元环/5元环衍生物以及6元环/6元环衍生物、5元环/6元环衍生物或这些化合物的化合物均可以形成。这些可以作为纯化合物分离和进一步处理或也以混合物使用。

式(1)的化合物非常高度地适合用在有机电致发光器件（OLED、PLED）中。根据取代基，该化合物在 OLED 中以各种功能使用。

因此，本发明还涉及式(1)的化合物在有机电子器件中的使用，特别是在有机电致发光器件中。

本发明另外还涉及包含至少一种式(1)的化合物的有机电子器件，特别是包含阳极、阴极和至少一层发光层的有机电致发光器件，特征在于至少一层有机层包含至少一种式(1)的化合物。

除了阴极、阳极和发光层，有机电致发光器件也可以包含另外的层。这些例如可以为：空穴注射层、空穴传输层、电子传输层、电子注射层和/或电荷产生层(IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)。但是，应指出这些层各自都不是必需地存在的。

在本发明的进一步优选的实施方案中，有机电致发光器件包含许多发光层，其中至少一层包含至少一种式(1)的化合物。这些发光层特别优选在 380 nm 和 750 nm 之间总计具有多个发光最大值，使得在发光层中使用整体白色发光结果即可以发荧光或磷光和发光黄色、橙色或红色光的各种发光化合物。特别优选三层体系，其中这些层中至少一层包含至少一种式(1)的化合物，且其中这三层表现出蓝色、绿色和橙色或红色发光（对于基本结构，参见例如 WO 05/011013）。具有宽发光谱带和因此表现出白色发光的发光体同样适合白色发光。

在式(1)的化合物用作于荧光掺杂剂的基质时, 优选选自下列的一个或多个 R^1 取代基: 单或稠合的芳基或杂芳基, 特别是苯基、邻-、间-或对-联苯基、1-或 2-萘基、蒽基, 特别是苯基蒽基或 1-或 2-萘基蒽基、2-茚基和 2-螺二茚基, 它们每个都可以被一个或多个 R^2 基团取代。这特别适于式(2a)、(3a)和(4a)的结构上的 R^1 基团。

包含基质和掺杂剂的体系中基质材料用来指在该体系中以较高比例存在的组分。在包含一种基质和许多掺杂剂的体系中, 基质用来指在该混合物中比例最高的组分。

式(1)的基质材料在发光层中的比例为 50.0 重量%~99.9 重量%, 优选 80.0 重量%~99.5 重量%, 特别优选 90.0 重量%~99.0 重量%。掺杂剂的比例相应为 0.1 重量%~50.0 重量%, 优选 0.5 重量%~20.0 重量%, 特别优选 1.0 重量%~10.0 重量%。

在荧光器件中, 掺杂剂优选选自一苯乙烯胺、二苯乙烯胺、三苯乙烯胺、四苯乙烯胺和芳胺的类别。一苯乙烯胺用来指包含一个苯乙烯基和至少一个胺的化合物, 所述胺优选为芳族。二苯乙烯胺用来指含有两个苯乙烯基和至少一个胺的化合物, 所述胺优选为芳族。三苯乙烯胺用来指含有三个苯乙烯基和至少一个胺的化合物, 所述胺优选为芳族。四苯乙烯胺用来指含有四个苯乙烯基和至少一个胺的化合物, 所述胺优选为芳族。为了本发明的目的, 芳胺或芳族胺用来指含有直接键合到氮上的三个芳环或杂芳环体系的化合物, 其中这些中的至少一个优选是具有至少 14 个芳环原子的稠环体系。苯乙烯基特别优选为在双键或芳环上也可以进一步取代的基。这种掺杂剂的例子是取代的或未取代的三苈胺或另外的掺杂剂, 例如描述在 WO 06/000388 和还没有公开的专利申请 DE 102004031000.9、EP 04028407.7 和 EP 05001891.0 中。另外, 优选根据 DE 102005023437.2 的化合物。

在式(1)的化合物用作用于磷光掺杂剂的基质时，一个或多个 R^1 取代基优选含有至少一个 $C=O$ 、 $P(=O)(R^2)$ 和/或 SO_2 基团。特别优选这些基团直接键合到本发明的中心单元上，而且特别优选含有一个另外的芳族取代基，或在氧化磷的情况中含有两个另外的芳族取代基。这特别适于在式(2a)、(3a)和(4a)的结构上的 R^1 基团。

在磷光器件中，掺杂剂优先选自含有至少一种原子数大于 20，优选大于 38 且小于 84，特别优选大于 56 且小于 80 的元素的金属络合物的类别。使用的磷光发光体优选为含有钼、钨、铼、钕、钐、铈、铟、铪、铂、银、金或铜，特别是铈或铂的金属络合物。如根据现有技术使用的磷光材料一般适合该目的。

而且，如果至少一个 R^1 取代基含有至少一个乙烯基芳基单元、至少一个苯乙烯基单元和/或至少一个芳基氨基单元，优选使用式(1)的化合物作为发光材料。这特别适合在式(2a)、(3a)和(4a)的结构上的 R^1 基团。

式(1)的化合物在发光层的混合物中的比例为 0.1 重量%~50.0 重量%，优选 0.5 重量%~20.0 重量%，特别优选 1.0 重量%~10.0 重量%。基质材料的比例相应为 50.0 重量%~99.9 重量%，优选 80.0 重量%~99.5 重量%，特别优选 90.0 重量%~99.0 重量%。

那么，合适的基质材料是各种类别的物质。优选的基质材料选自低聚芳烃的类别（例如根据 EP 676461 的 2,2',7,7'-四苯基螺二芴，或二萘基蒽），特别是含有稠合的芳族基团的低聚芳烃、低聚芳烃乙烯基（例如根据 EP 676464 的 DPVBi 或螺 DPVBi）、多足配体金属络合物（例如根据 WO 04/081017）、空穴传导化合物（例如根据 WO 04/058911）、电子传导化合物，特别是酮、氧化磷、亚砷等（例如根据 WO 05/084081 和 WO 05/084082）、阻转异构体（例如根据还没有公开的申请 EP 04026402.0）或硼酸衍生物（例如根据还没有公开的申

请 EP 05009643.7)。另外,合适的基质材料是根据本发明的上述化合物。除了根据本发明的化合物,特别优选的基质材料选自含有萘、蒽和/或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚芳烃、低聚芳烃乙烯基、酮、氧化膦和亚砷的类别。除根据本发明的化合物外,更特别优选的基质材料选自含有蒽和/或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚芳烃、氧化膦和亚砷的类别。为了本发明的目的,低聚芳烃用来指至少三个芳基或亚芳基相互键合的化合物。

仍在本发明的另外的实施方案中,使用式(1)的化合物作为空穴传输材料或空穴注射材料。然后优选化合物被至少一个 $N(Ar)_2$ 基团,优选两个 $N(Ar)_2$ 基团取代。这特别适合在式(2a)、(3a)和(4a)的结构上的 R^1 基团。该化合物优选用在空穴传输层或空穴注射层中。为了本发明的目的,空穴注射层是与阳极直接相邻的层。为了本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注射层和发光层之间的层。如果使用式(1)的化合物作为空穴传输材料或空穴注射材料,可以优选用电子受体化合物掺杂它们,例如用 F_4 -TCNQ 或用 EP 1476881 或 EP 1596445 描述的化合物。

而且,优选式(1)的化合物用作电子传输材料。这里可以优选一个或多个 R^1 取代基含有至少一个基团 $C=O$ 、 $P(=O)(R^2)$ 和/或 SO_2 。特别优选这些基团直接键合到根据本发明的中心单元上,而且特别优选还含有一个另外的芳族取代基,或在氧化膦的情况中含有两个另外的芳族取代基。而且,可以优选用电子给体化合物掺杂该化合物。这特别适合在式(2a)、(3a)和(4a)的结构上的 R^1 基团。而且,可以优选用电子给体化合物掺杂该化合物。

式(1)的化合物也可以用在聚合物中作为聚合物骨架、作为发光单元和/或作为空穴传输单元。这里优选的取代方式对应于上述那些。

而且,优选特征在于利用升华方法涂布一层或多层的有机电致发

光器件。在这种方法中，在真空升华单元中在低于 10^{-5} mbar，优选低于 10^{-6} mbar，特别优选低于 10^{-7} mbar 的压力下，气相沉积所述材料。

同样优选如下有机电致发光器件，其特征在于利用 OVPD（有机气相沉积）过程或在载气升华辅助下涂布一层或多层。这里在 10^{-5} mbar~1 bar 压力下应用所述材料。

而且，优选如下有机电致发光器件，其特征在于例如用旋涂或利用任何所需的印刷过程，例如丝网印刷、柔性版印刷或胶版印刷，但是优选 LITI（光诱导热成像、热转印）或喷墨印刷，由溶液生产一层或多层。为了该目的，需要可溶性的式(1)的化合物。通过化合物的合适取代可以得到高溶解度。

根据本发明的化合物在用在有机电致发光器件中时具有高的效率和高的稳定性，特别是从长的寿命看这是明显的。另外，所述化合物具有高的玻璃化转变温度。

本申请上下文涉及根据本发明的化合物与 OLED 和 PLED 和相应显示器相关的使用。尽管受说明书限制，在无需进一步创造性劳动情况下，本领域的技术人员也可以使用根据本发明的化合物进一步用于其它电子器件中，例如用于有机场效应晶体管（O-FET）、有机薄膜晶体管（O-TFT）、有机发光晶体管（O-LET）、有机集成电路（O-IC）、有机太阳能电池（O-SC）、有机场猝熄器件（O-FQD）、发光电化学电池（LEC）、有机激光二极管（O-激光器）或有机感光体。

本发明同样涉及根据本发明的化合物在相应器件中的应用和这些器件本身。

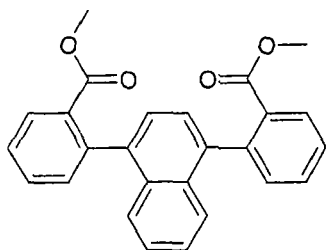
在不希望被下列实施例限制本发明情况下，用下列实施例更详细地解释本发明。

实施例：

除另外指出，在保护性气氛下进行下列合成。原料从 ALDRICH 或 ABCR 购买。如 Journal of Organic Chemistry 2000, 65(13), 3952-3960 所述地合成 1,4-萘二硼酸。

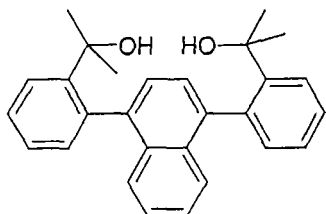
实施例 1：4,10-四甲基-4H-10H-芴并[4,3,2-de]蒽和 5,8-四甲基-5,8-二氢苯并[*rst*]戊芬的合成

a) 1,4-双(2-甲氧基羰基苯基)萘



将 1.55 g (0.1 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 加到 21.6 g (7.1 mmol) 2-溴苯甲酸甲酯、10.1 g (28 mmol) 1,4-萘二硼酸和 18.9 g (6.6 mmol) 磷酸三钾在 350 ml 水与 350 ml THF 的混合物中的剧烈搅拌、脱气的悬浮液中，回流该混合物 60 h。冷却后，分离去有机相，用 200 ml 水洗涤三次，用 200 ml 饱和氯化钠溶液洗涤一次，随后用硫酸镁干燥。在旋转蒸发器中在减压下蒸发该有机相至干燥。用二噁烷重结晶以这种方式得到的灰色残余物。抽吸滤去沉积的晶体，用 50 ml 乙醇洗涤，随后在减压下干燥。产量：13 g，理论值的 82%。

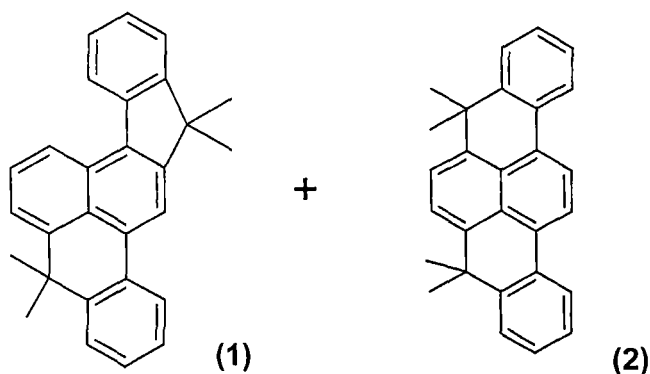
b) 1,4-双(2-甲醇- α,α -二甲基苯基)萘



起初在氮气下将 30 g (75 mmol) 1,4-双(2-甲氧基羰基苯基)萘引入在 2000 ml THF 中，冷却至 -78°C ，逐滴加入 175 ml (378 mmol) 2.2 M 甲基锂溶液。随后在 -78°C 下搅拌该混合物 16 h。使该混合物达到室温

过夜。在使用 125 ml 饱和 NH_4Cl 溶液水解之后，抽吸滤去沉淀物，用乙酸乙酯洗涤。滤液用水萃取两次，用 Na_2SO_4 干燥有机相。用色谱法（甲苯/乙酸乙酯 6:4）提纯蒸发溶剂后的残余物。产量：27 g，理论值的 93%。

c) 4,10-四甲基-4H-10H-芴并[4,3,2-de]蒽和 5,8-四甲基-5,8-二氢苯并[rst]戊芬



起初引入 200 g 多磷酸。随后加入 25 g (63.05 mmol) 1,4-双((2-甲醇- α,α -二甲基)苯基)萘。在室温下搅拌该混合物 20 h。然后将冰水慢慢加到该混合物中。抽吸滤去沉淀的固体，在干燥箱中干燥，用乙酸乙酯重结晶。

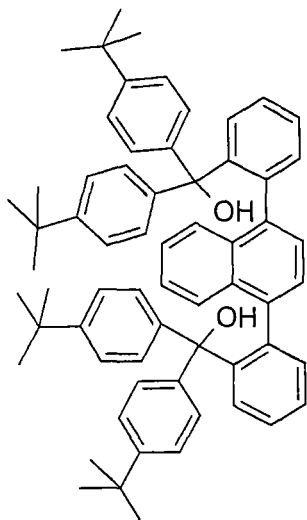
收率：

4,10-四甲基-4H-10H-芴并[4,3,2-de]蒽(1)：90.9 g (理论值的 45%)

5,8-四甲基-5,8-二氢苯并[rst]戊芬(2)：6.6 g (理论值的 30%)

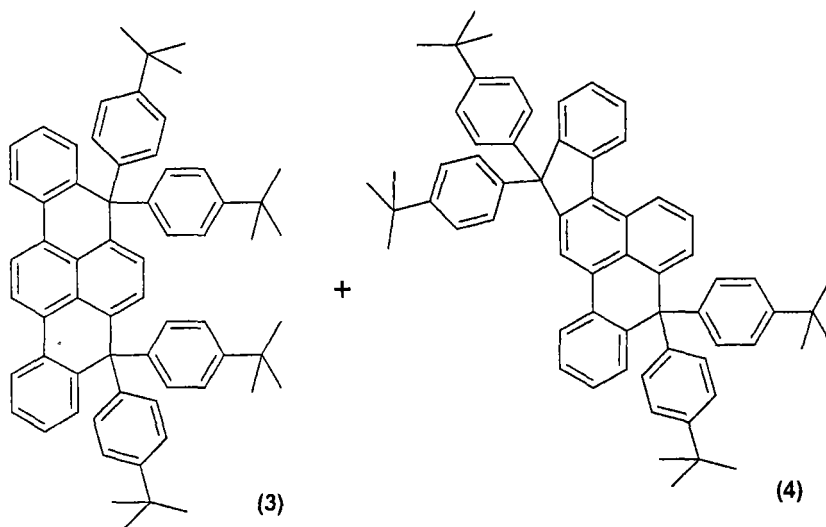
实施例 2：5,8-四(对-叔丁基苯基)-5,8-二氢苯并[rst]戊芬和 4,10-四(对-叔丁基苯基)-4H-10H-芴并[4,3,2-de]蒽的合成

a) 1,4-双[2-甲醇- α,α -二(对-叔丁基苯基)苯基]萘



起初在氮气下将 8.5 g (40 mmol) 1-溴-4-叔丁基苯引入在 50 ml THF 中, 冷却至 -75°C , 逐滴加入 25 ml (40 mmol) 1.6 M 正丁基锂溶液, 在该温度下搅拌该混合物 2 h。随后以使得温度不超过 -65°C 的速率逐滴加入溶解在 50 ml THF 中的 3.56 g (9 mmol) 1,4-双(2-甲氧基羰基苯基)萘(如实施例 1a 中所述合成)。使该混合物达到室温过夜。在使用 200 ml 水水解之后, 抽吸滤去沉淀物。用乙醇漂洗, 用乙酸乙酯重结晶。收率: 15.8 g, 理论值的 85%。

b) 5,8-四(对-叔丁基苯基)-5,8-二氢苯并[*rst*]戊芬和 4,10-四(对-叔丁基苯基)-4H-10H-芴并[4,3,2-*de*]蒽



起初将 9.7 g (11.2 mmol) 1,4-双[2-甲醇- α,α -二(对-叔丁基苯基)苯基]萘引入 120 ml 冰乙酸中, 搅拌该混合物 10 分钟。随后加入 0.5 ml HCl (浓), 将该混合物回流 1 h。然后将冰水慢慢加到混合物中。抽吸滤

去沉淀的固体，在干燥箱中干燥，用甲苯重结晶。

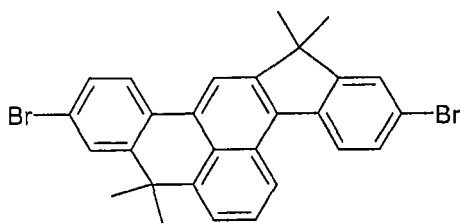
收率：

5,8-四(对-叔丁基苯基)-5,8-二氢苯并[*rst*]戊芬(3)：5.8 g，理论值的 50%

4,10-四(对-叔丁基苯基)-4H-10H-茚并[4,3,2-*de*]蒽(4)：2.8 g，理论值的 30%

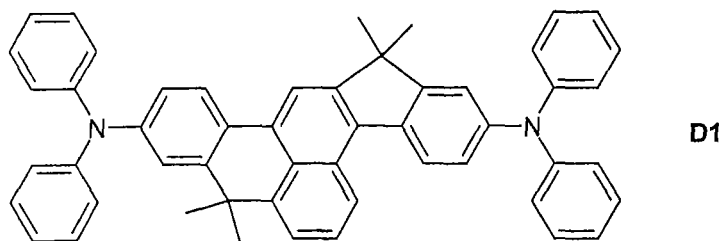
实施例 3：胺 D1 的合成

a) 化合物(1)的溴化



起初在避光下将 9.0 g (25 mmol) 4,10-四甲基-4H-10H-茚并[4,3,2-*de*]蒽(1)引入 300 ml 二氯甲烷中，冷却至 5℃。用 15 分钟的时间逐滴加入 25 ml 二氯甲烷中的 2.7 ml (50 mmol) 溴，再在 5℃下搅拌该混合物 7 h。当转化完成时，加入 15 ml 乙醇终止该反应，在抽吸下滤去产物，用乙醇洗涤多次，随后用 NMP 重结晶两次，给出 11.2 g (理论值的 86%) 浅黄色固体，根据 HPLC，具有>99.7%的纯度。

b) 胺 D1 的合成

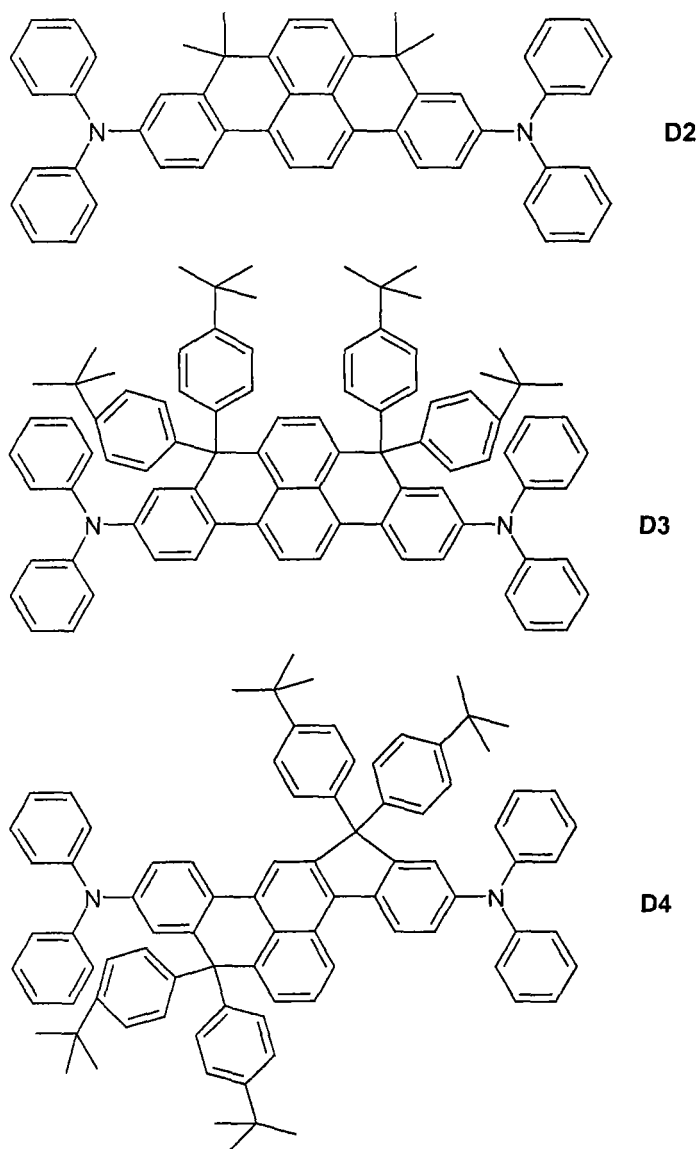


将 11.2 g (22 mmol) 来自实施例 3a 的溴化合物和 9.7 g (58 mmol) 二苯胺悬浮在 250 ml 无水甲苯中。随后加入 190 mg (0.9 mmol) 三叔丁基膦和 107 mg (0.5 mmol) Pd(OAc)₂ 和 6.3 g (66 mmol) NaO^tBu，将该反应混合物回流 4 h。当反应完成时，加入 150 ml 水，抽吸滤去固

体,用乙醇洗涤并干燥。用 NMP 重结晶 5 次,用沸腾的乙醇萃取 2 次,随后升华 2 次 (330°C , 2×10^{-5} mbar), 给出 11.8 g (77%) 浅黄色固体, 根据 HPLC, 具有 >99.9% 的纯度。

实施例 4~6: 胺 D2、D3 和 D4 的合成

类似实施例 3, 通过溴化和 Hartwig-Buchwald 偶合, 由化合物(2)、(3)和(4) (如实施例 1 和 2 中所述地合成) 合成相应的双(二苯基胺)衍生物。D2、D3 和 D4 的结构描绘如下:



实施例 7: OLED 的制备

如 WO 04/058911 中所述的通用过程生产 OLED, 在个体情况下针

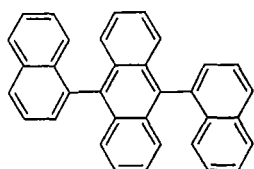
对特定情形进行适应性调整（例如，为了获得最佳的效率或颜色而改变层厚度）。

各种 OLED 的结果表示在下列实施例中。为了更好的可比性，除了发光层和空穴注射层，使用的基本结构、材料和层厚度相同。类似上面提及的通用过程生产具有下列结构的 OLED：

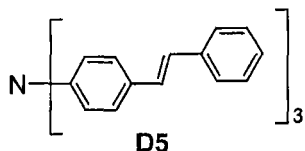
空穴注射层（HIL）	0 nm 或 20 nm HIL1，见表 1
空穴传输层（HTL）	40 nm 或 20 nm NPB（气相沉积；N-萘基-N-苯基-4,4'-二氨基联苯）
发光层（EML）	材料、浓度和层厚度见表 1
电子导体（ETL）	20 nm AlQ ₃ （从 SynTec 购买；三喹啉酸铝(III)）
LiF/Al（阴极）	1 nm LiF，顶端 150 nm Al

用标准方法表征这些 OLED。为了该目的，确定电致发光光谱、效率（以 cd/A 测定）、由电流/电压/亮度特征线（IUL 特征线）计算的作为亮度函数的功率效率（以 lm/W 测定）和寿命。寿命定义为 1000 cd/m² 的初始亮度降至一半后的时间。

表 1 表示一些 OLED（实施例 8~11）的结果，每种情况中也表示了 EML 和 HTL 的组成，包括层厚度。这里 OLED 包含根据本发明的化合物作为空穴注射材料（D3 在实施例 9 和 11 中的应用）、作为发光层中的基质材料（(3)在实施例 8 和 9 中的应用）和/或作为发光层中掺杂剂（D3 在实施例 10 和 11 中的应用）。基质材料 H1 和掺杂剂 D5 的结构显示如下：



H1



D5

表 1

实施例	HIL	HTL2	EML	最大效率 (cd/A)	1000 cd/m ² 下的 U (V)	CIE ^a	寿命 (h) ^b
8	—	NPB (40 nm)	(3):D5 (5%) (30 nm)	3.8	6.8	x=0.15 y=0.11	700
9	D3 (20 nm)	NPB (20 nm)	(3):D5 (5%) (30 nm)	4.0	6.0	x=0.15 y=0.11	2200
10	—	NPB (40 nm)	H1:D3 (5%) (30 nm)	9.0	5.6	x=0.18 y=0.24	5500
11	D3 (20 nm)	NPB (20 nm)	H1:D3 (5%) (30 nm)	11.0	5.8	x=0.18 y=0.24	8000

a: CIE 坐标: the Commission Internationale de l'Eclairage 1931 的颜色坐标。

b 寿命: 亮度降至初始亮度的 50%时的时间, 在 1000 cd/m²的初始亮度下测定。

概括地, 可以说, 如表 1 可以容易地看到的, 包含式(1)的化合物的 OLED 具有非常长的寿命和良好的效率。因此这些化合物非常适合用在 OLED 中。

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的新材料		
公开(公告)号	CN101248156A	公开(公告)日	2008-08-20
申请号	CN200680030981.8	申请日	2006-07-26
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	霍尔格·海尔 阿尔内·比辛 菲利普·斯托塞尔 霍斯特·维斯特韦伯 阿米尔·帕勒姆		
发明人	霍尔格·海尔 阿尔内·比辛 菲利普·斯托塞尔 霍斯特·维斯特韦伯 阿米尔·帕勒姆		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/62 C07C13/72 C07C25/22 C07D237/26 C07D403/10 C07D209/94 C07D409/10 C07D407/10 C07D235/02 C07D249/16 C07D307/77 C07D285/14 C07D271/12 C07D401/10		
CPC分类号	C07C13/62 C07C13/72 C07C17/12 C07C25/22 C07C45/00 C07C49/665 C07C49/697 C07C49/788 C07C49/792 C07C211/61 C07C317/14 C07C2603/54 C07C2603/94 C07D209/58 C07D235/02 C07D237/30 C07D241/38 C07D249/16 C07D271/12 C07D285/14 C07D307/93 C07D333/76 C07D471/04 C07D487/04 C07F9/5325 C07F9/5329 C07F9/65685 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1051 C09K2211/1059 C09K2211/1088 H01L51/0056 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/008 H01L51/5012 H01L51/5048 H05B33/14 Y02E10/549 H01L51/0062		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102005040411 2005-08-26 DE		
其他公开文献	CN101248156B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及式(1)的化合物及其在有机电致发光器件中的使用。使用式(1)的化合物作为发射层中的基质材料或掺杂剂和/或作为空穴传输材料和/或作为电子传输材料。

