



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104884572 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201380069191. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 12. 09

*C09K 11/06*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*H01L 51/00*(2006. 01)

13000012. 8 2013. 01. 03 EP

*C07C 211/54*(2006. 01)

*C07C 211/61*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 07. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/003716 2013. 12. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/106522 DE 2014. 07. 10

(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 霍尔格·海尔

拉拉-伊莎贝尔·罗德里格斯

法布里斯·埃克斯 安雅·格哈德

(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

权利要求书5页 说明书56页

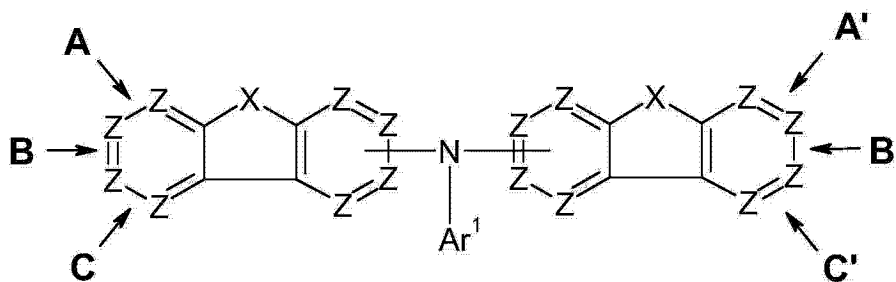
(54) 发明名称

用于电子器件的材料

(57) 摘要

本申请涉及式 (I) 化合物, 其适合用作电子器件中的功能材料, 特别是用作有机电致发光器件中的发光体材料。

## 1. 一种式 (I) 化合物



式(I),

其中：

可被一个或多个基团  $R^1$  取代的芳族或杂芳族六元环耦合在选自键 A、B 和 C 的三个键中的至少一个上并且耦合在选自键 A'、B' 和 C' 的三个键中的至少一个上，

Z 在每次出现时相同或不同地是  $CR^1$  或 N；

X 在每次出现时相同或不同地是  $BR^2$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $C(R^2)_2-C(R^2)_2$ 、 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-R^2C=N-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2-Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $S=O$ 、 $SO_2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$  或  $P(=O)R^2$ ；

$Ar^1$  是具有 6 至 40 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团  $R^1$  取代；

$R^1$  在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^3$ ,  $CN$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基或炔基基团, 其中上述基团可各自被一个或多个基团  $R^3$  取代, 并且其中上述基团中的一个或多个  $CH_2$  基团可被  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  代替, 并且其中上述基团中的一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替, 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可被一个或多个基团  $R^3$  取代, 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团  $R^3$  取代, 其中两个或更多个基团  $R^1$  可彼此连接并且可形成环；

$R^2$  在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^3$ ,  $CN$ ,  $Si(R^3)_3$ ,  $N(R^3)_2$ ,  $P(=O)(R^3)_2$ ,  $S(=O)R^3$ ,  $S(=O)_2R^3$ , 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基或炔基基团, 其中上述基团可各自被一个或多个基团  $R^3$  取代, 并且其中上述基团中的一个或多个  $CH_2$  基团可被  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  代替, 并且其中上述基团中的一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替, 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可被一个或多个基团  $R^3$  取代, 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团  $R^3$  取代, 其中两个或更多个基团  $R^2$  可彼此连接并且可形成环；

$R^3$  在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I,  $C(=O)R^4$ ,  $CN$ ,  $Si(R^4)_3$ ,  $N(R^4)_2$ ,  $P(=$

O)  $(R^4)_2$ ,  $S(=O)R^4$ ,  $S(=O)_2R^4$ , 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基或炔基基团, 其中上述基团可各自被一个或多个基团  $R^4$  取代, 并且其中上述基团中的一个或多个  $CH_2$  基团可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  代替, 并且其中上述基团中的一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替, 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可被一个或多个基团  $R^4$  取代, 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团  $R^4$  取代, 其中两个或更多个基团  $R^1$  可彼此连接并且可形成环;

$R^4$  在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族或杂芳族有机基团, 其中一个或多个 H 原子还可被 D 或 F 代替; 此处两个或更多个取代基  $R^4$  可彼此连接并且可形成环;

其中排除如下的情况: 其中芳族或杂芳族六元环耦合在两个键 A 和 A' 中的每一个上, 并且没有另外的芳族或杂芳族六元环耦合在选自键 B、C、B' 和 C' 的其它四个键中的一个上。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于芳族或杂芳族六元环不耦合在式 (I) 中的两个键 A 和 A' 中的任一个上。

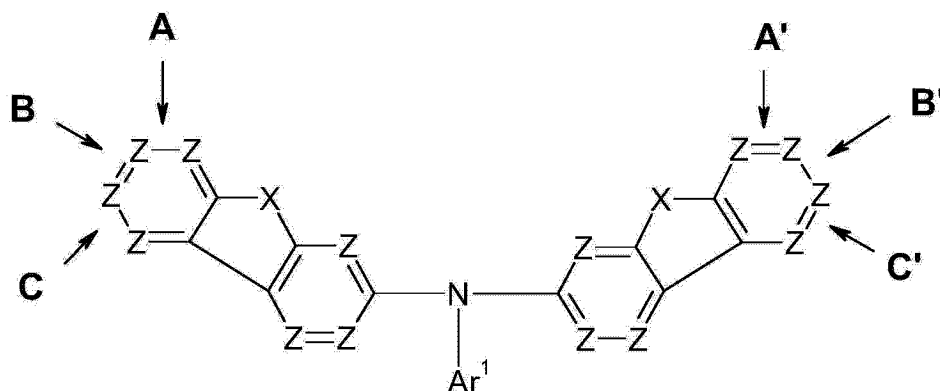
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其特征在于芳族或杂芳族六元环在每种情况下耦合在选自键 B 和 C 的两个键中的至少一个上并且耦合在选自键 B' 和 C' 的两个键中的至少一个上, 其中所述芳族或杂芳族六元环可被一个或多个基团  $R^1$  取代。

4. 根据权利要求 1 至 3 中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于所述基团 X 在每次出现时相同或不同地选自  $BR^2$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、O、S 和  $NR^2$ 。

5. 根据权利要求 1 至 4 中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于所述基团 Z 等于  $CR^1$ 。

6. 根据权利要求 1 至 5 中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于  $Ar^1$  选自苯基、萘基、联苯基、三联苯基、苄基、单苯并苄基、二苯并苄基、螺二苄基、茚并苄基、二苯并呋喃基、咪唑基和二苯并噻吩基, 所述基团中的每个可被一个或多个基团  $R^1$  取代。

7. 根据权利要求 1 至 6 中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于所述化合物符合下式 (I-A)



式(I-A),

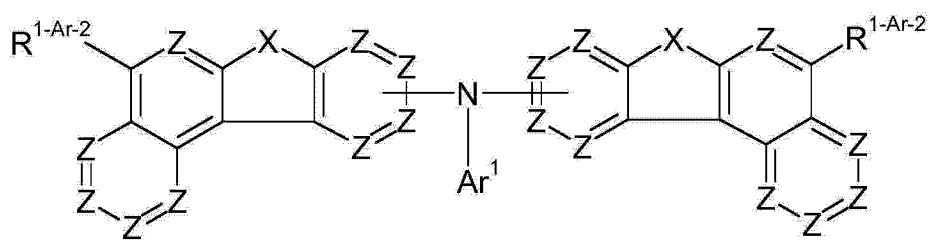
其中所存在的基团如权利要求 1 至 6 中的一项或多项中所限定的,

其中可被一个或多个基团  $R^1$  取代的芳族或杂芳族六元环耦合在选自键 A、B 和 C 的三个键中的至少一个上并且耦合在选自键 A'、B' 和 C' 的三个键中的至少一个上, 并且

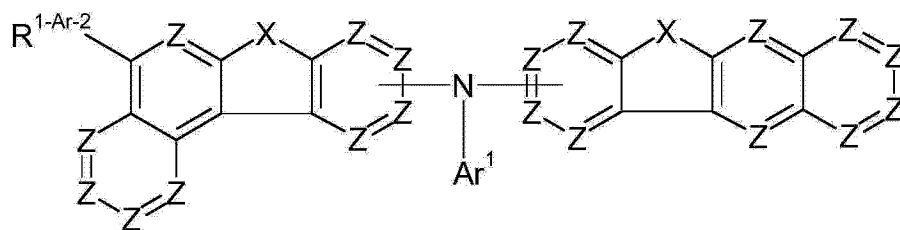
其中排除如下的情况: 其中芳族或杂芳族六元环耦合在两个键 A 和 A' 中的每一个上, 并且没有另外的芳族或杂芳族六元环耦合在选自键 B、C、B' 和 C' 的其它四个键中的一个上。

8. 根据权利要求 1 至 7 中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于所述式 (I) 化合物除了芳基氨基基团  $-N(Ar^1)-$  之外不含另外的芳基氨基基团。

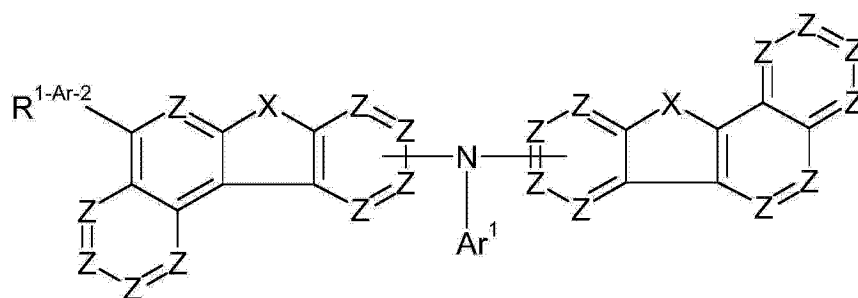
9. 根据权利要求 1 至 8 中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于所述化合物符合下式 (I-1) 至 (I-5) 中的一个



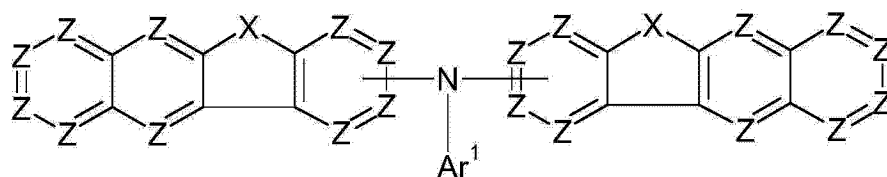
式(I-1)



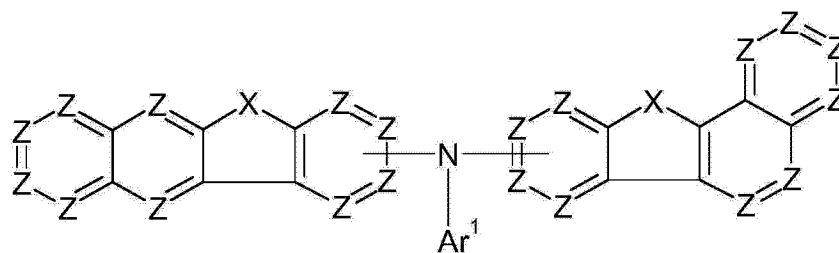
式(I-2)



式(I-3)



式(I-4)



式(I-5),

其中所存在的基团如权利要求 1 至 8 中的一项或多项中所限定的,并且其中  $R^{1-Ar-2}$  在每次出现时相同或不同地选自 H 或具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,所述基团可被一个或多个基团  $R^3$  取代,或具有 6 至 18 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团  $R^3$  取代。

10. 根据权利要求 9 所述的化合物,其特征在于所述基团 X 等于  $C(R^2)_2$ 。

11. 含有一种或多种根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的化合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中一个或多个形成所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键可位于式 (I) 中被  $R^1$  或  $R^2$  取代的任何所希望的位置处。

12. 一种制剂,其包含至少一种根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的化合物或

至少一种根据权利要求 11 所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子和至少一种溶剂。

13. 包含至少一种根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的化合物的电子器件,所述电子器件选自有机集成电路 (OIC)、有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机发光晶体管 (OLET)、有机太阳能电池 (OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (OFQD)、有机发光电化学电池 (OLEC)、有机激光二极管 (O-laser) 和有机电致发光器件 (OLED)。

14. 根据权利要求 13 所述的电子器件,所述电子器件选自有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的化合物存在于选自空穴传输层、空穴注入层、电子阻挡层和发光层的至少一个有机层中。

15. 根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的化合物在电子器件中的用途。

## 用于电子器件的材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及式 (I) 化合物。所述化合物适合用作电子器件、特别是有机电致发光器件 (OLED) 中的功能材料。本发明还涉及包含所述式 (I) 化合物的电子器件的特定实施方式,并且涉及用于制备所述式 (I) 化合物的方法。

### 背景技术

[0002] 根据本发明,术语电子器件一般被认为是指包含有机材料的电子器件。这些优选被认为是指 OLED 和包含稍后在本申请中公开的有机材料的电子器件的一些其它实施方式。

[0003] OLED 的一般结构和运作原理为本领域普通技术人员所知并且尤其描述于 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 1998/27136 中。

[0004] 关于电子器件的性能数据,需要进一步改进,特别是考虑到广泛的商业用途,例如在显示器中或作为光源需要进一步改进。在这方面特别重要的是电子器件的寿命、效率和工作电压以及所达到的色值。

[0005] 特别是在发蓝光的 OLED 的情况下,关于所述器件的寿命和所发光的光所达到的色值有改进的潜力。

[0006] 实现所述改进的重要起点是用于电子器件中的发光体化合物的选择。

[0007] 根据现有技术已知的蓝色荧光发光体是多种化合物,特别是含有一个或多个稠合的芳基基团和 / 或茛并茛基团的芳基胺。其实例是 US 5,153,073 中所公开的茛 - 芳基胺和 WO 2012/048780 中所公开的茛 - 芳基胺。芳基胺发光体的其它实例是苯并茛并茛胺,例如根据 WO 2008/006449 的,和二苯并茛并茛胺,例如根据 WO 2007/140847 的。

[0008] 此外,含有稠合在茛体系上的芳族基团的茛胺的使用是现有技术中已知的。含有两个或更多个芳基氨基基团的化合物被用作荧光发光体 (US 2012/0161615)。然而,所述化合物展现出绿色至绿 - 蓝色发光,而非蓝色发光。

[0009] 此外, KR 2009/131536 和 WO 2004/061048 公开了带有二苯基氨基基团的苯并茛衍生物。然而,这种类型的化合物被用作蓝色荧光发光体时具有过度短波的发光,或者在用于 OLED 中时它们的效率和寿命不能令人满意。

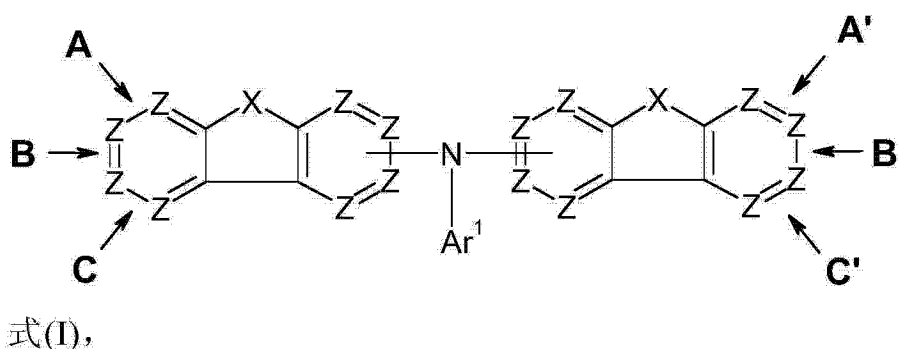
[0010] 总之,技术目的因此是提供优选具有窄发光带的深蓝荧光发光体。此外,目的优选是提供如下的化合物,其可实现电子器件的高功率效率和长寿命与深蓝色发光。

### 发明内容

[0011] 令人惊讶的是,现在已发现,其中两个或更多个苯并茛单元键合至氮的芳基胺化合物具有深蓝色颜色坐标和非常窄的发光光谱,并且因此实现了上文提出的技术目的。对于在显示器和照明应用中的用途,在发光体化合物情况下的深蓝色颜色坐标是非常合乎需要的。特别是,在发蓝光的发光体化合物的情况下,窄的发光光谱,即具有小的宽度的发光带,对于调谐在显示器中或在照明应用情况下的各种颜色的色彩印象是非常合乎需要的。

[0012] 本发明因此涉及式 (I) 化合物

[0013]



[0014] 其中：

[0015] 可被一个或多个基团  $R^1$  取代的芳族或杂芳族六元环耦合在选自键 A、B 和 C 的三个键中的至少一个上并且耦合在选自键 A'、B' 和 C' 的三个键中的至少一个上，

[0016] Z 在每次出现时相同或不同地是  $CR^1$  或 N；

[0017] X 在每次出现时相同或不同地是  $BR^2$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $C(R^2)_2-C(R^2)_2$ 、 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-R^2C=N-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2-Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $S=O$ 、 $SO_2$ 、 $NR^2$ 、 $PR^2$  或  $P(=O)R^2$ ；

[0018]  $Ar^1$  是具有 6 至 40 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团  $R^1$  取代；

[0019]  $R^1$  在每次出现时相同或不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、 $C(=O)R^3$ 、CN、 $Si(R^3)_3$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ ，具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团，或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团，或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基或炔基基团，其中上述基团可各自被一个或多个基团  $R^3$  取代，并且其中上述基团中的一个或多个  $CH_2$  基团可被  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  代替，并且其中上述基团中的一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替，或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可被一个或多个基团  $R^3$  取代，或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可被一个或多个基团  $R^3$  取代，其中两个或更多个基团  $R^1$  可彼此连接并且可形成环；

[0020]  $R^2$  在每次出现时相同或不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、 $C(=O)R^3$ 、CN、 $Si(R^3)_3$ 、 $N(R^3)_2$ 、 $P(=O)(R^3)_2$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ ，具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团，或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团，或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基或炔基基团，其中上述基团可各自被一个或多个基团  $R^3$  取代，并且其中上述基团中的一个或多个  $CH_2$  基团可被  $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^3-$ 、 $NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  代替，并且其中上述基团中的一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替，或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可被一个或多个基团  $R^3$  取代，或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可被一个或多个基团  $R^3$  取代，其中两个或更多个基团  $R^2$  可彼此连接并且可形成环；

[0021]  $R^3$  在每次出现时相同或不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、 $C(=O)R^4$ 、CN、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ ，

$P(=O)(R^4)_2$ ,  $S(=O)R^4$ ,  $S(=O)_2R^4$ , 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基或炔基基团, 其中上述基团可各自被一个或多个基团  $R^4$  取代, 并且其中上述基团中的一个或多个  $CH_2$  基团可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  代替, 并且其中上述基团中的一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 代替, 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可被一个或多个基团  $R^4$  取代, 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团  $R^4$  取代, 其中两个或更多个基团  $R^1$  可彼此连接并且可形成环;

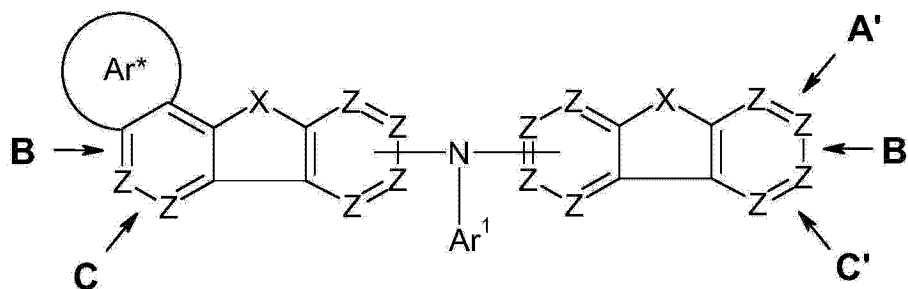
[0022]  $R^4$  在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族或杂芳族有机基团, 其中一个或多个 H 原子还可被 D 或 F 代替; 此处两个或更多个取代基  $R^4$  可彼此连接并且可形成环;

[0023] 其中排除如下的情况: 其中芳族或杂芳族六元环稠合在两个键 A 和 A' 中的每一个上, 并且没有另外的芳族或杂芳族六元环稠合在选自键 B、C、B' 和 C' 的其它四个键中的一个上。

[0024] 在式 (I) 中, 为更清楚起见, 键 A、B、C、A'、B' 和 C' 是由箭头表示的。

[0025] 为了本申请的目的, 芳族或杂芳族六元环稠合在键例如键 A 上的表述被认为是指以下结构形式:

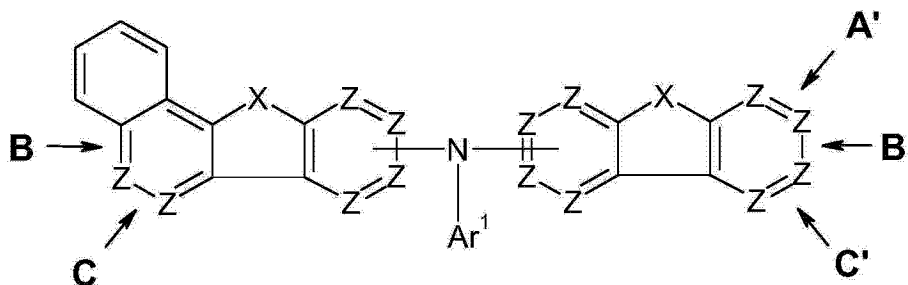
[0026]



[0027] 其中  $Ar^*$  是芳族或杂芳族六元环, 如上文所示, 该芳族或杂芳族六元环含有键 A 的两个环原子。

[0028] 在其中  $Ar^*$  表示未被取代的苯基基团的情况下, 则存在例如以下结构:

[0029]



[0030] 为了本申请的目的, 以下是化学基团的一般定义:

[0031] 在本发明意义上的芳基基团含有 6 至 60 个芳族环原子; 在本发明意义上的杂芳基基团含有 5 至 60 个芳族环原子, 其中的至少一个是杂原子。所述杂原子优选地选自 N、O 和

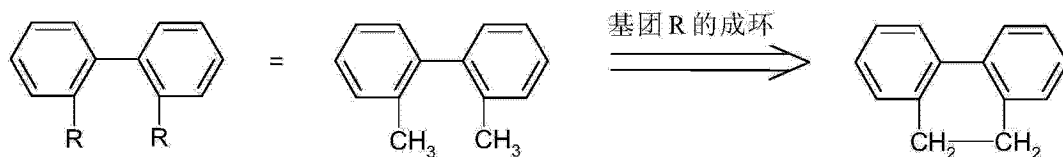


并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂茚、2,3-二氮杂茚、1,6-二氮杂茚、1,8-二氮杂茚、4,5-二氮杂茚、4,5,9,10-四氮杂茚、吡嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑,或这些基团的组合。

[0037] 为了本发明的目的,其中单独的H原子或CH<sub>3</sub>基团还可被上文在所述基团定义下提及的基团取代的具有1至40个C原子的直链烷基基团或者具有3至40个C原子的支链或环状的烷基基团或者具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,优选被认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有1至40个C原子的烷氧基或硫代烷基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

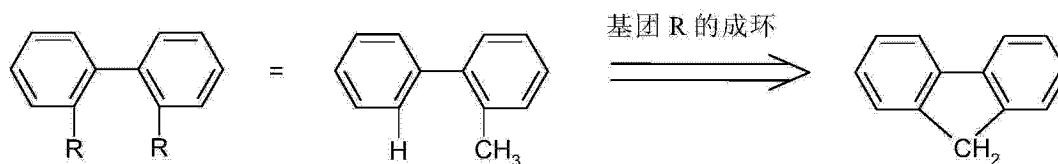
[0038] 为了本申请的目的,两个或更多个基团可彼此形成环的表述旨在被认为尤其是指两个基团通过化学键彼此连接。这由下图示例:

[0039]



[0040] 然而,此外,上述表述也旨在被认为是指,在其中两个基团之一表示氢的情况下,第二基团键合在氢原子所键合的位置处,从而成环。这由下图示例:

[0041]



[0042] 芳族或杂芳族六元环优选不稠合在式 (I) 中的两个键 A 和 A' 中的任一个上。

[0043] 此外优选的是, 芳族或杂芳族六元环、特别优选是芳族六元环, 在每种情况下稠合在选自键 B 和 C 的两个键中的至少一个上并且稠合在选自键 B' 和 C' 的两个键中的至少一个上, 其中所述芳族或杂芳族六元环可被一个或多个基团  $R^1$  取代。

[0044] 对于式 (I) 化合物, 基团 X 优选在每次出现时相同或不同地选自  $BR^2$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、O、S 和  $NR^2$ 。X 特别优选等于  $C(R^2)_2$ 。

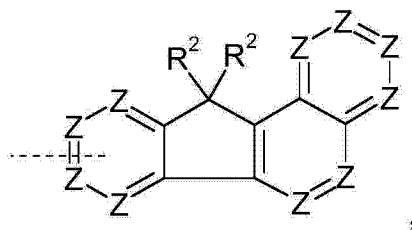
[0045] 此外优选的是, 在式 (I) 化合物的情况下, 每个六元环中不多于三个基团 Z 等于 N。此外优选地, 不多于两个相邻的基团 Z 等于 N。

[0046] 对于式 (I) 化合物一般优选的是, Z 等于  $CR^1$ 。

[0047] 此外优选的是,  $Ar^1$  选自具有 6 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团  $R^1$  取代。 $Ar^1$  特别优选选自具有 6 至 18 个芳族环原子的芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团  $R^1$  取代。 $Ar^1$  非常特别优选选自苯基、萘基、联苯基、三联苯基、茚基、单苯并茚基、二苯并茚基、螺二茚基、茚并茚基、二苯并呋喃基、呋唑基和二苯并噻吩基, 所述基团中的每个可被一个或多个基团  $R^1$  取代。

[0048] 此外优选的是,  $Ar^1$  不代表下式的基团

[0049]

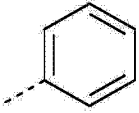
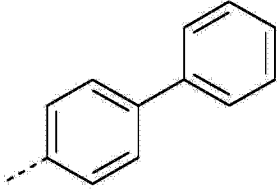
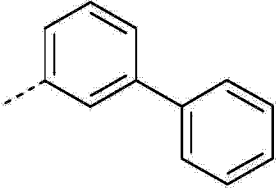
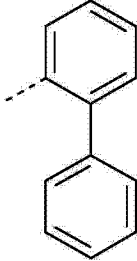
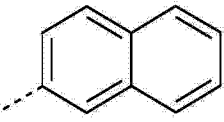
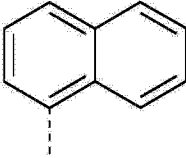
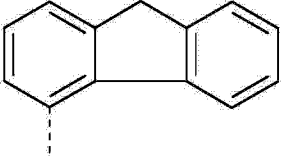
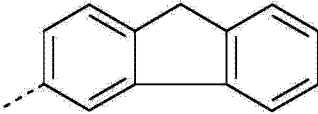


[0050] 其中 Z、 $R^1$  和  $R^2$  如上文在式 (I) 的一般术语中所指示的进行定义; 并且

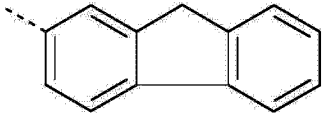
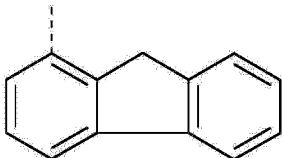
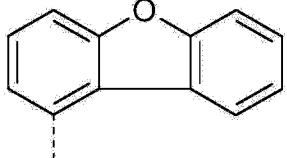
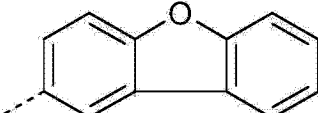
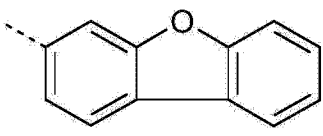
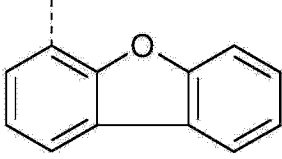
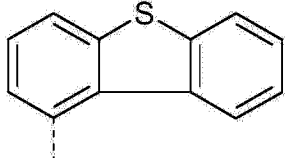
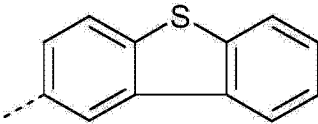
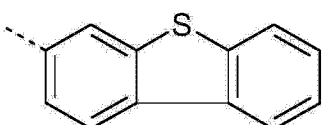
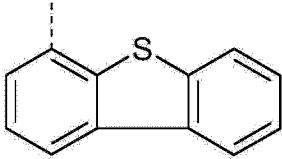
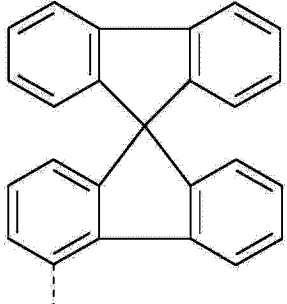
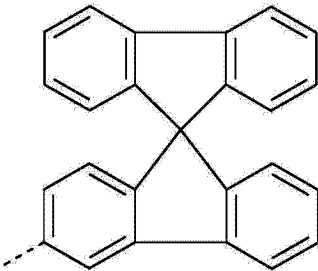
[0051] 其中虚线表示与氮原子的键合。

[0052] 优选的基团  $Ar^1$  是下文描绘的式 ( $Ar^1-1$ ) 至 ( $Ar^1-34$ ) 的基团:

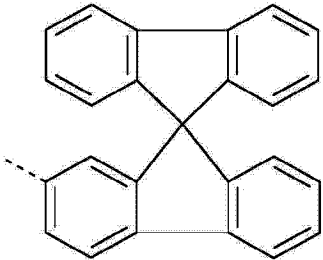
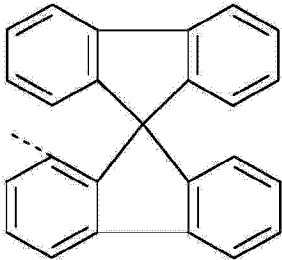
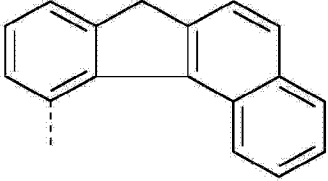
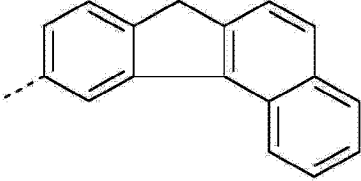
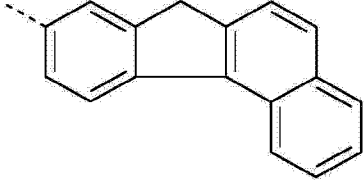
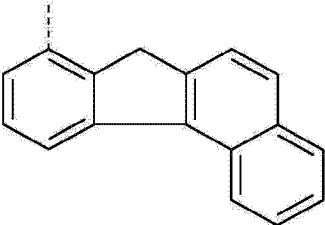
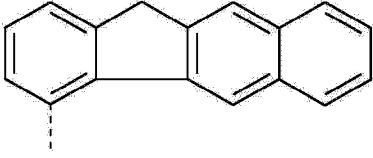
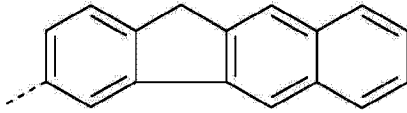
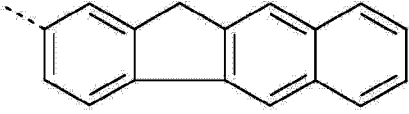
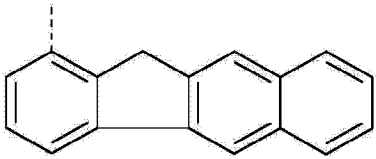
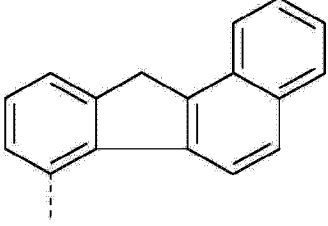
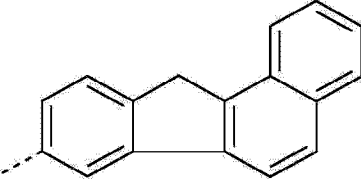
[0053]

	
(Ar <sup>1</sup> -1)	(Ar <sup>1</sup> -2)
	
(Ar <sup>1</sup> -3)	(Ar <sup>1</sup> -4)
	
(Ar <sup>1</sup> -5)	(Ar <sup>1</sup> -6)
	
(Ar <sup>1</sup> -7)	(Ar <sup>1</sup> -8)

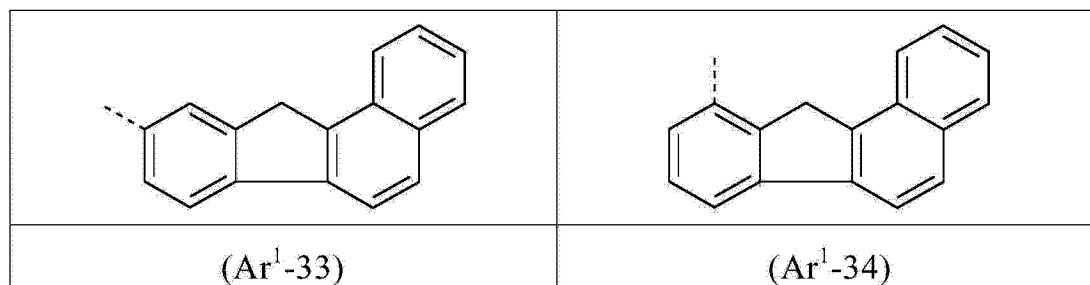
[0054]

	
(Ar <sup>1</sup> -9)	(Ar <sup>1</sup> -10)
	
(Ar <sup>1</sup> -11)	(Ar <sup>1</sup> -12)
	
(Ar <sup>1</sup> -13)	(Ar <sup>1</sup> -14)
	
(Ar <sup>1</sup> -15)	(Ar <sup>1</sup> -16)
	
(Ar <sup>1</sup> -17)	(Ar <sup>1</sup> -18)
	
(Ar <sup>1</sup> -19)	(Ar <sup>1</sup> -20)

[0055]

	
(Ar <sup>1</sup> -21)	(Ar <sup>1</sup> -22)
	
(Ar <sup>1</sup> -23)	(Ar <sup>1</sup> -24)
	
(Ar <sup>1</sup> -25)	(Ar <sup>1</sup> -26)
	
(Ar <sup>1</sup> -27)	(Ar <sup>1</sup> -28)
	
(Ar <sup>1</sup> -29)	(Ar <sup>1</sup> -30)
	
(Ar <sup>1</sup> -31)	(Ar <sup>1</sup> -32)

[0056]



[0057] 其中虚线表示与所述化合物的其余部分的键合,并且所述基团可在自由位置处被基团 R<sup>1</sup>取代。

[0058] R<sup>1</sup>和 R<sup>2</sup>此外优选在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, CN, Si(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团,或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R<sup>3</sup>取代,并且其中上述基团中的一个或多个 CH<sub>2</sub>基团可被 -C≡C-, -R<sup>3</sup>C=CR<sup>3</sup>-, Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>-, C=O, C=NR<sup>3</sup>-, -NR<sup>3</sup>-, -O-, -S-, -C(=O)O- 或 -C(=O)NR<sup>3</sup>- 代替,或具有 5 至 20 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团 R<sup>3</sup>取代,其中两个或更多个基团 R<sup>1</sup>或 R<sup>2</sup>可彼此连接并且可形成环。

[0059] R<sup>2</sup>特别优选选自具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R<sup>3</sup>取代,或选自具有 5 至 20 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团 R<sup>3</sup>取代。

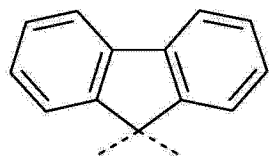
[0060] 此外优选的是,键合至基团 X 的同一原子的基团 R<sup>2</sup>,例如基团 C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>的两个基团 R<sup>2</sup>,彼此连接以形成环。这优选是五元环或六元环,其中所述基团优选是芳基基团或烷基基团。在这些情况下,基团 X 非常特别优选选自下式 (X-1) 至 (X-8) 的基团

[0061]

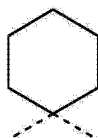


[0062]

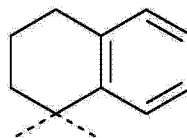
式(X-1)



式(X-2)

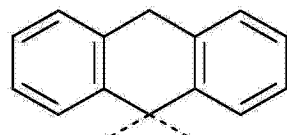


式(X-3)



式(X-4)

式(X-5)



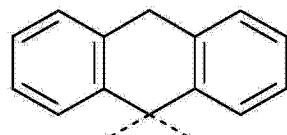
式(X-6)



式(X-7)



式(X-8),

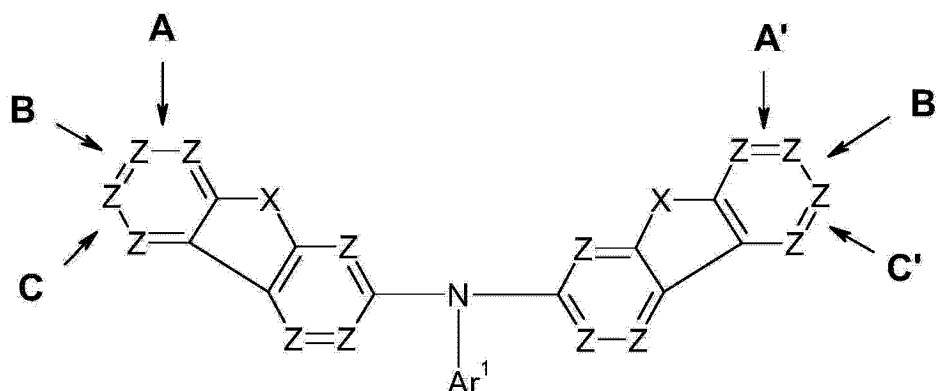


[0063] 其中所描绘的基团可任选地在显示为未被取代的位置中被一个或多个基团  $R^3$  取代, 并且其中虚线表示与所述化合物的其余部分的键合。

[0064]  $R^3$  此外优选在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, CN,  $Si(R^4)_3$ , 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 其中上述基团可各自被一个或多个基团  $R^4$  取代, 并且其中上述基团中的一个或多个  $CH_2$  基团可被  $-C \equiv C-$ 、 $-R^4C = CR^4-$ 、 $-Si(R^4)_2-$ 、 $C = O$ 、 $C = NR^4$ 、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$  或  $-C(=O)NR^4-$  代替, 或具有 5 至 20 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可被一个或多个基团  $R^4$  取代, 其中两个或更多个基团  $R^3$  可彼此连接并且可形成环。

[0065] 此外优选的是, 基团  $NAr^1$  与茛基基团的键合位置在茛基骨架的两个芳族六元环之间的直连键的对位处。相应地, 下式 (I-A) 的化合物是优选的:

[0066]



式(I-A),

[0067] 其中所存在的基团如上文所限定的,

[0068] 其中可被一个或多个基团  $R^1$  取代的芳族或杂芳族六元环稠合在选自键 A、B 和 C 的三个键中的至少一个上并且稠合在选自键 A'、B' 和 C' 的三个键中的至少一个上,

[0069] 其中排除如下的情况: 其中芳族或杂芳族六元环稠合在两个键 A 和 A' 中的每一个

上,并且没有另外的芳族或杂芳族六元环稠合在选自键 B、C、B' 和 C' 的其它四个键中的一个上。

[0070] 对于这种实施方式,上文所示的基团的优选的实施方式也被视为优选的。

[0071] 特别是, 式 (I-A) 化合物中的 X 优选地在每次出现时相同或不同地选自  $\text{BR}^2$ 、 $\text{C}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、O、S 和  $\text{NR}^2$ , X 特别优选等于  $\text{C}(\text{R}^2)_2$ 。

[0072] 此外优选的是,所述化合物中的至少一个基团R<sup>1</sup>选自具有1至10个C原子的直链烷基基团或具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团,所述基团可被一个或多个基团R<sup>3</sup>取代,或具有5至20个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,优选选自具有6至20个芳族环原子的芳族环系,其中所述环系在每种情况下可被一个或多个基团R<sup>3</sup>取代。

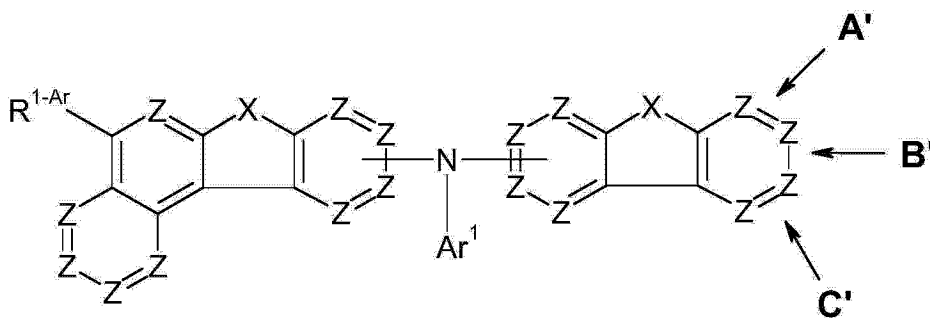
[0073] 此外优选的是,键合至苧基基团的外环之一的至少一个基团  $R^1$ 选自具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,所述基团可被一个或多个基团  $R^3$ 取代,或具有 6 至 18 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团  $R^3$ 取代。“苧基基团的外环”被认为是 指苧基基团的两个环中并非键合至基团  $NAr^1$  的那个环。如果  $Ar^1$  不代表苯并苧基团,特别是如果  $Ar^1$  不选自式  $(Ar^1-23)$  至  $(Ar^1-34)$  的基团,则这是特别优选的。

[0074] 如果 Ar<sup>1</sup>是苯并芴基团,特别是选自式 (Ar<sup>1</sup>-23) 至 (Ar<sup>1</sup>-34) 的基团的基团,则所述化合物可优选不含代表烷基基团或芳族或杂芳族环系的基团 R<sup>1</sup>。此外在这种情况下可优选的是所有的基团 R<sup>1</sup>等于 H。

[0075] 借助于这种取代模式,实现根据本发明的化合物的特别有利的发光性能。

[0076] 所述基团 R<sup>1</sup>特别优选在茛基骨架的两个芳族六元环之间的直连键的对位处键合至所述茛基骨架,因此所述式 (I) 化合物对应于以下式 (I-B) 的结构:

[0077]



式(I-B),

[0078] 其中所存在的基团如上文所限定的,并且

[0079] R<sup>1-Ar</sup>选自具有1至10个C原子的直链烷基基团或具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团,所述基团可被一个或多个基团R<sup>3</sup>取代,或具有6至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R<sup>3</sup>取代;并且

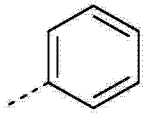
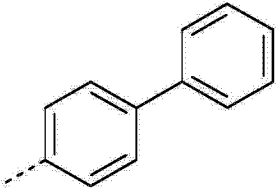
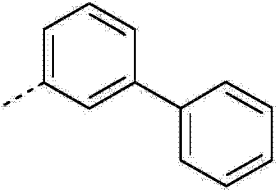
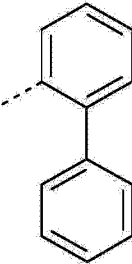
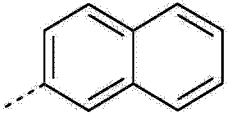
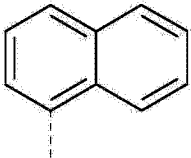
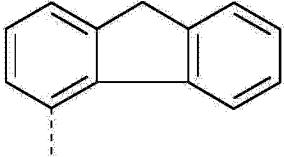
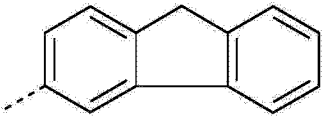
[0080] 其中可被一个或多个基团  $R^1$  取代的芳族或杂芳族六元环稠合在选自键 A'、B' 和 C' 的三个键中的至少一个上。

[0081] 如上文所定义的非常特别优选的基团  $R^{1-Ar}$  选自甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、异丁基、叔丁基、环己基、苯基、萘基、联苯基、三联苯基、苄基、单苯并苄基、二苯并苄基、螺二苄基、茚并苄基、二苯并呋喃基、咪唑基和二苯并噻吩基, 所述基团中的每个可被一个或多个

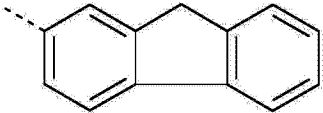
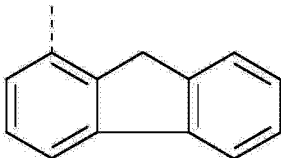
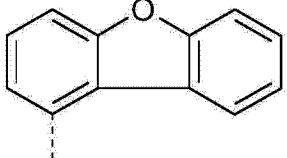
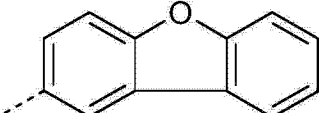
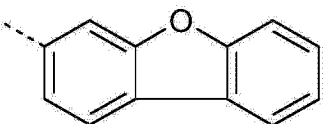
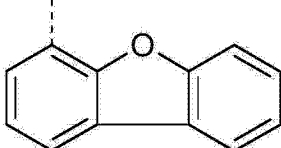
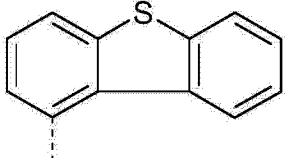
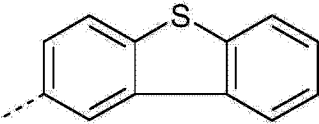
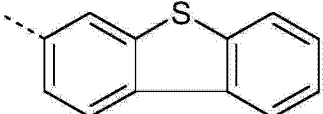
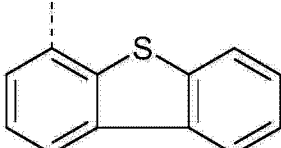
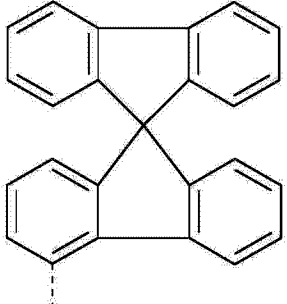
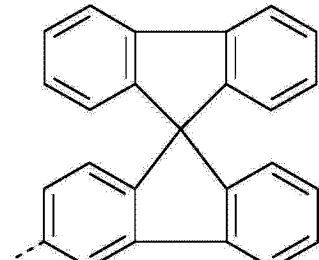
个基团  $R^3$  取代。

[0082] 优选的基团  $R^{1-Ar}$  是下文描绘的式 ( $R^{1-Ar}$ -1) 至 ( $R^{1-Ar}$ -27) 的基团：

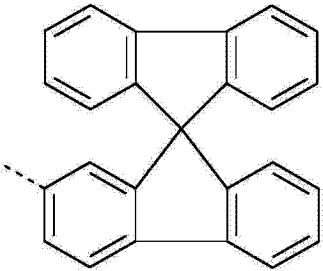
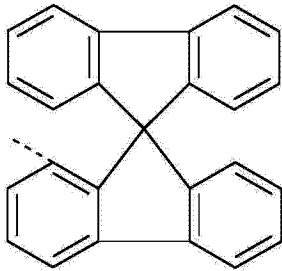



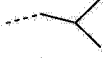

[0083]

	
( $R^{1-Ar}$ -1)	( $R^{1-Ar}$ -2)
	
( $R^{1-Ar}$ -3)	( $R^{1-Ar}$ -4)
	
( $R^{1-Ar}$ -5)	( $R^{1-Ar}$ -6)
	
( $R^{1-Ar}$ -7)	( $R^{1-Ar}$ -8)

[0084]

	
(R <sup>1-Ar</sup> -9)	(R <sup>1-Ar</sup> -10)
	
(R <sup>1-Ar</sup> -11)	(R <sup>1-Ar</sup> -12)
	
(R <sup>1-Ar</sup> -13)	(R <sup>1-Ar</sup> -14)
	
(R <sup>1-Ar</sup> -15)	(R <sup>1-Ar</sup> -16)
	
(R <sup>1-Ar</sup> -17)	(R <sup>1-Ar</sup> -18)
	
(R <sup>1-Ar</sup> -19)	(R <sup>1-Ar</sup> -20)

[0085]

	
(R <sup>1-Ar</sup> -21)	(R <sup>1-Ar</sup> -22)
	
(R <sup>1-Ar</sup> -23)	(R <sup>1-Ar</sup> -24)
	
(R <sup>1-Ar</sup> -25)	(R <sup>1-Ar</sup> -26)
	
(R <sup>1-Ar</sup> -27)	

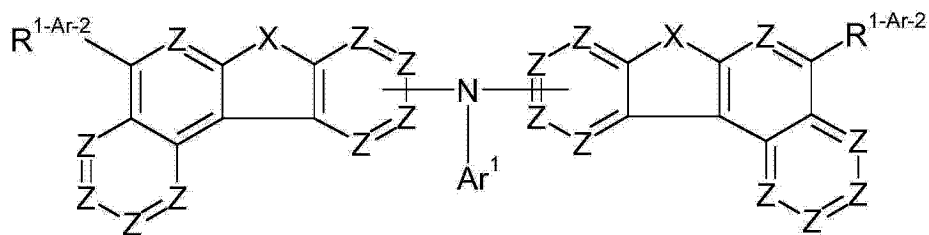
[0086] 其中虚线表示与所述化合物的其余部分的键合,并且所述基团可在自由位置被基团 R<sup>3</sup>取代。

[0087] 所述式 (I) 化合物此外优选不含在稠合基团中具有多于 18 个芳族环原子的稠合的芳基或杂芳基基团。其特别优选不含在稠合基团中具有多于 14 个芳族环原子的稠合的芳基或杂芳基基团,非常特别优选不含在稠合基团中具有多于 10 个芳族环原子的稠合的芳基或杂芳基基团。

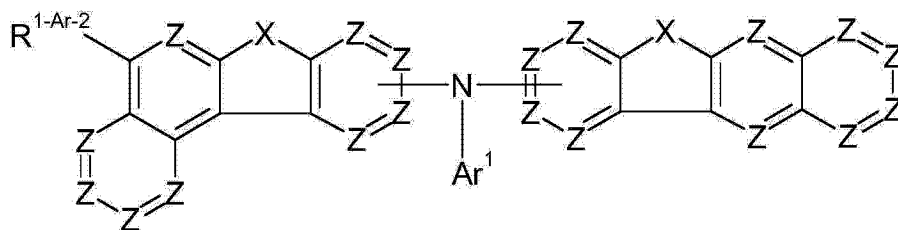
[0088] 所述式 (I) 化合物此外优选除了芳基氨基基团 -N(Ar<sup>1</sup>)- 之外不含另外的芳基氨基基团。此处的芳基氨基基团被认为是指含有至少一个键合至氨基氮原子的芳基或杂芳基基团的基团。所述式 (I) 化合物特别优选除了芳基氨基基团 -N(Ar<sup>1</sup>)- 之外不含另外的氨基基团。

[0089] 所述式 (I) 化合物的特别优选的实施方式符合下式 (I-1) 至 (I-5)

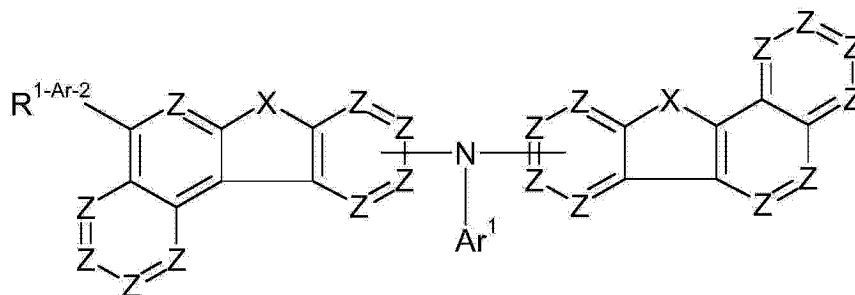
[0090]



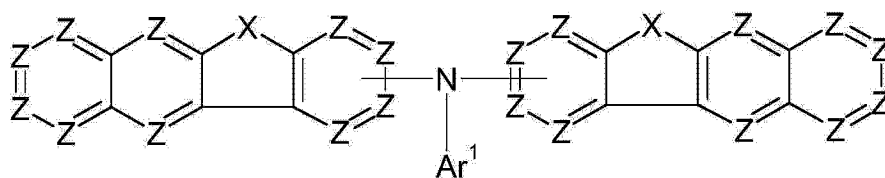
式(I-1)



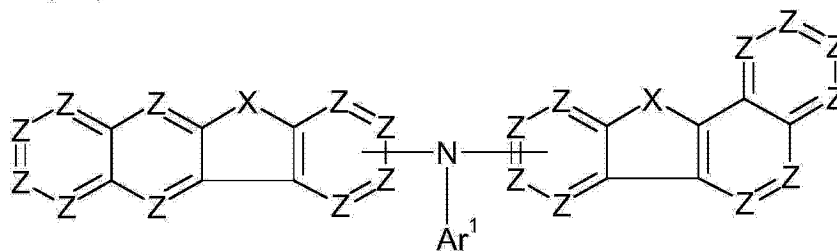
式(I-2)



式(I-3)



式(I-4)



式(I-5)

[0091] 其中所存在的基团如上文所限定的, 并且其中

[0092]  $R^{1-Ar-2}$  在每次出现时相同或不同地选自 H 或具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 所述基团可被一个或多个基团  $R^3$  取代,

或具有 6 至 18 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团  $R^3$  取代。

[0093] 在上述式中,非常特别优选的是式 (I-1)。

[0094] 对于式 (I-1) 至 (I-5) 的化合物来说,如上文在所述式 (I) 化合物的一般术语中所说明的基团的相同实施方式被视为是优选的。特别是, X 优选是  $C(R^2)_2$ 。所述基团  $NAr^1$  此外特别优选键合在茛骨架的两个芳族六元环之间的直连键的对位处,对应于式 (I-A) 中所示的实施方式。

[0095] 此外,  $R^{1-Ar-2}$  优选选自 H 和式 ( $R^{1-Ar-1}$ ) 至 ( $R^{1-Ar-27}$ )。

[0096] 所述式 (I) 化合物的特别优选的实施方式对应于下表中所示的式,其中基本结构是式 (I-1) 至 (I-5) 的那些,并且所存在的基团如上文所限定的。

[0097]

式(I-	基本结构	$Ar^1$
1-1)	式(I-1)	( $Ar^1$ -1)
1-2)	„	( $Ar^1$ -2)
1-3)	„	( $Ar^1$ -3)
1-4)	„	( $Ar^1$ -4)
1-5)	„	( $Ar^1$ -5)
1-6)	„	( $Ar^1$ -6)
1-7)	„	( $Ar^1$ -7)
1-8)	„	( $Ar^1$ -8)
1-9)	„	( $Ar^1$ -9)
1-10)	„	( $Ar^1$ -10)
1-11)	„	( $Ar^1$ -11)

[0098]

1-12)	”	(Ar <sup>1</sup> -12)
1-13)	”	(Ar <sup>1</sup> -13)
1-14)	”	(Ar <sup>1</sup> -14)
1-15)	”	(Ar <sup>1</sup> -15)
1-16)	”	(Ar <sup>1</sup> -16)
1-17)	”	(Ar <sup>1</sup> -17)
1-18)	”	(Ar <sup>1</sup> -18)
1-19)	”	(Ar <sup>1</sup> -19)
1-20)	”	(Ar <sup>1</sup> -20)
1-21)	”	(Ar <sup>1</sup> -21)
1-22)	”	(Ar <sup>1</sup> -22)
1-23)	”	(Ar <sup>1</sup> -23)
1-24)	”	(Ar <sup>1</sup> -24)
1-25)	”	(Ar <sup>1</sup> -25)
1-26)	”	(Ar <sup>1</sup> -26)
1-27)	”	(Ar <sup>1</sup> -27)
1-28)	”	(Ar <sup>1</sup> -28)
1-29)	”	(Ar <sup>1</sup> -29)
1-30)	”	(Ar <sup>1</sup> -30)
1-31)	”	(Ar <sup>1</sup> -31)
1-32)	”	(Ar <sup>1</sup> -32)
1-33)	”	(Ar <sup>1</sup> -33)
1-34)	”	(Ar <sup>1</sup> -34)
2-1)	式(I-2)	(Ar <sup>1</sup> -1)
2-2)	”	(Ar <sup>1</sup> -2)
2-3)	”	(Ar <sup>1</sup> -3)
2-4)	”	(Ar <sup>1</sup> -4)
2-5)	”	(Ar <sup>1</sup> -5)
2-6)	”	(Ar <sup>1</sup> -6)
2-7)	”	(Ar <sup>1</sup> -7)

[0099]

2-8)	”	(Ar <sup>1</sup> -8)
2-9)	”	(Ar <sup>1</sup> -9)
2-10)	”	(Ar <sup>1</sup> -10)
2-11)	”	(Ar <sup>1</sup> -11)
2-12)	”	(Ar <sup>1</sup> -12)
2-13)	”	(Ar <sup>1</sup> -13)
2-14)	”	(Ar <sup>1</sup> -14)
2-15)	”	(Ar <sup>1</sup> -15)
2-16)	”	(Ar <sup>1</sup> -16)
2-17)	”	(Ar <sup>1</sup> -17)
2-18)	”	(Ar <sup>1</sup> -18)
2-19)	”	(Ar <sup>1</sup> -19)
2-20)	”	(Ar <sup>1</sup> -20)
2-21)	”	(Ar <sup>1</sup> -21)
2-22)	”	(Ar <sup>1</sup> -22)
2-23)	”	(Ar <sup>1</sup> -23)
2-24)	”	(Ar <sup>1</sup> -24)
2-25)	”	(Ar <sup>1</sup> -25)
2-26)	”	(Ar <sup>1</sup> -26)
2-27)	”	(Ar <sup>1</sup> -27)
2-28)	”	(Ar <sup>1</sup> -28)
2-29)	”	(Ar <sup>1</sup> -29)
2-30)	”	(Ar <sup>1</sup> -30)
2-31)	”	(Ar <sup>1</sup> -31)
2-32)	”	(Ar <sup>1</sup> -32)
2-33)	”	(Ar <sup>1</sup> -33)
2-34)	”	(Ar <sup>1</sup> -34)
3-1)	式(I-3)	(Ar <sup>1</sup> -1)
3-2)	”	(Ar <sup>1</sup> -2)
3-3)	”	(Ar <sup>1</sup> -3)

[0100]

3-4)	„	(Ar <sup>1</sup> -4)
3-5)	„	(Ar <sup>1</sup> -5)
3-6)	„	(Ar <sup>1</sup> -6)
3-7)	„	(Ar <sup>1</sup> -7)
3-8)	„	(Ar <sup>1</sup> -8)
3-9)	„	(Ar <sup>1</sup> -9)
3-10)	„	(Ar <sup>1</sup> -10)
3-11)	„	(Ar <sup>1</sup> -11)
3-12)	„	(Ar <sup>1</sup> -12)
3-13)	„	(Ar <sup>1</sup> -13)
3-14)	„	(Ar <sup>1</sup> -14)
3-15)	„	(Ar <sup>1</sup> -15)
3-16)	„	(Ar <sup>1</sup> -16)
3-17)	„	(Ar <sup>1</sup> -17)
3-18)	„	(Ar <sup>1</sup> -18)
3-19)	„	(Ar <sup>1</sup> -19)
3-20)	„	(Ar <sup>1</sup> -20)
3-21)	„	(Ar <sup>1</sup> -21)
3-22)	„	(Ar <sup>1</sup> -22)
3-23)	„	(Ar <sup>1</sup> -23)
3-24)	„	(Ar <sup>1</sup> -24)
3-25)	„	(Ar <sup>1</sup> -25)
3-26)	„	(Ar <sup>1</sup> -26)
3-27)	„	(Ar <sup>1</sup> -27)
3-28)	„	(Ar <sup>1</sup> -28)
3-29)	„	(Ar <sup>1</sup> -29)
3-30)	„	(Ar <sup>1</sup> -30)
3-31)	„	(Ar <sup>1</sup> -31)
3-32)	„	(Ar <sup>1</sup> -32)
3-33)	„	(Ar <sup>1</sup> -33)

[0101]

3-34)	”	(Ar <sup>1</sup> -34)
4-1)	式(I-4)	(Ar <sup>1</sup> -1)
4-2)	”	(Ar <sup>1</sup> -2)
4-3)	”	(Ar <sup>1</sup> -3)
4-4)	”	(Ar <sup>1</sup> -4)
4-5)	”	(Ar <sup>1</sup> -5)
4-6)	”	(Ar <sup>1</sup> -6)
4-7)	”	(Ar <sup>1</sup> -7)
4-8)	”	(Ar <sup>1</sup> -8)
4-9)	”	(Ar <sup>1</sup> -9)
4-10)	”	(Ar <sup>1</sup> -10)
4-11)	”	(Ar <sup>1</sup> -11)
4-12)	”	(Ar <sup>1</sup> -12)
4-13)	”	(Ar <sup>1</sup> -13)
4-14)	”	(Ar <sup>1</sup> -14)
4-15)	”	(Ar <sup>1</sup> -15)
4-16)	”	(Ar <sup>1</sup> -16)
4-17)	”	(Ar <sup>1</sup> -17)
4-18)	”	(Ar <sup>1</sup> -18)
4-19)	”	(Ar <sup>1</sup> -19)
4-20)	”	(Ar <sup>1</sup> -20)
4-21)	”	(Ar <sup>1</sup> -21)
4-22)	”	(Ar <sup>1</sup> -22)
4-23)	”	(Ar <sup>1</sup> -23)
4-24)	”	(Ar <sup>1</sup> -24)
4-25)	”	(Ar <sup>1</sup> -25)
4-26)	”	(Ar <sup>1</sup> -26)
4-27)	”	(Ar <sup>1</sup> -27)
4-28)	”	(Ar <sup>1</sup> -28)
4-29)	”	(Ar <sup>1</sup> -29)

[0102]

4-30)	”	(Ar <sup>1</sup> -30)
4-31)	”	(Ar <sup>1</sup> -31)
4-32)	”	(Ar <sup>1</sup> -32)
4-33)	”	(Ar <sup>1</sup> -33)
4-34)	”	(Ar <sup>1</sup> -34)
5-1)	式(I-5)	(Ar <sup>1</sup> -1)
5-2)	”	(Ar <sup>1</sup> -2)
5-3)	”	(Ar <sup>1</sup> -3)
5-4)	”	(Ar <sup>1</sup> -4)
5-5)	”	(Ar <sup>1</sup> -5)
5-6)	”	(Ar <sup>1</sup> -6)
5-7)	”	(Ar <sup>1</sup> -7)
5-8)	”	(Ar <sup>1</sup> -8)
5-9)	”	(Ar <sup>1</sup> -9)
5-10)	”	(Ar <sup>1</sup> -10)
5-11)	”	(Ar <sup>1</sup> -11)
5-12)	”	(Ar <sup>1</sup> -12)
5-13)	”	(Ar <sup>1</sup> -13)
5-14)	”	(Ar <sup>1</sup> -14)
5-15)	”	(Ar <sup>1</sup> -15)
5-16)	”	(Ar <sup>1</sup> -16)
5-17)	”	(Ar <sup>1</sup> -17)
5-18)	”	(Ar <sup>1</sup> -18)
5-19)	”	(Ar <sup>1</sup> -19)
5-20)	”	(Ar <sup>1</sup> -20)
5-21)	”	(Ar <sup>1</sup> -21)
5-22)	”	(Ar <sup>1</sup> -22)
5-23)	”	(Ar <sup>1</sup> -23)
5-24)	”	(Ar <sup>1</sup> -24)
5-25)	”	(Ar <sup>1</sup> -25)

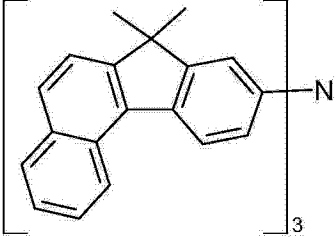
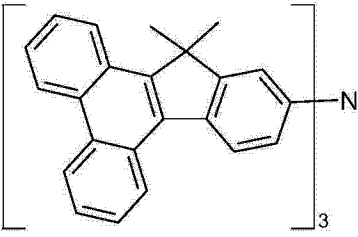
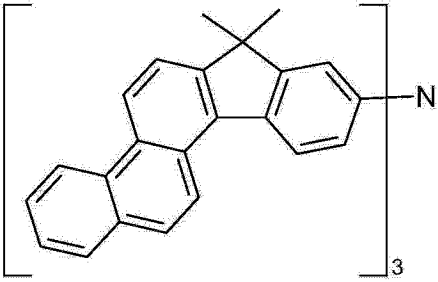
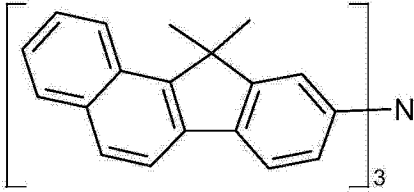
[0103]

5-26)	„	(Ar <sup>1</sup> -26)
5-27)	„	(Ar <sup>1</sup> -27)
5-28)	„	(Ar <sup>1</sup> -28)
5-29)	„	(Ar <sup>1</sup> -29)
5-30)	„	(Ar <sup>1</sup> -30)
5-31)	„	(Ar <sup>1</sup> -31)
5-32)	„	(Ar <sup>1</sup> -32)
5-33)	„	(Ar <sup>1</sup> -33)
5-34)	„	(Ar <sup>1</sup> -34)

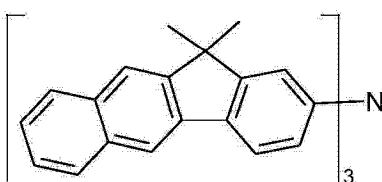
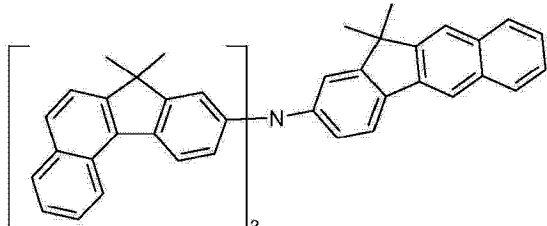
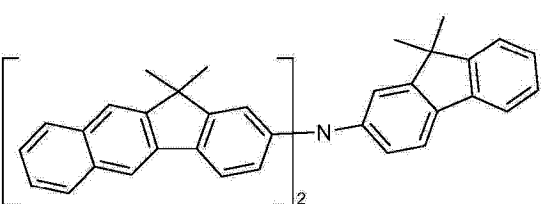
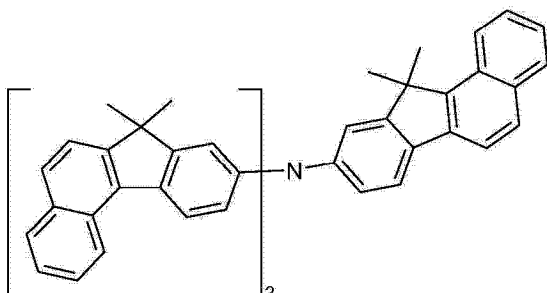
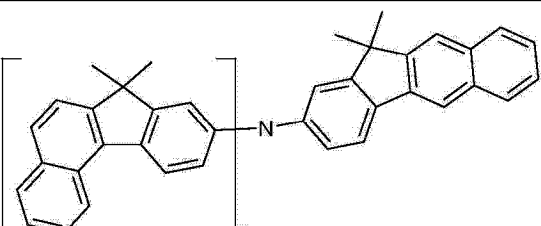
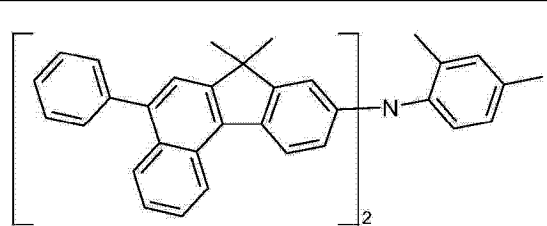
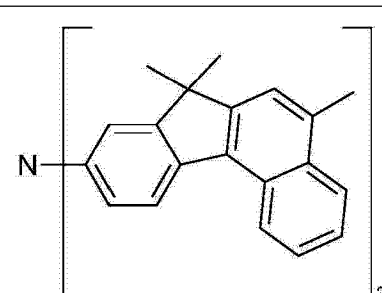
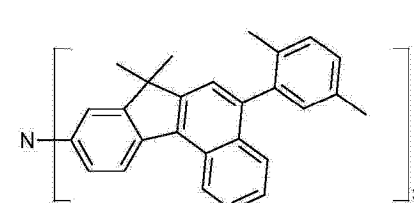
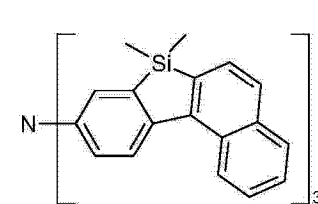
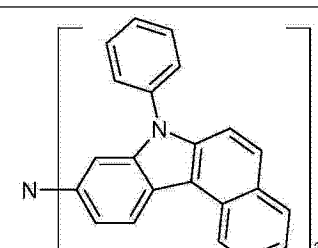
[0104] 对于来自上表的化合物, R<sup>1-Ar-2</sup>优选选自 H 和式 (R<sup>1-Ar-1</sup>) 至 (R<sup>1-Ar-27</sup>)。

[0105] 以下化合物是所述式 (I) 化合物的实例：

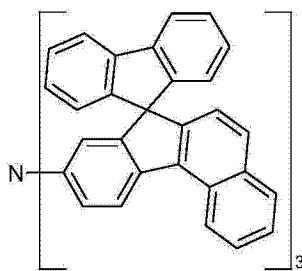
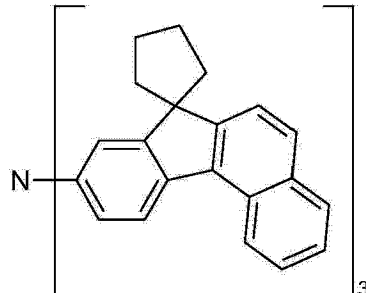
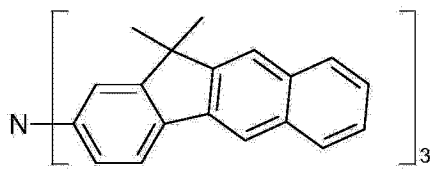
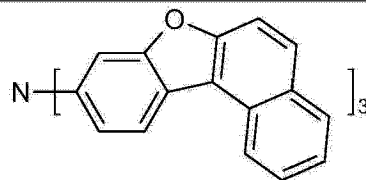
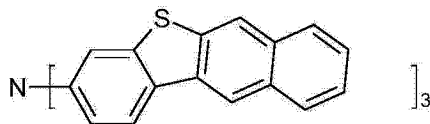
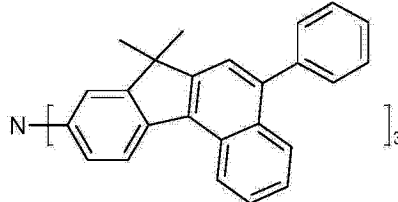
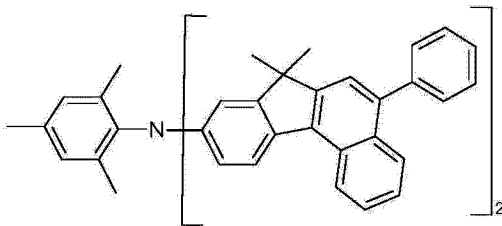
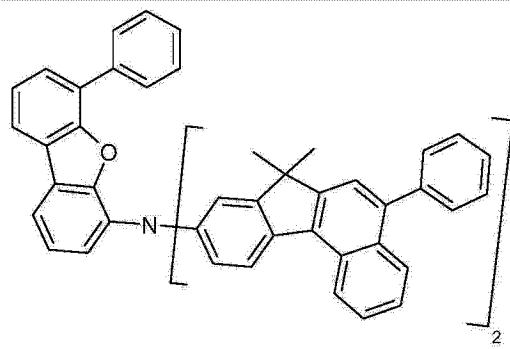
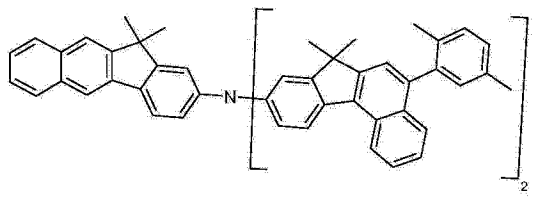
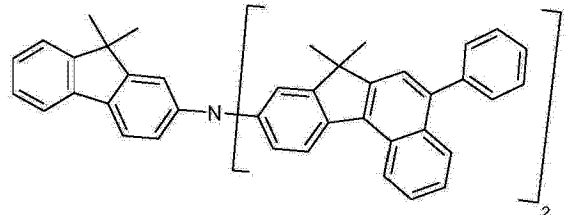
[0106]

	
1	2
	
3	4

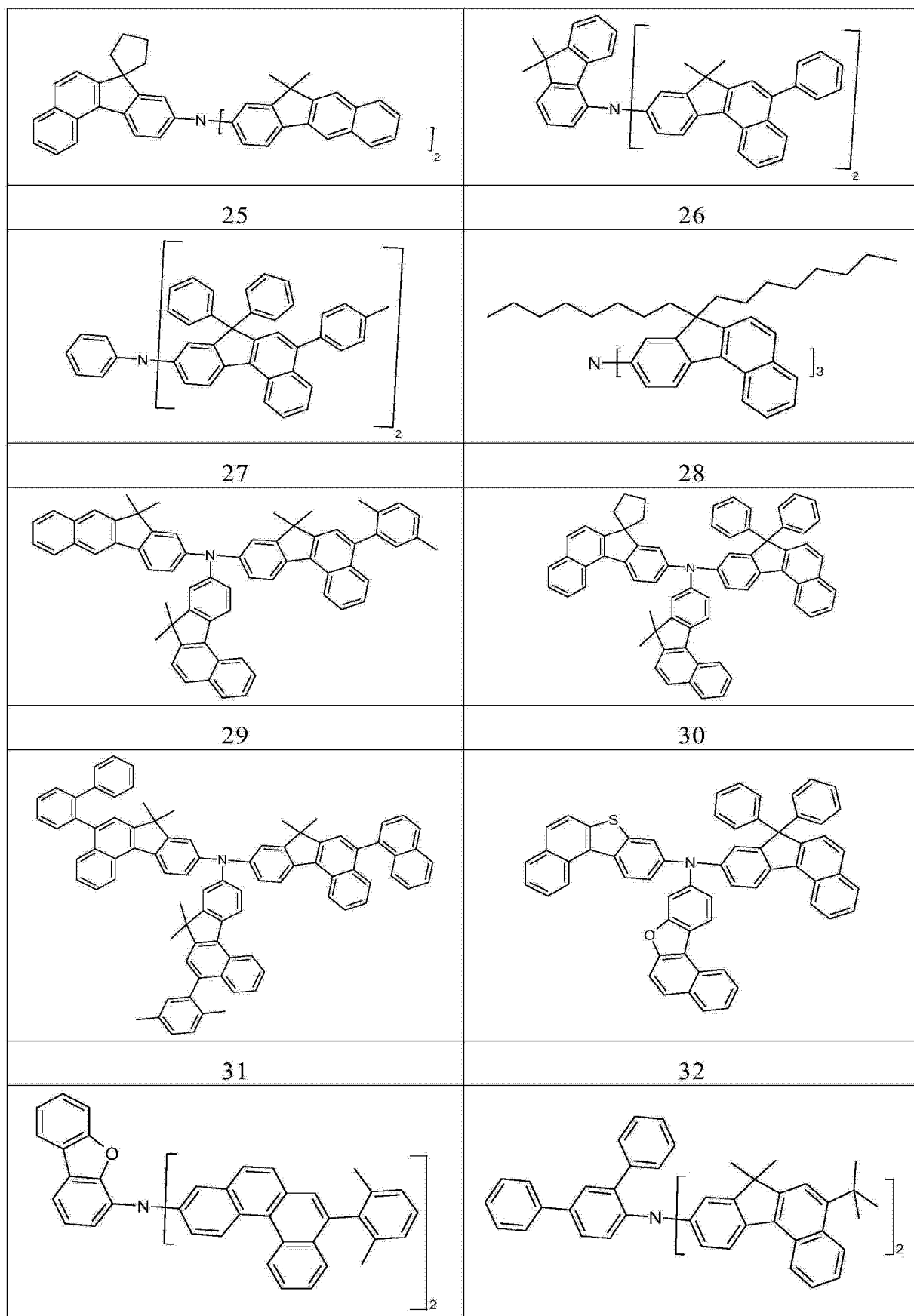
[0107]

	
5	6
	
7	8
	
9	10
	
11	12
	
13	14

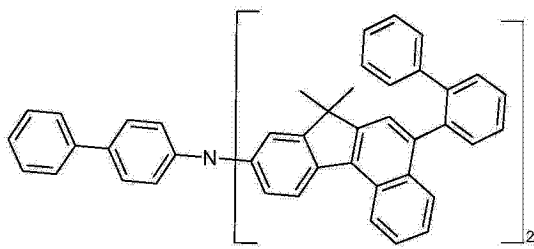
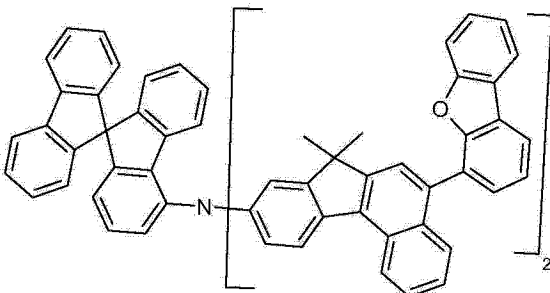
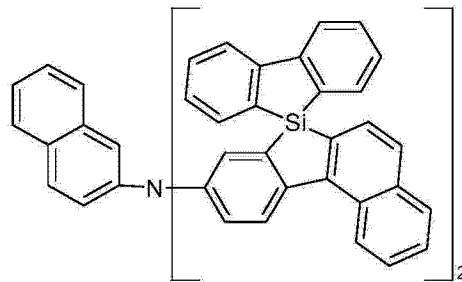
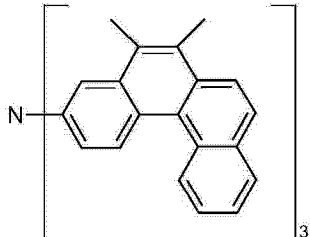
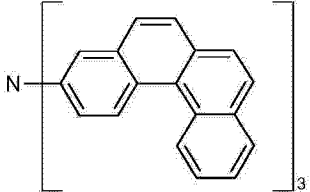
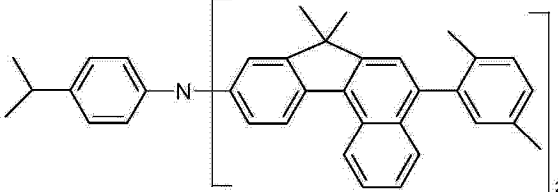
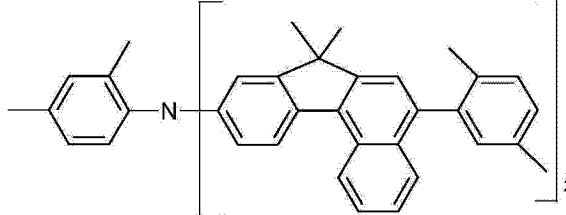
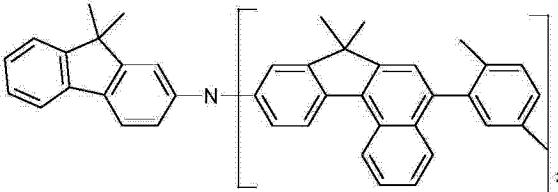
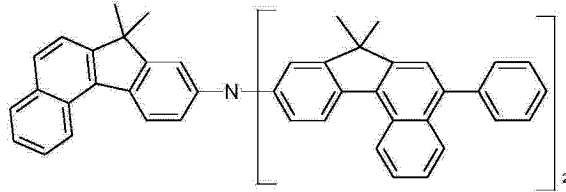
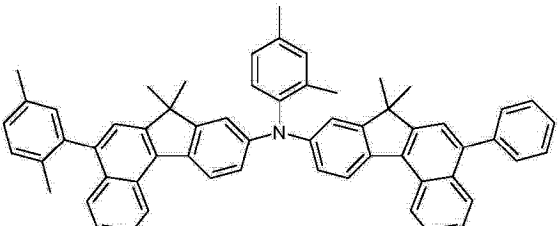
[0108]

	
15	16
	
17	18
	
19	20
	
21	22
	
23	24

[0109]



[0110]

<p style="text-align: center;">33</p> 	<p style="text-align: center;">34</p> 
<p style="text-align: center;">35</p> 	<p style="text-align: center;">36</p> 
<p style="text-align: center;">37</p> 	<p style="text-align: center;">38</p> 
<p style="text-align: center;">39</p> 	<p style="text-align: center;">40</p> 
<p style="text-align: center;">41</p> 	<p style="text-align: center;">42</p> 
<p style="text-align: center;">43</p>	<p style="text-align: center;">44</p>

[0111] 本申请此外涉及用于制备根据本发明的化合物的方法。

[0112] 优选的是用于制备本发明化合物的如下的方法,其特征在于它包括至少一个过渡

金属催化的偶联反应。所述偶联反应优选选自 Buchwald 偶联反应和 Suzuki 偶联反应。此外并且优选地与所述方法的上述优选实施方式组合,所述方法包括一个或多个闭环反应,特别优选是酸诱导的叔醇的闭环反应以得到亚甲基桥连基。

[0113] 下文描述用于制备根据本发明的化合物的方法的特别优选的实施方式。本领域普通技术人员因此提出将能够制备根据本发明的化合物的可能的合成方法。然而,本领域普通技术人员不依赖于所提出的方法。如果必要的话,他将能够在其一般专业知识范围内按需要修改和调整它们。

[0114] 可使用有机化学的已知合成步骤来制备根据本发明的化合物。此处优选的反应是环化反应、Buchwald 偶联和 Suzuki 偶联。

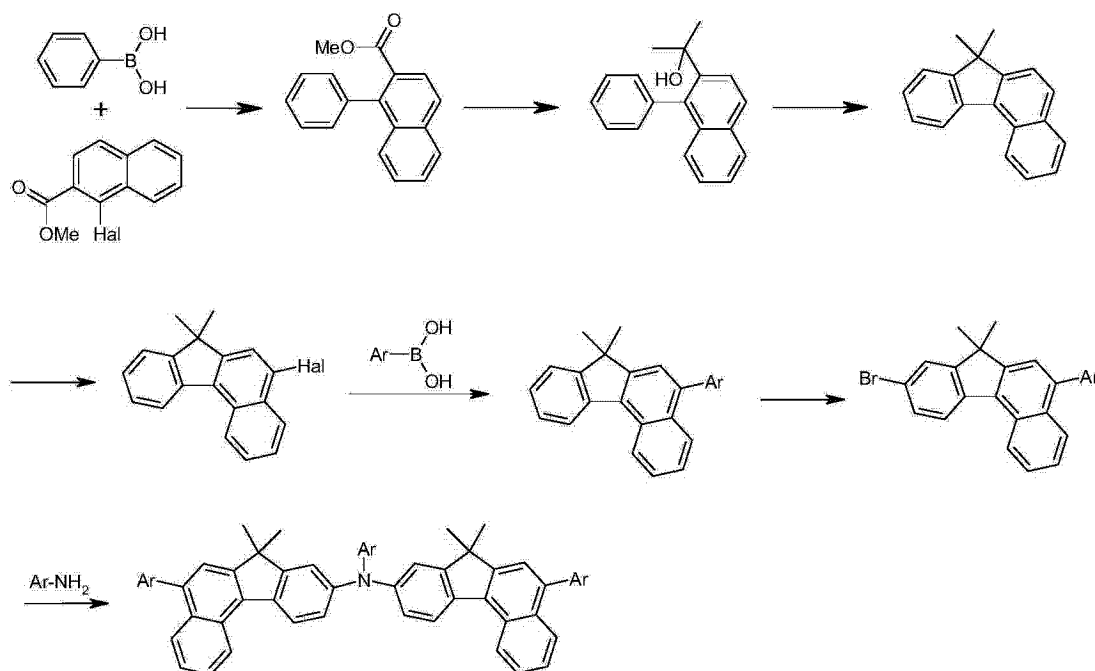
[0115] 下面的方案 1 至 3 示出三种不同的用于制备根据本发明的化合物的路线。根据方案 1 的方法特别适于合成含有键合至苯并茚基基团的芳基基团的根据本发明的化合物。根据方案 3 的方法特别适于制备含有三个苯并茚基基团的根据本发明的化合物。

[0116] 在方案 1 至 3 中, Ar 表示任何所希望的芳基或杂芳基基团,并且 Hal 表示任何所希望的反应性基团,优选是卤素基团,特别优选是溴。所示的所有化合物可任选地被一个或多个有机基团取代。

[0117] 在根据方案 1 的合成方法中,首先通过苯基衍生物与带有羧酸酯基基团(茚的桥连亚甲基基团的前体)的萘基衍生物的 Suzuki 偶联来制备苯基-萘基化合物。通过向叔醇中添加有机金属化合物来转化所述羧酸酯基基团,其经历闭环反应以得到茚的亚甲基桥连基。其它步骤是卤化、芳基基团与茚衍生物的外环的偶联、再卤化和后续的 Buchwald 偶联。在 Buchwald 偶联中,在每种情况下,两个茚衍生物与芳基胺偶联,得到根据本发明的化合物。

[0118] 方案 1

[0119]

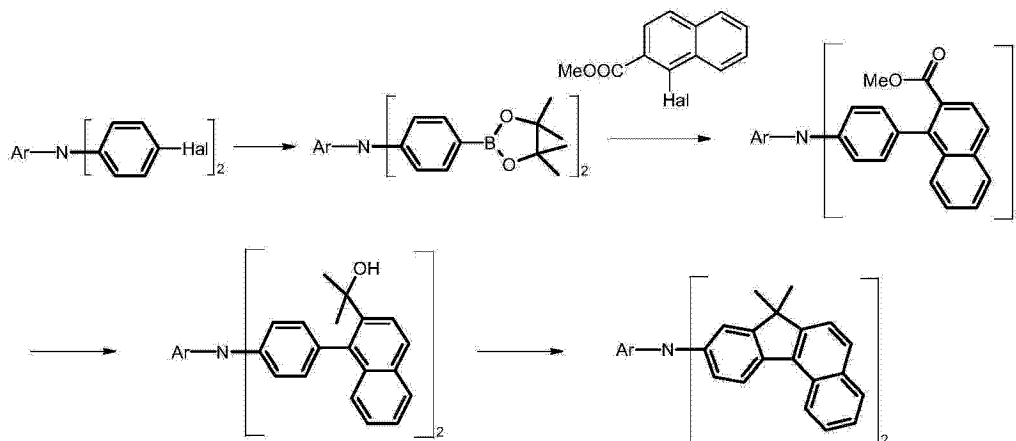


[0120] 在根据方案 2 的方法中,已经由芳基氨基化合物的 Suzuki 偶联来制备含有羧酸酯基基团作为苯并茚的亚甲基桥连基的前体的苯基-萘基化合物。添加有机金属亲核试剂和

用于形成亚甲基桥连基的后续闭环,产生所希望的根据本发明的化合物。

[0121] 方案 2

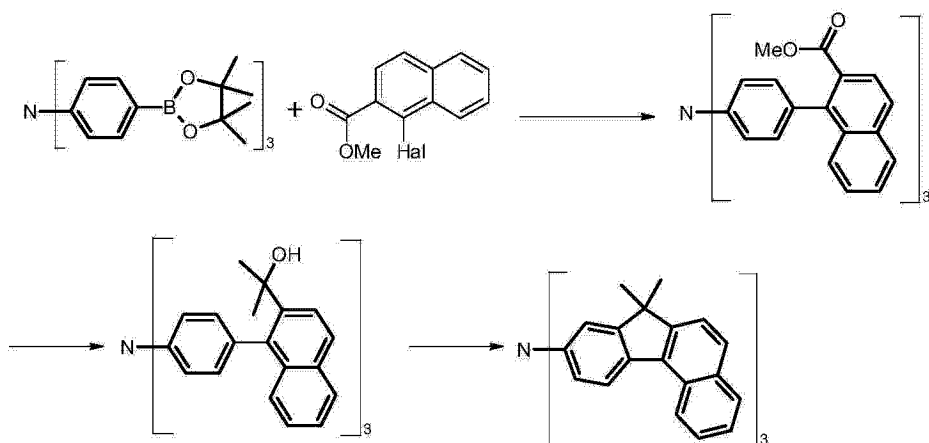
[0122]



[0123] 在根据方案 3 的方法中,步骤基本上类似与方案 2,其中差异为所用的胺含有三个而非两个反应性苯基基团,以使得形成总共三个键合至中心氮原子的苯并芴基基团。

[0124] 方案 3

[0125]



[0126] 根据方案 1 至 3 的上述合成方法之后可接着进行其它官能化反应,其中所得的根据本发明的化合物进一步反应。

[0127] 上述根据本发明的化合物,特别是被反应性离去基团例如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代的化合物,可用作单体以用于制备相应的低聚物、树枝状大分子或聚合物。合适的反应性离去基团例如是溴,碘,氯,硼酸,硼酸酯,胺,具有末端碳碳双键或碳碳三键的烯基或炔基基团,环氧乙烷,氧杂环丁烷,经历环加成、例如 1, 3- 偶极环加成的基团,例如,二烯或叠氮化物,羧酸衍生物,醇,和硅烷。

[0128] 因此,本发明还涉及含有一种或多种式 (I) 化合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中一个或多个形成所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键可位于所述式 (I) 中被  $R^1$  或  $R^2$  取代的任何所希望的位置处。取决于式 (I) 化合物的连接,所述化合物是低聚物或聚合物的侧链的组成部分或主链的组成部分。在本发明意义上的低聚物被认为是指由至少三个单体单元构建的化合物。在本发明意义上的聚合物被认为是指由至少十个单体单元构建的化合物。根据本发明的聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭、部分共轭或非共

轭的。根据本发明的低聚物或聚合物可以是直链、支链或树枝状的。在以直链方式连接的结构中,式(I)的单元可直接地彼此连接,或者它们可经由二价基团彼此连接,例如经由被取代或未被取代的亚烷基基团,经由杂原子,或者经由二价芳族或杂芳族基团连接。在支链和树枝状结构中,例如,三个或更多个式(I)的单元可以经由三价或多价基团连接,例如经由三价或多价的芳族或杂芳族基团连接,以形成支链或树枝状的低聚物或聚合物。

[0129] 如上文对于式(I)化合物所述的相同优选情况适用于在低聚物、树枝状大分子和聚合物中的式(I)的重复单元。

[0130] 为制备所述低聚物或聚合物,使根据本发明的单体进行均聚或与另外的单体进行共聚。合适并且优选的共聚单体选自芴(例如根据 EP 842208 或 WO 2000/22026)、螺二芴(例如根据 EP 707020、EP 894107 或 WO 2006/061181)、对亚苯基(例如根据 WO 1992/18552)、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 或 WO 2007/006383)、顺式和反式茚并芴(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通常还含有其它单元,例如发光(荧光或磷光)单元,例如乙烯基三芳基胺(例如根据 WO 2007/068325)或磷光金属络合物(例如根据 WO 2006/003000),和/或电荷传输单元,特别是基于三芳基胺的那些单元。

[0131] 根据本发明的聚合物、低聚物和树枝状大分子具有有利的性能,特别是长寿命、高效率和良好的颜色坐标。

[0132] 通常通过聚合一种或多种类型的单体来制备根据本发明的聚合物和低聚物,其中的至少一种单体在所述聚合物中产生式(I)的重复单元。合适的聚合反应是本领域普通技术人员所知的并且描述于文献中。特别合适并且优选的导致 C-C 或 C-N 连接的聚合反应是下列反应:

[0133] (A)SUZUKI 聚合;

[0134] (B)YAMAMOTO 聚合;

[0135] (C)STILLE 聚合;和

[0136] (D)HARTWIG-BUCHWALD 聚合。

[0137] 其中可通过这些方法进行聚合的方式和其中可随后从反应介质中分离出聚合物并提纯的方式是本领域普通技术人员所知的,并且详细描述于文献中,例如 WO 2003/048225、WO 2004/037887 和 WO 2004/037887 中。

[0138] 因此,本发明还涉及用于制备根据本发明的聚合物、低聚物和树枝状大分子的方法,其特征在于它们通过 SUZUKI 聚合、YAMAMOTO 聚合、STILLE 聚合或 HARTWIG-BUCHWALD 聚合来制备。根据本发明的树枝状大分子可通过本领域普通技术人员已知的方法或与此类似的方法来制备。合适的方法描述于文献中,例如 Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers" (超支化聚亚苯基和超支化聚酯: 新型可溶性的三维反应性聚合物), *Reactive & Functional Polymers* (反应性和功能性聚合物), (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules" (树枝状分子的合成和表征), *Materials*

Science and Technology (材料科学和技术) (1999), 20 (Synthesis of Polymers (聚合物的合成)), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules" (树枝状大分子), Scientific American (科学美国人), (1995), 272 (5), 62-6; WO 2002/067343 A1 和 WO 2005/026144 A1 中。

[0139] 为了从液相处理根据本发明的化合物, 例如通过旋涂或通过印刷工艺进行处理, 根据本发明的化合物的制剂是必要的。这些制剂可例如是溶液、分散体或乳液。出于这个目的, 可优选的是使用两种或更多种溶剂的混合物。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, 均三甲基苯, 萘满, 邻二甲氧苯, THF, 甲基-THF, THP, 氯苯, 二噁烷, 苯氧基甲苯, 特别是 3-苯氧基甲苯, (-)-蒎酮, 1, 2, 3, 5-四甲基苯, 1, 2, 4, 5-四甲基苯, 1-甲基萘, 2-甲基苯并噻唑, 2-苯氧基乙醇, 2-吡咯烷酮, 3-甲基苯甲醚, 4-甲基苯甲醚, 3, 4-二甲基苯甲醚, 3, 5-二甲基苯甲醚, 苯乙酮,  $\alpha$ -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, 萘烷, 十二烷基苯, 苯甲酸乙酯, 茛满, 苯甲酸甲酯, NMP, 对异丙基甲苯, 苯乙醚, 1, 4-二异丙基苯, 二苄醚, 二乙二醇丁基甲基醚, 三乙二醇丁基甲基醚, 二乙二醇二丁基醚, 三乙二醇二甲基醚, 二乙二醇单丁基醚, 三丙二醇二甲基醚, 四乙二醇二甲基醚, 2-异丙基萘, 戊基苯, 己基苯, 庚基苯, 辛基苯, 1, 1-双(3, 4-二甲基苯基)乙烷, 或这些溶剂的混合物。

[0140] 因此, 本发明还涉及一种制剂, 特别是溶液、分散体或乳液, 其包含至少一种式 (I) 化合物或至少一种含有至少一种式 (I) 单元的聚合物、低聚物或树枝状大分子, 和至少一种溶剂, 优选是有机溶剂。可制备这种类型的溶液的方法是本领域普通技术人员所知的并且描述于例如 WO 2002/072714、WO 2003/019694 和其中所引用的文献中。

[0141] 根据本发明的式 (I) 化合物适用于电子器件中, 特别是有机电致发光器件 (OLED) 中。取决于取代, 所述化合物用于不同的功能和层中。

[0142] 因此, 本发明还涉及式 (I) 化合物在电子器件中的用途。此处的电子器件优选选自有机集成电路 (OIC)、有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机发光晶体管 (OLET)、有机太阳能电池 (OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (OFQD)、有机发光电化学电池 (OLEC)、有机激光二极管 (O-laser), 并且特别优选有机电致发光器件 (OLED)。

[0143] 本发明还涉及包含至少一种式 (I) 化合物的电子器件。所述电子器件优选选自上文指出的器件。特别优选的是包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件, 其特征在于至少一个有机层包含至少一种式 (I) 化合物。

[0144] 除了阴极、阳极和发光层之外, 所述有机电致发光器件还可包含另外的层。这些层例如在每种情况下选自一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、中间层、电荷产生层 (IDMC 2003, 台湾; Session 21 OLED(5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer (具有电荷产生层的多光子有机 EL 器件)) 和 / 或有机或无机 p/n 结。然而, 应当指出, 这些层中的每个并非必须都存在, 并且层的选择通常取决于使用的化合物, 并且特别是还取决于所述电致发光器件是发荧光的还是发磷光的。

[0145] 所述有机电致发光器件的层的顺序优选如下:

[0146] 阳极 - 空穴注入层 - 空穴传输层 - 发光层 - 电子传输层 - 电子注入层 - 阴极。

[0147] 此处还应指出,并非所有的所述层都必须存在,和 / 或可另外存在其它的层。

[0148] 根据本发明的有机电致发光器件可包含多个发光层。在这种情况下特别优选这些发光层总共具有多个在 380nm 与 750nm 之间的发光峰值,导致总体上白色发光,即,将能够发荧光或发磷光并且发蓝色或黄色或橙色或红色光的多种发光化合物用于所述发光层中。特别优选的是三层体系,即具有三个发光层的体系,其中这些层中的至少一个优选包含至少一种式 (I) 化合物,并且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,例如参见 WO 2005/011013)。应当注意,为产生白色光,代替以一种颜色发光的多种发光体化合物,单独使用在宽波长范围内发光的发光体化合物也可以是合适的。

[0149] 可选地和 / 或另外地,根据本发明的化合物也可存在于空穴传输层中或另外的层中。

[0150] 所述式 (I) 化合物优选用于发光层中。特别是,所述式 (I) 化合物适合用作发光材料(发光体化合物)。

[0151] 根据本发明的化合物特别适合用作发蓝光的发光体化合物。所涉及的电子器件可包含含有本发明化合物的单一发光层或者它可包含两个或更多个发光层。此处其它的发光层可包含一种或多种根据本发明的化合物或者可选地其它化合物。

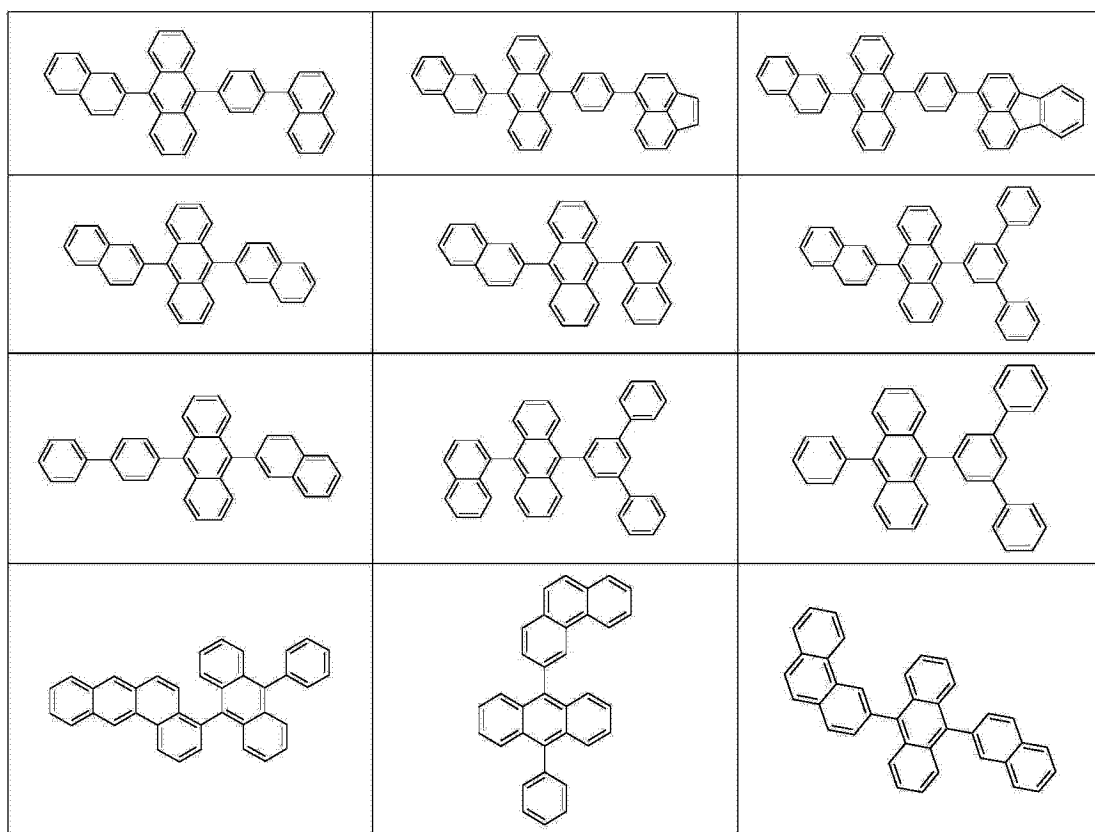
[0152] 如果根据本发明的化合物用作发光层中的发光材料,则其优选与一种或多种基质材料组合使用。

[0153] 根据本发明的化合物在发光层混合物中的比例在这种情况下优选为 0.1 至 50.0 体积%,特别优选为 0.5 至 20.0 体积%,非常特别优选为 1.0 至 10.0 体积%。相应地,一种或多种基质材料的比例为 50.0 至 99.9 体积%,特别优选为 80.0 至 99.5 体积%,非常特别优选为 90.0 至 99.0 体积%。

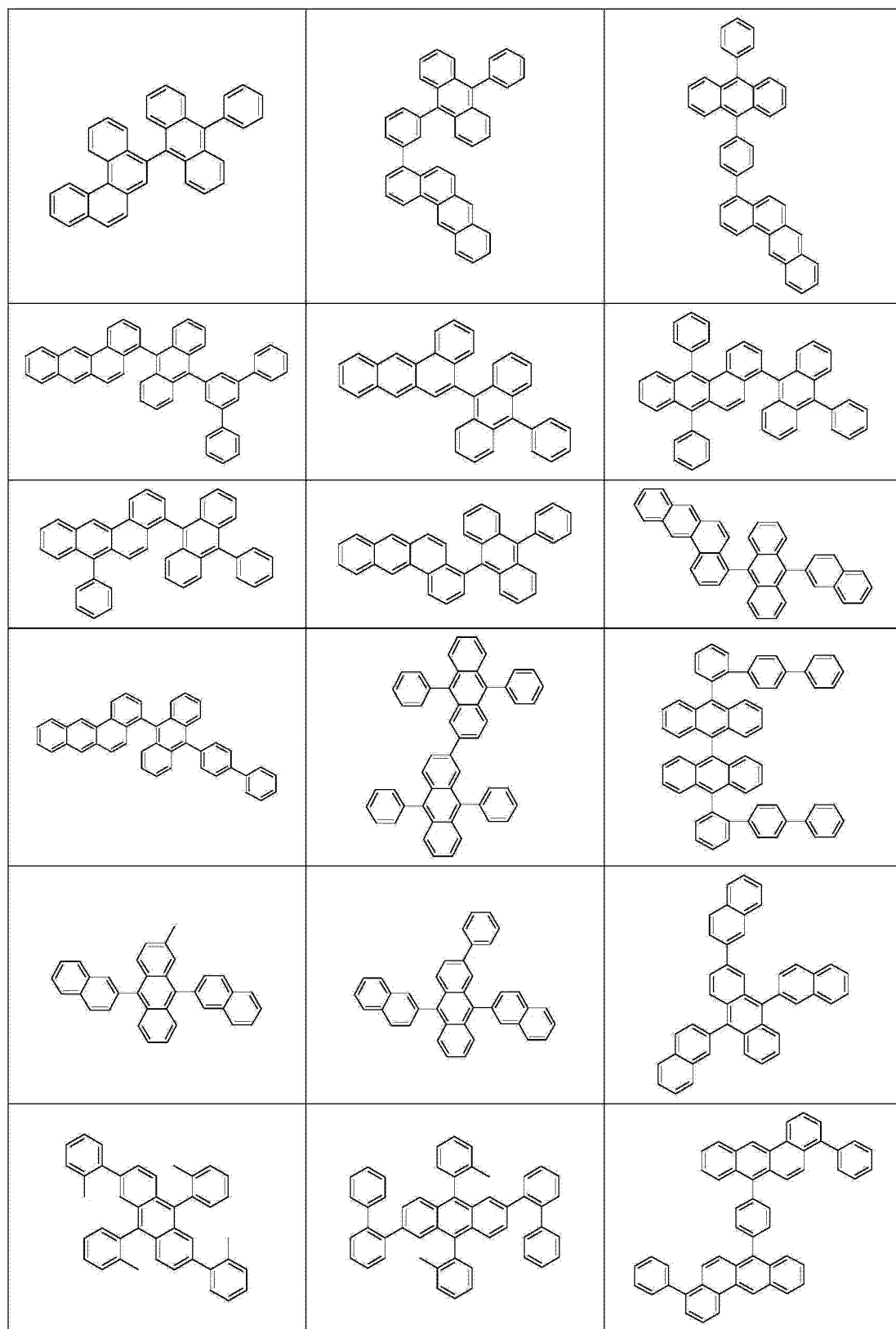
[0154] 与作为发光体的本发明材料组合使用的优选基质材料选自如下的类别:低聚亚芳基(例如根据 EP 676461 的 2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是含有稠合芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基(例如根据 EP 676461 的 DPVBi 或螺-DPVBi),多足金属络合物(例如根据 WO 2004/081017),空穴传导化合物(例如根据 WO 2004/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据 WO 2005/084081 和 WO 2005/084082),阻转异构体(例如根据 WO 2006/048268),硼酸衍生物(例如根据 WO 2006/117052),或苯并蒽(例如根据 WO 2008/145239)。特别优选的基质材料选自如下的类别:包含萘、蒽、苯并蒽和 / 或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自如下的类别:包含蒽、苯并蒽、苯并菲和 / 或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基。在本发明意义上的低聚亚芳基旨在被认为是其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。

[0155] 与所述式 (I) 化合物组合用于发光层中的优选的基质材料描绘于下表中。

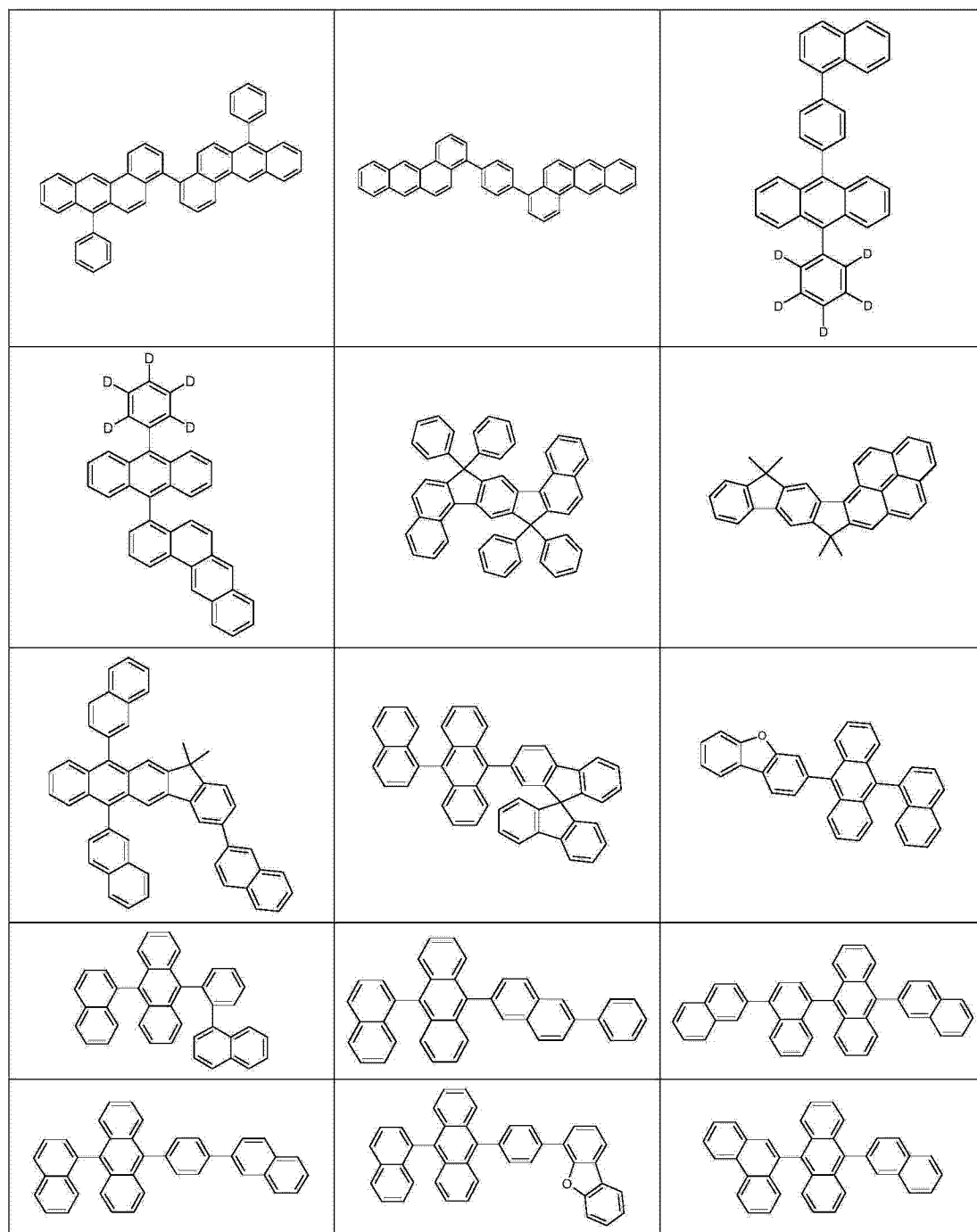
[0156]



[0157]



[0158]



[0159] 根据本发明的化合物也可以用于其它层中,例如作为空穴注入或空穴传输层或电子阻挡层中的空穴传输材料,或作为发光层中的基质材料,优选作为磷光发光体的基质材料。

[0160] 如果所述式(I)化合物用作空穴传输层、空穴注入层或电子阻挡层中的空穴传输材料,则所述化合物可以以纯物质形式、即 100%比例用于空穴传输层中,或者它可以与一种或多种其它化合物组合使用。根据一个优选实施方式,包含式(I)化合物的有机层此外另外包含一种或多种 p 型掺杂剂。根据本发明,使用的 p 型掺杂剂优选是有机电子受体化合物,其能够氧化混合物中的一种或多种其它化合物。

[0161] p 型掺杂剂的特别优选的实施方式是 WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO

2009/003455、WO 2010/094378、WO 2011/120709、US 2010/0096600 和 WO 2012/095143 中所公开的化合物。

[0162] 如果所述式 (I) 化合物在发光层中用作基质材料与磷光发光体组合,则所述磷光发光体优选选自下文指出的磷光发光体的类别和实施方式。此外,在这种情况下在发光层中优选存在一种或多种其它基质材料。

[0163] 这种类型的所谓的混合基质体系优选包含两种或三种不同的基质材料,特别优选两种不同的基质材料。此处两种材料之一优选是具有空穴传输性能的材料,并且另一种材料是具有电子传输性能的材料。所述式 (I) 化合物优选是具有空穴传输性能的材料。

[0164] 然而,混合基质组分的所希望的电子传输和空穴传输性能还可主要或完全组合于单一的混合基质组分中,其中一种或多种其它混合基质组分实现其它功能。此处两种不同的基质材料可以以如下的比率存在:1:50 至 1:1,优选 1:20 至 1:1,特别优选 1:10 至 1:1,非常特别优选 1:4 至 1:1。混合基质体系优选用于磷光有机电致发光器件中。关于混合基质体系的其它细节尤其包含于申请 WO 2010/108579 中。

[0165] 可用作混合基质体系的基质组分与根据本发明的化合物组合的特别合适的基质材料选自用于下文所示磷光发光体的优选基质材料或用于荧光发光体的优选基质材料,这取决于在混合基质体系中使用何种类型的发光体化合物。

[0166] 下文示出用作根据本发明的有机电致发光器件中的相应功能材料的一般优选的材料类别。

[0167] 合适的磷光发光体特别是如下的化合物,其在适当激发时发光,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、特别优选大于 56 且小于 80 的原子。使用的磷光发光体优选是含有铜、钼、钨、铼、钽、钇、铈、铉、铊、铋、银、金或铟的化合物,特别是含有铈、铉或铜的化合物。

[0168] 为了本发明的目的,所有发光的铈、铉或铜络合物都被视为磷光化合物。

[0169] 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 公开了上述磷光发光体的实例。一般地,根据现有技术用于磷光 OLED 的和在有机电致发光器件领域的普通技术人员所知的所有磷光络合物都适用于根据本发明的器件中。本领域普通技术人员也将能够在未付出创造性劳动的情况下将其它磷光络合物与根据本发明的化合物组合用于 OLED 中。

[0170] 除了根据本发明的化合物之外,优选的荧光发光体选自芳基胺类别。在本发明意义上的芳基胺或芳族胺被认为是指含有三个直接键合至氮的被取代或未被取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系中的至少一个优选是稠合环系,特别优选具有至少 14 个芳族环原子。其优选的实例是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒹胺或芳族蒹二胺。芳族蒽胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在 9 位键合的化合物。芳族蒽二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团直接与蒽基团优选在 9, 10 位键合的化合物。以与此类似的方式定义芳族的芘胺、芘二胺、蒹胺和蒹二胺,其中所述二芳基氨基基团优选与芘在 1 位或在 1, 6 位键合。

[0171] 上文指出用于荧光发光体化合物的优选的基质材料。

[0172] 用于磷光发光体的优选的基质材料是芳族酮, 芳族氧化膦或芳族亚砷或砷, 例如根据 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680 的, 三芳基胺, 咔唑衍生物, 例如 CBP(N, N- 双咔唑基联苯) 或公开在 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 2008/086851 中的咔唑衍生物, 吡咯并咔唑衍生物, 例如根据 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746 的, 茚并咔唑衍生物, 例如根据 WO 2010/136109、WO 2011/000455、WO 2013/041176 的, 氮杂咔唑衍生物, 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, 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, 二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物, 例如根据 WO 2010/054729 的, 二氮杂磷杂环戊二烯衍生物, 例如根据 WO 2010/054730 的, 桥连咔唑衍生物, 例如根据 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877 或 WO 2012/143080 的, 苯并菲衍生物, 例如根据 WO 2012/048781 的, 或内酰胺, 例如根据 WO 2011/116865 或 WO 2011/137951 的。

[0173] 除了根据本发明的化合物之外, 如可用于根据本发明的电子器件的空穴注入或空穴传输层或电子阻挡层中或电子传输层中的合适的电荷传输材料是例如 Y. Shirota 等, Chem. Rev. ( 化学评论 ) 2007, 107 (4), 953-1010 中所公开的化合物, 或根据现有技术用于这些层中的其它材料。

[0174] 可用于电子传输层的材料是根据现有技术用作电子传输层中的电子传输材料的所有材料。特别合适的是铝络合物例如  $Alq_3$ 、锆络合物例如  $Zrq_4$ 、锂络合物例如 Liq、苯并咪唑衍生物、三嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、嘧啶二唑衍生物、芳族酮、内酰胺、硼烷、二氮杂磷杂环戊二烯衍生物和氧化膦衍生物。此外合适的材料是上述化合物的衍生物, 如 JP 2000/053957、WO 2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975 和 WO 2010/072300 中所公开的。

[0175] 可用于根据本发明的电致发光器件的空穴传输、空穴注入或电子阻挡层中的优选空穴传输材料, 是茚并芴胺衍生物 ( 例如根据 WO 06/122630 或 WO 06/100896 )、EP 1661888 中公开的胺衍生物、六氮杂苯并菲衍生物 ( 例如根据 WO 01/049806 )、含有稠合芳族环的胺衍生物 ( 例如根据 US 5, 061, 569 )、WO 95/09147 中公开的胺衍生物、单苯并茚并芴胺 ( 例如根据 WO 08/006449 )、二苯并茚并芴胺 ( 例如根据 WO 07/140847 )、螺二芴胺 ( 例如根据 WO 2012/034627 或 WO 2013/120577 )、芴胺 ( 例如根据尚未公布的申请 EP 12005369. 9、EP 12005370. 7 和 EP 12005371. 5 )、螺二苯并吡喃胺 ( 例如根据 WO 2013/083216 ) 和二氢吡啶衍生物 ( 例如根据 WO 2012/150001 )。根据本发明的化合物还可以用作空穴传输材料。

[0176] 所述有机电致发光器件的阴极优选包含具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构, 其包含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 )。同样合适的是包含碱金属或碱土金属和银的合金, 例如包含镁和银的合金。在多层结构情况下, 除所述金属之外, 也可使用具有相对高逸出功的其它金属例如 Ag 或 Al, 在这种情况下, 通常使用金属的组合, 例如 Ca/Ag、Mg/Ag 或 Ag/Ag。也可以优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于这个目的例如是碱金属氟化物或碱土金属氟化物, 但也可以是相应的氧化物或碳酸盐 ( 例如 LiF、Li<sub>2</sub>O、

BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等)。此外,羟基喹啉锂(LiQ)可用于这个目的。这个层的层厚度优选为0.5至5nm。

[0177] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。所述阳极优选具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。适于这个目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如Ag、Pt或Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)。对于一些应用,至少一个电极必须是透明的或部分透明的,以利于有机材料辐射(有机太阳能电池)或光的耦合输出(OLED、O-laser)。此处优选的阳极材料是导电性混合金属氧化物。特别优选的是氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选的是导电性掺杂有机材料,特别是导电性掺杂聚合物。

[0178] 所述器件被适当地(取决于应用)结构化,提供以接触并最后被密封,因为根据本发明的器件的寿命在水和/或空气存在下缩短。

[0179] 在一个优选的实施方式中,根据本发明的有机电致发光器件的特征在于,借助于升华方法涂布一个或多个层,其中在真空升华装置中,在小于10<sup>-5</sup>毫巴、优选小于10<sup>-6</sup>毫巴的初始压力下通过气相沉积施加所述材料。然而,所述初始压力在此处也可甚至更低,例如小于10<sup>-7</sup>毫巴。

[0180] 同样优选的是一种如下的有机电致发光器件,其特征不在于通过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,其中在10<sup>-5</sup>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)。

[0181] 此外优选的是一种如下的有机电致发光器件,其特征不在于从溶液中例如通过旋涂,或借助于任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、喷嘴印刷或平版印刷,但是特别优选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来产生一个或多个层。对于这种目的,可溶性的式(I)化合物是必要的。可通过所述化合物的合适取代实现高的溶解性。

[0182] 为制造根据本发明的有机电致发光器件,此外优选从溶液施加一个或多个层并通过升华方法施加一个或多个层。

[0183] 根据本发明,包含一种或多种本发明化合物的电子器件可用于显示器中,用作照明应用中的光源和用作医疗和/或美容应用(例如光疗法)中的光源。

## 具体实施方式

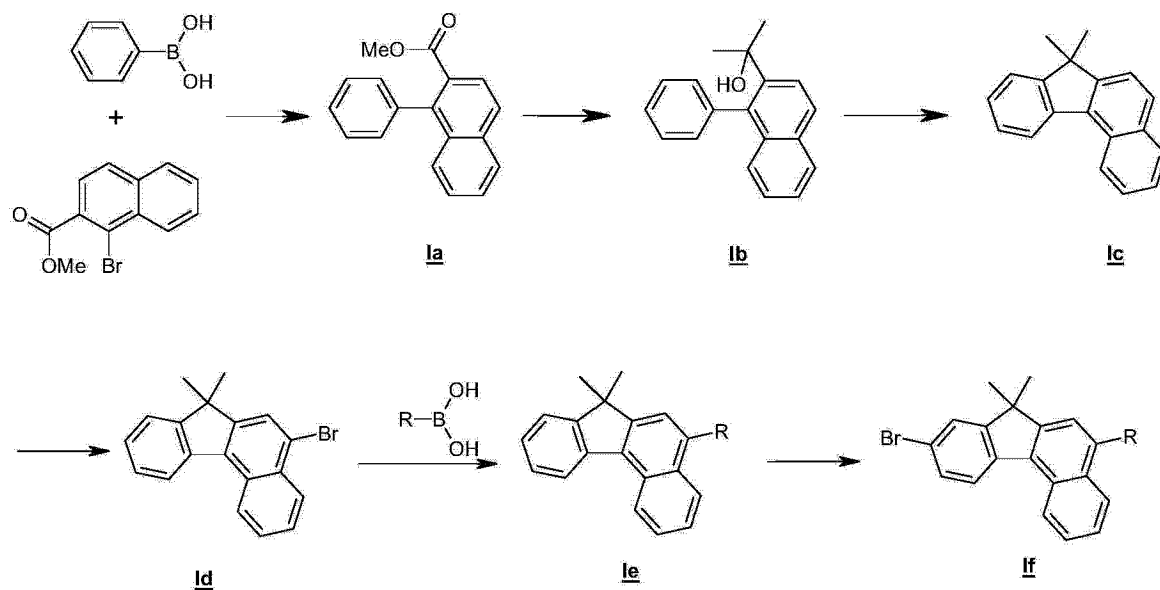
[0184] 实施例

[0185] A) 合成实施例

[0186] A-1) 变体 I:

[0187] 一般反应方案:

[0188]



[0189] A-1-1) 结构单元 (If-1) 至 (If-5) 的合成

[0190] 1- 苯基萘 -2- 甲酸甲酯 (Ia)

[0191] 将 1- 溴萘 -2- 甲酸甲酯 (70.0g, 264mmol)、苯基硼酸 (38.6g, 317mmol) 和单水合磷酸钾 (182g, 792mmol) 溶解在 0.21 甲苯、0.21 二噁烷和 0.21 水的混合物中, 并且添加乙酸钡 (1.18g, 5.3mmol) 和三邻甲苯基膦 (3.2g, 10.6mmol)。将批料在回流下加热过夜, 冷却至室温并且用蒸馏水扩充。在相分离后, 用甲苯萃取水相多次。将合并的有机相用蒸馏水洗涤, 经硫酸镁干燥并经由氧化铝过滤。将有机相蒸发, 得到橙色油状物, 得到 69g 产物 (理论值的 99%)。

[0192] 2-(1- 苯基萘 -2- 基) 丙 -2- 醇 (Ib)

[0193] 将 (Ia) (69g, 264mmol) 和氯化铯 (III) (71g, 291mmol) 溶解在 500ml THF 中, 并且在 0℃ 下添加甲基氯化镁 (3M 溶液, 于 THF 中) (308ml, 925mmol)。使反应溶液在冰浴中升温至室温过夜。将批料使用饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液小心地水解并使用 4% 盐酸中和。将混合物用蒸馏水扩充并用甲苯充分萃取。将合并的有机相用蒸馏水洗涤多次并用碳酸氢钠溶液洗涤一次, 并且经硫酸镁干燥。在真空中除去溶剂, 得到浅米色固体, 使其从庚烷 / 甲苯混合物中重结晶, 得到 52g (理论值的 75%) 无色固体。

[0194] 7,7- 二甲基 -7H- 苯并 [c] 茚 (Ic)

[0195] 将 (Ib) (52g, 198mmol) 溶解在 500ml DCM 中, 并且在 0℃ 下添加甲磺酸 (64ml, 991mmol) 和多磷酸 (77g, 793mmol)。使反应溶液升温至室温过夜。将混合物用乙醇扩充并蒸发。将残余物溶解在甲苯中, 用 NaOH 溶液和蒸馏水洗涤并经硫酸镁干燥。在真空中除去溶剂后, 使固体从乙醇中重结晶, 得到 44g 黄色固体 (理论值的 91%)。

[0196] 5- 溴 -7,7- 二甲基 -7H- 苯并 [c] 茚 (Id)

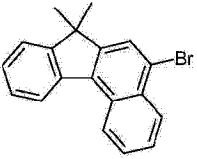
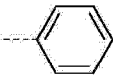
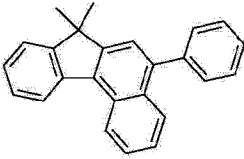
[0197] 将 (Ic) (38.2g, 156mmol) 溶解在 0.31 氯仿中并冷却至 0℃。在搅拌下逐滴添加二溴 (117g, 660mmol) 于 0.21 氯仿中的溶液, 添加速率使得反应温度不高于 5℃。将反应物在冰浴中升温至室温过夜。添加 200ml 的 10% 硫代硫酸钠溶液, 并且分离各相。用 DCM 萃取水相多次。将有机相用蒸馏水洗涤, 干燥并除去溶剂。使所得固体从甲苯 / 庚烷中重结晶, 得到 50g 无色固体 (理论值的 99%)。

[0198] 7,7-二甲基-5-苯基-7H-苯并[c]芴 (Ie-1)

[0199] 将 (Id) (28.5g, 88mmol)、苯基硼酸 (13.2g, 106mmol) 和碳酸钾 (30.5g, 220mmol) 溶解在 150ml 甲苯和 150ml 水的混合物中, 并且添加四(三苯基膦)钯 (1.02g, 0.9mmol)。将批料在回流下加热过夜, 冷却至室温并用蒸馏水扩充。在相分离后, 用甲苯萃取水相多次。将合并的有机相用蒸馏水洗涤, 经硫酸镁干燥并经由  $AlO_x$  和硅胶过滤。蒸发有机相, 并且用乙醇洗涤所得固体, 得到 25.9g (理论值的 92%) 产物。

[0200] 类似地制备以下化合物:

[0201]

	溴代芳烃	R	产物	产率
(Ie-1)				92%

[0202]

(Ie-2)				89%
(Ie-3)				82%
(Ie-4)				91%
(Ie-5)				80%
(Ie-8)				85%
(Ie-9)				78%
(Ie-10)				65%
(Ie-11)				82%
(Ie-12)				72%

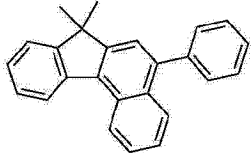
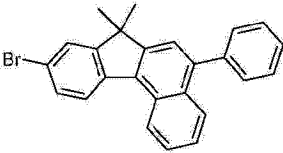
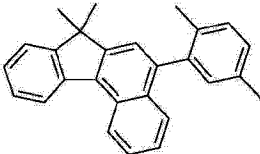
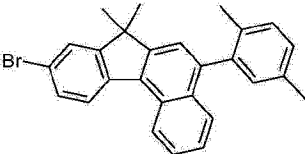
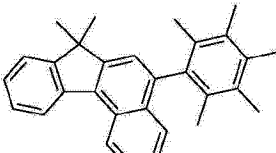
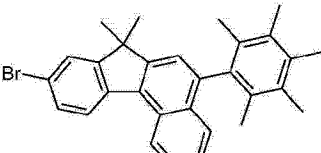
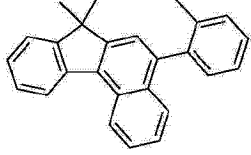
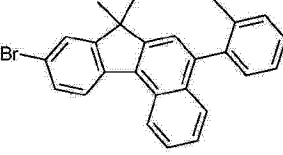
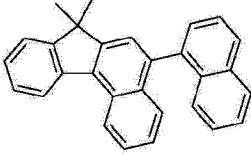
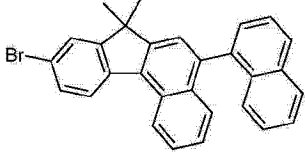
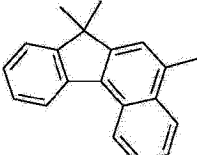
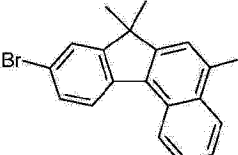
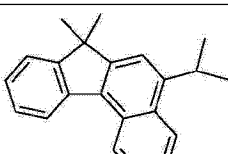
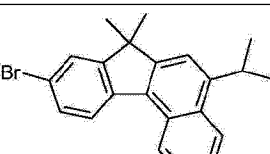
[0203] 9-溴-7,7-二甲基-5-苯基-7H-苯并[c]芴 (If-1)

[0204] 将 (Ie-1) (25.8g, 81mmol) 溶解在 0.15l 氯仿中并冷却至 0℃。在搅拌下逐滴添加二溴 (13.6g, 85mmol) 于 0.1l 氯仿中的溶液, 添加速率使得反应温度不高于 5℃。将反应物在冰浴中升温至室温过夜。添加 100ml 的 10% 硫代硫酸钠溶液, 并且分离各相。用 DCM 萃取水相多次。将有机相用蒸馏水洗涤, 干燥并除去溶剂。使所得固体从甲苯 / 庚烷中重结

晶,得到 22g 无色固体 (理论值的 62%)。

[0205] 类似地制备以下化合物:

[0206]

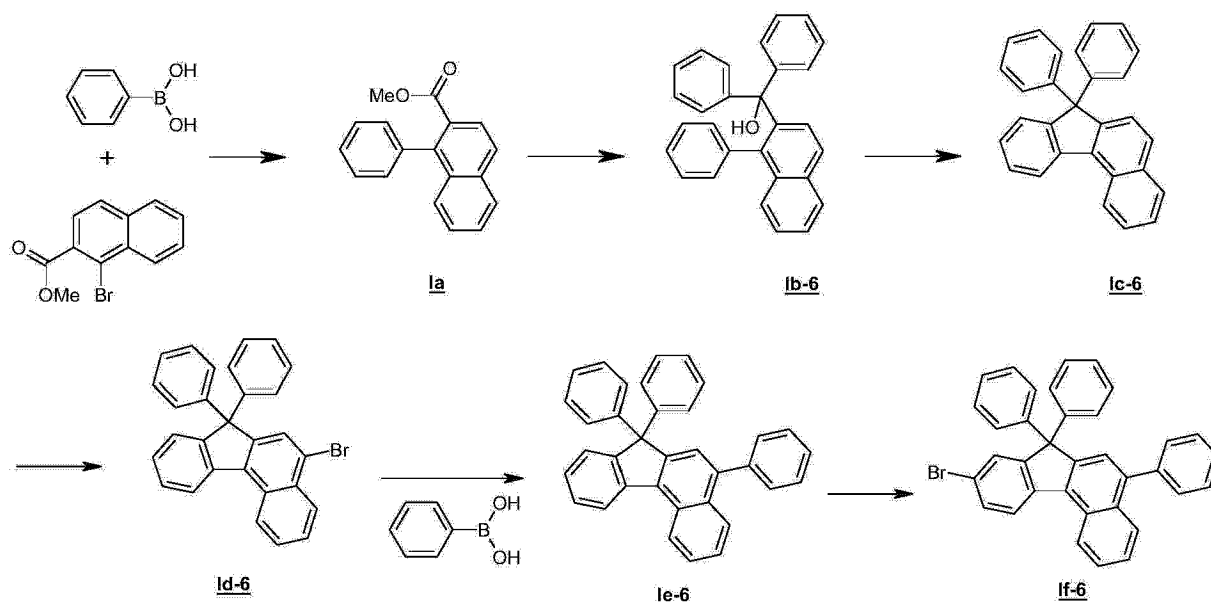
	原料	产物	产率
(If-1)			62%
(If-2)			75%
(If-3)			80%
(If-4)			78%
(If-5)			77%
(If-8)			80%
(If-9)			75%

[0207]

(If-10)		83%
(If-11)		85%
(If-12)		89%

[0208] A-1-2) 结构单元 (If-6) 的合成

[0209]



[0210] 二苯基-(1-苯基萘-2-基)甲醇 (Ib-6)

[0211] 将 (Ia) (35g, 133mmol) 和氯化铯 (III) (36g, 146mmol) 溶解在 250ml THF 中, 并且在 0℃ 下添加苯基氯化镁 (3M 溶液, 于 THF 中) (150ml, 450mmol)。使反应溶液在冰浴中升温至室温过夜。将批料使用饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液小心地水解并使用 4% 盐酸中和。将混合物用蒸馏水扩充并用甲苯充分萃取。将合并的有机相用蒸馏水洗涤多次并用碳酸氢钠溶液洗涤一次, 并且经硫酸镁干燥。在真空中除去溶剂, 得到浅米色固体, 使其从庚烷 / 甲苯中重结晶, 得到 41g (理论值的 80%) 无色固体。

[0212] 与 (Ic) 类似地合成结构单元 (Ic-6), 其产率为 88%。

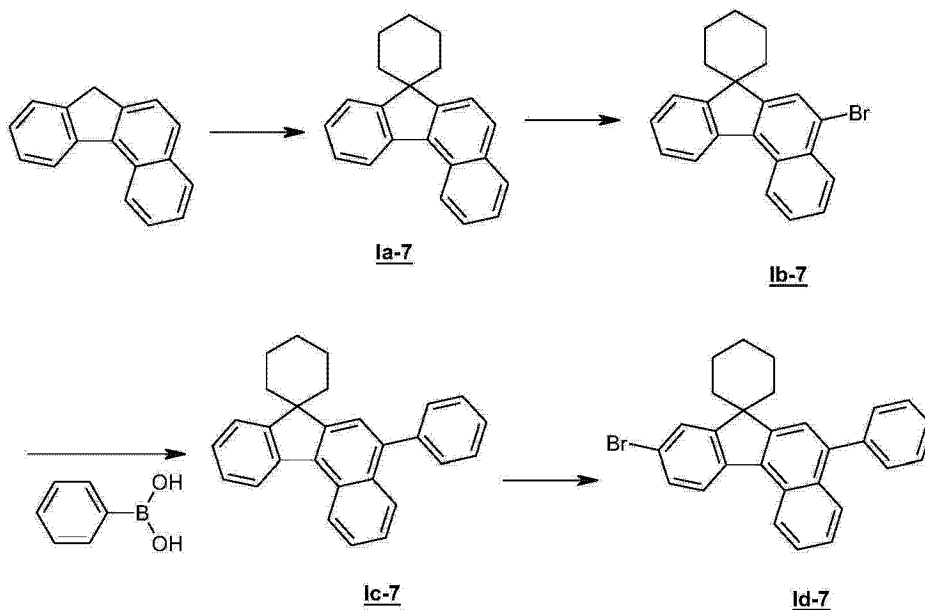
[0213] 与 (Id) 类似地合成结构单元 (Id-6), 其产率为 95%。

[0214] 与 (Ie-1) 类似地合成结构单元 (Ie-6), 其产率为 82%。

[0215] 与 (If-1) 类似地合成结构单元 (If-6), 其产率为 68%。

[0216] A-1-3) 结构单元 (Id-7) 的合成

[0217]



[0218] 根据以下文献步骤来合成 7H- 苯并 [c] 芴 :Organic Letters ( 有机快报 ), 2009, 第 11 卷, 第 20 期, 4588-4591。

[0219] (Ia-7) 的合成 :

[0220] 将 7H- 苯并 [c] 芴 (38g, 176mmol)、1, 5- 二溴戊烷 (40. 5g, 176mmol) 和四丁基溴化铵 (32. 3g, 100mmol) 溶解在 0. 5l 甲苯中, 添加 0. 5l 的 3M NaOH 溶液, 并且将反应物在回流下沸腾过夜。将反应物冷却至室温, 分离各相, 用甲苯萃取水相三次。将有机相用蒸馏水洗涤, 干燥并除去溶剂。使所得固体从甲苯 / 庚烷中重结晶, 得到 31g 无色固体 (理论值的 62%)。

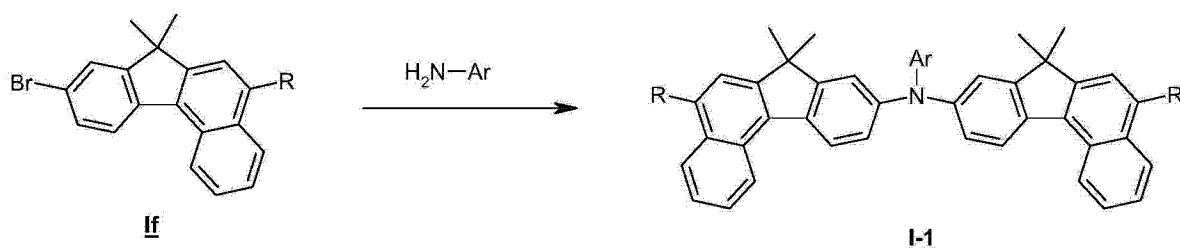
[0221] 与 (Id) 类似地合成结构单元 (Ib-7), 其产率为 87%。

[0222] 与 (Ie-1) 类似地合成结构单元 (Ic-7), 其产率为 89%。

[0223] 与 (If-1) 类似地合成结构单元 (Id-7), 其产率为 65%。

[0224] A-1-4) 目标化合物 (I-1) 至 (I-13) 的合成

[0225]



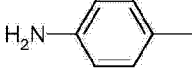
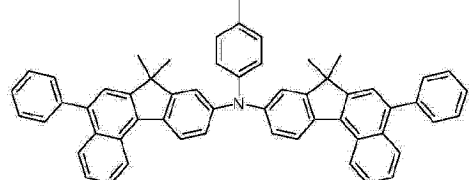
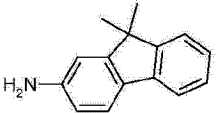
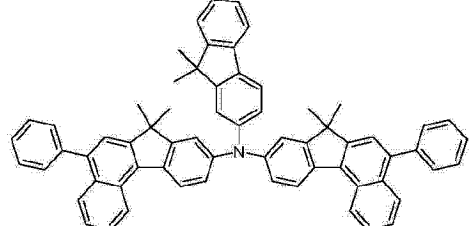
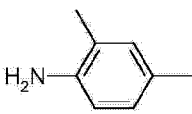
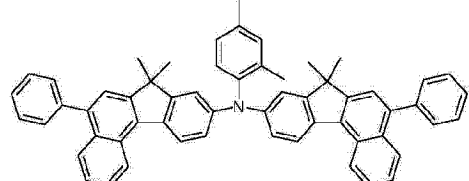
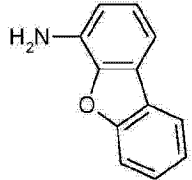
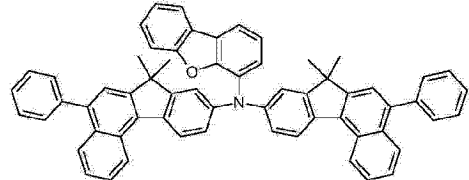
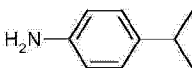
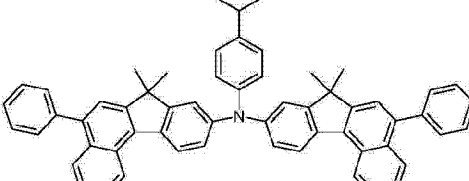
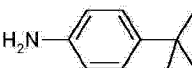
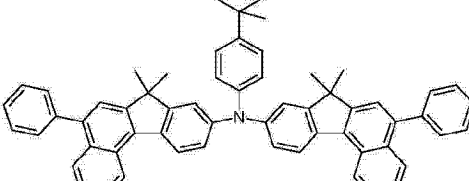
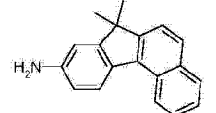
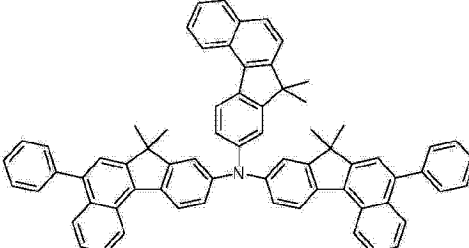
[0226] 双-(7, 7- 二甲基 -5- 苯基 -7H- 苯并 [c] 芴 -9- 基)- 对甲苯基胺 (I-1)

[0227] 将 (If-1) (14g, 35mmol) 和对甲苯基胺 (1. 7g, 16mmol) 溶解在 200ml 甲苯中。随后向反应溶液中添加三叔丁基磷于甲苯中 1M 的溶液 (3. 6ml, 3. 6mmol)、乙酸钡 (II) (5. 0g, 17. 4mmol) 和叔丁醇钠 (10g, 104mmol), 然后将其在回流下加热过夜。在室温下用甲苯和蒸馏水扩充混合物, 分离出有机相, 并且用甲苯萃取水相多次。将有机相使用硫酸镁干燥, 经由  $\text{AlO}_x$  和硅胶过滤并蒸发。使残余物从庚烷 / 甲苯中重结晶, 得到呈浅黄色固体状的化合

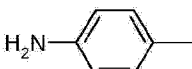
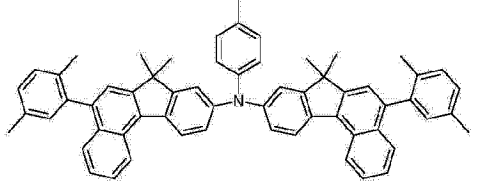
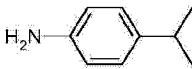
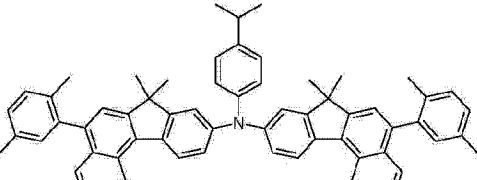
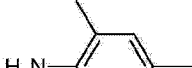
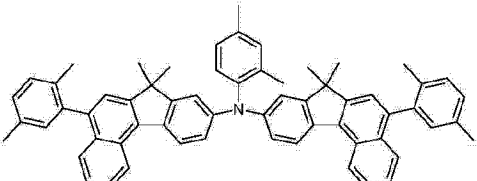

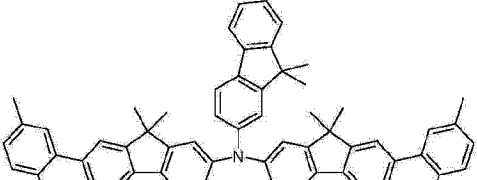
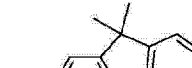
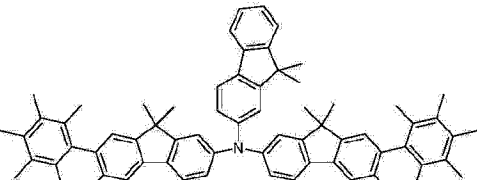
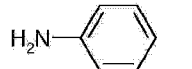
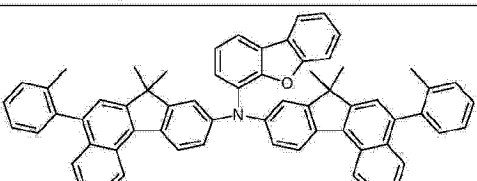

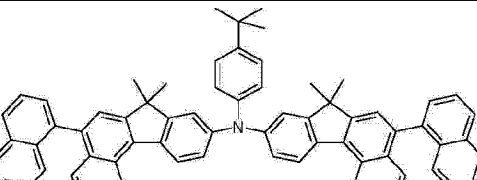
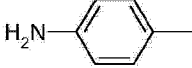
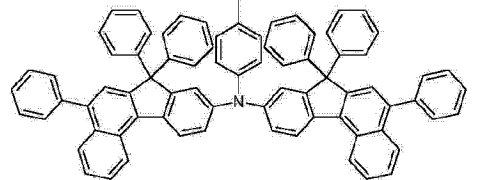
物 (I-1) (6g, 理论值的 23%)。

[0228] 类似地制备以下化合物：

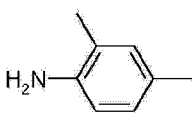
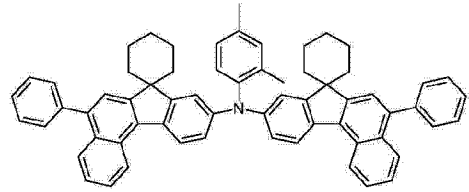
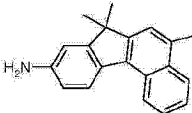
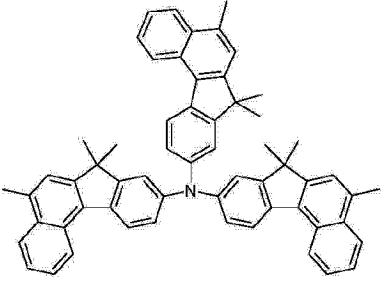
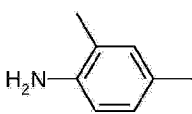
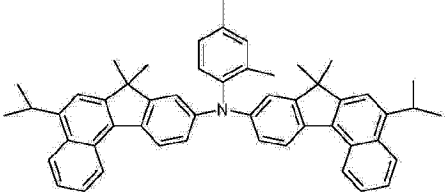
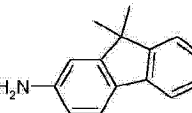
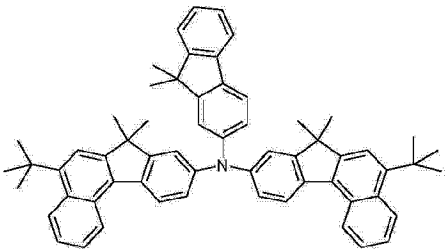
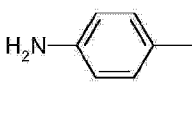
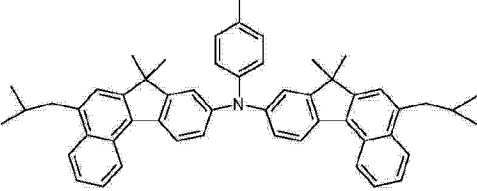
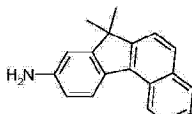
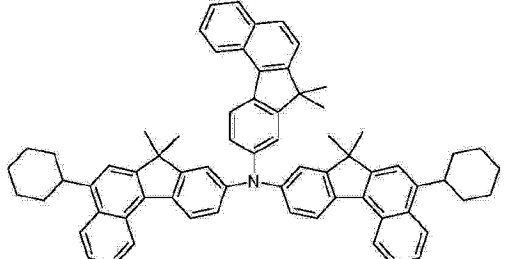
[0229]

实施例化合物	苯并茚衍生物	Ar-NH <sub>2</sub>	产物	产率
I-1	If-1			23%
I-2	If-1			20%
I-3	If-1			25%
I-4	If-1			17%
I-5	If-1			28%
I-6	If-1			33%
I-7	If-1			25%

[0230]

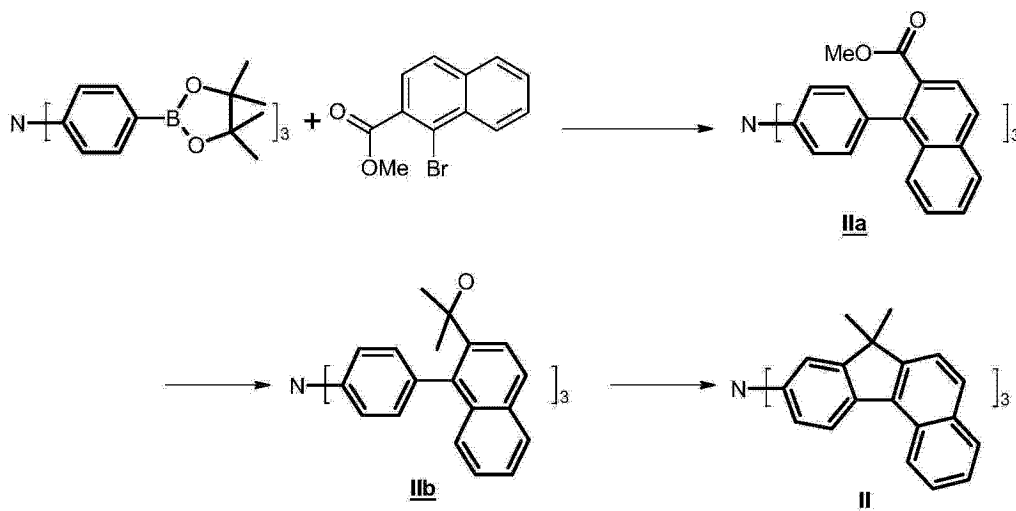
I-8	If-2			26%
I-9	If-2			44%
I-10	If-2			40%
I-11	If-2			21%
I-12	If-3			29%
I-13	If-4			15%
I-14	If-5			26%
I-15	If-6			31%

[0231]

I-16	Id-7			29%
I-17	If-8			30%
I-18	If-9			28%
I-19	If-10			22%
I-20	If-11			32%
I-21	If-12			39%

[0232] A-2) 变体 II :

[0233]



[0234] 原料三-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基]胺的合成描述于以下出版物:Chem. Mater. (化学材料)2011, 23, 4428-4434。

[0235] 三-[4-(2-甲氧基羰基萘-1-基)苯基]胺 (IIa)

[0236] 将1-溴萘-2-甲酸甲酯(40g, 150mmol)、三-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基]胺(23.5g, 37.5mmol)和单水合磷酸钾(130g, 0.56mol)溶解在0.75l甲苯、0.75l二噁烷和0.75l水的混合物中,并且添加乙酸钡(0.67g, 3mmol)和三邻甲苯基膦(5.5g, 18mmol)。将批料在回流下加热过夜,冷却至室温并用蒸馏水扩充。在相分离后,用甲苯萃取水相多次。将合并的有机相用蒸馏水洗涤,经硫酸镁干燥并经由 $AlO_x$ 过滤。将有机相蒸发,得到呈浅黄色固体状的(IIa):19.5g(理论值的65%)。

[0237] 三-[4-(2-(丙-2-醇-2-基)萘-1-基)苯基]胺 (IIb)

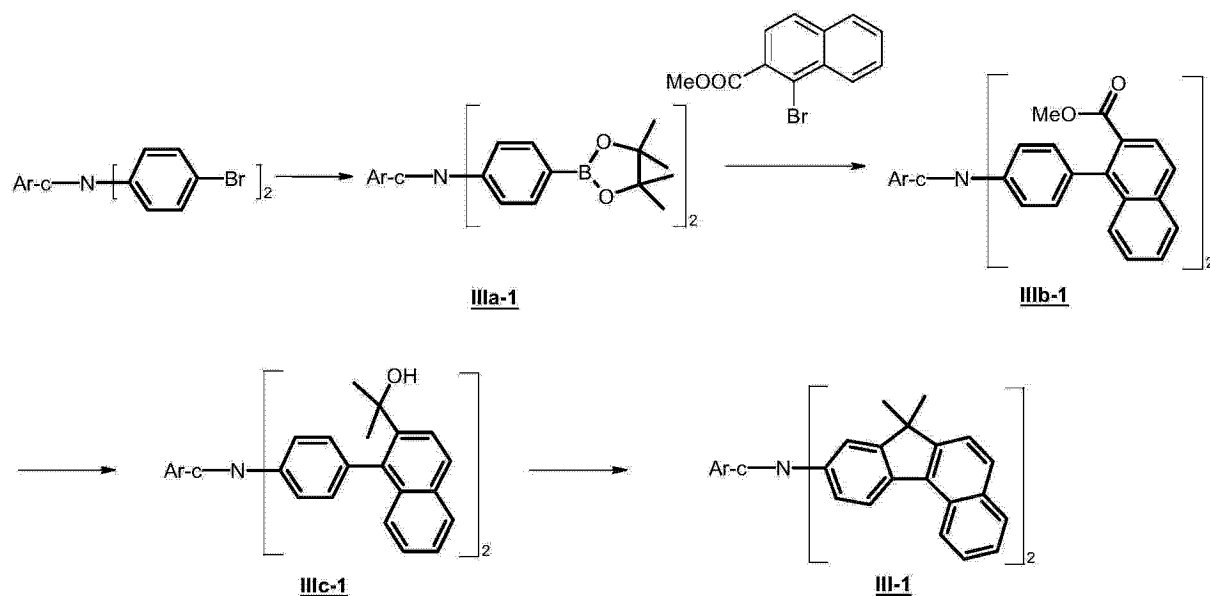
[0238] 将(IIa)(19.5g, 25.4mmol)和氯化铯(III)(39g, 81.9mmol)溶解在1l THF中,并且在0℃下添加甲基氯化镁(3M溶液,于THF中)(330ml, 975mmol)。使反应溶液在冰浴中升温至室温过夜。将批料使用饱和 $NH_4Cl$ 溶液小心地水解并使用4%盐酸中和。将混合物用蒸馏水扩充并用甲苯充分萃取。将合并的有机相用蒸馏水洗涤多次并用碳酸氢钠溶液洗涤一次并且经硫酸镁干燥。在除去溶剂后,使固体从庚烷/甲苯混合物中重结晶,得到15.6g(理论值的80%)无色固体。

[0239] 三-(7,7-二甲基-7H-苯并[c]芴-9-基)胺 (II)

[0240] 将(IIb)(15.6g, 19.5mmol)溶解在600ml DCM中,并且在0℃下添加甲磺酸(20ml, 0.3mol)和多磷酸(23g, 230mmol)。使反应溶液温热至室温过夜。将混合物用乙醇扩充并蒸发。将残余物溶解在甲苯中,用NaOH溶液和蒸馏水洗涤并经硫酸镁干燥。在真空中除去溶剂后,经由硅胶柱(庚烷/乙酸乙酯)纯化固体,得到呈黄色固体状的化合物(II):5.46g(理论值的40%)。

[0241] A-3) 变体 III:

[0242]



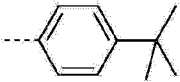
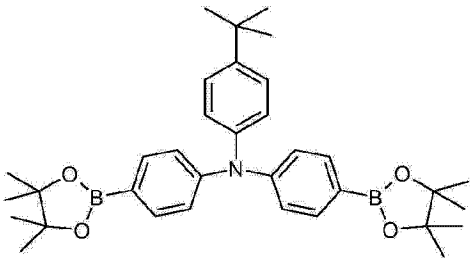
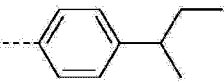
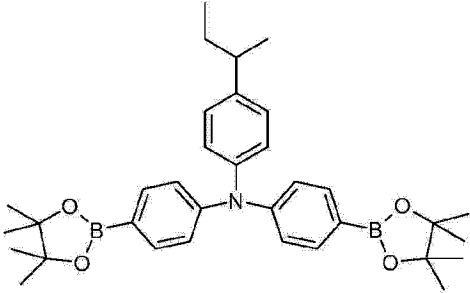
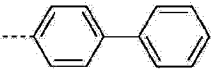
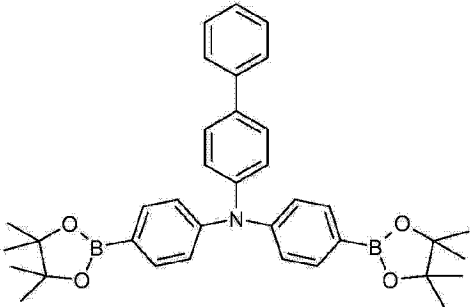
[0243] 通过来自以下出版物的方法合成原料双-(4-溴苯基)-(4-叔丁基苯基)胺和双-(4-溴苯基)-(4-仲丁基苯基)胺:Journal of Polymer Science,Part A:Polymer Chemistry(聚合物科学杂志:A辑:聚合物化学),2011,第49卷,2,352-360。根据WO 2009/139358 进行联苯-4-基-双-(4-溴苯基)胺的合成。

[0244] 双-[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯基]-(4-叔丁基苯基)胺(IIIa-1)

[0245] 将双-(4-溴苯基)-(4-叔丁基苯基)胺(27.6g,60mmol)和双频哪醇根基二硼烷(38.1g,150mmol)溶解在0.5l THF中。随后向反应溶液中添加乙酸钾(49g,500mmol)和1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钡(II)×DCM(1.45g,1.8mmol),然后在回流下加热过夜。在冷却至室温后,将批料用DCM和蒸馏水扩充,并且用DCM萃取水相多次。将合并的有机相用蒸馏水洗涤,并且在使用硫酸镁干燥后,经由 $\text{AlO}_x$ 过滤。在大气压下去除溶剂。使所得固体从甲苯/庚烷混合物中重结晶,得到23.7g浅灰色粉末(理论值的72%)。

[0246] 类似地制备以下化合物:

[0247]

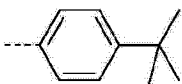
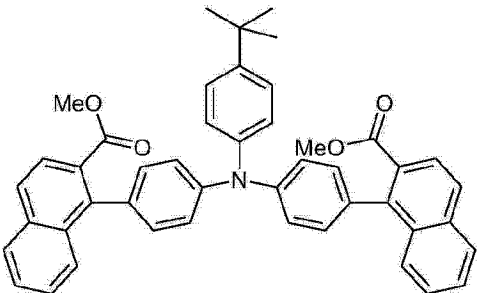
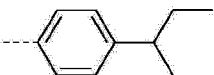
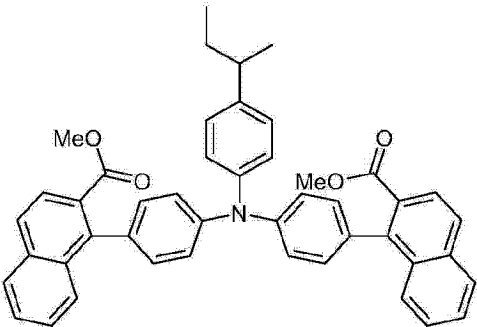
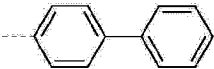
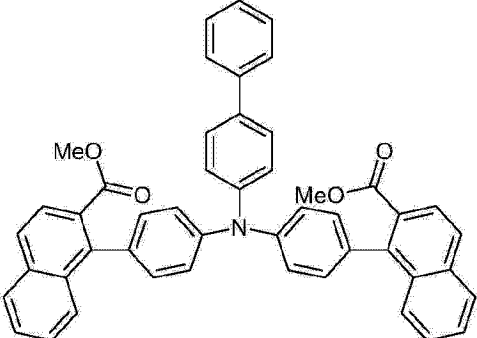
实施例化合物	Ar-c	产物	产率
IIIa-1			72%
IIIa-2			81%
IIIa-3			71%

[0248] 双-[4-(2-甲氧基羰基萘-1-基)苯基]-(4-叔丁基苯基)胺(IIIb-1)

[0249] 将(IIIa-1)(23.7g, 42.1mmol)、1-溴萘-2-甲酸甲酯(40.0g, 151mmol)和单水合磷酸钾(130g, 565mmol)溶解在0.75l 甲苯、0.75l 二噁烷和0.75l 水的混合物中,并且添加乙酸钡(675mg, 3.0mmol)和三邻甲苯基膦(5.5g, 18mmol)。将批料在回流下加热过夜,冷却至室温并用蒸馏水扩充。在相分离后,用甲苯萃取水相多次。将合并的有机相用蒸馏水洗涤,经硫酸镁干燥并经由 $AlO_x$ 过滤。将有机相蒸发,得到呈浅黄色固体状的化合物(IIIb-1):20.6g(理论值的73%)。

[0250] 类似地制备以下化合物:

[0251]

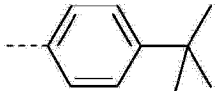
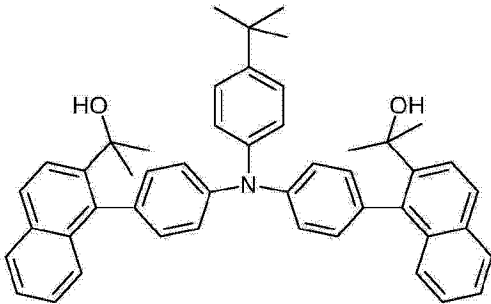
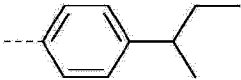
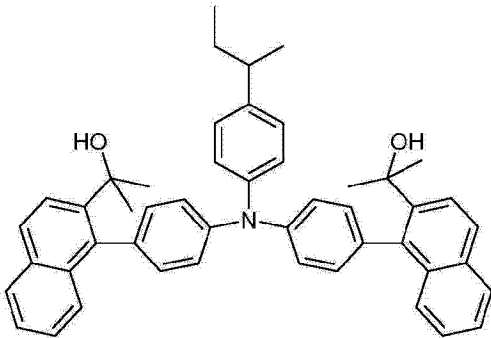
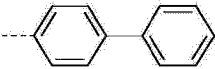
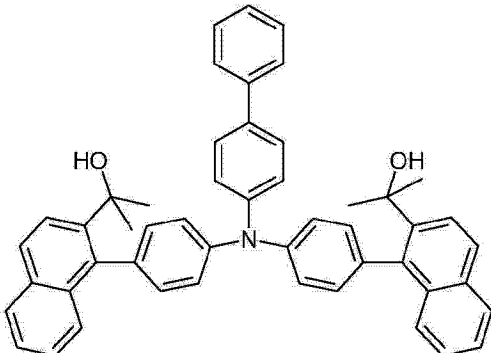
实施例化合物	Ar-c	产物	产率
IIIb-1			55%
IIIb-2			58%
IIIb-3			65%

[0252] 双-[4-(2-(丙-2-醇-2-基)萘-1-基)苯基]-(4-叔丁基苯基)胺(IIIc-1)

[0253] 将(IIIb-1)(20.5g, 26.7mmol)和氯化钕(III)(41g, 86mmol)溶解在11 THF中, 并且在0℃下添加甲基氯化镁(3M溶液, 于THF中)(350ml, 1.05mol)。使反应溶液在冰浴中升温至室温过夜。将批料使用饱和NH<sub>4</sub>Cl溶液小心地水解并使用4%盐酸中和。将混合物用蒸馏水扩充并用甲苯充分萃取。将合并的有机相用蒸馏水洗涤多次并用碳酸氢钠溶液洗涤一次, 并且经硫酸镁干燥。在除去溶剂后, 使固体从庚烷/甲苯混合物中重结晶, 得到16.4g(理论值的80%)无色固体。

[0254] 类似地制备以下化合物:

[0255]

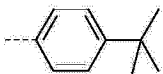
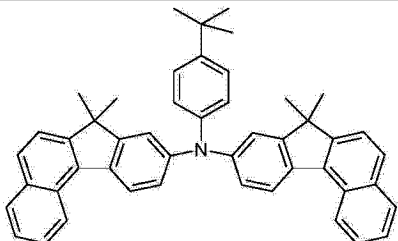
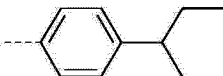
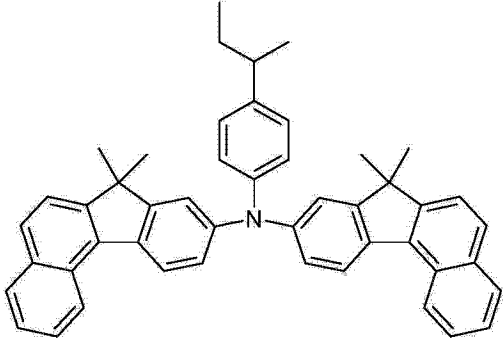
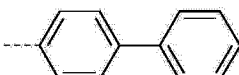
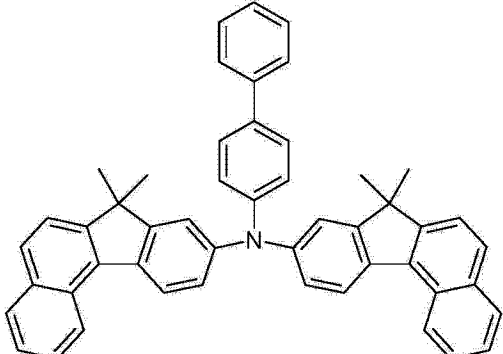
实施例化合物	Ar-c	产物	产率
IIIc-1			36%
IIIc-2			43%
IIIc-3			41%

[0256] 双-(7,7-二甲基-7H-苯并[c]芴-9-基)-(4-叔丁基苯基)胺(III-1)

[0257] 将(IIIc-1)(16.2g, 20.3mmol)溶解在600ml DCM中,并且在0℃下添加甲磺酸(20.0ml, 300mmol)和多磷酸(24.4g, 24.4mmol)。使反应溶液升温至室温过夜。将混合物用乙醇扩充并蒸发。将残余物溶解在甲苯中,用NaOH溶液和蒸馏水洗涤并经硫酸镁干燥。在真空中除去溶剂后,经由硅胶柱(庚烷/乙酸乙酯)纯化固体并且然后从甲苯/庚烷混合物中重结晶,得到呈黄色固体状的(III-1):5.8g(理论值的45%)。

[0258] 类似地制备以下化合物:

[0259]

实施例化合物	Ar-c	产物	产率
III-1			45%
III-2			47%
III-3			42%

[0260] B) 器件实施例 :OLED 的制造

[0261] 通过根据 WO 04/058911 的一般方法制造根据本发明的 OLED 和根据现有技术的 OLED, 针对此处所述情形 (层厚度改变、材料) 对所述方法进行调整。

[0262] 各种 OLED 的数据呈现于以下实施例中 (参见表 1 至表 3)。所用基底是厚度为 50nm 的已涂布有结构化 ITO (氧化铟锡) 的玻璃板。所述 OLED 基本上具有以下层结构: 基底 / 缓冲物 (20nm) / 空穴注入层 (HIL, 160nm) / 空穴传输层 (HTL, 20nm) / 发光层 (EML, 20nm) / 电子传输层 (ETL, 30nm) / 电子注入层 (LiQ 1nm) 和最后的阴极。所述阴极由厚度为 100nm 的铝层形成。通过旋涂施加厚度为 20nm 的 Clevios P VP AI4083 (购自勒沃库森的贺利氏有限公司 (Heraeus Clevios GmbH, Leverkusen)) 层作为缓冲物。在真空腔室中通过热气相沉积施加所有其余材料。OLED 的 EML 的结构和这个层中使用的材料示于表 1 中。在 OLED 中使用的所有材料的结构示于表 3 中, 其中 HIL 代表空穴注入层的材料, HTL 代表空穴传输层的材料, ETL 代表电子传输层的材料并且 LiQ 代表电子注入层的材料。

[0263] 发光层 (EML) 总是由至少一种基质材料 (主体 = H) 和发光化合物 (掺杂剂 = D) 组成, 所述的发光化合物与所述基质材料以特定体积比例通过共蒸发混合。此处表述例如 H1:D1 (95% : 5%) 是指, 在所述层中基质材料 H1 以 95% 的体积比例存在, 而在所述层中发

光化合物 D1 以 5% 的比例存在。

[0264] 通过标准方法表征所述 OLED。为此目的,记录电致发光谱,从呈现 Lambert 发射特征的电流 / 电压 / 发光密度特征线 (IUL 特征线) 计算作为发光密度函数的电流效率 (以 cd/A 计量) 和外量子效率 (EQE, 以百分比计量), 并且最后确定组件的寿命。在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的发光密度下记录电致发光谱, 并且自其计算 CIE 1931 x 和 y 颜色坐标。表述在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  下的 EQE 表示在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的工作发光密度下的外量子效率。在  $60\text{mA}/\text{cm}^2$  下的寿命 LT50 是在  $60\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下初始亮度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 已降至一半所经过的时间。关于各种 OLED 所得的数据总结于表 2 中。

[0265] 根据本发明的化合物在 OLED 中作为荧光发光体的用途

[0266] 根据本发明的化合物特别适合作为发蓝光的荧光发光体。为此目的,制造包含化合物 D2、D3、D4 和 D5 的 OLED (实施例 E3 至 E7)。

[0267] 其中使用根据现有技术的发光体 V-D1 而非根据本发明的化合物的对比例 V1 和 V2 清楚地表明,在胺上的单个苯并茚取代基不提供令人满意的结果 (较差的外量子效率和寿命值)。

[0268] 与此相反,利用根据本发明的化合物作为荧光发光体可实现优异的外量子效率值以及深蓝色发光和改进的寿命 (LT50), 如由实施例 E3 至 E7 所示的。

[0269]

表 1: OLED 的结构	
实施例	EML
	厚度/ nm
V1	H1(95%):V-D1(5%) 20 nm
V2	H2(95%):V-D1(5%) 20 nm
E3	H2(95%):D2(5%) 20 nm
E4	H1(95%):D3(5%) 20 nm
E5	H2 (95%):D3(5%) 20 nm
E6	H2(95%):D4(5%) 20 nm
E7	H2(95%):D5(5%) 20 nm

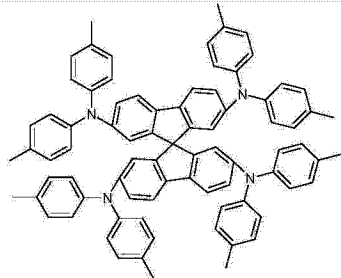
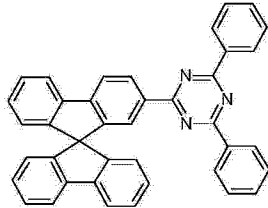
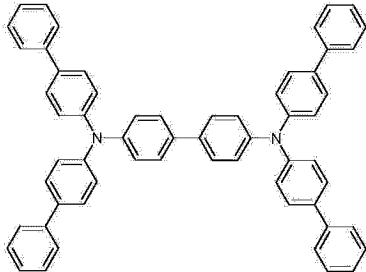
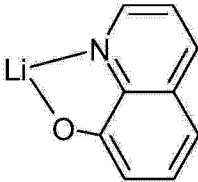
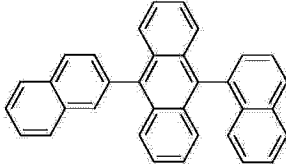
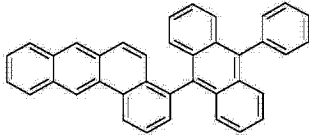
[0270]

表 2: OLED 的数据			
实施例	在 1000 $\text{cd}/\text{m}^2$ 下的 EQE	在 60 $\text{mA}/\text{cm}^2$ 下 的 LT50	CIE

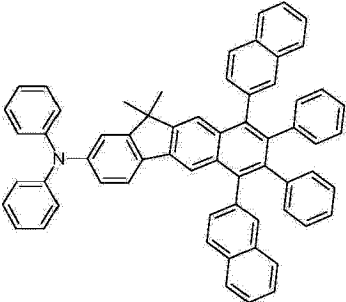
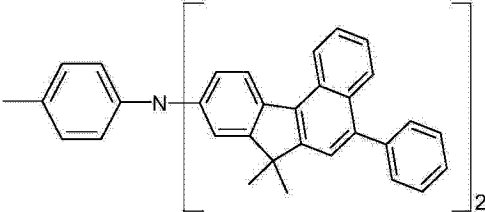
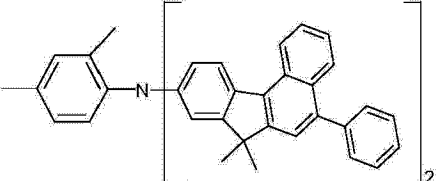
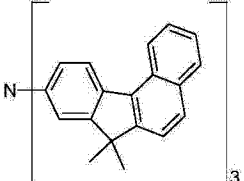
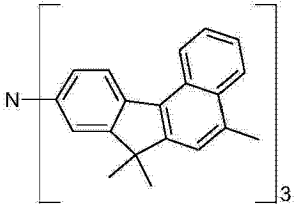
[0271]

	%	[小时]	x	y
V1	2.1	80	0.15	0.09
V2	2.3	80	0.16	0.09
E3	5.8	230	0.15	0.13
E4	6.0	290	0.15	0.11
E5	6.3	310	0.15	0.12
E6	7	320	0.15	0.11
E7	7.4	340	0.15	0.12

[0272]

表 3：所用材料的结构	
	
HIL	ETL
	
HTL	LiQ
	
H1	H2

[0273]

	
<p>V-D1</p>	<p>D2 (合成实施例的化合物 I-1)</p>
	
<p>D3 (合成实施例的化合物 I-3)</p>	<p>D4 (合成实施例的化合物 II)</p>
	
<p>D5 (合成实施例的化合物 I-17)</p>	

专利名称(译)	用于电子器件的材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN104884572A</a>	公开(公告)日	2015-09-02
申请号	CN201380069191.0	申请日	2013-12-09
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	霍尔格·海尔 拉拉·伊莎贝尔·罗德里格斯 法布里斯·埃克斯 安雅·格哈德		
发明人	霍尔格·海尔 拉拉·伊莎贝尔·罗德里格斯 法布里斯·埃克斯 安雅·格哈德		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 C07C211/54 C07C211/61		
CPC分类号	H01L51/5012 C07C211/54 C09K11/06 C07C211/61 H01L51/006 C07C2103/18 C09K2211/1014 C09K2211/1011 H01L51/0061 C09K11/025 C07C2601/14 C07C2603/18 C07C2603/40 C07C2603/42 C07C2603/52 C07C2603/94 C07D209/80 C07D307/77 C07D307/91 C07D333/50 C07D409/12 C07F7/0816 C09K2211/1007 C09K2211/1088 H01L51/0058 H01L51/0073 H01L51/5056 H01L51/5088 H01L51/5096 Y02E10/549		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2013000012 2013-01-03 EP		
其他公开文献	CN104884572B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

# 摘要(译)

本申请涉及式(I)化合物，其适合用作电子器件中的功能材料，特别是用作有机电致发光器件中的发光体材料。

