



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105531348 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 27

(21) 申请号 201480050188. 9

H05B 33/10(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 08. 13

(30) 优先权数据

13004411. 8 2013. 09. 11 EP

13005961. 1 2013. 12. 20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/002223 2014. 08. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/036078 DE 2015. 03. 19

(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 菲利普·斯托塞尔 尼尔斯·克嫩

(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 吴润芝 郭国清

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

权利要求书9页 说明书68页

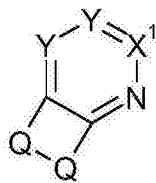
(54) 发明名称

杂环化合物

(57) 摘要

本发明涉及杂环化合物和含有这些化合物的
电子器件,特别是有机电致发光器件。

1. 通式(1)的化合物



式(1)

其中所用的符号如下：

Q在每种情况下是相同或不同的并且是X=X、O、NR、S、SO、SO₂、PR、POR或BR，其中至少一个Q是X=X；

X¹是CR、N，优选是CR；

X在每种情况下是相同或不同的并且是N或CR，优选是CR；

Y在每种情况下是相同或不同的并且是CR；

R在每种情况下是相同或不同的并且是H、D、F、Cl、Br、I、N(R¹)₂、CN、NO₂、OH、COOH、C(=O)N(R¹)₂、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹、OSO₂R¹，具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团，或具有3至20个碳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R¹基团取代，其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S或CONR¹代替并且其中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I或CN代替，或具有5至60个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系，或具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团，或具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团，或具有10至40个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的二芳基氨基基团、二杂芳基氨基基团或芳基杂芳基氨基基团；同时，两个相邻的R基团一起也可形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

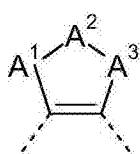
R¹在每种情况下是相同或不同的并且是H、D、F、Cl、Br、I、N(R²)₂、CN、NO₂、Si(R²)₃、B(OR²)₂、C(=O)R²、P(=O)(R²)₂、S(=O)R²、S(=O)₂R²、OSO₂R²，具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团，或具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，所述基团中的每个可被一个或多个R²基团取代，其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S或CONR²代替并且其中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替，或具有5至60个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R²基团取代的芳族或杂芳族环系，或具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团，或具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团，或具有10至40个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的二芳基氨基基团、二杂芳基氨基基团或芳基杂芳基氨基基团；同时，两个或更多个相邻的R¹基团一起或者R¹与R一起可形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

R²在每种情况下是相同或不同的并且是H、D、F或具有1至20个碳原子的脂族、芳族和/或杂芳族烃基基团，其中一个或多个氢原子也可被F代替；同时，两个或更多个R²取代基一起

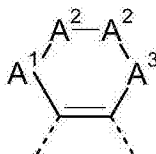
也可形成单环或多环的脂族环系；

其特征在于

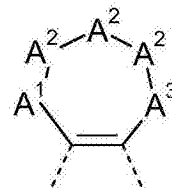
两个Y基团的各自的R基团与杂芳族环的碳原子一起形成下式的环：



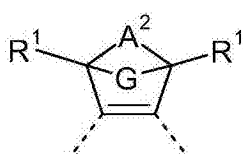
式(5)



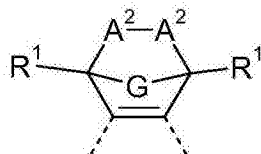
式(6)



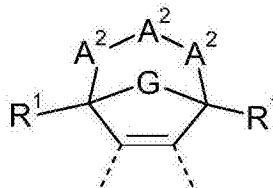
式(7)



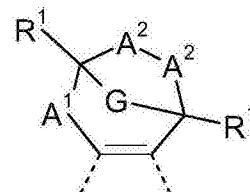
式(8)



式(9)



式(10)



式(11)

其中

A^1 、 A^3 在每种情况下是相同或不同的并且是 $C(R^3)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$ ；

A^2 是 $C(R^1)_2$ 、O、S、 NR^3 或 $C(=O)$ ；

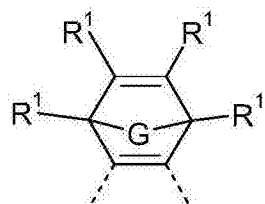
G是选自以下的二价基团：O、S、 $N(R^2)$ 、 $B(R^2)$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 $C=C(R^2)_2$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $P(R^2)$ 和 $P(=O)R^2$ ，具有1、2或3个碳原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代的亚烷基基团， $-CR^2=CR^2-$ 或具有5至14个芳族环原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代的邻位键合的亚芳基或亚杂芳基基团；

并且其中所述式(5)至(11)中所示的碳碳双键对应于来自所述式(5)至(11)的基团所结合的杂芳族环的芳族双键；

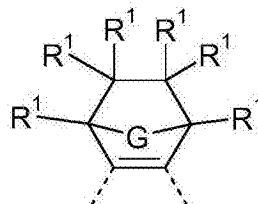
R^3 在每种情况下是相同或不同的并且是F，具有1至10个碳原子的直链烷基或烷氧基基团，具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团，所述基团中的每个可被一个或多个 R^2 基团取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、O、S或 $CONR^2$ 代替，并且其中一个或多个氢原子可被D或F代替，或具有5至24个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系，或具有5至24个芳族环原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团，或具有5至24个芳族环原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团；同时，键合至同一碳原子的两个 R^3 基团一起可形成脂族或芳族环系并且因此形成螺环系；另外， R^3 与相邻的R或 R^1 基团可形成脂族环系；

其条件是前述基团中两个相同的杂原子没有彼此直接键合并且两个 $C=O$ 基团没有彼此直接键合，并且另外，

如果所述两个Y基团一起是式(12)或(13)的环结构

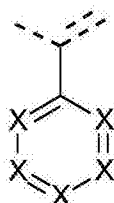


式(12)



式(13),

则所述X¹基团不是式(14)的基团

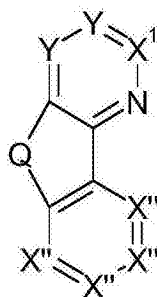


式(14),

其中X如上文所限定并且虚线表示所述X¹基团的碳原子与式(1)的包含X¹基团的环的另外两个碳原子连接的键。

2. 如权利要求1所述的化合物,其特征在于具有所述X¹基团的杂芳族环系是具有10至30个、优选10至24个、更优选10至18个芳族环原子的体系。

3. 如权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述化合物具有以下具有式(15)的一般结构:



式(15)

其中X''在每种情况下是相同或不同的并且是CR¹或N,优选是CR¹,其中所用的符号各自如上文所限定。

4. 如权利要求1至3中的一项或多项所述的化合物,其特征在于Q在每种情况下是相同或不同的并且是X=X。

5. 如权利要求1至4中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,在所述式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)和/或(11)之一的环结构中,所述A¹、A²和A³基团中不超过两个并且优选不超过一个是O、S或NR³,并且非常优选所述A¹、A²和A³基团都不是O、S或NR³。

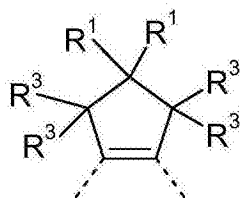
6. 如权利要求1至5中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,在所述式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)和/或(11)之一的环结构中,所述A¹和A³基团中的至少一个是相同或不同的并且是O或NR³并且A²是C(R¹)₂。

7. 如权利要求1至6中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,在所述式(5)、(6)、

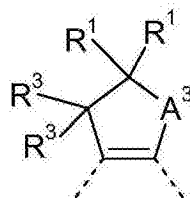
(7)、(8)、(9)、(10)和/或(11)之一的环结构中,所述 A^1 和 A^3 基团在每种情况下是相同或不同的并且是 $C(R^3)_2$, A_2 是 $C(R^1)_2$, 优选 $C(R^3)_2$, 更优选 CH_2 。

8. 如权利要求1至7中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于, 在式(8)、(9)、(10)和/或(11)的环结构中, 键合至桥头的 R^1 基团是H、D、F或 CH_3 。

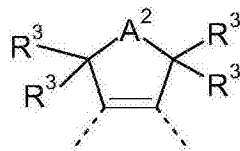
9. 如权利要求1至8中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于, 在式(1)的结构中, 两个Y基团形成下式(5-A)、(5-B)、(5-C)、(5-D)、(5-E)和/或(5-F)之一的环结构:



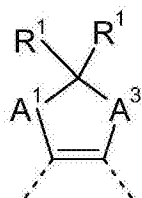
式(5-A)



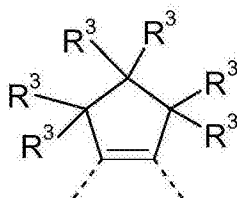
式(5-B)



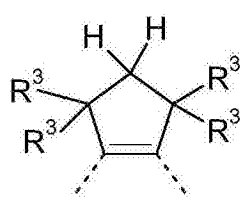
式(5-C)



式(5-D)



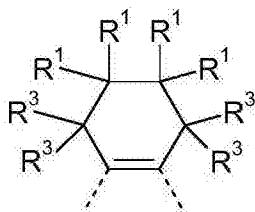
式(5-E)



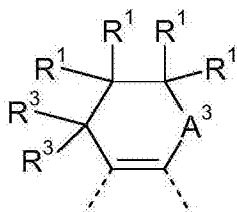
式(5-F)

其中 A^1 、 A^2 和 A^3 在每种情况下是相同或不同的并且是O或 NR^3 , 虚线表示所述两个Y基团与式(1)的包含 X^1 基团的环连接的键并且 R^1 和 R^3 各自如上文所限定。

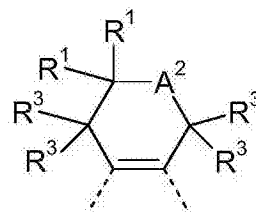
10. 如权利要求1至9中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于, 在式(1)的结构中, 两个Y基团形成下式(6-A)至(6-F)之一的环结构:



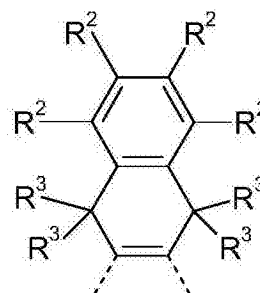
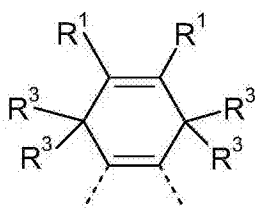
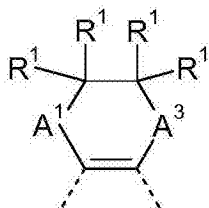
式(6-A)



式(6-B)



式(6-C)



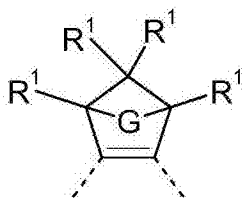
式(6-D)

式(6-E)

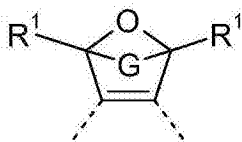
式(6-F)

其中 A^1 、 A^2 和 A^3 在每种情况下是相同或不同的并且是O或 NR^3 ，虚线是所述两个Y基团与式(1)的包含 X^1 基团的环连接的键， R^1 和 R^3 各自如上文所限定。

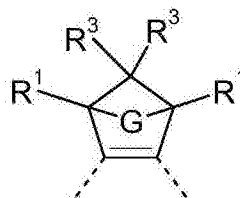
11. 如权利要求1至10中的一项或多项所述的化合物，其特征在于，在式(1)的结构中，两个Y基团形成下式(8-A)至(8-C)之一的环结构：



式(8-A)



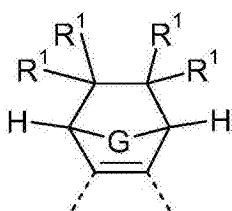
式(8-B)



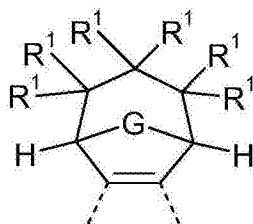
式(8-C)

其中所用的符号各自如上文所限定并且虚线表示所述两个Y基团与式(1)的包含 X^1 基团的环连接的键。

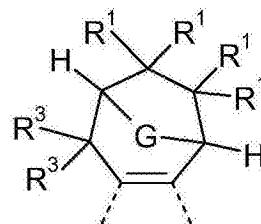
12. 如权利要求1至11中的一项或多项所述的化合物，其特征在于，在式(1)的结构中，两个Y基团与用于形成A环而存在的基团一起形成下式(9-A)、(10-A)和(11-A)之一的环结构：



式(9-A)



式(10-A)



式(11-A)

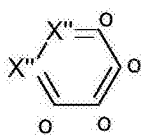
其中所用的符号各自如上文所限定并且虚线表示所述两个Y基团与式(1)的包含 X^1 基团的环连接的键。

13. 如权利要求1至12中的一项或多项所述的化合物，其特征在于所述化合物具有所述式(5)至(11)的至少两种环结构。

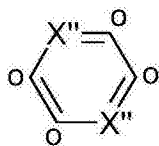
14. 如权利要求1至13中的一项或多项所述的化合物，其特征在于所述化合物具有式 $CyG(CyH)_n$ 的结构，其中 CyG 和 CyH 在每种情况下一起形成环并且符号和标记如下：

n 是2或3；

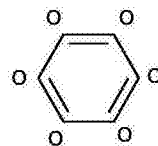
CyG 是选自下式的结构要素



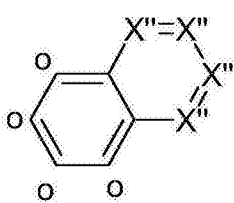
(CyG-1)



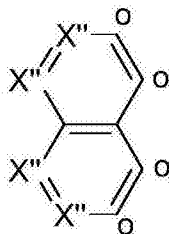
(CyG-2)



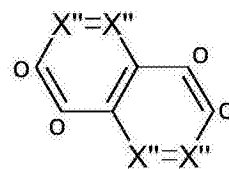
(CyG-3)



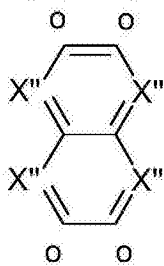
(CyG-4)



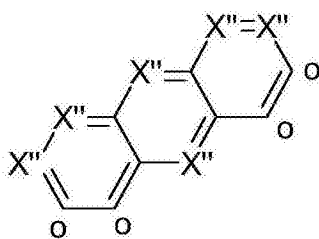
(CyG-5)



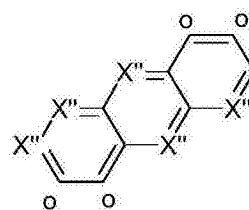
(CyG-6)



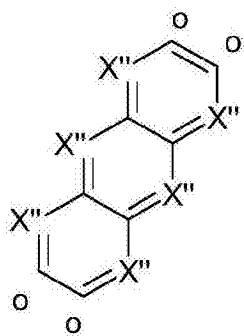
(CyG-7)



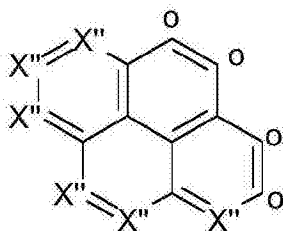
(CyG-8)



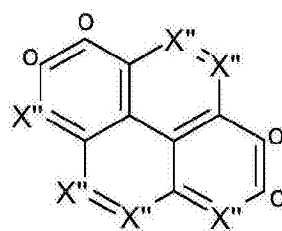
(CyG-9)



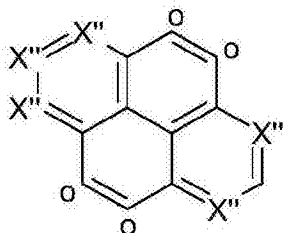
(CyG-10)



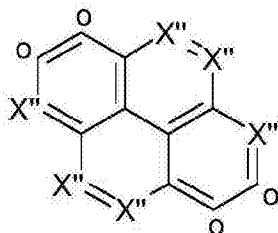
(CyG-11)



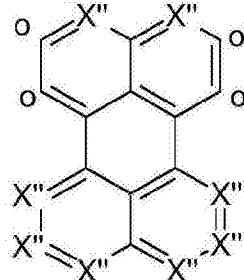
(CyG-12)



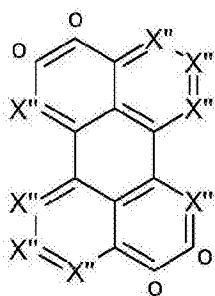
(CyG-13)



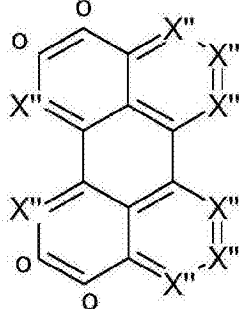
(CyG-14)



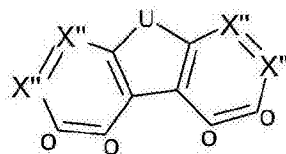
(CyG-15)



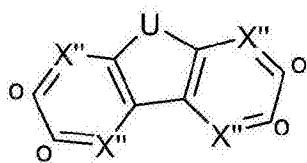
(CyG-16)



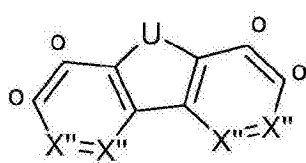
(CyG-17)



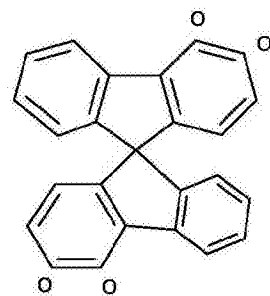
(CyG-18)



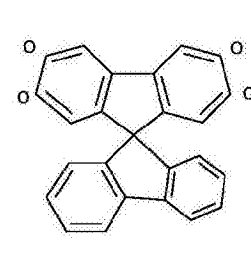
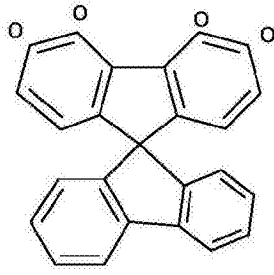
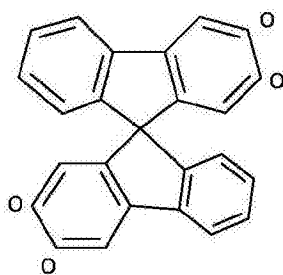
(CyG-19)

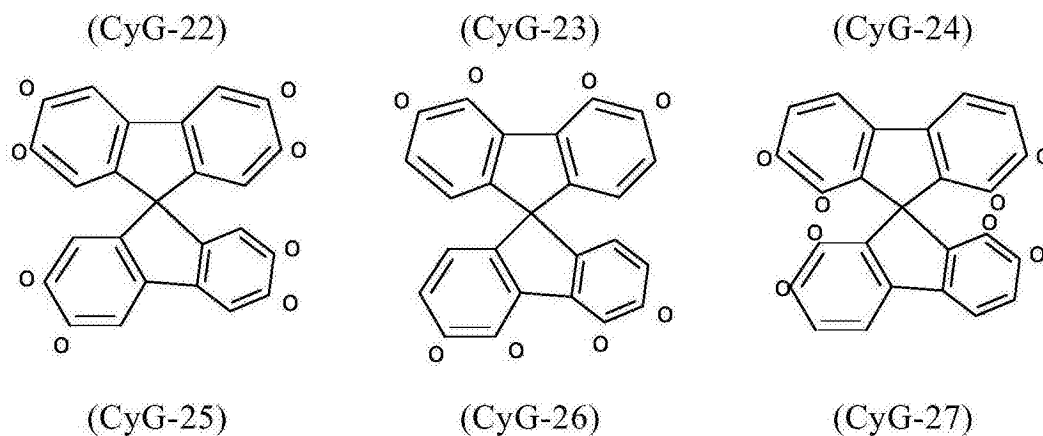


(CyG-20)

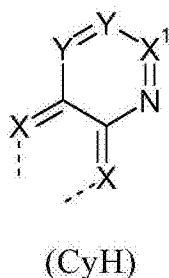


(CyG-21)





并且CyH是下式的至少一种结构要素：



其中所用的符号如上文所限定，U选自O、S、C(R)₂、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、S=O、SO₂、P(R)和P(=O)R，式CyH中的虚线指示与CyG连接的键，并且CyH在每种情况下在由“o”指示的位置结合至CyG以形成环。

15. 一种低聚物、聚合物或树枝状大分子，其含有一种或多种如权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物，其中存在一个或多个从所述化合物至所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键。

16. 一种组合物，其包含至少一种如权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物和/或如权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子和至少一种另外的有机功能材料。

17. 一种制剂，其包含至少一种如权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物、如权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子和/或至少一种如权利要求16所述的组合物和至少一种溶剂。

18. 一种用于制备如权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或如权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子的方法，其特征在于至少一种芳伯胺与至少一种β-酮乙烯醇反应得到β-酮烯胺化合物，其随后被环化。

19. 一种如权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物、如权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子或如权利要求16所述的组合物的用途，其在电子器件中用作空穴阻挡材料、电子注入材料和/或电子传输材料。

20. 一种电子器件，其包含至少一种如权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物、如权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子或如权利要求16所述的组合物，其中所述电子器件优选选自有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机电致发光器件、有机太阳能电池(OSC)、有机光检测器、有机光感受器，优选有机电致发光器件。

21. 如权利要求20所述的电子器件,其特征在于所述电子器件是还选自如下的有机电致发光器件:有机发光晶体管(OLET)、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC、LEC、LEEC)、有机激光二极管(O-laser)和有机发光二极管(OLED),优选OLEC和OLED,非常优选OLED。

杂环化合物

[0001] 本发明涉及适用于电子器件中的杂环化合物。本发明还涉及其制备方法和涉及电子器件。

[0002] 含有有机、有机金属和/或聚合物半导体的电子器件正变得越来越重要,并且出于成本考虑和由于其性能而被用于许多商业产品中。此处的实例包括复印机、有机或聚合物发光二极管(OLED或PLED)中以及读出和显示器件中的有机类电荷传输材料(例如三芳基胺类空穴传输体)或复印机中的有机光感受器。有机太阳能电池(O-SC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机集成电路(O-IC)、有机光放大器和有机激光二极管(O-laser)正处于开发的后期并且可具有重大的未来意义。

[0003] 不管相应的最终用途如何,这些电子器件中的许多具有以下的一般层结构,所述结构可针对特定应用而进行调整:

[0004] (1)基底,

[0005] (2)电极,其通常是金属或无机的,但也可由有机或聚合物导电材料构成,

[0006] (3)一个或多个电荷注入层或一个或多个中间层,其例如补偿通常由导电性掺杂聚合物构成的电极中的不均匀性(“平坦化层”),

[0007] (4)有机半导体,

[0008] (5)可能的另外的电荷传输、电荷注入或电荷阻挡层,

[0009] (6)反电极,其材料如(2)中所指定,

[0010] (7)封装。

[0011] 以上布置是有机电子器件的一般结构,其有可能组合各种层,以使得在最简单情况下的结果是由其间具有有机层的两个电极构成的布置。在这种情况下,有机层实现所有功能,包括在OLED情况下的发光。这种类型的体系例如在WO 90/13148 A1中基于聚(对亚苯基)进行了描述。

[0012] 已知的电子器件具有有用的特性概况。然而,持续需要改进这些器件的特性。

[0013] 这些特性尤其包括电子器件解决限定问题所具有的能量效率。在可能基于低分子量化合物或基于聚合物材料的有机发光二极管的情况下,光输出尤其应该足够高以使得必须施加最小量的电功率来达到特定的光通量。另外,最小电压对于实现限定的发光度还应该是必需的。另一个特定问题是电子器件的寿命。

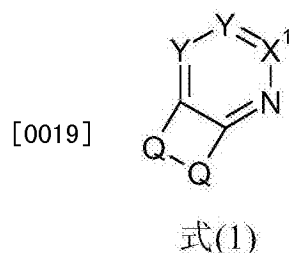
[0014] 因此,本发明的一个目的是提供新型化合物,所述化合物导致具有改进特性的电子器件。特定目的是提供在效率、工作电压和/或寿命方面展现改进特性的空穴阻挡材料、电子注入材料、电子传输材料、用于混合基质体系的电子传输基质材料和/或单重态基质材料。此外,所述化合物应该能够以非常简单的方式加工,并且尤其展现出良好的溶解性和膜形成性(film formation)。

[0015] 另一个目的可被认为是非常廉价地和以稳定的质量提供具有优异性能的电子器件。

[0016] 此外,应该有可能为了许多目的而使用或改造电子器件。更具体地,应在宽的温度范围内维持电子器件的性能。

[0017] 已发现,令人惊讶地,这些目的和未明确指定但可以从本文中以引言方式讨论的上下文的联系直接推断或辨别的其它目的可通过具有权利要求1的所有特征的化合物来实现。本发明化合物的适当修改在回引权利要求1的从属权利要求中受到保护。

[0018] 因此,本发明提供包含至少一种式(1)的结构化合物



[0020] 其中所用的符号如下:

[0021] Q在每种情况下是相同或不同的并且是X=X、O、NR、S、SO、SO₂、PR、POR或BR,其中至少一个Q是X=X;

[0022] 优选的是,Q在每种情况下是相同或不同的并且是X=X、SO₂、BR、O或NR,其中至少一个Q是X=X;

[0023] 非常优选的是,Q在每种情况下是相同或不同的并且是X=X、O或NR,其中至少一个Q是X=X;

[0024] 非常特别优选的是,Q在每种情况下是相同或不同的并且是X=X或O,其中至少一个Q是X=X;

[0025] 特别优选的是两个Q都是X=X;

[0026] X¹是CR、N,优选是CR;

[0027] X在每种情况下是相同或不同的并且是N或CR,优选是CR;

[0028] Y在每种情况下是相同或不同的并且是CR;

[0029] R在每种情况下是相同或不同的并且是H,D,F,Cl,Br,I,N(R¹)₂,CN,NO₂,OH,COOH,C(=O)N(R¹)₂,Si(R¹)₃,B(OR¹)₂,C(=O)R¹,P(=O)(R¹)₂,S(=O)R¹,S(=O)₂R¹,OSO₂R¹,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,或具有3至20个碳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R¹基团取代,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S或CONR¹代替并且其中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I或CN代替,或具有5至60个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团,或具有10至40个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的二芳基氨基基团、二杂芳基氨基基团或芳基杂芳基氨基基团;同时,两个相邻的R基团一起也可形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0030] R¹在每种情况下是相同或不同的并且是H,D,F,Cl,Br,I,N(R²)₂,CN,NO₂,Si(R²)₃,B(OR²)₂,C(=O)R²,P(=O)(R²)₂,S(=O)R²,S(=O)₂R²,OSO₂R²,具有1至20个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,或具有3至20个碳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

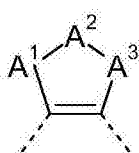
R^2 基团取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 代替并且其中一个或多个氢原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替,或具有5至60个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团,或具有10至40个芳族环原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代的二芳基氨基基团、二杂芳基氨基基团或芳基杂芳基氨基基团;同时,两个或更多个相邻的 R^1 基团一起或者 R^1 与 R 一起可形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0031] R^2 在每种情况下是相同或不同的并且是 H 、 D 、 F 或具有1至20个碳原子的脂族、芳族和/或杂芳族烃基基团,其中一个或多个氢原子也可被 F 代替;同时,两个或更多个 R^2 取代基一起也可形成单环或多环的脂族环系;

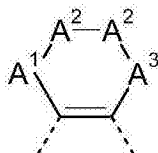
[0032] 其特征在于

[0033] 两个 Y 基团的各自的 R 基团与杂芳族环的碳原子一起形成下式的环:

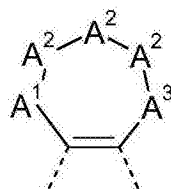
[0034]



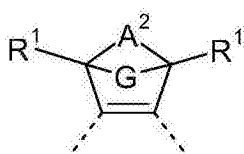
式(5)



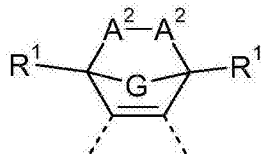
式(6)



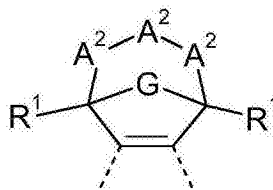
式(7)



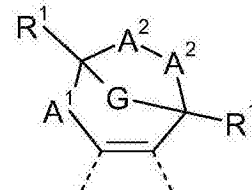
式(8)



式(9)



式(10)



式(11)

[0035] 其中

[0036] A^1 、 A^3 在每种情况下是相同或不同的并且是 $C(R^3)_2$ 、 O 、 S 、 NR^3 或 $C(=O)$;

[0037] A^2 是 $C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 NR^3 或 $C(=O)$;

[0038] G 是选自以下的二价基团: O 、 S 、 $N(R^2)$ 、 $B(R^2)$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 $C=C(R^2)_2$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $P(R^2)$ 和 $P(=O)R^2$,具有1、2或3个碳原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代的亚烷基基团, $-CR^2=CR^2-$ 或具有5至14个芳族环原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代的邻位键合的亚芳基或亚杂芳基基团;

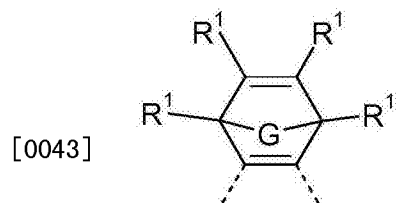
[0039] 并且其中式(5)至(11)中所示的碳碳双键对应于来自式(5)至(11)的基团所结合的杂芳族环的芳族双键;

[0040] R^3 在每种情况下是相同或不同的并且是 F ,具有1至10个碳原子的直链烷基或烷氧基基团,具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,所述基团中的每个可被一个或多个 R^2 基团取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、

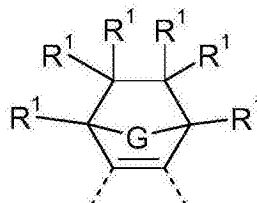
NR²、O、S或CONR²代替,并且其中一个或多个氢原子可被D或F代替,或具有5至24个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R²基团取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至24个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或具有5至24个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团;同时,键合至同一碳原子的两个R³基团一起可形成脂族或芳族环系并且因此形成螺环系;另外,R³与相邻的R或R¹基团可形成脂族环系;

[0041] 其条件是前述基团中两个相同的杂原子没有彼此直接键合并且两个C=O基团没有彼此直接键合,并且另外,

[0042] 如果两个Y基团一起形成式(12)或(13)的环结构

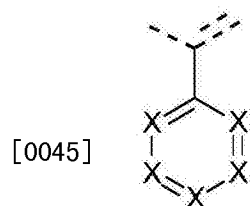


式(12)



式(13),

[0044] 则X¹基团不是式(14)的基团



式(14)

[0046] 其中X如上文所限定并且虚线表示X¹基团的碳原子与式(1)的包括X¹基团的环的另外两个碳原子连接的键。

[0047] 优选的是所述式(1)化合物中的G选自O,N(R²),具有1、2或3个碳原子并且可被一个或多个R²基团取代的亚烷基基团,-CR²=CR²-或具有5至14个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的邻位键合的亚芳基或亚杂芳基基团。

[0048] 非常优选的是所述式(1)化合物中的G选自O,具有1、2或3个碳原子并且可被一个或多个R²基团取代的亚烷基基团,-CR²=CR²-或具有5至14个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的邻位键合的亚芳基或亚杂芳基基团。

[0049] 非常特别优选的是所述式(1)化合物中的G选自具有1、2或3个碳原子并且可被一个或多个R²基团取代的亚烷基基团,-CR²=CR²-或具有5至14个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的邻位键合的亚芳基或亚杂芳基基团。

[0050] 如果G是亚烷基基团,则它可能是1,1-亚烷基、1,2-亚烷基或1,3-亚烷基基团。

[0051] 同时,存在基于Y基团的另一个环对于本发明是必要的,优选存在稠合环系,其更优选是脂族的。如从上述式(1)显而易见的是,所述Y基团不含任何酸性苯型质子。在本发明上下文中的酸性苯型质子的含义在下文进一步限定。

[0052] 在所述式(1)的上述结构和指定为优选的这些结构的其它实施方式中,在与所述Y

基团键合的碳原子上在形式上描绘双键。因为这两个碳原子被并入杂芳族体系中并且因此这两个碳原子之间的键在形式上在单键键级与双键键级之间,所以这是化学结构的简化。因此,形式双键的绘制不应该被解释为对所述结构的限制;相反,对本领域技术人员显而易见的是由此的含义是芳族键。

[0053] 当 A^1 和 A^3 是 $C(R^3)_2$ 时,通过以使得 R^3 不是氢的方式限定 A^1 和 A^3 ,实现在式(5)至(7)中不存在酸性苄型质子。在式(8)至(11)中通过所述结构是双环结构来实现不存在酸性苄型质子。由于刚性布置,当 R^1 是H时,其比苄型质子的酸性小得多,因为双环结构的相应阴离子不是稳变异构稳定化的。因此,即使当式(8)至(11)中的 R^1 是H时,这仍是本申请上下文中的非酸性质子。

[0054] 在该上下文中,“相邻的碳原子”是指碳原子彼此直接键合。另外,在基团定义中的“相邻的基团”是指这些基团键合至同一碳原子或键合至相邻的碳原子。这些定义尤其相应地施用于术语“相邻的基团”和“相邻的取代基”。

[0055] 在本发明上下文中的芳基基团含有6至40个碳原子;在本发明上下文中的杂芳基基团含有2至40个碳原子和至少一个杂原子,条件是碳原子与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应理解是指简单的芳族环,即苯,或简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或稠合的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。

[0056] 在本发明上下文中的芳族环系在环系中含有6至60个碳原子。在本发明上下文中的杂芳族环系在环系中含有1至60个碳原子和至少一个杂原子,条件是碳原子与杂原子的总和至少为5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在本发明上下文中的芳族或杂芳族环系应理解是指不必仅含有芳基或杂芳基基团的体系,而是其中两个或更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,该非芳族单元例如是碳、氮或氧原子或羰基基团。例如,诸如9,9'-螺二苄、9,9'-二芳基苄、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系也被视为是在本发明上下文中的芳族环系,同样地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也是如此。另外,其中两个或更多个芳基或杂芳基基团彼此直接键合的体系例如联苯或三联苯同样也被视为芳族或杂芳族环系。

[0057] 在本发明上下文中的环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团被理解是指单环、双环或多环基团。

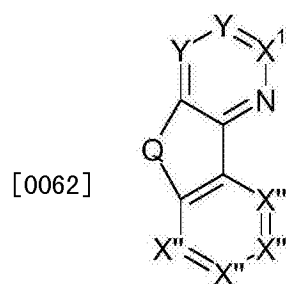
[0058] 在本发明的上下文中,其中单独的氢原子或 CH_2 基团还可被上述基团代替的 C_1 至 C_{40} 烷基基团被理解是指例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、2-戊基、新戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、新己基、环己基、1-甲基环戊基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-双环[2.2.2]辛基、2-双环[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金刚烷基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基、1,1-二甲基-正庚-1-基、1,1-二甲基-正辛-1-基、1,1-二甲基-正癸-1-基、1,1-二甲基-正十二烷-1-基、1,1-二甲基-正十四烷-1-基、1,1-二甲基-正十六烷-1-基、1,1-二甲基-正十八烷-1-基、1,1-二乙基-正己-1-基、1,1-二乙基-正庚-1-基、1,1-二乙基-正辛-1-基、1,1-二乙基-正癸-1-基、1,1-二乙基-正十二烷-1-基、1,1-二乙基-正十四烷-1-基、1,1-二乙基-正十六烷-1-基、1,1-二乙基-正十

八烷-1-基、1-(正丙基)环己-1-基、1-(正丁基)环己-1-基、1-(正己基)环己-1-基、1-(正辛基)环己-1-基和1-(正癸基)环己-1-基基团。烯基基团应理解是指例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基或环辛二烯基。炔基基团应理解是指例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。 C_1 至 C_{40} 烷氧基基团应理解是指例如甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或2-甲基丁氧基。

[0059] 具有5-60个芳族环原子并且在每种情况下也可以被上述基团取代并且可经由任何所希望的位置与芳族或杂芳族环系接合的芳族或杂芳族环系,应理解是指例如衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、苝、蒽、花、荧蒽、苯并荧蒽、并四苯、并五苯、苯并苝、联苯、偶苯、三联苯、三聚苯、苈、螺二苈、二氢菲、二氢苝、四氢苝、顺式或反式茛并苈、顺式或反式单苯并茛并苈、顺式或反式二苯并茛并苈、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、茛并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉、异喹啉、吡啶并喹啉、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、2,7-二氮杂苝、2,3-二氮杂苝、1,6-二氮杂苝、1,8-二氮杂苝、4,5-二氮杂苝、4,5,9,10-四氮杂花、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、吡嗪和苯并噻二唑。

[0060] 此外,可能的情况是,具有 X^1 基团的杂芳族环系是具有10至30个、优选10至24个、更优选10至18个芳族环原子的体系。

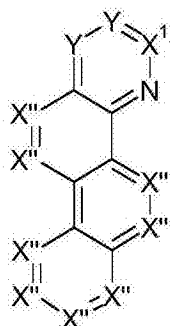
[0061] 优选的化合物是包含式(15)的结构的那些



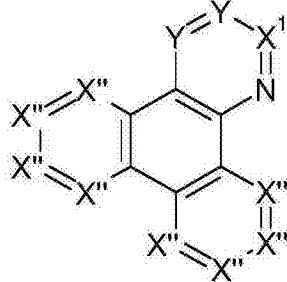
式(15)

[0063] 其中 X'' 在每种情况下是相同或不同的并且是 CR^1 或N,优选是 CR^1 ,其中所用的符号各自如上文所限定。

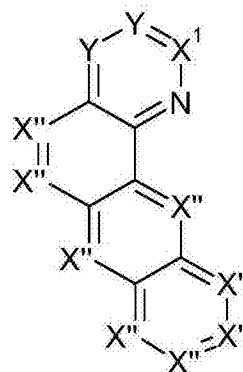
[0064] 此外优选具有式(16)、(17)、(18)、(19)、(20)和/或(21)的结构的化合物



式(16)

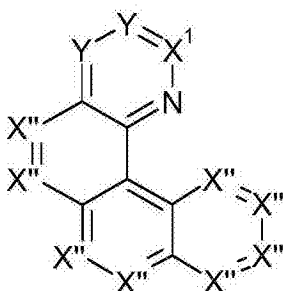


式(17)

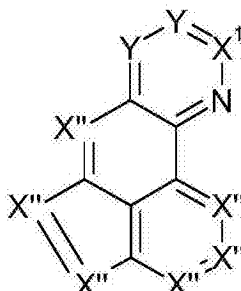


式(18)

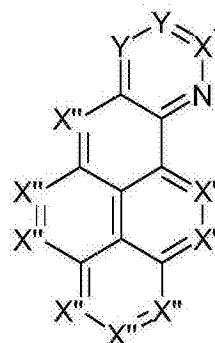
[0065]



式(19)



式(20)



式(21)

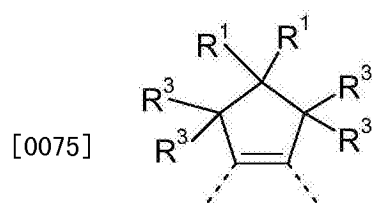
[0066] 其中所用的符号具有上文给出的定义。

[0067] 在本发明的上下文中优选的是式(5)至(11)中 A^2 基团中的不超过一个是除 $C(R^1)_2$ 之外的基团,非常优选的是所有 A^2 基团在每种情况下是相同或不同的并且是 $C(R^1)_2$ 基团。[0068] 在本发明的上下文中非常优选的是式(5)至(11)中 A^1 、 A^3 和 A^2 基团中的不超过一个是除 $C(R^1)_2$ 或 $C(R^3)_2$ 之外的基团,非常优选的是所有 A^1 、 A^3 和 A^2 基团在每种情况下是相同或不同的并且是 $C(R^1)_2$ 或 $C(R^3)_2$ 基团。[0069] 此外优选如下的式(1)化合物,其中在式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)和/或(11)之一的环结构中, A^1 、 A^2 和 A^3 基团中的不超过两个并且优选不超过一个是O、S或 NR^3 ,并且特别优选 A^1 、 A^2 和 A^3 基团都不是O、S或 NR^3 。[0070] 此外优选如下的式(1)化合物,其中不超过一个Y是 $C(=O)$ 并且优选地Y不是 $C(=O)$ 。此外,可能的情况是,在式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)和/或(11)之一的环结构中, A^1 、 A^2 和 A^3 基团中的不超过两个并且优选不超过一个是 $C(=O)$,并且特别优选 A^1 、 A^2 和 A^3 基团都不是 $C(=O)$ 。[0071] 此外优选具有如下特征的化合物:在式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)和/或(11)之一的环结构中, A^1 和 A^3 基团中的至少一个是相同或不同的并且是O或 NR^3 并且 A^2 是 $C(R^1)_2$ 。[0072] 在本发明的另一个配置中,优选如下化合物,其特征在于,在式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)和/或(11)之一的环结构中, A^1 和 A^3 基团在每种情况下是相同或不同的并且是 $C(R^3)_2$,并且 A^2 是 $C(R^1)_2$,优选是 $C(R^3)_2$ 或 CH_2 ,更优选是 CH_2 。

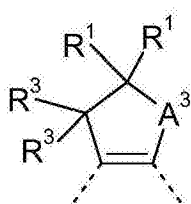
[0073] 此外优选如下化合物,其中在式(8)、(9)、(10)和/或(11)的环结构中,键合至桥头

的 R^1 基团是H、D、F或 CH_3 。

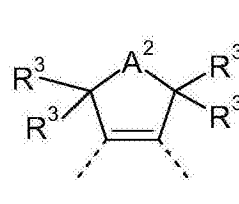
[0074] 此外可能的情况是,在式(1)的结构中,两个Y基团形成下式(5-A)、(5-B)、(5-C)、(5-D)、(5-E)和/或(5-F)之一的环结构:



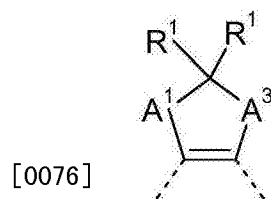
式(5-A)



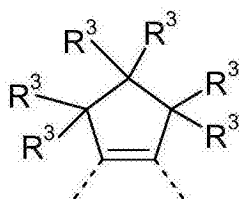
式(5-B)



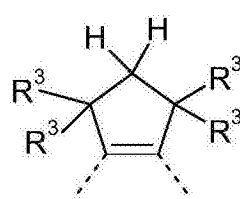
式(5-C)



式(5-D)



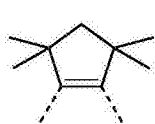
式(5-E)



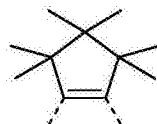
式(5-F)

[0077] 其中 A^1 、 A^2 和 A^3 在每种情况下是相同或不同的并且是O或 NR^3 ,虚线是两个Y基团与式(1)的包含 X^1 基团的环连接的键, R^1 和 R^3 各自如上文所限定。在提及的具有式(5-A)、(5-B)、(5-C)、(5-D)、(5-E)或(5-F)的结构的化合物中,优选具有式(5-A)、(5-B)、(5-C)、(5-E)和/或(5-F)的结构的化合物,特别优选具有式(5-C)、(5-E)和/或(5-F)的结构的化合物。

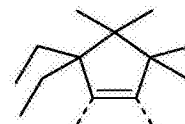
[0078] 特别优选的式(5-A)至(5-F)的基团的实例是以下的式(5-1)至(5-69)的基团:



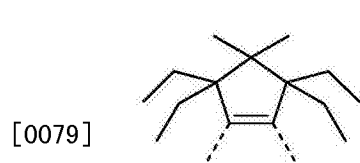
式(5-1)



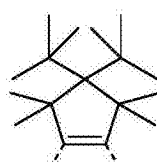
式(5-2)



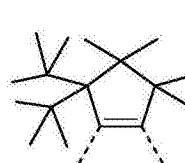
式(5-3)



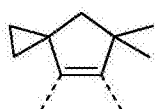
式(5-4)



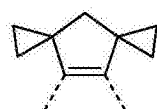
式(5-5)



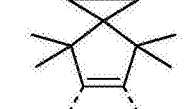
式(5-6)



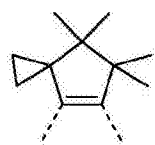
式(5-7)



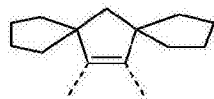
式(5-8)



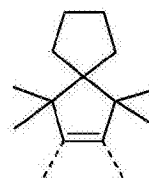
式(5-9)



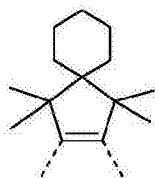
式(5-10)



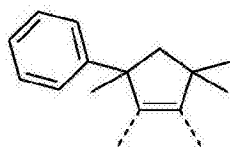
式(5-11)



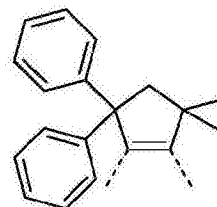
式(5-12)



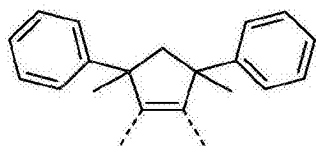
式(5-13)



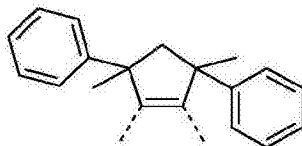
式(5-14)



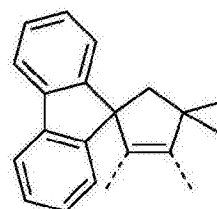
式(5-15)



式(5-16)

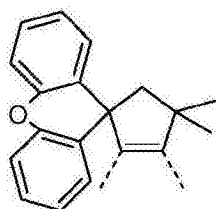


式(5-17)

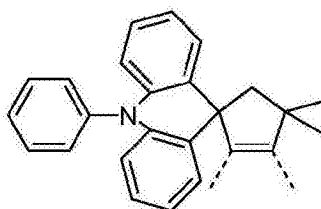


式(5-18)

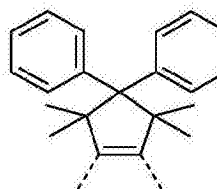
[0080]



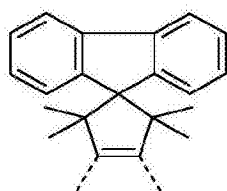
式(5-19)



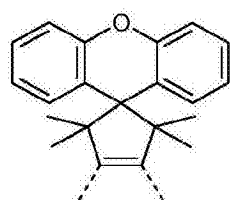
式(5-20)



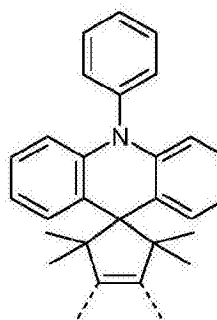
式(5-21)



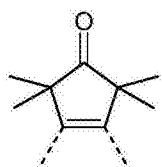
式(5-22)



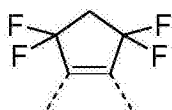
式(5-23)



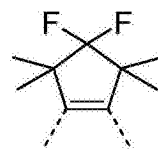
式(5-24)



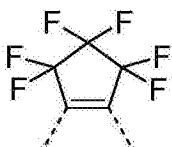
式(5-25)



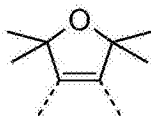
式(5-26)



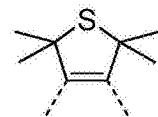
式(5-27)



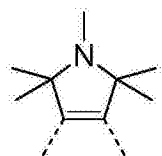
式(5-28)



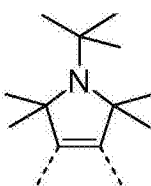
式(5-29)



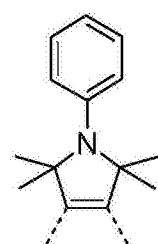
式(5-30)



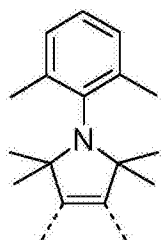
[0081] 式(5-31)



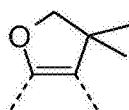
式(5-32)



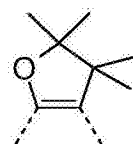
式(5-33)



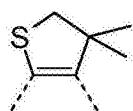
式(5-34)



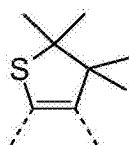
式(5-35)



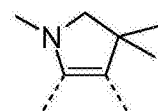
式(5-36)



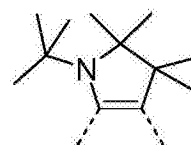
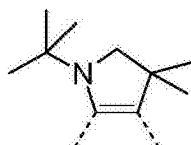
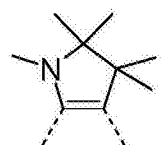
式(5-37)



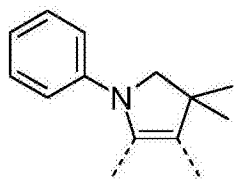
式(5-38)



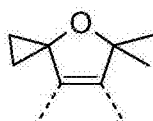
式(5-39)



式(5-40)

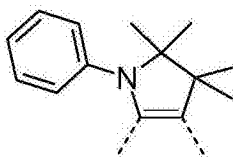


式(5-43)

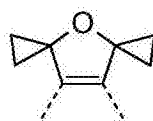


式(5-46)

式(5-41)

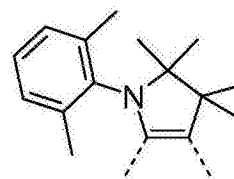


式(5-44)

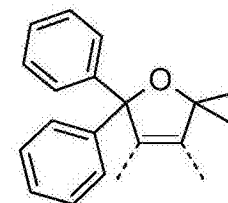


式(5-47)

式(5-42)

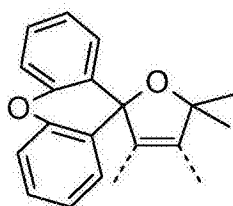


式(5-45)

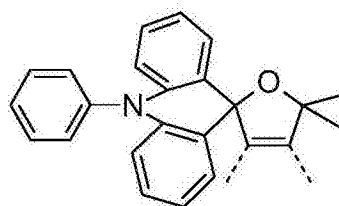


式(5-48)

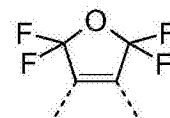
[0082]



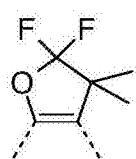
式(5-49)



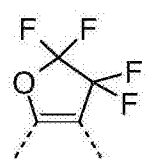
式(5-50)



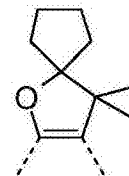
式(5-51)



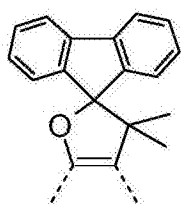
式(5-52)



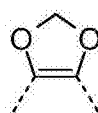
式(5-53)



式(5-54)



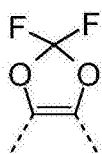
式(5-55)



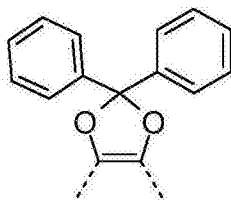
式(5-56)



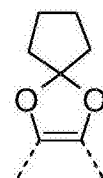
式(5-57)



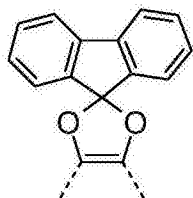
式(5-58)



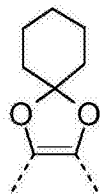
式(5-59)



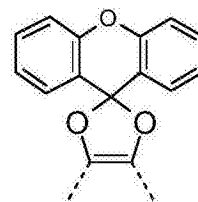
式(5-60)



式(5-61)

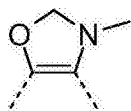


式(5-62)

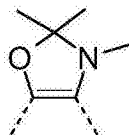


式(5-63)

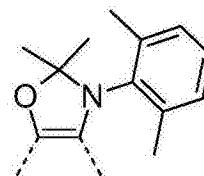
[0083]



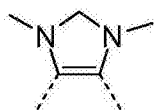
式(5-64)



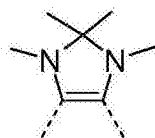
式(5-65)



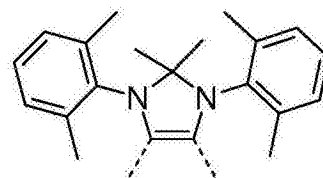
式(5-66)



式(5-67)

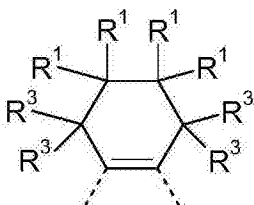


式(5-68)

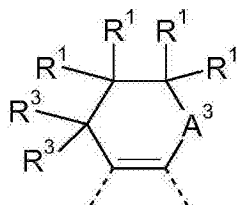


式(5-69)

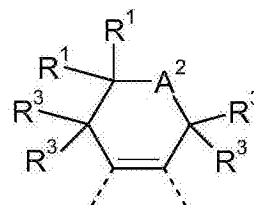
[0084] 在本发明的一个特定方面,可能的情况是,在式(1)的结构中,两个Y基团形成下式(6-A)至(6-F)之一的环结构:



式(6-A)



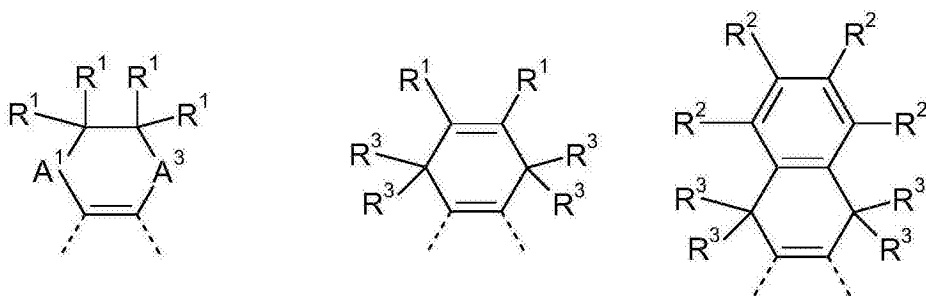
式(6-B)



式(6-C)

[0085]

[0086]



式(6-D)

式(6-E)

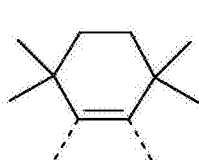
式(6-F)

[0087] 其中 A^1 、 A^2 和 A^3 在每种情况下是相同或不同的并且是O或 NR^3 ，虚线是两个Y基团与式(1)的包含 X^1 基团的环连接的键， R^1 和 R^3 各自如上文所限定。

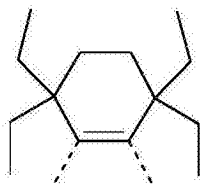
[0088] 在提及的具有式(6-A)至(6-F)的结构化合物中，优选具有式(6-A)、(6-B)、(6-C)、(6-E)和/或(6-F)的结构化合物，特别优选具有式(6-A)、(6-E)和/或(6-F)的结构的那些。

[0089] 特别优选的式(6-A)至(6-F)的基团的实例是以下的式(6-1)至(6-14)的基团：

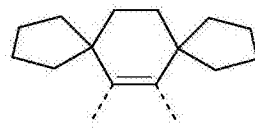
[0090]



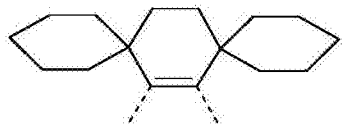
式(6-1)



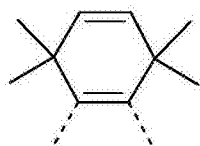
式(6-2)



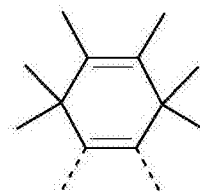
式(6-3)



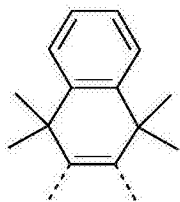
式(6-4)



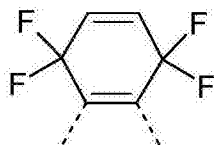
式(6-5)



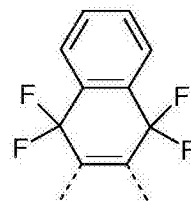
式(6-6)



式(6-7)

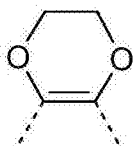


式(6-8)

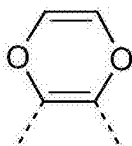


式(6-9)

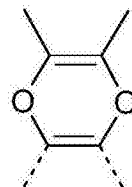
[0091]



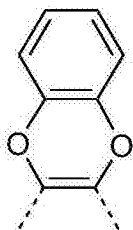
式(6-10)



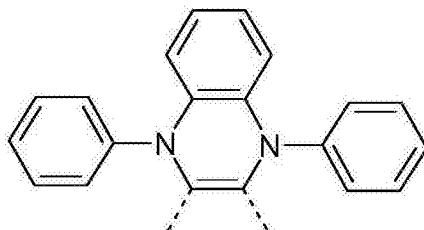
式(6-11)



式(6-12)



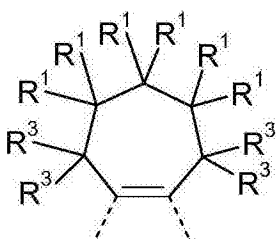
式(6-13)



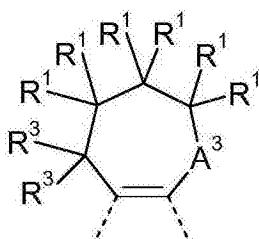
式(6-14)

[0092] 优选地,具有式(1)的结构的化合物中的两个Y基团可形成下式(7-A)至(7-E)之一的环结构:

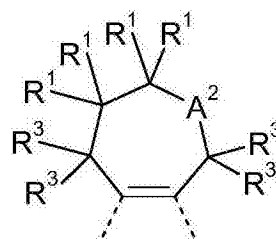
[0093]



式(7-A)

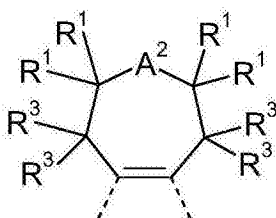


式(7-B)

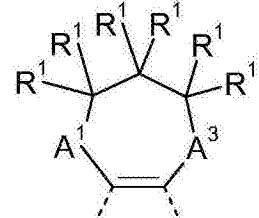


式(7-C)

[0094]



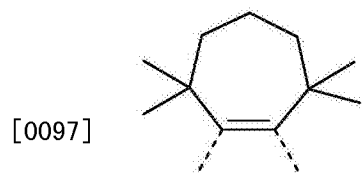
式(7-D)



式(7-E)

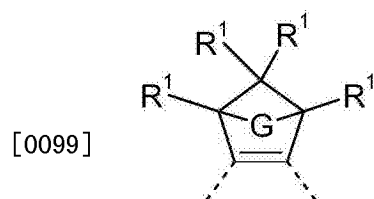
[0095] 其中 R^1 和 R^3 各自如上文所限定, A^1 、 A^2 和 A^3 在每种情况下是相同或不同的并且是O或 NR^3 ,并且虚线是两个Y基团与式(1)的包含 X^1 基团的环连接的键。

[0096] 特别优选的式(7-A)的基团的一个实例是以下的式(7-1)的基团:

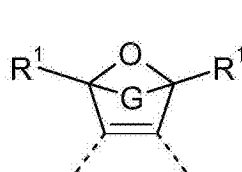


式(7-1)

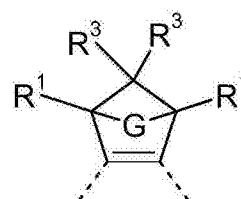
[0098] 优选地,式(1)结构中的两个Y基团可形成下式(8-A)至(8-C)之一的环结构:



式(8-A)



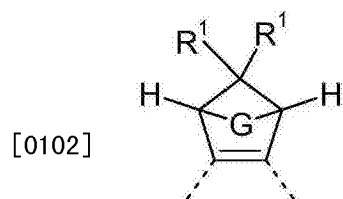
式(8-B)



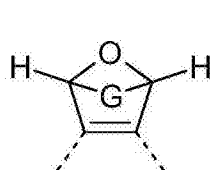
式(8-C)

[0100] 其中所用的符号各自如上文所限定并且虚线表示两个Y基团与式(1)的包含 X^1 基团的环连接的键。在提及的具有根据(8-A)至(8-C)的环结构的化合物中,优选具有式(8-B)和(8-C)的结构的那些化合物,特别优选具有式(8-C)的结构化合物。

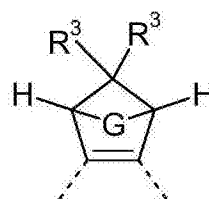
[0101] 甚至更优选的是式(8-A1)至(8-C1)



式(8-A1)

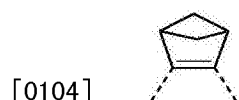


式(8-B1)



式(8-C1)

[0103] 特别优选的式(8-A)和(8-C)的基团的实例是以下的式(8-1)至(8-3)的基团:



式(8-1)



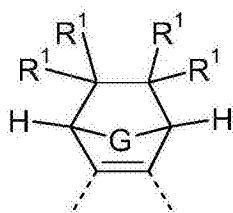
式(8-2)



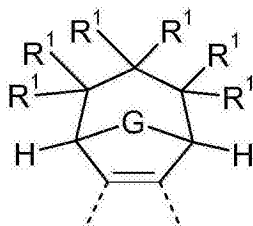
式(8-3)

[0105] 此外优选如下化合物,其中式(1)结构中的两个Y基团形成下式(9-A)、(10-A)和(11-A)之一的环结构:

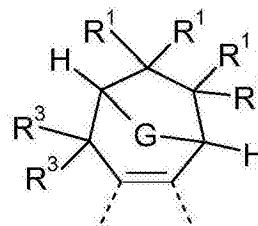
[0106]



式(9-A)



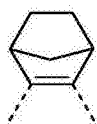
式(10-A)



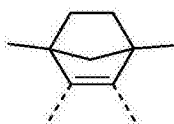
式(11-A)

[0107] 其中所用的符号各自如上文所限定并且虚线表示两个Y基团与式(1)的包含X¹基团的环连接的键。

[0108] 特别优选的式(9-A)、(10-A)和(11-A)的基团的实例是以下的式(9-1)至(9-27)的基团：



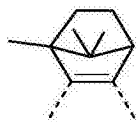
式(9-1)



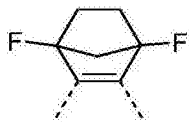
式(9-2)



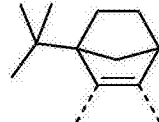
式(9-3)



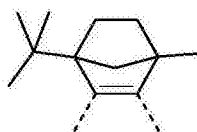
式(9-4)



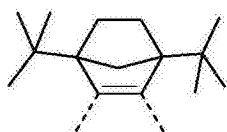
式(9-5)



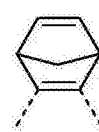
式(9-6)



式(9-7)

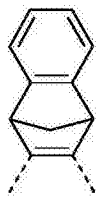


式(9-8)

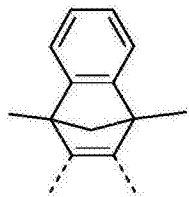


式(9-9)

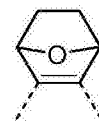
[0109]



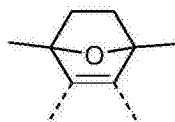
式(9-10)



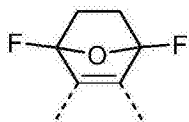
式(9-11)



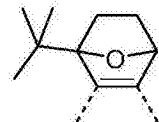
式(9-12)



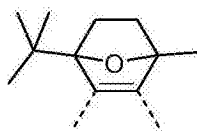
式(9-13)



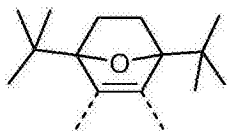
式(9-14)



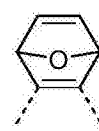
式(9-15)



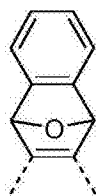
式(9-16)



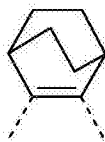
式(9-17)



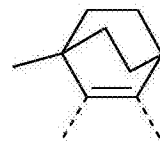
式(9-18)



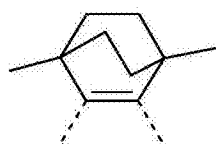
式(9-19)



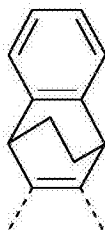
式(9-20)



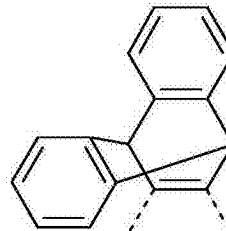
式(9-21)



式(9-22)

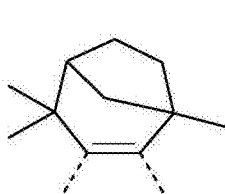


式(9-23)

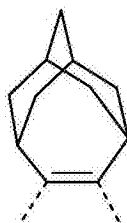


式(9-24)

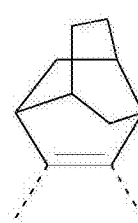
[0110]



式(9-25)



式(9-26)



式(9-27)

[0111] 此外可能的情况是,在式(8)、(8-A)、(8-B)、(8-C)、(9)、(9-A)、(10)、(10-A)、(11)和(11-A)的结构中,G基团是可被一个或多个 R^2 基团取代的1,2-亚乙基基团,其中 R^2 优选地在每种情况下是相同或不同的并且是H或具有1至4个碳原子的烷基基团,或在环中具有6至10个碳原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代、但优选未被取代的邻亚芳基基团,特别是可被一个或多个 R^2 基团取代、但优选未被取代的邻亚苯基基团。

[0112] 此外,可能的情况是,在式(5)至(11)的结构中, R^3 基团在每种情况下是相同或不同的并且是F,具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有3至20个碳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 基团在每种情况下可被 $R^2C=CR^2$ 代替并且一个或多个氢原子可被D或F代替,或具有5至14个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,键合至同一碳原子的两个 R^3 基团可一起形成脂族或芳族环系并且因此形成螺环系;此外, R^3 可与相邻的R或 R^1 基团形成脂族环系。

[0113] 在具有式(5)至(11)的结构的化合物中, R^3 基团可能优选地在每种情况下是相同或不同的并且可能是F,具有1至3个碳原子的直链烷基基团,特别是甲基,或具有5至12个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代、但优选未被取代的芳族或杂芳族环系;同时,键合至同一碳原子的两个 R^3 基团可一起形成脂族或芳族环系并且因此形成螺环系;另外, R^3 可与相邻的R或 R^1 基团形成脂族环系。

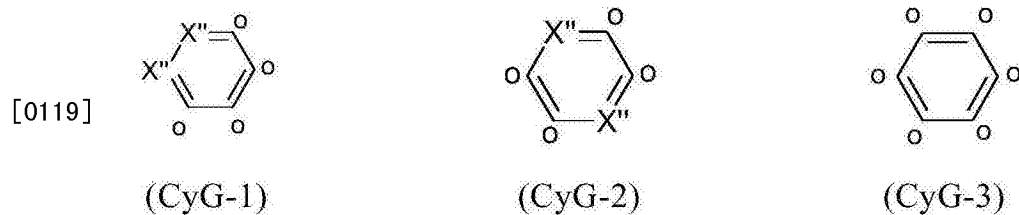
[0114] 优选地,在上文详述的式(1)中和在该式的优选实施方式中不超过三个X符号是N,更优选地在式(1)中不超过两个X符号是N,并且最优选地在式(1)中不超过一个X符号是N。特别优选地,在式(1)结构中所有X符号是CR。

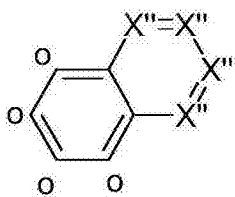
[0115] 更优选地,可能的情况是所述化合物具有式(5)至(11)的至少两种环结构。

[0116] 特别优选的化合物是具有式 $\text{CyG}(\text{CyH})_n$ 的结构的那些,其中CyG和CyH在每种情况下一起形成环并且符号和标记如下:

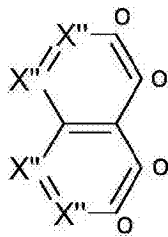
[0117] n是2或3或4,优选地n是2或3;

[0118] CyG是选自下式的结构要素

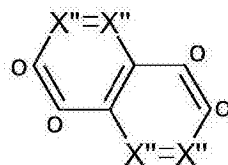




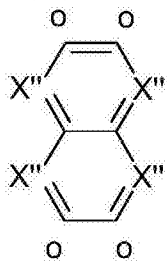
(CyG-4)



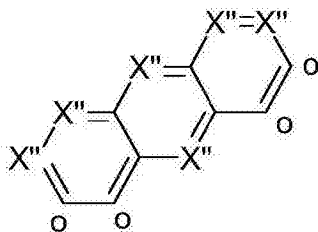
(CyG-5)



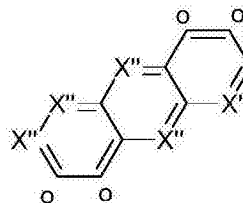
(CyG-6)



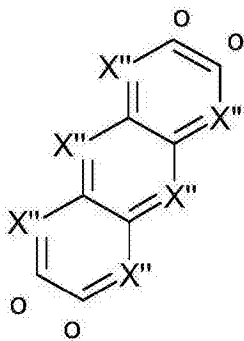
(CyG-7)



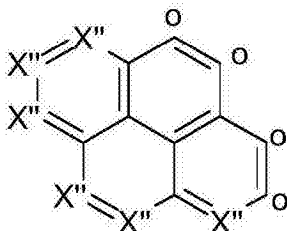
(CyG-8)



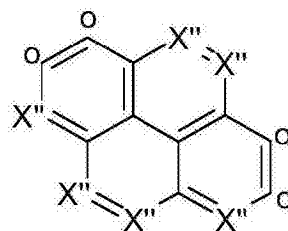
(CyG-9)



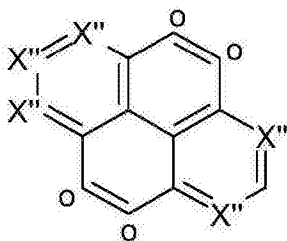
(CyG-10)



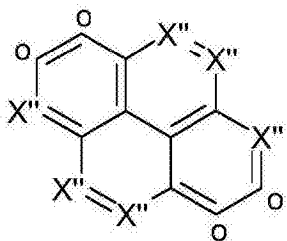
(CyG-11)



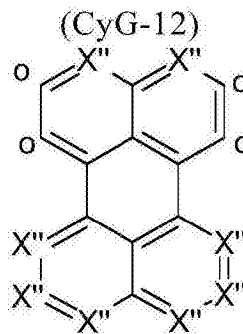
(CyG-12)



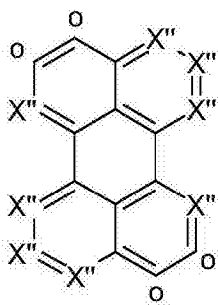
(CyG-13)



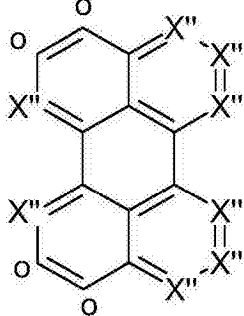
(CyG-14)



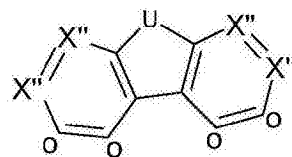
(CyG-15)



(CyG-16)

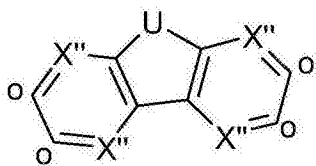


(CyG-17)

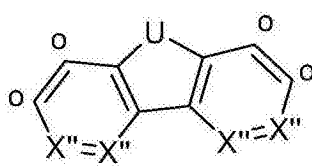


(CyG-18)

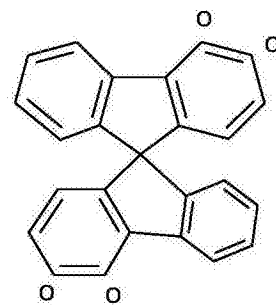
[0120]



(CyG-19)

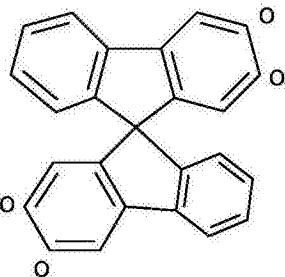


(CyG-20)

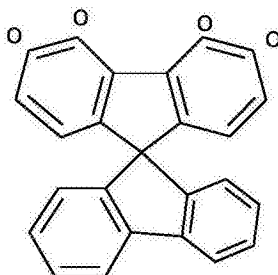


(CyG-21)

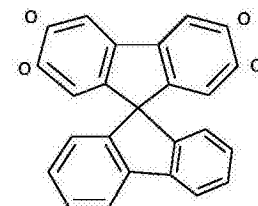
[0121]



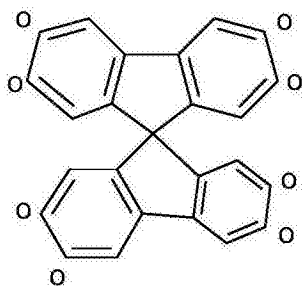
(CyG-22)



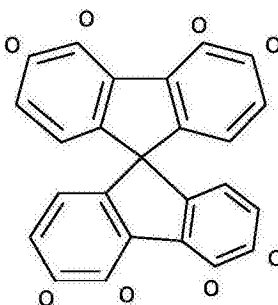
(CyG-23)



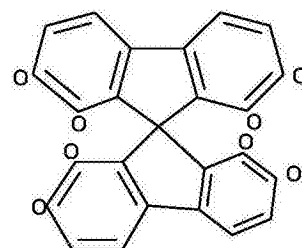
(CyG-24)



(CyG-25)



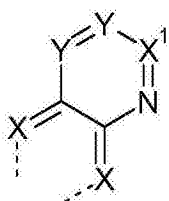
(CyG-26)



(CyG-27)

[0122] 并且CyH是至少一种下式的结构要素：

[0123]



(CyH)

[0124] 其中所用的符号Y、X、X''和X¹如上文所限定，U选自O、S、C(R)₂、N(R)、B(R)、Si(R)₂、C=O、S=O、SO₂、P(R)和P(=O)R，式CyH中的虚线指示与CyG连接的键，并且CyH在每种情况下在由“o”指示的位置结合至CyG以形成环。

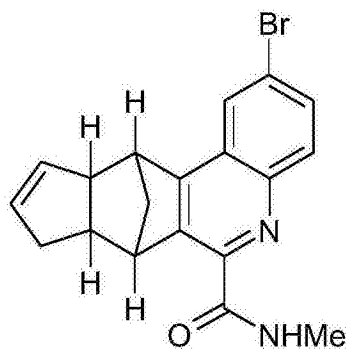
[0125] 在CyG和/或CyH中优选不超过三个X和X''符号是N，在CyG和/或CyH中更优选不超过两个X和X''符号是N，并且在CyG和/或CyH中甚至更优选不超过一个X和X''符号是N。特别优选地，在式CyG(CyH)_n的结构中所有X符号是CR并且所有X''符号是CR¹。

[0126] 显然，在此情况下也涵盖位置异构体，其产生于CyH环的耦合的方式。

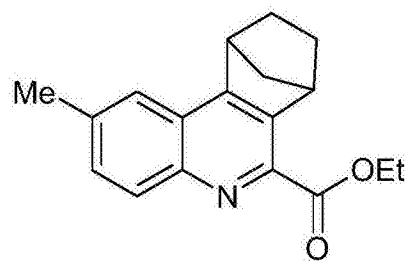
[0127] 包含式(1)结构的本发明杂环化合物根据结构也可能是手性的。当它们含有具有一个或多个立构中心的取代基例如烷基、烷氧基或芳烷基基团时,情况尤其如此。由于杂环化合物的基础结构也可以是手性结构,因此可能形成非对映异构体和多对对映异构体。在这种情况下,本发明化合物包括不同非对映异构体的混合物或相应的外消旋体和单独的分立的非对映异构体或对映异构体。

[0128] 优选地,所述化合物可呈对映异构体混合物的形式,更优选地呈非对映异构体混合物的形式。因此,出乎意料的是,可以增强使用本发明化合物可获得的电子器件的特性。这些特性尤其包括器件的寿命。

[0129] 本发明化合物的优选实施方式在实施例中具体详述,出于本发明的所有目的,这些化合物可单独使用或与其它化合物组合使用。在本发明的一个特定实施方式中,将下式的化合物

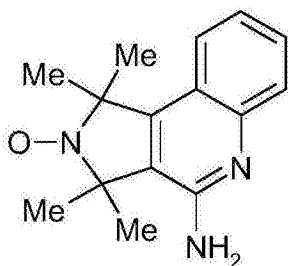


1451566-65-6
1451566-62-3

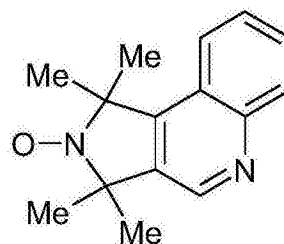


1441062-61-8

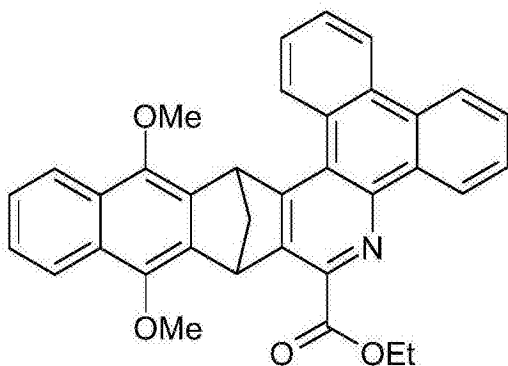
[0130]



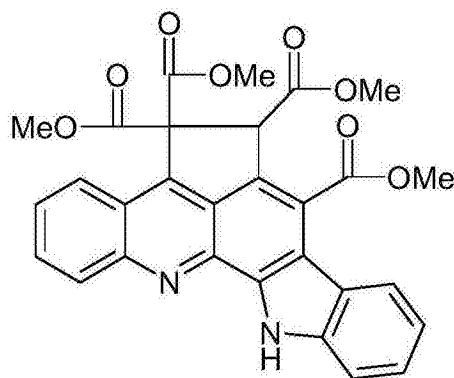
886546-93-6



886546-85-6



879326-96-2



425376-32-5

[0131] 排除保护并且优选地不为式(1)所覆盖。

[0132] 此外可能的情况是,所述式(1)化合物不具有任何N-氧化物、酯或酰胺基团。

[0133] 只要符合权利要求1中指定的条件,上述优选实施方式就可以按需要彼此组合。在本发明的一个特别优选的实施方式中,上述优选实施方式同时适用。

[0134] 本发明化合物在原则上可通过各种方法制备。然而,已发现下文所述的方法是特别合适的。

[0135] 因此,本发明还提供用于制备包含式(1)结构的化合物的方法,其中至少一种芳伯胺与至少一种 β -酮乙烯醇(或互变异构 β -酮醛)反应,得到 β -酮烯胺化合物,其随后环化。

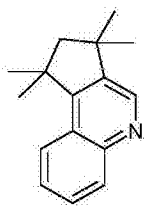
[0136] 上文详述的制备方法的原理在原则上从关于类似化合物的文献已知并且可容易

地被本领域技术人员改造用于制备本发明化合物。其它信息可见于实施例中。

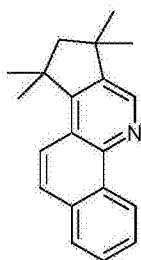
[0137] 通过这些方法,必要时接着进行纯化例如重结晶或升华,有可能以优选大于99% (借助于¹H NMR和/或HPLC测定)的高纯度获得包含式(1)结构的本发明化合物。

[0138] 本发明化合物也可具有合适的取代基,例如相对长的烷基基团(约4至20个碳原子),特别是支链烷基基团,或任选被取代的芳基基团,例如二甲苯基、均三甲苯基或支链的三联苯或四联苯基团,其产生在室温下的在标准有机溶剂例如甲苯或二甲苯中以足够浓度可溶的溶解性,以便能够从溶液中加工络合物。这些可溶性化合物特别良好地适于从溶液例如通过印刷方法加工。此外,应该强调的是,包含至少一种式(1)结构的本发明化合物已经在这些溶剂中具有提高的溶解性。

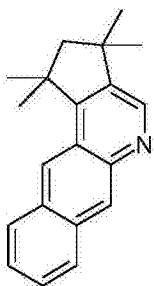
[0139] 以下概述含有本发明化合物的一些实例:



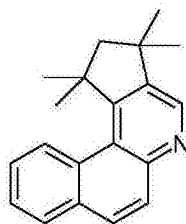
式(E-1)



式(E-2)

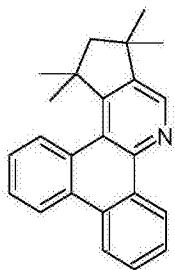


式(E-3)

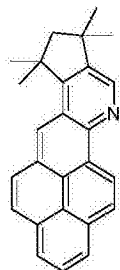


式(E-4)

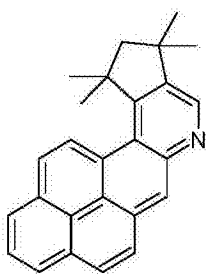
[0140]



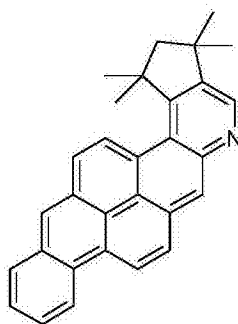
式(E-5)



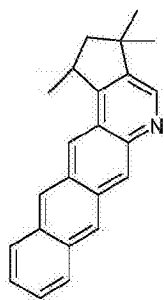
式(E-6)



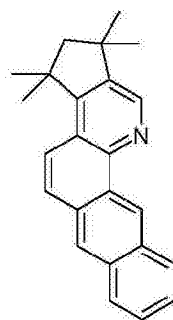
式(E-7)



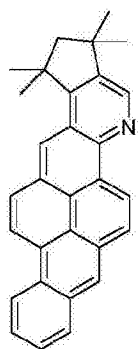
式(E-8)



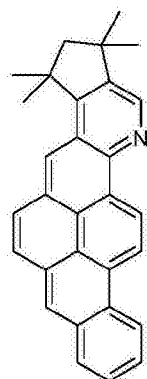
式(E-9)



式(E-10)

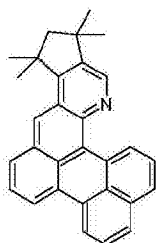


式(E-11)

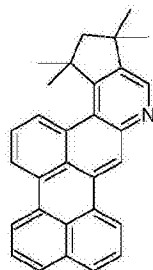


式(E-12)

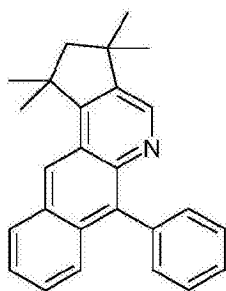
[0141]



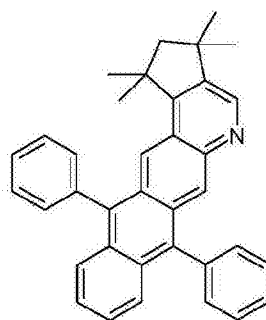
式(E-13)



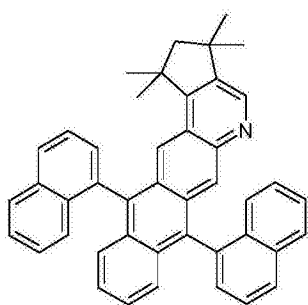
式(E-14)



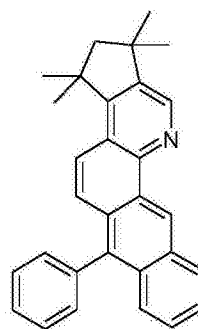
式(E-15)



式(E-16)

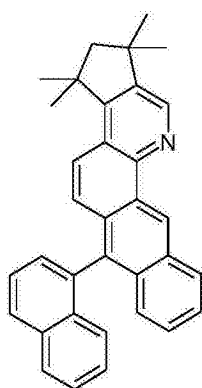


式(E-17)

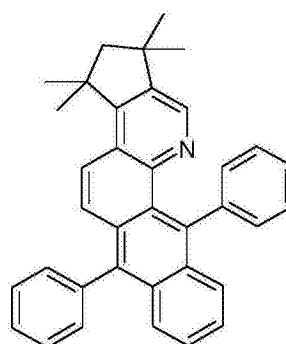


式(E-18)

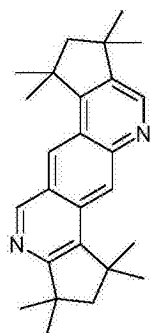
[0142]



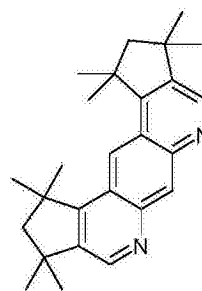
式(E-19)



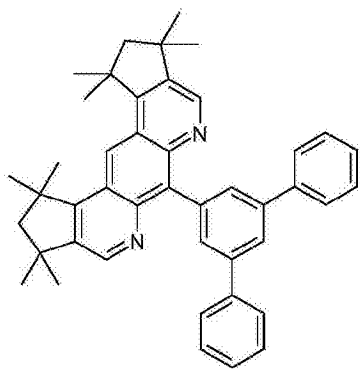
式(E-20)



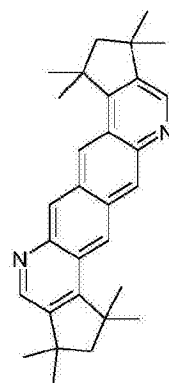
式(E-21)



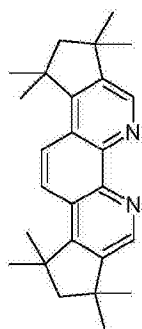
式(E-22)



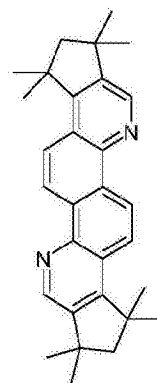
式(E-23)



式(E-24)

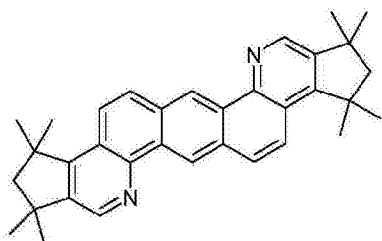


式(E-25)

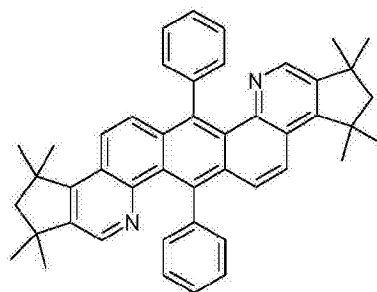


式(E-26)

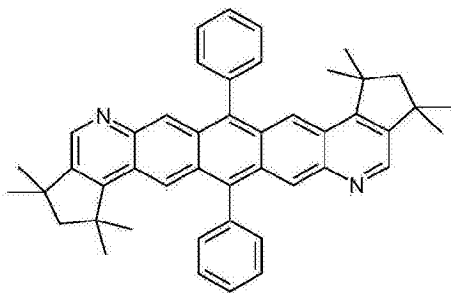
[0143]



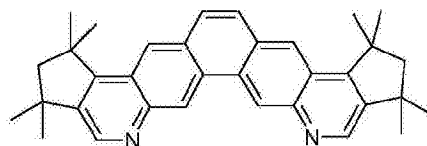
式(E-27)



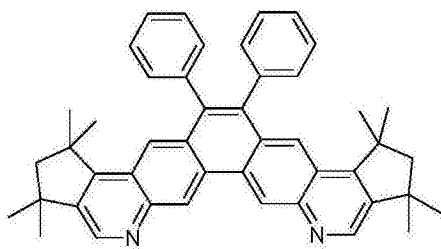
式(E-28)



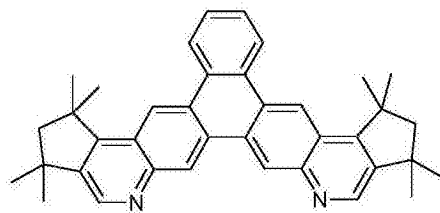
式(E-29)



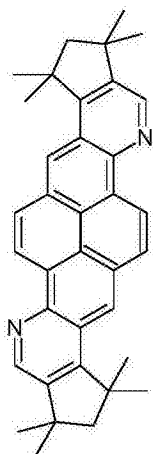
式(E-30)



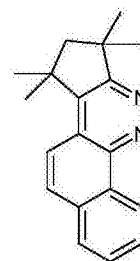
式(E-31)



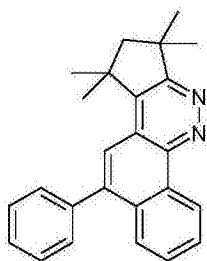
式(E-32)



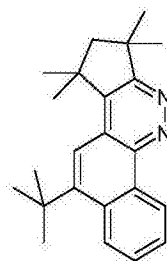
式(E-33)



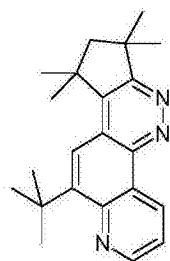
式(E-34)



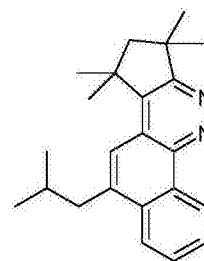
式(E-35)



式(E-36)



式(E-37)



式(E-38)

[0144]

[0145] 本发明化合物还可与聚合物混合。同样可将这些化合物共价地并入聚合物中。这尤其对于被反应性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代或被反应性可聚合基团如烯烃或氧杂环丁烷取代的化合物是可能的。这些可用作制造相应的低聚物、树枝状大分子或聚

合物的单体。低聚或聚合优选经由卤素官能团或硼酸官能团或经由可聚合基团进行。此外可经由这种类型的基团使聚合物交联。本发明的化合物和聚合物能够以交联或未交联层的形式使用。

[0146] 因此,本发明还提供含有上文详述的式(1)结构或本发明化合物中的一种或多种的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中存在一个或多个从本发明化合物或式(1)的结构至所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键。根据式(1)的结构或所述化合物的连接,这些因此形成低聚物或聚合物的侧链或者键合在主链中。所述聚合物、低聚物或树枝状大分子可为共轭的、部分共轭的或非共轭的。所述低聚物或聚合物可为直链、支链或树枝状的。对于低聚物、树枝状大分子和聚合物中的本发明化合物的重复单元,如上所述适用相同优选方式。

[0147] 为制备所述低聚物或聚合物,使本发明的单体进行均聚或与另外的单体进行共聚。优选如下的共聚物,其中式(1)的单元或上述优选实施方式以0.01摩尔%至99.9摩尔%、优选5摩尔%至90摩尔%、更优选20摩尔%至80摩尔%的程度存在。合适并且优选的形成聚合物基本骨架的共聚单体选自苄(例如根据EP 842208或WO 2000/022026)、螺二苄(例如根据EP 707020、EP 894107或WO 2006/061181)、对亚苯基(例如根据WO 92/18552)、咔唑(例如根据WO 2004/070772或WO 2004/113468)、噻吩(例如根据EP 1028136)、二氢菲(例如根据WO 2005/014689)、顺式和反式茚并苄(例如根据WO 2004/041901或WO 2004/113412)、酮(例如根据WO 2005/040302)、菲(例如根据WO 2005/104264或WO 2007/017066)或者多种这些单元。所述聚合物、低聚物和树枝状大分子还可含有其它单元,例如空穴传输单元,特别是基于三芳基胺的那些,和/或电子传输单元。

[0148] 此外,本发明化合物可具有相对低的分子量。因此,本发明还提供具有优选不超过10000g/摩尔、更优选不超过5000g/摩尔并且特别优选不超过3000g/摩尔的分子量的化合物。

[0149] 此外,优选化合物的特征在于它们是可升华的。这些化合物通常具有小于约1200g/摩尔的摩尔质量。

[0150] 此外特别感兴趣的是特征为高玻璃化转变温度的本发明化合物。在这方面,特别优选包含通式(1)的结构的本发明化合物,其具有根据DIN 51005测定的至少70°C、更优选至少110°C、甚至更优选至少125°C并且特别优选至少150°C的玻璃化转变温度。

[0151] 此外,本发明还提供包含本发明的化合物或本发明的低聚物、聚合物或树枝状大分子和至少一种其它化合物的制剂。所述其它化合物可优选是溶剂。所述其它化合物可以可选地是另一种同样用于电子器件中的有机或无机化合物,例如基质材料。这种其它化合物也可以是聚合的。

[0152] 合适并且优选的溶剂例如是甲苯,苯甲醚,邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯,苯甲酸甲酯,均三甲苯,萘满,邻二甲氧基苯,THF,甲基-THF,THP,氯苯,二噁烷,苯氧基甲苯,特别是3-苯氧基甲苯,(-)-葑酮,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,4,5-四甲基苯,1-甲基萘,2-甲基苯并噻唑,2-苯氧基乙醇,2-吡咯烷酮,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,3,4-二甲基苯甲醚,3,5-二甲基苯甲醚,苯乙酮, α -萘品醇,苯并噻唑,苯甲酸丁酯,异丙苯,环己醇,环己酮,环己基苯,十氢化萘,十二烷基苯,苯甲酸乙酯,茚满,苯甲酸甲酯,NMP,对甲基异丙基苯,苯乙醚,1,4-二异丙基苯,二苄醚,二乙二醇丁甲醚,三乙二醇丁甲醚,二乙二醇二丁醚,三乙二

醇二甲醚,二乙二醇单丁醚,三乙二醇二甲醚,四乙二醇二甲醚,2-异丙基萘,戊苯,己苯,庚苯,辛苯,1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷,或这些溶剂的混合物。

[0153] 此外,本发明还提供包含本发明化合物和至少一种另外的有机功能材料的组合物。功能材料通常是引入阳极与阴极之间的有机或无机材料。优选地,所述有机功能材料选自荧光发光体、磷光发光体、主体材料、基质材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴导体材料、空穴注入材料、n型掺杂剂、宽带隙材料、电子阻挡材料和空穴阻挡材料。

[0154] 因此,本发明还涉及包含至少一种包含式(1)结构的化合物和至少一种另外的基质材料的组合物。根据本发明的一个特定方面,所述另外的基质材料具有空穴传输特性。

[0155] 本发明还提供包含至少一种包含至少一种式(1)结构的化合物和至少一种宽带隙材料的组合物,宽带隙材料被理解为是指在美国专利US 7294849的公开内容意义上的材料。这些体系在电致发光器件中展现特别有利的性能数据。

[0156] 优选地,另外的化合物可具有2.5eV或更大、优选3.0eV或更大、非常优选3.5eV或更大的带隙。计算带隙的一种方式是由最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的能级进行计算。

[0157] 经由量子化学计算确定所述材料的分子轨道、特别是最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)、其能级以及最低三重态 T_1 的能量和最低激发单重态 S_1 的能量。为了计算没有金属的有机物质,首先通过“基态/半经验/默认自旋/AM1/电荷0/自旋单重态”方法进行几何结构优化。然后,基于优化的几何结构进行能量计算。这使用“TD-SFC/DFT/默认自旋/B3PW91”方法和“6-31G(d)”基组(电荷0,自旋单重态)来完成。对于含金属化合物,经由“基态/Hartree-Fock/默认自旋/LanL2MB/电荷0/自旋单重态”方法优化几何结构。类似于上述关于有机物质的方法进行能量计算,区别在于对于金属原子使用“LanL2DZ”基组,而对于配体使用“6-31G(d)”基组。从能量计算获得以哈特里单位计量的HOMO能级 HE_h 或LUMO能级 LE_h 。将其用于如下确定参照循环伏安法测量校准的HOMO和LUMO能级,其以电子伏特计量:

[0158] $HOMO(eV) = ((HE_h * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$

[0159] $LUMO(eV) = ((LE_h * 27.212) - 2.0041) / 1.385$

[0160] 在本申请的上下文中,这些值被视为所述材料的HOMO和LUMO能级。

[0161] 最低三重态 T_1 定义为具有得自所述量子化学计算的最低能量的三重态能量。

[0162] 最低激发单重态 S_1 定义为具有得自所述量子化学计算的最低能量的激发单重态能量。

[0163] 本文中所述的方法与所用的软件包无关并且始终给出相同的结果。为此目的而频繁使用的程序的实例是“Gaussian09W”(高斯公司)和Q-Chem 4.1(Q-Chem公司)。

[0164] 本发明还涉及包含至少一种包含式(1)结构的化合物和至少一种磷光发光体的组合物,术语“磷光发光体”也被理解为是指磷光掺杂剂。

[0165] 术语“磷光掺杂剂”通常涵盖其中经由自旋禁阻跃迁、例如从激发三重态或具有更高自旋量子数的状态例如五重态跃迁来实现发光的化合物。

[0166] 合适的磷光掺杂剂特别是在适当激发时发光、优选在可见区发光并且另外含有至少一种原子序数大于20、优选大于38且小于84、更优选大于56且小于80的原子的化合物。优选使用含有铜、钼、钨、铌、钽、钇、铈、镧、铈、钕、钐、银、金或铟的化合物,特别是含有铈、钐或铜

的化合物作为磷光掺杂剂。

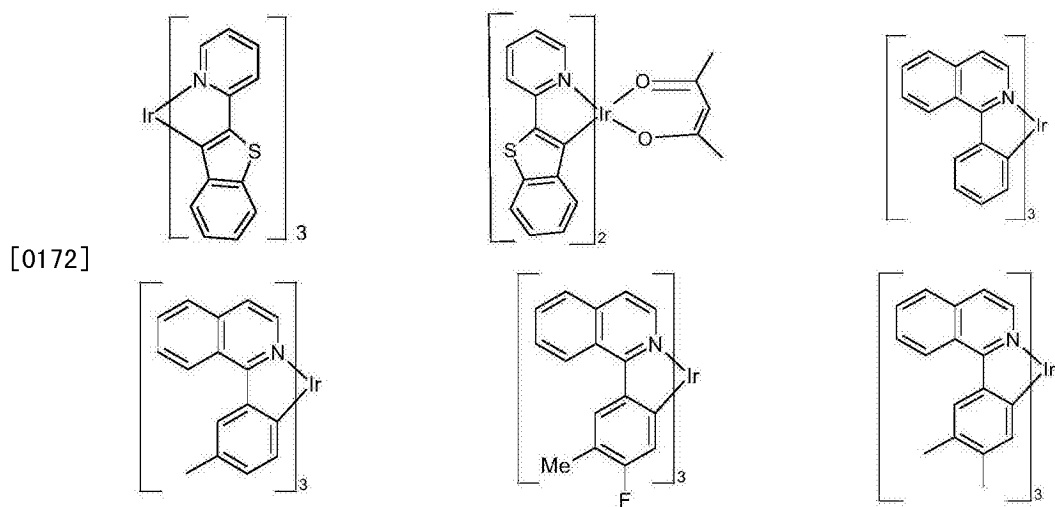
[0167] 在本申请的上下文中,所有发光的铱、铂或铜络合物都被视为磷光化合物。在以下部分提出磷光掺杂剂的实例。

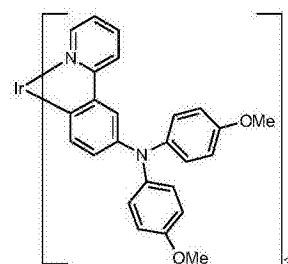
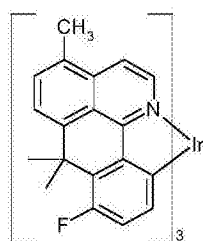
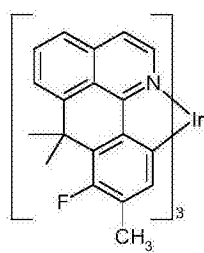
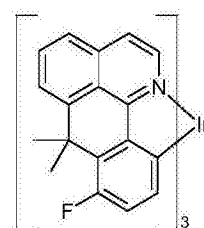
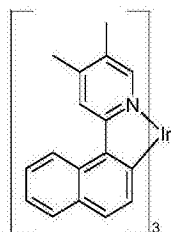
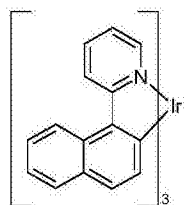
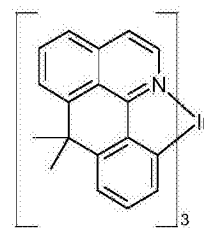
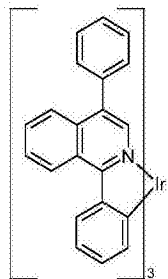
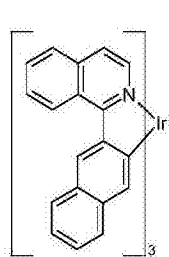
[0168] 在包含基质材料和掺杂剂的体系中的掺杂剂被理解为是指在混合物中具有较小比例的组分。相应地,在包含基质材料和掺杂剂的体系中的基质材料被理解为是指在混合物中具有较大比例的组分。

[0169] 用于混合基质体系中的优选磷光掺杂剂是下文指定的优选磷光掺杂剂。

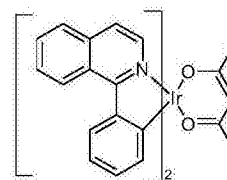
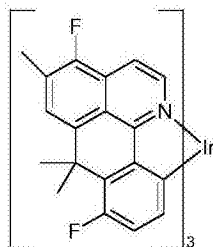
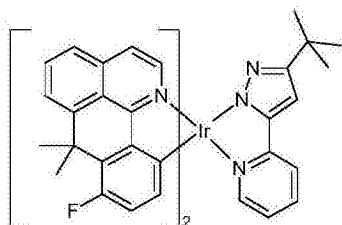
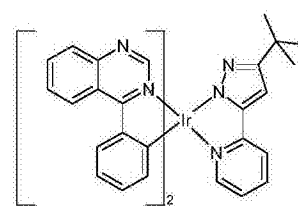
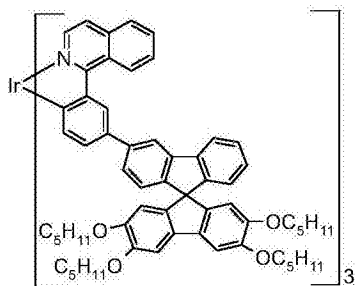
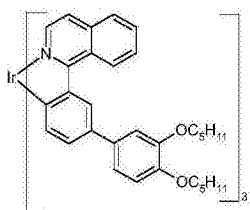
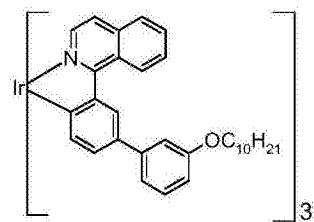
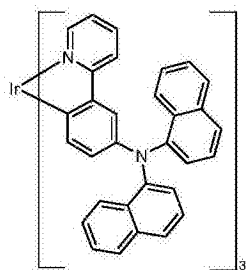
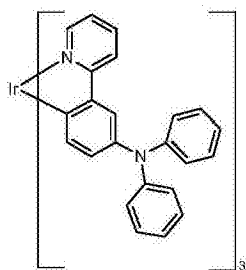
[0170] 磷光掺杂剂的实例可见于申请WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373和US 2005/0258742中。一般来说,根据现有技术用于磷光OLED和为有机电致发光器件领域中的技术人员所知的所有磷光络合物都适合用于本发明器件中。

[0171] 在下表中提出磷光掺杂剂的明确的实例:

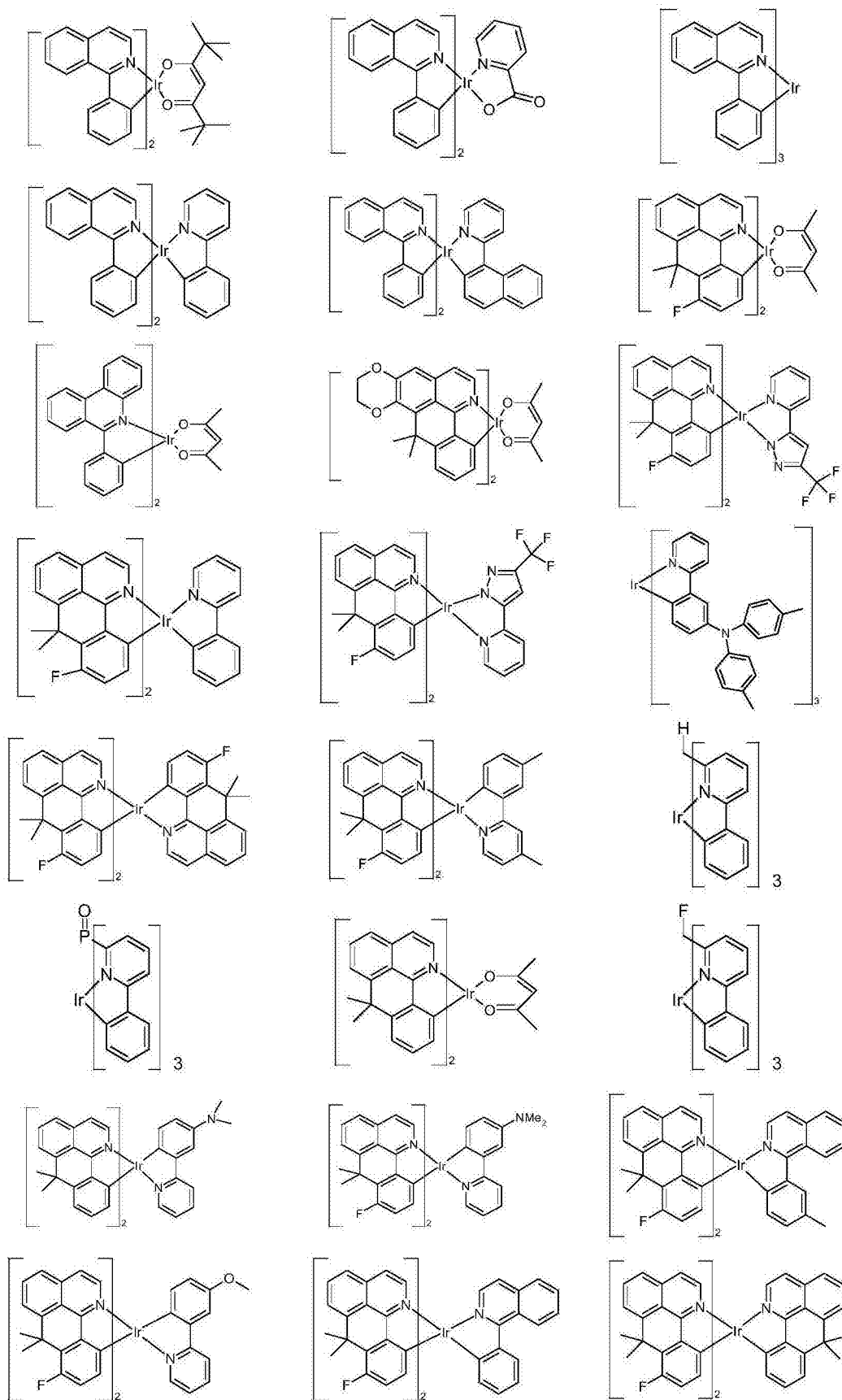




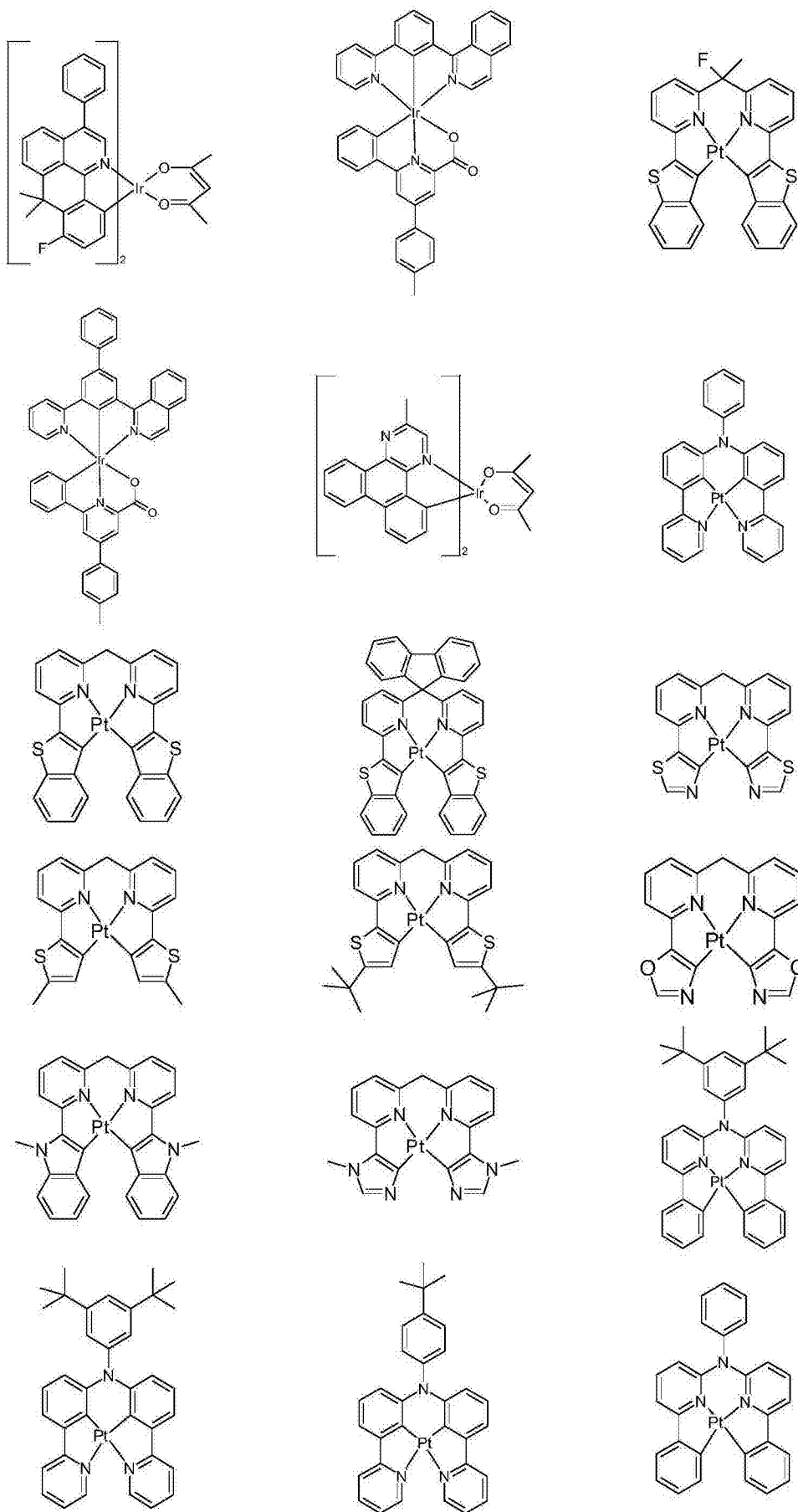
[0173]



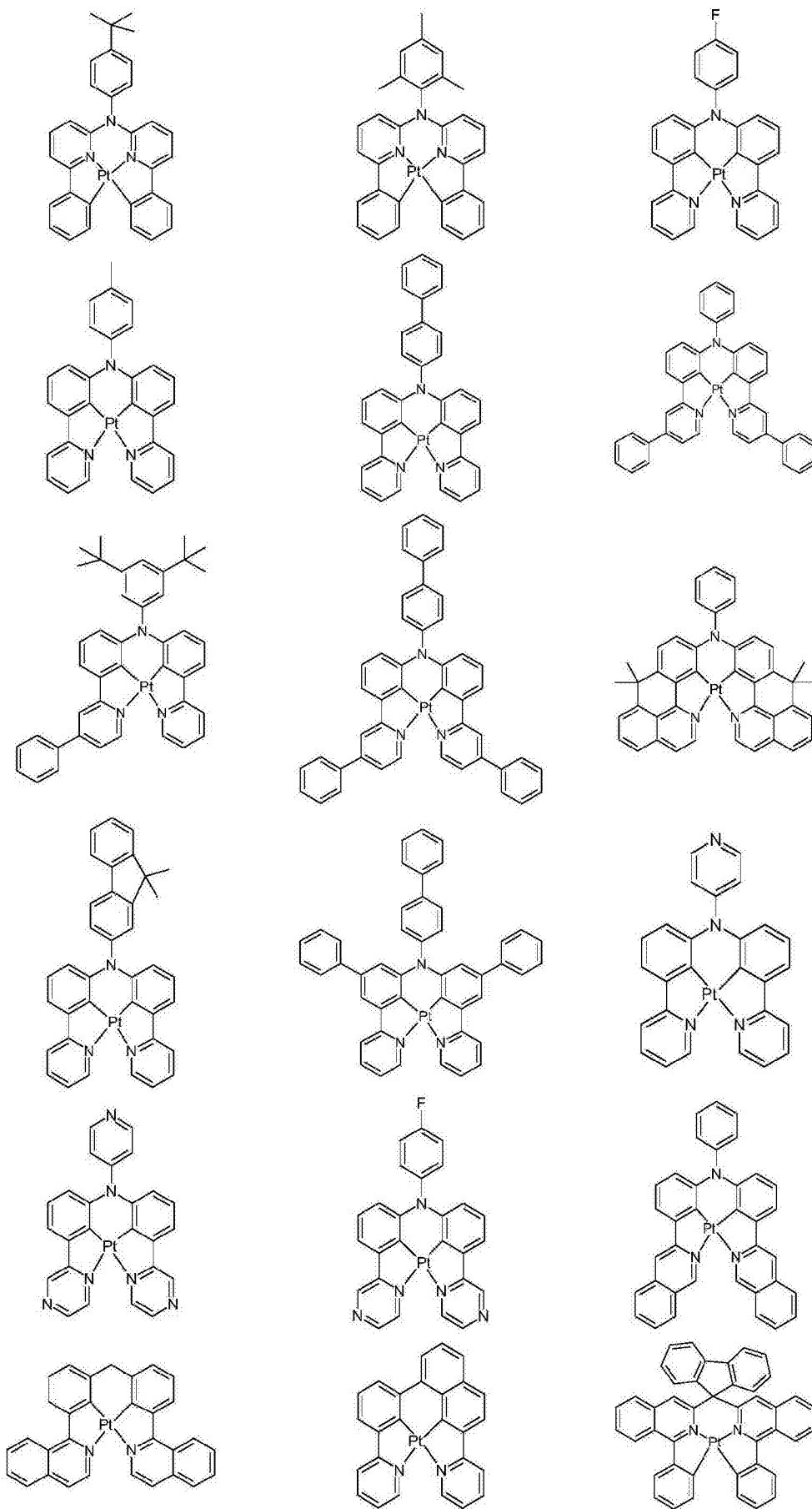
[0174]



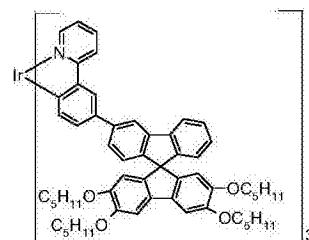
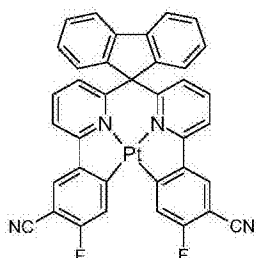
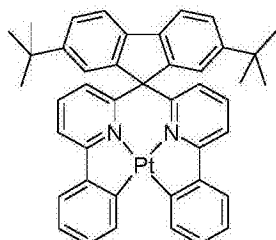
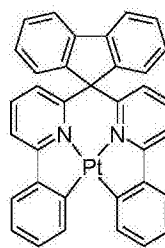
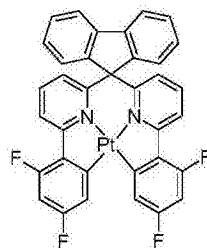
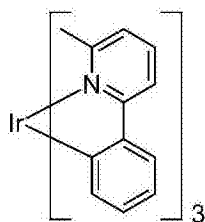
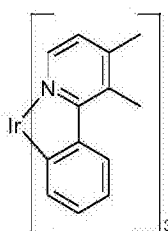
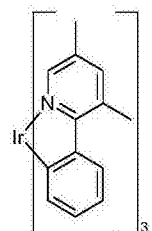
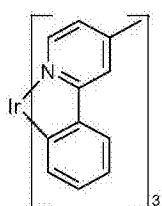
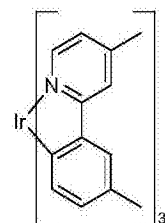
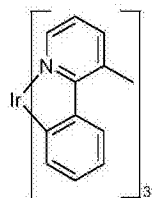
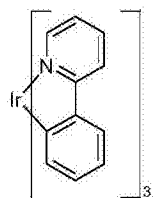
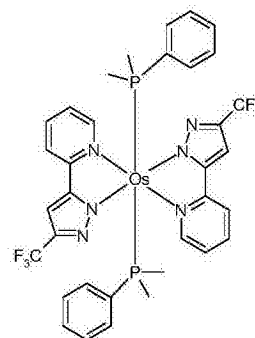
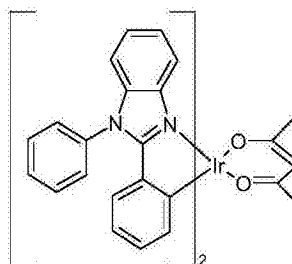
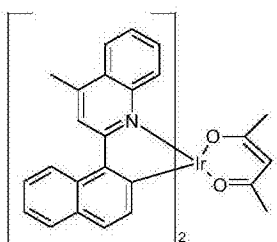
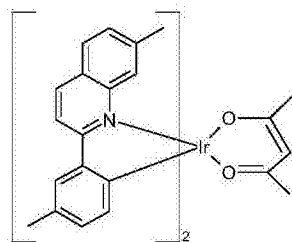
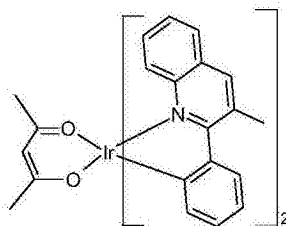
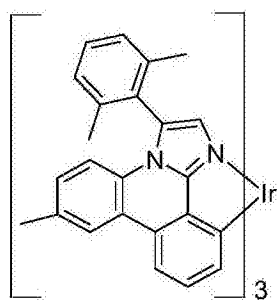
[0175]

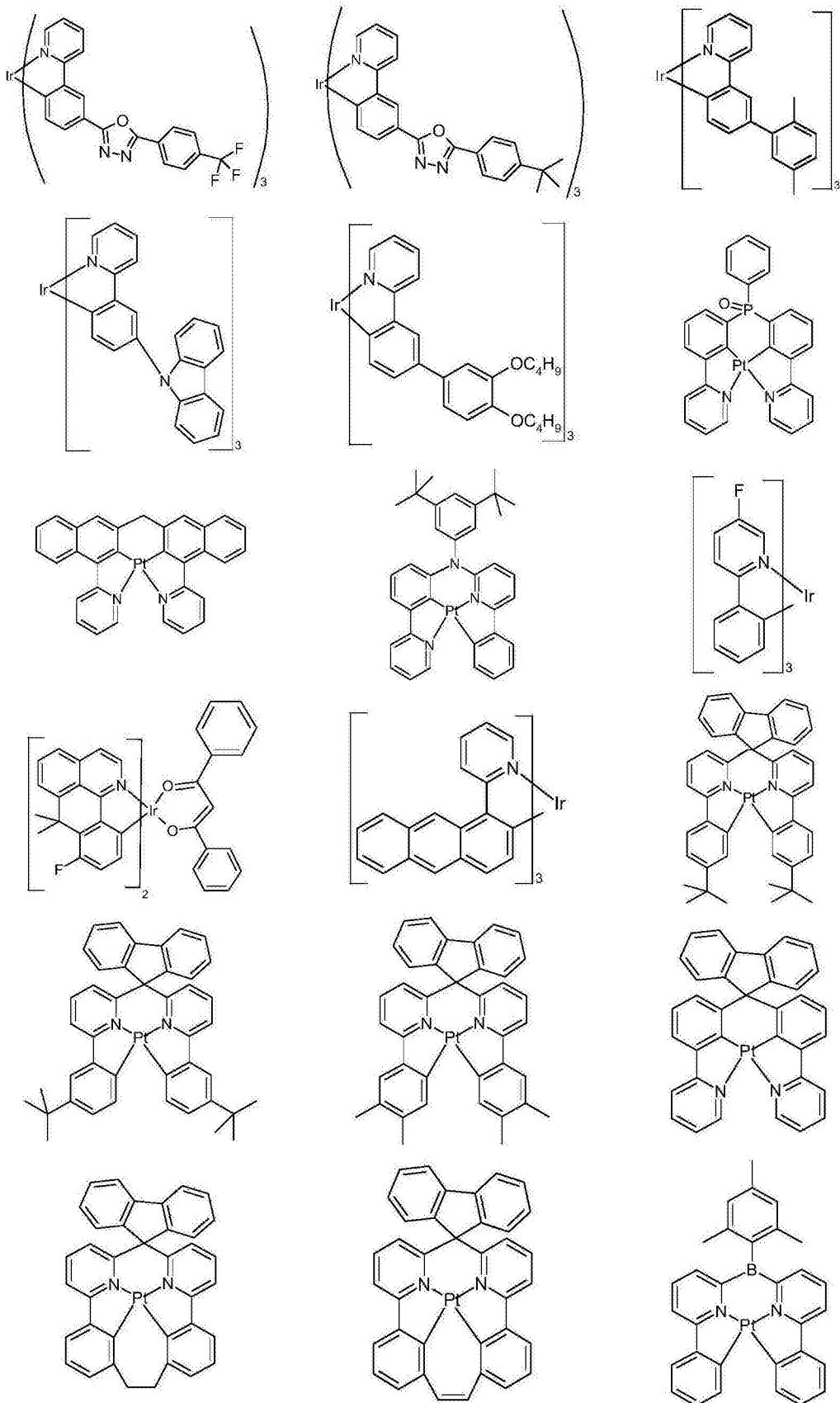


[0176]

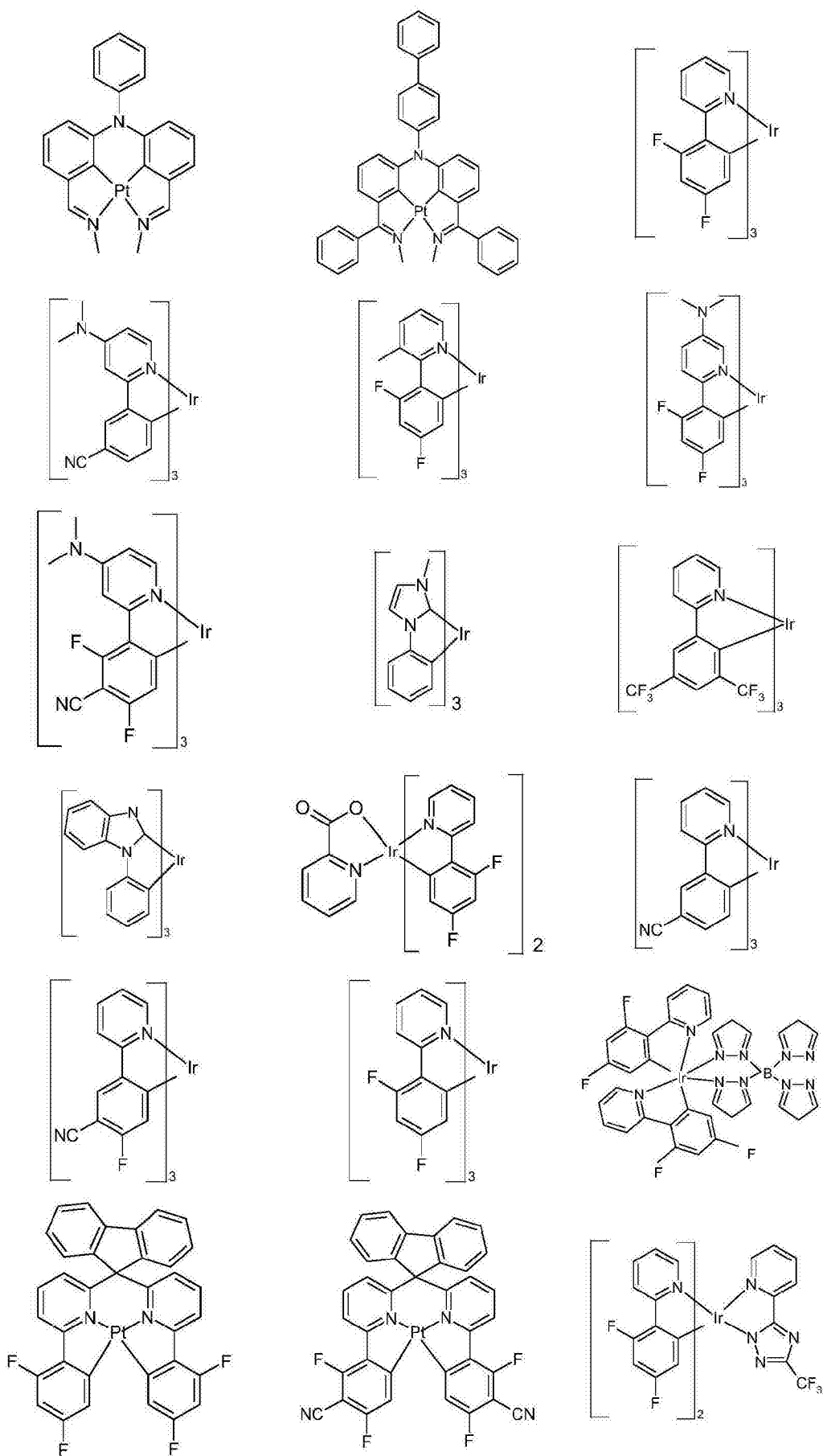


[0177]

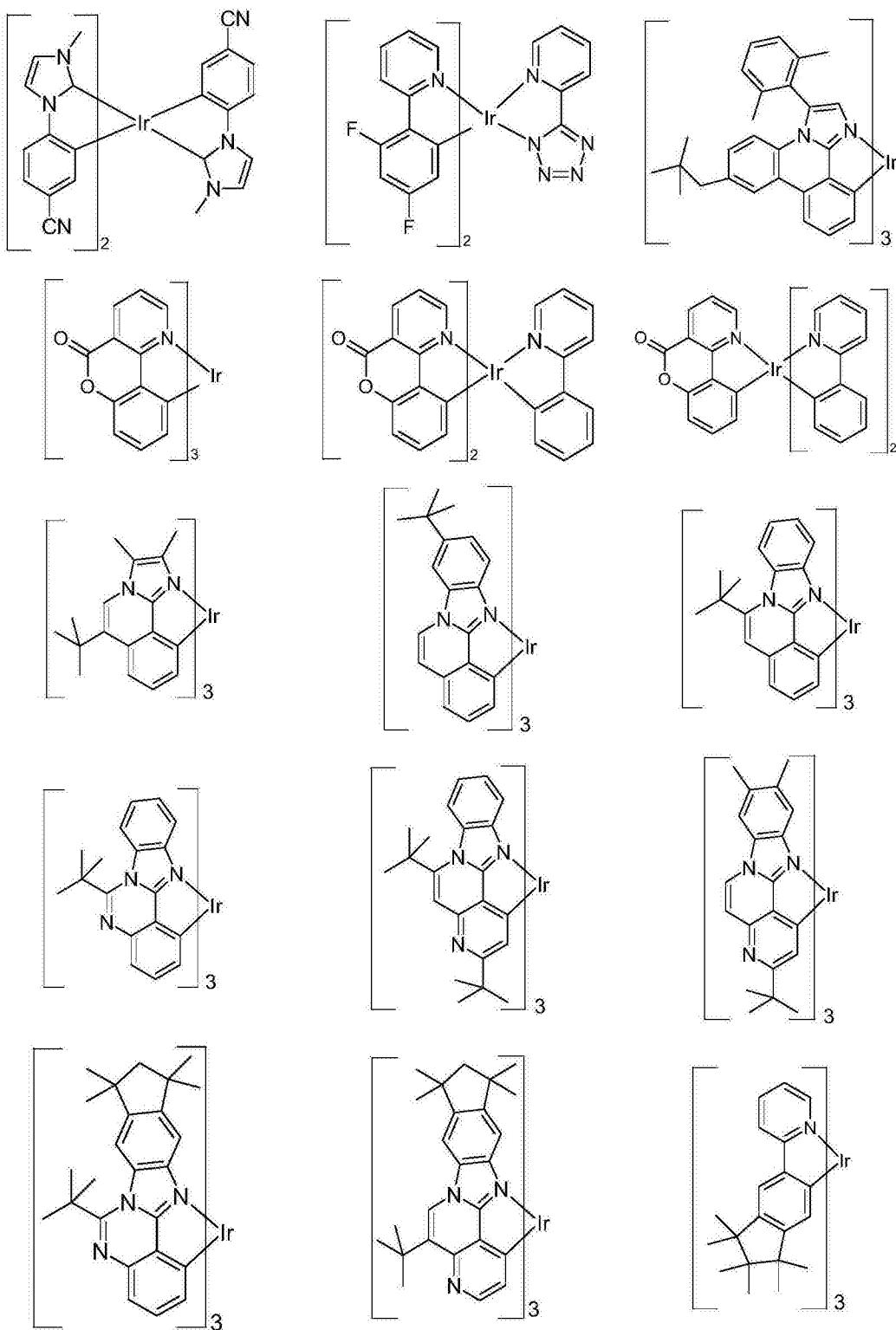


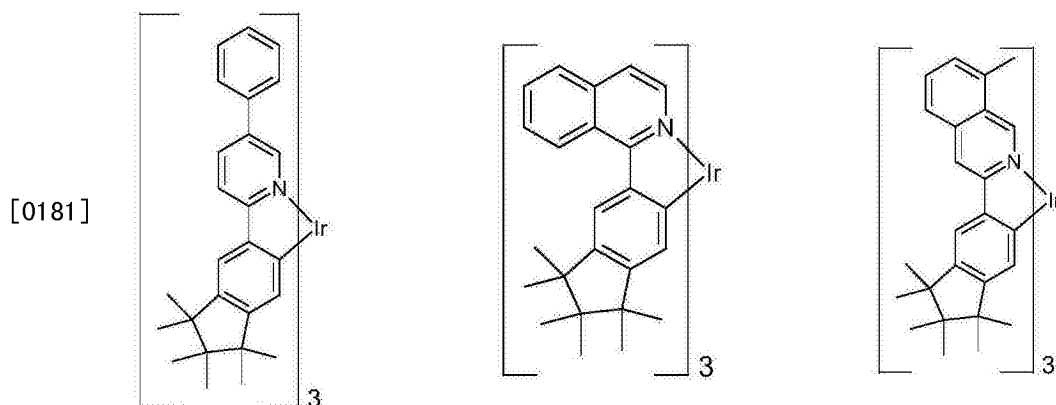


[0179]



[0180]





[0182] 包含式(1)结构的上述化合物或上文详述的优选实施方式可以优选地用作电子器件中的活性组分。电子器件被理解是指包含阳极、阴极和至少一个层的任何器件,所述层包含至少一种有机或有机金属化合物。因此,本发明的电子器件包含阳极、阴极和至少一个含有至少一种包含式(1)结构的化合物的层。此处优选的电子器件选自有机电致发光器件(OLED、PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、有机电传感器、发光电化学电池(LEC)和有机激光二极管(O-laser),其在至少一个层中含有至少一种包含式(1)结构的化合物。特别优选有机电致发光器件。活性组分通常是引入阳极与阴极之间的有机或无机材料,例如电荷注入、电荷传输或电荷阻挡材料,但特别是发光材料和基质材料。

[0183] 本发明的一个优选实施方式是有机电致发光器件。所述有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,它可包含另外的层,例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层、电荷产生层和/或有机或无机p/n结。同时,可能的是,一个或多个空穴传输层被例如用金属氧化物如 MoO_3 或 WO_3 或用(全)氟化缺电子芳族体系p型掺杂,和/或一个或多个电子传输层被n型掺杂。中间层同样可被引入两个发光层之间,这些层具有例如激子阻挡功能和/或控制电致发光器件中的电荷平衡。然而,应当指出,这些层中的每一个未必都需要存在。

[0184] 在这种情况下,所述有机电致发光器件可含有一个发光层,或者它可含有多个发光层。如果存在多个发光层,则这些优选总共具有多个在380nm与750nm之间的发光峰值,以使得总体结果是白色发光;换句话说,在发光层中使用可能发荧光或发磷光的各种发光化合物。特别优选三层体系,其中所述三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构,参见例如WO 2005/011013),或具有超过三个发光层的体系。所述体系还可能是其中一个或多个层发荧光并且一个或多个其它层发磷光的混合体系。

[0185] 在本发明的一个优选实施方式中,所述有机电致发光器件含有包含式(1)结构的本发明化合物或上文详述的优选实施方式作为一个或多个发光层中的基质材料,优选作为电子传导基质材料,优选与另一种基质材料、优选空穴传导基质材料组合使用。发光层包含至少一种发光化合物。

[0186] 所用的基质材料通常可能是根据现有技术为了所述目的已知的任何材料。所述基质材料的三重态能级优选高于所述发光体的三重态能级。

[0187] 适于本发明化合物的基质材料是酮,氧化膦,亚砷和砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680的,三芳基胺,唑啉衍生物,例如CBP(N,N-双唑啉基联苯)、间-CBP或在WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或US 2009/0134784中公开的唑啉衍生物,吡啶并唑啉衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的,茚并唑啉衍生物,例如根据WO 2010/136109或WO 2011/000455的,氮杂唑啉,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的,双极性基质材料,例如根据WO 2007/137725的,硅烷,例如根据WO 2005/111172的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052的,二氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054729的,二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054730的,三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746的,锌络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578的,二苯并呋喃衍生物,例如根据WO 2009/148015的,或桥连唑啉衍生物,例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107或WO 2011/088877的。

[0188] 此外可优选以混合物使用多种不同的基质材料,特别是至少一种电子传导基质材料和至少一种空穴传导基质材料。同样优选使用电荷传输基质材料和如果存在则不显著参与电荷传输的电活性基质材料的混合物,如例如在WO 2010/108579中所述。

[0189] 此外优选使用两种或更多种三重态发光体与基质的混合物。在这种情况下,具有较短波发射光谱的三重态发光体充当具有较长波发射光谱的三重态发光体的共基质。

[0190] 更优选地,在一个优选实施方式中,可使用包含式(1)结构的本发明化合物作为有机电子器件、特别是有机电致发光器件例如OLED或OLEC的发光层中的基质材料。在这种情况下,含有包含式(1)结构的化合物的基质材料与一种或多种掺杂剂、优选磷光掺杂剂组合存在于电子器件中。

[0191] 基质材料在发光层中的比例在这种情况下对于荧光发光层为50.0体积%至99.9体积%、优选80.0体积%至99.5体积%,更优选92.0体积%至99.5%,并且对于磷光发光层为85.0体积%至97.0体积%。

[0192] 相应地,对于荧光发光层,掺杂剂的比例为0.1体积%至50.0体积%、优选0.5体积%至20.0体积%,更优选地0.5体积%至8.0体积%,并且对于磷光发光层为3.0体积%至15.0体积%。

[0193] 有机电致发光器件的发光层还可包含含有多种基质材料(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体系中具有较小比例的那些材料并且所述基质材料是在体系中具有较大比例的那些材料。然而,在个别情况下,单个基质材料在体系中的比例可能小于单个掺杂剂的比例。

[0194] 在本发明的另一个优选实施方式中,包含式(1)结构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,更优选两种不同的基质材料。优选地,在这种情况下,两种材料之一是具有空穴传输特性的材料并且另一种材料是具有电子传输特性的材料。然而,混合基质组分的所希望的电子传输和空穴传输特性也可主要地或完全地组合于单个混合基质组分中,在这种情况下所述另外的一种或多种混合基质组分满足其它功能。两种不同的基质材料可以1:50至1:1、优选1:20至1:1、更优选1:10至1:1、最优选1:4至1:1的比率存在。优选在磷光有机电致发光器件中使用混合基质体系。

关于混合基质体系的更详细信息的一个来源是申请WO 2010/108579。

[0195] 本发明还提供电子器件,优选地有机电致发光器件,其在一个或多个电子传导层中包含一种或多种本发明化合物和/或至少一种本发明的低聚物、聚合物或树枝状大分子作为电子传导化合物。

[0196] 优选的阴极是具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其由不同金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)构成。此外合适的是由碱金属或碱土金属和银构成的合金,例如由镁和银构成的合金。在多层结构的情况下,除提到金属之外,也可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Mg/Ag、Ca/Ag或Ba/Ag。也可以优选在金属阴极与有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。可用于这个目的的材料实例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、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)。同样可用于这个目的的是有机碱金属络合物,例如Liq(羟基喹啉锂)。这个层的层厚度优选是0.5至5nm。

[0197] 优选的阳极是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。首先,适于这个目的的是具有高氧化还原电势的金属,例如Ag、Pt或Au。其次,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,以实现有机材料辐射(O-SC)或发光(OLED/PLED、O-laser)。此处优选的阳极材料是导电性混合金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选导电性掺杂有机材料,特别是导电性掺杂聚合物,例如PEDOT、PANI或这些聚合物的衍生物。此外优选将p型掺杂空穴传输材料施加至阳极作为空穴注入层,在这种情况下合适的p型掺杂剂是金属氧化物,例如MoO₃或WO₃,或(全)氟化缺电子芳族体系。其它合适的p型掺杂剂是HAT-CN(六氰基六氮杂苯并菲)或来自Novaled的化合物NPD9。这种层简化了空穴向具有低HOMO即按数值计大的HOMO的材料中的注入。

[0198] 在另外的层中,通常可使用如根据现有技术用于所述层的任何材料,并且本领域技术人员能够在不运用创造性技能的情况下在电子器件中将这材料的任一种与本发明的材料组合。

[0199] 所述器件被相应地(根据应用)结构化,接触连接并且最后被气密密封,因为这种器件的寿命在水和/或空气存在下会严重缩短。

[0200] 此外优选如下的电子器件,特别是有机电致发光器件,其特征在于通过升华方法涂布一个或多个层。在这种情况下,在真空升华体系中,在通常小于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所述材料。所述初始压力也可能更低或更高,例如小于10⁻⁷毫巴。

[0201] 同样优选如下的电子器件,特别是有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂布一个或多个层。在这种情况下,在10⁻⁵毫巴至1巴的压力下施加所述材料。这种方法的特别例子是OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷嘴直接施加并且因此是结构化的(例如M.S.Arnold等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2008,92,053301)。

[0202] 此外优选如下的电子器件,特别是有机电致发光器件,其特征在于从溶液中例如通过旋涂,或通过任何印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、平版印刷或喷嘴印刷,但更优

选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来产生一个或多个层。为了这个目的,需要可溶性化合物,其例如通过合适的取代获得。

[0203] 通过从溶液施加一个或多个层并通过气相沉积施加一个或多个其它的层,所述电子器件、特别是有机电致发光器件还可以被制造为混合体系。例如,可从溶液施加包含含有式(1)结构的本发明化合物和基质材料的发光层,并通过减压下的气相沉积在其上施加空穴阻挡层和/或电子传输层。

[0204] 这些方法大体上是本领域技术人员已知的并且可以毫无困难地应用于包含含有式(1)结构的本发明化合物或上文详述的优选实施方式的电子器件,特别是有机电致发光器件。

[0205] 本发明的电子器件,特别是有机电致发光器件,相比于现有技术的突出之处在于下列令人惊讶的优点中的一个或多个:

[0206] 1. 包含具有式(1)结构的化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子尤其作为电子传导材料的电子器件,特别是有机电致发光器件,具有非常好的寿命。

[0207] 2. 包含具有式(1)结构的化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子作为电子传导材料的电子器件,特别是有机电致发光器件,具有优异的效率。更特别是,相比于不含式(1)的结构单元的类似化合物,效率高得多。

[0208] 3. 具有式(1)结构的本发明的化合物、低聚物、聚合物和树枝状大分子展现非常高的稳定性并且产生具有非常长寿命的化合物。

[0209] 4. 利用具有式(1)结构的化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子,可避免在电子器件、特别是有机电致发光器件中形成光损耗通道(optical loss channel)。结果,这些器件的特征在于发光体的高PL效率和因此高EL效率,以及从基质至掺杂剂的优异能量传递。

[0210] 5. 在电子器件、特别是有机电致发光器件的层中使用具有式(1)结构的化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子导致电子导体结构的高迁移率。

[0211] 6. 具有式(1)结构的化合物、低聚物、聚合物和树枝状大分子的特征在于优异的热稳定性,并且具有小于约1200g/摩尔的摩尔质量的化合物具有良好的可升华性。

[0212] 7. 具有式(1)结构的化合物、低聚物、聚合物和树枝状大分子具有优异的玻璃膜形成性。

[0213] 8. 具有式(1)结构的化合物、低聚物、聚合物和树枝状大分子从溶液形成非常良好的膜。

[0214] 9. 一些包含式(1)结构的化合物、低聚物、聚合物和树枝状大分子具有令人惊讶地高的三重态能级 T_1 。

[0215] 这些上述优点不伴随着其它电子特性的劣化。

[0216] 本发明还提供本发明的化合物和/或本发明的低聚物、聚合物或树枝状大分子在电子器件中作为空穴阻挡材料、电子注入材料和/或电子传输材料的用途。

[0217] 应当指出,本发明中所述的实施方式的变化由本发明的范围所涵盖。除非明确排除,否则本发明中公开的任何特征可换为提供相同目的或者等效或类似目的的可选特征。因此,除非另外说明,否则本发明中公开的任何特征应视为通用系列的实例或视为等效或类似的特征。

[0218] 除非特定特征和/或步骤相互排斥,否则本发明的所有特征可以任何方式彼此组

合。本发明的优选特征尤其如此。同样地,非必要组合的特征可单独(而非组合)使用。

[0219] 此外应当指出,许多特征并且特别是本发明的优选实施方式的那些特征本身具发明性,而不应仅视为本发明的一些实施方式。对于这些特征,除了任何目前要求保护的发明或作为任何目前要求保护的发明的替代,可寻求独立保护。

[0220] 本发明公开的技术教导可被提取出来并与其它实例组合。

[0221] 通过以下实施例详细地说明本发明,而没有意图由此对其进行限制。

[0222] 本领域技术人员将能够在不运用创造性技能的情况下使用给出的细节来制造本发明的其它电子器件并且因此在所要求保护的整个范围内实施本发明。

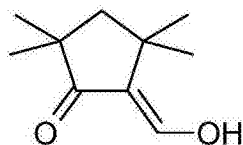
实施例

[0223] 除非另外说明,否则以下合成在保护性气体气氛下在干燥溶剂中进行。此外在避光下或在黄光下处理金属络合物。溶剂和试剂可购自例如Sigma-ALDRICH或ABCR。方括号中的相应数字或对于单独的化合物引用的数字是指从文献中已知的化合物的CAS编号。

[0224] A:合成子的合成:

[0225] 实施例S1:5-[1-羟基甲-(E)-亚基]-2,2,4,4-四甲基-环戊酮[81887-98-1]

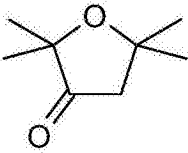
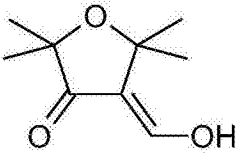
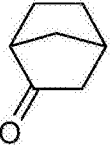
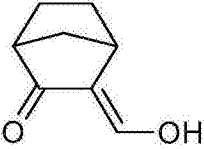
[0226]



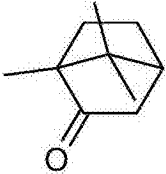
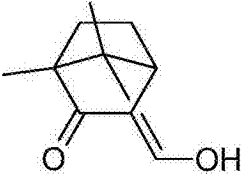
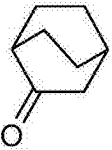
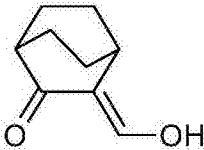
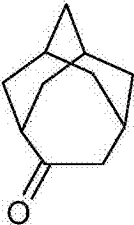
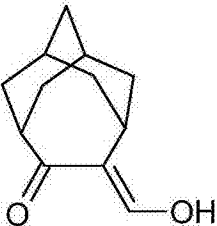
[0227] 向9.6g(100毫摩尔)的叔丁醇钠在300mL甲基叔丁基醚中的充分搅拌的悬浮液中逐滴添加14.0g(100毫摩尔)的2,2,4,4-四甲基环戊酮[4694-11-5]、9.6g(130毫摩尔)的甲酸乙酯[109-94-4]和250mL甲基叔丁基醚的混合物(注意:放热)。在添加结束后,将混合物加热至60℃,持续16小时。在冷却后,利用抽吸过滤出沉淀的米红色固体,用少量甲基叔丁基醚洗涤一次,重新悬浮于300mL甲基叔丁基醚中并通过添加200mL饱和氯化铵溶液进行水解。除去澄清的有机相,用每次100mL水洗涤三次并用100mL饱和氯化钠溶液洗涤一次并在硫酸镁上干燥,然后减压下除去溶剂,留下黄色油,其随时间结晶并且其可以不经进一步纯化即用于下一步骤中。产率:14.5g(86毫摩尔),86%;纯度:按¹H NMR为约95%。

[0228] 以类似方式,可制备以下化合物:

[0229]

实施例	酮	产物	产率
S2	 5455-94-7	 7441-66-9	78%
S3	 497 / -38	 122901-79-5	82%

[0230]

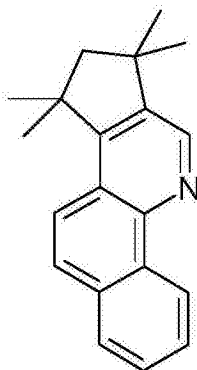
S4	 464-49-3	 14681-31-3	77%
S5	 2716-23-6	 935-82-0	80%
S6	 24669-56-5	 935-82-0	81%

[0231] 本领域技术人员众所周知的是,产物S1至S6不仅可以以Z形式存在,而且可以以E形式存在。此外,本领域技术人员众所周知的是,所示产物S1至S6的烯醇形式并非所述产物可存在的唯一形式。实际上,存在酮-烯醇互变异构现象,并且因此产物S1至S6也可以以酮形式存在。

[0232] B: 本发明杂环H的合成:

[0233] 实施例H1: 7,7,9,9-四甲基-8,9-二氢-7H-苯并[h]环戊[c]喹啉

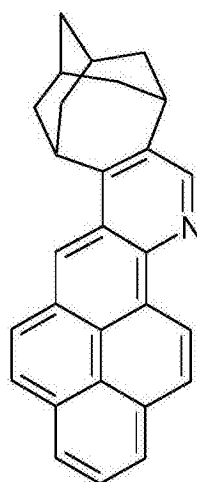
[0234]



[0235] 将16.8g(100毫摩尔)的5-[1-羟基甲-(E)-亚基]-2,2-4,4-四甲基环戊酮S1和14.3g(100毫摩尔)的1-氨基-萘[134-32-7]的混合物在水分离器上逐渐加热至160℃,在此过程中从熔体中逐渐蒸馏出在反应中形成的水。在160℃下10小时后,缓慢地逐滴添加100mL甲苯并且借助于水分离器蒸馏出后者,以从熔体和装置中除去其余的水。在氩气逆流下,向由此获得的深褐色熔体中添加约300g的聚磷酸(Merck KGaA),然后将混合物在160℃下搅拌另外16小时。在冷却至120℃后,将400mL水逐滴添加至黑色粘性熔体(注意:放热!)并且进一步搅拌混合物直至熔体已完全均质化,有褐色固体沉淀。将悬浮液转移至含有2L水的烧杯并搅拌另外1小时,并且利用抽吸过滤出固体并用300mL水洗涤一次。在将固体抽干后,将它们重新悬浮在1L的15重量%氨水溶液中并且将混合物搅拌另外一小时,再次利用抽吸过滤出固体,用水洗涤至中性,然后抽干。将固体溶解在500mL二氯甲烷中,该溶液用饱和氯化钠溶液洗涤,并且有机相在硫酸镁上干燥。在除去干燥剂后,将溶液浓缩并且将玻璃状残余物在Alox(碱性,活性水平1)上过柱一次并且在硅胶上用二氯甲烷过柱一次。通过分级Kugelrohr蒸馏从由此获得的粘性油中除去低沸物和非挥发性次要组分。产率:15.2g(55毫摩尔),55%;纯度:按¹H NMR为约99.5%。

[0236] 实施例H2:

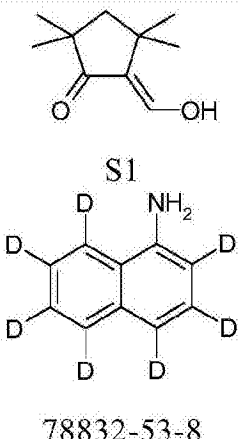
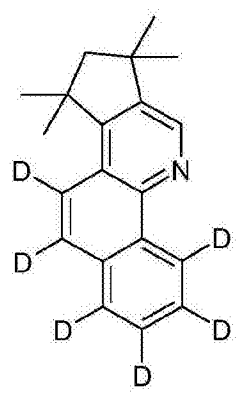
[0237]

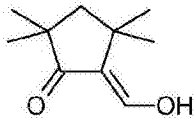
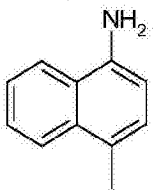
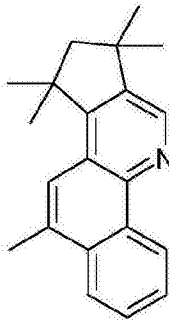
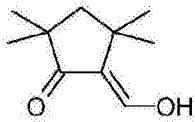
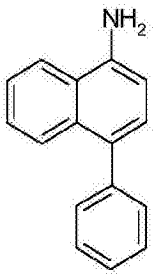
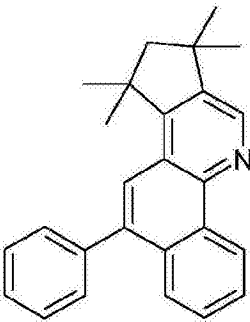
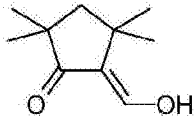
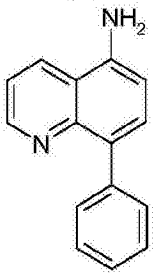
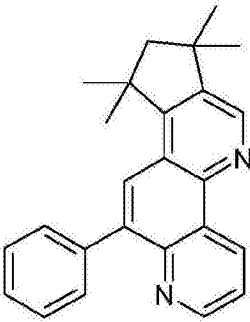


[0238] 将19.2g(100毫摩尔)的5-[1-羟基甲-[E]-亚基-9-三环[4.3.1.1*3,8*]十一烷-4-酮S6和21.7g(100毫摩尔)的1-氨基-萘[1606-67-3]的混合物在水分离器上逐渐加热至160℃,在此过程中逐渐从熔体中蒸馏出在反应中形成的水。在160℃下10小时后,缓慢地逐滴添加100mL甲苯并且借助于水分离器蒸馏出后者,以从熔体和装置中除去其余的水。在氩气逆流下,向由此获得的深褐色熔体中添加约300g的聚磷酸(Merck KGaA),然后将混合物

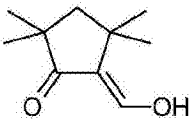
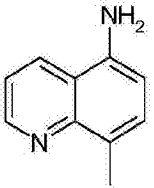
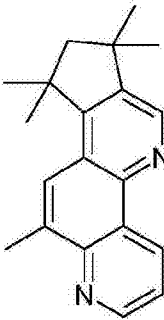
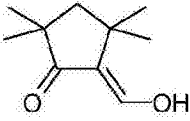
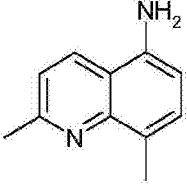
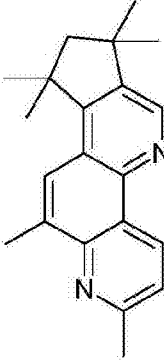
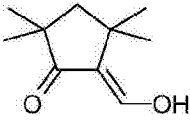
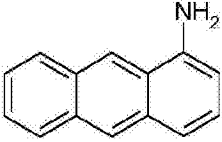
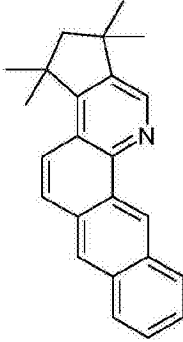
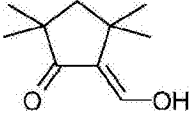
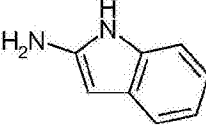
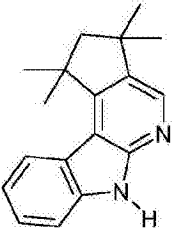
在160℃下搅拌另外16小时。在冷却至120℃后,将400mL水逐滴添加至黑色粘性熔体(注意:放热!)并且进一步搅拌混合物直至熔体已完全均质化,有褐色固体沉淀。将悬浮液转移至含有2L水的烧杯并搅拌另外1小时,并且利用抽吸过滤出固体并用300mL水洗涤一次。在将固体抽干后,将它们重新悬浮在1L的15重量%氨水溶液中并且将混合物搅拌另外一小时,再次利用抽吸过滤出固体,用水洗涤至中性,然后抽干。将固体溶解在500mL二氯甲烷中,该溶液用饱和氯化钠溶液洗涤,并且有机相在硫酸镁上干燥。在除去干燥剂后,将溶液浓缩并且将玻璃状残余物在Al₂O₃(碱性,活性水平1)上过柱一次并且在硅胶上用二氯甲烷过柱两次。将由此获得的固体从DMF/EtOH中重结晶三次,然后分级升华两次(p为约10⁻⁵毫巴,T为290℃)。产率:13.5g(36毫摩尔),36%;纯度:按¹H NMR为约99.9%。

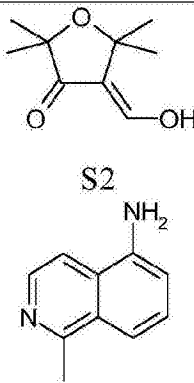
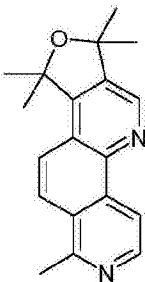
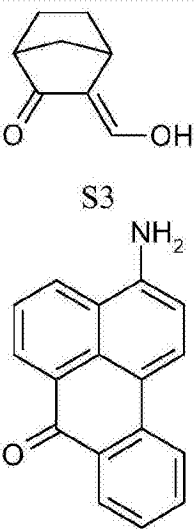
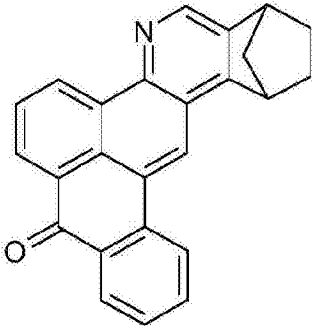
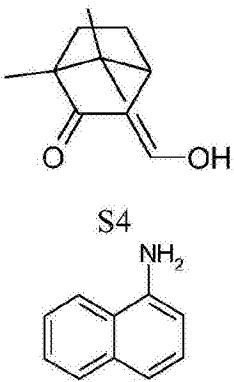
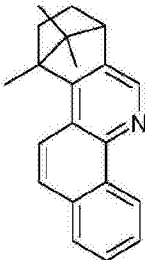
[0239] 以类似方式,可制备以下化合物,其中在二胺、三胺和四胺的情况下相应地对胺与β-羟基亚甲基酮的比率进行化学计量调节:

实施例	β-羟基亚甲基酮	产物	产率
单胺			
[0240] H3	 S1 78832-53-8		46%

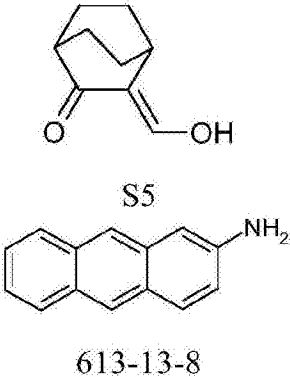
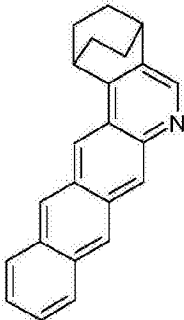
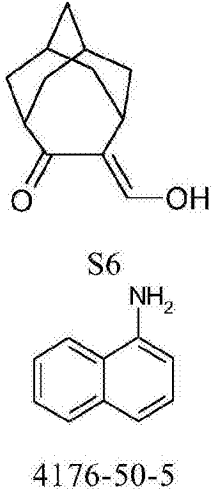
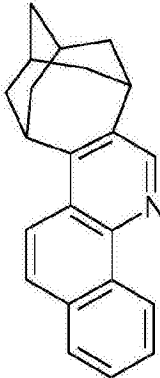
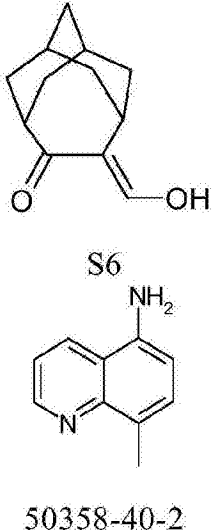
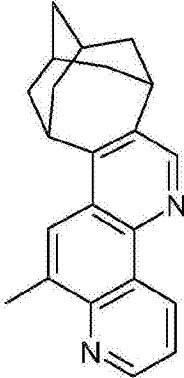
H4	 S1  4523-45-9		51%
[0241] H5	 S1  87833-80-5		53%
H6	 S1  216059-99-3		46%

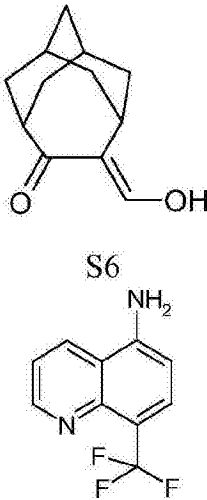
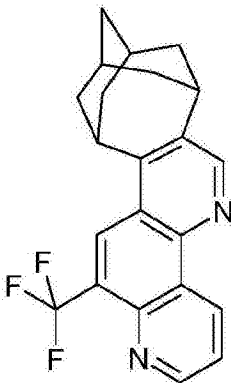
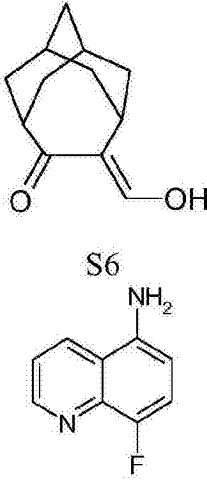
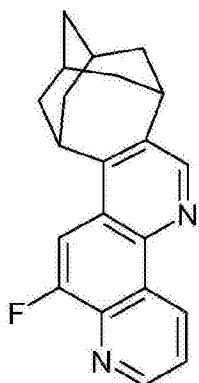
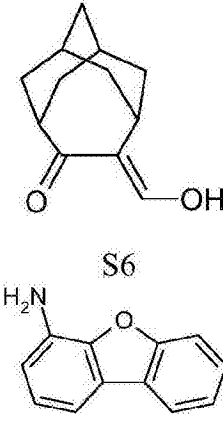
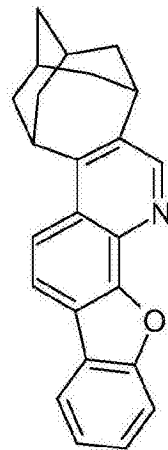
[0242]

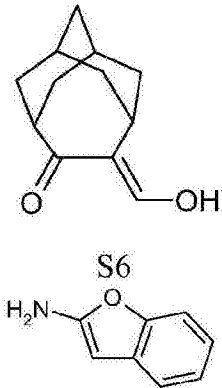
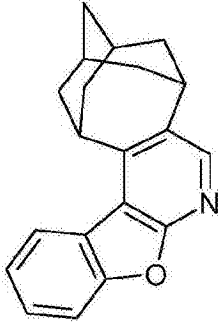
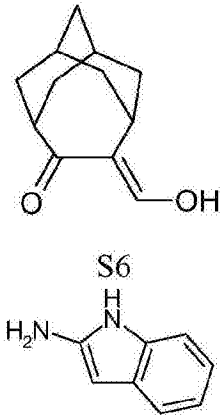
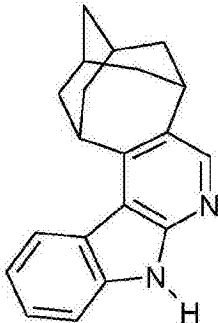
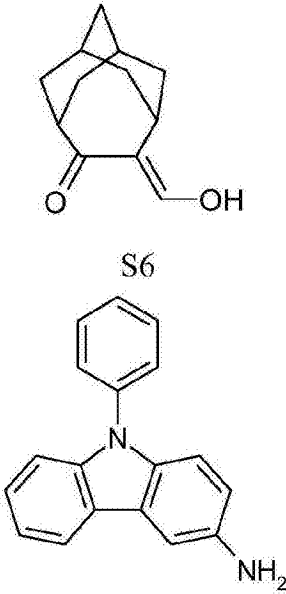
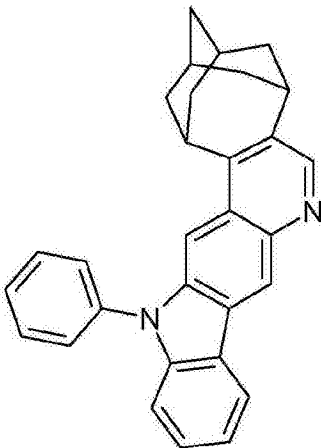
H7	 S1  50358-40-2		42%
H8	 S1  64485-52-5		44%
H9	 S1  610-49-1		36%
H10	 S1  36946-70-0		32%

H11	 S2 20335-61-9		24%
[0243] H12	 S3 13456-80-9		38%
H13	 S4 4176-50-5		49%

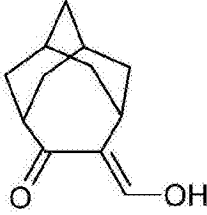
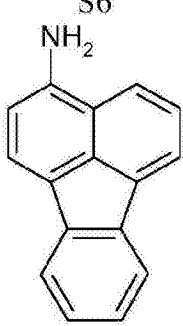
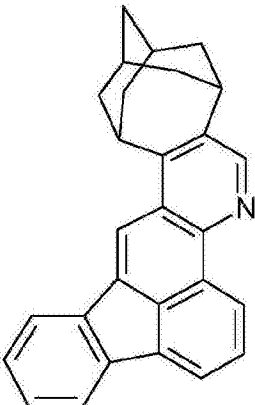
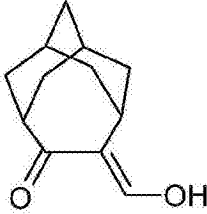
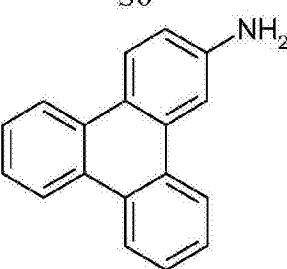
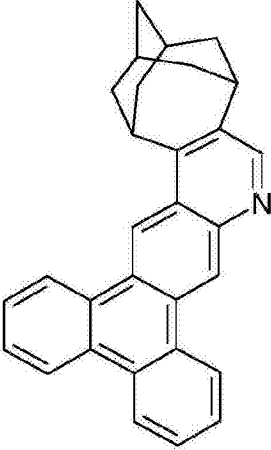
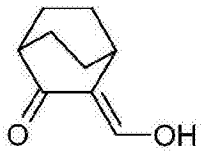
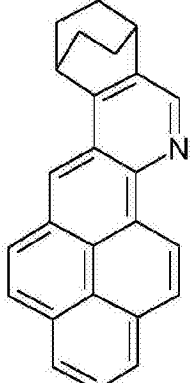
[0244]

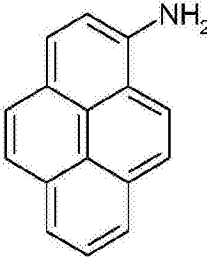
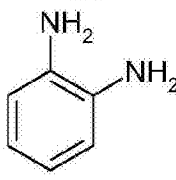
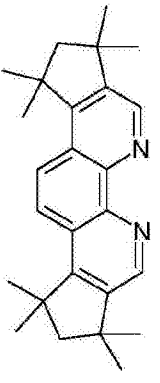
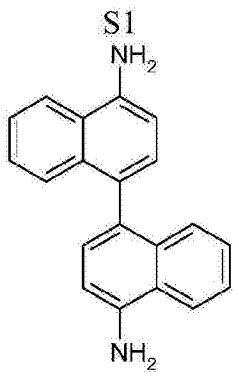
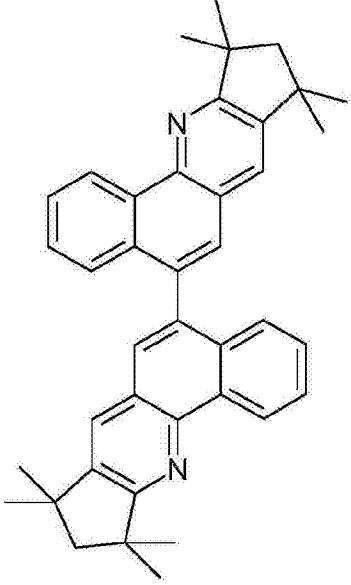
H14	 S5 613-13-8		44%
H15	 S6 4176-50-5		50%
H16	 S6 50358-40-2		43%

H17	 S6 161431-57-8		28%
[0245] H18	 S6 175229-87-5		29%
H19	 S6 175229-87-5		44%

H20	 S6 139266-08-3		30%
H21	 S6 36946-70-0		26%
H22	 S6 1318253-36-9		27%

[0246]

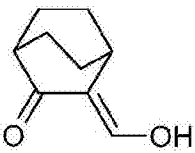
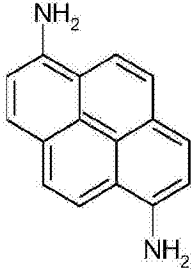
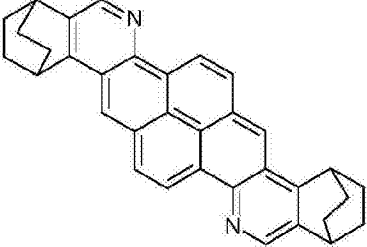
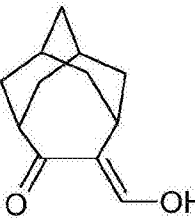
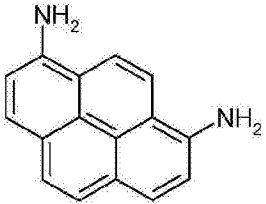
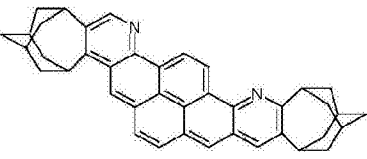
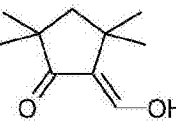
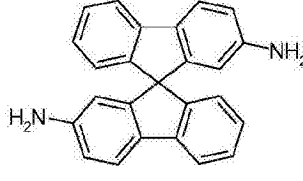
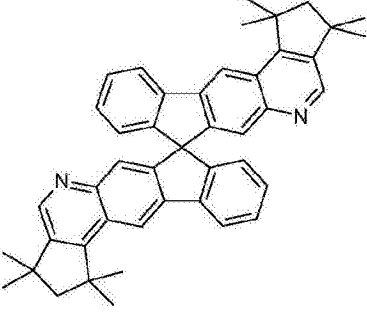
H23	 S6  2693-46-1		46%
[0247] H24	 S6  17169-81-2		42%
H25	 S5		31%

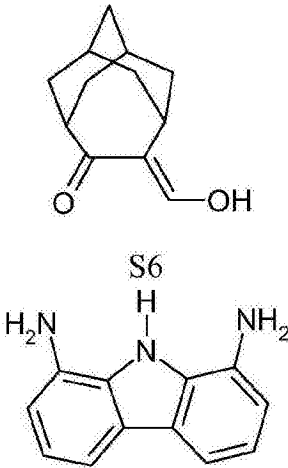
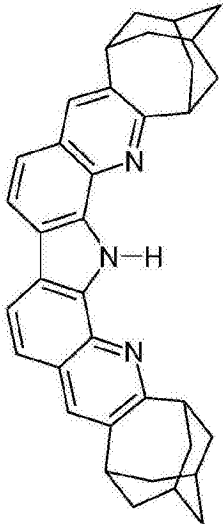
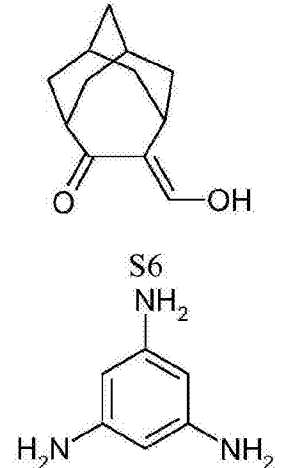
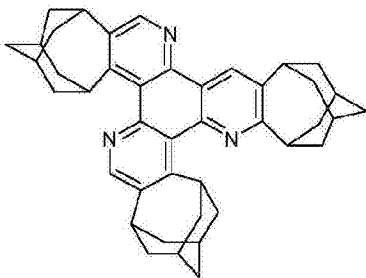
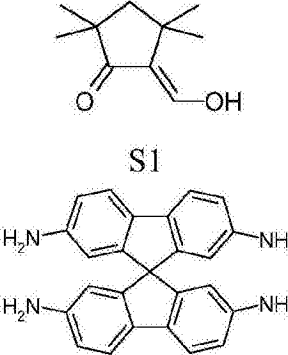
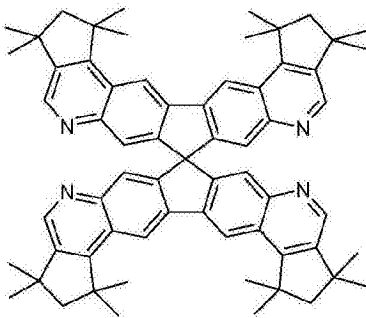
	 1606-67-3		
二胺			
[0248] H26	 95-94-5		28%
H27	 481-91-4		26%

[0249]

H28	 2243-62-1		30%
H29	 79014-49-9		23%
H30	 139312-39-3		28%
H31	 S5		18%

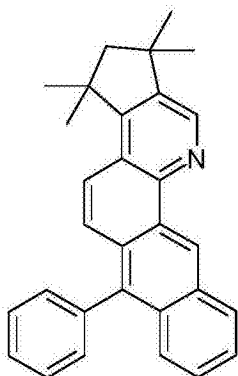
[0250]

	2243-62-1		
H32	 S5  14923-84-3		34%
H33	 S6  30269-04-6		30%
H34	 S1  67665-45-6		29%

H35	 117110-85-7		27%
三胺			
[0251] H36	 108-72-5		11%
四胺			
H37	 376356-61-5		17%

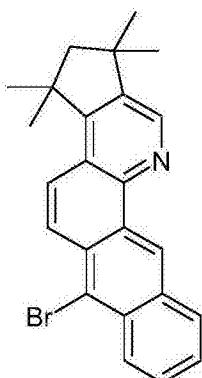
[0252] 实施例H38:6-苯基-1,1,3,3-四甲基-2,3-二氢-1H-12-氮杂-茚并[5,4-a]蒽, H37:

[0253]



[0254] a) 6-溴-1,1,3,3-四甲基-2,3-二氢-1H-12-氮杂茚并[5,4-a]蒽, H38a:

[0255]



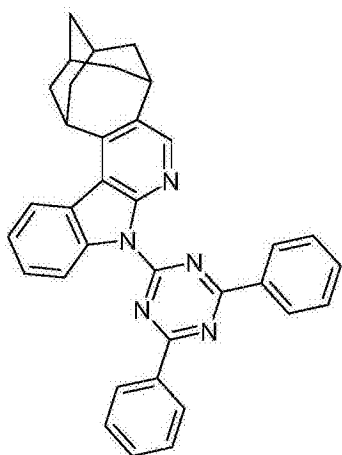
[0256] 将3.3g(10毫摩尔)的1,1,3,3-四甲基-2,3-二氢-1H-12-氮杂茚并[5,4-a]蒽H9、2.0g(11毫摩尔)的N-溴代琥珀酰亚胺和50mL DMF的混合物在90℃下搅拌12小时。在冷却后,减压下除去DMF,并且从50mL乙醇中对残余物进行热萃取,然后从二氯乙烷/EtOH中重结晶。产率:2.8g(7毫摩尔),70%。纯度:按¹H NMR为约98%。

[0257] b) 6-苯基-1,1,3,3-四甲基-2,3-二氢-1H-12-氮杂茚并[5,4-a]蒽, H38:

[0258] 将2.8g(7毫摩尔)的6-溴-1,1,3,3-四甲基-2,3-二氢-1H-12-氮杂茚并[5,4-a]蒽H38a、1.2g(10毫摩尔)的苯基硼酸[98-80-6]、5.8g(30毫摩尔)的磷酸三钾、123mg(0.5毫摩尔)的乙酸钪(II)、913mg(3毫摩尔)的三邻甲苯基膦、20mL甲苯、10mL二氯乙烷和30mL水的混合物在回流下加热16小时。在冷却后,利用抽吸过滤出沉淀的固体并且溶解在200mL二氯甲烷中,经Celite床过滤溶液,将滤液浓缩,并且将由此获得的固体从DMF/EtOH中结晶三次并分级升华(p为约10⁻⁵毫巴,T为310℃)。产率:1.4g(3.5毫摩尔),50%;纯度:按¹H NMR为约99.9%。

[0259] 实施例H39:

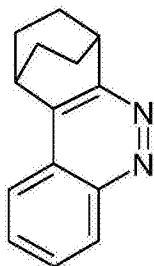
[0260]



[0261] 向264mg(11毫摩尔)的氢化钠在50mL DMF中的悬浮液中按份添加2.9g(10毫摩尔)的H21,并且将混合物在50℃下搅拌30分钟。然后按份添加3.2g(12毫摩尔)的1-氯-3,5-二苯基三嗪并且将混合物在50℃下搅拌另外16小时。在添加5mL甲醇后,减压下除去溶剂,并且将残余物溶于100mL二氯甲烷中,用50mL水洗涤两次并且在硫酸镁上干燥。在除去溶剂后,将残余物从DMF/EtOH中重结晶五次并且分级升华两次(p为约 10^{-5} 毫巴,T为320℃)。产率:3.4g(6.6毫摩尔),66%;纯度:按 ^1H NMR为约99.9%。

[0262] 实施例H40:

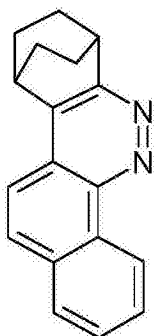
[0263]



[0264] 将21.6g(100毫摩尔)的3-羟基-3-苯基双环[2.2.2]辛-2-酮[95800-12-7]、5.1mL(100毫摩尔)的水合肼和200mL的邻二氯苯的混合物在水分离器上逐步加热直至水分离已结束。然后添加1.0g(5毫摩尔)的单水合对甲苯磺酸[6192-52-4]并且在水分离器上再次加热混合物直至水分离已结束。随后,添加21.7g(250毫摩尔)的活化二氧化锰并且再次加热混合物直至水分离已结束。在冷却至70℃后,使用Celite床(3cm)过滤出锰盐并用少量邻二氯苯洗涤,然后减压下除去邻二氯苯。将残余物在硅胶上用正庚烷/乙酸乙酯/甲醇(5:1:0.1)层析。产率:5.5g(26毫摩尔),26%;纯度:按 ^1H NMR为约99.8%。

[0265] 可类似地制备以下:

[0266]



[0267] OLED的制造

[0268] 1)真空加工的器件:

[0269] 通过根据WO 2004/058911的一般方法制造本发明的OLED和根据现有技术的OLED,针对在此描述的情况(层厚度变化,使用的材料)调整所述方法。

[0270] 在下面的实施例中呈现各种OLED的结果。具有结构化ITO(氧化铟锡)的玻璃板形成施加OLED的基底。所述OLED基本上具有以下层结构:基底/由掺杂有3%NDP-9的HTM(可从Novaled购得)组成的空穴传输层1(HTL1),20nm/空穴传输层2(HTL2)/任选的空穴传输层3(HTL3)/发光层(EML)/任选的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/任选的电子注入层(EIL)和最后的阴极。所述阴极由厚度100nm的铝层形成。

[0271] 首先,描述真空加工的OLED。为了这个目的,在真空室中通过热气相沉积施加所有的材料。在这种情况下,发光层总是由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)组成,所述发光掺杂剂按特定的体积比例通过共蒸发添加至所述一种或多种基质材料。以如M3:M2:Ir掺杂剂(55%:35%:10%)的这种形式给出的细节在此是指,材料M3在层中以55%的体积比例存在,M2在层中以35%的比例存在,和Ir掺杂剂在层中以10%的比例存在。类似地,所述电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。所述OLED的确切结构可见于表1中。用于制造所述OLED的材料示于表4中。

[0272] 以标准方式表征所述OLED。为此目的,根据电流-电压-亮度特征线(IUL特征线)确定电致发光光谱、功率效率(以cd/A测量)和电压(在1000cd/m²下测量,以V计)。对于选定的实验,测定寿命。所述寿命被定义为这样的时间,在该时间后发光度已经从特定的初始发光度降至特定比例。符号LD50是指,给定的寿命是发光度已降至初始发光度的50%、即例如从1000cd/m²降至500cd/m²时所处的时间。根据发光颜色,选择不同的初始亮度。可借助于本领域技术人员已知的转化公式,将寿命值转换为其它初始发光度的数值。在这种情形下,初始发光度为1000cd/m²的寿命是标准数值。

[0273] 本发明化合物在磷光OLED中作为发光体材料的用途

[0274] 本发明化合物的用途包括在OLED中作为三重态基质材料(TMM)、电子传输材料(ETM)、空穴阻挡材料(HBM)、蓝光单重态基质材料(SMB)和蓝光单重态发光体(SEB)的用途。

[0275] 表1:OLED的结构

[0276]

实施例	HTL2 厚度	HTL-003 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
用作 TMM					
绿光					

[0277]

D1	HTM 220 nm	---	H6:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D2	HTM 220 nm	---	H20:M2:Ir-G (45%:50%:5%) 25 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D3	HTM 220 nm	---	H39:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
红光					
D4	HTM 220 nm	---	H12:M2:Ir-R (65%:30%:5%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D5	HTM 220 nm	---	H19:M2:Ir-R (70%:20%:10%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D6	HTM 220 nm	---	H22:M2:Ir-R (60%:35%:5%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D7	HTM 220 nm	---	H23:M2:Ir-R (60%:35%:5%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D8	HTM 220 nm	---	H27:M2:Ir-R (50%:45%:5%) 30 nm	M1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 20 nm
D9	HTM 220 nm	---	H28:M2:Ir-R (50%:45%:5%) 30 nm	M1 10 nm	H32:ETM2 (50%:50%) 20 nm

[0278]

D10	HTM 220 nm	---	H37:M2:Ir-R (45%:50%:5%) 30 nm	M1 10 nm	H37:ETM2 (50%:50%) 20 nm
用作 ETM					
D11	HTM 220 nm	---	M1:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	H32:ETM2 (70%:30%) 30 nm
D12	HTM 220 nm	---	M1:M2:Ir-G (65%:30%:5%) 25 nm	M1 10 nm	H34:ETM2 (50%:50%) 30 nm
用作 SEB/SMB					
D13	HTM 190 nm	---	H25:SEB (95%:5%) 20 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D14	HTM 190 nm	---	H37:SEB (95%:5%) 20 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

[0279] 表2:真空加工的OLED的结果

[0280]

实施例	EQE (%) 1000 cd/m ²	电压(V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (小时) 1000 cd/m ²
用作 TMM				
绿光				
D1	18.8	4.2	0.35/0.64	---
D2	17.5	4.0	0.35/0.64	---
D3	19.1	4.1	0.35/0.64	80000
红光				
D4	8.9	3.7	0.67/0.33	75000

[0281]

D5	15.0	3.6	0.67/0.33	---
D6	16.6	3.6	0.66/0.34	---
D7	10.0	3.8	0.66/0.34	---
D8	15.8	3.6	0.67/0.33	90000
D9	15.7	3.6	0.66/0.34	100000
D10	10.1	3.5	0.68/0.31	---
用作 ETM				
D11	17.6	3.8	0.35/0.64	80000
D12	18.4	4.0	0.34/0.63	---
用作 SEB/SMB				
D12	6.0	4.6	0.15/0.18	5000
D13	6.3	4.5	0.15/0.17	---

[0282] 2)溶液加工的器件：

[0283] A:从可溶性功能材料加工

[0284] 还可从溶液中加工本发明化合物，其中与真空加工的OLED相比，它们产生在加工技术方面简单得多但仍具有良好性能的OLED。这种组件的制造是基于聚合物发光二极管(PLED)的制造，其已经在文献中(例如在WO 2004/037887中)描述多次。

[0285] 所述结构由基底/ITO/PEDOT(80nm)/中间层(80nm)/发光层(80nm)/阴极构成。为此目的，使用向其施加ITO结构(氧化铟锡，透明的导电阳极)的来自Technoprint的基底(钠钙玻璃)。将所述基底在清洁室中用DI水和清洁剂(Deconex 15PF)清洁，然后通过UV/臭氧等离子体处理活化。然后同样在清洁室中，通过旋涂施加80nm的PEDOT(PEDOT是聚噻吩衍生物(Baytron P VAI 4083sp.)，来自H.C.Starck,Goslar,其作为水性分散体提供)层作为缓冲层。所需的旋转速率取决于稀释程度和特定的旋涂机几何结构(对于80nm的典型值为4500rpm)。为了从该层除去残留的水，将基底在热板上在180℃下烘烤10分钟。所用的中间层用于空穴注入；在这种情况下，使用来自Merck的HIL-012。所述中间层还可以可选地由一个或多个仅仅必须满足如下条件的层代替：不会由于从溶液中进行EML沉积的后续处理步骤而再次浸出。为了制造发光层，将本发明的发光体与基质材料一起溶解在甲苯中。这种溶液的典型固体含量是16至25g/l，当情况如此时，通过旋涂实现对于器件典型的80nm的层厚度。所述溶液加工的器件包含由(聚苯乙烯):基质1:基质2:Ir-G-So1(25%:25%:30%:20%)组成的发光层。在惰性气氛中(在该情况下是氩气)旋涂发光层，并在130℃下烘烤30分钟。最后，通过气相沉积施加由钡(5nm)其次铝(100nm)组成的阴极(来自Aldrich的高纯度金属，特别是钡99.99%(目录号474711)；来自Lesker的气相沉积体系等，典型的气相沉积压力 5×10^{-6} 毫巴)。任选地，可通过减压下气相沉积，首先施加空穴阻挡层，然后施加电子传输层，并且然后仅施加阴极(例如Al或LiF/Al)。为了保护器件免受空气和空气湿度

影响,最后将器件封装并且然后表征。尚未优化所引用的OLED实施例;表3总结了所获得的数据。

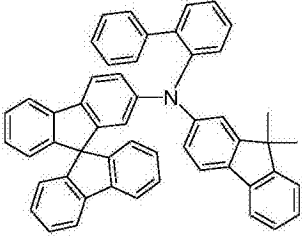
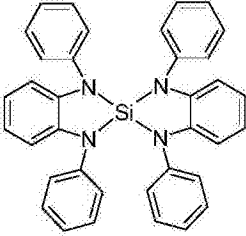
[0286] 表3:从溶液加工的材料的结果

[0287]

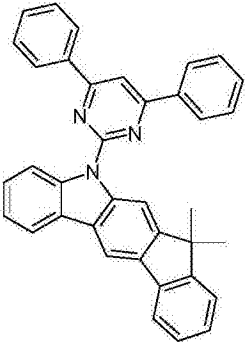
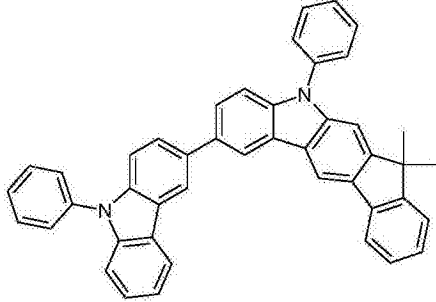
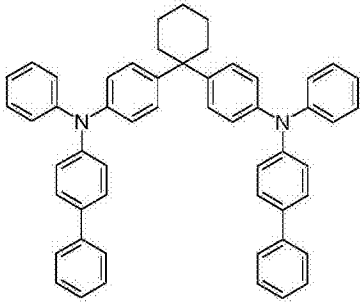
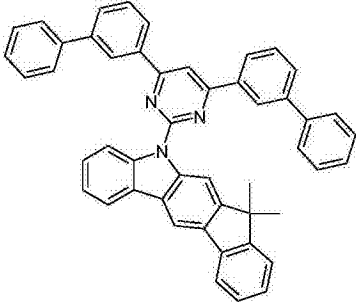
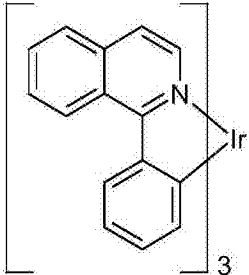
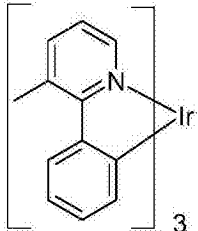
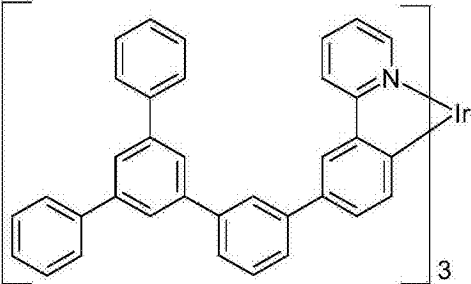
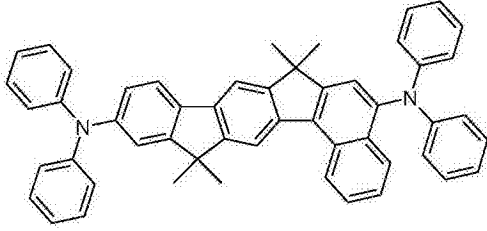
实施例	基质 1 基质 2	EQE (%) 1000 cd/m ²	电压(V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²
绿光 OLED				
D-Sol1	H27 M2	16.0	5.6	0.35/0.62
D-Sol1	H37 M3	15.9	5.8	0.34/0.63

[0288] 表4:所用材料的结构式

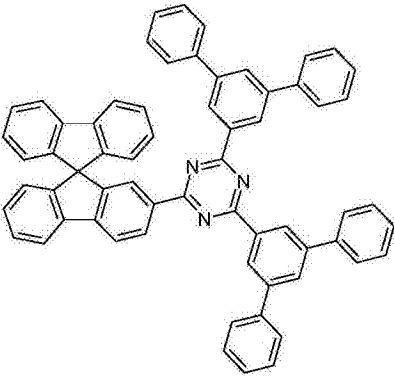
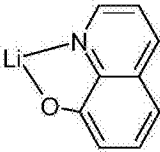
[0289]

	
HTM	EBM

[0290]

	
M1 = HBM	M2
	
M3	M4
	
Ir-R	Ir-G
	
Ir-G-Sol	SEB

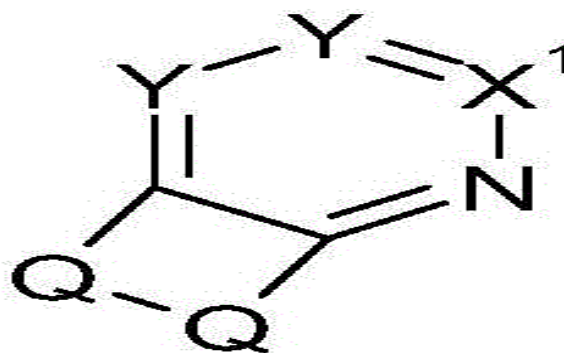
[0291]

	
ETM1	ETM2

专利名称(译)	杂环化合物		
公开(公告)号	CN105531348A	公开(公告)日	2016-04-27
申请号	CN201480050188.9	申请日	2014-08-13
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	菲利普斯托塞尔 尼尔斯克嫩		
发明人	菲利普·斯托塞尔 尼尔斯·克嫩		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/10		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2013004411 2013-09-11 EP 2013005961 2013-12-20 EP		
其他公开文献	CN105531348B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及杂环化合物和含有这些化合物的电子器件，特别是有机电致发光器件。



式(1)