



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114630831 A

(43) 申请公布日 2022.06.14

(21) 申请号 202080073681.8

(22) 申请日 2020.10.22

(30) 优先权数据

19205306.4 2019.10.25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/079691 2020.10.22

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/078831 DE 2021.04.29

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 菲利普·施特塞尔 阿伦·莱克纳

阿梅尔·梅基奇

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.

C07D 487/06 (2006.01)

C07D 491/06 (2006.01)

C07D 491/16 (2006.01)

C07D 493/06 (2006.01)

C07D 495/06 (2006.01)

C07D 495/16 (2006.01)

C07D 519/00 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

权利要求书9页 说明书96页

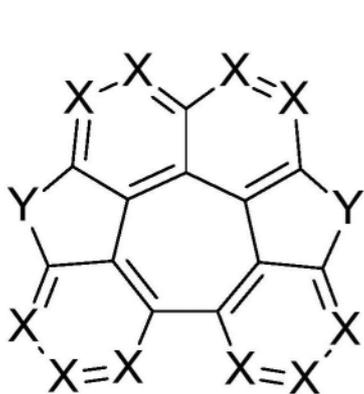
(54) 发明名称

可用于有机电子器件中的化合物

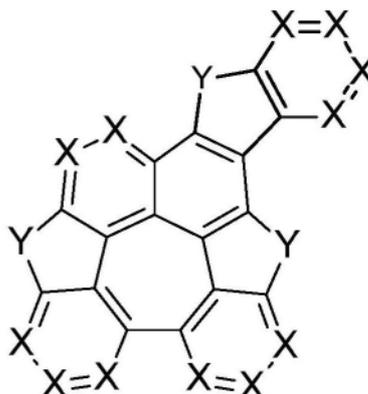
(57) 摘要

本发明涉及化合物,特别是用于电子器件的化合物。本发明还涉及制备本发明的化合物的方法,以及包含该化合物的电子器件。

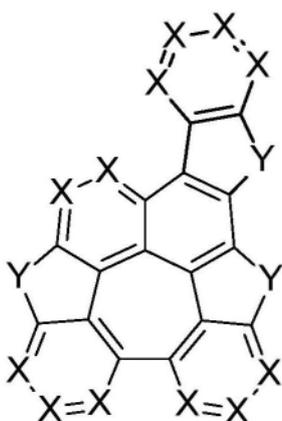
1. 一种化合物,所述化合物包含至少一种式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)和/或(I f)的结构



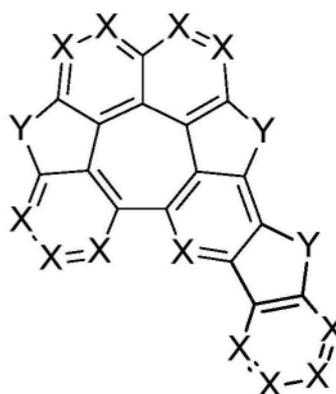
式(Ia)



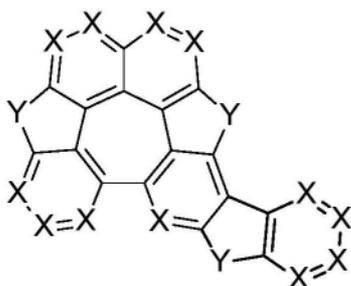
式(Ib)



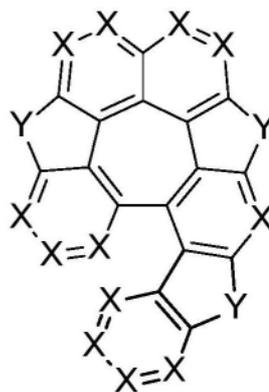
式(Ic)



式(Id)



式(Ie)



式(I f)

其中:

X在每次出现时相同或不同并且是CR或N, 优选CR;

Y在每次出现时相同或不同并且是选自B(R)、C(R)₂、Si(R)₂、C=O、C=NR、C=C(R)₂、O、S、Se、S=O、SO₂、N(R)、N(Ar)、P(R)和P(=O)R的桥连基, 优选是选自O、S、B(R)、C=O、N(R)和N(Ar)的桥连基, 更优选是选自O、S、N(Ar)的桥连基;

R在每次出现时相同或不同并且是H、D、OH、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R)¹₂、C(=O)N

(Ar)₂, C(=O)N(R¹)₂, Si(Ar)₃, Si(R¹)₃, B(Ar)₂, B(R¹)₂, C(=O)Ar, C(=O)R¹, P(=O)(Ar)₂, P(=O)(R¹)₂, P(Ar)₂, P(R¹)₂, S(=O)Ar, S(=O)R¹, S(=O)₂Ar, S(=O)₂R¹, OSO₂Ar, OSO₂R¹, 具有1至40个碳原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代, 其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹、-NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SO或SO₂代替, 或具有5至60个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系, 或具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团; 同时, 两个R基团也可一起形成环系;

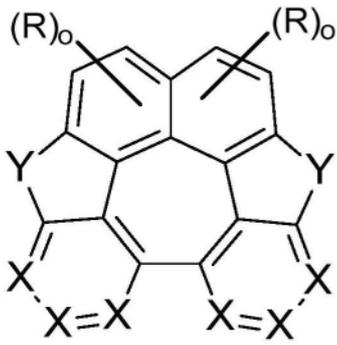
Ar在每次出现时相同或不同并且是具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系; 同时, 与同一硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个Ar基团也可通过单键或桥连基连接在一起, 所述桥连基选自B(R¹)、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、C=O、C=NR¹、C=C(R¹)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R¹)、P(R¹)和P(=O)R¹;

R¹在每次出现时相同或不同并且是H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar¹)₂、N(R²)₂、C(=O)Ar¹、C(=O)R²、P(=O)(Ar¹)₂、P(Ar¹)₂、B(Ar¹)₂、B(R²)₂、Si(Ar¹)₃、Si(R²)₃, 具有1至40个碳原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有3至40个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有2至40个碳原子的烯基基团, 所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基或烯基基团各自可被一个或多个R²基团取代, 其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被-R²C=CR²-、-C≡C-、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、-C(=O)O-、-C(=O)NR²-、NR²、P(=O)(R²)、-O-、-S-、SO或SO₂代替并且其中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替, 或具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个R²基团取代, 或具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团, 或具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团, 或这些体系的组合; 同时, 两个或更多个优选相邻的R¹基团一起可形成环系; 同时, 一个或多个R¹基团与所述化合物的另一部分可形成环系;

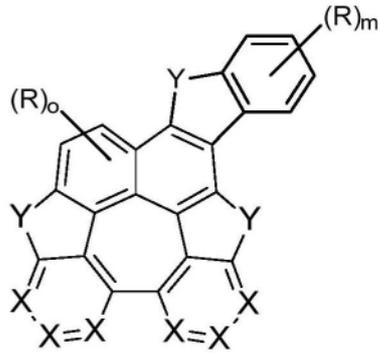
Ar¹在每次出现时相同或不同并且是具有5至30个芳族环原子并且可被一个或多个非芳族的R²基团取代的芳族或杂芳族环系; 同时, 与同一硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个Ar¹基团也可通过桥连单键或桥连基彼此连接, 所述桥连基选自B(R²)、C(R²)₂、Si(R²)₂、C=O、C=NR²、C=C(R²)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R²)、P(R²)和P(=O)R²;

R²在每次出现时相同或不同并选自H、D、F、CN, 具有1至20个碳原子的脂族烃基基团或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述脂族烃基基团或者所述芳族或杂芳族环系中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I或CN代替, 并且所述脂族烃基基团或者所述芳族或杂芳族环系可被一个或多个各自具有1至4个碳原子的烷基基团取代; 同时, 两个或更多个优选相邻的R²取代基一起可形成环系。

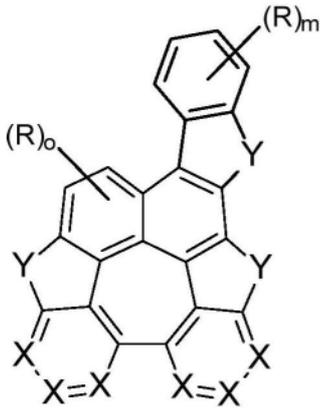
2. 根据权利要求1所述的化合物, 其特征在于所述化合物包含至少一种式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe)和/或(IIf)的结构,



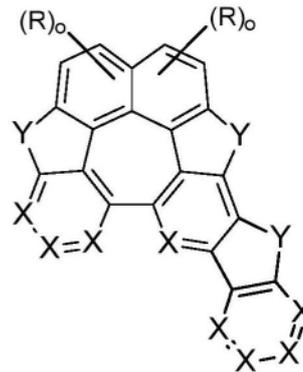
式(IIa)



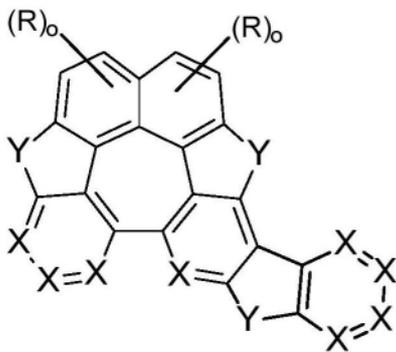
式(IIb)



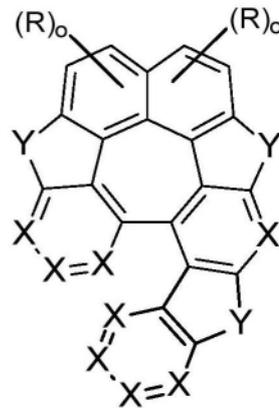
式(IIc)



式(IIId)



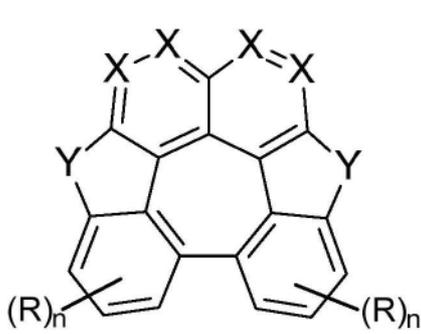
式(IIe)



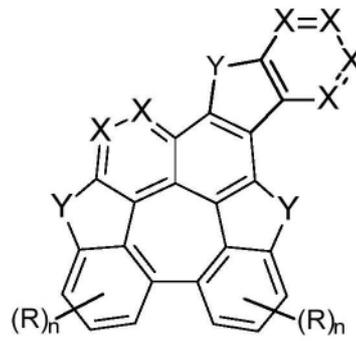
式(IIIf)

其中X、Y和R基团具有权利要求1中给出的定义，标记m相同或不同并且是0、1、2、3或4，优选0、1、2或3，更优选0、1或2，尤其优选0或1，标记o相同或不同并且是0、1或2，优选0或1，其中标记o或o和m的总和优选为1或2，更优选为1。

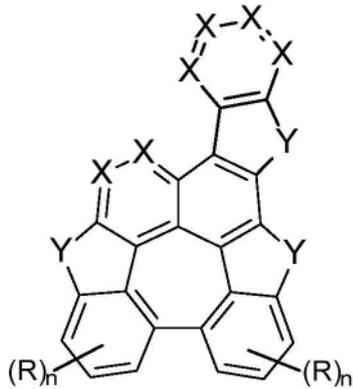
3. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于所述化合物包含至少一种式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)和/或(IIIf)的结构，



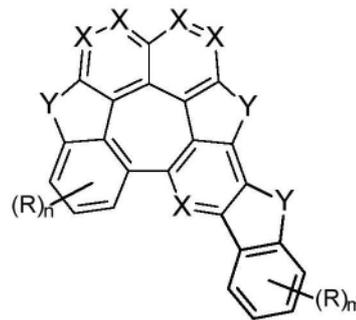
式(IIIa)



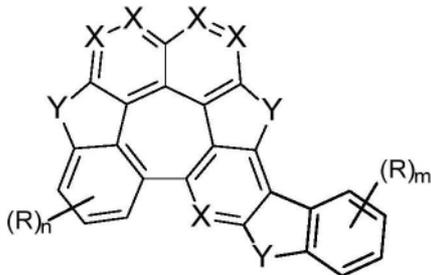
式(IIIb)



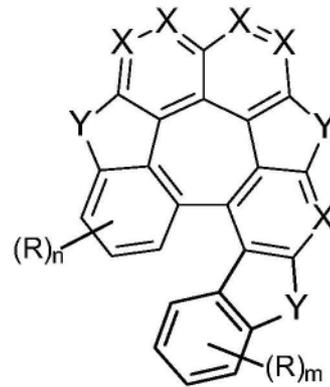
式(IIIc)



式(IIIId)



式(IIIe)

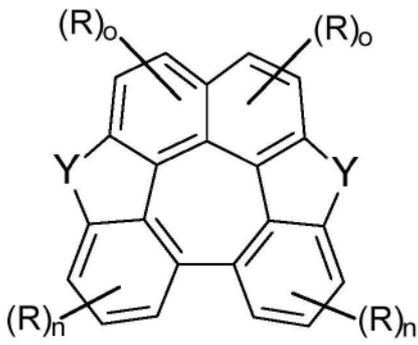


式(IIIf)

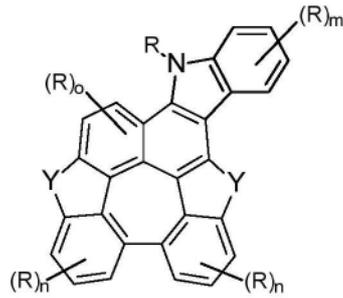
其中X、Y和R基团具有权利要求1中给出的定义，标记m相同或不同并且是0、1、2、3或4，优选0、1、2或3，更优选0、1或2，尤其优选0或1，标记n相同或不同并且是0、1、2或3，优选0、1或2，更优选0或1，其中标记n或n和m的总和优选为1或2，更优选为1。

4. 根据前述权利要求中的至少一项所述的化合物，其特征在于不多于四个且优选不多于两个X基团是N；更优选地，所有X基团都是CR，其中优选至多4个、更优选至多3个并尤其优选至多2个由X表示的CR基团不是CH基团。

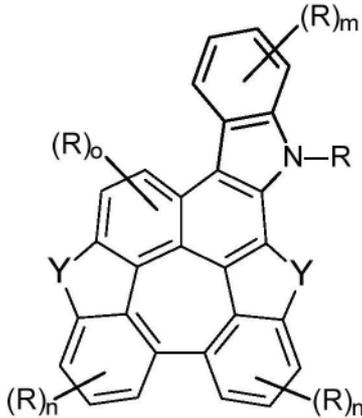
5. 根据前述权利要求中的一项或多项所述的化合物，其特征在于所述化合物具有至少一种(IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd)、(IVe)和/或(IVf)的结构，



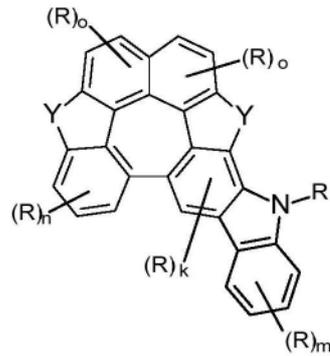
式(IVa)



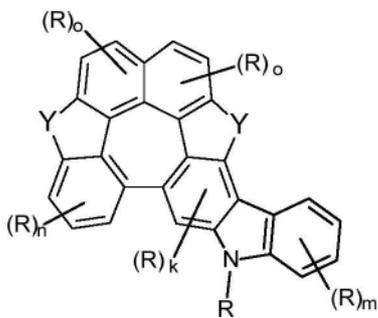
式(IVb)



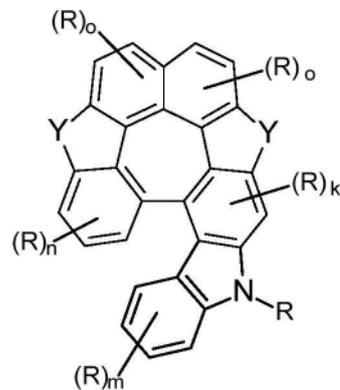
式(IVc)



式(IVd)



式(IVe)

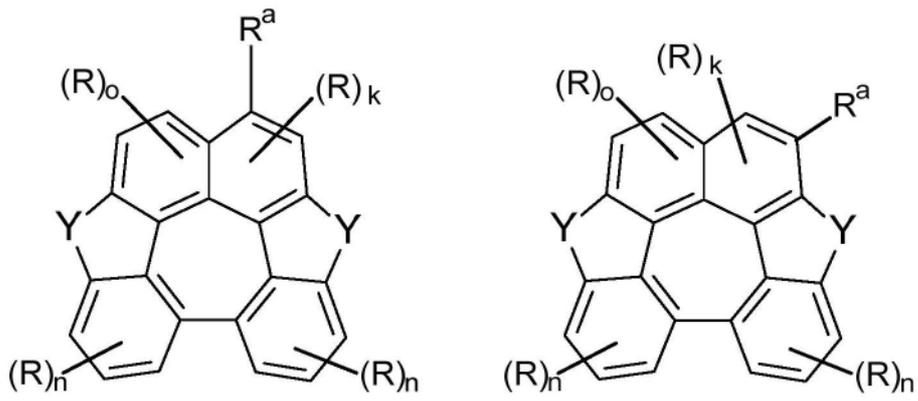


式(IVf)

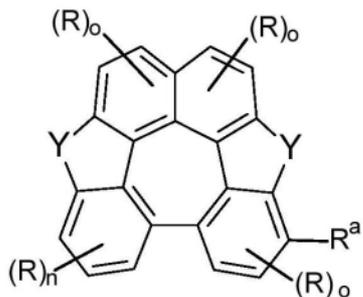
其中Y和R基团具有权利要求1中给出的定义,标记k相同或不同并且是0或1,优选0,标记o相同或不同并且是0、1或2,优选0或1,标记n相同或不同并且是0、1、2或3,优选0、1或2,更优选0或1,标记m相同或不同并且是0、1、2、3或4,优选0、1、2或3,更优选0、1或2,尤其优选0或1,其中标记k、m、n和o的总和优选为1或2,更优选为1。

6. 根据前述权利要求2至6中的一项或多项所述的化合物,其特征在于标记k、m、n和o的总和不大6,优选不大4,更优选不大2,并且优选至少为1,并尤其优选正好为1。

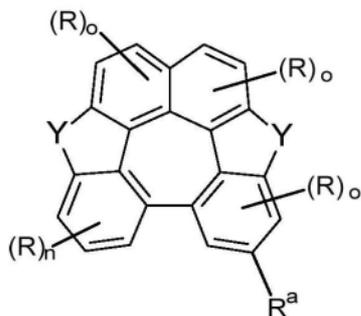
7. 根据前述权利要求中的一项或多项所述的化合物,其特征在于所述化合物包含至少一种式(Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)、(Vf)、(Vg)和/或(Vh)的结构,



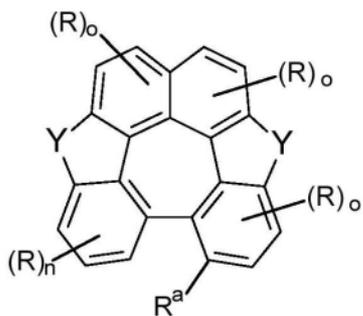
式(Va)



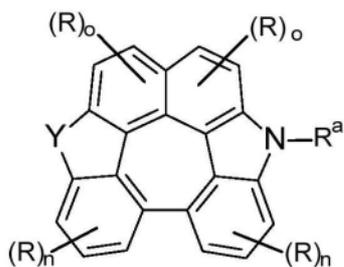
式(Vb)



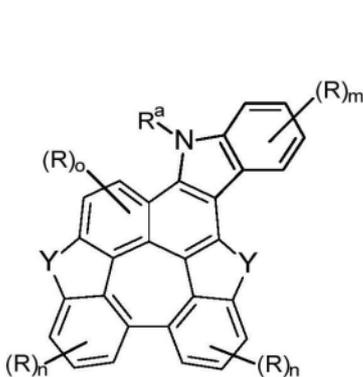
式(Vc)



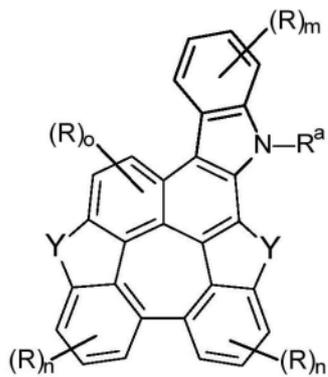
式(Vd)



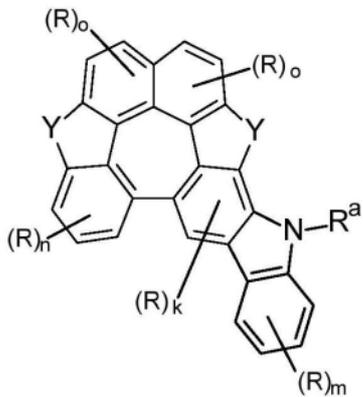
式(Ve)



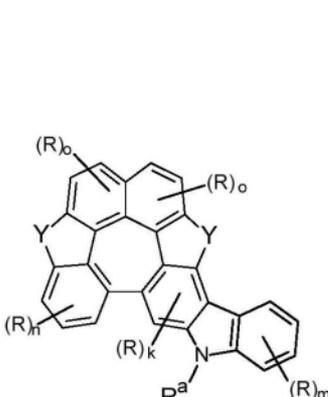
式(Vf)



式(Vg)

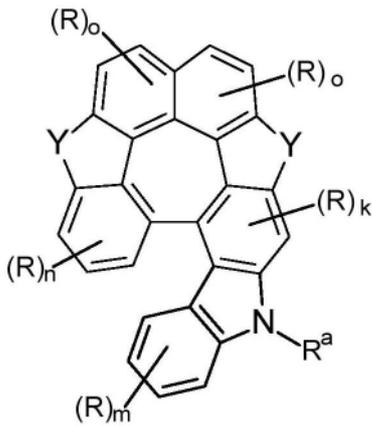


式(Vh)



式(Vi)

式(Vj)



式(Vk)

其中R和Y基团具有权利要求1中给出的定义,并且另外:

R^a 在每次出现时相同或不同并且是OH,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar)₂,N(R¹)₂,C(=O)N(Ar)₂,C(=O)N(R¹)₂,Si(Ar)₃,Si(R¹)₃,B(Ar)₂,B(R¹)₂,C(=O)Ar,C(=O)R¹,P(=O)(Ar)₂,P(=O)(R¹)₂,P(Ar)₂,P(R¹)₂,S(=O)Ar,S(=O)R¹,S(=O)₂Ar,S(=O)₂R¹,OSO₂Ar,OSO₂R¹,具有1至20个碳原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或具有3至40个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹、-NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,或具有5至60个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,R^a基团与R基团也可一起形成环系,其中Ar和R¹基团具有权利要求1中给出的定义;

k相同或不同并且是0或1,优选0,

o相同或不同并且是0、1或2,优选0或1;

n相同或不同并且是0、1、2或3,优选0、1或2,更优选0或1;以及

m相同或不同并且是0、1、2、3或4,优选0、1或2,更优选0或1。

8. 根据前述权利要求7所述的化合物,其特征在于所述标记k、m、n和o的总和不大于6,优选不大于4,更优选不大于2,尤其优选不大于1,并最优选0。

9. 根据前述权利要求中的至少一项所述的化合物,其特征在于R和/或R^a基团中的至少一个选自芴、茛并芴、螺二芴、咪唑、茛并咪唑、吡啶并咪唑、螺咪唑、噻啉、三嗪、内酰胺、三芳基胺、二苯并咪唑、二苯并噻吩、咪唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并噻啉、5-芳基菲啉-6-酮、9,10-脱氢菲、茛葱、葱、苯并葱、茛并[1,2,3-jk]芴。

10. 根据前述权利要求中的至少一项所述的化合物,其特征在于R和/或R^a基团中的至少一个包含至少一个导致宽带隙材料的基团。

11. 根据前述权利要求中的至少一项所述的化合物,其特征在于所述化合物包含空穴传输基团,其中优选R和/或R^a基团中的一个包含并且优选是空穴传输基团。

12. 根据前述权利要求中的至少一项所述的化合物,其特征在于所述化合物包含电子传输基团,其中优选R和/或R^a基团中的一个包含并且优选是电子传输基团。

13. 根据前述权利要求中的至少一项所述的化合物,其特征在于R和/或R^a基团中的至少一个包含至少一个导致材料用作主体材料的基团。

14. 根据前述权利要求中的至少一项所述的化合物,其特征在于所述化合物可由式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)的结构表示。

15. 一种低聚物、聚合物或树枝状大分子,所述低聚物、聚合物或树枝状大分子含有一种或多种根据权利要求1至13中的任一项所述的化合物,其中所述化合物具有一个或多个代替氢原子或取代基的与所述聚合物、低聚物或树枝状大分子连接的键。

16. 一种组合物,所述组合物包含至少一种根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子以及至少一种另外的化合物,所述另外的化合物选自荧光发光体、磷光发光体、显示TADF(热激活延迟荧光)的发光体、主体材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴传输材料、空穴注入材料、电子阻挡材料和空穴阻挡材料、宽带隙材料和n型掺杂剂。

17. 一种制剂,所述制剂包含至少一种根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子或根据权利要求16所述的组合物以及至少一种溶剂。

18. 根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子或根据权利要求16所述的组合物在电子器件中的用途,其中所述化合物、低聚物、聚合物、树枝状大分子或组合物作为发光体,优选荧光发光体、显示TADF(热激活延迟荧光)的发光体,主体材料,电子传输材料,电子注入材料,空穴传输材料,空穴注入材料,电子阻挡材料,空穴阻挡材料和/或宽带隙材料,更优选作为荧光发光体(单重态发光体)、主体材料、空穴传输材料和/或电子传输材料。

19. 一种用于制备根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或/或树枝状大分子的方法,其特征在于,在偶联反应中,使包含杂环结构的化合物与包含至少一个芳族或杂芳族基团的化合物连接。

20. 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14中的一项或多项所述的化合物,根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子或根据权利要求16所述的组合物,其中所述电子器件优选选自有机电致发光器件、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机太阳能电池、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件、发光电化学电池和有机激光二极管。

可用于有机电子器件中的化合物

[0001] 本发明描述了化合物,尤其是用于电子器件中的化合物。本发明还涉及一种制备本发明化合物的方法,并涉及包含这些化合物的电子器件。

[0002] 在例如US 4539507、US 5151629、EP 0676461、WO 98/27136和WO 2010/151006 A1中描述了有机电致发光器件的结构,其中有机半导体用作功能材料。所用的发光材料经常是显示磷光的有机金属络合物。由于量子力学的原因,使用有机金属化合物作为磷光发光体可以实现至多四倍的能量效率和功率效率。一般而言,仍然需要改进电致发光器件、尤其是显示磷光的电致发光器件,例如在效率、工作电压和寿命方面进行改进。包含荧光发光体或显示TADF(热激活延迟荧光)的发光体的有机电致发光器件也是已知的。

[0003] 有机电致发光器件的性质不仅由所使用的发光体决定。特别地,所使用的其它材料,例如主体/基质材料、空穴阻挡材料、电子传输材料、空穴传输材料以及电子或激子阻挡材料,在此也有特定的意义。这些材料的改进可以导致电致发光器件的显著改进。

[0004] 一般而言,在这些材料例如用作基质材料、空穴传输材料或电子传输材料的情况下,仍然需要改进,特别是在器件的寿命方面、以及在效率和工作电压方面进行改进。而且,所述化合物应具有高的色纯度。

[0005] 本发明的另一个目的是提供化合物,所述化合物适合在有机电子器件、尤其是有机电致发光器件中用作荧光发光体或显示TADF(热激活延迟荧光)的发光体并在用于该器件中时导致良好的器件性质,以及提供相应的电子器件。

[0006] 因此,本发明的一个目的是提供化合物,所述化合物适合在有机电子器件、尤其是有机电致发光器件中使用并在用于该器件中时导致良好的器件性质,以及提供相应的电子器件。

[0007] 本发明的一个特定目的是提供导致高寿命、良好效率和低工作电压的化合物。特别是基质材料、空穴传输材料或电子传输材料的性质也对有机电致发光器件的寿命和效率具有重大影响。

[0008] 本发明解决的另一个问题可以被认为是提供适合在磷光或荧光电致发光器件中使用的化合物、尤其是用作基质材料的化合物。更特别地,本发明解决的问题是提供适用于发红色和黄色磷光的电致发光器件的基质材料。

[0009] 另外,所述化合物应导致器件具有优异的色纯度,尤其是当它们在有机电致发光器件中用作基质材料、用作空穴传输材料或用作电子传输材料时更是如此。

[0010] 而且,所述化合物应以非常简单的方式可加工,并尤其表现出良好的溶解性和成膜性。例如,所述化合物应表现出提高的氧化稳定性和改进的玻璃化转变温度。

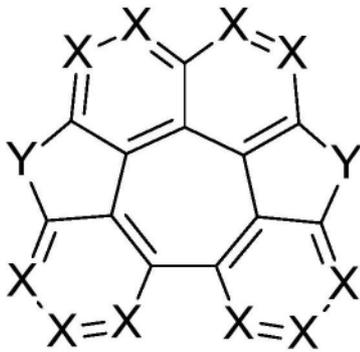
[0011] 另一个目的可以被认为是尽可能廉价地且以恒定的品质提供具有优异性能的电子器件。

[0012] 此外,应该可以在多种用途中使用或采用所述电子器件。更特别地,所述电子器件的性能应该在宽温度范围内得以维持。

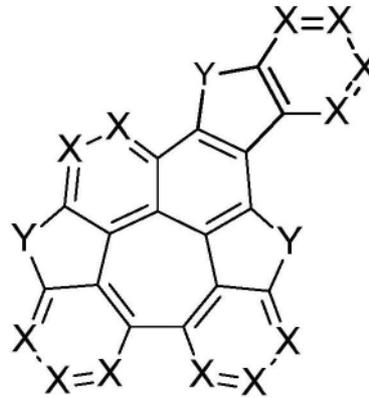
[0013] 令人预料不到地发现,下文中详细描述的具体化合物解决了这些问题并消除了现有技术的缺点。使用所述化合物导致有机电子器件、尤其是有机电致发光器件非常好的性

质,尤其是在寿命、效率和工作电压方面非常好的性质。因此,本发明提供了包含这种化合物的电子器件、尤其是有机电致发光器件,以及相应的优选实施方式。

[0014] 因此,本发明提供了一种包含至少一种式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)和/或(I f)的结构化合物,所述化合物优选具有所述式的结构,

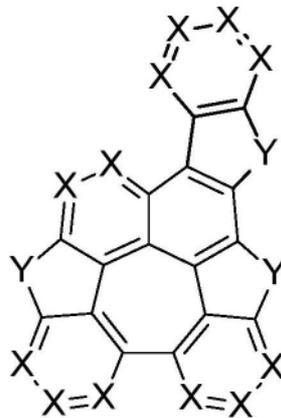


式(Ia)

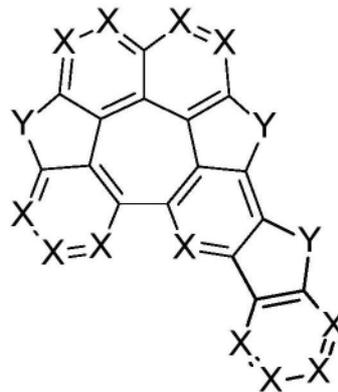


式(Ib)

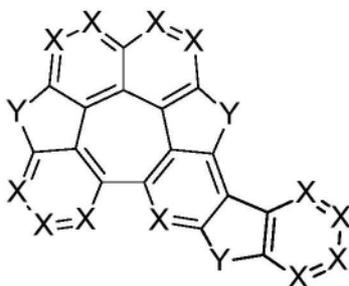
[0015]



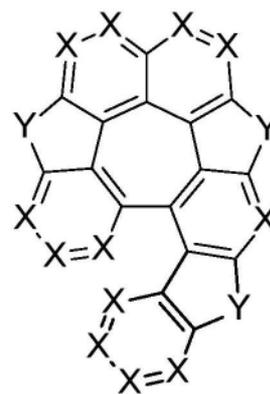
式(Ic)



式(Id)



式(Ie)



式(I f)

[0016]

[0017] 其中:

[0018] X在每次出现时相同或不同并且是CR或N,优选CR;

[0019] Y在每次出现时相同或不同并且是选自B(R), C(R)₂, Si(R)₂, C=O, C=NR, C=C(R)₂, O, S, Se, S=O, SO₂, N(R), N(Ar), P(R)和P(=O)R的桥连基,优选是选自O、S、B(R)、C=O、N(R)和N(Ar)的桥连基,更优选是选自O、S、N(Ar)的桥连基;

[0020] R在每次出现时相同或不同并且是H,D,OH,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar)₂,N(R¹)₂,C(=O)N(Ar)₂,C(=O)N(R¹)₂,Si(Ar)₃,Si(R¹)₃,B(Ar)₂,B(R¹)₂,C(=O)Ar,C(=O)R¹,P(=O)(Ar)₂,P(=O)(R¹)₂,P(Ar)₂,P(R¹)₂,S(=O)Ar,S(=O)R¹,S(=O)₂Ar,S(=O)₂R¹,OSO₂Ar,OSO₂R¹,具有1至40个碳原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹-、NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,或具有5至60个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,两个R基团也可一起形成环系;

[0021] Ar在每次出现时相同或不同并且是具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,与同一硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个Ar基团也可以通过单键或选自以下的桥连基彼此连接:B(R¹)、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、C=O、C=NR¹、C=C(R¹)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R¹)、P(R¹)和P(=O)R¹;

[0022] R¹在每次出现时相同或不同并且是H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar¹)₂,N(R²)₂,C(=O)Ar¹,C(=O)R²,P(=O)(Ar¹)₂,P(Ar¹)₂,B(Ar¹)₂,B(R²)₂,Si(Ar¹)₃,Si(R²)₃,具有1至40个碳原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有3至40个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有2至40个碳原子的烯基基团,所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基或烯基基团各自可被一个或多个R²基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被-R²C=CR²-、-C≡C-、Si(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、-C(=O)O-、-C(=O)NR²-、NR²、P(=O)(R²)、-O-、-S-、SO或SO₂代替并且其中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,或具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个R²基团取代,或具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团,或这些体系的组合;同时,两个或更多个优选相邻的R¹基团一起可形成环系;同时,一个或多个R¹基团与所述化合物的另一部分可形成环系;

[0023] Ar¹在每次出现时相同或不同并且是具有5至30个芳族环原子并且可被一个或多个非芳族的R²基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,与同一硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个Ar¹基团也可以通过单键或选自以下的桥连基彼此连接:B(R²)、C(R²)₂、Si(R²)₂、C=O、C=NR²、C=C(R²)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R²)、P(R²)和P(=O)R²;

[0024] R²在每次出现时相同或不同并选自H,D,F,CN,具有1至20个碳原子的脂族烃基基团或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述脂族烃基基团或者芳族或杂芳族环系中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I或CN代替,并且所述脂族烃基基团或者芳族或杂芳族环系可被一个或多个各自具有1至4个碳原子的烷基基团取代;同时,两个或更多个优选相邻的R²取代基一起可形成环系。

[0025] 本发明的化合物可优选用作电子器件中的活性化合物。活性化合物通常是在例如有机电子器件、尤其是有机电致发光器件中的阳极和阴极之间引入的有机或无机材料,例如电荷注入材料、电荷传输材料或电荷阻挡材料,但尤其是发光材料和基质材料。在此优选

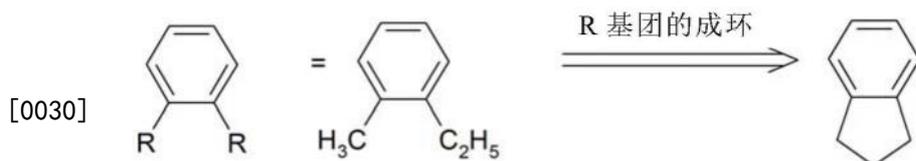
有机材料。

[0026] 本发明的化合物优选是纯有机化合物。纯有机化合物是不与金属原子缔合的化合物,即,既不与金属原子形成配位化合物,也不与金属原子形成共价键。纯有机化合物在此优选不包含用于磷光发光体的任何金属原子。这些金属,例如铜、钼等,尤其是铈、钕、钐、铽、铒、镱,将在后面详细讨论。

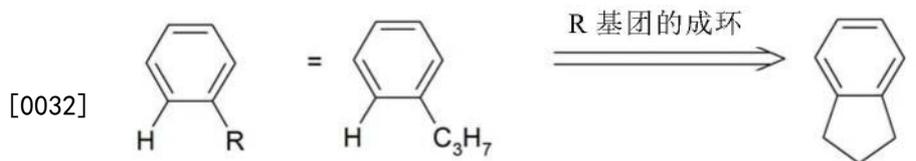
[0027] 可在有机电子器件中用作活性化合物的化合物可优选选自荧光发光体、磷光发光体、显示TADF(热激活延迟荧光)的发光体、主体材料、电子传输材料、激子阻挡材料、电子注入材料、空穴传输材料、空穴注入材料、n型掺杂剂、p型掺杂剂、宽带隙材料、电子阻挡材料和/或空穴阻挡材料。在此优选的是荧光发光体、显示TADF(热激活延迟荧光)的发光体、主体材料、电子传输材料、激子阻挡材料、电子注入材料、空穴传输材料、空穴注入材料、n型掺杂剂、p型掺杂剂、宽带隙材料、电子阻挡材料和/或空穴阻挡材料。

[0028] 在本发明上下文中的相邻碳原子是彼此直接键合的碳原子。另外,在基团的定义中“相邻的基团”是指这些基团与同一碳原子或与相邻碳原子键合。这些定义尤其相应地适用于术语“相邻基团”和“相邻取代基”。

[0029] 在本说明书的上下文中,两个或更多个基团一起可形成环的措辞应该理解为尤其是指所述两个基团通过化学键彼此连接并在形式上消除两个氢原子。这由以下方案说明:



[0031] 然而,另外,上述措辞也应该理解为是指,如果所述两个基团中的一个为氢,则第二个基团结合至氢原子的键合位置,从而形成环。这应由以下方案说明:



[0033] 在本发明上下文中的稠合芳基基团、稠合芳族环系或稠合杂芳族环系是其中两个或更多个芳族基团沿着共同的边彼此稠合的基团,即增环的基团,使得例如两个碳原子属于所述至少两个芳族或杂芳族环,如在例如萘中那样。与之相比,例如,苄基在本发明的上下文中不是稠合的芳基基团,因为苄基中的两个芳族基团没有共同的边。相应的定义适用于杂芳基基团和稠合环系,所述稠合环系可以含有杂原子但不必要也含有杂原子。

[0034] 如果两个或更多个优选相邻的R、R¹和/或R²基团一起形成环系,则结果可以是单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。

[0035] 在本发明上下文中的芳基基团含有6至60个碳原子,优选6至40个碳原子,更优选6至30个碳原子;在本发明上下文中的杂芳基基团含有2至60个碳原子、优选2至40个碳原子、更优选2至30个碳原子,和至少一个杂原子,条件是碳原子和杂原子的总和至少是5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在此,芳基基团或杂芳基基团应理解为是指简单芳族环,即苯,或简单杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或稠合的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、

异喹啉等。

[0036] 在本发明上下文中的芳族环系在所述环系中含有6至60个碳原子,优选6至40个碳原子,更优选6至30个碳原子。在本发明上下文中的杂芳族环系在所述环系中含有1至60个碳原子、优选1至40个碳原子、更优选1至30个碳原子和至少一个杂原子,条件是碳原子和杂原子的总和至少是5个。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在本发明上下文中的芳族或杂芳族环系应理解是指以下体系:其不必仅含有芳基或杂芳基基团,而是其中多个芳基或杂芳基基团也可以被非芳族单元(优选小于非H原子的10%)例如碳原子、氮原子或氧原子或羰基基团间断。因此,例如,诸如9,9'-螺二苄、9,9'-二芳基苄、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系也应理解为在本发明上下文中的芳族环系,并且其中两个或更多个芳基基团被例如直链或环状的烷基基团或被甲硅烷基基团间断的体系也同样如此。另外,其中两个或更多个芳基或杂芳基基团彼此直接键合的体系,例如联苯、三联苯、四联苯或联吡啶,应同样理解为芳族或杂芳族环系。

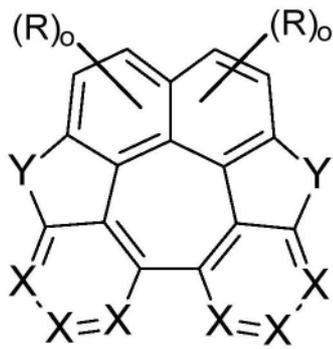
[0037] 在本发明上下文中的环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团应理解是指单环、双环或多环基团。

[0038] 在本发明的上下文中,其中个别氢原子或CH₂基团也可被上述基团取代的C₁至C₂₀烷基基团应理解是指例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、2-戊基、新戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、新己基、环己基、1-甲基环戊基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-双环[2.2.2]辛基、2-双环[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、金刚烷基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1-二甲基-正己-1-基、1,1-二甲基-正庚-1-基、1,1-二甲基-正辛-1-基、1,1-二甲基-正癸-1-基、1,1-二甲基-正十二烷-1-基、1,1-二甲基-正十四烷-1-基、1,1-二甲基-正十六烷-1-基、1,1-二甲基-正十八烷-1-基、1,1-二乙基-正己-1-基、1,1-二乙基-正庚-1-基、1,1-二乙基-正辛-1-基、1,1-二乙基-正癸-1-基、1,1-二乙基-正十二烷-1-基、1,1-二乙基-正十四烷-1-基、1,1-二乙基正十六烷-1-基、1,1-二乙基正十八烷-1-基、1-(正丙基)环己-1-基、1-(正丁基)环己-1-基、1-(正己基)环己-1-基、1-(正辛基)环己-1-基和1-(正癸基)环己-1-基基团。烯基基团应理解是指,例如,乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基或环辛二烯基。炔基基团应理解是指,例如,乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁至C₄₀烷氧基基团应理解是指,例如,甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或2-甲基丁氧基。

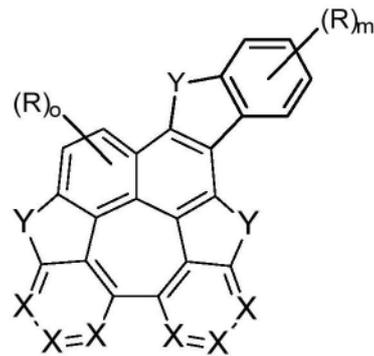
[0039] 具有5至60个芳族环原子、优选5至40个芳族环原子、更优选5至30个芳族环原子并且在每种情况下也可被上述基团取代并且可经由任何希望的位置与所述芳族或杂芳族体系连接的芳族或杂芳族环系,应理解是指,例如,衍生自下列物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芘、苝、花、荧蒽、苯并荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、联二苯叉、三联苯、联三苯叉、苄、螺二苄、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并苄、顺式或反式单苯并茛并苄、顺式或反式二苯并茛并苄、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、咪喃、苯并咪喃、异苯并咪喃、二苯并咪喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡唑、吡啶并咪唑、茛并咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,

7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹喔啉并咪唑、噁唑、苯并噁唑、萘并噁唑、葱并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯并噁唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹喔啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂茈、2,3-二氮杂茈、1,6-二氮杂茈、1,8-二氮杂茈、4,5-二氮杂茈、4,5,9,10-四氮杂茈、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋啉、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-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、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噁二唑。

[0040] 在一个优选的构造中,本发明的化合物可包含至少一种式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIId)、(IIe)和/或(IIIf)的结构,所述化合物优选具有如下指定的式的结构:

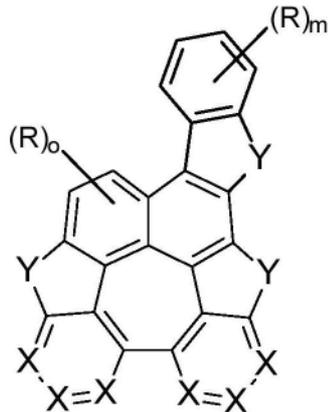


式(IIa)

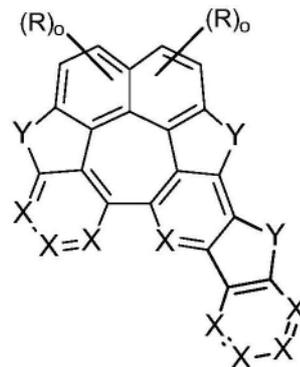


式(IIb)

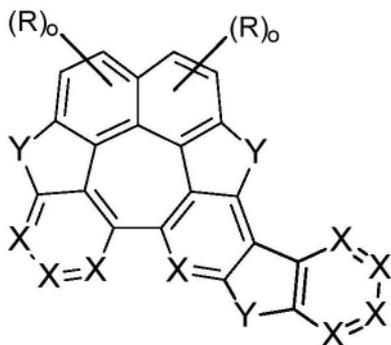
[0041]



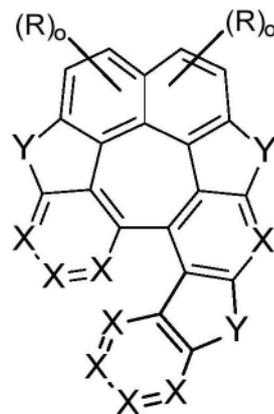
式(IIc)



式(IIId)



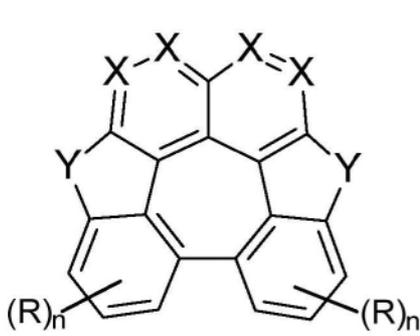
式(IIe)



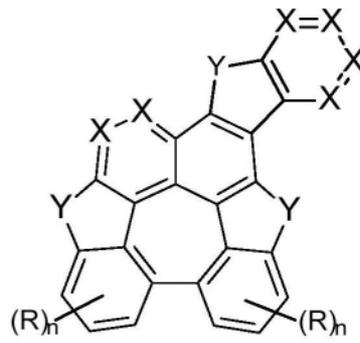
式(IIIf)

[0042] 其中X、Y和R基团具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义,标记m相同或不同并且是0、1、2、3或4,优选0、1、2或3,更优选0、1或2,尤其优选0或1,标记o相同或不同并且是0、1或2,优选0或1,其中标记o或o和m的总和优选为1或2,更优选为1。

[0043] 可优选是下述的情况:本发明的化合物包含至少一种式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)、(IIIe)和/或(IIIf)的结构,所述化合物优选具有如下指定的式的结构:

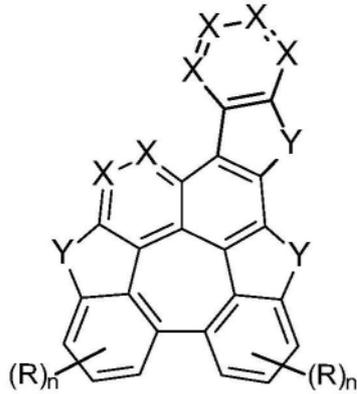


式(IIIa)

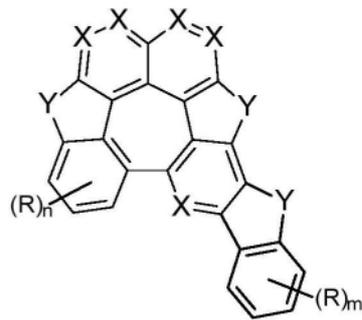


式(IIIb)

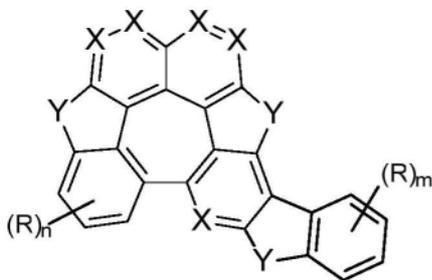
[0044]



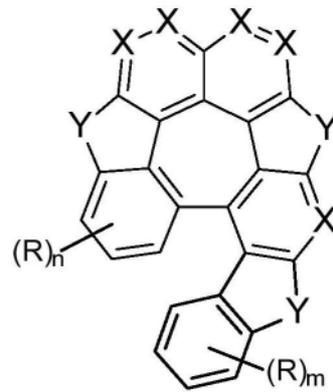
式(IIIc)



式(III d)



式(IIIe)



式(III f)

[0045] 其中X、Y和R基团具有上文、尤其是对于式(Ia)至(I f)给出的定义,标记m相同或不同并且是0、1、2、3或4,优选0、1、2或3,更优选0、1或2,尤其优选0或1,标记n相同或不同并且是0、1、2或3,优选0、1或2,更优选0或1,其中标记n或n和m的总和优选为1或2,更优选为1。

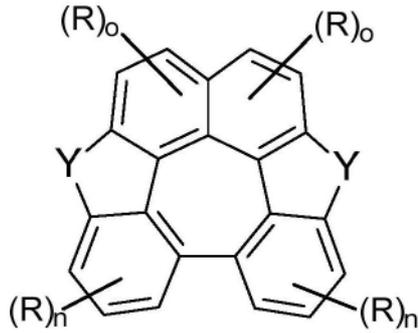
[0046] 可优选是下述的情况:在式(Ia)至(I f)、(IIa)至(II f)和/或(IIIa)至(III f)中,每个环不多于两个X基团是N;每个环中优选至少一个、更优选至少两个X基团选自C-H和C-D。

[0047] 优选地,在式(Ia)至(I f)、(IIa)至(II f)和/或(IIIa)至(III f)中,不多于四个且优选不多于两个X基团是N;更优选地,所有X基团都是CR,其中优选至多4个、更优选至多3个并尤其优选至多2个由X表示的CR基团不是CH基团。

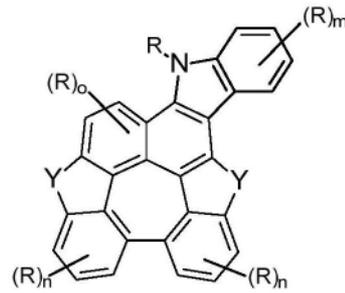
[0048] 在另一个实施方式中,可以是下述的情况:所述化合物包含至少一种(IVa)、

(IVb)、(IVc)、(IVd)、(IVe)和/或(IVf)的结构,所述化合物优选具有如下指定的式的结构:

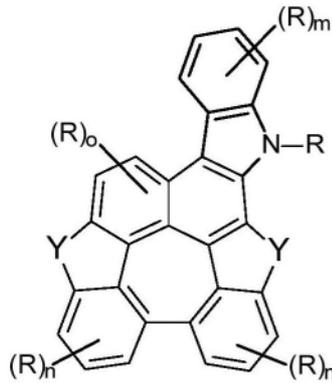
[0049]



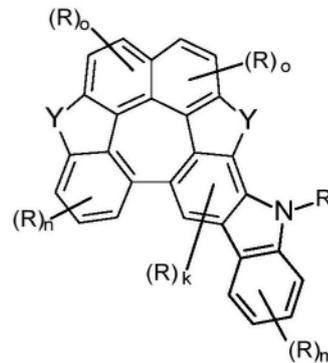
式(IVa)



式(IVb)

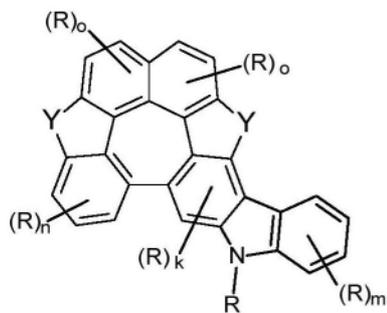


式(IVc)

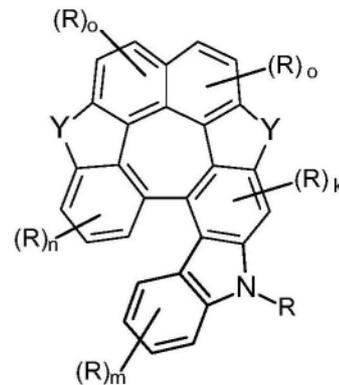


式(IVd)

[0050]



式(IVe)



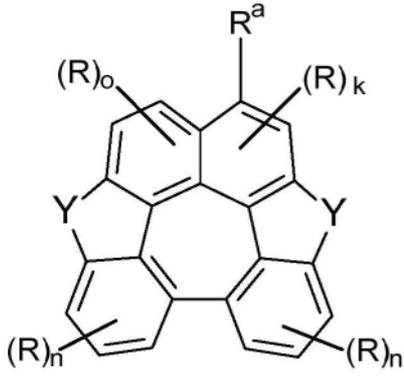
式(IVf)

[0051] 其中Y和R基团具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义,标记k相同或不同并且是0或1,优选0,标记o相同或不同并且是0、1或2,优选0或1,标记n相同或不同并且是0、1、2或3,优选0、1或2,更优选0或1,标记m相同或不同并且是0、1、2、3或4,优选0、1、2或3,更优选0、1或2,尤其优选0或1,其中标记k、m、n和o的总和优选为1或2,更优选为1。

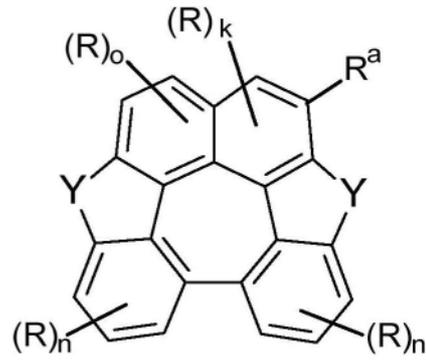
[0052] 可优选下述的情况:式(IIa)至(IIf)、(IIIa)至(IIIf)和/或(IVa)至(IVf)中的标记k、m、n和o的总和不大干6,优选不大干4,更优选不大干2。还优选式(IIa)至(IIf)、(IIIa)至(IIIf)和/或(IVa)至(IVf)中的标记o和n的总和至少为1。更优选地,式(IIa)至(IIf)、(IIIa)至(IIIf)和/或(IVa)至(IVf)中的标记o和n的总和为1或2并尤其优选正好为1。

[0053] 还可以是下述的情况:所述化合物包含至少一种式(Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)、

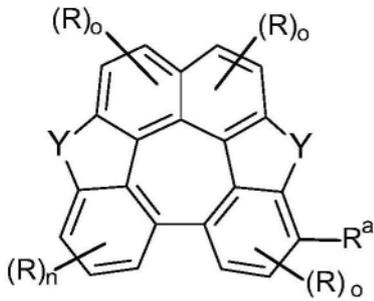
(Vf)、(Vg)、(Vh)、(Vi)、(Vj) 和/或 (Vk) 的结构,所述化合物优选具有下述式的结构:



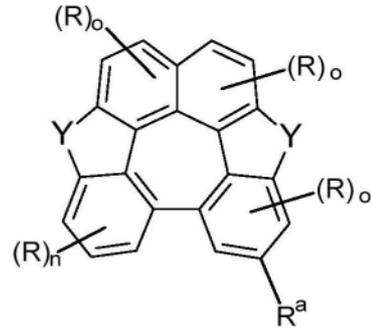
式(Va)



式(Vb)

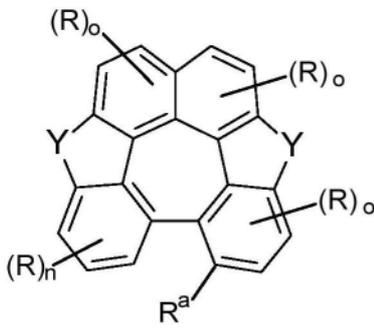


式(Vc)

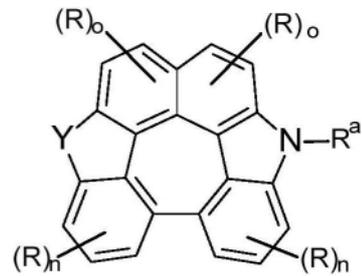


式(Vd)

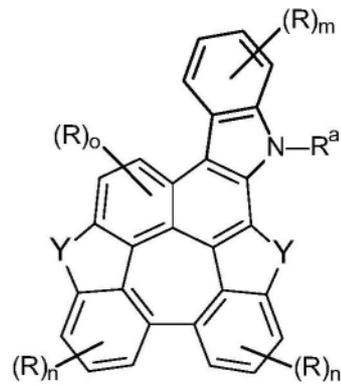
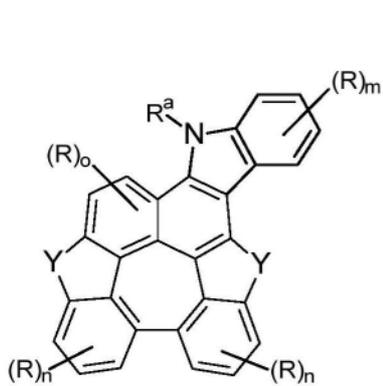
[0054]



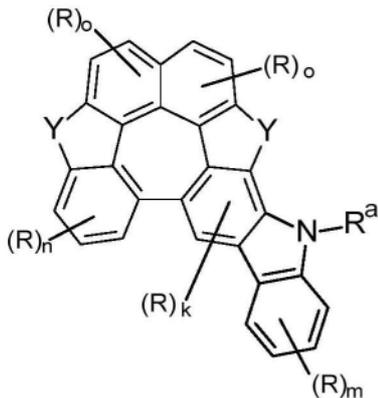
式(Ve)



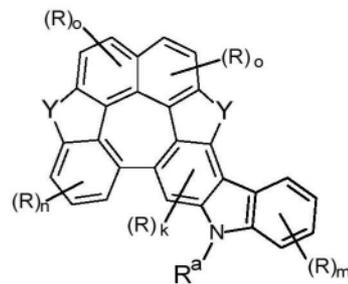
式(Vf)



式(Vg)

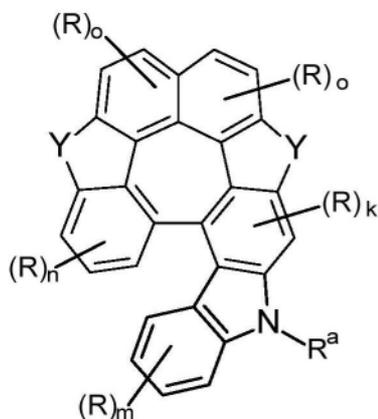


式(Vh)



[0055]

式(Vi)



式(Vj)

式(Vk)

[0056] 其中Y和R基团具有上文、尤其是对于式(Ia)至(Ij)给出的定义,另外:

[0057] R^a 在每次出现时相同或不同并且是OH,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar)₂,N(R¹)₂,C(=O)N(Ar)₂,C(=O)N(R¹)₂,Si(Ar)₃,Si(R¹)₃,B(Ar)₂,B(R¹)₂,C(=O)Ar,C(=O)R¹,P(=O)(Ar)₂,P(=O)(R¹)₂,P(Ar)₂,P(R¹)₂,S(=O)Ar,S(=O)R¹,S(=O)₂Ar,S(=O)₂R¹,OSO₂Ar,OSO₂R¹,具有1至20个碳原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或具有3至40个碳原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹、-NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,或具有5至60个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至60个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,R^a基团与R基团也可一起形成环系,其中Ar和R¹基团具有上文、尤其是对于式(Ia)至(Ij)给出的定义;

[0058] k相同或不同并且是0或1,优选0,

[0059] o相同或不同并且是0、1或2,优选0或1;

[0060] n相同或不同并且是0、1、2或3,优选0、1或2,更优选0或1;以及

[0061] m相同或不同并且是0、1、2、3或4,优选0、1或2,更优选0或1。

[0062] 可优选是下述的情况:在式(Va)至(Vk)中,标记k、m、n和o的总和不大于6,优选不

大于4,更优选不大于2,尤其优选不大于1,最优选0。

[0063] 在一个优选的实施方式中,可以是下述情况:上文和下文所示的式中的两个Y基团是相同的。另外,在另一个优选的实施方式中,可以是下述情况:上文和下文所示的式中的两个Y基团是不同的。

[0064] 优选地,R和/或R^a基团中的至少一个选自苄、苄并苄、螺二苄、咪唑、苄并咪唑、吡啶并咪唑、螺咪唑、嘧啶、三嗪、内酰胺、三芳基胺、二苯并咪唑、二苯并噻吩、咪唑、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并噻唑、5-芳基菲啶-6-酮、9,10-脱氢菲、茚、茚、茚并[1,2,3-jk]苄。

[0065] 还可优选下述的情况:任何直接与氮原子键合的R基团不是选自OH、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R¹)₂的基团,其中R¹具有上文、尤其是对于式(Ia)至(Ij)给出的定义。因此,在式(Vf)至(Vk)中,R^a基团优选不是OH、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R¹)₂基团,其中R¹具有上文、尤其是对于式(Ia)至(Ij)给出的定义。在另一个优选的实施方式中,式(Ia)至(Ij)的结构以及上文和下文所示结构的优选构造不具有任何N-N键。

[0066] 还可以是下述的情况:R和/或R^a基团中的至少一个选自:苯基,邻联苯、间联苯或对联苯,三联苯,尤其是支链三联苯,四联苯,尤其支链四联苯,1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基,9,9'-二芳基苄基,1-螺二苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基或4-螺二苄基,吡啶基,嘧啶基,1-二苯并咪唑基、2-二苯并咪唑基、3-二苯并咪唑基或4-二苯并咪唑基,1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基或4-二苯并噻吩基,茚基,三嗪基,咪唑基,苯并咪唑基,苯并噻唑基,苯并噻唑基,1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基或4-咪唑基,1-萘基或2-萘基,蒽基,优选9-蒽基,反式和顺式-苄并苄基,苄并咪唑基,吡啶并咪唑基,螺咪唑基,5-芳基-菲啶-6-酮基,9,10-脱氢菲基,茚基,均三甲苯基,苯氧甲苯基,苯甲醚基,三芳基胺基,双(三芳基胺基),三(三芳基胺基),六甲基茚满基,萘满基,单环烷基,双环烷基,三环烷基,烷基,例如叔丁基、甲基、丙基、烷氧基,烷基硫烷基,烷基芳基,三芳基甲硅烷基,三烷基甲硅烷基,咕吨基,10-芳基吩噻嗪基,菲基,和/或联三苯叉基;它们中的每个可被一个或多个基团取代,但优选是未取代的,特别优选的是苯基、螺二苄、苄、二苯并咪唑、二苯并噻吩、蒽、菲、联三苯叉基团。

[0067] 当上文和下文所示的结构被取代基R和/或R^a取代时,这些取代基R和/或R^a优选选自:H,D,F,CN,N(Ar)₂,C(=O)Ar,P(=O)(Ar)₂,具有1至10个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有2至10个碳原子的烯基基团,所述烷基或烷氧基基团各自可被一个或多个R¹基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被O代替并且其中一个或多个氢原子可被D或F代替,具有5至24个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代、但优选未被取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至25个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团;同时,两个取代基R和/或R^a可以优选与相邻的碳原子键合而形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述脂族、芳族或杂芳族环系可被一个或多个R¹基团取代;其中Ar基团具有上文、尤其是对于式(Ia)至(Ij)给出的定义。

[0068] 更优选地,这些取代基R和/或R^a选自:H,D,F,CN,N(Ar)₂,具有1至8个碳原子,优选具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基基团,或具有3至8个碳原子,优选具有3或4个碳原子的支链或环状烷基基团,或具有2至8个碳原子,优选具有2、3或4个碳原子的烯基基团,所述烷

基或烯基基团各自可被一个或多个 R^1 基团取代,但优选是未取代的,或具有5至24个芳族环原子、优选6至18个芳族环原子、更优选6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系在每种情况下可被一个或多个非芳族的 R^1 基团取代,但优选是未取代的;同时,任选两个取代基 R^1 可以优选与相邻的碳原子键合而形成单环或多环的脂族环系,所述脂族环系可被一个或多个 R^2 基团取代,但优选是未取代的,其中Ar可具有上文给出的定义。

[0069] 更优选地,取代基R选自H或具有6至18个芳族环原子、优选具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个非芳族 R^1 基团取代,但优选是未取代的。合适的取代基R的实例选自:苯基,邻联苯、间联苯或对联苯,三联苯,尤其是支链三联苯,四联苯,尤其支链四联苯,1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基,1-螺二苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基或4-螺二苄基,吡啶基,噻啶基,三嗪基,喹啉基,喹喔啉基,喹啉基,1-二苯并咪唑基、2-二苯并咪唑基、3-二苯并咪唑基或4-二苯并咪唑基,1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基或4-二苯并噻吩基,1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基或4-咪唑基,和茛并咪唑基;其各自可被一个或多个 R^1 基团取代,但优选是未取代的。

[0070] 最优选地,取代基 R^a 选自具有6至18个芳族环原子、优选6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,并且所述芳族或杂芳族环系在每种情况下可被一个或多个非芳族 R^1 基团取代,但优选是未取代的。合适的取代基 R^a 的实例选自:苯基,邻联苯、间联苯或对联苯,三联苯,尤其是支链三联苯,四联苯,尤其支链四联苯,1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基,1-螺二苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基或4-螺二苄基,吡啶基,噻啶基,三嗪基,1-二苯并咪唑基、2-二苯并咪唑基、3-二苯并咪唑基或4-二苯并咪唑基,1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基或4-二苯并噻吩基,1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基或4-咪唑基,和茛并咪唑基;其各自可被一个或多个 R^1 基团取代,但优选是未取代的。

[0071] 还可以是下述的情况:上文和下文所示的、优选式(Ia)至(If)、(IIa)至(IIf)、(IIIa)至(IIIf)、(IVa)至(IVf)和/或(Va)至(Vk)的结构取代基R和/或 R^a ,彼此不形成任何稠合的芳族或杂芳族环系,优选不形成任何稠合环系。这包括与可能的取代基 R^1 和 R^2 形成稠合环系,所述取代基 R^1 和 R^2 可键合至R和/或 R^a 基团或至 R^1 。

[0072] 在另一个实施方式中,可以是下述的情况:本发明的化合物包含空穴传输基团,其中优选上文详述的、尤其可存在于式(Ia)至(If)、(IIa)至(IIf)、(IIIa)至(IIIf)、(IVa)至(IVf)和/或(Va)至(Vk)结构中的R和/或 R^a 基团中的至少一个包含并且优选地是空穴传输基团。空穴传输基团在技术领域是已知的,并且它们优选包括三芳基胺或咪唑基团。

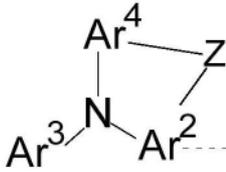
[0073] 可优选是下述的情况:所述空穴传输基团包含选自式(H-1)至(H-3)的基团,并且优选是选自式(H-1)至(H-3)的基团,



式(H-1)

式(H-2)

[0075]

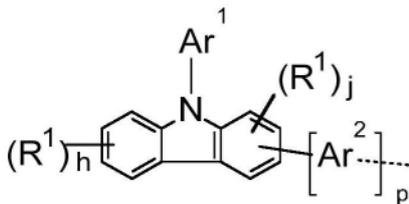


式(H-3)

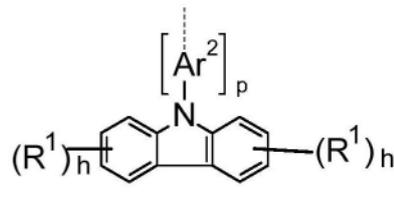
[0076] 其中虚线键标注连接位置,并且符号定义如下:

[0077] Ar^2, Ar^3, Ar^4 在每种情况下独立地是具有6至40个碳原子的芳族环系或具有3至40个碳原子的杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^1 基团取代;[0078] p 是0或1;[0079] Z 是键或者 $C(R^1)_2, Si(R^1)_2, C=O, NR^1, N-Ar^1, BR^1, PR^1, PO(R^1), SO, SO_2, Se, O$ 或 S ,优选键或者 $C(R^1)_2, N-Ar^1, O$ 或 S ;[0080] 其中符号 Ar^1 和 R^1 具有上文、尤其是对于式(Ia)至(Ij)给出的定义。同时,优选排除N-N键的存在。

[0081] 另外可以是下述的情况:所述空穴传输基团包含选自式(H-4)至(H-26)的基团,并且优选是选自式(H-4)至(H-26)的基团,

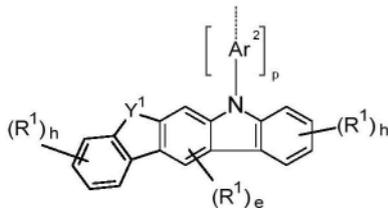


式(H-4)

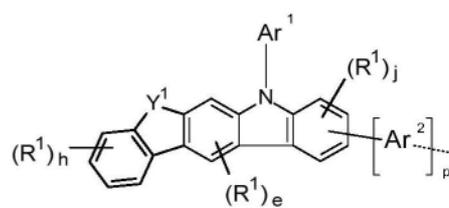


式(H-5)

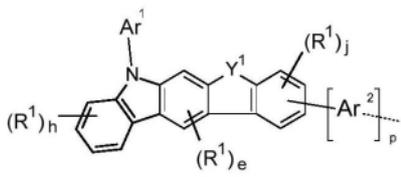
[0082]



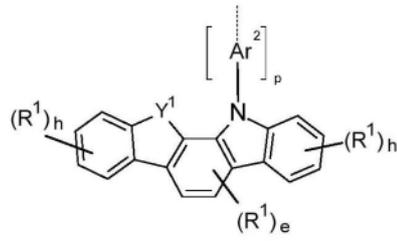
式(H-6)



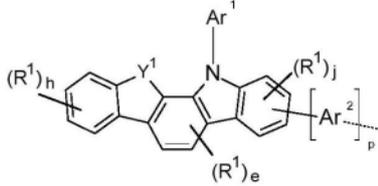
式(H-7)



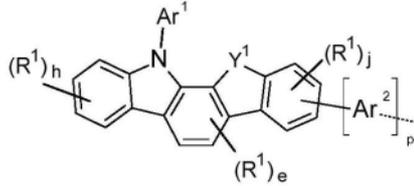
式(H-8)



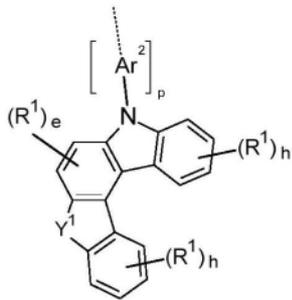
式(H-9)



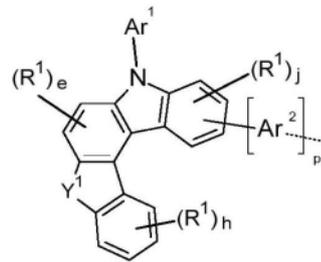
式(H-10)



式(H-11)

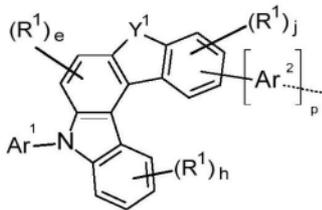


式(H-12)

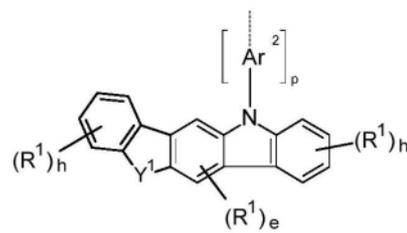


式(H-13)

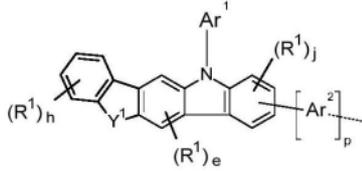
[0083]



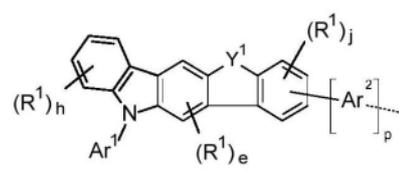
式(H-14)



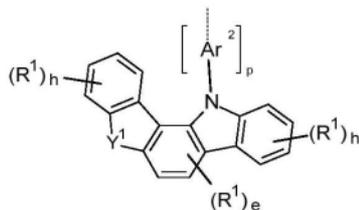
式(H-15)



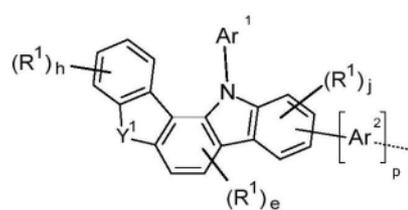
式(H-16)



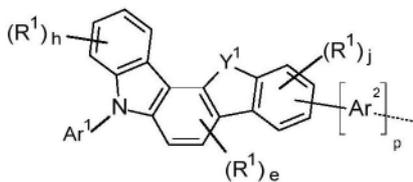
式(H-17)



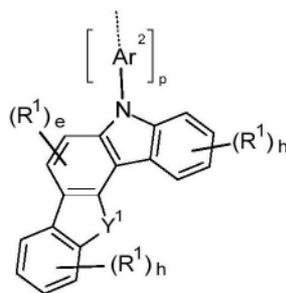
式(H-18)



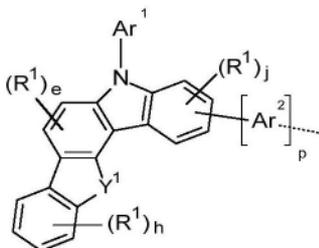
式(H-19)



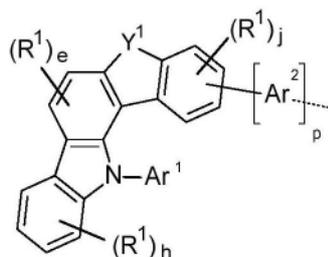
式(H-20)



式(H-21)

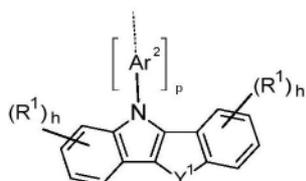


式(H-22)

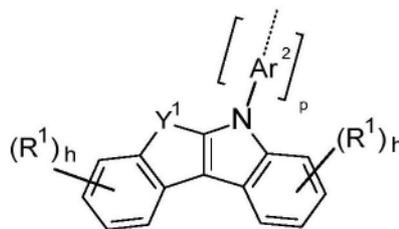


式(H-23)

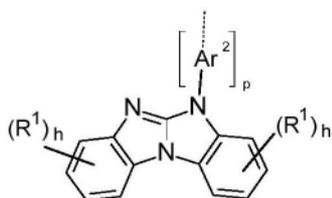
[0084]



式(H-24)



式(H-25)



式(H-26)

[0085] 其中Y¹是O、S、C(R¹)₂、NR¹或NAr¹，虚线键标注连接位置，e是0、1或2，j是0、1、2或3，h在每次出现时相同或不同并且是0、1、2、3或4，p是0或1，Ar¹和R¹具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义，并且Ar²具有上文、尤其是对于式(H-1)或(H-2)给出的定义。同时，优选排除N-N键的存在。

[0086] 从上面的措辞清楚地看出，如果标记是p=0，则相应的Ar²基团不存在，从而形成键。

[0087] 优选地，Ar²基团可与式(H-1)至(H-26)的Ar²基团可与之键合的芳族或杂芳族基团或氮原子形成完全共轭。

[0088] 在本发明的另一个优选实施方式中，Ar²是具有5至14个芳族或杂芳族环原子的芳族或杂芳族环系，优选具有6至12个碳原子的芳族环系，并且所述芳族或杂芳族环系可被一个或多个R¹基团取代，但优选是未取代的，其中R¹可具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给

出的定义。更优选地,Ar²是具有6至10个芳族环原子的芳族环系或具有6至13个杂芳族环原子的杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个R¹基团取代,但优选是未取代的,其中R¹可具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义。

[0089] 还优选地,式(H-1)至(H-26)中所示的符号Ar²尤其是具有5至24个环原子、优选6至13个环原子、更优选6至10个环原子的芳基或杂芳基基团,使得芳族或杂芳族环系的芳族或杂芳族基团与其它基团的相应原子直接键合,即经由所述芳族或杂芳族基团的原子键合。

[0090] 还可以是下述的情况:式(H-1)至(H-26)中所示的Ar²基团包含具有不多于两个稠合芳族和/或杂芳族六元环的芳族环系;优选它不包含具有稠合的六元环的任何稠合芳族或杂芳族环系。因此,萘基结构优于蒽结构。另外,苄基、螺二苄基、二苯并呋喃基和/或二苯并噻吩基结构优于萘基结构。特别优选的是没有稠合的结构,例如苯基、联苯、三联苯和/或四联苯结构。

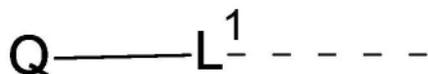
[0091] 还可以是下述的情况:在式(H-1)至(H-26)中所示的Ar²基团尤其具有不多于1个氮原子,优选不多于2个杂原子,特别优选不多于1个杂原子,尤其优选没有杂原子。

[0092] 在本发明的另一个优选实施方式中,Ar³和/或Ar⁴在每次出现时相同或不同并且是具有6至24个芳族环原子、优选6至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,并且更优选是具有6至12个芳族环原子的芳族环系或具有6至13个芳族环原子的杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个R¹基团取代,但优选是未取代的,其中R¹可具有上文、尤其是在式(Ia)至(If)中给出的定义。

[0093] 在另一个实施方式中,可以是下述的情况:本发明的化合物包含含有电子传输基团的基团,其中优选上文详述的、尤其可存在于式(Ia)至(If)、(IIa)至(IIIf)、(IIIa)至(IIIIf)、(IVa)至(IVf)和/或(Va)至(Vk)结构中的R和/或R^a基团中的至少一个包含并且优选是含有电子传输基团的基团。电子传输基团是在技术领域是众所周知的,并促进了化合物传输和/或传导电子的能力。

[0094] 另外,包含至少一种选自以下的结构的本发明化合物显示出令人惊讶的优势:吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、三嗪、喹啉、喹喔啉、喹啉、异喹啉、咪唑和/或苯并咪唑,特别优选嘧啶、三嗪和喹啉。这些结构通常促进化合物传输和/或传导电子的能力。

[0095] 在本发明的一个优选的构造中,可以是下述的情况:含有电子传输基团的基团是可以由式(QL)表示的基团,



[0096]

式(QL)

[0097] 其中L¹表示键或具有5至40个、优选5至30个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系,Q是电子传输基团,其中R¹具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义,并且虚线键标注连接位置。

[0098] 优选地,L¹基团可与Q基团和键合至式(QL)的L¹基团的原子、优选碳或氮原子形成完全共轭。一旦在相邻的芳族或杂芳族环之间形成直接键,就形成了芳族或杂芳族体系的完全共轭。前述共轭基团之间例如经由硫、氮或氧原子或羰基基团的其它键对共轭没有不

利。在茛体系的情况下,两个芳族环直接键合,其中9位的 sp^3 -杂化碳原子确实抑制了这些环的耦合,但由于9位的所述 sp^3 -杂化碳原子不一定位于电子传输性Q基团和原子之间,经由所述原子所述式(QL)的基团与本发明化合物的其它结构单元键合,所以共轭是可行的。与之相比,在第二螺二茛结构的情况下,如果Q基团与式(QL)的 L^1 基团所键合于的芳族或杂芳族基团之间的键是经由螺二茛结构中的同一个苯基基团键合或经由螺二茛结构中彼此直接键合并且在一个平面内的苯基基团键合的话,则可以形成完全共轭。如果Q基团与式(QL)的 L^1 基团所键合于的芳族或杂芳族基团之间的键是经由通过9位的 sp^3 -杂化碳原子键合的第二螺二茛结构中不同的苯基基团键合的话,则共轭被间断。

[0099] 在本发明的另一个优选实施方式中, L^1 是键或具有5至14个芳族或杂芳族环原子的芳族或杂芳族环系,优选具有6至12个碳原子的芳族环系,并且所述芳族或杂芳族环系可被一个或多个 R^1 基团取代,但优选是未取代的,其中 R^1 可具有上文、尤其是对于式(Ia)至(Ig)给出的定义。更优选地, L^1 是具有6至10个芳族环原子的芳族环系或具有6至13个杂芳族环原子的杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^2 基团取代,但优选是未取代的,其中 R^2 可具有上文、尤其是对于式(Ia)至(Ig)给出的定义。

[0100] 还优选地,式(QL)中所示的符号 L^1 尤其在每次出现时相同或不同并且是键或具有5至24个环原子、优选6至13个环原子、更优选6至10个环原子的芳基或杂芳基基团,使得芳族或杂芳族环系的芳族或杂芳族基团与其它基团的相应原子直接键合,即经由所述芳族或杂芳族基团的原子键合。

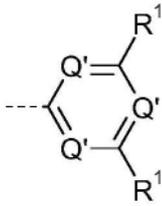
[0101] 另外可以是下述的情况:式(QL)中所示的 L^1 基团包含具有不多于两个稠合芳族和/或杂芳族六元环的芳族环系;优选不包含任何稠合芳族或杂芳族环系。因此,萘基结构优于蒽结构。另外,茛基、螺二茛基、二苯并呋喃基和/或二苯并噻吩基结构优于萘基结构。

[0102] 特别优选的是没有稠合的结构,例如苯基、联苯、三联苯和/或四联苯结构。

[0103] 合适的芳族或杂芳族环系 L^1 的实例选自:邻苯亚基、间苯亚基或对苯亚基,邻联苯亚基、间联苯亚基或对联苯亚基,三联苯亚基,尤其是支链三联苯亚基,四联苯亚基,尤其是支链四联苯亚基,茛亚基,螺二茛亚基,二苯并呋喃亚基,二苯并噻吩亚基,和咪唑亚基;它们各自可被一个或多个 R^1 基团取代,但优选是未取代的。

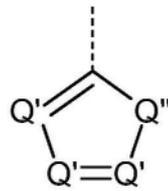
[0104] 还可以是下述的情况:式(QL)中所示的 L^1 基团尤其具有不多于1个氮原子,优选不多于2个杂原子,尤其优选不多于1个杂原子并更优选没有杂原子。

[0105] 优选地,尤其是式(QL)中所示的Q基团,或电子传输基团,可选自式(Q-1)、(Q-2)、(Q-3)、(Q-4)、(Q-5)、(Q-6)、(Q-7)、(Q-8)、(Q-9)和/或(Q-10)的结构,

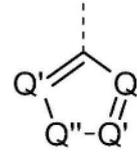


[0106]

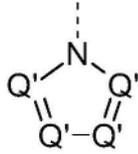
式(Q-1)



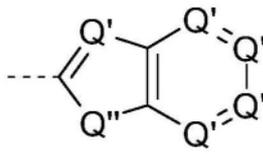
式(Q-2)



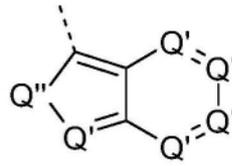
式(Q-3)



式(Q-4)

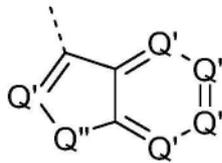


式(Q-5)

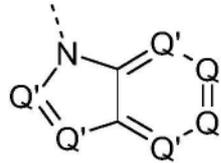


式(Q-6)

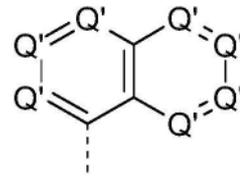
[0107]



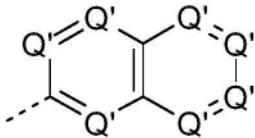
式(Q-7)



式(Q-8)



式(Q-9)



式(Q-10)

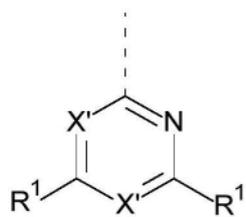
[0108] 其中虚线键标注连接位置，

[0109] Q' 在每次出现时相同或不同并且是CR¹或N，并且[0110] Q'' 是NR¹、O或S；

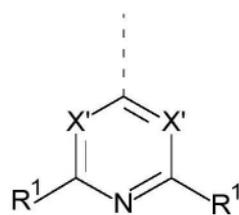
[0111] 其中至少一个Q' 是N，并且

[0112] R¹如上文尤其是在式 (Ia) 至 (If) 中的定义。

[0113] 另外，尤其是式 (QL) 中所示的Q基团，或电子传输基团，可优选选自式 (Q-11)、(Q-12)、(Q-13)、(Q-14) 和/或 (Q-15) 的结构，

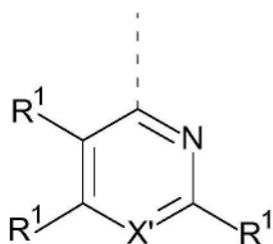


式(Q-11)

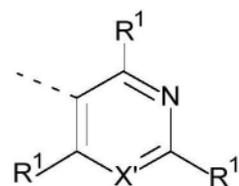


式(Q-12)

[0114]

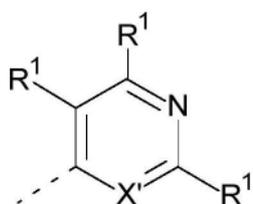


式(Q-13)



式(Q-14)

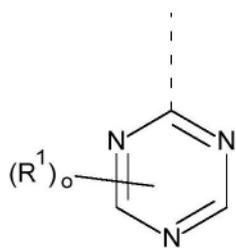
[0115]



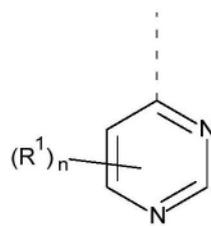
式(Q-15)

[0116] 其中符号 R^1 具有上文尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义, X' 是N或 CR^1 ,并且虚线键标注连接位置,其中 X' 优选是氮原子。

[0117] 在另一个实施方式中,尤其是式(QL)中所示的Q基团,或电子传输基团,可选自式(Q-16)、(Q-17)、(Q-18)、(Q-19)、(Q-20)、(Q-21)和/或(Q-22)的结构,

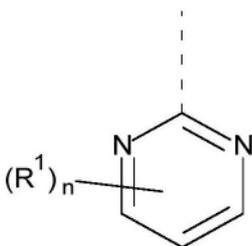


式(Q-16)

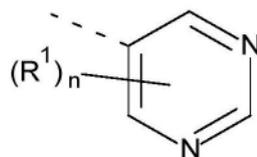


式(Q-17)

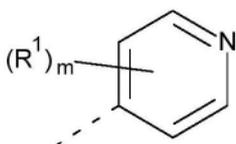
[0118]



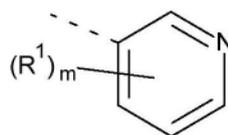
式(Q-18)



式(Q-19)

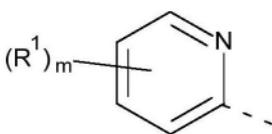


式(Q-20)



式(Q-21)

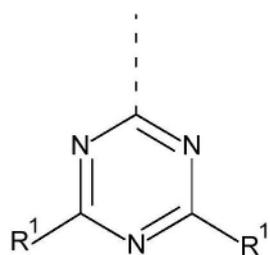
[0119]



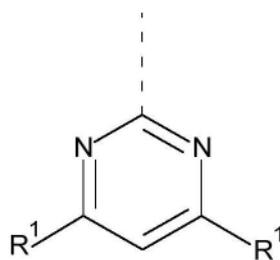
式(Q-22)

[0120] 其中符号 R^1 具有上文尤其是对于式(Ia)至(I_f)详述的定义,虚线键标注连接位置,并且 m 是0、1、2、3或4,优选0、1或2, n 是0、1、2或3,优选0、1或2, o 是0、1或2,优选1或2。在此优选式(Q-16)、(Q-17)、(Q-18)和(Q-19)的结构。

[0121] 在另一个实施方式中,尤其是式(QL)中所示的Q基团,或电子传输基团,可选自式(Q-23)、(Q-24)和/或(Q-25)的结构,

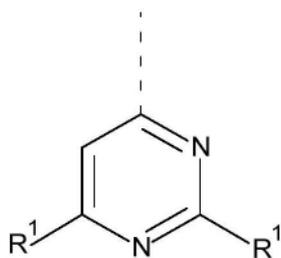


式(Q-23)



式(Q-24)

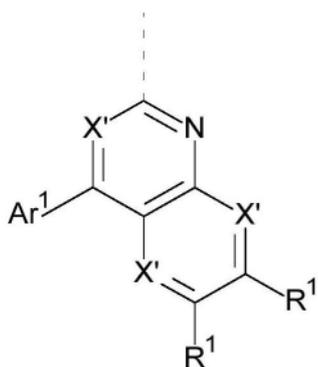
[0122]



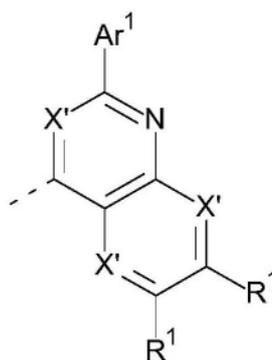
式(Q-25)

[0123] 其中符号R¹具有上文尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义,并且虚线键标注连接位置。

[0124] 在另一个实施方式中,尤其是式(QL)中所示的Q基团,或电子传输基团,可选自式(Q-26)、(Q-27)、(Q-28)、(Q-29)和/或(Q-30)的结构,

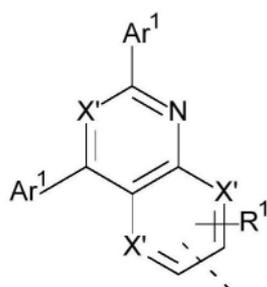


式(Q-26)

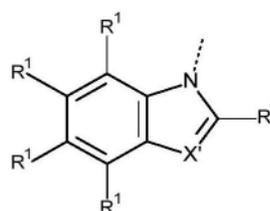


式(Q-27)

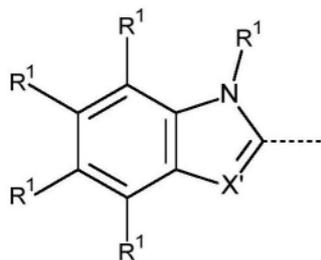
[0125]



式(Q-28)



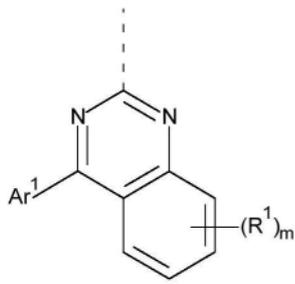
式(Q-29)



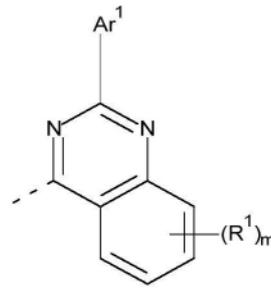
式(Q-30)

[0126] 其中符号 Ar^1 和 R^1 具有上文尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义, X' 是N或 CR^1 ,并且虚线键标注连接位置。优选地,在式(Q-26)、(Q-27)和(Q-28)的结构中,确切一个 X' 是氮原子。

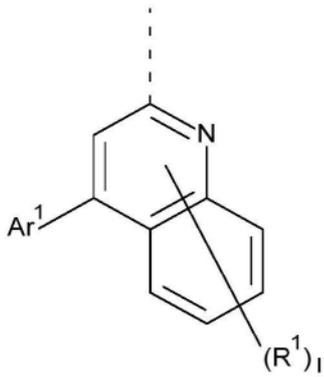
[0127] 优选地,尤其是式(QL)中所示的Q基团,或电子传输基团,可选自式(Q-31)、(Q-32)、(Q-33)、(Q-34)、(Q-35)、(Q-36)、(Q-37)、(Q-38)、(Q-39)、(Q-40)、(Q-41)、(Q-42)、(Q-43)和/或(Q-44)的结构,



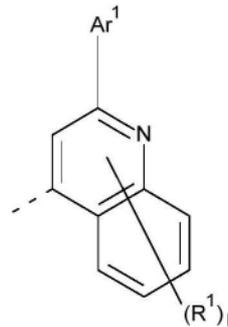
式(Q-31)



式(Q-32)

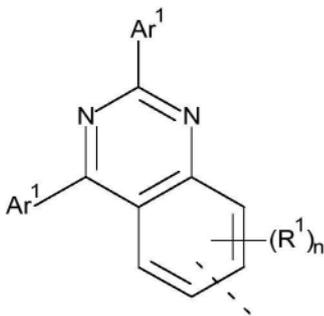


式(Q-33)

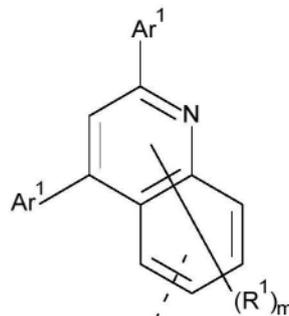


式(Q-34)

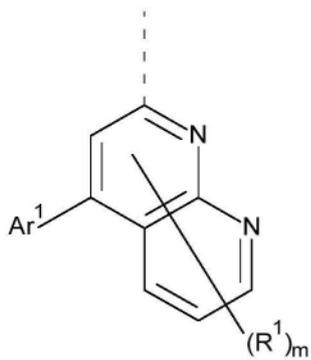
[0128]



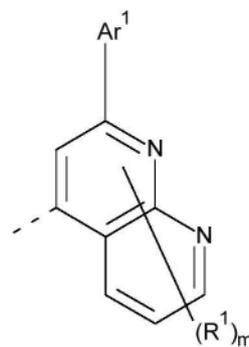
式(Q-35)



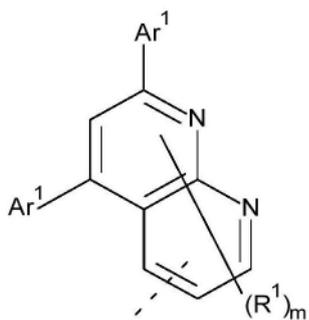
式(Q-36)



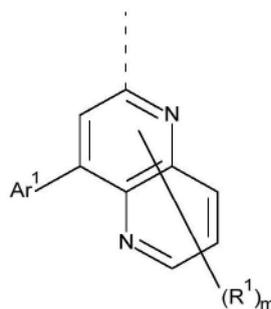
式(Q-37)



式(Q-38)

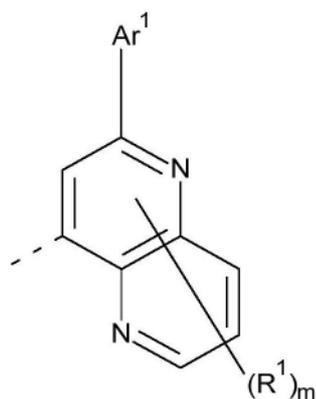


式(Q-39)

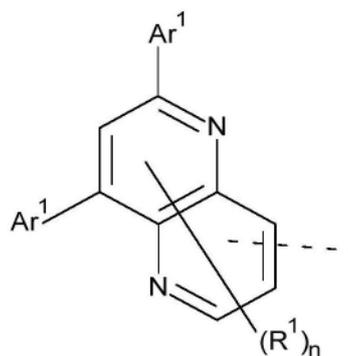


式(Q-40)

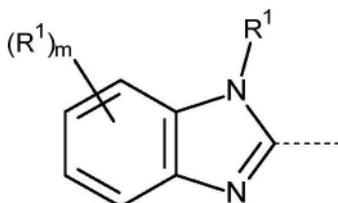
[0129]



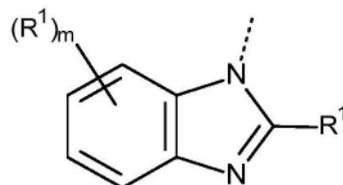
式(Q-41)



式(Q-42)



式(Q-43)



式(Q-44)

[0130] 其中符号 Ar^1 和 R^1 具有上文尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义,虚线键标注连接位置,并且 m 是0、1、2、3或4,优选0、1或2, n 是0、1、2或3,优选0或1, n 是0、1、2或3,优选0、1或2,并且 l 是1、2、3、4或5,优选0、1或2。

[0131] 在本发明的另一个优选实施方式中, Ar^1 在每次出现时相同或不同并且是芳族或杂芳族环系,优选具有5至24个芳族环原子、优选具有6至18个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,并更优选是芳族环系,优选具有6至12个芳族环原子的芳基基团,或是杂芳族环系,优选具有5至13个芳族环原子的杂芳基基团,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^2 基团取代,但优选是未取代的,其中 R^2 可具有上文尤其是在式(Ia)至(If)中详述的定义。

[0132] 优选地,符号 Ar^1 是芳基或杂芳基基团,使得芳族或杂芳族环系的芳族或杂芳族基团直接地、即经由所述芳族或杂芳族基团的原子与另一基团的相应原子、例如上面所示的(H-1)至(H-26)或(Q-26)至(Q-44)基团的碳或氮原子键合。

[0133] 有利地,式(H-1)至(H-26)或(Q-26)至(Q-44)中的 Ar^1 是具有6至12个芳族环原子并且可被一个或多个 R^2 基团取代、但优选未被取代的芳族环系,其中 R^2 可具有上文尤其是对

于式 (Ia) 至 (If) 详述的定义。

[0134] 优选地,式 (H-1) 至 (H-26) 或 (Q-1) 至 (Q-44) 中的 R^1 或 R^2 基团不与该 R^1 或 R^2 基团所键合于的芳基基团或杂芳基基团 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和/或 Ar^4 的环原子形成稠合环系。这包括与可键合于 R^1 基团的可能的取代基 R^2 形成稠合环系。

[0135] 还可以是下述的情况: Ar 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和/或 Ar^4 基团选自:苯基,邻联苯、间联苯或对联苯,三联苯,尤其是支链三联苯,四联苯,尤其是支链四联苯,1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基,1-螺二苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基或4-螺二苄基,吡啶基,噻啶基,1-二苯并呋喃基、2-二苯并呋喃基、3-二苯并呋喃基或4-二苯并呋喃基,1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基或4-二苯并噻吩基,茚基,三嗪基,咪唑基,苯并咪唑基,苯并噻唑基,苯并噻唑基,1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基或4-咪唑基,茚并咪唑基,1-萘基或2-萘基,蒽基、优选9-蒽基,菲基和/或联三苯叉基,其各自可被一个或多个 R^1 和/或 R^2 基团取代,但优选是未取代的,特别优选的是苯基、螺二苄、苄、二苯并呋喃、二苯并噻吩、蒽、菲、联三苯叉基团。

[0136] 在一个优选的实施方式中,可以是下述的情况:式 (Ia) 至 (If)、(IIa) 至 (IIIf)、(IIIa) 至 (IIIIf)、(IVa) 至 (IVf) 和/或 (Va) 至 (Vk) 结构中的两个 R 和/或 R^a 基团各自包含并且优选是空穴传输基团。

[0137] 还可以是下述的情况:式 (Ia) 至 (If)、(IIa) 至 (IIIf)、(IIIa) 至 (IIIIf)、(IVa) 至 (IVf) 和/或 (Va) 至 (Vk) 结构中的 R 和/或 R^a 基团中的至少一个包含两个空穴传输基团。空穴传输基团在此可被视为 R^1 基团,在这种情况下,式 (H-1) 至 (H-26) 结构中的取代基 R^1 应被 R^2 基团代替。

[0138] 还可以是下述的情况:式 (Vg) 至 (Vk) 中的一个的结构中的至少一个 R^1 基团包含空穴传输基团,在这种情况下,式 (H-1) 至 (H-26) 结构中所示的取代基 R^1 应被 R^2 基团代替。

[0139] 在一个优选的实施方式中,可以是下述的情况:式 (Ia) 至 (If)、(IIa) 至 (IIIf)、(IIIa) 至 (IIIIf)、(IVa) 至 (IVf) 和/或 (Va) 至 (Vk) 结构中的两个 R 和/或 R^a 基团各自包含并且优选是含有电子传输基团的基团。

[0140] 还可以是下述的情况:式 (Ia) 至 (If)、(IIa) 至 (IIIf)、(IIIa) 至 (IIIIf)、(IVa) 至 (IVf) 和/或 (Va) 至 (Vk) 结构中的 R 和/或 R^a 基团中的至少一个包含两个含有电子传输基团的基团。含有电子传输基团的基团在此可被视为 R^1 基团,在这种情况下,式 (QL) 和/或 (Q-1) 至 (Q-44) 结构中的取代基 R^1 应被 R^2 基团代替。

[0141] 还可以是下述的情况:式 (Vg) 至 (Vk) 中的一个的结构中的至少一个 R^1 基团包含含有电子传输基团的基团,在这种情况下,式 (H-1) 至 (H-26) 结构中所示的取代基 R^1 应被 R^2 基团代替,在这种情况下,式 (QL) 和/或 (Q-1) 至 (Q-44) 结构中的取代基 R^1 应被 R^2 基团代替。

[0142] 在另一个构造中,可以是下述的情况:式 (Ia) 至 (If)、(IIa) 至 (IIIf)、(IIIa) 至 (IIIIf)、(IVa) 至 (IVf) 和/或 (Va) 至 (Vk) 结构中的 R 和/或 R^a 基团中的至少一个包含并且优选是空穴传输基团,并且式 (Ia) 至 (If)、(IIa) 至 (IIIf)、(IIIa) 至 (IIIIf)、(IVa) 至 (IVf) 和/或 (Va) 至 (Vk) 结构中的 R 和/或 R^a 基团中的至少一个包含并且优选是含有电子传输基团的基团。

[0143] 还可以是下述的情况:式 (Ia) 至 (If)、(IIa) 至 (IIIf)、(IIIa) 至 (IIIIf)、(IVa) 至 (IVf) 和/或 (Va) 至 (Vk) 结构中的 R 和/或 R^a 基团中的至少一个既包含含有电子传输基团的

基团又包含空穴传输基团。含有电子传输基团的基团或空穴传输基团在此可被视为 R^1 基团,在这种情况下,式(QL)、(Q-1)至(Q-44)或(H-1)至(H-26)结构中的取代基 R^1 应被 R^2 基团代替。

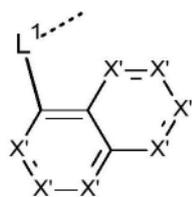
[0144] 在另一个构造中,可以是下述的情况: R 和/或 R^a 基团中的至少一个包含至少一个导致宽带隙材料的基团。表述“导致宽带隙材料的基团”表明该化合物可以用作宽带隙材料,因此该化合物具有相应的基团。宽带隙材料稍后详细讨论。

[0145] 还可以是下述的情况: R 和/或 R^a 基团中的至少一个包含至少一个导致材料用作主体材料的基团。表述“导致材料用作主体材料的基团”表明该化合物可以用作主体材料,因此该化合物具有相应的基团。主体材料稍后将详细讨论。

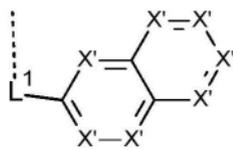
[0146] 在另一个构造中,可以是下述的情况:所述化合物包含具有至少两个、优选三个可任选被取代的稠合环的稠合芳族或杂芳族环系。

[0147] 优选地,式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)结构中的 R 和/或 R^a 基团中的至少一个包含至少一个具有两个、优选具有三个稠合的芳族或杂芳族环的芳族或杂芳族环系。

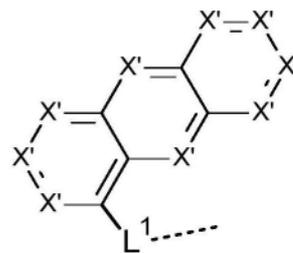
[0148] 可优选是下述的情况:所述具有两个、优选具有三个稠合的芳族或杂芳族环的芳族或杂芳族环系选自式(Ar-1)至(Ar-11)的基团,



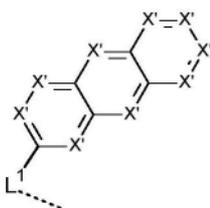
(Ar-1)



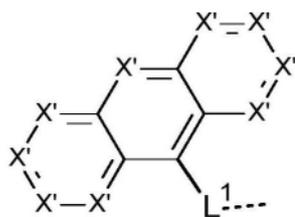
(Ar-2)



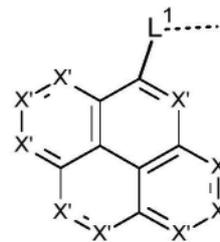
(Ar-3)



(Ar-4)

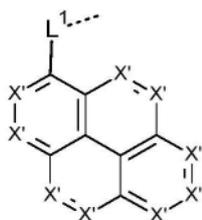


(Ar-5)

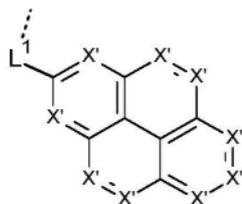


(Ar-6)

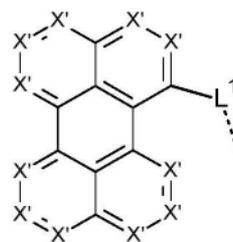
[0149]



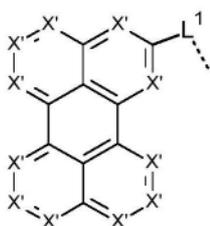
(Ar-7)



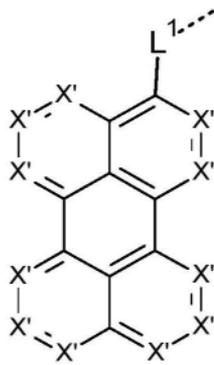
(Ar-8)



(Ar-9)



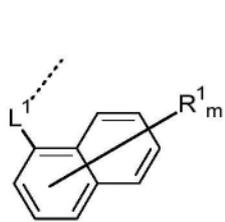
(Ar-10)



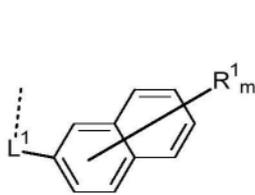
(Ar-11)

[0150] 其中 X' 是N或 CR^1 , 优选 CR^1 , L^1 表示键或具有5至40个、优选5至30个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系, 其中 R^1 具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义, 并且虚线键标注连接位置。

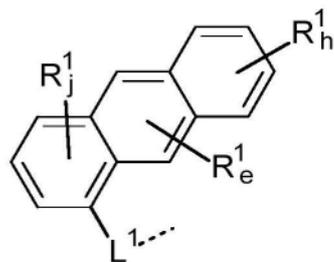
[0151] 可最优选下述的情况: 所述具有两个、优选具有三个稠合的芳族或杂芳族环的芳族或杂芳族环系选自式(Ar'-1)至(Ar'-11)的基团,



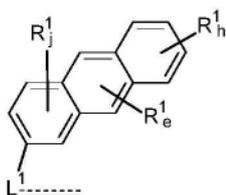
(Ar'-1)



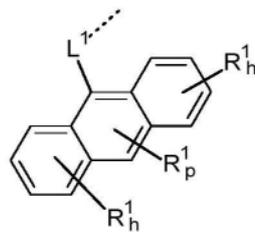
(Ar'-2)



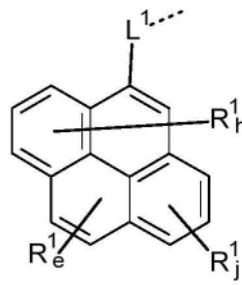
(Ar'-3)



(Ar'-4)

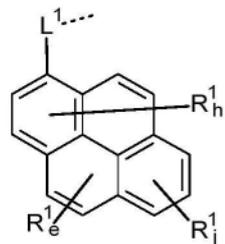


(Ar'-5)

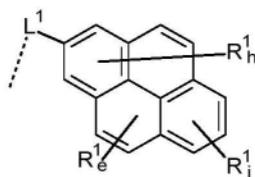


(Ar'-6)

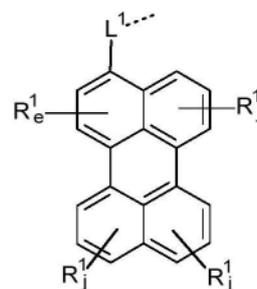
[0152]



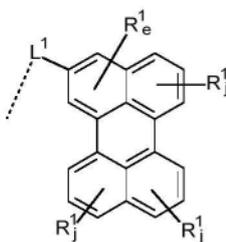
(Ar'-7)



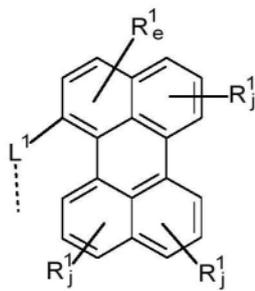
(Ar'-8)



(Ar'-9)



(Ar'-10)



(Ar'-11)

[0153] 其中 L^1 表示键或具有5至40个、优选5至30个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系,其中 R^1 具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义,虚线键标注连接位置,并且所述标记如下:

[0154] p是0或1;

[0155] e是0、1或2,优选0或1;

[0156] j在每次出现时独立地是0、1、2或3,优选0、1或2,更优选0或1;

[0157] h在每次出现时独立地是0、1、2、3或4,优选0、1或2,更优选0或1;

[0158] i在每次出现时独立地是0、1或2;

[0159] m是0到7范围内的整数,优选0、1、2、3、4、5或6,特别优选0、1、2、3或4,尤其优选0、1或2。

[0160] 优选的是,在每种情况下式(Ar'-1)至(Ar'-11)的结构中的标记p、e、i、j、h和m的总和并不大于3,优选不大于2,更优选不大于1。

[0161] 上面所示的式(Ar-1)至(Ar-11)和/或(Ar'-1)至(Ar'-11)的结构是适合用作荧光发光体或用作蓝色OLED材料的化合物的尤其优选的基团。

[0162] 在本发明的一个优选的变体中,上面所示的式(Ar-1)至(Ar-11)和/或(Ar'-1)至(Ar'-11)的结构中的一个式(Vb)至(Vk)、优选(Vc)至(Ve)的结构中的R^a基团。

[0163] 在本发明的另一个优选的实施方式中,上面所示的式(Ar-1)至(Ar-11)和/或(Ar'-1)至(Ar'-11)的结构中的L¹基团是具有5至40个、优选5至30个芳族环原子并且优选被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系,其中R¹具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义。

[0164] 在另一个变体中,从保护中排除的化合物是尤其那些具有式(Va)的结构的化合物,其中R^a基团是式(Ar-5)或(Ar'-5)的结构,其中L¹基团是键。

[0165] 当X¹是CR¹或当所述芳族和/或杂芳族基团被取代基R¹取代时,这些取代基R¹优选选自:H,D,F,CN,N(Ar¹)₂,C(=O)Ar¹,P(=O)(Ar¹)₂,具有1至10个碳原子的直链的烷基或烷氧基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有2至10个碳原子的烯基基团,所述烷基、烷氧基或烯基基团各自可被一个或多个R²基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被O代替并且其中一个或多个氢原子可被D或F代替,具有5至24个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R²基团取代、但优选未被取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至25个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团;同时,两个优选与相邻碳原子键合的取代基R¹任选可以形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述脂族、芳族或杂芳族环系可被一个或多个R¹基团取代;其中Ar¹基团具有上文尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义。

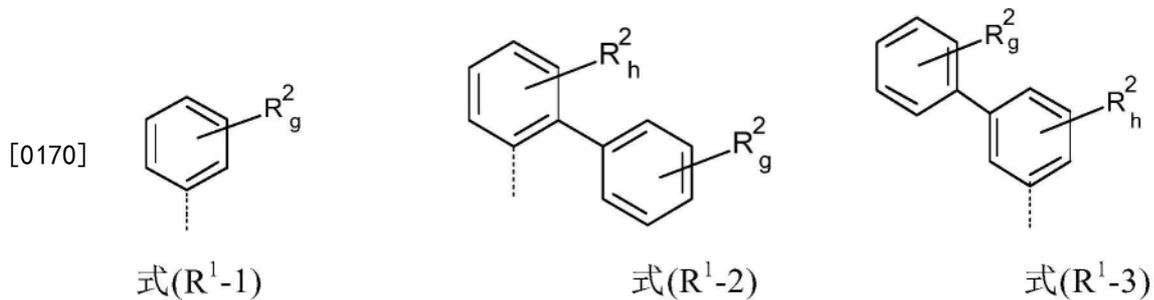
[0166] 更优选地,这些取代基R¹选自:H,D,F,CN,N(Ar¹)₂,具有1至8个碳原子,优选具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基基团,或具有3至8个碳原子,优选具有3或4个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有2至8个碳原子,优选具有2、3或4个碳原子的烯基基团,所述烷基或烯基基团各自可被一个或多个R²基团取代,但优选是未取代的,或具有5至24个芳族环原子、优选6至18个芳族环原子、更优选6至13个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个非芳族R¹基团取代、但优选未被取代的芳族或杂芳族环系;同时,两个优选与相邻碳原子键合的取代基R¹可任选形成单环或多环的脂族环系,所述脂族环系可被一个或多个R²基团取代,但优选是未取代的,其中Ar¹可具有上文给出的定义。

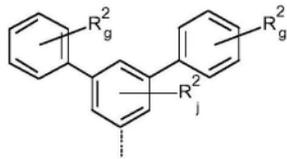
[0167] 最优选地,取代基R¹选自H或具有6至18个芳族环原子、优选6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系在每种情况下可被一个或多个非芳族R²基团取代,但优选是未取代的。合适的取代基R¹的实例选自:苯基,邻联苯、间联苯或对联苯,三联苯,尤其是支链三联苯,四联苯,尤其支链四联苯,1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基,1-螺二

芴基、2-螺二芴基、3-螺二芴基或4-螺二芴基,吡啶基,嘧啶基,1-二苯并呋喃基、2-二苯并呋喃基、3-二苯并呋喃基或4-二苯并呋喃基,1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基或4-二苯并噻吩基,1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基或4-咪唑基和茚并咪唑基,其各自可被一个或多个 R^2 基团取代,但优选是未取代的。

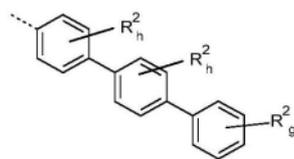
[0168] 还可以是下述的情况:芳族或杂芳族环系的取代基 R^1 不与所述芳族或杂芳族环系的其它环原子形成稠合的芳族或杂芳族环系,优选不形成任何稠合环系。这包括与可键合于 R^1 基团的可能的取代基 R^2 形成稠合环系。

[0169] 还可以是下述的情况:式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)的结构中的至少一个 R^1 或 Ar^1 基团是选自式(R^1 -1)至(R^1 -43)的基团,或式(H-1)至(H-26)、(Q_L)、(Q-1)至(Q-44)、(Ar-1)至(Ar-11)和/或(Ar'-1)至(Ar'-11)的结构中的至少一个 R^1 或 Ar^1 基团是选自式(R^1 -1)至(R^1 -43)的基团,

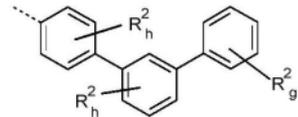




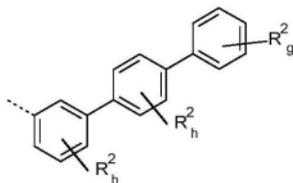
式(R¹-4)



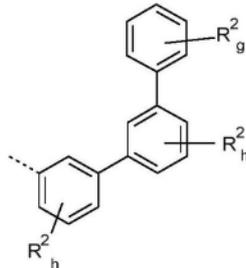
式(R¹-5)



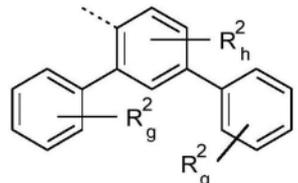
式(R¹-6)



式(R¹-7)

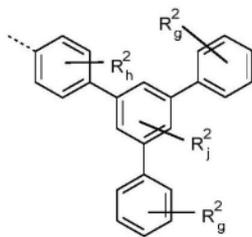


式(R¹-8)

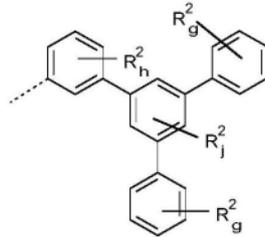


式(R¹-9)

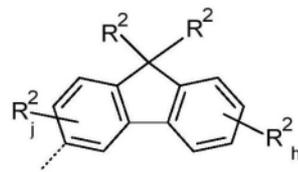
[0171]



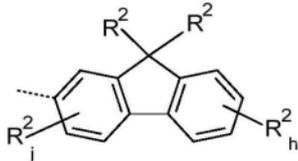
式(R¹-10)



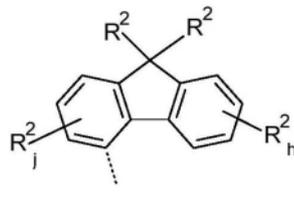
式(R¹-11)



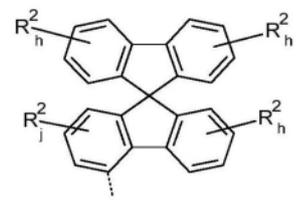
式(R¹-12)



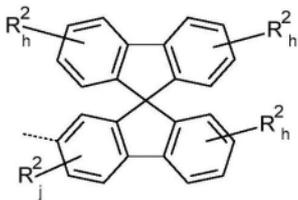
式(R¹-13)



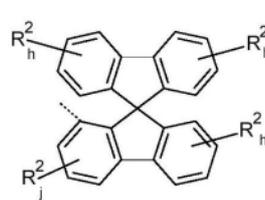
式(R¹-14)



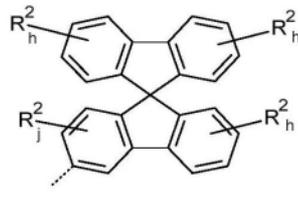
式(R¹-15)



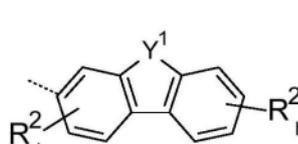
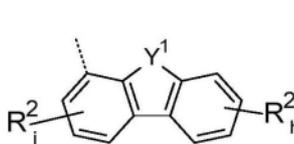
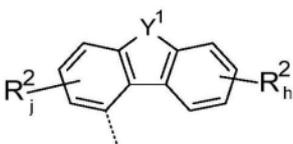
式(R¹-16)



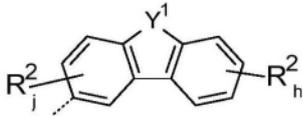
式(R¹-17)



式(R¹-18)

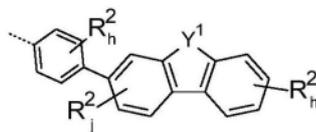


式(R¹-19)



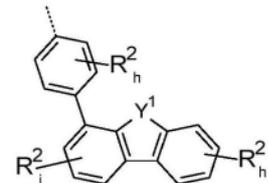
式(R¹-22)

式(R¹-20)

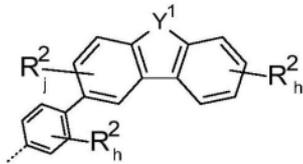


式(R¹-23)

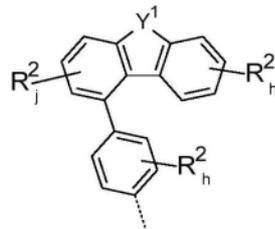
式(R¹-21)



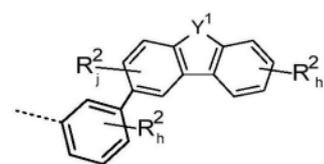
式(R¹-24)



式(R¹-25)

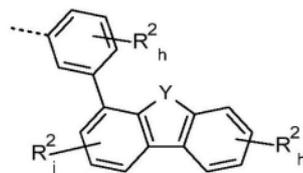


式(R¹-26)

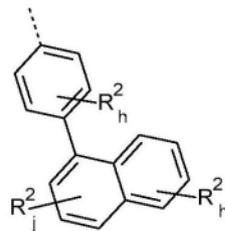


式(R¹-27)

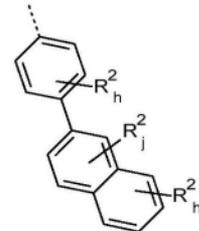
[0172]



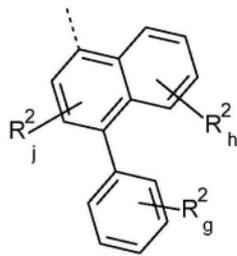
式(R¹-28)



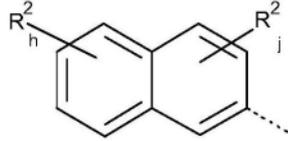
式(R¹-29)



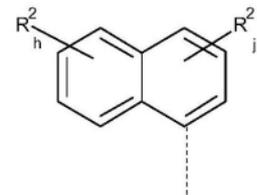
式(R¹-30)



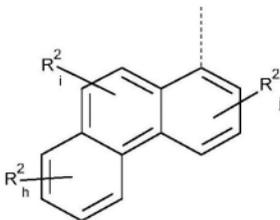
式(R¹-31)



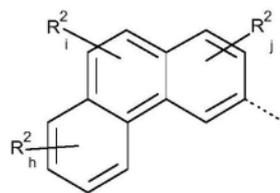
式(R¹-32)



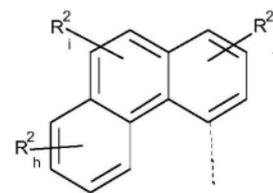
式(R¹-33)



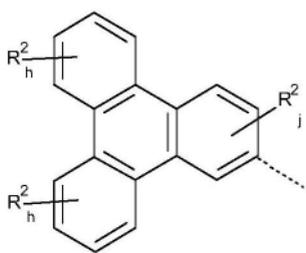
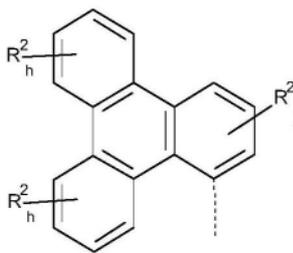
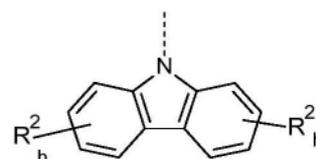
式(R¹-34)



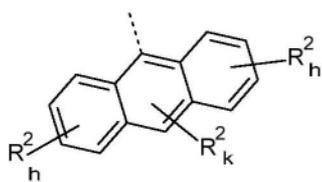
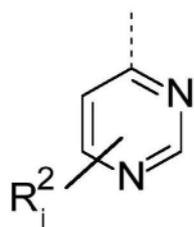
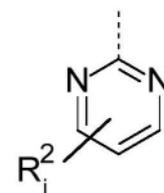
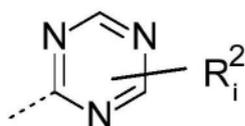
式(R¹-35)



式(R¹-36)

式(R¹-37)式(R¹-38)式(R¹-39)

[0173]

式(R¹-40)式(R¹-41)式(R¹-42)式(R¹-43)

[0174] 其中所用的符号如下:

[0175] Y¹是O、S或NR², 优选O或S;

[0176] k在每次出现时独立地是0或1;

[0177] i在每次出现时独立地是0、1或2;

[0178] j在每次出现时独立地是0、1、2或3;

[0179] h在每次出现时独立地是0、1、2、3或4;

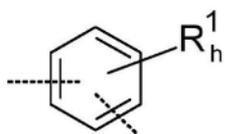
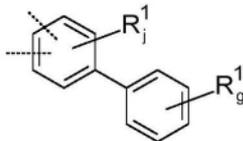
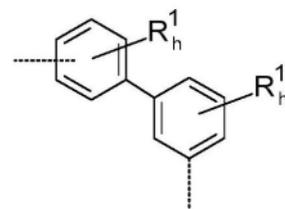
[0180] g在每次出现时独立地是0、1、2、3、4或5;

[0181] R²可具有上文、尤其是对于式(Ia)至(I_f)给出的定义, 并且

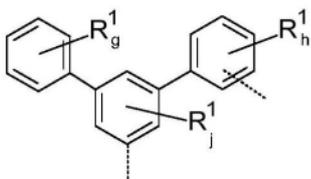
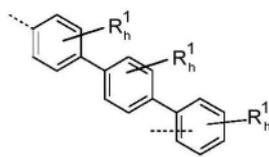
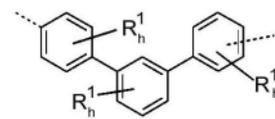
[0182] 虚线键标注连接位置。

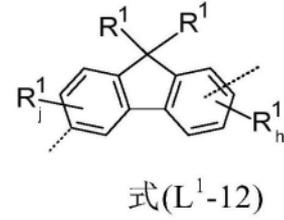
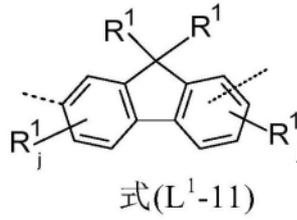
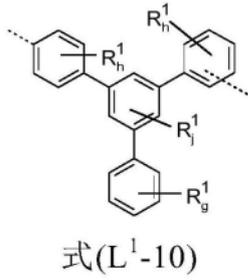
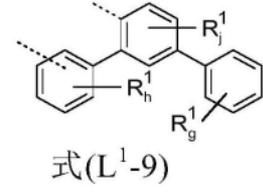
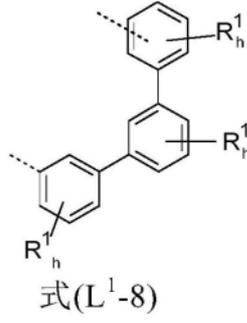
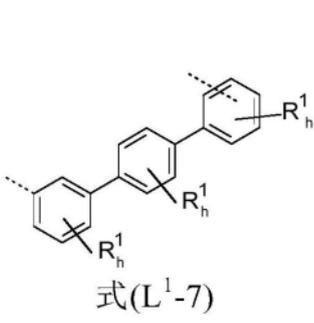
[0183] 在此优选式R¹-1至R¹-28的基团, 特别优选R¹-1、R¹-3、R¹-4、R¹-10、R¹-11、R¹-12、R¹-13、R¹-14、R¹-16、R¹-17、R¹-18、R¹-19、R¹-20、R¹-21和/或R¹-22基团。[0184] 可优选是下述的情况: 式(R¹-1)至(R¹-43)的结构中的标记k、i、j、h和g的总和在每种情况下不大于3, 优选不大于2, 更优选不大于1。[0185] 优选地, 式(R¹-1)至(R¹-43)中的R²基团不与该R²基团所键合于的芳基基团或杂芳基基团的环原子形成稠合的芳族或杂芳族环系, 优选不形成任何稠合环系。[0186] 以上详述的式(R¹-1)至(R¹-43)的基团是式(Ia)至(I_f)的优选Ar基团或式(H-1)至(H-3)或这些式的优选实施方式的Ar³、Ar⁴基团, 在这种情况下, 式(R¹-1)至(R¹-43)中所示的R²基团应被R¹基团代替。以上关于式(R¹-1)至(R¹-43)详述的优选特征相应地可适用。

[0187] 可优选是下述的情况:所述化合物包含至少一个选自式(L¹-1)至(L¹-73)的连接基团;优选地,在式(H-1)至(H-26)的结构中,Ar²基团选自式(L¹-1)至(L¹-73)或电子传输基团经由选自式(L¹-1)至(L¹-73)的连接基团与其它结构元件连接,或式(QL)、(Ar-1)至(Ar-11)和/或(Ar'-1)至(Ar'-11)中的L¹基团是选自式(L¹-1)至(L¹-73)的基团,

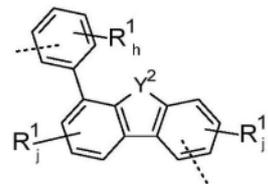
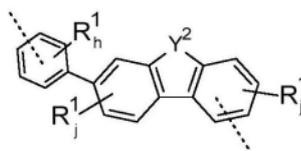
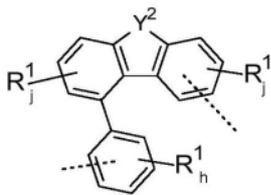
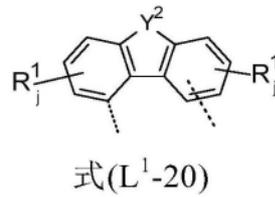
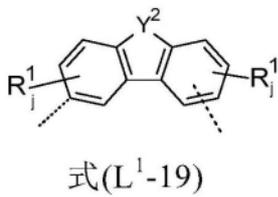
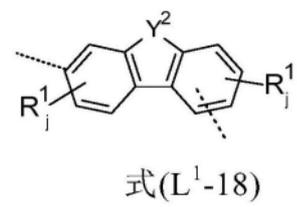
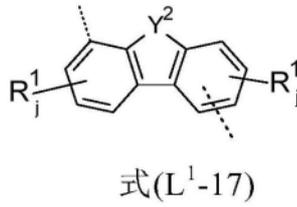
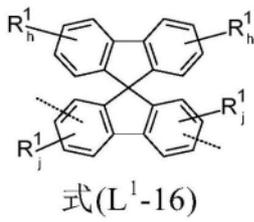
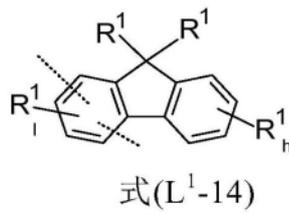
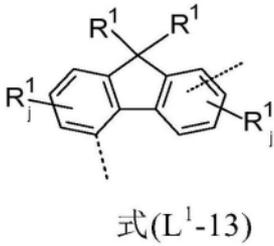
式(L¹-1)式(L¹-2)式(L¹-3)

[0188]

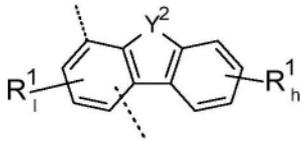
式(L¹-4)式(L¹-5)式(L¹-6)



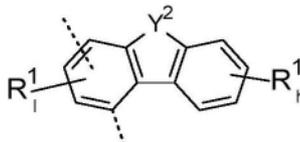
[0189]



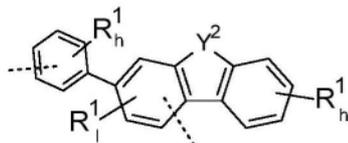
式(L¹-22)



式(L¹-25)



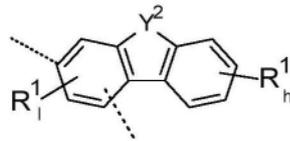
式(L¹-28)



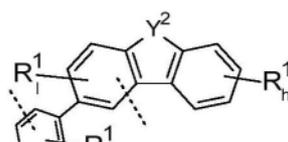
式(L¹-31)

[0190]

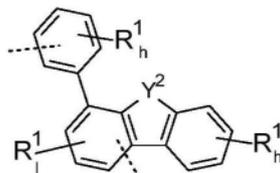
式(L¹-23)



式(L¹-26)

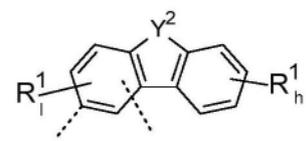


式(L¹-29)

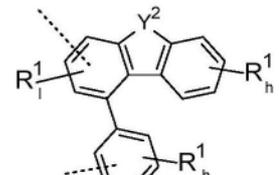


式(L¹-32)

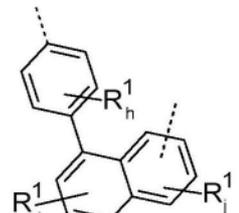
式(L¹-24)



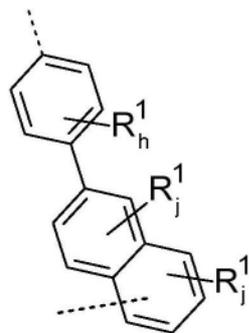
式(L¹-27)



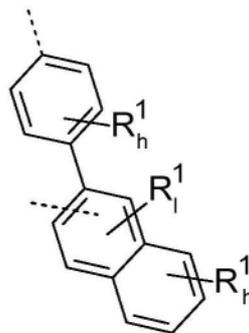
式(L¹-30)



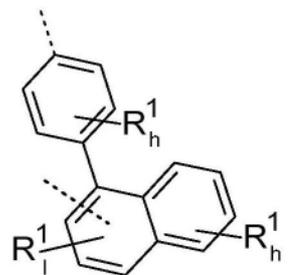
式(L¹-33)



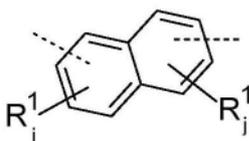
式(L¹-34)



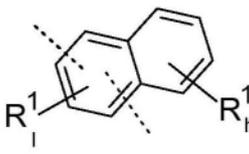
式(L¹-35)



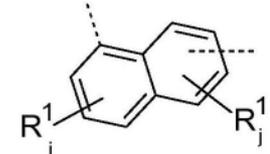
式(L¹-36)



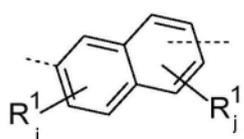
式(L¹-37)



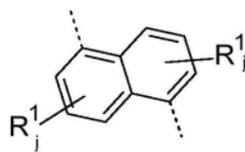
式(L¹-38)



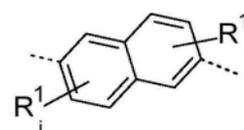
式(L¹-39)



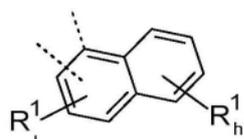
式(L¹-40)



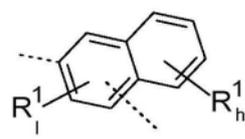
式(L¹-41)



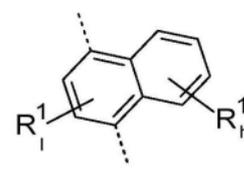
式(L¹-42)



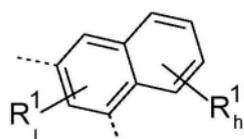
式(L¹-43)



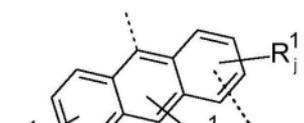
式(L¹-44)



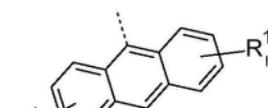
式(L¹-45)



式(L¹-46)

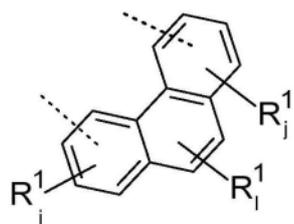


式(L¹-47)

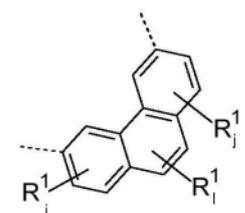


式(L¹-48)

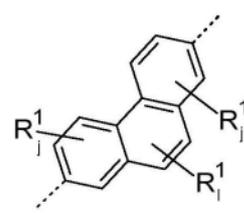
[0191]



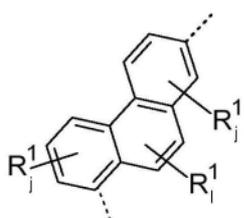
式(L¹-49)



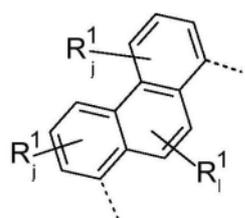
式(L¹-50)



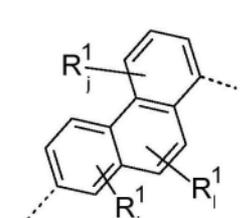
式(L¹-51)



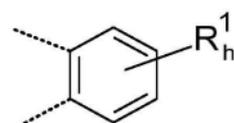
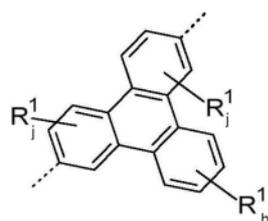
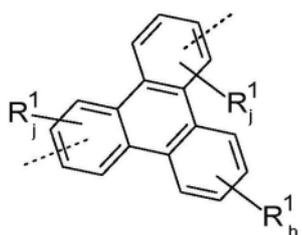
式(L¹-52)



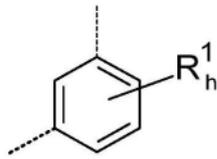
式(L¹-53)



式(L¹-54)

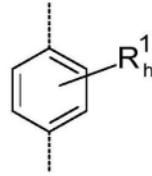


式(L¹-55)



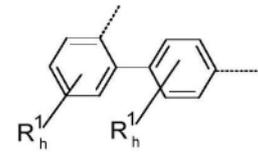
式(L¹-58)

式(L¹-56)

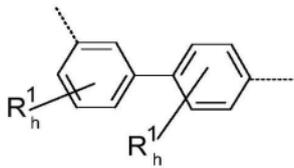


式(L¹-59)

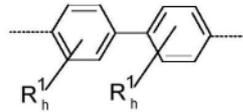
式(L¹-57)



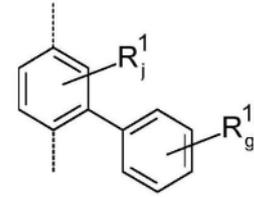
式(L¹-60)



式(L¹-61)

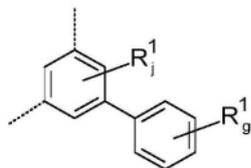


式(L¹-62)

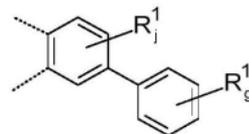


式(L¹-63)

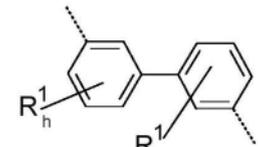
[0192]



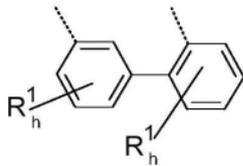
式(L¹-64)



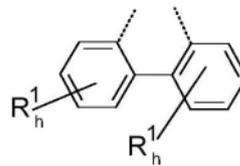
式(L¹-65)



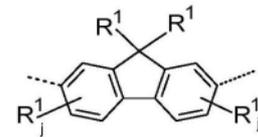
式(L¹-66)



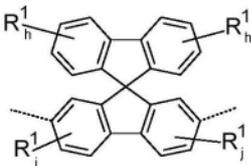
式(L¹-67)



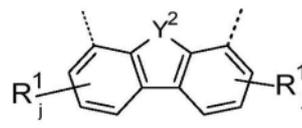
式(L¹-68)



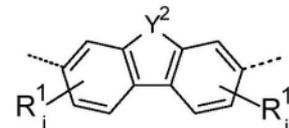
式(L¹-69)



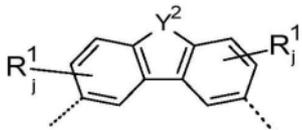
式(L¹-70)



式(L¹-71)



式(L¹-72)



式(L¹-73)

[0193] 其中虚线键在每种情况下标注连接位置, 标记k是0或1, 标记l是0、1或2, 标记j在每次出现时独立地是0、1、2或3; 标记h在每次出现时独立地是0、1、2、3或4, 标记g是0、1、2、

3、4或5；符号 Y^2 是O、S或 NR^1 ，优选O或S；并且符号 R^1 具有上文、尤其是对于式(Ia)至(I_f)给出的定义。

[0194] 可优选是下述的情况：式(L¹-1)至(L¹-73)的结构中的标记k、l、g、h和j的总和在每种情况下至多为3，优选至多为2，并更优选至多为1。

[0195] 具有式(H-1)至(H-26)的基团的优选的本发明化合物包含选自以下中的一个的 Ar^2 基团：式(L¹-1)至(L¹-46)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、优选式(L¹-1)至(L¹-32)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、尤其优选式(L¹-1)至(L¹-10)和/或(L¹-57)至(L¹-68)。有利地，式(L¹-1)至(L¹-46)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、优选式(L¹-1)至(L¹-32)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、尤其优选式(L¹-1)至(L¹-10)和/或(L¹-57)至(L¹-68)的结构中的标记k、l、g、h和j的总和，在每种情况下可不大于3，优选不大于2，更优选不大于1。

[0196] 具有式(QL)的基团的优选的本发明化合物包含 L^1 基团，所述 L^1 基团表示键或其选自以下中的一个：式(L¹-1)至(L¹-46)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、优选式(L¹-1)至(L¹-32)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、尤其优选式(L¹-1)至(L¹-10)和/或(L¹-57)至(L¹-68)。有利地，式(L¹-1)至(L¹-46)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、优选式(L¹-1)至(L¹-32)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、尤其优选式(L¹-1)至(L¹-10)和/或(L¹-57)至(L¹-68)的结构中的标记k、l、g、h和j的总和，在每种情况下可不大于3，优选不大于2，更优选不大于1。

[0197] 具有式(Ar-1)至(Ar-11)和/或(Ar'-1)至(Ar'-11)的基团的优选的本发明化合物包含 L^1 基团，所述 L^1 基团是键或其选自以下中的一个：式(L¹-1)至(L¹-46)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、优选式(L¹-1)至(L¹-32)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、尤其优选式(L¹-1)至(L¹-10)和/或(L¹-57)至(L¹-68)。有利地，式(L¹-1)至(L¹-46)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、优选式(L¹-1)至(L¹-32)和/或(L¹-57)至(L¹-73)、尤其优选式(L¹-1)至(L¹-10)和/或(L¹-57)至(L¹-68)的结构中的标记k、l、g、h和j的总和，在每种情况下可不大于3，优选不大于2，更优选不大于1。

[0198] 优选地，式(L¹-1)至(L¹-73)中的 R^2 基团不与该 R^2 基团所键合于的芳基基团或杂芳基基团的环原子形成稠合的芳族或杂芳族环系，并优选不形成任何稠合环系。

[0199] 在一个优选的构造中，本发明的化合物可以由式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)的结构中的至少一种表示。优选地，包含式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)结构的化合物的分子量不大于5000g/mol，优选不大于4000g/mol，特别优选不大于3000g/mol，尤其优选不大于2000g/mol，最优选不大于1200g/mol。

[0200] 另外，优选的本发明化合物的特征是它们是可升华的。这些化合物的摩尔质量通常小于约1200g/mol。

[0201] 当本发明的化合物被芳族或杂芳族 R^1 或 R^2 基团取代时，优选它们不具有任何具有多于两个彼此直接稠合的芳族六元环的芳基或杂芳基基团。更优选地，所述取代基完全不具有任何具有彼此直接稠合的六元环的芳基或杂芳基基团。该优选特征的原因是这样结构的三重态能量低。具有多于两个彼此直接稠合的芳族六元环但根据本发明仍然也合适的稠合芳基基团是菲和联三苯叉，因为它们也具有高三重态能级。

[0202] 在用作荧光发光体或用作蓝色OLED材料的本发明化合物构造的情况下，优选的化合物可含有相应的基团，例如芴、蒽和/或茚基团，所述基团可被 R^1 或 R^2 基团取代，或所述基团通过(L¹-1)至(L¹-73)或(R¹-1)至(R¹-43)基团被取代基 R^2 相应代替而形成。

[0203] 在本发明的另一个优选实施方式中, R^2 , 例如在式 (Ia) 至 (If)、(IIa) 至 (IIf)、(IIIa) 至 (IIIf)、(IVa) 至 (Vk) 的结构和该结构的优选实施方式或涉及这些式的结构中, 在每次出现时相同或不同并选自: H, D, F, CN, 具有 1 至 10 个碳原子, 优选具有 1、2、3 或 4 个碳原子的脂族烃基基团, 或具有 5 至 30 个芳族环原子、优选 5 至 24 个芳族环原子、更优选 5 至 13 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述芳族或杂芳族环系可被一个或多个各自具有 1 至 4 个碳原子的烷基基团取代, 但优选是未取代的。

[0204] 优选地, 所述 R^2 基团不与该 R^2 基团所键合于的芳基基团或杂芳基基团的环原子形成稠合的芳族或杂芳族环系, 并优选不形成任何稠合环系。

[0205] 还可以是下述的情况: 本发明的化合物不与金属原子直接接触, 并且优选不是金属络合物的配体。

[0206] 还特别优选具有式 (Va) 的结构的本发明化合物, 其具有以下性质:

	R^a 基团包含以下基团中的一个	优选	更优选	最优选
	H-1 至 H-26	H-1 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H-1 至 H-11	H-1
[0207]	H-1 至 H-26	H-4 至 H-26	H-4 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H4, H-5
	QL	Q-11 至 Q-25,	Q-16 至 19 和 Q-23 至 Q-25	Q-23
	QL	Q-26 至 Q44	Q-33 至 Q-42	Q-35
	Ar-1 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-5	Ar-5
	Ar'-1 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-5	Ar'-5

[0208] 还特别优选具有式 (Vb) 的结构的本发明化合物, 其具有以下性质:

	R^a 基团包含以下基团中的一个	优选	更优选	最优选
	H-1 至 H-26	H-1 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H-1 至 H-11	H-1
[0209]	H-1 至 H-26	H-4 至 H-26	H-4 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H4, H-5
	QL	Q-11 至 Q-25,	Q-16 至 19 和 Q-23 至 Q-25	Q-23
	QL	Q-26 至 Q44	Q-33 至 Q-42	Q-35
	Ar-1 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-5	Ar-5
	Ar'-1 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-5	Ar'-5

[0210] 还特别优选具有式 (Vc) 的结构的本发明化合物, 其具有以下性质:

	R ^a 基团包含以下基团中的一个	优选	更优选	最优选
[0211]	H-1 至 H-26	H-1 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H-1 至 H-11	H-1
	H-1 至 H-26	H-4 至 H-26	H-4 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H4, H-5
	QL	Q-11 至 Q-25,	Q-16 至 19 和 Q-23 至 Q-25	Q-23
	QL	Q-26 至 Q44	Q-33 至 Q-42	Q-35
	Ar-1 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-5	Ar-5
	Ar'-1 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-5	Ar'-5

[0212] 还特别优选具有式 (Vd) 的结构的本发明化合物,其具有以下性质:

	R ^a 基团包含以下基团中的一个	优选	更优选	最优选
[0213]	H-1 至 H-26	H-1 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H-1 至 H-11	H-1
	H-1 至 H-26	H-4 至 H-26	H-4 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H4, H-5
	QL	Q-11 至 Q-25,	Q-16 至 19 和 Q-23 至 Q-25	Q-23

[0214]	QL	Q-26 至 Q44	Q-33 至 Q-42	Q-35
	Ar-1 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-5	Ar-5
	Ar'-1 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-5	Ar'-5

[0215] 还特别优选具有式 (Ve) 的结构的本发明化合物,其具有以下性质:

	R ^a 基团包含以下基团中的一个	优选	更优选	最优选
[0216]	H-1 至 H-26	H-1 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H-1 至 H-11	H-1
	H-1 至 H-26	H-4 至 H-26	H-4 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H4, H-5
	QL	Q-11 至 Q-25,	Q-16 至 19 和 Q-23 至 Q-25	Q-23
	QL	Q-26 至 Q44	Q-33 至 Q-42	Q-35
	Ar-1 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-5	Ar-5
	Ar'-1 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-5	Ar'-5

[0217] 还特别优选具有式 (Vf) 的结构的本发明化合物,其具有以下性质:

	R ^a 基团包含以下基团中的一个	优选	更优选	最优选
[0218]	H-1 至 H-26	H-1 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H-1 至 H-11	H-1
	H-1 至 H-26	H-4 至 H-26	H-4 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H4, H-5
	QL	Q-11 至 Q-25,	Q-16 至 19 和 Q-23 至 Q-25	Q-23
	QL	Q-26 至 Q44	Q-33 至 Q-42	Q-35
	Ar-1 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-5	Ar-5
	Ar'-1 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-5	Ar'-5

[0219] 还特别优选具有式 (Vk) 的结构的本发明化合物,其具有以下性质:

	R ^a 基团包含以下基团中的一	优选	更优选	最优选
[0220]				

	个			
[0221]	H-1 至 H-26	H-1 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H-1 至 H-11	H-1
	H-1 至 H-26	H-4 至 H-26	H-4 至 H-11 和 H-15 至 H-17	H4, H-5
	QL	Q-11 至 Q-25,	Q-16 至 19 和 Q-23 至 Q-25	Q-23
	QL	Q-26 至 Q44	Q-33 至 Q-42	Q-35
	Ar-1 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-11	Ar-3 至 Ar-5	Ar-5
	Ar'-1 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-11	Ar'-3 至 Ar'-5	Ar'-5

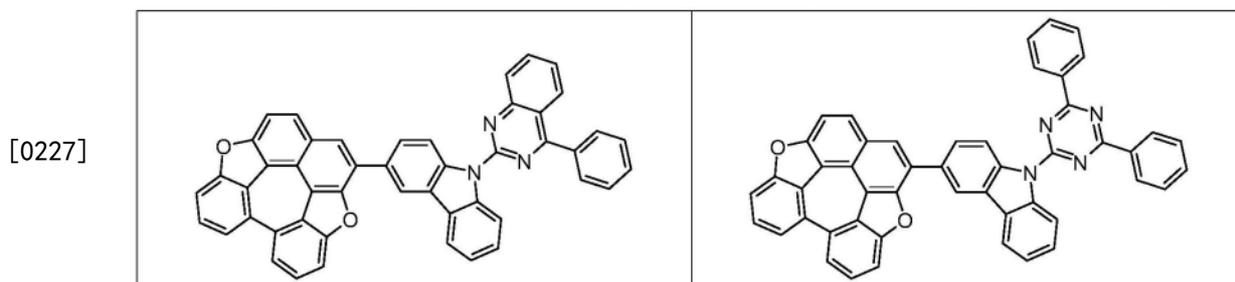
[0222] 上面所示的表中的式H-1至H-26的基团优选选自以下标准:

[0223]	Ar ¹ (如果存在)	Ar ² (如果存在)	Ar ³ , Ar ⁴
	R ¹ -1 至 R ¹ -43	L ¹ -1 至 L ¹ -73	R ¹ -1 至 R ¹ -43
	R ¹ -1 至 R ¹ -28	L ¹ -1 至 L ¹ -46 或 L ¹ -57 至 L ¹ -73	R ¹ -1 至 R ¹ -28
	R ¹ -1 至 R ¹ -43	L ¹ -1 至 L ¹ -4	R ¹ -1 至 R ¹ -43

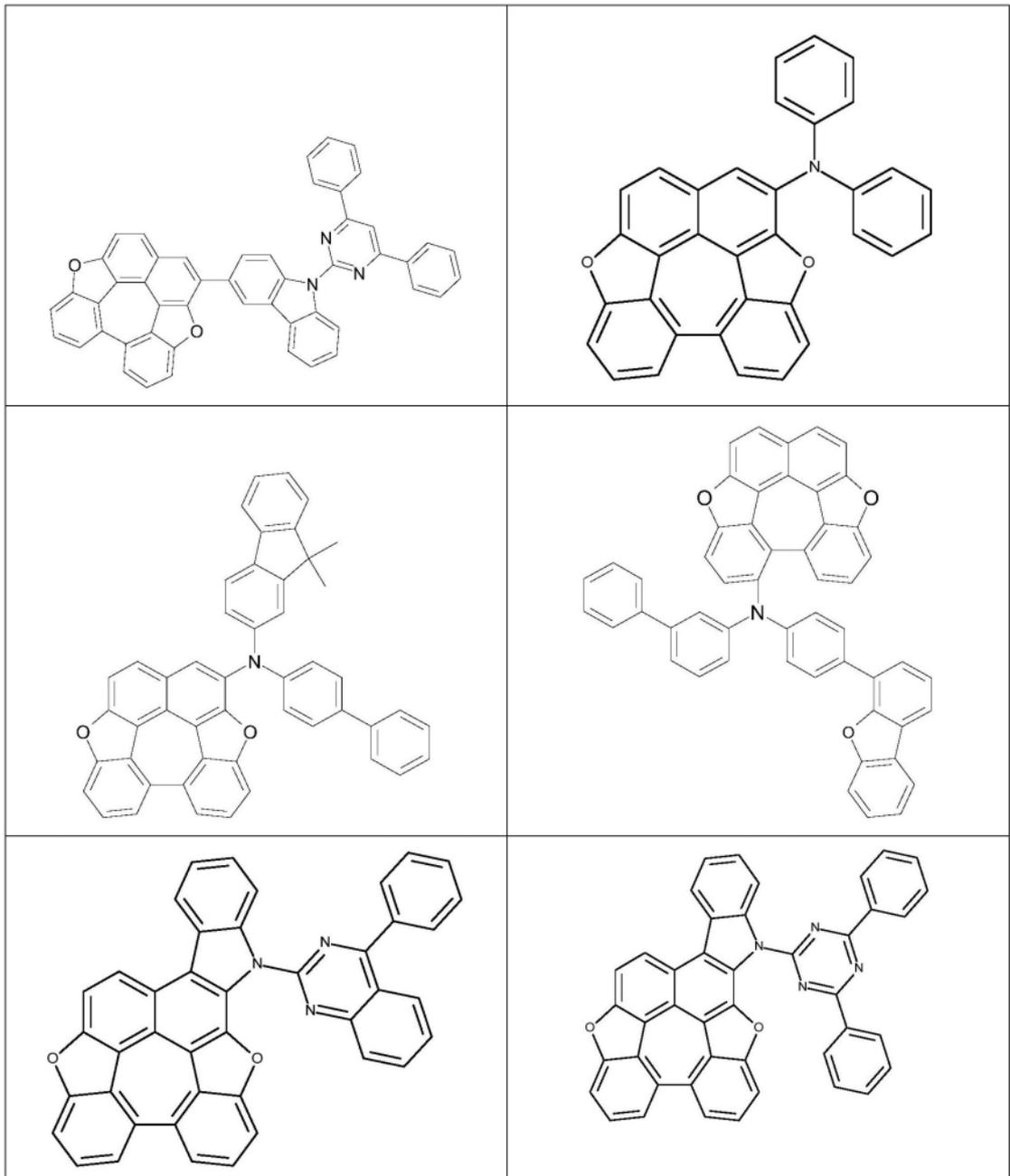
[0224] 上面所示的表中的式QL的基团优选选自以下标准:

[0225]	L ¹	优选	Q	优选
	键或 L ¹ -1 至 L ¹ -73	键或 L ¹ -1 至 L ¹ -46 或 L ¹ -57 至 L ¹ -73	Q-11 至 Q-25	Q-16 至 19 和 Q-23 至 Q-25
	键或 L ¹ -1 至 L ¹ -73	键或 L ¹ -1 至 L ¹ -46 或 L ¹ -57 至 L ¹ -73	Q-26 至 Q44	Q-33 至 Q-42

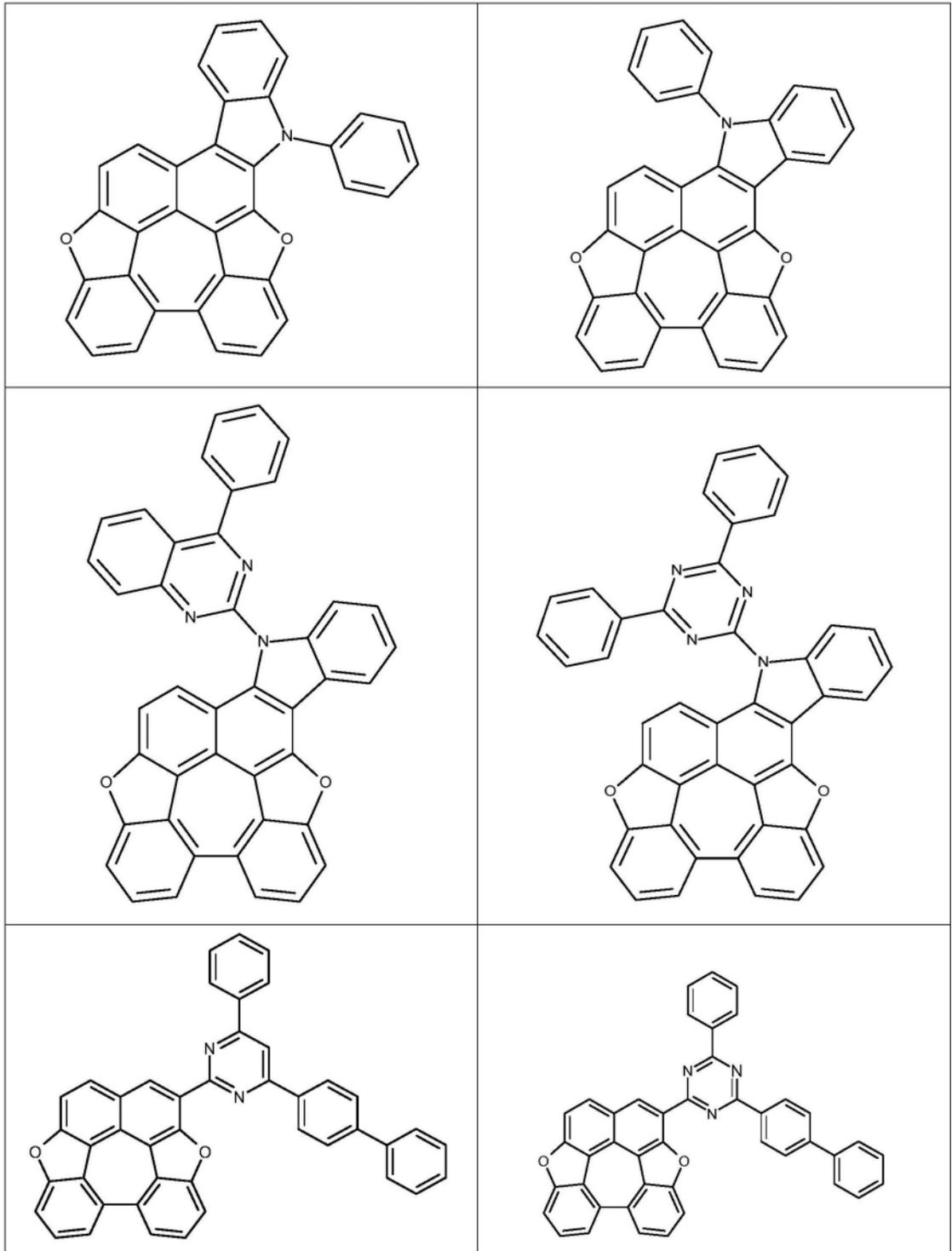
[0226] 根据以上详述的实施方式的合适化合物的实例是下表中详述的化合物:



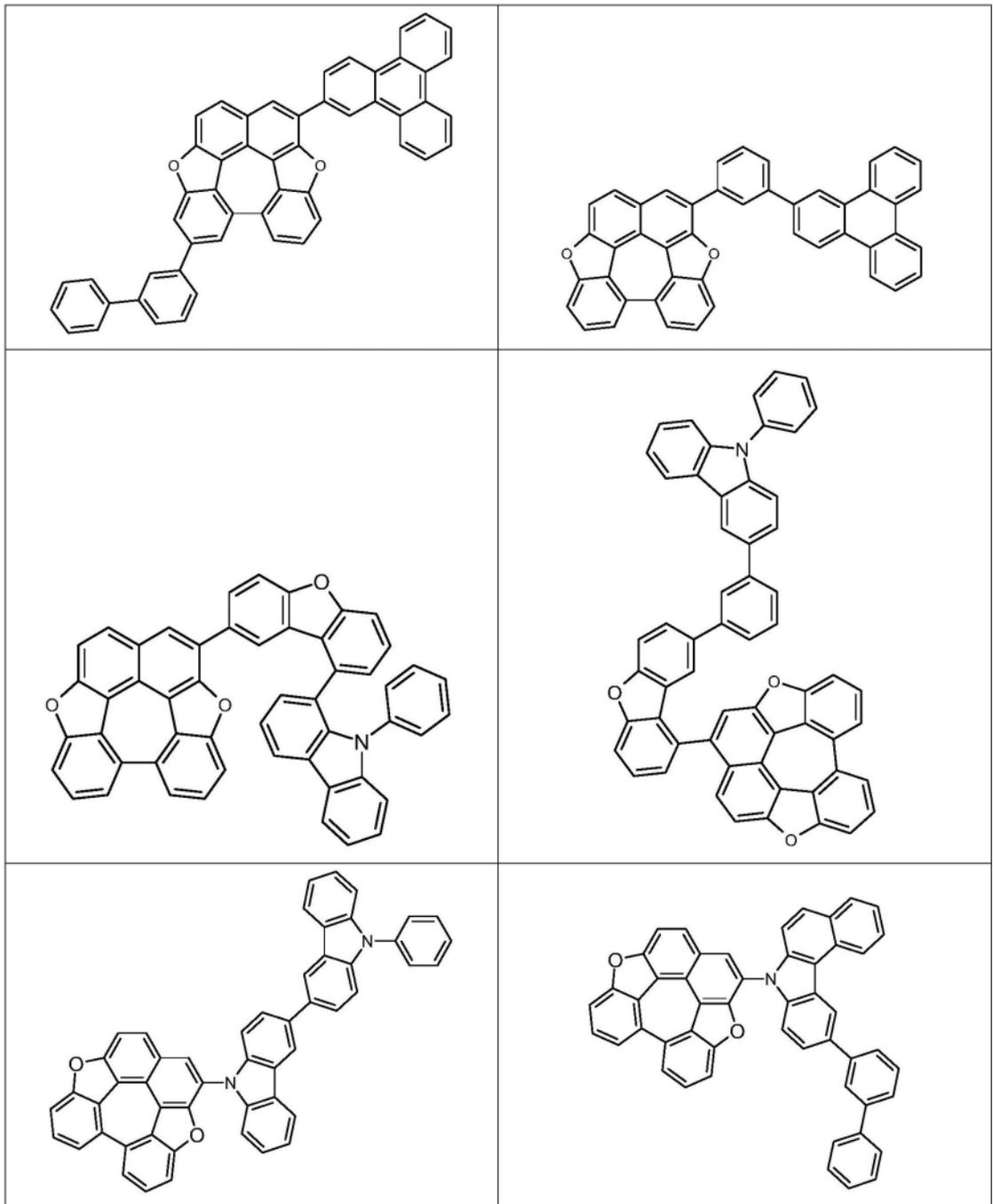
[0228]



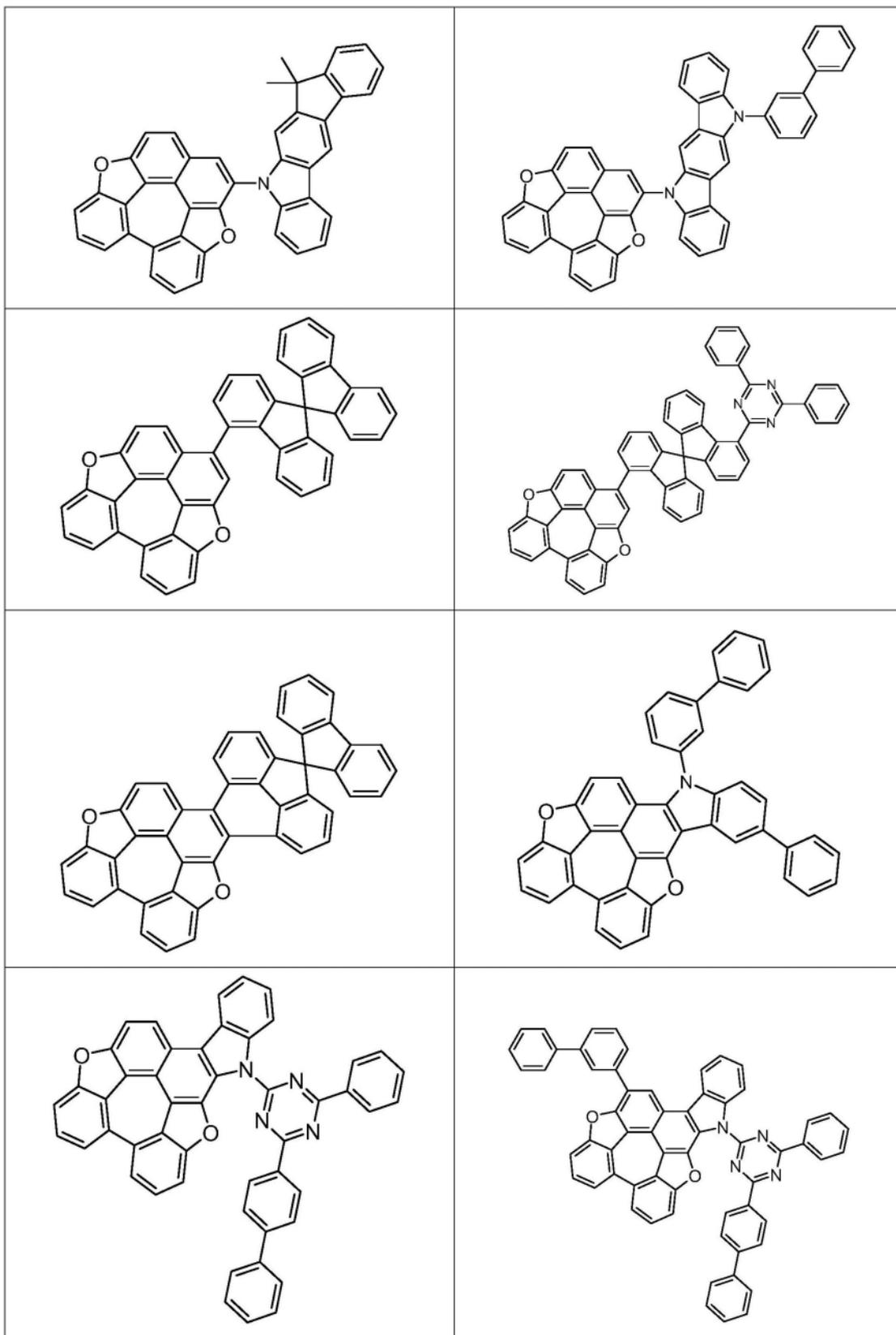
[0229]



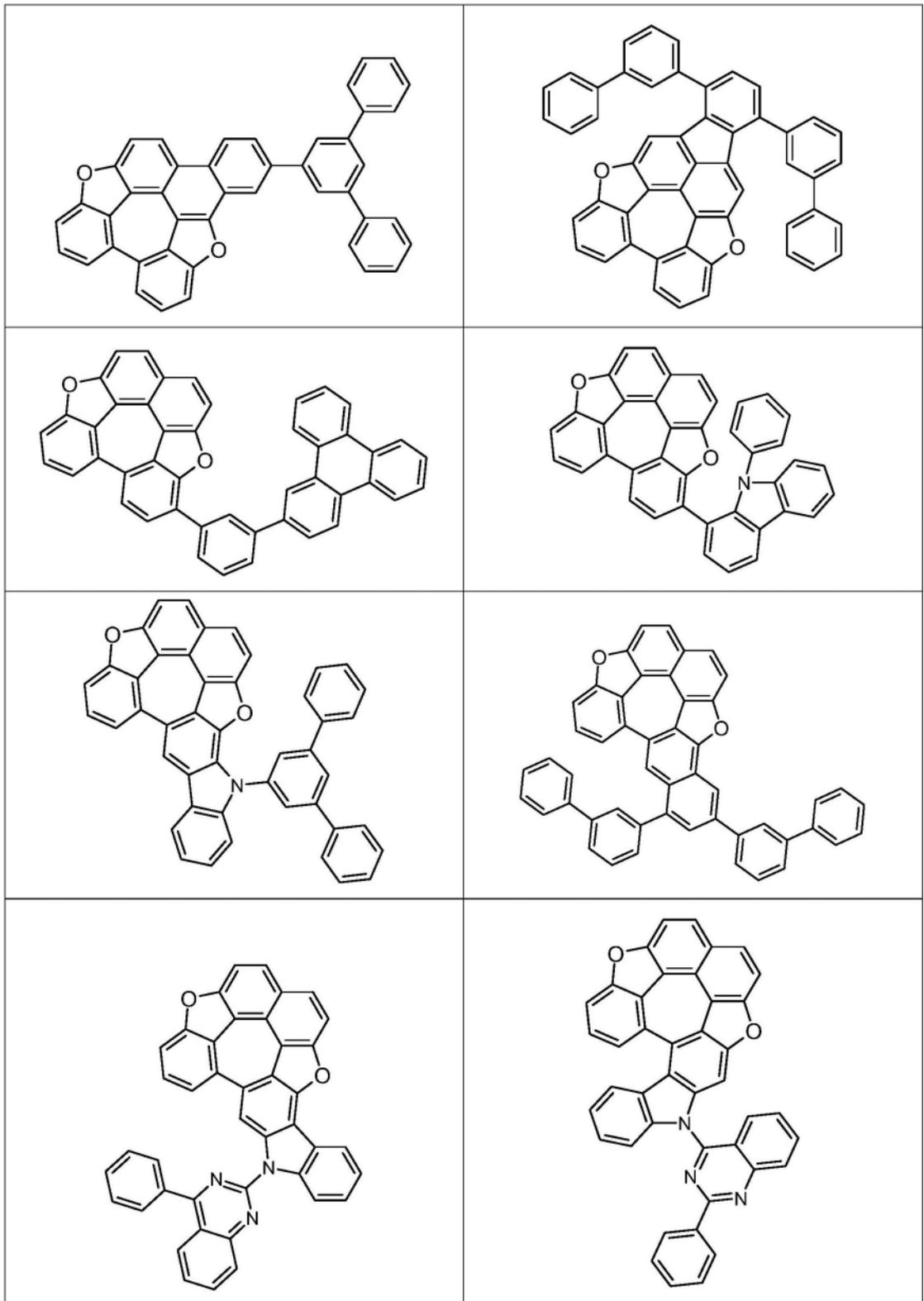
[0230]

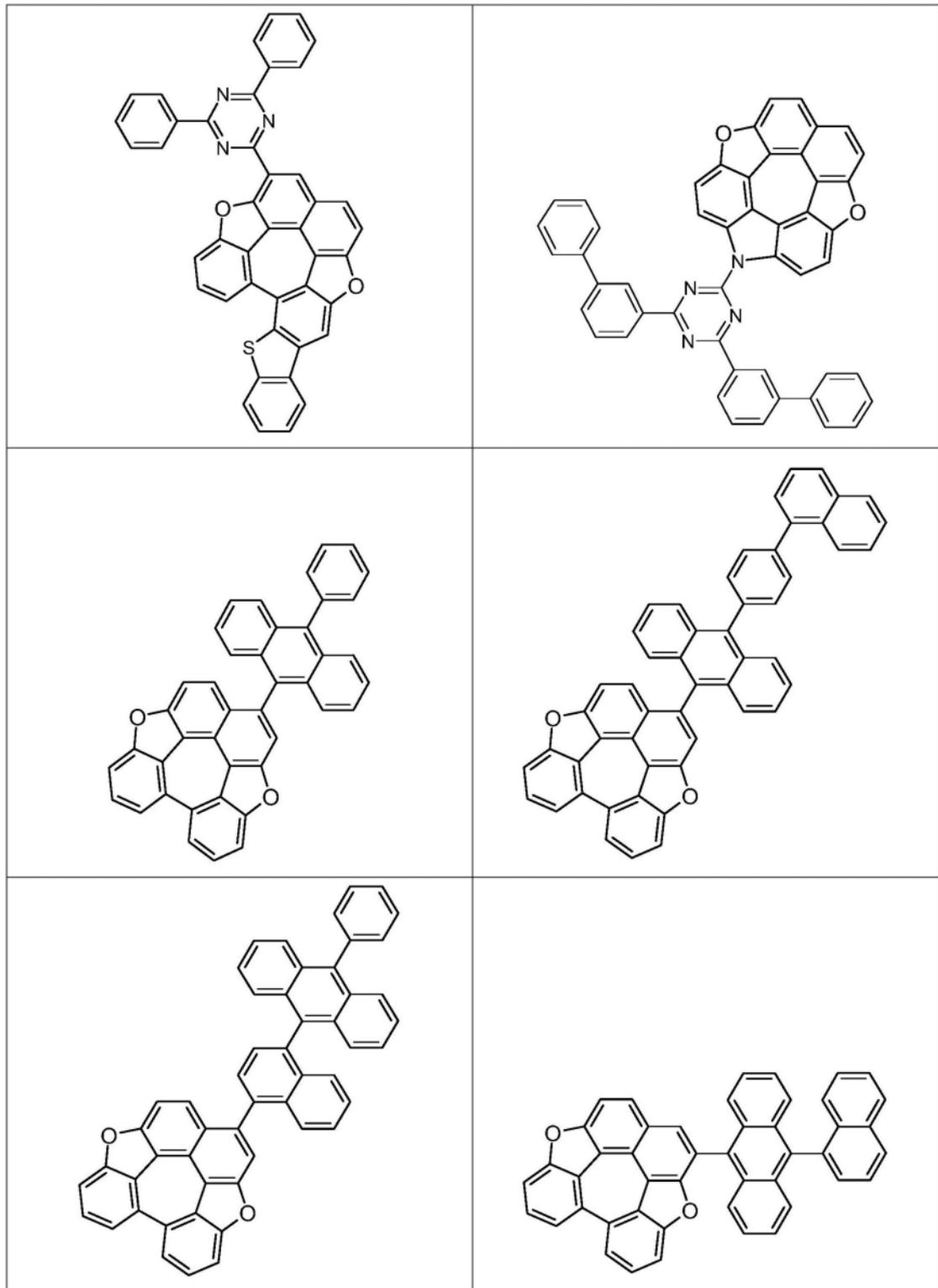


[0231]

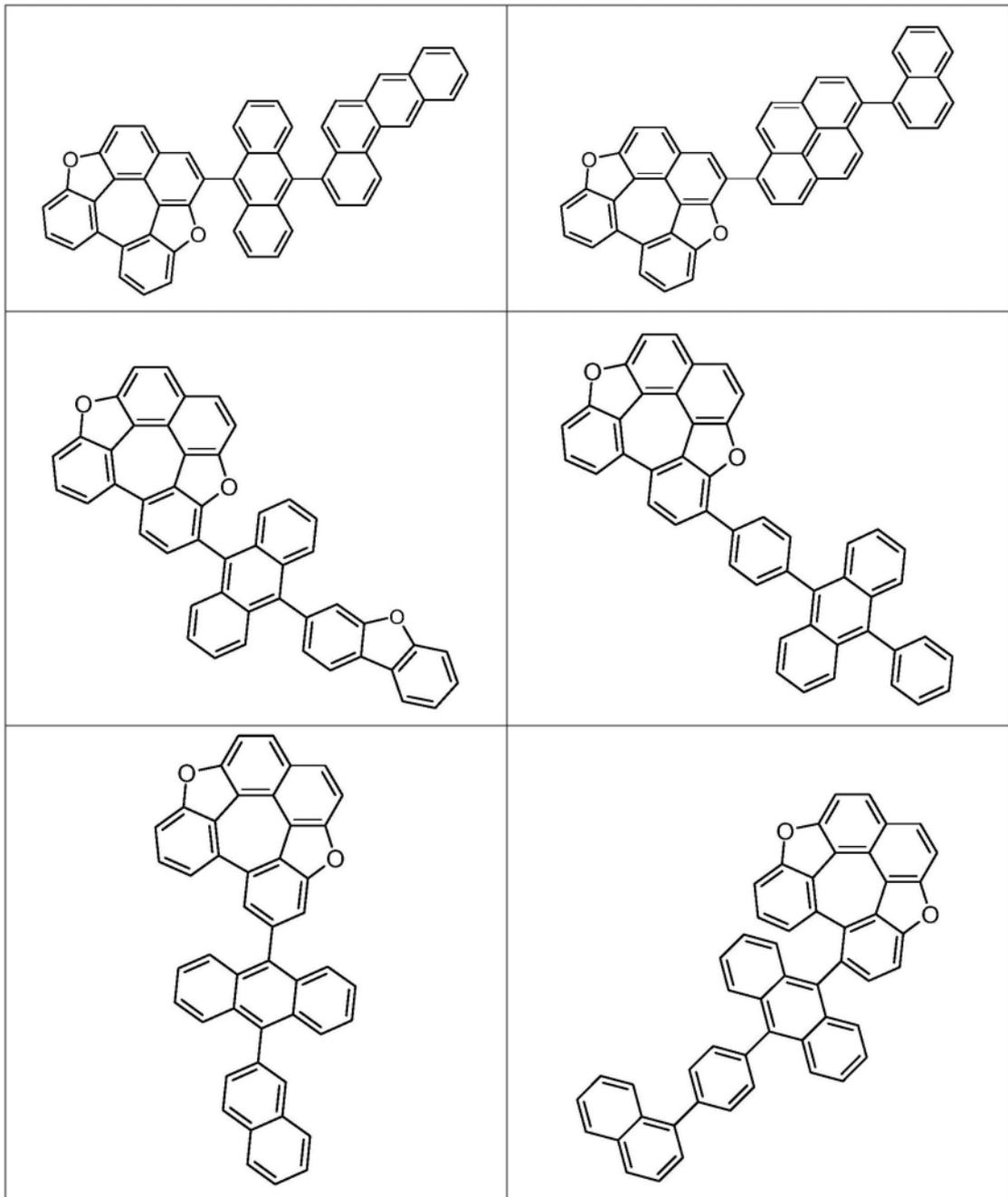


[0232]

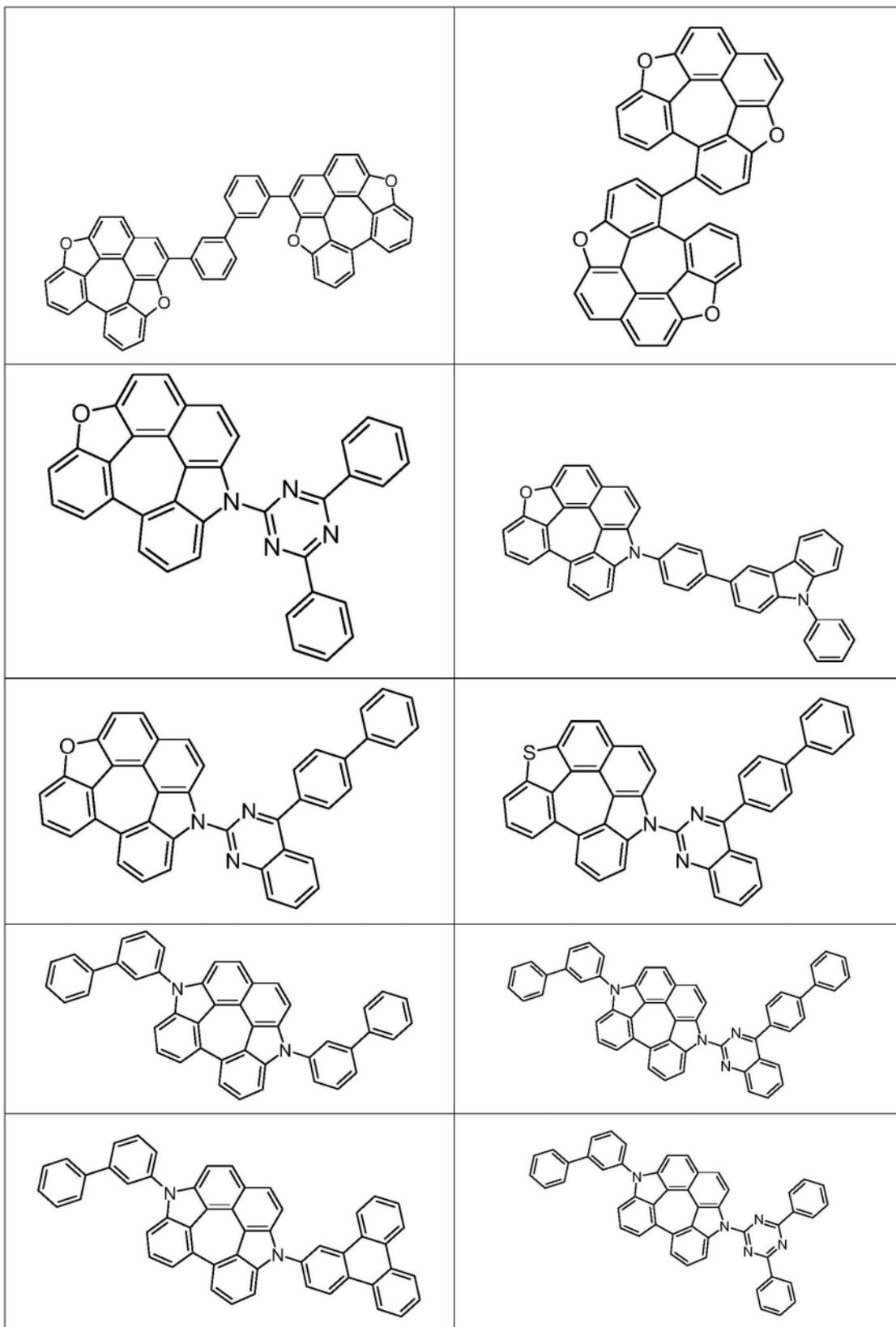




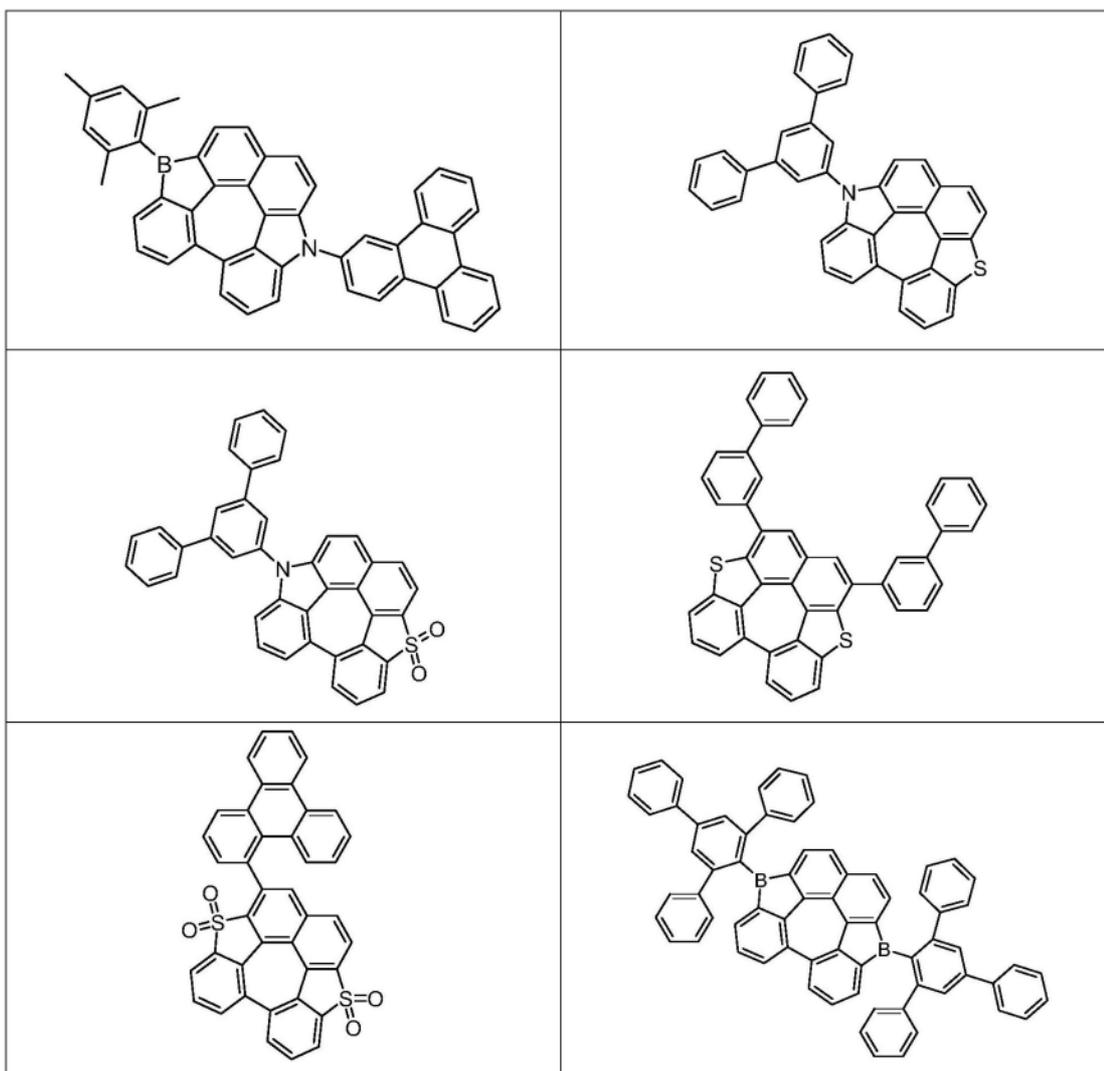
[0234]



[0235]



[0236]



[0237] 本发明的化合物的优选实施方式在实施例中详细叙述,这些化合物可单独使用或与其它化合物组合用于本发明的所有目的。

[0238] 只要满足权利要求1中指定的条件,上述优选实施方式可以根据需要彼此组合。在本发明的一个特别优选的实施方式中,上述优选实施方式同时适用。

[0239] 本发明的化合物原则上可通过多种方法制备。然而,发现下文所述的方法是特别合适的。

[0240] 因此,本发明还提供了用于制备本发明的化合物、优选包含式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)的结构的化合物的方法,其中,在偶联反应中,使包含杂环结构的化合物连接至包含至少一个芳族或杂芳族基团的化合物。

[0241] 包含至少一个杂环结构的合适化合物在许多情况下是可商购的,并且实施例中详述的起始化合物可通过已知的方法获得,因此可参考已知的方法。

[0242] 这些化合物可以通过已知的偶联反应与包含至少一个芳族或杂芳族基团的其它化合物反应,为此目的的必要条件是本领域技术人员已知的,并且实施例中的详细说明有助于本领域技术人员实施这些反应。

[0243] 都能导致C-C键形成和/或C-N键形成的特别合适且优选的偶联反应是根据

BUCHWALD、SUZUKI、YAMAMOTO、STILLE、HECK、NEGISHI、SONGASHIRA和HIYAMA的那些。这些反应是众所周知的，并且实施例将为本领域技术人员提供进一步的指示。

[0244] 上文详述的制备方法的原理原则上从相似化合物的文献中获悉并且可以容易地由本领域技术人员改造以制备本发明的化合物。更多的信息可以在实施例中找到。

[0245] 通过这些方法，如有必要，则继以纯化，例如重结晶或升华，可以得到高纯度、优选大于99% (通过¹H NMR和/或HPLC确定) 的包含式(Ia)至(I_f)结构的本发明化合物。

[0246] 本发明的化合物也可具有合适的取代基，例如被相对长的烷基基团(约4至20个碳原子)、尤其是支链烷基基团取代，或任选取代的芳基基团，例如二甲苯基、三甲苯基或支链三联苯或四联苯基团，所述基团产生在标准有机溶剂中的溶解性，使得所述化合物在室温下可溶于甲苯或二甲苯中，例如以足够的浓度溶解以便能够从溶液中加工所述化合物。这些可溶性化合物对于从溶液加工、例如通过印刷方法加工具有特别优异的适合性。另外，应该强调，包含至少一个式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)结构的本发明化合物已经具有在这些溶剂中增强的溶解性。

[0247] 另外，本发明的化合物可含有一个或多个可交联基团。“可交联基团”是指能够发生不可逆反应的官能团。这形成了不溶的交联材料。通常可以通过加热或通过紫外线辐射、微波辐射、x射线或电子束来促进交联。在这种情况下，交联中形成很少的副产物。另外，可存在于官能化合物中的可交联基团非常容易交联，因此交联所需的能量相对较少(例如在热交联的情况下<200°C)。

[0248] 可交联基团的实例是含有双键、三键、能够原位形成双键或三键的前体、或杂环可加聚基团的单元。可交联基团包括：乙烯基，烯基、优选乙烯基和丙烯基，C₄₋₂₀环烯基，叠氮化物，环氧乙烷，氧杂环丁烷，二(烷基)氨基，氰酸酯，羟基，缩水甘油醚，丙烯酸C₁₋₁₀烷基酯，甲基丙烯酸C₁₋₁₀烷基酯，烯氧基、优选乙烯氧基，全氟烯氧基、优选全氟乙烯氧基，炔基、优选乙炔基，马来酰亚胺，环丁基苯基，三(C₁₋₄)烷基甲硅烷氧基和三(C₁₋₄)烷基甲硅烷基。特别优选环丁基苯基、乙烯基和烯基。

[0249] 本发明的化合物也可与聚合物混合。同样可以将这些化合物共价结合到聚合物中。被反应性离去基团例如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯或被反应性可聚合基团例如烯炔或氧杂环丁烷取代的化合物尤其可以这样。这些可用作制造相应的低聚物、树枝状大分子或聚合物的单体。所述低聚或聚合优选经由卤素官能度或硼酸官能度或经由可聚合的基团实现。另外可行的是经由这种基团来交联所述聚合物。本发明化合物和聚合物可按交联或未交联的层的形式使用。

[0250] 因此，本发明还提供了含有一种或多种以上详述的式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)结构中的一种或多种或本发明的化合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子，其中本发明的化合物或式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)的结构具有一个或多个连接至所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键。根据式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)的结构或所述化合物的所述连键，它们因此形成低聚物或聚合物的侧链或在主链内键合。所述聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭、部分共轭或非共轭的。所述低聚物或聚合物可以是直链、支链或树枝状的。对于低聚物、树枝状大分子和聚合物中本发明的化合物的重复单元而言，适用与上述相同的优选特征。

[0251] 为了制备所述低聚物或聚合物,使本发明的单体均聚或与其它单体共聚。优选的是其中式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)的单元或上下文中列举的优选实施方式的单元以0.01mol%至99.9mol%、优选5mol%至90mol%、更优选20mol%至80mol%的范围存在的共聚物。形成聚合物基本骨架的合适且优选的共聚单体选自芴(例如根据EP 842208或WO 2000/022026的)、螺二芴(例如根据EP 707020、EP 894107或WO 2006/061181的)、对苯亚基(例如根据WO 92/18552的)、咪唑(例如根据WO 2004/070772或WO 2004/113468的)、噻吩(例如根据EP 1028136的)、二氢菲(例如根据WO 2005/014689的)、顺式和反式茛并芴(例如根据WO 2004/041901或WO 2004/113412的)、酮(例如根据WO 2005/040302的)、菲(例如根据WO 2005/104264或WO 2007/017066的)或这些单元中的多种。所述聚合物、低聚物和树枝状大分子还可含有其它单元,例如空穴传输单元,尤其是基于三芳基胺的那些,和/或电子传输单元。

[0252] 另外特别感兴趣的是以高玻璃化转变温度为特征的本发明的化合物。在这一点上,尤其优选包含式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)的结构的本发明化合物或上下文列举的优选实施方式,根据DIN 51005(2005-08版)确定的玻璃化转变温度为至少70°C,更优选至少110°C,甚至更优选至少125°C并且尤其优选至少150°C。

[0253] 为了从液相加工根据本发明的化合物,例如通过旋涂或通过印刷方法进行加工,需要根据本发明的化合物的制剂。这些制剂可以是例如溶液、分散液或乳液。为此目的,可优选使用两种或更多种溶剂的混合物。合适且优选的溶剂是例如,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,萘满,邻二甲氧基苯,THF,甲基-THF,THP,氯苯,二噁烷,苯氧基甲苯,尤其是3-苯氧基甲苯,(-)-蒽酮,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,4,5-四甲基苯,1-甲基萘,2-甲基苯并噻唑,2-苯氧基乙醇,2-吡咯烷酮,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,3,4-二甲基苯甲醚,3,5-二甲基苯甲醚,苯乙酮, α -萘品醇,苯并噻唑,苯甲酸丁酯,异丙基苯,环己醇,环己酮,环己基苯,十氢化萘,十二烷基苯,苯甲酸乙酯,茛满,NMP,对伞花烃,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,2-甲基联苯,3-甲基联苯,1-甲基萘,1-乙基萘,辛酸乙酯,癸二酸二乙酯,辛酸辛酯,庚基苯,异戊酸薄荷酯,己酸环己酯,或这些溶剂的混合物。

[0254] 因此,本发明还提供了包含至少一种本发明的化合物和至少一种另外的化合物的制剂或组合物。所述另外的化合物可以是例如溶剂,尤其是上述溶剂中的一个或这些溶剂的混合物。如果另外的化合物包含溶剂,则该混合物在本文中称为制剂。可选地,所述另外的化合物可以是至少一种同样用于电子器件中的其它有机或无机化合物,例如发光化合物和/或其它基质材料。合适的发光化合物和其它基质材料在后文结合有机电致发光器件列出。所述另外的化合物也可以是聚合的。

[0255] 因此,本发明还还提供了包含本发明的化合物和至少一种其它有机功能材料的组合物。功能材料通常是在阳极和阴极之间引入的有机或无机材料。优选地,所述有机功能材料选自:荧光发光体、磷光发光体、显示TADF(热激活延迟荧光)的发光体、主体材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴传输材料、空穴注入材料、电子阻挡材料、宽带隙材料和n型掺

杂剂。

[0256] 本发明还提供了一种组合物,其包含至少一种本发明的化合物,优选包含至少一种式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)或上下文列举的优选实施方式的结构化合物以及至少一种宽带隙材料,宽带隙材料应理解为是指在US 7,294,849的公开内容的意义上的材料。这些体系在电致发光器件中表现出格外有利的性能数据。

[0257] 优选地,所述另外的化合物可具有2.5eV或更高、优选3.0eV或更高、非常优选3.5eV或更高的带隙。计算带隙的一种方式是通过最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的能级进行。

[0258] 所述材料的分子轨道,也尤其是最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO),其能级以及最低三重态T₁的能量和最低激发单重态S₁的能量,通过量子化学计算确定。为了计算没有金属的有机物质,首先通过“基态/半经验/默认自旋/AM1/电荷0/自旋单重态”方法,进行几何结构优化。随后,在优化的几何结构基础上进行能量计算。这通过在“6-31G(d)”基组(电荷0,自旋单重态)下使用“TD-SFC/DFT/默认自旋/B3PW91”方法进行。对于含金属的化合物,通过“基态/Hartree-Fock/默认自旋/LanL2MB/电荷0/自旋单重态”方法进行几何结构优化。所述能量计算与针对有机物质的上述方法类似地进行,不同之处在于将“LanL2DZ”基组用于金属原子并将“6-31G(d)”基组用于配体。从所述能量计算以哈特里(Hartree)为单位获得HOMO能级HE_h或LUMO能级LE_h。循环伏安法测量校准的HOMO和LUMO能级由此以电子伏特为单位确定如下:

[0259] $\text{HOMO (eV)} = (\text{HE}_h * 27.212) - 0.9899 / 1.1206$

[0260] $\text{LUMO (eV)} = (\text{LE}_h * 27.212) - 2.0041 / 1.385。$

[0261] 这些值在本申请意义上将被视为材料的HOMO和LUMO能级。

[0262] 最低三重态T₁被定义为具有最低能量的三重态的能量,其从所描述的量子化学计算中显而易见。

[0263] 最低激发单重态S₁被定义为具有最低能量的激发单重态的能量,其从所描述的量子化学计算中显而易见。

[0264] 本文中描述的方法与所使用的软件包无关并且始终给出相同的结果。经常用于该目的程序的实例是“Gaussian09W”(Gaussian公司)和Q-Chem 4.1(Q-Chem公司)。

[0265] 本发明还涉及一种组合物,其包含至少一种包含式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)或上下文列举的优选实施方式的结构化合物以及至少一种磷光发光体,术语“磷光发光体”也应理解为是指磷光掺杂剂。

[0266] 包含基质材料和掺杂剂的体系中的掺杂剂应理解为是指在所述混合物中比例较小的组分。相应地,包含基质材料和掺杂剂的体系中的基质材料应理解为是指在所述混合物中比例较大的组分。

[0267] 用于基质体系、优选混合基质体系中的优选的磷光掺杂剂是在下文中指定的优选的磷光掺杂剂。

[0268] 术语“磷光掺杂剂”通常包括其中通过自旋禁阻跃迁、例如从激发三重态或具有更高自旋量子数的状态例如五重态跃迁而实现发光的化合物。

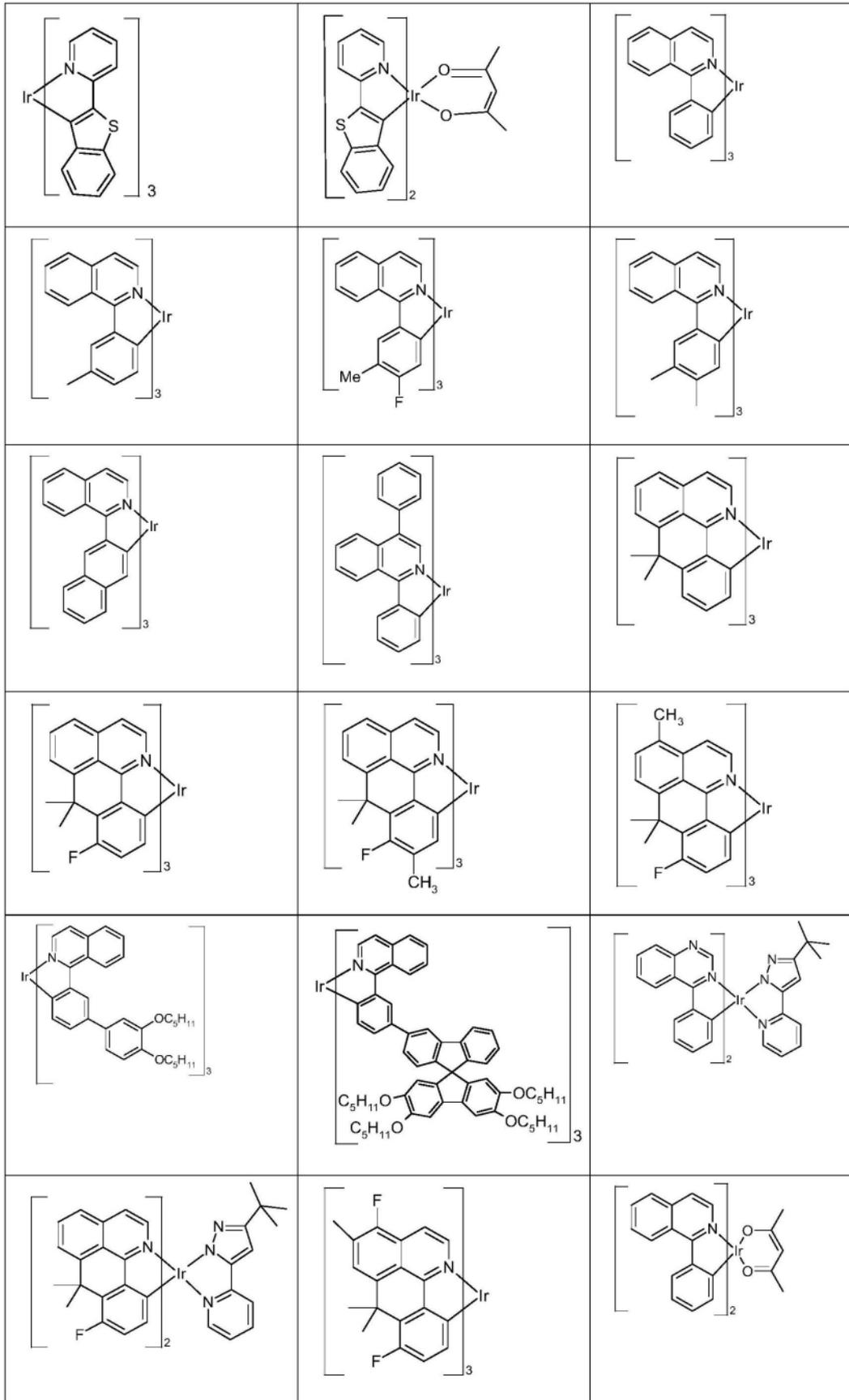
[0269] 合适的磷光化合物(=三重态发光体)尤其是这样的化合物:其在适当激发时发

光,优选在可见光区域内发光,并且还含有至少一个原子序数大于20、优选大于38且小于84、更优选大于56且小于80的原子,尤其是具有该原子序数的金属。优选使用的磷光发光体是含有铜、钼、钨、镱、钆、铽、铕、铈、铟、铪、铂、银、金或铊的化合物,尤其是含有铽或铂的化合物作为磷光发光化合物。

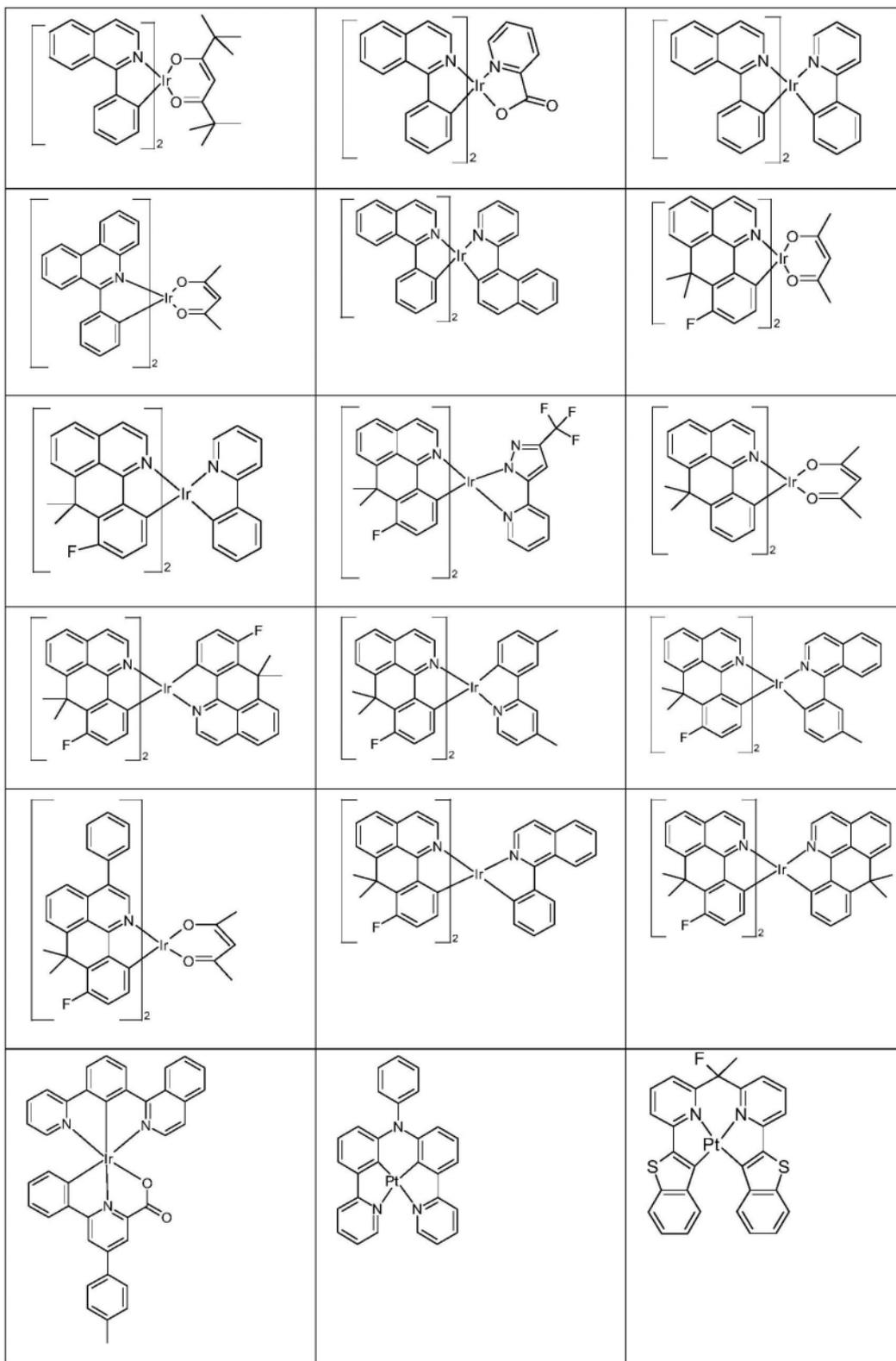
[0270] 上述发光体的实例可见于以下申请:WO 00/70655,WO 2001/41512,WO 2002/02714,WO 2002/15645,EP 1191613,EP 1191612,EP 1191614,WO 05/033244,WO 05/019373,US 2005/0258742,WO 2009/146770,WO 2010/015307,WO 2010/031485,WO 2010/054731,WO 2010/054728,WO 2010/086089,WO 2010/099852,WO 2010/102709,WO 2011/032626,WO 2011/066898,WO 2011/157339,WO 2012/007086,WO 2014/008982,WO 2014/023377,WO 2014/094961,WO 2014/094960,WO 2015/036074,WO 2015/104045,WO 2015/117718,WO 2016/015815,WO 2016/124304,WO 2017/032439,WO 2018/011186,WO 2018/001990,WO 2018/019687,WO 2018/019688,WO 2018/041769,WO 2018/054798,WO 2018/069196,WO 2018/069197,WO 2018/069273,WO 2018/178001,WO 2018/177981,WO 2019/020538,WO 2019/115423,WO 2019/158453,和WO 2019/179909。一般而言,根据现有技术,在磷光电致发光器件中使用的并且在有机电致发光领域中的技术人员所知的所有磷光络合物都是合适的,并且本领域技术人员无需付出创造性劳动就将能够使用其它磷光络合物。

[0271] 磷光掺杂剂的实例在下表中列出:

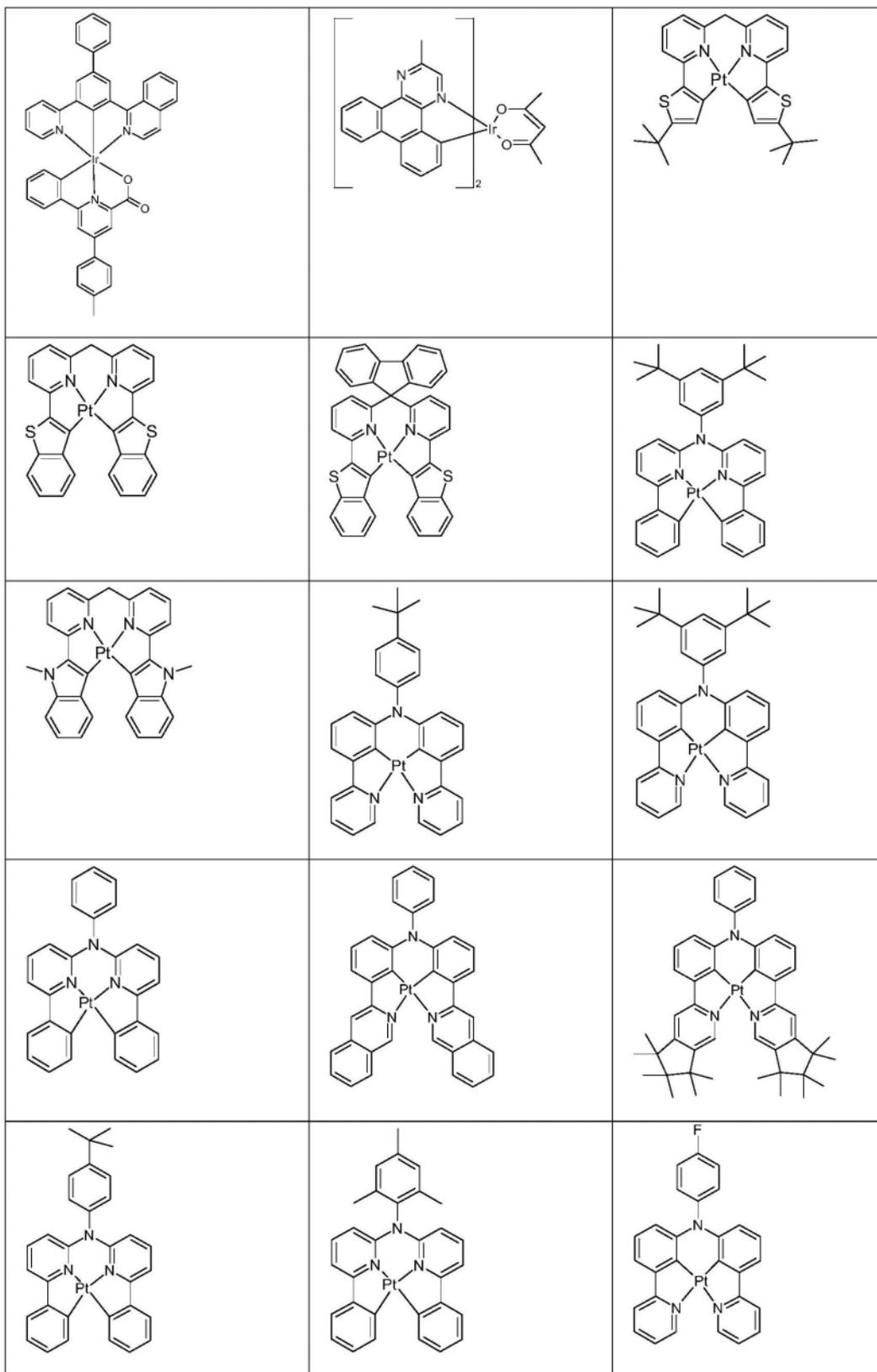
[0272]



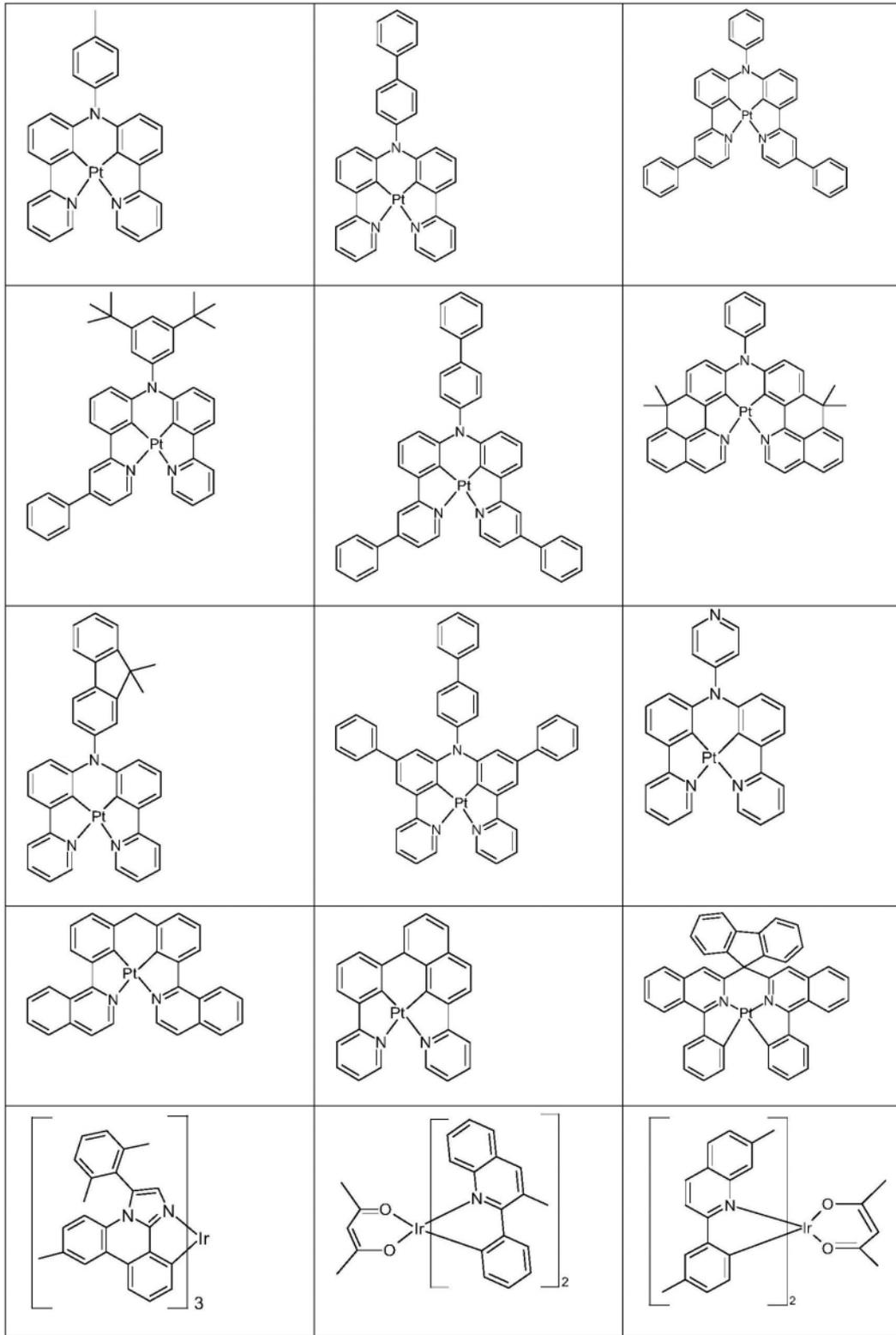
[0273]



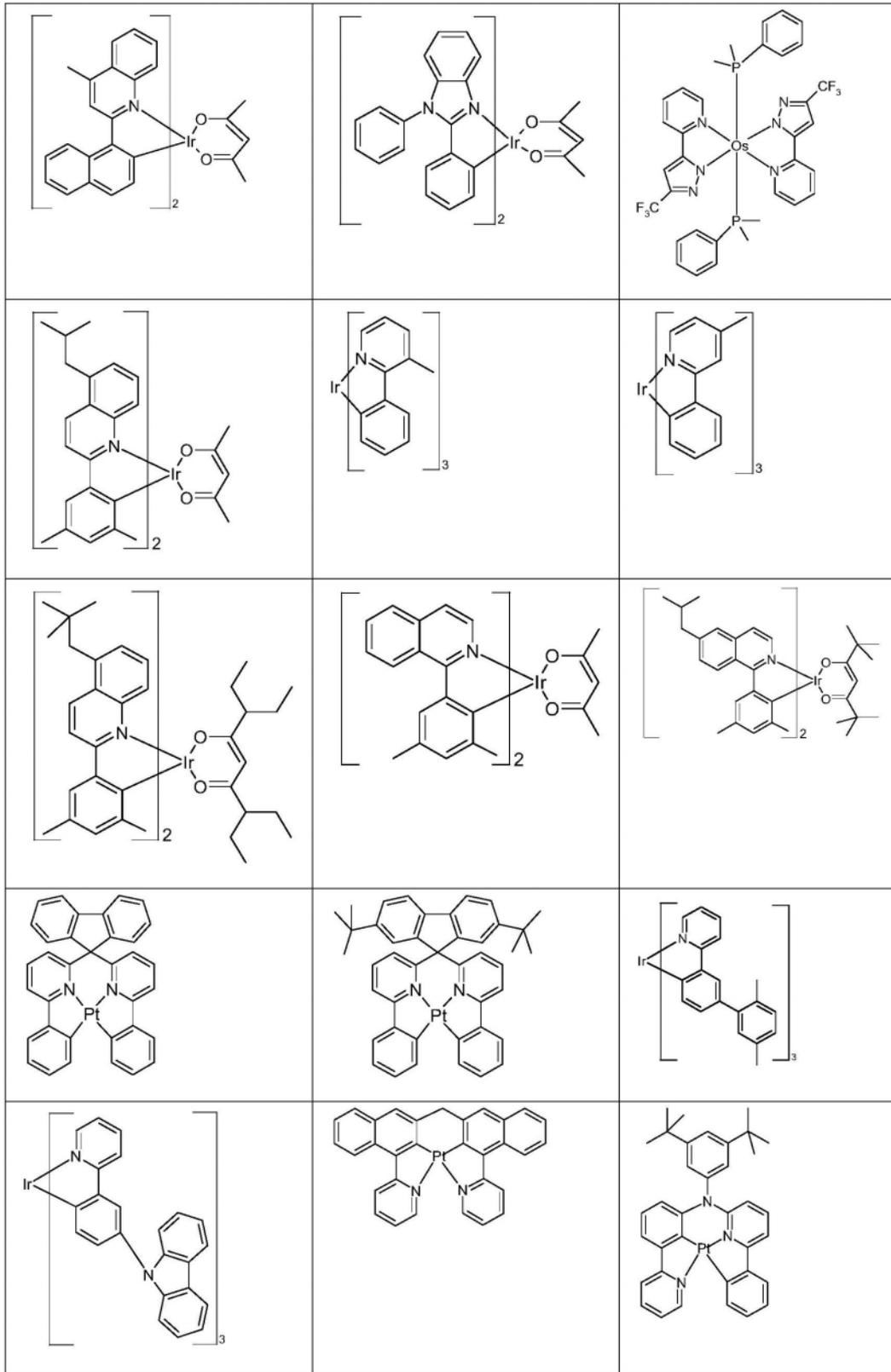
[0274]



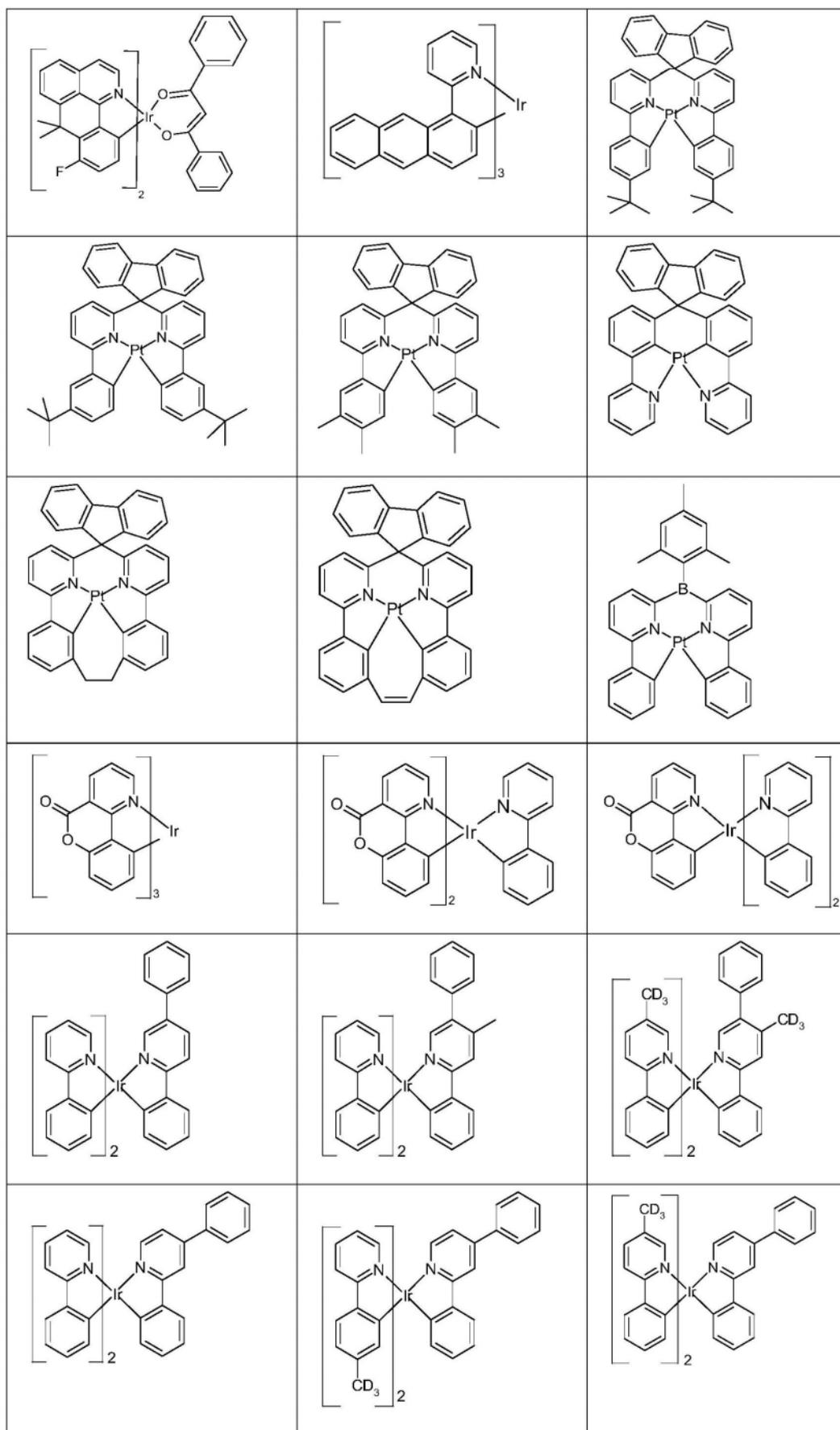
[0275]



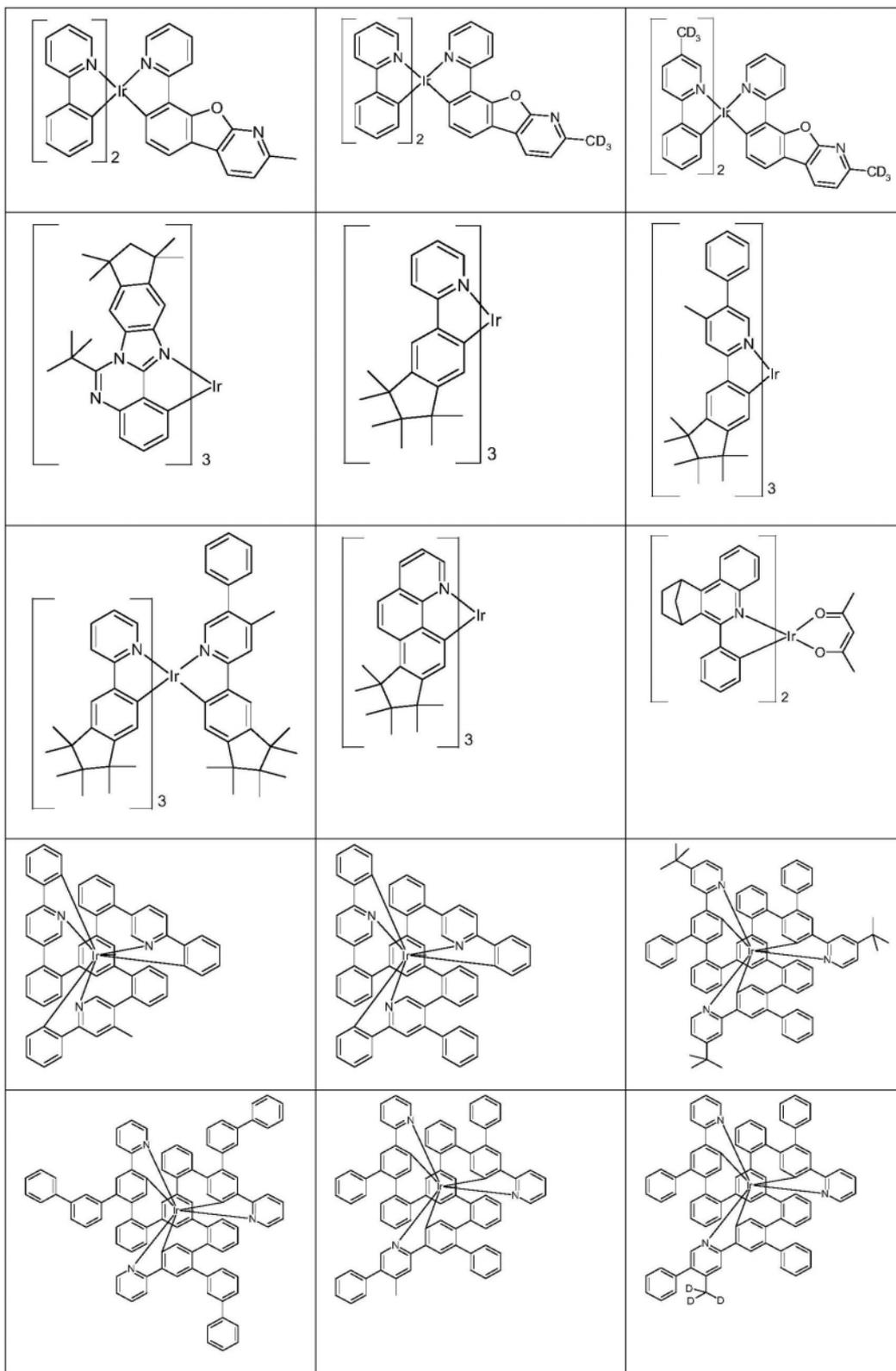
[0276]



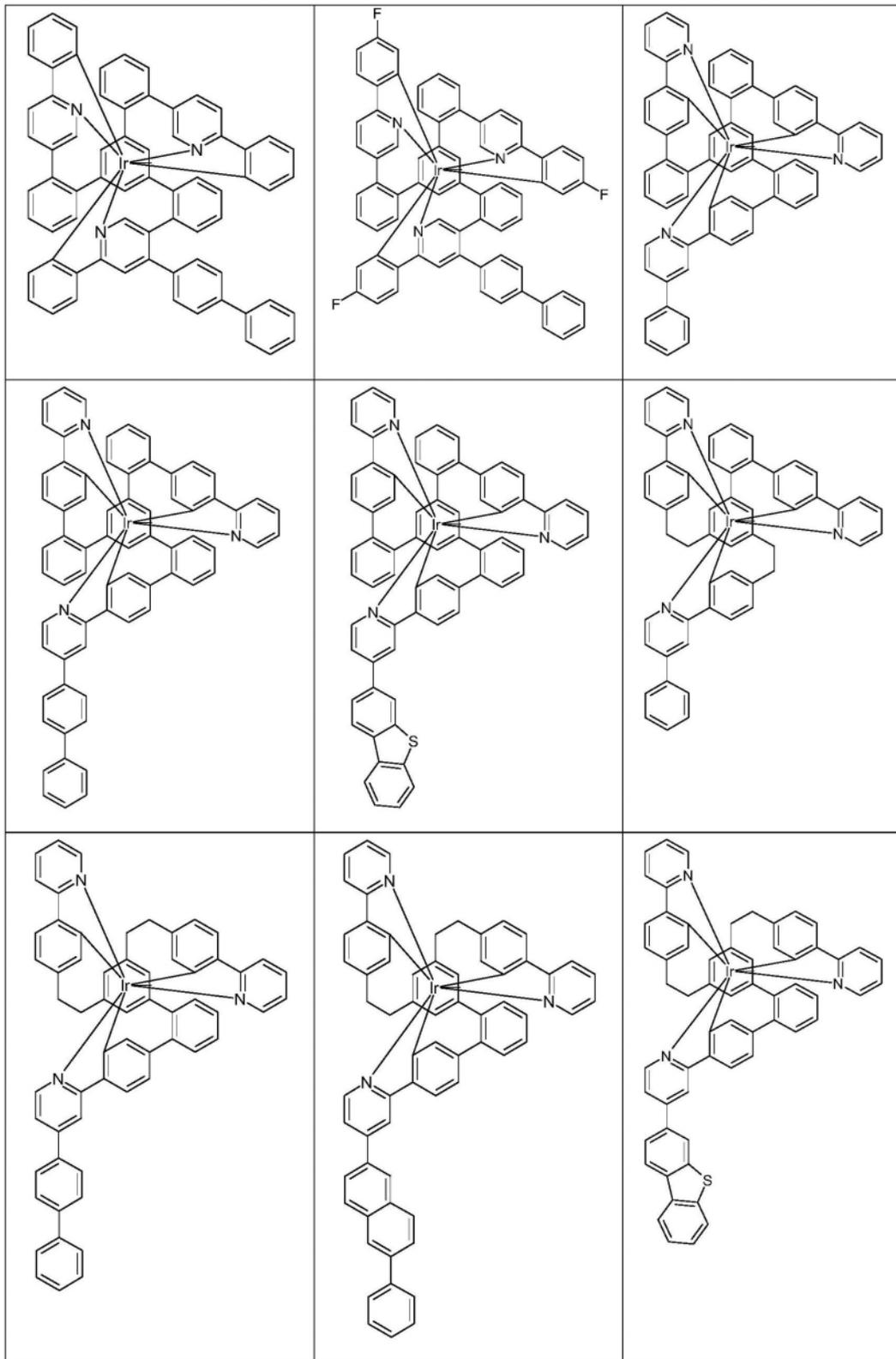
[0277]



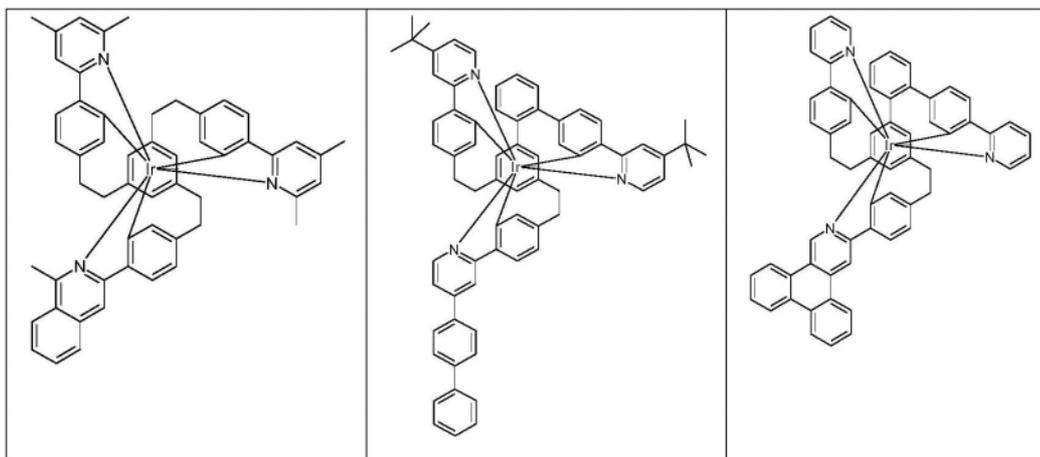
[0278]



[0279]



[0280]



[0281] 当本发明的化合物在发光层中用作磷光化合物的基质材料时,优选与一种或多种磷光材料(三重态发光体)组合使用。在本发明上下文中的磷光应理解为是指从自旋多重度较高的激发态、即自旋态 >1 发光,尤其是从激发三重态发光。在本申请的上下文中,所有具有过渡金属或镧系元素的发光络合物,尤其是所有铱、铂和铜络合物,应被认为是磷光化合物。

[0282] 基于发光体和基质材料的总混合物,本发明的化合物和发光化合物的混合物含有99体积%和1体积%之间、优选98体积%和10体积%之间、更优选97体积%和60体积%之间并尤其是95体积%和80体积%之间的本发明的化合物。相应地,基于发光体和基质材料的总混合物,所述混合物含有1体积%和99体积%之间、优选2体积%和90体积%之间、更优选3体积%和40体积%之间、并且尤其是5体积%和20体积%之间的发光体。

[0283] 在本发明的一个实施方式中,本发明的化合物在此用作用于磷光发光体的唯一基质材料(“单一主体”)。

[0284] 在本发明的一个优选实施方式中,所述有机电致发光器件含有本发明的化合物,优选包含式(Ia)至(IIf)、(IIa)至(IIIf)、(IIIa)至(IIIIf)、(IVa)至(IVf)和/或(Va)至(Vk)或上文详述的优选实施方式的结构化合物作为一个或多个发光层中的基质材料,优选作为电子传导基质材料,优选与其它基质材料、优选空穴传导基质材料组合。在本发明的另一个优选实施方式中,所述其它基质材料是电子传输化合物。在又一个优选实施方式中,所述其它基质材料是具有大带隙的化合物,其即使参与所述层中的空穴和电子传输也不会显著程度上参与。发光层包含至少一种发光化合物。

[0285] 在本发明的另一个特别优选的实施方式中,本发明的有机电致发光器件在空穴传输层或电子传输层中含有本发明的化合物,优选包含式(Ia)至(IIf)、(IIa)至(IIIf)、(IIIa)至(IIIIf)、(IVa)至(IVf)和/或(Va)至(Vk)或上文详述的优选实施方式的结构化合物。

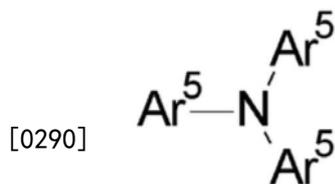
[0286] 因此,本发明还涉及一种组合物,其含有至少一种本发明的化合物,优选包含式(Ia)至(IIf)、(IIa)至(IIIf)、(IIIa)至(IIIIf)、(IVa)至(IVf)和/或(Va)至(Vk)或上下文列举的优选实施方式的结构化合物以及至少一种其它基质材料。

[0287] 可以与式(Ia)至(IIf)、(IIa)至(IIIf)、(IIIa)至(IIIIf)、(IVa)至(IVf)和/或(Va)至(Vk)或根据优选实施方式的化合物组合使用的合适的基质材料是例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680的芳族酮、芳族氧化膦、或芳族亚砷或砷;三芳基胺,咪唑衍生物,例如CBP(N,N-双咪唑基联苯)或公开在WO 2005/

039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或WO 2013/041176中的咪唑啉衍生物；例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的吡啶并咪唑啉衍生物；例如根据WO 2010/136109和WO 2011/000455、WO 2013/041176或WO 2013/056776的茚并咪唑啉衍生物；例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的氮杂咪唑啉衍生物；例如根据WO 2007/137725的双极性基质材料；例如根据WO 005/111172的硅烷；例如根据WO 2006/117052的硼氮杂环戊烷或硼酸酯；例如根据WO 2007/063754、WO 2008/056746、WO 2010/015306、WO 2011/057706、WO 2011/060859或WO 2011/060877的三嗪衍生物；例如根据EP 652273或WO 2009/062578的锌络合物；例如根据WO 2010/054729的硅二氮杂环戊烷或硅四氮杂环戊烷衍生物；例如根据WO 2010/054730的磷二氮杂环戊烷衍生物；例如根据WO 2011/042107、WO 2011/060867、WO 2011/088877和WO 2012/143080的桥连咪唑啉衍生物；例如根据WO 2012/048781的联三苯叉衍生物；例如根据WO 2015/169412、WO 2016/015810、WO 2016/023608、WO 2017/148564或WO 2017/148565的二苯并咪唑啉衍生物；或例如根据JP 3139321 B2的双咪唑啉；例如根据WO 2011/116865、WO 2011/137951或WO 2013/064206的内酰胺；例如根据WO 2014/094963或WO 2015/192939的4-螺咪唑啉衍生物。同样，还可存在另一种发射波长比实际发光体短的磷光发光体作为在混合物中的共主体。

[0288] 优选的共主体材料是三嗪，喹啉，喹喔啉，三芳基胺衍生物，尤其是单胺，茚并咪唑啉衍生物，4-螺咪唑啉衍生物，内酰胺，和咪唑啉衍生物。

[0289] 作为共主体材料与本发明的化合物一起使用的优选的三芳基胺衍生物选自下面式(TA-1)的化合物：



式(TA-1)

[0291] 其中Ar⁵在每次出现时相同或不同并且是具有6至40个碳原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系，其中两个或更多个相邻的R¹取代基可任选形成单环或多环的脂族环系，所述脂族环系可被一个或多个R²基团取代，其中符号R¹和R²如上文、尤其对于式(Ia)至(If)的定义。优选地，Ar⁵在每次出现时相同或不同并且是具有5至24个并优选5至12个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代、但优选未被取代的芳基或杂芳基基团。

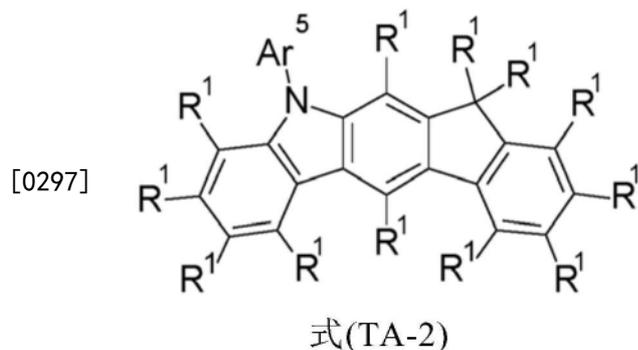
[0292] 合适的Ar⁵基团的实例选自：苯基，邻联苯、间联苯或对联苯，三联苯，尤其是支链三联苯，四联苯，尤其支链四联苯，1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基，1-螺二苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基或4-螺二苄基，吡啶基，噻啶基，1-二苯并咪唑基、2-二苯并咪唑基、3-二苯并咪唑基或4-二苯并咪唑基，茚并咪唑基，1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基或4-二苯并噻吩基，和1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基或4-咪唑基，其各自可被一个或多个R¹基团取代，但优选是未取代的。

[0293] 优选地，Ar⁵基团在每次出现时相同或不同并且选自上述R¹-1至R¹-43基团，更优选R¹-1至R¹-28。

[0294] 在式(TA-1)的化合物的一个优选实施方式中,至少一个Ar⁵基团选自联苯基团,其可以是邻联苯、间联苯或对联苯基团。在式(TA-1)的化合物的另一个优选实施方式中,至少一个Ar⁵基团选自苈基团或螺二苈基团,其中这些基团可各自与氮原子在1、2、3或4位处键合。在式(TA-1)的化合物的又一个优选实施方式中,至少一个Ar⁵基团选自苯亚基或联苯基团,其中所述基团是邻位、间位或对位键合的基团,其被二苯并呋喃基团、二苯并噻吩基团或咪唑基团、尤其是二苯并呋喃基团取代,其中所述二苯并呋喃或二苯并噻吩基团与所述苯亚基或联苯基团经由1、2、3或4位键合并且其中所述咪唑基团与所述苯亚基或联苯基团经由1、2、3或4位或经由氮原子键合。

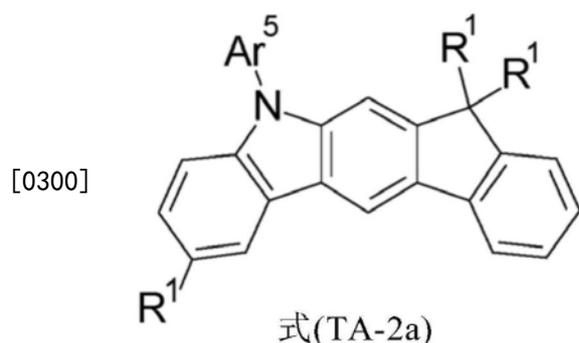
[0295] 在式(TA-1)的化合物的一个特别优选的实施方式中,一个Ar⁵基团选自苈或螺二苈基团,尤其是4-苈或4-螺二苈基团,并且一个Ar⁵基团选自联苯基团,尤其是对联苯基团,或苈基团,尤其是2-苈基团,并且第三个Ar⁵基团选自对苯亚基基团或对联苯基团,其被二苯并呋喃基团、尤其是4-二苯并呋喃基团或咪唑基团、尤其是N-咪唑基团或3-咪唑基团取代。

[0296] 作为共主体材料与本发明化合物一起使用的优选的茚并咪唑衍生物选自下式(TA-2)的化合物:



[0298] 其中Ar⁵和R¹具有上文、尤其是对于式(I)和/或(TA-1)列出的定义。Ar⁵基团的优选实施方式是上述结构R¹-1至R¹-43,更优选R¹-1至R¹-28。

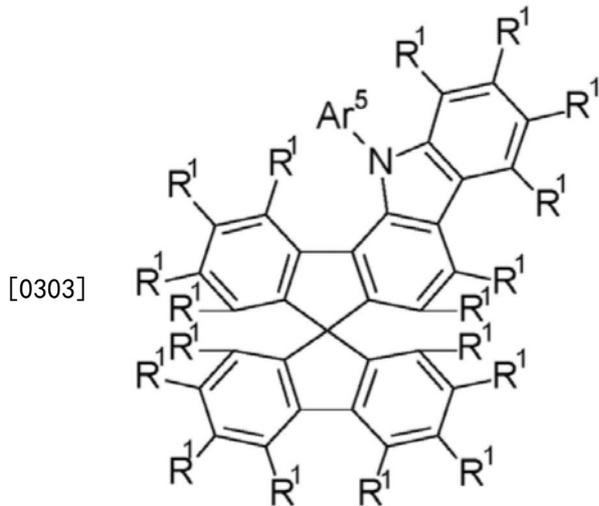
[0299] 式(TA-2)的化合物的一个优选实施方式是下式(TA-2a)的化合物:



[0301] 其中Ar⁵和R¹具有上文、尤其是对于式(I)和/或(TA-1)列出的定义。与茚碳原子键合的两个R¹基团在此优选相同或不同并且是具有1至4个碳原子的烷基基团,尤其是甲基基团,或具有6至12个碳原子的芳族环系,尤其是苯基基团。更优选地,与茚碳原子键合的两个R¹基团是甲基基团。还优选地,与式(TA-2a)中的茚并咪唑基本骨架键合的取代基R¹是H或咪唑基团,其可经由1、2、3或4位或经由氮原子,尤其是经由3位与茚并咪唑基本骨架键合。

[0302] 作为共主体材料与本发明化合物一起使用的优选的4-螺咪唑衍生物选自下式

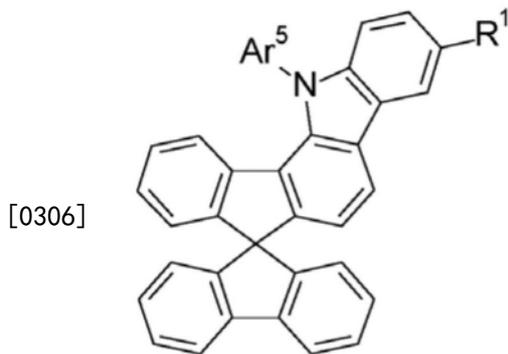
(TA-3)的化合物:



式(TA-3)

[0304] 其中Ar⁵和R¹具有上文、尤其是对于式(I)和/或(TA-1)列出的定义。Ar⁵基团的优选实施方式是上述结构R¹-1至R¹-43,更优选R¹-1至R¹-28。

[0305] 式(TA-3)的化合物的一个优选实施方式是下式(TA-3a)的化合物:

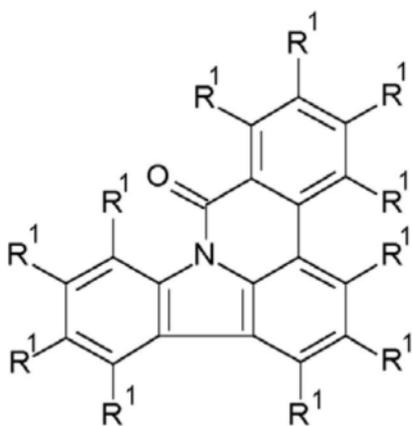


式(TA-3a)

[0307] 其中Ar⁵和R¹具有上文、尤其是对于式(I)和/或(TA-1)列出的定义。Ar⁵基团的优选实施方式是上述结构R¹-1至R¹-43,更优选R¹-1至R¹-28。

[0308] 作为共主体材料与本发明化合物一起使用的优选的内酰胺选自下式(LAC-1)的化合物:

[0309]

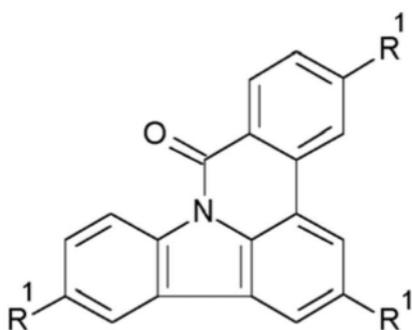


式(LAC-1)

[0310] 其中R¹具有上文、尤其是对于式(I)列出的定义。

[0311] 式(LAC-1)的化合物的一个优选实施方式是下式(LAC-1a)的化合物:

[0312]



式(LAC-1a)

[0313] 其中R¹具有上文、尤其是对于式(Ia)至(If)给出的定义。R¹在此优选在每次出现时相同或不同,并且是H,或具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R²基团取代的芳族或杂芳族环系,其中R²可具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义。最优选地,取代基R¹选自H,或具有6至18个芳族环原子、优选6至13个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个非芳族R²基团取代、但优选未被取代的芳族或杂芳族环系。合适的取代基R¹的实例选自:苯基,邻联苯、间联苯或对联苯,三联苯,尤其是支链三联苯,四联苯,尤其支链四联苯,1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基,1-螺二苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基或4-螺二苄基,吡啶基,噻啶基,1-二苯并呋喃基、2-二苯并呋喃基、3-二苯并呋喃基或4-二苯并呋喃基,1-二苯并噻吩基、2-二苯并噻吩基、3-二苯并噻吩基或4-二苯并噻吩基,和1-咪唑基、2-咪唑基、3-咪唑基或4-咪唑基,其各自可被一个或多个R²基团取代,但优选是未取代的。在此合适的R¹结构与上述R-1至R-79、更优选R¹-1至R¹-51的结构相同。

[0314] 也可优选将多种不同的基质材料作为混合物使用,尤其是至少一种电子传导基质材料和至少一种空穴传导基质材料作为混合物使用。同样优选的是使用电荷传输基质材料和即使参与电荷传输也不参与到显著程度的电惰性基质材料的混合物,如在例如W0 2010/108579中所述。具有大带隙并且本身即使参与发光层的电荷传输的话也至少不参与到显著程度的化合物尤其适合作为共基质材料与本发明的化合物组合。这样的材料优选是纯烃。这样的材料的实例可以在例如W02009/124627或W0 2010/006680中找到。

[0315] 还优选使用两种或更多种三重态发光体与基质一起的混合物。在这种情况下,具

有较短波发光光谱的三重态发光体用作具有较长波发光光谱的三重态发光体的共基质。

[0316] 更优选地,在一个优选实施方式中,可以使用包含式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)结构的本发明化合物在有机电子器件中、尤其是在有机电致发光器件例如OLED或OLEC的发光层中用作基质材料。在这种情况下,所述含有包含式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)或上下文列举的优选实施方式的结构化合物的基质材料在电子器件中与一种或多种掺杂剂、优选磷光掺杂剂组合存在。

[0317] 对于荧光发光层,发光层中基质材料的比例这种情况下介于50.0体积%和99.9体积%之间、优选在80.0体积%和99.5体积%之间、更优选在92.0体积%和99.5体积%之间,对于磷光发光层介于85.0体积%和97.0体积%之间。

[0318] 相应地,对于荧光发光层,掺杂剂的比例介于0.1体积%和50.0体积%之间、优选在0.5体积%和20.0体积%之间、更优选在0.5体积%和8.0体积%之间,对于磷光发光层介于3.0体积%和15.0体积%之间。

[0319] 有机电致发光器件的发光层也可包含含有多种基质材料(混合基质体系)和/或多种掺杂剂的体系。同样在这种情况下,掺杂剂通常是在所述体系中比例较小的那些材料,并且基质材料是在所述体系中比例较大的那些材料。然而,在个别情况下,所述体系中单一基质材料的比例可小于单一掺杂剂的比例。

[0320] 在本发明的另一个优选实施方式中,所述包含式(Ia)至(I_f)、(IIa)至(II_f)、(IIIa)至(III_f)、(IVa)至(IV_f)和/或(Va)至(V_k)或上下文列举的优选实施方式的结构化合物用作混合基质体系的组分。所述混合基质体系优选包含两种或三种不同的基质材料,更优选两种不同的基质材料。优选地,在这种情况下,所述两种材料中的一种是具有空穴传输性质的材料,而另一种材料是具有电子传输性质的材料。然而,所述混合基质组分的所需电子传输和空穴传输性质也可主要或完全组合在单种混合基质组分中,在这种情况下,另外的混合基质组分实现其它功能。所述两种不同的基质材料在此可按1:50至1:1、优选1:20至1:1、更优选1:10至1:1、最优选1:4至1:1的比率存在。优选在磷光有机电致发光器件中使用混合基质体系。关于混合基质体系的更详细信息的一个来源是申请W0 2010/108579。

[0321] 本发明还提供了本发明的化合物在电子器件中、尤其是在有机电致发光器件中的用途。

[0322] 本发明还还提供了本发明的化合物和/或本发明的低聚物、聚合物或树枝状大分子在电子器件中作为荧光发光体、显示TADF(热激活延迟荧光)的发光体、主体材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴传输材料、空穴注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料和/或宽带隙材料、优选作为荧光发光体(单重态发光体)、主体材料、空穴传输材料和/或电子传输材料的用途。

[0323] 本发明另外还提供了包含至少一种本发明的化合物的电子器件。在本发明上下文中的电子器件是具有阳极、阴极和至少一个包含至少一种有机化合物的中间层的器件。所述组件也可包含无机材料或完全由无机材料形成的层。

[0324] 所述电子器件优选选自,更优选地,所述电子器件选自:有机电致发光器件(OLED、sOLED、PLED、LEC等),优选有机发光二极管(OLED)、基于小分子的有机发光二极管(sOLED)、

基于聚合物的有机发光二极管 (PLED), 发光电化学电池 (LEC), 有机激光二极管 (O-激光器), 有机等离子体发光器件 (D.M.Koller等, Nature Photonics 2008, 1-4), 有机集成电路 (O-IC), 有机场效应晶体管 (O-FET), 有机薄膜晶体管 (O-TFT), 有机发光晶体管 (O-LET), 有机太阳能电池 (O-SC), 有机光学检测器, 有机光感受器, 有机场猝熄器件 (O-FQD), 和有机电传感器; 优选有机电致发光器件 (OLED、sOLED、PLED、LEC等), 更优选有机发光二极管 (OLED)、基于小分子的有机发光二极管 (sOLED)、基于聚合物的有机发光二极管 (PLED), 尤其是磷光OLED。

[0325] 所述有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一个发光层。除这些层之外, 它也可包含其它层, 例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和/或电荷产生层。也可以在两个发光层之间引入具有例如激子阻挡功能的中间层。然而, 应该指出, 这些层的每一个不一定必须存在。在这种情况下, 有机电致发光器件可以含有一个发光层, 或它可以含有多个发光层。如果存在多个发光层, 这些发光层优选总共具有多个在380nm和750nm之间的发光最大值, 从而总体上产生白色发光; 换句话说, 在所述发光层中使用可以发荧光或发磷光的多种发光化合物。尤其优选的是具有三个发光层的体系, 其中所述三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光。本发明的有机电致发光器件也可以是串联式电致发光器件, 尤其是发白光的OLED。

[0326] 在本发明的另一个实施方式中, 本发明的有机电致发光器件不含任何单独的空穴注入层和/或空穴传输层和/或空穴阻挡层和/或电子传输层, 意味着发光层直接邻接空穴注入层或阳极, 和/或发光层直接邻接电子传输层或电子注入层或阴极, 如在例如W0 2005/053051中所述。另外可以使用与发光层中的金属络合物相同或相似的金属络合物作为直接邻接发光层的空穴传输或空穴注入材料, 如在例如W02009/030981中所述。

[0327] 根据确切的结构, 本发明的化合物可以用于不同的层。优选有机电致发光器件在发光层中包含式 (Ia) 至 (If) 或上述优选实施方式的化合物作为磷光发光体的基质材料、显示TADF (热激活延迟荧光) 的发光体的基质材料、尤其是荧光发光体或磷光发光体的基质材料。另外, 本发明的化合物也可以用于电子传输层和/或空穴传输层和/或激子阻挡层和/或空穴阻挡层中。特别优选使用本发明的化合物作为发光层中红色、橙色或黄色磷光发光体, 尤其是红色磷光发光体的基质材料, 或在电子传输层或空穴阻挡层中作为电子传输材料或空穴阻挡材料。

[0328] 本发明还提供了一种电子器件, 优选有机电致发光器件, 其在一个或多个电子传导层中包含一种或多种本发明的化合物和/或至少一种本发明的低聚物、聚合物或树枝状大分子作为电子传导化合物。

[0329] 在其它层中, 通常可以使用如现有技术用于所述层的任何材料, 并且本领域技术人员无需付出创造性劳动就能够在电子器件中将这些材料的任意一种与本发明的材料组合。

[0330] 所述器件被适当地 (取决于应用) 结构化, 提供接触连接并最终密封, 因为所述器件的寿命在水和/或空气的存在下缩短。

[0331] 另外优选的是如下所述的电子器件, 尤其是有机电致发光器件, 其特征在于通过升华工序涂覆一个或多个层。在这种情况下, 在真空升华系统中在通常小于 10^{-5} 毫巴、优选小于 10^{-6} 毫巴的初始压力下通过气相沉积施加材料。所述初始压力也可以甚至更低或甚至

更高,例如小于 10^{-7} 毫巴。

[0332] 同样优选的是如下所述的电子器件,尤其是有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)工艺或借助于载气升华涂覆一个或多个层。在这种情况下,在 10^{-5} 毫巴和1巴之间的压力下施加材料。该方法的一个特殊情况是OVJP(有机蒸气喷印)工艺,其中所述材料直接通过喷嘴施加并由此结构化(例如M. S. Arnold等, Appl. Phys. 2008, 92, 053301)。

[0333] 另外优选的是如下所述的电子器件,尤其是有机电致发光器件,其特征在于一个或多个层是从溶液中例如通过旋涂,或通过任何印刷工艺例如丝网印刷、柔性版印刷、胶版印刷或喷嘴印刷,但更优选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷产生。为此目的,需要可溶性化合物,所述可溶性化合物例如通过适当的取代获得。

[0334] 另外,也可以是混合工艺,其中例如从溶液施加一个或多个层并且通过气相沉积施加一个或多个其它层。

[0335] 本领域技术人员通常已知这些方法并且无需付出创造性劳动就能将其应用于包含本发明化合物的有机电致发光器件。

[0336] 值得注意的是,本发明的电子器件,尤其是有机电致发光器件,在以下令人惊讶的优点中的一个或多个上优于现有技术:

[0337] 1. 包含化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子或上下文中列举的优选实施方式尤其作为电子传导材料和/或空穴传输材料或作为基质材料的电子器件,尤其是有机电致发光器件,具有很好的寿命。

[0338] 2. 包含本发明的化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子或上下文中列举的优选实施方式尤其作为电子传输材料、空穴传输材料或作为主体材料的电子器件,尤其是有机电致发光器件,具有优异的效率。更特别地,效率比不含本发明结构的类似化合物高得多。在这种情形下,本发明的化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子或上下文中列举的优选实施方式用于电子器件中时,产生低的工作电压。在这种情形下,这些化合物尤其会产生低的滚降,即所述器件在高亮度下的功率效率下降少。

[0339] 3. 包含化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子或上下文中列举的优选实施方式作为电子传输材料、空穴传输材料或作为主体材料的电子器件,尤其是有机电致发光器件,具有优异的色纯度。

[0340] 4. 本发明的化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子或上下文中列举的优选实施方式表现出非常高的热和光化学稳定性,并导致化合物具有非常长的寿命。

[0341] 5. 利用化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子或上下文中列举的优选实施方式,可以避免在电子器件、尤其是有机电致发光器件中形成光损耗通道。结果是,这些器件的特征是发光体的高PL效率和由此导致的高EL效率、以及基质向掺杂剂的优异能量传递。

[0342] 6. 化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子或上下文中列举的优选实施方式,具有优异的玻璃膜形成性。

[0343] 7. 化合物、低聚物、聚合物或树枝状大分子或上下文中列举的优选实施方式,从溶液中形成很好的膜。

[0344] 这些上述优点通常不伴随其它电子性质的劣化。

[0345] 在本发明的有机电致发光器件的其它层中,可以使用现有技术通常使用的任何材

料。本领域技术人员因此无需付出创造性劳动,就能够将已知用于有机电致发光器件的任何材料与可用作有机电子器件中的活性化合物的本发明的化合物,优选包含式(Ia)至(IIf)、(IIa)至(IIIf)、(IIIa)至(IIIIf)、(IVa)至(IVf)和/或(Va)至(Vk)结构的化合物或根据优选实施方式的化合物组合使用。

[0346] 本发明的化合物在用于有机电致发光器件中时通常具有很好的性质。尤其是在有机电致发光器件中使用本发明化合物的情况下,与现有技术的类似化合物相比,寿命明显更好。同时,有机电致发光器件的其它性质,尤其是效率和电压,同样更好或至少相当。

[0347] 应该指出,本发明中描述的实施方式的变体被本发明的范围覆盖。除非被明确排除,否则本发明中公开的任何特征都可以更换为服务于同样的目的或等价或类似目的的替代特征。因此,除非另有说明,否则本发明中公开的任何特征都应该被认为是类属系列的示例或被认为是等价或类似的特征。

[0348] 本发明的所有特征可彼此以任何方式组合,除非特定的特征和/或步骤互相排斥。对于本发明的优选特征尤其如此。同样,非必要组合的特征可以分开(而不组合)使用。

[0349] 还应当指出,许多特征,尤其是本发明的优选实施方式的特征,本身应被视为创造性的,而不仅仅被视为本发明的一些实施方式。对于这些特征,可以寻求独立的保护,以补充任何当前要求保护的发明或作为其替代方案。

[0350] 本发明公开的技术教导可被提炼并与其它实例组合。

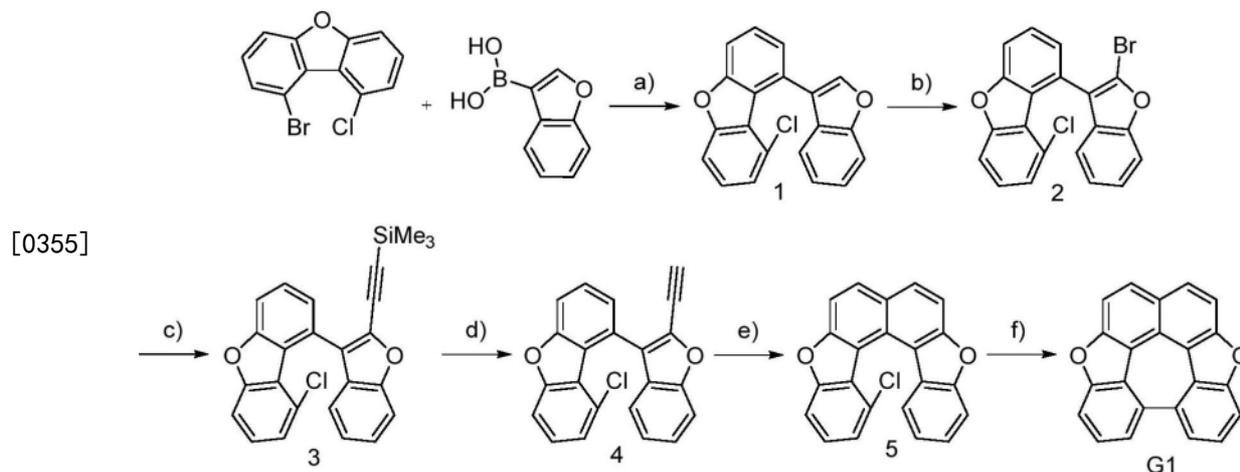
[0351] 下面的实施例更详细地说明本发明,没有任何意图以此限制本发明。

[0352] 本领域技术人员将能够利用所给出的详细信息,在无需付出创造性劳动的情况下,制造本发明的其它电子器件并由此在整个要求保护的范围内实施本发明。

实施例

[0353] 除非另有说明,否则下面的合成是在保护性气体气氛下在干燥的溶剂中进行。金属络合物在避光或在黄光下额外处理。溶剂和试剂可以例如从Sigma-ALDRICH或ABCR购买。对于个别化合物在方括号中相应的数字或引用的编号与从文献得知的该化合物的CAS编号相关。在化合物可以具有多种对映异构体、非对映异构体或互变异构体形式的情况下,以代表性方式显示一种形式。

[0354] 所示方案服务于更好地理解以下详细描述的合成路线。



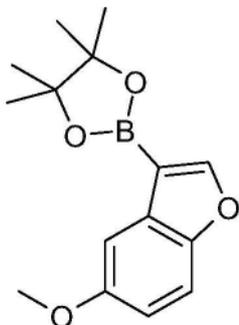
[0356] 反应条件:a) XPhos Pd G3, K_3PO_4 , RF, THF, H_2O , RF, 24h, 62%; b) NBS, DCM, RT, 2h,

95% ; c) Pd (PPh₃)₂Cl₂, 三甲基甲硅烷基乙炔, TEA, RF, 24h, 66% ; d) K₂CO₃, MeOH, RT, 0.5h, 93% ; e) Au (SPhos) (NTf₂), 间二甲苯, RF, 20h, 48% ; f) Pd (PCy₃)₂Cl₂, K₂CO₃, DMF, RF, 50h, 70%。

[0357] 合成子S的合成:

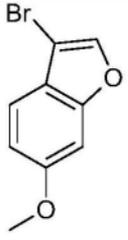
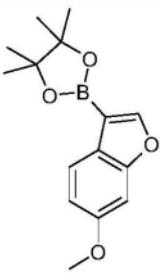
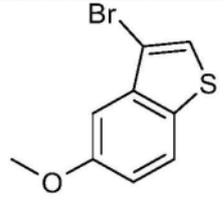
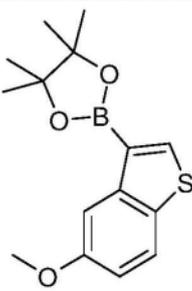
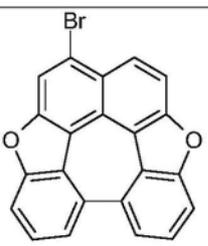
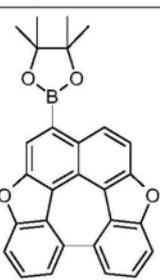
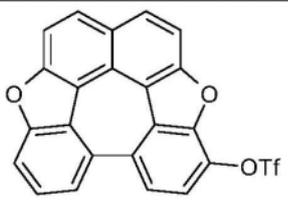
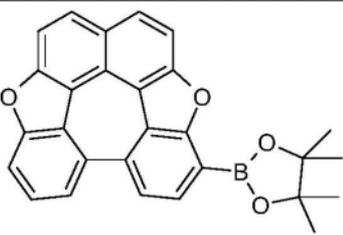
[0358] 实施例S1:

[0359]



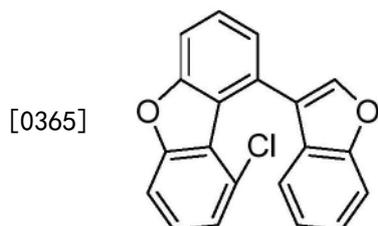
[0360] 向22.7g (100mmol) 的3-溴-5-甲氧基苯并呋喃[333385-25-4]、27.9g (110mmol) 的双(频哪醇合)二硼烷[73183-34-3]、29.5g (300mmol) 无水乙酸钾、50g玻璃珠(直径3mm) 和500ml THF的充分搅拌混合物添加841mg (3mmol) 三环己基膦, 然后添加224mg (1mmol) 乙酸钯(II), 并将混合物回流加热16小时。趁该混合物仍温热时, 将其以THF浆液的形式通过硅藻土床抽滤, 减压除去溶剂并将残余物吸收在100ml热甲醇中。将所述混合物在搅拌下冷却至室温, 抽滤出沉淀的产物, 用30ml甲醇洗涤一次并减压干燥。产率: 19.3g (70mmol), 70%; 纯度: 通过¹H NMR确定为约95%。

[0361] 可以类似地制备以下化合物:

实施例	反应物	产物	产率
S2	 1822631-86-6	 1822631-86-6	74%
S3	 487021-62-5	 487021-62-5	66%
G40	 G30	 G30	72%
G41	 G22	 G22	69%

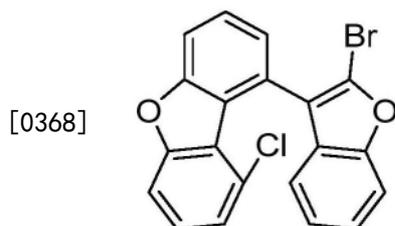
[0363] 实施例G1:主要结构G1的合成,见反应方案

[0364] 步骤a):化合物1



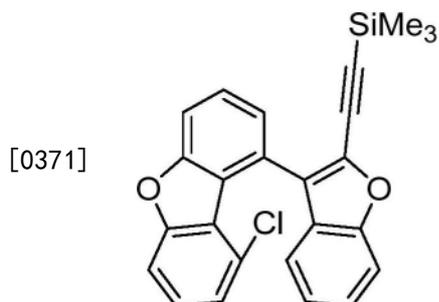
[0366] 将28.1g (100mmol)的1-溴-9-氯二苯并呋喃[2179279-83-3]、16.3g (100mmol)的3-苯并呋喃硼酸[317830-83-4]、53.1g (250mmol)磷酸三钾、3.4g (4mmol)的XPhos Pd G3 [1445058-55-1]、800ml THF和200ml水的混合物回流加热24小时。然后将所述反应混合物减压浓缩并将残余物吸收在800ml乙酸乙酯中。有机相每次用200ml水洗涤3次,用300ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,减压浓缩至干。将黑色的油状残余物吸收在500ml正庚烷中并通过硅胶过滤成级分。减压除去正庚烷后,得到产物,为无色油状物。产率:19.8g (62mmol), 62%;纯度:通过¹H NMR确定为约95%。

[0367] 步骤b): 化合物2



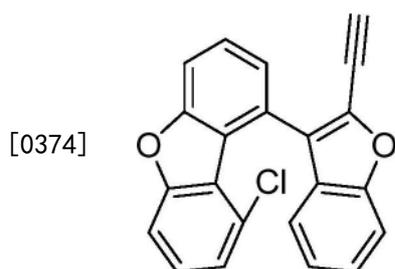
[0369] 在室温下向33.9g (100mmol) 化合物1在300ml 二氯甲烷 (DCM) 中的充分搅拌溶液添加18.0g (100mmol) 的NBS, 并将所述混合物搅拌2小时。随后, 减压除去溶剂, 并将油状残余物吸收在500ml 正庚烷中并通过硅胶过滤成级分。减压除去正庚烷后, 得到产物, 为无色油状物。产率: 37.8g (95mmol), 95%; 纯度: 通过¹H NMR确定为约95%。

[0370] 步骤c): 化合物3



[0372] 向39.7g (100mmol) 的化合物2、42.4ml (300mmol) 三甲基甲硅烷基乙炔、1000ml DMF和500ml 三乙胺的充分脱气的混合物中添加1.2g (6mmol) 碘化铜, 然后添加4.0g (4mmol) 四(三苯基膦) 钯(0), 并将所述混合物在80℃搅拌24小时。冷却后, 所述反应混合物以DMF浆液的形式通过硅藻土床过滤。将滤液在30℃减压除去溶剂, 将残余物用500ml DCM施加到 ISOLUTE[®]上, 借助自动色谱柱系统 (Torrent, A. Semrau) 用正庚烷/乙酸乙酯进行色谱分离。产率: 25.3g (66mmol), 66%, 纯度: 通过¹H NMR确定为约95%。

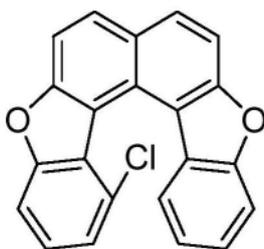
[0373] 步骤d): 化合物4



[0375] 室温下向41.7g (100mmol) 化合物3在500ml MeOH中的充分搅拌的溶液添加碳酸钾 27.6g (200mmol), 并将所述混合物搅拌30分钟。滤去碳酸钾, 在30℃下减压除去MeOH, 残余物吸收在300ml DCM中, 每次用100ml水洗涤三次并用100ml饱和氯化钠溶液洗涤一次, 经硫酸钠干燥, 滤去所述干燥剂并将滤液减压浓缩至干。产率: 32.1g (93mmol), 93%; 纯度: 通过¹H NMR确定为约95%。

[0376] 步骤e): 化合物5

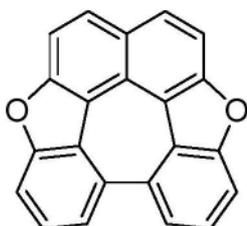
[0377]



[0378] 将17.2g (50mmol) 化合物4在1000ml间二甲苯中的充分搅拌的溶液回流加热,然后滴加4.4g (5mmol) 的SPhosAuNTf₂ [1121960-90-4] 在200ml间二甲苯中的溶液,最后将所述混合物再回流加热12小时。冷却后,减压除去溶剂。将油状残余物吸收在300ml DCM中并施加到ISOLUTE[®]上,借助自动色谱柱系统 (Torrent, A.Semrau) 用正庚烷进行色谱分离。产率:8.3g (48mmol), 48%;纯度:通过¹H NMR确定为约95%。

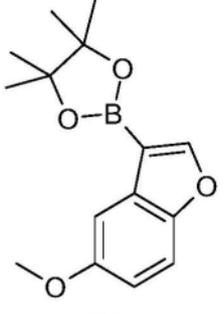
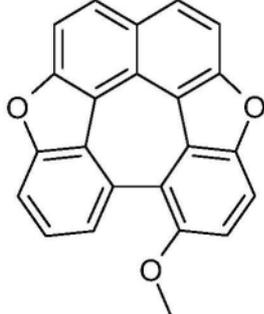
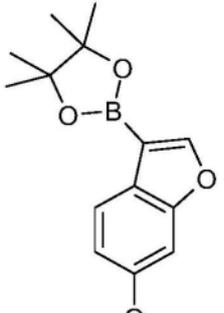
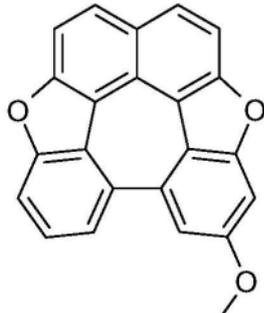
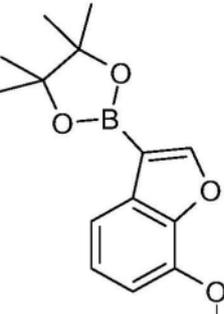
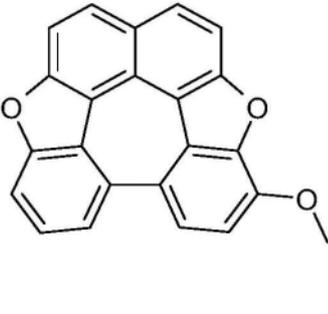
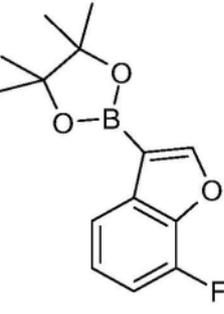
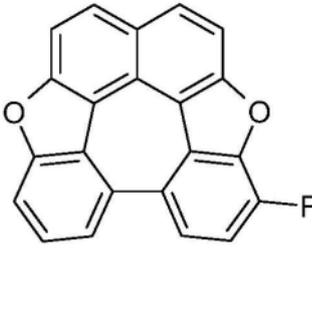
[0379] 步骤f):主要结构G1

[0380]

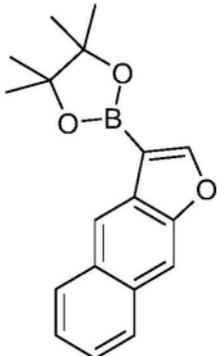
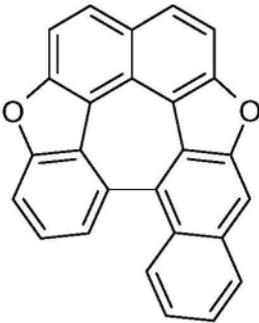
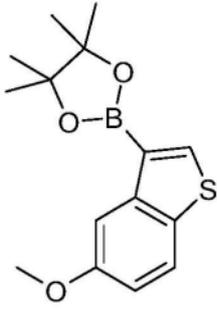
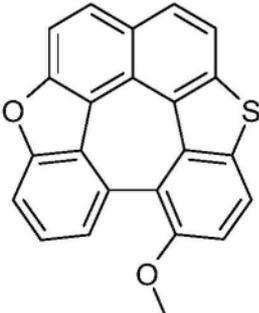
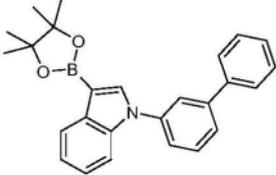
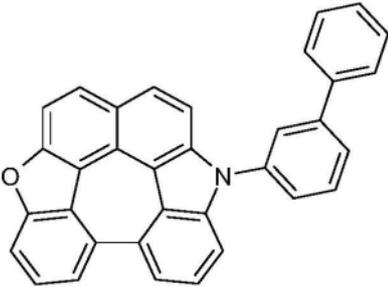
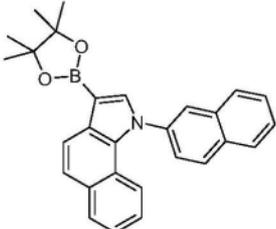
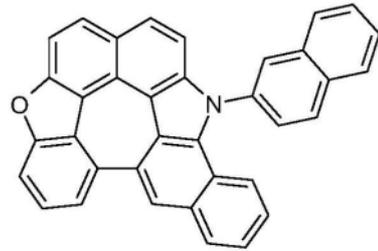


[0381] 将17.2g (50mmol) 化合物5、27.6g (200mmol) 碳酸钾、1.9g (2.5mmol) 的Pd (PCy₃)₂Cl₂ [29934-17-6]、50g玻璃珠和1000ml DMF的充分搅拌的混合物温和回流加热50小时。冷却后,减压除去DMF,将残余物吸收在1000ml热氯苯中并以浆液的形式通过碱性氧化铝床过滤,将滤液减压浓缩至干,米色残余物通过与300ml热正庚烷一起搅拌被提取两次。产率:10.9g (35mmol), 70%;纯度:通过¹H NMR确定为约95%。

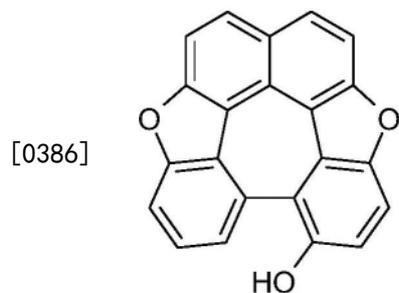
[0382] 可以类似地制备以下化合物:

实施例	反应物	产物	经过 6 个步骤的产率
G2	 S1		10%
G3	 S2		15%
G4	 675876-98-9		21%
G5	 1569089-52-6		17%

[0383]

G6	 1869141-62-7		15%
G7	 S3		13%
TMM30	 1869140-80-6		15%
TMM31	 1869140-91-9		14%

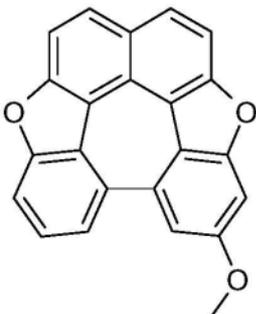
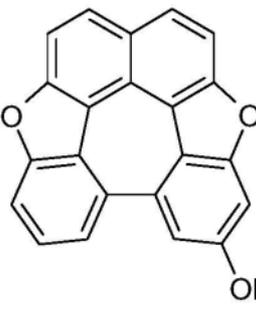
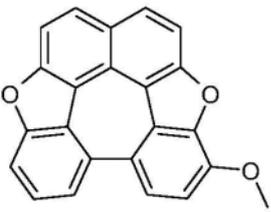
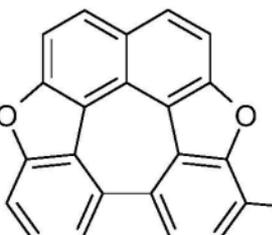
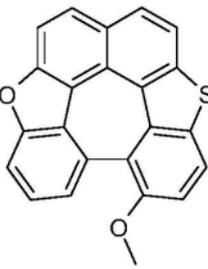
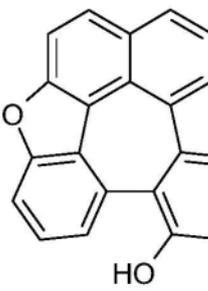
[0385] 实施例G10:



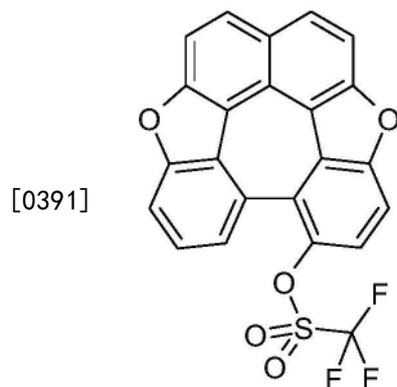
[0387] 将16.8g (50mmol) 的G2和115.6g (1mol) 盐酸吡啶鎓[628-13-7]的混合物熔融,并

在水分离器上在充分搅拌加热至230℃(加热罩温度)3小时,排出不时形成的吡啶。使所述反应混合物冷却至约100℃,并小心滴加500ml水。冷却后,抽滤出沉淀的固体,用100ml温水洗涤三次并用50ml冷甲醇洗涤1次,减压干燥。产率:16.1g(48mmol),96%;纯度:通过¹H NMR确定为约95%。

[0388] 可以类似地制备以下化合物:

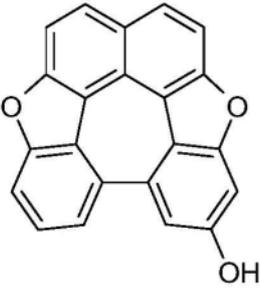
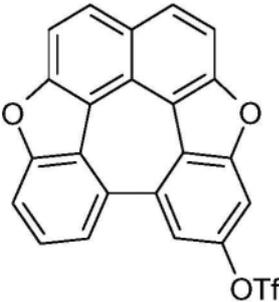
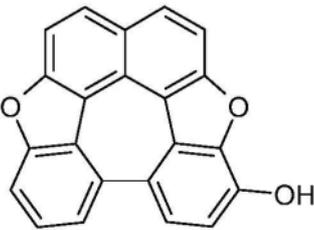
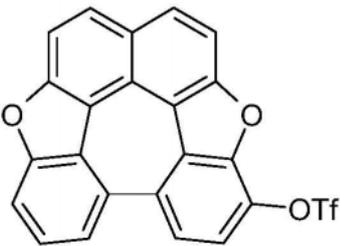
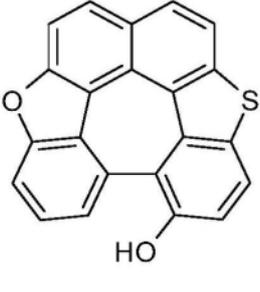
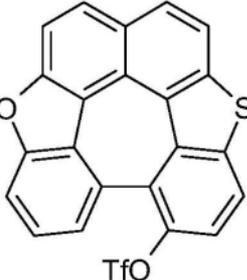
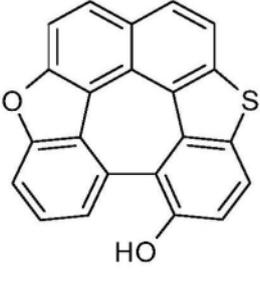
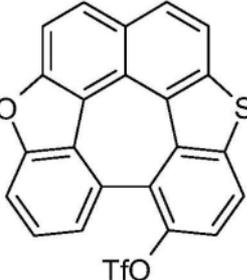
实施例	反应物	产物	产率
G11	 G3		95%
G12	 G4		93%
G13	 G7		91%

[0390] 实施例G20:



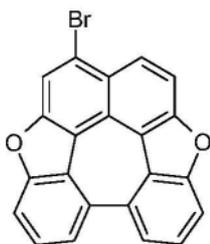
[0392] 向冷却至0℃的16.1g (50mmol) 的G10在300ml DCM中的悬浮液添加12ml吡啶,然后以滴加的方式添加16.8ml (100mmol) 三氟甲磺酸酐[358-23-6],并将所述混合物在0℃搅拌2小时。使所述反应混合物升温至室温并再搅拌2小时,然后倒在500g冰上并再搅拌30分钟。分离出有机相,用100ml饱和氯化钠溶液洗涤两次,减压除去溶剂。产率:21.7g (47.5mmol), 95%;纯度:通过¹H NMR确定为约95%。

[0393] 可以类似地制备以下化合物:

实施 例	反应物	产物	产率
[0394]	 G11	 	93%
	 	 	95%
	 G13	 	90%
[0395]	 G13	 	90%

[0396] 实施例G30:

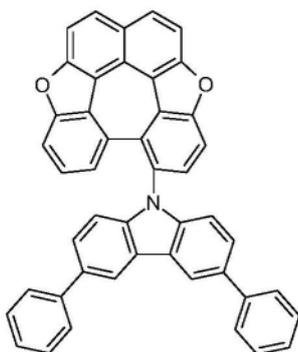
[0397]



[0398] 向3.06g (10.0mmol)的G1在100ml氯仿中的悬浮液避光添加3.53g (11mmol)过溴化吡啶鎓,然后将所述混合物在60℃搅拌24小时。冷却后,添加30ml 10重量%亚硫酸钠溶液,将所述混合物搅拌30分钟,分离有机相并减压浓缩至干,用25ml热甲醇搅拌两次残余物并从少量氯苯中重结晶。产率:3.05g (7.8mmol), 78%;纯度:通过¹H NMR确定为约95%。

[0399] 实施例TMM1:

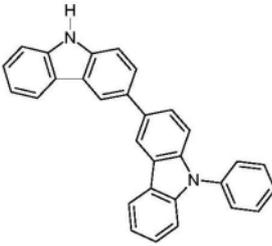
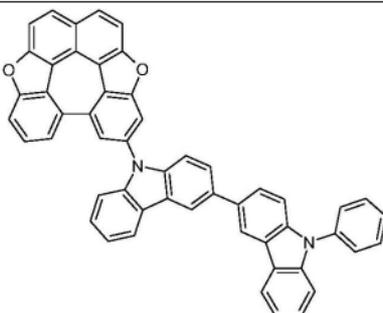
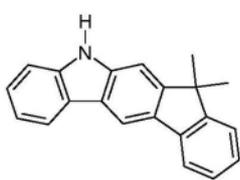
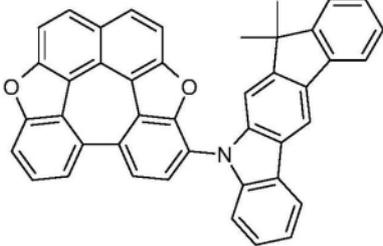
[0400]



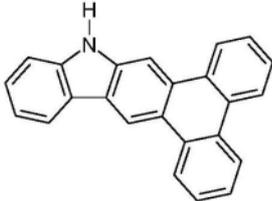
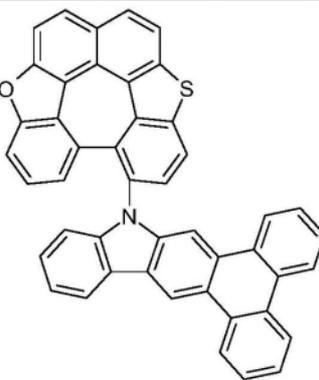
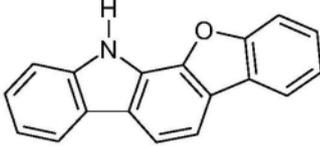
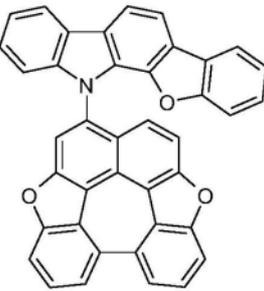
[0401] 向4.54g (10mmol)的G20、3.83g (12mmol) 3,6-二苯基卟啉 [56525-79-2]、5.31g (25mmol) 磷酸三钾、20g玻璃珠(直径3mm)和100ml邻二甲苯的混合物在室温下搅拌的同时添加289mg (0.5mmol)的XantPhos和112mg (0.5mmol)乙酸钯(II),然后将所述混合物回流搅拌36小时。减压除去大部分溶剂,将固体每次用200ml热水搅拌两次,滤出沉淀的产物,每次用100ml水洗涤三次并用30ml甲醇洗3次,减压干燥。将粗产物溶解在300ml DCM中并以DCM浆液的形式通过硅胶床过滤。将100ml甲醇添加到滤液中,减压除去DCM,滤出沉淀的固体,减压干燥。通过用甲苯反复热提取来实现纯化,初始添加量:150ml,纤维素提取套管来自Whatman。或者,可使用其它溶剂。最后,将产物在高真空($p \sim 10^{-5}$ 毫巴)下分馏升华。产率:3.93g (6.3mmol), 63%;纯度:通过HPLC确定>99.9%。

[0402] 可以类似地制备以下化合物:

[0403]

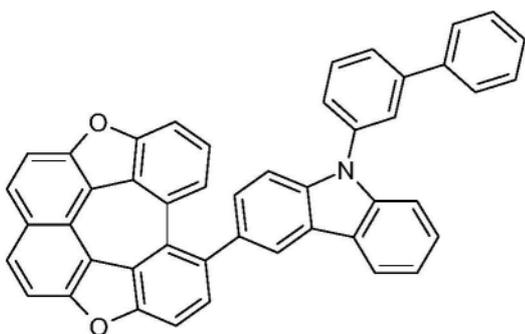
实施例	反应物	产物	产率
TMM2	G21  1060735-14-9		72%
TMM3	G22  1257220-47-5		68%

[0404]

TMM4	G23  1374446-05-5		44%
TMM5	G30  1338919-70-2		61%

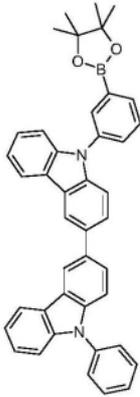
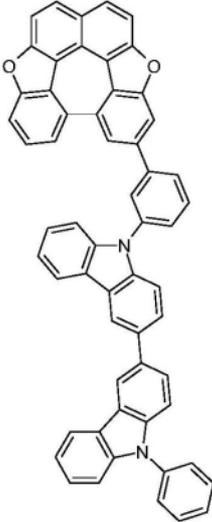
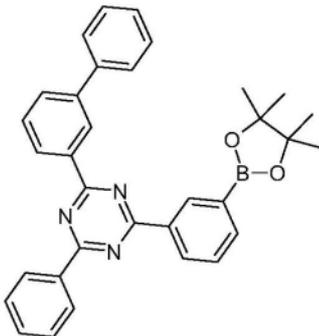
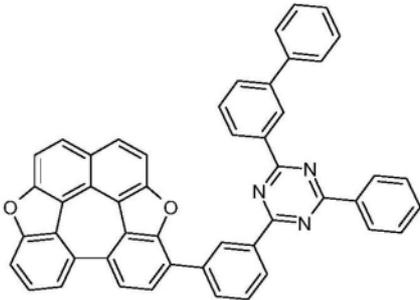
[0405] 实施例TMM10:

[0406]

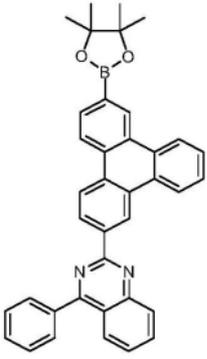
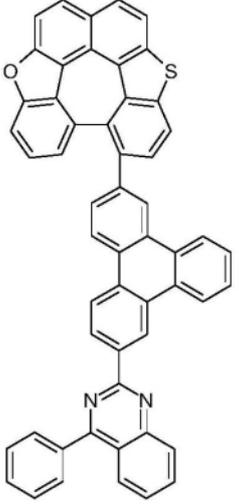
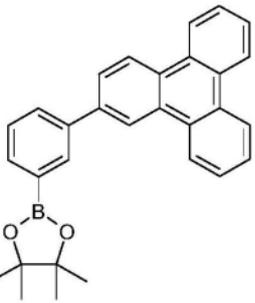
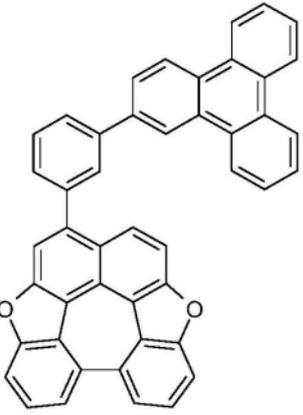


[0407] 将4.54g (10mmol) 的G20、5.34g (12mmol) 的9-[1,1'-联苯]-3-基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-9H-咪唑[1533406-38-0]、6.9g (30mmol) 磷酸三钾一水合物[27176-10-9]、20g玻璃珠(直径3mm)、347mg (0.3mmol) 四(三苯基膦)钯(0)和100ml DMSO的混合物在100℃下搅拌24小时。将温热的反应混合物倒入300ml热水中并搅拌20分钟,滤出沉淀的产物,每次用50ml水洗涤三次以及每次用30ml甲醇洗涤三次,并减压干燥。将粗产物溶解在300ml DCM中并以DCM浆液的形式通过硅胶床过滤。将100ml甲醇添加到滤液中,减压除去DCM,滤出沉淀的固体,并减压干燥。通过用甲苯反复热提取来实现纯化,初始添加量:150ml,纤维素提取套管来自Whatman。或者,可使用其它溶剂。最后,将产物在高真空($p \sim 10^{-5}$ 毫巴)下分馏升华。产率:2.8g (4.5mmol), 45%;纯度:通过HPLC确定>99.9%。

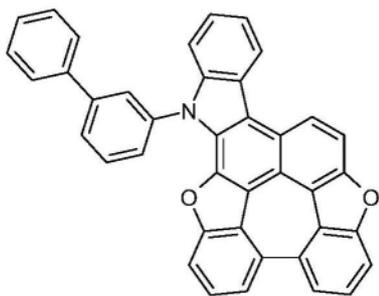
[0408] 可以类似地制备以下化合物:

实施例	反应物	产物	产率
TMM11	G21  2088364-11-6		57%
TMM12 ETM1	G22  2032365-30-1		63%

[0409]

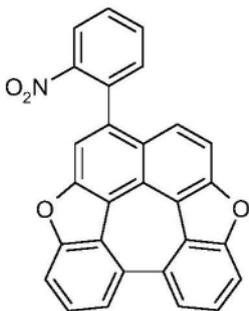
[0410]	<p>TMM13</p> <p>G23</p>  <p>1852465-33-8</p>		38%
	<p>TMM14</p> <p>G30</p>  <p>1115639-92-3</p>		71%

[0411] TMM20:



[0412]

[0413] 步骤a)

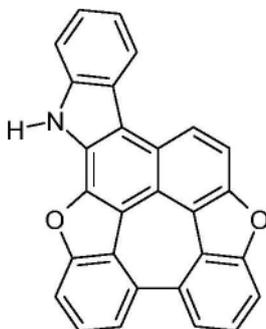


[0414]

[0415] 将4.32g (10mmol) 的G30、2.22g (11mmol) 2-溴硝基苯 [577-19-5]、4.15g (30mmol) 碳酸钾、116g (0.1mmol) 四(三苯基膦) 钯(0)、150ml THF和30ml水的充分搅拌的混合物回流加热16小时。向仍然温热的反应混合物添加200ml水,将所述反应混合物减压浓缩至约100ml,滤出沉淀的固体,每次用50ml水洗涤3次以及每次用30ml甲醇洗涤两次,并减压干燥。产率:3.99g (9.3mmol), 93%;纯度:通过¹H NMR确定为约95%。

[0416] 步骤b):

[0417]

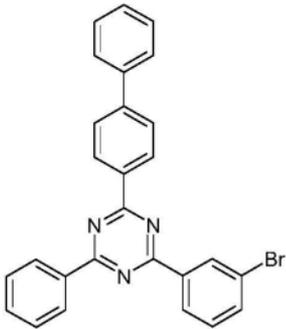
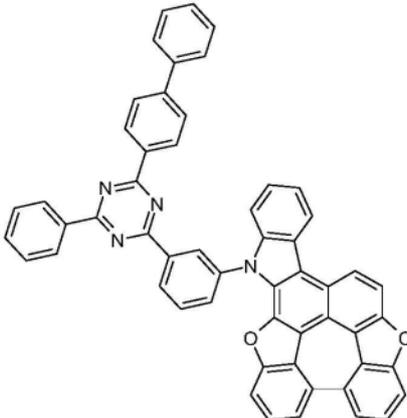
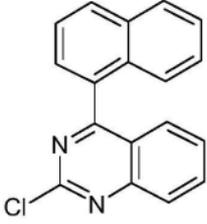
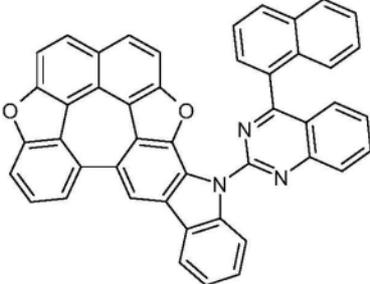


[0418] 类似于S.H.Smitrovich等,《有机化学通讯》(Org.Lett), 2004, 6, 4, 533。将4.27g (10mmol) 步骤a) 的TMM20、72mg (0.4mmol) 的1,10-菲咯啉、45mg (0.2mmol) 乙酸钯(II) 和50ml DMF的混合物在高压釜中在5巴的CO压力和140℃下搅拌16小时。冷却后,减压除去DMF,将残余物吸收在100ml沸腾的氯苯中,趁热以氯苯浆液的形式通过硅胶床过滤,然后将滤液在80℃下减压浓缩至开始结晶,在室温下搅拌以完成结晶。抽滤出产物,用30ml甲醇洗涤3次,并减压干燥。产率:3.44g (8.7mmol), 87%;纯度:通过¹H NMR确定为约95%。

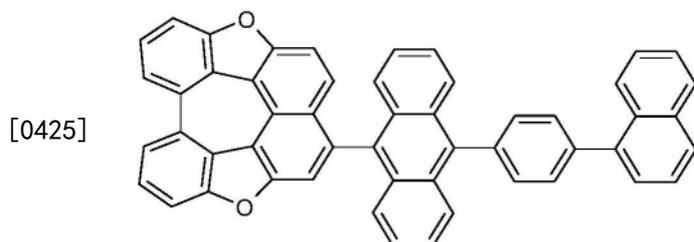
[0419] 步骤c): TMM20

[0420] 将3.95g (10mmol) 步骤b) 的TMM20、3.27g (14mmol) 的3-溴联苯 [2113-57-7]、1.44g (15mmol) 叔丁醇钠、41.0mg (0.1mmol) 的S-Phos、22.5mg (0.1mmol) 乙酸钯(II) 和100ml邻二甲苯的混合物回流搅拌24小时。冷却后,减压除去邻二甲苯,将残余物与100ml水/甲醇1:2的混合物一起搅拌进行热提取,抽滤出固体,每次用30ml甲醇洗涤三次,并减压干燥。将残余物吸收在100ml沸腾的氯苯中,以氯苯浆液的形式趁热通过硅胶床过滤,然后将滤液在80℃下减压浓缩至开始结晶,并在室温下搅拌完成结晶。抽滤出产物,用30ml甲醇洗涤3次,并减压干燥。通过用甲苯反复热提取来实现纯化,初始添加量:150ml,纤维素提取套管来自Whatman。或者,可使用其它溶剂。最后,将产物在高真空($p \sim 10^{-5}$ 毫巴)下分馏升华。产率:3.84g (7.0mmol), 70%;纯度:通过HPLC确定>99.9%。

[0421] 可以类似地制备以下化合物:

实施例	反应物	产物	产率
[0422]	 1955546-91-4		48%
[0423]	 1413367-86-9		45%

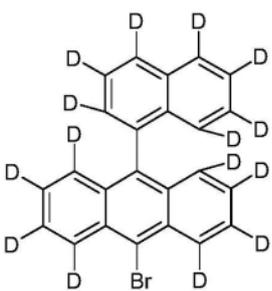
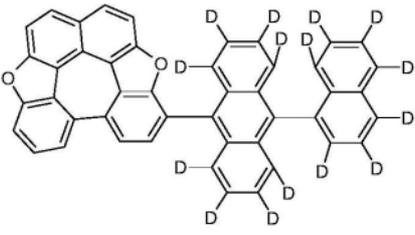
[0424] 实施例SMM1:



[0426] 将4.32g (10mmol) 的G30、5.05g (11mmol) 的10-(4-(1-萘基)苯基)-9-溴蒽 [1092390-01-6]、6.37g (30mmol) 磷酸三钾、183mg (0.6mmol) 三邻甲苯基膦、22.5mg (0.1mmol) 乙酸钪(II)、100ml甲苯、50ml二噁烷和100ml水的充分搅拌的混合物回流加热16小时。冷却后,抽滤出沉淀的固体,每次用50ml水洗涤三次并用30ml甲醇洗涤三次,并减压干燥。将固体吸收在200ml DCM中,以DCM浆液的形式通过硅胶床过滤,向滤液添加100ml甲醇,并减压浓缩混合物直至开始结晶。抽滤出晶体,用30ml甲醇洗涤两次并减压干燥。通过用甲苯反复热提取来实现纯化,初始添加量:150ml,纤维素提取套管来自Whatman。或者,可使用其它溶剂。最后,将产物在高真空($p \sim 10^{-5}$ 毫巴)下分馏升华。产率:4.60g (6.7mmol), 67%;纯度:通过HPLC确定>99.9%。

[0427] 可以类似地制备以下化合物:

实施例	反应物	产物	产率
[0428]			

[0429]	<p style="text-align: center;">SMM2</p> <p style="text-align: center;">G41</p> 		60%
--------	--	--	-----

[0430] 真空加工的器件：

[0431] 通过根据W0 2004/058911的通用方法制造本发明的OLED和现有技术的OLED,所述方法针对在此描述的环境(层厚度的变化,所使用的材料)进行调整。

[0432] 在下面的实施例中,介绍了多种OLED的结果。涂有厚度为50nm的结构化ITO(氧化锡铟)的干净玻璃板(在Miele实验室玻璃清洗机中清洁,Merck Extran洗涤剂)用UV臭氧预处理25分钟(来自UVP的PR-100UV臭氧发生器),并且在30分钟内,为了改进加工,涂覆20nm的PEDOT:PSS(聚(3,4-乙亚基二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸酯),作为CLEVIOS™ P VP AI 4083购自Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland,从水溶液中旋涂),然后在180°C烘烤10分钟。这些涂层的玻璃板形成了施加OLED的基底。

[0433] 所述OLED基本上具有以下层结构:基底/空穴注入层1(HIL1),由掺杂5%NDP-9的Ref-HTM1(可从Novaled商购)组成,20nm/空穴传输层1(HTL1),由200nm的Ref-HTM1构成/空穴传输层2(HTL2),由10nm的Ref-HTM2构成/发光层(EML)30nm/空穴阻挡层(HBL)10nm/电子传输层(ETL)30nm/任意的电子注入层(EIL)和最后的阴极。阴极由厚度为100nm的铝层形成。

[0434] 首先,描述真空加工的OLED。为此目的,所有材料都在真空室中通过热气相沉积施加。在这种情况下,发光层始终由至少一种基质材料(主体材料)和通过共蒸发以特定体积比例添加到基质材料中的发光掺杂剂(发光体)组成。以Ref-TMM1:Ref-TMM2:Ir1(55%:35%:10%)的形式给出的细节在此意味着,材料Ref-TMM1以55%的体积比例存在于层中,Ref-TMM2以35%的比例存在于层中以及Ir1以10%的比例存在于层中。类似地,电子传输层也可由两种材料的混合物组成。OLED的确切结构可以在表1中找到。用于制造OLED的材料在表3中显示。

[0435] OLED以标准方式表征。为此目的,测定了电致发光光谱,从呈现朗伯发光特性的电流-电压-发光密度特性线(IUL特性线)计算作为发光密度函数的电流效率(以cd/A计量)、功率效率(以lm/W计量)和外量子效率(EQE,以百分比计量),以及确定寿命。测定在1000cd/m²的发光密度下的电致发光光谱,并用其计算CIE 1931x和y颜色坐标。寿命LD90定义为在起始亮度为1000cd/m²下,运行中的发光密度下降到起始发光密度的90%时所经过的时间。

[0436] OLED最初也可以以不同的起始发光密度下运行。然后可以借助本领域技术人员已知的换算公式将寿命值换算为其它起始发光密度下的数值。

[0437] 本发明的化合物作为磷光OLED中的材料的用途

[0438] 本发明的化合物尤其可以在OLED的发光层中用作TMM(三重态基质材料)、ETM(电

子传输材料)以及用作主体材料SMM(单重态基质材料)。根据表3的化合物用作现有技术的比较。OLED的结果归纳在表2中。

[0439] 表1:OLED的结构

实施 例	EML	HBL	ETL
Ref.D1	Ref-TMM1:Ref-TMM2:Ir1	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2

[0441]

	(45%:40%:15%)		(50%:50%)
Ref.D2	Ref-TMM1:Ref-TMM2:Ir2 (45%:40%:15%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
Ref.D3	Ref-TMM1:Ref-TMM2:Ir3 (45%:50%:5%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D1	Ref-TMM1:TMM1:Ir1 (45%:40%:15%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D2	TMM12:TMM2:Ir1 (45%:40%:15%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D3	TMM12:TMM2:Ir2 (40%:50%:10%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D4	TMM12:TMM3:Ir2 (40%:50%:10%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D5	Ref-TMM1:TMM4:Ir2 (30%:60%:10%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D6	Ref-TMM1:TMM5:Ir2 (30%:55%:15%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D7	Ref-TMM1:TMM10:Ir1 (30%:55%:15%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D8	TMM12:TMM11:Ir1 (30%:55%:15%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D9	TMM13:Ir3 (95%:5%)	---	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D10	TMM12:TMM13:Ir1 (40%:40%:20%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D11	TMM21:TMM20:Ir1 (50%:40%:10%)	Ref-ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)

[0442]

D12	TMM22:Ir3 (95%:5%)	---	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D13	TMM22:Ir3 (95%:5%)	ETM1	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D14	TMM22:Ir3 (95%:5%)	ETM1	ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D15	TMM21:TMM30:Ir3 (50%:45%:5%)	---	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D16	TMM21:TMM31:Ir3 (50%:45%:5%)	---	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D17	SMM1:GD1 (94%:6%)	---	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)
D18	SMM2:GD1 (94%:6%)	---	Ref-ETM1:Ref-ETM2 (50%:50%)

[0443] 表2:真空加工的OLED的结果

[0444]

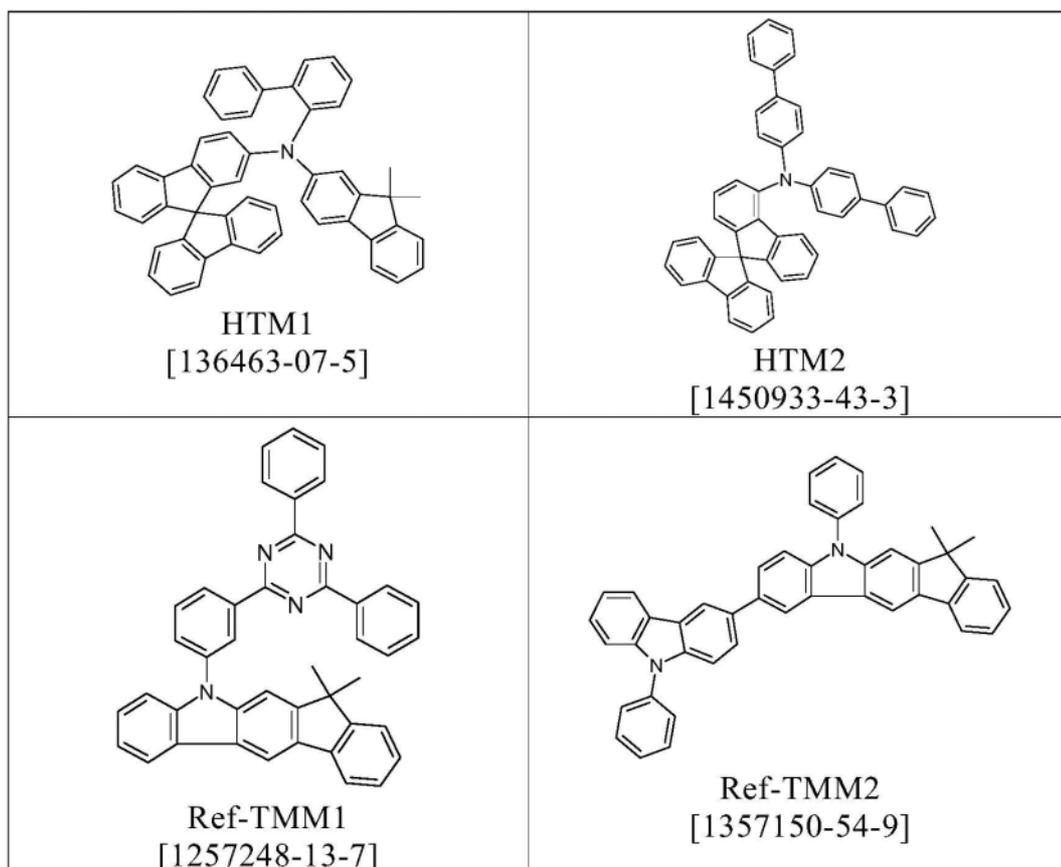
实施例	EQE (%) 1000 cd/m ²	电压 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LT90 (h) 10000 cd/m ²
绿色和红色 OLED				
Ref.D1	27.4	3.2	0.49/0.51	1700
Ref.D2	27.0	3.1	0.51/0.48	1300
Ref.D3	25.1	3.4	0.67/0.33	300
D1	27.3	2.9	0.49/0.51	1800
D2	27.6	2.9	0.49/0.51	1700
D3	27.4	2.8	0.51/0.48	1100
D4	27.8	2.8	0.51/0.48	---
D5	27.6	2.8	0.51/0.48	---
D6	27.6	2.9	0.51/0.49	---
D7	27.9	3.0	0.49/0.51	---

[0445]

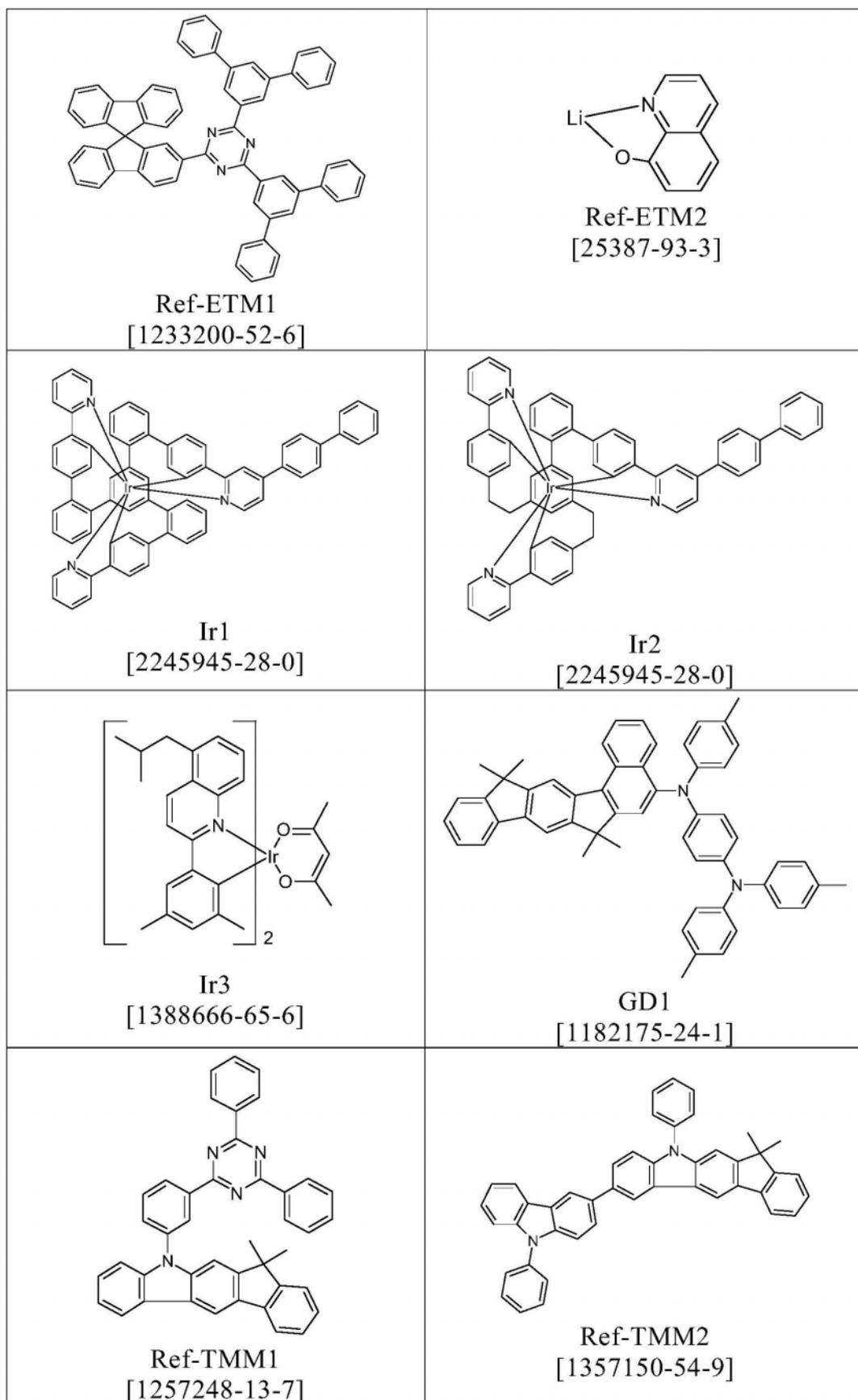
D8	27.1	2.9	0.49/0.51	---
D9	25.5	3.2	0.67/0.33	700
D10	27.4	3.0	0.49/0.51	---
D11	28.1	3.0	0.49/0.51	---
D12	25.9	3.1	0.67/0.33	---
D13	26.2	3.0	0.67/0.33	---
D14	26.3	3.0	0.67/0.33	---
D15	26.1	3.0	0.67/0.33	---
D16	25.9	2.9	0.68/0.32	600
绿色 OLED				
实施例	EQE (%) 1000 cd/m²	电压 (V) 1000 cd/m²	CIE x/y 1000 cd/m²	
D17	8.6	3.7	0.29/0.62	
D18	8.8	3.5	0.29/0.62	

[0446] 表3:所用材料的结构式

[0447]



[0448]



[0449] 上述实施例和比较例表明,本发明的化合物在寿命、量子效率 (EQE) 和必需工作电压方面实现了意想不到的改进。

[0450] 例如,各自都包含化合物Ir1作为发光体的参比例Ref.D1与实施例D1、D2、D7、D8、D10和D11的比较,表明本发明的实施例在无需接受显著缺点的情况下,在上述标准方面实现了明显的改进。特别是实施例D11显示了在量子效率方面的令人惊讶的优势。通过实施例D12与实施例D15和D16比较,证实了式(Vf)至(Vk)、尤其是(Vh)结构的优势。

[0451] 通过各自都包含化合物Ir2作为发光体的参比例Ref.D2与实施例D3、D4、D5和D6的比较,得出了类似的结果。这同样适用于各自都包含化合物Ir3作为发光体的参比例Ref.D3与实施例D9、D12、D13、D14、D15和D16的比较。在这种情况下,实施例D9相对于Ref-D3显示出寿命超过两倍,同时量子效率(EQE)和必需工作电压都有改进。

[0452] 此外,实施例D12、D13和D14的比较表明,在空穴阻挡层(HBL)中使用本发明的材料可以获得意想不到的显著改进。另外,在电子传输层(ETM)中使用本发明的材料也导致改进。