



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102823010 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 12

(21) 申请号 201180015928. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 02. 28

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

102010013068. 0 2010. 03. 26 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 09. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/000966 2011. 02. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02011/116869 DE 2011. 09. 29

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 海因里希·贝克尔 约亨·施魏格尔

胡贝特·施普赖策 弗兰克·福格斯

霍尔格·海尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

权利要求书 7 页 说明书 34 页

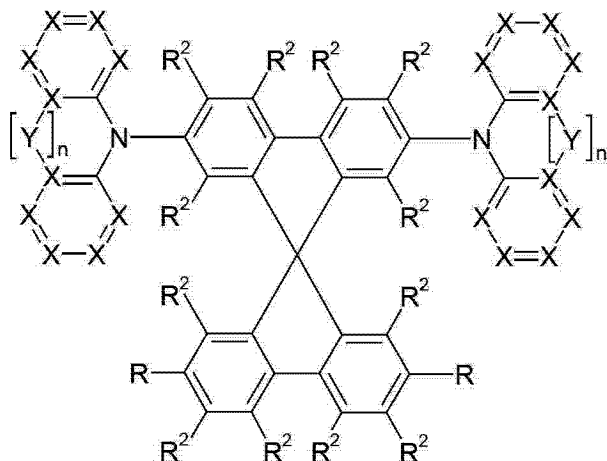
(54) 发明名称

用于电子器件的化合物

(57) 摘要

本发明涉及具有通式(I)的螺二芴基本骨架的化合物,其用作电子器件中的功能材料,特别是用于在有机电致发光器件的电荷传输层和/或发光层中使用。本发明还涉及制备本发明化合物的方法,以及涉及包含本发明化合物的混合物。本发明还涉及所述通式(I)的化合物在电子器件中的用途,和涉及包含所述通式(I)化合物的电子器件。

1. 通式(I)的化合物



通式 (I) ,

其中以下说明适用于使用的符号和标记：

X 在每一次出现时相同或不同地是 CH 或 CR¹, 其中至少一个基团 X 等于 CR¹, 并且其中, 如果在两个芳基氨基基团的每一个上确切地一个基团 X 等于 CR¹, 则它不能位于与氮原子结合的键的间位, 并且其中另外, 如果基团 Y 与基团 X 键合, 则 X 等于 C;

Y 在每一次出现时相同或不同地是单键、O、S、C(R³)₂ 或 NR³;

R 在每一次出现时相同或不同地是 H, D, CHO, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, CN, NO₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, OSO₂R³, OH, COOR³, CON(R³)₂, 具有 1 至 4 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团, 其中在所述烷基、烯基和炔基基团中, 一个或多个 CH₂ 基团可被 Si(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR³、P(=O)(R³)、SO、SO₂、NR³、-O-、-S-、-COO- 或 -CONR³- 代替, 和上述烷基、烯基和炔基基团可被一个或多个基团 R³ 取代, 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 该环系在每一情况下可以被一个或多个非芳基 R³ 取代, 或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 该基团可以被一个或多个非芳基 R³ 取代, 或这些体系的组合, 其中两个基团 R 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系;

R¹ 在每一次出现时相同或不同地是具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团, 其中在上述烷基、烯基和炔基基团中, 一个或多个 CH₂ 基团可被 Si(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR³、P(=O)(R³)、SO、SO₂、NR³、-O-、-S-、-COO- 或 -CONR³- 代替, 并且上述烷基、烯基和炔基基团可被一个或多个基团 R³ 取代, 其中两个或更多个基团 R¹ 可以彼此连接并可以形成环系;

R² 在每一次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar)₂, N(R³)₂, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, CR³=C(R³)₂, CN, NO₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, OSO₂R³, OH, COOR³, CON(R³)₂, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团, 该基团中的每一个可被一个或多个基团 R³ 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 Si(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR³、P(=O)(R³)、SO、SO₂、NR³、-O-、-S-、-COO- 或 -CONR³- 代

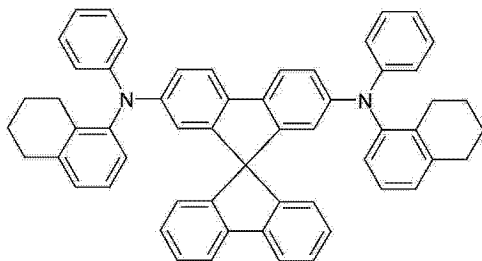
替,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每一情况下可以被一个或多个非芳基 R³ 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该基团可以被一个或多个非芳基 R³ 取代,或这些体系的组合,其中两个或更多个基团 R² 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系;

R³ 在每一次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(R⁴)₂, C(=O)R⁴, P(=O)(R⁴)₂, S(=O)R⁴, S(=O)₂R⁴, CR⁴ = C(R⁴)₂, CN, NO₂, Si(R⁴)₃, B(OR⁴)₂, OSO₂R⁴, OH, COOR⁴, CON(R⁴)₂, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R⁴ 取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 Si(R⁴)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR⁴、P(=O)(R⁴)、SO、SO₂、NR⁴、-O-、-S-、-COO- 或 -CONR⁴- 代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每一情况下可以被一个或多个非芳基 R⁴ 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该基团可以被一个或多个非芳基 R⁴ 取代,或这些体系的组合,其中两个或更多个基团 R³ 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系;

R⁴ 在每一次出现时相同或不同地是 H, D, F, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和/或杂芳族有机基团,其中一个或多个 H 原子也可被 D 或 F 代替;此处两个或更多个相同或不同的取代基 R⁴ 也可以彼此连接并形成脂族或芳族环系;

Ar 在每一次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族 C 原子的芳基或杂芳基基团,该基团可被一个或多个基团 R³ 取代;

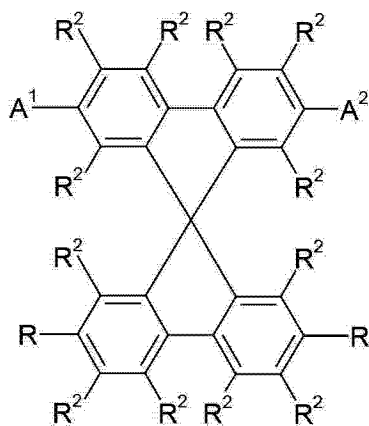
n 在每一次出现时相同或不同地是 0 或 1,其中 n = 0 表示不出现所涉及的基团 Y; 并且其中不包括以下的化合物



2. 根据权利要求 1 的化合物,其特征在于每个通式(I)的化合物的 3 个或多个基团 X 代表通式 CR¹ 的基团。

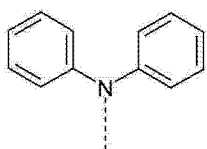
3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物,其特征在于每个芳族六元环的 1 至 4 个基团 X 代表通式 CR¹ 的基团。

4. 根据权利要求 1 至 3 的一项或多项的化合物,其特征在于它符合通式(II)

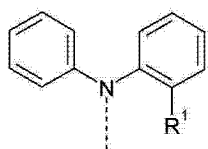


通式 (II)

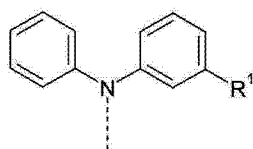
其中基团 R 和 R^2 如权利要求 1 中的定义, 和其中另外
 A^1 、 A^2 在每一次出现时相同或不同地选自通式 (1-1) 至 (1-55):



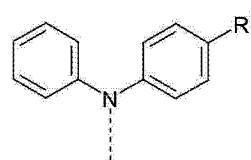
通式 (1-1)



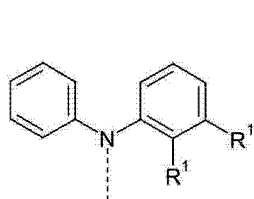
通式 (1-2)



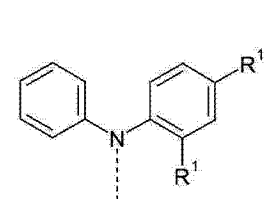
通式 (1-3)



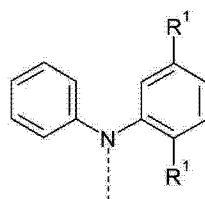
通式 (1-4)



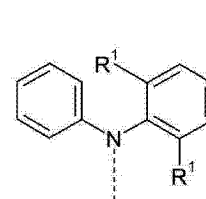
通式 (1-5)



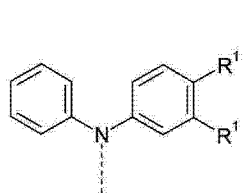
通式 (1-6)



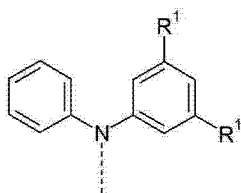
通式 (1-7)



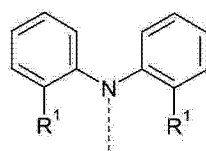
通式 (1-8)



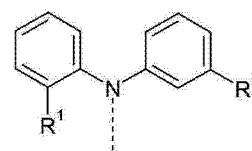
通式 (1-9)



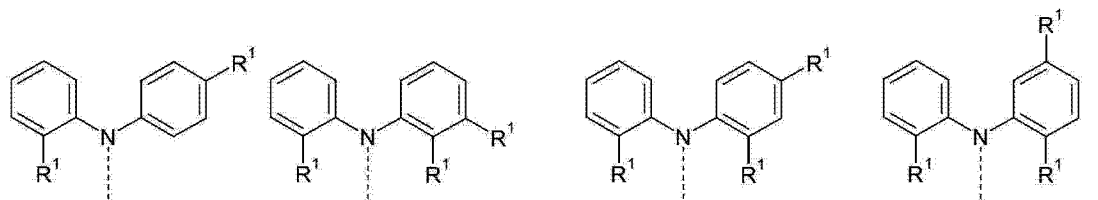
通式 (1-10)



通式 (1-11)



通式 (1-12)

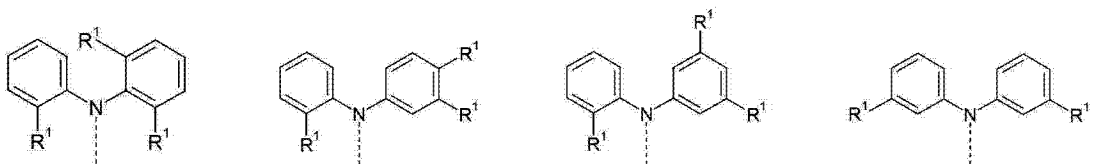


通式 (1-13)

通式 (1-14)

通式 (1-15)

通式 (1-16)

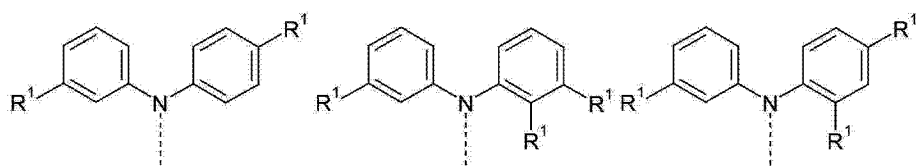


通式 (1-17)

通式 (1-18)

通式 (1-19)

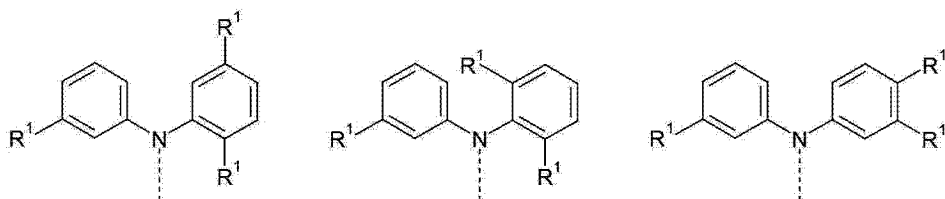
通式 (1-20)



通式 (1-21)

通式 (1-22)

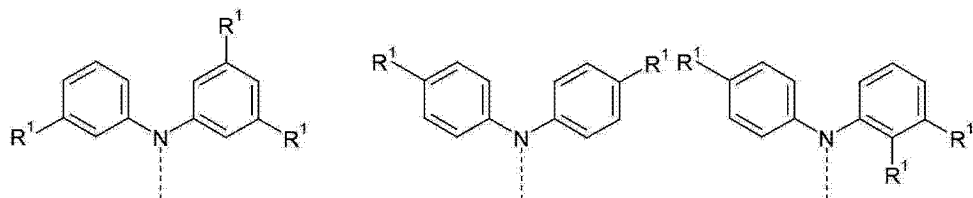
通式 (1-23)



通式 (1-24)

通式 (1-25)

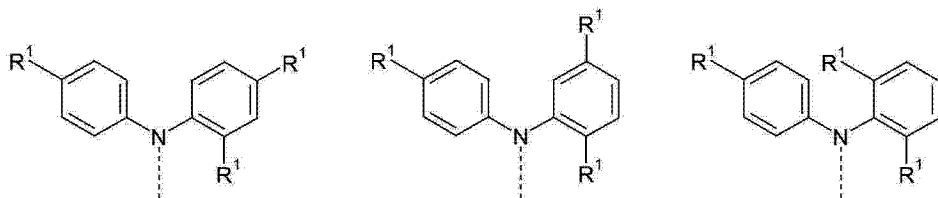
通式 (1-26)



通式 (1-27)

通式 (1-28)

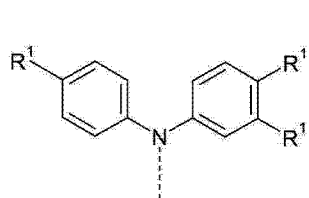
通式 (1-29)



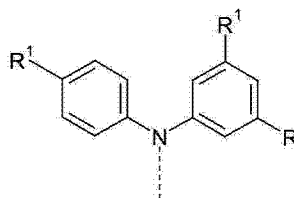
通式 (1-30)

通式 (1-31)

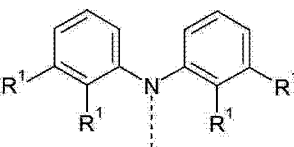
通式 (1-32)



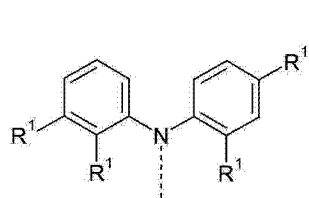
通式 (1-33)



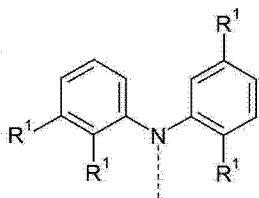
通式 (1-34)



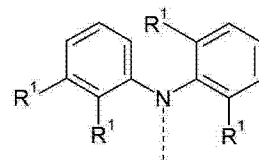
通式 (1-35)



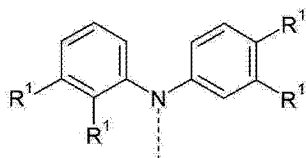
通式 (1-36)



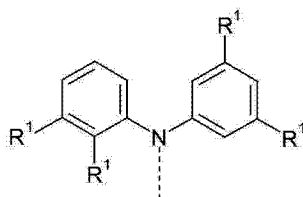
通式 (1-37)



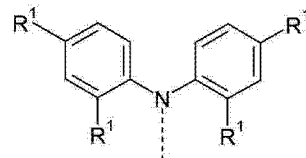
通式 (1-38)



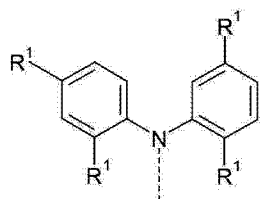
通式 (1-39)



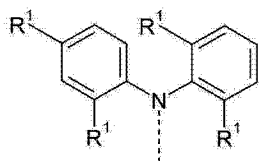
通式 (1-40)



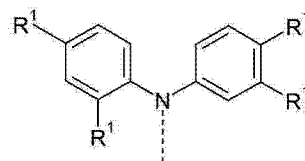
通式 (1-41)



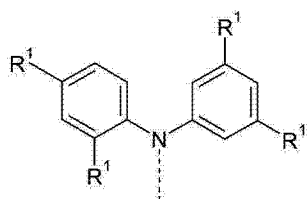
通式 (1-42)



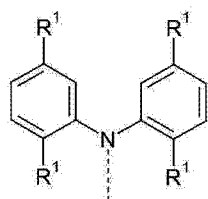
通式 (1-43)



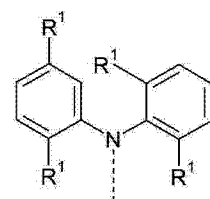
通式 (1-44)



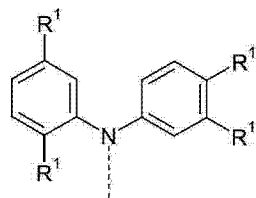
通式 (1-45)



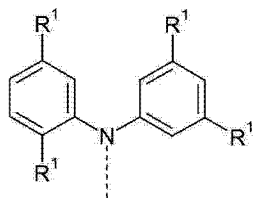
通式 (1-46)



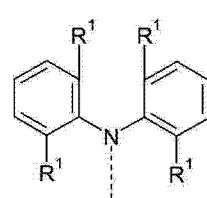
通式 (1-47)



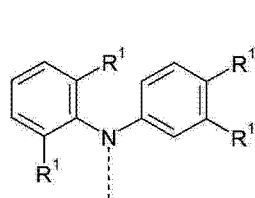
通式 (1-48)



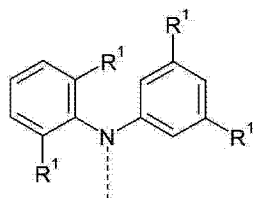
通式 (1-49)



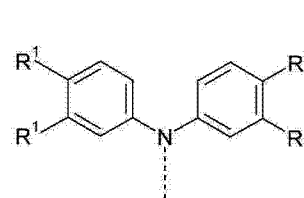
通式 (1-50)



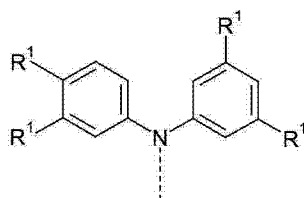
通式 (1-51)



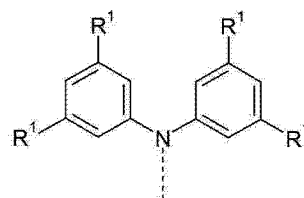
通式 (1-52)



通式 (1-53)



通式 (1-54)



通式 (1-55),

其中所述虚线代表从所述基团到所述螺二苈单元的键,并且其中 R^1 如权利要求 1 的定义,并且其中不包括 A^1 和 A^2 两者都代表通式(1-1)的基团的情况,并且其中此外还不包括 A^1 和 A^2 两者都代表通式(1-3)基团的情况。

5. 根据权利要求 4 的化合物,其具有通式(II),其特征在于所述两个基团 A^1 和 A^2 是相同的。

6. 根据权利要求 1 至 5 的一项或多项的化合物,其特征在于 R 在每一次出现时相同或不同地选自 H, D, 或具有 5 至 14 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每一情况下可以被一个或多个非芳基 R^3 取代。

7. 根据权利要求 1 至 6 的一项或多项的化合物,其特征在于 R^1 在每一次出现时相同或不同地代表具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,其中在上述烷基基团中,一个或多个 CH_2 基团可被 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^3 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^3-$ 代替,和上述烷基基团可被一个或多个基团 R^3 取代。

8. 混合物,其包含至少一种根据权利要求 1 至 7 的一项或多项的化合物和一种或多种选自磷光掺杂剂和 / 或另外基质材料的另外的化合物。

9. 制剂,其包含至少一种权利要求 1 至 7 的一项或多项的化合物和至少一种溶剂。

10. 制备根据权利要求 1 至 7 的一项或多项的化合物的方法,其特征在于使用至少一种有机金属偶联反应将一个或多个芳基氨基基团引入螺二苈衍生物中。

11. 根据权利要求 1-7 的一项或多项的化合物和 / 或根据权利要求 8 的混合物在有机集成电路 (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)、有机光学探测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机激光二极管 (O-laser) 或有机电致发光器件 (OLED) 中的用途。

12. 根据权利要求 1 至 7 的一项或多项的化合物在有机电致发光器件中作为空穴传输材料、作为基质材料、作为发光体材料、作为电子阻挡材料、作为空穴注入材料或作为空穴阻挡材料的用途。

13. 根据权利要求 8 的混合物在电子器件的电致发光层中的用途。

14. 电子器件,其包含至少一种根据权利要求 1 至 7 的一项或多项的化合物和 / 或根据权利要求 8 的混合物。

15. 根据权利要求 14 的有机电致发光器件,其特征在于所述的根据权利要求 1 至 7 的一项或多项的化合物用作空穴传输层或空穴注入层中的空穴传输材料,和 / 或用作发光层中的基质材料。

用于电子器件的化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有螺二芴骨架的通式(I)的化合物,该化合物适合用作电子器件中的功能材料,特别是适合在有机电致发光器件的电荷传输层和/或发光层中使用。本发明还涉及制备本发明化合物的方法,以及涉及包括所述本发明化合物的混合物。本发明还涉及所述化合物在电子器件中的用途和包含所述化合物的电子器件。

背景技术

[0002] 在用于电子器件的功能材料的领域中,特别是在用于有机电致发光器件(OLED)的功能材料的领域中,需要可用以实现器件性能数据的改进的新型化合物。

[0003] 有机电致发光器件的一般结构描述在例如 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中。

[0004] 关于这些器件的性能数据,仍旧需要以下几点的改进:

[0005] 1. 希望提高功率效率,特别是荧光 OLED 的功率效率。

[0006] 2. 仍然需要改进器件的使用寿命,尤其是在发蓝色光的情况下。

[0007] 3. 希望降低所述器件的工作电压。这特别是对于移动式应用是至关重要的。

[0008] 对于用于有机电致发光器件的功能材料,仍旧需要具有以下提及的性能的材料。这种要求尤其是源自于材料性质和包含所述材料的器件的性能数据之间的相关性,和源自于所述材料的工业加工性构成的要求。

[0009] 1. 增加的载荷子迁移率(空穴迁移率)。这优选导致使用电压的降低,并因此提高 OLED 的功率效率。该特性同样对于在有机太阳能电池中使用所述材料以实现器件的高效率(低复合)至关重要。该特性同样对于所述材料用作有机半导体(例如在场效晶体管中)至关重要,因为在此处这有利于高的工作频率,这对于很多应用是必要的。

[0010] 2. 在所述蒸发温度下在长时间(优选数天)之内材料对分解的稳定性。这特别是在工业过程中,例如在通过升华纯化所述材料和在制造器件期间从气相中沉积所述材料中,是重要的。

[0011] 3. 优选在从气相沉积期间和/或在从溶液中印刷期间,在适宜条件下倾向于形成无定形膜。该特性通常与高的玻璃化转变温度(T_g)相关。

[0012] 4. 在工业加工期间对环境影响(例如空气中氧和/或湿气)的足够的稳定性,这例如在材料传输期间可简化处理。对于在印刷过程中使用所述材料,特别有必要的是,所涉及的化合物同样在足够的时间之内在溶液中对氧化是稳定的。

[0013] 5. 良好合成的易得性以能够实现产品的高纯度和高产率。这能够降低材料成本和增加经济效率。

[0014] 在现有技术中已知使用具有螺二芴骨架的功能材料。例如,EP 0676461 A2 公开了螺二芴衍生物和其在有机电致发光器件中的用途,该二芴衍生物包括在螺二芴骨架的 2-、2'-、7- 和 7'-位含有芳基氨基基团的化合物。

[0015] 这些化合物是四(双芳基氨基)螺二芴,其具有相对高的分子量。然而,特别是对

于上述长期温度稳定性的要求,需要新颖的功能材料,其具有比在EP 0676461 A2中公开的螺二芴更低的分子量,但仍具有良好的性能特性。

[0016] 此外,US 2009/167161 A1中公开了用于在有机电致发光器件中用作功能材料的螺二芴衍生物,其在螺二芴骨架的2,7-位的每一个位置上包含不同的二芳基氨基取代基。这些材料不在2',7'-位载带二芳基胺取代基。

[0017] 然而,仍旧需要新颖的具有良好合成易得性并因此能够经济制备的,特别是具有相当的或改进的载荷子迁移率的功能材料。

[0018] 此外,JP 11-273863A公开了在2,7-位中的每一个位置具有二芳基氨基取代基的螺二芴衍生物,但在所述2',7'-位不载带取代基或载带其它的取代基,例如芳基或杂芳基取代基。在JP 11-273863A中公开的化合物在二芳基氨基基团的每一芳基基团上不载带其它的取代基。

[0019] 然而,仍旧需要新颖的特别是同时具有高无定形膜形成倾向和在有机溶剂中的良好溶解度的,同时具有相当的载荷子迁移率的功能材料。

发明内容

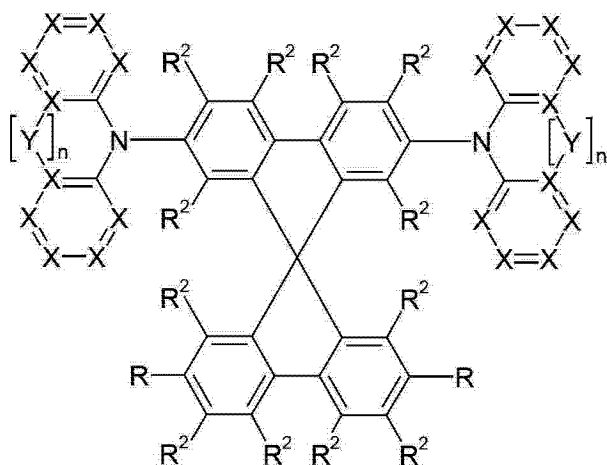
[0020] 总之,本发明的目的是提供新颖的功能材料,特别是新颖的用于电子器件的空穴传输和/或空穴注入材料,该材料具有如上提及的一种或多种有利的性能。

[0021] 如上所述,相对于现有技术中公开的化合物,希望有进一步的改进,特别是关于以上单独提及的几点。

[0022] 令人惊讶地已经发现,在二芳基氨基取代基的芳基基团上含有一个或多个烷基取代基的2,7-二芳基氨基取代的螺二芴衍生物非常适合用作有机电致发光器件中的功能材料,优选用作空穴传输和/或空穴注入材料。特别是,这些化合物伴随有一项或多项上述性能的改进。

[0023] 因此,本发明提供通式(I)的化合物

[0024]



通式 (I),

[0025] 其中以下说明适用于使用的符号和标记:

[0026] X在每一次出现时相同或不同地是CH或CR¹,其中至少一个基团X等于CR¹,并且其中,如果在两个芳基氨基基团的每一个上确切地一个基团X等于CR¹,则这不能位于与氮

原子结合的键的间位,并且其中,此外,如果基团 Y 与基团 X 键合,则 X 等于 C;

[0027] Y 在每一次出现时相同或不同地是单键、O、S、 $C(R^3)_2$ 或 NR^3 ;

[0028] R 在每一次出现时相同或不同地是 H、D、CHO、 $C(=O)R^3$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 OSO_2R^3 、OH、 $COOR^3$ 、 $CON(R^3)_2$, 具有 1 至 4 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,其中在所述烷基、烯基和炔基基团中,一个或多个 CH_2 基团可被 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、SO、 SO_2 、 NR^3 、-O-、-S-、-COO- 或 $-CONR^3-$ 代替,和上述烷基、烯基和炔基基团可被一个或多个基团 R^3 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每一情况下可以被一个或多个非芳基 R^3 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该基团可以被一个或多个非芳基 R^3 取代,或这些体系的组合,其中两个基团 R 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系;

[0029] R^1 在每一次出现时相同或不同地是具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,其中在上述烷基、烯基和炔基基团中,一个或多个 CH_2 基团可被 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、SO、 SO_2 、 NR^3 、-O-、-S-、-COO- 或 $-CONR^3-$ 代替,并且上述烷基、烯基和炔基基团可被一个或多个基团 R^3 取代,其中两个或更多个基团 R^1 可以彼此连接并可以形成环系;

[0030] R^2 在每一次出现时相同或不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $N(Ar)_2$ 、 $N(R^3)_2$ 、 $C(=O)R^3$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 、 $CR^3=C(R^3)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^3)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 OSO_2R^3 、OH、 $COOR^3$ 、 $CON(R^3)_2$, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,该基团中的每一个可被一个或多个基团 R^3 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、SO、 SO_2 、 NR^3 、-O-、-S-、-COO- 或 $-CONR^3-$ 代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每一情况下可以被一个或多个非芳基 R^3 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该基团可以被一个或多个非芳基 R^3 取代,或这些体系的组合,其中两个或更多个基团 R^2 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系;

[0031] R^3 在每一次出现时相同或不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $N(R^4)_2$ 、 $C(=O)R^4$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、 $CR^4=C(R^4)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^4)_3$ 、 $B(OR^4)_2$ 、 OSO_2R^4 、OH、 $COOR^4$ 、 $CON(R^4)_2$, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^4 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、SO、 SO_2 、 NR^4 、-O-、-S-、-COO- 或 $-CONR^4-$ 代替,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每一情况下可以被一个或多个非芳基 R^4 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该基团可以被一个或多个非芳基 R^4 取代,或这些体系的组合,其中两个或更多个基团 R^3 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系;

[0032] R^4 在每一次出现时相同或不同地是 H、D、F, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族

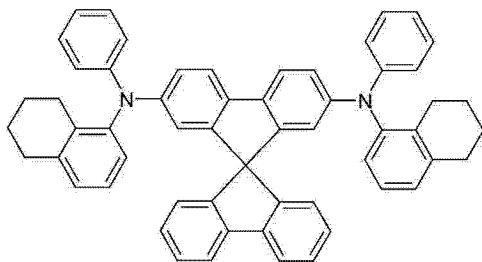
和 / 或杂芳族有机基团, 其中一个或多个 H 原子也可被 D 或 F 代替; 此处两个或更多个相同或不同的取代基 R^4 也可以彼此连接并形成脂族或芳族环系;

[0033] Ar 在每一次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族 C 原子的芳基或杂芳基基团, 该基团可被一个或多个基团 R^3 取代;

[0034] n 在每一次出现时相同或不同地是 0 或 1, 其中 $n = 0$ 表示不出现所涉及的基团 Y;

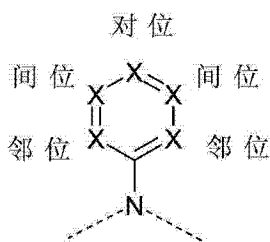
[0035] 并且其中不包括以下的化合物

[0036]



[0037] 在本申请中, 苯环上的位置命名为有机化学领域中普通技术人员通常使用的间、对和邻位。为清楚起见, 以下作了描述。

[0038]



[0039] 此外, 为了本发明的目的, 芳基基团包含 6 至 60 个 C 原子; 为了本发明的目的, 杂芳基基团包含 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。芳基基团或杂芳基基团在此处被认为是指简单的芳族环, 即苯, 或简单的杂芳族环, 例如吡啶、嘧啶、噻吩等, 或稠合 (稠环) 的芳基或杂芳基基团, 例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉、咪唑等。

[0040] 在每一情况下可以被上文提到的基团取代并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芳基或杂芳基基团, 特别被认为是指衍生于如下物质的基团: 苯、萘、蒽、菲、芘、二氢芘、薹、芘、荧蒹、苯并蒹、苯并菲、并四苯、并五苯、苯并芘、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、菲啶、菲并 -5, 6- 喹啉、苯并 -6, 7- 喹啉、苯并 -7, 8- 喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1, 2- 噻吩、1, 3- 噻吩、苯并噻吩、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡啶、吩噻嗪、二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1, 2, 3- 三唑、1, 2, 4- 三唑、苯并三唑、1, 2, 3- 噁二唑、1, 2, 4- 噁二唑、1, 2, 5- 噁二唑、1, 3, 4- 噁二唑、1, 2, 3- 噻二唑、1, 2, 4- 噻二唑、1, 2, 5- 噻二唑、1, 3, 4- 噻二唑、1, 3, 5- 三嗪、1, 2, 4- 三嗪、1, 2, 3- 三嗪、四唑、1, 2, 4, 5- 四唑、1, 2, 3, 4- 四唑、1, 2, 3, 5- 四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑。

[0041] 为了本发明的目的, 芳族环系在所述环系中包含 6 至 60 个 C 原子。为了本发明的

目的,杂芳族环系包含 5 至 60 个芳环原子,其中至少一个是杂原子。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。为了本发明的目的,芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳基或杂芳基基团的体系,而是相反,其中另外,多个芳基或杂芳基基团可通过非芳族单元(优选小于非 H 原子的 10%)连接,所述非芳族单元例如 sp^3 -杂化的 C、Si、N 或 O 原子, sp^2 -杂化的 C 或 N 原子,或 sp -杂化的 C 原子。因此,为了本发明的目的,例如,诸如 9,9'-螺二芴、9,9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系同样旨在被认为是指芳族环系,和同样,其中两个或更多个芳基例如通过直链的或环状的烷基、烯基或炔基基团或通过甲硅烷基连接的体系,也是指芳族环系。为了本发明的目的,其中两个或更多个芳基或杂芳基基团彼此通过一个或多个单键连接的体系同样被认为是芳族或杂芳族环系。

[0042] 具有 5-60 个芳环原子的,在每一情况下也可以被如上定义的基团取代以及可以通过任何希望的位置与所述芳族或杂芳族基团连接的芳族或杂芳族环系特别被认为是指来源于如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芘、蒾、花、茈萸、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、亚联苯、三联苯、三亚苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并芴、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、吡啶、异吡啶、咪唑、吡唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉、喹啉并咪唑、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、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、茈萸环、二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑或这些基团的组合。

[0043] 为了本发明的目的,其中单独 H 原子或 CH_2 基团还可被在基团 R^2 和 R^3 定义下的上述基团取代的,具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,优选被认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有 1 至 40 个 C 原子的烷氧基或硫代烷基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、

环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

[0044] 根据本发明, 优选每个通式(I)的化合物中的 2 至 16 个基团 X 代表通式 CR^1 的基团。根据本发明, 特别优选 3 至 12 个基团 X 代表通式 CR^1 的基团。非常特别优选地, 4 至 8 个基团 X 代表通式 CR^1 的基团。

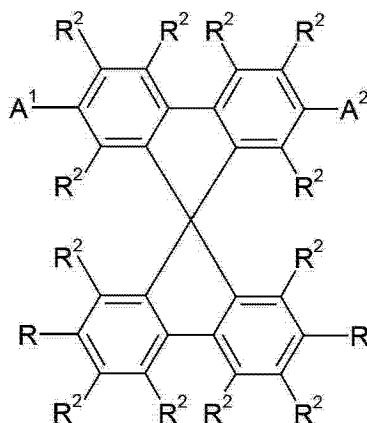
[0045] 此外, 根据本发明, 优选每个通式(I)的化合物中 3 个或多个基团 X 代表通式 CR^1 的基团。根据本发明, 特别优选每个通式(I)的化合物中 4 个或多个基团 X 代表通式 CR^1 的基团。

[0046] 在另外的优选实施方式中, 每个芳族六元环中的 1 至 4 个基团 X 代表通式 CR^1 的基团, 特别优选每个芳族六元环中的 1 至 3 个基团 X 代表通式 CR^1 的基团, 和非常特别优选每个芳族六元环中的 1 个或 2 个基团 X 代表通式 CR^1 的基团。尤其优选地, 确切地每个芳族六元环中的一个基团 X 代表通式 CR^1 的基团。

[0047] 在本发明的一个优选实施方式中, $n = 0$, 即, 不存在基团 Y。

[0048] 本发明优选实施方式的化合物由通式(II)表示

[0049]

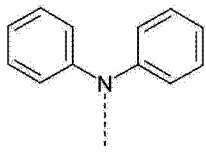


通式 (II)

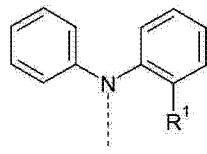
[0050] 其中基团 R 和 R^2 如上定义, 和其中另外

[0051] A^1 、 A^2 在每一次出现时相同或不同地选自通式(1-1)至(1-55);

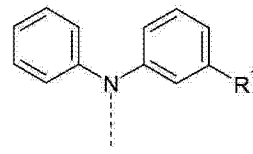
[0052]



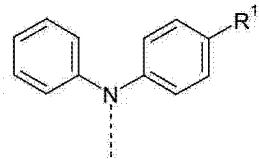
通式 (1-1)



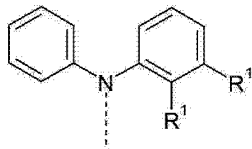
通式 (1-2)



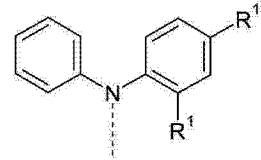
通式 (1-3)



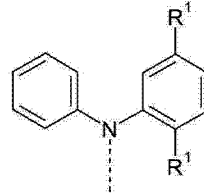
通式 (1-4)



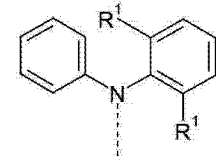
通式 (1-5)



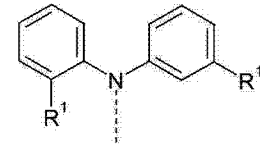
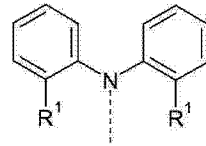
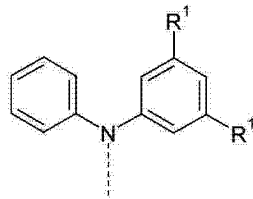
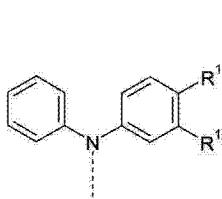
通式 (1-6)



通式 (1-7)

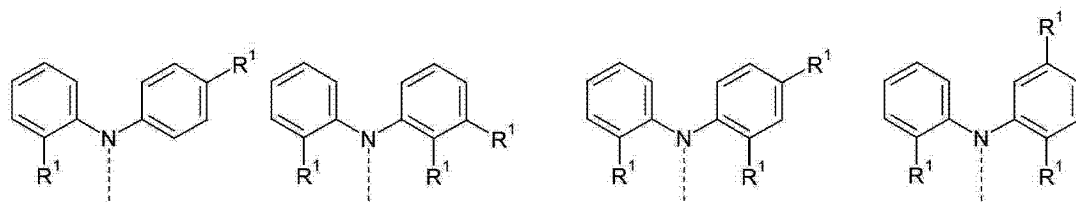


通式 (1-8)

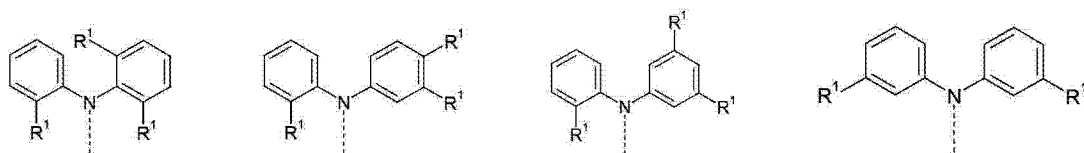


[0053]

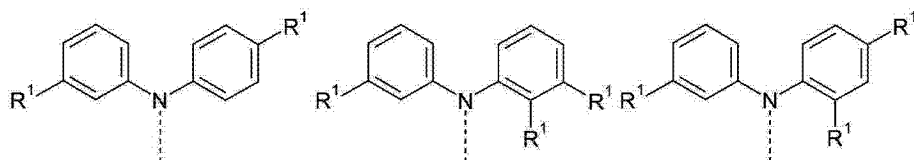
通式 (1-9) 通式 (1-10) 通式 (1-11) 通式 (1-12)



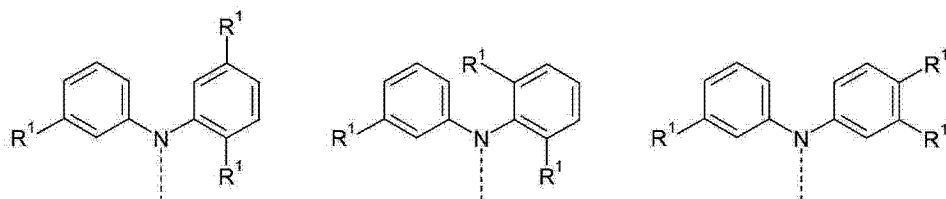
通式 (1-13) 通式 (1-14) 通式 (1-15) 通式 (1-16)



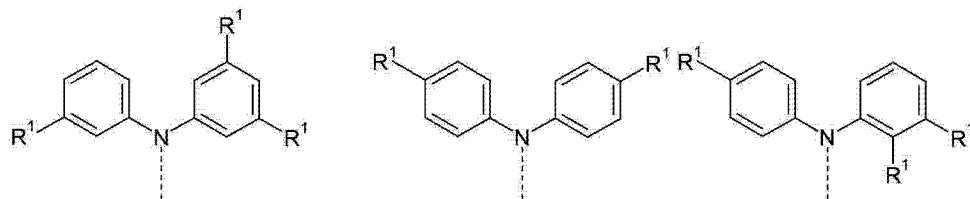
通式 (1-17) 通式 (1-18) 通式 (1-19) 通式 (1-20)



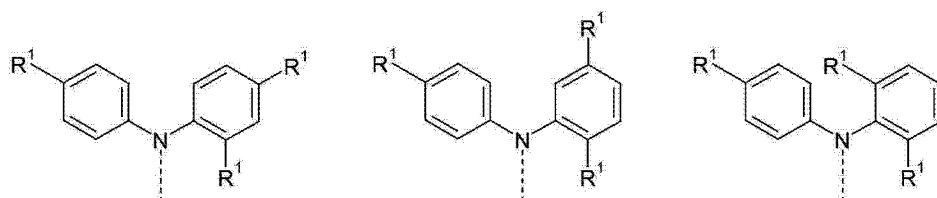
通式 (1-21) 通式 (1-22) 通式 (1-23)



通式 (1-24) 通式 (1-25) 通式 (1-26)

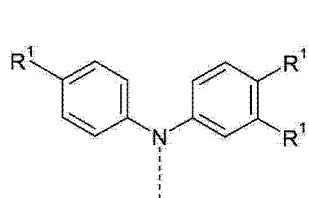


通式 (1-27) 通式 (1-28) 通式 (1-29)

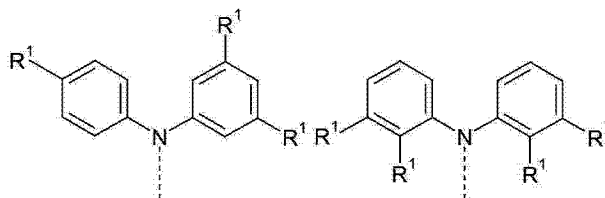


通式 (1-30) 通式 (1-31) 通式 (1-32)

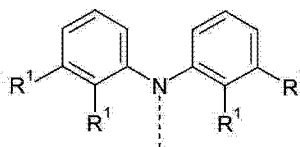
[0054]



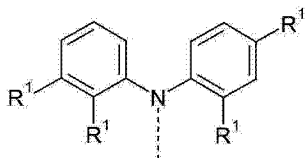
通式 (1-33)



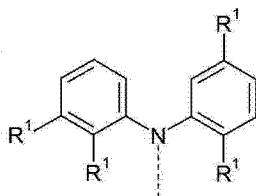
通式 (1-34)



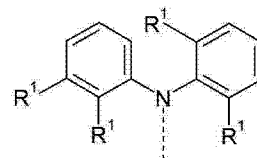
通式 (1-35)



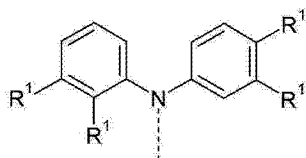
通式 (1-36)



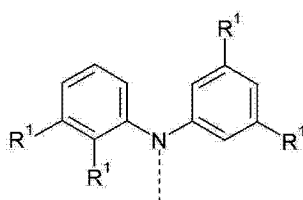
通式 (1-37)



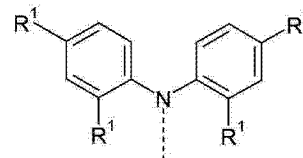
通式 (1-38)



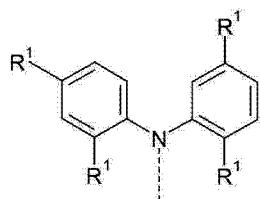
通式 (1-39)



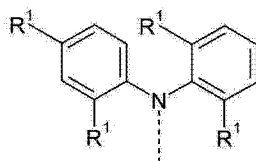
通式 (1-40)



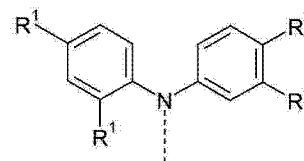
通式 (1-41)



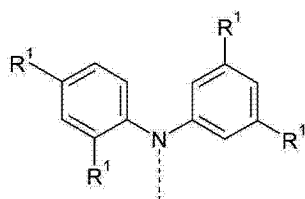
通式 (1-42)



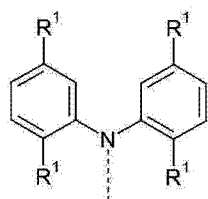
通式 (1-43)



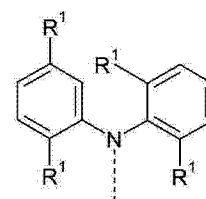
通式 (1-44)



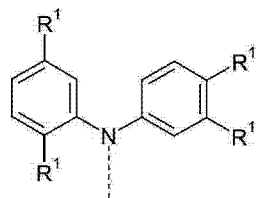
通式 (1-45)



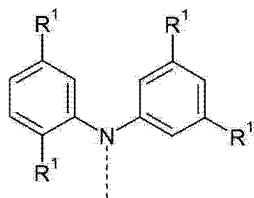
通式 (1-46)



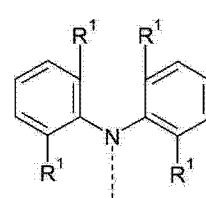
通式 (1-47)



通式 (1-48)

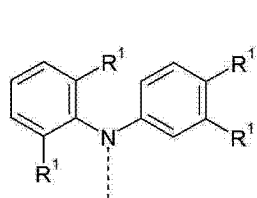


通式 (1-49)

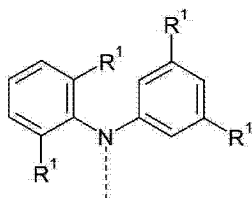


通式 (1-50)

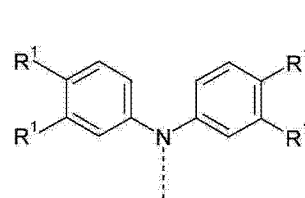
[0055]



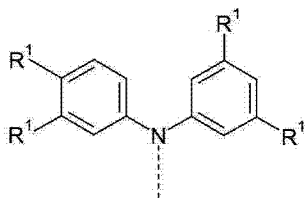
通式 (1-51)



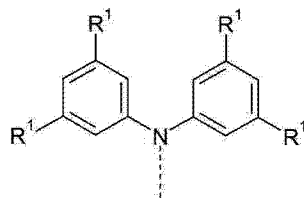
通式 (1-52)



通式 (1-53)



通式 (1-54)



通式 (1-55)

[0056] 其中所述虚线代表从所述基团到所述螺二苄单元的键,并且其中 R^1 如上定义,并且其中不包括 A^1 和 A^2 两者都代表通式 (1-1) 的基团的情况,并且其中此外还不包括 A^1 和 A^2 两者都代表通式 (1-3) 基团的情况。

[0057] 基团 A^1 和 A^2 的优选实施方式是如下通式的基团:(1-4)、(1-6)、(1-9)、(1-13)、(1-15)、(1-18)、(1-21)、(1-23)、(1-26)、(1-28)、(1-29)、(1-30)、(1-31)、(1-32)、(1-33)、(1-34)、(1-36)、(1-39)、(1-41)、(1-42)、(1-43)、(1-44)、(1-45)、(1-48)、(1-51)、(1-53) 和 (1-54)。

[0058] 在本发明的优选实施方式中, A^1 和 A^2 是相同的。

[0059] 在本发明的优选实施方式中, R 在每一次出现时相同或不同地是 H , D , CHO , $C(=O)R^3$, $P(=O)(R^3)_2$, $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, CN , NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , OH , $COOR^3$, $CON(R^3)_2$, 或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,其中在所述烯基和炔基基团中,一个或多个 CH_2 基团可被 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^3 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^3-$ 代替,并且上述烯基和炔基基团可被一个或多个基团 R^3 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每一情况下可被一个或多个非芳基 R^3 取代,或具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该基团可以被一个或多个非芳基 R^3 取代,或这些体系的组合,其中两个基团可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系。

[0060] 在本发明的特别的优选实施方式中, R 在每一次出现时相同或不同地是 H , D , $C(=O)R^3$, CN , $Si(R^3)_3$, $COOR^3$, $CON(R^3)_2$, 或具有 5 至 20 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每一情况下可以被一个或多个非芳基 R^3 取代,或具有 5 至 20 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该基团可以被一个或多个非芳基 R^3 取代。

[0061] R 在每一次出现时相同或不同地非常特别优选选自 H , D , 或具有 5 至 14 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每一情况下可以被一个或多个非芳基 R^3 取代。

[0062] 在本发明另外的优选的实施方式中,所述基团 R 是相同的。

[0063] 在本发明的优选实施方式中, R^1 在每一次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个碳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或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基或炔基基团,其中在上述烷基、烯基和炔基基团中,一个或多个 CH_2 基团可被 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^3 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^3-$ 代替,和上述烷基、烯基和炔基基团可被一

个或多个基团 R^3 取代, 并且其中两个或更多个基团 R^1 可以彼此连接并可以形成环系。

[0064] 在本发明特别优选的实施方式中, R^1 在每一次出现时相同或不同地是具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中在上述烷基基团中, 一个或多个 CH_2 基团可被 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^3 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^3-$ 代替, 和上述烷基基团可被一个或多个基团 R^3 取代。

[0065] 在本发明非常特别优选的实施方式中, R^1 在每一次出现时相同或不同地是具有 1 至 8 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 8 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中, 这些基团中非常特别优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基和 2-乙基己基, 特别是甲基。

[0066] 在本发明另外优选的实施方式中, R^2 在每一次出现时相同或不同地是 H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, $N(Ar_2)$, $N(R^3)_2$, 或具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^3 取代, 其中一个或多个相邻的或非相邻的 CH_2 基团可被 $-C \equiv C-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-NR^3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^3-$ 代替, 或具有 5 至 20 个芳环原子的芳基或杂芳基基团, 该基团在每一情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代, 其中两个或更多个基团 R^2 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系。

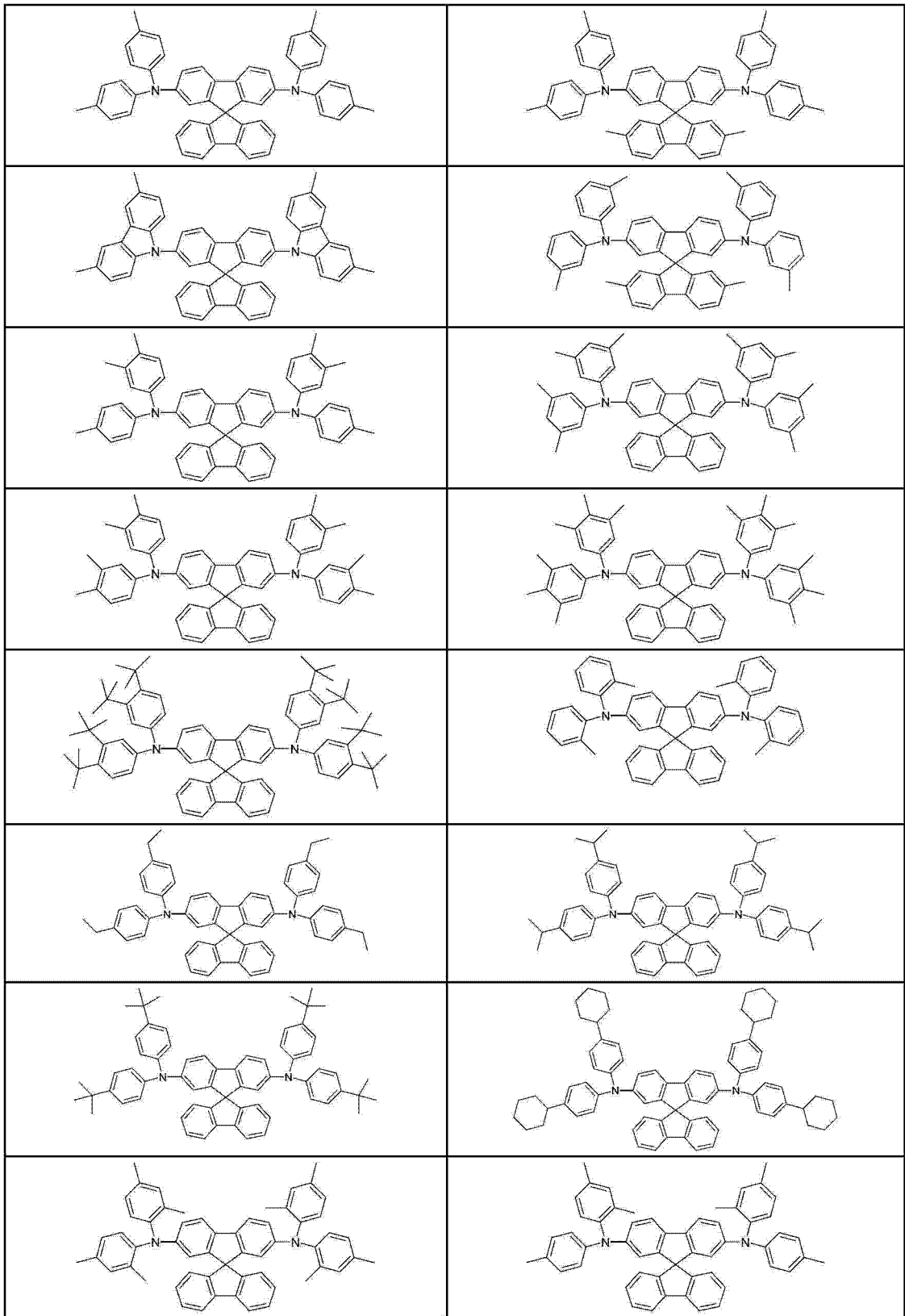
[0067] R^2 特别优选等于 H 或 D, R^2 非常特别优选等于 H。

[0068] 在本发明另外优选的实施方式中, Ar 在每一次出现时相同或不同地是具有 5 至 30 个芳族 C 原子的芳基或杂芳基基团, 该基团可被一个或多个基团 R^3 取代。

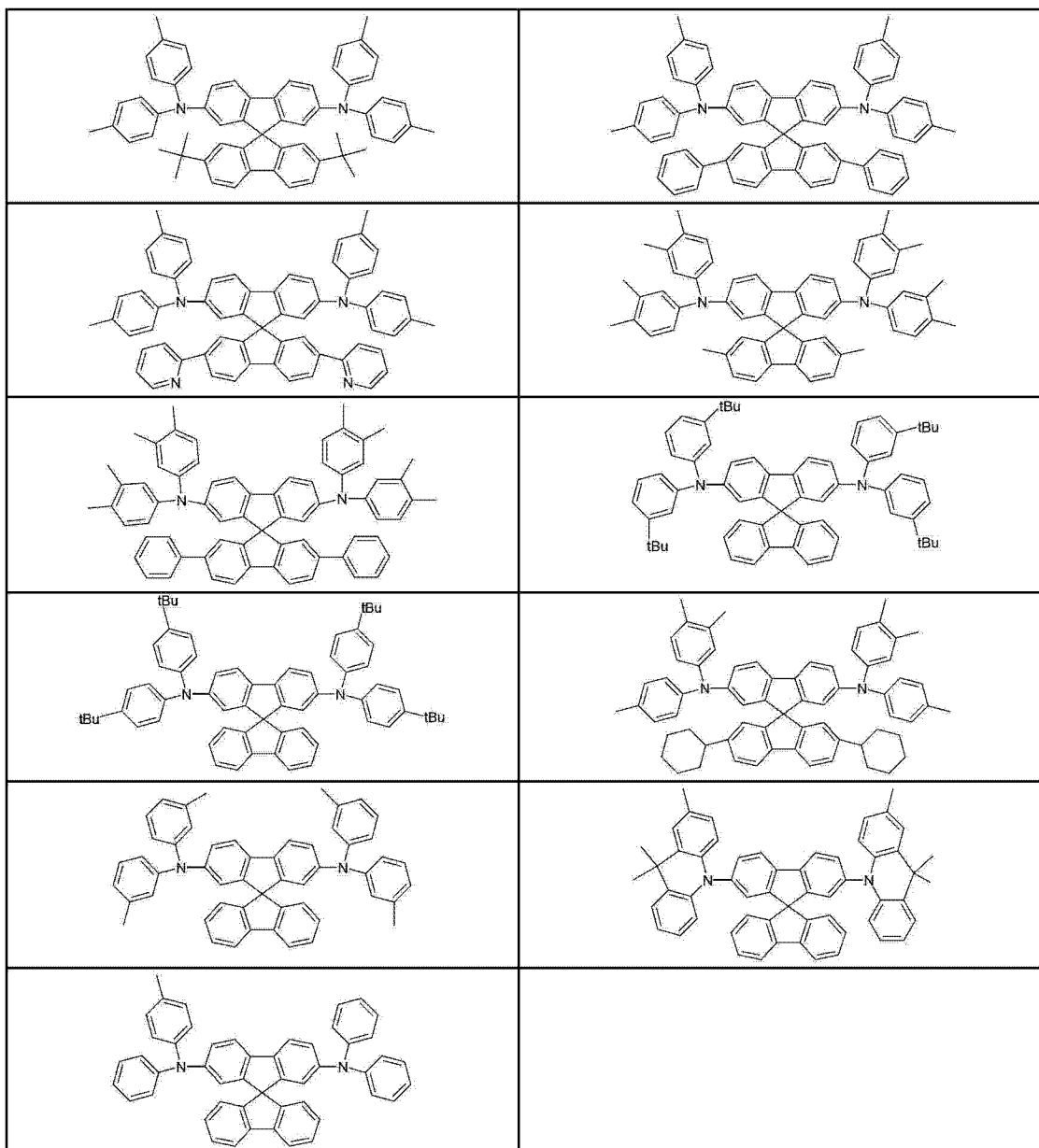
[0069] 根据本发明, 描述于前述部分中的优选实施方式可根据需要彼此组合。特别是, 基团 R、 R^1 和 R^2 的优选实施方式可与本发明通式 (II) 化合物的优选实施方式组合。此外, 基团 X 的优选实施方式与基团 R、 R^1 和 R^2 所述优选实施方式的组合是本发明的优选实施方式。

[0070] 本发明化合物的实施例列于下表中。

[0071]



[0072]

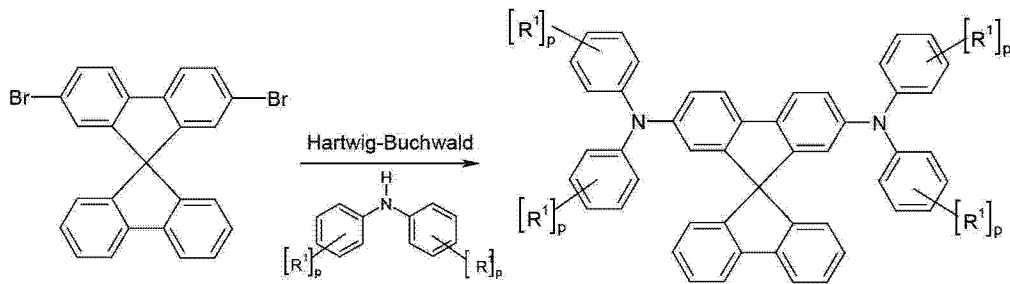


[0073] 可通过本领域普通技术人员已知的合成步骤制备本发明的化合物,例如,溴化、Suzuki 偶联、Hartwig-Buchwald 偶联和其它的有机合成常规反应。

[0074] 在 2' - 和 7' - 位未取代的本发明化合物的制备可以例如从 2,7-二溴螺二芴(北京阿格蕾雅科技发展有限公司)开始,将其与二苯胺化合物以 Hartwig-Buchwald 偶联方式进行反应(方案 1, R^1 如以上定义,和 p 可以相同或不同地取 0 至 5 的值,其中所有的 p 不能同时为零)。多个不同取代的二苯胺或者可商业获得,或者它们的合成在专业文献中是已知的。

[0075] 方案 1

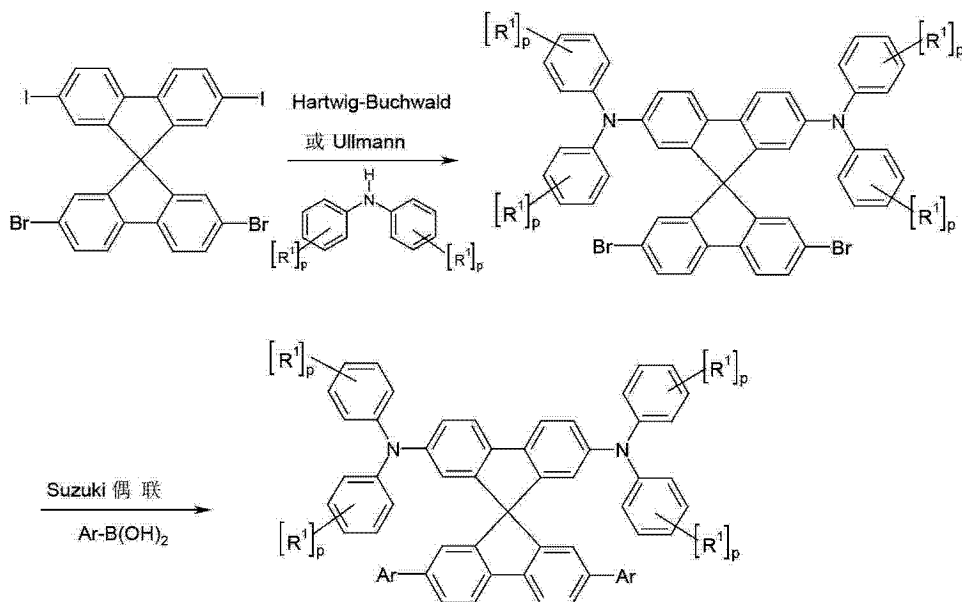
[0076]



[0077] 为了制备在 2' - 和 7' - 位被芳基或杂芳基基团取代的本发明化合物,例如可遵循在方案 2 中描述的方法。在方案 2 中的 Ar 代表芳基或杂芳基基团。

[0078] 方案 2

[0079]



[0080] 该方法从 2,7-二碘-2',7'-二溴螺二芴开始,其合成描述于申请 WO 2003/020790 中。首先,所述螺二芴与二芳基氨基化合物(参见上文)以 Hartwig-Buchwald 偶联或乌尔曼反应方式进行反应。在第二步骤中,所述基团 Ar 随后以 Suzuki 偶联方式被引入到 2' 和 7' 位中。

[0081] 因此,本发明涉及制备本发明通式(I)化合物的方法,其特征在于利用至少一个有机金属偶联反应,优选 Hartwig-Buchwald 反应,以将一个或多个芳基氨基基团引入到螺二芴衍生物中。

[0082] 本发明同样涉及制剂,该制剂包含至少一种通式(I)的化合物和至少一种溶剂,优选有机溶剂。

[0083] 本发明的制剂例如用于制造有机电致发光器件。

[0084] 本发明的通式(I)的化合物适合用于电子器件中,特别是有机电致发光器件(OLED)中。根据取代的情况,该化合物可以用于不同的功能中,并用于有机电致发光器件的不同层中。所述化合物优选用于空穴传输和/或空穴注入层中。然而,它们也可以用于其它的层和/或功能中,例如作为发光层中的荧光掺杂剂,或作为发光层中磷光掺杂剂的基质材料,或用于有机电致发光器件中的输出耦合层中。

[0085] 因此,本发明进一步涉及本发明通式(I)的化合物在电子器件中的用途。此处

的电子器件优选选自有机集成电路(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)、有机光学探测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-laser),并且特别优选有机电致发光器件(OLEDs)。

[0086] 因此,本发明还涉及包含一种或多种通式(I)化合物的电子器件,优选有机电致发光器件。

[0087] 特别优选包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件,其特征在于至少一个可以是发光层、空穴传输层或其它层的有机层包含至少一种通式(I)的化合物。

[0088] 不必须在所述电极之间布置所述层。

[0089] 除了所述阴极、所述阳极和所述发光层外,所述有机电致发光器件也可以包含另外的层。这些例如在每一情况下选自一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、中间层、电荷产生层(IDMC 2003, Taiwan; Session 21OLED(5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer(具有电荷产生层的多光子有机EL器件))、有机或无机p/n结和/或输出耦合层。然而,应该指出,这些层的每一个没有必要都必须都存在,和对所述层的选择总是取决于使用的化合物,并且特别是也取决于该器件是荧光电致发光器件还是磷光电致发光器件。

[0090] 在本发明另外的实施方式中,所述有机电致发光器件包含多个发光层。在这种情况下所述发光层特别优选具有总计在380nm和750nm之间的多个发光峰值,总体上导致白色发光,即,能够发荧光或发磷光的和发蓝色和黄色、橙色或红色光的多种发光化合物用于发光层中。特别优选三层体系,即具有三个发光层的体系,其中这些层的至少一个包含至少一种通式(I)的化合物,并且其中所述的三个层显示蓝色,绿色和橙色或红色发光(对于该基本结构,例如见WO 05/011013)。同样适合于白色发光的是那些具有宽带发光带并因此显示白色发光的发光体。在这种器件中,本发明的化合物同样可以存在于所述空穴传输层和/或不同的层中。

[0091] 在本发明的优选实施方式中,通式(I)的化合物被用于包含一种或多种磷光掺杂剂的电子器件中。所述化合物在此处可用于多种层中,优选用于空穴传输层、空穴注入层或发光层中。然而,根据本发明通式(I)的化合物也可以被用于包含一种或多种荧光掺杂剂的电子器件中。

[0092] 适当的磷光掺杂剂(=三线态发光体)特别是如下化合物,该化合物一经适当的激发就优选在可见区发光,并且该化合物还包含至少一种原子序数大于20,优选大于38但小于84,特别优选大于56但小于80的原子。使用的磷光发光体优选为包含铜、钼、钨、镱、钽、钷、铈、铉、铀、银、金或铀的化合物,特别是包含铈、钷或铜的化合物。

[0093] 为了本发明的目的,所有发光的铈、钷或铜络合物被认为是磷光化合物。

[0094] 在申请WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614和WO 05/033244、WO 05/019373和US 2005/0258742中公开了上文所述的发光体的例子。一般说来,在有机电致发光器件领域普通技术人员已知的并且根据现有技术用于磷光OLED的所有磷光络合物都是适当的。在不需要创造性劳动的情况下,本领域普通技术人员同样能够与本发明通式(I)化合物结合将其它磷光络合物用于有机电致

发光器件中。

[0095] 在本发明的优选实施方式中,通式(I)的化合物被用作空穴传输材料或空穴注入材料。因而,该化合物优选用于空穴传输层和/或空穴注入层中。为了本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接相邻的层。为了本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注入层和发光层两者之间的层。所述空穴传输层可以与发光层直接相邻。如果通式(I)的化合物用作空穴传输材料或空穴注入材料,则优选它们掺杂有电子受体化合物,例如掺杂有F4-TCNQ,或掺杂有在EP 1476881或EP 1596445中所述化合物。在本发明另外优选的实施方式中,通式(I)的化合物与US 2007/0092755中所述的六氮杂苯并菲衍生物组合用作空穴传输材料。此处特别优选将所述六氮杂苯并菲衍生物用于单独的层中。

[0096] 因此,例如,优选具有以下构造的结构:阳极—六氮杂苯并菲衍生物—空穴传输层,其中该空穴传输层包含一种或多种通式(I)的化合物。同样,在该构造中可以使用多个连续的空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包含至少一种通式(I)的化合物。同样优选以下的结构构造:阳极—空穴传输层—六氮杂苯并菲衍生物—空穴传输层,其中所述两个空穴传输层中的至少一个包含一种或多种通式(I)的化合物。同样,在该构造中可以使用多个连续的空穴传输层代替一个空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包含至少一种通式(I)的化合物。

[0097] 如在例如未公布的申请DE 102010010481.7中所描述的,如果通式(I)化合物用作空穴传输层中的空穴传输材料,则该化合物可作为纯材料使用,即,在空穴传输层中比例为100%,或者该化合物可与一种或多种其它化合物组合用于所述空穴传输层中。

[0098] 因此,本发明还涉及包括一种或多种通式(I)化合物和一种或多种其它化合物的混合物,所述的其它化合物优选选自电子受体化合物,例如,F₄-TCNQ。所述混合物优选用于有机电致发光器件的空穴传输层和/或空穴注入层中。

[0099] 在本发明另外的实施方式中,通式(I)的化合物以与一种或多种掺杂剂,优选磷光掺杂剂组合的方式被用作基质材料。

[0100] 掺杂剂被认为是指包含基质和掺杂剂的体系中其比例在所述混合物中较小的组分。相应地,基质材料被认为是指包含基质和掺杂剂的体系中其比例在所述混合物中较大的组分。

[0101] 在这种情况下,在所述发光层中,基质材料的比例,对于荧光发光层为50.0至99.9体积%,优选为80.0至99.5体积%,和特别优选为92.0至99.5体积%,和对于磷光发光层为85.0至97.0体积%。

[0102] 相应地,掺杂剂的比例,对于荧光发光层为0.1至50.0体积%,优选为0.5至20.0体积%,和特别优选为0.5至8.0体积%,和对于磷光发光层为3.0至15.0体积%。

[0103] 有机电致发光器件的发光层也可以包含含多种基质材料(混合基质体系)和/或多种掺杂剂的体系。同样,在这种情况下,所述掺杂剂通常是在该体系中其比例较小的材料,而所述基质材料是在该体系中其比例较大的材料。然而,在单独情况下,在体系中的单独的基质材料的比例可以小于单独的掺杂剂的比例。

[0104] 在本发明的优选实施方式中,通式(I)的化合物被用作混合基质体系的组分。所述混合基质体系优选包含两种或三种不同的基质材料,特别优选两种不同的基质材料。所述两种不同的基质材料在此处以1:10至1:1的比例存在,优选以1:4至1:1的比例存在。

所述混合基质体系可以包含一种或多种掺杂剂。根据本发明,一种掺杂剂化合物或多种掺杂物化合物一起具有在作为整体的混合物中 0.1 至 50.0 体积%的比例,和优选在作为整体的混合物中 0.5 至 20.0 体积%的比例。相应地,基质组分一起具有在作为整体的混合物中 50.0 至 99.9 体积%的比例,并优选具有在作为整体的混合物中 80.0 至 99.5 体积%的比例。

[0105] 混合基质体系优选用于磷光有机电致发光器件中。

[0106] 能够以与本发明化合物组合的方式用作混合基质体系基质组分的特别合适的基质材料是,芳族酮,芳族氧化膦或芳族亚砷或砷,例如根据 WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627 或 DE102008033943 公开的,三芳胺,咪唑衍生物,例如 CBP (N,N-二咪唑基联苯) 或公开在 WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 08/086851 中的咪唑衍生物,吡啶并咪唑衍生物,例如根据 WO 07/063754 或 WO 08/056746 公开的,氮杂咪唑衍生物,例如根据 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160 公开的,双极性基质材料,例如根据 WO 07/137725 公开的,硅烷,例如根据 WO 05/111172 公开的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据 WO 06/117052 公开的,三嗪衍生物,例如根据 DE102008036982、WO 07/063754 或 WO 08/056746 公开的,锌络合物,例如根据 EP 652273 或 WO 09/062578 公开的,二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据 WO 2010/054729 公开的,二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据 WO 2010/054730 公开的,或茛苳并咪唑衍生物,例如根据 WO 2010/136109 公开的。

[0107] 优选用于包含本发明化合物的混合基质体系的磷光掺杂剂是上文提及的磷光掺杂物。

[0108] 因此,本发明还涉及混合物,其包含一种或多种通式(I)化合物和一种或多种其它化合物,其选自磷光掺杂剂和/或其它基质材料,优选芳族酮、芳族氧化膦或芳族亚砷或砷、三芳胺、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、氮杂咪唑衍生物、双极性基质材料、硅烷、氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯、三嗪衍生物、锌络合物、二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物、二氮杂磷杂环戊二烯衍生物和茛苳并咪唑衍生物。

[0109] 在本发明另外的实施方式中,通式(I)的化合物用作发光层中的荧光发光材料。在这种情况下,本发明的化合物特别优选用作绿色或蓝色发光体。

[0110] 在下文的一部分中,提及以与作为荧光发光体的本发明化合物组合的方式使用的优选基质材料。它们对应于下文提及的优选用于荧光发光体的基质材料。

[0111] 在本发明另外优选的实施方式中,通式(I)化合物用作输出耦合层中的光输出耦合材料。

[0112] 所述输出耦合层被施加到二个电极之一的侧面上,其背对所述电致发光层,并改进由所述器件发出的光的输出耦合。其上施加所述输出耦合层的电极是透明或部分透明的,并可以是所述有机电致发光器件的阳极或阴极。

[0113] 所述输出耦合层的厚度优选在 10-200nm 的范围内,特别优选在 30-100nm 的范围内。本发明的具有高玻璃化转变温度的材料优选用于所述输出耦合层中。在该输出耦合层中所使用材料的玻璃化转变温度优选大于 120°C,特别优选大于 150°C。用于所述输出耦合层中的本发明材料还优选在可见波长区域中优选具有低的,优选可忽略的吸收。所述化合物在 400-700nm 范围中的吸收优选小于 0.05,特别优选小于 0.01,并且非常特别优选小于

0. 001。

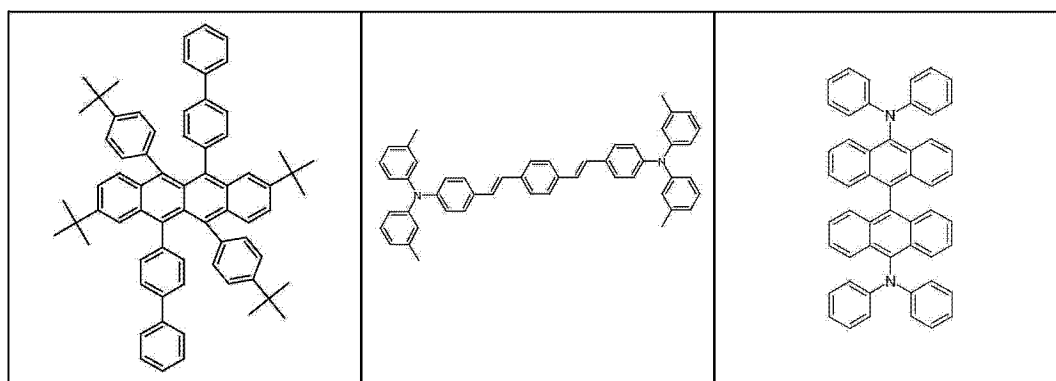
[0114] 下文提及优选于本发明电子器件中用于各种功能或用于所述各功能层的材料。

[0115] 优选的荧光发光体材料选自如下的类：单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺。单苯乙烯基胺被认为是指包含一个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺被认为是指包含两个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。三苯乙烯基胺被认为是指包含三个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。四苯乙烯基胺被认为是指包含四个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。所述苯乙烯基基团特别优选是芪，其也可以被进一步取代。以类似胺的方式定义相应的膦和醚。为了本发明的目的，芳基胺或芳族胺被认为是指包含直接与氮键合的三个取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系的至少一个优选为稠合环系，特别优选具有至少 14 个芳环原子。其优选的例子是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽或芳族蒽二胺。芳族蒽胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在 9- 位键合的化合物。芳族蒽二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在 9, 10- 位结合的化合物。以与此类似的方式，定义芳族的芘胺、芘二胺、蒽胺和蒽二胺，其中所述二芳基氨基基团优选与芘在 1- 位或在 1, 6- 位键合。进一步优选的发光体材料选自茚并芴胺或茚并芴二胺，例如根据 WO 06/122630 公开的，苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺，例如根据 WO 08/006449 公开的，和二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺，例如根据 WO 07/140847 公开的。苯乙烯胺类的发光体材料的例子是取代或未取代的三芪胺或描述于 WO 06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549 和 WO 07/115610 中的发光体材料。此外优选公开在申请 DE 102008035413 中的稠合烃类。

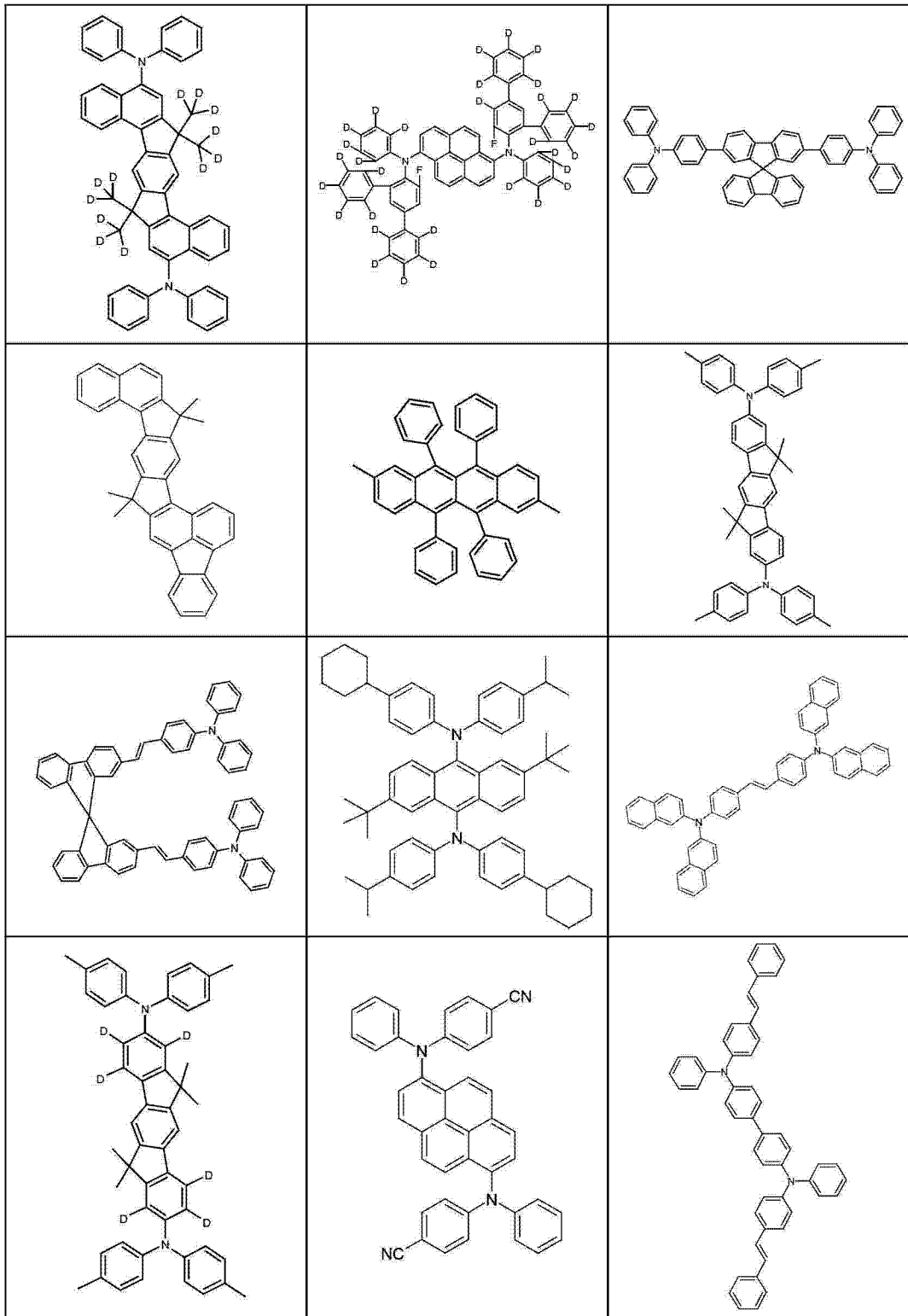
[0116] 此外，优选的荧光发光体材料是本发明通式 (I) 的化合物。

[0117] 此外，适宜的发光体材料是以下表中描绘的结构，和这些结构的衍生物，其公开在 JP 06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、WO 07/065678、US 2005/0260442 和 WO 04/092111 中。

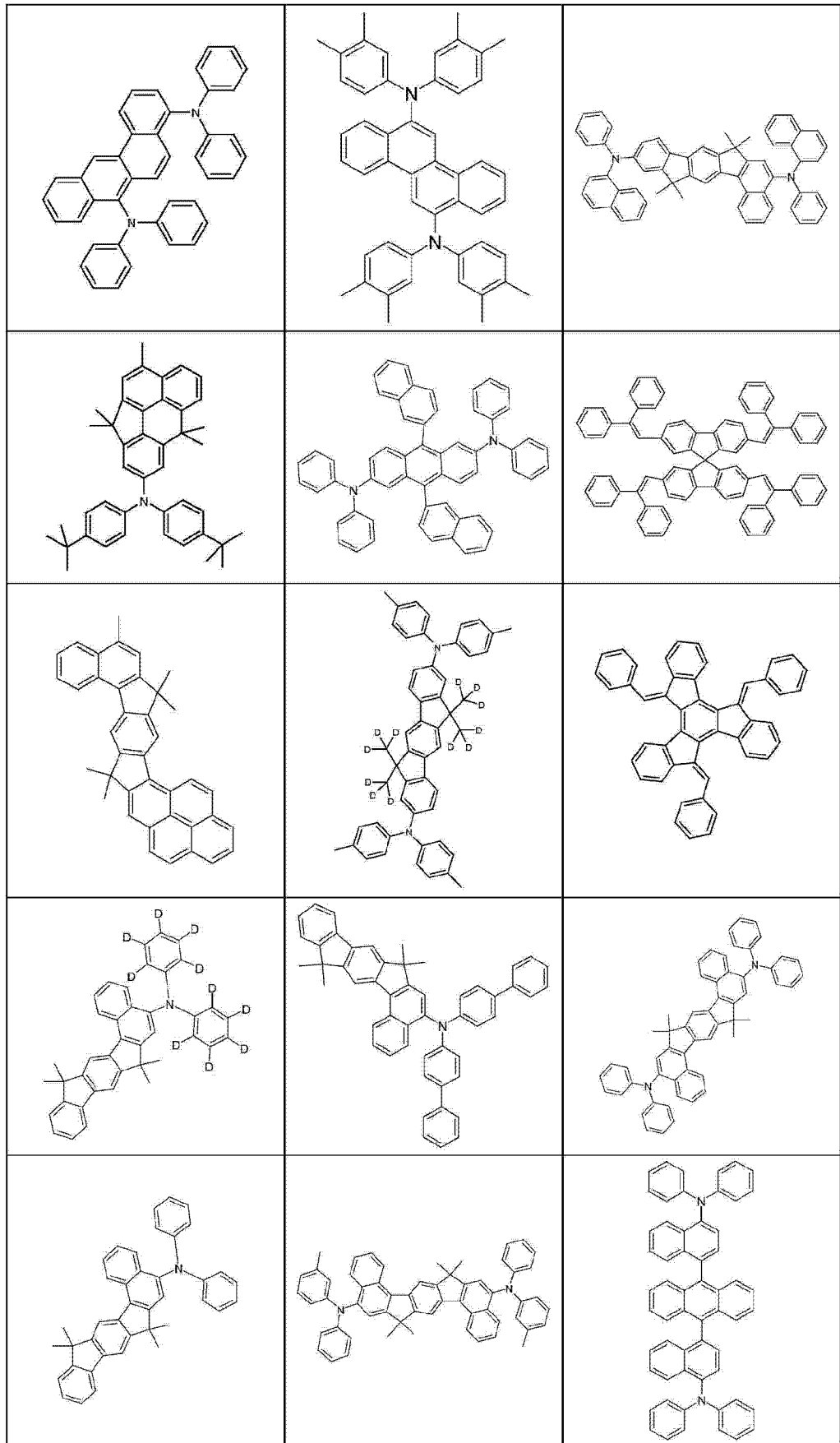
[0118]



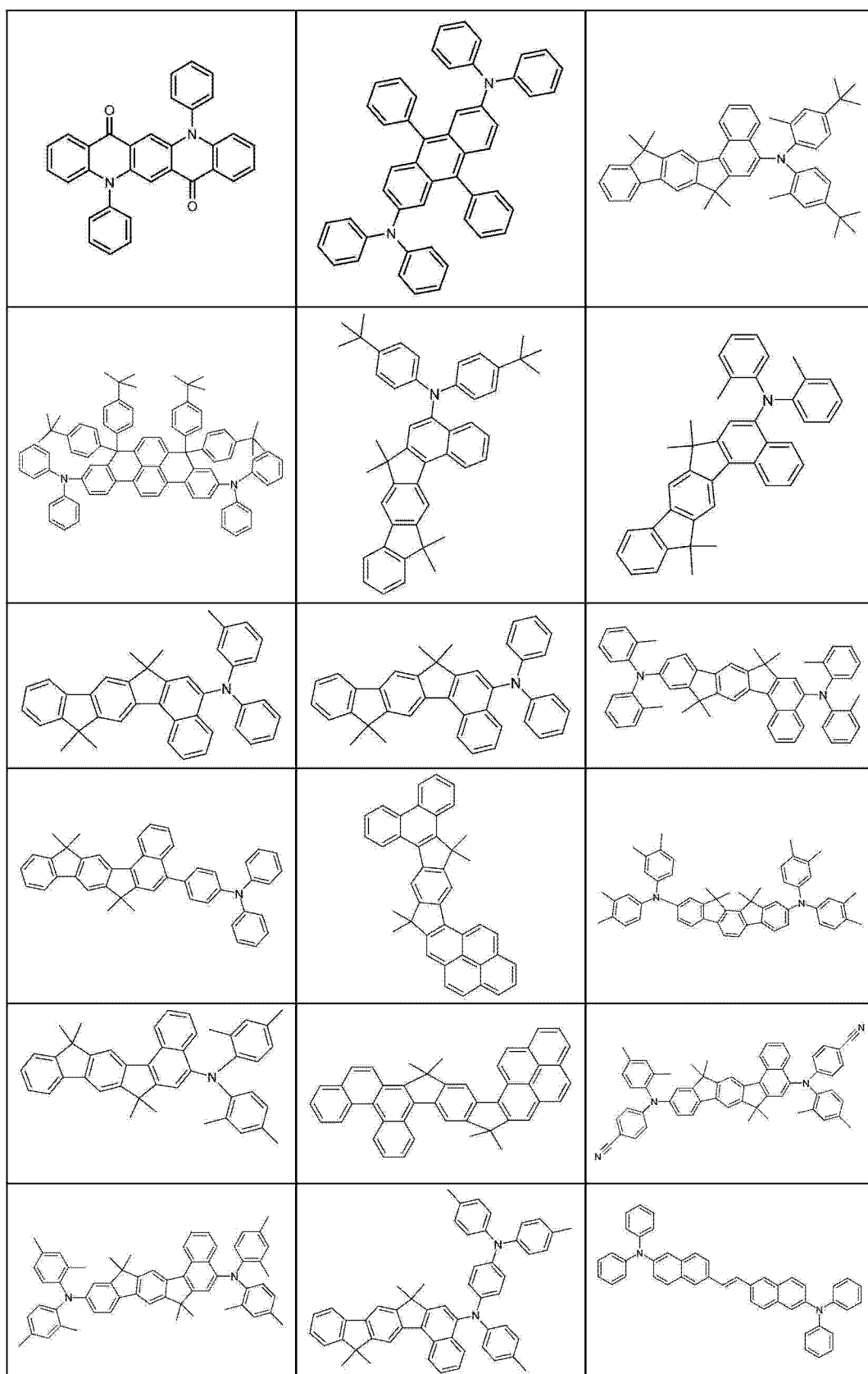
[0119]



[0120]



[0121]

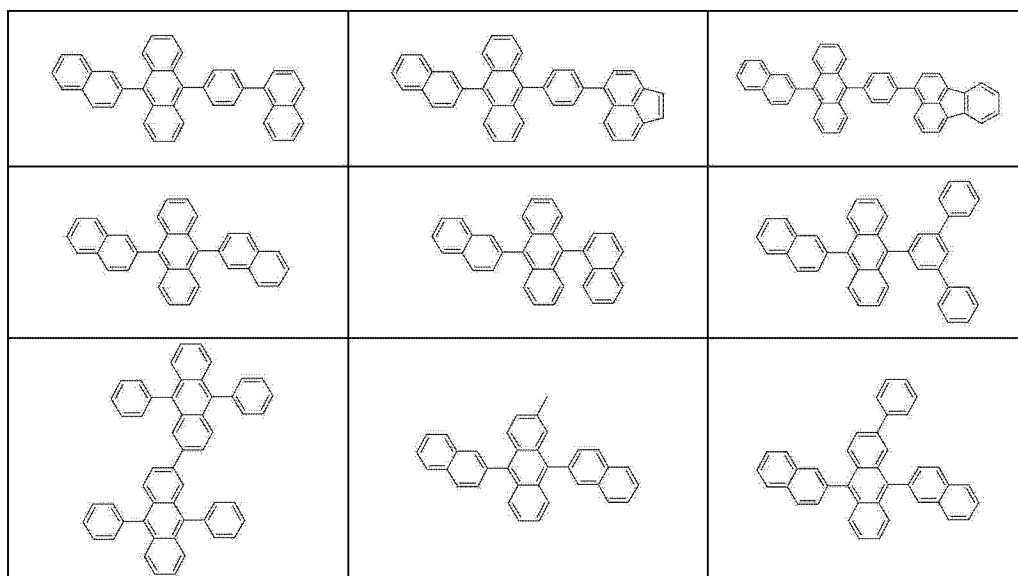


[0122] 对于荧光掺杂剂可优选使用的基质材料是选自多种类别物质的材料。优选的基质材料选自如下的类：寡聚芳烃(例如根据 EP 676461 的 2,2',7,7' - 四苯基螺二芴, 或二萘基蒽), 特别是含有稠合芳族基团的寡聚芳烃, 寡聚芳乙烯(例如根据 EP 676461 的 DPVBi 或螺 -DPVBi), 多足金属络合物(例如根据 WO 04/081017 公开的), 空穴传导化合物

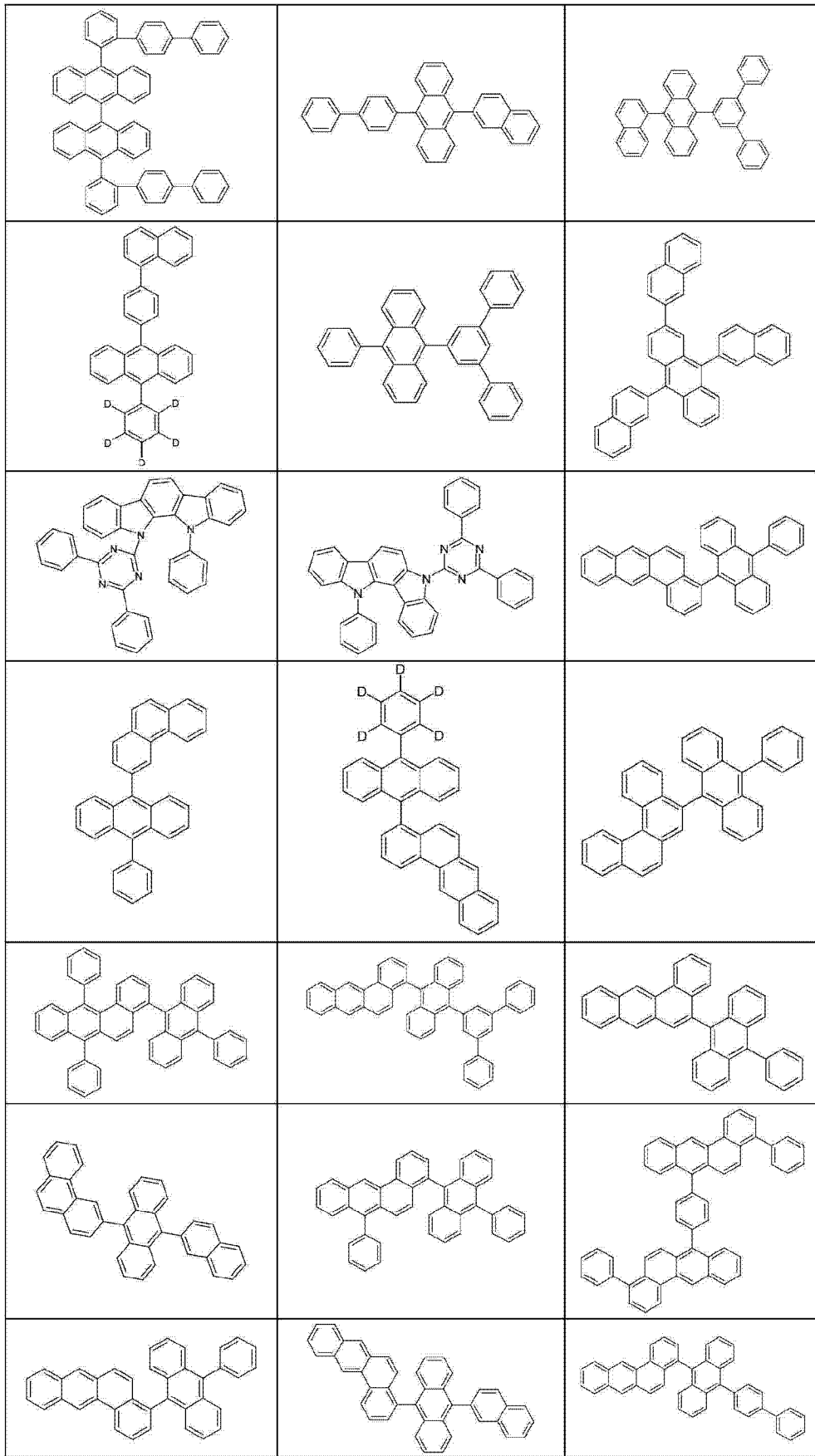
(例如根据 WO 04/058911 公开的), 电子传导化合物, 特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据 WO 05/084081 和 WO 05/084082 的), 阻转异构体(例如根据 WO 06/048268 的), 硼酸衍生物(例如根据 WO 06/117052 的), 或苯并蒽类(例如根据 WO 08/145239 的)。此外, 适宜的基质优选是本发明的化合物。除本发明的化合物之外, 特别优选的基质材料选自如下的类: 寡聚芳烃, 其包含萘、蒽、苯并蒽和 / 或芘或这些化合物的阻转异构体, 寡聚芳乙烯, 酮, 氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自寡聚芳烃, 其包含蒽、苯并蒽、苯并菲和 / 或芘或这些化合物的阻转异构体。为了本发明的目的, 寡聚芳烃旨在被认为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。

[0123] 优选对于荧光掺杂剂适宜的基质材料是例如以下表中描绘的材料, 和这些材料的衍生物, 其公开在 WO 04/018587、WO 08/006449、US 5935721、US 2005/0181232、JP 2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937 和 US 2005/0211958 中。

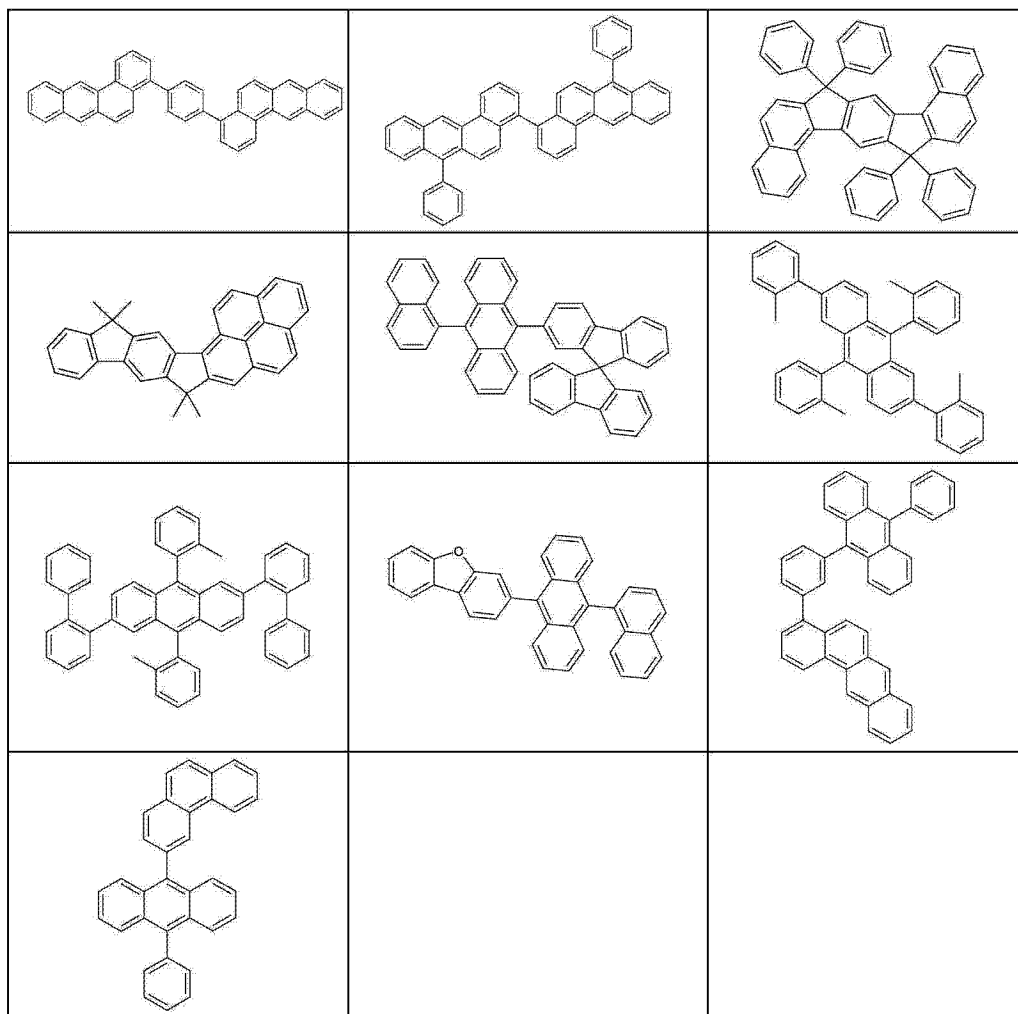
[0124]



[0125]



[0126]



[0127] 除本发明的化合物之外,可用于本发明有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层或电子传输层中的适宜的电荷传输材料,例如是在 Y. Shirota 等人, Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 中公开的化合物,或根据现有技术用于这些层中的其它材料。

[0128] 有机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、Sm 等)。同样适合的是包含碱金属或碱土金属和银的合金,例如包含镁和银的合金。在多层结构情况下,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,比如 Ag 或 Al,于是在这种情况下,通常使用金属的组合,例如 Ca/Ag、Mg/Ag 或 Ba/Ag。也优选在金属阴极及有机半导体之间引入具有高介电常数材料的薄中间层。适合于该目的的例如是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物或碳酸盐(例如 LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃ 等)。此外,羟基喹啉锂(LiQ)可用于该目的。该层的层厚度优选为 0.5 至 5nm。

[0129] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。该阳极优选具有大于相对真空 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)。对于一些应用,至少一个电极必须是透明的或部分透明的,以利于所述有机材料的辐照(有机太阳能电池)或耦合输出光(OLED、O-laser)。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)。进一步优选导电的掺杂的有机材料,特别是导电的掺杂的聚合物。

[0130] 具有高玻璃化转变温度、具有高光学透明度和在电磁波谱 VIS 区域中具有高折光率的材料被用于所述任选的输出耦合层。例如,可在所述输出耦合层中使用寡聚芳烃、芳基胺或芳族化合物,其已经以另外的方式被高度官能化。

[0131] 所述器件适当地(取决于应用)被结构化、提供以触点和最终被密封,因为在水和/或空气存在下本发明器件的寿命会缩短。

[0132] 在优选实施方式中,本发明有机电致发光器件的特征在于借助于升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华设备中,在低于 10^{-5} 毫巴,优选小于 10^{-6} 毫巴的初始压力下通过气相沉积施加该材料。然而,此处所述初始压力也可以甚至更低,例如低于 10^{-7} 毫巴。

[0133] 同样优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华施加一个或多个层,其中在 10^{-5} 毫巴至 1 巴之间的压力下施加所述材料。该方法中的特例是 OVJP(有机物蒸气喷印)方法,其中所述材料是通过喷管直接施加的并因此是结构化的(例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0134] 进一步优选如下有机电致发光器件,其特征在于从溶液中,例如通过旋涂,或通过任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、喷嘴印刷或平板印刷,但是特别优选 LITI(光引发热敏成像,热转移印刷)或喷墨印刷来制造一个或多个层。为此目的,可溶的通式(I)的化合物是必要的。通过对该化合物适当取代的可实现高溶解性。

[0135] 此外,优选通过从溶液中施加一个或多个层和通过升华方法施加一个或多个层来制造根据本发明的有机电致发光器件。

[0136] 根据本发明,包含一种或多种通式(I)化合物的电子器件能够用于显示器中,用作照明应用中的光源和用作医疗和/或美容应用中(例如在光治疗中)的光源。

[0137] 当用于有机电致发光器件中时,本发明的化合物相对于现有技术优选具有一项或多项以下的优点:

[0138] 1. 所述化合物具有高玻璃化转变温度,其优选大于 100°C 。高玻璃化转变温度通常与良好的成膜性能相关,这对于用于 OLED 中的材料是高度理想的。

[0139] 2. 所述化合物能够易于升华,并在升华时未显示分解或仅显示出轻微的分解。这简化了化合物的纯化,并因此实现了化合物的高纯度。

[0140] 3. 所述化合物具有良好的电荷传输特性。这会使工作电压实质上不依赖于相应的空穴传输或空穴注入层的层厚度。

[0141] 本申请文本以及以下的实施例涉及本发明化合物在 OLED 和相应显示器相关方面的用途。尽管受限于该描述,但本领域普通技术人员在不需要其它创造性劳动的情况下,也可以将本发明化合物用于其它的电子器件中的另外用途,仅仅提及一些应用,例如用于有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机集成电路(O-IC)、有机太阳能电池(O-SC)、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机光感受器或有机激光器二极管(O-laser)。这些用途之中,优选在有机太阳能电池和/或有机集成电路中的用途。

[0142] 本发明同样涉及本发明化合物在相应器件中的用途和涉及这些器件本身。

具体实施方式

[0143] 通过以下实施例更详细地阐明本发明,但不希望因此限制本发明。

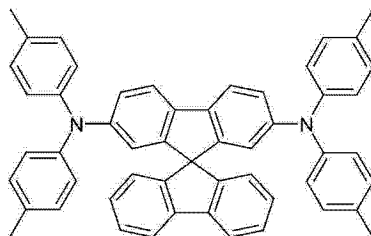
[0144] 实施例：

[0145] I. 合成实施例

[0146] 除非另外指出，以下合成在保护气体气氛下进行。除非另外提及，原料购买自ALDRICH或ABCR。

[0147] 实施例 1：合成 N,N,N',N' - 四对甲苯基 -9,9' - 螺二芴 -2,7- 二胺 (HTM1)

[0148]

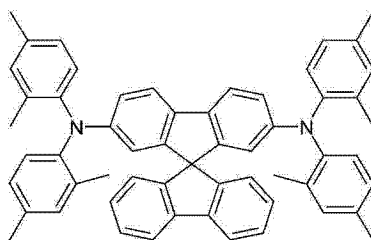


[0149] 首先，在 N₂ 下将在 1.5L 无水甲苯中的 100g (211mmol) 2,7- 二溴螺二芴 (北京阿格蕾雅科技发展有限公司) 和 60.8g (633mmol) NaOtBu 引入到具有内部温度计、精密玻璃搅拌器和回流冷凝器的 4L 四颈烧瓶中，以使 N₂ 经过的方式脱气 30 分钟。随后加入 1.65ml (8.7mmol) 二叔丁基氯膦和 1.15g (1.5mmol) 乙酸钡。然后加入 104.1g (527mmol) 二对甲苯基胺，并将所述混合物在回流下加热 12 小时。向冷却的该批料中逐滴地加入 100ml 乙酸，然后加入 500ml 乙醇和另外 100ml 的乙酸。通过经由玻璃料的抽吸过滤出沉淀的固体，然后在 40℃ 真空下干燥该固体。

[0150] 将所得到的固体从二噁烷中重结晶 5 次，然后在真空下升华 (10⁻⁵ 毫巴, 340℃)，得到无色固体状的 63g (89mmol, 42%) 的 N,N,N',N' - 四对甲苯基 -9,9' - 螺二芴 -2,7- 二胺 (HTM1)。分析数据：T_g (DSC) 123℃，纯度 > 99.98%。

[0151] 实施例 2：合成 N,N,N',N' - 四 (2,4- 二甲基苯基) -9,9' - 螺二芴 -2,7- 二胺 (HTM2)

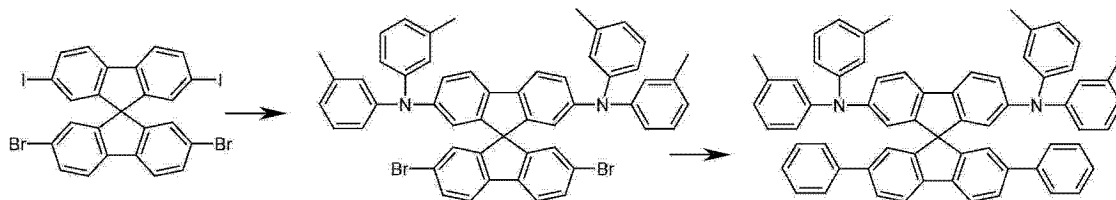
[0152]



[0153] 以类似于实施例 1 的方法进行合成，其中区别在于使用 118.7g 二 (2,4- 二甲基苯基) 胺 (Wie-Flex Technology) 代替二对甲苯基胺。在从二噁烷中结晶六次并升华 (10⁻⁵ 毫巴, 350℃) 之后，获得无色固体状的 72g (93mmol, 45%) N,N,N',N' - 四 (2,4- 二甲基苯基) -9,9' - 螺二芴 -2,7- 二胺 (HTM2)。分析数据：T_g (DSC), 128℃，纯度 > 99.98%。

[0154] 实施例 3：合成 N,N,N',N' - 四 (3- 甲基苯基) -2',7' - 二苯基 -9,9' - 螺二芴 -2,7- 二胺 (HTM3)

[0155]



[0156] 原料 2,7-二碘-2',7'-二溴-9,9'-螺二芴的合成描述于申请 WO 2003/020790 中。

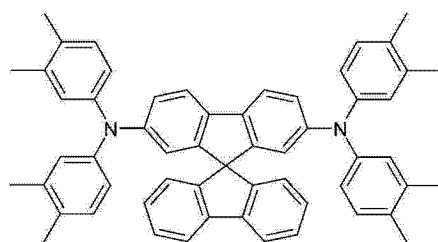
[0157] 步骤 a:以类似实施例 1 的方法进行合成,其中区别在于使用 104.1g(527mmol)二(3-甲基苯基)胺代替二对甲苯基胺,和使用 153.1g(211mmol)2,7-二碘-2',7'-二溴-9,9'-螺二芴代替二溴螺二芴。在从二噁烷中结晶并升华之后,获得无色固体状的 134.5g(190mmol,90%)的 N,N,N',N'-四(3-甲基苯基)-2',7'-二溴-9,9'-螺二芴-2,7-二胺。

[0158] 步骤 b:首先将 134.5g(190mmol)N,N,N',N'-四(3-甲基苯基)-2',7'-二溴-9,9'-螺二芴-2,7-二胺、50.4g(420mmol)苯硼酸和磷酸钾(195.5g,0.92mol)引入 4L 的烧瓶中,然后加入 1200ml 甲苯、1200ml 水和 475ml 二噁烷。所述混合物在搅拌下以使氩经过的方式脱气 30 分钟。然后加入三邻甲苯基膦(4.0g,13.2mmol),并短暂搅拌所述混合物。随后加入乙酸钪(II)(480mg,2.1mmol)。最后将所述混合物在回流下加热 12 小时。加入另外的 10g 硼酸酯,并将所述混合物在回流下加热另外的 10 小时。然后冷却该混合物。随后加入冰醋酸/乙醇 1:1(1500ml)。将沉淀的固体用抽吸过滤出,用约 250ml 甲苯漂洗 2 次,用约 450ml 的水/乙醇混合物(比例 1:1)漂洗 2 次,和最后用 550ml 乙醇漂洗 2 次。将所述固体用 2L 的甲苯在热萃取器中萃取 5 天,并随后从脱气的二噁烷中重结晶 4 次。在 5×10^{-6} 毫巴和约 330°C 下升华产物。

[0159] 产率:79.9g(理论值的 49%);分析数据: T_g (DSC)146°C,纯度 > 99.98%。

[0160] 实施例 4:合成 N,N,N',N'-四(3,4-二甲基苯基)-9,9'-螺二芴-2,7-二胺(HTM4)

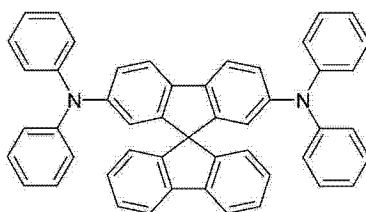
[0161]



[0162] 以类似于实施例 1 的方法进行合成,其中区别在于使用 118.7g 二(3,4-二甲基苯基)胺(Wie-Flex Technology)代替二对甲苯基胺。在从二噁烷中结晶四次并升华(10^{-5} 毫巴,345°C)之后,获得无色固体状的 70g(90mmol,43%)N,N,N',N'-四(3,4-二甲基苯基)-9,9'-螺二芴-2,7-二胺(HTM4)。分析数据: T_g (DSC)133°C,纯度(HPLC)> 99.98%。

[0163] 比较例 C1:合成 N,N,N',N'-四苯基-9,9'-螺二芴-2,7-二胺(HTMC1)

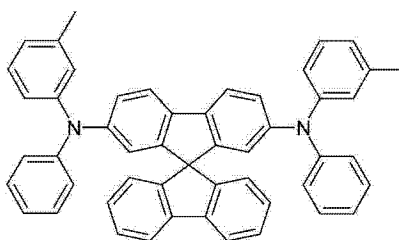
[0164]



[0165] 以类似于实施例 1 的方法进行合成,其中区别在于使用 89.2g 二苯胺代替二对甲苯基胺。在从甲苯中结晶六次并升华(10^{-5} 毫巴, 320°C)之后,获得无色固体状的 53.5g (82mmol, 39%)的 N,N,N',N'-四苯基-9,9'-螺二苈-2,7-二胺(HTMC1)。分析数据: T_g (DSC) 112°C ,纯度(HPLC) $> 99.98\%$ 。

[0166] 比较例 C2:合成 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-9,9'-螺二苈-2,7-二胺(HTMC2)

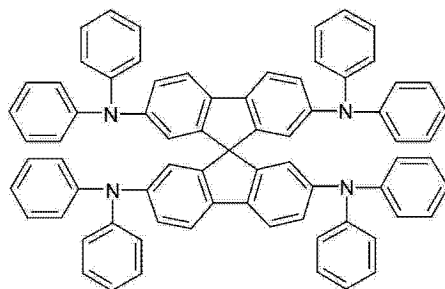
[0167]



[0168] 以类似于实施例 1 的方法进行合成,其中区别在于使用 96.6g (间甲基苯基)苯胺代替二对甲苯基胺。在从甲苯中结晶十次并升华(10^{-5} 毫巴, 320°C)之后,获得无色固体状的 50.1g (74mmol, 35%)N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-9,9'-螺二苈-2,7-二胺(HTMC2)。分析数据: T_g (DSC) 102°C ,纯度(HPLC) 99.98% 。

[0169] 比较例 C3:合成 N,N,N',N',N'',N'',N''',N'''-八苯基-9,9'-螺二苈-2,2',7,7'-二胺(HTMC3)

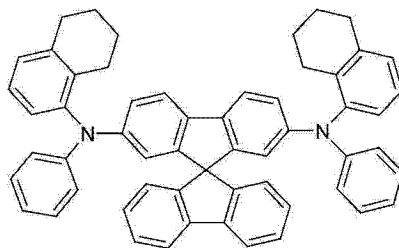
[0170]



[0171] 如 EP 1442007 (实施例 1)中描述的进行合成。为获得 $> 99.98\%$ 的纯度,所述产物被重结晶 6 次,和随后升华(405°C ; 5×10^{-5} 毫巴) 2 次。 T_g (DSC) 135°C ,纯度(HPLC) $> 99.98\%$ 。

[0172] 比较例 C4:合成 N,N'-二苯基-N,N'-双(5,6,7,8-四氢-1-萘基)-9,9'-螺二苈-2,7-二胺(HTMC4)

[0173]



[0174] 如 US 7273953 (实施例 17 ; 化合物 I-15) 中描述的进行合成。为获得 > 99.98% 的纯度, 所述产物被重结晶 6 次, 和随后升华 (330°C ; 2×10^{-5} 毫巴) 2 次。T_g (DSC) 121°C, 纯度 (HPLC) > 99.98%。

[0175] II. 所述材料热稳定性的研究

[0176] 研究以下化合物在 OLED 制造中的气相沉积特性 (即温度)。随后在所谓的回火试验中研究所述材料在相应温度下的稳定性。在此处遵循以下步骤:

[0177] a) 在研究蒸发器 (Lesker, 型号 TUR-035) 中确定以 0.2nm/s 的速度气相沉积相应材料的温度。

[0178] b) 然后, 在至少比 a) 中所确定温度高 50°C 的温度下, 将材料样品 (100mg) 在真空下熔融密封到石英安瓿瓶中, 并储存 7 天 (在马弗炉中)。至少 50°C 的增加对应于实验的经验值: 它大致是当传输到标准的生产设备 (例如 Tokki) 中时预期的增加值。

[0179] c) 在 7 天之后, 冷却所述安瓿瓶, 打开, 并研究内部材料的纯度 (通过 HPLC 和 H-NMR)。

[0180] 获得的结果总结在以下的表中:

材料	在 Lesker 设备中的温度 [°C]	在回火试验中的温度 [°C]	回火试验前的纯度	回火试验后的纯度
HTM1	180	240	>99.98%	>99.98%
HTM2	170	240	>99.98%	>99.98%
[0181] HTM3	225	280	>99.98%	>99.98%
HTM4	180	240	>99.98%	>99.98%
HTMC1	165	220	>99.98%	>99.98%
HTMC2	170	220	~99.98%	~99.98%
HTMC3	285	340	>99.98%	~99.53%

[0182] 所述研究显示, 与相应的四氨基取代的螺二芴例如 HTMC3 相比较, 本发明的材料在应用相关的温度下具有增加的热稳定性。

[0183] III. 无定形膜的形成和稳定性

[0184] 通过真空蒸发 (Lesker 研究蒸发器, 参见上文) 在两个石英片上涂覆如下每一化合物的 100nm 厚的膜。将这些片转移到填充氩的手套箱中, 在手套箱中研究它们的外观和透明度。

[0185] 然后, 将所述薄膜在两个不同温度下在手套箱中储存 4 个星期, 然后进行再评价。

[0186] 研究的结果总结在以下表中:

[0187]

材料	气相沉积后即刻测得的薄膜性能	在 22°C 下 4 周后的薄膜性能	在 65°C 下 4 周后的薄膜性能
HTM1	+++	+++	++
HTM2	+++	+++	++
HTM3	+++	+++	+++
HTM4	+++	+++	+++
HTMC1	++	0	--
HTMC2	+++	++	0
HTMC3	+++	+++	+++

[0188] 通过肉眼观察并拍摄显微照片来评价薄膜的性能 :+++ = 清澈的透明膜, 没有缺陷 ;++ = 清澈的透明膜, 很少的小缺陷 ;+ = 透明膜, 许多小缺陷 ;0 = 透明膜, 具有清楚可见晶粒 ;- = 稍微模糊的薄膜 ;-- = 模糊的薄膜 ;--- = 非常模糊的薄膜或完全结晶的部分。

[0189] 所述研究显示, 与相应的未取代或低级烷基取代的比较化合物 (HTMC1 和 HTMC2) 相比较, 本发明的材料具有改进的成膜性能和膜稳定性。

[0190] IV. 溶液的稳定性

[0191] 为研究所述材料是否同样适合用于印刷方法, 将所述材料溶解在有机溶剂中。通过在 60°C 下在氮饱和的溶剂中搅拌相应的材料 6 小时以进行溶解。冷却之后, 研究所述溶液。对于储藏试验, 将所述溶液转移到玻璃瓶中 (洁净室, 空气) 并储存在 25°C 的溶剂柜中。在 4 星期之后, 再研究所述溶液。研究溶液中所述化合物的浓度、任何的结晶和可能的分解 (为此目的, 在每一情况下使样品在真空中除去溶剂, 并通过 H-NMR 和 HPLC 研究纯度)。

[0192]

材料	溶剂	溶解后即刻			储存 4 周后		
		浓度 [g/l]	纯度 [%]	沉淀?	浓度 [g/l]	纯度 [%]	沉淀?
HTM1	苯甲醚	15	99.98	无	15	99.98	无
HTM2	苯甲醚	20	99.98	无	20	99.98	无
HTM3	4-甲基-苯甲醚	15	99.98	无	15	99.98	无
HTM4	4-甲基-苯甲醚	20	99.98	无	20	99.98	无
HTMC1	4-甲基-苯甲醚	15	99.98	无	13	99.98	有
HTMC3	4-甲基-苯甲醚	12	99.98	无	~10	99.98	有
HTMC4	苯甲醚	20	99.98	无	20	98.68 ^{*)}	无

[0193] ^{*)}H-NMR 显示表征在四氢化萘环中形成过氧化物的信号。

[0194] 所述研究显示,本发明的材料具有改进的溶液稳定性,特别是更少结晶和化学降解。

[0195] V. 器件实施例

[0196] 按照 WO 04/058911 中的一般方法制造本发明的 OLED 和现有技术的 OLED,根据此处所述的环境(层厚度的改变,使用的材料)而调整所述方法。

[0197] 在以下实施例中提供了多种 OLED 的结果。涂覆有 50nm 厚度的结构化 ITO (氧化铟锡)的玻璃板形成基底,其中 OLED 施加在该基底上。所述 OLED 原则上具有以下的层结构:基底/空穴传输层(HTL)/任选的中层(IL)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/任选的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/任选的电子注入层(EIL)和最后的阴极。阴极由厚度为 100nm 的铝层形成。所述 OLED 的确切结构显示于表 1 中。用于制造所述 OLED 的材料显示于表 3 中。

[0198] 在真空中室中通过热气相沉积施加所有的材料。发光层在此处总是由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)组成,所述发光掺杂剂(发光体)与所述一种或多种基质材料以特定体积比例通过共蒸发混合。例如 H1:SEB 1 (95%:5%)的信息在此处意思是,在该层中,材料 H1 以 95%的体积比例存在,和在该层中,SEB1 以 5%的体积比例存在。类似地,电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。

[0199] 通过标准方法表征 OLED。为此目的,测定电致发光光谱,电流效率(以 cd/A 测定),功率效率(以 lm/W 测定),和外部量子效率(EQE,以百分比测定),其作为发光密度的函数,是从电流-电压-发光密度特性线计算的,和寿命。所述寿命被定义为发光密度从特定的初始发光密度 I_0 下降到某一比例后所经历的时间。符号 LD50 意思是所述寿命是发光密度下降到 $0.5 \cdot I_0$ (到 50%)的时间,即,从例如 6000cd/m^2 下降到 3000cd/m^2 的时间。

[0200] 本发明的化合物尤其可用作空穴注入和空穴传输材料。在此处使用本发明的化合物 HTM1 至 HTM4。化合物 HTMC2 和 HTMC3 用作现有技术的比较化合物。说明了包含发蓝光的掺杂剂 SEB1 的 OLED。获得的关于所述 OLED 的性能数据总结在表 2 中。使用 HTMC 材料进行称作 0-C1 至 0-C6 的试验,并将其作为比较例。使用本发明的材料制造本发明的 OLED 0-1 至 0-10。

[0201] 表 1

[0202]

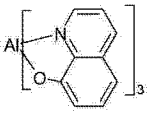
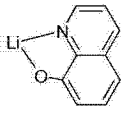
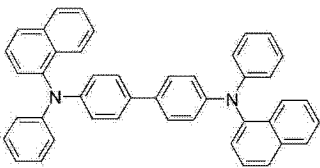
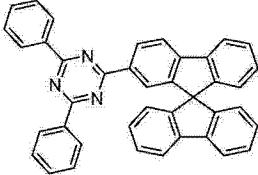
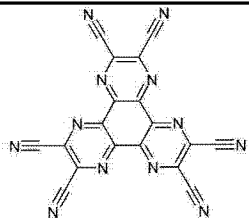
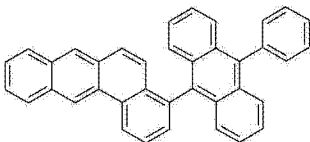
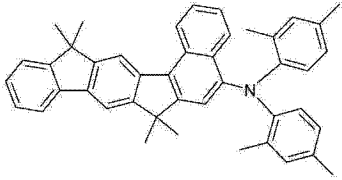
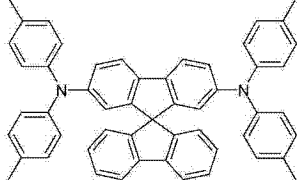
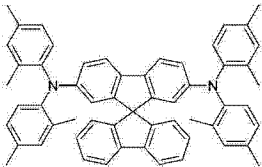
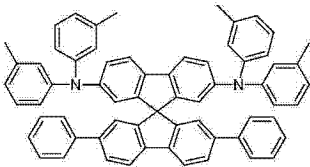
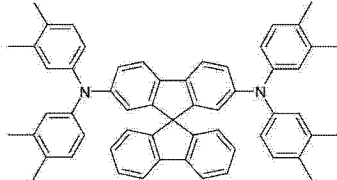
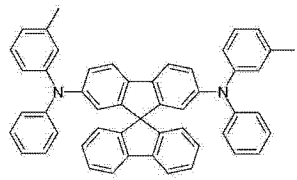
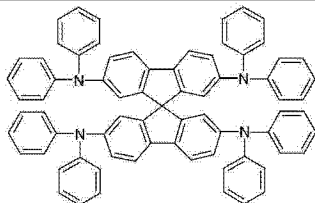
实施例	HTL 厚度/nm	IL 厚度/nm	EBL 厚度/nm	EML 厚度/nm	ETL 厚度/nm	EIL 厚度/nm
O-C1	HTMC3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-C2	HTMC3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	
O-C3	HTMC3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1 25 nm	LiQ 3 nm
O-C4	HTMC3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	Alq 25 nm	LiF 1 nm
O-C5	HTMC2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1 25 nm	LiQ 3 nm
O-C6	HTMC2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	Alq 25 nm	LiF 1 nm
O-1	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-2	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	
O-3	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1 25 nm	LiQ 3 nm
O-4	HTM1 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	Alq 25 nm	LiF 1 nm
O-5	HTM2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-6	HTM2 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	
O-7	HTM3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-8	HTM3 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	
O-9	HTM4 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(50%):LiQ(50%) 25 nm	
O-10	HTM4 40 nm	HIL1 5 nm	NPB 25 nm	H1(95%):SEB1(5%) 25 nm	ETM1(25%):LiQ(70%) 25 nm	

[0203] 表 2

[0204]

实施例	在 1000 cd/m ² 下的效率 [cd/A]	在 1000 cd/m ² 下的电压 [V]	在 1000 cd/m ² 下的 CIE		在 6000 cd/m ² 下的 LD50 [小时]
			x	y	
O-C1	7.3	3.7	0.142	0.145	230
O-C2	7.0	4.0	0.141	0.146	450
O-C3	8.7	3.2	0.142	0.148	120
O-C4	4.3	5.4	0.153	0.160	390
O-C5	8.7	3.3	0.141	0.146	125
O-C6	4.2	5.6	0.155	0.160	370
O-1	7.4	3.7	0.142	0.148	240
O-2	7.0	3.9	0.140	0.144	470
O-3	8.6	3.1	0.140	0.147	130
O-4	4.3	5.5	0.155	0.158	410
O-5	7.3	3.7	0.141	0.146	230
O-6	7.0	4.0	0.142	0.144	440
O-7	7.2	3.8	0.143	0.143	240
O-8	7.1	4.1	0.139	0.147	470
O-9	7.3	3.7	0.141	0.148	240
O-10	7.0	4.0	0.143	0.144	430

[0205] 表 3

	
Alq ₃	LiQ
	
NPB	ETM1
	
HIL1	H1
	
SEB1	HTM1
	
HTM2	HTM3
	
HTM4	HTMC2
	
HTMC3	

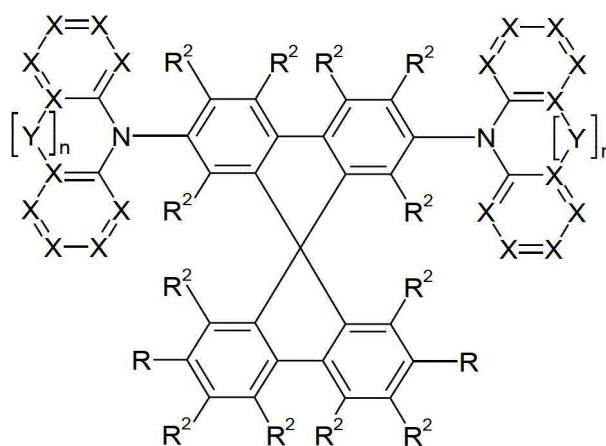
[0206]

[0207] 显示的实施例证实,本发明的材料高度适合用作电子器件中的空穴注入材料或空穴传输材料。获得的性能数据证实,与现有技术相比较,由此获得了类似良好或改进的结果。

专利名称(译)	用于电子器件的化合物		
公开(公告)号	CN102823010A	公开(公告)日	2012-12-12
申请号	CN201180015928.1	申请日	2011-02-28
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	海因里希贝克尔 约亨施魏格尔 胡贝特施普赖策 弗兰克福格斯 霍尔格海尔		
发明人	海因里希·贝克尔 约亨·施魏格尔 胡贝特·施普赖策 弗兰克·福格斯 霍尔格·海尔		
IPC分类号	H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/006 C07C211/61 C07C2103/94 H01L51/5048 H01L51/0059 Y02E10/549 C07C2603/94 C09B57/008		
代理人(译)	张爽 郭国清		
优先权	102010013068 2010-03-26 DE		
其他公开文献	CN102823010B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及具有通式 (I) 的螺二芴基本骨架的化合物，其用作电子器件中的功能材料，特别是用于在有机电致发光器件的电荷传输层和/或发光层中使用。本发明还涉及制备本发明化合物的方法，以及涉及包含本发明化合物的混合物。本发明还涉及所述通式 (I) 的化合物在电子器件中的用途，和涉及包含所述通式 (I) 化合物的电子器件。



通式 (I) ,