



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108699437 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(21)申请号 201780014250.2

(22)申请日 2017.02.06

(30)优先权数据

16158460.2 2016.03.03 EP

16159829.7 2016.03.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/000154 2017.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/148564 DE 2017.09.08

(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 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

托马斯·埃伯利 安雅·雅提斯奇

托比亚斯·格罗斯曼

乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴

埃尔维拉·蒙特内格罗

卡罗琳·维尔

(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 郭国清 穆德骏

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书4页 说明书69页

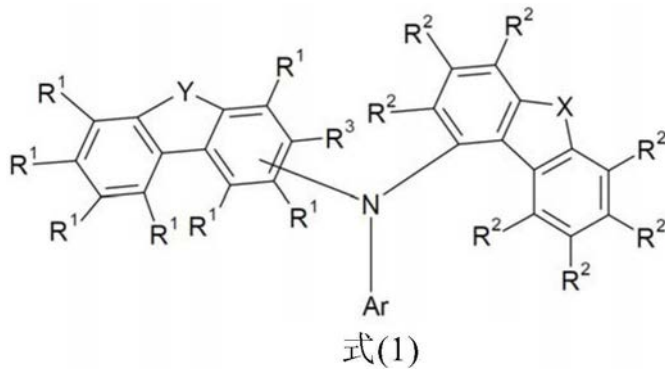
(54)发明名称

用于有机电致发光器件的材料

(57)摘要

本发明涉及特别是在有机电致发光器件中用作三重态基质材料的具有二苯并咪唑、二苯并噻吩和苄基团的胺。本发明还涉及制备本发明的化合物的方法以及涉及包含所述化合物的电子器件。

1. 式(1)的化合物,



其中所使用的符号如下:

X是O或S;

Y是O、S或CR₂;

Ar在每种情况下相同或不同,并且是具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R基团取代的芳族或杂芳族环系,其中Ar只包含具有至多15个芳族环原子的芳基或杂芳基,并且不包含作为杂芳基的咪唑基,并且不包含9,9'-螺二苈基;

R在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar¹)₂,N(R⁴)₂,C(=O)Ar¹,C(=O)R⁴,P(=O)(Ar¹)₂,P(Ar¹)₂,B(Ar¹)₂,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个R⁴基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R⁴C=CR⁴、C=O、C=S、C=NR⁴、P(=O)(R⁴)、SO、SO₂、NR⁴、O、S或CONR⁴代替,并且其中一个或多个氢原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R⁴基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R¹基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到同一碳原子或相邻碳原子的两个R取代基可以形成可被一个或多个R⁴基团取代的单环或多环脂族环系;

R¹在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar¹)₂,N(R⁴)₂,C(=O)Ar¹,C(=O)R⁴,P(=O)(Ar¹)₂,P(Ar¹)₂,B(Ar¹)₂,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个R⁴基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R⁴C=CR⁴、C=O、C=S、C=NR⁴、P(=O)(R⁴)、SO、SO₂、NR⁴、O、S或CONR⁴代替,并且其中一个或多个氢原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R⁴基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到相邻碳原子的两个R¹取代基或两个R¹和R³取代基可以形成可被一个或多个R⁴基团取代的单环或多环脂族、芳族或杂芳族环系;

R²在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar¹)₂,N(R⁴)₂,C(=O)Ar¹,C(=O)R⁴,P(=O)(Ar¹)₂,P(Ar¹)₂,B(Ar¹)₂,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子

的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^4 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $R^4C=CR^4$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^4 、 O 、 S 或 $CONR^4$ 代替,并且其中一个或多个氢原子可以被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^4 基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^4 基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^4 基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到相邻碳原子的两个 R^2 取代基可以形成可被一个或多个 R^4 基团取代的单环或多环脂族、芳族或杂芳族环系;

R^3 在每种情况下相同或不同,并且选自 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(Ar^1)_2$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $C(=O)Ar^1$ 、 $C(=O)R^4$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $P(Ar^1)_2$ 、 $B(Ar^1)_2$,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^4 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $R^4C=CR^4$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^4 、 O 、 S 或 $CONR^4$ 代替,并且其中一个或多个氢原子可以被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^4 基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^4 基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^4 基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到相邻碳原子的两个 R^1 和 R^3 取代基可以形成可被一个或多个 R^4 基团取代的单环或多环脂族、芳族或杂芳族环系;

Ar^1 在每种情况下相同或不同,并且是具有5至30个芳族环原子并且可以被一个或多个非芳族 R^4 基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,键合到同一磷原子或硼原子的两个 Ar^1 基团也可以通过单键或选自 $N(R^4)$ 、 $C(R^4)_2$ 、 O 和 S 的桥连基彼此桥接;

R^4 在每种情况下相同或不同,并且选自 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(R^5)_2$ 、 $C(=O)R^5$,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^5 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $R^5C=CR^5$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^5$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^5 、 O 、 S 或 $CONR^5$ 代替,并且其中一个或多个氢原子可以被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^5 基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^5 基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^5 基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到同一碳原子或相邻碳原子的两个 R^4 取代基可以形成可被一个或多个 R^5 基团取代的单环或多环脂族、芳族或杂芳族环系;

R^5 在每种情况下相同或不同,并且选自 H 、 D 、 F 、 CN ,具有1至20个碳原子的脂族烃基基团或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个氢原子可以被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 或 CN 代替,并且所述芳族或杂芳族环系可以被一个或多个各自具有1至4个碳原子的烷基取代;同时,两个或更多个相邻的 R^5 取代基可以一起形成单环或多环脂族环系;

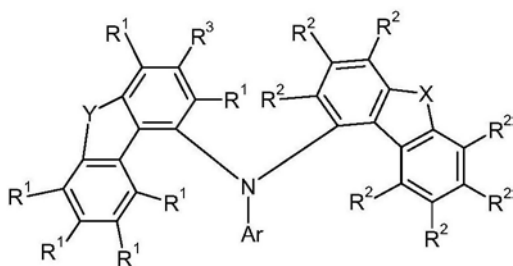
其中,在一种情况下,氮原子被键合到相应的碳原子以代替 R^1 或 R^3 ,其中在 R^3 的情况下 R^1 不可以是 CR_2 。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于 X 是 O 。

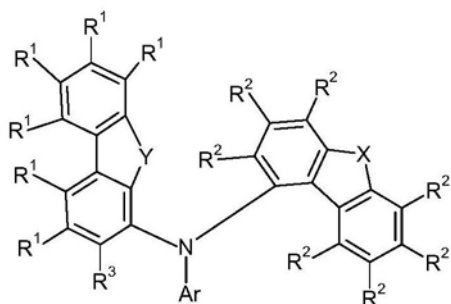
3. 根据权利要求1或2的一项或多项所述的化合物,其特征在于 Y 是 CR_2 。

4. 根据权利要求1至3的一项或多项所述的化合物,其特征在于所述化合物是式(1-1)

或式(1-2)的化合物，



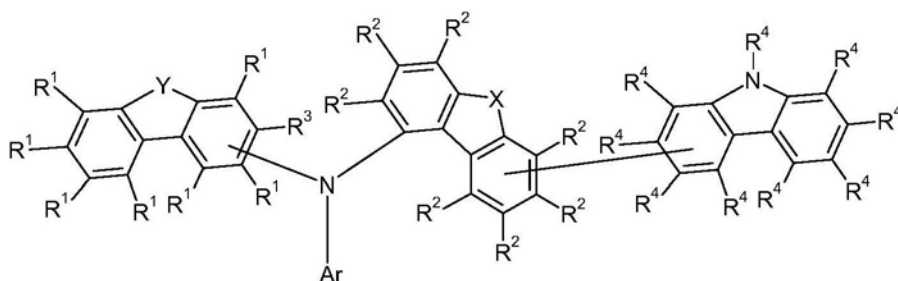
式(1-1)



式(1-2)

其中符号具有权利要求1中给出的定义。

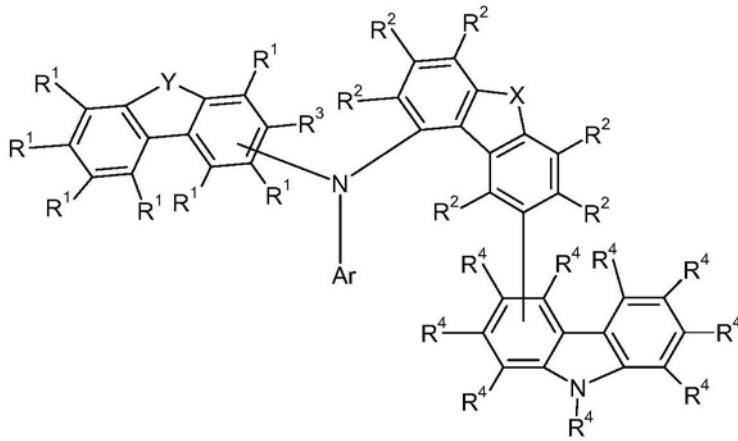
5. 根据权利要求1至4的一项或多项所述的化合物，其特征在于所述化合物是式(2)的化合物，



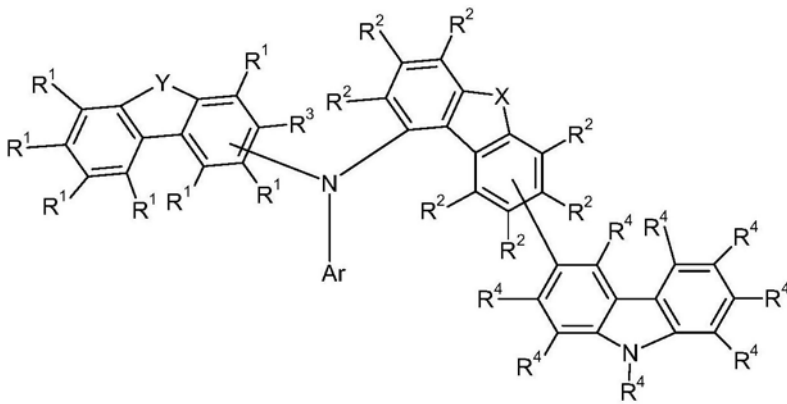
式(2)

其中符号具有权利要求1中给出的定义，并且其中键合到碳原子的一个R²和一个R⁴被单键代替。

6. 根据权利要求1至5的一项或多项所述的化合物，其特征在于所述化合物是式(2-1)和(2-2)的化合物，



式(2-1)



式(2-2)

其中符号具有权利要求1中给出的定义,并且其中式(2-1)中的一个R²和式(2-2)中的键合到碳原子的一个R⁴被单键代替。

7. 根据权利要求6所述的化合物,其特征在于在式(2-2)中被单键代替的R²不布置在键合到氮原子的6元环上。

8. 一种混合物,所述混合物包含至少一种根据权利要求1至7的一项或多项所述的化合物和至少一种其它化合物和/或至少一种溶剂。

9. 根据权利要求1至7的一项或多项所述的化合物或根据权利要求8所述的混合物在电子器件中的用途。

10. 一种电子器件,所述电子器件包含至少一种根据权利要求1至7的一项或多项所述的化合物或根据权利要求8所述的混合物。

11. 根据权利要求10所述的电子器件,其特征在于它是有机电致发光器件。

12. 根据权利要求11所述的电子器件,其特征在于根据权利要求1至7的一项或多项所述的化合物或根据权利要求8所述的混合物用于发光层中,优选地与磷光掺杂剂和任选的一种或多种其它基质材料组合用于发光层中,或用于空穴传输层或电子阻挡层中。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明描述了特别是在有机电致发光器件中用作三重态基质材料的具有二苯并呋喃、二苯并噻吩和芴基团的胺。本发明还涉及制备本发明的化合物的方法以及涉及包含这些化合物的电子器件。

背景技术

[0002] 其中使用有机半导体作为功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构描述在例如 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中。使用的发光材料通常是呈现磷光的有机金属络合物。出于量子力学原因, 使用有机金属化合物作为磷光发光体可以获得高达 4 倍的能量效率和功率效率。总的来说, 在 OLED、特别是呈现磷光的 OLED 中, 对于在例如效率、工作电压和寿命方面的改进仍存在需求。

[0003] 磷光 OLED 的性能不仅仅由所使用的三重态发光体决定。更具体来说, 所使用的其它材料例如基质材料, 对此也是特别重要的。因此, 这些材料的改进也导致 OLED 性能的明显改进。

[0004] 根据现有技术, 具有芴和二苯并呋喃基团的胺是从 US 2014/0284578 已知。具有喹啉的化合物也从 EP 2421064 已知。US 2013/0234118 公开了具有稠合芳族基团例如芘的胺。

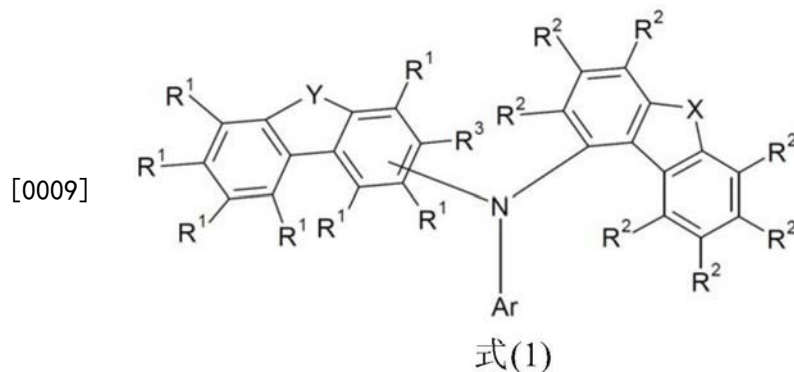
[0005] 总的来说, 在将这些材料用作基质材料的情况下, 对于特别是在寿命和氧化敏感性方面以及在器件的效率和工作电压方面的改进, 仍存在需求。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供适合在磷光或荧光 OLED 中使用, 特别是用作基质材料的化合物。更具体来说, 本发明的目的是提供基质材料, 所述基质材料适合用于发射红色、黄色和绿色磷光的 OLED 并且也可以适合用于发射蓝色磷光的 OLED, 并导致长的寿命、良好的效率和低的工作电压。特别是, 所述基质材料的性质也对有机电致发光器件的寿命和效率具有重要影响。

[0007] 已发现, 令人吃惊的是, 含有下述式 (1) 的化合物的电致发光器件与现有技术相比具有改进, 特别是当作为基质材料用于磷光掺杂剂时。

[0008] 因此, 本发明提供了一种下述式 (1) 的化合物:



[0010] 其中所使用的符号如下:

[0011] X是O或S;

[0012] Y是O、S或CR₂;

[0013] Ar在每种情况下相同或不同,并且是具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R基团取代的芳族或杂芳族环系,其中Ar只包含具有至多15个芳族环原子的芳基或杂芳基,并且不包含作为杂芳基的咪唑基,并且不包含9,9'-螺双苄基;

[0014] R在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar¹)₂,N(R⁴)₂,C(=O)Ar¹,C(=O)R⁴,P(=O)(Ar¹)₂,P(Ar¹)₂,B(Ar¹)₂,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个R⁴基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R⁴C=CR⁴、C=O、C=S、C=NR⁴、P(=O)(R⁴)、SO、SO₂、NR⁴、O、S或CONR⁴代替,并且其中一个或多个氢原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R⁴基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R¹基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到同一碳原子或相邻碳原子的两个R取代基可以形成可被一个或多个R⁴基团取代的单环或多环脂族环系;

[0015] R¹在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar¹)₂,N(R⁴)₂,C(=O)Ar¹,C(=O)R⁴,P(=O)(Ar¹)₂,P(Ar¹)₂,B(Ar¹)₂,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个R⁴基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R⁴C=CR⁴、C=O、C=S、C=NR⁴、P(=O)(R⁴)、SO、SO₂、NR⁴、O、S或CONR⁴代替,并且其中一个或多个氢原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R⁴基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到相邻碳原子的两个R¹取代基或两个R¹和R³取代基可以形成可被一个或多个R⁴基团取代的单环或多环脂族、芳族或杂芳族环系;

[0016] R²在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar¹)₂,N(R⁴)₂,C(=O)Ar¹,C(=O)R⁴,P(=O)(Ar¹)₂,P(Ar¹)₂,B(Ar¹)₂,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个R⁴基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R⁴C=CR⁴、C=O、C=S、C=NR⁴、P(=O)(R⁴)、SO、SO₂、NR⁴、O、S或CONR⁴代替,并且其中一个或多个氢原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R⁴基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到相邻碳原子的两个R²取代基可以形成可被一个或多个R⁴基团取代的单环或多环脂族、芳族或杂芳族环系;

[0017] R^3 在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar¹)₂,N(R⁴)₂,C(=O)Ar¹,C(=O)R⁴,P(=O)(Ar¹)₂,P(Ar¹)₂,B(Ar¹)₂,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个R⁴基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R⁴C=CR⁴、C=O、C=S、C=NR⁴、P(=O)(R⁴)、SO、SO₂、NR⁴、O、S或CONR⁴代替,并且其中一个或多个氢原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R⁴基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁴基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到相邻碳原子的两个R³和R¹取代基可以形成可被一个或多个R⁴基团取代的单环或多环脂族、芳族或杂芳族环系;

[0018] Ar¹在每种情况下相同或不同,并且是具有5至30个芳族环原子并且可以被一个或多个非芳族R⁴基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,键合到同一磷原子或硼原子的两个Ar¹基团也可以通过单键或选自N(R⁴)、C(R⁴)₂、O和S的桥连基彼此桥接;

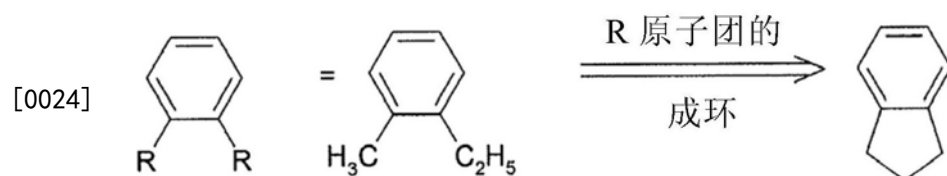
[0019] R⁴在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(R⁵)₂,C(=O)R⁵,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷基或具有2至20个碳原子的烯基(,所述基团中的每个可以被一个或多个R⁵基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R⁵C=CR⁵、C=O、C=S、C=NR⁵、P(=O)(R⁵)、SO、SO₂、NR⁵、O、S或CONR⁵代替,并且其中一个或多个氢原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替),具有5至40个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个R⁵基团取代的芳族或杂芳族环系,具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁵基团取代的芳氧基或杂芳氧基,或具有5至40个芳族环原子并且可以被一个或多个R⁵基团取代的芳烷基或杂芳烷基;同时,任选地,键合到同一碳原子或相邻碳原子的两个R⁴取代基可以形成可被一个或多个R⁵基团取代的单环或多环脂族、芳族或杂芳族环系;

[0020] R⁵在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,CN,具有1至20个碳原子的脂族烷基基团或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个氢原子可以被D、F、Cl、Br、I或CN代替,并且所述芳族或杂芳族环系可以被一个或多个各自具有1至4个碳原子的烷基取代;同时,两个或更多个相邻的R⁵取代基可以一起形成单环或多环脂族环系;

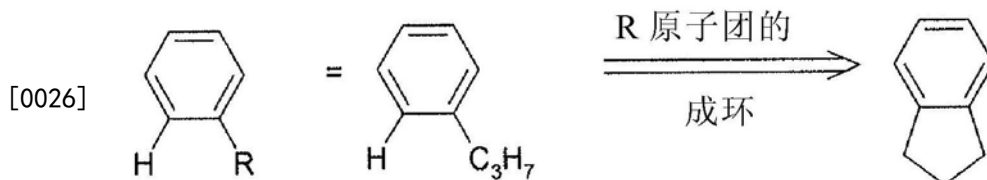
[0021] 其中,在一种情况下,氮原子被键合到相应的碳原子以代替R¹或R³,其中在R³的情况下Y不是CR₂。

[0022] 在本发明的情形中,相邻的碳原子是彼此直接键合的碳原子。

[0023] 在本发明的情形中,术语“两个或更多个基团可以一起形成环”,应该尤其意指所述两个基团通过化学键彼此相连,其中在形式上消除两个氢原子。这通过下述方案来说明:



[0025] 然而,此外,上述术语还应该意指如果所述两个基团之一为氢,则第二个基团结合到所述氢原子键合到的位置,形成环。这将通过下述方案来说明:



[0027] 在本发明的情形中，稠合的芳基是如下的基团：其中两个或更多个芳族基团沿着共同的边彼此稠合、即增环，如例如萘中那样。相反，例如，在本发明的情形中，苈不是稠合的芳基，因为苈中的两个芳族基团不具有共同的边。

[0028] 在本发明的情形中，芳基含有6至40个碳原子；在本发明的情形中，杂芳基含有2至40个碳原子和至少一个杂原子，前提是碳原子和杂原子的总和至少是5。所述杂原子优选地选自N、O和/或S。在这里，芳基或杂芳基意指简单的芳族环即苯或简单的杂芳族环例如吡啶、嘧啶、噻吩等，或者稠合的芳基或杂芳基例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。

[0029] 在本发明的情形中，芳族环系在环系中含有6至40个碳原子。在本发明的情形中，杂芳族环系在环系中含有1至40个碳原子和至少一个杂原子，前提是碳原子与杂原子的总和至少是5。所述杂原子优选地选自N、O和/或S。在本发明的情形中，芳族或杂芳族环系应该意指不一定只含有芳基或杂芳基，而是其中两个或更多个芳基或杂芳基也可以被非芳族单元（优选地少于非H原子的10%）例如碳、氮或氧原子或羰基中断的体系。因此，例如，诸如9,9'-螺二苈、9,9-二芳基苈、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯等的体系，也应该被当作本发明的情形中的芳族环系，并且其中两个或更多个芳基被例如直链或环状烷基或被甲硅烷基中断的体系也同样被认为是本发明的情形中的芳族环系。此外，其中两个或更多个芳基或杂芳基彼此直接键合的体系例如联苯、三联苯、四联苯或联吡啶，同样应该被当作芳族或杂芳族环系。

[0030] 在本发明的情形中，环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基意指单环、双环或多环基团。

[0031] 在本发明的情形中，其中各个氢原子或CH₂基团还可以被上述基团取代的C₁-至C₂₀-烷基，意指例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、2-戊基、新戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、新己基、环己基、1-甲基环戊基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-双环[2.2.2]辛基、2-双环[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金刚烷基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基、1,1-二甲基-正庚-1-基、1,1-二甲基-正辛-1-基、1,1-二甲基-正癸-1-基、1,1-二甲基-正十二烷-1-基、1,1-二甲基-正十四烷-1-基、1,1-二甲基-正十六烷-1-基、1,1-二甲基-正十八烷-1-基、1,1-二乙基-正己-1-基、1,1-二乙基-正庚-1-基、1,1-二乙基-正辛-1-基、1,1-二乙基-正癸-1-基、1,1-二乙基-正十二烷-1-基、1,1-二乙基-正十四烷-1-基、1,1-二乙基-正十六烷-1-基、1,1-二乙基-正十八烷-1-基、1-(正丙基)环己-1-基、1-(正丁基)环己-1-基、1-(正己基)环己-1-基、1-(正辛基)环己-1-基和1-(正癸基)环己-1-基基团。烯基意指例如乙烯基、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、环辛烯基或环辛二烯基。炔基意指例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁-至C₄₀-烷氧基意指例如甲氧基、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。

[0032] 具有5-40个芳族环原子,并且在每种情况下还可以被上述基团取代并且可以经任何所需位置连接到芳族或杂芳族体系的芳族或杂芳族环系,意指例如源自于如下的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芘、蒽、花、荧蒽、苯并荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、联苯撑、三联苯、三联苯撑、茚、螺二茚、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茚并茚、顺式或反式单苯并茚并茚、顺式或反式二苯并茚并茚、三聚茚、异三聚茚、螺三聚茚、螺异三聚茚、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、吡咯、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-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、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、蒽并咪唑、菲并咪唑、异咪唑、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、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-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、吡嗪和苯并噻二唑。

[0033] 优选地,对于式(1)来说,当Y是CR₂时,氮原子键合到相应的碳原子以代替R¹;并且,当Y是O或S时,氮原子键合到相应的碳原子以代替R¹或R³。

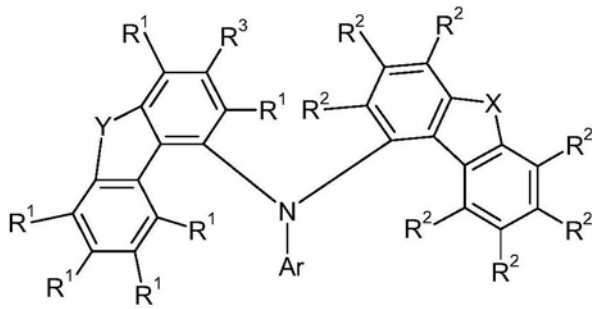
[0034] 在一个优选实施方式中,X是O。

[0035] 在其它优选实施方式中,Y是CR₂。

[0036] 在其它优选实施方式中,X是O并且Y是CR₂。

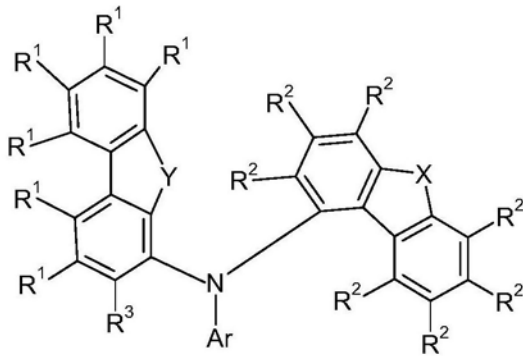
[0037] 在本发明的其它优选实施方式中,当式(1)的化合物具有是任选被取代的咪唑的R¹或R²取代基时,该咪唑不通过它的2位键合。

[0038] 在本发明的其它实施方式中,所述化合物选自式(1-1)或式(1-2)的化合物,



式(1-1)

[0039]

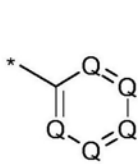


式(1-2)

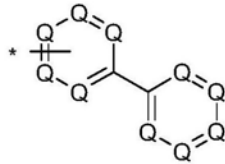
[0040] 其中符号对应于式(1)的符号。

[0041] 在本发明的其它优选实施方式中,Ar在每种情况下相同或不同,并且是具有6至24个芳族环原子、优选地6至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,并且更优选为具有6至12个芳族环原子的芳族环系或具有6至13个芳族环原子的杂芳族环系,所述基团中的每个可以被一个或多个R基团取代,但优选是未取代的,其中Ar只包含具有至多15个芳族环原子的芳基或杂芳基,并且不包含咪唑基且不包含9,9'-螺二芴基。适合的Ar基团的实例选自苯基,邻、间或对联苯,三联苯特别是支链的三联苯,四联苯特别是支链的四联苯,1-、2-、3-或4-苄基,吡啶基,嘧啶基,1-、2-、3-或4-二苯并呋喃基和1-、2-、3-或4-二苯并噻吩基,所述基团中的每个可以被一个或多个R基团取代,但优选是未取代的。

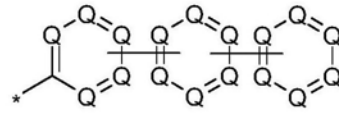
[0042] 在本发明的一个优选实施方式中,Ar选自式(Ar-1)至(Ar-16)的结构



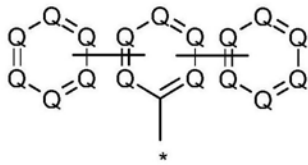
式(Ar-1)



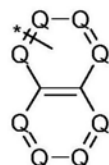
式(Ar-2)



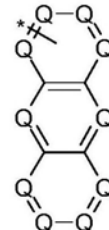
式(Ar-3)



式(Ar-4)

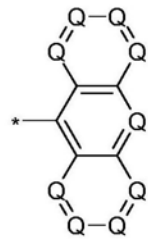


式(Ar-5)

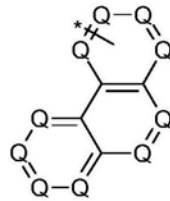


式(Ar-6)

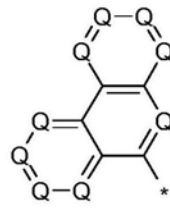
[0043]



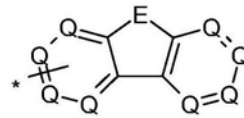
式(Ar-7)



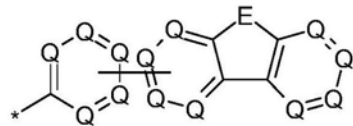
式(Ar-8)



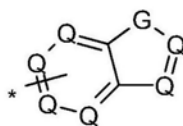
式(Ar-9)



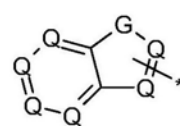
式(Ar-10)



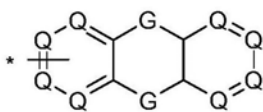
式(Ar-11)



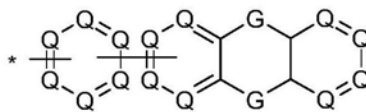
式(Ar-12)



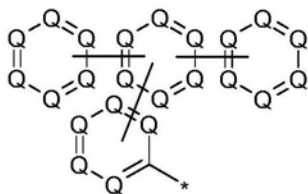
式(Ar-13)



式(Ar-14)



式(Ar-15)



式(Ar-16)

[0044] 其中符号对应于式(1)的符号,并且此外,

[0045] Q在每种情况下相同或不同并且是CR⁴或N,其中每个环中不超过3个Q符号是N;

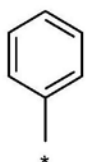
[0046] E在每种情况下相同或不同,并且是C(R⁴)₂、O、S或C=O,其中两个R⁴不形成芳族或杂芳族环系;

[0047] G在每种情况下是NR⁴、C(R⁴)₂、O、S或C=O;并且

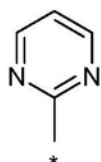
[0048] *代表连接到氮原子的键。

[0049] 优选地,没有Q是N。

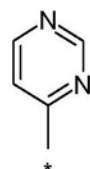
[0050] 在其它优选实施方式中,Ar基团在每种情况下选自具有式(Ar-1)至(Ar-16)的结构基团,其中通式被下述式(Ar-1-1)至(Ar-16-6)的各自特别优选的实施方式代替(例如,式(Ar-1)被式(Ar-1-1)至(Ar-1-9)之一代替):



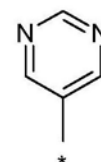
式(Ar-1-1)



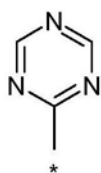
式(Ar-1-2)



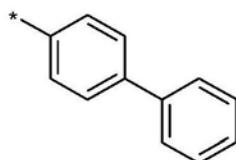
式(Ar-1-3)



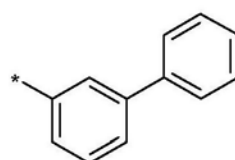
式(Ar-1-4)



式(Ar-1-5)

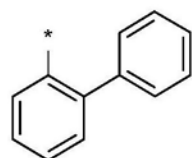


式(Ar-2-1)

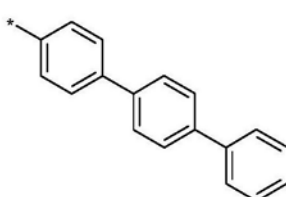


式(Ar-2-2)

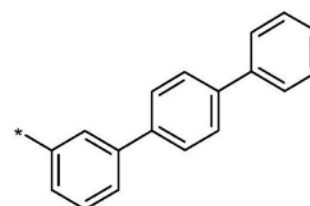
[0051]



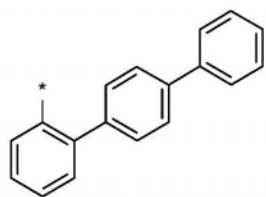
式(Ar-2-3)



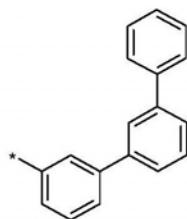
式(Ar-3-1)



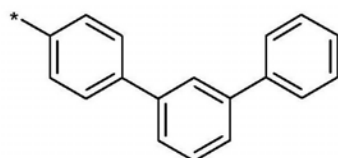
式(Ar-3-2)



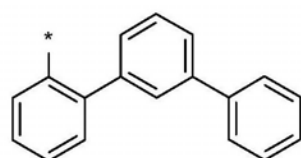
式(Ar-3-3)



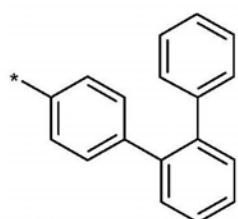
式(Ar-3-4)



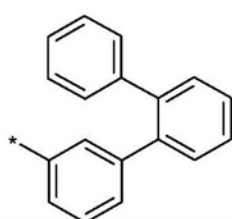
式(Ar-3-5)



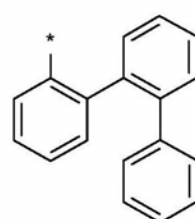
式(Ar-3-6)



式(Ar-3-7)

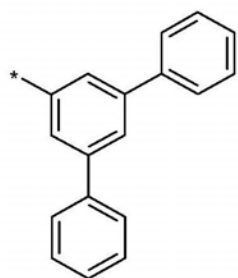


式(Ar-3-8)

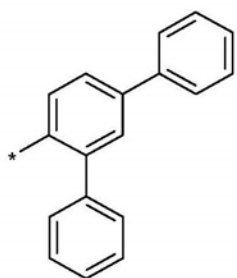


式(Ar-3-9)

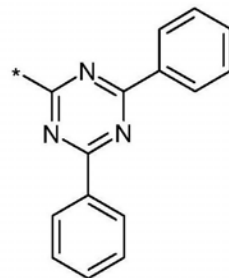
[0052]



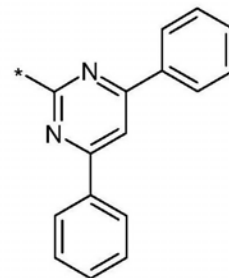
式(Ar-4-1)



式(Ar-4-2)



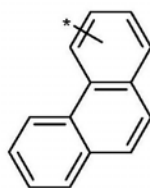
式(Ar-4-3)



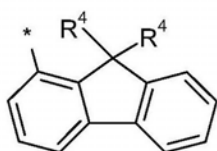
式(Ar-4-4)



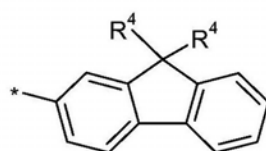
式(Ar-5-1)



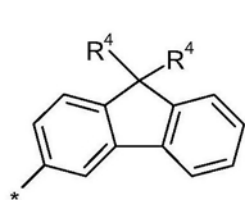
式(Ar-8-1)



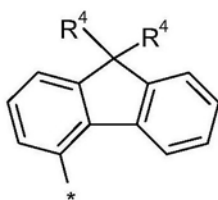
式(Ar-10-1)



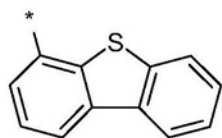
式(Ar-10-2)



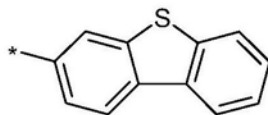
式(Ar-10-3)



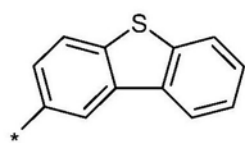
式(Ar-10-4)



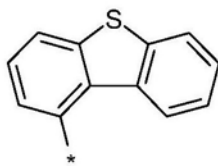
式(Ar-10-5)



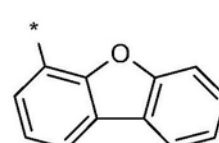
式(Ar-10-6)



式(Ar-10-7)

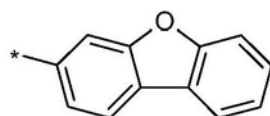


式(Ar-10-8)

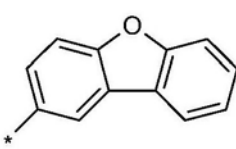


式(Ar-10-9)

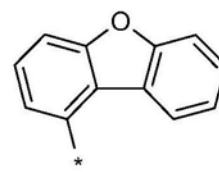
[0053]



式(Ar-10-10)



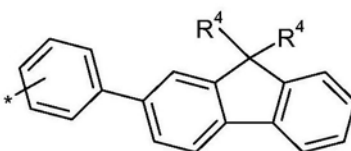
式(Ar-10-11)



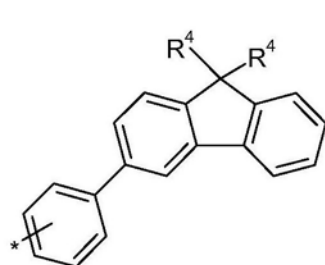
式(Ar-10-12)



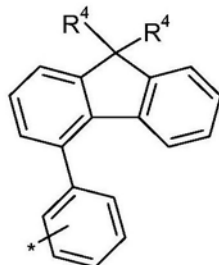
式(Ar-11-1)



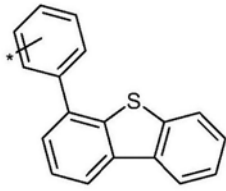
式(Ar-11-2)



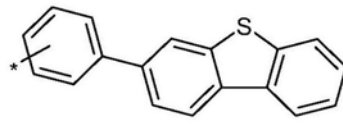
式(Ar-11-3)



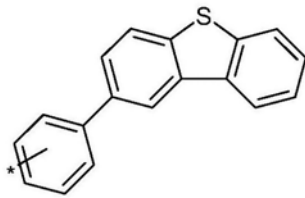
式(Ar-11-4)



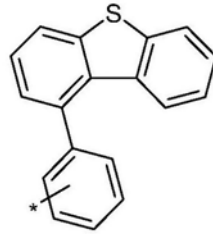
式(Ar-11-5)



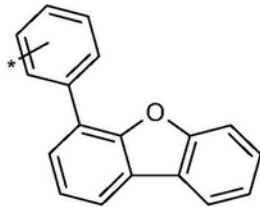
式(Ar-11-6)



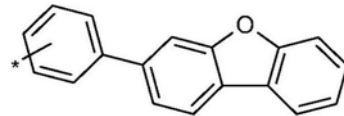
式(Ar-11-7)



式(Ar-11-8)

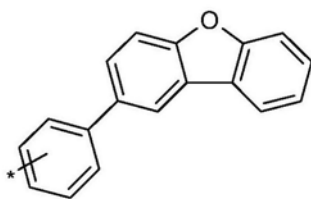


式(Ar-11-9)

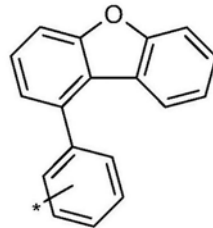


式(Ar-11-10)

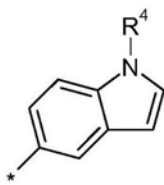
[0054]



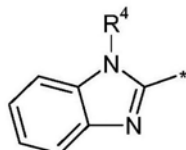
式(Ar-11-11)



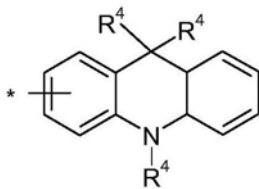
式(Ar-11-12)



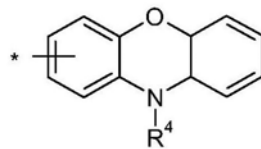
式(Ar-12-1)



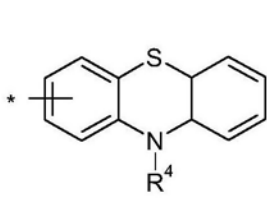
式(Ar-13-1)



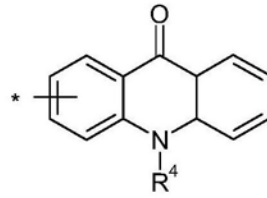
式(Ar-14-1)



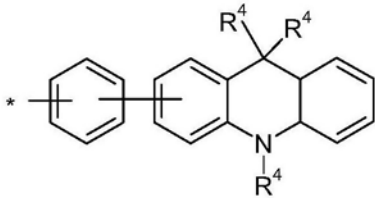
式(Ar-14-2)



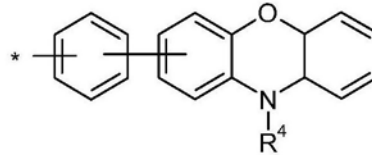
式(Ar-14-3)



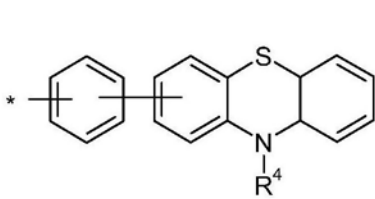
式(Ar-14-4)



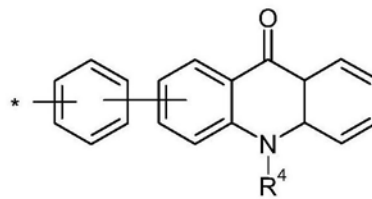
式(Ar-15-1)



式(Ar-15-2)

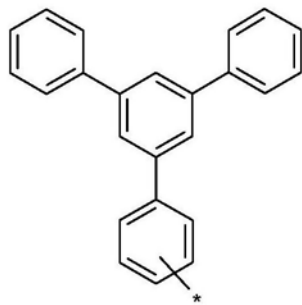


式(Ar-15-3)

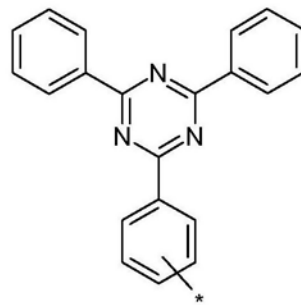


式(Ar-15-4)

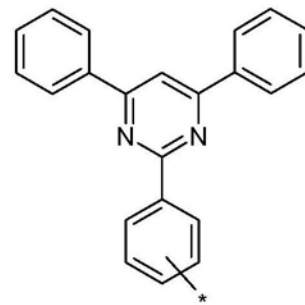
[0055]



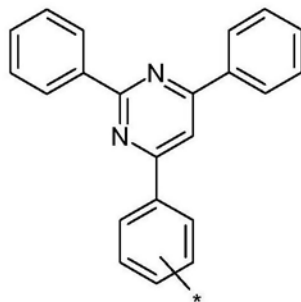
式(Ar-16-1)



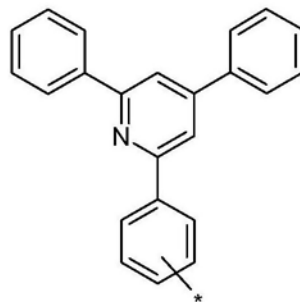
式(Ar-16-2)



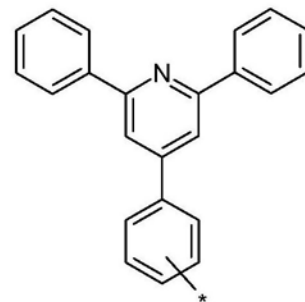
式(Ar-16-3)



式(Ar-16-4)



式(Ar-16-5)

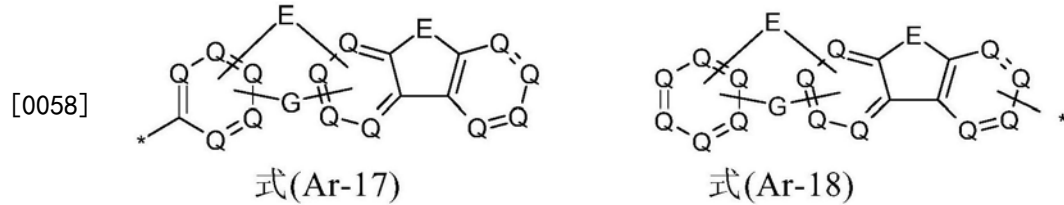


式(Ar-16-6)

[0056] 其中符号对应于式 (Ar-1) 至 (Ar-16) 中的符号。所述式可以在自由位置处被R⁴取代。

[0057] 在本发明的其它实施方式中, R²在每种情况下相同或不同, 并且在芳族或杂芳族环系的情况下, 选自式 (Ar-1) 至 (Ar-16) 的结构或其优选的实施方式以及式 (Ar-17) 和 (Ar-

18) 的结构:



[0059] 其中符号对应于式(1)的符号,此外,对于式(Ar-17)和(Ar-18):

[0060] Q在每种情况下相同或不同并且是CR⁴或N,其中每个环中不超过3个Q符号是N;

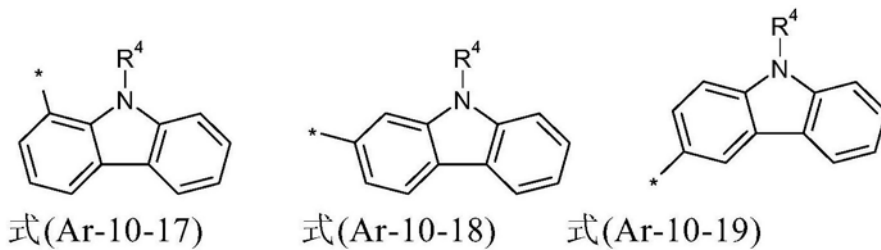
[0061] E在每种情况下相同或不同并且是NR⁴、C(R⁴)₂、O、S或C=O,其中两个R⁴不形成芳族或杂芳族环系;

[0062] G在每种情况下是NR⁴、C(R⁴)₂、O、S或C=O;并且

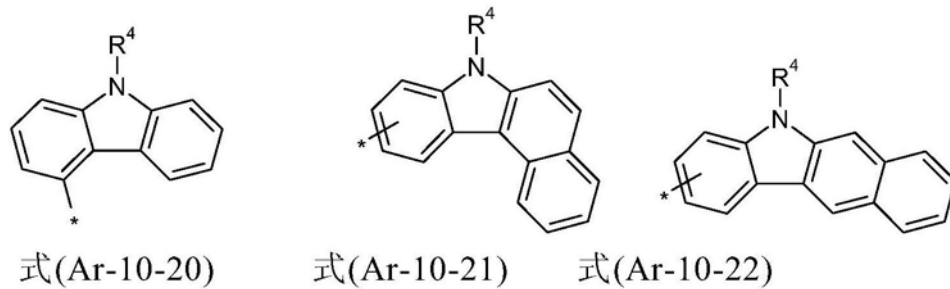
[0063] *代表连接到芳族环系的键。

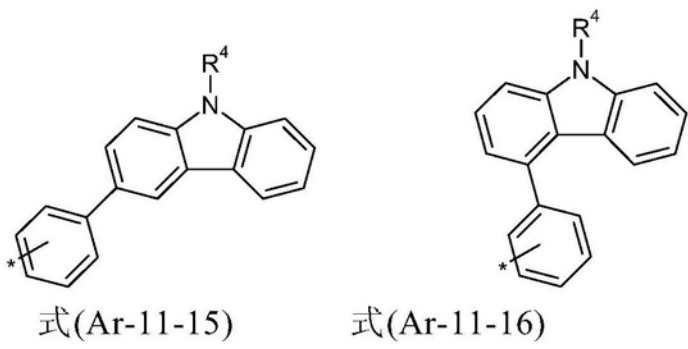
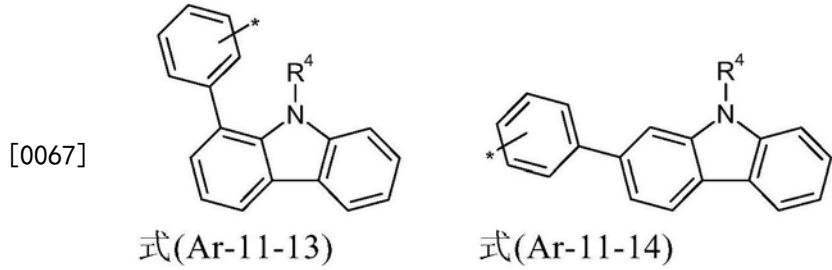
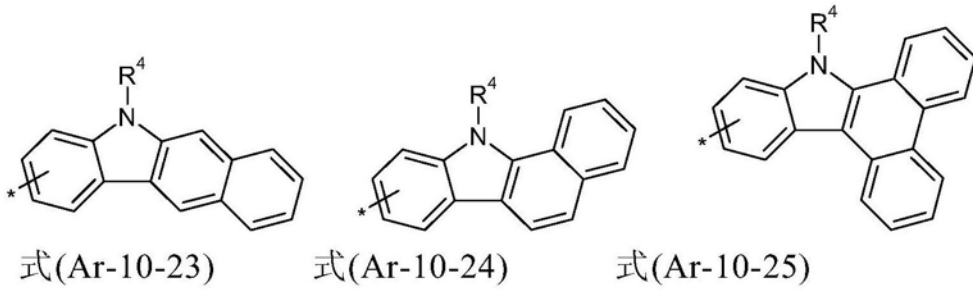
[0064] 优选地,没有Q是N。

[0065] 在其它优选实施方式中,R²基团在每种情况下,在芳族或杂芳族环系的情况下,选自具有式(Ar-1)至(Ar-18)的结构的基团,其中通式被下述式(Ar-1-1)至(Ar-16-6)的各自特别优选的实施方式代替(例如,式(Ar-1)被式(Ar-1-1)至(Ar-1-9)之一代替),另外,优选的是以下各式:



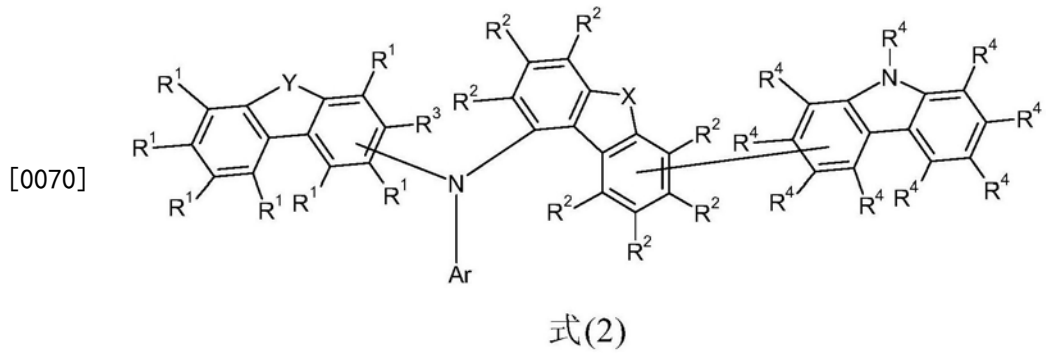
[0066]

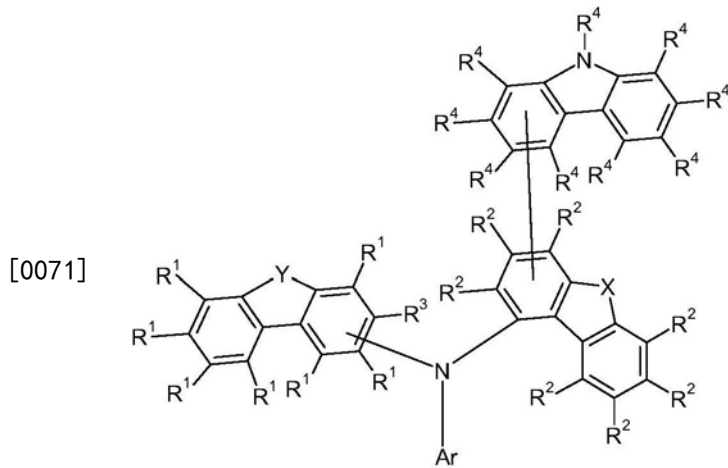




[0068] 其中符号对应于式(1)的符号。

[0069] 在本发明的一个实施方式中,所述化合物是式(2)或式(3)的结构:



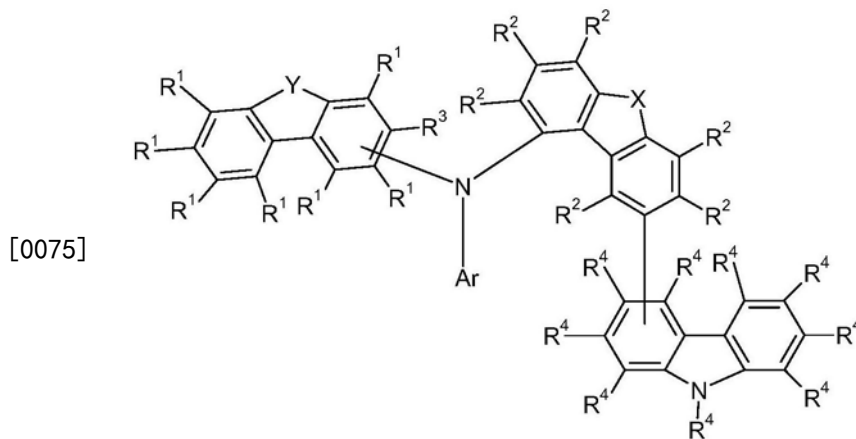


式(3)

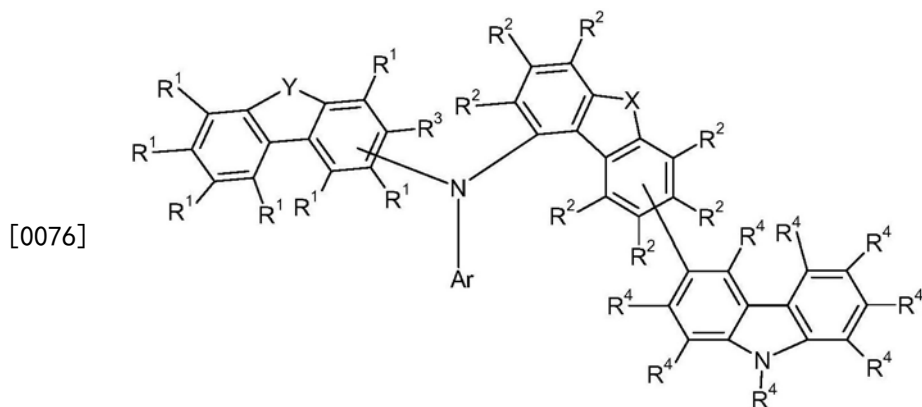
[0072] 其中符号对应于式(1)的符号,其中键合到碳原子的一个 R^2 和一个 R^4 被单键代替,并且在 R^2 的情况下,优选地在式(2)中未键合到氮原子的六元环上的一个 R^2 被单键代替。

[0073] 在本发明的一个优选实施方式中,咪唑不通过它的2位键合。

[0074] 在本发明的其它优选实施方式中,所述化合物是式(2-1)和(2-2)的结构之一的化合物:



式(2-1)

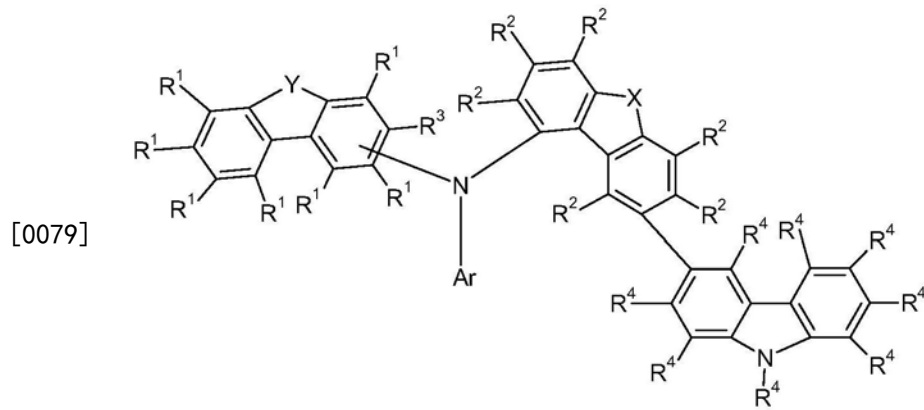


式(2-2)

[0077] 其中符号对应于式(2)的符号,其中式(2-1)中的一个 R^2 和式(2-2)中的键合到碳原子的一个 R^4 被单键代替,并且在式(2-2)的情况下,未键合到氮原子的六元环上的一个 R^2

被单键代替。

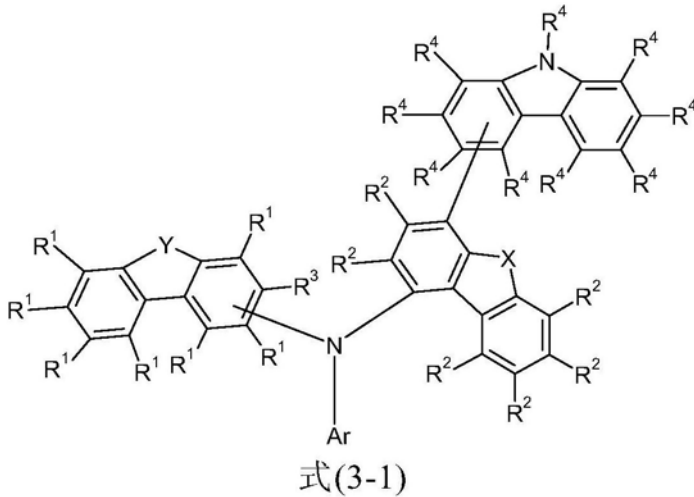
[0078] 在本发明的其它优选实施方式中,所述化合物是式(2-3)的化合物:



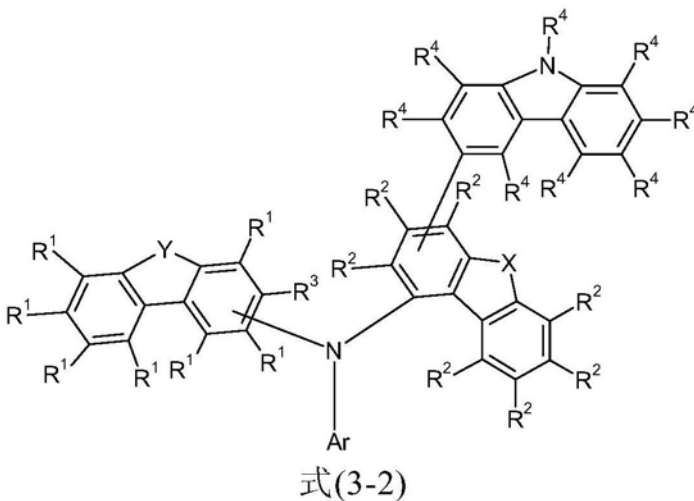
式(2-3)

[0080] 其中符号对应于式(2)的符号。

[0081] 在本发明的其它优选实施方式中,所述化合物是式(3-1)和(3-2)的结构之一的化合物:



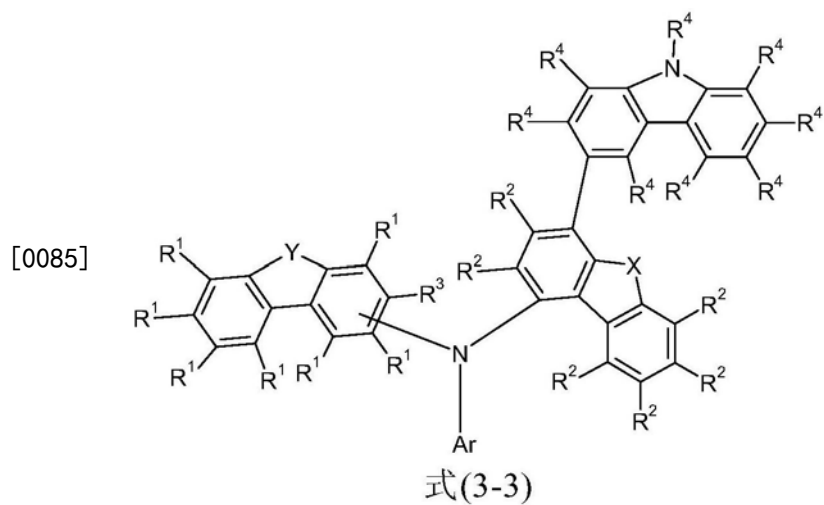
[0082]



[0083] 其中符号对应于式(3)的符号,其中式(3-1)中的一个R²和式(3-2)中的键合到碳原子的一个R⁴被单键代替,并且在式(3-2)的情况下,键合到氮原子的六元环上的一个R²被

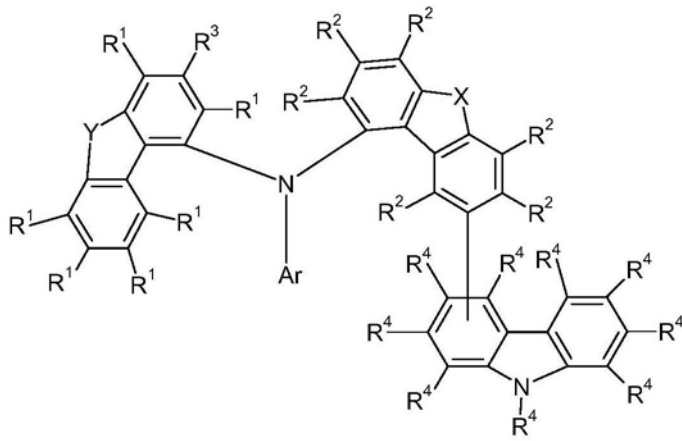
单键代替。

[0084] 在本发明的其它优选实施方式中,所述化合物是式(3-3)的化合物:



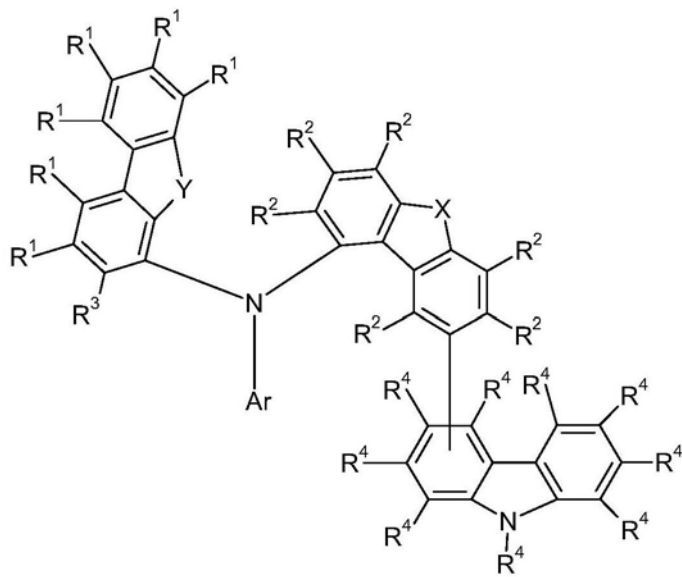
[0086] 其中符号对应于式(3)的符号。

[0087] 在本发明的其它实施方式中,所述化合物是式(2-1a)、(2-1b)、(2-2a)、(2-2b)的化合物:

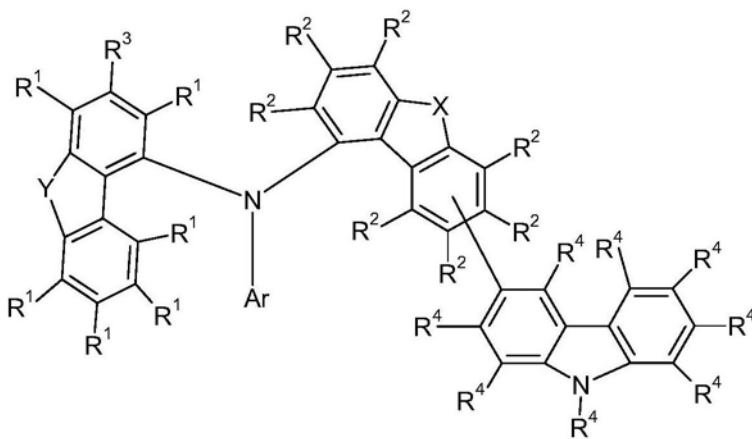


式(2-1a)

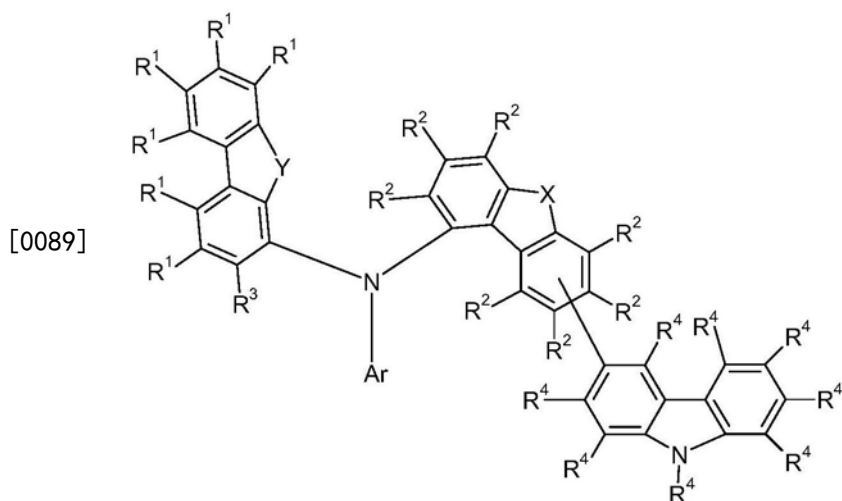
[0088]



式(2-1b)



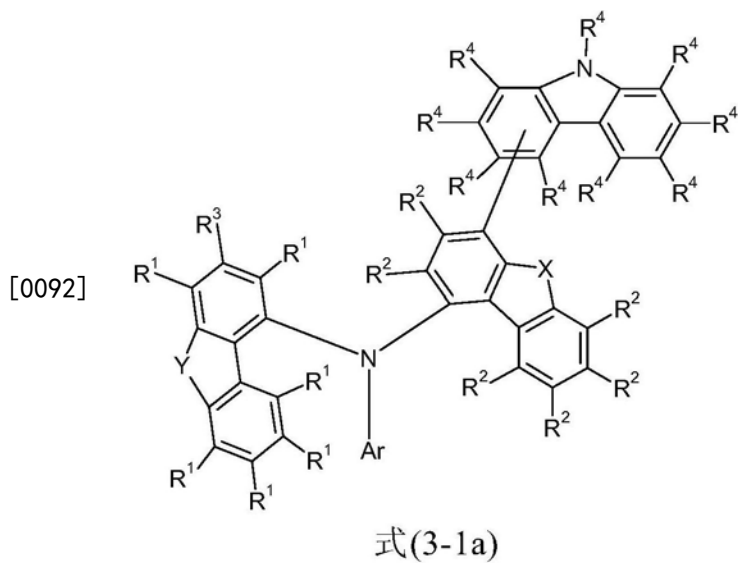
式(2-2a)

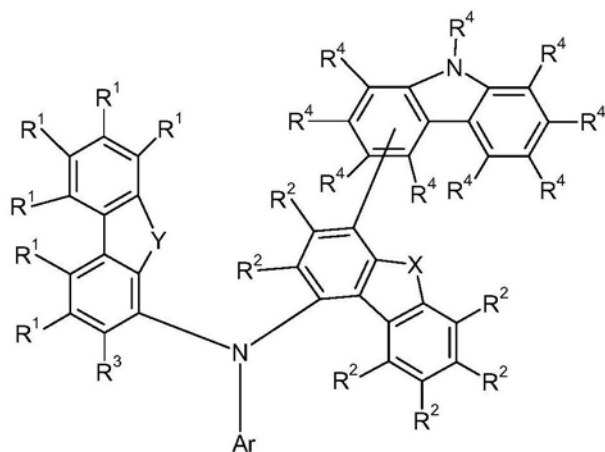


式(2-2b)

[0090] 其中符号对应于式(2)的符号。

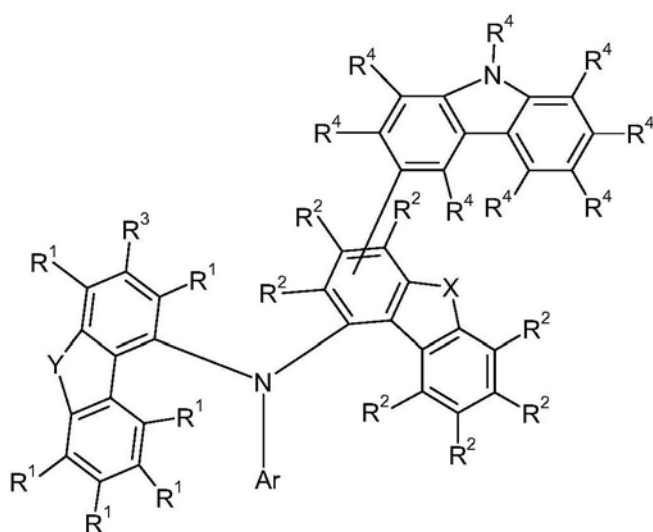
[0091] 在本发明的其它实施方式中,所述化合物是式(3-1a)、(3-1b)、(3-2a)或(3-2b)的化合物:



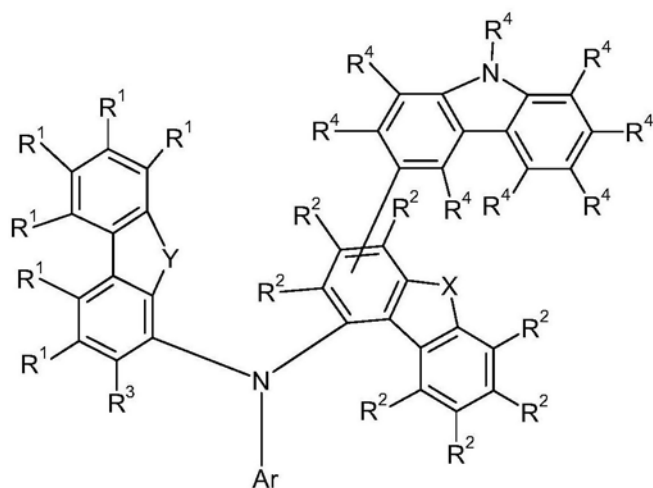


式(3-1b)

[0093]



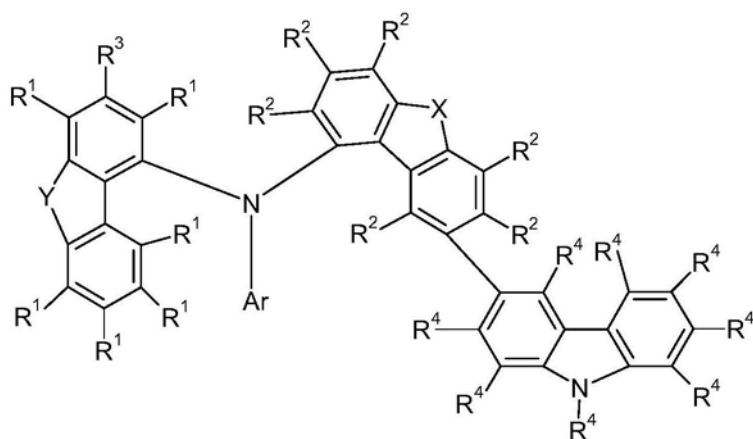
式(3-2a)



式(3-2b)

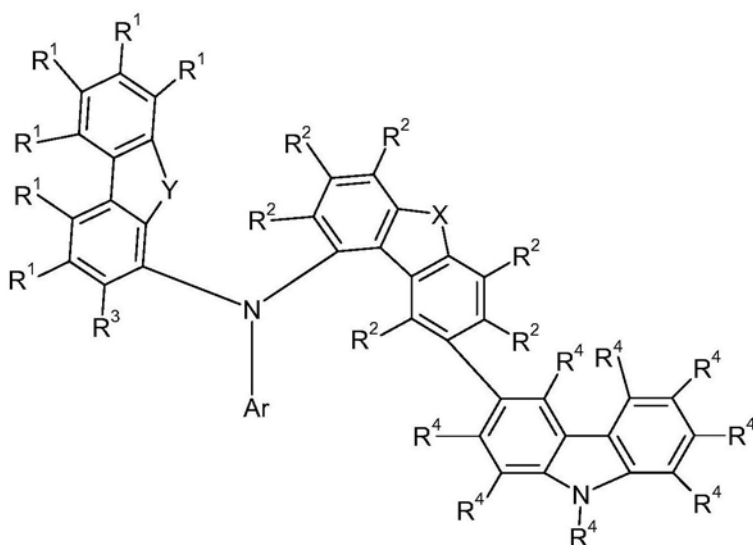
[0094] 其中符号对应于式(3)的符号。

[0095] 在本发明的其它优选实施方式中,所述化合物是式(2-3a)或(2-3b)的化合物:



式(2-3a)

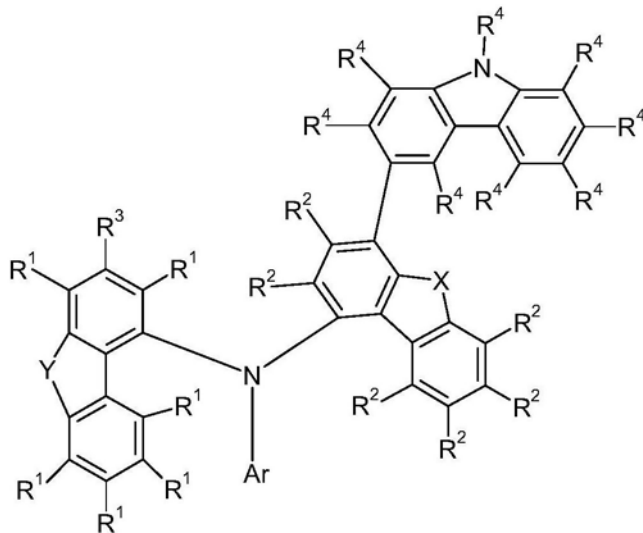
[0096]



式(2-3b)

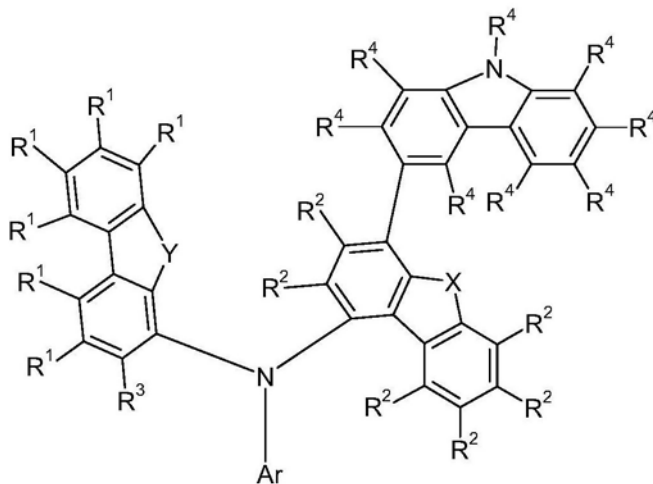
[0097] 其中符号对应于式(2-3)的符号。

[0098] 在本发明的其它优选实施方式中,所述化合物是式(3-3a)或(3-3b)的化合物:



式(3-3a)

[0099]



式(3-3b)

[0100] 其中符号对应于式(3-3)的符号。

[0101] 在本发明的其它实施方式中, R^1 和 R^3 在每种情况下相同或不同,并且在芳族或杂芳族环系的情况下,选自式(Ar-1)至(Ar-16)之一,其中符号的定义对应于为Ar所定义的符号,并且*是连接到芳族环系的键。

[0102] 优选地,键合到Ar的R取代基选自H,D,F,CN, $N(Ar^1)_2$,具有1至8个碳原子、优选地具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基,或具有3至8个碳原子、优选地具有3、4、5或6个碳原子的支链或环状烷基,或具有2至8个碳原子、优选地具有2、3或4个碳原子的烯基(其中所述烷基或烯基在每种情况下可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的),或具有6至24个芳族环原子、优选地具有6至18个芳族环原子、更优选地具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的;同时,任选地,键合到相邻碳原子的两个R取代基可以形成单环或多环脂族环系,所述单环或多环脂族环系可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的。

[0103] 当Y是 CR_2 时,优选地,键合到这个碳原子的R基团在每种情况下相同或不同,并且是具有1至8个碳原子、优选地具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基,或具有3至8个碳原子、优

选地具有3、4、5或6个碳原子的支链或环状烷基,或具有2至8个碳原子、优选地具有2、3或4个碳原子的烯基(,其中每个烷基或烯基可以被一个或多个 R^4 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被O代替,并且其中一个或多个氢原子可以被D或F代替),或具有6至24个芳族环原子、优选地具有6至18个芳族环原子、更优选地具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^4 基团取代;同时,任选地,两个R取代基可以形成可被一个或多个 R^4 基团取代的单环或多环脂族环系。两个R取代基之间的成环形成螺体系。

[0104] 优选地,所述 R^1 取代基选自H,D,F,CN, $N(Ar^1)_2$,具有1至8个碳原子、优选地具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基,或具有3至8个碳原子、优选地具有3、4、5或6个碳原子的支链或环状烷基,或具有2至8个碳原子、优选地具有2、3或4个碳原子的烯基(,其中所述烷基或烯基在每种情况下可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的),或具有6至24个芳族环原子、优选地具有6至18个芳族环原子、更优选地具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的;同时,任选地,键合到同一碳原子或相邻碳原子的两个 R^1 取代基或两个 R^1 和 R^3 取代基可以形成单环或多环脂族环系,所述单环或多环脂族环系可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的。

[0105] 优选地,所述 R^2 取代基选自H,D,F,CN, $N(Ar^1)_2$,具有1至8个碳原子、优选地具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基,或具有3至8个碳原子、优选地具有3、4、5或6个碳原子的支链或环状烷基,或具有2至8个碳原子、优选地具有2、3或4个碳原子的烯基(,其中所述烷基或烯基在每种情况下可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的),或具有6至24个芳族环原子、优选地具有6至18个芳族环原子、更优选地具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的;同时,任选地,键合到同一碳原子或相邻碳原子的两个 R^2 取代基可以形成单环或多环脂族环系,所述单环或多环脂族环系可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的。

[0106] 优选地,所述 R^3 取代基选自H,D,F,CN, $N(Ar^1)_2$,具有1至8个碳原子、优选地具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基,或具有3至8个碳原子、优选地具有3、4、5或6个碳原子的支链或环状烷基,或具有2至8个碳原子、优选地具有2、3或4个碳原子的烯基(,其中所述烷基或烯基在每种情况下可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的),或具有6至24个芳族环原子、优选地具有6至18个芳族环原子、更优选地具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述基团中的每个可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的;同时,任选地,键合到同一碳原子或相邻碳原子的两个 R^3 和 R^1 取代基可以形成单环或多环脂族环系,所述单环或多环脂族环系可以被一个或多个 R^4 基团取代,但优选是未取代的。

[0107] 优选地,所述 R^4 取代基选自H,D,F,CN, $N(Ar^1)_2$, $N(R^5)_2$,具有1至8个碳原子、优选地具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基或具有3至8个碳原子、优选地具有3、4、5或6个碳原子的支链或环状烷基或具有2至8个碳原子、优选地具有2、3或4个碳原子的烯基(,其中所述烷基或烯基在每种情况下可以被一个或多个 R^5 基团取代,但优选是未取代的),或具有6至24个芳族环原子、优选地具有6至18个芳族环原子、更优选地具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述基团中的每个可以被一个或多个非芳族 R^5 基团取代,但优选是未取代的;同时,任选地,键合到同一碳原子或相邻碳原子的两个 R^4 取代基可以形成单环或多环脂族

环系,所述单环或多环脂族环系可以被一个或多个 R^5 基团取代,但优选是未取代的。

[0108] 当E或G是 NR^4 时,优选地,键合到该氮原子的 R^4 基团在每种情况下相同或不同,并且是具有5至24个芳族环原子并且在每种情况下可以被一个或多个 R^5 基团取代的芳族或杂芳族环系,更优选为具有6至18个芳族环原子并且可以被一个或多个 R^5 基团取代的芳族或杂芳族环系。适合的 R^4 取代基的实例选自苯基,邻、间或对联苯,三联苯特别是支链的三联苯,四联苯特别是支链的四联苯,1-、2-、3-或4-苄基,1-、2-、3-或4-螺二苄基,吡啶基,嘧啶基,1,3,5-三嗪基,4,6-二苯基-1,3,5-三嗪基,1-、2-、3-或4-二苯并呋喃基,1-、2-、3-或4-二苯并噻吩基和1-、2-、3-或4-咪唑基,其中所述咪唑基在氮原子上被H或D之外的 R^5 基团取代。这些基团各自可以被一个或多个 R^5 基团取代,但优选是未取代的。

[0109] 在本发明的其它实施方式中,所述化合物除了中心氮原子之外不包含任何其它未桥接的胺。这意味着例如没有基团是 $N(Ar^1)_2$ 或 $N(R^4)_2$ 。

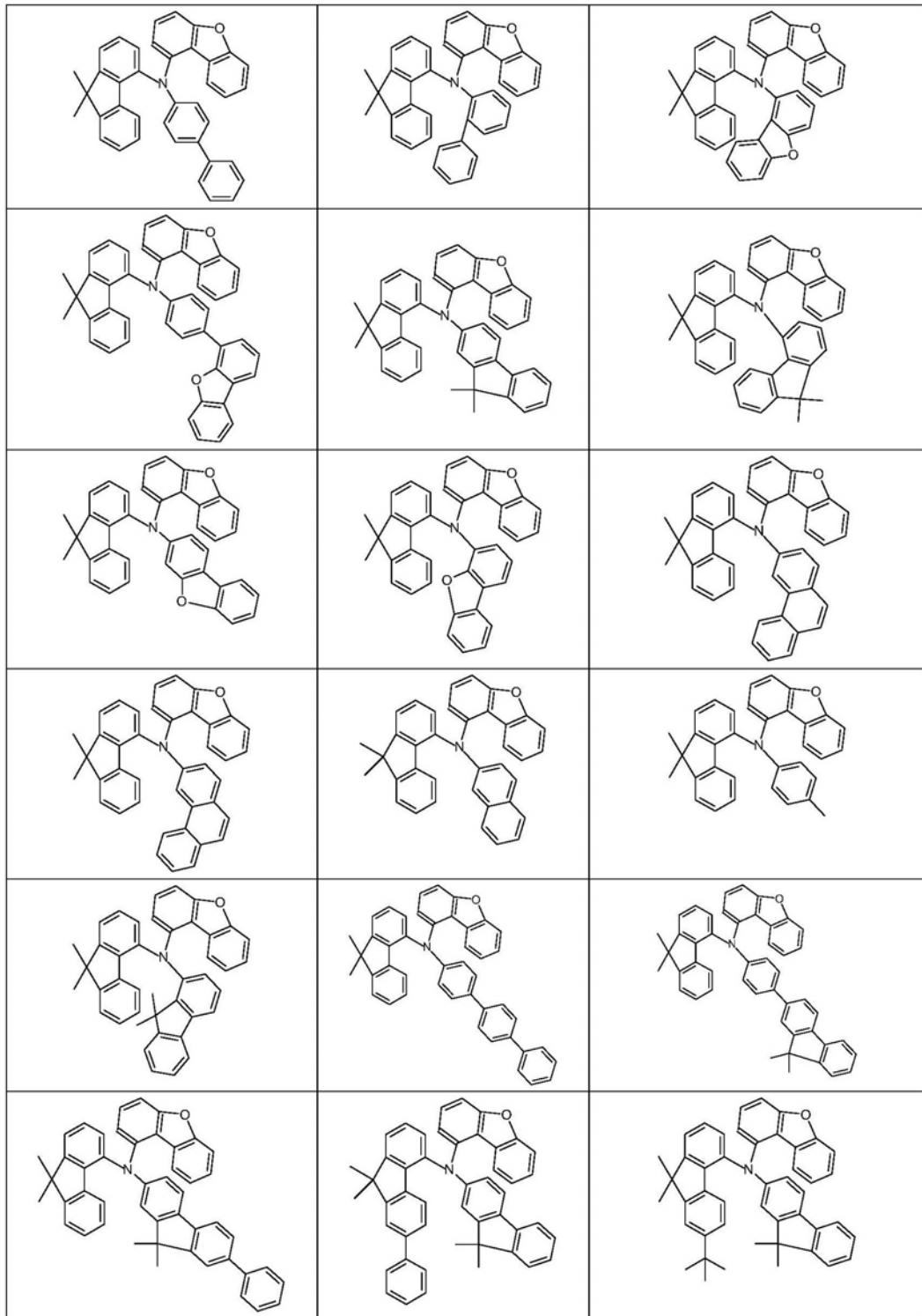
[0110] 在本发明的其它实施方式中,式(1)中的至少一个 R 、 R^1 、 R^2 或 R^3 是杂芳基。

[0111] 在本发明的其它实施方式中,Ar不是式(Ar-10-2)的基团例如2-苄基。

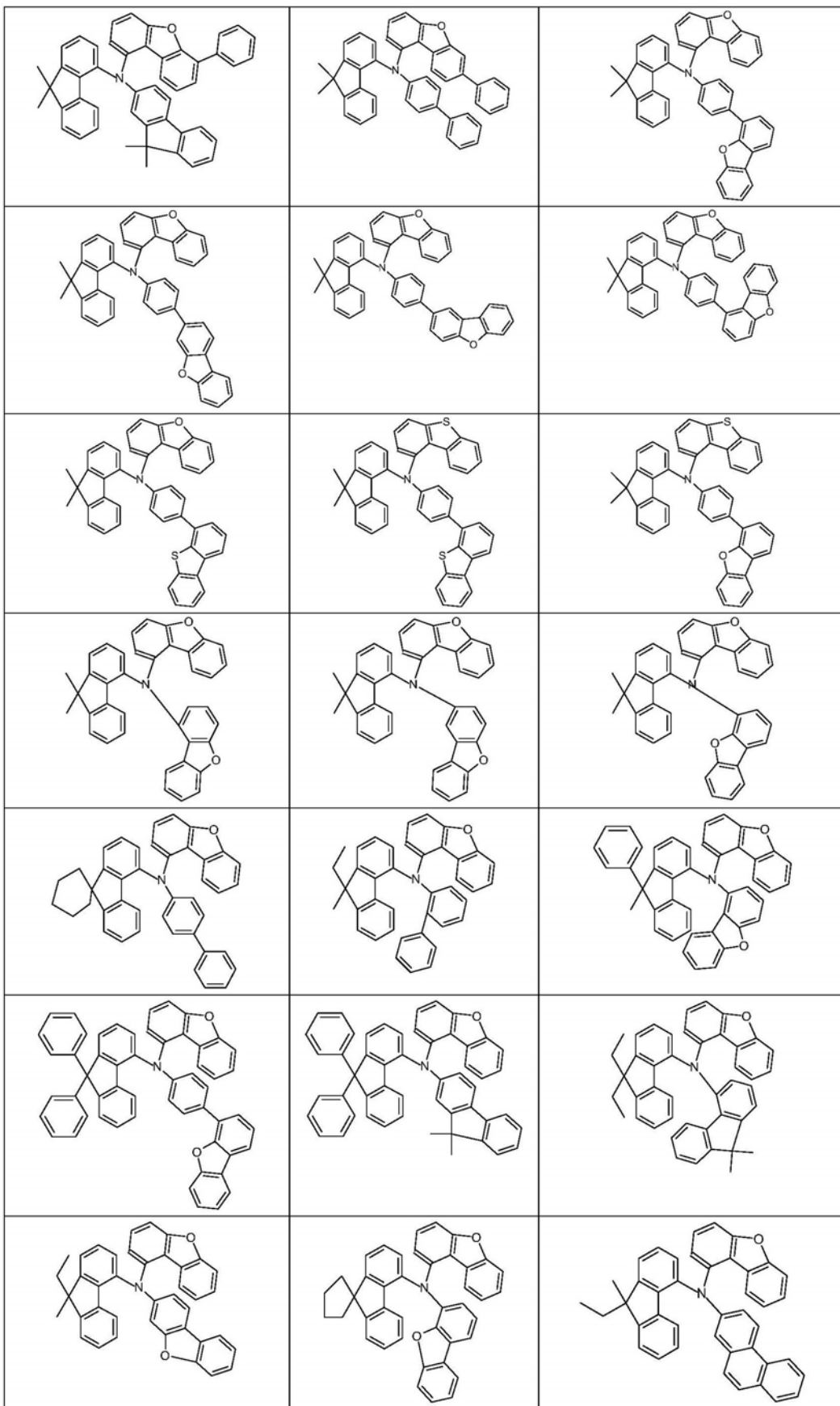
[0112] 上面提到的优选情况可以单独或一起出现。优选地,上面提到的优选情况一起出现。

[0113] 本发明的合适化合物的实例是下面示出的结构。

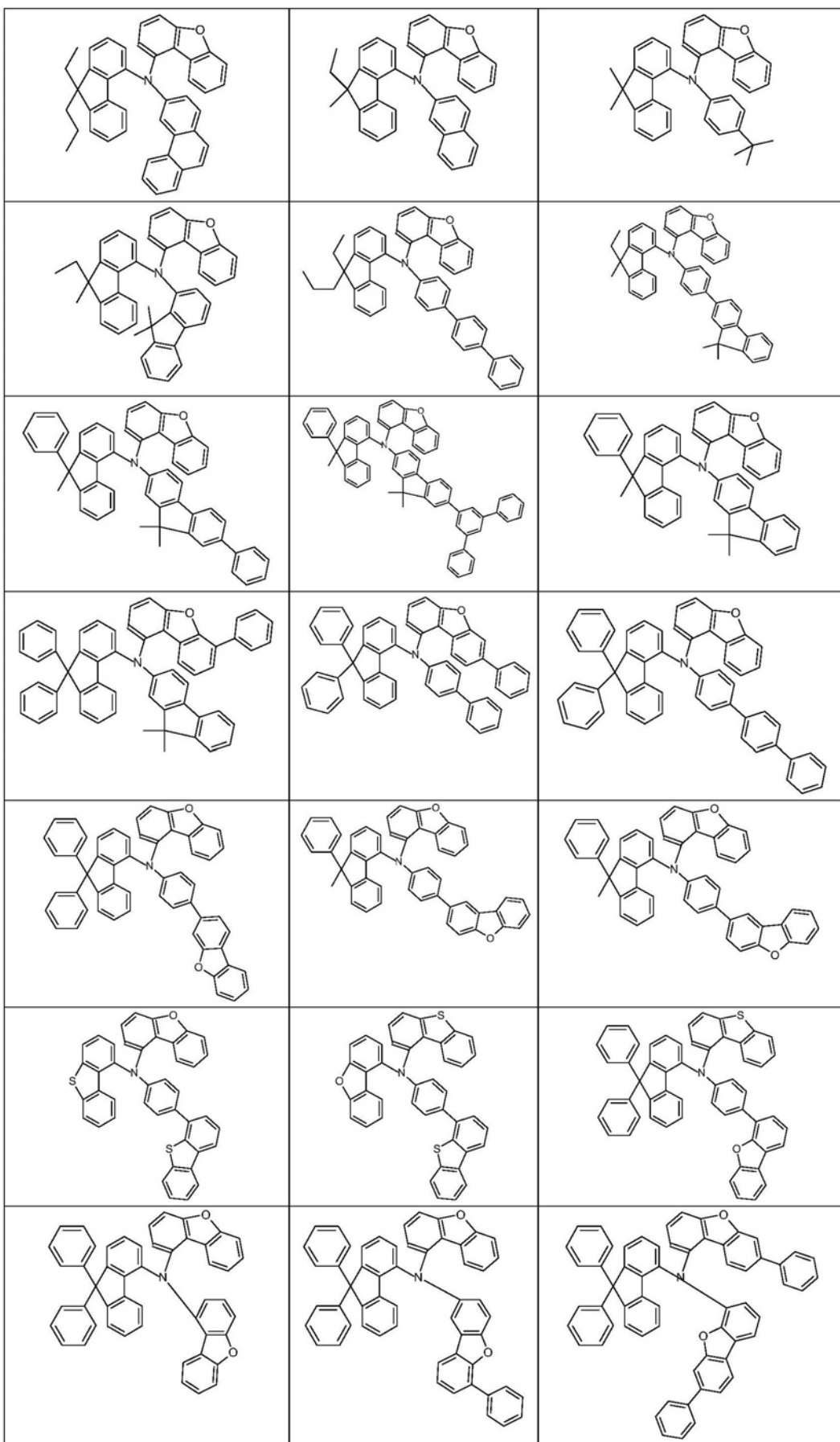
[0114]



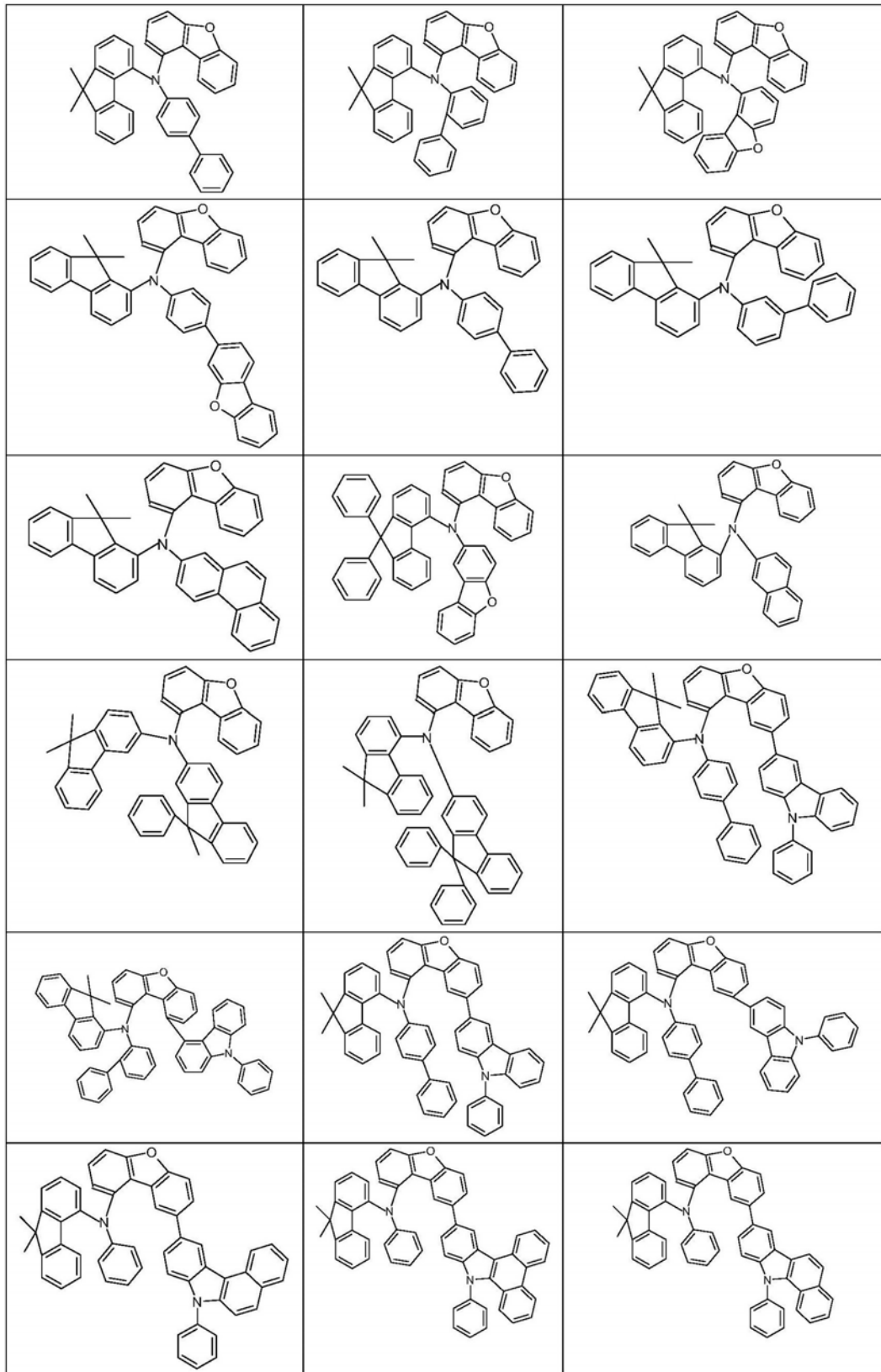
[0115]



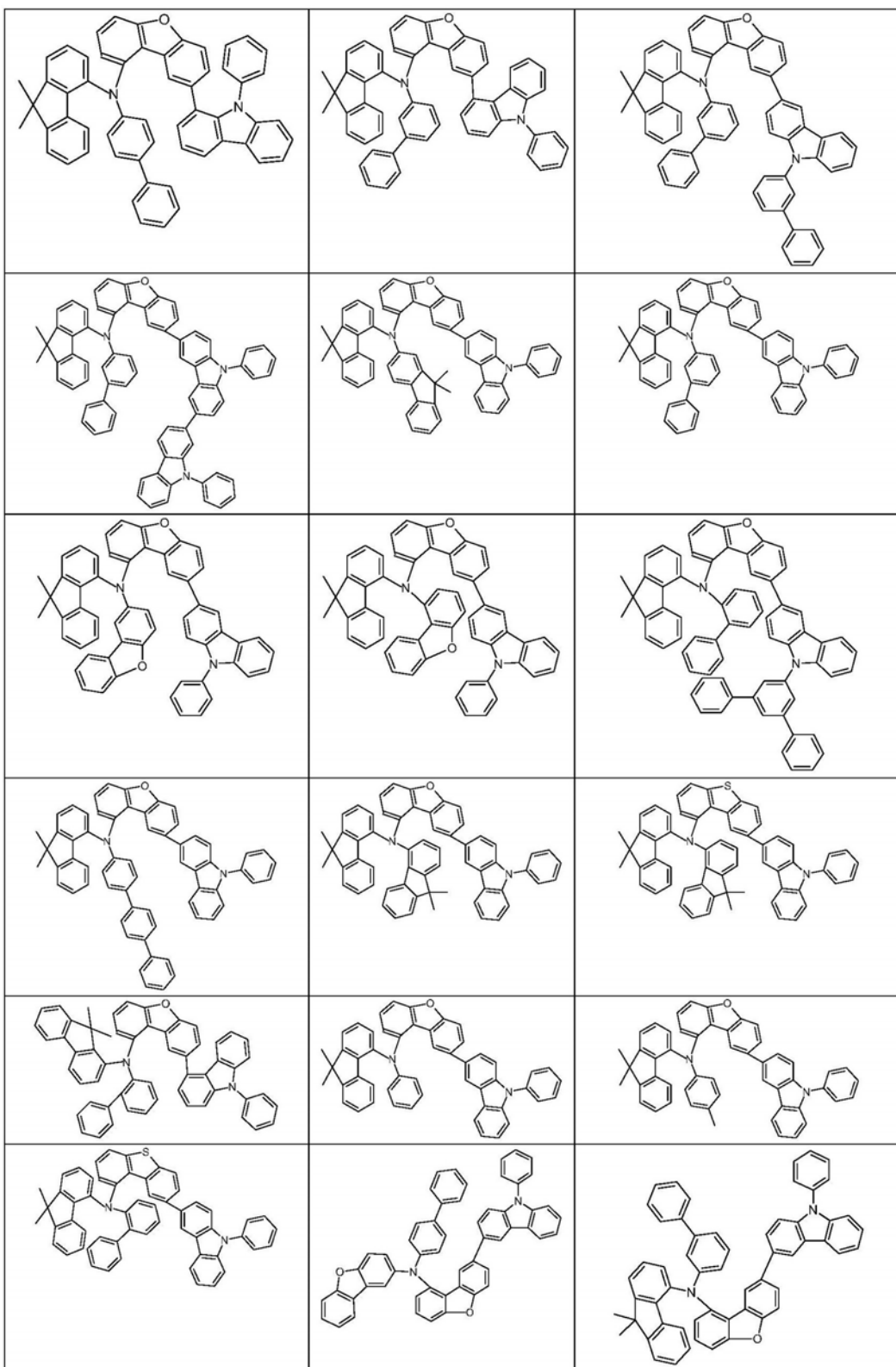
[0116]



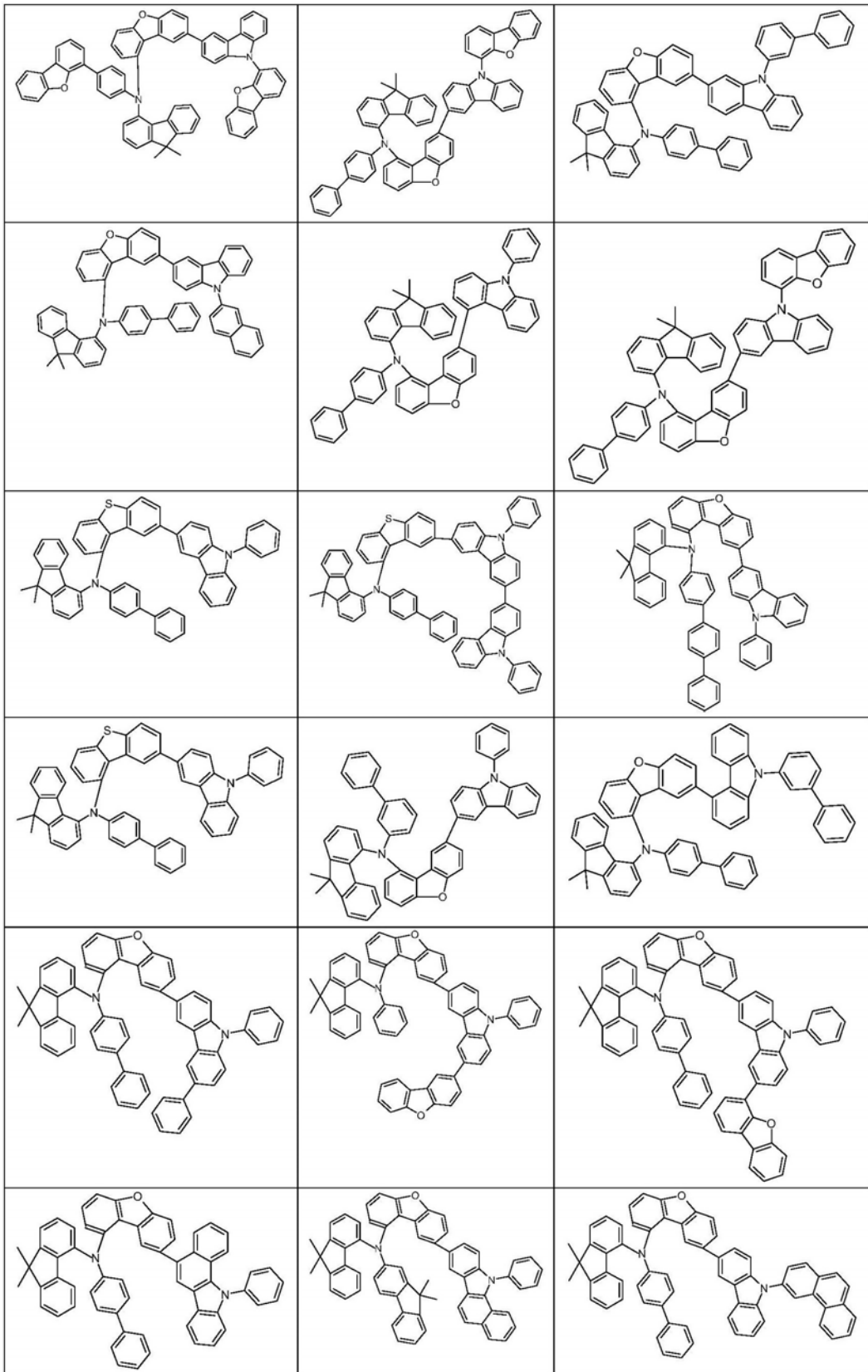
[0117]



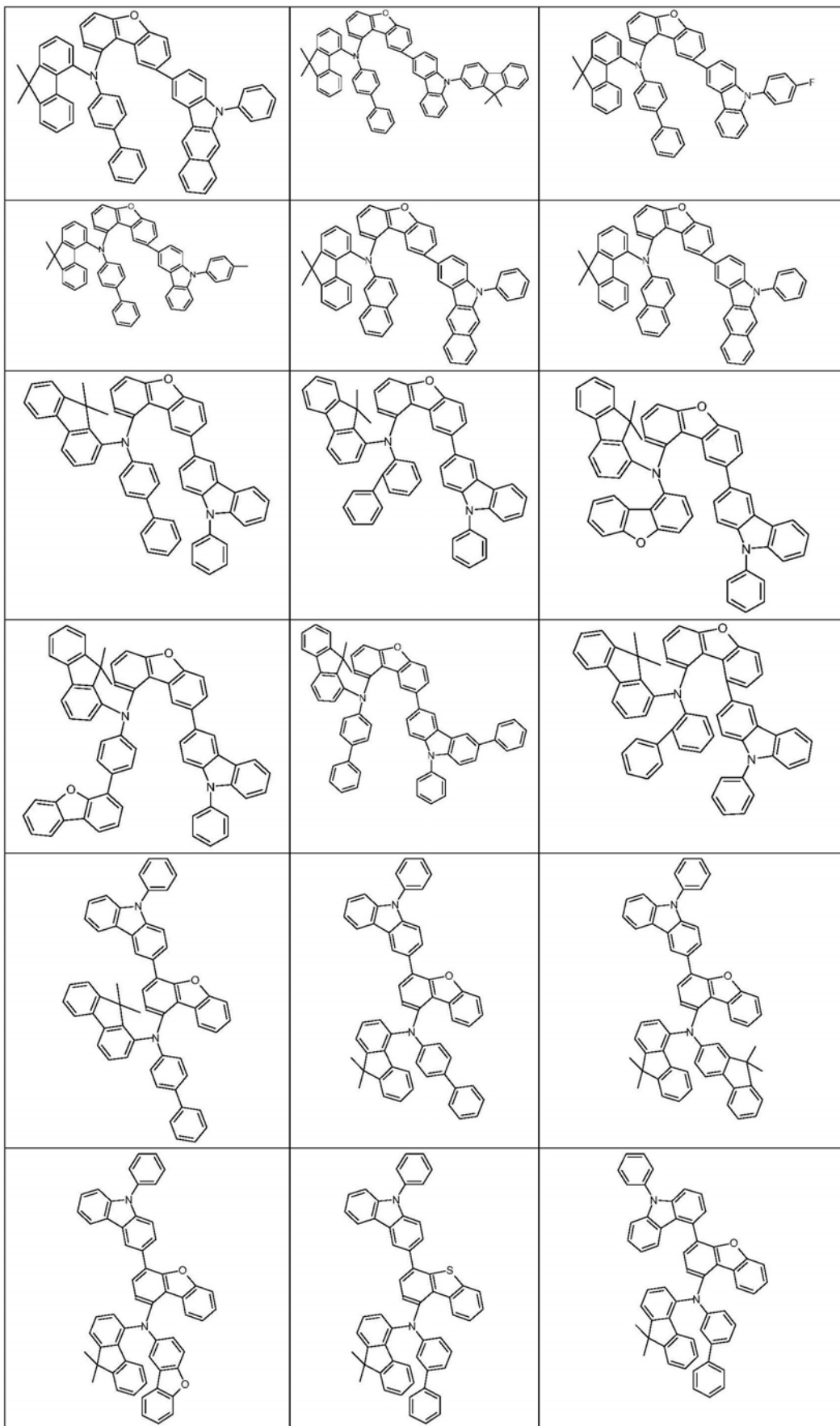
[0118]



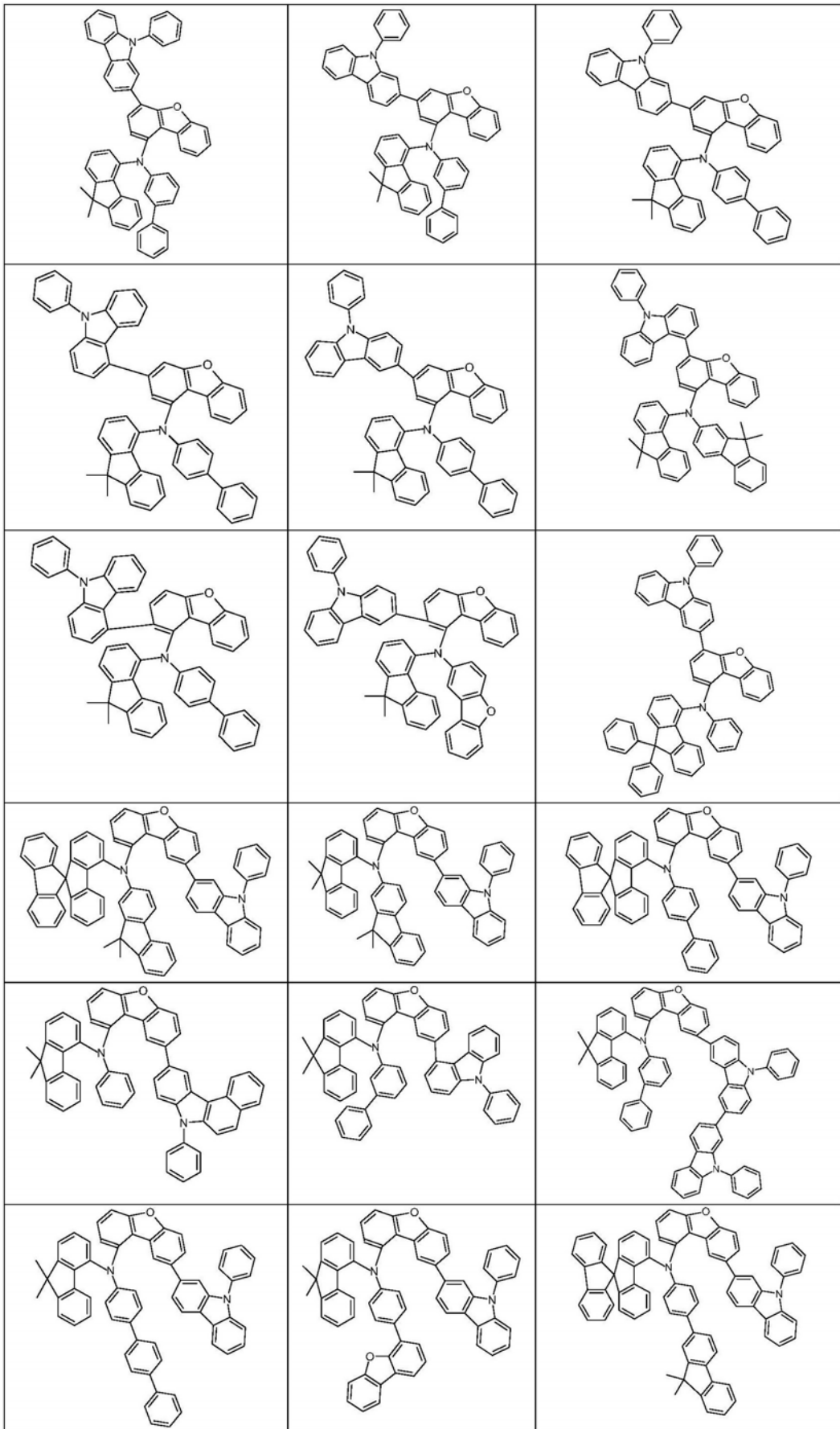
[0119]



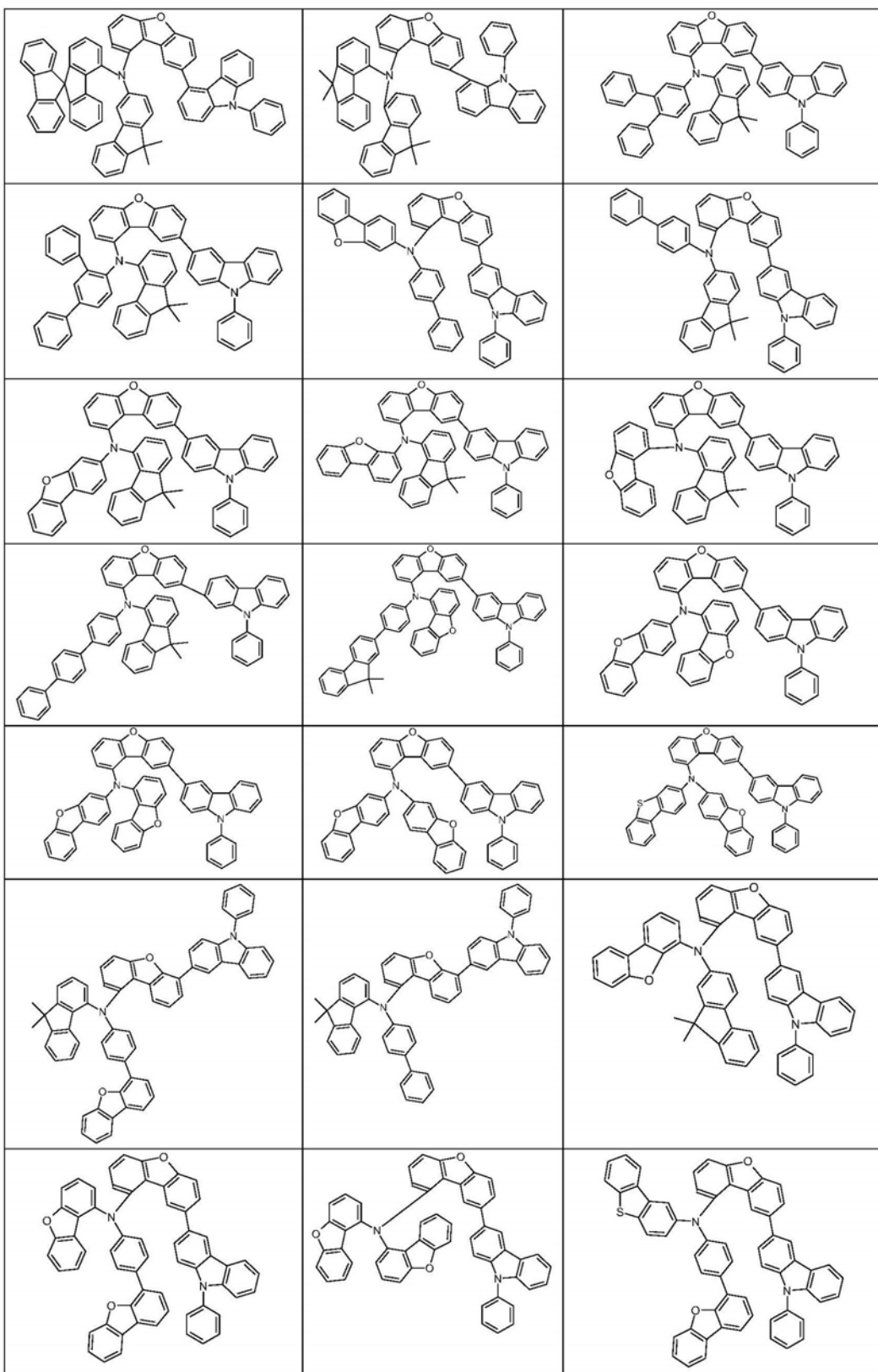
[0120]



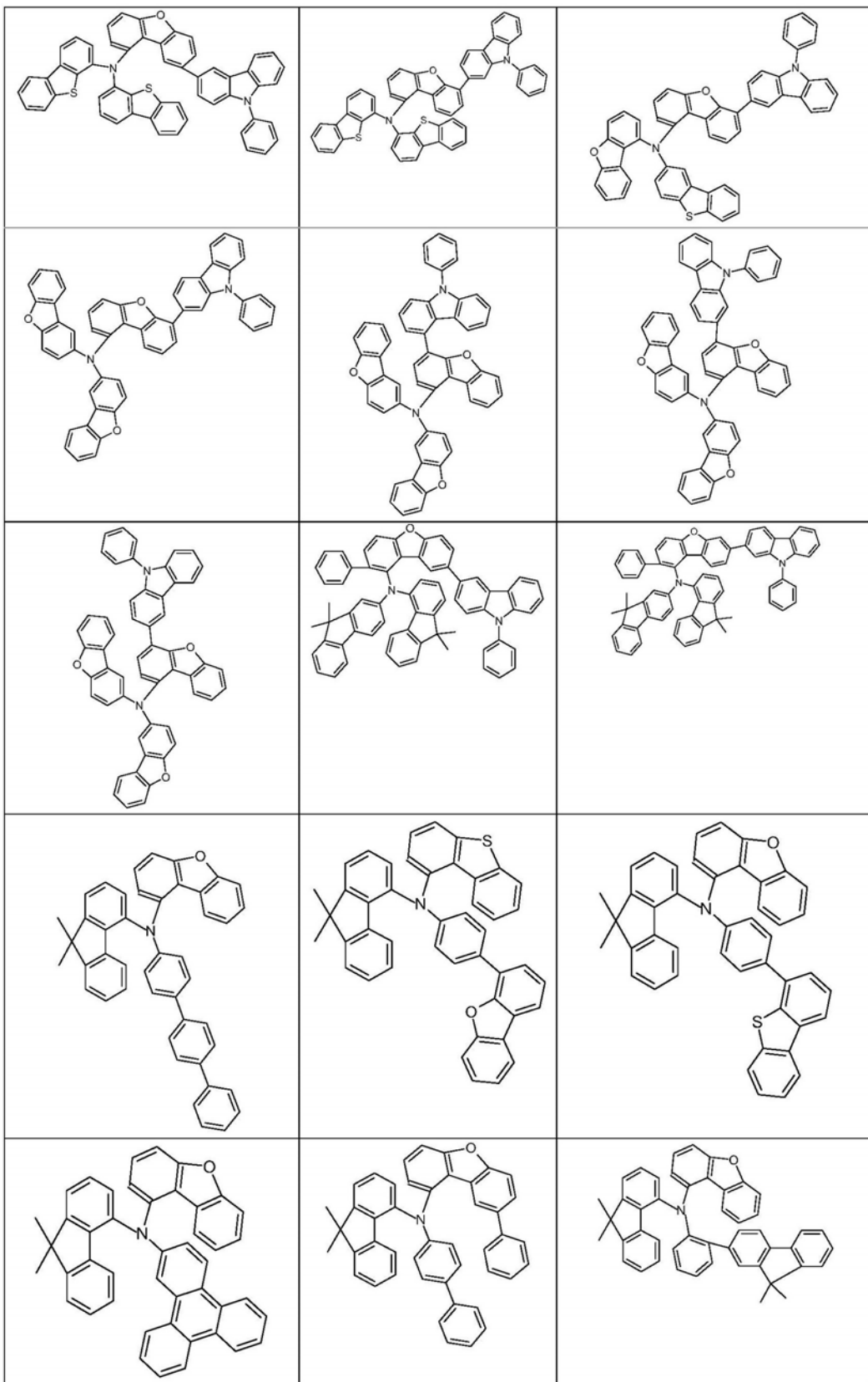
[0121]



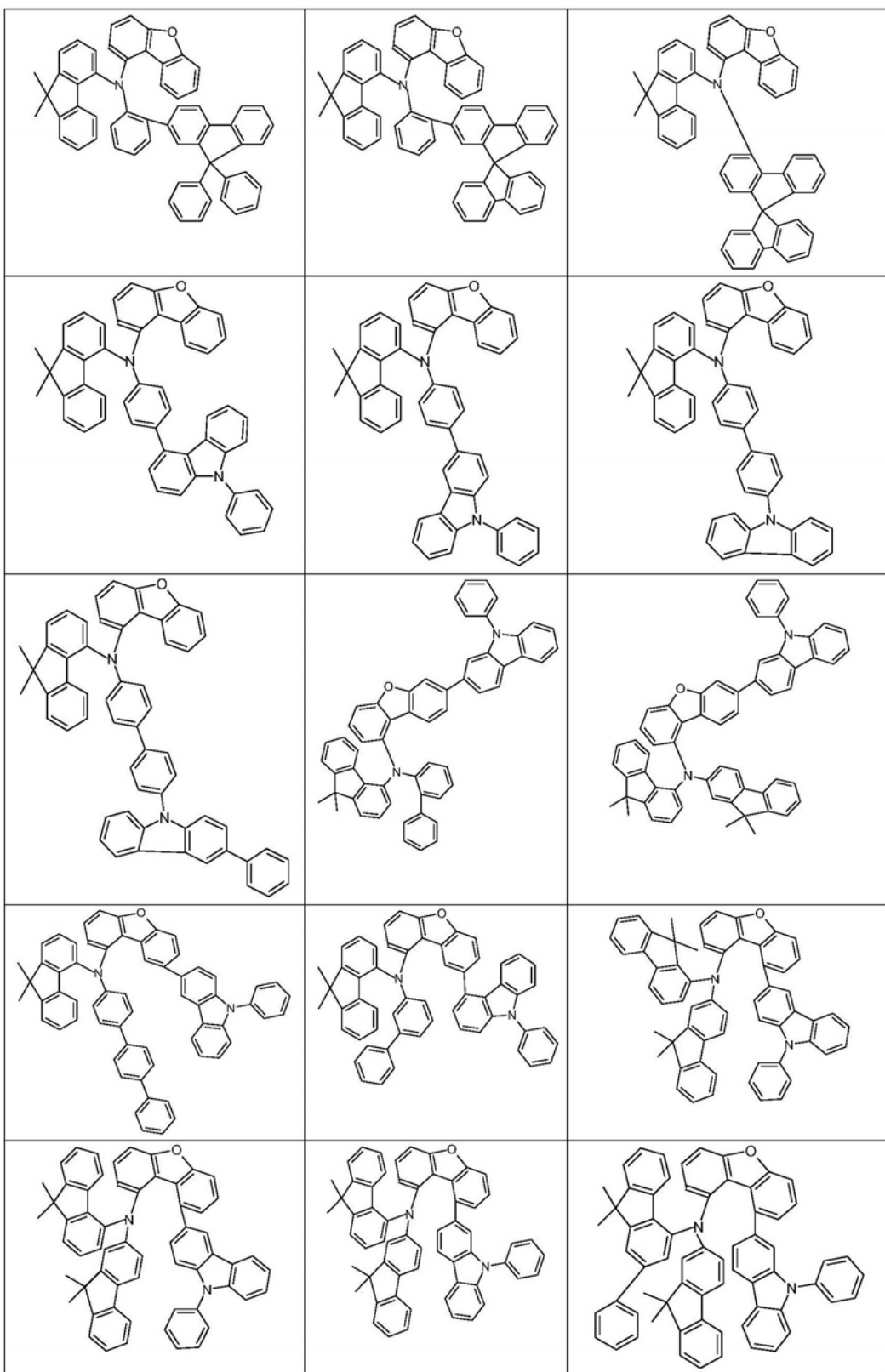
[0122]



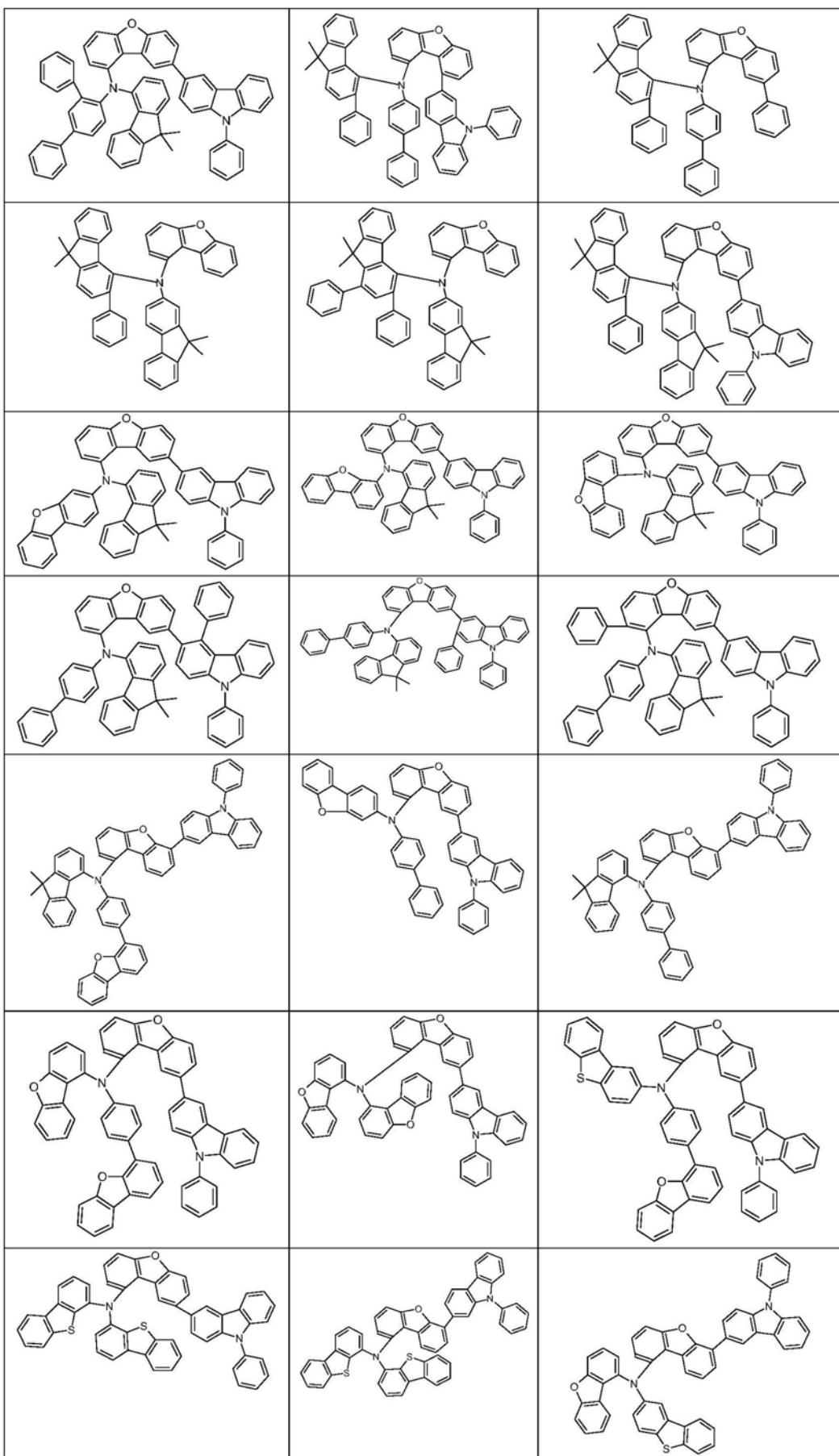
[0123]



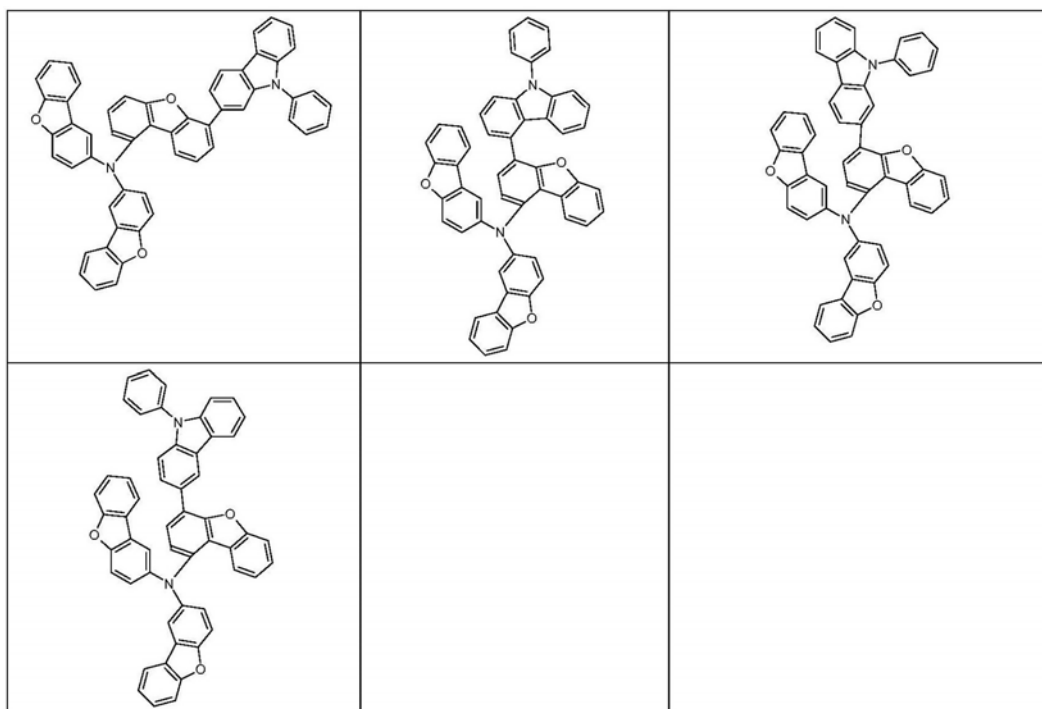
[0124]



[0125]



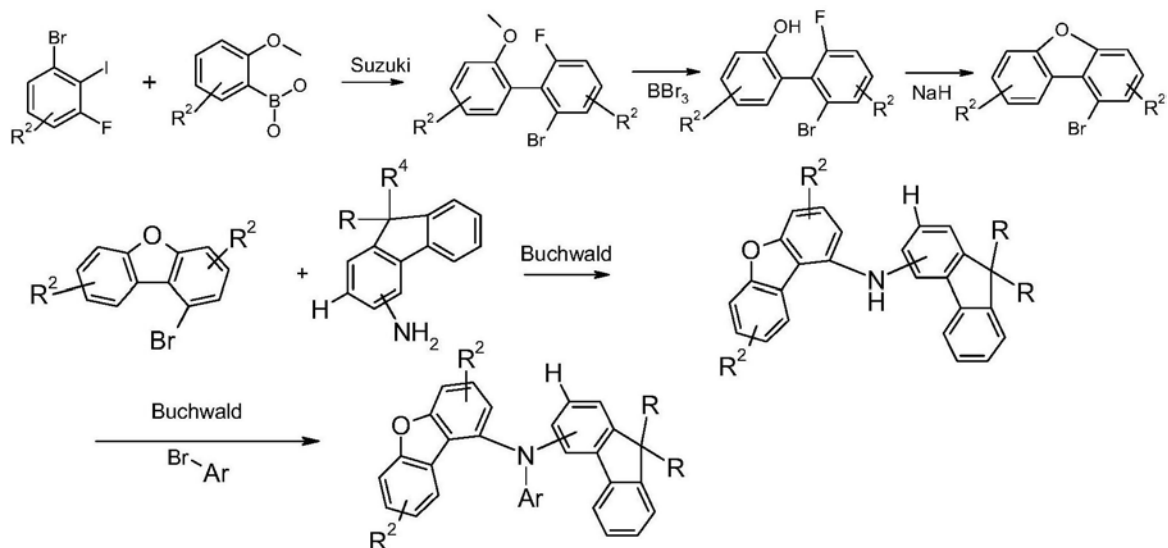
[0126]



[0127] 本发明的化合物可以通过本领域技术人员已知的合成步骤,例如溴化、Suzuki偶联、Ullmann偶联、Hartwig-Buchwald偶联等来制备。适合的合成方法一般来说在下述方案1中示出:

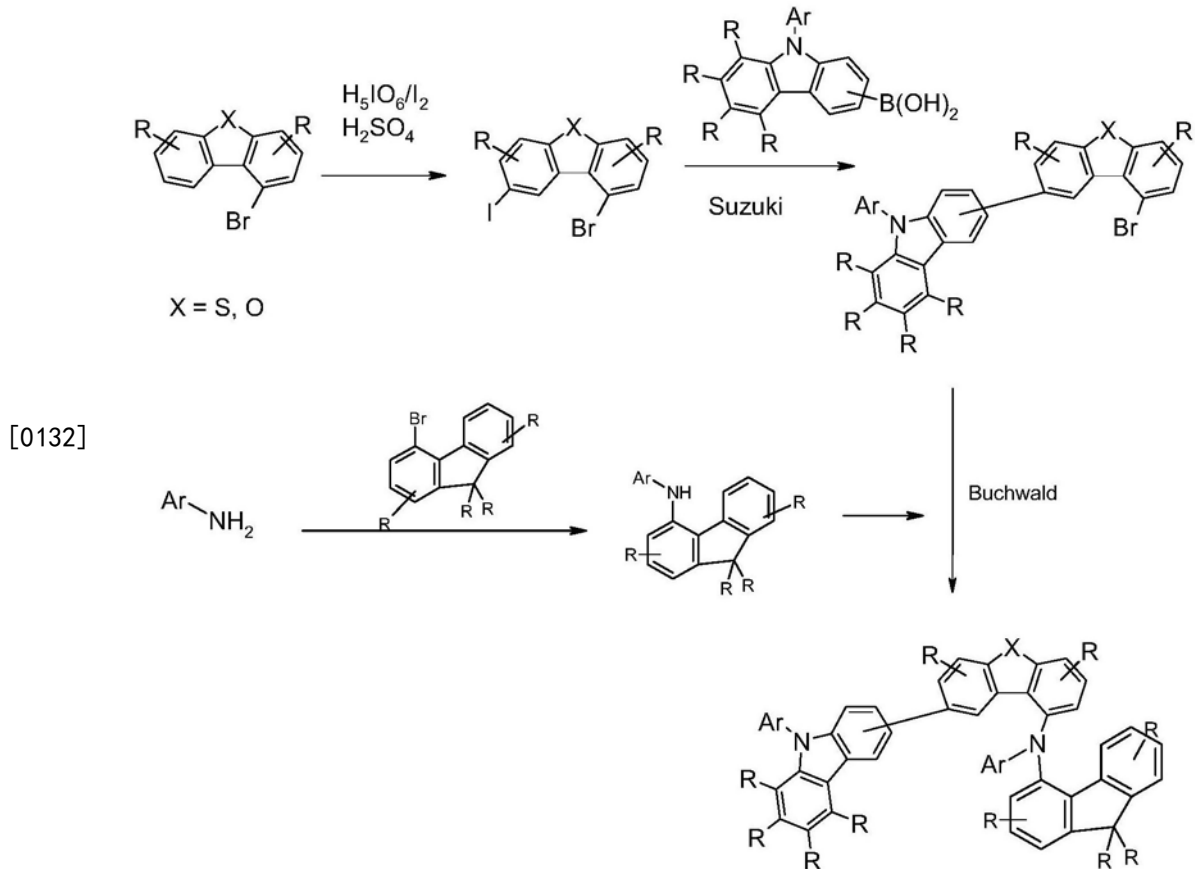
[0128] 方案1

[0129]



[0130] 式(2)的化合物可以按照下述方案(2)获得:

[0131] 方案2



[0133] 在这个方案中,根据式(1)或(2)的R是R、R¹、R²或R³。除了茚衍生物之外,相应地也可以使用二苯并呋喃衍生物或二苯并噻吩衍生物。

[0134] 为了从液相通过例如旋涂或印刷方法加工本发明的化合物,需要本发明的化合物的制剂。这些制剂可以是例如溶液、分散液或乳液。为此目的,使用两种或更多种溶剂的混合物可以是优选的。适合且优选的溶剂是例如甲苯、苯甲醚、邻、间或对二甲苯、苯甲酸甲酯、均三甲苯、萘满、藜芦醚、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯特别是3-苯氧基甲苯、(-)-蒎酮、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯并噻唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯烷酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮、 α -松油醇、苯并噻唑、苯甲酸丁酯、枯烯、环己醇、环己酮、环己基苯、萘烷、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茛满、苯甲酸甲酯、NMP、对伞花炔、苯乙醚、1,4-二异丙基苯、二苯甲基醚、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、六甲基茛满或这些溶剂的混合物。

[0135] 因此,本发明还提供了包含本发明的化合物和至少一种其它化合物的制剂。所述其它化合物可以是例如溶剂,特别是上面提到的溶剂之一或这些溶剂的混合物。所述其它化合物可选地可以是至少一种同样用于电子器件中的其它有机或无机化合物,例如发光化合物特别是磷光掺杂剂和/或其它基质材料。适合的发光化合物和其它基质材料列于下面与有机电致发光器件有关的部分中。这种其它化合物也可以是聚合的。

[0136] 本发明的化合物和混合物适合用于电子器件中。电子器件意指含有至少一个层的器件,所述层含有至少一种有机化合物。该组件也可以包含无机材料或完全由无机材料形

成的层。

[0137] 因此,本发明还提供了本发明的化合物或混合物在电子器件、特别是有机电致发光器件中的用途。

[0138] 本发明还提供了包含至少一种上文详述的本发明的化合物或混合物的电子器件。在这种情况下,上面为所述化合物详细描述的首选情况也适用于所述电子器件。

[0139] 所述电子器件优选地选自有机电致发光器件(OLED、PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机染料敏化太阳能电池、有机光检测器、有机感光器、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-laser)和有机等离子体发射器件,优选为有机电致发光器件(OLED、PLED),特别是磷光OLED。

[0140] 所述有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,它也可以包含其它层,例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和/或电荷产生层。同样地,可以将例如具有激子阻挡功能的中间层引入到两个发光层之间。然而,应该指出,这些层中的每一个不是一定必须存在。在这种情况下,有机电致发光器件可以含有一个发光层,或者它可以含有多个发光层。如果存在多个发光层,则它们优选地总共具有多个在380nm至750nm之间的发光峰值,使得总体结果是发白光;换句话说,在所述发光层中使用各种不同的可以发射荧光或磷光的发光化合物。本发明的一个实施方式涉及具有三个发光层的体系,其中所述三个层显示出蓝光、绿光和橙光或红光发射。这些层可以是荧光或磷光发光层或其中荧光和磷光发光层相互组合的混杂体系。本发明的另一个实施方式涉及串联OLED。发射白光的电致发光器件可用于例如照明应用,而且也可以与彩色滤光片组合用于全色显示器。

[0141] 根据具体的结构,根据上面详述的实施方式的本发明的化合物可以用于不同的层中。根据具体的取代,优选的有机电致发光器件包含式(1)或根据优选实施方式的化合物作为基质材料,用于荧光或磷光发光体或用于表现出TADF(热激活延迟荧光)的发光体、特别是用于磷光发光体,和/或用于电子传输层中和/或电子阻挡或激子阻挡层中和/或空穴传输层和/或空穴注入层中。在这种情形中,上面详述的首选实施方式也适用于所述材料在有机电子器件中的用途。

[0142] 在本发明的一个优选实施方式中,式(1)或根据优选实施方式的化合物作为基质材料,用于发光层中的荧光或磷光化合物,特别是用于磷光化合物。在这种情况下,所述有机电致发光器件可以含有一个发光层,或者它可以含有多个发光层,其中至少一个发光层含有至少一种本发明的化合物作为基质材料。

[0143] 当式(1)或根据优选实施方式的化合物作为基质材料用于发光层中的发光化合物时,它优选地与一种或多种磷光材料(三重态发光体)相组合使用。在本发明的情形中,磷光意指来自于自旋多重度 >1 的激发态、特别是来自于激发三重态的发光。在本申请的情形中,所有发光过渡金属络合物和发光镧系金属络合物,特别是所有铈、铂和铜络合物,应该被当作磷光化合物。

[0144] 式(1)或根据优选实施方式的化合物与所述发光化合物的混合物,以发光体与基质材料的总混合物计,含有99体积%至1体积%之间、优选地98体积%至10体积%之间、更优选地97体积%至60体积%之间、特别是95体积%至80体积%之间的所述式(1)或根据优

选实施方式的化合物。相应地,所述混合物以发光体与基质材料的总混合物计,含有1体积%至99体积%之间、优选地2体积%至90体积%之间、更优选地3体积%至40体积%之间、特别是5体积%至20体积%之间的所述发光体。如果所述化合物从溶液加工,则优选地使用以重量%为单位的相应量而不是上面指明的以体积%为单位的量。

[0145] 特别地,适合的磷光化合物(=三重态发光体)是当被适当地激发时发光,优选地在可见光区域内发光,并且也含有至少一个原子序数大于20、优选地大于38并小于84、更优选地大于56并小于80的原子,特别是具有这种原子序数的金属原子的化合物。所使用的优选磷光发光体是含有铜、钼、钨、铼、钒、铈、铉、铀、钋、银、金或铯的化合物,特别是含有铯或钋的化合物。在本发明的情形中,含有上述金属的所有发光化合物都被当作磷光化合物。

[0146] 上述发光体的实例可以在申请WO 00/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373、US 2005/0258742、WO 2009/146770、WO 2010/015307、WO 2010/031485、WO 2010/054731、WO 2010/054728、WO 2010/086089、WO 2010/099852、WO 2010/102709、WO 2011/032626、WO 2011/066898、WO 2011/157339、WO 2012/007086、WO 2014/008982、WO 2014/023377、WO 2014/094961、WO 2014/094960、WO 2015/036074、WO 2015/104045、WO 2015/117718、WO 2016/015815和WO 2016/124304中找到。总的来说,在有机电致发光领域中根据现有技术用于磷光OLED并且被本领域技术人员已知的所有磷光络合物都是适合的,并且本领域专业技术人员能够不付出创造性劳动而使用其它磷光络合物。

[0147] 本发明的另一个优选实施方式是所述式(1)或根据优选实施方式的化合物的用途,所述化合物作为基质材料与其他基质材料相组合,用于磷光发射体。在本发明的优选实施方式中,所述其它基质材料是空穴传输化合物。在本发明的另一个优选实施方式中,所述其它基质材料是电子传输化合物。在又一个优选实施方式中,所述其它基质材料是具有大的带隙的化合物,所述化合物即使参与空穴和电子传输也不在显著程度上参与所述层中的空穴和电子传输。

[0148] 可以与所述式(1)或根据优选实施方式的化合物相组合使用的适合的基质材料是芳族酮、芳族氧化膦或芳族亚砷或砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680;三芳基胺,特别是单胺,例如根据WO 2014/015935;咪唑衍生物,例如CBP(N,N-双咪唑基联苯)或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;茚并咪唑衍生物,例如根据WO 2010/136109和WO 2011/000455;氮杂咪唑衍生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160;双极基质材料,例如根据WO 2007/137725;硅烷,例如根据WO 2005/111172;氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052;三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746;锌络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578;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;二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054730;桥接的咪唑衍生物,例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877或WO 2012/143080;苯并菲衍生物,例如根据WO 2012/048781;内酰胺类,例如根据WO 2011/116865、WO 2011/137951或

WO 2013/064206;或4-螺咪唑衍生物,例如根据WO 2014/094963或WO 2015/192939。同样地,在比实际发光体更短的波长处发光的其它磷光发光体,也可以作为共主体存在于所述混合物中。

[0149] 优选的共主体材料是三芳基胺衍生物特别是单胺、茚并咪唑衍生物、4-螺咪唑衍生物、内酰胺和咪唑衍生物。

[0150] 在本发明的另一个实施方式中,本发明的有机电致发光器件不含任何分开的空穴注入层和/或空穴传输层和/或空穴阻挡层和/或电子传输层,意味着所述发光层直接毗连空穴注入层或阳极,和/或所述发光层直接毗连电子传输层或电子注入层或阴极,正如在例如WO 2005/053051中所描述的。此外,可以使用与发光层中的金属络合物一致或相似的金屬络合物作为与所述发光层直接毗连的空穴传输或空穴注入材料,正如在例如WO 2009/030981中所描述的。

[0151] 此外,可以将本发明的化合物用于空穴传输或电子阻挡层中。

[0152] 在本发明的有机电致发光器件的其它层中,可以使用根据现有技术通常使用的任何材料。因此,本领域专业技术人员可以不付出创造性劳动,与本发明的式(1)或根据优选实施方式的化合物相组合使用已知用于有机电致发光器件的任何材料。

[0153] 此外,优选的是如下的有机电致发光器件,其特征在于一个或多个层是通过升华法来涂覆。在这种情况下,所述材料在真空升华系统中,在低于 10^{-5} mbar、优选地低于 10^{-6} mbar的初始压力下,通过气相沉积来施加。所述初始压力也可以甚至更低或更高,例如低于 10^{-7} mbar。

[0154] 同样地,优选的是如下的有机电致发光器件,其特征在于一个或多个层是通过OVPD(有机气相沉积)方法或在载气升华的帮助下来涂覆。在这种情况下,所述材料在 10^{-5} mbar至1bar之间的压力下施加。这种方法的一种特殊情况是OVJP(有机气相喷墨印刷)方法,其中所述材料通过喷嘴直接施加并因此结构化(例如M.S.Arnold等,Appl.Phys.Lett.2008,92,053301)。

[0155] 另外,优选的是如下的有机电致发光器件,其特征在于一个或多个层是通过从溶液中例如通过旋涂或通过任何印刷方法例如喷墨印刷、LITI(光诱导热成像,热转移印刷)、丝网印刷、柔版印刷、胶版印刷或喷嘴印刷而产生。为此目的,需要可溶性化合物,其通过例如适合的取代来获得。

[0156] 本发明的化合物具有改进的氧化稳定性,特别是在溶液中,特别是与通常使用的二胺相比。这特别对于印刷过程来说是重要的。本发明的化合物的另一个特点是高的热稳定性,因此它们可以在高真空下蒸发而不分解。热稳定性也提高了所述化合物的运行寿命。

[0157] 此外,混杂方法是可行的,其中例如一个或多个层从溶液施加,并且另外一个或多个层通过气相沉积施加。例如,可以从溶液施加发光层并通过气相沉积施加电子传输层。

[0158] 总的来说,这些方法对于本领域技术人员来说是已知的,并且可以由本领域技术人员不付出创造性劳动而应用于包含本发明的化合物的有机电致发光器件。

[0159] 本发明的化合物在有机电致发光器件中使用通常具有非常好的性能。特别是在将本发明的化合物用于有机电致发光器件的情形中,与根据现有技术的相似化合物相比,本申请中的寿命明显更好。同时,有机电致发光器件的其它性能、特别是效率和电压,同样更好或至少具有可比性。

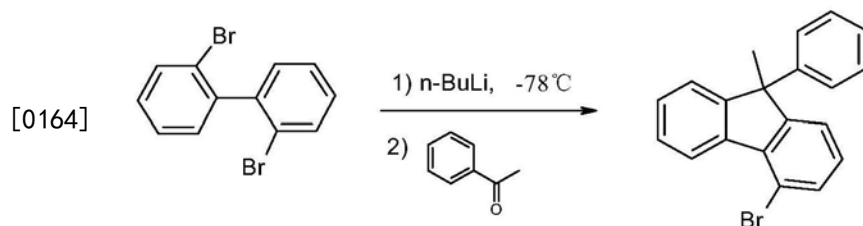
[0160] 现在,将通过后面的实施例详细地示例本发明,所述实施例没有任何限制本发明的意图。

实施例

[0161] 下面的合成,除非另有陈述,否则都在保护性气体气氛下,在无水溶剂中进行。溶剂和试剂可以例如从Sigma-ALDRICH或ABCRCR购买。对于从文献中已知的化合物,在每种情况下也报告了相应的CAS编号。

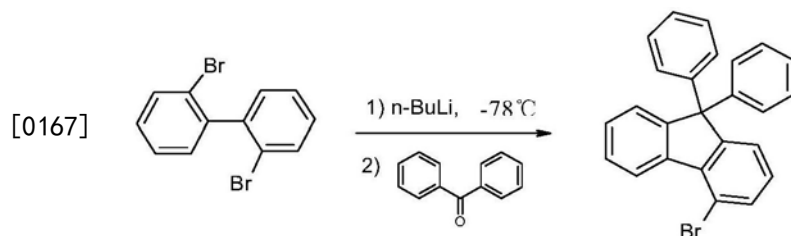
[0162] 合成例

[0163] a) 4-溴-9-甲基-9-苯基-9H-芴




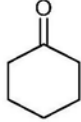
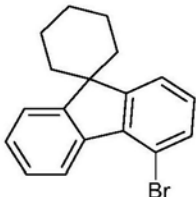
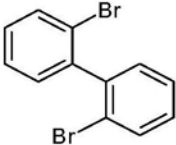

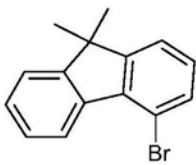
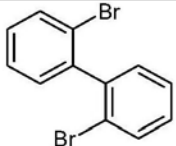
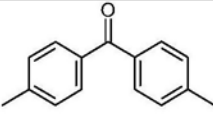
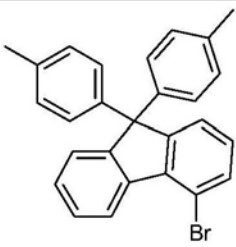
[0165] 将30g (94mmol) 2,2'-二溴联苯在烘烤过的烧瓶中溶解于200ml无水THF中。将反应混合物冷却至-78°C。在这一温度下,缓慢地(在约1h内)逐滴添加37.7ml正丁基锂在己烷中的2.5M溶液(94mmol)。将混合物在-70°C继续搅拌1h。随后,将11.1ml苯乙酮(94mmol)溶解在100ml THF中,并在-70°C下逐滴添加。在所述添加结束后,将反应混合物逐渐升温至室温,用NH₄Cl淬灭,然后用旋转蒸发仪浓缩。向所述浓缩的溶液小心地添加300ml乙酸,然后添加50ml发烟HCl。将所述混合物加热到75°C 6h。在此期间,白色固体沉淀出来。将所述混合物冷却至室温,通过抽吸过滤出沉淀的固体,并用甲醇洗涤。将残留物在减压下在40°C干燥。产率为25.3g (75mmol) (理论值的80%)。

[0166] b) 4-溴-9,9-二苯基-9H-芴

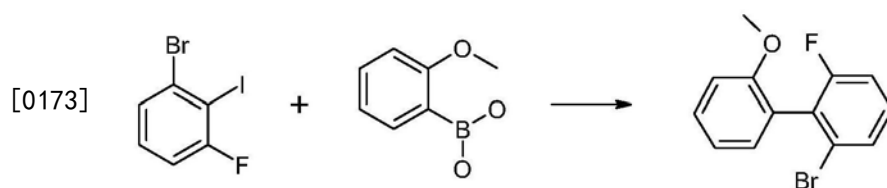


[0168] 将37g (152mmol) 2,2'-二溴联苯在烘烤过的烧瓶中溶解于300ml无水THF中。将反应混合物冷却至-78°C。在这一温度下,缓慢地(在约1h内)逐滴添加75ml正丁基锂在己烷中的15%溶液(119mmol)。将混合物在-70°C继续搅拌1h。随后,将21.8g二苯甲酮(119mmol)溶解在100ml THF中,并在-70°C下逐滴添加。在所述添加结束后,将反应混合物逐渐升温至室温,用NH₄Cl淬灭,然后用旋转蒸发仪浓缩。向所述浓缩的溶液小心地添加510ml乙酸,然后添加100ml发烟HCl。将所述混合物加热到75°C 4h。在此期间,白色固体沉淀出来。将所述混合物冷却至室温,通过抽吸过滤出沉淀的固体,并用甲醇洗涤。将残留物在减压下在40°C干燥。产率为33.2g (83mmol) (理论值的70%)。

[0169] 以类似的方式制备下述溴代化合物:

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
[0170]				78%
				70%
[0171]				82%

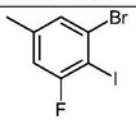
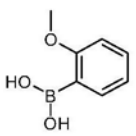

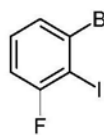
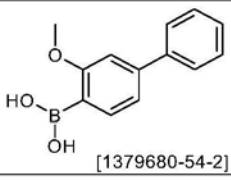
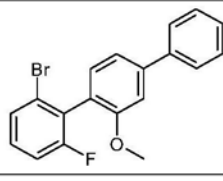
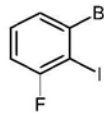
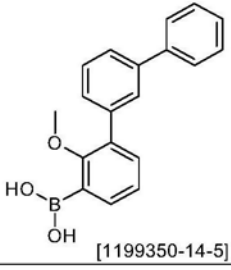
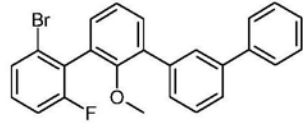
[0172] c) 6-溴-2-氟-2'-甲氧基联苯



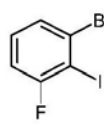
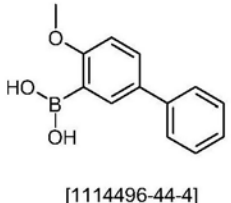
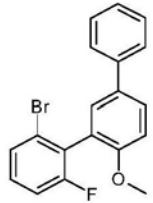
[0174] 将200g (664mmol) 1-溴-3-氟-2-碘代苯、101g (664mmol) 2-甲氧基苯基硼酸和137.5g (997mmol) 四硼酸钠溶解在1000ml THF和600ml水中并脱气。添加9.3g (13.3mmol) 双(三苯基膦)氯化钾(II)和1g (20mmol) 氢氧化胂。然后将反应混合物在保护性气体气氛下,在70℃搅拌48h。向冷却的溶液补充甲苯,用水重复洗涤,干燥并浓缩。使用甲苯/庚烷(1:2),将产物在硅胶上通过柱色谱进行纯化。产率:155g (553mmol),理论值的83%。

[0175] 以类似的方式制备下述化合物:

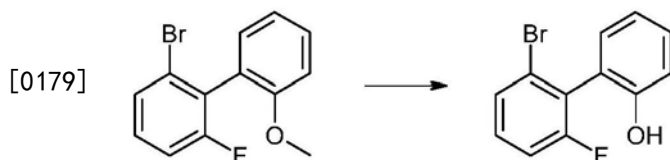
[0176]

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
c1	 [1000576-09-9]			77%
c2				74%
c3				76%

[0177]



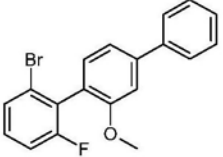

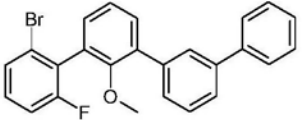
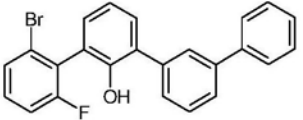
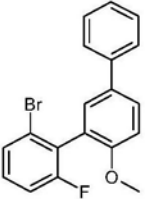
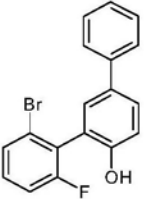
c3				71%
----	--	--	---	-----

[0178] d) 6'-溴-2'-氟联苯-2-醇

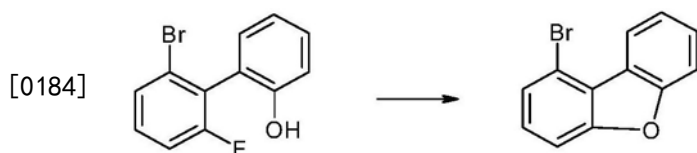


[0180] 将112g (418mmol) 6-溴-2-氟-2'-甲氧基联苯溶解在21二氯甲烷中并冷却至5℃。在90min内向该溶液逐滴添加41.0ml (431mmol) 三溴化硼,并将所述混合物继续搅拌过夜。随后将所述混合物与水逐渐混合,将有机相用水洗涤三次,用Na₂SO₄干燥,通过旋转蒸发浓缩并通过色谱进行纯化。产率:104g (397mmol),理论值的98%。

[0181] 以类似的方式制备下述化合物:


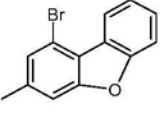
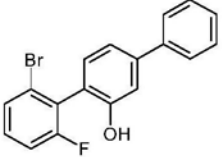
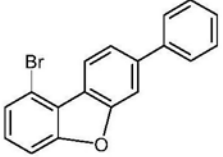
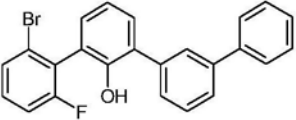
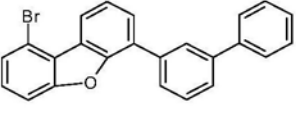
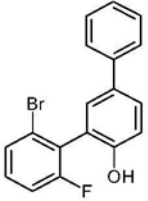
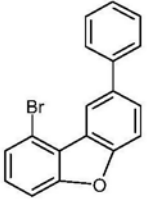
	反应物 1	产物	产率
d1			92%
d2			90%
d3			93%
d4			94%

[0183] e) 1-溴二苯并呋喃

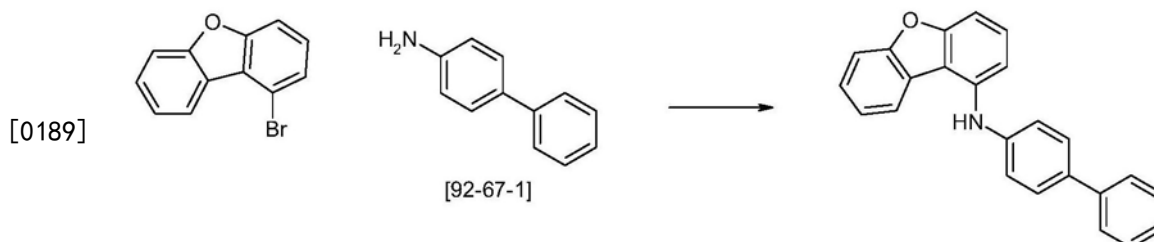


[0185] 将111g (416mmol) 6'-溴-2'-氟联苯基-2-醇溶解在21 DMF (最多0.003% H₂O) SeccoSolv®中并冷却至5℃。向该溶液分份添加20g (449mmol) 氢化钠(在石蜡油中的60%悬浮液),一旦添加结束后,将所述混合物搅拌20min,然后将混合物加热至100℃ 45min。冷却后,向所述混合物逐渐添加500ml乙醇,将所述混合物通过旋转蒸发进行浓缩,然后通过色谱进行纯化。产率:90g (367mmol),理论值的88.5%。

[0186] 以类似的方式制备下述化合物:

	反应物 1	产物	产率
[0187] e1			81%
e2			78%
e3			73%
e4			79%

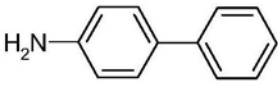
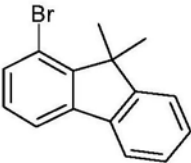
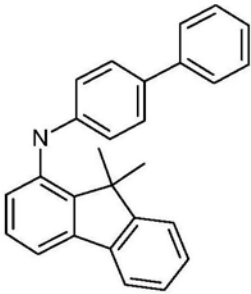
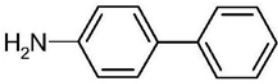
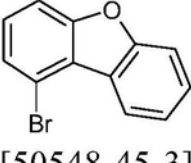
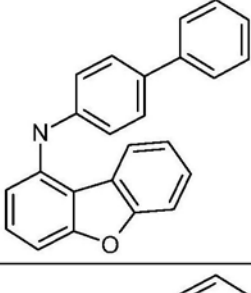
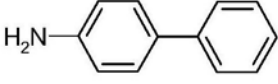

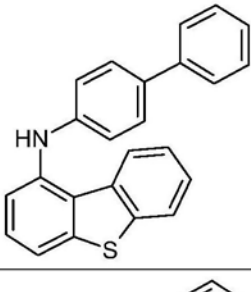
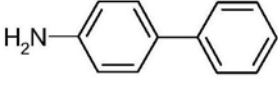
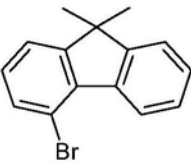
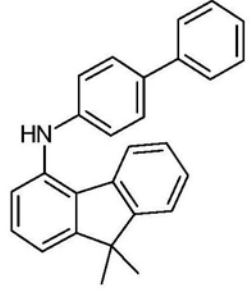
[0188] f) 联苯-4-基二苯并呋喃-1-基胺



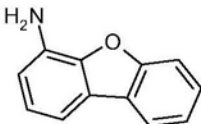
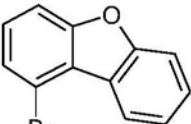
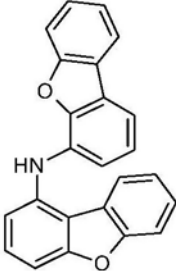
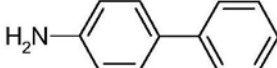
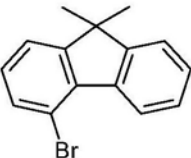
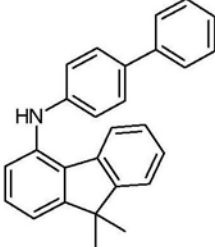
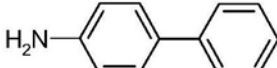

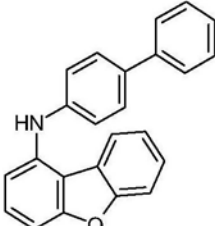
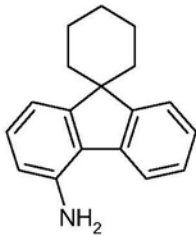
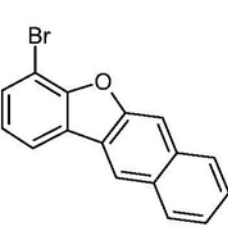
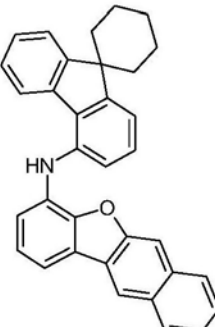
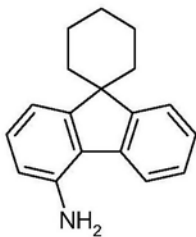
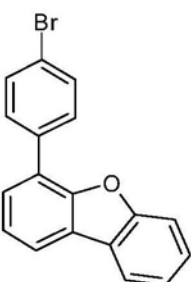
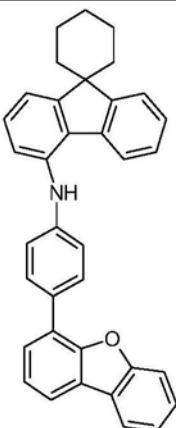
[0190] 首先将30.0g (177mmol, 1.0eq) 4-氨基联苯与43.7g (177mmol, 1.0eq) 1-溴二苯并呋喃和2.4g (212mmol, 1.20eq) 叔戊醇钠[14593-46-5]一起装载在600ml无水甲苯中并脱气30分钟。随后,添加398mg (1.77mmol, 0.01eq) 乙酸钼(II) [3375-31-3]和1.46g (3.56mmol, 0.02eq) 2-二环己基磷基-2', 6'-二甲氧基联苯SPHOS[657408-07-6],并将所述混合物在回流下加热过夜。在反应结束后,将混合物冷却至室温并用500ml水萃取。随后,将水性相用甲苯洗涤三次,将合并的有机相用硫酸钠干燥,并用旋转蒸发器移除溶剂。将棕色残留物转移到约200ml甲苯中并通过硅胶过滤。为了进一步纯化,进行从甲苯/庚烷的重结晶。产率:44g (133mmol),理论值的76%。

[0191] 以类似的方式制备下述化合物:

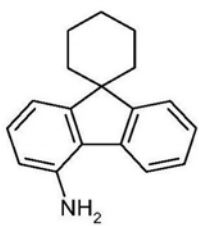
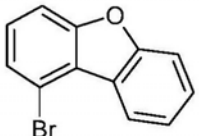
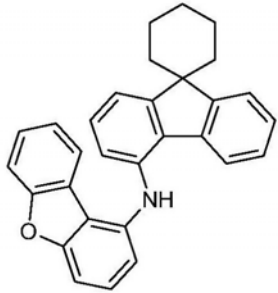
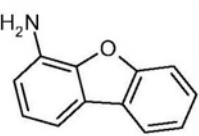
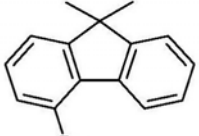
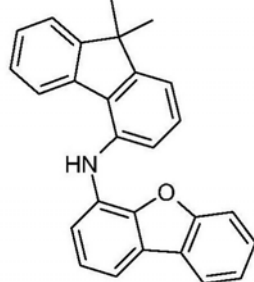
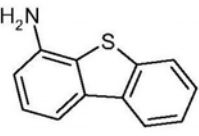
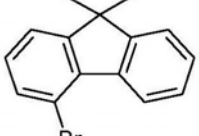
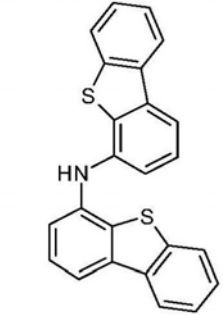
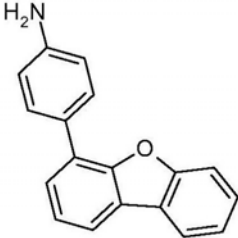
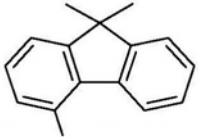
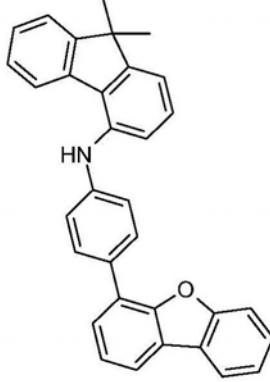
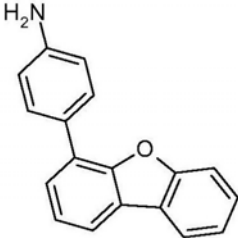
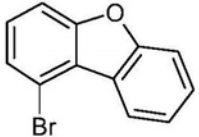
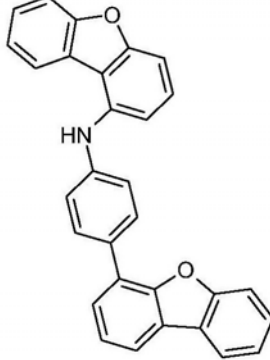
[0192]

	反应物 1	反应物 2	产物 3	产率[%]
f1	 [92-67-1]	 [89827-45-2]		45
f2	 [92-67-1]	 [50548-45-3]		61
f3	 [92-67-1]	 [65642-94-6]		68
f4	 [92-67-1]	 [942615-32-9]		34

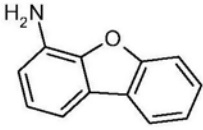
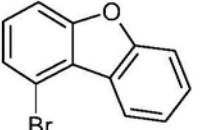
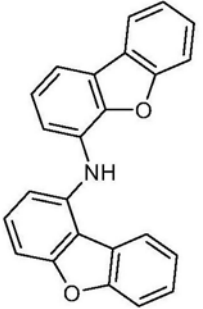
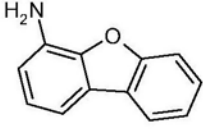
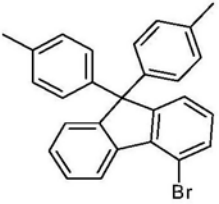
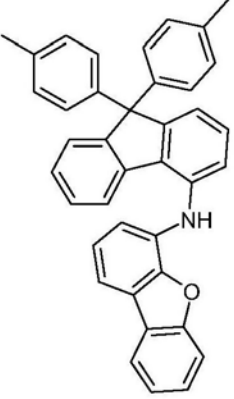
[0193]

f5	 [50548-43-1]	 [50548-45-3]		73
f6	 [92-67-1]	 [942615-32-9]		51
f7	 [92-67-1]	 [50548-45-3]		65
f8	 [18998-24-8]	 [1642127-11-4]		81
f9	 [18998-24-8]	 [1225053-54-2]		62

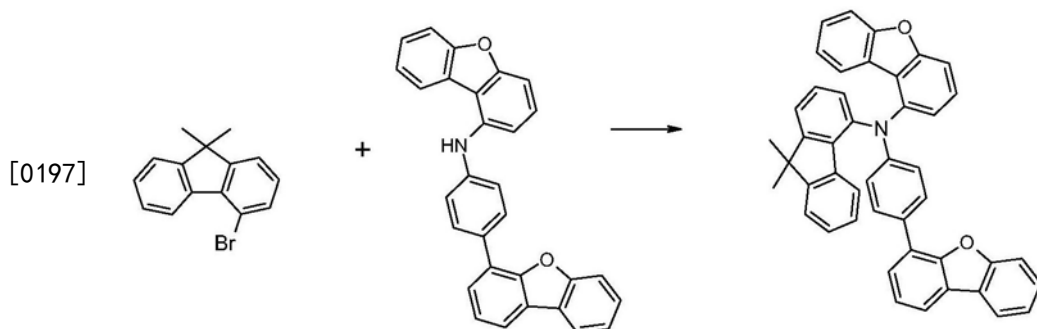
[0194]

f10	 [18998-24-8]	 [50548-45-3]		43
f11	 [50548-43-1]	 [942615-32-9]		34
f12	 [72433-66-0]	 [942615-32-9]		55
f13	 [578027-21-1]	 [942615-32-9]		62
f14	 [578027-21-1]	 [50548-45-3]		70

[0195]

f15	 [50548-43-1]	 [50548-45-3]		77
f16	 [50548-43-1]			75

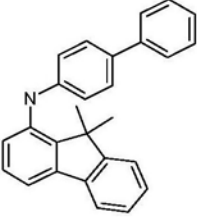
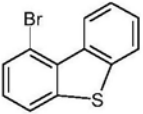
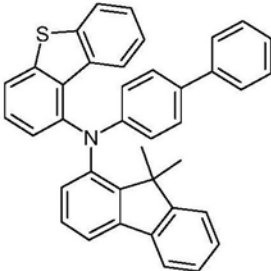
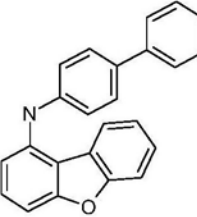
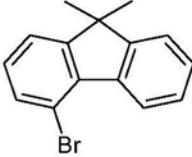
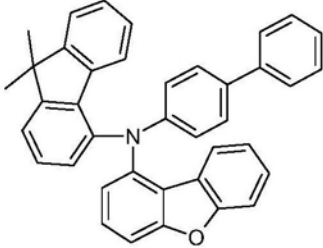
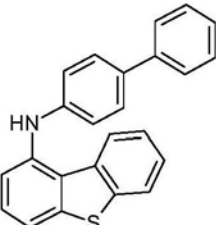
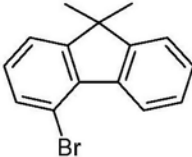
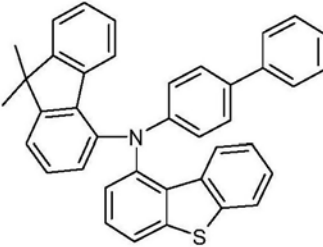
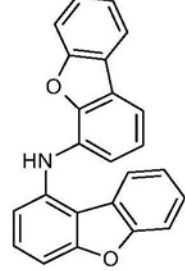
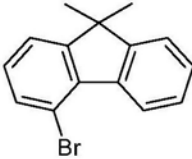
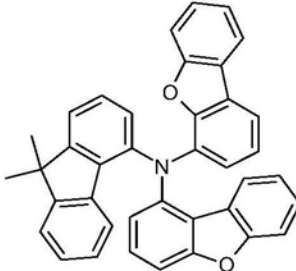
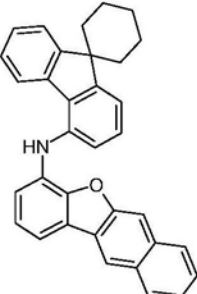
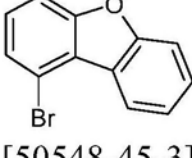
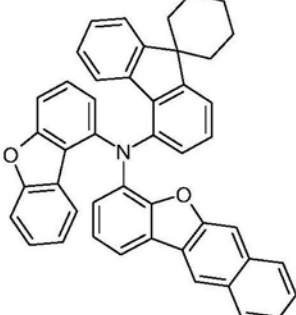
[0196] g) 二苯并呋喃-1-基-(4-二苯并呋喃-4-基苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-4-基)胺



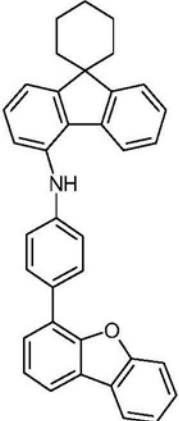
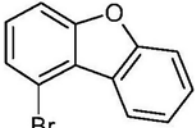
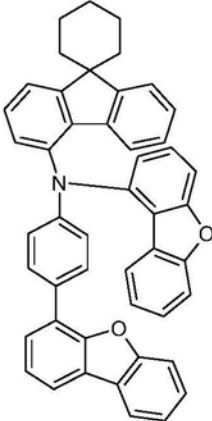
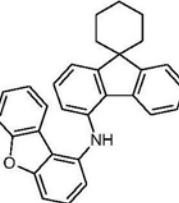
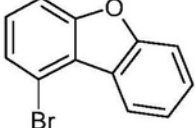
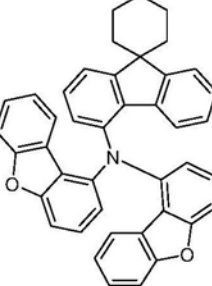
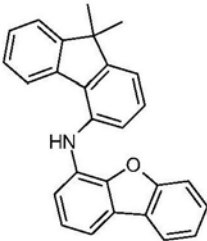
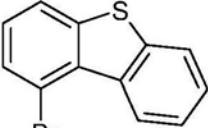
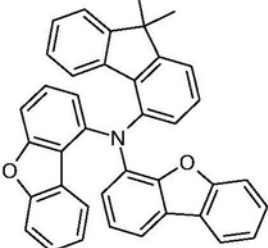
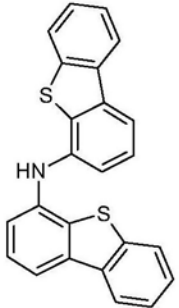
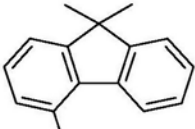
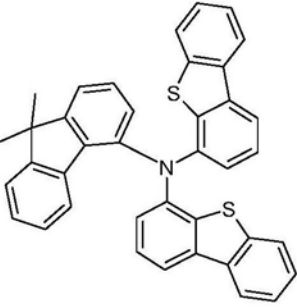
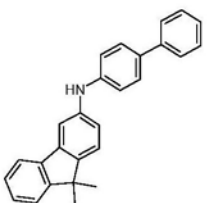
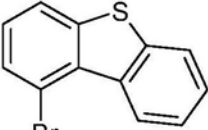
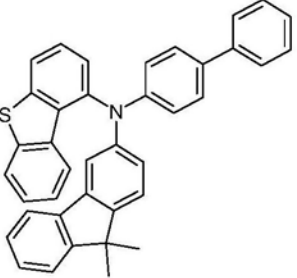
[0198] 将13.6g (50mmol) 4-溴-9,9-二甲基-9H-芴、25.5g (60mmol) 二苯并呋喃-1-基-(4-二苯并呋喃-4-基苯基)胺、7.7g (80mmol) 叔丁醇钠、1.4g (5mmol) 三环己基胺、561mg (2.5mmol) 乙酸钪(II)和300ml均三甲苯的混合物在回流下加热24h。在冷却后,添加200ml水,将混合物继续搅拌30min,移除有机相,并将后者通过短的硅藻土床过滤,然后在减压下除去溶剂。将残留物从DMF重结晶5次,最后分级升华两次(p为约 10^{-6} mbar, T=340-350 $^{\circ}$ C)。产率:23g (37mmol),理论值的75%;通过HPLC获得的纯度为99.9%。

[0199] 以类似的方式获得下述化合物:

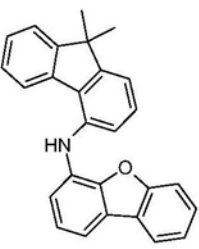
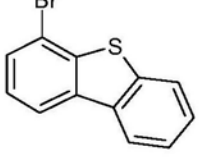
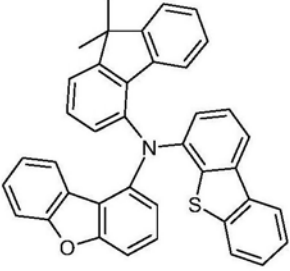
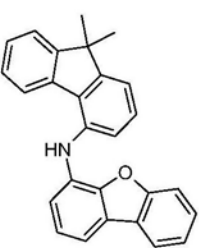
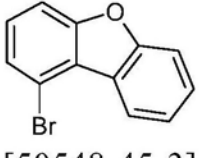
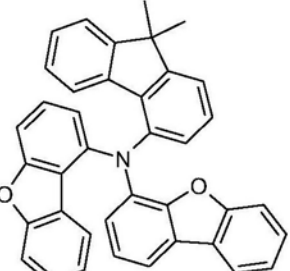
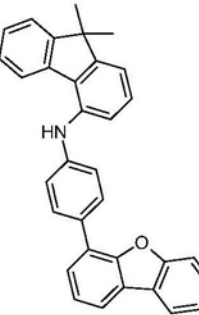
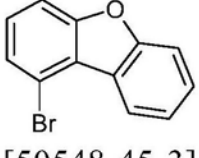
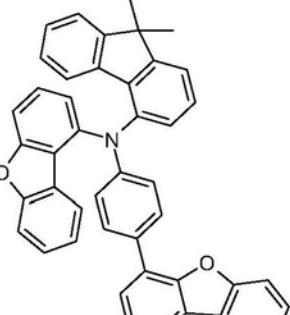
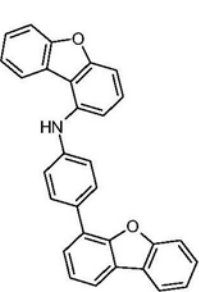
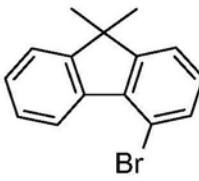
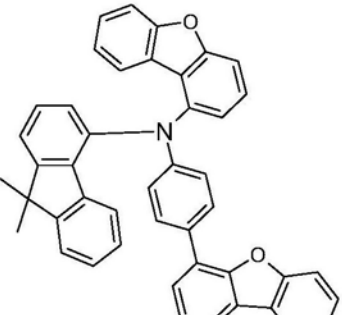
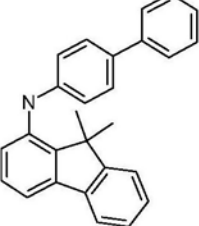
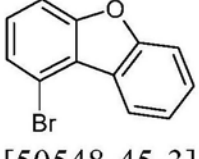
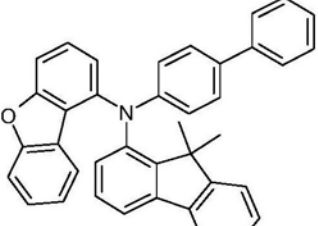
[0200]

实施例	反应物 1	反应物 2	产物	产率[%]
g1		 [65642-94-6]		69
g2		 [942615-32-9]		72
g3		 [942615-32-9]		71
g4		 [942615-32-9]		69
g5		 [50548-45-3]		74

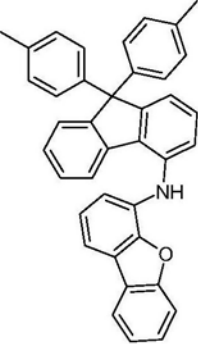
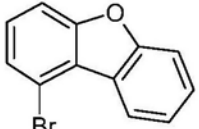
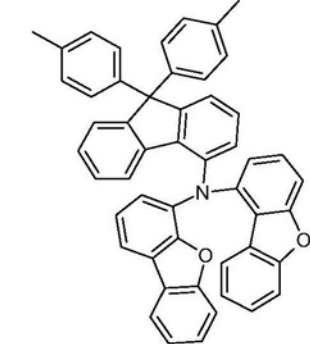
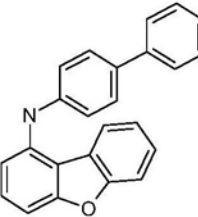
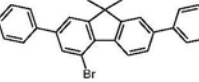
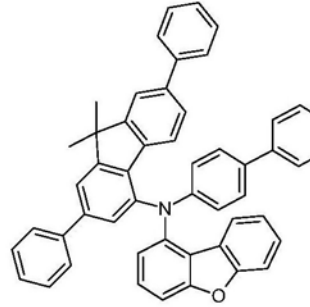
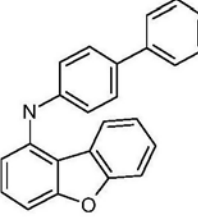
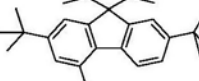
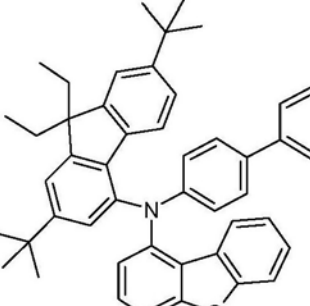
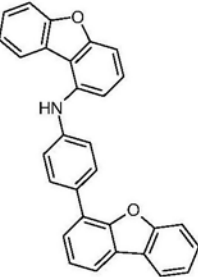
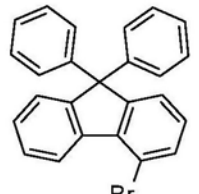
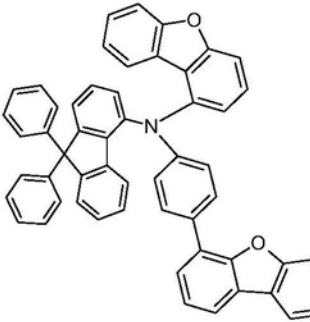
[0201]

g6		 <p>[50548-45-3]</p>		75
g7		 <p>[50548-45-3]</p>		72
g8		 <p>[65642-94-6]</p>		70
g9		 <p>[942615-32-9]</p>		71
g11		 <p>[65642-94-6]</p>		68

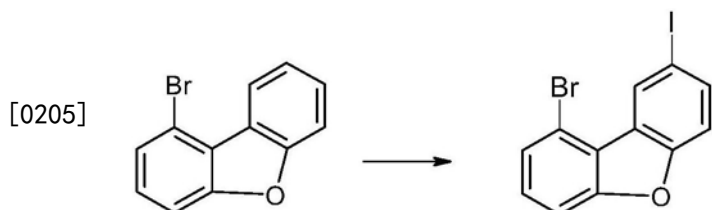
[0202]

g12		 [97511-05-2]		75
g15		 [50548-45-3]		63
g16		 [50548-45-3]		73
g17		 Br		72
g18		 [50548-45-3]		77

[0203]

g19		 [50548-45-3]		72
g20		 [1407995-83-8]		63
g21		 [942615-28-3]		67
g22		 [713125-22-5]		60

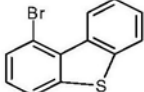
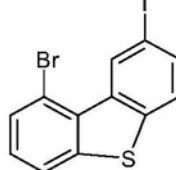
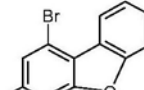
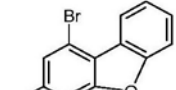
[0204] h) 1-溴-8-碘二苯并呋喃



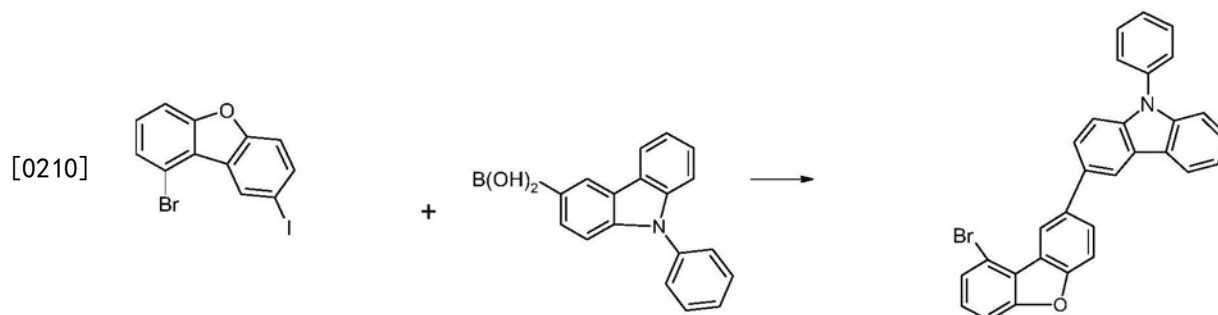
[0206] 将20g (80mmol) 二苯并呋喃-1-硼酸、2.06g (40.1mmol) 碘、3.13g (17.8mmol) 碘酸、80ml乙酸、5ml硫酸、5ml水和2ml氯仿在65℃搅拌3h。在冷却后,将所述混合物与水混合,使用抽吸过滤出沉淀的固体,并用水洗涤三次。将残留物从甲苯和从二氯甲烷/庚烷重结晶。

产率为25.6g (68mmol), 对应于理论值的85%。

[0207] 以类似的方式制备下述化合物:

	反应物 1	产物	产率
[0208]	 [65642-94-6]		81%
			67%

[0209] i) 3-(9-溴二苯并呋喃-2-基)-9-苯基-9H-咔唑




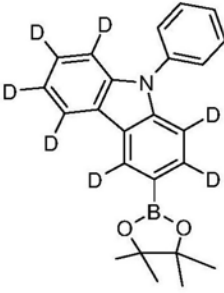
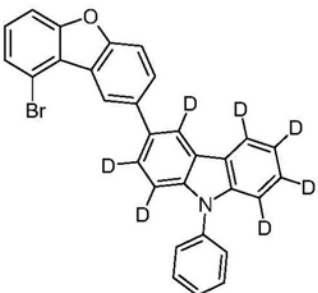

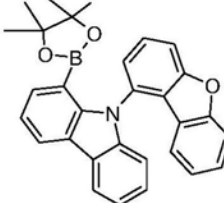
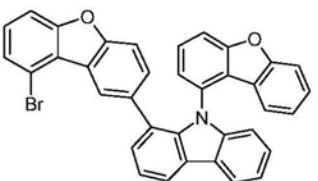
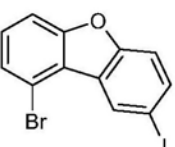
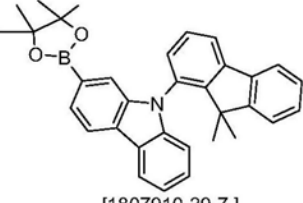
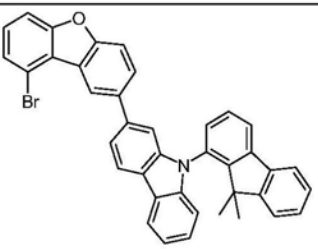
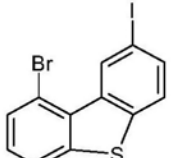
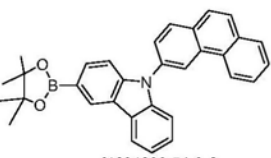
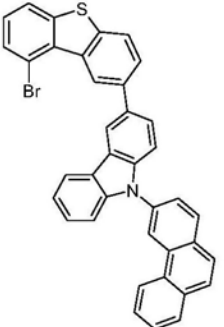
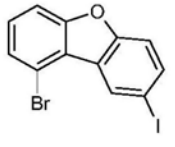
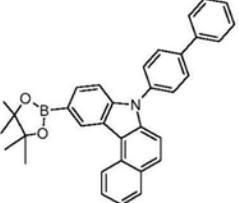
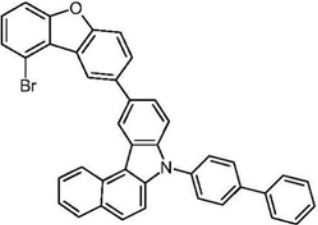

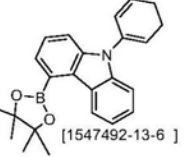
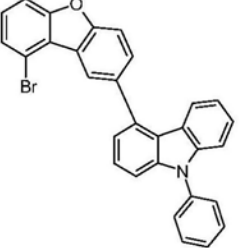
[0211] 将58g (156mmol) 1-溴-8-碘二苯并呋喃、50g (172mmol) N-苯基咔唑-3-硼酸和36g (340mmol) 碳酸钠悬浮在1000ml乙二醇二甲醚和280ml水中。向该悬液添加1.8g (1.5mmol) 四(三苯基膦) 钯(0), 并将所述反应混合物在回流下加热16h。在冷却后, 移除有机相, 通过硅胶过滤, 用200ml水洗涤三次, 然后浓缩至干。产率为48g (89mmol), 对应于理论值的64%。

[0212] 以类似的方式制备下述化合物:


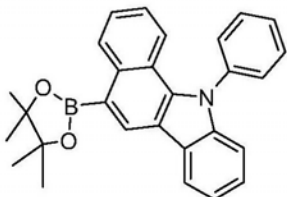
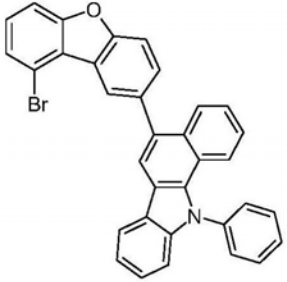
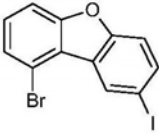
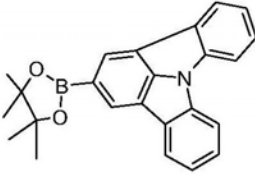
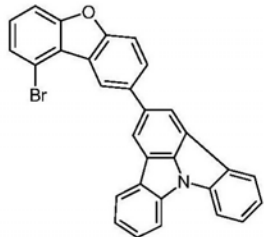
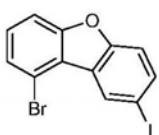
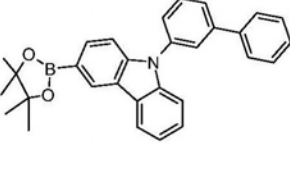
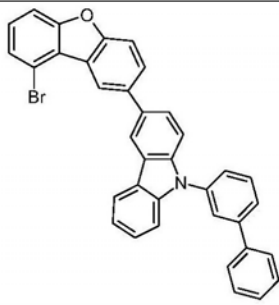

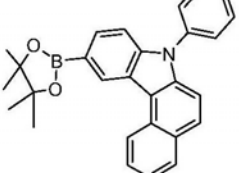
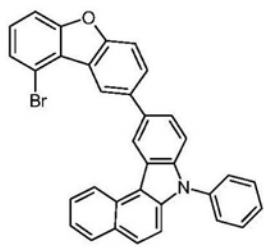
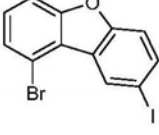
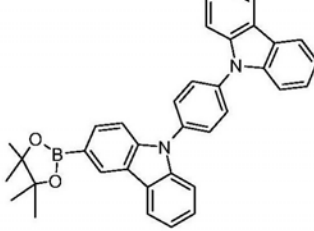
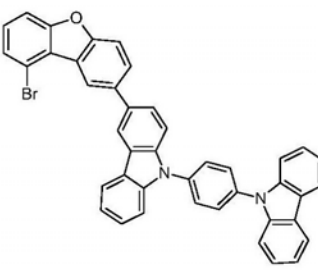
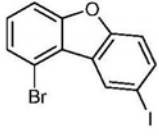
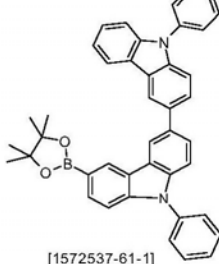
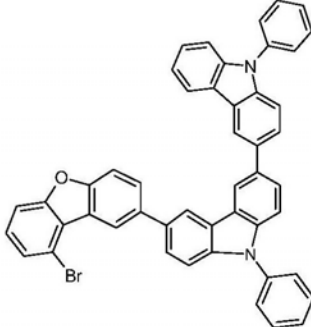
[0213]

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
--	-------	-------	----	----

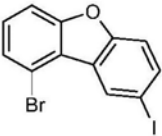
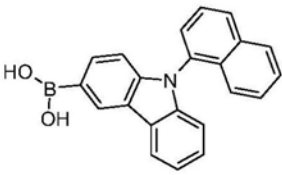
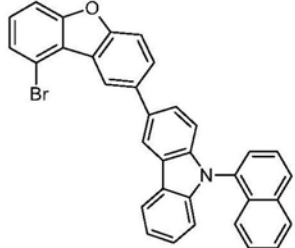
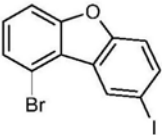
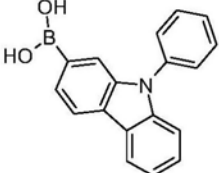
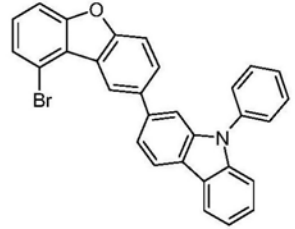
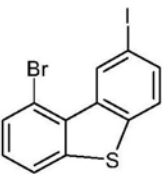
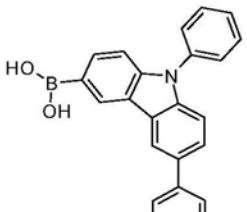
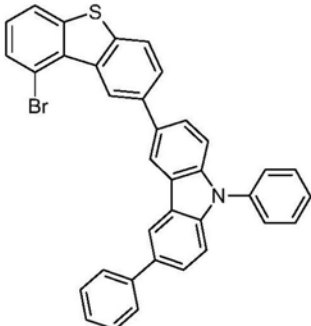
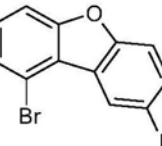
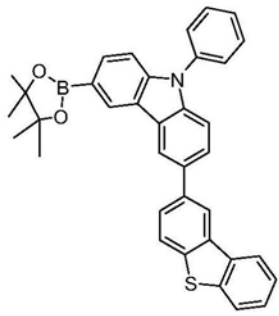
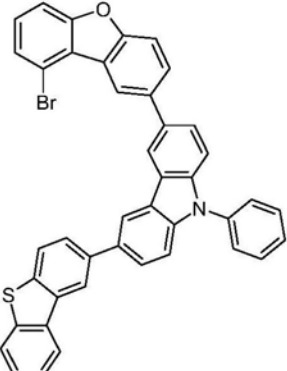
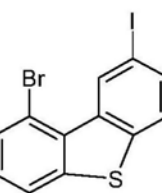
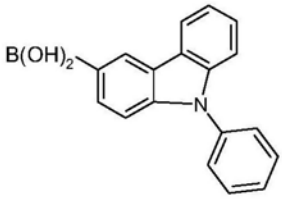
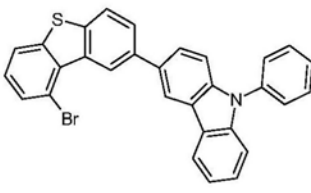
[0214]

i1		 [1807978-29-5]		67%
i2		 [1807910-31-1]		65 %
i3		 [1807910-29-7]		60%
i4		 [1801609-54-0]		63%
i5		 1493716-02-1]		61%
i6		 [1547492-13-6]		60%

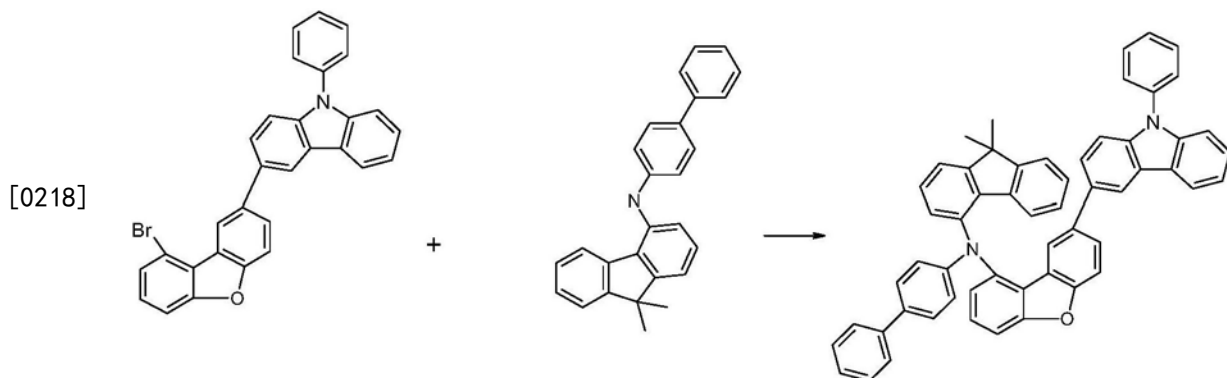
[0215]

i7		 [1493715-37-9]	 56%
i8		 [1369369-44-7]	 54%
i9		 [1416814-68-0]	 68%
i10		 [1246562-39-9]	 67%
i11		 [1240963-83-0]	 66%
i12		 [1572537-61-1]	 60%

[0216]

i13		 [1133057-97-2]		63%
i14		 [1001911-63-2]		62%
i15		 [1133058-06-6]		59%
i16		 [1582801-74-8]		65%
i17		 854952-58-2		57%

[0217] j) 联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-芴-4-基)-[8-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)二苯并呋喃-1-基]胺



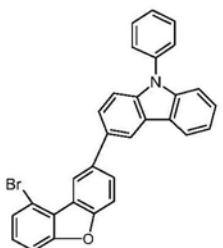
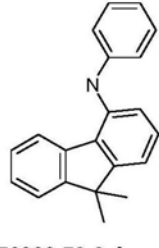
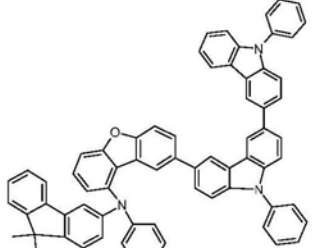
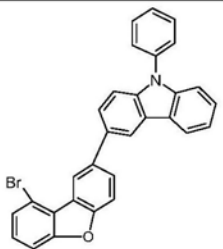
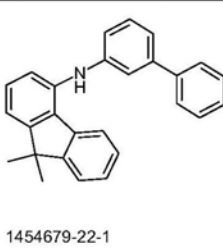
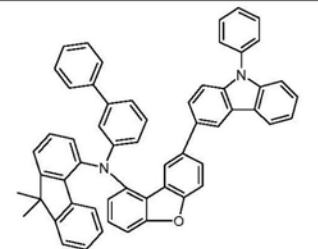
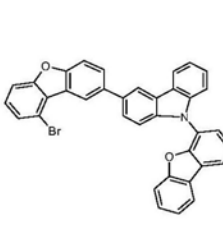
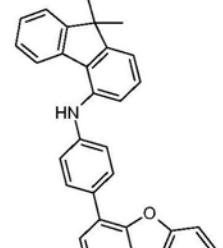
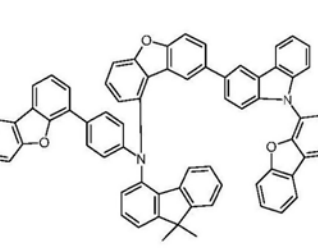
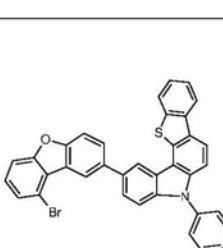
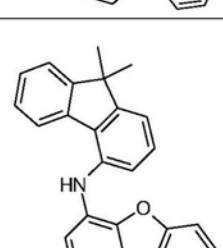
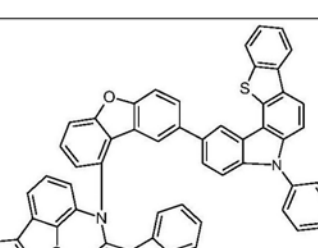
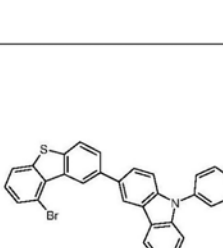
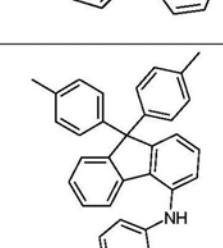
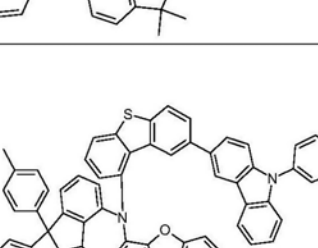
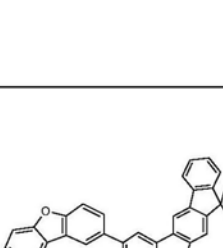
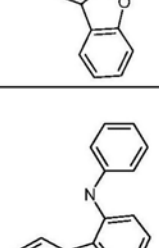
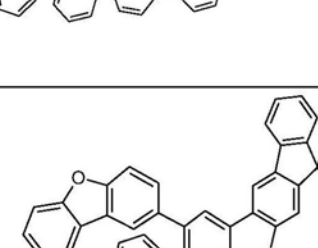
[0219] 将9.3g (26mmol) 联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-芴-4-基)胺、12g (26mmol) 3-(9-溴二苯并呋喃-2-基)-9-苯基-9H-咔唑、7.7g (80mmol) 叔丁醇钠、2.6ml (78mmol) 三叔丁基膦(1M, 甲苯)、224mg (2.6mmol) 乙酸钡(II) 和300ml均三甲苯的混合物在回流下加热24h。在冷却后,添加200ml水,将所述混合物继续搅拌30min,移除有机相,并将后者通过短的硅藻土床过滤,然后在减压下除去溶剂。将残留物从DMF重结晶5次,最后分级升华两次(p 为约 10^{-6} mbar, $T=340-350^{\circ}\text{C}$)。产率:13g (17mmol),理论值的68%;通过HPLC获得的纯度为99.9%。

[0220] 以类似的方式制备下述化合物:

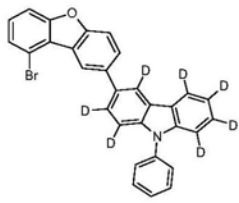
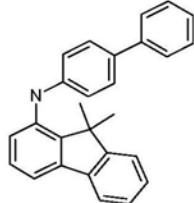
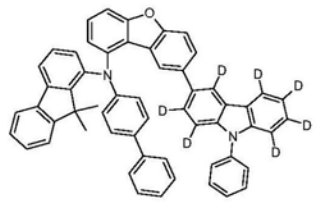
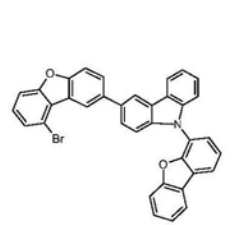
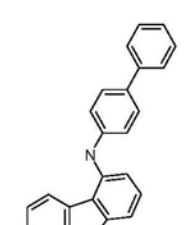
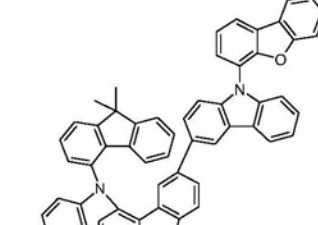
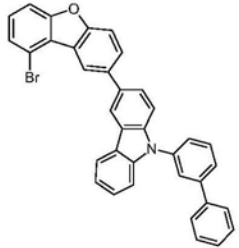
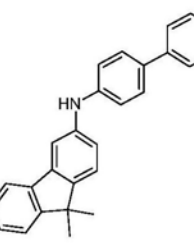
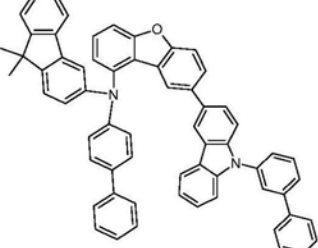
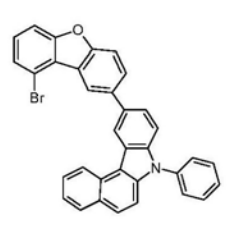
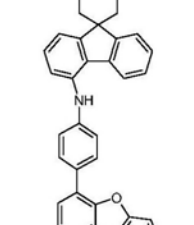
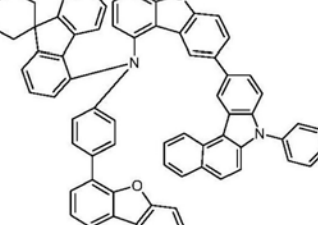
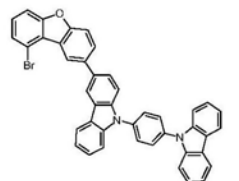
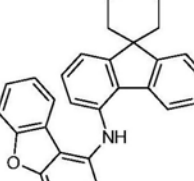
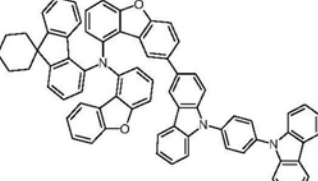
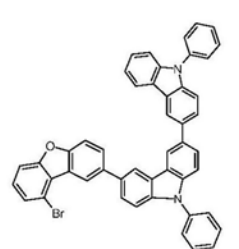
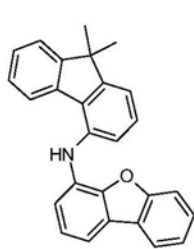
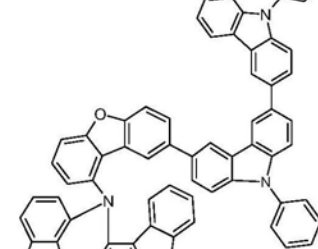
[0221]

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
j1				61%
j2				65%

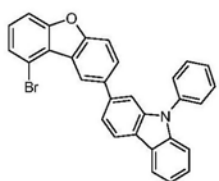
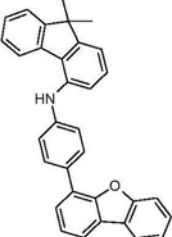
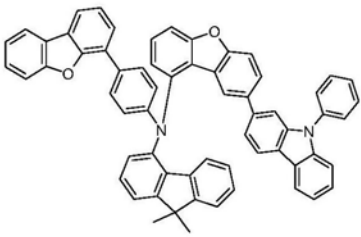
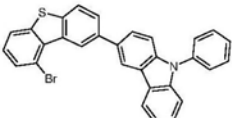
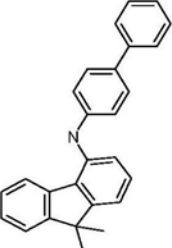
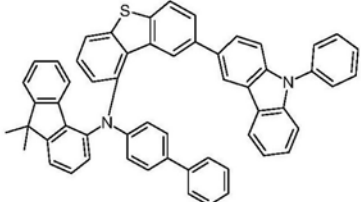
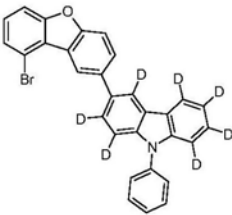
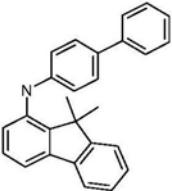
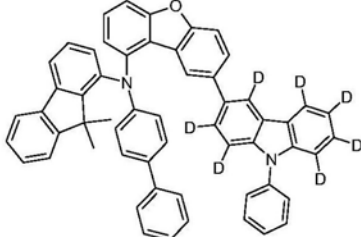
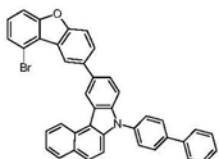
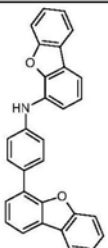
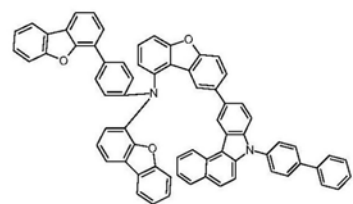
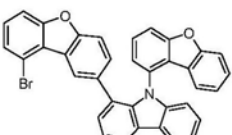
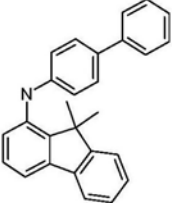
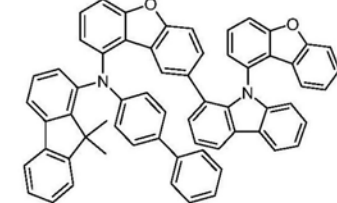
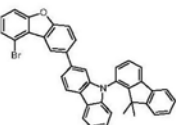
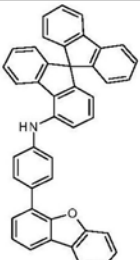
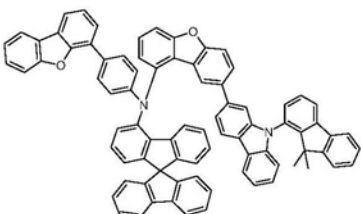
[0222]

j3		 [1776969-70-0]		57%
j4		 1454679-22-1		72%
j5				63%
j6				62%
j7				54%
j8		 [1776969-70-0]		51%

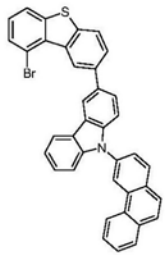
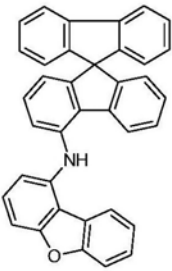
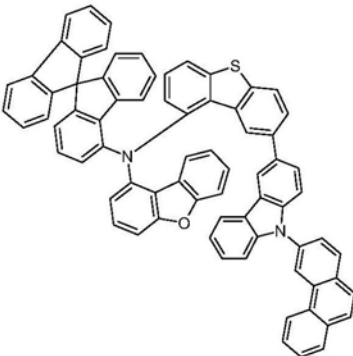
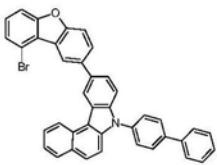
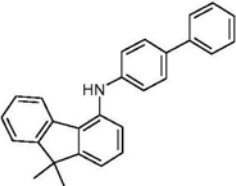
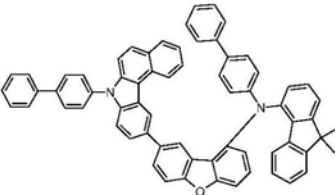
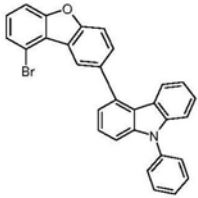
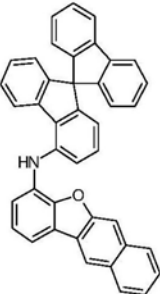
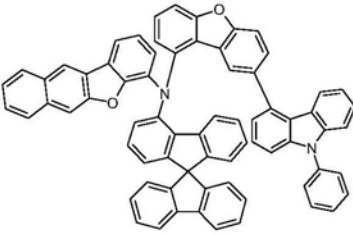
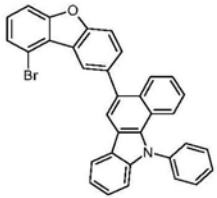
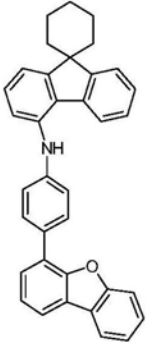
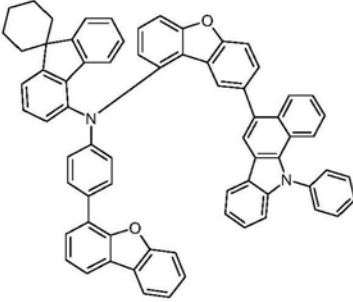
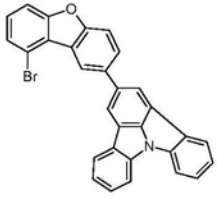
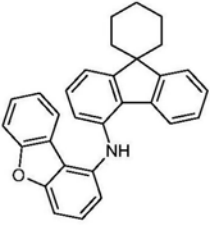
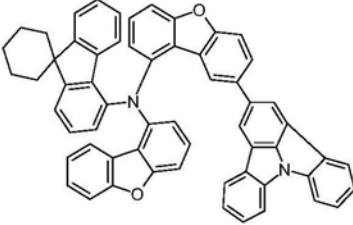
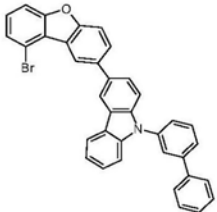
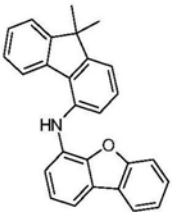
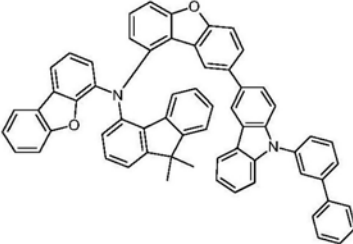
[0223]

j9				53%
j10				56%
j11				66%
j12				57%
j13				61%
j14				52%

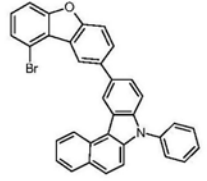
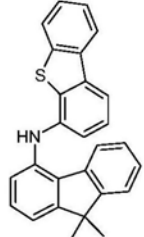
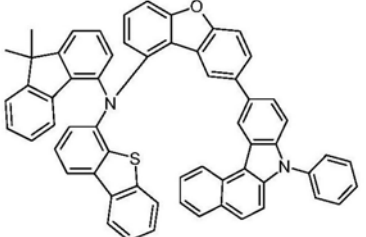
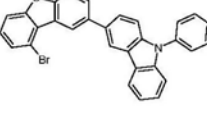
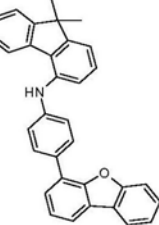
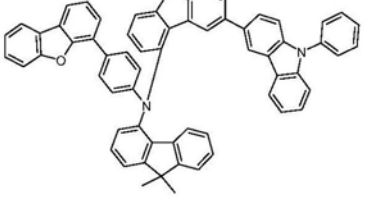
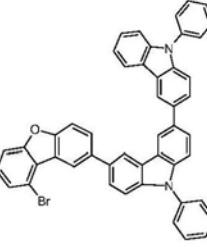
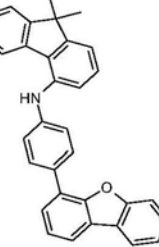
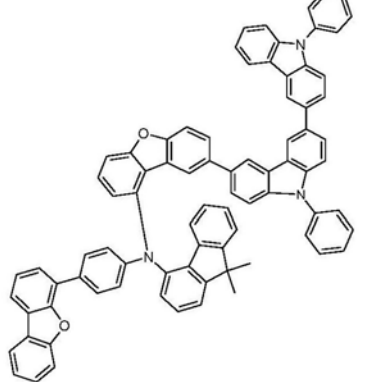
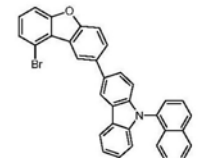
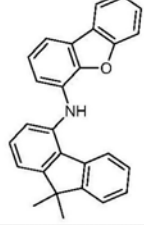
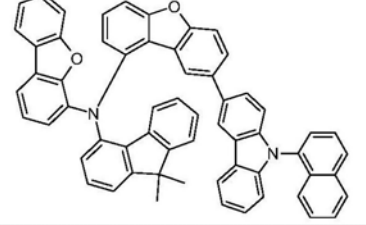
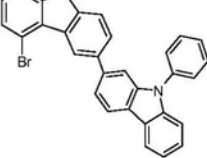
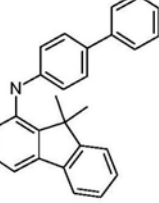
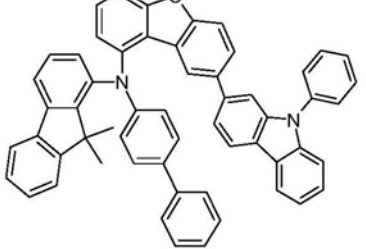
[0224]

j15				54%
j16				57%
j17				61%
j18				60%
j19				54%
j20				59%

[0225]

j21		 [1579281-06-3]		62%
j22				61%
j23				53%
j24				50%
j25				66%
j26				61%

[0226]

j27				65%
j28				67%
j29				52%
j30				68%
j31				71%

[0227] OLED的生产

[0228] 在下面的实施例C1至I9(参见表1和2)中,呈现了多种OLED的数据。

[0229] 用于实施例C1-I9的预处理:为改善加工,将用厚度为50nm的结构化ITO(氧化铟锡)涂覆的玻璃板,涂覆上20nm PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯)),作为CLEVIOS™ P VP AI 4083从Heraeus Precious Metals GmbH,德国购买,从水溶液旋涂)。这些涂覆的玻璃板形成施加所述OLED的基底。

[0230] 所述OLED大体上具有下述的层结构:基底/空穴传输层(HTL)/任选的中间层(IL)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/任选的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/任选的电子

注入层 (EIL) 和最后的阴极。所述阴极由厚度为100nm的铝层形成。所述OLED的具体结构可以在表1中找到。用于生产所述OLED的材料示出在表3中。

[0231] 所有材料在真空室中通过热气相沉积来施加。在这种情况下,发光层总是由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)构成,所述发光掺杂剂是通过共蒸发以特定体积比例添加到所述基质材料中。以例如IC5:IC3:TEG1(45%:45%:10%)30nm的形式给出的细节,在这里意味着材料IC5以45%的体积比例、IC3以45%的体积比例并且TEG1以10%的体积比例存在于所述层中。类似地,所述电子传输层也可以由两种材料的混合物构成。

[0232] 将所述OLED以标准方式进行表征。为此目的,确定电致发光谱、电压和外量子效率(EQE,以百分数为单位度量)以及寿命,电压和外量子效率作为亮度的函数是在假定郎伯发光特性下,从电流/电压/亮度特性线(IUL特性线)来计算的。所述电致发光谱是在1000cd/m²的亮度下确定。在这里,表2中的参数U₁₀₀₀是指1000cd/m²的亮度所需的电压。EQE₁₀₀₀是指在1000cd/m²的工作亮度下的外量子效率。寿命LT被定义为在使用恒定电流运行期间,亮度从起始亮度下降到一定比例L₁后的时间。表2中的数字L₀; j₀=4000cd/m²和L₁=70%意味着在LT列中报道的寿命对应于起始亮度从4000cd/m²下降到2800cd/m²后的时间。类似地,L₀; j₀=20mA/cm²,L₁=80%意味着在以20mA/cm²运行期间,亮度在时间LT后下降到它的起始值的80%。

[0233] 多种OLED的数据整理在表2中。实施例C1至C8是根据现有技术的比较例;实施例I1-I9示出了本发明的OLED的数据。

[0234] 为了示例本发明的OLED的优点,在后文中详细阐述了某些实施例。

[0235] 本发明的混合物在磷光OLED的发光层中的用途

[0236] 当在磷光OLED的发光层(EML)中以及电子阻挡层(EBL)中使用,本发明的材料相比于现有技术提供了显著改进,特别是对于OLED组件的寿命而言。通过使用本发明的化合物INV-1至INV-3与IC5和绿光掺杂剂TEG1的组合,可以观察到与现有技术VG-1至VG-4相比,寿命增加超过40%(实施例C1-C4与I1-I3的比较)。通过在EBL中使用本发明的化合物INV-1至INV-3,可以观察到与现有技术VG-1至VG-4相比,寿命增加超过25%(实施例C5-C8与I4-I6的比较)。

[0237] 表1:OLED的结构

[0238]

实施 例	HIL 厚度	IL 厚度	HTL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
C1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	---	IC5:VG-1:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	---	IC5:VG-2:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	---	IC5:VG-3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	---	IC5:VG-4:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	VG-1 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	VG-2 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	VG-3 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	VG-4 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0239]

I1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	---	IC5:INV-3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	---	IC5:INV-1:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	---	IC5:INV-2:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	INV-3 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	INV-1 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	INV-2 20nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	INV-3 20nm	IC5:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 50nm	INV-1 20nm	IC5:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 70nm	INV-2 20nm	IC5:IC3:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0240] 表2:OLED的数据:

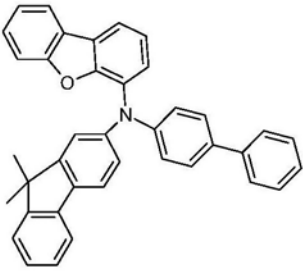
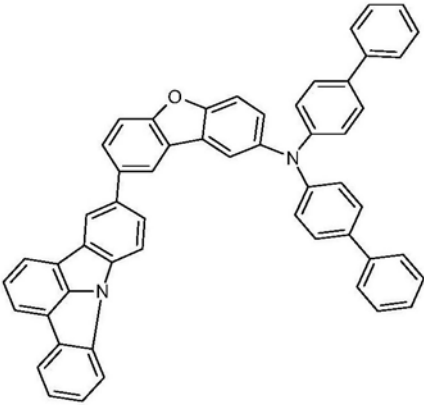
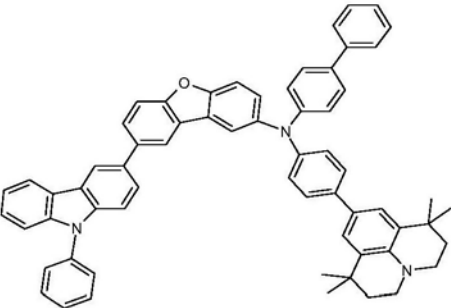

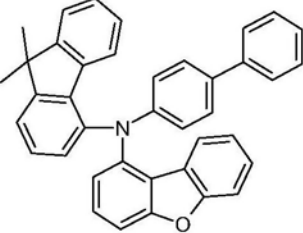
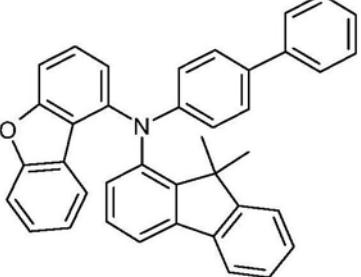
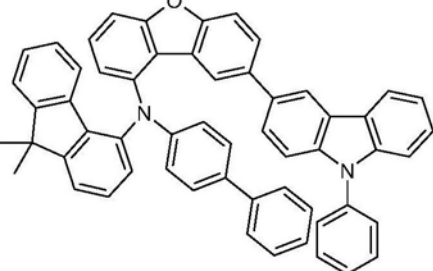
实施 例	U1000 (V)	EQE 1000	$L_0; j_0$	L_1 %	LT (h)
C1	3.1	15.3%	20 mA/cm ²	80	200
C2	3.2	15.4%	20 mA/cm ²	80	180
C3	3.2	15.2%	20 mA/cm ²	80	150
C4	3.3	15.5%	20 mA/cm ²	80	140
C5	3.1	16.8%	20 mA/cm ²	80	105
[0241] C6	3.2	15.7%	20 mA/cm ²	80	100
C7	3.1	15.6%	20 mA/cm ²	80	90
C8	3.2	15.1%	20 mA/cm ²	80	85
I1	3.2	16.1%	20 mA/cm ²	80	280
I2	3.3	16.3%	20 mA/cm ²	80	260
I3	3.3	16.2%	20 mA/cm ²	80	240
I4	3.2	17.2%	20 mA/cm ²	80	135
I5	3.3	17.0%	20 mA/cm ²	80	130
I6	3.2	17.5%	20 mA/cm ²	80	120
[0242] I7	3.2	17.0%	20 mA/cm ²	80	255
I8	3.3	16.8%	20 mA/cm ²	80	250
I9	3.4	17.3%	20 mA/cm ²	80	240

[0243] 表3:所使用的材料:

[0244]

HATCN	SpA1
SpMA1	LiQ
TEG1	ST2
IC1	IC3

[0245]

<p style="text-align: center;">IC5</p> 	<p style="text-align: center;">VG-1</p> 
<p style="text-align: center;">VG-2</p> 	<p style="text-align: center;">VG-3</p> 
<p style="text-align: center;">VG-4</p> 	<p style="text-align: center;">VG-3</p> 
<p style="text-align: center;">INV-1</p>	<p style="text-align: center;">INV-2</p>
<p style="text-align: center;">INV-3</p> 	
<p style="text-align: center;">INV-3</p>	

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN108699437A	公开(公告)日	2018-10-23
申请号	CN201780014250.2	申请日	2017-02-06
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	埃米尔侯赛因帕勒姆 托马斯埃伯利 安雅雅提斯奇 托比亚斯格罗斯曼 乔纳斯瓦伦丁克罗巴 埃尔维拉蒙特内格罗 卡罗琳维尔		
发明人	埃米尔·侯赛因·帕勒姆 托马斯·埃伯利 安雅·雅提斯奇 托比亚斯·格罗斯曼 乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴 埃尔维拉·蒙特内格罗 卡罗琳·维尔		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D405/04 C07D405/14 C07D409/04 C07D409/14 C07D495/04 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/006 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/5016 C09K2211/1033 C09K2211/1037 H01L51/0071 H01L51/0058 H01L51/0061 H01L51/0074 H01L51/5056 H01L51/5096		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2016158460 2016-03-03 EP 2016159829 2016-03-11 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及特别是在有机电致发光器件中用作三重态基质材料的具有二苯并咪喃、二苯并噻吩和苄基团的胺。本发明还涉及制备本发明的化合物的方法以及涉及包含所述化合物的电子器件。

