



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111225919 A

(43)申请公布日 2020.06.02

(21)申请号 201880067191.X

克里斯蒂安·埃伦赖希

(22)申请日 2018.10.22

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

(30)优先权数据

责任公司 11219

17197889.3 2017.10.24 EP

代理人 郭国清 宫方斌

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2020.04.15

C07D 487/14(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C07D 487/22(2006.01)

PCT/EP2018/078822 2018.10.22

H01L 51/50(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/081391 DE 2019.05.02

(71)申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 阿米尔·帕勒姆 乔纳斯·克罗巴

延斯·恩格哈特 安雅·雅提斯奇

克里斯蒂安·艾克霍夫

权利要求书10页 说明书72页

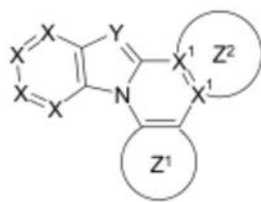
(54)发明名称

用于有机电致发光器件的材料

(57)摘要

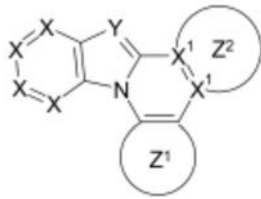
本发明涉及式(1)的化合物,其适用于电子器件,并且涉及含有所述化合物的电子器件、特

别是有机电致发光器件。



式(1)

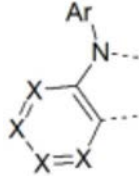
1. 一种式(1)的化合物:



式(1)

其中使用的符号如下:

Z^1 是式(2)的基团



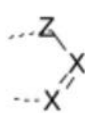
式(2)

其中虚线键指示所述基团与式(1)中明确显示的两个碳原子的连接;

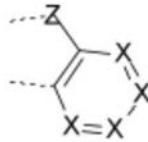
Z^2 是式(3)、(4)或(5)的基团



式(3)



式(4)



式(5)

其中虚线键指示所述基团与式(1)中的 X^1 的连接;

当 Z^2 为式(3)的基团时, X^1 在每种情况下为C,或者当 Z^2 为其中Z为NAr的式(4)或(5)的基团时, X^1 在每种情况下为C,或者当 Z^2 为其中Z为CR或N的式(4)或(5)的基团时,一个 X^1 基团为C,而另一个 X^1 基团为N;

X在每种情况下相同或不同并且为CR或N;

Y为CR或N;

当一个 X^1 基团为C,而另一个 X^1 基团为N时,Z为CR或N,并且当两个 X^1 基团均为C时,Z为NAr;

Ar在每种情况下相同或不同,并且是具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R基团取代的芳族或杂芳族环系;

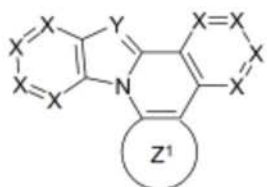
R在每种情况下相同或不同,并且是H,D,F,Cl,Br,I, $N(Ar')$ ₂, $N(R^1)$ ₂, OAr' , SAr' ,CN, NO_2 , OR^1 , SR^1 , $COOR^1$, $C(=O)N(R^1)$ ₂, $Si(R^1)$ ₃, $B(OR^1)$ ₂, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)$ ₂, $S(=O)R^1$, $S(=O)$ ₂ R^1 , OSO_2R^1 ,具有1至20个碳原子的直链烷基基团或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $Si(R^1)$ ₂、 $C=O$ 、 NR^1 、O、S或 $CONR^1$ 代替,或芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有5至60个芳族环原子、优选5至40个芳族环原子,并且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代;同时,两个R基团也可一起形成环系;

Ar' 在每种情况下相同或不同,并且是具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系;

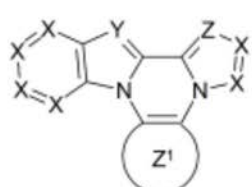
R¹在每种情况下相同或不同,并且是H,D,F,Cl,Br,I,N(R²)₂,CN,NO₂,OR²,SR²,Si(R²)₃,B(OR²)₂,C(=O)R²,P(=O)(R²)₂,S(=O)R²,S(=O)₂R²,OSO₂R²,具有1至20个碳原子的直链烷基基团或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R²基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S或CONR²代替并且所述烷基、烯基或炔基基团中的一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I或CN代替,或具有5至40个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R²基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,两个或更多个R¹基团可一起形成环系;

R²在每种情况下相同或不同,并且是H,D,F,CN或具有1至20个碳原子的脂族、芳族或杂芳族有机基团、尤其是烃基基团,并且其中一个或多个氢原子也可被F代替。

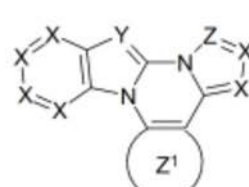
2. 根据权利要求1所述的化合物,所述化合物选自式(8)至(18)的化合物



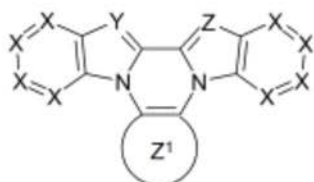
式(8)



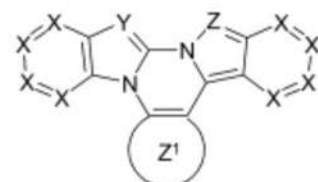
式(9)



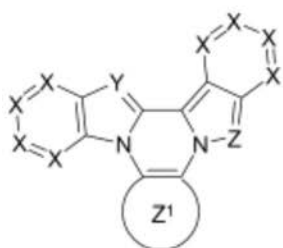
式(10)



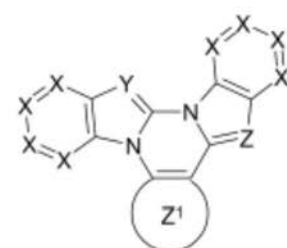
式(11)



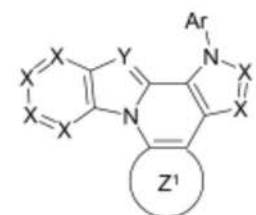
式(12)



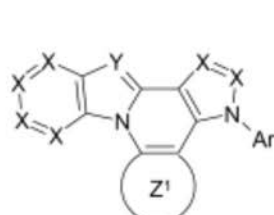
式(13)



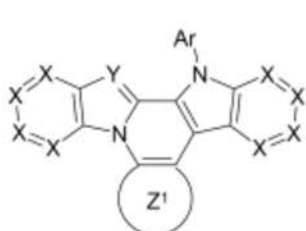
式(14)



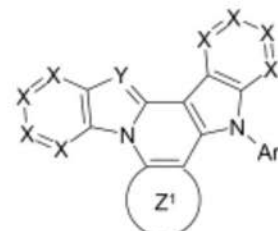
式(15)



式(16)



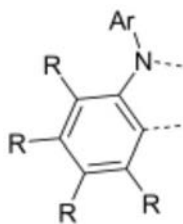
式(17)



式(18)

其中符号具有与权利要求1所详述的定义相同的定义,并且式(9)至(12)中的Z为CR或N。

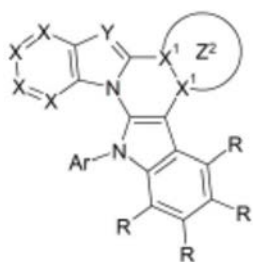
3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于所述式(2)的基团是式(2a)的基团



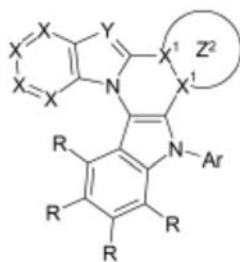
式(2a)

其中使用的符号具有权利要求1中给出的定义。

4. 根据权利要求1至3中的一项或多项所述的化合物,所述化合物具有式(6a)或(7a)



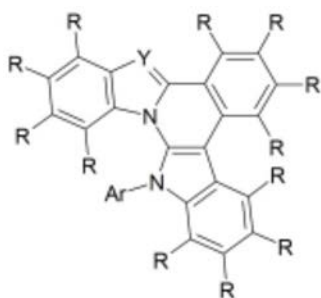
式(6a)



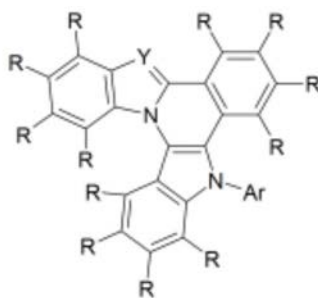
式(7a)

其中使用的符号具有权利要求1中给出的定义,并且包括结构Z²的化合物中不超过一个X为N。

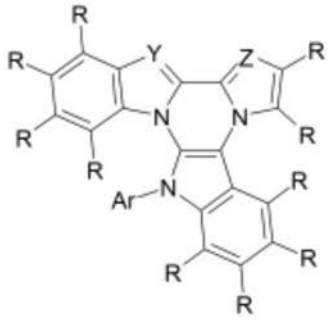
5. 根据权利要求1至4中的一项或多项所述的化合物,所述化合物具有式(8a)至(18b)



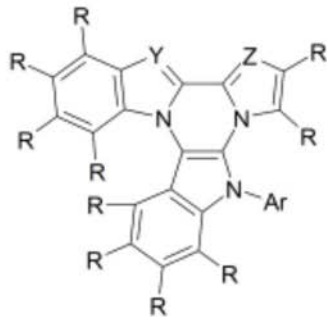
式(8a)



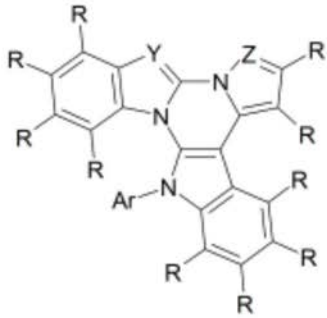
式(8b)



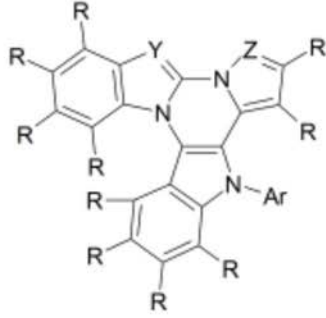
式(9a)



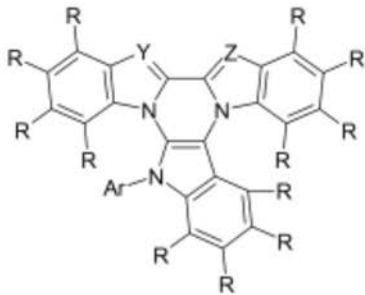
式(9b)



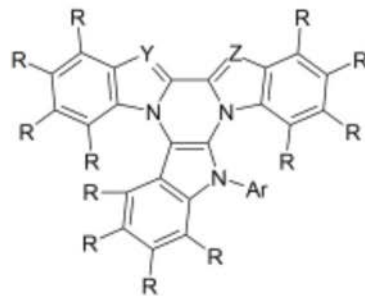
式(10a)



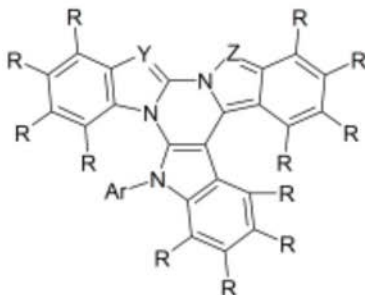
式(10b)



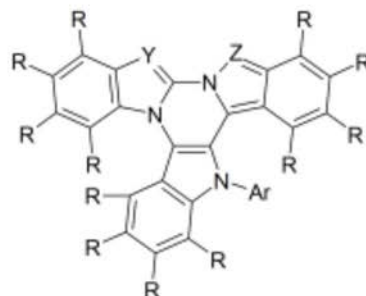
式(11a)



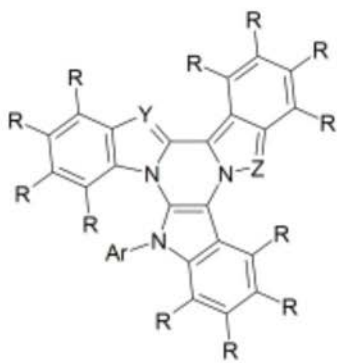
式(11b)



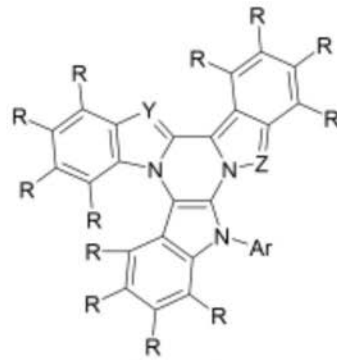
式(12a)



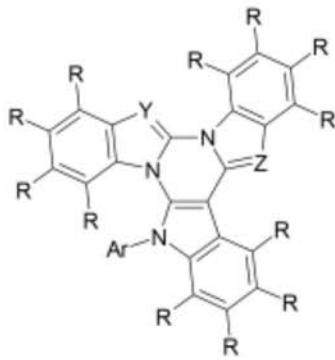
式(12b)



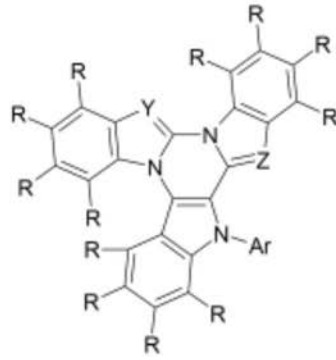
式(13a)



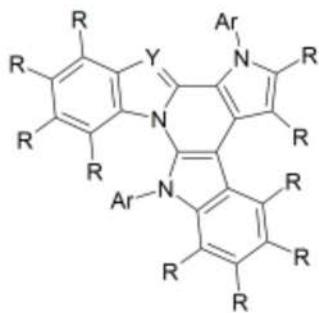
式(13b)



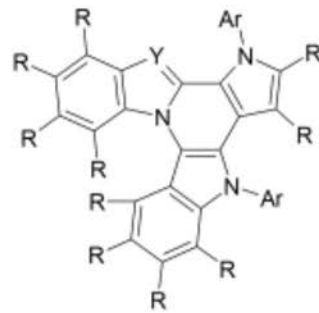
式(14a)



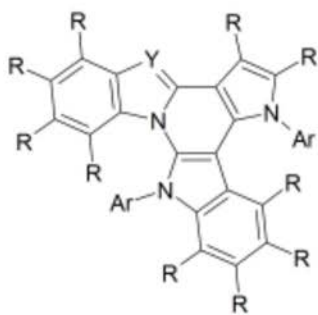
式(14b)



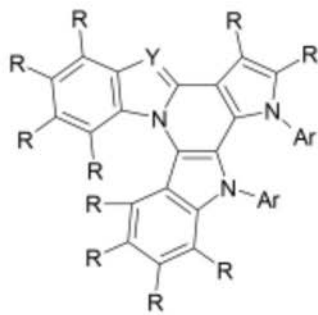
式(15a)



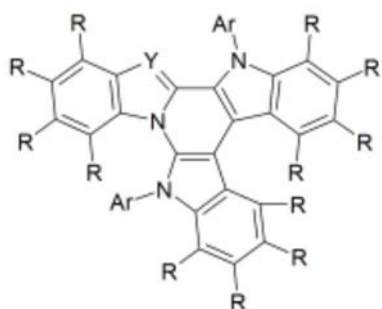
式(15b)



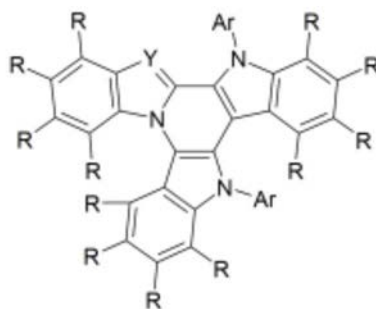
式(16a)



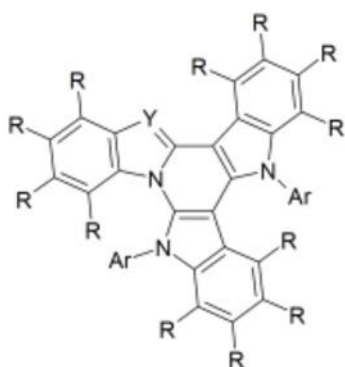
式(16b)



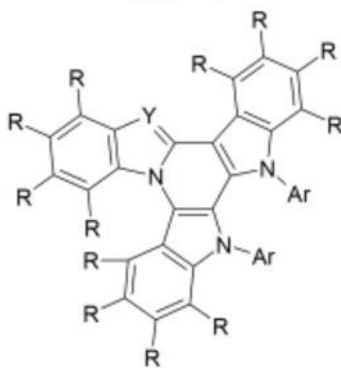
式(17a)



式(17b)



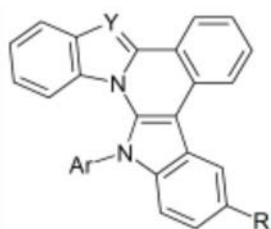
式(18a)



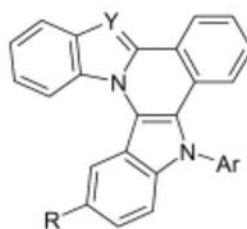
式(18b)

其中使用的符号具有权利要求1中给出的定义,并且式(9a)至(14b)中的Z为CR或N。

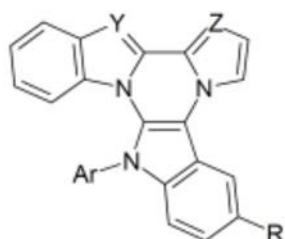
6. 根据权利要求1至5中的一项或多项所述的化合物,所述化合物选自式(8a-2)至(18b-2)的化合物



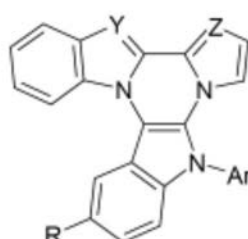
式(8a-2)



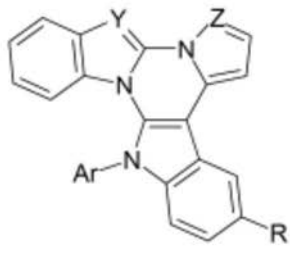
式(8b-2)



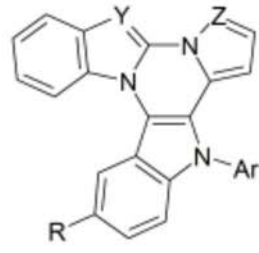
式(9a-2)



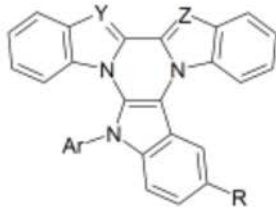
式(9b-2)



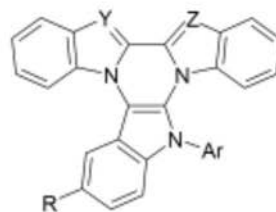
式(10a-2)



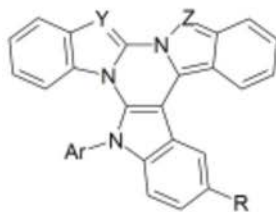
式(10b-2)



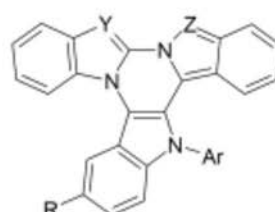
式(11a-2)



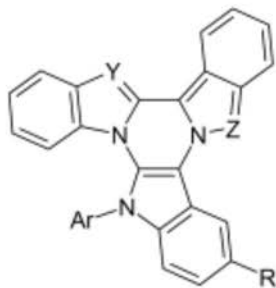
式(11b-2)



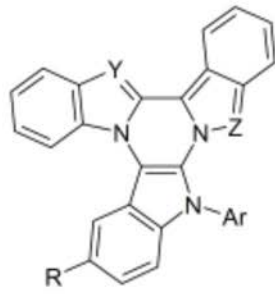
式(12a-2)



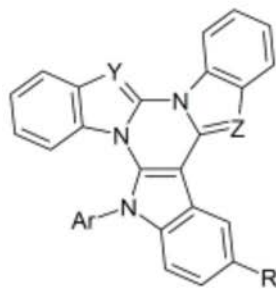
式(12b-2)



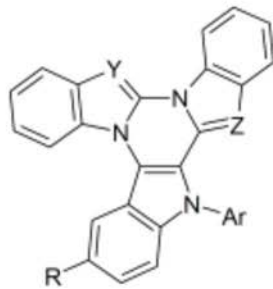
式(13a-2)



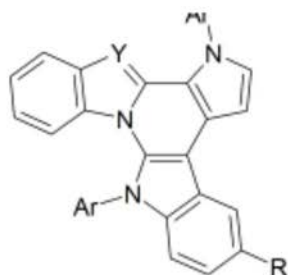
式(13b-2)



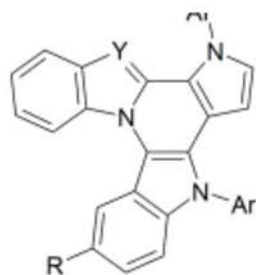
式(14a-2)



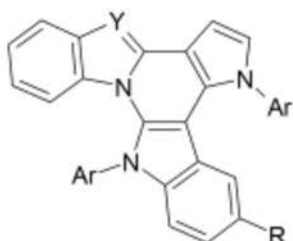
式(14b-2)



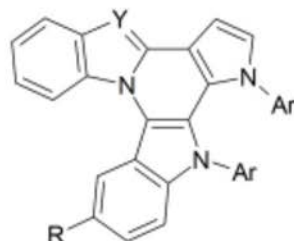
式(15a-2)



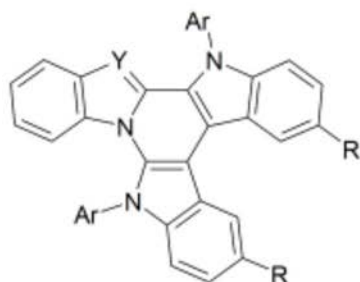
式(15b-2)



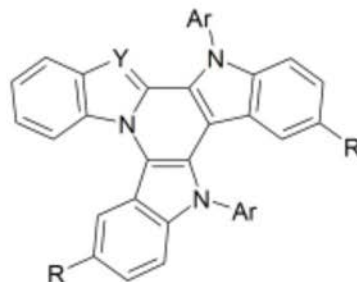
式(16a-2)



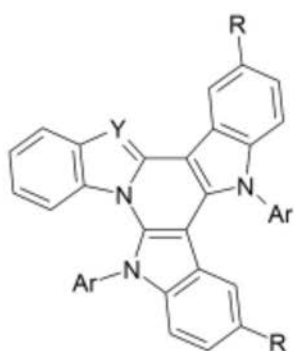
式(16b-2)



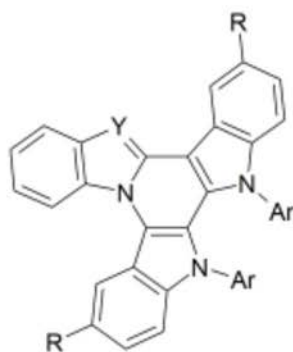
式(17a-2)



式(17b-2)



式(18a-2)



式(18b-2)

其中使用的符号具有权利要求1中给出的定义。

7. 根据权利要求1至6中的一项或多项所述的化合物,其特征在于Y=N,并且如果存在Z的话,则Z=N。

8. 根据权利要求1至7中的一项或多项所述的化合物,其特征在于Ar在每次出现时相同或不同并且选自苯基、联苯、三联苯、四联苯、苄、螺二苄、萘、吲哚、苯并呋喃、苯并噻吩、咪唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩、茚并咪唑、吲哚并咪唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、三嗪、喹啉、喹唑啉、苯并咪唑、菲、联三苯叉或这些基团中的两个或三个的组合,所述基团中的每个可被

一个或多个R基团取代。

9. 根据权利要求1至8中的一项或多项所述的化合物,其特征在于R在每种情况下相同或不同并且选自H,D,F,N(Ar')₂,CN,OR¹,具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有2至10个碳原子的烯基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基或烯基基团在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代、但优选是未取代的,并且其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被O代替,或芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至30个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代;同时,两个R基团也可一起形成环系,所述环系优选是脂族环系。

10. 一种制剂,所述制剂包含至少一种根据权利要求1至9中的一项或多项所述的化合物和至少一种另外的化合物,其中所述另外的化合物是一种或多种溶剂和/或至少一种另外的有机或无机化合物。

11. 根据权利要求1至9中的一项或多项所述的化合物或根据权利要求10所述的制剂在电子器件中的用途。

12. 一种电子器件,所述电子器件包含至少一种根据权利要求1至9中的一项或多项所述的化合物,其中所述电子器件优选选自有机电致发光器件、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机太阳能电池、染料敏化的有机太阳能电池、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件、发光电化学电池、有机激光二极管和有机等离子体发光器件。

13. 根据权利要求12所述的电子器件,所述电子器件是有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至9中的一项或多项所述的化合物用作发光层中和/或电子传输层和/或空穴阻挡层和/或空穴传输层和/或激子阻挡层中的基质材料。

用于有机电致发光器件的材料

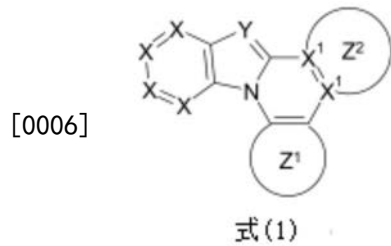
[0001] 本发明涉及用于电子器件、尤其是用于有机电致发光器件的材料以及包含这些材料的电子器件、尤其是有机电致发光器件。

[0002] 用于有机电致发光器件(OLED)中的发光材料通常是磷光有机金属络合物。一般而言,在OLED的情况下,此外尤其是在展示出三重态发光(发磷光)的OLED的情况下,例如在效率、工作电压和寿命方面仍需要改善。磷光OLED的性质不仅仅由所使用的三重态发光体决定。更具体地讲,所使用的其他材料,诸如基质材料,在此也是特别重要的。因此,对这些材料的改善也可引起OLED性质的改善。

[0003] 本发明所解决的问题是提供适用于OLED的化合物,其尤其是作为磷光发光体的基质材料,还可作为电子传输材料或空穴阻挡材料。本发明所解决的另一个问题是提供用于有机电致发光器件的另外有机半导体,以便因此使本领域技术人员能够有更多可能性地选择用于制造OLED的材料。

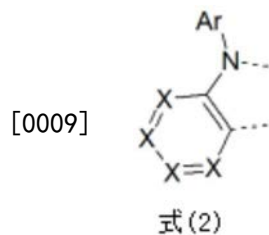
[0004] 已经惊奇地发现,下文详细描述的一定化合物解决了这个问题,并且良好地适用于OLED。这些OLED尤其具有良好的寿命、高效率 and 低工作电压。因此,本发明提供这些化合物和包含这些化合物的电子器件、尤其是有机电致发光器件。

[0005] 本发明提供一种式(1)的化合物



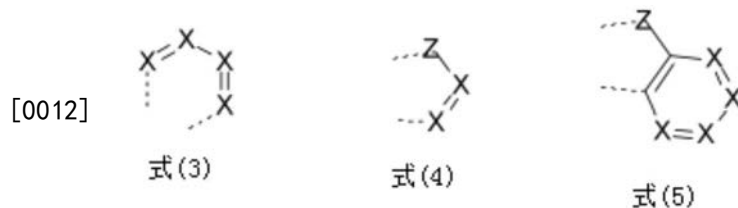
[0007] 其中使用的符号如下:

[0008] Z^1 是式(2)的基团



[0010] 其中虚线键指示所述基团与式(1)中明确标记的两个碳原子的连接;

[0011] Z^2 是式(3)、(4)或(5)的基团



[0013] 其中虚线键指示所述基团与式(1)中的 X^1 的连接;

[0014] 当 Z^2 为式(3)的基团时, X^1 在每种情况下为C,或者当 Z^2 为其中Z为NAr的式(4)或(5)

的基团时, X^1 在每种情况下为C, 或者当 Z^2 为其中Z为CR或N的式(4)或(5)的基团时, 一个 X^1 基团为C, 而另一个 X^1 基团为N;

[0015] X 在每种情况下相同或不同并且为CR或N;

[0016] Y 为CR或N;

[0017] 当一个 X^1 基团为C, 而另一个 X^1 基团为N时, Z为CR或N, 并且当两个 X^1 基团均为C时, Z为NAr;

[0018] Ar 在每种情况下相同或不同, 并且是具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R基团取代的芳族或杂芳族环系;

[0019] R 在每种情况下相同或不同, 并且是H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar')₂, N(R¹)₂, OAr, SAr, CN, NO₂, OR¹, SR¹, COOR¹, C(=O)N(R¹)₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, 具有1至20个碳原子的直链烷基基团或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基基团, 其中所述烷基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代, 其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S或CONR¹代替, 或芳族或杂芳族环系, 所述芳族或杂芳族环系具有5至60个芳族环原子、优选5至40个芳族环原子, 并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代; 同时, 两个R基团也可一起形成环系;

[0020] Ar' 在每种情况下相同或不同, 并且是具有5至40个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系;

[0021] R¹ 在每种情况下相同或不同, 并且是H, D, F, Cl, Br, I, N(R²)₂, CN, NO₂, OR², SR², Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², 具有1至20个碳原子的直链烷基基团或具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团或具有3至20个碳原子的支链或环状烷基基团, 其中所述烷基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R²基团取代, 其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S或CONR²代替并且其中所述烷基、烯基或炔基基团中的一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I或CN代替, 或具有5至40个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R²基团取代的芳族或杂芳族环系; 同时, 两个或更多个R¹基团可一起形成环系;

[0022] R² 在每种情况下相同或不同, 并且是H, D, F, CN或具有1至20个碳原子的脂族、芳族或杂芳族有机基团, 尤其是烃基基团, 其中一个或多个氢原子也可被F代替。

[0023] 在本发明的上下文中, 芳基基团含有6至40个碳原子; 在本发明的上下文中, 杂芳基基团含有2至40个碳原子和至少一个杂原子, 条件是碳原子和杂原子的总和为至少5。杂原子优选选自N、O和/或S。芳基基团或杂芳基基团在此应理解是指简单的芳族环, 即苯, 或简单的杂芳族环, 例如吡啶、嘧啶、噁吩等, 或稠合(增环)的芳基或杂芳基基团, 例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。相反, 通过单键彼此连接的芳族体系, 例如联苯, 不是指芳基或杂芳基基团, 而是指芳族环系。

[0024] 在本发明的上下文中, 芳族环系在环系中含有6至60个碳原子, 优选6至40个碳原子。在本发明的上下文中, 杂芳族环系在环系中含有2至60个碳原子, 优选2至40个碳原子和至少一个杂原子, 条件是碳原子和杂原子的总和为至少5。杂原子优选选自N、O和/或S。在本发明的上下文中, 芳族或杂芳族环系应理解是指以下体系, 其不必仅含有芳基或杂芳基基团, 而是其中两个或更多个芳基或杂芳基基团也可以通过非芳族单元比如碳、氮或氧原

子来连接。这些同样应理解为是指其中两个或更多个芳基或杂芳基基团彼此直接连接的体系,例如联苯、三联苯、联吡啶或苯基吡啶。例如,在本发明的上下文中,诸如茱、9,9'-螺二茱、9,9'-二芳基茱、三芳基胺、二芳基醚、均二苯乙烯等的体系也应被视为芳族环系,并且其中两个或更多个芳基基团例如通过短的烷基基团连接的体系也是如此。优选的芳族或杂芳族环系是简单的芳基或杂芳基基团和其中两个或更多个芳基或杂芳基基团彼此直接连接的基团,例如联苯基或联吡啶,以及茱和螺二茱。

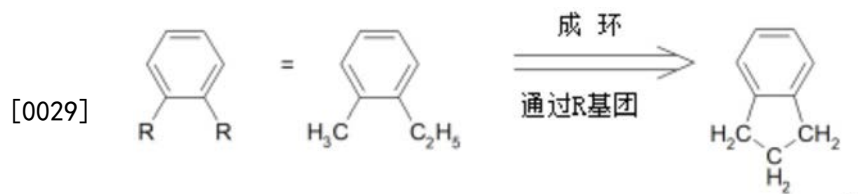
[0025] 在本发明的上下文中,可含有1至40个碳原子并且其中个别氢原子或CH₂基团也可被上述基团取代的脂族烃基基团或烷基基团或烯基或炔基基团,优选应理解为是指甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、新戊基、环戊基、正己基、新己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基基团。具有1至40个碳原子的烷氧基基团OR' 优选应理解是指甲氧基、三氟甲氧基、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、五氟乙氧基和2,2,2-三氟乙氧基。具有1至40个碳原子的硫代烷基基团SR' 应理解为尤其是指甲硫基、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。通常,根据本发明的烷基、烷氧基或硫代烷基基团可以是直链、支链或环状的,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被上述基团代替;另外,一个或多个氢原子还可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂, 优选F、Cl或CN,更优选F或CN代替。

[0026] 具有5至60个芳族环原子并且在每种情况下也可被上述R²基团或烃基基团取代并且可通过任何所需位置连接到芳族或杂芳族体系的芳族或杂芳族环系,尤其被理解是指衍生自以下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、芘、苝、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、联二苯叉、三联苯、联三苯叉、茱、螺二茱、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茱并茱、顺式或反式茱并咪唑、顺式或反式吡啶并咪唑、三聚茱、异三聚茱、螺三聚茱、螺异三聚茱、咪唑、苯并咪唑、异苯并咪唑、二苯并咪唑、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、哒嗪、六氮杂联三苯叉、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂花、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-

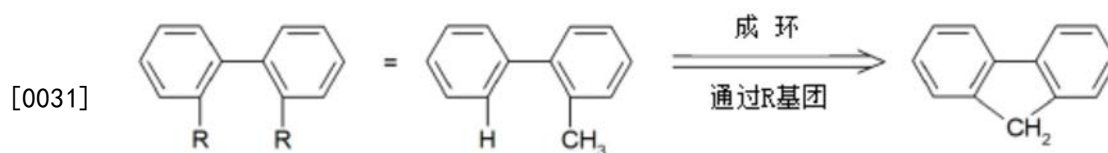
三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、喋啶、吡啶嗪和苯并噻二唑,或由这些体系的组合衍生的基团。

[0027] 当两个R或R¹基团一起形成环系时,其可以是单环或多环的且脂族、杂脂族、芳族或杂芳族的。在这种情况下,一起形成环系的基团优选是相邻的,意味着这些基团与同一碳原子键联或与彼此直接键联的碳原子键联。

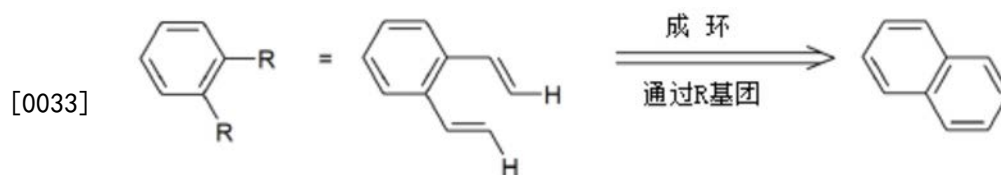
[0028] 在本说明书的上下文中,两个或更多个基团可一起形成环的措辞应理解为尤其是指两个基团通过化学键彼此连接,形式上消除了两个氢原子。这通过以下方案说明:



[0030] 然而,另外,上述措辞还应该理解为是指,如果两个基团中的一个为氢,则第二个基团键联到氢原子所键联的位置,从而形成环。这将通过以下方案说明:

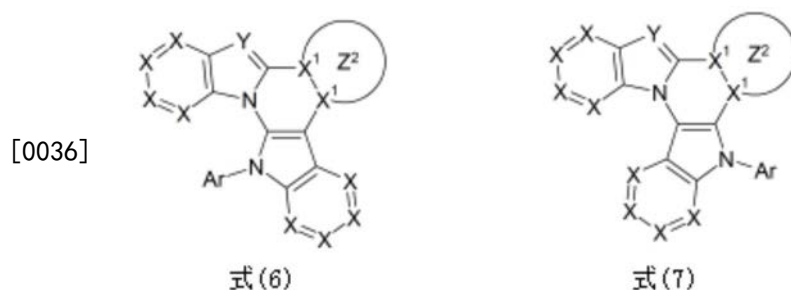


[0032] 芳族环系的形成将通过以下方案说明:



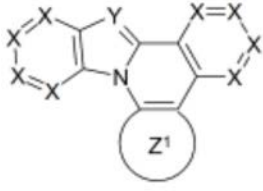
[0034] 当Z²为式(3)的基团时,在两个X¹原子之间形式上存在双键,使得Z²基团与两个X¹一起为芳族或杂芳族基团。当Z²为其中Z为NAr的式(4)或(5)的基团时,在两个均为C的X¹原子之间形式上存在双键,使得Z²基团与两个X¹一起为杂芳族基团。当Z²基团是其中Z为CR或N的式(4)或(5)的基团时,在作为C的X¹原子与式(4)或(5)的基团中与该X¹键联的原子之间形式上存在双键,使得Z²基团与两个X¹一起为杂芳族基团。

[0035] 根据Z¹基团的布置,产生两种不同的异构体。这些在下文中由式(6)和(7)表示

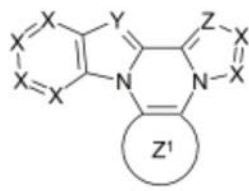


[0037] 其中使用的符号具有上面给出的定义。

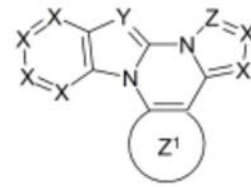
[0038] 根据Z²和X¹基团的选择,产生多种化合物。这些在下文中由式(8)至(18)表示:



式(8)

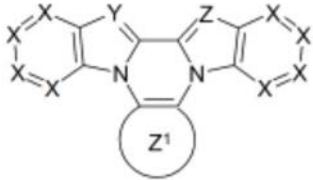


式(9)

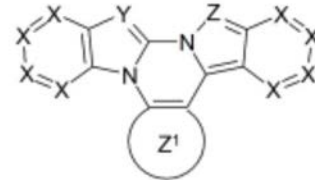


式(10)

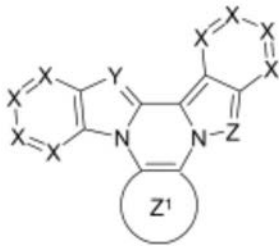
[0039]



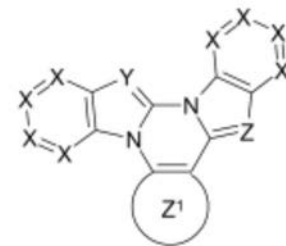
式(11)



式(12)

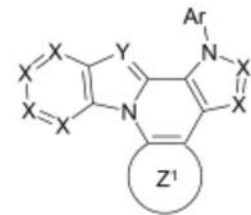


式(13)

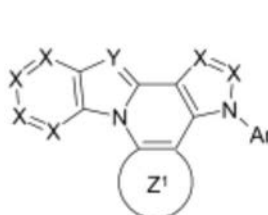


式(14)

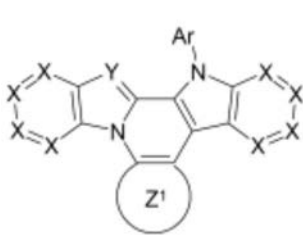
[0040]



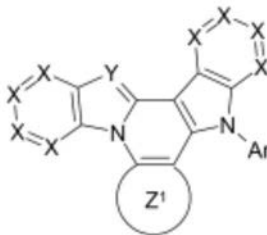
式(15)



式(16)



式(17)

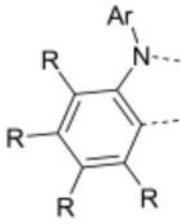


式(18)

[0041] 其中符号具有与上面给出的定义相同的定义,并且式(9)至(14)中的Z为CR或N。优选式(8)的化合物。

[0042] 在本发明的一个优选的实施方式中,式(2)中的所有符号X均为CR,使得式(1)中的Z¹基团为下式(2a)的基团:

[0043]



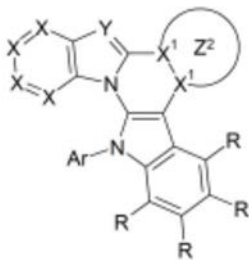
式(2a)

[0044] 其中使用的符号具有上面给出的定义。

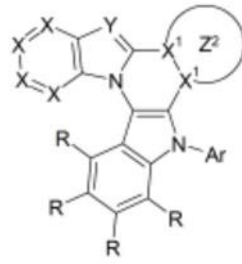
[0045] 在本发明的另一个优选的实施方式中,在式(1)和(3)至(18)中,每个环中不超过一个符号X为N,而其他符号X为CR。在本发明的一个特别优选的实施方式中,式(1)和(6)至(18)中不超过一个符号X为N,而其他符号X为CR。在此特别优选的是 Z^1 为上面详述的式(2a)的基团。

[0046] 因此,式(6)和(7)的一个优选实施方式是下式(6a)和(7a)的化合物:

[0047]



式(6a)

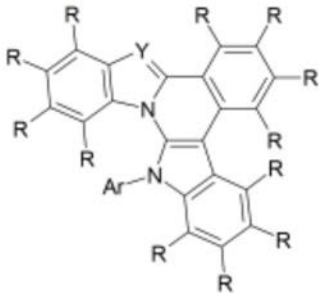


式(7a)

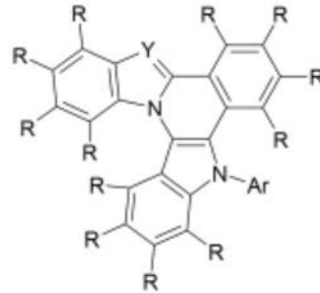
[0048] 其中使用的符号具有上面给出的定义,并且包括结构 Z^2 的化合物中不超过一个X为N。

[0049] 在本发明的一个特别优选的实施方式中,所有X均为CR,并且因此式(8)至(18)的化合物可由下式(8a)至(18b)表示:

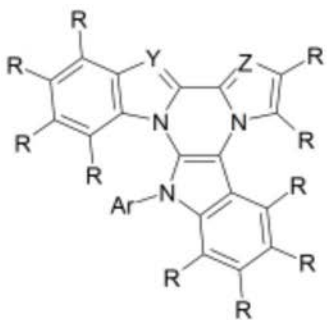
[0050]



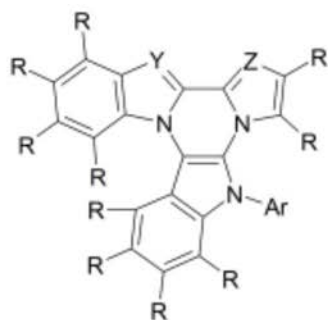
式(8a)



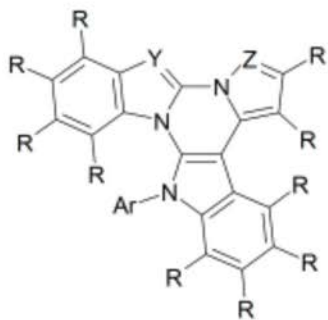
式(8b)



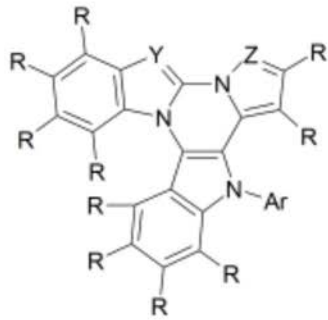
式(9a)



式(9b)

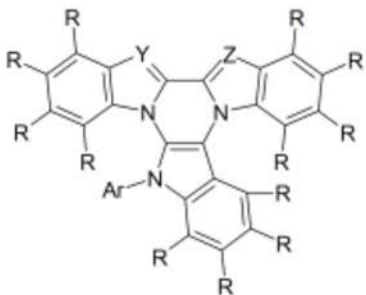


式(10a)

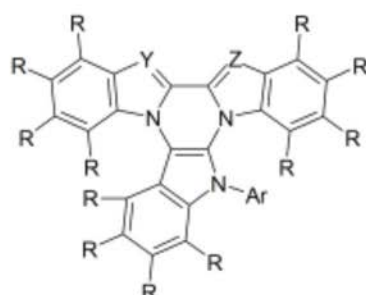


式(10b)

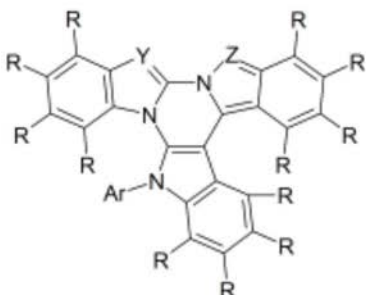
[0051]



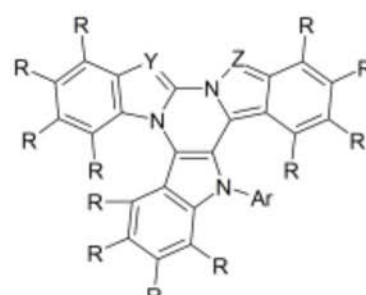
式(11a)



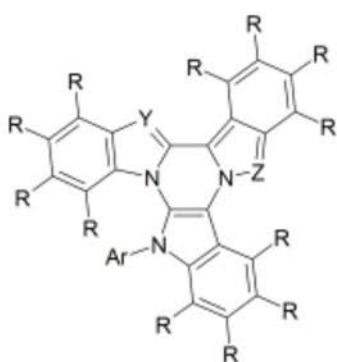
式(11b)



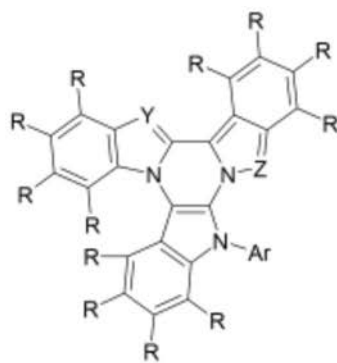
式(12a)



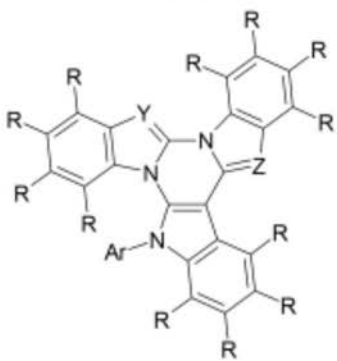
式(12b)



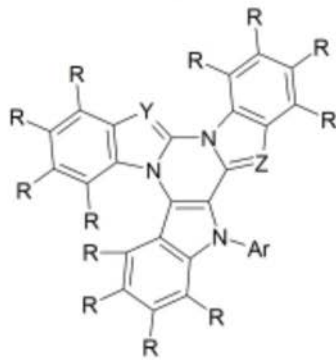
式(13a)



式(13b)

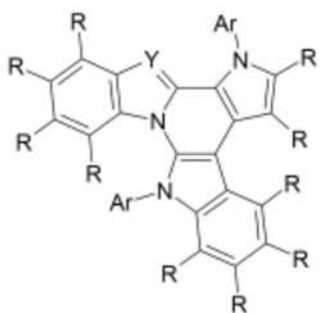


式(14a)

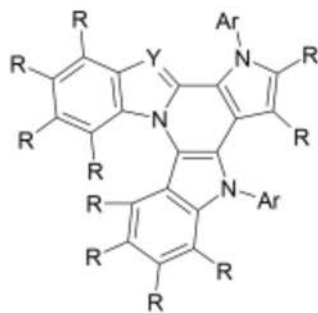


式(14b)

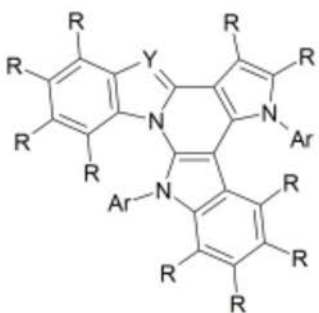
[0052]



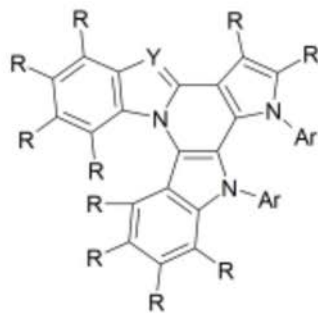
式(15a)



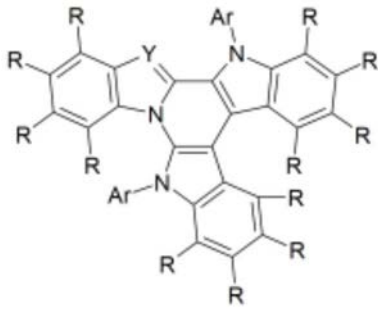
式(15b)



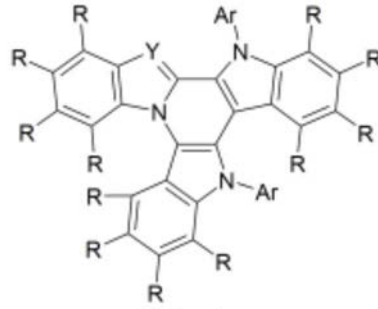
式(16a)



式(16b)

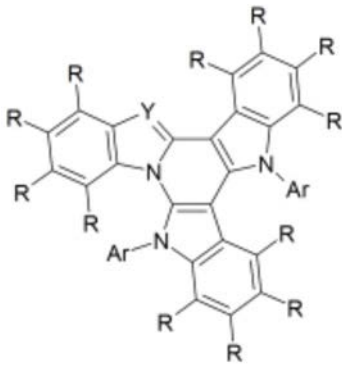


式(17a)

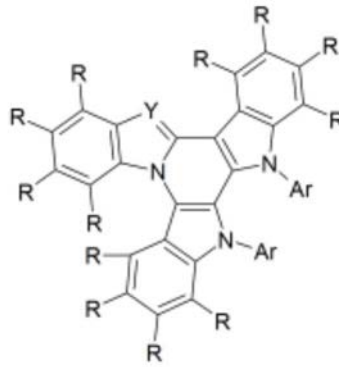


式(17b)

[0053]



式(18a)



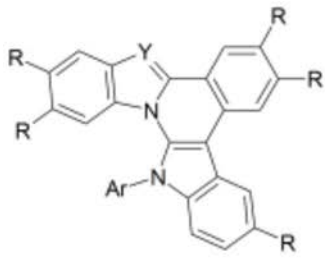
式(18b)

[0054] 其中使用的符号具有上面给出的定义,并且式(9a)至(14b)中的Z为CR或N。

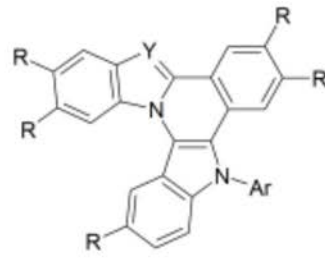
[0055] 特别优选式(8a)和(11a)的结构。

[0056] 在本发明的一个优选的实施方式中,在式(1)的化合物或上面详述的优选结构中,总共不超过三个R基团,更优选不超过两个R基团且最优选不超过一个R基团是除氢外的基团。在本发明的另一个优选的实施方式中,在式(1)的化合物或上面详述的优选结构中,至少一个Y是CR,并且该碳原子上由Y表示的基团和不超过两个另外的R基团、更优选不超过一个另外的R基团不是氢。

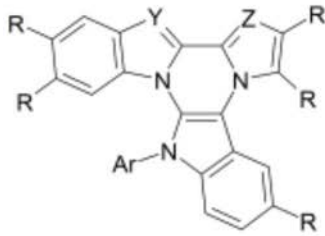
[0057] 在本发明的一个特别优选的实施方式中,式(1)的化合物选自下式(8a-1)至(18b-1)的化合物,



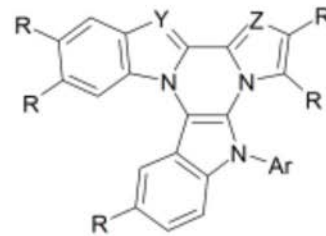
式(8a-1)



式(8b-1)

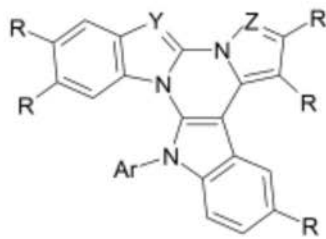


式(9a-1)

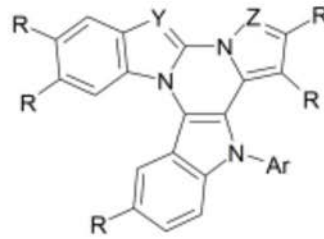


式(9b-1)

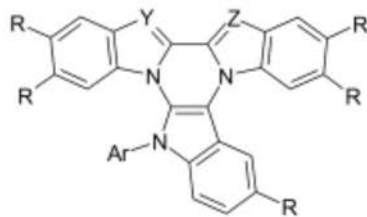
[0058]



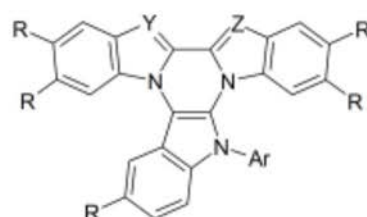
式(10a-1)



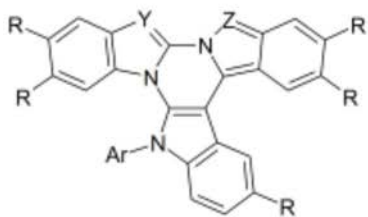
式(10b-1)



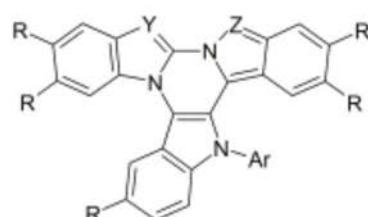
式(11a-1)



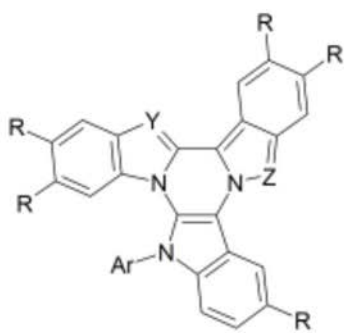
式(11b-1)



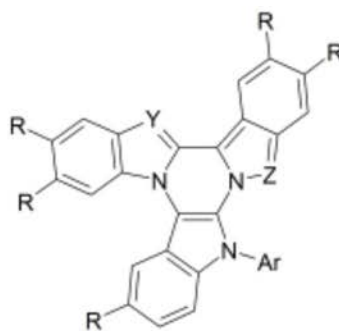
式(12a-1)



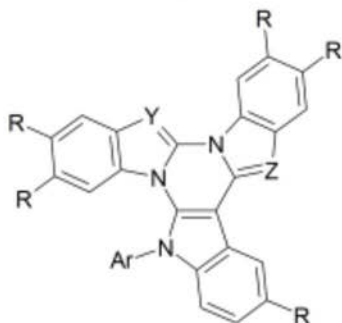
式(12b-1)



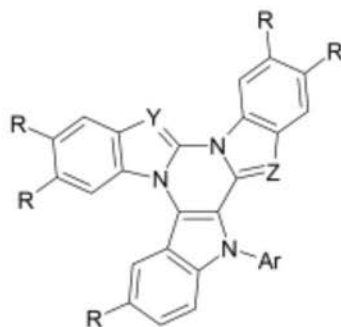
式(13a-1)



式(13b-1)

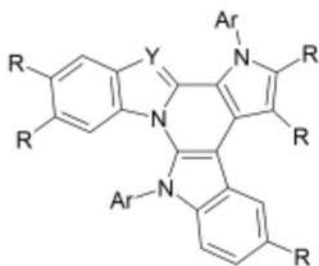


式(14a-1)

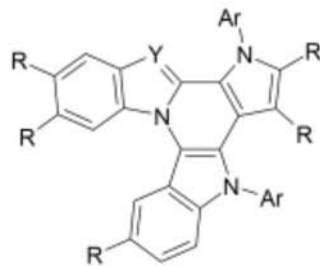


式(14b-1)

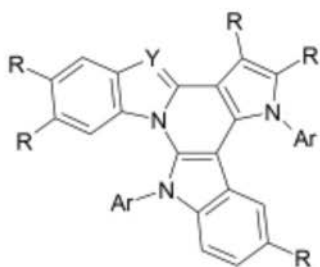
[0059]



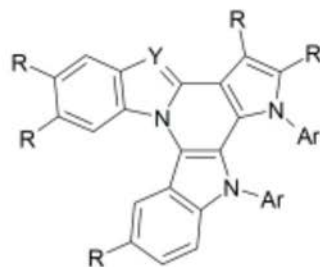
式(15a-1)



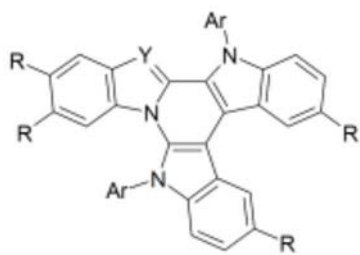
式(15b-1)



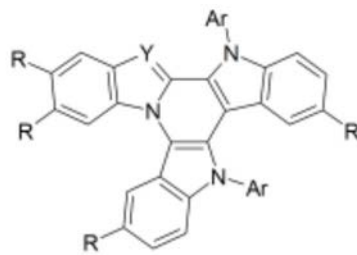
式(16a-1)



式(16b-1)

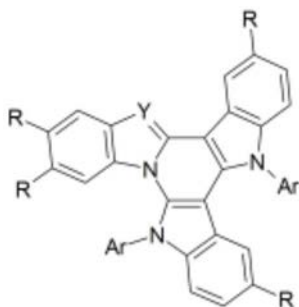


式(17a-1)

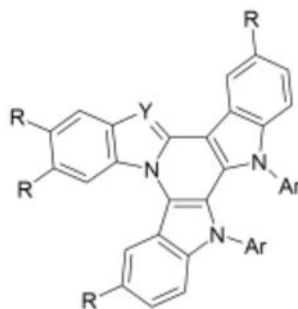


式(17b-1)

[0060]



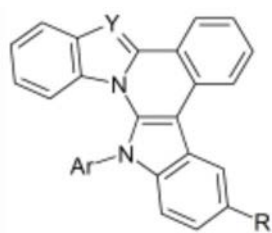
式(18a-1)



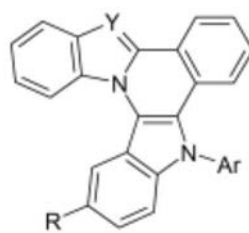
式(18b-1)

[0061] 其中使用的符号具有上面给出的定义,并且优选不超过两个R基团、更优选不超过一个R基团不是氢。

[0062] 更优选地,式(1)的化合物选自下式(8a-2)至(18b-2)的化合物:

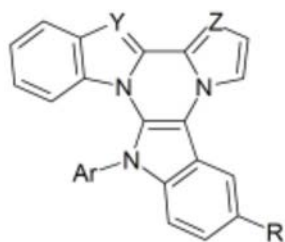


式(8a-2)

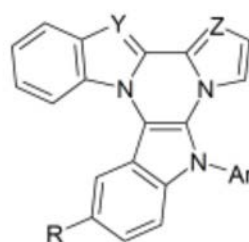


式(8b-2)

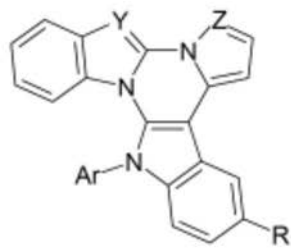
[0063]



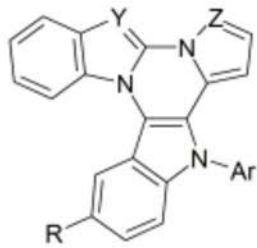
式(9a-2)



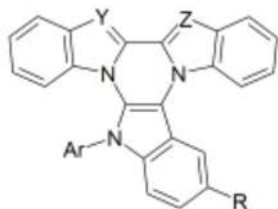
式(9b-2)



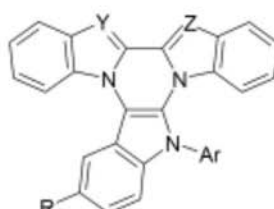
式(10a-2)



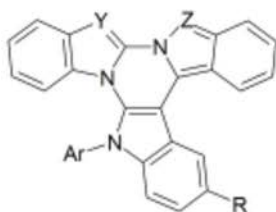
式(10b-2)



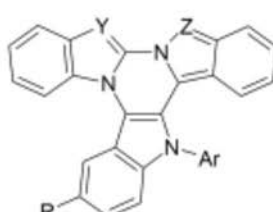
式(11a-2)



式(11b-2)

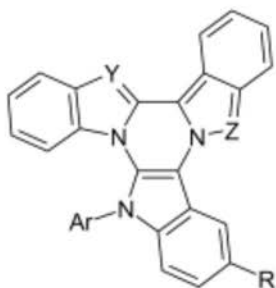


式(12a-2)

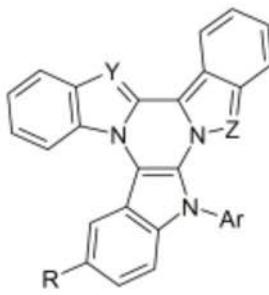


式(12b-2)

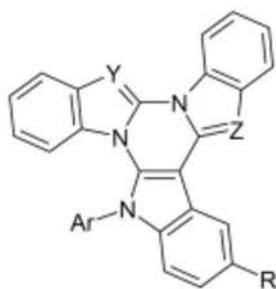
[0064]



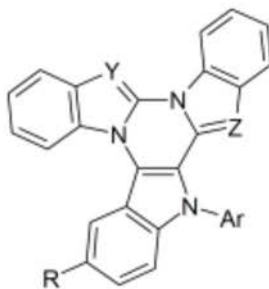
式(13a-2)



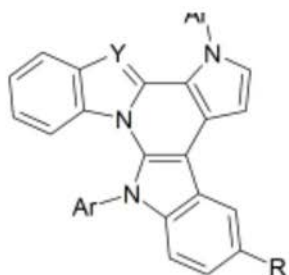
式(13b-2)



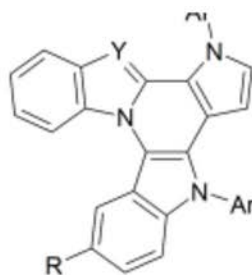
式(14a-2)



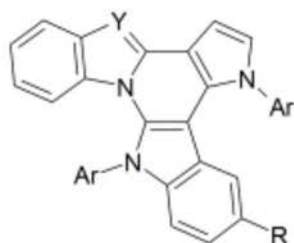
式(14b-2)



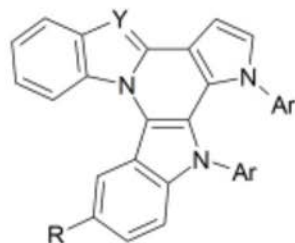
式(15a-2)



式(15b-2)

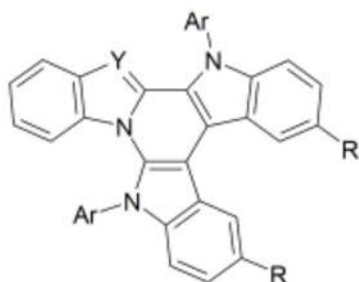


式(16a-2)

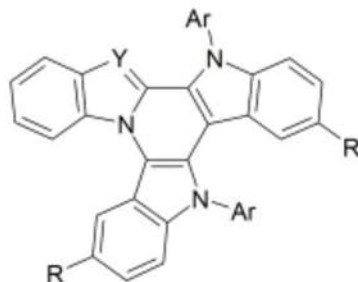


式(16b-2)

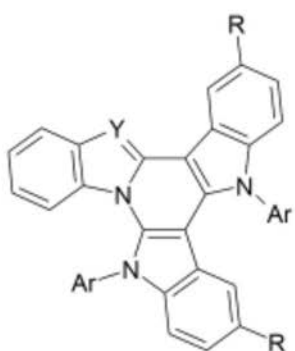
[0065]



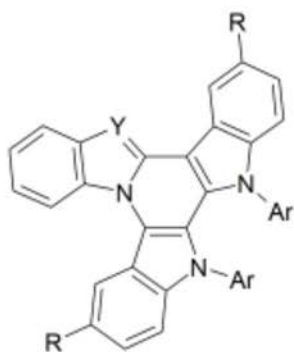
式(17a-2)



式(17b-2)



式(18a-2)



式(18b-2)

[0066] 其中使用的符号具有上面给出的定义。

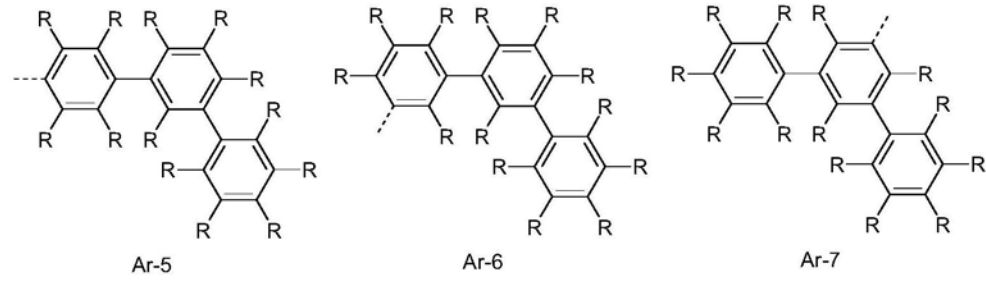
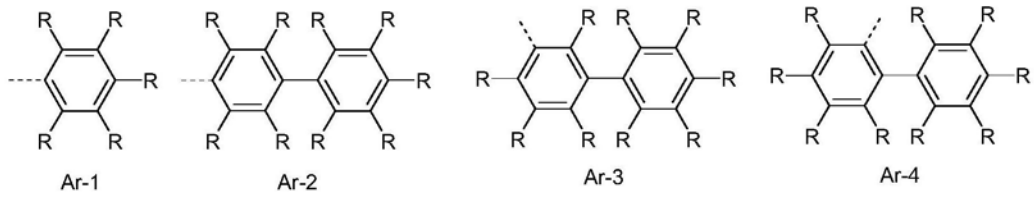
[0067] 在上述每个实施方式中, Y可为CR或N, 并且式(9a)至(14b)中的Z可为CR或N。在一个优选的实施方式中, Y=N。在另一个优选的实施方式中, 在式(9a)至(14b)中, Z=N。更优选地, 在式(9a)至(14b)中, 同时地Y=N且Z=N。

[0068] 下面描述本发明化合物中的优选取代基Ar、R、Ar'、R¹和R²。在本发明的一个特别优选的实施方式中, 下文为Ar、R、Ar'、R¹和R²指定的优选方式同时出现, 并且适于式(1)的结构以及所有上面详述的优选实施方式。

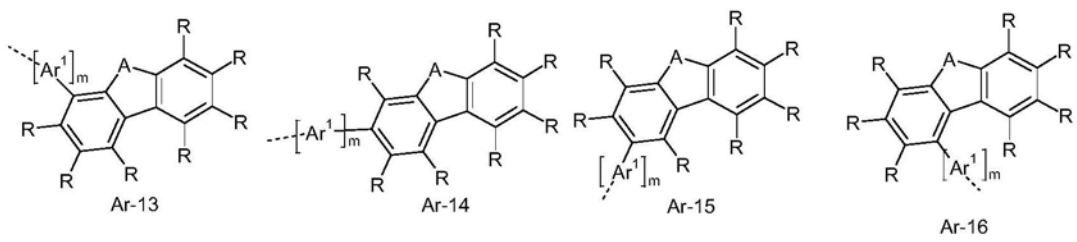
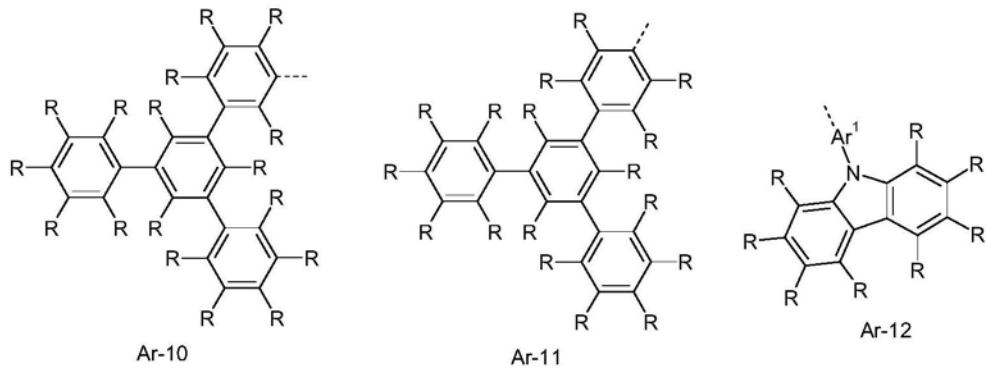
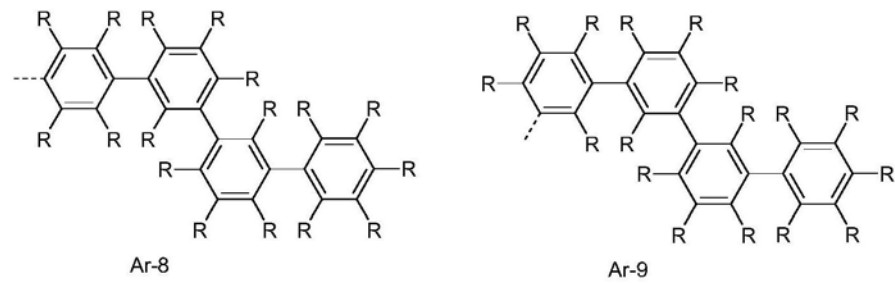
[0069] 在本发明的一个优选的实施方式中,Ar在每种情况下相同或不同,并且是具有6至30个芳族环原子并且可被一个或多个R基团取代的芳族或杂芳族环系。更优选地,Ar在每种情况下相同或不同,并且是芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至24个芳族环原子,尤其是6至12个芳族环原子,并且可被一个或多个优选非芳族的R基团取代。当Ar是杂芳基基团,尤其是三嗪、嘧啶或喹唑啉时,该杂芳基基团上的芳族或杂芳族取代基R还可采用优选方式。还可优选的是,Ar被N(Ar')₂基团取代,使得Ar取代基总体上构成三芳基胺或三杂芳基胺基团。

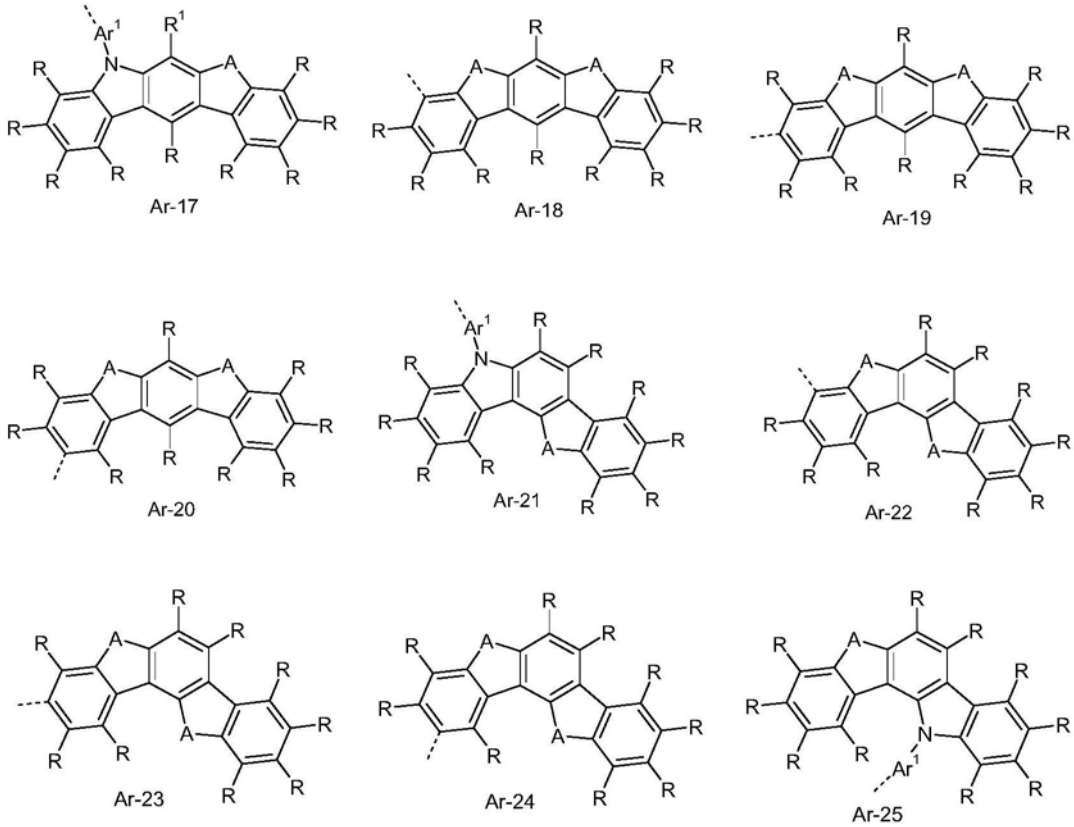
[0070] 合适的芳族或杂芳族环系Ar在每种情况下相同或不同,并且选自苯基;联苯,尤其是邻-、间-或对-联苯;三联苯,尤其是邻-、间-或对-三联苯或支链三联苯;四联苯,尤其是邻-、间-或对-四联苯或支链四联苯;茱,其可通过1、2、3或4位连接;螺二茱,其可通过1、2、3或4位连接;萘,尤其是1-或2-键联的萘;吲哚;苯并呋喃;苯并噻吩;咔唑,其可通过1、2、3或4位连接;二苯并呋喃,其可通过1、2、3或4位连接;二苯并噻吩,其可通过1、2、3或4位连接;茛并咔唑;吲哚并咔唑;吡啶;嘧啶;吡嗪;哒嗪;三嗪;喹啉;喹唑啉;苯并咪唑;菲;联三苯叉或这些基团中的两个或三个的组合,所述基团中的每个可被一个或多个R基团,优选非芳族R基团取代。当Ar是杂芳基基团,尤其是三嗪、嘧啶或喹唑啉时,该杂芳基基团上的芳族或杂芳族R基团还可采用优选方式。

[0071] Ar在此在每次出现时相同或不同且优选选自下式Ar-1至Ar-76的基团:

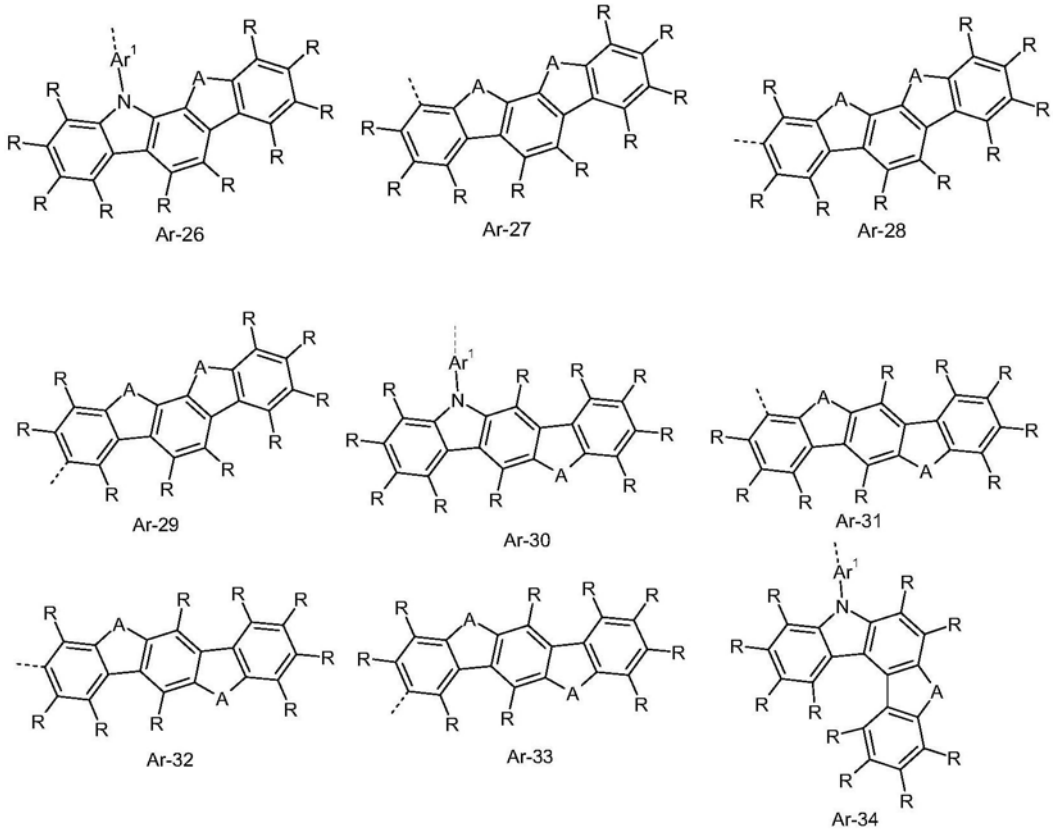


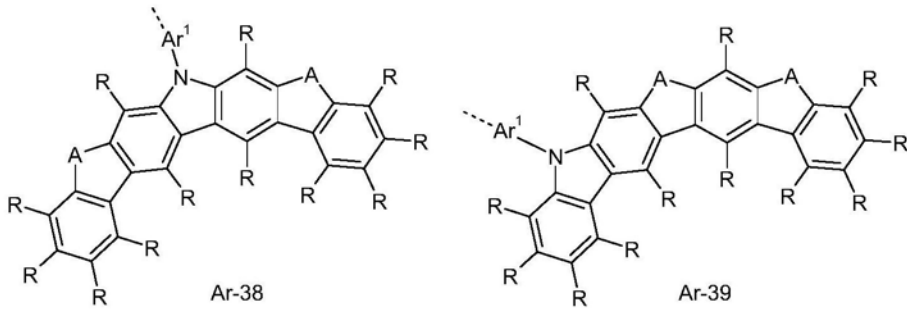
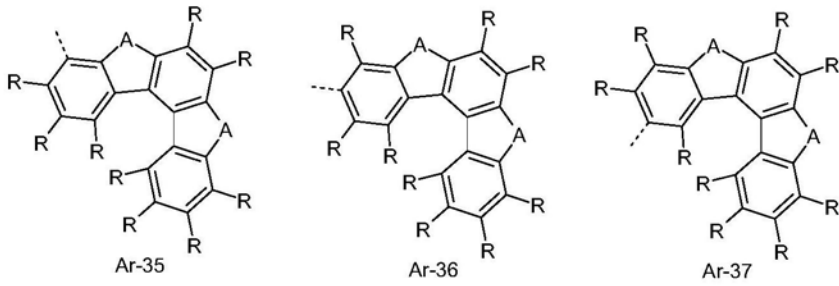
[0072]



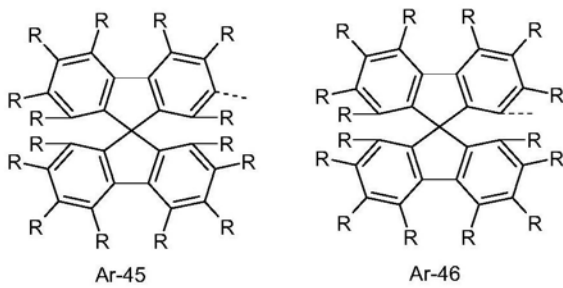
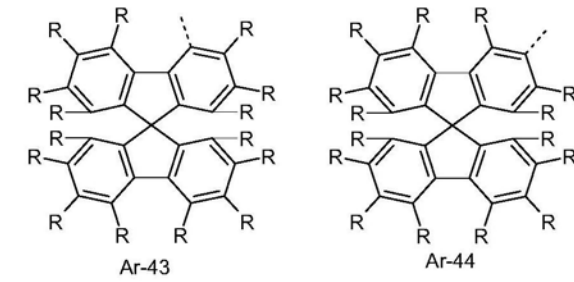
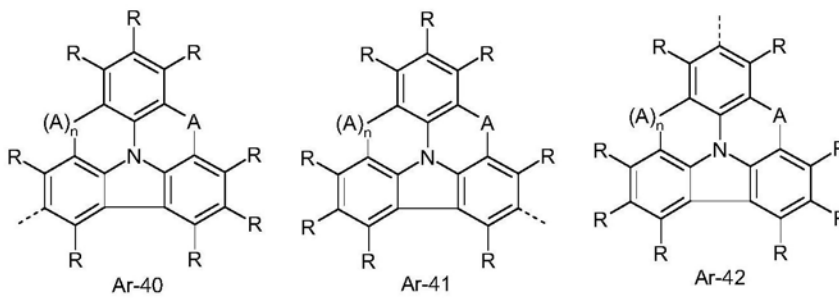


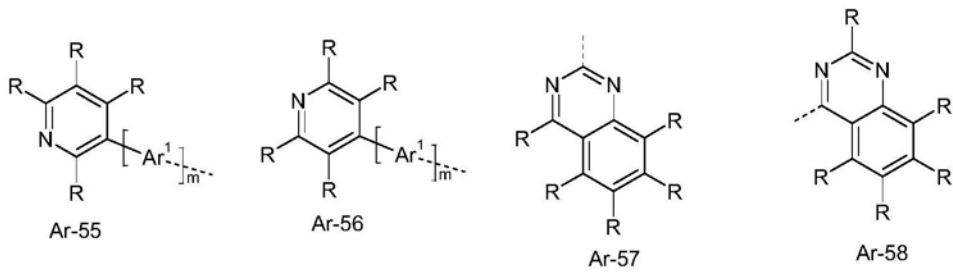
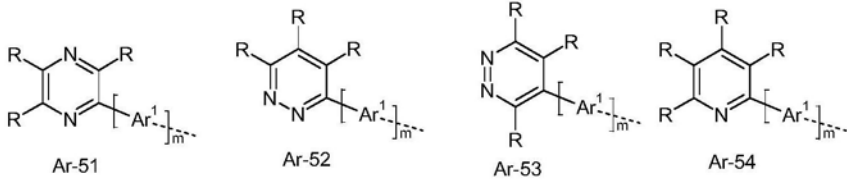
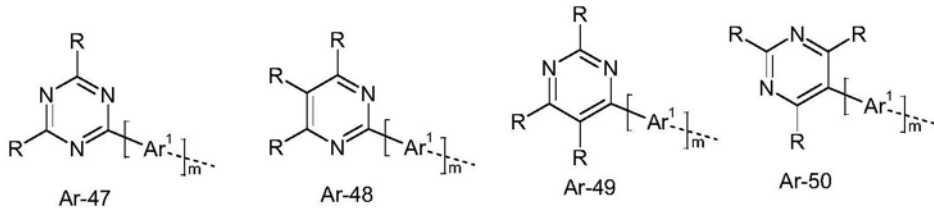
[0073]



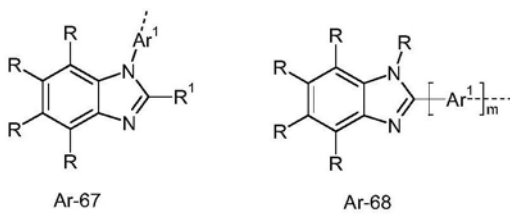
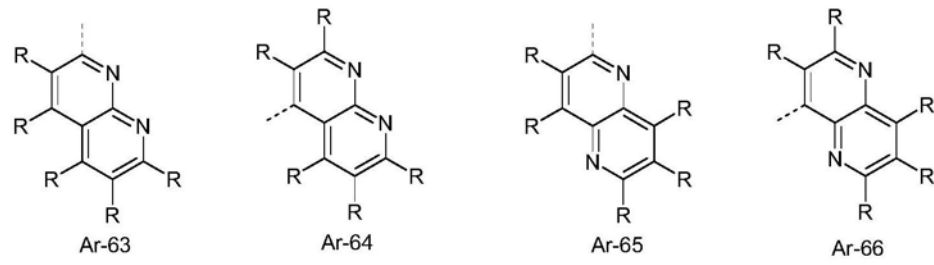
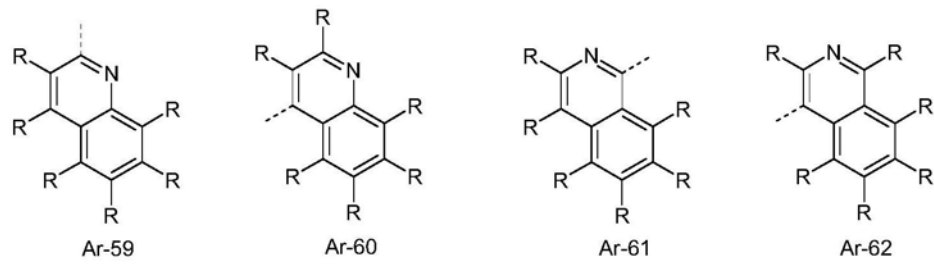


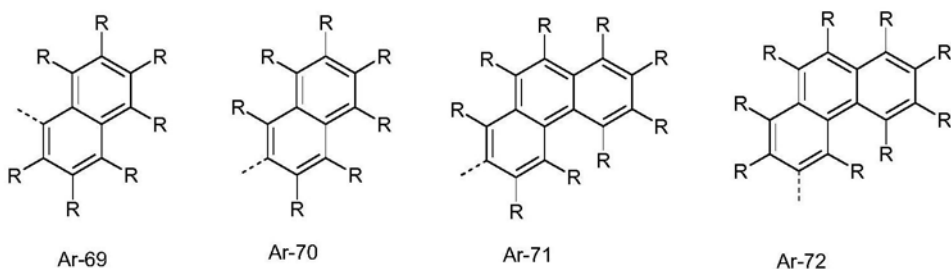
[0074]



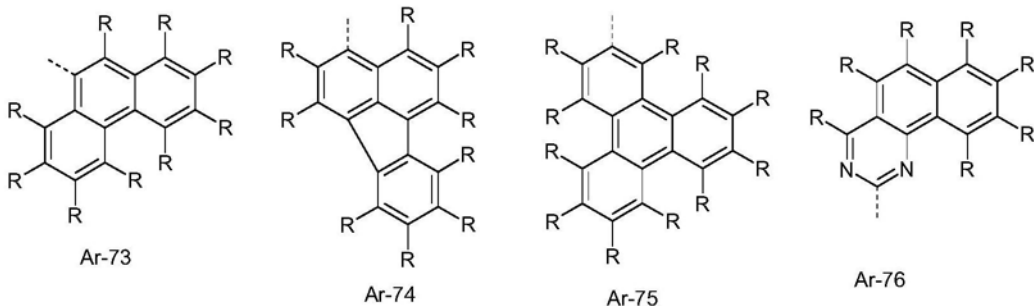


[0075]





[0076]



[0077] 其中R如上所定义,虚线键表示与氮原子的键联,并且另外:

[0078] Ar^1 在每种情况下相同或不同,并且是具有6至18个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R基团取代的二价芳族或杂芳族环系;

[0079] A 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R)_2$ 、NR、O或S;

[0080] n 为0或1,其中n=0是指在该位置未键联A基团,而是R基团与相应的碳原子键联;

[0081] m 为0或1,其中m=0是指 Ar^1 基团不存在且相应的芳族或杂芳族基团直接键联到氮原子上。

[0082] 在本发明的一个优选的实施方式中,式(1)中的R在每种情况下相同或不同并且选自H,D,F, $N(Ar')_2$,CN, OR^1 ,具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有2至10个碳原子的烯基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基或烯基基团各自可被一个或多个 R^1 基团取代,但优选是未取代的,并且其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被O代替,或芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至30个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代;同时,两个R基团也可一起形成环系,优选脂族环系。更优选地,R在每种情况下相同或不同,并且选自H, $N(Ar')_2$,具有1至6个碳原子,尤其具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基基团或具有3至6个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基基团在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代,但优选是未取代的,或芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至24个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团、优选非芳族 R^1 基团取代。最优选地,R在每种情况下相同或不同,并且选自H或芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至24个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团、优选非芳族 R^1 基团取代。另外可以优选的是,R是可被一个或多个 R^1 基团取代的三芳基胺或三杂芳基胺基团。该基团是芳族或杂芳族环系的一个实施方式,在这种情况下,两个或更多个芳基或杂芳基基团通过氮原子彼此连接。当R是三芳基胺或三杂芳基胺基团时,该基团优选具有18至30个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团、优选非芳族 R^1 基团取代。

[0083] 在本发明的另一个优选的实施方式中, Ar' 是芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至30个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代。在本发明的一个特别优

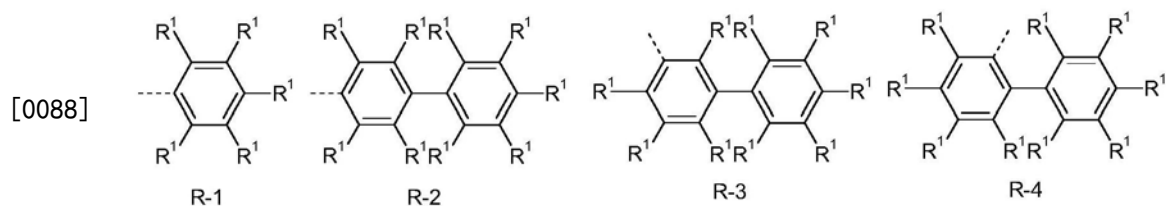
选的实施方式中,Ar'是芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至24个芳族环原子,尤其是6至13个芳族环原子,并且可被一个或多个优选非芳族的R¹基团取代。

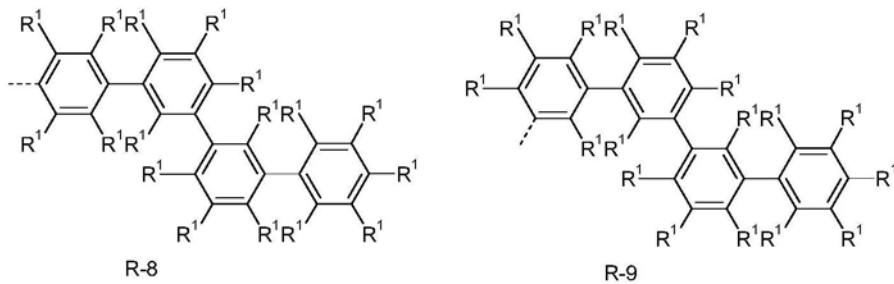
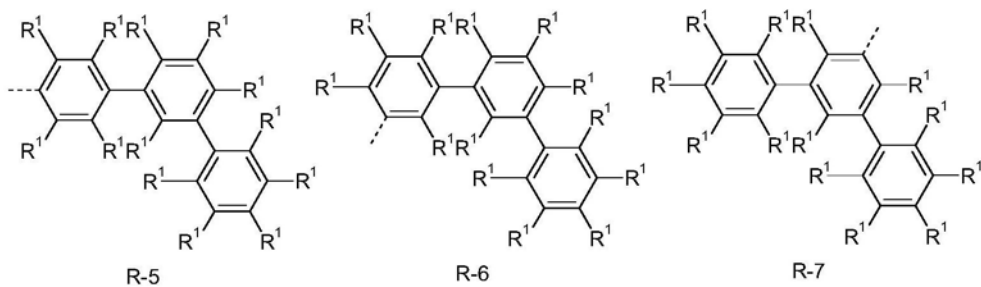
[0084] 在本发明的另一个优选的实施方式中,R¹在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,CN,OR²,具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有2至10个碳原子的烯基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基或烯基基团各自可被一个或多个R²基团取代,并且其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被O代替,或芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至30个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R²基团取代;同时,两个或更多个R¹基团可一起形成脂族环系。在本发明的一个特别优选的实施方式中,R¹在每种情况下相同或不同,并且选自H,具有1至6个碳原子,尤其具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基基团或具有3至6个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基基团可被一个或多个R²基团取代,但优选是未取代的,或芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至24个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R²基团取代,但优选是未取代的。

[0085] 在本发明的另一个优选的实施方式中,R²在每种情况下相同或不同,并且是H,F,具有1至4个碳原子的烷基基团或具有6至10个碳原子的芳基基团,所述基团可被具有1至4个碳原子的烷基基团取代,但优选是未取代的。

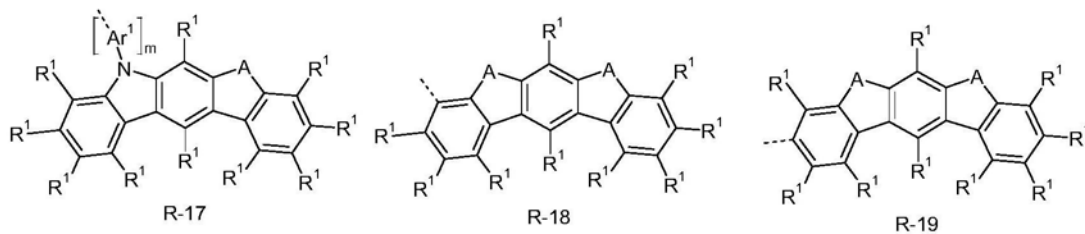
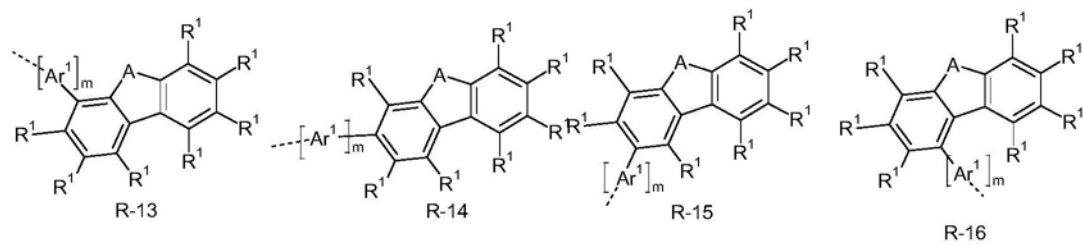
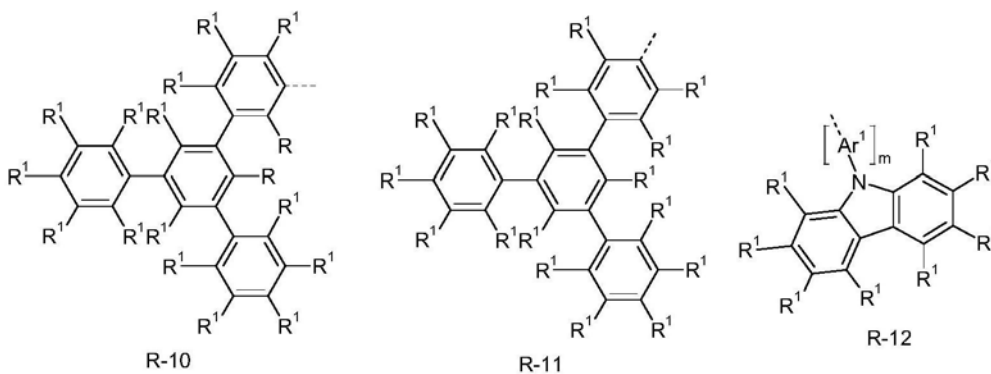
[0086] 合适的芳族或杂芳族环系R或Ar'选自苯基;联苯,尤其是邻-、间-或对-联苯;三联苯,尤其是邻-、间-或对-三联苯或支链三联苯;四联苯,尤其是邻-、间-或对-四联苯或支链四联苯;茚,其可通过1、2、3或4位连接;螺二茚,其可通过1、2、3或4位连接;萘,尤其是1-或2-键联的萘;吲哚;苯并呋喃;苯并噻吩;喹唑,其可通过1、2、3或4位连接;二苯并呋喃,其可通过1、2、3或4位连接;二苯并噻吩,其可通过1、2、3或4位连接;茛并喹唑;吲哚并喹唑;吡啶;嘧啶;哒嗪;三嗪;喹啉;喹唑啉;苯并咪唑;菲;联三苯叉或这些基团中的两个或三个的组合,所述基团中的每个可被一个或多个R¹基团取代。当R或Ar'是杂芳基基团,尤其是三嗪、嘧啶或喹唑啉时,该杂芳基基团上的芳族或杂芳族R¹基团还可采用优选方式。

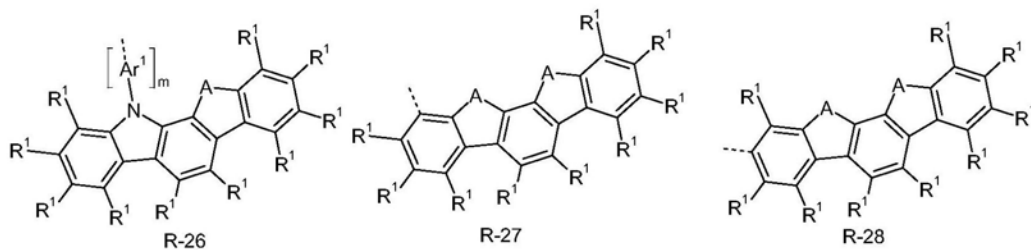
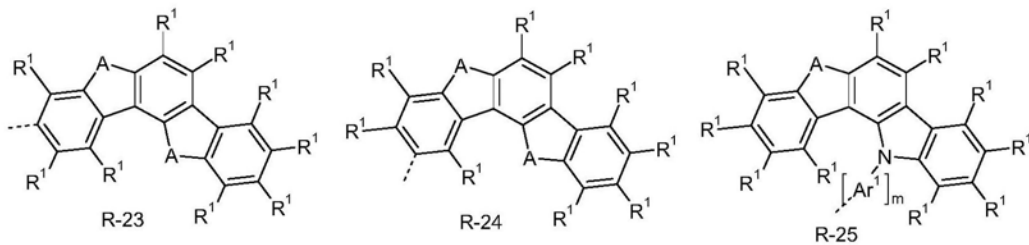
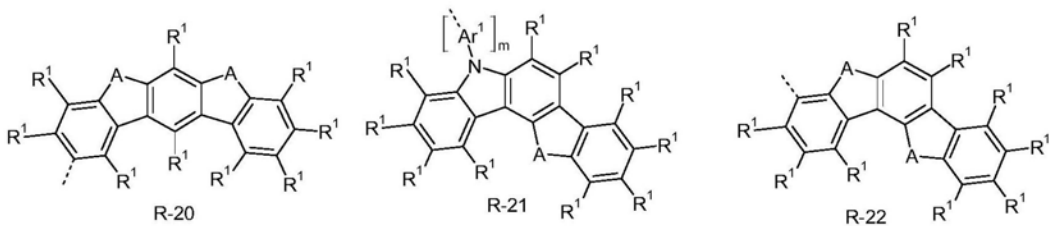
[0087] 当R基团是芳族或杂芳族环系时,R基团或Ar'基团在此优选选自下式R-1至R-76的基团:



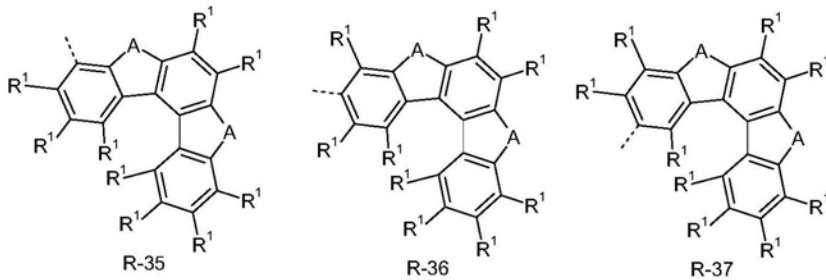
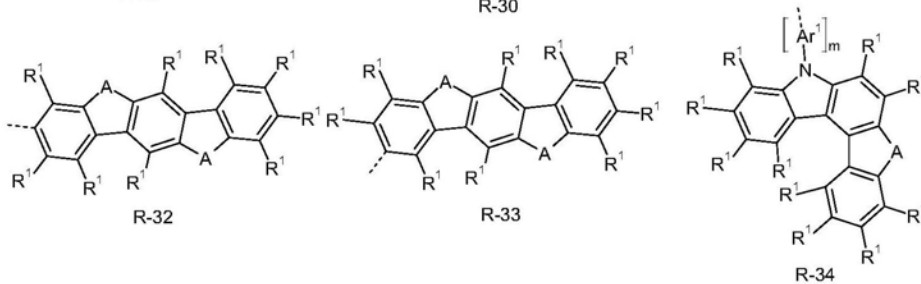
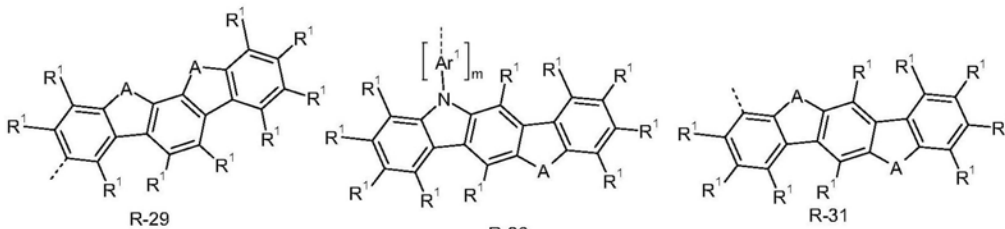


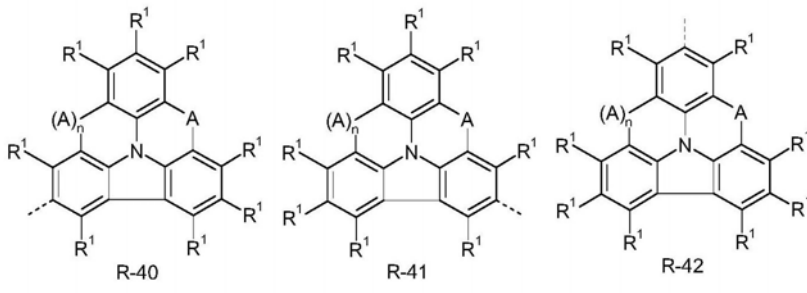
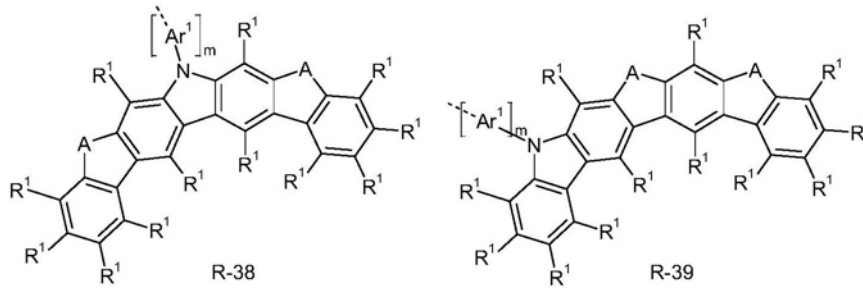
[0089]



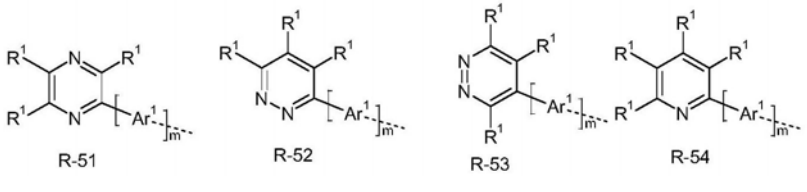
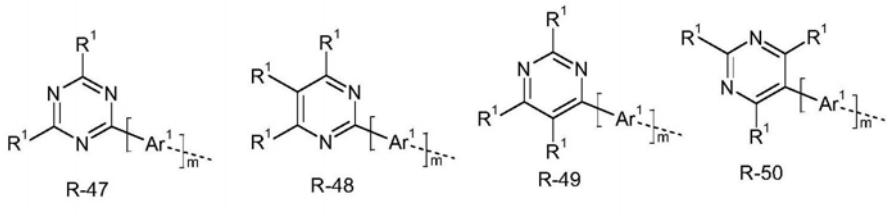
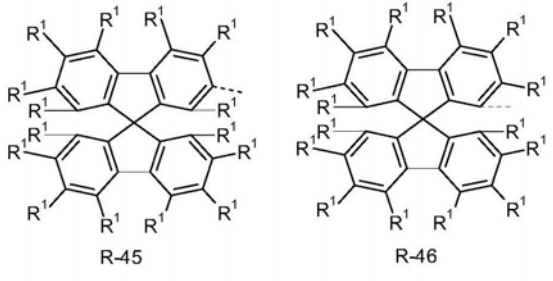
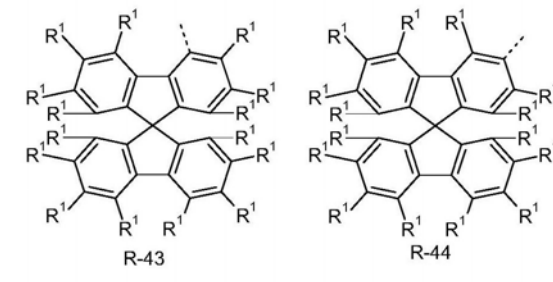


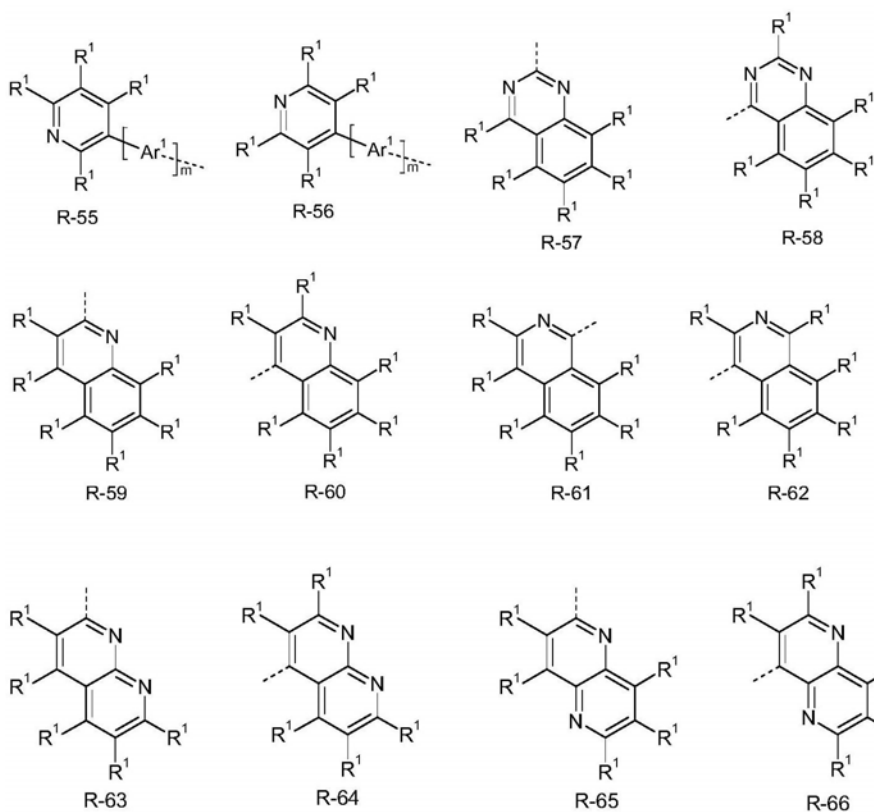
[0090]



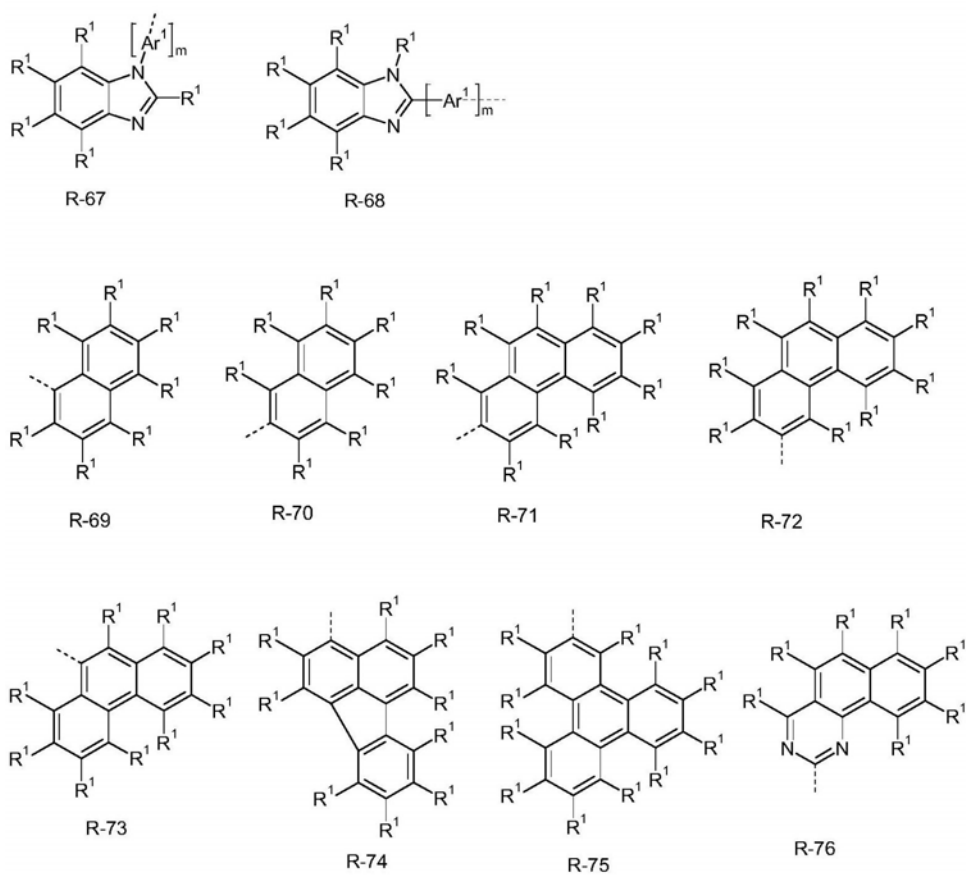


[0091]





[0092]



[0093] 其中R¹具有上面给出的定义,虚线键表示与式(1)或优选实施方式中的基本骨架的碳原子的键联或与N(Ar¹)₂基团中的氮原子的键联,并且另外:

[0094] Ar¹ 在每种情况下相同或不同,并且是具有6至18个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的二价芳族或杂芳族环系;

[0095] A 在每种情况下相同或不同并且是C(R¹)₂、NR¹、O或S;

[0096] n 为0或1,其中n=0是指在该位置未键联A基团,而是R¹基团与相应的碳原子键联;

[0097] m 为0或1,其中m=0是指Ar¹基团不存在且相应的芳族或杂芳族基团直接键联到式(1)或优选实施方式中的基本骨架的碳原子上,或键联到N(Ar')₂基团中的氮原子上;条件是针对结构(R-12)、(R-17)、(R-21)、(R-25)、(R-26)、(R-30)、(R-34)、(R-38)和(R-39),当这些基团是Ar'的实施方式时,m=1。

[0098] 当对于Ar的上述Ar-1至Ar-76基团或者对于R或Ar'的上述R-1至R-76基团具有两个或更多个A基团时,对于这些的可行选择包括来自A定义的所有组合。在那种情况下的优选实施方式是其中一个A基团是NR或NR¹,而另一个A基团是C(R)₂或C(R¹)₂,或者其中两个A基团都是NR或NR¹,或者其中两个A基团都是O。在本发明的一个特别优选的实施方式中,在具有两个或更多个A基团的Ar、R或Ar'基团中,至少一个A基团是C(R)₂或C(R¹)₂或者是NR或NR¹。

[0099] 当A是NR或NR¹时,与氮原子键联的取代基R或R¹优选是芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有5至24个芳族环原子并且还还可被一个或多个R¹或R²基团取代。在一个特别优选的实施方式中,该R或R¹取代基在每种情况下相同或不同,并且是芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有6至24个芳族环原子,优选6至12个芳族环原子,并且所述芳族或杂芳族环系不具有其中两个或更多个芳族或杂芳族6-元环基团彼此直接耦合的任何耦合芳基基团或杂芳基基团,并且所述芳族或杂芳族环系在每种情况下也可被一个或多个R¹或R²基团取代。特别优选的是具有如上对于Ar-1至Ar-11或R-1至R-11所列的键联方式的苯基、联苯、三联苯和四联苯,其中这些结构可被一个或多个R¹或R²基团取代,但优选是未取代的。

[0100] 当A为C(R)₂或C(R¹)₂时,键联到该碳原子上的取代基R或R¹优选在每种情况下相同或不同,并且是具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状烷基基团或具有5至24个芳族环原子并且也可被一个或多个R¹或R²基团取代的芳族或杂芳族环系。最优选地,R或R¹是甲基基团或苯基基团。在这种情况下,R或R¹基团也可一起形成环系,这产生螺环系。

[0101] 另外合适的Ar、R或Ar'是式-Ar⁴-N(Ar²)(Ar³)的基团,其中Ar²、Ar³和Ar⁴在每种情况下相同或不同,并且是具有5至24个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系。当Ar基团被N(Ar')₂基团取代时,Ar产生这样的基团。Ar²、Ar³和Ar⁴中芳族环原子的总数在此不大于60,且优选不大于40。

[0102] 在这种情况下,Ar⁴和Ar²也可通过选自C(R¹)₂、NR¹、O和S的基团彼此键联和/或Ar²和Ar³也可通过选自C(R¹)₂、NR¹、O和S的基团彼此键联。优选地,Ar⁴和Ar²在与氮原子键联的相应邻位上彼此连接,并且Ar²和Ar³在与氮原子键联的相应邻位上彼此连接。在本发明的另一个实施方式中,Ar²、Ar³和Ar⁴基团中没有一个彼此键联。

[0103] 优选地,Ar⁴是具有6至24个芳族环原子,尤其是6至12个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系。更优选地,Ar⁴选自邻-、间-或对-苯

亚基或邻-、间-或对-联苯,所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代,但优选是未取代的。最优选地, Ar^4 是未取代的苯亚基基团。在 Ar^4 经由单键连接到 Ar^2 时尤其如此。

[0104] 优选地, Ar^2 和 Ar^3 在每种情况下相同或不同,并且是具有6至24个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。特别优选的 Ar^2 和 Ar^3 基团在每种情况下相同或不同,并且选自苯,邻-、间-或对-联苯,邻-、间-或对-三联苯或支链三联苯,邻-、间-或对-四联苯或支链四联苯,1-、2-、3-或4-苄基,1-、2-、3-或4-螺二苄基,1-或2-萘基,吡啶,苯并咪唑,苯并噻吩,1-、2-、3-或4-呋唑,1-、2-、3-或4-二苯并咪唑,1-、2-、3-或4-二苯并噻吩,茚并呋唑,吡啶并呋唑,2-、3-或4-吡啶,2-、4-或5-嘧啶,吡嗪,哒嗪,三嗪,菲,联三苯叉或这些基团中的两个、三个或四个的组合,所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代。更优选地, Ar^2 和 Ar^3 在每种情况下相同或不同,并且是芳族环系,所述芳族环系具有6至24个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代,尤其选自苯,联苯,尤其是邻-、间-或对-联苯,三联苯,尤其是邻-、间-或对-三联苯或支链三联苯,四联苯,尤其是邻-、间-或对-四联苯或支链四联苯,苄,尤其是1-、2-、3-或4-苄,或螺二苄,尤其是1-、2-、3-或4-螺二苄。

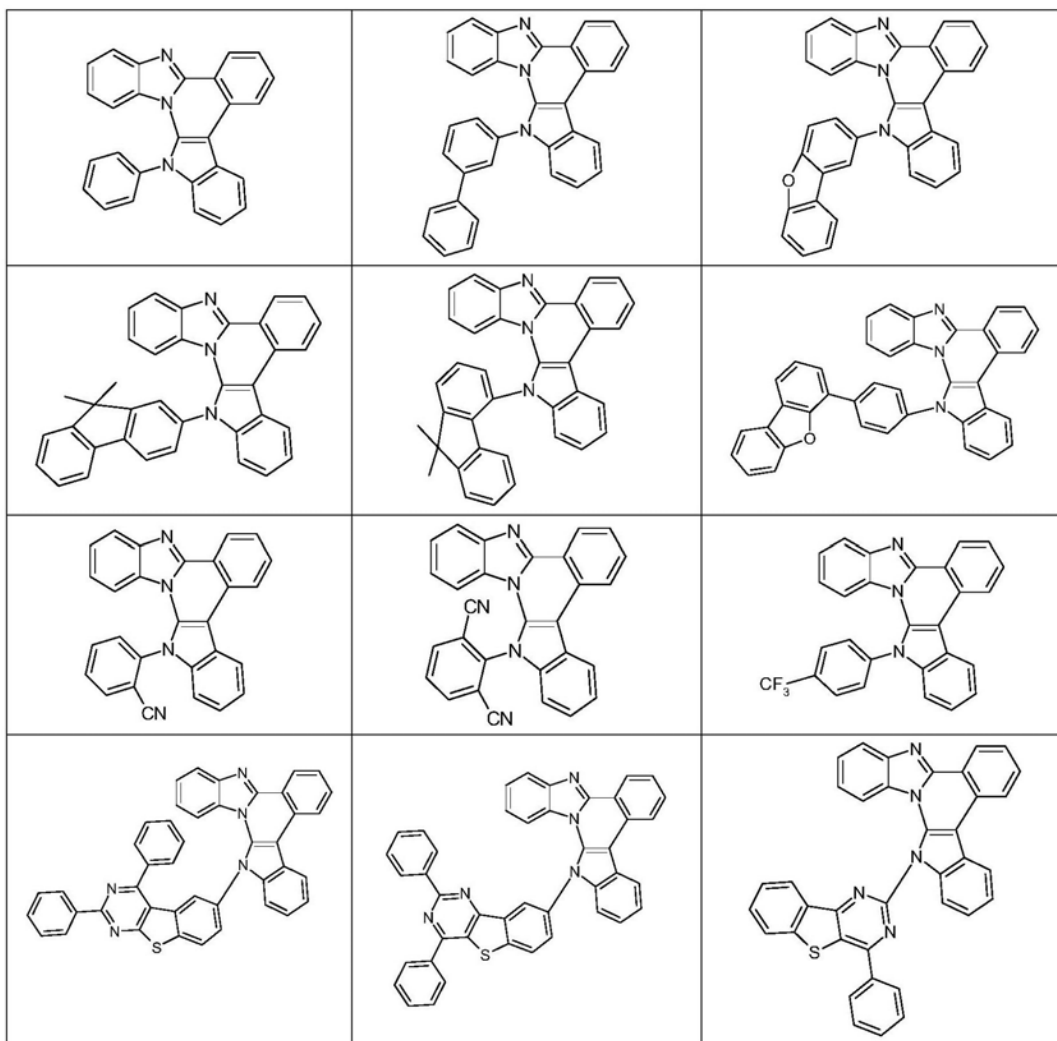
[0105] 同时,通过真空蒸发加工的本发明化合物中的烷基基团优选具有不超过5个碳原子,更优选不超过4个碳原子,最优选不超过1个碳原子。对于从溶液中加工的化合物,合适的化合物也是被具有至多10个碳原子的烷基基团、尤其是支链烷基基团取代的那些化合物,或被低聚芳亚基基团、例如邻-、间-或对-或支链三联苯或四联苯基团取代的那些化合物。

[0106] 当式(1)的化合物或优选的实施方式用作磷光发光体的基质材料或在直接邻接磷光层的层中使用,还优选所述化合物不含其中超过两个六元环彼此直接耦合的任何耦合的芳基或杂芳基基团。尤其优选 Ar 、 R 、 Ar' 、 R^1 和 R^2 基团不含其中两个或更多个六元环彼此直接耦合的任何耦合的芳基或杂芳基基团。对此的例外情形是由菲和联三苯叉形成的,尽管存在耦合的芳族六元环,但它们由于高的三重态能量而可以是优选的。

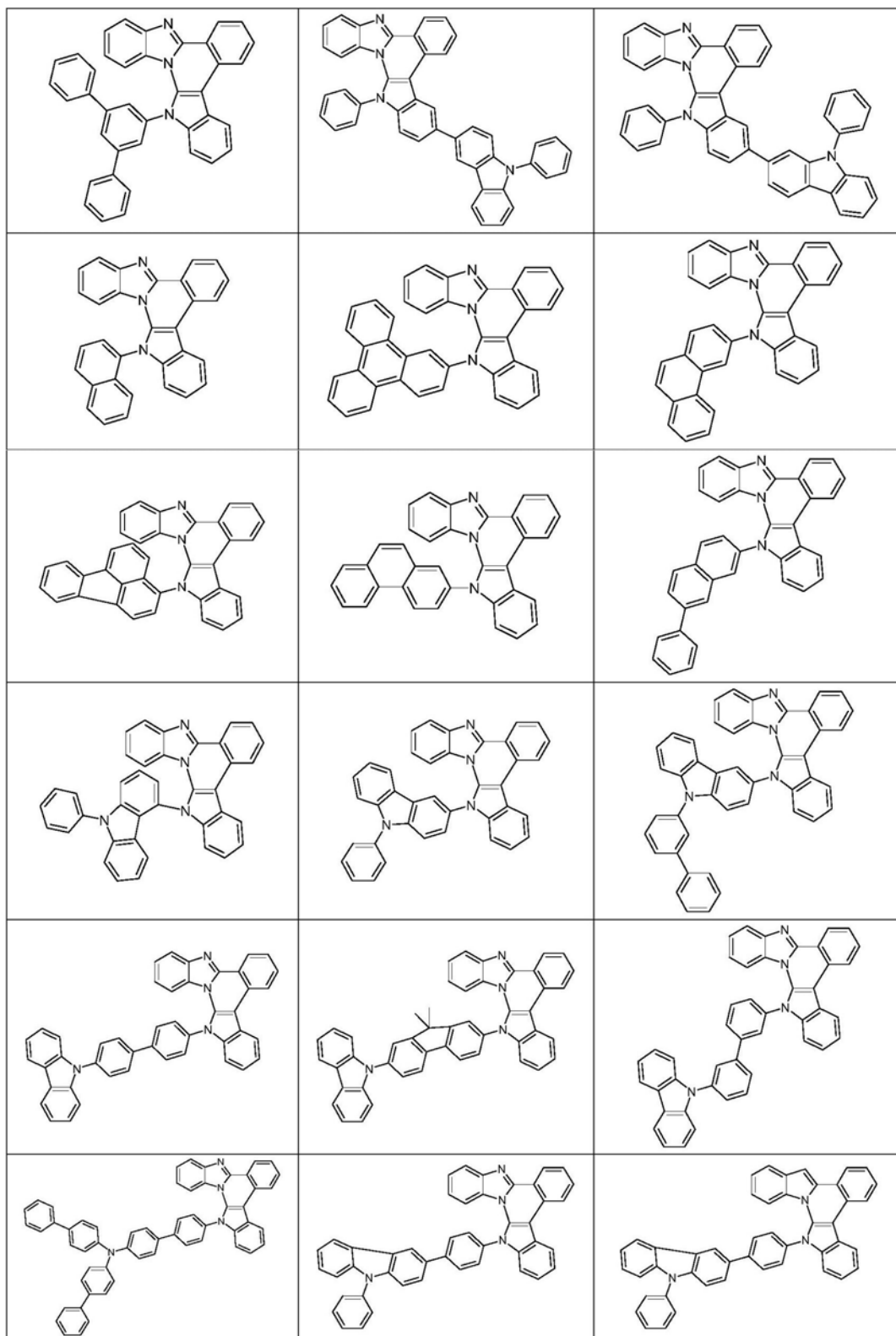
[0107] 在权利要求1定义的限制条件内,上述优选的实施方式可根据需要彼此组合。在本发明的一个特别优选的实施方式中,上述优选方式同时适用。

[0108] 根据上面详述的实施方式的优选化合物的实例是下表中详述的化合物:

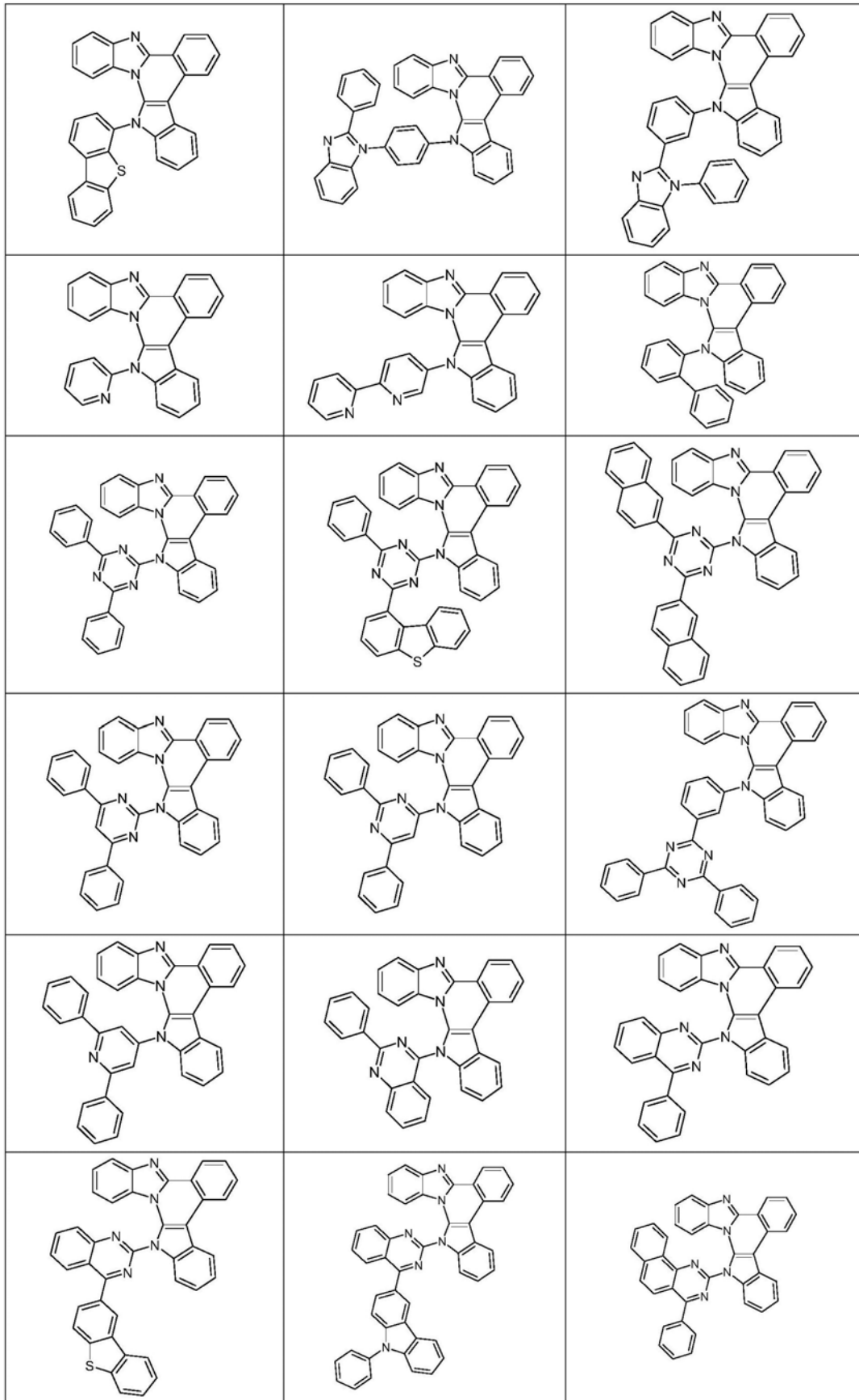
[0109]



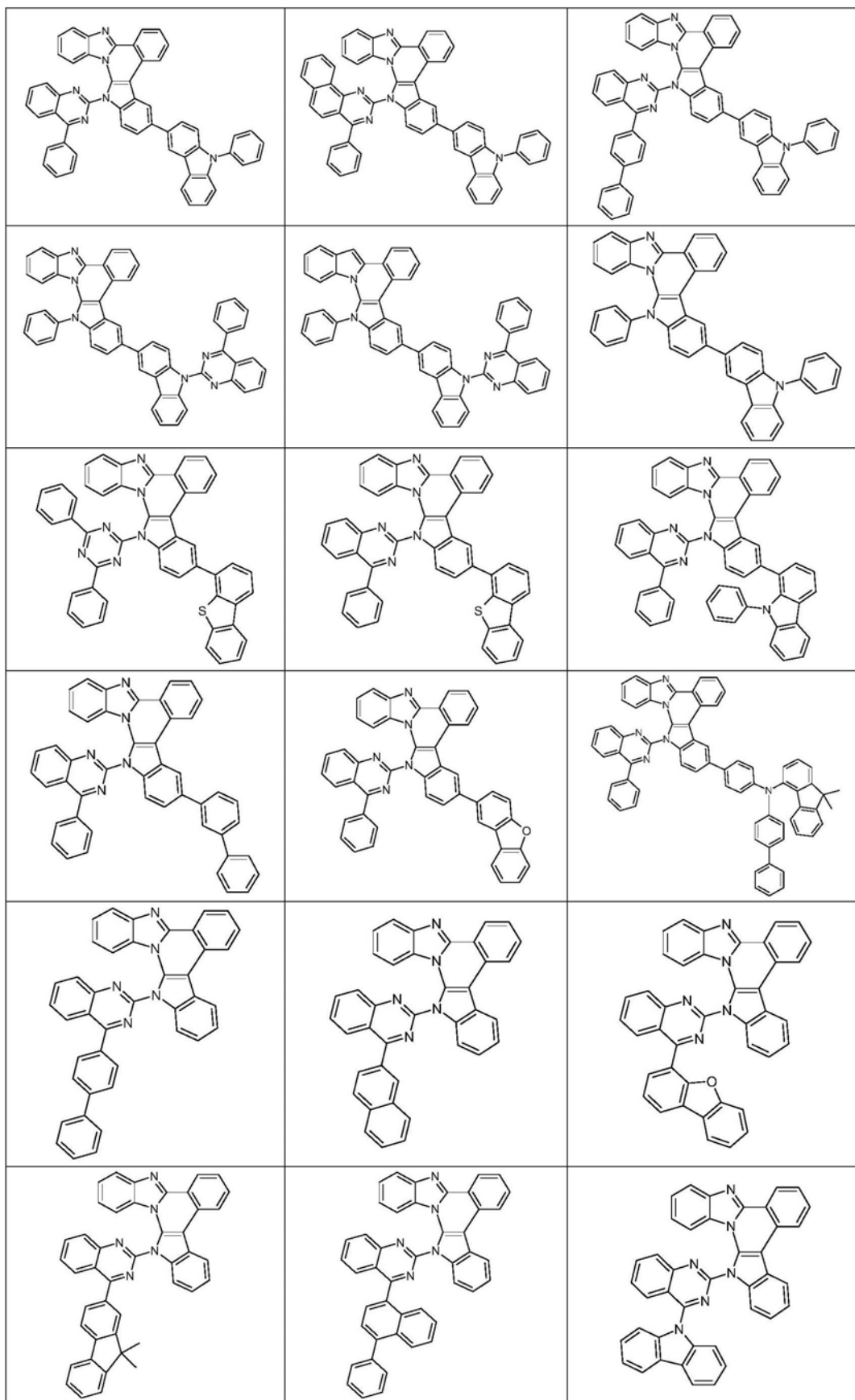
[0110]



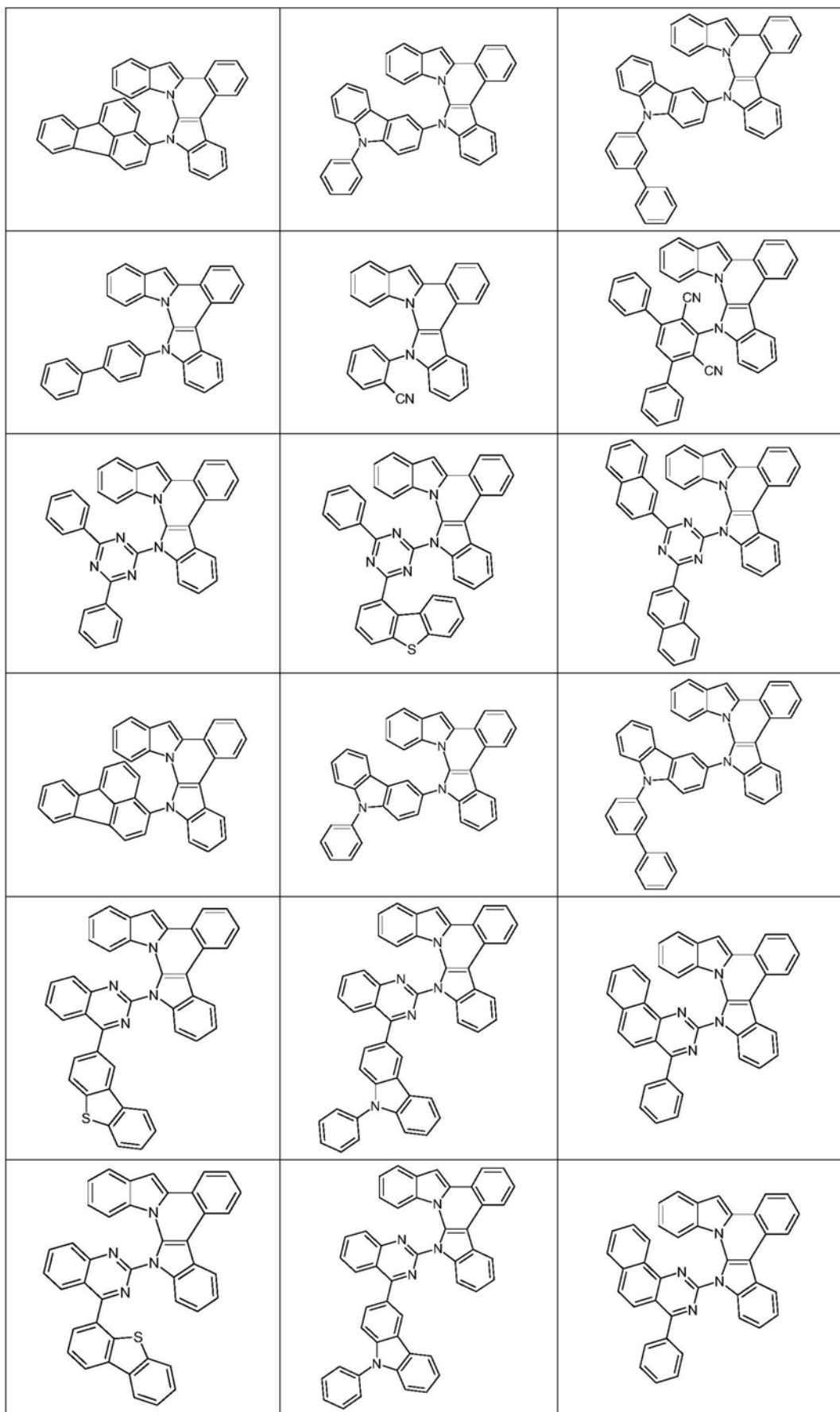
[0111]



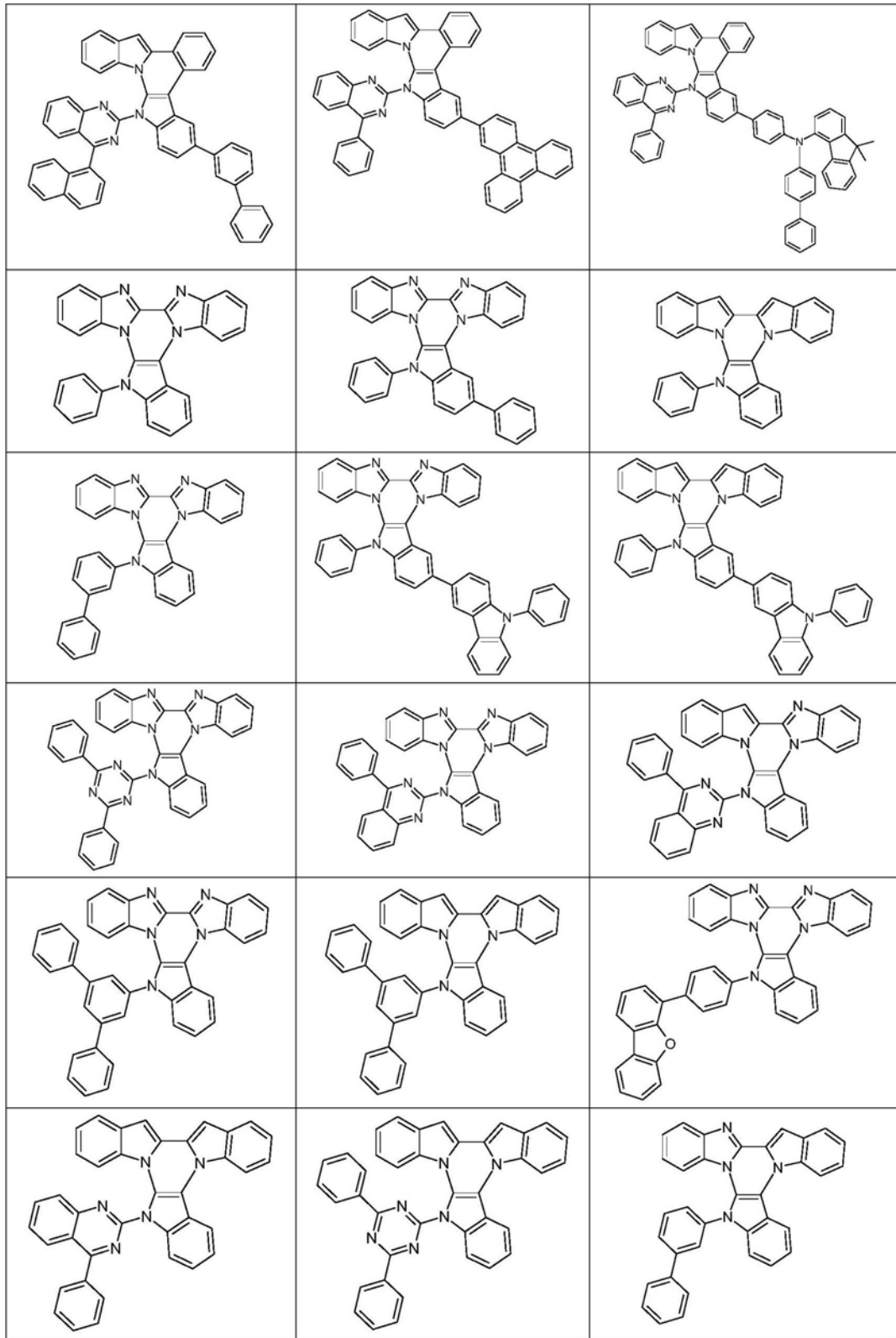
[0112]



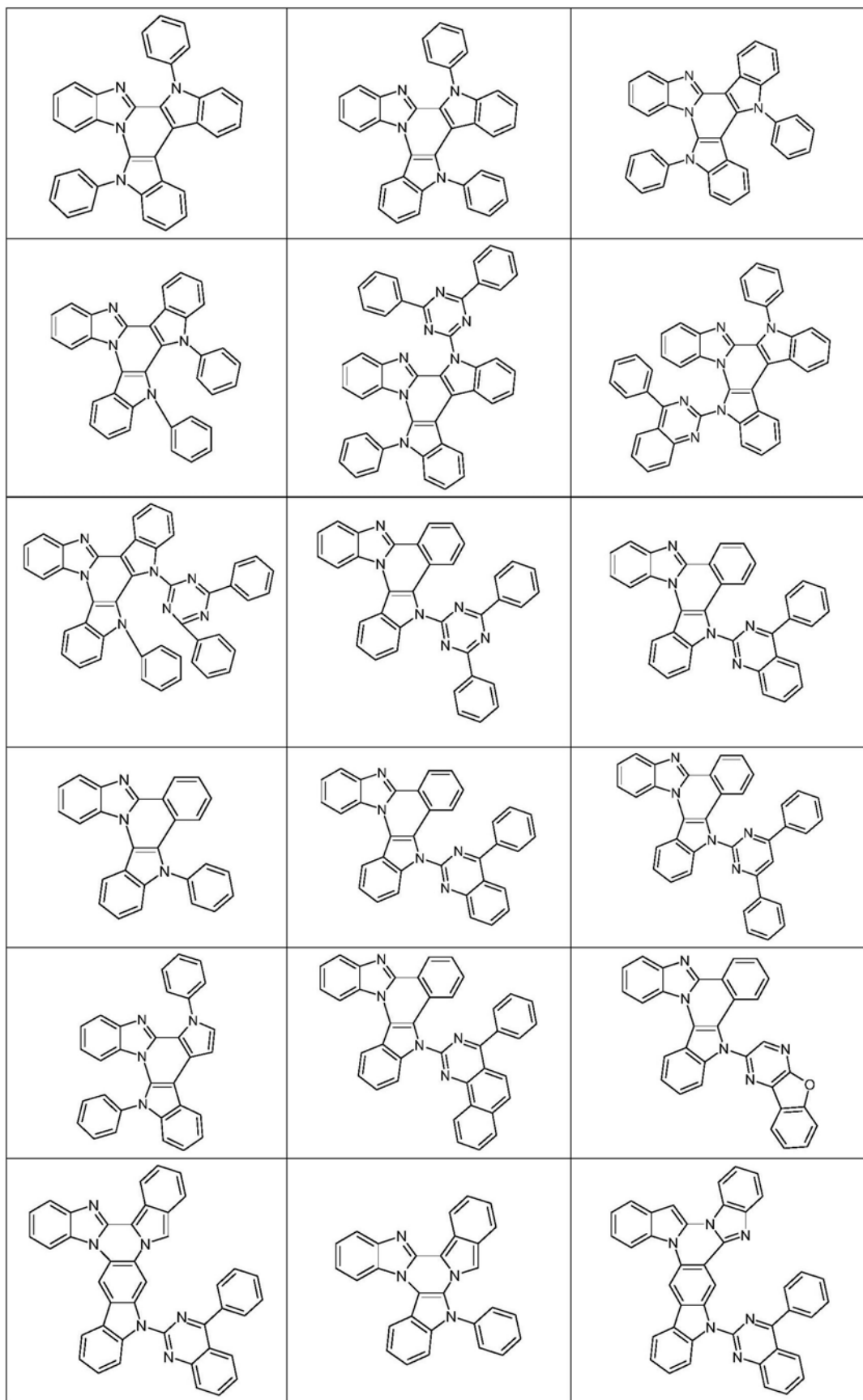
[0113]



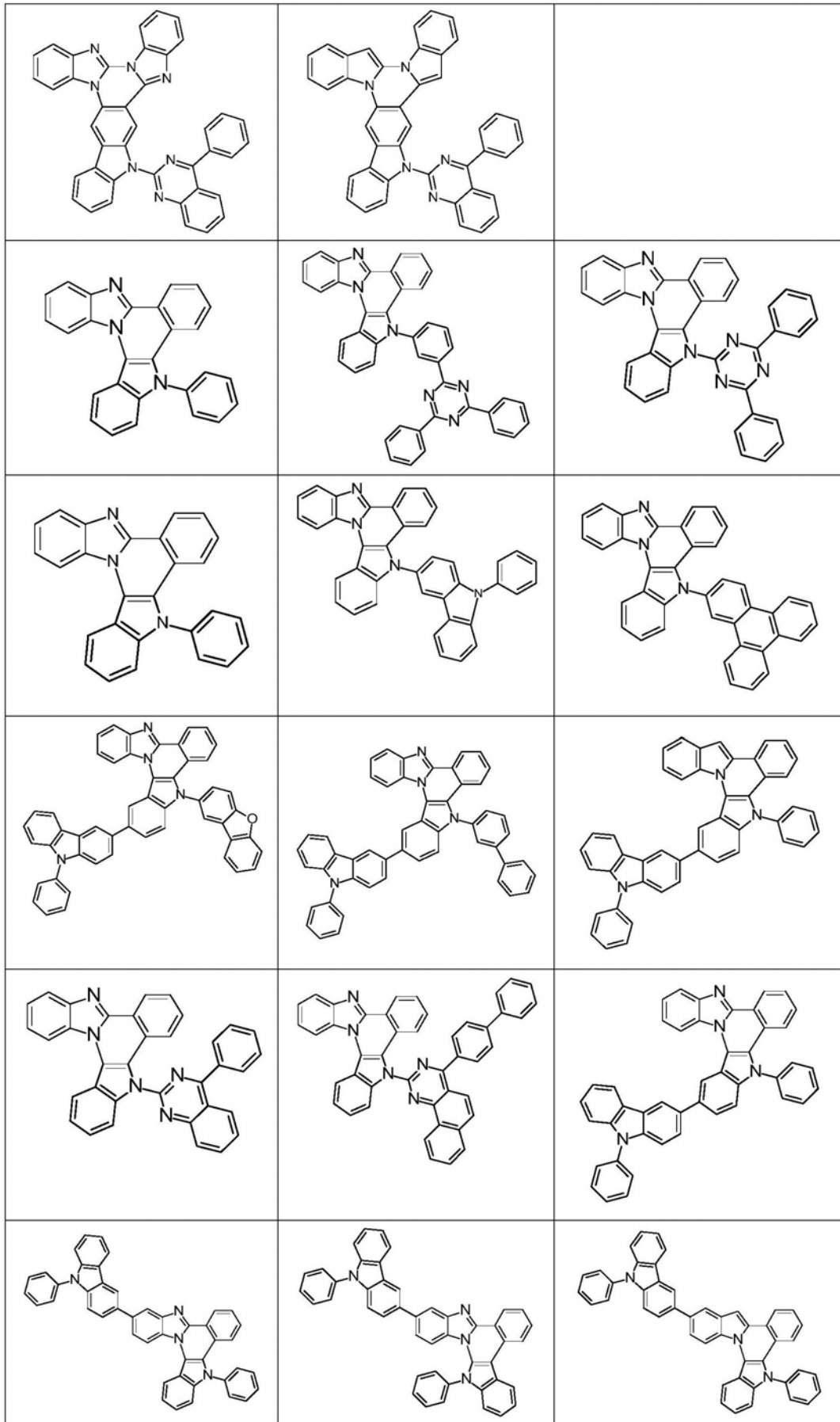
[0114]



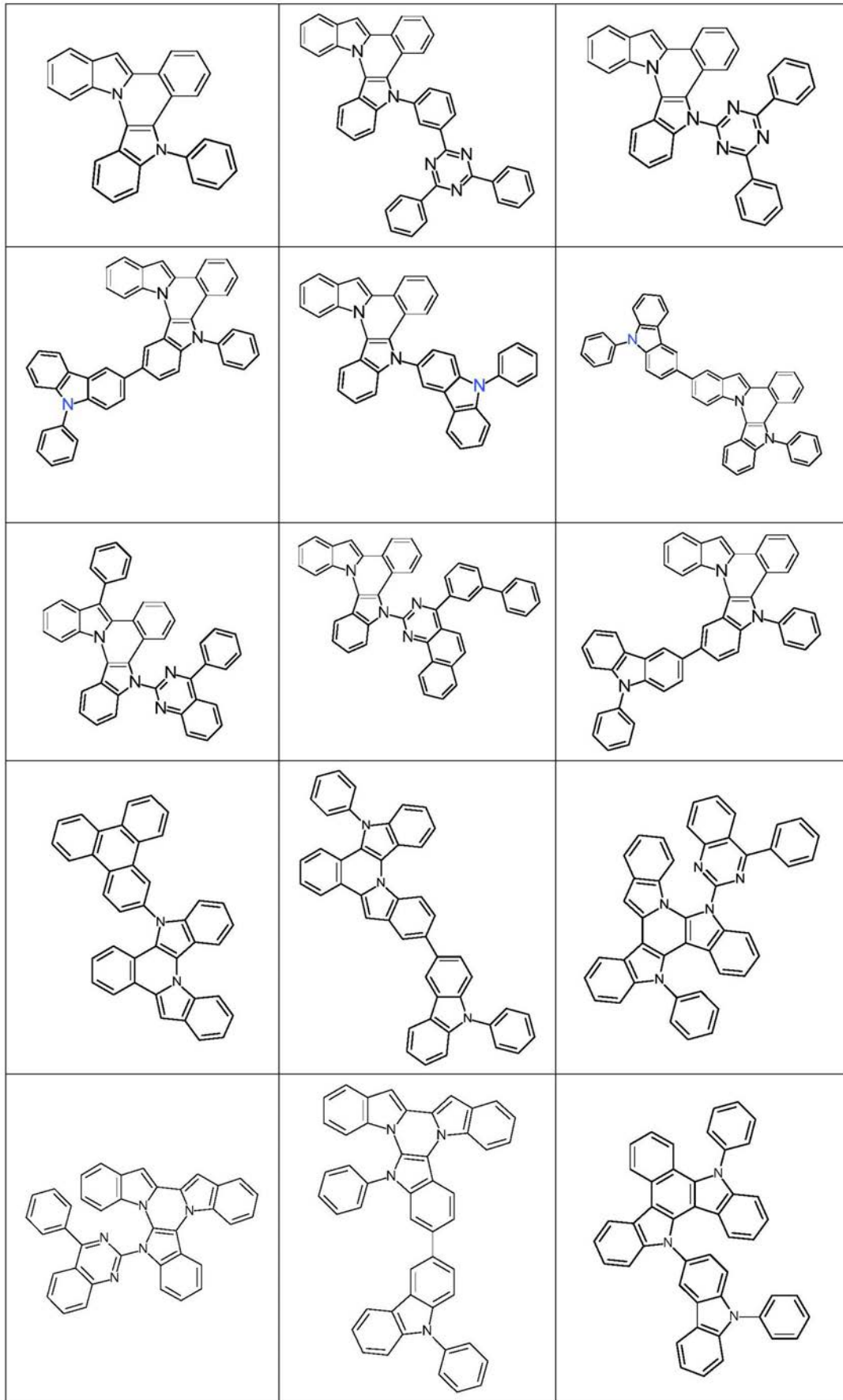
[0115]



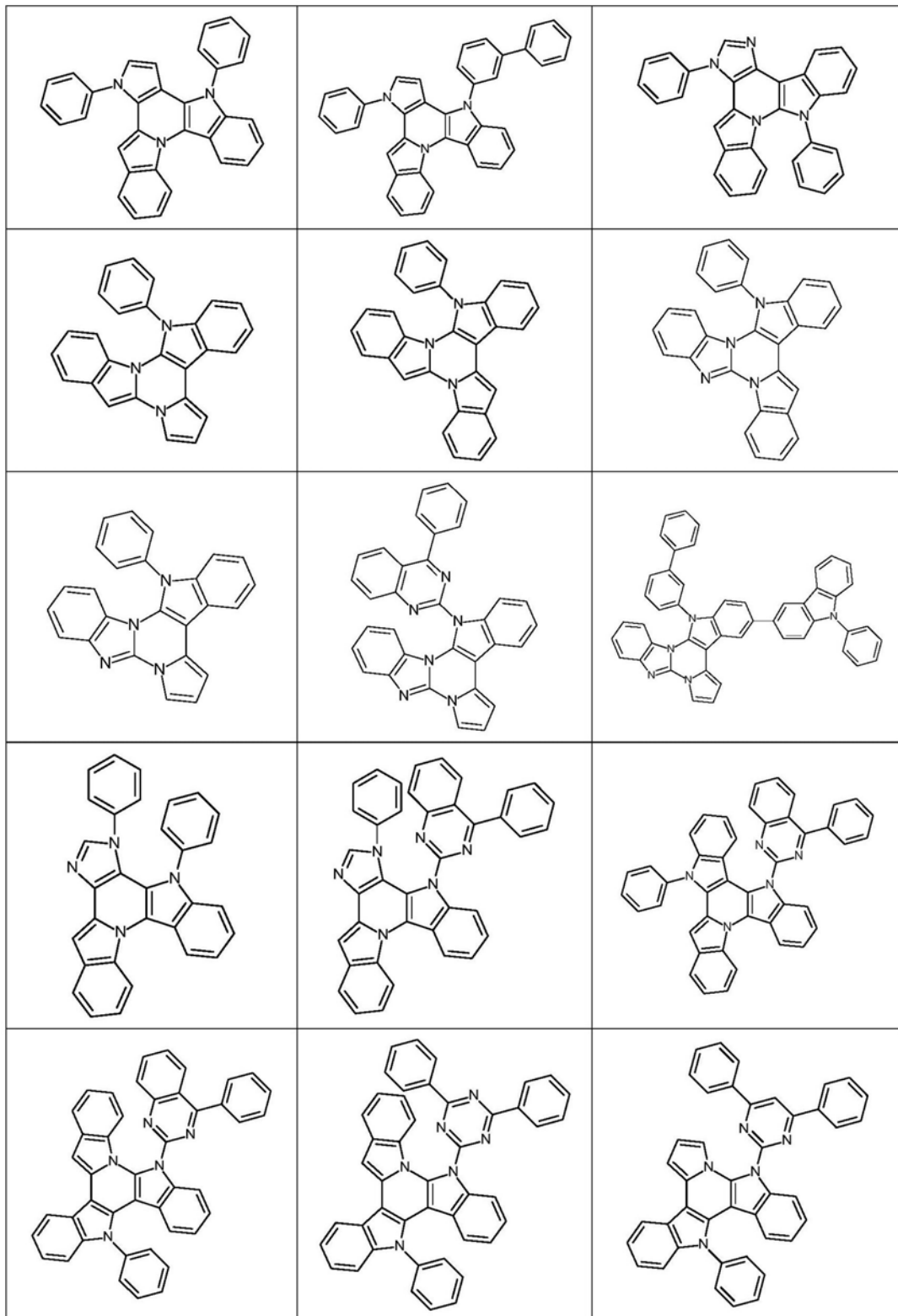
[0116]



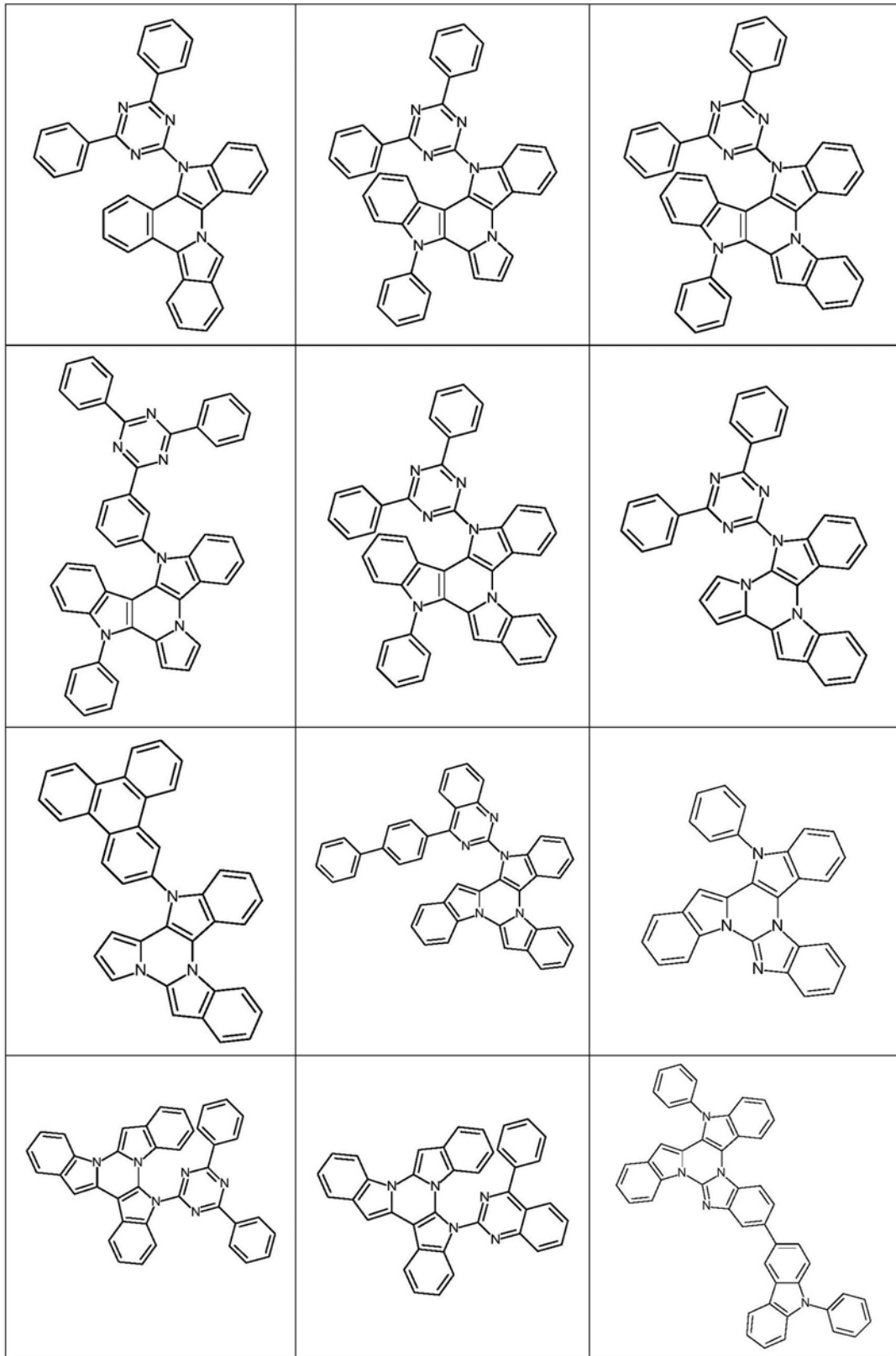
[0117]



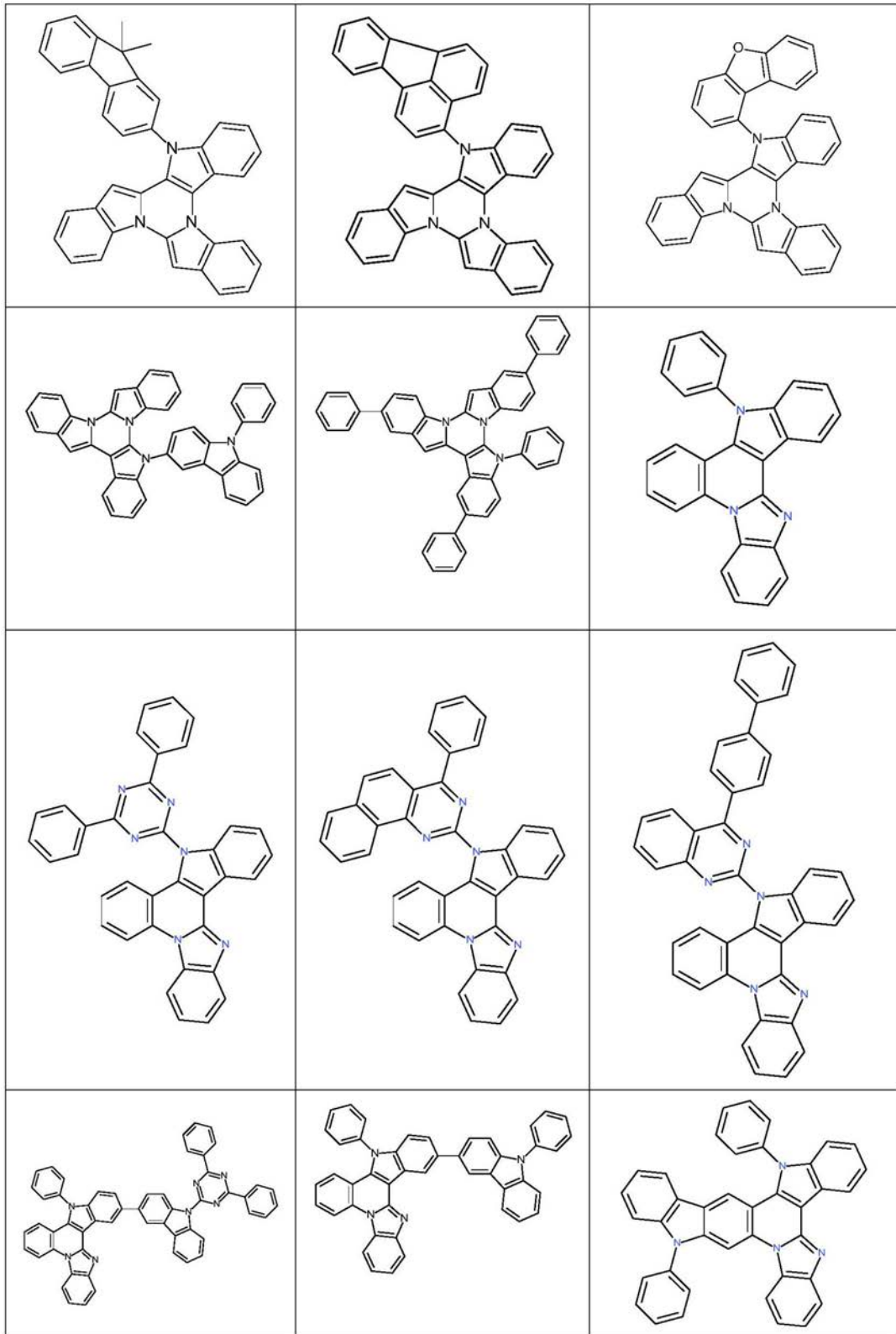
[0118]



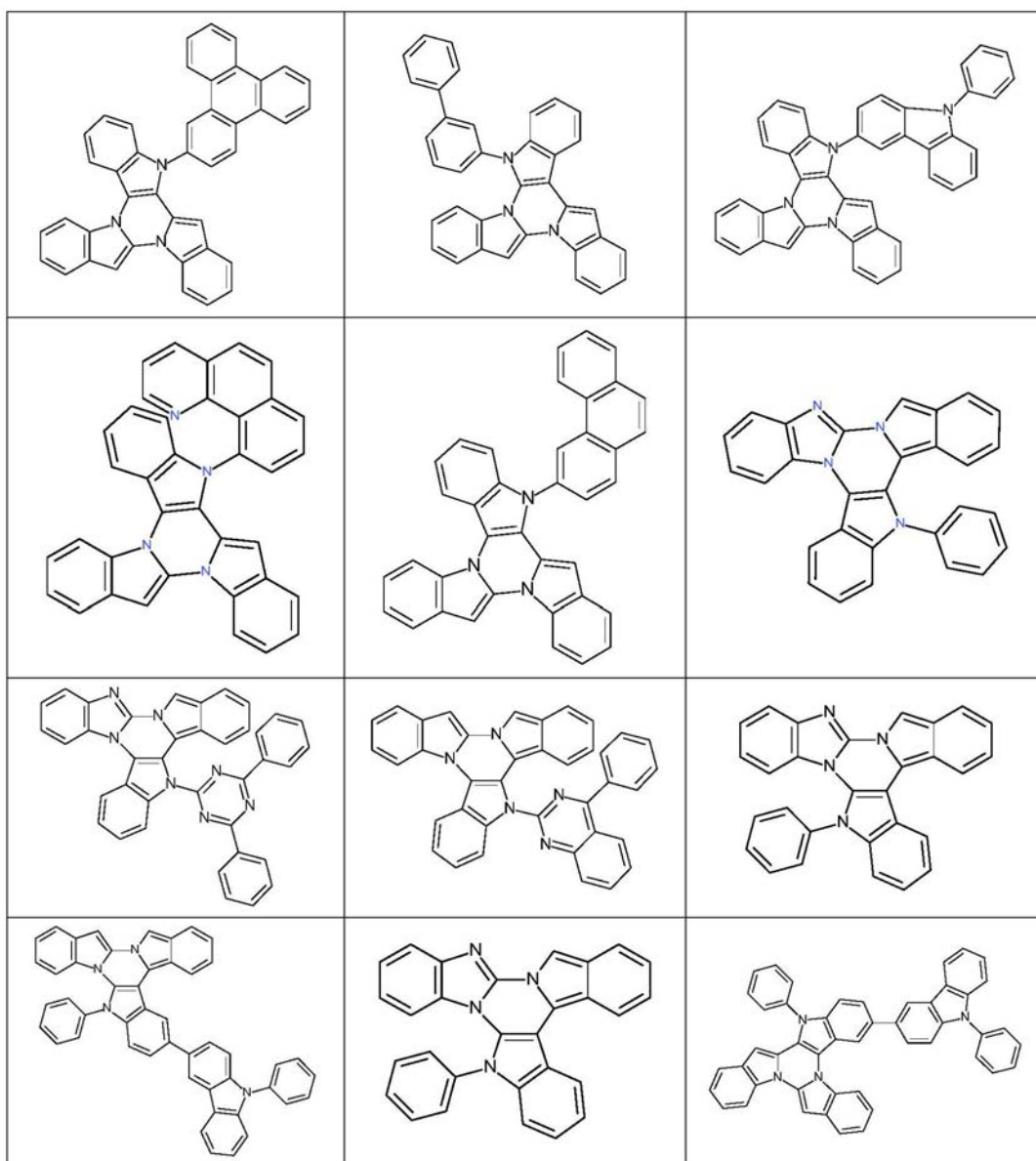
[0119]



[0120]

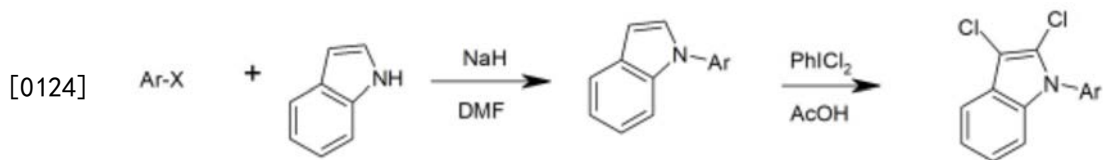


[0121]



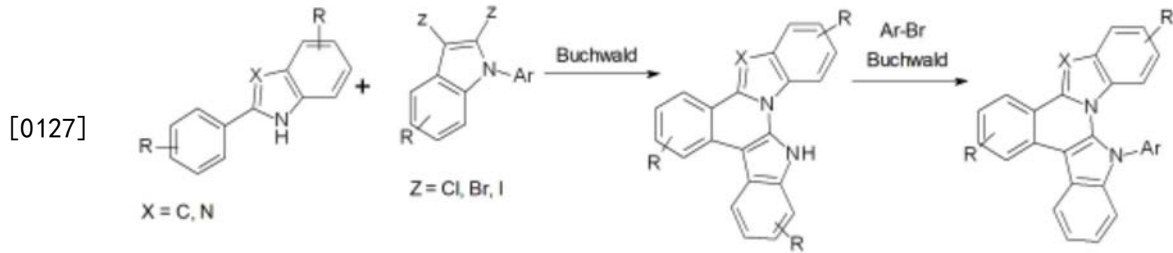
[0122] 本发明化合物的基本结构可通过方案1至4中概述的途径制备。方案1显示从吲哚开始的N-芳基二氯吲哚的合成。可使其与2-苯基吲哚或2-苯基苯并咪唑反应(方案2)或与相应的2-吲哚基-或2-苯并咪唑基吲哚或-苯并咪唑反应(方案3)以得到本发明的化合物。它们也可被进一步卤代,尤其是在吲哚环上的氮的对位卤代,并且例如通过Buchwald偶联或Suzuki偶联转化为另外的衍生物。

[0123] 方案1



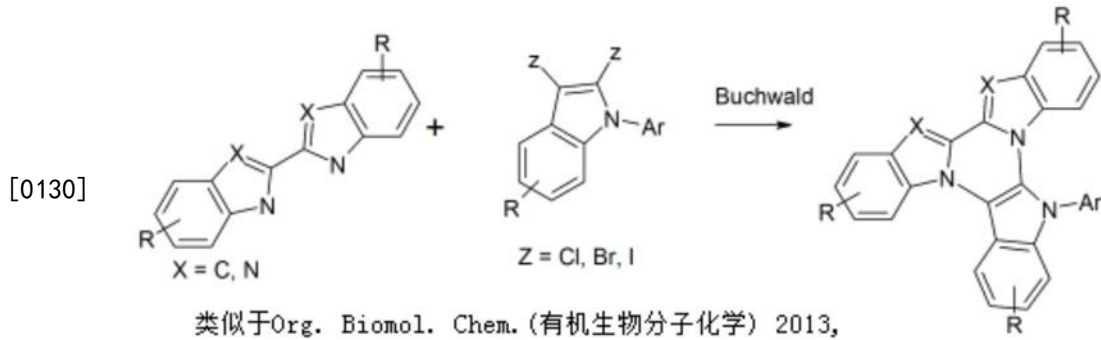
[0125] 类似于Journal of Organic Chemistry (有机化学会志) 2016, 81 (22), 11081-11094

[0126] 方案2

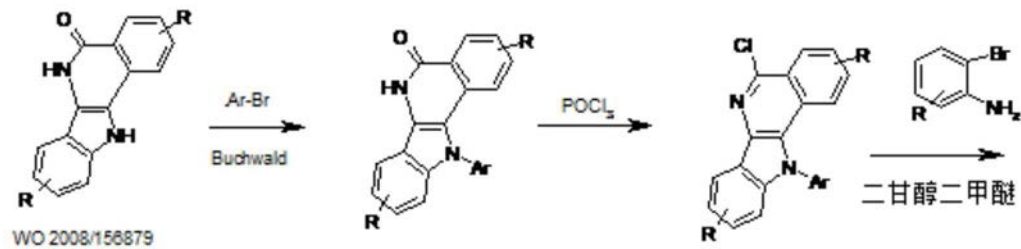


[0128] 类似于Org. Biomol. Chem. (有机生物分子化学) 2013, 11, 7966-7977

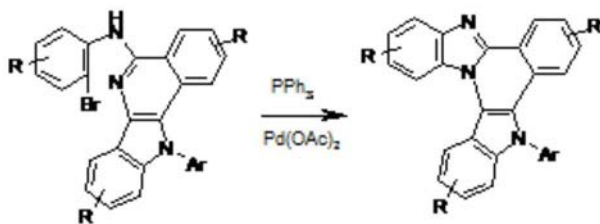
[0129] 方案3



[0131] 方案4



[0132]



[0133] 为了从液相中例如通过旋涂或印刷方法加工本发明的化合物,需要本发明的化合物的制剂。这些制剂可以是例如溶液、分散体或乳液。为此目的,可优选使用两种或更多种溶剂的混合物。合适且优选的溶剂例如是甲苯,苯甲醚,邻-、间-或对-二甲苯,苯甲酸甲酯,均三甲苯,四氢化萘,藜芦醚,THF,甲基-THF,THP,氯苯,二噁烷,苯氧基甲苯、尤其是3-苯氧基甲苯,(-)-蒎酮,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,4,5-四甲基苯,1-甲基萘,2-甲基苯并噻唑,2-苯氧基乙醇,2-吡咯烷酮,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,3,4-二甲基苯甲醚,3,5-二甲基苯甲醚,苯乙酮, α -萘品醇,苯并噻唑,苯甲酸丁酯,异丙苯,环己醇,环己酮,环己基苯,十氢化萘,十二烷基苯,苯甲酸乙酯,茛满,NMP,对伞花烃,苯乙醚,1,4-二异丙基苯,二苄基醚,二乙二醇丁基甲基醚,三乙二醇丁基甲基醚,二乙二醇二丁基醚,三乙二醇二甲醚,二乙二醇单丁醚,三丙二醇二甲醚,四乙二醇二甲醚,2-异丙基萘,戊基苯,己基苯,庚基苯,辛基苯,

1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷,2-甲基联苯,3-甲基联苯,1-甲基萘,1-乙基萘,辛酸乙酯,癸二酸二乙酯,辛基辛酯,庚基苯,异戊酸薄荷酯,己酸环己酯或这些溶剂的混合物。

[0134] 因此,本发明还提供一种包含本发明化合物和至少一种另外化合物的制剂。所述另外化合物可以是例如溶剂,尤其是上述溶剂中的一种或这些溶剂的混合物。可选地,所述另外化合物可以是至少一种另外的有机或无机化合物,其同样用于电子器件中,例如发光化合物和/或另外的基质材料。合适的发光化合物和另外的基质材料在后面结合有机电致发光器件列出。所述另外的化合物也可以是聚合的。

[0135] 本发明的化合物适用于电子器件,尤其是有机电致发光器件中。

[0136] 因此,本发明还提供本发明化合物在电子器件中、尤其是在有机电致发光器件中的用途。

[0137] 本发明还提供一种包含至少一种本发明化合物的电子器件。

[0138] 在本发明的上下文中,电子器件是包括至少一个包含至少一种有机化合物的层的器件。该组件也可包含无机材料或者完全由无机材料形成的层。

[0139] 电子器件优选选自有机电致发光器件(OLED)、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)、染料敏化太阳能电池(DSSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-laser)和有机等离子体发光器件,但优选有机电致发光器件(OLED),更优选磷光OLED。

[0140] 所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,其还可包括另外的层,例如在每种情况下,一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和/或电荷产生层。例如,具有激子阻挡功能的夹层同样可引入两个发光层之间。然而,应该指出,这些层中的每个不必都存在。在这种情况下,有机电致发光器件可包括发光层,或者包括多个发光层。如果存在多个发光层,则这些发光层优选在380nm至750nm之间总共具有多个发光最大值,使得总体结果是白色发光;换句话说,在发光层中使用可发荧光或磷光的多种发光化合物。尤其优选的是具有三个发光层的体系,其中这三层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光。本发明的有机电致发光器件也可以是串联OLED,尤其是发白光的OLED。

[0141] 根据确切的结构,根据上面详述的实施方式的本发明化合物可用于不同的层中。优选以下的有机电致发光器件,其在发光层中包含式(1)或上面列举的优选实施方式的化合物作为磷光发光体或表现出TADF(热活化的延迟荧光)的发光体、尤其是磷光发光体的基质材料。在这种情况下,有机电致发光器件可包括发光层,或者其可包括多个发光层,其中至少一个发光层包含至少一种本发明化合物作为基质材料。另外,本发明的化合物还可用于电子传输层和/或空穴阻挡层和/或空穴传输层和/或激子阻挡层中。

[0142] 本发明的化合物还可另外用作半导发光纳米粒子的基质。在本发明的上下文中,术语“纳米”在此是指尺寸在0.1nm至999nm,优选1nm至150nm范围内。在一个优选的实施方式中,半导发光纳米粒子是“量子尺寸的材料”。在本发明的上下文中,术语“量子尺寸的材料”是指半导体材料本身的尺寸,而不是另外的化合物或表现出所谓的量子限制效应的任何另外的表面改性的尺寸,例如在ISBN:978-3-662-44822-9中所述的。在本发明的一个实施方式中,量子尺寸的材料总尺寸在1nm至100nm,优选1nm至30nm且更优选5nm至15nm的

范围内。

[0143] 半导发光纳米粒子的“核”可以变化。合适的实例包括CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnSeS、ZnTe、ZnO、GaAs、GaP、GaSb、HgS、HgSe、HgSe、HgTe、InAs、InP、InPS、InPZnS、InPZn、InPGa、InSb、AlAs、AlP、AlSb、Cu₂S、Cu₂Se、CuInS₂、CuInSe₂、Cu₂(ZnSn)S₄、Cu₂(InGa)S₄、TiO₂或上述材料的组合。在一个优选的实施方式中，半导发光粒子的核包含元素周期表的第13族的一种或多种元素和第15族的一种或多种元素，例如GaAs、GaP、GaSb、InAs、InP、InPS、InPZnS、InPZn、InPGa、InSb、AlAs、AlP、AlSb、CuInS₂、CuInSe₂、Cu₂(InGa)S₄或上述材料的组合。更优选地，所述核包含镉和磷原子，例如InP、InPS、InPZnS、InPZn或InPGa。

[0144] 在本发明的另一个实施方式中，纳米粒子包含一个或多个“壳层”，所述“壳层”包含来自元素周期表的第12、13或14族的第一元素和来自元素周期表的第15或16族的第二元素。优选地，所有壳层均包含来自元素周期表的第12、13或14族的第一元素和来自元素周期表的第15或16族的第二元素。在本发明的一个优选的实施方式中，至少一个壳层包含元素周期表的第12族的第一元素和第16族的第二元素，例如CdS、CdZnS、ZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnSSeTe、CdS/ZnS、ZnSe/ZnS或ZnS/ZnSe。更优选地，所有壳层都包含元素周期表的第12族的第一元素和第16族的第二元素。

[0145] 当本发明的化合物用作发光层中的磷光化合物的基质材料时，其优选与一种或多种磷光材料（三重态发光体）组合使用。在本发明的上下文中，磷光应理解为是指来自较高自旋多重性，即自旋态>1的激发态，尤其是来自激发的三重态的发光。在本申请的上下文中，具有过渡金属或镧系元素的所有发光络合物，尤其是所有铈、铂和铜络合物都应被认为是磷光化合物。

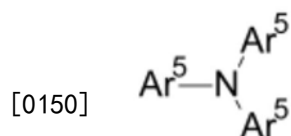
[0146] 基于发光体和基质材料的总混合物计，本发明化合物和发光化合物的混合物含有99体积%至1体积%，优选98体积%至10体积%，更优选97体积%至60体积%且尤其是95体积%至80体积%的本发明化合物。相应地，基于发光体和基质材料的总混合物计，所述混合物含有1体积%至99体积%，更优选2体积%至90体积%，更优选3体积%至40体积%且尤其是5体积%至20体积%的发光体。

[0147] 本发明的另一个优选的实施方式是本发明化合物作为磷光发光体的基质材料与另外的基质材料组合的用途。可与本发明化合物组合使用的合适基质材料是芳族酮、芳族氧化磷或芳族亚砷和砷，例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680，三芳基胺，咔唑衍生物，例如CBP(N,N-双咔唑基联苯)或WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或WO 2013/041176中公开的咔唑衍生物，双咔唑衍生物，吡啶并咔唑衍生物，例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746，茚并咔唑衍生物，例如根据WO 2010/136109、WO 2011/000455、WO 2013/041176或WO 2013/056776，氮杂咔唑衍生物，例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160，双极基质材料，例如根据WO 2007/137725，硅烷，例如根据WO 2005/111172，硼氮杂环戊烷或硼酸酯，例如根据WO 2006/117052，三嗪衍生物，例如根据WO 2007/063754、WO 2008/056746、WO 2010/015306、WO 2011/057706、WO 2011/060859或WO 2011/060877，锌络合物，例如根据EP 652273或WO 2009/062578，硅二氮杂环戊烷或硅四氮杂环戊烷衍生物，例如根据WO 2010/054729，磷二氮杂环戊烷衍生物，例如根据WO 2010/054730，桥联的咔唑衍生物，例如根据WO 2011/042107、WO 2011/060867、WO 2011/088877

和WO 2012/143080,联三苯叉衍生物,例如根据WO 2012/048781,或二苯并呋喃衍生物,例如根据WO 2015/169412、WO 2016/015810、WO 2016/023608、WO 2017/148564或WO 2017/148565。同样可行的是,具有比实际发光体短的波长发光的另外磷光发光体将作为混合物中的共主体存在。同样适合与本发明化合物组合作为共基质材料的是具有大带隙并且本身至少不在显著程度上(如果有参与的话)参与发光层的电荷传输的化合物。此类材料优选是纯烃。此类材料的实例可例如在WO 2009/124627、WO 2010/108579或WO 2010/006680中找到。

[0148] 优选的共主体材料是三芳基胺衍生物,尤其是单胺,茚并咔唑衍生物,4-螺咔唑衍生物,咔唑衍生物和双咔唑衍生物。

[0149] 与本发明化合物一起用作共主体材料的优选的三芳基胺衍生物选自下式(TA-1)的化合物:



式(TA-1)

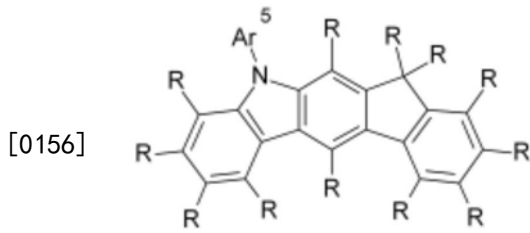
[0151] 其中Ar⁵在每种情况下相同或不同,并且是具有6至40个碳原子并且在每种情况下可被一个或多个R基团取代的芳族或杂芳族环系,其中R具有上面给出的定义。优选地,Ar⁵在每种情况下相同或不同,并且是芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系具有5至24个,优选5至12个芳族环原子并且在每种情况下可被一个或多个R基团取代,但优选是未取代的。

[0152] 合适的Ar⁵基团的实例选自苯基,邻-、间-或对-联苯,三联苯,尤其是支链三联苯,四联苯,尤其是支链四联苯,1-、2-、3-或4-苄基,1-、2-、3-或4-螺二苄基,吡啶基,噻吩基,1-、2-、3-或4-二苯并呋喃基,1-、2-、3-或4-二苯并噻吩基和1-、2-、3-或4-咔唑基,所述基团中的每个可被一个或多个R基团取代,但优选是未取代的。

[0153] 在式(TA-1)的化合物的一个优选的实施方式中,至少一个Ar⁵基团选自联苯基基团,其可以是邻-、间-或对-联苯基基团。在式(TA-1)的化合物的另一个优选的实施方式中,至少一个Ar⁵基团选自苄基或螺二苄基,其中这些基团可各自键联到1、2、3或4位的氮原子。在式(TA-1)的化合物的又一个优选的实施方式中,至少一个Ar⁵基团选自苯亚基或联苯基基团,其中所述基团是被二苯并呋喃基团、二苯并噻吩基团或咔唑基团,尤其是二苯并呋喃基团取代的邻-、间-或对-键联基团,其中二苯并呋喃或二苯并噻吩基团通过1、2、3或4位键联到苯亚基或联苯基基团,并且其中咔唑基团通过1、2、3或4位或通过氮原子键联到苯亚基或联苯基基团。

[0154] 在式(TA-1)的化合物的一个特别优选的实施方式中,一个Ar⁵基团选自苄基或螺二苄基,尤其是4-苄基或4-螺二苄基,并且一个Ar⁵基团选自联苯基基团,尤其是对联苯基基团,或苄基,尤其是2-苄基,并且第三个Ar⁵基团选自对苯亚基基团或对联苯基基团,所述基团被二苯并呋喃基团,尤其是4-二苯并呋喃基团,或咔唑基,尤其是N-咔唑基团或3-咔唑基团取代。

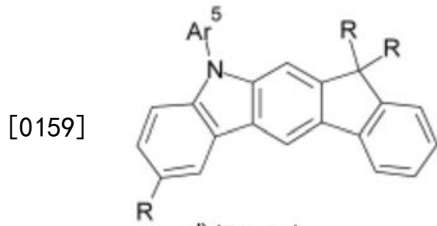
[0155] 与本发明化合物一起用作共主体材料的优选的茚并咔唑衍生物选自下式(TA-2)的化合物:



式(TA-2)

[0157] 其中Ar⁵和R具有上面详述的定义。Ar⁵基团的优选实施方式是上面详述的结构。

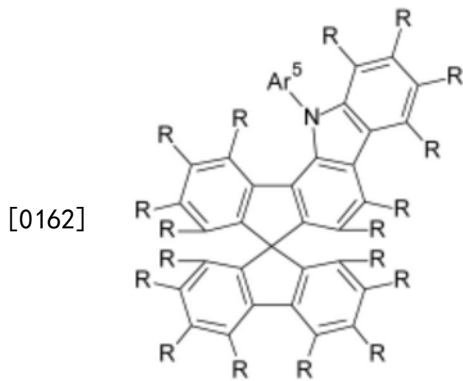
[0158] 式(TA-2)的化合物的一个优选的实施方式是下式(TA-2a)的化合物：



式(TA-2a)

[0160] 其中Ar⁵和R具有上面详述的定义。与茛碳原子键联的两个R基团在此优选相同或不同，并且各自是具有1至4个碳原子的烷基基团，特别是甲基基团，或具有6至12个碳原子的芳族环系，尤其是苯基基团。更优选地，键联到茛碳原子的两个R基团是甲基基团。还优选地，键联到式(TA-2a)中的茛并咪唑基本骨架上的取代基R¹是H或可通过1、2、3或4位或通过氮原子，尤其是通过3位键联到茛并咪唑基本骨架上的咪唑基团。

[0161] 与本发明化合物一起用作共主体材料的优选的4-螺咪唑衍生物选自下式(TA-3)的化合物：

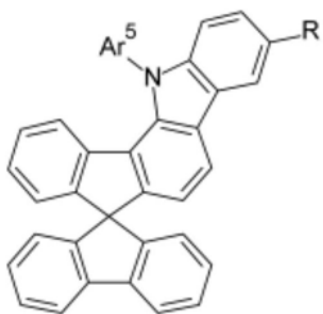


式(TA-3)

[0163] 其中Ar⁵和R具有上面详述的定义。

[0164] 式(TA-3)的化合物的一个优选的实施方式是下式(TA-3a)的化合物：

[0165]

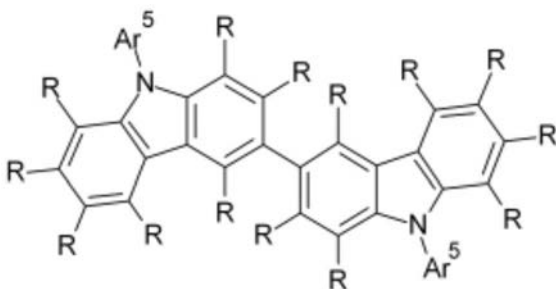


式(TA-3a)

[0166] 其中Ar⁵和R具有上面详述的定义。

[0167] 可与本发明化合物一起用作共主体材料的优选的双咪唑衍生物选自下式(TA-4)的化合物：

[0168]

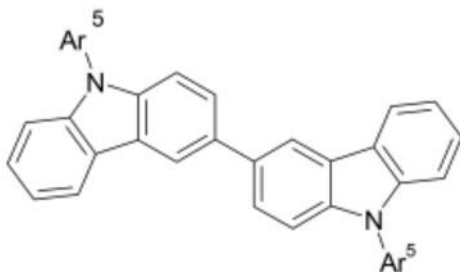


式(TA-4)

[0169] 其中Ar⁵和R具有上面详述的定义。

[0170] 式(TA-4)的化合物的一个优选的实施方式是下式(TA-4a)的化合物：

[0171]

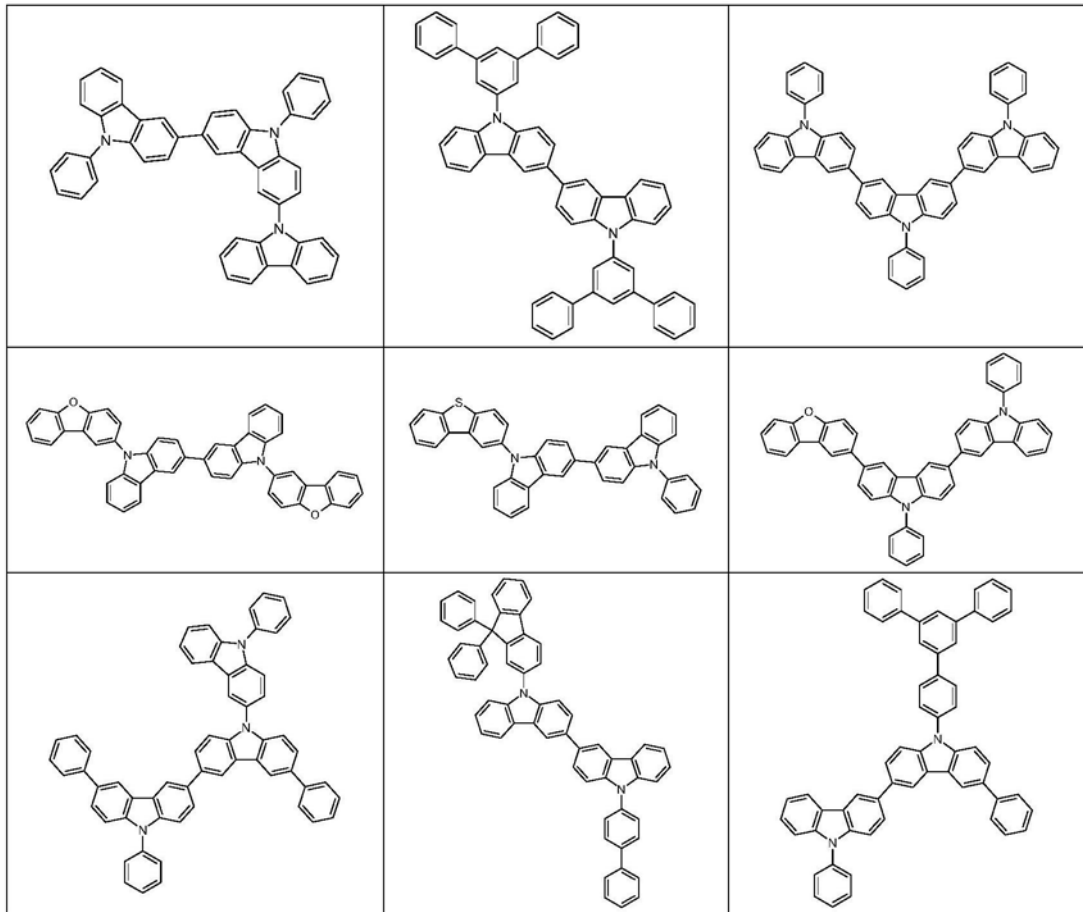


式(TA-4)

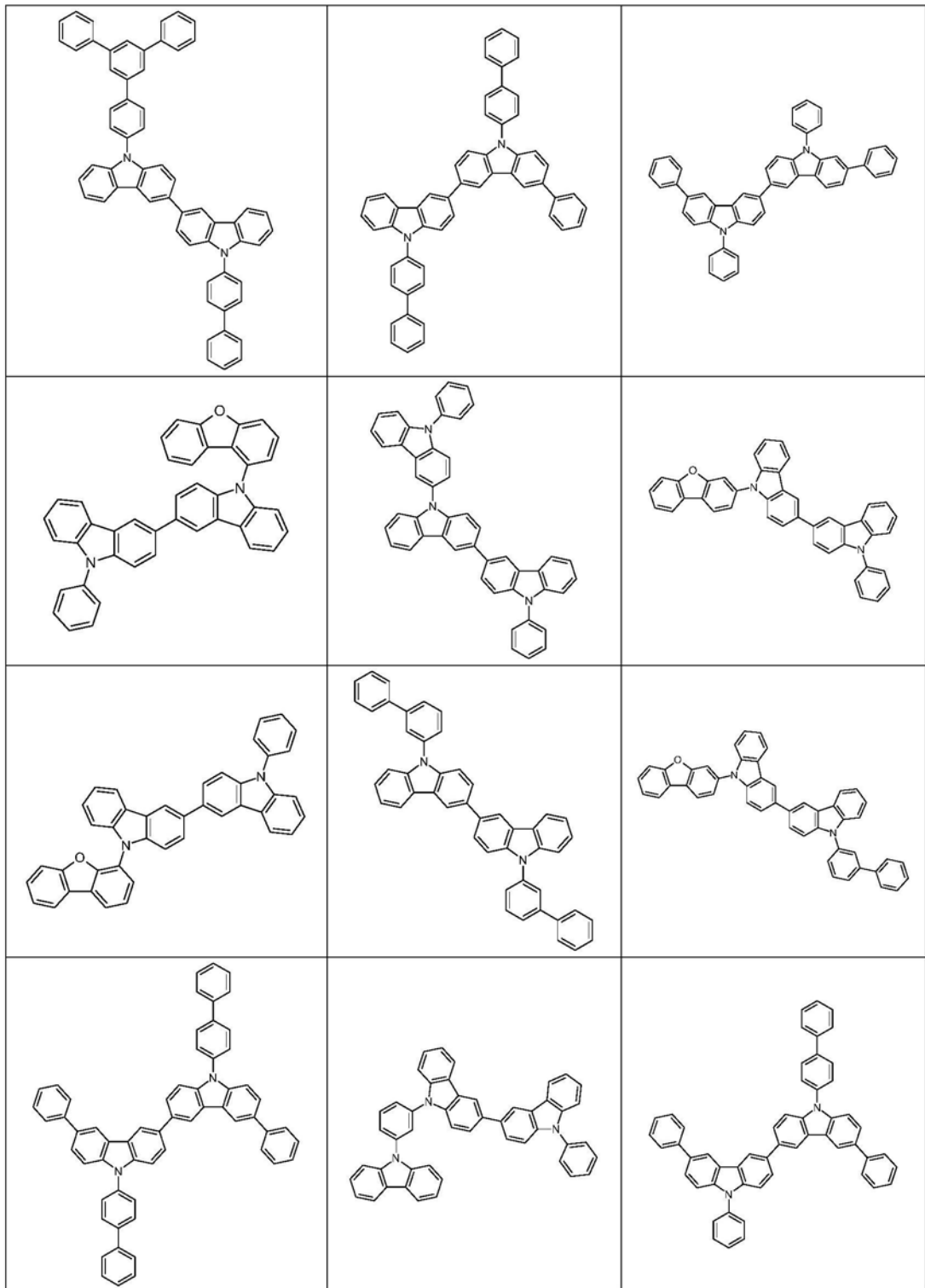
[0172] 其中Ar⁵具有上面详述的定义。

[0173] 合适的双咪唑衍生物的实例是下表中所示的材料：

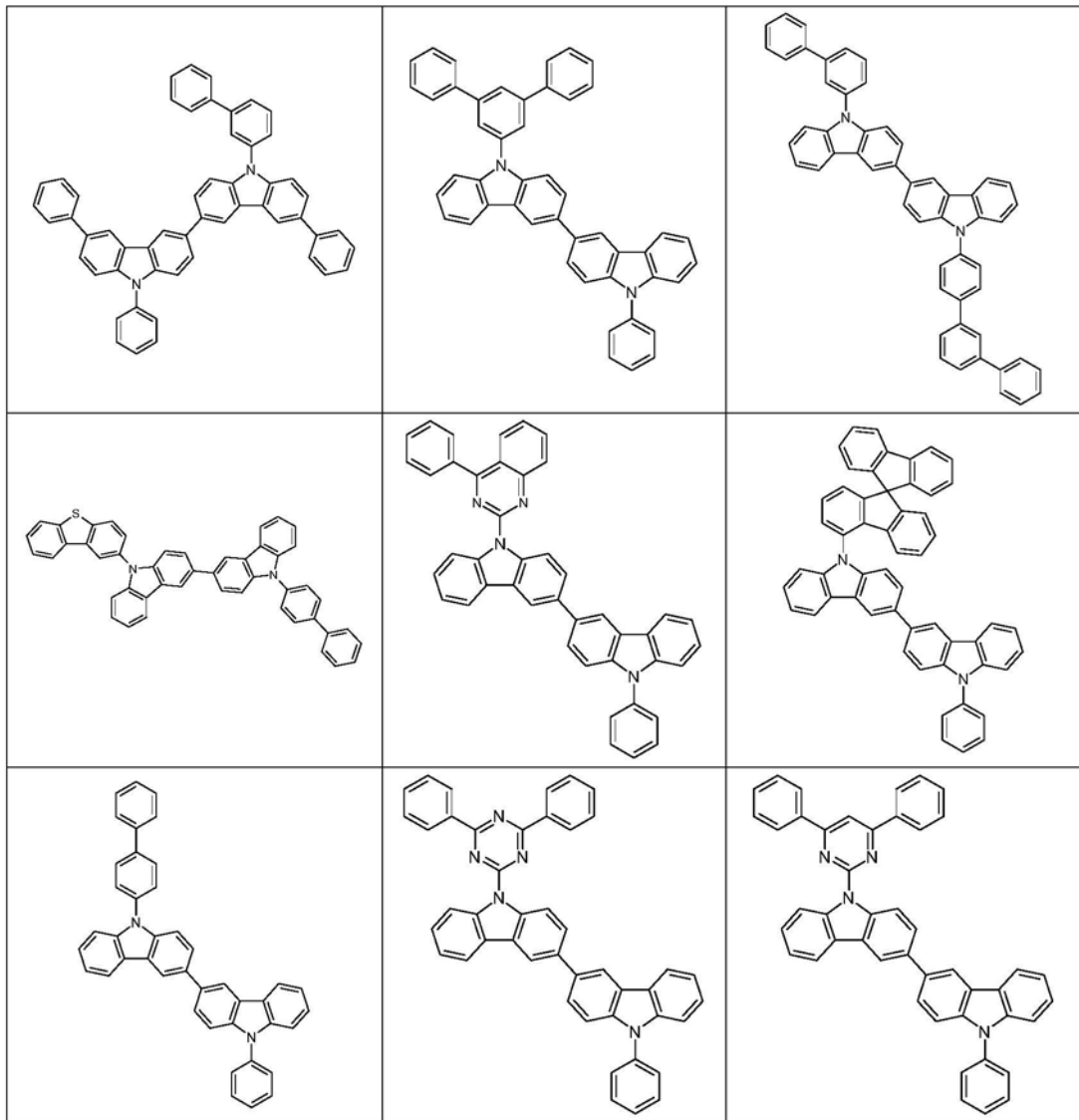
[0174]



[0175]



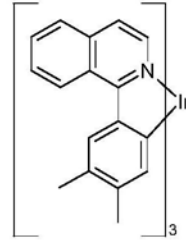
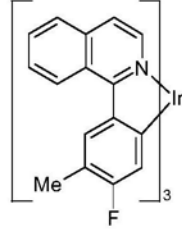
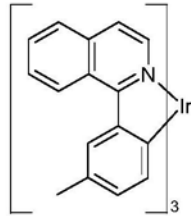
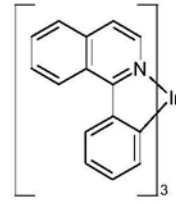
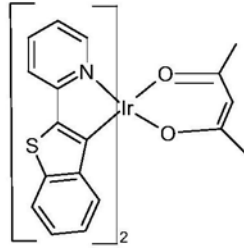
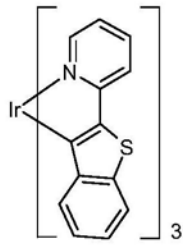
[0176]



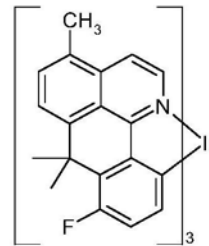
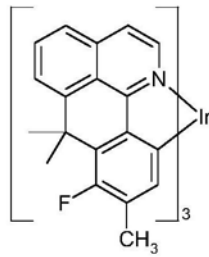
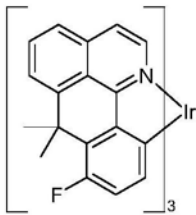
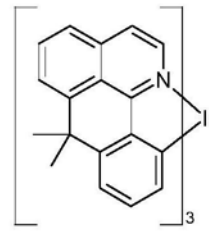
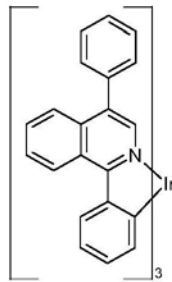
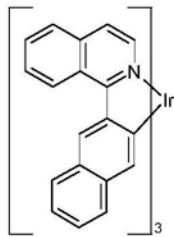
[0177] 合适的磷光化合物(=三重态发光体)特别是如下化合物,其在合适地激发时发光、优选在可见光区发光并且还含有至少一个原子序数大于20,优选大于38且小于84,更优选大于56且小于80的原子,特别是具有该原子序数的金属。使用的优选磷光发光体是含有铜、钼、钨、铼、钕、钷、铈、钡、铂、银、金或铱的化合物,尤其是含有铱或铂的化合物。

[0178] 上述发光体的实例可在申请W0 00/70655、W0 2001/41512、W0 2002/02714、W0 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、W0 05/033244、W0 05/019373、US 2005/0258742、W0 2009/146770、W0 2010/015307、W0 2010/031485、W0 2010/054731、W0 2010/054728、W0 2010/086089、W0 2010/099852、W0 2010/102709、W0 2011/032626、W0 2011/066898、W0 2011/157339、W0 2012/007086、W0 2014/008982、W0 2014/023377、W0 2014/094961、W0 2014/094960、W0 2015/036074、W0 2015/104045、W0 2015/117718、W0 2016/015815、W0 2016/124304、W0 2017/032439和W0 2018/011186中找到。通常,如根据现有技术用于磷光OLED并且如有机电致发光领域的技术人员已知的所有磷光络合物都是合适的,并且本领域技术人员将能够使用另外磷光络合物,而无需付出创造性劳动。

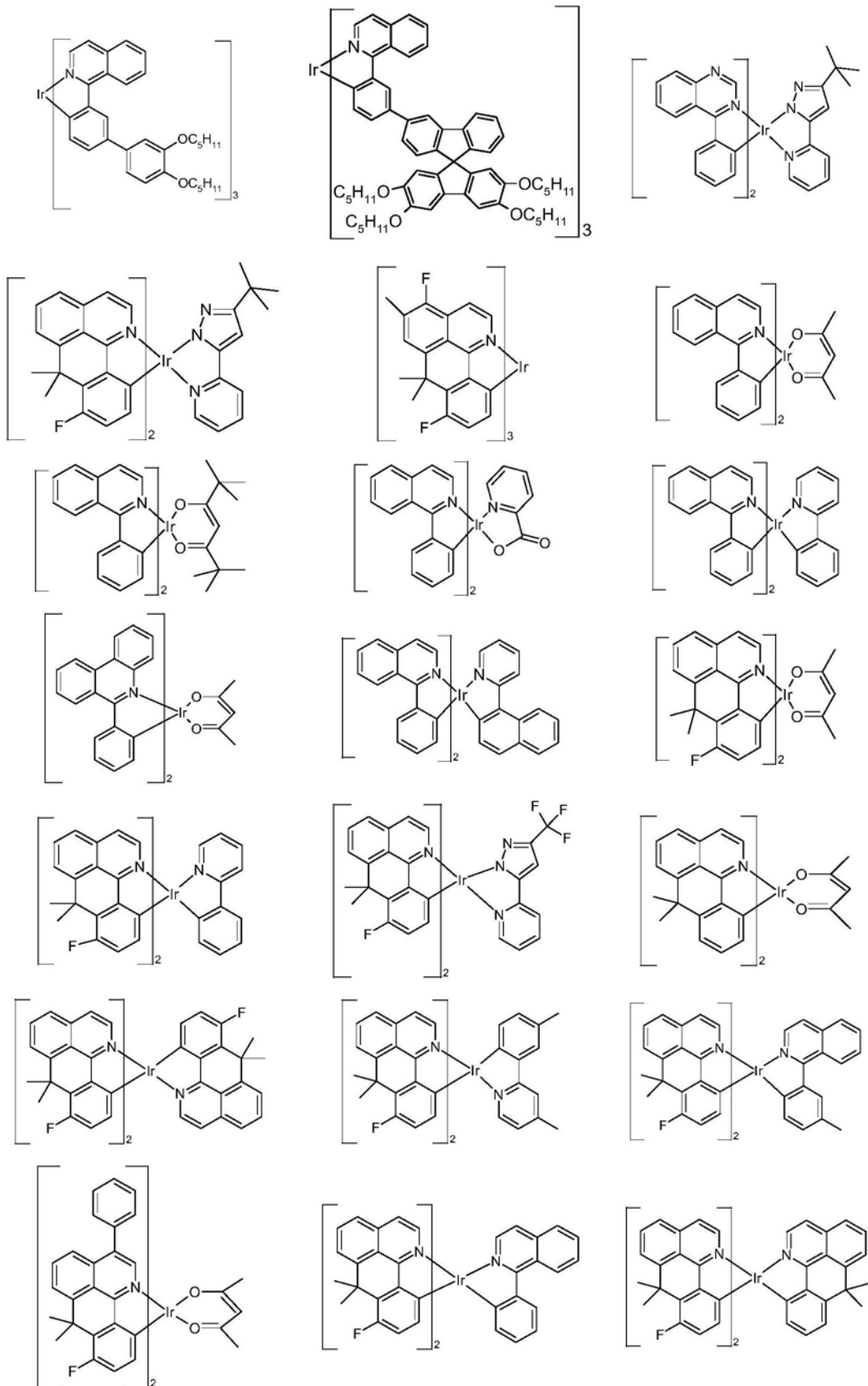
[0179] 下面列出磷光掺杂剂的实例。

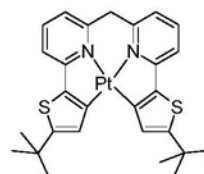
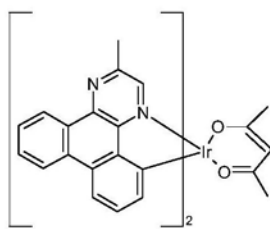
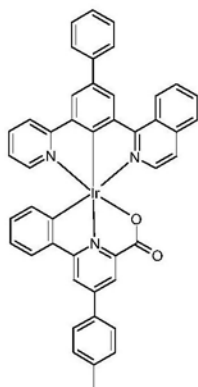
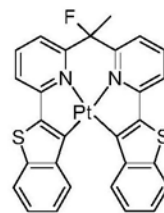
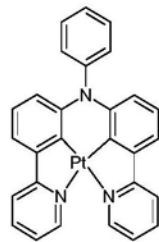
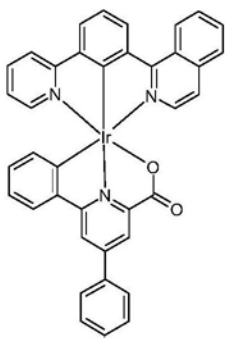


[0180]

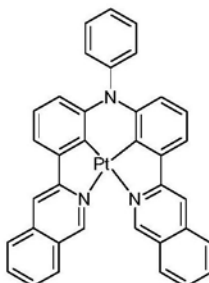
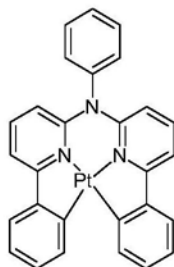
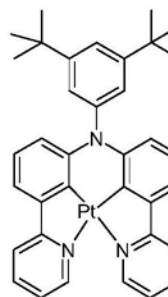
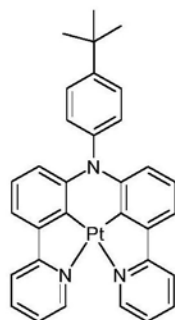
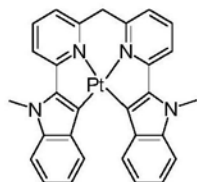
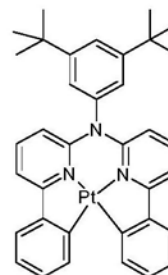
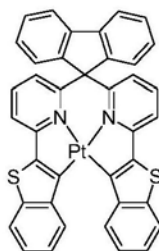
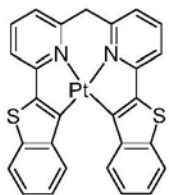


[0181]

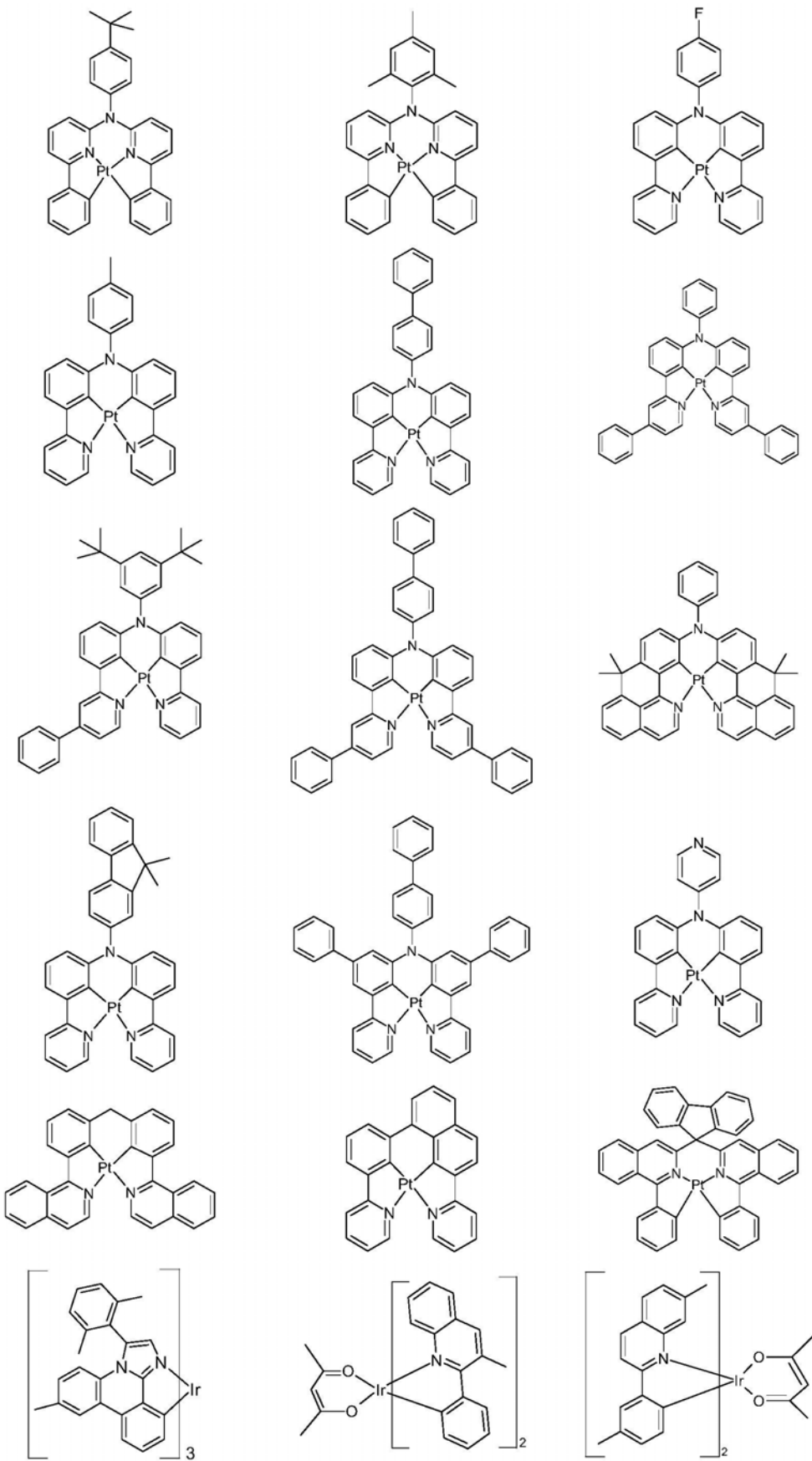




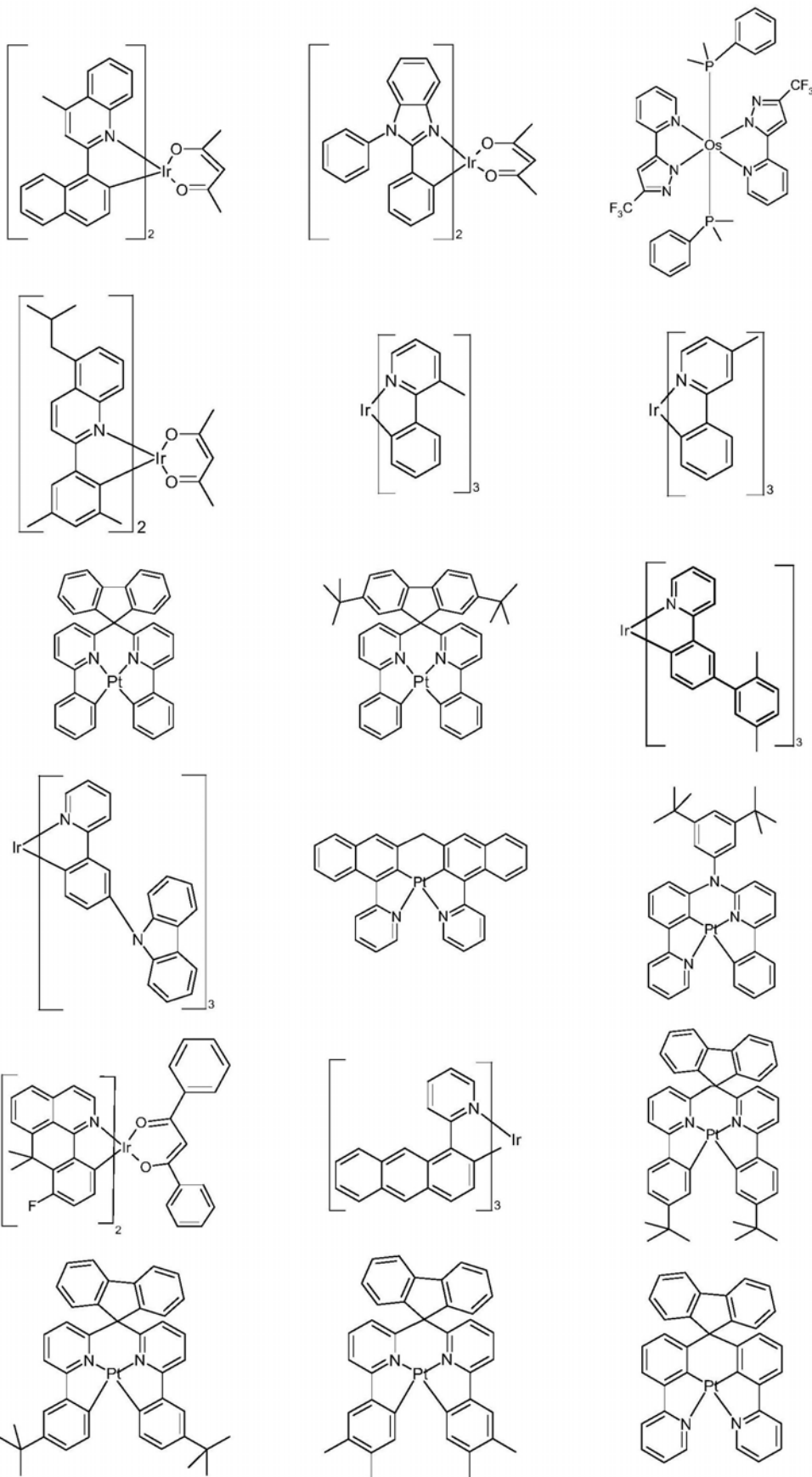
[0182]

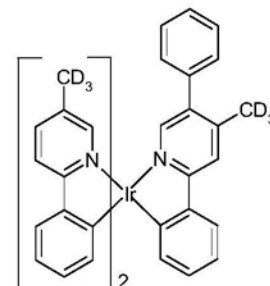
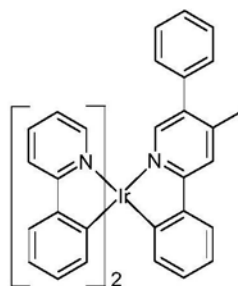
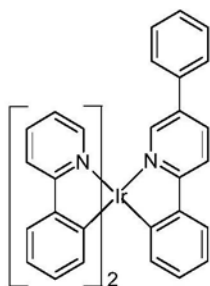
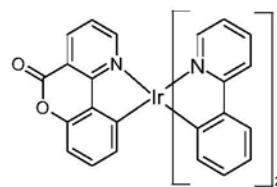
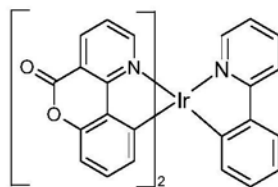
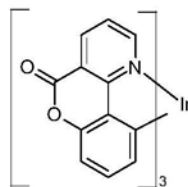
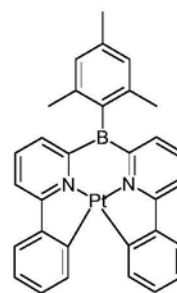
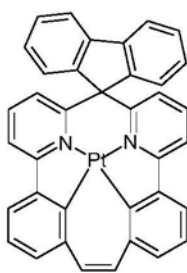
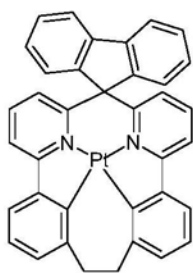


[0183]

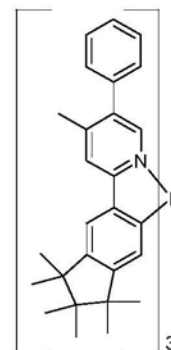
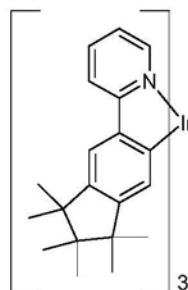
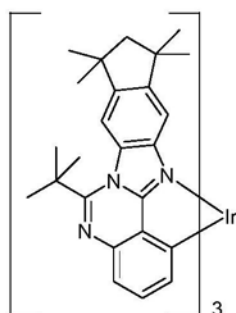
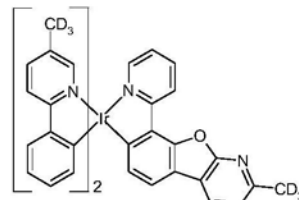
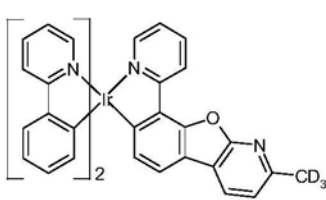
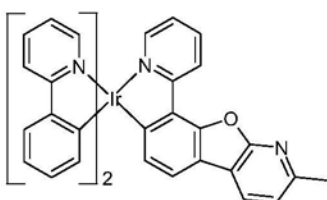
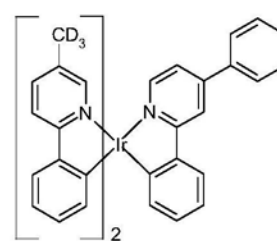
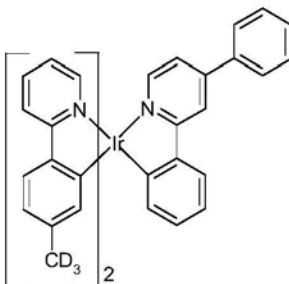
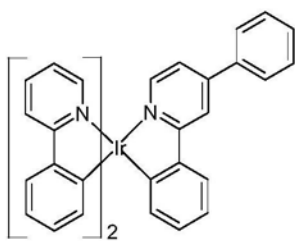


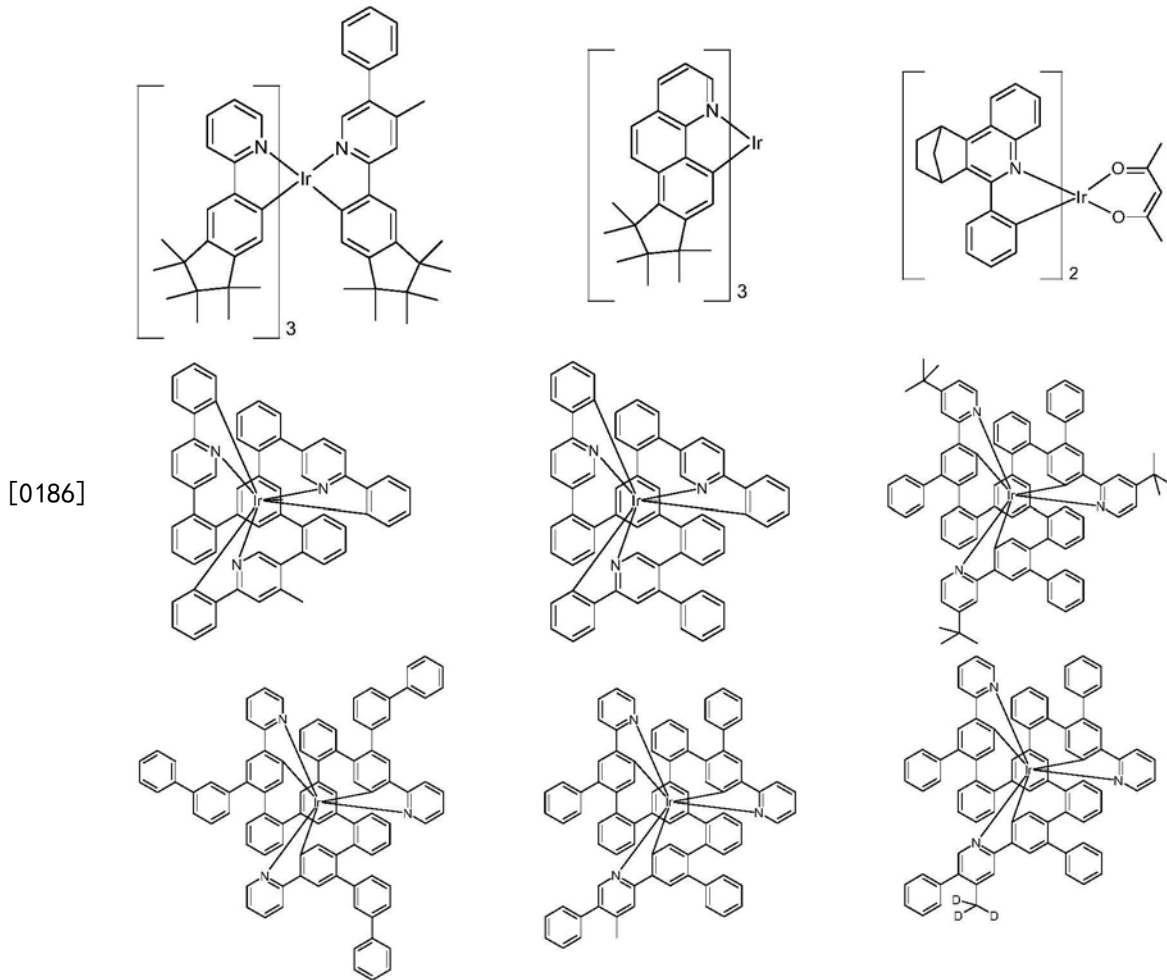
[0184]





[0185]





[0187] 本发明的化合物尤其也适合作为有机电致发光器件中的磷光发光体的基质材料，如例如W0 98/24271、US 2011/0248247和US 2012/0223633中所述的。在这些多色显示组件中，通过在整个区域上气相沉积将另外的蓝色发光层施用到所有像素，包括具有除蓝色外的颜色的那些像素。已经惊奇地发现，当本发明化合物用作红色和/或绿色像素的基质材料时，其仍然与通过气相沉积施用的蓝色发光层一起产生非常好的发光。

[0188] 在本发明的另一个实施方式中，本发明的有机电致发光器件不包括任何单独的空穴注入层和/或空穴传输层和/或空穴阻挡层和/或电子传输层，意味着发光层与空穴注入层或阳极直接邻接，和/或发光层与电子传输层或电子注入层或阴极直接邻接，如例如W0 2005/053051中所述的。此外，可使用与发光层中的金属络合物相同或类似的金属络合物作为与发光层直接邻接的空穴传输或空穴注入材料，如例如W0 2009/030981中所述的。

[0189] 在本发明的有机电致发光器件的另外层中，可使用如根据现有技术通常使用的任何材料。因此，本领域技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下将用于有机电致发光器件的所有已知材料与本发明的式(1)的化合物或上面列举的优选实施方式的化合物组合使用。

[0190] 另外优选的是以下的有机电致发光器件，其特征在于通过升华方法涂覆一层或多层。在这种情况下，材料在真空升华系统中在小于 10^{-5} mbar，优选小于 10^{-6} mbar的初始压力下通过气相沉积施用。然而，初始压力也可以甚至更低，例如小于 10^{-7} mbar。

[0191] 同样优选一种有机电致发光器件，其特征在于一层或多层通过OVPD(有机气相沉

积)方法或借助于载气升华涂覆。在这种情况下,材料是在 10^{-5} mbar和1bar之间的压力下施用。所述方法的一个特例是OVJP(有机蒸气喷射印刷)方法,其中材料通过喷嘴直接施用并因此构造。

[0192] 另外优选一种有机电致发光器件,其特征在于,一层或多层从溶液中例如通过旋涂,或通过任何印刷方法如丝网印刷、柔版印刷、胶版印刷、LITI(光诱导热成像、热转移印刷)、喷墨印刷或喷嘴印刷制造。为此目的,需要可溶性化合物,其例如通过合适的取代获得。

[0193] 另外,杂合方法是可行的,其中例如一个或多个层从溶液中施用并且一个或多个另外层通过气相沉积施用。

[0194] 这些方法对于本领域的技术人员而言是通常已知的,并且本领域技术人员可在不付出创造性劳动的情况下应用于包含本发明化合物的有机电致发光器件。

[0195] 与现有技术相比,本发明的化合物和本发明的有机电致发光器件明显地具有以下令人惊奇的优点中的一个或多个:

[0196] 1. 用作磷光发光体的基质材料的本发明化合物产生长寿命。

[0197] 2. 本发明化合物产生高效率。当化合物用作磷光发光体的基质材料时尤其如此。

[0198] 3. 本发明化合物产生低工作电压。当化合物用作磷光发光体的基质材料时尤其如此。

[0199] 这些上述优点并不会伴随着另外电子性质的损害。

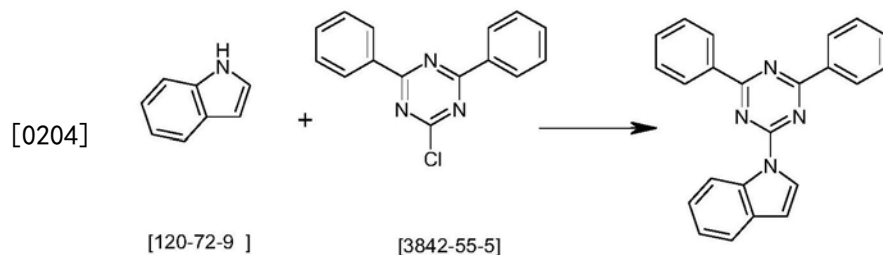
[0200] 通过以下实施例更详细地说明本发明,但并非意图限制本发明。本领域技术人员将能够在所公开的整个范围内使用给出的信息来实施本发明,并且在不付出创造性劳动的情况下制备本发明的另外化合物并将其用于电子器件或采用本发明的方法。

实施例:

[0201] 合成实施例

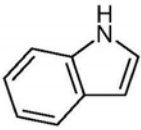
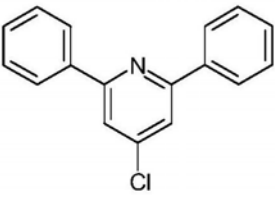
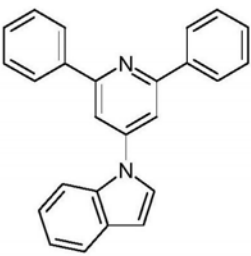
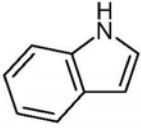
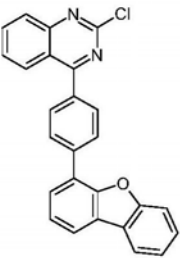
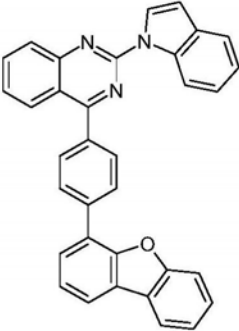
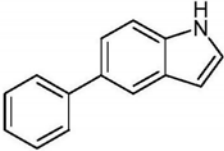
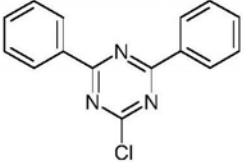
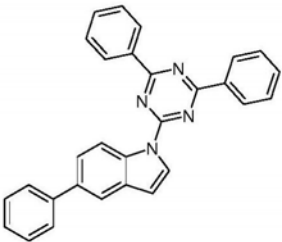
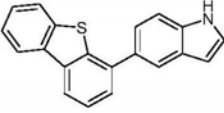
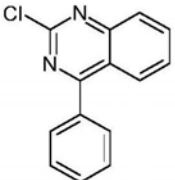
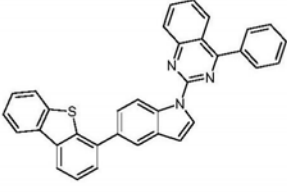
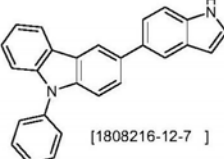
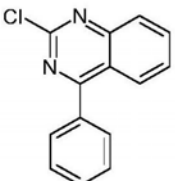
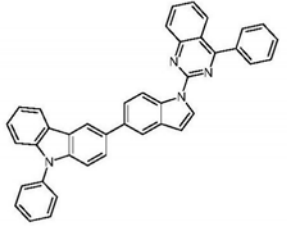
[0202] 除非另有说明,否则下面的合成是在保护气氛下在干燥溶剂中进行。溶剂和试剂可购自ALDRICH或ABCR。对于不可商购的反应物,给出的数字是相应的CAS号。

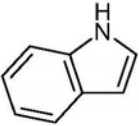
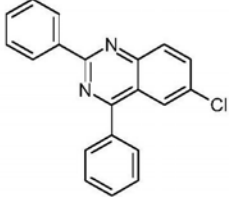
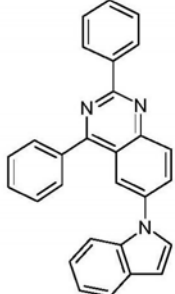
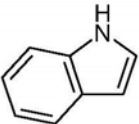
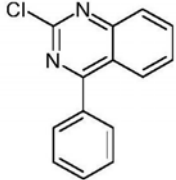
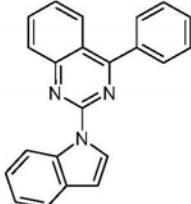
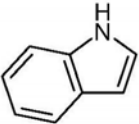
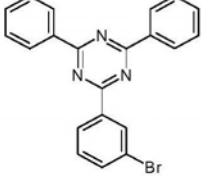
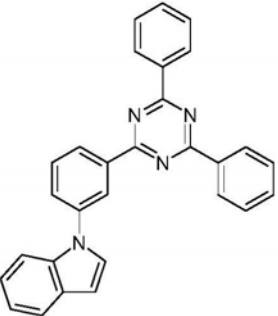
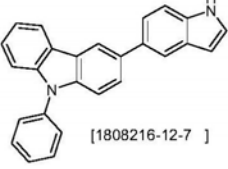
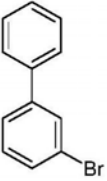
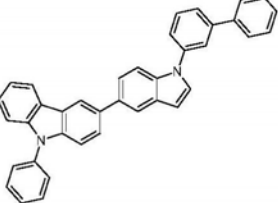
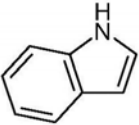
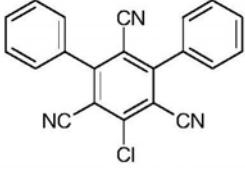
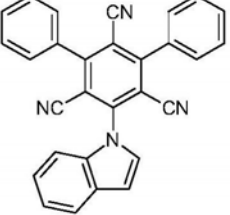
[0203] a) 1-(4,6-二苯基-[1,3,5]三嗪-2-基)-1H-吡咯



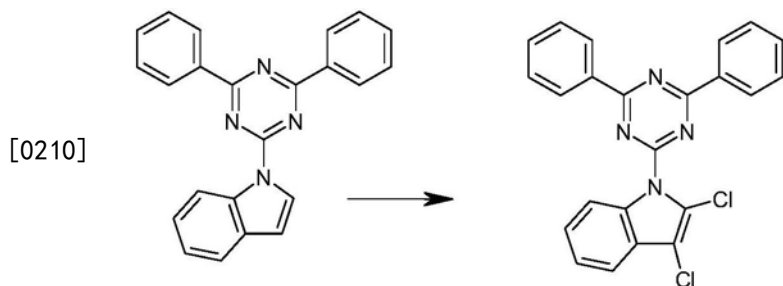
[0205] 在保护性气体气氛下,将6.4g (56mmol)的吡咯溶解在400ml二甲基甲酰胺中,并添加3g (75mmol)的NaH(60%,在矿物质油中)。在室温下1小时后,滴加2-氯-4,6-二苯基-[1,3,5]-三嗪(17g,63.4mmol,在150ml二甲基甲酰胺中)的溶液。将反应混合物在室温搅拌12小时,然后倒在冰上,并用二氯甲烷提取三次。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥,并浓缩。用甲苯对残留物进行热提取。产量:15g (43mmol),理论值的80%。

[0206] 以下化合物可以类似方式制备:

	反应物 1	反应物 2	产物	收率
1a	 [120-72-9]	 [133785-60-1]		72%
2a	 [120-72-9]	 [1403252-58-3]		75%
[0207] 3a	 [66616-72-6]	 [3842-55-5]		68%
4a	 [2093333-09-4]	 [29874-83-7]		69%
5a	 [1808216-12-7]	 [29874-83-7]		62%

6a	 [120-72-9]	 [30169-34-7]		67%
7a	 [120-72-9]	 [29874-83-7]		71%
[0208] 8a	 [120-72-9]	 864377-31-1		70%
9a	 [1808216-12-7]			76%
10a	 [120-72-9]	 [274258-60-5]		65%

[0209] b) 2,3-二氯-1-(4,6-二苯基-[1,3,5]三嗪-2-基)-1H-吡咯



[0211] 将59g (170.7mmol) 的1-(4,6-二苯基-[1,3,5]三嗪-2-基)-1H-吡咯溶解在500ml 乙醚中并冷却至0℃,将24g (341mmol) 的亚硫酰氯滴加到合成物中,并将混合物在室温搅拌过夜。随后,将1l的碳酸氢钠溶液逐渐添加到混合物中,将其转移到分液漏斗中,并分离有

机相。将有机相用盐水洗涤,用硫酸钠干燥,过滤并浓缩。产物通过硅胶柱色谱法用甲苯/庚烷(2:2)纯化。产量:40g(93mmol),理论值的73%。

[0212] 以下化合物可以类似方式制备:

	反应物	产物	收率
1b			52%
2b			45%
[0213] 3b			47%
4b			39%
5b			41%

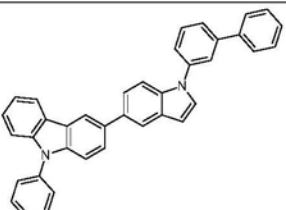
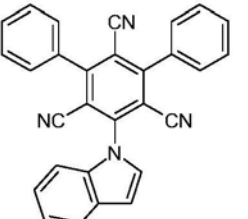
[0214]

6b			37%
7b			51%
8b			70%
9b			44%
10b			54%
11b			61%

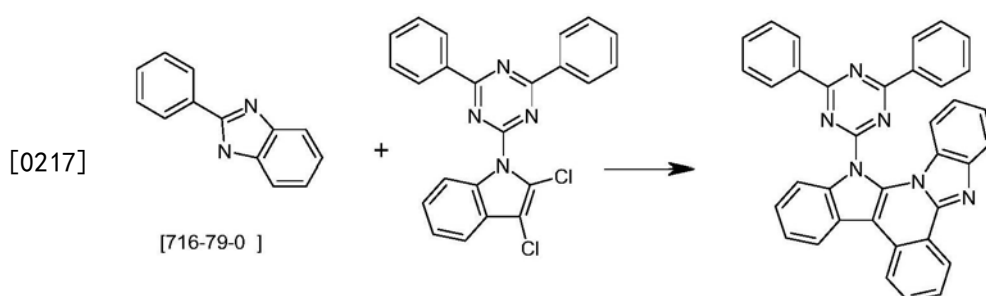
2095543-87-4

[25699-90-5]

[16096-33-6]

[0215]	12b		58%
	13b		54%

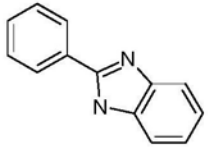
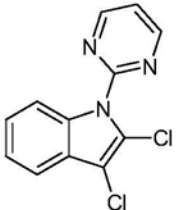
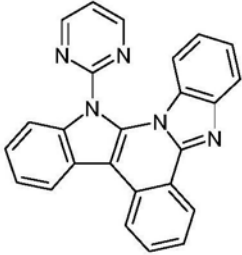
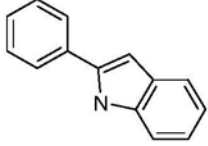
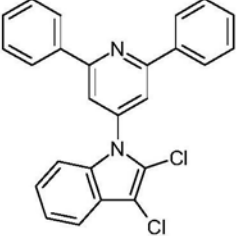
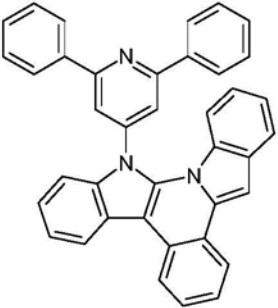
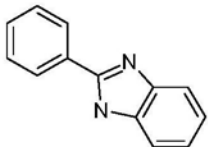
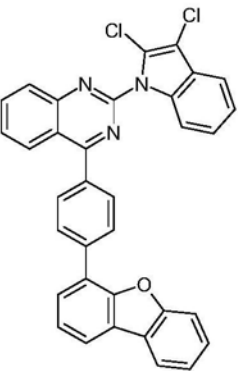
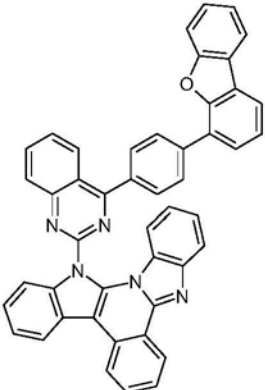
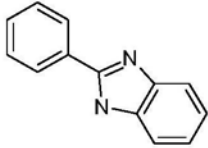
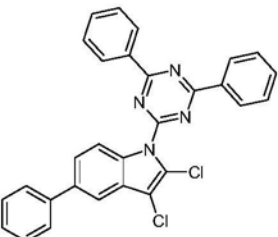
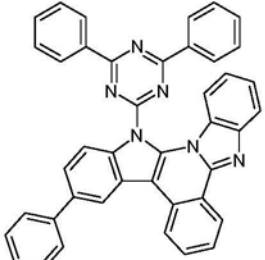
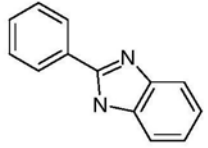
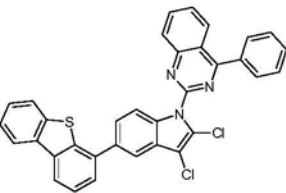
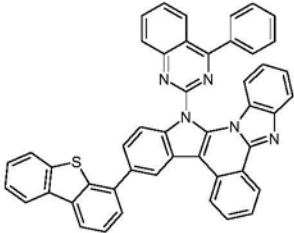
[0216] c) 环化



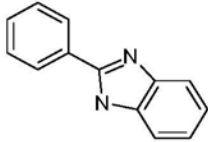
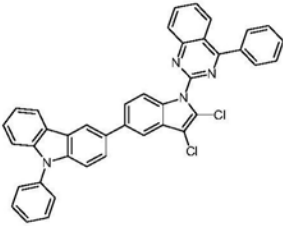
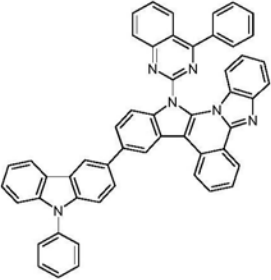
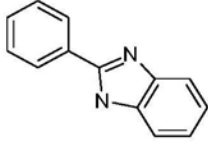
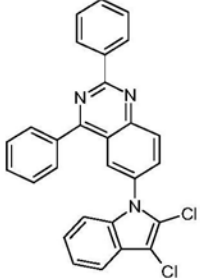
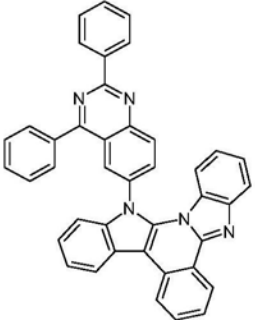
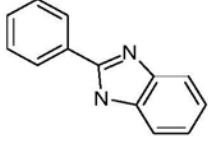
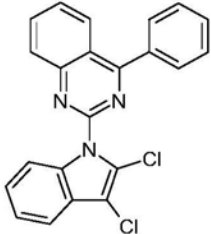
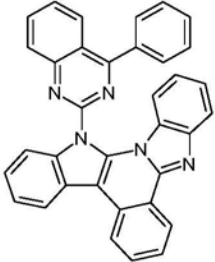
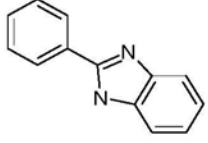
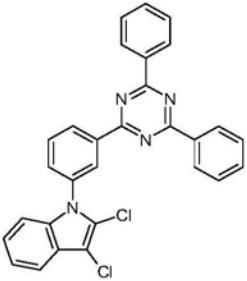
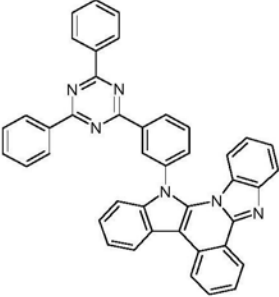
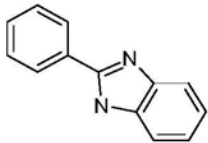
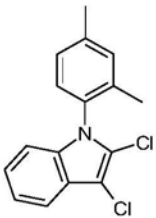
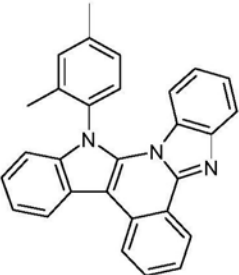
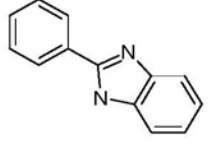
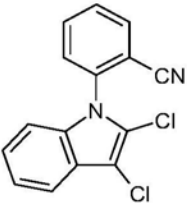
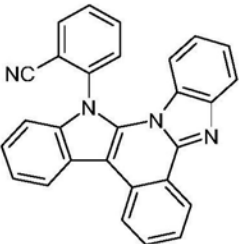
[0218] 在保护性气体下向烘烤的舒伦克烧瓶 (Schlenk flask) 中装入 2.8g (2.5mmol, 10 摩尔%) 的 Pd(PPh₃)₄、1.46g (2.5mmol, 10 摩尔%) 的 Xantphos、24.3g (75mmol) 的 Cs₂CO₃ 和 5.82g (30mmol, 1.2 当量) 的 2-苯基-1H-苯并咪唑。随后, 添加在 200ml DMF 中的 10.8g (25mmol) 的 2,3-二氯-1-(4,6-二苯基-[1,3,5]三嗪-2-基)-1H-咪唑。将混合物在室温搅拌 10 分钟, 然后在 140℃ 下在回流下加热 24 小时。冷却后, 添加 10ml 二氯甲烷, 并将混合物通过硅藻土过滤。然后浓缩至干。产物通过硅胶柱色谱法用甲苯/庚烷 (2:2) 纯化。用甲苯对残留物进行热提取, 从甲苯/正庚烷中重结晶, 且最后在高真空下升华。纯度为 99.9%。产量: 9g (15.2mmol), 理论值的 70%。

[0219] 以下化合物可以类似方式制备:

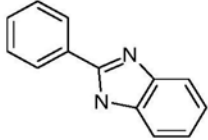
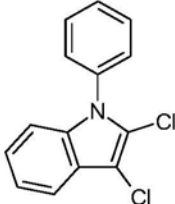
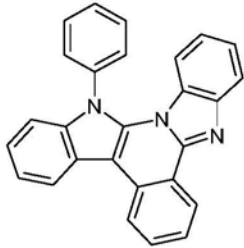
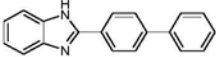
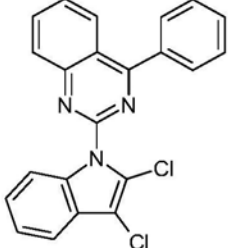
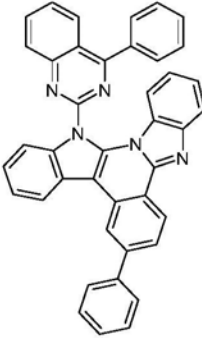
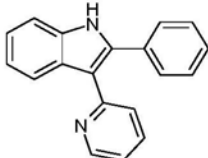
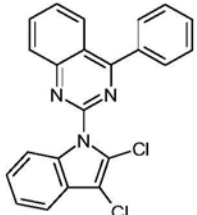
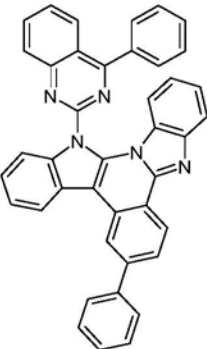
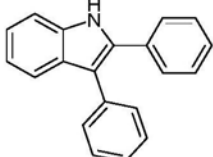
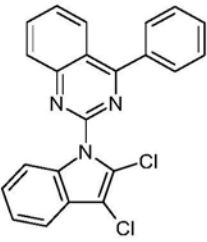
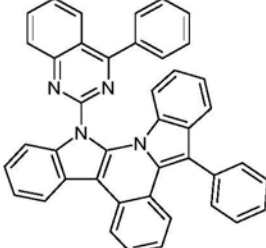
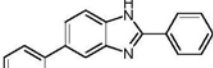
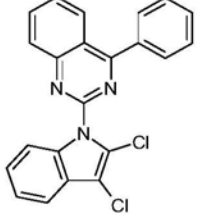
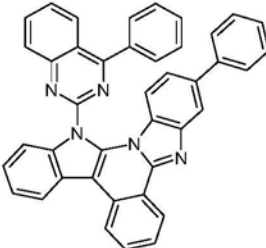
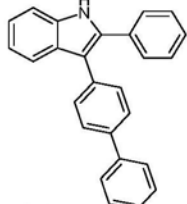
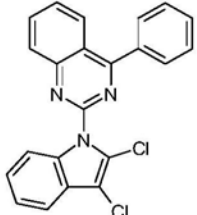
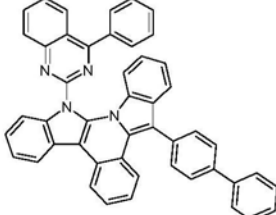
[0220]	反应物 1	反应物 2	产物	收率
--------	-------	-------	----	----

1c	 <p>[716-79-0]</p>	 <p>1802980-63-7</p>	 <p>64%</p>
2c	 <p>[948-65-2]</p>		 <p>63%</p>
3c	 <p>[716-79-0]</p>		 <p>64%</p>
4c	 <p>[716-79-0]</p>		 <p>62%</p>
5c	 <p>[716-79-0]</p>		 <p>64%</p>

[0221]

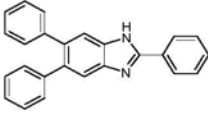
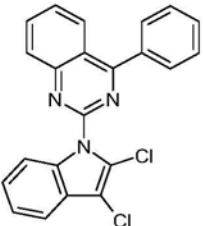
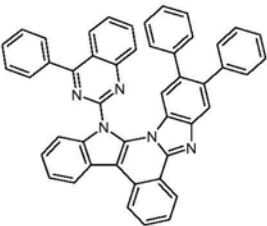
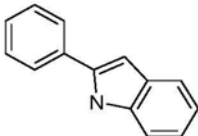
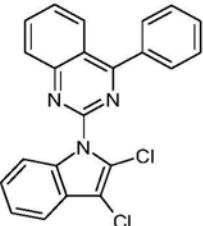
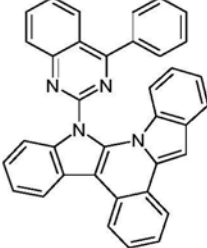
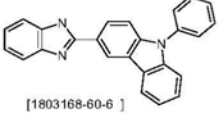
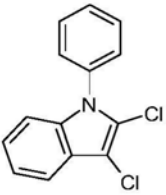
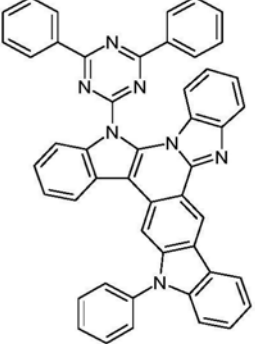
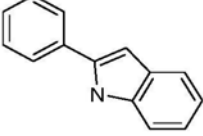
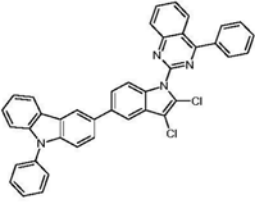
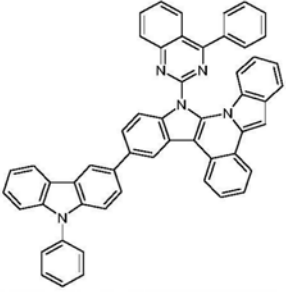
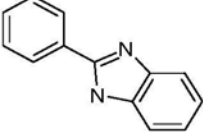
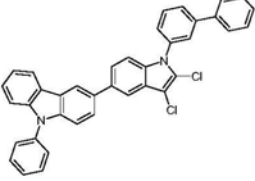
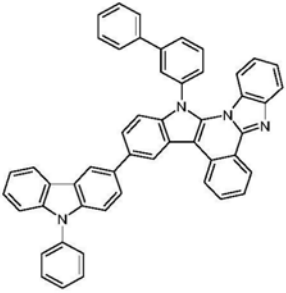
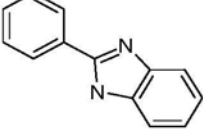
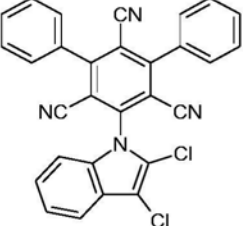
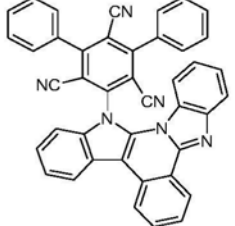
6c [716-79-0]				69%
7c [716-79-0]				66%
8c [716-79-0]				60%
9c [716-79-0]				71%
10c [716-79-0]				70%
11c [716-79-0]				71%

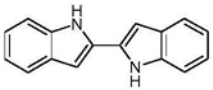
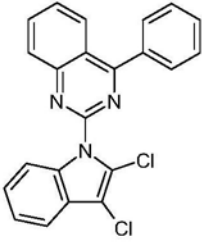
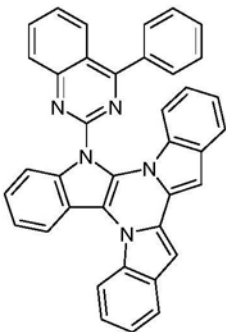
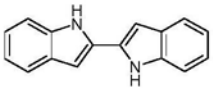
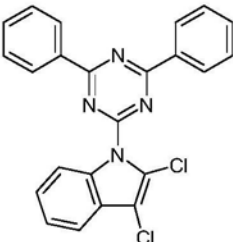
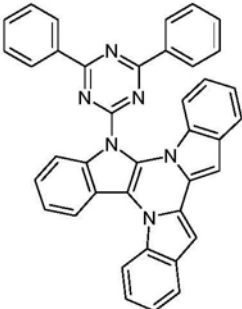
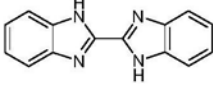
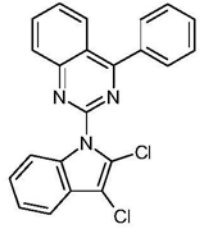
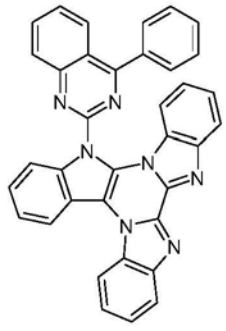
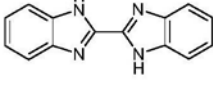
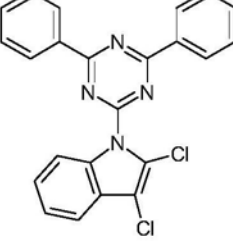
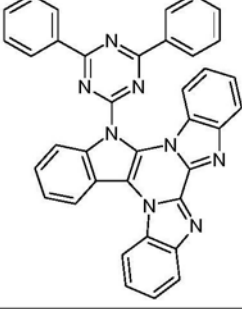
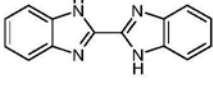
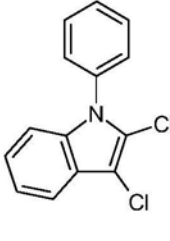
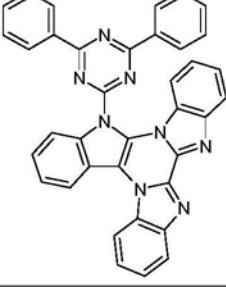
[0222]

12c [716-79-0]				79%
13c [2562-77-8]				73%
14c [91025-04-6]				77%
15c [3469-20-3]				79%
16c [6528-80-9]				73%
17c [581783-20-2]				68%

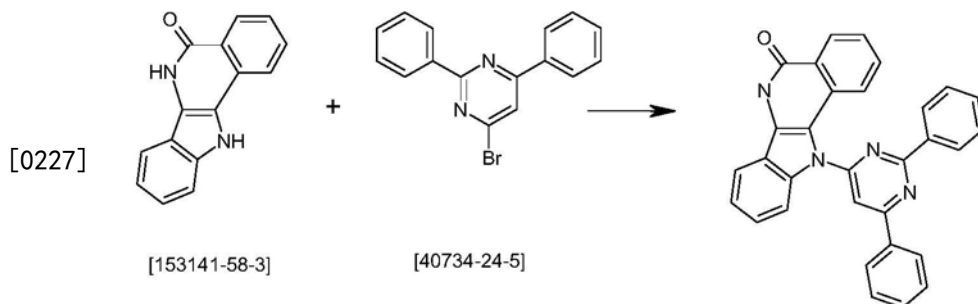
[0223]

[0224]

18c	 [1346627-55-1]			71%
19c	 [948-65-2]			70%
20c	 [1803168-60-6]			57%
21c	 [948-65-2]			57%
22c	 [716-79-0]			53%
23c	 [716-79-0]			55%

	 [40899-99-8]			52%
	 [40899-99-8]			55%
[0225]	 [6965-02-2]			61%
	 [6965-02-2]			56%
	 [6965-02-2]			59%

[0226] d) 11-(2,6-二苯基嘧啶-4-基)-6H,11H-吲哚并[3,2-c]异喹啉-5-酮

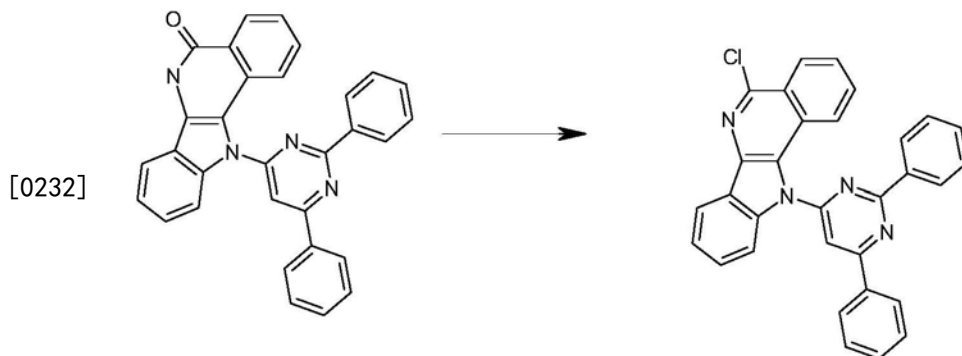


[0228] 在保护性气体下,将20.5g (88mmol) 的6H-11H-吲哚并[3,2-c]异喹啉-5-酮、27.3g (88mmol) 的4-溴-2,6-二苯基嘧啶、0.8g (0.88mmol) 的三(二苄亚基丙酮)二钯和1.79g (7.9mmol) 乙酸钯悬浮在500ml甲苯中。在回流下加热反应混合物8小时。冷却后,分离有机相,用200ml水洗涤三次,然后浓缩至干。产物通过硅胶柱色谱法用甲苯/庚烷(2:2)纯化。纯度为97.0%。产量:30g (64mmol),理论值的70%。

[0229] 以下化合物可以类似方式制备:

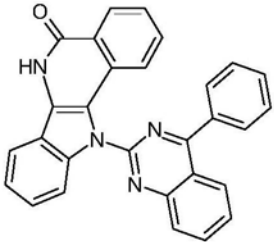
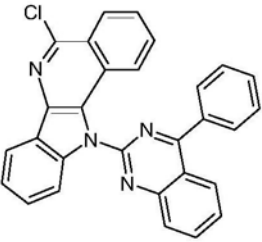
	反应物 1	反应物 2	产物	收率
[0230]	<p>1d [153141-58-3]</p>	<p>[29874-83-7]</p>		54%

[0231] e) 5-氯-11-(2,6-二苯基嘧啶-4-基)-11H-吲哚并[3,2c]-异喹啉

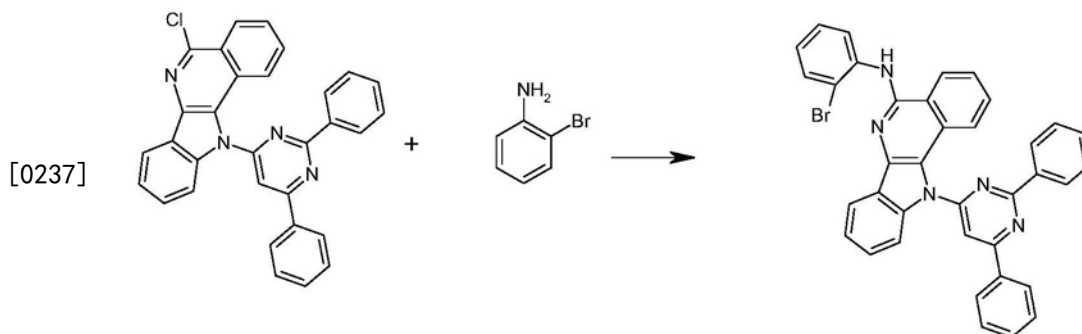


[0233] 另外地将8.8g (19mmol) 的11-(2,6-二苯基嘧啶-4-基)-6H,11H-吲哚并[3,2-c]-异喹啉-5-酮装入6g (29mmol) 的POCl₃和50ml的PCl₅中。将混合物在回流下煮沸4小时,冷却,并添加100ml甲苯。向混合物中添加饱和氯化钠,并分离有机相。减压除去溶剂和PCl₅,并在保护性气体下将产物从甲苯中重结晶。产量:8.2g (16mmol),理论值的90%。

[0234] 以下化合物可以类似方式制备:

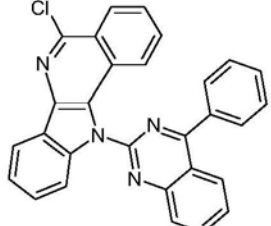
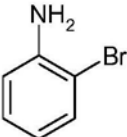
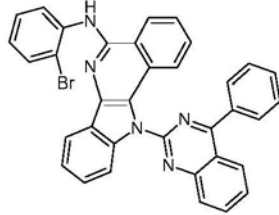
	反应物	产物	收率
[0235]			44%

[0236] f) (2-溴苯基)-[11-(2,6-二苯基咪唑啉-4-基)-11H-吲哚并[3,2c]异喹啉-5-基]胺

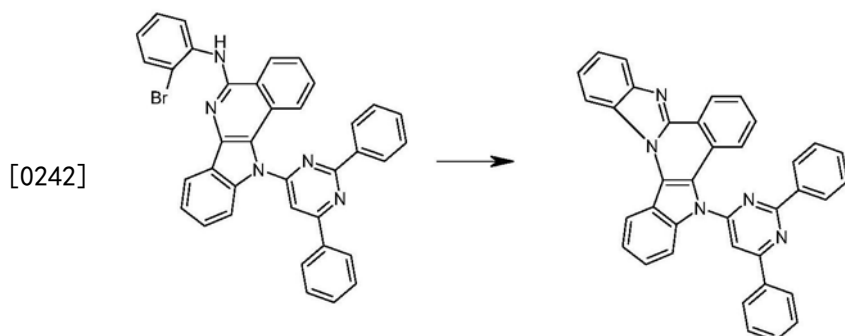


[0238] 在100ml的二甘醇二甲醚中,在160℃下在回流下加热38.8g (7.9mmol) 的5-氯-11-(2,6-二苯基咪唑啉-4-基)-11H-吲哚并[3,2c]异喹啉和7.3g (15.8mmol) 的2-溴苯胺持续3小时。冷却后,过滤出残留物。产量:8.2g (16mmol),理论值的90%。

[0239] 以下化合物可以类似方式制备:

	反应物 1	反应物 2	产物	收率
[0240]				68%

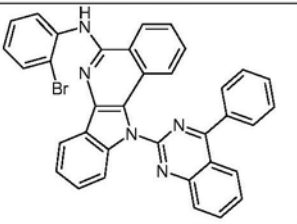
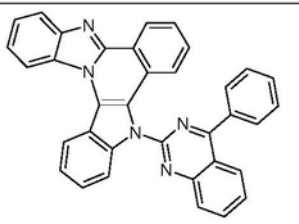
[0241] g) 环化



[0243] 在保护性气体下,将5.3g (8.7mmol) 的(2-溴苯基)-[11-(2,6-二苯基-咪唑啉-4-基)-11H-吲哚并[3,2-c]异喹啉-5-基]胺、1.8g (7.9mmol) 的三苯基膦、0.12g (0.5mmol) 的Pd(OAc)₂和3.6g (26mmol) 的NaCO₃悬浮在100ml的甲苯中。将反应混合物在回流下加热8小时。冷却后,分离有机相,用200ml水洗涤三次,然后浓缩至干。产物通过硅胶柱色谱法用甲

苯/庚烷 (2:2) 纯化,随后在高真空下升华。纯度为99.9%。产量:3.7g (6.9mmol),理论值的80%。

[0244] 以下化合物可以类似方式制备:

	反应物	产物	收率
[0245] 1g			67%

[0246] OLED的制造

[0247] 随后的实施例E1至E6 (参见表1) 呈现了本发明的材料在OLED中的用途。

[0248] 实施例E1-E6的预处理:在涂覆之前,对用厚度为50nm的结构化ITO (氧化锡铟) 涂覆的玻璃板用氧等离子体进行处理,然后用氩等离子体处理。这些等离子体处理过的玻璃板形成基底,在所述基底上施用OLED。

[0249] OLED大体上具有以下层结构:基底/空穴注入层 (HIL) /空穴传输层 (HTL) /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),且最后是阴极。阴极通过厚度为100nm的铝层形成。OLED的精确结构可在表1中见到。制造OLED所需的材料示于表2中。

[0250] 所有材料都通过在真空室中的热气相沉积施用。在这种情况下,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,所述发光掺杂剂通过共蒸发以特定的体积比例添加到一种或多种基质材料中。以诸如IC1:EG1:TER (50%:45%:5%) 的形式给出的细节在此是指材料IC1以50%的体积比例、EG1以45%的体积比例且TER以5%的体积比例存在于层中。类似地,电子传输层也可由两种材料的混合物组成。

[0251] 以标准方式表征OLED。电致发光光谱在1000cd/m²的亮度下确定,并由此计算CIE 1931x和y颜色坐标。

[0252] 本发明的混合物在OLED中的用途

[0253] 本发明的材料可用于磷光红色OLED中的发光层中。本发明化合物EG1至EG5可在实施例E1至E6中作为发光层中的基质材料使用。这些OLED的电致发光光谱的颜色坐标是CIE_x=0.67和CIE_y=0.33。因此,这些材料适用于红色OLED的发光层。另外,本发明的材料可成功地用于空穴阻挡层 (HBL) 中。这在实验E6中示出。同样在此,OLED的光谱的颜色坐标是CIE_x=0.67和CIE_y=0.33。

[0254] 表1:OLED的结构

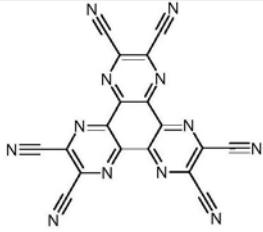
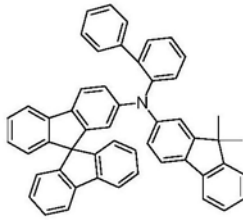
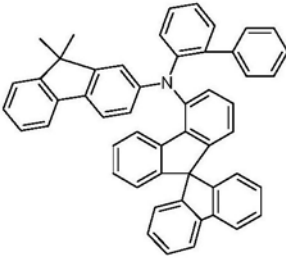
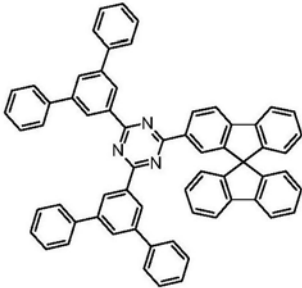
实施例	HIL 厚度	HTL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
[0255] E1	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	IC1:EG1:TER (50%:45%:5%)	---	ST2:LiQ (50%:50%)	---

[0256]

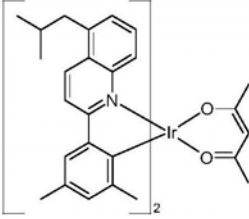
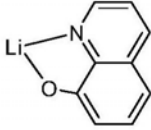
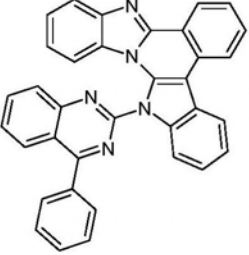
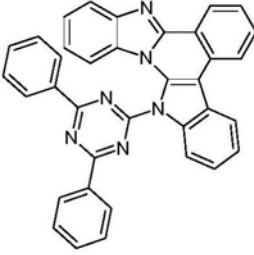
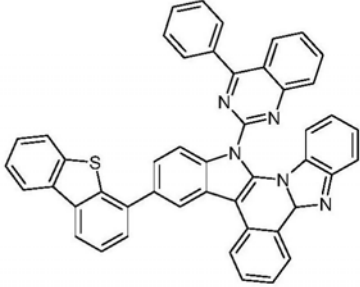
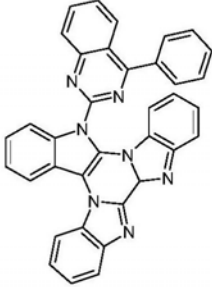
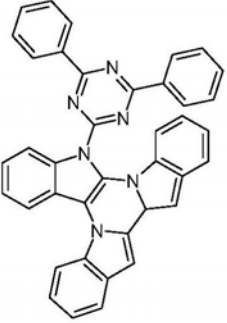

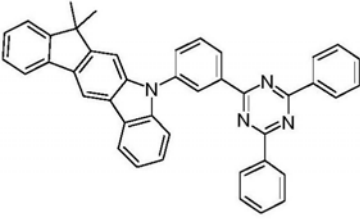
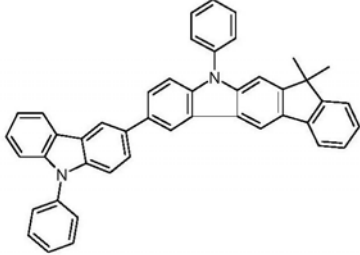
				40nm		35nm	
E2	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	IC2:EG2:TER (50%:45%:5%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E3	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	IC2:EG3:TER (50%:45%:5%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E4	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	IC2:EG4:TER (50%:45%:5%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E5	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG5:TER (95%:5%) 40nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 35nm	---
E6	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG5:TER (95%:5%) 40nm	EG2 5nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0257] 表2:用于OLED的材料的结构式

[0258]

	
HATCN	SpMA1
	
SpMA3	ST2

[0259]

	
<p>TER</p>	<p>LiQ</p>
	
<p>EG1</p>	<p>EG2</p>
	
<p>EG3</p>	<p>EG4</p>
	
<p>EG5</p>	<p>IC1</p>
	
<p>IC1</p>	<p>IC2</p>