



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102947304 B

(45) 授权公告日 2016.06.22

(21) 申请号 201180030146.5
 (22) 申请日 2011.05.23
 (30) 优先权数据
 102010024335.3 2010.06.18 DE
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2012.12.18
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2011/002547 2011.05.23
 (87) PCT国际申请的公布数据
 WO2011/157346 DE 2011.12.22
 (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 罗科·福特 克里斯托夫·普夫卢姆
 康斯坦策·布罗克
 埃米尔·侯赛因·帕勒姆
 (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 郭国清 穆德骏
 (51) Int. Cl.
 C07D 471/04(2006.01)
 C07D 471/14(2006.01) (续)
 (56) 对比文件
 JP 特开 2000-315579 A, 2000.11.14, 全文,
 尤其是说明书第 9 页右栏第 0065 段化合物 10, 第
 9 页第 0064 段, 权利要求 1, 说明书摘要。
 WO 2010064871 A1, 2010.06.10, 第 51 页流
 程图 2, 说明书第 1246-1247 行化合物 4-3 及其制
 备。
 US 20050101660 A1, 2005.05.12, 说明书第

2 页右栏式 IV 化合物, 第 3 页右栏第 0011 段, 说明
书第 3 页左栏式 VII 化合物, 第 3 页右栏第 0011
段。

GB 627519 A, 1949.08.10, 说明书第 2-3 页
实施例 1-5.

US 3167557 A, 1965.01.26, 权利要求 1-4.

CN 101490207 A, 2009.07.22, 全文。

US 3106563 A, 1963.10.08, 说明书第 4 栏实
施例 3.

US 3244719 A, 1966.04.05, 权利要求 5.

WO 2011021803 A2, 2011.02.24, 全文, 尤其
是权利要求书以及说明书第 6-12 页。

Kiyoshi KITAHARA 等. Synthesis of
indole rings fused quinacridones. 《Nippon
kagaku kaishi》. 1992, (第 6 期), 第 665 页化合
物 5、6、7.

Ramu Meesala 等. A rapid and
efficient entry to synthesis of quino and
chromenocarbazoles via Ullmann-Goldberg
condensation. 《Tetrahedron》. 2009, 第 65 卷
(第 31 期), 第 6051 页图 1 中化合物 4a-e 以及
表 1.

Lijun Sun 等. The Regiospecific
Synthesis of Angularly-Fused Xanthenes
via the Benzannulation of 1,2-Adducts
Derived from 3-(o-Amsoyl)-4-substituted
Cyclobutenediones and Their Dithianyl
Derivatives.. 《Tetrahedron Letters》. 1997,
第 38 卷 (第 21 期), 第 3663 页化合物 3c.

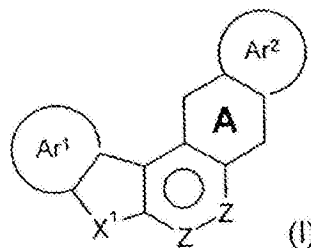
(续)

审查员 蒋薇薇

权利要求书 4 页 说明书 56 页

(54) 发明名称
用于电子器件的化合物
 (57) 摘要
 本发明涉及通式 (I) 的化合物, 涉及通式
 (I) 化合物在电子器件中的用途, 并且涉及包
 含一种或多种通式 (I) 化合物的电子器件。本
 发明还涉及制备通式 (I) 化合物的方法, 并且

涉及包含一种或多种通式 (I) 化合物的制剂。



[接上页]

(51) Int. Cl.

C07D 491/052(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

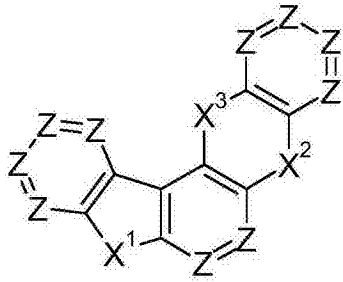
H01L 51/54(2006.01)

(56) 对比文件

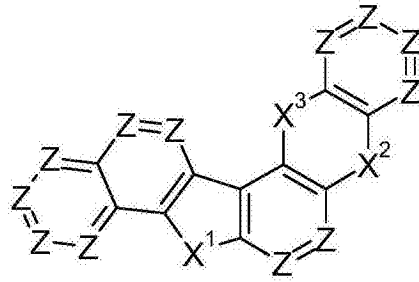
Ryu Sato 等.Chemistry on

benzopentathiepin: reactions of
benzopentathiepin with aromatic
compounds in the presence of Lewis acid.
《Heterocycles》.1988, 第 27 卷 (第 11 期), 第
2565 页表 1 中化合物 7b.

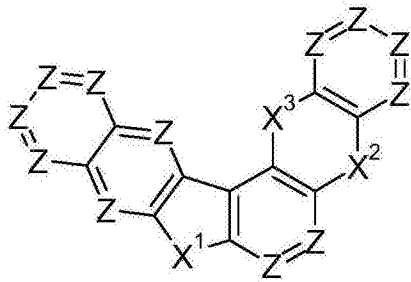
1. 通式(I-1)至(I-16)的化合物



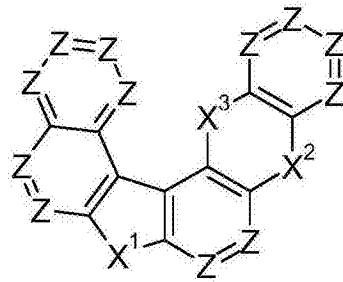
通式 (I-1)



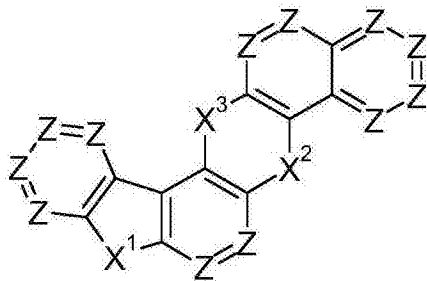
通式 (I-2)



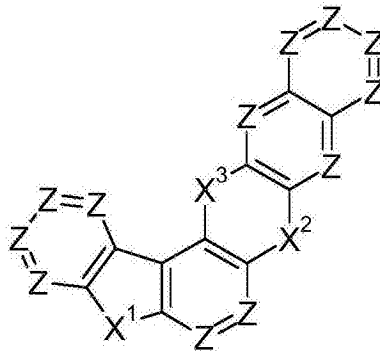
通式 (I-3)



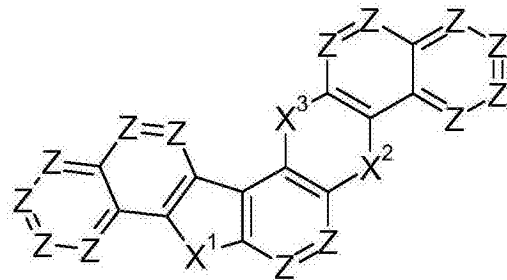
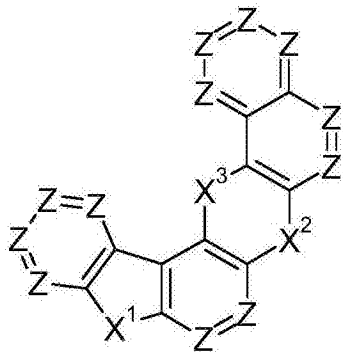
通式 (I-4)



通式 (I-5)

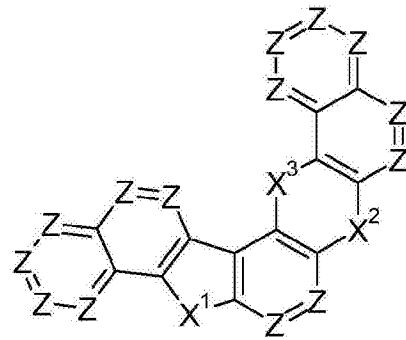
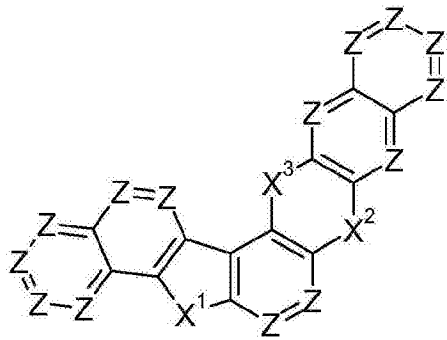


通式 (I-6)



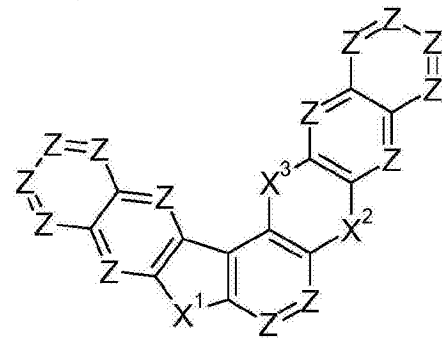
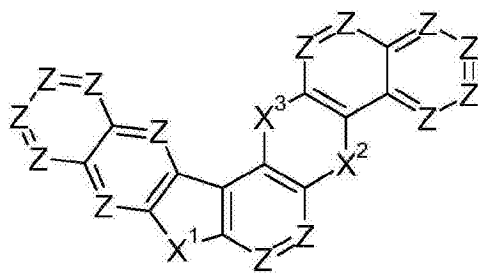
通式 (I-7)

通式 (I-8)



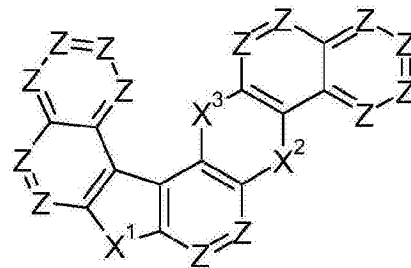
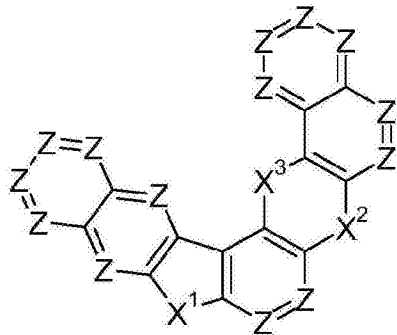
通式 (I-9)

通式 (I-10)



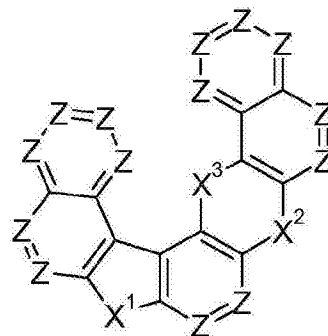
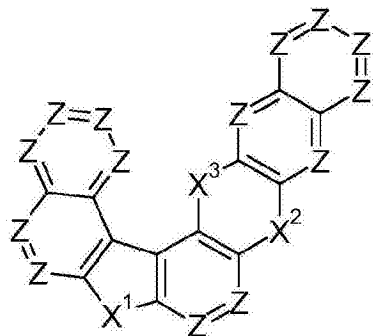
通式 (I-11)

通式 (I-12)



通式 (I-13)

通式 (I-14)



通式 (I-15)

通式 (I-16)

其中存在的符号限定如下：

X^1 代表基团 NR^1 ，其中 R^1 代表具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，其可被一个或多个基团 R^3 取代；

X^2 、 X^3 在每次出现时是二价基团，其不同地选自 $C(R^1)_2$ 和 NR^1 ，其中作为基团 NR^1 的组成部分的 R^1 为具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，该环系可被一个或多个基团 R^3 取代；

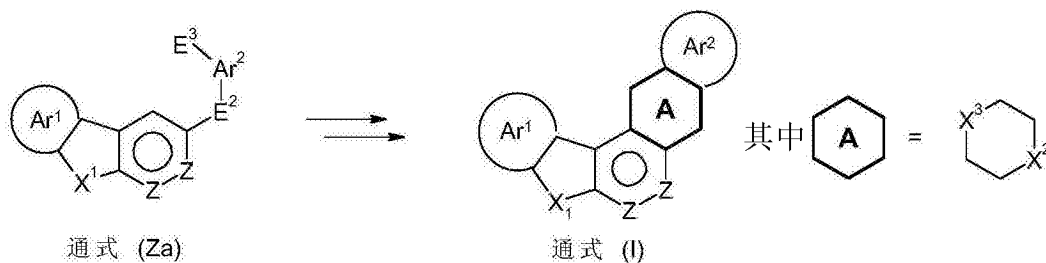
Z为 CR^1 ；

R^1 在每次出现时相同或不同地是H,D,F,CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$ ，或具有1至20个C原子的直链烷基或烷氧基基团，或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团，所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^3 取代，其中一个或多个 CH_2 基团可被 $-C\equiv C-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-NR^3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^3-$ 代替，或具有5至20个芳族环原子的芳基或杂芳基基团，该基团在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代；

R^3 在每次出现时相同或不同地是H,D,F,CN, $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$ ，或具有1至20个C原子的直链烷基或烷氧基基团，或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团，所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^4 取代，其中一个或多个 CH_2 基团可被 $-C\equiv C-$ 、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^4-$ 代替，或具有5至20个芳族环原子的芳基或杂芳基基团，该基团在每种情况下可以被一个或多个基团 R^4 取代；

R^4 在每次出现时相同或不同地是H,D,F，或具有1至20个C原子的脂族、芳族和/或杂芳族有机基团，其中一个或多个H原子还可被D或F代替；此处两个或更多个相同或不同的取代基 R^4 同样可以彼此连接并形成脂族或芳族环系。

2. 一种用于制备根据权利要求1所述通式(I-1)至(I-16)的化合物的方法，其特征在于使用了以下通式(Za)的中间体：



其中存在的符号如权利要求1所限定，并且 E^2 代表所述二价基团 X^2 的前体， E^3 代表所述二价基团 X^3 的前体。

3. 聚合物或树枝状大分子，其包含一种或多种根据权利要求1所述的化合物，其中一个或多个构成所述聚合物或树枝状大分子的键可以位于通式(I)中被基团 R^1 取代的任何希望的位置。

4. 一种制剂，其包含至少一种根据权利要求1所述的化合物或至少一种根据权利要求3所述的聚合物或树枝状大分子，和至少一种溶剂。

5. 根据权利要求1所述的化合物或根据权利要求3所述的聚合物或树枝状大分子在电子器件中的用途。

6. 根据权利要求5所述的用途，其中所述电子器件为有机电致发光器件(OLED)。

7. 根据权利要求1所述的化合物或根据权利要求3所述的聚合物或树枝状大分子与一

种或多种其它基质材料结合在电子器件发光层中作为基质材料的用途。

8. 包含至少一种根据权利要求1所述的化合物或至少一种根据权利要求3所述的聚合物或树枝状大分子的电子器件。

9. 根据权利要求8所述的电子器件,其选自有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-laser)和有机电致发光器件(OLED)。

10. 根据权利要求8所述的电子器件,其特征在于根据权利要求1所述的化合物或根据权利要求3所述的聚合物或树枝状大分子用作空穴传输层或空穴注入层中的空穴传输材料,或用作发光层中的基质材料,或用作发光层中的掺杂剂。

用于电子器件的化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及通式(I)的化合物,涉及通式(I)的化合物在电子器件中的用途,并且涉及包含一种或多种通式(I)化合物的电子器件。本发明还涉及通式(I)化合物的制备方法,并且涉及包含一种或多种通式(I)化合物的制剂。

背景技术

[0002] 正在开发在电子器件中用于许多不同应用的有机半导体材料,例如本发明的化合物。

[0003] 例如在US 4539507、US 5151629、EP 0676461和WO 98/27136中描述了其中本发明化合物可用作功能材料的有机电致发光器件(OLED)的结构。

[0004] 在有机电致发光器件的性能数据方面,特别是考虑到广泛的商业用途,仍需要进一步改进。在这一点上特别重要的是有机电致发光器件的寿命、效率和工作电压,和实现的色度值。特别是在发蓝色光电致发光器件的情况下,在器件寿命方面有改进的可能。

[0005] 另外,希望用作有机半导体材料的化合物具有高的热稳定性和高玻璃化转变温度,而且在不分解的情况下可升华。

[0006] 在这一点上,尤其需要备选的空穴传输材料。在现有技术的空穴传输材料的情况下,电压通常随着空穴传输层的层厚度而升高。在实践中,通常希望空穴传输层的更大的层厚度,但这通常产生工作电压更高和性能数据更差的后果。在这一点上,需要具有高电荷载流子迁移率的新型空穴传输材料,其使得在仅略微增加工作电压的情况下能够实现较厚的空穴传输层。

[0007] 现有技术中已知芳基胺衍生物作为空穴传输和空穴注入材料。这种类型的基于茛并茛的材料例如公开在WO 06/100896和WO06/122630中。上述茛并茛胺在加工性方面存在如下缺点:在气相沉积或涂覆过程期间,会发生过早的沉积,因此使工业过程复杂化。另外,已知的空穴传输材料通常电子稳定性低,这导致包含该化合物的电子器件的寿命短。在这一点上仍需要改进。

[0008] 此外,需要用于电子器件的备选基质材料。特别是,需要同时导致良好效率、长寿命和低工作电压的磷光发光体的基质材料。正是基质材料的性能通常限制有机电致发光器件的寿命和效率。

[0009] 根据现有技术,咪唑衍生物,例如双(咪唑基)联苯,通常用作基质材料。特别是在材料的寿命和玻璃化转变温度方面,在此处仍有改进的可能。在包含所讨论材料的电子器件的工作电压方面,仍需要改进。

[0010] 此外,酮(WO 04/093207),氧化磷,砷(WO 05/003253)和三嗪化合物,例如三嗪基螺二茛(参见申请WO 05/053055和W010/015306),用作磷光发光体的基质材料。特别是酮,可实现低工作电压和长寿命。特别是在包含酮酮阴离子配体例如乙酰丙酮阴离子的金属络合物的效率和相容性方面,在此处仍有改进的可能。

[0011] 此外,金属络合物,例如BA1q或双[2-(2-苯并噻唑基)苯酚]锌(II),用作磷光发光

体的基质材料。在此处仍需要改进,特别是在工作电压及化学稳定性方面的改进。纯粹的有机化合物通常比这些金属络合物更加稳定。因此,一些金属络合物水解敏感,这使得处理所述络合物更加困难。

[0012] 同样特别有兴趣的是提供作为混合基质体系的基质组分的备选材料。在本申请意义上的混合基质体系被认为是指其中两种或更多种不同的基质化合物与一种(或多种)掺杂剂化合物混合在一起用作发光层的体系。在发磷光的有机电致发光器件的情况下,特别考虑这些体系。对于更多的详细信息,参见申请WO 10/108579。

[0013] 在混合基质体系中可作为基质组分提及的现有技术已知的化合物,尤其是CBP(二咔唑基联苯)和TCTA(三咔唑基三苯胺)。然而,仍需要在混合基质体系中用作基质组分的备选化合物。特别是,需要能够实现电子器件工作电压和寿命的改进的化合物。

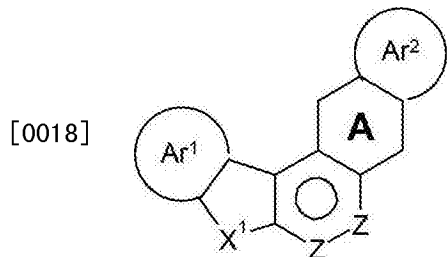
[0014] 申请WO 10/136109和WO 11/000455公开了具有茚或吡啶和咔唑单元的不同连接几何结构的茚并咔唑和吡啶并咔唑衍生物。所述化合物非常高度地适合在有机电致发光器件中用作功能材料,特别是作为磷光发光体的基质材料和作为电子传输材料。然而,仍旧需要备选的化合物,特别是需要借助于其可实现工作电压降低、功率效率增加和寿命增加的那些化合物。

[0015] 另外,EP 1860097、WO 2006/100896、WO 2007/140847、WO2006/122630和WO 2008/006449公开了在电子器件中特别是用作空穴传输材料的茚并茚二胺衍生物。然而,仍需要备选的化合物,特别是需要借助于其可实现工作电压降低、功率效率增加和寿命增加的那些化合物。


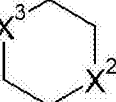
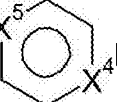
发明内容

[0016] 本发明描述了作为新型类别的材料,当用于电子器件、优选有机电致发光器件中时显示有利性能的通式(I)化合物。所述化合物优选用作空穴传输或空穴注入材料,用作荧光或磷光发光体的基质材料,或用作电子传输材料。

[0017] 因此,本发明涉及通式(I)的化合物



[0019] 通式(I),

[0020] 其中  代表通式  的基团或通式  的基团,

[0021] 其中存在的符号限定如下:

[0022] X^1 、 X^2 、 X^3 在每次出现时是二价基团,其相同或不同地选自 BR^1 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 NR^1 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 $S(=O)_2$ 、 PR^1 和 $P(=O)R^1$;

[0023] X^4 、 X^5 在每次出现时相同或不同地选自 CR^1 、 N 和 P ;

[0024] Z 在每次出现时相同或不同地选自 CR^1 和 N ;

[0025] Ar^1 、 Ar^2 在每次出现时相同或不同地是具有6至60个芳族环原子的芳基基团或具有5至60个芳族环原子的杂芳基基团,所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^2 取代;

[0026] R^1 、 R^2 在每次出现时相同或不同地是H,D,F,Cl,Br,I, $B(OR^3)_2$,CHO, $C(O)R^3$, $CR^3=C(R^3)_2$,CN,COOR³,CON(R³)₂,Si(R³)₃,N(R³)₂,NO₂,P(=O)(R³)₂,OSO₂R³,OH,S(=O)R³,S(=O)₂R³,具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^3 取代,其中一个或多个CH₂基团可被 $-R^3C=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR³、-COO-、-CONR³-、NR³、P(=O)(R³)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,或具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代,或具有5至60个芳族环原子的芳氧基、杂芳氧基、芳烷基或杂芳烷基基团,该基团可被一个或多个基团 R^3 取代,或这些体系的组合,其中两个或更多个基团 R^1 或 R^2 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系;

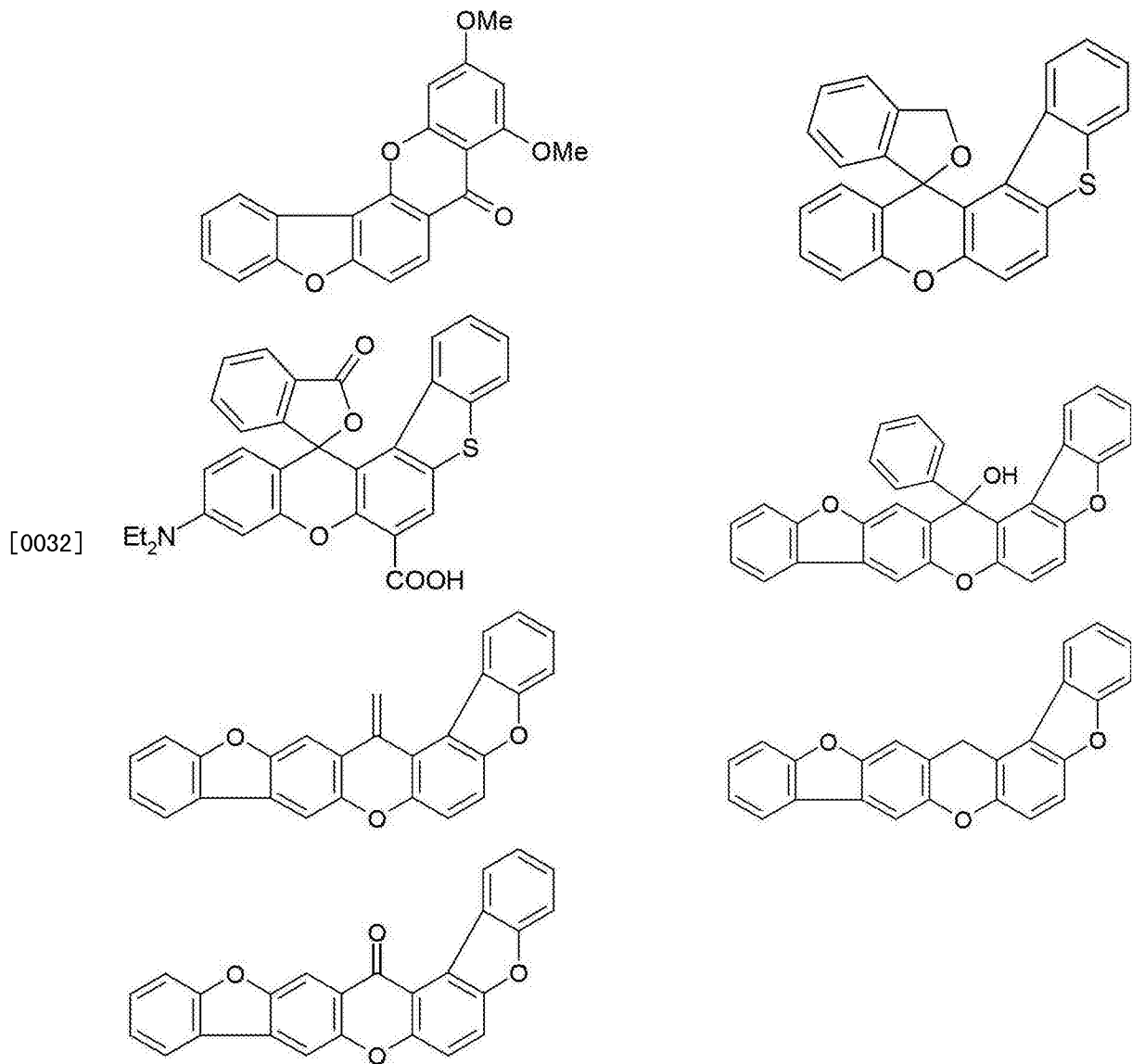
[0027] R^3 在每次出现时相同或不同地是H,D,F,Cl,Br,I, $B(OR^4)_2$,CHO, $C(O)R^4$, $CR^4=C(R^4)_2$,CN,COOR⁴,CON(R⁴)₂,Si(R⁴)₃,N(R⁴)₂,NO₂,P(=O)(R⁴)₂,OSO₂R⁴,OH,S(=O)R⁴,S(=O)₂R⁴,具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^4 取代,其中一个或多个CH₂基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、Si(R⁴)₂、Ge(R⁴)₂、Sn(R⁴)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR⁴、-COO-、-CONR⁴-、NR⁴、P(=O)(R⁴)、-O-、-S-、SO或SO₂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,或具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,该环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^4 取代,或具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,该基团可被一个或多个基团 R^4 取代,或这些体系的组合,其中两个或更多个基团 R^3 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系;

[0028] R^4 在每次出现时相同或不同地是H,D,F,或具有1至20个C原子的脂族、芳族和/或杂芳族有机基团,其中一个或多个H原子还可被D或F代替;此处两个或更多个相同或不同的取代基 R^4 也可以彼此连接并形成脂族或芳族环系;

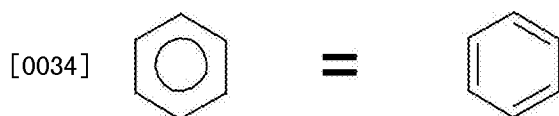
[0029] 其中排除 X^2 和 X^3 同时代表通式C=O的基团,

[0030] 并且其中还排除 X^4 和 X^5 同时代表通式CR¹的基团,

[0031] 并且其中还排除以下的化合物:



[0033] 为了清楚起见,应该强调的是,为了本申请的目的,芳族或杂芳族环可以通过作为经典Lewis记法替代物的在环中的中心圆来表示。



[0035] 此外,在通式(I)中存在的基团 Ar^1 和 Ar^2

Figure [0035] shows two circles, one labeled Ar¹ and one labeled Ar², representing the substituents mentioned in the text.

[0036] 表示如上定义的与所讨论五元环或六元环稠合的基团Ar¹或Ar²,因此它与五元环或六元环一起形成接合的稠合芳基或杂芳基基团或者接合的芳族或杂芳族环系。

[0037] 在本发明意义上的芳基基团包含6至60个C原子;在本发明意义上的杂芳基基团包含1至60个C原子和至少一个杂原子,条件是C原子和杂原子的总和至少是5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。此处芳基基团或杂芳基基团被认为是指简单的芳族环,即苯,或者简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或者稠合(稠环)的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉、咪唑等。

[0038] 在每种情况下可以被上述基团R¹或R²取代并可以经由任何希望的位置与芳族或杂芳族环系连接的芳基或杂芳基基团,特别被认为是指衍生于如下物质的基团:苯、萘、蒽、菲、芘、二氢芘、蒾、花、茈萸、苯并萸、苯并菲、并四苯、并五苯、苯并芘、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、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-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡啶、吩噻、二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三唑、1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑。

[0039] 在本发明意义上的芳烷基基团是被芳基基团取代的烷基基团,其中对术语芳基基团的理解如以上所限定,并且所述烷基基团具有1至20个C原子,其中在所述烷基基团中的单个H原子和/或CH₂基团同样可以被在R¹和R²限定下的上述基团所代替,并且其中所述烷基基团代表与所述化合物的剩余部分键合的基团。相应地,杂芳烷基基团代表被杂芳基基团取代的烷基基团,其中对术语杂芳基基团的理解如以上所限定,并且所述烷基基团具有1至20个C原子,其中在所述烷基基团中的单个H原子和/或CH₂基团也可以被在R¹和R²限定下的上述基团所代替,并且其中所述烷基基团代表与所述化合物的剩余部分键合的基团。

[0040] 在本发明意义上的芳族环系在环系中包含有6至60个C原子。在本发明意义上的杂芳族环系包含5至60个芳族环原子,其中至少一个是杂原子。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳基或杂芳基基团的体系,而是,其中多个芳基或杂芳基基团还可被非芳族单元(优选小于非H原子的10%)连接,该非芳族单元例如为sp³-杂化的C、Si、N或O原子,sp²-杂化的C或N原子,或sp-杂化的C原子。因此,例如,和其中两个或更多个芳基基团例如通过直链或环状的烷基、烯基或炔基基团或通过甲硅烷基基团连接的体系一样,诸如9,9'-螺二芴、9,9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系同样旨在被认为是指本发明意义上的芳族环系。另外,在本发明的意义上,其中两个或更多个芳基或杂芳基基团经由一个或多个单键彼此连接的体系同样被认为是本发明意义上的芳族或杂芳族环系。

[0041] 在每种情况下也可以被如上所限定基团取代并且可以经由任何希望的位置与芳族或杂芳族基团连接的具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系特别被认为是指衍生于如下物质的基团或这些基团的组合:苯、萘、蒽、苯并萸、菲、苯并菲、芘、蒾、花、茈萸、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、偶苯、三联苯、三亚苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、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-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、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

芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻啉、吡嗪、吡啶、二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑。

[0042] 为了本发明目的,其中单个H原子或CH₂基团还可被在基团R¹和R²限定下的上述基团取代的具有1至40个C原子的直链烷基基团,或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基基团或具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,优选被认为是指如下基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有1至40个C原子的烷氧基或硫代烷基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

[0043] X¹、X²和X³在每次出现时相同或不同地优选选自C(R¹)₂、C=O、NR¹、O和S。X¹、X²和X³在每次出现时相同或不同地非常特别优选选自C(R¹)₂、NR¹、O和S。

[0044] 此外,基团X¹、X²和X³优选的组合显示于下表中。

[0045]

	X ¹	X ²	X ³
1	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂
2	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂	C=O
3	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂	NR ¹
4	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂	O
5	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂	S
6	C(R ¹) ₂	C=O	C(R ¹) ₂
7	C(R ¹) ₂	C=O	C=O
8	C(R ¹) ₂	C=O	NR ¹
9	C(R ¹) ₂	C=O	O
10	C(R ¹) ₂	C=O	S
11	C(R ¹) ₂	NR ¹	C(R ¹) ₂
12	C(R ¹) ₂	NR ¹	C=O
13	C(R ¹) ₂	NR ¹	NR ¹
14	C(R ¹) ₂	NR ¹	O

15	$C(R^1)_2$	NR^1	S
[0046]			
16	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$
17	$C(R^1)_2$	0	C=0
18	$C(R^1)_2$	0	NR^1
19	$C(R^1)_2$	0	0
20	$C(R^1)_2$	0	S
21	$C(R^1)_2$	S	$C(R^1)_2$
22	$C(R^1)_2$	S	C=0
23	$C(R^1)_2$	S	NR^1
24	$C(R^1)_2$	S	0
25	$C(R^1)_2$	S	S
26	C=0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
27	C=0	$C(R^1)_2$	C=0
28	C=0	$C(R^1)_2$	NR^1
29	C=0	$C(R^1)_2$	0
30	C=0	$C(R^1)_2$	S
31	C=0	C=0	$C(R^1)_2$
32	C=0	C=0	C=0
33	C=0	C=0	NR^1
34	C=0	C=0	0
35	C=0	C=0	S
36	C=0	NR^1	$C(R^1)_2$
37	C=0	NR^1	C=0
38	C=0	NR^1	NR^1
39	C=0	NR^1	0
40	C=0	NR^1	S
41	C=0	0	$C(R^1)_2$
42	C=0	0	C=0
43	C=0	0	NR^1
44	C=0	0	0

[0047]

45	C=0	0	S
46	C=0	S	$C(R^1)_2$
47	C=0	S	C=0
48	C=0	S	NR^1
49	C=0	S	0
50	C=0	S	S
51	NR^1	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$

52	NR ¹	C(R ¹) ₂	C=O
53	NR ¹	C(R ¹) ₂	NR ¹
54	NR ¹	C(R ¹) ₂	O
55	NR ¹	C(R ¹) ₂	S
56	NR ¹	C=O	C(R ¹) ₂
57	NR ¹	C=O	C=O
58	NR ¹	C=O	NR ¹
59	NR ¹	C=O	O
60	NR ¹	C=O	S
61	NR ¹	NR ¹	C(R ¹) ₂
62	NR ¹	NR ¹	C=O
63	NR ¹	NR ¹	NR ¹
64	NR ¹	NR ¹	O
65	NR ¹	NR ¹	S
66	NR ¹	O	C(R ¹) ₂
67	NR ¹	O	C=O
68	NR ¹	O	NR ¹
69	NR ¹	O	O
70	NR ¹	O	S
71	NR ¹	S	C(R ¹) ₂
72	NR ¹	S	C=O
73	NR ¹	S	NR ¹

[0048]

74	NR ¹	S	O
75	NR ¹	S	S
76	O	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂
77	O	C(R ¹) ₂	C=O
78	O	C(R ¹) ₂	NR ¹
79	O	C(R ¹) ₂	O
80	O	C(R ¹) ₂	S
81	O	C=O	C(R ¹) ₂
82	O	C=O	C=O
83	O	C=O	NR ¹
84	O	C=O	O
85	O	C=O	S
86	O	NR ¹	C(R ¹) ₂
87	O	NR ¹	C=O
88	O	NR ¹	NR ¹
89	O	NR ¹	O

90	0	NR ¹	S
91	0	0	C(R ¹) ₂
92	0	0	C=O
93	0	0	NR ¹
94	0	0	0
95	0	0	S
96	0	S	C(R ¹) ₂
97	0	S	C=O
98	0	S	NR ¹
99	0	S	0
100	0	S	S
101	S	C(R ¹) ₂	C(R ¹) ₂
102	S	C(R ¹) ₂	C=O

[0049]

103	S	C(R ¹) ₂	NR ¹
104	S	C(R ¹) ₂	0
105	S	C(R ¹) ₂	S
106	S	C=O	C(R ¹) ₂
107	S	C=O	C=O
108	S	C=O	NR ¹
109	S	C=O	0
110	S	C=O	S
111	S	NR ¹	C(R ¹) ₂
112	S	NR ¹	C=O
113	S	NR ¹	NR ¹
114	S	NR ¹	0
115	S	NR ¹	S
116	S	0	C(R ¹) ₂
117	S	0	C=O
118	S	0	NR ¹
119	S	0	0
120	S	0	S
121	S	S	C(R ¹) ₂
122	S	S	C=O
123	S	S	NR ¹
124	S	S	0
125	S	S	S

[0050] 此外,特别优选X¹代表通式NR¹的基团,非常特别优选如下的基团NR¹,其中R¹代表具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可被一个或多个基团R³取代。

[0051] 此外, X^4 和 X^5 在每次出现时相同或不同地优选选自 CR^1 和N, 其中基团 X^4 和 X^5 两者不同时等于 CR^1 。非常特别优选地, 两个基团 X^4 和 X^5 的一个等于 CR^1 , 而另一个等于N。在更优选的实施方式中, X^4 等于 CR^1 , 而 X^5 等于N。

[0052] 对于通式(I)的化合物, 优选所有的三个基团 X^1 、 X^2 和 X^3 不同时代表O。

[0053] 对于通式(I)的化合物, 还优选所有的三个基团 X^1 、 X^2 和 X^3 不同时代表S。

[0054] 根据优选的实施方式, 如果所述基团 X^1 、 X^2 和 X^3 中的一个或多个代表通式 NR^1 的基团, 则基团 NR^1 的基团 R^1 不代表H、D或烷基基团。

[0055] 根据特别优选的实施方式, 如果所述基团 X^1 、 X^2 和 X^3 中的一个或多个代表通式 NR^1 的基团, 则在 NR^1 中的 R^1 代表通式 $C(O)R^3$ 、 $COOR^3$ 、 $CON(R^3)_2$ 、 $S(=O)R^3$ 、 $S(=O)_2R^3$ 的基团, 或具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 该环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代, 或具有5至60个芳族环原子的芳氧基、杂芳氧基、芳烷基或杂芳烷基基团, 该基团可被一个或多个基团 R^3 取代, 或这些体系的组合。

[0056] 如果所述基团 X^1 、 X^2 和 X^3 中的一个或多个代表通式 NR^1 的基团, 则作为基团 NR^1 的组成部分的 R^1 非常特别优选代表具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 该环系可被一个或多个基团 R^3 取代。在这种情况下, R^1 更优选为具有5至20个芳族环原子的芳基或杂芳基基团, 该基团在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代。最优选地, 在 NR^1 中代表 X^1 、 X^2 和/或 X^3 的 R^1 选自苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、萘基、蒽基、芘基、菲基、苯并蒽基、茈萘基、茈萘基、苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基和三嗪基, 其中所述基团可以各自被一个或多个基团 R^3 取代。

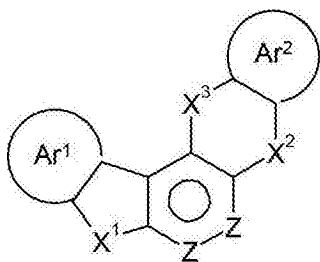
[0057] 根据另外优选的实施方式, Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时彼此独立地代表具有5至40个, 特别优选具有5至20个芳族环原子的芳基或杂芳基基团。

[0058] 在本发明另外优选的实施方式中, R^1 和 R^2 在每次出现时相同或不同地是H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$, $N(R^3)_2$, 或具有1至20个C原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^3 取代, 其中一个或多个 CH_2 基团可被 $-C\equiv C-$ 、 $-R^3C=CR^3-$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $-NR^3-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^3-$ 代替, 或具有5至20个芳族环原子的芳基或杂芳基基团, 该基团在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代, 其中两个或更多个基团 R^1 或 R^2 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系。

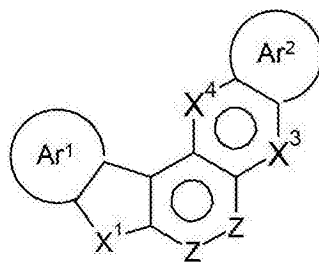
[0059] 在本发明另外优选的实施方式中, R^3 在每次出现时相同或不同地是H, D, F, CN, $Si(R^4)_3$, $N(R^4)_2$, 或具有1至20个C原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^4 取代, 其中一个或多个 CH_2 基团可被 $-C\equiv C-$ 、 $-R^4C=CR^4-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^4-$ 代替, 或具有5至20个芳族环原子的芳基或杂芳基基团, 该基团在每种情况下可以被一个或多个基团 R^4 取代, 其中两个或更多个基团 R^3 可以彼此连接并可以形成脂族或芳族环系。

[0060] 根据本发明, 通式(I)的化合物可符合两个通式(Ia)或(Ib)之一,

[0061]



通式 (Ia)

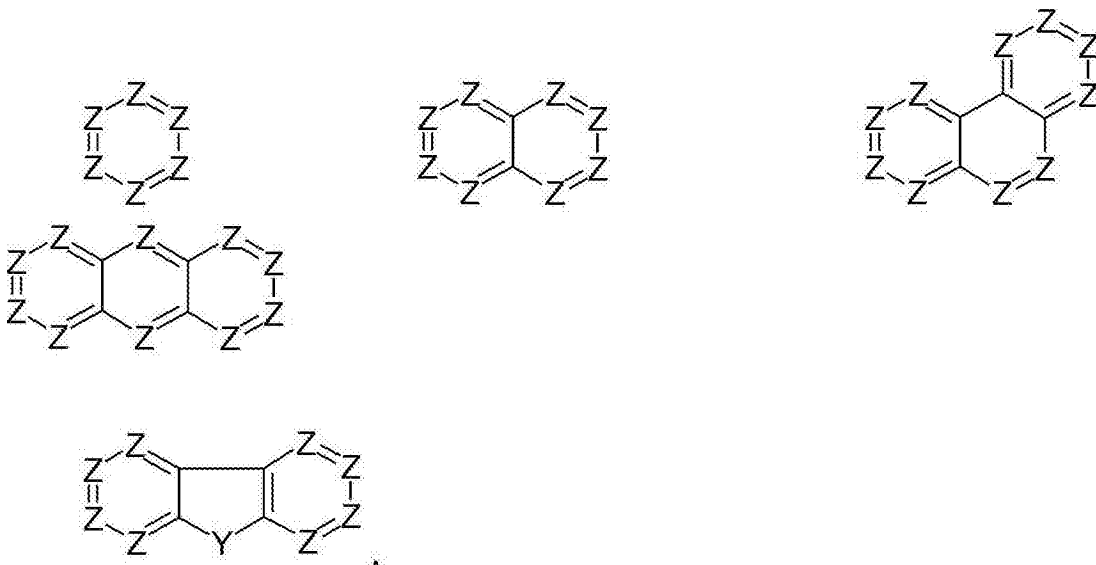


通式 (Ib),

[0062] 其中存在的符号如上限定。

[0063] 根据本发明, 优选基团Ar¹和Ar²在每次出现时相同或不同地选自如下基团:

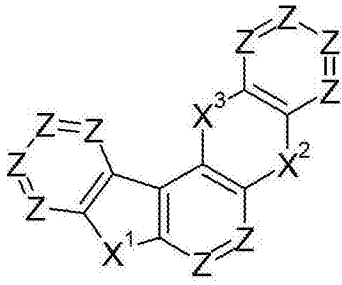
[0064]



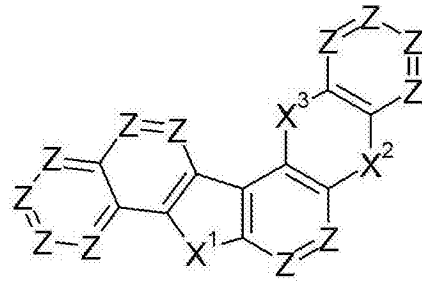
[0065] 其中所述基团可以经由任何希望的键Z-Z与所述化合物的剩余部分稠合, 其中这些Z不能等于N, Z在其它方面如上限定, 并且, 另外,

[0066] Y在每次出现时相同或不同地选自C(R²)₂、C=O、NR²、O、S、S=O或S(=O)₂。[0067] Y优选选自C(R²)₂、NR²、O和S。

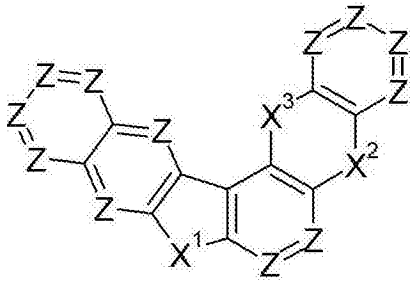
[0068] 通式(I)化合物的特别优选的实施方式是以下通式(I-1)至(I-56)的化合物,



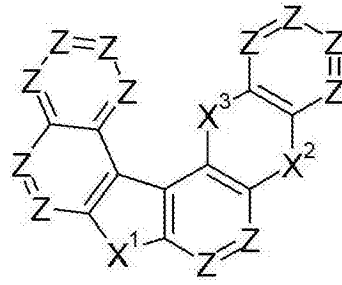
通式 (I-1)



通式 (I-2)

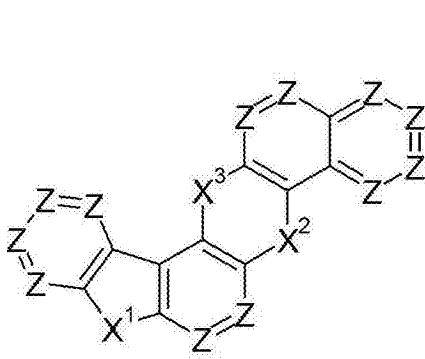


通式 (I-3)

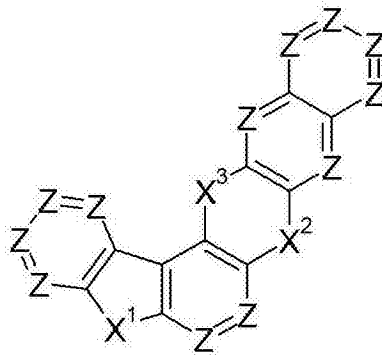


通式 (I-4)

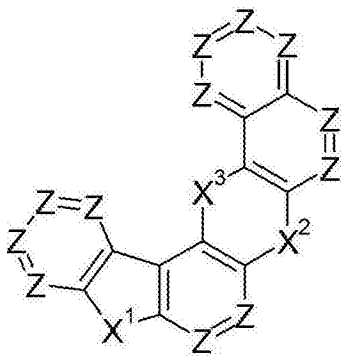
[0069]



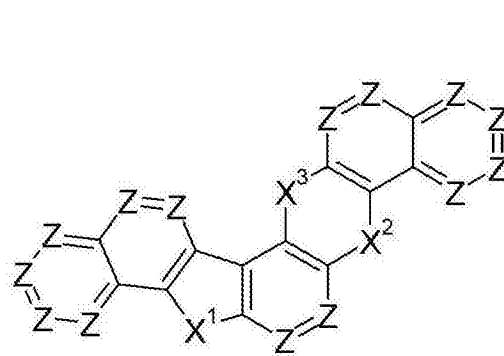
通式 (I-5)



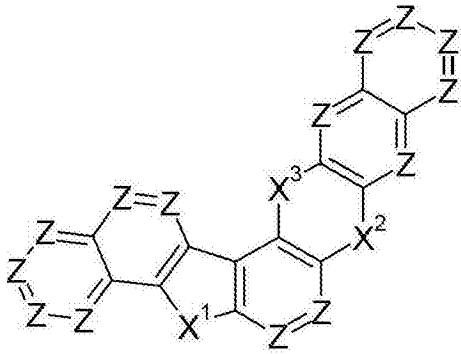
通式 (I-6)



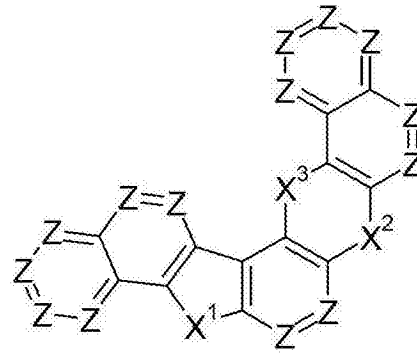
通式 (I-7)



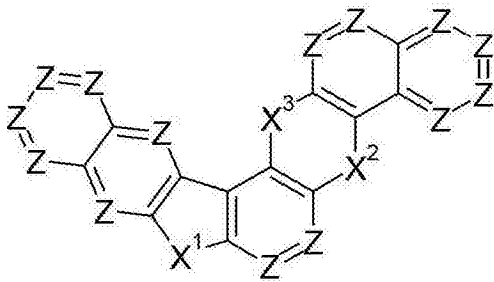
通式 (I-8)



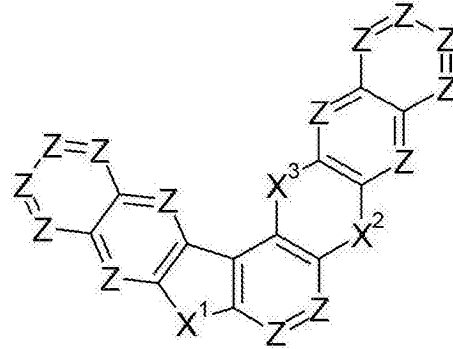
通式 (I-9)



通式 (I-10)

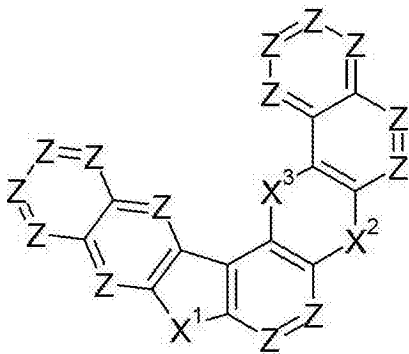


通式 (I-11)

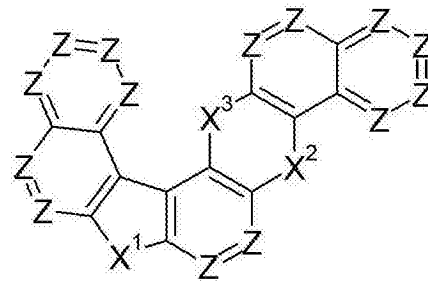


通式 (I-12)

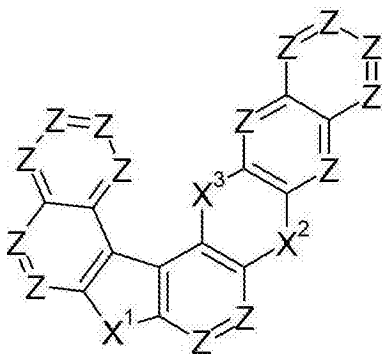
[0070]



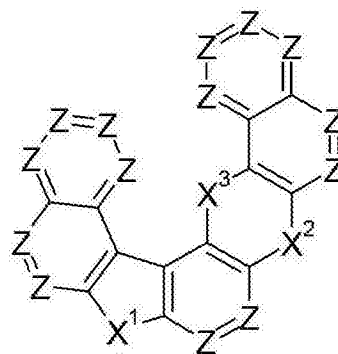
通式 (I-13)



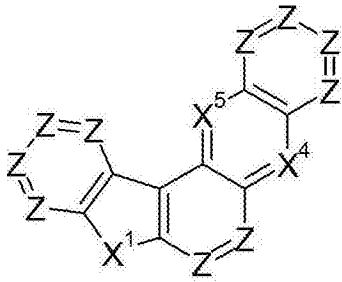
通式 (I-14)



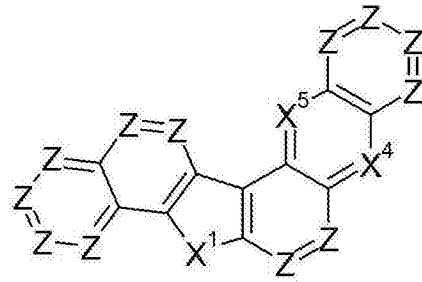
通式 (I-15)



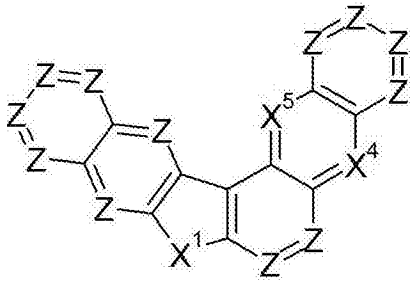
通式 (I-16)



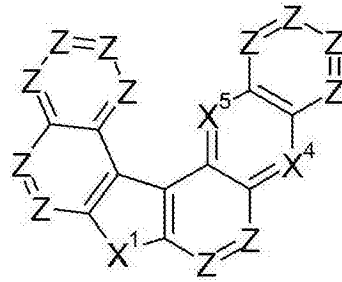
通式 (I-17)



通式 (I-18)

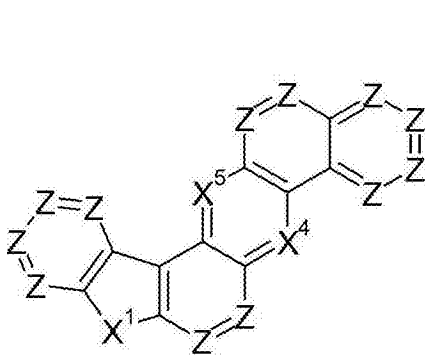


通式 (I-19)

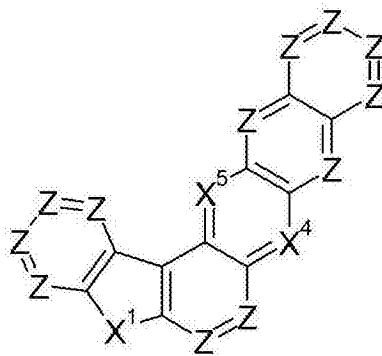


通式 (I-20)

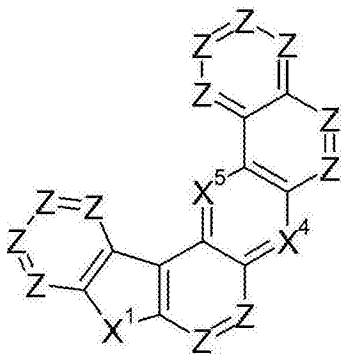
[0071]



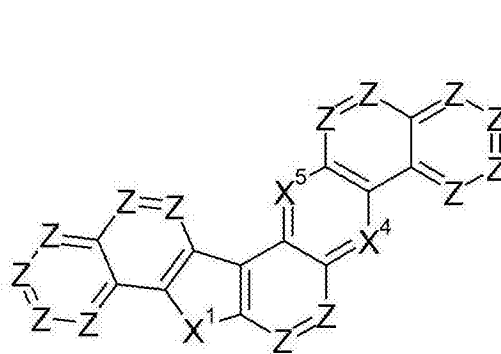
通式 (I-21)



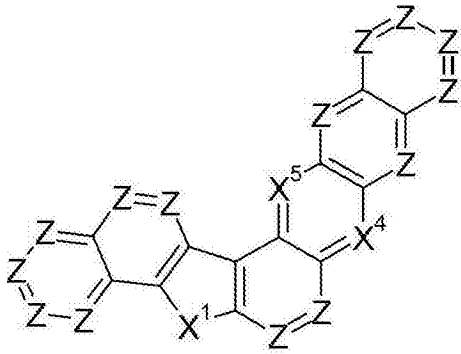
通式 (I-22)



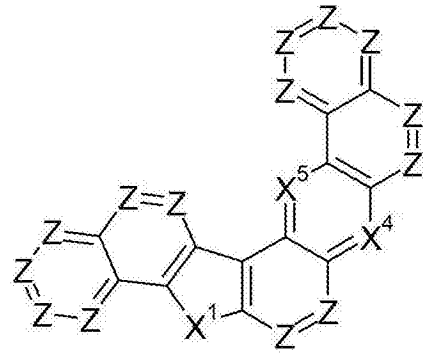
通式 (I-23)



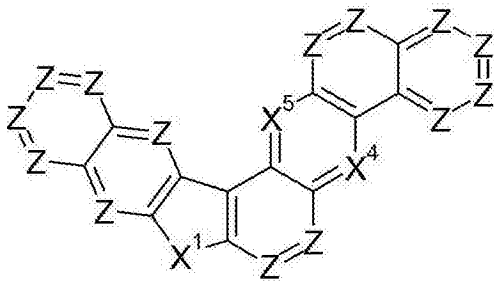
通式 (I-24)



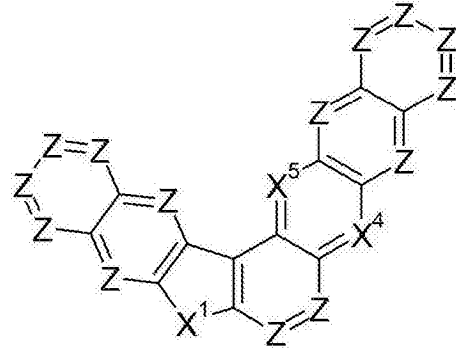
通式 (I-25)



通式 (I-26)

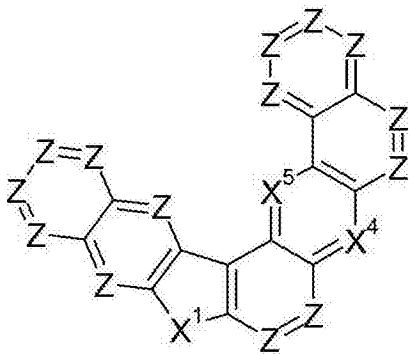


通式 (I-27)

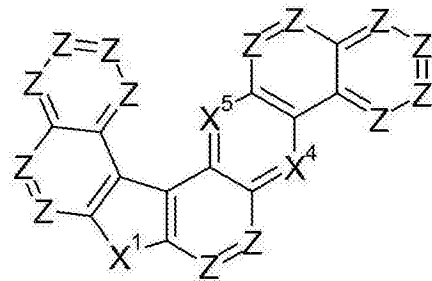


通式 (I-28)

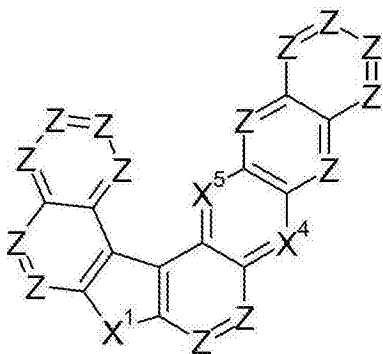
[0072]



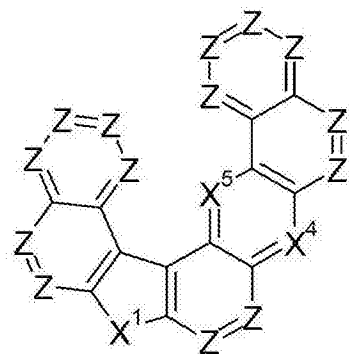
通式 (I-29)



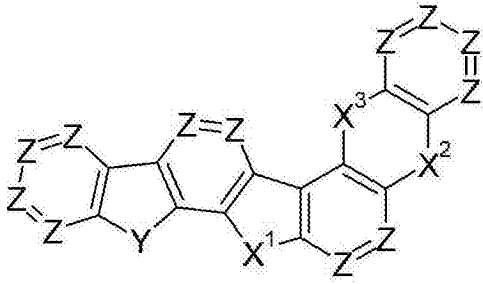
通式 (I-30)



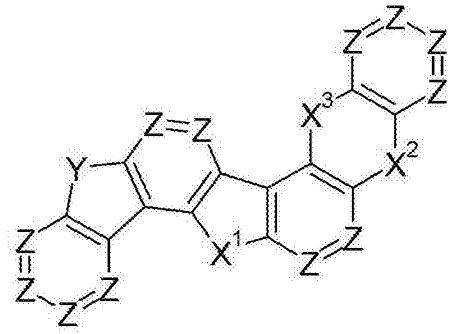
通式 (I-31)



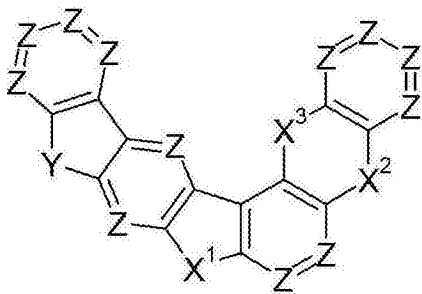
通式 (I-32)



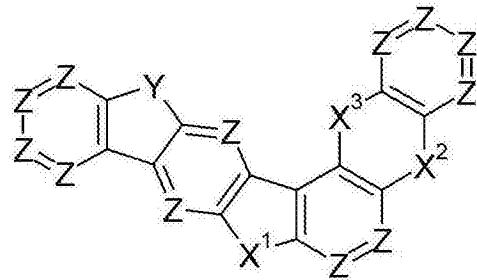
通式 (I-33)



通式 (I-34)

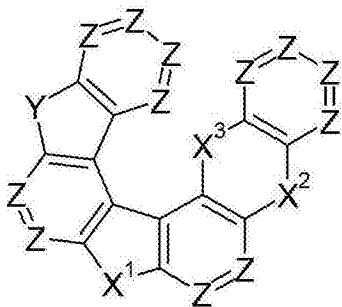


通式 (I-35)

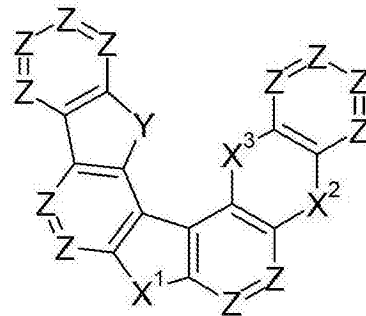


通式 (I-36)

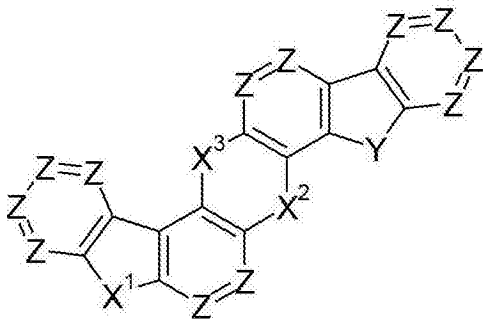
[0073]



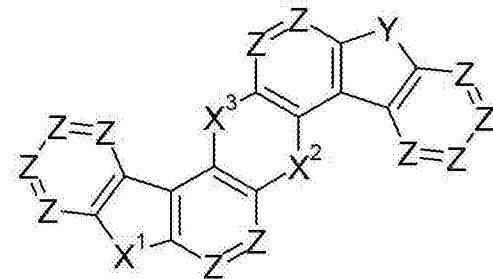
通式 (I-37)



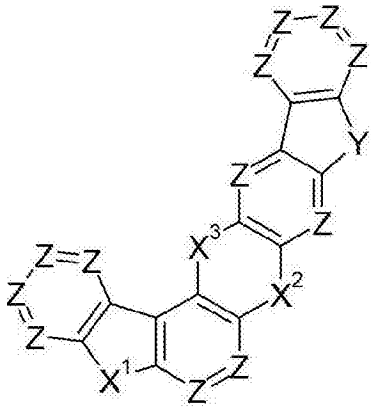
通式 (I-38)



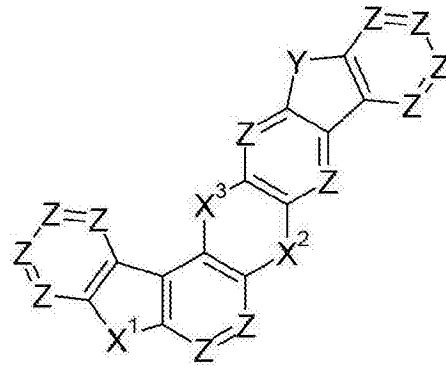
通式 (I-39)



通式 (I-40)

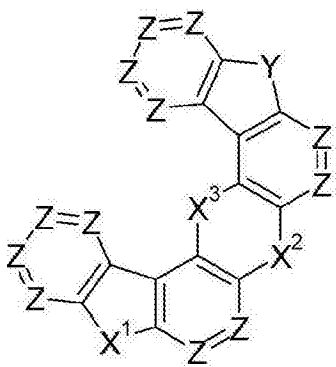


通式 (I-41)

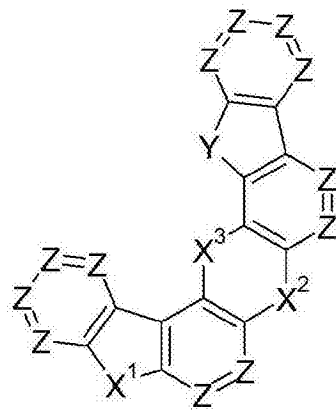


通式 (I-42)

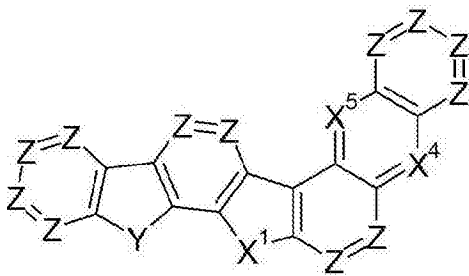
[0074]



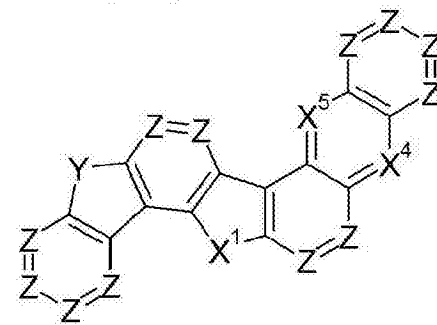
通式 (I-43)



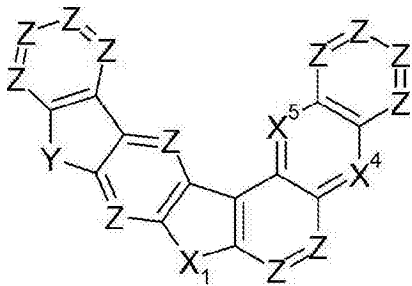
通式 (I-44)



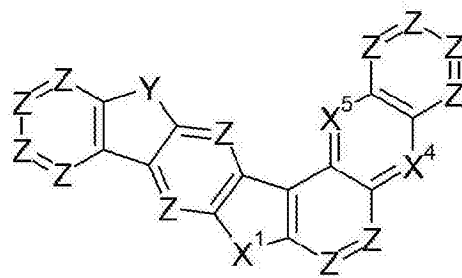
通式 (I-45)



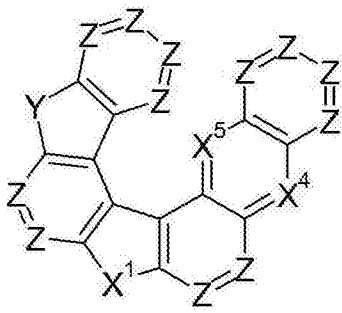
通式 (I-46)



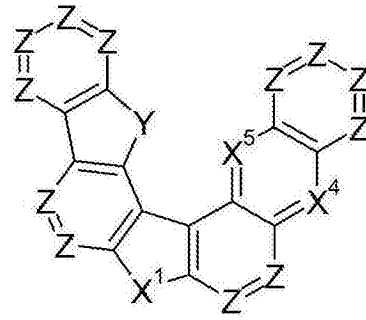
通式 (I-47)



通式 (I-48)

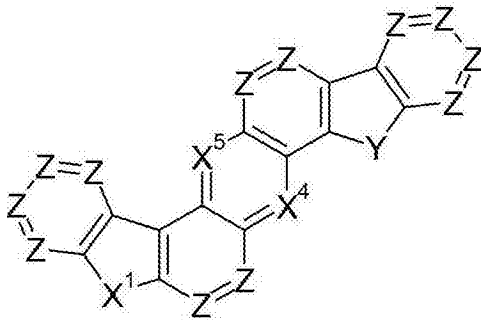


通式 (I-49)

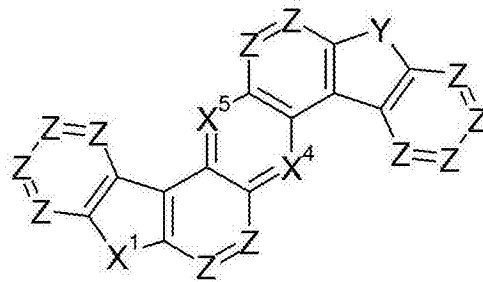


通式 (I-50)

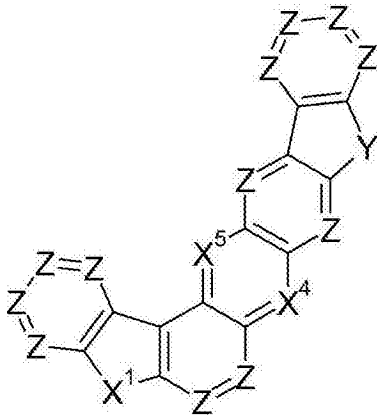
[0075]



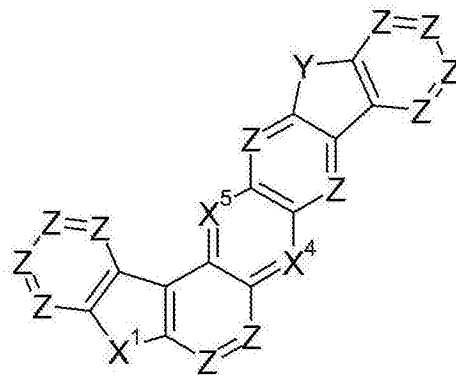
通式 (I-51)



通式 (I-52)

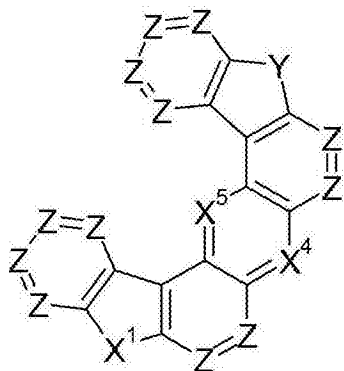


通式 (I-53)

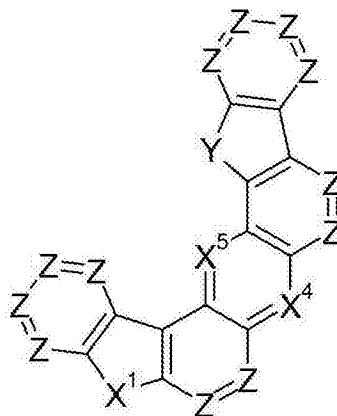


通式 (I-54)

[0076]



通式 (I-55)



通式 (I-56),

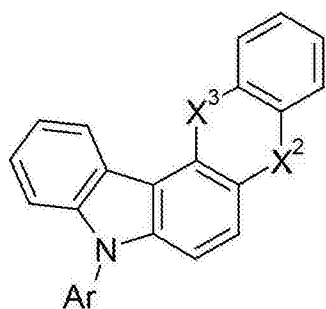
[0077] 其中所述基团 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、Z和Y如上限定。

[0078] 根据本发明的化合物特别优选符合上述通式(I-1)至(I-7)和(I-17)至(I-23)之一。

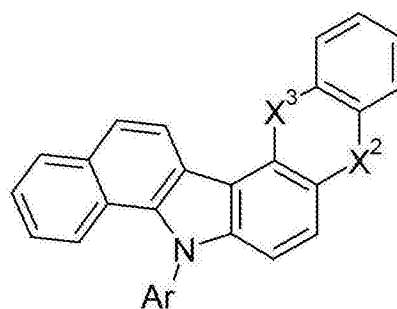
[0079] 对于根据本发明的化合物优选不超过两个相邻的基团Z等于N。另外优选每个芳族环不超过三个基团Z等于N,并且其余基团Z等于 CR^1 。特别优选每个芳族环不超过一个基团Z等于N,并且其余基团Z等于 CR^1 。非常特别优选地,所有的基团Z等于 CR^1 。

[0080] 另外,非常特别优选以下通式(I-1a)至(I-7a)和(I-17a)至(I-23a)的化合物,

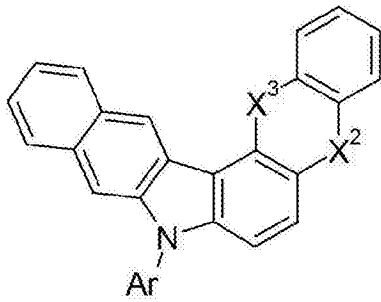
[0081]



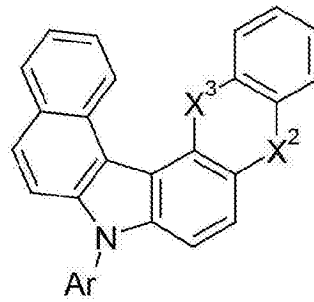
通式 (I-1a)



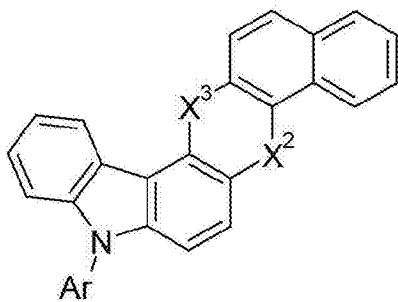
通式 (I-2a)



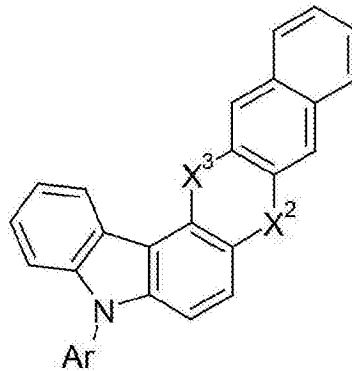
通式 (I-3a)



通式 (I-4a)

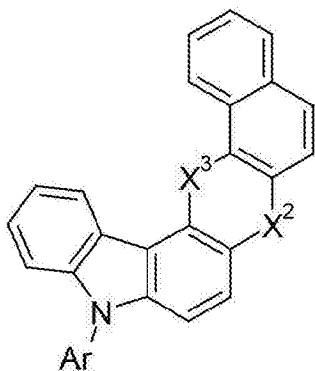


通式 (I-5a)

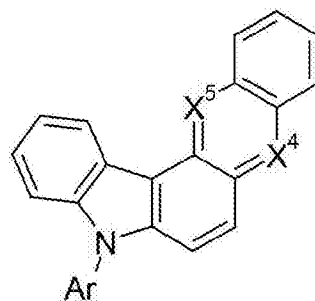


通式 (I-6a)

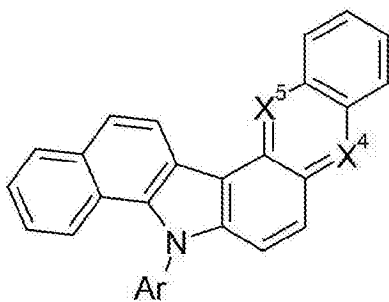
[0082]



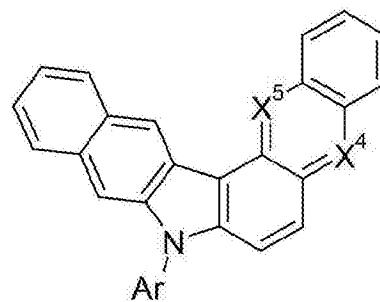
通式 (I-7a)



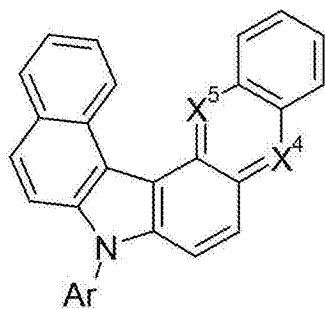
通式 (I-17a)



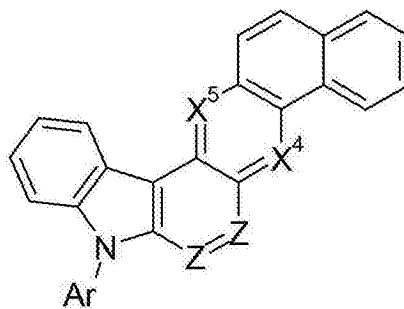
通式 (I-18a)



通式 (I-19a)

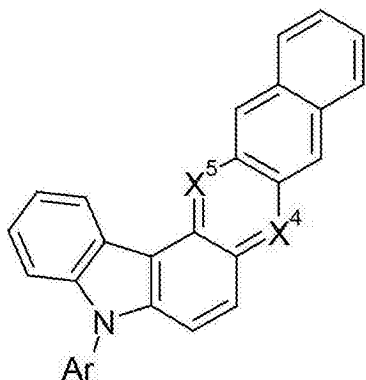


通式 (I-20a)

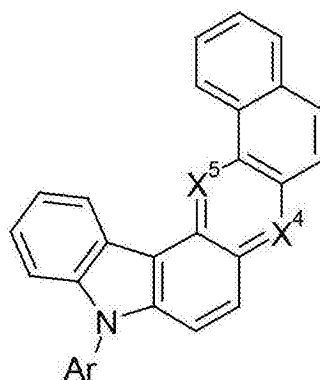


通式 (I-21a)

[0083]



通式 (I-22a)



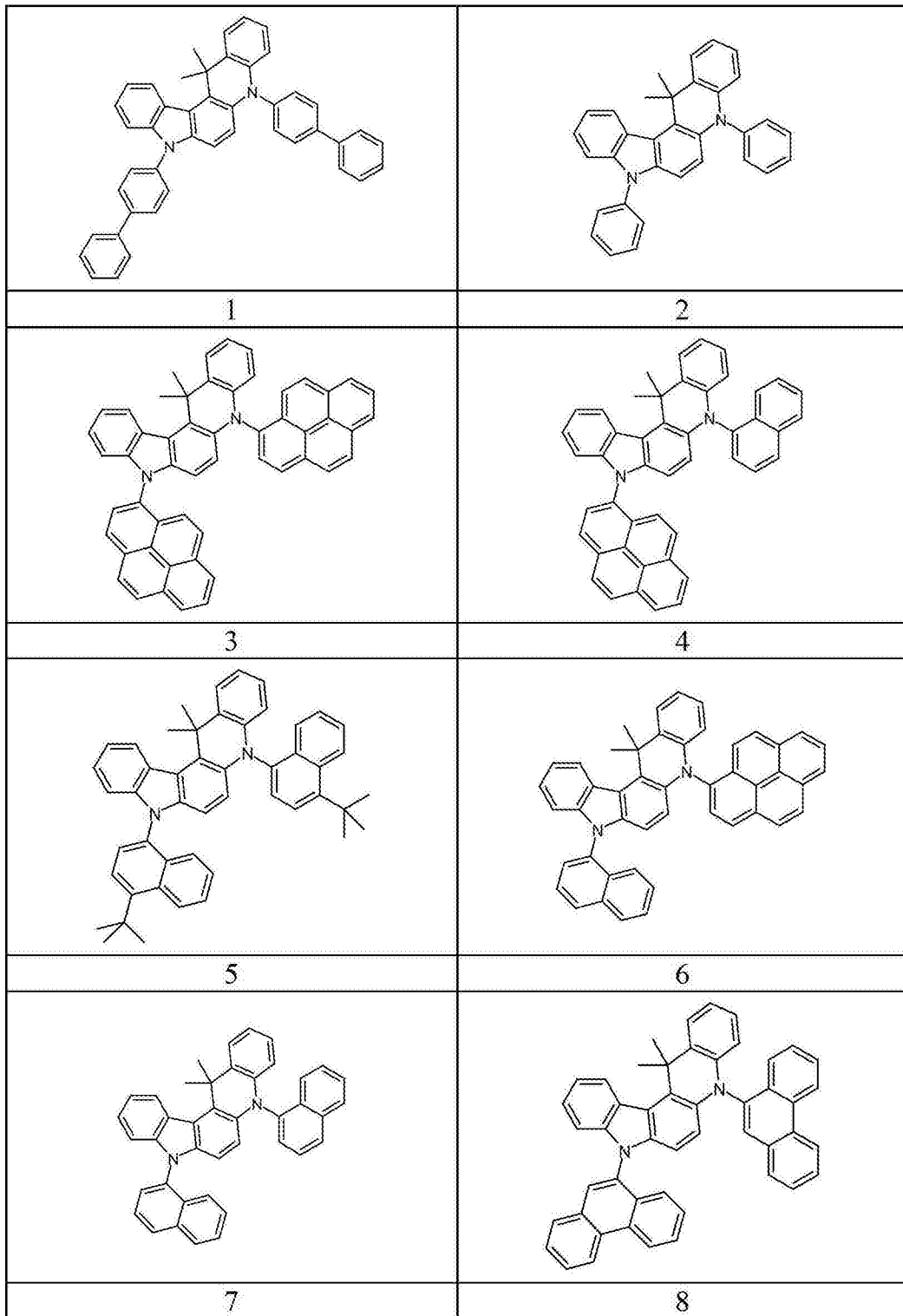
通式 (I-23a)

[0084] 其中Ar、X²、X³、X⁴和X⁵限定如上,并且以上示出通式的化合物还可被一个或多个基团R¹或R²取代。

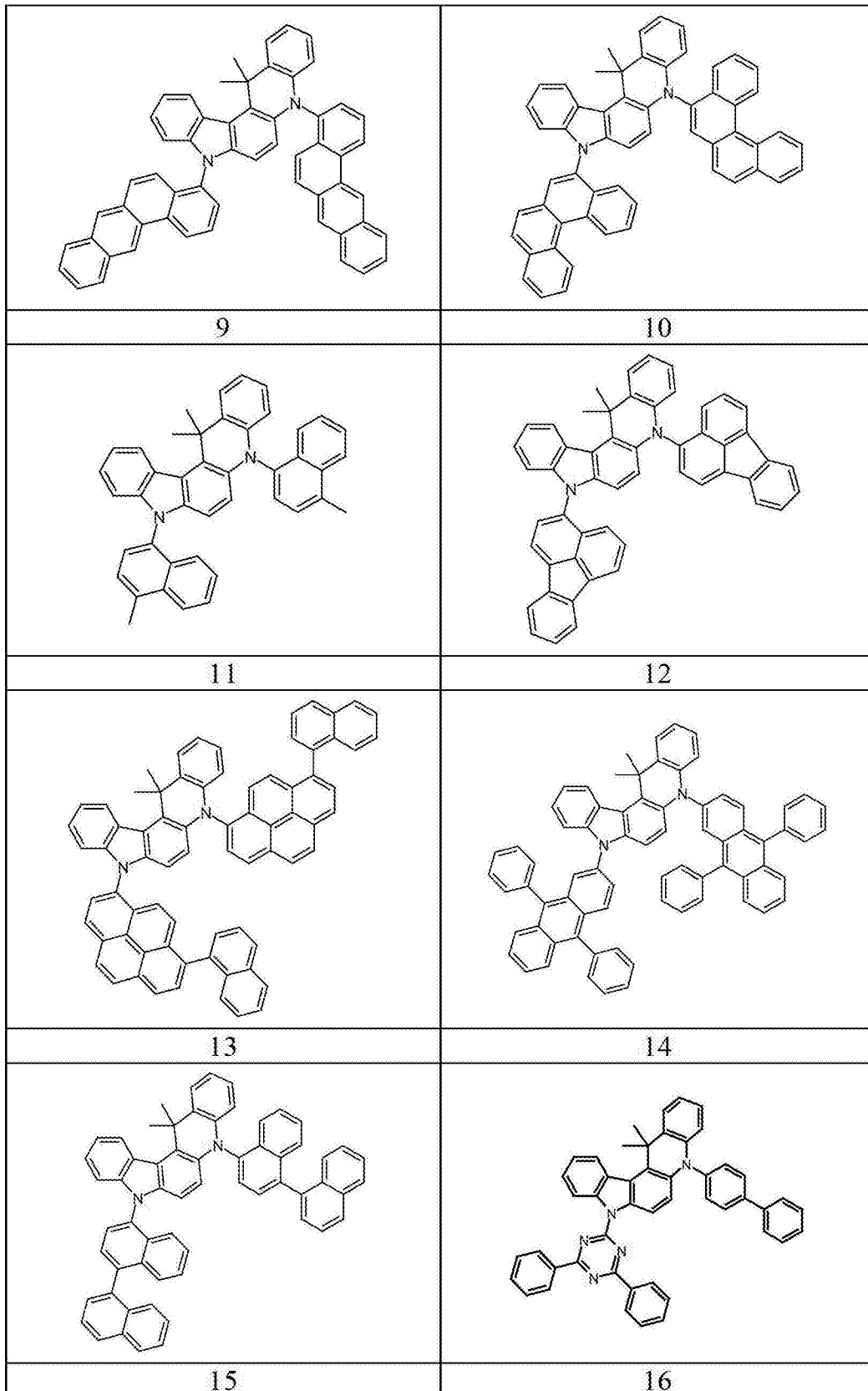
[0085] 对于通式(I-1a)至(I-7a)和(I-17a)至(I-23a),上述基团X²、X³、X⁴和X⁵的优选实施方式尤其适用。

[0086] 根据本发明,在前述部分中所述的优选实施方式可依照要求彼此组合。

[0087] 本发明化合物的例子显示于下表中。

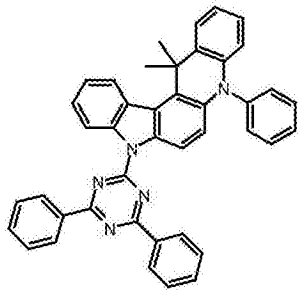
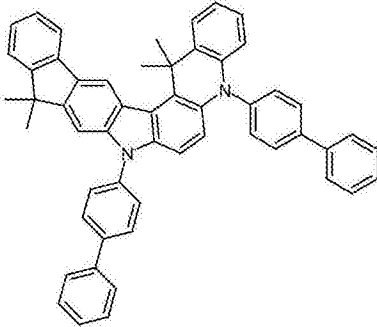
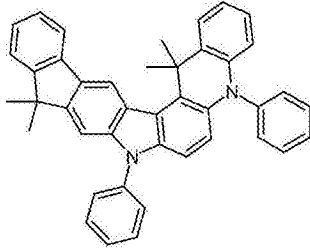
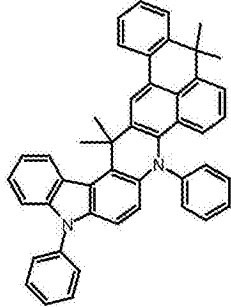
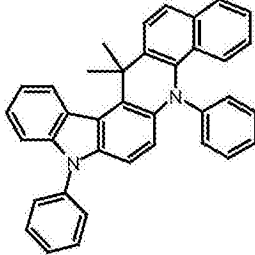
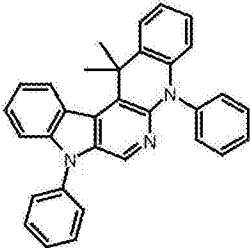
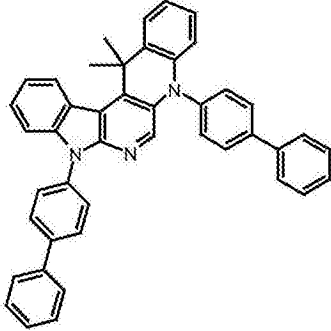
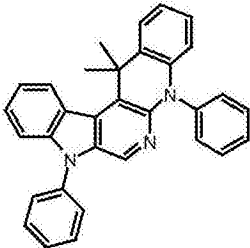


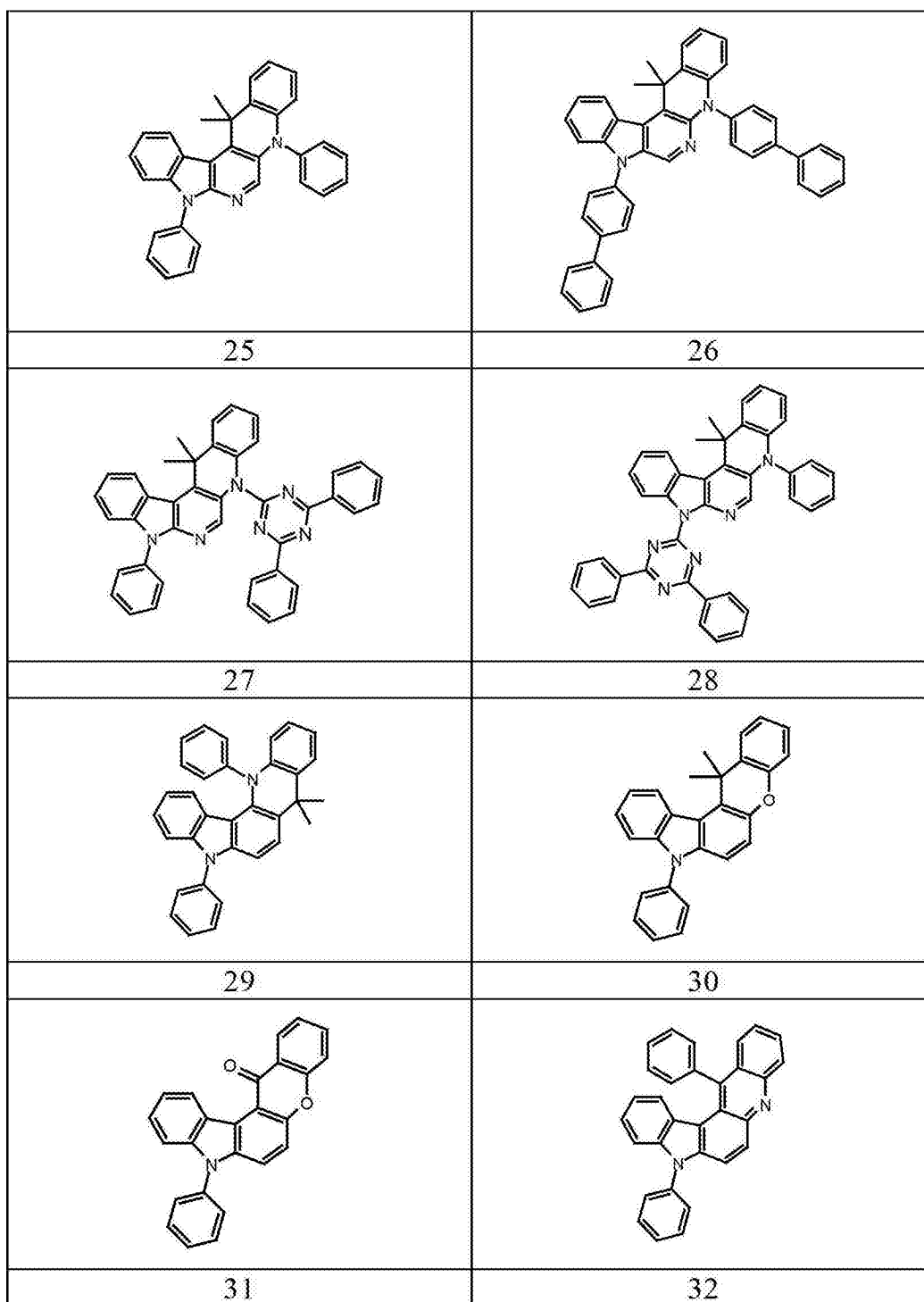
[0088]



[0089]

[0090]

	
<p>17</p>	<p>18</p>
	
<p>19</p>	<p>20</p>
	
<p>21</p>	<p>22</p>
	
<p>23</p>	<p>24</p>



[0091]

[0092] 本发明的化合物可通过本领域普通技术人员已知的合成步骤来制备,所述合成步骤例如溴化、Suzuki偶联、Hartwig-Buchwald偶联等。

[0093] 具有取代的氮原子作为基团 X^1 的通式(I)化合物的可能的合成路线概括地显示于以下方案1至4中。

[0094] 也可以类似地获得如下通式(I)的化合物,其中 X^1 代表另一基团例如O、S或 $C(R^1)_2$ 。在这些情况中,从二苯并咪吩、二苯并咪唑或茚衍生物而不是相应的咪唑衍生物开始进行合成。

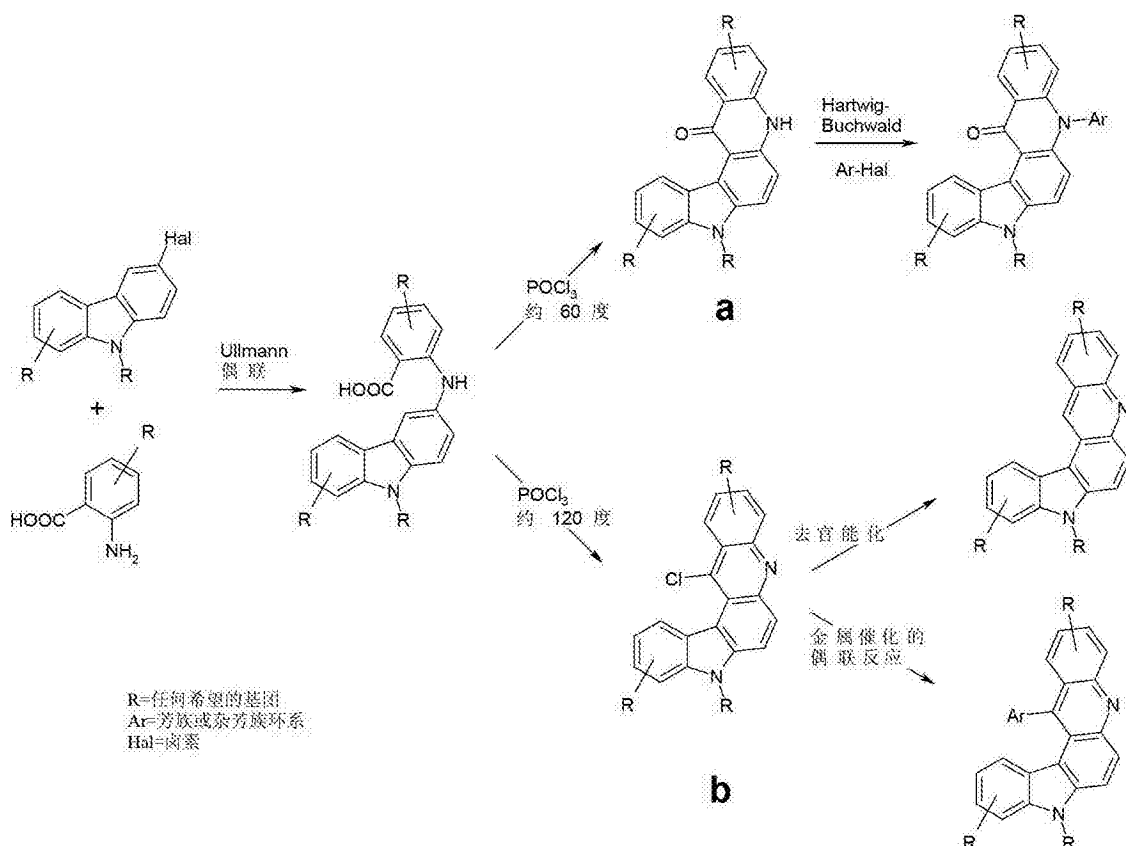
[0095] 也可以类似地制备如下的化合物,其中存在含氮杂环同系物,优选包括吡啶、咪

啉、吡嗪、吡嗪和三嗪，而不是所述芳族环。

[0096] 以下方案1特别显示了如下的通式(Ia)化合物的合成，其中 X^2 是基团N-H或N-Ar，而 X^3 是基团C=O(类型a的化合物)。为此目的，从卤素取代的咪唑衍生物开始合成，该咪唑衍生物与邻氨基苯甲酸衍生物发生Ullmann偶联反应。得到的衍生物在大约60°C下与 $POCl_3$ 起反应，其中发生闭环反应并形成含有桥连基团C=O作为 X^3 的六元环。在Hartwig-Buchwald反应中得到的化合物可例如是N-芳基化物。在其中使用约120°C温度的与 $POCl_3$ 反应的变化方案中，形成了类型b的化合物而不是类型a的衍生物，所述类型b的化合物符合根据本发明的通式(Ib)，其中 X^4 是氮原子，而 X^5 是基团C-Cl。从这些化合物通过去官能化反应可制备其中 X^5 是CH的未官能化的化合物，或经由偶联反应例如Suzuki偶联(参见方案1)可引入芳基基团而不是氯原子。

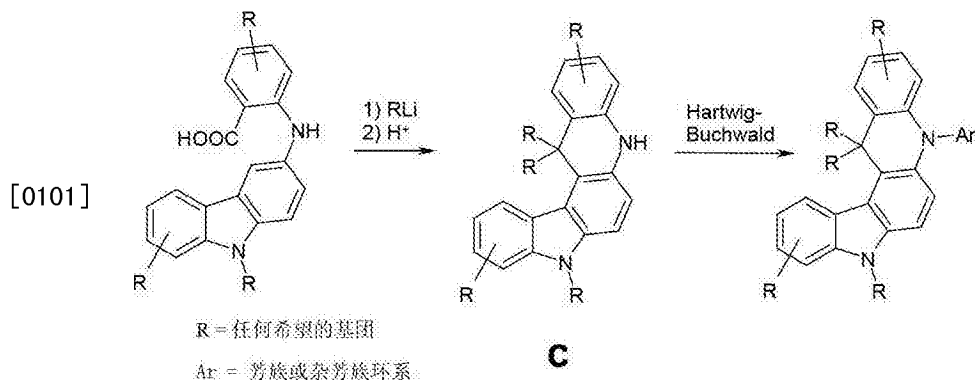
[0097] 方案1

[0098]



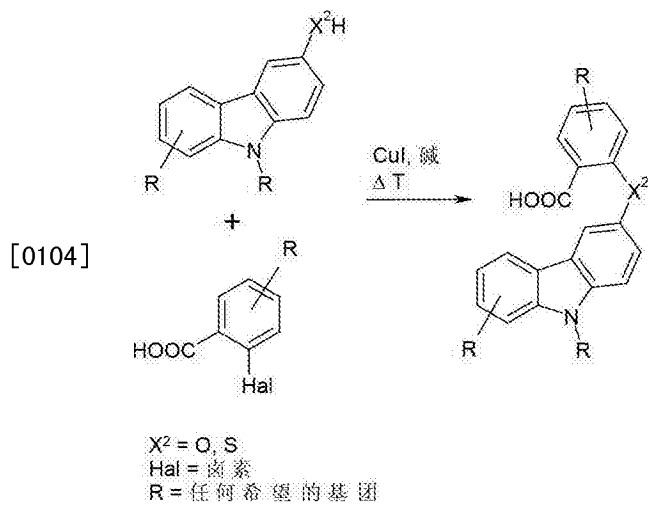
[0099] 从方案1中所示Ullmann偶联中形成的中间体开始，通过与烷基锂化合物反应并且随后用酸例如甲磺酸或多磷酸来处理，还可获得其中 X^2 是N-H或N-Ar并且 X^3 是 $C(R)_2$ 的类型c的化合物(方案2)。

[0100] 方案2



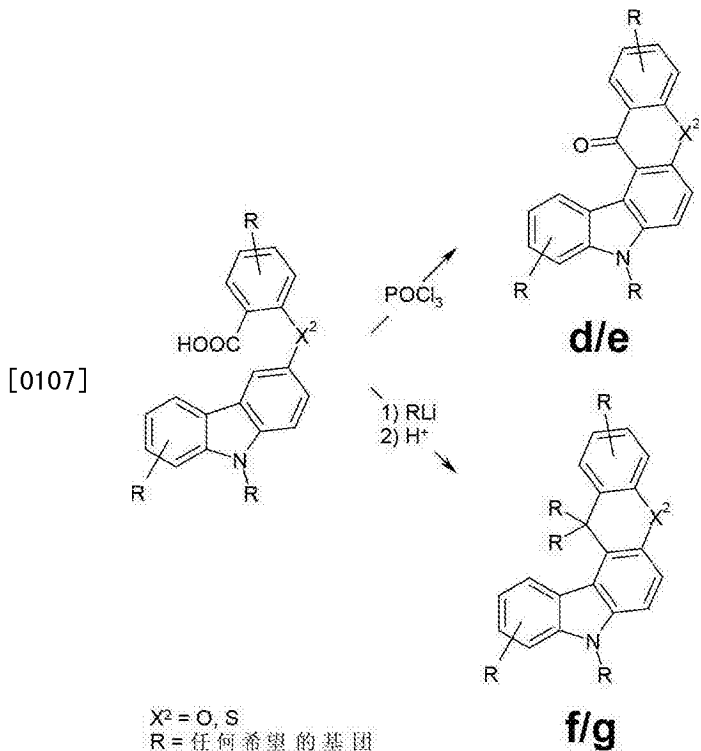
[0102] 如方案3中所示,从羟基或巯基取代的咪唑衍生物开始,通过与卤素取代的苯甲酸衍生物反应,还可再获得二芳基醚或二芳基硫醚中间体。

[0103] 方案3

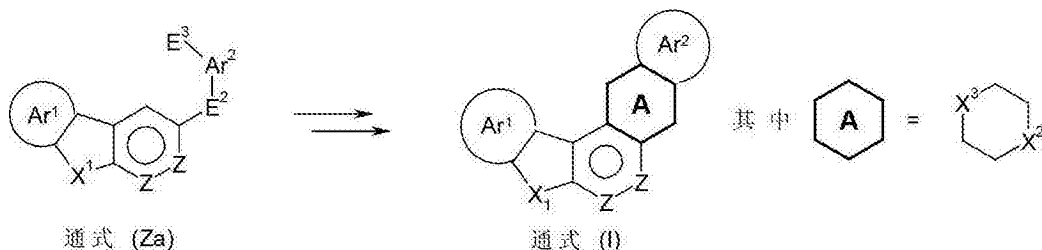


[0105] 与方案1中所示步骤类似,这些中间体可与 $POCl_3$ 反应以得到类型d的化合物($X^2=O$)类型e的化合物($X^2=S$)(方案4)。或者,与方案2中所示步骤类似,所述中间体可通过有机锂化合物的加成反应和随后进行的酸处理,得到类型f的化合物($X^2=O$)或类型g的化合物($X^2=S$)(方案4)。

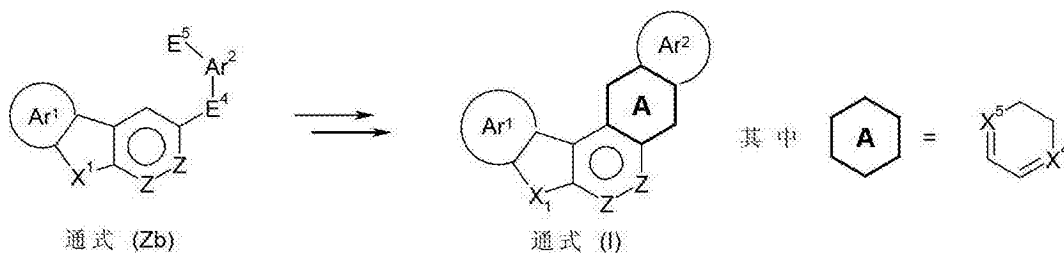
[0106] 方案4



[0108] 因此,本发明涉及用于制备本发明通式(I)化合物的方法,其特征在于使用以下通式(Za)或(Zb)的中间体,



[0109]



[0110] 其中存在的符号如以上限定,并且 E^2 代表所述二价基团 X^2 的前体, E^3 代表所述二价基团 X^3 的前体, E^4 代表所述基团 X^4 的前体,并且 E^5 代表所述基团 X^5 的前体。

[0111] 上述根据本发明的化合物,尤其是被反应性离去基团例如溴、碘、硼酸或硼酸酯取代的化合物,可用作制备相应的低聚物、树枝状大分子或聚合物的单体。所述低聚或聚合在此处优选经由卤素官能团或硼酸官能团进行。

[0112] 因此,本发明还涉及包含一种或多种通式(I)化合物的低聚物、聚合物或树枝状大分子,其中一个或多个构成所述聚合物、低聚物或树枝状大分子的键可以位于通式(I)中被 R^1 或 R^2 取代的任何希望的位置。取决于通式(I)化合物的连接,该化合物是所述低聚物或聚合物的侧链的一部分或主链的一部分。在本发明意义上的低聚物被认为是指由至少三个单

体单元构成的化合物。在本发明意义上的聚合物被认为是指由至少十个单体单元构成的化合物。本发明的聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭、部分共轭或非共轭的。本发明的低聚物或聚合物可以是直链的、支链的或树枝状的。在以直链方式连接的结构中,通式(I)的单元可彼此直接地连接,或经由二价基团彼此连接,例如经由取代或未取代的亚烷基基团,经由杂原子,或经由二价芳族或杂芳族基团连接。在支链和树枝状结构中,三个或更多个通式(I)单元可以例如经由三价或多价基团连接,例如经由三价或多价的芳族或杂芳族基团连接,以得到支链或树枝状的低聚物或聚合物。

[0113] 如上所述对于通式(I)化合物的相同优选特征适用于在低聚物、树枝状大分子和聚合物中通式(I)的重复单元。

[0114] 为制备所述低聚物或聚合物,使本发明的单体进行均聚或与另外的单体进行共聚。合适并且优选的共聚单体选自芴(例如根据EP842208或WO 00/22026的),螺二芴(例如根据EP 707020、EP 894107或WO 06/061181的),对苯撑(例如根据WO 92/18552的),咔唑(例如根据WO 04/070772或WO 04/113468的),噻吩(例如根据EP 1028136的),二氢菲(例如根据WO 05/014689或WO 07/006383的),顺式-和反式-茛并芴(例如根据WO 04/041901或WO 04/113412的),酮(例如根据WO 05/040302的),菲(例如根据WO 05/104264或WO07/017066的),或还有多个这些单元。所述聚合物、低聚物和树枝状高分子通常还包含其它单元,例如发光(荧光或磷光)单元例如乙烯基三芳基胺(例如根据WO 07/068325的)或磷光金属络合物(例如根据WO 06/003000的),和/或电荷传输单元,特别是基于三芳基胺的那些单元。

[0115] 本发明的聚合物、低聚物和树枝状大分子具有有利的性能,特别是长寿命、高效率 and 好的色度坐标。

[0116] 本发明聚合物和低聚物通常通过聚合一种或多种类型的单体来制备,其至少一种单体导致在聚合物中产生通式(I)的重复单元。适当的聚合反应为本领域普通技术人员所已知并且描述于文献中。特别适当并且优选的导致C-C或C-N连接的聚合反应是以下反应:

[0117] (A)SUZUKI聚合;

[0118] (B)YAMAMOTO聚合;

[0119] (C)STILLE聚合;和

[0120] (D)HARTWIG-BUCHWALD聚合。

[0121] 其中可通过这些方法进行聚合的方式和其中可随后从反应介质中分离出聚合物并提纯的方式是本领域普通技术人员所已知的,并且详细地描述于文献中,例如WO 2003/048225、WO 2004/037887和WO2004/037887中。

[0122] 因此,本发明还涉及制备本发明聚合物、低聚物和树枝状大分子的方法,其特征在于它们通过Suzuki聚合、YAMAMOTO聚合、STILLE聚合或Hartwig-Buchwald聚合来制备。本发明的树枝状大分子可通过本领域普通技术人员已知的方法或与此类似的方法来制备。适当的方法描述于文献中,例如Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: newsoluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers*(1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology*(1999), 20(Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American*(1995), 272(5), 62-

6;WO 02/067343A1和WO 2005/026144A1中。

[0123] 根据本发明的通式(I)化合物适合用于电子器件中,特别是有机电致发光器件(OLED)中。取决于取代,所述化合物用于不同的功能和层中。例如,包含缺电子基团的化合物特别适合作为磷光掺杂剂的基质材料或用作电子传输材料,所述缺电子基团例如为具有一个、优选多个氮原子的六元环杂芳基基团,或具有两个或更多个氮原子的五元环杂芳基基团。

[0124] 本发明的化合物优选在空穴传输和/或空穴注入层中用作基质材料或用于发光层中。然而,它们也可以用于其它层和/或功能中,例如在发光层中用作荧光掺杂剂,或在电子传输层中用作电子传输材料。

[0125] 因此,本发明还涉及本发明通式(I)的化合物在电子器件中的用途。所述电子器件在此处优选选自有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-laser),并且特别优选有机电致发光器件(OLED)。

[0126] 本发明还涉及如下的制剂,该制剂包含至少一种通式(I)化合物或至少一种含有至少一种通式(I)单元的聚合物、低聚物或树枝状大分子,和至少一种溶剂,优选有机溶剂。

[0127] 本发明的制剂例如用于制造有机电致发光器件,这在随后的部分中更详细地描述。

[0128] 此外,本发明还涉及包含至少一种通式(I)化合物的电子器件。所述电子器件在此处优选选自上述器件。特别优选包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件,其特征在于至少一个如下的有机层包含至少一种通式(I)的化合物,所述有机层可以是发光层、空穴传输层或另外的层。

[0129] 除了所述阴极、阳极和发光层外,所述有机电致发光器件也可以包含另外的层。这些层例如在每种情况下选自一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、电荷产生层(IDMC 2003,台湾;Session 21 OLED (5),T.Matsumoto,T.Nakada,J.Endo,K.Mori,N.Kawamura,A.Yokoi,J.Kido,Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)、耦合输出层和/或有机或无机p/n结。然而,应该指出,这些层中的每一个都没有必要必须存在,并且对所述层的选择总是取决于使用的化合物,并且特别是也取决于该电致发光器件是荧光的还是磷光的电致发光器件。

[0130] 所述有机电致发光器件也可以包含多个发光层。在这种情况下,这些发光层特别优选具有总计多个在380nm和750nm之间的发光峰值,以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蓝色和黄色、橙色或红色光的发光化合物。特别优选三层体系,即具有三个发光层的体系,其中这些层中的至少一个层包含至少一种通式(I)的化合物,并且其中所述三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于该基本结构,例如见WO 05/011013)。

[0131] 备选地和/或另外地,本发明的化合物也可以存在于所述空穴传输层中。具有宽带发光带并且因此显示白色发光的发光体同样适合于白色发光。

[0132] 根据本发明,优选通式(I)的化合物用于包含一种或多种磷光掺杂剂的电子器件

中。所述化合物在此处可用于多个层中,优选用于空穴传输层、空穴注入层中或发光层中。然而,根据本发明,通式(I)的化合物也可以用于包含一种或多种荧光掺杂剂的电子器件中。

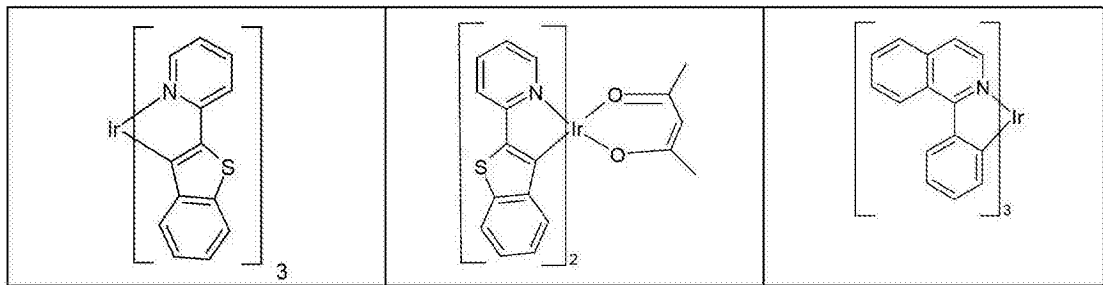
[0133] 适当的磷光掺杂剂(=三重态发光体)特别是经适当激发时发光优选在可见区发光并且另外包含至少一种原子序数大于20,优选大于38但小于84,特别优选大于56但小于80的原子的化合物。使用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、铈、钪、钇、铈、钆、铂、银、金或铱的化合物,特别是包含铱、铂或铜的化合物。

[0134] 为了本发明的目的,所有发光的铱、铂或铜络合物被认为是磷光化合物。

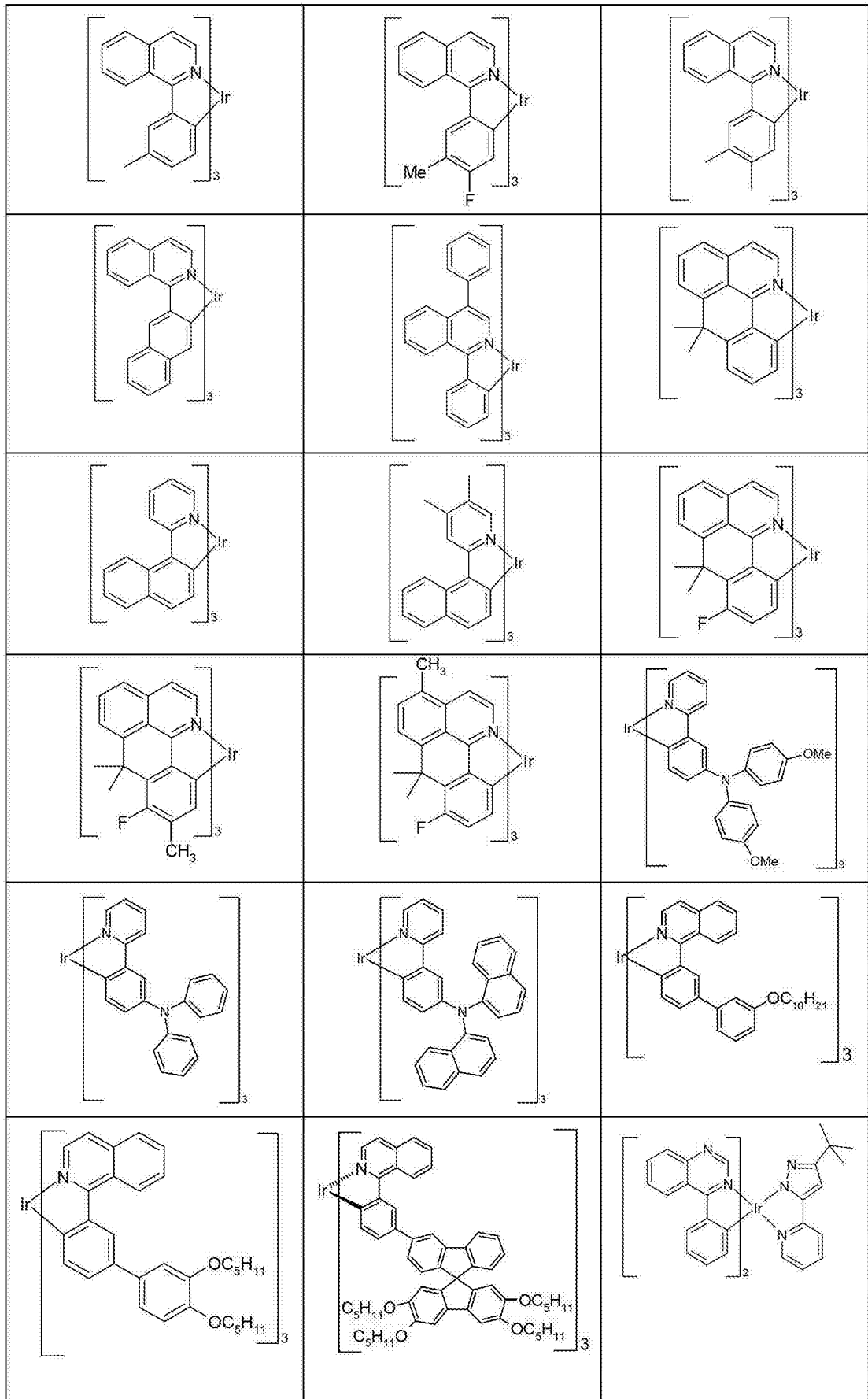
[0135] 申请WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373和US 2005/0258742公开了上述发光体的例子。一般说来,在有机电致发光器件领域普通技术人员所已知的和根据现有技术用于磷光OLED的所有磷光络合物都是适当的。本领域普通技术人员也能够在不需要付出创造性劳动的情况下与本发明通式(I)化合物结合以将其它磷光络合物用于有机电致发光器件中。

[0136] 此外,通过下表展现了适当的磷光发光体化合物的例子:

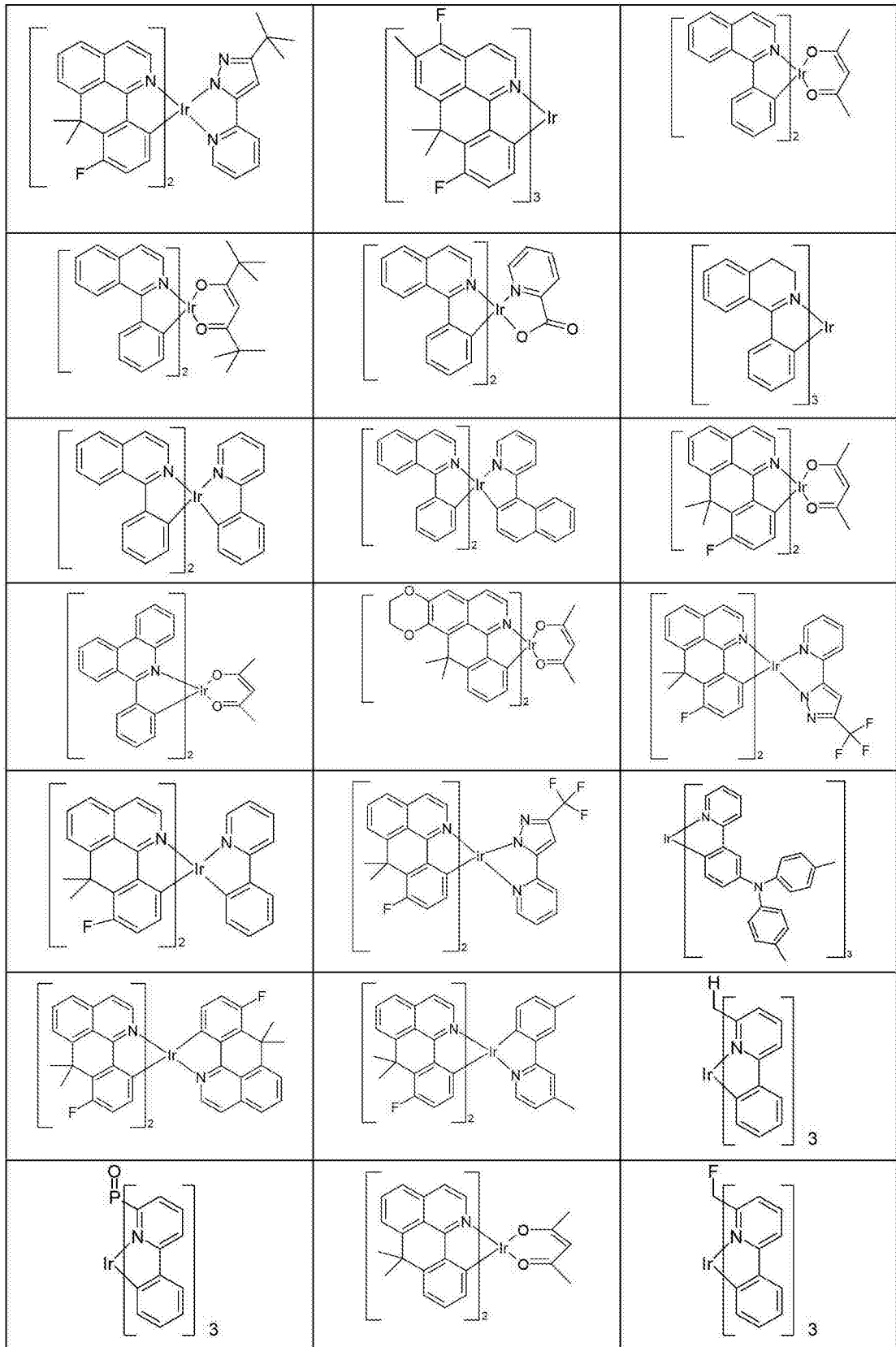
[0137]

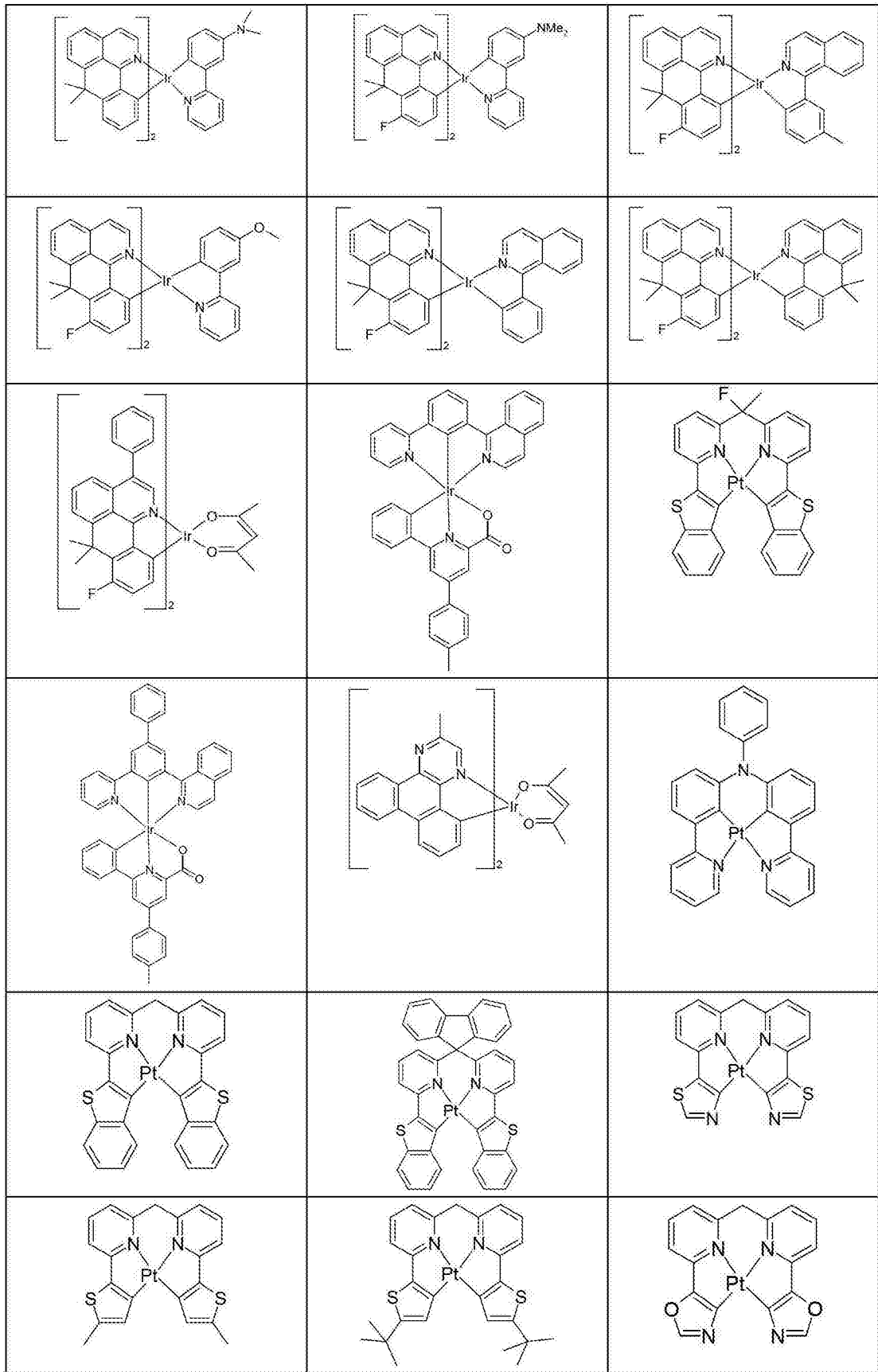


[0138]



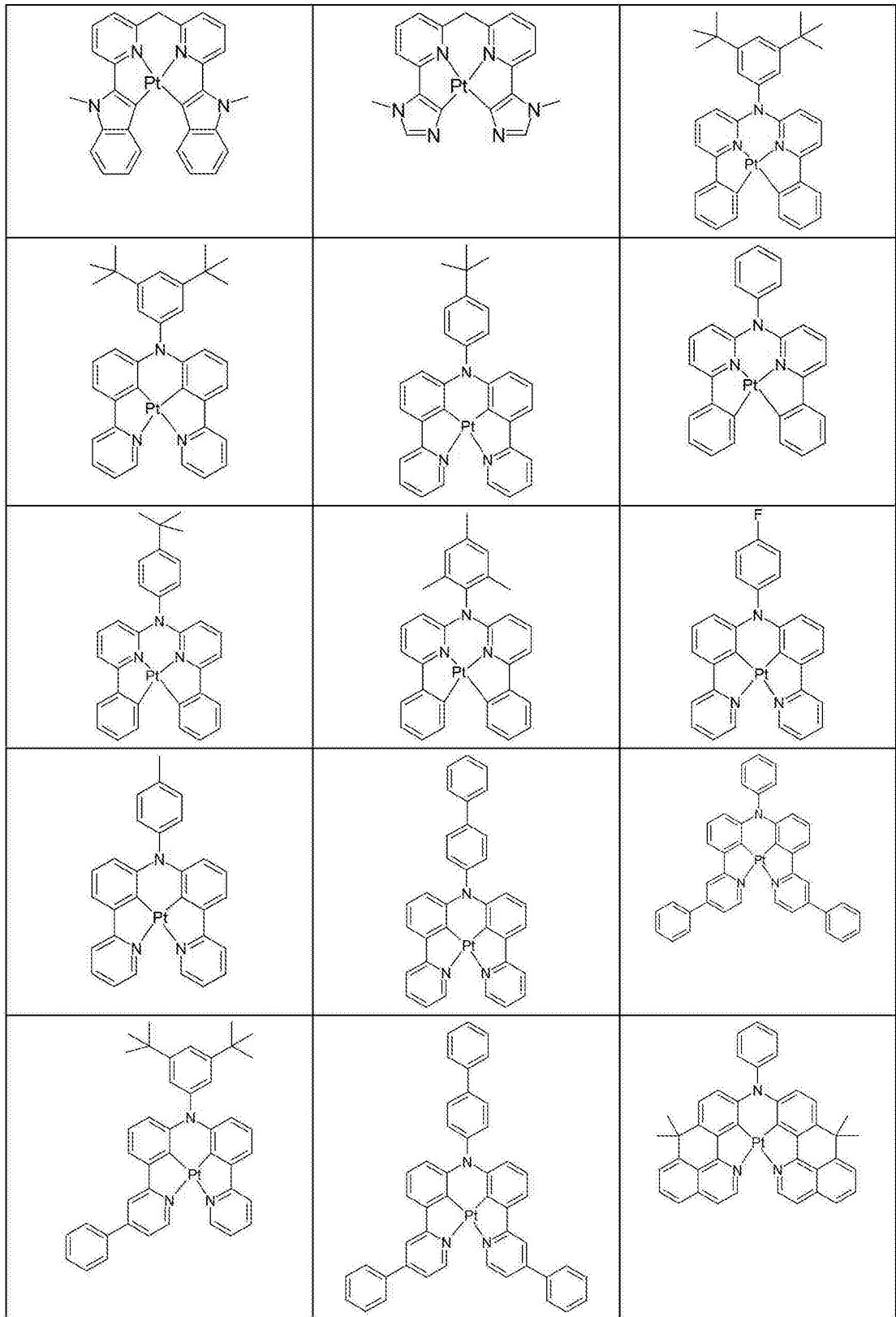
[0139]



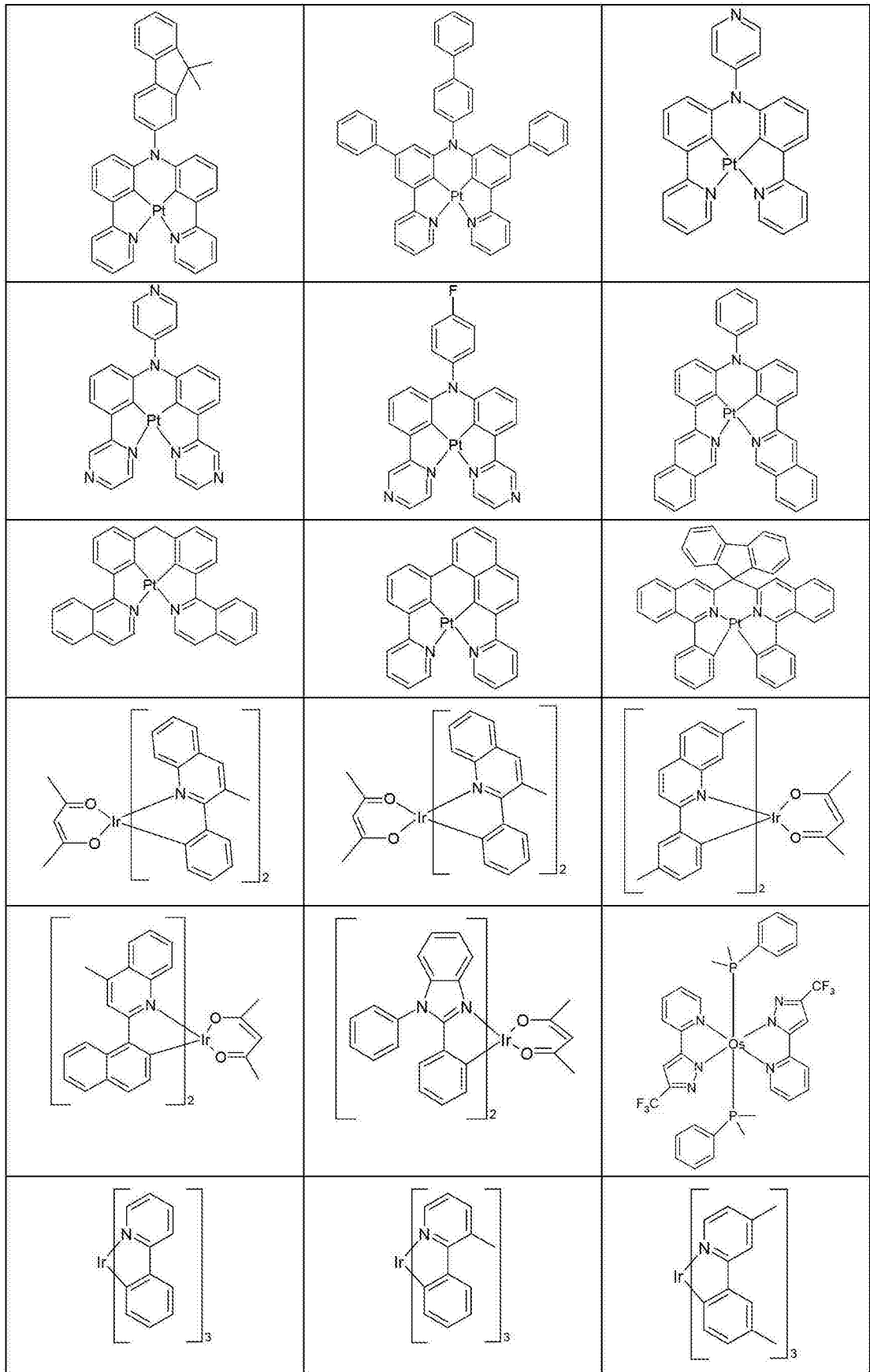


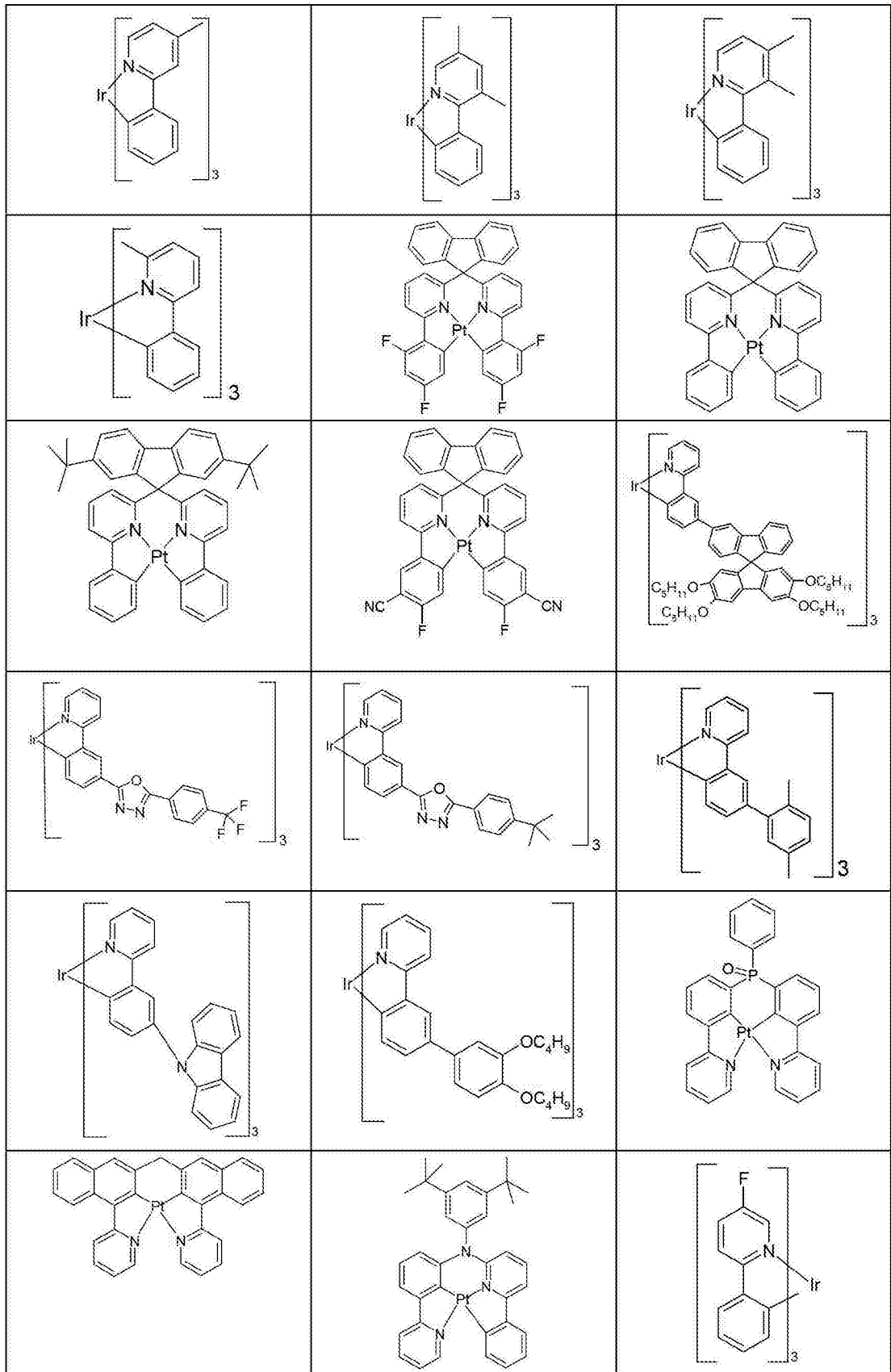
[0140]

[0141]



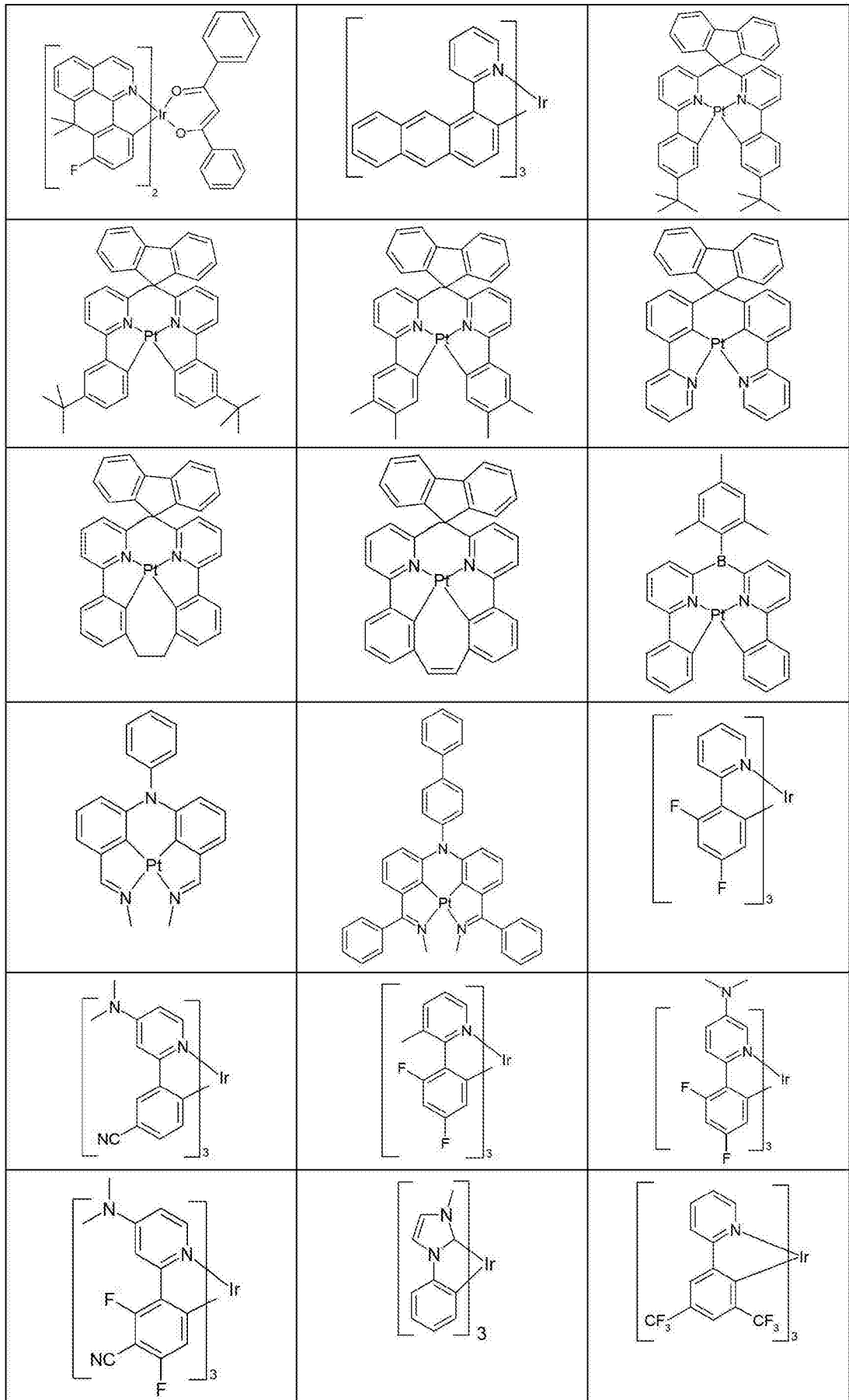
[0142]



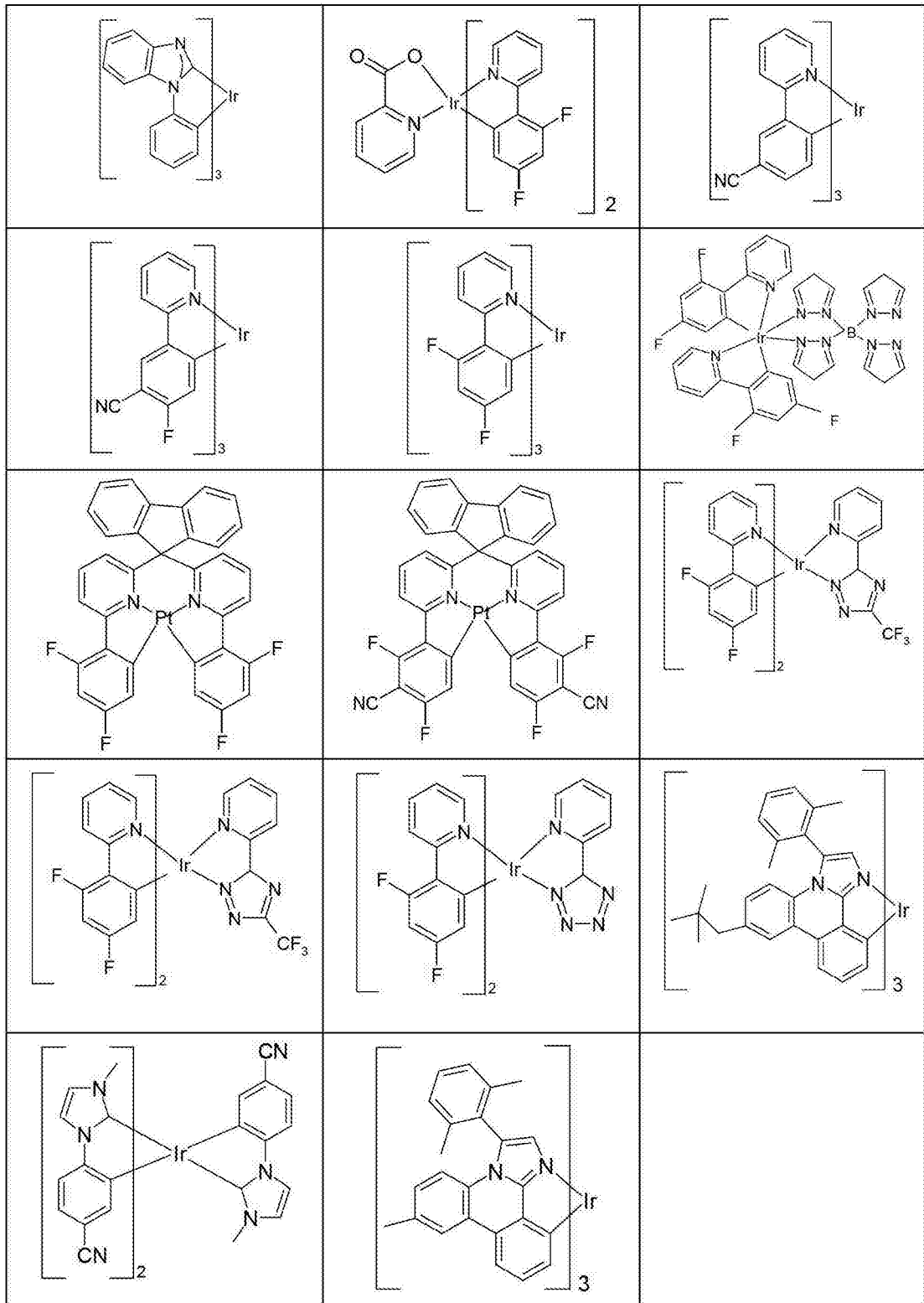


[0143]

[0144]



[0145]



[0146] 在本发明的优选实施方式中,将通式(I)的化合物用作空穴传输材料。因而,该化合物优选用于空穴传输层中和/或空穴注入层中。为了本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接相邻的层。为了本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注入层和发光层之间的层。所述空穴传输层可以与发光层直接相邻。如果通式(I)的化合物用作空穴传输材料或空穴注入材料,则可优选它们掺杂有电子受体化合物,例如掺杂有F₄-TCNQ或掺杂有在EP 1476881或EP 1596445中描述的化合物。在本发明另外优选的实施方式中,通式(I)的化合物与在US

2007/0092755中所述的六氮杂苯并菲衍生物组合用作空穴传输材料。在此处,所述六氮杂苯并菲衍生物特别优选用于它自己的层中。

[0147] 因此,例如,优选以下结构:阳极-六氮杂苯并菲衍生物-空穴传输层,其中所述空穴传输层包含一种或多种通式(I)的化合物。同样可以在该结构中使用多个连续的空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包含至少一种通式(I)的化合物。以下结构同样是优选的:阳极-空穴传输层-六氮杂苯并菲衍生物-空穴传输层,其中所述两个空穴传输层中的至少一个包含一种或多种通式(I)的化合物。在这种结构中同样可以使用多个连续的空穴传输层而不是一个空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包含至少一种通式(I)的化合物。

[0148] 如果通式(I)化合物在空穴传输层中用作空穴传输材料,则该化合物可作为纯材料使用,即,在空穴传输层中比例为100%,或它可与一种或多种其它化合物在空穴传输层中组合使用。

[0149] 在本发明另外的实施方式中,通式(I)的化合物用作基质材料,与一种或多种掺杂剂,优选磷光掺杂剂组合。

[0150] 掺杂剂被认为是指在包含基质材料和掺杂剂的体系中在所述混合物中的比例较小的组分。相应地,基质材料被认为是指在包含基质材料和掺杂剂的体系中在所述混合物中的比例较大的组分。

[0151] 在这种情况下,所述基质材料在所述发光层中的比例,对于荧光发光层为50.0-99.9vol%,优选为80.0-99.5vol%,并且特别优选为92.0-99.5vol%,而对于磷光发光层则为85.0-97.0vol%。

[0152] 相应地,所述掺杂剂的比例,对于荧光发光层为0.1-50.0vol%,优选为0.5-20.0vol%,并且特别优选为0.5-8.0vol%,而对于磷光发光层,为3.0-15.0vol%。

[0153] 适当的磷光掺杂剂是上述的磷光发光体化合物。

[0154] 有机电致发光器件的发光层也可以包括含有多种基质材料(混合的基质体系)和/或多种掺杂剂的体系。同样,在这种情况下,掺杂剂通常是在该体系中比例较小的材料,而基质材料是在该体系中比例较大的材料。然而,在个别情况下,在体系中单种基质材料的比例可以小于单种掺杂剂的比例。

[0155] 在本发明的优选实施方式中,通式(I)的化合物用作混合基质体系的组分。所述混合基质体系优选包含两种或三种不同的基质材料,特别优选两种不同的基质材料。所述两种不同基质材料在此处可以以1:10-1:1的比例存在,优选以1:4-1:1的比例存在。该混合的基质体系可以包含一种或多种掺杂剂。根据本发明,在作为整体的混合物中掺杂剂化合物或掺杂剂化合物一起的比例为0.1-50.0vol%,并且优选在作为整体的混合物中的比例为0.5-20.0vol%。相应地,在作为整体的混合物中,基质组分一起的比例为50.0-99.9vol%,并且优选该比例为80.0-99.5vol%。

[0156] 优选将混合基质体系用于发磷光的有机电致发光器件中。

[0157] 可与本发明化合物组合用作混合基质体系的基质组分的特别适当的基质材料是如下物质:芳族酮,芳族氧化磷或芳族亚砷或砷,例如根据WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627或WO 10/006680的,三芳基胺,咪唑衍生物,例如根据CBP(N,N-二咪唑基联苯)或公开在WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 08/086851中的咪唑衍生物,吡啶并咪唑衍生物,例如根据WO07/063754或WO 08/056746的,氮杂咪唑衍生物,

例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的,双极性基质材料,例如根据WO 07/137725的,硅烷,例如根据WO 05/111172的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 06/117052的,三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 07/063754或WO 08/056746的,锌络合物,例如根据EP 652273或WO 09/062578的,二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 10/054729的,二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 10/054730的,或茚并咪唑衍生物,例如根据WO 10/136109的。

[0158] 因此,本发明还涉及包含一种或多种通式(I)化合物和一种或多种选自磷光掺杂剂和/或其它基质材料的其它化合物的混合物,所述其它基质材料优选芳族酮、芳族氧化膦或芳族亚砷或砷、三芳基胺、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、氮杂咪唑衍生物、双极性基质材料、硅烷、氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯、三嗪衍生物、锌络合物、二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物、二氮杂磷杂环戊二烯衍生物和茚并咪唑衍生物。

[0159] 用于包含本发明化合物的混合基质体系中的优选磷光掺杂剂是上表中提及的磷光掺杂剂。

[0160] 在本发明另外的实施方式中,通式(I)的化合物在发光层中用作发光材料。如果所述化合物包含至少一个二芳基氨基基团,则它们尤其适合作为发光化合物。在这种情况下,本发明的化合物特别优选用作绿色或蓝色发光体。

[0161] 在这种情况下,在发光层混合物中作为掺杂剂的通式(I)发光化合物的比例为0.1-50.0vol%,优选为0.5-20.0vol%,特别优选为0.5-8.0vol%。相应地,所述基质材料的比例为50.0-99.9vol%,优选为80.0-99.vol%,特别优选为92.0-99.5vol%。

[0162] 在以下部分之一中提及与用作发光体的本发明化合物组合使用的优选基质材料。它们对应于优选提及的用于荧光发光体的基质材料。

[0163] 以下提及在本发明电子器件中优选用于各功能的材料或用于各功能层的材料。

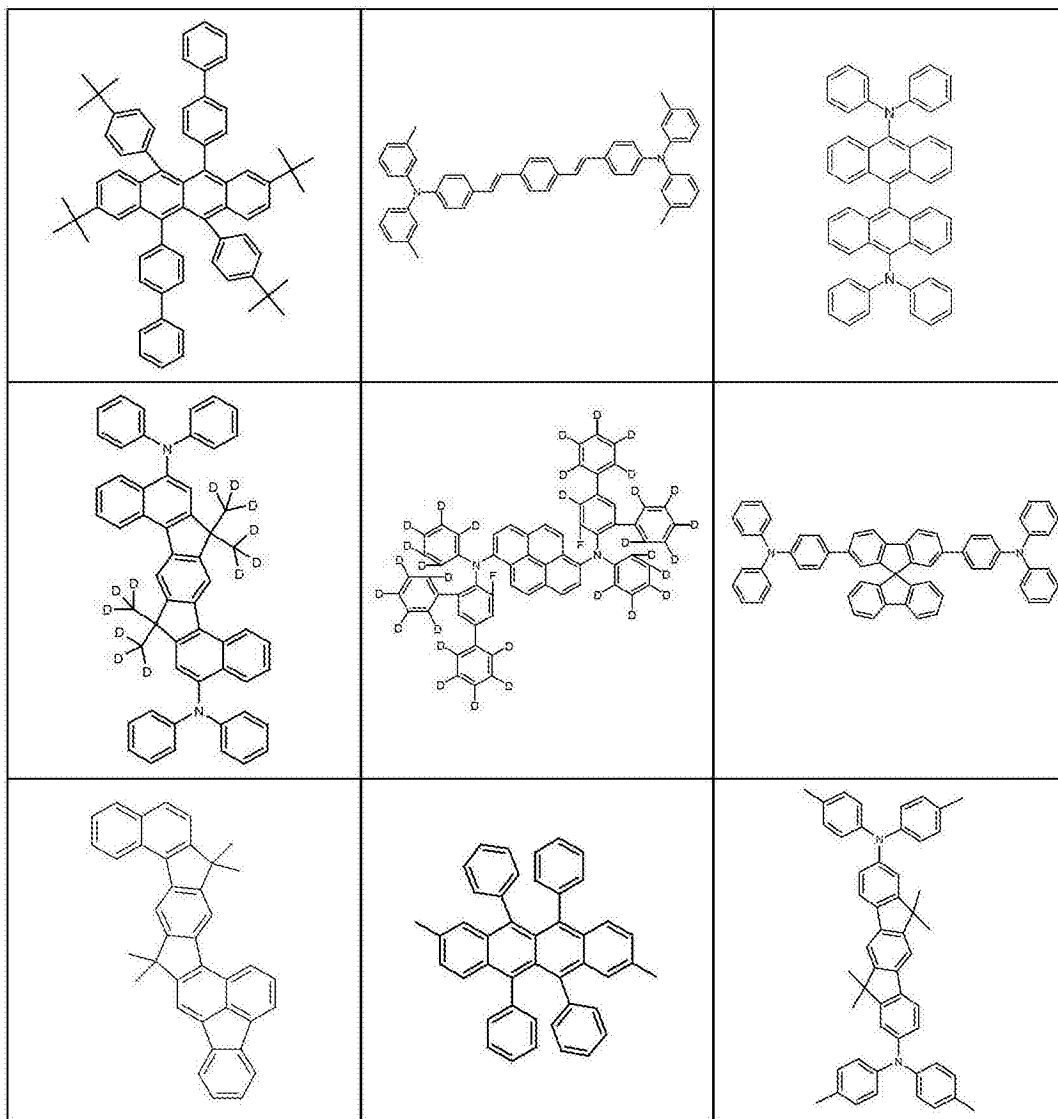
[0164] 优选的荧光发光体材料选自如下类的物质:单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺。单苯乙烯基胺被认为是指包含一个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺被认为是指包含两个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。三苯乙烯基胺被认为是指包含三个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。四苯乙烯基胺被认为是指包含四个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一个胺优选芳族胺的化合物。所述苯乙烯基基团特别优选是苊,其也可以被进一步取代。以类似于胺的方式,定义相应的膦和醚。在本发明意义上的芳基胺或芳族胺被认为是指包含三个直接键合到氮上的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是稠合环系,特别优选具有至少14个芳族环原子。其优选的例子是芳族葱胺、芳族葱二胺、芳族苊胺、芳族苊二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族葱胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团直接与葱基团优选在9-位键合的化合物。芳族葱二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团直接与葱基团优选在9,10-位键合的化合物。以与此类似的方式,定义芳族苊胺、苊二胺、蒽胺和蒽二胺,其中所述二芳基氨基基团优选与苊在1-位或在1,6-位键合。进一步优选的发光体材料选自茚并茞胺或茚并茞二胺,例如根据WO 06/122630的,苯并茚并茞胺或苯并茚并茞二胺,例如根据WO 08/006449的,和二苯并茚并茞胺或二苯并茚并茞二胺,例如根据WO 07/140847的。苯乙烯基胺类的发光体材料的例子是取代或未取代的三苊胺或

描述于WO 06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549和WO 07/115610中的发光体材料。此外,优选在申请WO 10/012328中公开的稠合烃。

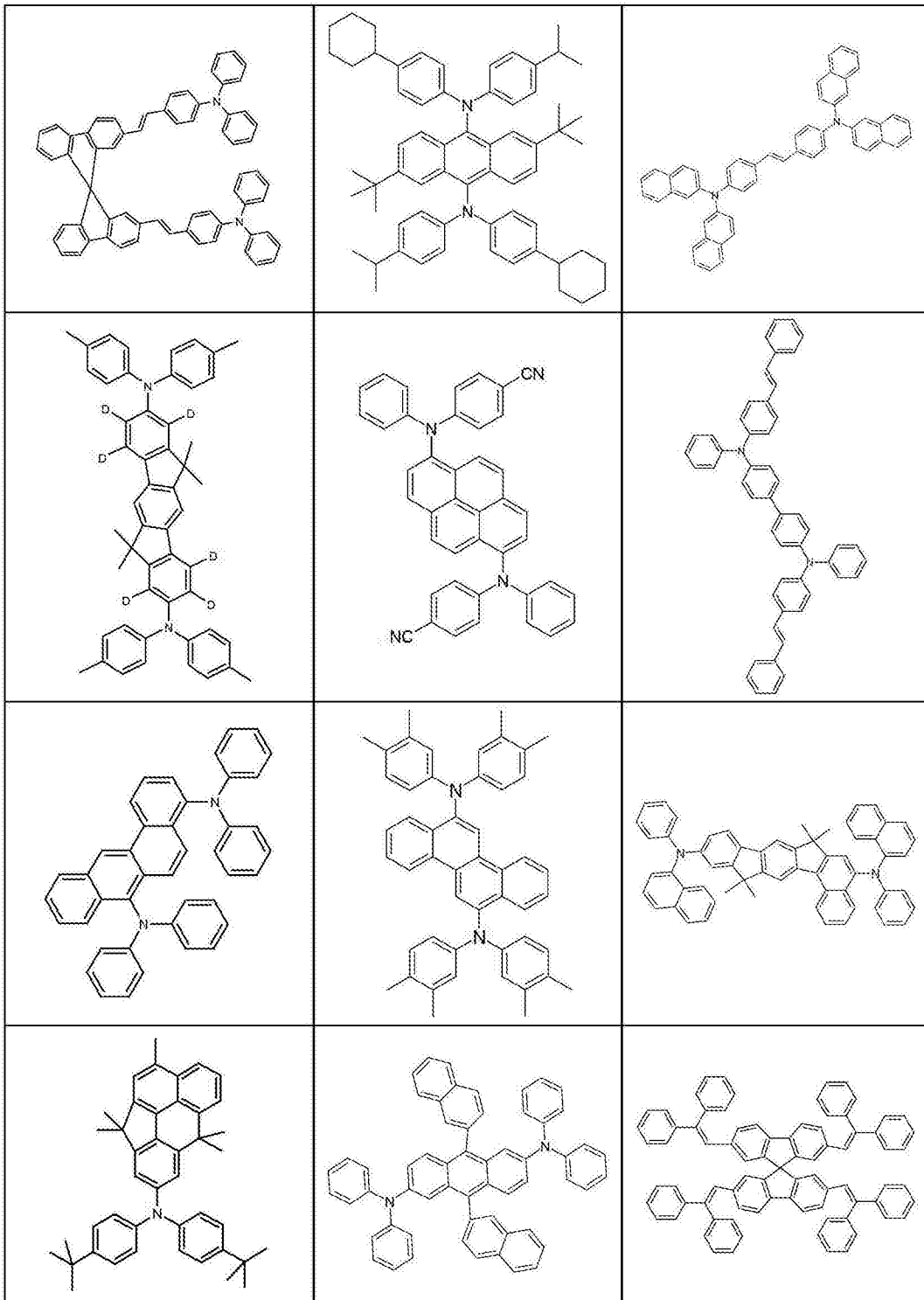
[0165] 此外,优选的荧光发光体材料是本发明通式(I)的化合物。

[0166] 此外,合适的发光体材料是下表中描绘的结构,和这些结构的衍生物,其公开在JP 06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、W007/065678、US 2005/0260442和WO 04/092111中。

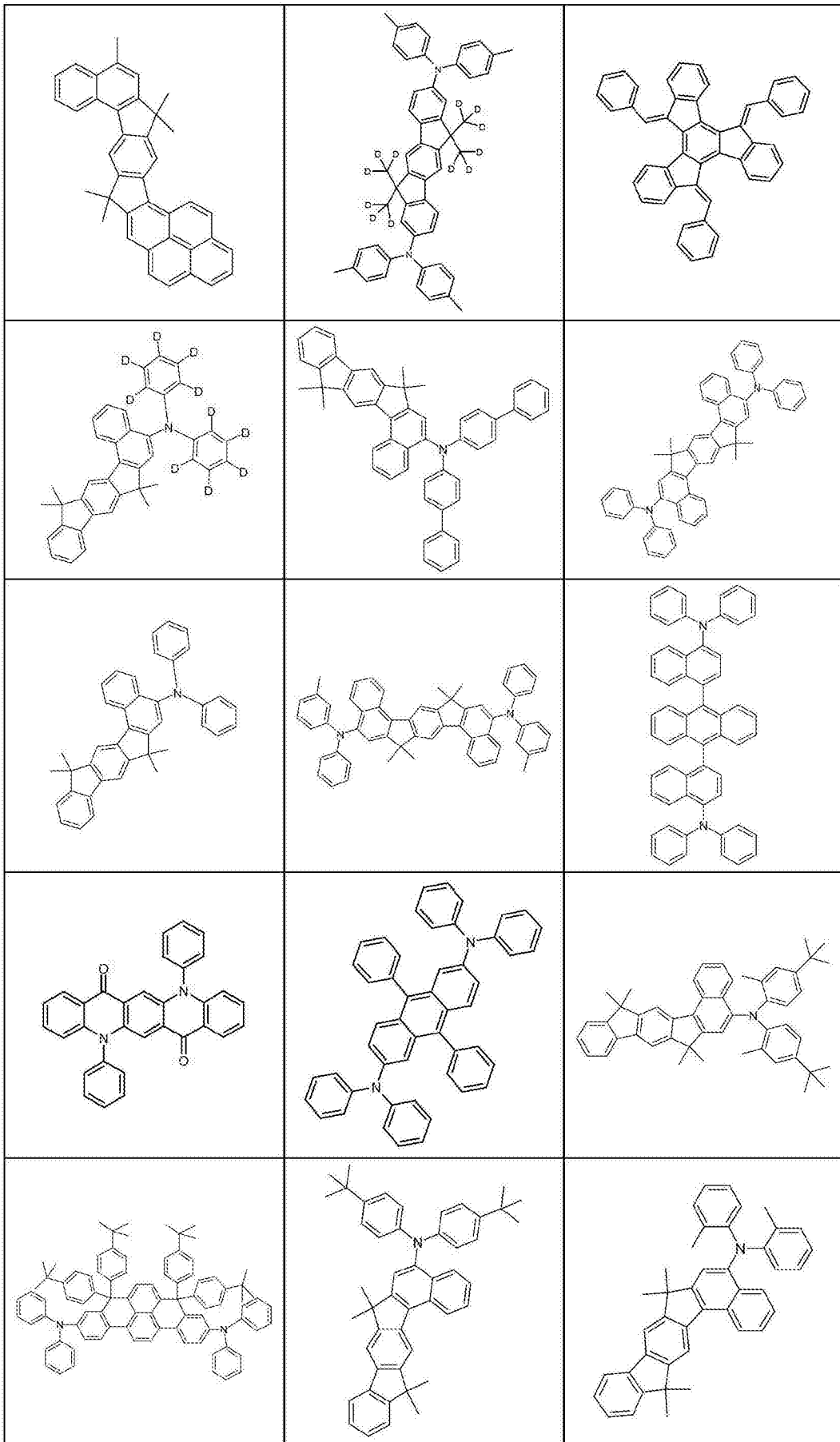
[0167]



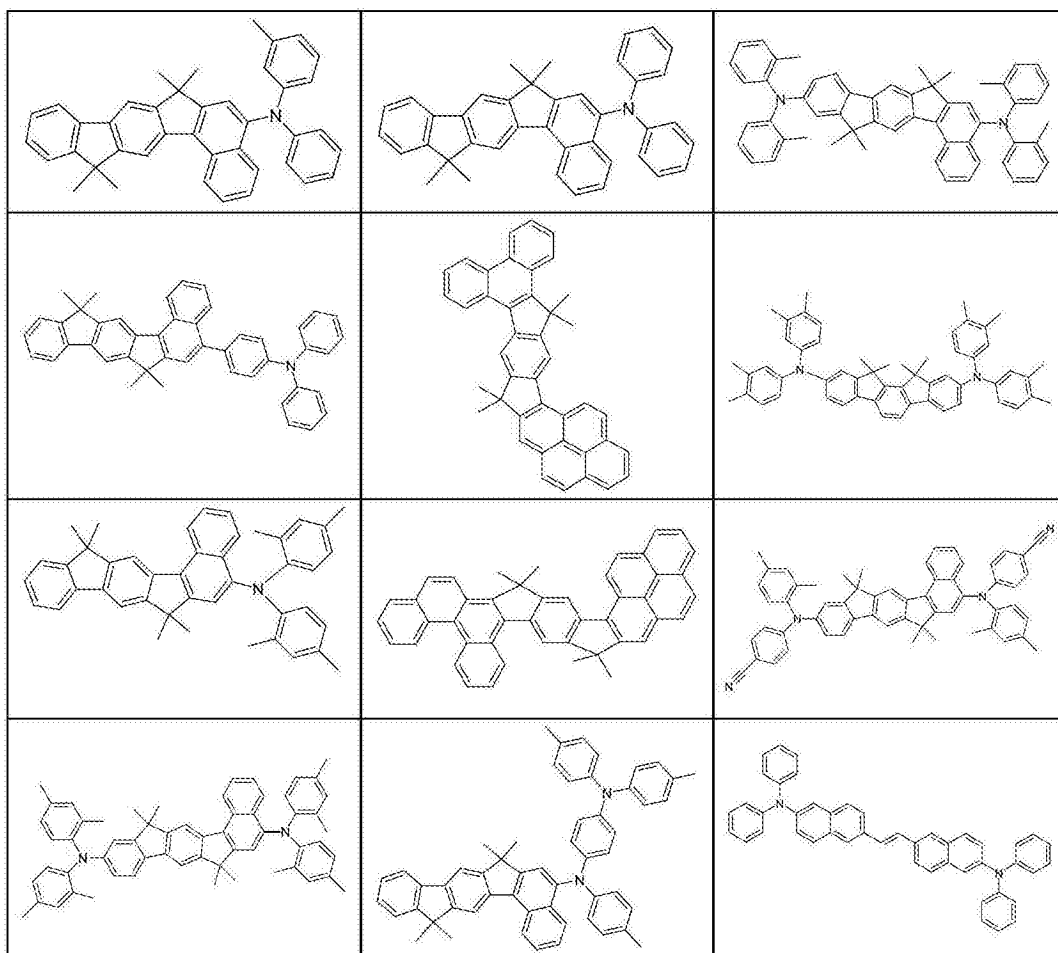
[0168]



[0169]



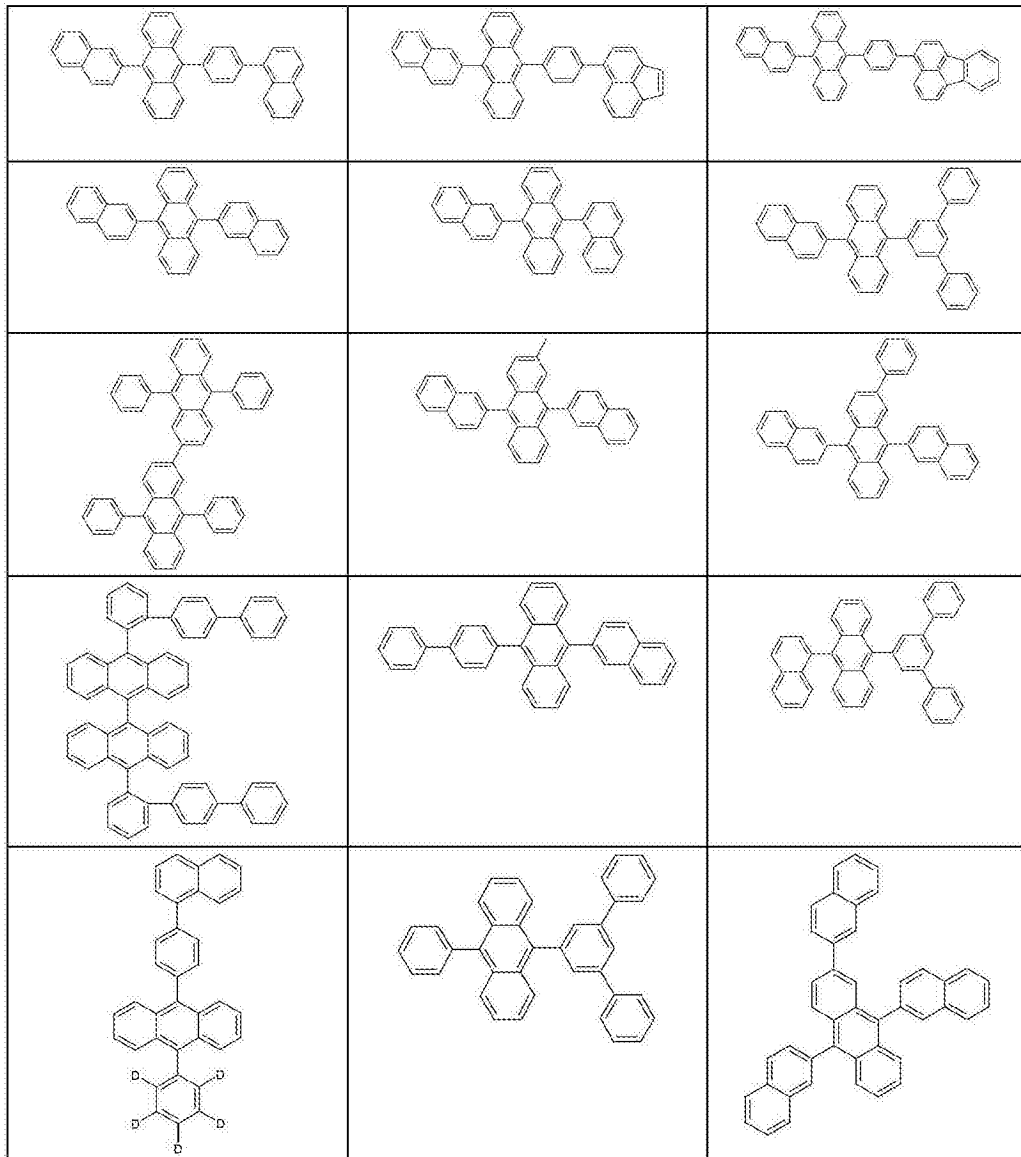
[0170]



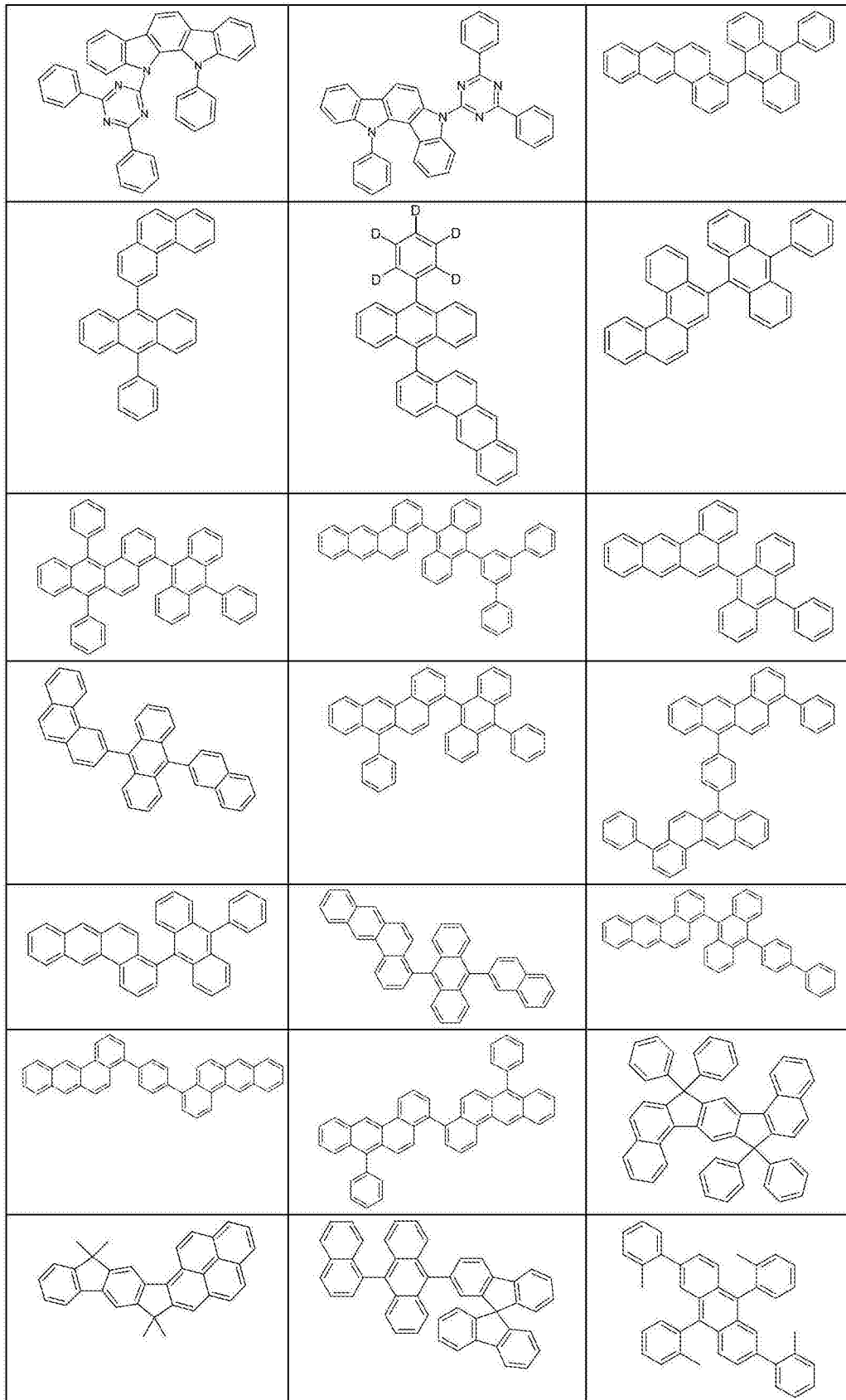
[0171] 优选可用作荧光掺杂剂的基质材料是来自多类物质的材料。优选的基质材料选自如下类的物质：低聚亚芳基（例如根据EP 676461的2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽），特别是含有稠合芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基（例如根据EP 676461的DPVBi或螺-DPVBi），多足金属络合物（例如根据WO 04/081017的），空穴传导化合物（例如根据WO 04/058911的），电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等（例如根据WO 05/084081和WO 05/084082的），阻转异构体（例如根据WO 06/048268的），硼酸衍生物（例如根据W006/117052的）或苯并蒽（例如根据WO 08/145239的）。此外,合适的基质材料优选是本发明的化合物。除本发明的化合物之外,特别优选的基质材料选自如下的类别的物质：含萘、蒽、苯并蒽和/或芘或者这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自如包含蒽、苯并蒽、苯并菲和/或芘或这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基类。在本发明的意义上的低聚亚芳基旨在被认为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。

[0172] 优选对于荧光掺杂剂合适的基质材料例如下表中描绘的材料,和这些材料的衍生物,如在WO 04/018587、WO 08/006449、US5935721、US 2005/0181232、JP 2000/273056、EP 681019、US2004/0247937和US 2005/0211958中所公开的。

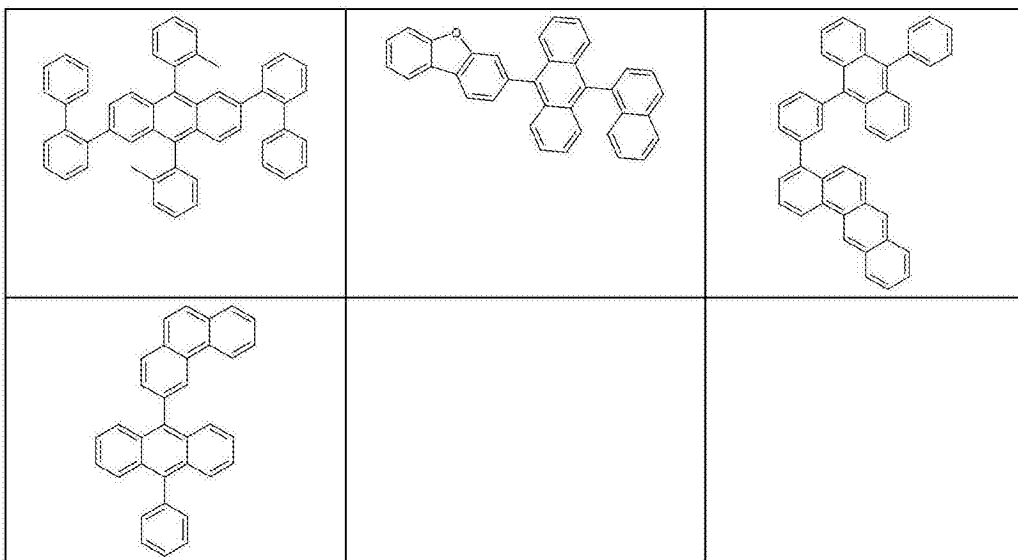
[0173]



[0174]



[0175]



[0176] 对于磷光掺杂剂的优选基质材料是咪唑衍生物(例如CBP(N,N-二咪唑基联苯)或根据WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851的化合物),三芳基胺,氮杂咪唑(例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP2005/347160的),吡啶并咪唑衍生物(例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的),酮(例如根据WO 2004/093207或WO2010/006680的),氧化磷,亚砷和砷(例如根据WO 2005/003253的),低聚亚苯基,芳族胺(例如根据US 2005/0069729的),双极性基质材料(例如根据WO 2007/137725的),硅烷(例如根据WO 2005/111172的),氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052的,三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO2008/056746的,锌络合物(例如根据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 2010/054730的,茚并咪唑衍生物,例如根据WO2010/136109和WO 2011/000455的,或二氮杂磷杂环戊二烯,例如根据WO 2010/054730的。

[0177] 除本发明的化合物之外,可在本发明有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层中或电子传输层中使用的合适的电荷传输材料,例如是在Y. Shirota等人,Chem.Rev.2007,107(4),953-1010中公开的化合物,或根据现有技术用于这些层中的其它材料。

[0178] 所述有机电致发光器件的阴极优选包含具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其包含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)。同样适当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,除所述金属之外还可以使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag或Al,在此种情形下,通常使用金属的组合例如Ca/Ag、Mg/Ag或Ba/Ag。也可以优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于该目的例如是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,8-羟基喹啉锂(LiQ)可用于该目的。该层的层厚度优选为0.5-5nm。

[0179] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。该阳极优选具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。适于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,比如Ag、Pt或者Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于某些应用,所述电极中的至少一个必须是透明的或半透明的,以利于有机材料辐射(有机太阳能电池)或光的

耦合输出(OLED、O-laser)。此处优选的阳极材料是导电的、混合的金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。并且优选导电的、掺杂的有机材料,特别是导电的、掺杂的聚合物。

[0180] 所述器件被适当地(取决于应用)结构化、提供以电接触并最终被密封,因为在水和/或空气存在下本发明器件的寿命会缩短。

[0181] 在优选实施方式中,本发明的有机电致发光器件特征在于借助于升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华设备中,在低于 10^{-5} 毫巴,优选低于 10^{-6} 毫巴的初压下通过气相沉积施加所述材料。然而,所述初压在此处还可以甚至更低,例如低于 10^{-7} 毫巴。

[0182] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征特征在于借助于OVPD(有机气相沉积)方法或者借助于载气升华来施加一个或多个层,其中在 10^{-5} 毫巴和1巴之间的压力下施加所述材料。该方法的特别的例子是OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷嘴直接施加,并且因此是结构化的(例如M.S.Arnold等人,Appl.Phys.Lett.2008,92,053301)。

[0183] 此外优选这样的有机电致发光器件,其特征特征在于从溶液中例如通过旋涂,或者借助于任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、喷嘴印刷或平版印刷,但是特别优选LITI(光引发热成像,热转印)或者喷墨印刷,来制造一个或多个层。对于该目的,需要通式(I)的可溶性化合物。通过适当取代该化合物,可实现高的溶解性。

[0184] 为制造本发明的有机电致发光器件,还优选从溶液中施加一个或多个层并且通过升华方法施加一个或多个层。

[0185] 根据本发明,包含一种或多种通式(I)化合物的电子器件可用于显示器中,用作照明应用中的光源,和用作医疗和/或美容应用中的光源(例如光疗法中)。

[0186] 本发明的化合物具有优异的空穴迁移率,并且因此非常高度地适合作为空穴传输材料。所述高空穴迁移率能够降低包含本发明化合物的电子器件的工作电压,并改进其使用寿命。此外,本发明化合物当用于电子器件中时导致更高的器件功率效率。

[0187] 此外,通式(I)化合物的突出之处在于在溶液中的高氧化稳定性,这在化合物纯化和处理期间和当其用于电子器件中时具有有利的效果。

[0188] 所述化合物还显著地适合在混合基质体系中用作基质材料,其中它们优选导致电子器件工作电压的降低和电子器件寿命的增加。

[0189] 此外,通式(I)的化合物是温度稳定的,并且因此能够在基本上不分解的情况下升华。因此,简化了化合物的纯化,并且能够以更高的纯度获得所述化合物,这对包含所述材料的电子器件的性能数据产生积极的影响。特别是,因此能够制造具有更长使用寿命的器件。

具体实施方式

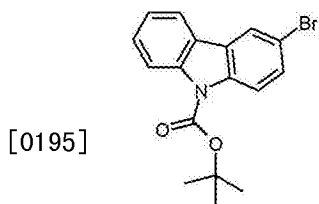
[0190] 通过以下实施例更详细地解释本发明,但不希望由此限制本发明。

[0191] 实施例

[0192] I. 合成实施例

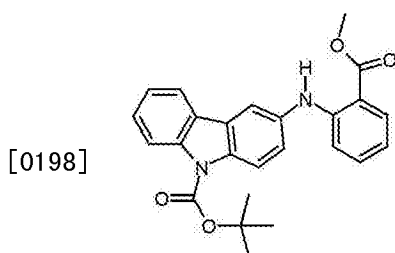
[0193] A) 5,8-双联苯-4-基-13,13-二甲基-8,13-二氢-5H-5,8-二氮杂茚并[1,2-a]蒽A

[0194] 1) 合成3-溴咪唑-9-羧酸叔丁酯A1

**A1**

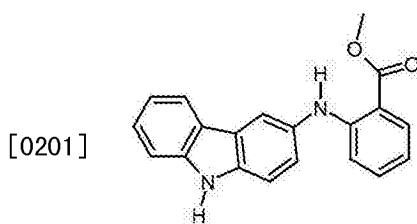
[0196] 将147.12g(674.1mmol)二碳酸二叔丁酯溶解在1000ml脱气的THF中,并加入118.5g(481.5mmol)3-溴-9H-吡啶和5.94g(48.15mmol)DMAP(小心:气体放出!)。随后在回流下缓慢加热所述反应混合物。将冷却的反应溶液小心地加入到水中,用二氯甲烷提取并干燥,得到黄色油,用热庚烷搅拌洗涤该黄色油并且用超声波处理使其结晶,得到116.1g(69%)的白色固体产物。

[0197] 2)合成3-(2-甲氧基羰基苯基氨基)吡啶-9-羧酸叔丁酯A2

**A2**

[0199] 将63.4g(183.12mmol)溴化物A1与39.0ml(302.15mmol)邻氨基苯甲酸甲酯一起溶解在1200ml无水甲苯中,并且经由注射器加入27.4ml(27.4mmol,在甲苯中1M)三叔丁基膦。加入103.2g(316.8mmol)Cs₂CO₃和3.28g(14.7mmol)Pd(OAc)₂,并且将所述混合物在回流下加热约2.5小时。当转化完全时,通过硅胶过滤冷却的批料,并在旋转蒸发器中蒸发。将甲醇加入到获得的油中,并且将所述混合物在50℃下搅拌3分钟。用少许甲醇多次洗涤沉积的沉淀物,得到63.1g(83%)的米色晶体产物。

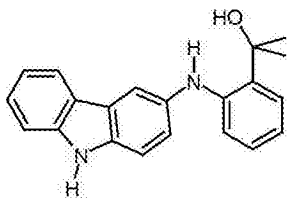
[0200] 3)合成2-(9H-吡啶-3-基氨基)苯甲酸甲酯A3

**A3**

[0202] 将80.5g(193.3mmol)酯A2溶解在600ml二氯甲烷和4.2ml(38.5mmol)苯甲醚中。然后在室温下缓慢加入15.7ml三氟乙酸,并且将反应混合物加热到40℃。随后分份多次加入苯甲醚和三氟乙酸,直到完全转化。随后将冷却的反应混合物加入到冰水中,并且使用20%的NaOH溶液小心但尽可能迅速地将其调整至pH=7-8。用二氯甲烷提取所述混合物,干燥,过滤并蒸发。通过搅拌用温热庚烷洗涤获得的油性固体,得到43.9g(72%)的固体产物。

[0203] 4)合成2-[2-(9H-吡啶-3-基氨基)苯基]丙-2-醇A4

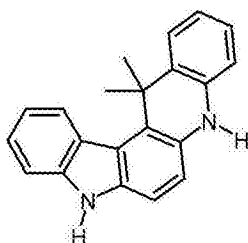
[0204]

**A4**

[0205] 将43.9g(138.8mmol)酯A3溶解在干燥THF中,并且冷却到-78°C。在该温度下逐滴地加入315.4ml(693.8mmol,在二乙醚中2.2M)MeLi。在-40°C温度下约5小时后观察到转化完全。在-30°C下缓慢加入240ml MeOH(小心:开始放出气体),并且用乙酸乙酯和水提取所述混合物。干燥所述有机相,并且通过搅拌用温热庚烷洗涤获得的黄色固体,得到42.7g(97%)的米黄色晶体产物。

[0206] 5)合成13,13-二甲基-8,13-二氢-5H-5,8-二氮杂茚并[1,2-a]蒽A5

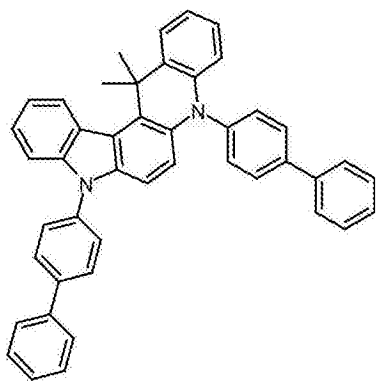
[0207]

**A5**

[0208] 将42.6g醇A4溶解在1000ml二氯甲烷中,并且将其冷却到-5°C。随后在-5°C下小心地加入87.4ml(1.35mol)甲磺酸(10当量)和118.8g(1.21mol)多磷酸(9当量)的混合物。在该过程中所述反应溶液变成淡粉红色,并且油沉积。经由TLC(微处理)监控该反应,并且随后在低温下使用20%NaOH小心地调整到pH=7-8。分离出该有机相,洗涤,干燥并蒸发。通过柱色谱法(EA:H 9:1)分离形成的两种异构体。用热的庚烷通过搅拌再次洗涤获得的产物,得到15g(37%)纯度>99.5%的白色固体产物。

[0209] 6)合成5,8-双联苯-4-基-13,13-二甲基-8,13-二氢-5H-5,8-二氮杂茚并[1,2-a]蒽A

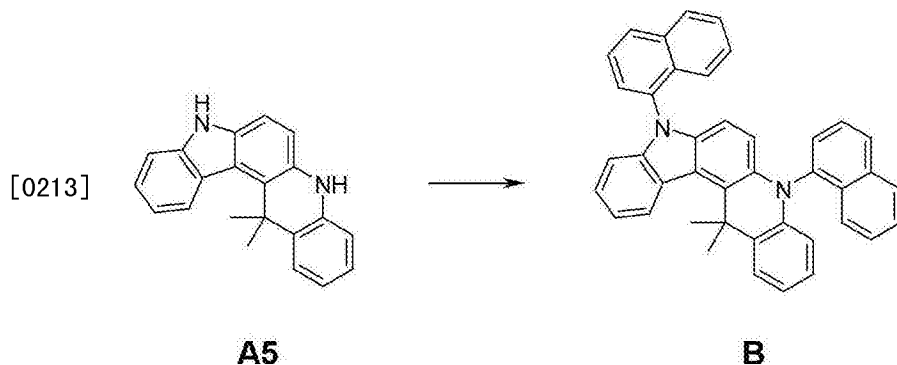
[0210]

**A**

[0211] 将15g(50.3mmol)胺A5溶解在脱气的甲苯中,并且加入29.2g(125.7mmol)4-溴联苯。随后加入3.5ml(3.52mmol,在甲苯中1M)三叔丁基膦、0.45g(2.01mmol)PdOAc₂和14.4g(150.8mmol)NaOtBu。将所述混合物在回流下加热约4小时,并且,如有必要则再次加入4-溴联苯。该反应溶液放置冷却,并且加入水,由此沉淀出灰白的沉淀产物。从邻二氯苯中结晶

粗产物,得到20.3g(66.9%)纯度为99.99%的微黄色固体产物。

[0212] B)二甲基-5,8-二萘-1-基-8,13-二氢-5H-5,8-二氮杂茛并[1,2-a]萘B



[0214] 将三叔丁基膦(2.4ml在甲苯中1M的溶液)、叔丁醇钠(9.7g,101mmol)和乙酸钡(0.3g,1.3mmol)加入到13,13-二甲基-8,13-二氢-5H-5,8-二氮杂茛并[1,2-a]萘A5(10.0g,34mmol)和1-溴萘(17.4g,84mmol)在脱气二甲苯(200ml)的溶液中,并且在回流下将所述混合物加热2小时。在所述反应混合物冷却到室温之后,过滤出沉淀的固体,并且在索氏抽提器中用庚烷提取。随后从甲苯中重结晶粗产物四次,并且在真空下通过升华提纯两次($p=5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T=270^{\circ}\text{C}$)。

[0215] 产率:6.6g(12mmol),理论值的35%,根据HPLC的纯度>99.9%,无色固体。

[0216] II. 器件实施例

[0217] 通过依据W0 04/058911的一般方法来制造本发明的OLED和现有技术的OLED,在此处根据所述条件(层厚度的改变,材料)调整所述方法。

[0218] 在以下的实施例C1至I5(见表1和2)中,提出了多种OLED的数据。为改进处理,将涂覆有厚度为150nm的结构化ITO(氧化铟锡)的玻璃板,涂覆20nm的PEDOT(聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩)),通过从水中旋涂施加;购买自H.C.Starck,Goslar,德国)。这些涂覆的玻璃板形成了向其施加OLED的基底。所述OLED基本上具有以下的层结构:基底/任选的空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/任选的中间层(IL)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/任选的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)和最后的阴极。所述阴极由厚度为100nm的铝层形成。所述OLED的确切结构显示于表1中。制造所述OLED所需要的材料显示于表3中。

[0219] 在真空中通过热气相沉积施加所有的材料。所述发光层在此处总是由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)组成,所述一种或多种基质材料通过以某一比例共蒸发与所述发光掺杂剂混和。此处表述例如ST1:TEG1(90%:10%)意思是材料ST1以90%的体积比存在于所述层中,而TEG1以10%的比例存在于所述层中。类似地,所述电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。

[0220] 通过标准方法表征所述OLED。为此目的,确定电致发光光谱,电流效率(按cd/A计量),功率效率(按lm/W计量)和外部量子效率(EQE,按百分数计量),其作为发光密度的函数从电流/电压/发光密度特性线(IUL特性线)计算,以及寿命。以1000cd/m²的发光密度确定电致发光光谱,并且由此计算CIE 1931的x和y色度坐标。表2中的表述U1000表示对于1000cd/m²的发光密度所需要的电压。CE1000和PE1000分别表示在1000cd/m²下实现的电流和功率效率。最后,EQE1000是在1000cd/m²的工作发光密度下的外量子效率。寿命LT定义为在恒流下运行时从初始发光密度L0下降到某一比例L1之后所经历的时间。在表2中的表述

$L_0=4000\text{cd/m}^2$ 和 $L_1=80\%$ 意思是在LT列中指明的寿命对应于相应OLED初始发光密度从 4000cd/m^2 下降到 3200cd/m^2 之后所经历的时间。借助于本领域普通技术人员已知的换算公式,所述寿命的值可转化为对于其它初始发光密度的值。在此处对于初始发光密度为 1000cd/m^2 的寿命是通常提供的数值。

[0221] 对于多种OLED的数据总结在表2中。实施例C1-C3是根据现有技术的对比例,而实施例I1-I5显示了包含本发明材料的OLED的数据。

[0222] 为了说明本发明化合物的优点,下文更详细地解释了一些实施例。然而,应该指出,这仅仅代表对表2中所示数据的选择。

[0223] 本发明的化合物作为空穴传输材料的用途

[0224] OLED C1-C3是根据现有技术的对比例,其中使用了空穴传输材料SpA1和SpNPB。实施例I1-I5显示其中使用本发明化合物A和B的OLED的数据。

[0225] 与现有技术相比较,在蓝色荧光OLED中使用化合物B导致工作电压降低0.3V,这导致在电流效率基本上没有变化的情况下功率效率从7.1增加到7.5lm/W。通过使用化合物B,寿命从210小时增加到240小时(实施例C1、I2)。

[0226] 在绿色磷光OLED中,使用本发明化合物同样导致在电压和功率效率方面的改进。尤其在没有任何HATCN作为中间层的情况下,使用化合物A代替SpA1导致基本上15%的功率效率的明显增加,同时寿命也从360小时增加到410小时(实施例C3、I5)。

[0227] 因此,在OLED的空穴传输侧上使用本发明化合物导致了在工作电压、功率效率和寿命方面的改进。

[0228] 本发明化合物作为掺杂剂的用途

[0229] 在OLED的发光层中使用化合物B导致蓝色发光。在厚度为100nm的铝层作为阴极的情况下,使用HATCN 5nm/SPA1 140nm/NPB20nm/M1:B(95%:5%)30nm/ST1:LiQ(50%:50%)20nm层结构导致CIE $x/y=0.15/0.09$ 的深蓝色色度坐标和在 1000cd/M^2 下5.2%的外量子效率。对于 1000cd/m^2 的发光密度,工作电压是4.5V。

[0230] 表1:OLED的结构

[0231]

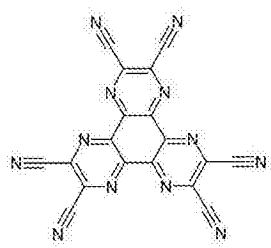
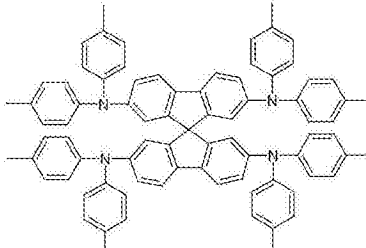
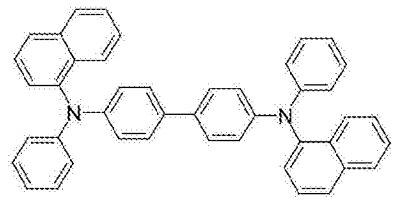
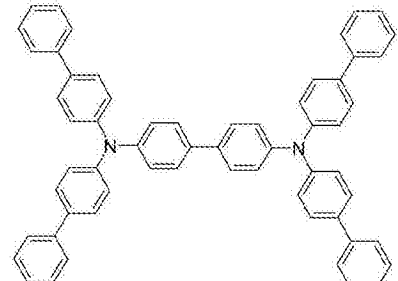
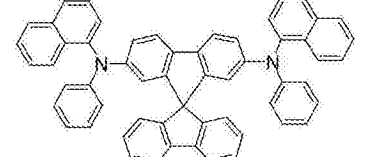
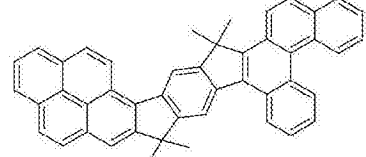
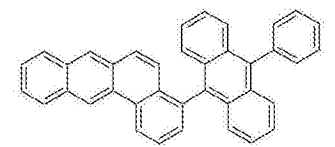
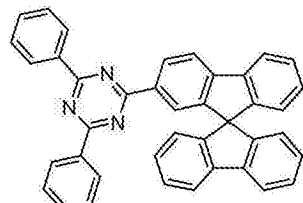
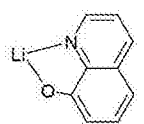
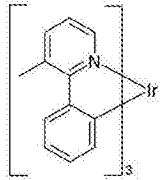
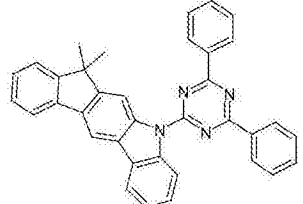
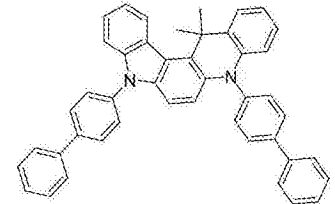
实施例	HIL 厚度	HTL 厚度	IL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度
C1	HATCN 5nm	SpNPB 40nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm
C2	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm
C3	---	SpA1 70nm	---	BPA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40 nm
I1	HATCN 5nm	A 40nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm
I2	HATCN 5nm	B 40nm	---	NPB 20nm	M1:D1 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm
I3	---	A 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm
I4	---	B 70nm	HATCN 5nm	BPA1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm
I5	---	A 70nm	---	BPA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40 nm

[0232] 表2:OLED的数据

[0233]

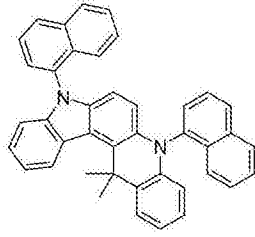
实施 例	UI1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y	L0 (cd/m ²)	L1 %	LT (小时)
C1	4.3	9.8	7.1	7.6%	0.14/0.16	6000	50	210
C2	4.2	52	39	14.5%	0.36/0.60	4000	80	330
C3	3.8	54	45	14.9%	0.36/0.60	4000	80	360
I1	4.2	9.9	7.4	7.7%	0.14/0.16	6000	50	200
I2	4.0	9.5	7.5	7.4%	0.14/0.16	6000	50	240
I3	4.0	52	41	14.3%	0.36/0.60	4000	80	340
I4	3.9	53	43	14.6%	0.36/0.60	4000	80	360
I5	3.4	55	51	15.3%	0.36/0.60	4000	80	410

[0234] 表3:用于OLED的材料的结构式

	
<p>HATCN</p>	<p>SpA1 (现有技术)</p>
	
<p>NPB</p>	<p>BPA1</p>
	
<p>SpNPB (现有技术)</p>	<p>D1</p>
	
<p>M1</p>	<p>ST1</p>
	
<p>LiQ</p>	<p>TEG1</p>
	
<p>ICI</p>	<p>A</p>

[0235]

[0236]

**B**