



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102725268 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201080062377. X

CO7D 401/14(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 17

CO7D 403/14(2006. 01)

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

102010005697. 9 2010. 01. 25 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/007740 2010. 12. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/088877 DE 2011. 07. 28

(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 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

克里斯托夫·普夫卢姆

康斯坦策·布罗克

(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 张爽 郭国清

(56) 对比文件

CN 1623990 A, 2005. 06. 08,

EP 1672713 A1, 2006. 06. 21,

WO 03058667 A1, 2003. 07. 17,

US 20080079354 A1, 2008. 04. 03,

CN 101547900 A, 2009. 09. 30,

CN 101417996 A, 2009. 04. 29,

CN 101346408 A, 2009. 01. 14,

Zuoquan Jiang,

等. Diarylmethylene-bridged

4, 40-(bis(9-carbazolyl))biphenyl:

morphological stable host material for

highly efficient electrophosphorescence.

《Journal of Materials Chemistry》. 2009, 第19

卷第 7661-7665 页, 具体参见第 7663 页.

审查员 王沙沙

(51) Int. Cl.

CO7D 209/86(2006. 01)

CO7D 265/34(2006. 01)

CO7D 413/14(2006. 01)

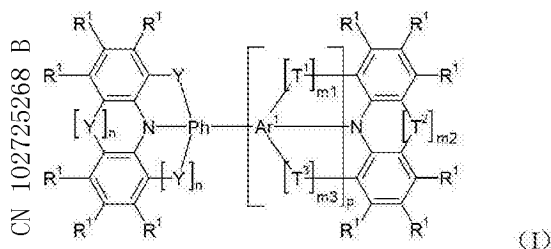
权利要求书2页 说明书91页

(54) 发明名称

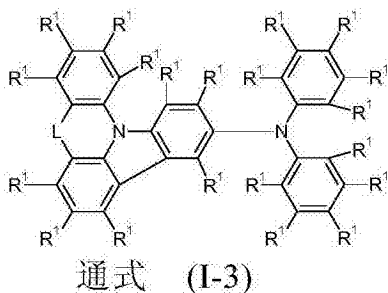
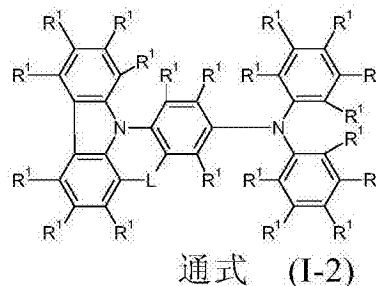
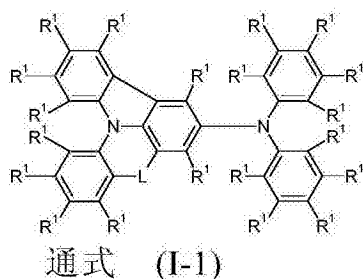
用于电子器件的化合物

(57) 摘要

本发明涉及通式 (I) 的化合物和其在有机电子器件中的用途, 以及包括优选作为空穴传输材料和 / 或特别是与另外的基质材料结合作为基质材料的通式 (I) 化合物的有机电子器件。



1. 通式(I-1)、(I-2)和(I-3)的化合物



其中以下适用于存在的符号和标记：

L是C(R²)₂；

R¹在每次出现时相同或不同地选自H,F,CN,Si(R³)₃,或具有1至20个C原子的直链烷基基团或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基基团,它们每个可被一个或多个基团R³取代,或具有5至30个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,它们在每种情况下可被一个或多个基团R³取代；

R²在每次出现时相同或不同地选自H,具有1至8个碳原子的直链烷基基团,具有3至8个碳原子的支链烷基基团或具有6至18个碳原子的芳基基团,其中所述基团每一个可被一个或多个基团R³取代；

R³在每次出现时相同或不同地选自H,F,CN,Si(R⁴)₃,N(R⁴)₂,或具有1至20个C原子的直链烷基基团,或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基基团,它们每个可被一个或多个基团R⁴取代,或具有5至30个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,它们在每种情况下可被一个或多个基团R⁴取代；

R⁴在每次出现时相同或不同地是H,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,其中另外,一个或多个H原子可被F代替。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于必须存在至少一个代表被一个或多个基团R³取代的具有6至10个碳原子芳基基团的基团R²。

3. 制剂,其包括至少一种权利要求1至2中的任一项所述的化合物和至少一种溶剂。

4. 制备根据权利要求1至2中的任一项所述的化合物的方法,其特征在于至少进行一种闭环反应以引入桥连基团L,和其特征在于所述闭环反应包括将羧酸酯基团或乙酰基基团转化成碳桥基。

5. 根据权利要求1至2中的任一项所述的化合物在电子器件中的用途。

6. 电子器件,其包括至少一种根据权利要求1至2中的任一项所述的化合物,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)、有机光学探测器、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)。

7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至2中的任一项所述的化合物用作空穴传输层或空穴注入层中的空穴传输材料和/或在发光层中用作基质材料。

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,和其在电子器件中的用途,和包括这些化合物的电子器件。

背景技术

[0002] 正在开发许多不同的电子器件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的化合物可以用作功能材料的有机电致发光器件(OLED)的结构。

[0004] 关于有机电致发光器件的性能数据,仍有进一步改进的必要,特别是广泛的商业用途。在这一点上特别重要的是寿命,有机电致发光器件的效率和工作电压,和实现的色值。特别是在发蓝色光的电致发光器件的情况下,这对于器件寿命的改进是可能的。

[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的玻璃化转变温度,而且在不分解的情况下可升华。

[0006] 此外,现有技术中空穴传输材料情况中的电压通常随着空穴传输层的层厚度增加。在实践中,通常希望空穴传输层具有更大的层厚度,但这通常产生更高的工作电压和更差的性能数据的后果。在这一点上,需要新颖的具有高电荷载流子迁移率的空穴传输材料,能够使较厚的空穴传输层实现略微的工作电压增加。

[0007] 现有技术中芳基胺衍生物已知作为空穴传输和空穴注入材料。该类型基于茚并芴的材料例如公开在WO 06/100896和WO 06/122630中。上面描述的茚并芴胺存在加工性方面的缺点: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具有低的电子稳定性,这导致包括该化合物电子器件短的寿命。在这一点上需要进一步改进。

[0008] 此外,需要用于电子器件的可选的基质材料。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。在这一点上仍有改进的可能,特别是在材料的寿命和玻璃化转变温度方面。此外,需要改进包括所讨论材料的电子器件的工作电压。

[0010] 此外,酮(WO 04/093207),氧化磷,砷(WO 05/003253)和三嗪化合物,例如三嗪基螺二芴(参看申请WO 05/053055和申请WO10/015306和WO 10/072300),用作磷光发光体的基质材料。特别是对于酮可实现低工作电压和长寿命。在这一点上仍有改进的可能,特别是在包括二酮化物配体例如乙酰丙酮化物的金属络合物的效率和相容性方面。

[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。在这一点上仍需要改进,特别是在工作电压及化学稳定性方面的改进。纯粹地有机化合物通常比这些金属络合物更加稳定。因此,一些金属络合物对水解敏感,使得处理所述络合物更加困难。

[0023] 通式(I)

[0024] 其中以下适用于存在的符号和标记:

[0025] Y在每次出现时相同或不同地是单键、 BR^2 、 $C(R^2)_2$ 、 $R^2C=CR^2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 PR^2 、 POR^2 或 NR^2 ,其中存在至少一个代表单键的基团Y;

[0026] T^1 、 T^2 、 T^3 在每次出现时相同或不同地是单键、 BR^2 、 $C(R^2)_2$ 、 $R^2C=CR^2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 PR^2 、 POR^2 或 NR^2 ;

[0027] Ph是苯基基团,其可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0028] Ar^1 是具有6至30个芳族环原子的芳族环系,其可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0029] R^1 、 R^2 在每次出现时相同或不同地是H,D,F,Cl,Br,I,CHO, $N(R^3)_2$, $C(=O)R^3$, $P(=O)(R^3)_2$, $S(=O)R^3$, $S(=O)_2R^3$, $CR^3=C(R^3)_2$,CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 ,OH,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,它们每个可被一个或多个基团 R^3 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^3 、 O 、 S 或 $CONR^3$ 代替,和其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替,或具有5至60个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系,在每种情况下它们可被一个或多个非芳族基团 R^3 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,它们可被一个或多个非芳族基团 R^3 取代,或这些体系的组合,其中两个或更多个基团 R^1 和/或 R^2 可以彼此连接并可以形成单或多环的脂族或芳族环系;

[0030] R^3 在每次出现时相同或不同地是H,D,F,Cl,Br,I,CHO, $N(R^4)_2$, $C(=O)R^4$, $P(=O)(R^4)_2$, $S(=O)R^4$, $S(=O)_2R^4$, $CR^4=C(R^4)_2$,CN, NO_2 , $Si(R^4)_3$, $B(OR^4)_2$, OSO_2R^4 ,OH,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,它们每个可被一个或多个基团 R^4 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^4C=CR^4$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^4 、 O 、 S 或 $CONR^4$ 代替,和其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替,或具有5至60个芳族环原子的单或多环的芳族或杂芳族环系,在每种情况下它们可被一个或多个非芳族基团 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,它们可被一个或多个非芳族基团 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单或多环的脂族或芳族环系;

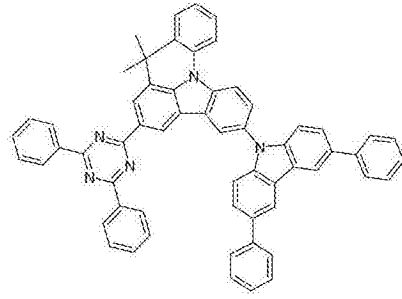
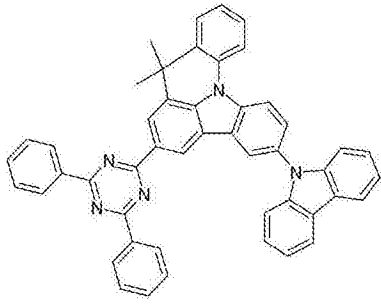
[0031] R^4 在每次出现时相同或不同地是H,D,F,或具有1至20个C原子的脂族、芳族和/或杂芳族有机基团,其中另外,一个或多个H原子可被D或F代替;此处两个或更多个相同或不同的取代基 R^4 也可以彼此连接且可以形成单或多环的脂族或芳族环系;

[0032] n在每次出现时相同或不同地是0或1,其中n值总和等于1或2,和其中对于n=0,基团 R^1 被键合而不是基团Y;

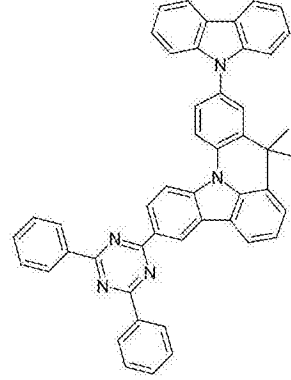
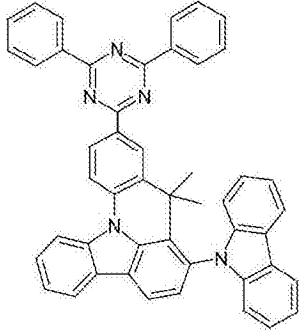
[0033] m_1 、 m_2 、 m_3 在每次出现时相同或不同地是0或1,其中,对于 m_1 、 m_2 或 $m_3=0$,基团 R^1 被键合而不分别是基团 T^1 、 T^2 或 T^3 ;

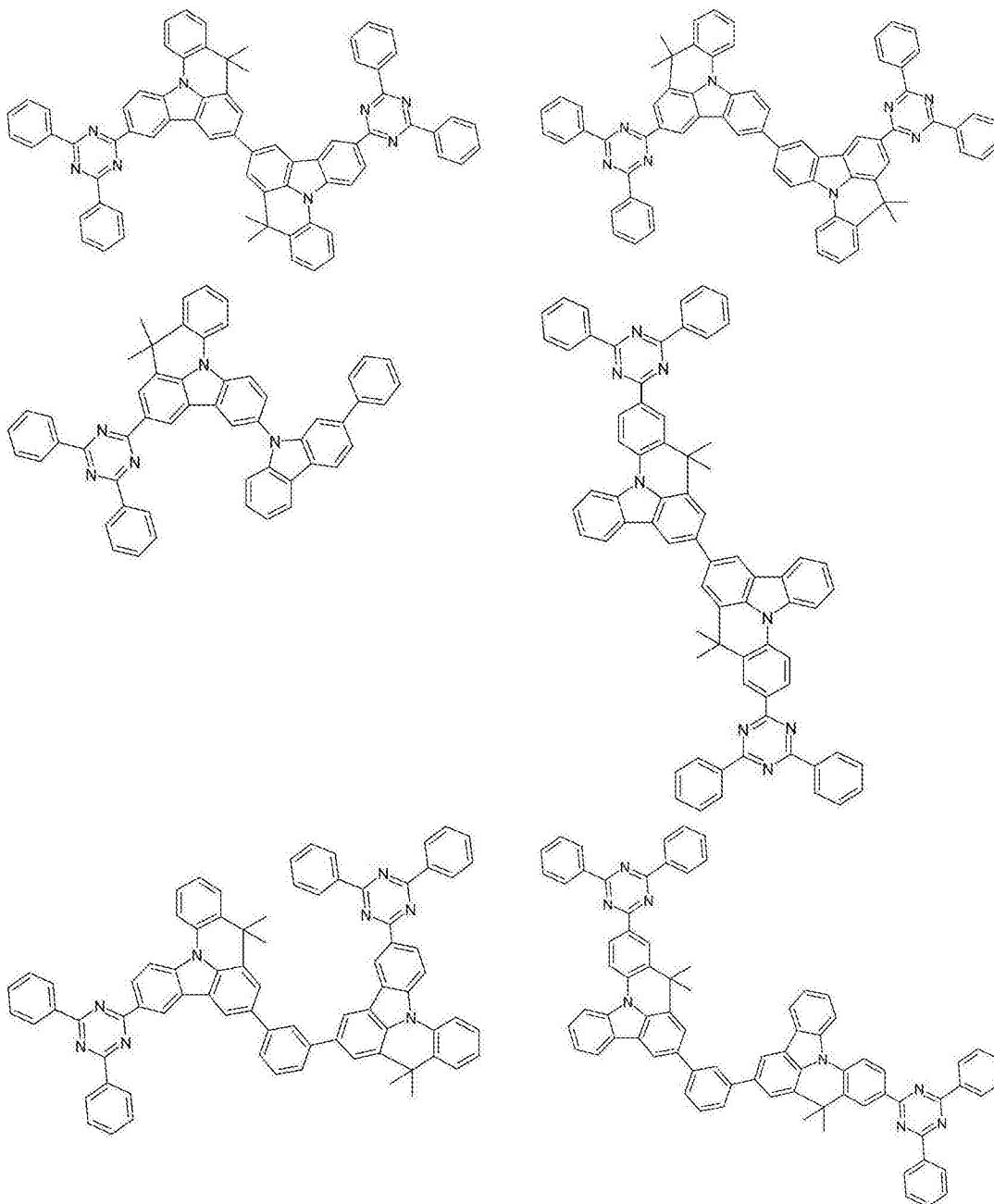
[0034] p等于0或1;

[0035] 其中排除以下结构:



[0036]





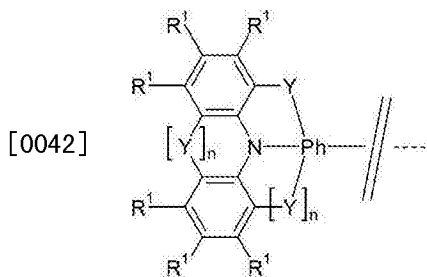
[0037]

[0038] 其中不超过一个代表通式 $N(R^3)_2$ 基团的基团 R^1 可以与通式(I)中单个的三芳基胺基团键合,其中 R^3 是芳基基团。

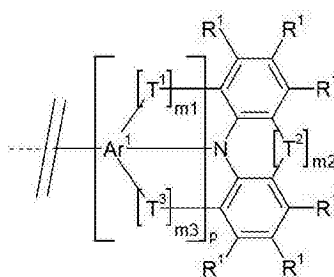
[0039] 在本发明的优选实施方式中,对于 $p=1$ 和 $m_1=m_3=0$,通式(I)化合物中的基团 T^2 不能代表单键。在本发明特别的优选实施方式中,在其中 p 等于1和标记 m_1 、 m_2 和 m_3 值总和等于1的情况下, T^1 、 T^2 和 T^3 不代表单键。在本发明另外的特别优选实施方式中,如果 $m_1=m_3=0$,通式(I)化合物中的基团 T^2 不能代表单键。

[0040] 以下更详细地解释不超过一个代表通式 $N(R^3)_2$ 基团的基团 R^1 可以与通式(I)中单个的三芳基氨基基团键合的条件,其中 R^3 是芳基基团。

[0041] 在上述定义的意义下,本发明化合物结构式中的左边部分(通式(Ia))和右边部分(通式(Ib))代表单个的三芳基氨基基团。

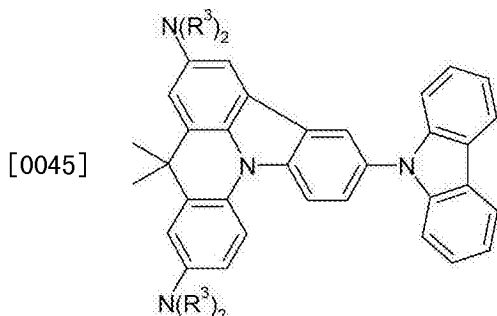


[0043] 通式(Ia)



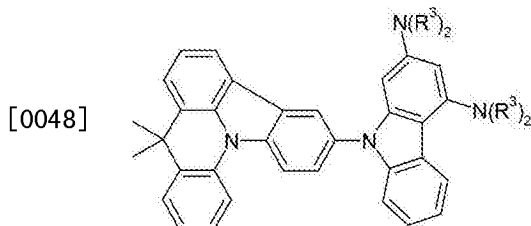
通式(Ib)

[0044] 例如,其中R³代表芳基基团的以下指出的通式代表不落入本申请权利要求范围内的化合物:

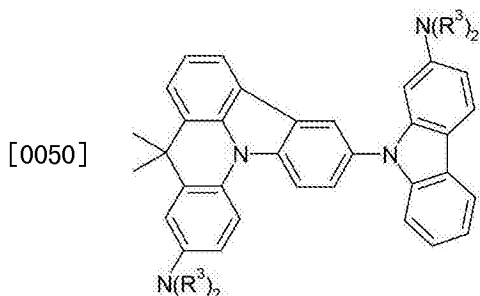


[0046] 如以上解释的,以上显示的通式表示的化合物中,两个基团N(R³)₂与单个的三芳基氨基基团键合,其中R³是芳基基团。

[0047] 该情形与以下其中R³代表芳基基团的通式的化合物相同:



[0049] 相反,其中R³代表芳基基团的以下通式的化合物被本申请权利要求保护:



[0051] 这是因为,在这种情况下,如以上解释的,单一基团N(R³)₂与单一三芳基氨基基团键合,其中R³代表芳基基团。

[0052] 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。此处的芳基基团或杂芳基基团被认为是指简单的芳族环,即苯,或简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噁吩等,或稠合(稠)的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉、吡嗪等。

[0053] 在本发明意义上的芳族环系在环系中包含6至60个C原子。在本发明意义上的杂芳

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。

[0057] 如果存在基团Y, 优选每个基团Y要与在与氮原子结合的键的邻位的基团Ph键合。

[0058] 此外, 如果存在基团 T^1 、 T^2 和 T^3 , 优选每个基团 T^1 、 T^2 和 T^3 要与在与氮原子结合的键的邻位的 Ar^1 键合。

[0059] 在本发明化合物的优选实施方式中, 最多存在2个代表单键的基团Y。特别优选, 确切地存在一个代表单键的基团Y。

[0060] 在本发明另外优选的实施方式中, n值的总和等于1。

[0061] 在本发明特别的优选实施方式中, 确切地一个基团Y代表单键, 确切地一个另外的基团Y选自 BR^2 、 $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 PR^2 、 POR^2 和 NR^2 。

[0062] 此外, 优选 T^1 、 T^2 和 T^3 在每次出现时相同或不同地选自单键、 $C(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 和 NR^2 。在这种情况下, R^2 优选选自H, D, 具有1至8个碳原子的直链烷基基团, 具有3至8个碳原子的支链烷基基团, 或具有6至10个碳原子的芳基基团, 其中所述基团每个可被一个或多个基团 R^3 取代。

[0063] 特别优选 T^1 、 T^2 和 T^3 在每次出现时是单键。此外, 此处优选, 与如上提及的 T^1 、 T^2 和 T^3 两个优选实施方式结合, 如果 $p=1$ 和 $m_1=m_3=0$, T^2 不代表单键。

[0064] 此外, 本发明优选

[0065] Y在每次出现时相同或不同地是单键、 $C(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 或 NR^2 , 其中存在至少一个代表单键的基团Y。

[0066] 在这种情况下, R^2 优选选自H, D, 具有1至8个碳原子的直链烷基基团, 具有3至8个碳原子的支链烷基基团, 或具有6至10个碳原子的芳基基团, 其中所述基团每个可被一个或多个基团 R^3 取代。

[0067] 在本发明的优选实施方式中, 标记 m_1 、 m_2 和 m_3 值总和等于2。

[0068] 在这种情况下, 根据本发明优选确切地两个基团 T^1 、 T^2 之一和 T^3 代表单键, 存在的两个基团 T^1 、 T^2 的另一个和 T^3 代表选自 $C(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 或 NR^2 的基团。在这种情况下, 此外优选n值总和同时等于1。

[0069] 在本发明另外优选的实施方式中, 标记 m_1 、 m_2 和 m_3 值总和等于1。与所述的优选实施方式结合, 在这种情况下优选存在的单个的基团 T^1 、 T^2 或 T^3 不代表单键。

[0070] 在本发明另外优选的实施方式中, 所有的标记 m_1 、 m_2 和 m_3 等于零。

[0071] 此外, R^1 优选不是基团 $N(R^3)_2$, 其中 R^3 是芳基基团。

[0072] R^1 再次进一步优选在每次出现时相同或不同地选自 H, D, F, CN, $Si(R^3)_3$ 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, 它们每个可被一个或多个基团 R^3 取代, 其中一个或多个相邻的或非相邻的 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 30 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团, 它们在每种情况下可被一个或多个基团 R^3 取代。

[0073] 基团 R^2 优选在每次出现时相同或不同地选自 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, 它们每个可被一个或多个基团 R^3 取代, 其中一个或多个相邻的或非相邻的 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 30 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团, 它们在每种情况下可被一个或多个基团 R^3 取代。

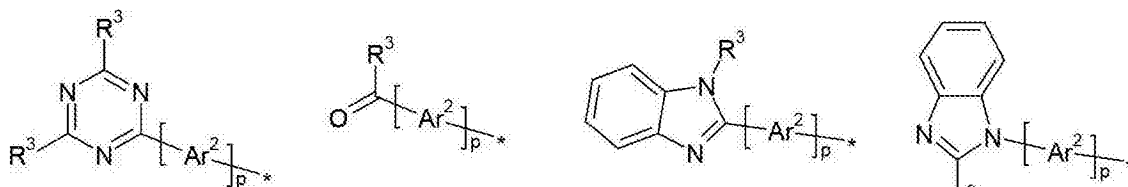
[0074] R^2 特别优选在每次出现时相同或不同地选自 H, D, 具有 1 至 8 个碳原子的直链烷基基团, 具有 3 至 8 个碳原子的支链烷基基团, 或具有 6 至 18 个碳原子的芳基基团, 其中所述基团每个可被一个或多个基团 R^3 取代。 R^2 非常特别优选等于 H, D, 甲基或苯基。

[0075] 此外优选本发明的化合物必须包含至少一个基团 R^2 , 所述基团 R^2 代表被一个或多个基团 R^3 取代的具有 6 至 10 个碳原子的芳基基团。本发明的化合物特别优选包含至少一个基团 R^2 , 所述基团 R^2 代表被一个或多个基团 R^3 取代的苯基基团。

[0076] 此外优选两个或更多个基团 R^2 彼此形成环。特别优选两个基团 R^2 的成环形成螺环化合物。此外, 两个作为基团 $C(R^2)_2$ 的一部分的代表 Y、 T^1 、 T^2 、 T^3 或 L 的基团 R^2 特别优选形成螺环化合物。此处 L 如以下部分中之一所定义的。

[0077] 本发明优选基团 R^1 和 R^2 不代表以下通式 (A) 至 (G) 的结构:

[0078]

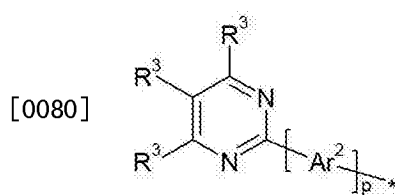


[0079] 通式(A)

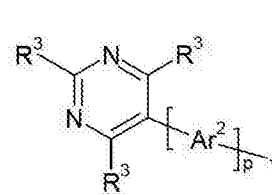
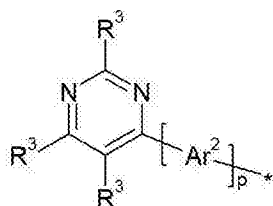
通式(B)

通式(C)

通式(D)



[0080]



[0081] 通式(E)

通式(F)

通式(G),

[0082] 其中以下适用于存在的符号和标记:

[0083] Ar^2 在每次出现时相同或不同地是具有 5-30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个非芳族基团 R^3 取代; 此处键合到同一 N 原子或 P 原子上的两个基团 Ar^2 也可以通过单键或选自 $N(R^3)$ 、 $C(R^3)_2$ 或 O 的桥连基彼此连接;

[0084] R^3 定义如上;

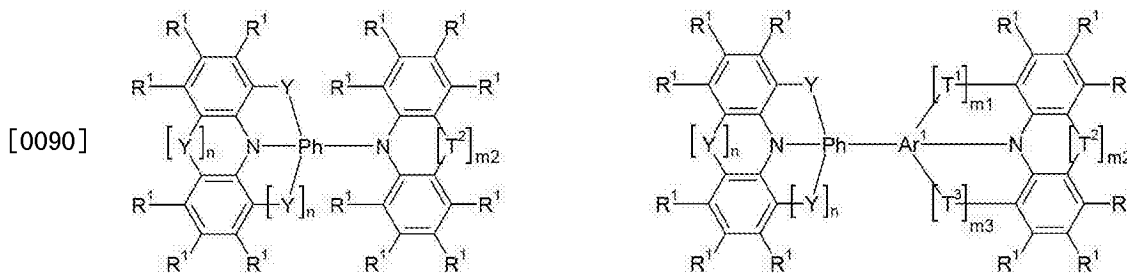
[0085] p 代表 0 或 1;

[0086] 符号*表示其中基团键合的位置。

[0087] 根据本发明此外优选基团R¹和R²彼此不连接。

[0088] 基团R³优选在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,Si(R⁴)₃,N(R⁴)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,它们每个可被一个或多个基团R⁴取代,其中一个或多个相邻的或非相邻的CH₂基团可被-C≡C-、R⁴C=CR⁴、Si(R⁴)₂、C=O、C=NR⁴、NR⁴、O、S、COO或CONR⁴代替,或具有5至30个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,它们在每种情况下可被一个或多个基团R⁴取代。

[0089] 本发明的通式(I)的化合物也可以表示为两个通式(II)和(III)之一:



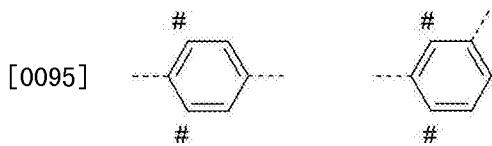
[0091] 通式(II)

通式(III),

[0092] 其中存在的符号和标记如以上指出的定义。

[0093] 对于通式(III)的化合物,如果m₁=m₃=0,优选基团T²不代表单键。

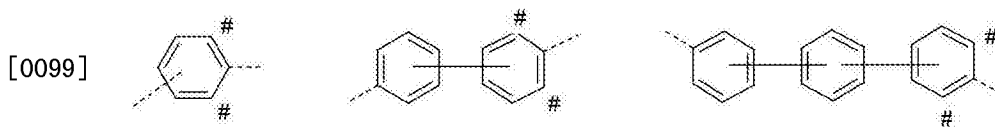
[0094] 基团Ph的优选实施方式符合通式(Ph-1)和(Ph-2):



[0096] 通式(Ph-1) 通式(Ph-2),

[0097] 通过虚线表示与两个氮原子结合的键,或与氮原子和与基团Ar¹结合的键,如果基团Y存在,则符号#标记与基团Y键合的位置,和其中该结构可被以上定义的基团R¹在所有的空位取代。

[0098] 基团Ar¹的优选实施方式符合以下的通式(Ar¹-1)至(Ar¹-7):



[0100] 通式(Ar¹-1)

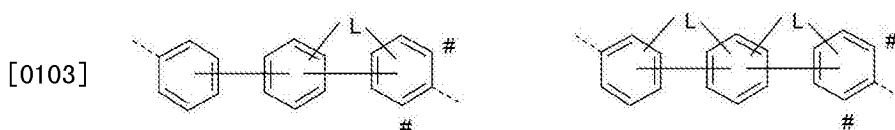
通式(Ar¹-2)

通式(Ar¹-3)



[0102] 通式(Ar¹-4)

通式(Ar¹-5)



[0104] 通式(Ar¹-6)

通式(Ar¹-7),

[0105] 其中

[0106] L在每次出现时相同或不同地选自 BR^2 、 $C(R^2)_2$ 、 $R^2C=CR^2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 PR^2 、 POR^2 和 NR^2 ;

[0107] 其中通过虚线表示与基团Ph和与氮原子结合的键,如果基团 T^1 、 T^2 或 T^3 存在,则符号#标记与基团 T^1 、 T^2 或 T^3 键合的位置,和其中所述基团可被以上定义的基团 R^1 在所有的空位取代。

[0108] 在本发明的优选实施方式中,

[0109] L在每次出现时相同或不同地选自 $C(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 和 NR^2 。

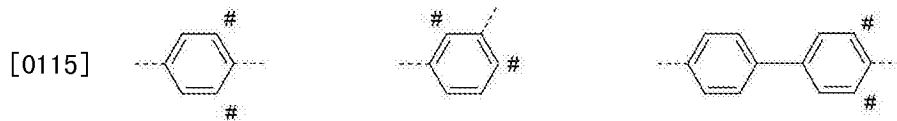
[0110] 在这种情况下, R^2 优选选自H,D,具有1至8个碳原子的直链烷基基团,具有3至8个碳原子的支链烷基基团,或具有6至10个碳原子的芳基基团,其中所述基团每个可被一个或多个基团 R^3 取代。

[0111] L非常特别优选在每次出现时相同或不同地选自 $C(R^2)_2$ 和 NR^2 。

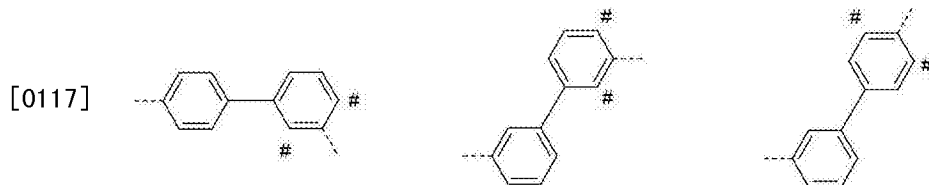
[0112] 在这种情况下, R^2 优选选自H,D,具有1至8个碳原子的直链烷基基团,具有3至8个碳原子的支链烷基基团,或具有6至10个碳原子的芳基基团,其中所述基团每个可被一个或多个基团 R^3 取代。

[0113] 根据本发明优选 Ar^1 代表具有6至20个芳族环原子的被一个或多个基团 R^1 取代的芳族环系。 Ar^1 特别优选是具有6至18个芳族环原子的只包括苯基基团并被一个或多个基团 R^1 取代的芳族体系。在本发明特别优选的实施方式中, Ar^1 是被一个或多个基团 R^1 取代的苯基基团。

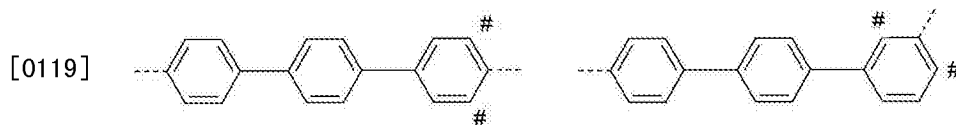
[0114] 基团 Ar^1 特别优选的实施方式符合以下通式(Ar^1 -8)至(Ar^1 -35):



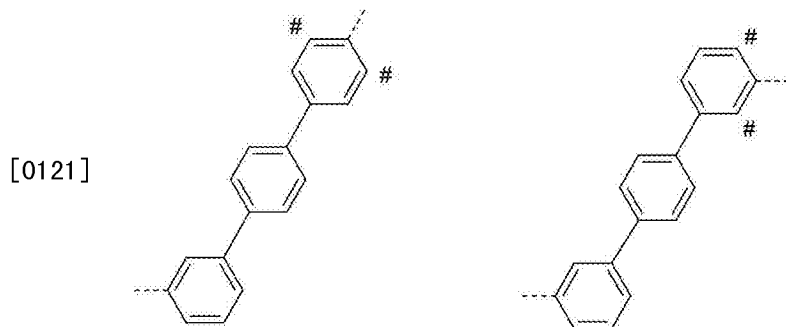
[0116] 通式(Ar^1 -8) 通式(Ar^1 -9) 通式(Ar^1 -10)

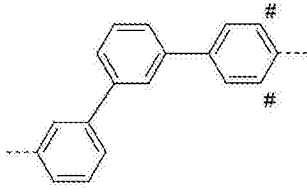


[0118] 通式(Ar^1 -11) 通式(Ar^1 -12) 通式(Ar^1 -13)

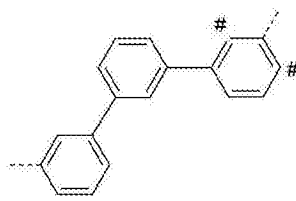
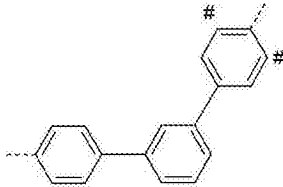


[0120] 通式(Ar^1 -14) 通式(Ar^1 -15)

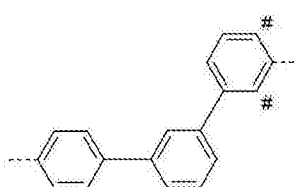
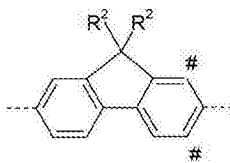


[0122] 通式(Ar¹-16)

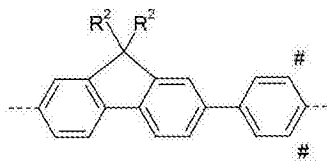
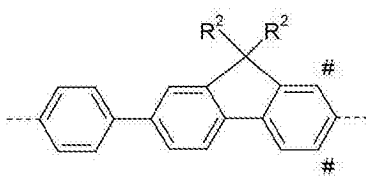
[0123]

通式(Ar¹-17)[0124] 通式(Ar¹-18)

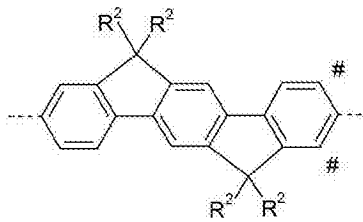
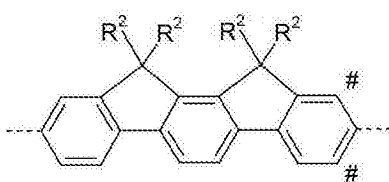
[0125]

通式(Ar¹-19)[0126] 通式(Ar¹-20)

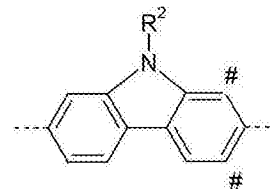
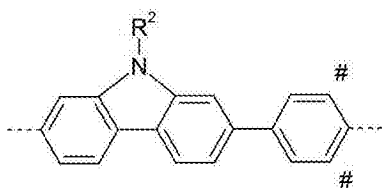
[0127]

通式(Ar¹-21)[0128] 通式(Ar¹-22)

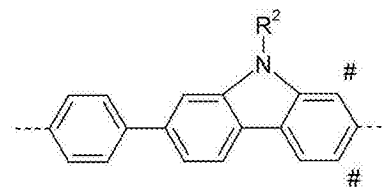
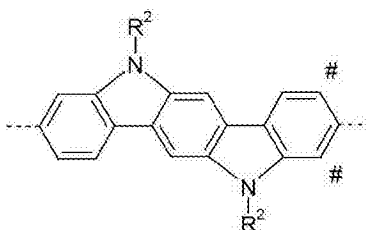
[0129]

通式(Ar¹-23)[0130] 通式(Ar¹-24)

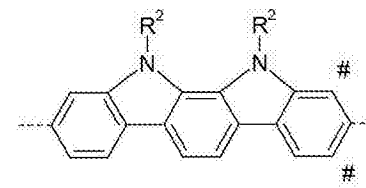
[0131]

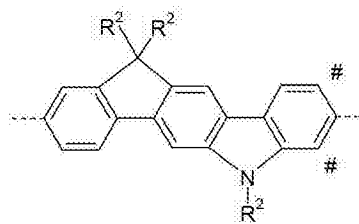
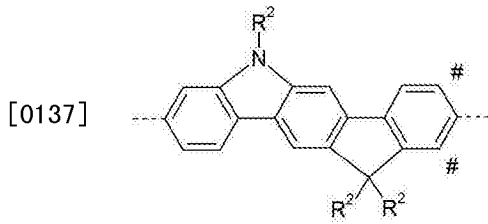
通式(Ar¹-25)[0132] 通式(Ar¹-26)

[0133]

通式(Ar¹-27)[0134] 通式(Ar¹-28)

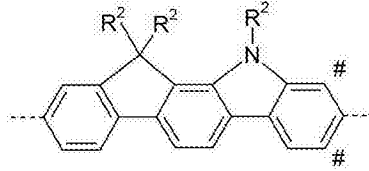
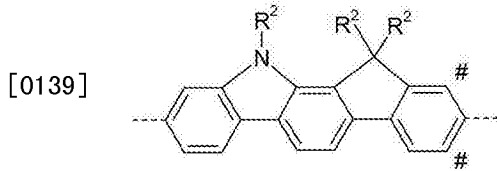
[0135]

通式(Ar¹-29)[0136] 通式(Ar¹-30)通式(Ar¹-31)



[0138] 通式(Ar¹-32)

通式(Ar¹-33)

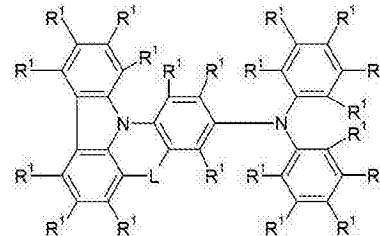
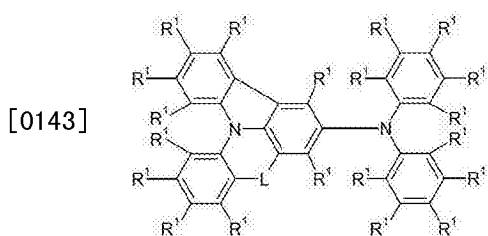


[0140] 通式(Ar¹-34)

通式(Ar¹-35),

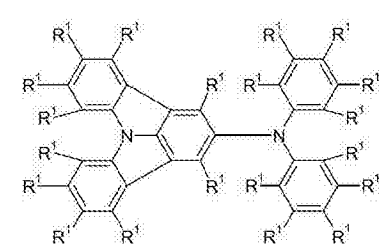
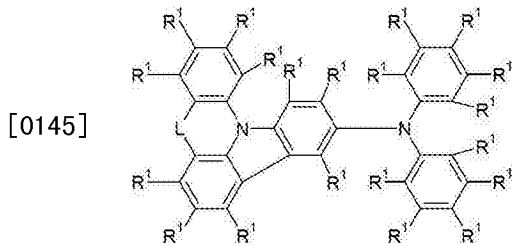
[0141] 其中通过虚线表示与基团Ph和与氮原子结合的键,如果存在基团T¹、T²或T³,符号#标记与基团T¹、T²或T³键合的位置,其中所述基团可被基团R¹在所有的空位上取代,和所述基团R¹可以彼此连接,且可以因此形成另外的脂族或芳族环。

[0142] 以下通式(I-1)至(I-55)表示本发明通式(I)化合物的特别优选的实施方式:



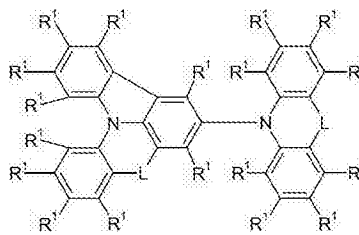
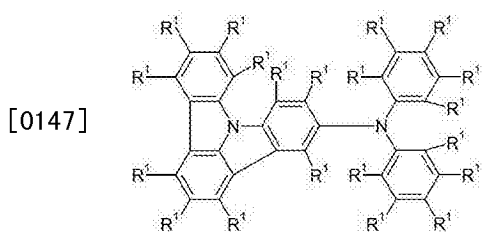
[0144] 通式(I-1)

通式(I-2)



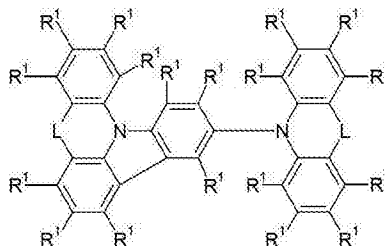
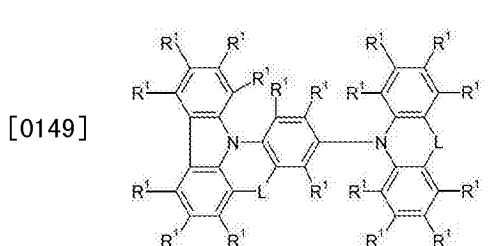
[0146] 通式(I-3)

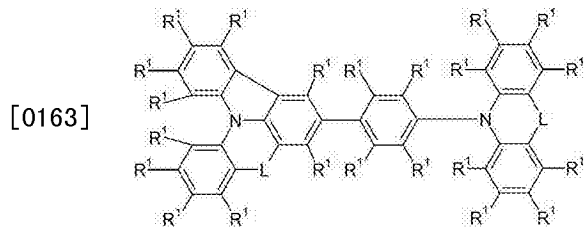
通式(I-4)



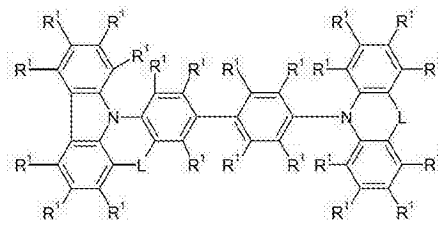
[0148] 通式(I-5)

通式(I-6)

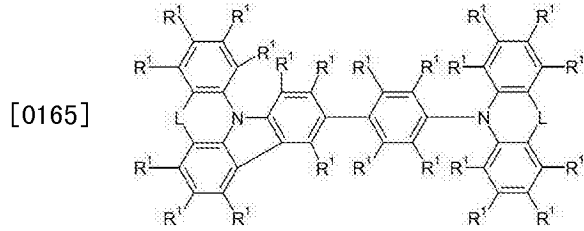




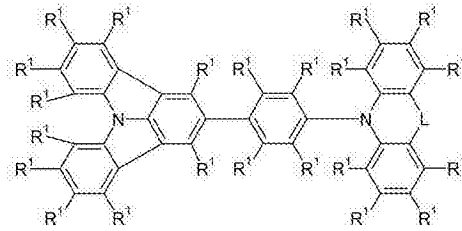
[0164] 通式(I-21)



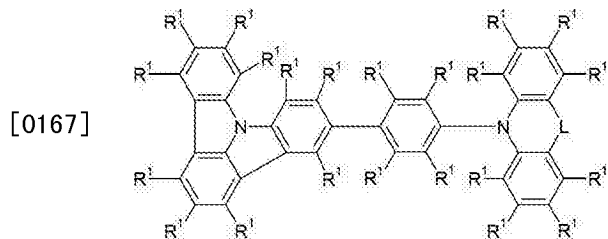
通式(I-22)



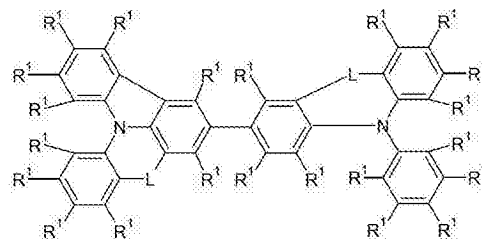
[0166] 通式(I-23)



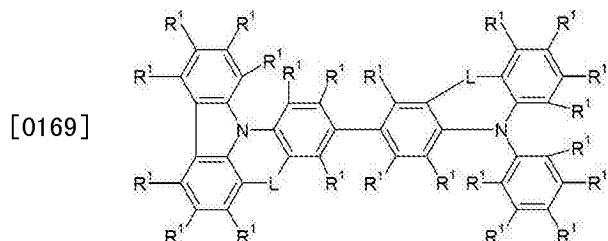
通式(I-24)



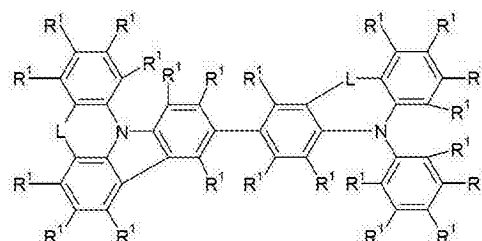
[0168] 通式(I-25)



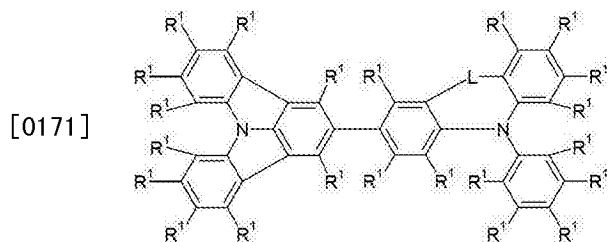
通式(I-26)



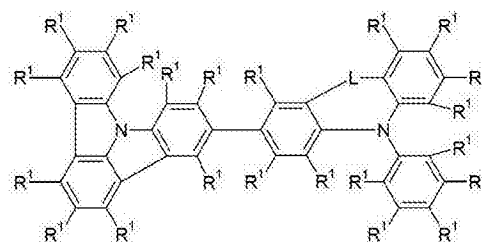
[0170] 通式(I-27)



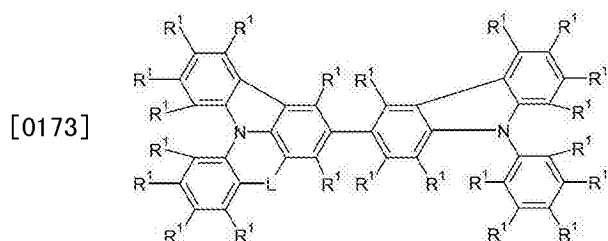
通式(I-28)



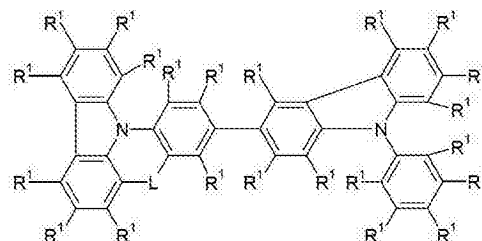
[0172] 通式(I-29)



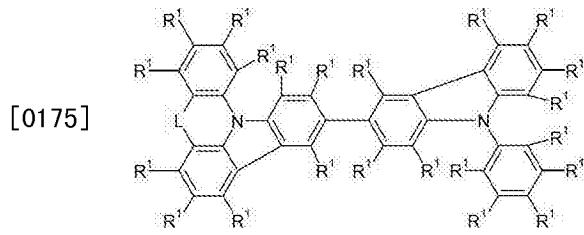
通式(I-30)



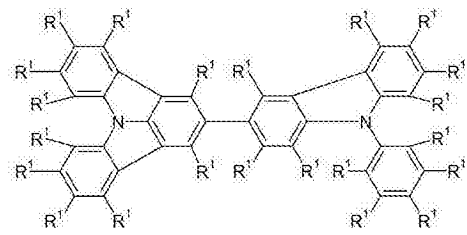
[0174] 通式(I-31)



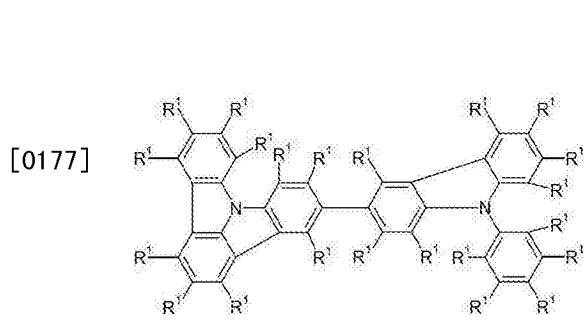
通式(I-32)



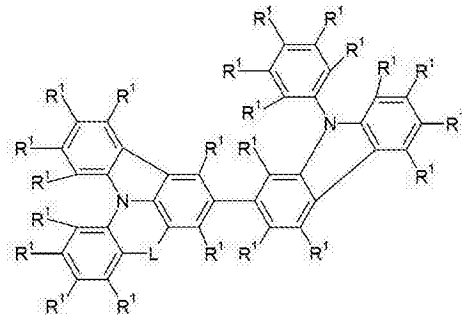
[0176] 通式(I-33)



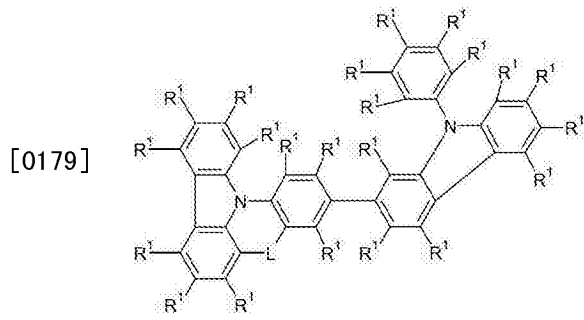
通式(I-34)



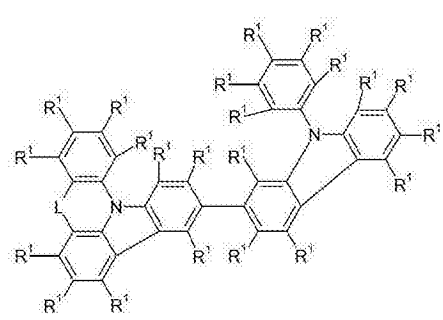
[0178] 通式(I-35)



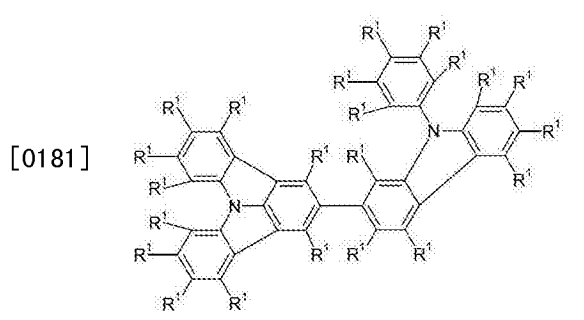
通式(I-36)



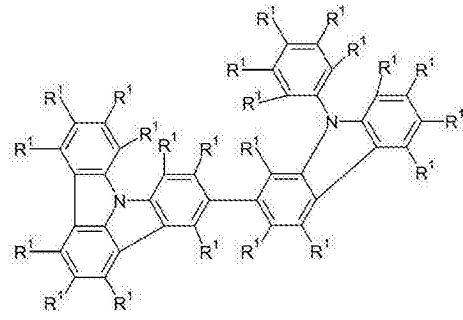
[0180] 通式(I-37)



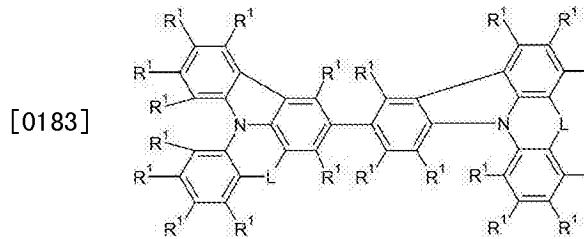
通式(I-38)



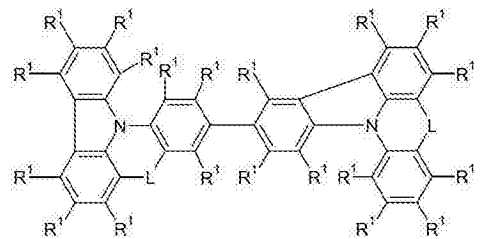
[0182] 通式(I-39)



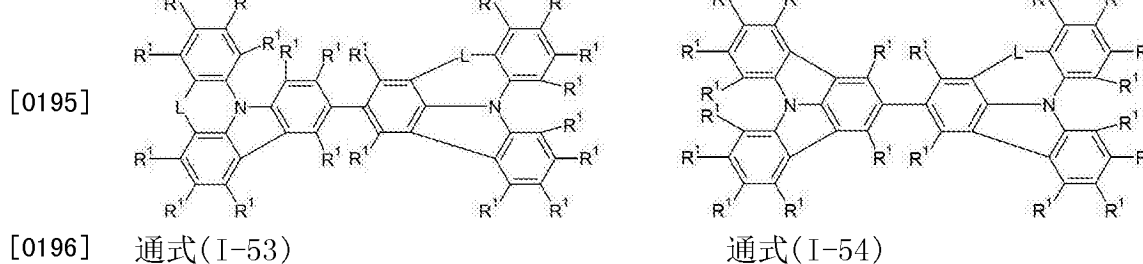
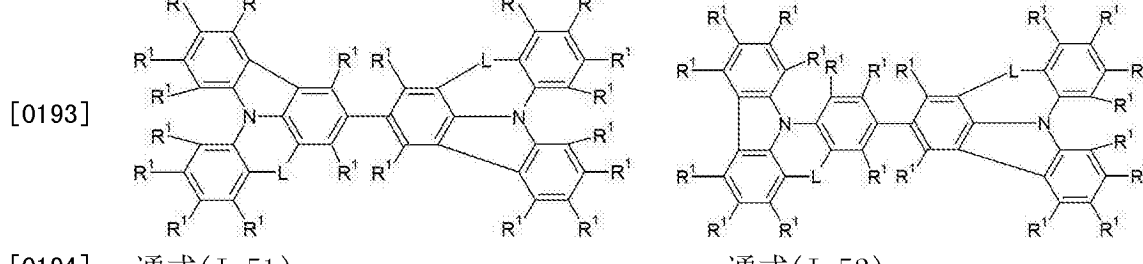
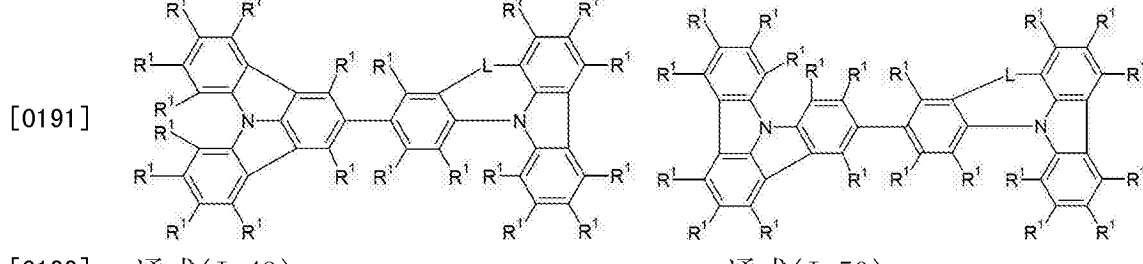
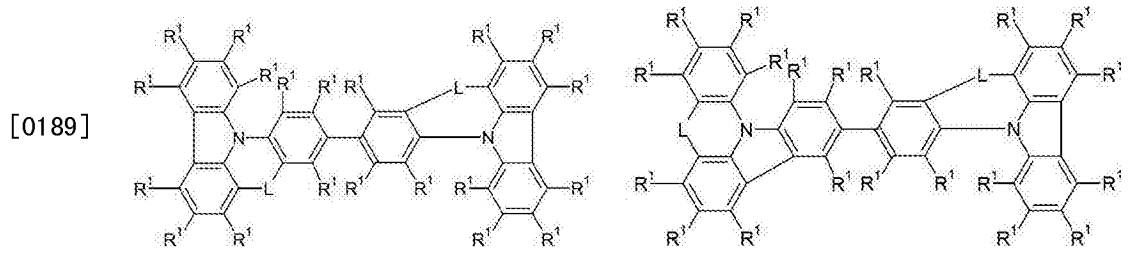
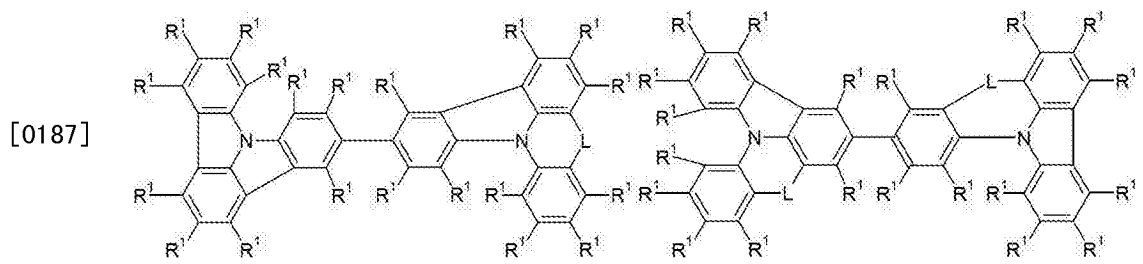
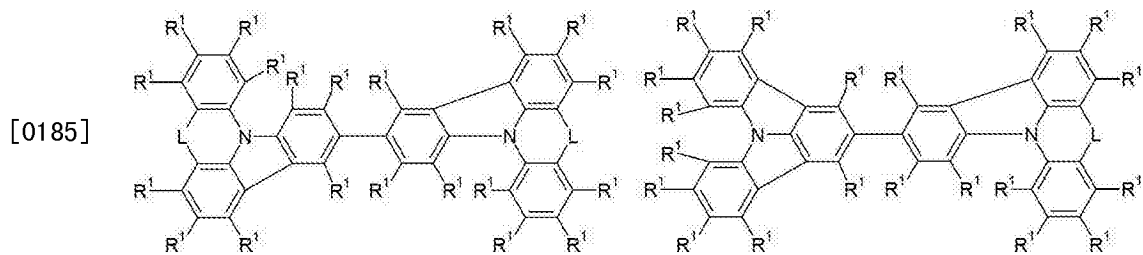
通式(I-40)



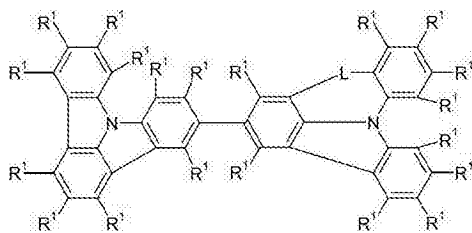
[0184] 通式(I-41)



通式(I-42)



[0197]



[0198] 通式(I-55),

[0199] 其中基团L和R¹如上所述定义。以上指出的通式中的L在每次出现时相同或不同地非常特别优选选自C(R²)₂和NR²。

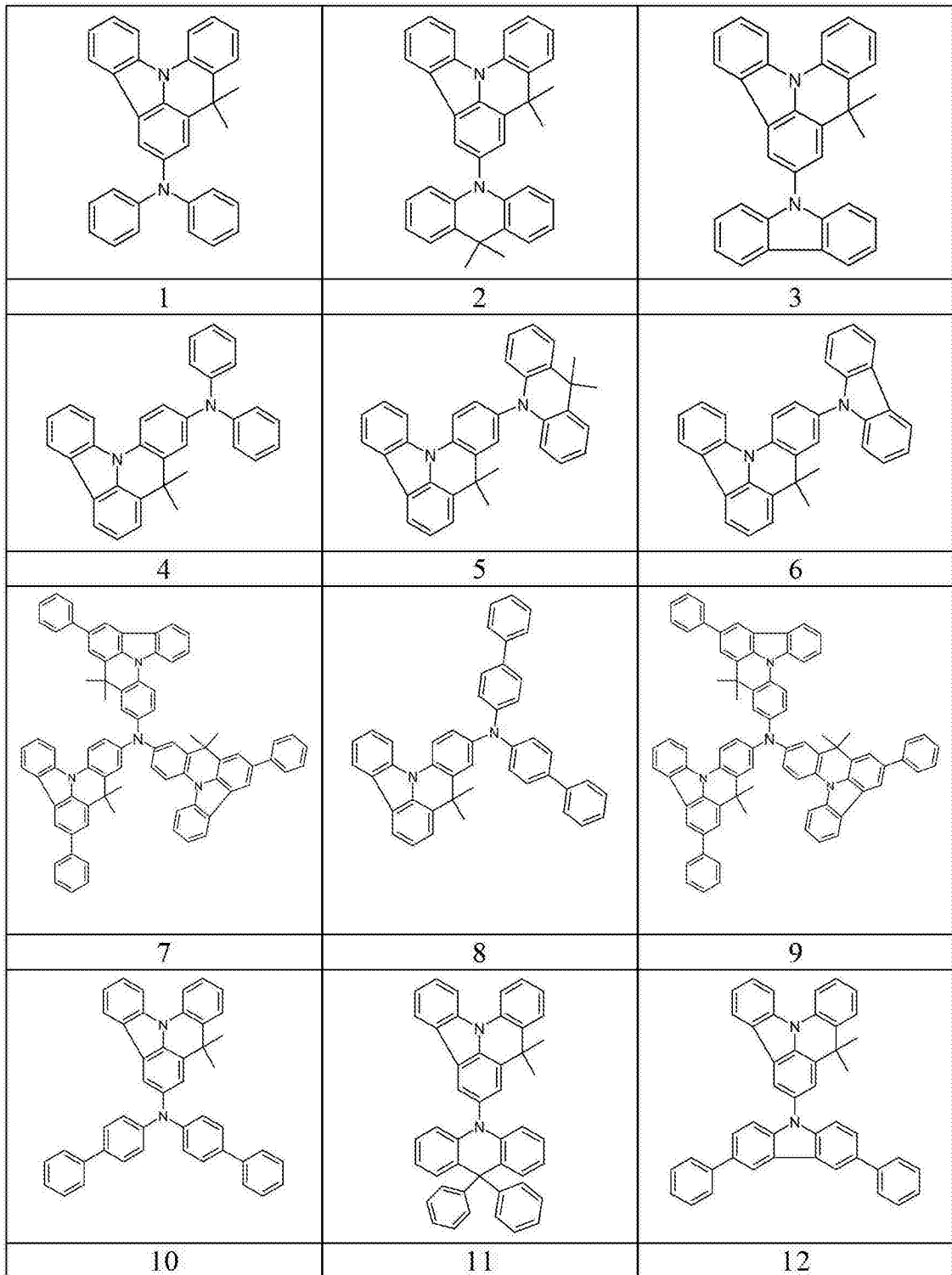
[0200] 在这种情况下, R²优选选自H, D, 具有1至8个碳原子的直链烷基基团, 具有3至8个碳原子的支链烷基基团, 或具有6至10个碳原子的芳基基团, 其中所述基团每个可被一个或多个基团R³取代。

[0201] 通常, 在本申请中提及的优选和特别的优选实施方式能够根据本发明依照要求彼此结合。

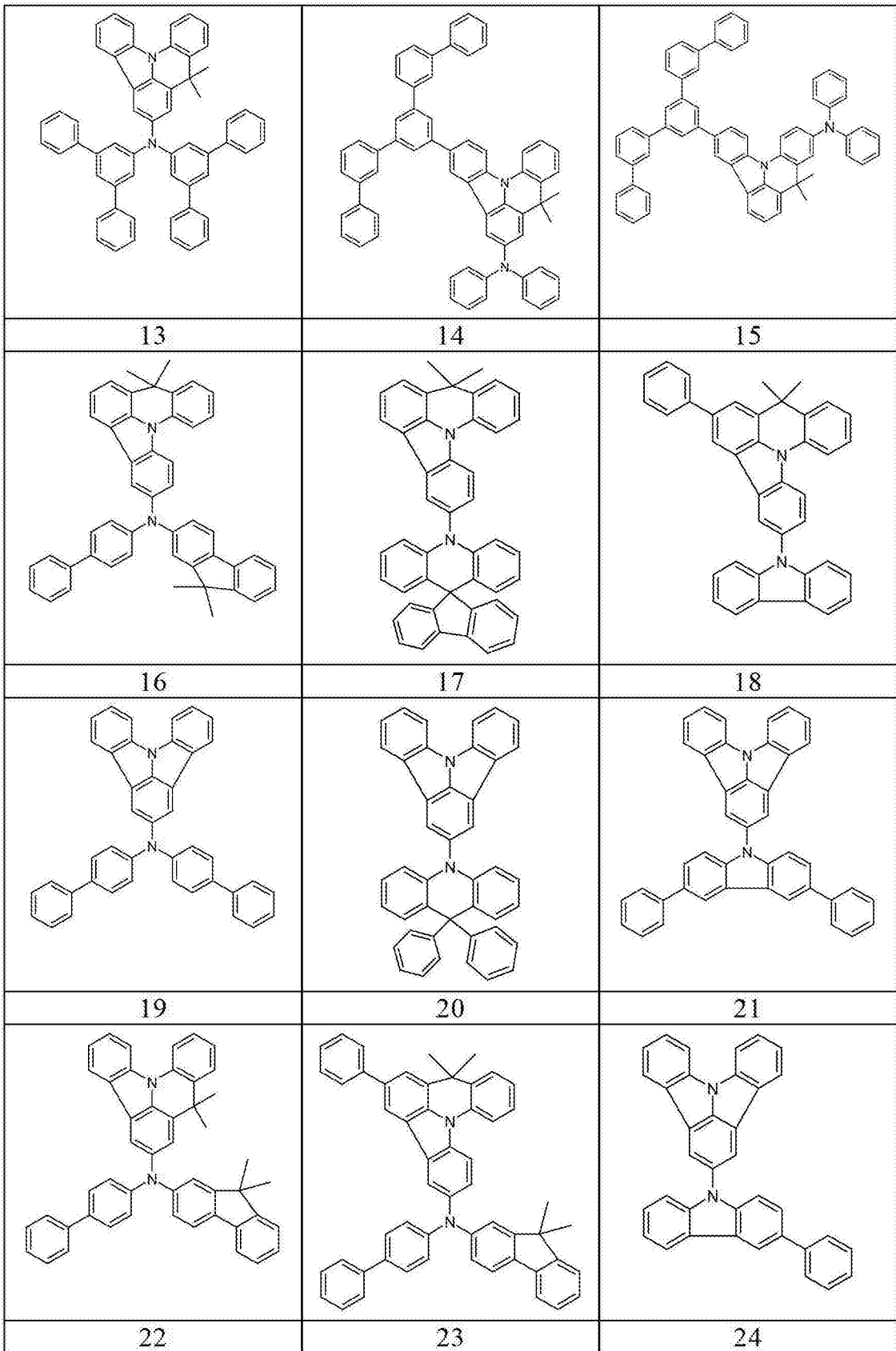
[0202] 特别是, 对于所述的优选实施方式, 优选Ar¹、R¹、Y、T¹、T²、T³和L彼此组合。

[0203] 通式(I)的优选化合物的例子是以下描绘的结构。

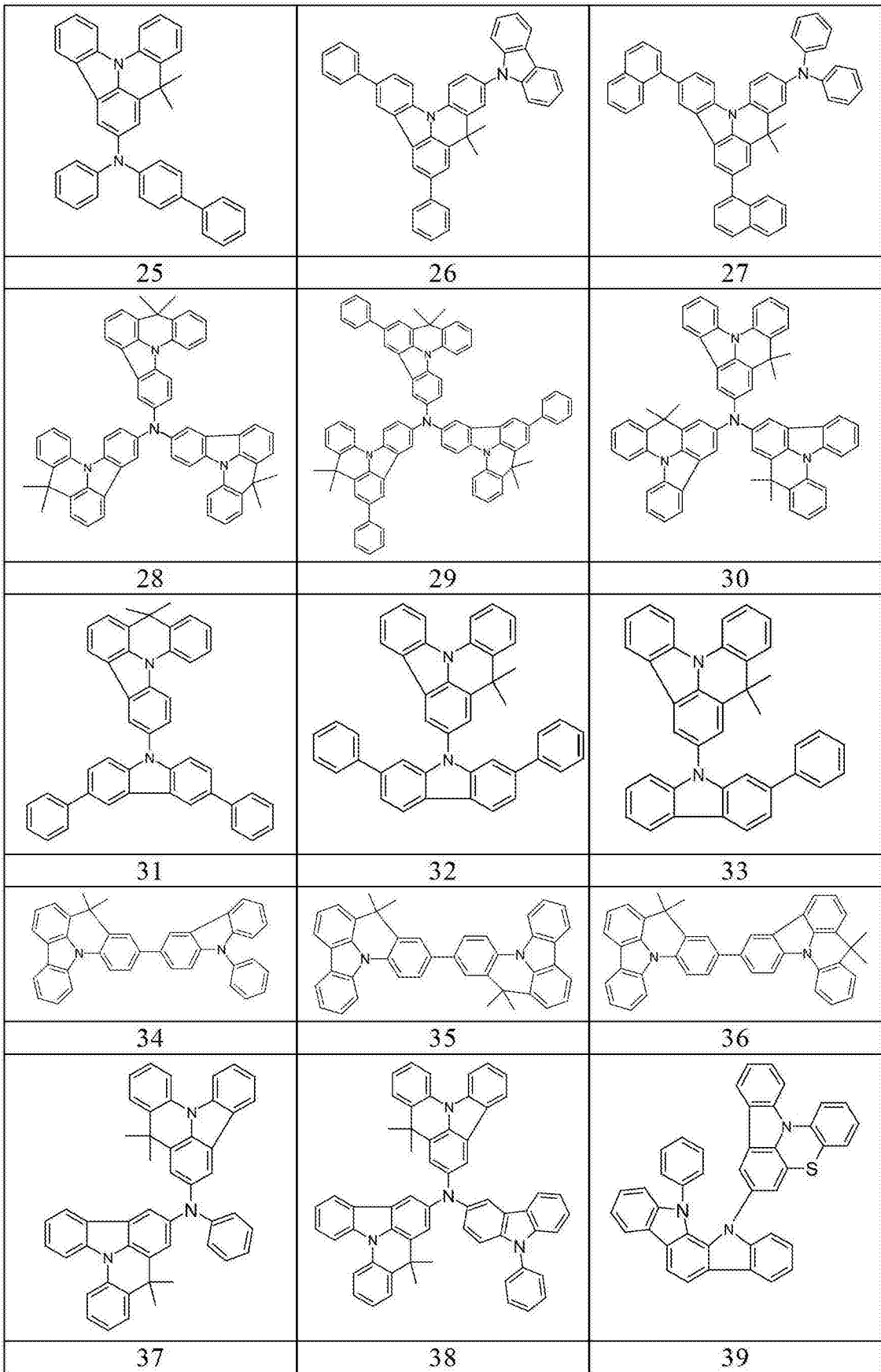
[0204]



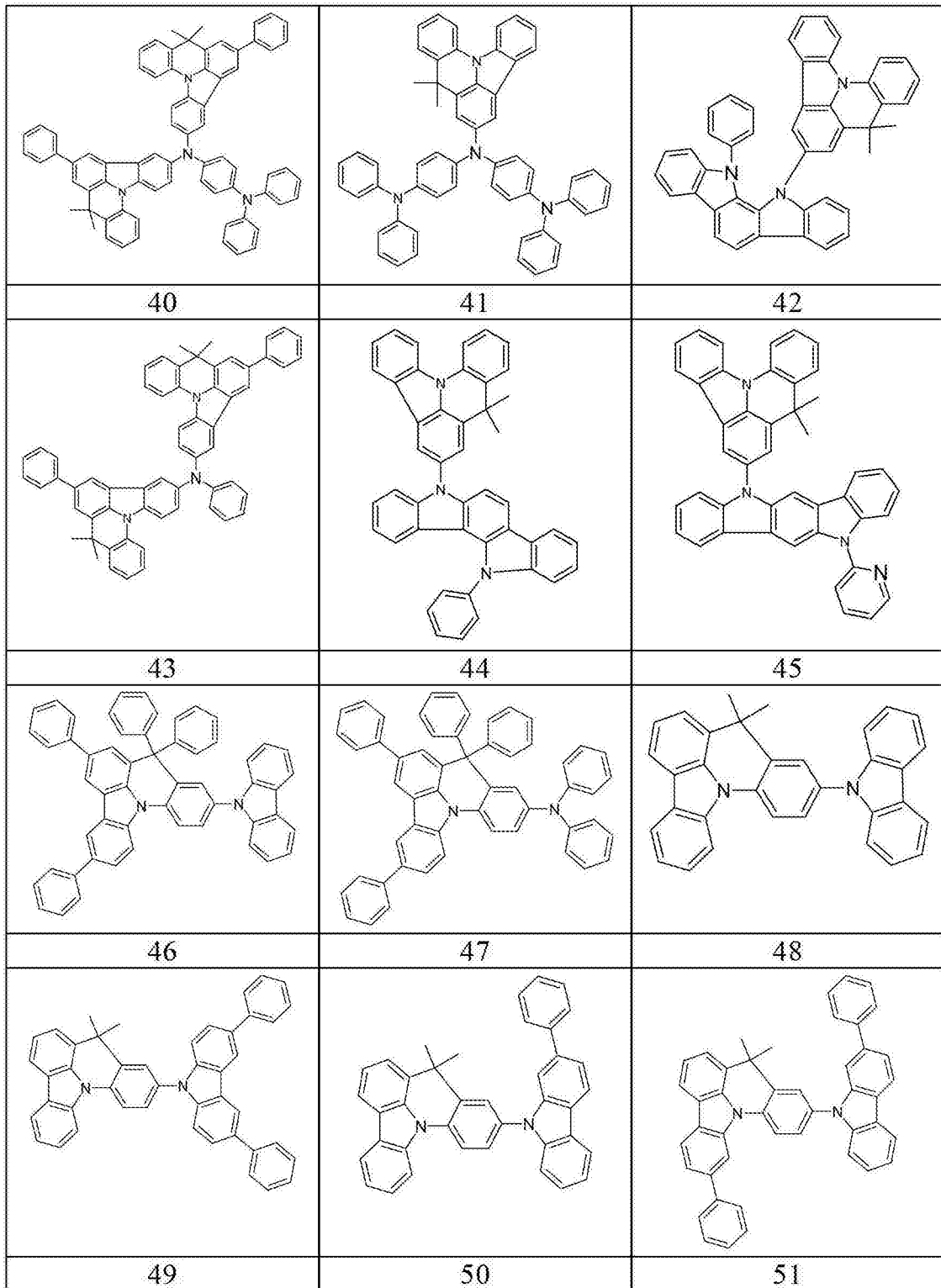
[0205]



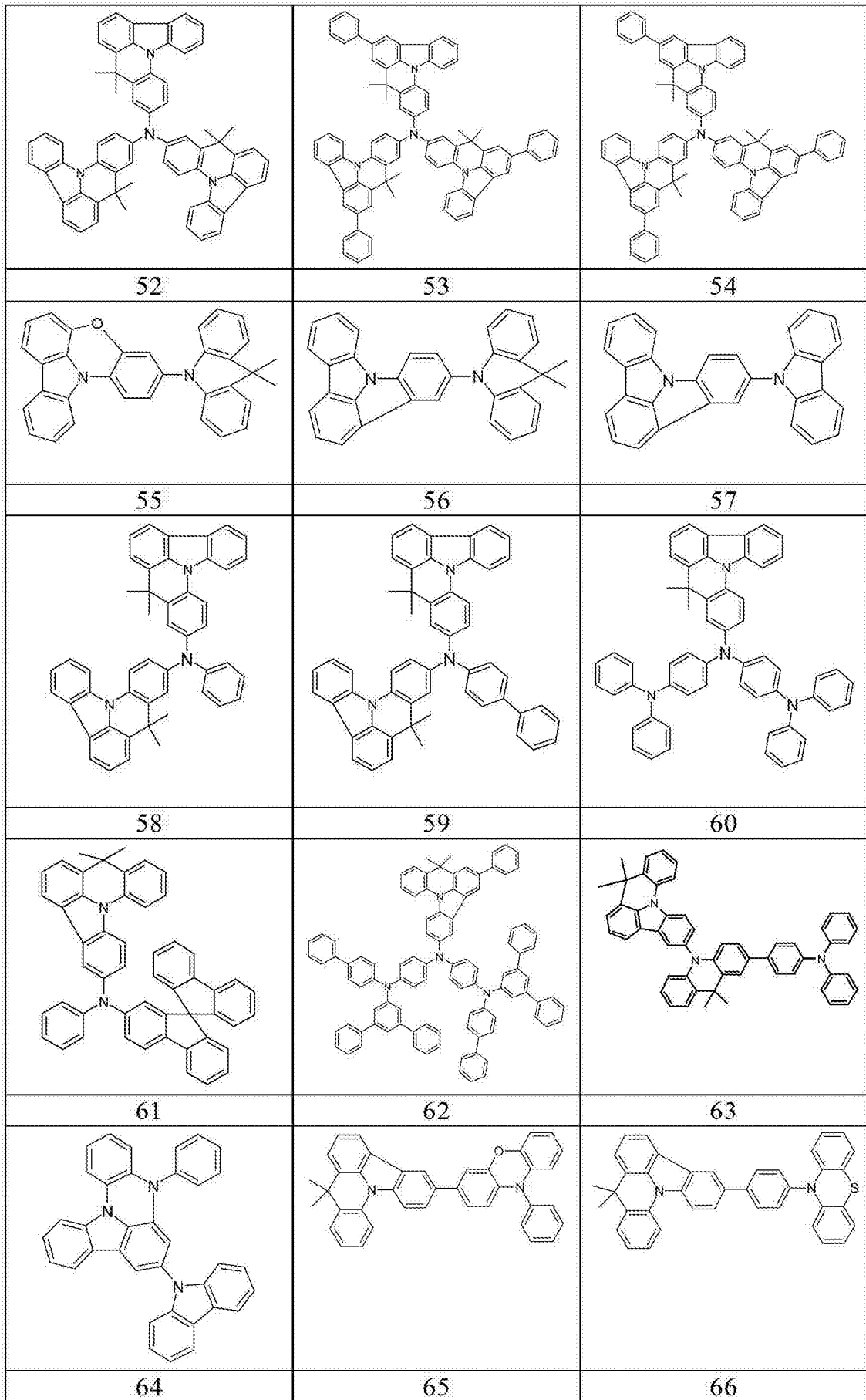
[0206]



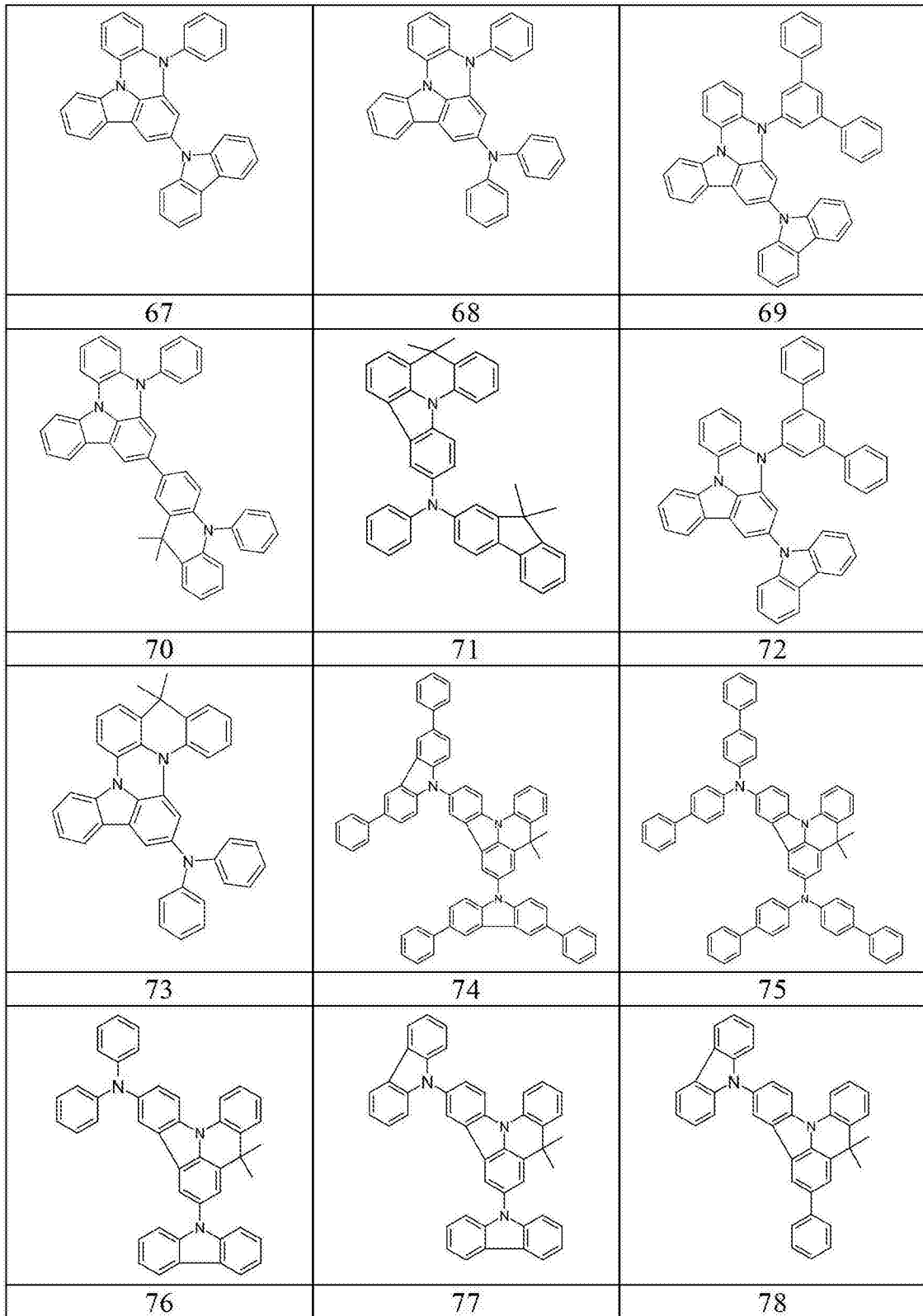
[0207]



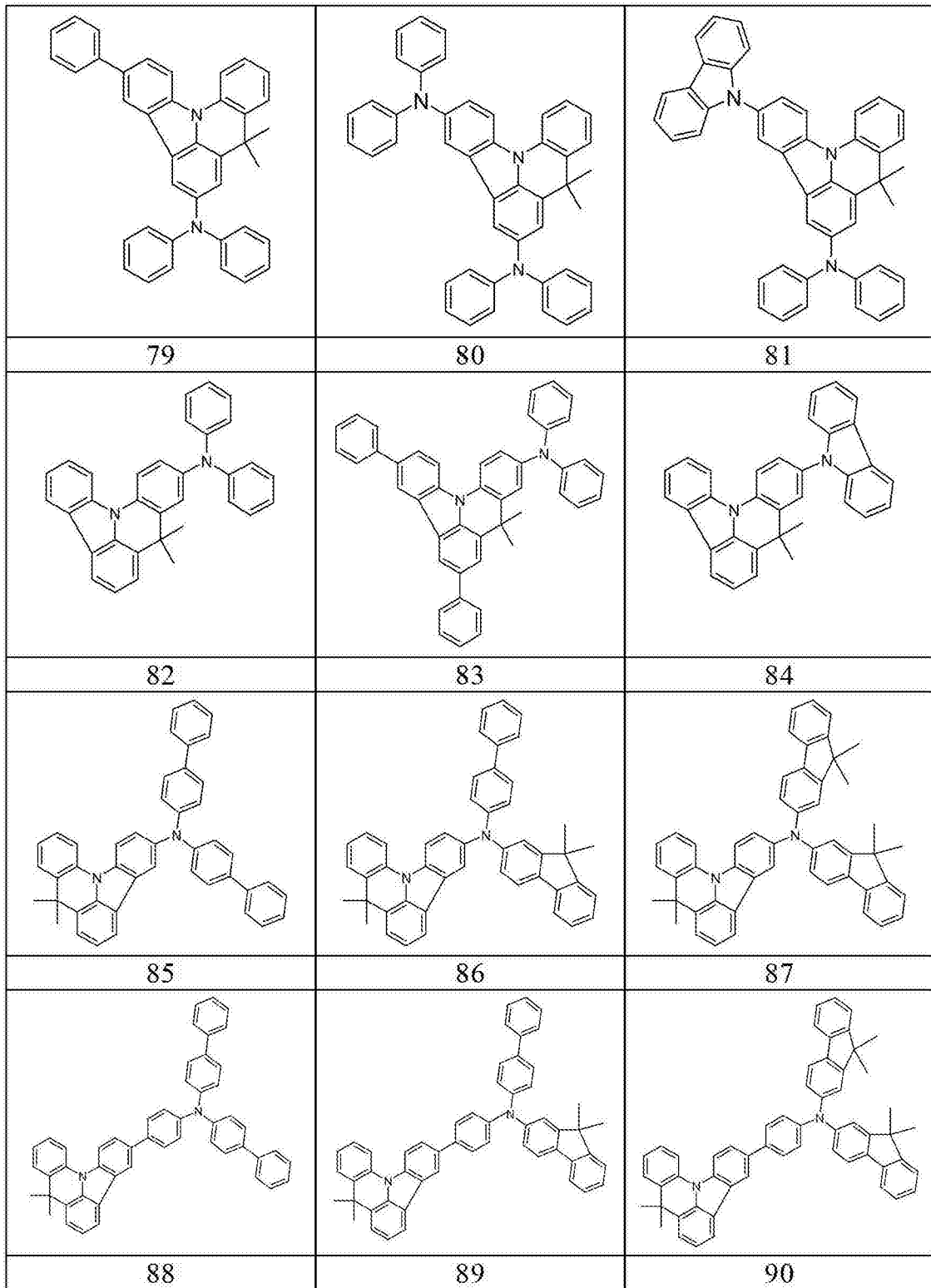
[0208]



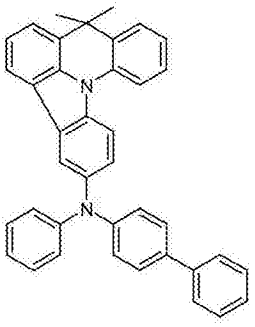
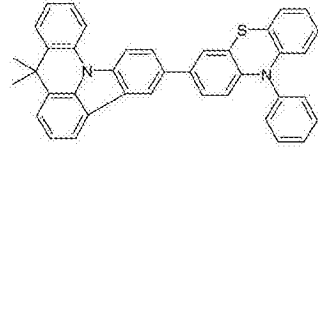
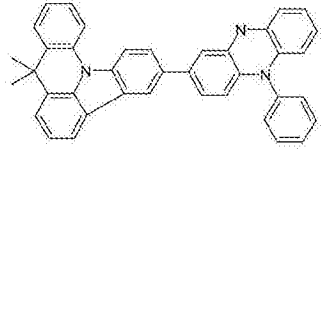
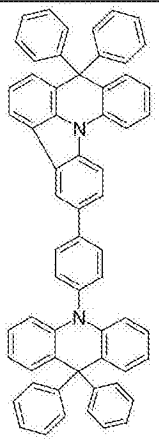
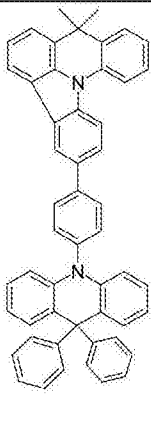
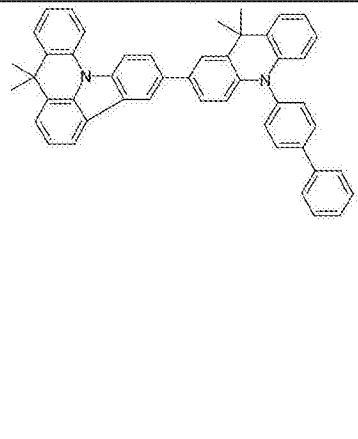
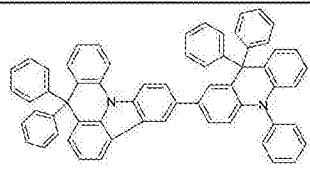
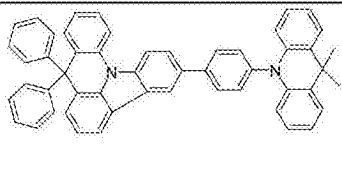
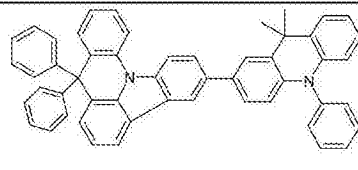
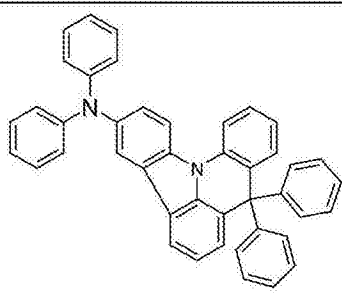
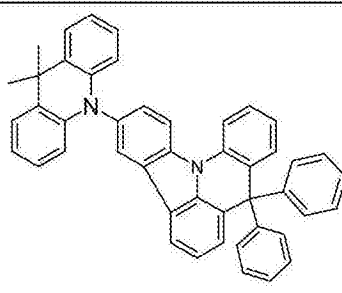
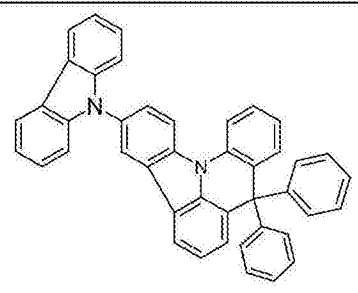
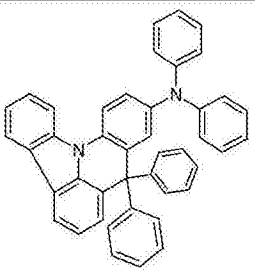
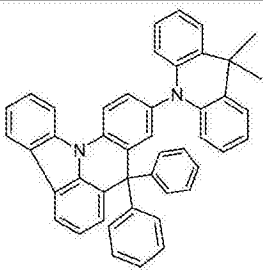
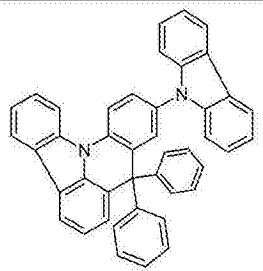
[0209]



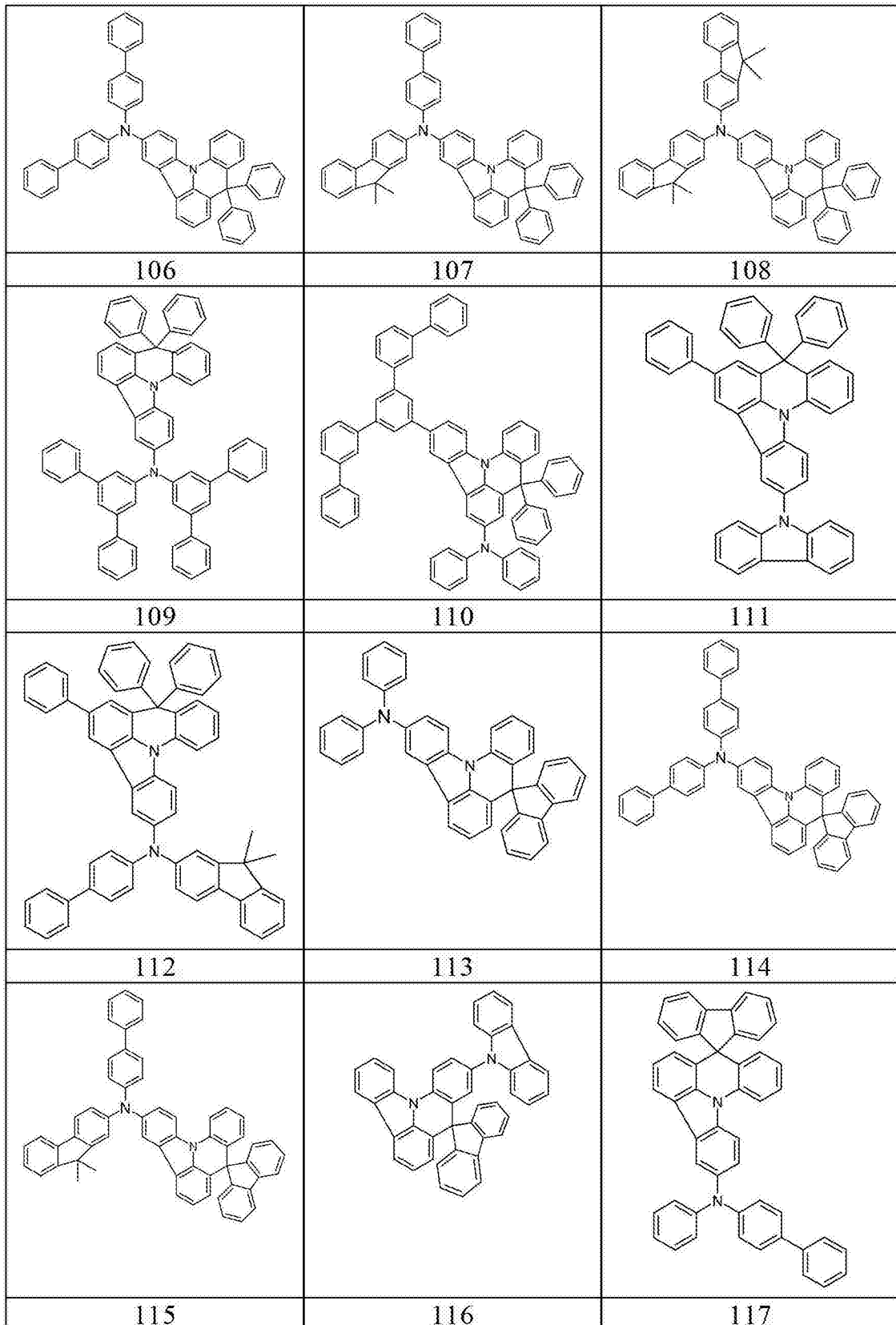
[0210]



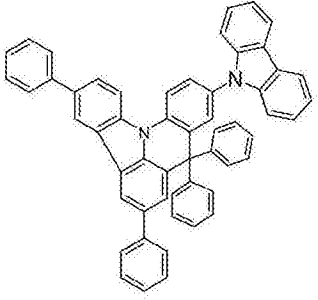
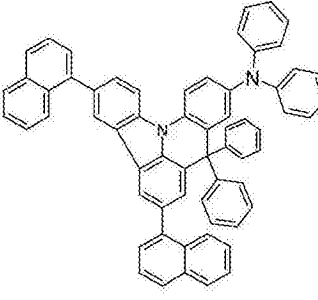
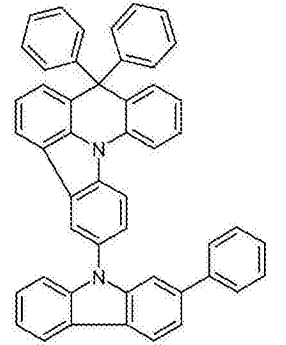
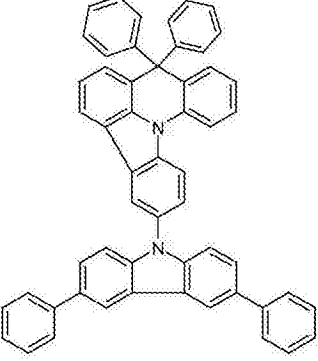
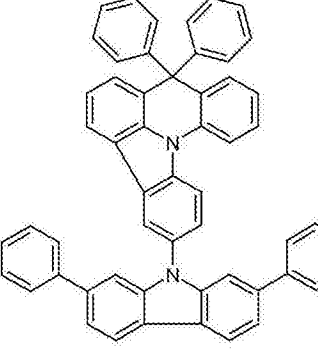
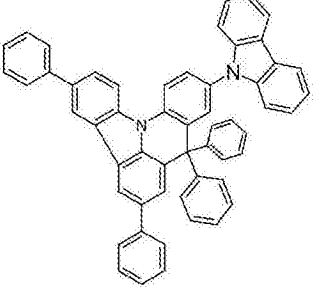
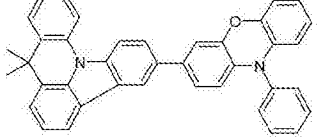
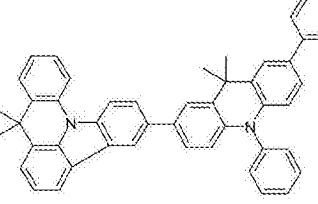
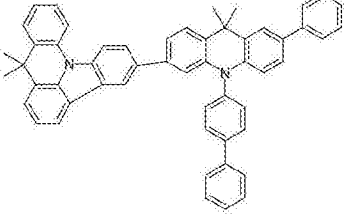
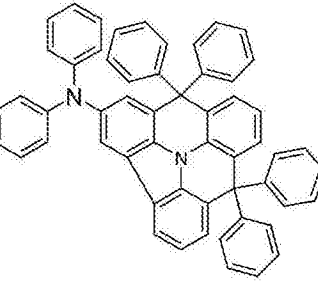
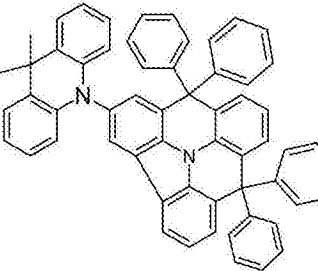
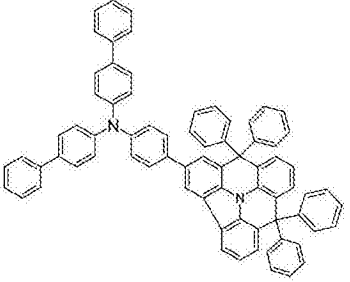
[0211]

		
91	92	93
		
94	95	96
		
97	98	99
		
100	101	102
		
103	104	104

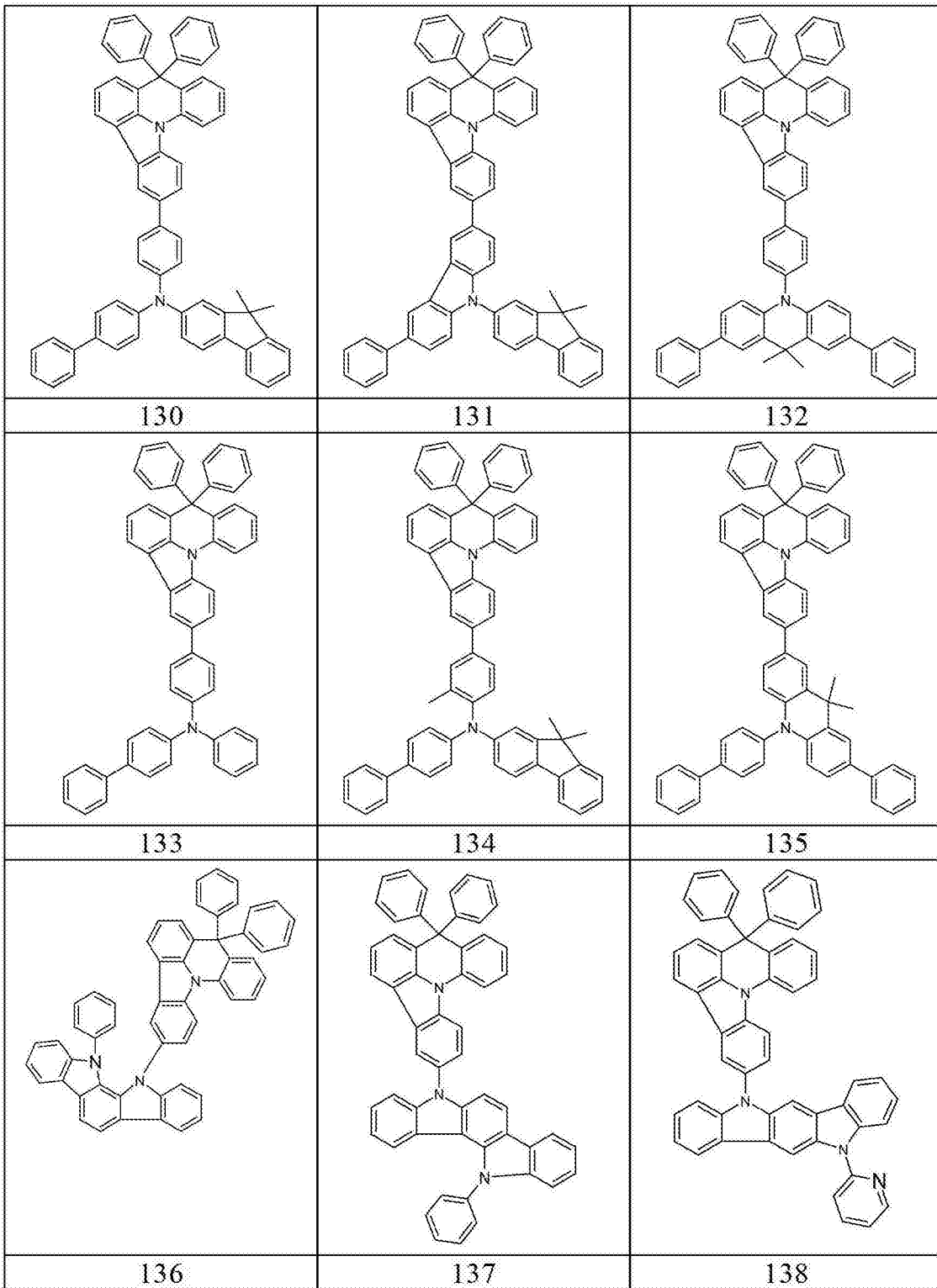
[0212]



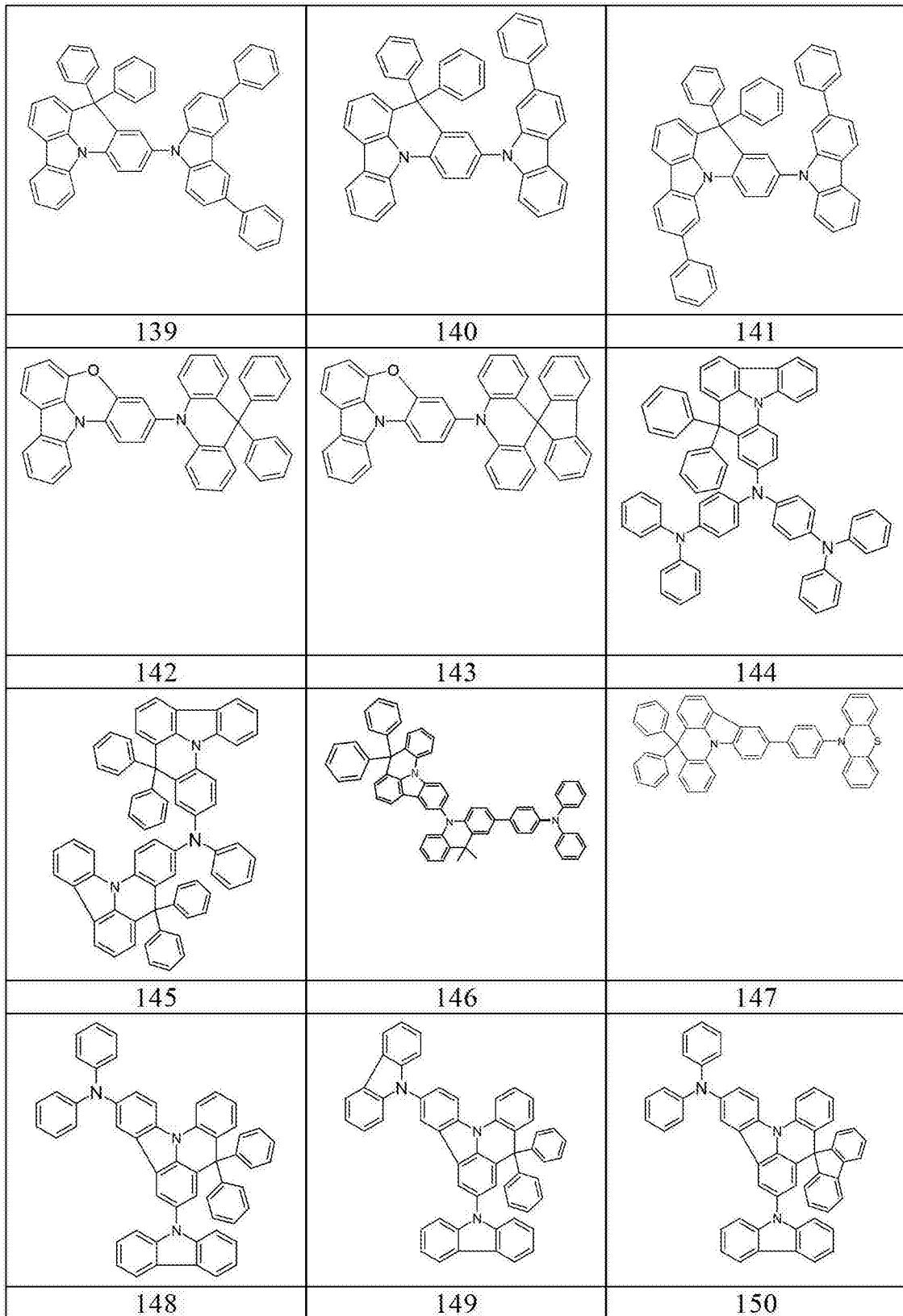
[0213]

		
<p>118</p>	<p>118</p>	<p>120</p>
		
<p>121</p>	<p>122</p>	<p>123</p>
		
<p>124</p>	<p>125</p>	<p>126</p>
		
<p>127</p>	<p>128</p>	<p>129</p>

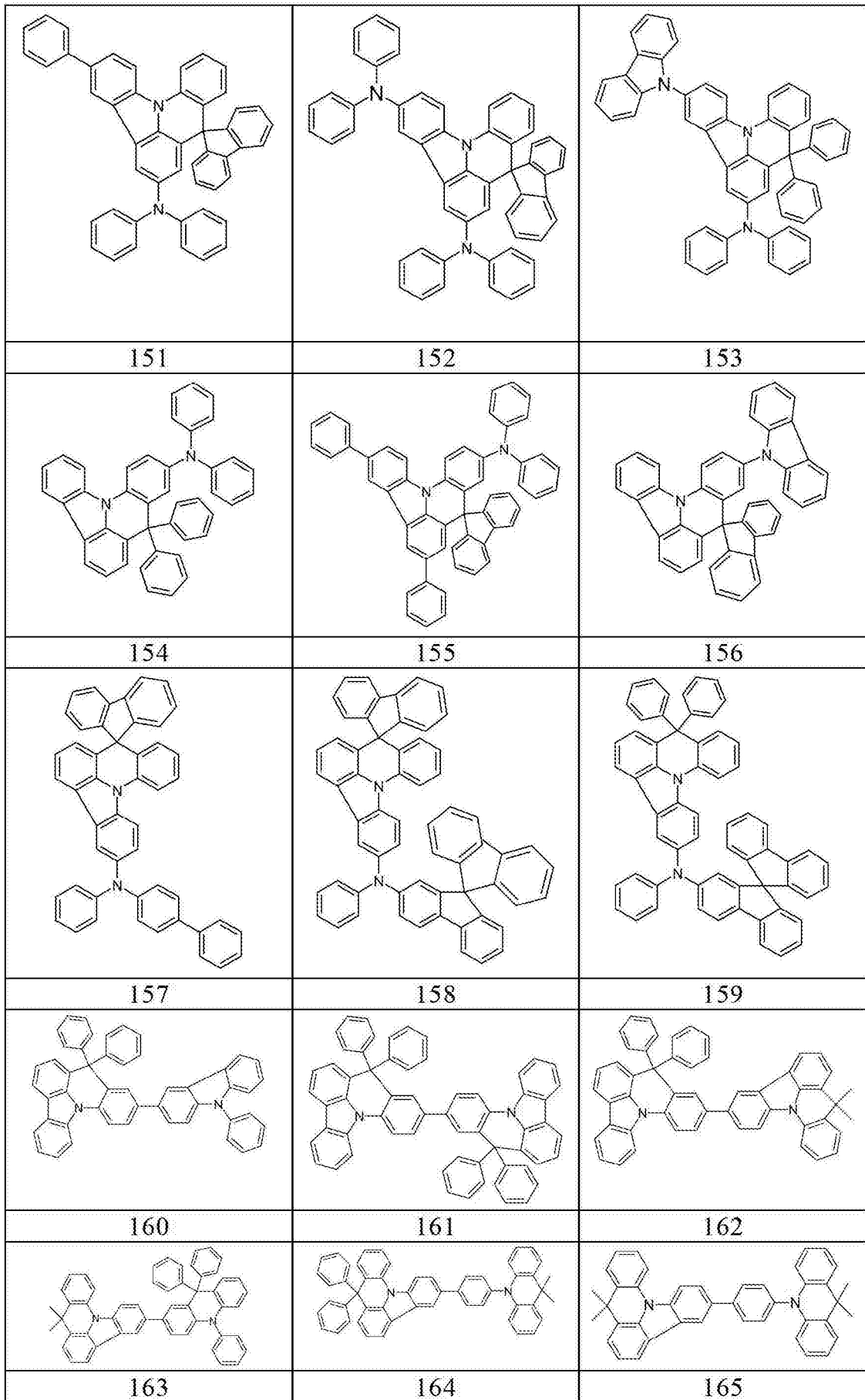
[0214]



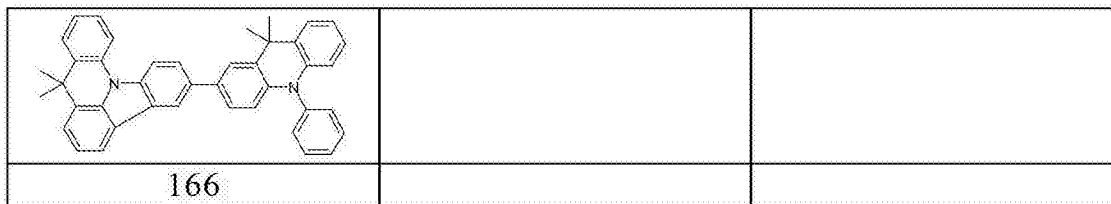
[0215]



[0216]



[0217]



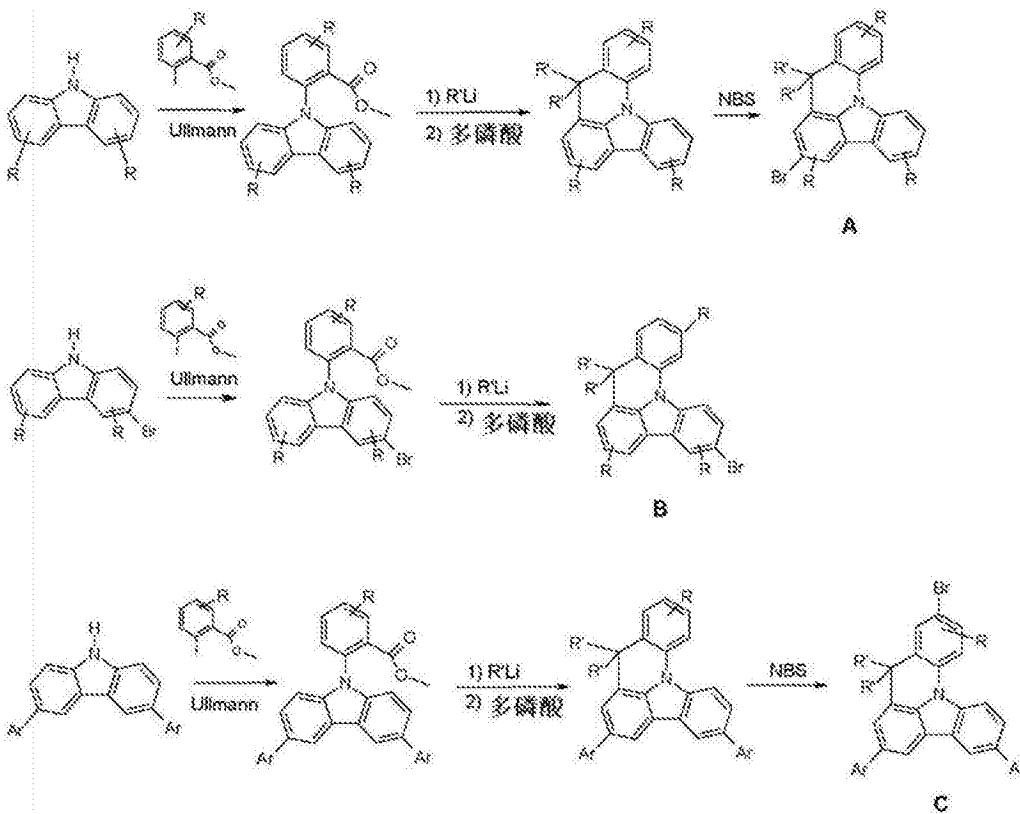
[0218] 本发明的化合物能够通过本领域普通技术人员熟知的合成步骤获得,例如过渡金属催化的偶联反应和酸催化的闭环反应。

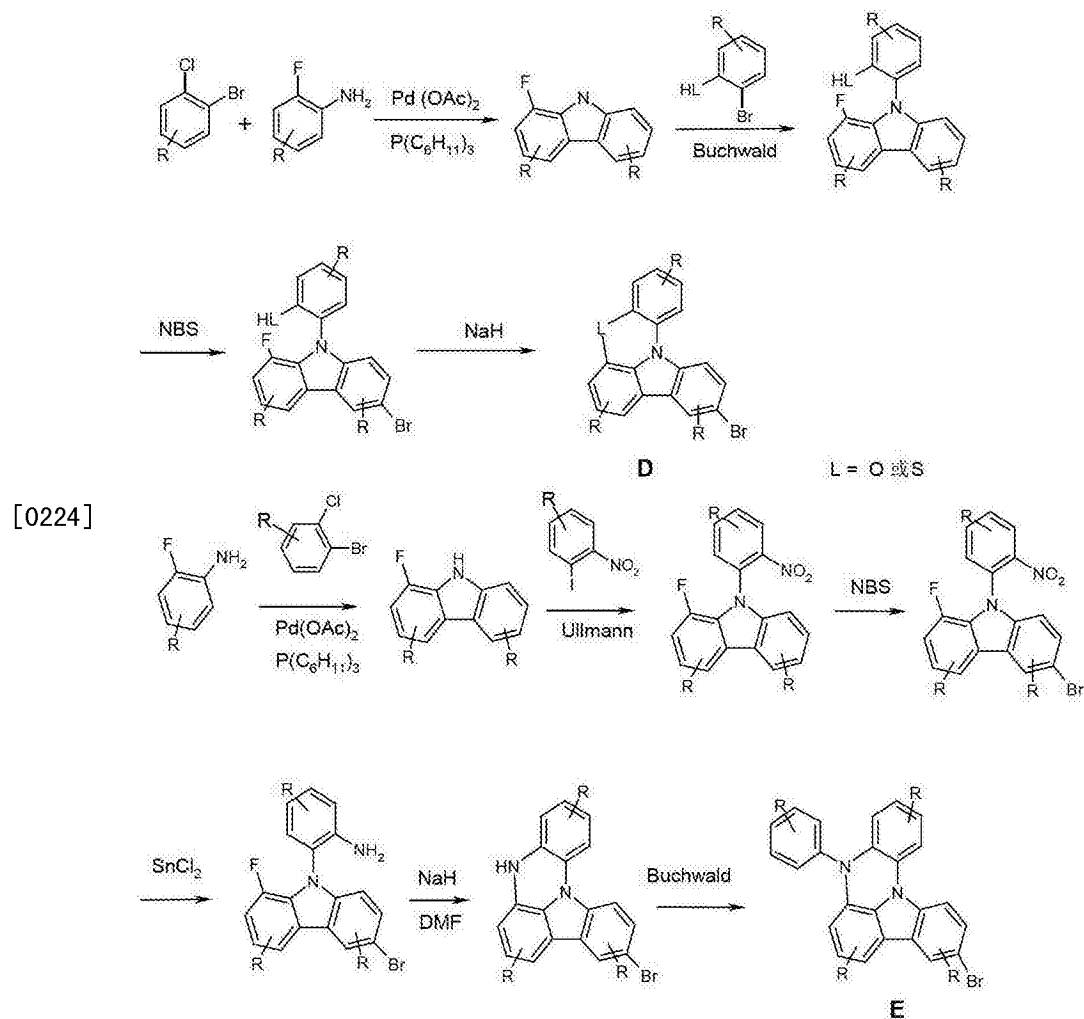
[0219] 因此,例如,如果卤素取代的基团Ar¹存在于本发明化合物的前体分子中,通过Hartwig-Buchwald偶联能够引入二芳基氨基基团。

[0220] 以下方案1显示在合成本发明化合物中重要中间体的各种桥接三芳基胺单元(A-E)的合成。

[0221] 通常,以下方案中的R和R'代表如以上R¹和R²所定义的基团。

[0222] 方案1





[0225] 取决于希望的溴取代(A-C, 方案1), 在芳族母体结构溴化前后通过中间体叔醇能够进行环化。闭环产生二价的C(R')₂桥连基(A-C, 方案1)。

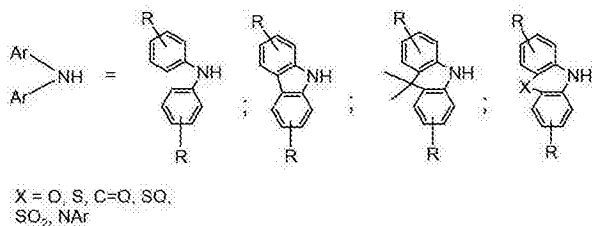
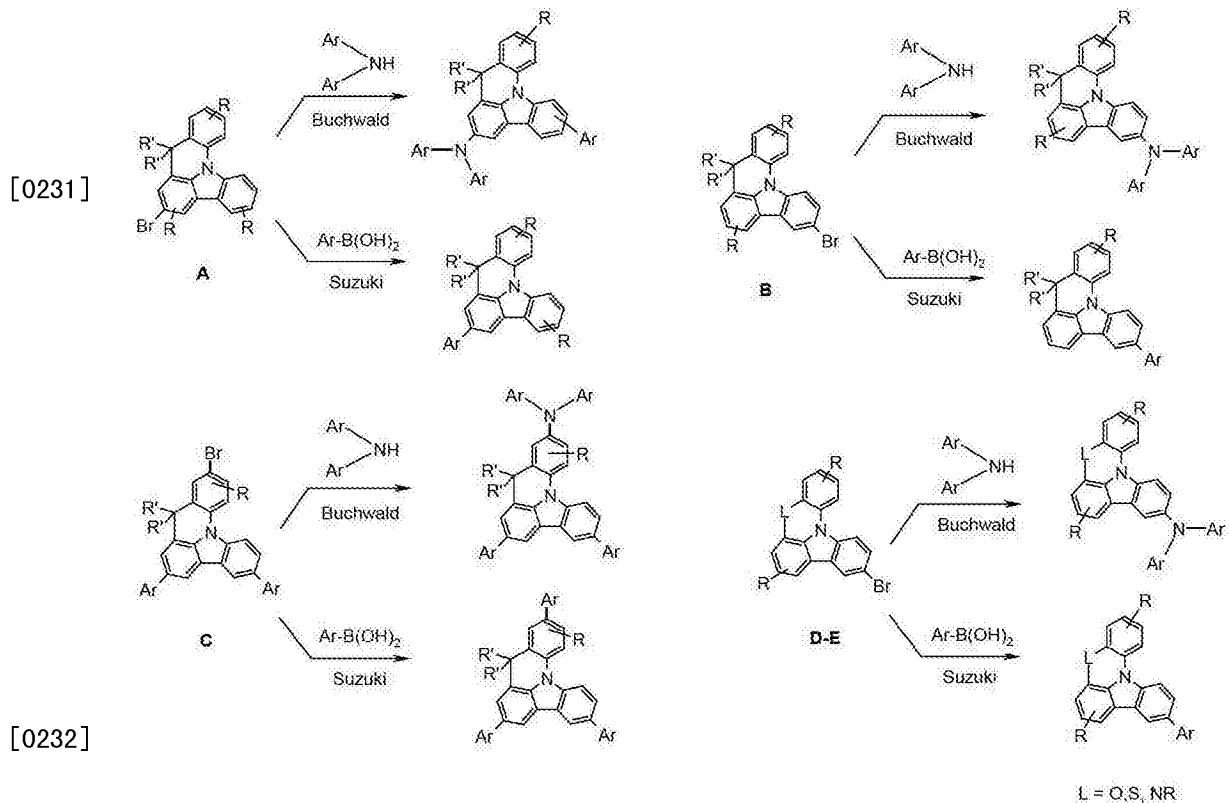
[0226] 形成C(R')₂桥连基的适当的原料化合物例如是羧酸酯基团或乙酰基基团, 它们然后在闭环反应中转化为碳桥连基。同样适当的是苯酚基团或苯硫酚基团, 它们然后在闭环反应(D)中转变为氧或硫桥连基。同样适当的是硝基基团或氨基基团, 它们然后在闭环反应(E)中转变为氮桥连基。二价桥连基随后可被另外的基团例如被烷基或芳基基团取代。以这种方法制备的桥接吡唑化合物然后在另外的步骤中被官能化, 例如卤化, 优选溴化。

[0227] 如在方案2中描绘的, 官能化的, 特别是方案1的溴化的化合物代表用于进一步官能化的中心单元。

[0228] 与二芳基胺的Hartwig-Buchwald偶联, 直接导致本发明的化合物或能够被进一步官能化的前体化合物。以这种方法, 能够引入芳基氨基和吡唑基团(方案2)。

[0229] 或者, 化合物A至E能够通过相应的芳基硼酸进行Suzuki偶联转变为芳基取代的化合物。以这种方法, 能够实现较大的芳族体系, 如在通式(I)化合物中基团Ar¹的实施方式。这随后可被卤化并与芳基氨基或吡唑基团偶联, 再次得到本发明化合物。

[0230] 方案2



[0233] 此外本发明涉及制备通式(I)化合物的方法,其特征在于进行至少一个闭环反应用于引入桥连基团Y、T¹、T²、T³或L。

[0234] 任选闭环反应能够随后为偶联反应,用于引入二芳基氨基基团。或者,所述二芳基氨基基团可以已经存在于分子中,之后引入桥连基团。

[0235] 如上所述本发明的化合物,特别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,能够用作制备相应的低聚物、树枝状聚合物或聚合物的单体。此处低聚或聚合优选通过卤素官能团或硼酸官能团进行。

[0236] 因此,本发明还涉及包括一种或多种通式(I)化合物的低聚物、聚合物或树枝状聚合物,其中与聚合物、低聚物或树枝状聚合物结合的键可以位于在通式(I)中被R¹或R²取代的任何希望的位置。取决于通式(I)化合物的连接,该化合物是低聚物或聚合物的侧链部分或主链部分。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、低聚物或树枝状聚合物可以是共轭、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。在以线性方式连接的结构中,通式(I)的单元能够彼此直接地连接,或它们能够通过二价基团彼此连接,例如通过取代或未取代的亚烷基基团,通过杂原子,或通过二价芳族或杂芳族基团连接。在支链和树枝状结构中,通式(I)的三个或更多

个单元例如可以经由三价或多价基团连接,例如经由三价或多价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。

[0237] 对于低聚物、树枝状聚合物和聚合物中的通式(I)的重复单元,适用如上所述对于通式(I)化合物相同的优选。

[0238] 为制备低聚物或聚合物,将本发明的单体均聚或与另外的单体共聚。适当的和优选的共聚单体选自芴(例如根据EP 842208或W000/22026),螺二芴(例如根据EP 707020、EP 894107或W0 06/061181),对苯撑(例如根据W0 92/18552),咔唑(例如根据W0 04/070772和W0 04/113468),噻吩(例如根据EP 1028136),二氢菲(例如根据W0 05/014689或W0 07/006383),顺式和反式茛并芴(例如根据W0 04/041901或W0 04/113412),酮(例如根据W0 05/040302),菲(例如根据W0 05/104264或W0 07/017066)或同样这些单元的多个。聚合物、低聚物和树枝状聚合物通常也包含其它的单元,例如发光(荧光或磷光)单元,例如乙烯基三芳基胺(例如,根据W007/068325),或磷光金属络合物(例如,根据W0 06/003000),和/或电荷传输单元,特别是基于三芳基胺的那些。

[0239] 本发明的聚合物、低聚物和树枝状聚合物具有有利的性能,特别是长寿命、高效率和良好的彩色坐标。

[0240] 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制备,其至少一种单体导致聚合物中通式(I)的重复单元。适当的聚合反应为本领域普通技术人员熟知并描述于文献中。导致C-C或C-N连接的特别适当的和优选的聚合反应是以下反应:

[0241] (A)SUZUKI聚合;

[0242] (B)YAMAMOTO聚合;

[0243] (C)STILLE聚合;和

[0244] (D)HARTWIG-BUCHWALD聚合。

[0245] 通过这些方法能够进行聚合的方式和然后聚合物从反应介质中分离去并提纯的方式是本领域普通技术人员熟知的,这详细地描述于文献中,例如W0 03/048225、W0 04/037887和W0 04/037887中。

[0246] 因此,本发明也涉及制备本发明聚合物、低聚物和树枝状聚合物的方法,其特征在于它们通过SUZUKI聚合、YAMAMOTO聚合、STILLE聚合或HARTWIG-BUCHWALD聚合制备。本发明的树枝状聚合物能够通过本领域普通技术人员熟知的方法或与此类似的方法制备。适当的方法描述于文献中,例如在Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, 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; W0 02/067343 A1和W0 2005/026144 A1中。

[0247] 本发明通式(I)的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,化合物用于不同的功能和层中。

[0248] 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。此处的电子器件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)、有机光学探测器、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)和特别优选有机电致发光器件(OLED)。

[0249] 本发明还涉及制剂,其包括至少一种通式(I)化合物或含有至少一种通式(I)单元的聚合物、低聚物或树枝状聚合物,和至少一种溶剂,优选有机溶剂。

[0250] 此外本发明还涉及包括至少一种通式(I)化合物的电子器件。此处的电子器件优选选自如上提及的器件。特别优选包括阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件,其特征在于至少一个有机层,可以是发光层、空穴传输层或另外的层,包括至少一种通式(I)的化合物。

[0251] 除了阴极、阳极和发光层,所述有机电致发光器件也可以包括另外的层。这些例如是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,Taiwan;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)和/或有机的或无机的p/n结。然而,应该指出没有必要必须存在这些层的每一个,所述层的选择总是取决于使用的化合物,特别是也取决于它是荧光电致发光器件还是磷光电致发光器件。

[0252] 所述有机电致发光器件也可以包括多个发光层。在这种情况下这些发光层特别优选总共具有多个在380nm和750nm之间的发光峰值,导致总体上白色发光,即,在发光层中使用能够发荧光或发磷光,和发蓝色和黄色、橙色或红色光的不同的发光化合物。特别优选三层体系,即,具有三个发光层的体系,其中这些层的至少一个包括至少一种通式(I)的化合物,其中所述三层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构,例如见W0 05/011013)。或者和/或另外,本发明的化合物也可以存在于空穴传输层中。同样适合于白色发光的是那些具有宽带发光频带且因此显示白色发光的发光体。

[0253] 在本发明的优选实施方式中,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和/或空穴注入层中。在本发明意义上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两者之间的层。空穴传输层能够与发光层直接相邻。如果通式(I)的化合物用作空穴传输材料,则它们优选掺杂有电子受体化合物,例如掺杂有F₄-TCNQ或描述在EP 1476881或EP 1596445中的化合物。如果通式(I)化合物用作空穴传输层的空穴传输材料,则该化合物能够作为纯材料使用,即,在空穴传输层中比例为100%,或它能够与其它的化合物在空穴传输层中结合使用。

[0254] 根据本发明,优选通式(I)的化合物用于包括一种或多种磷光发光体的电子器件中。此处的化合物可用于空穴传输层、空穴注入层或发光层中,特别优选用于空穴传输层中。

[0255] 在本发明另外的实施方式中,通式(I)的化合物用作发光材料、优选磷光掺杂剂的基质材料。在这种情况下,通式(I)化合物特别优选用作有机电致发光器件中发光材料的基质材料。

[0256] 在本发明另外优选的实施方式中,所述有机电致发光器件也可以包括多个发光层,其中至少一个发光层包括至少一种通式(I)的化合物和至少一种发光体,优选磷光发光体。

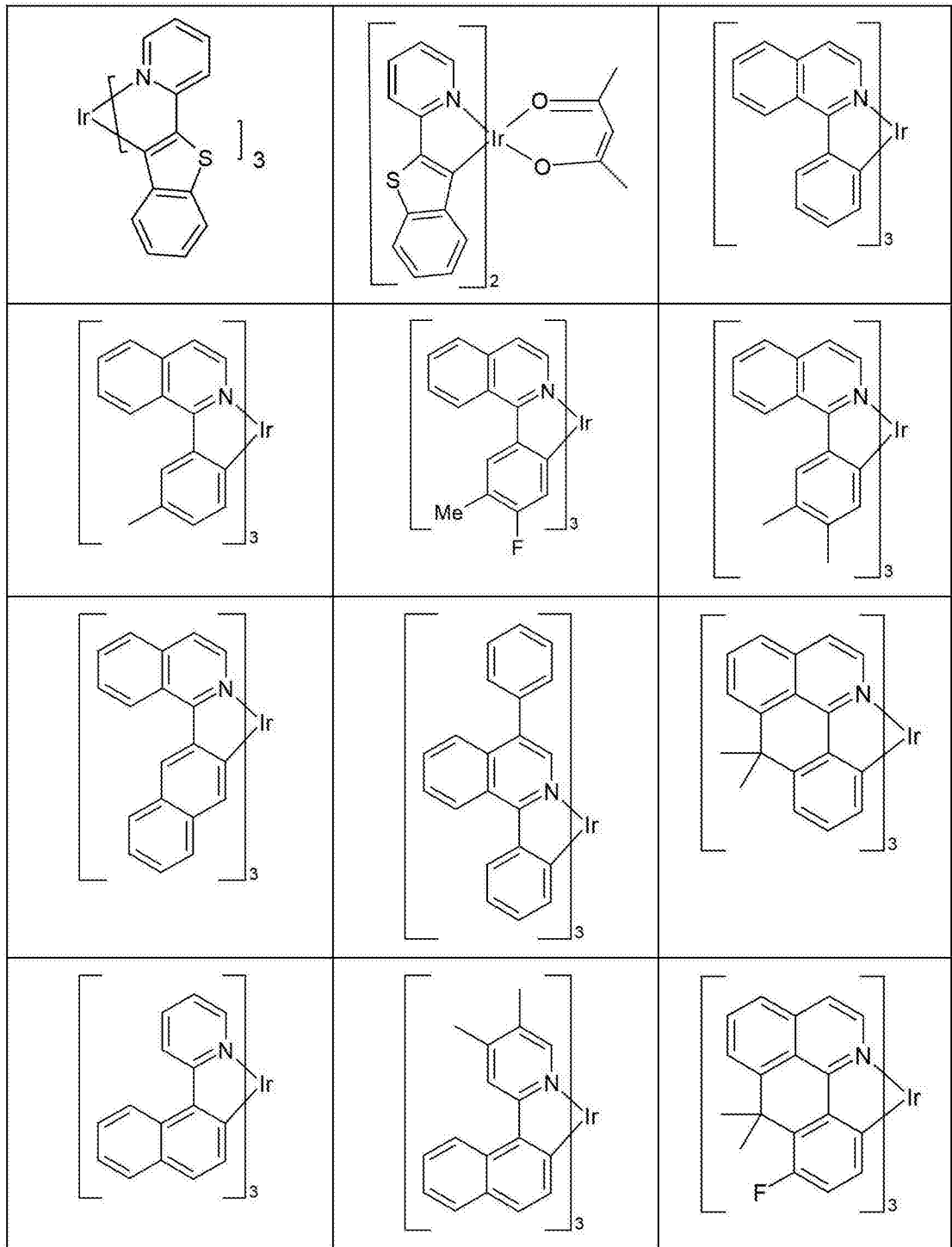
[0257] 基于包括发光体和基质材料的整个混合物,包括通式(I)化合物和用于发光层的磷光发光体的混合物优选包括99至50体积%、优选98至50体积%、特别优选97至60体积%、特别是95至85体积%的通式(1)的化合物。相应地,基于包括发光体和基质材料的整个混合物,该混合物包括1至50体积%、优选2至50体积%、特别优选3至40体积%、特别是5至15体积%的所述磷光发光体。

[0258] 本发明另外的优选实施方式是本发明的化合物与其它基质材料结合用作磷光发光体的基质材料。能够与本发明化合物组合使用的特别适当的基质材料是芳族酮,芳族氧化膦或芳族亚砷或砷,例如根据W004/013080、W0 04/093207、W0 06/005627或申请W0 10/006680,三芳基胺,咪唑衍生物,例如CBP(N,N-二咪唑基联苯)或公开在W005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或W008/086851中的咪唑衍生物,吡啶并咪唑衍生物,例如根据W007/063754或W0 08/056746,氮杂咪唑衍生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160,双极性基质材料,例如根据W0 07/137725,硅烷,例如根据W0 05/111172,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据W0 06/117052,三嗪衍生物,例如根据申请W010/015306、W0 07/063754、W0 08/056746,锌络合物,例如根据EP652273或W0 09/062578,二氮杂噻咯或四氮杂噻咯衍生物,例如根据申请W0 10/054729,或二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据申请W0 10/054730,或茚并咪唑衍生物,例如根据未公布的申请DE102009023155.2。

[0259] 适当的磷光化合物(=三重态发光体)特别是经适当的激发时发光、优选在可见区发光的化合物,其另外包含至少一个原子序数大于20、优选大于38且小于84、特别优选大于56且小于80的原子。使用的磷光发光体优选是包含铜、钼、钨、镱、钇、铈、镧、铈、钕、钐、银、金或铕的化合物,特别是包含铈或钐的化合物。

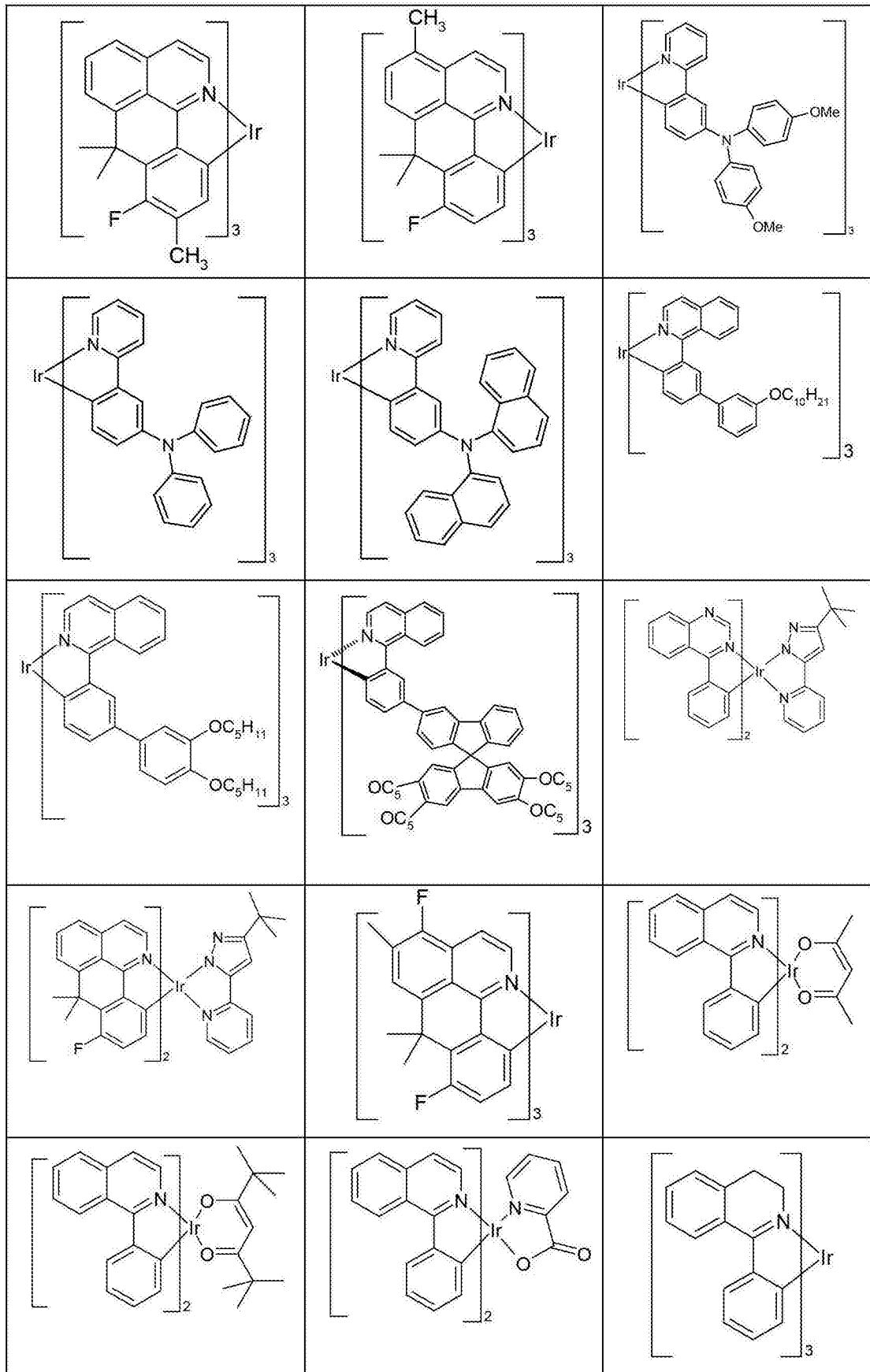
[0260] 上面描述的发光体例子被如下申请公开:W0 00/70655、W001/41512、W0 02/02714、W0 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、W0 05/033244、W0 05/019373和US 2005/0258742。一般说来,如现有技术中用于磷光OLED的和如在有机电致发光领域中的本领域普通技术人员熟知的所有使用的磷光络合物都是适当的,本领域普通技术人员在不付出创造性劳动的情况下能够使用其它的磷光络合物。

[0261] 通过以下表展现了适当的磷光发光体化合物的例子:

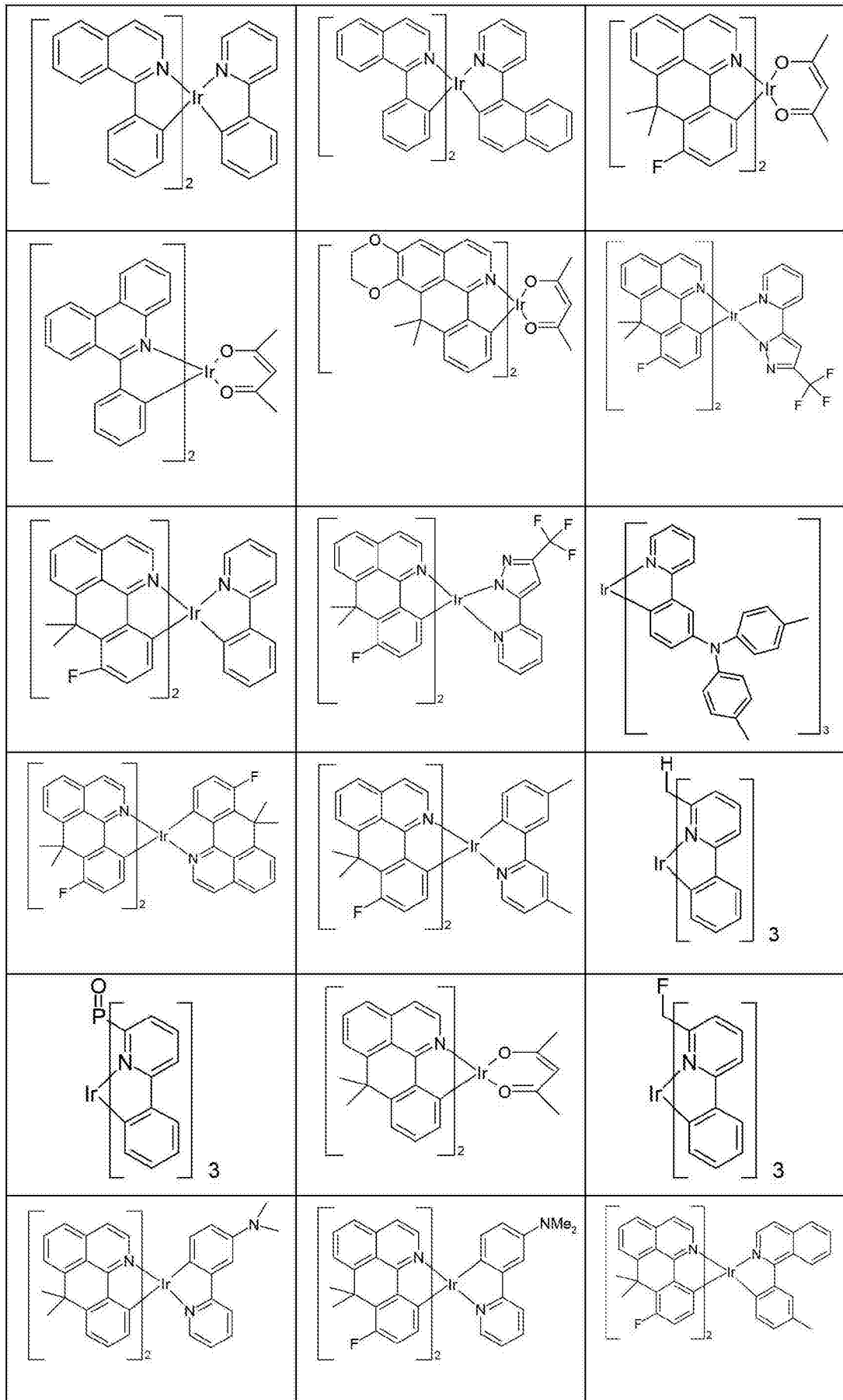


[0262]

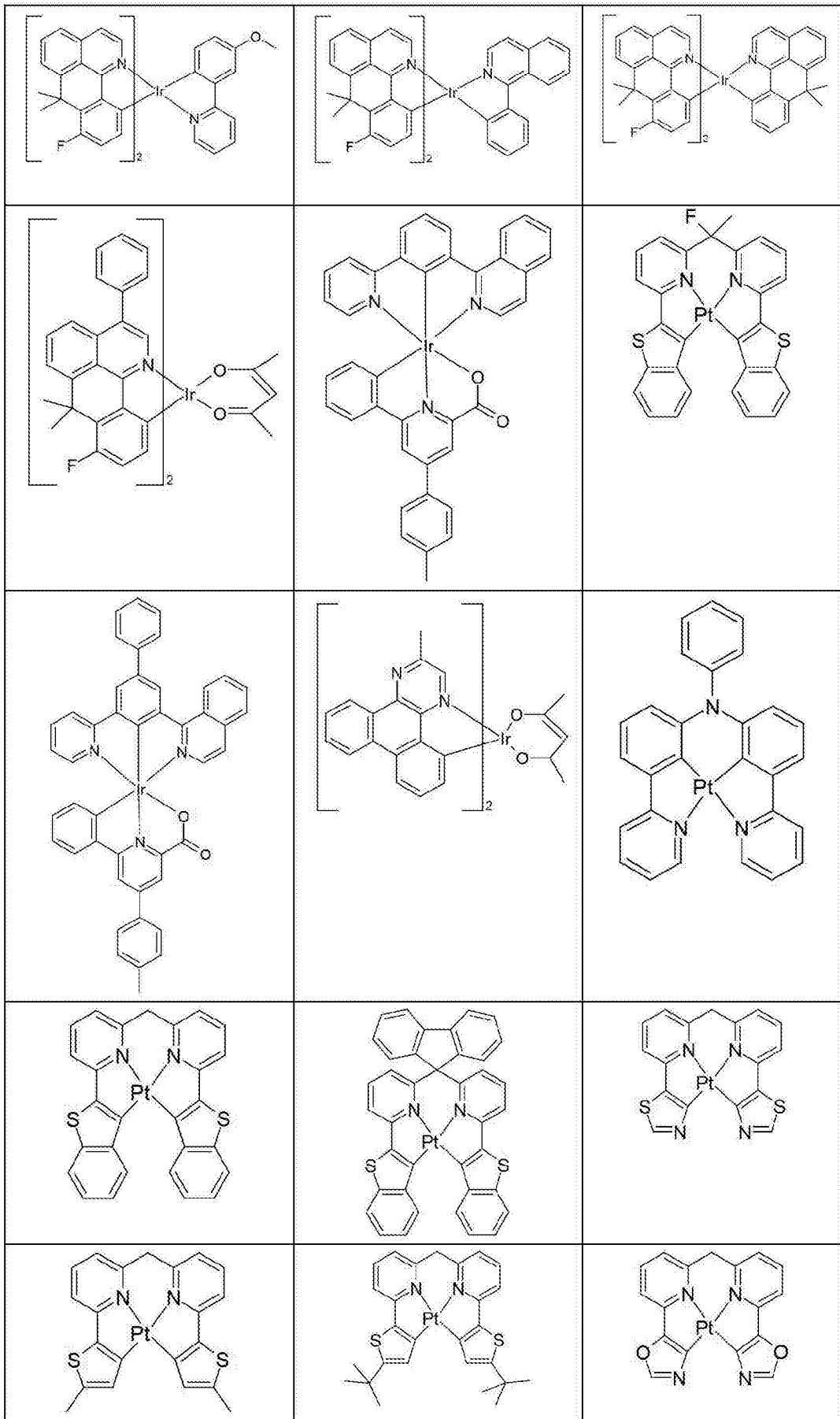
[0263]



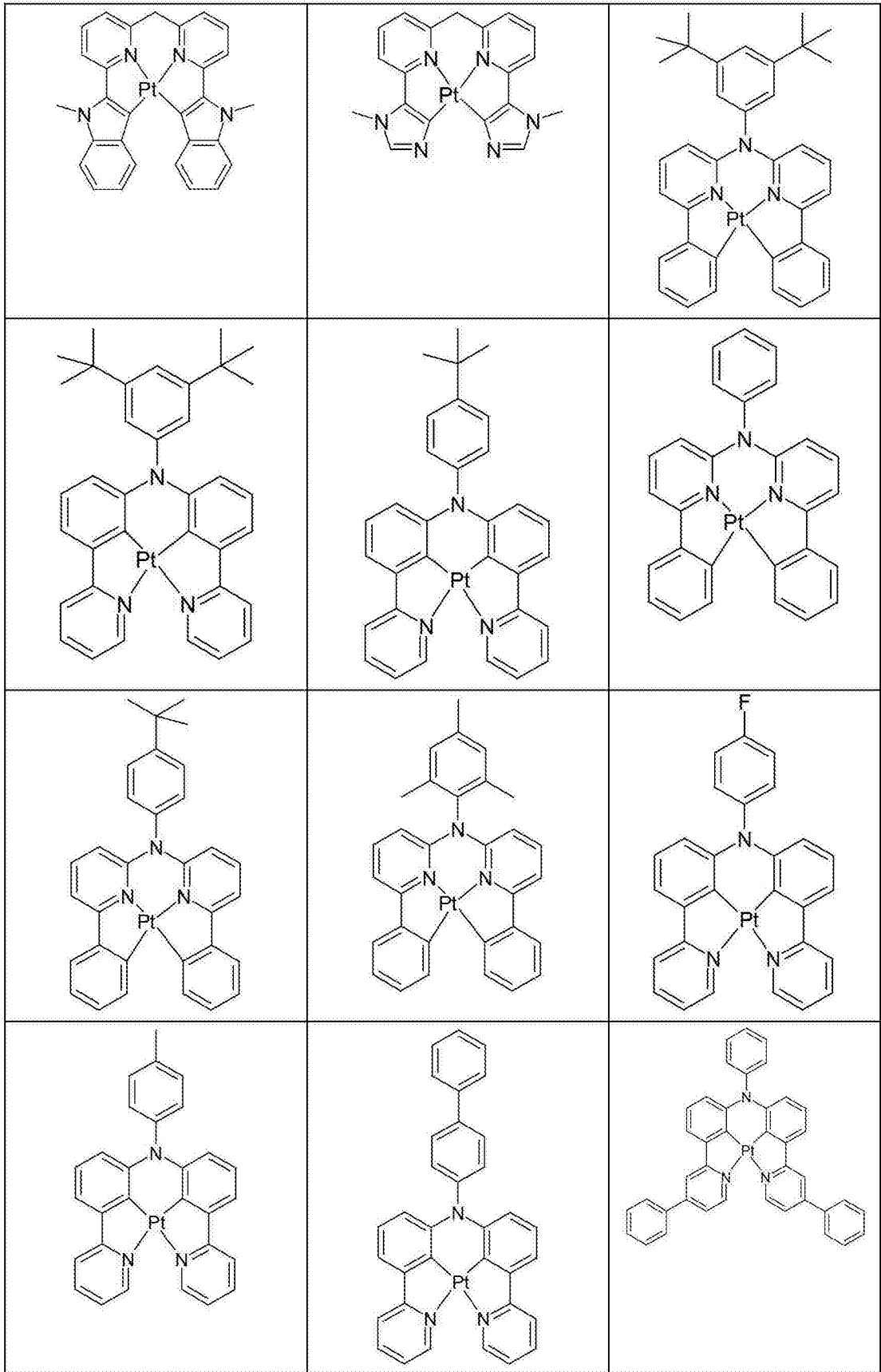
[0264]



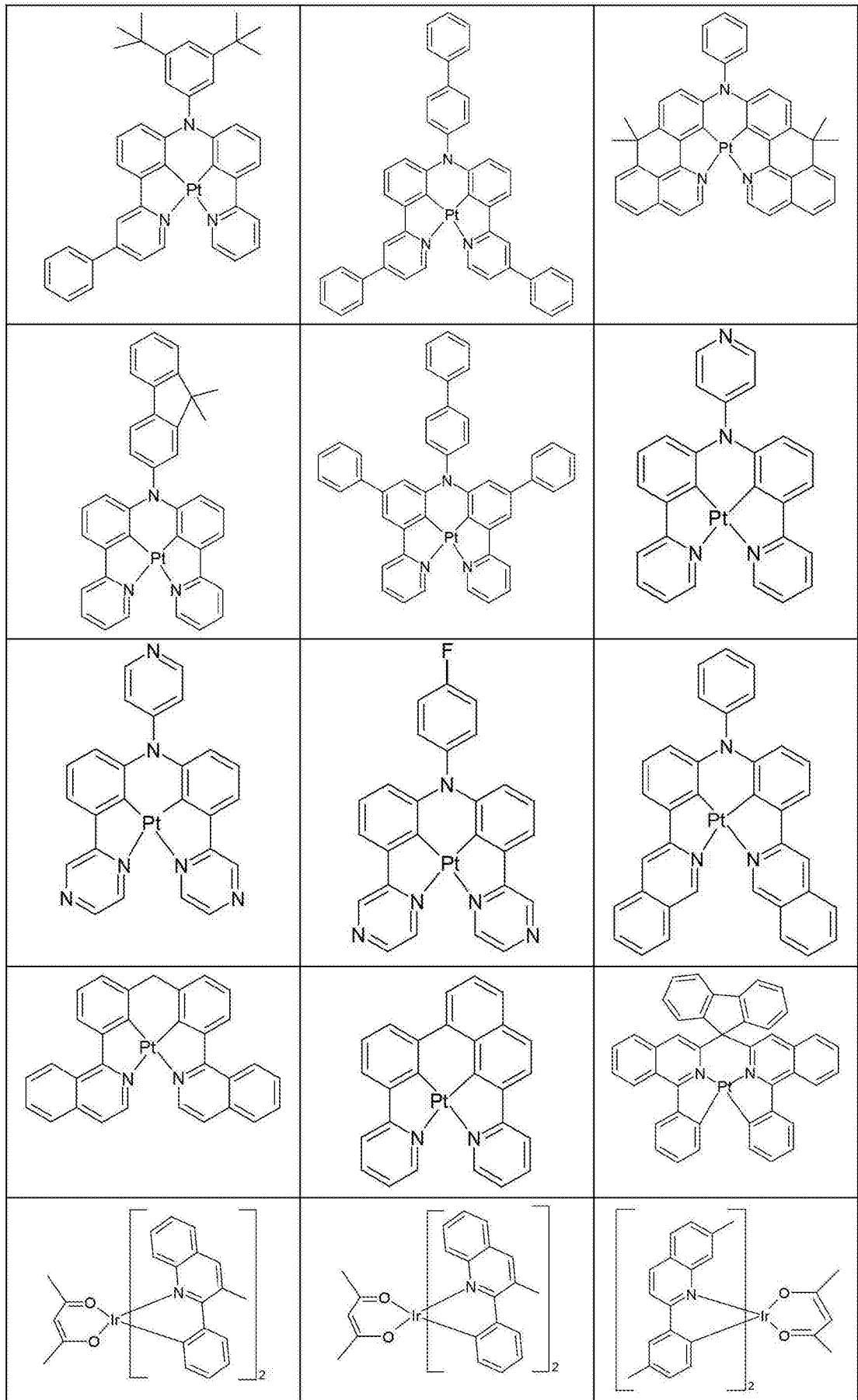
[0265]



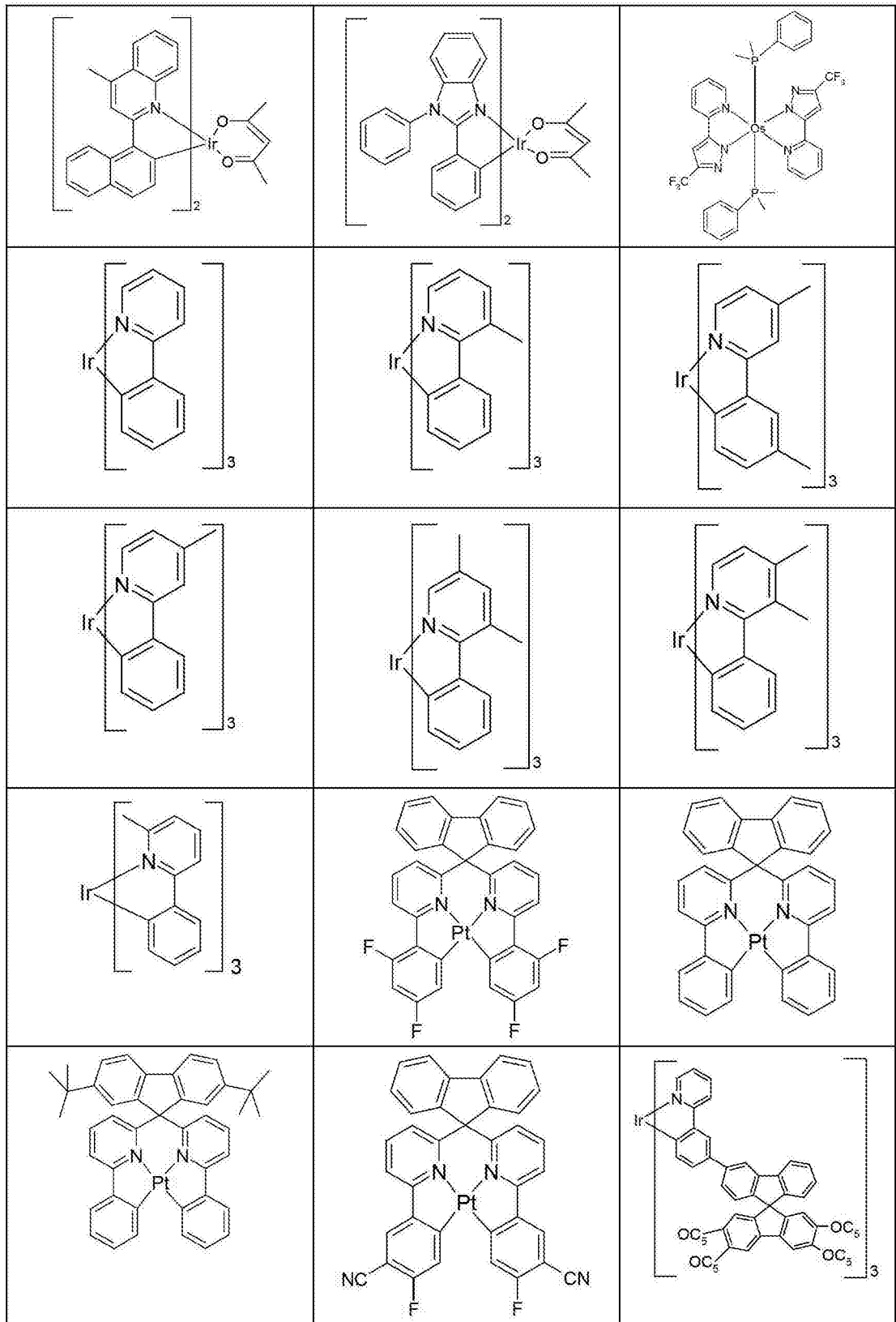
[0266]



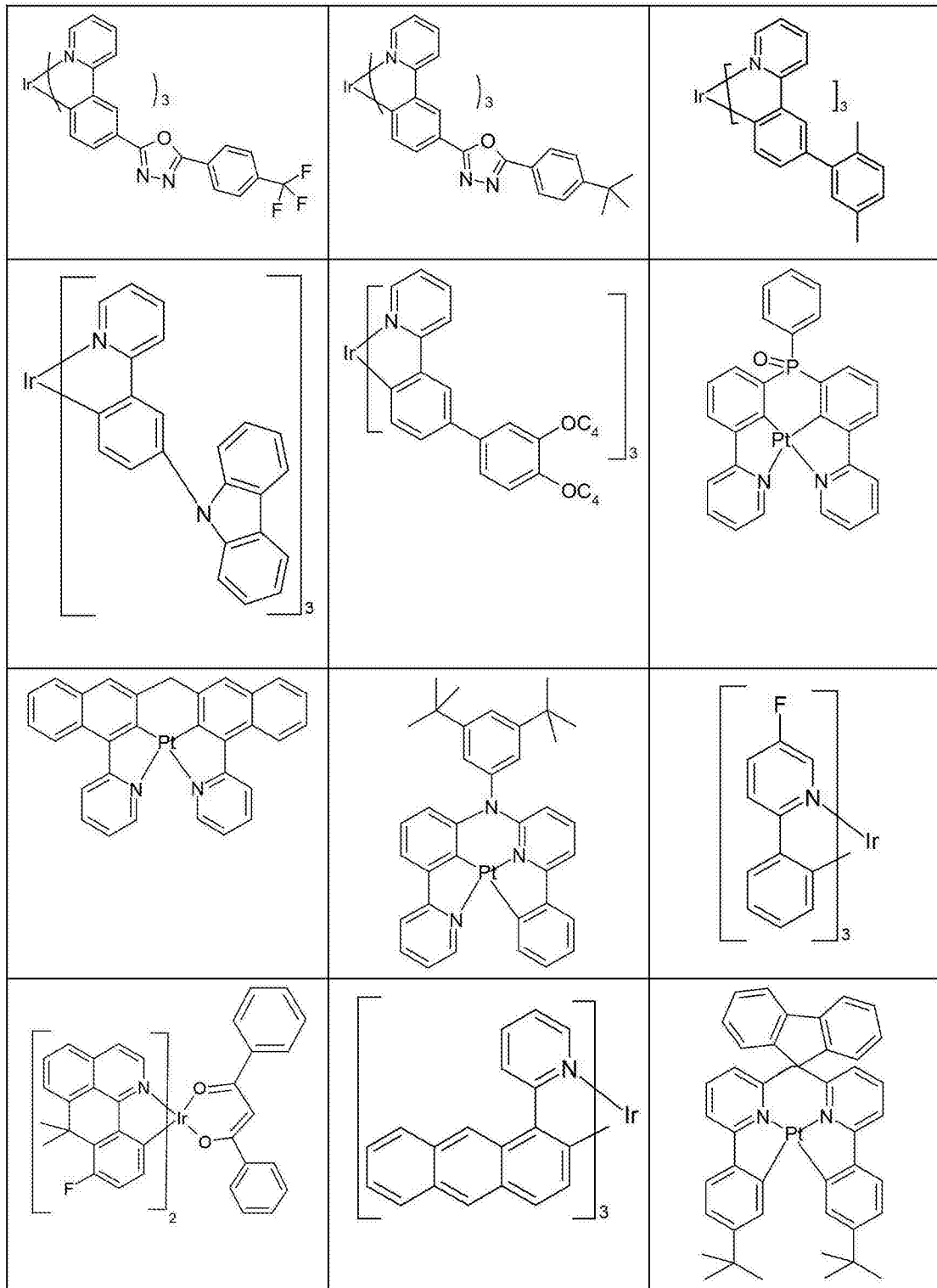
[0267]

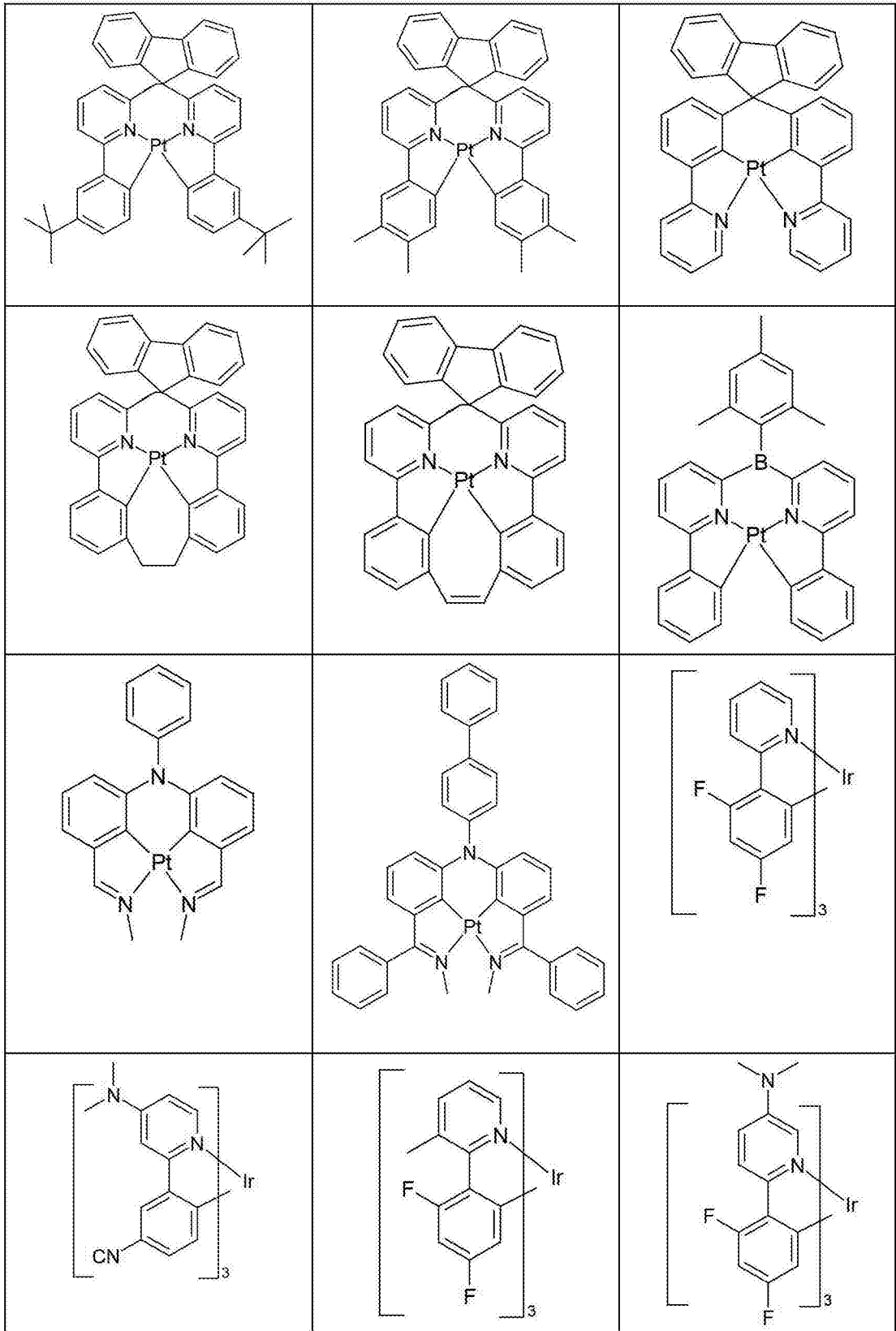


[0268]

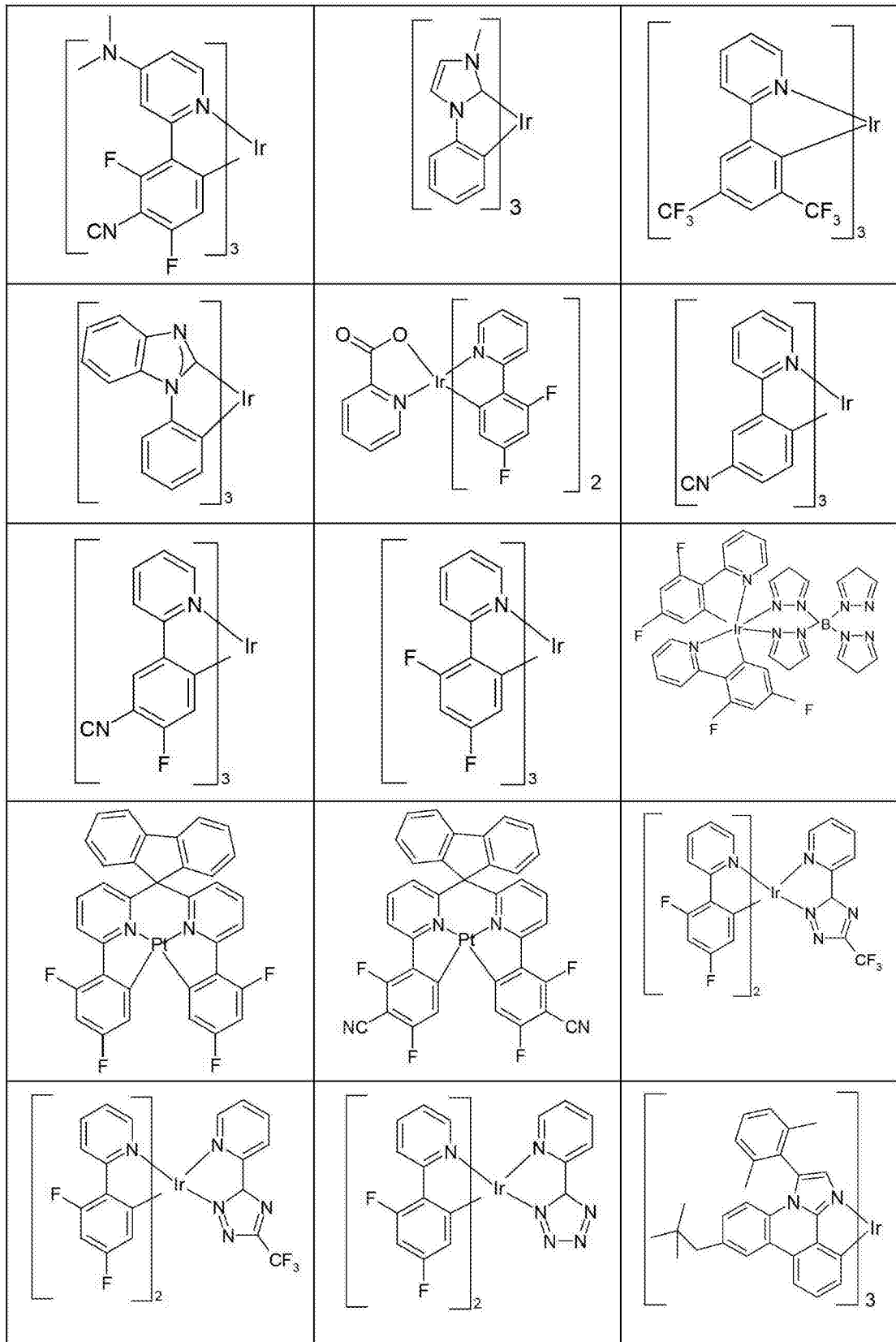


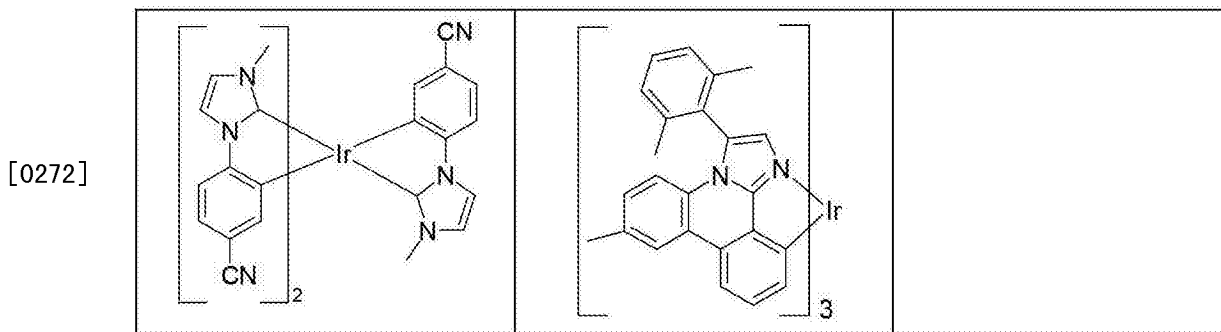
[0269]





[0271]





[0273] 在本发明另外的实施方式中,通式(I)的化合物用于包括单重态发光体化合物的发光层和包括三重态发光体化合物的发光层之间的夹层。在这一点上,参见申请W0 10/115498。如果本发明的化合物用于夹层,则优选这种夹层用于包括含三重态发光体化合物的发绿色光层和含单重态发光体化合物的发蓝色光层之间的三个发光层的电子器件中。

[0274] 在本发明的另外优选实施方式中,通式(I)的化合物用作发光层中的发光材料。如果至少一个稠合的芳基或杂芳基基团或其它的二芳基氨基取代基存在于该分子中,则通式(I)化合物特别适合作为发光材料。

[0275] 如果通式(I)的化合物用作发光层中的发光材料,则优选将其与基质材料结合使用。在包括基质和掺杂剂的体系中,基质材料被认为是指以较高的比例存在于体系中的组分。在包括基质和多种掺杂物的体系中,基质被认为是指在该混合物中比例最高的组分。

[0276] 在发光层混合物中通式(I)化合物的比例为0.1至50.0体积%,优选为0.5至20.0体积%,特别优选为1.0至10.0体积%。相应地,基质材料的比例为50.0至99.9体积%,优选为80.0至99.5体积%,特别优选为90.0至99.0体积%。

[0277] 本发明优选的基质材料是如下部分中列出的。

[0278] 以下提及优选用于本发明电子器件中用于各个功能的材料。

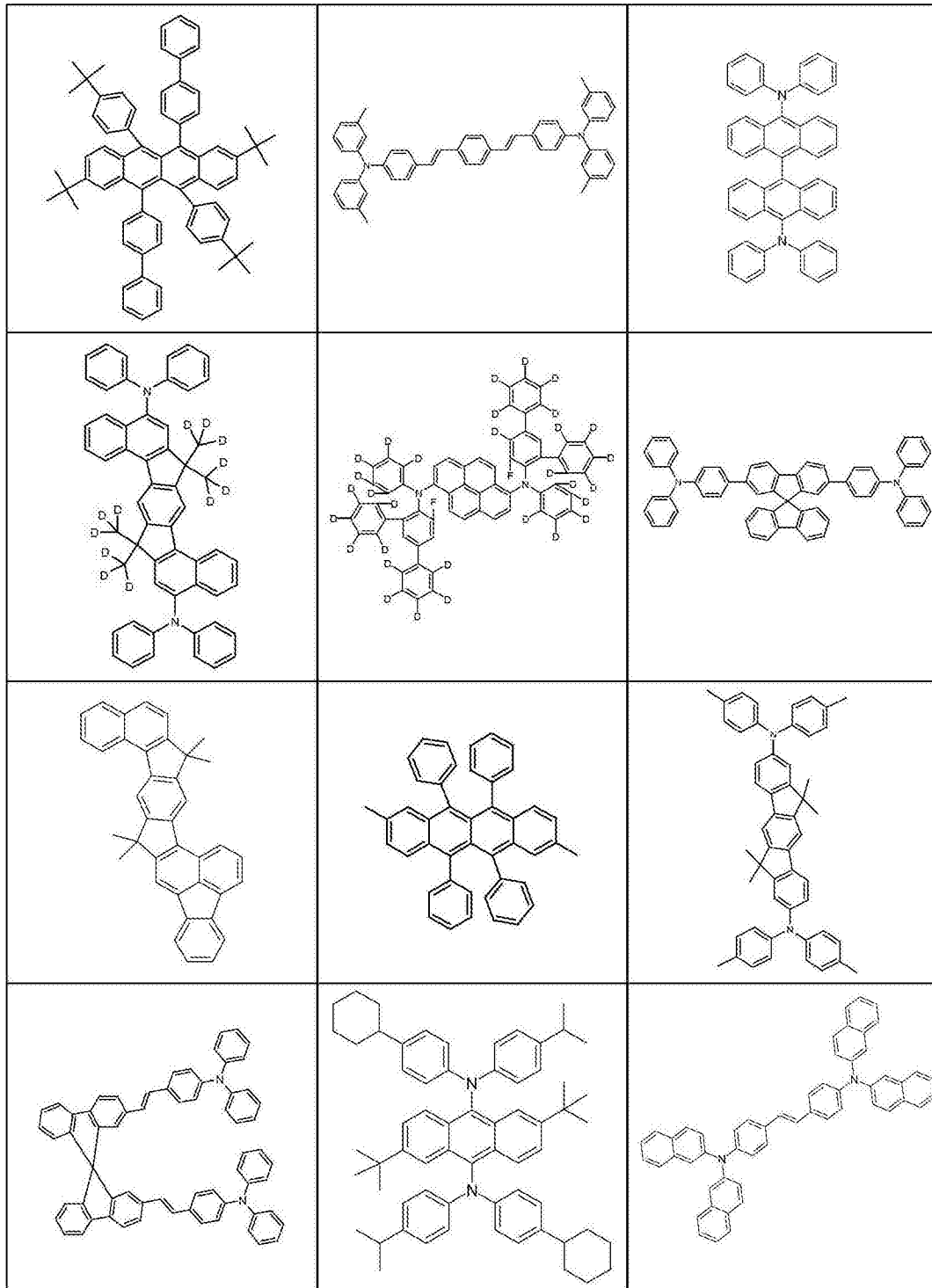
[0279] 优选的发光体材料选自以下类:单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺。单苯乙烯基胺被认为是指包含一个取代或未取代苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺被认为是指包含两个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。三苯乙烯基胺被认为是指包含三个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。四苯乙烯基胺被认为是指包含四个取代或未取代的苯乙烯基基团和至少一种胺优选芳族胺的化合物。所述苯乙烯基基团特别优选是苊,其也可以被进一步取代。类似于胺,定义相应的膦和醚。在本发明意义上的芳基胺或芳族胺被认为是指包含直接键合到氮上的三个取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。至少一个这些芳族或杂芳族环系优选是稠合的环系,其特别优选具有至少14个芳族环原子。其优选的例子是芳族葱胺、芳族葱二胺、芳香苊胺、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。类似地,定义芳族苊胺、苊二胺、蒽胺和蒽二胺,其中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茚胺或茚并茚二胺,例如根据W0 06/122630,苯并茚并茚胺或苯并茚并茚二胺,例如根据W0 08/006449,和二苯并茚并茚胺或二苯并茚并茚二胺,例如根据W0 07/140847。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W0 06/000388、W006/058737、W0 06/

000389、WO 07/065549和WO 07/115610中的发光体材料。此外，优选公开在申请WO 10/012328中的稠合的烃。

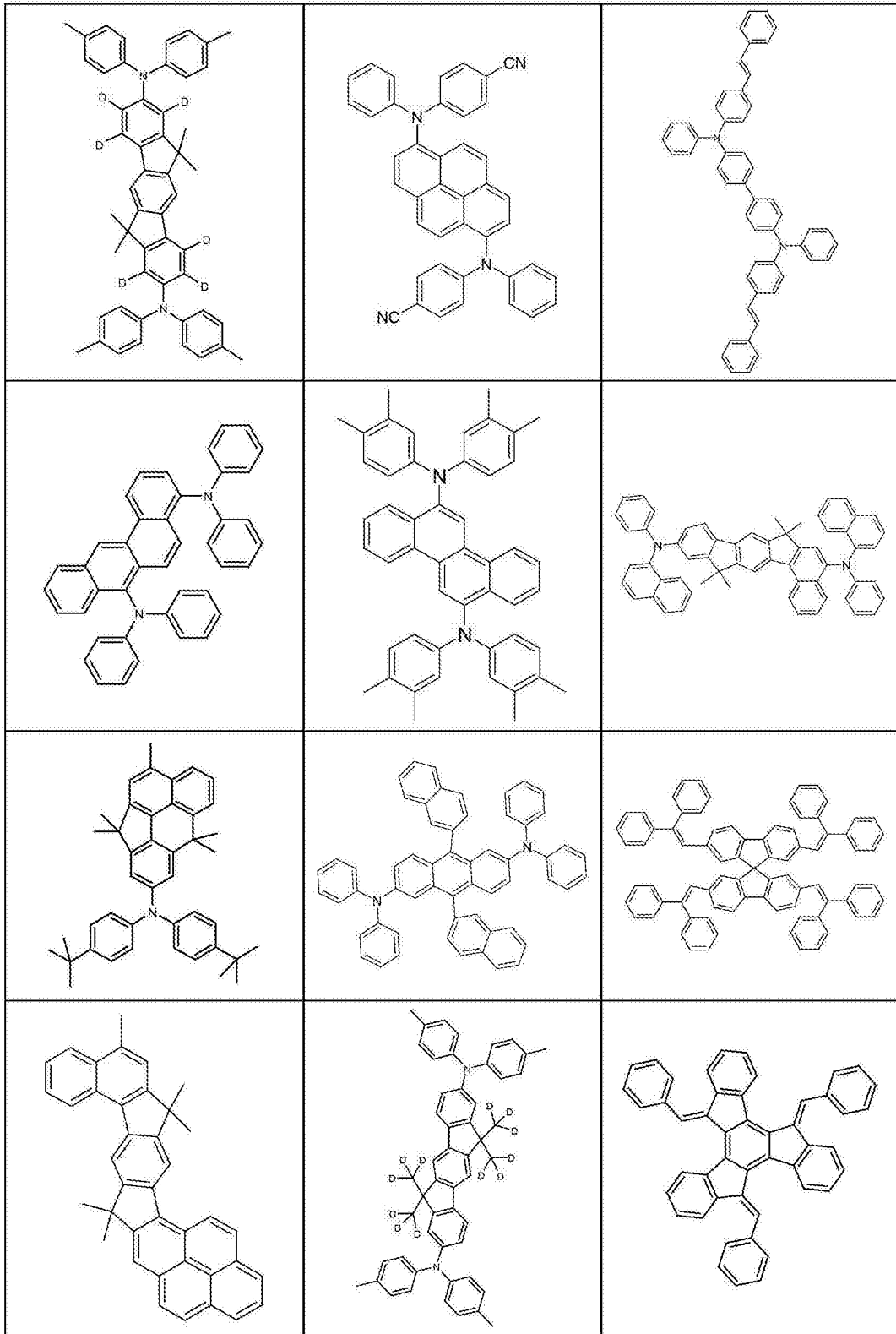
[0280] 此外优选的发光体材料是本发明通式(I)的化合物。

[0281] 此外适宜的发光体材料是以下表中描绘的结构，和公开在JP06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、WO 07/065678、US2005/0260442和WO 04/092111中的这些结构的衍生物。

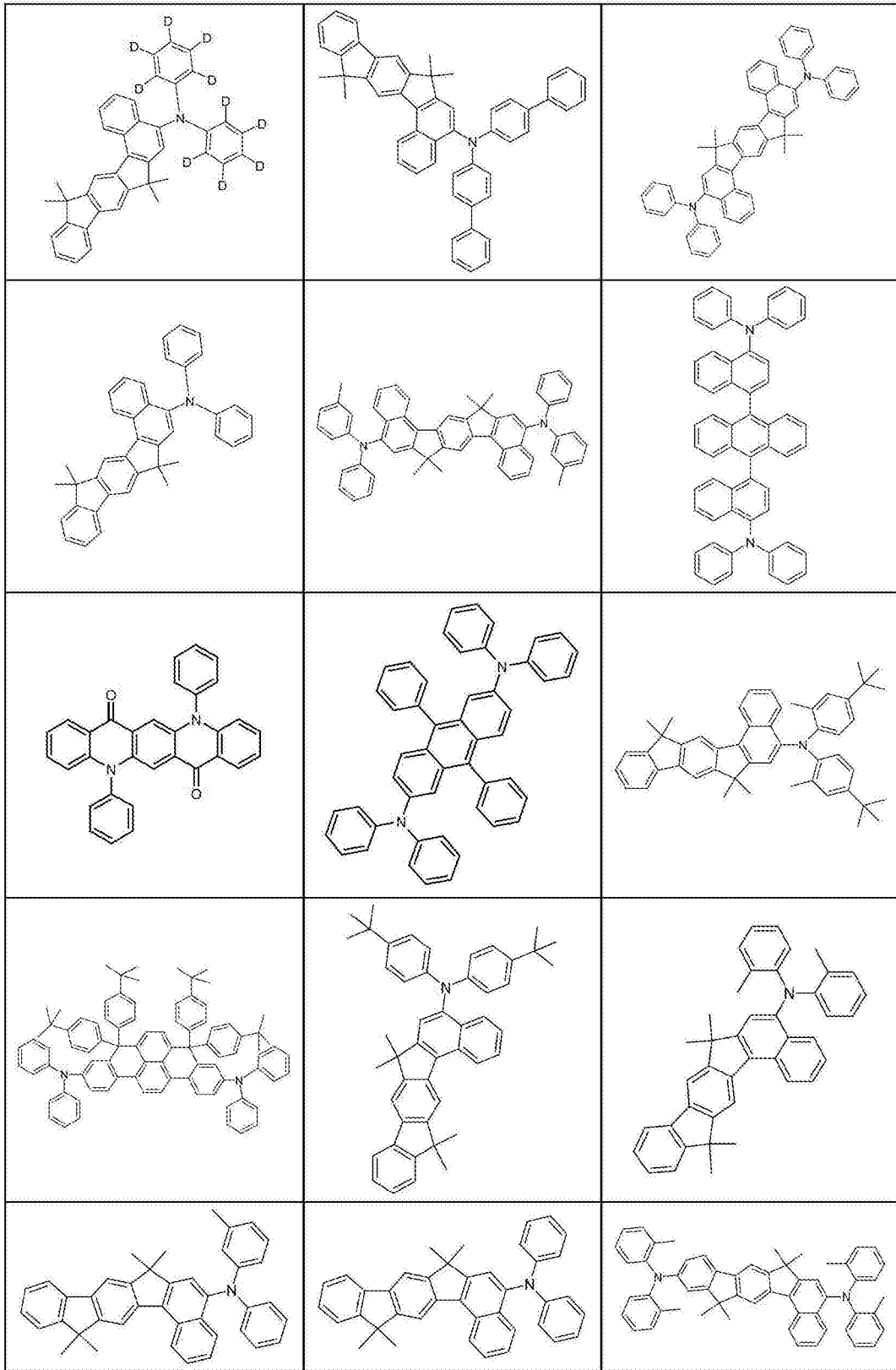
[0282]



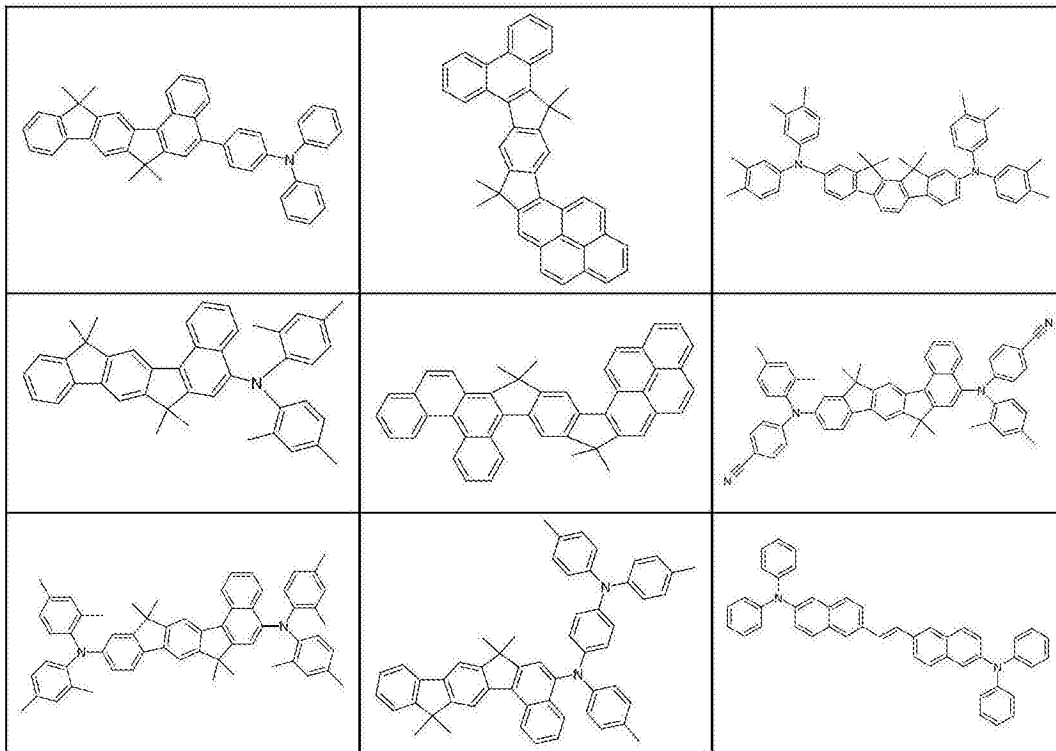
[0283]



[0284]



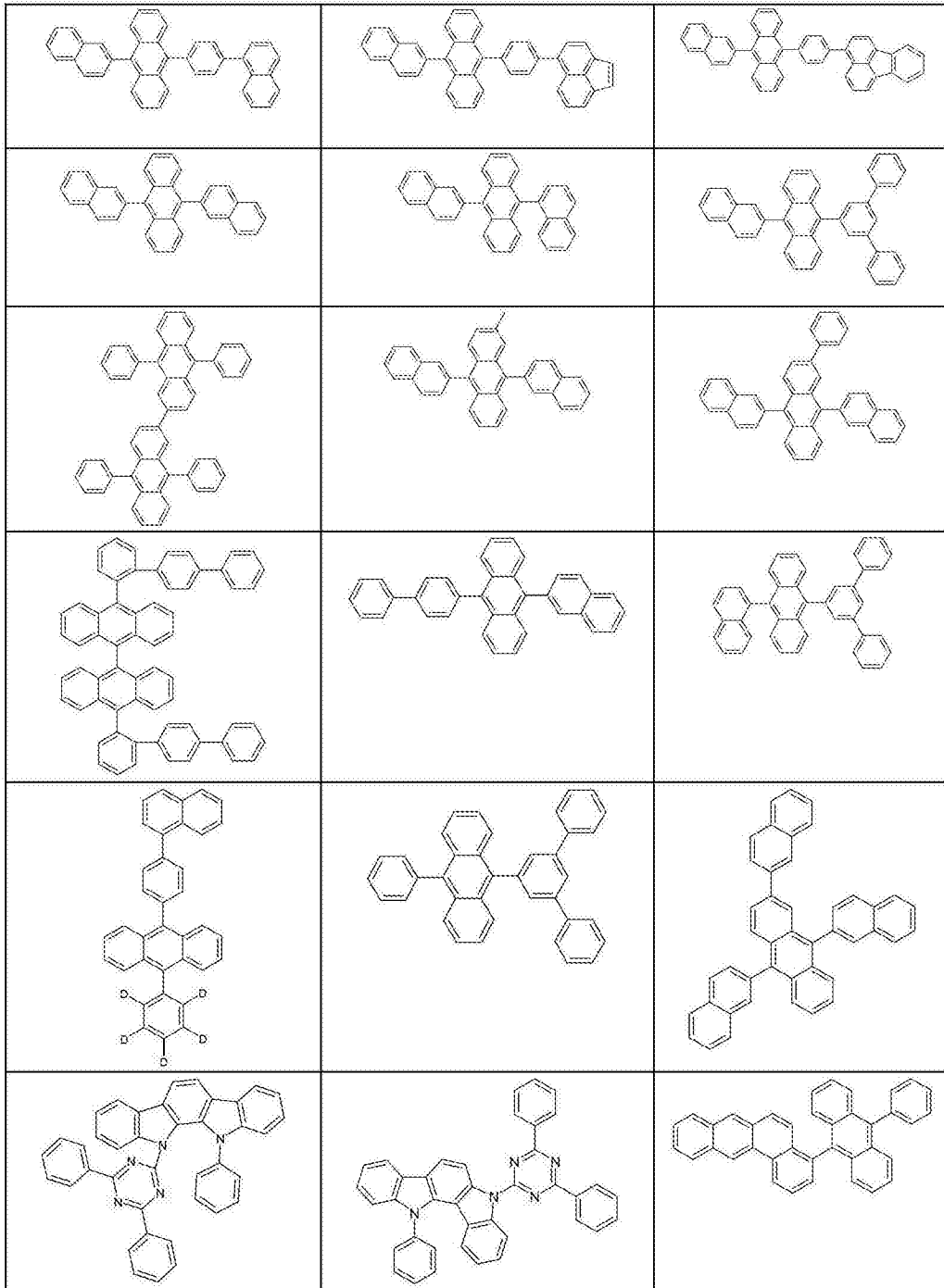
[0285]



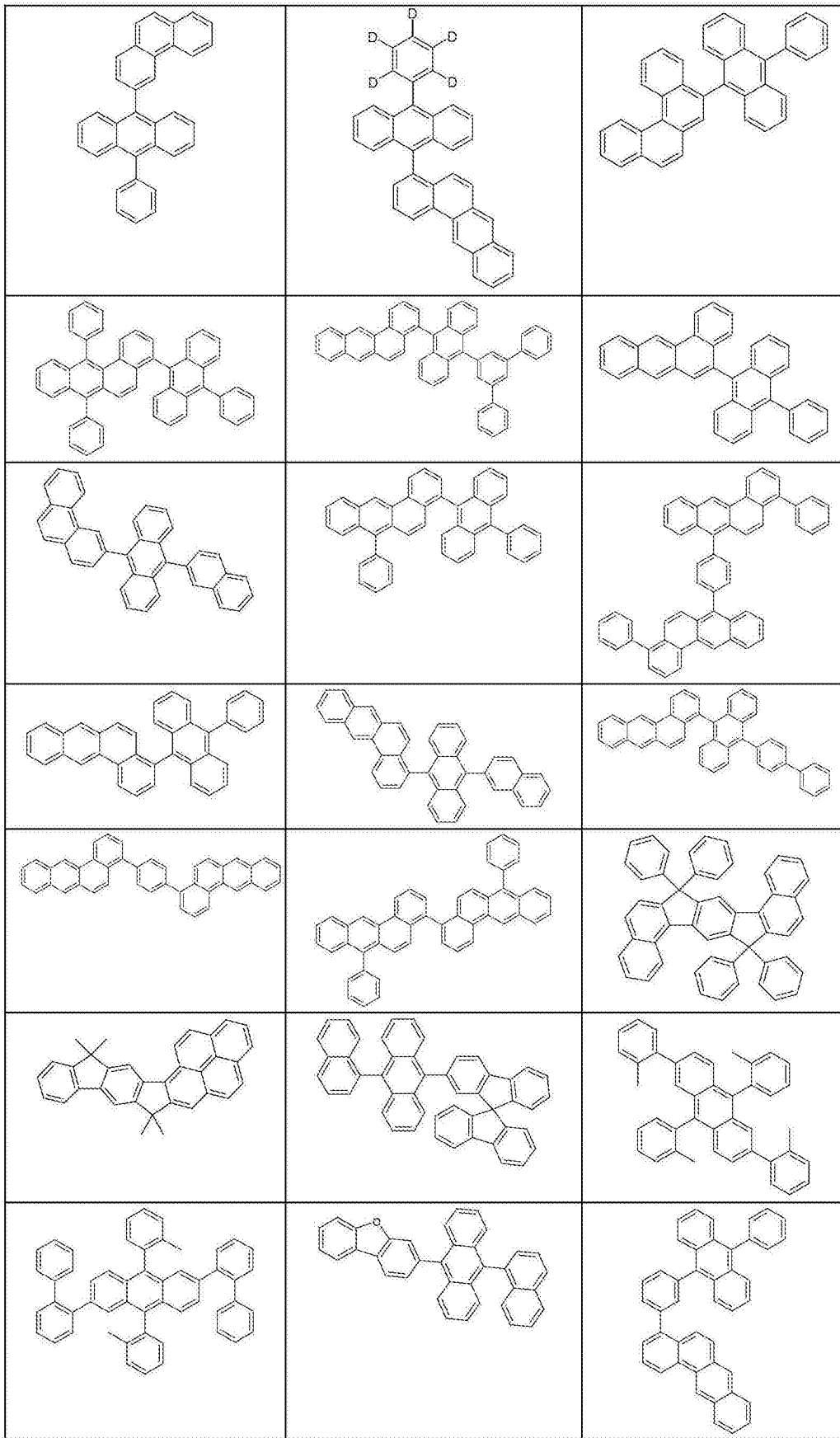
[0286] 本发明电子器件中适当的基质材料是各种类别物质的材料。优选的基质材料选自如下的类：低聚亚芳基(根据EP 676461的例如2,2',7,7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是含有稠合芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基(例如根据EP 676461的DPVBi或螺-DPVBi),多足金属络合物(例如根据WO 04/081017),空穴传导化合物(例如根据WO 04/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据WO 05/084081和WO 05/084082),阻转异构体(例如根据WO 06/048268),硼酸衍生物(例如根据WO 06/117052),或苯并蒽(例如根据WO 08/145239)。此外适当的基质材料也可以是本发明的化合物。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：含萘、蒽、苯并蒽和/或芘或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。除本发明的化合物之外,非常特别优选的基质材料选自如下的类别：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。在本发明意义上的低聚亚芳基旨在被认为是其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。

[0287] 适当的基质材料例如是在以下表中描绘的材料,和公开在W004/018587、W0 08/006449、US 5935721、US 2005/0181232、JP2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937和US 2005/0211958中的这些材料的衍生物。

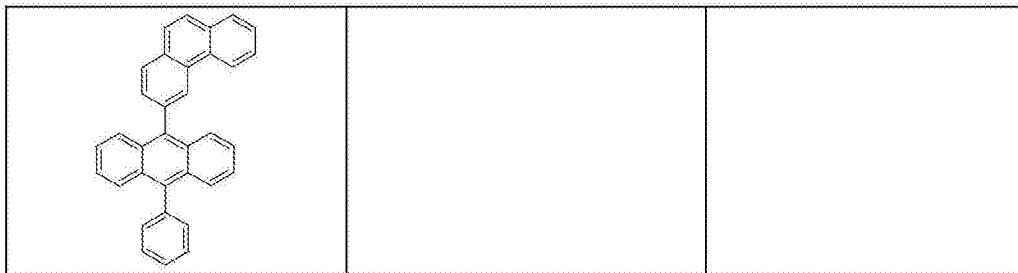
[0288]



[0289]



[0290]



[0291] 可用于本发明有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层,或电子传输层中适宜的电荷传输材料例如是在Y. Shirota等人在Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010中公开的化合物,或用于这些层中现有技术的其它材料。

[0292] 有机电致发光器件的阴极优选包括具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其包含不同金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。同样适当的是包括碱金属或碱土金属和银的合金,例如包括镁和银的合金。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可以使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag或Al,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如Ca/Ag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材料的薄的夹层。适合于该目的的例如是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,但也可以是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)能用于该目的。该层的层厚度优选为0.5至5nm。

[0293] 所述阳极优选包括具有高逸出功的材料。所述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,例如Ag、Pt或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,至少一个电极必须是透明的,以利于有机材料辐射(有机太阳能电池),或耦合输出光(OLED、O-laser)。优选的结构使用透明阳极。此处优选的阳极材料是导电的混合金属氧化物。特别优选氧化锡铟(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选导电的掺杂有机材料,特别是导电的掺杂聚合物。

[0294] 所述器件被适当地(取决于应用)结构化,提供以电接触和最后被密封,因为本发明器件的寿命在水和/或空气存在下会缩短。

[0295] 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,在小于10⁻⁵毫巴、优选小于10⁻⁶毫巴的初压下通过气相沉积施加所述材料。然而,此处所述初压也可以甚至更低,例如小于10⁻⁷毫巴。

[0296] 同样优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华施加一个或多个层,其中,在10⁻⁵毫巴至1巴的压力下施加所述材料。该方法中的特别的例子是OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷管直接施加,因此是结构化的(例如M. S. Arnold等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0297] 此外优选如下有机电致发光器件,其特征在于从溶液中例如通过旋涂,或通过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)或喷墨印刷产生一个或多个层。对于这种目的通式(I)的可溶性的化合物是必要的。通过适当取代所述化合物实现高的溶解性。

[0298] 为制造本发明的有机电致发光器件,此外优选从溶液中施加一个或多个层和通过升华方法施加一个或多个层。

[0299] 根据本发明,包括一种或多种通式(I)化合物的电子器件能够用于显示器中,作为照明应用中的光源,作为医疗和/或化妆应用中的光源(例如光疗法)。

[0300] 本发明的化合物具有优异的空穴迁移率,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工作电压,改进包括本发明化合物的电子器件的使用寿命。此外,当本发明化合物用于电子器件中时导致更高的器件功率效率。

[0301] 此外,通式(I)的化合物优异之处在于在溶液中高度的氧化稳定性,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。

[0302] 此外,所述化合物高度适合用作混合基质体系中的基质材料,其中它们优选导致工作电压降低,和电子器件寿命的增加。

[0303] 此外,通式(I)的化合物是温度稳定的,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,所述化合物能够以更高的纯度获得,这对包括所述材料的电子器件的性能数据产生积极的影响。特别是,因此能够制备具有更长使用寿命的器件。

[0304] 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。

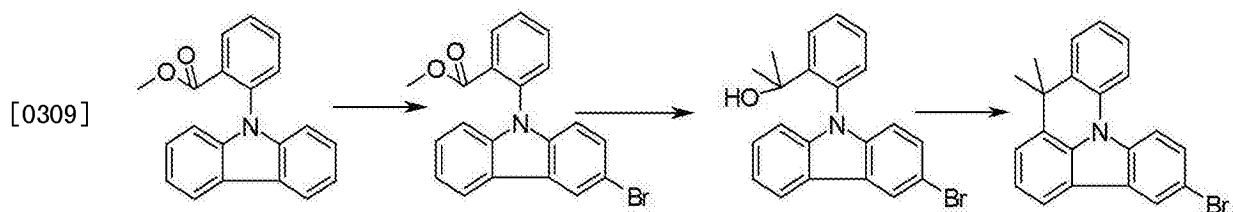
具体实施方式

[0305] 实施例

[0306] A) 实施例1至30本发明化合物的合成

[0307] 除非另外注明,以下合成在保护气体气氛下进行。该原料能够购买自ALDRICH或ABCRC(乙酸钼(II)、三邻甲苯基膦、无机物、溶剂)。根据文献能够合成8,8-二甲基吡啶并[3,2,1-de]吡啶和7,7,11,11-四甲基-7H,11H-苯并[1,8]吡啶并[2,3,4,5,6-de]吡啶(Chemische Berichte 1980,113(1),358-84)。8H-吡啶并[3,2,1-de]吩嗪(Journal of the Chemical Society 1958,4492-4)和B-[4-(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯基]硼酸(Advanced Functional Materials 2008,18(4),584-590),2-溴吡啶并[3,2,1-jk]咪唑和吡啶并[3,2,1-jk]咪唑硼酸(Chemistry A European Journal,2009,15(22),5482-5490),N-[1,1'-联苯]-4-基-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺(WO 2006073054)和7-溴-2,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛(见迄今未公开的申请DE 102009023155.2)的合成同样是文献中已知的。

[0308] 实施例1:3-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶



[0310] 2-(3-溴-9H-咪唑)苯甲酸甲酯:

[0311] 在2000ml DMF中,将62g(207mmol)2-(9H-咪唑)苯甲酸甲酯冷却到-10°C,分份加入37.3g(207mmol)NBS,将混合物在室温下搅拌6h。随后将500ml水加入到该混合物中,然后用CH₂Cl₂提取。使用硫酸镁干燥有机相,在真空下除去该溶剂。通过搅拌用热甲苯洗涤产品并用抽吸过滤。

[0312] 产率:72g(190mmol),理论值的92%,根据¹H-NMR的纯度为约98%。

[0313] 2-[2-(3-溴咪唑-9-基)苯基]丙-2-醇:

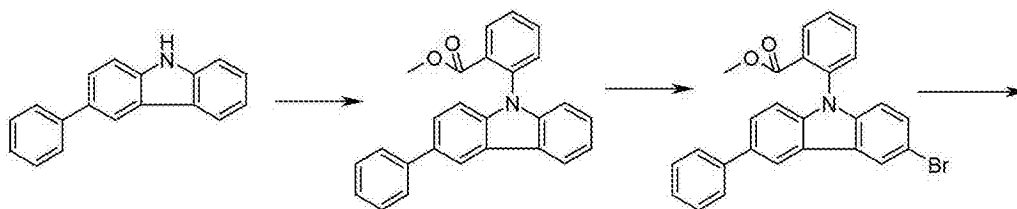
[0314] 将81g(213mmol)2-(3-溴-9H-咪唑)苯甲酸甲酯溶解在1500ml干燥四氢呋喃中,并脱气。将该混合物冷却到-78°C,在40分钟时间内加入569ml(854mmol)甲基锂。将该混合物在1h时间内放置温热到-40°C,通过TLC监控反应。当反应完全时,在-30°C下用甲醇小心地猝灭。将反应溶液蒸发到1/3,加入1L CH₂Cl₂,洗涤混合物,使用硫酸镁干燥有机相并蒸发。

[0315] 产率:73g(193mmol),理论值的91%,根据¹H-NMR的纯度约为94%。

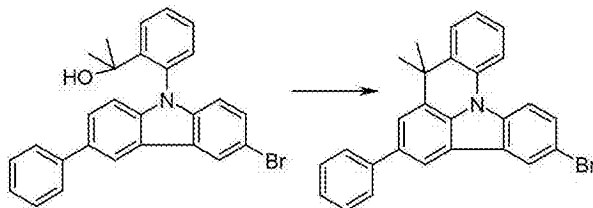
[0316] 6-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吲哚:

[0317] 将16.3g(44mmol)2-[2-(3-溴咪唑-9-基)苯基]丙-2-醇溶解在1200ml脱气甲苯中,加入40g多磷酸和28ml甲磺酸的悬浮液,将所述混合物在60°C下加热1h。冷却该配料,加入水。固体沉淀出来,并将其溶解在CH₂Cl₂/THF(1:1)中。使用20%的NaOH小心地使溶液成为碱性,进行相分离,并使用MgSO₄干燥。通过搅拌用庚烷洗涤获得的固体。产率:13.5g(37mmol),理论值的87%,根据¹H-NMR的纯度约为95%。

[0318] 实施例2:6-溴-8,8-二甲基-3-苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吲哚



[0319]



[0320] 2-(3-苯基-9H-咪唑)苯甲酸甲酯:

[0321] 将85g(350mmol)3-苯基-9H-咪唑、63ml(262mmol)2-碘代苯甲酸甲酯、87g(631mmol)碳酸钾和9.3g(35mmol)18-冠-6首先在保护气体下引入1200ml的DMF中,在130°C下加热86h。随后蒸发所述混合物,通过搅拌利用热庚烷洗涤,通过色谱法(庚烷/CH₂Cl₂1:1)提纯。通过搅拌用热己烷洗涤产品并用抽吸过滤。

[0322] 产率:82g(219mmol),理论值的62%,根据¹H-NMR的纯度约为97%。

[0323] 2-(3-溴-6-苯基-9H-咪唑)苯甲酸甲酯:

[0324] 将78.4g(207mmol)2-(3-苯基-9H-咪唑)苯甲酸甲酯在2000ml的DMF中冷却到-10°C,分份加入37.3g(207mmol)NBS,将混合物在室温下搅拌6h。随后将500ml水加入到该混合物中,然后用CH₂Cl₂提取。使用硫酸镁干燥有机相,在真空下除去该溶剂。通过搅拌用热甲苯洗涤产品并用抽吸过滤。

[0325] 产率:91.4g(200mmol),理论值的95%,根据¹H-NMR的纯度约为98%。

[0326] 2-[2-(3-溴-6-苯基咪唑-9-基)苯基]丙-2-醇:

[0327] 将97g(213mmol)2-(3-溴-6-苯基-9H-咪唑)苯甲酸甲酯溶解在1500ml的干燥四氢呋喃中,并脱气。将该混合物冷却到-78°C,在40分钟时间内加入569ml(854mmol)甲基锂。将该混合物在1h时间内放置温热到-40°C,通过TLC监控反应。当反应完全时,在-30°C下用甲

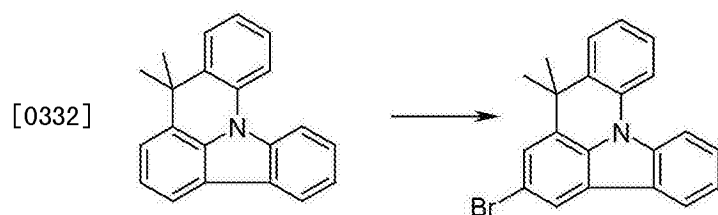
醇小心地猝灭。将反应溶液蒸发到1/3,加入1L CH₂Cl₂,洗涤混合物,使用硫酸镁干燥有机相并蒸发。

[0328] 产率:93.4g(204mmol),理论值的96%,根据¹H-NMR的纯度为约96%。

[0329] 6-溴-8,8-二甲基-3-苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶:

[0330] 将20g(43.6mmol)2-[2-(3-溴-6-苯基咪唑-9-基)苯基]丙-2-醇溶解在1200ml脱气的甲苯中,加入40g多磷酸和28ml甲磺酸的悬浮液,将所述混合物在60°C下加热1h。冷却该配料,加入水。固体沉淀出来,并将其溶解在CH₂Cl₂/THF(1:1)中。使用20%的NaOH小心地使用溶液成为碱性,进行相分离,并使用MgSO₄干燥。通过搅拌用庚烷洗涤获得的固体。产率:16.3g(37mmol),理论值的84%,根据¹H-NMR的纯度约为95%。

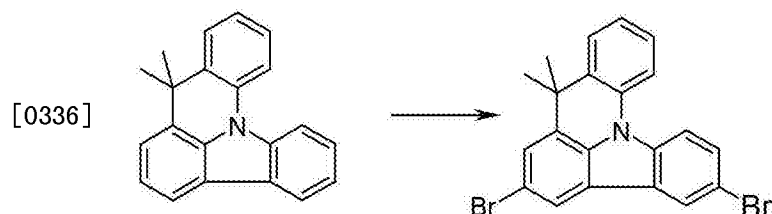
[0331] 实施例3:3-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶



[0333] 首先将6.3g(22.2mmol)8,8-二甲基吡啶并[3,2,1-de]吡啶引入150ml的CH₂Cl₂中。随后在-15°C避光下逐滴加入3.9g(22.3mmol)NBS在100ml乙腈中的溶液,将所述混合物在室温下搅拌另外4h。为了处理,将150ml水加入到所述混合物中,然后利用CH₂Cl₂提取。使用硫酸镁干燥有机相,在真空下除去该溶剂。通过搅拌用热己烷洗涤产品并用抽吸过滤。

[0334] 产率:4.5g(12mmol),理论值的57%,根据¹H-NMR的纯度为约97%。

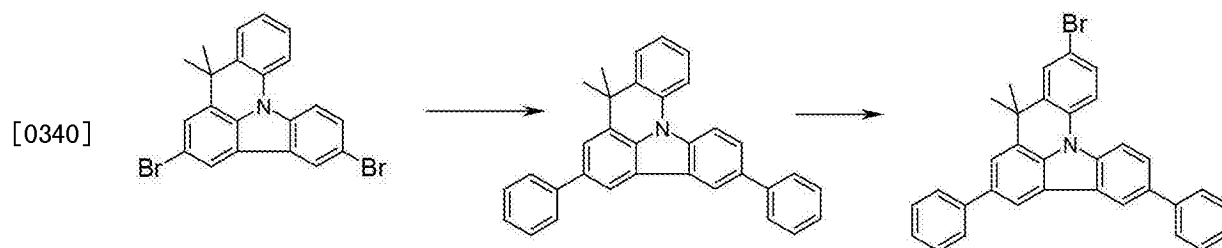
[0335] 实施例4:3,6-二溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶



[0337] 首先将6.3g(22.2mmol)8,8-二甲基吡啶并[3,2,1-de]吡啶引入150ml的CH₂Cl₂中。随后,在避光-15°C下逐滴加入8g(45.1mmol)NBS在100ml乙腈中的溶液,将所述混合物在室温下搅拌另外的4h。为了处理,将150ml水加入到所述混合物中,然后利用CH₂Cl₂提取。使用硫酸镁干燥有机相,在真空下除去溶剂。通过搅拌用热己烷洗涤产品并用抽吸过滤。

[0338] 产率:7.3g(16mmol),理论值的75%,根据¹H-NMR的纯度约为97%。

[0339] 实施例5:10-溴-8,8-二甲基-3,6-二苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶



[0341] 8,8-二甲基-3,6-二苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶:

[0342] 将19.8g(45mmol)3,6-二溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶、11.4g

(94mmol)苯硼酸和164ml饱和碳酸氢钠溶液悬浮在1500ml甲苯和150ml乙醇中。将1.9g (1.6mmol)Pd(PPh₃)₄加入到该悬浮液中,将所述反应混合物加热回流16h。冷却之后,分离去有机相,将其通过硅胶过滤,用200ml水洗涤三次,随后蒸发至干。

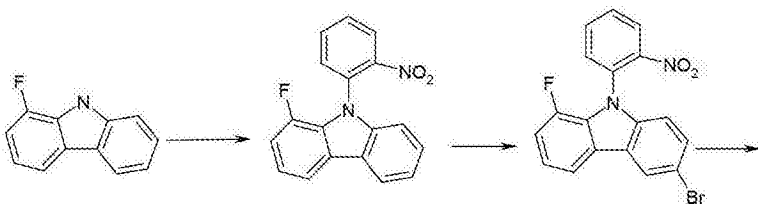
[0343] 产率:18.5g(42mmol),理论值的95%,根据¹H-NMR的纯度约为98%。

[0344] 10-溴-8,8-二甲基-3,6-二苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶:

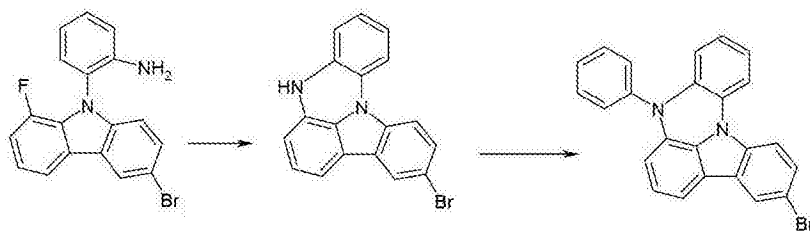
[0345] 首先将9.6g(22.2mmol)8,8-二甲基-3,6-二苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶引入150ml的CH₂Cl₂中。随后在-15℃避光下逐滴加入3.9g(22.3mmol)NBS在100ml乙腈中的溶液,将所述混合物在室温下搅拌另外4h。为了处理,将150ml水加入到所述混合物中,然后利用CH₂Cl₂提取。使用硫酸镁干燥有机相,在真空下除去该溶剂。通过搅拌用热己烷洗涤产品并用抽吸过滤。

[0346] 产率:10.7g(20.8mmol),理论值的94%,根据¹H-NMR的纯度约为97%。

[0347] 实施例6:3-溴-8H-8,12b-二氮杂苯并[a]喹啉烯



[0348]



[0349] 氟代-9-(2-硝基苯基)-9H-咪唑:

[0350] 用N₂饱和97ml(990mmol)2-氟苯胺和165g(862mmol)2-溴氯苯在1000ml的NMP中的脱气溶液1h。然后,首先向所述溶液中加入28.9g(100mmol)三氯己基膦,然后加入11.2g(50mmol)乙酸钡(II),随后加入固态的549g(2.5mol)碳酸钾。将所述反应混合物加热回流18小时。冷却到室温之后,小心地加入1000ml水。将有机相用4×50ml的水洗涤,使用硫酸镁干燥,在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产物。

[0351] 产率:111g(760mmol),理论值的70%,根据¹H-NMR的纯度约为98%。

[0352] 6-溴-1-氟-9-(2-硝基苯基)-9H-咪唑:

[0353] 首先将6.7g(22.2mmol)氟代-9-(2-硝基苯基)-9H-咪唑引入150ml的CH₂Cl₂中。随后在-15℃避光下逐滴加入3.9g(22.3mmol)NBS在100ml乙腈中的溶液,将所述混合物在室温下搅拌另外4h。为了处理,将150ml水加入到所述混合物中,然后利用CH₂Cl₂提取。使用硫酸镁干燥有机相,在真空下除去该溶剂。通过搅拌用热己烷洗涤产品并用抽吸过滤。

[0354] 产率:8g(20mmol),理论值的97%,根据¹H-NMR的纯度约为97%。

[0355] 2-(6-溴-1-氟咪唑-9-基)苯胺:

[0356] 将67g(219mmol)6-溴-1-氟-9-(2-硝基苯基)-9H-咪唑溶解在820ml的EtOH中,在室温下加入143g(755mmol)ZnCl₂,将所述混合物加热回流6h。随后,将所述混合物在1h时间

内温热到室温,加入20%的NaOH,在相分离之后,除去溶剂,通过色谱法提纯残余物。

[0357] 产率:44g(125mmol),理论值的72%,根据¹H-NMR的纯度约为97%。

[0358] 3-溴-8H-8,12b-二氮杂苯并[a]醋蒽烯:

[0359] 将25g(72mmol)2-(6-溴-1-氟咪唑-9-基)苯胺在保护气体下溶解在200ml的DMF中,在室温下加入2.8g(72mmol)NaH(在油中60%),将所述混合物在回流下煮沸6h。随后,将所述混合物在1h时间内温热到室温,除去溶剂,通过色谱法提纯残留物。

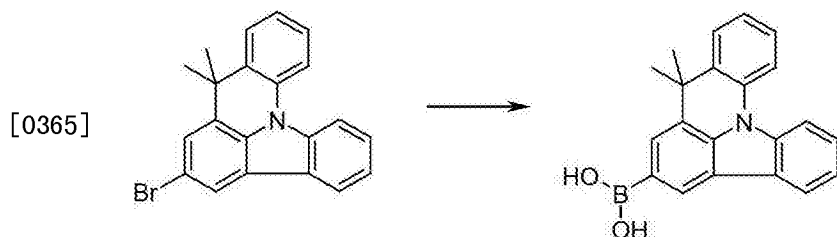
[0360] 产率:19g(54mmol),理论值的78%,根据¹H-NMR的纯度约为98%。

[0361] 溴代-8-苯基-8H-8,12b-二氮杂苯并[a]醋蒽烯:

[0362] 用N₂饱和30g(86.6mmol)3-溴-8H-8,12b-二氮杂苯并[a]醋蒽烯和8.8g(95.9mmol)苯胺在1000ml二噁烷中的脱气溶液1h。然后,首先将0.9ml(4.3mmol)P(tBu)₃加入到溶液中,然后将0.48g(2.1mmol)乙酸钪(II)加入到溶液中,随后加入固态的12.6g(131mmol)NaOtBu。将所述反应混合物加热回流18小时。冷却到室温之后,小心地加入1000ml水。用4×50ml的水洗涤有机相,用硫酸镁干燥,在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产物。

[0363] 产率:27g(64mmol),理论值的76%,根据¹H-NMR的纯度约为98%。

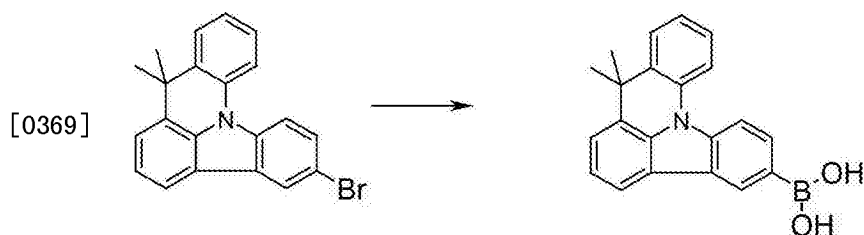
[0364] 实施例7:8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶-3-硼酸



[0366] 将93.9g(259mmol)3-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶溶解在1500ml干燥的四氢呋喃中,在-70℃下逐滴加入135ml(337mmol)2.5M的正丁基锂环己烷溶液,在1h之后逐滴加入37ml硼酸三甲酯(336mmol),将所述混合物在1h时间内温热至室温,除去溶剂,根据¹H-NMR为均匀的残余物无需进一步纯化用于随后的反应中。

[0367] 产率:77g(235mmol),理论值的91%,根据¹H-NMR的纯度约为98%。

[0368] 实施例8:8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶-6-硼酸

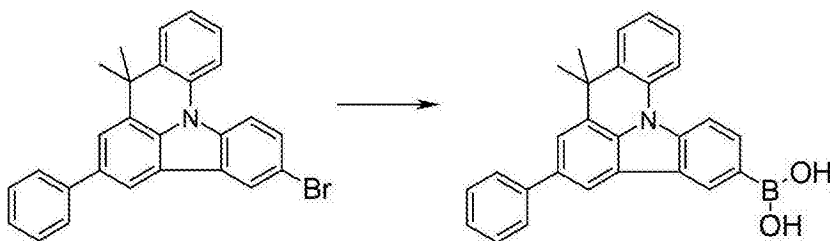


[0370] 将93.7g(259mmol)6-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶溶解在1500ml的干燥四氢呋喃中,在-70℃下逐滴加入135ml(337mmol)的2.5M正丁基锂环己烷溶液,在1h之后,逐滴加入37ml硼酸三甲酯(336mmol),将所述混合物在1h时间内温热到室温,除去溶剂,根据¹H-NMR为均匀的残余物无需进一步纯化用于随后的反应中。

[0371] 产率:67g(204mmol),理论值的80%,根据¹H-NMR纯度约为96%。

[0372] 实施例9:8,8-二甲基-6-苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶-3-硼酸

[0373]

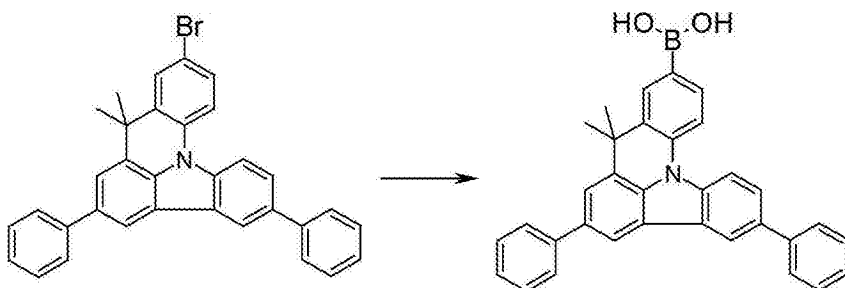


[0374] 将113.4g(259mmol)6-溴-8,8-二甲基-3-苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶溶解在1500ml的干燥四氢呋喃中,在-70℃下逐滴加入135ml(337mmol)2.5M的正丁基锂环己烷溶液,在1h之后,逐滴加入37ml硼酸三甲酯(336mmol),将所述混合物在1h时间内温热到室温,除去溶剂,根据¹H-NMR为均匀的残余物无需进一步纯化用于随后的反应中。

[0375] 产率:92g(229mmol),理论值的89%,根据¹H-NMR的纯度为约98%。

[0376] 实施例10:8,8-二甲基-3,6-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶-10-硼酸

[0377]

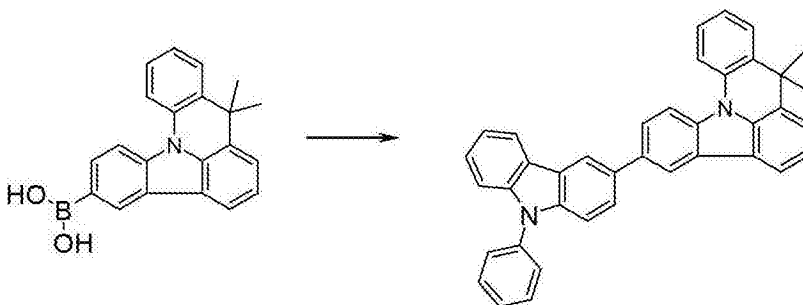


[0378] 将133g(259mmol)10-溴-8,8-二甲基-3,6-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶溶解在1500ml的干燥四氢呋喃中,在-70℃下逐滴地加入135ml(337mmol)2.5M的正丁基锂环己烷溶液,在1h之后,逐滴加入37ml硼酸三甲酯(336mmol),将所述混合物在1h时间内温热到室温,除去溶剂,根据¹H-NMR为均匀的残余物无需进一步纯化用于随后的反应中。

[0379] 产率:111g(233mmol),理论值的90%,根据¹H-NMR的纯度约为98%。

[0380] 实施例11:8,8-二甲基-3-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶(化合物H5)

[0381]



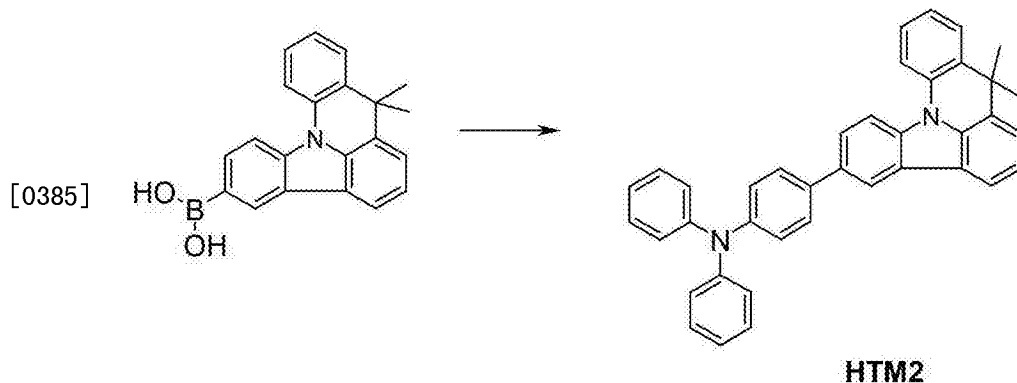
H5

[0382] 将36g(110mmol)8,8-二甲基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶-3-硼酸、35g(110mmol)3-溴-9-苯基-9H-吡啶和9.7g(92mmol)碳酸钠悬浮在350ml甲苯、350ml二氯甲烷和500ml水中。将913mg(3.0mmol)三邻甲苯基膦和112mg(0.5mmol)乙酸钡(II)加入到该悬浮液中,将该反应混合物加热回流16小时。冷却之后,分离去有机相,将其通过硅胶过滤,用200ml水洗涤三次,随后蒸发至干。从甲苯和CH₂Cl₂/异丙醇中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0383] 产率:52g(100mmol),理论值的91%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0384] 实施例12:4-(8,8-二甲基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶-3-基)苯基二苯胺(化合

物HTM2)

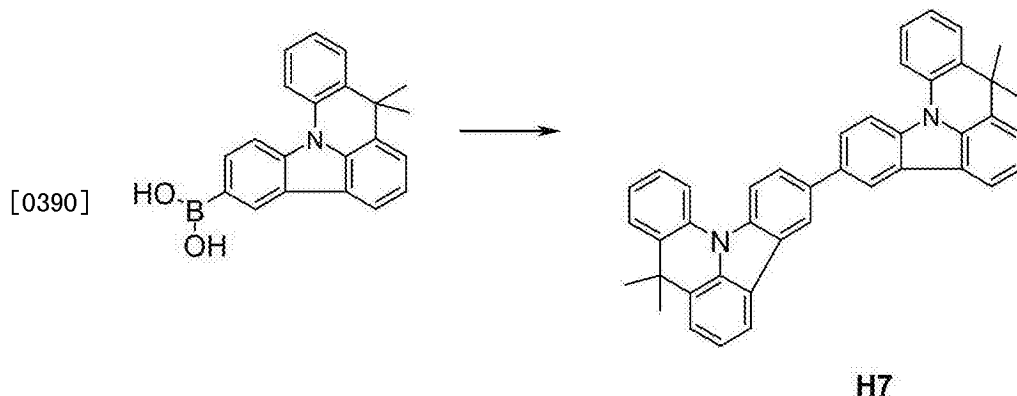


[0386] 通过与实施例13相同的步骤,通过使相应的吡啶并[3,2,1-de]吡啶硼酸与35.6g (110mmol)4-溴苯基二苯基胺反应合成所述化合物。

[0387] 从甲苯和CH₂Cl₂/异丙醇中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0388] 产率:51g(97mmol),理论值的89%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0389] 实施例13:8,8,8',8'-四甲基-8H,8'H-[3,3']双(吡啶并[3,2,1-de]吡啶基)(化合物H7)

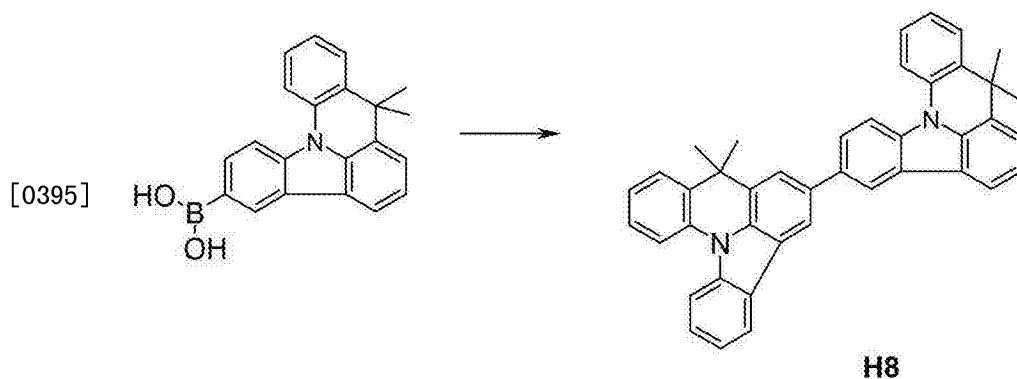


[0391] 通过与实施例13相同的步骤,通过使相应的吡啶并[3,2,1-de]吡啶硼酸与39g (110mmol)3-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶反应合成所述化合物。

[0392] 从甲苯和CH₂Cl₂/异丙醇中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0393] 产率:55g(100mmol),理论值的92%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0394] 实施例14:8,8,8',8'-四甲基-8H,8'H-[3,6']双(吡啶并[3,2,1-de]吡啶基)(化合物H8)



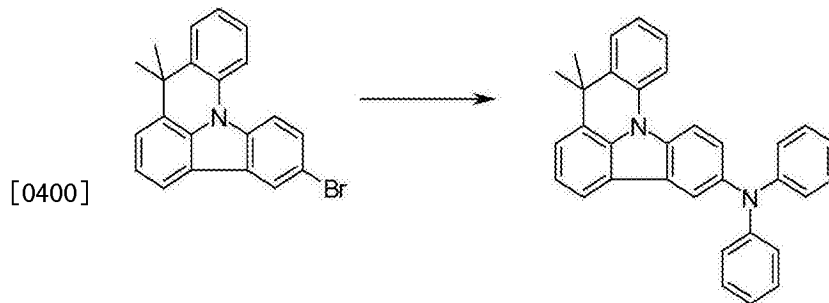
[0396] 通过与实施例13相同的步骤,通过使相应的吡啶并[3,2,1-de]吡啶硼酸与39g

(110mmol)6-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶反应合成所述化合物。

[0397] 从甲苯和 CH_2Cl_2 /异丙醇中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0398] 产率:49.5g(90mmol),理论值的82%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0399] 实施例15:(8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶-3-基)二苯胺(化合物HTM4)

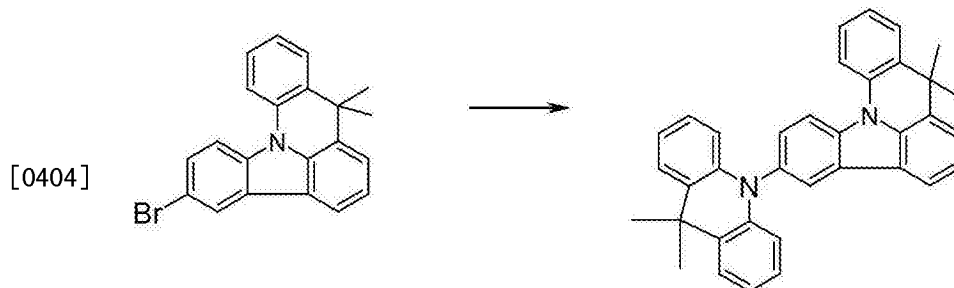


HTM4

[0401] 用 N_2 饱和和31g(86.6mmol)3-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶和16g(95.9mmol)二苯胺在1000ml二噁烷中的脱气溶液1h。然后,首先将0.9ml(4.3mmol) $\text{P}(\text{tBu})_3$ 加入到溶液中,然后将0.48g(2.1mmol)乙酸钯(II)加入到溶液中,随后加入固态的12.6g(131mmol) NaOtBu 。将所述反应混合物加热回流18小时。冷却到室温之后,小心地加入1000ml水。将有机相用 $4 \times 50\text{ml}$ 水洗涤,用硫酸镁干燥,在真空下除去溶剂。通过重结晶和最后的升华获得纯的产物。

[0402] 产率:34g(76mmol),理论值的89%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0403] 实施例16:3-(9,9-二甲基-9H-吡啶-10-基)-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶(化合物HTM5)



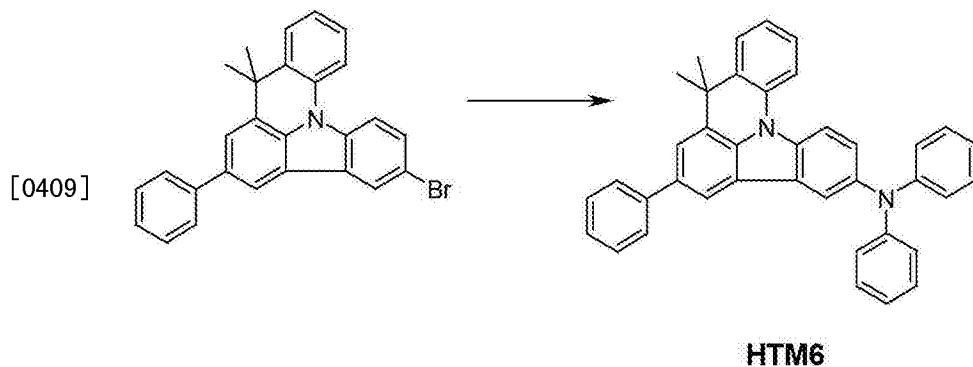
HTM5

[0405] 通过如实施例18相同的步骤,通过使31g(86.6mmol)3-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶和20g(95.9mmol)9,9'-二甲基-9,10-二氢吡啶反应合成所述化合物。

[0406] 从甲苯中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0407] 产率:37g(76mmol),理论值的80%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0408] 实施例17:(8,8-二甲基-6-苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶-3-基)二苯胺(化合物HTM6)

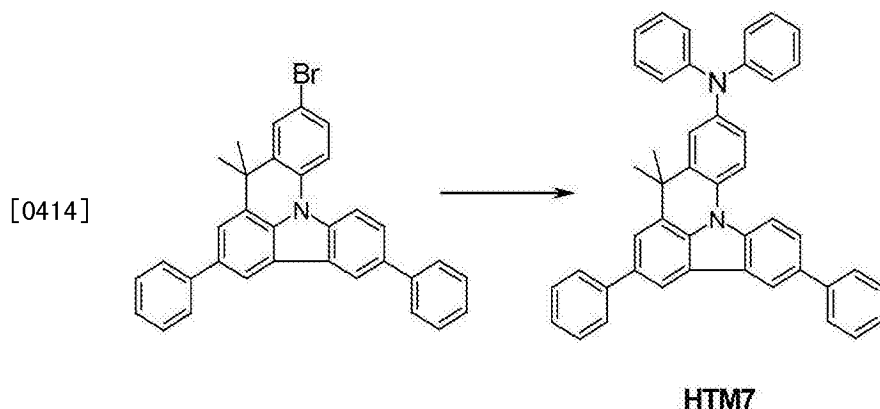


[0410] 通过与实施例18相同的步骤,通过使37.6g(86.6mmol)6-溴-8,8-二甲基-3-苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶与相应的胺反应合成所述化合物。

[0411] 从甲苯中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0412] 产率:39g(79mmol),理论值的87%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0413] 实施例18:(8,8-二甲基-3,6-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶-10-基)二苯胺(化合物HTM7)

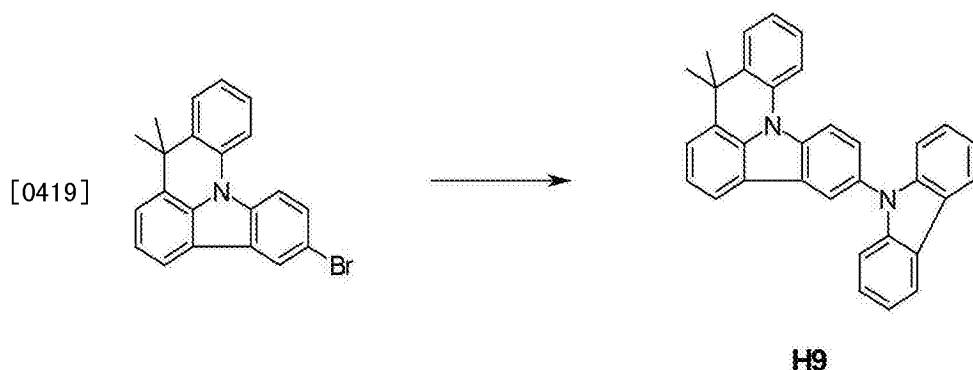


[0415] 通过与实施例18相同的步骤,通过使44g(86.6mmol)10-溴-8,8-二甲基-3,6-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶与相应的胺反应合成所述化合物。

[0416] 从甲苯中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0417] 产率:39g(64mmol),理论值的75%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0418] 实施例19:3-咪唑-9-基-8,8-二甲基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶(化合物H9)

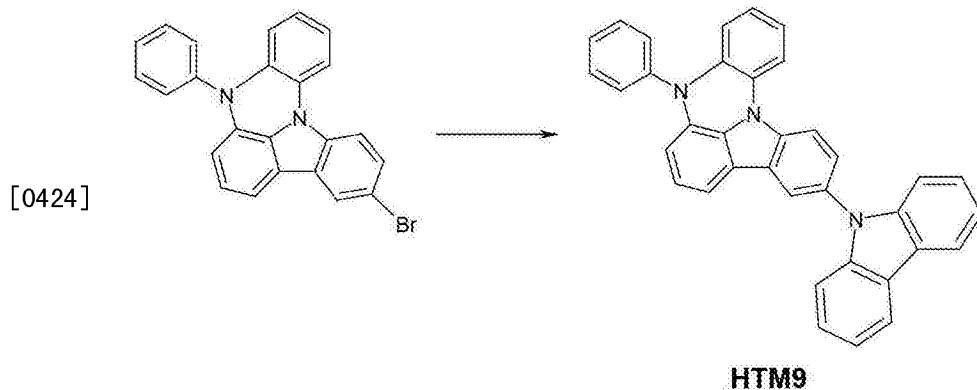


[0420] 通过如实施例18相同的步骤,通过使31g(86.0mmol)3-溴-8,8-二甲基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶和16g(95.9mmol)咪唑反应合成所述化合物。

[0421] 从甲苯中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0422] 产率:38g(64mmol),理论值的85%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0423] 实施例20:8-咪唑-9-基-2-乙-(E)-叉-3-苯基-1-丙-2-烯-(E)-叉-2,3-二氢-1H-吡嗪并[3,2,1-jk]咪唑(化合物HTM9)

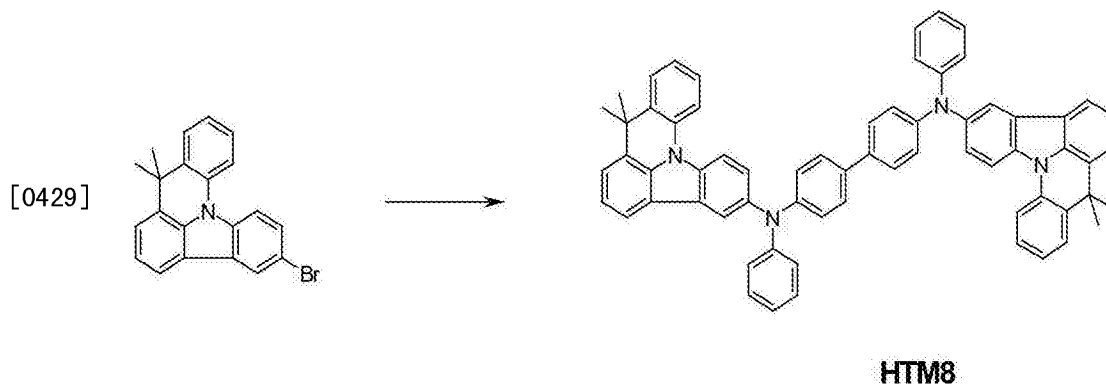


[0425] 通过如实施例18相同的步骤,通过使37g(86.6mmol)3-溴-8H-8,12b-二氮杂苯并[a]萘烯与16g(95.9mmol)咪唑反应合成所述化合物。

[0426] 从甲苯中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0427] 产率:31g(60mmol),理论值的70%,根据HPLC的纯度为99.9%。

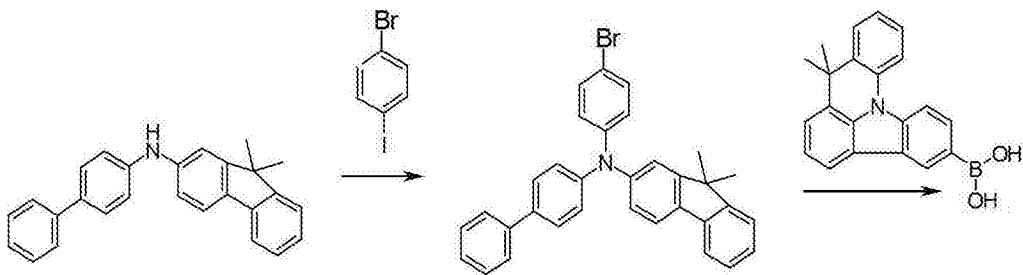
[0428] 实施例21:N₄,N₄'-双-(8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶-3-基)-N₄,N₄'-二苯基联苯基-4,4'-二胺(化合物HTM8)



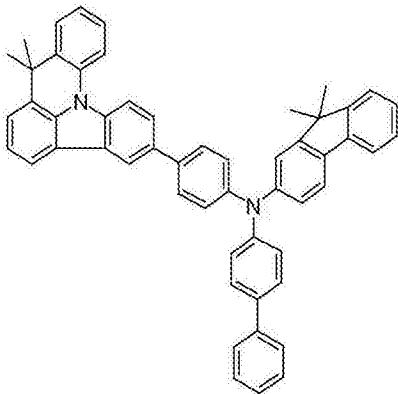
[0430] 用N₂饱和31g(86.6mmol)3-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶和13.4g(40mmol)N,N'-二苯基联苯胺在1000ml二氯甲烷中的脱气溶液1h。然后,首先将0.9ml(4.3mmol)P(tBu)₃加入到溶液中,然后将0.480g(2.1mmol)的乙酸钯(II)加入到溶液中,随后加入固态的12.6g(131mmol)NaOtBu。将所述反应混合物加热回流18小时。冷却到室温之后,小心地加入1000ml水。将有机相用4×50ml的水洗涤,用硫酸镁干燥,在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产物。

[0431] 产率:29g(32mmol),理论值的81%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0432] 实施例22:联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-[4-(8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶-3-基)苯基]胺(化合物HTM3)



[0433]

**HTM3**

[0434] 联苯-4-基-(4-溴苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)胺:

[0435] 用 N_2 饱和490mg(0.16mmol)氯化铜(I)和906mg(5mmol)1,10-菲咯啉在100ml甲苯中的脱气溶液1h,并加热到130°C。随后将18g(50mmol)N-[1,1'-联苯]-4-基-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺和14g(50mmol)1-溴-4-碘苯加入到所述溶液中,然后在180°C下加热2h。冷却之后,将180ml水加入到所述混合物中,分离去有机相,在真空下除去溶剂。从正己烷中重结晶产物。

[0436] 产率:15g(29mmol),理论值的58%,根据 1H -NMR的纯度为约98%。

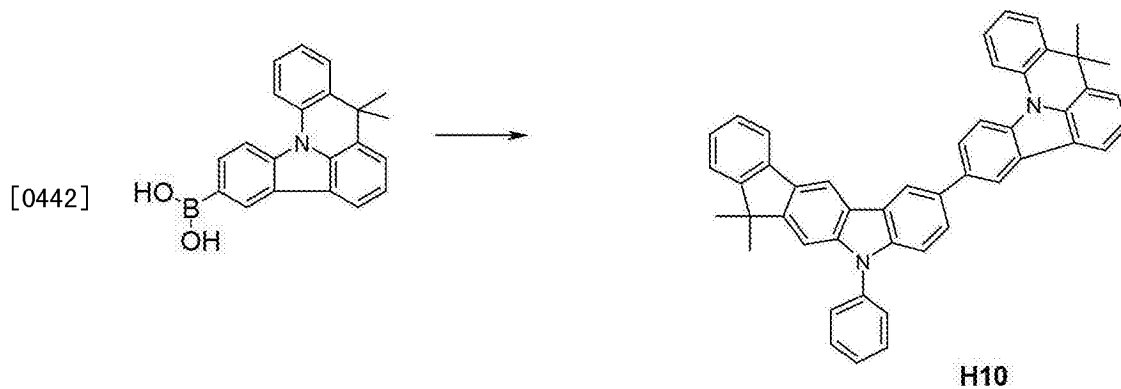
[0437] 联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-[4-(8,8-二甲基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶-3-基)苯基]胺:

[0438] 通过与实施例13相同的步骤,通过使相应的吲哚并[3,2,1-de]吡啶硼酸与15g(29mmol)联苯-4-基-(4-溴苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)胺反应合成所述化合物。

[0439] 从乙酸乙酯/庚烷中重结晶残余物,最后在高真空下升华。

[0440] 产率:14.4g(20mmol),理论值的69%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0441] 实施例23:3-(12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10H-氮杂-茚并[2,1-b]芴-7-基)-8,8-二甲基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶(化合物H10)

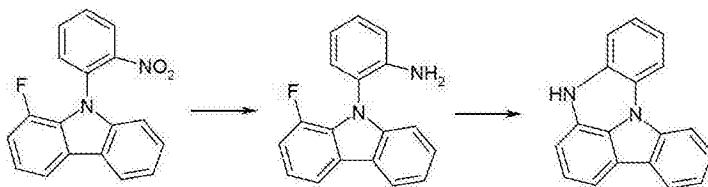


[0443] 通过与实施例13相同的步骤,通过使相应的吲哚并[3,2,1-de]吡啶硼酸与48g (110mmol)7-溴-2,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茚并[2,1-b]茱反应合成所述化合物。

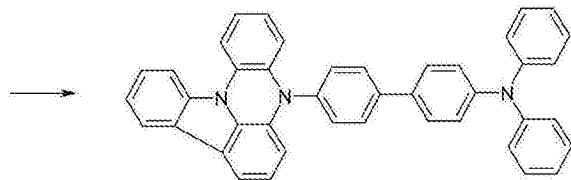
[0444] 从甲苯和CH₂Cl₂/异丙醇中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0445] 产率:54.5g(85mmol),理论值的78%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0446] 实施例24:[4'-(8,12b-二氮杂茚并[a]醋蒽烯-8-基)联苯-4-基]二苯胺(化合物 HTM10)



[0447]



HTM10

[0448] 1-氟-9-(2-氨基苯基)-9H-咔唑:

[0449] 将50g(163mmol)1-氟-9-(2-硝基苯基)-9H-咔唑溶解在600ml的EtOH中,在室温下加入67g(489mmol)ZnCl₂,将所述混合物加热回流6h。随后将所述混合物在1h时间内温热到室温,加入20%的NaOH,在相分离之后,除去溶剂,通过色谱法提纯残余物。

[0450] 产率:33g(119mmol),理论值的73%,根据¹H-NMR的纯度约为98%。

[0451] 8H-8,12b-二氮杂茚并[a]醋蒽烯:

[0452] 将30g(109mmol)1-氟-9-(2-氨基苯基)-9H-咔唑在保护气体下溶解在200ml的DMF中,在室温下加入4.4g(109mmol)NaH(在油中60%),将所述混合物在回流下煮沸6h。随后,将所述混合物在1h时间内温热到室温,除去溶剂,通过色谱法提纯残余物。

[0453] 产率:23.4g(86mmol),理论值的79%,根据¹H-NMR的纯度约为98%。

[0454] [4'-(8,12b-二氮杂茚并[a]醋蒽烯-8-基)联苯-4-基]二苯胺:

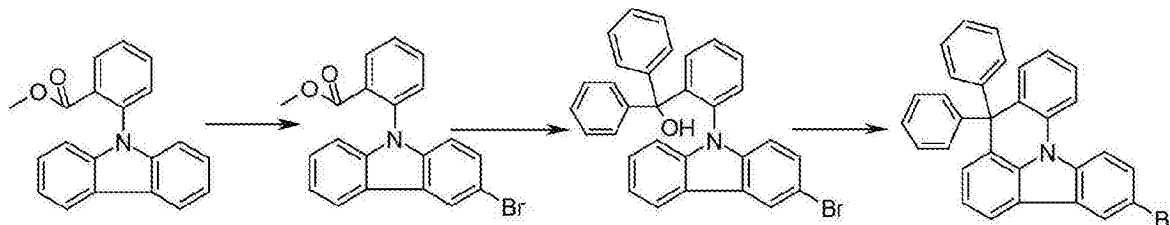
[0455] 用N₂饱和和35.6g(89mmol)(4'-溴联苯-4-基)二苯胺和22.0g(81mmol)8H-8,12b-二氮杂茚并[a]醋蒽烯在1000ml二噁烷中的脱气溶液1h。然后,首先将1.0ml(4mmol)P(tBu)₃,

然后将0.4g(2mmol)乙酸钨(II)加入到所述溶液中,随后加入11.7g(122mmol)固态NaOtBu。将所述反应混合物加热回流18小时。冷却到室温之后,小心地加入1000ml水。分离去有机相,将其用4×50ml水洗涤,使用硫酸镁干燥,在真空下除去溶剂。通过重结晶和最后在高真空中升华获得纯产物。

[0456] 产率:33.4g(58mmol),理论值的72%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0457] 实施例25:3-溴-8,8-二苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶

[0458]



[0459] 2-(3-溴-9H-吡啶)苯甲酸甲酯:

[0460] 在2000ml DMF中,将62g(207mmol)2-(9H-吡啶)苯甲酸甲酯冷却到-10°C,分份加入37.3g(207mmol)NBS,将混合物在室温下搅拌6h。随后将500ml水加入到所述混合物中,然后用CH₂Cl₂提取。使用硫酸镁干燥有机相,在真空下除去该溶剂。通过搅拌用热甲苯洗涤产品并用抽吸过滤。

[0461] 产率:72g(190mmol),理论值的92%,根据¹H-NMR的纯度为约98%。

[0462] [2-(3-溴吡啶-9-基)苯基]二苯基甲醇:

[0463] 首先将21.3g(86.7mmol)氯化铈(III)引入250ml四氢呋喃中。在室温下将30g(78.9mmol)2-(3-溴-9H-吡啶)苯甲酸甲酯(溶解在600ml干燥四氢呋喃中)逐滴加入该溶液中,将所述混合物搅拌2.5小时。将所述混合物冷却到0°C,加入在四氢呋喃中的118.3ml(236mmol)的2M苯基溴化镁,将所述混合物搅拌过夜。当反应完全时,在-30°C下用甲醇小心地猝灭。将反应溶液蒸发到1/3,加入1L CH₂Cl₂,洗涤混合物。随后使用硫酸镁干燥所述有机相,并蒸发。

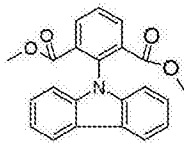
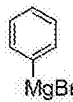
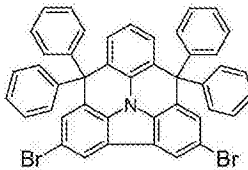
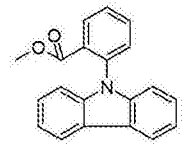
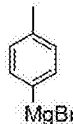
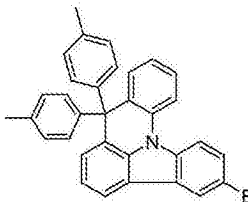
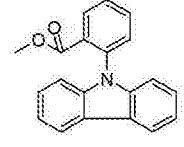
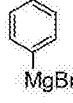
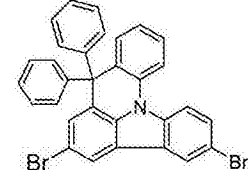
[0464] 产率:38.7g(76.7mmol),理论值的97%,根据¹H-NMR的纯度为约94%。

[0465] 溴代-8,8-二苯基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吡啶:

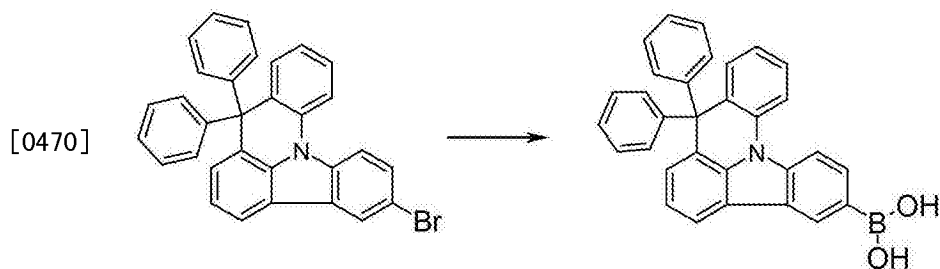
[0466] 将38.7g(76.7mmol)2-[2-(3-溴吡啶-9-基)苯基]丙-2-醇溶解在750ml脱气的二氯甲烷中,加入49.6g多磷酸和33ml甲磺酸的悬浮液,将该混合物在60°C下加热1h。冷却该配料,加入水。固体沉淀出来,并将其溶解在CH₂Cl₂/THF(1:1)中。使用20%的NaOH小心地使溶液成为碱性,进行相分离,并使用MgSO₄干燥。通过搅拌用庚烷洗涤获得的固体。产率:22g(45mmol),理论值的59%,根据¹H-NMR的纯度为约95%。

[0467] 类似地获得以下的化合物:

[0468]

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
25a				63%
25b				74%
25c				59%

[0469] 实施例26:8,8-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶-6-硼酸

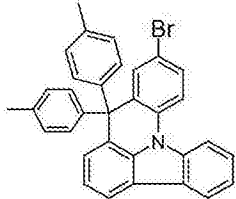
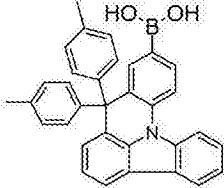
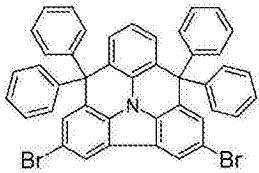
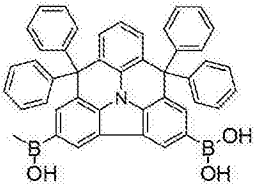
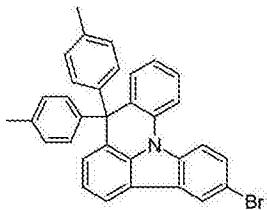
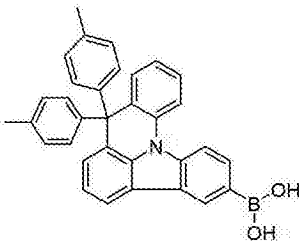


[0471] 将125.9g(259mmol)溴代-8,8-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶溶解在1500ml干燥四氢呋喃中。在-70℃下逐滴加入135ml(337mmol)2.5M的正丁基锂环己烷溶液,在1h之后,逐滴加入37ml硼酸三甲酯(336mmol)。将所述混合物在1h时间内温热到室温,除去溶剂,根据¹H-NMR为均匀的残余物无需进一步纯化用于随后的反应中。

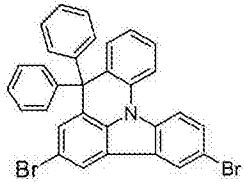
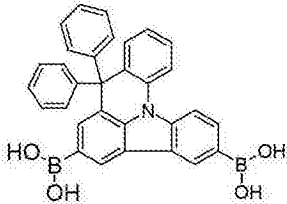
[0472] 产率:87.6g(194mmol),理论值的75%,根据¹H-NMR的纯度为约96%。

[0473] 类似地获得以下的化合物:

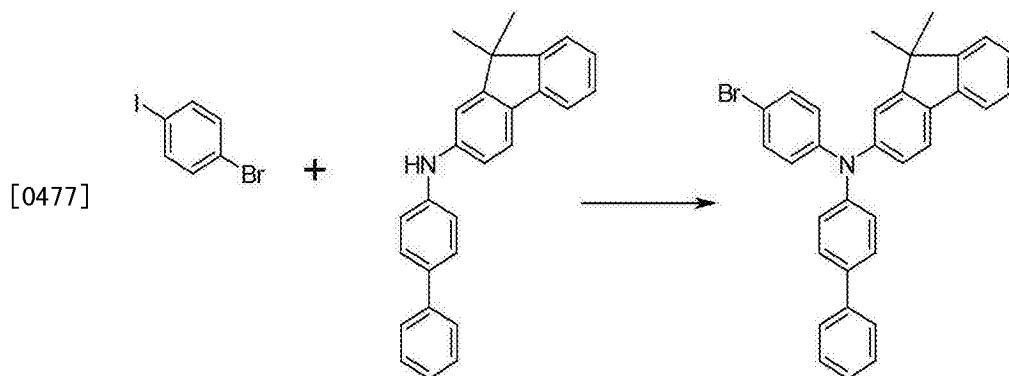
[0474]

实施例	原料	产物	产率
26a	 [J.Mater.Chem. 2009, 19, 7661-7665]		61%
26b			55%
26c			56%

[0475]

26d			51%
-----	---	--	-----

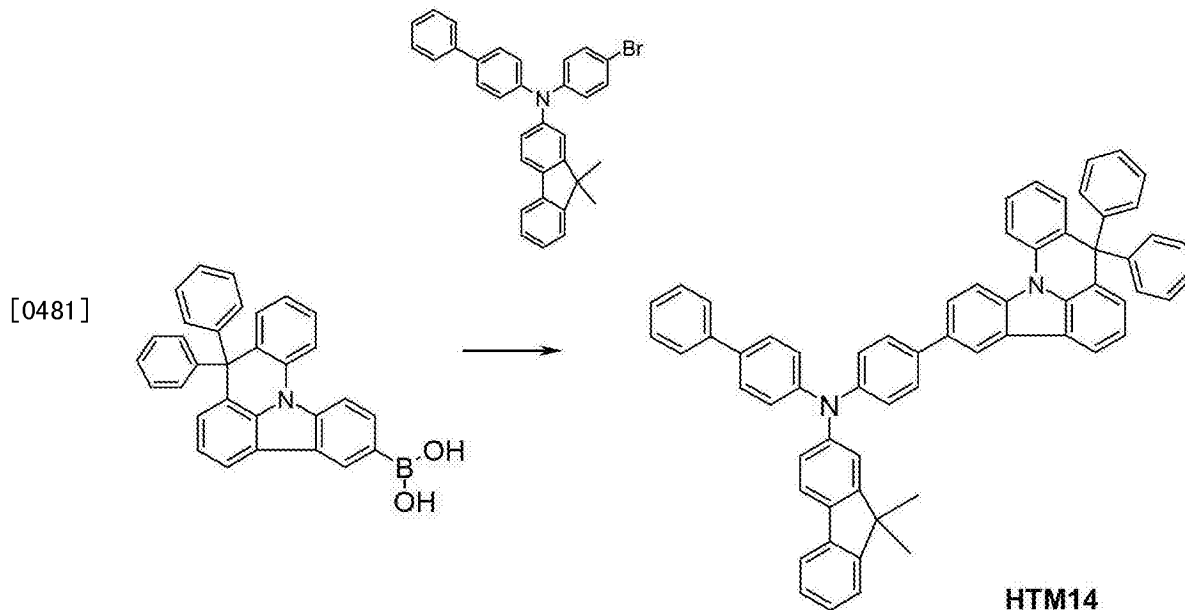
[0476] 实施例27:联苯-4-基-(4-溴苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)胺



[0478] 用 N_2 饱和24.6g(87mmol)1-溴-4-碘苯和28.8(80mmol)联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)胺在1000ml二噁烷中的脱气溶液1h。然后,首先将0.9ml(4.3mmol) $P(tBu)_3$ 加入到溶液中,然后将0.48g(2.1mmol)乙酸钯(II)加入到溶液中。随后加入固态的12.6g(131mmol) $NaOtBu$ 。将所述反应混合物加热回流18小时。冷却到室温之后,小心地加入1000ml水。将有机相用4×50ml水洗涤,用硫酸镁干燥,在真空下除去溶剂。通过重结晶和最后的升华获得纯的产物。

[0479] 产率:31.5g(61mmol),理论值的70%,根据HPLC的纯度为98%。

[0480] 实施例28:联苯-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-[4-(8,8-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶-3-基)苯基]胺(HTM14)



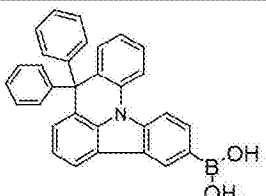
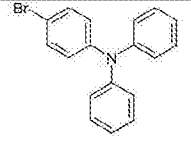
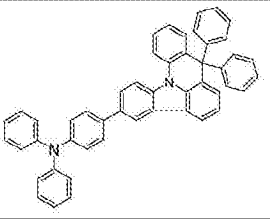
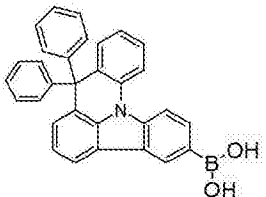
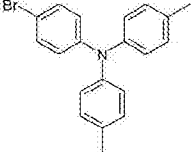
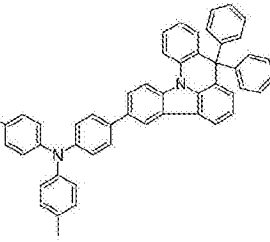
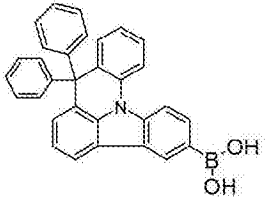
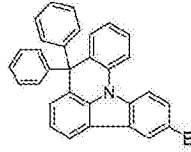
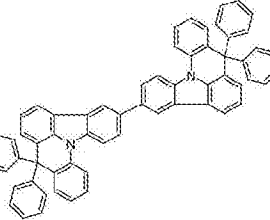
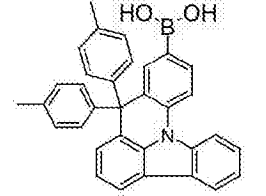
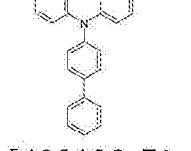
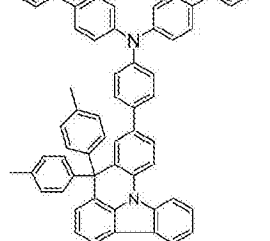
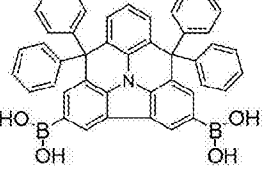
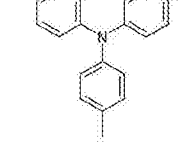
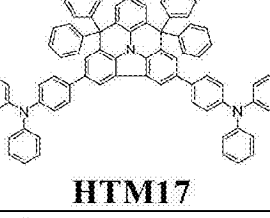
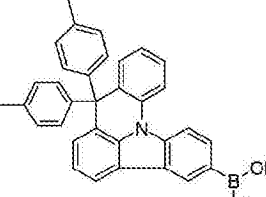
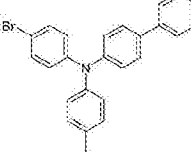
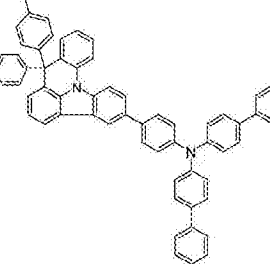
[0482] 将85g(190mmol)8,8-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶-3-硼酸、98g(190mmol)联苯-4-基-(4-溴苯基)-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)胺和13g(123mmol)碳酸钠悬浮在180ml甲苯、180ml二氯甲烷和60ml水中。将3.0mg(2.6mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 加入到该悬浮液中,将所述反应混合物加热回流16h。冷却之后,分离去有机相,将其通过硅胶过滤,用200ml水洗涤三次,随后蒸发至干。从甲苯和从二氯甲烷/异丙醇中重结晶残余物,最后在高真空中升华。纯度是99.9%。产率是124g(147mmol),对应于理论值的78%。

[0483] 类似地获得以下的化合物:

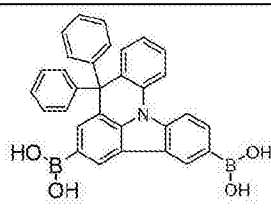
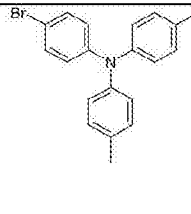
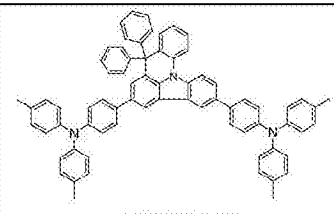
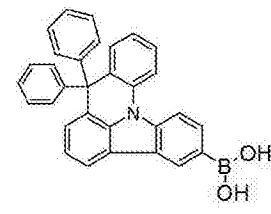
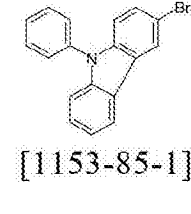
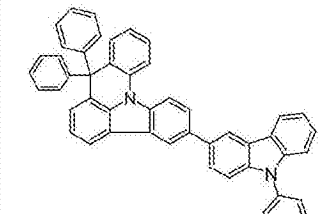
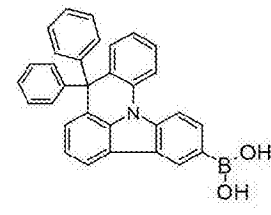
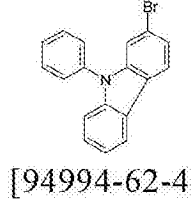
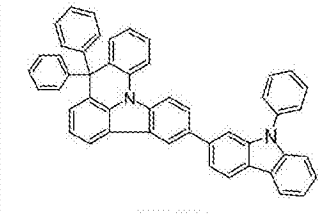
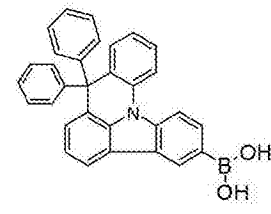
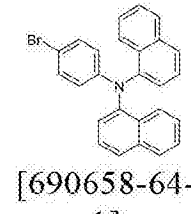
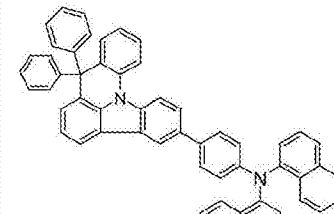
[0484]

实施例	原料		产物	产率
28a				64%
			HTM13	

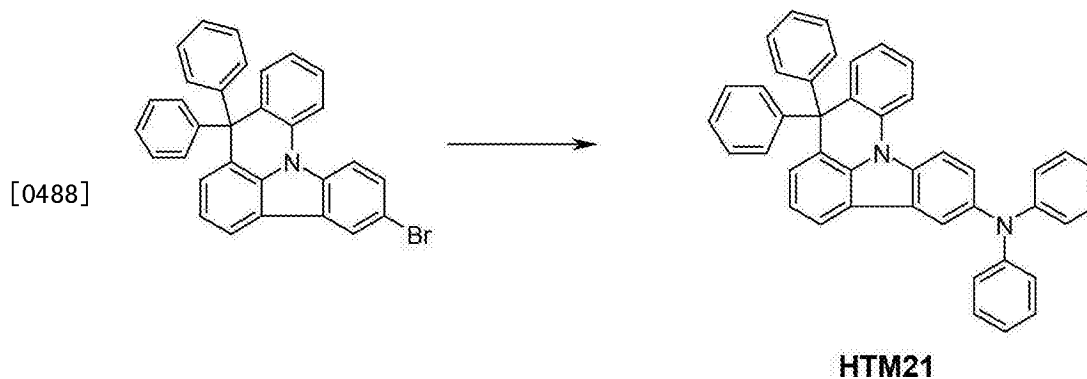
[0485]

28b		 [36809-26-4]		62%
28c		 [58047-42-0]	 HTM15	73%
28d			 H12	68%
28e		 [499128-71-1]	 HTM16	59%
28f			 HTM17	57%
28g			 HTM18	52%

[0486]

28h			 HTM19	55%
28i		 [1153-85-1]	 H14	75%
28j		 [94994-62-4]	 H16	66%
28k		 [690658-64-1]	 HTM20	64%

[0487] 实施例29:(8,8-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶-3-基)二苯胺(HTM21)

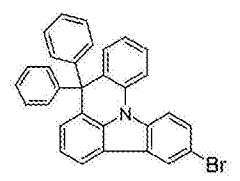
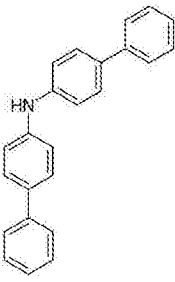
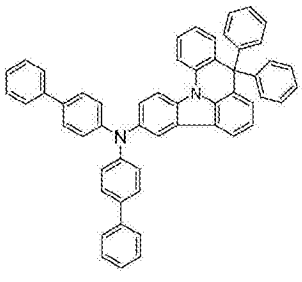
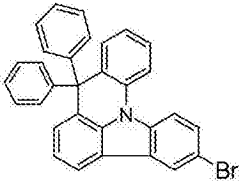
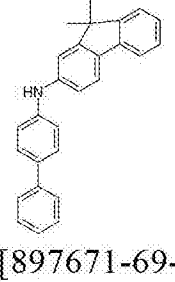
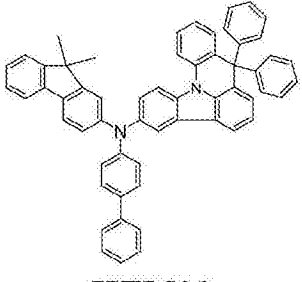
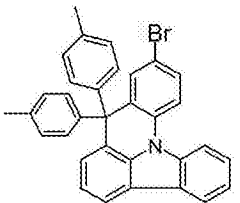
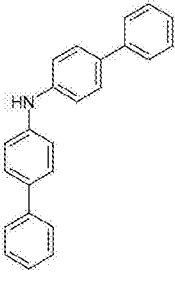
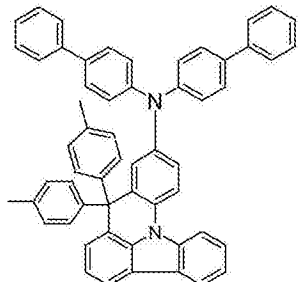


[0489] 用N₂饱和42g(86.6mmol)3-溴-8,8-二苯基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吡啶和16g(95.9mmol)二苯胺在1000ml二噁烷中的脱气溶液1h。然后,首先将0.9ml(4.3mmol)P(tBu)₃加入到溶液中,然后将0.48g(2.1mmol)乙酸钡(II)加入到溶液中,随后加入固态的12.6g(131mmol)NaOtBu。将所述反应混合物加热回流18小时。冷却到室温之后,小心地加入1000ml水。将有机相用4×50ml水洗涤,用硫酸镁干燥,在真空下除去溶剂。通过重结晶和最后的升华获得纯的产物。

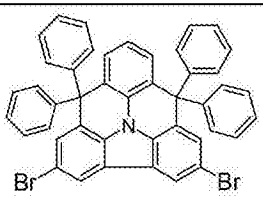
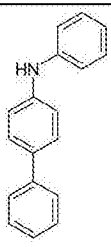
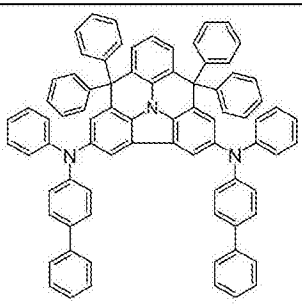
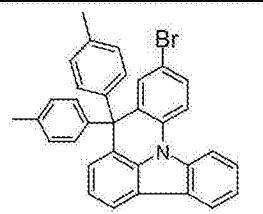
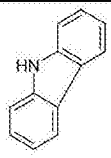
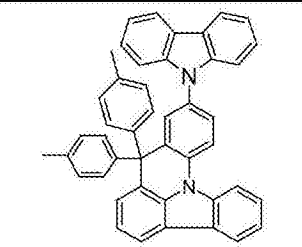
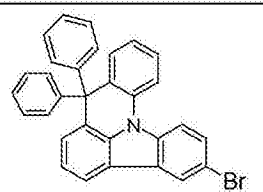
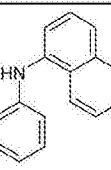
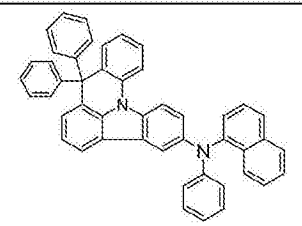
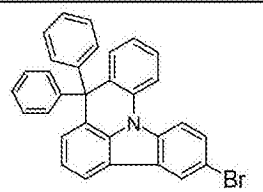

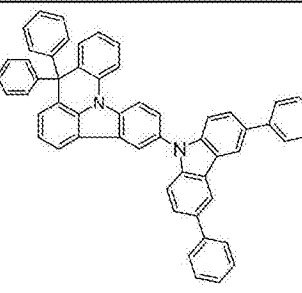
[0490] 产率:39g(69mmol),理论值的80%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0491] 类似地获得以下的化合物:

[0492]

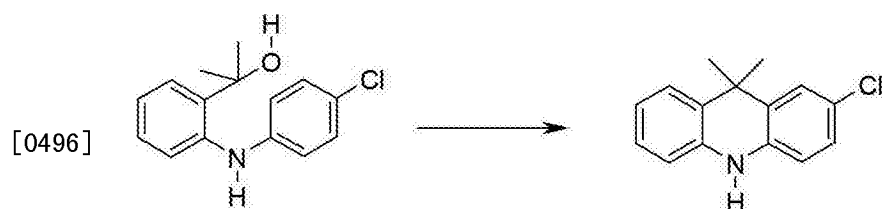
实施例	原料		产物	产率
29a		 [102113-98-4]	 HTM22	64%
29b		 [897671-69-1]	 HTM23	72%
29c	 [J. Mater. Chem. 2009, 19, 7661-7665]		 HTM24	61%

[0493]

29d		 [32228-99-2]	 HTM25	66%
29e			 H17	72%
29f		 [90-30-2]	 HTM26	67%
29g		 [56525-79-2]	 H11	58%

[0494] 实施例30:3-(9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢吲哚-2-基)-8,8-二甲基-8H-吲哚并[3,2,1-de]吲哚

[0495] 2-氯-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚

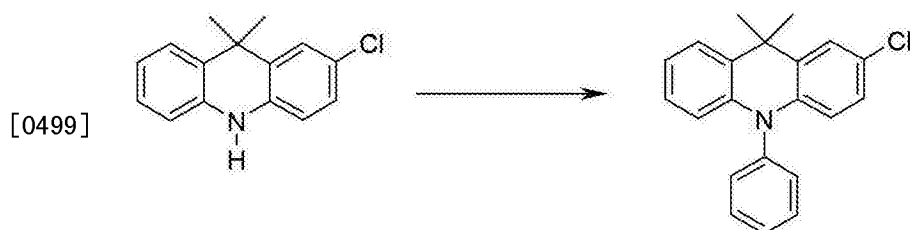


[918163-16-3]

[0497] 将30.3g(116mmol)2-[2-(4-氯苯基氨基)苯基]丙-2-醇溶解在700ml的脱气甲苯中,加入93g多磷酸和61.7g甲磺酸的悬浮液,在室温下将所述混合物搅拌1h,在50°C下加热1h.冷却所述配料,并将其倒在冰上,用乙酸乙酯提取三次.将合并的有机相用饱和氯化钠溶液洗涤,使用硫酸镁干燥并蒸发.用庚烷/乙酸乙酯(20:1)经过硅胶过滤粗产物,得到

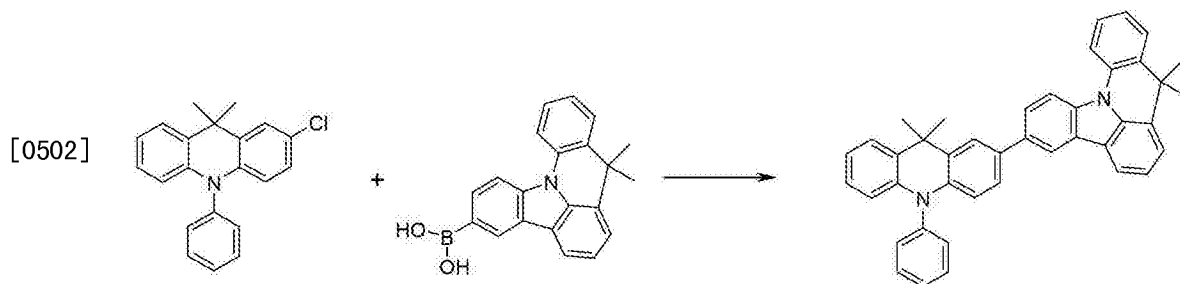
25.1g(89%)的浅黄色晶体2-氯-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚。

[0498] 2-氯-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢吲哚



[0500] 用N₂饱和16.6ml(147mmol)4-碘苯和30g(123mmol)2-氯-9,9-二甲基-9,10-二氢吲哚在600ml甲苯中的脱气溶液1h。然后,首先将2.09ml(8.6mmol)P(tBu)₃,然后将1.38g(6.1mmol)乙酸钪(II)加入到所述溶液中。随后将17.7g(185mmol)NaOtBu作为固体加入。将所述反应混合物加热回流1小时。冷却到室温之后,小心地加入500ml水。用3×50ml的甲苯洗涤水相,使用硫酸镁干燥,在真空下除去溶剂。用庚烷/乙酸乙酯(20:1)经过硅胶过滤粗产物,得到32.2g(81%)作为浅黄色晶体的2-氯-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢吲哚。

[0501] 3-(9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢吲哚-2-基)-8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吲哚



[0503] 将36g(110mmol)8,8-二甲基-8H-吡啶并[3,2,1-de]吲哚-3-硼酸、35.2g(110mmol)2-氯-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢吲哚和9.7g(92mmol)碳酸钠悬浮在350ml甲苯、350ml二噁烷和500ml水中。将913mg(3.0mmol)三邻甲苯基膦和112mg(0.5mmol)乙酸钪(II)加入到该悬浮液中,将该反应混合物加热回流16小时。冷却之后,分离去有机相,将其通过硅胶过滤,用200ml水洗涤三次,随后蒸发至干。从甲苯和CH₂Cl₂/异丙醇中重结晶残余物,最后在高真空中升华。

[0504] 产率:52g(100mmol),理论值的91%,根据HPLC的纯度为99.9%。

[0505] B) 器件实施例C1-I63:OLED的制造

[0506] 按照WO 04/058911中的一般方法制造本发明的OLED和现有技术的OLED,此处将该方法调整以适应所述环境(层厚度的改变,使用的材料)。

[0507] 各种OLED的数据列于以下的实施例C1至I63中(见表1-3)。为改进处理,将已经涂有厚度为150nm结构化ITO(氧化锡铟)的玻璃板,涂覆20nm的PEDOT(聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩)),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基底,将OLED施加到所述基底上。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)/任选的夹层(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)/任选的电子注入层(EIL)和最后的阴极。所述阴极由厚度为100nm的铝层形成。所述OLED的确切的结构显示于表1中。制造OLED需要的材料显示于表4中。

[0508] 在真空室中通过热气相沉积施加所有材料。此处的发光层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,通过共蒸发使所述一种或多种基质材料以一定的体积比例与所述发光掺杂剂混合。此处例如H3:CBP:TER1(55%:35%:10%)的说明是指材料H3在所述层中的体积比例为55%,CBP在所述层中的体积比例为35%,和TER1在所述层中的体积比例为10%。类似地,所述电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。

[0509] 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(以cd/A测定),功率效率(以lm/W测定)和外量子效率(EQE,以百分比测定),其作为发光密度函数从电流-电压-亮度特性线(IUL特性线)计算,和寿命。所述寿命定义为从特定的初始发光密度下降到某一比例后所用的时间。命名LD80是指所述寿命是发光密度下降到初始发光密度80%时的时间,即,例如从4000cd/m²下降到3200cd/m²。类似地,LD50表示初始亮度下降到一半后的时间。借助于本领域普通技术人员熟知的换算公式,寿命的值能够被转化为对于其它的初始发光密度的指标。对于初始发光密度为1000cd/m²的寿命是此处的通常的表达。

[0510] 包括蓝色荧光发光体D1的OLED从6000cd/m²的初始发光密度开始测定寿命。包括绿色荧光发光体D2的OLED从25,000cd/m²的发光密度开始。包括磷光发光体TER1和TEG1的OLED从4000cd/m²开始。

[0511] 各种OLED的数据总结在表2和3中。实施例C1-C22是现有技术的对比例,实施例I1-I63显示了其中使用本发明材料的OLED的数据。

[0512] 以下更详细地解释一些实例以说明本发明化合物的优点。然而,应当指出这仅代表显示于表2和3中数据的选择。如从表中看出的,当使用没有更详细地描述的本发明化合物时同样实现了优于现有技术的显著改进,观察到在一些情况下所有参数的改进,但在一些情况下仅效率或电压或寿命的改进。然而,即使所述参数之一的改进也代表了显著的进步。

[0513] 本发明的化合物作为空穴传输或电子阻挡材料的用途

[0514] 根据本发明,本发明的材料能够特别是用在OLED的空穴传输侧上,更确切地说作为空穴传输或电子阻挡材料。这参考实施例I1-I26、I40-I55、I57而表明。现有技术的对比例C1-C9、C11、C12和C19-C22包括材料HTM1和HTM12作为空穴传输材料,和NPB、EBM1、HTM11和HTM12作为电子阻挡材料。

[0515] 如果实施例I1与实施例C3相比,能够看出通过在空穴传输层中使用本发明的材料HTM8工作电压能够降低0.2V,这与略微改进的量子效率相结合,导致功率效率从10.71lm/W到12.11lm/W的改进,即,改进了约15%。在厚度为200nm的空穴传输层(实施例C5和I2)情况下,同样观察到类似的改进。此外,很明显厚的HTL(200nm)和薄的HTL(110nm)电压之间的区别从0.5V(实施例C3和C5)降低到0.3V(实施例I1和I2)。这是重要的方面,因为为了最优化光的耦合输出通常希望较厚的空穴传输层。此处希望工作电压保持尽可能低。材料HTM8的其它优点是寿命的增加。在厚度为110nm的层的情况下,尽管改进只有10%,但与具有110nm厚度的HTL的OLED比较,现有技术的材料HTM1在具有200nm厚度HTL的OLED中显示寿命显著的下降到250,000h,而包括200nm本发明材料的OLED甚至显示寿命略微的改进达到340,000h(实施例C3、C5、I1和I2)。与现有技术的三芳基胺取代的化合物HTM12相比,材料HTM8显示甚至更显著的性能数据的改进(实施例C19、C20、I1和I2)。

[0516] 如果HTM3与荧光掺杂剂D1和D2一起用作电子阻挡材料,与NPB比较获得了工作电

压和效率的显著改进(实施例C 1-3、C5、I3-I6)。然而,更加重要的是在发蓝色光的情况下通过使用HTM3能够增加寿命(实施例C1、C2、I3和I4)达到约7700h,相比之下NPB(ETM1作为电子传输材料)为5200h。这对应于50%的显著的增加。在绿色发光情况下,寿命的改进有些不太大,获得了约25%的增加(实施例C3、C5、I5和I6)。通过使用本发明的化合物HTM2(实施例I7-I9)能够实现类似的改进。特别是,新颖的材料HTM8作为空穴传输材料和HTM3作为电子阻挡材料的组合获得了良好的性能数据:与现有技术比较,寿命改进约50%,功率效率改进约25%(实施例C2和I12)。

[0517] 此外,本发明的化合物也可以用作单个的层,这代表了在加工复杂性方面优于HTM1和NPB组合的显著优势。这通过参考与蓝色荧光掺杂剂D1结合的材料HTM2和HTM3证明。尽管双层结构HTM1/HTM2(实施例I8)或HTM1/HTM3(实施例I4)显示比所述单个的层(实施例I10和I11)更好的电压和效率,然而,所述单个的层仍在寿命方面显著地优于现有技术(实施例C2)。电压和效率大致相同。

[0518] 在磷光OLED中,本发明的化合物当用作电子阻挡层时特别显示显著的寿命提高和量子或电流效率的提高(实施例C4、C6-C9、C11、C 12和I13-I26、I41、I43、I44、I46、I50-I53、I57)。例如,如果本发明的化合物HTM3用于包括绿色磷光发光体TEG1的OLED中,则与现有技术的材料EBM1比较寿命增加达到大于60%(实施例C12和I17)。量子效率增加约10%,由于工作电压基本不变,产生功率效率同样增加约10%的结果。通过本发明化合物更大的三重态间隙得以解释所述的效率提高。与现有技术的材料HTM11和HTM12相比,当HTM3用作电子阻挡材料时同样出现显著的改进(实施例C21、C22和I15)。本发明其它材料显示与现有技术相比类似的改进。在红色发光的情况下,本发明的化合物与现有技术的NPB相比较特别是显示寿命的显著提高(实施例C4、C6、I25和I26)。

[0519] 因此,在OLED的空穴传输侧上使用本发明的化合物产生显著的改进,特别是在寿命和工作电压、功率效率、寿命和加工复杂性方面的改进。

[0520] 本发明的化合物用作混合基质体系中的组分

[0521] 混合基质体系,即,具有由三种或多种组分组成的发光层的OLED,有时显示出优于包括单个基质材料体系的显著的优点。所述的体系详细地描述于特别是申请WO 10/108579中。所述化合物也可以用于本发明的这种体系中。与现有技术的混合基质组分相比,在效率、电压和寿命方面呈现显著的改进。所使用的现有技术的化合物是材料CBP、TCTA和FTPh(见表4)。对应的OLED由C6、C10和C14-C18表示。本发明使用的材料是与基质材料H3、Ket1和DAP1结合的化合物H5-H17。相应的OLED由I27-I39、I56、I58-I63表示。

[0522] 首先,比较包括发绿色光掺杂剂TEG1的混合基质体系。当用本发明的化合物替换CBP或TCTA时,观察到工作电压、功率效率和同样尤其是寿命的显著提高。当本发明的化合物H10与例如,H3结合使用时,与使用CBP相比功率效率增加60%,与TCTA相比增加约70%(实施例C10、C18和I27)。与CBP相比寿命几乎增加60%,与TCTA相比观察到基本四倍于所述的寿命。当H10与酮基质Ket1和二氮杂磷杂环戊二烯基质DAP1组合时,同样获得类似的改进(实施例C14-C17、I28和I29)。对于化合物H12和H14也可以实现非常好的寿命,其中所述桥原子被苯环取代(实施例I58、I60)。本发明其它的化合物同样显示电压、功率效率和寿命的显著改进。

[0523] 在发红色光的混合基质体系中,当使用本发明的化合物时同样获得显著的改进

(参看含有I37-I39、I62、I63的实施例C6)。当用例如H10替换CBP时,获得电压提高1.1V,功率效率增加约50%,基本上两倍的寿命(实施例C6和I37)。对于本发明的化合物H7和H9能够实现类似的良好性能数据。此外,与现有技术相比对于在所述桥原子上被苯环取代的化合物H16和H17同样获得了显著的改进(I62、I63)。

[0524] 因此,在混合基质体系中使用本发明材料产生显著的OLED电压、效率和尤其同样寿命的改进。与非常不同类别的基质材料(酮:Ket1,螺三嗪:H3,二氮杂磷杂环戊二烯:DAP1)结合时能够实现这些改进。因此,能认为通过使本发明的化合物与其它类别的材料组合也可以实现类似的改进。

[0525] 表1:OLED的结构

实施例	HIL 厚度	HTL 厚度	IL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
C1	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
C2	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
C3	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
C4	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
C5	HIL1 5nm	HTM1 200nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
C6	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
C7	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	H3 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C8	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C9	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C10	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C11	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C12	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0526]

C14	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:FTP:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
C15	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:TCTA:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
C16	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:CBP:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
C17	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAPI:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C18	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:TCTA:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C19	HIL1 5nm	HTM12 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
C20	HIL1 5nm	HTM12 200nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
C21	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM11 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C22	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM12 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
11	HIL1 5nm	HTM8 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
12	HIL1 5nm	HTM8 200nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
13	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM3 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
14	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM3 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
15	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM3 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
16	HIL1 5nm	HTM1 200nm	---	HTM3 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
17	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM2 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
18	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM2 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
19	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM2 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
110	HIL1 5nm	---	---	HTM2 160nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
111	HIL1 5nm	---	---	HTM3 160nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
112	HIL1 5nm	HTM8 140nm	---	HTM3 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
113	---	HTM1 160nm	---	HTM3 20nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	H3 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0527]

[0528]

I14	---	HTM1 160nm	---	HTM3 20nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I15	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM3 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I16	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM3 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
I17	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM3 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I18	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM2 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I19	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM4 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I20	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM5 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I21	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM6 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I22	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM7 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I23	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM9 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I24	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM10 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I25	---	HTM1 20nm	---	HTM3 20nm	H3:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I26	---	HTM1 20nm	---	HTM3 20nm	H3:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I27	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H10:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I28	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H10:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
I29	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAPI:H10:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I30	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H7:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I31	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H7:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
I32	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAPI:H7:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0529]

I33	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H5:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I35	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H8:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I36	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H9:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I37	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H10:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I38	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H7:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I39	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H9:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I40	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM13 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
I41	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM13 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I42	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM14 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
I43	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM14 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I44	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM15 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I45	HIL1 5nm	HTM17 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I46	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM18 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I47	HIL1 5nm	HTM19 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I48	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM20 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
I49	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM20 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I50	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM21 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I51	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM22 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I52	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM23 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I53	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM24 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0530]

I54	HIL1 5nm	HTM25 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I55	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM26 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I56	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H11:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I57	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM16 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H3:LiQ (50%:50%) 40nm	---
I58	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H12:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I60	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H3:H14:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	H3 10nm	H3:LiQ (50%:50%) 30nm	---
I62	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H16:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
I63	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H3:H17:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	H3 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm

[0531] 表2:OLED的数据

[0532]

实例例	对于 1000 cd/m ² 下的电压	在 1000 cd/m ² 下的效率	在 1000 cd/m ² 下的效率	在 1000 cd/m ² 下的 EQE	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y	从 4000 cd/m ² 起的 LD80
C1	6.4 V	5.1 cd/A	2.5 lm/W	4.2%	0.14/0.15	5500 h
C2	4.7 V	8.1 cd/A	5.4 lm/W	6.3%	0.14/0.16	5200 h
C3	5.0 V	17.1 cd/A	10.7 lm/W	5.0%	0.28/0.61	300000 h
C4	5.0 V	7.2 cd/A	4.5 lm/W	12.0%	0.69/0.31	14000 h
C5	5.5 V	15.9 cd/A	9.1 lm/W	4.8%	0.31/0.58	250000 h
C6	5.2 V	8.1 cd/A	4.9 lm/W	11.4%	0.68/0.32	15000 h
C19	5.2 V	16.8 cd/A	10.1 lm/W	4.9%	0.28/0.61	280000 h
C20	5.7 V	15.5 cd/A	8.5 lm/W	4.7%	0.31/0.58	220000 h
I1	4.8 V	18.5 cd/A	12.1 lm/W	5.4%	0.28/0.61	330000 h
I2	5.1 V	17.2 cd/A	10.6 lm/W	5.2%	0.30/0.59	340000 h
I3	5.8 V	5.8 cd/A	3.2 lm/W	4.8%	0.14/0.15	7800 h
I4	4.4 V	8.8 cd/A	6.3 lm/W	6.8%	0.14/0.15	7700 h
I5	4.7 V	19.5 cd/A	13.0 lm/W	5.7%	0.28/0.61	380000 h
I6	5.2 V	18.2 cd/A	11.0 lm/W	5.5%	0.31/0.58	350000 h
I7	6.0 V	5.7 cd/A	3.0 lm/W	4.7%	0.14/0.15	7100 h
I8	4.7 V	8.5 cd/A	5.7 lm/W	6.6%	0.14/0.15	6700 h
I9	4.8 V	19.1 cd/A	12.5 lm/W	5.6%	0.28/0.61	340000 h
I10	4.7 V	8.0 cd/A	5.3 lm/W	6.2%	0.14/0.16	6700 h
I11	4.6 V	8.3 cd/A	5.7 lm/W	6.5%	0.14/0.16	6300 h
I12	4.2 V	9.1 cd/A	6.8 lm/W	7.0%	0.14/0.15	7900 h
I25	4.9 V	7.5 cd/A	4.8 lm/W	12.5%	0.69/0.31	21000 h
I26	5.1 V	8.3 cd/A	5.1 lm/W	11.6%	0.68/0.32	21000 h
I37	4.1 V	9.6 cd/A	7.4 lm/W	13.3%	0.68/0.32	29000 h
I38	4.0 V	9.2 cd/A	7.2 lm/W	12.8%	0.68/0.32	27000 h
I39	4.0 V	9.3 cd/A	7.3 lm/W	13.0%	0.68/0.32	24000 h
I40	4.6 V	9.0 cd/A	6.1 lm/W	7.0%	0.14/0.15	6500 h
I42	4.6 V	8.7 cd/A	6.0 lm/W	6.7%	0.14/0.16	7200 h
I45	5.1 V	18.5 cd/A	11.3 lm/W	5.4%	0.28/0.61	280000 h

[0533]

I47	4.9 V	17.5 cd/A	11.1 lm/W	5.1%	0.28/0.61	310000 h
I48	4.8 V	8.5 cd/A	5.6 lm/W	6.6%	0.14/0.16	6700 h
I49	5.0 V	17.8 cd/A	11.2 lm/W	5.2%	0.28/0.61	340000 h
I54	5.0 V	18.0 cd/A	11.3 lm/W	5.3%	0.28/0.61	320000 h
I55	4.9 V	18.8 cd/A	11.9 lm/W	5.5%	0.28/0.61	340000 h
I62	4.2 V	8.7 cd/A	6.5 lm/W	12.2%	0.68/0.32	19000 h
I63	4.4 V	7.7 cd/A	5.5 lm/W	10.8%	0.68/0.32	16000 h

[0534] 表3:OLED的数据

[0535]

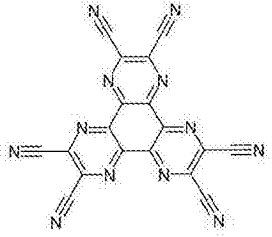
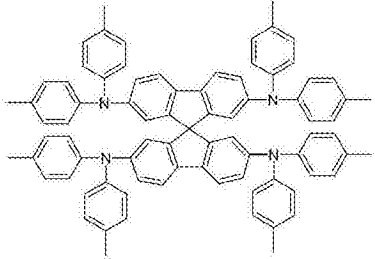
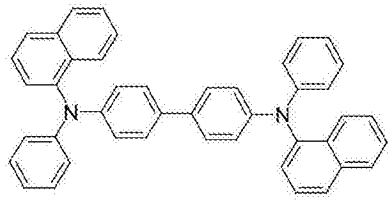
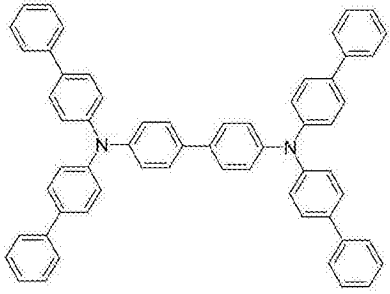
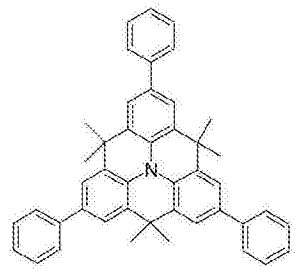
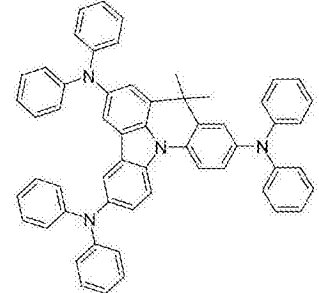
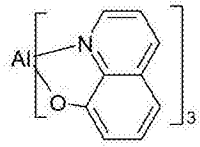
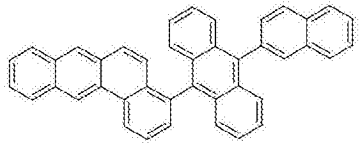
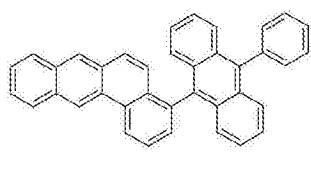
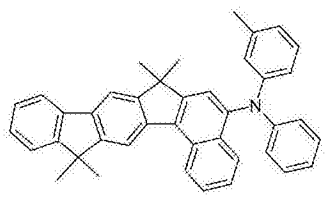
实施例	对于 1000 cd/m ² 的电压	在 1000 cd/m ² 下的效率	在 1000 cd/m ² 下的效率	在 1000 cd/m ² 下的 EQE	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y	从 1000 cd/m ² 起的 LD50
C7	4.7 V	55 cd/A	37 lm/W	15.4%	0.36/0.61	350 h
C8	4.6 V	54 cd/A	37 lm/W	15.0%	0.37/0.60	320 h
C9	3.6 V	52 cd/A	45 lm/W	14.6%	0.37/0.60	430 h
C10	4.4 V	48 cd/A	34 lm/W	13.3%	0.37/0.60	450 h
C11	4.4 V	54 cd/A	39 lm/W	15.0%	0.36/0.60	320 h
C12	4.3 V	55 cd/A	40 lm/W	15.3%	0.37/0.61	300 h
C14	4.0 V	46 cd/A	36 lm/W	12.8%	0.36/0.61	430 h
C15	3.9 V	42 cd/A	34 lm/W	11.6%	0.35/0.60	160 h
C16	4.1 V	44 cd/A	34 lm/W	12.3%	0.36/0.61	320 h
C17	4.6 V	47 cd/A	32 lm/W	13.2%	0.36/0.60	480 h
C18	4.2 V	43 cd/A	32 lm/W	12.0%	0.35/0.60	190 h
C21	3.6 V	55 cd/A	48 lm/W	15.5%	0.37/0.60	450 h
C22	3.9 V	46 cd/A	38 lm/W	12.9%	0.36/0.60	360 h
I13	4.7 V	61 cd/A	41 lm/W	17.0%	0.36/0.61	460 h
I14	4.5 V	59 cd/A	41 lm/W	16.4%	0.37/0.60	440 h
I15	3.7 V	56 cd/A	48 lm/W	15.7%	0.37/0.60	670 h
I16	4.4 V	63 cd/A	45 lm/W	17.5%	0.36/0.61	510 h
I17	4.5 V	61 cd/A	43 lm/W	16.9%	0.37/0.61	500 h
I18	3.9 V	62 cd/A	50 lm/W	17.4%	0.37/0.60	570 h
I19	3.7 V	64 cd/A	54 lm/W	17.9%	0.36/0.60	520 h
I20	4.0 V	60 cd/A	47 lm/W	16.7%	0.37/0.60	540 h
I21	3.7 V	65 cd/A	52 lm/W	18.2%	0.37/0.60	550 h
I22	3.7 V	58 cd/A	49 lm/W	16.3%	0.36/0.60	490 h
I23	3.8 V	56 cd/A	46 lm/W	15.7%	0.36/0.61	470 h
I24	3.5 V	57 cd/A	51 lm/W	16.0%	0.36/0.60	510 h
I27	3.2 V	56 cd/A	55 lm/W	15.8%	0.36/0.61	710 h
I28	3.1 V	49 cd/A	50 lm/W	13.8%	0.36/0.61	630 h
I29	4.0 V	46 cd/A	36 lm/W	12.9%	0.36/0.60	640 h
I30	3.3 V	54 cd/A	52 lm/W	15.2%	0.36/0.61	680 h
I31	3.1 V	50 cd/A	51 lm/W	13.9%	0.36/0.61	590 h
I32	4.1 V	48 cd/A	37 lm/W	13.5%	0.36/0.60	620 h
I33	3.3 V	56 cd/A	53 lm/W	15.7%	0.36/0.61	640 h
I35	3.3 V	54 cd/A	52 lm/W	15.3%	0.36/0.61	660 h
I36	3.5 V	50 cd/A	45 lm/W	14.0%	0.36/0.61	620 h
I41	3.9 V	60 cd/A	49 lm/W	16.7%	0.36/0.60	640 h
I43	3.8 V	56 cd/A	46 lm/W	15.5%	0.36/0.60	610 h
I44	3.6 V	61 cd/A	53 lm/W	16.8%	0.36/0.60	520 h
I46	3.8 V	60 cd/A	49 lm/W	16.5%	0.36/0.60	650 h
I50	3.8 V	62 cd/A	51 lm/W	17.2%	0.36/0.60	500 h
I51	3.8 V	63 cd/A	52 lm/W	17.4%	0.36/0.60	560 h
I52	3.7 V	60 cd/A	50 lm/W	16.6%	0.36/0.60	510 h
I53	3.9 V	55 cd/A	45 lm/W	15.3%	0.36/0.60	450 h

[0536]

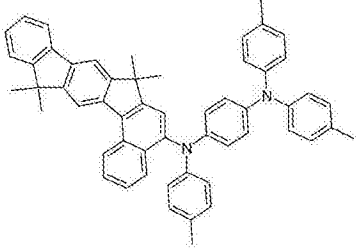
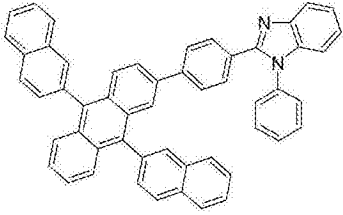
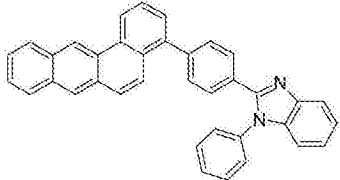
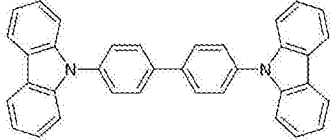
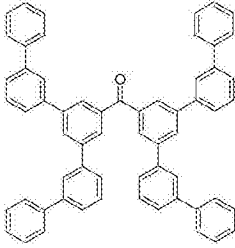
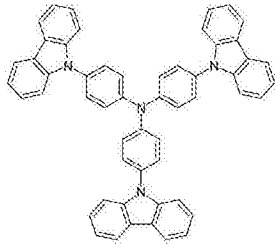
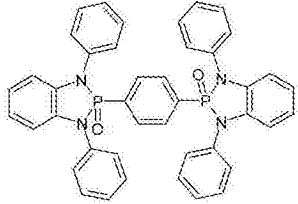
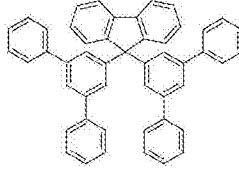
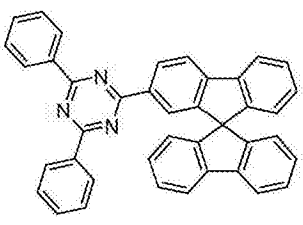
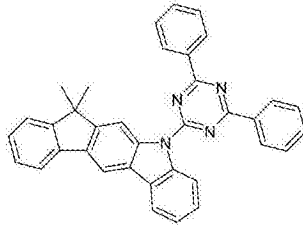
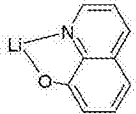
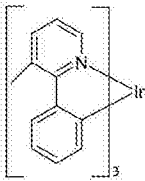
I56	3.7 V	49 cd/A	42 lm/W	13.7%	0.37/0.61	540 h
I57	4.0 V	57 cd/A	45 lm/W	15.8%	0.37/0.60	420 h
I58	3.4 V	54 cd/A	49 lm/W	14.8%	0.36/0.61	710 h
I60	3.8 V	51 cd/A	42 lm/W	14.0%	0.37/0.61	660 h

[0537] 表4:使用材料的结构式

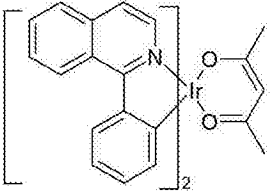
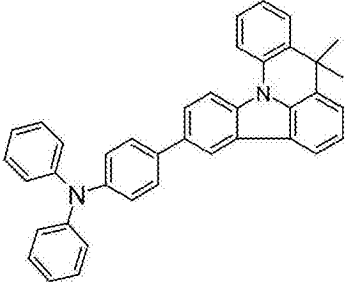
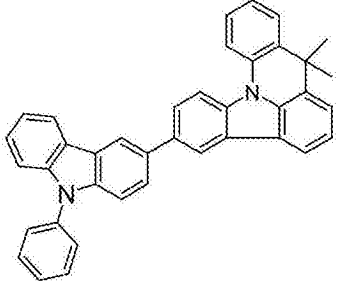
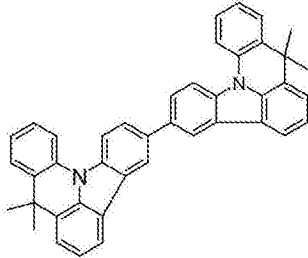
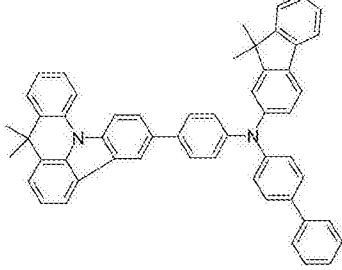
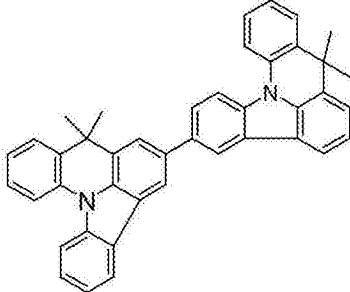
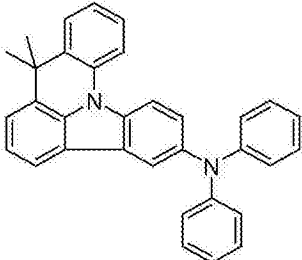
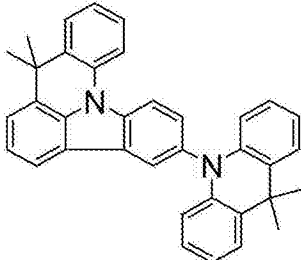
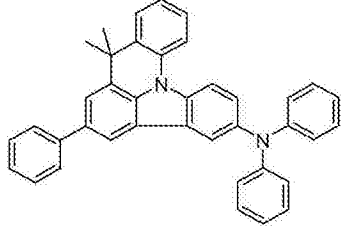
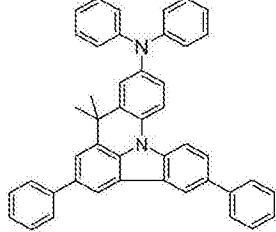
[0538]

	
<p>HIL1</p>	<p>HTM1 (现有技术)</p>
	
<p>NPB (现有技术)</p>	<p>EBM1 (现有技术)</p>
	
<p>HTM11 (现有技术)</p>	<p>HTM12 (现有技术)</p>
	
<p>Alq₃</p>	<p>H1</p>
	
<p>H2</p>	<p>D1</p>

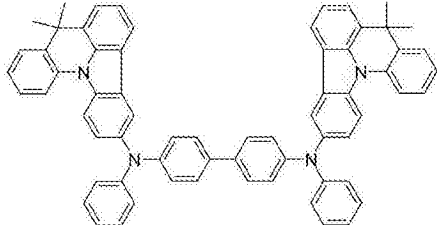
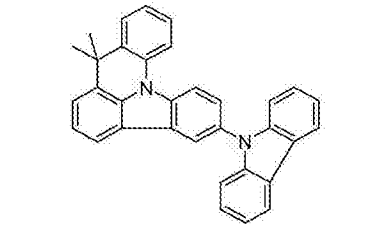
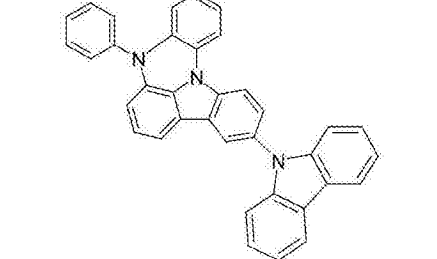
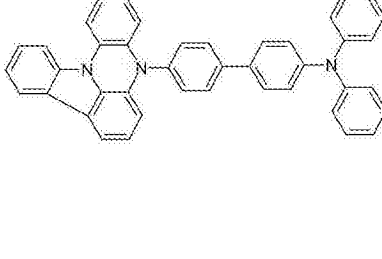
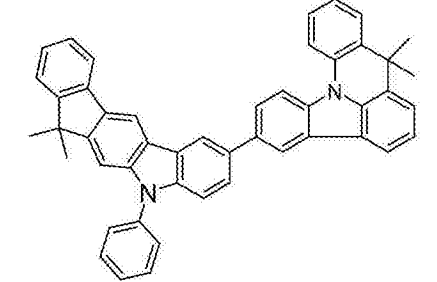
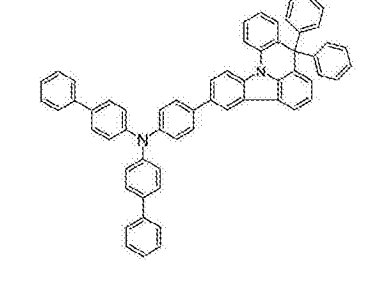
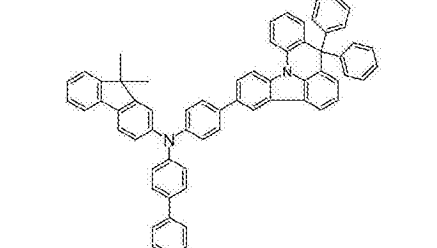
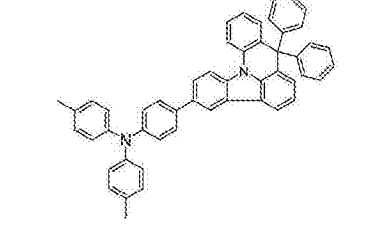
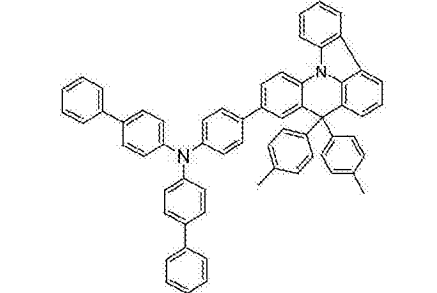
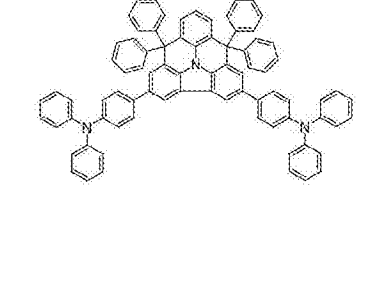
[0539]

	
D2	ETM1
	
ETM2	CBP (现有技术)
	
Ket1	TCTA (现有技术)
	
DAPI	FTPh (现有技术)
	
H3	H4
	
LiQ	TEG1

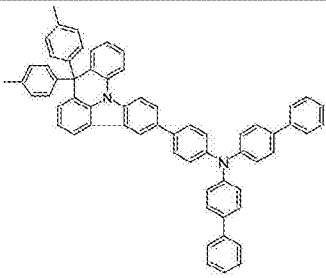
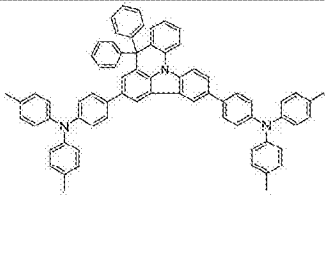
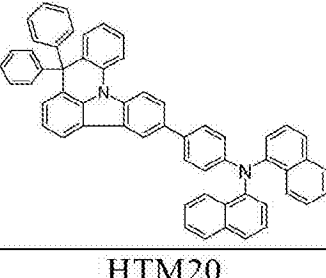
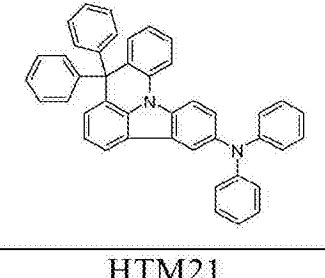
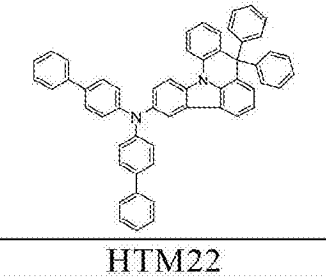
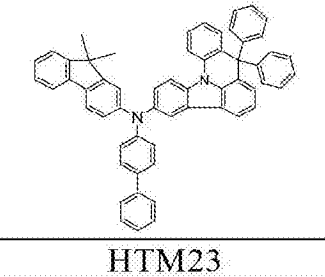
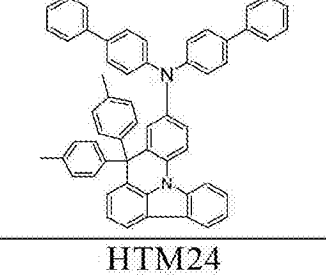
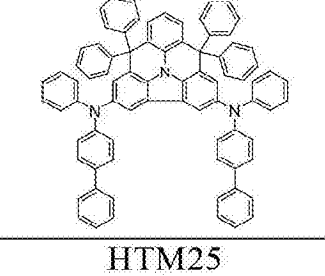
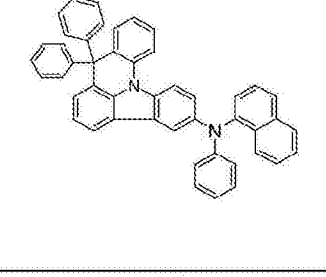
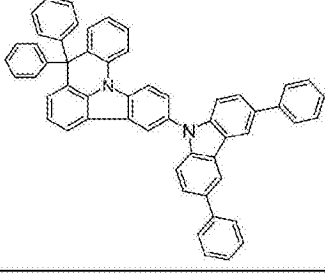
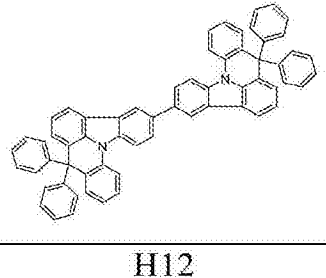
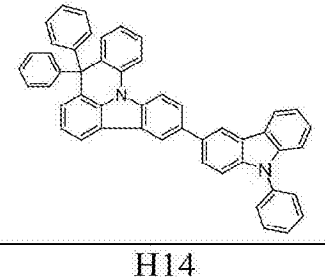
[0540]

	
<p>TER1</p>	<p>HTM2</p>
	
<p>H5</p>	<p>H7</p>
	
<p>HTM3</p>	<p>H8</p>
	
<p>HTM4</p>	<p>HTM5</p>
	
<p>HTM6</p>	<p>HTM7</p>

[0541]

	
<p>HTM8</p>	<p>H9</p>
	
<p>HTM9</p>	<p>HTM10</p>
	
<p>H10</p>	<p>HTM13</p>
	
<p>HTM14</p>	<p>HTM15</p>
	
<p>HTM16</p>	<p>HTM17</p>

[0542]

	
HTM18	HTM19
	
HTM20	HTM21
	
HTM22	HTM23
	
HTM24	HTM25
	
HTM26	H11
	
H12	H14

[0543]

