



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007194 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 200980112965. 7

(22) 申请日 2009. 03. 17

(30) 优先权数据

102008018670. 8 2008. 04. 14 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 10. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/001938 2009. 03. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/127307 DE 2009. 10. 22

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 阿尔内·比辛 霍尔格·海尔

菲利普·施特塞尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张珂珂 郭国清

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H05B 33/14 (2006. 01)

C07C 13/58 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6358633 B1, 2002. 03. 19, 全文.

CN 1395454 A, 2003. 02. 05, 全文.

WO 2007061218 A1, 2007. 05. 31, 全文.

US 2002132134 A1, 2002. 09. 19, 全文.

CN 1362464 A, 2002. 08. 07, 全文.

CN 101087759 A, 2007. 12. 12, 全文.

X. H. Zhang 等. Blue and white organic electroluminescent devices based on 9, 10-bis(2-naphthyl)anthracene. 《Chemical Physics Letters》. 2003, 第 369 卷 (第 3-4 期), 478-482.

审查员 陈雅清

权利要求书2页 说明书41页 附图1页

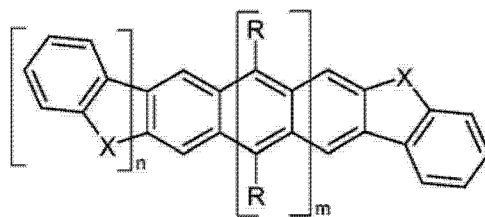
(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的新材料

(57) 摘要

本发明涉及通式 (1) 和 (2) 的化合物和有机电致发光器件, 特别是发蓝色光的器件, 其中所述化合物用作发光层中的主体材料或掺杂物, 和 / 或用作空穴传输材料和 / 或电子传输材料。

1. 通式 (3a) 的化合物：



通式 (3a)

其中以下适用于使用的符号和标记：

X 是  $C(R^1)_2$  的二价桥连基；

$R^1$  在每一次出现中相同或者不同地是 H, 具有 1-5 个碳原子的直链烷基, 或者具有 3-5 个碳原子的支链烷基, 或者具有 6-16 个碳原子的芳基或具有 2-16 个碳原子的杂芳基, 在每一情况下它们可被一个或多个基团  $R^2$  取代；

R 选自具有 5-14 个芳族环原子的芳族环体系, 它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代；

$R^2$  在每一次出现中相同或者不同地是 H, 具有 1-40 个碳原子的直链烷基, 或者具有 3-40 个碳原子的支链或者环状的烷基；

m 是 1；

n 是 0 或 1。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于符号  $R^2$  代表 H。

3. 一种从二卤代蒽醌制备权利要求 1 或 2 所述化合物的方法, 包括如下的反应步骤：

a) 芳基金属化合物与所述二卤代蒽醌的加成反应,

b) 还原为蒽衍生物,

c) 与官能化芳族化合物偶合, 和

d) 闭环。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中步骤 c) 中的与官能化芳族化合物偶合是在将卤素基团转化为硼酸衍生物之后进行的。

5. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中步骤 d) 中的闭环是在酸性条件下进行的。

6. 包括根据权利要求 1 或 2 所述的一种或多种化合物的聚合物, 其中一个或多个基团 R、 $R^1$  或  $R^2$  代表在从所述通式 (3a) 的化合物到所述聚合物的结合。

7. 包括根据权利要求 1 或 2 所述的一种或多种化合物的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物或低聚物, 其中一个或多个基团 R、 $R^1$  或  $R^2$  代表在所述二聚物、三聚物、四聚物、或五聚物中所述通式 (3a) 的化合物之间的结合, 或从所述通式 (3a) 的化合物到所述低聚物的结合。

8. 包括根据权利要求 1 或 2 所述的一种或多种化合物的树枝状高分子, 其中一个或多个基团 R、 $R^1$  或  $R^2$  代表从所述通式 (3a) 的化合物到所述树枝状高分子的结合。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物或根据权利要求 6 所述的聚合物或根据权利要求 7 所述的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物或低聚物或根据权利要求 8 所述的树枝状高分子在电子器件中的用途。

10. 根据权利要求 9 所述的用途, 其中所述电子器件是有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机集成电路、有机太阳能电池、有机场猝灭器

件、发光电化学电池、有机激光二极管或有机光感受器。

11. 包括至少一种权利要求 1 或 2 所述的化合物或根据权利要求 6 所述的聚合物或根据权利要求 7 所述的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物或低聚物或根据权利要求 8 所述的树枝状高分子的电子器件。

12. 根据权利要求 11 所述的电子器件,其是有机电致发光器件,其特征在于,除了阳极、阴极和发光层之外,它还包括其他的层,在每一情况下选自一种或多种空穴注入层、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、电荷产生层和 / 或其他发光层,其中这些层中的每一个不需要必须存在。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的电子器件,其是有机电致发光器件,其特征在于权利要求 1 或 2 所述的化合物用作荧光掺杂物的主体材料、荧光掺杂物、空穴传输材料、空穴注入材料或电子传输材料。

## 用于有机电致发光器件的新材料

[0001] 本发明涉及有机半导体和其在有机电子器件中的用途。

[0002] 正在开发用于许多不同类型的电子应用的有机半导体。例如在 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中描述了其中这些有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构。然而,仍希望进一步改进以使这些器件能用于高质量和长寿命的显示器中。因此,特别是,发蓝色光的有机电致发光器件的寿命和效率目前仍然存在仍需要改进的问题。此外,对于化合物,必要的是具有高热稳定性和高玻璃化转变温度以及在不分解的情况下可升华。特别是对于高温应用,为了实现长寿命高的玻璃化转变温度是必要的。

[0003] 对于荧光 OLED,根据现有技术主要使用稠合的芳族化合物,特别是蒽衍生物作为主体材料,特别是对于发蓝色光的电致发光器件,例如 9,10- 双 (2- 萘基) 蒽 (US 5935721)。WO 03/095445 和 CN 1362464 公开了用于 OLED 中的 9,10- 双 (1- 萘基) 蒽衍生物。其他的蒽衍生物公开在 WO 01/076323、WO 01/021729、WO 04/013073、WO 04/018588、WO 03/087023 或者 WO 04/018587 中。基于芳基取代的嵌二萘和蒽的主体材料公开于 WO 04/016575 中,基于苯并蒽的主体材料公开于 WO 08/145239 中。对于高质量的应用,希望具有可利用的改进的主体材料。相同的情况也适用于发绿色和红色荧光掺杂物的主体材料。

[0004] 在发蓝色光化合物情况下,可以提及的现有技术是使用芳基乙烯基胺 (例如 WO 04/013073、WO 04/016575、WO 04/018587)。然而,这些化合物是热不稳定的,无法在不分解的情况蒸发,对于 OLED 制造这需要高的技术复杂性,因此表示技术上的缺点。因此,对于高质量的应用需要有可利用的改进的发光体,特别是对于器件和升华稳定性和发光颜色。此外,具有更窄发射光谱的可利用的发光体将是有利的。

[0005] 因此,仍需要改进的材料,特别是用于荧光发光体的主体材料,尤其是用于发绿色和红色荧光发光体,还有发蓝色荧光发光体,和热稳定的荧光材料,这导致在有机电子器件中良好的效率和同时长的寿命,这在器件的制造与操作期间给出可重复的结果,及它们容易合成得到。在空穴和电子传输材料的情况下,还需要进一步的改进。

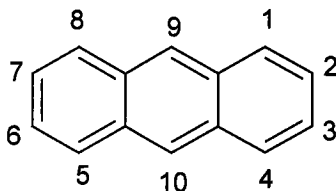
[0006] 令人惊讶的,已经发现在 9- 或 9,10- 位被取代以及茚基团在 1,2- 位、或 2,3- 位、或 3,4- 位、和 / 或 5,6- 位、或 6,7- 位或 7,8- 位稠合在其上的蒽衍生物,非常适合用于有机电致发光器件中。如果相应的杂环基团,例如吡啶基或苯并噻吩基而非茚基团稠合在其上,这同样适用。和现有技术的材料相比,这些化合物能够增加有机电子器件的效率,尤其是寿命,这特别适用于发蓝色荧光的器件。此外,这些化合物具有高的热稳定性。通常,因为它们具有高的玻璃化转变温度,因此这些材料非常适合用于有机电子器件中。因此,本发明涉及这些材料和其在有机电子器件中的用途。

[0007] 最接近的现有技术可认为是 US 2002/132134。它公开了其上的稠合两个芳基取代的茚基团的稠合芳烃化合物。然而,这些化合物具有大的可能由芳基取代基的转动自由度所引起的斯托克斯位移。公开在 US 2002/132134 中的化合物因此不宜作为深蓝色发光体的主体材料。因此,在这一点仍然有改进的需要。此外,具有更窄发射光谱的可利用的化合物将是有利的。

[0008] 此外,9,10-二苯基蒽作为发光体是已知的。尽管它具有 100% 的荧光量子效率 (H. Du et al., Photochemistry and Photobiology 1998,68,141-142),然而,在蓝色区域中发光太远,意味着该化合物不能用作蓝色发光体。

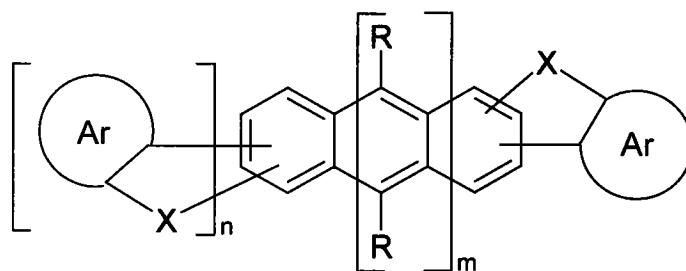
[0009] 为清楚起见,蒽的结构和编号显示如下:

[0010]

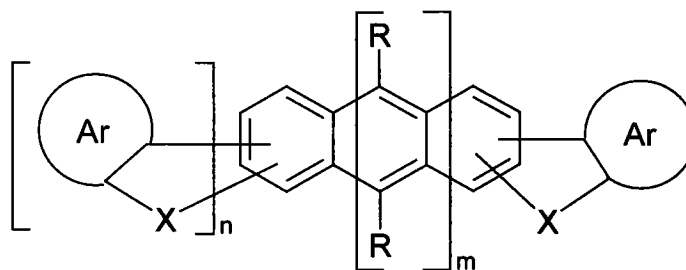


[0011] 因此,本发明涉及通式 (1) 和 (2) 的化合物:

[0012]



通式 (1)



通式 (2)

[0013] 其中在蒽单元中的一个或多个未取代的碳原子也可以被氮代替;此外,以下适用于使用的符号和标记:

[0014] X 在每一次出现中相同或者不同地是选自  $B(R^1)$ ,  $C(R^1)_2$ ,  $Si(R^1)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^1$ ,  $C=C(R^1)_2$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $S=O$ ,  $SO_2$ ,  $N(R^1)$ ,  $P(R^1)$  和  $P(=O)R^1$  的二价桥连基;

[0015] Ar 在每一次出现中相同或者不同地是具有 6-40 个碳原子的芳基,或具有 2-40 个碳原子的杂芳基,它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代;

[0016]  $R^1$  在每一次出现中相同或者不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $N(R^3)_2$ 、 $N(Ar^1)_2$ 、 $C(=O)Ar^1$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $S(=O)Ar^1$ 、 $S(=O)_2Ar^1$ 、 $CR^3=CR^3Ar^1$ 、CN、 $NO_2$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $OSO_2R^3$ 、具有 1-40 个碳原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基,或者具有 3-40 个碳原子的支链或者环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基,它们每个可被一个或多个基团  $R^3$  取代,其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^3$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR^3$  代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  代替,或具有 5-40 个芳族环原子的芳族

或杂芳族环体系,它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代,或具有 5-40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基,它们可被一个或多个基团  $R^2$  取代,或这些体系的组合;此处两个或多个相邻的取代基  $R^1$  也可以彼此形成单或多环的、脂肪族或者芳族环体系;

[0017]  $R$  在每一次出现中相同或者不同地是  $R^1$ ,条件是至少一个取代基  $R$  不是  $H$ ;

[0018]  $Ar^1$  在每一次出现中相同或者不同地是具有 5-30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系,它们可被一个或多个基团  $R^3$  取代;此处两个结合到同一氮或磷原子上的基团  $Ar$  也可以通过单键或选自  $B(R^3)$ 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $C=C(R^3)_2$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $S=O$ 、 $SO_2$ 、 $N(R^3)$ 、 $P(R^3)$  和  $P(=O)R^3$  的桥连基彼此连接;

[0019]  $R^2$  在每一次出现中相同或者不同地是  $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $CHO$ 、 $N(R^3)_2$ 、 $N(Ar^1)_2$ 、 $C(=O)Ar^1$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $S(=O)Ar^1$ 、 $S(=O)_2Ar^1$ 、 $CR^3=CR^3Ar^1$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $OSO_2R^3$ , 具有 1-40 个碳原子的直链烷基、链烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基、或者具有 3-40 个碳原子的支链或者环状的烷基、链烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基,它们每个可被一个或多个基团  $R^3$  取代,其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^3$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR^3$  代替,和其中一个或多个  $H$  原子可被  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $CN$  或  $NO_2$  代替,或这些体系的组合;此处两个或多个相邻的取代基  $R^2$  也可以彼此形成单或多环的、脂肪族或芳族环体系;

[0020]  $R^3$  在每一次出现中相同或者不同地是  $H$ 、 $D$ 、 $F$  或具有 1-20 个碳原子的脂肪族、芳族和 / 或杂芳族烃基,其中,另外,  $H$  原子可被  $F$  代替;此处两个或多个相邻的取代基  $R^2$  也可以彼此形成单或多环的、脂肪族或芳族环体系;

[0021]  $m$  是 1、2 或 3;

[0022]  $n$  是 0 或 1。

[0023] 在通式 (1) 和 (2) 的结构中,基团  $Ar$  通过碳原子与蒽结合,基团  $X$  与基团  $Ar$  的相邻碳原子结合并与蒽的相邻碳原子结合。类似于茚并茱,对于  $n=1$ ,顺式和反式的二茚并蒽衍生物和相应的具有其上稠合的其他基团的衍生物同样是可能的,其中通式 (1) 的结构产生反式衍生物,通式 (2) 的结构产生顺式衍生物。

[0024] 通式 (1) 的化合物优选的玻璃化转变温度  $T_g$  大于  $70^\circ C$ ,特别优选大于  $100^\circ C$ ,非常特别优选大于  $130^\circ C$ 。

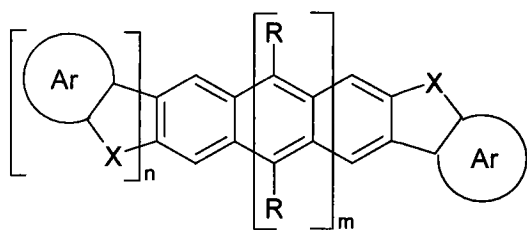
[0025] 对于本发明的目的,芳基包含 6-40 个碳原子;对于本发明的目的,杂芳基包含 2-40 个碳原子和至少一个杂原子,条件是碳原子和杂原子的总和至少为 5。杂原子优选选自  $N$ 、 $O$ 、和 / 或  $S$ 。本发明的芳基或者杂芳基认为是指单芳族环,即苯,或者单杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或者稠合的芳基或者杂芳基,例如萘、蒽、茈、喹啉、异喹啉等。

[0026] 对于本发明的目的,在环体系中芳族环体系包含 6-40 个碳原子。对于本发明的目的,杂芳族环体系在环体系中包含 2-40 个碳原子和至少一个杂原子,条件是碳原子和杂原子的总数至少为 5。所述杂原子优选选自  $N$ 、 $O$  和 / 或  $S$ 。对于本发明的目的,芳族或杂芳族环体系意指不必仅包括芳基或杂芳基的体系,而是其中多个芳基或杂芳基也可以被短的非芳族单元间断(优选  $< 10\%$  的非  $H$  原子),比如  $sp^3$ -杂化的  $C$ 、 $N$  或  $O$  原子。因此,比如 9,9'-螺二茱、9,9'-二芳基茱、三芳胺、二芳基醚、茈、二苯甲酮等体系,对于本发明目的同样意指芳族环体系。芳族或杂芳族环体系同样意指其中多个芳基或者杂芳基通过单键彼此连接的体系,例如联苯、三联苯或者联吡啶。

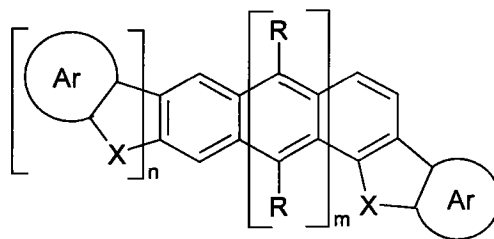
[0027] 对于本发明的目的,其中另外单个H原子或CH<sub>3</sub>基团可以被上述提到基团取代的C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烷基,特别优选认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基或2,2,2-三氟乙基。对于本发明的目的,链烯基优选认为是指如下的基团:乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基或环辛烯基。对于本发明的目的,炔基优选认为是指乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烷氧基特别优选认为是指甲氧基、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、叔丁氧基或者2-甲基丁氧基。具有5-40个芳族环原子,它们在每一情况下也可以被上述提到的基团R取代以及可以通过任何希望的位置与芳族或杂芳族环体系连接的芳族或杂芳族环体系特别是指来源于如下的基团:苯、萘、蒽、菲、苯并蒽、芘、**蒎**、二萘嵌苯、萤蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、亚联苯基、三联苯、亚三联苯基、茛、螺二茛、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、硫茛、吡咯、吡啶、异吡啶、吡嗪、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、吡啶、苯并吡啶、噻吩、1,5-二氮蒽、2,7-二氮芘、2,3-二氮芘、1,6-二氮芘、1,8-二氮芘、4,5-二氮芘、4,5,9,10-四氮二萘、4,5-二氮芘、4,5,9,10-四氮二萘嵌苯、吡啶、吩噻、吩噻、吩噻、吩噻、荧红环、1,5-二氮杂萘、氮呋喃、苯并呋喃、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、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、中氮茛和苯并噻二唑。

[0028] 通式 (1) 和 (2) 化合物的优选实施方案是通式 (3)-(15) 的化合物：

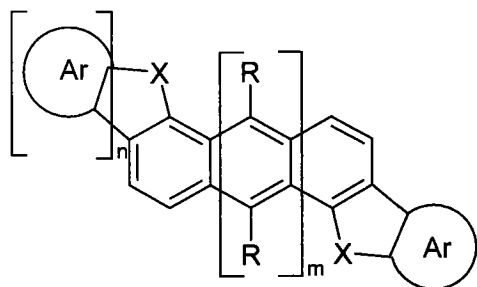
[0029]



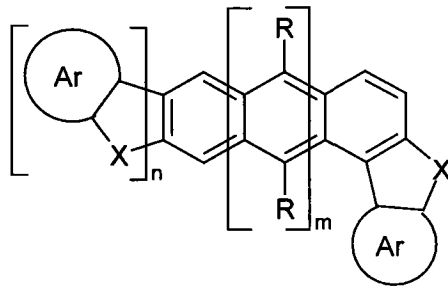
通式 (3)



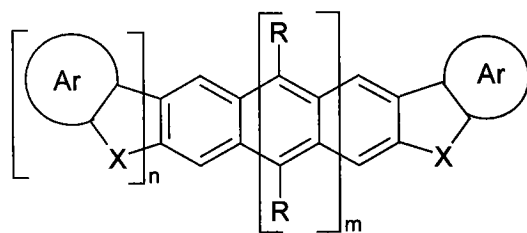
通式 (4)



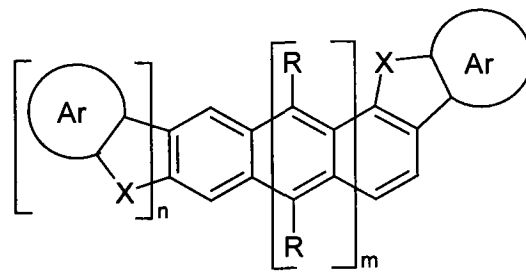
通式 (5)



通式 (6)



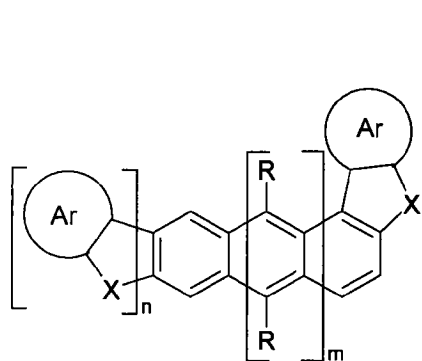
通式 (7)



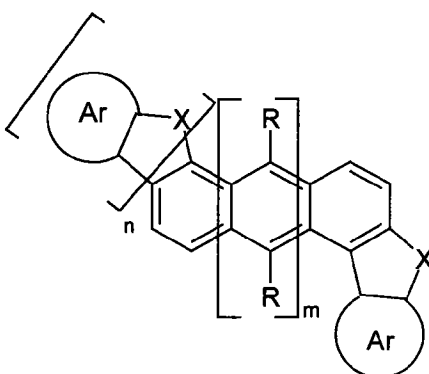
通式 (8)

[0030]

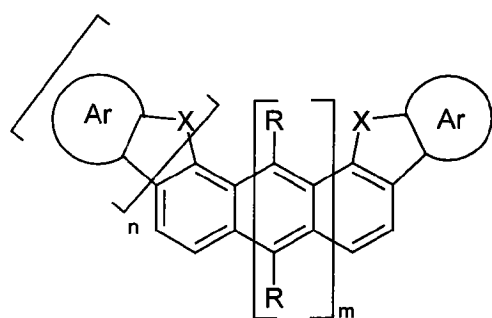




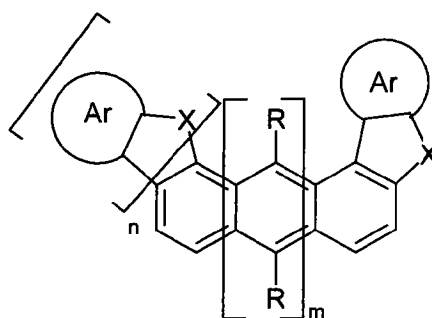
通式 (9)



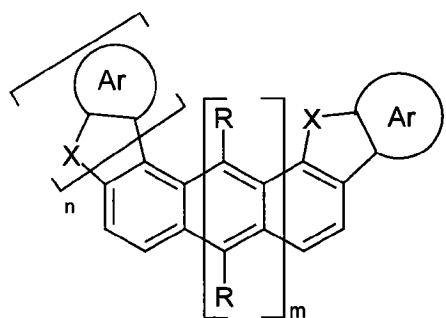
通式 (10)



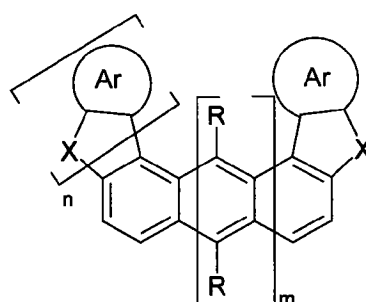
通式 (11)



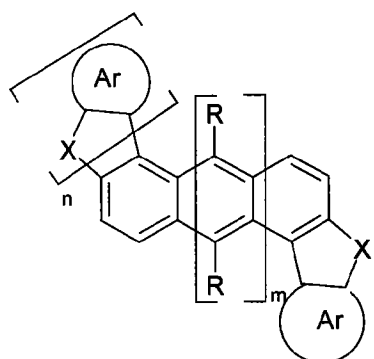
通式 (12)



通式 (13)



通式 (14)



通式 (15)

[0031] 其中在蒽单元中的一个或多个未取代的碳原子也可以被氮代替,其中符号和标记具有以上指出的含义。

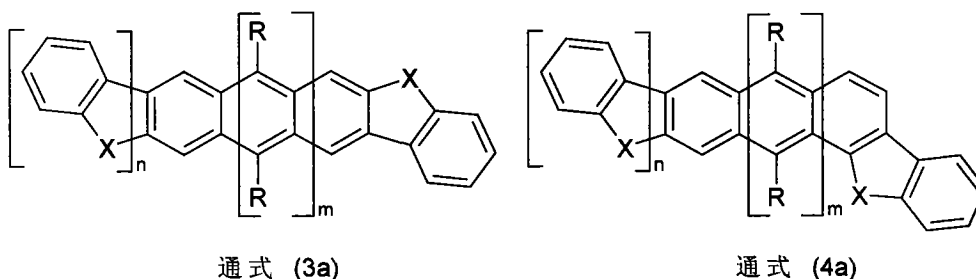
[0032] 在本发明的优选实施方案中,符号 Ar 在每一次出现中相同或者不同地代表具有 6-16 个碳原子的芳基,特别优选具有 6-14 个碳原子的芳基,特别是具有 6-10 个碳原子的芳基,或代表具有 2-16 个碳原子的杂芳基,特别优选具有 3-13 个碳原子的杂芳基,特别是具有 4-9 个碳原子的杂芳基,它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代。在本发明非常特别的优选实施方案中,符号 Ar 在每一次出现中相同或者不同地代表苯、萘、噻吩、吡咯、呋喃、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、喹啉、喹喔啉、三嗪、三唑、咪唑、苯并咪唑、苯并噻吩、吲哚或苯并呋喃,特别是苯、萘或噻吩。

[0033] 在本发明的优选实施方案中,对于  $n = 1$  两个基团 Ar 选择为相同。这应归于化合物改进的合成易得性。

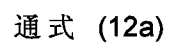
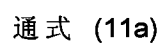
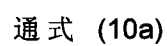
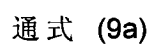
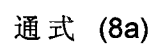
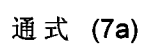
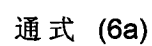
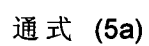
[0034] 在通式 (3)-(15) 的化合物中,通式 (3)、(4) 和 (5) 的化合物是特别优选的,因为对于  $n = 1$  能够从合成易得的 2-溴蒽醌开始、或对于  $n = 2$  能够从 2,6-二溴蒽醌开始而合成它们。

[0035] 通式 (3)-(15) 的化合物的特别优选实施方案是通式 (3a)-(15a)、(3b)-(15b) 和 (3c)-(15c) 的化合物:

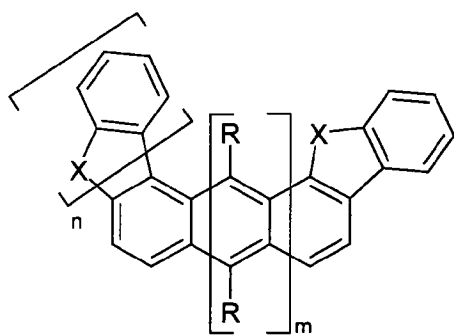
[0036]



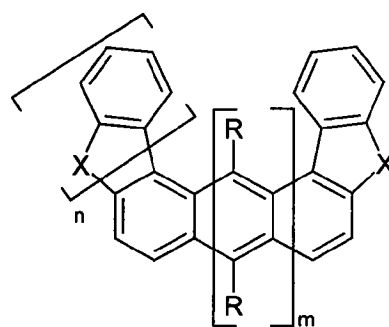
[0037]



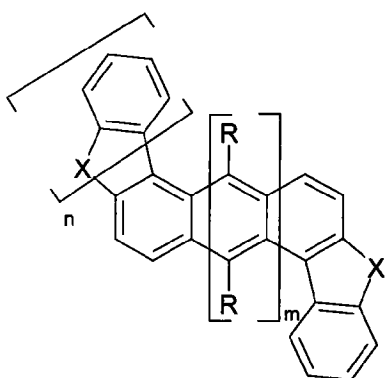
[0038]



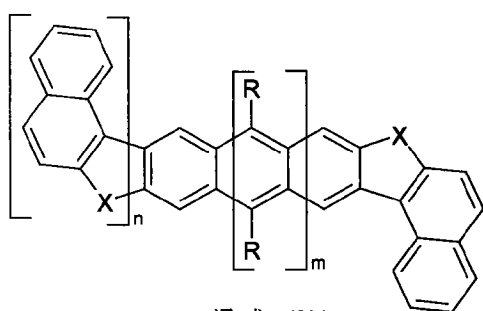
通式 (13a)



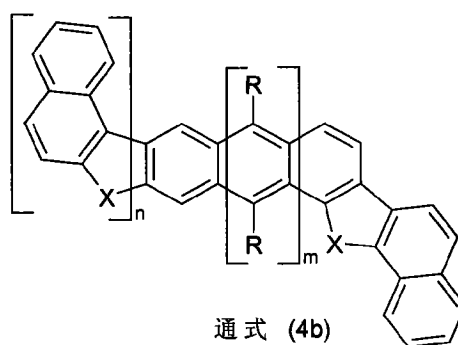
通式 (14a)



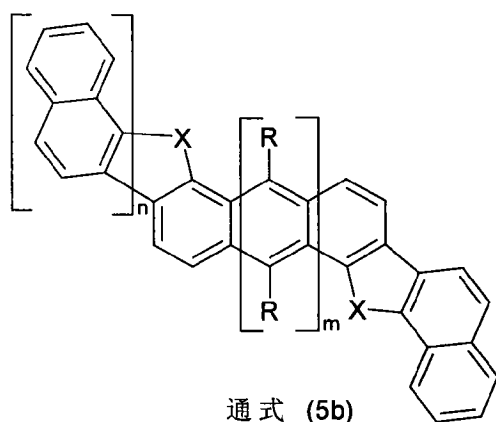
通式 (15a)



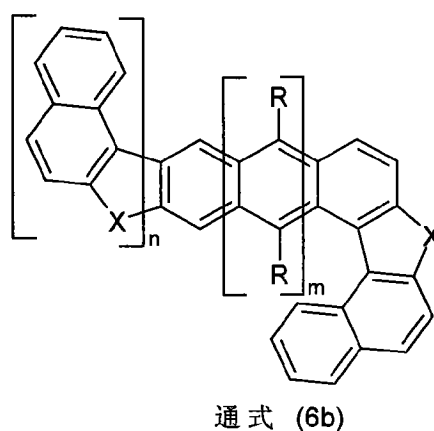
通式 (3b)



通式 (4b)

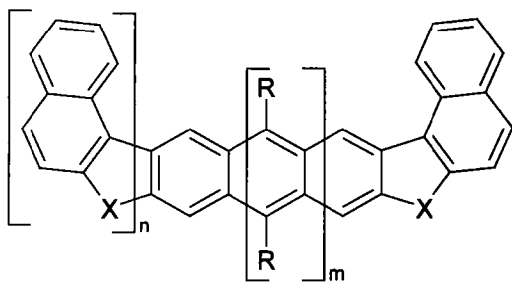


通式 (5b)

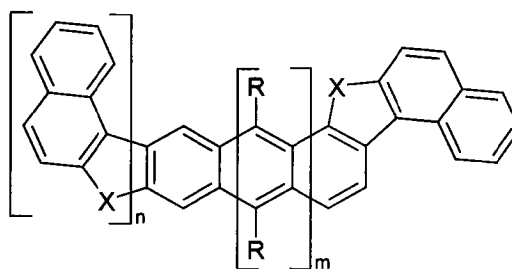


通式 (6b)

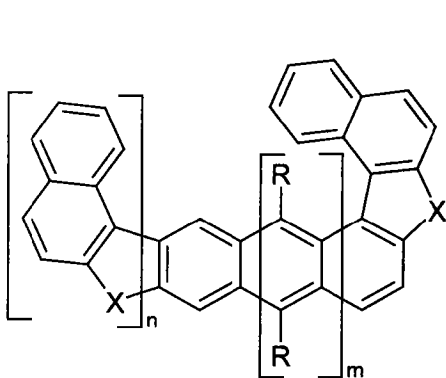
[0039]



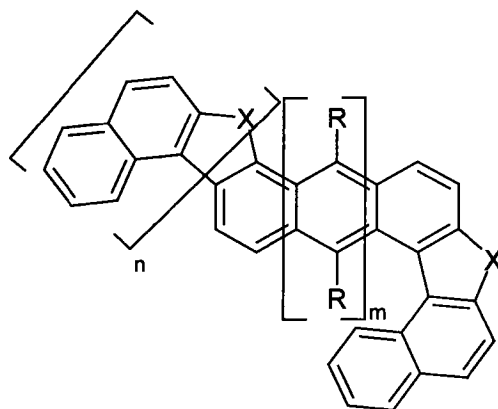
通式 (7b)



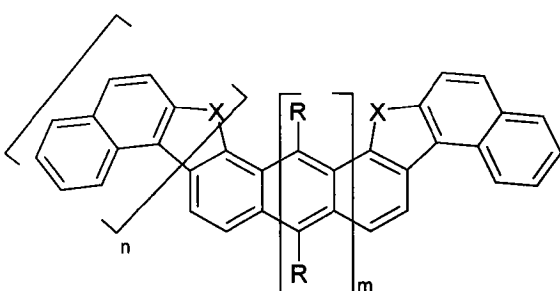
通式 (8b)



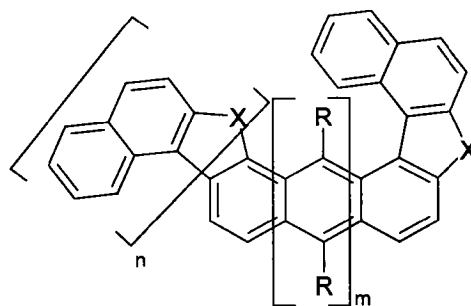
通式 (9b)



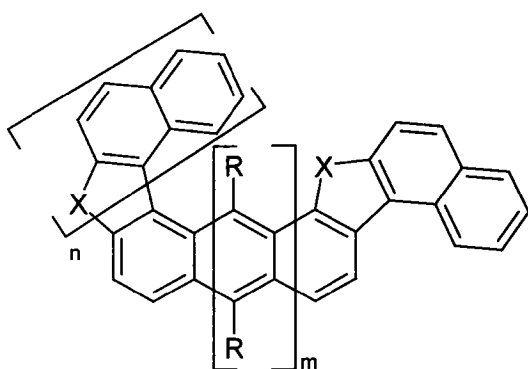
通式 (10b)



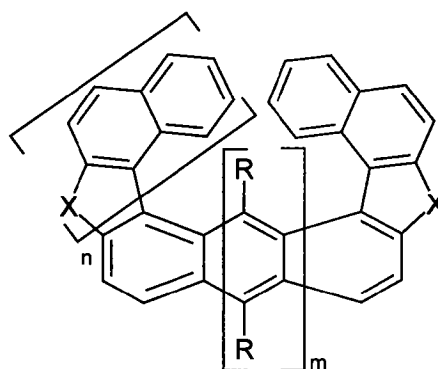
通式 (11b)



通式 (12b)

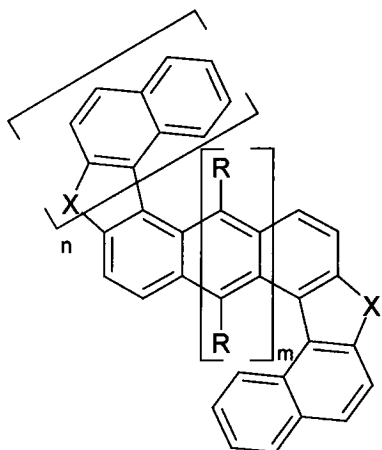


通式 (13b)

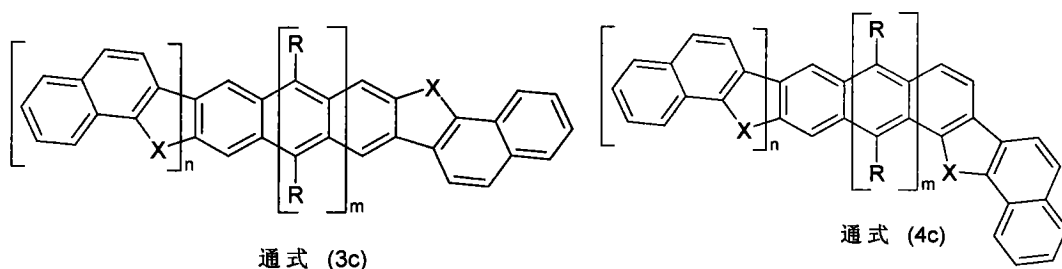


通式 (14b)

[0040]

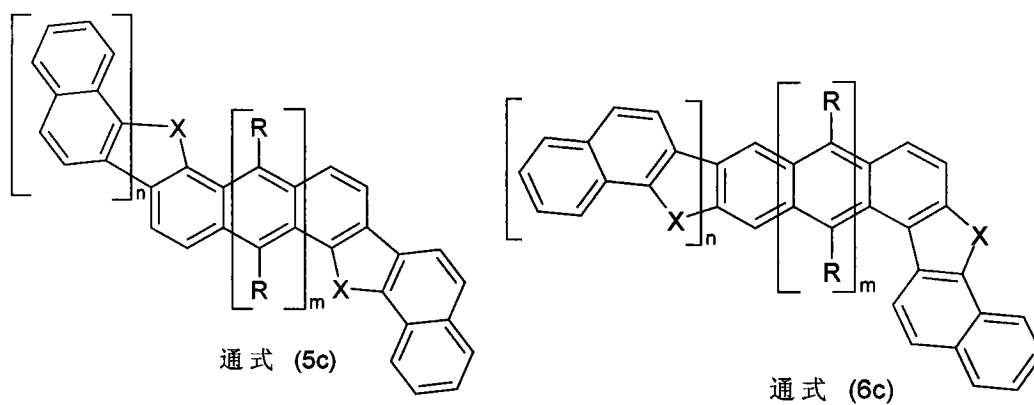


通式 (15b)



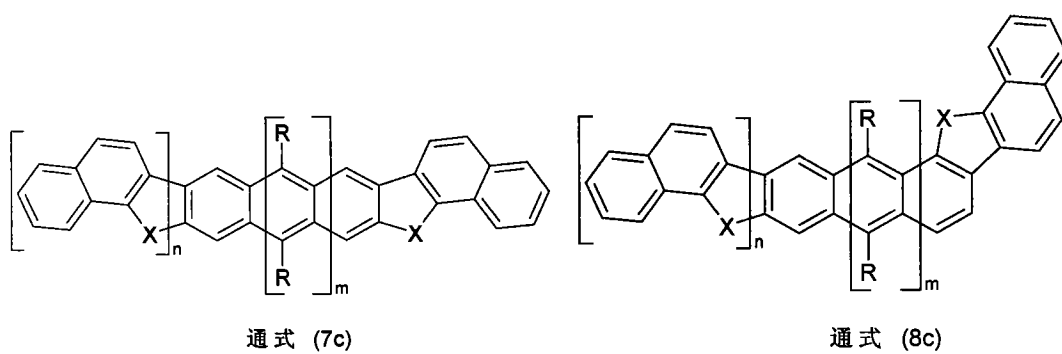
通式 (3c)

通式 (4c)



通式 (5c)

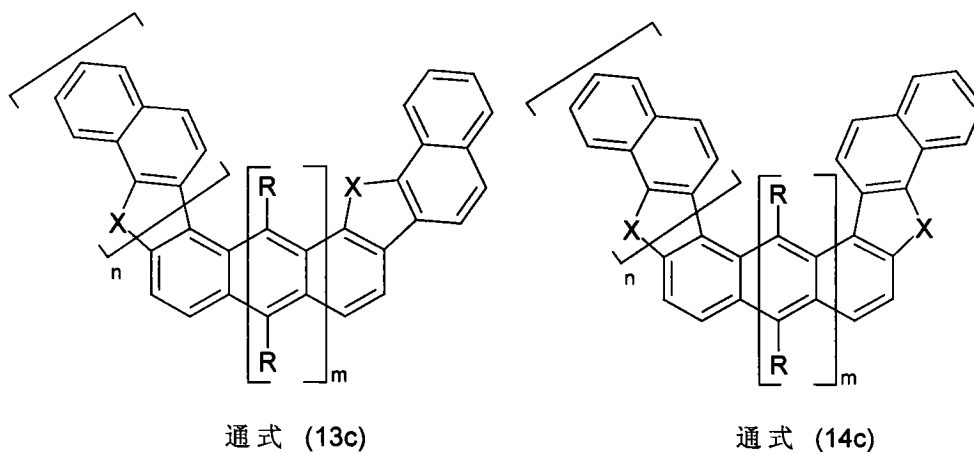
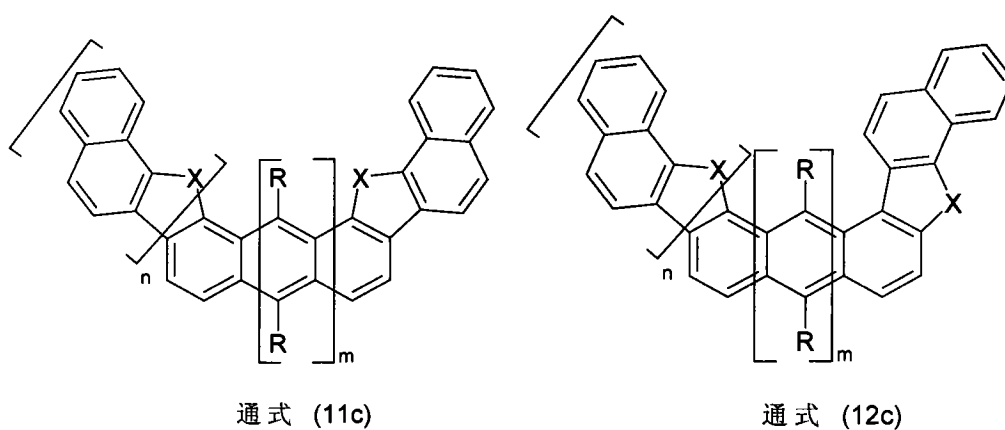
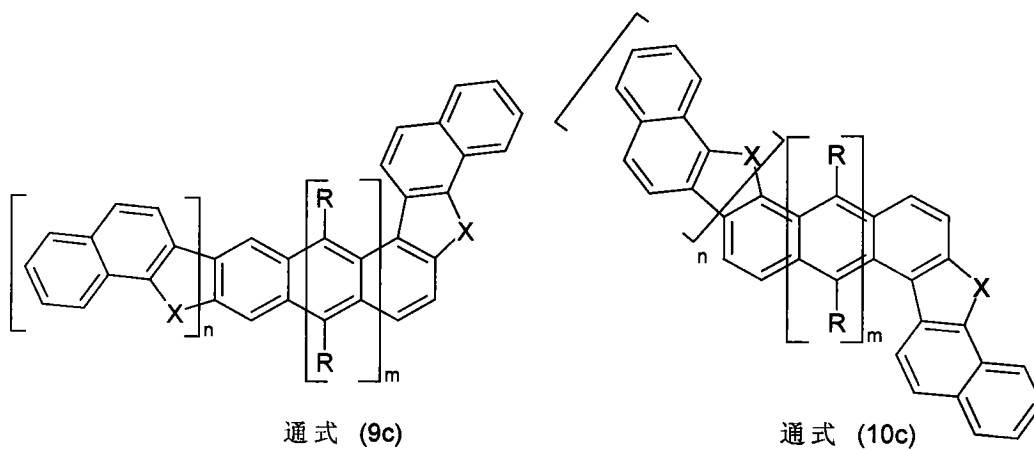
通式 (6c)



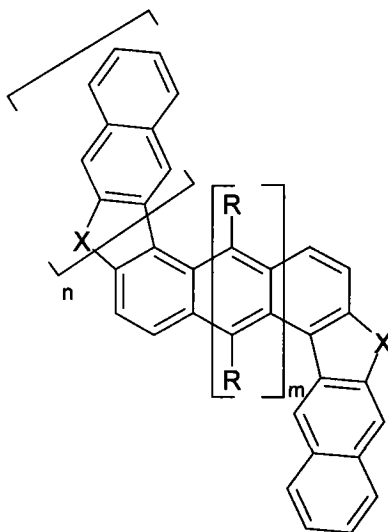
通式 (7c)

通式 (8c)

[0041]



[0042]



通式 (15c)

[0043] 其中符号和标记具有以上指出的含义。特别优选以上描述的通式 (3a)–(15a) 的化合物,特别是通式 (3a)、(4a) 和 (5a) 的化合物。

[0044] 在本发明的优选实施方案中,通式 (1) 和 (2) 和 (3)–(15) 和 (3a)–(15a) 和 (3b)–(15b) 和 (3c)–(15c) 的化合物中的符号  $m$  代表 1 或 2,即,中心单元是蒽或并四苯。符号  $m$  特别优选是 1,即,中心单元是蒽。

[0045] 在本发明的优选实施方案中,在通式 (1) 和 (2) 和 (3)–(15) 和 (3a)–(15a) 和 (3b)–(15b) 和 (3c)–(15c) 的化合物中的基团  $X$ ,在每一次出现中,相同或不同地代表  $C(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $S=O$ 、 $SO_2$ 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$  或  $P(=O)R^1$ ,特别优选代表  $C(R^1)_2$ 、 $O$ 、 $S$  或  $N(R^1)$ ,非常特别优选代表  $C(R^1)_2$ 。此处应该再次明确地指出:对于  $X = C(R^1)_2$ ,基团  $R^1$  也可以彼此形成芳族或脂肪族的环体系。如果在基团  $C(R^1)_2$  上的多个基团  $R^1$  彼此形成环体系,这产生螺结构。在  $C(R^1)_2$  上的两个基团  $R^1$  之间通过形成环体系而形成该类型的螺结构是本发明另外的优选实施方案。这特别适用于如果  $R^1$  代表取代或未取代的苯基,而且两个苯基与桥连基的  $C$  原子一起形成环体系的情况。

[0046] 在本发明的优选实施方案中,在通式 (1) 和 (2) 和 (3)–(15) 和 (3a)–(15a) 和 (3b)–(15b) 和 (3c)–(15c) 的化合物中的两个基团  $R$  并不都为  $H$ 。在这些化合物中的基团  $R$  优选在每一次出现中相同或者不同地代表  $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $N(Ar^1)_2$ 、 $C(=O)Ar^1$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $S(=O)Ar^1$ 、 $S(=O)_2Ar^1$ 、 $CR^3 = CR^3Ar^1$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $OSO_2R^3$ 、具有 1–10 个碳原子的直链烷基或烷氧基,或具有 3–10 个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基,它们每个可被一个或多个基团  $R^3$  取代,其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^3C = CR^3$ 、 $C \equiv C$ 、 $C=O$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^3$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR^3$  代替,和其中一个或多个  $H$  原子可被  $F$  代替,或具有 5–20 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系,它们在每一情况下被一个或多个基团  $R^2$  取代,或具有 5–20 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基,它们可被一个或多个基团  $R^2$  取代,或者这些体系的组合。在这些化合物中的基团  $R$  特别优选在每一次出现中相同或者不同地代表  $Br$ 、 $I$ 、 $N(Ar^1)_2$ 、 $C(=O)Ar^1$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $S(=O)Ar^1$ 、 $S(=O)_2Ar^1$ 、 $CR^3 = CR^3Ar^1$ 、 $B(OR^3)_2$ ,或具有 5–16 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系,它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代,或这些体系的组合。作为活性中间体,基团  $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$  和  $OSO_2R^3$  是特别优选的,因为这些基团能够通过有机化学的标准反应,特别是通过过渡金属催化的偶联反应转变为相应的芳基或二芳氨基取代的基



团。此外,这些基团优选用作聚合反应的单体。非常特别优选的基团 R 是具有 5-14 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系,它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代。

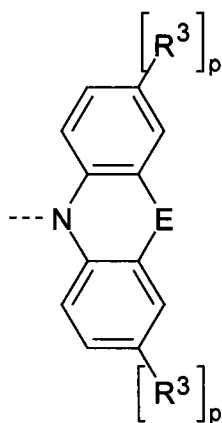
[0047] 优选与桥连基 X 结合的基团  $R^1$  相同或不同并选自: H、具有 1-5 个碳原子的直链烷基,或具有 3-5 个碳原子的支链烷基,其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$  或  $-O-$  代替,和其中一个或多个 H 原子可被 F 代替,或具有 6-16 个碳原子的芳基,或具有 2-16 个碳原子的杂芳基,它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代,或这些体系的两个或三个的组合;此处结合到相同桥原子上的两个基团  $R^1$  彼此也可以形成环体系。与桥连基 X 结合的特别优选的基团  $R^1$  相同或不同的选自甲基、乙基、异丙基、叔丁基,其中在每一情况下一个或多个 H 原子可被 F 代替,或具有 6-14 个碳原子的芳基,它们可被一个或多个基团  $R^2$  取代,或选自这些体系两个的组合;此处结合到相同桥原子上的两个基团  $R^1$  也可以彼此形成环体系。在从溶液中加工化合物的情况下,具有最高达 10 个碳原子的直链或支链烷基链同样是优选的。

[0048] 在本发明另外的优选实施方式中,基团 Ar 是未取代的,即,符号  $R^2$  优选代表 H。

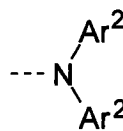
[0049] 在本发明另外的优选实施方式中,在对于  $m > 1$  的蒽单元或相应扩展的中心芳族单元中,最多两个未取代的碳原子被氮代替,优选最多一个未取代的碳原子;该中心芳族单元特别优选是纯碳环。

[0050] 如果基团 R 或  $R^1$  代表基团  $N(Ar^1)_2$ ,则该基团优选选自通式 (16) 或通式 (17) 的基团:

[0051]



通式 (16)



通式 (17)

[0052] 其中  $R^3$  具有以上指出的含义,和此外:

[0053] E 代表单键、O、S、 $N(R^3)$  或  $C(R^3)_2$ ;

[0054]  $Ar^2$  在每一次出现中相同或者不同地是具有 5-20 个芳族环原子的芳基或杂芳基、或具有 15-30 个芳族环原子的三芳基胺基团,它们每个可被一个或多个基团  $R^3$  取代或被 Br 取代,优选具有 6-14 个芳族环原子的芳基或杂芳基,或具有 18-30 个芳族环原子,优选具有 18-22 个芳族环原子的三芳基胺基团,它们每个可被一个或多个基团  $R^3$  或 Br 取代;

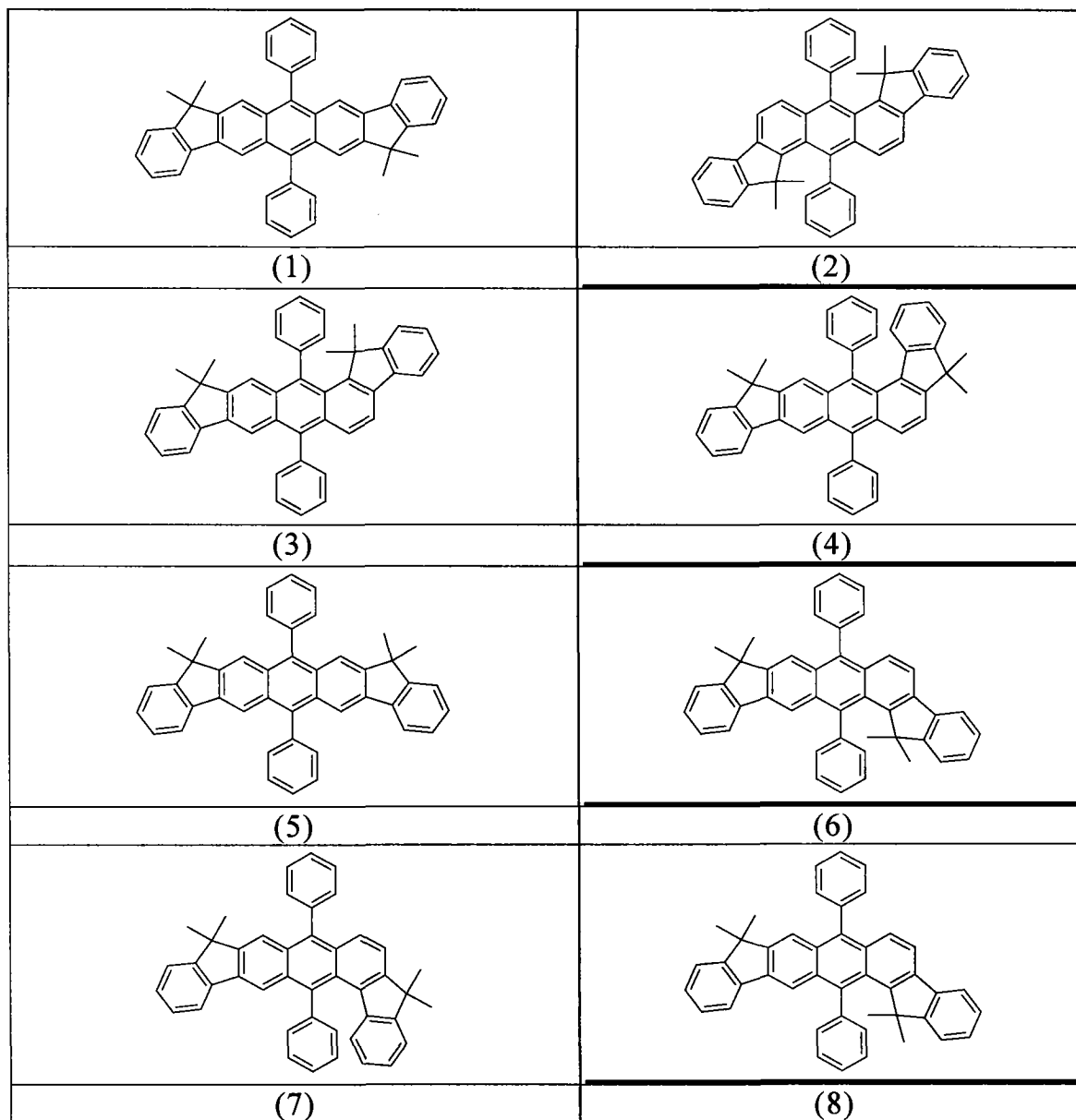
[0055] p 在每一次出现中相同或者不同地是 0 或 1

[0056]  $Ar^2$  特别优选相同或者不同地代表苯基、1-萘基、2-萘基、2-,3-或 4-三苯胺、1-或 2-萘基二苯胺,它们在每一情况下可以通过萘基或苯基结合,或 1-或 2-二萘基苯胺,它们在每一情况下可以通过萘基或苯基结合。这些基团每一个可被具有 1-4 个碳原子的一个或

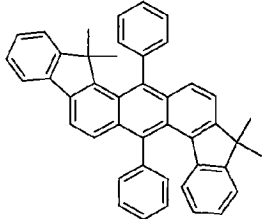
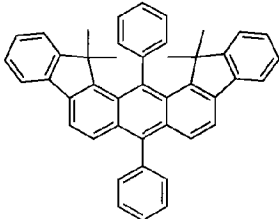
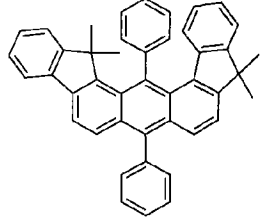
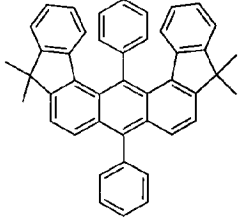
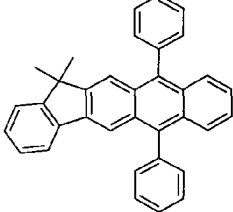
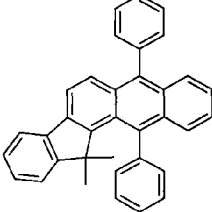
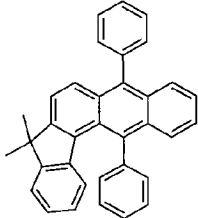
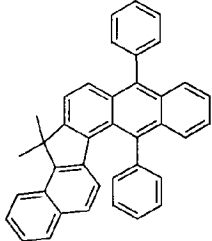
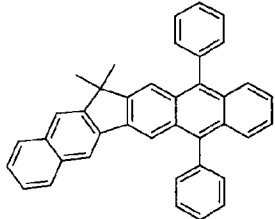
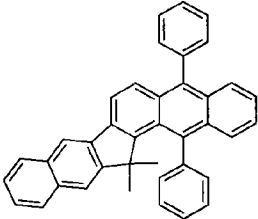
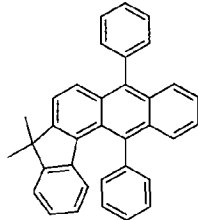
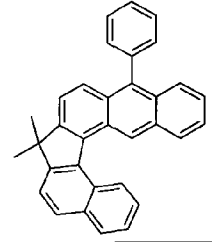
多个烷基取代或被氟取代。

[0057] 通式 (1)-(15) 和 (3a)-(15a) 和 (3b)-(15b) 和 (3c)-(15c) 的优选的化合物的例子是以下描述的结构 (1)-(134)。

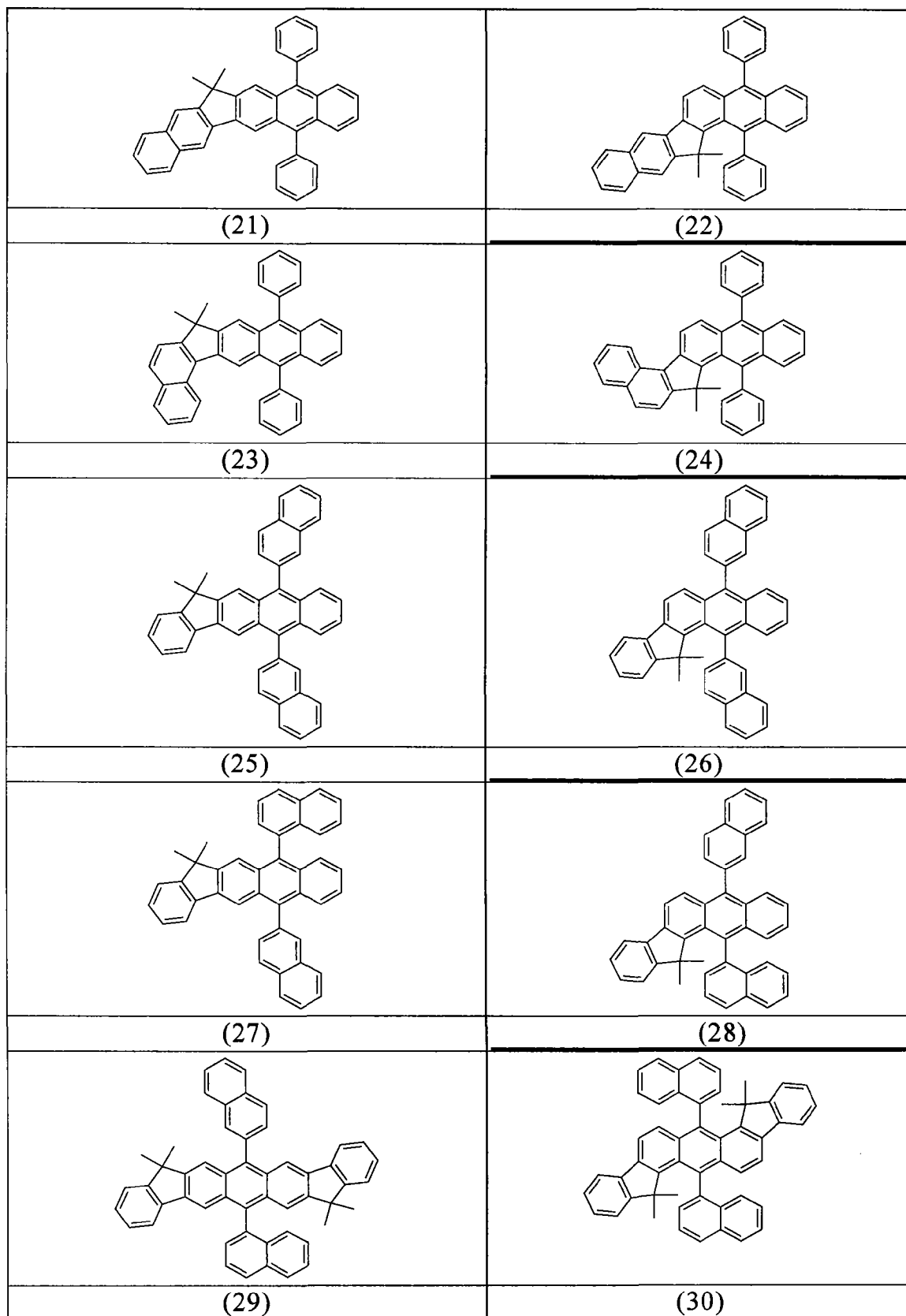
[0058]



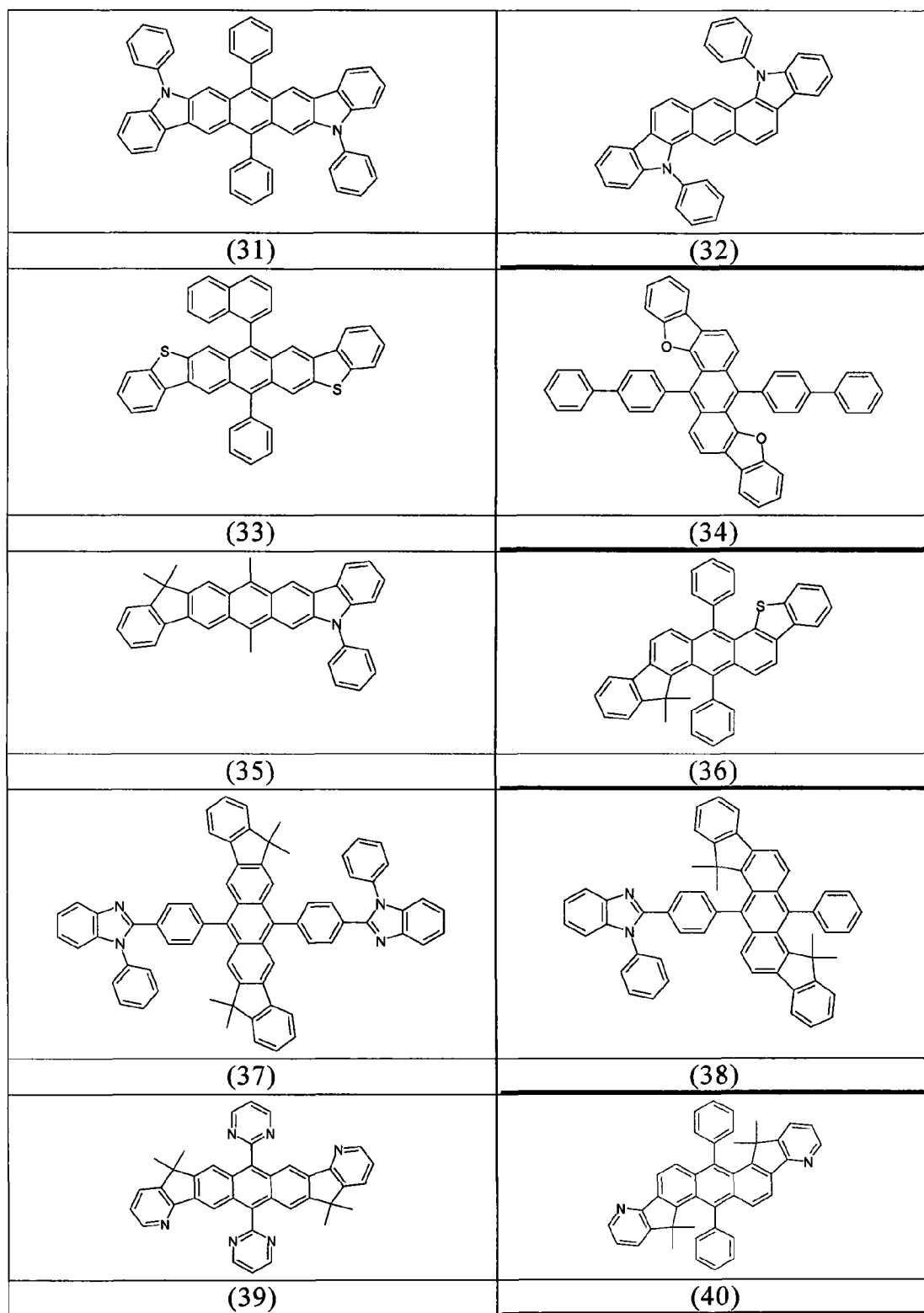
[0059]

	
(9)	(10)
	
(11)	(12)
	
(13)	(14)
	
(15)	(16)
	
(17)	(18)
	
(19)	(20)

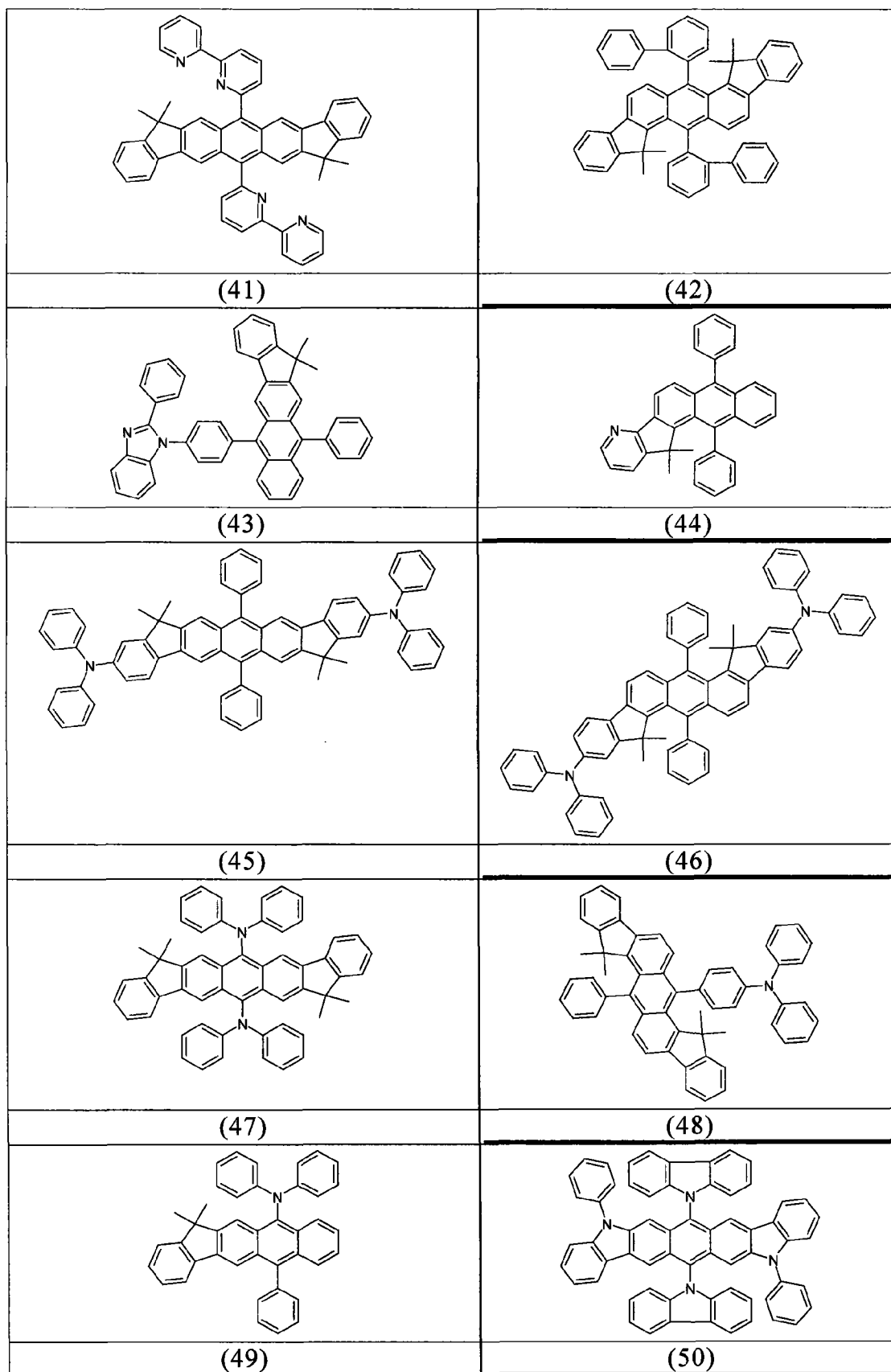
[0060]



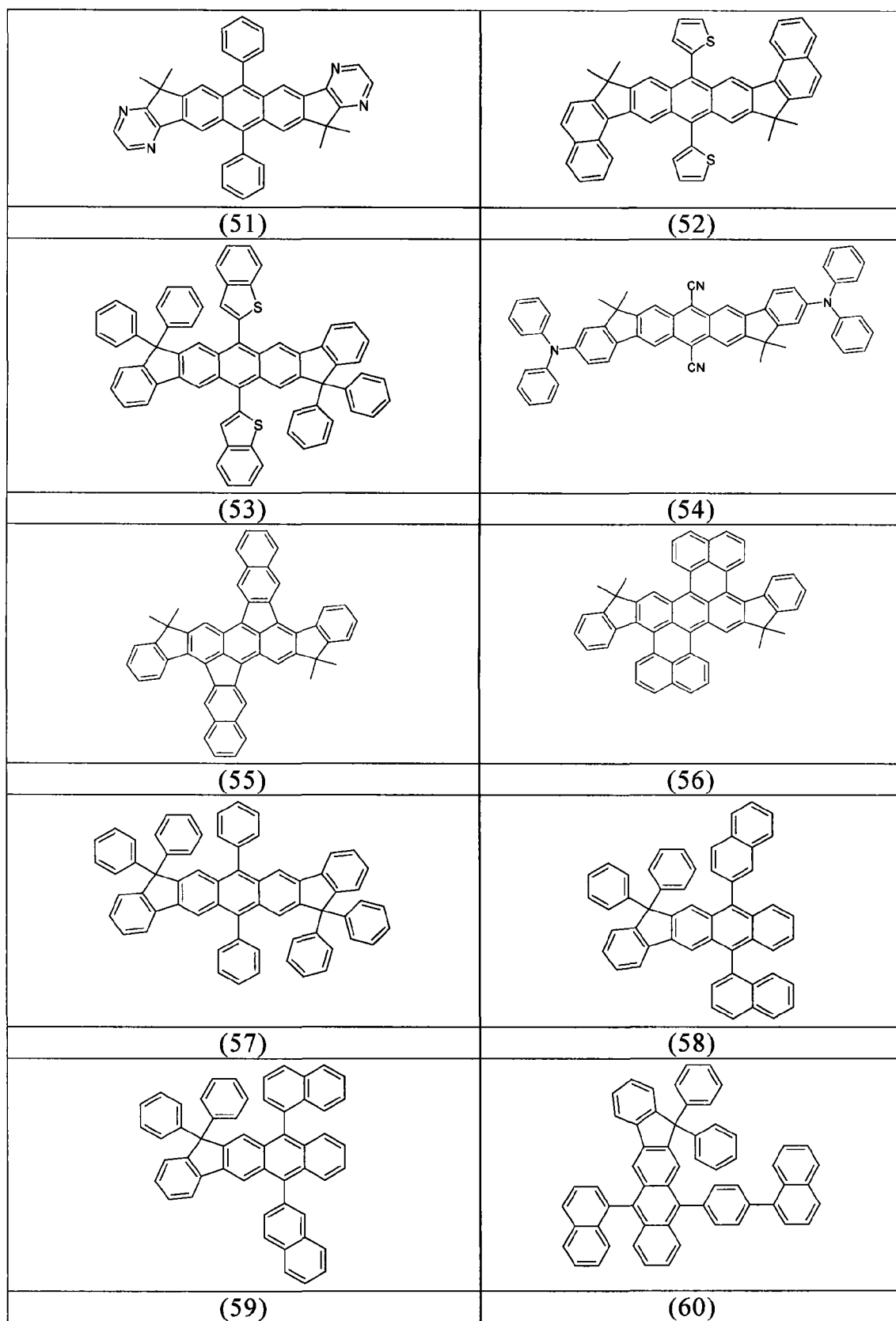
[0061]



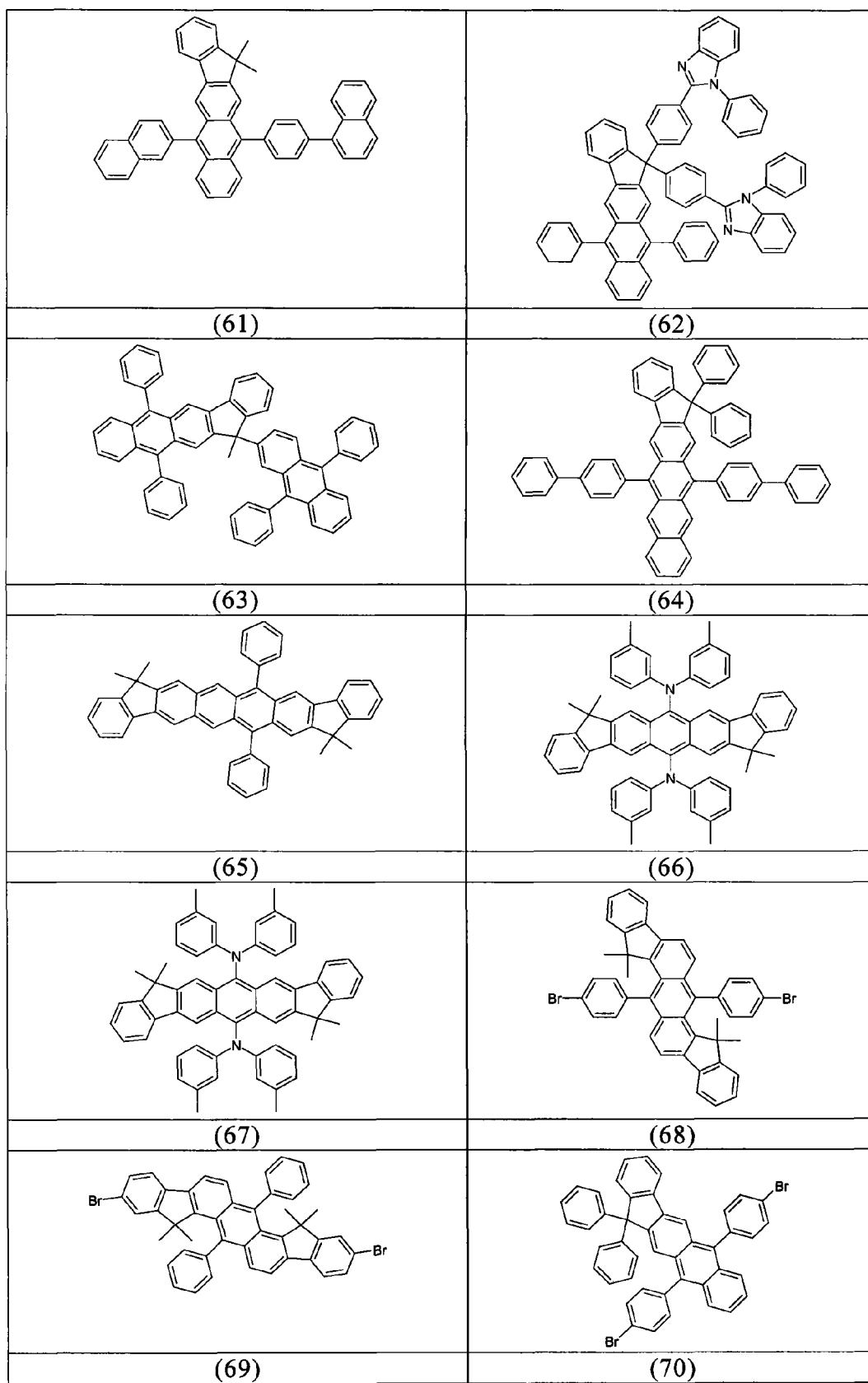
[0062]



[0063]

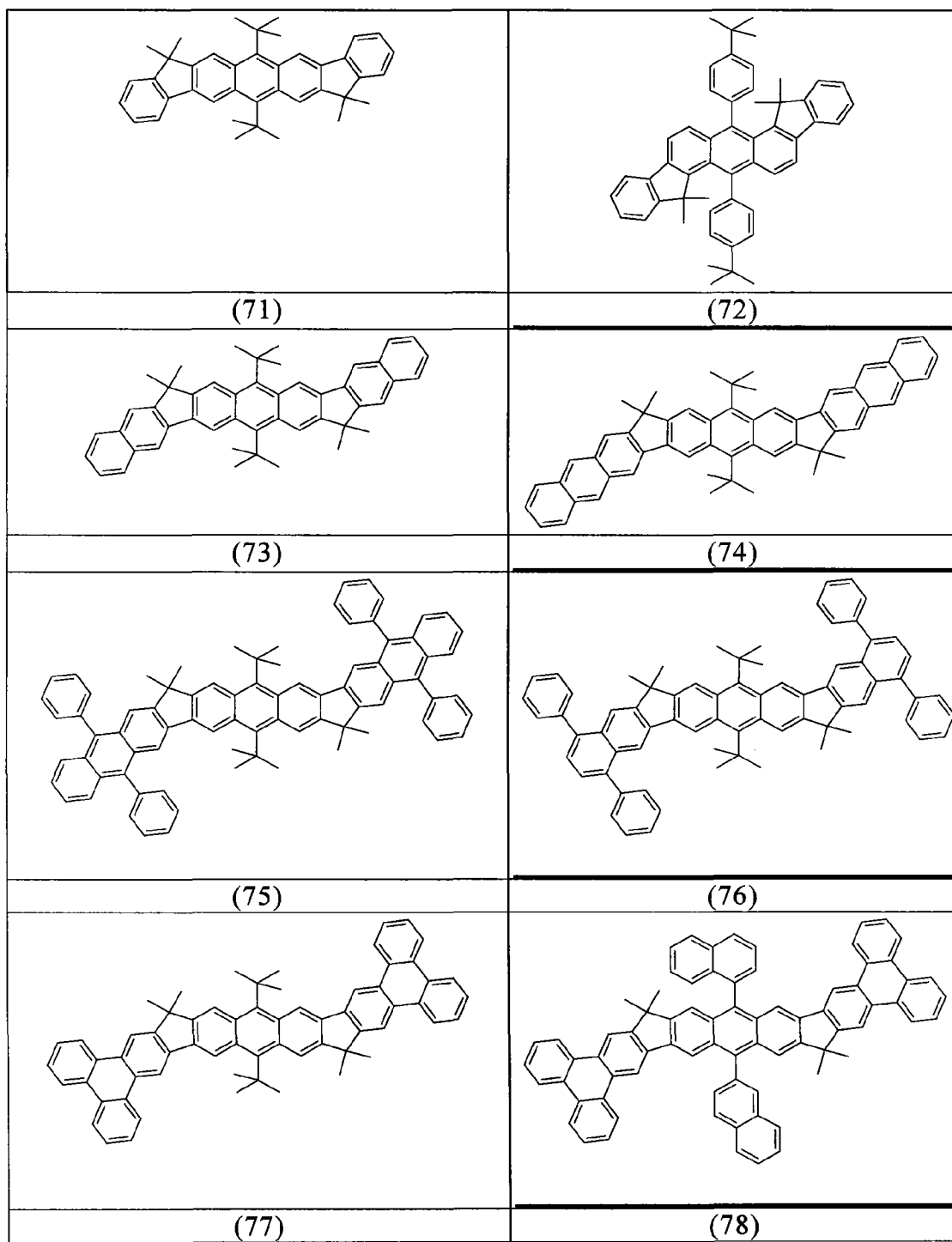


[0064]

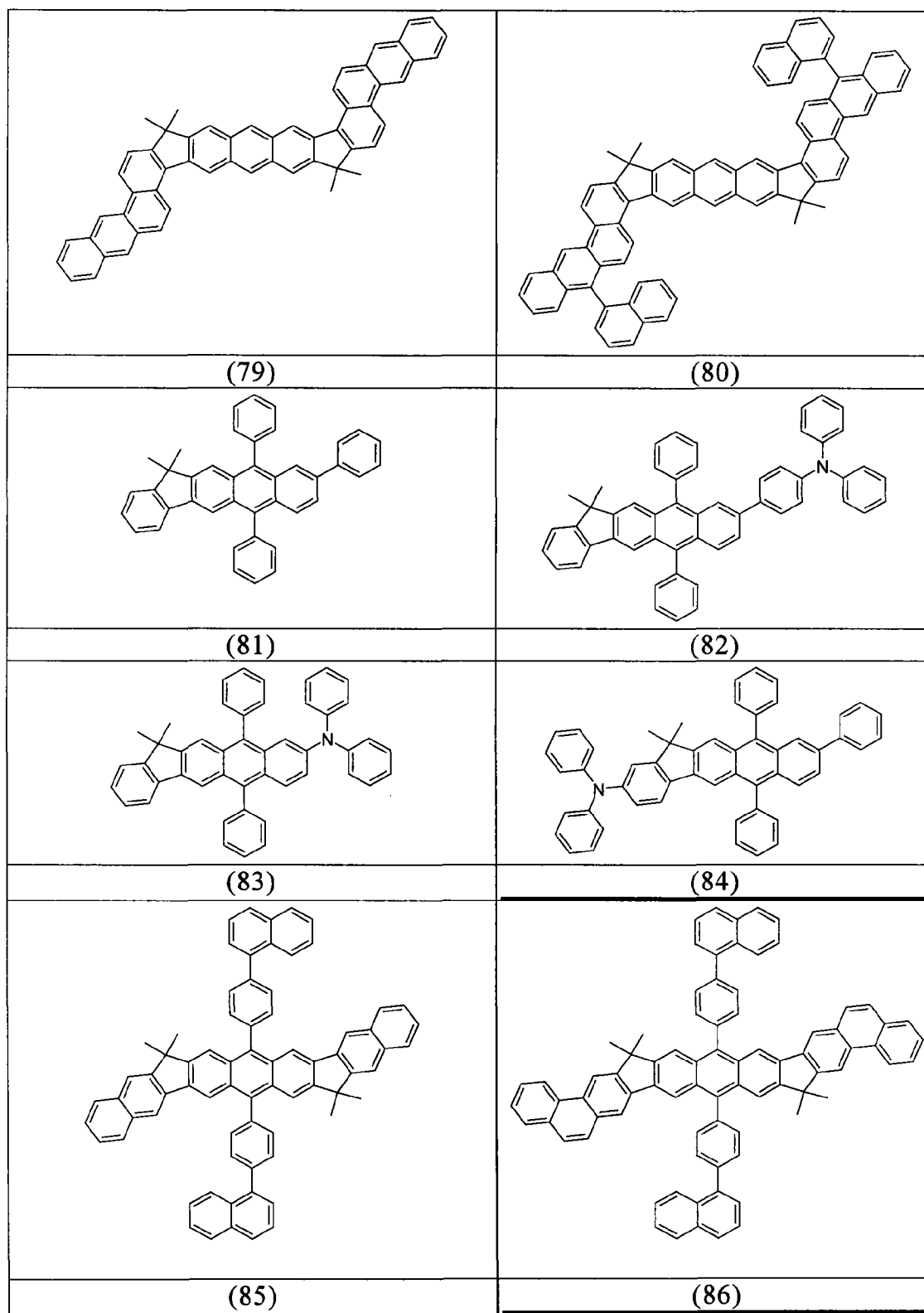


[0065]

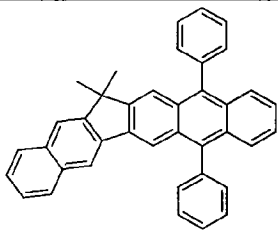
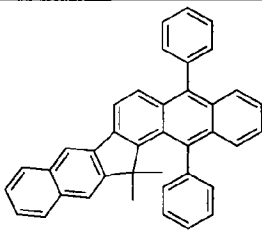
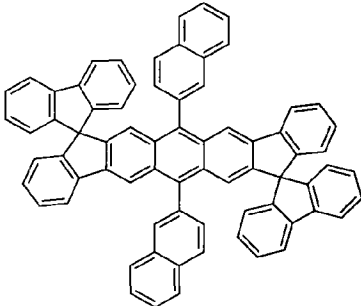
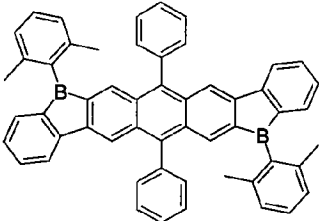
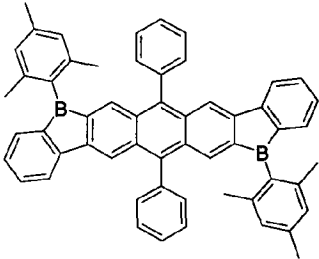
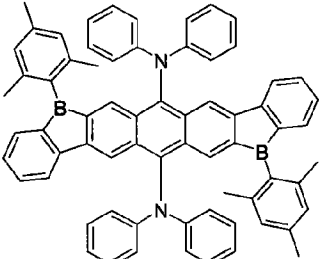
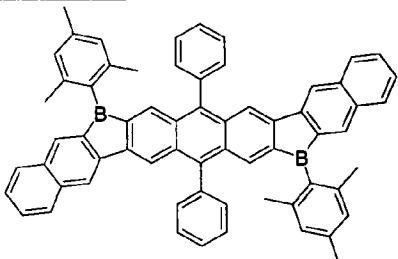
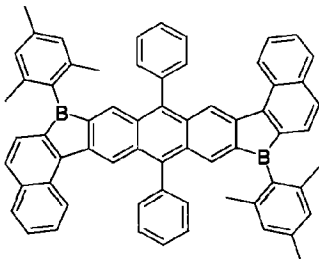
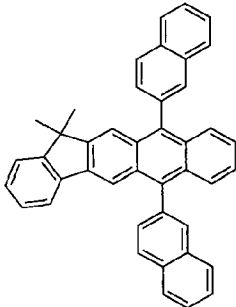
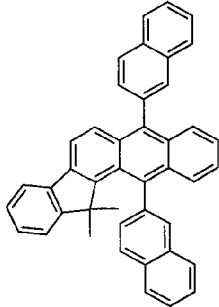




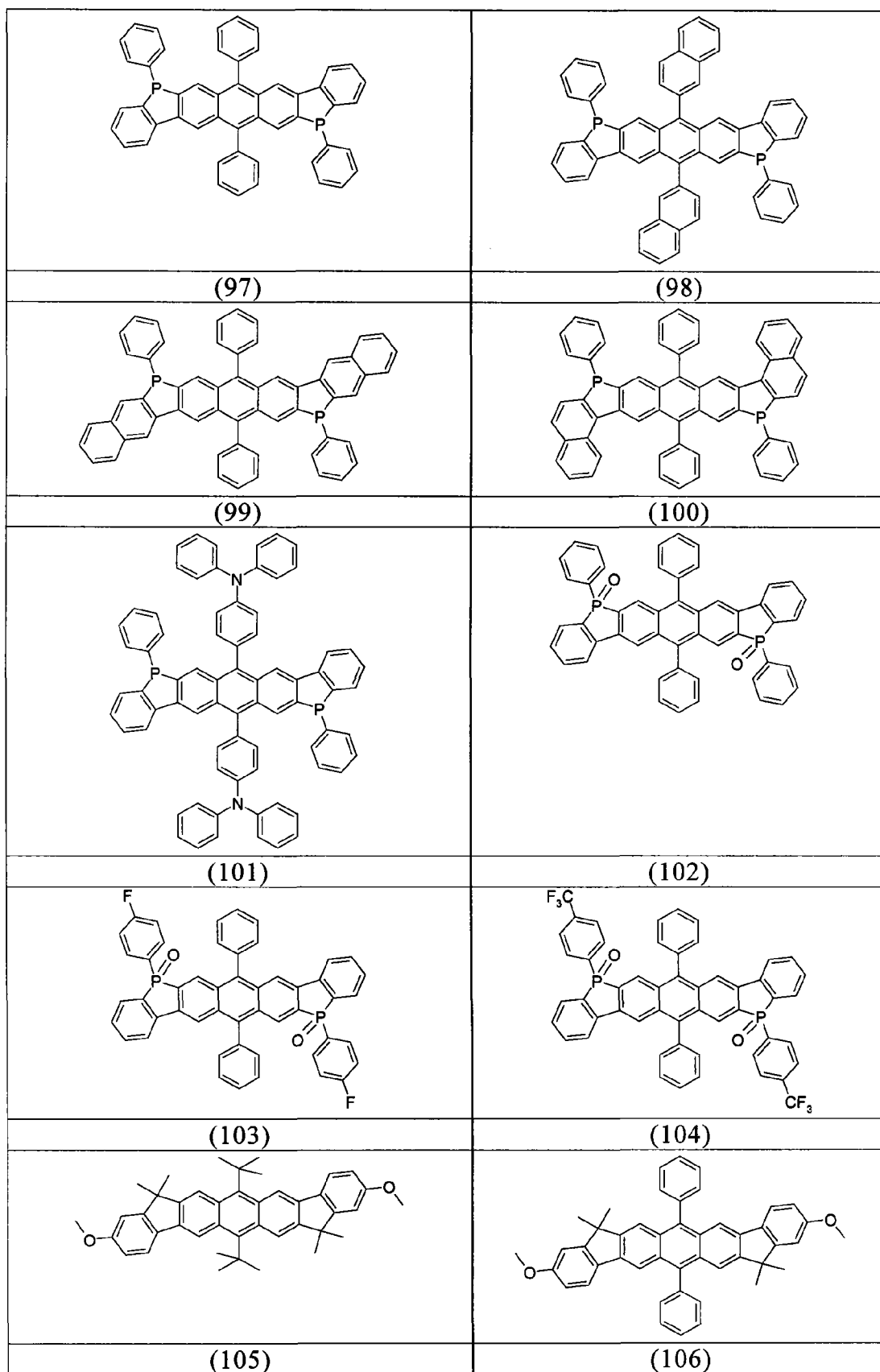
[0066]



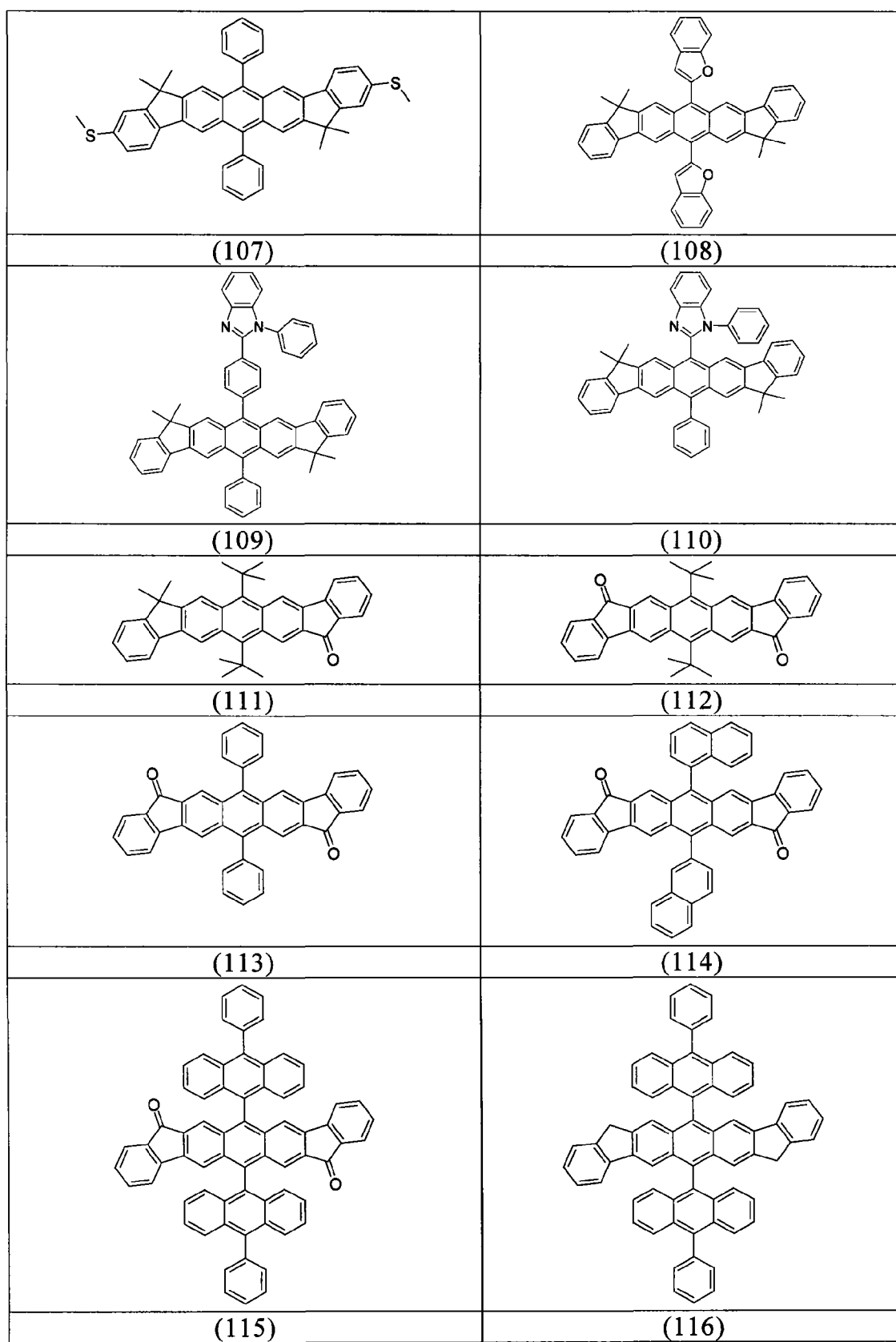
[0067]

	
(87)	(88)
	
(89)	(90)
	
(91)	(92)
	
(93)	(94)
	
(95)	(96)

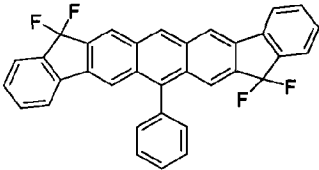
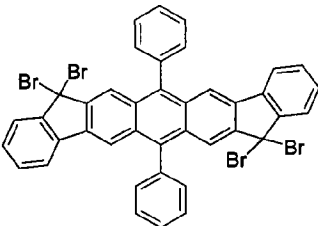
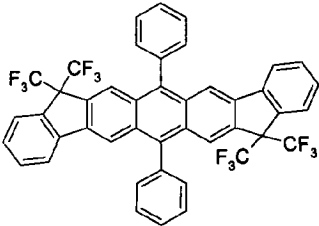
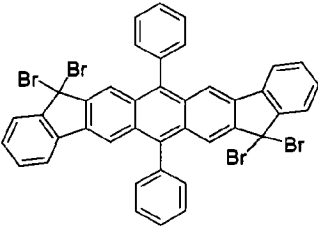
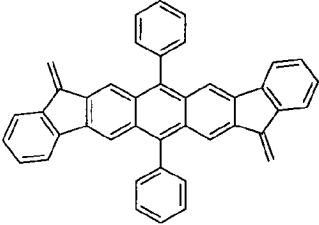
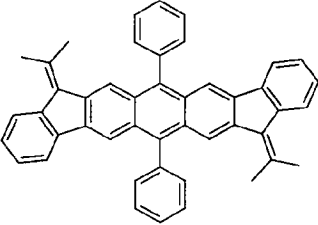
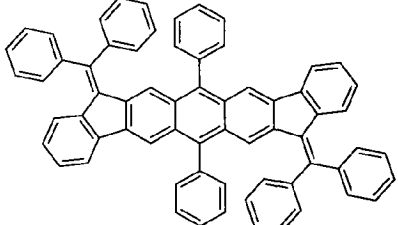
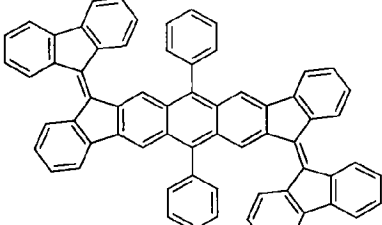
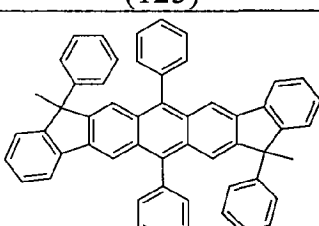
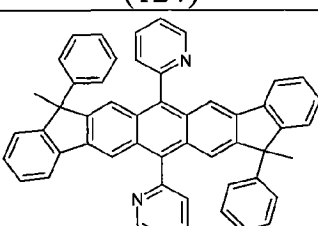
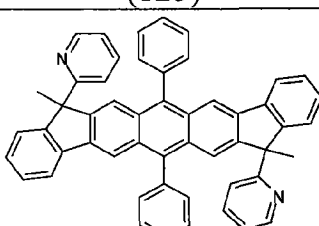
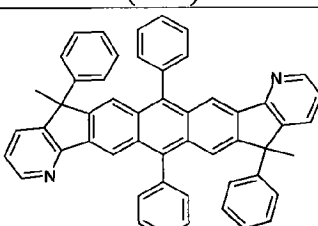
[0068]



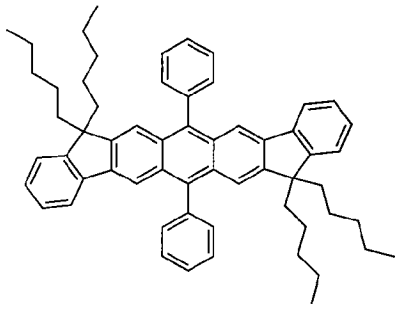
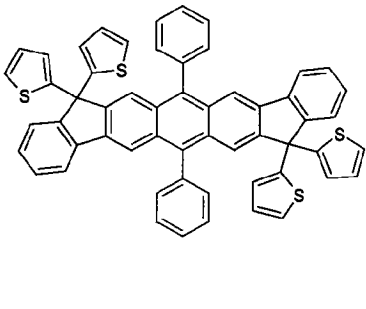
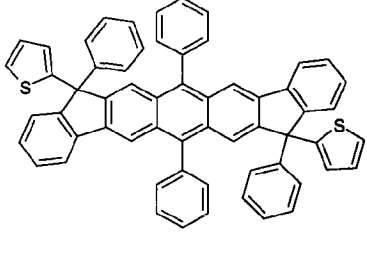
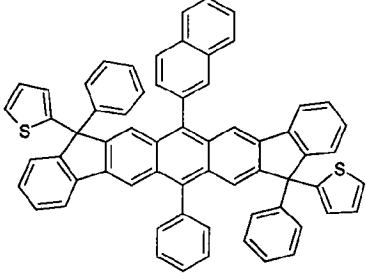
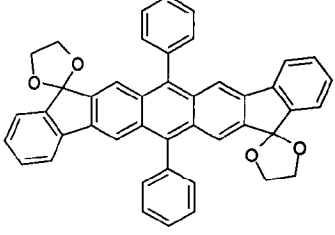
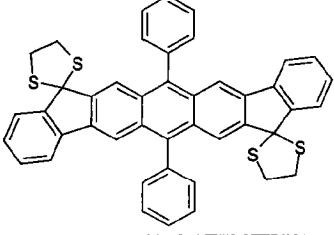
[0069]



[0070]

	
(117)	(118)
	
(119)	(120)
	
(121)	(122)
	
(123)	(124)
	
(125)	(126)
	
(127)	(128)

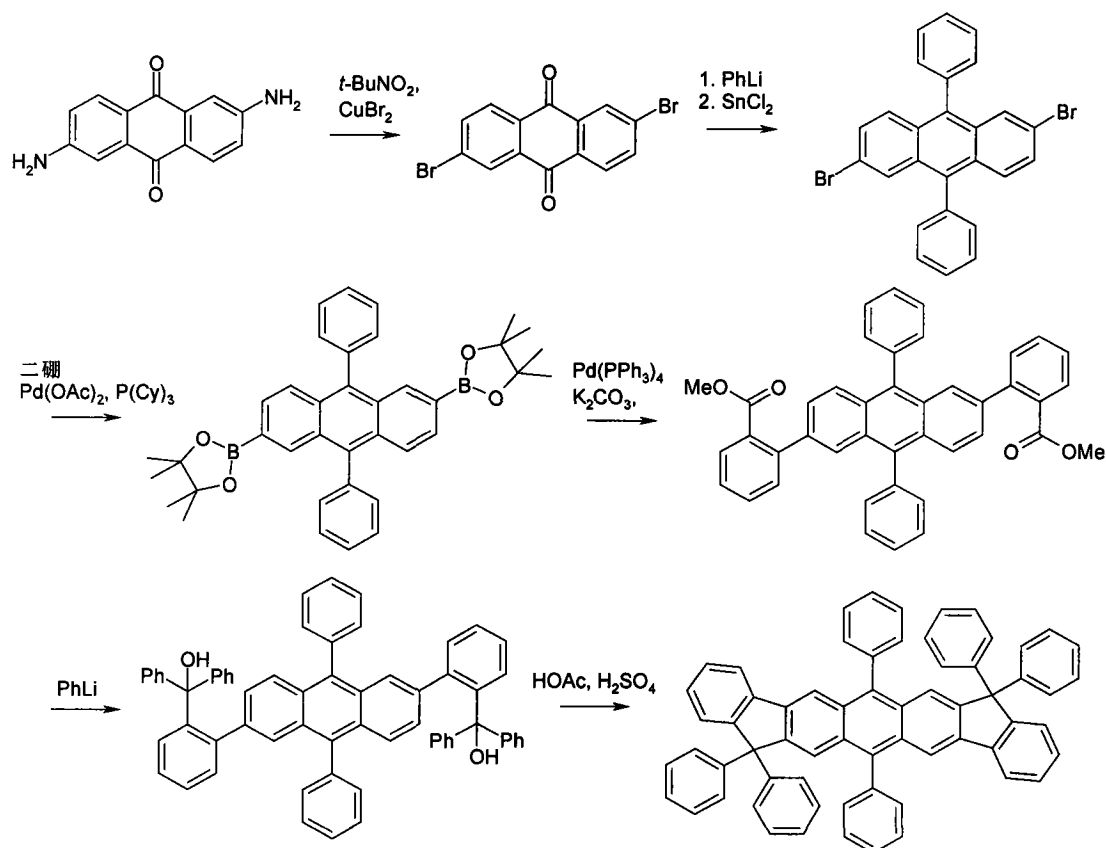
[0071]

	
(129)	(130)
	
(131)	(132)
	
(133)	(134)

[0072] 本发明通式 (1) 和 (2) 的化合物能够通过本领域普通技术人员熟知的合成步骤制备。在以下方案 1 中通过举例描述该合成。适合的原料化合物是 2,6-二溴蒽醌,它能够从 2,6-二氨基蒽醌通过重氮化和与  $\text{CuBr}_2$  反应获得。基团 R 能够以芳基金属化合物的形式引入,例如芳基锂化合物或芳基格利雅化合物,随后还原形成的醇。该溴化物能够在钯催化作用下与二硼化合物起反应,例如双(戊酰)二硼,产生相应的硼酸衍生物,它能够以 Suzuki 偶合与 2-卤烷基苯甲酸酯起反应。然后,通过与芳基锂化合物或芳基格利雅化合物反应在桥连基 X 上引入基团,并且产生通式 (1) 或 (2) 化合物的环化在酸性条件下进行。取决于精确的环化条件,环化也可以产生混合物,其然后可被分离,或同样作为混合物用于有机电致发光器件中。

[0073] 方案 1

[0074]



[0075] 同样可以类似地制备不同取代的化合物,或通过使用不同的二卤代蒽醌制备通式(1)或(2)的不同的衍生物。

[0076] 本发明此外还涉及从二卤代蒽醌制备通式(1)和(2)化合物的方法,包括如下的反应步骤:

[0077] a) 芳基金属化合物的加成反应,

[0078] b) 还原为蒽,

[0079] c) 任选在卤素官能度转化为硼酸官能度之后,与官能化芳族化合物偶合,和

[0080] d) 闭环,优选在酸性条件下闭环。

[0081] 上面描述的本发明的化合物,特别是被反应性离去基团例如溴、碘、硼酸或硼酸酯取代的化合物,能作为制备相应二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物的单体或作为树枝状高分子的核。此处,低聚或聚合优选通过卤素官能度或硼酸官能度进行。

[0082] 因此,本发明此外还涉及包括通式(1)和/或(2)的一种或多种化合物的二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物或树枝状高分子,其中一个或多个基团 $R$ 、 $R^1$ 或 $R^2$ 代表在二聚物、三聚物、四聚物或五聚物中通式(1)或(2)化合物之间的结合,或代表从通式(1)或(2)的化合物到聚合物、低聚物或树枝状高分子的结合。对于本发明的目的,低聚物认为是指具有至少六个通式(1)和/或(2)单元的化合物。该聚合物、低聚物或树枝状高分子可以是共轭的、部分共轭或非共轭的。该三聚物、四聚物、五聚物、低聚物或聚合物可以是线性的或支化的。在线性的连接结构中,通式(1)和/或(2)的单元能够或者彼此直接连接,或通过二价基团例如通过取代或未取代的亚烷基彼此连接,通过杂原子或通过二价芳族或杂芳族基团彼此连接。在支化结构中,例如通式(1)和/或(2)的三个或更多个单元可以通过三价或多价基团连接,例如通过三价或多价的芳族或杂芳族基团连接,产生支



化的三聚物、四聚物、五聚物、低聚物或聚合物。

[0083] 对于在二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物和聚合物中的通式 (1) 和 (2) 的重复单元,适用以上描述的相同的优选。

[0084] 对于低聚物或聚合物的制备,本发明的单体与其他单体均聚或共聚。适当的和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 WO 06/061181)、对亚苯基(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)、顺式的和反式的茛并芴(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 WO 07/017066)或同样多个这些单元。聚合物、低聚物和树枝状高分子通常还包含其他的单元,例如发光(荧光或磷光)单元,例如乙烯基三芳胺(例如,根据 WO 07/068325),或磷光金属配合物(例如,根据 WO 06/003000),和/或电荷传输单元,特别是基于三芳胺的那些。

[0085] 本发明的通式 (1) 和 (2) 的化合物适合用于电子器件中,特别是适合用于有机电致发光器件(OLED、PLED)中。取决于取代的情况,该化合物用于不同的功能和层中。

[0086] 因此,本发明此外还涉及通式 (1) 或通式 (2) 的化合物在电子器件,特别是在有机电致发光器件中的用途。

[0087] 本发明此外还涉及括至少一种通式 (1) 和/或 (2) 化合物的有机电子器件,特别是有机电致发光器件,包括阳极、阴极和至少一个发光层,特征在于至少一个可以为发光层或另外层的有机层,包括至少一种通式 (1) 和/或 (2) 的化合物。

[0088] 除了阴极、阳极和发光层,所述有机电致发光器件也可以包含另外的层。在每一情况下这些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、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)和/或有机的或无机的p/n结。然而,此处应该指出这些层的每一个不需要必须存在,层的选择常常取决于使用的化合物,特别是还取决于器件是否是荧光或磷光电致发光器件。

[0089] 在本发明另外优选的实施方式中,该有机电致发光器件包括多个发光层,其中至少一个有机层包括至少一种通式 (1) 或 (2) 的化合物。这些发光层特别优选在 380nm 和 750nm 之间合计具有多个发光峰,得到总的白色发光,即,在该发光层中使用能够发荧光或发磷光和发蓝色光、发黄色光、发橙色光或发红色光的不同的发光化合物。特别优选三层体系,即,具有三个发光层的体系,其中这些层的至少一个包括通式 (1) 或 (2) 的至少一种化合物,和其中所述三层显示蓝色,绿色和橙色或者红色发光(对于基本结构,例如见 WO 05/011013)。同样适合于白色发光的是那些具有宽带发射频带的发光体,因此显示白色发光。

[0090] 在本发明优选实施方案中,通式 (1) 和 (2) 的化合物用作荧光掺杂物的主体材料,特别是对于发绿色和红色荧光的掺杂物。在这种情况下,优选基团 X 是  $C(R^1)_2$  基团,基团 Ar 是芳基,基团 R 是 H、烷基或芳基,其中至少一个基团 R 代表烷基或芳基;优选两个基团 R 都代表芳基。相同的优选适用于通式 (3)-(15)、(3a)-(15a)、(3b)-(15b) 和 (3c)-(15c) 结构中的基团 X、Ar 和 R。

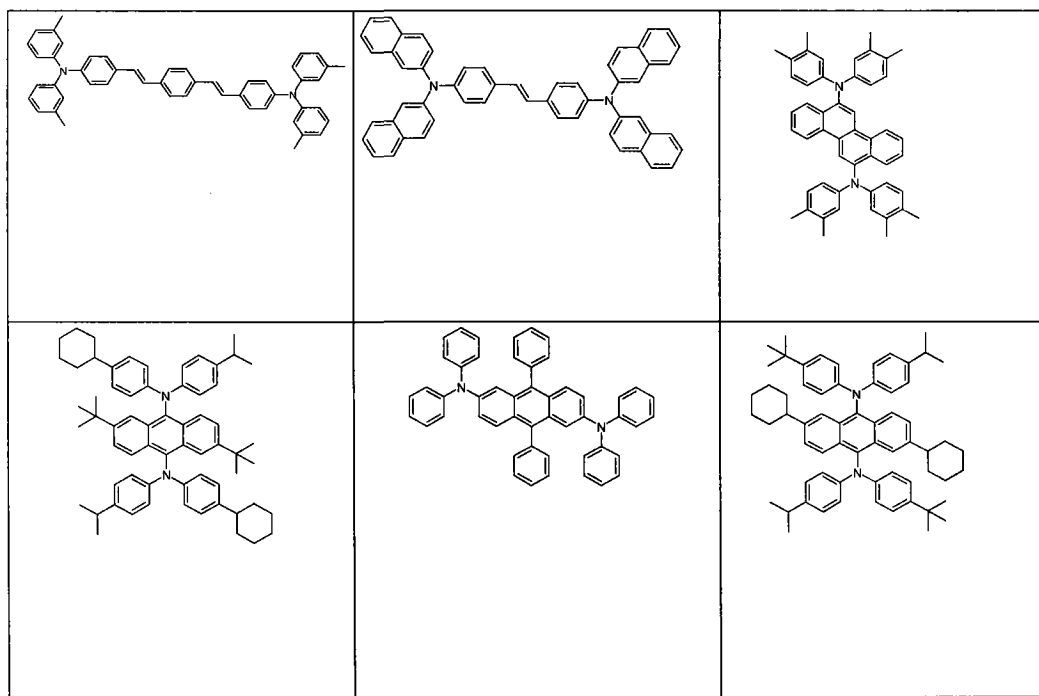
[0091] 在包括主体材料和掺杂物的体系中,主体材料认为是指以更高比例在混合物中存在的组分。在包括一个主体材料和多个掺杂物的体系中,该主体认为是指在该混合物中其比例是最高的组分。

[0092] 在发光层中通式 (1) 或 (2) 的主体材料的比例为 50.0-99.9vol%, 优选为 80.0-99.5vol%, 特别优选为 90.0-99.0vol%。相应地,掺杂物的比例为 0.1-50.0vol%, 优选为 0.5-20.0vol%, 特别优选为 1.0-10.0vol%。

[0093] 在荧光器件中优选的掺杂物选自单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺和芳基胺类。单苯乙烯基胺认为是指包含一个苯乙烯基和至少一种胺优选芳香胺的化合物。二苯乙烯基胺认为是指包含两个苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳香胺的化合物。三苯乙烯基胺认为是指包含三个苯乙烯基和至少一种胺优选芳香胺的化合物。四苯乙烯基胺认为是指包含四个苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳香胺的化合物。对于本发明的目的,芳基胺或芳香胺认为是指那些包含三个直接与氮结合的芳族或杂芳族环体系的化合物,环体系中至少一个优选是具有至少 14 芳族环原子的稠环体系。所述苯乙烯基基团特别优选苊,它也可以在双键或芳族环体系上被进一步取代。该类型掺杂物的例子是取代或未取代的三苊胺,或其他的例如描述在如下文献中的掺杂物:WO 06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549 和 WO 07/115610。另外的优选的掺杂物是根据 WO 06/122630 的化合物。芳基胺的例子是二芳基氨基苊,其中二芳基氨基结合在 2- 或 9- 位,双(二芳基氨基苊),其中二芳氨基基团结合在 2,6- 或 9,10- 位,二芳氨基苊、双(二芳氨基)苊、二芳氨基蒽或双(二芳氨基)蒽。此外优选的掺杂物是例如根据 WO 08/006449 或 WO 07/140847 的,单苯并茛并茛或二苯并茛并茛的二芳基胺衍生物或双(二芳基胺)衍生物。

[0094] 通式 (1) 或通式 (2) 化合物是其适合的主体材料的适合的掺杂物进一步是以下表中描绘的结构和这些结构的衍生物,它们公开在 JP 06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、WO 07/065678、US 2005/0260442 和 WO 04/092111 中。

[0095]

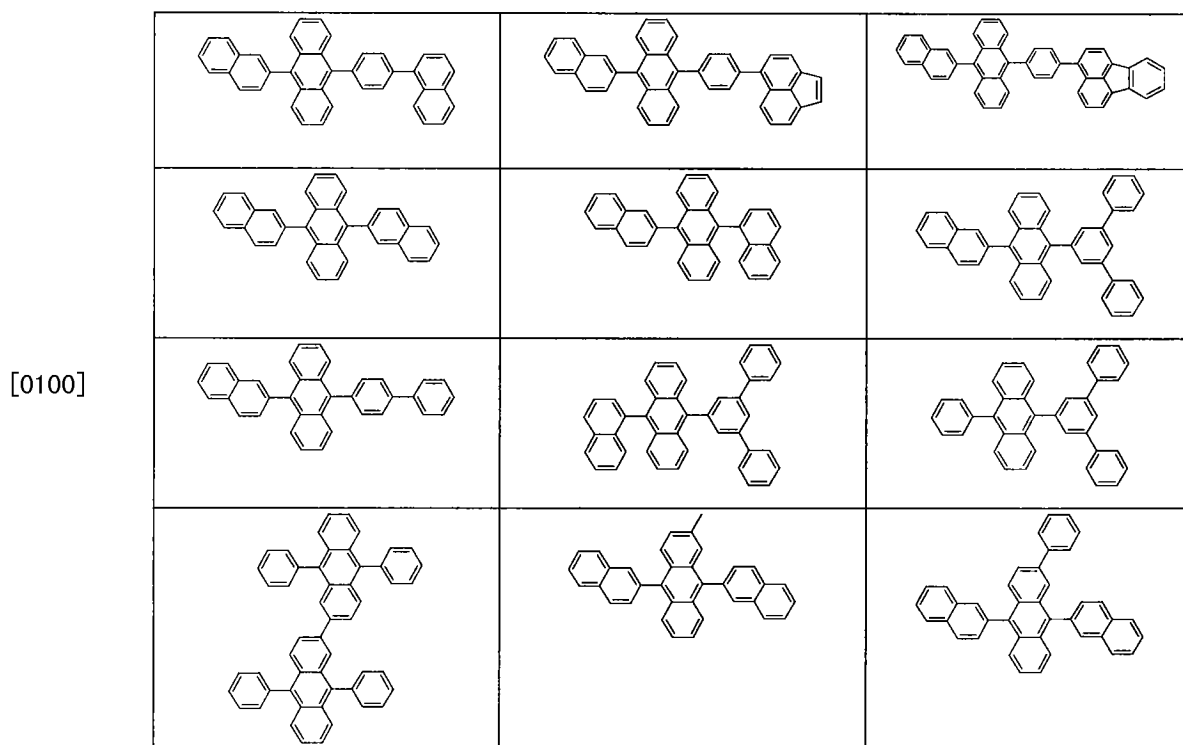


[0096] 在本发明另外优选的实施方式中,通式(1)和(2)的化合物用作发光材料。该化合物是优选的,特别是,如果基团R代表芳族或杂芳族环体系。这导致显示具有非常窄的发射光谱的深蓝色发光的发光化合物。如果至少一个取代基R包含至少一个乙烯基芳基单元、至少一个乙烯基芳胺单元和/或至少一个芳氨基或二芳氨基单元,则该化合物进一步适合作为发光化合物。优选的芳氨基单元是上述的通式(16)和(17)的基团。相同的优选适用于通式(3)-(15)和(3a)-(15a)和(3b)-(15b)和(3c)-(15c)结构中的基团R。特别优选的掺杂物是其中两个基团R代表通式(16)或(17)的基团的那些,或其中一个基团R代表通式(16)或(17)的基团,另一个基团R代表H、烷基或芳基的那些。

[0097] 在发光层混合物中通式(1)或(2)化合物的比例为0.1-50.0vol%,优选为0.5-20.0vol%,特别优选为1.0-10.0vol%。相应地,主体材料的比例为50.0-99.9vol%,优选为80.0-99.5vol%,特别优选为90.0-99.0vol%。

[0098] 用于该目的适当的主体材料是来自不同类物质的材料。优选的主体材料选自如下类:低聚亚芳基(例如,根据EP 676461的2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘蒽),特别是包含稠合芳基的低聚亚芳基,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W004/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如,根据WO 05/084081和WO 05/084082),阻转异构体(例如,根据WO 06/048268),或硼酸衍生物(例如根据WO 06/117052)或苯并蒽衍生物(例如根据WO 08/145239)。另外适合的主体材料同样是上面描述的本发明的化合物。除本发明的化合物之外,特别优选的主体材料选自如下的类别:含萘、蒽、苯并蒽和/或芘或者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。除本发明的化合物之外,非常特别优选的主体材料选自如下的类别:含蒽、苯并蒽和/或芘或者这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基。对于本发明的目的,低聚亚芳基指认为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此结合的化合物。

[0099] 适合的主体材料进一步是以下表中描绘的材料和这些材料的衍生物,如在 WO 04/018587、WO 08/006449、US 5935721、US 2005/0181232、JP 2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937 和 US 2005/0211958 中所公开的。



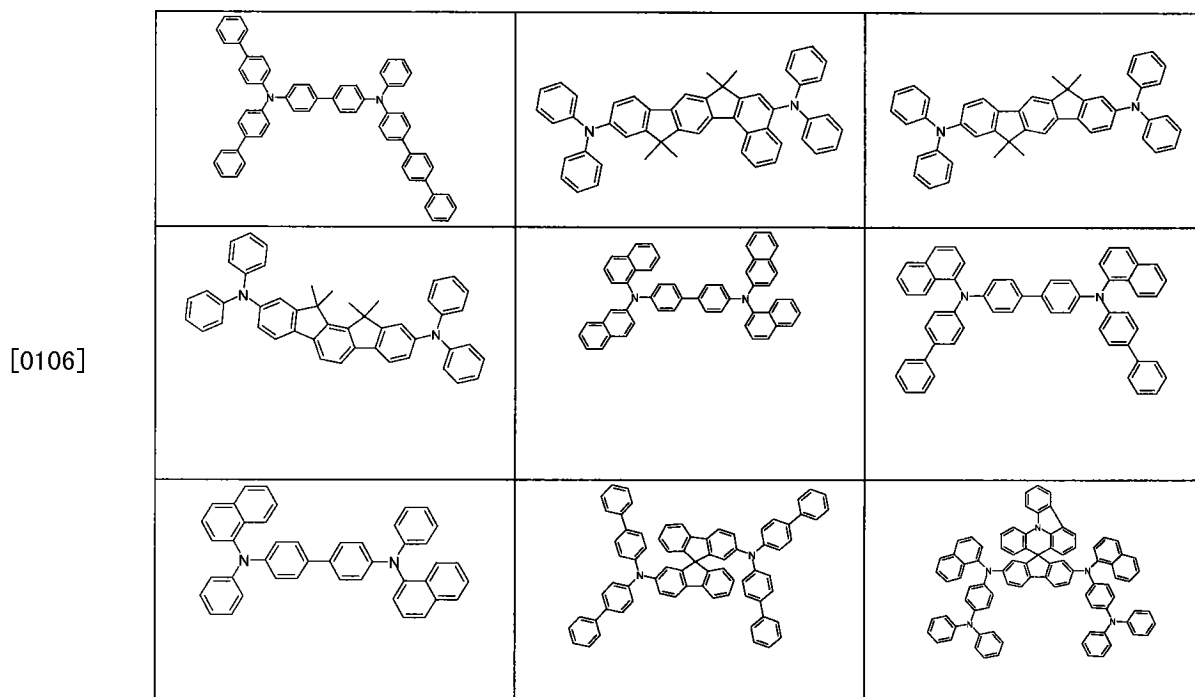
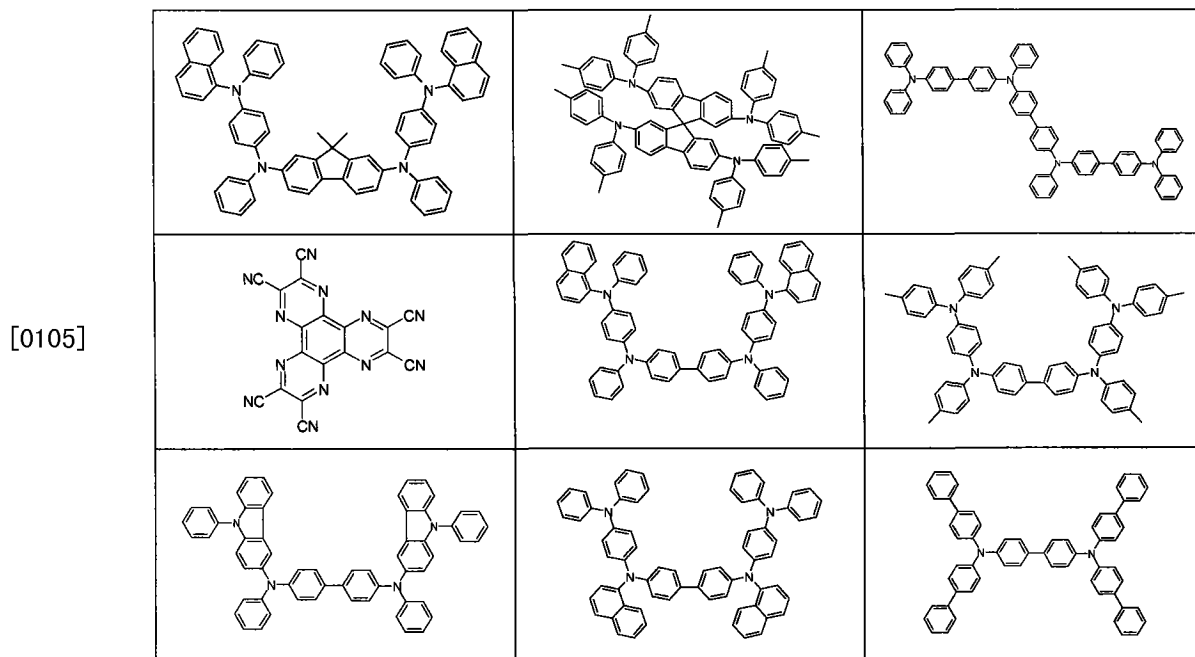
[0101] 在本发明的又一另外的实施方式中,通式 (1) 和 (2) 的化合物用作空穴传输材料或空穴注入材料。该化合物然后优选被至少一个基团  $N(Ar^1)_2$  取代,优选被至少两个基团  $N(Ar^1)_2$  取代,和/或它们包含其他的改进空穴传输的基团。基团  $N(Ar^1)_2$  优选选自上面描述的通式 (16) 和 (17)。这特别是适用于通式 (3)-(15) 和 (3a)-(15a) 和 (3b)-(15b) 和 (3c)-(15c) 的结构上的基团 R。其他优选的改进空穴传输的基团例如是  $N(R^1)$ 、S 或 O,特别是  $N(R^1)$ ,作为桥连单元 X,或为富电子杂芳族基团,特别是噻吩、吡咯或呋喃,作为基团 Ar。该化合物优选用于空穴传输或空穴注入层中。对于本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接邻接的层。对于本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注入层和发光层两者之间的层。如果通式 (1) 和 (2) 的化合物用作空穴传输或空穴注入材料,对于它们优选掺杂有电子受体化合物,例如掺杂有  $F_4$ -TCNQ,或掺杂有如 EP 1476881 或 EP 1596445 中描述的化合物。

[0102] 在本发明的又一另外的实施方式中,通式 (1) 和 (2) 的化合物用作电子传输材料。本发明中优选一个或两个桥联基团 X,优选两个都代表  $C=O$ 、 $P(=O)$ 、 $SO$  或  $SO_2$ ,对于取代基 R 优选代表 H、烷基、芳基或代表缺电子杂环的杂芳基。本发明进一步优选桥联基团 X 代表  $C(R^1)_2$ ,一个或两个取代基 R 包含缺电子杂环,例如咪唑、吡唑、噻唑、苯并咪唑、苯并噻唑、三唑、噁二唑、苯并噻二唑、菲咯琳等。这特别是适用于通式 (3)-(14) 和 (3a)-(14a) 和 (3b)-(14b) 和 (3c)-(14c) 结构上的基团 X 和 R。进一步优选该化合物用电子供体化合物掺杂。

[0103] 除了本发明的材料之外,可用于本发明有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层中或用于电子传输层中适合的电荷传输材料,例如是在 Y. Shirota et al. Chem.

Rev. 2007, 107 (4), 953-1010 中公开的化合物,或在现有技术的这些层中使用的其它材料。

[0104] 可用于本发明的包括通式 (1) 或 (2) 化合物的电致发光器件中适合的空穴传输或空穴注入材料例如是在以下表中指出的材料。

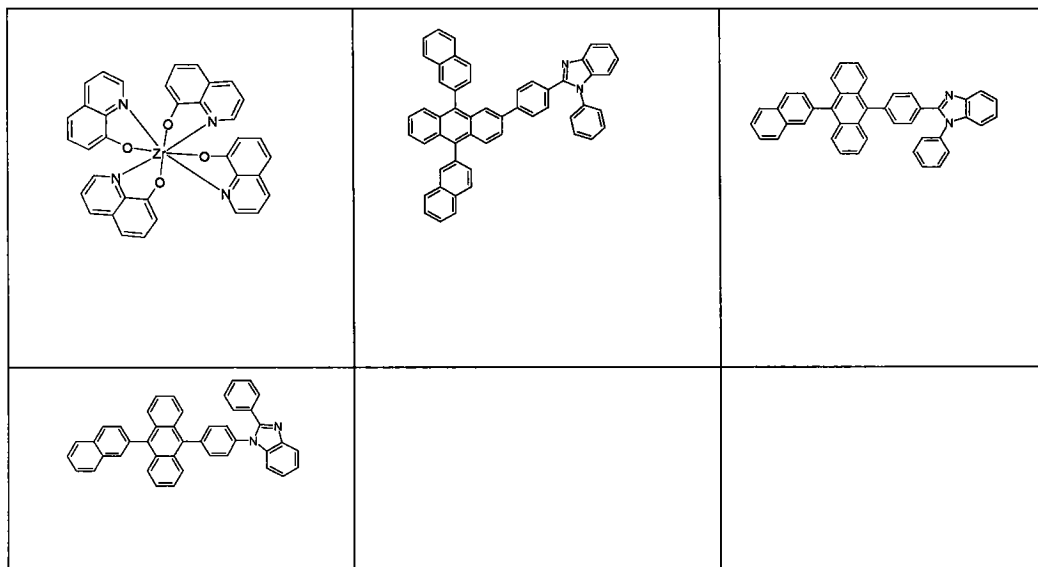


[0107] 另外适合的空穴传输和空穴注入材料是上述的化合物的衍生物,如公开在 JP 2001/226331、EP 676461、EP 650955、WO 01/049806、US 4780536、WO 98/30071、EP 891121、EP 1661888、JP 2006/253445、EP 650955、WO 06/073054、US 5061569 和 WO 06/122630。

[0108] 可用于本发明的包括通式 (1) 或 (2) 化合物的电致发光器件中适合的电子传输或

电子注入材料例如是在以下表中指出的材料。

[0109]



[0110] 其他适合的电子传输和电子注入材料是上述的化合物的衍生物,如公开在 JP 2000/053957、WO 03/060956、WO 04/028217 和 WO 04/080975。

[0111] 通式 (1) 和 (2) 的重复单元还可以用于聚合物中,或者作为聚合物骨架、或者作为发光单元、或者空穴传输单元和 / 或作为电子传输单元。此处优选的取代型式对应于上面描述的那些。

[0112] 进一步优选这样的有机电致发光器件,特征在于通过升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华装置中,在通常小于  $10^{-5}$  毫巴、优选小于  $10^{-6}$  毫巴的初压下气相沉积该材料。然而,甚至更低的初压,例如小于  $10^{-7}$  毫巴同样是可能的。

[0113] 同样优选这样的有机电致发光器件,特征在于通过 OVPD (有机气相沉积) 方法或者借助于载气升华作用施加一个或多个层,其中在  $10^{-5}$  毫巴和 1 巴之间的压力下施加该材料。该方法中的特殊情况是 OVJP (有机蒸汽喷印) 方法,其中材料通过喷嘴直接施加,因此是结构化的 (例如 M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0114] 进一步优选这样的有机电致发光器件,特征在于从溶液中制造一个或多个层,比如通过旋涂,或者通过任何希望的印刷方法比如丝网印刷、柔版印刷或者胶版印刷,但是特别优选 LITI (光引发热敏成像,热转移印花) 或者喷墨印刷。对于该目的,需要可溶性化合物。通过适当取代所述化合物实现高的溶解性。

[0115] 在用于有机电致发光器件中时,本发明的化合物相对于现有技术具有以下令人惊讶的优点:

[0116] 1. 本发明的化合物具有高度的热稳定性,能够在没有分解的情况下升华。

[0117] 2. 本发明的化合物,特别是其中 R 代表芳族或杂芳族环体系的那些,或被二芳氨基取代基取代的那些,具有极好的蓝色或绿色坐标,因此,非常适合作为蓝色的发光体。进一步,该化合物具有低的斯托克斯位移和非常窄的发射光谱。

[0118] 3. 本发明的化合物非常适合作为主体材料,特别是作为发红色和绿色荧光的掺杂物的主体材料。

[0119] 4. 本发明的化合物,特别是被二芳氨基取代的那些化合物,和 / 或在桥连基 X 中

包含 S、O 或 N(R<sup>1</sup>) 的那些化合物, 和 / 或包含作为基团 Ar 的富电子杂芳族基团的那些化合物, 非常适合用作空穴注入和空穴传输材料, 并导致工作电压的下降。

[0120] 5. 使用本发明的化合物制造的 OLED 具有非常长的寿命。

[0121] 6. 使用本发明的化合物制造的 OLED 具有非常高的量子效率。

[0122] 本发明申请文本涉及本发明化合物在 OLED 和 PLED 中和相应显示器中的用途。尽管受限于说明书, 但本领域普通技术人员在不需另外创造性劳动的情况下, 同样可以使用本发明的化合物用于其他的电子器件中, 例如, 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)、有机场猝灭器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机激光二极管 (O-laser) 或有机光感受器。

[0123] 本发明同样涉及本发明化合物在相应的器件中的用途和这些器件本身。

[0124] 通过以下实施例更加详细地描述本发明, 但不希望由此限制本发明。

## 实施例

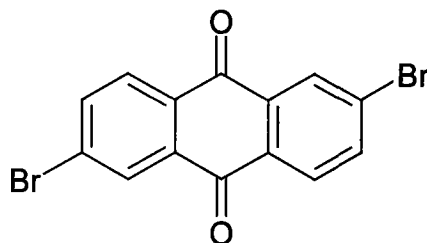
[0125] 除非另外指出, 以下合成在干燥溶剂中保护气体气氛下进行。原料购买自 ALDRICH。

[0126] 实施例 1: 2,3,8,9-二苯并-1,1,7,7-四苯基-5,11-二苯基-1,7-二氢二环戊[b,i]蒽

[0127] a) 合成 2,6-二溴蒽醌

[0128] (Lee et al., Organic Letters 2005, 7(2), 323-326)

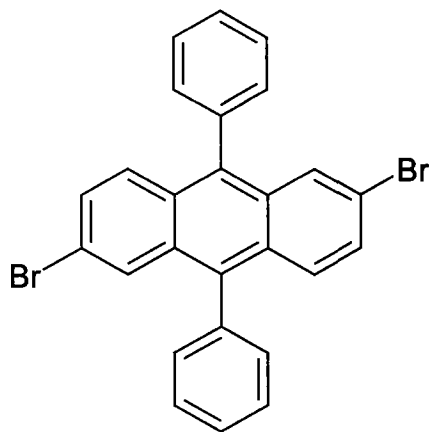
[0129]



[0130] 62.6g (255mmol) 的 2,6-二氨基蒽醌和 124g (550mmol) 的 CuBr<sub>2</sub> 起初引入 1000ml 的乙腈中, 在 60℃ 的内部温度下逐滴地加入 68ml (515mmol) 的亚硝酸叔丁基酯。在 30 分钟之后, 反应混合物倒入 150ml 的浓 HCl 和 1L 冰水的混合物中, 用抽吸过滤去形成的固体, 用水、EtOH 和庚烷洗涤, 干燥, 得到 89g (243mmol, 96%) 的棕色固体, 在 <sup>1</sup>H-NMR 检测中是均质的, 用于随后的反应无需进一步的纯化。

[0131] b) 合成 2,6-二溴-9,10-二苯基蒽

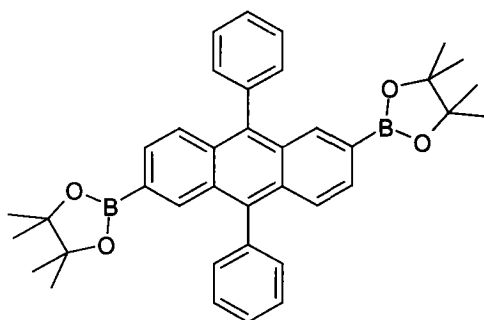
[0132]



[0133] 36.6g(100mmol) 的 2,6-二溴蒽醌溶解在 600ml 的四氢呋喃中,溶液冷却到  $-75^{\circ}\text{C}$ ,逐滴地加入 100ml 的 2M 苯基锂在四氢呋喃中的溶液。在 2h 之后,放置该混合物达到室温,加入 50ml 的 4M HCl,该混合物在甲苯和水之间分配,用硫酸钠干燥有机相,在真空下除去该溶剂。残余物溶解在 350ml 的 DMF 中,加入 68g(350mmol) 的  $\text{SnCl}_2$ ,使该混合物内部温度达到  $140^{\circ}\text{C}$  保持 2 小时。然后在大约  $40^{\circ}\text{C}$  下加入 180ml 的 2M HCl,用抽吸过滤去沉淀,用水、EtOH 和乙酸乙酯洗涤,在  $80^{\circ}\text{C}$  真空中干燥。从甲苯中重结晶得到 30.8g(63mmol, 63%) 的赭色固体,根据 TLC 和  $^1\text{H-NMR}$  测定是均质的,以该形式用于随后的反应中。

[0134] c) 合成 9,10-二苯基蒽-2,6-二硼酸频哪醇酯

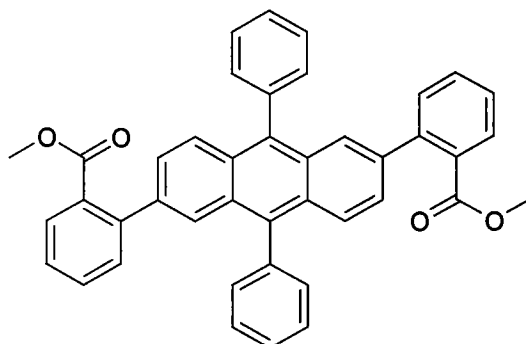
[0135]



[0136] 9.5g(19.5mmol) 的 2,6-二溴-9,10-二苯基蒽溶解在 240ml 干燥的二氧杂环己烷中,加入 16.3g(64mmol) 的双(戊酰)二硼、1g(1.2mmol) 的 [1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]氯化钯(II) (含有二氯甲烷 (1:1) 的络合物, Pd 含量:13%) 和 23g(234mmol) 的乙酸钾,该混合物在沸腾下加热 2h,倒入冰水中,用抽吸过滤去沉淀,用 EtOH 洗涤,在真空下干燥,得到 10g(17.1mmol, 88%) 的淡黄色粉末,根据 TLC 和  $^1\text{H-NMR}$  测定是均质的。

[0137] d) 合成 9,10-二苯基-2,6-(2-羧甲基苯基)蒽

[0138]

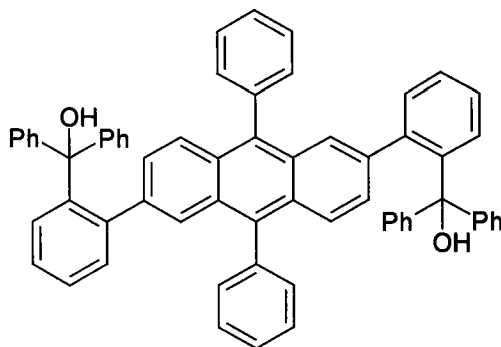




[0139] 9.4g(16mmol) 的 9,10-二苯基蒽-2,6-二硼酸频哪醇酯,在 115ml 的 EtOH、115ml 的甲苯、60ml 的 2M 碳酸钠溶液、4.5ml (32.3mmol) 的甲基 2-溴苯甲酸酯和 750mg (0.7mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  的混合物中,在沸腾下加热 4h。反应混合物随后倒入冰水/甲醇/HCl 的 1:1:1 的混合物中,用抽吸过滤去无色沉淀,用水、EtOH 和庚烷洗涤,干燥。在沸腾的甲苯中溶解固体,通过硅胶层过滤溶液,将庚烷加入到该滤出液中,用抽吸过滤去沉淀的产品,得到 8.9g (14.8mmol, 92%) 的无色粉末的二酯。

[0140] e) 合成 (2-{6-[2-(羟基二苯基甲基)苯基]-9,10-二苯基蒽-2-基}苯基)二苯基甲醇

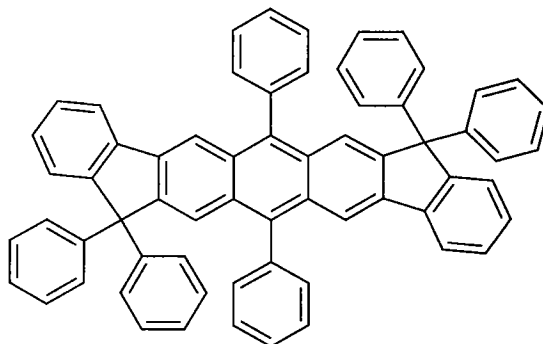
[0141]



[0142] 180ml 的 0.5M 的在四氢呋喃中的苯基溴化镁溶液 (90mmol) 在室温下加入到 8.9g (14.9mmol) 的二酯中,该混合物在沸腾下加热 3 小时。在该时间之后,逐滴地加入 50ml 的 50% 的乙酸,在真空下除去溶剂,在甲醇中溶解固体残余物,用抽吸过滤,用甲醇洗涤,干燥,留下 11.3g (13.3mmol, 90%) 的无色固体,根据 TLC 和  $^1\text{H-NMR}$  测定纯度为  $> 98\%$ 。

[0143] f) 合成二苯并-1,1,7,7-四苯基-5,11-联苯基-1,7-二氢二环戊[b,i]蒽

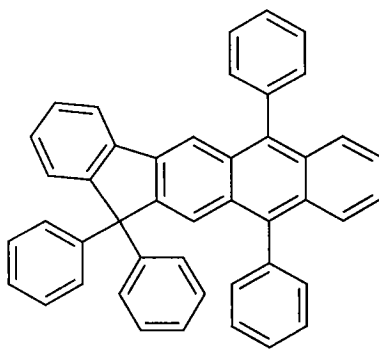
[0144]



[0145] 10.3g (12.2mmol) 的二醇,在 70ml 的冰醋酸和 1ml 的浓 HCl 的混合物中,在沸腾下加热 h。当反应完成时,用抽吸过滤去沉淀的固体,用水、EtOH 和庚烷洗涤,干燥。在从氯苯中重结晶四次之后,在真空下升华两次 ( $T = 340^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \times 10^{-5}$  毫巴),留下呈淡黄色玻璃状形式的 6g (7.4mmol, 61%) 产品,通过 RP-HPLC 确定纯度  $> 99.9\%$ 。

[0146] 实施例 2:2,3-苯并-1,1-二苯基-5,11-二苯基-1-二氢环戊[b]蒽

[0147]



[0148] 类似实施例 1 合成该化合物,其中 2-氨基蒽醌用作原料化合物。

[0149] 实施例 3 :制造 OLED

[0150] 通过如 WO 04/058911 中一般描述的方法制造 OLED,在个别情况进行改造以适应相应的环境(例如,为实现最佳效率或色彩的层厚度变化)。

[0151] 以下实施例 4-7 提供了不同的 OLED 的结果。涂有结构化的 ITO(氧化锡铟)的玻璃板形成 OLED 的基材。该 OLED 由以下层顺序组成:基质/空穴注入层(HTM 1)60nm/空穴传输层(HTM 2)20nm/发光层(EML)30nm/电子传输层(ETM)20nm 和最后的阴极。在真空室中热气相沉积该材料。本发明的发光层总是由基质(主体)和掺杂物组成,所述的掺杂物通过共蒸发与主体混合。该阴极由 1nm 薄的 LiF 层和沉积在上面的 100nm 的 Al 层形成。

[0152] 表 1 显示用于构造 OLED 的材料的化学结构。

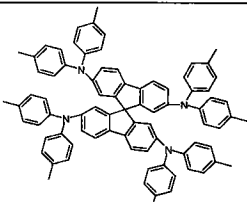
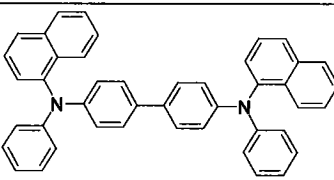
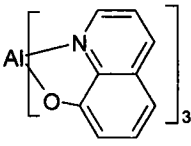
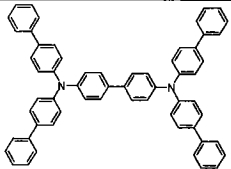
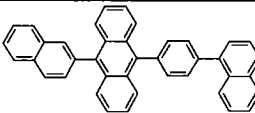
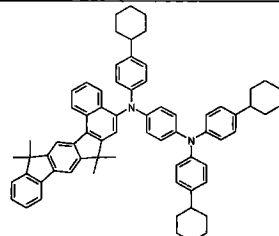
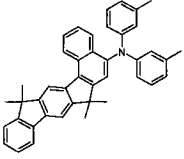
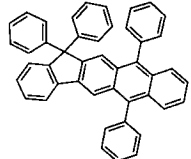
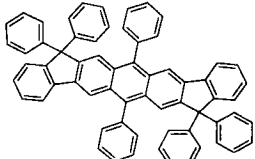
[0153] 这些 OLED 通过标准方法表征;为此目的确定电致发光光谱、效率(以 cd/A 测定)、作为亮度函数的由电流-电压-亮度特性线(IUL 特性线)计算的功率效率(以 lm/W 测定)。所述寿命定义为 25,000cd/m<sup>2</sup> 的初始亮度下降到一半所用的时间。从电致发光光谱中确定半值宽度(FWHM = 半高宽)。

[0154] 表 1 显示出一些 OLED 的结果(实施例 4-7)。本发明的主体材料和发光体材料是实施例 1 和 2 的化合物。现有技术的主体 H1 和发光体材料 D1 用作对比例。

[0155] 如从表 2 中的结果清楚可见,包括本发明化合物的有机电致发光器件在基体实施例的情况下件具有更长的寿命。从表 3 中可见,包括本发明化合物作为掺杂物的有机电致发光器件与现有技术相比较具有明显改进的半值宽度。

[0156] 表 1

[0157]

		
HTM1	HTM 2	ETM1
		
HTM 3	H1	D1
		
D2	实施例 2	实施例 1

[0158] 表 2

[0159]

实施例	EML	ETM	色彩	最大效率 (cd/A)	在 1000 cd/m <sup>2</sup> 下的电压(V)	CIE	在 25000 cd/m <sup>2</sup> 下 的寿命(h)
4 比较	H1 +5% 的 D1	ETM1	绿色	18.3	5.3	x=0.29/ y=0.60	300
5	实施例 2 +5%的 D1	ETM1	绿色	22.5	4.9	x=0.29/ y=0.62	410

[0160] 表 3

[0161]

实施例	EML	ETM	色彩	最大效率 (cd/A)	在 1000 cd/m <sup>2</sup> 下的电压(V)	CIE	FWHM
6 比较	H1 + 5%的 D2	ETM1	蓝色	3.9	5.7	x=0.14/ y=0.12	49
7	H1 +1%的实 施例 1	ETM1	蓝色	3.1	5.7	x=0.14/ y=0.09	24

[0162] 在图 1 中说明发光峰明显更窄的半值宽度。此处描绘了在甲苯中的上述的化合物 D2(点线;WO 08/006449 的化合物)与本发明实施例 1 的化合物(实线)的光致发光光谱和半值宽度。

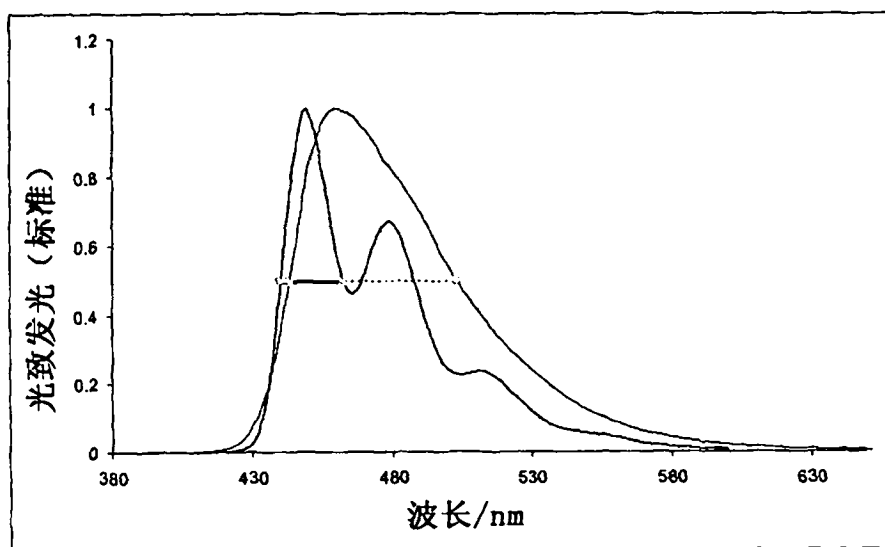


图 1

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的新材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN102007194B</a>	公开(公告)日	2015-01-14
申请号	CN200980112965.7	申请日	2009-03-17
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	阿尔内比辛 霍尔格海尔 菲利普施特塞尔		
发明人	阿尔内·比辛 霍尔格·海尔 菲利普·施特塞尔		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 C07C13/58 H01L51/54		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C07D317/72 C07D335/04 C07D471/04 C07D307/80 C07D235/08 Y10S428/917 H01L51/5048 C09K11/06 C07D495/04 C07C13/62 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1044 C09K2211/1022 C09K2211/1092 C07D333/18 C09K2211/1029 C07D213/38 C07D307/ 94 H01L51/0056 H05B33/14 C09K2211/1088 H01L51/0055 Y02E10/549		
代理人(译)	张珂珂 郭国清		
优先权	102008018670 2008-04-14 DE		
其他公开文献	CN102007194A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及通式(1)和(2)的化合物和有机电致发光器件，特别是发蓝色光的器件，其中所述化合物用作发光层中的主体材料或掺杂物，和/或用作空穴传输材料和/或电子传输材料。

