



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107925007 B

(45)授权公告日 2020.01.17

(21)申请号 201680047019.9

(22)申请日 2016.07.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107925007 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(30)优先权数据
15180777.3 2015.08.12 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.02.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/001205 2016.07.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02017/025165 DE 2017.02.16

(73)专利权人 默克专利有限公司
地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 拉拉-伊莎贝尔·罗德里格斯

鲁文·林格 塞巴斯汀·迈耶
霍尔格·海尔 比特·布克哈特

(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 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.
H01L 51/50(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
C07D 405/00(2006.01)
H01L 51/00(2006.01)

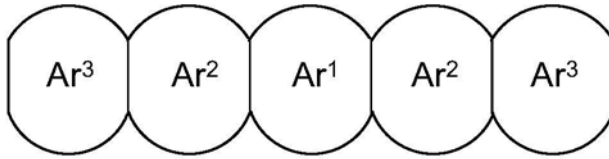
(56)对比文件
CN 101460434 A,2009.06.17,
CN 101228250 A,2008.07.23,
CN 104640848 A,2015.05.20,
CN 104681729 A,2015.06.03,
WO 2011057701 A1,2011.05.19,
审查员 李纯菊

权利要求书5页 说明书29页

(54)发明名称
用于电子器件的材料

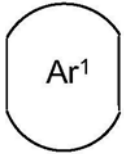
(57)摘要
本发明涉及式(I)的化合物,涉及所述化合物在有机电致发光器件中的用途,还涉及用于制备这些化合物的方法。

1. 式 (I) 的化合物

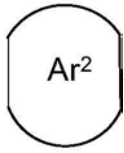


式 (I)

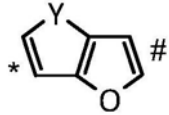
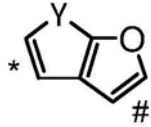
其中出现的变量为:



为在各情形下可被 R^1 基团取代的苯环;

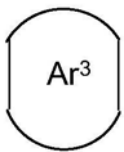


在每种情况中相同或不同,且选自式(Ar²-1)或(Ar²-2)的单元:

式 (Ar²-1)式 (Ar²-2)

其中用*标记的键是所述单元通过其与 Ar^1 基团耦合的键,且用#标记的键是所述单元通过其与 Ar^3 基团耦合的键;

Y在每种情况中相同或不同,且是 $C(R^2)_2$ 或 $Si(R^2)_2$;



在每种情况中相同或不同,且选自具有6至30个芳族环原子的芳族环系或具有

5-30个芳族环原子的杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系中的每种可被 R^3 基团取代;

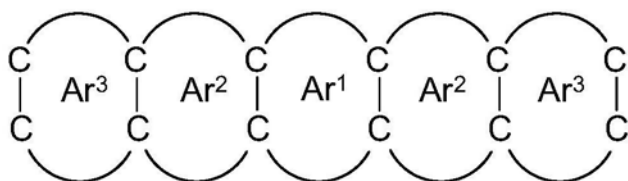
R^1 、 R^2 、 R^3 在每种情况中相同或不同,且选自 H 、 D 、 F 、 $C(=O)R^4$ 、 CN 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 OR^4 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团、具有3-20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团、具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团、具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个 R^1 、 R^2 和/或 R^3 基团可彼此连接并可形成环;其中所提及的烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所提及的芳族环系和杂芳族环系各自可被一个或多个 R^4 基团取代;并且其中所提及的烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个 CH_2 基团可被替换成 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 NR^4 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 ;

R^4 在每种情况中相同或不同,且选自 H 、 D 、 F 、 $C(=O)R^5$ 、 CN 、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、

OR⁵、S(=O)R⁵、S(=O)₂R⁵、具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团、具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团、具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团、具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系；其中两个或更多个R⁴基团可彼此连接并可形成环；其中所提及的烷基、烷氧基、烯基和炔基基团以及所提及的芳族环系和杂芳族环系各自可被一个或多个R⁵基团取代；并且其中所提及的烷基、烷氧基、烯基和炔基基团中的一个或多个CH₂基团可被替换成-R⁵C=CR⁵-、-C≡C-、Si(R⁵)₂、C=O、C=NR⁵、-C(=O)O-、-C(=O)NR⁵-、NR⁵、P(=O)(R⁵)、-O-、-S-、SO或SO₂；

R⁵在每种情况中相同或不同，且选自H、D、F、CN、具有1至20个碳原子的烷基基团、具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系；其中两个或更多个R⁵基团可彼此连接并可形成环；且其中所提及的烷基基团、芳族环系和杂芳族环系可被F或CN取代。

2. 根据权利要求1所述的化合物，其特征在于所述化合物符合式(I-C)

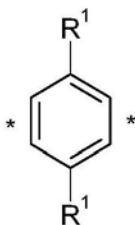


式(I-C)

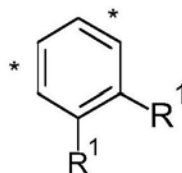
其中出现的各变量如权利要求1所定义的。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于所述化合物相对于穿过中间且与细长分子的纵向轴线成直角的镜面是对称的。

4. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于Ar¹符合式(Ar¹-1)和(Ar¹-2)中的一项：



式(Ar¹-1)



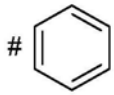
式(Ar¹-2)

其中用*标记的键是所述的Ar¹基团通过其与两个相邻的Ar²基团耦合的那些键，并且其中R¹如权利要求1所定义的。

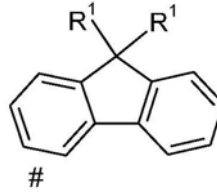
5. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于Ar²选自如权利要求1中所示的式(Ar²-1)的基团。

6. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于Y基团是C(R²)₂。

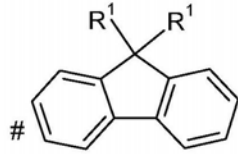
7. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于Ar³基团在每种情况中相同或不同并且选自下列基团：



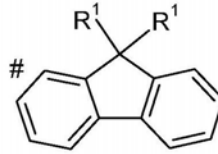
式(Ar³-1)



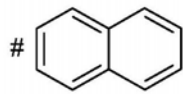
式(Ar³-2)



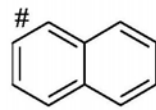
式(Ar³-3)



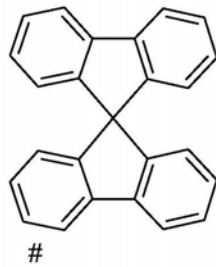
式(Ar³-4)



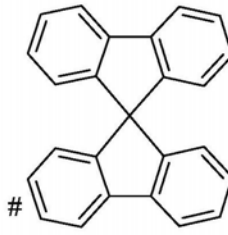
式(Ar³-5)



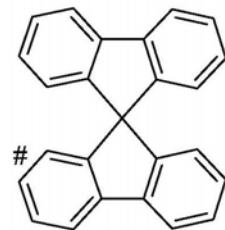
式(Ar³-6)



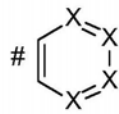
式(Ar³-7)



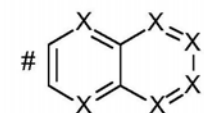
式(Ar³-8)



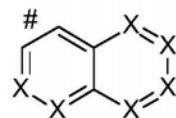
式(Ar³-9)



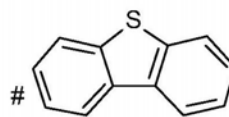
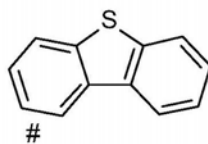
式(Ar³-10)

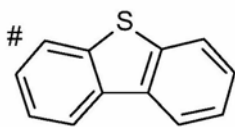
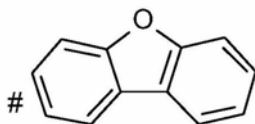
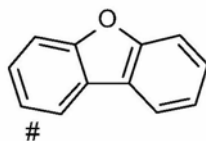
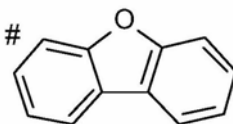


式(Ar³-11)



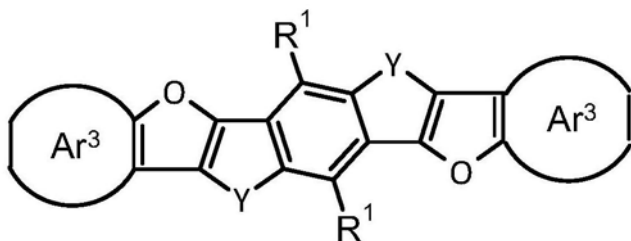
式(Ar³-12)



式(Ar³-13)式(Ar³-15)式(Ar³-17)式(Ar³-14)式(Ar³-16)式(Ar³-18)

其中用#标记的键是所述的Ar¹基团通过其与相邻的Ar²基团稠合的键,其中所述基团可在示出为未取代的位置处被R³基团取代,并且其中X在每种情况下相同或不同且为N或CR³。

8. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述化合物符合式(I-1)



式(I-1)

其中出现的符号如权利要求1所定义的。

9. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述化合物的三重态能级的值大于所述化合物的单重态能级除以2的值。

10. 一种用于制备根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物的方法,其特征在于通过按顺序操作的以下步骤形成所述化合物:

- i) 两个各自含有呋喃基团的化合物和含有Ar¹单元的化合物之间的有机金属偶联反应,
- ii) 随后将与Ar¹单元键合并存在于化合物中的酯基团还原为与同一Ar¹单元键合的叔醇基团,和最后
- iii) 所述叔醇基团的闭环反应以在所述Ar¹单元和呋喃环之间形成亚烷基桥。

11. 含有一种或多种根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物的聚合物,其中与所述聚合物键合的一个或多个键可位于式(I)中被R¹、R²或R³取代的任何期望的位置处。

12. 一种制剂,所述制剂包含至少一种根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物或至少一种根据权利要求11所述的聚合物以及至少一种溶剂。

13. 一种电子器件,所述电子器件包含至少一种根据权利要求1至9中的任一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,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)以及有机电致发光器件(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,所述有机电致发光器件包含阳极、阴极、发光层和任选的其它有机层,其特征在于至少一种所述化合物或至少一种所述聚合物作为基质化合物与一种或多种发光化合物组合存在于发光层中,或作为发光化合物与一种或多种基质化合物组合存在于发光层中,或作为空穴传输化合物存在于被布置在阳极与发光层之间的层中。

15. 根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物或根据权利要求11所述的聚合物在电子器件中的用途。

用于电子器件的材料

[0001] 本发明涉及下文详细定义的式(I)的杂芳族化合物,所述化合物适合用作电子器件中的功能材料。

[0002] 根据本发明,术语“电子器件”被理解为意指通常包含有机材料的电子器件。这优选被理解为意指有机电致发光器件(OLED)。

[0003] 关于电子器件的性能数据,原则上需要进一步的改进,特别是对于广泛的商业应用,例如在显示器中或作为光源需要进一步的改进。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获得的色值。特别是在发蓝光的OLED的情况下,在器件的效率、寿命和所发射的光的色值方面存在改进的可能性。

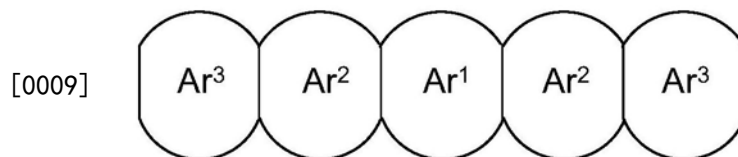
[0004] 实现所提及改进的重要起点是选择在电子器件的发光层中用作基质的化合物,其优选与荧光发光体化合物组合。这里特别感兴趣的是,所述化合物允许三重态-三重态湮灭(TTA),因为器件的效率因此而提高。

[0005] 在本申请的上下文中,发光层中的基质被理解为意指存在于器件的发光层中但不是发光体化合物的那些化合物,意味着它们就算如果参与发光层的光发射的话,也仅是微不足道地参与。

[0006] 发光体化合物相应地被理解为意指在发光层中的在器件运行时发射光的化合物。根据本申请,术语“荧光发光体”涵盖其中光从单重态发射的化合物。

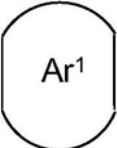
[0007] 在本发明的上下文中,已经发现,下文定义的式(I)的化合物作为电子器件用功能材料具有优异的适用性,且特别带来所述器件的高量子效率、深蓝色坐标和长寿命。此外,所述化合物具有高的热稳定性。再之外,所述化合物具有低三重态能级,且因此特别适合用作其中发生三重态-三重态湮灭的OLED的发光层中的基质化合物。


[0008] 本申请因此提供式(I)的化合物

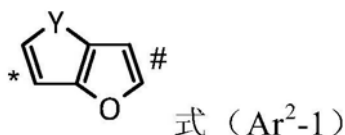


[0010] 式(I)

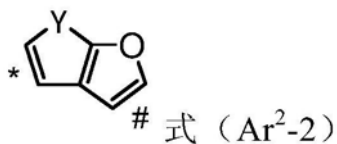
[0011] 其中出现的变量为

[0012]  为可以在各情形下可被R¹基团取代的苯环;

[0013]  在每种情况中相同或不同,且选自式(Ar²⁻¹)或(Ar²⁻²)的单元:

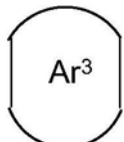


[0014]



[0015] 其中用*标记的键是所述单元通过其与Ar¹基团稠合的键,且用#标记的键是所述单元通过其与Ar³基团稠合的键;

[0016] Y在每种情况中相同或不同,且是C(R²)₂或Si(R²)₂;

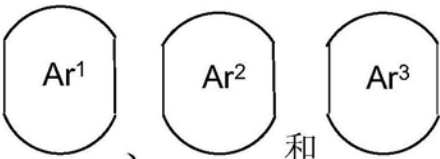
[0017]  在每种情况中相同或不同,且选自具有6至30个芳族环原子的芳族环系

或具有5-30个芳族环原子的杂芳族环系,所述芳族环系或杂芳族环系中的每种都可以被R³基团取代;

[0018] R¹、R²、R³在每种情况中相同或不同,且选自H、D、F、C(=O)R⁴、CN、Si(R⁴)₃、N(R⁴)₂、P(=O)(R⁴)₂、OR⁴、S(=O)R⁴、S(=O)₂R⁴、具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团、具有3-20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团、具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团、具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个R¹、R²和/或R³基团可以彼此连接并可以形成环;其中所提及的烷基、烷氧基、烯基和炔基以及所提及的芳族环系和杂芳族环系可以各自被一个或多个R⁴基团取代;并且其中所提及的烷基、烷氧基、烯基和炔基中的一个或多个CH₂基团可以被替换成-R⁴C=CR⁴-、-C≡C-、Si(R⁴)₂、C=O、C=NR⁴、-C(=O)O-、-C(=O)NR⁴-、NR⁴、P(=O)(R⁴)、-O-、-S-、SO或SO₂;

[0019] R⁴在每种情况中相同或不同,且选自H、D、F、C(=O)R⁵、CN、Si(R⁵)₃、N(R⁵)₂、P(=O)(R⁵)₂、OR⁵、S(=O)R⁵、S(=O)₂R⁵、具有1至20个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团、具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团、具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团、具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个R⁴基团可以彼此连接并可以形成环;其中所提及的烷基、烷氧基、烯基和炔基以及所提及的芳族环系和杂芳族环系可以各自被一个或多个R⁵基团取代;并且其中所提及的烷基、烷氧基、烯基和炔基中的一个或多个CH₂基团可以被替换成-R⁵C=CR⁵-、-C≡C-、Si(R⁵)₂、C=O、C=NR⁵、-C(=O)O-、-C(=O)NR⁵-、NR⁵、P(=O)(R⁵)、-O-、-S-、SO或SO₂;

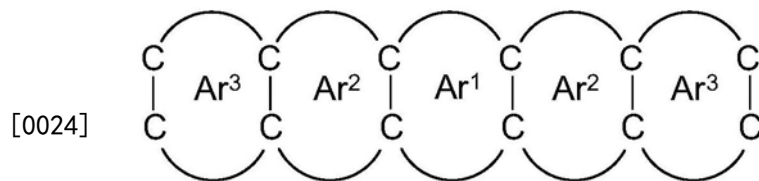
[0020] R⁵在每种情况中相同或不同,且选自H、D、F、CN、具有1至20个碳原子的烷基基团、具有6至40个芳族环原子的芳族环系和具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个R⁵基团可以彼此连接并可以形成环;其中所提及的烷基基团、芳族环系和杂芳族环系可以被F或CN取代。

[0021] 为了清楚,  基团在下文中不带有它们的图形符

号,即仅分别表示为“Ar¹”、“Ar²”和“Ar³”。

[0022] 两个相邻的Ar¹、Ar²或Ar³单元总是通过共有键以其中两个苯环通过共有键稠合以形成萘基团的方式彼此稠合。

[0023] 优选地,所述Ar¹、Ar²或Ar³基团通过其彼此稠合的键是在两个碳原子之间的键,优选地在两个sp²杂化的碳原子之间的键。式(I)因此符合下面的优选的式(I-C):



式(I-C)。

[0025] 在本发明的上下文中,芳基基团含有其中没有杂原子的6-40个芳族环原子。在本发明的上下文中,芳基理解为意指简单的芳族环即苯或稠合的芳族多环如萘、菲或蒽。本申请的上下文中的稠合的芳族多环由相互稠合的两个或更多个简单芳族环组成。环之间的稠合在此理解为意指所述环彼此至少共享一个边。

[0026] 在本发明上下文中,杂芳基基团含有其中至少一个为杂原子的5至40个芳族环原子。杂芳基的杂原子优选选自N、O和S。本发明上下文中的杂芳基理解为意指简单的杂芳族环例如吡啶、嘧啶或噁吩,或稠合的杂芳族多环例如喹啉或呋唑。本申请上下文中的稠合杂芳族多环由相互稠合的两个或更多个简单杂芳族环组成。环之间的稠合在此理解为意指所述环彼此至少共享一个边。

[0027] 各自可以被上文提到的基团所取代并且可以经由任何需要的位置连接至芳族或杂芳族体系的芳基或杂芳基基团,特别地被理解为意指来自下列各项的基团:苯、萘、蒽、菲、芘、二氢芘、蒾、茛、三茛、三亚苯、荧蒽、苯并蒽、苯并菲、并四苯、并五苯、苯并芘、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、呋唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘咪唑、菲咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、吡啶、苯并吡啶、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡啶、吩噻嗪、萘吩、萘吩、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-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,3,5-三嗪、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。

[0028] 本发明的上下文中的芳族环系在所述环系中含有6至40个碳原子,并且不包括任何作为芳族环原子的杂原子。本发明的上下文中的芳族环系因此不包含任何杂芳基。本发明的上下文中的芳族环系应理解为意指不必仅含有芳基的体系,但是在所述体系中也存在由单键或由非芳族单元例如一个或多个任选取代的C、Si、O或S原子键合的多个芳基。在这种情况下,所述非芳族单元优选包含基于体系中非H原子总数的小于10%的非H原子。例如,体系如9,9'-螺二茛、9,9'-二芳基茛、三芳基胺、二芳基醚和二苯乙烯在本发明的上下文中也被认为是芳族环系,以及类似地,其中两个或更多个芳基例如通过线性或环状烷基、

烯基或炔基或通过甲硅烷基相连的体系也是如此。另外,其中两个或更多个芳基通过单键相互连接的体系在本发明的上下文中也被认为是芳族环系,例如诸如联苯和三联苯的体系。

[0029] 本发明的上下文中的杂芳族环系含有其中至少一个是杂原子的5至40个芳族环原子。所述杂芳族环系的杂原子优选地选自N、O和/或S。杂芳族环系对应于上述的芳族环系,但是具有至少一个杂原子作为所述芳族环原子中的一个。以此,其在本申请的定义的意义与芳族环系不同,所述芳族环系根据这种定义不能含有任何杂原子作为芳族环原子。

[0030] 具有6至40个芳族环原子的芳族环系或具有5至40个芳族环原子的杂芳族环系特别地理解为意指来自上文在芳基和杂芳基下所述的基团,和来自下列基团或这些基团的组合的基团:联苯、三联苯、四联苯、茛、螺二茛,二氢菲,二氢茈,四氢茈,茛并茛,三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、茛并咪唑。

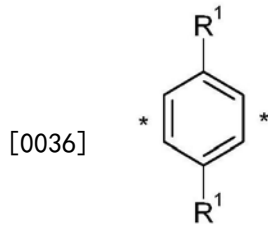
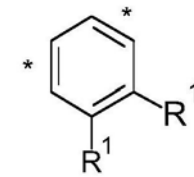
[0031] 在本发明的上下文中,其中个别氢原子或CH₂基团可以被上文在所述基团的定义中提到的基团所取代的具有1至20个碳原子的直链烷基基团和具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基基团以及具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团,优选地理解为意指甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。

[0032] 其中个别氢原子或CH₂基团可以被上文在所述基团的定义中提到的基团所替换的具有1至20个碳原子的烷氧基或硫代烷基基团,优选地理解为意指甲氧基、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。

[0033] 两个或更多个基团可以一起形成环的措辞,在本发明的上下文中应理解为意指尤其是,两个基团通过化学键相互连接。然而此外,上述措辞也应被理解为,如果所述两个基团之一是氢,则第二基团连接在所述氢原子键合的位置处并形成环。

[0034] 优选地,式(I)的化合物相对于穿过中间且与细长分子的纵向轴线成直角的镜面、特别是穿过Ar¹基团中间的镜面是对称的。这意味着,各自从中间即从Ar¹基团来看,分子的右手边和左手边是相同的。更优选地,这不仅适用于基本骨架还适用于整个化合物,即包括取代基。然而,通式也涵盖非对称的化合物,特别是对于式(I)的基本骨架是对称的但是因为其取代而整体上不对称的那些化合物。

[0035] 优选地,Ar¹符合下面示出的式(Ar¹-1)和(Ar¹-2)中的一项,

式(Ar¹-1)式(Ar¹-2)

[0037] 其中用*标记的键是所述的Ar¹基团通过其与两个相邻的Ar²基团耦合的那些键。

[0038] 在式(Ar¹-1)和(Ar¹-2)中,特别优选式(Ar¹-1)。

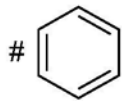
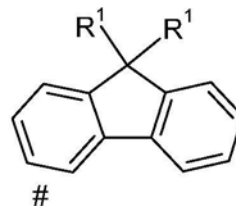
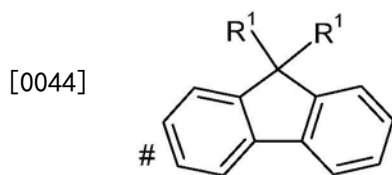
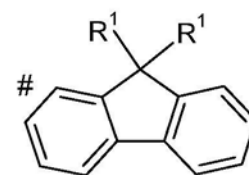
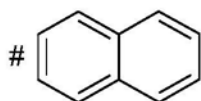
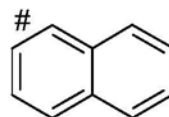
[0039] 优选地,在式(Ar¹-1)和(Ar¹-2)中,R¹基团是氢。

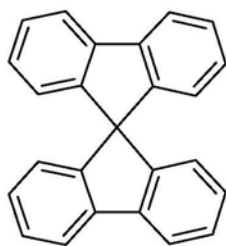
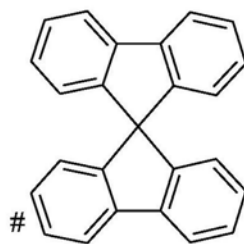
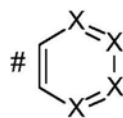
[0040] 优选地,Ar²选自式(Ar²-1)。

[0041] 优选地,Y基团是C(R²)₂。特别优选选择符合式(Ar²-1)的Ar²并且同时选择Y为C(R²)₂。

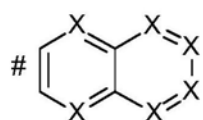
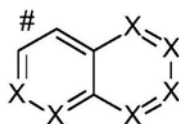
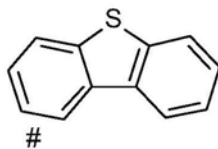
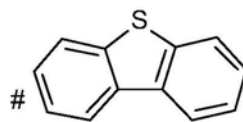
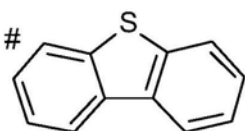
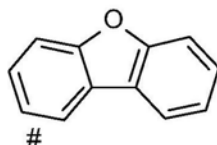
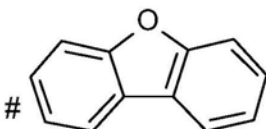
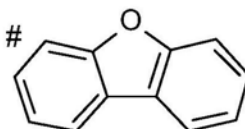
[0042] 优选地,Ar³在每种情况中相同或不同并且选自苯、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、吡咯、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩、茚、螺二茚、茚并茚、萘和蒽,其各自可以被R³基团取代。其中,优选苯、萘、茚和螺二茚,其各自可以被R³基团取代。

[0043] 优选的Ar³基团选自下列基团:

式(Ar³-1)式(Ar³-2)式(Ar³-3)式(Ar³-4)式(Ar³-5)式(Ar³-6)

式 (Ar³-7)式 (Ar³-8)式 (Ar³-9)式 (Ar³-10)

[0045]

式 (Ar³-11)式 (Ar³-12)式 (Ar³-13)式 (Ar³-14)式 (Ar³-15)式 (Ar³-16)式 (Ar³-17)式 (Ar³-18)

[0046] 其中用#标记的键是所述的Ar¹基团通过其与两个相邻的Ar²基团稠合的键,其中所述基团可以在示出为未取代的位置处被R³基团取代,并且其中X在每种情况下相同或不同

且为N或CR³。

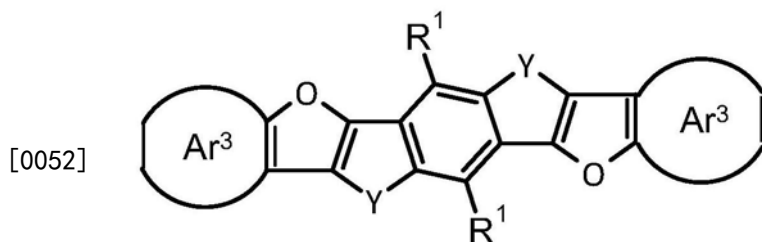
[0047] 优选地,在六元环中不超过三个X基团为N。更优选地,不多于两个相邻的X基团为N。

[0048] 优选的R¹基团在每种情况中相同或不同并且选自H、F、CN、具有1至20个碳原子的烷基、具有6至30个芳族环原子的芳族环系以及具有5至30个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个R¹基团可以相互连接并形成环;并且其中提到的烷基、芳族环系和杂芳族环系可以被R⁴取代且可优选被F或CN取代。

[0049] 优选的R²基团在每种情况中相同或不同并且选自具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基、具有6至18个芳族环原子的芳族环系以及具有5至18个芳族环原子的杂芳族环系;其中提到的基团可以被R⁴基团取代。特别优选的R²基团在每种情况中相同或不同并且选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基和苯基,它们各自可以被R⁴基团取代,优选是未取代的。

[0050] 优选的R³基团在每种情况中相同或不同并且选自H、F、CN、具有1至20个碳原子的烷基、具有6至30个芳族环原子的芳族环系以及具有5至30个芳族环原子的杂芳族环系;其中两个或更多个R³基团可以相互连接并可以形成环;并且其中提到的烷基、芳族环系和杂芳族环系可以被R⁴取代且可优选被F或CN取代。

[0051] 式(I)的优选实施方式符合下式:



式 (I-1)

[0053] 其中出现的符号如上定义,并且其中Y基团优选为C(R²)₂,且其中Ar³基团优选地符合上面指出的式(Ar³-1)至(Ar³-9)的基团。

[0054] 如上文对于式(I)所阐述的,优选的式(I-1)中的Ar³基团通过共用键与呋喃单元稠合。

[0055] 优选地,可变基团的上述指定优选实施方式适用于式(I-1)。

[0056] 根据本申请的化合物的特别优选实施方式是适用以下组合条件的实施方式:

[0057] -基本骨架符合式(I-1);

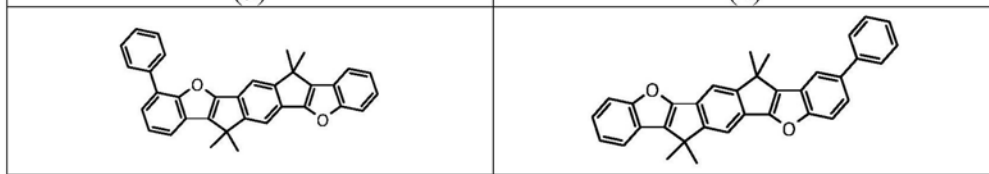
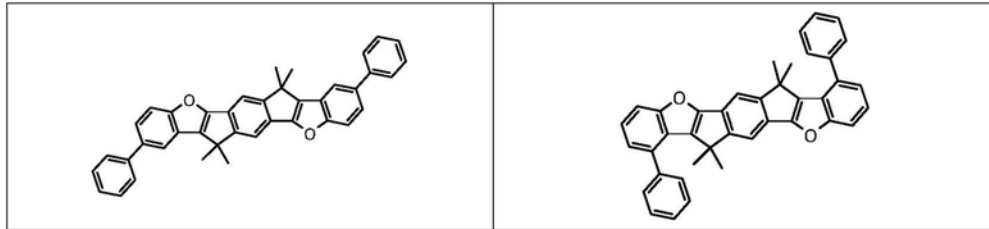
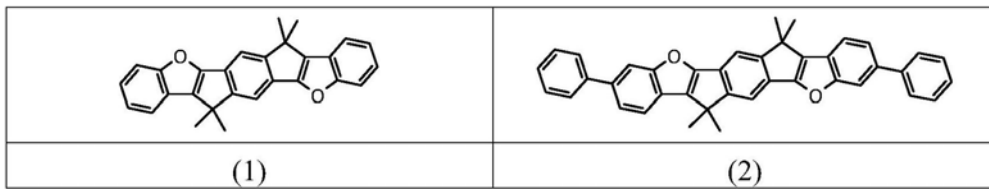
[0058] -Y为C(R²)₂;

[0059] -Ar³基团符合选自式(Ar³-1)至(Ar³-9)的结构式,优选符合式(Ar³-1)。

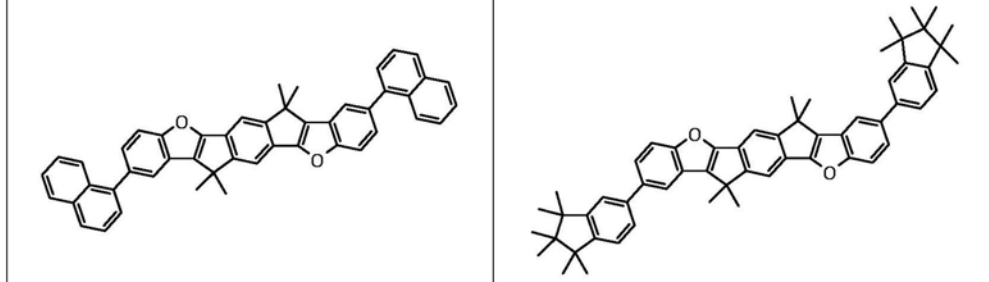
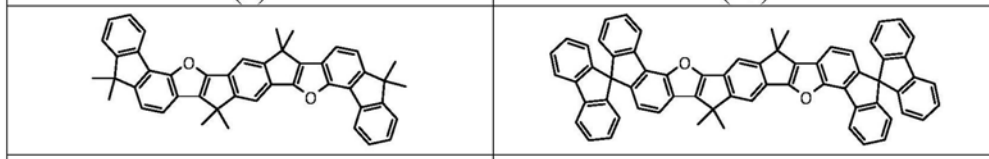
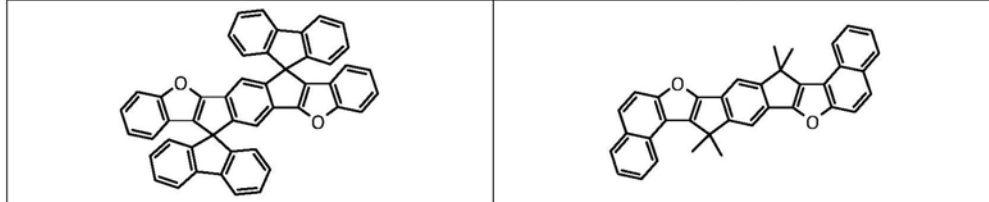
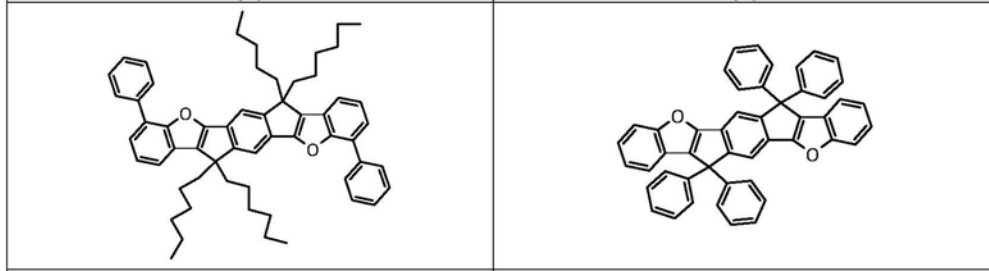
[0060] 式(I)的化合物优选地特征在于其三重态能级的值大于其单重态能级除以2的值。单重态能级值和三重态能级值通过量子力学计算确定,如WO 2015/036080的章节A的实施例中所详述的。

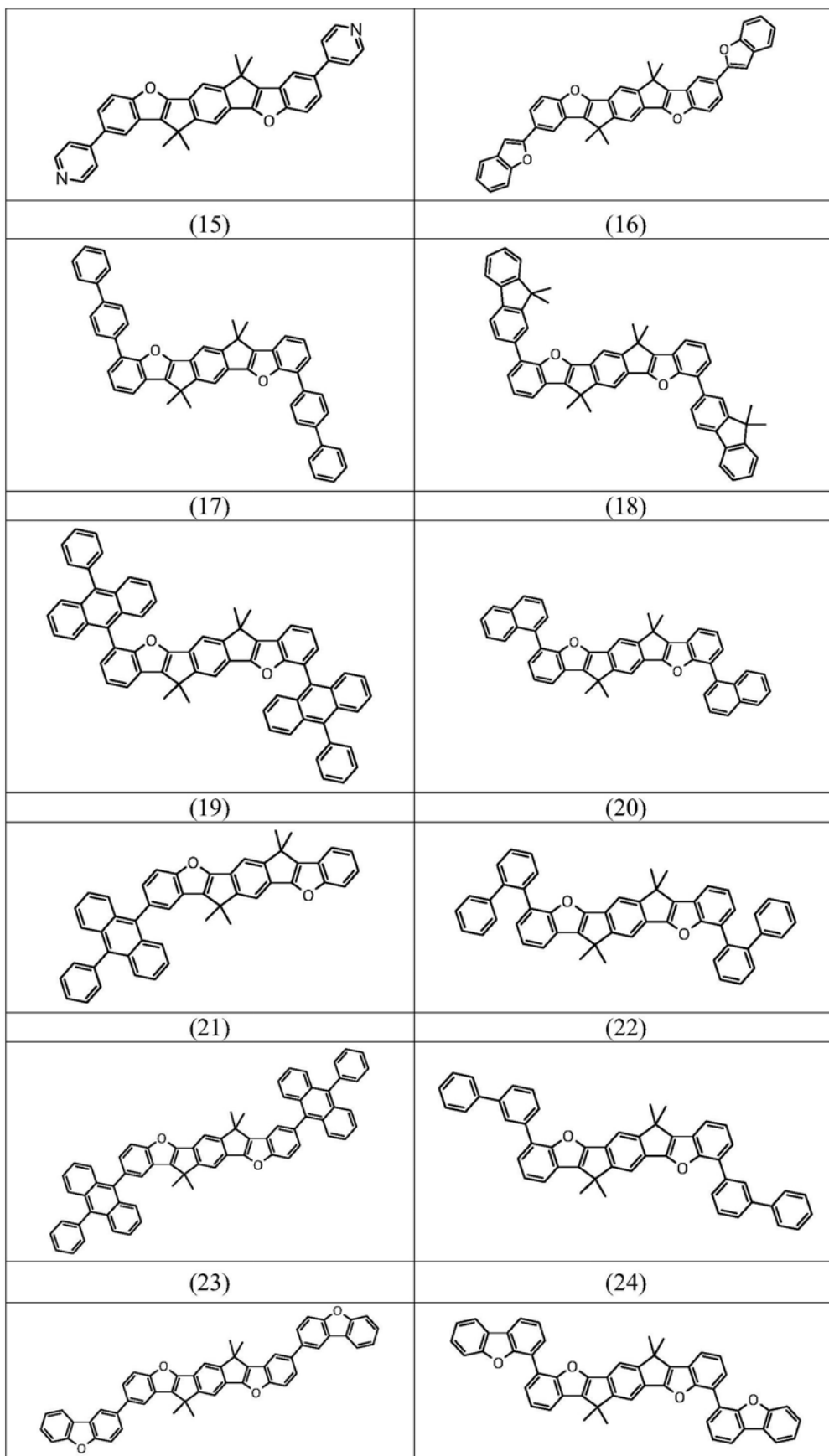
[0061] 以下化合物是式(I)化合物的实例:

[0062]

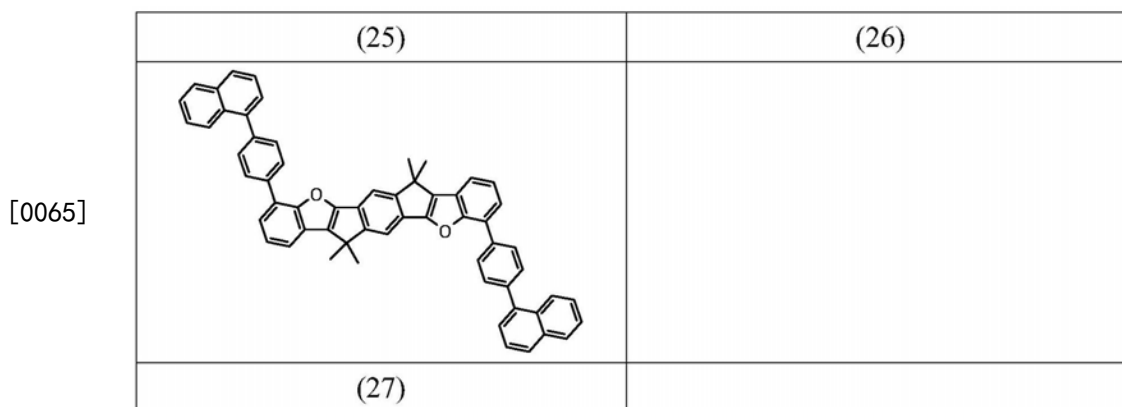


[0063]





[0064]



[0066] 根据本申请的化合物可以例如如下(参见,A-1下的实施例的一般方案)制备:

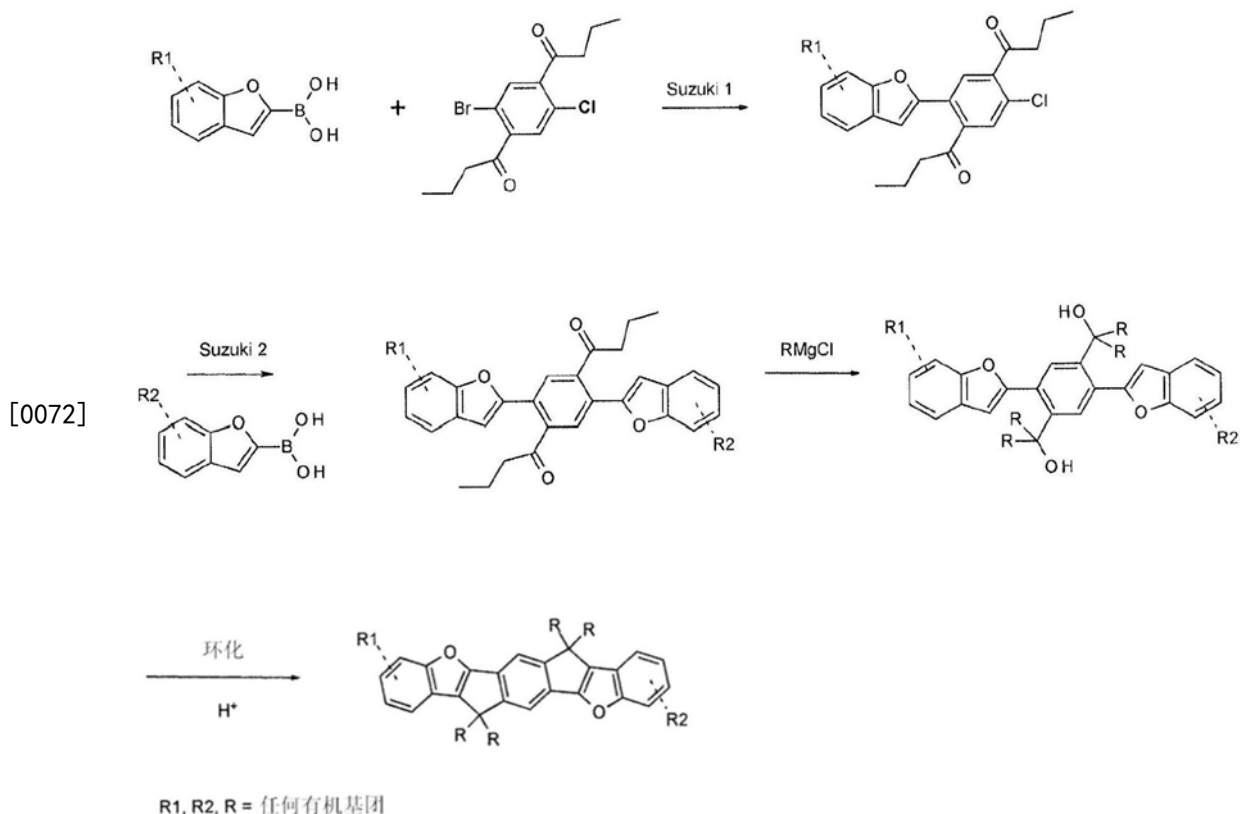
[0067] 为此目的,在第一步中,两个含咪唑的基团I,其也可以包含Ar³单元,通过有机金属偶联反应被连接到中心Ar¹单元。这里的中心单元是双官能的,因此两个当量的含咪唑的化合物与一个当量的中心Ar¹单元反应。

[0068] 第二步,进行两次形成Ar²单元的闭环反应。这通过还原Ar¹单元上的两个酯基团产生叔醇基团来进行,优选地借助于烷基镁化合物来进行。

[0069] 在第三步中,通过添加酸来实施两次闭环反应。这提供了式(I)化合物的基本骨架。如A-2下的一般方案所示,后者可以进一步优选通过溴化和随后利用有机金属偶联反应引入芳族基团来进行改性。

[0070] 含有甲硅烷基桥(Y=Si(R²)₂)的式(I)化合物的合成可以通过例如Q.-W. Zhang等人, Synlett 2015, 26, 1145-1152中所述的方法实现。

[0071] 对于不对称取代化合物的合成(参见以下方案),可以从被两个不同的卤素基团取代的对苯二甲酸衍生物开始,其按顺序首先连接到苯并咪唑单元,然后连接到第二苯并咪唑单元。其它步骤(在酸的作用下还原为叔醇和闭环)符合A-1中关于对称衍生物的方案中所示的那些。以这种方式,有可能获得在两个末端苯并咪唑基团上带有不同取代基的化合物。



[0073] 本申请因此还提供用于制备式(I)化合物的方法,特征在于通过按顺序操作的以下步骤形成所述化合物:

[0074] i) 两个各自含有呋喃基团的化合物和含有Ar¹单元的化合物之间的有机金属偶联反应,

[0075] ii) 随后将与Ar¹单元键合并存在于化合物中的酯基团还原为与同一Ar¹单元键合的叔醇基团,和最后

[0076] iii) 该叔醇基团的闭环反应以在Ar¹单元和呋喃环之间形成亚烷基桥。

[0077] 本发明的上述化合物,特别是被反应活性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代的化合物可以用作生产对应低聚物、树枝状大分子或聚合物的单体。合适的反应活性离去基团是例如溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、胺、具有末端C-C双键或C-C三键的烯基或炔基、环氧乙烷、氧杂环丁烷、参与环加成例如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。

[0078] 本发明因此还提供含有一种或多种式(I)化合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中与所述聚合物、低聚物或树枝状大分子键合的键可以位于式(I)中被R¹、R²或R³取代的任何期望的位置处。根据式(I)化合物的连接,所述化合物是所述低聚物或聚合物的侧链的部分或主链的部分。本发明的上下文中的低聚物理解为意指从至少三个单体单元形成的化合物。本发明的上下文中的聚合物理解为意指从至少十个单体单元形成的化合物。本发明的聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。本发明的低聚物或聚合物可以是线性的、支链的或树枝状的。在具有线性连接的结构中,式(I)的单元可以直接彼此连接,或它们可以通过二价基团,例如通过取代或非取代的亚烷基、通过二价的芳族基团或杂芳基团彼此连接。在支链和树枝状结构中,例如三个或更多个式(I)的单元可

通过三价或更高价的基团连接在一起,例如通过三价或更高价的芳族或杂芳族基团,以得到支链或树枝状的低聚物或聚合物。

[0079] 含有式(I)单元的相应聚合物可以用作例如用于三重态-三重态湮灭的三重态控制聚合物。式(I)的基团可以以等价的方式替代蒽基团。

[0080] 对于低聚物、树枝状大分子和聚合物中的式(I)的重复单元,如上文关于式(I)化合物所述的优选选项同样适用。

[0081] 对于所述低聚物或聚合物的制备,本发明的单体均聚或与其它单体共聚。合适且优选的共聚单体选自茱(例如根据EP 842208或W000/22026)、螺二茱(例如根据EP 707020、EP 894107或W0 06/061181)、对亚苯基(例如根据W0 1992/18552)、唑啉(例如根据W0 04/070772或W0 2004/113468)、噻吩(例如根据EP 1028136)、二氢菲(例如根据W0 2005/014689或W0 2007/006383)、顺式和反式-茱并茱(例如根据W0 2004/041901或W0 2004/113412)、酮(例如根据W02005/040302)、菲(例如根据W0 2005/104264或W0 2007/017066)或多种这些单元。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W0 2007/068325)或磷光金属络合物(例如根据W0 2006/003000)和/或电荷传输单元,尤其是基于三芳基胺的那些单元。

[0082] 本发明的聚合物和低聚物一般通过一个或多个单体类型的聚合制备,所述单体类型中至少一种单体在所述聚合物中导致(I)的重复单元。合适的聚合反应对于本领域的技术人员是已知的并且描述于文献中。特别适合和优选的导致C-C和C-N键的聚合反应如下:

[0083] (A) SUZUKI聚合;

[0084] (B) YAMAMOTO聚合;

[0085] (C) STILLE聚合;和

[0086] (D) HARTWIG-BUCHWALD聚合。

[0087] 所述聚合如何能够通过这些方法来进行以及所述聚合物如何能够然后从反应介质中被分离和纯化对于本领域技术人员是已知的并且描述于文献中,例如在W0 2003/048225、W0 2004/037887和W0 2004/037887中。

[0088] 为了从液相例如通过旋涂或通过印刷方法处理所述化合物,需要本发明的化合物的制剂。这些制剂可以例如是溶液、分散体或乳液。为此目的,可以优选使用两种或更多种溶剂的混合物。合适且优选的溶剂例如甲苯、苯甲醚、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯、苯甲酸甲酯、均三甲苯、四氢化萘、藜芦醚、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯、特别是3-苯氧基甲苯、(-)-蒎酮、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯并噻唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯烷酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮、 α -萘品醇、苯并噻唑、苯甲酸丁酯、枯烯、环己醇、环己酮、环己基苯、十氢化萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茱满、苯甲酸甲酯、NMP、对甲基异丙基苯、苯乙醚、1,4-二异丙基苯、二苄基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇单丁基醚、三丙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、2-异丙基萘、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷或这些溶剂的混合物。

[0089] 本发明因此还提供一种制剂,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以及至少一种溶剂,优选有机溶剂。可制备这种溶液的方式对于本领域技术人员是已知的并且描述于

例如WO 2002/072714、WO 2003/019694以及其中引用的文献中。

[0090] 本发明的化合物适用于电子器件,尤其是有机电致发光器件(OLED)。根据取代,所述化合物用于不同功能和层。

[0091] 本发明的化合物可以用于有机电致发光器件的任何功能,例如作为基质材料、作为发光材料、作为空穴传输材料或作为电子传输材料。优选用作发光层优选荧光发光层中的基质材料,用作OLED的空穴传输层中的空穴传输材料,以及用作发光层中的发光材料、优选作为蓝色荧光材料。

[0092] 本发明因此还提供式(I)化合物在电子器件中的用途。该电子器件优选地选自有机集成电路(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),以及更优选有机电致发光器件(OLED)。

[0093] 本发明还提供包含至少一种式(I)化合物的电子器件。所述电子器件优选选自上文详述的器件。特别优选包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件,其特征在于至少一个有机层包含至少一种式(I)化合物。非常特别优选包含阳极、阴极和至少一个包含至少一种式(I)化合物的发光层的有机电致发光器件。

[0094] 除了阴极、阳极和发光层之外,所述有机电致发光器件可以还包含其它层。这些层在各情形下选自例如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、夹层、电荷产生层(IDMC 2003,台湾;Session 210LED (5), T.Matsumoto, T.Nakada, J.Endo, K.Mori, N.Kawamura, A.Yokoi, J.Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)和/或有机或无机p/n结。

[0095] 有机电致发光器件中的层的顺序优选如下: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。并非所有提到的层都需要在这里存在,另外还可存在其它层,例如在阳极侧与发光层相邻的电子阻挡层或者在阴极侧与发光层相邻的空穴阻挡层。

[0096] 本发明的有机电致发光器件可以含有两个或更多个发光层。更优选地,这些发光层在该情形下具有总体上380nm和750nm之间的多个发光最大值,例如总体结果是发射白光;换句话说,在发光层中使用可以发荧光或磷光以及发射蓝色或绿色或黄色或橙色或红色光的多种发光化合物。特别优选三层体系,即具有三个发光层的体系,其中这些层中的至少一层包含至少一种式(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(关于基本结构参见例如WO 2005/011013)。应该注意,为了产生白光,不使用多种有色发光发光体化合物,而是单独使用在宽波长范围内发光的化合物也可以是适合的。替代地和/或另外地,在这种有机电致发光器件中的本发明化合物也可以存在于空穴传输层或在其它层中。

[0097] 本发明的化合物特别适用于用作发光体化合物的基质化合物,所述发光体化合物优选蓝色发光的发光体化合物,更优选用于蓝色-荧光的发光体化合物。

[0098] 如果所述化合物用作发光层中的基质化合物,优选所述化合物允许三重态-三重态湮灭或三重态-三重态融合。这被理解为意指其中在每种情况下的两个三重态组合形成单重态的机制,这提高了单重态OLED的效率。因此优选地,当式(I)化合物用作发光层中的

基质材料时,与发光层相邻的层的材料的三重态能级高于式(I)化合物的三重态能级。另外选在发光层中与式(I)化合物一起存在的发光化合物的三重态能级高于式(I)化合物的三重态能级。

[0099] 如果本发明的化合物用作基质材料,其可以与本领域技术人员已知的任何发光化合物组合使用。优选地,其与下文详述的优选发光化合物、特别是下文详述的荧光化合物组合使用。

[0100] 如果所述有机电致发光器件的发光层包含发光化合物和基质化合物的混合物,则适用以下:

[0101] 所述发光化合物在所述发光层的混合物中的比例优选在0.1%和50.0%之间,更优选在0.5%和20.0%之间,最优选在1.0%和10.0%之间。相应地,所述一种或多种基质材料的比例优选在50.0%和99.9%之间,更优选在80.0%和99.5%之间,最优选在90.0%和99.0%之间。

[0102] 在本申请的上下文中,以%表示的比例的数被理解为指当化合物从气相施用时的体积%,以及当化合物从溶液施用时的重量%。

[0103] 在本发明的另外的一种优选实施方式中,式(I)化合物用作空穴传输层中的空穴传输材料。这可以是布置在阳极和发光层之间的任何层,例如空穴注入层、空穴传输层或电子阻挡层。其优选是空穴传输层,即在空穴注入层和电子阻挡层或发光层之间的层。

[0104] 如果式(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,则所述化合物在空穴传输层中可以作为纯化合物,即以100%的比例使用,或其可以与一种或多种其它化合物组合使用。在一种优选的实施方式中,含有式(I)化合物的有机层又另外还有一种或多种p型掺杂剂。根据本发明使用的p型掺杂剂优选是能够氧化混合物中的一种或多种其它化合物的那些有机电子受体化合物。

[0105] 如果式(I)化合物用作发光层中的发光化合物,其优选为蓝色荧光发光化合物。在这种情况下,其优选在发光层中与至少一种其它化合物(基质化合物)组合使用。在这种情况下,上文详述的优选实施方式适用于式(I)的发光化合物和基质化合物的比例。用于与作为发光化合物发挥功能的式(I)化合物组合使用的优选基质化合物选自下文详述的优选类别的基质化合物。

[0106] 下文详述的是在本发明的有机电致发光器件中用作相应功能材料的一般优选材料类别。

[0107] 合适的磷光发光化合物尤其是在适当激发时优选在可见光区发光的化合物,并且还含有原子序数大于20、优选大于38且小于84,更优选大于56且小于80的至少一种原子。优选含有铜、钼、钨、镱、钽、钷、铈、铉、铊、铋、银、金或铟的化合物,特别是含有铈、铊或铜的化合物作为磷光发光化合物,。

[0108] 在本发明的上下文中,认为所有发光的铈、铊或铜络合物都被认为是磷光化合物。

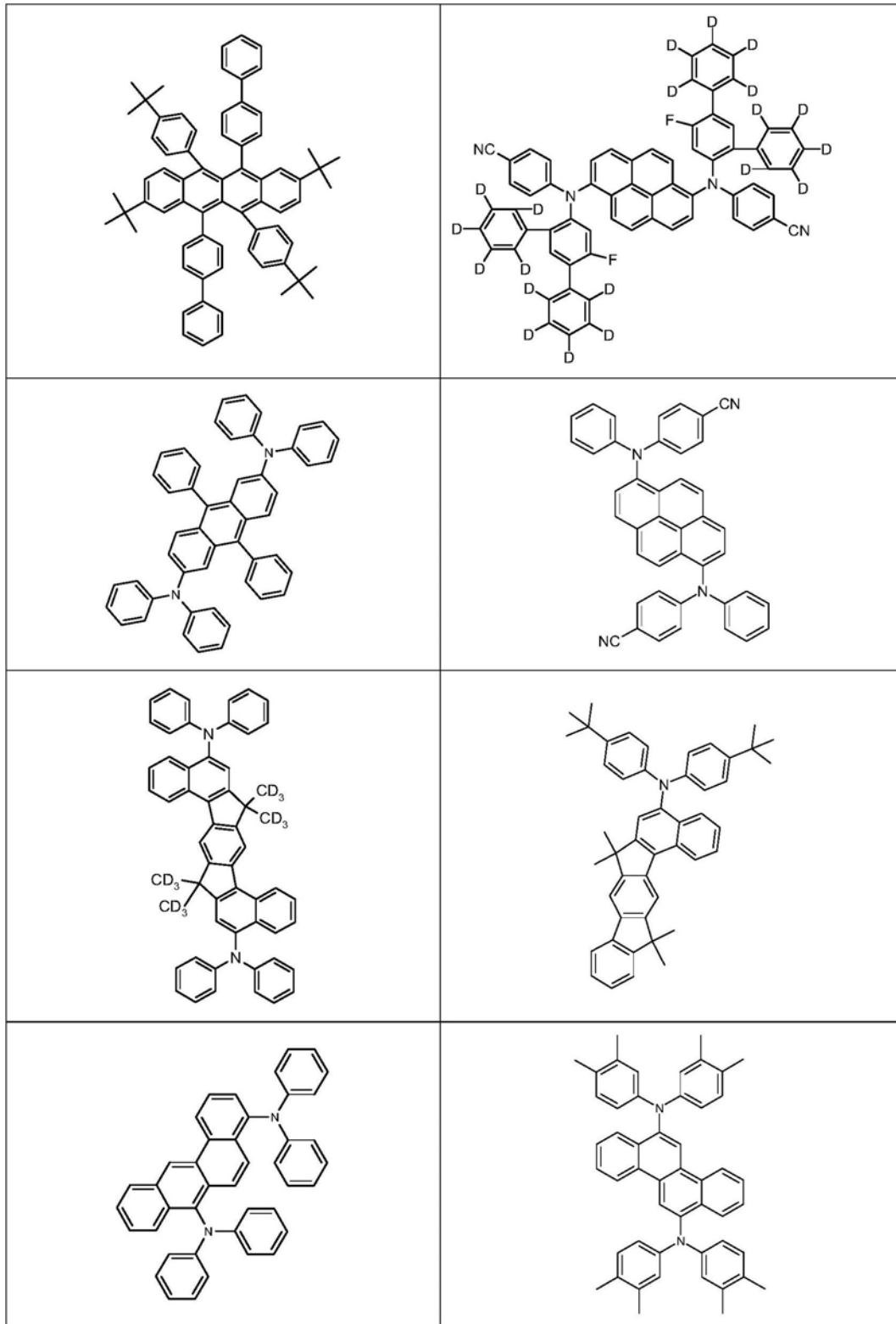
[0109] 上述磷光发光化合物的实例可以在下列申请中找到:WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373和US 2005/0258742。通常,根据有机电致发光器件领域的现有技术和技术人员已知的用于磷光OLED的所有磷光络合物都适用于本发明的器件。对于本领域技术人员,在不进行创造性劳动的条件下也可在OLED中与本发明的化合物组合使用其它

磷光络合物。

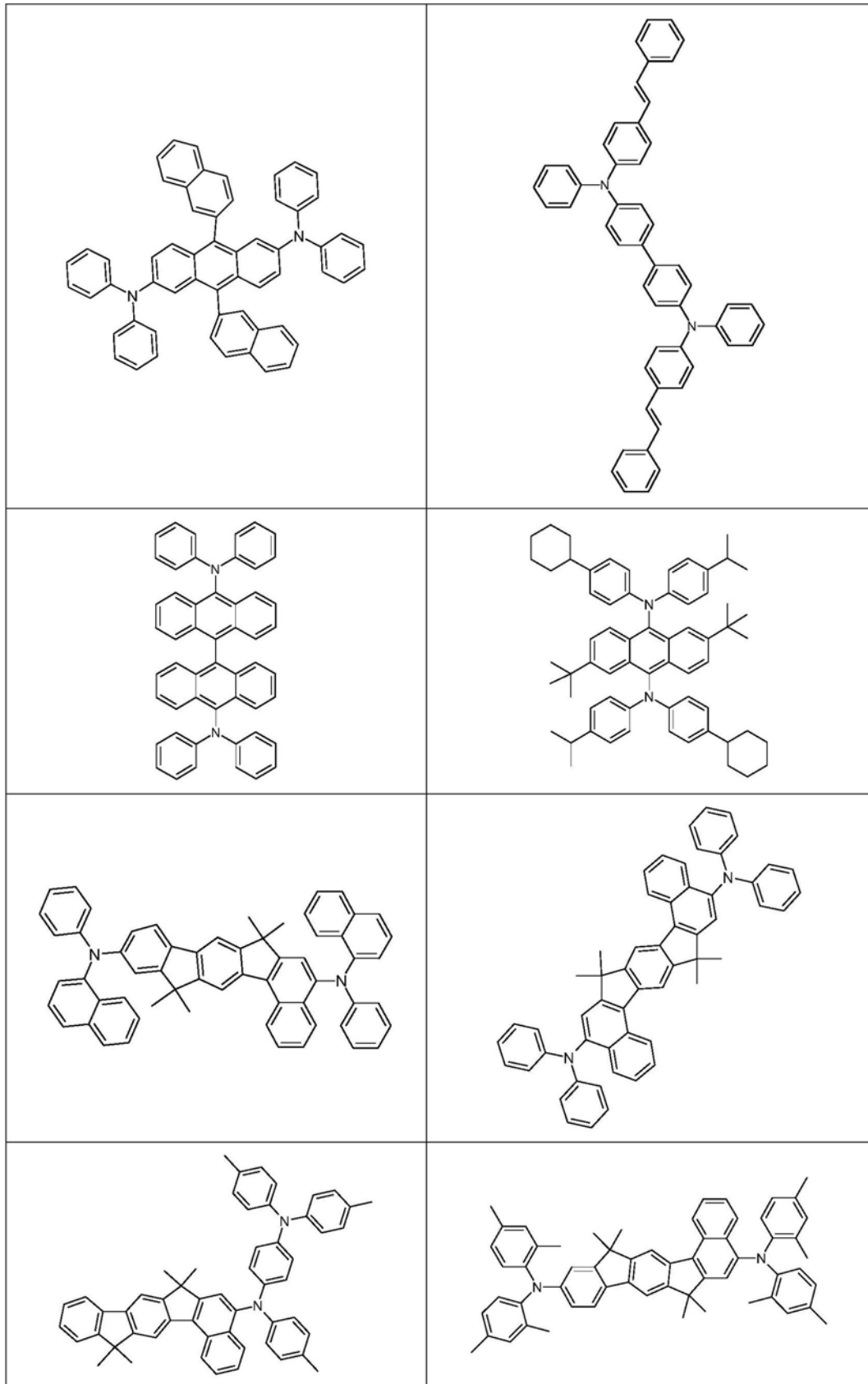
[0110] 除了本发明的化合物之外,优选的荧光发光体还选自芳基胺。在本发明的上下文中的芳基胺理解为意指含有与氮直接键合的三个取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。优选地,这些芳族或杂芳族环系中的至少之一是稠合环系,更优选具有至少14个芳族环原子。这些的优选实例为芳族葱胺、芳族葱二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族葱胺理解为是指其中二芳基氨基优选在9位上直接与葱基团键合的化合物。芳族葱二胺应理解为是指其中两个二芳基氨基优选在9,10位上直接与葱基团键合的化合物。芳族的芘胺、芘二胺、蒽胺和蒽二胺被类似地定义,其中二芳基氨基优选在1位或1,6位与芘键合。另外优选的发光体是茛并芴胺或芴二胺例,如根据WO 2006/108497或WO 2006/122630的,苯并茛并芴胺或芴二胺,例如根据WO 2008/006449的,以及例如根据WO 2007/140847的二苯并茛并芴胺或芴二胺,以及WO2010/012328中公开的具有稠合芳基的茛并芴衍生物。同样优选的是WO2012/048780和WO2013/185871中公开的芘芳基胺。同样优选的是WO2014/037077中公开的苯并茛并芴胺,WO2014/106522中公开的苯并芴胺和WO2014/111269中公开的扩展的茛并芴。

[0111] 优选的荧光发光化合物描绘于下表:

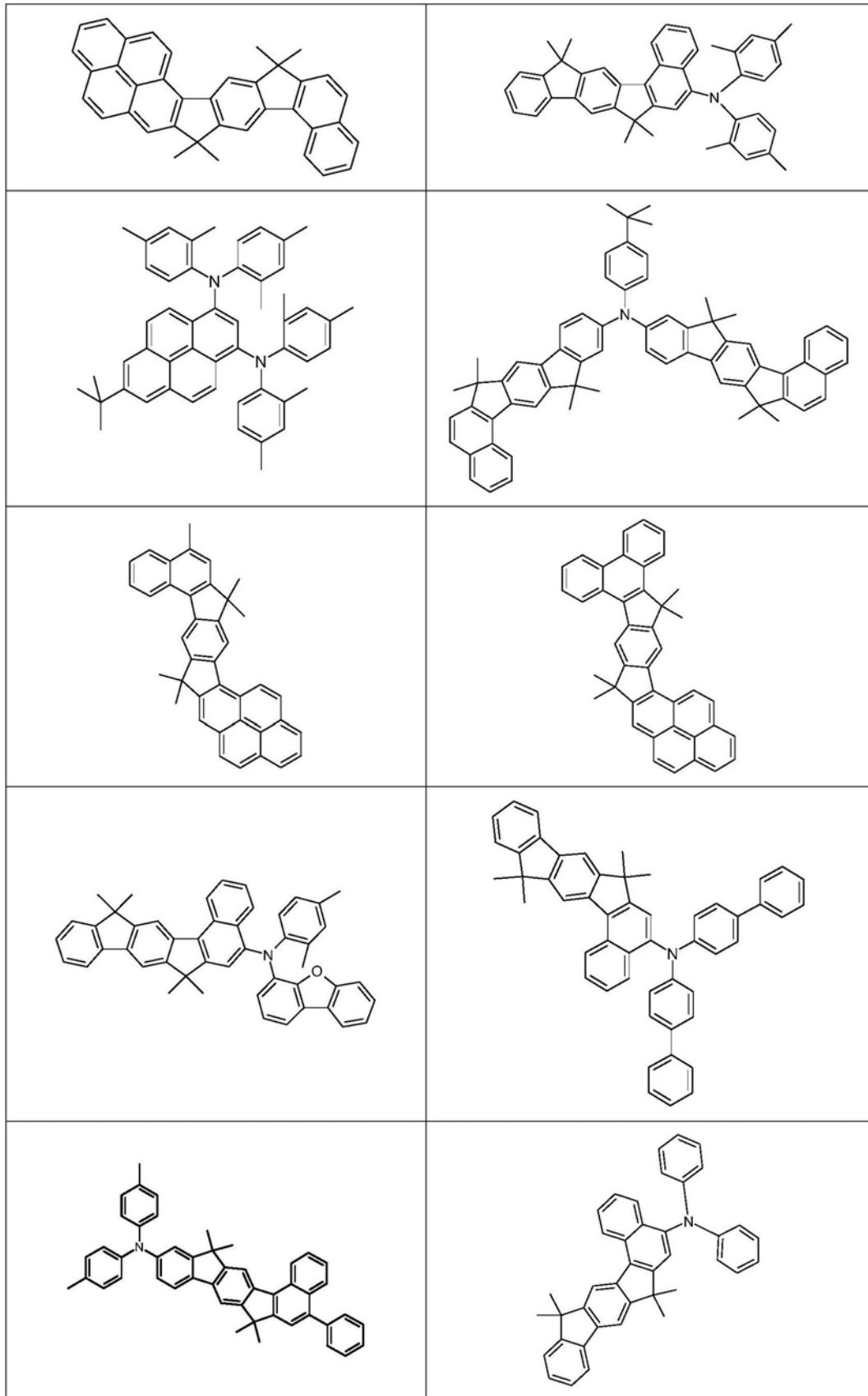
[0112]



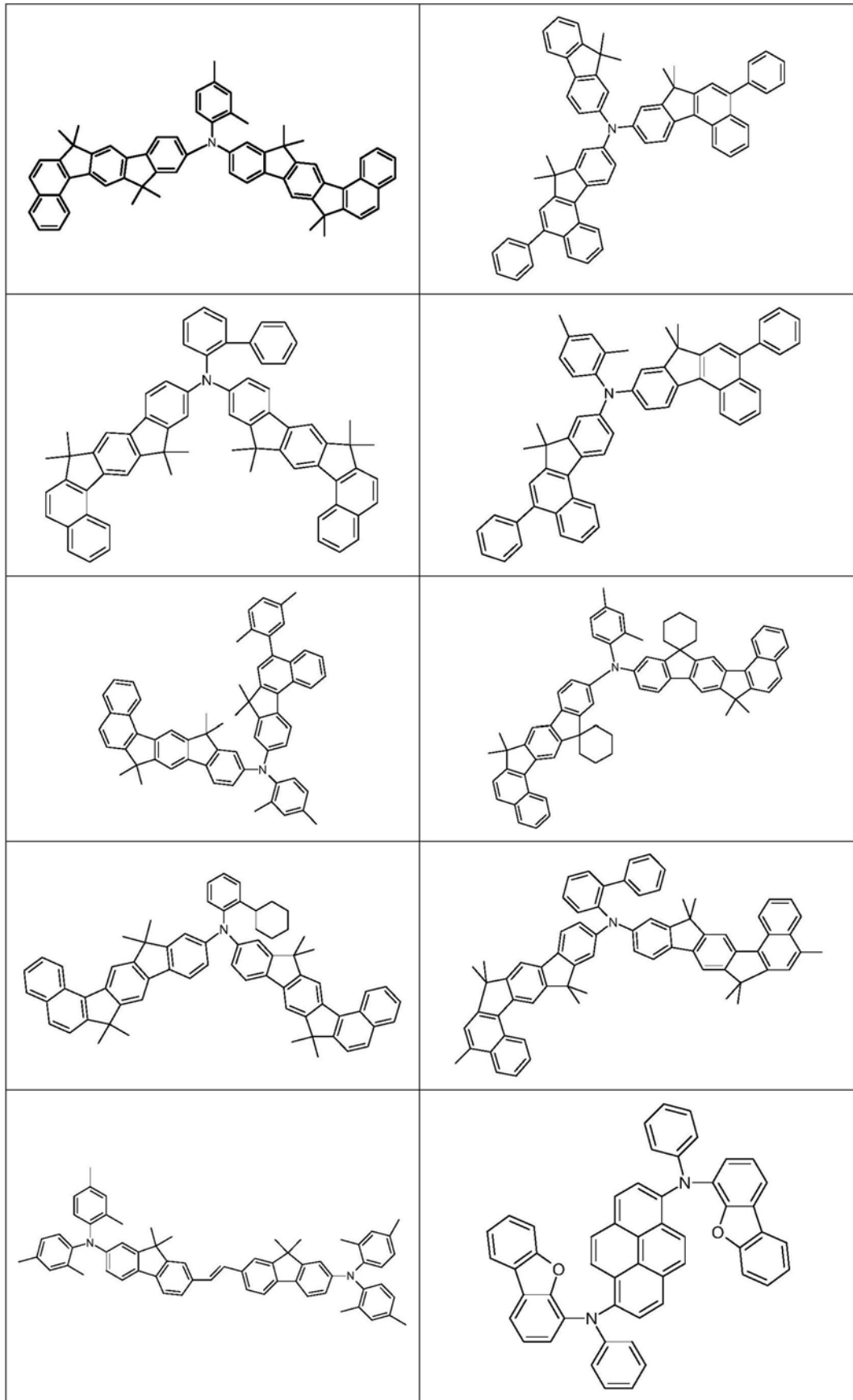
[0113]



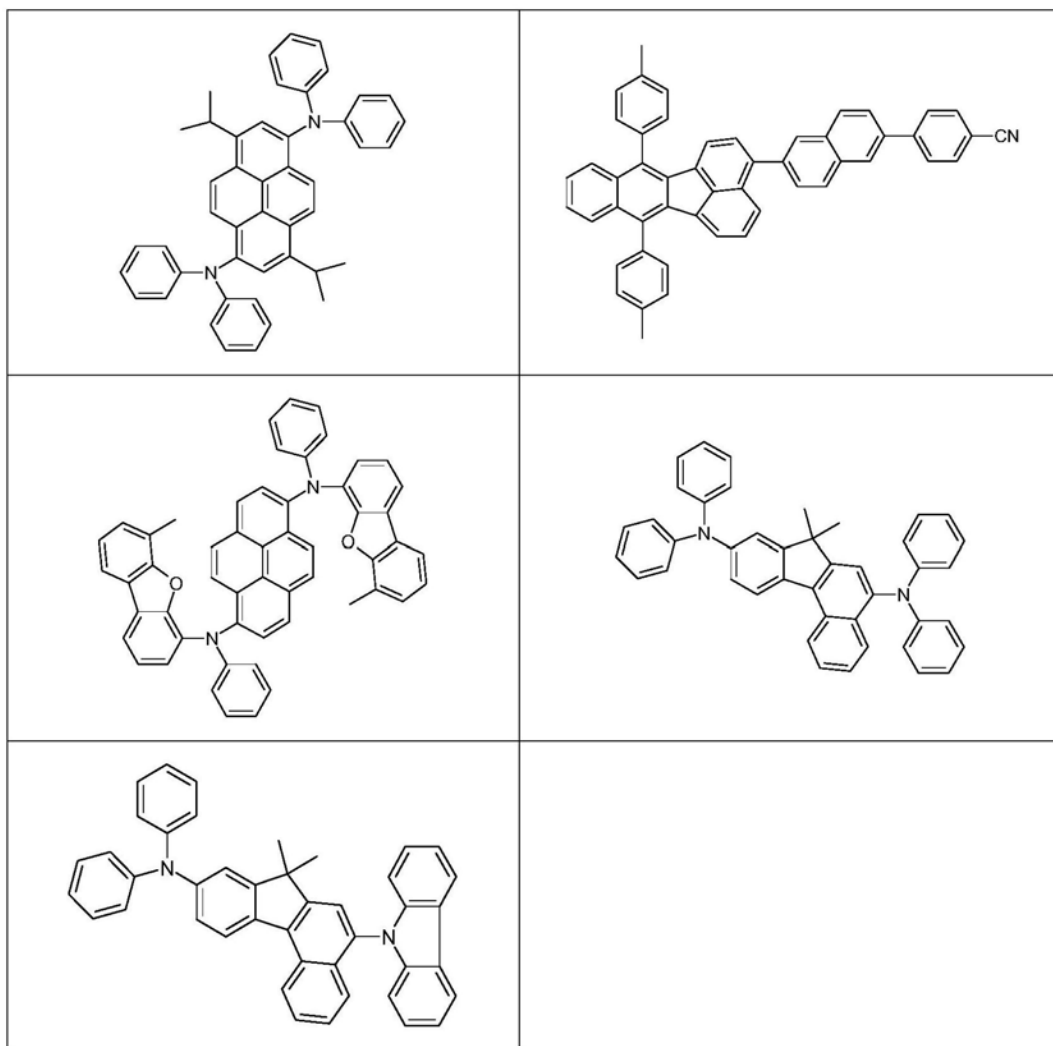
[0114]



[0115]



[0116]



[0117] 用于磷光发光化合物的优选基质材料为芳族胺,特别是三芳基胺,例如根据US 2005/0069729的那些,咪唑衍生物(例如CBP,N,N-双咪唑基联苯)或根据WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851的化合物,桥连咪唑衍生物,例如根据WO2011/088877和WO2011/128017的那些,茚并咪唑衍生物,例如根据WO2010/136109和WO2011/000455的那些,氮杂咪唑衍生物,例如根据EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160的那些,吡啶并咪唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的那些,酮,例如根据WO 2004/093207或WO 2010/006680的那些,氧化磷,亚砷和砷,例如根据WO 2005/003253的那些,寡聚亚苯基,双极性基质材料,例如根据WO 2007/137725的那些,硅烷例,如根据WO 2005/111172的那些,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052的那些,三嗪衍生物,例如根据WO2010/015306、WO 2007/0637或WO 2008/056746的那些,锌络合物,例如根据EP652273或WO 2009/062578的那些,铝络合物,例如BA1q,二氮杂硅杂环戊二烯衍生物和四氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据WO2010/054729的那些,以及二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO2010/054730的那些。

[0118] 除了式(I)化合物之外,用于与荧光发光化合物组合使用的优选基质材料选自寡聚亚芳基类(如根据EP 676461的2,2',7,7'-四苯基螺二芴或二萘基蒽),尤其是包含稠合芳族基团的寡聚亚芳基类,寡聚亚芳基亚乙烯(例如根据EP 676461的DPVBi或螺-DPVBi),

多足金属络合物(例如根据WO 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包含蒽,蒽,苯并蒽和/或芘的低聚亚芳基或这些化合物的阻转异构体,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寡聚亚芳基类,包含蒽、蒽、苯并蒽和/或芘的或这些化合物的阻转异构体,寡聚亚芳基亚乙烯,酮,氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自寡聚亚芳基类,包含蒽、苯并蒽、苯并菲和/或芘或这些化合物的阻转异构体。本发明上下文中的寡聚亚芳基应理解是指其中至少三个芳基或亚芳基彼此键合的化合物。

[0119] 在本发明的有机电致发光器件中的空穴注入层或空穴传输层或电子阻挡层或电子传输层中可用的合适的电荷传输材料,不仅是本发明的化合物,还例如是在Y. Shirota等,Chem.Rev.2007,107(4),953-1010中公开的化合物或根据本领域的用于这些层中的其它材料。

[0120] 能够用于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的优选空穴传输材料的实例,除了式(I)化合物之外还有茛并茛胺衍生物(例如根据WO 06/122630或WO 06/100896),EP 1661888中公开的胺衍生物,六氮杂三亚苯衍生物(例如根据WO 01/049806),具有稠合芳族体系的胺衍生物(例如根据US 5,061,569),WO 95/09147中公开的胺衍生物,单苯并茛并茛胺(例如根据WO 08/006449),二苯并茛并茛胺(例如根据WO 07/140847),螺二茛胺(例如根据WO2012/034627或WO2013/120577),茛胺(例如根据WO2014/015937,WO2014/015938和WO2014/015935),螺二苯并吡喃胺(例如根据WO2013/083216)和二氢吡啶衍生物(例如根据WO2012/150001)。

[0121] 所述有机电致发光器件的优选阴极为具有低逸出功的金属、由多种金属组成的金属合金或多层结构,所述多种金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。其它合适的为由碱金属或碱土金属与银组成的合金,例如由镁和银组成的合金。在多层结构的情况中,除了提到的金属之外,还可以使用其它具有较高逸出功的金属,例如Ag或Al,在这种情况下通常使用金属的组合如Ca/Ag、Mg/Ag或Ba/Ag。还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夹层。用于此目的的有用的材料的实例是碱金属或碱土金属氟化物,但还有相应的氧化物或碳酸盐(如LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)。还可以将喹啉锂(LiQ)用于此目的。该层的层厚度优选在0.5至5nm之间。

[0122] 优选的阳极为具有高逸出功的材料。优选地,所述阳极具有相对于真空高于4.5eV的逸出功。首先,具有高氧化还原势的金属适合于此目的,例如Ag、Pt或Au。其次,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于一些引用,至少一个电极必须是透明或部分透明的以使得能够实现有机材料的照射(有机太阳能电池)或光的发射(OLED、O-LASER)。这里优选的阳极材料为导电混合金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。还优选导电掺杂有机材料,特别是导电掺杂聚合物。

[0123] 将器件合适地(根据应用)结构化、接触连接和最终密封,因为本发明的器件的寿命在水和/或空气存在下缩短。

[0124] 在一种优选的实施方式中,本发明的有机电致发光器件的特征在于通过升华方法

涂覆一个或多个层。在这种情况下,在小于 10^{-5} 毫巴,优选小于 10^{-6} 毫巴的初始压力下在真空升华系统中通过气相沉积施加所述材料。但是在这种情况下,初始压力也可甚至更低,例如小于 10^{-7} 毫巴。

[0125] 同样优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华而涂覆一个或多个层。在这种情况下,在 10^{-5} 毫巴和1巴之间的压力下施加所述材料。该方法的一个特殊情况是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被结构化(例如M.S.Arnold等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2008,92,053301)。

[0126] 此外优选如下有机电致发光器件,其特征在于从溶液例如通过旋涂,或通过任何印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、喷嘴印刷或平版印刷但更优选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷来产生一个或多个层。

[0127] 另外优选本发明的有机电致发光器件通过从溶液施加一个或多个层以及通过升华方法的一个或多个层来生产。

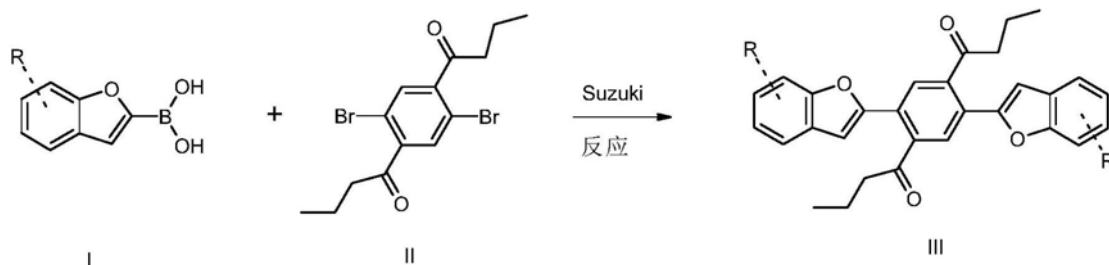
[0128] 因为式(I)化合物的良好溶解性,优选从溶液施加包含一种或多种式(I)化合物的层。这优选是有机电致发光器件的发光层。

[0129] 根据本发明,包含本发明的一种或多种化合物的电子器件可用于显示器中,在照明应用中用作光源以及在医学和/或美容应用(如光疗法)中用作光源。

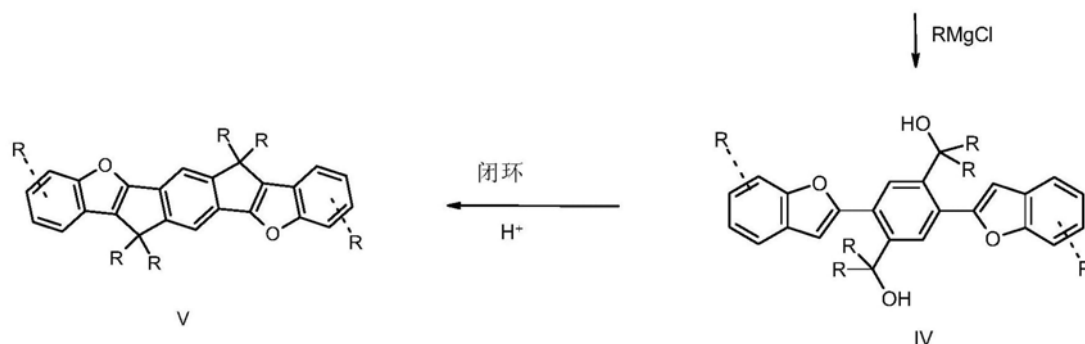
实施例

[0130] A) 合成例

[0131] A-1) 化合物的基本骨架的合成



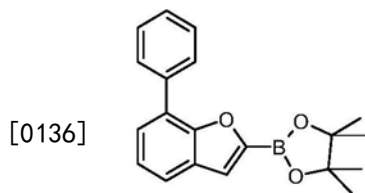
[0132]



[0133] A-1-1) 化合物I的合成:

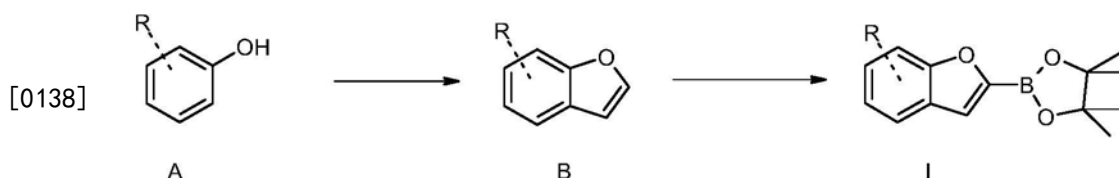
[0134] R=H的化合物(Ia)是可商购的。R≠H的类似化合物,如果它们不是可商购的,则通过下述方法或通过W0 2012/165612A1,A.S.K.Hashmi,Tetrahedron,65(2009)9021-9029或Org.Biomol.Chem.2014,12,4747-4753中所述方法可获得:

[0135] 当R≠H,例如下文所述的化合物Ib,按如下进行合成:

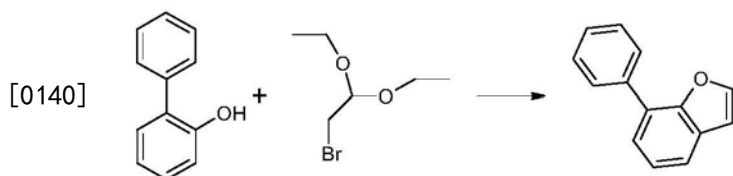


Ib

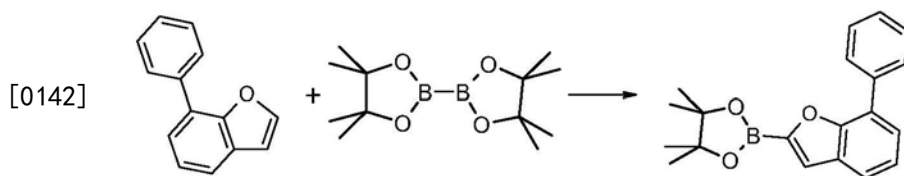
[0137] A-1-1-1) 用于合成I型化合物的一般方案



[0139] A-1-1-1) 制备化合物Ib的具体方法

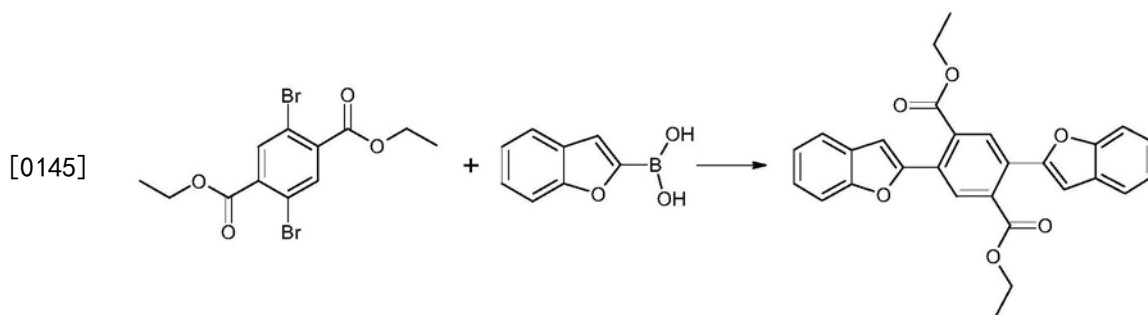


[0141] 首先向500ml双颈烧瓶中加入35g (206mmol) 联苯-2-醇,85.3g (617mmol) 碳酸钾和47ml (308mmol) 2-溴-1,1-二乙氧基乙烷在200ml无水DMF中的溶液中,并将混合物回流16小时直至转化完成。随后,将反应物冷却至室温,加入400ml水。有机相用300毫升甲苯扩充。分离各相,水相用200ml甲苯萃取两次。将合并的有机相用20%氢氧化钠溶液洗涤三次,通过硅胶过滤并减压浓缩至干燥。将残余物溶于600ml无水甲苯中,并首先加入带有水分离器的1升双颈烧瓶中,加入5g Amberlyst 15,将混合物在125℃下搅拌15小时。冷却至室温后,过滤反应混合物并减压浓缩。通过柱色谱(庚烷/甲苯9:1)纯化后,获得31g (160mmol,理论值的78%) 无色油状物。



[0143] 首先在1升双颈烧瓶中加入36克 (185mmol) 上面得到的化合物和24.7克 (97mmol) 双(频哪醇合)二硼在400毫升庚烷中的溶液。随后,将123mg (0.19mmol) (1,5-环辛二烯)(甲氧基)铱(I)二聚体和99.5mg (0.37mmol) 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶加入并将混合物在35℃搅拌16小时。抽滤出沉淀的固体,用庚烷洗涤并减压干燥。产量:51克 (159mmol;理论值的86%) 无色固体。

[0144] A-1-2) 使用2,5-二(苯并呋喃-2-基)对苯二甲酸二乙酯(Ar=H) (IIIa) 的实例的III的合成



[0146] 首先向2升四颈烧瓶中加入35g (0.09mol) 2,5-二溴对苯二甲酸二乙酯,33.5g (0.2mol) 苯并呋喃-2-基硼酸和46.9g (0.19mol) 磷酸三钾一水合物在800ml 甲苯/二噁烷/水(2:1:1)中的溶液。加入413mg (1.8mmol) 乙酸钡和3.36g (11mmol) 后,将混合物回流1小时。随后,将反应物冷却至室温,并将有机相用乙酸乙酯扩充。分离各相,水相用300ml 乙酸乙酯萃取两次。将合并的有机相用水洗涤,用硫酸钠干燥,过滤并减压浓缩。将残余物与400ml 甲醇混合并在60℃下搅拌20分钟。冷却至室温后,将固体过滤并减压干燥。产量:40.9g (0.09mol,98%) 黄色固体。

[0147] 以类似地方式,也可以制备下列化合物。

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
[0148]	 CAS 18013-97-3			98%
				91%

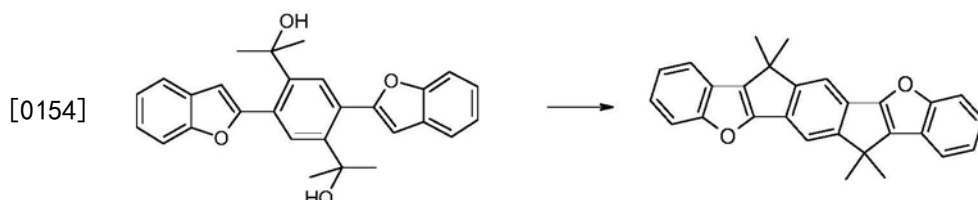
[0149] A-1-3) 使用2-[2,5-二(苯并呋喃-2-基)-4-(1-羟基-1-甲基乙基)苯基]丙-2-醇 (Ar=H) (IVa) 的实例的IV的合成

[0150] 首先向4升四颈烧瓶中装入在300ml 无水THF中的46.6g (0.2mol) 无水氯化铯并冷却至0℃。随后,向其中缓慢滴加溶解在700ml 无水THF中的40.9g (0.09mol) 2,5-双(苯并呋喃-2-基)对苯二甲酸二乙酯,使得内部温度保持低于5℃。加完后,将混合物在此温度下搅拌1小时。转化完成后,向其中滴加400ml 饱和氯化铵溶液,使温度保持在20℃以下。过滤所得悬浮液,固体用乙酸乙酯洗涤。滤液用乙酸乙酯彻底洗涤,然后分离各相。水相用乙酸乙酯(200ml) 萃取两次。将合并的有机相用硫酸钠干燥,然后减压浓缩。加入400ml 庚烷后,将混合物在60℃下搅拌30分钟。所需产物沉淀出来,为淡黄色固体。产量:35g (82mmol,92%)。

[0151] 以类似地方式,也可以制备下列化合物。

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
[0152]		MeMgCl		92%
		MeMgCl		79%

[0153] A-1-4) 使用Ar=H的实例 (Va) 的V的合成

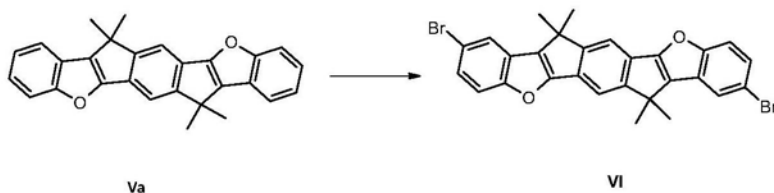


[0155] 首先向2升四颈烧瓶中加入在200ml二氯甲烷中的24g (0.25mol) 多磷酸并冷却至0℃。在此温度下,滴加16毫升甲磺酸。随后,在0℃缓慢滴加溶解在900ml二氯甲烷中的35g (0.08mol) IVa,并在该温度下继续搅拌2小时。转化完成后,将反应混合物与100ml乙醇混合并搅拌30分钟。再向反应混合物中加入700ml乙醇,减压除去二氯甲烷。过滤沉淀的固体。用甲苯/庚烷1:2在氧化铝上通过热萃取进行进一步的纯化,并从庚烷/甲苯重复重结晶。在10⁻⁵巴和>250℃下升华两次后,以>99.9%的HPLC纯度获得产物。收率:8.4g (22mmol;27%) 淡黄色固体。

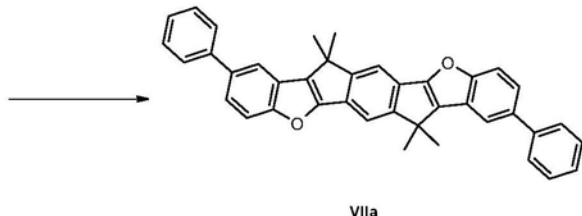
[0156] 以类似地方式,也可以制备下列化合物。

	反应物 1	产物	产率
[0157]			27%
			52%

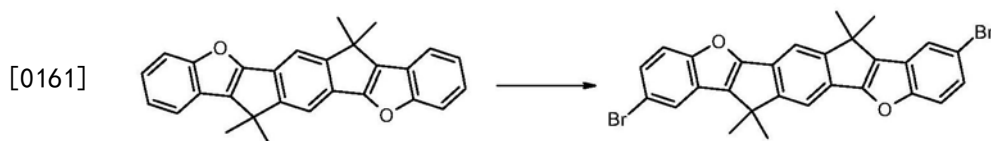
[0158] A-2) 通过溴化和Suzuki反应在化合物的基本骨架中引入取代基



[0159]



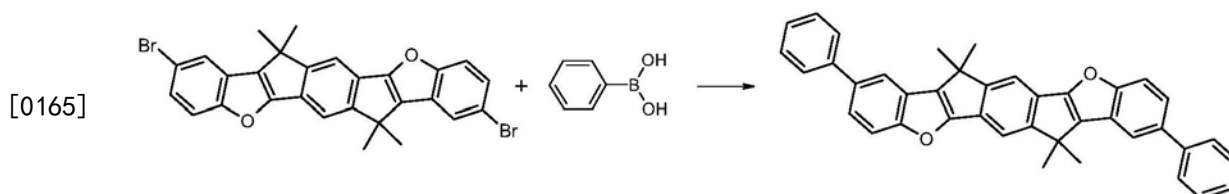
[0160] A-2-1) 使用VI的实例的Va的溴化



[0162] 首先向1升四颈烧瓶中加入在400ml二氯甲烷中的15g (38.5mmol) Va, 并加入14g (78.6mmol) NBS和568mg (1.9mmol) 溴化铁(III), 将混合物在室温下搅拌18小时。将反应混合物过滤, 固体用乙醇洗涤。滤液减压浓缩, 滤出沉淀的固体, 用少量乙醇洗涤。将两种固体合并, 溶于甲苯中并通过氧化铝过滤。用庚烷和甲苯进一步重结晶后, 得到产物, 为黄色固体。

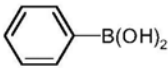
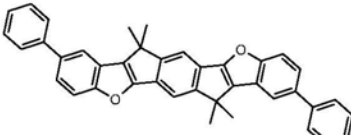
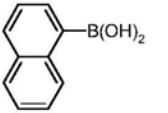
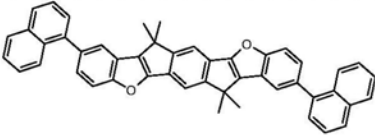
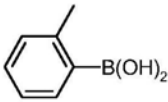
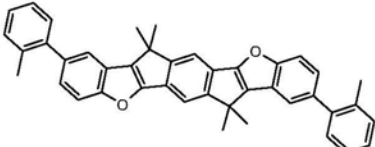
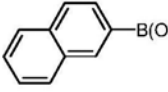
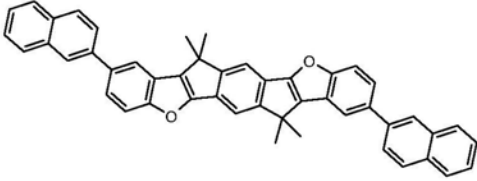
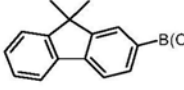
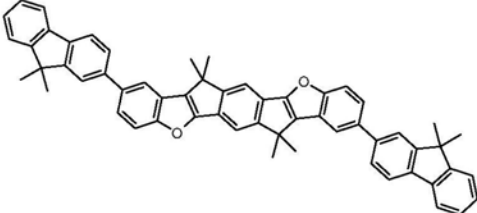
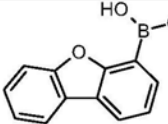
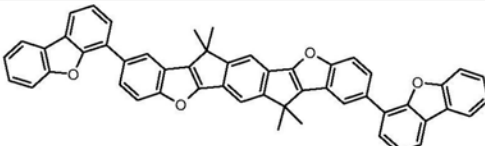
[0163] 产量: 11.7g (21mmol; 56%)

[0164] A-2-2) VIIa的合成



[0166] 首先向1升四颈烧瓶中加入20g (36mmol) VIIa, 10g (82mmol) 苯基硼酸和18.6g (81mmol) 磷酸三钾一水合物在600ml甲苯/二噁烷/水(1:1:1)中的溶液。随后, 加入161mg (0.72mmol) 乙酸钡和1.3g (4.32mmol) 三邻甲苯基膦并将混合物回流16小时直至转化完成。冷却至室温后, 将有机相用300ml乙酸乙酯萃取, 分离各相。水相用乙酸乙酯萃取两次。将合并的有机相用硫酸钠干燥, 然后减压浓缩。随后, 将所得固体用氧化铝(甲苯/庚烷)热萃取。过滤沉淀的固体并从甲苯/庚烷重复重结晶。在升华两次(10^{-5} 巴, $>300^{\circ}\text{C}$)后, 获得浅黄色固体产物, 其HPLC纯度 $>99.9\%$ 。产量: 9.3g (17mmol; 48%)。

[0167] 以类似地方式, 也可以制备下列化合物。

	反应物 1	反应物 2	产物 VII	产率
		VI		48%
		VI		37%
		VI		46%
[0168]		VI		43%
		VI		49%
		VI		47%

[0169] B) 器件例

[0170] 通过根据WO 04/058911的一般方法生产本发明的OLED和现有技术的OLED,根据这里描述的情况对所述方法有所调整(层厚度变化、材料)。

[0171] 在后面的实施例中(参见表1至3),展示了各种OLED的数据。所用基底是涂布有厚度为50nm的结构化ITO(氧化铟锡)的玻璃板。所述OLED基本上具有以下层结构:基底/缓冲层/空穴注入层(95%HIL1+5%HIL,20nm)/空穴传输层(HTL2,厚度示于表1)/发光层(EML,20nm)/电子传输层(ETL,20nm)/电子注入层(EIL)和最后的阴极。所述阴极由厚度为100nm的铝层形成。通过旋涂施加的缓冲层为20nm厚的Clevios P VP AI 4083层(源自Heraeus Clevios GmbH,Leverkusen)。在真空腔室中通过热气相沉积施加所有剩余材料。所述OLED的结构示于表1中。所用的材料示于表3中。

[0172] 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,所述的发光化合物以特定体积比例通过共蒸发被添加至所述基质材料。这里以如H1:D1(95%:5%)的形式给出的细节是指,材料H1以95%的体积比例存在于所述层中,而D1以5%的比例存在于所述层中。

[0173] 通过标准方法表征所述OLED。为此目的,记录电致发光光谱,并从假定郎伯发射特

征的电流-电压-发光密度特征线 (IUL特征线) 计算作为发光密度的函数的电流效率 (以cd/A计量) 和外量子效率 (EQE, 以百分比计量)。在1000cd/m²的发光密度下记录电致发光光谱, 并且自其计算CIE 1931x和y颜色坐标。参数EQE@1000cd/m²表示在1000cd/m²的工作发光密度下的外量子效率。各种OLED的数据汇总于表2中。

[0174] 本发明的化合物作为荧光OLED中的基质的用途

[0175] 本发明的化合物H1和H2单独用作OLED的发光层中的基质 (结构参见表3)。在发光层中使用的发光体材料是化合物D。得到的OLED是I1和I2。它们展示出非常好的外量子效率 (EQE) 和深蓝色发光 (表2)。

[0176] 本发明的化合物作为OLED中的空穴传输材料的用途

[0177] 实施例I3, 其中本发明的化合物H1用作空穴传输层中的空穴传输材料, 同样显示出具有深蓝色发光的外量子效率 (表2)。这证明了本发明的化合物作为空穴传输化合物的良好适用性。

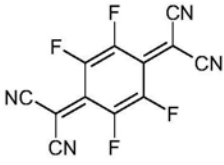
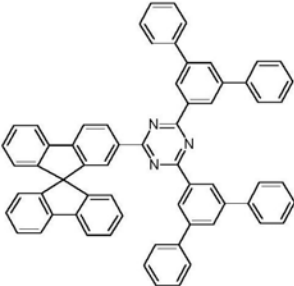
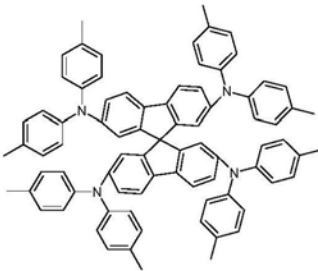
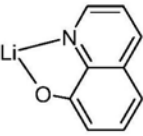
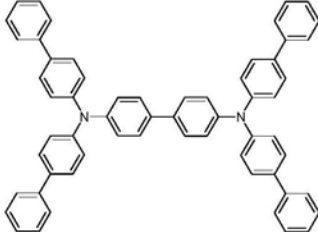
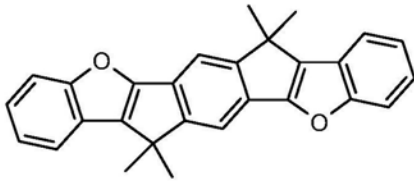
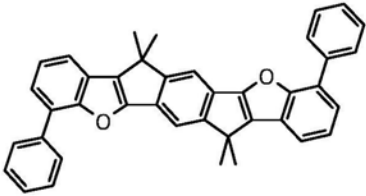
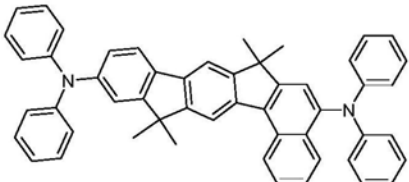
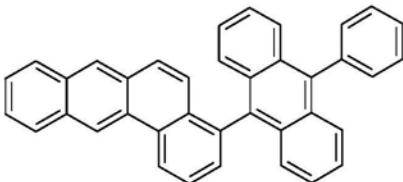
表 1: OLED 的结构

实施例	HTL (20 nm)	EML (厚度 / 20nm)
I1	HTL2	H-1(95%):D(5%)
I2	HTL2	H-2(95%):D(5%)
I3	H-1	BH (95%):D(5%)

表 2: OLED 的数据

实施例	EQE [%] @ 1000 cd/m ²	CIE x	CIE y
I1	6.3	0.139	0.143
I2	6.5	0.142	0.135
I3	5.7	0.142	0.158

表 3: 所用材料的结构

	
HIL	ETL
<p>[0180]</p> 	
HTL1	EIL
	
HTL2	
	
H-1	H-2
<p>[0181]</p> 	
D	BH

专利名称(译)	用于电子器件的材料		
公开(公告)号	CN107925007B	公开(公告)日	2020-01-17
申请号	CN201680047019.9	申请日	2016-07-13
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	拉拉伊莎贝尔罗德里格斯 鲁文林格 塞巴斯汀迈耶 霍尔格海尔 比特布克哈特		
发明人	拉拉-伊莎贝尔·罗德里格斯 鲁文·林格 塞巴斯汀·迈耶 霍尔格·海尔 比特·布克哈特		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D405/00 H01L51/00		
CPC分类号	C07D493/04 C07D497/04 C09B1/00 C09B23/148 C09B57/00 C09B57/001 C09B57/008 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1059 C09K2211/1088 H01L51/0052 H01L51/0073 H01L51/5012 H01L51/5056 Y02E10/549 C09K2211/1018 H01L51/0058 H01L51/5016		
代理人(译)	王潜 郭国清		
优先权	2015180777 2015-08-12 EP		
其他公开文献	CN107925007A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及式(I)的化合物，涉及所述化合物在有机电致发光器件中的用途，还涉及用于制备这些化合物的方法。

