



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109311784 B

(45) 授权公告日 2022.03.25

(21) 申请号 201780038216.9

(22) 申请日 2017.07.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109311784 A

(43) 申请公布日 2019.02.05

(30) 优先权数据
16178596.9 2016.07.08 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.12.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/066712 2017.07.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/007421 EN 2018.01.11

(73) 专利权人 默克专利有限公司
地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 鲁文·林格
拉拉-伊莎贝尔·罗德里格斯

塞巴斯汀·迈耶 霍尔格·海尔
米丽娅姆·恩盖尔 阿伦·莱克纳

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.
C07C 13/62 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

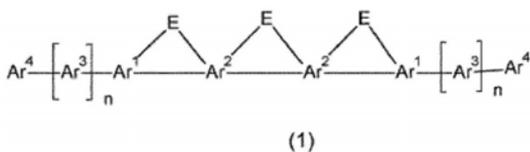
(56) 对比文件
CN 105636944 A, 2016.06.01
CN 107848911 A, 2018.03.27
CN 101495535 A, 2009.07.29
US 2015/0255724 A1, 2015.09.10
TW 201434876 A, 2014.09.16
US 2007/0141389 A1, 2007.06.21
CN 101228250 A, 2008.07.23

审查员 包秀秀

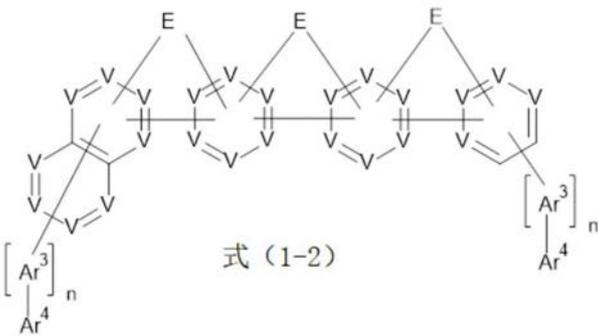
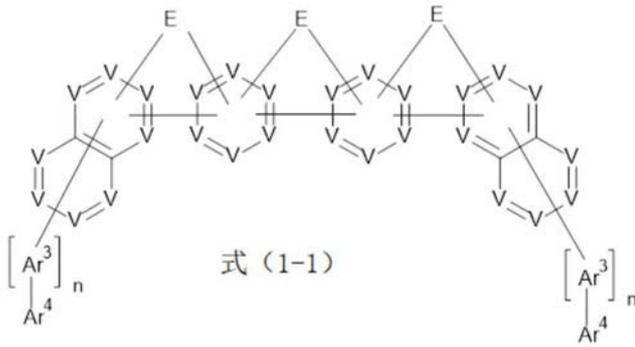
权利要求书11页 说明书107页

(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,所述式(1)化合物适用于电子器件中,特别是有机电致发光器件中,以及涉及电子器件,所述电子器件包括这些化合物。



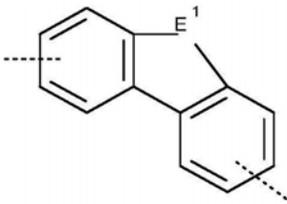
1. 一种式 (1-1) 或 (1-2) 的化合物,



其中以下适用于所使用的符号和标记:

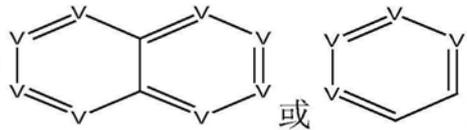
V是CR¹, 其中当V与基团Ar³或与基团E键合时, V是C;

Ar³在每次出现时相同地或不同地表示具有5个至25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以被一个或多个基团R¹取代; 其中至少一个基团Ar³表示式 (Ar3-2) 的基团,



(Ar3-2)

其中式 (Ar3-2) 中的虚线键表示与相邻的

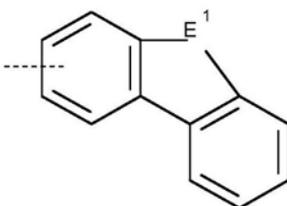


或

和与基团

Ar³或Ar⁴键合; 并且式 (Ar3-2) 的基团可在每个自由位置处被基团R¹取代;

Ar⁴表示式 (Ar4-2) 的基团,



(Ar4-2)

其中式 (Ar4-2) 中的虚线键表示与Ar³键合;并且其中式 (Ar4-2) 的基团可在每个自由位置处被基团R¹取代;

E¹选自 -C(R⁰)₂-、-C(R⁰)₂-C(R⁰)₂-、-O-、-S- 和 -N(R⁰)-;

E在每次出现时相同地或不同地选自 -C(R⁰)₂-、-C(R⁰)₂-C(R⁰)₂-、-O-、-S- 和 -N(R⁰), 并且两个基团E可以相对于彼此处于顺位或反位;

R⁰、R¹在每次出现时相同地或不同地表示H,D,F,Cl,Br,I,CHO,CN,N(Ar⁵)₂,C(=O)Ar⁵,P(=O)(Ar⁵)₂,S(=O)Ar⁵,S(=O)₂Ar⁵,NO₂,Si(R²)₃,B(OR²)₂,OSO₂R²,具有1个至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个至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R²取代,其中在每种情况下,一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R²)、SO、SO₂、O、S或CONR²代替并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,具有5个至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以被一个或多个基团R²取代,或具有5个至40个芳族环原子的芳氧基,所述芳氧基可以被一个或多个基团R²取代,其中两个相邻的取代基R⁰和/或两个相邻的取代基R¹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以被一个或多个基团R²取代;

R²在每次出现时相同地或不同地表示H,D,F,Cl,Br,I,CHO,CN,N(Ar⁵)₂,C(=O)Ar⁵,P(=O)(Ar⁵)₂,S(=O)Ar⁵,S(=O)₂Ar⁵,NO₂,Si(R³)₃,B(OR³)₂,OSO₂R³,具有1个至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个至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R³取代,其中在每种情况下,一个或多个不相邻的CH₂基团可以被R³C=CR³、C≡C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R³)、SO、SO₂、O、S或CONR³代替并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,具有5个至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以被一个或多个基团R³取代,或具有5个至60个芳族环原子的芳氧基,所述芳氧基可以被一个或多个基团R³取代,其中两个相邻的取代基R²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以被一个或多个基团R³取代;

R³在每次出现时相同地或不同地表示H,D,F,Cl,Br,I,CN,具有1个至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个至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,一个或多个不相邻的CH₂基团可以被SO、SO₂、O、S代替,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br或I代替,或具有5个至24个C原子的芳族或杂芳族环系;

Ar⁵是具有5个至24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还可以被一个或多个基团R³取代;

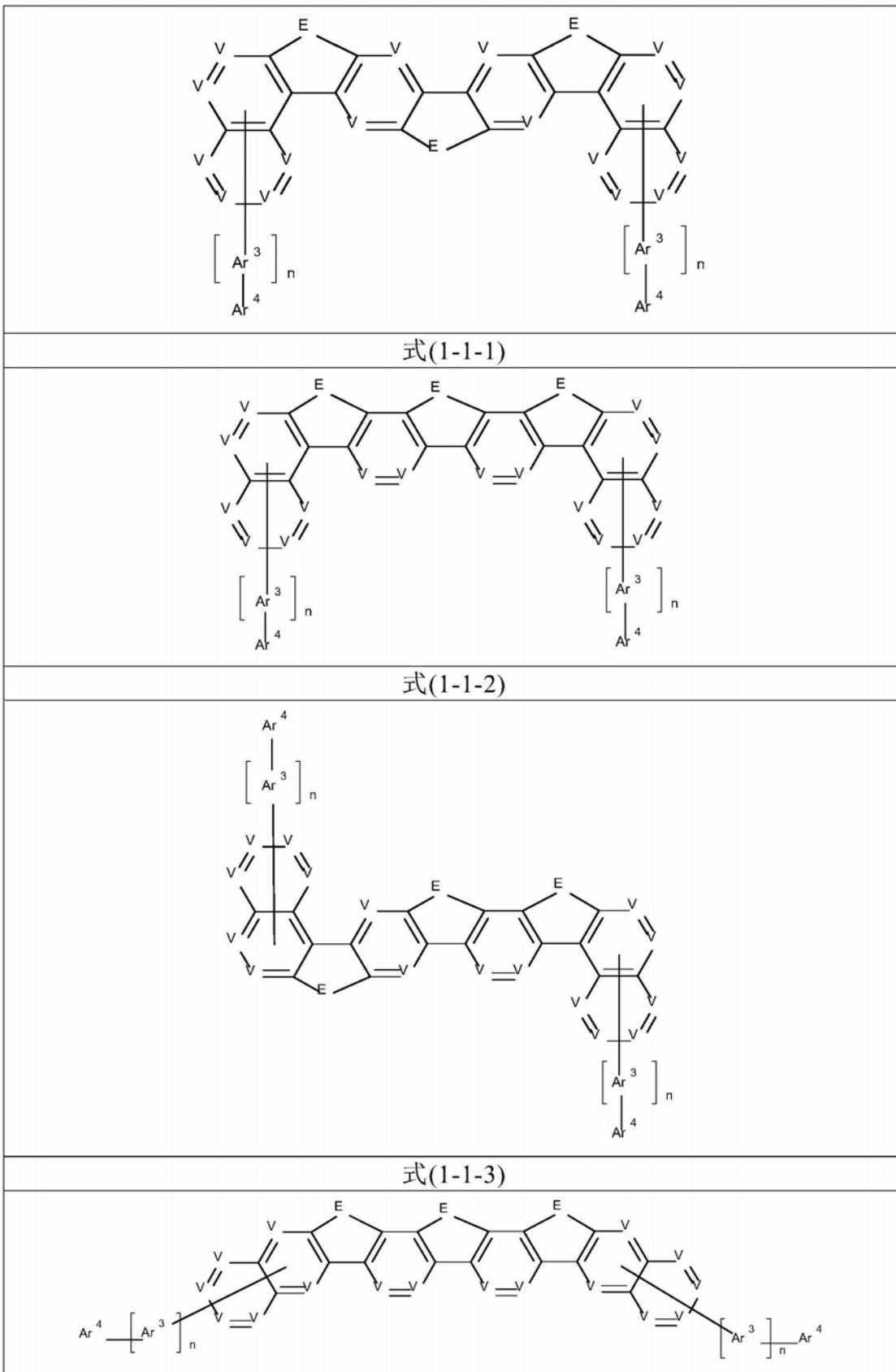
n是1至20的整数。

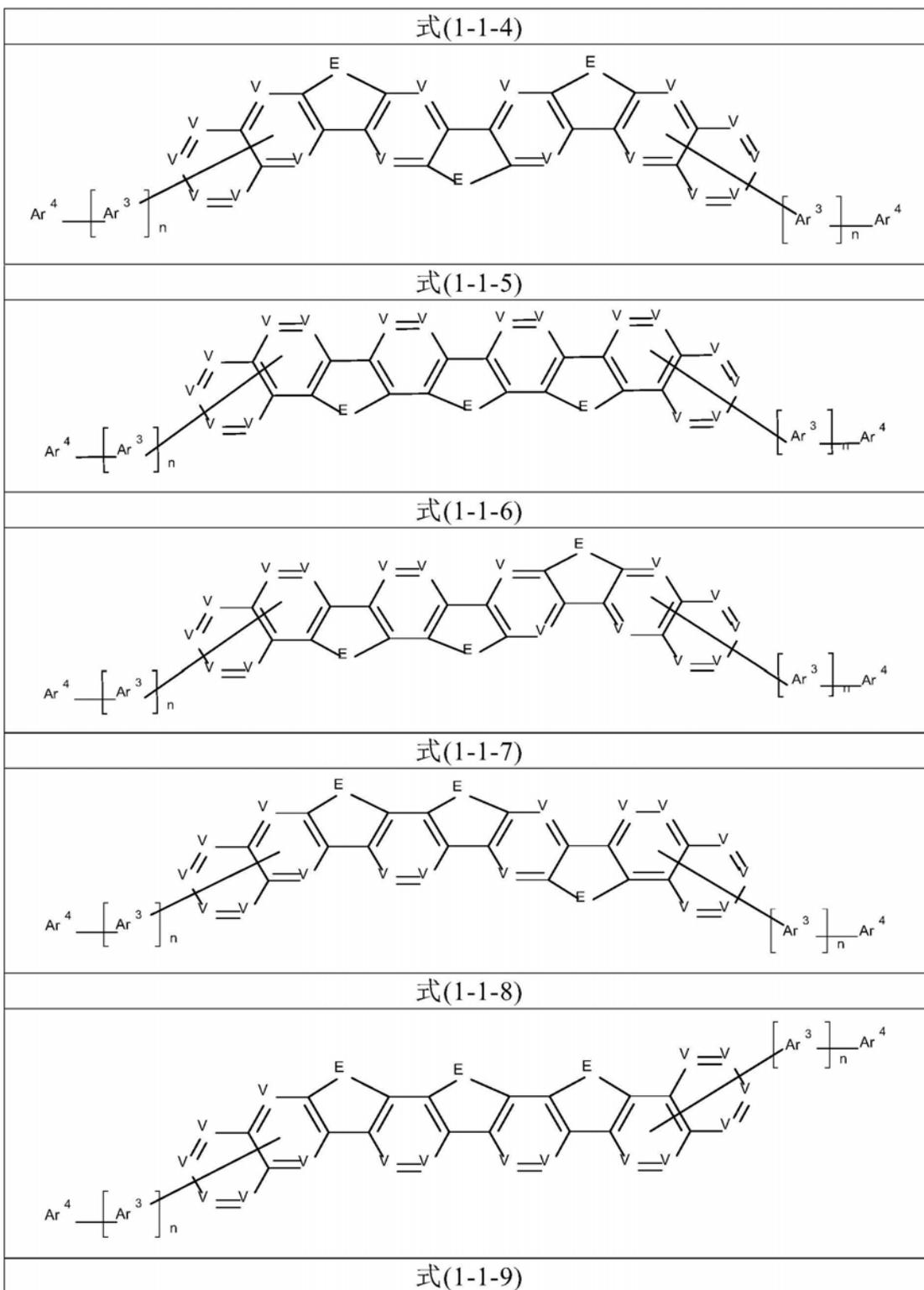
2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于n是2至8的整数。

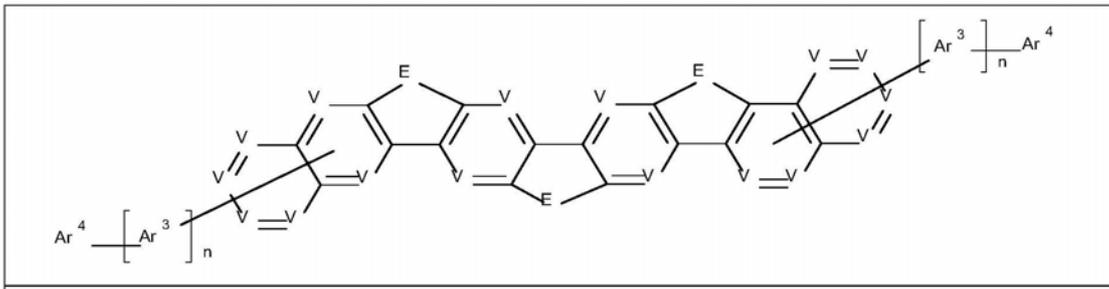
3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述式 (1-1) 或 (1-2) 的化合物含有至少一个基团R⁰或R¹,所述R⁰或R¹表示具有2个至40个C原子的直链烷基基团或具有3个至40个C原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R²取代。

4. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述式 (1-1) 或 (1-2) 的化合物选自式

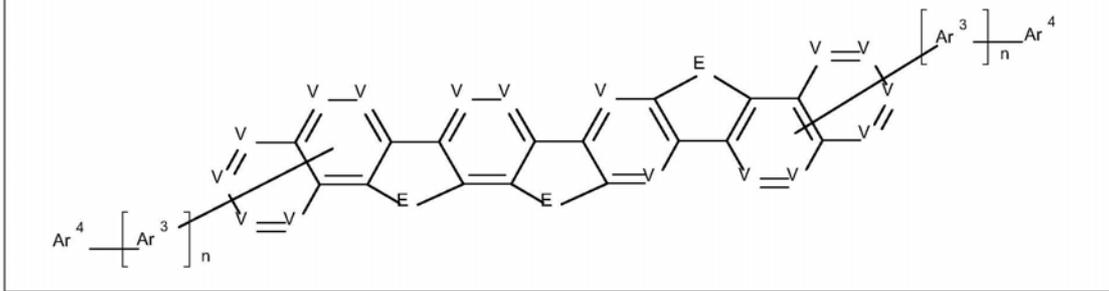
(1-1-1) 至式 (1-1-11) 和式 (1-2-1) 至式 (1-2-7) 的化合物:



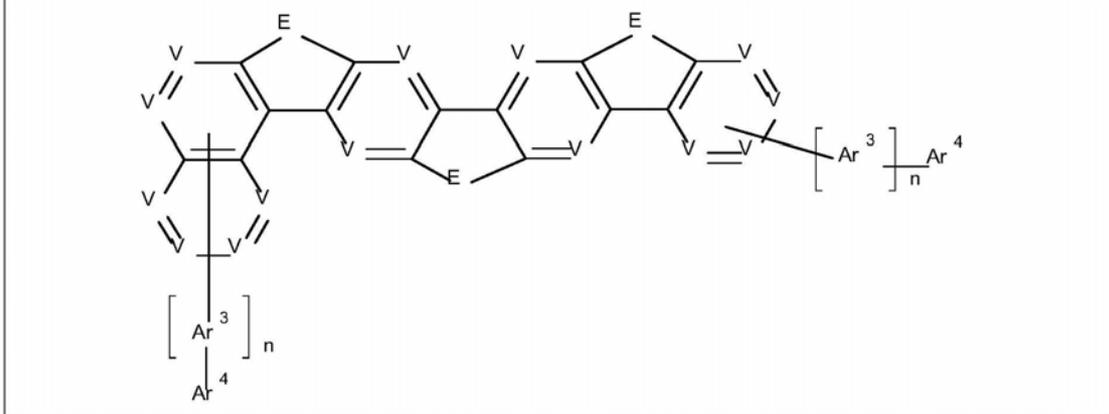




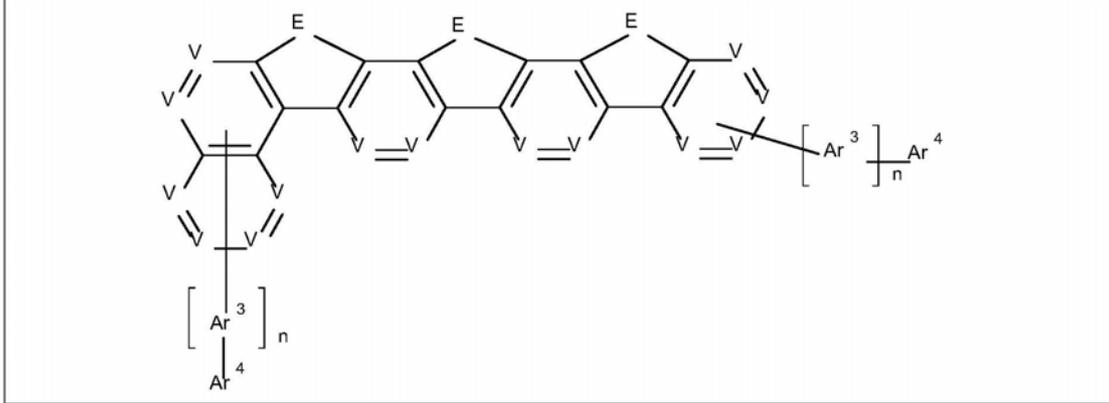
式(1-1-10)



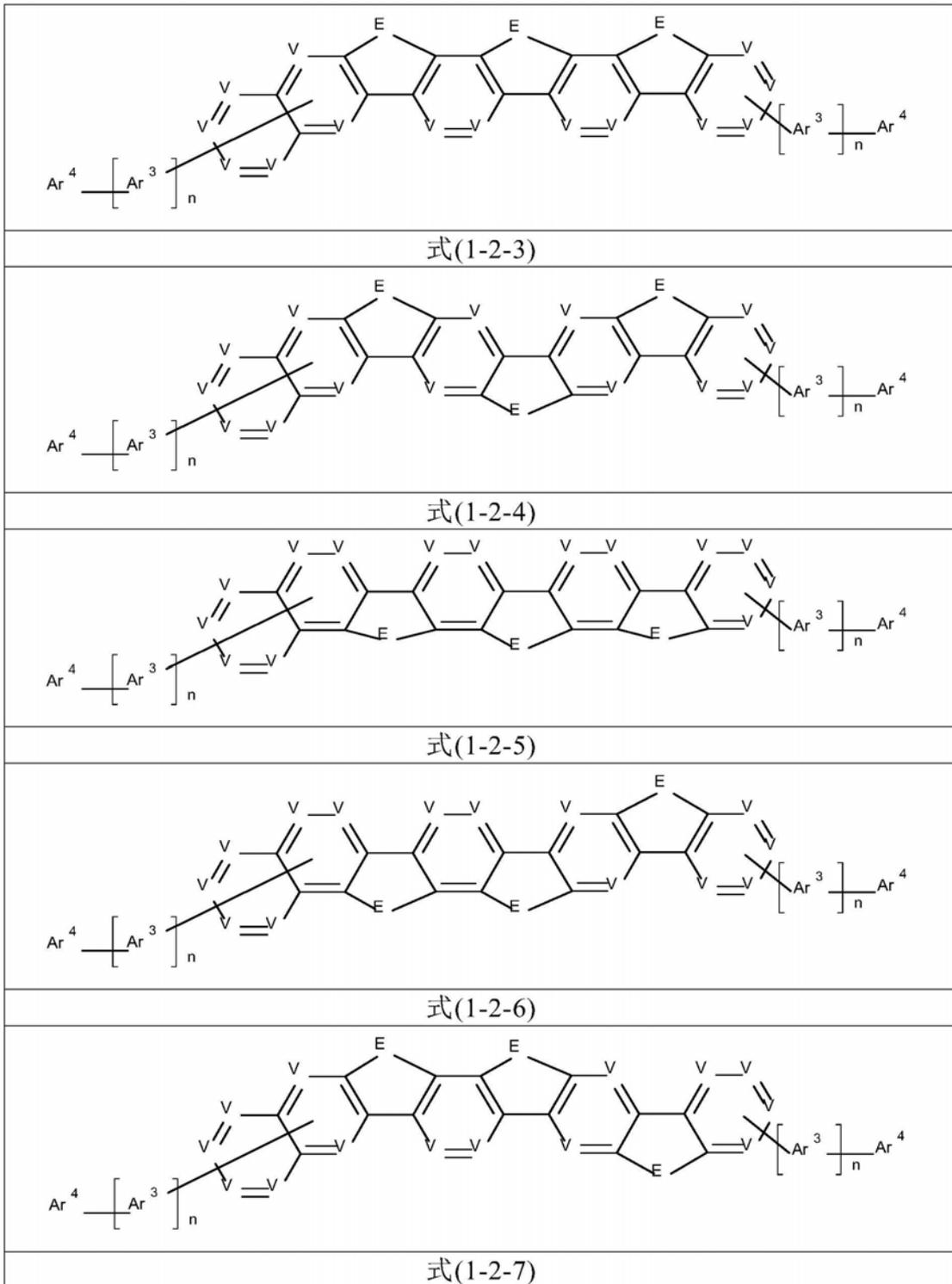
式(1-1-11)



式(1-2-1)

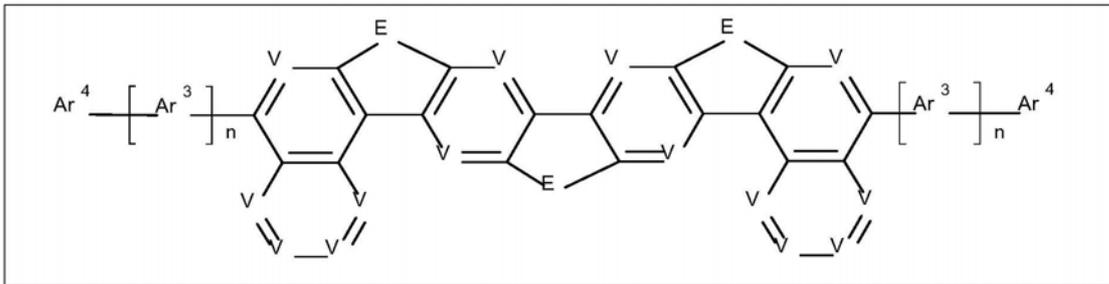


式(1-2-2)

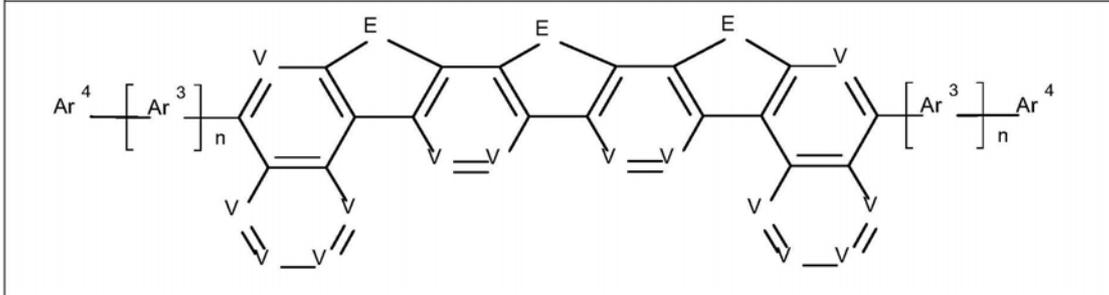


其中符号E、Ar³、Ar⁴以及标记n具有与权利要求1中的相同的含义，并且符号V具有与权利要求1中的相同的含义。

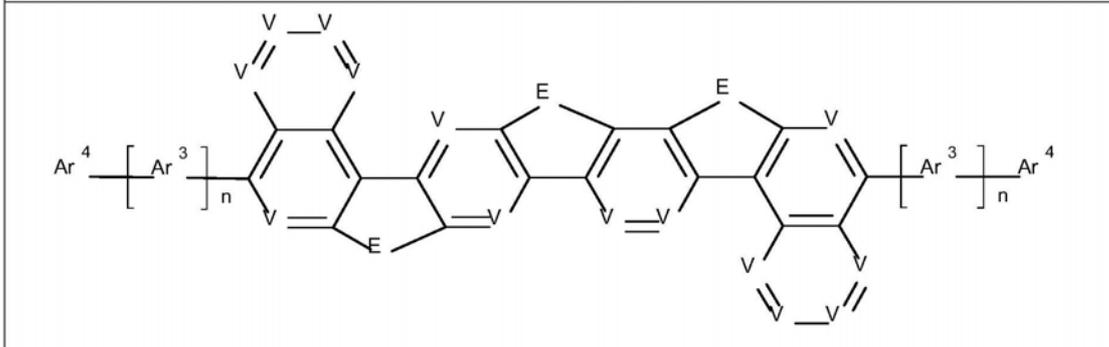
5. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于所述式(1-1)或(1-2)的化合物选自式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)和式(1-2-1-a)至式(1-2-7-a)的化合物：



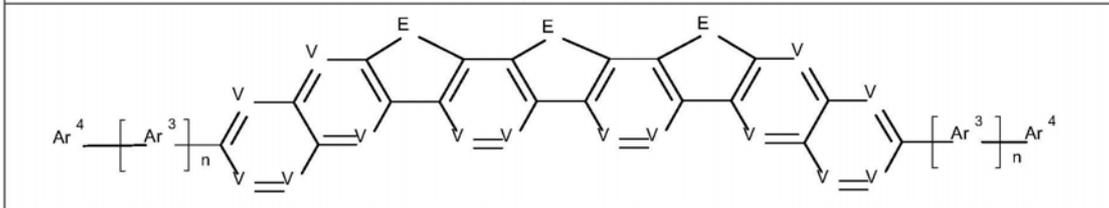
式(1-1-1-a)



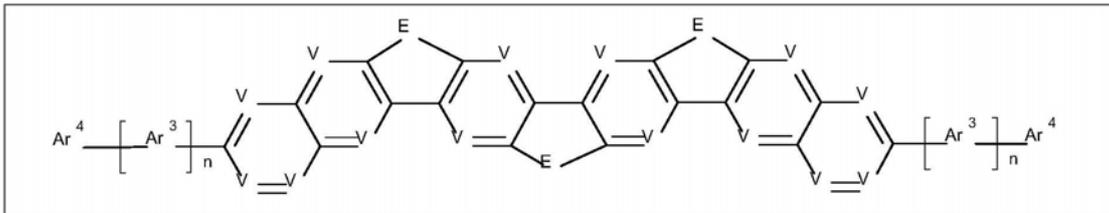
式(1-1-2-a)



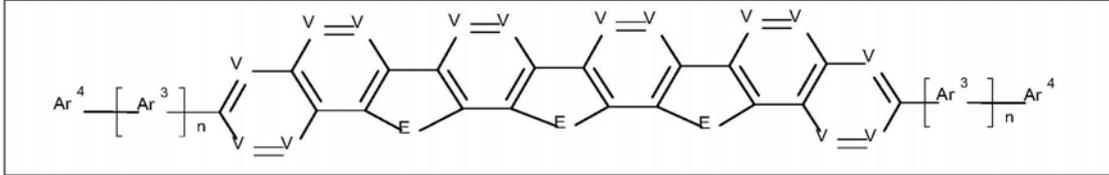
式(1-1-3-a)



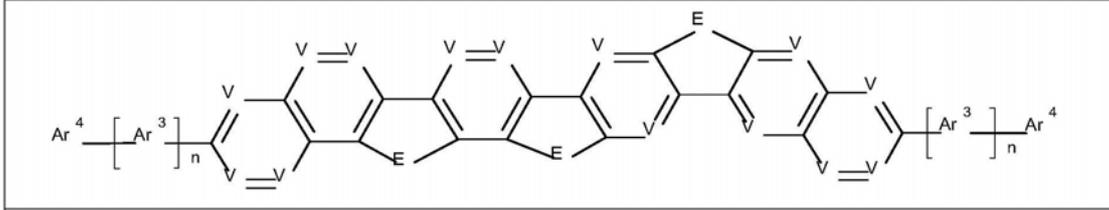
式(1-1-4-a)



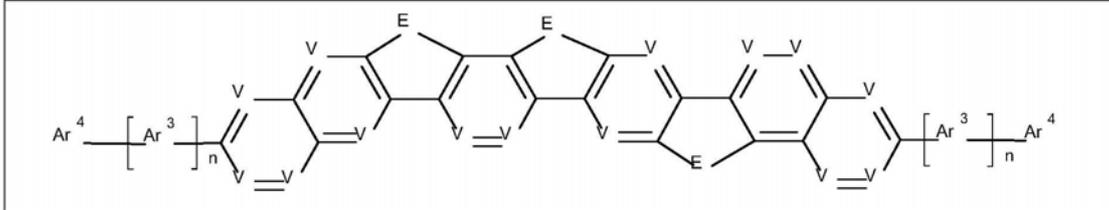
式(1-1-5-a)



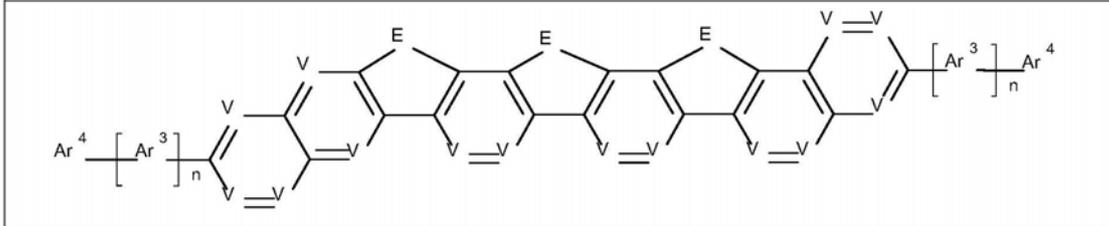
式(1-1-6-a)



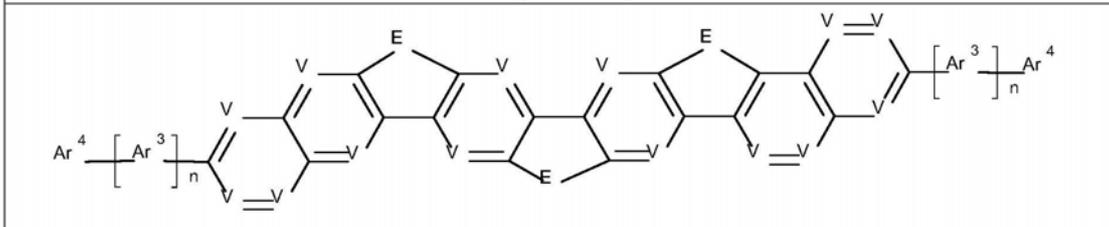
式(1-1-7-a)



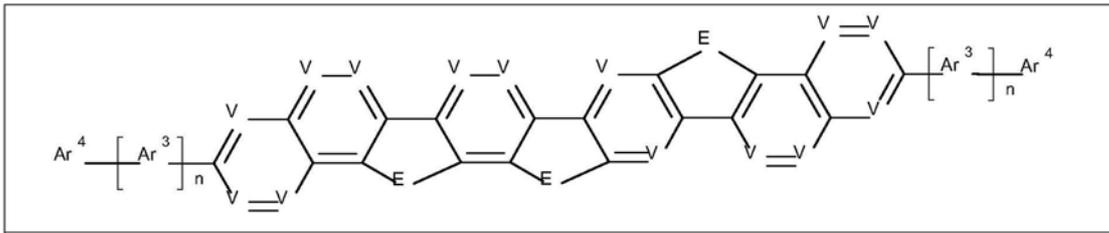
式(1-1-8-a)



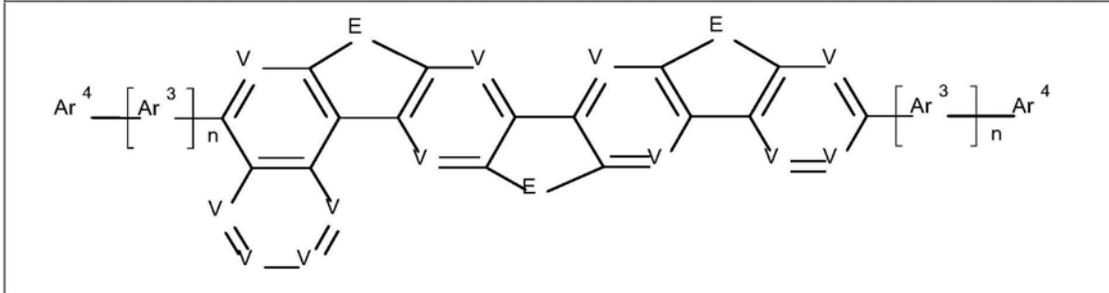
式(1-1-9-a)



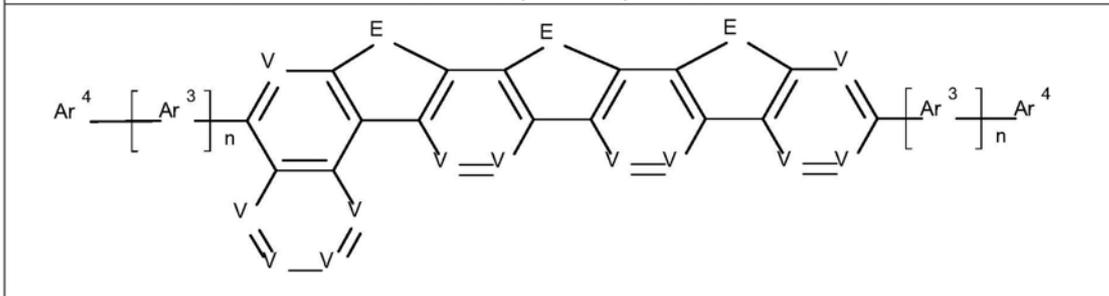
式(1-1-10-a)



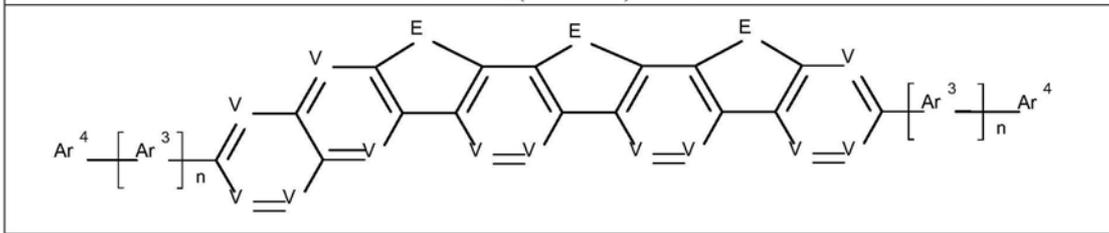
式(1-1-11-a)



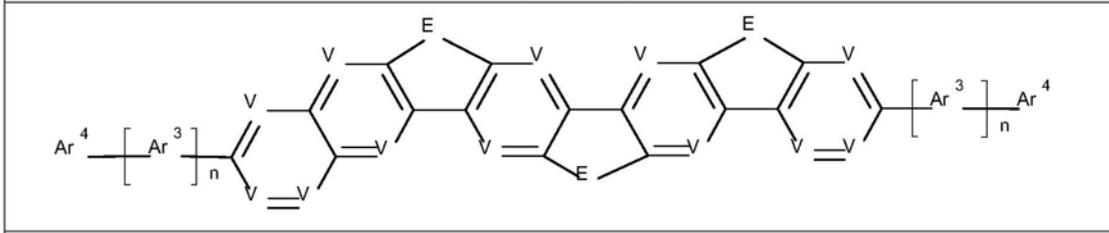
式(1-2-1-a)



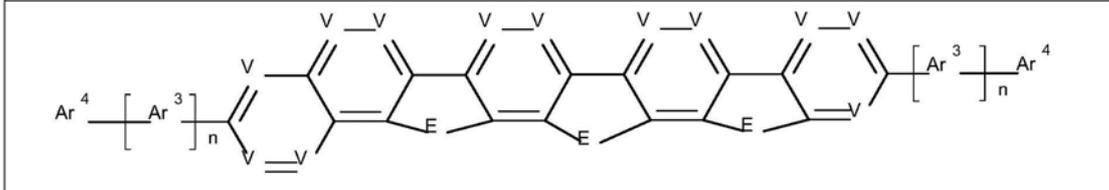
式(1-2-2-a)

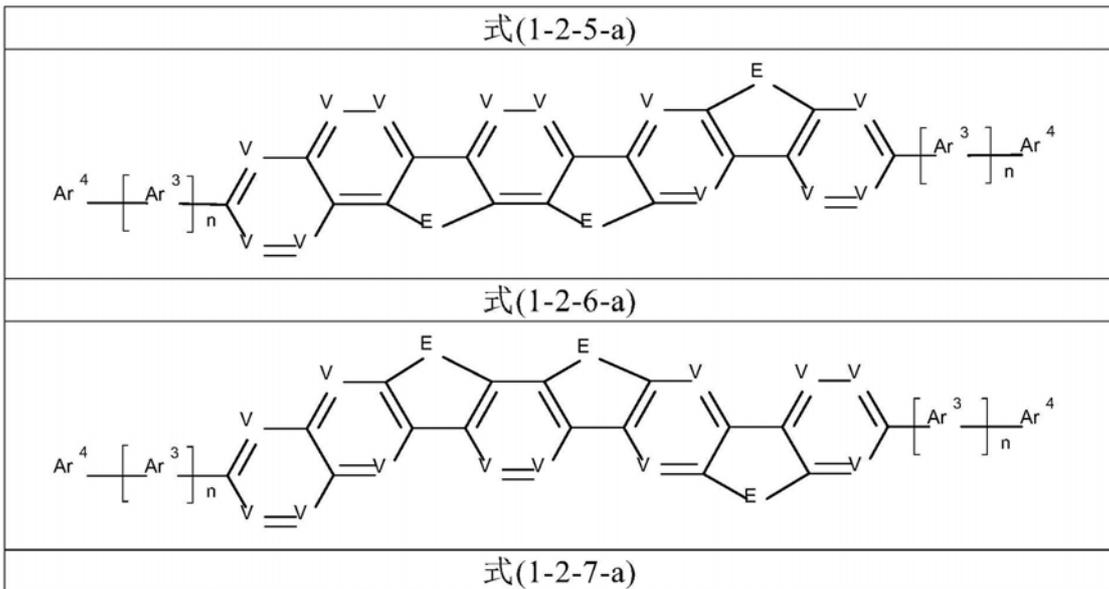


式(1-2-3-a)



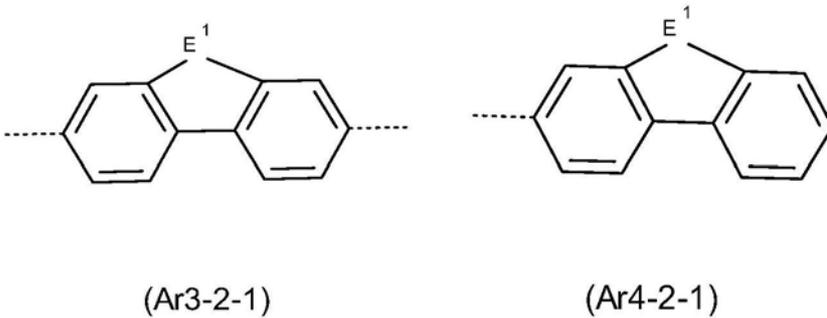
式(1-2-4-a)





其中符号E、Ar³、Ar⁴以及标记n具有与权利要求1中的相同的含义，并且符号V具有与权利要求1中的相同的含义。

6. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于至少一个基团Ar³表示式(Ar3-2-1)的基团和/或至少一个基团Ar⁴表示式(Ar4-2-1)的基团：



其中

-式(Ar3-2-1)中的虚线键表示与相邻的 或 和与基团Ar³

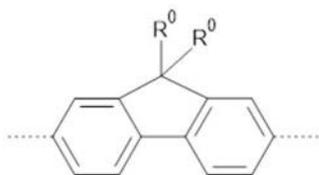
或Ar⁴键合；

-式(Ar4-2-1)中的虚线键表示与Ar³键合；

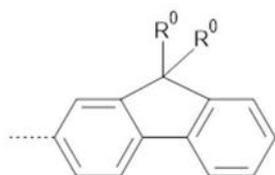
-E¹具有与权利要求1中的相同的含义；并且

-式(Ar3-2-1)和式(Ar4-2-1)的基团可以在每个自由位置处被基团R¹取代，所述R¹具有与权利要求1中的相同的含义。

7. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于至少一个基团Ar³表示式(Ar3-2-1b)的基团和/或至少一个基团Ar⁴表示式(Ar4-2-1b)的基团：

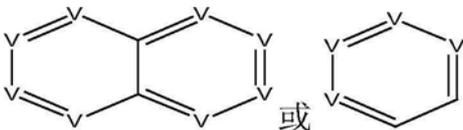


式 (Ar3-2-1b)



式 (Ar4-2-1b)

其中

-式 (Ar3-2-1b) 中的虚线键表示与相邻的  或与基团

Ar³或Ar⁴键合;

-式 (Ar4-2-1b) 中的虚线键表示与Ar³键合;

-R⁰具有与权利要求1中的相同的含义;并且

-式 (Ar3-2-1b) 和式 (Ar4-2-1b) 的基团可以在每个自由位置处被基团R¹取代,所述R¹具有与权利要求1中的相同的含义。

8. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于E表示-C(R⁰)₂-。

9. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于R⁰在每次出现时相同地或不同地表示H,D,F,CN,Si(R²)₃,具有1个至10个C原子的直链烷基基团或具有3个至10个C原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R²取代,其中在每种情况下,一个或多个H原子可以被F代替,或具有5个至40个芳族环原子的芳基或杂芳基,所述芳基或杂芳基在每种情况下可以被一个或多个基团R²取代,其中两个相邻取代基R⁰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以被一个或多个基团R²取代。

10. 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9中的任一项所述的化合物,其中一个或多个形成所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键可以位于式(1-1)或(1-2)中被R¹取代的任何所期望的位置处。

11. 一种制剂,所述制剂包含至少一种根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物或至少一种根据权利要求10所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子以及至少一种溶剂。

12. 一种电子器件,所述电子器件包括至少一种根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物或至少一种根据权利要求10所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子,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、有机感光器、有机场猝熄器件、发光电化学电池、有机激光二极管以及有机等离子体发射器件。

13. 根据权利要求12所述的电子器件,所述电子器件是有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物或根据权利要求10所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子用作荧光发光体或用作荧光发光体的基质材料。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种式(1)的化合物、所述化合物用于电子器件中的用途、以及一种包含所述式(1)化合物的电子器件。此外,本发明涉及一种用于制备所述式(1)化合物的方法以及涉及一种包含一种或多种式(1)化合物的制剂。

背景技术

[0002] 用于电子器件中的功能化合物的开发目前是深入研究的主题。目的特别是如下化合物的开发,使用所述化合物可以实现电子器件在一个或多个相关点上的特性改进,例如功率效率、寿命或发射光的色坐标。

[0003] 根据本发明,术语电子器件尤其意指有机集成电路(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、有机感光器、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-laser)以及有机电致发光器件(OLED)。

[0004] 特别令人关注的是提供用于最后提到的被称作OLED的电子器件中的化合物。OLED的一般结构和功能原理是本领域技术人员已知的并且描述于例如US 4539507中。

[0005] 对于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,例如用于显示器件中或用作光源时更是情况如此。在这方面特别重要的是OLED的寿命、效率和工作电压以及实现的色值。特别是在发蓝光OLED的情况下,可在器件的寿命方面进行改进。

[0006] 用于实现所述改进的重要起点是选择用于所述电子器件中的发光体化合物。

[0007] 从现有技术中获知的蓝色荧光发光体有许多化合物,特别是含有一个或多个稠合芳基和/或茛并茛基的芳基胺。其实例是苯并茛并茛胺,例如根据WO 2008/006449的;以及二苯并茛并茛胺,例如根据WO 2007/140847的。

[0008] 例如根据WO 2008/006449和WO 2007/140847,苯并茛并茛衍生物和二苯并茛并茛衍生物也可以用作OLED和其它电子器件中的基质材料。

[0009] 此外,例如根据WO 2006/108497,茛并茛衍生物可以用作OLED和其它电子器件中的空穴传输材料。

[0010] 因此,基于茛并茛衍生物、苯并茛并茛衍生物以及二苯并茛并茛衍生物的化合物在过去几年中已经成功用作OLED中的材料。

[0011] 然而,在发蓝光OLED的情况下,对于寿命、效率以及实现的色值,仍然需要对这种类型的化合物进行进一步改进。更具体地,需要用于OLED的深蓝色荧光发光体,其在颜色深度和窄发光带方面表现出非常好的颜色特性,并且同时在OLED的寿命、效率以及工作电压方面仍然表现出良好的特性。此外,特别是在发蓝光OLED的情况下,需要适用于溶液处理的化合物。

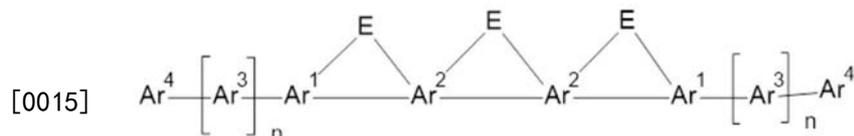
发明内容

[0012] 因此,本发明基于提供适用于电子器件(如OLED)中的化合物的技术目的,所述化

合物可以用作蓝光发光体、用作基质材料和/或用作空穴传输材料,并且适用于溶液处理。

[0013] 在对用于电子器件中的新型化合物进行研究中,现在已经出人意料地发现,如下文所定义的式(1)的化合物非常适用于电子器件中。具体地,它们实现了提供具有深蓝色颜色坐标的发射光的OLED、提供具有长寿命的OLED以及提供在有机溶剂中具有良好溶解性的化合物的上述技术目的中的一个或多个,优选地全部技术目的。

[0014] 因此,本发明涉及一种式(1)的化合物:



式(1)

[0016] 其中以下适用于所使用的符号和标记:

[0017] Ar^1 在每次出现时相同地或不同地表示具有6个至18个芳族环原子的芳基或杂芳基,所述芳基或杂芳基在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代,其中式(1)中的基团 Ar^1 中至少一个具有10个或更多个芳族环原子;

[0018] Ar^2 在每次出现时相同地或不同地表示具有6个芳族环原子的芳基或杂芳基,所述芳基或杂芳基在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代;

[0019] Ar^3 、 Ar^4 在每次出现时相同地或不同地表示具有5个至25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以被一个或多个基团 R^1 取代;

[0020] E在每次出现时相同地或不同地选自 $-BR^0$ 、 $-C(R^0)_2$ 、 $-C(R^0)_2-C(R^0)_2$ 、 $-C(R^0)_2-O$ 、 $-C(R^0)_2-S$ 、 $-R^0C=CR^0$ 、 $-R^0C=N$ 、 $-Si(R^0)_2$ 、 $-Si(R^0)_2-Si(R^0)_2$ 、 $-C(=O)$ 、 $-C(=NR^0)$ 、 $-C(=C(R^0)_2)$ 、 $-O$ 、 $-S$ 、 $-S(=O)$ 、 $-SO_2$ 、 $-N(R^0)$ 、 $-P(R^0)$ 以及 $-P(=O)R^0$,并且两个基团E可以相对于彼此处于顺位或反位;

[0021] R^0 、 R^1 在每次出现时相同地或不同地表示H,D,F,Cl,Br,I,CHO,CN, $N(Ar^5)_2$, $C(=O)Ar^5$, $P(=O)(Ar^5)_2$, $S(=O)Ar^5$, $S(=O)_2Ar^5$, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, OSO_2R^2 ,具有1个至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个至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中在每种情况下,一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 代替并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替,具有5个至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以被一个或多个基团 R^2 取代,或具有5个至40个芳族环原子的芳氧基,所述芳氧基可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中两个相邻的取代基 R^0 和/或两个相邻的取代基 R^1 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以被一个或多个基团 R^2 取代;

[0022] R^2 在每次出现时相同地或不同地表示H,D,F,Cl,Br,I,CHO, CN, $N(Ar^5)_2$, $C(=O)Ar^5$, $P(=O)(Ar^5)_2$, $S(=O)Ar^5$, $S(=O)_2Ar^5$, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 ,具有1个至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个至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^3 取代,其中在每种情况下,一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^3$ 代替并且其中一个或多个H原子可以被D、F、

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、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡啶以及苯并噻二唑。

[0033] 根据本发明的定义,芳氧基意指经由氧原子键合的如上文所定义的芳基。类似的定义适用于杂芳氧基。

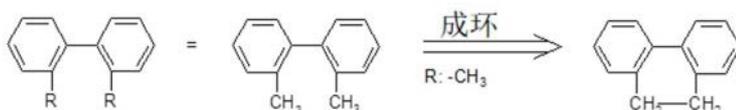
[0034] 在本发明的意义上,芳族环系在环系中含有6个至60个C原子,优选地6个至40个C原子,更优选地6个至20个C原子。在本发明的意义上,杂芳族环系含有5个至60个芳族环原子,优选地5个至40个芳族环原子,更优选地5个至20个芳族环原子,其中至少一个是杂原子。杂原子优选地选自N、O和/或S。在本发明的意义上,芳族或杂芳族环系意指如下的体系,其不一定仅含有芳基或杂芳基,而是其中此外多个芳基或杂芳基可以由非芳族单元(优选地少于除H以外的原子的10%)例如 sp^3 杂化的C、Si、N或O原子, sp^2 杂化的C或N原子或 sp 杂化的C原子连接。因此,例如,诸如9,9'-螺二苄、9,9'-二芳基苄、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系也被认为是本发明的意义上的芳族环系,其中两个或更多个芳基例如由直链或环状的烷基、烯基或炔基或由甲硅烷基连接的体系也是这样。此外,其中两个或更多个芳基或杂芳基经由单键彼此连接的体系,例如,诸如联苯、三联苯或二苯基三嗪的体系,也被认为是本发明的意义上的芳族或杂芳族环系。

[0035] 在每种情况下也可以被如上文所定义的基团取代并且可以经由任何所期望的位置与芳族基团或杂芳族基团连接的具有5个至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系特别意指衍生自以下的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、苝、蒽、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并苝、联苯、联二苯叉、三联苯、联三苯叉、四联苯、苄、螺二苄、二氢菲、二氢苝、四氢苝、顺式茛苄或反式茛苄、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡唑、茛苄咪唑、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、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂苝、2,3-二氮杂苝、1,6-二氮杂苝、1,8-二氮杂苝、4,5-二氮杂苝、4,5,9,10-四氮杂苝、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂吡啶、苯并吡啶、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、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡啶以及苯并噻二唑或这些基团的组合。

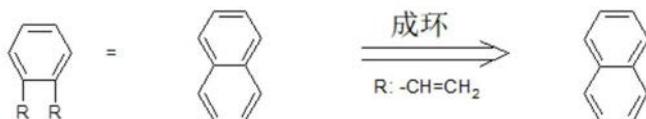
[0036] 出于本发明的目的,其中个别的H原子或 CH_2 基团还可以被上文在所述基团的定义下所提到的基团取代的具有1个至40个C原子的直链烷基或具有3个至40个C原子的支链或环状烷基或具有2个至40个C原子的烯基或炔基优选地意指以下基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有1个至40

个C原子的烷氧基或硫代烷基优选地意指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

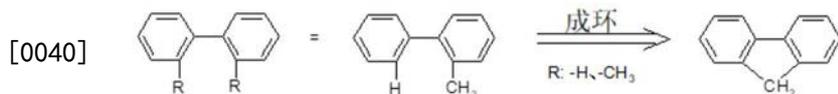
[0037] 出于本申请的目的,两个或更多个基团可以彼此形成环的陈述尤其意指这两个基团由化学键彼此连接。这通过以下方案说明:



[0038]



[0039] 然而,此外,上述陈述还意指在其中这两个基团之一表示氢的情况下,第二基团在与氢原子键合的位置处键合而形成环。这通过以下方案说明:



[0041] 根据一个优选的实施方式,两个相邻基团 Ar^2 与 Ar^1 之间的键和两个相邻基团 Ar^2 之间的键处于对位。

[0042] 根据一个优选的实施方式,n是1至10,更优选地2至8,特别优选地2至4的整数。

[0043] 根据本发明的一个优选的实施方式,式(1)的化合物带有至少一个基团 R^0 或 R^1 , R^0 或 R^1 表示具有2个至40个C原子,优选地3个至20个C原子,非常优选地6个至10个C原子的直链烷基,或具有3个至40个C原子,优选地4个至20个C原子,非常优选地6个至10个C原子的支链或环状的烷基,它们中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代。

[0044] 非常优选的是,式(1)的化合物含有两个相邻的基团 R^0 , R^0 相同地或不同地选自具有2个至40个C原子,优选地3个至20个C原子,非常优选地6个至10个C原子的直链烷基,以及具有3个至40个C原子,优选地4个至20个C原子,非常优选地6个至10个C原子的支链或环状的烷基,它们中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代。

[0045] 还优选的是, Ar^1 在每次出现时相同地或不同地表示具有6个至14个芳族环原子的芳基或杂芳基,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代,其中式(1)中的至少一个基团 Ar^1 具有10个或更多个芳族环原子。

[0046] 还优选的是, Ar^2 表示苯基,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代。

[0047] 根据一个优选的实施方式,式(1)中的两个基团 Ar^1 都在每次出现时相同地或不同地表示具有10个至14个芳族环原子的芳基或杂芳基,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代。

[0048] 更优选的是,式(1)中的两个基团 Ar^1 都表示具有10个芳族环原子的芳基,其在每

种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代。

[0049] 特别优选的是,两个基团 Ar^1 都表示萘基,其可以被一个或多个基团 R^1 取代;并且 Ar^2 表示苯基,其可以被一个或多个基团 R^1 取代。

[0050] 根据另一个优选的实施方式,式(1)中的一个基团 Ar^1 表示具有10个芳族环原子的芳基或杂芳基,并且一个基团 Ar^1 表示具有6个芳族环原子的芳基或杂芳基,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代。

[0051] 特别优选的是,一个基团 Ar^1 表示萘基并且一个基团 Ar^1 表示苯基,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代;并且 Ar^2 表示苯基,其可以被一个或多个基团 R^1 取代。

[0052] 优选的是,基团E在每次出现时相同地或不同地选自 $-C(R^0)_2-$ 、 $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$ 、 $-R^0C=CR^0-$ 、 $-Si(R^0)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O_2)-$ 以及 $N(R^0)$,更优选地选自 $-C(R^0)_2-$ 、 $-C(R^0)_2-C(R^0)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 以及 $N(R^0)$ 。特别优选的是,E表示 $-C(R^0)_2-$ 。

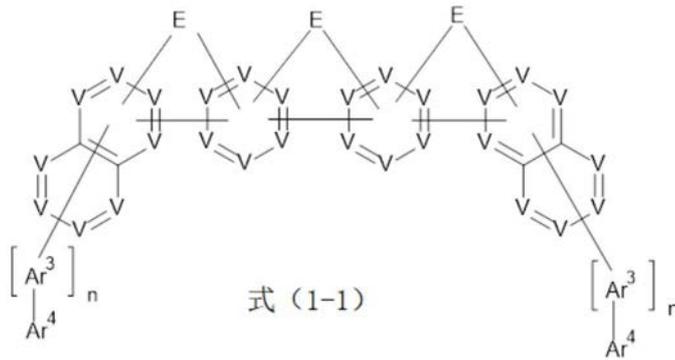
[0053] 优选的是, R^0 在每次出现时相同地或不同地选自H,D,F,CN, $Si(R^2)_3$,具有1个至10个C原子的直链烷基或具有3个至10个C原子的支链或环状烷基,它们中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中在每种情况下,一个或多个H原子可以被F代替,或具有5个至40个芳族环原子的芳基或杂芳基,所述芳基或杂芳基在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中两个相邻取代基 R^0 可以形成单环或多环的脂族环系或芳族环系,所述脂族环系或芳族环系可以被一个或多个基团 R^2 取代。

[0054] 根据本发明的一个优选的实施方式,E表示 $-C(R^0)_2$,并且基团 $-C(R^0)_2-$ 的两个相邻的取代基 R^0 形成环系,从而形成螺环基团。更优选的是,两个相邻的取代基 R^0 形成螺环己烷环或螺环戊烷环。

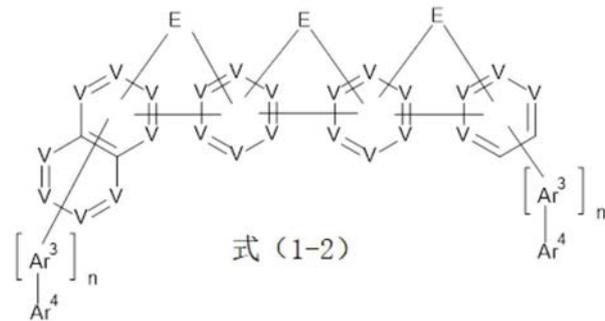
[0055] 还优选的是, R^1 在每次出现时相同地或不同地选自H,D,F,CN,具有1个至10个C原子的直链烷基或烷氧基或具有3个至10个C原子的支链或环状烷基或烷氧基,它们中的每个可以被一个或多个基团 R^2 取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被O代替并且其中一个或多个H原子可以被F代替,具有5个至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^2 取代。

[0056] 还优选的是, R^2 在每次出现时相同地或不同地选自H,D,F,CN,具有1个至10个C原子的直链烷基或烷氧基或具有3个至10个C原子的支链或环状烷基或烷氧基,它们中的每个可以被一个或多个基团 R^3 取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被O代替并且其中一个或多个H原子可以被F代替,具有5个至24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以被一个或多个基团 R^3 取代。

[0057] 式(1)的化合物优选地选自式(1-1)的化合物和式(1-2)的化合物:



[0058]



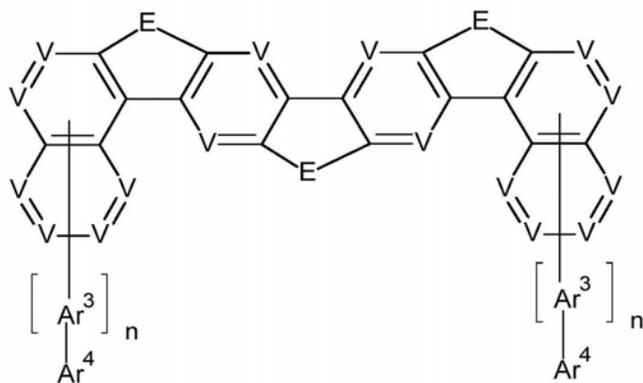
[0059] 其中符号E、Ar³、Ar⁴和标记n具有与上述的相同的含义,并且其中:

[0060] V在每次出现时相同地或不同地是CR¹或N,其中当V与基团Ar³或与基团E键合时,V是C。

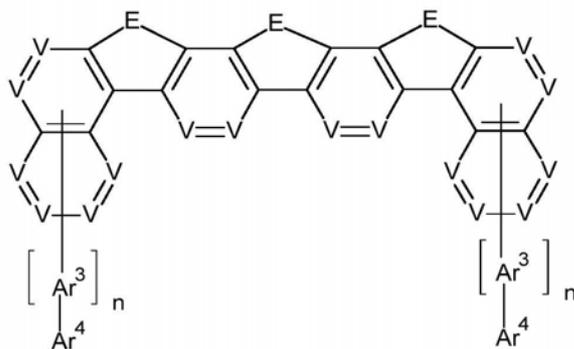
[0061] 关于式(1-1)和式(1-2),基团E与含有X的相邻6元环或含有E的相邻10元环之间的键合可以在每个自由位置处发生。因此,应当了解的是,基团E可以相对于彼此处于顺位或反位处,如上文在基团E的定义中所提到的那样。

[0062] 优选的是,每个6元环中最多两个基团V等于N。更优选的是,V在每次出现时表示CR¹。

[0063] 根据本发明的一个优选的实施方式,式(1)、式(1-1)以及式(1-2)的化合物选自以下式(1-1-1)至式(1-1-11)和式(1-2-1)至式(1-2-7)的化合物:

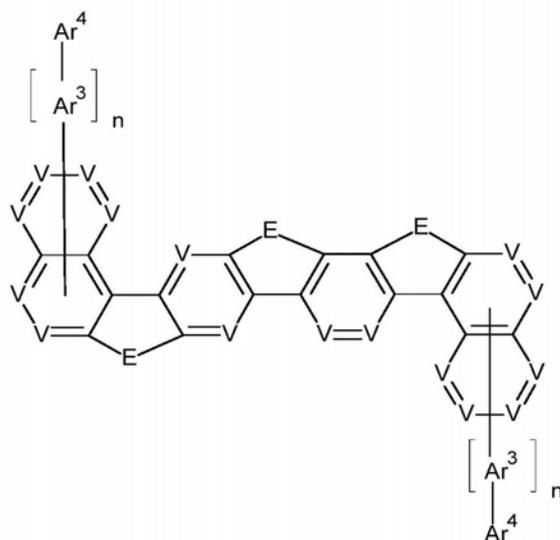


式(1-1-1)

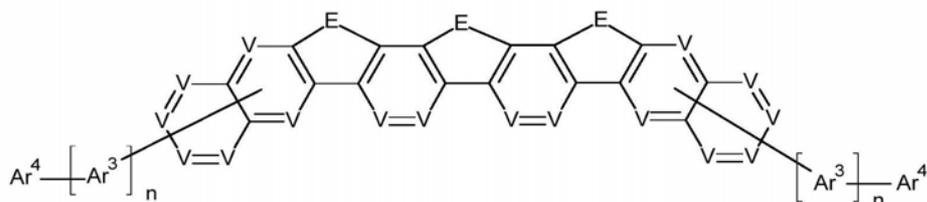


式(1-1-2)

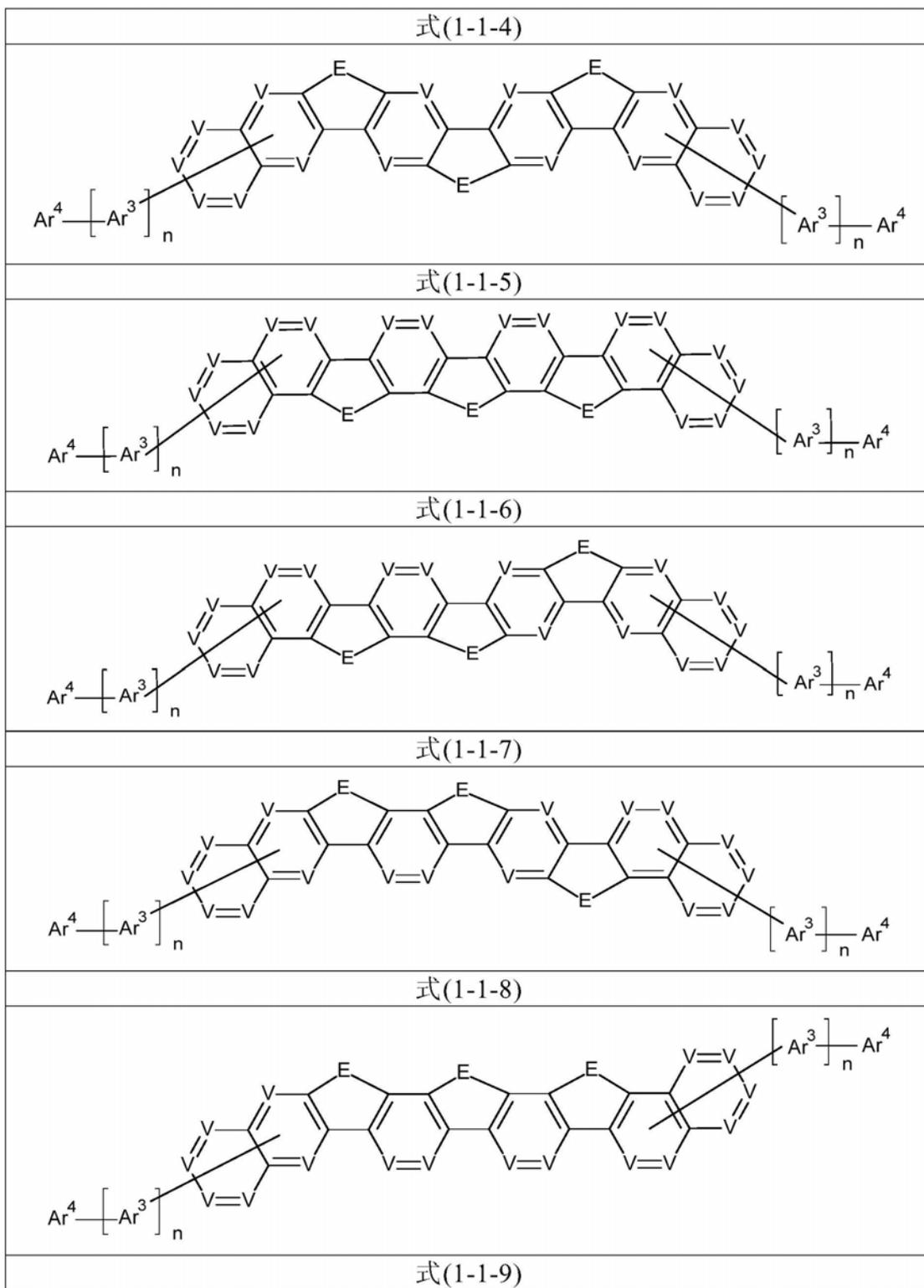
[0064]

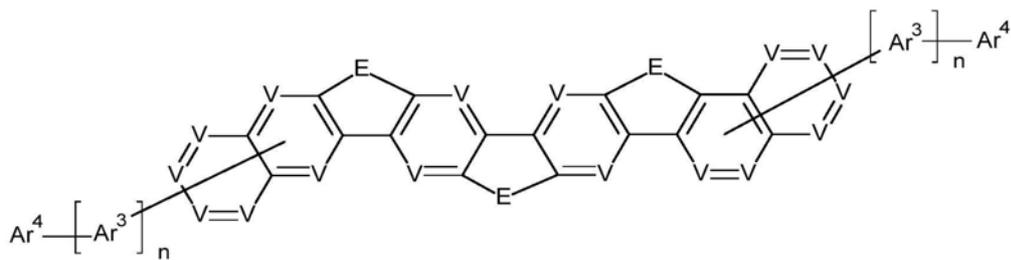


式(1-1-3)

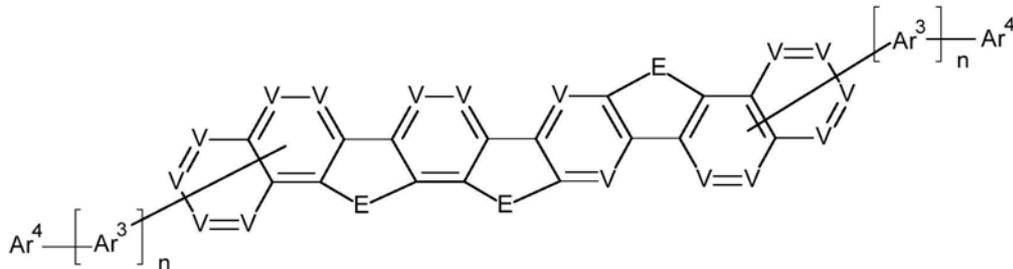


[0065]



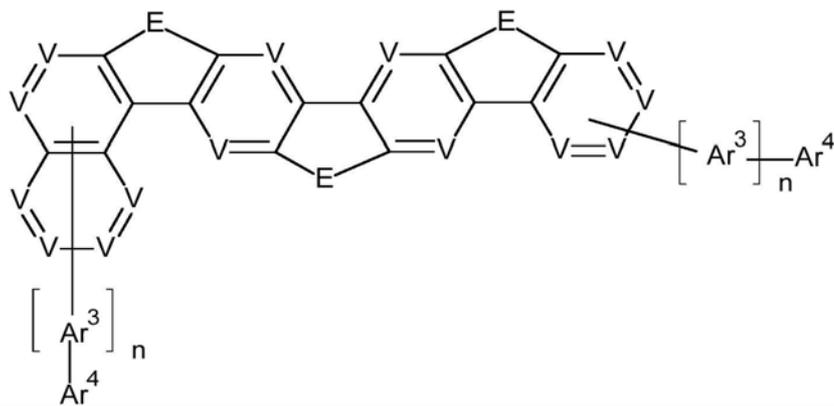


式(1-1-10)

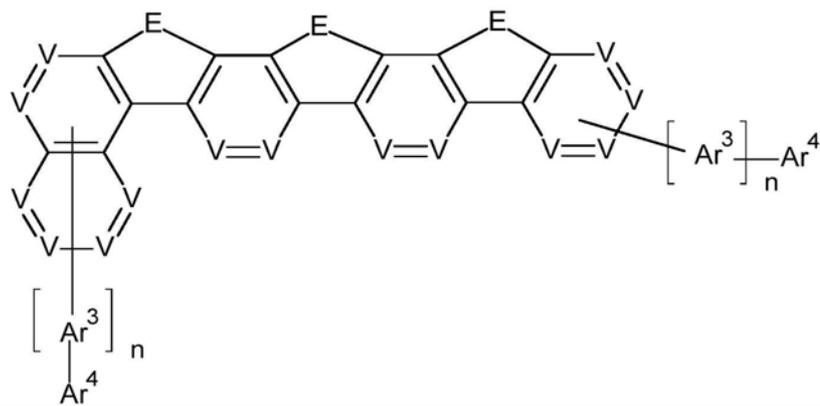


式(1-1-11)

[0066]

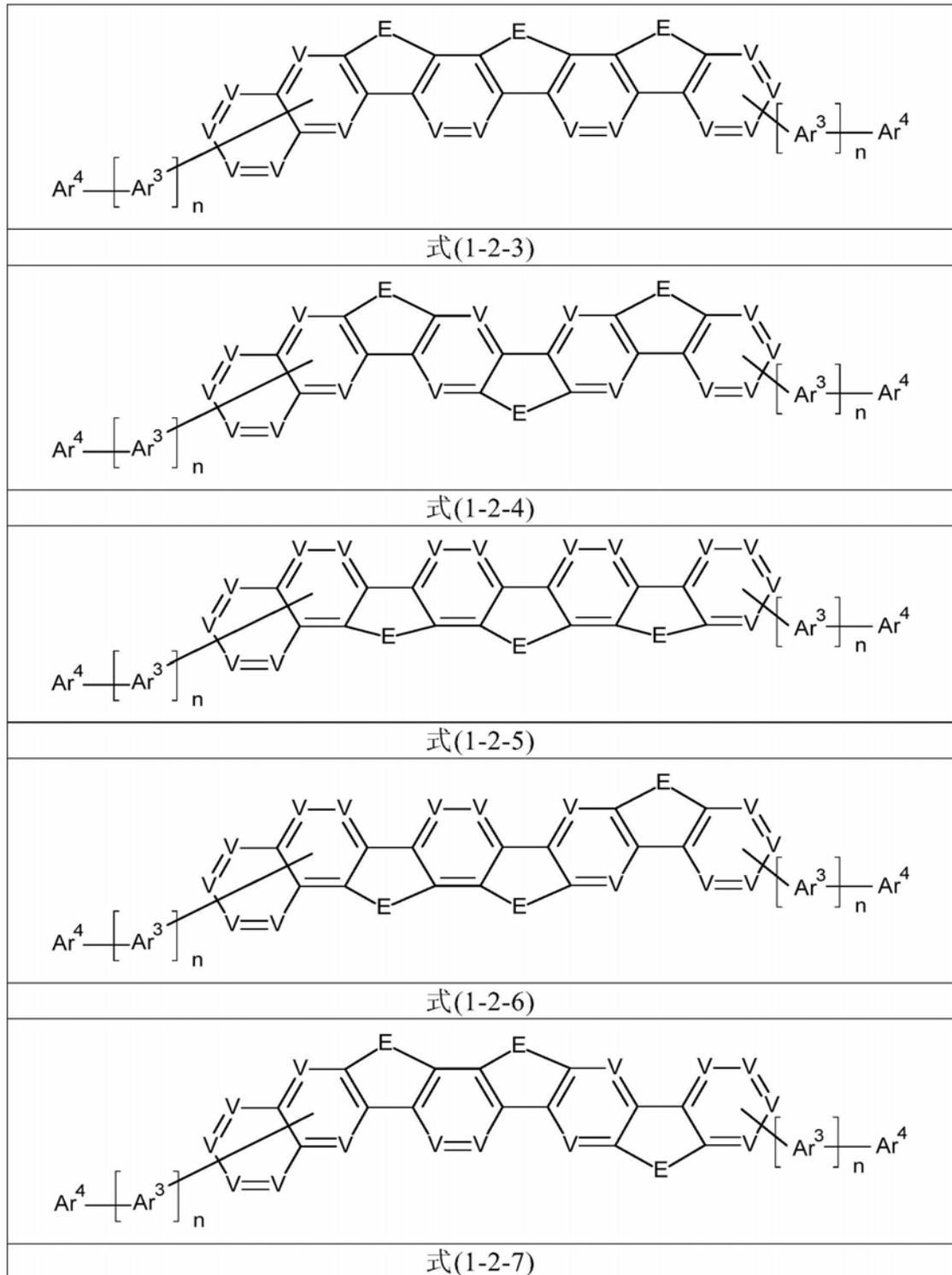


式(1-2-1)



式(1-2-2)

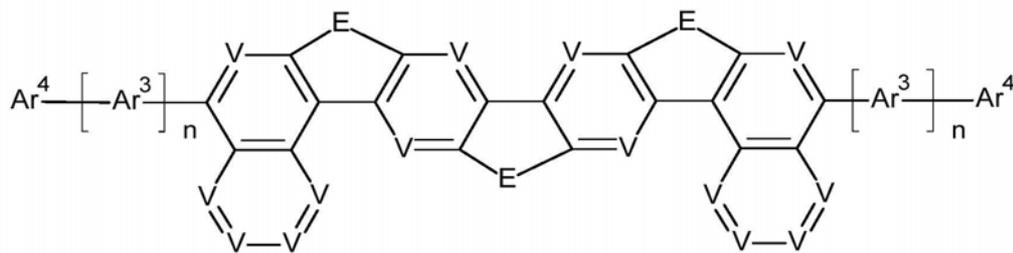
[0067]



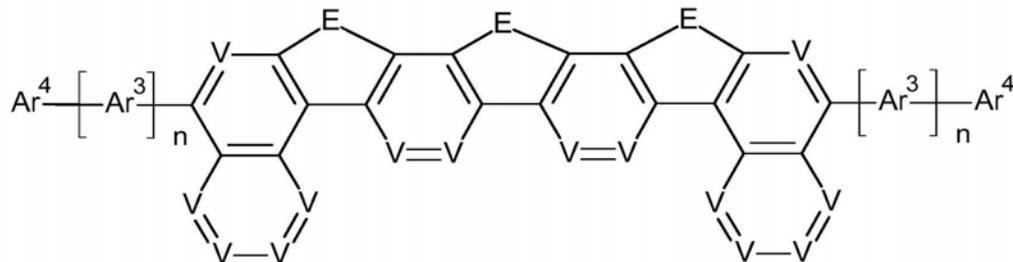
[0068] 其中符号V、E、Ar³、Ar⁴和标记n具有与上述的相同的含义。

[0069] 在式(1-1-1)至式(1-1-11)和式(1-2-1)至式(1-2-7)中,式(1-1-1)至式(1-1-11)是优选的。式(1-1-1)和式(1-1-2)是特别优选的。式(1-1-1)是非常特别优选的。

[0070] 根据本发明的一个非常优选的实施方式,式(1)、式(1-1)和式(1-2)、式(1-1-1)至式(1-1-11)以及式(1-2-1)至式(1-2-7)的化合物选自式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)和式(1-2-1-a)至式(1-2-7-a)的化合物。

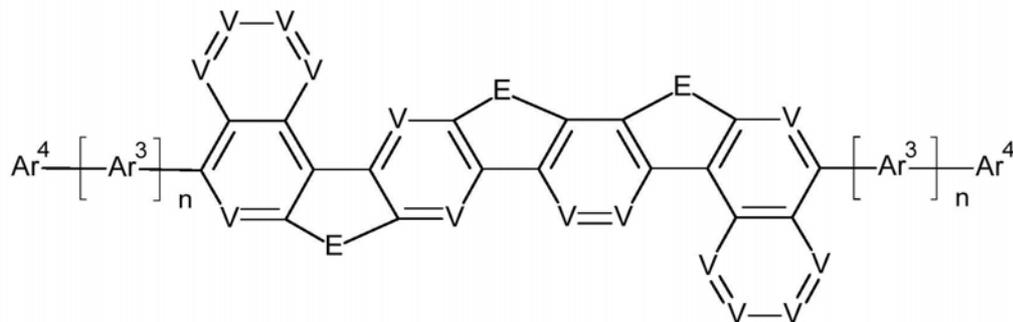


式(1-1-1-a)

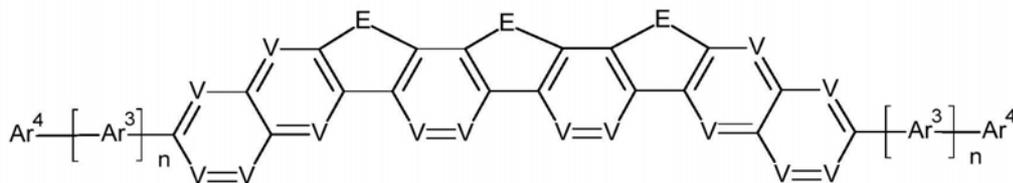


式(1-1-2-a)

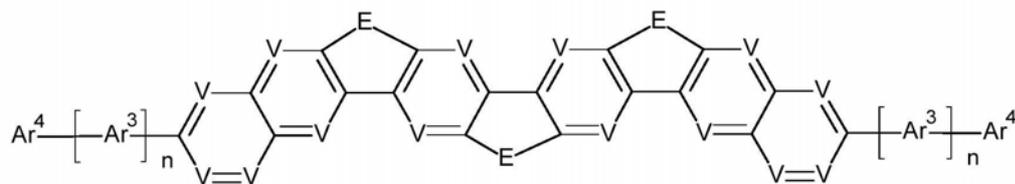
[0071]



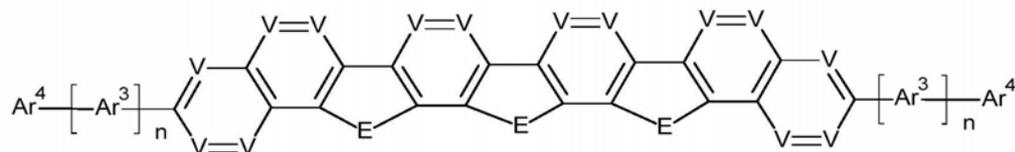
式(1-1-3-a)



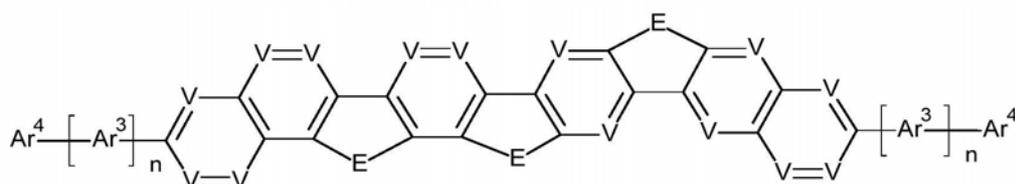
式(1-1-4-a)



式(1-1-5-a)

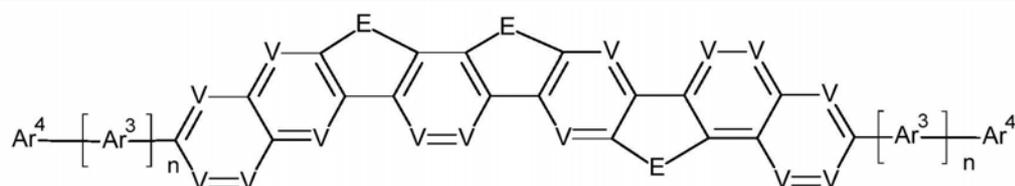


式(1-1-6-a)

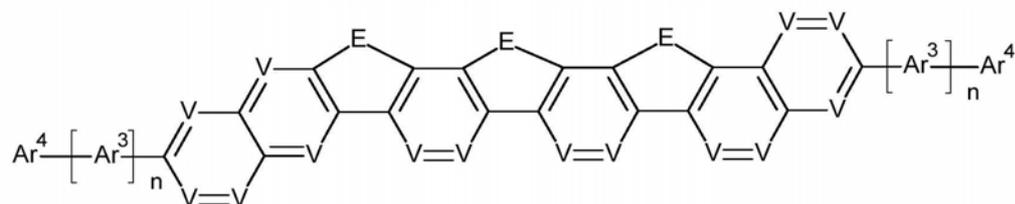


式(1-1-7-a)

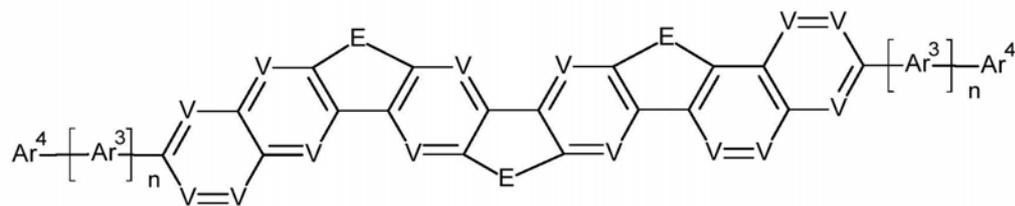
[0072]



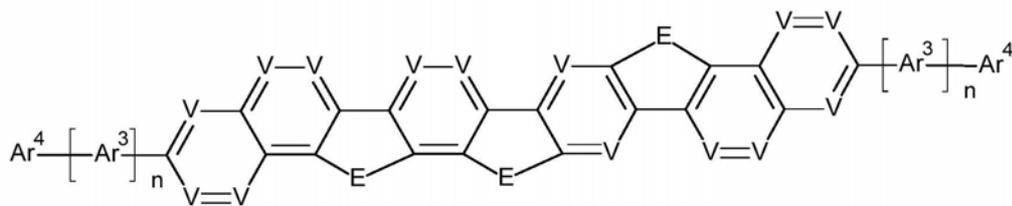
式(1-1-8-a)



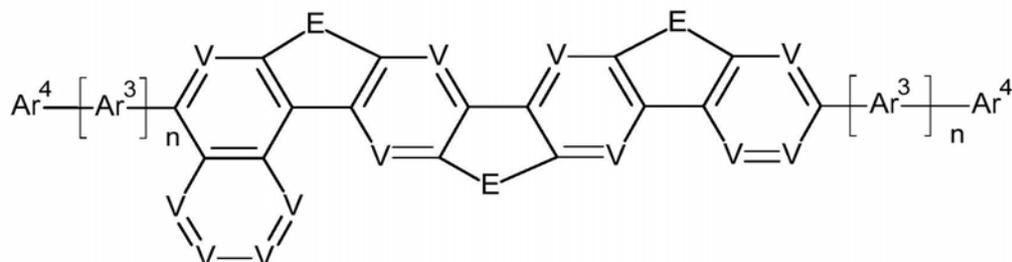
式(1-1-9-a)



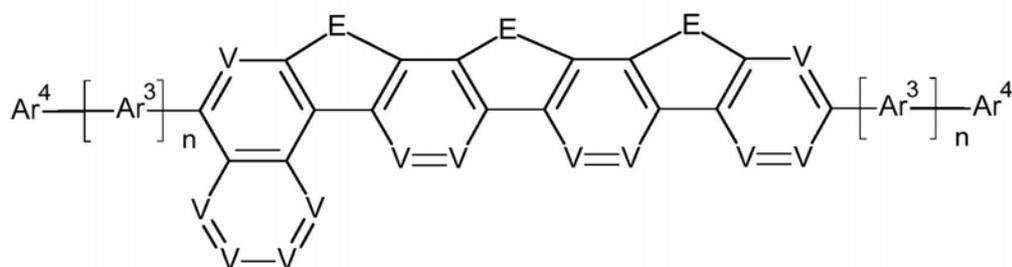
式(1-1-10-a)



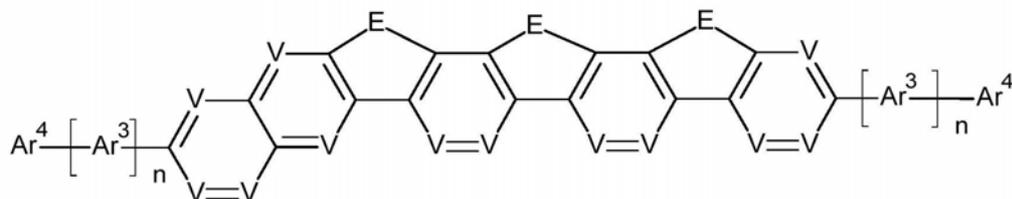
式(1-1-11-a)



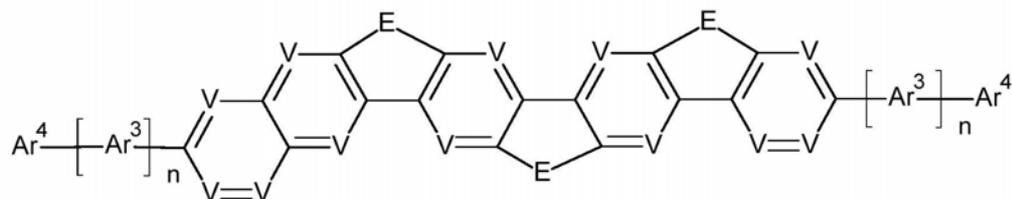
式(1-2-1-a)



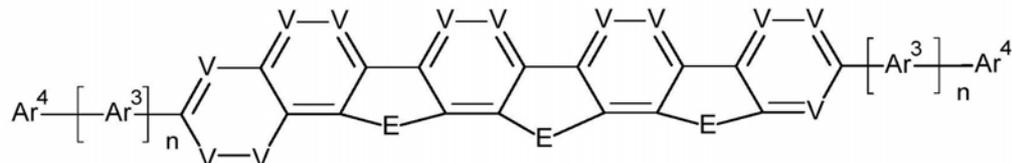
式(1-2-2-a)



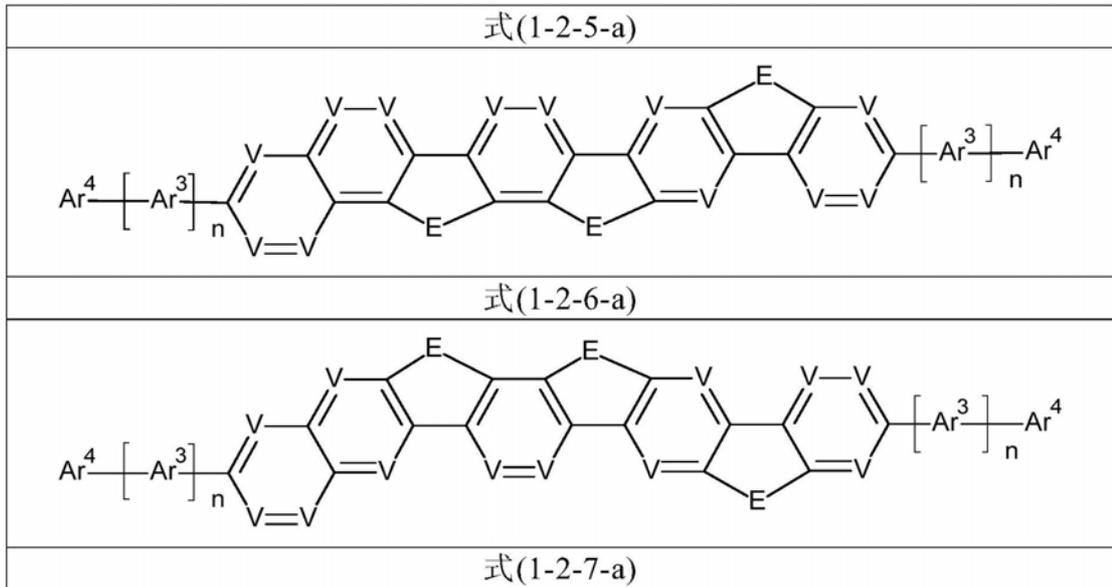
式(1-2-3-a)



式(1-2-4-a)



[0073]

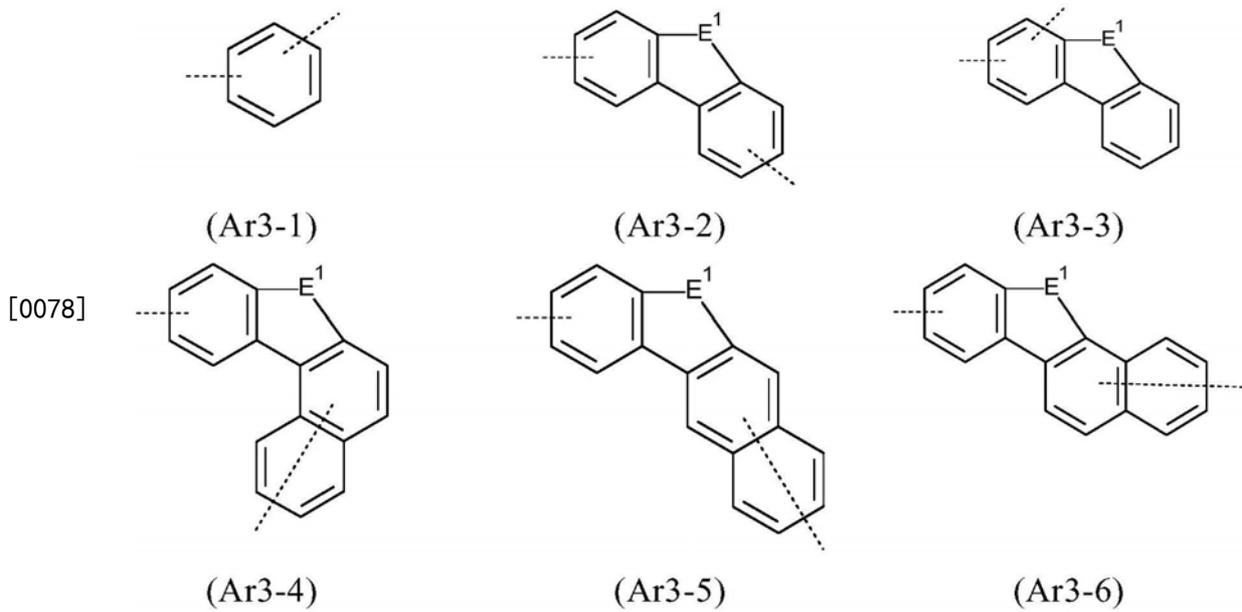


[0074]

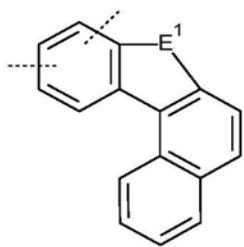
[0075] 其中符号V、E、Ar³、Ar⁴和标记n具有与上述的相同的含义。

[0076] 在式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)和式(1-2-1-a)至式(1-2-7-a)中,式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)是优选的。式(1-1-1-a)和式(1-1-2-a)是特别优选的。式(1-1-1-a)是非常特别优选的。

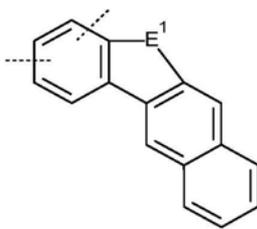
[0077] 根据一个优选的实施方式,Ar³选自式(Ar3-1)至式(Ar3-25)之一:



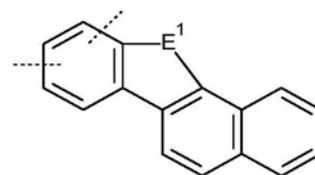
[0078]



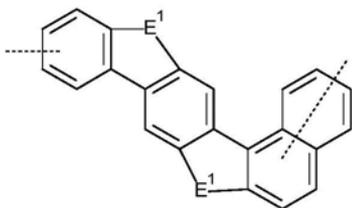
(Ar3-7)



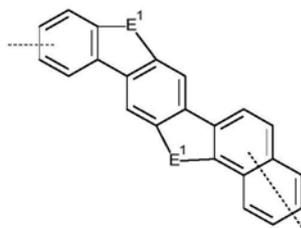
(Ar3-8)



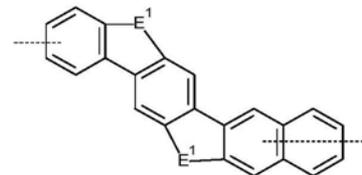
(Ar3-9)



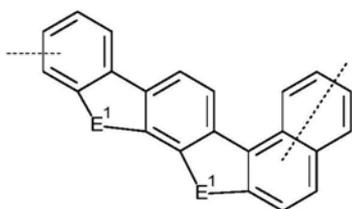
(Ar3-10)



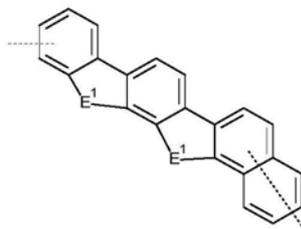
(Ar3-11)



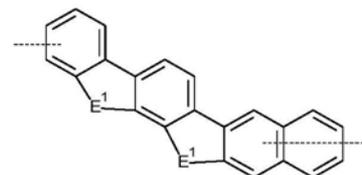
(Ar3-12)



(Ar3-13)

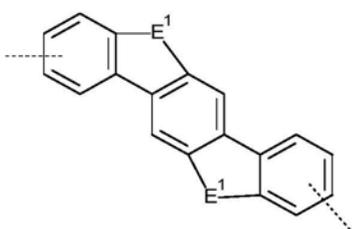


(Ar3-14)

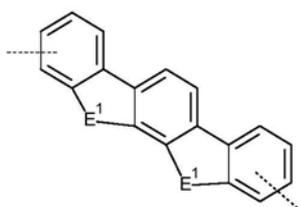


(Ar3-15)

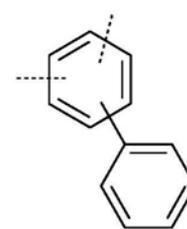
[0079]



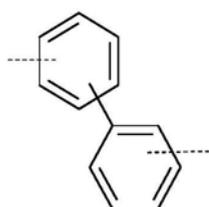
(Ar3-16)



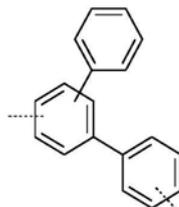
(Ar3-17)



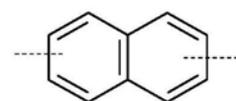
(Ar3-18)



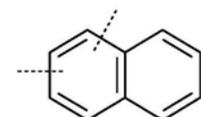
(Ar3-19)



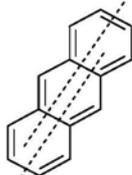
(Ar3-20)



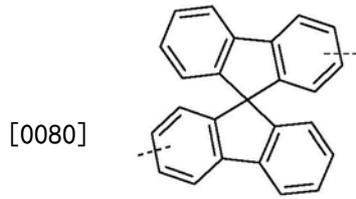
(Ar3-21)



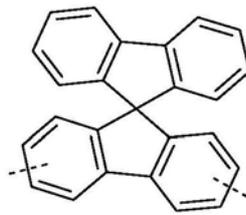
(Ar3-22)



(Ar3-23)



(Ar3-24)



(Ar3-25)

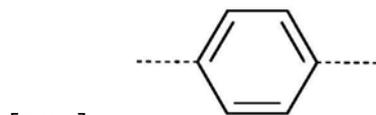
[0081] 其中虚线键表示与Ar¹和与基团Ar³或Ar⁴键合,并且式(Ar3-1)至式(Ar3-25)的基团可以在每个自由位置处被基团R¹取代,所述R¹具有与上述相同的含义,并且其中

[0082] E¹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)-以及-P((=O)R⁰)-,其中取代基R⁰具有与上述的相同的含义。

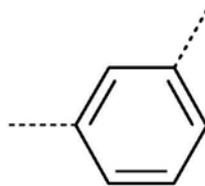
[0083] 优选的是,E¹选自-C(R⁰)₂-、-C(R⁰)₂-C(R⁰)₂-、-O-、-S-以及-N(R⁰)-,其中取代基R⁰具有与上述的相同的含义。非常优选的是,E¹表示-C(R⁰)₂-。

[0084] 在式(Ar3-1)至式(Ar3-25)中,式(Ar3-1)、式(Ar3-2)、式(Ar3-4)、式(Ar3-10)、式(Ar3-13)、式(Ar3-16)、式(Ar3-19)以及式(Ar3-22)是优选的。式(Ar3-1)、式(Ar3-2)、式(Ar3-4)以及式(Ar3-19)是特别优选的。

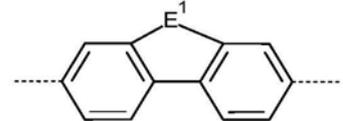
[0085] 根据一个非常优选的实施方式,Ar³选自式(Ar3-1-1)至式(Ar3-25-3)之一:



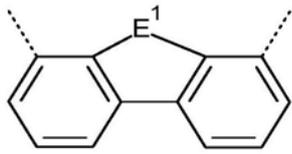
(Ar3-1-1)



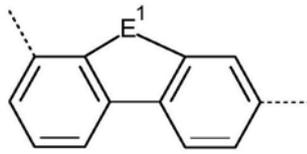
(Ar3-1-2)



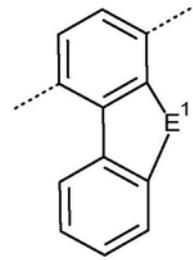
(Ar3-2-1)



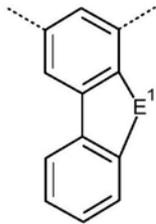
(Ar3-2-2)



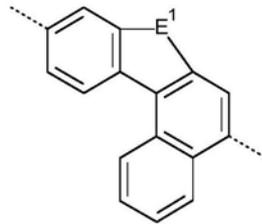
(Ar3-2-3)



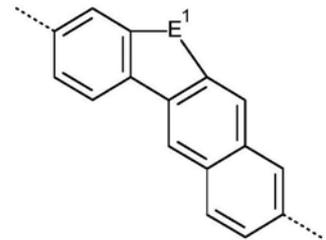
(Ar3-3-1)



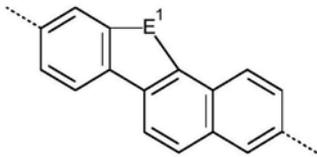
(Ar3-3-2)



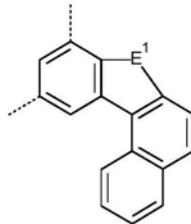
(Ar3-4-1)



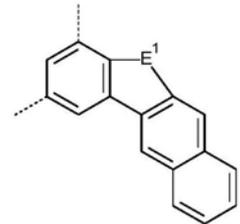
(Ar3-5-1)



(Ar3-6-1)

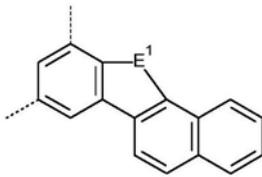


(Ar3-7-1)

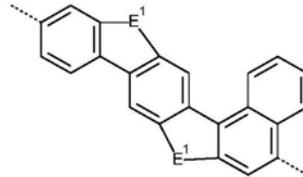


(Ar3-8-1)

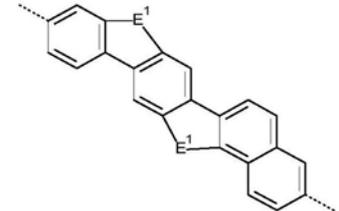
[0087]



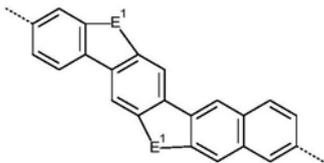
(Ar3-9-1)



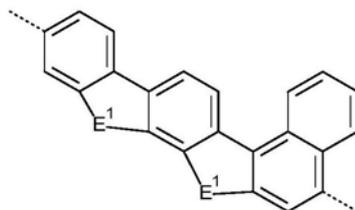
(Ar3-10-1)



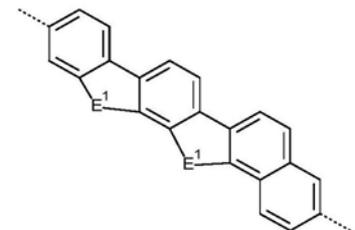
(Ar3-11-1)



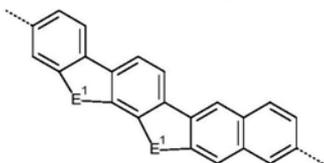
(Ar3-12-1)



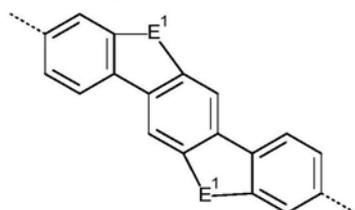
(Ar3-13-1)



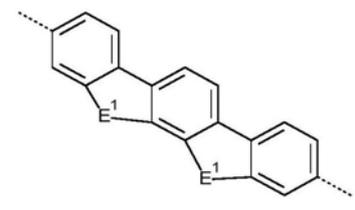
(Ar3-14-1)



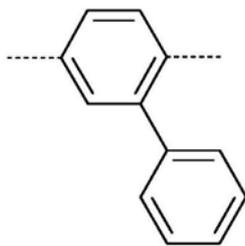
(Ar3-15-1)



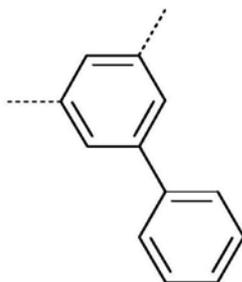
(Ar3-16-1)



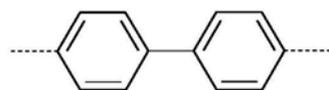
(Ar3-17-1)



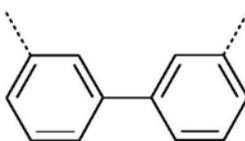
(Ar3-18-1)



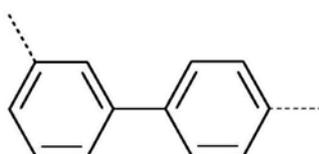
(Ar3-18-2)



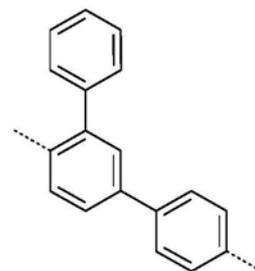
(Ar3-19-1)



(Ar3-19-2)

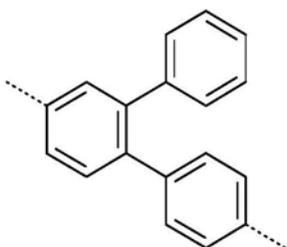


(Ar3-19-3)

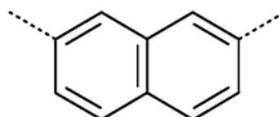


(Ar3-20-1)

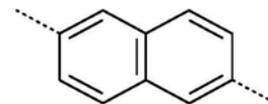
[0088]



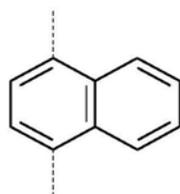
(Ar3-20-2)



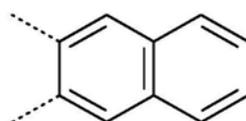
(Ar3-21-1)



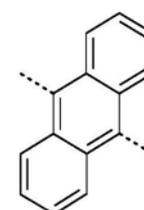
(Ar3-21-2)



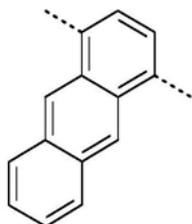
(Ar3-22-1)



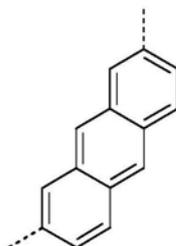
(Ar3-22-2)



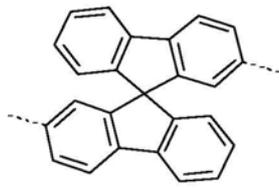
(Ar3-23-1)



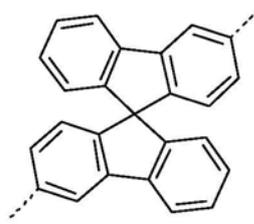
(Ar3-23-2)



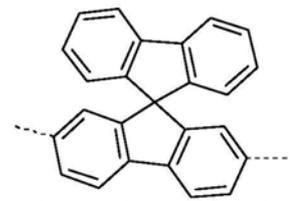
(Ar3-23-3)



(Ar3-24-1)

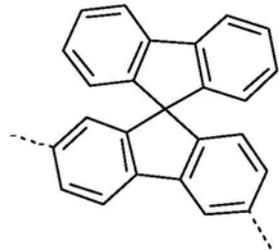


(Ar3-24-2)

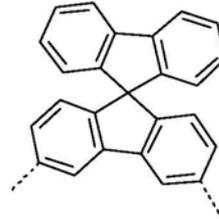


(Ar3-25-1)

[0089]



(Ar3-25-2)

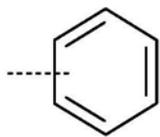


(Ar3-25-3)

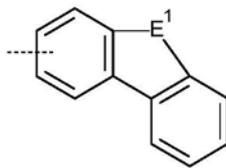
[0090] 其中虚线键表示与 Ar^1 和与基团 Ar^3 或 Ar^4 键合并且式 (Ar3-1-1) 至式 (Ar3-25-3) 的基团可以在每个自由位置处被基团 R^1 取代, 所述 R^1 具有与上述的相同的含义, 并且其中 E^1 具有与上述的相同的含义。

[0091] 在式 (Ar3-1-1) 至式 (Ar3-25-3) 中, 式 (Ar3-1-1)、式 (Ar3-2-1)、式 (Ar3-4-1)、式 (Ar3-10-1)、式 (Ar3-13-1)、式 (Ar3-16-1)、式 (Ar3-19-1) 以及式 (Ar3-22-1) 是优选的。式 (Ar3-1-1)、式 (Ar3-2-1) 和式 (Ar3-4-1) 以及式 (Ar3-19-1) 是特别优选的。

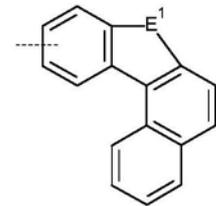
[0092] 根据一个优选的实施方式, Ar^4 选自式 (Ar4-1) 至式 (Ar4-27) 之一:



(Ar4-1)

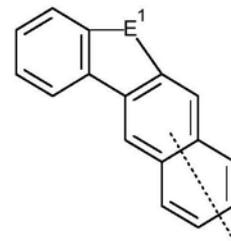
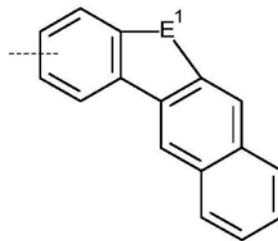
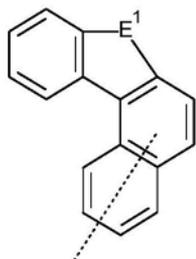


(Ar4-2)

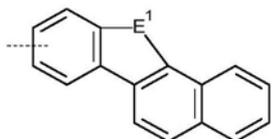


(Ar4-3)

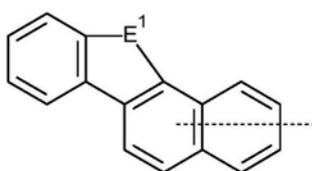
[0093]



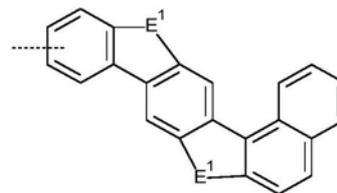
(Ar4-4)



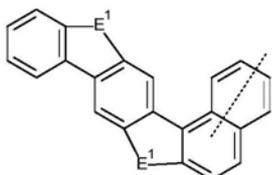
(Ar4-5)



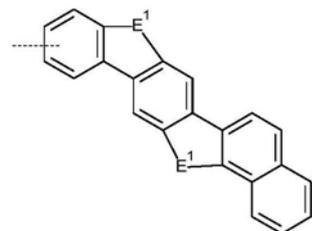
(Ar4-6)



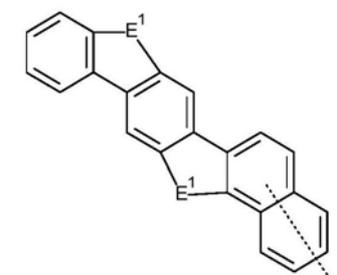
(Ar4-7)



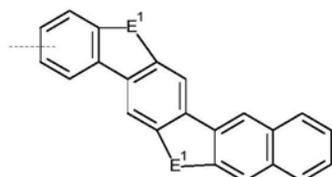
(Ar4-8)



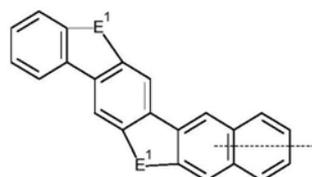
(Ar4-9)



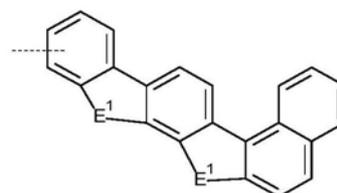
(Ar4-10)



(Ar4-11)

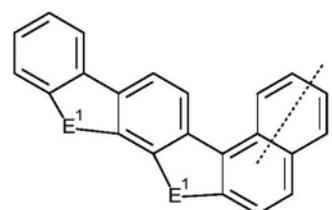


(Ar4-12)

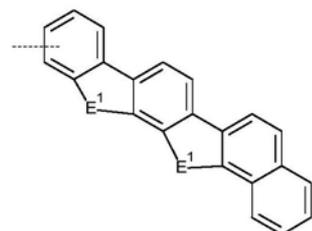


[0094]

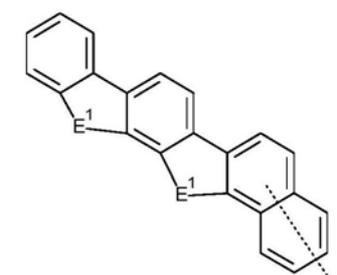
(Ar4-13)



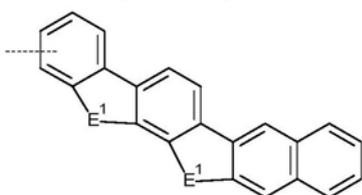
(Ar4-14)



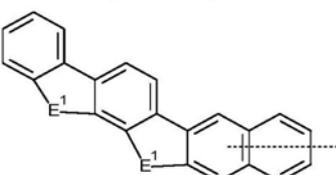
(Ar4-15)



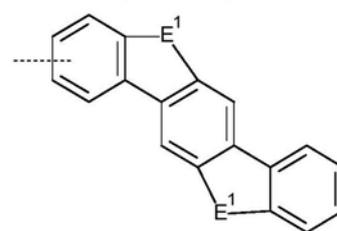
(Ar4-16)



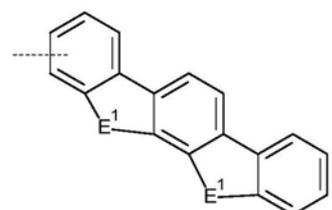
(Ar4-17)



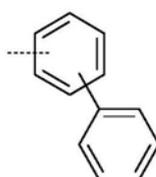
(Ar4-18)



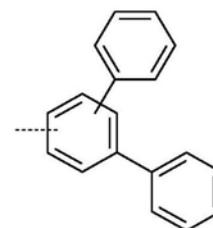
(Ar4-19)

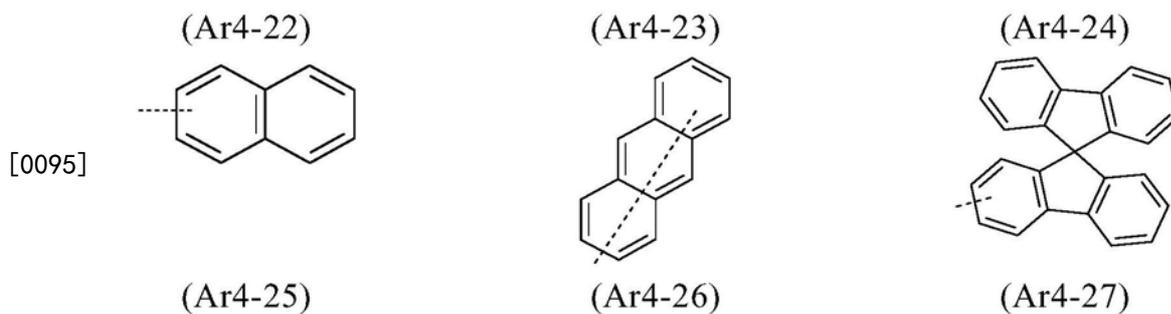


(Ar4-20)



(Ar4-21)

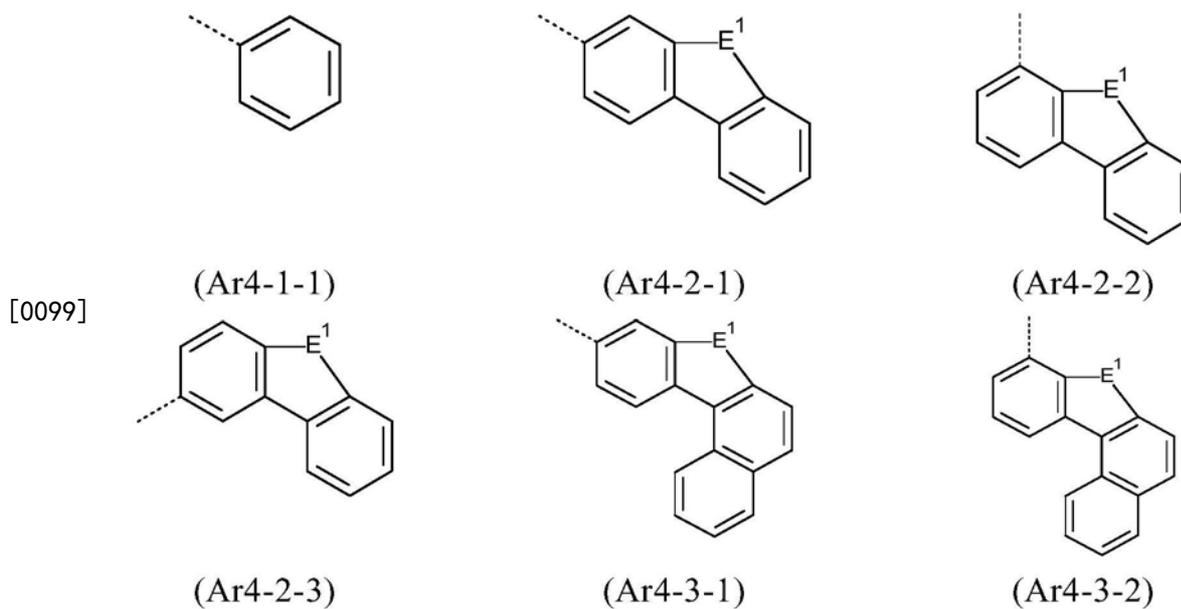


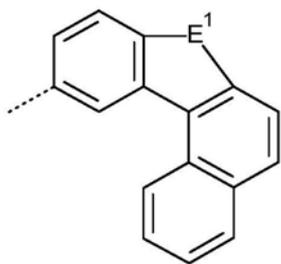


[0096] 其中虚线键表示与Ar³键合并且其中E¹具有与上述的相同的含义,并且式(Ar4-1)至式(Ar4-27)的基团可以在每个自由位置处被基团R¹取代,所述R¹具有与上述的相同的含义。

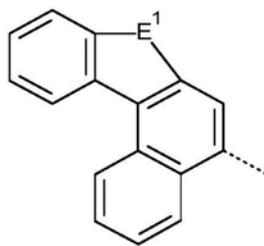
[0097] 在式(Ar4-1)至式(Ar4-27)中,式(Ar4-1)、式(Ar4-2)、式(Ar4-3)、式(Ar4-9)、式(Ar4-15)、式(Ar4-23)、以及式(Ar4-25)是优选的。式(Ar4-1)、式(Ar4-2)以及式(Ar4-3)是特别优选的。

[0098] 根据一个非常优选的实施方式,Ar⁴选自式(Ar4-1-1)至式(Ar4-27-3)之一:

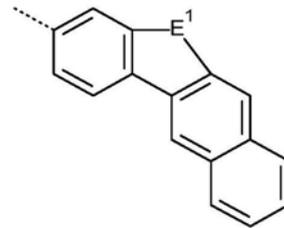




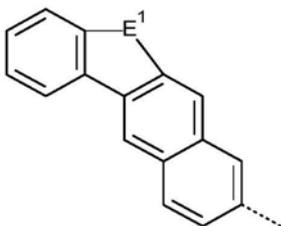
(Ar4-3-3)



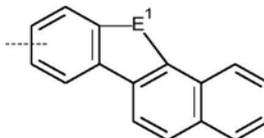
(Ar4-4-1)



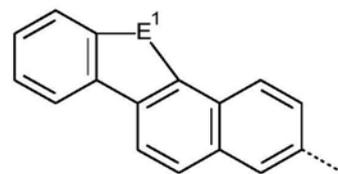
(Ar4-5-1)



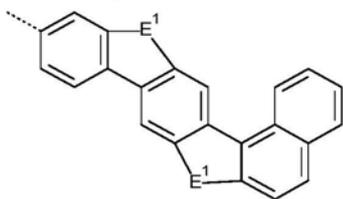
(Ar4-6-1)



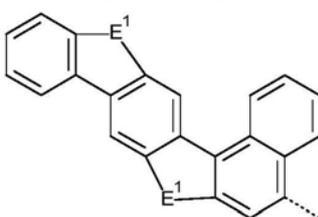
(Ar4-7-1)



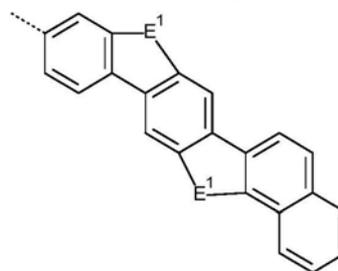
(Ar4-8-1)



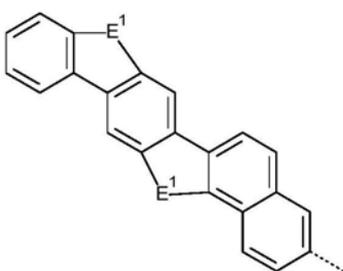
(Ar4-9-1)



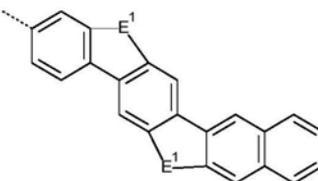
(Ar4-10-1)



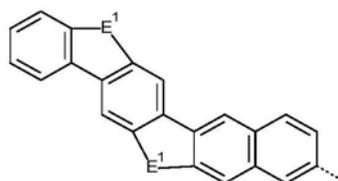
(Ar4-11-1)



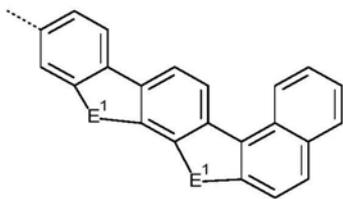
(Ar4-12-1)



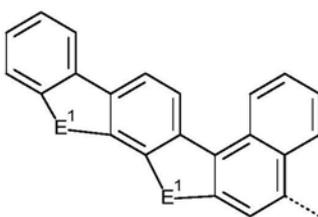
(Ar4-13-1)



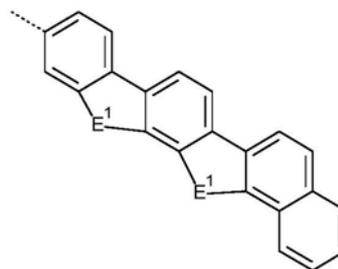
(Ar4-14-1)



(Ar4-15-1)

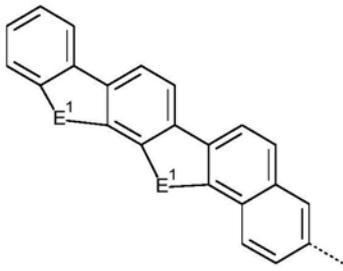


(Ar4-16-1)

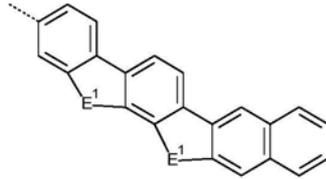


(Ar4-17-1)

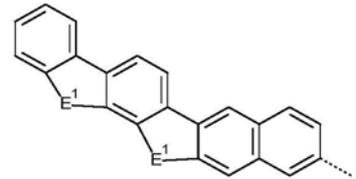
[0100]



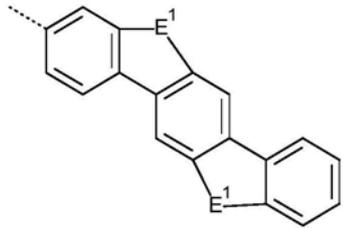
(Ar4-18-1)



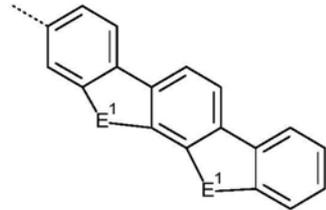
(Ar4-19-1)



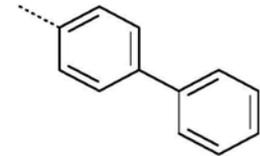
(Ar4-20-1)



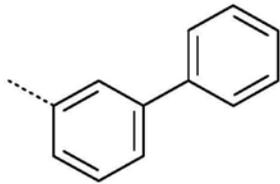
(Ar4-21-1)



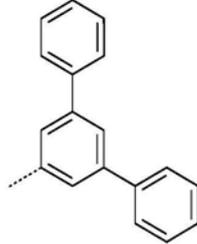
(Ar4-22-1)



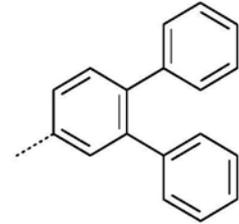
(Ar4-23-1)



(Ar4-23-2)

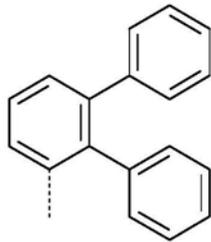


(Ar4-24-1)

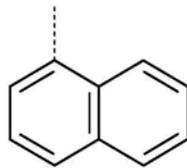


(Ar4-24-2)

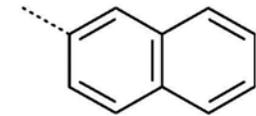
[0101]



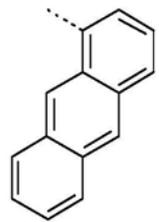
(Ar4-24-3)



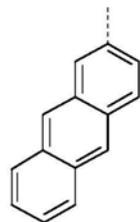
(Ar4-25-1)



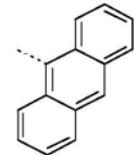
(Ar4-25-2)



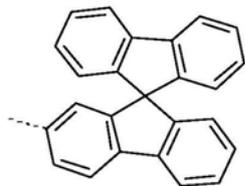
(Ar4-26-1)



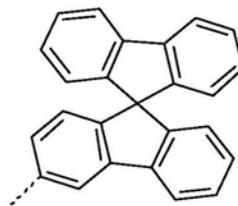
(Ar4-26-2)



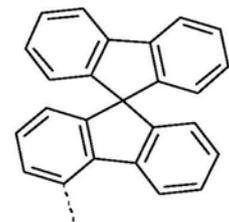
(Ar4-26-3)



(Ar4-27-1)



(Ar4-27-2)



(Ar4-27-3)

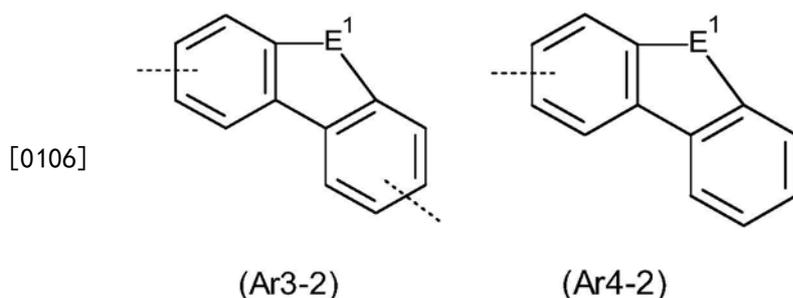
[0102]

[0103] 其中虚线键表示与Ar³键合并且其中E¹具有与上述的相同的含义,并且式(Ar4-1-1)至

式(Ar4-27-3)的基团可以在每个自由位置处被基团 R^1 取代,所述 R^1 具有与上述的相同的含义。

[0104] 在式(Ar4-1-1)至式(Ar4-27-3)中,式(Ar4-1-1)、式(Ar4-2-1)、式(Ar4-3-1)、式(Ar4-9-1)、式(Ar4-15-1)、式(Ar4-23-1)以及式(Ar4-25-1)是优选的。式(Ar4-1-1)、式(Ar4-2-1)以及式(Ar4-3-1)是特别优选的。

[0105] 根据一个优选的实施方式,式(1)、式(1-1)和式(1-2)、式(1-1-1)至式(1-1-11)和式(1-2-1)至式(1-2-7)以及式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)和式(1-2-1-a)至式(1-2-7-a)的化合物含有至少一个基团 Ar^3 ,所述 Ar^3 表示式(Ar3-2)的基团,和/或含有至少一个基团 Ar^4 ,所述 Ar^4 表示式(Ar4-2)的基团:



[0107] 其中

[0108] 式(Ar3-2)中的虚线键表示与 Ar^1 和与基团 Ar^3 或 Ar^4 键合;

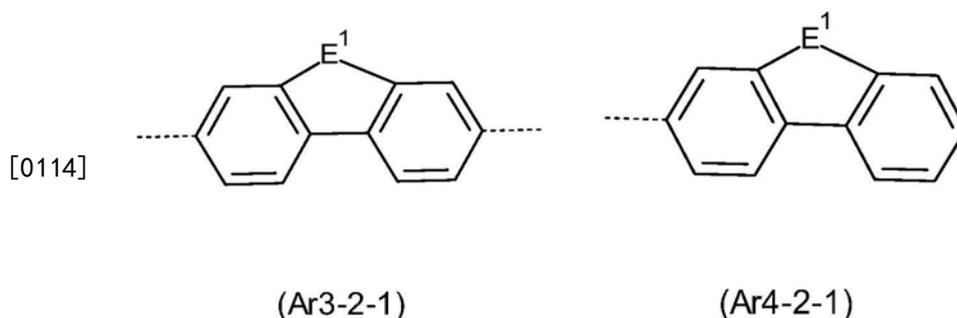
[0109] 式(Ar4-2)中的虚线键表示与 Ar^3 键合;

[0110] E^1 具有与上述的相同的含义;并且

[0111] 式(Ar3-2)和式(Ar4-2)的基团可以在每个自由位置处被基团 R^1 取代,所述 R^1 具有与上述的相同的含义。

[0112] 非常特别优选的是,在式(1)、式(1-1)和式(1-2)、式(1-1-1)至式(1-1-11)和式(1-2-1)至式(1-2-7)以及式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)和式(1-2-1-a)至式(1-2-7-a)中表示的两条链“ $Ar^4-(Ar^3)_n---$ ”中,式(1)的化合物和对应于式(1)优选实施方式的化合物都含有至少一个基团 Ar^3 ,所述 Ar^3 表示式(Ar3-2)的基团,和/或含有至少一个基团 Ar^4 ,所述 Ar^4 表示式(Ar4-2)的基团。

[0113] 根据一个非常优选的实施方式,式(1)、式(1-1)和式(1-2)、式(1-1-1)至式(1-1-11)和式(1-2-1)至式(1-2-7)以及式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)和式(1-2-1-a)至式(1-2-7-a)的化合物含有至少一个基团 Ar^3 ,所述 Ar^3 表示式(Ar3-2-1)的基团,和/或含有至少一个基团 Ar^4 ,所述 Ar^4 表示式(Ar4-2-1)的基团:



[0115] 其中

[0116] 式(Ar3-2-1)中的虚线键表示与 Ar^1 和与基团 Ar^3 或 Ar^4 键合;

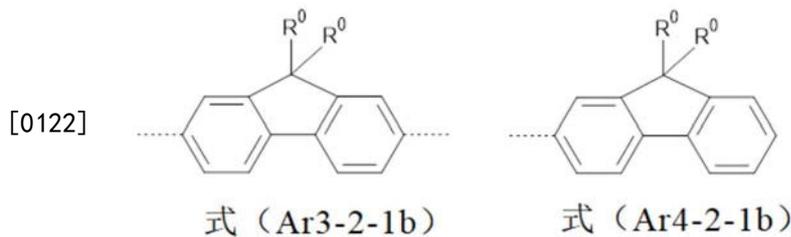
[0117] 式(Ar4-2-1)中的虚线键表示与Ar³键合;

[0118] E¹具有与上述的相同的含义;并且

[0119] 式(Ar3-2-1)和式(Ar4-2-1)的基团可以在每个自由位置处被基团R¹取代,所述R¹具有与上述的相同的含义。

[0120] 特别优选的是,在式(1)、式(1-1)和式(1-2)、式(1-1-1)至式(1-1-11)和式(1-2-1)至式(1-2-7)以及式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)和式(1-2-1-a)至式(1-2-7-a)中表示的两条链“Ar⁴-(Ar³)_n---”中,式(1)的化合物和对应于式(1) 优选实施方式的化合物都含有至少一个基团Ar³,所述Ar³表示式(Ar3-2-1)的基团,和/或至少一个基团Ar⁴,所述Ar⁴表示式(Ar4-2-1)的基团。

[0121] 根据一个优选的实施方式,式(1)、式(1-1)和式(1-2)、式(1-1-1)至式(1-1-11)和式(1-2-1)至式(1-2-7)以及式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)和式(1-2-1-a)至式(1-2-7-a)的化合物含有至少一个基团Ar³,所述Ar³表示式(Ar3-2-1b)的基团,和/或含有至少一个基团Ar⁴,所述Ar⁴表示式(Ar4-2-1b)的基团:



[0123] 其中

[0124] 式(Ar3-2-1b)中的虚线键表示与Ar¹和与基团Ar³或Ar⁴键合;

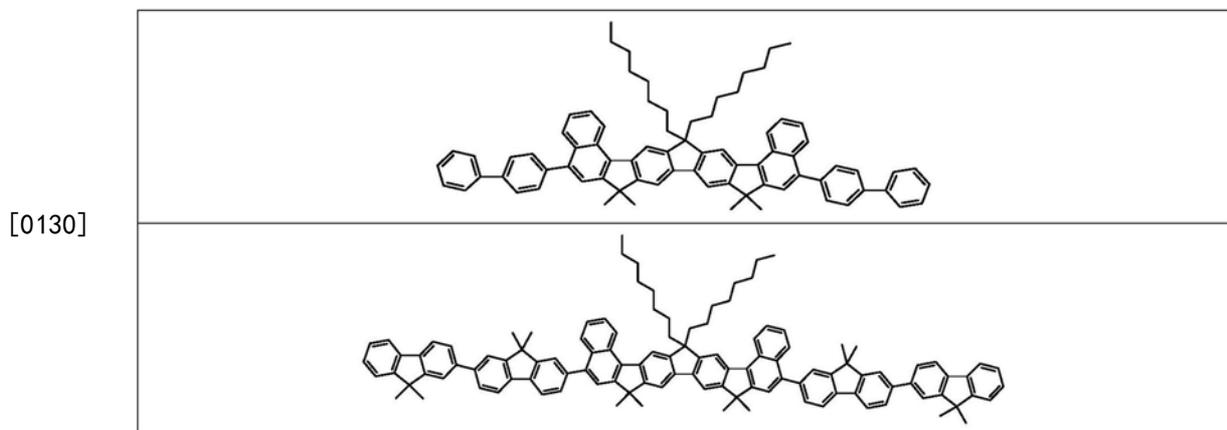
[0125] 式(Ar4-2-1b)中的虚线键表示与Ar³键合;

[0126] R⁰具有与权利要求1中的相同的含义;并且

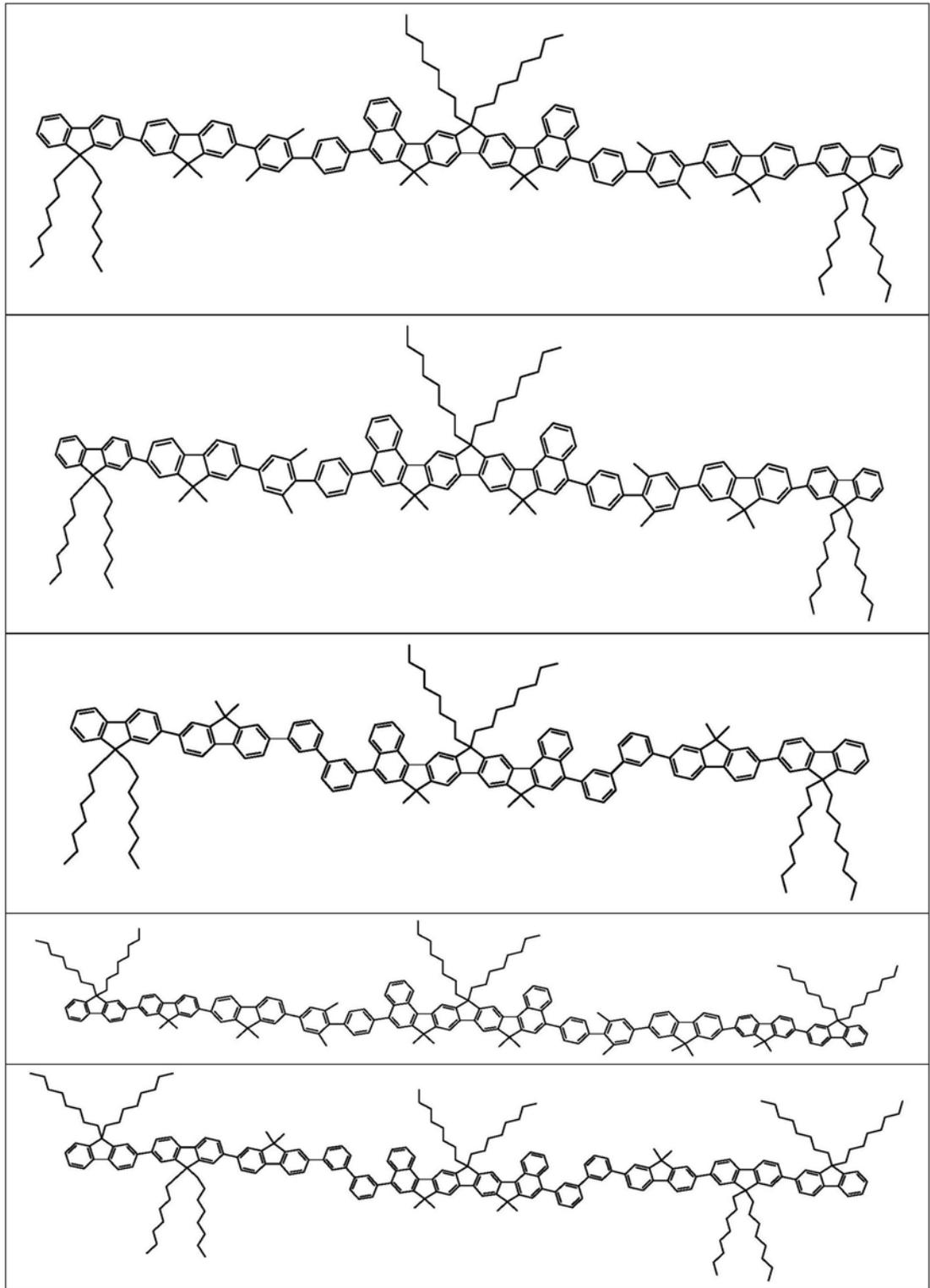
[0127] 式(Ar3-2-1b)和式(Ar4-2-1b)的基团可以在每个自由位置处被基团 R¹取代,所述R¹具有与权利要求1中的相同的含义。

[0128] 非常特别优选的是,在式(1)、式(1-1)和式(1-2)、式(1-1-1)至式(1-1-11)和式(1-2-1)至式(1-2-7)以及式(1-1-1-a)至式(1-1-11-a)和式(1-2-1-a)至式(1-2-7-a)中表示的两条链“Ar⁴-(Ar³)_n---”中,式(1)的化合物和对应于式(1) 优选实施方式的化合物都含有至少一个基团Ar³,所述 Ar³表示式(Ar3-2-1b)的基团,和/或含有至少一个基团Ar⁴,所述Ar⁴表示式(Ar4-2-1b)的基团。

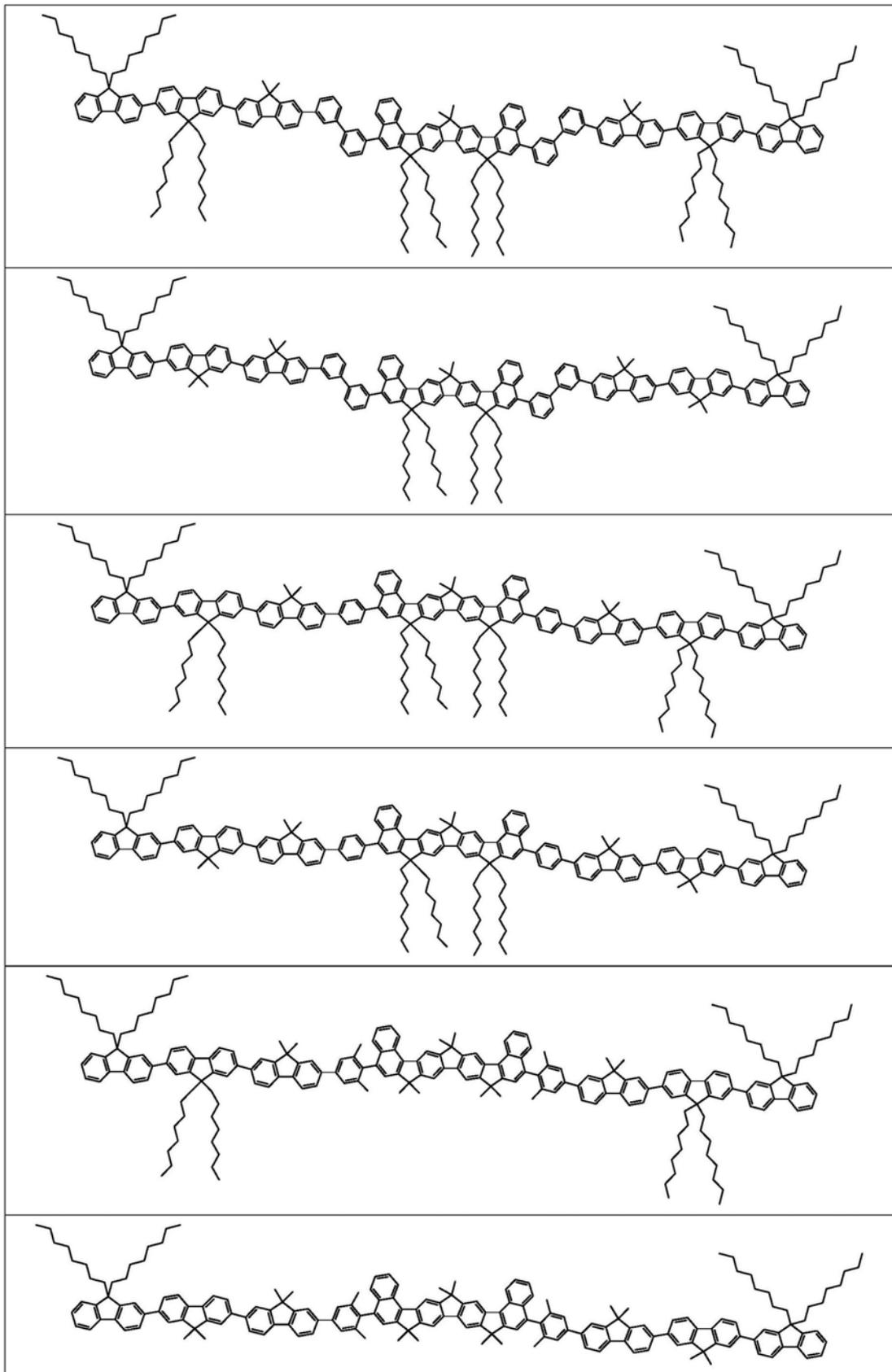
[0129] 以下化合物是式(1)的化合物的实例:



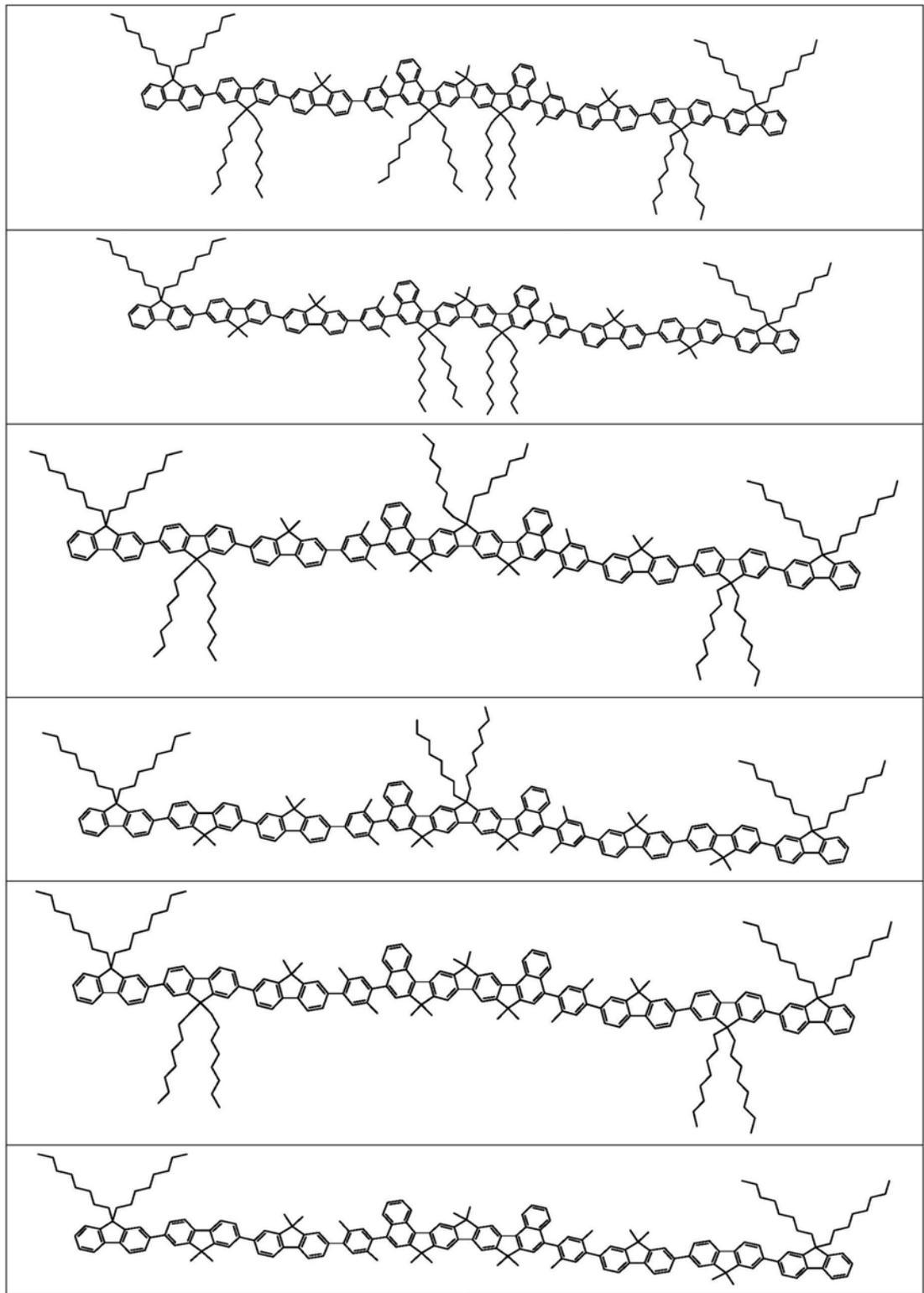
[0131]



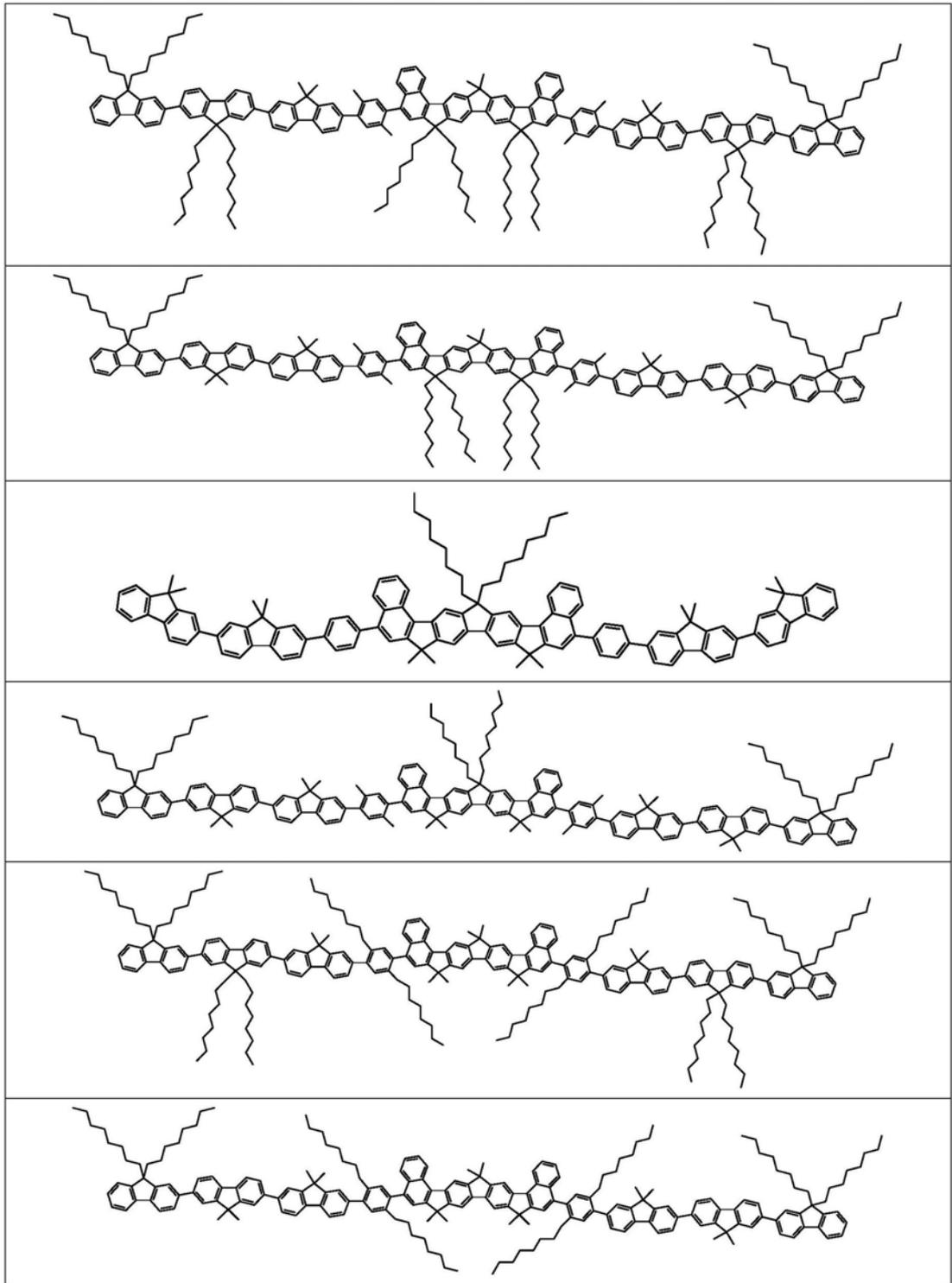
[0132]



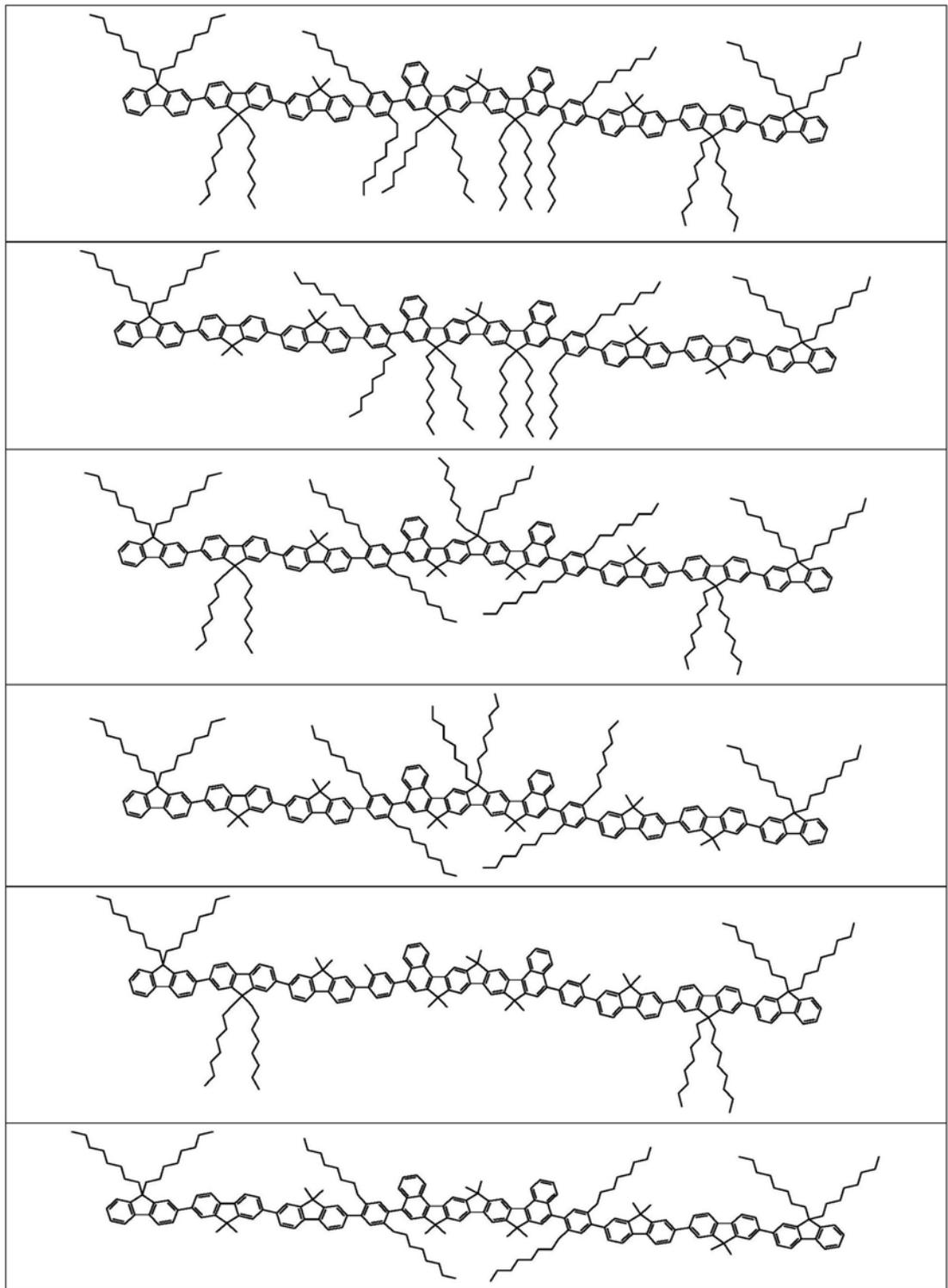
[0133]



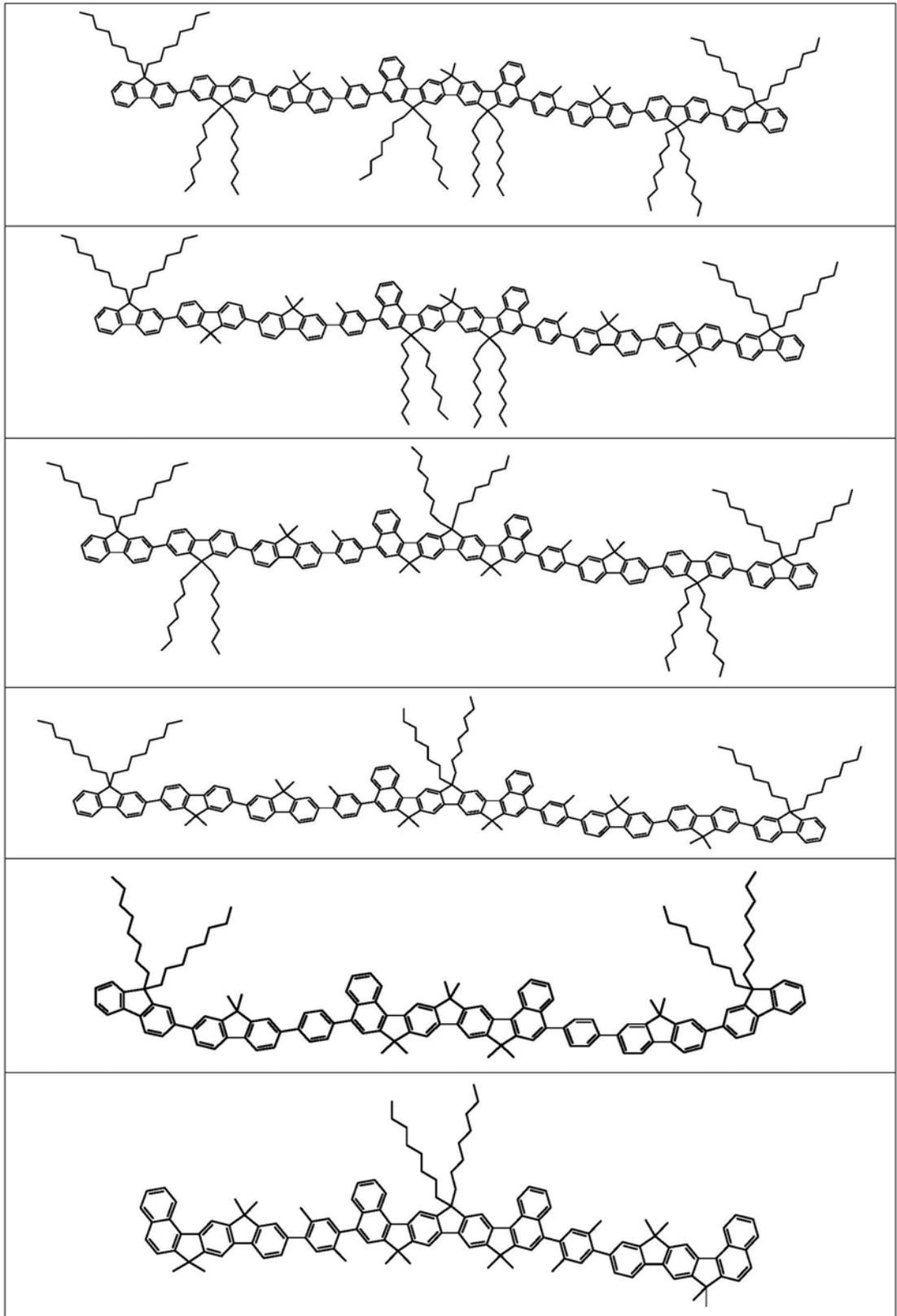
[0134]



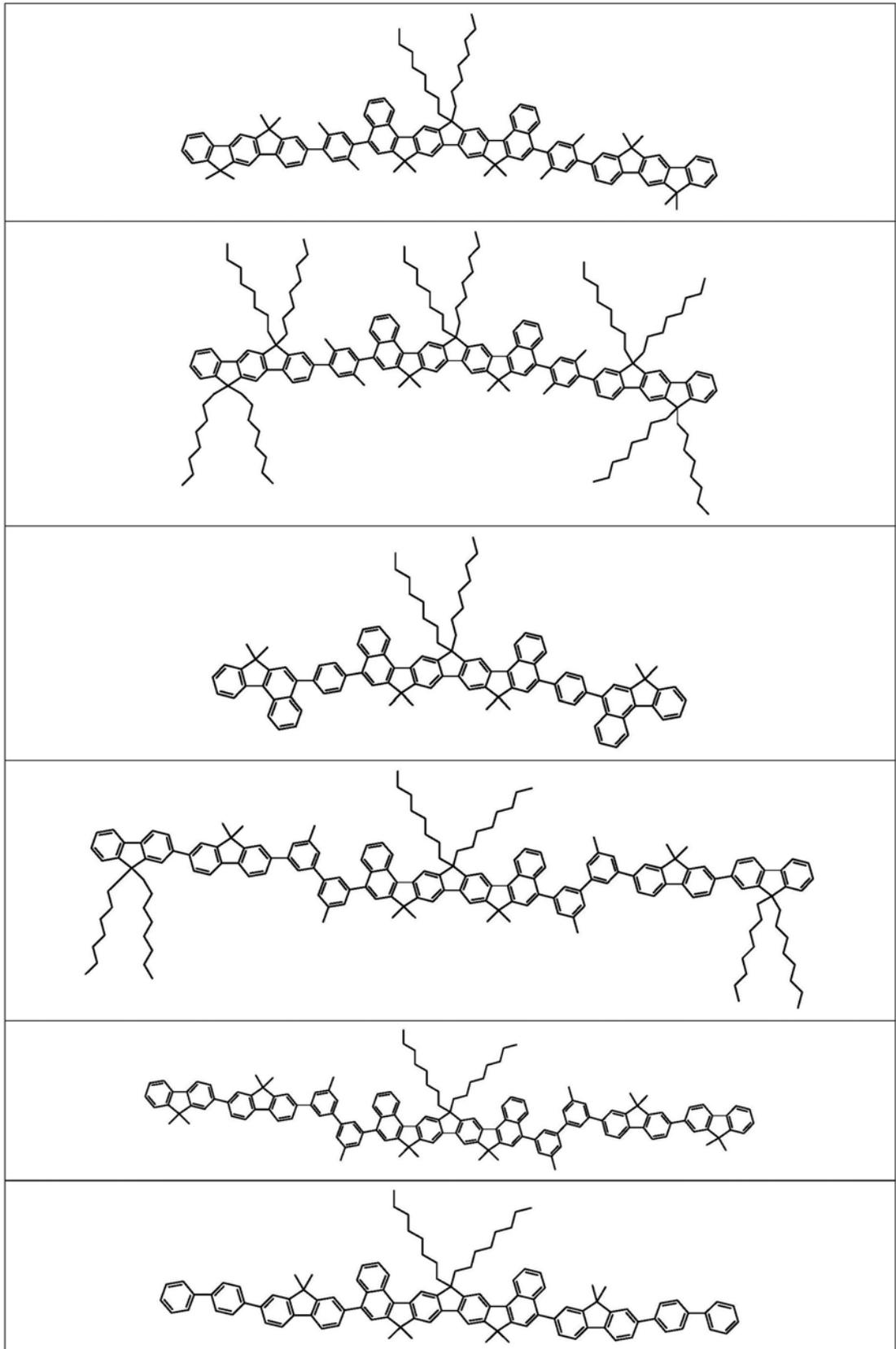
[0135]



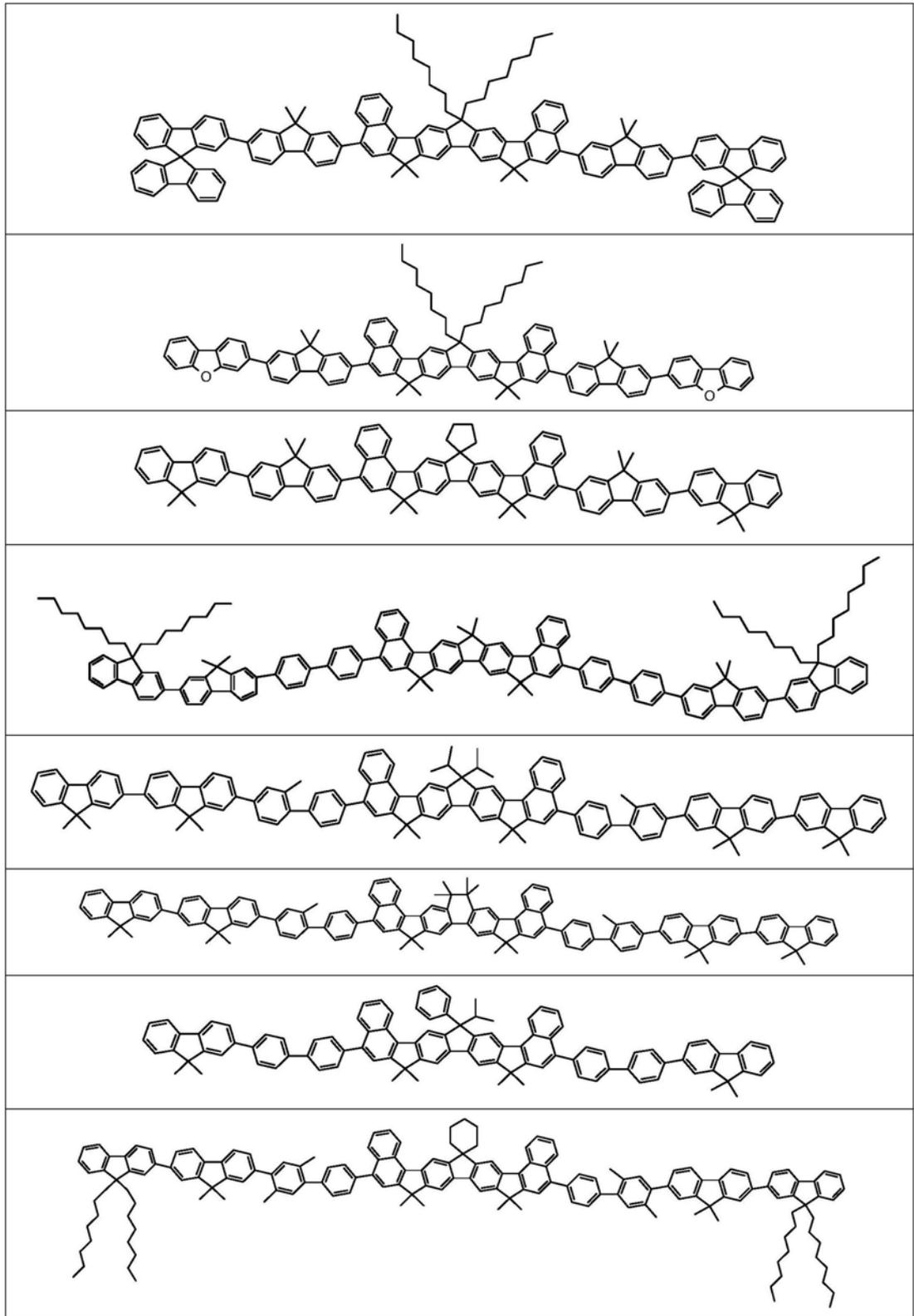
[0136]



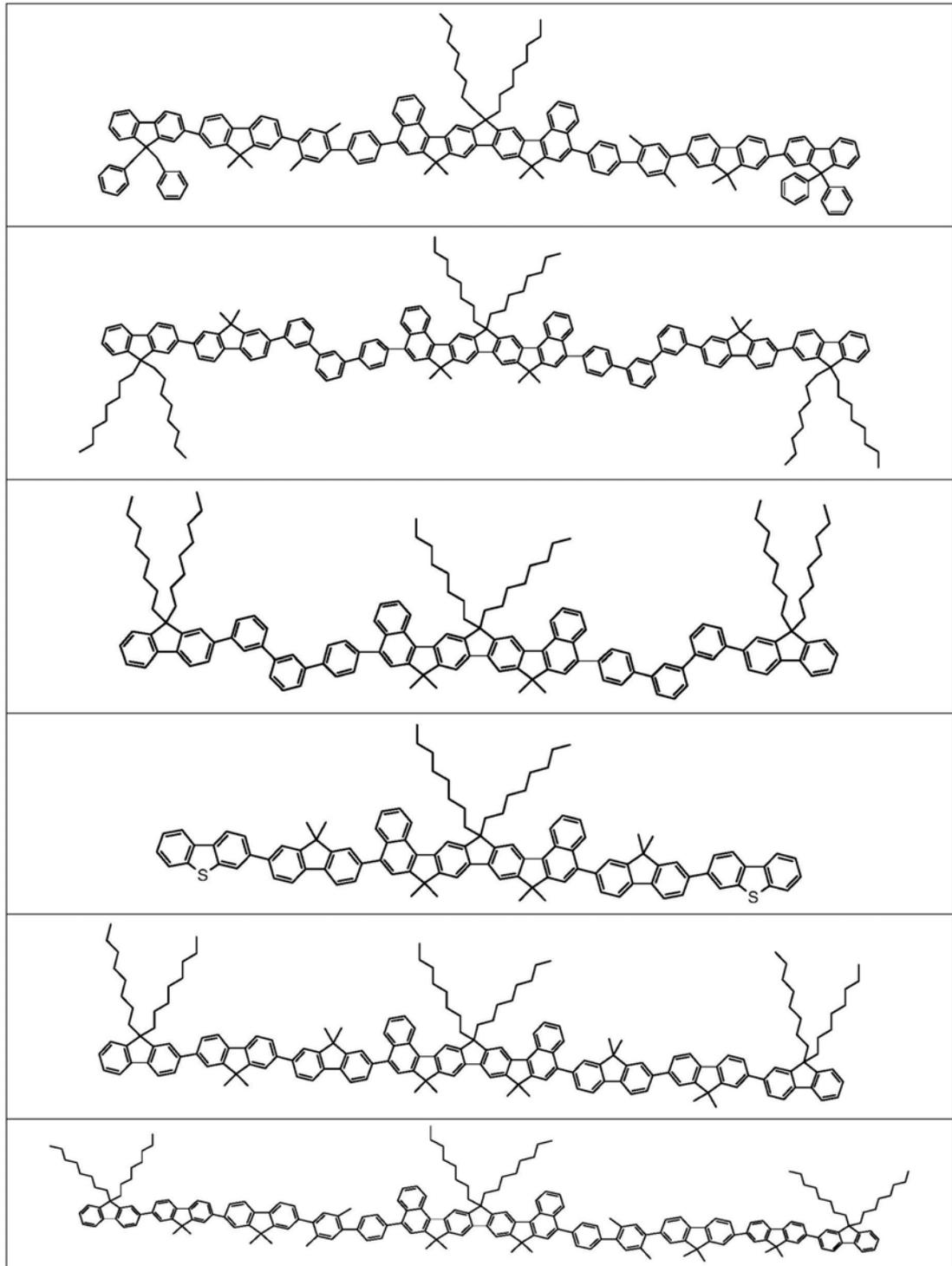
[0137]



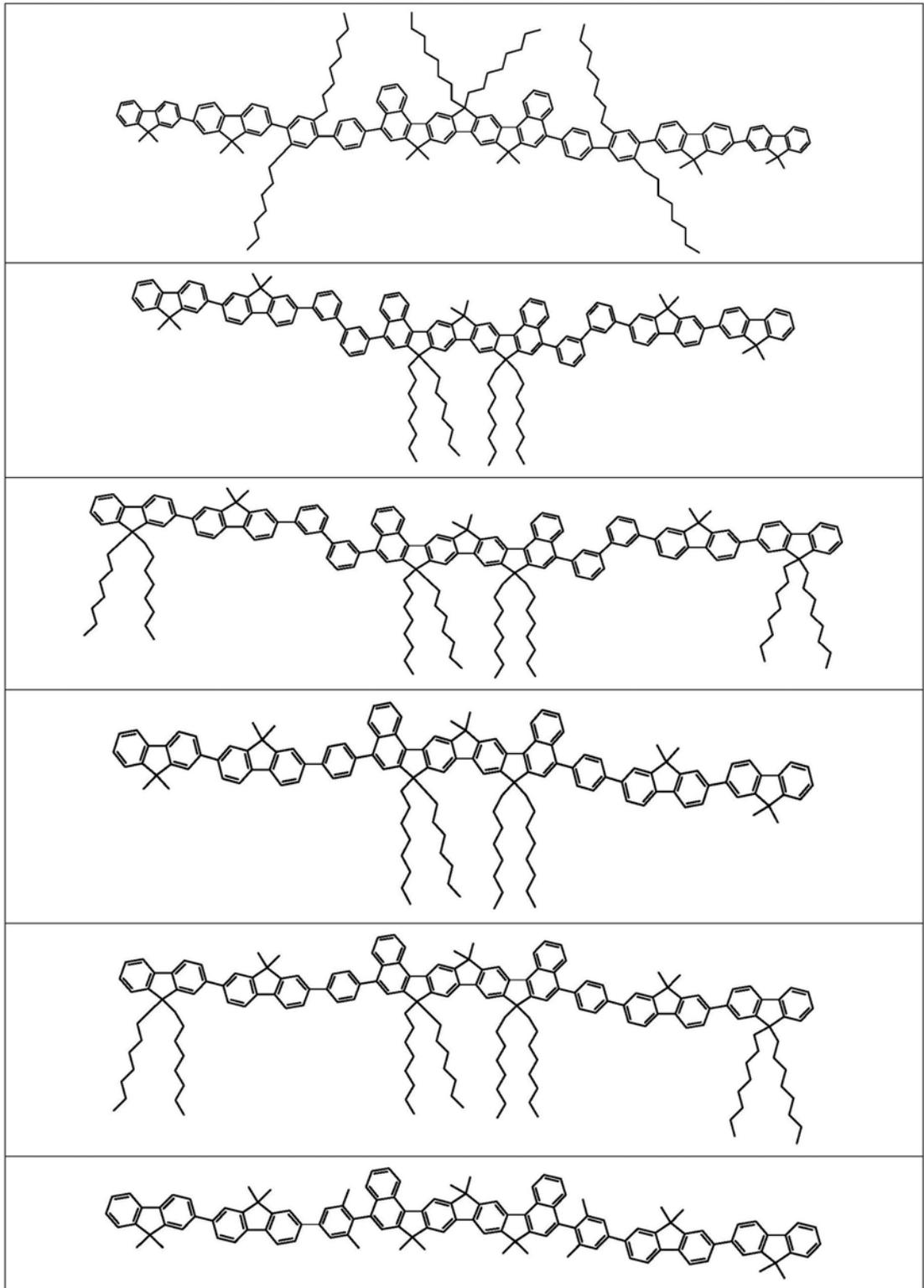
[0138]



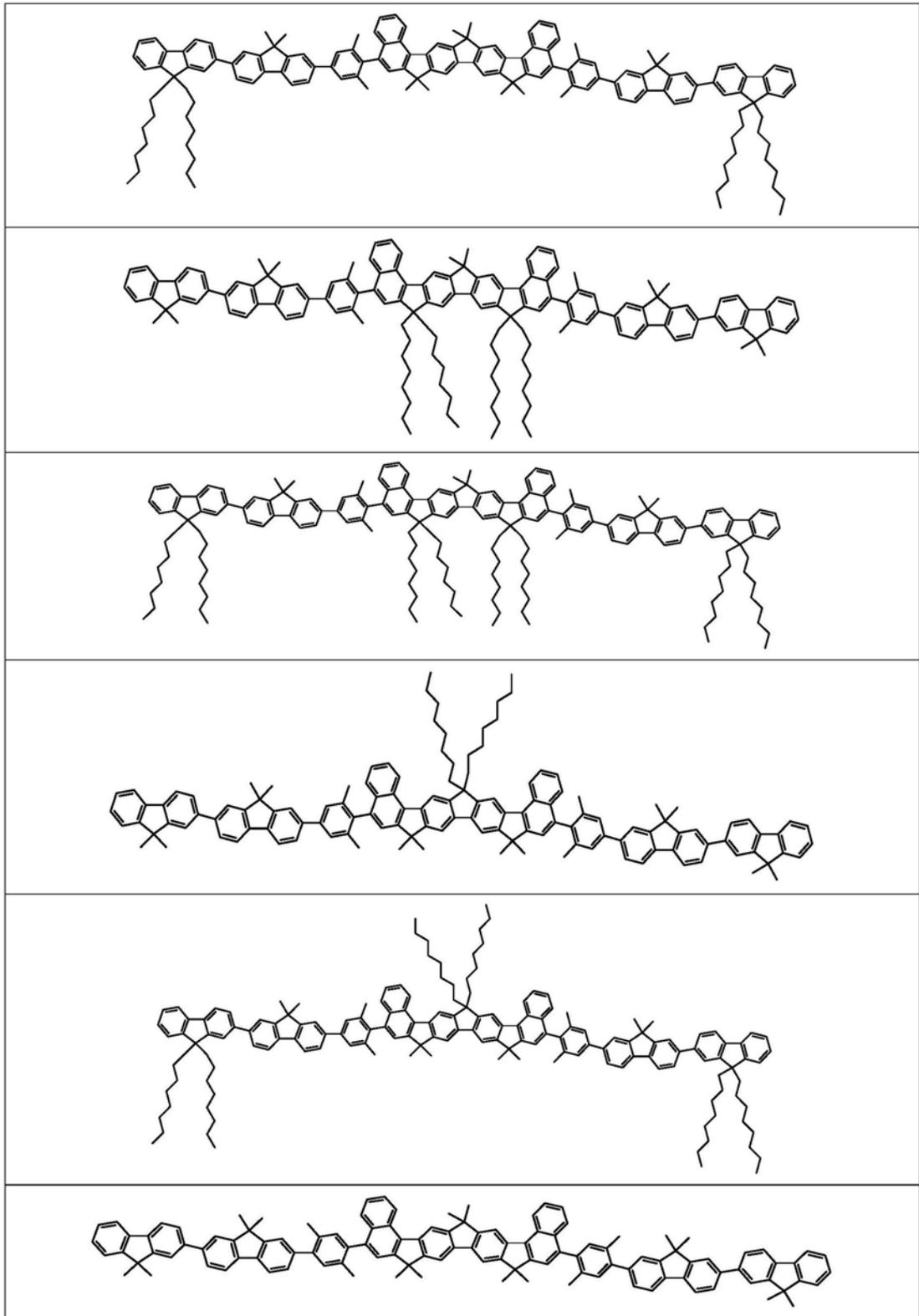
[0139]



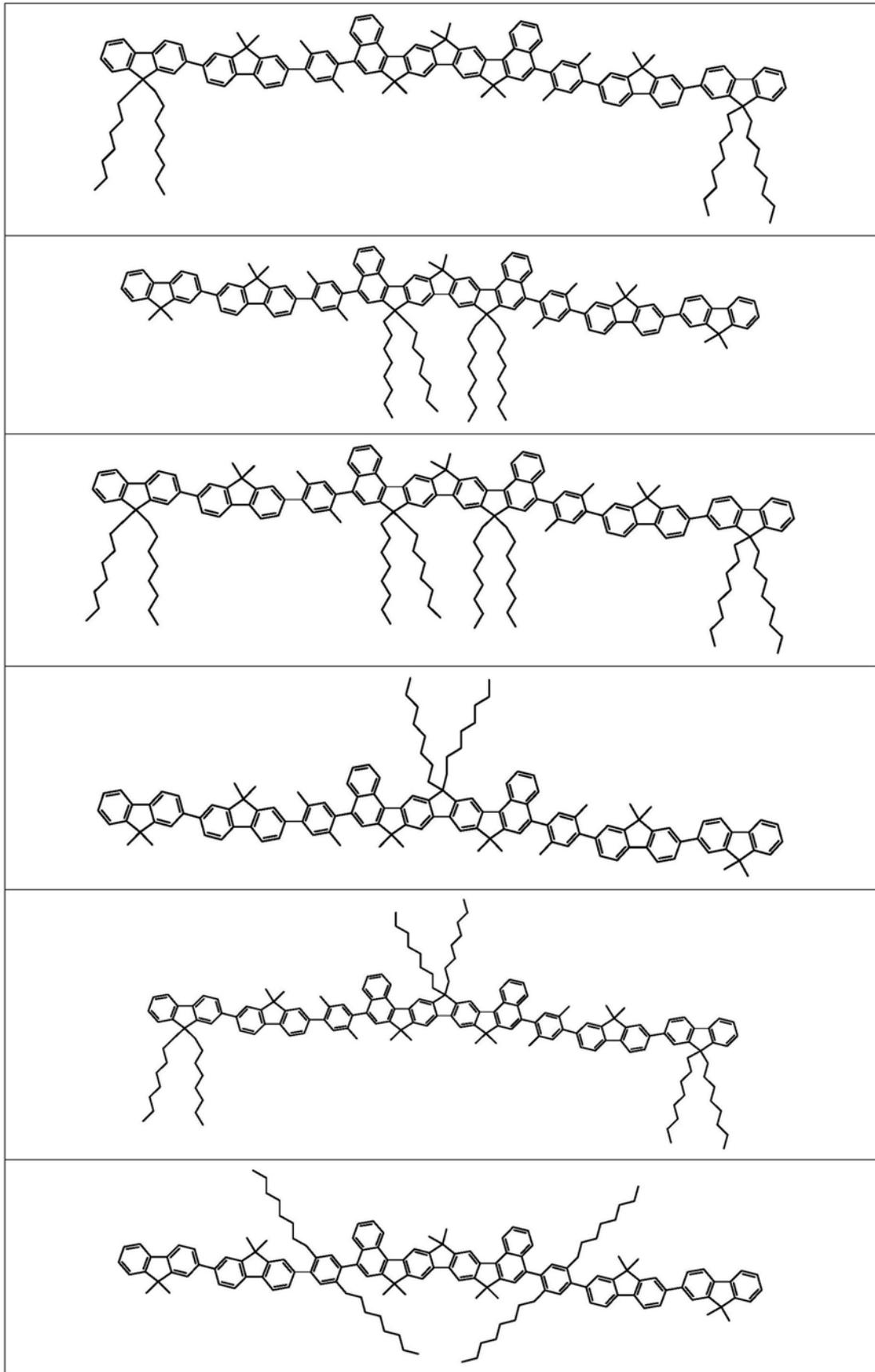
[0140]



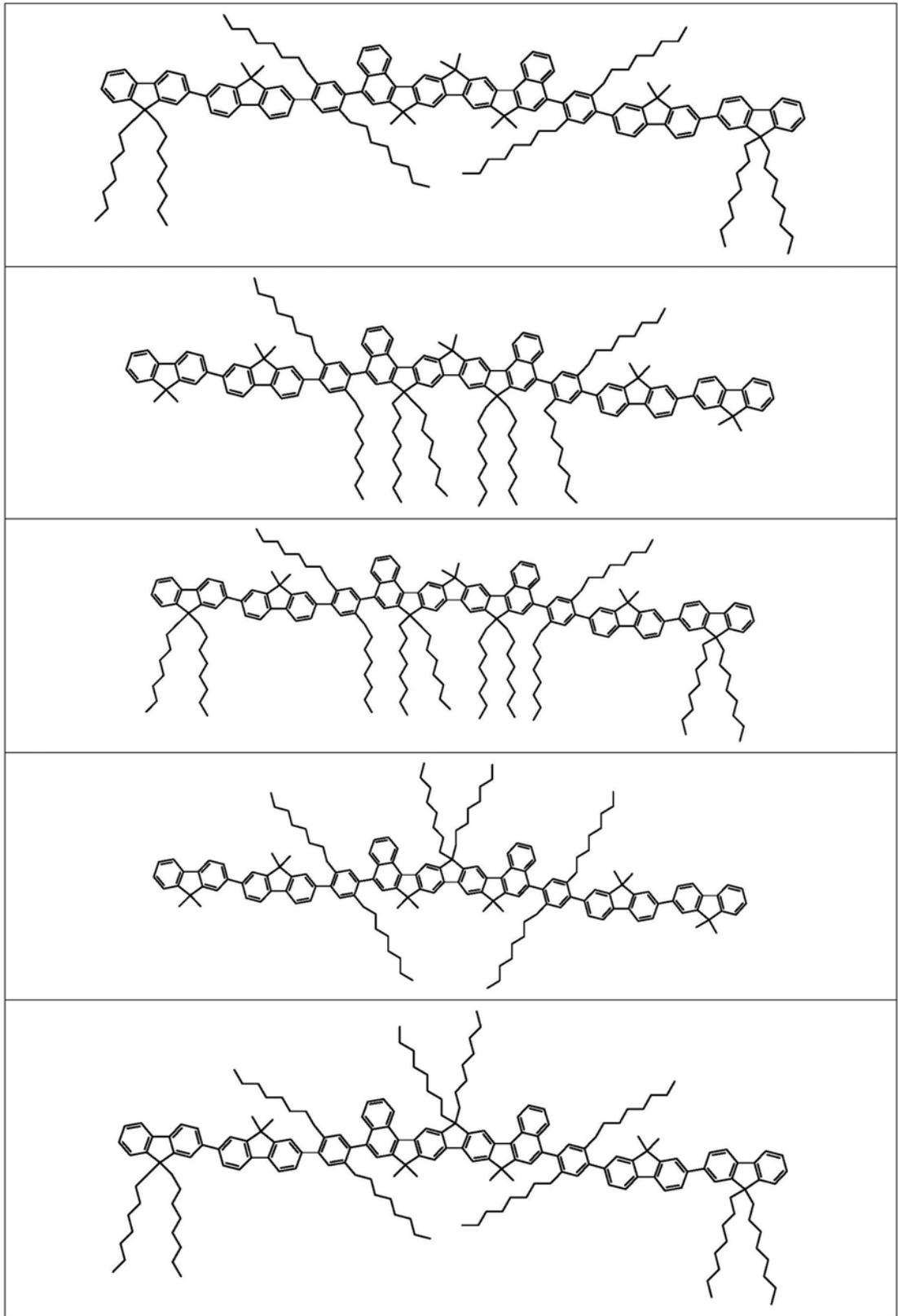
[0141]



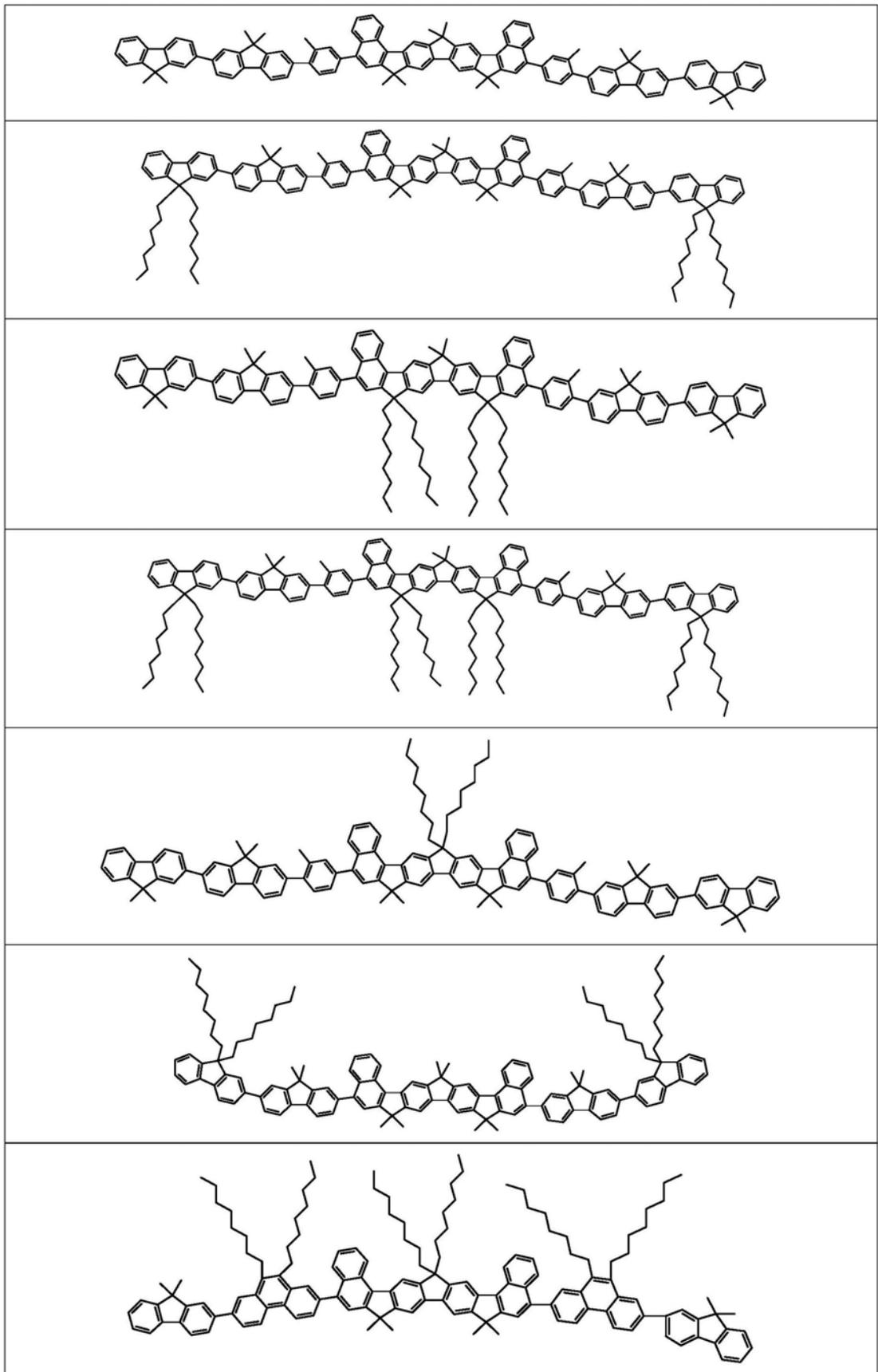
[0142]



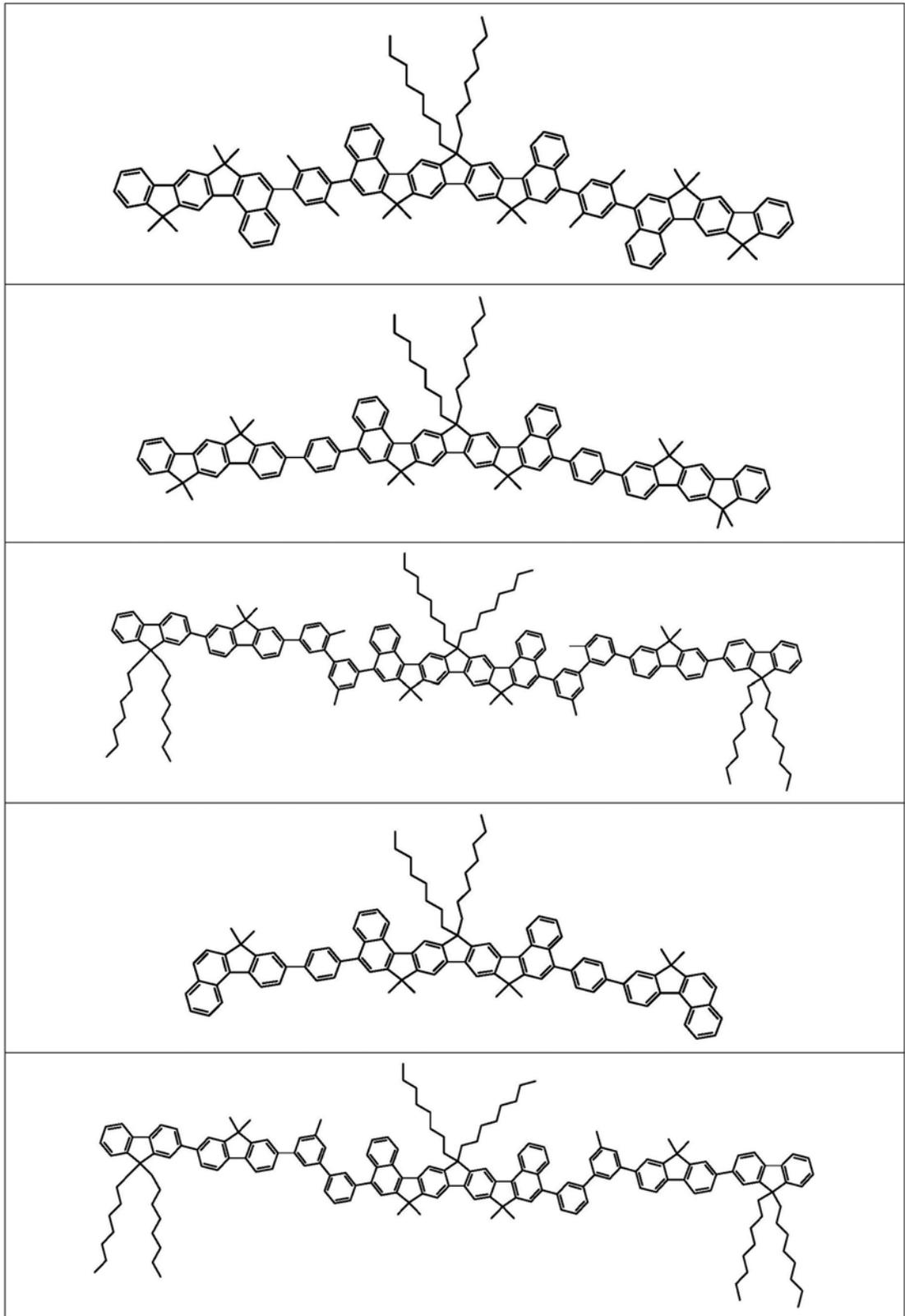
[0143]



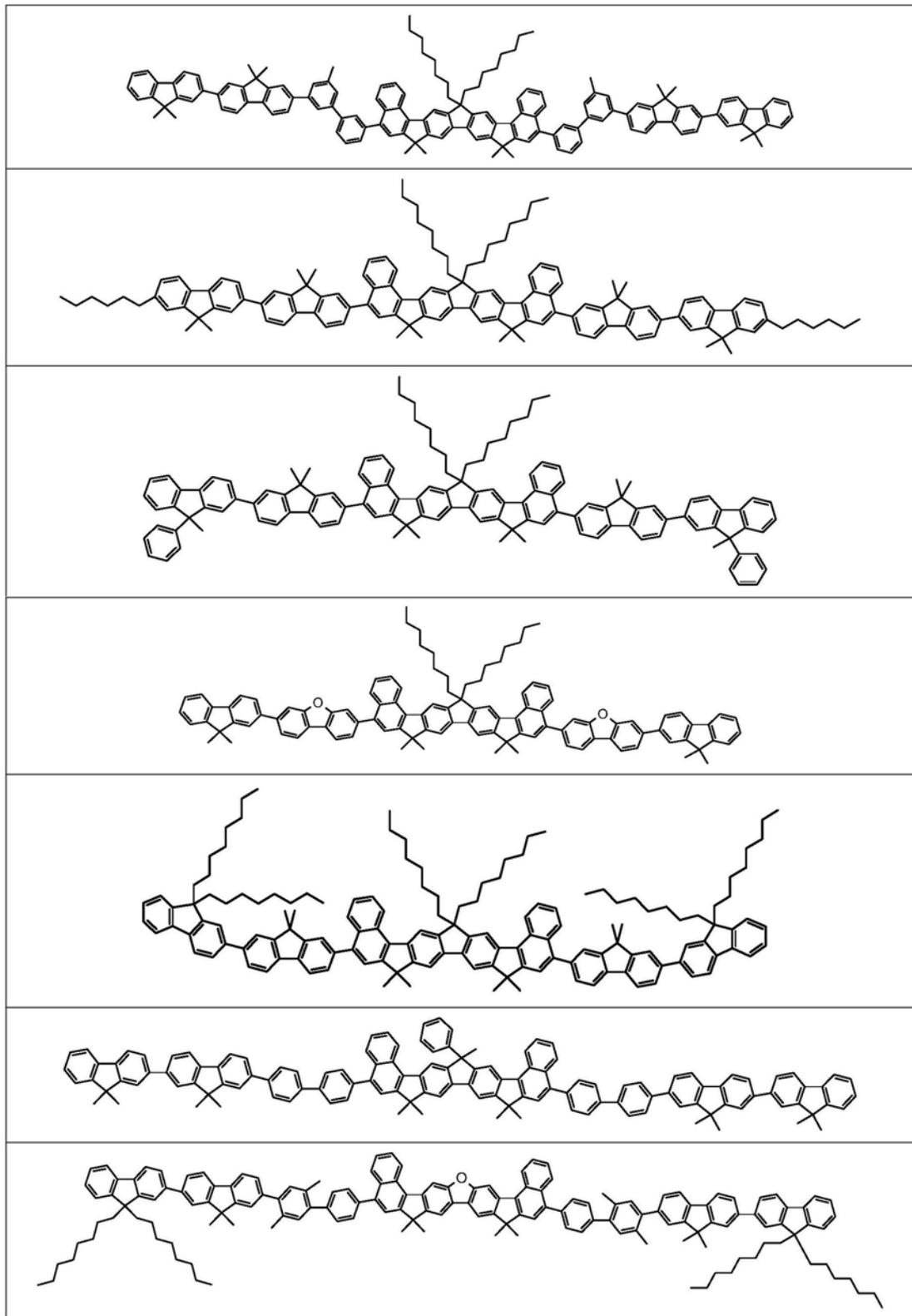
[0144]



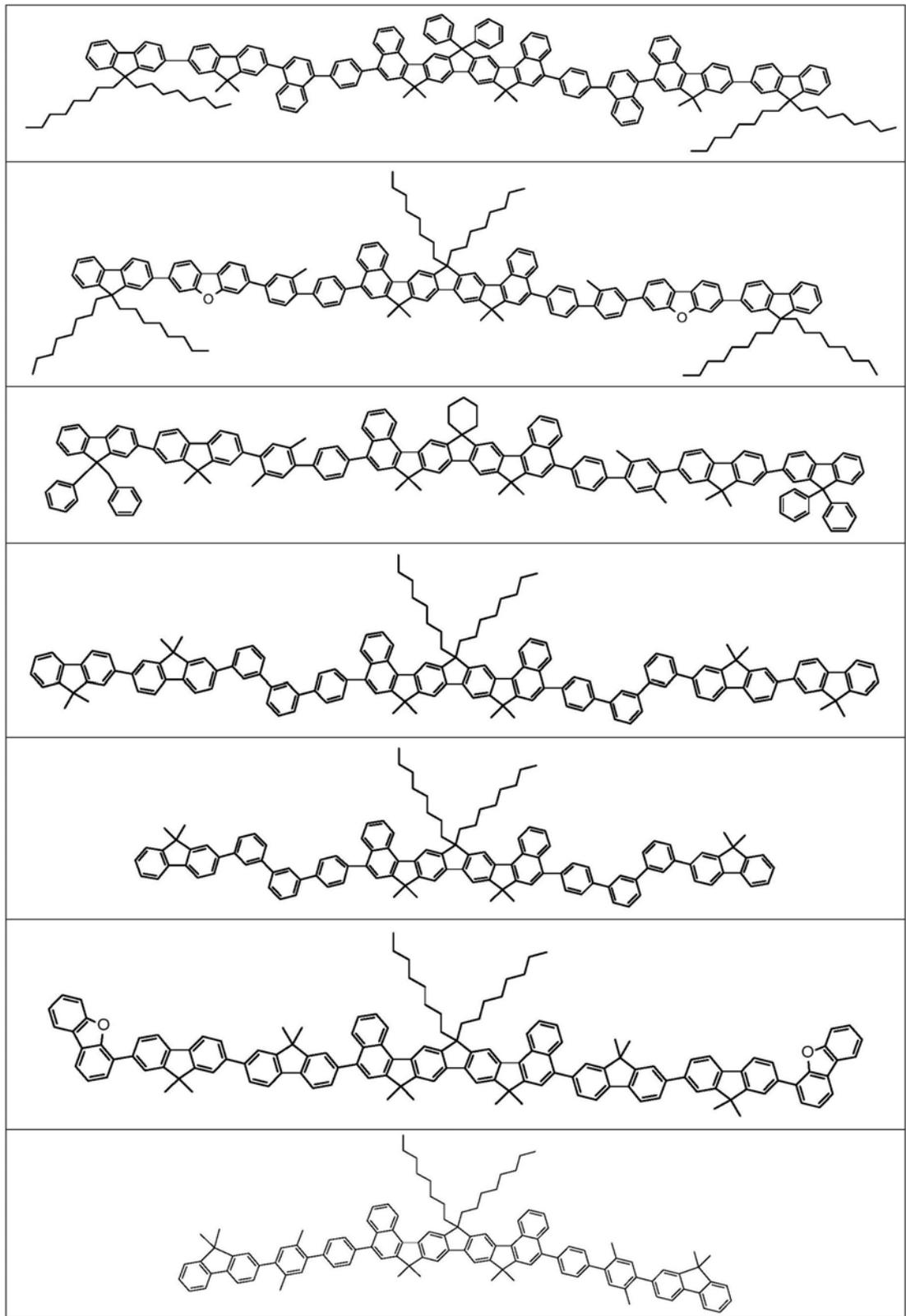
[0145]



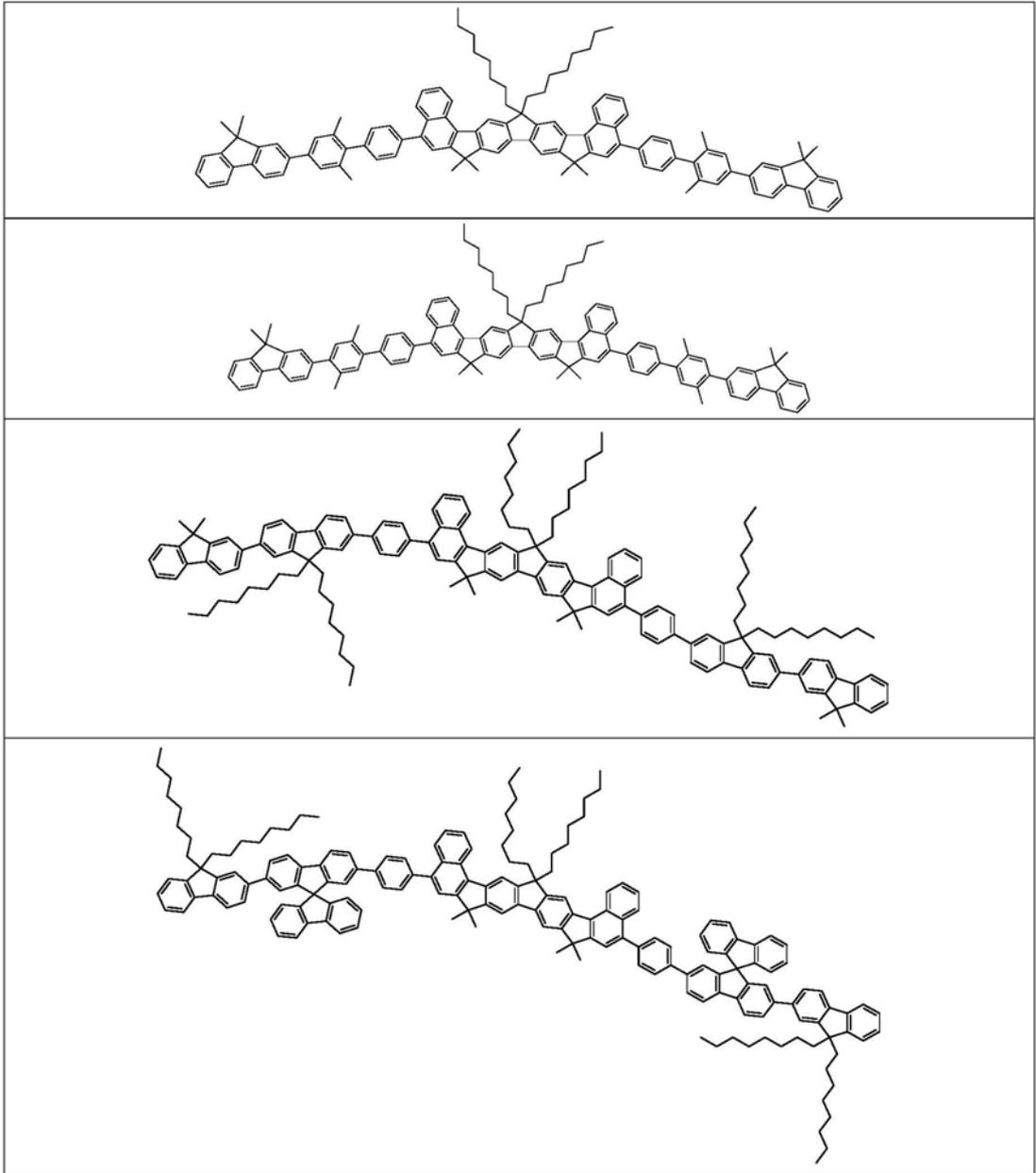
[0146]



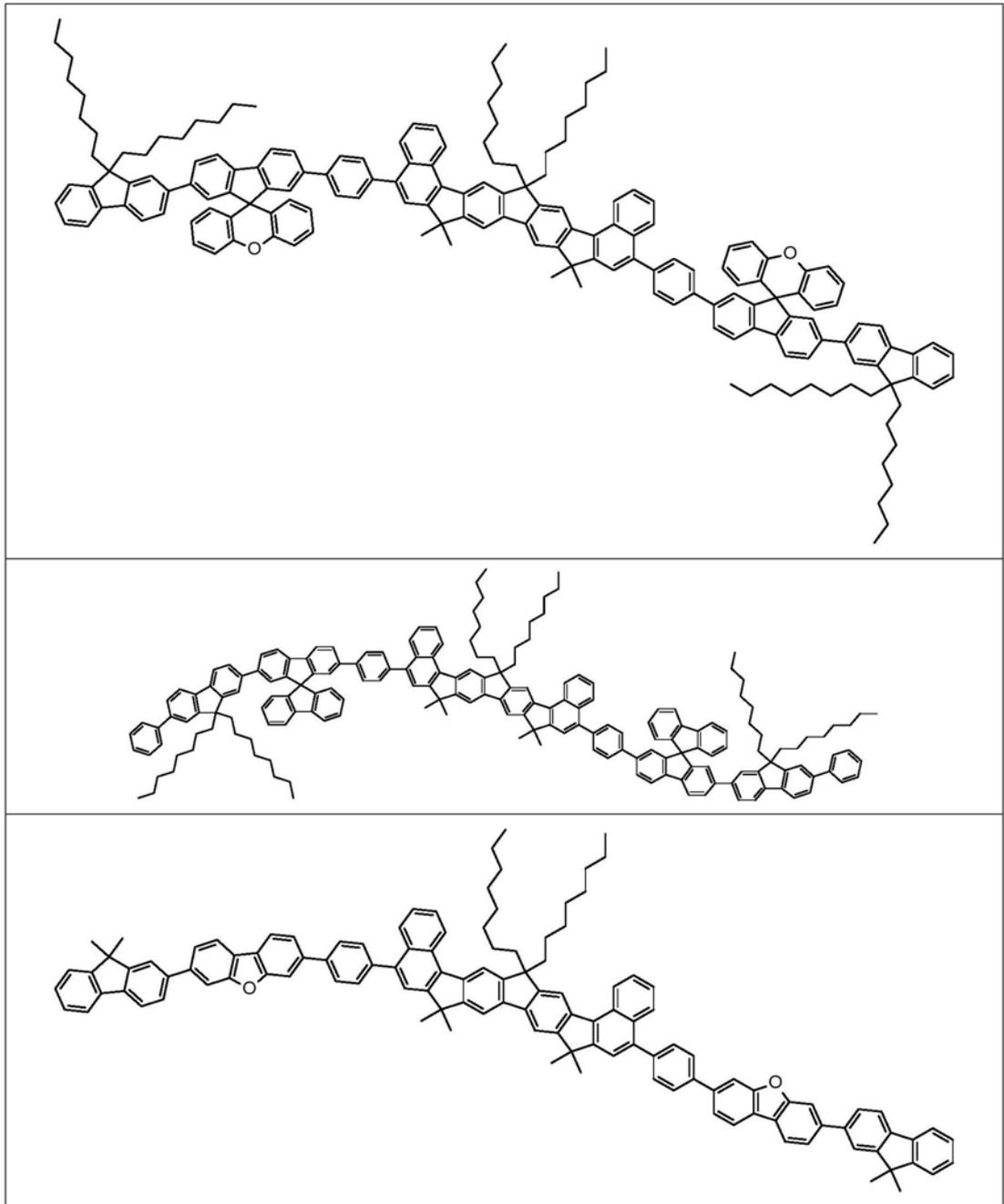
[0147]



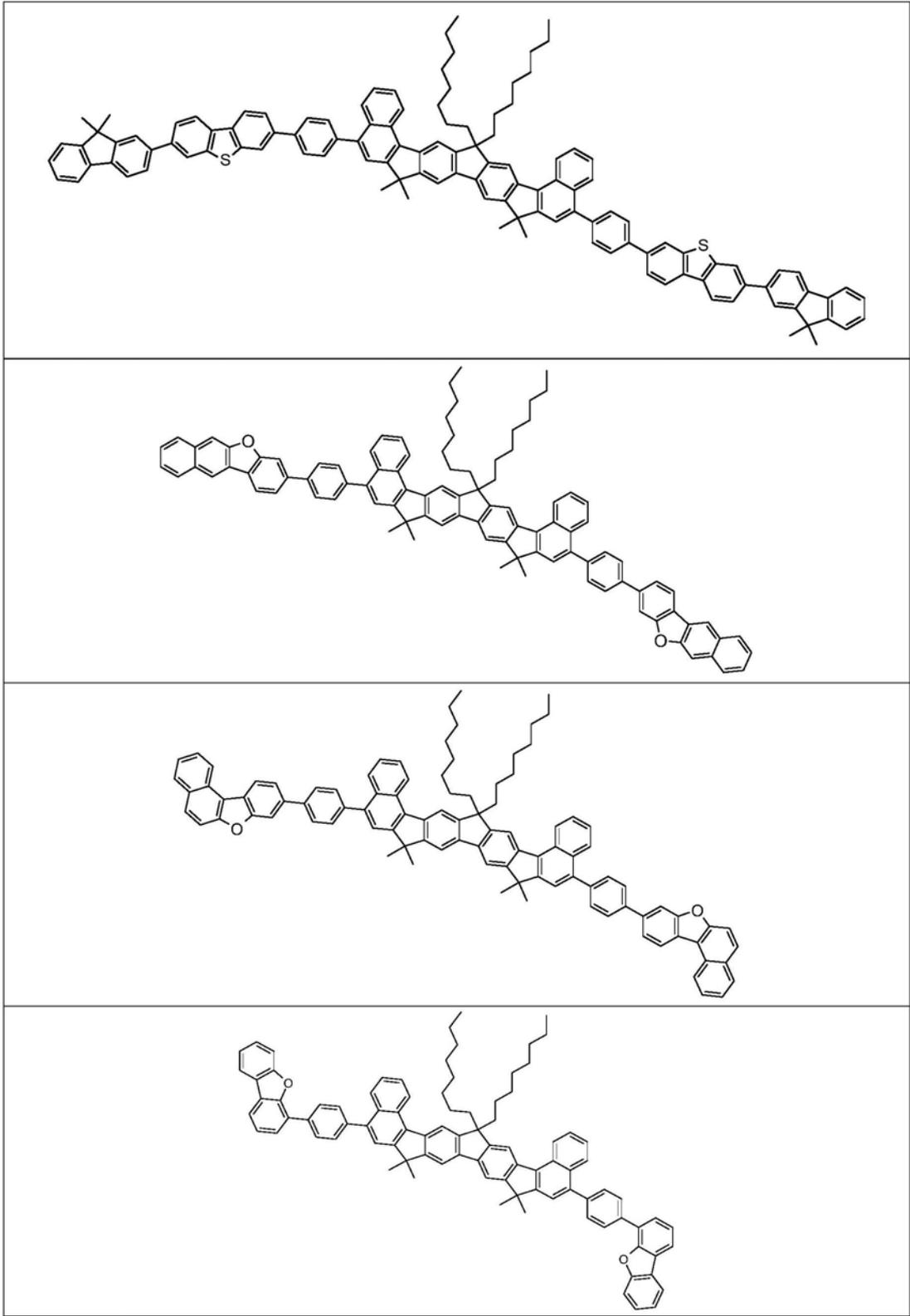
[0148]

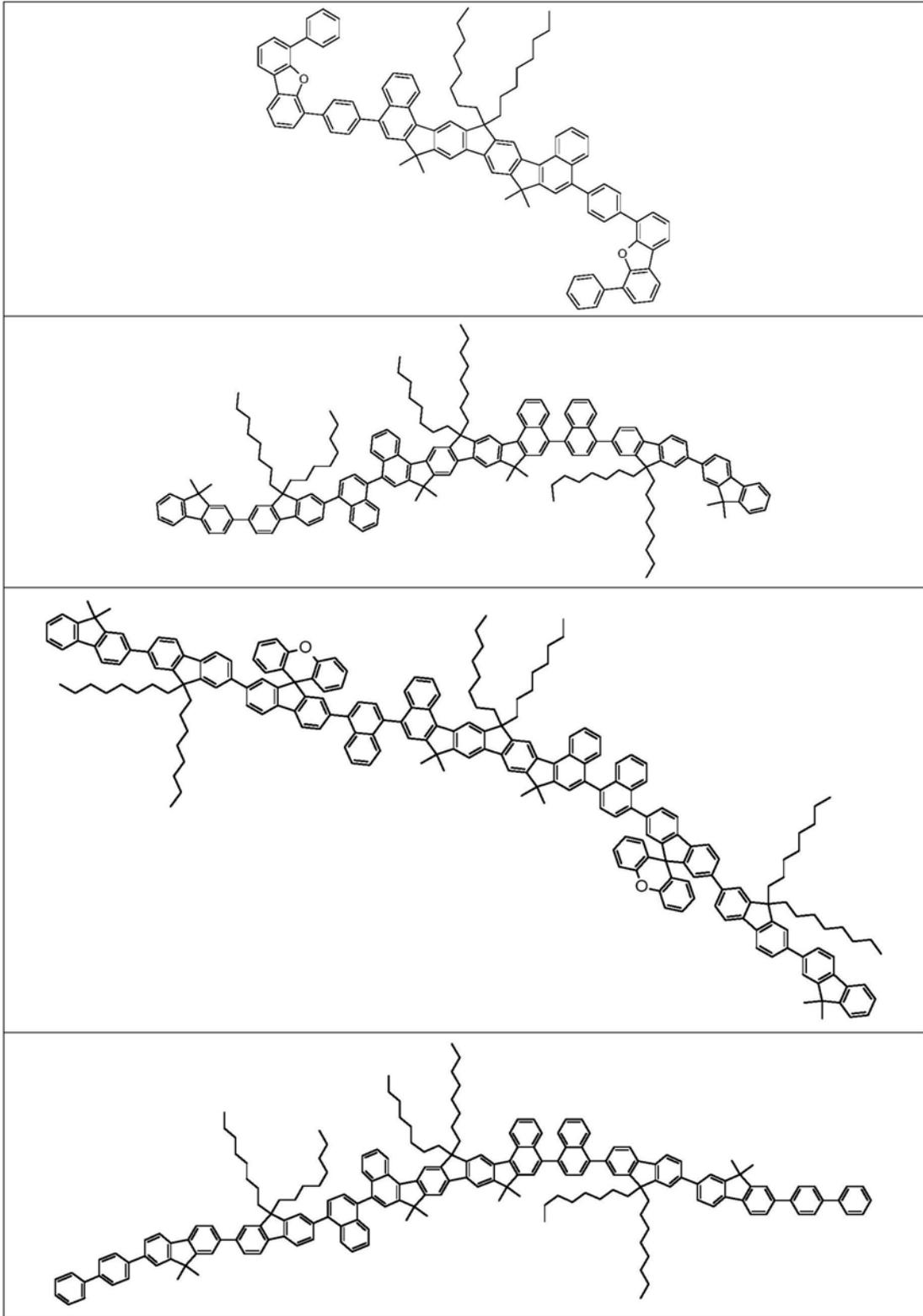


[0149]

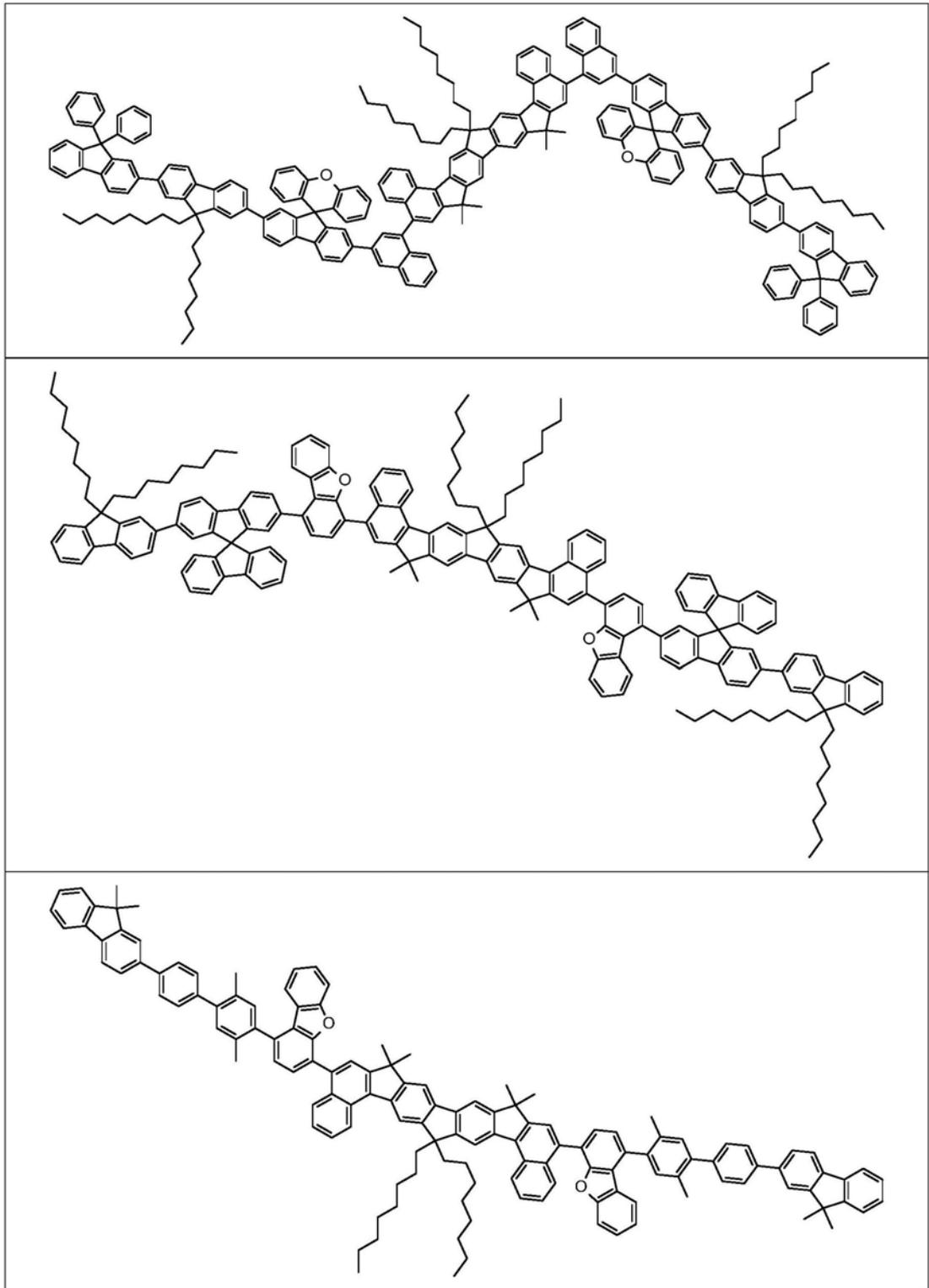


[0150]

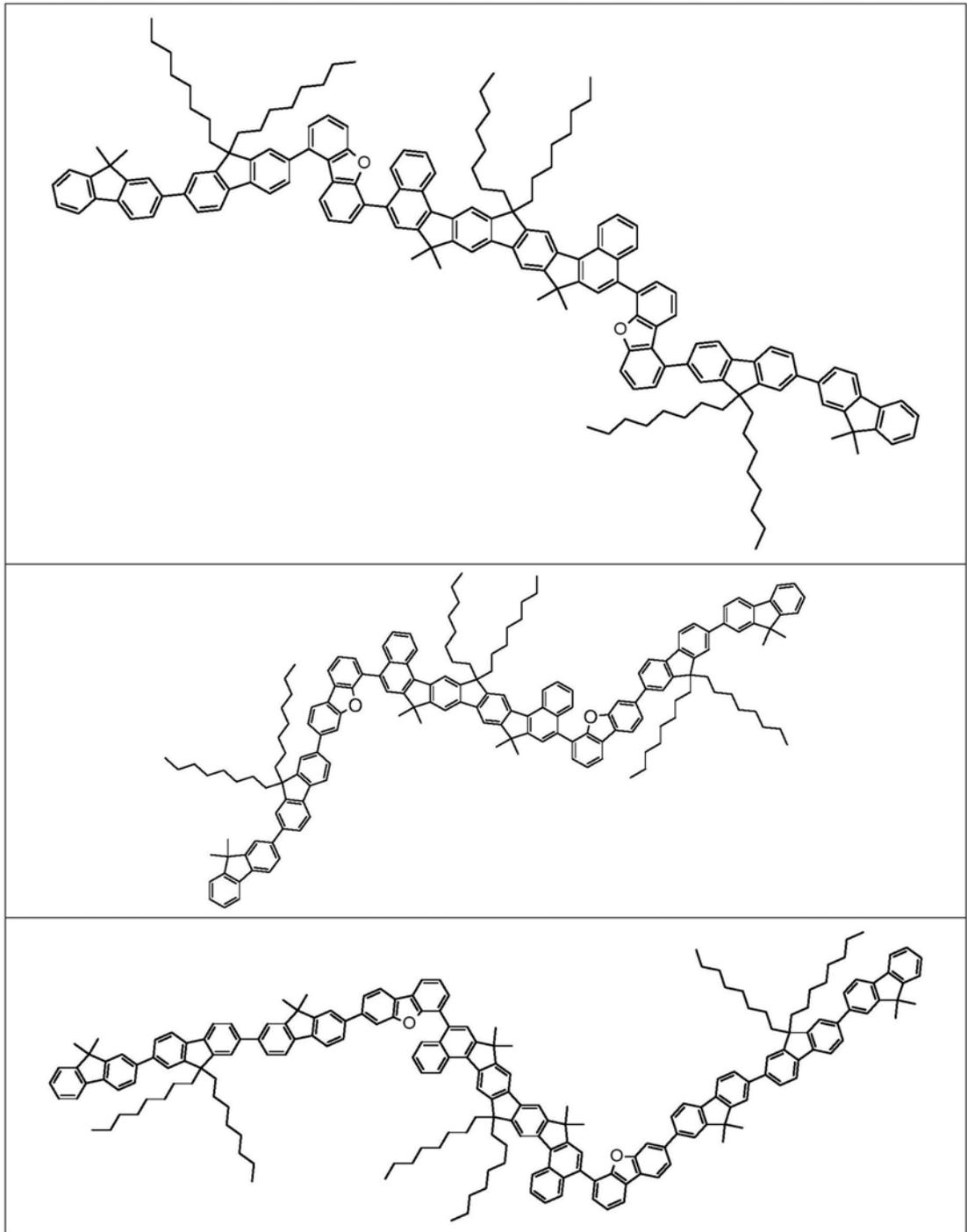




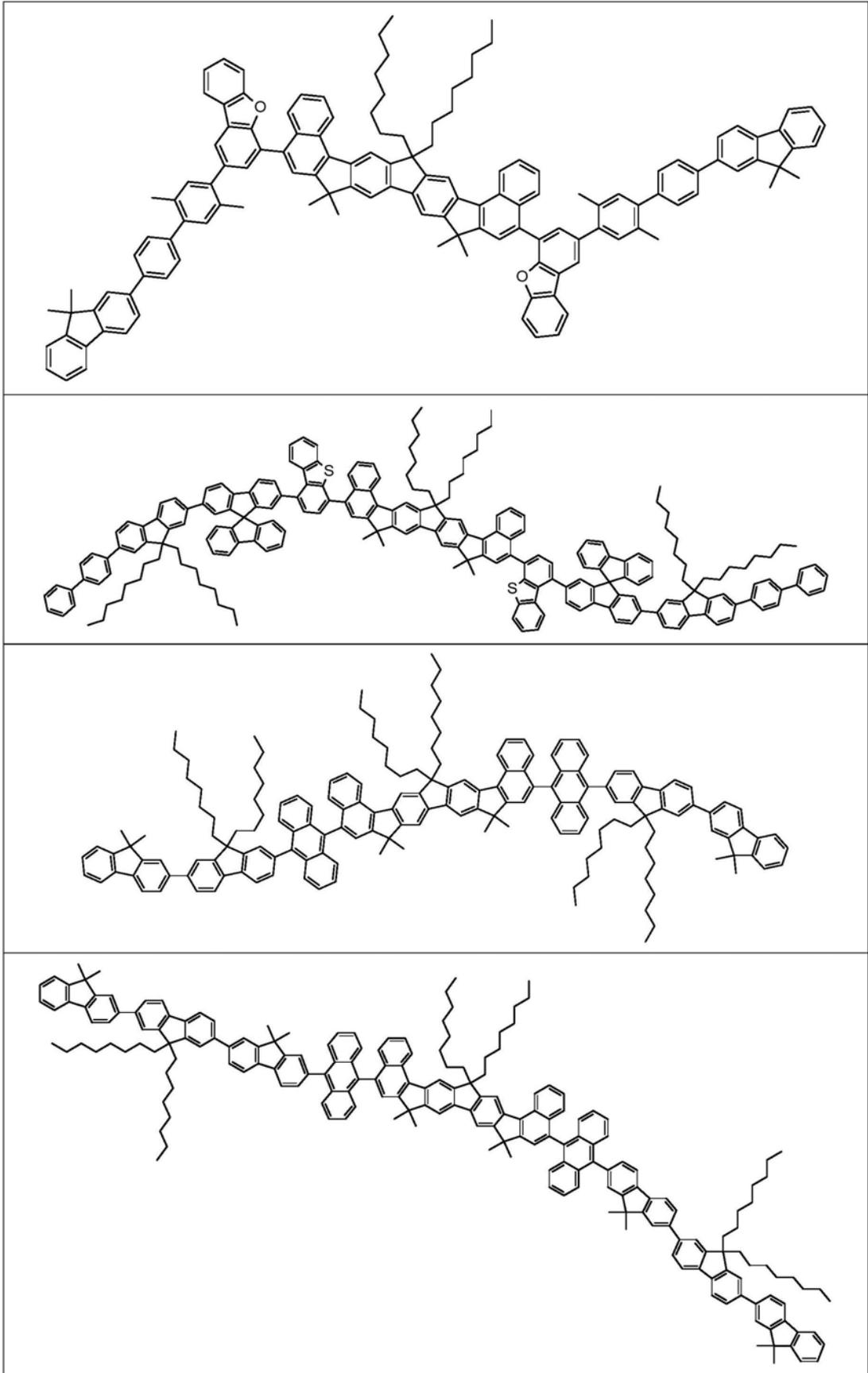
[0151]



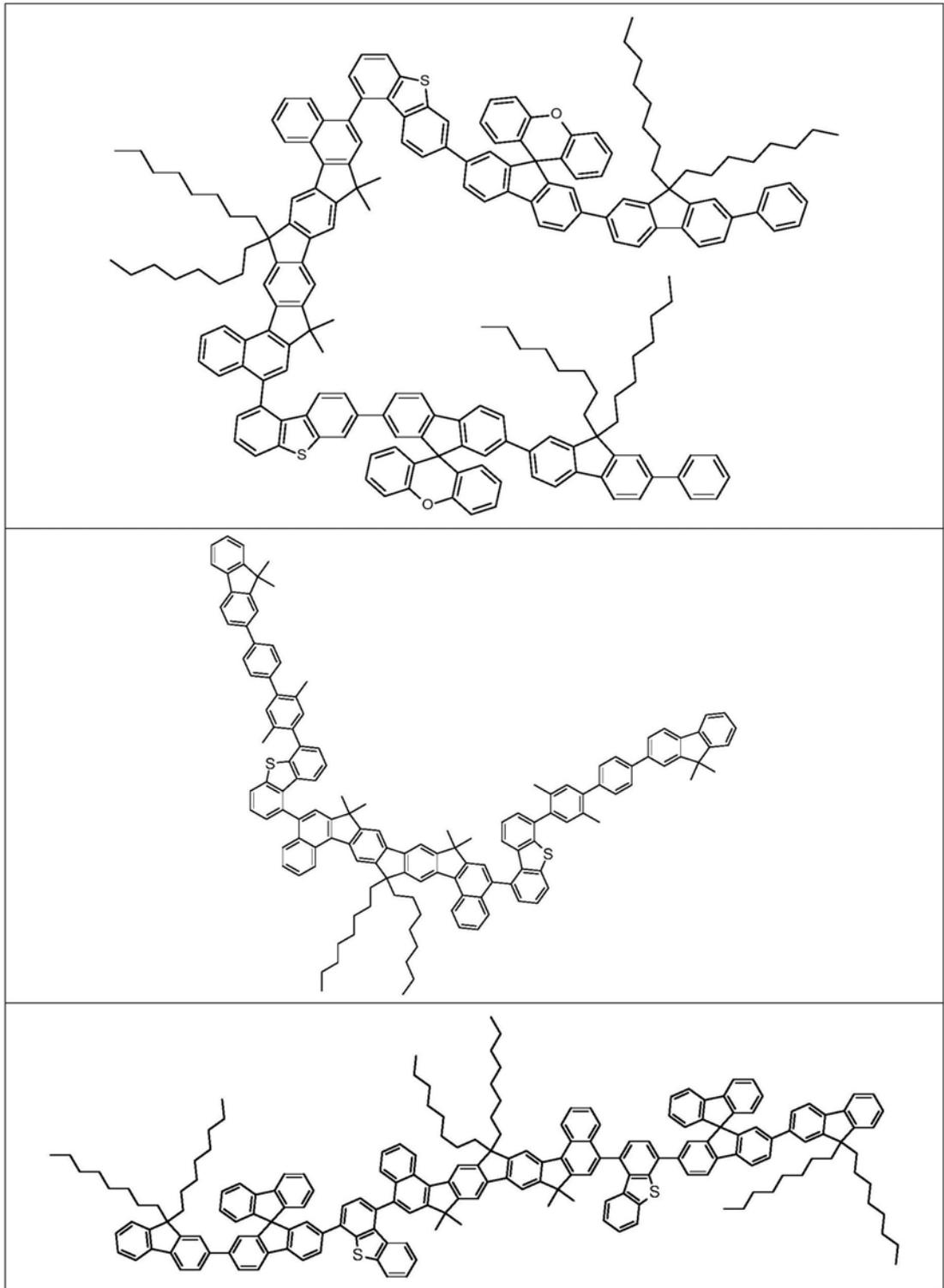
[0152]



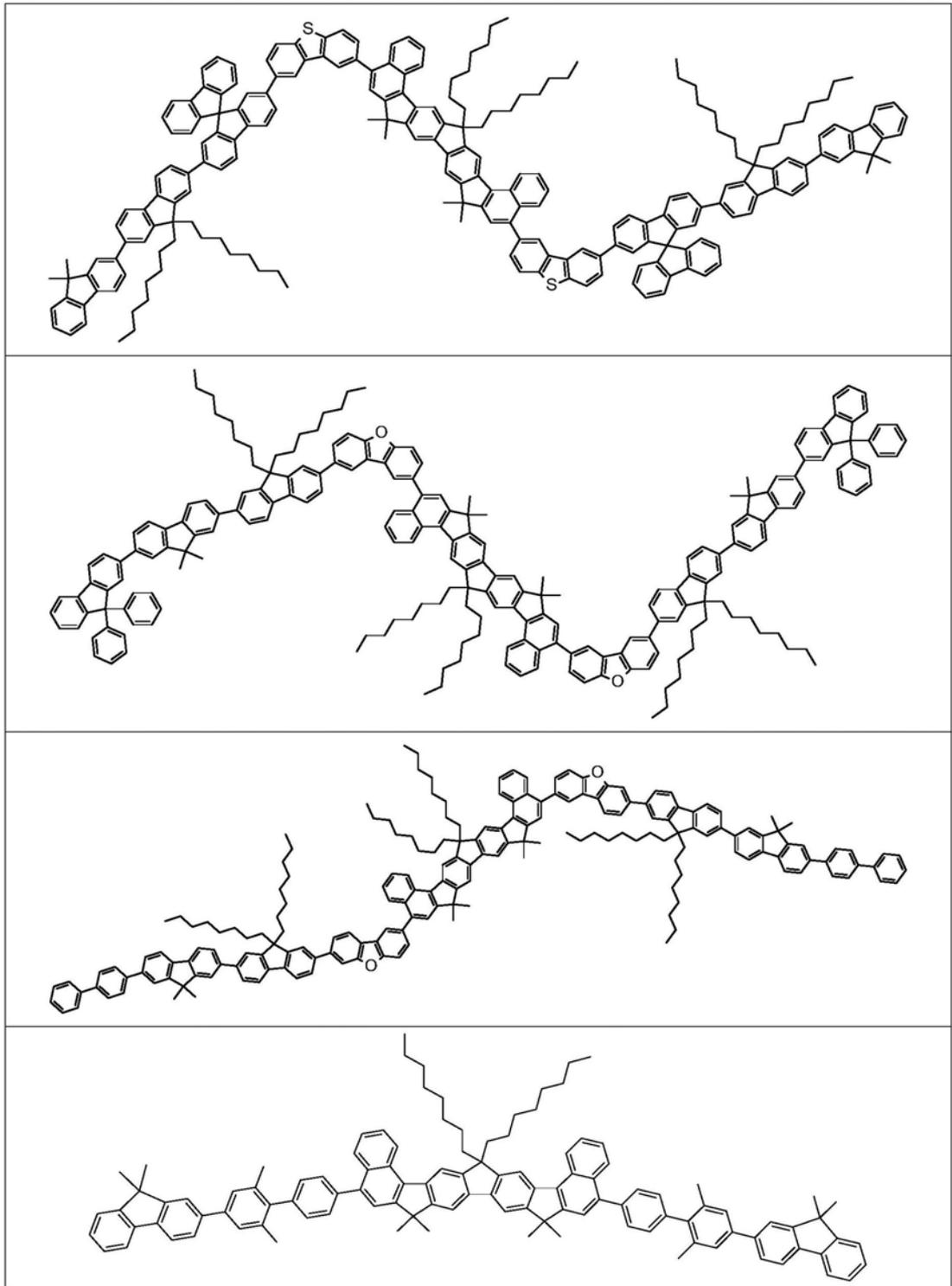
[0153]



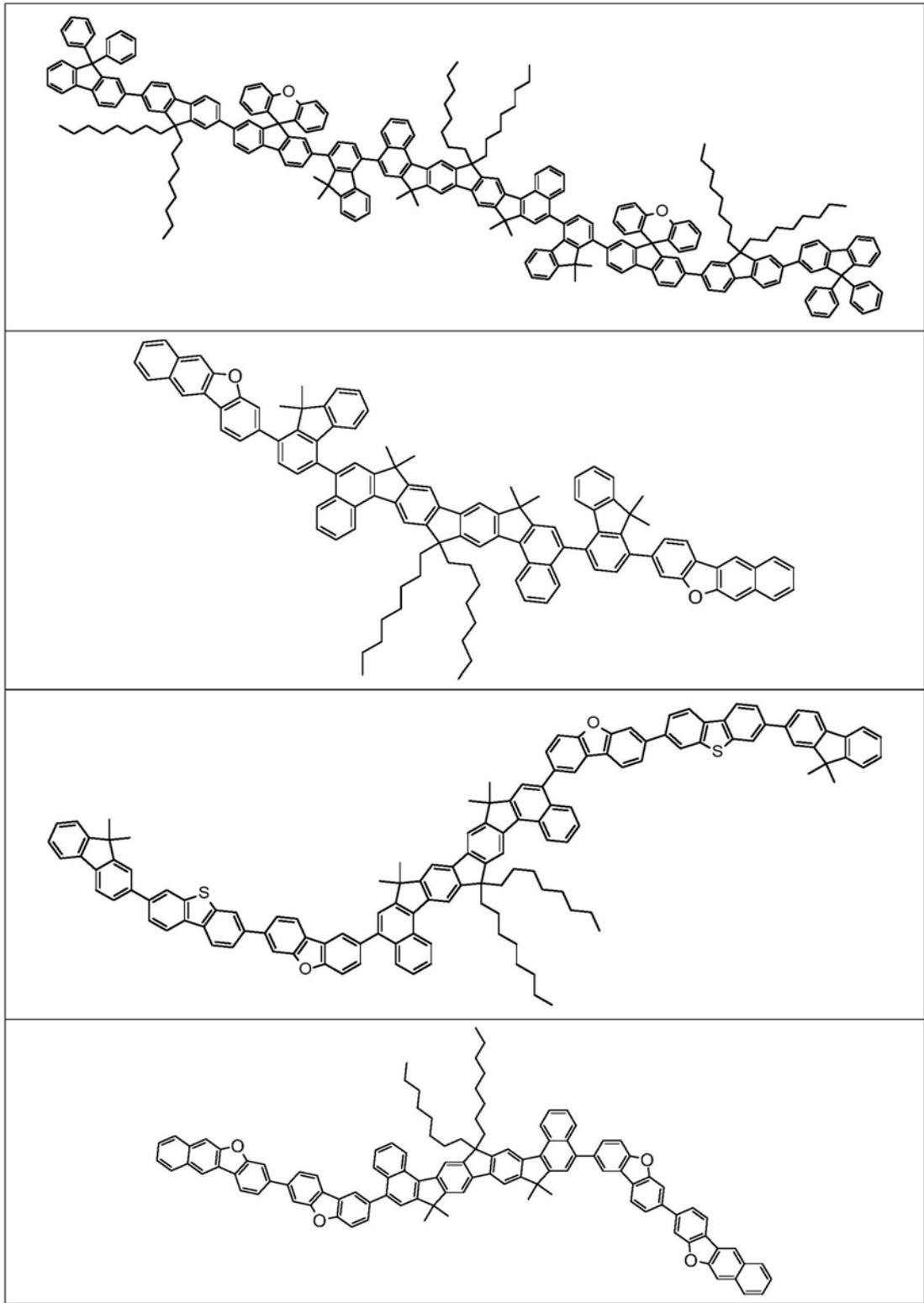
[0154]



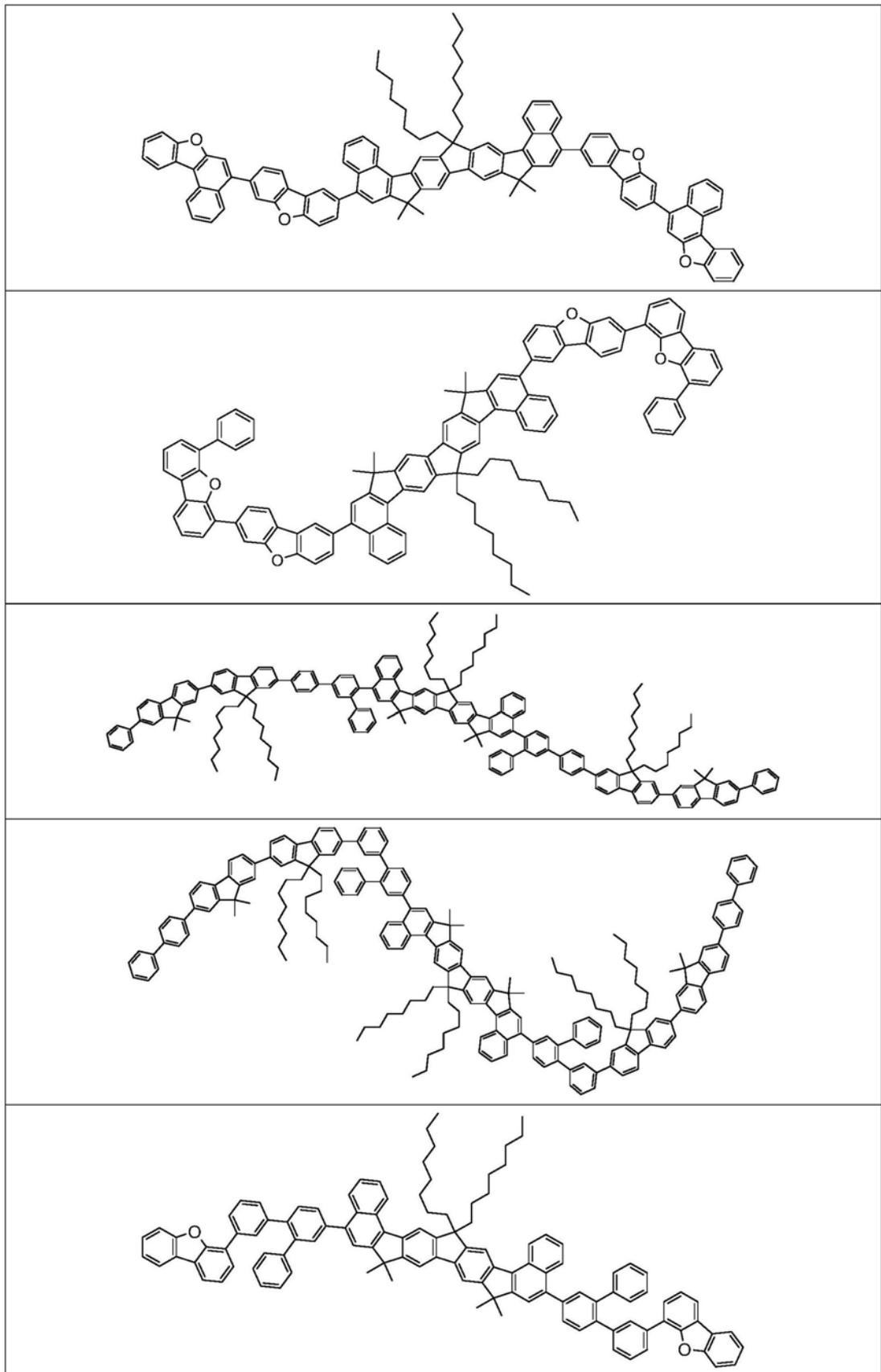
[0156]



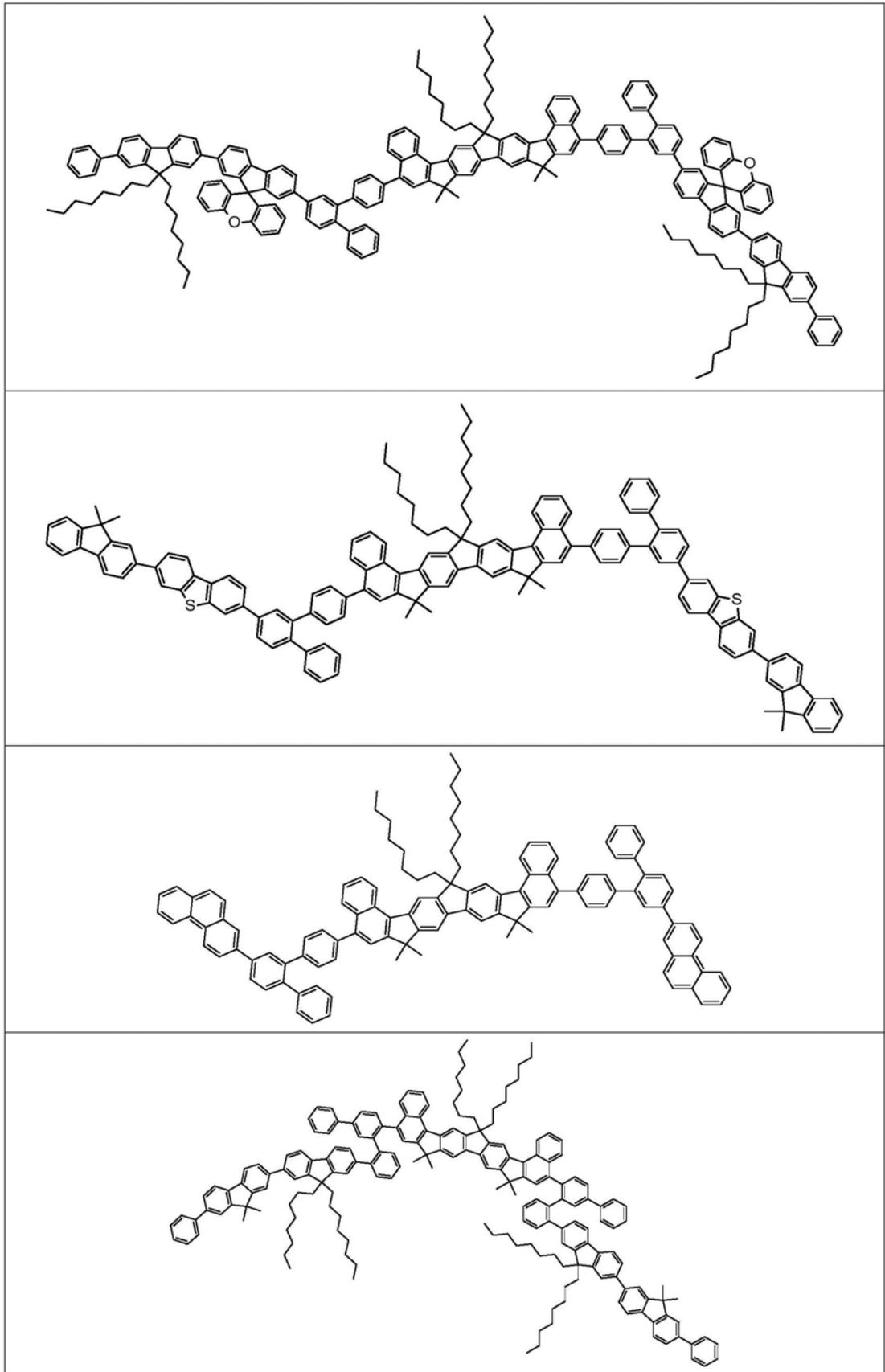
[0157]



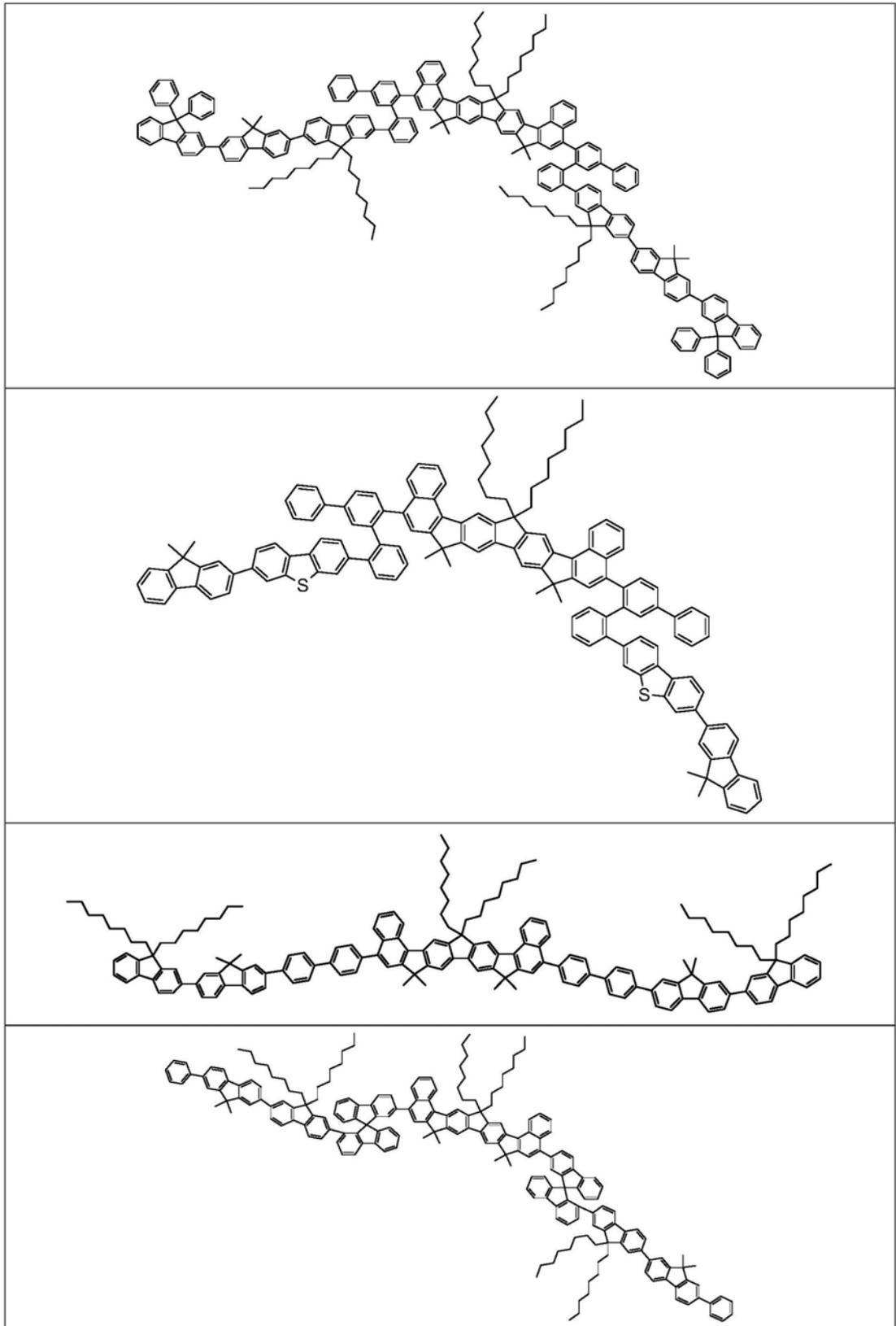
[0158]



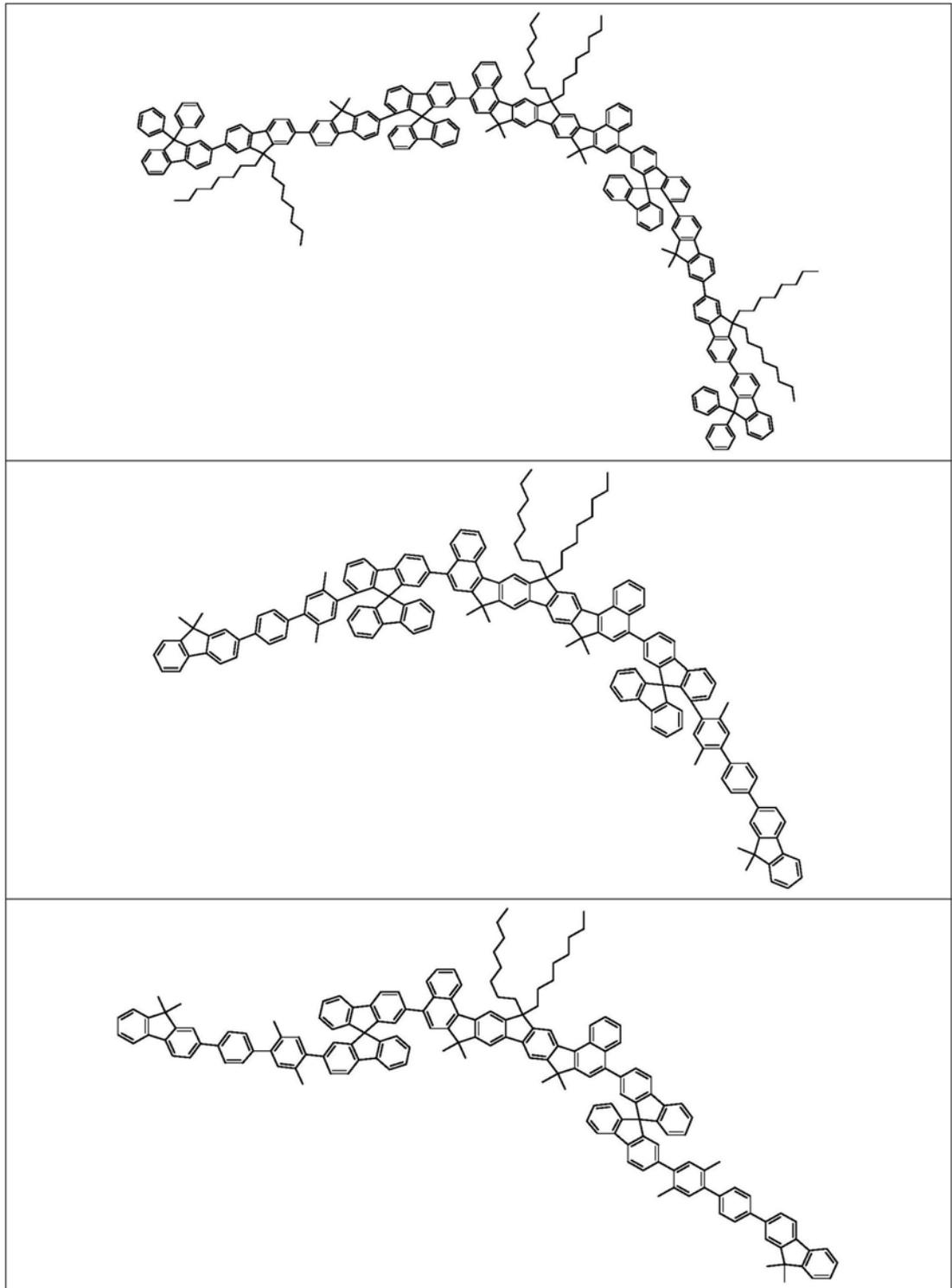
[0159]

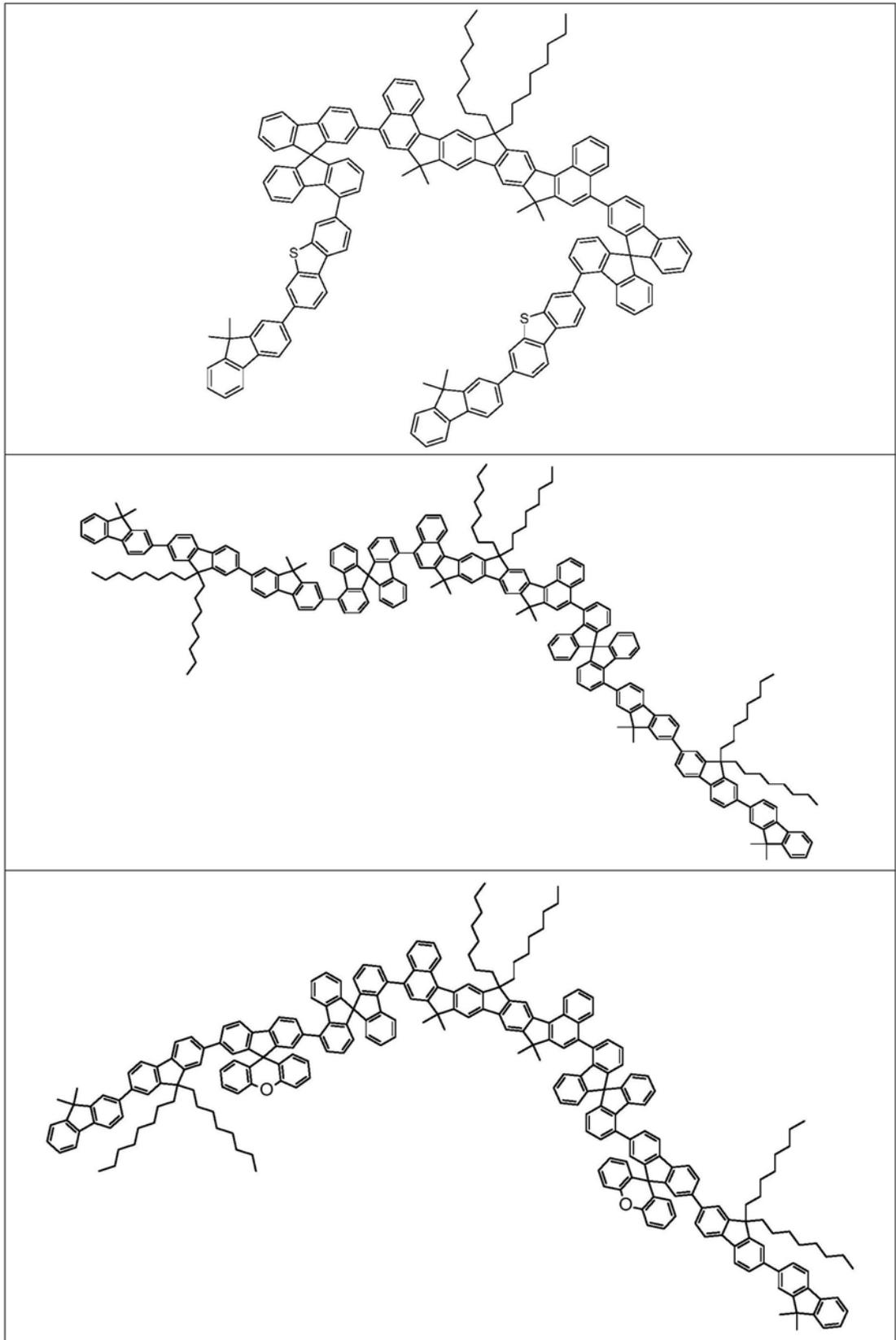


[0160]



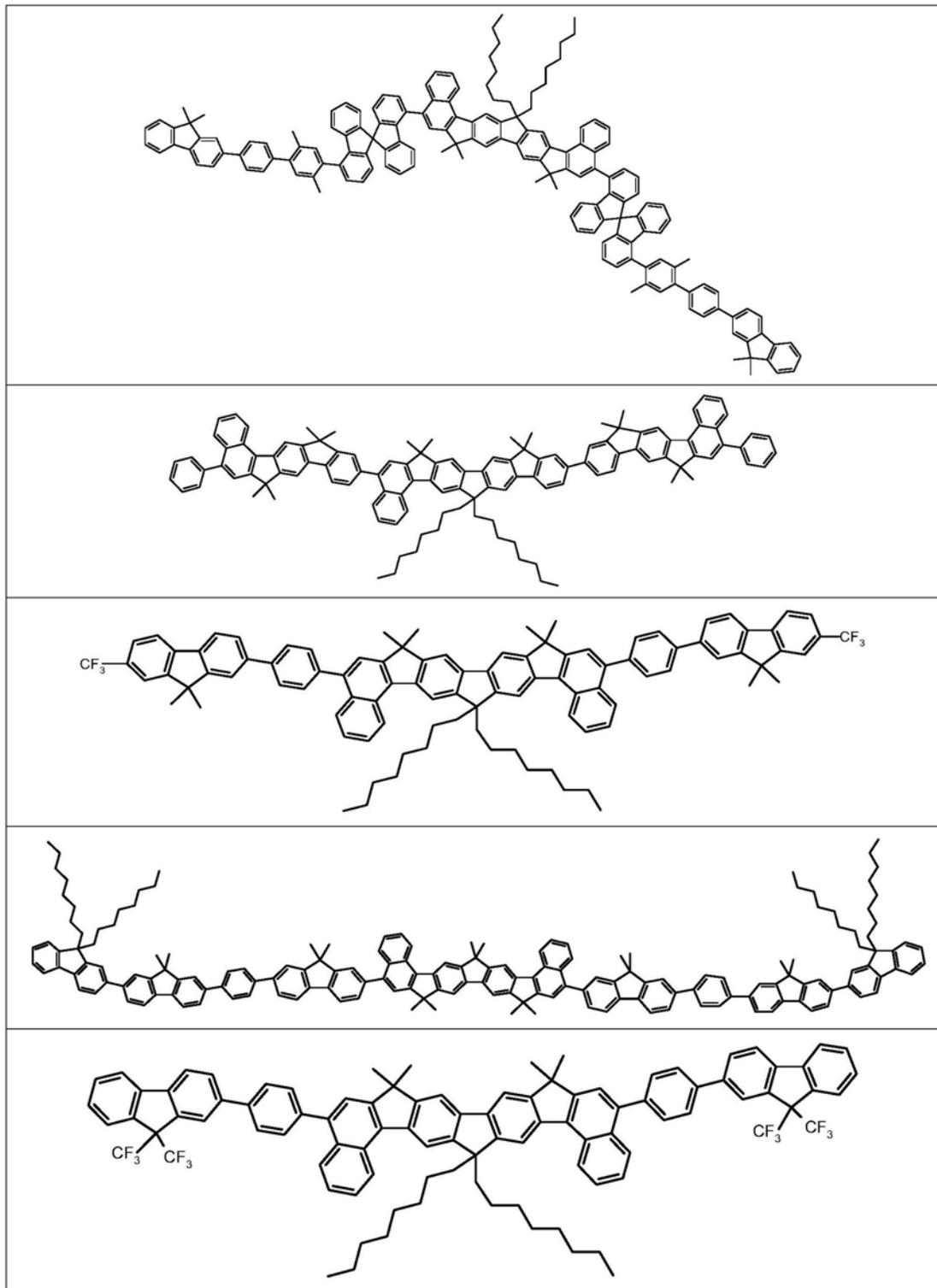
[0161]

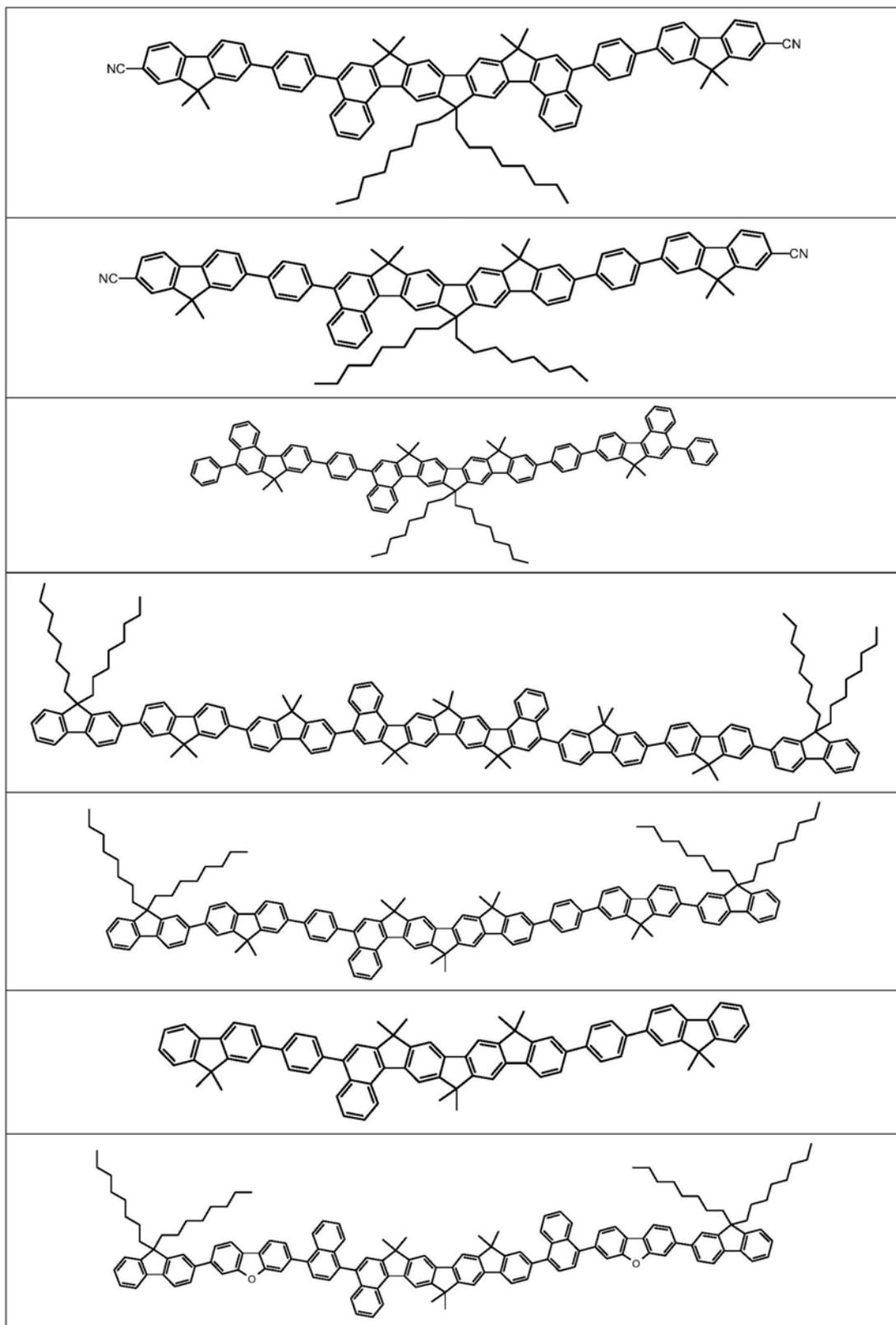




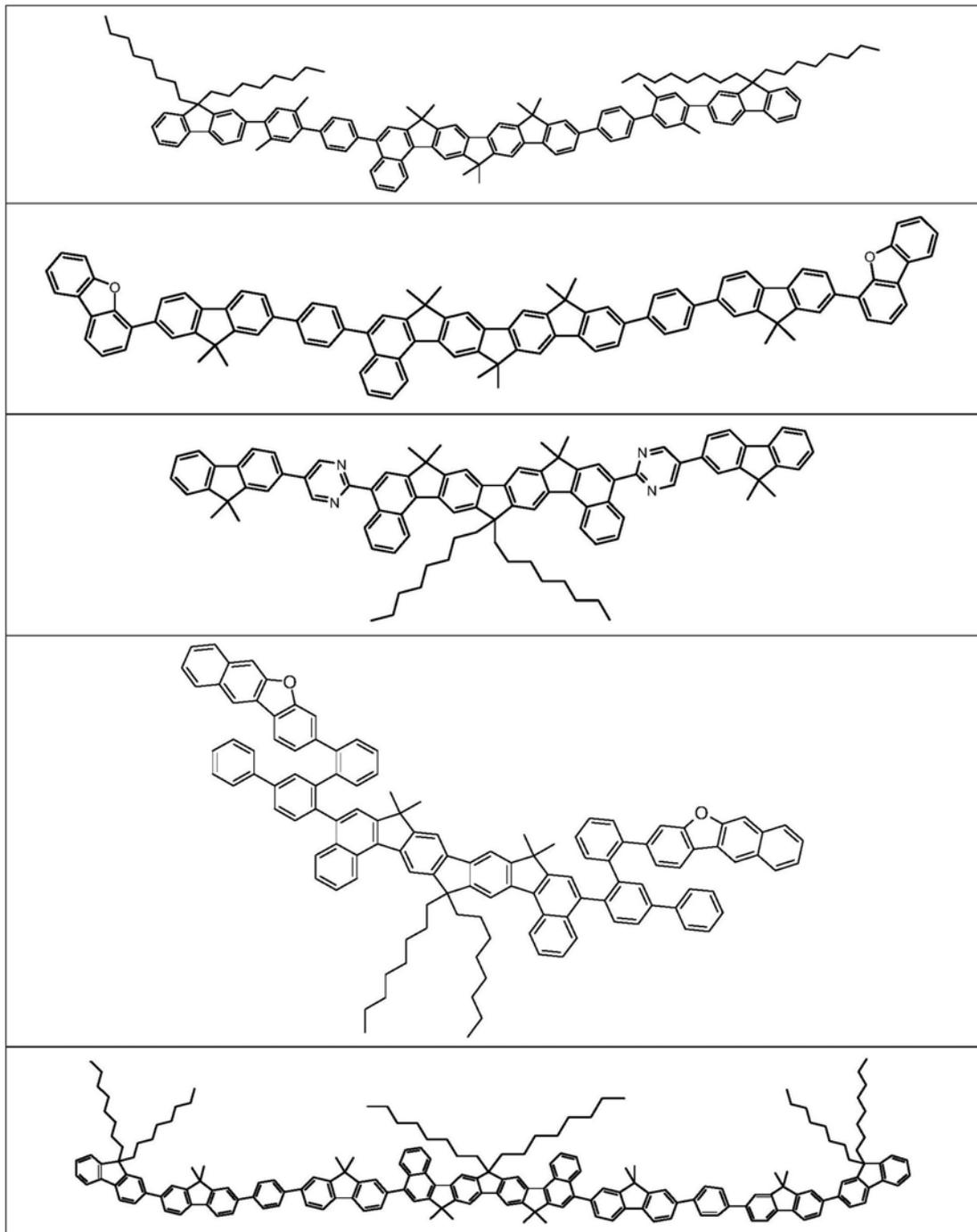
[0162]

[0163]

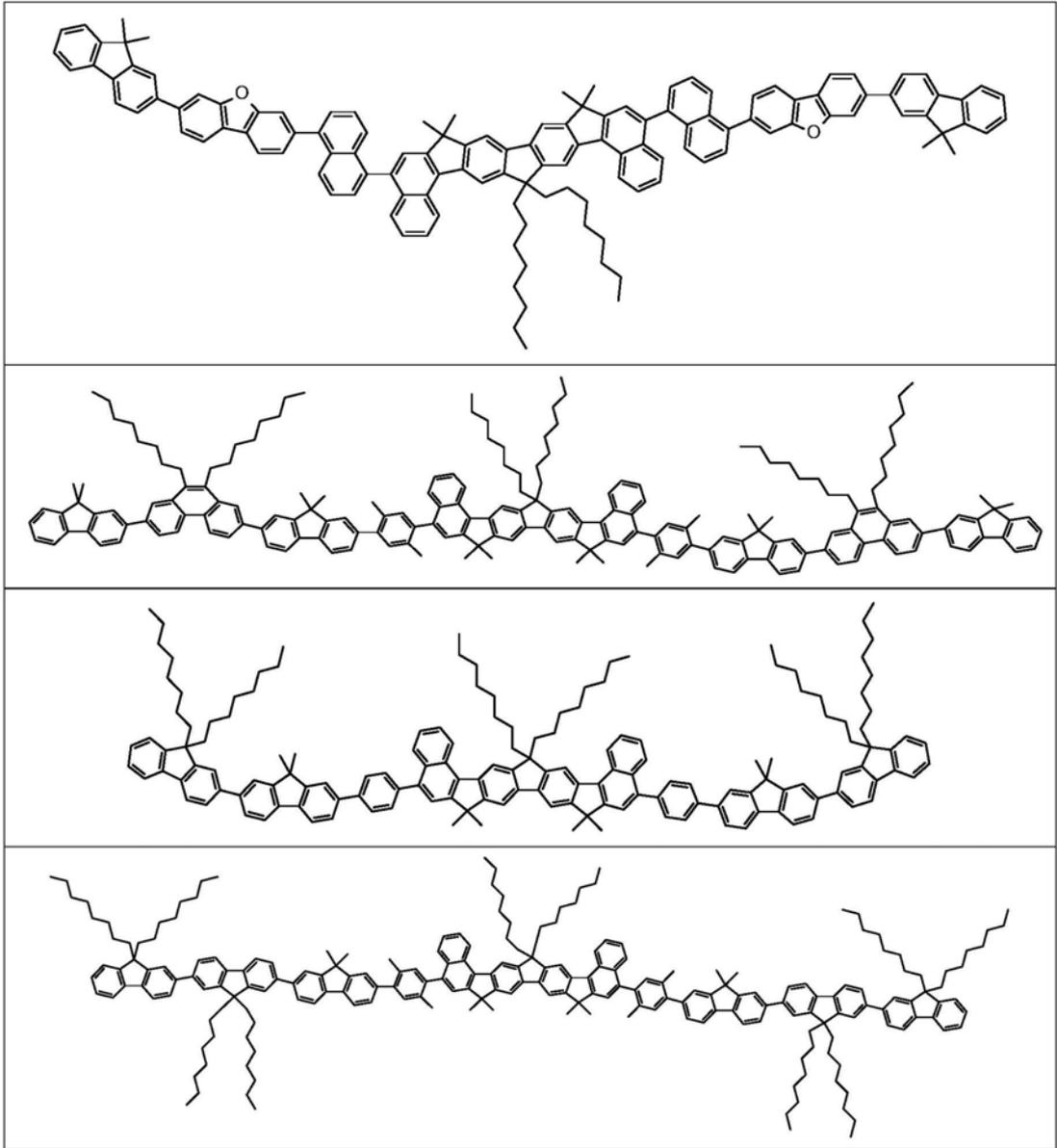


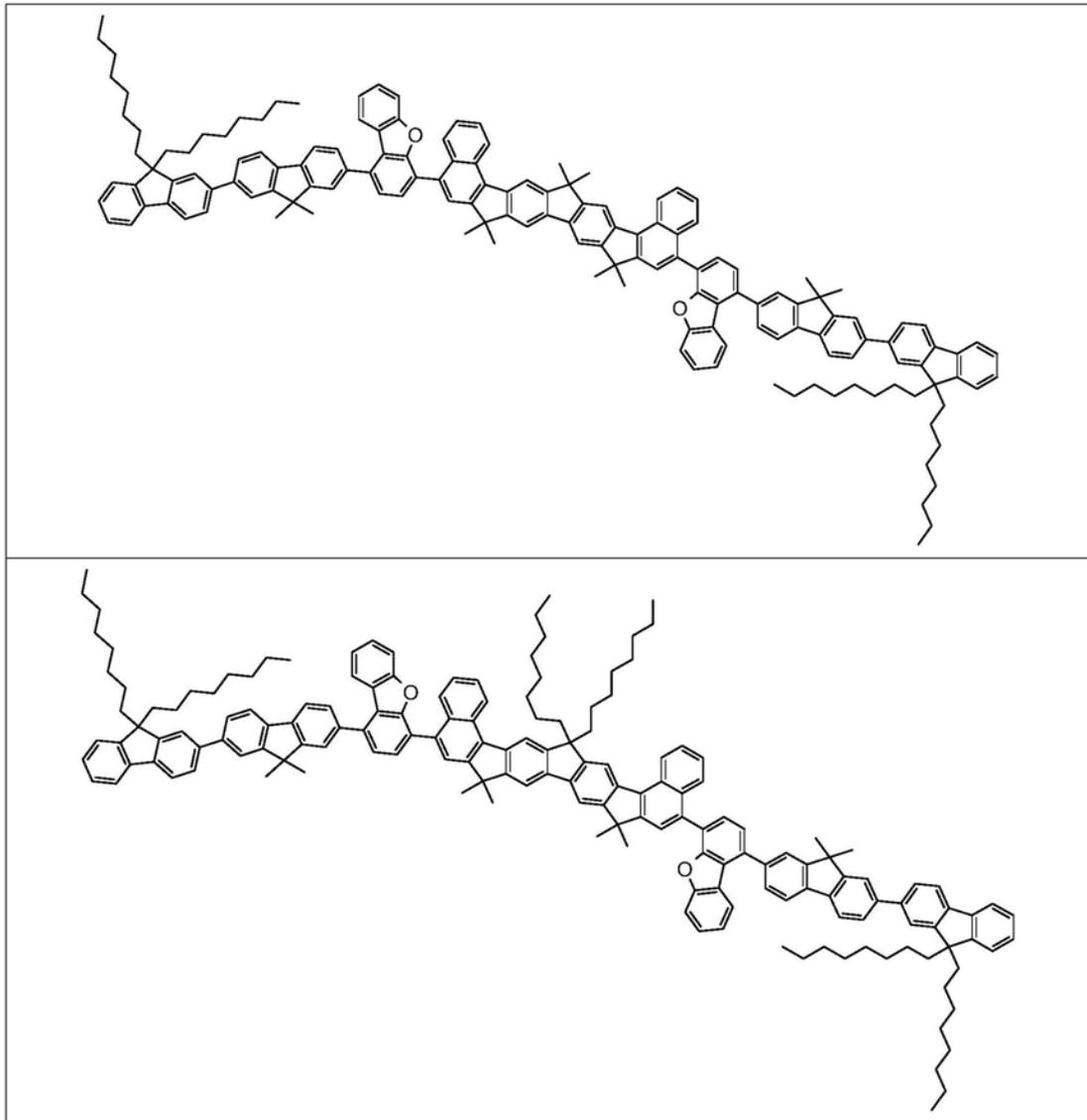


[0165]



[0166]



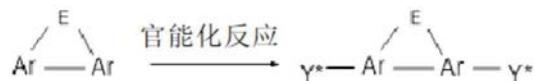


[0167]

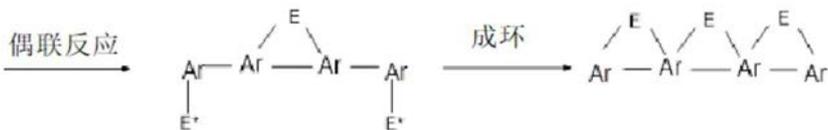
[0168] 根据本发明的化合物可以例如根据以下反应方案来制备：

[0169] 1) 根据方案1或方案2的第一步骤

[0170] 方案1



[0171]



[0172] Ar: 芳族基团或杂芳族基团

[0173] E: 桥联基团

[0174] E*: 桥联基团的前体

[0175] Y*: 反应性基团, 如Cl、Br、I

[0176] 将反应性基团例如通过溴化、或通过溴化和后续的硼化而引入到起始化合物中，

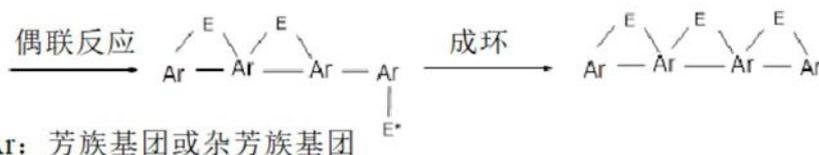
所述起始化合物在很多情况下是可商购获得的。随后,经由双重偶联反应,例如铃木(Suzuki)偶联反应引入两个其它芳族基团。这些其它芳族基团含有官能团E*,所述E*可以形成包含桥联基团 E的环。

[0177] 可选地,如方案2中所示,可以从已经含有两个桥联基团E的化合物开始。用于制备这些化合物的方法是本领域技术人员已知的,例如从WO 2008/006449获知。后续步骤与方案1中相同。

[0178] 方案2



[0179]



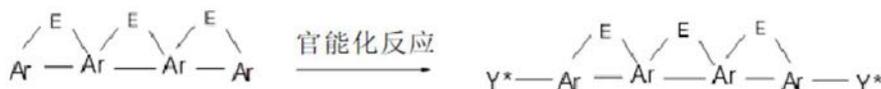
[0180] E: 桥联基团

[0181] E*: 桥联基团的前体

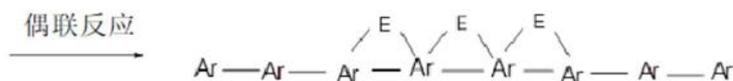
[0182] Y*: 反应性基团, 如Cl、Br、I

[0183] 2) 根据方案3的第二步骤

[0184] 方案3



[0185]



[0186] Ar: 芳族基团或杂芳族基团

[0187] E: 桥联基团

[0188] E*: 桥联基团的前体

[0189] Y*: 反应性基团, 如Cl、Br、I

[0190] 将步骤1中所获得的化合物进一步官能化(经由溴化或经由溴化和后续的硼化引入反应性基团), 从而经由双重偶联反应, 例如铃木偶联反应引入两个其它芳族基团。

[0191] 因此, 本申请涉及一种用于制备式1的化合物的方法, 其特征在于它

[0192] a) 发生至少一个偶联反应, 优选地经由过渡金属催化的偶联反应, 更优选地经由铃木偶联反应;

[0193] b) 发生成环反应;

[0194] c) 发生至少两个进一步的偶联反应, 优选地经由过渡金属催化的偶联反应, 更优选地经由铃木偶联反应。

[0195] 上述根据本发明的化合物, 特别是被反应性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代的化合物可以用作单体以产生相应的低聚物、树枝状大分子或聚合物。合适的反应性离去基团例如是溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、胺、具有末端C-C双键或C-C三键的烯基或炔基、环

氧乙烷、氧杂环丁烷、经历环加成例如1,3-偶极环加成的基团例如二烯或叠氮化物、羧酸衍生物、醇以及硅烷。

[0196] 因此,本发明此外涉及含有一种或多种式(1)化合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中一个或多个形成所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键可以位于式(1)中被R¹取代的任何所期望的位置处。根据式(1)的化合物的连接,所述化合物是低聚物或聚合物的侧链的组分或主链的组分。在本发明的意义上,低聚物意指由至少三个单体单元构成的化合物。在本发明的意义上,聚合物意指由至少十个单体单元构成的化合物。根据本发明的聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。根据本发明的低聚物或聚合物可以是线性、支化或树枝状的。在以线性方式连接的结构中,式(1)的单元可以彼此直接连接或它们可以经由二价基团彼此连接,例如经由取代或未取代的烷亚基、经由杂原子或经由二价芳族基团或杂芳族基团彼此连接。在支化和树枝状结构中,例如,三个或更多个式(1)的单元可以经由三价或多价基团连接,例如经由三价或多价芳族基团或杂芳族基团连接,以形成支化或树枝状低聚物或聚合物。

[0197] 与上文对于式(1)化合物所述的相同优选方式适用于低聚物、树枝状大分子以及聚合物中的式(1)重复单元。

[0198] 为了制备低聚物或聚合物,使根据本发明的单体进行均聚或与另外的单体进行共聚。合适且优选的共聚单体选自茛(例如根据EP 842208 或WO 00/22026)、螺二茛(例如根据EP 707020、EP 894107或WO 06/061181)、对苯亚基(例如根据WO 1992/18552)、咪唑(例如根据WO 04/070772或WO 2004/113468)、噻吩(例如根据EP 1028136)、二氢菲(例如根据WO 2005/014689或WO 2007/006383)、顺式茛并茛和反式茛并茛(例如根据WO 2004/041901或WO 2004/113412)、酮(例如根据WO 2005/040302)、菲(例如根据WO 2005/104264或WO 2007/017066)或多个这些单元。所述聚合物、低聚物以及树枝状大分子通常还含有另外的单元,例如发光(荧光或磷光)单元,例如乙烯基三芳基胺(例如根据WO 2007/068325)或磷光金属络合物(例如根据WO 2006/003000)和/或电荷传输单元,特别是基于三芳基胺的那些电荷传输单元。

[0199] 根据本发明的聚合物和低聚物一般是通过使一种或多种类型的单体聚合来制备的,其中至少一种单体在聚合物中产生式(1)的重复单元。合适的聚合反应是本领域技术人员已知的并且描述于文献中。产生C-C 或C-N连接的特别合适且优选的聚合反应如下:

[0200] (A) 铃木(SUZUKI)聚合;

[0201] (B) 山本(YAMAMOTO)聚合;

[0202] (C) 施蒂勒(STILLE)聚合;以及

[0203] (D) 哈特维希-布赫瓦尔德(HARTWIG-BUCHWALD)聚合。

[0204] 可以通过这些方法进行聚合的方式以及然后可以从反应介质中分离出和纯化聚合物的方式是本领域技术人员已知的并且详细描述于文献中,例如WO 2003/048225、WO 2004/037887以及WO 2004/037887 中。

[0205] 为了例如通过旋涂或通过印刷方法从液相处理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、分散体或乳液。可以优选地使用两种或更多种溶剂的混合物来实现该目的。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,(-)-葑酮,1,2,3,5-四甲苯,1,2,4,5-四甲苯,1-甲基萘,2-甲基苯并噻唑,2-苯氧乙醇,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,茚满,苯甲酸甲酯,NMP,对异丙基甲苯,苯乙醚,1,4-二异丙苯,二苯醚,二乙二醇丁甲醚,三乙二醇丁甲醚,二乙二醇二丁醚,三乙二醇二甲醚,二乙二醇单丁醚,三丙二醇二甲醚,四乙二醇二甲醚,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。

[0206] 因此,本发明还涉及一种制剂,特别是溶液、分散体或乳液,所述制剂包含至少一种式(1)的化合物或至少一种含有至少一种式(1)单元的聚合物、低聚物或树枝状大分子,以及至少一种溶剂,优选地是有机溶剂。可以制备这种类型的溶液的方式是本领域技术人员已知的并且描述于例如WO 2002/072714、WO 2003/019694以及其中引用的文献中。

[0207] 根据本发明的化合物适用于电子器件中,特别是有机电致发光器件(OLED)中。根据取代,所述化合物用于不同的功能和层。

[0208] 根据本发明的化合物可以用于有机电致发光器件中的任何功能,例如用作发光材料、用作基质材料、用作空穴传输材料或用作电子传输材料。优选的是用作有机电致发光器件的发光层中的发光材料,优选地用作荧光发射材料以及用作发光层、优选地荧光发光层中的基质材料。

[0209] 因此,本发明还涉及式(1)的化合物用于电子器件中的用途。电子器件在此优选地选自有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光晶体管(OLET)、有机太阳能电池(OSC)、有机光学检测器、有机感光器、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-laser),特别优选有机电致发光器件(OLED)。

[0210] 本发明还涉及一种电子器件,所述电子器件包括至少一种式(1)的化合物。所述电子器件在此优选地选自上述器件。特别优选的是包括阳极、阴极以及至少一个发光层的有机电致发光器件,其特征在于至少一个有机层包含至少一种式(1)的有机化合物。非常特别优选的是包括阳极、阴极以及至少一个发光层的有机电致发光器件,所述发光层包含至少一种式(1)的有机化合物。

[0211] 除了阴极、阳极以及发光层之外,有机电致发光器件还可以包括另外的层。这些在每种情况下例如选自一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、中间层、电荷产生层(IDMC 2003,中国台湾);第21次会议OLED(5),T.Matsumoto,T.Nakada,J.Endo,K.Mori,N.Kawamura,A.Yokoi,J.Kido,Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer(具有电荷产生层的多光子有机EL器件)和/或有机或无机p/n结。

[0212] 所述有机电致发光器件的层的序列优选地如下所示:

[0213] 阳极-空穴注入层-空穴传输层-发光层-电子传输层-电子注入层-阴极。所有的层不需要在此都存在,并且还可以存在另外的层,例如在阳极侧上与发光层相邻的电子阻挡层或在阴极侧上与发光层相邻的空穴阻挡层。

[0214] 根据本发明的有机电致发光器件可以包括多个发光层。在这种情况下,这些发光层特别优选地总共具有多个在380nm至750nm的发光峰值,从而在总体上导致白色发光,即

在发光层中使用多种能够发荧光或发磷光并且发射蓝光或黄光或橙光或红光的发光化合物。特别优选的是三层体系,即具有三个发光层的体系,其中这些层中的至少一个优选地包含至少一种式(1)化合物并且其中这三层表现出蓝光、绿光以及橙光或红光发射(关于基本结构,参见例如WO 2005/011013)。应当指出的是,为了产生白光,单独使用的在宽波长范围内发光的发光体化合物也可能是合适的,而不是使用多种发射有色光的发光体化合物。根据本发明的化合物也可以可选地和/或另外地存在于这种类型的有机电致发光器件中的空穴传输层或另外的层中。

[0215] 根据本发明的化合物特别适合用作发光体化合物、优选地发蓝光的发光体化合物的基质化合物,或适合用作发光体化合物、优选地发蓝光的发光体化合物。

[0216] 根据本发明的化合物优选地用作发光层中的发光化合物。在这种情况下,它优选地与一种或多种基质材料组合使用。发光化合物和基质材料的优选比例在此如下文所示。

[0217] 根据本发明的化合物也可以用作发光体化合物的基质化合物。优选的是用作荧光发光体化合物的基质化合物。然而,根据本发明的化合物也可以用作表现出热活化延迟荧光(TADF)的发光体化合物的基质化合物。TADF中的发光机制的基本原理公开于H.Uoyama等,Nature 2012,492,234中。

[0218] 如果根据本发明的化合物用作基质材料,那么它可以与本领域技术人员已知的任何所期望的发光化合物组合使用。它优选地与下文所示的优选的发光化合物、特别是下文所示的优选的荧光化合物组合使用。

[0219] 在其中有机电致发光器件的发光层包含发光化合物和基质化合物的混合物的情况下,适用以下条件:

[0220] 发光层的混合物中的发光化合物的比例优选地是0.1%至50.0%,特别优选地是0.5%至20.0%,非常特别优选地是1.0%至10.0%。相应地,一种或多种基质材料的比例优选地是50.0%至99.9%,特别优选地是80.0%至99.5%,非常特别优选地是90.0%至99.0%。

[0221] 如果从气相施加所述化合物,那么在本申请的上下文中以%表示的比例的指示意指体积%,并且如果从溶液施加所述化合物,那么它们意指重量%。

[0222] 根据本发明的化合物此外还可以用作电子传输层、空穴阻挡层或电子注入层中的电子传输化合物。为此目的,根据本发明的化合物优选地含有一个或多个选自缺电子杂芳基的取代基,例如三嗪、嘧啶或苯并咪唑。

[0223] 用作根据本发明的有机电致发光器件中的相应功能材料的一般优选类别的材料示于下文中。

[0224] 合适的磷光发光化合物特别是以下化合物,其在合适的激发下发光、优选地在可见光区域中发光,并且所述化合物另外含有至少一种原子序数大于20、优选地大于38并且小于84、特别优选地大于56并且小于80的原子。所使用的磷光发光化合物优选地是含有铜、钼、钨、镱、钇、铕、铽、铈、钕、钐、银、金或铷的化合物,特别是含有铕、钐或铜的化合物。

[0225] 出于本发明的目的,所有发光的铕络合物、钐络合物或铜络合物都被认为是磷光化合物。

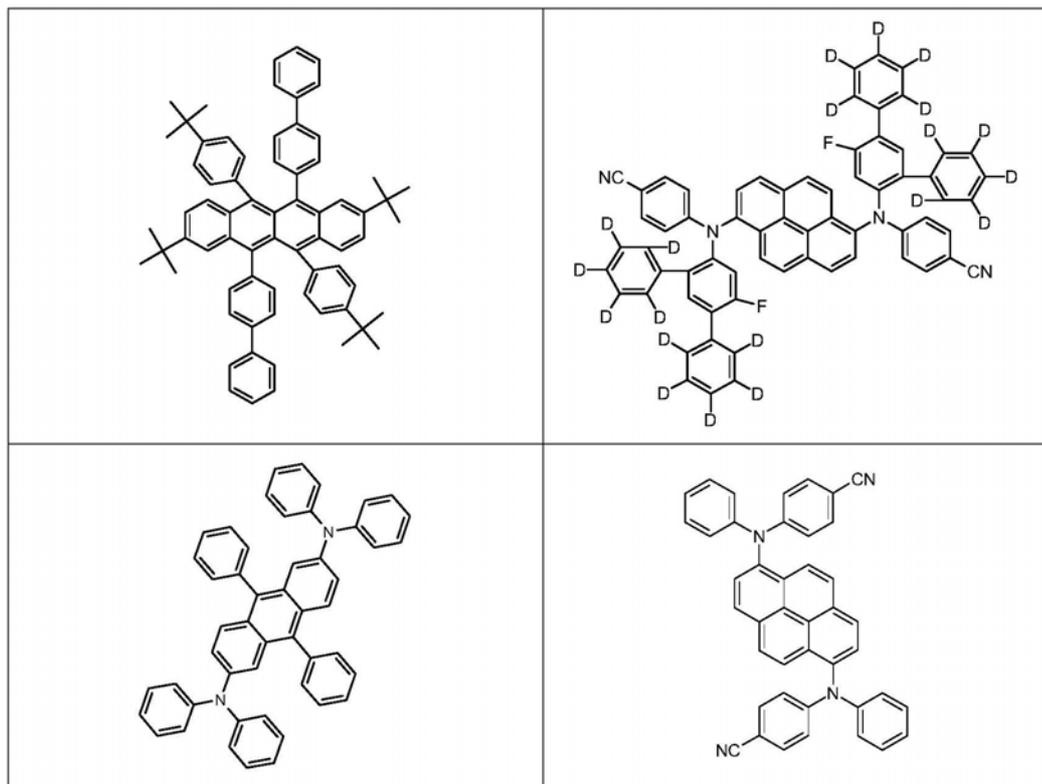
[0226] 上述磷光发光化合物的实例由以下申请所揭示:WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/

033244、WO 2005/019373以及US 2005/0258742。一般地,根据现有技术用于磷光OLED并且本领域技术人员在有机电致发光器件领域中已知的所有磷光络合物都适合用于根据本发明的器件中。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中。

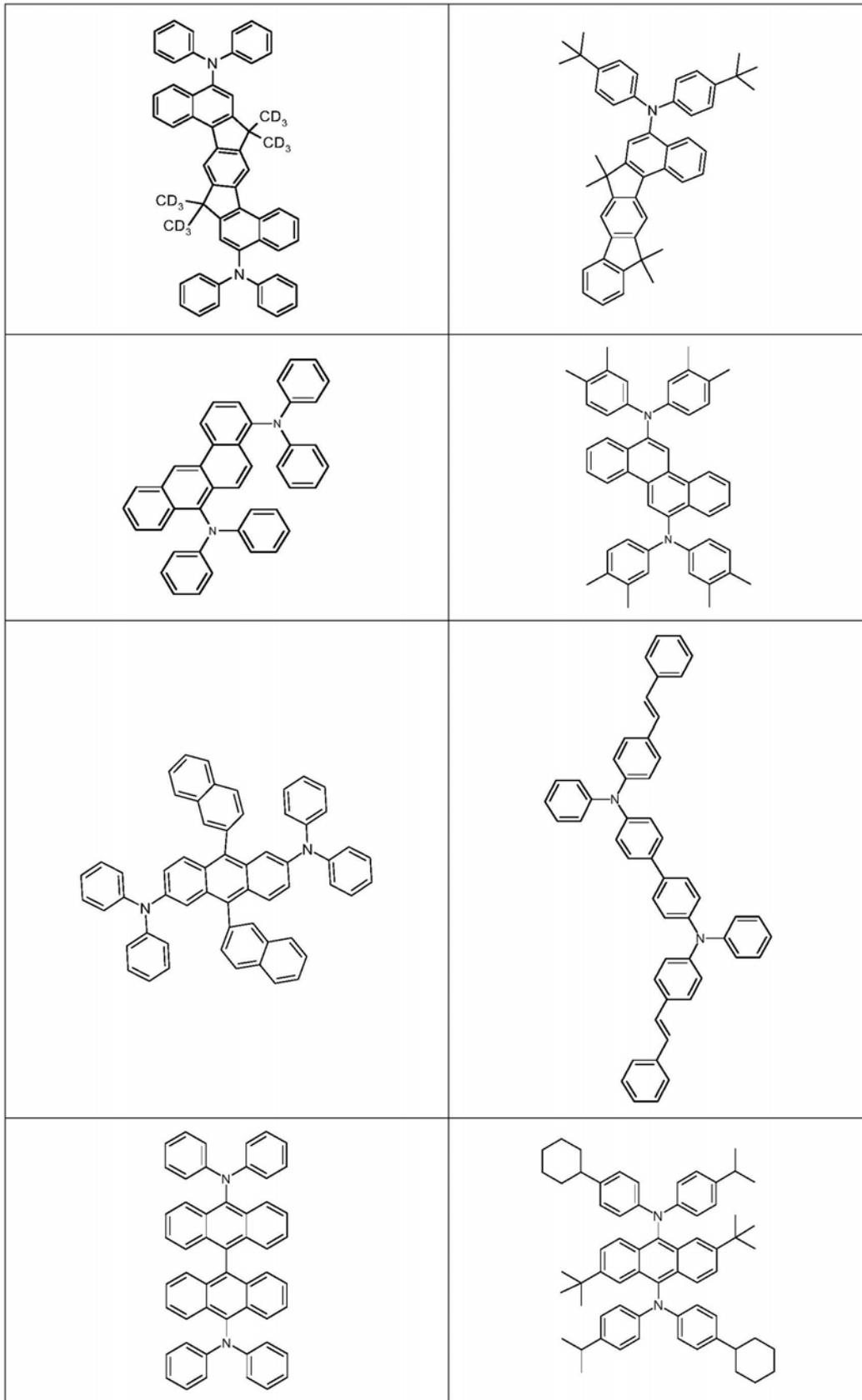
[0227] 除了根据本发明的化合物之外,优选的荧光发光体选自芳基胺类别。在本发明的意义上,芳基胺意指含有直接与氮键合的三个取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系中的至少一个优选地是稠环体系,特别优选地具有至少14个芳族环原子。其优选的实例是芳族葱胺、芳族葱二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族葱胺意指其中一个二芳基氨基直接与葱基键合,优选地在9位键合的化合物。芳族葱二胺意指其中两个二芳基氨基直接与葱基键合,优选地在9,10位键合的化合物。芳族的芘胺、芘二胺、蒽胺以及蒽二胺以类似的方式来定义,其中二芳基氨基优选地在1位或1,6位与芘键合。另外优选的发光体是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;以及二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺,例如根据WO 2007/140847的;以及含有稠合芳基的茚并芴衍生物,其公开于WO 2010/012328中。同样优选的是芘芳胺,其公开于WO 2012/048780和WO 2013/185871中。同样优选的是WO 2014/037077中所公开的苯并茚并芴胺、WO 2014/106522中所公开的苯并芴胺以及WO 2014/111269中所公开的扩展茚并芴。

[0228] 除了根据本发明的化合物之外,优选的荧光发光化合物描绘于下表中:

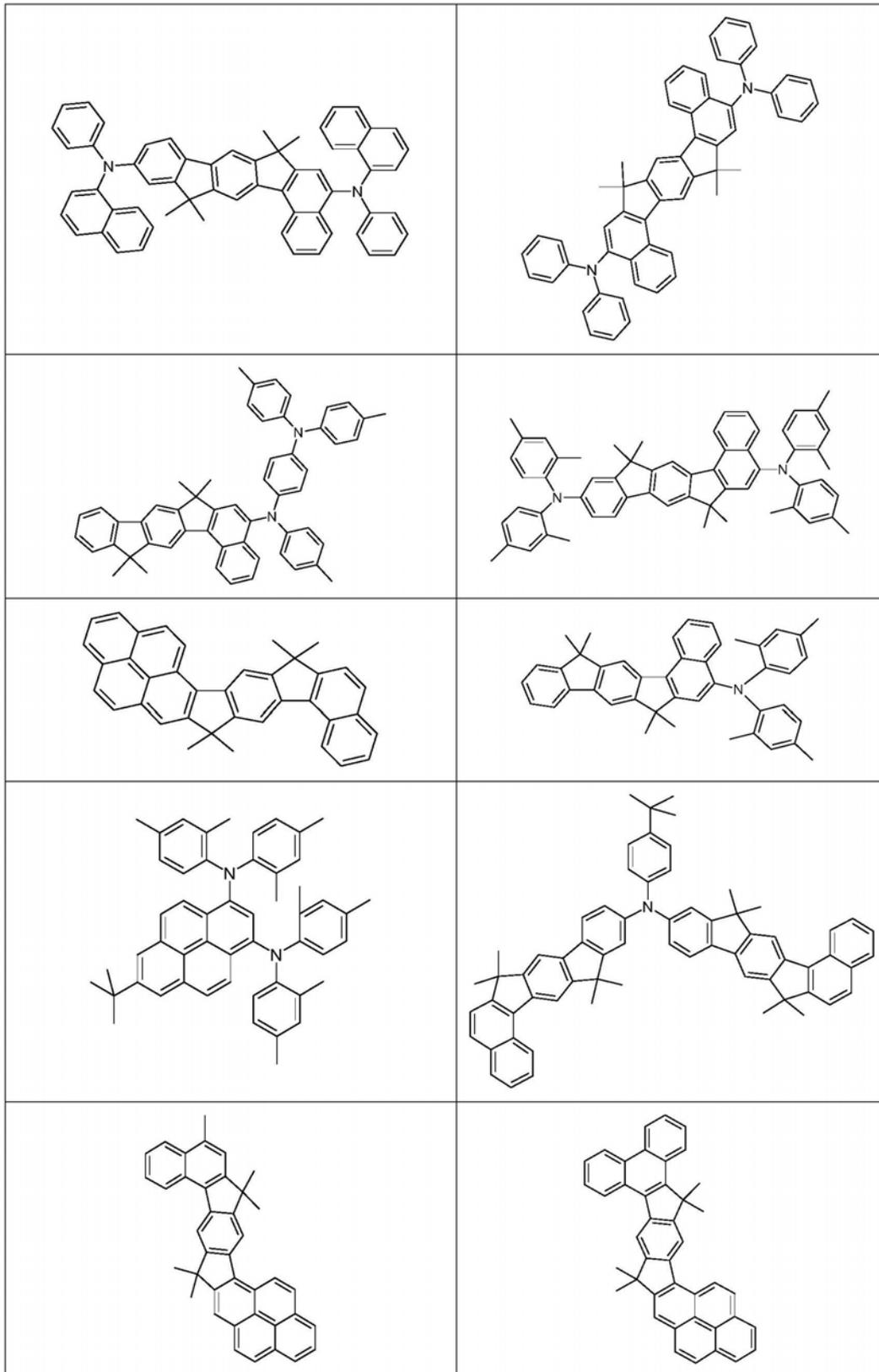
[0229]



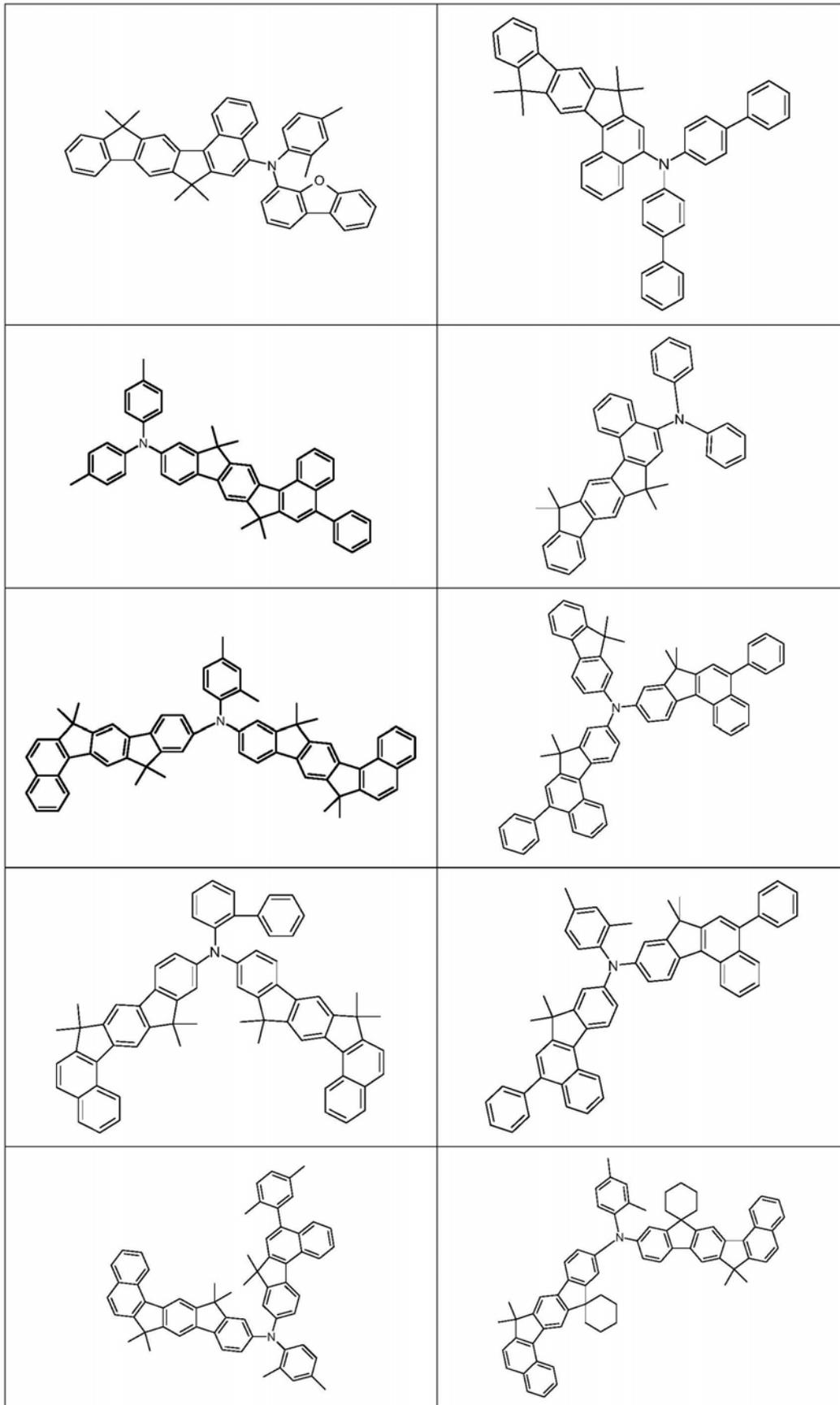
[0230]



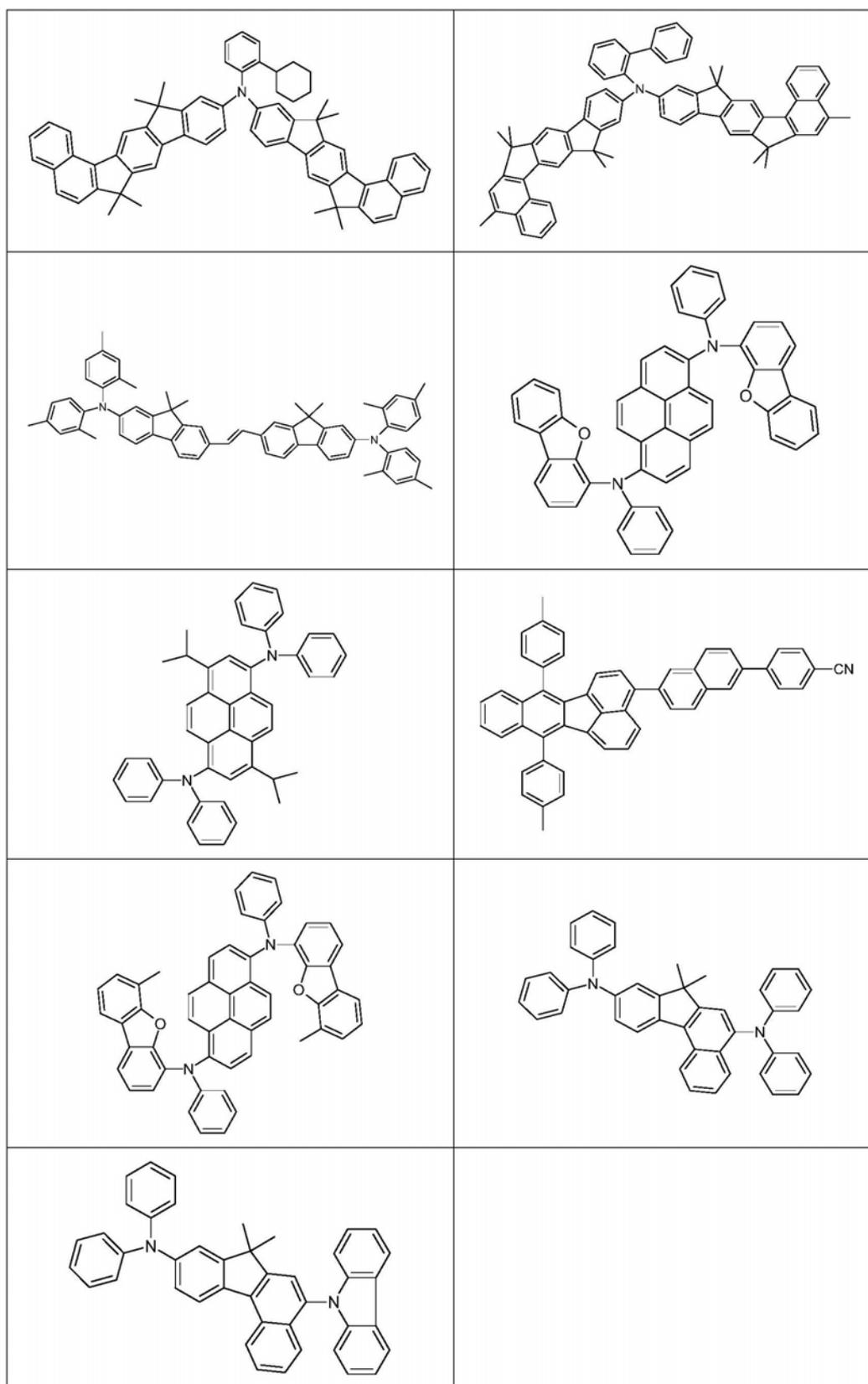
[0231]



[0232]



[0233]



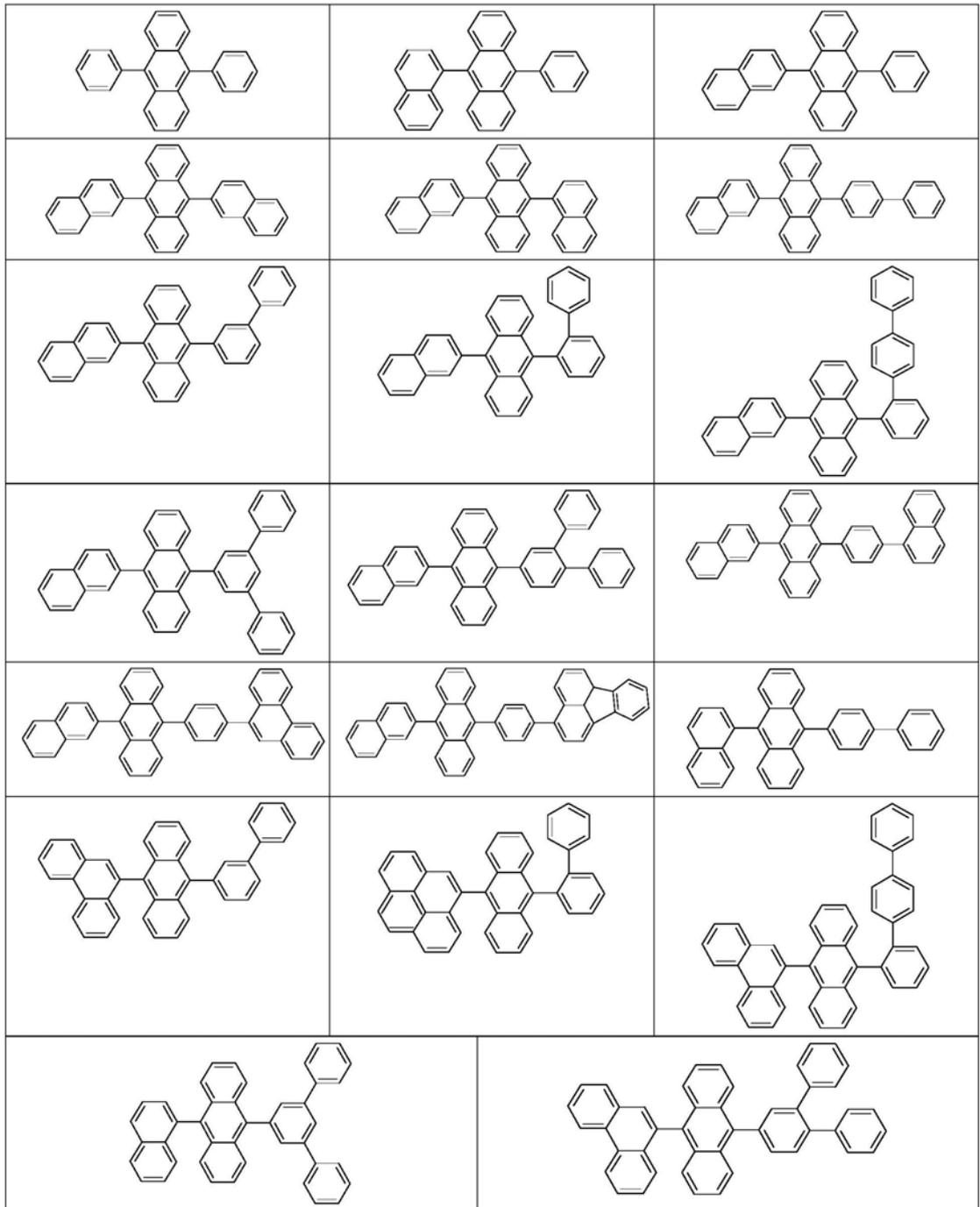
[0234] 用于磷光发光化合物的优选的基质材料是芳族胺，特别是三芳基胺，例如根据US 2005/0069729的；咪唑衍生物（例如CBP、N,N-双咪唑基联苯）或根据W0 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或W0 2008/086851的化合物；桥联咪唑衍生物，例如根据 W0 2011/088877和W0 2011/128017的；茚并咪唑衍生物，例如根据 W0 2010/

136109和WO 2011/000455的;氮杂咪唑衍生物,例如根据 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的;咪唑并咪唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的;酮,例如根据WO 2004/093207或WO 2010/006680的;氧化膦、亚砷和砷,例如根据WO 2005/003253的;低聚苯亚基;双极基质材料,例如根据 WO 2007/137725的;硅烷,例如根据WO 2005/111172的;氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052的;三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746的;锌络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578的;铝络合物,例如 BA1q;二氮杂硅杂环戊二烯和四氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据 WO 2010/054729的;以及二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054730的。

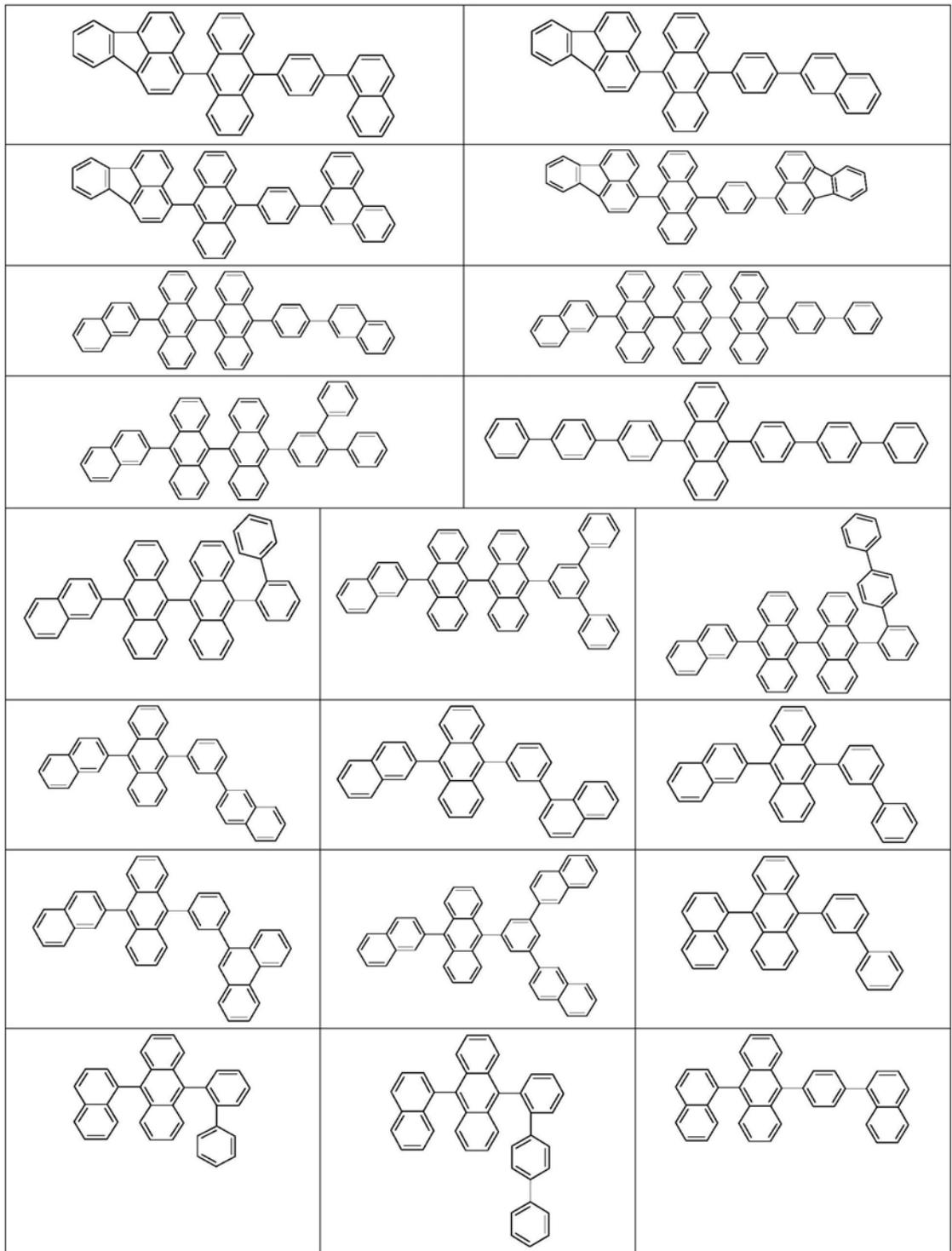
[0235] 除根据本发明的化合物之外,用于与荧光发光化合物组合使用的优选的基质材料选自以下类别:低聚芳亚基(例如根据EP 676461的 2,2',7,7'-四苯基螺二芴、或二萘基蒽),特别是含有稠合芳族基团的低聚芳亚基;低聚芳亚基乙烯亚基(例如DPVBi或螺环DPVBi,根据EP 676461);多足金属络合物(例如根据WO 2004/081017);空穴传导化合物(例如根据WO 2004/058911);电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据WO 2005/084081和WO 2005/084082);阻转异构体(例如根据WO 2006/048268);硼酸衍生物(例如根据WO 2006/117052)或苯并蒽(例如根据WO 2008/145239)。特别优选的基质材料选自以下类别:低聚芳亚基,包括萘、蒽、苯并蒽和/或芘或这些化合物的阻转异构体;低聚芳亚基乙烯亚基;酮;氧化膦;以及亚砷。非常特别优选的基质材料选自低聚芳亚基类别,包括蒽、苯并蒽、苯并菲和/或芘或这些化合物的阻转异构体。在本发明的意义上,低聚芳亚基意指其中至少三个芳基或芳亚基彼此键合的化合物。

[0236] 除根据本发明的化合物之外,用于与荧光发光化合物组合使用的优选的基质材料的实例示于下表中:

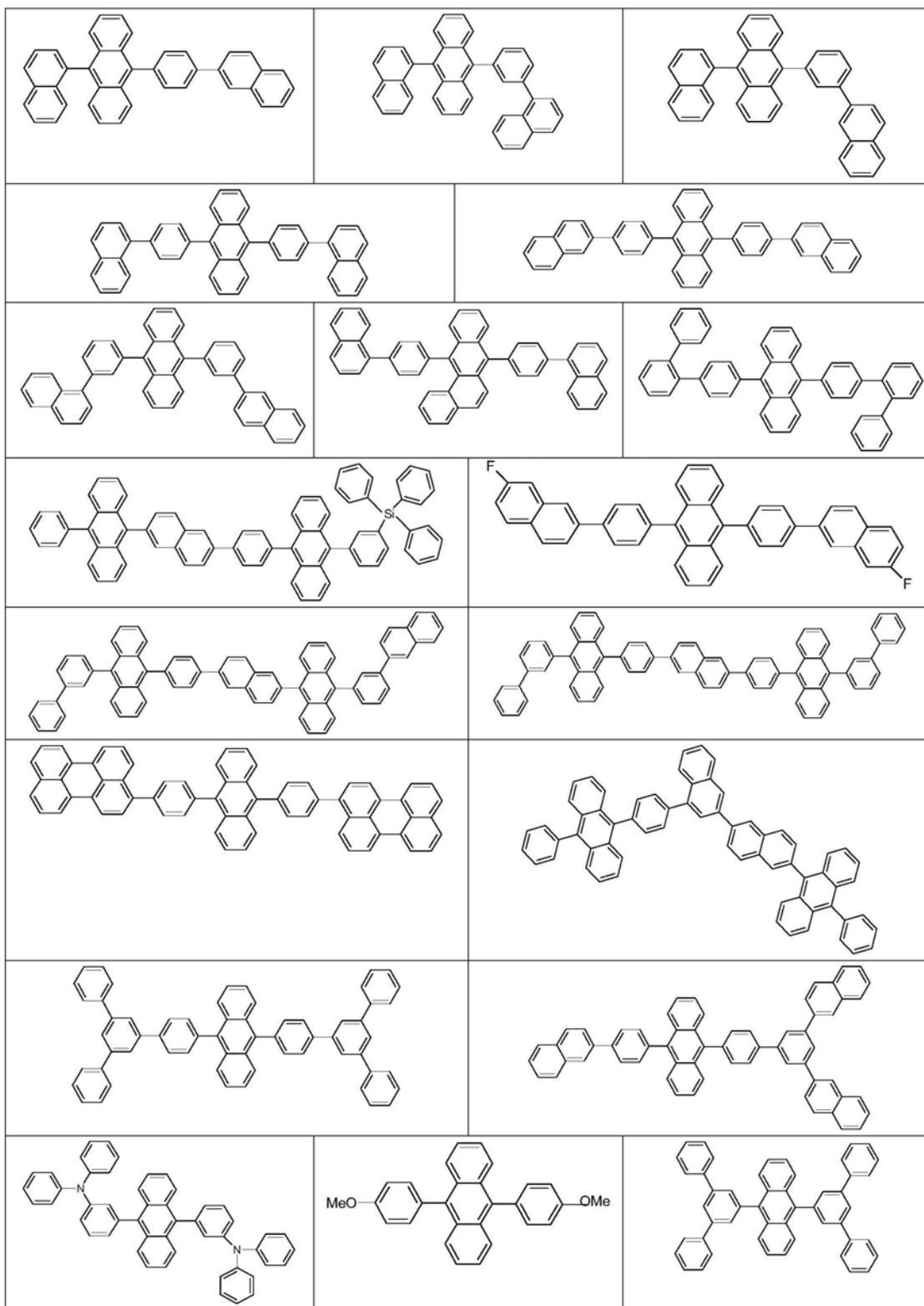
[0237]



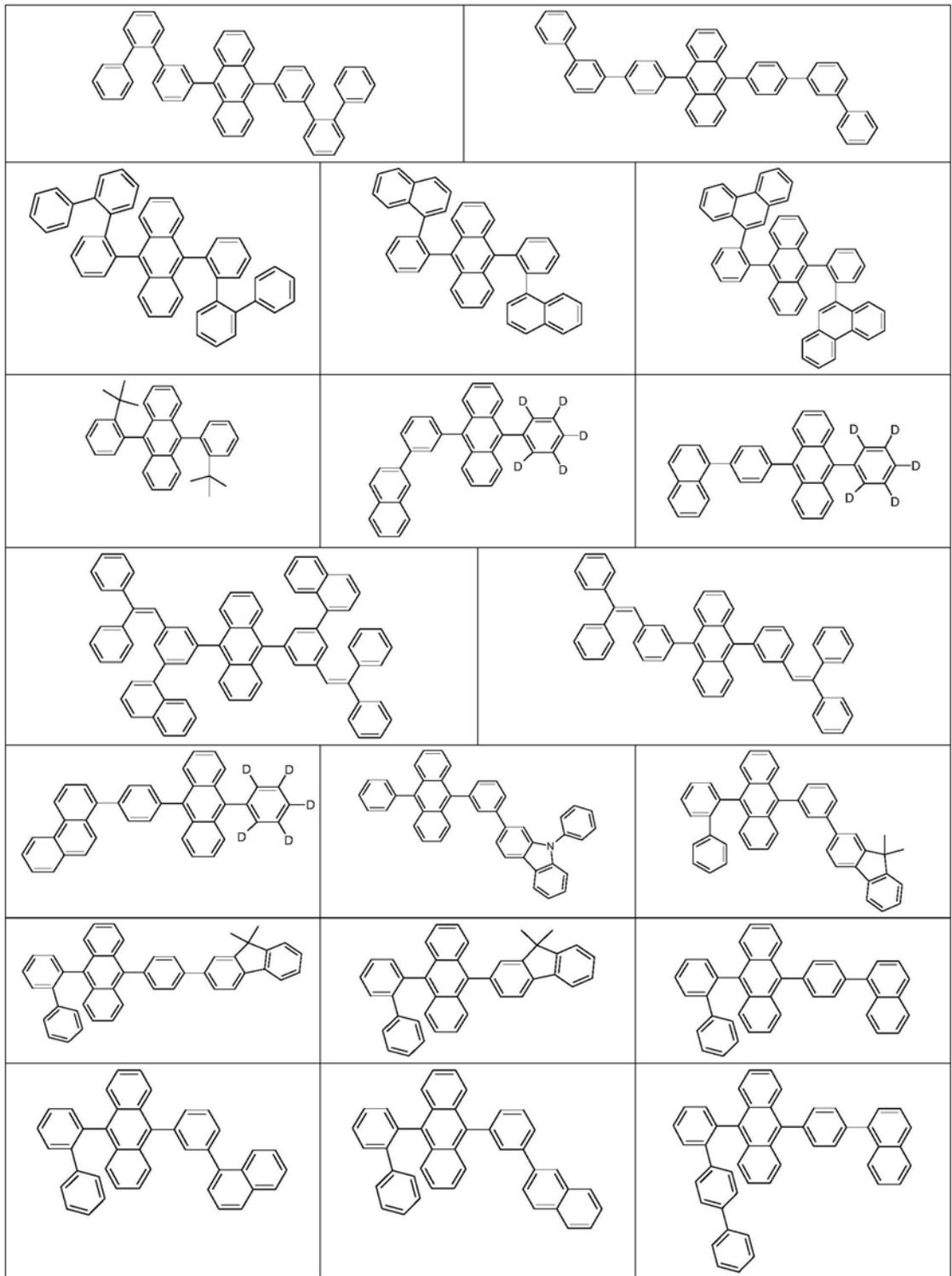
[0238]



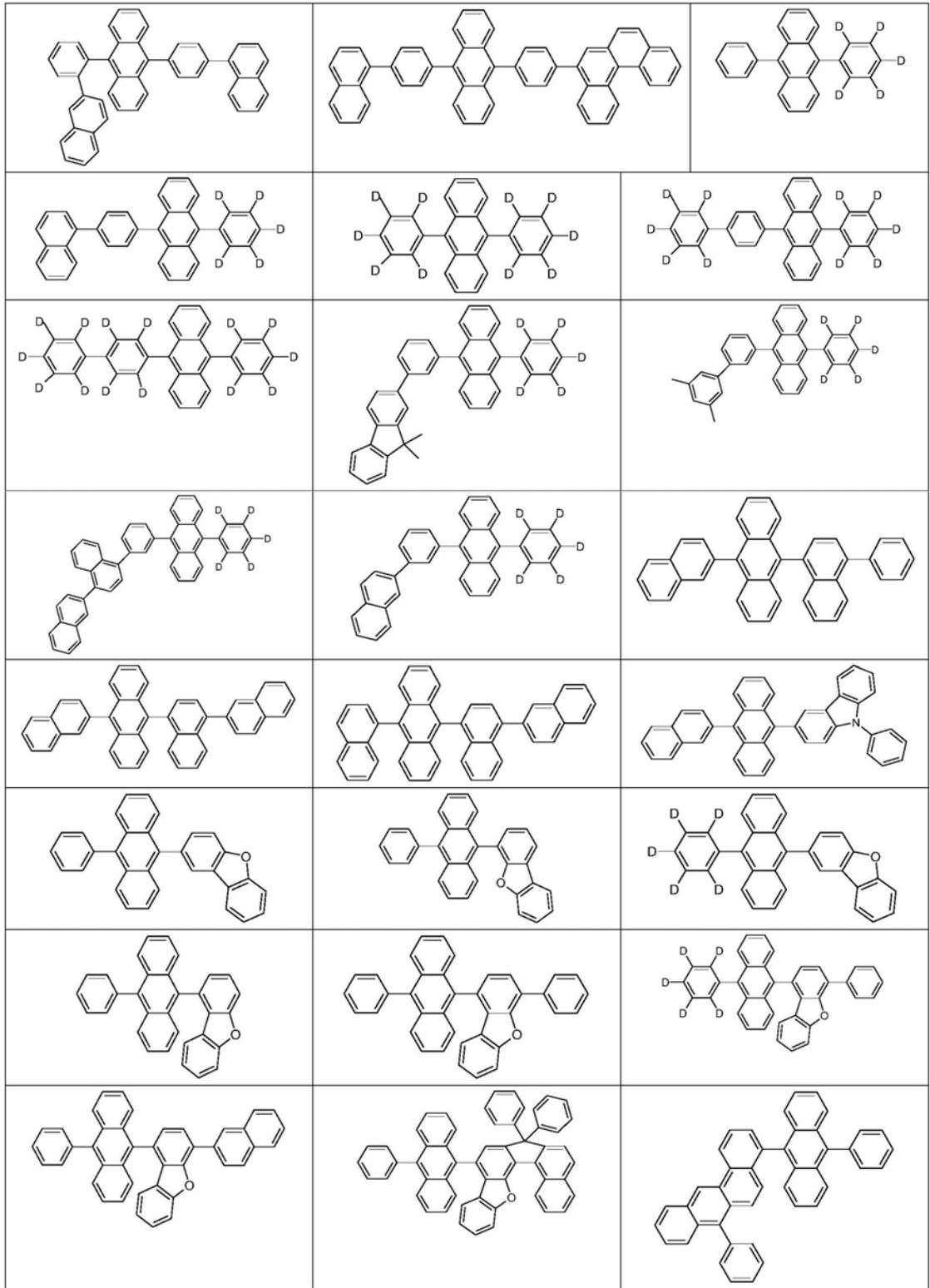
[0239]



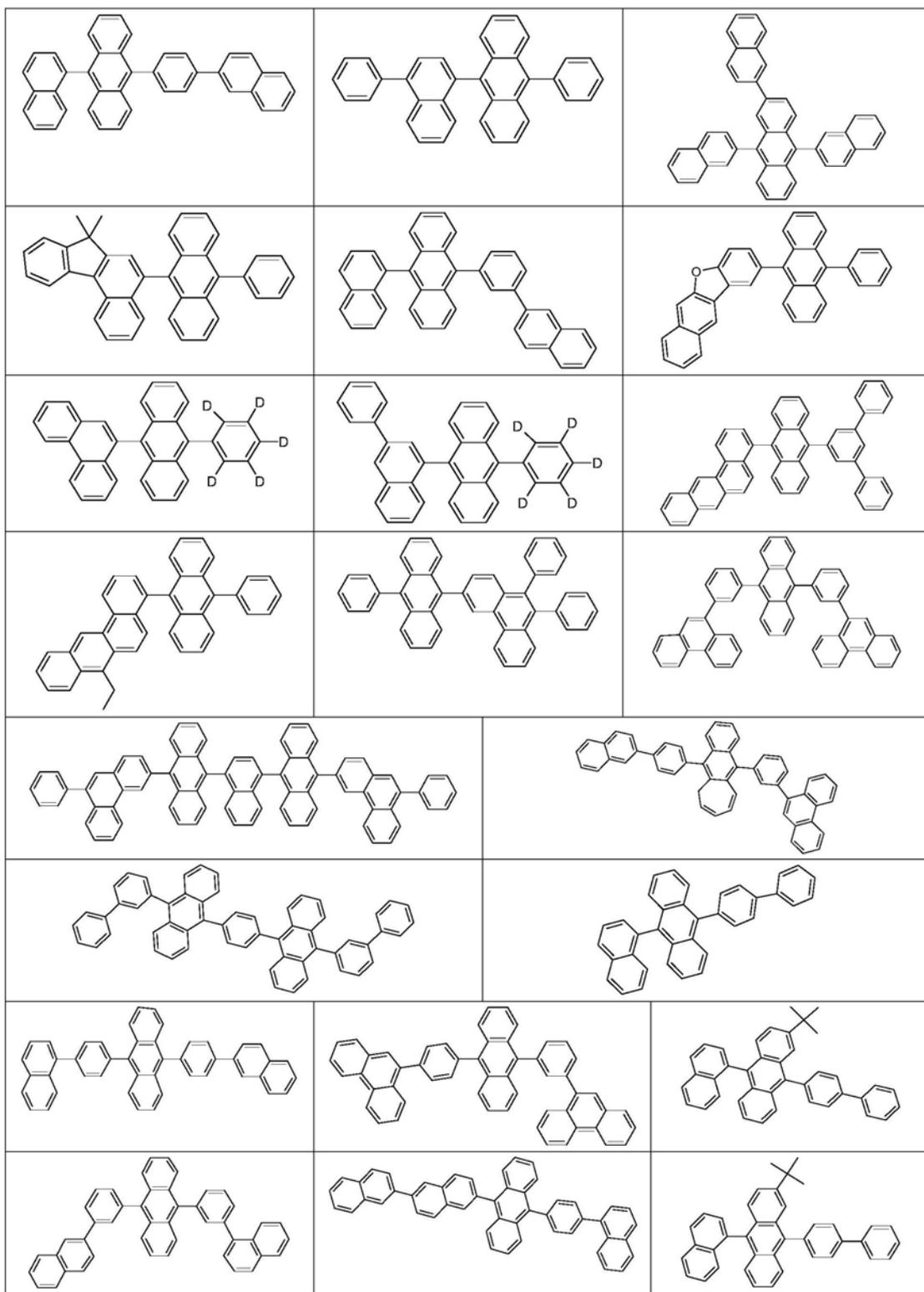
[0240]



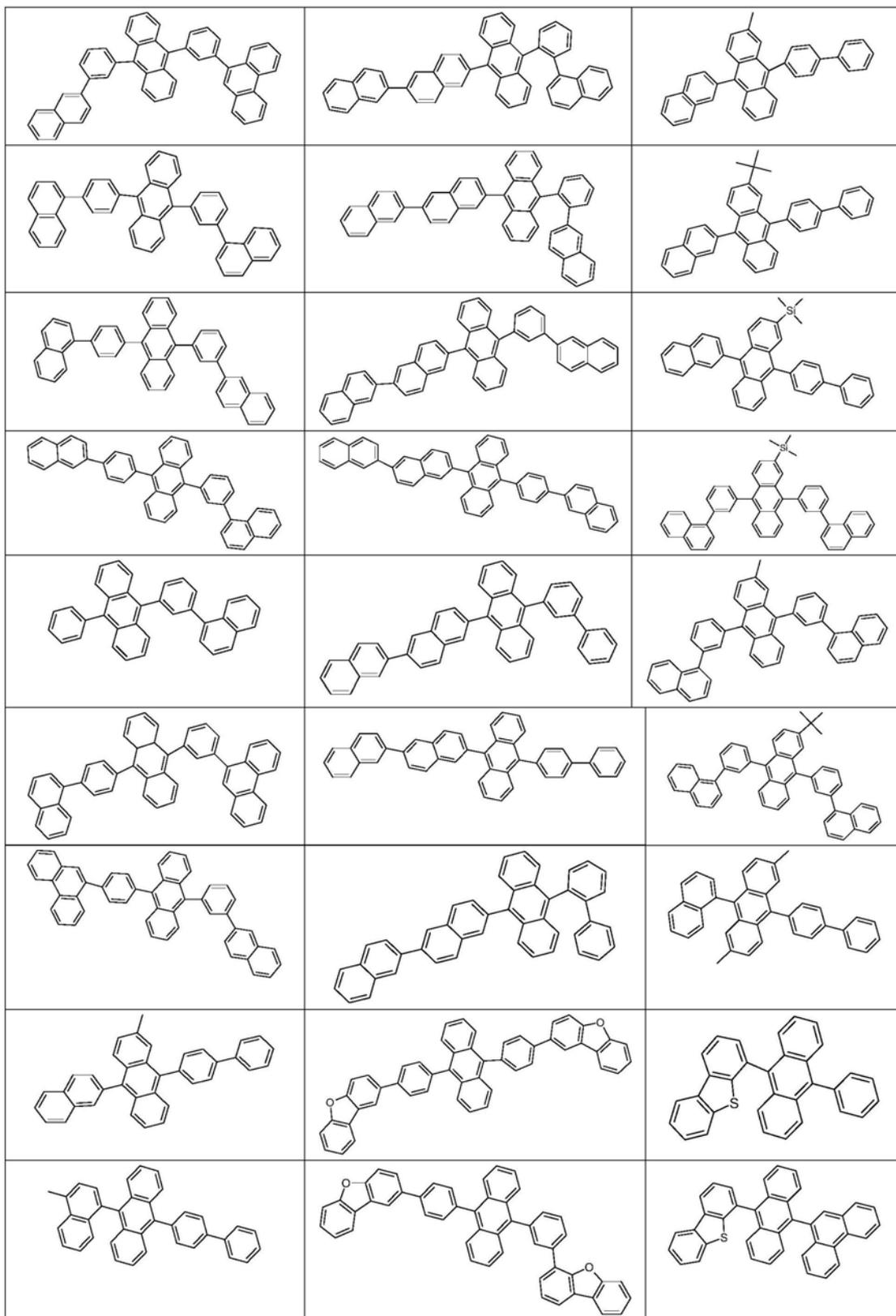
[0241]



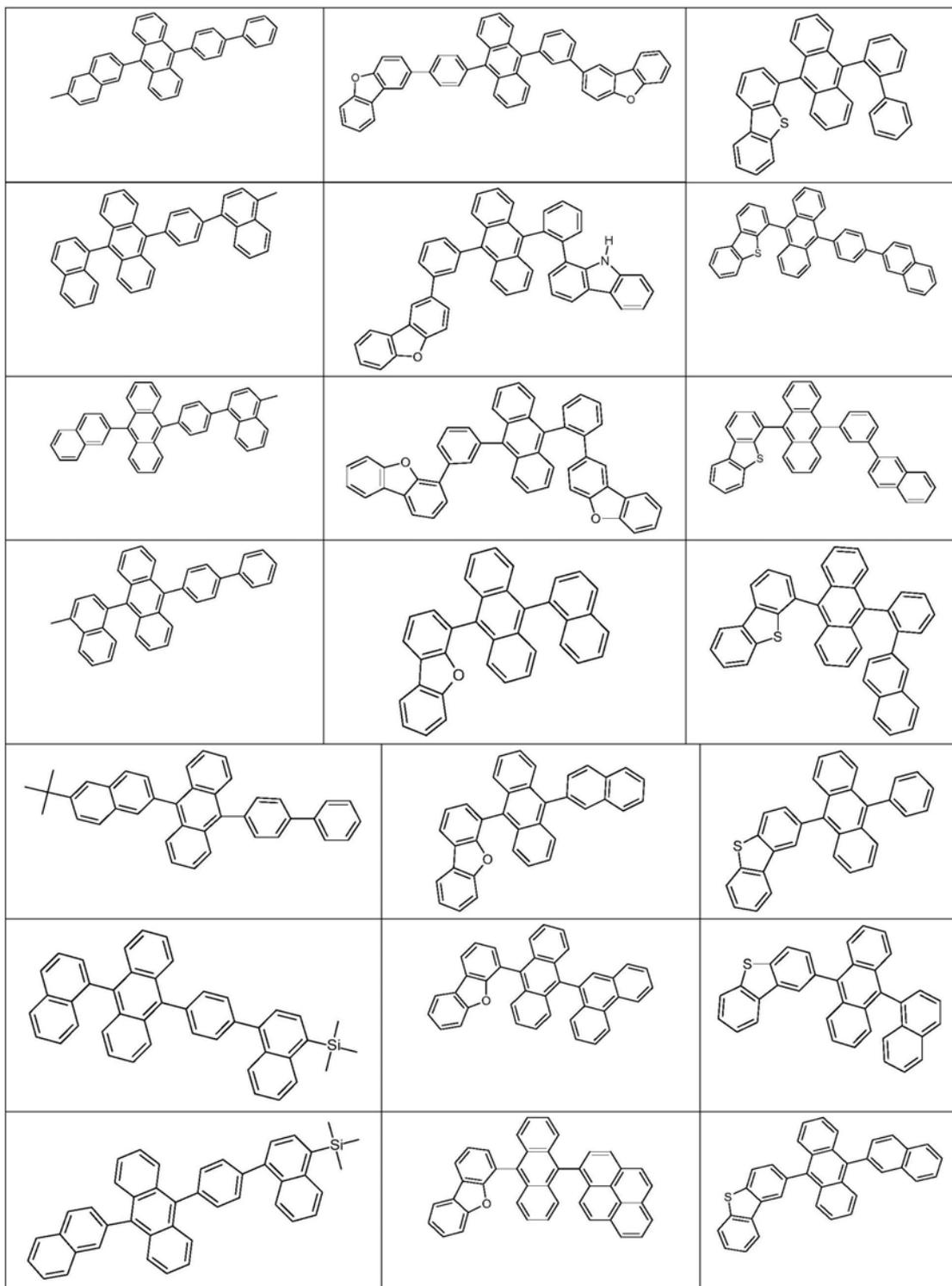
[0242]



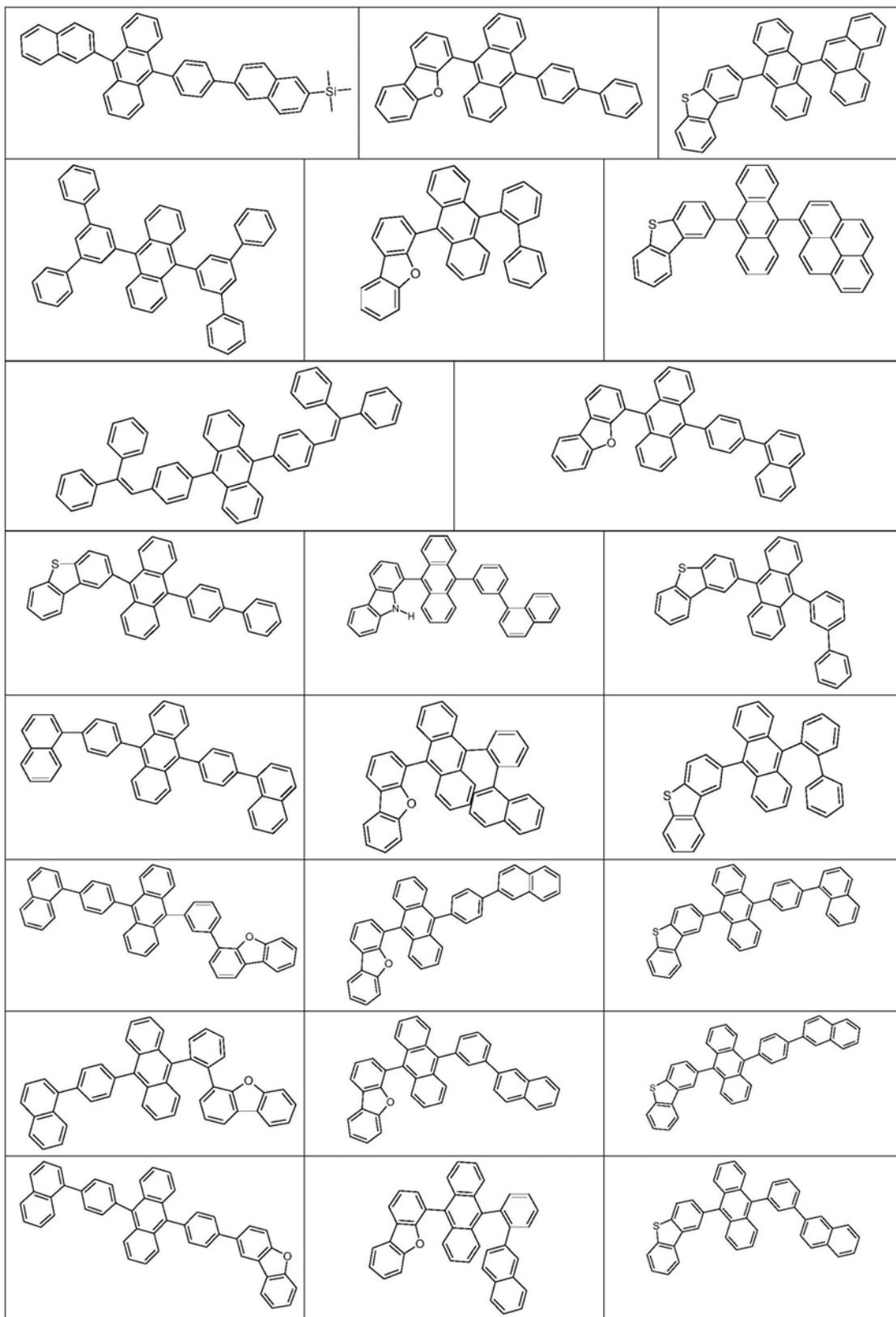
[0243]



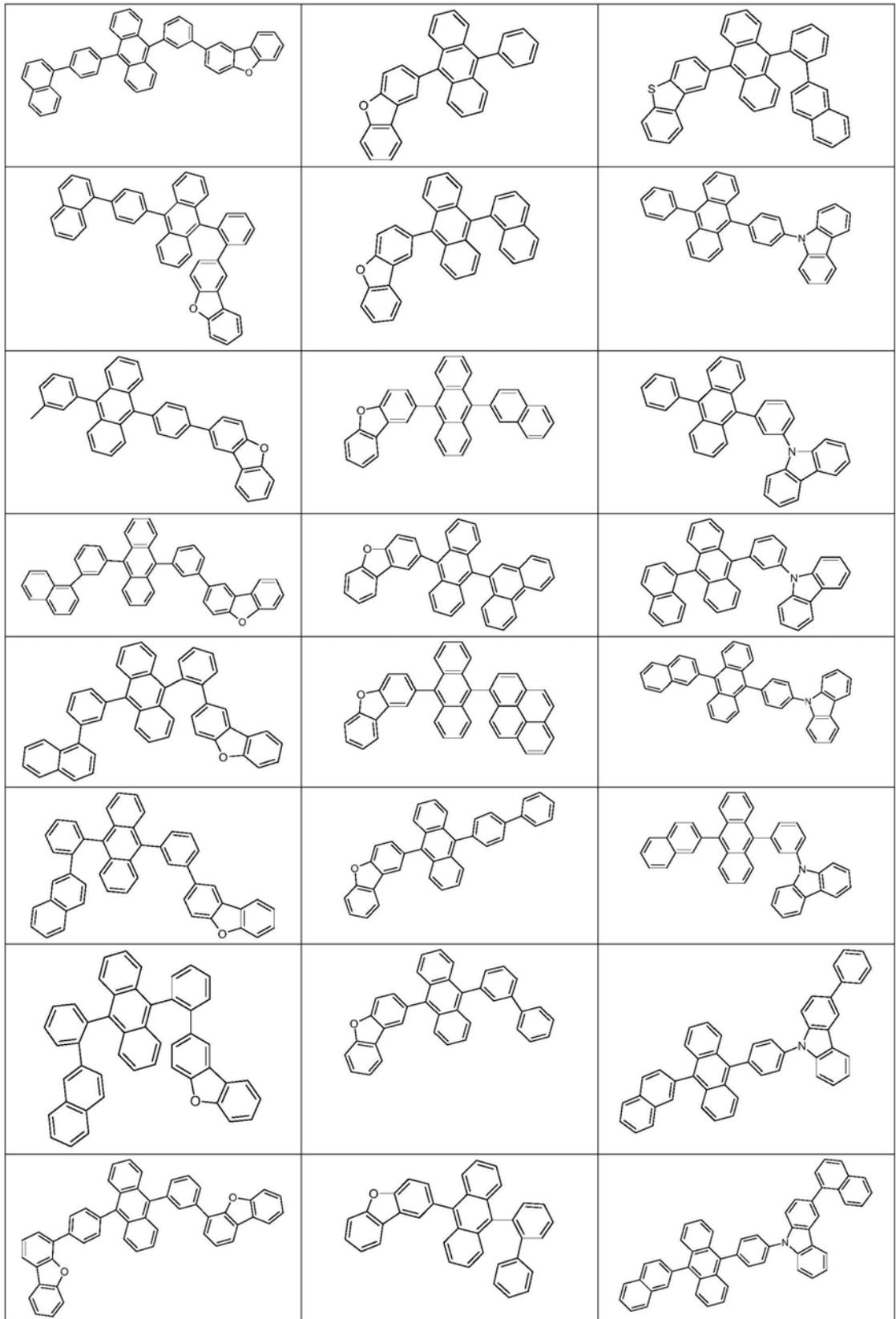
[0244]



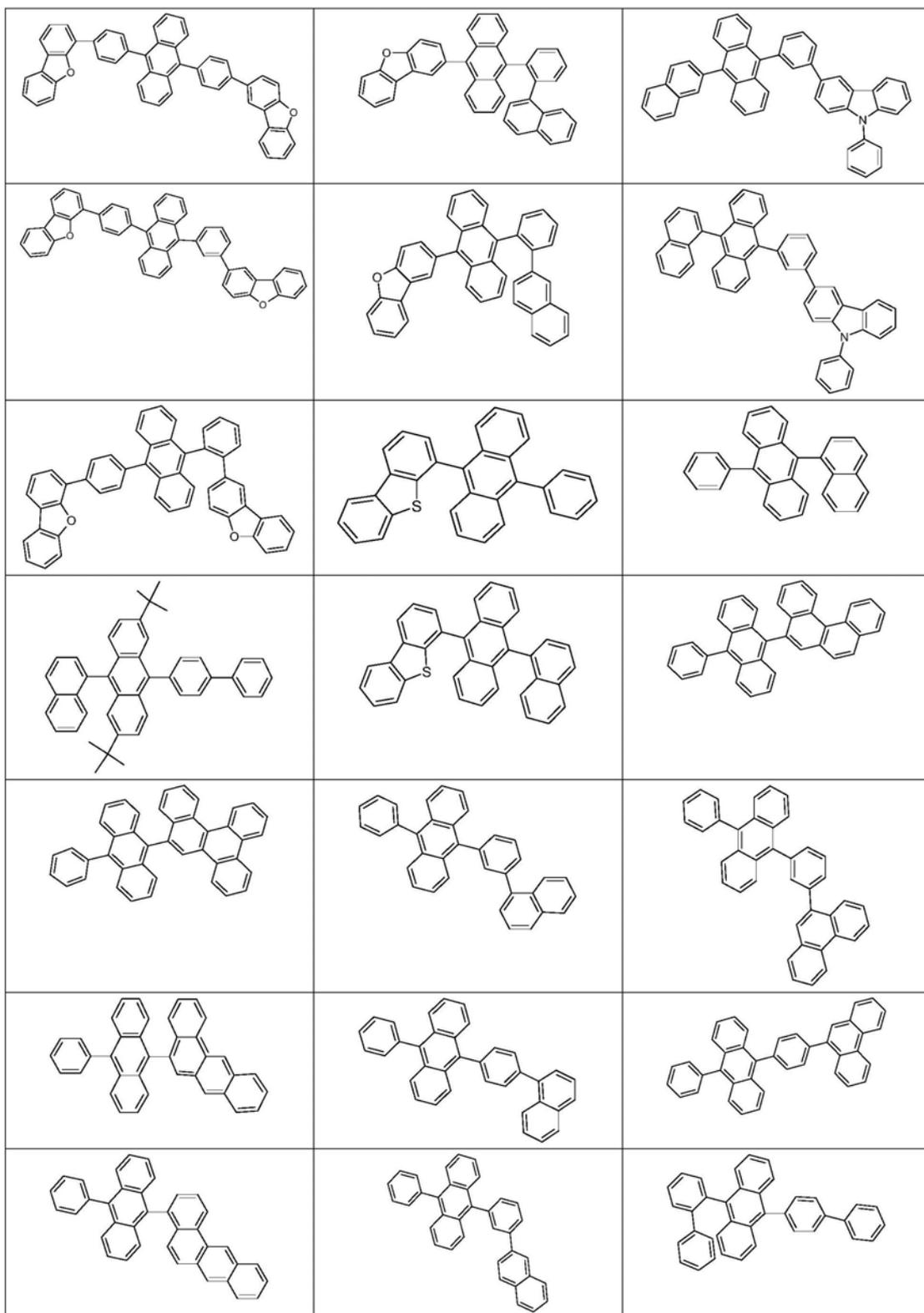
[0245]



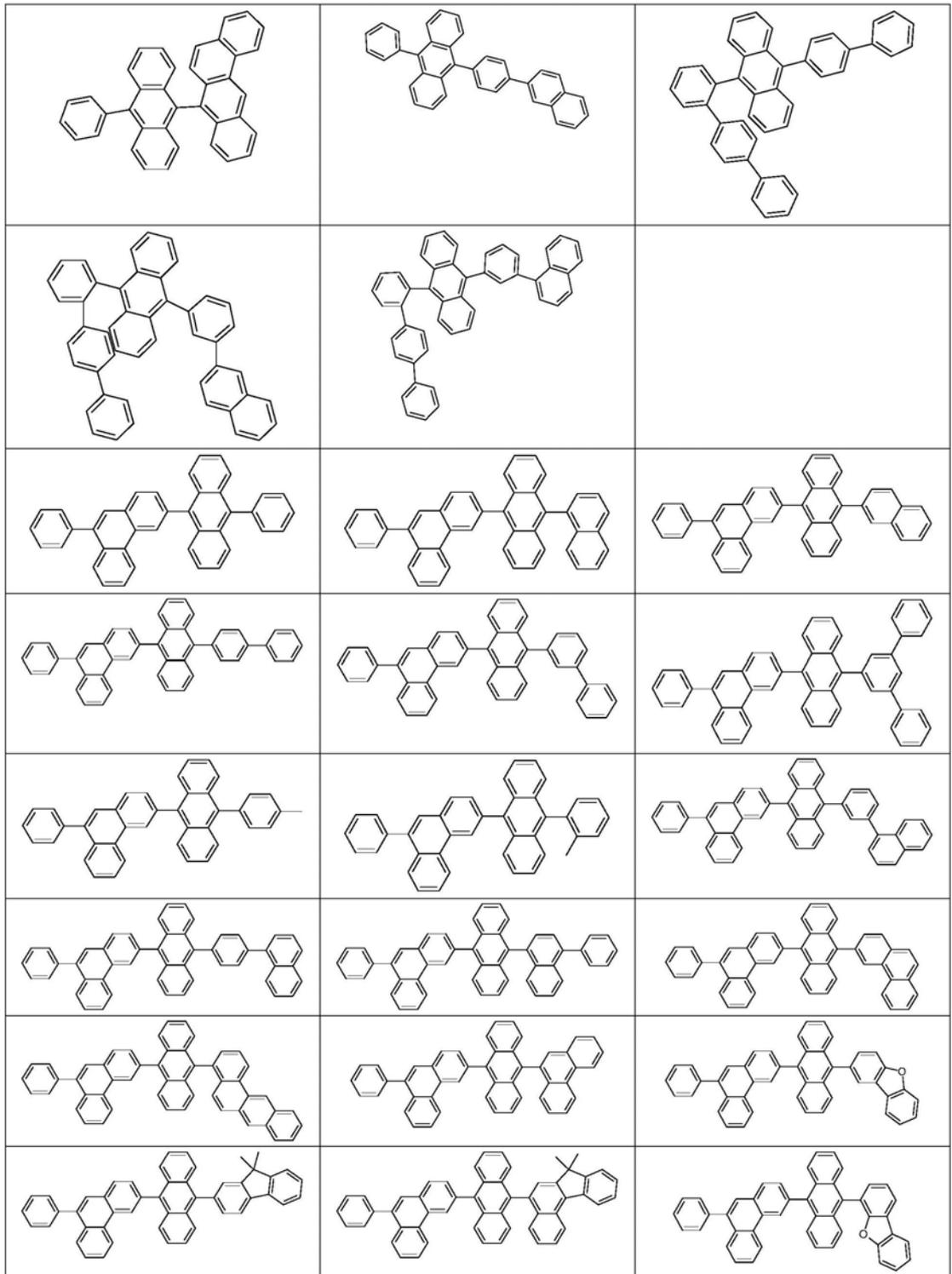
[0246]



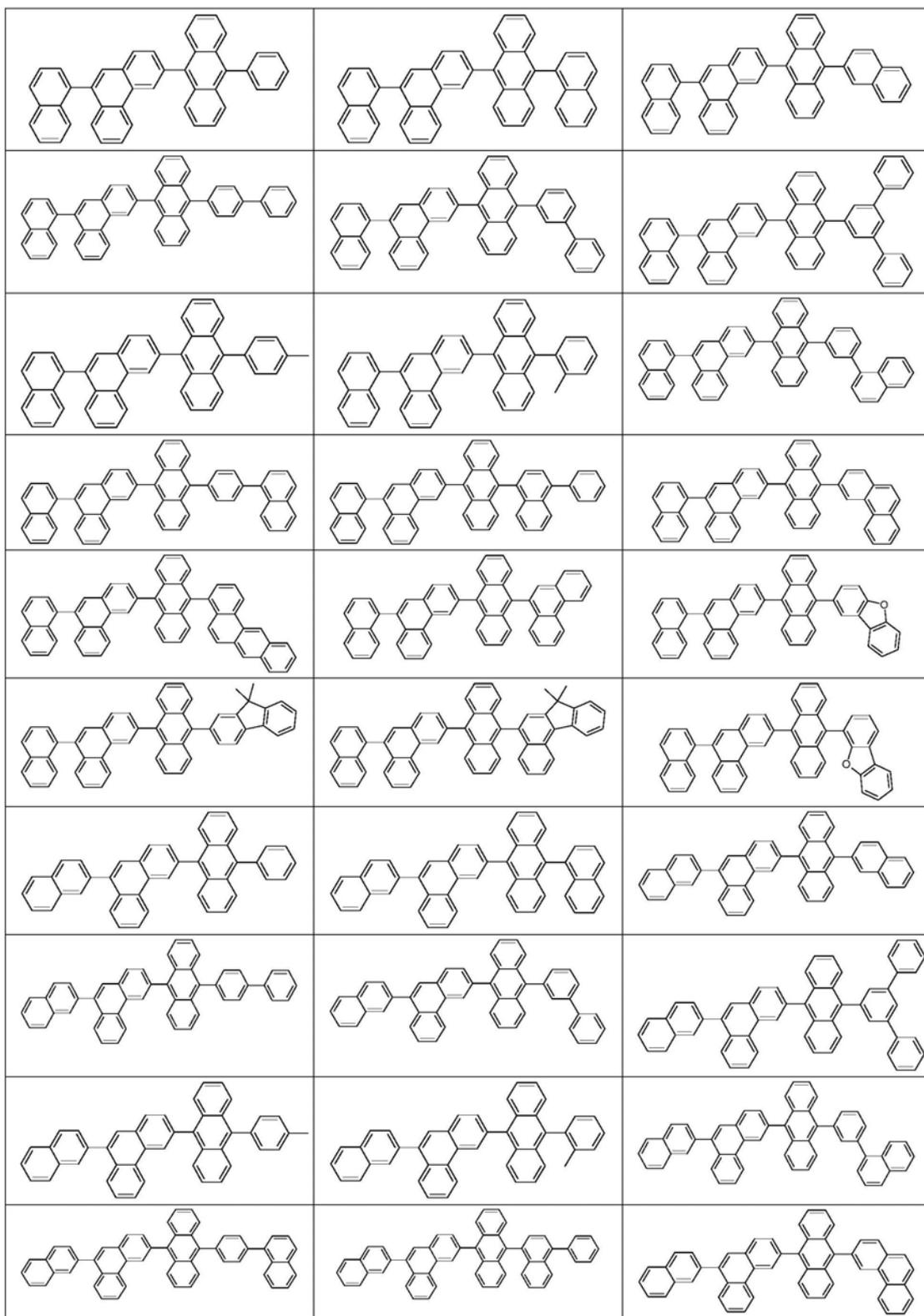
[0247]



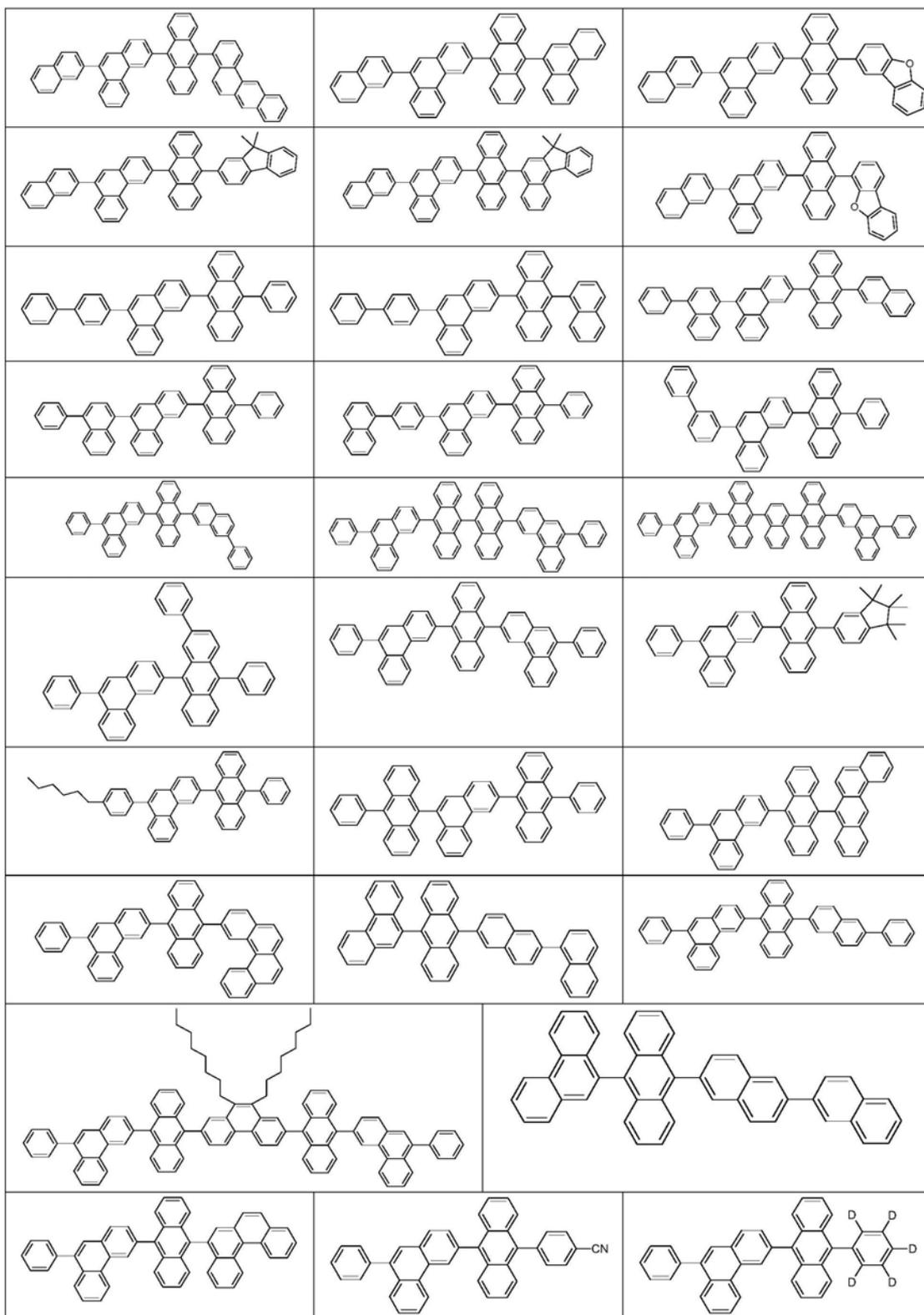
[0248]



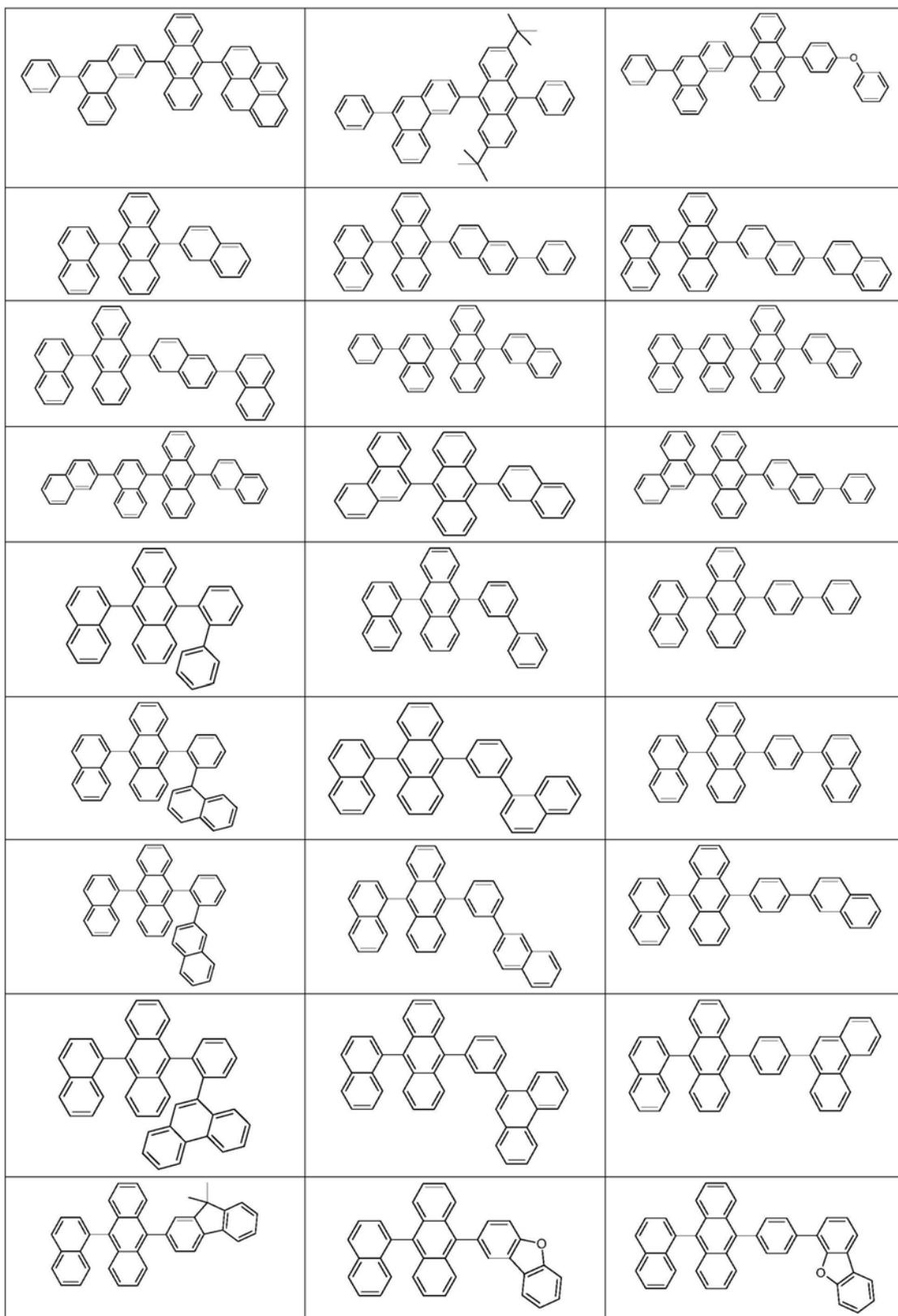
[0249]



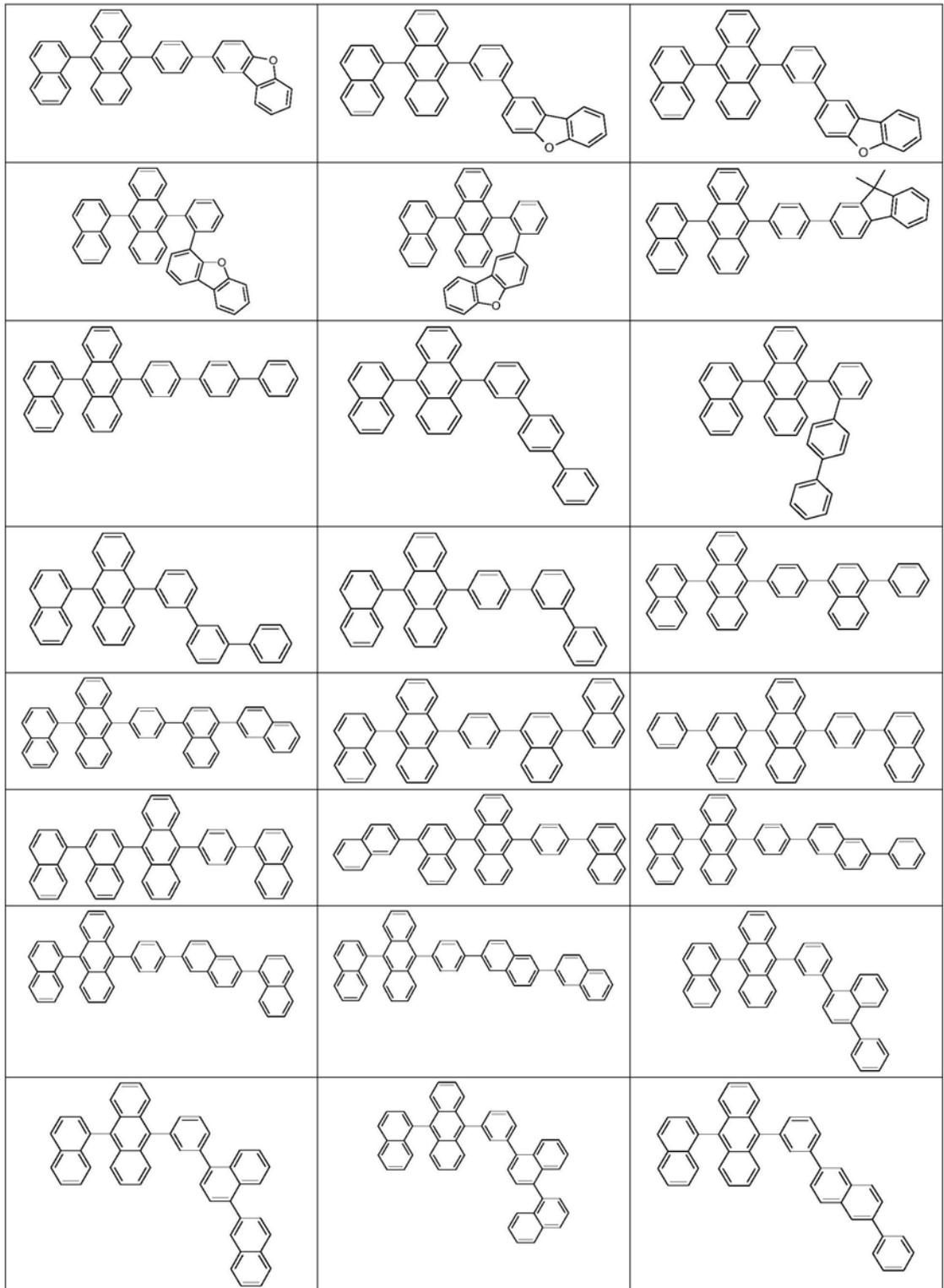
[0250]



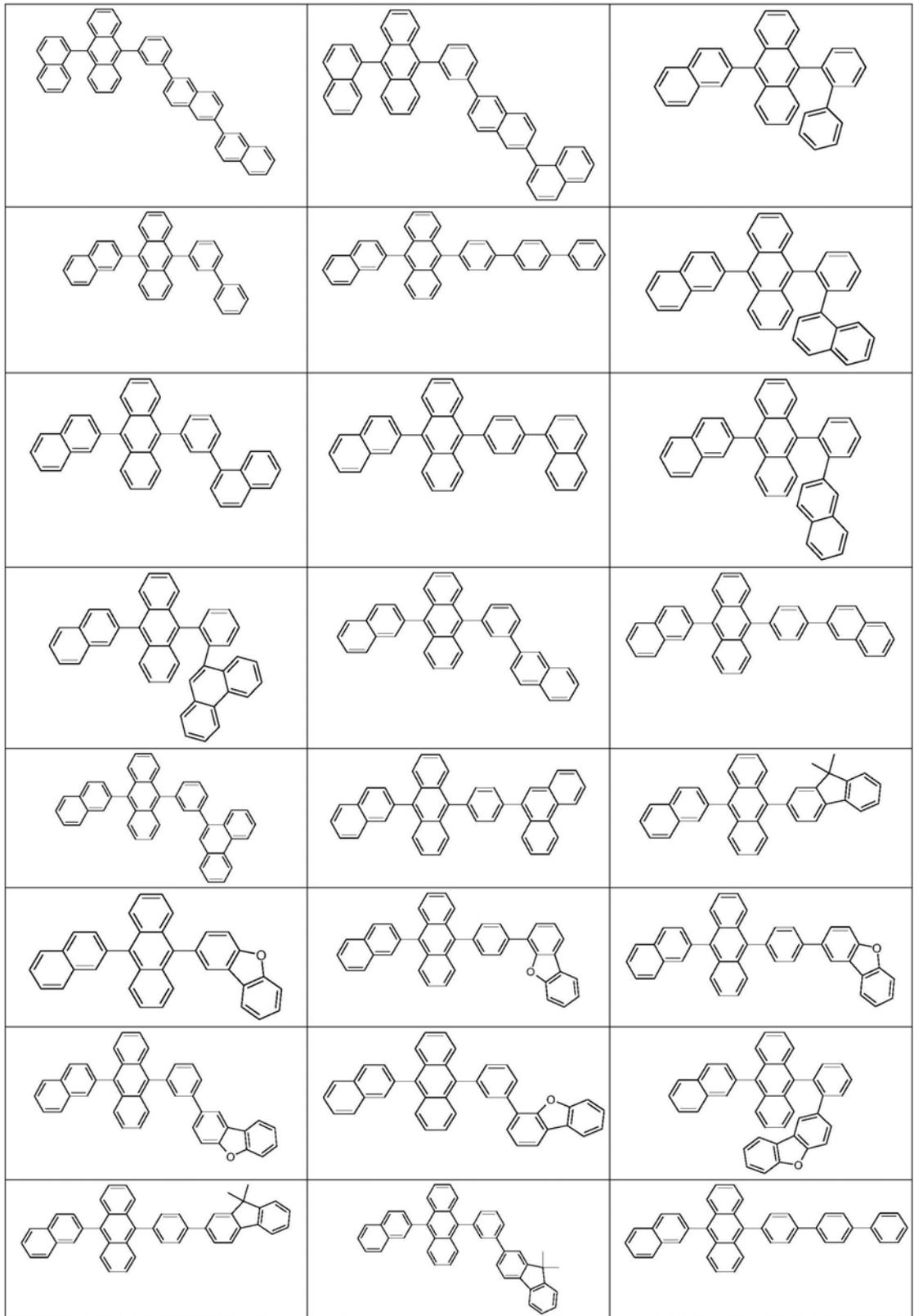
[0251]



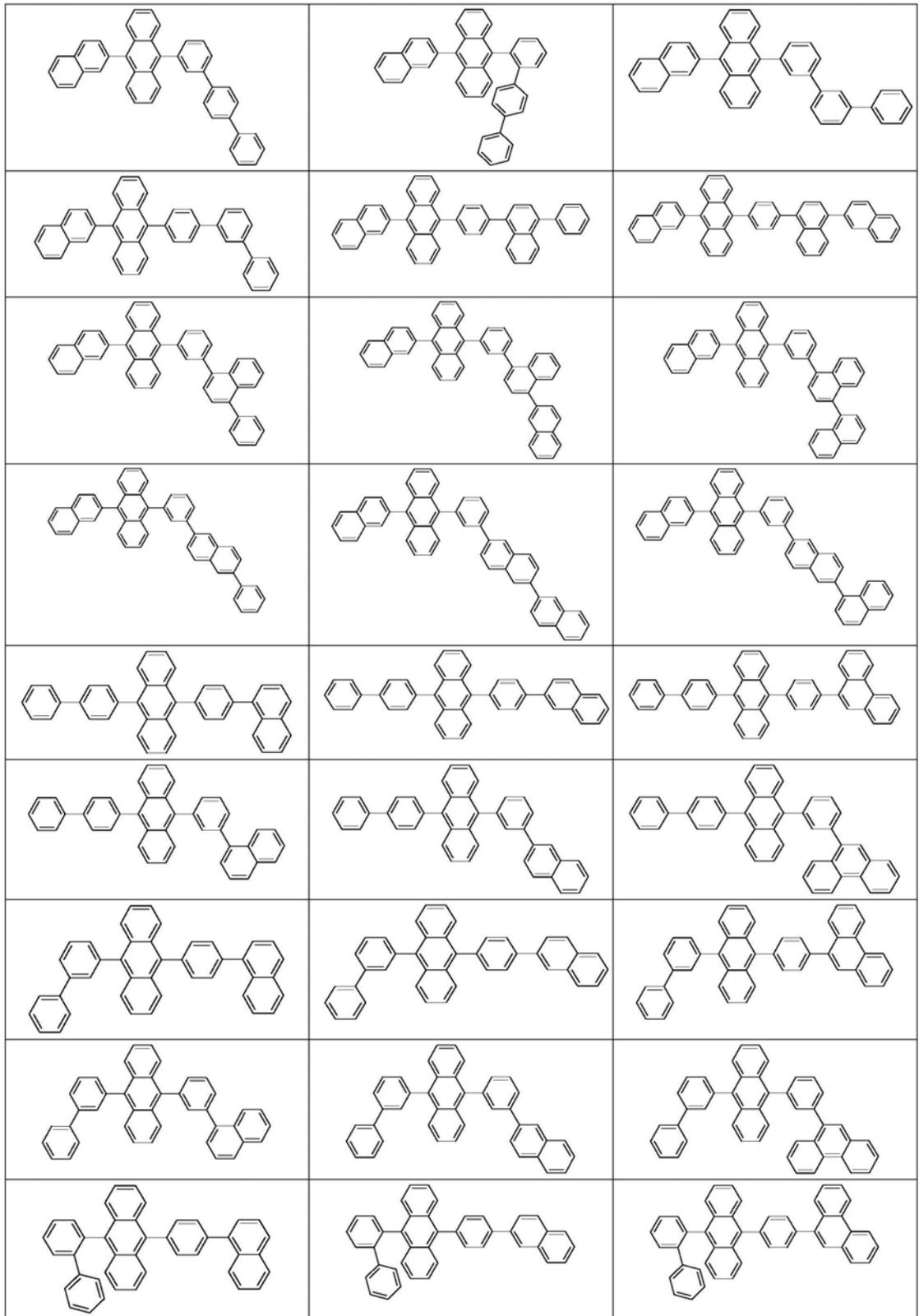
[0252]



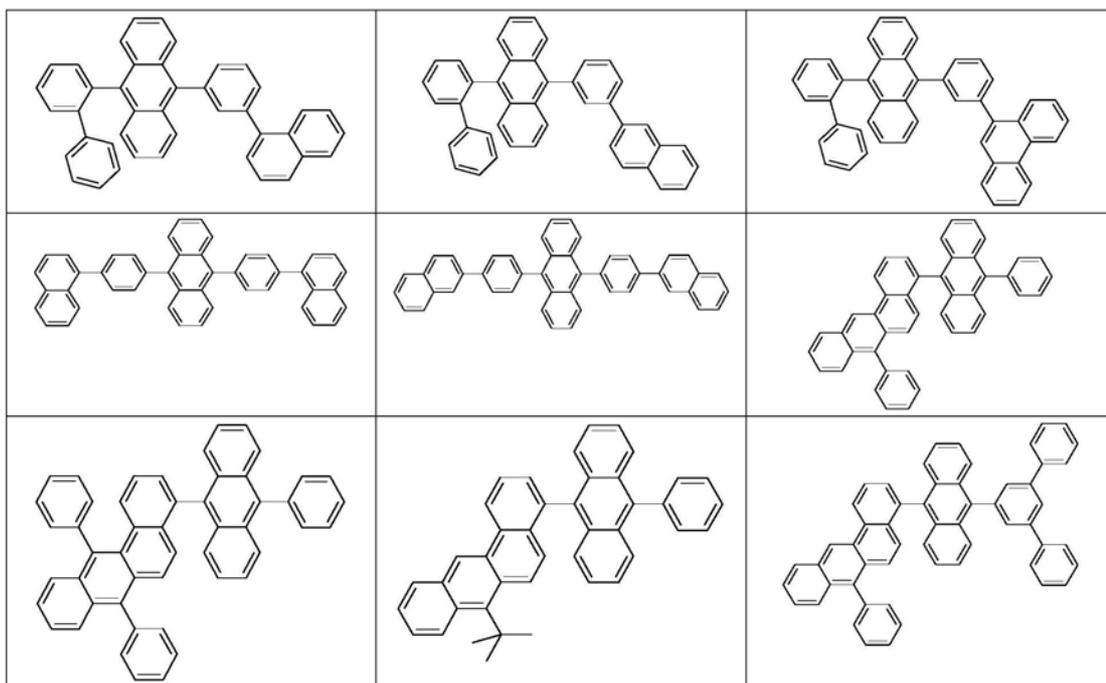
[0253]



[0254]



[0255]



[0256] 可以用于根据本发明的有机电致发光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例如是Y. Shirota等, Chem. Rev. 2007, 107 (4), 953-1010中所公开的化合物或根据现有技术用于这些层中的其它材料。

[0257] 除式(1)的化合物之外,可以用于根据本发明的电致发光器件中的空穴传输层、空穴注入层或电子阻挡层中的优选的空穴传输材料的实例是茚并芴胺衍生物(例如根据WO 06/122630或WO 06/100896); EP 1661888中所公开的胺衍生物;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);WO 95/09147中所公开的胺衍生物;单苯并茚并芴胺(例如根据WO 08/006449);二苯并茚并芴胺(例如根据WO 07/140847);螺二芴胺(例如根据WO 2012/034627或WO 2013/120577);芴胺(例如根据WO 2014/015937、WO 2014/015938以及WO 2014/015935);螺二苯并吡喃胺(例如根据WO 2013/083216);以及二氢吡啶衍生物(例如根据WO 2012/150001)。

[0258] 有机电致发光器件的阴极优选地包含具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其包含多种金属,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)。还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,还可以使用另外的具有相对高逸出功的金属例如Ag或Al,在这种情况下,一般使用例如Ca/Ag、Mg/Ag或Ag/Ag的金属组合。还可以优选地将具有高介电常数的材料的薄中间层引入金属阴极与有机半导体之间。对于该目的来说,合适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,羟基喹啉锂(LiQ)可以用于该目的。该层的层厚度优选地是0.5nm至5nm。

[0259] 阳极优选地包含具有高逸出功的材料。阳极优选地具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。一方面,对于该目的来说合适的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,所述电极中的至少一个必须是透明的或部分透明的,以便于照射有机材料(有机太阳能电

池)或光的耦合输出(OLED、O-laser)。优选的阳极材料在此是导电混合金属氧化物。特别优选的是氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外,优选的是导电掺杂有机材料,特别是导电掺杂聚合物。

[0260] 所述器件被适当地(取决于应用)结构化、设置触点并且最终密封,这是因为根据本发明的器件的寿命在水和/或空气存在下会缩短。

[0261] 在一个优选的实施方式中,根据本发明的有机电致发光器件的特征在于,借助于升华过程施加一层或多层,其中通过在真空升华单元中在小于 10^{-5} 毫巴、优选地小于 10^{-6} 毫巴的初始压力下进行气相沉积来施加所述材料。然而,在此,初始压力也可能甚至更低,例如小于 10^{-7} 毫巴。

[0262] 同样优选的是一种有机电致发光器件,其特征在于借助于OVPD(有机气相沉积)工艺或借助于载气升华来施加一层或多层,其中在 10^{-5} 毫巴至1巴的压力下施加所述材料。该工艺的特例是OVJP(有机蒸气喷射印刷)工艺,其中材料经由喷嘴直接施加并且因此结构化(例如M.S.Arnold等,Appl.Phys.Lett.2008,92,053301)。

[0263] 此外,优选的是一种有机电致发光器件,其特征在于从溶液来产生一层或多层,例如通过旋涂或借助于任何所期望的印刷工艺例如丝网印刷、柔性版印刷、喷嘴印刷或胶版印刷,但是特别优选的是LITI(光诱导热成像、热转移印刷)或喷墨印刷。

[0264] 为了生产根据本发明的有机电致发光器件,此外优选地从溶液施加一层或多层以及通过升华过程施加一层或多层。

[0265] 由于式(1)的化合物具有良好的溶解性,因此包含一种或多种式(1)化合物的层优选地从溶液施加。这优选地是有机电致发光器件的发光层。

[0266] 根据本发明,包含根据本发明的一种或多种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(例如光疗法)中的光源。

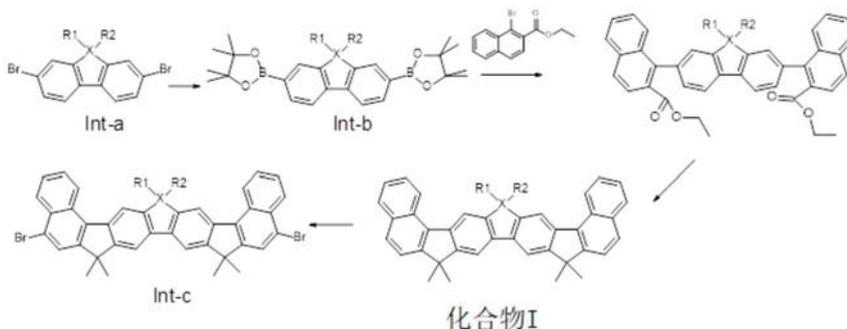
具体实施方式

[0267] 实施例

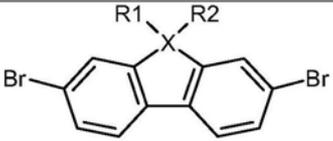
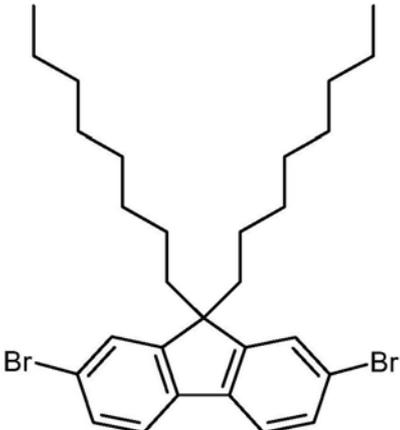
[0268] A) 合成实施例

[0269] A-1)

[0270] 合成方案:

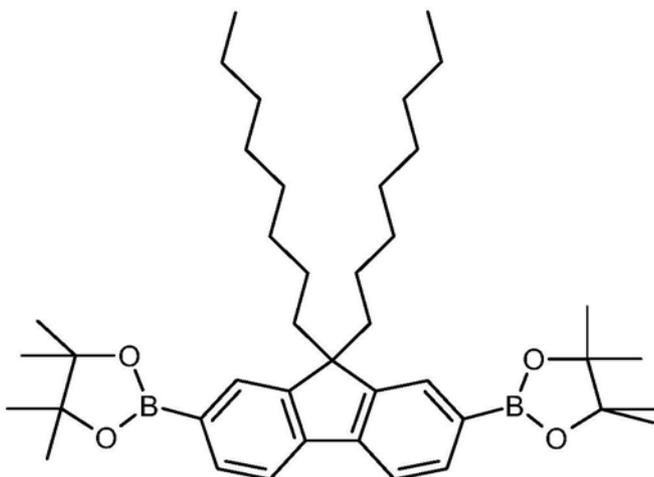


[0271]

化合物		合成/ 收率
[0272] Int-a1		可商购获得 CAS 198964-46-4

[0273] 化合物Int-b

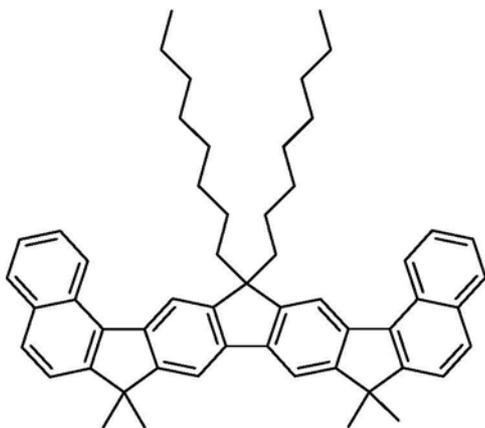
[0274]



[0275] 将2,7-二溴-9,9-二辛基-9H-芴(100g,0.17mol)、双(频哪醇根合)-二硼(94.9g,0.37mol)以及乙酸钾(50g,0.51mol)悬浮在1.4L的二噁烷中。将溶液用氩气饱和。添加PdCl₂(dppf)-CH₂Cl₂(4.2g,0.01mol)。将反应混合物回流十六小时,然后冷却到室温。添加乙酸乙酯和水。将有机相用水(3×500mL)洗涤。将有机相在减压下浓缩并且通过从乙醇中重结晶来纯化残余物。收率:98g(90%)。纯度>95%(NMR,于CDCl₃中)。

[0276] 化合物I

[0277]



[0278] 步骤1:将2,7-双频哪醇根合-9,9-二辛基-9H-芴 (94g,0.146mol)、1-溴-萘-2-乙酯 (104g,0.37mmol) 以及碳酸钠 (56g,0.5mol) 添加到水/ 甲苯/二噁烷 (1:1:1,1.5L) 中。将溶液用氩气饱和。添加四(三苯基膦)-钯 (0) (15.2g,0.01mol) 并且将反应混合物回流6小时。在冷却到室温之后,添加甲苯 (500mL) 并且将有机相用水 (3×500mL) 洗涤,然后在减压下浓缩。通过从乙醇中重结晶来纯化残余物。收率:115g (0.145mol; 99%)。纯度>95% (NMR,CDCl₃)。

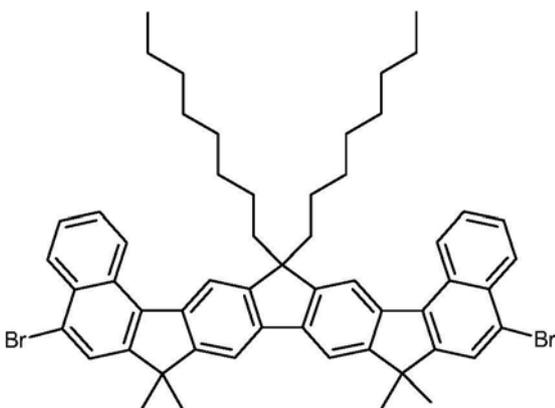
[0279] 步骤2:向在1L THF中稀释的115g (0.145mol) 的中间体 (步骤1) 中添加145g (0.60mol) 氯化铈(III) 和500ml的THF,并且将混合物搅拌 30分钟并且冷却到0℃。在0℃将390ml (1.17mol) 的甲基氯化镁 (3M 于THF中) 逐滴添加到反应混合物中。使反应混合物升温到室温。在 16小时之后,在0℃添加800ml的饱和氯化铵水溶液。添加乙酸乙酯 (2×500mL),将合并的有机相用水 (2×500mL) 洗涤并且在减压下浓缩。通过从乙醇中重结晶来纯化残余物。收率:103g (0.146mol,93%)。

[0280] 步骤3:将103g (0.14mol) 的中间体 (步骤2) 溶解在1.5L甲苯中,并且添加275g的大孔树脂15。使用迪安-斯塔克设备 (Dean-Stark apparatus) 将反应混合物回流16小时。在冷却到室温之后,通过过滤去除大孔树脂,并且将有机相在减压下浓缩。通过从乙醇或庚烷/甲苯中多次重结晶来纯化残余物。

[0281] 收率:73g (0.101mol;75%)。

[0282] 化合物Int-c

[0283]



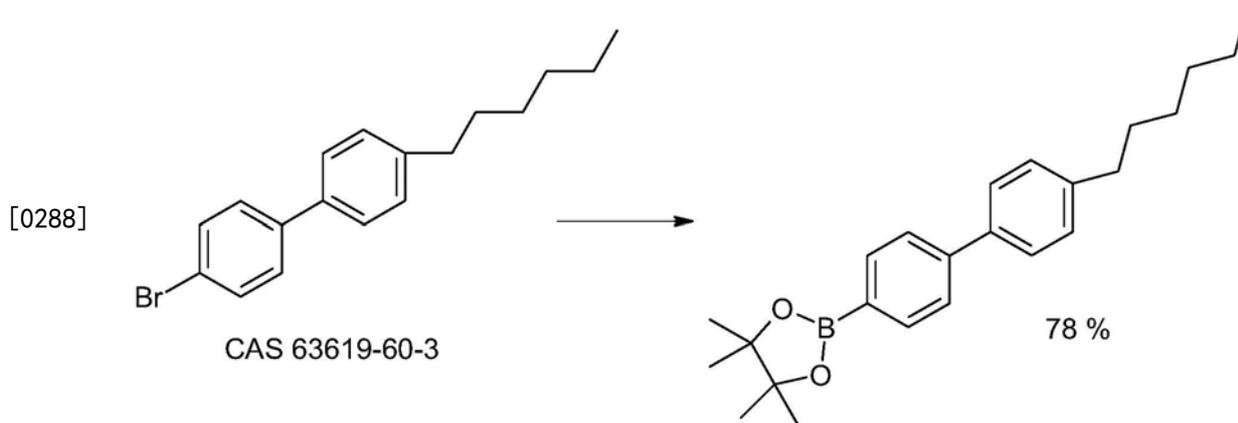
[0284] 将Ia (73g,101mmol) 溶解在1L DCM中并且冷却到-10℃。逐滴添加于500ml DCM中的Br₂ (33.1g,207mmol)。将反应混合物在0℃搅拌1小时,然后升温到室温。在16小时之后,

添加20ml饱和硫代硫酸钠水溶液并且将混合物搅拌15分钟。添加水(1L),用水(3×500mL)洗涤有机相,并且将合并的有机相在减压下浓缩。通过从乙醇或庚烷/甲苯中多次重结晶来纯化残余物。

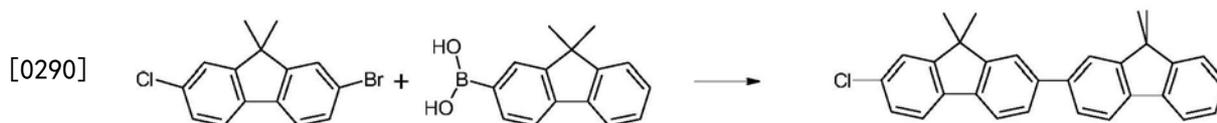
[0285] 收率:66.4g (75mmol;74%)。

[0286] 化合物B的合成

[0287] 可以通过与Int-B类似的方式合成化合物B:



[0289] 化合物C1的合成



[0291] 将30g (97.5mmol) 2-溴-7-氯-9,9-二甲基-9H-芴(参见JP 2003277305A)、25.5g (107.3mmol) (9,9-二甲基芴-2-基)硼酸90g (390 mmol)、0.9g (4mmol) 乙酸铯(II)以及3.6g (11.7mmol) 三(邻甲苯基)-膦溶解在1L甲苯、二噁烷、水(1:1:1)中并且在回流下搅拌过夜。在冷却到室温之后,添加200ml甲苯并且将有机相分离并且用水(2×200ml)洗涤,并且将合并的有机相在减压下浓缩。通过从甲苯/庚烷中重结晶来纯化残余物。

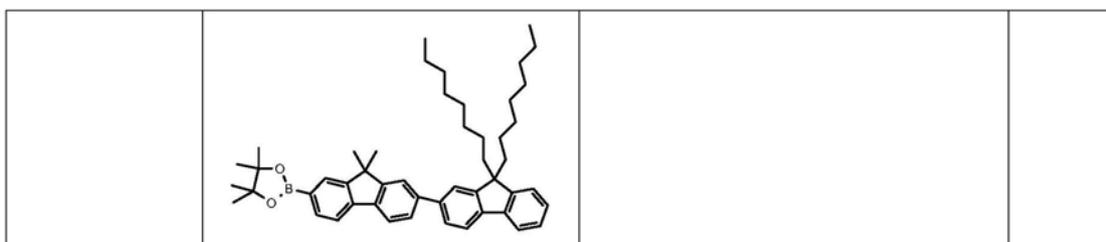
[0292] 收率:39.1g (93mmol;96%)。

[0293] 以下化合物可以通过类似的方式来合成:

化合物	起始材料	产物	收率
C2	<p>CAS 302554-81-0</p>		89%
C3	D2		78%

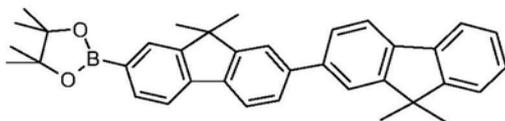
[0294]

[0295]



[0296] D1的合成

[0297]



[0298] 将40g (95mmol) C1、38.6g (152mmol) 双-(频哪醇根合)-二硼、4.2g (5.7mmol) 反式二氯(三环己基膦)钯(II)以及28g (285mmol) 乙酸钾溶解在400ml二噁烷中并且在回流下搅拌16小时。将反应混合物冷却到室温并且添加400ml甲苯。将有机相分离,用水(2×200mL)洗涤并且经由硅藻土过滤。将溶液在减压下浓缩至干燥。通过从甲苯/庚烷中重结晶来纯化残余物。

[0299] 收率:36g (70mmol;74%)。

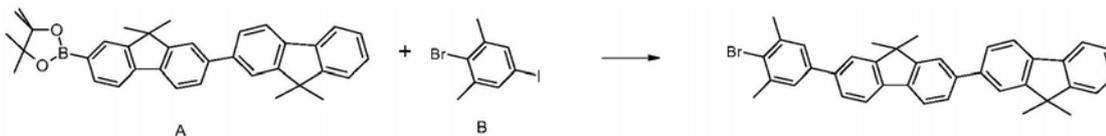
[0300] 以下化合物可以通过类似的方式来合成:

[0301]

化合物	起始材料	产物	收率
D2	C2		89%
D3	C3		87%

[0302] E1的合成

[0303]

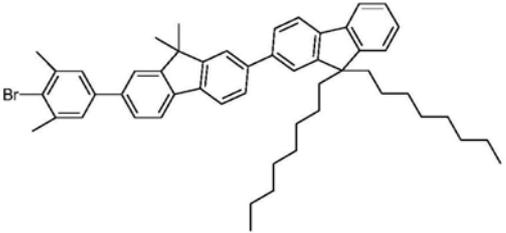
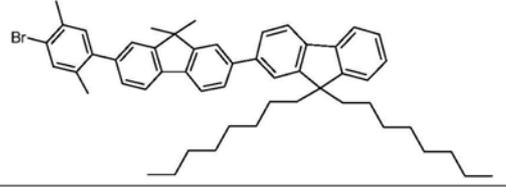
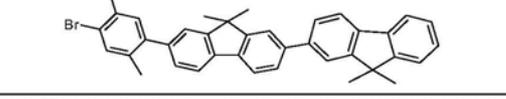
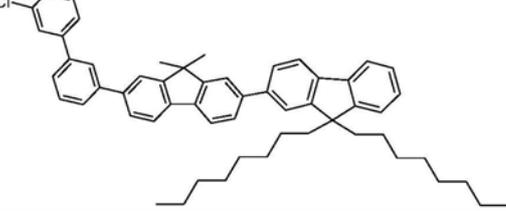
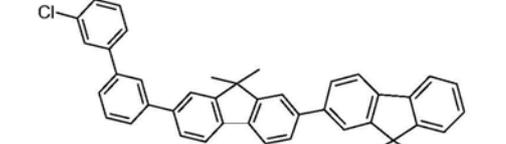


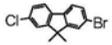
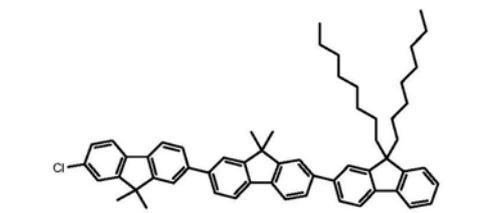
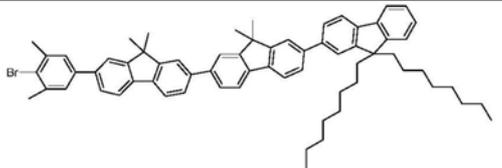
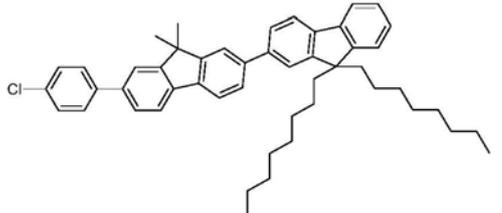
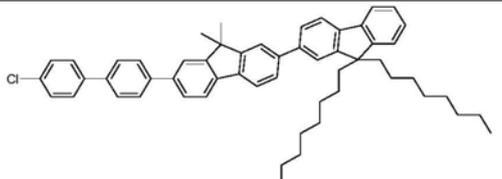
[0304] 将5.5g (17.8mmol) 2-溴-5-碘-1,3-二甲苯、6.5g (12.7mmol) D1、366mg (0.3mmol) 四(三苯基膦)-钯(0)以及2.7g (13mmol) 碳酸钠溶解在200ml甲苯、乙醇以及水(2:1:1)中并且在90℃搅拌16小时。在冷却到室温之后,添加100ml甲苯,将有机相分离并且用水(2×50ml)洗涤。将有机相在减压下浓缩至干燥。通过从甲苯/庚烷中重结晶来纯化残余物。

[0305] 收率:6.2g (11mmol;86%)。

[0306] 以下化合物可以通过类似的方式来合成:

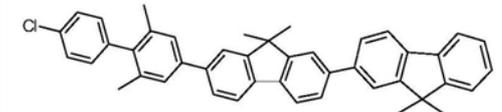
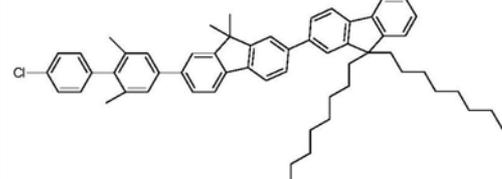
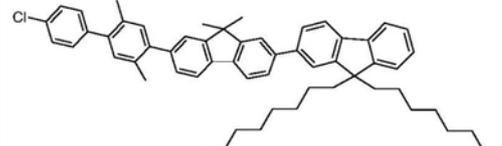
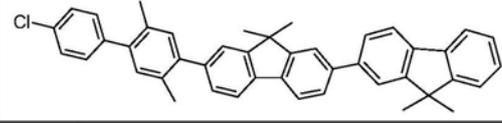
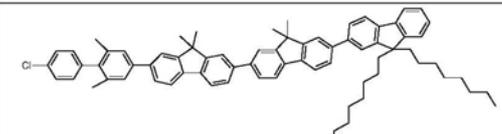
[0307]

化合物	起始材料 A	起始材料 B	产物	收率
E2	D2	CAS 689260- 53-5		89%
E3	D2	CAS 699119- 05-6		87%
E4	D1	CAS 699119- 05-6		83%
E5	D2	CAS 844856- 42-4		85%
E6	D1	CAS 844856- 42-4		81%

[0308]	E7	D2	 , 参见 JP 200327 7305 A		78%
	E8	D3	CAS 689260- 53-5		82%
	E9	D2	CAS 637-87- 6		87%
	E10	D2	CAS 23055-7 7-8		78%

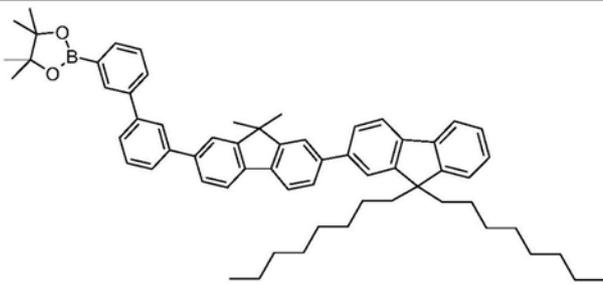
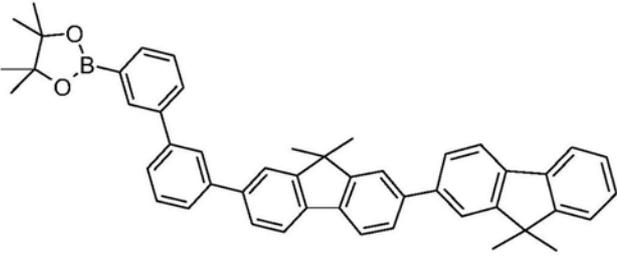
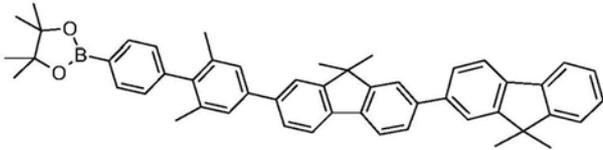
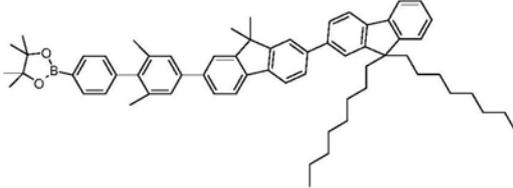
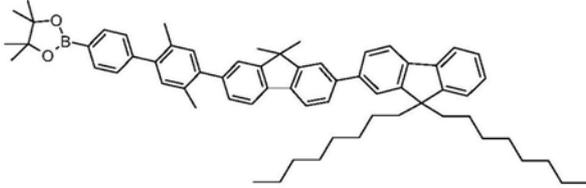
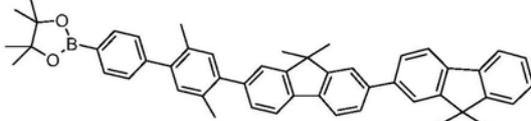
[0309] 化合物F的合成

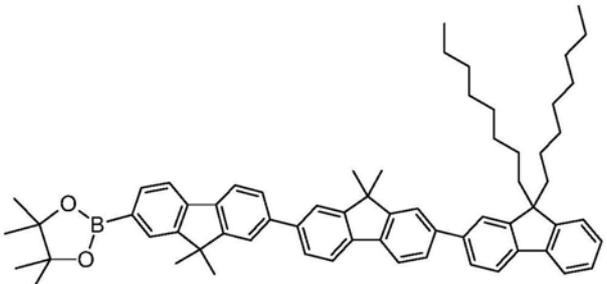
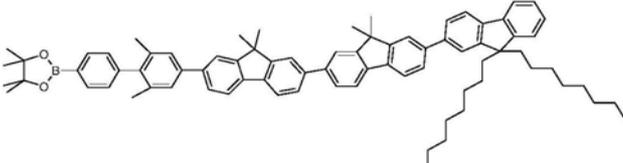
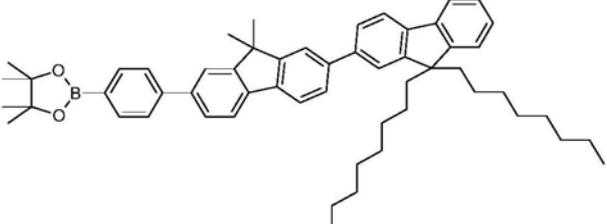
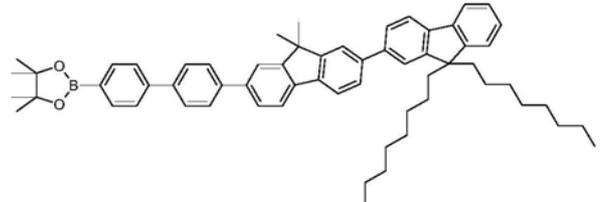
[0310] 化合物F可以通过与E1类似的方式来合成:

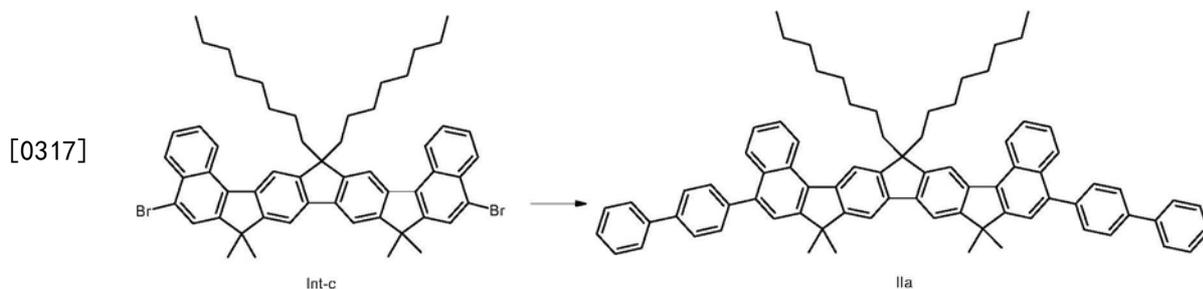
	化合物	起始材料 A	起始材料 B	产物	收率
	F1	CAS 1679-18 -1	E1		68%
[0311]	F2	CAS 1679-18 -1	E2		67%
	F3	CAS 1679-18 -1	E3		72%
	F4	CAS 1679-18 -1	E4		69%
[0312]	F5	CAS 1679-18 -1	E8		72%

[0313] 化合物G的合成

[0314] 化合物G可以通过与D1类似的方式来合成：

化合物	起始材料	产物	收率
G1	E5		82%
G2	E6		79%
[0315] G3	F1		78%
G4	F2		81%
G5	F3		83%
G6	F4		70%

G7	E7		72%
G9	F5		69%
G10	E9		73%
G11	E10		81%



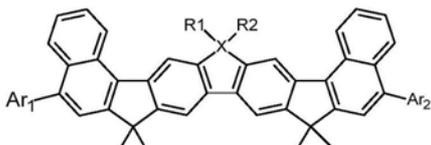
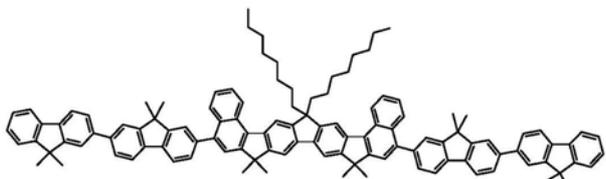
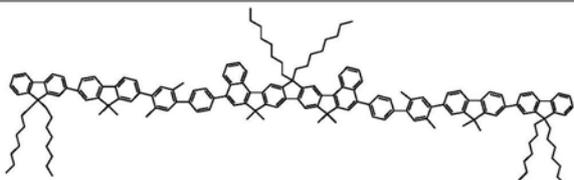
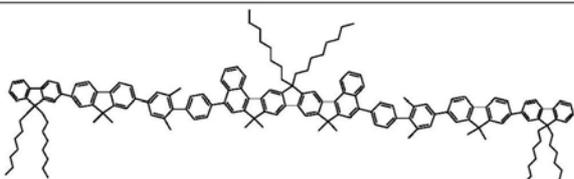
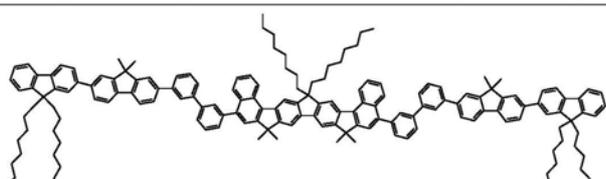
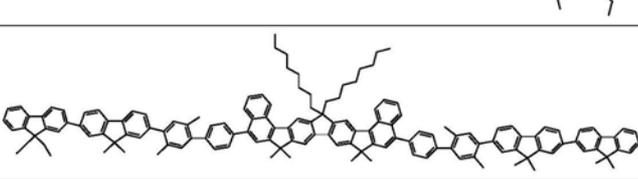
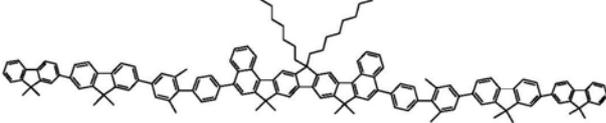
[0318] 化合物IIa

[0319] 将Int-c (18.7g, 21.2mmol)、4-联苯硼酸 (9.25g, 46.7mmol) 以及碳酸钠 (4.5g, 42.4mmol) 溶解在甲苯、乙醇以及水 (2:1:1) 的混合物中, 并且将溶液用氩气饱和。添加四(三苯基膦)-钯 (0) (613mg, 0.53mmol) 并且在110℃搅拌6小时。将反应混合物冷却到室温, 添加甲苯 (400mL) 和水 (200mL), 并且将有机相分离并且用水 (400mL) 洗涤两次。将有机相在减压下浓缩。将残余物通过经由二氧化硅过滤 (用甲苯洗脱)、从庚烷/甲苯中重结晶来进一步纯化。

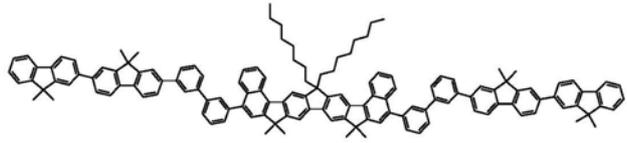
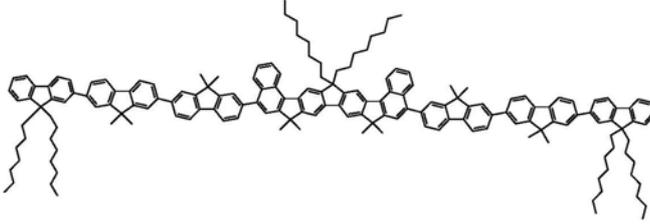
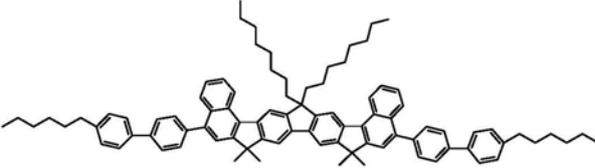
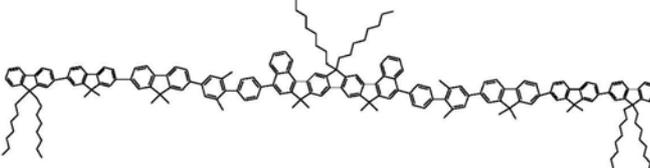
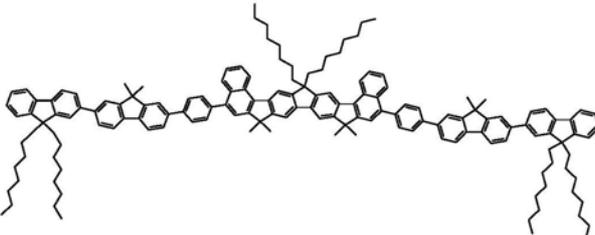
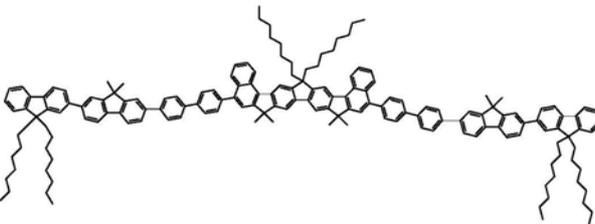
[0320] 收率: 13.3g (12.9mmol; 61%)。

[0321] 以下化合物IIb至IIm可以通过类似的方式来合成:

[0322]

	起始材料 A	起始材料 B		收率
IIb	Int-C1	D1		52 %
IIc	Int-C1	G5		58 %
II d	Int-C1	G4		62 %
IIe	Int-C1	G1		63 %
II f	Int-C1	G6		59 %
IIg	Int-C1	G3		57 %

[0323]

IIh	Int-C1	G2		55 %
IIi	Int-C1	G7		54 %
IIj	Int-C1	C		58 %
IIk	Int-C1	G9		57 %
III	Int-C1	G10		62 %
IIIm	Int-C1	G11		67 %

[0324] B) 器件实施例

[0325] B-1) 从溶液处理的器件实施例: OLED的生产

[0326] 基于溶液的OLED的生产在原理上描述于文献中,例如WO 2004/037887和WO 2010/097155中。在以下实施例中,组合两种生产方法(从气相施加和溶液处理),使得从溶液进行处理直到并且包括发光层,并且通过真空气相沉积施加后续的层(空穴阻挡层/电子传输层)。为了实现该目的,使上述一般方法适应于在此所述的情况(层厚度变化、材料)并且如下组合。

[0327] 所使用的器件结构因此如下所示:

[0328] 基底;

[0329] ITO (50nm);

[0330] PEDOT (20nm);

[0331] 空穴传输层(HTL) (20nm);

[0332] 发光层(92%的主体、8%的掺杂剂) (60nm) ;

[0333] 电子传输层(ETL) (20nm) ;

[0334] 电子注入层(EIL) (3nm) ;

[0335] 阴极(A1) (100nm) 。

[0336] 所使用的基底是涂有50nm厚度的结构化ITO(氧化铟锡)的玻璃板。为了更好的处理,这些玻璃板涂覆有缓冲层(PEDOT) Clevios P VP AI 4083(勒沃库森的Heraeus Clevios有限公司(Heraeus Clevios GmbH, Leverkusen))。在空气中从水中进行缓冲层的旋涂。随后通过在180°C加热10分钟来干燥该层。将空穴传输层和发光层施加到以这种方式涂覆的玻璃板上。

[0337] 空穴传输层是表2中所示的结构的聚合物,其根据WO 2010/097155合成。将所述聚合物溶解在甲苯中,以使溶液通常具有约 5克/升的固体含量,在此前提条件是将借助于旋涂实现20nm的层厚度(这对于器件来说是典型的)。通过在惰性气氛(在本例中,是氩气)中旋涂来施加所述层,并且通过在180°C加热60分钟来干燥。

[0338] 发光层(EML)始终由至少一种基质材料(主体=H)和发光掺杂剂(发光体=D)构成。诸如H1(92%):D1(8%)的表示在此意指材料H1以92%的重量比例存在于发光层中,并且掺杂剂D1以8%的重量比例存在于发光层中。将发光层的混合物溶解在甲苯中。在此如果将借助于旋涂实现60nm的层厚度(这对于器件来说是典型的),那么这样的溶液的典型固体含量是约18克/升。通过在惰性气氛(在本例中,是氩气)中旋涂来施加所述层,并且通过在140°C加热10分钟来干燥。所使用的材料示于表2中。

[0339] 通过在真空室中进行热气相沉积来施加用于电子传输层、电子注入层以及阴极的材料。电子传输层例如可以由多于一种材料组成,将所述材料按照一定的体积比例通过共蒸发来彼此混合。诸如 ETM:EIL(50%:50%)的表示将意指材料ETM和EIL以各自50%的体积比例存在于层中。本例中使用的材料示于表2中。

[0340] 通过标准方法对OLED进行表征。为了实现该目的,记录电致发光光谱,在假定朗伯发光特性下由电流/电压/发光密度特性线(IUL特性线)计算作为发光密度的函数的电流效率(以cd/A测量)和外量子效率(EQE,以百分比测量),并且最终确定部件的寿命。在1000cd/m²的发光密度下记录电致发光光谱,并且由该数据计算CIE 1931x和y色坐标。术语在1000cd/m²下的EQE表示在1000cd/m²的工作发光密度下的外量子效率。在10mA/cm²下的寿命LD80是在10mA/cm²的驱动电流密度下直到初始亮度下降20%为止所经过的时间。对于多种OLED 所获得的数据汇总于表1中。

[0341] 使用根据本发明的化合物作为有机发光二极管中的荧光发光体材料

[0342] 根据本发明的化合物特别适合作为蓝色荧光OLED中的发光体材料。发光体D1、D2、D3以及D4被示为根据本发明的化合物。用于比较的现有技术化合物由V-D1和V-D2表示。所有发光体都与主体H1 或H2组合使用。

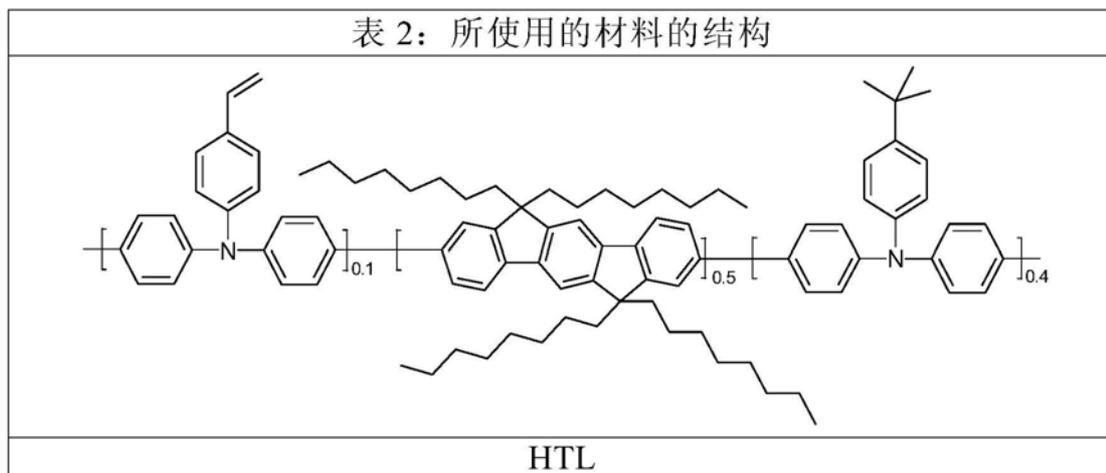
[0343] 在与比较实施例V1和V2的比较研究中,实施例E1至E8显示,与比较材料V-D1和V-D2相比,根据本发明的化合物D1、D2、D3以及D4在深蓝光发射的情况下实现了外量子效率(EQE)提高和寿命(LD80)延长。特别是,材料V-D1(器件V1和器件V2)与D3(实施例E5)和D4(实施例E6)的比较显示出本发明的技术效果,其中与现有技术相比,双茈苳并茈苳核心的扩展引起改进的器件性能,同时维持相同的深蓝色。

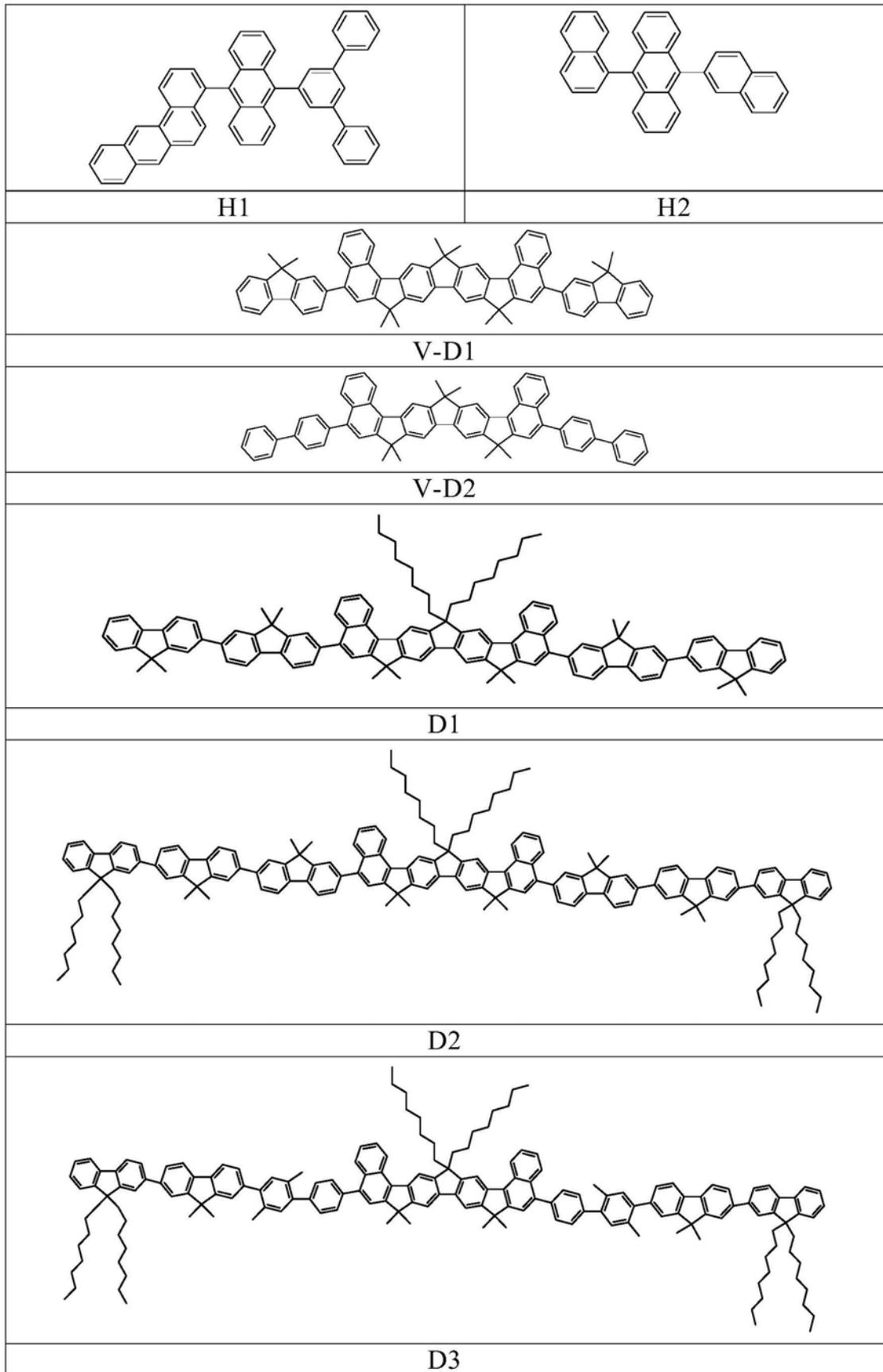
表 1: OLED 的数据

实施例	主体	发光体	在 1000 cd/m ² 下 的 EQE %	在 10 mA/cm ² 下的 LD80 [h]	CIE	
					x	y
V1	H1	V-D1	2.9	140	0.144	0.132
V2	H2	V-D1	3.2	150	0.142	0.138
V3	H1	V-D2	3.1	150	0.144	0.129
V4	H2	V-D2	3.3	160	0.147	0.134
E1	H1	D1	4.1	200	0.146	0.158
E2	H2	D1	4.3	220	0.138	0.164
E3	H1	D2	4.5	220	0.139	0.162
E4	H2	D2	4.6	230	0.137	0.165
E5	H2	D3	4.5	190	0.142	0.130
E6	H1	D4	4.3	210	0.144	0.128

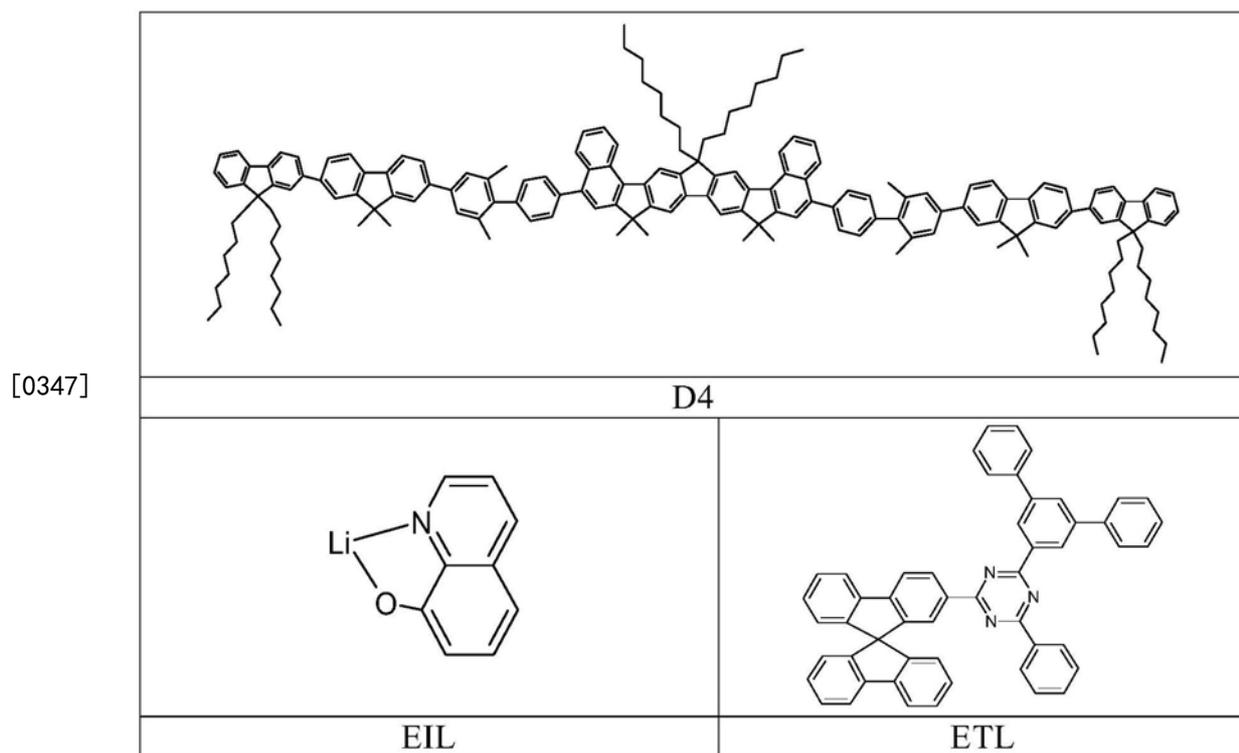
[0344]

表 2: 所使用的材料的结构





[0346]



[0348] 根据本发明的化合物具有良好的溶解性并且因此非常适合用于溶液处理。通过这种技术,可以产生具有优异的性能数据的基于蓝色荧光发光体的电子器件。

[0349] 可选地或另外地,根据本发明的化合物可以在有机发光二极管中用作发光层(EML)内部的主体材料、用作空穴注入材料(HIL)、用作空穴传输材料(HTL)、用作电子传输材料(ETL)或用作电子注入材料(EIL)。