



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103228759 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201180049769. 7

(22) 申请日 2011. 10. 14

(30) 优先权数据

102010048498. 9 2010. 10. 14 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 04. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/005179 2011. 10. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02012/048900 DE 2012. 04. 19

(71) 申请人 弗朗霍夫应用科学研究促进协会

地址 德国慕尼黑

申请人 默克专利有限公司

(72) 发明人 哈特姆特·克鲁格 哈明·韦德尔

比阿特丽斯·赛乐尔特

斯蒂芬尼·克赖斯尔 曼纽尔·特森

雷米·安米安 托马斯·埃伯利

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

G09K 11/06 (2006. 01)

H05B 33/10 (2006. 01)

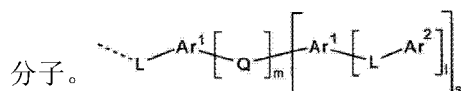
权利要求书13页 说明书85页

(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

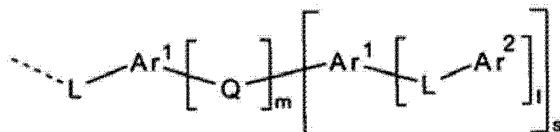
本发明涉及一种掺合物,该掺合物包含:a)至少一种聚合物或共聚物或者多种聚合物和/或共聚物的混合物,其包含主链和侧链,其中至少一种侧链含有下式(I)的结构单元,使用的符号和标记另外限定如下;b)至少一种具有电子传输或空穴传输官能团的主体分子,和c)至少一种发光体



(I)

1. 一种掺合物,所述掺合物包含:

a) 至少一种聚合物或共聚物或者多种聚合物和 / 或共聚物的混合物,其中所述至少一种聚合物或共聚物在侧链中含有至少一种下式(I)的结构单元



式(I)

其中所述虚线表示与所述聚合物或共聚物主链的连接,并且使用的其它符号和标记具有如下含义:

L 在每次出现时相同或不同地是共价单键,或具有 1 至 20 个 C 原子的直链亚烷基基团或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的亚烷基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R¹ 取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR² 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替,优选共价单键;

Ar¹ 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R¹ 取代;

Ar² 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R¹ 取代;

Q 是选自基团 -X(=A)- 和具有 6 至 60 个芳族碳原子的单环或多环的芳族环系或具有 2 至 50 个芳族碳原子的单环或多环的杂芳族环系的单元,其中 A=O、S、Se 或 Te;

m 是 0、1、2 或 3, 优选 0 或 1;

l 是 0、1、2 或 3;

s: 在 Q=-X(=A)- 的情况下, s 是 1; 在 Q 选自具有 6 至 60 个芳族碳原子的单环或多环的芳族环系或具有 2 至 50 个芳族碳原子的单环或多环的杂芳族环系的情况下, s 是 1 至 5, 优选 1 至 3; 并且在 m=0 的情况下, s 是 1 或 2;

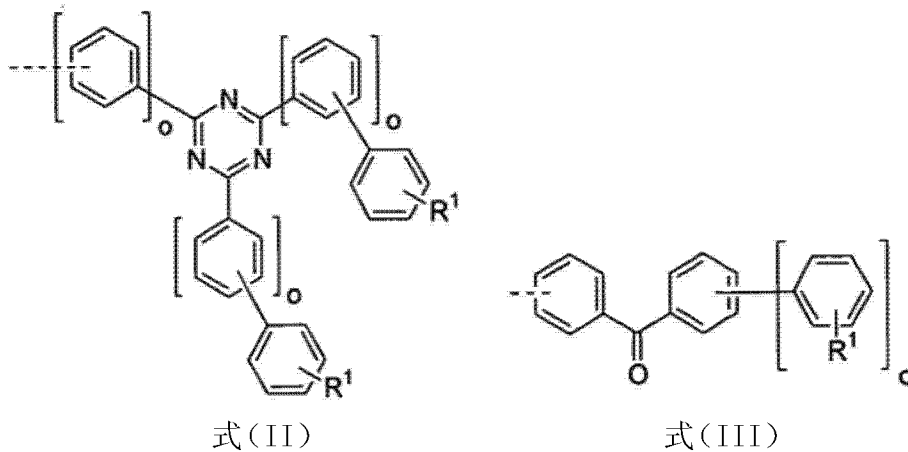
R¹ 在每次出现时相同或不同地是 D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, -CR²=CR²(Ar³), 具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系, 甲苯磺酸酯基, 三氟甲磺酸酯基, OSO₂R², 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团 R² 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR² 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替, 或这些体系的组合; 其中两个或更多个相邻的取代基 R¹ 还可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

X 选自 C、P(Ar⁴)、S 和 SO, 优选 C 或 P(Ph);

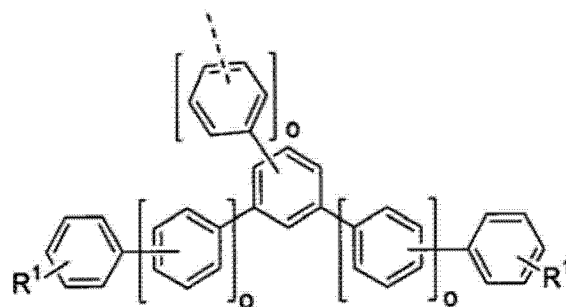
R² 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 NH、O 或 S 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 5 至 20 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R³ 取代; 其中两个或更多个

并芴、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂茛、2,3-二氮杂茛、1,6-二氮杂茛、1,8-二氮杂茛、4,5-二氮杂茛、4,5,9,10-四氮杂茛、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-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑，所述基团中的每个可以在任何希望的位置被一个或多个基团 R¹、R² 和 / 或 R³ 取代，和 / 或可以经由任何希望的位置与所述芳族或杂芳族环系连接。

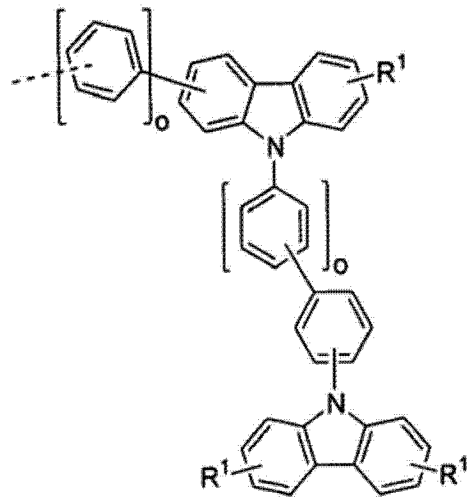
4. 根据前述权利要求中的一项所述的掺合物，其特征在于所述式(I)的结构单元选自 a) 如下通式(II)和 / 或(III)的具有电子传输取代基的结构单元



b) 和 / 或通式(IV)和 / 或(V)的具有空穴传输取代基的结构单元



式(IV)

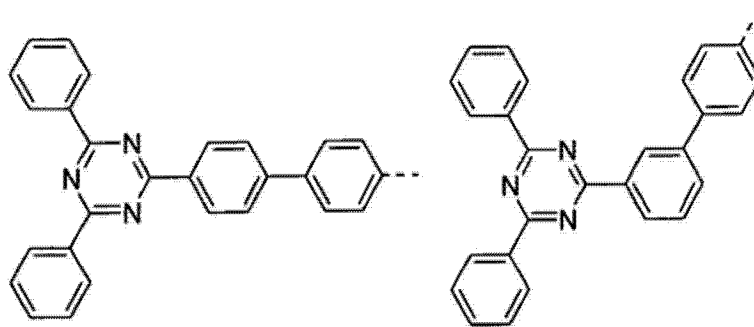


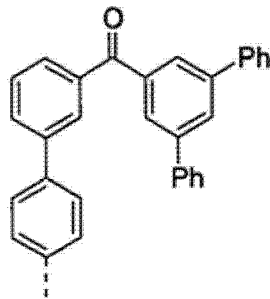
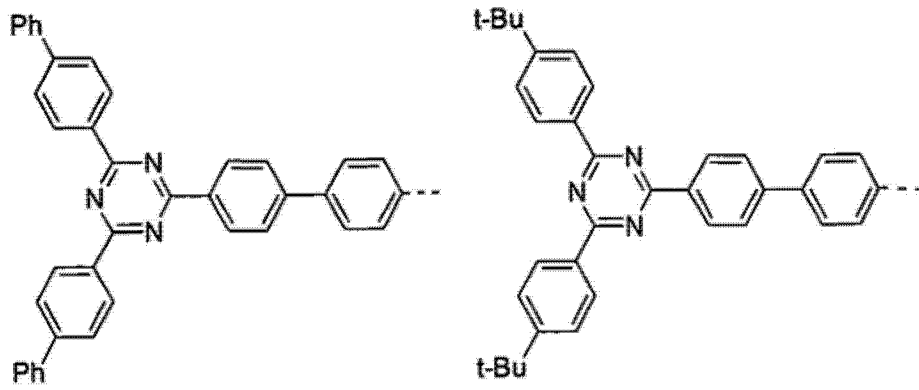
式(V)

其中所述虚线表示与所述聚合物或共聚物主链的连接, R^1 具有如上给出的含义, 并且在每种情况下, 彼此独立地, $o=0$ 或 1 至 10。

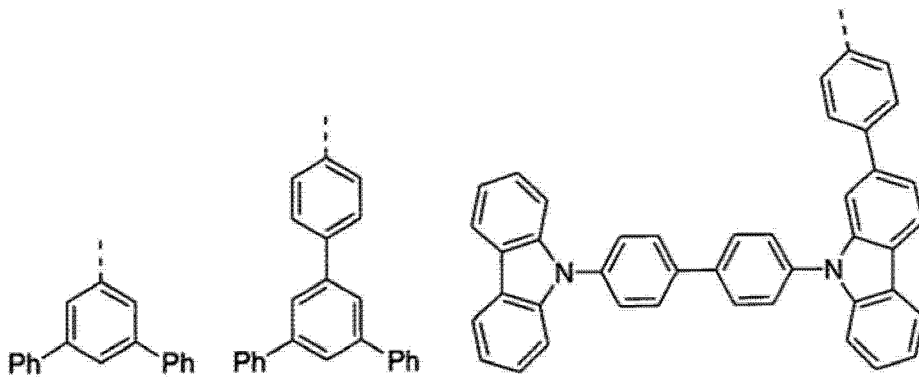
5. 根据前述权利要求中的一项所述的掺合物, 其特征在于

a) 具有电子传输取代基的结构单元选自如下的结构单元:





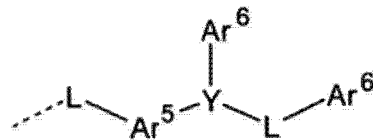
b) 和 / 或具有空穴传输取代基的结构单元选自如下结构单元：



其中所述虚线在每种情况下表示与所述聚合物或共聚物主链的连接。

6. 根据前述权利要求中的一项所述的掺合物,其特征在于,除了含有式(I)结构单元的侧链外,它还包括至少一种含有其它结构单元的其它侧链。

7. 根据前述权利要求所述的掺合物,其中所述的其它结构单元是下式(VI)的单元



式(VI)

其中所述虚线表示与所述聚合物主链的连接,并且符号 L 具有和前述权利要求的相同的含义,并且使用的其它符号具有如下含义：

Y 是选自 N、B、Si (Ar⁴)、SiR⁵、Ge (Ar⁴)、GeR⁵、P 和 As 的三价单元；

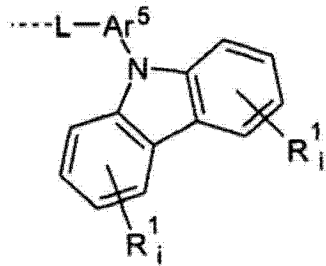
Ar⁵ 是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R¹ 取代；

Ar^6 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

R^5 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^3)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)Ar^3$, $P(=O)(Ar^3)_2$, $S(=O)Ar^3$, $S(=O)_2Ar^3$, $-CR^2=CR^2(Ar^3)$, 甲苯磺酸酯基, 三氟甲磺酸酯基, OSO_2R^2 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代, 或这些体系的组合; 其中两个或更多个相邻的取代基 R^5 也可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

其中 R^1 、 R^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Z 具有与前述权利要求中所定义的相同的含义。

8. 根据两项前述权利要求中的一项所述的掺合物, 其特征在于其它结构单元是下式 (VII) 的单元



式 (VII)

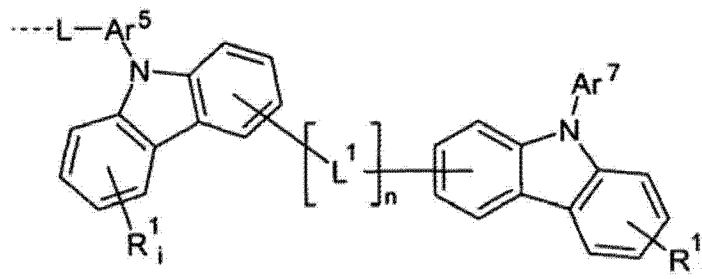
其中所述虚线表示与所述聚合物主链的连接,

终止于所述芳族环中心的非特定的键表示所述基团 R^1 可以位于所述咪唑的 1 至 8 位中的每个上,

所述符号 L、 R^1 和 Ar^5 具有与前述权利要求中相同的含义, 并且

标记 i 等于 0、1、2、3 或 4。

9. 根据权利要求 6 至 8 中的一项或多项所述的掺合物, 其特征在于其它结构单元是下式 (VIII) 的单元



式 (VIII)

其中所述虚线代表与所述聚合物主链的连接,

终止于所述芳族环中心的非特定的键表示所述符号 R^1 和 L^1 中的每个可以位于所述咪唑的相应 1 至 8 位中的每个上,

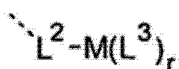
所述符号 L、R¹ 和 Ar⁵ 和标记 i 具有与前述权利要求中相同的含义，并且使用的其它符号和标记具有以下的含义：

L¹ 在每次出现时相同或不同地是共价单键，或具有 1 至 20 个 C 原子的直链亚烷基基团或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的亚烷基基团，所述基团中的每个可被一个或多个基团 R¹ 取代，其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR² 代替，并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替；

n 等于 0、1、2 或 3，条件是，如果 n>1，则最多一个 L¹ 可以是芳族或杂芳族环系；

Ar⁷ 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团 R¹ 取代。

10. 根据权利要求 6 至 9 中的一项或多项所述的掺合物，其特征在于其它结构单元是下式 (IX) 的单元



式 (IX)

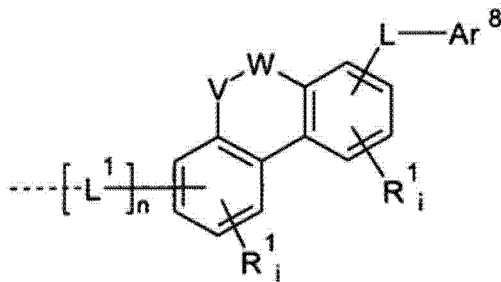
其中所述虚线代表与所述聚合物主链的连接，并且使用的符号和标记具有以下的含义：

L² 和 L³ 彼此独立地在每次出现时相同或不同地是单齿或多齿配体；

M 是过渡金属、主族金属、镧系元素或锕系元素；

r 取决于所述配体 L² 和 L³ 的齿合度和所述金属 M 的配位数而等于 0、1、2、3、4、5、6 或 7。

11. 根据权利要求 6 至 10 中的一项或多项所述的掺合物，其特征在于其它结构单元是下式 (XI) 的单元



式 (XI)

其中所述虚线代表与所述聚合物主链的连接，

终止于所述芳族环中心的非特定的键表示所述符号 R¹、L 和 L¹ 中的每个可以位于所述芳族环的每个空位上，所述符号 R¹、L 和 L¹ 和所述标记 i 和 n 具有与前述权利要求中相同的含义，并且使用的其它符号具有以下含义：

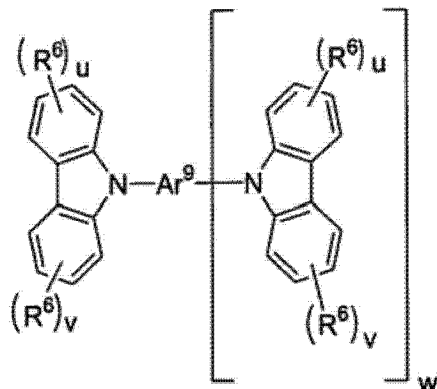
V 和 W 彼此独立地选自 C(Ar³)₂、C(R⁵)₂、Si(Ar³)₂、Si(R⁵)₂、Ge(Ar³)₂、Ge(R⁵)₂、C=O、O、S、Se、N(Ar⁴)、N(R⁵)、P(Ar⁴)、P(R⁵)、P=O(Ar³)、P=O(R⁵)、B 和 (R⁵)₂CO；

Ar⁸ 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团 R¹ 取代；

其中所述符号 R⁵、Ar³ 和 Ar⁴ 具有与前述权利要求中所限定的相同的含义。

12. 根据前述权利要求中的一项所述的掺合物,其特征在于所述至少一种主体分子选自

a) 通式(XIII)的咪唑化合物



式(XIII)

其中以下适用于使用的符号和标记:

Ar^9 在每次出现时是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团 R^6 取代;

R^6 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^{10})_2$, CN, NO_2 , $Si(R^7)_3$, $B(OR^7)_2$, $C(=O)Ar^{10}$, $P(=O)(Ar^{10})_2$, $S(=O)Ar^{10}$, $S(=O)_2Ar^{10}$, $-CR^7=CR^7(Ar^{10})$, OSO_2R^7 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^7 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^7C=CR^7$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^7)_2$ 、 $Ge(R^7)_2$ 、 $Sn(R^7)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^7$ 、 $P(=O)(R^7)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^7 、 O 、 S 或 $CONR^7$ 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^7 取代,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可以被一个或多个基团 R^7 取代,或这些体系的组合;在此处两个或更多个取代基 R^6 和 / 或 R^7 还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系;

Ar^{10} 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团 R^7 取代;

R^7 在每次出现时相同或不同地是 H, D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基团;或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团 R 取代;

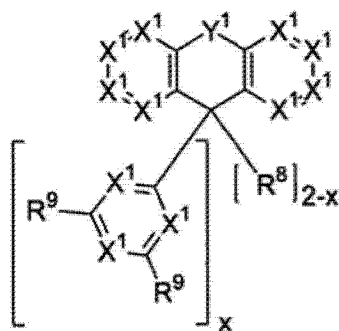
R 在每次出现时相同或不同地是 H, D, $N(Ar^{10})_2$, 具有 1 至 5 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 5 个 C 原子的支链烷基基团,其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $-R^8C=CR^8-$ 或 $-O-$ 代替,其中 R^8 如上定义,并且其中一个或多个 H 原子可以被 F 代替,或具有 6 至 16 个 C 原子的芳基基团,或具有 2 至 16 个 C 原子的杂芳基基团,或螺二苄基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^7 取代,或这些体系中的两个的组合;在此处两个或更多个取代基 R^7 还可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

u 在每次出现时相同或不同地是 0、1、2、3 或 4;

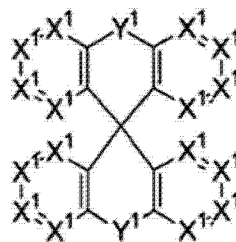
v 在每次出现时相同或不同地是 0、1、2、3 或 4;并且

w 是 1、2、3、4 或 5 ;和 / 或

b) 通式 (XIV) 或 (XV) 的中性化合物



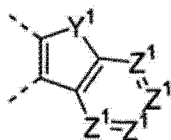
式 (XIV)



式 (XV)

其中以下适用于使用的符号和标记：

X¹ 在每次出现时相同或不同地是 CR⁸ ;或者两个直接邻接的基团 X¹ 代表下式 (XVI) 的单元,



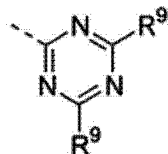
式 (XVI)

其中所述虚线键表示所述单元与相邻 C 原子的连接；

Y¹ 在每次出现时相同或不同地是单键或者选自 C(R⁸)₂、C(=C(R⁸))₂、Si(R⁸)₂、C(R⁸)₂-C(R⁸)₂ 或 CR⁸=CR⁸ 的基团；

Z¹ 在每次出现时相同或不同地是 CR⁸；

R⁸ 在每次出现时相同或不同地是 H, D, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基或炔基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烯基或炔基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团 R¹⁰ 取代, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R⁹ 取代, 或这些体系的组合; 在此处两个或更多个相邻的取代基 R⁸ 还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系; 或通式 (XVII) 的单元



式 (XVII)

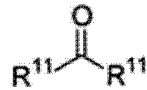
其中所述虚线键表示所述单元与相邻 C 原子的连接；

R⁹ 在每次出现时相同或不同地是 H, D 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可以被一个或多个基团 R⁸ 取代；

R¹⁰ 在每次出现时相同或不同地是 H, D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基团, 其中 H 原子还可以被 F 代替; 在此处两个或更多个相邻的取代基 R¹⁰ 还可以彼此形成单环或多环的脂肪或芳族环系; 并且

x 是 1 或 2 ;和 / 或

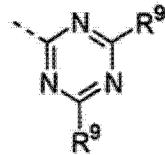
c) 通式 (XXX) 的中性化合物



式(XXX)

其中

R^{11} 是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^9 取代,或这些体系的组合;在此处两个或更多个相邻的取代基 R^{10} 还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系;或通式(XXXI)的单元

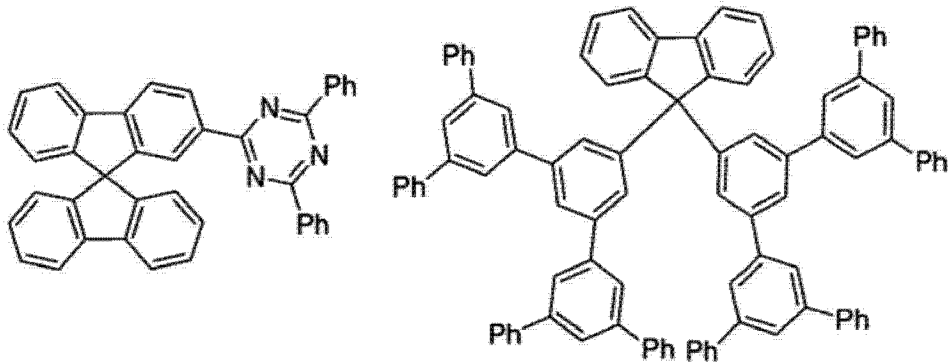


式(XXXI)

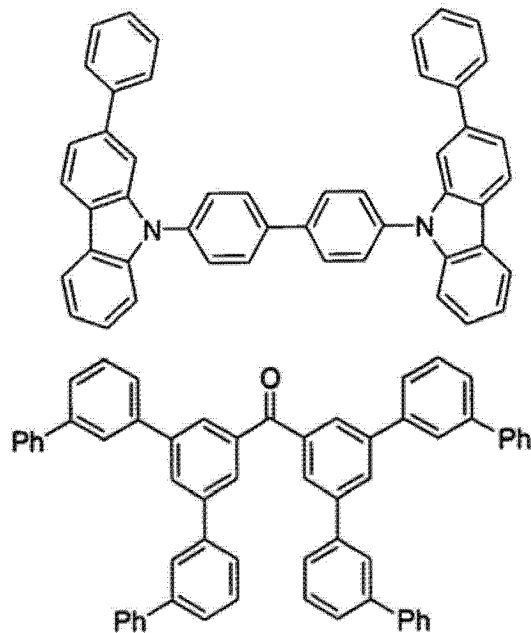
其中所述虚线键表示所述单元与所述酮基团的 C 原子的连接。

13. 根据前述权利要求中的一项所述的掺合物,其特征在于

a) 所述至少一种主体分子具有电子传输官能团并且选自以下描绘的化合物

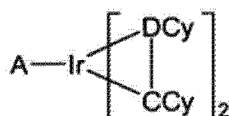


b) 和 / 或所述至少一种主体分子具有空穴传输官能团并且选自以下描绘的化合物

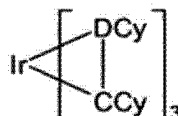


14. 根据前述权利要求中的一项或多项所述的掺合物,其特征在于所述发光体分子是

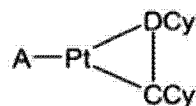
式(21)至(24)的化合物,



式(21)



式(22)



式(23)



式(24)

其中如下适用于使用的符号:

DCy 在每次出现时相同或不同地为环状基团,该环状基团含有至少一个供电子原子,优选氮、处于卡宾形式的碳或磷,所述环状基团经由所述供电子原子与所述金属键合,并且所述环状基团又可以具有一个或多个选自 R^{12} 或 CN、硼烷基团或甲硅烷基基团的取代基,其中 R^{12} 选自 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团;所述基团 DCy 和 CCy 经由共价键彼此连接;

CCy 在每次出现时相同或不同地为环状基团,该环状基团含有如下碳原子,所述环状基团经由所述碳原子与金属键合,并且所述环状基团又可以具有一个或多个如下取代基,所述取代基选自 H、D、F、CN,仲胺或叔胺,具有 1 至 40 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或具有 1 至 60 个 C 原子的芳族或杂芳族环系;

A 在每次出现时相同或不同地为单阴离子的二齿螯合配体,优选为二酮阴离子配体;并且

R^{12} 在每次出现时相同或不同地为 H、D、F、CN、 $N(R^{13})_2$,具有 1 至 40 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,所述基团可以被 R^{14} 取代或还可以为未取代的,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $-\text{R}^{15}\text{C}=\text{CR}^{15}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^{15})_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^{15})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^{15})_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^{15}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{15}$ 或 $-\text{CONR}^{15}-$ 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,或具有 1 至 60 个 C 原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团 R^{14} 取代,其中两个或更多个取代基 R^{12} 还可以连同与它们键合的原子一起彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系;其中至少一个基团 R^{12} 与所述聚合物的其它结构单元键合;

R^{13} 在每次出现时相同或不同地为具有 1 至 22 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基或烷氧基基团,其中一个或多个非相邻的 C 原子还可以被 $-\text{R}^{15}\text{C}=\text{CR}^{15}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^{15})_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^{15})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^{15})_2$ 、 $-\text{NR}^{15}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 代替,其中一个或多个 H 原子还可被氟代替,具有 1 至 40 个 C 原子的芳基、杂芳基或芳氧基基团,所述基团还可以被一个或多个基团 R^{14} 取代,或者 OH 或 $N(\text{R}^{14})_2$;

R^{14} 在每次出现时相同或不同地为 R^{15} 或 CN 、 $\text{B}(\text{R}^{15})_2$ 或 $\text{Si}(\text{R}^{15})_3$;

R^{15} 在每次出现时相同或不同地为 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团。

15. 根据前述权利要求中的一项所述的掺合物,其特征在于所述发光体分子在所述混合物中的比例为 0.1 至 40 重量%。

16. 根据前述权利要求中的一项所述的掺合物,其特征在于

a) 在所述至少一种聚合物或共聚物的侧链中的结构单元具有电子传输官能团,并且所述至少一种主体分子具有空穴传输官能团,或者

b) 在所述至少一种聚合物或共聚物的侧链中的结构单元具有空穴传输官能团,并且所述至少一种主体分子具有电子传输官能团。

17. 根据前述权利要求中的一项所述的掺合物,其特征在于所述聚合物主链为聚乙烯结构。

18. 一种制剂,所述制剂包含根据前述权利要求中的一项所述的掺合物,和至少一种其它组分。

19. 根据前述权利要求所述的制剂,其特征在于所述至少一种其它组分选自溶剂、光稳定剂、UV 稳定剂、阻燃剂、填料和其组合,其中在所述至少一种其它组分选自溶剂的情况下,所述制剂优选处于溶液、分散体、悬浮体或浆体的形式。

20. 下式(Ia)的化合物



式(Ia)

其中使用的符号和标记具有和以上权利要求中的相同的含义,并且符号 P 是可聚合基团。

21. 一种电子器件,其包括阳极、阴极和布置在阳极和阴极之间的层,所述层包含根据权利要求 1 至 17 中的一项所述的掺合物或根据权利要求 18 至 19 中的一项所述的制剂。

22. 根据前述权利要求所述的电子器件,其包括布置在所述阴极和包含所述掺合物的层之间的层,该层包含导电聚合物,特别是 PEDOT:PSS。

23. 根据前述权利要求所述的电子器件,其包括布置在所述导电聚合物和包含所述掺合物的层之间的空穴注入层,所述空穴注入层特别是包含芳基胺聚合物。

24. 根据权利要求 22 至 23 中的一项所述的电子器件,其特征在于

a) 所述阴极由半导体混合氧化物特别是 ITO (氧化铟锡) 形成,和 / 或

b) 所述阳极由金属特别是钡、铝和 / 或其组合或合金形成。

25. 根据权利要求 21、22 至 24 中的一项所述的电子器件,其特征在于

a) 将所述阳极施加至基底上,特别是施加至玻璃或塑料基底上,所述基底设置在所述阳极的背对所述包含所述掺合物的层的一侧上,和 / 或

b) 所述阴极设置有覆盖玻璃或透明塑料,该覆盖玻璃或透明塑料布置在所述阴极的背对所述包含所述掺合物的层的一侧上。

26. 根据权利要求 22 至 25 中的一项所述的电子器件,其特征在于

a) 包含所述掺合物的层的层厚度为 10 至 1000nm, 优选 30 至 300nm, 特别优选 50 至 110nm ;

b) 所述阴极的层厚度为 3 至 300nm, 优选 3 至 160nm ;

c) 包含所述导电聚合物的层的层厚度为 10 至 500nm, 优选 20 至 200nm, 特别优选 60 至 80nm, 和 / 或

d) 所述空穴注入层的层厚度为 5 至 500nm, 优选 10 至 100nm, 特别优选 10 至 30nm。

27. 根据权利要求 22 至 26 中的一项所述的电子器件,其特征在于所述电子器件选自有机电致发光器件,特别是 OLED 或 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),有机光学检测器,有机光感受器,有机场猝熄器件(O-FQD),有机发光电化学电池(OEC)或有机激光二极管(O-laser)。

28. 根据权利要求 1 至 17 中的一项所述的掺合物和 / 或根据权利要求 18 至 19 中的一项所述的制剂用于电子器件的用途,所述电子器件特别是选自有机电致发光器件,特别是 OLED 或 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),有机光学检测器,有机光感受器,有机场猝熄器件(O-FQD),有机发光电化学电池(OEC)或有机激光二极管(O-laser)。

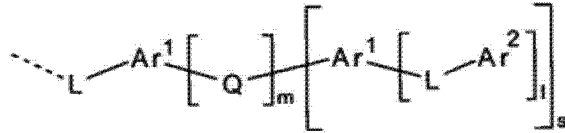
用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种掺合物,该掺合物包含

[0002] a) 至少一种聚合物或共聚物或者多种聚合物和 / 或共聚物的混合物,其包含主链和侧链,其中至少一种侧链含有下式(I)的结构单元

[0003]



[0004] 式(I);

[0005] 在此处使用的符号和标记如下文所限定;

[0006] b) 至少一种具有电子传输或空穴传输官能团的主体分子,和

[0007] c) 至少一种发光体分子。

[0008] 本发明还涉及包含上述掺合物的制剂,其用途,能够从其制备本发明掺合物的聚合物或共聚物的可聚合化合物,和包含本发明掺合物的电子器件或组件,特别是有机电致发光器件。

背景技术

[0009] 在例如 US4, 539, 507、US5, 151, 629、EP0676461 和 W098/27136 中,描述了其中将有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件(OLED)的结构。在有机电致发光器件领域中的进展是磷光 OLED。与荧光 OLED 相比,这些磷光 OLED 由于可实现的更高的效率而具有显著的优势。

[0010] 然而,在磷光 OLED 的情况下仍然需要改进。特别是在器件的效率和寿命方面仍然需要改进。

[0011] 根据现有技术,电子传导材料,特别是酮(例如,根据 W004/093207 的)或三嗪衍生物(例如,根据未公开申请 DE1002008036982 的),用作磷光发光体的基质材料。特别是在酮的情况下,实现了低工作电压和长寿命,这使得这类化合物成为非常令人关注的基质材料。然而,和在其它基质材料的情况下一样,在使用这些基质材料的情况下,特别是在器件的效率和寿命方面,仍然需要改进。

[0012] 现有技术还公开了包含掺杂至两种基质材料的混合物中的磷光发光体的有机电致发光器件。

[0013] US2007/0252516 公开了如下的磷光有机电致发光器件,其包含空穴传导基质材料和电子传导基质材料的混合物。公开了这些 OLED 的效率改进。对寿命的影响不明显。

[0014] US2007/0099026 公开了发白光的有机电致发光器件,其中绿色或红色发光层包含磷光发光体,和空穴传导基质材料与电子传导机制材料的混合物。指出的空穴传导材料特别是三芳基胺和咪唑衍生物。指出的电子传导材料特别是铝和锌化合物,噻二唑化合物和三嗪或三唑化合物。对于这些 OLED,仍然还希望进一步改进。

[0015] WO2008/086851A1 公开了咪唑化合物和其在有机电致发光器件中的用途,特别是在磷光器件中作为基质材料的用途,其中可能同样存在酮化合物。

[0016] WO2005/040302A1 公开了如下的有机半导体,其包含聚合物,含有 L=X 结构单元的化合物和三重态发光体化合物。其中提及的化合物具有良好的溶解性并且易于合成得到。

[0017] 然而,在可溶液加工的体系的溶解性方面和在寿命与效率方面,仍然需要改进。

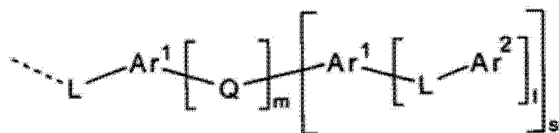
发明内容

[0018] 因此,本发明所基于的技术目的是提供如下的混合物,该混合物能够从溶液简单地进行加工,并且在有机电致发光器件中导致非常长的寿命和良好的效率。

[0019] 根据本发明,通过如下的掺合物实现了所述目的,所述掺合物包含

[0020] a) 至少一种聚合物或共聚物或者多种聚合物和 / 或共聚物的混合物,其中所述至少一种聚合物或共聚物在侧链中含有至少一种下式(I)的结构单元

[0021]



[0022] 式(I),

[0023] 其中所述虚线表示与所述聚合物或共聚物主链的连接,并且使用的其它符号和标记具有如下含义:

[0024] L 在每次出现时相同或不同地是共价单键,或具有 1 至 20 个 C 原子的直链亚烷基基团或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的亚烷基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R¹ 取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR² 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替,优选共价单键;

[0025] Ar¹ 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R¹ 取代;

[0026] Ar² 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R¹ 取代;

[0027] Q 是选自基团 -X(=A)- 和具有 6 至 60 个芳族碳原子的单环或多环的芳族环系或具有 2 至 50 个芳族碳原子的单环或多环的杂芳族环系的单元,其中 A=O、S、Se 或 Te;

[0028] m 是 0、1、2 或 3,优选 0 或 1;

[0029] l 是 0、1、2 或 3;

[0030] s: 在 Q=-X(=A)- 的情况下, s 是 1; 在 Q 选自具有 6 至 60 个芳族碳原子的单环或多环的芳族环系或具有 2 至 50 个芳族碳原子的单环或多环的杂芳族环系的情况下, s 是 1 至 5, 优选 1 至 3; 并且在 m=0 的情况下, s 是 1 或 2;

[0031] R¹ 在每次出现时相同或不同地是 D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, -CR²=CR²(Ar³), 具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系, 甲苯磺酸酯基, 三氟甲磺酸酯基, OSO₂R², 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、

烷氧基或硫代烷氧基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^2 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,或这些体系的组合;其中两个或更多个相邻的取代基 R^1 还可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0032] X 选自 C、 $P(Ar^4)$ 、S 和 SO, 优选 C 或 P(Ph);

[0033] R^2 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH、O 或 S 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替,或具有 5 至 20 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代;其中两个或更多个取代基 R^2 也可经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0034] R^3 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团或者具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH、O 或 S 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替;其中两个或更多个取代基 R^3 还可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0035] Ar^3 和 Ar^4 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^3 取代;

[0036] Z 代表二价基团 $-(CR^4)_q-$;

[0037] q 等于 1、2、3、4 或 5;

[0038] R^4 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH、O 或 S 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替。

[0039] b) 至少一种具有电子或空穴传输官能团的主体分子,和

[0040] c) 至少一种发光体分子。

[0041] 在本发明意义上的芳族环系在所述环系中包含 6 至 60 个 C 原子。在本发明意义上的杂芳族环系在所述环系中包含 1 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅含有芳基或杂芳基基团的体系,而是其中多个芳基或杂芳基基团还可以被非芳族单元(优选小于非 H 原子的 10%) 间断,该非芳族单元例如为 sp^3 - 杂化的 C、N 或 O 原子或羰基基团。因此,例如,和其中两个或更多个芳基基团被例如直链或环状的烷基基团或被甲硅烷基基团间断的体系一样,诸如 9, 9'-螺二芴、9, 9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系也旨在被认为是本发明意义上的芳族环系。

[0042] 在每种情况下也可以被上述基团 R 取代并且可以经由任何希望的位置与所述芳族或杂芳族环系连接的具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,被认为是指例如来源于如下物质的基团: 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、偶苯、三联苯、三聚苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并芴、顺式或反式单苯并茛并芴、顺式或反式二苯并茛并芴、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吲哚、异吲哚、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5, 6-喹啉、苯

并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂茈、2,3-二氮杂茈、1,6-二氮杂茈、1,8-二氮杂茈、4,5-二氮杂茈、4,5,9,10-四氮杂茈、吡嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋唑、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、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑。

[0043] 在L代表共价单键的情况下,在所述式I中的基团Ar¹和Ar²例如直接地彼此连接。备选地或另外地,在L代表共价单键的情况下,在所述式I中的基团Ar¹还可以与所述聚合物主链直接键合。在m=0的情况下,在所述式I中的两个基团Ar¹同样直接地共价连接。

[0044] 令人惊讶地,与代表现有技术含有优选电子传输或空穴传输侧基的侧基聚苯乙烯的纯聚合物掺合物相比,在键合电子传输或空穴传输结构作为侧基的聚合物或共聚物和具有空穴传输或电子传输性质的相应可溶性小分子的新型掺合物的情况下,能够实现性能例如电流效率和寿命的显著提高。在此处所述基质材料各掺杂有由过渡金属络合物组成的发光体。与空穴传输和电子传输小分子的纯掺合物相比,在显著改进的成膜性方面实现了明显的优势。此外,聚合物和小分子的掺合物导致过渡金属络合物以有利的形态优选以掺合物的组分进行布置,从而能够大幅地抑制猝灭过程,并且能够由此提高器件的光输出。通过将小分子混合至例如聚苯乙烯侧基聚合物中,可靠地抑制了前者的结晶趋向。

[0045] 所述式(I)的结构单元优选为电子传输或空穴传输单元。

[0046] 在本申请中,术语聚合物或共聚物不仅被认为是指聚合物化合物、低聚物化合物,而且被认为是指树枝状大分子。本发明聚合物化合物优选具有10至10000个,特别优选20至5000个,并且特别是50至2000个结构单元。本发明低聚物化合物优选具有3至9个结构单元。在此处所述聚合物的支化因子在0(线性聚合物,没有支化点)与1(完全支化的树枝状大分子)之间。

[0047] 术语“树枝状大分子”在本申请中旨在被认为是指从多官能的中心(核)构建的高度支化的化合物,支化单体以规则结构与所述中心键合,从而得到树状的结构。在此处,所述中心和单体两者都可采取任何希望的支化结构,其由纯有机物的单元以及有机金属化合物或配位化合物组成。在这里,“树枝状大分子”通常旨在被理解为如由例如M. Fischer和F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885)所描述的。

[0048] 电子组件,特别是有机电致发光器件,被认为是指包括阳极、阴极和至少一个布置在所述阳极和所述阴极之间的发光层的器件,其中至少一个在所述阳极和所述阴极之间的层包含至少一种有机或有机金属化合物。在此处所述发光层优选包含至少一种本发明聚合物,该聚合物在侧链中包含至少一种式(I)的结构单元,所述聚合物或者作为基质材料,或者,如果该聚合物还具有发光单元,则该聚合物作为发光材料。有机电致发光器件不必仅包含由有机或有机金属材料构成的层。因此,一个或多个层还可以包含无机材料或完全由无

机材料构成。

[0049] 在本申请意义上的荧光化合物是在室温下从激发单重态显示发光的化合物。为了本申请的目的,不含重原子即没有原子序数大于 36 的原子的所有发光化合物,特别是旨在被认为是荧光化合物。

[0050] 在本发明意义上的磷光化合物是如下的化合物,该化合物在室温下显示从自旋多重度相对高的激发态即从自旋量子数 S 大于或等于 1 的态的发光。在本发明意义上的磷光化合物优选被认为是指如下的化合物,该化合物从激发三重 ($S=1, (2S+1)=3$) 态和 / 或从激发五重 ($S=2, (2S+1)=5$) 态,非常优选从激发三重态发光和 / 或辐射。为了本申请的目的,含有过渡金属的所有发光化合物,优选含有 Cu 或其它原子序数大于 36 的过渡金属的化合物,并且特别优选含有 Cu、Pt 或 Ir 的化合物,特别是旨在被认为是磷光化合物。

[0051] 为了本申请的目的,直链、支链或环状的烷基基团被认为是指优选具有 1 至 40 个 C 原子,特别优选 1 至 20 个 C 原子,或者 3 至 40 个 C 原子,特别是 3 至 20 个 C 原子的烷基、烯基和炔基基团。环状的烷基基团可为单环、二环或多环的烷基基团。单个 $-CH-$ 或 $-CH_2-$ 基团可以被 N、NH、O 或 S 代替。优选如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。

[0052] 在本申请意义上的亚烷基基团被认为是指其中两个氢基团不存在并且已经被另外的键代替的如上定义的烷基基团。

[0053] 优选的芳族环系例如为苯、联苯、三联苯、萘、蒽、联萘、菲、苯并蒽、二氢菲、芘、二氢芘、蒹、茈、并四苯、并五苯、苯并茈、芴、螺二芴和茛。

[0054] 在本发明意义上的单环或多环的杂芳族环系优选被认为是指具有 5 至 40 个环原子,特别优选 5 至 30 个环原子,尤其 5 至 14 个环原子的杂芳族环系。该杂芳族环系包含至少一个选自 N、O 和 S 的杂原子(其余原子是碳)。杂芳族环系另外旨在被认为是指不必只包含芳族或杂芳族基团的体系,而是其中多个芳族或杂芳族基团还可以被短的非芳族单元($<$ 非 H 原子的 10%,优选 $<$ 非 H 原子的 5%)例如 sp^3 -杂化的 C、O、N 等或 CO 基团所间断。这些杂芳族环系可为单环的或多环的,即,它们可包含一个环(例如吡啶基)或者两个或更多个环,其还可以是稠合的或共价键合的,或包含有稠合的和连接的环的组合。

[0055] 优选的杂芳族环系例如是 5 元环,例如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噻吩、硒吩、噁唑、异噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、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、6 元环,例如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪,或稠合的基团,例如吲哚、异吲哚、吲嗪、吲唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉、蝶啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、苯并异喹啉、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹啉、吩嗪、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋

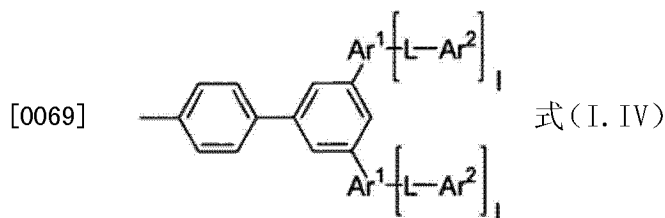
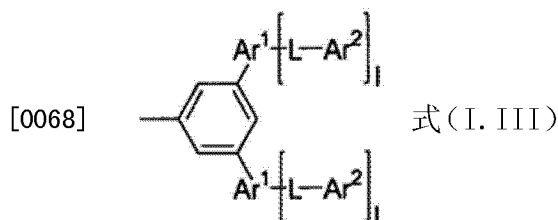
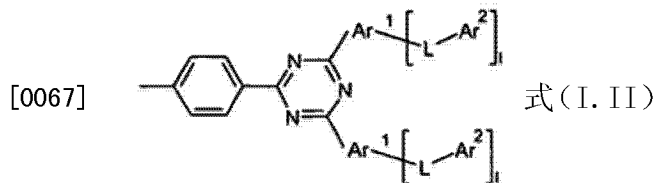
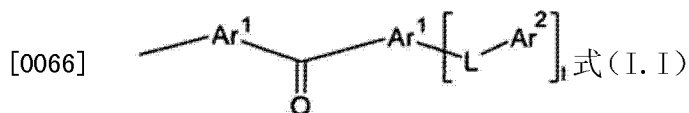
异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂茈、2,3-二氮杂茈、1,6-二氮杂茈、1,8-二氮杂茈、4,5-二氮杂茈、4,5,9,10-四氮杂茈、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋啉、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吲嗪和苯并噻二唑,所述基团中的每个可以在任何希望的位置被一个或多个基团 R^1 、 R^2 和 / 或 R^3 取代,和 / 或可以经由任何希望的位置与所述芳族或杂芳族环系连接。

[0062] 在此处所述基团 Ar^1 中的每个具有两个键合到式 I 中所显示相邻的结构要素即 L 和 / 或 Q 的单键;所述基团 Ar^2 通过单键与基团 L 连接。所述单键可从任何希望的位置来源于 Ar^1 和 / 或 Ar^2 。

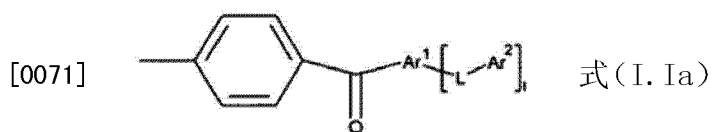
[0063] 在本发明的另外的实施方式中,在式(I)结构单元中的 m 优选等于 0 或 1。

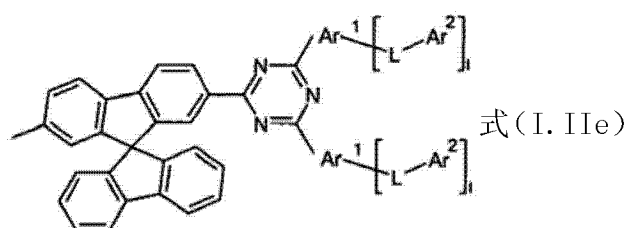
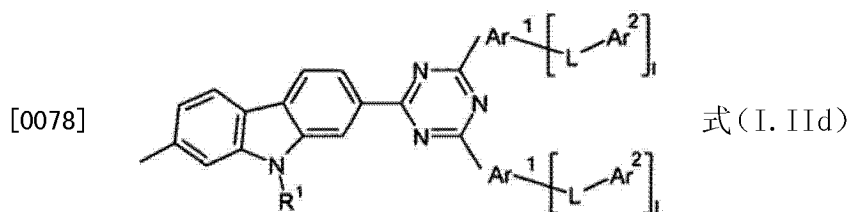
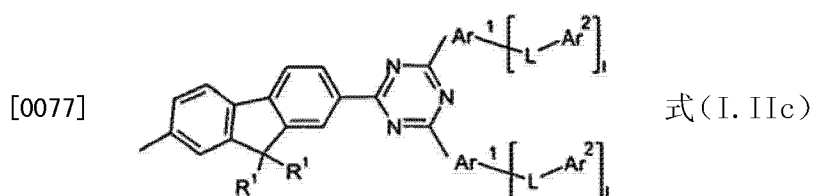
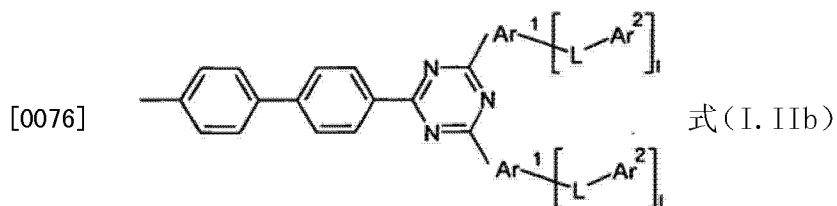
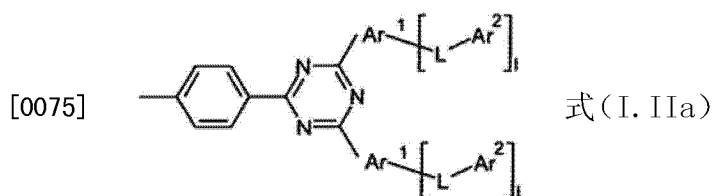
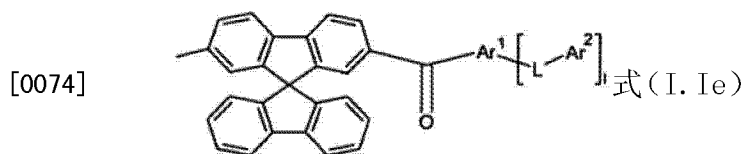
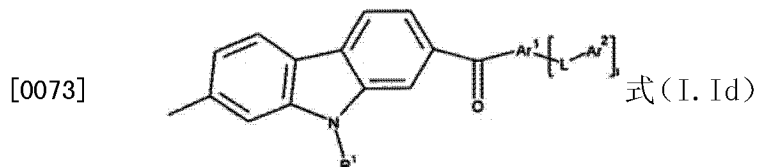
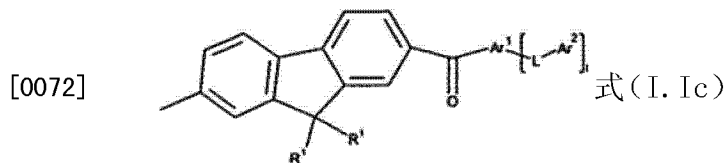
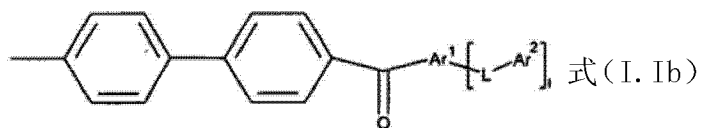
[0064] 在进一步优选的实施方式中,在 $m=1$ 的情况下,在式(I)结构单元中的 X 同样等于 C 或 P(Ph) (Ph= 苯基),特别优选等于 C。

[0065] 下文描绘了式(I)的优选的结构单元:

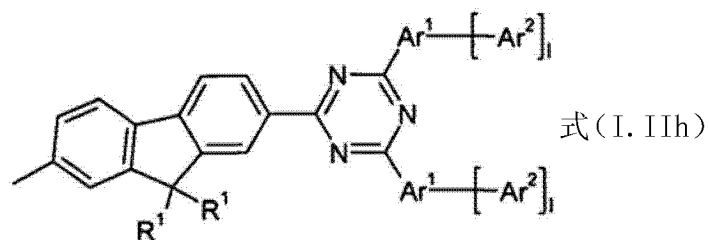
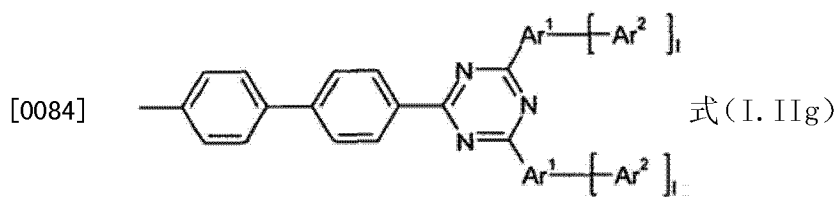
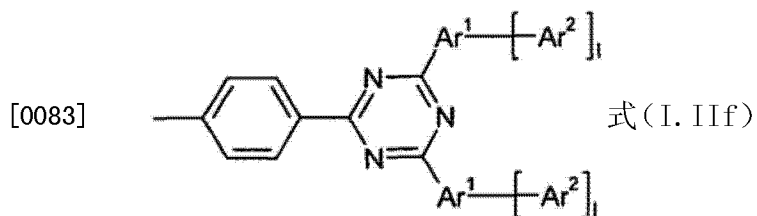
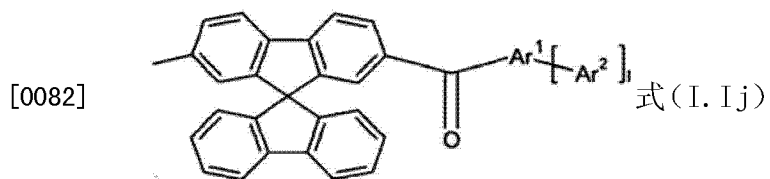
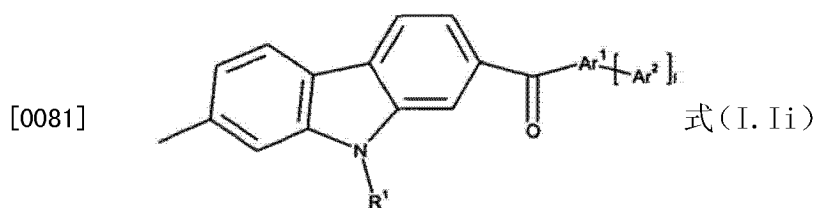
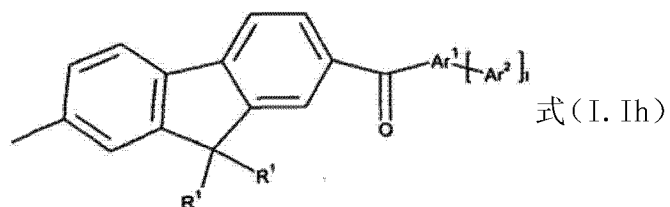
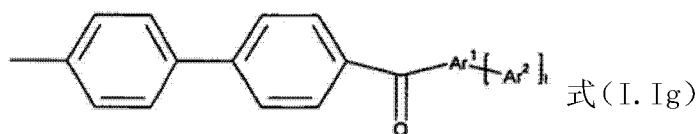
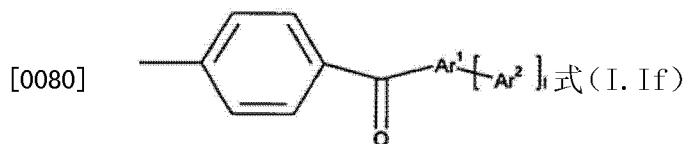


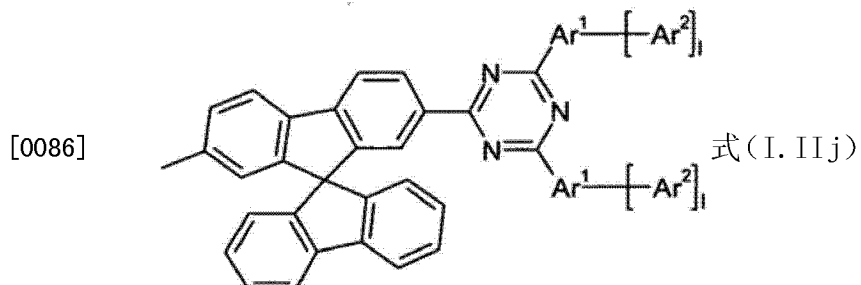
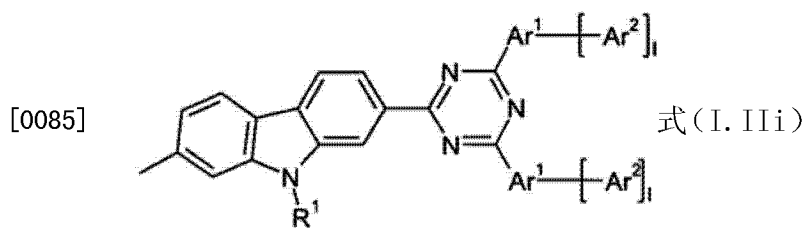
[0070] 下文描绘了式(I)的特别优选的结构单元:





[0079] 下文描绘了式(I)的尤其优选的结构单元：



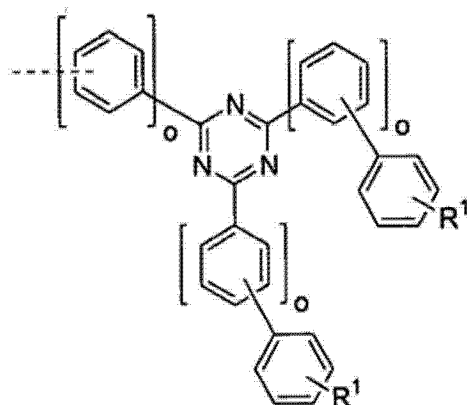


[0087] 在上文所描绘优选的、特别优选的和尤其优选的结构单元中,除了基团 Ar^1 和 Ar^2 之外的其它芳族和杂芳族环系也可以被一个或多个基团 R^1 取代。

[0088] 特别地,优选式(I)的结构单元选自

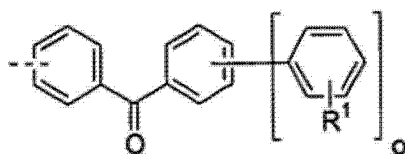
[0089] a) 如下通式(II)和/或(III)的具有电子传输取代基的结构单元

[0090]



[0091] 式(II)

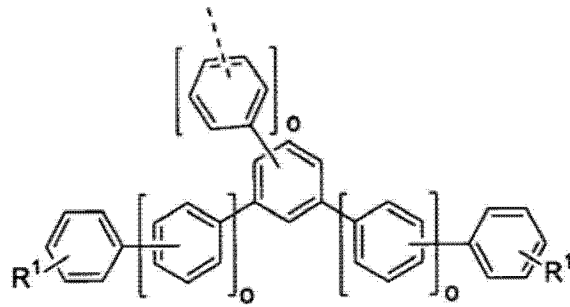
[0092]



[0093] 式(III)

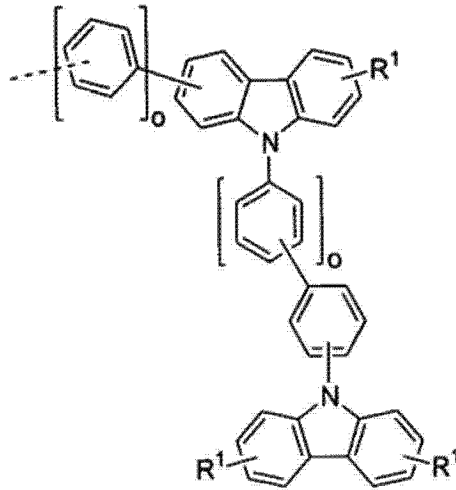
[0094] b) 和/或通式(IV)和/或(V)的具有空穴传输取代基的结构单元

[0095]



[0096] 式(IV)

[0097]

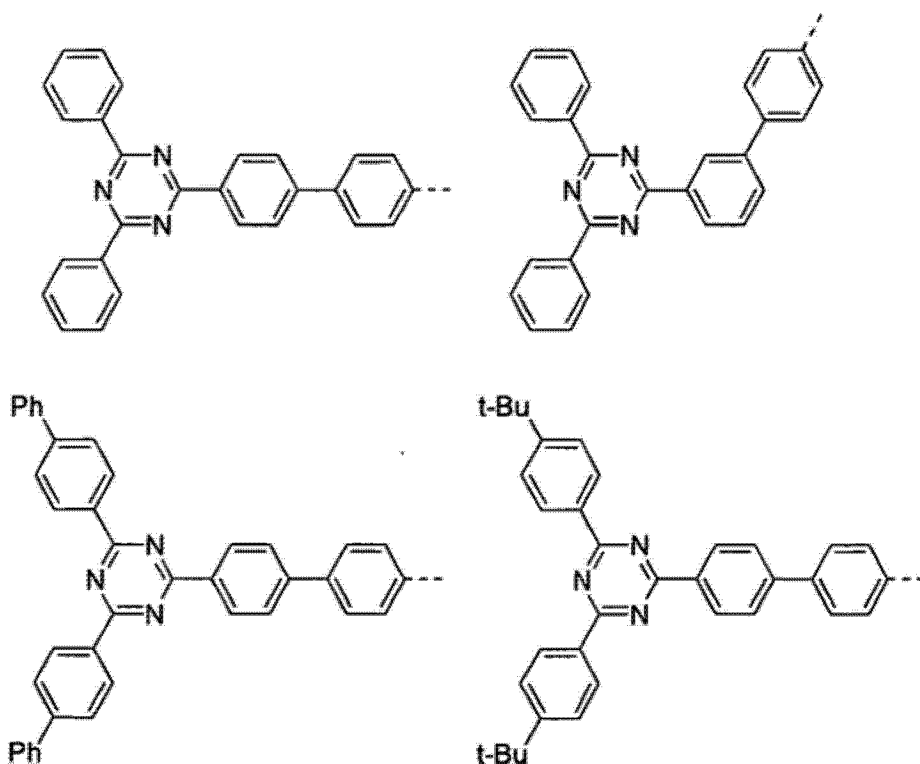


[0098] 式(V)

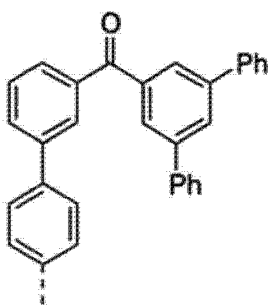
[0099] 其中所述虚线表示与所述聚合物或共聚物主链的连接, R^1 具有如上给出的含义, 并且在每种情况下, 彼此独立地, $o=0$ 或 1 至 10。

[0100] 在此处特别优选的具有电子传输取代基的结构单元选自如下结构单元:

[0101]

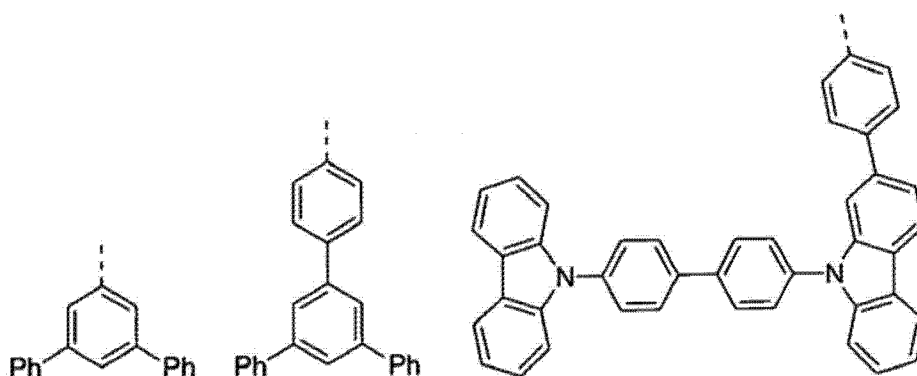


[0102]



[0103] 在此处特别优选的具有空穴传输取代基的结构单元选自如下结构单元：

[0104]



[0105] 其中所述虚线在每种情况下表示与所述聚合物或共聚物主链的连接。

[0106] 除了含有式(I)的结构单元的侧链外,本发明聚合物可以包括一种或多种含有至少一种其它结构单元的另一侧链。

[0107] 为了本发明的目的,除了式(I)的结构单元之外,本发明聚合物还可以包括多种含有多种其它结构单元的另一侧链。这种其它结构单元或这些其它结构单元优选选自电子传

输单元、空穴传输单元、电中性单元和发光单元。

[0108] 在本发明其它实施方式中,除了一种或多种通式 I 的结构单元之外,本发明聚合物优选还含有至少一种与式 I 结构单元不同的其它结构单元。这些其它结构单元特别是如 W002/077060A1 中和 W02005/014689A2 中所公开并大量列出的那些结构单元。通过参考方式将这些视为本发明的一部分。所述其它结构单元可来源于例如以下类别:

[0109] 第 1 组:影响所述聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性质的单元;

[0110] 第 2 组:影响所述聚合物的电子注入和 / 或电子传输性质的单元;

[0111] 第 3 组:具有来自第 1 组和第 2 组的单个单元的组的单元;

[0112] 第 4 组:将发光特性改性到可获得电致磷光而不是电致荧光的程度的单元;

[0113] 第 5 组:改进从所谓单重态到三重态的跃迁的单元;

[0114] 第 6 组:影响所生成聚合物的发光颜色的单元;

[0115] 第 7 组:通常被用作主链的单元;

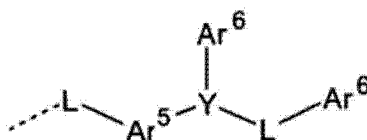
[0116] 第 8 组:影响所生成聚合物的膜形态和 / 或流变性质的单元。

[0117] 优选的本发明聚合物是其中至少一种结构单元具有电荷传输性质的那些聚合物,即,其包含来自第 1 组和 / 或第 2 组的单元。

[0118] 来自第 1 组的具有空穴注入和 / 或空穴传输性质的结构单元例如是三芳基胺、联苯胺、四芳基对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻、噻蒽、二苯并对二噻英、吩噻噻、咪唑、萘、噻吩、吡咯和咪唑的衍生物,和另外的含 O-、S- 或 N- 的杂环化合物,其具有高的 HOMO(HOMO= 最高占有分子轨道)。这些芳基胺和杂环化合物优选导致所述聚合物的 HOMO 高于 -5.8eV (相对于真空能级),特别优选高于 -5.5eV。

[0119] 在本发明聚合物中可以为侧链形式的来自第 1 组的结构单元,是下式 (VI) 的单元,

[0120]



[0121] 式 (VI)

[0122] 其中所述虚线表示与所述聚合物主链的连接,并且符号 L 具有关于式 (I) 的相同的含义,并且使用的其它符号具有如下含义:

[0123] Y 是选自 N、B、Si (Ar⁴)、SiR⁵、Ge (Ar⁴)、GeR⁵、P 和 As 的三价单元;

[0124] Ar⁵ 是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R¹ 取代;

[0125] Ar⁶ 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R¹ 取代;

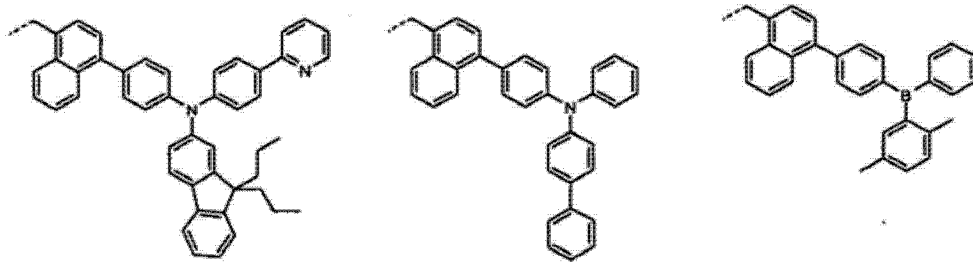
[0126] R⁵ 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, -CR²=CR²(Ar³), 甲苯磺酸酯基, 三氟甲磺酸酯基, OSO₂R², 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R² 取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、

$\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代,或这些体系的组合;其中两个或更多个相邻的取代基 R^5 也可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0127] 其中 R^1 、 R^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Z 具有与上文关于式 (I) 所限定的相同的含义。

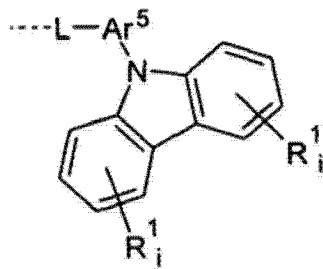
[0128] 式 (VI) 的结构单元的实例如下:

[0129]



[0130] 在本发明聚合物中可以为侧链形式的来自第 1 组的其它结构单元,是下式 (VII) 的单元,

[0131]



[0132] 式 (VII)

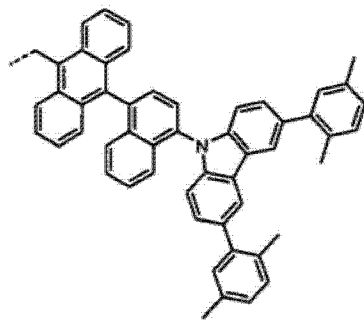
[0133] 其中所述虚线表示与所述聚合物主链的连接,

[0134] 终止于所述芳族环中心的非特定的键旨在表示所述基团 R^1 可以位于咪唑的 1 至 8 位中的每个上,

[0135] 所述符号 L、 R^1 和 Ar^5 具有关于式 (I) 的相同的含义,并且标记 i 等于 0、1、2、3 或 4。

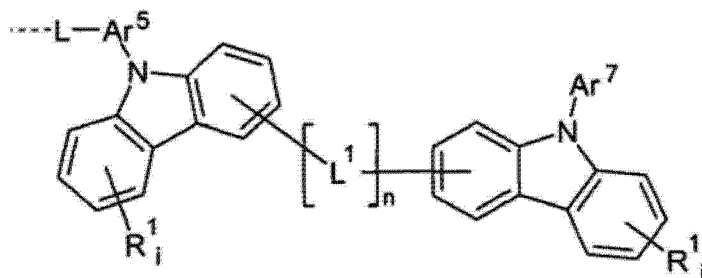
[0136] 式 (VIII) 的结构单元的实例如下:

[0137]



[0138] 在本发明聚合物中可以为侧链形式的来自第 1 组的其它结构单元,是下式 (VIII) 的单元

[0139]



[0140] 式(VIII)

[0141] 其中所述虚线代表与所述聚合物主链的连接,

[0142] 终止于所述芳族环中心的非特定的键旨在表示所述符号 R^1 和 L^1 中的每个可以位于所述咪唑的相应 1 至 8 位中的每个上,

[0143] 所述符号 L 、 R^1 和 Ar^5 和标记 i 具有关于式(I)或(VII)的相同的含义,并且使用的其它符号和标记具有以下的含义:

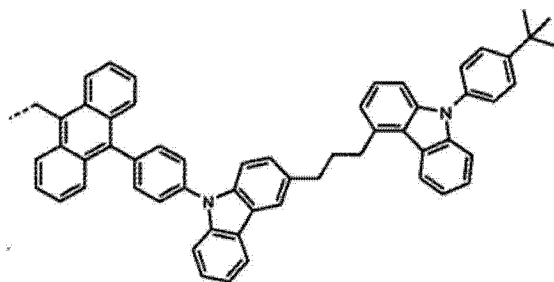
[0144] L^1 在每次出现时相同或不同地是共价单键,或具有 1 至 20 个 C 原子的直链亚烷基基团或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的亚烷基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^1 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替;

[0145] n 等于 0、1、2 或 3,条件是,如果 $n > 1$,则最多一个 L^1 可以是芳族或杂芳族环系;

[0146] Ar^7 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代。

[0147] 式(VIII)的结构单元的实例如下:

[0148]

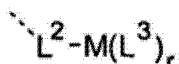


[0149] 来自第 2 组的具有电子注入和/或电子传输性质的结构单元例如是吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、咪唑、噻唑、噻二唑、噻啉、噻喔啉、噻、苯并噻、茈、茈、苯并咪唑、三嗪、酮、氧化膦和吩嗪衍生物,还有三芳基硼烷和另外的包含 O-、S- 或 N- 的杂环化合物,其具有低的 LUMO (LUMO=最低未占分子轨道)。在所述聚合物中这些单元优选导致低于 $-2.5eV$ (相对真空能级),特别优选低于 $-2.7eV$ 的 LUMO。

[0150] 可以优选本发明聚合物包含来自第 3 组的单元,其中增加空穴迁移率的结构和增加电子迁移率的结构(即,来自第 1 组和第 2 组的单元)彼此直接键合,或包含不仅增加空穴迁移率而且增加电子迁移率的结构。这些单元中的一些可用作发光体并使发光颜色改变为绿色、黄色或红色。因此,它们适合用于例如从最初发蓝色光的聚合物产生其它的发光颜色。

[0151] 来自第 4 组的结构单元是甚至在室温下也能够以高效率从三重态发光的那些结构单元,即,其显示电致磷光而不是电致荧光,这通常引起能量效率的增加。适合于该目的的首选是包含原子序数大于 36 的重原子的化合物。优选满足上述条件的包含 d 或 f 过渡金属的化合物。在此处特别优选包含第 8 至 10 族元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)的相应的结构单元。在此处用于本发明聚合物的适合的结构单元例如是如在例如 W002/068435A1、W002/081488A1、EP1239526A2 和 W02004/026886A2 中所描述的多种络合物。相应的单体描述于 W002/068435A1 和 W02005/042548A1 中。

[0152] 在本发明聚合物中可以为侧链形式的来自第 4 组的结构单元,是下式(IX)的单元
[0153]



[0154] 式(IX)

[0155] 其中所述虚线代表与所述聚合物主链的连接,并且使用的符号和标记具有以下含义:

[0156] L^2 和 L^3 彼此独立地在每次出现时相同或不同地是单齿或多齿配体;

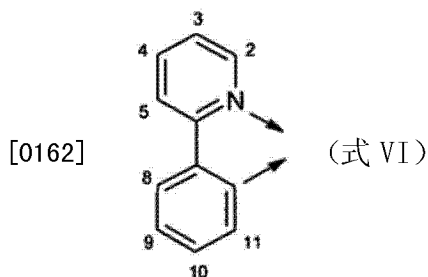
[0157] M 优选地是过渡金属、主族金属、镧系元素或锶系元素;

[0158] r 取决于所述配体 L^2 和 L^3 的齿合度和所述金属 M 的配位数而等于 0、1、2、3、4、5、6 或 7。

[0159] 单齿或多齿配体被认为是指能够与金属形成一个或多个配位键的化合物。所述配体优选与中心的金属形成有机金属化合物单元。所述有机金属化合物单元优选是有机金属配位化合物。有机金属配位化合物被认为是指在化合物中心具有被作为配体的有机化合物环绕的金属原子或金属离子的化合物。有机金属配位化合物另外的特征在于,所述配体的碳原子经由配位键与中心的金属键合。

[0160] 另外优选所述有机配体是螯合配体。螯合配体被认为是指二齿或多齿的配体,其能够相应地经由两个或更多个原子与中心的金属键合。

[0161] 所述配体 L^2 和 L^3 优选为包含由下式(X)表示的单元(以下称为配体单元)的有机配体:



[0163] (式 X)

[0164] 其中远离箭头指向的原子与所述金属原子配位,并且数字 2 至 5 和 8 至 11 仅仅代表编号以区别 C 原子。所述式(X)的有机配体单元,在 2、3、4、5、8、9、10 和 11 位不是具有氢,而是可以彼此独立地具有选自 C_{1-6} -烷基、 C_{6-20} -芳基、5 至 14 元杂芳基的取代基和其它取代基。

[0165] 此处使用的表述“ C_{1-6} -烷基”表示具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链的烷基基团。

这些碳原子的实例是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基(1-甲基丙基)、叔丁基、异戊基、正戊基、叔戊基(1,1-二甲基丙基)、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基(新戊基)、1-乙基丙基、2-甲基丁基、正己基、异己基、1,2-二甲基丁基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基等,其中甲基和乙基是优选的。

[0166] 表述“C₆₋₂₀-芳基”表示具有6至20个碳原子的芳族环系。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳族或杂芳族基团的体系,而是其中多个芳族或杂芳族基团还可被短的非芳族单元(<非H的原子的10%,优选<非H的原子的5%)例如sp³-杂化的C、O、N等所间断。

[0167] 芳族基团可以是单环的或多环的,即它们可以包含一个环(例如苯基)或者两个或更多个环,它们还可以是稠合的(例如萘基)或共价连接的(例如联苯基),或包含稠合的和连接的环的组合。优选完全共轭的芳族基团。

[0168] 优选的芳族环系例如是苯基、联苯、三联苯、萘基、蒽、联萘、菲、二氢菲、芘、二氢芘、蒹、芘、并四苯、苯并芘、苝、茛、茛并苝和螺二苝。

[0169] “5至14元杂芳基”被认为是指其中一个或多个碳原子已经被N、O或S代替的芳族基团。其实例包括以下的:5元环,例如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噁吩、硒吩、噁唑、异噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、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-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑,6元环,例如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪,或稠合的基团,例如吲哚、异吲哚、吲嗪、吲唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、苯并噁唑、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉、蝶啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、苯并异喹啉、吲哚、吩噻嗪、吩噻嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹啉、吩嗪、萘啶、氮杂吡嗪、苯并吡嗪、菲啶、菲咯啉、噁吩并[2,3b]噁吩、噁吩并[3,2b]噁吩、二噁吩并噁吩、异苯并噁吩、二苯并噁吩、苯并噁二唑并噁吩,或这些基团的组合。所述杂芳基基团也可以被烷基、烷氧基、硫代烷基、氟、氟代烷基或另外的芳基或杂芳基基团取代。

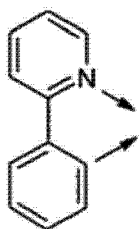
[0170] 在式(X)配体单元上的其它可能的取代基优选选自甲硅烷基、磺基、磺酰基、甲酰基、胺基、亚胺基、氰基、巯基、硝基、卤素、羟基或这些基团的组合。优选的取代基例如是溶解度促进基团,例如烷基或烷氧基,拉电子基团,例如氟、硝基或氰基,或用于提高聚合物的玻璃化转变温度(T_g)的取代基。特别优选的取代基例如是F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)N(R)₂, -C(=O)R, -C(=O)R和-N(R)₂,其中R是氢、烷基或芳基,任选取代的甲硅烷基,具有4至40个优选6至20个C原子的芳基,和具有1至22个C原子的直链或支链的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基或烷氧基羰基氧基,其中一个或多个H原子可以任选被F或Cl代替。

[0171] 此外,对于在式(X)配体单元的苯基环或吡啶基环上的两个相邻碳原子,优选经由-CH=CH-CH=CH-基团桥连,其中在苯基环的情况下形成萘基单元,而在吡啶基

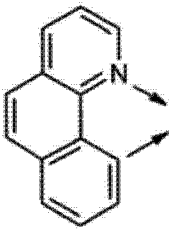
环的情况下形成氮杂萘基单元。这些又可以载带经由两个相邻碳原子桥连的另外的 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 基团。在另外优选的实施方式中,在 5 和 8 位的碳原子经由 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基团桥连。在所述配体单元的苯基单元之间的其它桥连基可以是二价 $(\text{CH}_2)_n$ 单元,其优选以形成另外 6 元环的方式连接。

[0172] 所述式(X)配体的优选实例是以下的化合物(X-1)至(X-10):

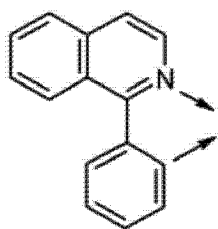
[0173]



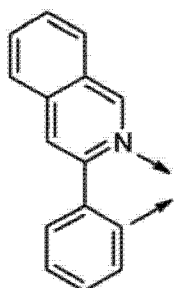
(X-1)



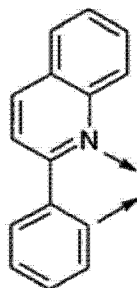
(X-2)



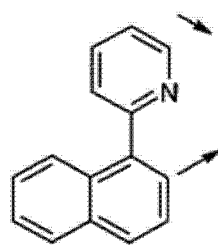
(X-3)



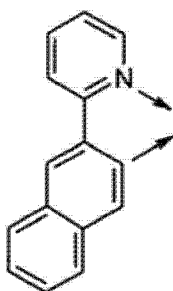
(X-4)



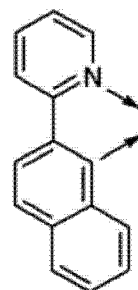
(X-5)



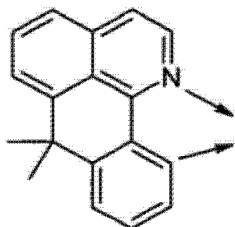
(X-6)



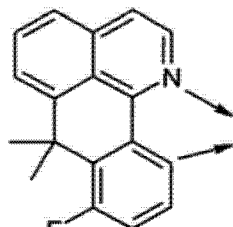
(X-7)



(X-8)



(X-9)



(X-10)

[0174] 为了本发明的目的,特别优选化合物(X-1)、(X-3)和(X-10)。

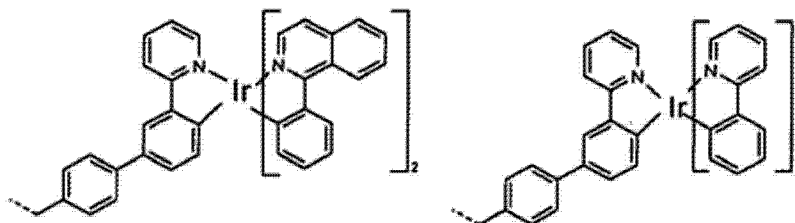
[0175] 此外,所述配体 L^2 优选经由在 2-、3-、4-、5-、8-、9-、10- 或 11- 位的 C 原子与所述聚合物主链键合。所述配体特别优选经由 9 或 11 位,特别是经由 9 位与所述聚合物主链键

Ir, 优选通过三个式 (X) 配体单元以如上指出的方式进行配位。

[0184] 因此, 如果所述金属的配位数是 4 并且所述配体 L^2 和 L^3 各自是二齿的, 则 r 优选为 1, 并且, 如果所述金属的配位数是 6 并且所述配体 L^2 和 L^3 各自是二齿的, 则 r 优选为 2。

[0185] 式 (IX) 的结构单元的实例如下:

[0186]



[0187] 来自第 5 组的结构单元是改进从单重态到三重态的跃迁的那些结构单元, 并且当它们用于支持来自第 4 组的结构要素时改进这些结构要素的磷光性质。适合于该目的的特别是如在例如 WO2004/070772A2 和 WO2004/113468A1 中所描述的咪唑和桥连咪唑二聚体单元。也适合于该目的的是如在例如 WO2005/040302A1 中所描述的酮、氧化膦、亚砷、砷、硅烷衍生物和类似的化合物。

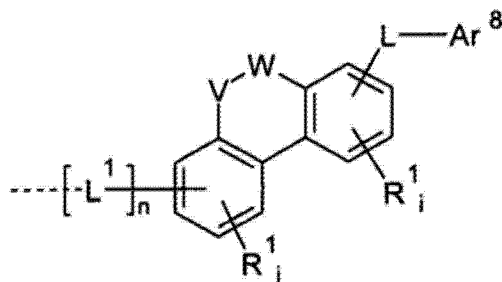
[0188] 除上述的那些结构单元之外, 来自第 6 组的结构单元是具有至少一个不归入上述组的其它芳族结构或另外的共轭结构的那些结构单元, 即, 它们仅对电荷载流子迁移率有很小的影响, 不是有机金属络合物或不影响单重态 - 三重态的跃迁。该类型的结构要素可影响所生成聚合物的发光颜色。取决于所述单元, 它们因此也可用作发光体。在此处优选具有 6 至 40 个 C 原子的芳族结构, 以及二苯乙炔、芪或二苯乙烯基亚芳基衍生物, 它们中的每个可被一个或多个基团 R 取代。在此处特别优选引入 1, 4- 亚苯基、1, 4- 亚萘基、1, 4- 或 9, 10- 亚蒽基、1, 6-, 2, 7- 或 4, 9- 亚芘基、3, 9- 或 3, 10- 亚菲基、4, 4'- 亚联苯基、4, 4'- 亚三联苯基、4, 4'- 双 -1, 1'- 亚萘基、4, 4'- 亚二苯乙炔基、4, 4'- 亚芪基、4, 4'- 二苯乙烯基亚芳基、苯并噻二唑和相应的氧衍生物、喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻、双 (苯硫基) 亚芳基、低聚亚苯基硫醚、吩噻、红荧烯、并五苯或茈萘衍生物, 它们优选是取代的, 或优选是共轭的推拉体系 (被推电子取代基和拉电子取代基取代的体系) 或者诸如方酸菁或喹吖酮的体系, 其优选是取代的。

[0189] 来自第 7 组的结构单元是包含具有 6 至 40 个 C 原子的芳族结构的单元, 其通常用作聚合物主链。这些结构单元例如是 4, 5- 二氢茈萘衍生物、4, 5, 9, 10- 四氢茈萘衍生物、茈萘衍生物、9, 9'- 螺二茈萘衍生物、菲衍生物、9, 10- 二氢菲衍生物、5, 7- 二氢二苯并氧杂环庚三烯衍生物和顺式和反式茈萘并茈萘衍生物。

[0190] 来自第 8 组的结构单元是影响所述聚合物的膜形态和 / 或流变性质的那些结构单元, 例如硅氧烷、长烷基链或氟化的基团, 而且特别是刚性的或柔性的单元, 例如形成液晶的单元或可交联的基团。

[0191] 在本发明聚合物中可以为侧链形式的其它结构单元, 是下式 (XI) 的单元

[0192]



[0193] 式(XI)

[0194] 其中所述虚线代表与所述聚合物主链的连接,终止于所述芳族环中心的非特定的键旨在表示所述符号 R^1 、 L 和 L^1 中的每个可以位于所述芳族环的每个空位上,所述符号 R^1 、 L 和 L^1 和所述标记 i 和 n 具有关于式(I)或(VI)的相同的含义,并且使用的其它符号具有以下含义:

[0195] V 和 W 彼此独立地选自 $C(Ar^3)_2$ 、 $C(R^5)_2$ 、 $Si(Ar^3)_2$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $Ge(Ar^3)_2$ 、 $Ge(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 、 Se 、 $N(Ar^4)$ 、 $N(R^5)$ 、 $P(Ar^4)$ 、 $P(R^5)$ 、 $P=O(Ar^3)$ 、 $P=O(R^5)$ 、 B 和 $(R^5)_2CO$;

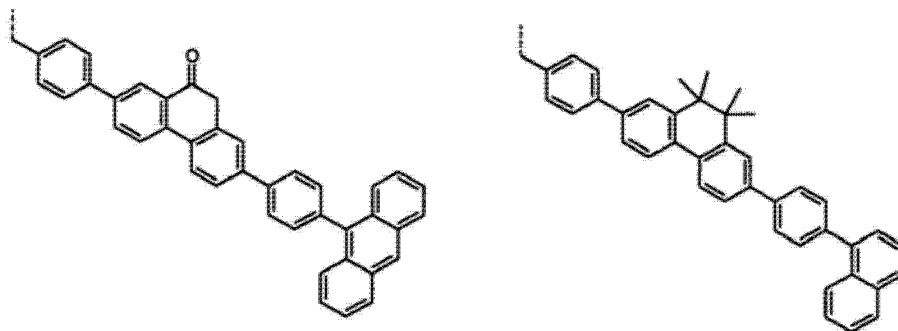
[0196] Ar^8 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0197] 其中所述符号 R^5 、 Ar^3 和 Ar^4 具有与上文所限定的相同的含义。

[0198] 取决于在所述式(XI)结构单元中的基团 V 和 W 的含义,所述结构单元可以是来自第 1、2、5、6 或 8 组的结构单元。

[0199] 式(XI)的结构单元的实例如下:

[0200]



[0201] 优选如下的本发明聚合物,其除式(I)结构单元之外,同时另外包含一种或多种选自第 1 组至第 8 组的单元。可同样优选同时存在多于一种来自一组的其它结构单元。

[0202] 在此处优选如下的本发明聚合物,其除至少一种式(I)结构单元之外,还包含来自第 7 组的单元,特别优选基于聚合物中结构单元总数的至少 50 摩尔%的这些单元。

[0203] 同样优选本发明聚合物包含改进电荷传输或电荷注入的单元,即,来自第 1 组和/或第 2 组的单元;基于其上悬挂官能侧链的全部重复单元,特别优选这些单元的比例为 0.5 至 30 摩尔%;基于其上悬挂官能侧链的全部重复单元,非常特别优选这些单元的比例为 1 至 10 摩尔%。重复单元包括通过单体聚合引入所述聚合物中的所有原子。

[0204] 此外特别优选本发明的聚合物包含来自第 7 组的结构单元和来自第 1 组和/或第 2 组的单元,特别是至少 50 摩尔%的来自第 7 组的单元和 0.5 至 30 摩尔%的来自第 1 组和/或第 2 组的单元。

[0205] 本发明的聚合物是均聚物或者是共聚物。本发明的聚合物可以是直链的或支链

的。除一种或多种式(I)的结构单元之外,本发明的共聚物可能具有一种或多种来自上述第1组至第8组的结构。

[0206] 本发明的共聚物可以具有无规的、交替的或嵌段状的结构,或还可以具有交替方式的多种的这些结构。本发明的共聚物特别优选具有无规的或嵌段状的结构。该共聚物特别优选为无规的或嵌段状的共聚物。可获得具有嵌段状结构的共聚物的方法和哪些其它结构要素特别优选用于该目的,详细地描述于例如 W02005/014688A2 中。这以参考方式被引入本申请。在这点上同样应该再次强调,所述聚合物也可以具有树枝状结构。

[0207] 对于本发明的聚合物,还可优选不作为纯物质使用,而是作为和另外任何希望类型的聚合物、低聚物、树枝状或低分子量物质一起的混合物(掺合物)来使用。这些例如可以改进电性质或本身发光。上文中和下文中,包含至少一种本发明聚合物组分的混合物被称为“混合物”或“掺合物”。

[0208] 因此,本发明还涉及包含一种或多种本发明聚合物和一种或多种另外的聚合物、低聚物、树枝状或低分子量物质的聚合物混合物(掺合物)。

[0209] 在本发明混合物中,优选的低分子量物质是发光化合物。所述发光化合物优选为下式(XII)的化合物

[0210] $M(L^3)_k$

[0211] 式(XII)

[0212] 其中 M 和 L^3 具有与上文关于式(IX)的相同的含义,并且,取决于所述配体 L^3 的齿合度和所述金属 M 的配位数, k 等于 1、2、3、4、5、6、7 或 8。

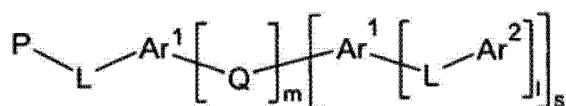
[0213] 本发明还涉及在一种或多种溶剂中包含一种或多种本发明聚合物或混合物的溶液和制剂。制备这种溶液的方法对于本领域普通技术人员而言是已知的,并且例如描述在 W002/072714A1、W003/019694A2 和其中引用的文献中。

[0214] 可使用这些溶液以制备薄的聚合物层,例如通过区域涂覆方法(例如旋涂)或通过印刷方法(例如喷墨印刷)。适合的并且优选的溶剂例如是甲苯、苯甲醚、二甲苯、苯甲酸甲酯、二甲基苯甲醚、均三甲基苯、四氢萘、邻二甲氧基苯和四氢呋喃,和其混合物。

[0215] 本发明另外涉及用于制备本发明聚合物的方法,其特征在于所述聚合物通过阳离子型或阴离子型、开环、自由基或催化聚合来制备。在此处可彼此连接下式(Ia)和(VIa)至(XIa)的单体以形成均聚物或形成共聚物。

[0216] 因此本发明还涉及下式(Ia)的化合物

[0217]



[0218] 式(Ia)

[0219] 其中使用的符号和标记具有与关于式(I)的相同的含义,并且符号 P 是可聚合基团。

[0220] 所述可聚合的基团优选为已经与另外的可聚合基团通过离子型、开环、自由基和/或催化聚合起反应以形成聚合物的基团。

[0221] 所述可聚合基团优选包含共价双键或环氧乙烷环。在此处可使用如下的可聚合基团:

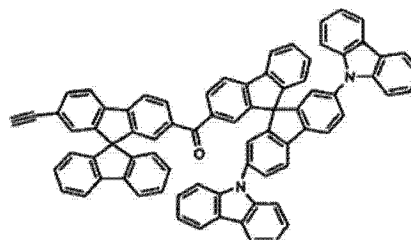
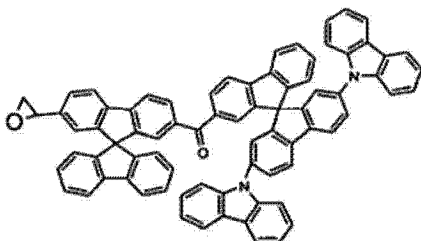
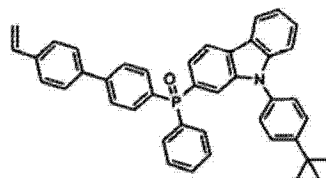
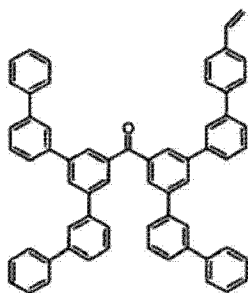
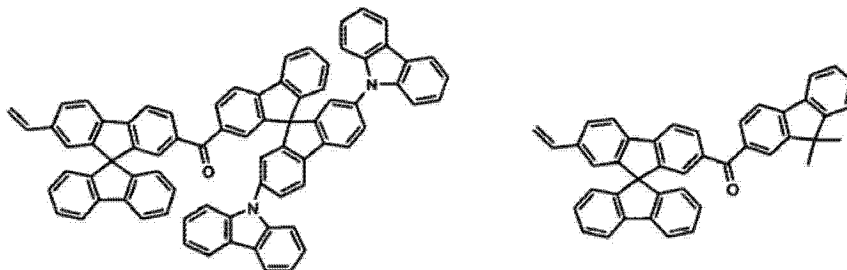
[0222]



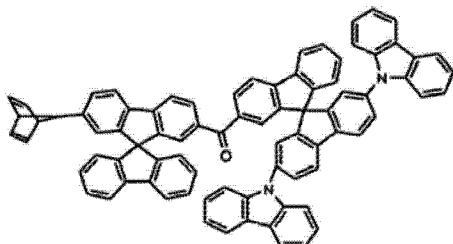
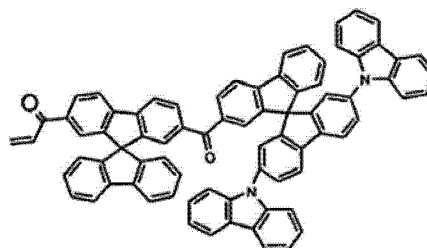
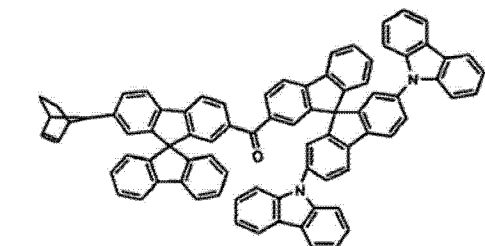
[0223] 其中所述虚线代表与所述符号 L 的连接。

[0224] 根据本发明优选的式 (Ia) 化合物是如下的化合物：

[0225]



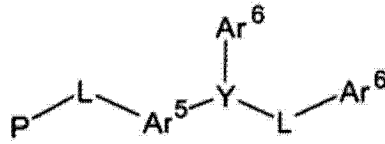
[0226]



[0227] 本发明还涉及包含式 (Ia) 化合物的组合物。除式 (Ia) 的化合物之外, 本发明的组

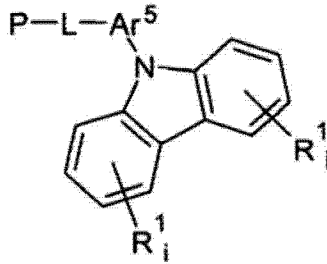
合物还可以包含一种或多种其它可聚合化合物。在此处所述的一种或多种其它可聚合化合物优选选自以下化合物：

[0228]



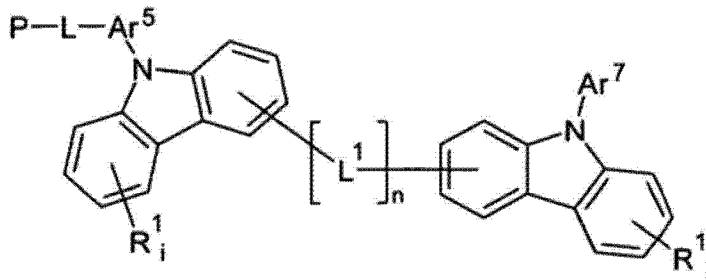
[0229] 式(VIa)

[0230]



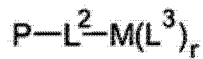
[0231] 式(VIIa)

[0232]



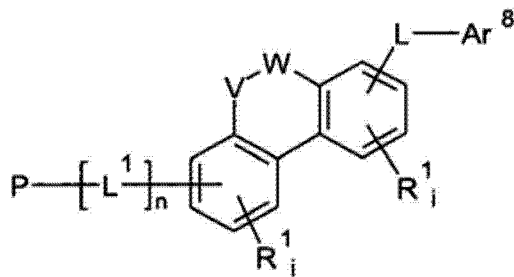
[0233] 式(VIIIa)

[0234]



[0235] 式(IXa)

[0236]

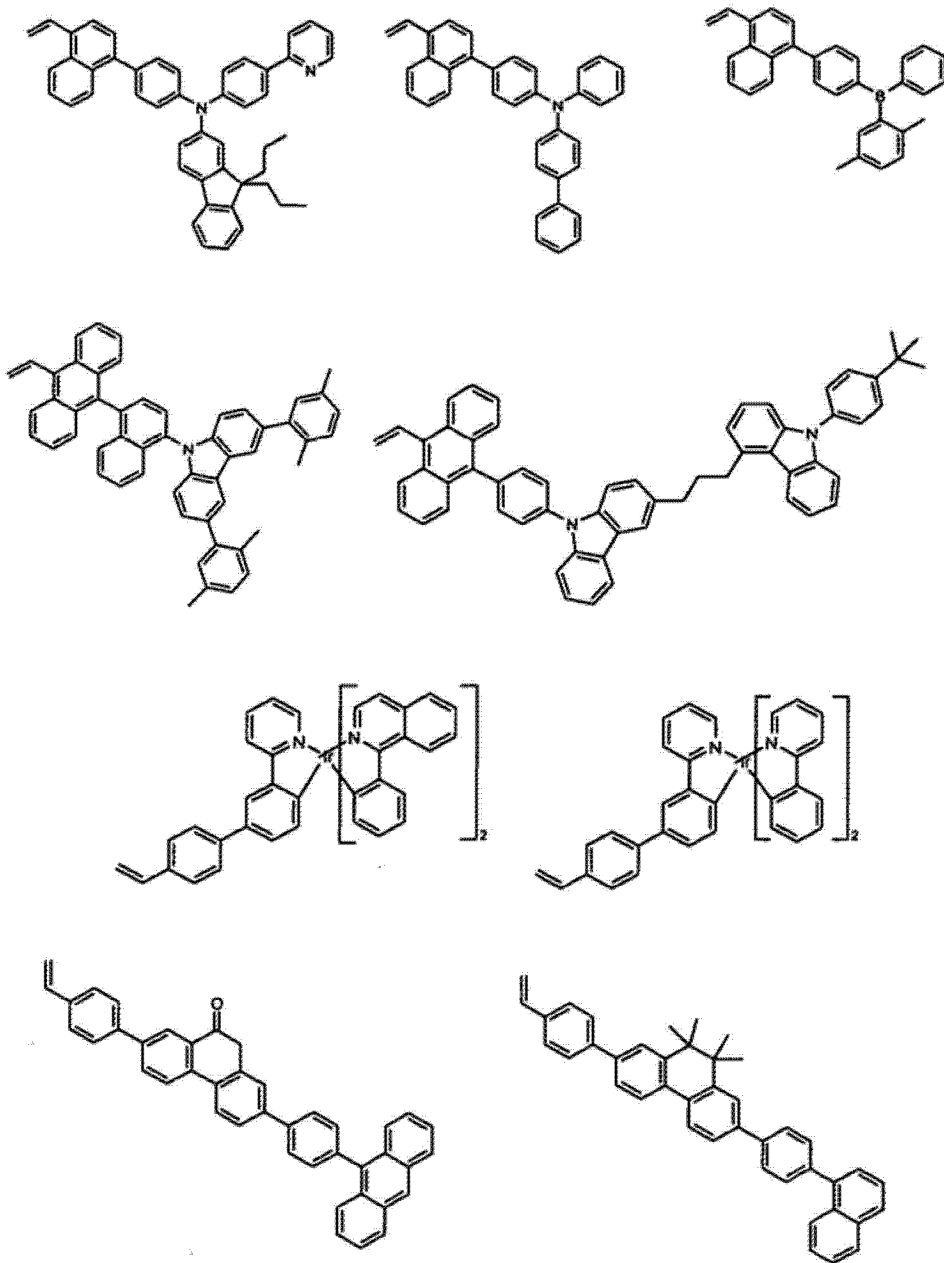


[0237] 式(XIa)

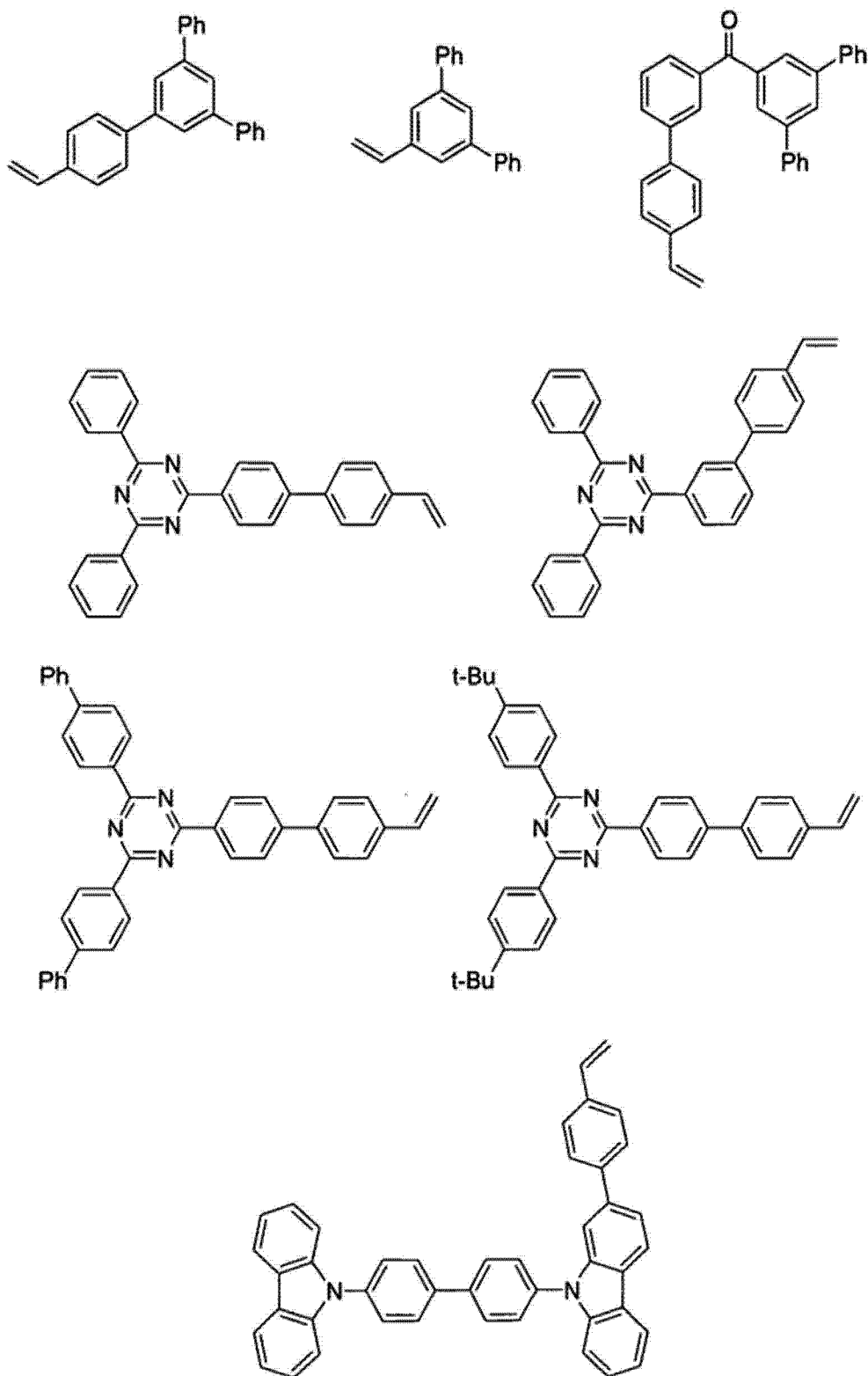
[0238] 其中使用的符号和标记具有与上文定义的相同的含义。

[0239] 优选的式(IIa)和(VIa)至(XIa)化合物是如下的化合物：

[0240]



[0241]



[0242] 根据本发明的组合物可以优选还包含溶剂或溶剂混合物。

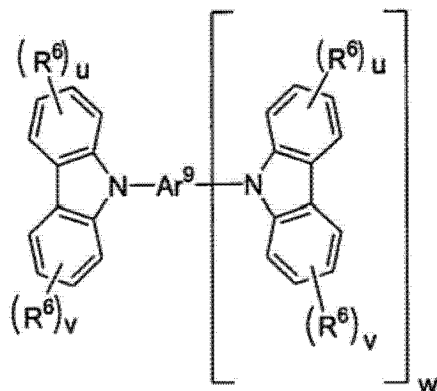
[0243] 所述组合物还可以包含另外的助剂，例如稳定剂、支持成膜的物质、敏化剂等。

[0244] 本发明的组合物可用于制备聚合物。优选通过阳离子型、阴离子型、自由基、开环或配位聚合来制备所述聚合物。

[0245] 所述聚合物又可以溶解在溶剂或溶剂混合物中，生成适于制备电子器件的制剂。

[0246] 在本发明掺合物的优选实施方式中，所述主体分子选自式(XIII)的咪唑化合物

[0247]



[0248] 式(XIII)

[0249] 其中以下适用于使用的符号和标记：

[0250] Ar^9 在每次出现时是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个基团 R^6 取代；[0251] R^6 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^{10})_2$, CN, NO_2 , $Si(R^7)_3$, $B(OR^7)_2$, $C(=O)Ar^{10}$, $P(=O)(Ar^{10})_2$, $S(=O)Ar^{10}$, $S(=O)_2Ar^{10}$, $-CR^7=CR^7(Ar^{10})$, OSO_2R^7 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^7 取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^7C=CR^7$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^7)_2$ 、 $Ge(R^7)_2$ 、 $Sn(R^7)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^7$ 、 $P(=O)(R^7)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^7 、 O 、 S 或 $CONR^7$ 代替，并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^7 取代，或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可以被一个或多个基团 R^7 取代，或这些体系的组合；在此处两个或更多个取代基 R^6 和 / 或 R^7 还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；[0252] Ar^{10} 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个基团 R^7 取代；[0253] R^7 在每次出现时相同或不同地是 H, D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基团；或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个基团 R 取代，具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基团；在此处两个或更多个取代基 R^7 还可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；[0254] R 在每次出现时相同或不同地是 H, D, $N(Ar^{10})_2$ ，具有 1 至 5 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 5 个 C 原子的支链烷基基团，其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $-R^8C=CR^8-$ 或 $-O-$ 代替，并且其中一个或多个 H 原子可以被 F 代替，或具有 6 至 16 个 C 原子的芳基基团，或具有 2 至 16 个 C 原子的杂芳基基团，或螺二苄基团，所述基团中的每个可以被一个或多个 R^7 取代，或这些体系中的两个的组合，在此处两个或更多个取代基 R^7 还可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。[0255] u 在每次出现时相同或不同地是 0、1、2、3 或 4；[0256] v 在每次出现时相同或不同地是 0、1、2、3 或 4；并且[0257] w 是 1、2、3、4 或 5；[0258] 如果标记 w 等于 1，这意味着在式(XIII)化合物中的 Ar^9 代表二价基团。如果标

记 w 大于 1, 这意味着总计三个或更多个咪唑基团与式 (XIII) 化合物中的芳族环系 Ar^9 键合。在式 (XIII) 化合物中, 对于 $w=2$, Ar^9 是三价基团, 并且, 对于 $w>2$, Ar^9 相应地是多价基团。标记 w 优选为 1 或 2, 特别优选 $w=1$ 。

[0259] 根据本发明使用的式 (XIII) 咪唑化合物的玻璃化转变温度 T_g 优选高于 $120^\circ C$, 特别优选高于 $140^\circ C$ 。

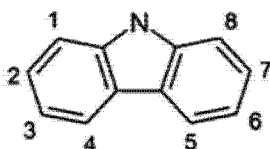
[0260] 为了本发明的目的, 式 (XIII) 的咪唑化合物主要用作基质材料和 / 或用作空穴传输材料。在本申请意义上的空穴传输材料特征在于优选高于 $-5.4 eV$ 的 HOMO。在本申请意义上的电子传输材料特征在于优选低于 $-2.4 eV$ 的 LUMO。优选通过循环伏安法确定所述 HOMO 和 LUMO 的位置和能隙。

[0261] 在本发明的优选实施方式中, 在式 (XIII) 化合物中的标记 u 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1。该标记 u 特别优选地是 0。

[0262] 在实施方式中, 在式 (XIII) 化合物中的标记 v 优选在每次出现时相同或不同地是 0、1 或 2, 特别优选 0 或 1。如果标记 v 等于 1, 则取代基 R^6 优选在咪唑的 5 位或 7 位特别优选在 5 位键合。如果标记 v 等于 2, 则取代基 R^6 优选在咪唑的 5 位和 7 位键合。

[0263] 清楚起见, 在下式中描述了咪唑位置的编号:

[0264]



[0265] 在式 (XIII) 中优选的基团 Ar^9 和 R^7 仅含有苯基和 / 或萘基基团, 或具有不超过两个稠合的芳族或杂芳族环的杂芳族基团, 但是其不含更大的稠合芳族环系。因此, 优选的基团 Ar^9 和 R^7 是由苯基和 / 或萘基基团构建的或连接这些体系而构建的芳族环系, 例如联苯、芴和螺二芴。

[0266] 特别优选的基团 Ar^9 选自 1, 2- 亚苯基, 1, 3- 亚苯基, 1, 4- 亚苯基, 1, 3, 5- 苯, 3, 3'- 联苯, 4, 4'- 联苯, 1, 3, 5- 三苯基苯, 三苯基胺, 2, 7- 亚芴基, 其可以被一个或多个基团 R^6 取代, 2, 7- 亚螺二芴基, 其可以被一个或多个基团 R^6 取代, 亚芴并芴基, 其可以被一个或多个基团 R^6 取代, 4, 4''-(1, 1': 2', 1'', 2'', 1'''- 四联苯), 4, 4'-(2, 2'- 二甲基联苯), 4, 4'-(1, 1'- 联萘), 4, 4'- 萘基和二氢菲基, 其可以被一个或多个基团 R^6 取代。

[0267] 所述咪唑化合物的特别优选的基团 R^7 相同或不同地选自苯基、1- 萘基、2- 萘基、2- 咪唑基、3- 咪唑基、9- 咪唑基、三苯基胺、萘基二苯基胺和二萘基苯基胺, 其中的每个可以被一个或多个基团 R 取代。在此处两个最后提及的基团可以经由萘在 1 位或 2 位键合, 或经由苯基基团键合。在此处 2- 咪唑基或 3- 咪唑基基团优选在氮上被芳族基团 Ar^9 取代。

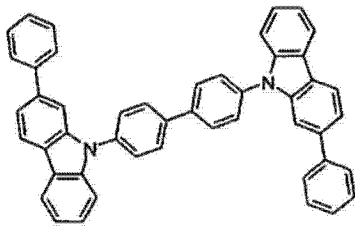
[0268] 还优选如下的式 (XIII) 化合物, 其中符号 R 在每次出现时相同或不同地代表 H, D, $N(Ar^{10})_2$, 具有 1 至 5 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 5 个 C 原子的支链烷基基团, 其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $-R^8C=CR^8-$ 或 $-O-$ 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可以被 F 代替, 或具有 6 至 16 个 C 原子的芳基基团, 或具有 2 至 16 个 C 原子的杂芳基基团, 或螺二芴基团, 所述基团中的每个可以被一个或多个 R^7 取代, 或这些体系中的两个的组合。特别优选的基团 R 在每次出现时相同或不同地是 H、D、甲基、乙基、异丙基、叔丁基, 其中在每种情况下一个或多个 H 原子可以被 F 代替, 或者苯基、萘基或螺二芴基基

团,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R 取代,或这些体系中的两个的组合。在化合物从溶液中进行处理的情况下,特别优选具有最长达 10 个 C 原子的直链或支链的烷基链。对于这种化合物作为中间体化合物用于制备本发明的其它化合物例如聚合物、低聚物或树枝状大分子而言,溴、硼酸或硼酸衍生物作为取代基是尤其优选的。

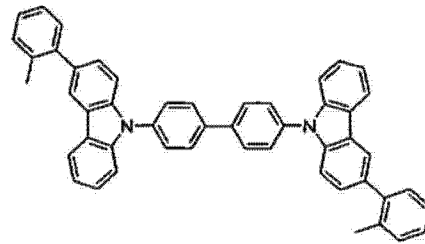
[0269] 还优选如下的式 (XIII) 化合物,其中符号 R^6 在每次出现时相同或不同地相应地限定为优选的取代基 R 或者代表 Ar^{10} 或 F。

[0270] 进一步优选的式 (XIII) 化合物的实例为下文描绘的结构 (XIII-1) 至 (XIII-91)。

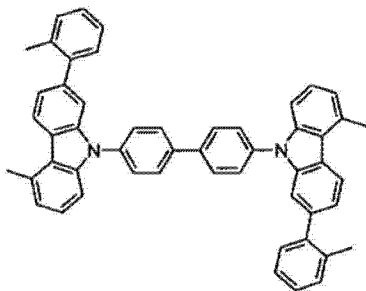
[0271]



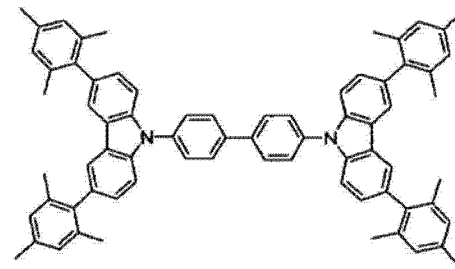
(XIII-1)



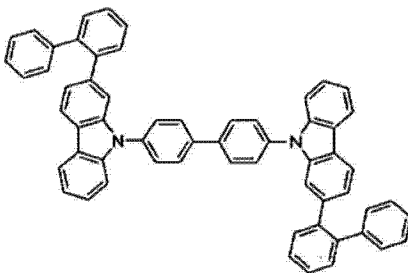
(XIII-2)



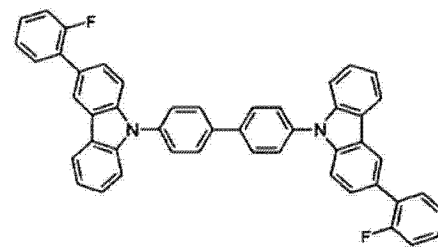
(XIII-3)



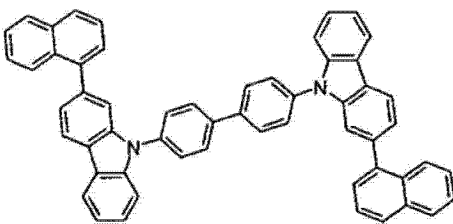
(XIII-4)



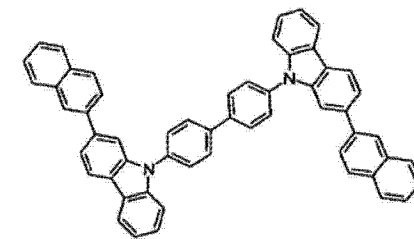
(XIII-5)



(XIII-6)

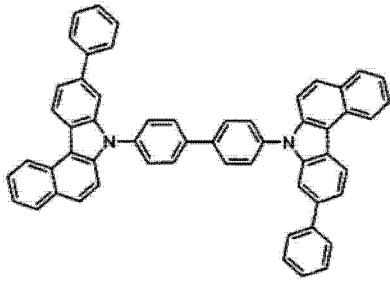


(XIII-7)

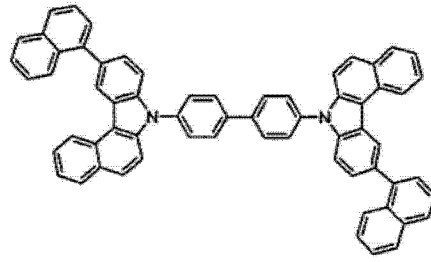


(XIII-8)

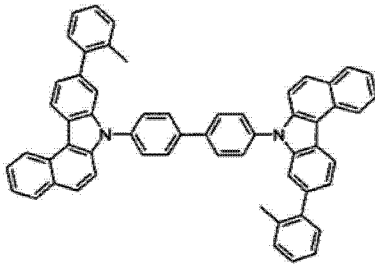
[0272]



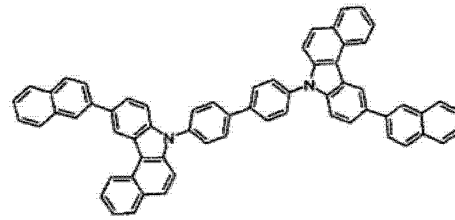
(XIII-9)



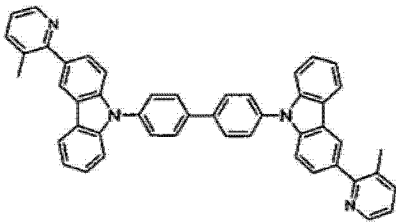
(XIII-10)



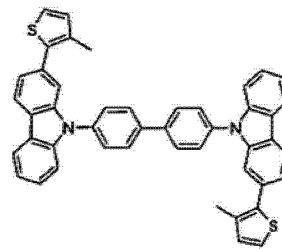
(XIII-11)



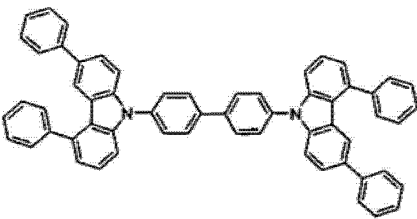
(XIII-12)



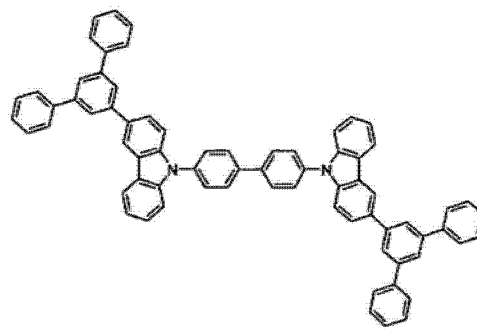
(XIII-13)



(XIII-14)

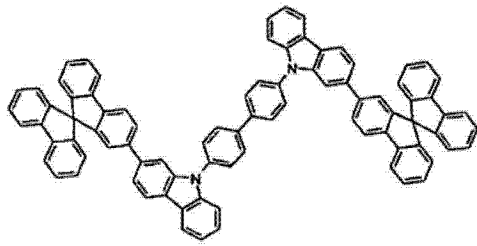


(XIII-15)

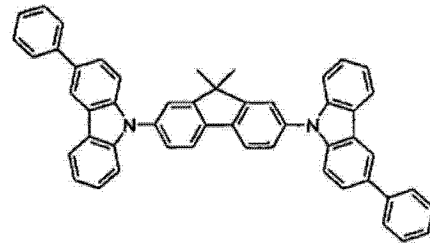


(XIII-16)

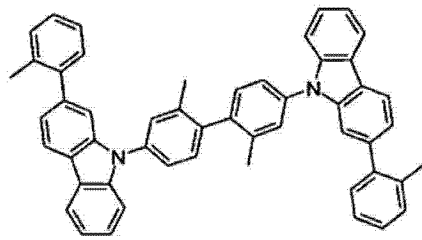
[0273]



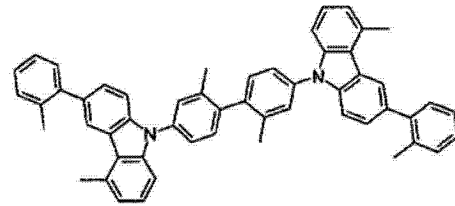
(XIII-17)



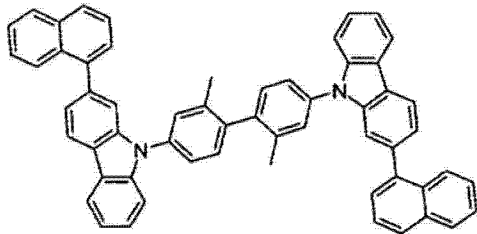
(XIII-18)



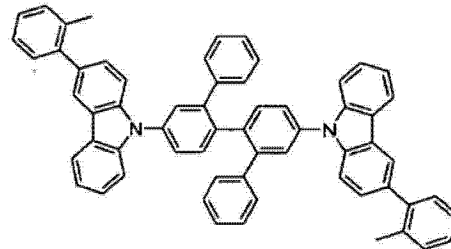
(XIII-19)



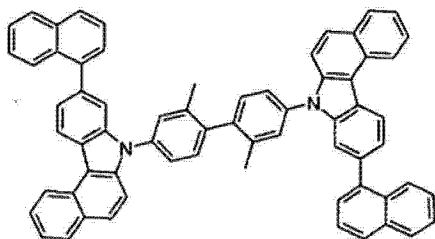
(XIII-20)



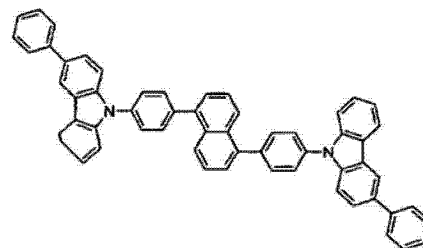
(XIII-21)



(XIII-22)

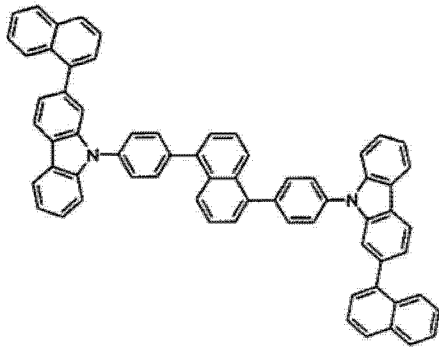


(XIII-23)

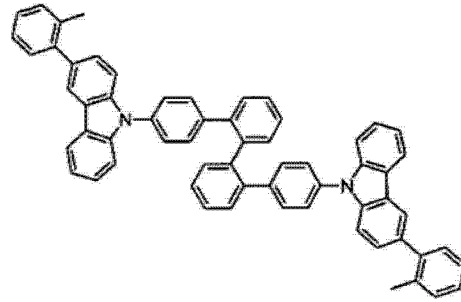


(XIII-24)

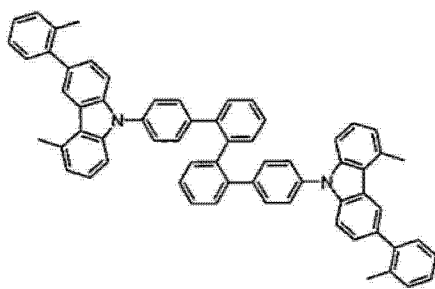
[0274]



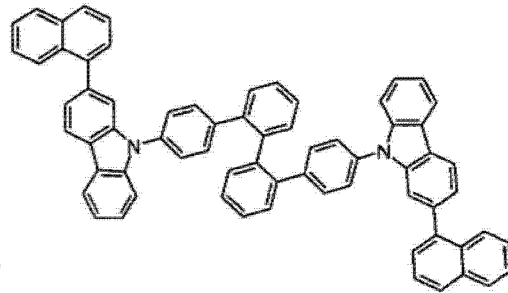
(XIII-25)



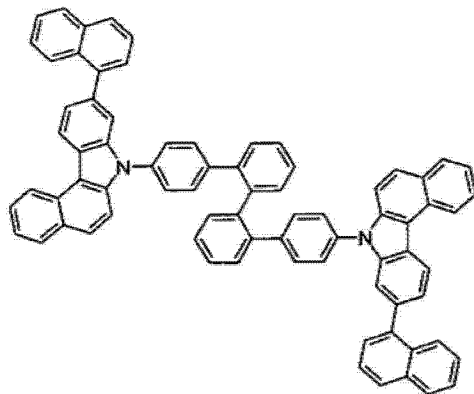
(XIII-26)



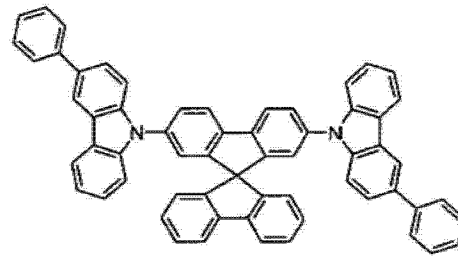
(XIII-27)



(XIII-28)

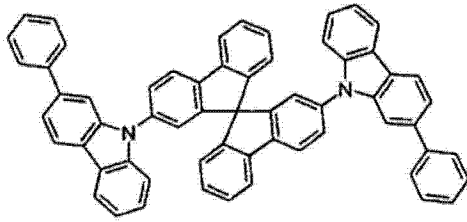


(XIII-29)

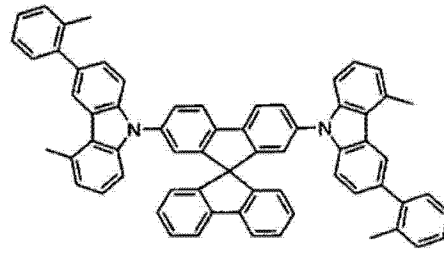


(XIII-30)

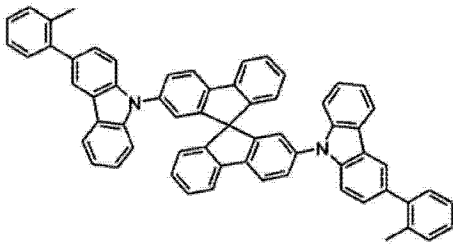
[0275]



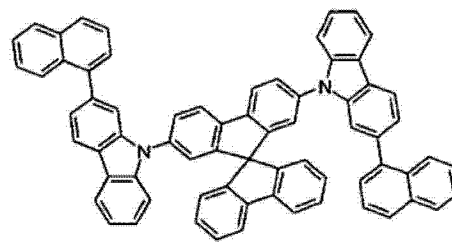
(XIII-31)



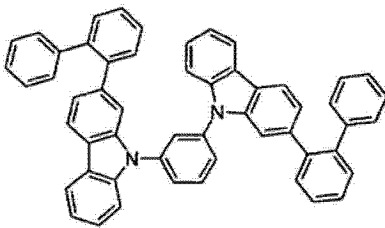
(XIII-32)



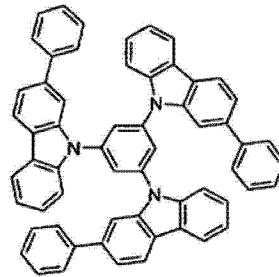
(XIII-33)



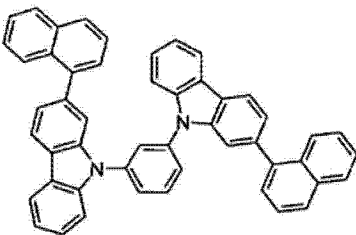
(XIII-34)



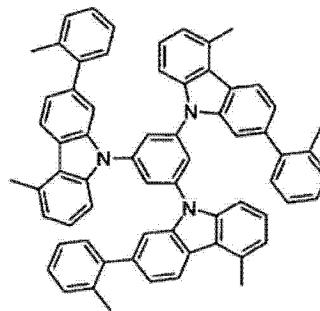
(XIII-35)



(XIII-36)

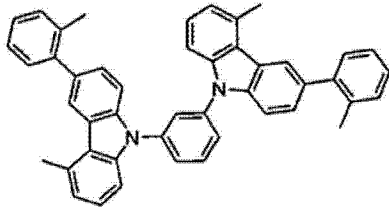


(XIII-37)

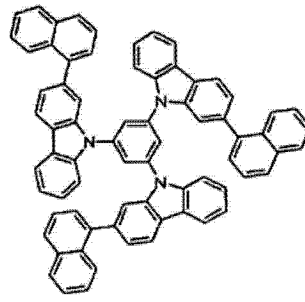


(XIII-38)

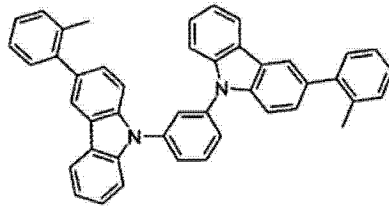
[0276]



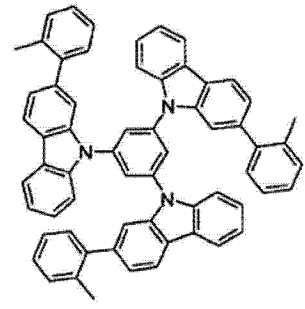
(XIII-39)



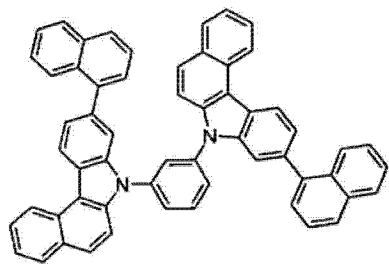
(XIII-40)



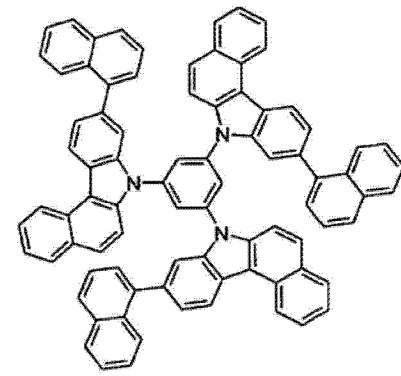
(XIII-41)



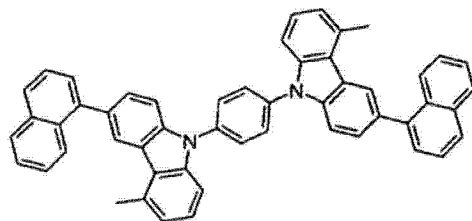
(XIII-42)



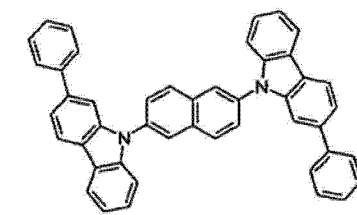
(XIII-43)



(XIII-44)

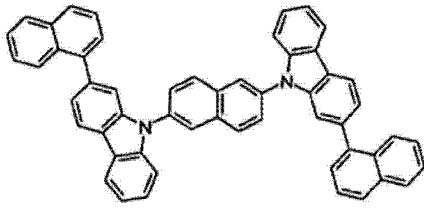


(XIII-45)

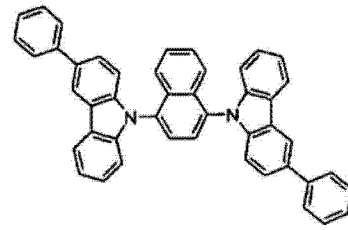


(XIII-46)

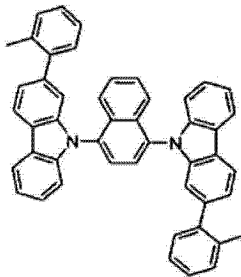
[0277]



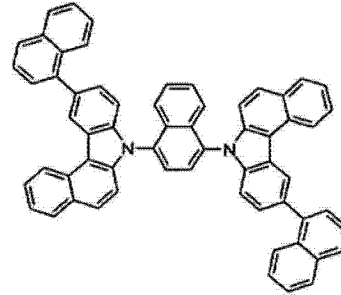
(XIII-47)



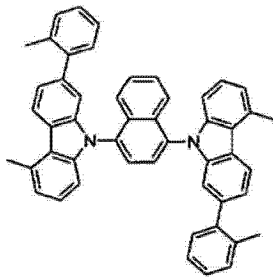
(XIII-48)



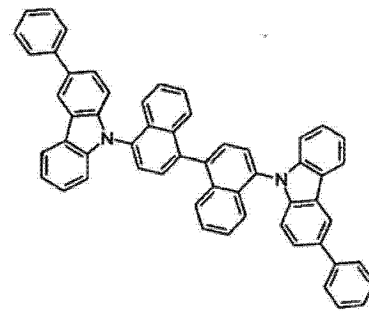
(XIII-49)



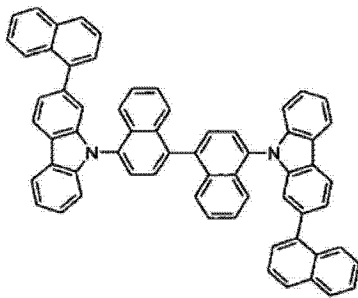
(XIII-50)



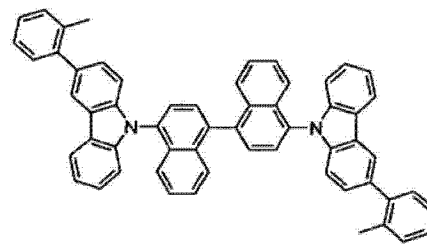
(XIII-51)



(XIII-52)

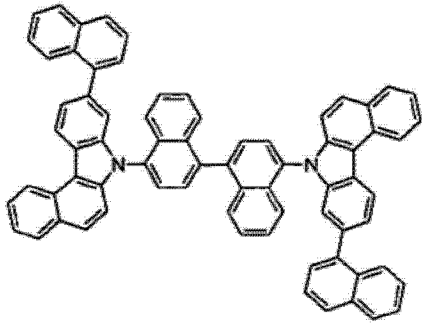


(XIII-53)

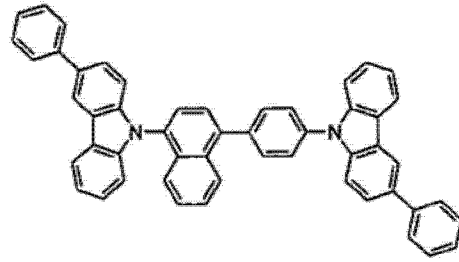


(XIII-54)

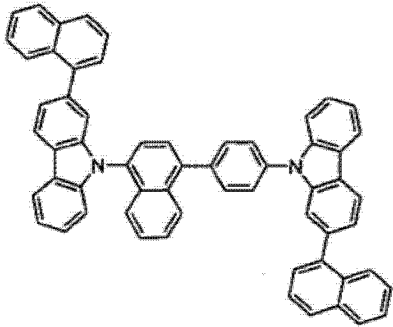
[0278]



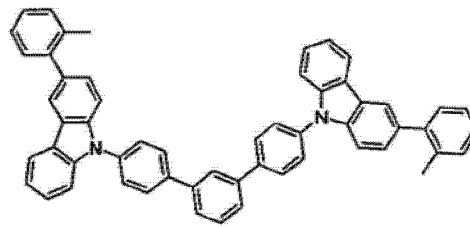
(XIII-55)



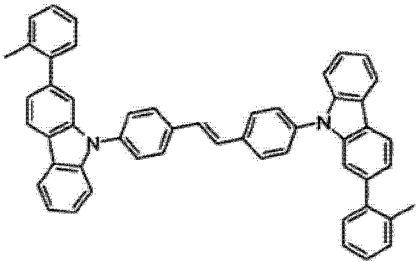
(XIII-56)



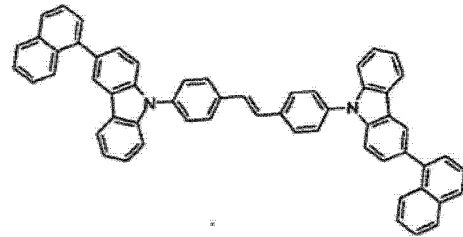
(XIII-57)



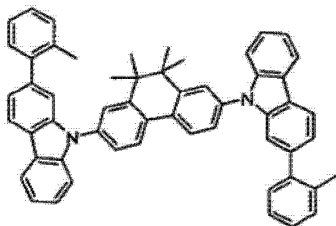
(XIII-58)



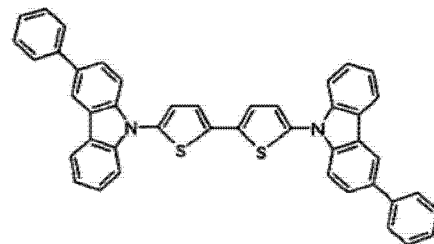
(XIII-59)



(XIII-60)

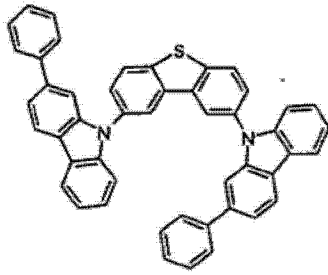


(XIII-61)

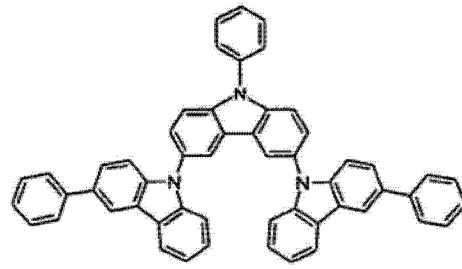


(XIII-62)

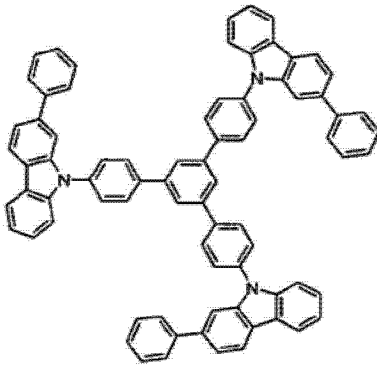
[0279]



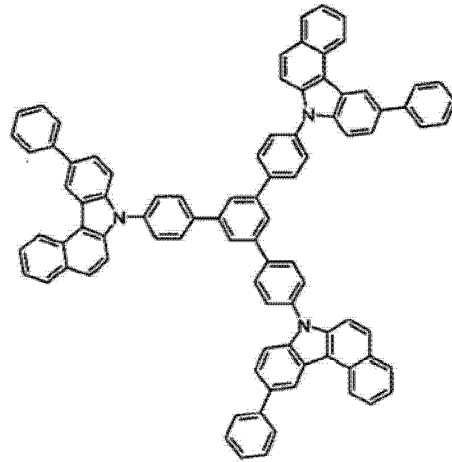
(XIII-63)



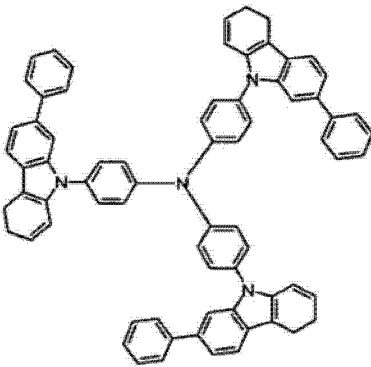
(XIII-64)



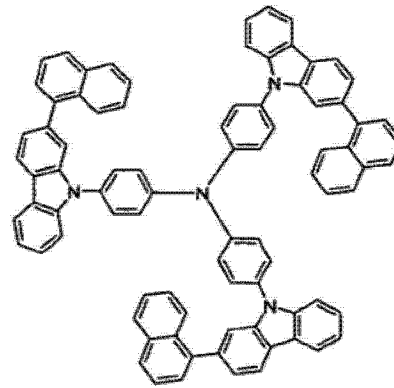
(XIII-65)



(XIII-66)

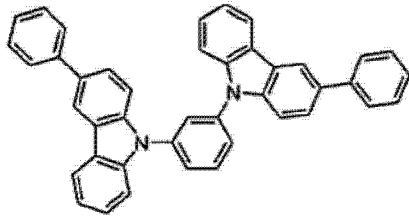


(XIII-67)

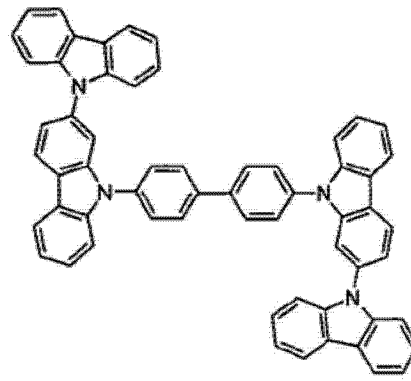


(XIII-68)

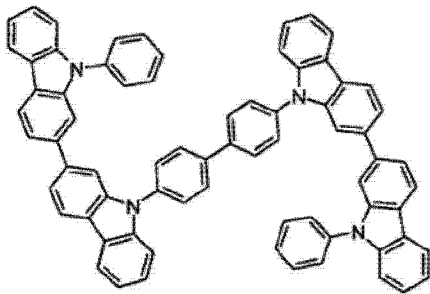
[0280]



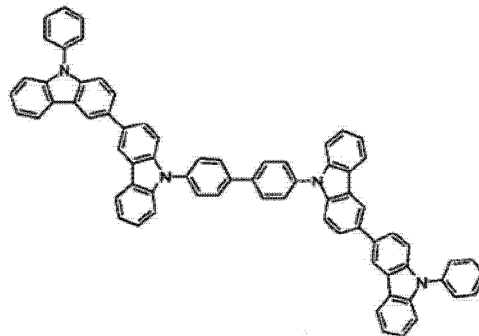
(XIII-69)



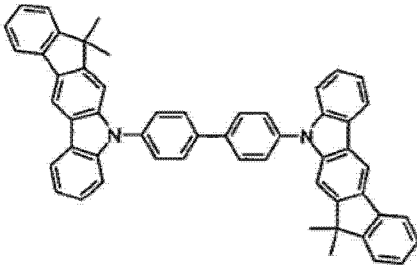
(XIII-70)



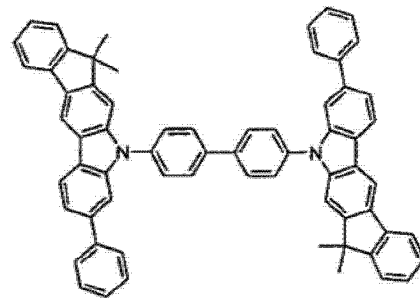
(XIII-71)



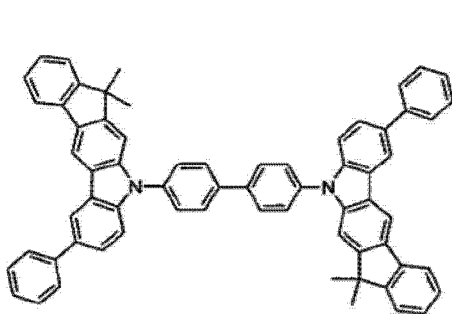
(XIII-72)



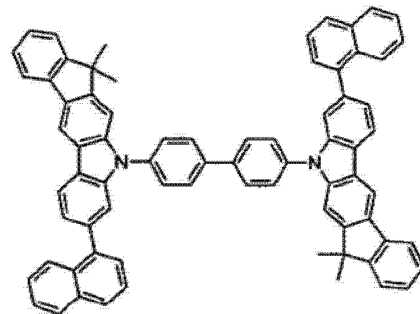
(XIII-73)



(XIII-74)

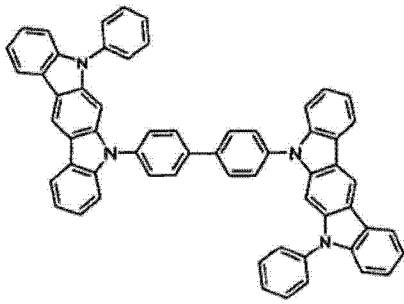


(XIII-75)

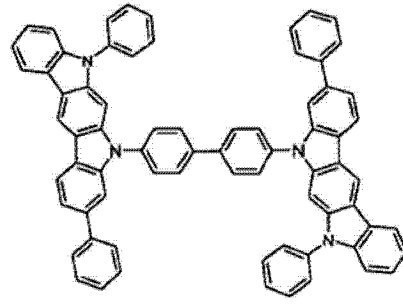


(XIII-76)

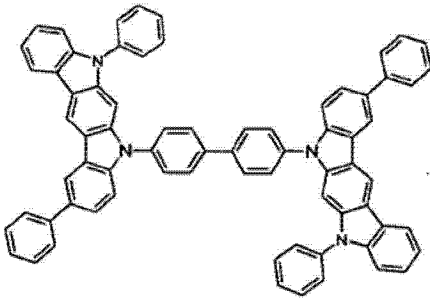
[0281]



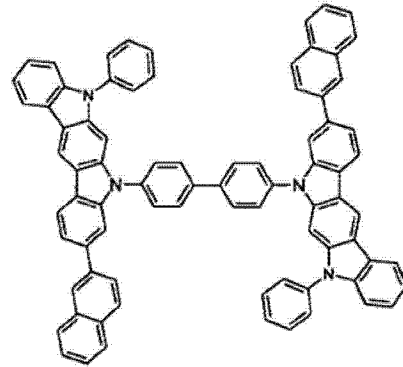
(XIII-77)



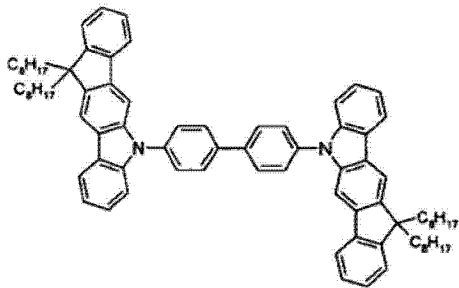
(XIII-78)



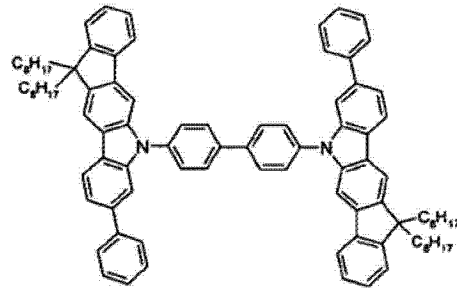
(XIII-79)



(XIII-80)

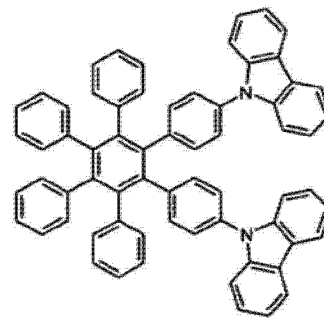
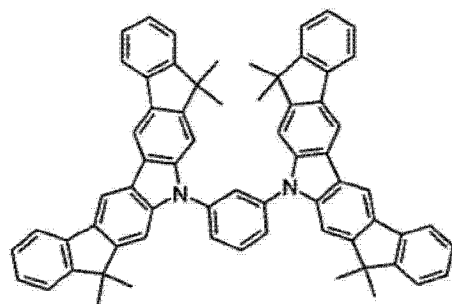
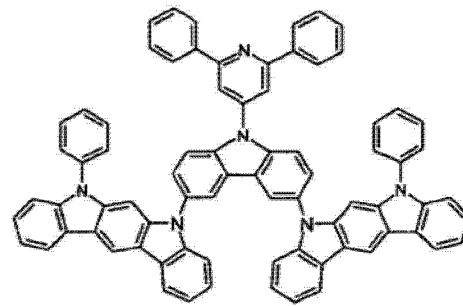
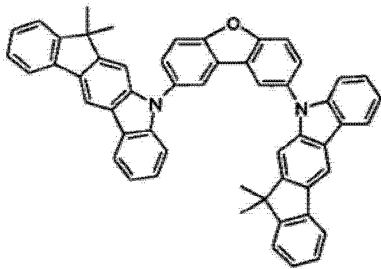
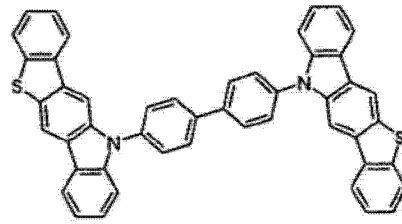
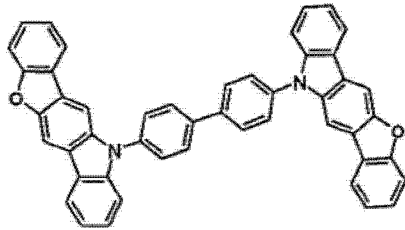
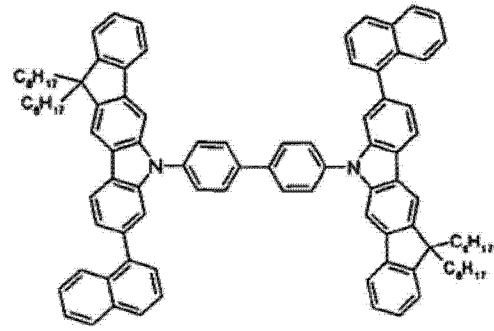
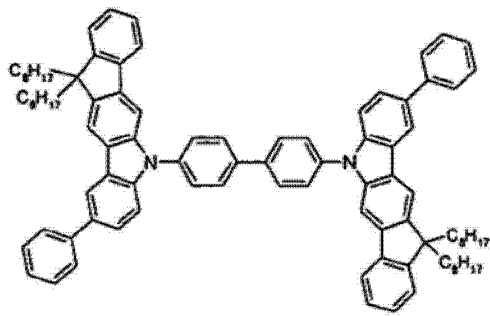


(XIII-81)

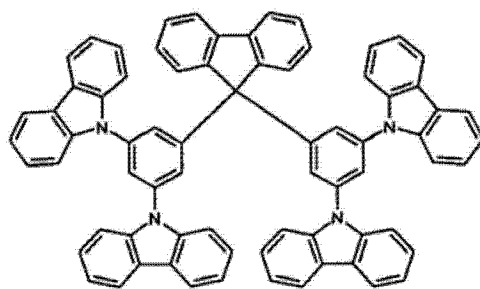


(XIII-82)

[0282]



[0283]



(XIII-91)

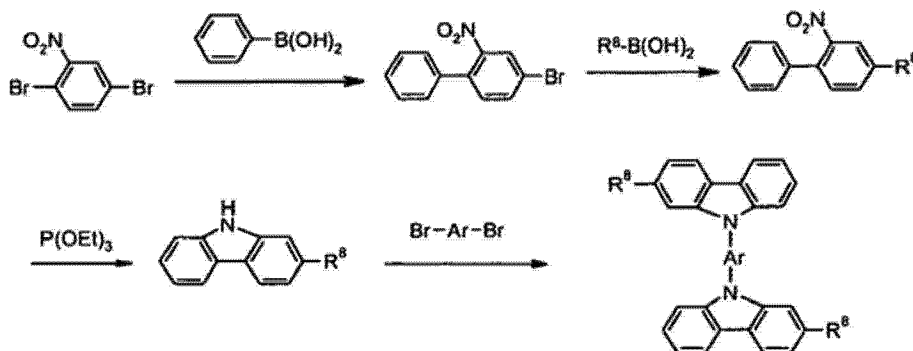
[0284] 根据本发明使用的式(XIII)的咪唑化合物能够通过有机化学的标准方法来合成,如也在 WO2008/086851 中所详细公开的。该说明书的内容通过参考并入本发明中。

[0285] 因此,已知 2-硝基联苯衍生物可与亚磷酸三烷基酯反应以给出相应的咪唑衍生物(M. Tavasli 等人, Synthesis 2005, pp. 1619-1624)。该反应可通过如下方式用于构造 2-芳基取代的咪唑衍生物:首先构造相应的芳基取代的 2-硝基联苯衍生物,然后使其与亚磷酸三烷基酯反应。可在 Hartwig-Buchwald 偶联中在标准条件下,将所述 2-芳基取代的咪唑衍生物偶联至二溴芳族化合物以给出式(XIII)的化合物。用于进行 Hartwig-Buchwald 偶联的多种方法和反应条件是有机合成领域中的技术人员已知的。不使用二溴芳族化合物,还可以使用包含不同离去基团通常例如氯、碘、三氟甲磺酸酯基、甲苯磺酸酯基或磺酸酯基的相应化合物。使用三取代的芳族化合物或含有甚至更多离去基团的化合物,相应地使得能够合成其中标记 w 代表 2 或更大值的式(XIII)化合物。

[0286] 在如下方案 1 中描绘了式(XIII)化合物的合成,其中,清楚起见,w 选择为 1,并且没有描绘取代基 R 或 R⁶:

[0287] 方案 1

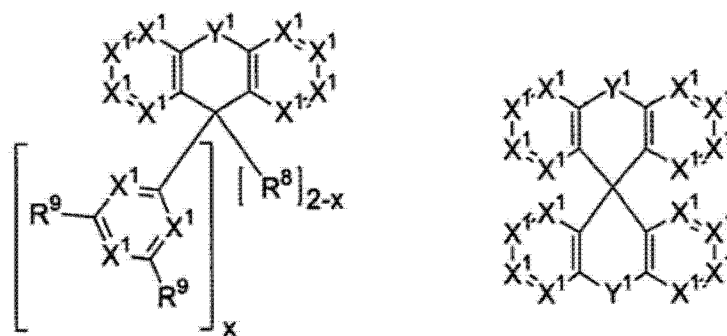
[0288]



[0289] 除了上述咪唑化合物之外或作为其的备选,存在的主体分子可以为中性化合物,该化合物优选为纯烃化合物,特别是芳族烃化合物。

[0290] 在此处特别优选通式(XIV)或(XV)的中性化合物

[0291]

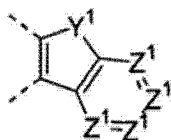


[0292] 式 (XIV) 式 (XV)

[0293] 其中以下适用于使用的符号和标记：

[0294] X^1 在每次出现时相同或不同地是 CR^8 ；或者两个直接邻接的基团 X^1 代表下式 (XVI) 的单元，

[0295]



[0296] 式 (XVI)

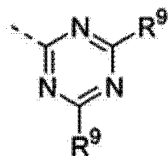
[0297] 其中所述虚线键表示所述单元与相邻 C 原子的连接；

[0298] Y^1 在每次出现时相同或不同地是单键或者选自 $C(R^8)_2$ 、 $C(=C(R^8)_2)$ 、 $Si(R^8)_2$ 、 $C(R^8)_2-C(R^8)_2$ 或 $CR^8=CR^8$ 的基团；

[0299] Z^1 在每次出现时相同或不同地是 CR^8 ；

[0300] R^8 在每次出现时相同或不同地是 H, D, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基或炔基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烯基或炔基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^{10} 取代, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^9 取代, 或这些体系的组合；在此处两个或更多个相邻的取代基 R^8 还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；或通式 (XVII) 的单元

[0301]



[0302] 式 (XVII)

[0303] 其中所述虚线键表示所述单元与相邻 C 原子的连接；

[0304] R^9 在每次出现时相同或不同地是 H, D 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可以被一个或多个基团 R^8 取代；

[0305] R^{10} 在每次出现时相同或不同地是 H, D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基团, 其中 H 原子还可以被 F 代替；在此处两个或更多个相邻的取代基 R^{10} 还可以彼此形成单环或多环的脂肪或芳族环系；并且

[0306] x 是 1 或 2。

[0307] 所述中性化合物以及因此还有式 (XIV) 化合物的玻璃化转变温度 T_g 优选高于

70℃,特别优选高于 100℃,并且非常特别优选高于 110℃。

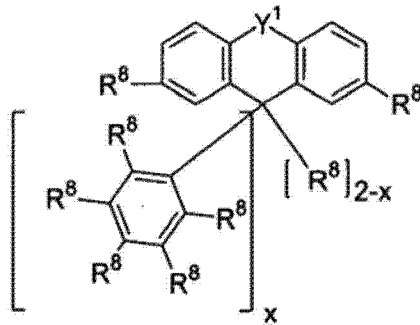
[0308] 如式(XIV)所明显显示出的,x=2 意味着两个在 3,5 位置被取代的芳基基团在芴或相应衍生物的 9,9 位键合于该化合物中,而 x=1 意味着存在着一个这样的芳基基团,并且还有 R⁸。

[0309] 在本发明的实施方式中,符号 X¹ 优选在每次出现时相同或不同地代表 CR⁸。

[0310] 在式(XIV)单元中的符号 Z¹ 优选代表 CR⁸。

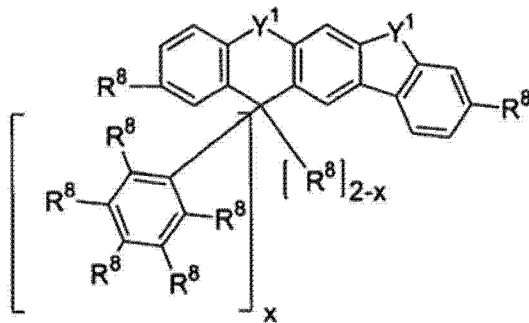
[0311] 式(XIV)化合物的优选实施方式是式(XVIII)、(XIX)和(XX)的化合物:

[0312]



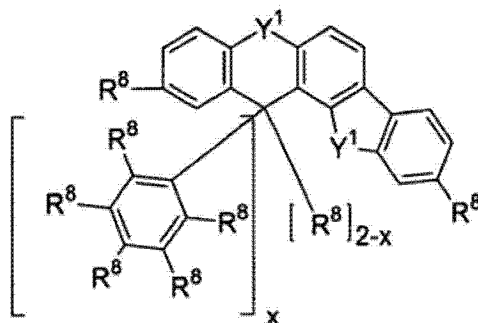
[0313] 式(XVIII)

[0314]



[0315] 式(XIX)

[0316]

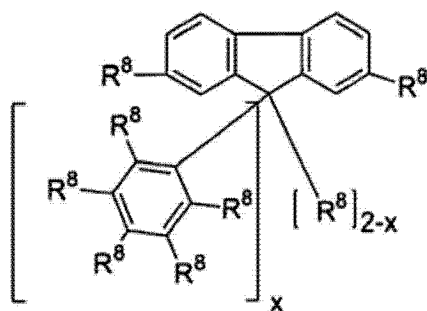


[0317] 式(XX)

[0318] 其中使用的符号和标记具有上文指明的含义。

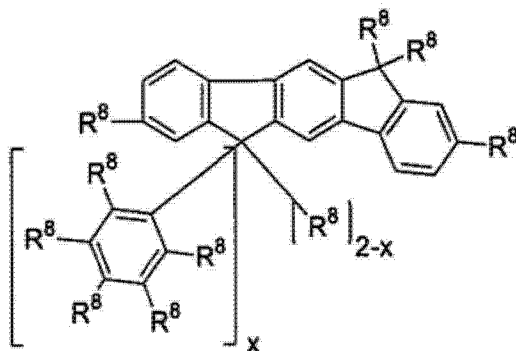
[0319] 还优选式(XXI)、(XXII)和(XXIII)的化合物:

[0320]



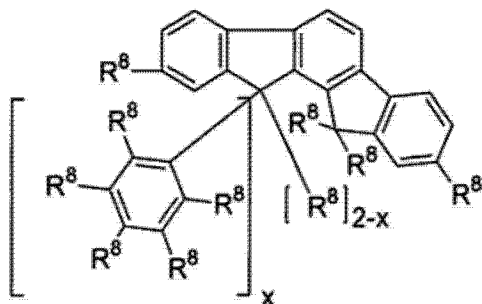
[0321] 式(XXI)

[0322]



[0323] 式(XXII)

[0324]



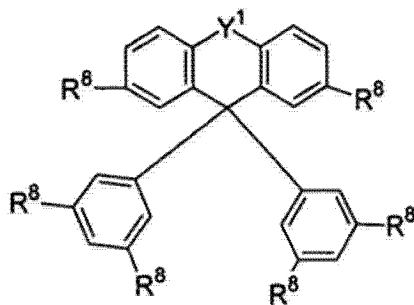
[0325] 式(XXIII)

[0326] 其中使用的符号和标记具有上文给出的含义。

[0327] 在本发明的优选实施方式中, $x=2$ 。

[0328] 式(XIV)化合物的其它优选实施方式是式(XXIV)的化合物:

[0329]

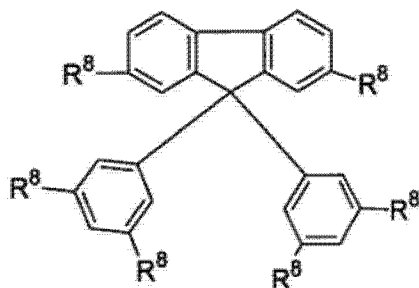


[0330] 式(XXIV)

[0331] 其中使用的符号具有上文指明的含义。

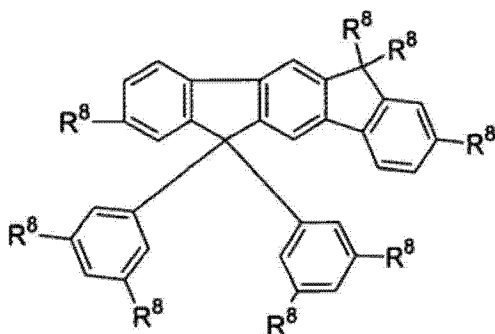
[0332] 本发明特别优选的实施方式是下式 (XXV)、(XXVI) 和 (XXVII) 的化合物

[0333]



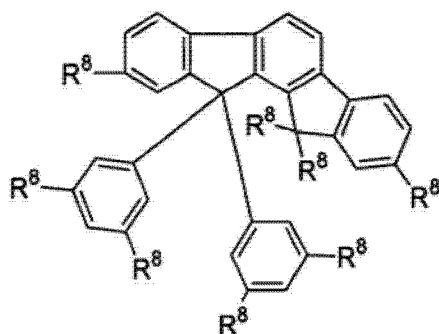
[0334] 式 (XXV)

[0335]



[0336] 式 (XXVI)

[0337]



[0338] 式 (XXVII)

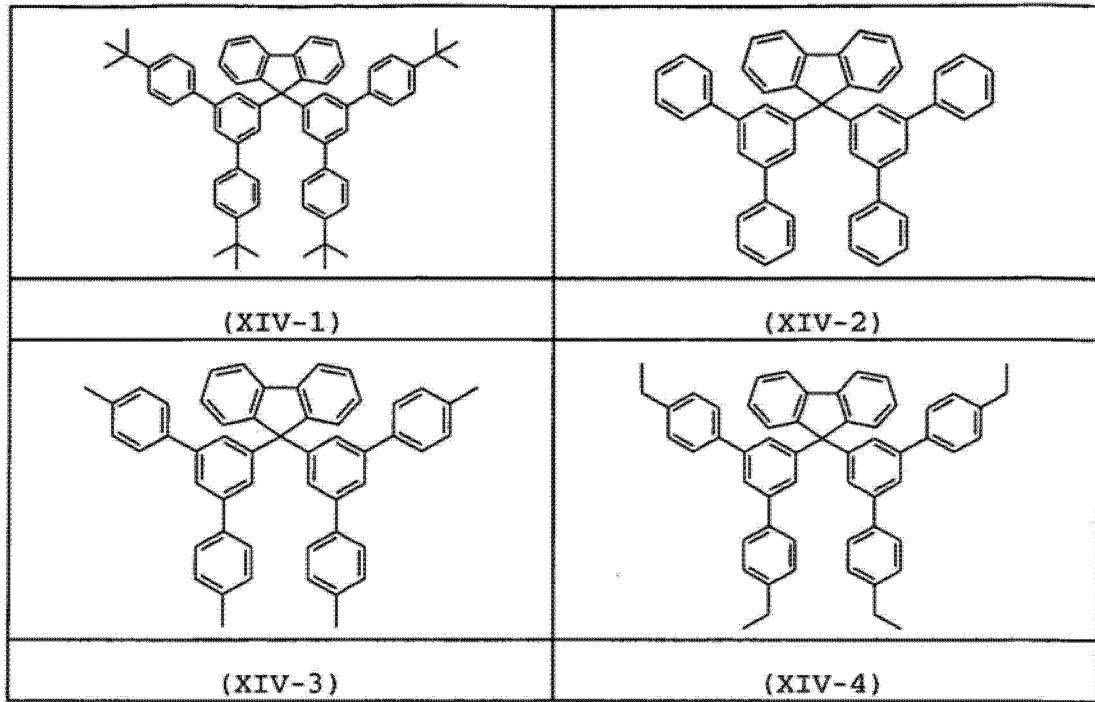
[0339] 其中使用的符号和标记具有上文给出的含义。

[0340] 在本发明的其它实施方式中,在上述式 (XIV) 至 (XXVII) 化合物中的符号 R⁸ 在每次出现时相同或不同地代表具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,该环系可以被一个或多个非芳族基团 R⁸ 取代。此外优选的取代基 R⁸ 为卤素,优选 Br 和 I,0- 甲苯磺酸酯基,0- 三氟甲磺酸酯基,0-SO₂R¹⁰,B(OR¹⁰)₂ 和 Sn(R¹⁰)₃,特别优选 Br,因为这些在本发明其它化合物的合成中是有价值的中间体。

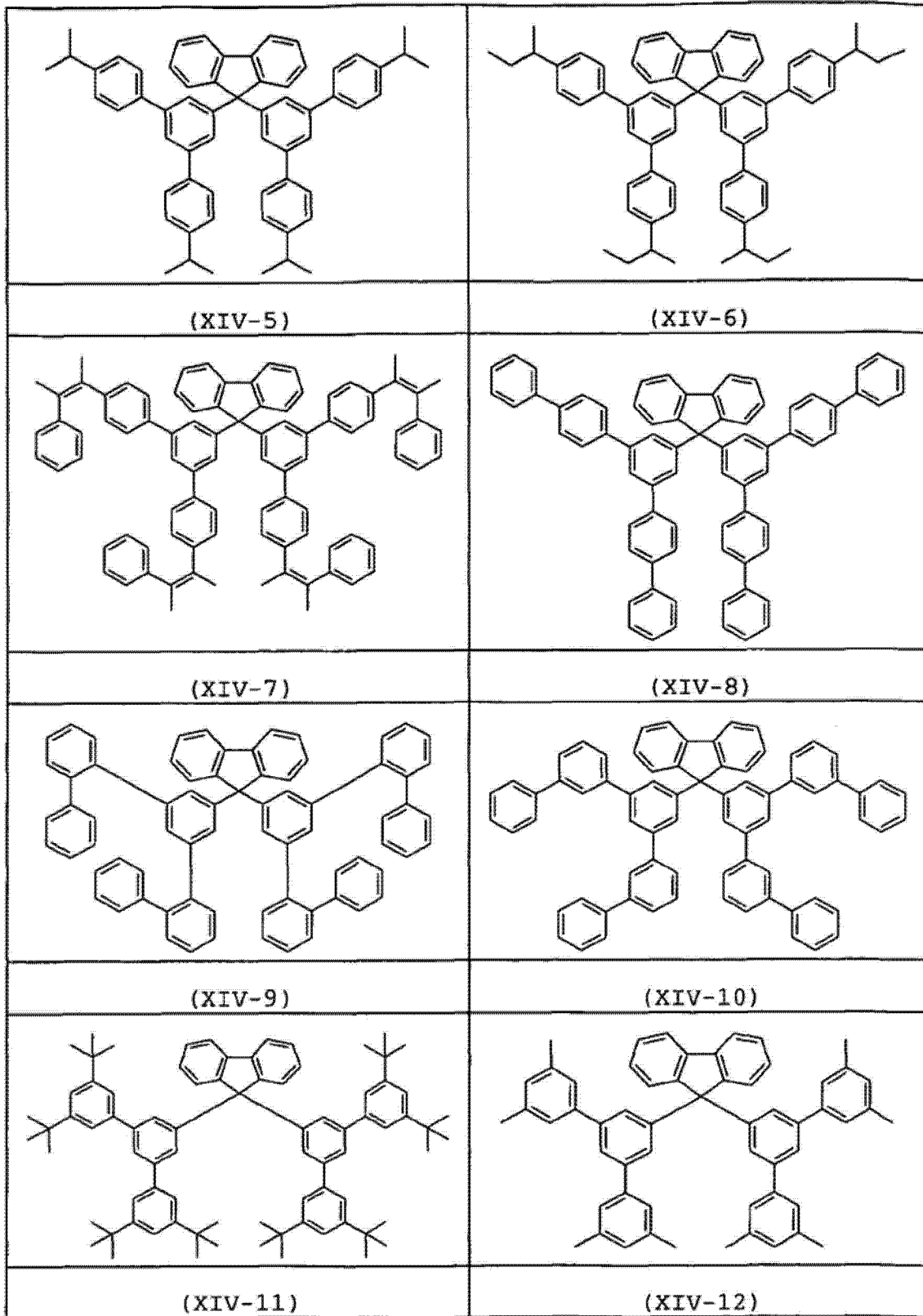
[0341] 在本发明的其它优选实施方式中,在上述式 (XIV) 至 (XXVII) 化合物中的所有符号 R⁸ 相同地来选择。这种优选特征可解释为更容易地合成得到所述化合物。

[0342] 优选的式 (XIV) 至 (XXVII) 化合物的实例为下文描绘的结构 (XIV-1) 至 (XIV-32)。

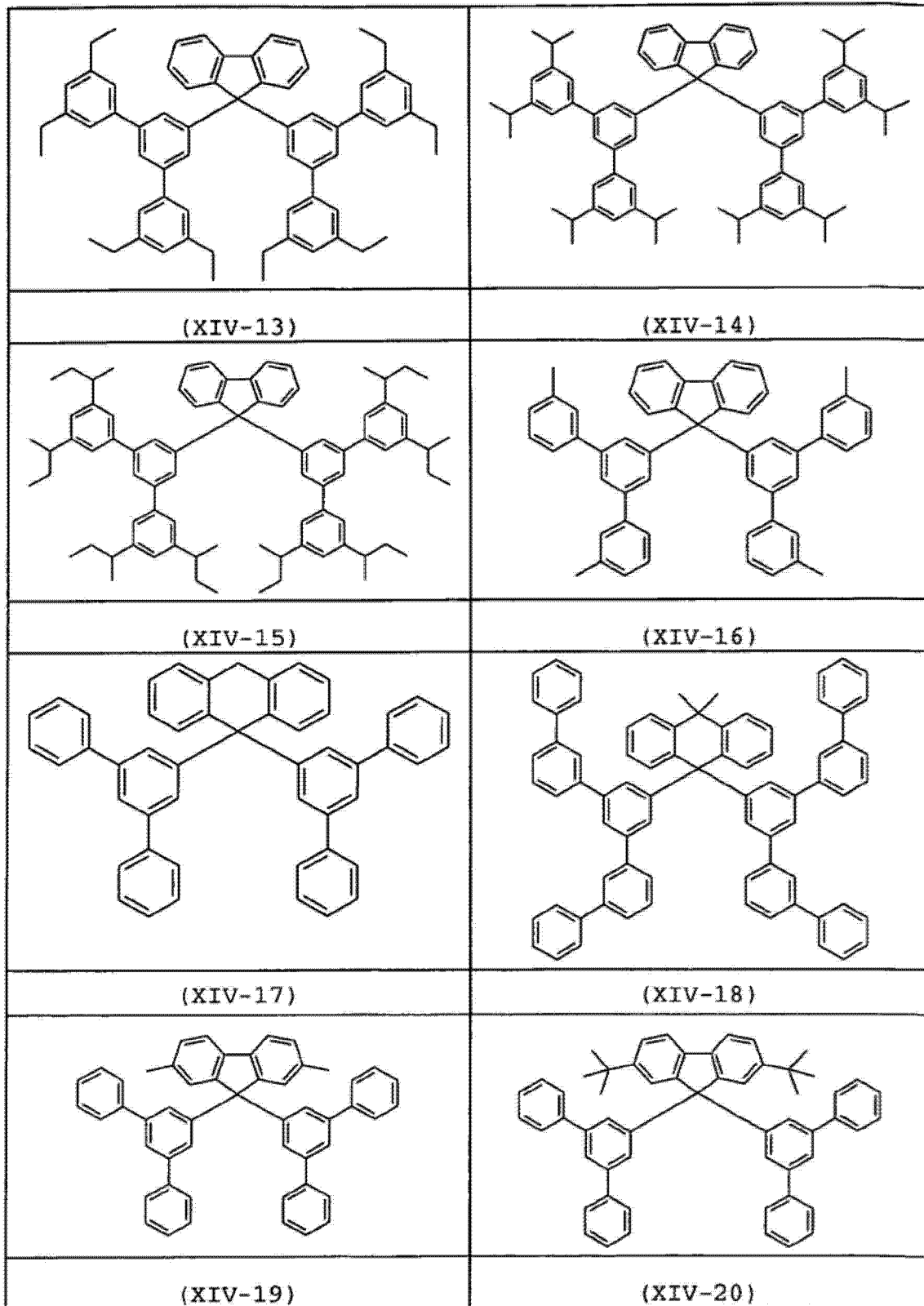
[0343]



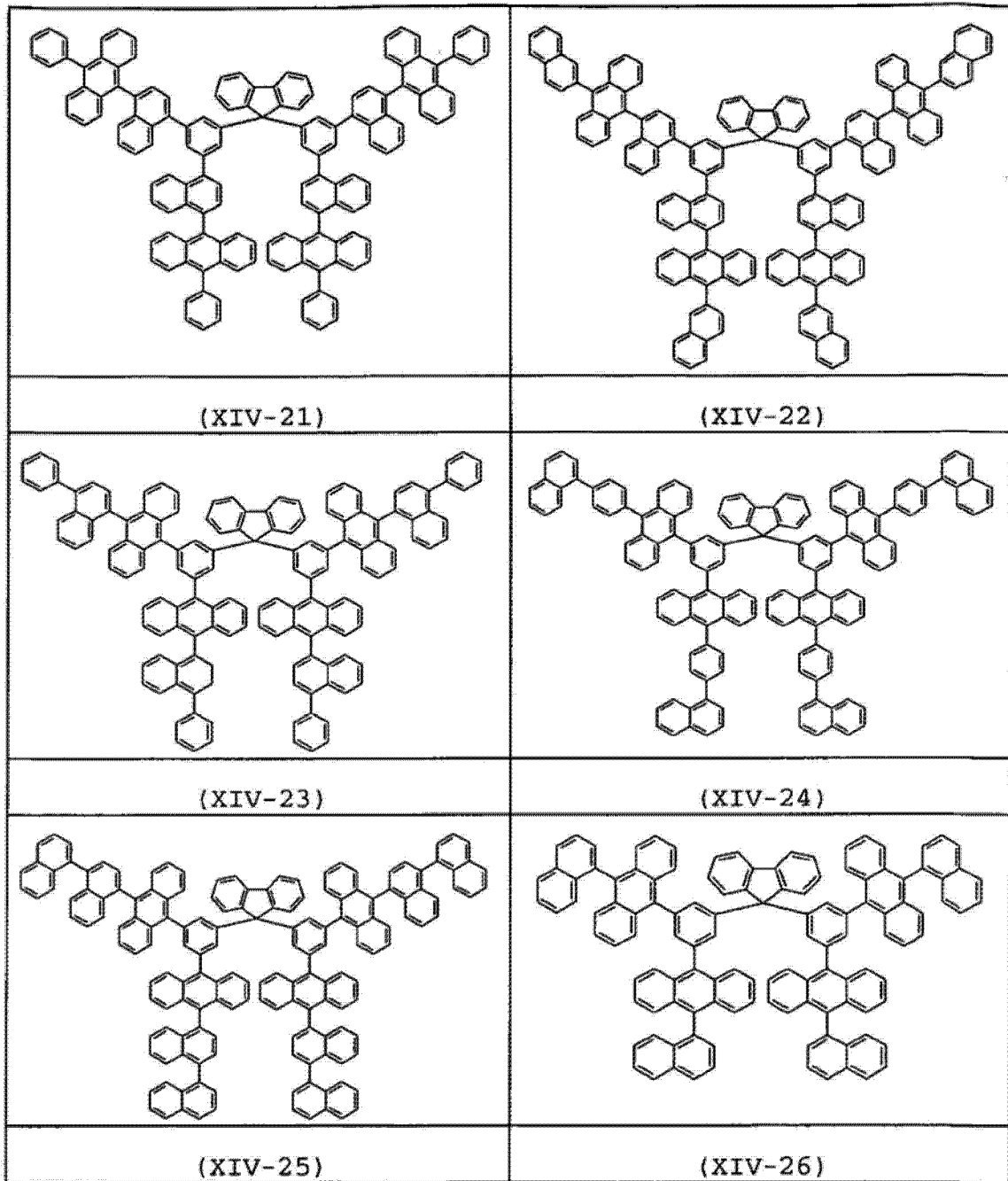
[0344]



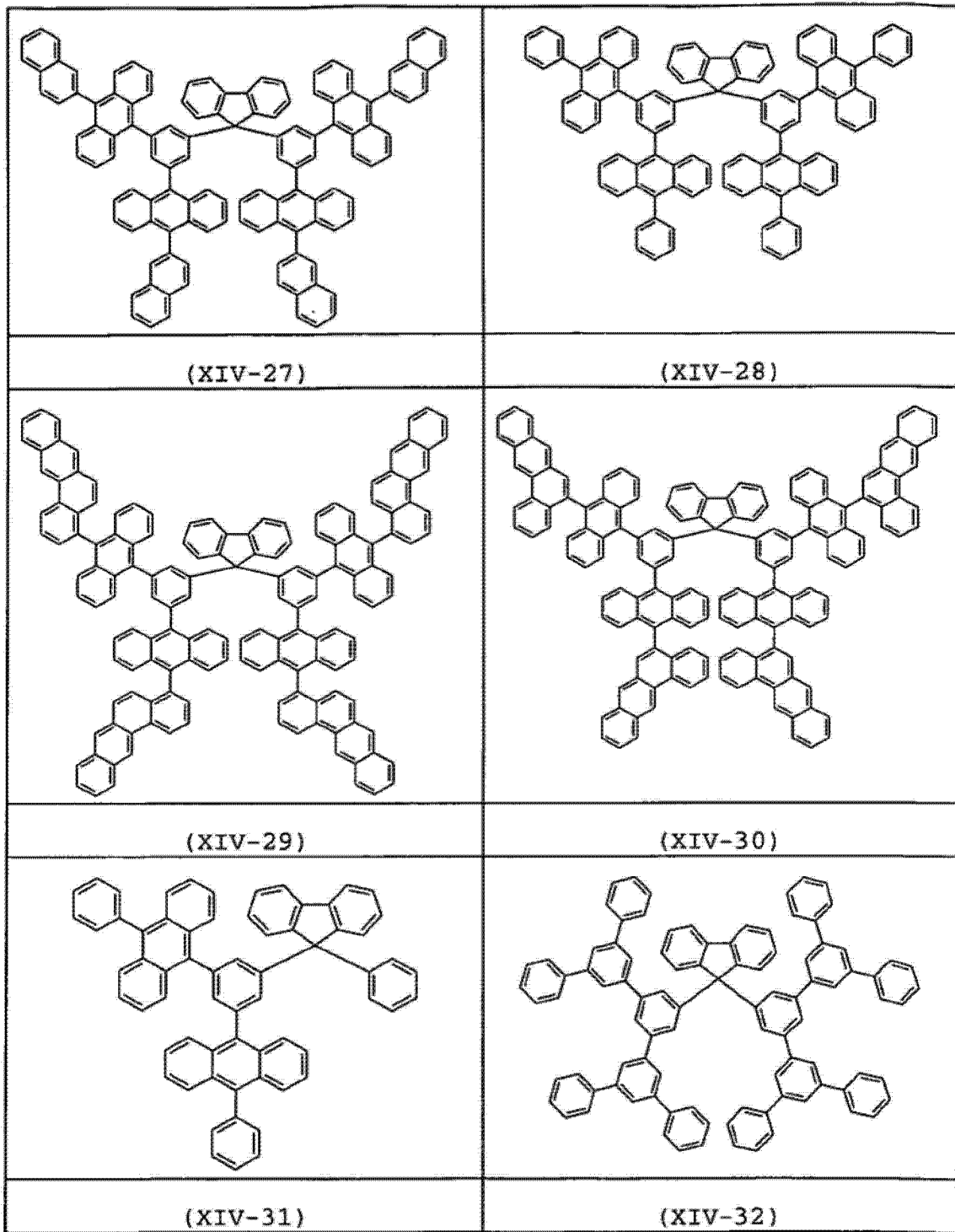
[0345]



[0346]

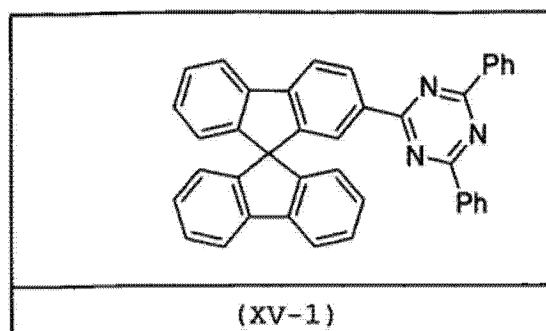


[0347]



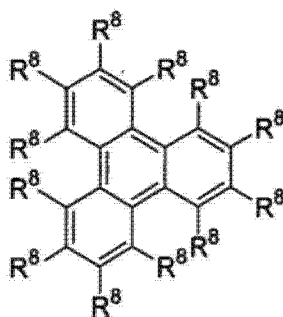
[0348] 在此处特别优选的式(XV)化合物是式(XV-1)的化合物

[0349]



[0350] 根据本发明的其它实施方式,所述中性化合物是式(XXVIII)的化合物

[0351]

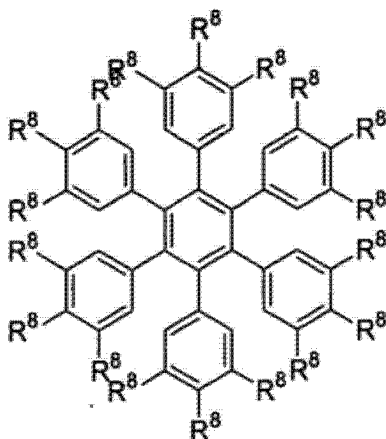


[0352] 式(XXVIII)

[0353] 其中 R⁸ 可采用关于式(XIV)所指明的含义。

[0354] 根据本发明又一其它实施方式,所述中性化合物是式(XXIX)的化合物:

[0355]

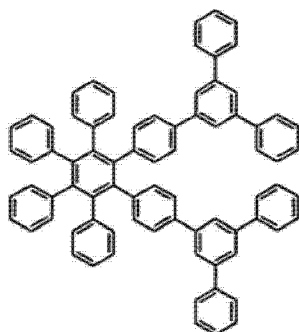


[0356] 式(XXIX)

[0357] 其中 R⁸ 可采用关于式(XIV)所指明的含义。

[0358] 特别优选的式(XXIX)的中性化合物是如下结构:

[0359]

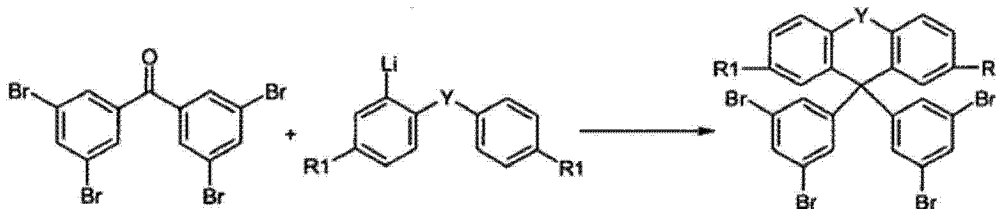


[0360] 本发明式(XIV)化合物能够通过本领域普通技术人员所公知的合成步骤来制备。用于对称取代的本发明化合物的原料化合物可例如为 3, 3', 5, 5' - 四溴二苯酮(Eur. J. Org. Chem. 2006, pp. 2523-2529)。这能够反应,例如根据方案 2,通过与取代或未取代的 2- 锂联苯、2- 锂二苯醚、2- 锂二苯硫醚、2-(2- 锂苯基)-2- 苯基-1, 3- 二氧戊环或 2- 锂苯基二苯基胺反应,以得到相应的三芳基甲醇,其然后在酸性条件下例如在乙酸和无机酸

例如溴化氢存在下环化。这种反应所需要的有机锂化合物能够通过在使用烷基锂化合物例如正丁基锂条件下相应芳基溴化物(2-溴联苯、2-溴二苯醚、2-溴二苯硫醚、2-(2-溴苯基)-2-苯基-1,3-二氧戊环、2-溴苯基二苯基胺等)的金属转移而制得。当然可以相似地使用相应的格氏化合物。

[0361] 方案 2

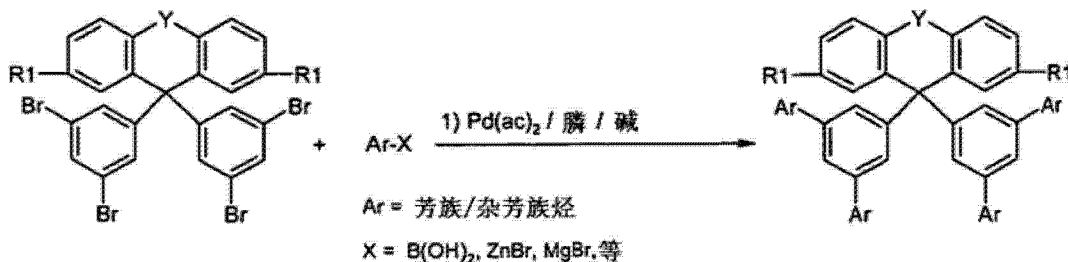
[0362]



[0363] 以此方式制得的四溴化物能够通过本领域普通技术人员已知的方法进行进一步转化。采用硼酸的钯催化反应(Suzuki 偶联)或采用有机锌化合物的钯催化反应(Negishi 偶联)导致生成根据本发明的芳族或杂芳族化合物(方案 3)。

[0364] 方案 3

[0365]

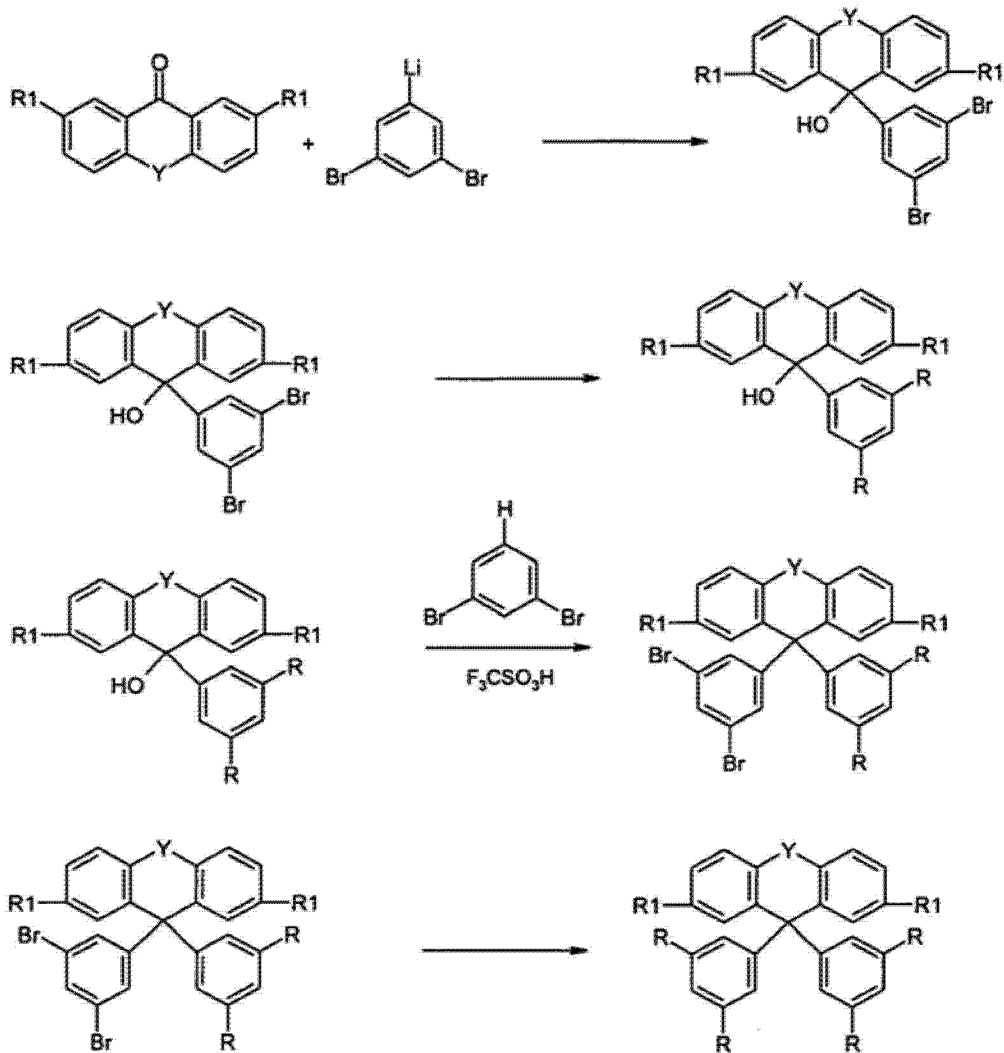


[0366] 通过使用有机锂化合物或格氏化合物的金属转移,能够将溴官能团转化成亲电子基团,其然后偶联至许多亲电子试剂,例如芳基硼卤化物、醛、酮、腈、酯、卤代酯、二氧化碳、芳基膦卤化物、卤代亚磺酸、卤代芳基磺酸等,其中生成的化合物可以是根据本发明的最终产物或备选地是能够进一步反应的中间体。

[0367] 不对称取代的本发明化合物能够通过方案 4 的连续反应而获得,该反应从茱酮和相似的芳基酮开始,添加芳基-金属化合物例如 1-锂-3,5-二溴苯至羰基官能团上,通过上述方法之一转化溴化的芳族化合物,构建一种官能团,并且随后经由 1,3-二溴苯的酸催化 Friedel-Crafts 芳基化和通过上述上述方法之一转化溴化的芳族化合物而引入另一种官能团(例如见 Org. Lett. 2001, 3(15), 第 2285 页)。

[0368] 方案 4

[0369]



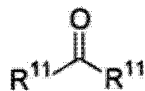
[0370] 在上述方案中, $y=y^1$ 并且 R 或 R1=R⁸。

[0371] 相应地, 能够合成相应的茛苳衍生物、茛苳咪唑衍生物和式(XIV)的其它衍生物。

[0372] 上文所述的和根据本发明使用的化合物, 特别是被反应性离去基团例如溴、碘、三氟甲磺酸酯基、甲苯磺酸酯基、硼酸或硼酸酯取代的化合物, 能够用作用于生成相应二聚物、三聚物、四聚物、五聚物、低聚物、聚合物的单体或用作树枝状大分子的核。在此处优选经由卤素官能团或硼酸官能团发生低聚或聚合。

[0373] 除了上述咪唑化合物或上述中性化合物之外, 或者备选地, 同样可以存在中性化合物以及通式(XXX)的中性化合物

[0374]

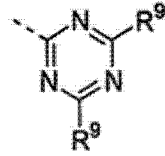


[0375] 式(XXX)

[0376] 其中

[0377] R¹¹ 是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R⁹ 取代, 或这些体系的组合; 在此处两个或更多个相邻的取代基 R¹⁰ 还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系; 或通式(XXXI)的单元

[0378]

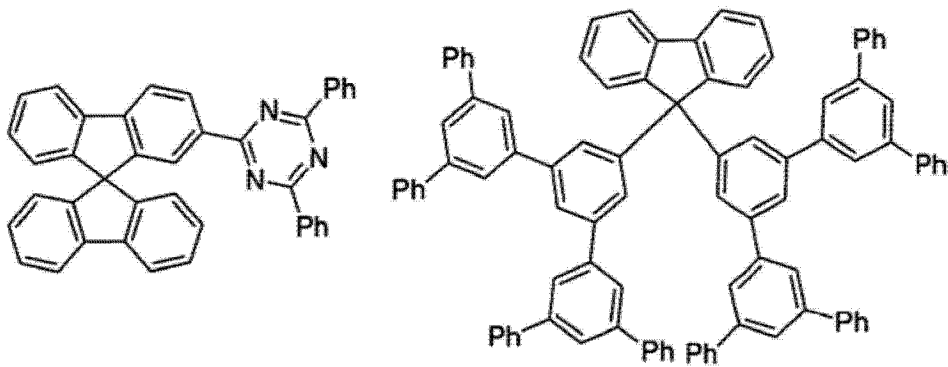


[0379] 式(XXXI),

[0380] 其中所述虚线键表示所述单元与所述酮基团的 C 原子的连接。

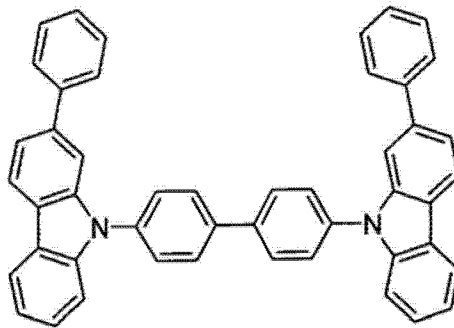
[0381] 在此处特别优选的主体分子具有电子传输官能团,并且特别是选自下文描绘的化合物

[0382]

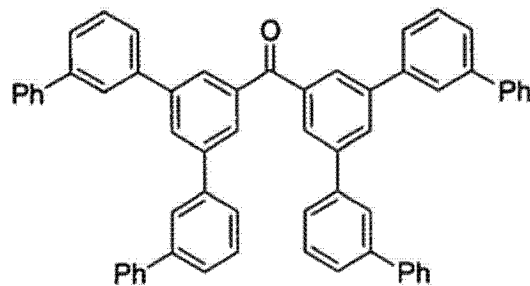


[0383] 备选地或除此之外的,所述主体分子还可以具有空穴传输官能团,特别是因此选自下文描绘的化合物

[0384]



[0385]

[0386] 如上文所已经阐述的,本发明混合物或本发明掺合物还包含发光体分子。在本发明意义上的发光体分子或发光体化合物(磷光化合物)是如下的化合物,该化合物在室温下显示从自旋多重度比较高即自旋态 >1 的激发态,尤其是从激发三重态的发光。为了本发明的目的,含有来自第二和第三过渡金属系列的过渡金属的所有发光的过渡金属络合物,特

Ge(R¹⁵)₂、Sn(R¹⁵)₂、-NR¹⁵-、-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-O- 代替,其中一个或多个 H 原子还可被氟代替,具有 1 至 40 个 C 原子的芳基、杂芳基或芳氧基基团,所述基团还可以被一个或多个基团 R¹⁴ 取代,或者 OH 或 N(R¹⁴)₂;

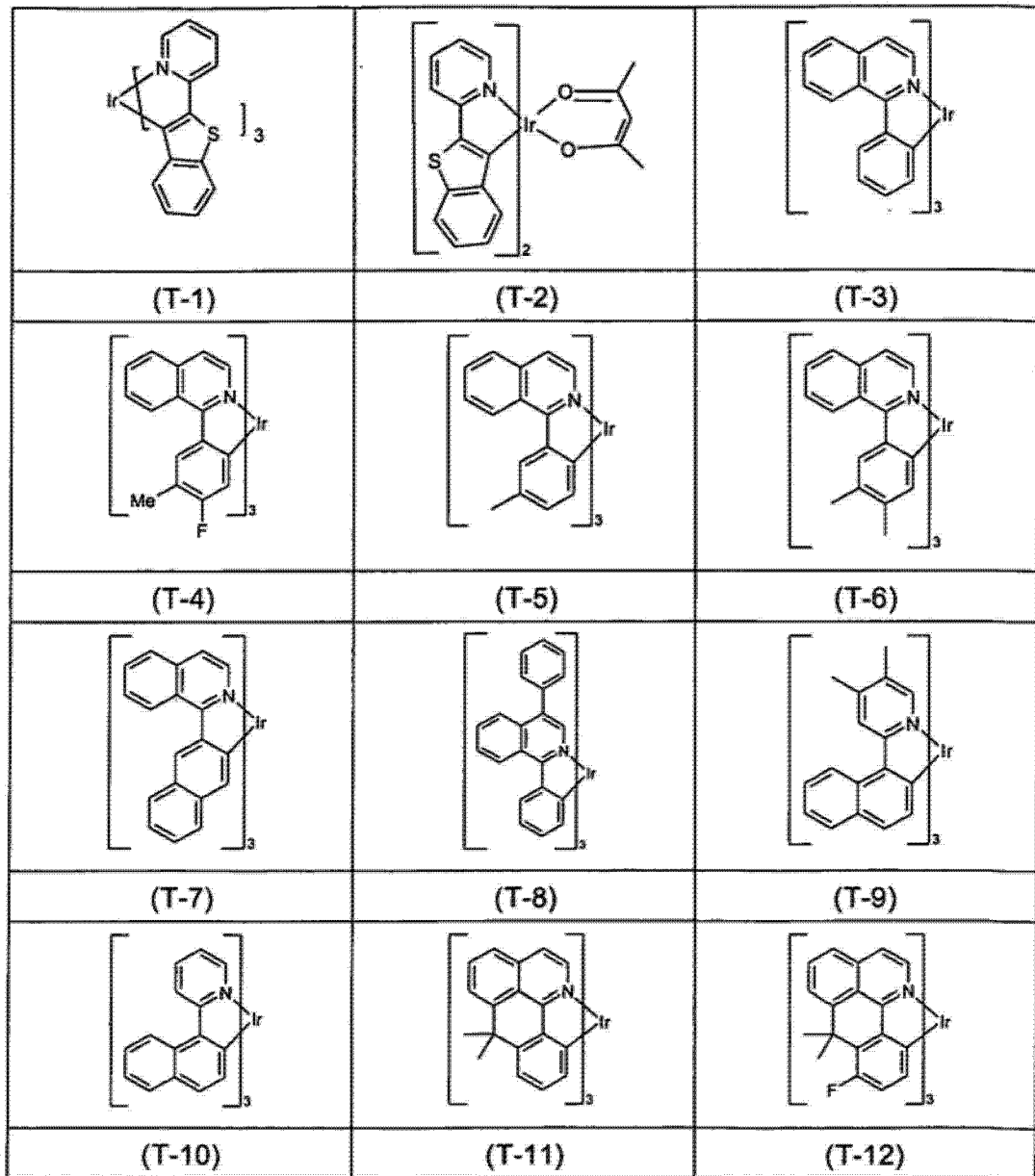
[0400] R¹⁴ 在每次出现时相同或不同地为 R¹⁵ 或 CN、B(R¹⁵)₂ 或 Si(R¹⁵)₃;

[0401] R¹⁵ 在每次出现时相同或不同地为 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团。

[0402] 由于在多个基团 R¹² 之间形成环系,在所述基团 DCy 和 CCy 之间也可以存在桥连基。此外,由于在多个基团 R¹² 之间形成环系,在两个或三个配体 CCy-DCy 之间或者在一个或两个配体 CCy-DCy 和配体 A 之间也可以存在桥连基,得到多齿或多足的配体体系。

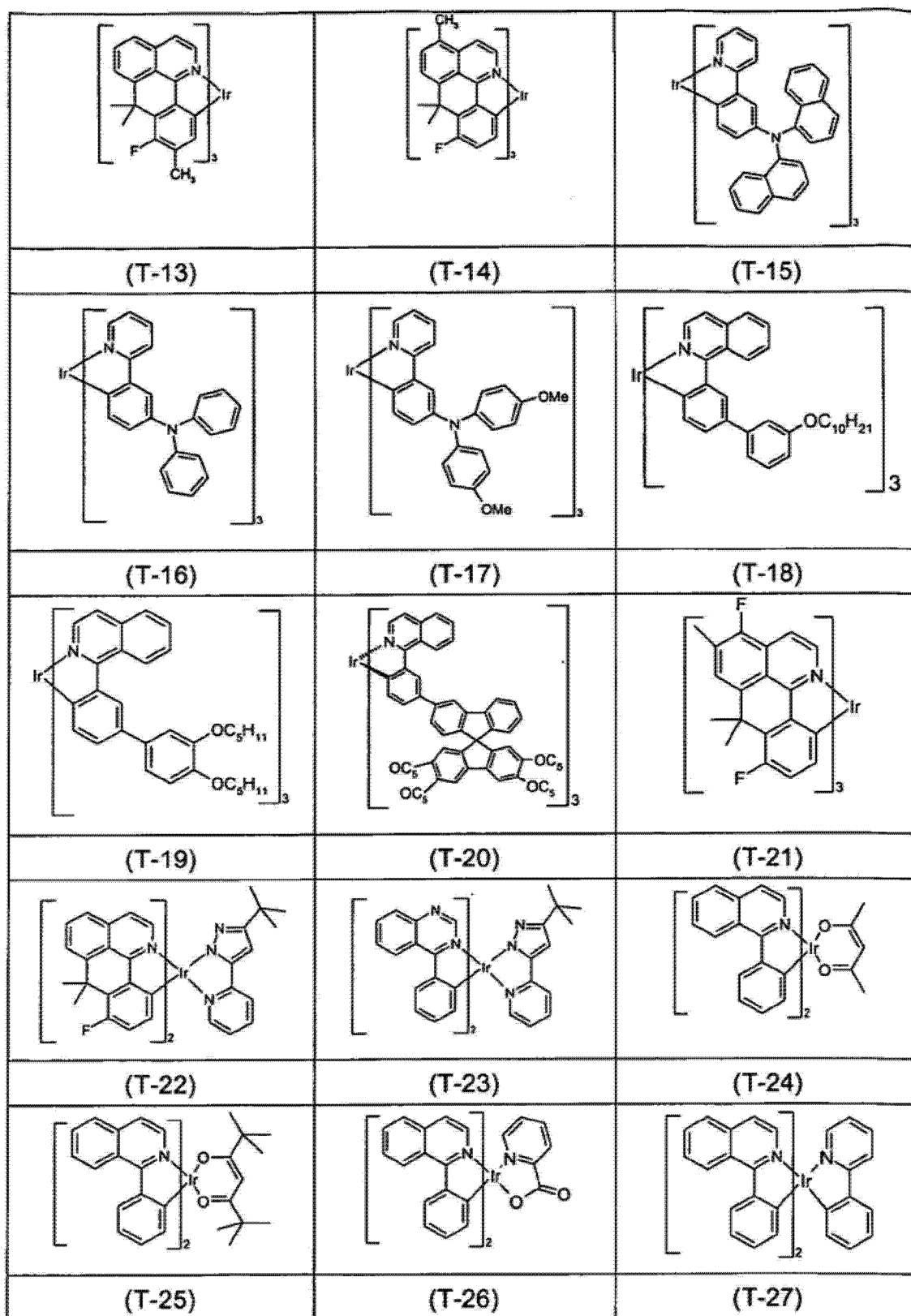
[0403] 上述发光体的实例揭示在 W000/70655、W001/41512、W002/02714、W002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、W004/081017、W005/033244、W005/042550、W005/113563、W006/008069、W006/061182、W006/081973、DE102008015526、DE102008027005 和 DE102009007038 中。一般说来,如根据现有技术所用于磷光 OLED 或 PLED 的以及如有机电致发光领域中普通技术人员已知的所有磷光络合物均是适当的,且本领域技术人员将能够在不需要付出创造性劳动的情况下使用其它磷光化合物。特别地,本领域技术人员已知何种磷光络合物发出何种发光颜色的光。

[0404] 合适的磷光化合物的实例是下表中所示结构(T-1)至(T-140)。

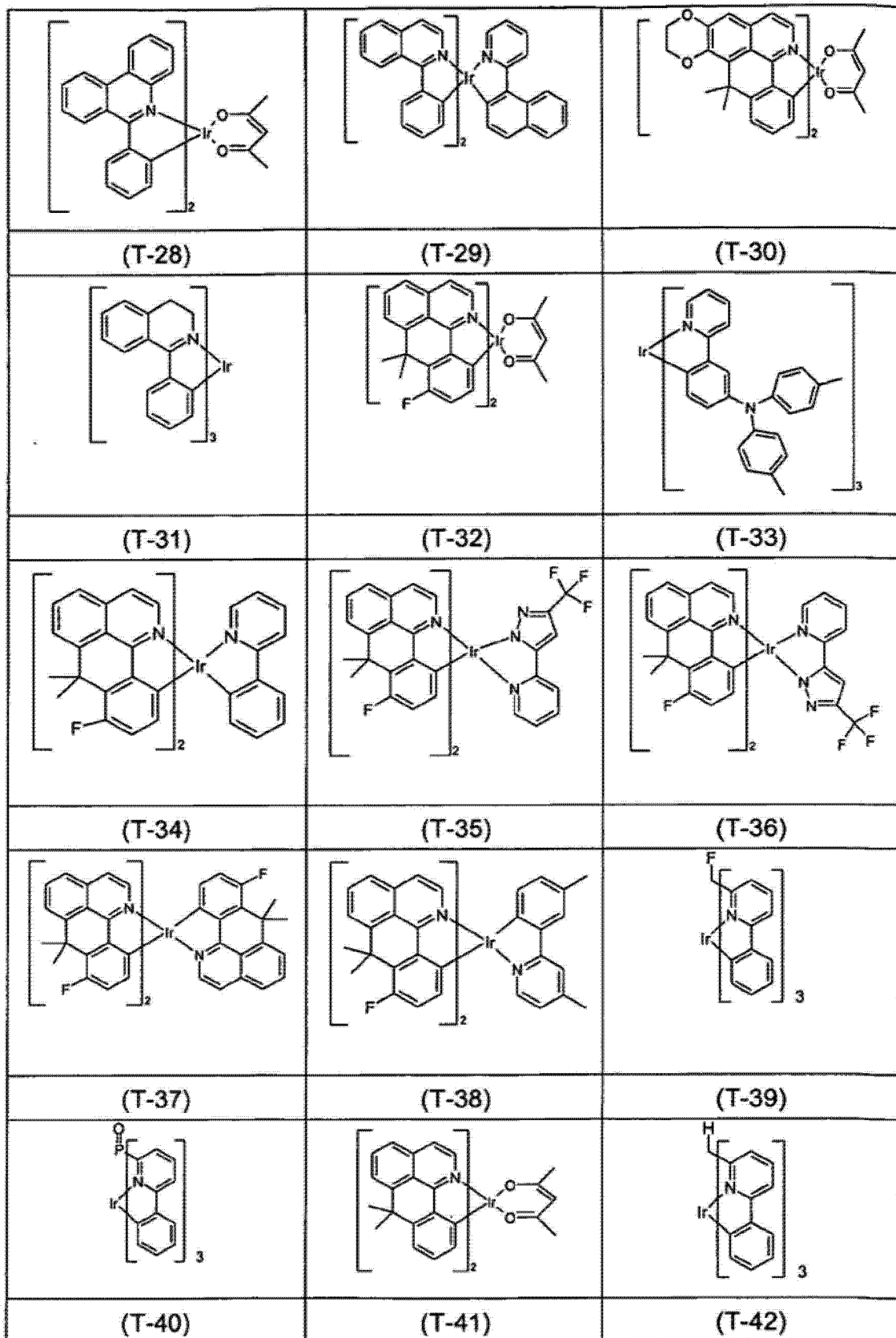


[0405]

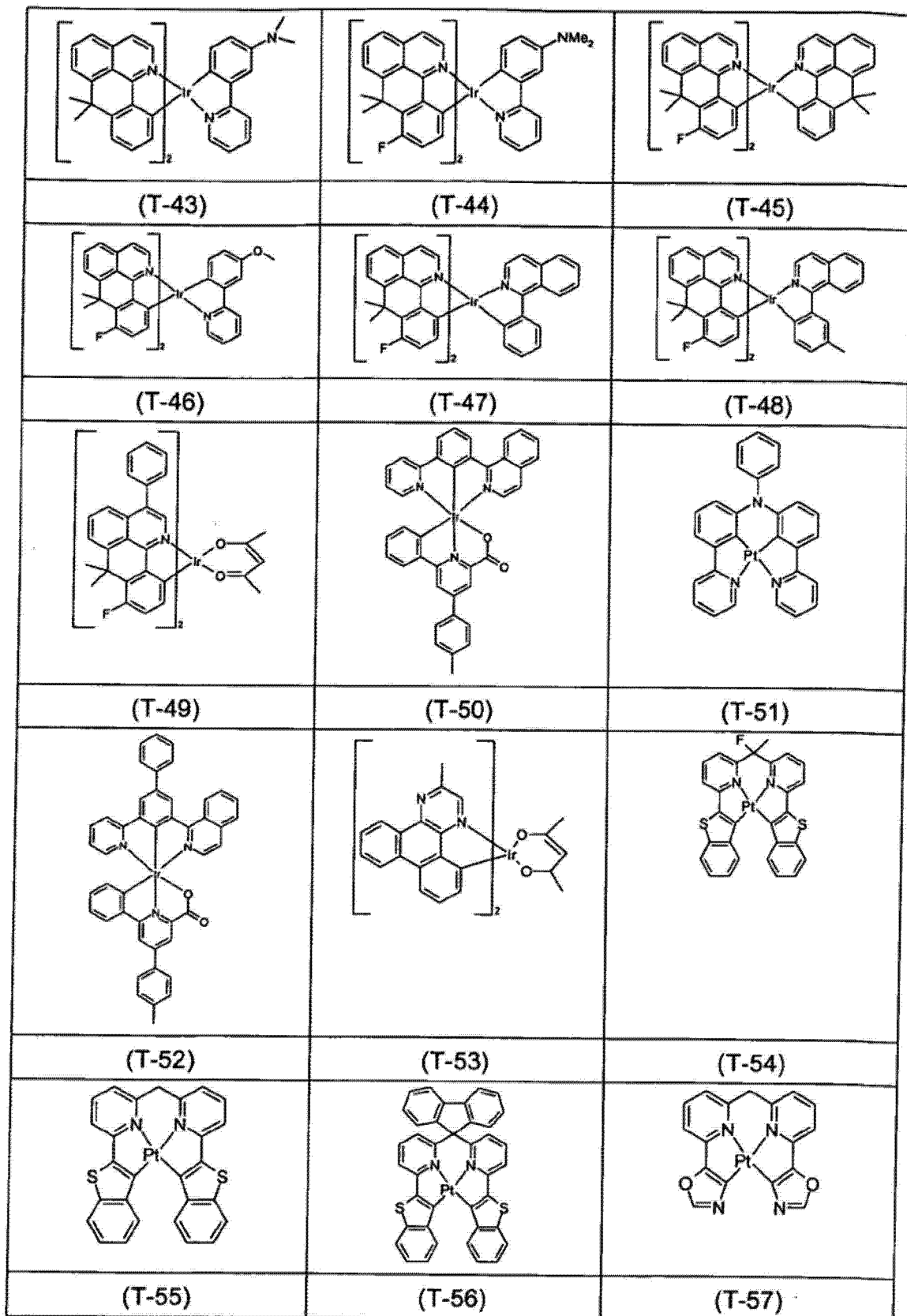
[0406]



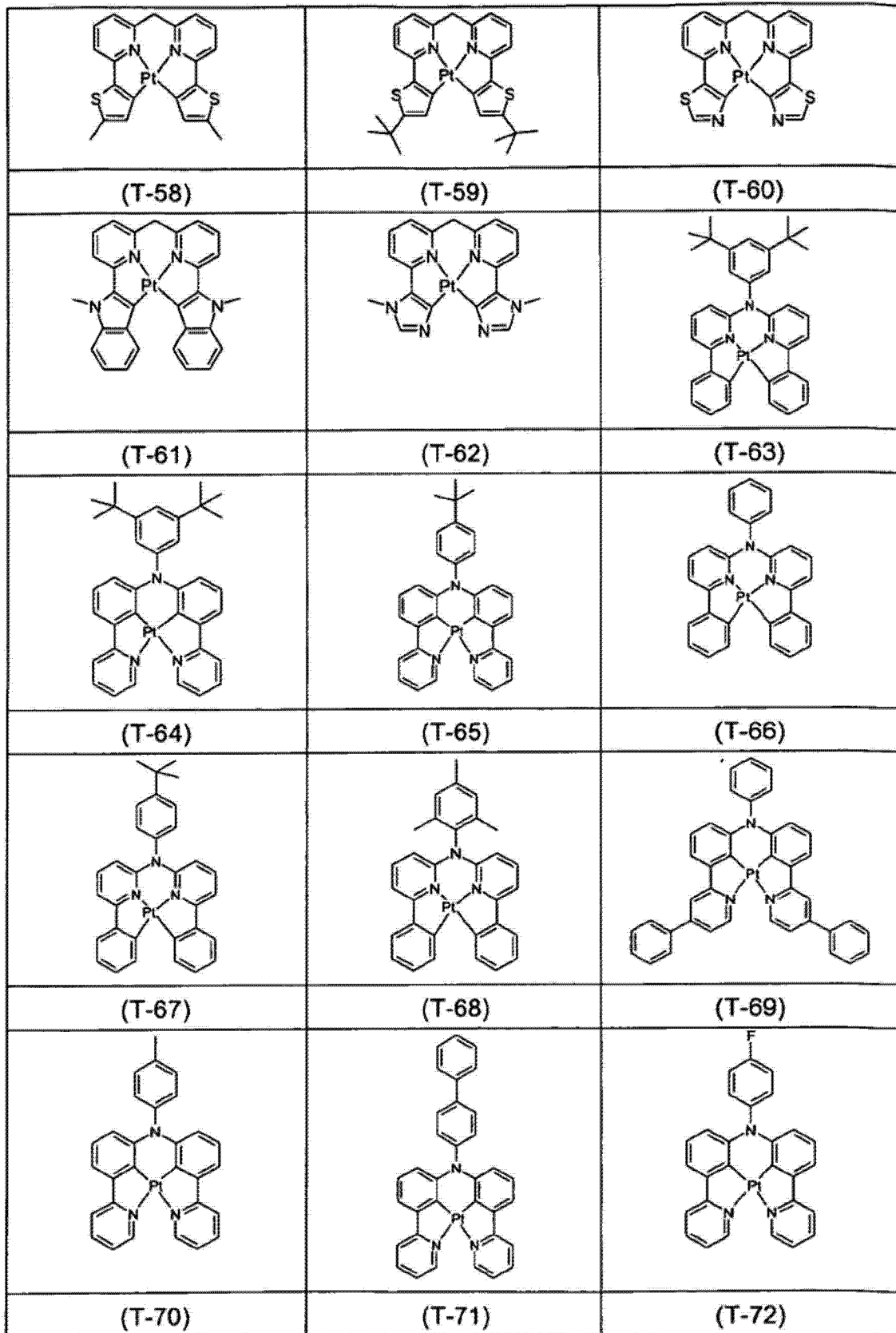
[0407]



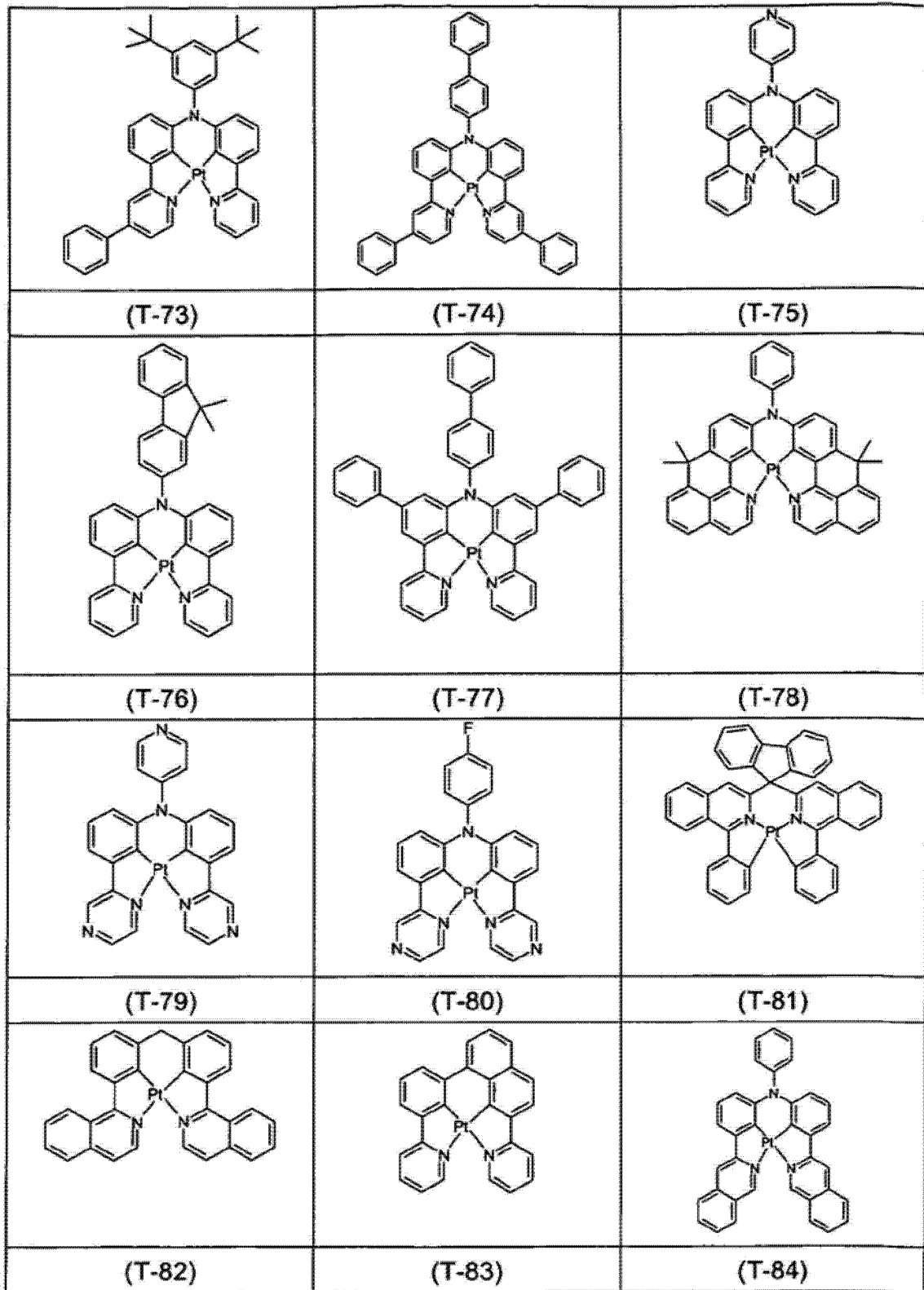
[0408]



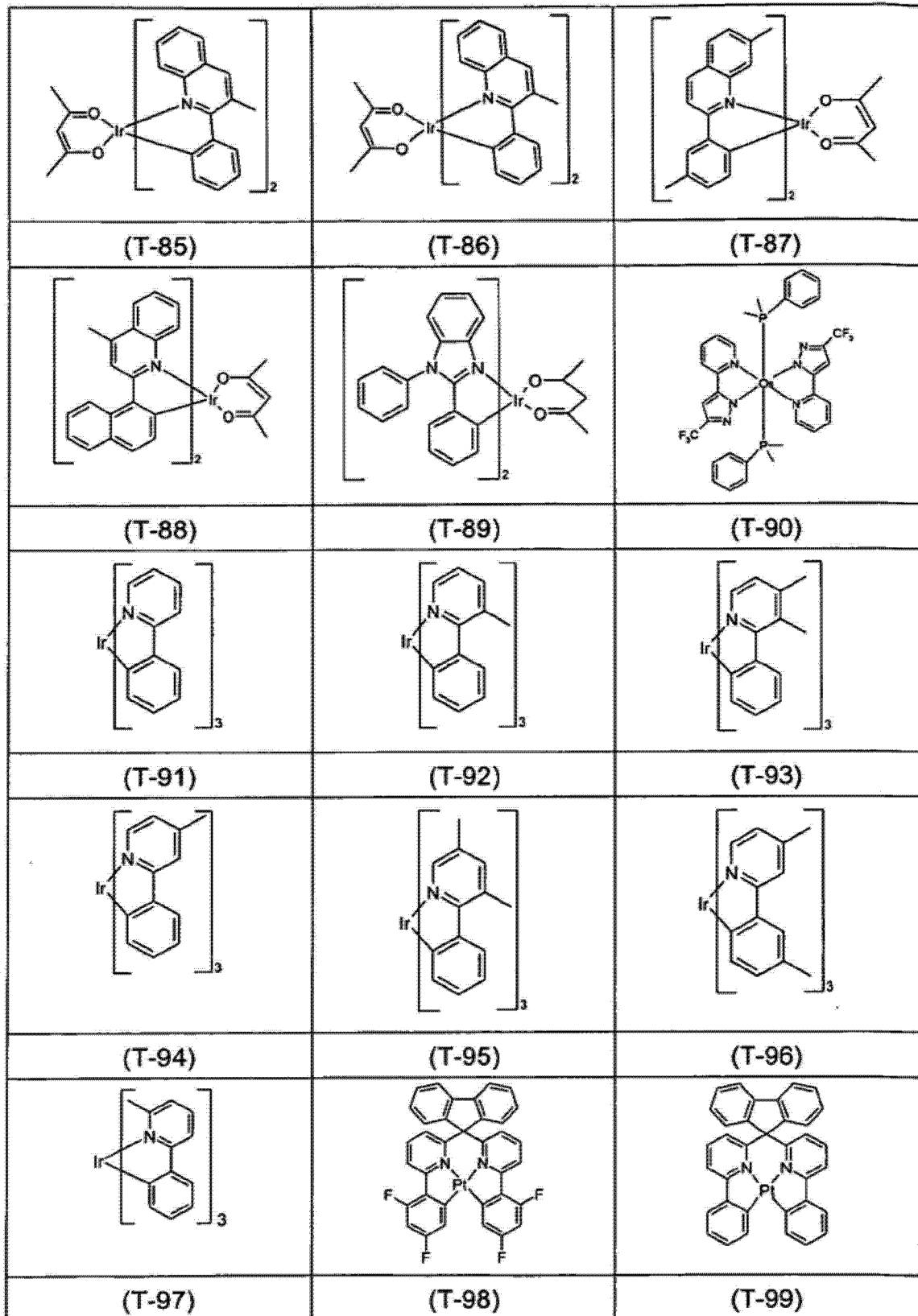
[0409]



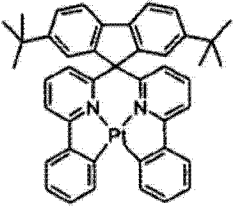
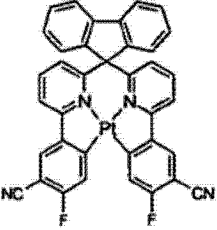
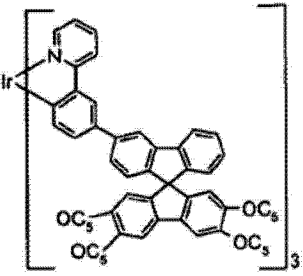
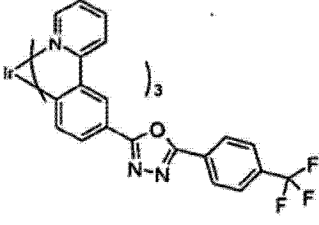
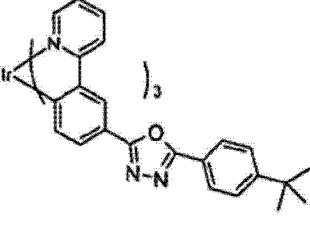
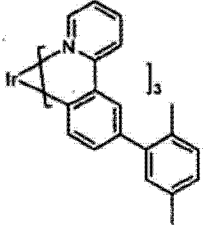
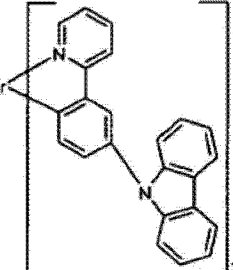
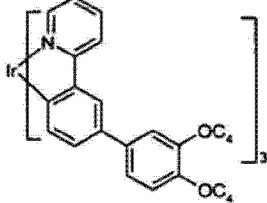
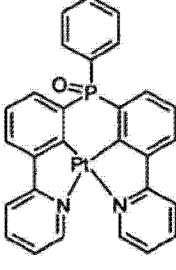
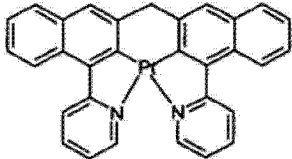
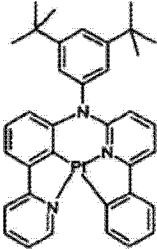
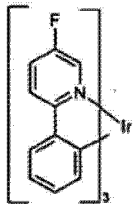
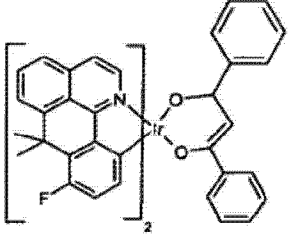
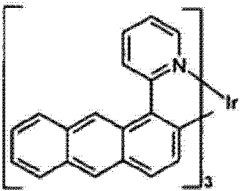
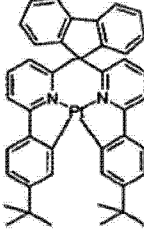
[0410]



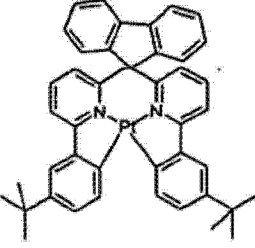
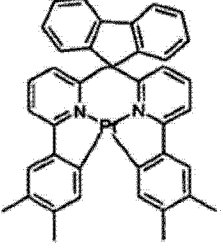
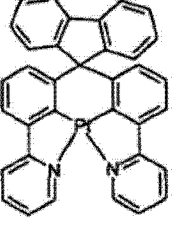
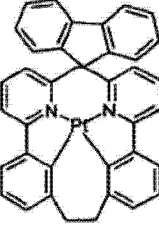
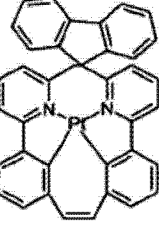
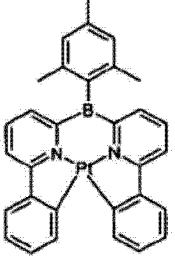
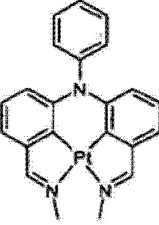
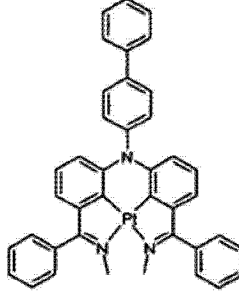
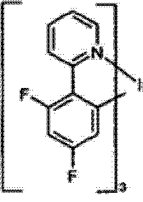
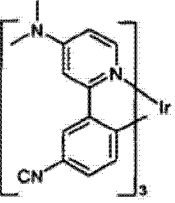
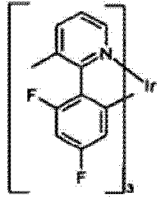
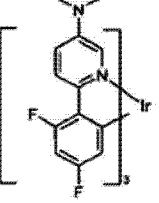
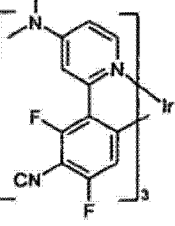
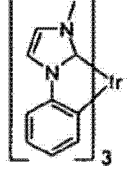
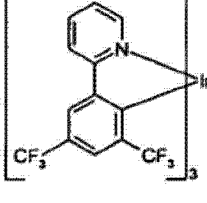
[0411]

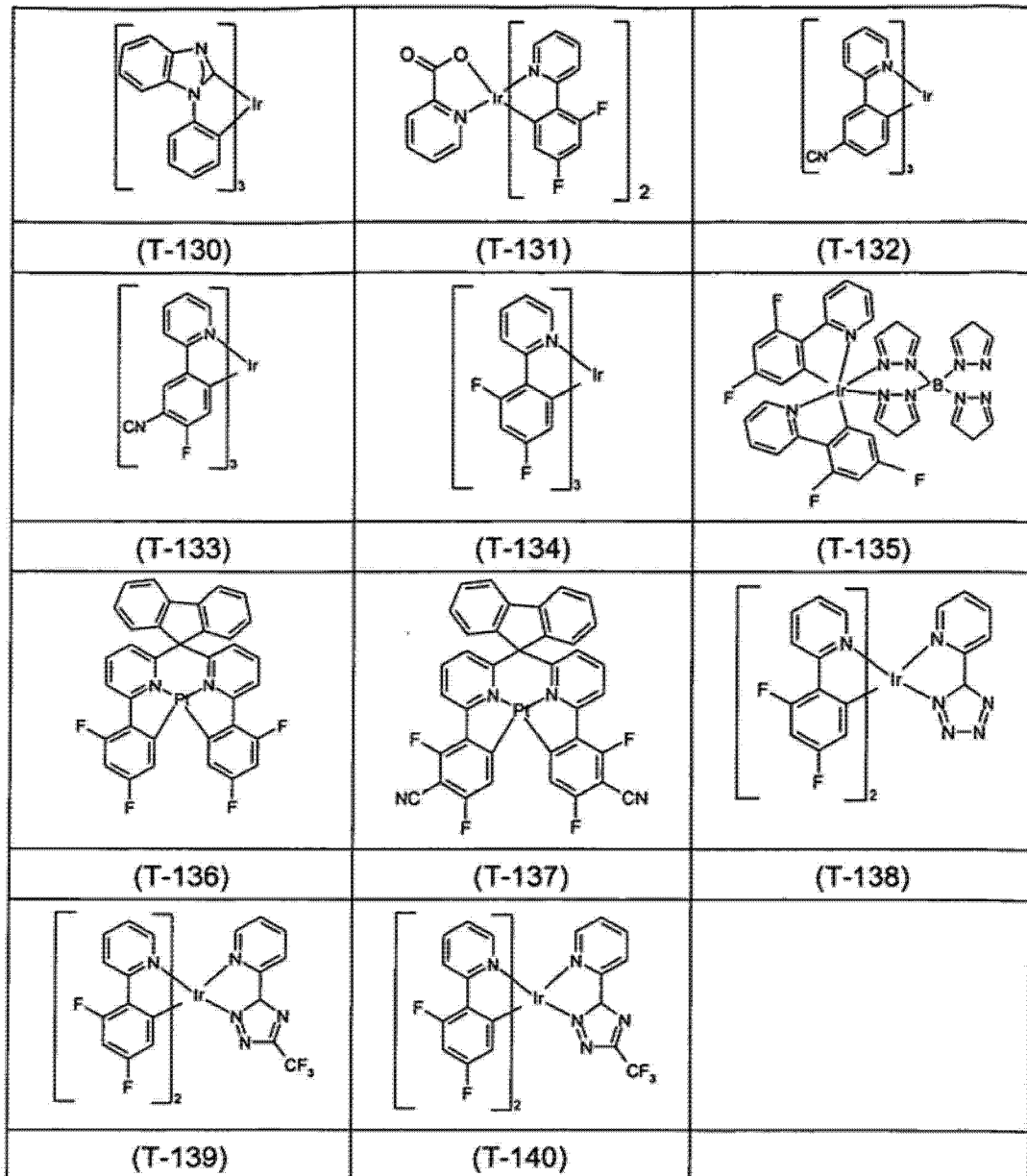


[0412]

		
(T-100)	(T-101)	(T-102)
		
(T-103)	(T-104)	(T-105)
		
(T-106)	(T-107)	(T-108)
		
(T-109)	(T-110)	(T-111)
		
(T-112)	(T-113)	(T-114)

[0413]

		
(T-115)	(T-116)	(T-117)
		
(T-118)	(T-119)	(T-120)
		
(T-121)	(T-122)	(T-123)
		
(T-124)	(T-125)	(T-126)
		
(T-127)	(T-128)	(T-129)



[0414]

[0415] 本发明混合物优选包含：

[0416] a) 1 至 70 重量%，特别优选 5 至 60 重量% 并且非常特别优选 10 至 50 重量% 的至少一种通式 I 的聚合物或共聚物，

[0417] b) 1 至 70 重量%，特别优选 5 至 60 重量% 并且非常特别优选 10 至 50 重量% 的至少一种主体分子，和

[0418] c) 0.1 至 40 重量%，特别优选 0.5 至 30 重量% 并且非常特别优选 1 至 25 重量% 的发光体分子。

[0419] 此外，优选

[0420] a) 在所述至少一种聚合物或共聚物的侧链中的结构单元具有电子传输官能团，并且所述至少一种主体分子具有空穴传输官能团，或

[0421] b) 在所述至少一种聚合物或共聚物的侧链中的结构单元具有空穴传输官能团，并且所述至少一种主体分子具有电子传输官能团。

[0422] 在此处所述聚合物或共聚物主链优选为聚乙烯结构。这种结构能够通过上述可聚

合化合物而获得,所述可聚合化合物具有例如乙烯官能团。这种类型的聚合使得能够获得具有聚乙烯主链的均聚物,其中所述链中每隔一个碳原子具有通式(I)的侧链。

[0423] 相应共聚物能够通过这种类型的可聚合化合物与其它单体的共聚而得到,所述其它单体例如乙烯、丙烯、苯乙烯等。

[0424] 此外,本发明涉及含有如上所述的掺合物和至少一种其它组分的制剂。

[0425] 在此处所述至少一种其它组分优选选自溶剂、光稳定剂、UV 稳定剂、阻燃剂、填料和其组合,其中在所述至少一种其它组分选自溶剂的情况下,所述制剂优选处于溶液、分散体、悬浮体或浆体的形式。

[0426] 适合的并且优选的溶剂例如是甲苯、苯甲醚、二甲苯、苯甲酸甲酯、二甲基苯甲醚、三甲基苯、四氢萘、邻二甲氧基苯、四氢呋喃、氯苯或二氯苯,和其混合物。作为溶液或分散体或悬浮体的制剂非常适合于层的产生或沉积。

[0427] 本发明混合物适合用于有机电致发光器件(OLED、PLED)中,特别是用于这种器件的发光层中。

[0428] 因此,本发明还涉及本发明掺合物在有机电子器件中的用途,所述有机电子器件特别是有机电致发光器件,特别是 OLED 或 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),有机光学检测器,有机光感受器,有机场猝熄器件(O-FQD),有机发光电化学电池(OEC)或有机激光二极管(O-laser)。

[0429] 此外,本发明还涉及包含本发明掺合物的有机电子器件,特别是有机电致发光器件,其包括阳极、阴极和至少一个发光层,其特征在于,至少一个层包含根据本发明的混合物。特别地,这样的器件被设计为有机电致发光器件,特别是 OLED 或 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),有机光学检测器,有机光感受器,有机场猝熄器件(O-FQD),有机发光电化学电池(OEC)或有机激光二极管(O-laser)。

[0430] 除了阴极、阳极和上述的至少一个发光层之外,所述有机电致发光器件还可以包括其它层。在每种情况下,这些层例如选自一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、电荷产生层和/或有机或无机 p/n 结。还可以存在控制例如所述器件中电荷平衡的间层。特别地,这样的间层作为两个发光层之间的间层,特别是作为荧光层和磷光层之间的间层,可能是合适的。此外,还可以掺杂所述层,特别是所述电荷传输层。掺杂所述层可能有利于改进电荷传输。然而,应该指出,上述层中的每个都不必必须存在,而层的选择总是取决于使用的化合物。使用这样的层是本领域普通技术人员所已知的,并且本领域普通技术人员将能够在没有付出创造性劳动的情况下使用根据现有技术已知为此目的而用于这种层的所有材料。

[0431] 还可以使用多于一个发光层,例如两个或三个发光层,该发光层优选具有不同的发光颜色。特别优选的本发明实施方式涉及发白色光的有机电致发光器件。这种器件特征在于它发射的光的 CIE 颜色坐标在 0.28/0.29 至 0.45/0.41 的范围中。这种类型的发白色光电致发光器件的一般结构公开于例如 W005/011013 中。

[0432] 本发明电致发光器件的阴极优选包含具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其包含多种金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、

Mg、Yb 和 Sm)。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可以使用具有相对高逸出功的其它金属例如 Ag,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如 Ca/Ag 或 Ba/Ag。同样优选金属合金,特别是碱金属或碱土金属和银的合金,特别优选 Mg 和 Ag 的合金。也可以优选在金属阴极和所述有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄间层。适合于该目的的例如是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,但也可以是相应的氧化物或碳酸盐(例如 LiF、Li₂O、CsF、Cs₂CO₃、BaF₂、MgO 和 NaF)。该层的层厚度优选为 0.5 至 5nm。

[0433] 本发明电致发光器件的阳极优选包含具有高逸出功的材料。所述阳极优选具有相对于真空大于 4.5eV 的逸出功。适于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如 Ag、Pt 或 Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。在此处,所述电极中的至少一个必须是透明的,以利于耦合输出光。优选的结构使用透明的阳极。在此处优选的阳极材料是导电的混合金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选导电的掺杂有机材料,特别是导电的掺杂聚合物。

[0434] 所述器件被相应地(取决于应用)结构化、提供以触点并且最后被密封,因为该类型器件的寿命在水和/或空气存在下急剧地缩短。

[0435] 在本发明的优选实施方式中,本发明聚合物用作发光层中的发光化合物。在此处所述有机电致发光器件可以包括一个发光层或者它可以包括多个发光层,其中至少一个发光层包含至少一种如上所限定的本发明聚合物。如果存在多个发光层,则这些发光层优选具有总计多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值,总体上导致白色发光,即,将能够发荧光或发磷光的多种发光化合物用于所述发光层中。特别优选三层体系,其中这三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于该基本结构,例如见 W005/011013)。

[0436] 如果将本发明聚合物在发光层中用作发光化合物,则它们优选与一种或多种基质材料组合使用。基于包含发光体聚合物和基质材料的全部混合物,本发明聚合物和所述基质材料的混合物包含 1 至 99 重量%,优选 2 至 90 重量%,特别优选 3 至 40 重量%,尤其 5 至 15 重量%的本发明聚合物。相应地,基于包含发光体聚合物和基质材料的全部混合物,所述混合物包含 99 至 1 重量%,优选 98 至 10 重量%,特别优选 97 至 60 重量%,特别是 95 至 85 重量%的基质材料。

[0437] 优选的基质材料是 CBP (N,N-二咔唑基联苯)、咔唑衍生物(例如根据 W005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381 的)、氮杂咔唑(例如根据 EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160 的)、酮(例如根据 W004/093207 的)、氧化膦、亚砷和砷(例如根据 W005/003253 的)、低聚亚苯基、芳族胺(例如根据 US2005/0069729 的)、双极性基质材料(例如根据 W007/137725 的)或硅烷(例如根据 W005/111172 的)。

[0438] 还优选如下的有机电致发光器件,其中借助于升华方法使用小分子涂覆一个或多个层,其中在真空升华设备中在低于 10⁻⁵ 毫巴,优选低于 10⁻⁶ 毫巴,特别优选低于 10⁻⁷ 毫巴的压力下通过气相沉积施加所述材料。

[0439] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征借助于 OVPD (有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂覆一个或多个层,其中在 10⁻⁵ 毫巴和 1 巴之间的压力下施加所述材料。

[0440] 还优选如下的有机电致发光器件,其特征在于,从溶液中例如通过旋涂,或者借助于任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷或平版印刷,但是特别优选 LITI(光引发

热成像,热转印)或喷墨印刷,来制造一个或多个层。对于该目的,可溶的化合物是必要的,如果需要则通过适当的取代获得这种化合物。

[0441] 通常,如根据现有技术所用于有机电致发光器件中的所有其它材料,都能够与本发明混合物组合用于发光层中。

[0442] 非常特别优选如下的有机电致发光器件,其特征在于,从溶液中例如通过旋涂,或者借助于任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷或平版印刷,但是特别优选 LITI (光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来制造一个或多个层。对于这种目的,如本发明混合物所提供的可溶体系是必要的。

[0443] 通过从溶液施加一个或多个层并通过真空气相沉积施加一个或多个其它的层,所述有机电致发光器件还可被制造为混合式体系。

[0444] 因此,还优选如下的有机电致发光器件,其特征在于借助于升华方法涂覆一个或多个层,其中在真空升华设备中,在小于 10^{-5} 毫巴,优选小于 10^{-6} 毫巴的初压下,通过气相沉积施加所述材料。然而,应该指出,所述初压可以甚至更低,例如小于 10^{-7} 毫巴。

[0445] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征在于通过 OVPD (有机气相沉积)方法或借助于载气升华涂覆一个或多个层,其中,在 10^{-5} 毫巴至 1 巴的压力下施加所述材料。该方法中的特别的例子是 OVJP (有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷管直接施加,并且因此是结构化的(例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0446] 这些方法为本领域普通技术人员所公知,并且本领域普通技术人员能够在不付出创造性劳动的情况下将所述方法应用于根据本发明的有机电致发光器件中。

[0447] 本发明有机电致发光器件相对于现有技术具有如下令人惊讶的优势:

[0448] 1. 本发明有机电致发光器件具有非常高的效率。

[0449] 2. 本发明有机电致发光器件同时具有改进的寿命。

具体实施方式

[0450] 通过以下实施例更详细地说明本发明,但不希望因此限制本发明。本领域普通技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下制造其它的本发明有机电致发光器件。

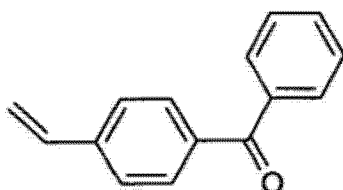
[0451] 实施例

[0452] A) 制备单体

[0453] 实施例 1

[0454] 苯基-4-乙烯基苯基酮(M1)

[0455]



[0456] 在已经通过加热干燥的烧瓶中将 8.88g 镁悬浮于 150ml 干燥 THF 中,并且添加少量氯苯乙烯和 2.6ml 二氯乙烷,并且温热该混合物。反应一开始,就以使其轻度沸腾的速率逐滴添加剩余的氯苯乙烯(46.4g)。随后将该混合物在回流下加热 30 分钟,直至镁已经完全溶解。然后在回流下在 15 分钟的过程中逐滴添加在 60ml 干燥 THF 中的 34.2g 苯甲腈,

并将该混合物在沸腾下加热另外的 15 分钟。

[0457] 首先引入 30ml 浓 H_2SO_4 和 200ml 冰水, 并且在搅拌下添加该批料, 并且将该混合物搅拌另外的 10 分钟。随后将该反应混合物转移至具有乙酸乙酯的分液漏斗中, 并且掺入庚烷直至相分离。分离相, 将水相用 1/1 的乙酸乙酯 / 己烷提取一次, 将有机相合并并用饱和 $NaHCO_3$ 溶液和水洗涤, 经由 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 并且在真空下脱去溶剂。

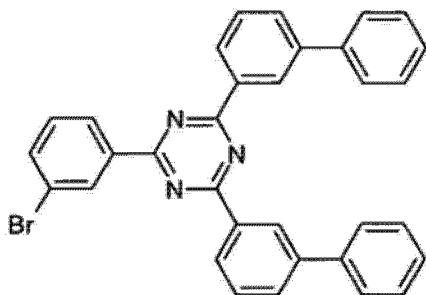
[0458] 将残余物从己烷中重结晶(熔点: $49^\circ C$), 得到 62.5g 白色固体。

[0459] 实施例 2:

[0460] 第 1 步:

[0461] 2, 4- 双联苯 -3- 基 -6-(3- 溴苯基)-1, 3, 5- 三嗪

[0462]



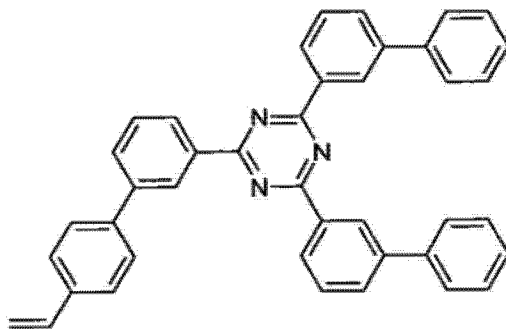
[0463] 将 171g 联苯 -3- 甲腈 [24973-50-0] 在 $100^\circ C$ 下缓慢添加至 60ml 3- 溴苯甲酰氯 [1711-09-7]、10ml 亚硫酸氯和 60.6g 氯化铝在 800ml 二氯苯中的悬浮液中。稍微升高温度, 该反应溶液变成橙色。将该反应在 $115^\circ C$ 下搅拌, 直至浑浊消失。将该反应冷却到 $100^\circ C$, 并且添加氯化铝, 并且将该混合物在 $100^\circ C$ 下搅拌 20 小时。将溶液冷却至室温并倒入 3L 甲醇中, 搅拌另一小时, 并且将生成的沉淀物用抽吸过滤出。

[0464] 将获得的沉淀物在热乙醇中洗涤, 用抽吸过滤出, 并在真空下干燥, 得到 92g 白色固体。

[0465] 第 2 步:

[0466] 2, 4- 双联苯 -3- 基 -6-(4'- 乙烯基联苯 -3- 基)-1, 3, 5- 三嗪 (M2)

[0467]



[0468] 将 50g 2, 4- 双联苯 -3- 基 -6-(3- 溴苯基)-1, 3, 5- 三嗪和 13.8g 苯乙烯硼酸 [2156-04-9] 溶解于 300ml 甲苯中, 并且添加 100ml 2M 的碳酸钠溶液。将该反应混合物小心地脱气, 并且添加 200mg 四 (三苯基膦) 钯, 并且将该混合物在回流下加热 20 小时。将该溶液冷却至室温。相分离。将水相用甲苯提取三次, 随后将合并的有机相用水洗涤两次, 经由硫酸镁干燥, 过滤, 并在真空下脱去溶剂。

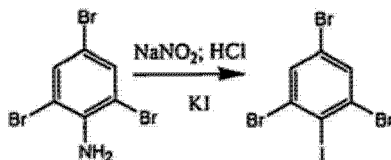
[0469] 将残余物从异丙醇中重结晶,得到 18.8g (36%) 纯度 99.7% 的白色固体。

[0470] 实施例 3

[0471] 4- 苯乙烯基 -5- 三联苯(M3)

[0472] 1, 3, 5- 三溴 -2- 碘苯

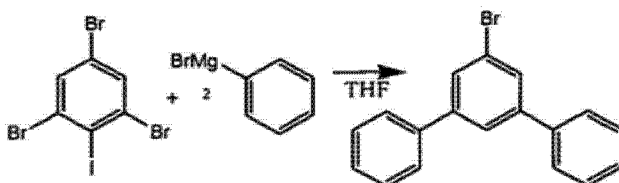
[0473]



[0474] 将 22.5g (68.25mmol) 三溴苯胺溶解于 60ml 浓盐酸中,并冷却至 0°C。单独地,将 4.92g (71.3mmol) 亚硝酸钠溶解于 22.5ml 水中。将这种溶液逐滴添加至所述盐酸溶液中,并且在室温下搅拌 30 分钟。并行地,将 113.3g (682.5mmol) 碘化钾溶解于 171ml 水中。将反应溶液 1 逐滴添加至碘化钾溶液中,并且在室温下搅拌 1 小时。在添加 300ml 二氯甲烷和 30ml 0.5M 的亚硫酸钠溶液之后,相分离。用二氯甲烷洗涤水相。将有机相用 10% 的 NaOH 溶液洗涤,并用饱和氯化钠溶液洗涤。将合并的有机相经由硫酸钠干燥,蒸发至干,并在己烷 / 二氯甲烷中重结晶。分离出 21.1g (69%) 纯净物质。

[0475] 5'- 溴 -[1, 1' ;3', 1''] 三联苯

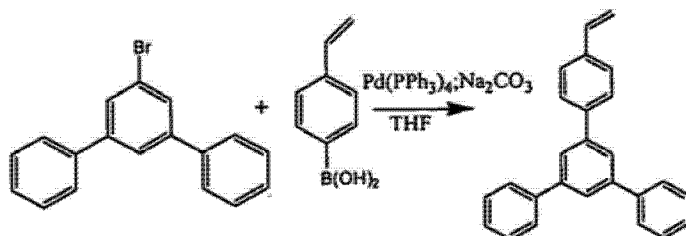
[0476]



[0477] 将 10g (0.023mol) 2, 4, 6- 三溴苯胺溶解于 100ml 的 THF 中。在第二装置中,将 228ml 苯基溴化镁在回流下加热。将溶解的 2, 4, 6- 三溴苯胺逐滴添加至苯基溴化镁溶液中,在回流下搅拌 1 小时,并且在室温下搅拌另外的 12 小时。在添加饱和氯化钠溶液之后,将水相用乙醚洗涤,并经由硫酸钠干燥。在除去溶剂后,将产物在己烷 / 二氯甲烷中重结晶。分离出 4.8g (77%) 的纯净物质。

[0478] 4- 苯乙烯基 -5- 三联苯

[0479]



[0480] 将 2.2g (0.007mol) 5- 溴三联苯、1.32g (0.010mol) 乙烯基苯基硼酸和 0.023g (0.02mmol) 四钯(Tetrakis palladium)首先引入。在添加 30ml 1M 的碳酸钠溶液和 45ml 的 THF 之后,将该混合物在回流下搅拌 22 小时。

[0481] 将该混合物经由硅藻土过滤,并溶于乙酸乙酯中。将有机相用水洗涤三次。将合并的有机相蒸发至干,并且将残余物从乙醇 / 氯仿中重结晶。通过柱色谱法(洗脱液:己烷

/ 氯仿) 进行进一步提纯。分离出 1.3g (77%) 纯物质。

[0482] 元素分析:

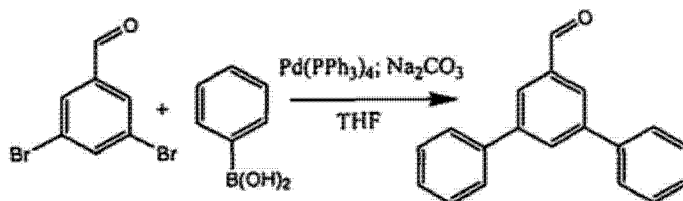
[0483] C:90.83% H:6.19% N:0.04%

[0484] 实施例 4

[0485] 5'-乙炔基-[1,1';3',1'']三联苯(M4)

[0486] [1,1';3',1'']三联苯-5'-甲醛

[0487]

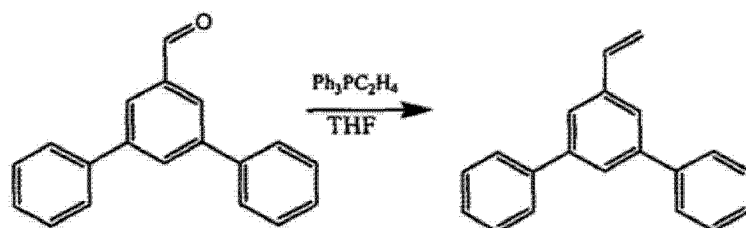


[0488] 将 21.38g (0.081mol) 3,5-二溴苯甲醛、16.82g (0.162mol) 苯基硼酸和 1.04g (0.90mmol) 四钯首先引入。添加 500ml 1M 的碳酸钠溶液和 300ml 的 THF, 并且使该反应在回流下反应 24 小时。

[0489] 在冷却至室温并经由硅藻土过滤后, 将乙酸乙酯添加至母液。将有机相用水洗涤多次并蒸发至干。在乙醇中进行第一次重结晶, 和在二氯甲烷/己烷中进行第二次重结晶。在成功的重结晶之后, 分离出 9.3g (47%) 纯物质。

[0490] 5'-乙炔基-[1,1';3',1'']三联苯

[0491]



[0492] 将 25ml 的 THF 在 0°C 下添加至 4.82g (0.0228mol) 甲基三苯基溴化磷和 1.64g (0.0146mol) 叔丁醇钾, 并且将该混合物搅拌 20 分钟。

[0493] 将 3.33g (0.01289mol) [1,1';3',1'']三联苯-5'-甲醛溶解于 12ml THF 中, 并且添加至甲基三苯基溴化磷溶液。将该淡黄色混合物在 0°C 下搅拌 1 小时。在冷却至室温后, 将该混合物溶于二氯甲烷中。将该溶液用水洗涤, 并且将合并的有机相经由硫酸钠干燥。将该混合物蒸发至干。用己烷/乙酸乙酯进行柱色谱法分离。该柱色谱法导致 2.4g (71%) 纯净物质的产率。

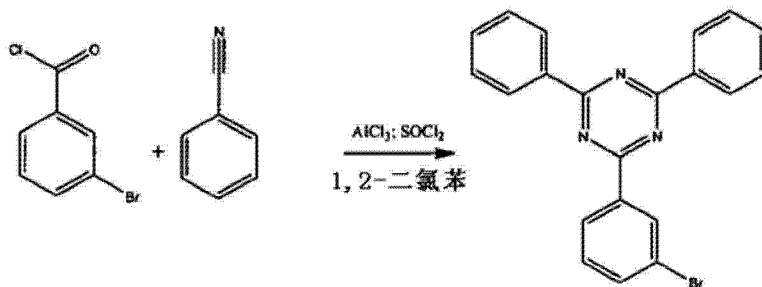
[0494] 元素分析: C:92.68% H:6.69%

[0495] 实施例 5

[0496] 2,4-二苯基-6-(4'-乙炔基联苯-3-基)-1,3,5-三嗪(M5)

[0497] 2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪

[0498]

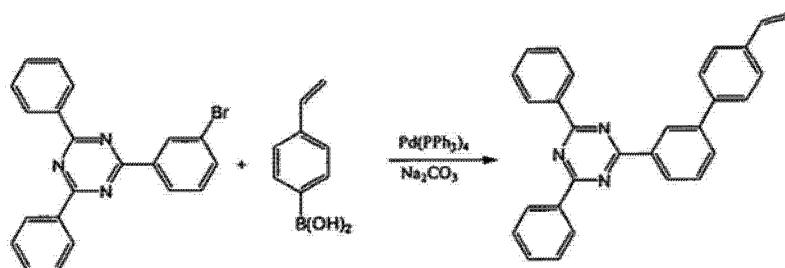


[0499] 首先引入 60.587g (0.454mol) 三氯化铝。在添加 9.889ml (0.136mol) 亚硫酸氯、60ml (0.454mol) 3-溴苯甲酰氯、800ml 1,2-二氯苯和 98.398ml (0.954mol) 苯甲腈之后, 将该混合物在 100℃ 下搅拌 20 小时。在 1 小时之后, 添加 48.61g (0.909mol) 氯化铵。

[0500] 将该反应溶液倒入 3L 甲醇中, 并搅拌 45 分钟。将固体过滤出, 并且添加 1.25L 热乙醇。将该混合物在回流下在搅拌下加热另外的 10 分钟, 冷却至室温, 并且将产物过滤出。分离出 37.7g (20%) 的纯净物质。

[0501] 2,4-二苯基-6-(4'-乙烯基联苯-3-基)-1,3,5-三嗪

[0502]



[0503] 将 1.16g (0.003mol) 2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、0.74g (0.005mol) 4-苯乙烯硼酸和 0.023g (0.02mmol) 磷酸四钯在 45ml 的 THF 和 30ml 1M 的碳酸钠溶液中在回流下搅拌 24 小时。

[0504] 在冷却至室温后, 将该混合物经由硅藻土过滤并溶于乙酸乙酯中。在用水洗涤三次之后, 将合并的有机相在旋转蒸发仪中蒸发至干。将残余物从氯仿/乙醇中重结晶, 得到 0.8g (61%) 的纯净物质。

[0505] 元素分析:

[0506] C:83.77% H:5.08% N:10.13%

[0507] 实施例 6

[0508] 2,4-二苯基-6-(4'-乙烯基联苯-4-基)-1,3,5-三嗪(M6)

[0509] 2-(4-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪

[0510]

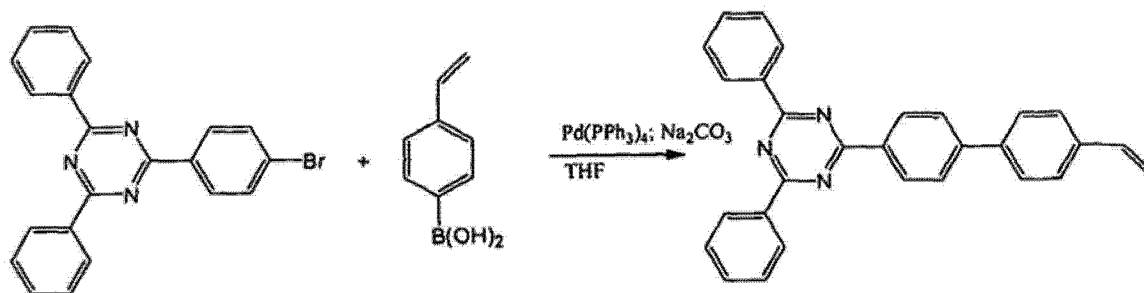


[0511] 将 12.15g (0.091mol) 三氯化铝和 20.0g (0.091mol) 4-溴苯甲酰氯首先引入。将该固体溶解于 200ml 的 1,2-二氯苯中。在添加 2.20ml (0.030mol) 亚硫酸氯和 19.90ml (0.191mol) 苯甲腈之后,将该混合物在 100℃ 下搅拌 20 小时。1 小时之后,添加 9.73g (0.182mol) 氯化铵。

[0512] 将该反应溶液倒入 500ml 甲醇中,并搅拌 2 小时。将固体过滤出,并且添加 250ml 热乙醇。将该混合物在回流下在搅拌下加热另外的 10 分钟,冷却至室温,并且将产物过滤出。分离出 7.6g (21%) 的纯净物质。

[0513] 2,4-二苯基-6-(4'-乙烯基联苯-4-基)-1,3,5-三嗪

[0514]



[0515] 称量出 3.48g (0.009mol) 3-溴苯基二苯基三嗪、2.22g (0.015mol) 4-乙烯基苯基硼酸和 0.069g (0.06mmol) Pd(PPh₃)₄。在添加 150ml 的 THF (无水) 和 90ml 1M 的碳酸钠溶液之后,将该混合物在回流下搅拌 24 小时。

[0516] 将该混合物经由硅藻土过滤并溶于乙酸乙酯中。在用水洗涤三次之后,将有机相在旋转蒸发器中蒸发至干。在二氯甲烷/己烷的混合物中进行重结晶。

[0517] 用己烷/乙酸乙酯进行柱色谱分离,得到 1.0g (26%) 纯净物质。

[0518] 元素分析:

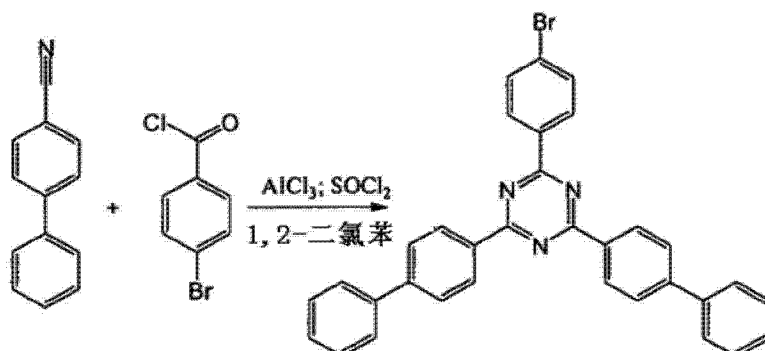
[0519] C:83.04% H:4.97% N:10.05%

[0520] 实施例 7

[0521] 2,4-双联苯-4-基-6-(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪(M7)

[0522] 2,4-双联苯-4-基-6-(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪

[0523]

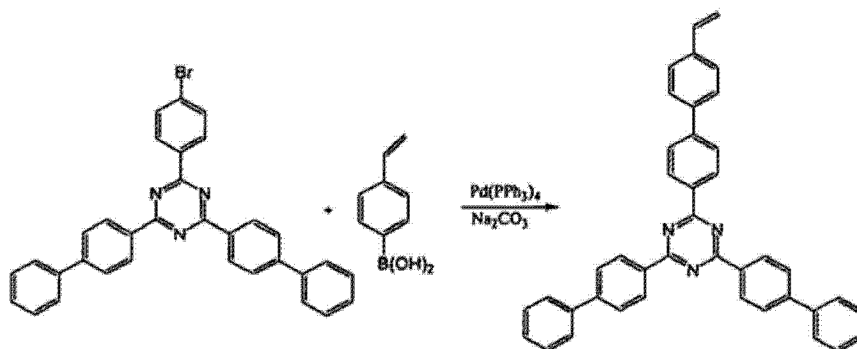


[0524] 首先引入 1.21g (0.0091mol) 氯化铝、1.997g (0.0091mol) 4-溴苯甲酰氯和 3.42g (0.01911mol) 4-氰基联苯。将该固体溶解于 80ml 1,2-二氯苯中。添加 0.2ml (0.00274mol) 亚硫酸氯。使该反应在 120℃ 下进行 24 小时。在 1 小时的反应时间之后,添加 0.9736g (0.00182mol) 氯化铵。作为后处理,将混合物倒入 50ml 甲醇中。将白色固体用抽吸过滤

出,并在氯仿/乙醇中重结晶。分离出 1.7g (34%) 的纯净物质。

[0525] 2,4-双联苯-4-基-6-(4'-乙烯基联苯-4-基)-1,3,5-三嗪

[0526]



[0527] 在添加 15ml 1M 的碳酸钠溶液和 30ml 的 THF 的情况下,使 1.0g (0.00185mol) 2,4-双联苯-4-基-6-(4-溴苯基)-1,3,5-三嗪、0.4106g 4-乙烯基苯基硼酸和 0.02368g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 在回流下反应 48 小时。

[0528] 过滤之后,将母液溶于乙酸乙酯中。将有机相用水提取三次。完全地除去溶剂,并在氯仿/乙醇中进行重结晶。分离出 0.5g (48%) 纯净物质。

[0529] 元素分析:

[0530] C:87.25% H:5.15% N:7.42%

[0531] 实施例 8

[0532] 2,4-双(4-叔丁基苯基)-6-(4'-乙烯基联苯-4-基)-1,3,5-三嗪(M8)

[0533] 2-(4-溴苯基)-4,6-双(4-叔丁基苯基)-1,3,5-三嗪

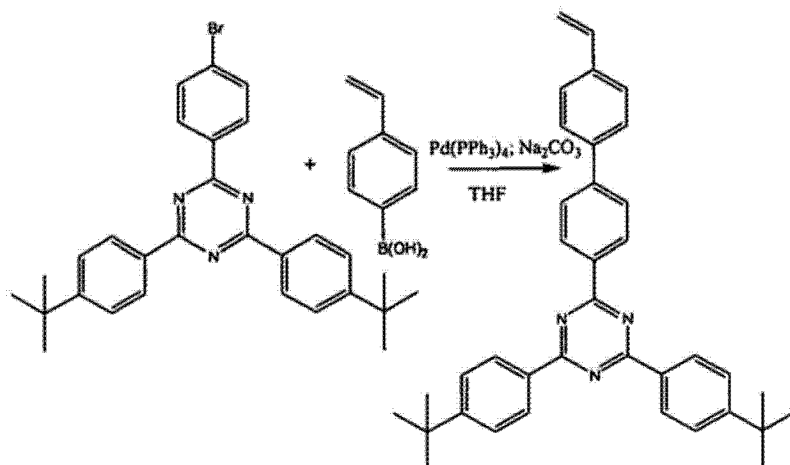
[0534]



[0535] 将 1.6747g (0.01256mol) 氯化铝首先引入。在添加 5.32ml (0.0314mol) 4-叔丁基苯甲腈、25ml 1,2-二氯苯、1.66ml (0.01256mol) 3-溴苯甲酰氯和 0.274ml (0.003768mol) 亚硫酸氯之后,使该混合物在 130°C 下反应 24 小时。在一小时之后,添加 1.344g (0.02512mol) 氯化铵。作为后处理,将该混合物冷却并倒入 100ml 甲醇中。将白色沉淀物用抽吸过滤出。该沉淀物显示出 3.1g (21%) 分离出的纯净形式的物质。

[0536] 2,4-双-(4-叔丁基苯基)-6-(4'-乙烯基联苯-4-基)-1,3,5-三嗪

[0537]



[0538] 将 2.0g (0.0040mol) 2-(4-溴苯基)-4,6-双-(4-叔丁基苯基)-1,3,5-三嗪和 0.8878g (0.006mol) 乙烯基苯基硼酸和 0.050g (0.0432mmol) Pd(PPh₃)₄ 首先引入。在添加 26ml 碳酸钠溶液和 54ml THF 之后,使该混合物在回流下反应 24 小时。为了后处理,将该混合物经由硅藻土过滤并溶于乙酸乙酯中。将有机相用水提取多次。将合并的有机相的溶剂完全除去。从氯仿/乙醇中进行重结晶,随后用己烷:乙酸乙酯进行柱色谱分离。在柱色谱分离之后,分离出 1.6g (76%) 的纯净物质。

[0539] 元素分析:

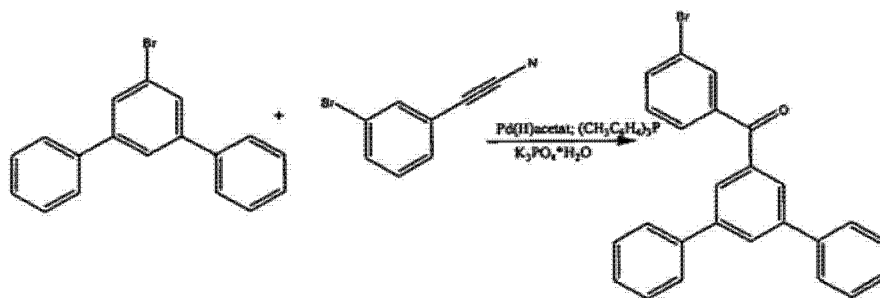
[0540] C:86.13% H:7.34% N:7.38%

[0541] 实施例 9

[0542] [1,1';3',1''] 三联苯-5'-基-(4'-乙烯基联苯-3-基)甲酮(M9)

[0543] (3-溴苯基)-[1,1';3',1''] 三联苯-5'-基甲酮

[0544]



[0545] 首先引入 0.78g (3.2×10^{-2} mol) 镁。将 9.00g (2.91×10^{-2} mol) 5'-溴-[1,1';3',1''] 三联苯溶解于 120ml 干燥 THF 中,并且经由滴液漏斗添加。将该混合物在回流下搅拌 2 小时。在冷却至 -78°C 之后,逐滴添加溶解于 100ml 干燥 THF 中的 5.30g (2.91×10^{-2} mol) 3-溴苯甲腈。将该混合物在回流下搅拌 4 小时。将该反应溶液添加至在冰水中的饱和 NH_4Cl 溶液。在用乙酸乙酯稀释并用 H_2O 洗涤后,将该混合物经由 Na_2SO_4 干燥,过滤并且在旋转蒸发仪中蒸发。

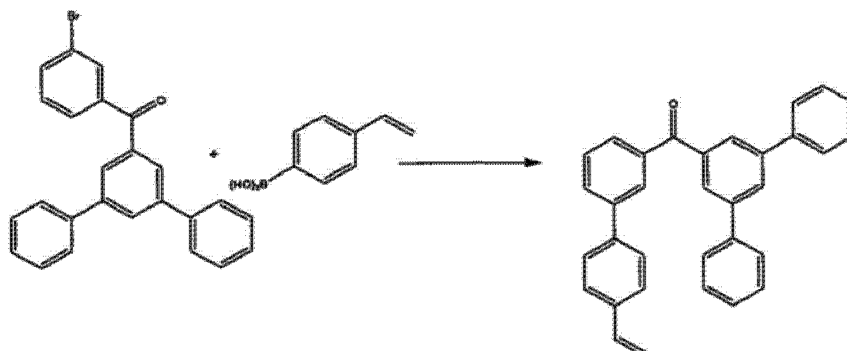
[0546] 将油状物溶解于 60ml 的 NMP 中,并且添加 7.7ml H_2O 和 0.67ml 冰醋酸。将该反应混合物在 145°C 下搅拌 4 小时,并且随后在室温下搅拌过夜。将该溶液溶于乙酸乙酯中,用 H_2O 洗涤三次,经由 Na_2SO_4 干燥,过滤并蒸发至干。用甲苯/己烷作为洗脱液进行柱色谱分离,得到 5.69g (55.1%) 纯净产物。

[0547] 元素分析：

[0548] C:72.55% H:4.10%

[0549] [1,1';3',1''] 三联苯-5'-基-(4'-乙烯基联苯-3-基)甲酮

[0550]



[0551] 将 8.00g (1.94×10^{-2} mol) 3-溴苯基-[1,1';3',1'']三联苯-5'-基甲酮、5.73g (3.87×10^{-2} mol) 4-乙烯基苯基硼酸和 0.25g (2.16×10^{-4} mol) 四(三苯基膦)钯(II) 首先引入。在添加 300ml 干燥 THF 和 200ml 2M 的碳酸钠溶液之后,将该混合物在 60°C 下搅拌过夜。冷却该反应溶液,将有机相用饱和 NaHCO_3 和 H_2O 洗涤,经由 Na_2SO_4 干燥,过滤并在旋转蒸发仪中蒸发。用甲苯进行柱色谱分离,得到 7.04g (83%) 纯净物质。

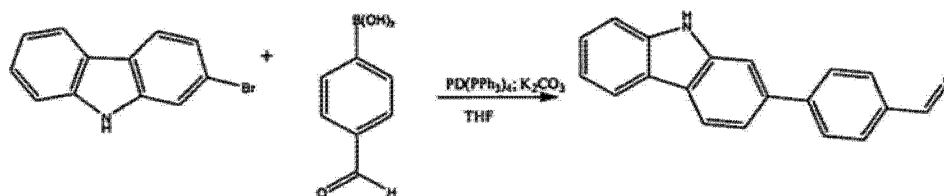
[0552] 元素分析:C:98.82% H:5.48%

[0553] 实施例 10

[0554] 9-(4'-咪唑-9-基联苯-4-基)-2-(4-乙烯基苯基)-9H-咪唑(M10)

[0555] 4-(9H-咪唑-2-基)苯甲醛

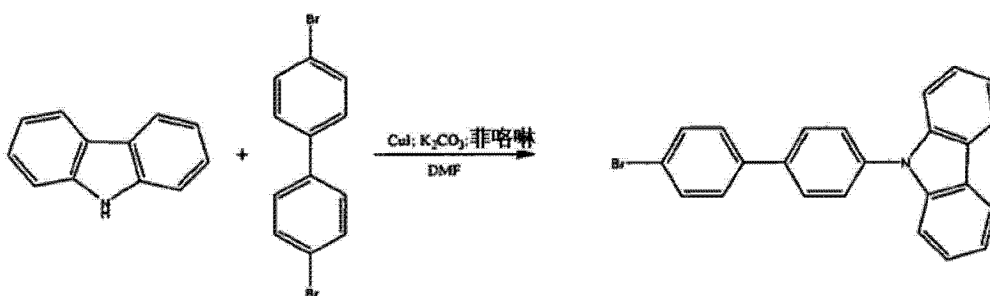
[0556]



[0557] 将 10.0g 2-溴-9H-咪唑 (4.06×10^{-2} mol)、9.22g 4-甲酰基苯基硼酸 (6.15×10^{-2} mol)、0.63g 四(三苯基)钯 (5.51×10^{-4} mol)、42.0g 碳酸钾 (3.1×10^{-1} mol) 首先引入。经由 300ml 具有氩气的水冲洗之后,添加 400ml 的 THF。将该反应混合物在回流下搅拌 2 天。在经由硅藻土过滤后,将有机相分离,经由 Na_2CO_3 干燥,将水相用 CH_2Cl_2 洗涤两次并经由 Na_2SO_4 干燥。以甲苯作为洗脱液进行柱色谱分离,得到 2.0g (53%) 纯净产物。

[0558] 9-(4'-溴联苯-4-基)-9H-咪唑

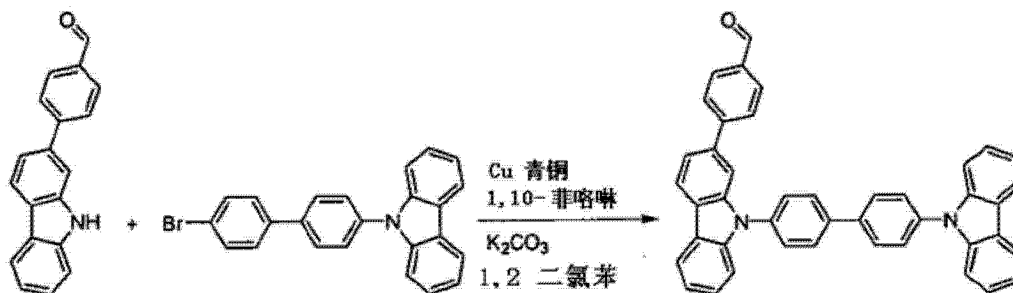
[0559]



[0560] 将 5.0g 9H-咔唑 (3.010⁻²mol)、0.67g CuI (3.210⁻³mol)、10.0g K₂CO₃ (7.210⁻²mol)、1.16g 1,10-菲咯啉 (6.410⁻³mol) 和 9.36g 4,4'-二溴联苯 (3.010⁻²mol) 首先引入。在添加 200ml DMF 之后,将反应混合物在回流下搅拌 12 小时。在使用抽吸经由硅藻土过滤后,用水使其沉淀,并使用抽吸过滤出该沉淀物。将固体溶解于热 THF 中,并使用乙醇使其沉淀,得到 7.7g (64%) 纯净物质。

[0561] 4-[9-(4'-咔唑-9-基联苯-4-基)-9H-咔唑-2-基]苯甲醛

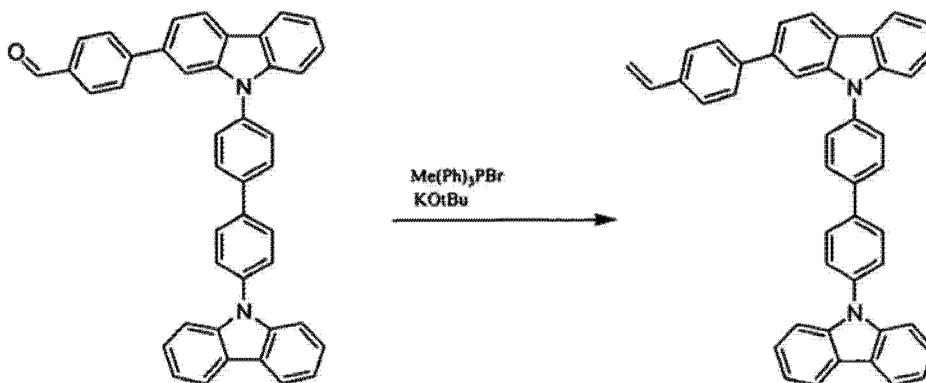
[0562]



[0563] 将 2.27g (0.008367mol) 1-(9H-咔唑-2-基)苯甲醛、4.0g (0.010mol) 9-(4'-溴联苯-4-基)-9H-咔唑、3.79g Cu 青铜、0.53g (0.00294mol) 1,10-菲咯啉和 11.39g (0.082mol) 碳酸钾首先引入。将该固体溶解于 53ml 1,2-二氯苯中,并且在回流下搅拌 2 天。在经由硅藻土过滤后,将该混合物蒸发至干。用甲苯/己烷作为洗脱液进行柱色谱分离,得到 2.4g (49%) 的纯净产物。

[0564] 9-(4'-咔唑-9-基联苯-4-基)-2-(4-乙烯基苯基)-9H-咔唑

[0565]



[0566] 将 0.86g (0.00767mol) 叔丁醇钾和 2.55g (0.00714mol) 甲基三苯基溴化磷首先引入。将装置冷却到 0°C,并且将该固体使用 15ml THF(无水)溶解。将该混合物搅拌 30 分钟,同时,在第二装置中,称量 2.31g (0.0039mol) 4-[9-(4'-咔唑-9-基联苯-4-基)-9H-咔唑-2-基]苯甲醛并使用 25ml 的 THF 将其溶解。在 0°C 下,将溶液 2 添加至溶液 1 并搅拌另外的 1.5 小时。将该混合物溶于 CH₂Cl₂ 中,并通过与水摇匀三次以进行洗涤。将合并的有机相经由硫酸镁干燥,过滤出并蒸发至干。用甲苯进行柱色谱分离,得到 2.1g (93%) 纯净物质。

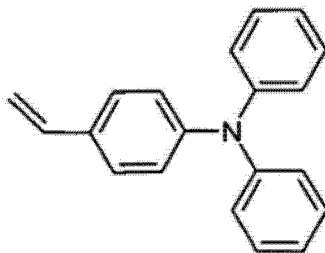
[0567] 元素分析:

[0568] C:89.42% H:5.31% N:4.57%

[0569] 实施例 11 (制备共聚单体):

[0570] 二苯基 (4- 乙烯基苯基) 胺

[0571]



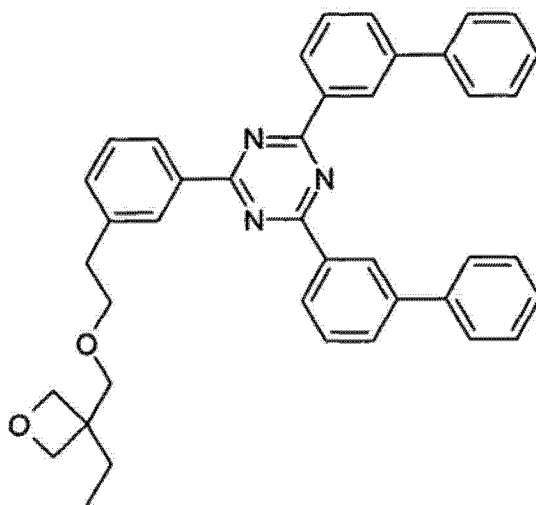
[0572] 在保护气体下将 19g 甲基氯化磷悬浮在干燥的 THF 中, 并且在 0°C 下分份加入 6g 叔丁醇钾。即刻发生变为橙色的颜色变化。在 0°C 下将 14g N, N- 二苯基 - 对氨基苯甲醛加入到该反应溶液中。将所述混合物温热到室温, 并搅拌另外的 20 小时。在真空下脱去所述溶剂, 将所述残余物溶于二氯甲烷中, 并且用水提取所述溶液, 使用硫酸镁干燥, 过滤, 并且在真空下脱去所述溶剂。

[0573] 使用硅胶对获得黄色油状物进行色谱分离, 获得 12g (86%) 纯度为 99.5% 的白色固体。

[0574] 实施例 12

[0575] 2, 4- 双联苯 -3- 基 -6- {3- [2- (3- 乙基氧杂环丁 -3- 基甲氧基) 乙基] 苯基} -1, 3, 5- 三嗪

[0576]



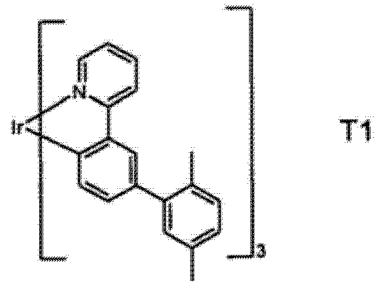
[0577] 在室温下在保护气体下将 13.1g 3- 乙基 -3- 乙烯基氧基甲基氧杂环丁烷和 11.3g 9-BBN 二聚体 (9- 硼杂二环 (3.3.1) 壬烷二聚体) 溶解在 200ml 甲苯中, 并且在 20°C 搅拌。在该反应期间, 9-BBN 的悬浮液缓慢溶解。随后将 50g 2, 4- 双联苯 -3- 基 -6- (3- 溴苯基) -1, 3, 5- 三嗪和 50ml 1M 的 NaOH 溶液加入到所述反应溶液中。将所述反应混合物小心地脱气, 并且加入 200mg 四 (三苯基磷) 钯, 并且将所述混合物在回流下加热 20 小时。将所述溶液冷却到室温。使发生相分离。用甲苯将水相提取三次, 随后用水将合并的有机相洗涤两次, 使用硫酸镁干燥, 过滤, 并且在真空下洗提去所述溶剂。

[0578] 从 3:1 的乙醇 / 甲苯中重结晶所述残余物, 获得 54g (97%) 纯度为 99.8% 的白色固体。

[0579] 清楚起见,发光体 T1 的结构和所使用小分子的结构描绘如下:

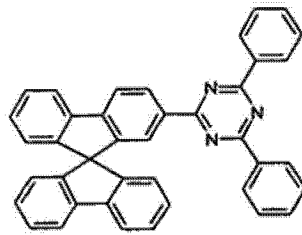
[0580] 发光体 T1 的结构:

[0581]

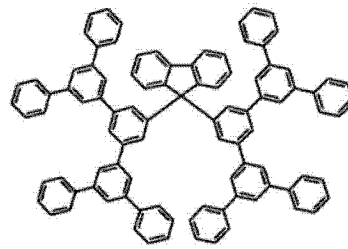


[0582] 基于小分子的主体分子的结构:

[0583]

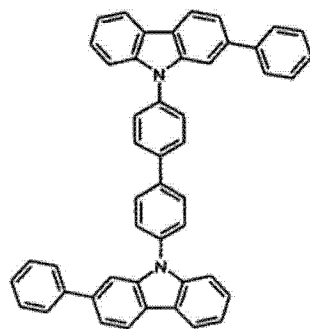


SM1

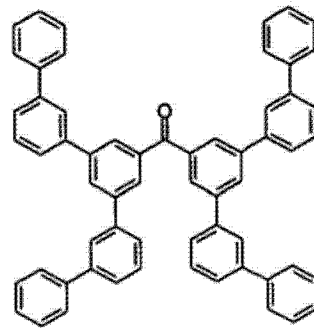


SM2

[0584]

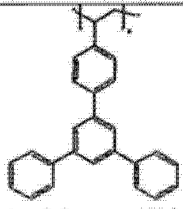
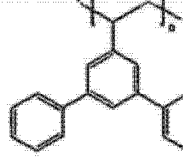
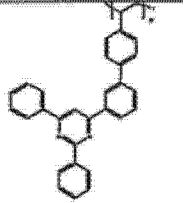
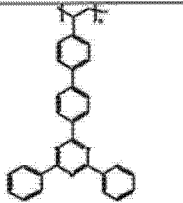


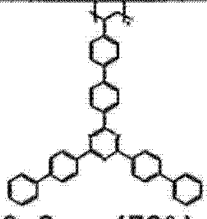
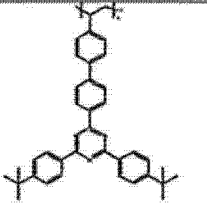
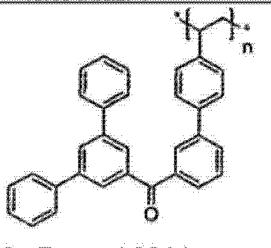
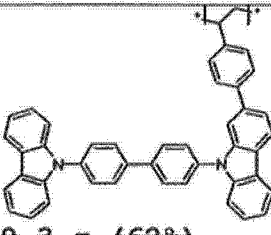
SM3



SM4

[0585]

聚合物	元素分析	器件构造
 <p>1.98 g (79%) 1</p>	C: 91.99% H: 6.01% N: 0.12% Mw = 57862 Mn = 16710 Tg = 166°C	SM1+聚合物1+T1 聚合物3+聚合物1+T1
 <p>0.43 g (87%) 2</p>	C: 94.72% H: 6.27% N: 0.12% Mw = 58423 Mn = 15661 Tg = 153°C	SM1+聚合物2+T1
 <p>2.9 g (83%) 3</p>	C: 84.32% H: 5.13% N: 10.22% Mw = 66288 Mn = 22908 Tg = 202°C	聚合物3+SM2+T1 聚合物3+聚合物1+T1
 <p>0.8 g (83%) 4</p>	C: 84.16% H: 5.27% N: 10.03% Mw = 382949 Mn = 33213 Tg = 244°C	聚合物4+SM2+T1

 <p>0.3 g (72%) 5</p>	<p>C: 86.32% H: 5.13% N: 7.28%</p> <p>Mw: not measurable Mn: not measurable Tg = 294°C</p>	器件构造不可行
 <p>0.4 g (74%) 6</p>	<p>C: 84.50% H: 7.13% N: 7.95%</p> <p>Mw = 100834 Mn = 34603 Tg = 277°C</p>	聚合物6+SM2+T1
 <p>2.7 g (68%) 7</p>	<p>C: 90.44% H: 5.61% N: 0.07%</p> <p>Mw = 100870 Mn = 48930 Tg = 154°C</p>	聚合物7+SM2+T1 聚合物7+SM3+T1
 <p>0.3 g (62%) 8</p>	<p>C: 89.13% H: 5.08% N: 4.78%</p> <p>Mw = 208289 Mn = 82964 Tg = 267°C</p>	SM1+聚合物8+T1 SM4+聚合物8+T1

[0586]

[0587] 器件的结果:

[0588] 在混合入三重态发光体(实施例 1-5)的情况下,使用相应的成分(聚合物/小分子或小分子/聚合物)来制造每一 PhPLED 器件。为了对比,然后通过使用三重态发光体(实施例 6)制备聚合物/聚合物混合物。下文描述了所述器件结构的构造。

[0589] 为了所述构造,利用了如下的 ITO 玻璃基底,其表面电阻为 10 至 15 欧姆/平方,共计具有四个 4mm² 的相同的像素结构。例如实施如下构造:将 ITO 基底通过湿化学法进行净化,并暴露于氧等离子体。之后立即将基底引入手套箱中,在手套箱中施加 PEDOT:PSS 层 (Clevios[®]) (CH8000 或 A14083),并且在 180°C 下调整 60 分钟,导致生成约 60 至 80nm 的干燥层厚度。然后施加另外的空穴注入层(HIL1:芳基胺聚合物)。这种材料从 0.5% 的甲苯溶液中施加。在 180°C 下调整 60 分钟之后,获得约 20nm 的最终层厚度。取决于单独的组分的溶解度,在添加三重态发光体的情况下,所述聚合物/小分子和聚合物/聚合物混合物既可溶解于氯苯中,又可溶解于甲苯中,其具有 2.5% 的溶液浓度。所完成溶液的旋涂方法导

致 50 至 110nm 的层厚度。在最高达 180°C 的温度下蒸发溶剂 15 分钟。所述阴极结构随后使用钇 (3nm) 和铝 (150nm) 在高真空条件下通过气相沉积来施加。然后用固定在覆盖玻璃中的 CaO 吸收体进行边缘封装。使用来自 Keithley237 的源测量设备和 Minolta CS-2000 相机进行 LIV 测量。通过加速寿命测试在 9000、6000、5000、4000cd/m² 的初始亮度下测定寿命。

[0590] 实施例：小分子 / 聚合物

[0591] 实施例 1

[0592] 将小分子 SM1 与聚合物 1 以 2:1 的比例混合, 并与 16.6% 的三重态发光体 T1 混合。空穴注入层是 CH8000。

	器件性质	SM1 + 聚合物 1 + T1 2:1 (CH8000)
[0593]	在 100 cd/m ² 下的电压/V	4.0
	在 1000 cd/m ² 下的电压/V	5.75
	在 5000 cd/m ² 下的电压/V	7.3
	在 10 mA/cm ² 下的电压/V	7.1
	亮度/cd/A ⁺	在 6 V 下为 43
	寿命	20306 小时

[0594] 实施例 2

[0595] 将小分子 SM1 与聚合物 2 以 2:1 的比例混合, 并与 16.6% 的三重态发光体混合。空穴注入层使用 CH8000 来制备。

[0596]

	器件性质	SM1+ 聚合物 2 (2:1)+T1 (CH8000)
	在 100cd/m ² 下的电压 /V	3.9
	在 1000cd/m ² 下的电压 /V	5.3
	在 5000cd/m ² 下的电压 /V	7.0
	在 10mA/cm ² 下的电压 /V	6.0
	亮度 /cd/A ⁺	在 6.5V 下为 22
	寿命	749 小时

[0597] 实施例 3

[0598] 将聚合物 3 与小分子 SM2 以 1:2 的比例混合, 并与 16.6% 的三重态发光体混合。空穴注入层使用 CH8000 来制备。

[0599]

器件性质	聚合物 3+SM2 (1:2)+T1 (CH8000)
在 100cd/m ² 下的电压 /V	3.6
在 1000cd/m ² 下的电压 /V	4.85
在 5000cd/m ² 下的电压 /V	6.1
在 10mA/cm ² 下的电压 /V	5.6
亮度 /cd/A ⁺	在 5V 下为 28.6
寿命	27508 小时

[0600] 实施例 4

[0601] 将聚合物 4 与小分子 SM2 以 1:2 的比例混合, 并与 16.6% 的三重态发光体混合。空穴注入层使用 CH8000 来制备。

[0602]

器件性质	聚合物 4+SM2 (1:2)+T1 (CH8000)
在 100cd/m ² 下的电压 /V	4.2
在 1000cd/m ² 下的电压 /V	6.0
在 5000cd/m ² 下的电压 /V	7.7
在 10mA/cm ² 下的电压 /V	7.1
亮度 /cd/A ⁺	在 5.3V 下为 35
寿命	940 小时

[0603] 实施例 5

[0604] 将聚合物 6 与小分子 SM2 以 1:2 的比例混合, 并与 16.6% 的三重态发光体混合。空穴注入层使用 CH8000 来制备。

[0605]

器件性质	聚合物 6+SM2 (1:2)+T1 (CH8000)
在 100cd/m ² 下的电压 /V	7.3
在 1000cd/m ² 下的电压 /V	10
在 5000cd/m ² 下的电压 /V	>10
在 10mA/cm ² 下的电压 /V	>10

亮度 /cd/A ⁺	在 10V 下为 17.4
寿命	957 小时

[0606] 参照实施例聚合物 / 聚合物

[0607] 实施例 6

[0608] 该实施例显示了 1:2 比例的两种聚合物与 16.7% 的三重态发光体的混合物。为了对比,此处也又使用了 CH8000。

器件性质	聚合物 3 + 聚合物 1 + T1 (1:2) (CH8000)
在 100 cd/m ² 下的电压/V	7.8
在 1000 cd/m ² 下的电压/V	>10
在 5000 cd/m ² 下的电压/V	>10
在 10 mA/cm ² 下的电压/V	>10
亮度/cd/A ⁺	在 10 V 下为 6
寿命	152 小时

[0610] 实施例 1 至 5 与实施例 6 的对比清楚地显示了小分子 / 相应聚合物的混合物相比于聚合物 / 聚合物混合物的优势。无论所使用聚合物结构如何,小分子 / 聚合物的混合物都是优选的,这不仅是在性能方面(例如在相应电压下的亮度),而且是在寿命方面,并且特别是在寿命方面。特别优选聚合物 1 和 3 与相应的小分子。

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN103228759A	公开(公告)日	2013-07-31
申请号	CN201180049769.7	申请日	2011-10-14
[标]申请(专利权)人(译)	弗劳恩霍夫应用研究促进协会		
申请(专利权)人(译)	弗朗霍夫应用科学研究促进协会 默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	弗朗霍夫应用科学研究促进协会 默克专利有限公司		
[标]发明人	哈特姆特克鲁格 哈明韦德尔 比阿特丽斯赛乐尔特 斯蒂芬尼克赖斯尔 曼纽尔特森 雷米安米安 托马斯埃伯利		
发明人	哈特姆特·克鲁格 哈明·韦德尔 比阿特丽斯·赛乐尔特 斯蒂芬尼·克赖斯尔 曼纽尔·特森 雷米·安米安 托马斯·埃伯利		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/10		
CPC分类号	H05B33/10 H01L51/0035 C08L65/00 C08G2261/411 C08G2261/5242 C09K2211/185 C09K2211/1408 C08G2261/126 C09K11/06 H01L2251/5376 H01L51/0043 C08G2261/344 C08G2261/95 H01L51/5016 C08G2261/342 C08G2261/3241 H01L51/5024 Y02E10/549 C08G2261/3424 C08K5/0091 C08K5/3417		
代理人(译)	张爽 郭国清		
优先权	102010048498 2010-10-14 DE		
其他公开文献	CN103228759B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种掺合物，该掺合物包含：a) 至少一种聚合物或共聚物或者多种聚合物和/或共聚物的混合物，其包含主链和侧链，其中至少一种侧链含有下式 (I) 的结构单元，使用的符号和标记另外限定如下；b) 至少一种具有电子传输或空穴传输官能团的主体分子，和c) 至少一种发光体分子。

