



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 114641482 A

(43) 申请公布日 2022.06.17

(21) 申请号 202080076040.8

(22) 申请日 2020.11.02

(30) 优先权数据

19206969.8 2019.11.04 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/080620 2020.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/089450 EN 2021.05.14

(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 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

菲利普·施特塞尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.

C07F 5/02 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

权利要求书8页 说明书67页

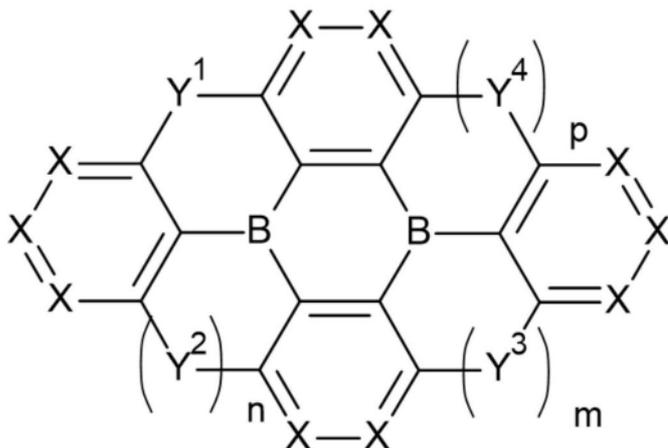
(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及式(1)的化合物、所述化合物在电子器件中的用途以及包含所述式(1)的化合物的电子器件。本发明还涉及包含一种或多种式(1)的化合物的制剂。

1. 一种式(1)的化合物,



式(1)

其中以下适用于所用的符号和标记:

X在每次出现时相同地或不同地代表 CR^X 或N;

Y^1 代表 $B(R^0)$ 、 $Si(R^0)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^N$ 、 $C=C(R^0)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^N)$ 、 $P(R^0)$ 或 $P(=O)R^0$;

Y^2 、 Y^3 和 Y^4 在每次出现时相同地或不同地代表 $B(R^0)$ 、 $C(R^0)_2$ 、 $Si(R^0)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^N$ 、 $C=C(R^0)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^N)$ 、 $P(R^0)$ 或 $P(=O)R^0$;

R^X 、 R^0 、 R^N 在每次出现时相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $N(R)_2$ 、 $N(Ar)_2$ 、 NO_2 、 $Si(R)_3$ 、 $B(OR)_2$ 、 OSO_2R ，具有1至40个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，所述烷基、烷氧基或硫代烷基基团中的每个可被一个或多个基团R取代，其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $RC=CR$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R)_2$ 、 $Ge(R)_2$ 、 $Sn(R)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR$ 代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替，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在每种情况下可被一个或多个基团R取代，具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团，所述芳烷基或杂芳烷基基团可被一个或多个基团R取代，或具有5至60个芳族环原子的芳氧基基团，所述芳氧基基团可被一个或多个基团R取代；

其中两个相邻的基团 R^X 可一起形成脂族、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基团R取代；并且其中两个相邻的基团 R^0 可一起形成脂族、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基团R取代；

R在每次出现时相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $N(R')_2$ 、 $N(Ar)_2$ 、 NO_2 、 $Si(R')_3$ 、 $B(OR')_2$ 、 OSO_2R' ，具有1至40个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，所述烷基、烷氧基或硫代烷基基团中的每个可被一个或多个基团 R' 取代，其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R'C=CR'$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R')_2$ 、 $Ge(R')_2$ 、 $Sn(R')_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R')$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR'$ 代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替，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在每种情况下可被一个或多个基团 R' 取代；其中两个相邻的取代基R可一起

形成脂族或芳族环系,所述脂族或芳族环系可被一个或多个基团R'取代;

Ar在每次出现时相同地或不同地是具有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在每种情况下也可被一个或多个基团R'取代;

R'在每次出现时相同地或不同地代表H,D,F,Cl,Br,I,CN,具有1至20个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,其中在每种情况下一个或多个非相邻的CH₂基团可被SO、SO₂、O、S代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br或I代替,或具有5至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系;

n、m、p在每次出现时相同地或不同地是0或1,而当n、m或p为0时,则相应的基团Y²、Y³或Y⁴不存在并且与Y²、Y³和Y⁴连接的键被基团X代替。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于标记n、m或p中的至少一者等于1。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于m+p等于1或2。

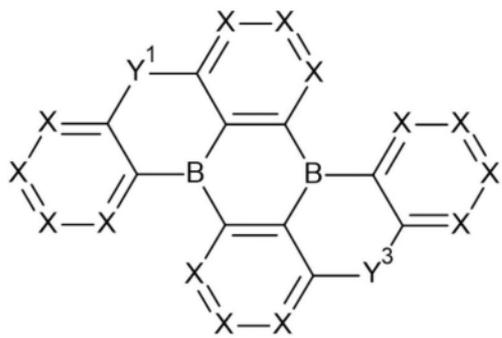
4. 根据前述权利要求中的一项或多项所述的化合物,其特征在于Y¹代表B(R⁰)、O、S或N(R^N)。

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Y¹代表N(R^N)。

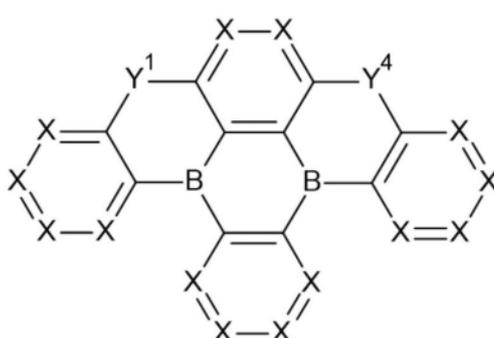
6. 根据前述权利要求中的一项或多项所述的化合物,其特征在于Y²、Y³和Y⁴在每次出现时相同地或不同地代表B(R⁰)、C(R⁰)₂、Si(R⁰)₂、C=O、O、S或N(R^N)。

7. 根据前述权利要求中的一项或多项所述的化合物,其特征在于存在至少一个代表N(R^N)的基团Y²、Y³或Y⁴。

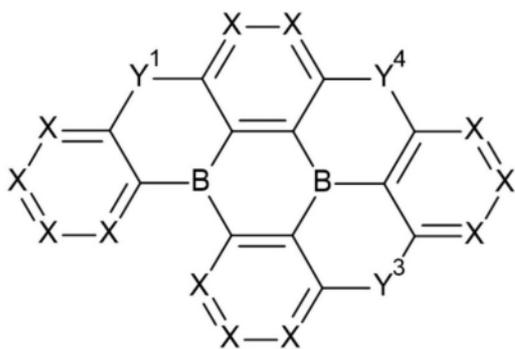
8. 根据前述权利要求中的一项或多项所述的化合物,其特征在于所述化合物选自式(2)至(6)的化合物,



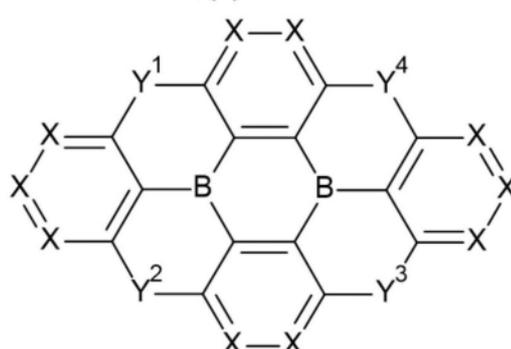
式(2)



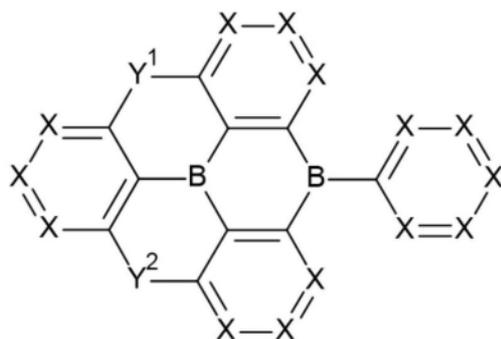
式(3)



式(4)



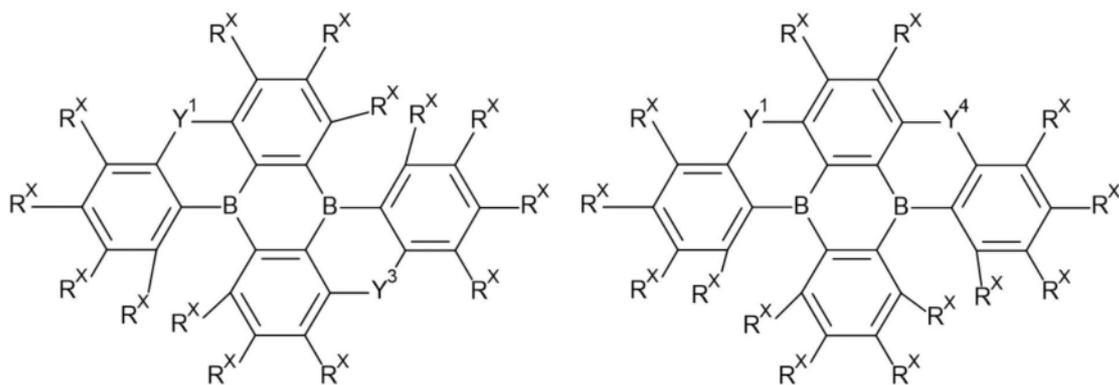
式(5)



式(6)

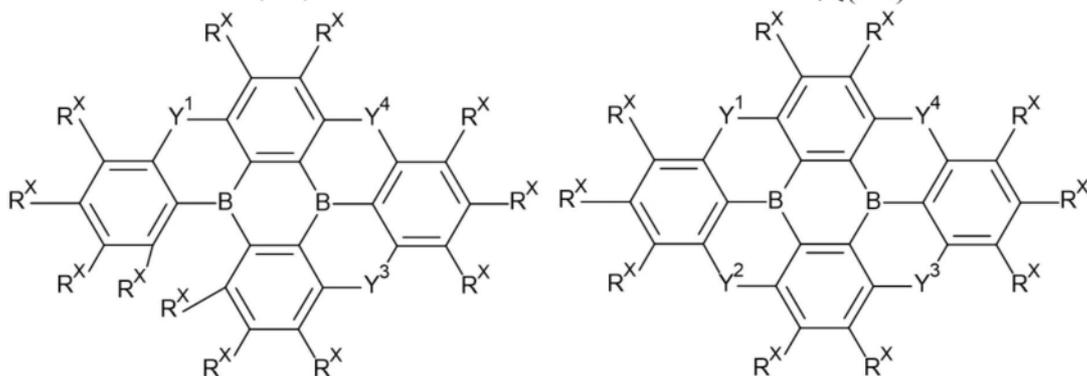
其中符号具有与权利要求1中的相同的含义。

9. 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选自化合物(2-1)至(6-1),



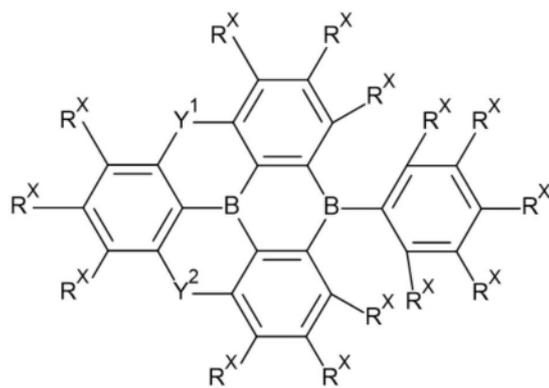
式(2-1)

式(3-1)



式(4-1)

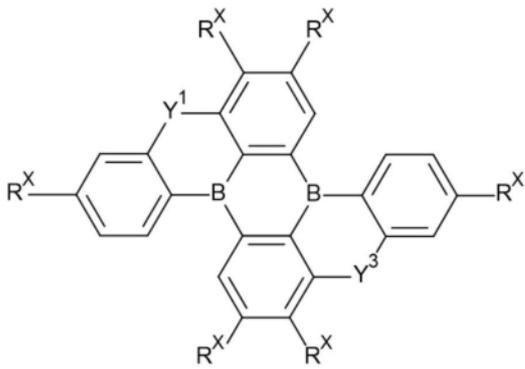
式(5-1)



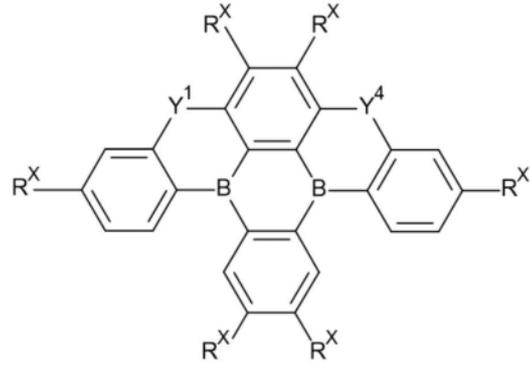
式(6-1)

其中符号具有与权利要求1中的相同的含义。

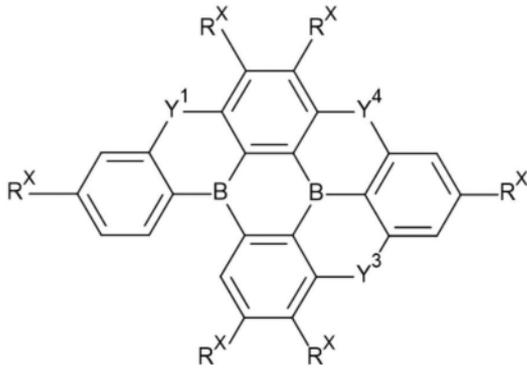
10. 根据前述权利要求中的一项或多项所述的化合物, 其特征在于所述化合物选自化合物(2-1-1)至(6-1-2),



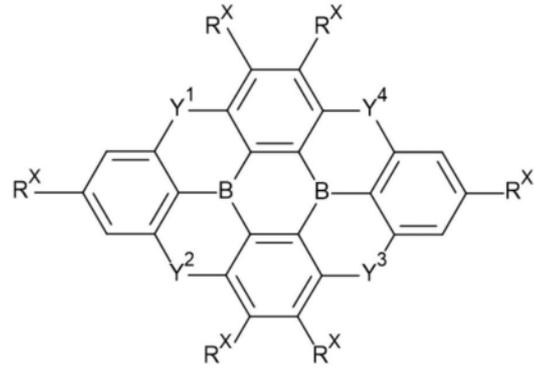
式(2-1-1)



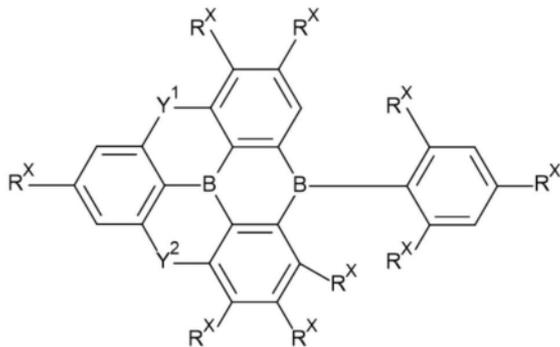
式(3-1-1)



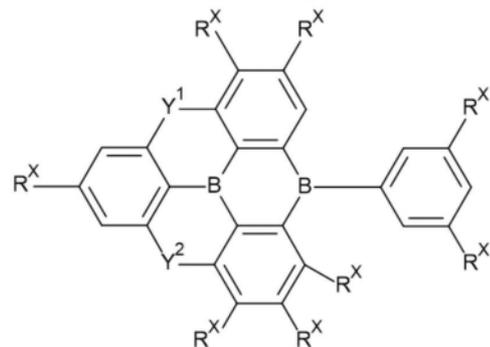
式(4-1-1)



式(5-1-1)



式(6-1-1)

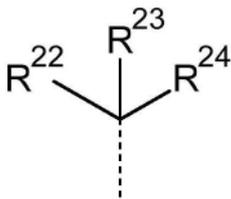


式(6-1-2)

其中符号具有与权利要求1中的相同的含义。

11. 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个选自以下基团的基团R^X、R^N或R⁰:

-由以下通式 (RS-a) 表示的支链或环状的烷基基团



(RS-a)

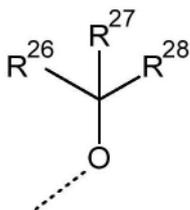
其中

R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 在每次出现时相同地或不同地选自H,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R^{25} 取代,并且其中基团 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 中的两者或所有基团 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 可连接以形成(多)环烷基基团,所述(多)环烷基基团可被一个或多个基团 R^{25} 取代;

R^{25} 在每次出现时相同地或不同地选自具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团;

条件是在每次出现时基团 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的至少一者不为H,条件是在每次出现时所有基团 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 一起具有至少4个碳原子,并且条件是在每次出现时,如果基团 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的两者是H,则其余基团不是直链的;

-由以下通式 (RS-b) 表示的支链或环状的烷氧基基团



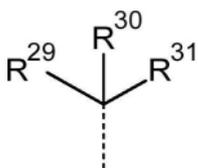
(RS-b)

其中

R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 在每次出现时相同地或不同地选自H,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中上述基团可各自被一个或多个如上文所定义的基团 R^{25} 取代,并且其中基团 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 中的两者或所有基团 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 可连接以形成(多)环烷基基团,所述(多)环烷基基团可被一个或多个如上文所定义的基团 R^{25} 取代;

条件是在每次出现时,基团 R^{26} 、 R^{27} 和 R^{28} 中仅一者可为H;

-由以下通式 (RS-c) 表示的芳烷基基团



(RS-c)

其中

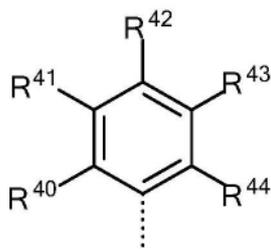
R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 在每次出现时相同地或不同地选自H,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R^{32} 取代,或具有6至30个芳族环原子的芳族环系,所述芳族环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^{32} 取代,并且其中基团 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 中的两者或全部可连接以形成(多)环烷基基团或芳族环系,所述(多)环烷基基团或芳族环系中的每个可被一个或多个基团 R^{32} 取代;

R^{32} 在每次出现时相同地或不同地选自具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有6至24个芳族环原子的芳族环系;

条件是在每次出现时,基团 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 中的至少一者不为H,并且在每次出现时,基团 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 中的至少一者是具有至少6个芳族环原子的芳族环系或者含有具有至少6个芳

族环原子的芳族环系;或者

-由以下通式(RS-d)表示的芳族环系



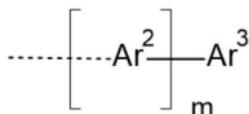
(RS-d)

其中

R^{40} 至 R^{44} 在每次出现时相同地或不同地选自H,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R^{32} 取代,或具有6至30个芳族环原子的芳族环系,所述芳族环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^{32} 取代,并且其中基团 R^{40} 至 R^{44} 中的两者或更多者可连接以形成(多)环烷基基团或芳族环系,所述(多)环烷基基团或芳族环系中的每个可被一个或多个如上文所定义的基团 R^{32} 取代;

其中虚线键表示相应基团 R^X 、 R^N 或 R^0 与结构的其余部分的键合。

12. 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个选自式(ArL-1)基团的基团 R^X 、 R^N 或 R^0 ,



式(ArL-1)

其中式(ArL-1)中的虚线键表示相应基团 R^X 、 R^N 或 R^0 与结构的其余部分的键合,其中 Ar^2 、 Ar^3 在每次出现时相同地或不同地代表具有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在每种情况下可被一个或多个基团R取代;并且其中m是选自1至10的整数。

13. 一种聚合物、低聚物或树枝状大分子,所述聚合物、低聚物或树枝状大分子含有一种或多种根据权利要求1所述的化合物,其中一个或多个构成所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键可位于式(1)中被 R^X 、 R^0 、 R^N 或R取代的任何位置处。

14. 一种制剂,所述制剂包含至少一种根据权利要求1至12中的一项或多项所述的化合物或至少一种根据权利要求13所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子和至少一种溶剂。

15. 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12中的一项或多项所述的化合物或至少一种根据权利要求13所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子,所述电子器件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、染料敏化有机太阳能电池、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、有机激光二极管和有机等离子体发光器件。

16. 一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包含至少一种根据权利要求1至12

中的一项或多项所述的化合物或至少一种根据权利要求13所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子,其特征在于根据权利要求1至12中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求13所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子用作发光层中的发光体。

17. 根据权利要求16所述的有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至12中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求13所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子用作发光层中的荧光发光体,其中所述发光层包含至少一种选自基质材料的其它组分。

18. 根据权利要求16所述的有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至12中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求13所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子用作在发光层中显示热激活延迟荧光的发光体,其中所述发光层包含至少一种选自基质材料的其它组分。

19. 根据权利要求16所述的有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至12中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求13所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子用作发光层中的荧光发光体,其中所述发光层包含至少一种选自磷光化合物和热激活延迟荧光化合物的敏化剂。

20. 根据权利要求19所述的有机电致发光器件,其特征在于所述发光层还包含至少一种选自基质材料的有机功能材料。

用于有机电致发光器件的材料

[0001] 本发明涉及式(1)的化合物、所述化合物在电子器件中的用途以及包含式(1)的化合物的电子器件。本发明还涉及包含一种或多种式(1)的化合物的制剂。

[0002] 用于电子器件的功能性化合物的开发目前是深入研究的主题。特别地,目的在于开发化合物以在一个或多个相关点上实现电子器件的改进性能,例如器件的功率效率和寿命以及发光的颜色坐标。

[0003] 根据本发明,术语电子器件尤其被认为是指有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光晶体管(OLET)、有机太阳能电池(OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-激光器)和有机电致发光器件(OLED)。

[0004] 特别令人感兴趣的是提供用于最后提到的称为OLED的电子器件的化合物。OLED的一般结构和功能原理是本领域技术人员已知的并且例如描述于US 4539507中。

[0005] 关于OLED的性能数据仍然需要进一步改进,特别是考虑到广泛的商业用途,例如在显示装置中或作为光源。在这方面特别重要的是OLED的寿命、效率和工作电压以及所达到的色值。特别是,在发蓝光的OLED的情况下,在器件的寿命、效率和发光体的色纯度方面存在改进的潜力。

[0006] 实现所述改进的一个重要起点是电子器件中使用的发光体化合物和主体化合物的选择。

[0007] 根据现有技术已知的蓝色荧光发光体是多种化合物。含有一种或多种稠合芳基的芳基胺是根据现有技术已知的。含有二苯并咪唑基团(如US 2017/0012214中所公开)或茚并二苯并咪唑基团(如CN 10753308中所公开)的芳基胺也是根据现有技术已知的。

[0008] 在过去十年中,显示热激活延迟荧光(TADF)的化合物(例如H. Uoyama等人,Nature 2012,第492卷,234)也已经进行了深入研究。TADF材料通常是有机材料,所述有机材料的最低三重态 T_1 与第一激发单重态 S_1 之间的能隙足够小以使得可从 T_1 态以热方式达到 S_1 态。出于量子统计学原因,在OLED中的电子激发时,75%的激发态处于三重态,而25%处于单重态。由于纯有机分子通常不能有效地从三重态发光,因此75%的激发态不能用于发光,这意味着原则上仅可将25%的激发能转化为光。然而,如果最低三重态与最低激发单重态之间的能隙足够小,则分子的第一激发单重态可以通过热激发从三重态达到并且可以热填充。由于这种单重态是可以发出荧光的发光态,因此这种状态可以用来产生光。因此,原则上,当纯有机材料用作发光体时,可以将高达100%的电能转化为光。

[0009] 最近,已经描述了包含硼和氮原子的多环芳族化合物(例如在US2015/0236274A1、CN107501311A、WO2018/047639A1中)。这些化合物可以用作荧光发光体,其中荧光发光主要是瞬发荧光或作为TADF化合物。

[0010] 然而,仍然需要另外的荧光发光体,尤其是蓝色荧光发光体,其可用于OLED中并导致OLED在寿命、颜色发光和效率方面具有非常好的特性。更特别是,需要组合了非常高的效率、非常好的寿命和合适的颜色坐标以及高色纯度的蓝色荧光发光体。

[0011] 近来,已经描述了在发光层中具有作为敏化剂的TADF化合物和作为发光体的相对

于其环境具有高空间遮蔽(steric shielding)的荧光化合物的有机电致发光器件(例如在W02015/135624中)。这种器件构造使得可以提供以所有发射颜色发光的有机电致发光器件,从而可以使用已知荧光发光体的基础结构,其仍然表现出具有TADF的电致发光器件的高效率。这也称为超荧光。

[0012] 作为替代方案,现有技术描述了有机电致发光器件,其在发光层中包含磷光有机金属络合物作为敏化剂,该敏化剂由于大的自旋轨道耦合而显示出S1态和T1态的混合,以及包含荧光化合物作为发光体,从而可以显著缩短发光衰减时间。这也称为超磷光。

[0013] 超荧光和超磷光也是改进OLED性能的有前途的技术,尤其是在深蓝色发光方面更是情况如此。

[0014] 然而,这里仍然需要进一步改进OLED的性能数据,特别是考虑到广泛的商业用途,例如在显示装置中或作为光源。在这方面特别重要的是OLED的寿命、效率、工作电压和所达到的色值,特别是颜色纯度。

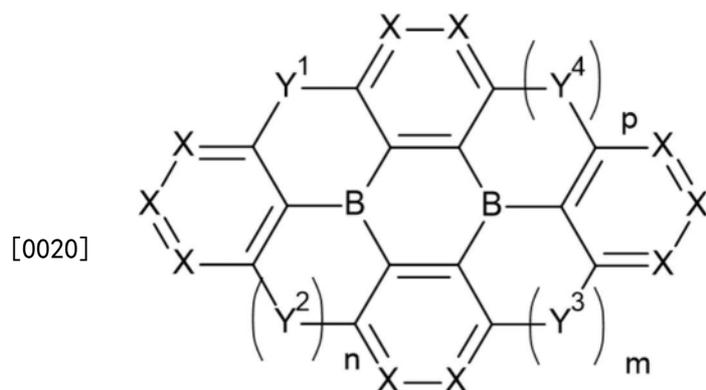
[0015] 在超荧光和超磷光体系中实现所述改进的一个重要起点是荧光发光体化合物的选择,其可以有利地为空间位阻荧光发光体化合物。例如,基于红荧烯的空间位阻荧光发光体描述于W0 2015/135624中。

[0016] 此外,已知OLED可以包括不同的层,所述层可以通过真空室中的气相沉积或通过从溶液加工来施加。在材料用于制造从溶液施加的层的情况下,所述材料应在包含它们的溶液中具有良好的溶解性。

[0017] 本发明基于提供显示瞬发荧光和/或延迟荧光的发光体的技术目的。本发明还基于提供空间位阻荧光发光体的技术目的,所述荧光发光体可以在超荧光或超磷光体系中与敏化剂化合物组合使用。本发明还基于提供适用于电子器件如OLED中,更特别地用作发光体并且适于真空加工或溶液加工的化合物的技术目的。

[0018] 在对用于电子器件的新型化合物的研究中,现已发现,如下定义的式(1)的化合物非常适合用于电子器件。特别是,它们实现了上述技术目的中的一个或多个,优选全部的上述目的。

[0019] 因此,本发明涉及式(1)的化合物,



式(1)

[0021] 其中以下适用于所用的符号和标记:

[0022] X在每次出现时相同地或不同地代表CR^X或N;

[0023] Y¹代表B(R⁰)、Si(R⁰)₂、C=O、C=NR^N、C=C(R⁰)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R^N)、P(R⁰)或P(=

0) R^0 ;

[0024] Y^2 、 Y^3 和 Y^4 在每次出现时相同地或不同地代表 $B(R^0)$ 、 $C(R^0)_2$ 、 $Si(R^0)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^N$ 、 $C=C(R^0)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^N)$ 、 $P(R^0)$ 或 $P(=O)R^0$;

[0025] R^X 、 R^0 、 R^N 在每次出现时相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $N(R)_2$ 、 $N(Ar)_2$ 、 NO_2 、 $Si(R)_3$ 、 $B(OR)_2$ 、 OSO_2R ，具有1至40个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，所述烷基、烷氧基或硫代烷基基团中的每个可被一个或多个基团R取代，其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $RC=CR$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R)_2$ 、 $Ge(R)_2$ 、 $Sn(R)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR$ 代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替，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在每种情况下可被一个或多个基团R取代，具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团，所述芳烷基或杂芳烷基基团可被一个或多个R基团取代，或具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述芳氧基或杂芳氧基基团可被一个或多个基团R取代；其中两个相邻的基团 R^X 可一起形成脂族、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基团R取代；并且其中两个相邻的基团 R^0 可一起形成脂族、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基团R取代；

[0026] R在每次出现时相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $N(R')$ 、 $N(Ar)_2$ 、 NO_2 、 $Si(R')$ 、 $B(OR')$ 、 OSO_2R' ，具有1至40个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，所述烷基、烷氧基或硫代烷基基团中的每个可被一个或多个基团R'取代，其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R'C=CR'$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R')$ 、 $Ge(R')$ 、 $Sn(R')$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R')$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR'$ 代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替，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在每种情况下可被一个或多个基团R'取代；其中两个相邻的取代基R可一起形成脂族或芳族环系，所述脂族或芳族环系可被一个或多个基团R'取代；

[0027] Ar在每次出现时相同地或不同地是具有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环系在每种情况下也可被一个或多个基团R'取代；

[0028] R'在每次出现时相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CN，具有1至20个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团，其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 SO 、 SO_2 、 O 、 S 代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br或I代替，或具有5至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系；

[0029] n、m、p在每次出现时相同地或不同地为0或1，而当n、m或p为0时，则相应的基团 Y^2 、 Y^3 或 Y^4 不存在并且与 Y^2 、 Y^3 和 Y^4 连接的键被基团X代替。

[0030] 在本发明意义上的相邻取代基是与彼此直接键合的原子键合的取代基或者键合至同一原子的取代基。

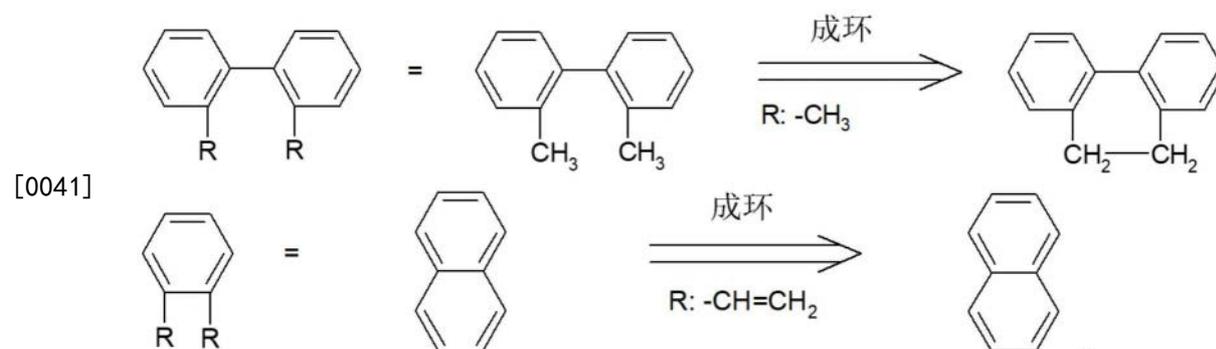
[0031] 此外，以下化学基团的定义适用于本申请的目的：

[0032] 在本发明意义上的芳基基团含有6至60个芳族环原子，优选6至40个芳族环原子，更优选6至20个芳族环原子；在本发明意义上的杂芳基基团含有5至60个芳族环原子，优选5

二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡唑并咪唑、茚并咪唑、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、咪唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂蒽、2,3-二氮杂蒽、1,6-二氮杂蒽、1,8-二氮杂蒽、4,5-二氮杂蒽、4,5,9,10-四氮杂蒽、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑,或这些基团的组合。

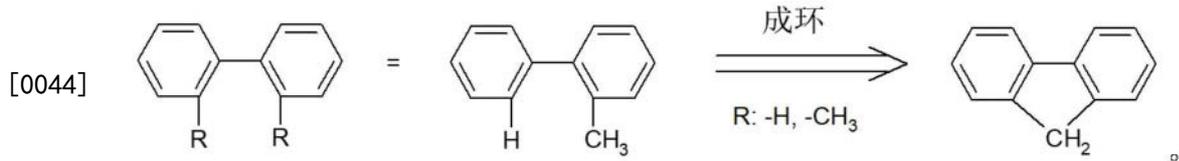
[0039] 出于本发明的目的,其中个别H原子或 CH_2 基团还可被上文在所述基团定义下提及的基团取代的具有1至40个C原子的直链烷基基团或者具有3至40个C原子的支链或环状的烷基基团或者具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,优选被认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有1至40个C原子的烷氧基或硫代烷基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

[0040] 出于本申请的目的,两个或更多个基团可以彼此形成环的表述旨在被认为尤其是指两个基团通过化学键彼此连接。这由以下方案示例:



[0042] 然而,此外,上述表述也旨在被认为是指,在其中两个基团之一表示氢的情况下,第二基团键合在氢原子所键合的位置处,从而成环。

[0043] 这由以下方案示例：



[0045] 优选的是，标记n、m或p中的至少一者等于1。

[0046] 以下组合是优选的：

[0047] n为0，m为0并且p为1；

[0048] n为0，m为1并且p为0；

[0049] n为1，m为0并且p为1；

[0050] n为1，m为1并且p为0；

[0051] n为1，m为0并且p为0；

[0052] n为0，m为1，p为1；

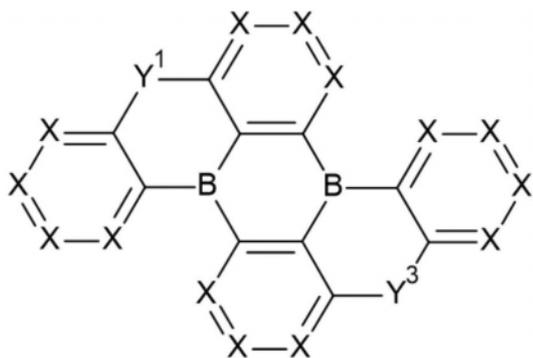
[0053] n为1，m为1，p为1。

[0054] 更优选的是，m+p等于1或2。

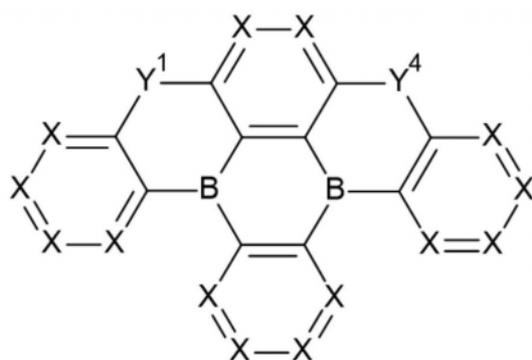
[0055] 优选地，基团 Y^1 代表B(R^0)、O、S或N(R^N)，更优选代表O、S或N(R^N)，非常更优选代表N(R^N)。

[0056] 优选地，基团 Y^2 、 Y^3 和 Y^4 在每次出现时相同地或不同地代表B(R^0)、C(R^0)₂、Si(R^0)₂、C=O、O、S或N(R^N)，更优选代表C(R^0)₂、C=O、O、S或N(R^N)，非常更优选代表C(R^0)₂或N(R^N)。特别优选的是，所述式(1)的化合物中存在至少一个代表N(R^N)的基团 Y^2 、 Y^3 或 Y^4 。

[0057] 优选地，所述式(1)的化合物选自式(2)至(6)的化合物，

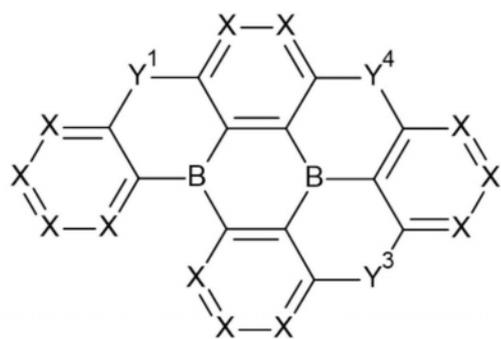


式(2)

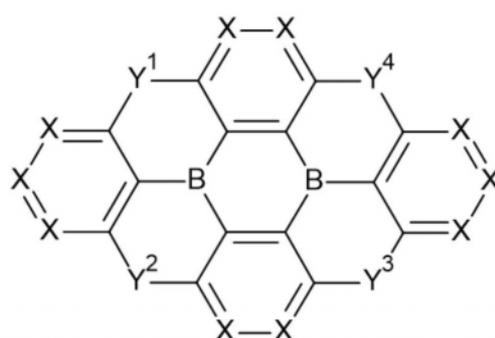


式(3)

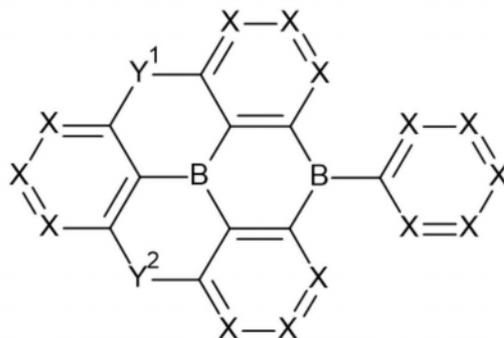
[0058]



式(4)



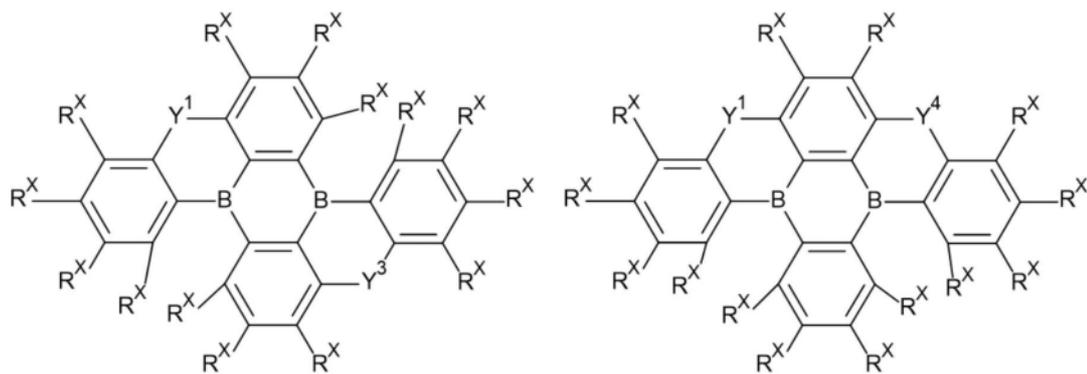
式(5)



式(6)

[0059] 其中符号具有与上述相同的含义。

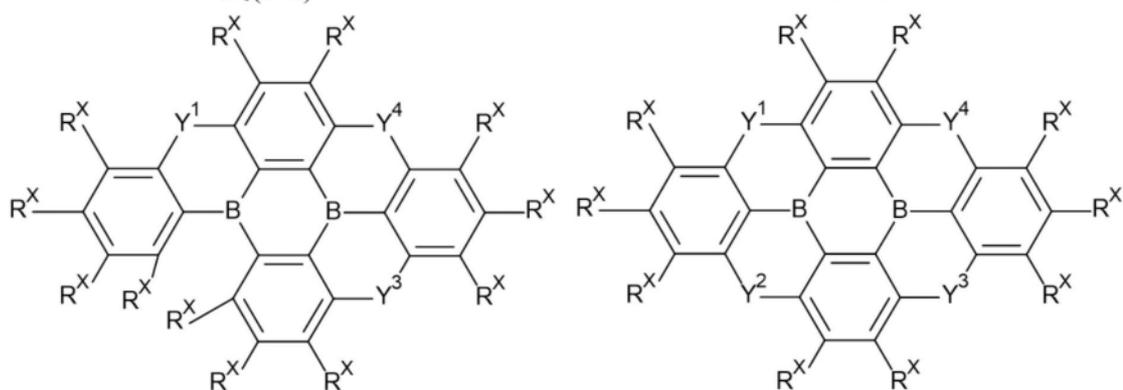
[0060] 更优选地,所述式(1)的化合物选自式(2-1)至(6-1)的化合物,



式(2-1)

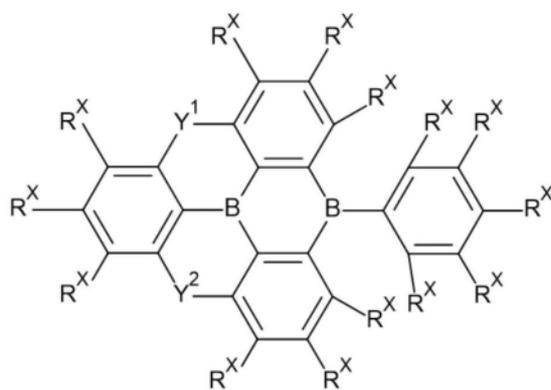
式(3-1)

[0061]



式(4-1)

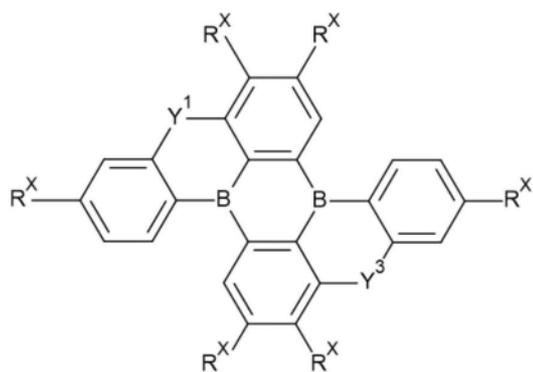
式(5-1)



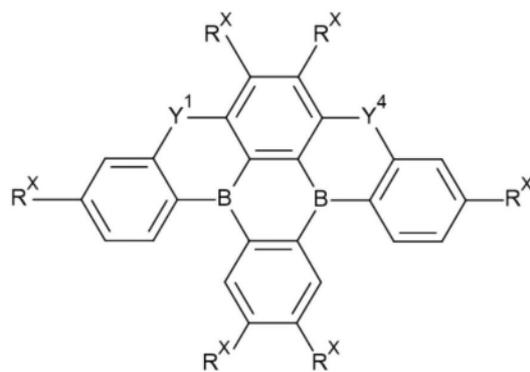
式(6-1)

[0062] 其中符号具有与上述相同的含义。

[0063] 特别优选地,所述式(1)的化合物选自式(2-1-1)至(6-1-2)的化合物,

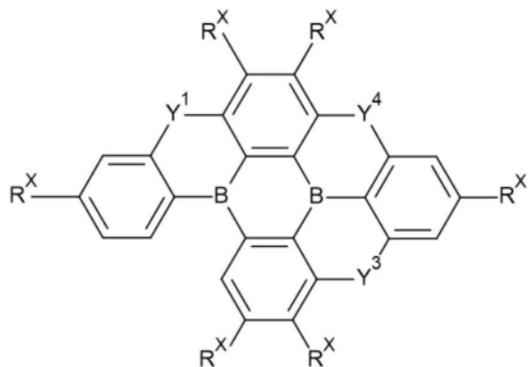


式(2-1-1)

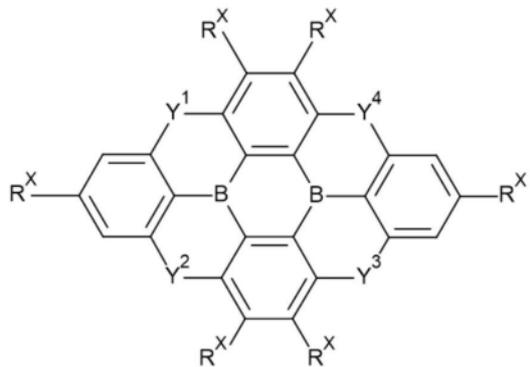


式(3-1-1)

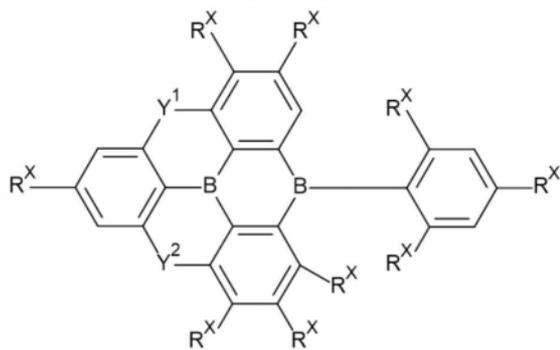
[0064]



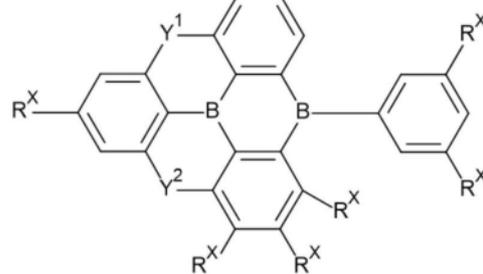
式(4-1-1)



式(5-1-1)



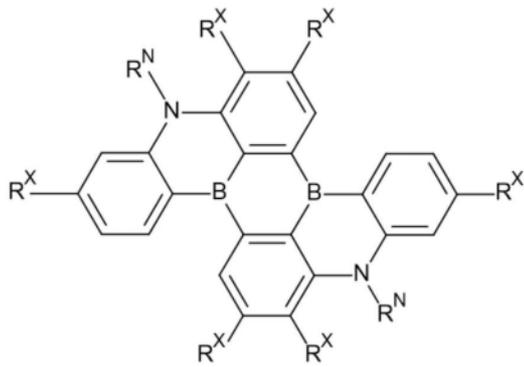
式(6-1-1)



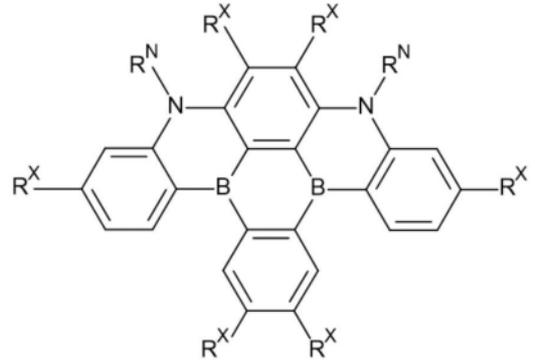
式(6-1-2)

[0065] 其中符号具有与上述相同的含义。

[0066] 非常特别优选地,所述式(1)的化合物选自式(2-1-1a)至(6-1-2a)的化合物,

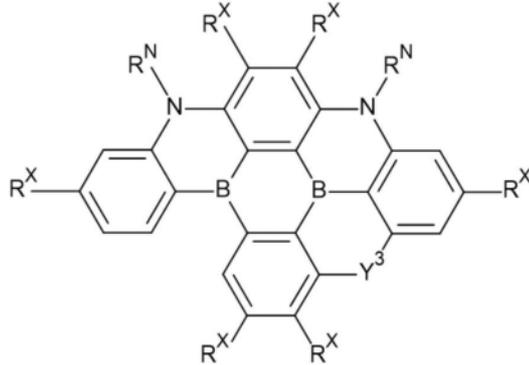


式(2-1-1a)

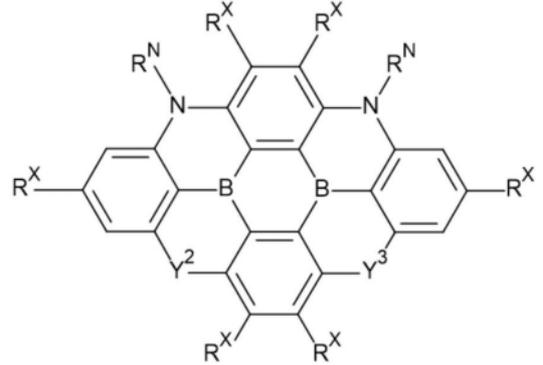


式(3-1-1a)

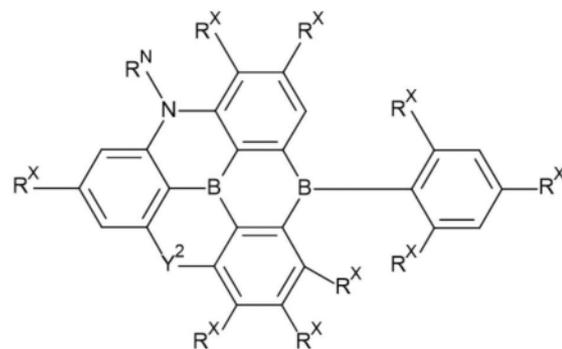
[0067]



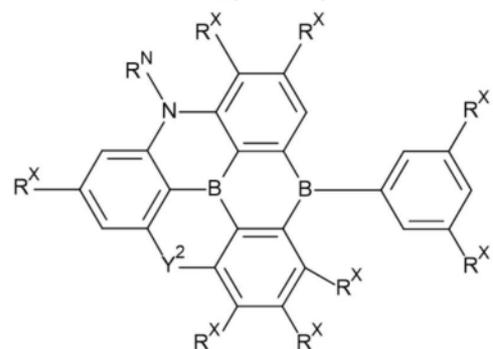
式(4-1-1a)



式(5-1-1a)



式(6-1-1a)



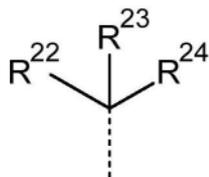
式(6-1-2a)

[0068] 其中符号具有与上述相同的含义。

[0069] 优选地,在式(2-1-1a)至(6-1-2a)中,符号Y²和Y³在每次出现时相同地或不同地选自C(R⁰)₂、C=O、O、S和N(R^N),更优选地C(R⁰)₂和N(R^N),非常更优选地N(R^N)。

[0070] 根据一个优选的实施方式,所述式(1)的化合物包含至少一个选自以下基团的基团R^X、R^N或R⁰,

[0071] -由以下通式(RS-a)表示的支链或环状的烷基基团,



[0072]

(RS-a)

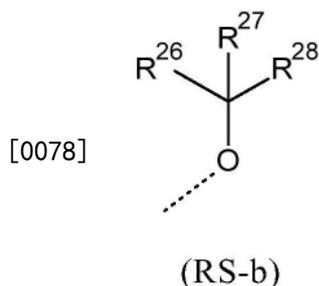
[0073] 其中

[0074] R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 在每次出现时相同地或不同地选自H,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R^{25} 取代,并且其中基团 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 中的两者或所有基团 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 可连接以形成(多)环烷基基团,所述(多)环烷基基团可被一个或多个基团 R^{25} 取代;

[0075] R^{25} 在每次出现时相同地或不同地选自具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团;

[0076] 条件是在每次出现时,基团 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的至少一者不为H,条件是在每次出现时,所有基团 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 一起具有至少4个碳原子,并且条件是在每次出现时,如果基团 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 中的两者是H,则其余基团不是直链的;

[0077] -由以下通式(RS-b)表示的支链或环状的烷氧基基团,

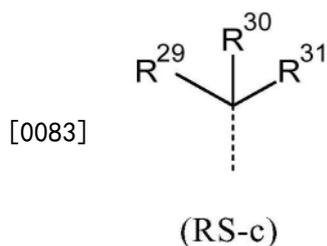


[0079] 其中

[0080] R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 在每次出现时相同地或不同地选自H,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中上述基团可各自被一个或多个如上文所定义的基团 R^{25} 取代,并且其中基团 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 中的两者或所有基团 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 可连接以形成(多)环烷基基团,所述(多)环烷基基团可被一个或多个如上文所定义的基团 R^{25} 取代;

[0081] 条件是在每次出现时基团 R^{26} 、 R^{27} 和 R^{28} 中仅一者可为H;

[0082] -由以下通式(RS-c)表示的芳烷基基团,



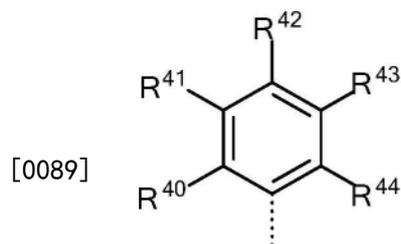
[0084] 其中

[0085] R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 在每次出现时相同地或不同地选自H,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R^{32} 取代,或具有6至30个芳族环原子的芳族环系,所述芳族环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^{32} 取代,并且其中基团 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 中的两者或全部可连接以形成(多)环烷基基团或芳族环系,所述(多)环烷基基团或芳族环系中的每个可被一个或多个基团 R^{32} 取代;

[0086] R^{32} 在每次出现时相同地或不同地选自具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,或具有6至24个芳族环原子的芳族环系;

[0087] 条件是在每次出现时,基团 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 中的至少一者不为H,并且在每次出现时,基团 R^{29} 、 R^{30} 和 R^{31} 中的至少一者是具有至少6个芳族环原子的芳族环系或者含有具有至少6个芳族环原子的芳族环系;或者

[0088] -由以下通式(RS-d)表示的芳族环系,



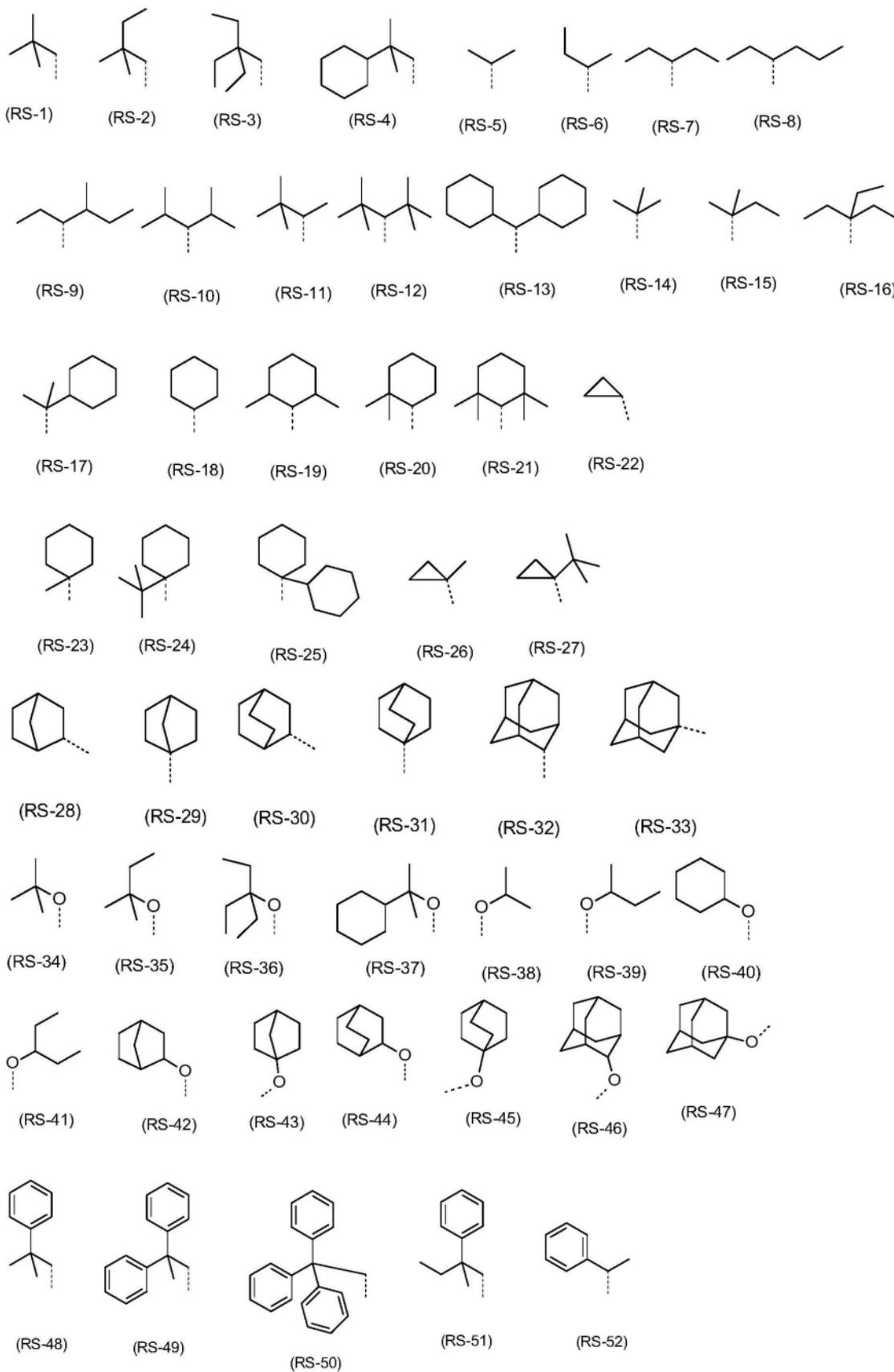
(RS-d)

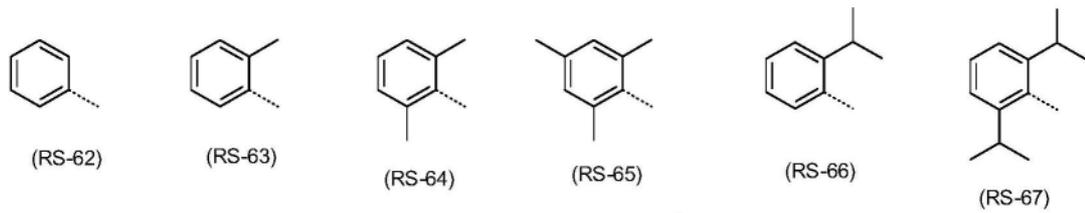
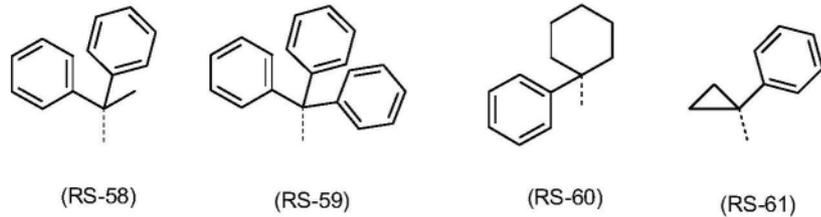
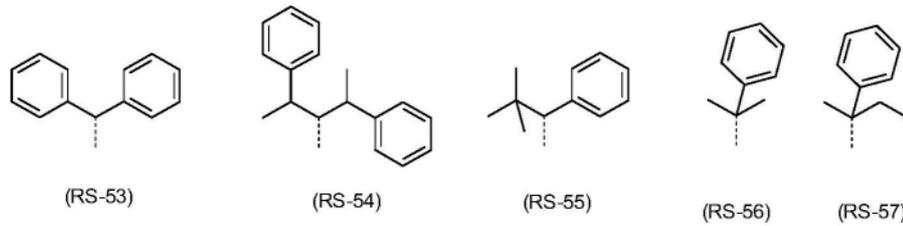
[0090] 其中

[0091] R^{40} 至 R^{44} 在每次出现时相同地或不同地选自H,具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R^{32} 取代,或具有6至30个芳族环原子的芳族环系,所述芳族环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^{32} 取代,并且其中基团 R^{40} 至 R^{44} 中的两者或更多者可连接以形成(多)环烷基基团或芳族环系,所述(多)环烷基基团或芳族环系中的每个可被一个或多个如上文所定义的基团 R^{32} 取代;

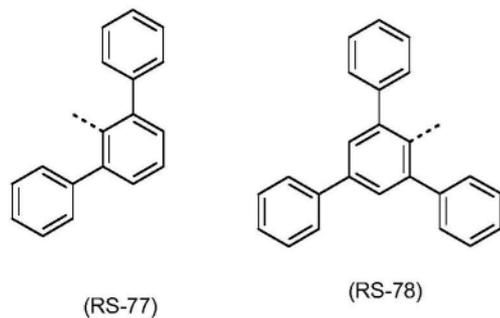
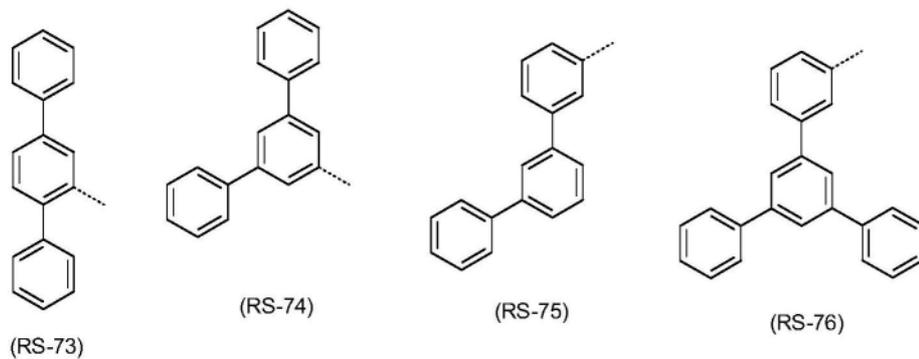
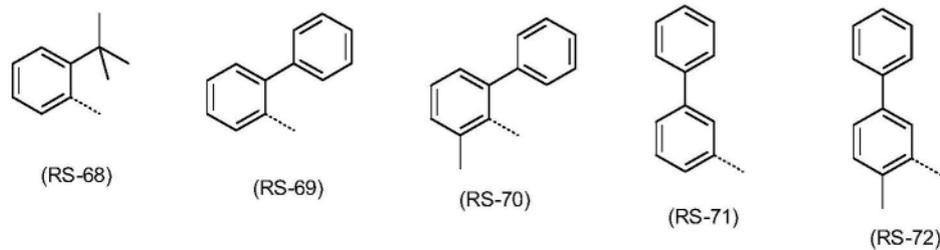
[0092] 其中虚线键表示相应基团 R^X 、 R^N 或 R^0 与结构的其余部分的键合。

[0093] 合适的式(RS-a)至(RS-d)基团的实例是基团(RS-1)至(RS-78):





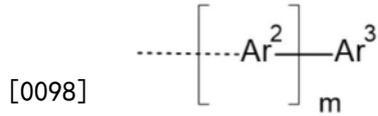
[0095]



[0096] 其中虚线键表示这些基团与式(1)的结构键合并且其中式(RS-1)至(RS-47)的基团还可以被至少一个如上文所定义的基团 R^{25} 取代并且基团(RS-48)至(RS-78)还可以被至少一个如上文所定义的基团 R^{32} 取代。

[0097] 根据一个优选的实施方式,所述式(1)的化合物包含至少一个选自式(ArL-1)基团

的基团 R^X 、 R^N 或 R^0 ,

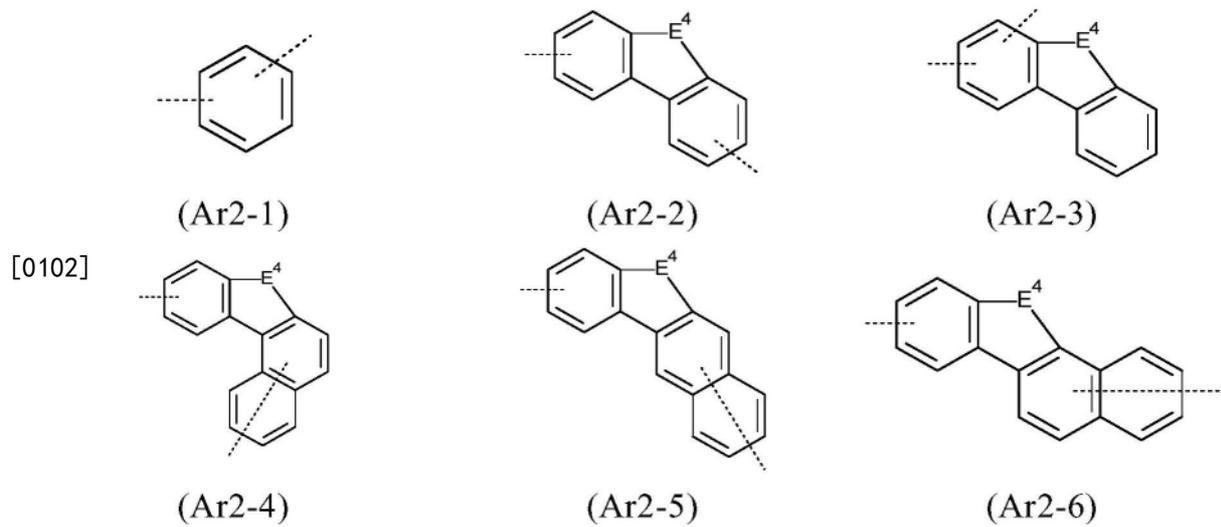


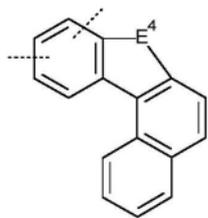
式(ArL-1)

[0099] 其中式(ArL-1)中的虚线键表示相应基团 R^X 、 R^N 或 R^0 与结构的其余部分的键合,其中 Ar^2 、 Ar^3 在每次出现时相同地或不同地代表具有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在每种情况下可被一个或多个基团R取代;并且其中m是选自1至10的整数。

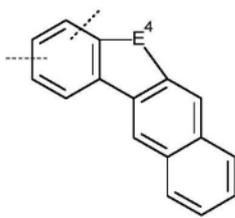
[0100] 优选地,式(ArL-1)的基团中的标记m是选自1至6、非常优选1至4、非常更优选1和2的整数。

[0101] 在式(ArL-1)中,优选的是基团 Ar^2 选自式(Ar2-1)至(Ar2-25)的基团,

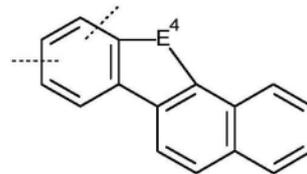




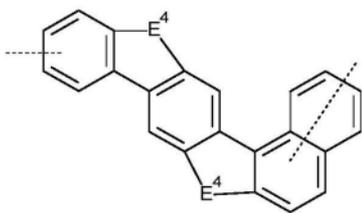
(Ar2-7)



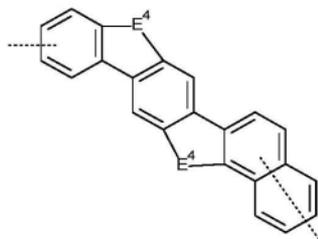
(Ar2-8)



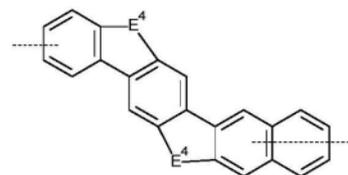
(Ar2-9)



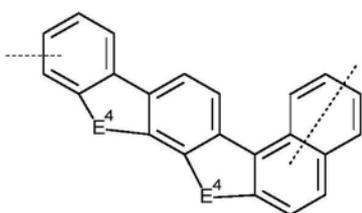
(Ar2-10)



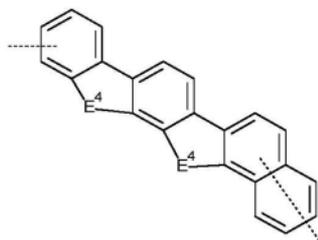
(Ar2-11)



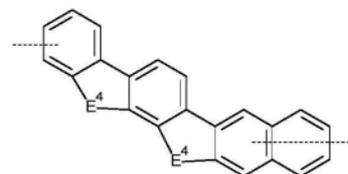
(Ar2-12)



(Ar2-13)

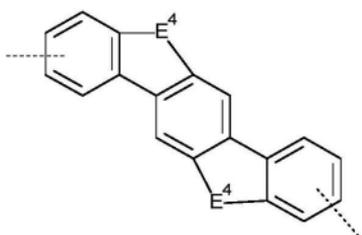


(Ar2-14)

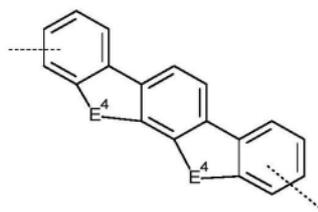


(Ar2-15)

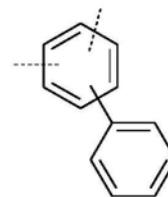
[0103]



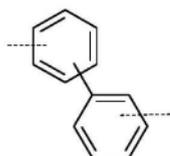
(Ar2-16)



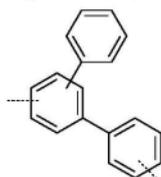
(Ar2-17)



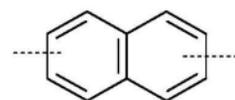
(Ar2-18)



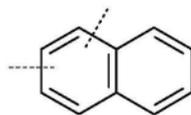
(Ar2-19)



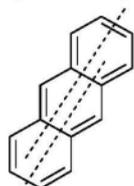
(Ar2-20)



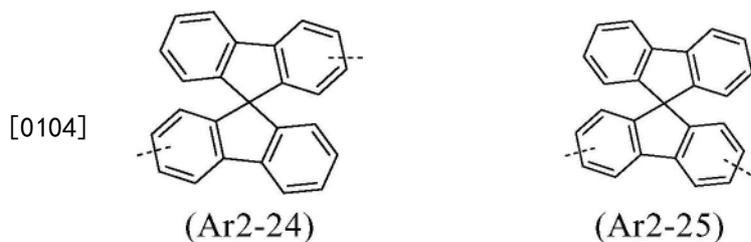
(Ar2-21)



(Ar2-22)



(Ar2-23)

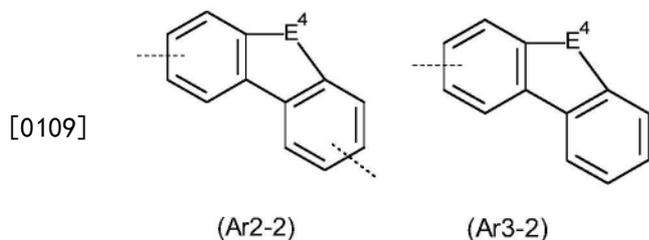


[0105] 其中虚线键表示与式(1)的结构和与基团Ar²或Ar³的键合,并且式(Ar2-1)至(Ar2-25)的基团可以在每个自由位置被基团R取代,所述基团R具有与上述相同的含义,并且其中:

[0106] E⁴选自-B(R⁰)-、-C(R⁰)₂-、-C(R⁰)₂-C(R⁰)₂-、-Si(R⁰)₂-、-C(=O)-、-C(=NR⁰)-、-C=(C(R⁰))₂-、-O-、-S-、-S(=O)-、-SO₂-、-N(R⁰)-、-P(R⁰)-和-P((=O)R⁰)-,优选选自-C(R⁰)₂-、-Si(R⁰)₂-、-O-、-S-或-N(R⁰)-;并且

[0107] R⁰具有与上述相同的定义。

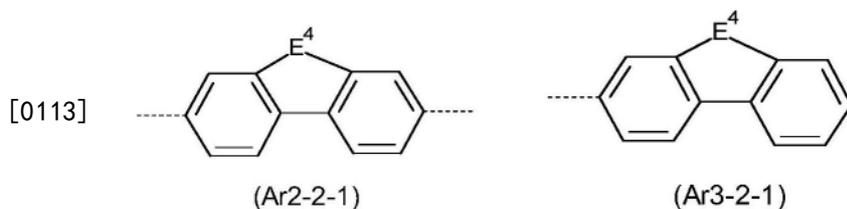
[0108] 根据一个优选的实施方式,式(ArL-1)中的至少一个基团Ar²代表式(Ar2-2)的基团和/或至少一个基团Ar³代表式(Ar3-2)的基团,



[0110] 其中

[0111] 式(Ar2-2)中的虚线键表示与式(1)的结构和与基团Ar²或Ar³的键合;并且式(Ar3-2)中的虚线键表示与Ar²的键合;并且E⁴具有与上述相同的含义;并且式(Ar2-2)和(Ar3-2)的基团可以在每个自由位置被基团R取代,所述基团R具有与上述相同的含义。

[0112] 根据一个非常优选的实施方式,至少一个基团Ar²代表式(Ar2-2-1)的基团和/或至少一个基团Ar³代表式(Ar3-2-1)的基团,



[0114] 其中

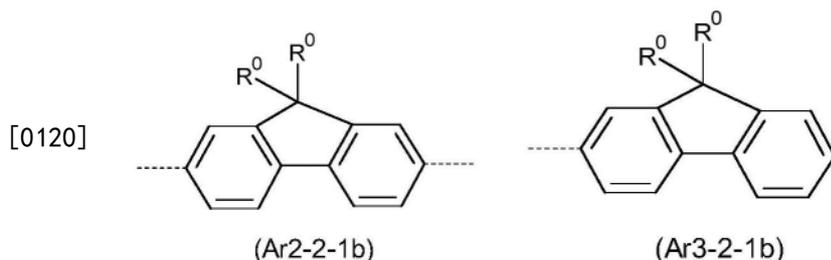
[0115] 式(Ar2-2-1)中的虚线键表示与式(1)的结构和与基团Ar²或Ar³的键合;

[0116] 式(Ar3-2-1)中的虚线键表示与Ar²的键合;

[0117] E⁴具有与上述相同的含义;并且

[0118] 式(Ar2-2-1)和(Ar3-2-1)的基团可以在每个自由位置被基团R取代,所述基团R具有与上述相同的含义。

[0119] 根据一个特别优选的实施方式,至少一个基团Ar²代表式(Ar2-2-1b)的基团和/或至少一个基团Ar³代表式(Ar3-2-1b)的基团,



[0121] 其中

[0122] 式 (Ar2-2-1b) 中的虚线键表示与式 (1) 的结构和与基团 Ar^2 或 Ar^3 的键合；

[0123] 式 (Ar3-2-1b) 中的虚线键表示与 Ar^2 的键合；

[0124] R^0 具有与上述相同的含义；并且

[0125] 式 (Ar2-2-1b) 和 (Ar3-2-1b) 的基团可以在每个自由位置被基团 R 取代，所述基团 R 具有与上述相同的含义。

[0126] 优选地，基团 R^0 在每次出现时相同地或不同地代表

[0127] -H、D；

[0128] -具有 1 至 20 个、优选 1 至 10 个碳原子的直链烷基基团，具有 3 至 20 个、优选 3 至 10 个碳原子的支链或环状的烷基基团，所述烷基基团中的每个可被一个或多个基团 R 取代；

[0129] -具有 5 至 60 个、优选 5 至 40 个、更优选 5 至 30 个、非常优选 5 至 18 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基团 R 取代；

[0130] -如上文所定义的式 (RS-a)、(RS-b)、(RS-c) 或 (RS-d) 的基团；或者

[0131] -如上文所定义的式 (ArL-1) 的基团；

[0132] 其中两个相邻的基团 R^0 可以一起形成脂族、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基团 R 取代。

[0133] 非常优选地，基团 R^0 在每次出现时相同地或不同地代表

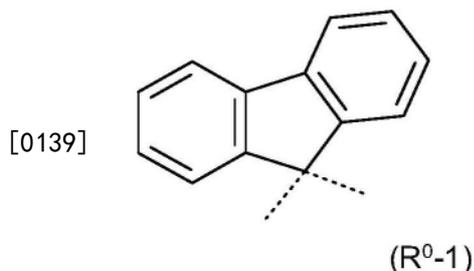
[0134] -H；

[0135] -具有 1 至 10 个、优选 1 至 5 个碳原子的直链烷基基团，具有 3 至 10 个、优选 3 至 5 个碳原子的支链或环状的烷基基团，所述烷基基团中的每个可被一个或多个基团 R 取代；

[0136] -具有 5 至 18 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基团 R 取代；

[0137] 其中两个相邻的基团 R^0 可以一起形成脂族、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基团 R 取代。

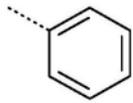
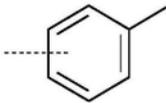
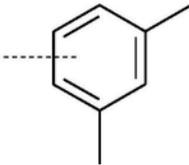
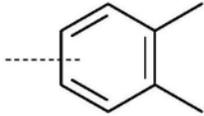
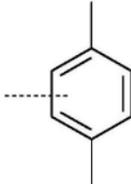
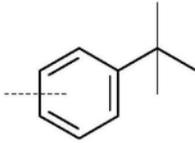
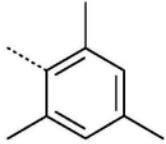
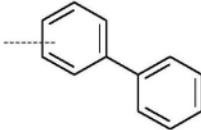
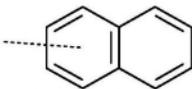
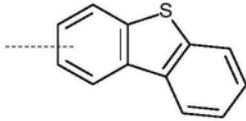
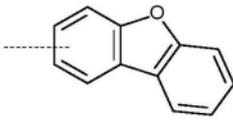
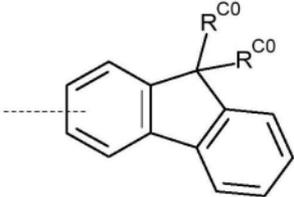
[0138] 当两个相邻的基团 R^0 一起形成环系时，它们优选形成式 (R^0-1) 的环，

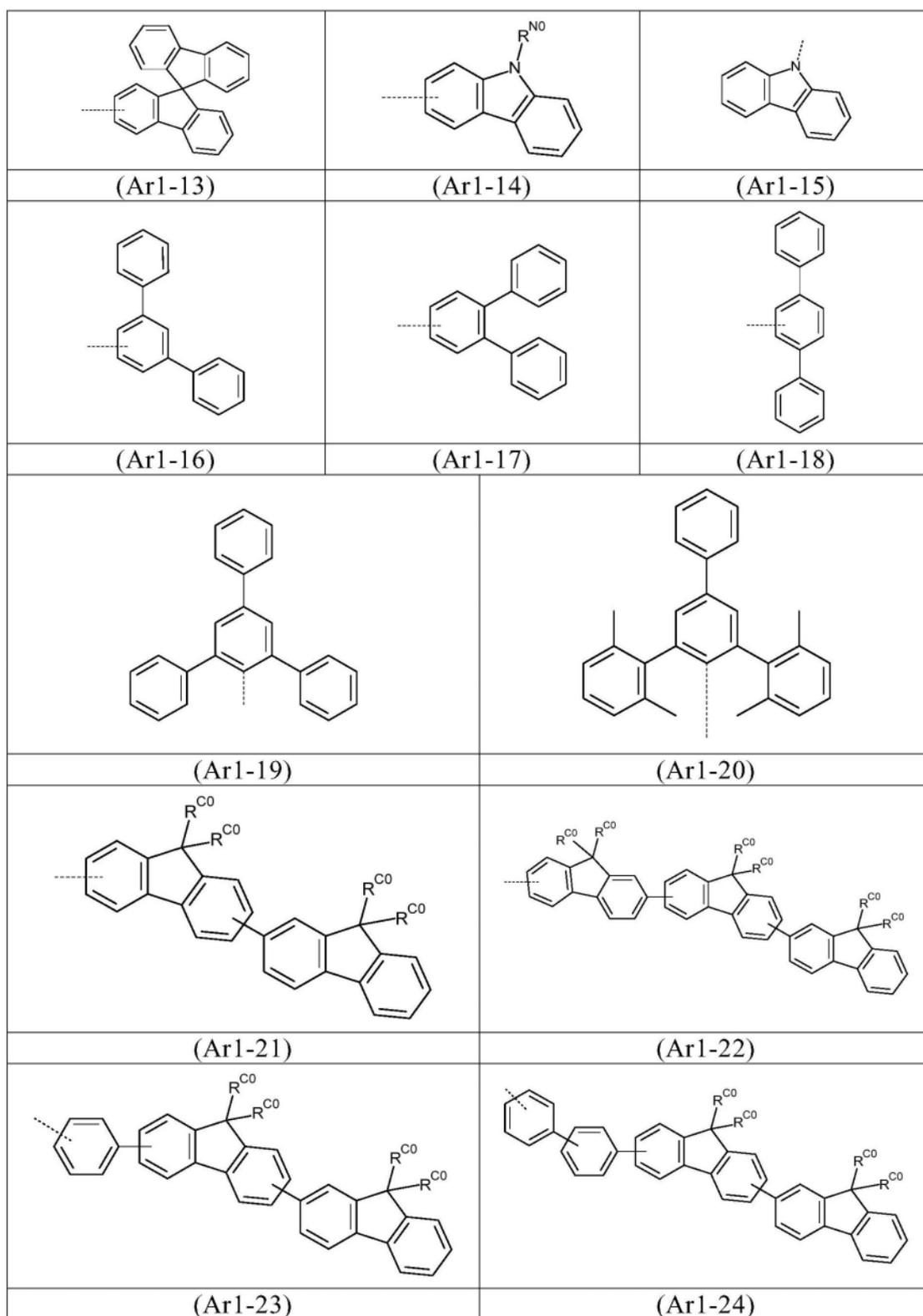


[0140] 其中式 (R^0-1) 的基团可被一个或多个基团 R 取代，并且其中虚线键表示与式 (1) 的结构键合。

- [0141] 优选地, R^X 在每次出现时相同地或不同地代表
- [0142] -H、D、F、Cl、Br、I、CN或N(Ar)₂;
- [0143] -具有1至40个、优选1至20个、更优选1至10个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有3至40个、优选3至20个、更优选3至10个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,所述烷基、烷氧基或硫代烷基基团中的每个可被一个或多个基团R取代,其中在每种情况下一个或多个非相邻的CH₂基团可被RC=CR、C≡C、Si(R)₂、Ge(R)₂、Sn(R)₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R)、SO、SO₂、O、S或CONR代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替;
- [0144] -具有5至60个、优选5至40个、更优选5至30个、非常优选5至18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基团R取代;
- [0145] -如上文所定义的式(RS-a)、(RS-b)、(RS-c)或(RS-d)的基团;或
- [0146] -如上文所定义的式(ArL-1)的基团;
- [0147] 其中两个相邻的基团 R^X 可以一起形成脂族、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基团R取代。
- [0148] 更优选地, R^X 在每次出现时相同地或不同地代表
- [0149] -H、D、F或CN;
- [0150] -具有1至40个、优选1至20个、更优选1至10个C原子的直链的烷基或烷氧基基团,或具有3至40个、优选3至20个、更优选3至10个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,所述烷基或烷氧基基团中的每个可被一个或多个基团R取代,并且其中一个或多个H原子可被D或F代替;
- [0151] -具有5至60个、优选5至40个、更优选5至30个、非常优选5至18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基团R取代;
- [0152] -如上文所定义的式(RS-a)、(RS-b)、(RS-c)或(RS-d)的基团;或
- [0153] -如上文所定义的式(ArL-1)的基团;
- [0154] 其中两个相邻的基团 R^X 可以一起形成脂族、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基团R取代。
- [0155] 非常合适的基团 R^X 的实例是H、D、F、CN,被取代和未被取代的具有1至10个C原子的直链烷基基团,更特别是,甲基、乙基、丙基、丁基,被取代和未被取代的具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团,更特别是叔丁基,以及式(Ar1-1)至(Ar1-24)的基团,

[0156]

		
(Ar1-1)	(Ar1-2)	(Ar1-3)
		
(Ar1-4)	(Ar1-5)	(Ar1-6)
		
(Ar1-7)	(Ar1-8)	(Ar1-9)
		
(Ar1-10)	(Ar1-11)	(Ar1-12)



[0157]

[0158] 其中在式 (Ar1-1) 至 (Ar1-24) 中:

[0159] -虚线键表示基团与结构的其余部分的键合;

[0160] - R^{N0} 、 R^{C0} 在每次出现时相同地或不同地是H,D,F,Cl,Br,I,CN,具有1至40个、优选1至20个、更优选1至10个C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、优选3至20个、更优选3至10个C原子的环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,所述烷基、烷氧

基或硫代烷基基团中的每个可被一个或多个基团R取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被(R)C=C(R)、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、O或S代替并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替,或具有5至60个、优选5至40个、更优选5至30个、非常优选5至18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基团R取代,其中任选地两个相邻的基团 R^{CO} 可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0161] -式(Ar1-1)至(Ar1-24)的基团可以在每个自由位置被基团R取代,所述基团R具有与上述相同的含义。

[0162] 优选地, R^{N} 在每次出现时相同地或不同地代表,

[0163] -H、D;

[0164] -具有1至40个、优选1至20个、更优选1至10个C原子的直链烷基基团,或具有3至40个、优选3至20个、更优选3至10个C原子的支链或环状的烷基基团,所述烷基基团中的每个可被一个或多个基团R取代,其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $\text{RC}=\text{CR}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、O或S代替并且其中一个或多个H原子可被D或F代替;

[0165] -具有5至60个、优选5至40个、更优选5至30个、非常优选5至18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基团R取代;

[0166] -如上文所定义的式(RS-a)、(RS-b)、(RS-c)或(RS-d)的基团;或

[0167] -如上文所定义的式(ArL-1)的基团。

[0168] 更优选地, R^{N} 在每次出现时相同地或不同地代表,

[0169] -具有5至30个、优选5至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,优选选自苯基、联苯、三联苯、四联苯、苈、螺二苈、萘、蒽、菲、联三苯叉、荧蒽、吲哚、苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩、咪唑、茛并咪唑、吲哚并咪唑、菲咯啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、三嗪、喹诺酮、苯并吡啶、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹唑啉、苯并咪唑,或这些基团中的两个或三个的组合,所述基团中的每个可被一个或多个基团R取代;

[0170] -如上文所定义的式(RS-a)、(RS-b)、(RS-c)或(RS-d)的基团;或

[0171] -如上文所定义的式(ArL-1)的基团。

[0172] 非常合适的基团 R^{N} 的实例是如上描绘的式(Ar1-1)至(Ar1-24)的基团。

[0173] 优选地,基团R在每次出现时相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、 $\text{N}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}')_3$,具有1至40个、优选1至20个、更优选1至10个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有3至40个、优选3至20个、更优选3至10个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,所述烷基、烷氧基或硫代烷基基团中的每个可被一个或多个基团 R' 取代,其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $\text{R}'\text{C}=\text{CR}'$ 、O或S代替并且其中一个或多个H原子可被D、F或CN代替,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在每种情况下可被一个或多个基团 R' 取代,其中两个相邻的基团R可以形成单环或多环的脂族环系或芳族环系,所述脂族环系或芳族环系可被一个或多个基团 R' 取代。当R选自芳族和杂芳族环系时,其优选地选自具有5至40个、优选5至30个、更优选5至18个芳族环原子的芳族和杂芳族环系,或选自具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,对应于如上文所定义的式(ArL-1)的基团。

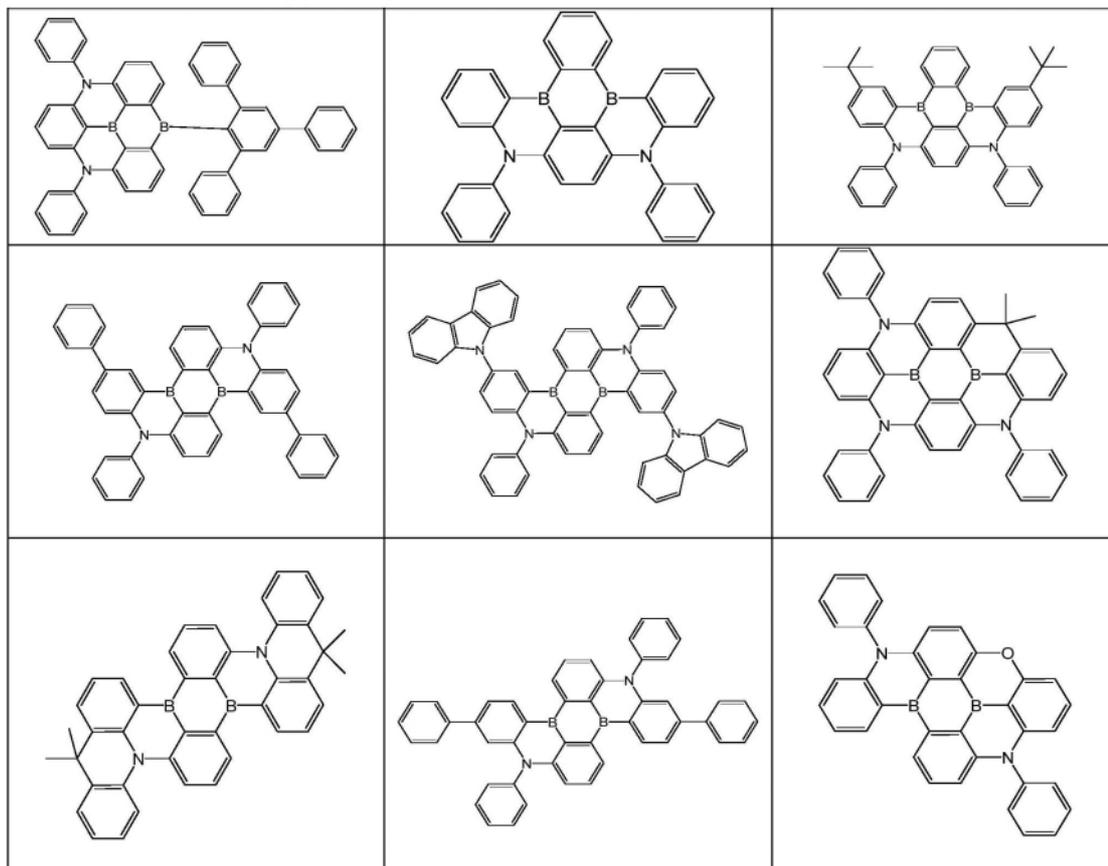
[0174] 优选地,基团Ar在每次出现时相同地或不同地是具有5至18个、优选6至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系在每种情况下也可被一个或多个基团

R'取代。

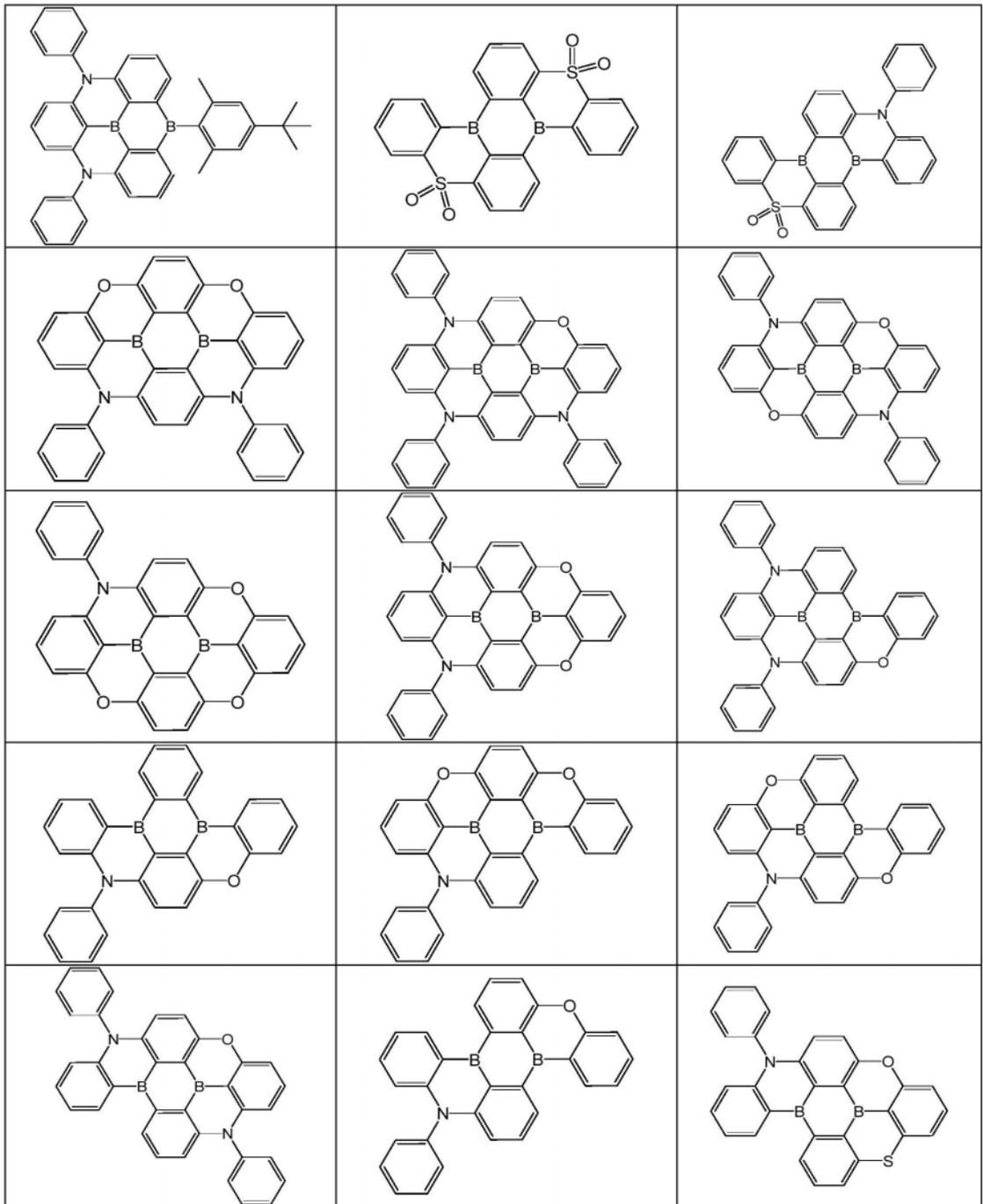
[0175] 优选地, R'在每次出现时相同地或不同地代表H, D, F, Cl, Br, I, CN, 具有1至10个C原子的直链的烷基、烷氧基或硫代烷基基团, 或具有3至10个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团, 其中一个或多个H原子可被D或F代替, 或具有5至18个、优选6至18个C原子的芳族或杂芳族环系。

[0176] 合适的式(1)的化合物的实例是下表中所示的结构:

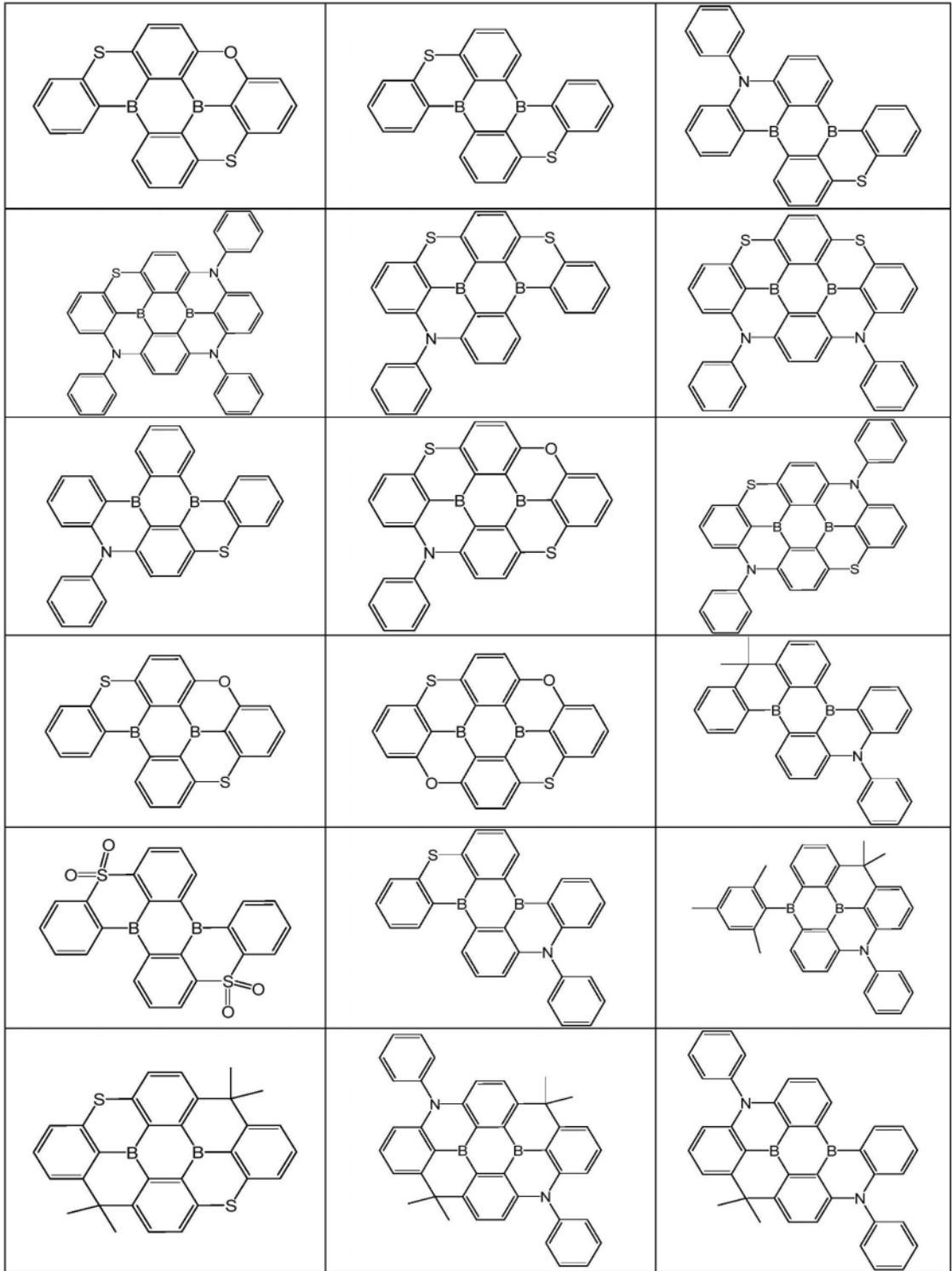
[0177]



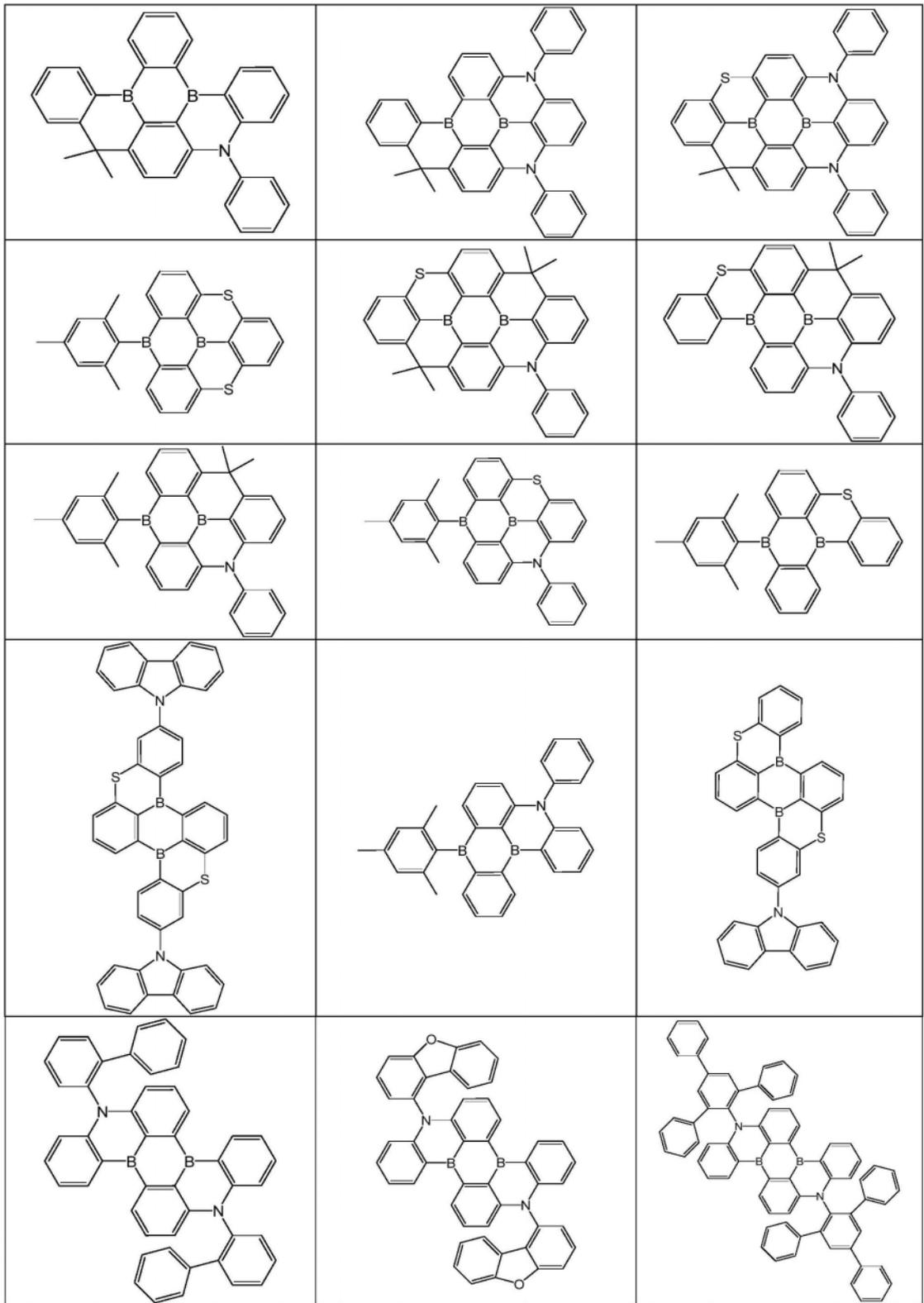
[0178]



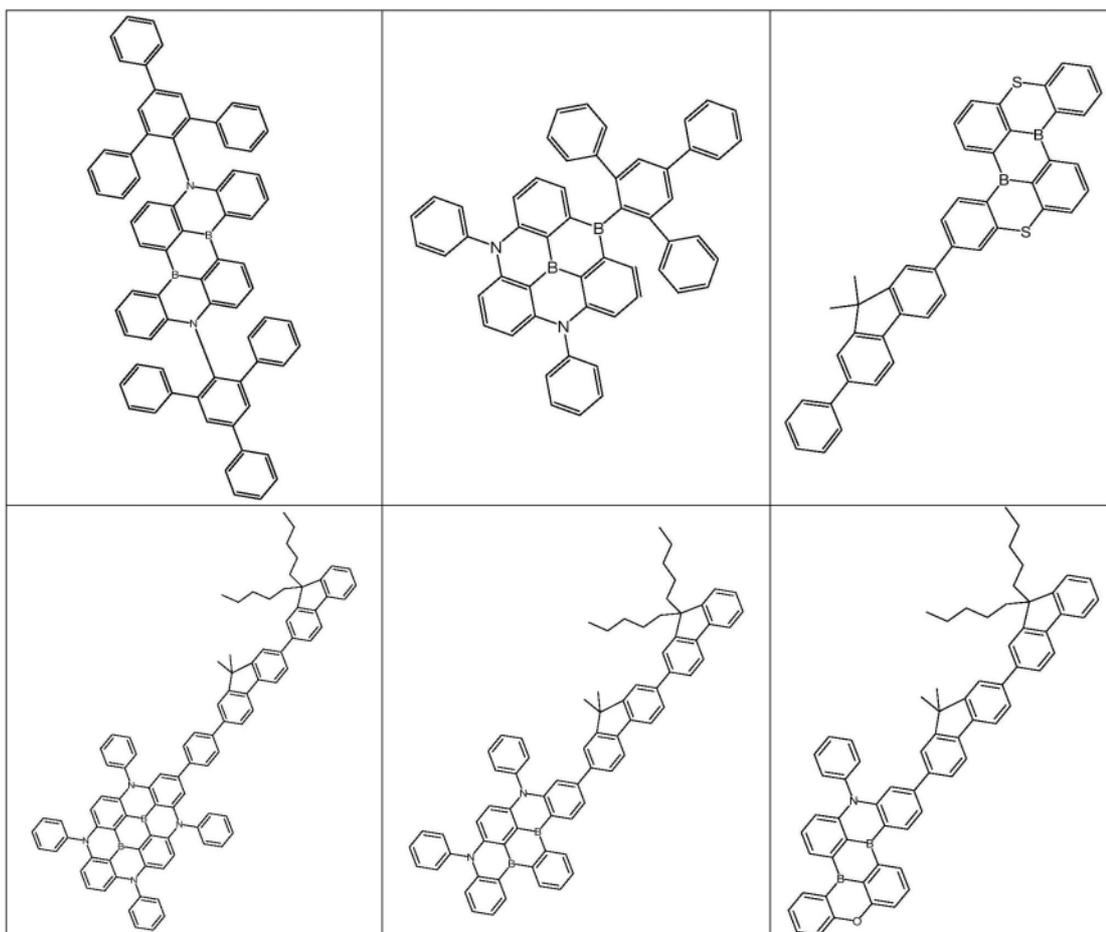
[0179]



[0180]



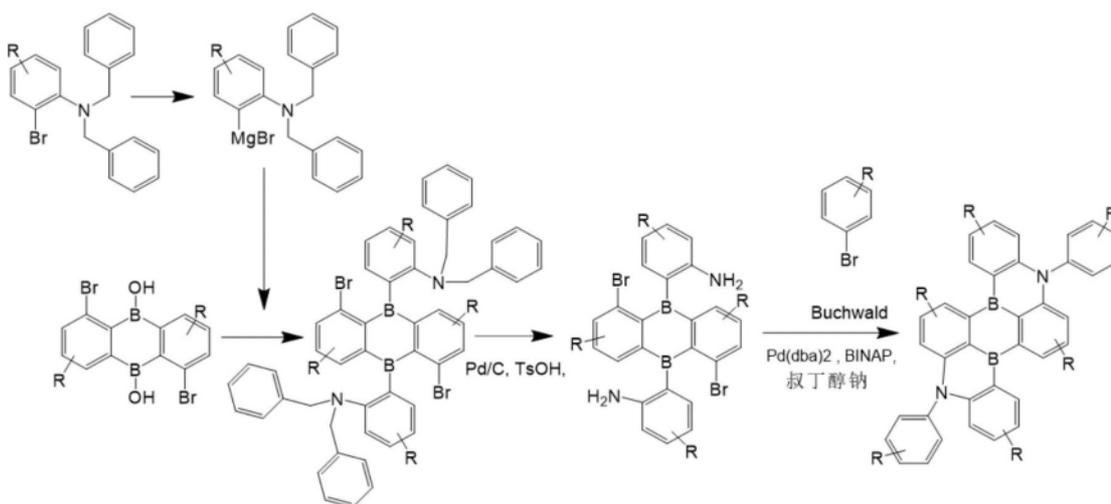
[0181]



[0182] 根据本发明的化合物可以通过本领域技术人员已知的合成步骤制备,例如溴化、Suzuki偶联、Ullmann偶联、Hartwig-Buchwald偶联等。合适的合成方法的实例在下面的方案1和5中用一般术语描述。

[0183] 方案1

[0184]

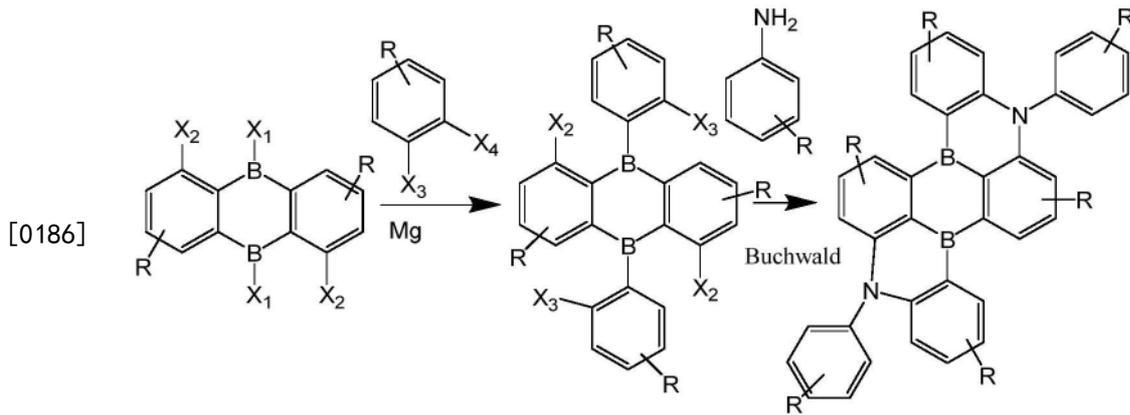


Chemistry - A European Journal, 24(63), 16910-16918; 2018

J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 13930-13933

Anal. Chem. 2016, 88, 1, 1052-1057

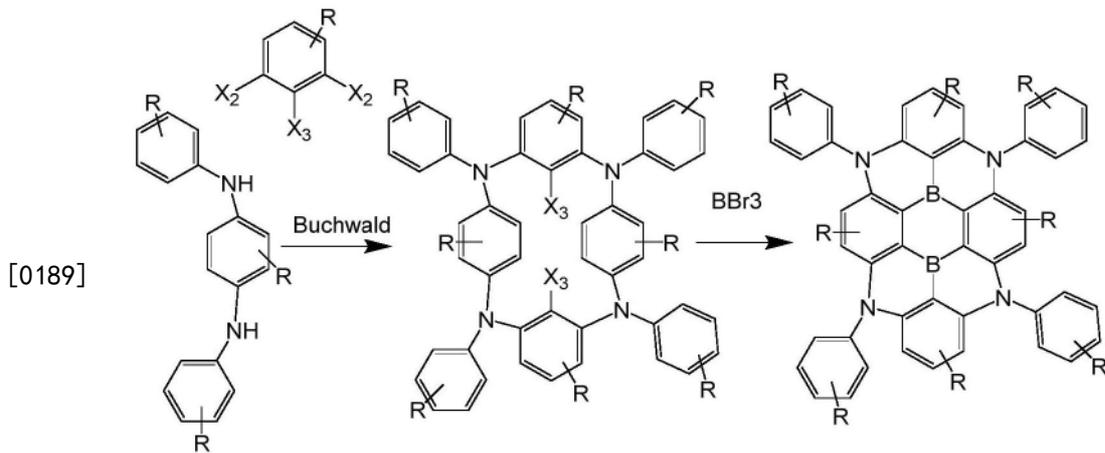
[0185] 方案2



Chemistry - A European Journal, 24(63), 16910-16918; 2018

[0187] 其中R是基团并且 X_1 至 X_4 是离去基团,优选选自-OH和卤素(I、Br、Cl、F)。更优选地, X_1 是-OH, X_2 是Br, X_3 是Cl并且 X_4 是I。

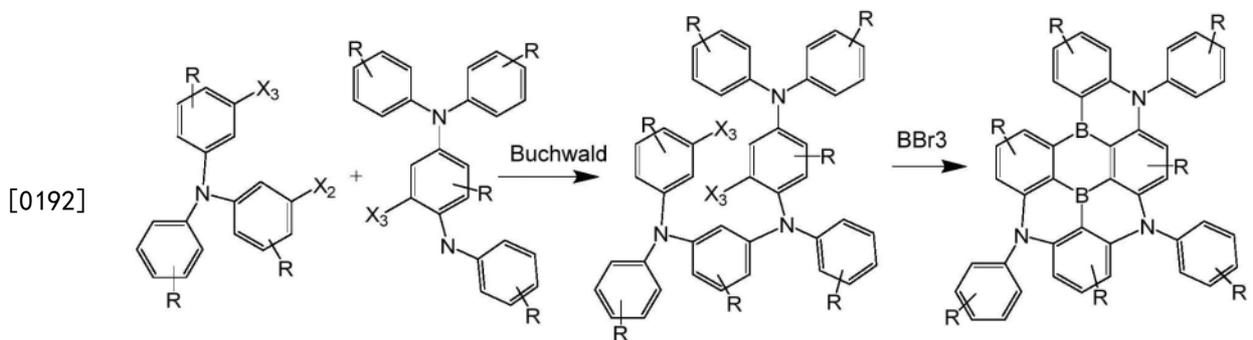
[0188] 方案3

Thin Solid Films (2008), 516(21), 7720-7726
Organic Letters (1999), 1(13), 2057-2060

WO 2017188111

[0190] 其中R、 X_2 和 X_3 具有与上述相同的含义。

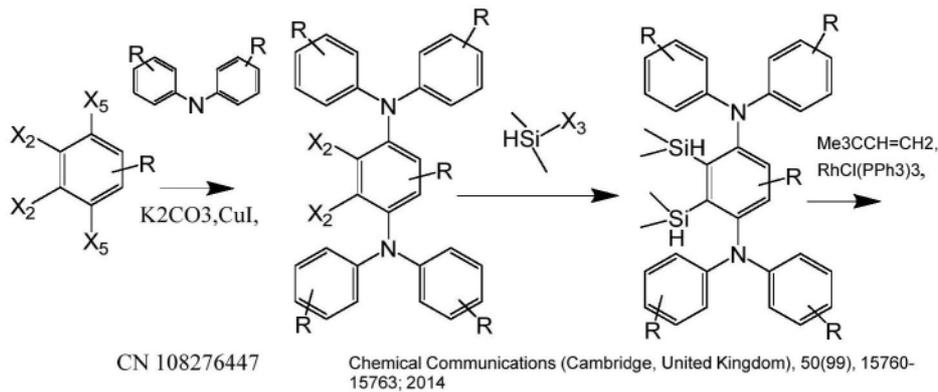
[0191] 方案4



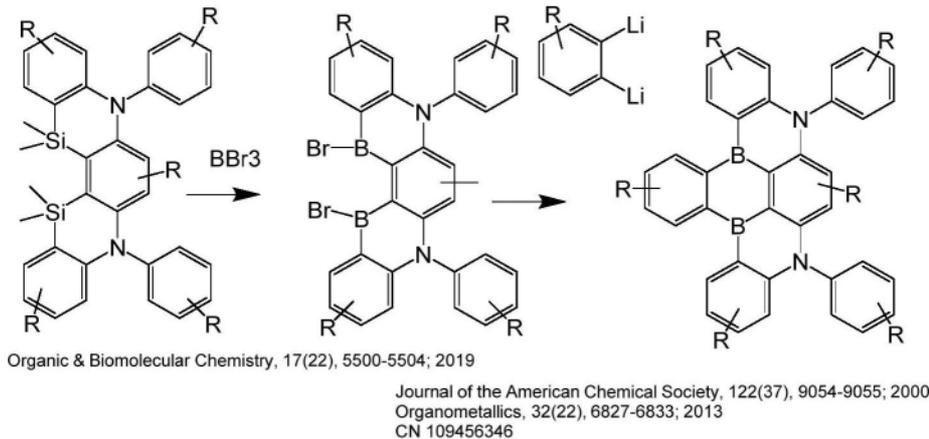
WO 2017188111

[0193] 其中R、 X_2 和 X_3 具有与上述相同的含义。

[0194] 方案5



[0195]



[0196] 其中R是基团, X_2 和 X_5 是离去基团, 优选选自卤素(I、Br、Cl、F)。更优选地, X_2 是Br并且 X_5 是F。

[0197] 为了从液相中例如通过旋涂或通过印刷方法加工根据本发明的化合物, 需要根据本发明的化合物的制剂。这些制剂可以例如是溶液、分散液或乳液。出于这个目的, 可以优选的是使用两种或更多种溶剂的混合物。合适且优选的溶剂例如是甲苯, 苯甲醚, 邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯, 苯甲酸甲酯, 均三甲基苯, 萘满, 藜芦醚, THF, 甲基-THF, THP, 氯苯, 二噁烷, 苯氧基甲苯, 特别是3-苯氧基甲苯, (-)-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, 异丙苯, 环己醇, 环己酮, 环己基苯, 萘烷, 十二烷基苯, 苯甲酸乙酯, 茛满, 苯甲酸甲酯, NMP, 对伞花烃, 苯乙醚, 1,4-二异丙基苯, 二苄基醚, 二乙二醇丁基甲基醚, 三乙二醇丁基甲基醚, 二乙二醇二丁基醚, 三乙二醇二甲基醚, 二乙二醇单丁基醚, 三丙二醇二甲基醚, 四乙二醇二甲基醚, 2-异丙基萘, 戊基苯, 己基苯, 庚基苯, 辛基苯, 1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷或这些溶剂的混合物。

[0198] 因此, 本发明还涉及包含根据本发明的化合物和至少一种另外的化合物的制剂。所述另外的化合物可以是例如溶剂, 特别是上述溶剂中的一种或这些溶剂的混合物。然而, 所述另外的化合物也可以是同样用于电子器件中的至少一种另外的有机或无机化合物, 例如发光化合物, 特别是磷光掺杂剂, 和/或另外的基质材料。合适的发光化合物和另外的基质材料在下面结合有机电致发光器件进行说明。这种另外的化合物也可以是聚合的。

[0199] 根据本发明的化合物和混合物适用于电子器件中。此处的电子器件被认为是指包

括至少一个层的器件,所述层包含至少一种有机化合物。然而,这里的组件也可以包括无机材料或者完全由无机材料构成的层。

[0200] 因此,本发明还涉及根据本发明的化合物或混合物在电子器件中的用途,特别是在有机电致发光器件中的用途。

[0201] 此外,本发明还涉及包含至少一种上述根据本发明的化合物或混合物的电子器件。上文关于所述化合物陈述的优选特征也适用于电子器件。

[0202] 电子器件优选地选自有机电致发光器件(OLED、PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机染料敏化太阳能电池、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-激光器)和“有机等离子体发光器件”(D.M.Koller等人,Nature Photonics 2008,1-4),优选有机电致发光器件(OLED、PLED),特别是磷光OLED。

[0203] 有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,它还可以包括另外的层,例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和/或电荷产生层。同样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,应该指出的是,这些层中的每一个都不一定必须存在。此处的有机电致发光器件可以包括一个发光层或多个发光层。如果存在多个发光层,则这些发光层优选地总共具有多个在380nm与750nm之间的发光最大值,从而总体上产生白色发光,即能够发荧光或发磷光的多种发光化合物用于发光层。特别优选具有三个发光层的体系,其中三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(关于基本结构,参见例如WO 2005/011013)。这些可以是荧光或磷光发光层或混合体系,其中荧光和磷光发光层彼此组合。

[0204] 根据上述实施方式的根据本发明的化合物可以用于多种层,这取决于精确的结构和取代。

[0205] 优选的是包含式(1)或根据优选实施方式的化合物作为荧光发光体或TADF(热激活延迟荧光)发光体的有机电致发光器件。更特别地,式(1)或根据优选实施方式的化合物优选用作显示瞬发荧光的蓝色荧光发光体或用作蓝色TADF发光体。

[0206] 根据本发明的另一个优选实施方式,式(1)或根据优选实施方式的化合物用于如在例如W02015/135624中所述的超荧光体系中,其包含作为荧光发光体的式(1)化合物和选自热激活延迟荧光化合物(TADF化合物)的敏化剂化合物,其中所述敏化剂的能量经由福斯特(Förster)共振能量转移而转移到荧光发光体。

[0207] 根据本发明的又一个优选实施方式,式(1)或根据优选实施方式的化合物用于如在例如W02001/08230A1中所述的超磷光体系中,其包含作为荧光发光体的式(1)化合物和选自磷光化合物的敏化剂化合物,其中所述敏化剂的能量经由福斯特共振能量转移而转移到磷光发光体。

[0208] 所述式(1)的化合物也可以用于电子传输层中和/或电子阻挡或激子阻挡层中和/或空穴传输层中,这取决于精确的取代。上述优选实施方式也适用于所述材料在有机电子器件中的用途。

[0209] 所述式(1)的化合物特别适合用作蓝色发光体化合物。所涉及的电子器件可以包

括包含根据本发明的化合物的单个发光层,或者其可以包括两个或更多个发光层。此处的另外的发光层可以包含一种或多种根据本发明的化合物或者其它化合物。

[0210] 如果根据本发明的化合物用作发光层中的荧光发光体或TADF发光体,则其优选与一种或多种基质材料组合使用。基质材料在此被认为是指存在于发光层中,优选作为主要组分,并且在器件操作时不发光的材料。

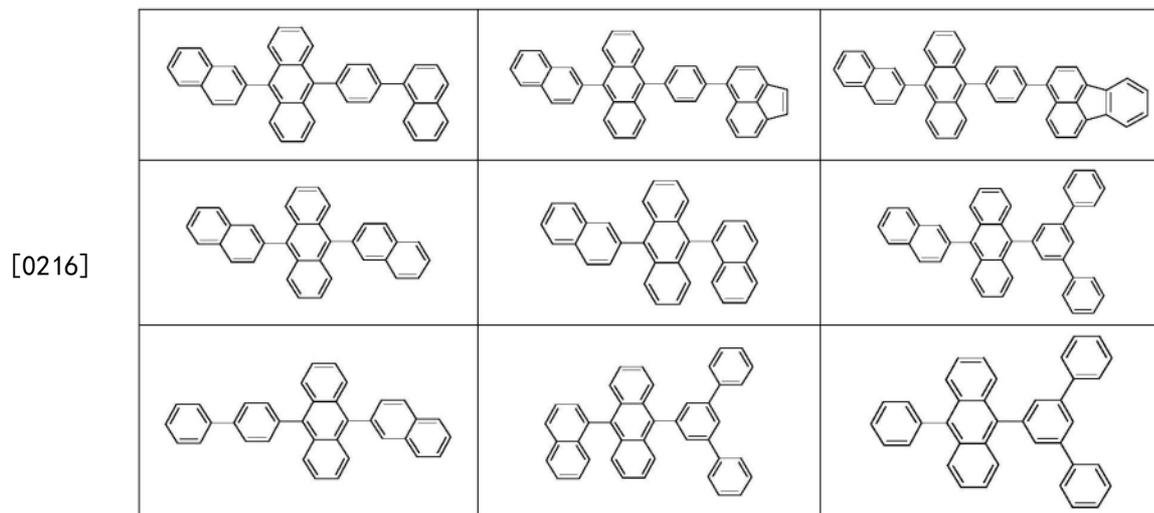
[0211] 优选地,基质化合物具有大于70°C、更优选大于90°C、最优选大于110°C的玻璃化转变温度 T_g 。

[0212] 发光层混合物中发光化合物的比例在0.1%和50.0%之间,优选在0.5%和20.0%之间,特别优选在1.0%和10.0%之间。相应地,一种或多种基质材料的比例在50.0%和99.9%之间,优选在80.0%和99.5%之间,特别优选在90.0%和99.0%之间。

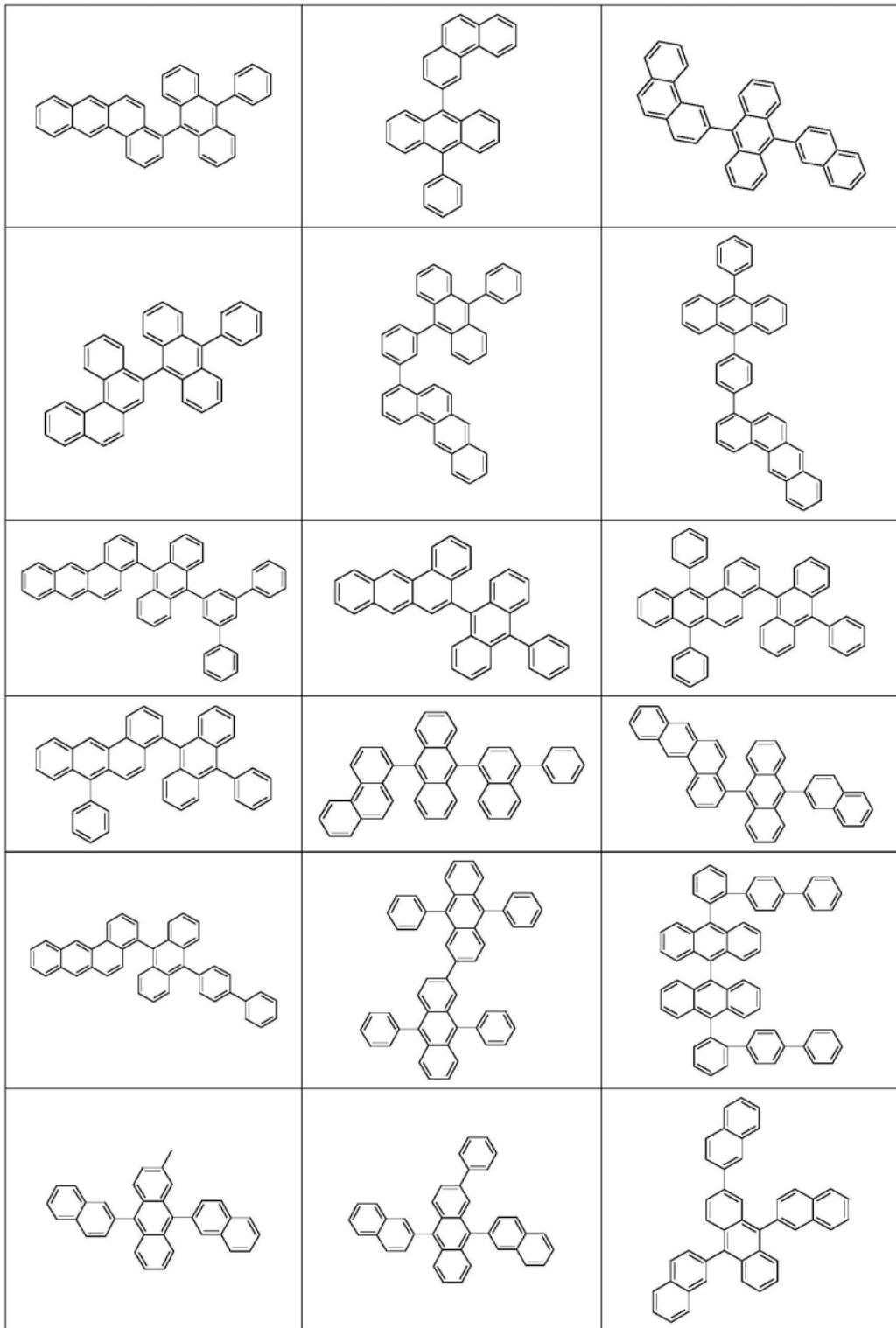
[0213] 出于本申请的目的,以%为单位的比例的说明,如果化合物是从气相施加的,则被认为是指体积%,并且如果化合物是从溶液施加的,则是重量%。

[0214] 如果式(1)或根据优选实施方式的化合物在发光层中用作荧光发光体(瞬发荧光),则与荧光发光体组合使用的优选基质材料选自以下类别:低聚亚芳基(例如根据EP 676461的2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是含有稠合芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基(例如根据EP 676461的DPVBi或螺-DPVBi),多足金属络合物(例如根据W0 2004/081017),空穴传导化合物(例如根据W0 2004/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据W0 2005/084081和W0 2005/084082),阻转异构体(例如根据W0 2006/048268),硼酸衍生物(例如根据W0 2006/117052)或苯并蒽(例如根据W0 2008/145239)。特别优选的基质材料选自如下类别:低聚亚芳基,包括萘、蒽、苯并蒽和/或芘或这些化合物的阻转异构体,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自如下类别:低聚亚芳基,包括蒽、苯并蒽、苯并菲和/或芘或这些化合物的阻转异构体。在本发明意义上的低聚亚芳基旨在被认为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。

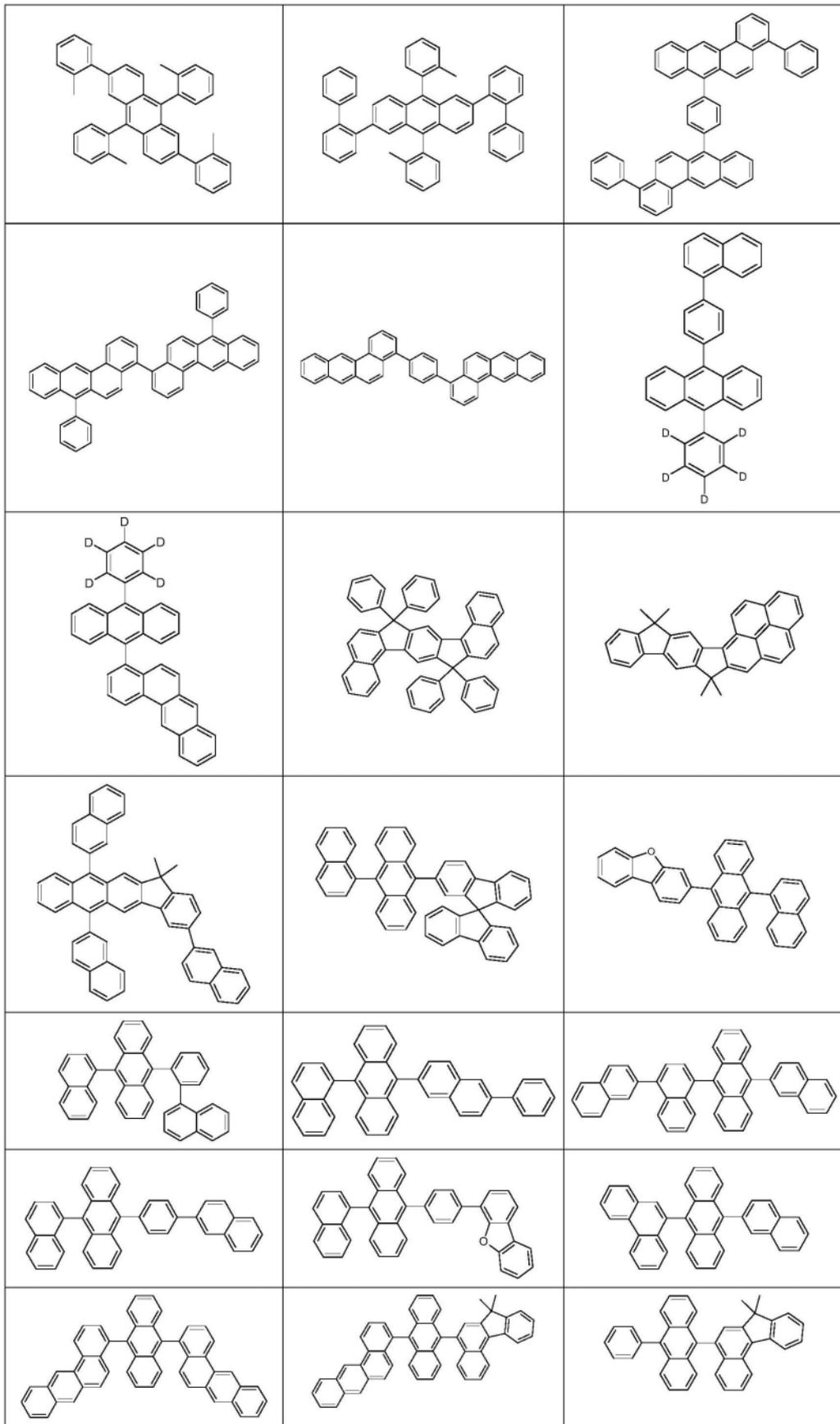
[0215] 发光层中与用作荧光发光体的式(1)化合物组合使用的特别优选的基质材料描绘于下表中:



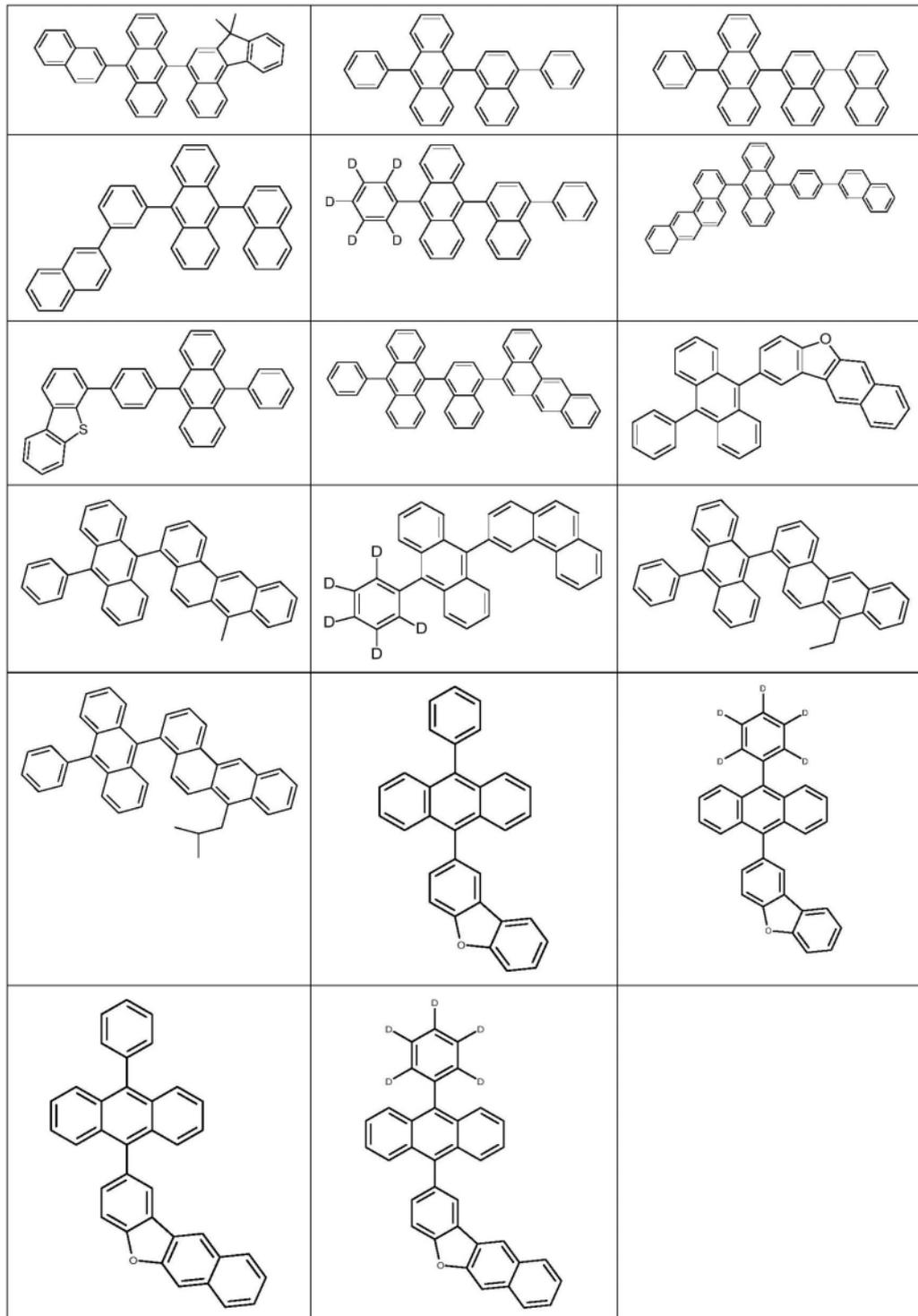
[0217]



[0218]



[0219]



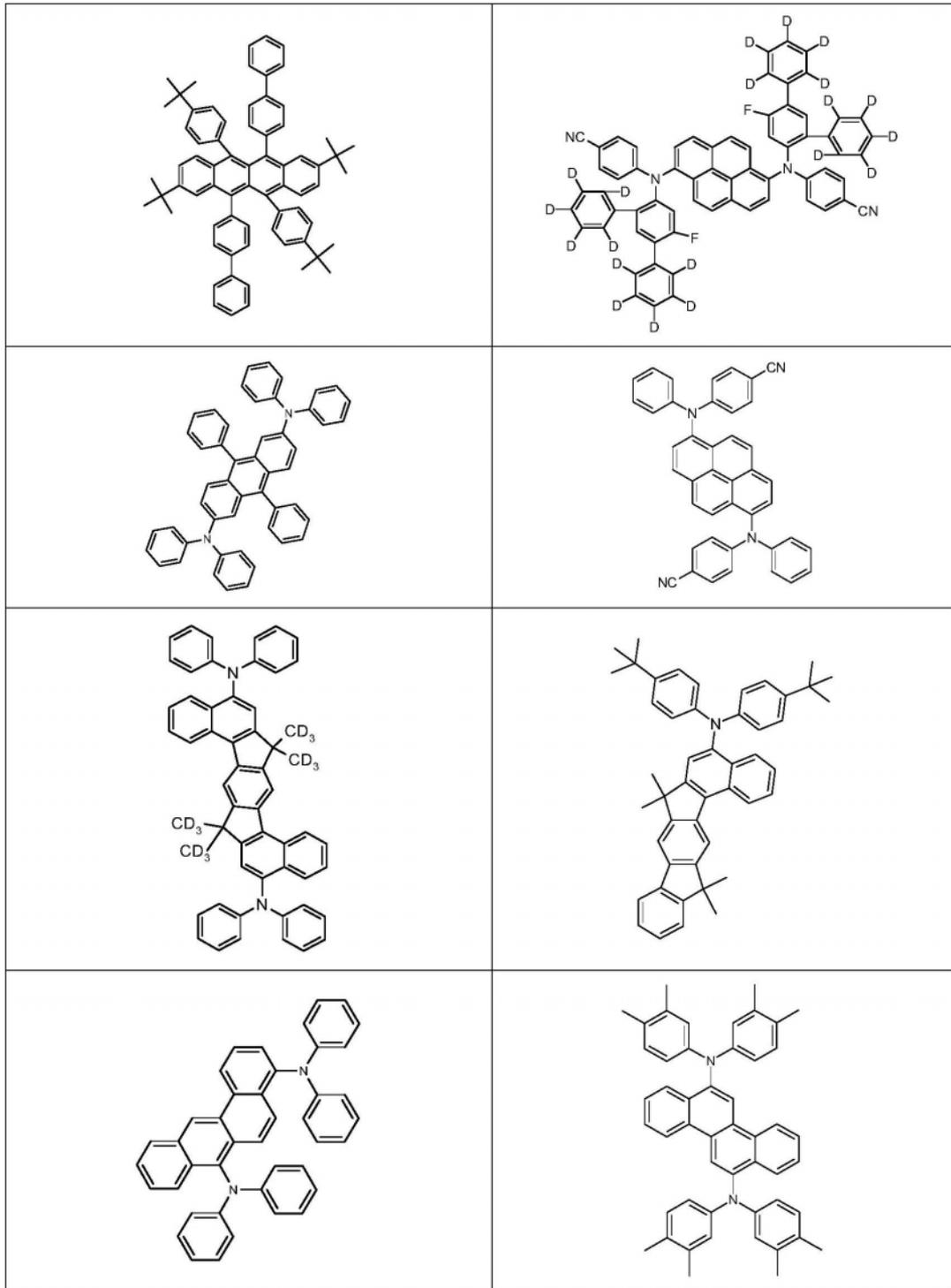
[0220] 如果根据本发明的化合物用作发光层中的荧光发光化合物,则它可以与一种或多种其它荧光发光化合物组合使用。

[0221] 除了根据本发明的化合物之外,优选的荧光发光体选自芳基胺类别。在本发明意义上的芳基胺被认为是指含有三个直接键合到氮上的被取代或未被取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系中的至少一者优选是稠合环系,特别优选具有至少14个芳族环原子。其优选实例是芳族葱胺、芳族葱二胺、芳族苊胺、芳族苊二胺、芳族苝胺或芳族苝二胺。芳族葱胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接与葱基团键合,优选在9位

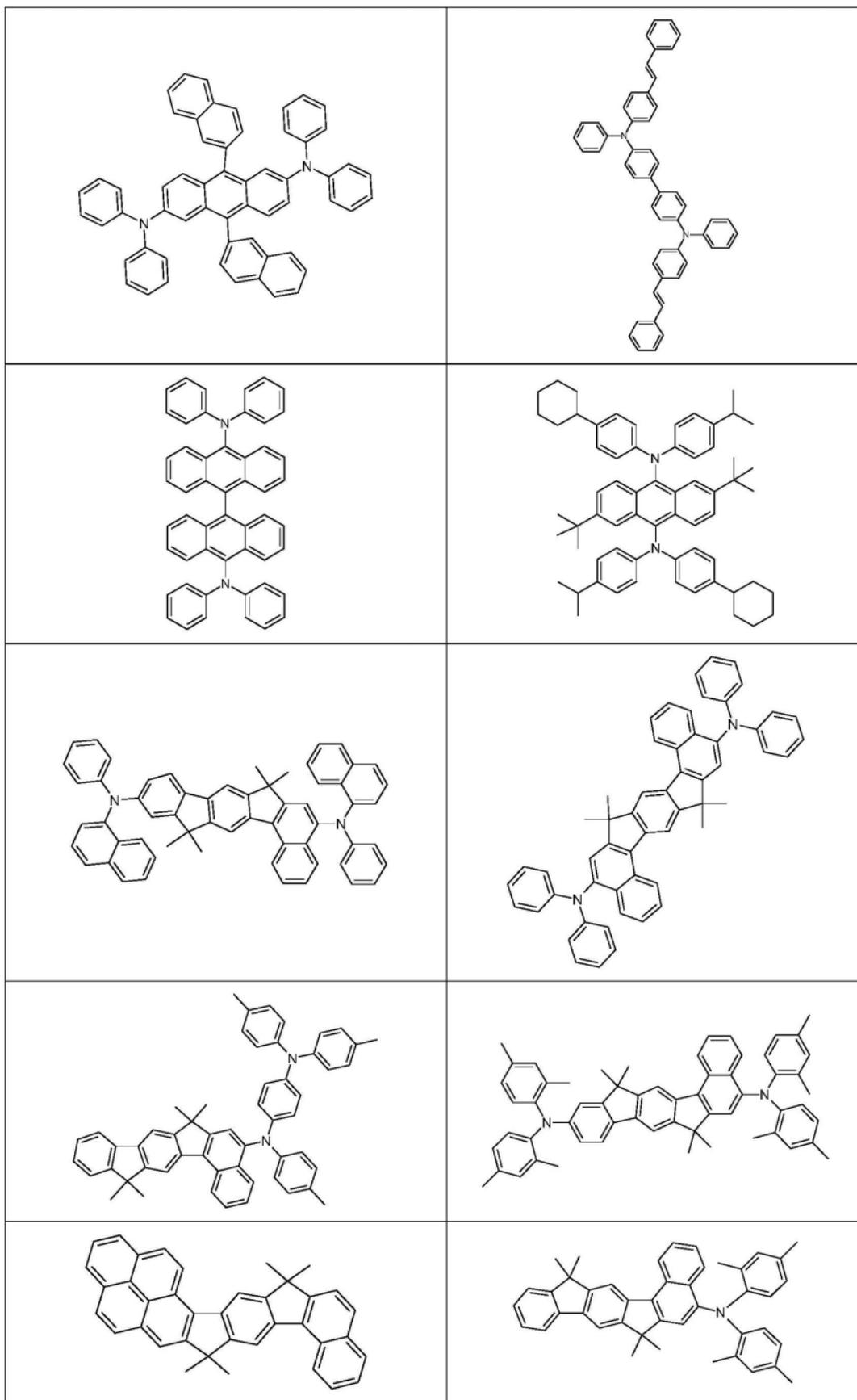
键合的化合物。芳族蒽二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团直接与蒽基团键合,优选在9,10位键合的化合物。与此类似的方式定义芳族的芘胺、芘二胺、苝胺和苝二胺,其中所述二芳基氨基基团优选与芘在1位或在1,6位键合。另外优选的发光体是茚并芴胺或茚并芴二胺,例如根据WO 2006/108497或WO 2006/122630的,苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺,例如根据WO 2008/006449的,和二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺,例如根据WO 2007/140847的,以及在WO 2010/012328中公开的含有稠合芳基基团的茚并芴衍生物。还另外优选的发光体是如WO 2015/158409中公开的苯并蒽衍生物、如WO 2017/036573中公开的蒽衍生物、如WO 2016/150544中的芴二聚体或如WO 2017/028940和WO 2017/028941中公开的吩噻嗪衍生物。同样优选WO 2012/048780和WO 2013/185871中公开的芘芳基胺。同样优选WO 2014/037077中公开的苯并茚并芴胺、WO 2014/106522中公开的苯并芴胺和WO 2014/111269或WO 2017/036574中公开的茚并芴。

[0222] 除了根据本发明的化合物之外,可以与本发明的化合物组合用于发光层中或者可以用于同一器件的另一发光层中的优选荧光发光化合物的实例描绘于下表中:

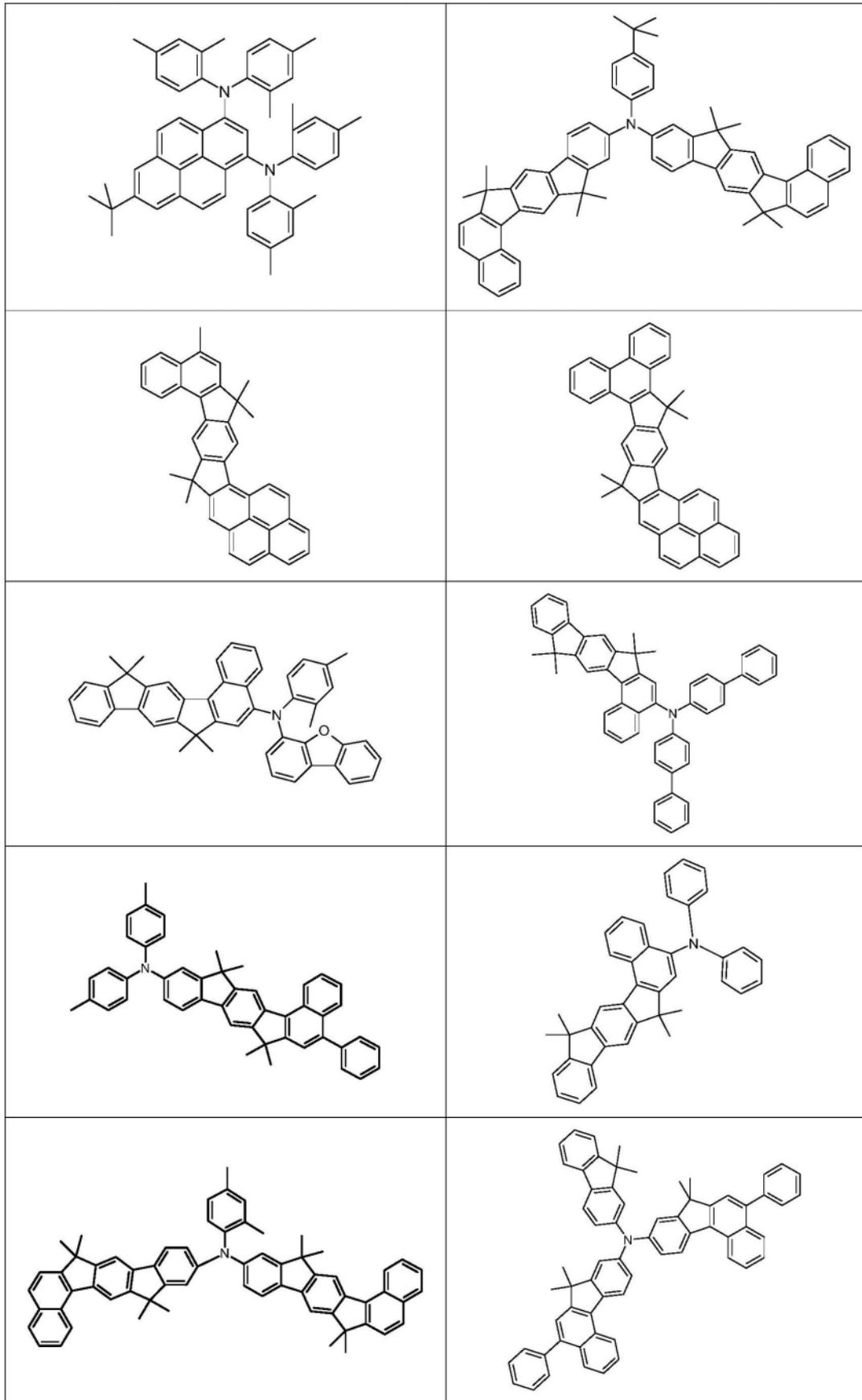
[0223]



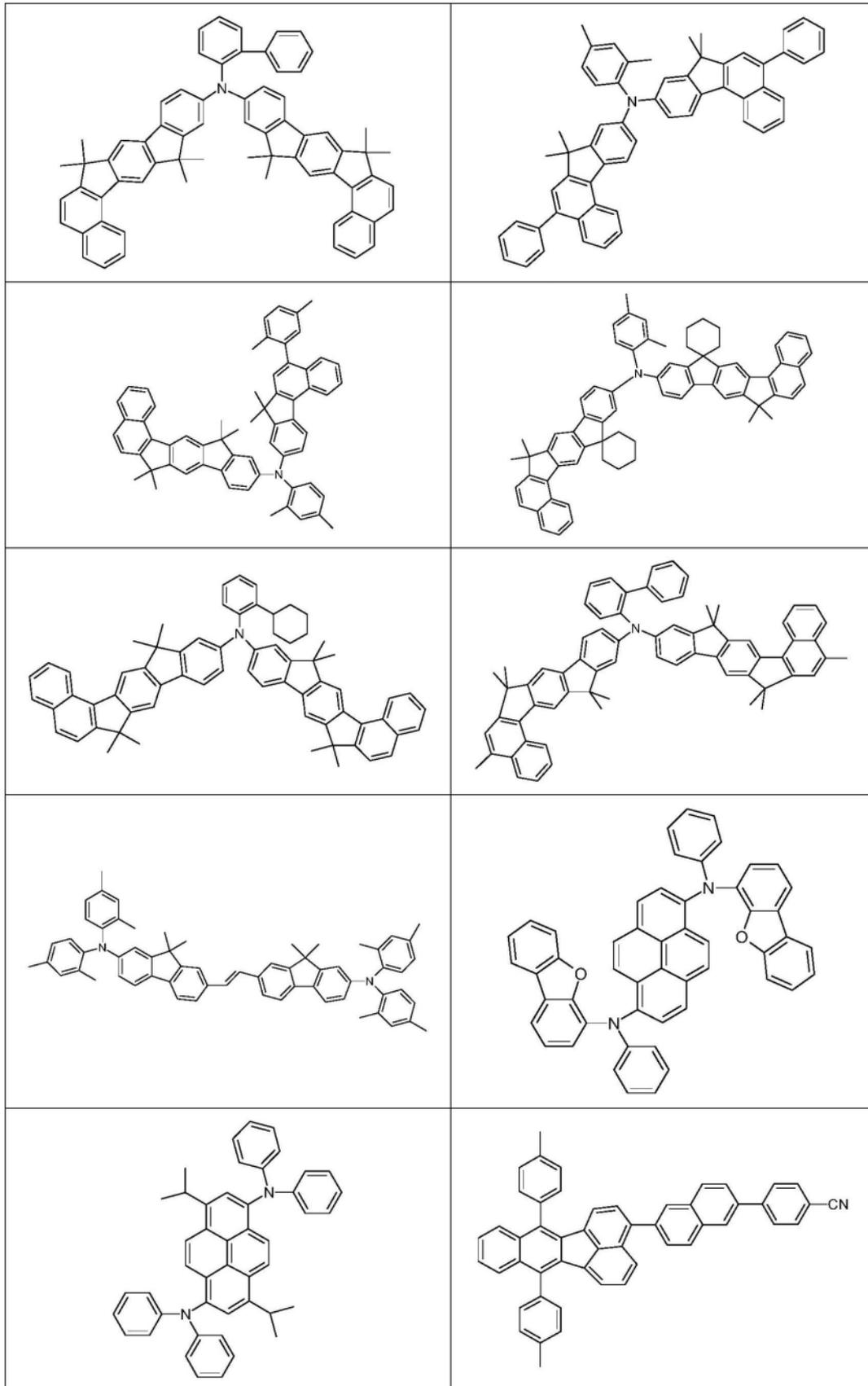
[0224]



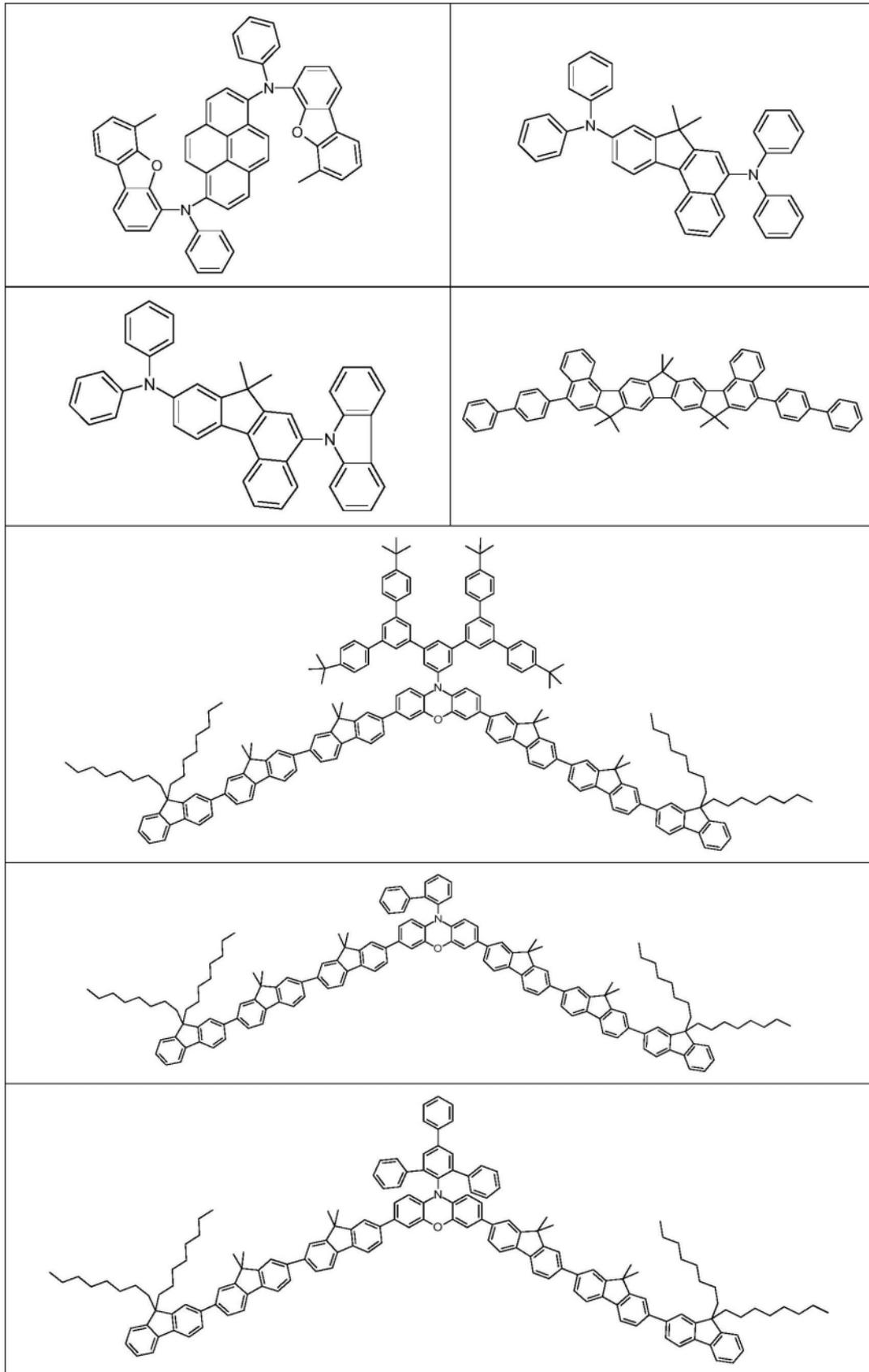
[0225]



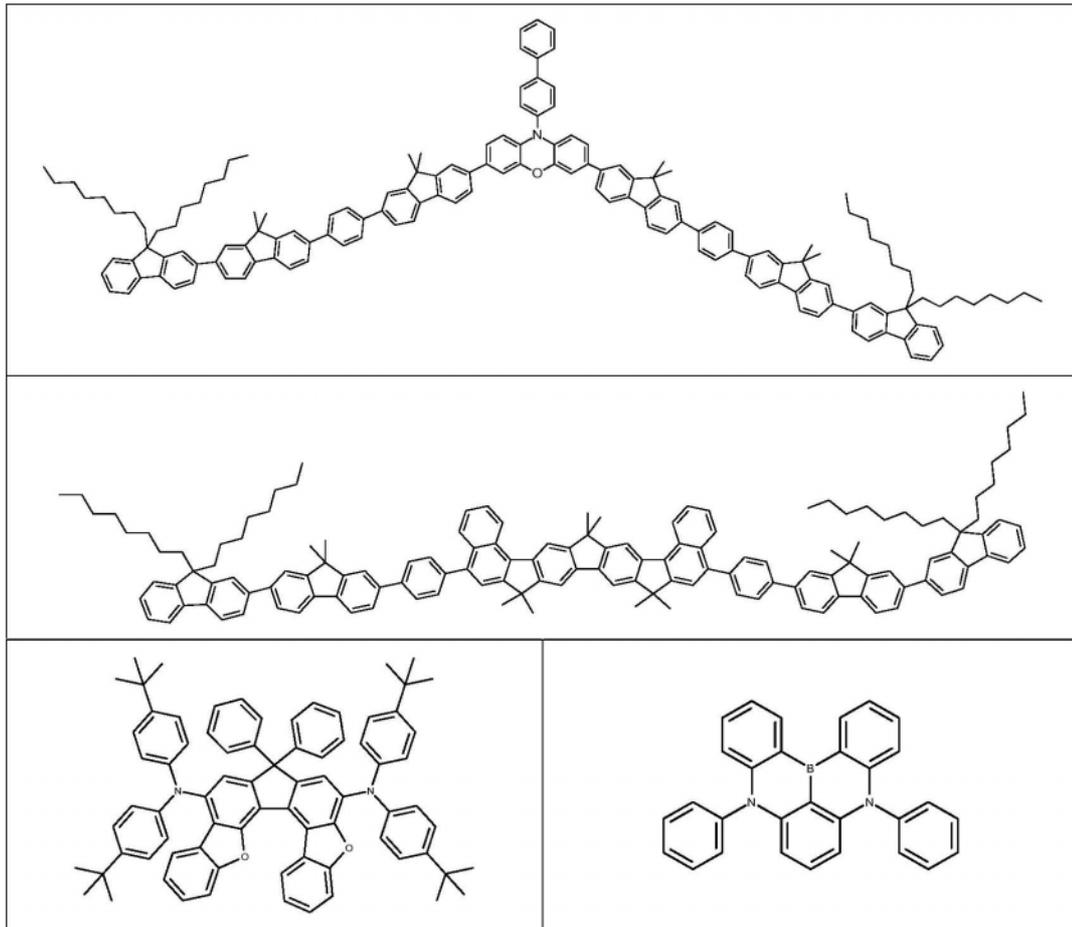
[0226]



[0227]



[0228]



[0229] 如果式(1)或根据优选实施方式的化合物在发光层中用作TADF发光体,则与TADF发光体组合使用的优选基质材料选自如下类别:酮、氧化膦、亚砷和砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680的,三芳基胺,咔唑衍生物,例如CBP(N,N-双咔唑基联苯)、m-CBP或公开在WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或US 2009/0134784中的咔唑衍生物,二苯并咪唑衍生物,吲哚并咔唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的;茚并咔唑衍生物,例如根据WO 2010/136109或WO 2011/000455的;氮杂咔唑衍生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的,双极性基质材料,例如根据WO 2007/137725的;硅烷,例如根据WO 2005/111172的;硼氮杂环戊烷或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052的;硅二氮杂杂环戊烷衍生物,例如根据WO 2010/054729的;磷二氮杂杂环戊烷衍生物,例如根据WO 2010/054730的;三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746的;嘧啶衍生物,喹啉衍生物,Zn络合物,Al络合物或Be络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578的;或桥连咔唑衍生物,例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107或WO 2011/088877的。合适的基质材料也是WO 2015/135624中描述的那些。这些通过引用并入本发明中。也可以使用两种或更多种的这些基质材料的混合物。

[0230] 用于TADF发光体的基质化合物优选是电荷传输性的,即电子传输性或空穴传输性,或双极性化合物。在本申请的上下文中,所使用的基质化合物还可以另外是既不传输空穴也不传输电子的化合物。在本发明上下文中的电子传输化合物是LUMO \leq -2.50eV的化合

物。优选地, $LUMO \leq -2.60\text{eV}$, 更优选 $\leq -2.65\text{eV}$, 最优选 $\leq -2.70\text{eV}$ 。LUMO是最低未占分子轨道。化合物的LUMO值通过量子化学计算确定, 如在后面的实施例部分中大体描述。在本发明上下文中的空穴传输化合物是具有 $HOMO \geq -5.5\text{eV}$ 的化合物。HOMO优选 $\geq -5.4\text{eV}$, 更优选 $\geq -5.3\text{eV}$ 。HOMO是最高占据分子轨道。化合物的HOMO值通过量子化学计算确定, 如在后面的实施例部分中大体描述。在本发明上下文中的双极性化合物是既传输空穴也传输电子的化合物。

[0231] 适用于TADF发光体的电子传导基质化合物选自以下物质类别: 三嗪, 嘧啶, 内酰胺, 金属络合物, 尤其是Be、Zn和Al络合物, 芳族酮, 芳族氧化膦, 磷氮杂环戊烷, 被至少一个电子传导取代基取代的硼氮杂环戊烷, 和喹啉啉。在本发明的一个优选的实施方式中, 电子传导化合物是纯有机化合物, 即不含金属的化合物。

[0232] 此外, 除了敏化剂和荧光发光体之外, 如上所述的超荧光和超磷光体系优选包含至少一种基质材料。在这种情况下, 优选的是基质化合物的最低三重态能量比敏化剂化合物的三重态能量低不超过 0.1eV 。

[0233] 尤其优选地, $T_1(\text{基质}) \geq T_1(\text{敏化剂})$ 。

[0234] 更优选地: $T_1(\text{基质}) - T_1(\text{敏化剂}) \geq 0.1\text{eV}$;

[0235] 最优选地: $T_1(\text{基质}) - T_1(\text{敏化剂}) \geq 0.2\text{eV}$ 。

[0236] 这里的 $T_1(\text{基质})$ 是基质化合物的最低三重态能量并且 $T_1(\text{敏化剂})$ 是敏化剂化合物的最低三重态能量。基质化合物 $T_1(\text{基质})$ 的三重态能量在此由在4K的纯膜测量的光致发光光谱的边缘确定。 $T_1(\text{敏化剂})$ 由室温下在甲苯溶液中测量的光致发光光谱的边缘确定。

[0237] 适用于超荧光或超磷光体系的基质材料是与上述相同的基质材料, 更优选的是也优选用于TADF材料的基质材料。

[0238] 合适的磷光发光体特别是在合适的激发时发光, 优选在可见光区中发光并且另外含有至少一个原子序数大于20, 优选大于38且小于84, 特别优选大于56且小于80的原子的化合物。所使用的磷光发光体优选是含有铜、钼、钨、镉、钕、钷、铽、铈、钡、铂、银、金或铱的化合物, 特别是含有铽、铂或铜的化合物。

[0239] 出于本发明的目的, 所有发光的铽、铂或铜络合物都被认为是磷光化合物。

[0240] 上述磷光发光体的实例由申请WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373和US 2005/0258742公开。一般而言, 根据现有技术用于磷光OLED的和在有机电致发光器件领域中的技术人员所知的所有磷光络合物都适合用于根据本发明的器件。本领域技术人员也将能够在不付出创造性劳动的情况下将另外的磷光络合物与根据本发明的化合物组合用于OLED。

[0241] 用于磷光发光体的优选基质材料是芳族酮、芳族氧化膦或芳族亚砷或砷, 例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680的; 三芳基胺, 咔唑衍生物, 例如CBP (N,N-双咔唑基联苯) 或公开在WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851中的咔唑衍生物; 吡啶并咔唑衍生物, 例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的; 茚并咔唑衍生物, 例如根据WO 2010/136109、WO 2011/000455或WO 2013/041176的; 氮杂咔唑衍生物, 例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的; 双极性基质材料, 例如根据WO 2007/137725的; 硅烷, 例如根

据WO 2005/111172的；硼氮杂环戊烷或硼酸酯，例如根据WO 2006/117052的；三嗪衍生物，例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746的；锌络合物，例如根据EP 652273或WO 2009/062578的；硅二氮杂环戊烷或硅四氮杂环戊烷衍生物，例如根据WO 2010/054729的；磷二氮杂环戊烷衍生物，例如根据WO 2010/054730的；桥连咪唑衍生物，例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877或WO 2012/143080的；联三苯叉衍生物，例如根据WO 2012/048781的；或内酰胺，例如根据WO 2011/116865或WO 2011/137951的。

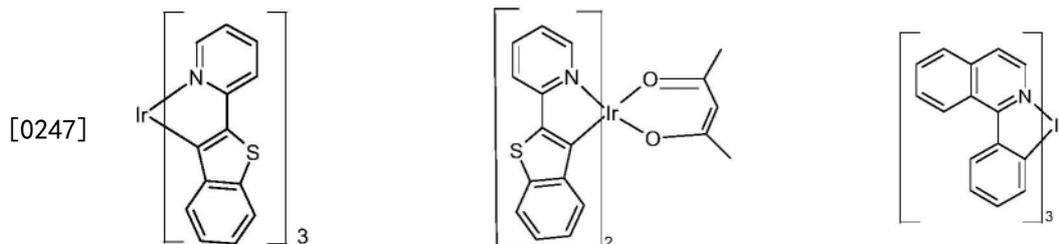
[0242] 更特别是，当磷光化合物用于如上所述的超磷光体系时，磷光化合物优选地选自磷光有机金属络合物，其例如描述于WO2015/091716中。此外特别优选的是磷光有机金属络合物，其描述于WO2000/70655、WO2001/41512、WO2002/02714、WO2002/15645、EP1191612、WO2005/033244、WO2005/019373、US2005/0258742、WO2006/056418、WO2007/115970、WO2007/115981、WO2008/000727、WO2009/050281、WO2009/050290、WO2011/051404、WO2011/073149、WO2012/121936、US2012/0305894、WO2012/170571、WO2012/170461、WO2012/170463、WO2006/121811、WO2007/095118、WO2008/156879、WO2008/156879、WO2010/068876、WO2011/106344、WO2012/172482、EP3126371、WO2015/014835、WO2015/014944、WO2016/020516、US20160072081、WO2010/086089、WO2011/044988、WO2014/008982、WO2014/023377、WO2014/094961、WO2010/069442、WO2012/163471、WO2013/020631、US20150243912、WO2008/000726、WO2010/015307、WO2010/054731、WO2010/054728、WO2010/099852、WO2011/032626、WO2011/157339、WO2012/007086、WO2015/036074、WO2015/104045、WO2015/117718、WO2016/015815中，其优选是铱和铂络合物。

[0243] 此外特别优选的是具有多足配体的磷光有机金属络合物，如在例如WO2004/081017、WO2005/042550、US2005/0170206、WO2009/146770、WO2010/102709、WO2011/066898、WO2016124304、WO2017/032439、WO2018/019688、EP3184534和WO2018/011186中所述的。

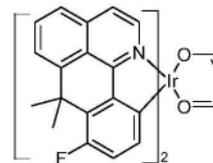
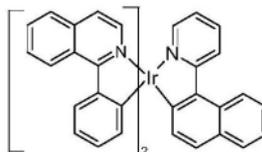
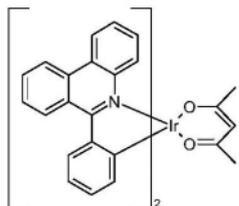
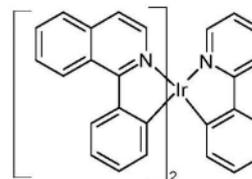
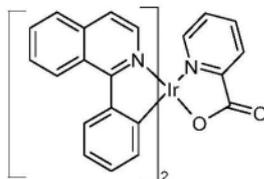
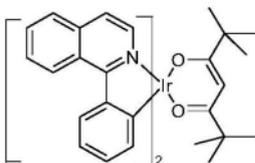
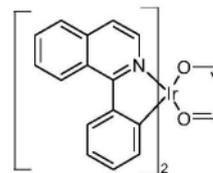
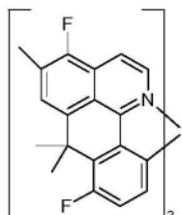
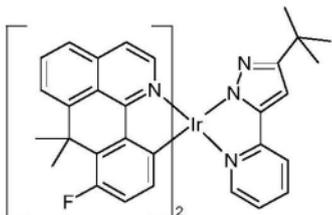
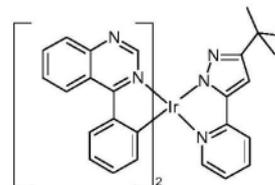
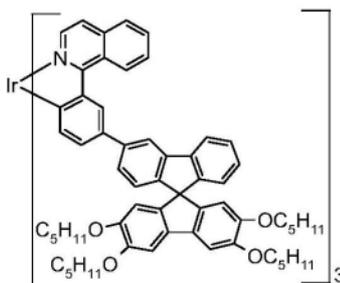
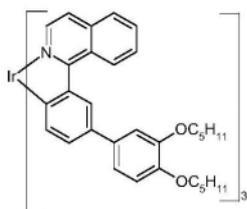
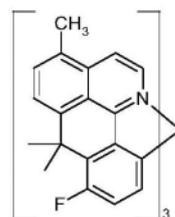
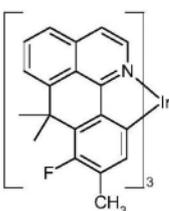
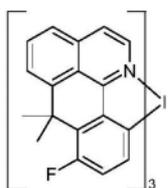
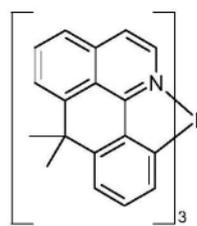
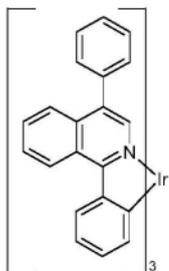
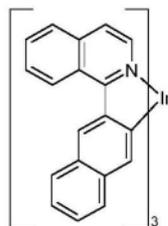
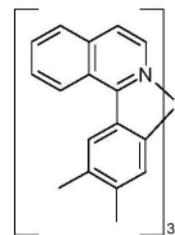
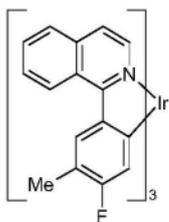
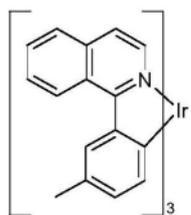
[0244] 此外特别优选的是磷光双核有机金属络合物，如在例如WO2011/045337、US20150171350、WO2016/079169、WO2018/019687、WO2018/041769、WO2018/054798、WO2018/069196、WO2018/069197、WO2018/069273中所述的。

[0245] 此外特别优选的是铜络合物，如在例如WO2010/031485、US2013150581、WO2013/017675、WO2013/007707、WO2013/001086、WO2012/156378、WO2013/072508、EP2543672中所述的。

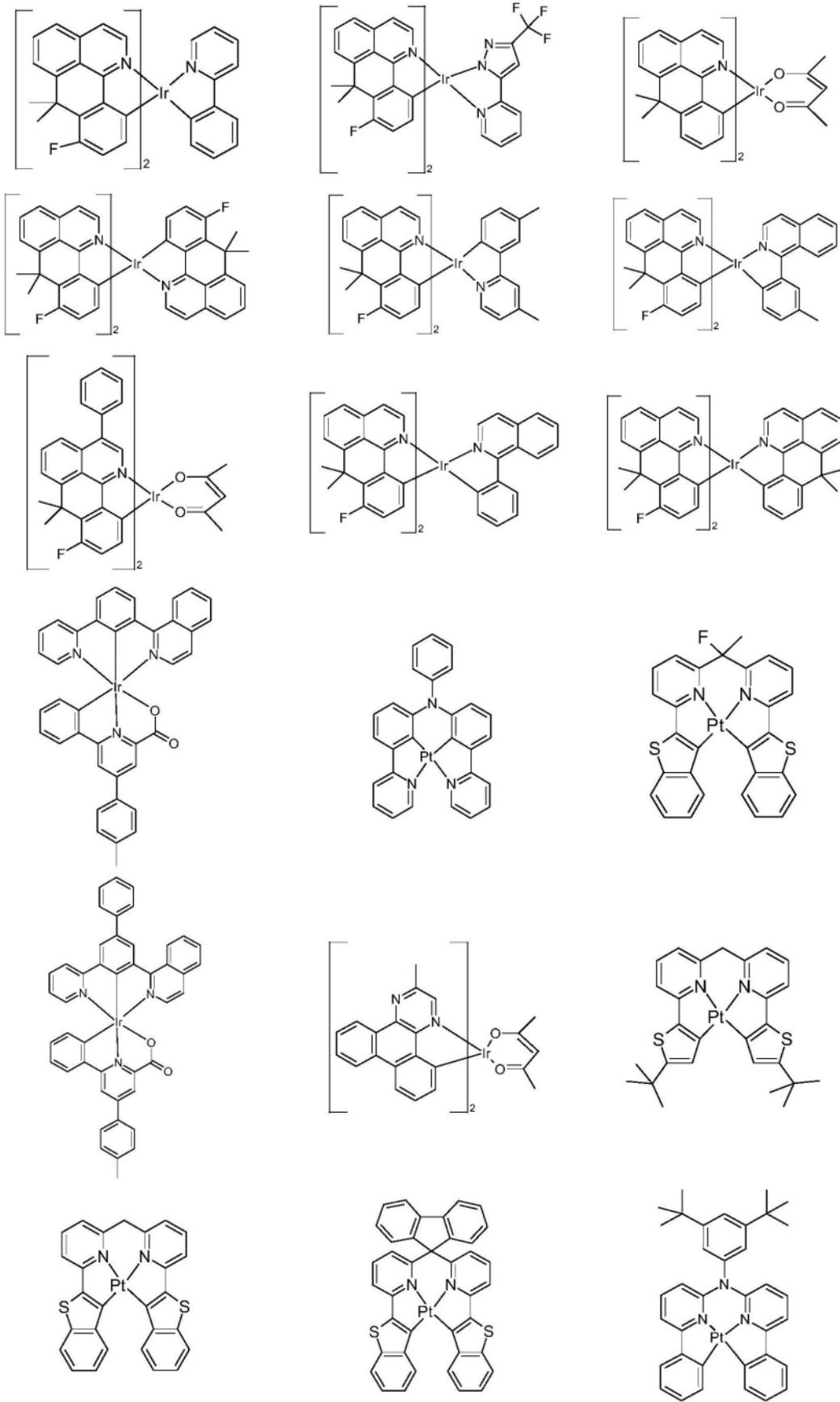
[0246] 磷光敏化剂的具体实例是Ir(ppy)₃及其衍生物以及下面列出的结构：



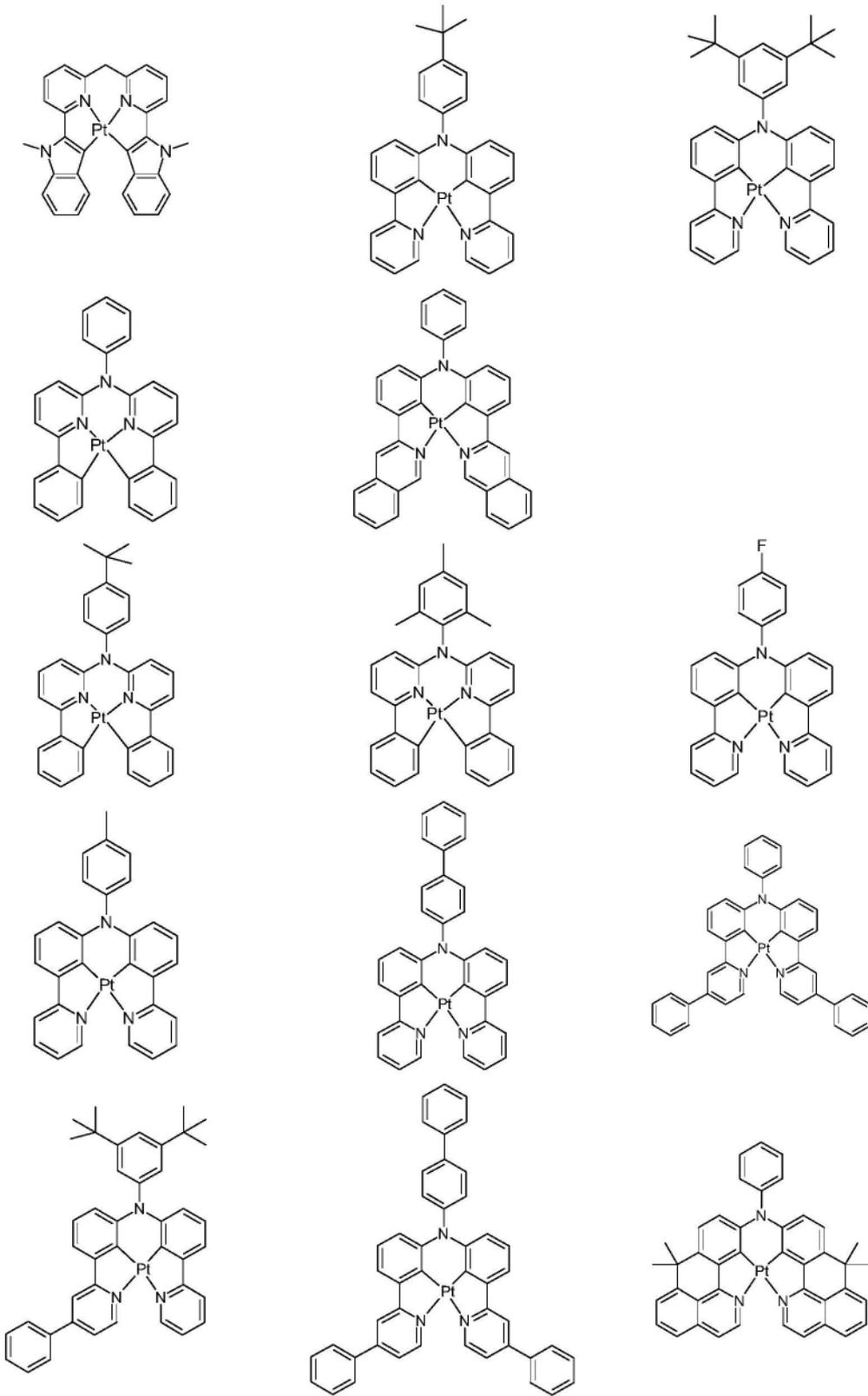
[0248]

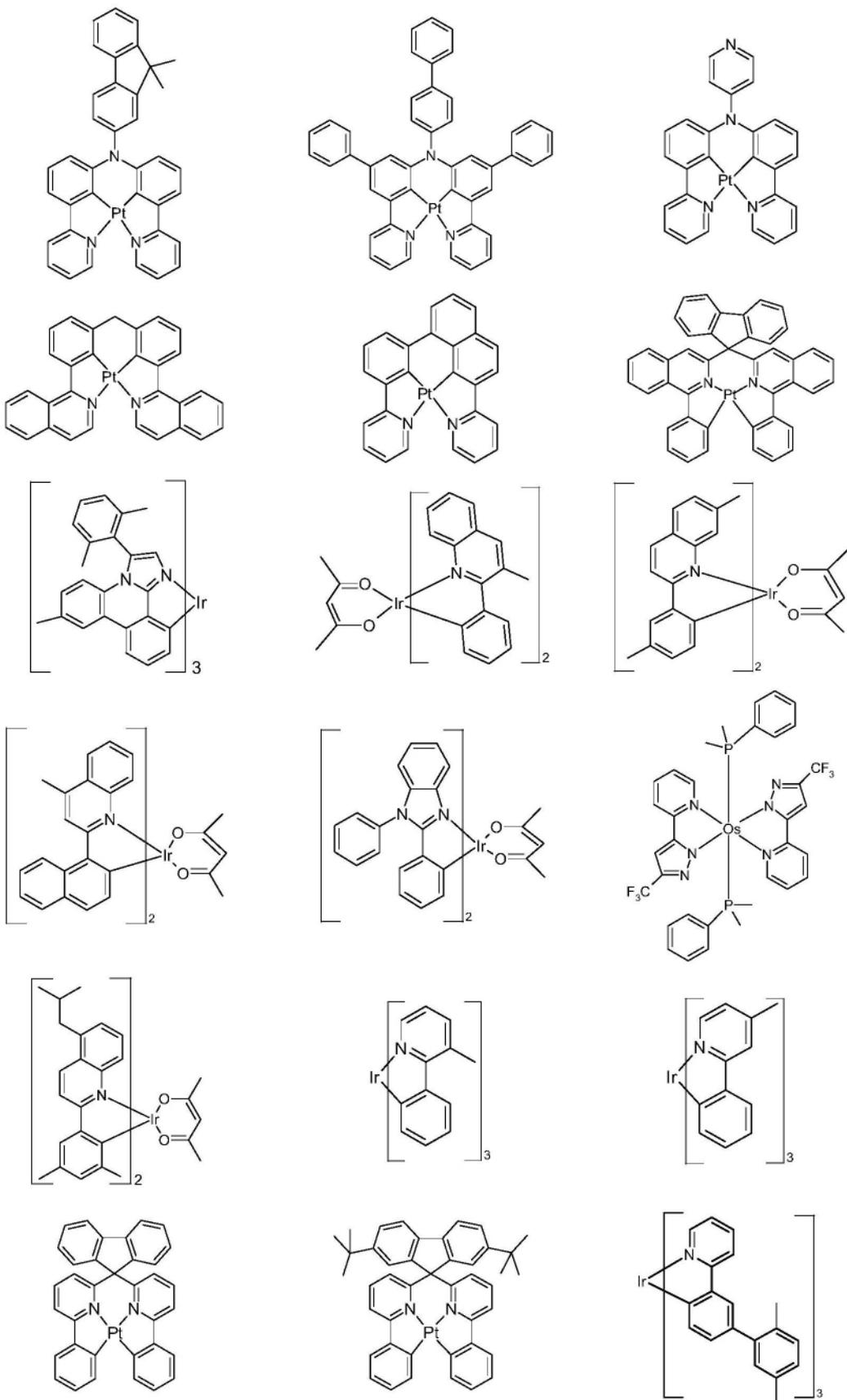


[0249]



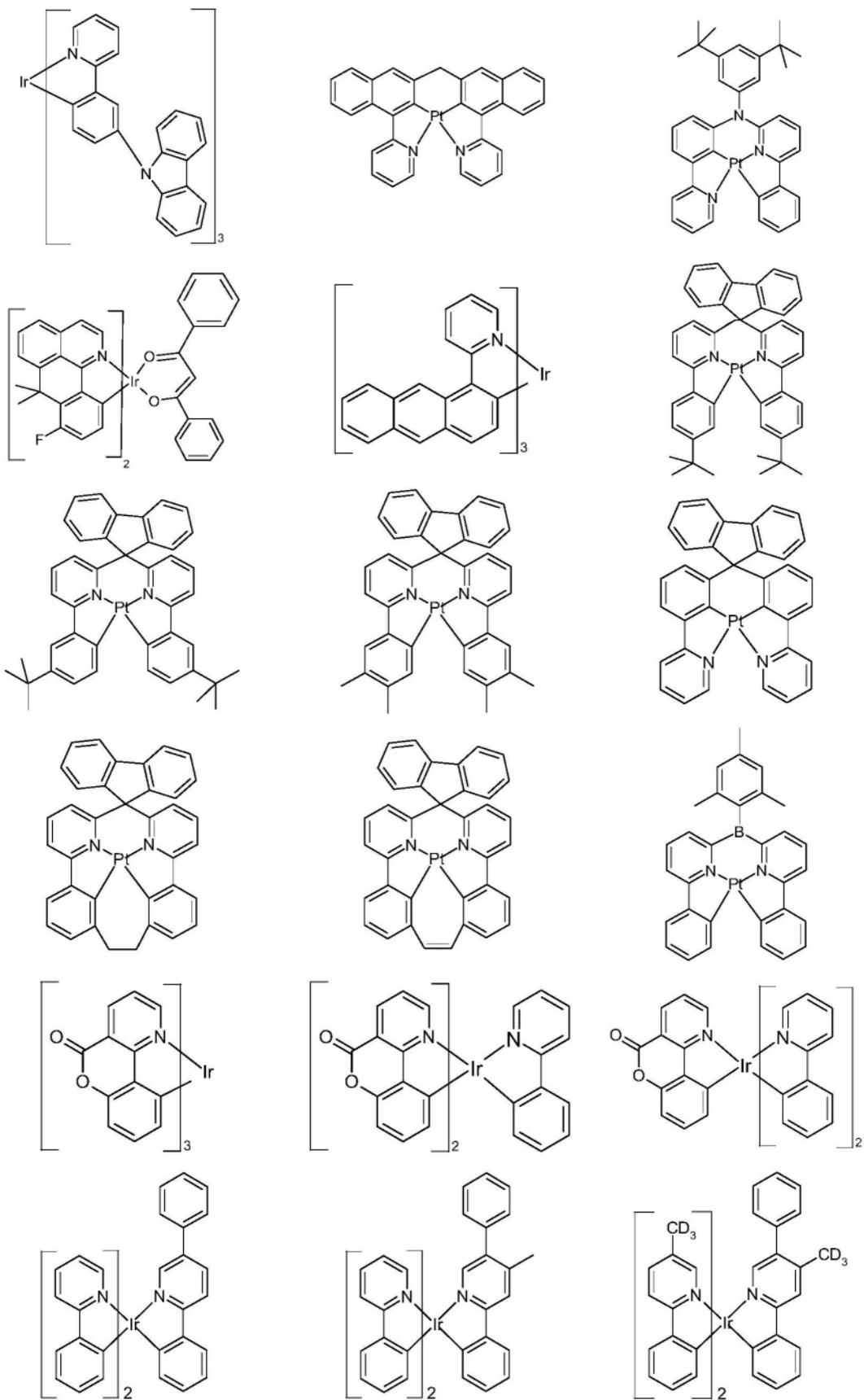
[0250]

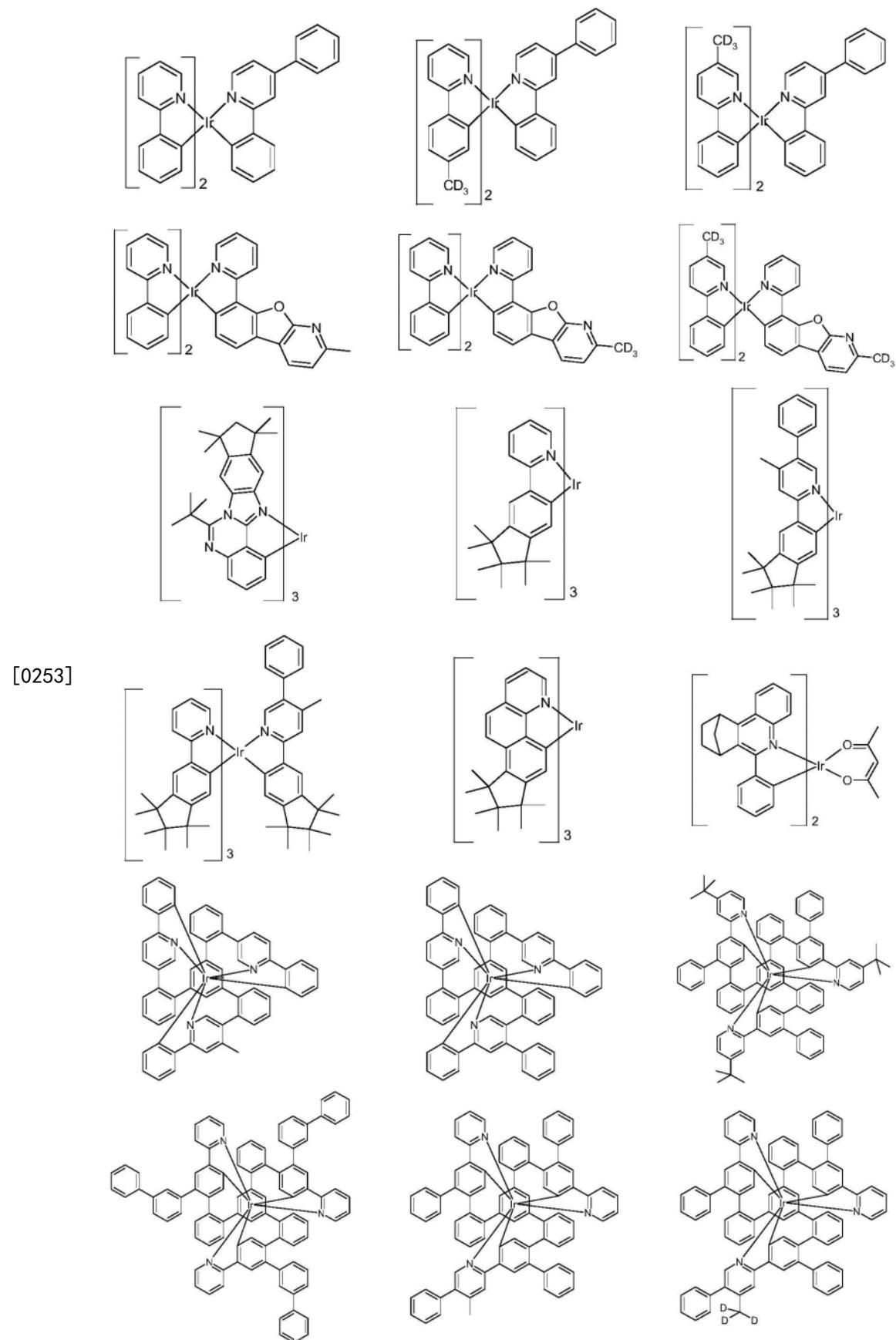




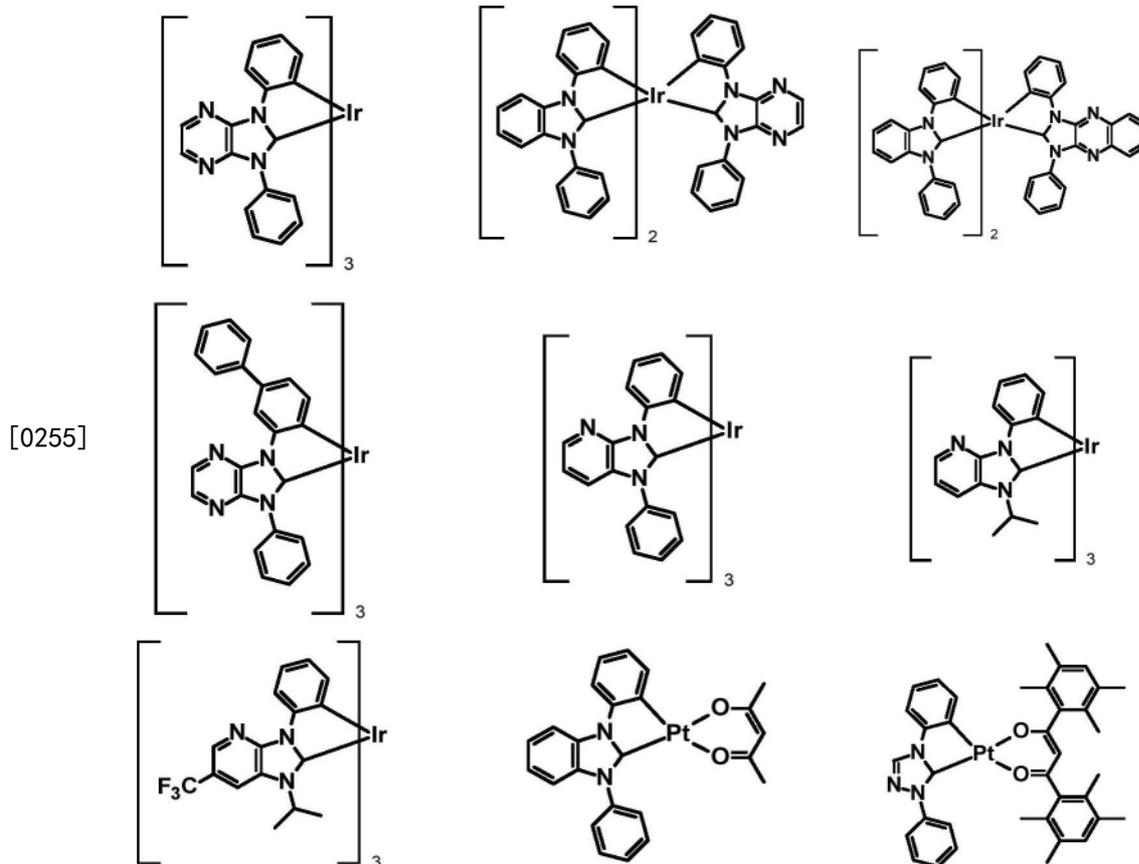
[0251]

[0252]

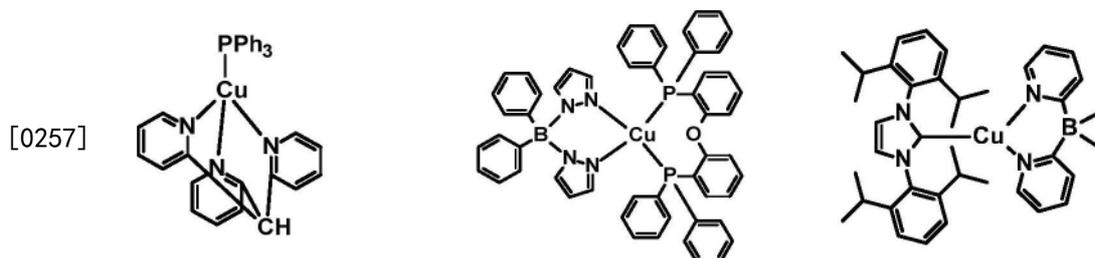




[0254] 磷光敏化剂的其它具体实例是含有碳烯配体的铱和铂络合物和下文列出的结构，其中均配和杂配络合物以及经式和面式异构体可以是合适的：



[0256] 磷光敏化剂的其它具体实例还有铜络合物和下文列出的结构：



[0258] 除了根据本发明的化合物之外，合适的TADF化合物是其中最低三重态 T_1 与第一激发单重态 S_1 之间的能隙足够小以使得可从 T_1 态以热方式达到 S_1 态的化合物。优选地，TADF化合物在最低三重态 T_1 与第一激发单重态 S_1 之间的能隙 $\leq 0.30\text{eV}$ 。更优选地， S_1 与 T_1 之间的能隙 $\leq 0.20\text{eV}$ ，甚至更优选 $\leq 0.15\text{eV}$ ，尤其更优选 $\leq 0.10\text{eV}$ 并且甚至更尤其优选 $\leq 0.08\text{eV}$ 。

[0259] 最低激发单重态(S_1)和最低三重态(T_1)的能量以及HOMO和LUMO值由量子化学计算确定。使用Gaussian09程序包(修订版D或更高版本)。所有纯有机分子的中性基态几何结构都在AM1理论水平上进行了优化。随后，B3PW91/6-31G(d)单点计算包括使用TD-B3PW91/6-31G(d)计算最低单重态和三重态激发态。HOMO和LUMO值以及 S_1 和 T_1 激发能量取自B3PW91/6-31G(d)理论水平的这种单点计算。

[0260] 类似地，对于金属有机化合物，中性基态几何结构在HF/LANL2MB理论水平上进行了优化。随后使用B3PW91/6-31G(d)+LANL2DZ(LANL2DZ用于所有金属原子，6-31G(d)用于所有低重量元素，来计算HOMO和LUMO值以及TD-DFT激发能量。

[0261] 来自计算的HOMO(HEh)和LUMO(LEh)值以哈特里(Hartree)为单位给出。参考循环

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：

$$[0262] \quad \text{HOMO (eV)} = (\text{HEh} * 27.212) - 0.9899 / 1.1206$$

$$[0263] \quad \text{LUMO (eV)} = (\text{LEh} * 27.212) - 2.0041 / 1.385$$

[0264] 这些值在本发明的意义上被视为材料的HOMO和LUMO能级。

[0265] 最低三重态 T_1 定义为最低TD-DFT三重态激发能量的能量。

[0266] 最低激发单重态 S_1 定义为最低TD-DFT单重态激发能量的能量。

[0267] 优选地，TADF化合物是有机化合物。在本发明上下文中的有机化合物是不含任何金属的含碳化合物。更特别是，有机化合物由元素C、H、D、B、Si、N、P、O、S、F、Cl、Br和I形成。

[0268] TADF化合物更优选是具有供体和受体取代基的芳族化合物，在化合物的LUMO和HOMO之间仅具有轻微的空间重叠。供体和受体取代基所理解的内容原则上是本领域技术人员已知的。合适的供体取代基尤其是二芳基氨基或二芳基杂芳基氨基和咪唑基团或咪唑衍生物，各自优选经由N键合到芳族化合物上。这些基团还可以具有进一步的取代。合适的受体取代基尤其是氰基基团，但还有例如缺电子杂芳基基团，所述缺电子杂芳基基团也可以具有另外的取代，例如被取代或未被取代的三嗪基团。

[0269] 发光层中TADF化合物的优选掺杂剂浓度在下文中描述。由于有机电致发光器件的生产差异，在通过气相沉积生产发光层的情况下，掺杂剂浓度以体积%报告，而在从溶液生产发光层的情况下，掺杂剂浓度以重量%报告。以体积%和重量%表示的掺杂剂浓度通常非常相似。

[0270] 在本发明的一个优选的实施方式中，在通过气相沉积制造发光层的情况下，TADF化合物以1体积%至70体积%、更优选5体积%至50体积%、甚至更优选5体积%至30体积%的掺杂剂浓度存在于发光层中。

[0271] 在本发明的一个优选的实施方式中，在从溶液制造发光层的情况下，TADF化合物以1重量%至70重量%、更优选5重量%至50重量%、甚至更优选5重量%至30重量%的掺杂剂浓度存在于发光层中。

[0272] 本领域技术人员的一般技术知识包括哪些材料通常适合作为TADF化合物的知识。举例来说，以下参考文献公开了可以适合用作TADF化合物的材料：

[0273] -Tanaka等人, *Chemistry of Materials* 25 (18), 3766 (2013)。

[0274] -Lee等人, *Journal of Materials Chemistry C* 1 (30), 4599 (2013)。

[0275] -Zhang等人, *Nature Photonics* advance online publication, 1 (2014), doi: 10.1038/nphoton.2014.12。

[0276] -Serevicius等人, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (38), 15850 (2013)。

[0277] -Li等人, *Advanced Materials* 25 (24), 3319 (2013)。

[0278] -Youn Lee等人, *Applied Physics Letters* 101 (9), 093306 (2012)。

[0279] -Nishimoto等人, *Materials Horizons* 1, 264 (2014), doi:10.1039/C3MH00079F。

[0280] -Valchanov等人, *Organic Electronics*, 14 (11), 2727 (2013)。

[0281] -Nasu等人, *ChemComm*, 49, 10385 (2013)。

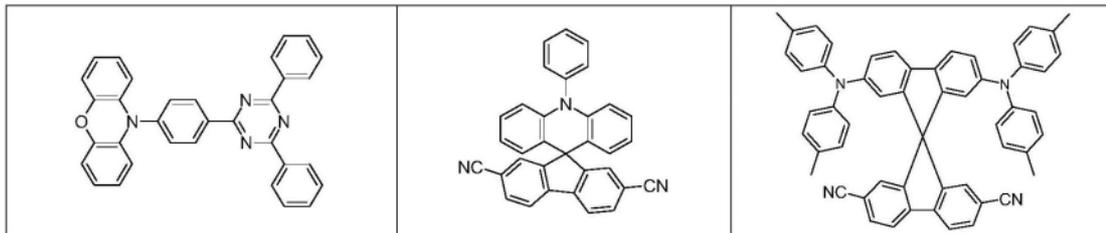
[0282] 另外，下面的专利申请公开了潜在的TADF化合物：US2019058130、W018155642、W018117179A1、US2017047522、US2016372682A、US2015041784、US2014336379、

US2014138669、WO 2013/154064、WO 2013/133359、WO 2013/161437、WO 2013/081088、WO 2013/081088、WO 2013/011954、JP 2013/116975和US 2012/0241732。

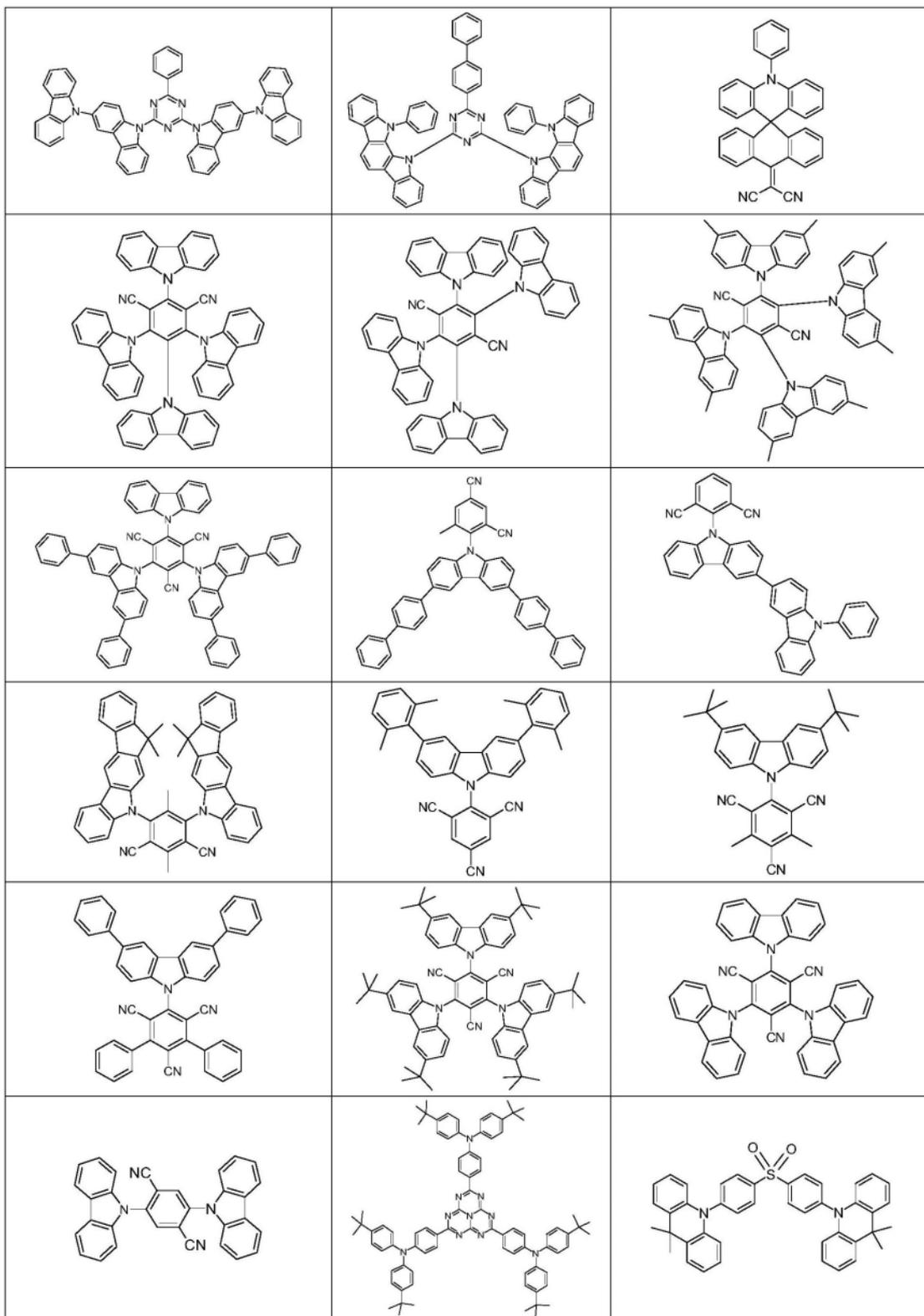
[0283] 另外,本领域技术人员能够从这些出版物中推断出TADF化合物的设计原则。例如,Valchanov等人展示可以如何调整TADF化合物的颜色。

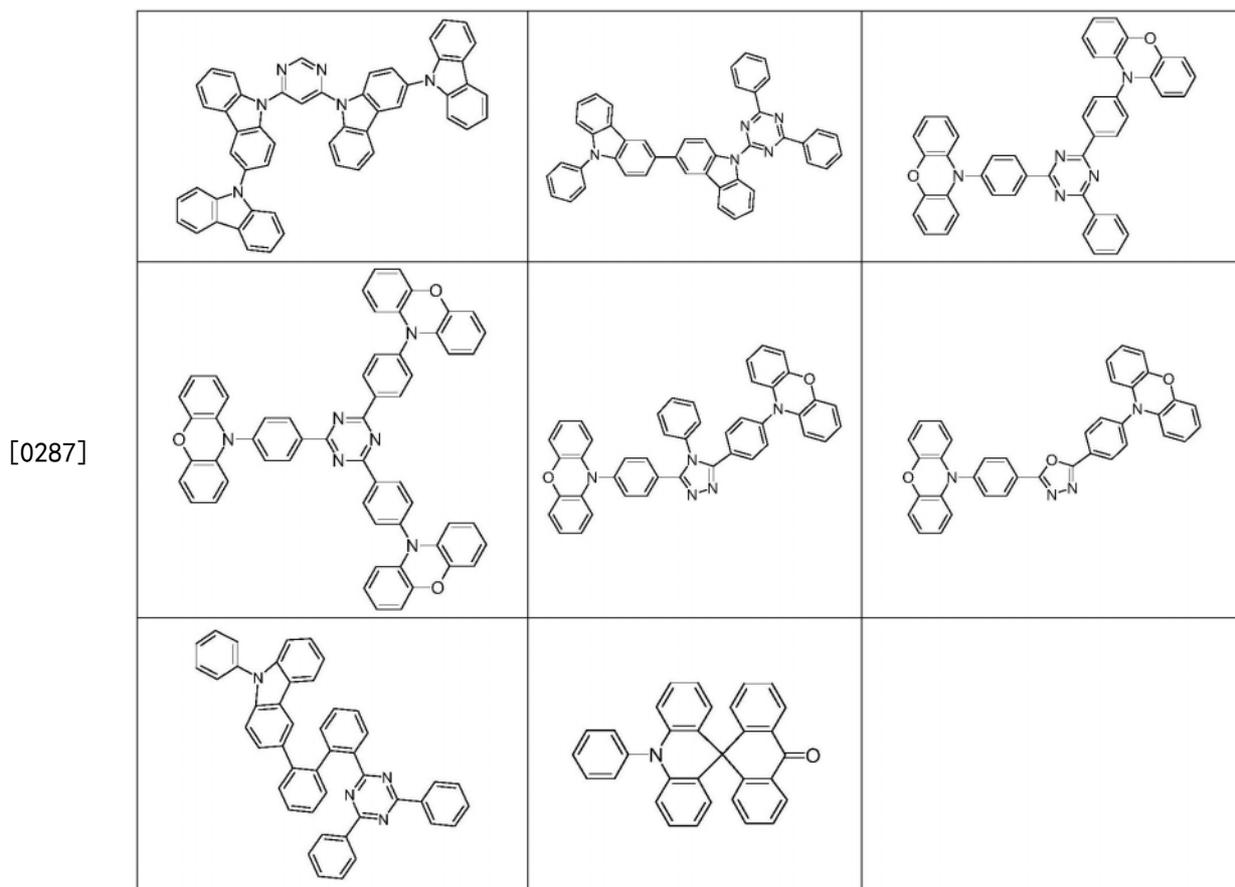
[0284] 显示TADF的合适分子的实例是下表中所示的结构:

[0285]



[0286]





[0288] 如上所述,在超荧光或超磷光体系中,式(1)或根据优选实施方式的化合物可以用作荧光发光体与敏化剂组合。在这种情况下,优选所述式(1)的化合物是空间屏蔽的。例如,对应于式(5)和(6)、更特别是(5-1)至(5-3)的化合物的式(1)化合物非常适合用作发光层中的空间屏蔽荧光发光体与选自TADF化合物和磷光化合物的敏化剂组合。优选地,发光层还包括至少一种选自基质材料的有机功能材料。

[0289] 式(1)或根据优选实施方式的化合物也可以与选自以下的另外的化合物组合使用:HTM(空穴传输材料)、HIM(空穴注入材料)、HBM(空穴阻挡材料)、p型掺杂剂、ETM(电子传输材料)、EIM(电子注入材料)、EBM(电子阻挡材料)、n型掺杂剂、荧光发光体、磷光发光体、延迟荧光发光体、基质材料、主体材料、宽带隙材料和量子材料,所述量子材料例如是量子点和量子棒。

[0290] 式(1)或根据优选实施方式的化合物也可以用于其它层,例如作为空穴注入或空穴传输层或电子阻挡层中的空穴传输材料或作为发光层中的基质材料。

[0291] 在根据本发明的有机电致发光器件中用作相应功能材料的材料的一般优选类别如下所示。

[0292] 可以用于根据本发明的电子器件的空穴注入层或空穴传输层或电子阻挡层或电子传输层中的合适的电荷传输材料是例如Y. Shirota等人,Chem.Rev.2007,107(4),953-1010中公开的化合物,或根据现有技术在这些层中采用的其它材料。

[0293] 可以用于电子传输层的材料是根据现有技术用作电子传输层中的电子传输材料的所有材料。特别合适的是铝络合物例如Alq₃、锆络合物例如Zrq₄、锂络合物例如LiQ、苯并咪唑衍生物、三嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生

物、噁二唑衍生物、芳族酮、内酰胺、硼烷、磷二氮杂环戊烷衍生物和氧化磷衍生物。此外，合适的材料是上述化合物的衍生物，如JP 2000/053957、WO 2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975和WO 2010/072300中所公开的。

[0294] 可以用于根据本发明的电致发光器件中的空穴传输层、空穴注入或电子阻挡层的优选空穴传输材料是茛苳并茛苳胺衍生物(例如根据WO 06/122630或WO 06/100896的)、EP 1661888中公开的胺衍生物、六氮杂联三苯叉衍生物(例如根据WO 01/049806)、含有稠合芳族环的胺衍生物(例如根据US 5,061,569的)、公开于WO 95/09147中的胺衍生物、单苯并茛苳并茛苳胺(例如根据WO 08/006449的)、二苯并茛苳并茛苳胺(例如根据WO 07/140847的)、螺二茛苳胺(例如根据WO 2012/034627或WO 2013/120577的)、茛苳胺(例如根据申请EP 2875092、EP 2875699和EP 2875004的)、螺二苯并吡喃胺(例如根据WO 2013/083216的)和二氢吡啶衍生物(例如根据WO 2012/150001的)。根据本发明的化合物也可以用作空穴传输材料。

[0295] 有机电致发光器件的阴极优选包含以下：具有低逸出功的金属，包含各种金属的金属合金或多层结构，所述金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。另外合适的是包含碱金属或碱土金属和银的合金，例如包含镁和银的合金。在多层结构的情况下，除了所述金属之外，还可以使用具有相对高逸出功的其它金属，例如Ag或Al，在这种情况下，通常使用金属的组合，例如Ca/Ag、Mg/Ag或Ag/Ag。还可以优选在金属阴极与有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适用于此目的是例如碱金属氟化物或碱土金属氟化物，以及相应的氧化物或碳酸盐(例如LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)。此外，喹啉锂(LiQ)可以用于此目的。该层的层厚优选在0.5nm和5nm之间。

[0296] 阳极优选包含具有高逸出功的材料。阳极优选具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。适合于此目的的一方面是具有高氧化还原电位的金属，例如Ag、Pt或Au。另一方面，金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)也可以是优选的。对于一些应用，电极中的至少一者必须是透明的或部分透明的，以促进有机材料的照射(有机太阳能电池)或光的耦合输出(OLED、O-激光器)。这里优选的阳极材料是导电的混合金属氧化物。特别优选氧化锡铟(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选导电掺杂有机材料，特别是导电掺杂聚合物。

[0297] 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，因为根据本发明的器件的寿命在水和/或空气的存在下缩短。

[0298] 在一个优选的实施方式中，根据本发明的有机电致发光器件的特征在于通过升华工艺施加一个或多个层，其中材料在真空升华单元中在小于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。然而，这里也可以使初始压力更低，例如小于10⁻⁷毫巴。

[0299] 同样优选这样的有机电致发光器件，其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)工艺或借助于载气升华施加一个或多个层，其中材料是在10⁻⁵毫巴和1巴之间的压力下施加。该工艺的一个特例是OVJP(有机蒸气喷射印刷)工艺，其中材料直接通过喷嘴施加并因此结构化(例如M.S.Arnold等人, Appl.Phys.Lett.2008, 92, 053301)。

[0300] 此外优选这样的有机电致发光器件，其特征在于一层或多个层是从溶液中例如通过旋涂，或通过任何希望的印刷工艺例如丝网印刷、柔版印刷、喷嘴印刷或胶版印刷，但特别优选LITI(光引发热成像、热转印)或喷墨印刷制造的。出于这个目的，需要可溶性式(I)化合物。通过化合物的适当取代可以实现高溶解性。

[0301] 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另外的层。因此,例如可以从溶液施加发光层并通过气相沉积施加电子传输层。

[0302] 这些方法对于本领域技术人员来说通常是已知的并且可以由其在不付出创造性劳动的情况下应用于包含根据本发明的化合物的有机电致发光器件。

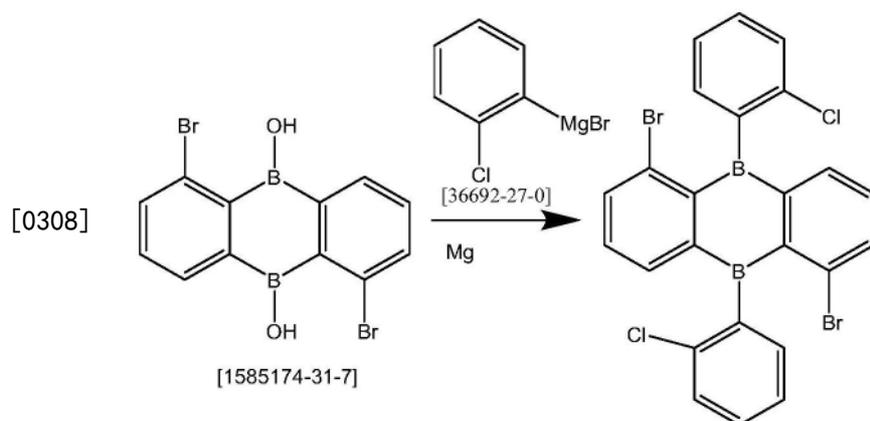
[0303] 根据本发明,包含一种或多种根据本发明的化合物的电子器件可以用于显示器中,用作照明应用中的光源以及用作医疗和/或美容应用(例如光疗)中的光源。

[0304] 现在将通过以下实施例更详细地解释本发明,但不希望由此对其进行限制。

[0305] A) 合成例

[0306] 除非另有说明,否则以下合成是在保护性气体气氛下在干燥溶剂中进行。溶剂和试剂可以获自Sigma-ALDRICH或ABCR。从文献已知的化合物的CAS编号也在下文指出。根据本发明的化合物可以通过本领域技术人员已知的合成方法合成。

[0307] a) 1,6-二溴-5,10-双(2-氯苯基)硼萘



[0309] 将21.0g (57,4mmol)的1,6-二溴-5,10-二氢-5,10-二羟基-硼萘的悬浮液加入到带有PTFE旋塞的玻璃管中的2000ml苯中。然后,在室温下向该溶液中加入29.0g (11ml, 120mmol)的 BBr_3 。将所得澄清溶液加热至 80°C ,将管封闭,并保持该温度6小时。将混合物在室温下搅拌过夜,之后少量形成的固体沉降。然后通过管将上清液转移到Schlenk管中,将其置于真空下以去除所有挥发性蒸气。

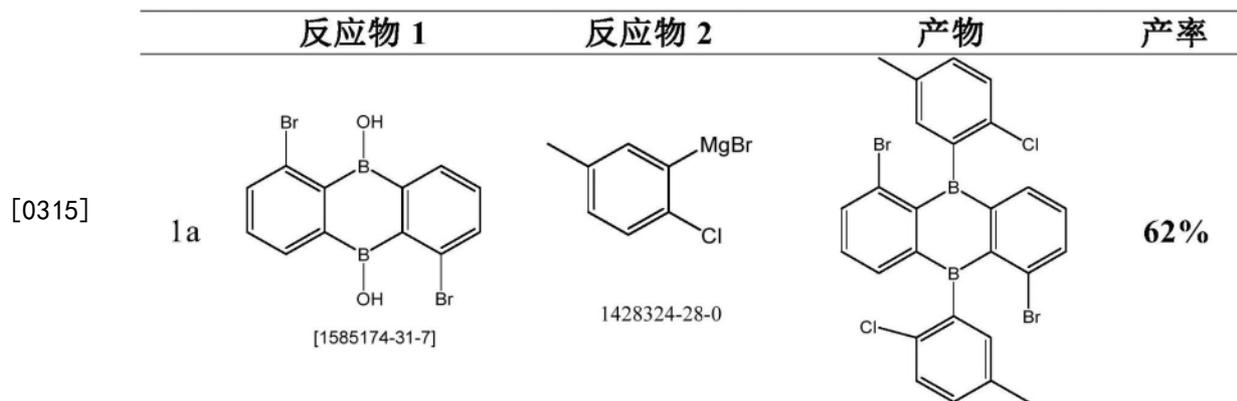
[0310] 将固体残余物与50ml庚烷混合并保持在超声波浴中,然后再次连接至真空以除去剩余的 BBr_3 。

[0311] 将残余物重结晶到热己烷中。将残余物溶解在甲苯中并冷却至 -78°C 。

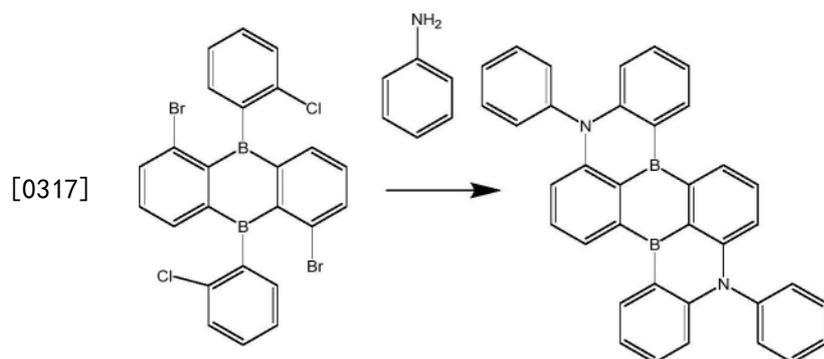
[0312] 将236ml (118mmol)的溴(2-氯苯基-镁(0.5M THF溶液)加入到溶液中。将反应混合物加热至室温过夜,然后用饱和 NH_4Cl 水溶液淬灭。分离两个液相,用 CHCl_3 ($3 \times 150\text{ml}$)萃取水相,合并的有机相经 MgSO_4 干燥,真空浓缩并通过柱色谱法(硅胶, CHCl_3 :正己烷=1:9)纯化,最后通过升华纯化。

[0313] 产率为19g (34mmol),即理论值的60%。

[0314] 可以类似地获得以下化合物:



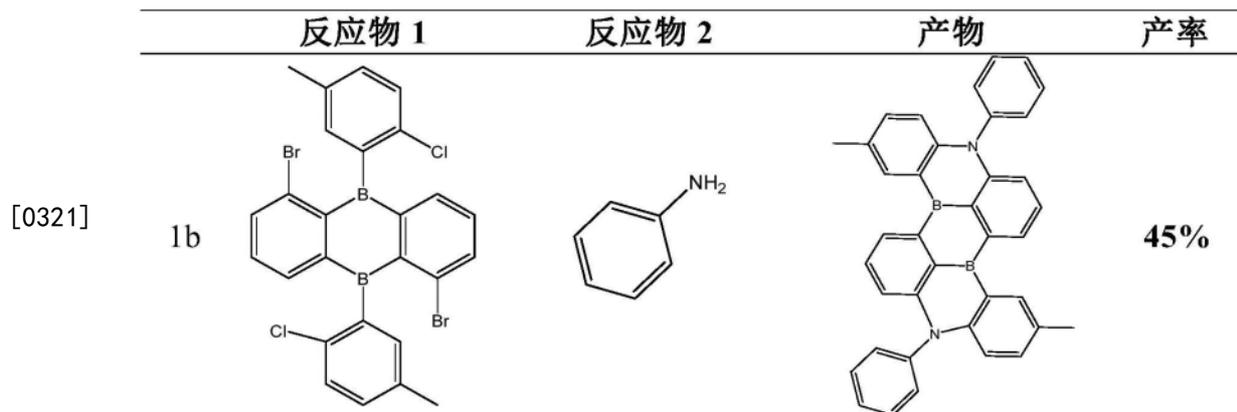
[0316] b) 环化 (Buchwald)



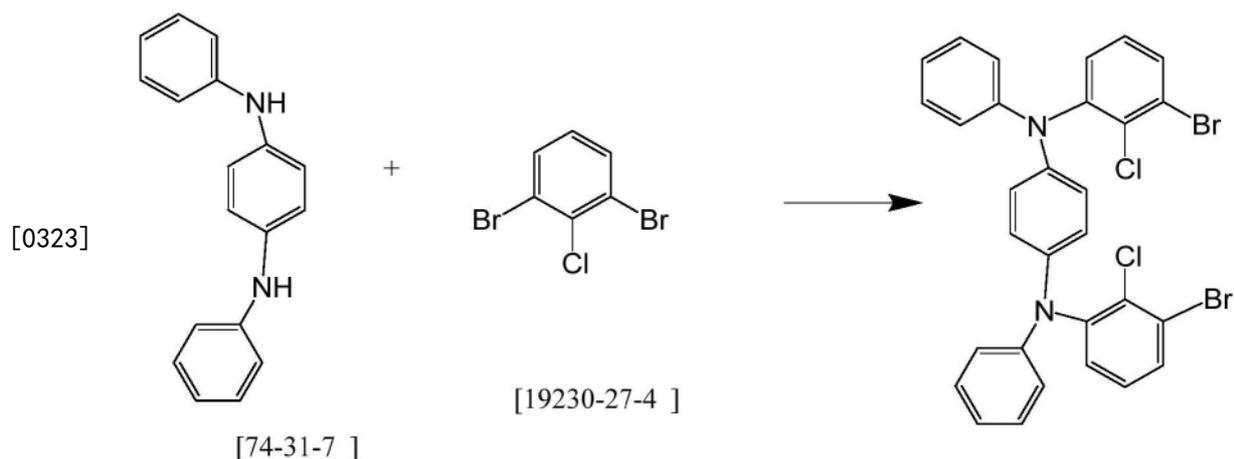
[0318] 将11g (20mmol) 的1,6-二溴-5,10-双(2-氯苯基)硼蒽、0.95g (1mmol) 的三(二亚苄基丙酮)二钯、4mL (1M) 的 $t\text{-Bu}_3\text{P}$ 的甲苯溶液和4.6g (48mmol) 的叔丁醇钠加入到200ml 甲苯中。然后,将1.8g (16mmol) 的苯胺加入到混合物中。然后将混合物加热至110℃保持20小时,然后冷却至室温并加入100ml水。然后用醋酯萃取水相,然后将合并的有机相经硫酸钠干燥并减压浓缩。使残余物从甲苯和庚烷/甲醇中重结晶,最后通过升华纯化。

[0319] 产率为3.3g (8.64mmol), 相当于理论值的43%。 $^1\text{H-NMR}$ 后的纯度为约87%。

[0320] 可以类似地获得以下化合物:



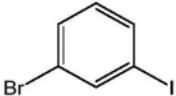
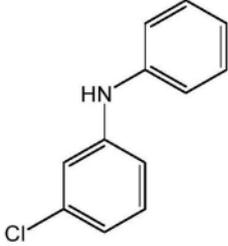
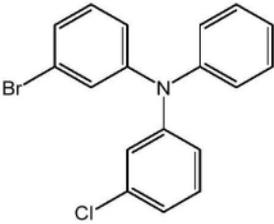
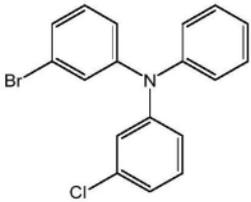
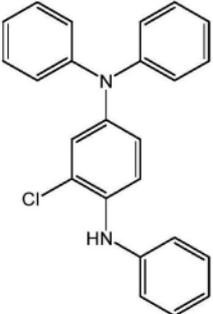
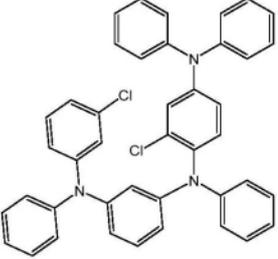
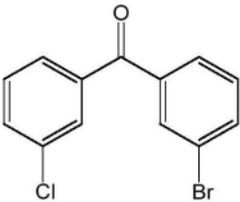
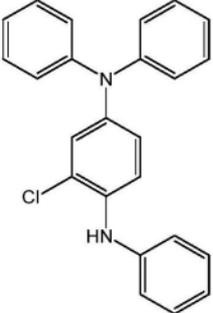
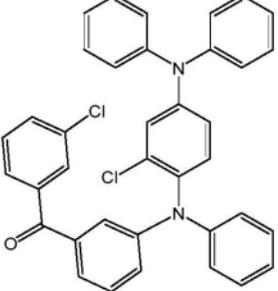
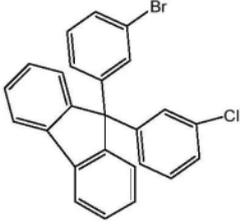
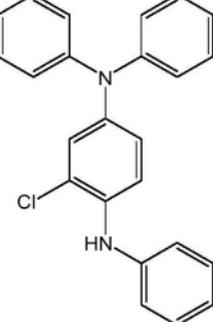
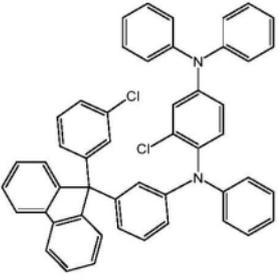
[0322] c) N1,N4-双(3-溴-2-氯-苯基)-N1,N4-二苯基-苯-1,4-二胺



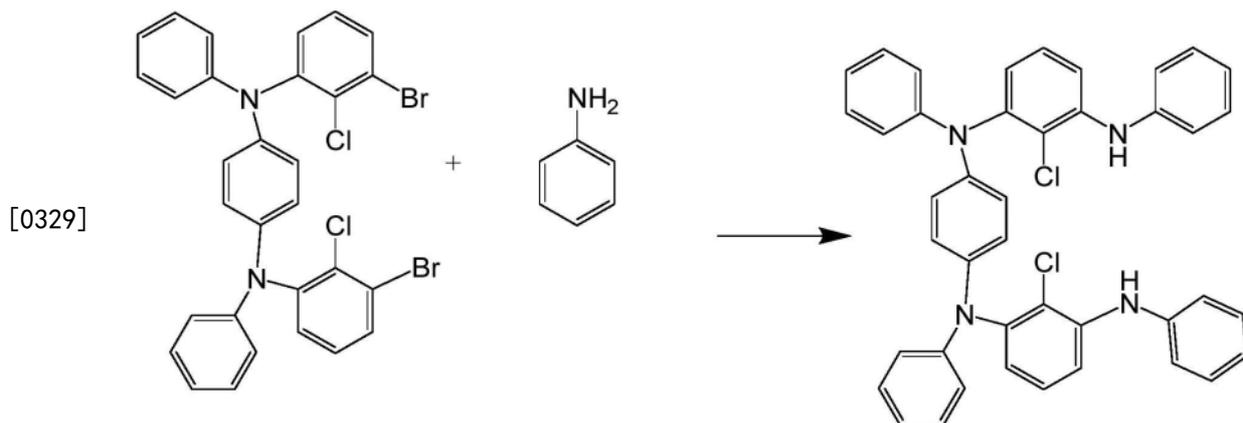
[0324] 将10g (34.7mmol, 1当量) 的N,N'-二苯基-1,4-苯二胺与91g (340mmol, 10当量) 的1,3-二溴-2-氯苯和10g (111mmol, 3当量) 的叔丁醇钠混合在2L四颈烧瓶中的150ml无水甲苯中并脱气30分钟。然后,加入310mg (1.3mmol, 0.04eq) 的乙酸钪(II) 和1.5g (2.7mmol, 0.08eq) 的DPPF并将混合物加热回流过夜。当反应完成时,将批料冷却至室温并用500ml水萃取。然后将水相用甲苯洗涤三次,将合并的有机相经硫酸钠干燥并使用旋转蒸发器除去溶剂。将棕色残余物与约200ml甲苯混合并经硅胶过滤。通过从甲苯/庚烷中重结晶进行进一步纯化。

[0325] 产率为19.9g (31mmol), 相当于理论值的81%。¹H-NMR后的纯度为约89%。

[0326] 可以类似地获得以下化合物:

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
1c		 [101-17-7]		89%
2c				75%
[0327]				
3c	 [875762-59-3]			77%
4c	 [2268821-66-3]			80%

[0328] d) N3-[4-(N-(3-苯胺基-2-氯-苯基)苯胺基)苯基]-2-氯-N1,N3-二苯基-苯-1,3-二胺



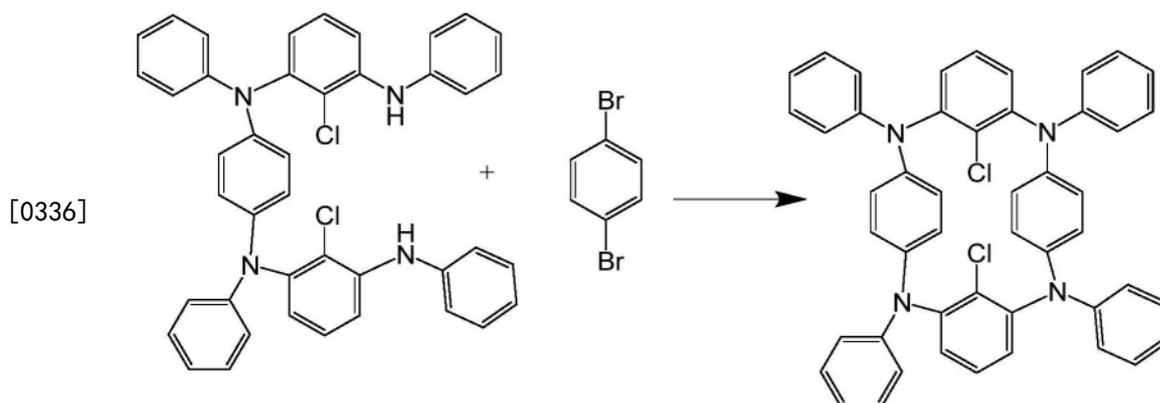
[0330] 将19.1g (30mmol, 1当量) N1,N4-双(3-溴-2-氯-苯基)-N1,N4-二苯基-苯-1,4-二胺以及8.3g (90mmol, 3当量) 苯胺和8g (90mmol, 3当量) 的叔丁醇钠置于2L四颈烧瓶中的150ml无水甲苯中并脱气30分钟。然后加入286mg (1.2mmol, 0.04当量) 的乙酸钯(II)和1.3g (2.4mmol, 0.08当量) 的DPPF并将混合物加热回流过夜。反应完成后,将批料冷却至室温并用500ml水萃取。然后水相用甲苯洗涤三次,合并的有机相经硫酸钠干燥并在旋转蒸发仪上除去溶剂。将棕色残余物吸收在约200ml甲苯中并经硅胶过滤。为了进一步纯化,从甲苯/庚烷中进行重结晶。

[0331] 产率为17.8g (26mmol), 相当于理论值的90%。¹H-NMR后的纯度为约88%。

[0332] 可以类似地获得以下化合物:

[0333]	反应物 1	反应物 2	产物	产率
[0334]	<p>1d [2183476-39-1]</p>			87%

[0335] e) 成环 (Buchwald)

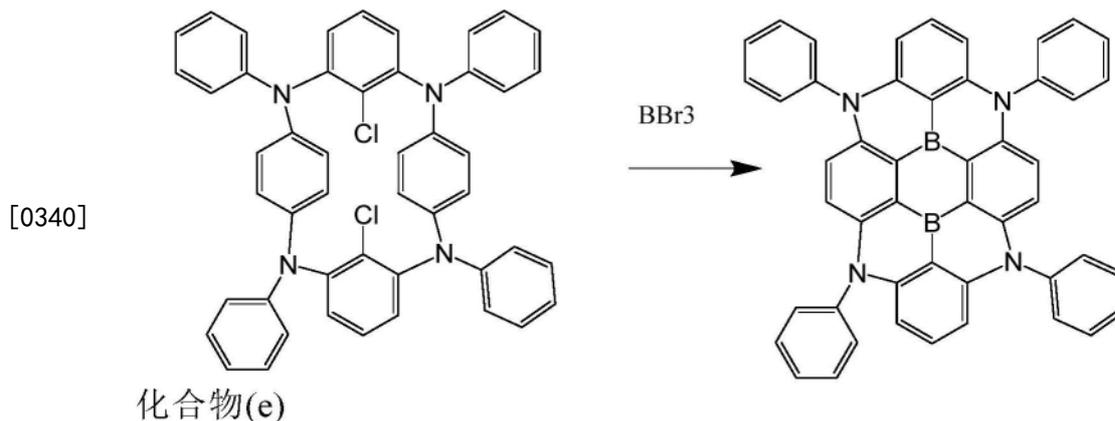


[0337] 在2L四颈烧瓶中,将13.26g (20mmol, 1当量) 的N3-[4-(N-(3-苯胺基-2-氯-苯基)

苯胺基) 苯基]-2-氯-N1,N3-二苯基-苯-1,3-二胺与4.7g (20mmol, 3当量) 的1-4二溴苯和5.3g (60mmol, 3当量) 的叔丁醇钠混合在150ml无水甲苯中并脱气30分钟。然后,将0.73g (0.8mmol, 0.04eq) 的Pd (dba) 2和2.9ml (1-M甲苯溶液, 0.6mmol, 0.08当量) 的三叔丁基膦加入混合物中,将其加热回流过夜。当反应完成时,将混合物冷却至室温并用500ml水萃取。然后水相用甲苯洗涤三次,合并的有机相经硫酸钠干燥并用旋转蒸发仪除去溶剂。将棕色残余物与约200ml甲苯混合并经硅胶过滤。为了进一步纯化,从甲苯/庚烷中进行重结晶。

[0338] 产率为6g (8.2mmol), 相当于理论值的41%。¹H-NMR后的纯度为约88%。

[0339] f) 络合



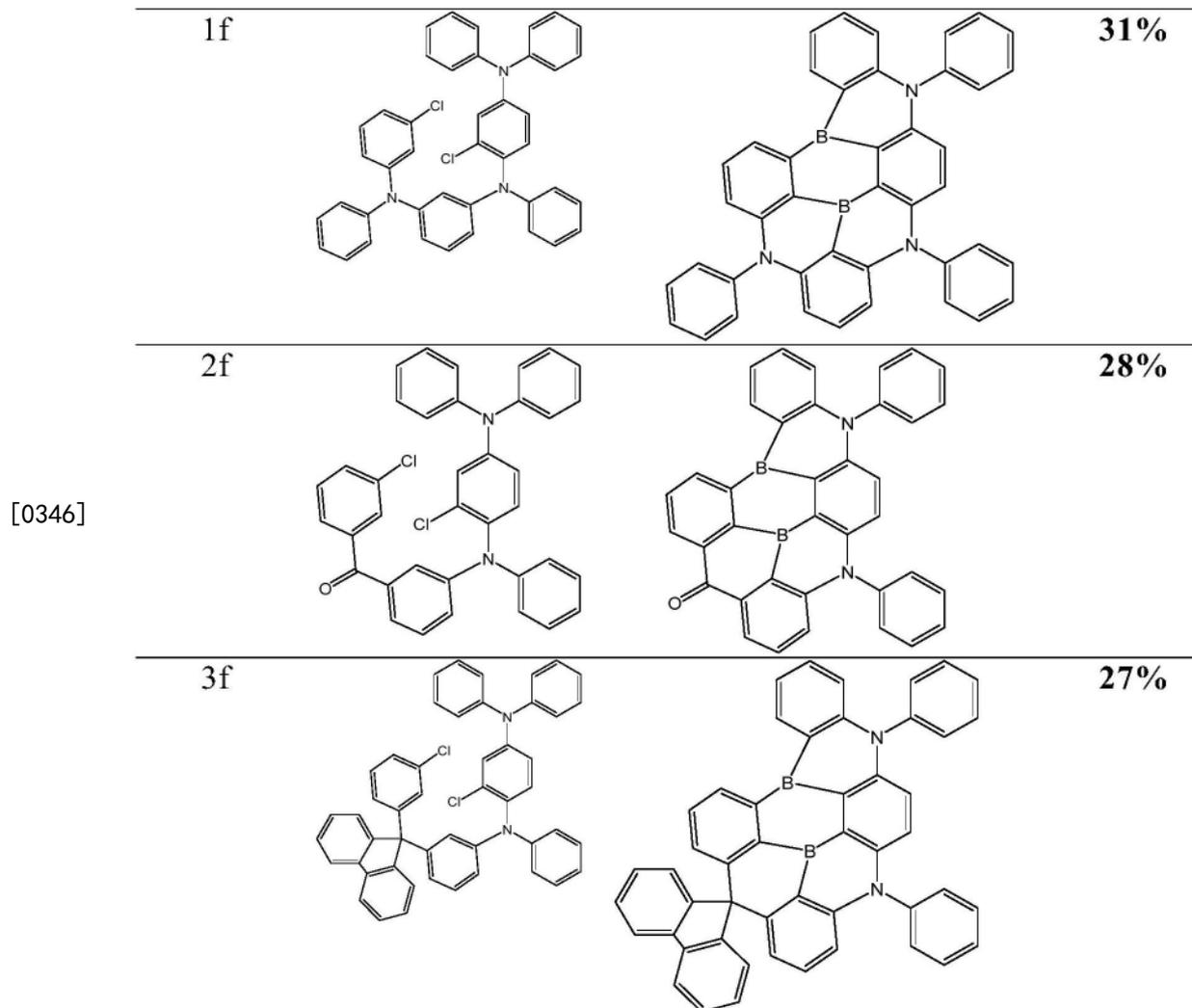
[0341] 在-30℃下在氮气气氛下将31.6ml (1.70M, 53.7mmol) 的叔丁基锂的戊烷溶液缓慢加入到33g (44.7mmol) 的化合物(e) 于150ml叔丁基苯中的溶液中。在60℃下搅拌2小时后,在真空下除去戊烷。在-30℃加入5.1ml (53.9mmol) 的三溴化硼后,将反应混合物在室温下搅拌0.5小时。然后,在0℃加入15.6ml (91.1mmol) 的N-二异丙基乙胺,然后将反应混合物加热至室温。在120℃搅拌3小时后,将反应混合物冷却至室温。将13.0g乙酸钠于100ml水和50ml乙酸乙酯中的水溶液加入到反应混合物中。分离水层并用100ml乙酸乙酯萃取。合并的有机相在真空下浓缩。将残余物溶解在甲苯中并用硅胶垫过滤(洗脱液:甲苯)。真空除去溶剂。

[0342] 使残余物从甲苯/庚烷中重结晶,最后通过升华纯化。

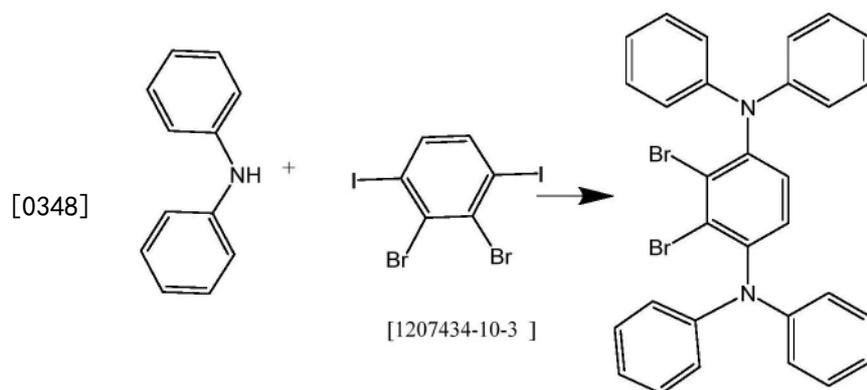
[0343] 产率为9.2g (13.4mmol), 相当于理论值的30%。¹H-NMR后的纯度为约99.9%。

[0344] 可以类似地获得以下化合物:

[0345]	反应物 1	产物	产率
--------	-------	----	----



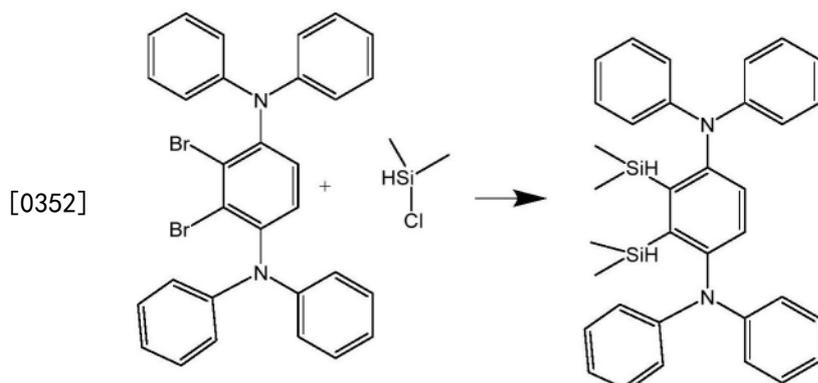
[0347] g) 2,3-二溴-N1,N1,N4,N4-四苯基-苯-1,4-二胺



[0349] 将33g (200mmol, 2当量) 的二苯二胺置于2L四颈烧瓶中并与48g (100mmol, 3当量) 的2,3-二溴-1,4-二碘苯和28g (300mmol, 1当量) 的叔丁醇钠在150ml无水甲苯中混合并脱气30分钟。然后,加入1.34g (6mmol, 0.03eq) 的Pd(OAc)₂和5.78g (10mmol, 0.05eq) 的Xantphos并将混合物加热过夜至110℃。当反应完成时,将混合物冷却至室温并用500ml水萃取。然后水相用甲苯洗涤三次,合并的有机相经硫酸钠干燥并在旋转蒸发仪上除去溶剂。将棕色残余物与约200ml甲苯混合并经硅胶过滤。为了进一步纯化,从甲苯/庚烷中进行重结晶。

[0350] 产率为39g (69mmol), 相当于理论值的71%。¹H-NMR后的纯度为约87%。

[0351] h) 2,3-双(二甲基甲硅烷基)-N1,N1,N4,N4-四苯基-苯-1,4-二胺

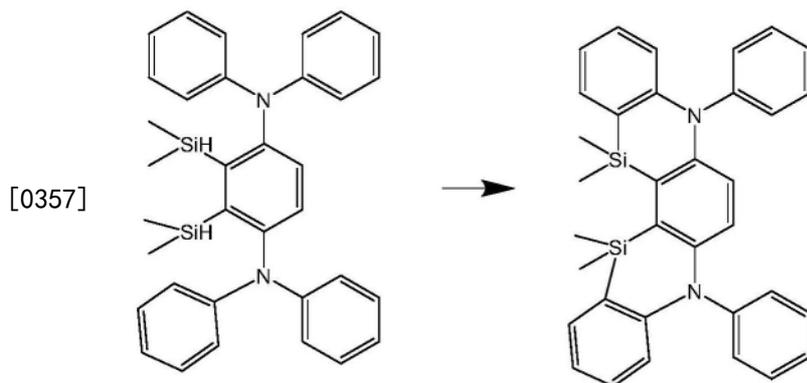


[0353] 在-78℃下将n-BuLi的己烷溶液(13.2ml, 1.6M, 21mmol)滴加到5.7g (10mmol)的2,3-二溴-N1,N1,N4,N4-四苯基-苯-1,4-二胺于新鲜蒸馏THF(50ml)的溶液中。然后将反应混合物搅拌1.5小时并加入2.6ml (24mmol)的氯二甲基硅烷。

[0354] 将反应混合物在室温下加热过夜并在室温下搅拌。然后,混合物用水(15ml)淬灭并用CH₂Cl₂(3×50ml)萃取。有机相用无水Na₂SO₄干燥并真空浓缩。粗产物通过硅胶快速柱色谱法纯化。

[0355] 产率为4.8g (9.1mmol), 相当于理论值的91%。¹H-NMR后的纯度为约87%。

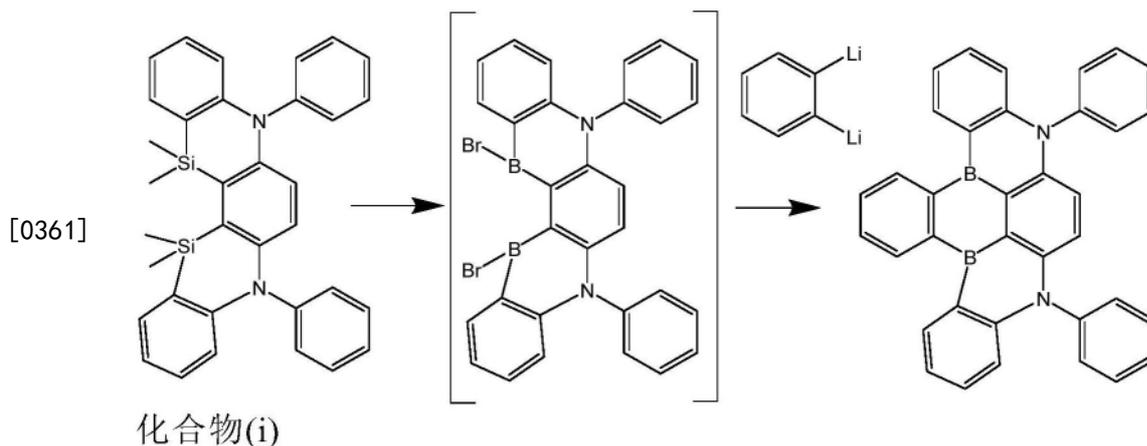
[0356] i) 环化



[0358] 将26g (50mmol)的2,3-双(二甲基甲硅烷基)-N1,N1,N4,N4-四苯基-苯-1,4-二胺、32ml (250mmol)的3,3-二甲基-1-丁烯、230mg (0.25mmol)的RhCl(PPh₃)₃和500ml的1,4-二噁烷的混合物在135℃下搅拌24小时。然后在真空下除去溶剂并通过硅胶柱色谱法分离产物。

[0359] 产率为23.9g (45mmol), 相当于理论值的93%。¹H-NMR后的纯度为约91%。

[0360] j) 环化



[0362] 在室温下将10ml (26.4g, 105mmol) 的 BBr_3 加入到10.4g (20mmol) 的化合物(i) 于200ml无水 CH_2Cl_2 中的溶液中。在相同温度下搅拌4.5小时后,将混合物在50℃下真空浓缩。

[0363] 将所得混合物溶解在70ml无水甲苯中。在0℃溶液下,将20ml (1M溶液, 20mmol) 的二碘苯和t-BuLi在THF中合成的新鲜制备的1,2-苯二锂溶液加入到该溶液中。在50℃搅拌20小时后,将混合物与饱和 NH_4Cl 水溶液混合。分离有机层,并且水层用 CH_2Cl_2 萃取三次。合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥,过滤并减压浓缩。

[0364] 产物在甲苯中重结晶,最后通过升华纯化。

[0365] 产率为8g (15.9mmol), 相当于理论值的80%。 1H -NMR后的纯度为约99.9%。

[0366] B) OLED的制造

[0367] OLED的制造是基于例如在WO 04/058911中描述并且适于个别条件(例如,层厚度变化以实现最佳效率或颜色)的工艺。

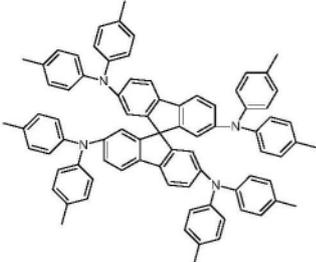
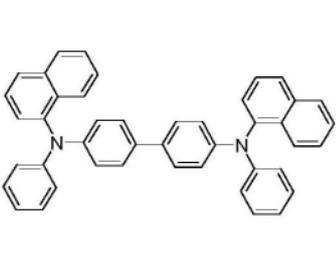
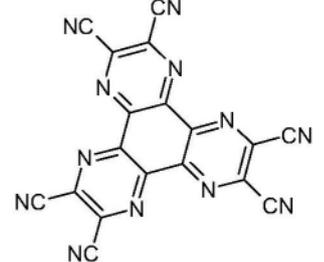
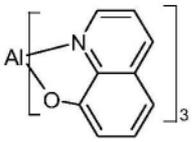
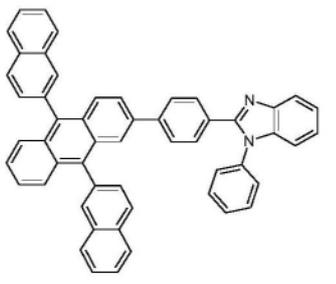
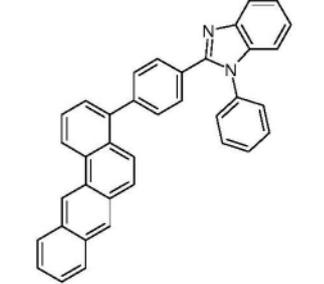
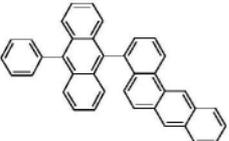
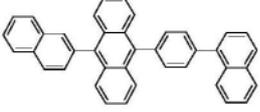
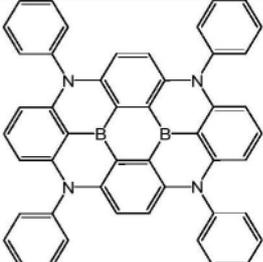
[0368] 涂有结构化ITO(氧化锡铟)的玻璃板形成OLED的基底。原则上,所述OLED具有以下层结构:基底/空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL1) 60nm/空穴传输层(HTL2) 20nm/发光层(EML) 30nm/电子传输层(ETL) 20nm,最后是阴极。所有材料都是在真空室中通过热气相沉积施加的。此处的发光层始终由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)组成,所述发光掺杂剂(发光体)通过共蒸发以一定的体积比例与所述一种或多种基质材料混合。阴极由1nm薄的LiF层和沉积在其上的100nm Al层形成。表1显示了用于构建OLED的材料的化学结构。

[0369] 所述OLED通过标准方法表征。为此目的,测定电致发光谱,从呈现郎伯辐射特性的电流-电压-发光密度特性计算作为发光密度函数的效率(以cd/A计量)、功率效率(以lm/W计量)和工作电压(V)。电致发光谱是在 $1000cd/m^2$ 的发光密度下确定,并确定CIE 1931x和y颜色坐标。寿命定义为 $6000cd/m^2$ (对于蓝色发光OLED)或 $25000cd/m^2$ (对于绿色发光OLED)的初始发光密度除以2之后的时间。

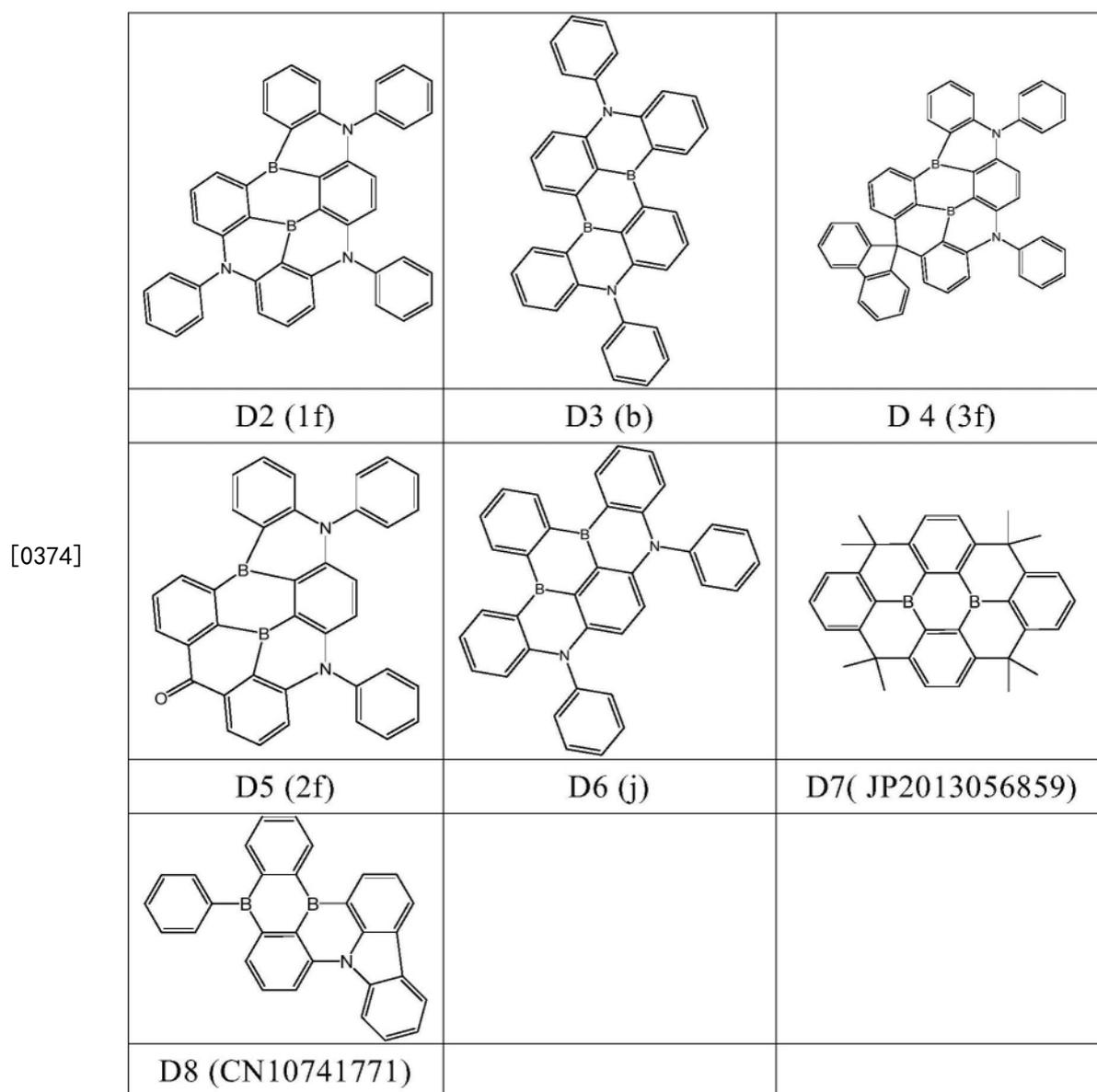
[0370] 表2和表3总结了一些OLED(实施例E1至E10)的结果。实施例E1和E2的化合物用作本发明的主体材料或用于绿光发光的发光体材料。实施例E4、E5、E6、E7、E9和E10的化合物用作本发明的主体材料或蓝色发光体材料。

[0371] 从表2和表3中总结的结果可以看出,与目前工艺水平的OLED相比,本发明的OLED导致显著改善的寿命。此外,通过更深蓝色坐标,与目前工艺水平的OLED相比,获得相当或甚至更高的效率。

[0372] 表1

		
<p>HTM1</p>	<p>HTM 2</p>	<p>HIM</p>
		
<p>ETM1</p>	<p>ETM 2</p>	<p>ETM3</p>
		
<p>H2</p>	<p>H1</p>	<p>D1 (f)</p>

[0373]



[0375] 表2

实施例	EML	ETL	颜色	在 1000 cd/m ² 下的效率 (cd/A)	在 1000 cd/m ² 下的电压 (V)	CIE	在 25000 cd/m ² 下的寿命 (h)
E1	H1 + 9% D1	ETM2	绿色	17.1	4.2	x=0.29 / y=0.61	300
E2	H1 + 9% D2	ETM2	绿色	18.3	4.3	x=0.29 / y=0.60	320
E3 (比较性)	H1 + 9% D7	ETM2	绿色	15.2	4.9	x=0.29 / y=0.60	188

[0377] 表3

[0378]

实施例	EML	ETM	颜色	在 1000 cd/m ² 下的 效率 (cd/A)	在 1000 cd/m ² 下 的电压 (V)	CIE	在 6000 cd/m ² 下 的寿命 (h)
E4	H1 + 5% D3	ETM1	蓝色	4.8	5.2	x=0.14 / y=0.15	190
E5	H2 + 5% D4	ETM1	蓝色	4.3	5.0	x=0.15 / y=0.16	185
E6	H2 + 5% D5	ETM1	蓝色	4.7	5.1	x=0.16 / y=0.10	200
E7	H2 + 5% D6	ETM1	蓝色	4.4	5.0	x=0.16 / y=0.10	200
E8 (比较 性)	H2 + 5% D8	ETM1	蓝色	4.0	5.6	x=0.16 / y=0.10	120
E9	H1 + 5% D6	H2 (50%) + ETM3 (50%)	蓝色	5.1	4.3	x=0.14 / y=0.16	270
E10	H2 + 5% D3	H2 (50%) + ETM3 (50%)	蓝色	5.3	4.4	x=0.15 / y=0.15	250