



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113195500 A

(43) 申请公布日 2021.07.30

(21) 申请号 201980074527.X

阿梅尔·梅基奇

(22) 申请日 2019.11.11

(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

18206493.1 2018.11.15 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.

2021.05.12

C07D 495/04 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C07D 495/14 (2006.01)

PCT/EP2019/080844 2019.11.11

C07D 495/22 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C07D 491/14 (2006.01)

W02020/099307 DE 2020.05.22

C07D 487/14 (2006.01)

(71) 申请人 默克专利有限公司

C07D 519/00 (2006.01)

地址 德国达姆施塔特

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

(72) 发明人 阿米尔·帕勒姆

H01L 51/50 (2006.01)

克里斯蒂安·艾克霍夫

鲁文·林格 詹斯·凯泽

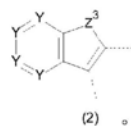
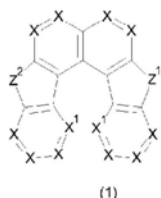
权利要求书7页 说明书106页

(54) 发明名称

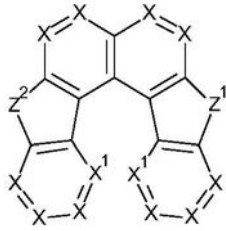
用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及适合用于电子器件中的式(1)的化合物以及电子器件,尤其是包含这些化合物的有机电致发光器件。X在每次出现时相同或不同地为CR或N,或两个相邻的X代表下式(2)的基团,其中,虚线键表示该基团在式(1)中的结合,条件是:式(1)的化合物包含一个或两个式(2)的基团;X¹在每次出现时相同或不同地为CR或N;Y在每次出现时相同或不同地为CR或N;Z¹、Z²、Z³在每次出现时相同或不同地为O、S、N-Ar或CR₂



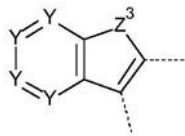
1. 根据式(1)的化合物,



式(1)

其中,针对所使用的符号适用的是:

X在每次出现时相同或不同地为CR或N,或两个相邻的X代表下式(2)的基团,



式(2)

其中,虚线键表示所述基团在所述式(1)中的结合,条件是:

所述式(1)的化合物包含一个或两个所述式(2)的基团;

X^1 在每次出现时相同或不同地为CR或N;

Y在每次出现时相同或不同地为CR或N;

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 在每次出现时相同或不同地为O、S、N-Ar或 CR_2 ;

Ar在每次出现时相同或不同地为具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其能够用一个或多个残基R取代;

R在每次出现时相同或不同地为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C原子的直链烷基、或具有2至20个C原子的烯基或炔基、或具有3至20个C原子的支链或环状烷基,其中,烷基、烯基或炔基分别能够用一个或多个残基R¹取代,其中,一个或多个不相邻的CH₂基团能够被Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S或CONR¹替代,或具有5至60个芳族环原子、优选具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其分别能够被一个或多个残基R¹取代;在此,两个残基R也能够彼此形成脂族的、杂脂族的、芳族或杂芳族的环体系;

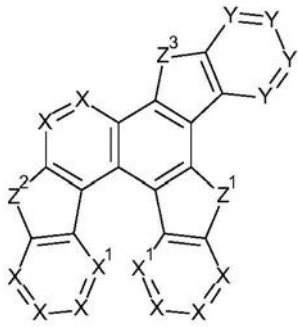
Ar'在每次出现时相同或不同地为具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系,其能够被一个或多个残基R¹取代;

R¹在每次出现时相同或不同地为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C原子的直链烷基、或具有2至20个C原子的烯基或炔基、或具有3至20个C原子的支链或环状烷基,其中,烷基、烯基或炔基分别能够用一个或多个残基R²取代,其中,一个或多个不相邻的CH₂基团能够被Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S或CONR²替代,并且其中,烷基、烯基或炔基中的一个或多个H原子能够被D、F、Cl、Br、I或CN替代,或具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其各自能够被一个或多个残基R²取代;在此,两个或更多个残基R¹能够彼此形成脂族的环体系;

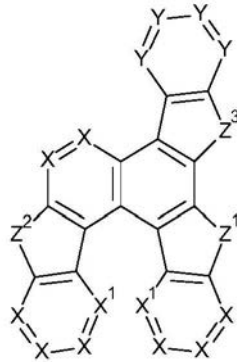
R²在每次出现时相同或不同地为H、D、F、CN或具有1至20个C原子的脂族的、芳族或杂芳

族的有机残基,特别是烃残基,其中,一个或多个H原子也能够被F替代。

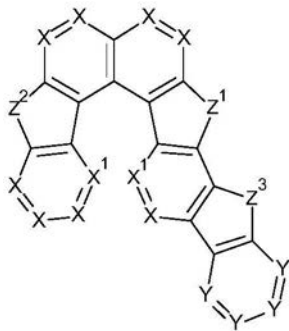
2. 根据权利要求1所述的化合物,其选自式(3)至(8)的化合物,



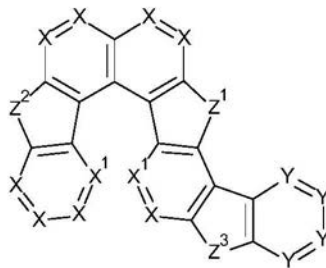
式(3)



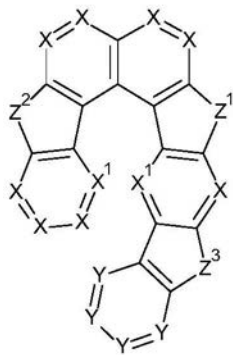
式(4)



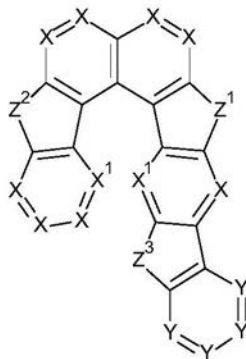
式(5)



式(6)



式(7)

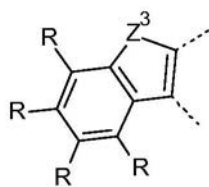


式(8)

其中,使用的符号具有权利要求1中所述的含义。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于,所述化合物含有恰好一个所述式(2)的基团。

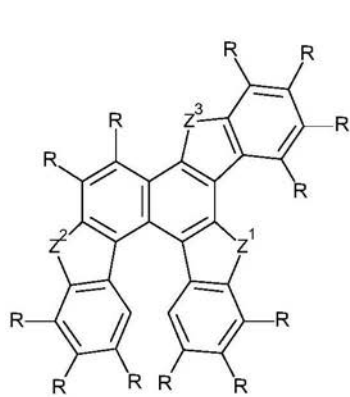
4. 根据权利要求1至3中任一项或多项所述的化合物,其特征在于,所述式(2)的基团代表式(2a)的基团,



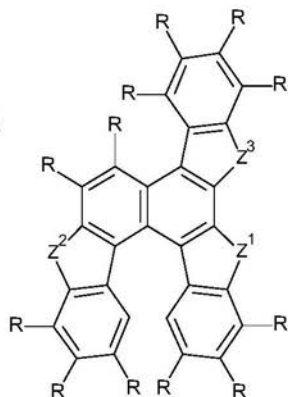
式(2a)

其中,使用的符号具有权利要求1中所述的含义,并且残基R不彼此形成芳族或杂芳族的环体系。

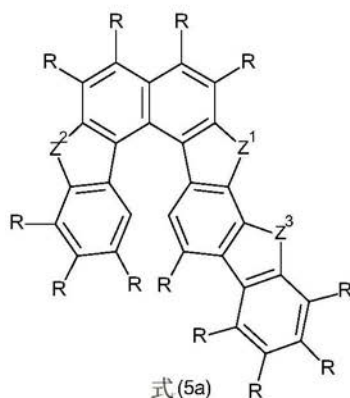
5. 根据权利要求1至4中任一项或多项所述的化合物,其选自式(3a)至(8a)的结构,



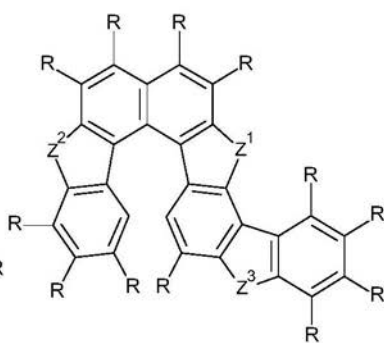
式(3a)



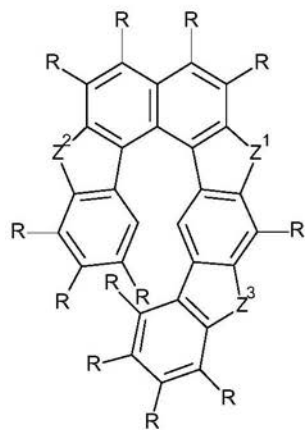
式(4a)



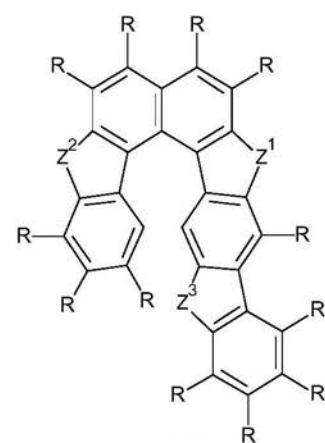
式(5a)



式(6a)



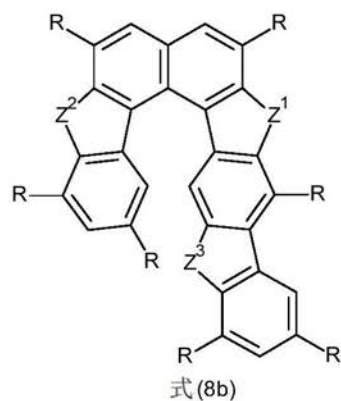
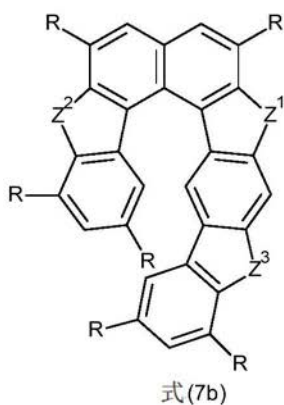
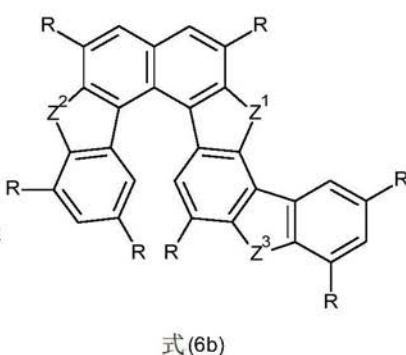
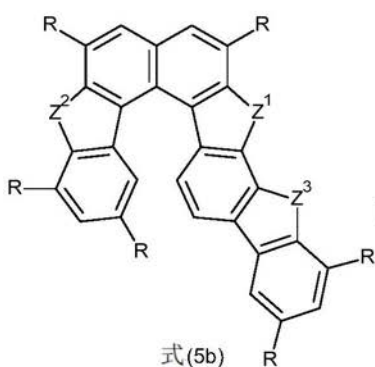
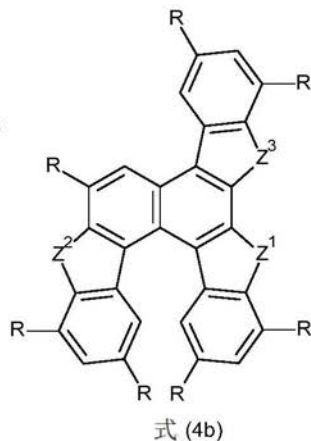
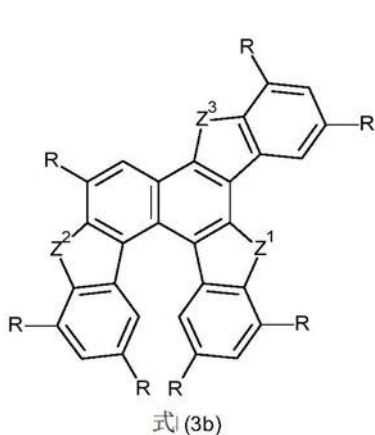
式(7a)



式(8a)

其中,使用的符号具有权利要求1中所述的含义。

6. 根据权利要求1至5中任一项或多项所述的化合物,其选自式(3b)至(8b)的结构,

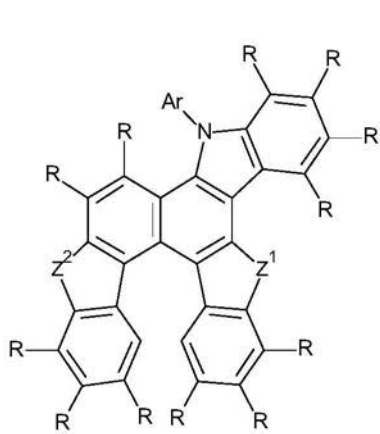


其中,使用的符号具有权利要求1中所述的含义。

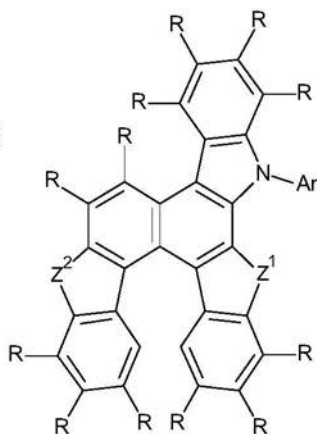
7. 根据权利要求1至6中任一项或多项所述的化合物,其特征在于, Z^1 和 Z^2 被选择为相同。

8. 根据权利要求1至7中任一项或多项所述的化合物,其特征在于,符号 Z^1 、 Z^2 和/或 Z^3 中的至少一个代表N-Ar。

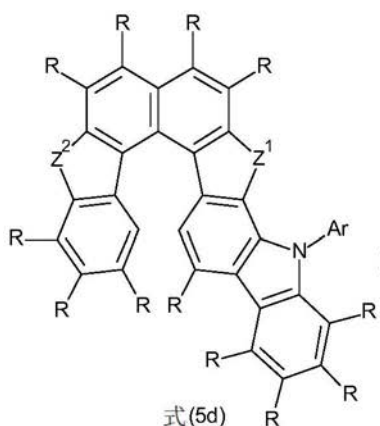
9. 根据权利要求1至8中任一项或多项所述的化合物,其选自式(3d)至(8d)的结构,



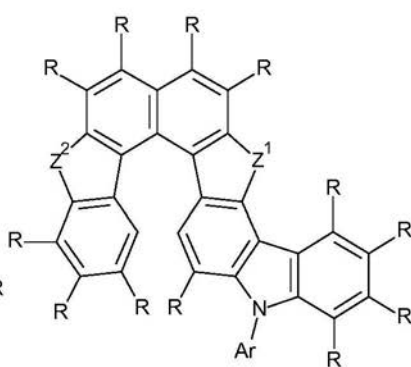
式(3d)



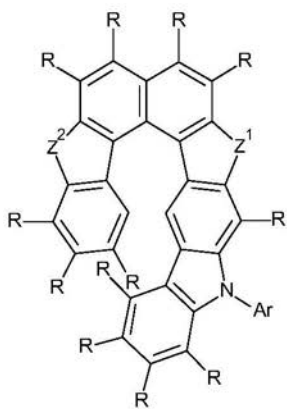
式(4d)



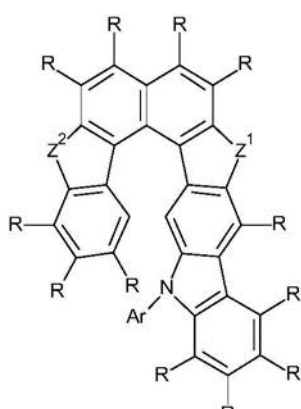
式(5d)



式(6d)



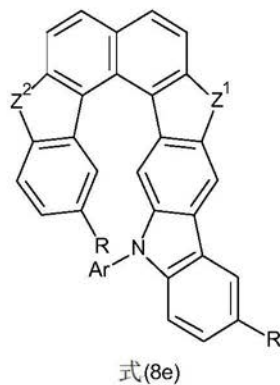
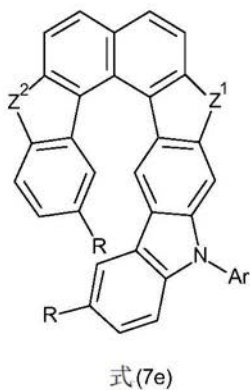
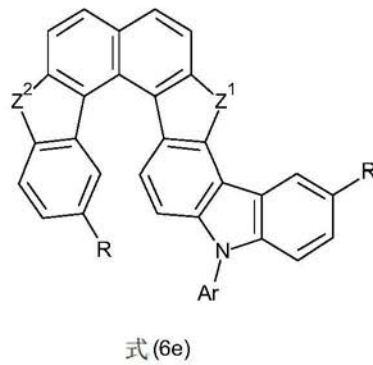
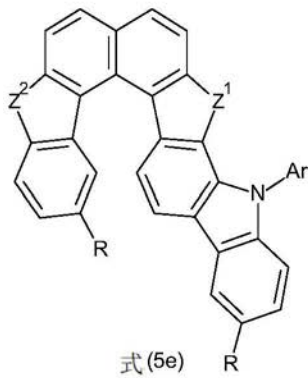
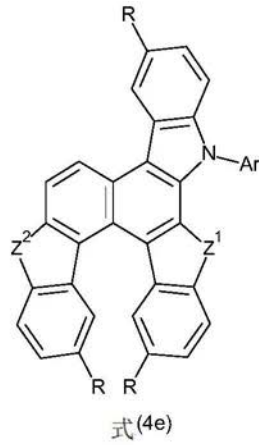
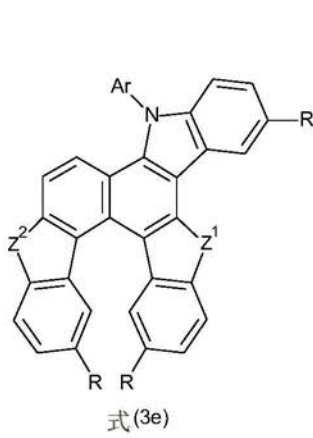
式(7d)



式(8d)

其中,使用的符号具有权利要求1中所述的含义。

10. 根据权利要求1至9中任一项或多项所述的化合物,其选自式(3e)至(8e)的结构,



其中,使用的符号具有权利要求1中所述的含义。

11. 一种制剂,其含有至少一种根据权利要求1至10中任一项或多项所述的化合物和至少另一种化合物和/或溶剂。

12. 根据权利要求1至10中任一项或多项所述的化合物在电子器件中的用途。

13. 一种电子器件,其含有至少一种根据权利要求1至10中任一项或多项所述的化合物。

14. 根据权利要求13所述的电子器件,其中,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10中任一项或多项所述的化合物在发光层中用作针对磷光发光体的或针对显示TADF的发光体的基体材料,和/或在发光层中用作荧光发光体,和/或用在电子传输层中和/或空穴阻挡层中和/或空穴传输层中和/或激子阻挡层中。

15. 根据权利要求14所述的电子器件,其特征在于,根据权利要求1至10中任一项或多

项所述的化合物与另一种基体材料组合用作针对磷光发光体的基体材料,其中,所述另一种基体材料选自自由双咪唑、桥连咪唑、三芳基胺、二苯并咪喃-咪唑衍生物、二苯并咪喃-胺衍生物、咪唑胺、茚并咪唑和吲哚并咪唑组成的组。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及应用于电子器件中的材料以及电子器件,特别是包含这些材料的有机电致发光器件。

背景技术

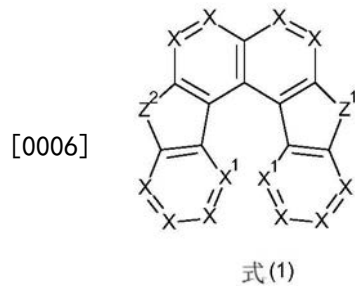
[0002] 在有机电致发光器件(OLED)中,经常使用磷光有机金属络合物作为发光材料。通常,在OLED中、尤其是也在表现出三重态发光(磷光)的OLED中仍然存在改进需求,尤其是在例如效率、工作电压和使用寿命方面。磷光OLED的特性不仅由所使用的三重态发光体所决定。而且,在此所使用的其他材料如基体材料也尤其重要。因此,对这些材料的改进也能够导致对OLED特性的改进。

发明内容

[0003] 本发明的任务是提供一种化合物,其适用于OLED中使用,尤其是用作针对磷光发光体的基体材料,但也用作电子传输材料、空穴阻挡材料、空穴传输材料、电子阻挡材料或用作发荧光的发光体。本发明的另一任务是提供用于有机电致发光器件的另外的有机半导体,以便因此使本领域技术人员对于生产OLED的材料能够实现更多的选择可能性。

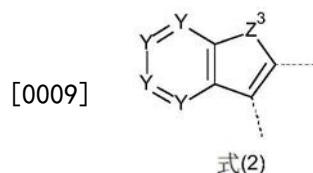
[0004] 令人惊讶地发现,以下将更详细描述某些化合物解决了这些任务,并且良好地适用于OLED中。在此,使得OLED尤其是具有长使用寿命、高效率和低工作电压。因此,这些化合物以及包含此类化合物的电子器件、尤其是有机电致发光器件是本发明的主题。

[0005] 本发明的主题是根据式(1)的化合物,



[0007] 其中,针对所使用的符号适用的是:

[0008] X在每次出现时相同或不同地为CR或N,或两个相邻的X代表下式(2)的基团,



[0010] 其中,虚线键表示该基团在式(1)中的结合,条件是:式(1)的化合物包含一个或两个式(2)的基团;

[0011] X^1 在每次出现时相同或不同地为CR或N;

[0012] Y在每次出现时相同或不同地为CR或N;

[0013] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 在每次出现时相同或不同地为O、S、N-Ar或 CR_2 ;

[0014] Ar在每次出现时相同或不同地为具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其能够用一个或多个残基R取代;

[0015] R在每次出现时相同或不同地为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C原子的直链烷基、或具有2至20个C原子的烯基或炔基、或具有3至20个C原子的支链烷基或环状烷基,其中,烷基、烯基或炔基分别能够用一个或多个残基R¹取代,其中,一个或多个不相邻的CH₂基团能够被Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S或CONR¹替代,或具有5至60个芳族环原子、优选具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其分别能够被一个或多个残基R¹取代;在此,两个残基R也能够彼此形成脂族的、杂脂族、芳族或杂芳族的环体系;

[0016] Ar'在每次出现时相同或不同地为具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其能够被一个或多个残基R¹取代;

[0017] R¹在每次出现时相同或不同地为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C原子的直链烷基、或具有2至20个C原子的烯基或炔基、或具有3至20个C原子的支链或环状烷基,其中,烷基、烯基或炔基分别能够用一个或多个残基R²取代,其中,一个或多个不相邻的CH₂基团能够被Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S或CONR²替代,并且其中,烷基、烯基或炔基中的一个或多个H原子能够被D、F、Cl、Br、I或CN替代,或具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其分别能够被一个或多个残基R²取代;在此,两个或更多个残基R¹能够彼此形成脂族的环体系;

[0018] R²在每次出现时相同或不同地为H、D、F、CN或具有1至20个C原子的脂族的、芳族或杂芳族的有机残基,尤其是烃残基,其中,一个或多个H原子也能够被F替代。

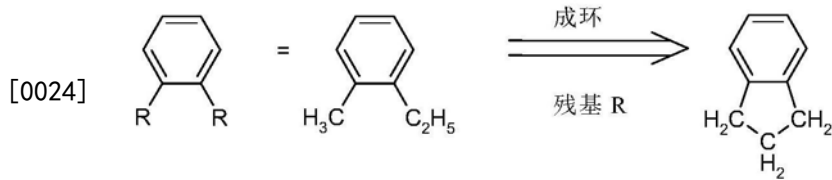
[0019] 本发明意义上的芳基基团包含6至40个C原子;本发明意义上的杂芳基基团包含2至40个C原子和至少一个杂原子,条件是:C原子和杂原子的总和至少为5。杂原子优选选自:N、O和/或S。在此,芳基基团或者说杂芳基基团要么被理解为简单的芳族环,即苯,或者说简单的杂芳环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,要么被理解为稠合(稠合化)的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。相反,通过单键彼此结合的芳族化合物,例如联苯,不被称为芳基或杂芳基基团,而是被称为芳族的环体系。

[0020] 本发明意义上的芳族的环体系在环体系中含有6至60个C原子,优选6至40个C原子。本发明意义上的杂芳族的环体系在环体系中含有2至60个C原子,优选2至40个C原子和至少一个杂原子,条件是:C原子和杂原子的总和至少为5。杂原子优选选自:N、O和/或S。本发明意义上的芳族的或杂芳族的环体系应理解为不一定仅包含芳基或杂芳基基团的体系,而是其中多个芳基或杂芳基基团能够通过非芳族单元如C、N或O原子连接。同样,其应理解为其中两个或更多个芳基或杂芳基基团彼此直接结合的体系,例如联苯、三联苯、联吡啶或苯基吡啶。因此例如,诸如茛、9,9'-螺二茛、9,9'-二芳基茛、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯等体系应理解为本发明意义上的芳族的环体系,并且同样还有其中两个或更多个芳基基团例如通过短烷基连接的体系。优选的芳族或杂芳族的环体系是简单的芳基基团或杂芳基基团以及其中两个或更多个芳基基团或杂芳基基团彼此直接结合的基团,例如联苯或联吡啶,以及茛或螺二茛。

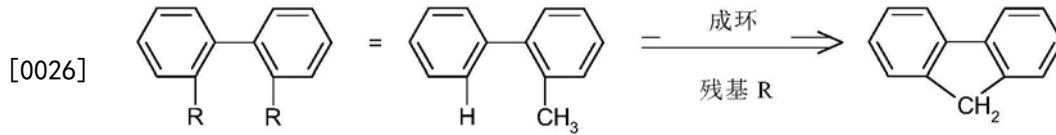
[0021] 在本发明的范围内,能够含有1至40个C原子并且其中各个H原子或CH₂基团也能够被上述基团取代的脂族烃残基或烷基基团或烯基基团或炔基基团优选被理解为如下残基:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、新戊基、环戊基、正己基、新己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。具有1至40个C原子的烷氧基基团OR¹优选理解为甲氧基、三氟甲氧基、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C原子的硫代烷基基团SR¹尤其理解为甲硫基、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、乙烯基硫基、丙烯基硫基、丁烯基硫基、戊烯基硫基、环戊烯基硫基、己烯基硫基、环己烯基硫基、庚烯基硫基、环庚烯基硫基、辛烯基硫基、环辛烯基硫基、乙炔基硫基、丙炔基硫基、丁炔基硫基、戊炔基硫基、己炔基硫基、庚炔基硫基或辛炔基硫基。通常,根据本发明的烷基、烷氧基或硫代烷基基团能够是直链、支链或环状的,其中,一个或多个不相邻的CH₂基团能够被上述基团替代;此外,一个或多个H原子也能够被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂替代,优选被F、Cl或CN替代,特别优选被F或CN替代。

[0022] 对于具有5-60个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其还分别能够被上述残基R²或烃残基取代并且其能够经由芳族或杂芳族化合物上的任意位置结合,所述芳族或杂芳族的环体系应尤其理解为衍生自如下的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苝、蒾、花、茈萸、并四苯、并五苯、苯并苝、联苯、联苯撑、三联苯、三亚苯、茛、螺二茛、二氢菲、二氢苝、四氢苝、顺式或反式茛并茛、顺式或反式茛并喹啉、顺式或反式喹啉并喹啉、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、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、三亚吡嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂苝、2,3-二氮杂苝、1,6-二氮杂苝、1,8-二氮杂苝、4,5-二氮杂苝、4,5,9,10-四氮杂花、吡嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、茈萸环(fluorubine)、萘啶、氮杂喹啉、苯并喹啉、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑或从这些体系的组合衍生的基团。

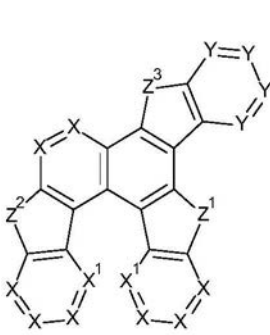
[0023] 在本说明书的范围内,两个或更多个残基能够彼此形成脂族环的表述尤其应理解为:两个残基通过化学键彼此结合,同时形式上消除两个氢原子。这通过以下方案来阐明:



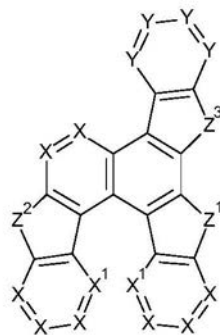
[0025] 但是此外,上述表述也应被理解为:在两个残基之一代表氢的情况下,第二个残基键合在键合有氢原子的位置上并形成环。这将通过以下方案来阐明:



[0027] 根据式(2)的基团的键合位置而定,得到不同的异构体,这些异构体在下面由式(3)至(8)表示,

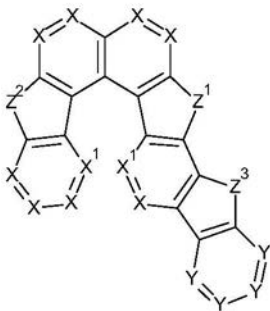


式(3)

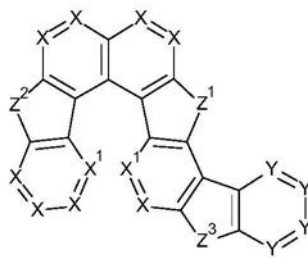


式(4)

[0028]

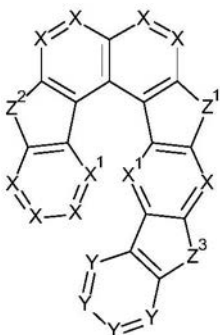


式(5)

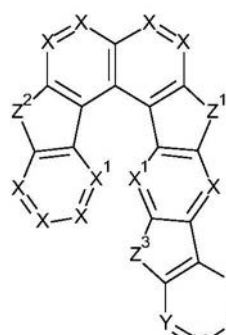


式(6)

[0029]



式(7)



式(8)

[0030] 其中,使用的符号具有上述的含义。

[0031] 在本发明的一种优选实施方案中,式(1)的化合物含有恰好一个式(2)的基团。

[0032] 在本发明的一种优选实施方案中,在式(1)和式(3)至(8)中,符号 X^1 代表CH。

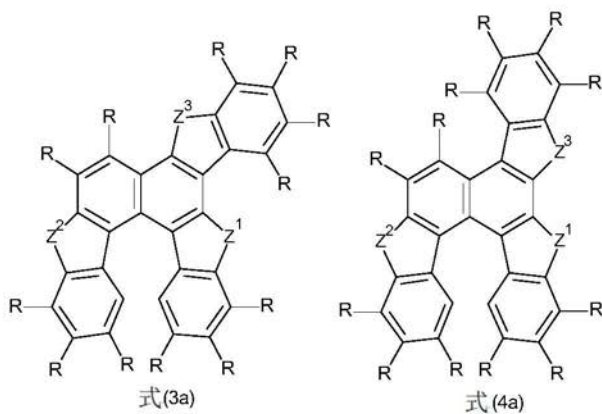
[0033] 在本发明的一种优选实施方案中,在式(2)的基团中最多一个符号Y代表N,而其他符号Y相同或不同地代表CR。特别优选地,式(2)中的所有符号Y代表CR。在此,Y上的残基R优选不彼此形成芳族或杂芳族的环体系。于是,式(2)的基团为下式(2a)的基团,



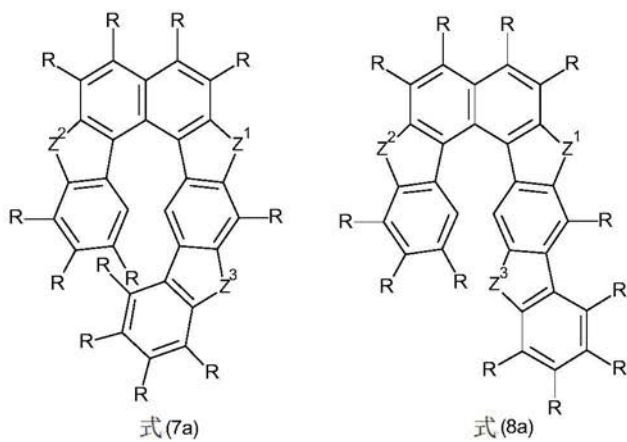
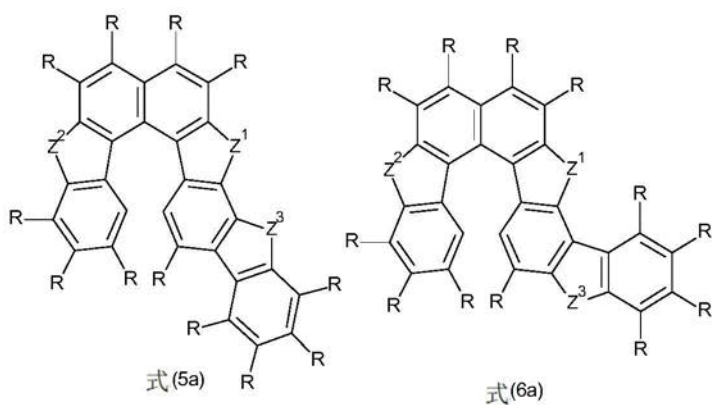
[0035] 其中,所用符号具有上述含义,并且残基R优选不彼此形成芳族或杂芳族的环体系。

[0036] 在本发明的又一优选实施方案中,最多两个符号X代表N,特别优选地是最多一个符号X。非常特别优选地,不代表式(2)的基团的符号X在每次出现时相同或不同地代表CR。在本发明的一种特别优选的实施方案中,符号Y在每次出现时相同或不同地代表CR,从而优选是式(2a)的基团,而不代表式(2)基团的符号X在每次出现时相同或不同地代表CR,并且符号 X^1 代表CH。

[0037] 因此,优选的是下式(3a)至(8a)的结构,

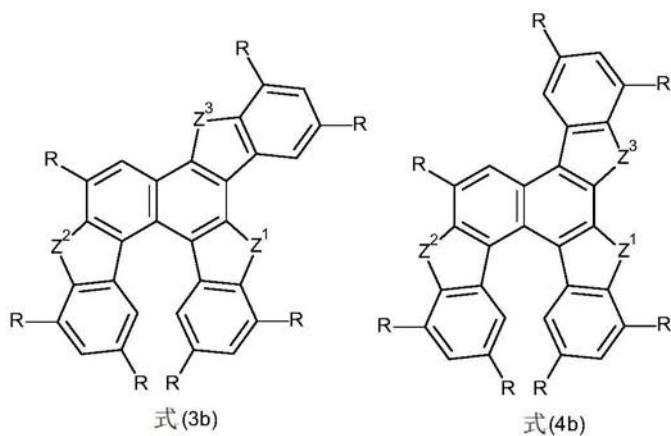


[0038]

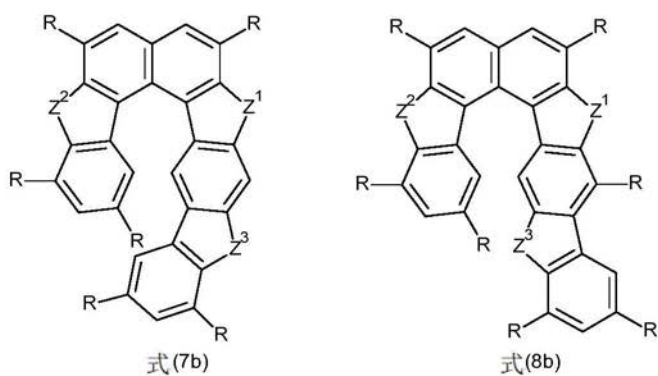
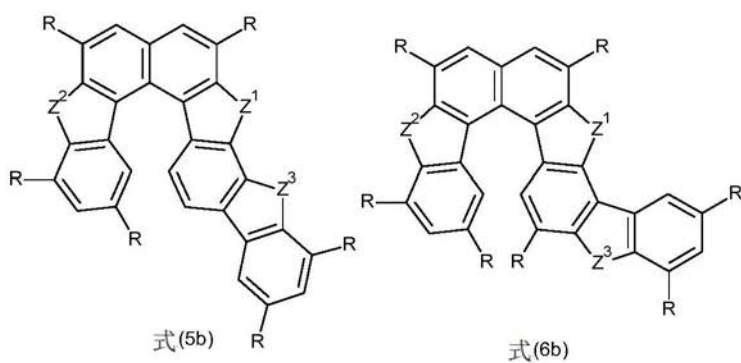


[0039] 其中,使用的符号具有上述的含义。

[0040] 特别优选的是下式(3b)至(8b)的结构,



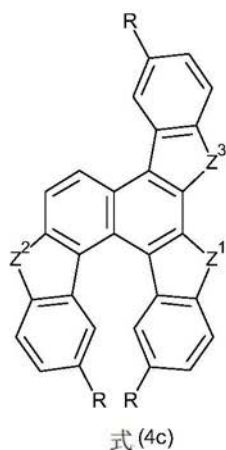
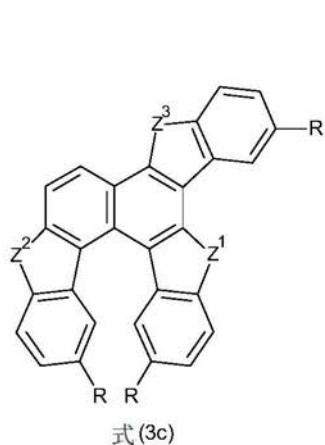
[0041]



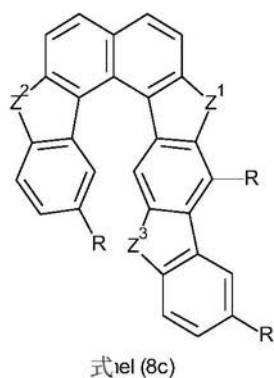
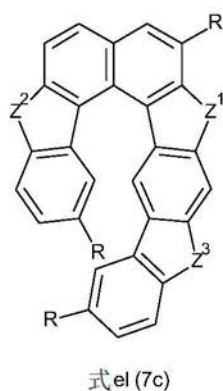
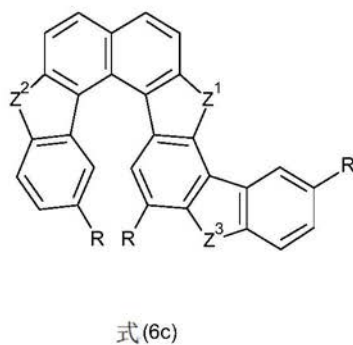
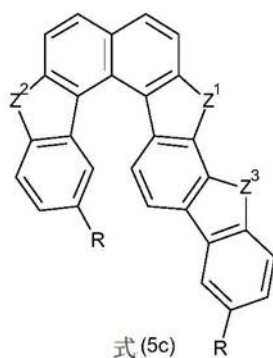
[0042] 其中,使用的符号具有上述的含义。

[0043] 在本发明的一种优选实施方案中,在式(1)的化合物或上面和下面列出的优选结构中,总共最多三个残基R、特别优选最多两个残基R并且非常特别优选最多一个残基R代表氢以外的基团。

[0044] 非常特别优选的是下式(3c)至(8c)的结构,



[0045]



[0046] 其中使用的符号具有上述的含义。

[0047] 特别优选的是式(3b)和(4b)或(3c)和(4c)的结构。

[0048] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 彼此独立地选自：由O、S、N-Ar和 CR_2 组成的组，优选地选自：由O、S和N-Ar组成的组。在此， Z^1 、 Z^2 和 Z^3 的合适组合是下表中列出的组合，其中，对于式(1)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)、(7a)、(8a)、(3b)、(4b)、(5b)、(6b)、(7b)、(8b)、(3c)、(4c)、(5c)、(6c)、(7c)和(8c)的其中每个结构，能够使用这些组合中的每一个：

[0049]

Z ¹	Z ²	Z ³
O	O	O
O	O	S
O	O	N-Ar
O	O	CR ₂
O	S	O
O	S	S
O	S	N-Ar
O	S	CR ₂
O	N-Ar	O
O	N-Ar	S
O	N-Ar	N-Ar
O	N-Ar	CR ₂
O	CR ₂	O
O	CR ₂	S
O	CR ₂	N-Ar
O	CR ₂	CR ₂
S	O	O
S	O	S
S	O	N-Ar
S	O	CR ₂
S	S	O
S	S	S
S	S	N-Ar
S	S	CR ₂
S	N-Ar	O
S	N-Ar	S
S	N-Ar	N-Ar
S	N-Ar	CR ₂

[0050]

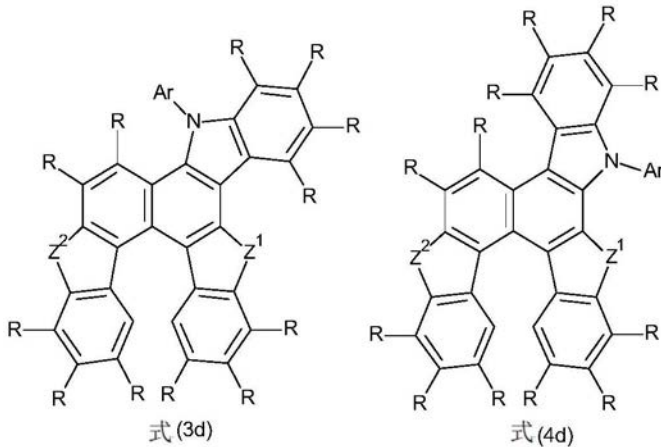
S	CR ₂	O
S	CR ₂	S
S	CR ₂	N-Ar
S	CR ₂	CR ₂
N-Ar	O	O
N-Ar	O	S
N-Ar	O	N-Ar
N-Ar	O	CR ₂
N-Ar	S	O
N-Ar	S	S
N-Ar	S	N-Ar
N-Ar	S	CR ₂
N-Ar	N-Ar	O
N-Ar	N-Ar	S
N-Ar	N-Ar	N-Ar
N-Ar	N-Ar	CR ₂
N-Ar	CR ₂	O
N-Ar	CR ₂	S
N-Ar	CR ₂	N-Ar
N-Ar	CR ₂	CR ₂
CR ₂	O	O
CR ₂	O	S
CR ₂	O	N-Ar
CR ₂	O	CR ₂
CR ₂	S	O
CR ₂	S	S
CR ₂	S	N-Ar
CR ₂	S	CR ₂
CR ₂	N-Ar	O
CR ₂	N-Ar	S
CR ₂	N-Ar	N-Ar
CR ₂	N-Ar	CR ₂
CR ₂	CR ₂	O
CR ₂	CR ₂	S

[0051]

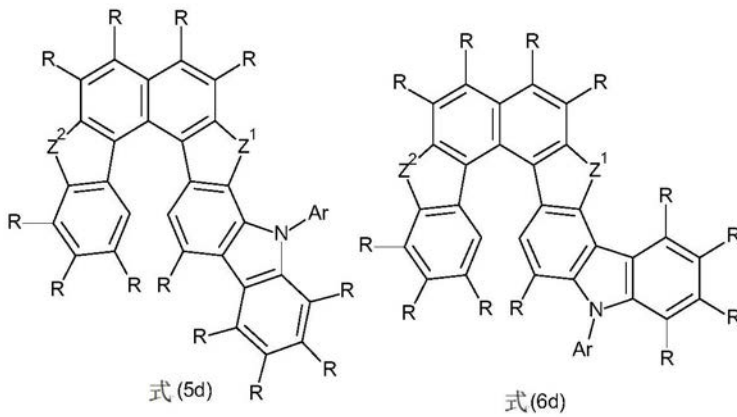
CR ₂	CR ₂	N-Ar
CR ₂	CR ₂	CR ₂

[0052] 在本发明的一种实施方案中, Z^1 和 Z^2 被选择为相同。在此, 优选的是, Z^1 和 $Z^2 = 0$ 或 Z^1 和 $Z^2 = S$ 并且同时 $Z^3 = NAr$ 。在本发明的另一种实施方案中, 符号 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 中的两个代表 NAr , 而符号中的第三个代表 S 。

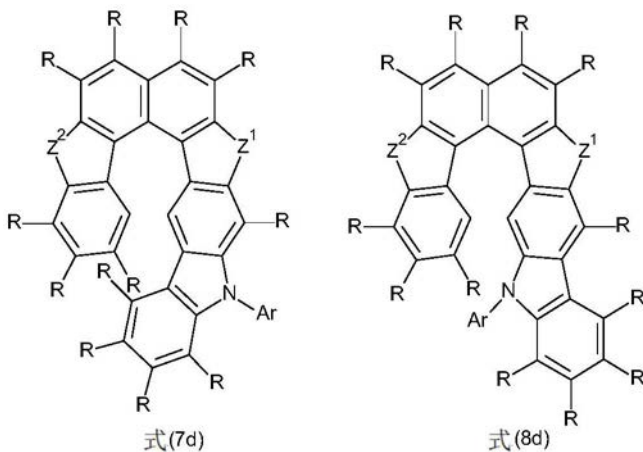
[0053] 如果根据本发明的化合物用作磷光发光体的基体材料, 则优选的是, 符号 Z^1 、 Z^2 和/或 Z^3 中的至少一个代表 $N-Ar$ 。在这种情况下, 特别优选的是, Z^3 代表 $N-Ar$ 。因此, 特别优选的是下式 (3d) 至 (8d) 的化合物,



[0054]

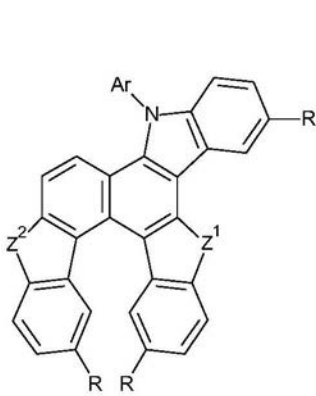


[0055]

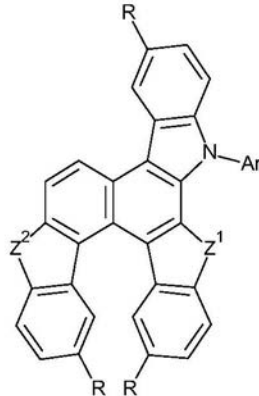


[0056] 其中使用的符号具有上述的含义。

[0057] 非常特别优选的是下式(3e)至(8e)的结构,

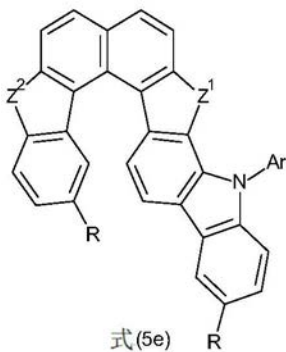


式(3e)

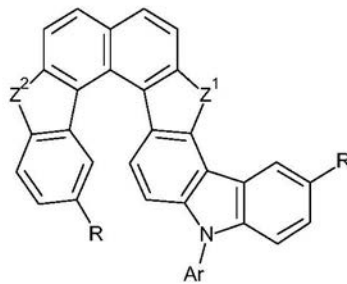


式(4e)

[0058]

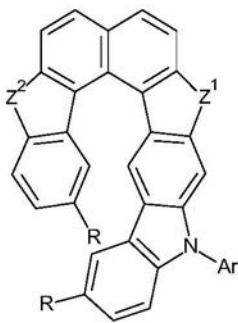


式(5e)

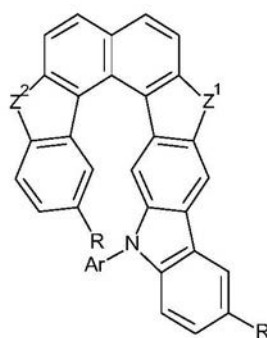


式(6e)

[0059]



式(7e)



式(8e)

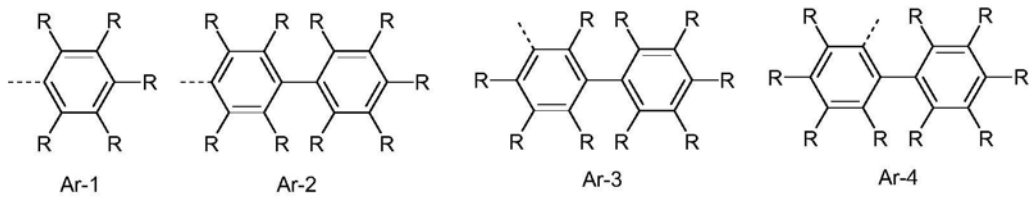
[0060] 其中使用的符号具有上述的含义。

[0061] 下面描述优选的取代基Ar、R、Ar'、R¹和R²。在本发明的一种特别优选的实施方案中,以下对于Ar、R、Ar'、R¹和R²所述的优选方案同时出现,并且适用于式(1)的结构以及上面列出的所有优选实施方案。

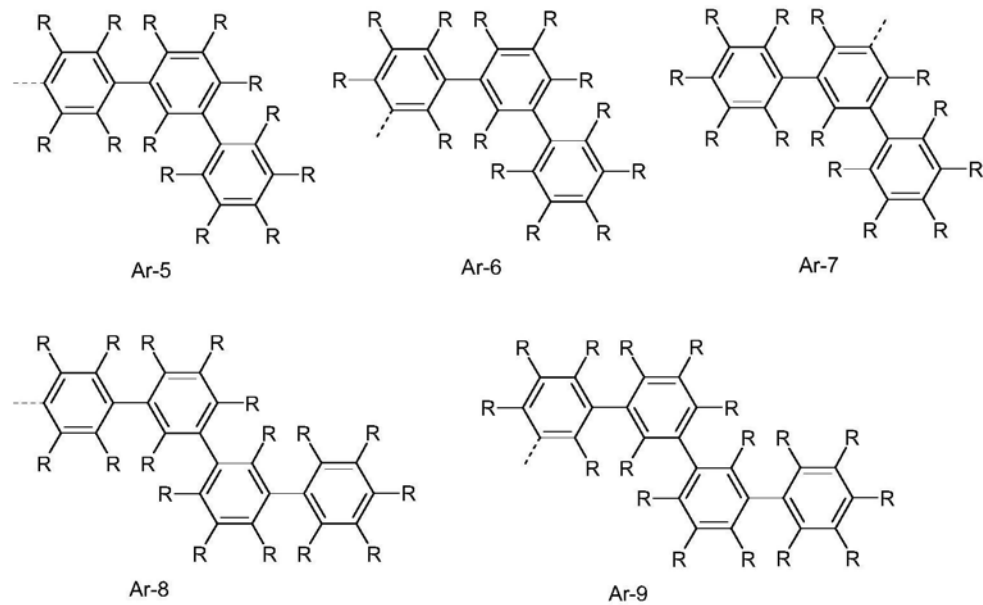
[0062] 在本发明的一种优选的实施方案中,Ar在每次出现时相同或不同地为具有6至30个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其能够用一个或多个残基R取代,其中,残基R优选为非芳族的残基。特别优选地,Ar在每次出现时相同或相同地为具有6至24个芳族环原子的、尤其是具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其能够被一个或多个、优选为非芳族的残基R取代。如果Ar代表杂芳基,尤其是代表三嗪、嘧啶、喹唑啉或咪唑,则该杂芳基上的芳族或杂芳族取代基R也可以是优选的。此外可以优选的是,Ar被基团N(Ar')₂取代,从而使得取代基Ar总体上表示三芳基胺或三杂芳基胺基团。

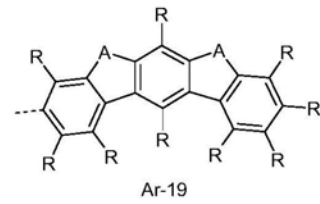
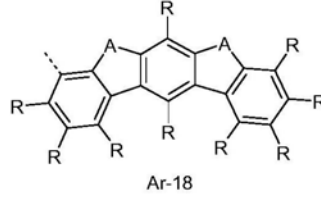
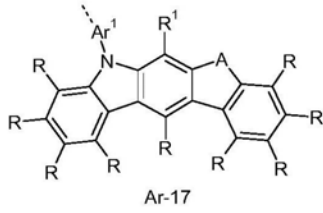
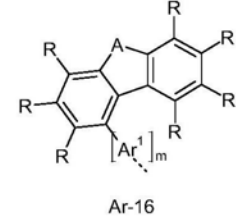
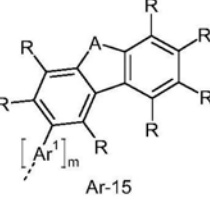
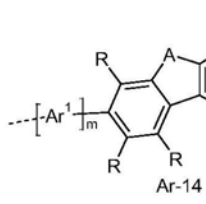
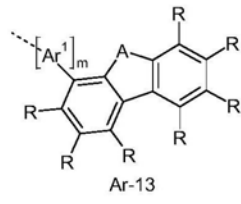
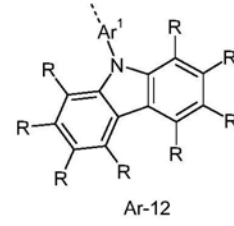
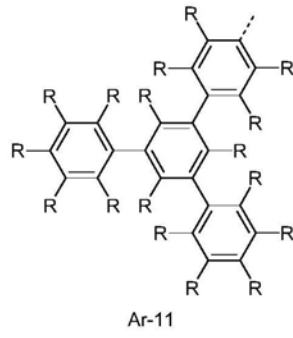
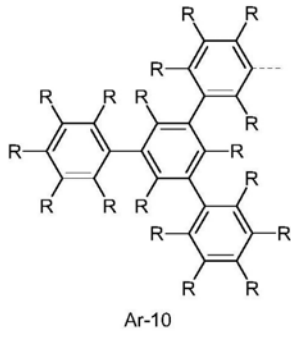
[0063] 合适的芳族或杂芳族的环体系Ar在每次出现时相同或不同地选自：苯基；联苯，尤其是邻、间或对联苯；三联苯，尤其是邻、间、对或支链的三联苯；四联苯，尤其是邻、间、对或支链的四联苯；茚，其能够经由1、2、3或4位结合；螺二茚，其能够经由1、2、3或4位结合；萘，其能够经由1或2位结合；吲哚；苯并呋喃；苯并噻吩、咪唑，其能够经由1、2、3或4位结合；二苯并呋喃，其能够经由1、2、3或4位结合；二苯并噻吩，其能够经由1、2、3或4位结合；茚并咪唑；吲哚并咪唑；吡啶；嘧啶；吡嗪；哒嗪；三嗪；喹啉；喹唑啉；苯并咪唑；菲；三亚苯；或这些基团中的两个或三个的组合，它们分别能够用一个或多个残基R、优选非芳族残基R取代。如果Ar代表杂芳基、尤其是三嗪、嘧啶或喹唑啉，则在该杂芳基上的芳族或杂芳族残基R也可以是优选的。

[0064] 在此，Ar优选地在每次出现时相同或不同地选自以下式Ar-1至Ar-81的基团，

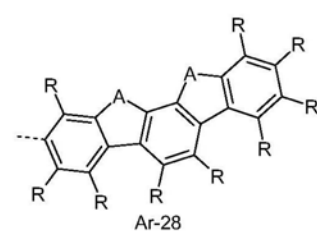
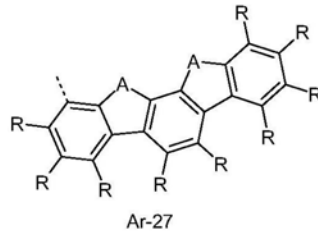
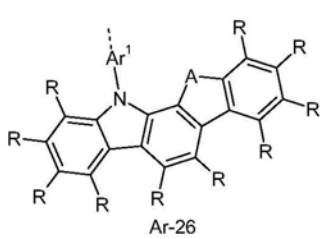
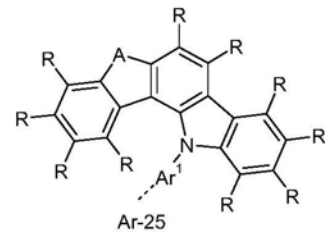
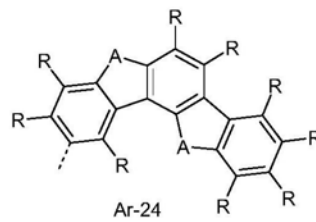
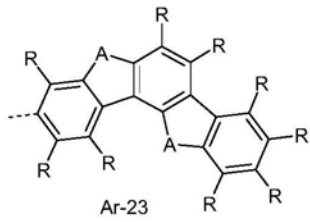
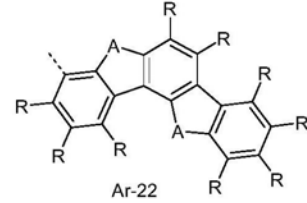
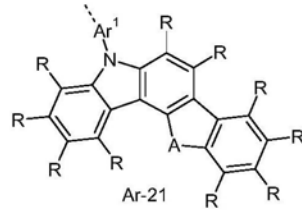
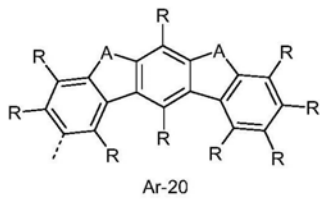


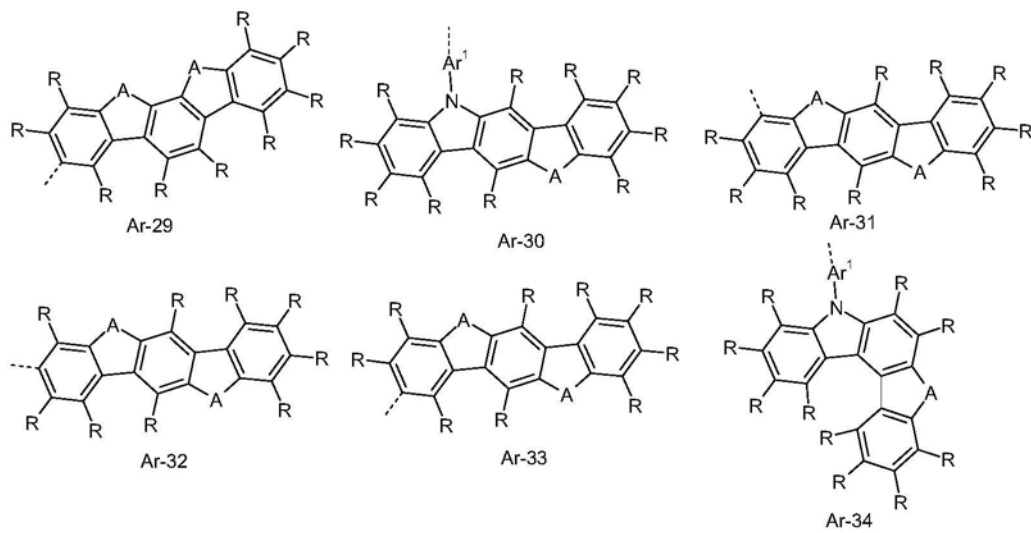
[0065]



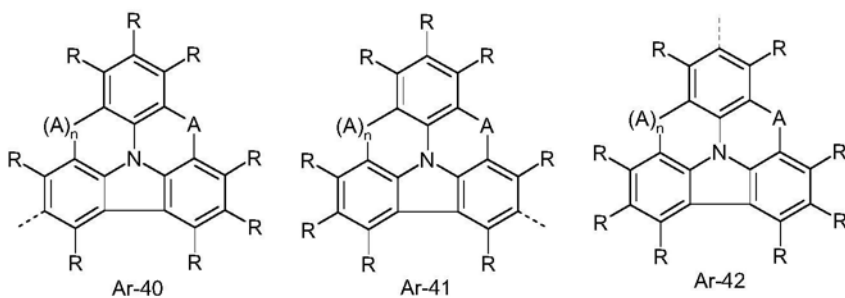
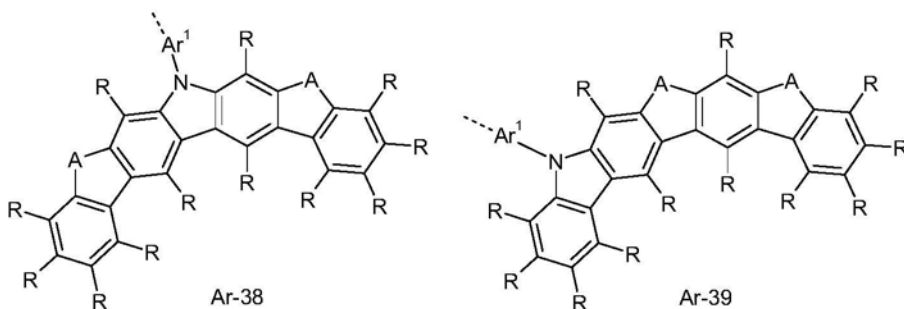
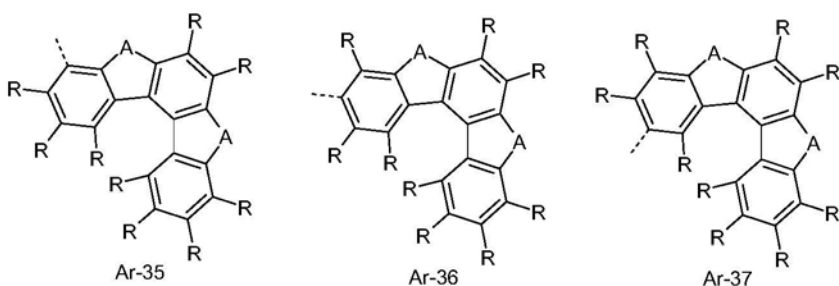


[0066]

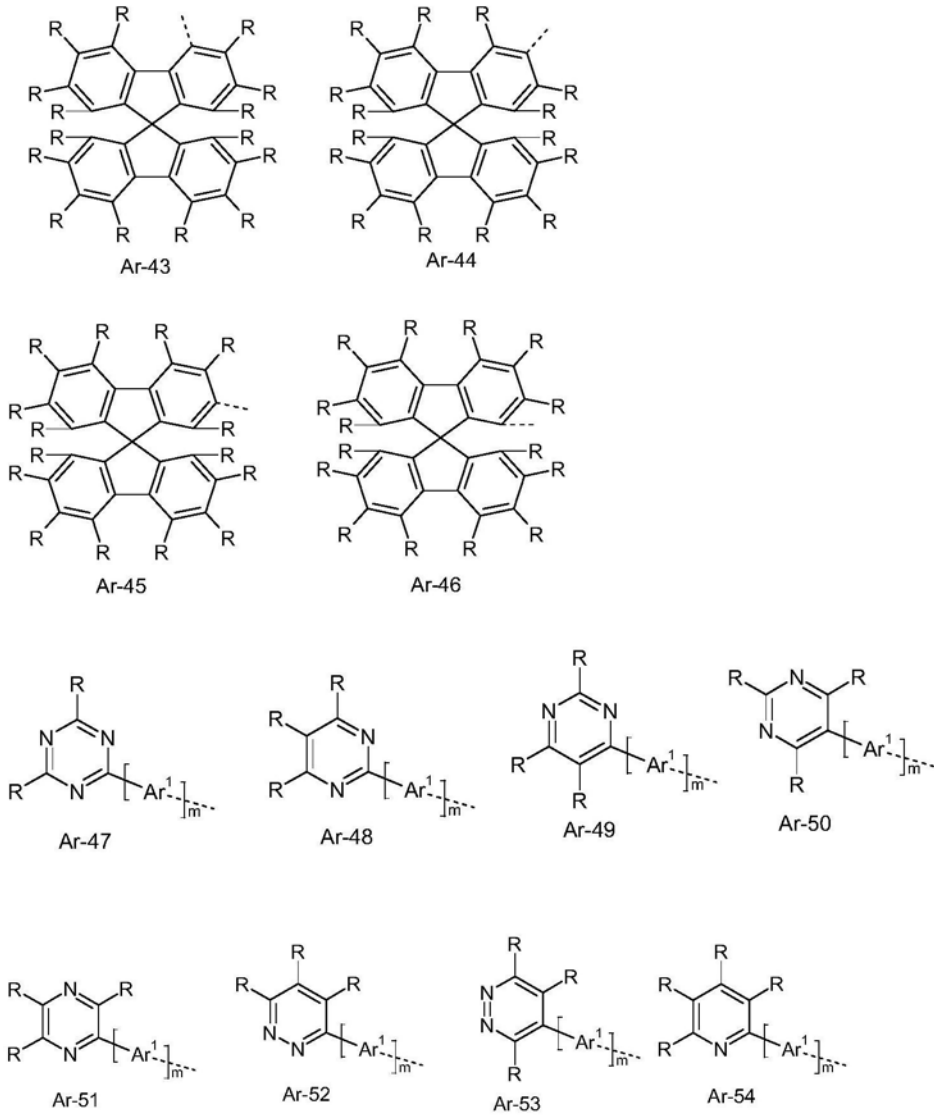


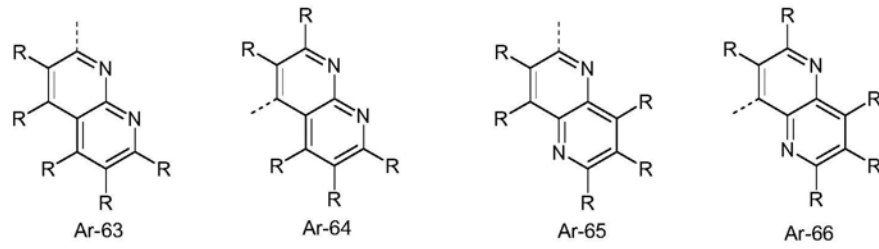
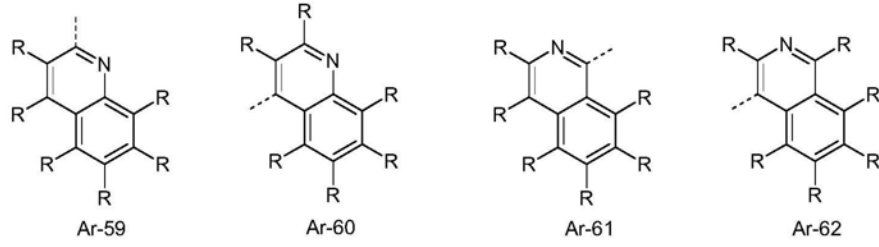
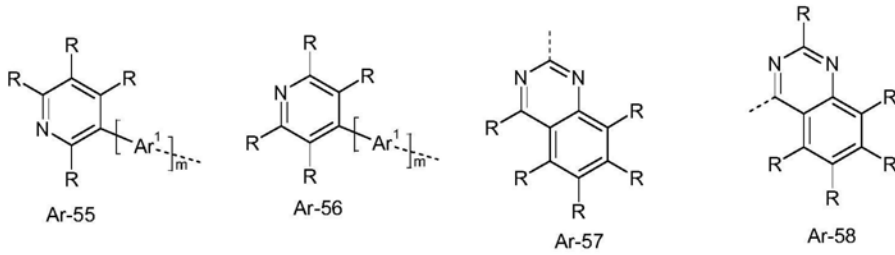


[0067]

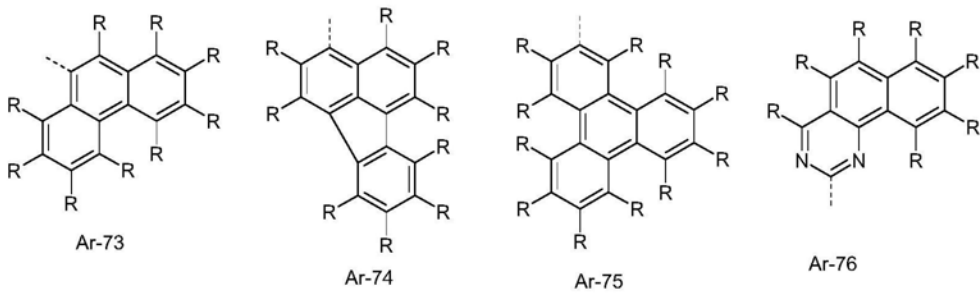
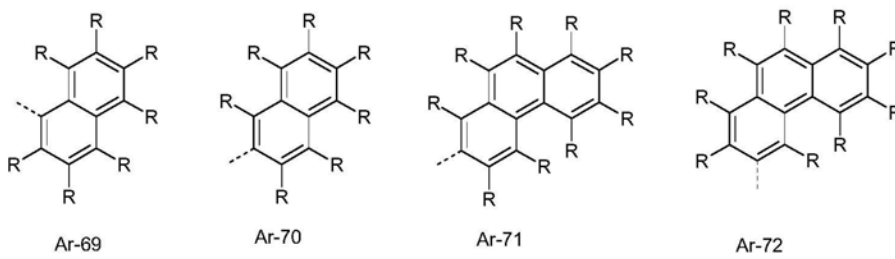
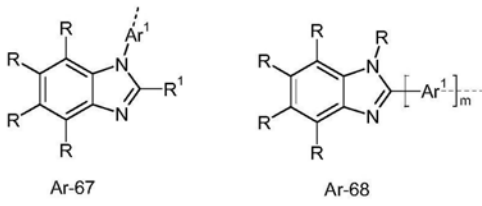


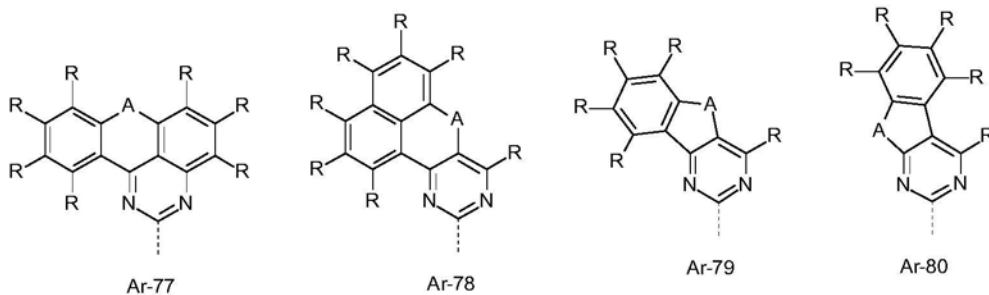
[0068]



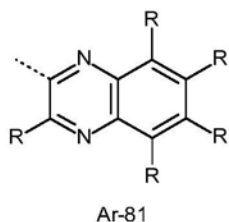


[0069]





[0070]



[0071] 其中,R具有上述的含义,虚线键表示氮原子处的键,并且此外适用的是:

[0072] AR^1 在每次出现时相同或不同地为具有6至18个芳族环原子的二价芳族或杂芳族的环体系,其分别能够用一个或多个残基R取代;

[0073] A在每次出现时相同或不同地为 CR_2 、 NR 、O或S;

[0074] n为0或1,其中,n=0意味着:没有基团A在该位置处键合,而取代的是残基R键合到相应的碳原子处;

[0075] m为0或1,其中,m=0意味着:不存在基团 Ar^1 ,并且相应的芳族或杂芳族基团直接键合在氮原子处。

[0076] 在本发明的一种优选实施方案中,R在每次出现时相同或不同地选自自由如下基团组成的组:H、D、F、 $N(Ar^1)_2$ 、 CN 、 OR^1 、具有1至10个C原子的直链烷基基团、或具有2至10个C原子的烯基基团、或具有3至10个C原子的支链或环状烷基基团,其中,烷基或烯基基团能够分别用一个或多个残基 R^1 取代,但优选为未取代的,并且其中,一个或多个不相邻的 CH_2 基团能够被O替代,或具有6至30个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其分别能够被一个或多个残基 R^1 取代,其中,残基 R^1 则优选为非芳族残基;在此,两个残基R也能够彼此形成脂族的环体系。特别优选地,R在每次出现时相同或不同地选自自由如下基团组成的组:H、 $N(Ar^1)_2$ 、具有1至6个C原子、尤其是具有1、2、3或4个C原子的直链烷基基团、或具有3至6个C原子的支链或环状烷基基团,其中,该烷基基团分别能够被一个或多个残基 R^1 取代,但优选未被取代,或具有6至24个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其分别能够被一个或多个残基 R^1 、优选非芳族残基 R^1 取代。非常特别优选地,R在每次出现时相同或不同地选自自由如下基团组成的组:H、或具有6至24个芳族环原子、优选具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其分别能够被一个或多个残基 R^1 、优选是非芳族残基 R^1 取代。此外能够优选的是,R代表能够被一个或多个残基 R^1 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的环体系的实施方案,其中,此时多个芳基或杂芳基基团通过氮原子彼此结合。如果R代表三芳基胺或三杂芳基胺基团,则该基团优选具有18至30个芳族环原子,并且能够被一个或多个残基 R^1 、优选是非芳族残基 R^1 取代。

[0077] 如果 Z^1 、 Z^2 和/或 Z^3 代表 CR_2 ,则在该碳原子处键合的取代基R优选在每次出现时相

同或不同地选自由以下基团组成的组：具有1至10个C原子的直链烷基基团、或具有3至10个C原子的支链或环状烷基基团、或具有5至24个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系，其也能够被一个或多个残基 R^1 取代。非常特别优选地，R代表甲基基团或代表苯基基团。在此，残基R也能够彼此形成环体系，这导致螺环体系。

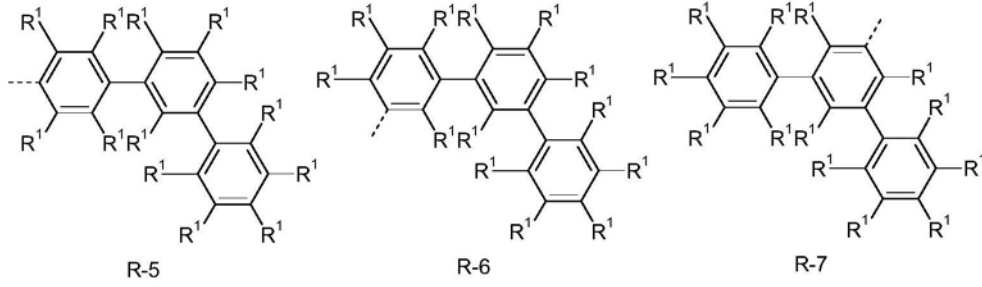
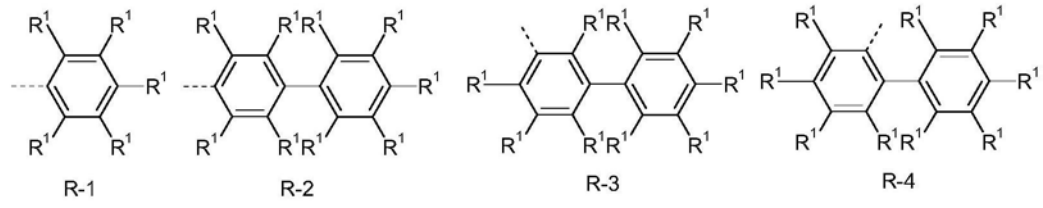
[0078] 在本发明的另一种优选实施方案中，Ar'是具有6至30个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系，其能够被一个或多个残基 R^1 取代。在本发明的一种特别优选的实施方案中，Ar'是具有6至24个芳族环原子、尤其是具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系，其能够被一个或多个、优选为非芳族的残基 R^1 取代。

[0079] 在本发明的另一种优选实施方案中， R^1 在每次出现时相同或不同地选自由以下基团组成的组：H、D、F、CN、 OR^2 、具有1至10个C原子的直链烷基基团、或具有2至10个C原子的烯基基团、或具有3至10个C原子的支链或环状烷基基团，其中，烷基或烯基基团分别能够用一个或多个残基 R^2 取代，并且其中，一个或多个不相邻的 CH_2 基团能够被O替代，或具有6至30个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系，其能够分别被一个或多个残基 R^2 取代；在此，两个或更多个残基 R^1 能够彼此形成脂族的环体系。在本发明的一种特别优选的实施方案中， R^1 在每次出现时相同或不同地选自由以下基团组成的组：H、具有1至6个C原子、尤其是具有1、2、3或4个C原子的直链烷基基团、或具有3至6个C原子的支链或环状烷基基团，其中，烷基基团能够用一个或多个残基 R^2 取代，但优选未被取代、或具有6至24个芳族环原子、优选具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系，其分别能够被一个或多个、优选非芳族的残基 R^2 取代，但优选未被取代。

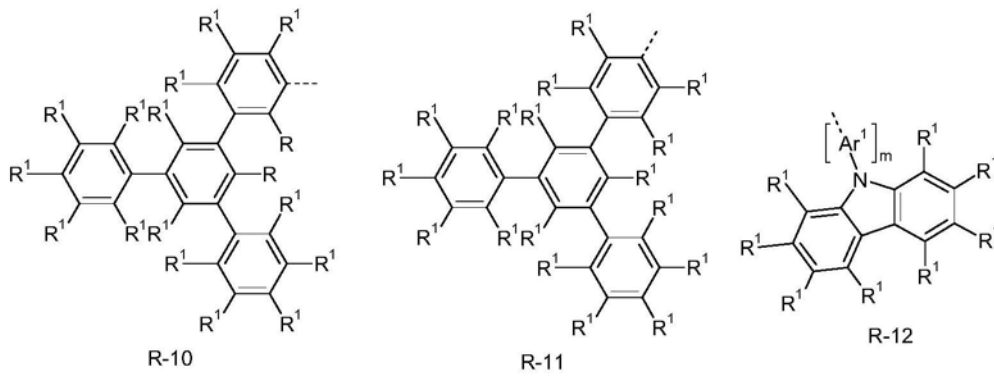
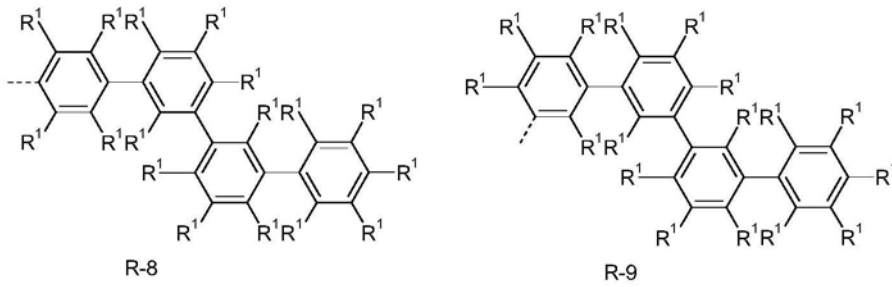
[0080] 在本发明的另一种优选实施方案中， R^2 在每次出现时相同或不同地为H、F、具有1至4个C原子的烷基基团或具有6至10个C原子的芳基基团，其能够用具有1至4个C原子的烷基取代，但是优选未被取代。

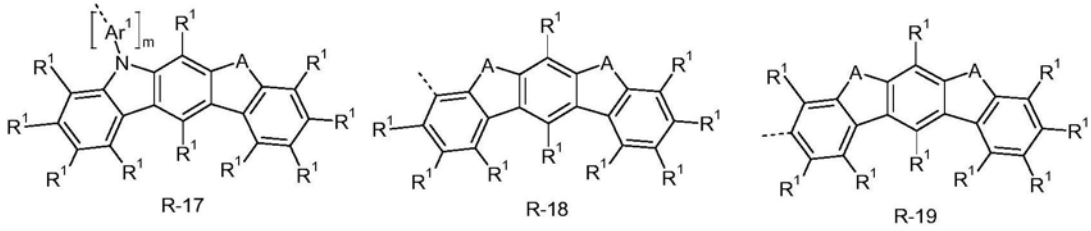
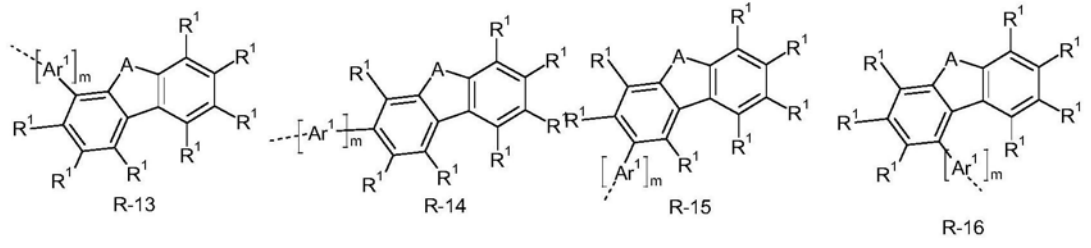
[0081] 当R代表芳族或杂芳族的环体系时合适的芳族或杂芳族环体系R或Ar'选自：苯基；联苯，尤其是邻、间或对联苯；三联苯，尤其是邻、间、对或支链的三联苯；四联苯，尤其是邻、间、对或支链的四联苯；苄，其能够经由1、2、3或4位结合；螺二苄，其能够经由1、2、3或4位结合；萘，其能够经由1或2位结合；吲哚；苯并呋喃；苯并噻吩；喹啉，其能够经由1、2、3或4位结合；二苯并呋喃，其能够经由1、2、3或4位结合；二苯并噻吩，其能够经由1、2、3或4位结合；茚并喹啉；吲哚并喹啉；吡啶；嘧啶；吡嗪；哒嗪；三嗪；喹啉；喹唑啉；苯并咪唑；菲；三亚苯；或这些基团中的两个或三个的组合，它们分别能够用一个或多个残基 R^1 取代。当R或Ar'代表杂芳基基团、尤其是代表三嗪、嘧啶、喹唑啉或喹啉时，则在该杂芳基上的芳族或杂芳族残基 R^1 也能够是优选的。

[0082] 在此，在基团R代表芳族或杂芳族的环体系时基团R或Ar'优选选自下式R-1至R-81的基团，

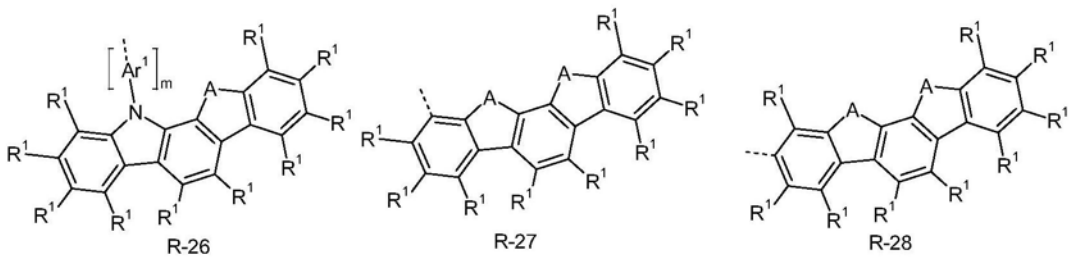
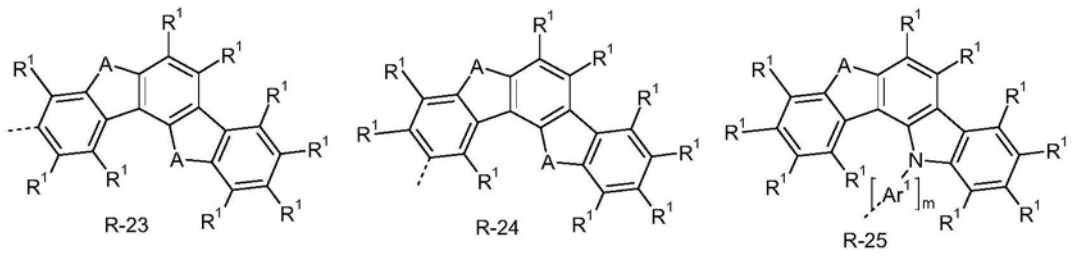
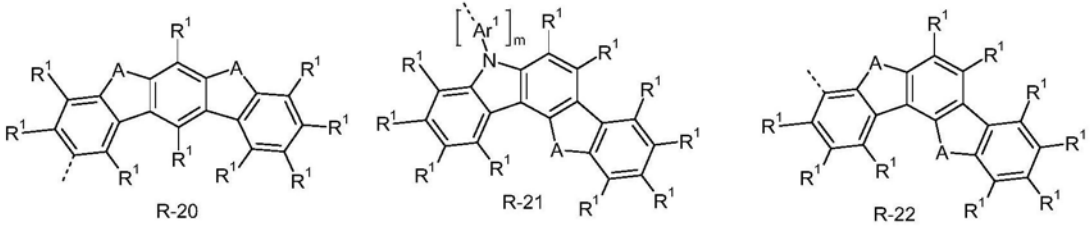


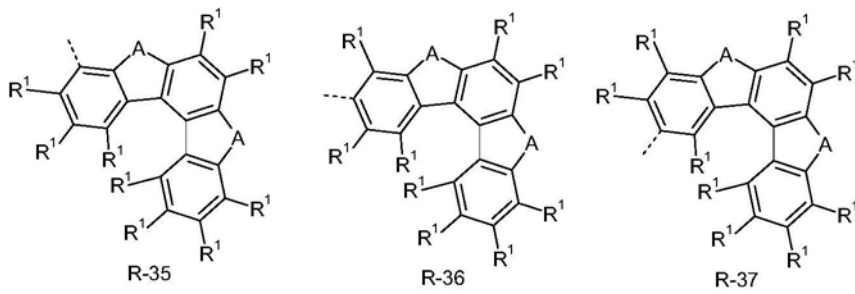
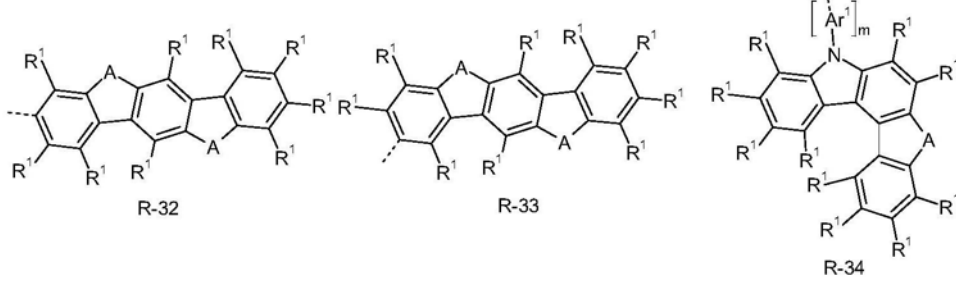
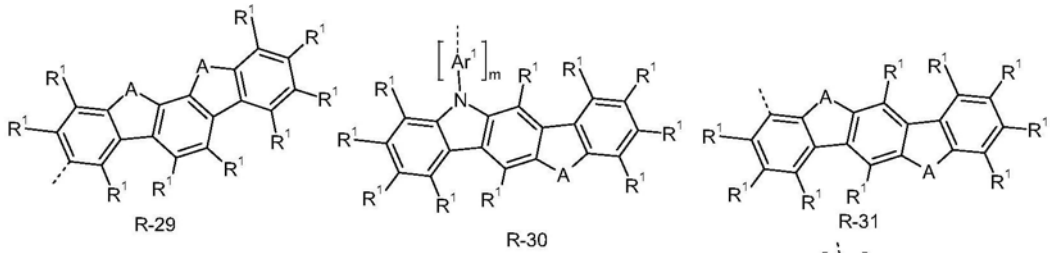
[0083]



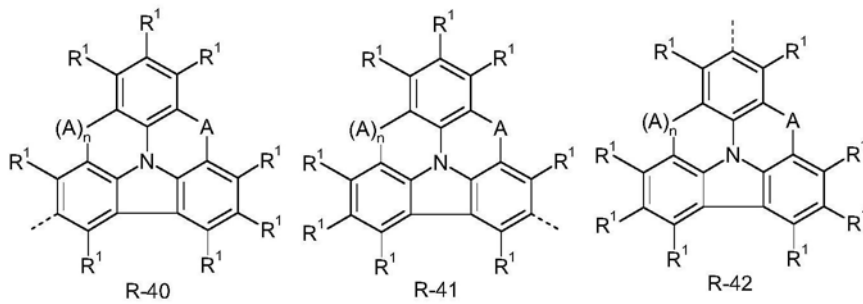
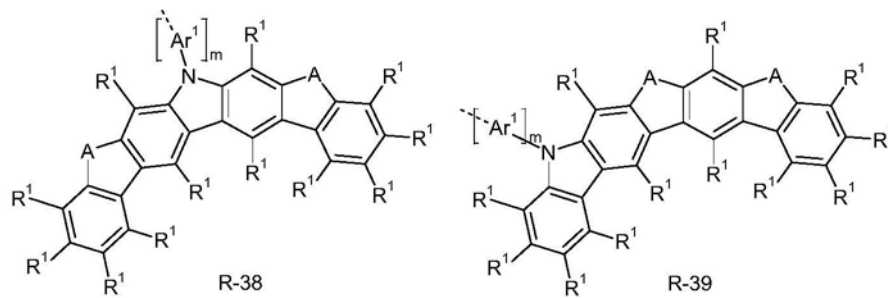


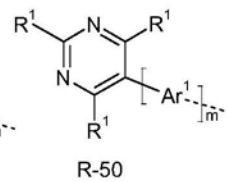
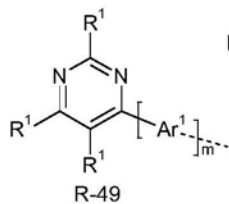
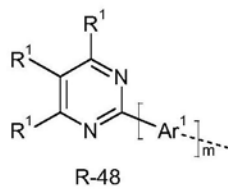
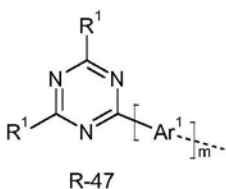
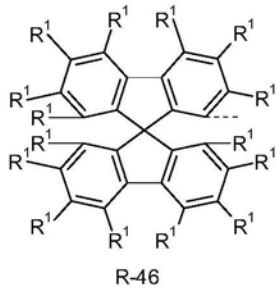
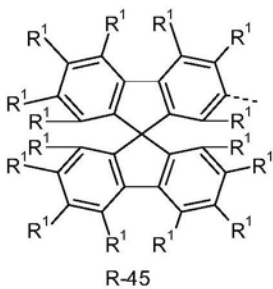
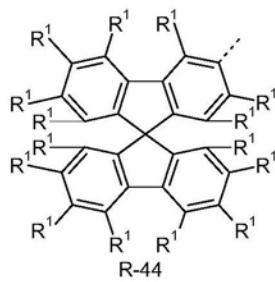
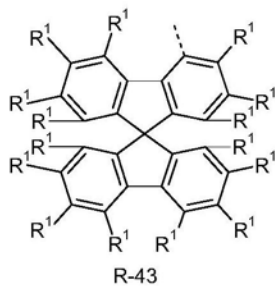
[0084]



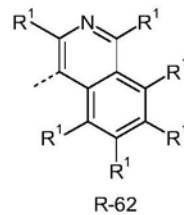
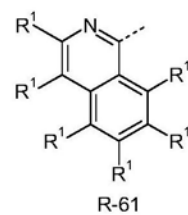
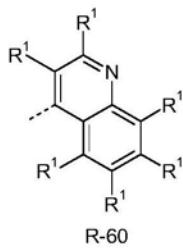
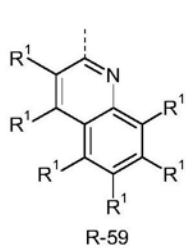
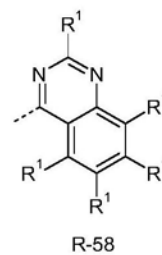
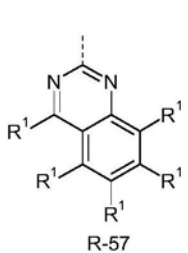
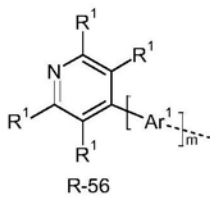
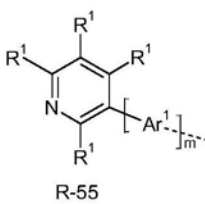
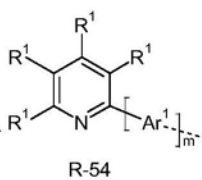
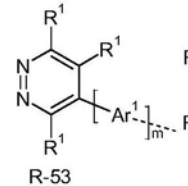
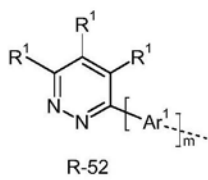
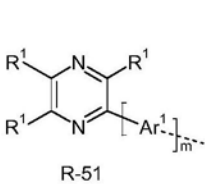


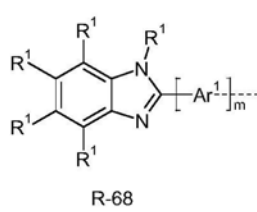
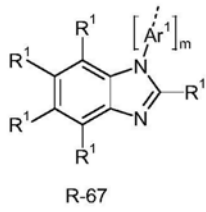
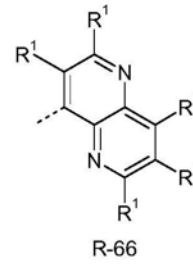
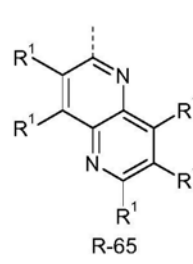
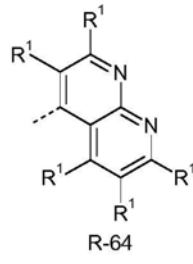
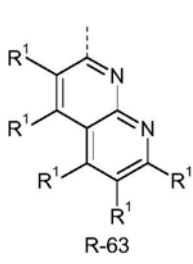
[0085]



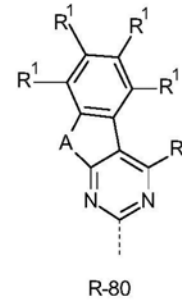
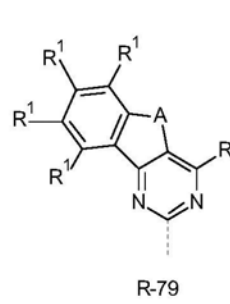
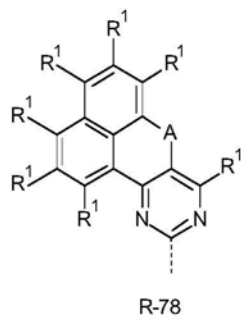
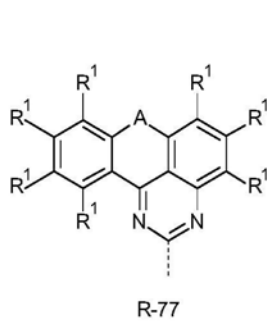
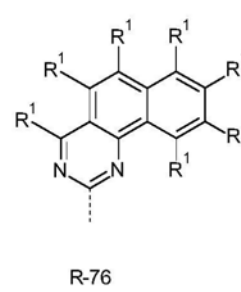
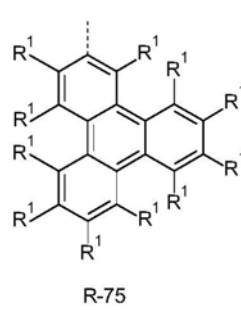
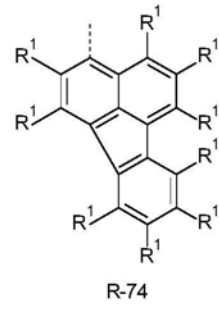
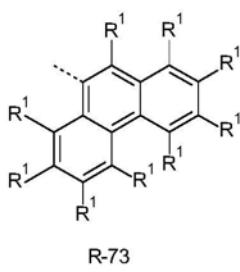
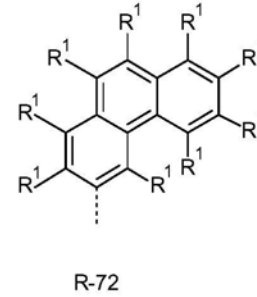
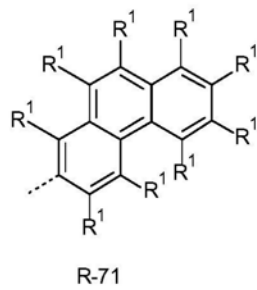
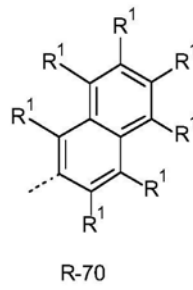
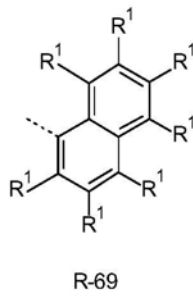


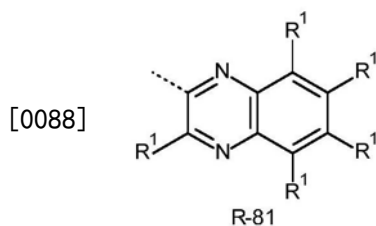
[0086]





[0087]





[0089] 其中, R^1 具有上述的含义, 虚线键表示在式 (1) 和 (2) 中或在优选的实施方案中的基本骨架的碳原子处的键或者表示在基团 $N(Ar')_2$ 中的氮原子处的键, 并且此外适用的是:

[0090] Ar^1 在每次出现时相同或不同地为具有 6 至 18 个芳族环原子的二价芳族或杂芳族的环体系, 其分别能够用一个或多个残基 R^1 取代;

[0091] A 在每次出现时相同或不同地为 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O 或 S;

[0092] n 为 0 或 1, 其中, n=0 意味着: 没有基团 A 在该位置处键合, 而取而代之的是残基 R^1 键合在相应的碳原子处;

[0093] m 为 0 或 1, 其中, m=0 意味着: 不存在基团 Ar^1 , 且相应的芳族或杂芳族基团直接键合到在式 (1) 中或在优选实施方案中的基本骨架的碳原子处或键合到基团 $N(Ar')_2$ 中的氮原子处, 前提是: 对于结构 (R-12)、(R-17)、(R-21)、(R-25)、(R-26)、(R-30)、(R-34)、(R-38) 和 (R-39), 当这些结构是 Ar' 的实施方案时, m=1。

[0094] 如果上述的针对 Ar 的基团 $Ar-1$ 至 $Ar-81$ 或针对 R 、 R' 或 Ar' 的基团 $R-1$ 至 $R-81$ 具有多个基团 A, 则能够考虑由 A 的定义构成的所有组合。于是优选的实施方案是这样的: 其中一个基团 A 代表 NR 或 NR^1 并且另一个基团 A 代表 $C(R)_2$ 或 $C(R^1)_2$, 或其中两个基团 A 都代表 NR 或 NR^1 , 或其中两个基团 A 都代表 O。在本发明的一种特别优选的实施方案中, 在具有多个基团 A 的基团 Ar 、 R 或 Ar' 中, 至少一个基团 A 代表 $C(R)_2$ 或 $C(R^1)_2$ 或代表 NR 或 NR^1 。

[0095] 如果在基团 $Ar-1$ 至 $Ar-81$ 或 $R-1$ 至 $R-81$ 中 A 代表 NR 或 NR^1 , 则在氮原子处键合的取代基 R 或 R^1 优选代表具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系, 它也能够用一个或多个残基 R^1 或 R^2 取代。在一种特别优选的实施方案中, 该取代基 R 或 R^1 在每次出现时相同或不同地代表具有 6 至 24 个芳族环原子、优选具有 6 至 12 个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系, 其不具有任何稠合的芳基基团或杂芳基基团, 在这些稠合的芳基基团或杂芳基基团中两个或更多个芳族或杂芳族 6 元环基团彼此直接稠合, 并且其分别还能够被一个或多个残基 R^1 或 R^2 取代。特别优选的是具有如上文针对 $Ar-1$ 至 $Ar-11$ 或 $R-1$ 至 $R-11$ 所列出的结合模式的苯基、联苯、三联苯和四联苯, 其中, 这些结构能够被一个或多个残基 R^1 或 R^2 取代, 但优选是未取代的。

[0096] 如果在基团 $Ar-1$ 至 $Ar-81$ 或 $R-1$ 至 $R-81$ 中 A 代表 CR_2 或 $C(R^1)_2$, 则在该碳原子处键合的取代基 R 或 R^1 优选在每次出现时相同或不同地代表具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状烷基基团或具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系, 其还能够被一个或多个残基 R^1 或 R^2 取代。非常特别优选地, R 或 R^1 代表甲基基团或苯基基团。在此, 残基 R 和 R^1 也能够彼此形成环体系, 这导致螺环体系。

[0097] 其他合适的基团 Ar 、 R 或 Ar' 为式 $-Ar^4-N(Ar^2)(Ar^3)$ 的基团, 其中, Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 在每次出现时相同或不同地代表具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系, 其分别能够用一个或多个残基 R^1 取代。对于 Ar , 通过将基团 Ar 用基团 $N(Ar')_2$ 取代得到这样的基团。在此, Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 的芳族环原子的总数最大为 60, 优选最大为 40。

[0098] 在此,Ar⁴和Ar²彼此之间和/或Ar²和Ar³彼此之间也能够通过选自C(R¹)₂、NR¹、O或S的基团结合。优选地,Ar⁴和Ar²彼此之间或Ar²和Ar³彼此之间的结合分别在氮原子的结合的位置的邻位进行。在本发明的另一实施方案中,基团Ar²、Ar³或Ar⁴均未彼此结合。

[0099] 优选地,Ar⁴是具有6至24个芳族环原子、尤其是具有6至12个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其分别能够用一个或多个残基R¹取代。特别优选地,Ar⁴选自由邻、间或对亚苯基或邻、间或对联苯组成的组,它们分别能够被一个或多个残基R¹取代,但是优选未被取代。非常特别优选地,Ar⁴为未取代的亚苯基。当Ar⁴通过单键与Ar²结合时尤其如此。

[0100] 优选地,Ar²和Ar³在每次出现时相同或不同地为具有6至24个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其分别能够用一个或多个残基R¹取代。特别优选的基团Ar²或Ar³在每次出现时相同或不同地选自由以下基团组成的组:苯;邻、间或对联苯;邻、间、对或支链的三联苯;邻、间、对或支链的四联苯;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-咪唑;1,2,3或4-二苯并咪唑;1,2,3或4-二苯并噻吩;茚并咪唑;吡啶并咪唑;2,3或4-吡啶;2,4或5-噻啶;吡嗪;哒嗪;三嗪;菲;三亚苯或这些基团中的两个、三个或四个的组合,它们分别能够用一个或多个残基R¹取代。特别优选地,Ar²和Ar³在每次出现时相同或不同地代表具有6至24个芳族环原子的芳族环体系,其能够被一个或多个残基R¹取代,尤其是选自由以下基团组成的组:苯;联苯,尤其是邻、间或对联苯基;三联苯,尤其是邻、间、对或支链的三联苯;四联苯,尤其是邻、间、对或对支链的四联苯;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。

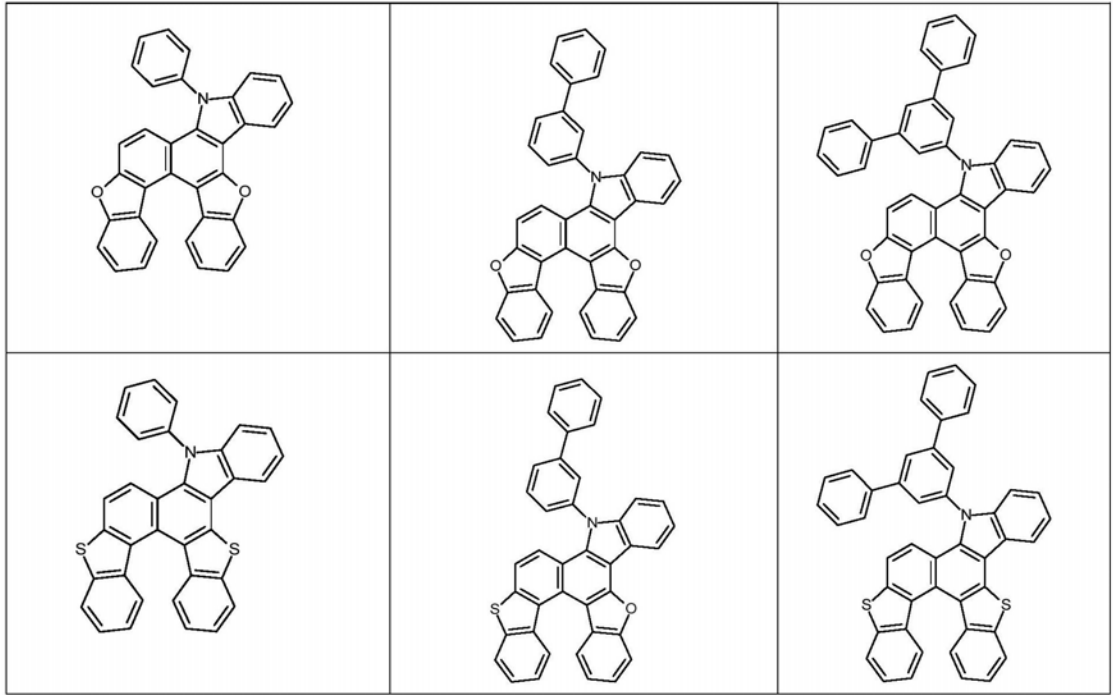
[0101] 在此,通过真空蒸发处理的根据本发明的化合物中的烷基优选具有不超过五个C原子,特别优选不超过4个C原子,非常特别优选不超过1个C原子。对于由溶液处理的化合物也适合的是,被烷基基团、特别是具有至多10个C原子的支链烷基基团取代的化合物,或用低聚亚芳基基团例如邻、间、对或支链的三联苯或四联苯基团取代的化合物。

[0102] 如果将式(1)的或优选实施方案的化合物用作针对磷光发光体的基体材料或用在与磷光层直接邻接的层中,则还优选的是,该化合物不含有任何耦合的芳基或杂芳基基团,在所述耦合的芳基或杂芳基基团中两个以上的六元环直接相互间耦合。特别优选地,残基Ar、R、Ar'、R¹和R²不包含任何其中两个或更多个六元环直接相互间耦合的耦合芳基或杂芳基基团。菲和三亚苯是例外,它们由于其高三重态能量,使得尽管存在耦合的芳族六元环,但仍能够是优选的。

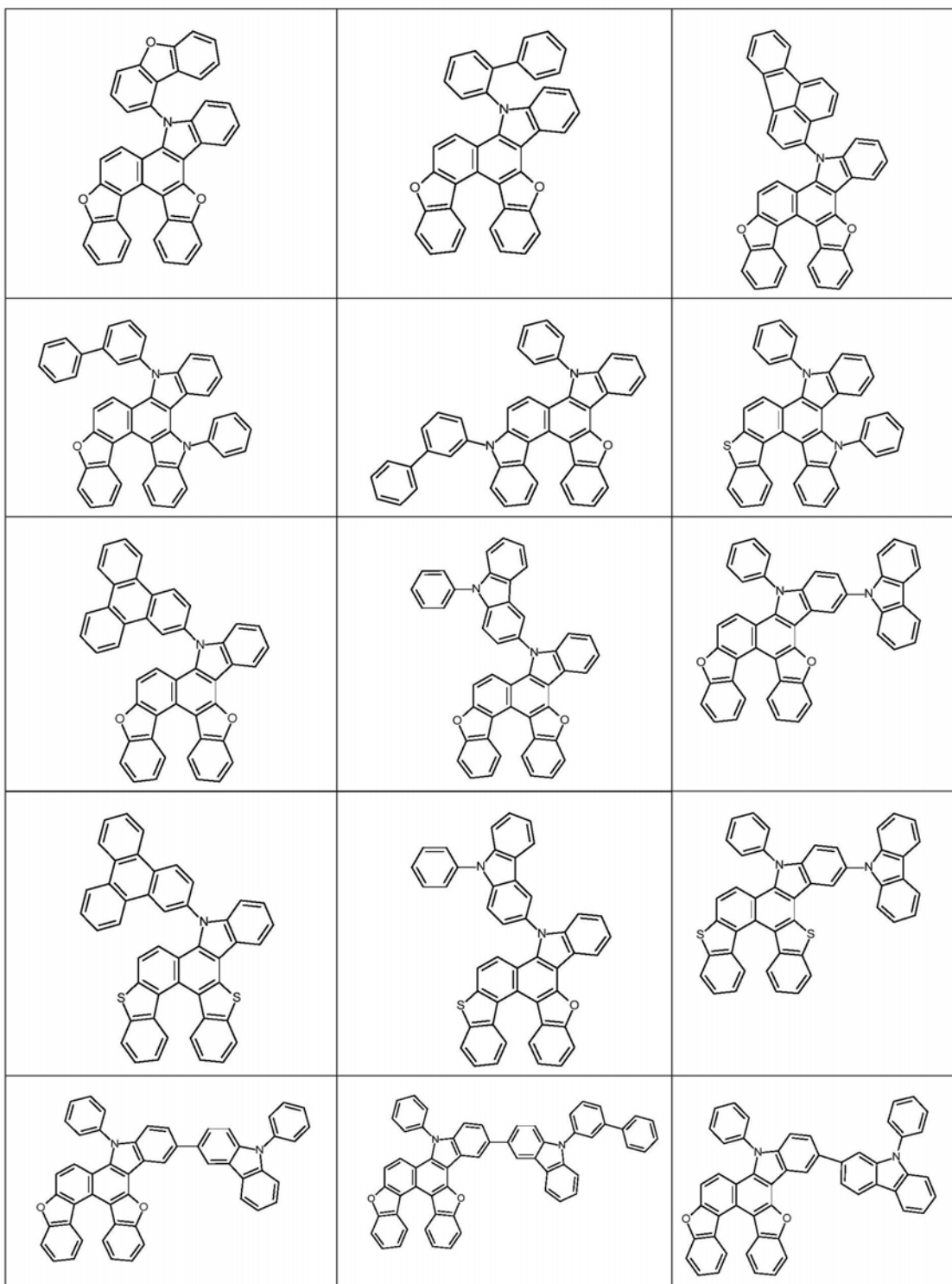
[0103] 上述优选实施方案能够在权利要求1限定的限制之内任意彼此组合。在本发明的一种特别优选的实施方案中,上述优选方案同时发生。

[0104] 根据上面列出的实施方案的优选化合物的实例是下表中列出的化合物。

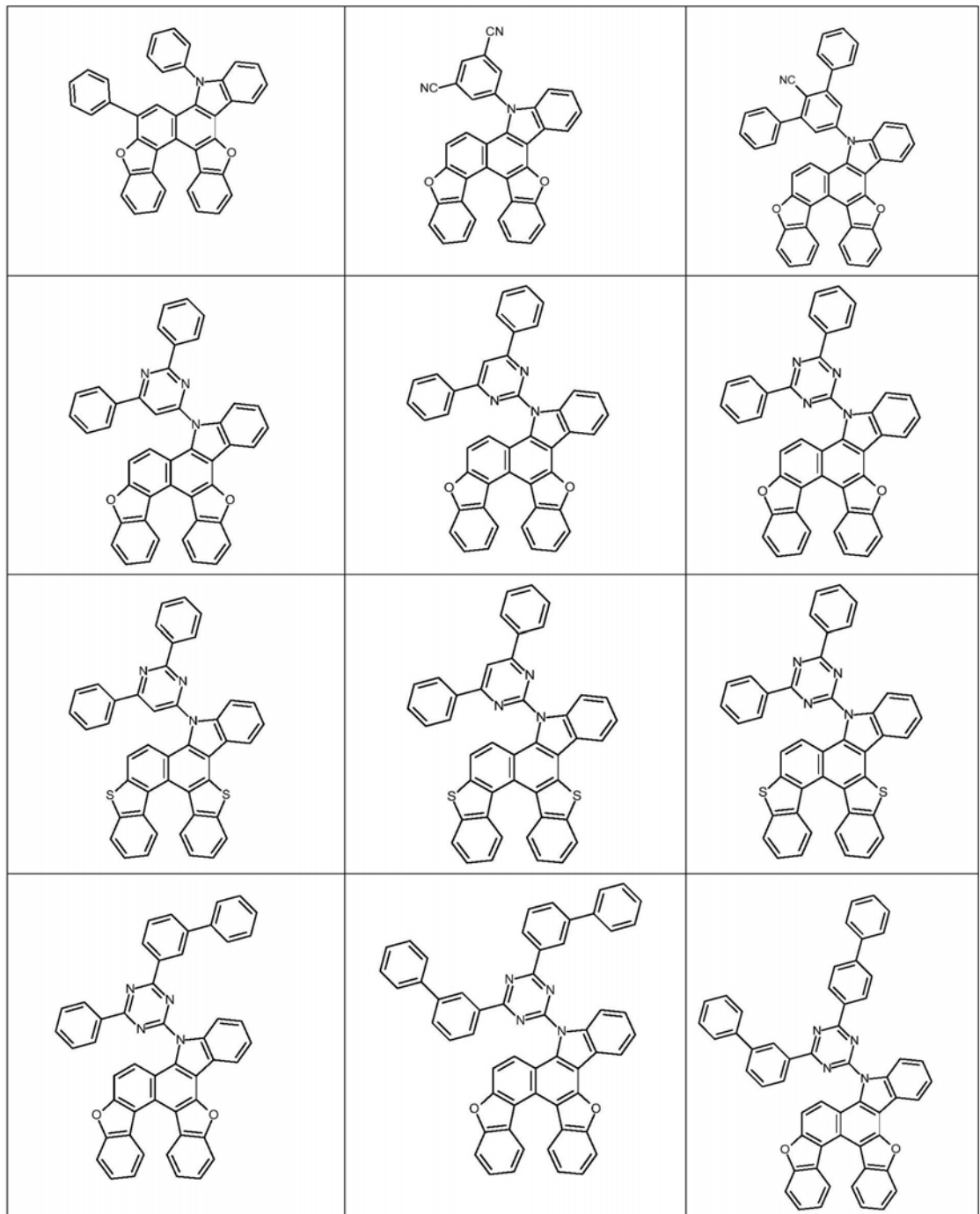
[0105]



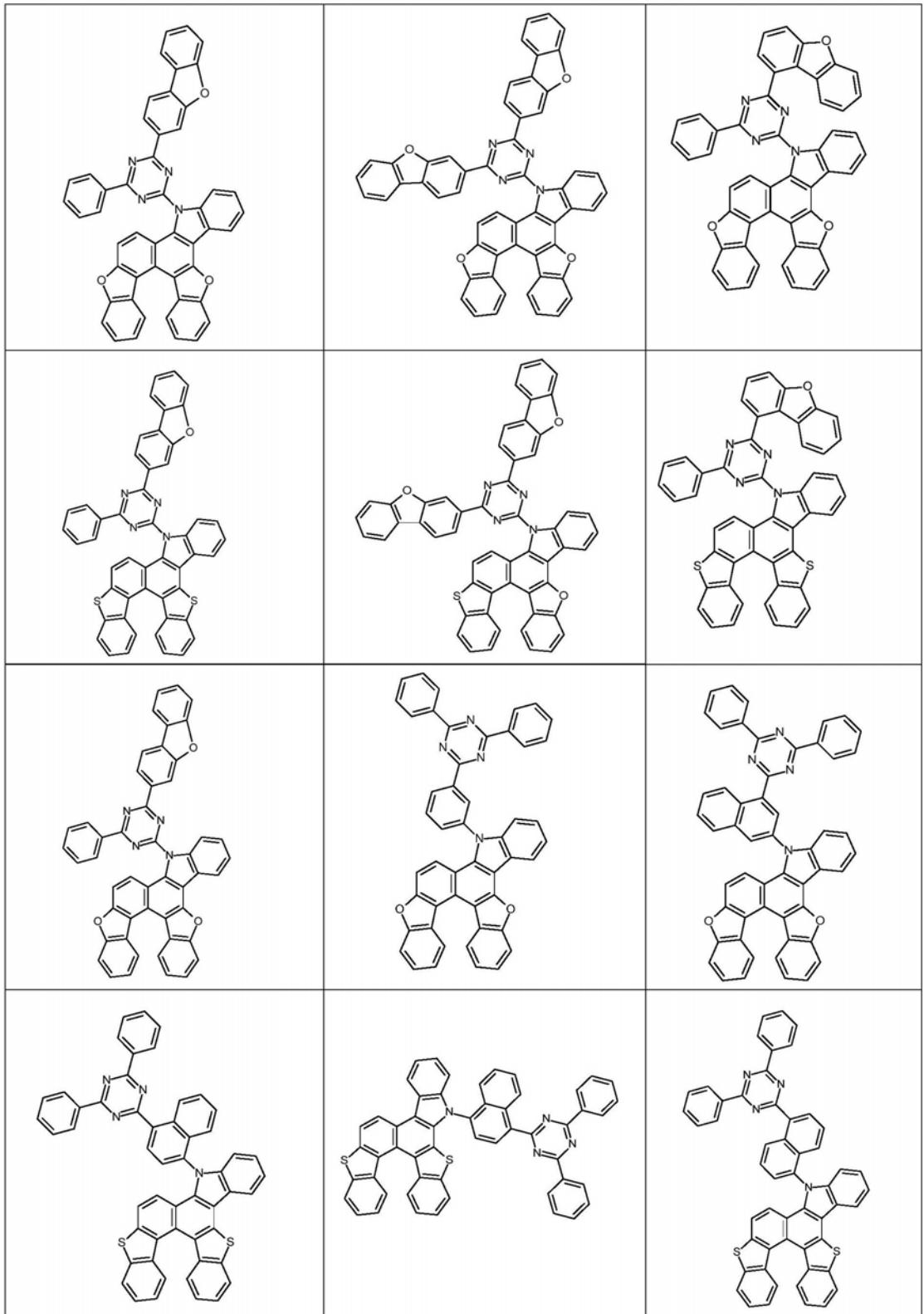
[0106]



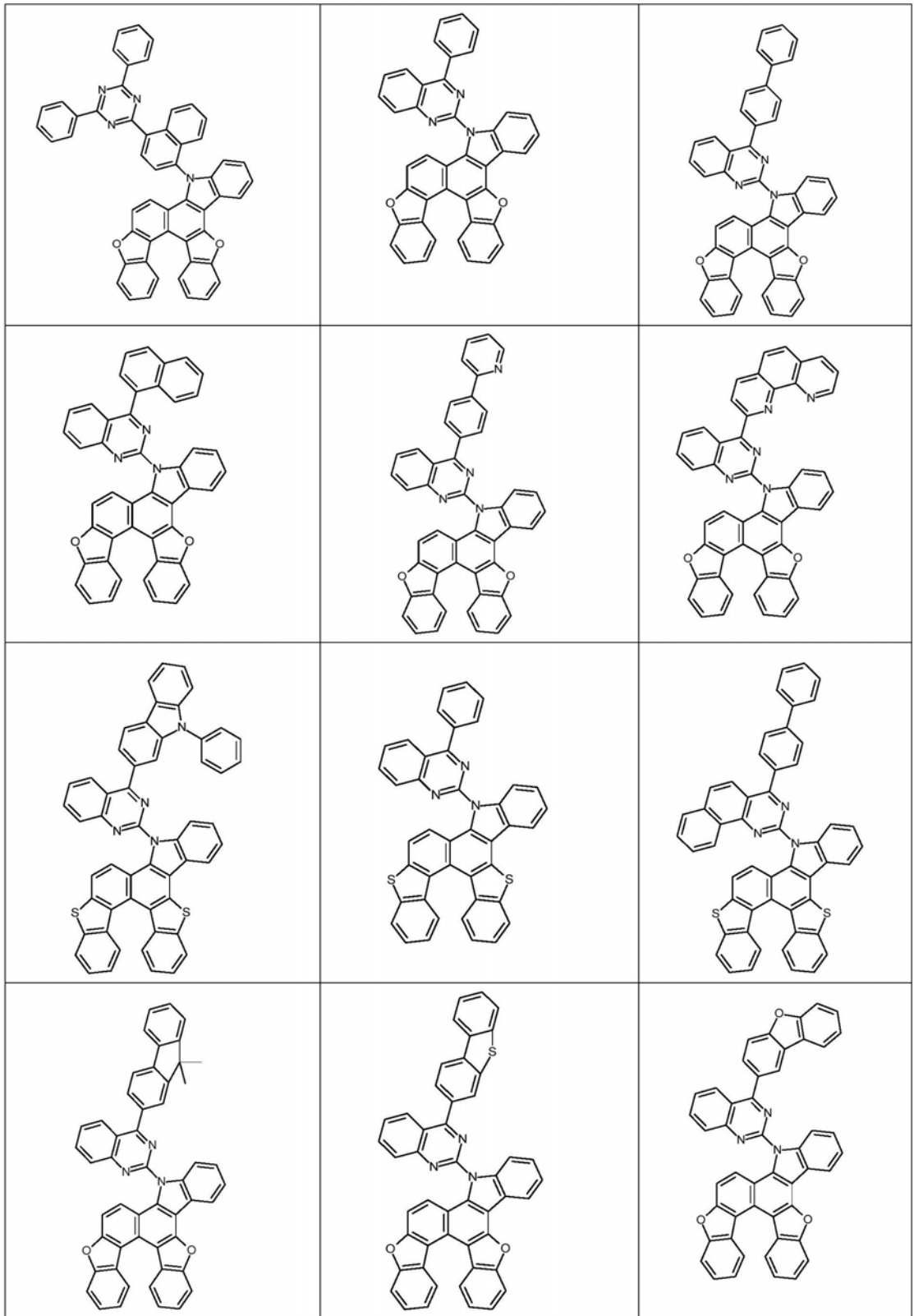
[0107]



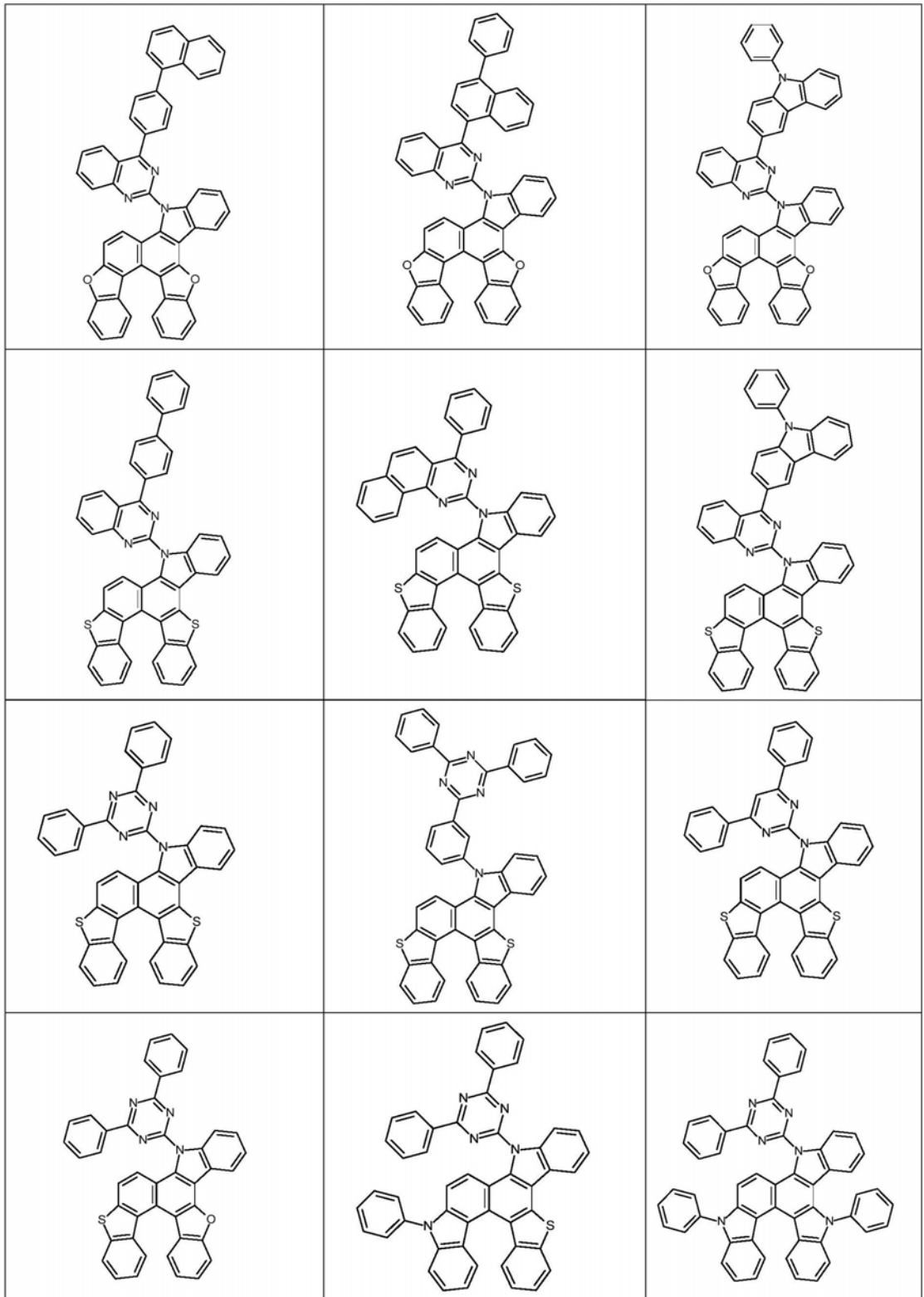
[0108]



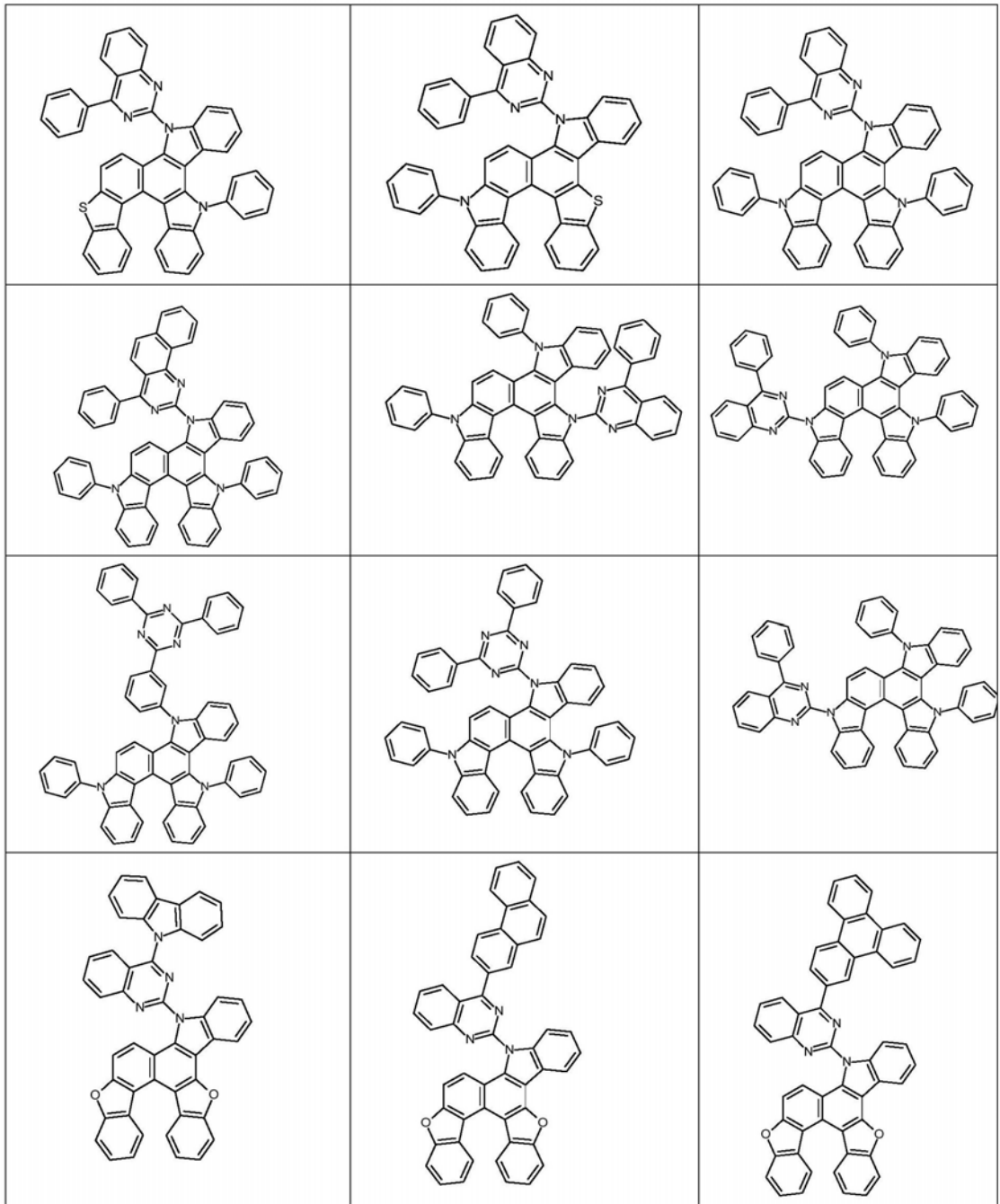
[0109]



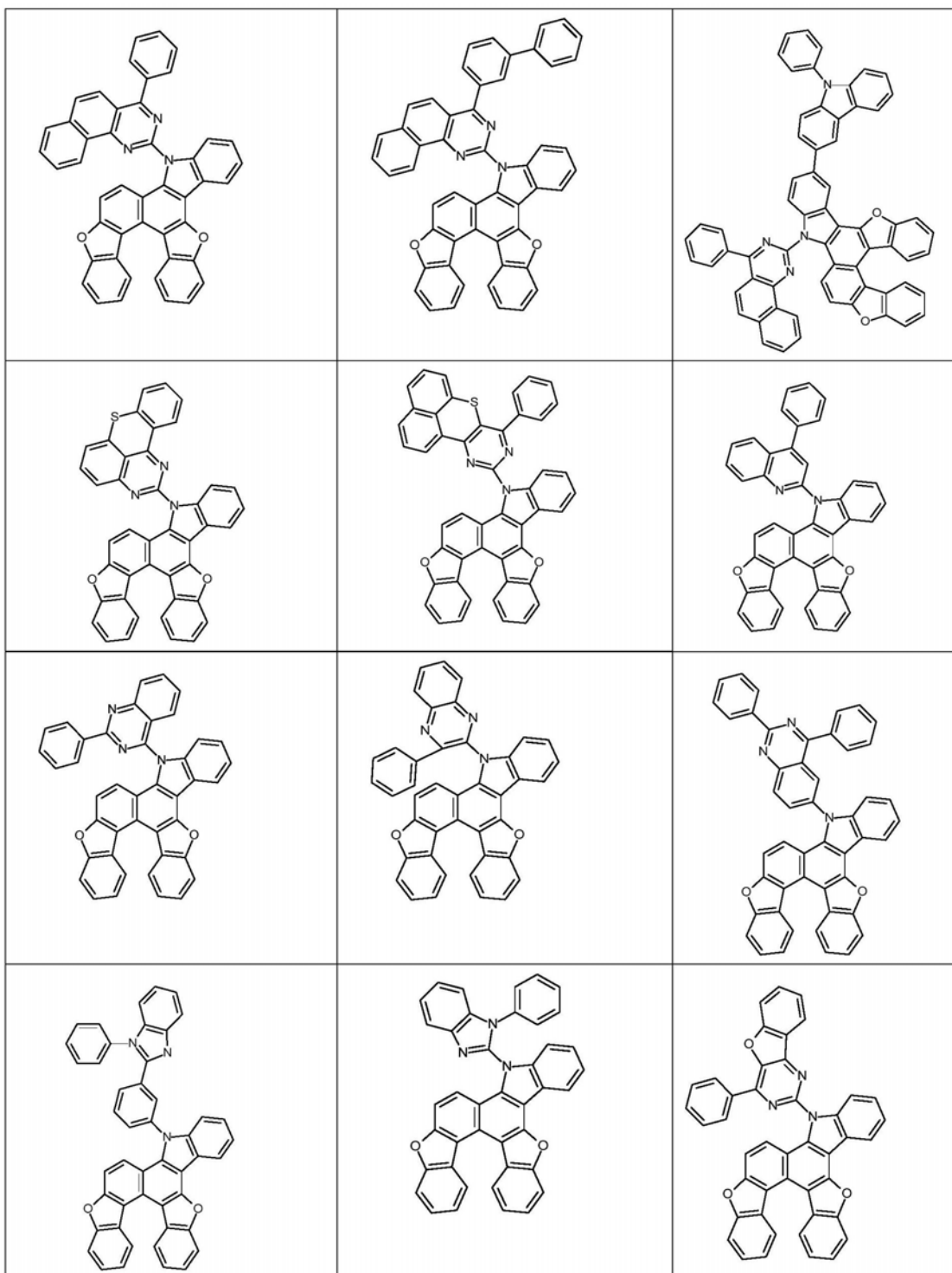
[0110]



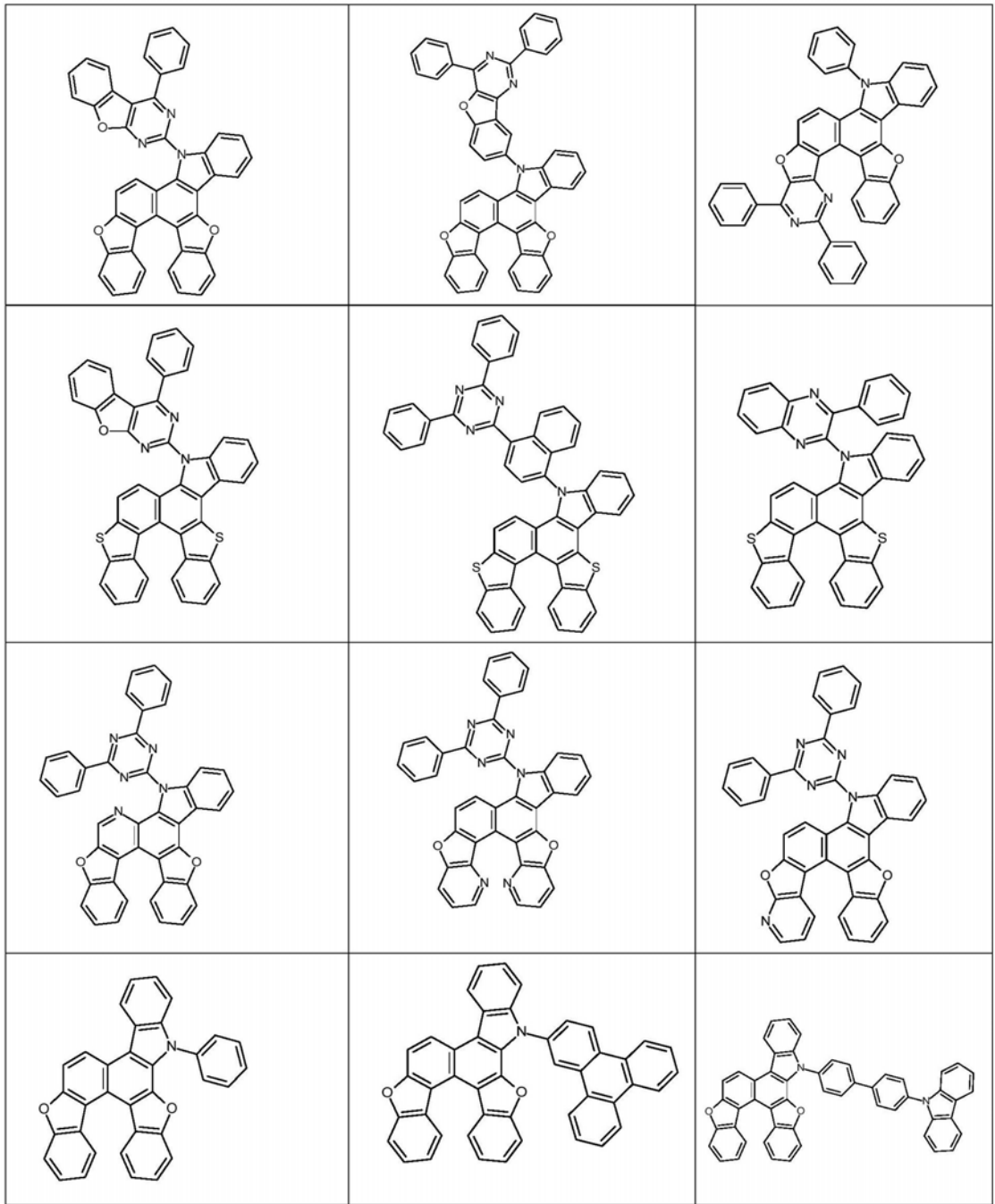
[0111]



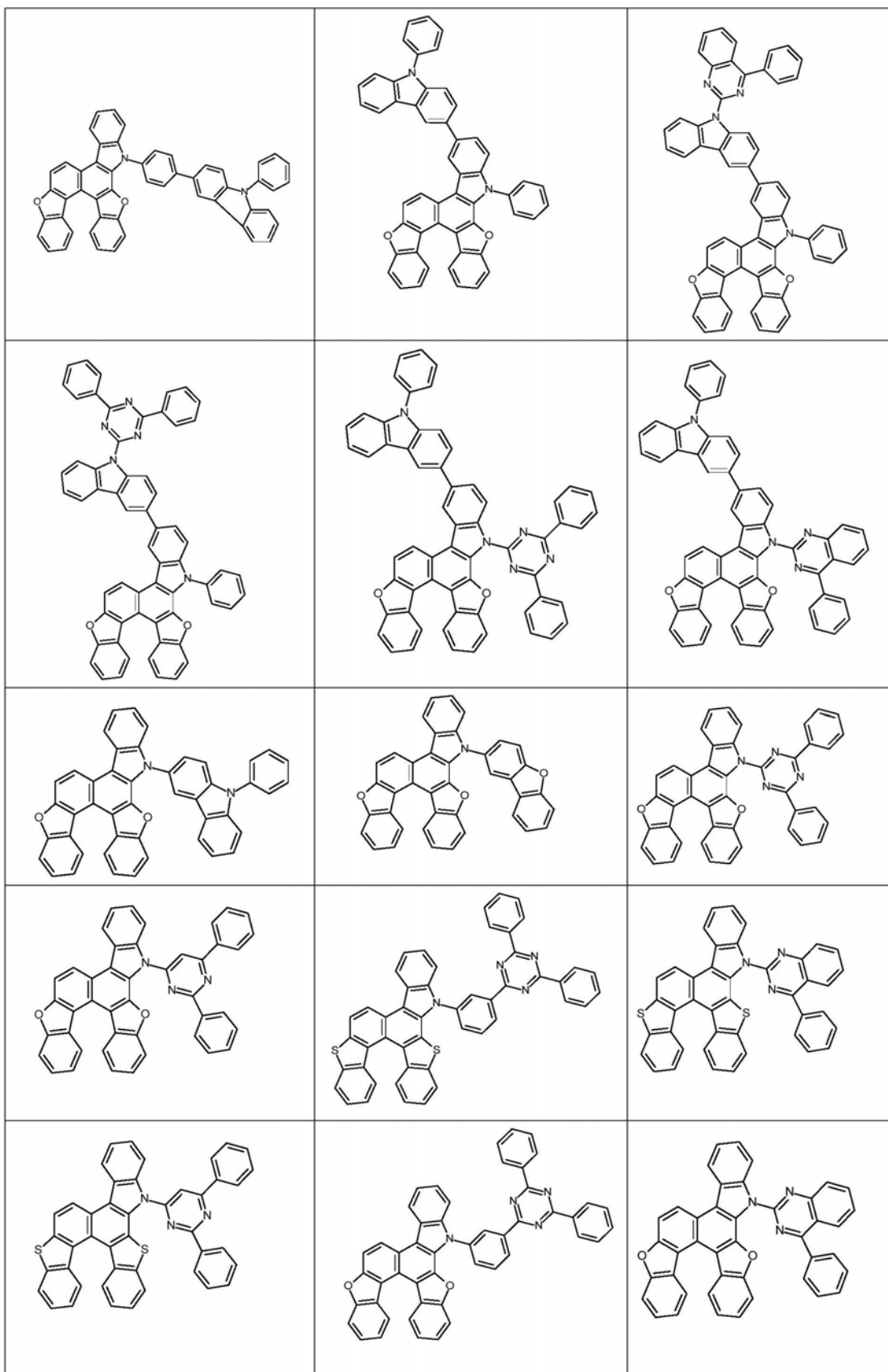
[0112]



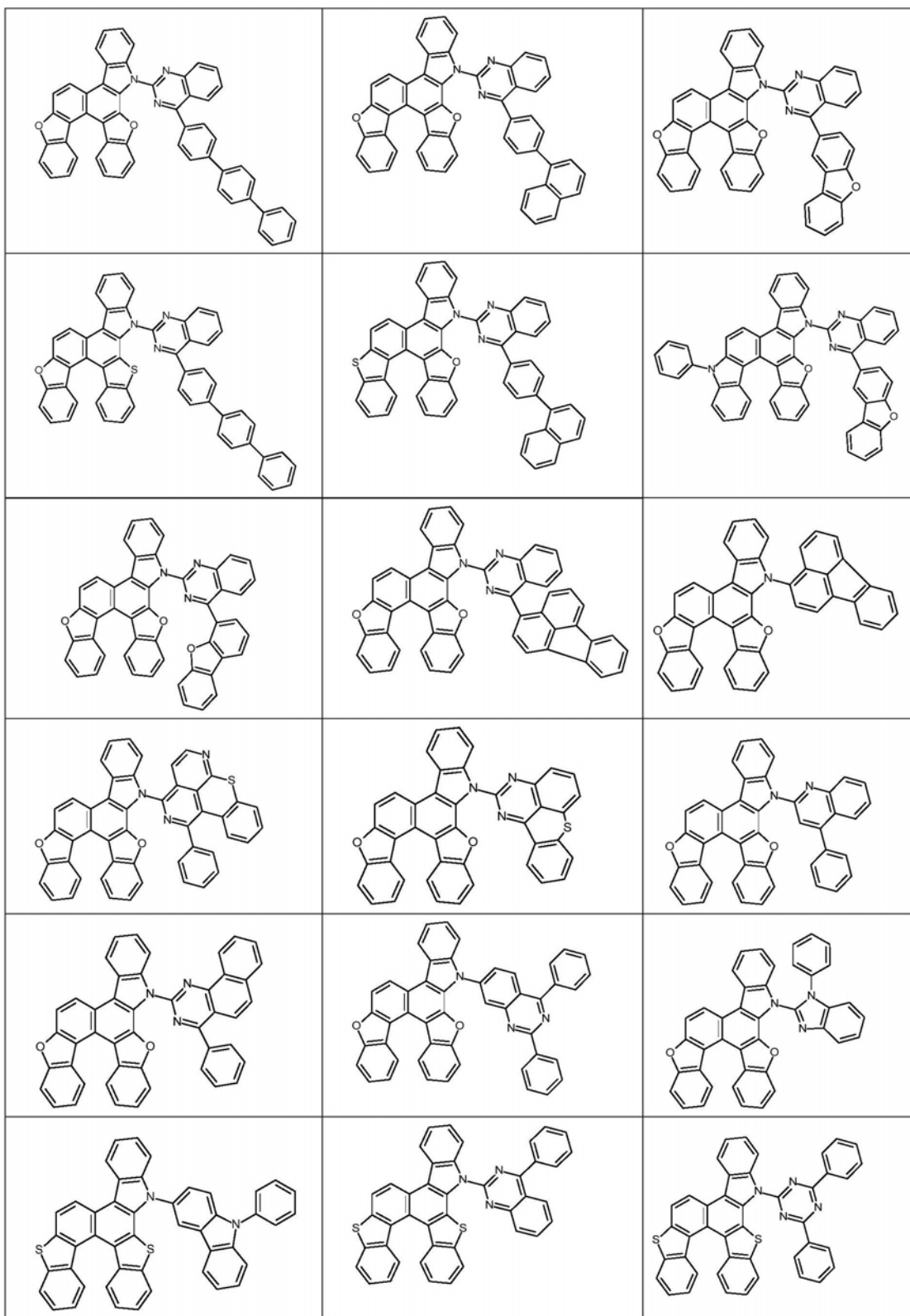
[0113]



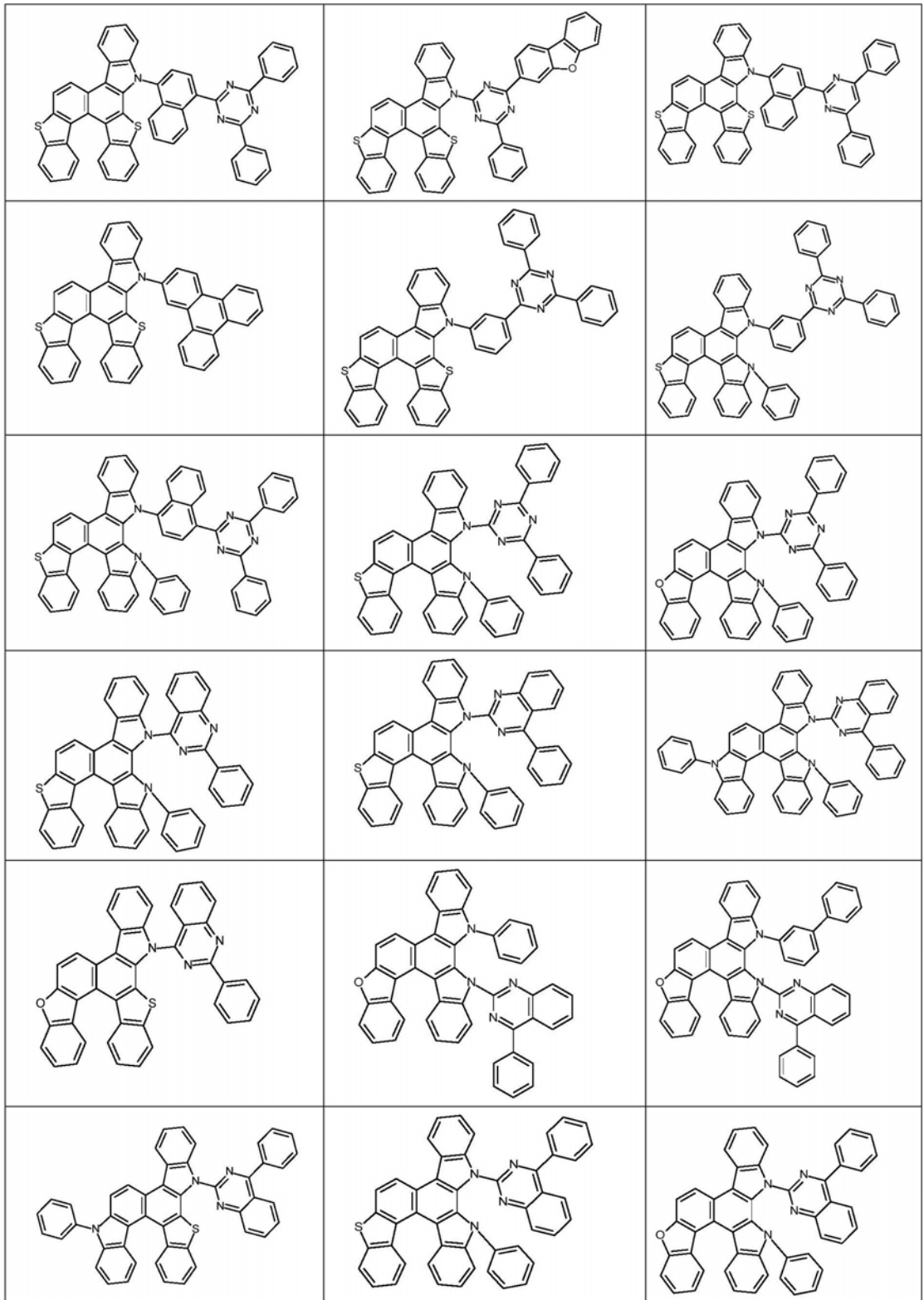
[0114]



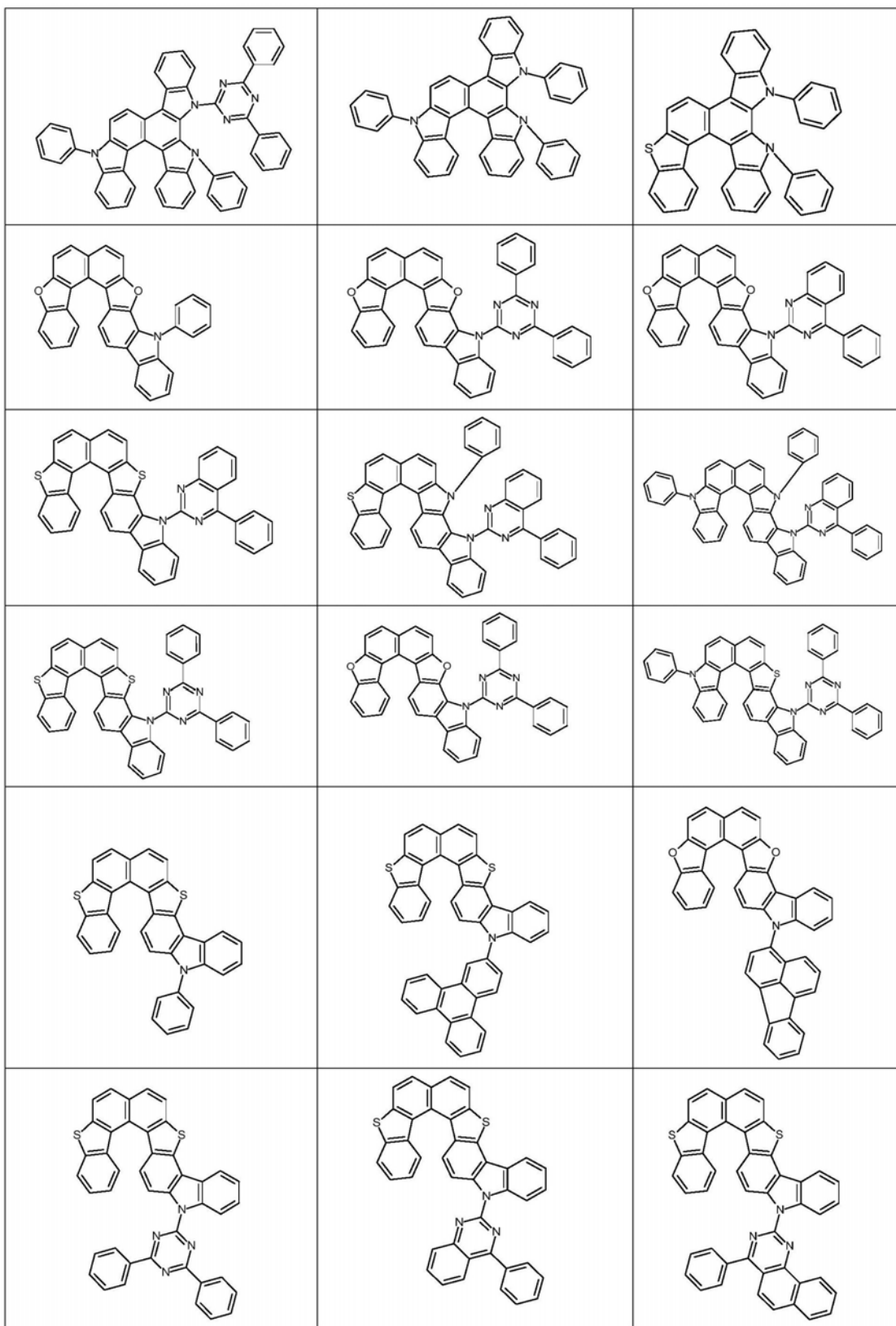
[0115]



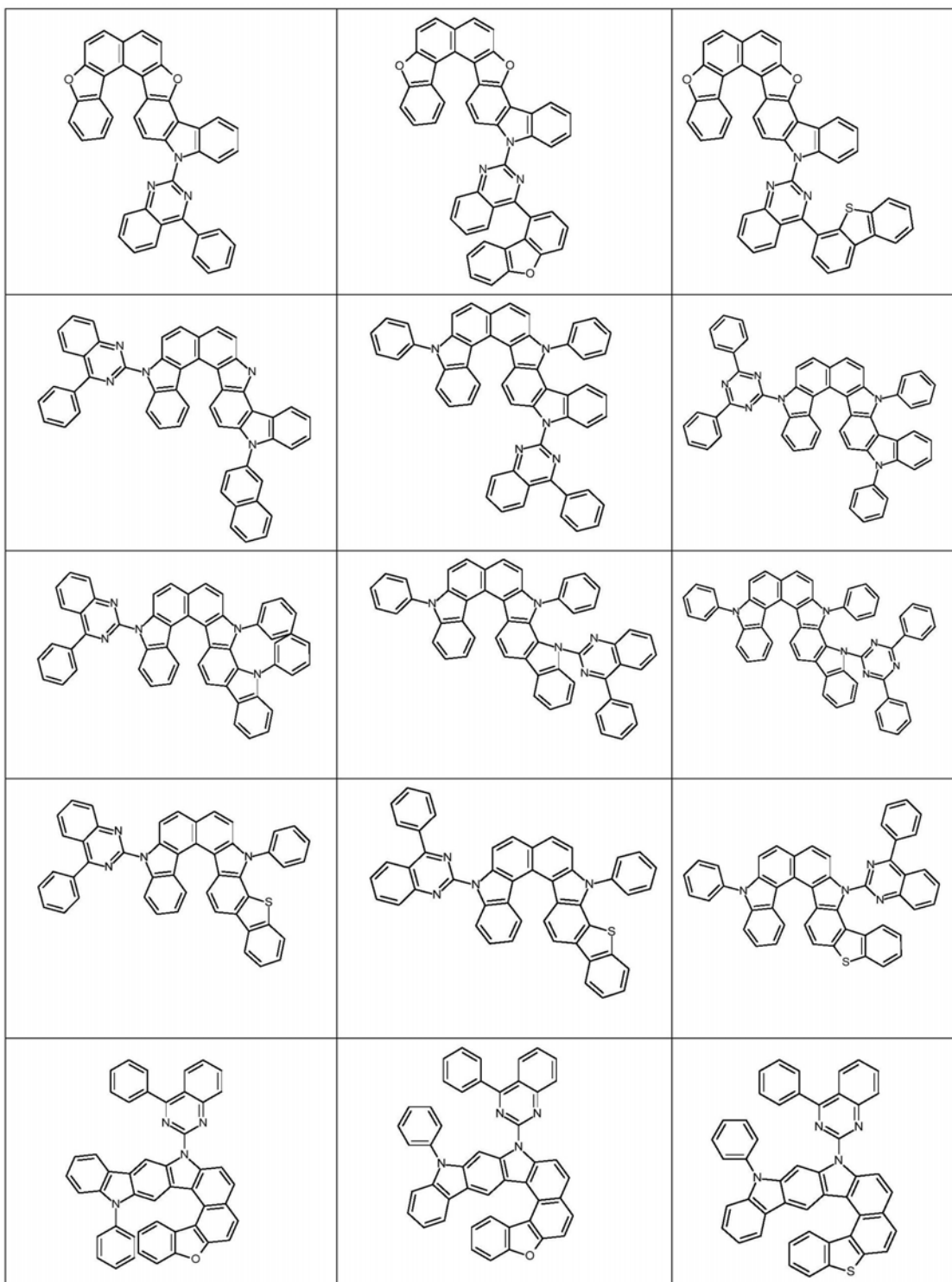
[0116]



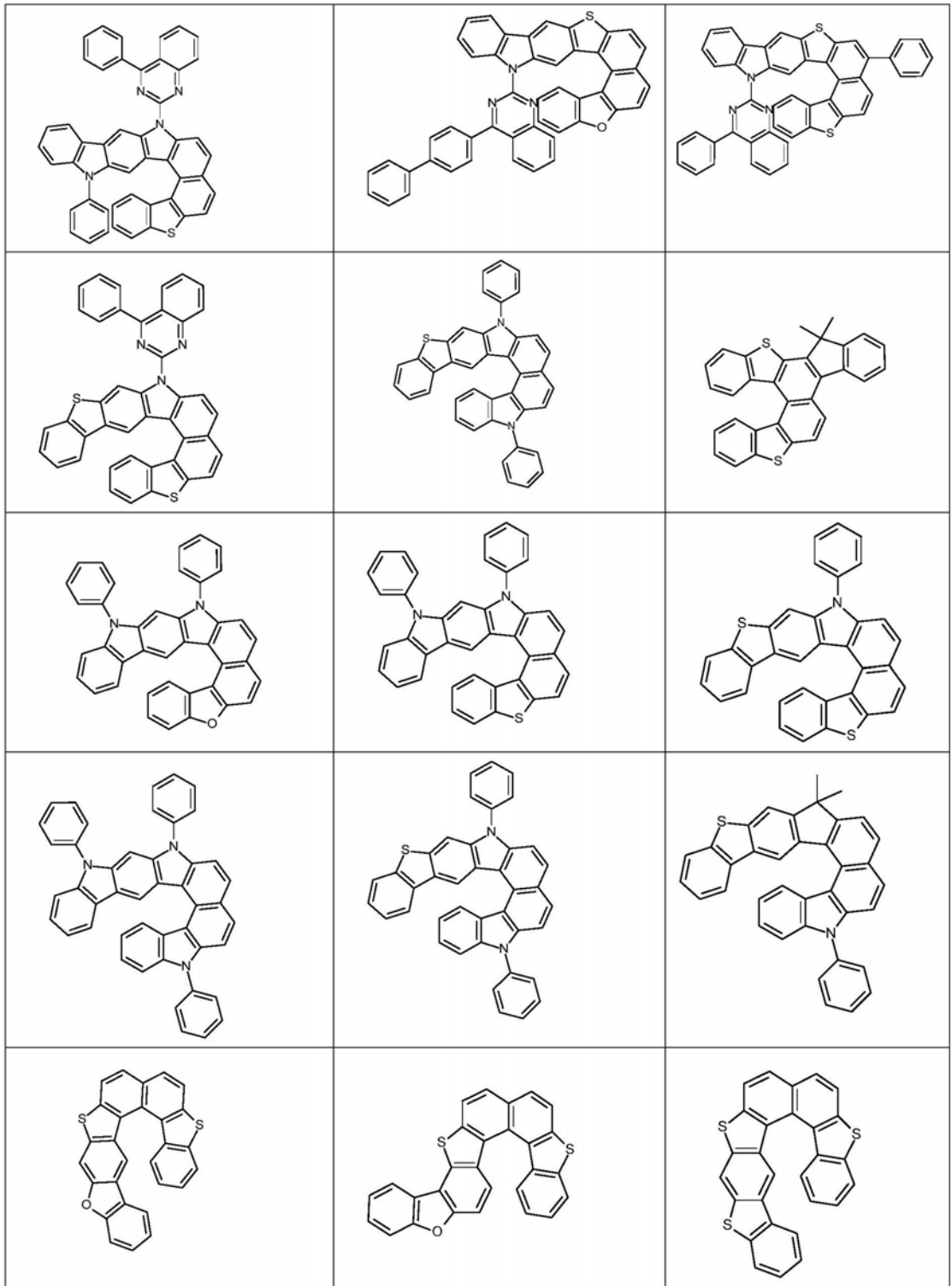
[0117]



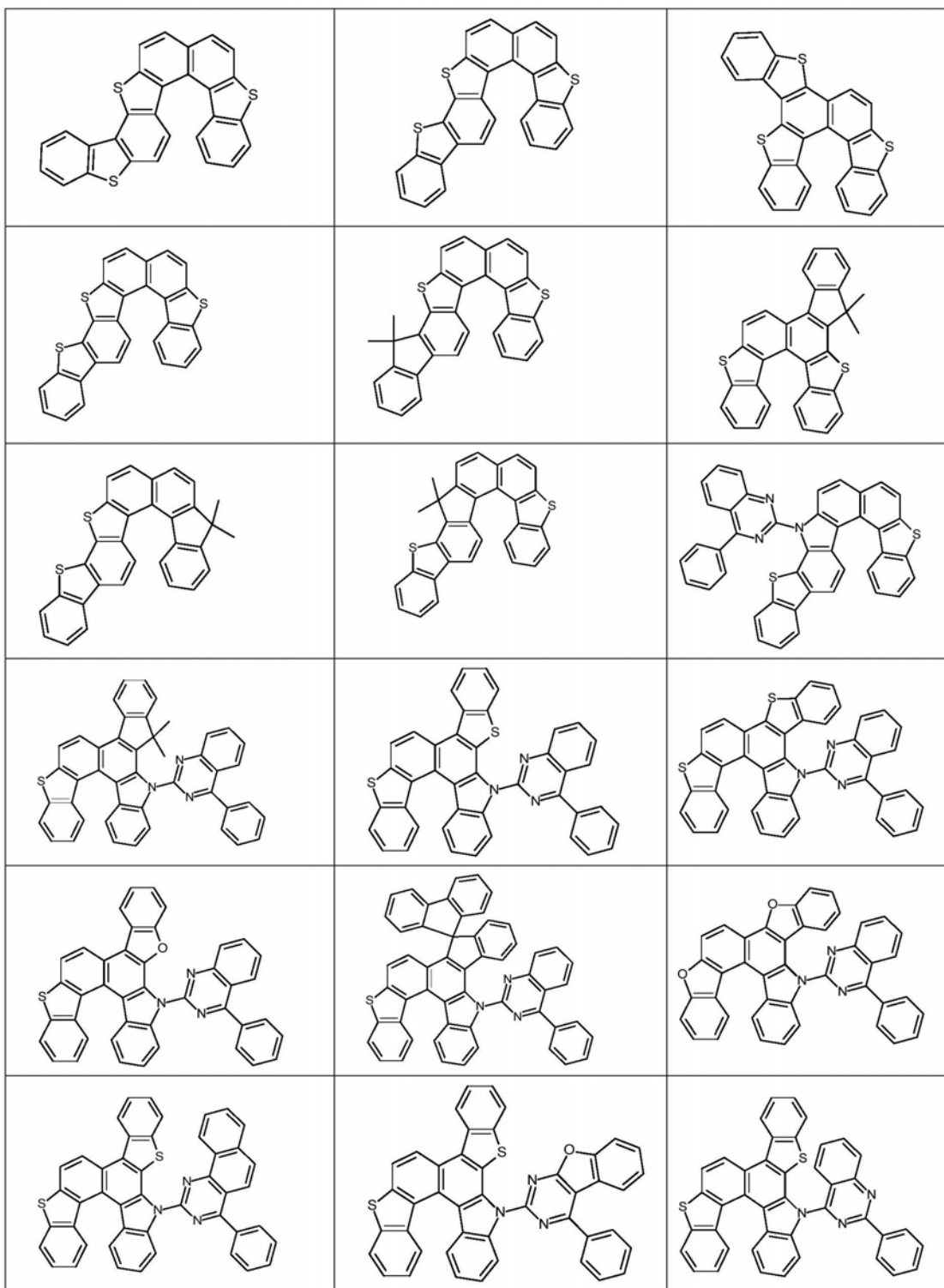
[0118]



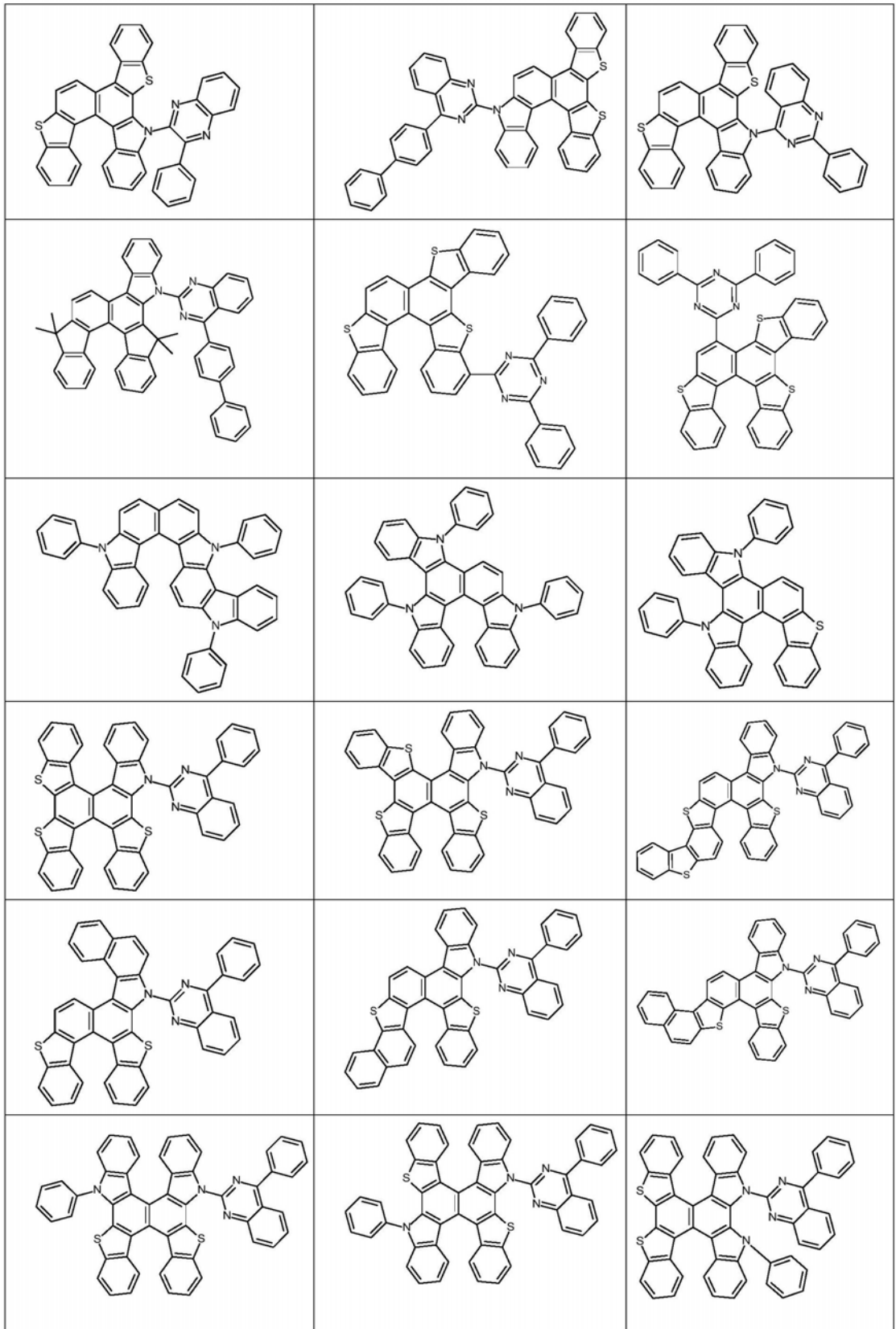
[0119]



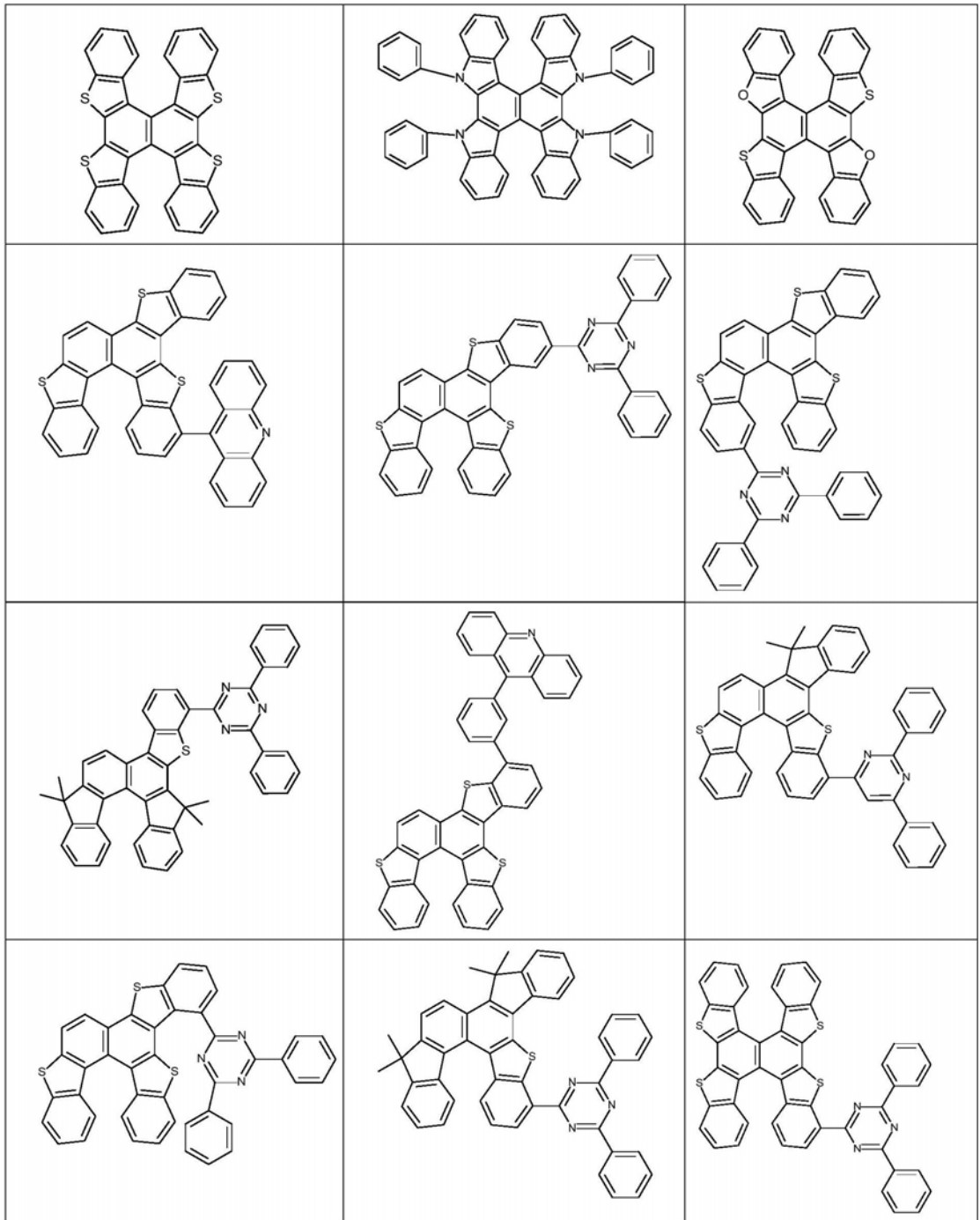
[0120]



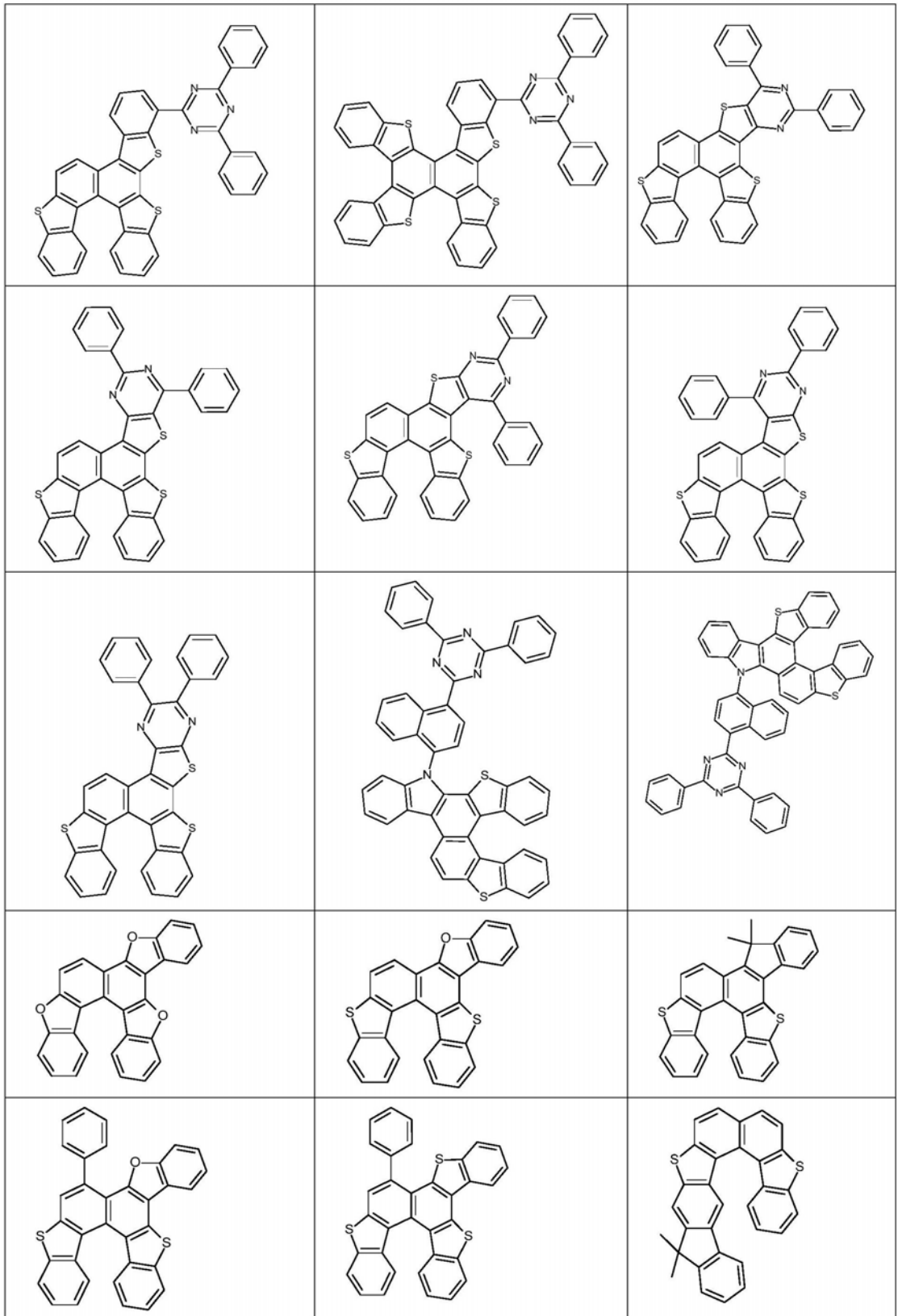
[0121]



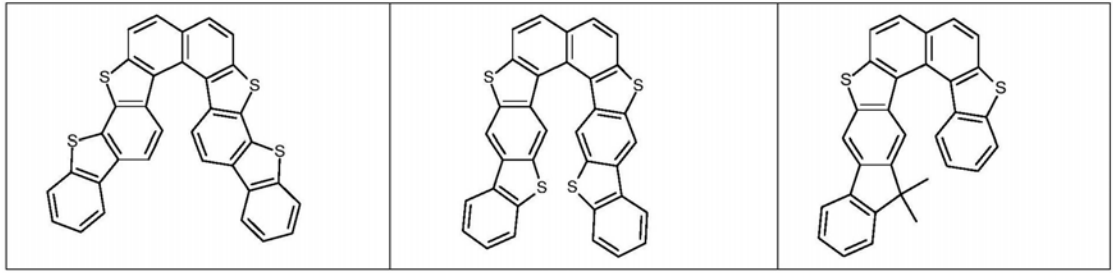
[0122]



[0123]



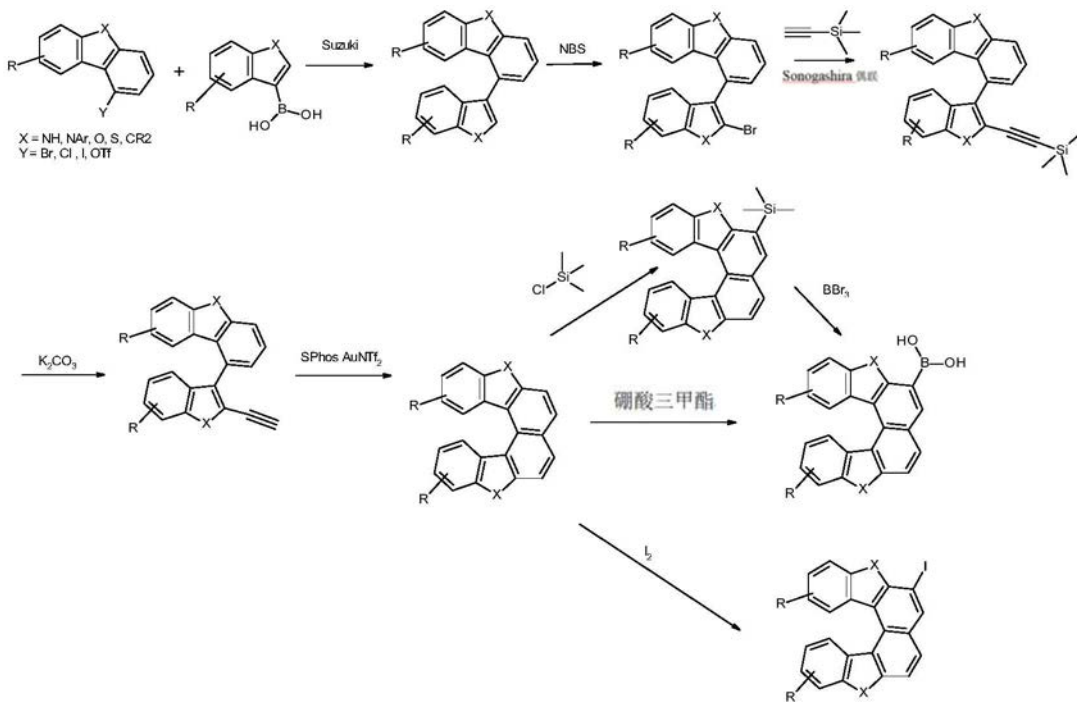
[0124]



[0125] 根据本发明的化合物的基本结构能够按照方案1至4中概述的路线表示。在此,方案1显示了尚未稠合式(2)的基团的基本骨架的合成。式(2)的基团能够通过偶联和成环反应耦合到该基本骨架上(方案2至4),其中,对于 Z^1 、 Z^2 和/或 Z^3 ,与N-Ar一样,基团Ar于是能够在亲核芳族取代或偶联反应中引入。

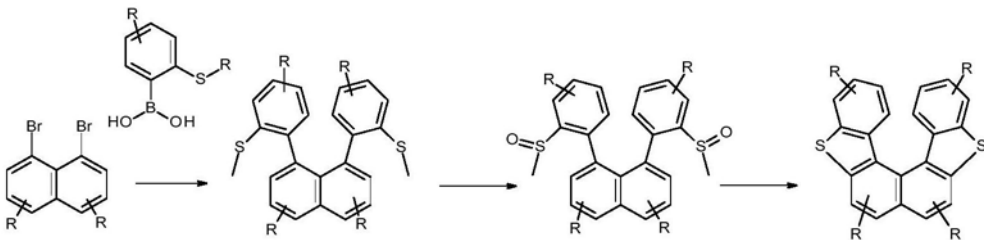
[0126] 方案1:前体的合成

[0127] a)

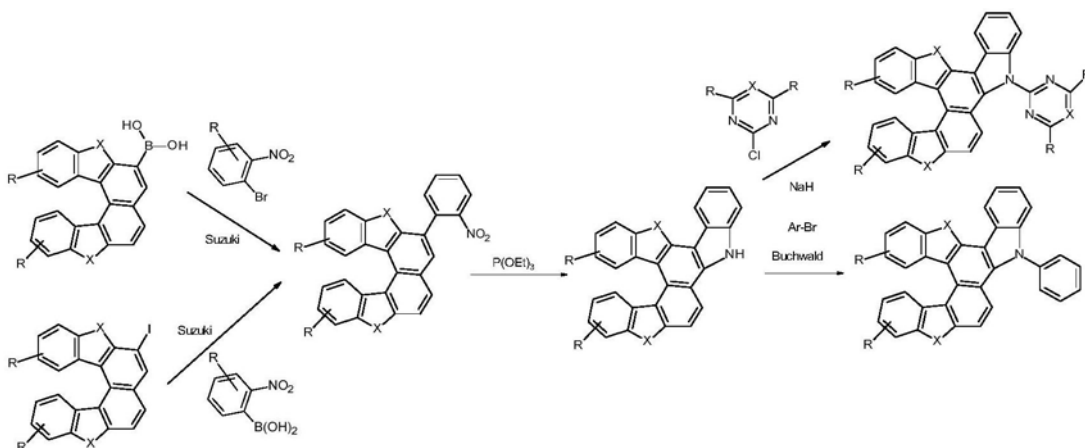


[0129] b)

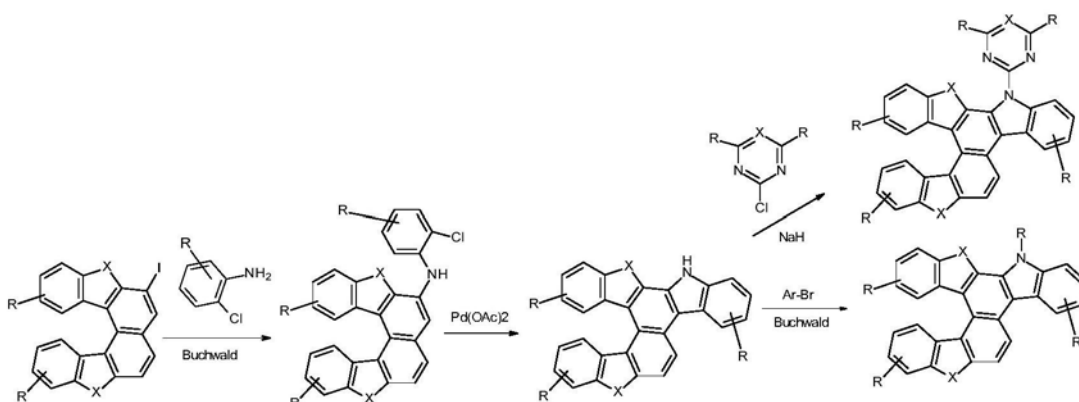
[0130]



[0131] 方案2:环化和N-芳基化

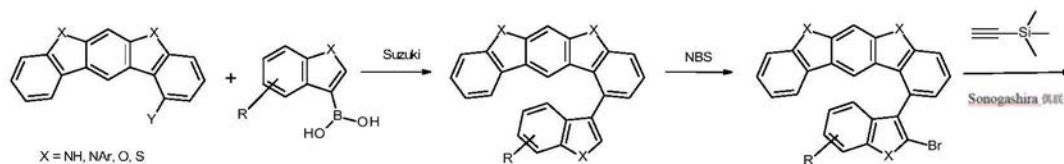


[0132] 方案3:环化和N-芳基化

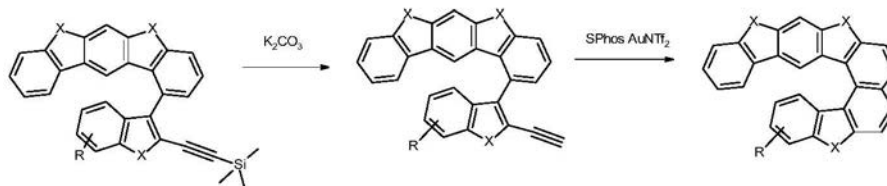


[0133] 方案4:环化

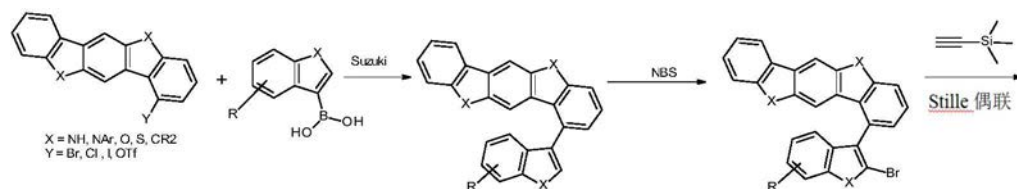
[0134] a)



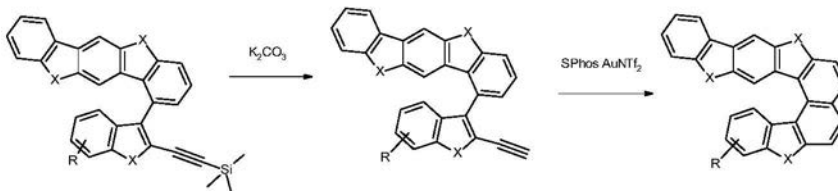
[0135]



[0136] b)



[0137]



[0138] 为了从液相例如通过旋涂或通过印刷法加工根据本发明的化合物,需要根据本发明的化合物的制剂。这些制剂能够是例如溶液、分散体或乳液。能够优选的是,为此使用由两种或更多种溶剂构成的混合物。合适且优选的溶剂是例如甲苯、苯甲醚、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯、苯甲酸甲酯、均三甲苯、四氢萘、邻二甲氧基苯、THF、甲基THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯尤其是3-苯氧基甲苯、(-)-小茴香酮、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 -松油醇、苯并噻唑、苯甲酸丁酯、异丙基苯、环己醇、环己酮、环己基苯、萘烷、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茛满、NMP、对伞花烃、苯乙醚、1,4-二异丙基苯、二苄醚、二甘醇丁基甲基醚、三甘醇丁基甲基醚、二甘醇二丁醚、三甘醇二甲醚、二甘醇单丁醚、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、乙基辛酸酯、癸二酸二乙酯、辛酸辛酯、庚基苯、异戊酸薄荷酯、己酸环己基酯或这些溶剂的混合物。

[0139] 因此,本发明的另一个主题是含有至少一种根据本发明的化合物和至少另一种化合物的制剂。所述另一种化合物能够是例如溶剂,尤其是上述溶剂中的一种或这些溶剂的混合物。然而,所述另一种化合物也能够是至少一种也用于电子器件中的另一种有机或无机化合物,例如发光化合物和/或另一种基体材料。下面结合有机电致发光器件列出合适的发光化合物和另外的基体材料。该另外的化合物也能够是聚合物。

[0140] 根据本发明的化合物适合用于电子器件中,尤其是用于有机电致发光器件中。

[0141] 因此,本发明的另一个主题是根据本发明的化合物在电子器件中、特别是在有机电致发光器件中的用途。本发明意义上的电子器件是包含至少一个含有至少一种有机化合物的层的器件。在此,该构件也能够包含无机材料或完全由无机材料构建而成的层。

[0142] 本发明的再一个主题是包含至少一种根据本发明的化合物的电子器件。该电子器件优选自由以下组成的组: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)、染料敏化有机太阳能电池(DSSC)、有机光学检测器、有机感光器、有机场淬灭器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O激光器)和“organic plasmon emitting devices (有机等离子体发射器件)”,但优选的是有机电致发光器件(OLED),尤其是磷光OLED。

[0143] 有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一个发光层。除这些层外,它还能够包含

其他层,例如分别是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(Charge-Generation Layer)。也能够在这两个发光层之间引入具有例如激子阻挡功能的中间层。但是,应该注意的是,这些层中的每一个都不是必须存在的。在此,有机电致发光器件能够包含一个发光层,或者能够包含多个发光层。如果存在多个发光层,则它们优选地整体上在380nm和750nm之间具有多个发射最大值,从而整体上造成白色发射,也就是说在发光层中使用能够发荧光或发磷光的不同发光化合物。特别优选的是具有三个发光层的系统,其中,这三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发射。根据本发明的有机电致发光器件也能够是串联式OLED,特别是对于发白光的OLED来说。

[0144] 根据上面列出的实施方案的根据本发明的化合物在此能够用于不同的层中,这取决于精确的结构并且取决于 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 的选择。优选的是如下有机电致发光器件,其在发光层中包含根据式(1)或上述优选实施方案的化合物作为针对磷光发光体的基体材料或针对显示TADF(thermally activated delayed fluorescence,热活化延迟荧光)的发光体的基体材料、特别是针对磷光发光体的基体材料。此外,式(1)的化合物能够在发光层中用作荧光发光体。在此,有机电致发光器件能够包含一个发光层,或者能够包含多个发光层,其中,至少一个发光层包含至少一种根据本发明的化合物作为基体材料。此外,根据本发明的化合物还能够用于电子传输层中和/或空穴阻挡层中和/或空穴传输层中和/或激子阻挡层中。

[0145] 如果根据本发明的化合物用作针对磷光化合物的基体材料,则优选的是,基团 Z^1 、 Z^2 和/或 Z^3 中的至少一个、特别是 Z^3 代表N-Ar。

[0146] 如果将根据本发明的化合物用作荧光发光体,则优选的是,基团 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 相同或不同地、优选相同地代表O或S。

[0147] 如果将根据本发明的化合物用作电子传输材料,则优选的是,基团 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 中的至少两个相同或不同地、优选相同地代表O或S,并且主体被能够任选地取代的三嗪或嘧啶所取代。

[0148] 如果将根据本发明的化合物用作空穴传输材料,则优选的是,基团 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 中的至少两个代表NAr。

[0149] 如果将根据本发明的化合物在发光层中用作磷光化合物的基体材料,则它优选与一种或多种磷光材料(三重态发光体)组合使用。本发明意义上的发磷光应理解为来自具有更高的自旋多重性的激发态的发光,即自旋态 >1 ,尤其是来自激发的三重态的发光。在本申请的意义上,所有具有过渡金属或镧系元素的发光络合物,尤其是所有的铈-、铂-和铜-络合物,均被视为磷光化合物。

[0150] 根据本发明的化合物和发光化合物组成的混合物基于发光体和基体材料的总混合物包含99至1体积百分比、优选98至10体积百分比、特别优选97至60体积百分比、尤其是95至80体积百分比的根据本发明的化合物。相应地,混合物基于发光体和基体材料的总混合物包含1至99体积百分比、优选2至90体积百分比、特别优选3至40体积百分比、尤其是5至20体积百分比的发光体。

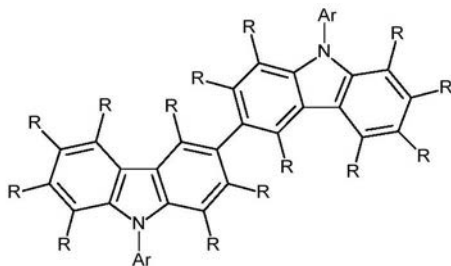
[0151] 本发明的另一种优选的实施方案是根据本发明的化合物与另外的基体材料组合用作针对磷光发光体的基体材料的用途。能够与根据本发明的化合物组合使用的合适的基

体材料是芳族酮、芳族氧化膦或芳族亚砷或砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680,三芳基胺、咪唑衍生物,例如CBP(N,N-双咪唑基联苯)或WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或WO 2013/041176中的那些,吡啶并咪唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746,茚并咪唑衍生物,例如根据WO 2010/136109、WO 2011/000455、WO 2013/041176或WO 2013/056776,氮杂咪唑衍生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160,双极性基体材料,例如根据WO 2007/137725,硅烷,例如根据WO 2005/111172,氮杂硼烷或硼酯,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 2009/062578,二氮杂噻咯衍生物或四氮杂噻咯衍生物,例如根据WO 2010/054729,二氮磷杂茂衍生物,例如根据WO 2010/054730,桥联的咪唑衍生物,例如根据WO 2011/042107、WO 2011/060867、WO 2011/088877和WO 2012/143080,三亚苯衍生物,例如根据WO 2012/048781,或者二苯并咪喃衍生物,例如根据WO 2015/169412、WO 2016/015810、WO 2016/023608、WO 2017/148564或WO 2017/148565。发射波长比实际上的发光体短的另一磷光发光体也能够作为共主体存在于混合物中,或者是不参与或不显著参与电荷传输的化合物,例如在WO 2010/108579中所述。

[0152] 具有大带隙并且本身不参与或至少不显著参与发光层的电荷传输的化合物尤其适合与根据本发明的化合物组合作为共基体材料。这样的材料优选是纯的烃。这种材料的例子存在于例如WO 2006/130598、WO 2009/021126、WO 2009/124627和WO 2010/006680中。

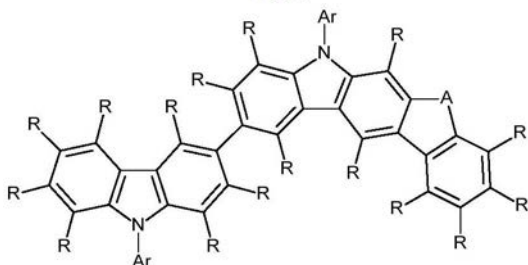
[0153] 在本发明的一种优选实施方案中,这些材料与另一种基体材料组合使用。优选的共基体材料选自自由双咪唑、桥连咪唑、三芳基胺、二苯并咪喃-咪唑衍生物或二苯并咪喃-胺衍生物和咪唑胺组成的组。

[0154] 优选的双咪唑是下式(9)和(10)的结构,



式(9)

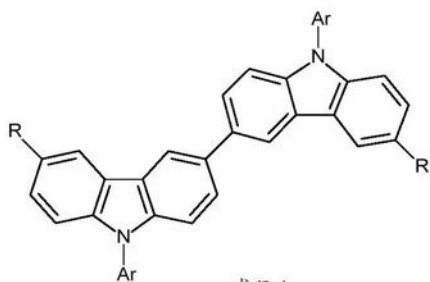
[0155]



式(10)

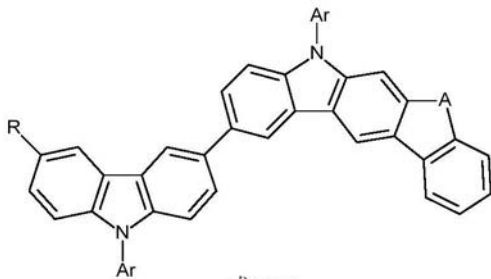
[0156] 其中,Ar和A具有上述的含义,并且R具有上述的含义,但是残基R在这里也能够彼此形成芳族或杂芳族的环体系。在本发明的一种优选实施方案中,A代表CR₂。

[0157] 式(9)或(10)的化合物的优选实施方案是下式(9a)或(10a)的化合物,



式(9a)

[0158]

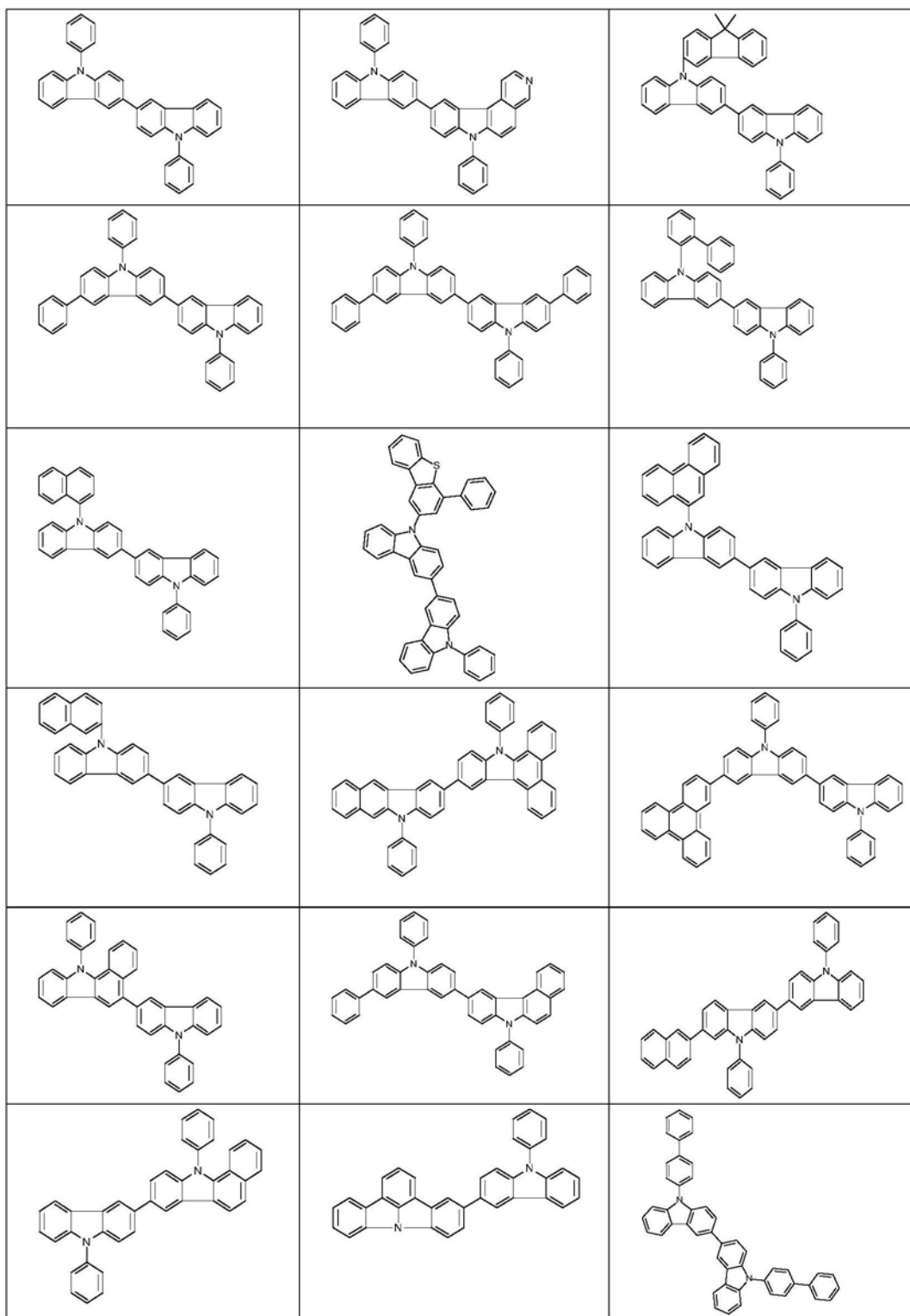


式(10a)

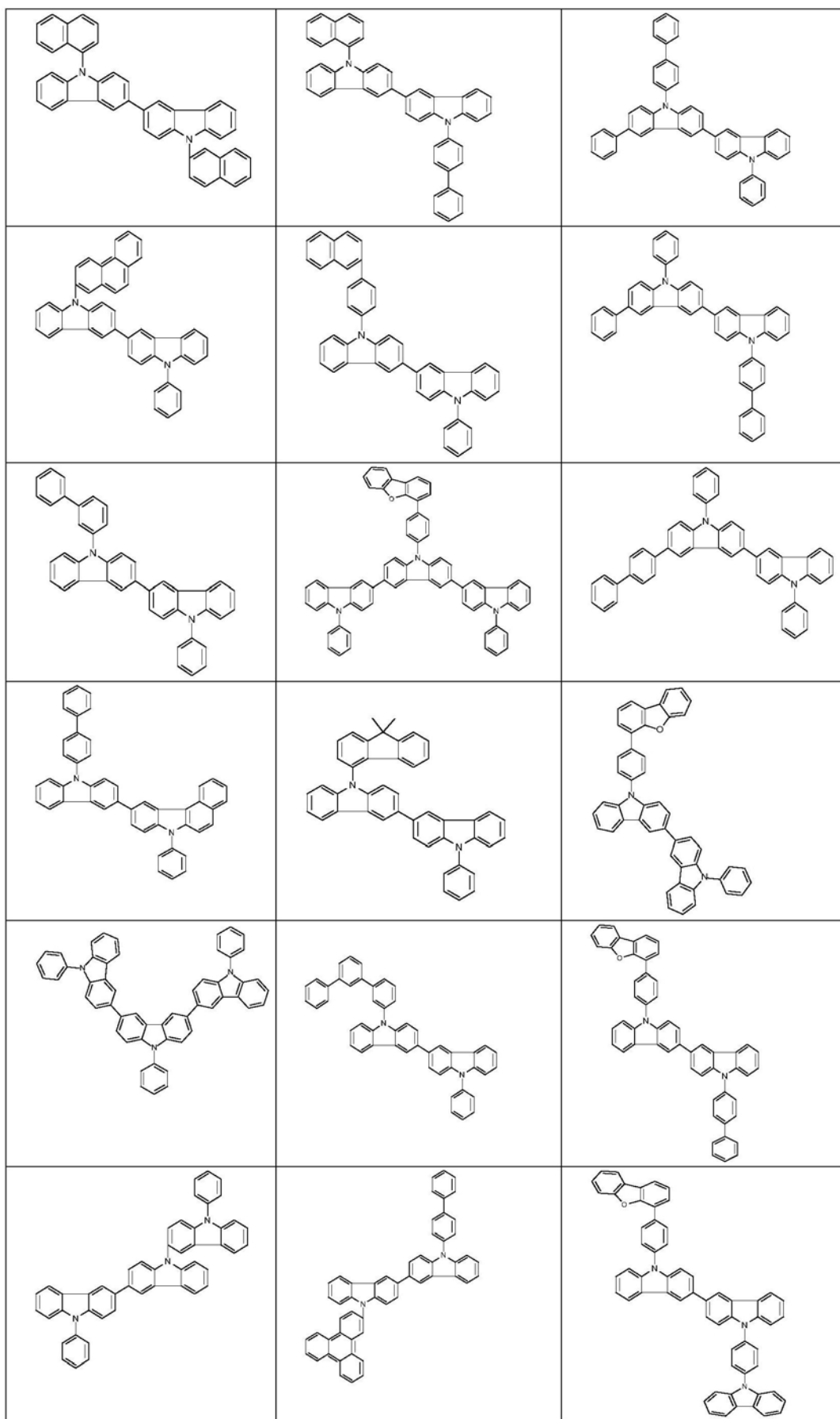
[0159] 其中,使用的符号具有上述的含义。

[0160] 根据式(9)或(10)的合适化合物的实例是以下所示的化合物。

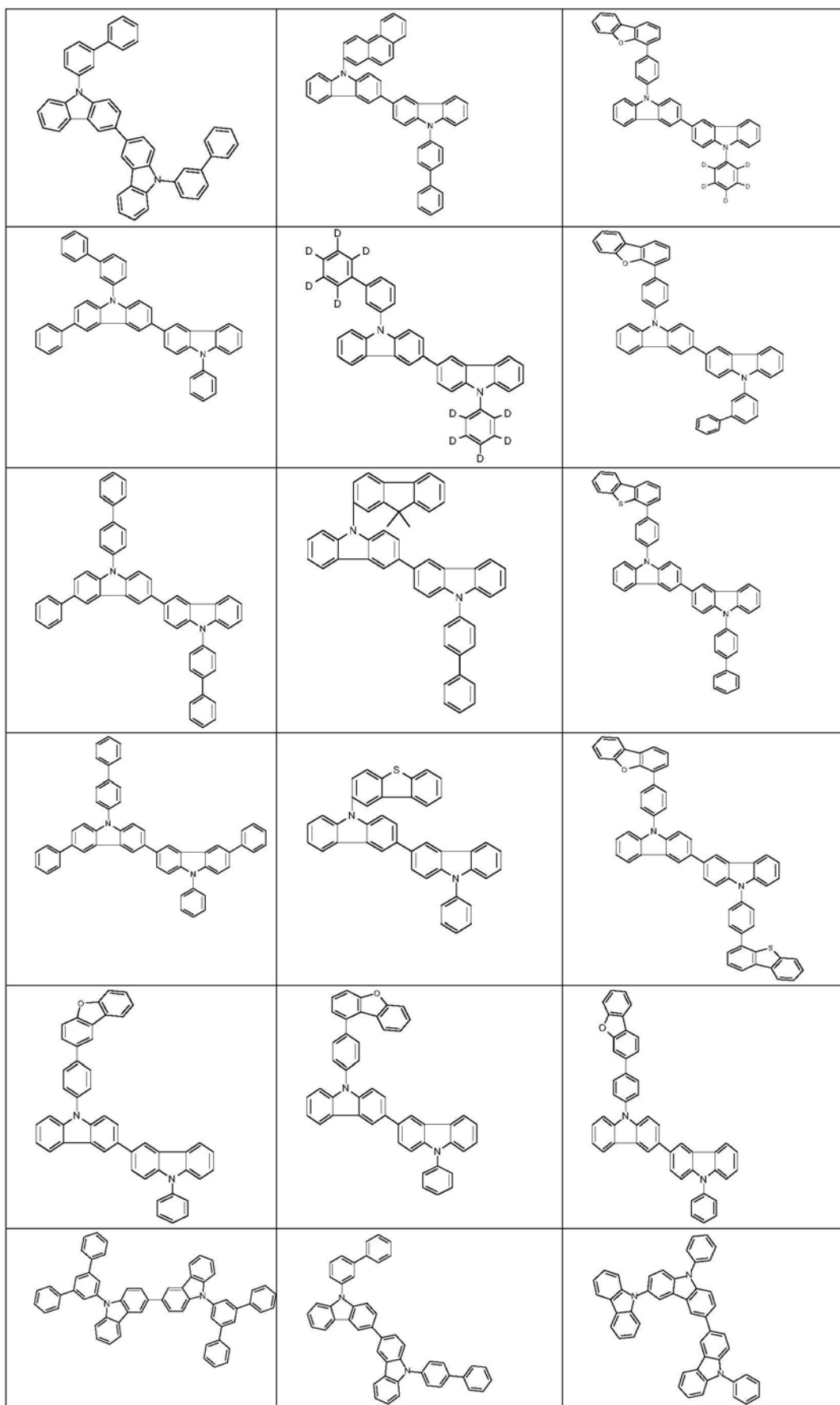
[0161]

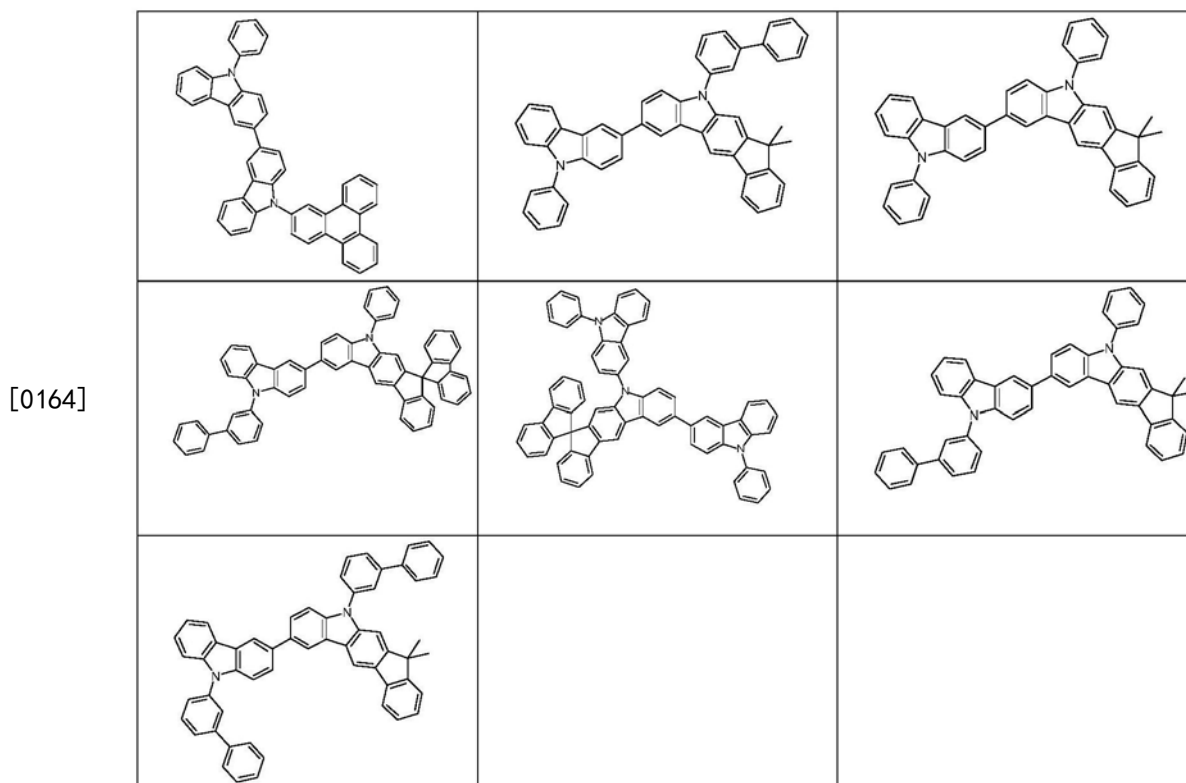


[0162]

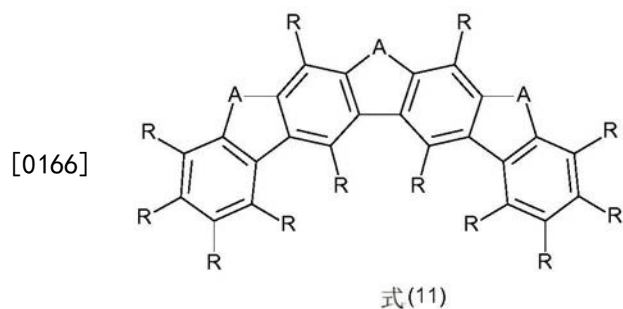


[0163]



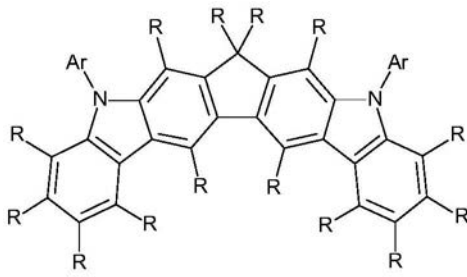


[0165] 优选的桥连咪唑为下式(11)的结构,

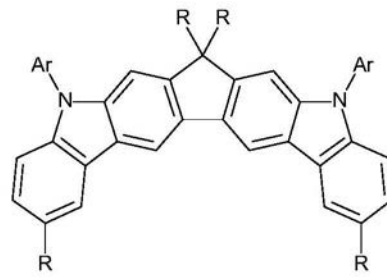


[0167] 其中,A和R具有上述的含义,并且A在每次出现时优选相同或不同地选自NAr和CR₂。

[0168] 式(11)的一种优选实施方案是式(11a)的化合物,特别优选是式(11b)的化合物,并且非常特别优选是式(11c)的化合物,

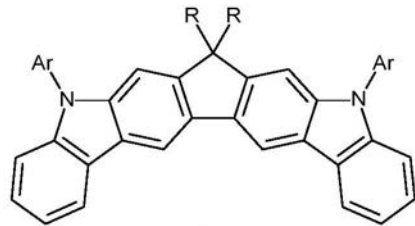


式(11a)



式(11b)

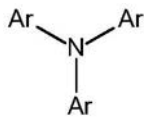
[0169]



式(11c)

[0170] 其中,Ar和R具有上述的含义。在此,Ar优选在每次出现时相同或不同地代表具有6至18个芳族环原子的芳族环体系,例如代表苯基、邻、间或对联苯基或三联苯。茚碳原子上的残基R在每次出现时优选相同或不同地代表具有1至5个C原子的烷基基团,尤其是代表甲基,或具有6至18个芳族环原子的芳环体系,特别是苯基。

[0171] 优选的三芳基胺是下式(12)的结构,

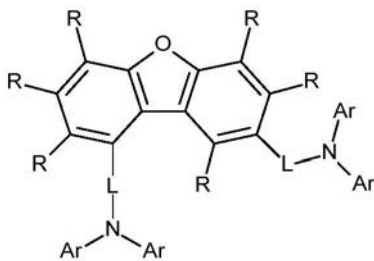


[0172]

式(12)

[0173] 其中,Ar具有上述的含义。

[0174] 优选的二苯并呋喃衍生物是下式(13)的化合物,



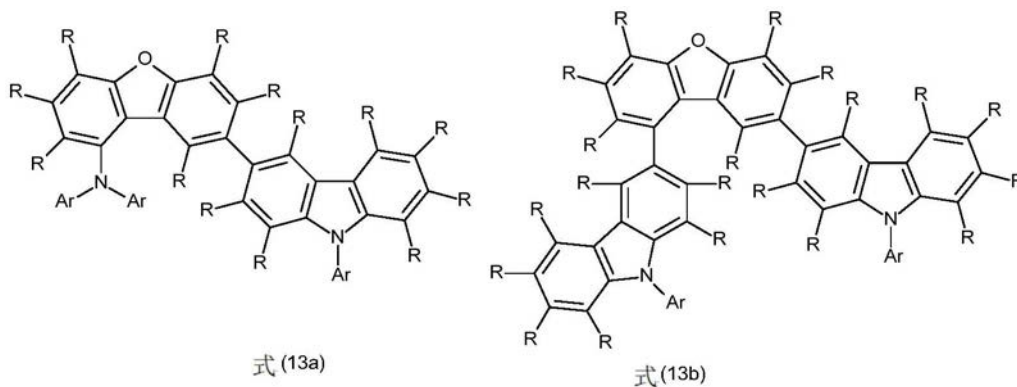
[0175]

式(13)

[0176] 其中,氧也能够被硫替代,从而生成二苯并噻吩,L代表单键或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,它也能够被一个或多个残基R取代,并且R和Ar具有上述的含义。在此,在同一氮原子处键合的两个基团Ar或同一氮原子处键合的基团Ar和基团L也能够彼此结合,例如结合成咪唑。

[0177] 式(13)的化合物的优选实施方案是下式(13a)和(13b)的化合物,

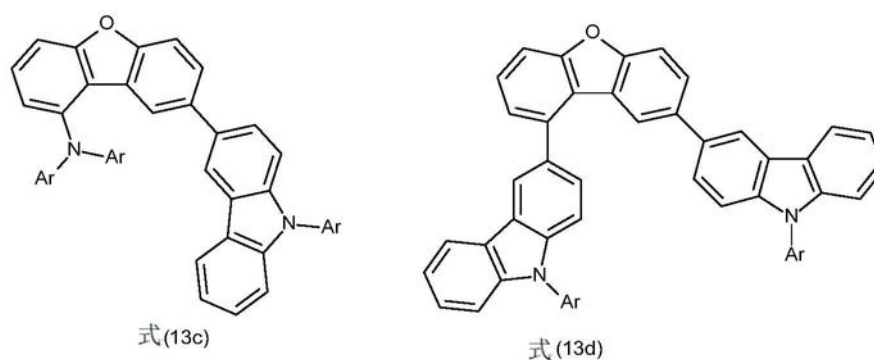
[0178]



[0179] 其中,氧也能够被硫替代,从而生成二苯并噻吩,并且R和Ar具有上述的含义,其中,尤其是咪唑上的两个相邻的残基R在此也能够彼此形成芳族或杂芳族的环体系。

[0180] 特别优选的实施方案是下式(13c)和(13d)的化合物,

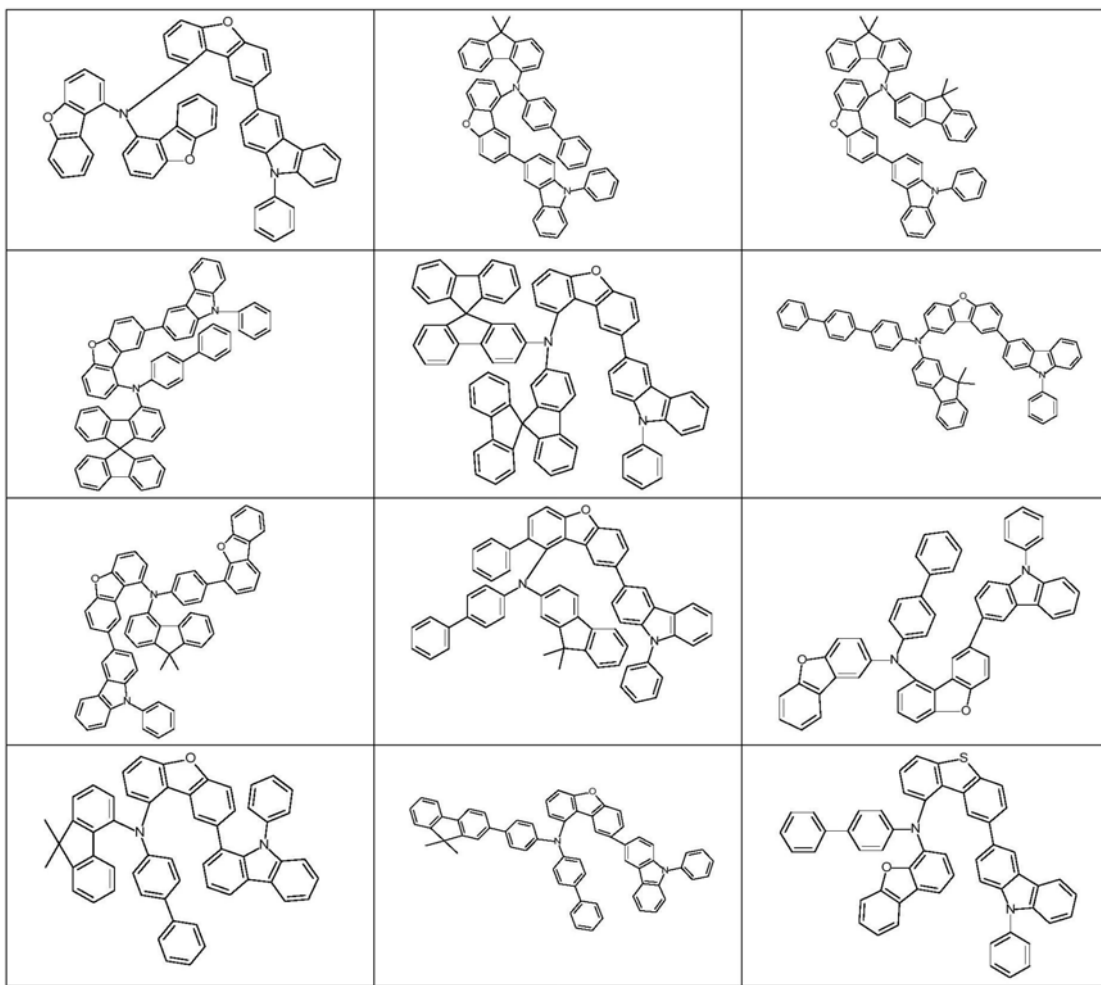
[0181]



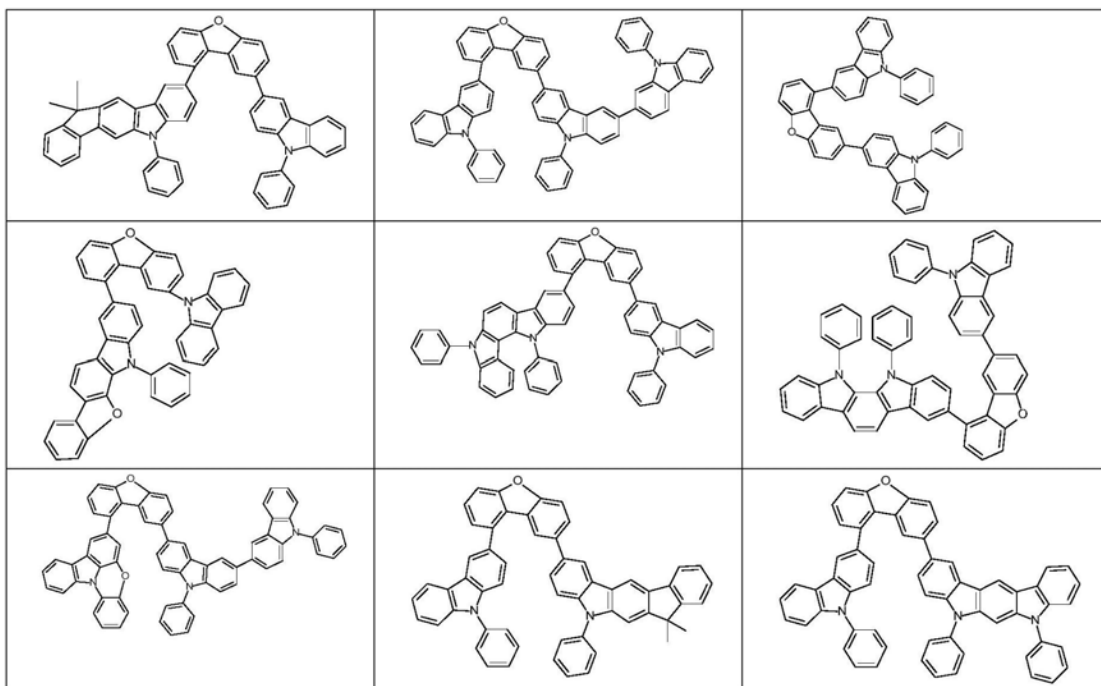
[0182] 其中,氧也能够被硫替代,从而生成二苯并噻吩,并且Ar具有上述的含义,其中,尤其是咪唑上的两个相邻的残基R在此也能够彼此形成芳族或杂芳族的环体系。

[0183] 合适的二苯并咪喃衍生物的实例是以下所示的化合物。

[0184]

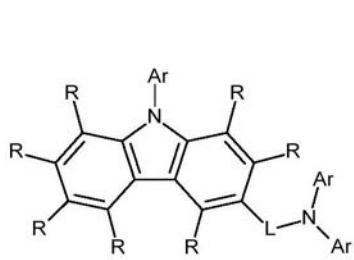


[0185]

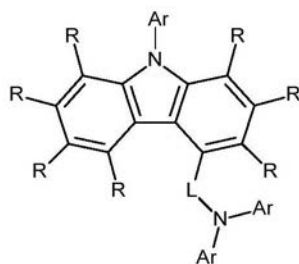


[0186] 优选的咪唑胺是下式 (14)、(15) 和 (16) 的结构，

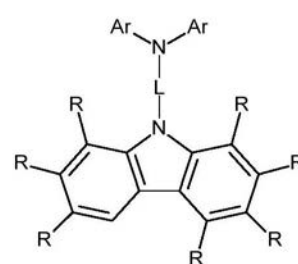
[0187]



式 (14)



式 (15)

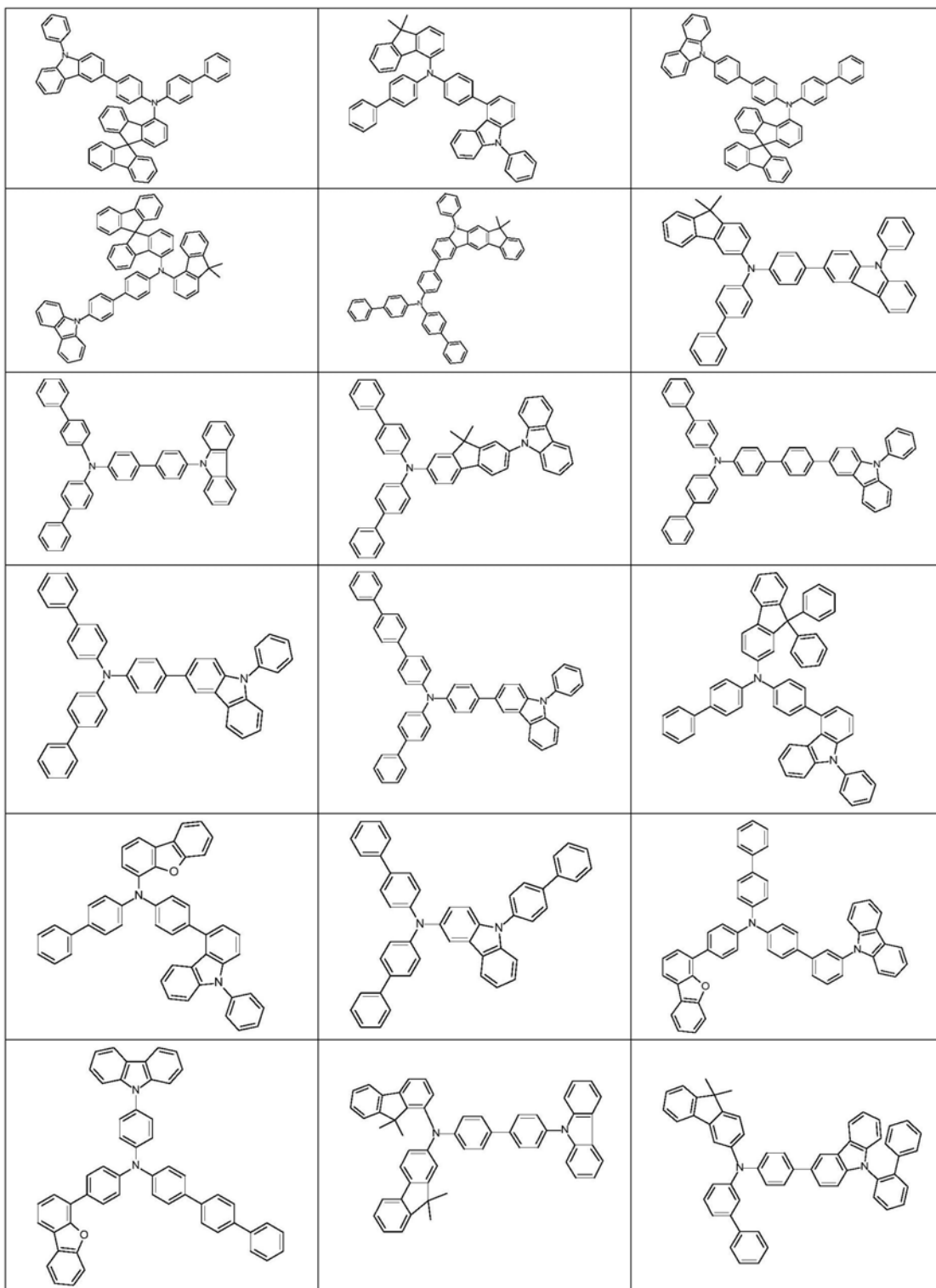


式 (16)

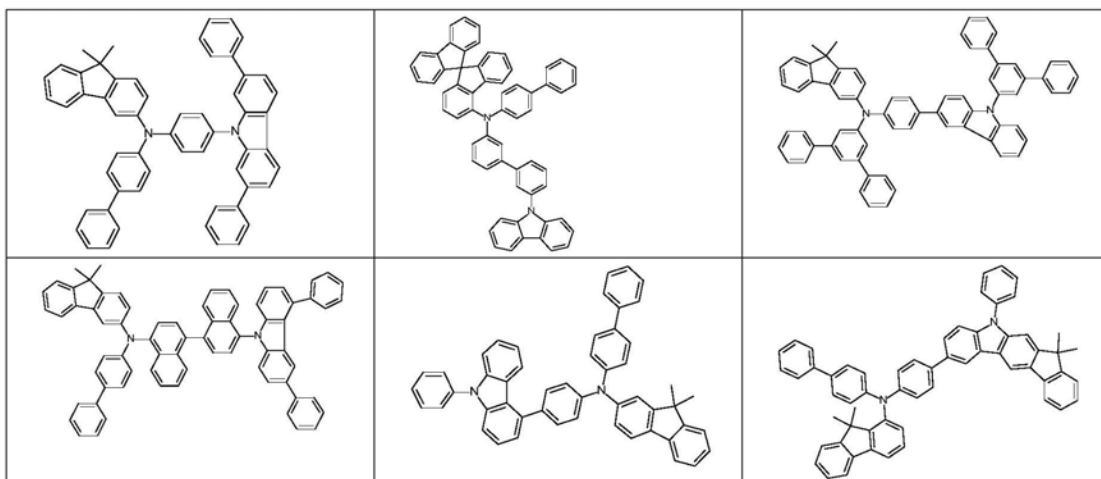
[0188] 其中,L代表具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族的环体系,其能够用一个或多个残基R取代,并且R和Ar具有上述的含义,其中,两个相邻的残基R在此也能够形成芳族环体系。

[0189] 合适的咪唑胺衍生物的实例是以下所示的化合物。

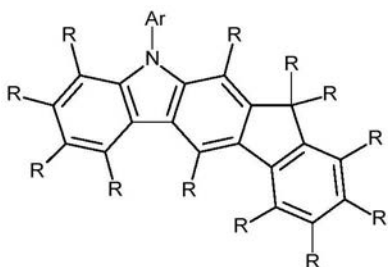
[0190]



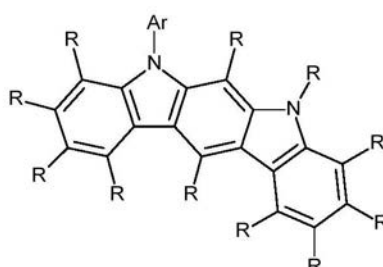
[0191]



[0192] 优选的茚并吡啶衍生物和吲哚并吡啶衍生物是下式 (17)、(18)、(19) 和 (20) 的结构,

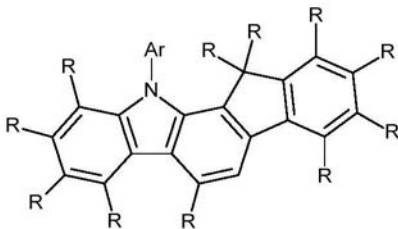


式 (17)

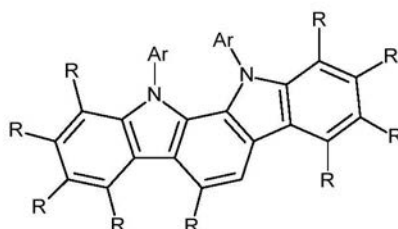


式 (18)

[0193]



式 (19)

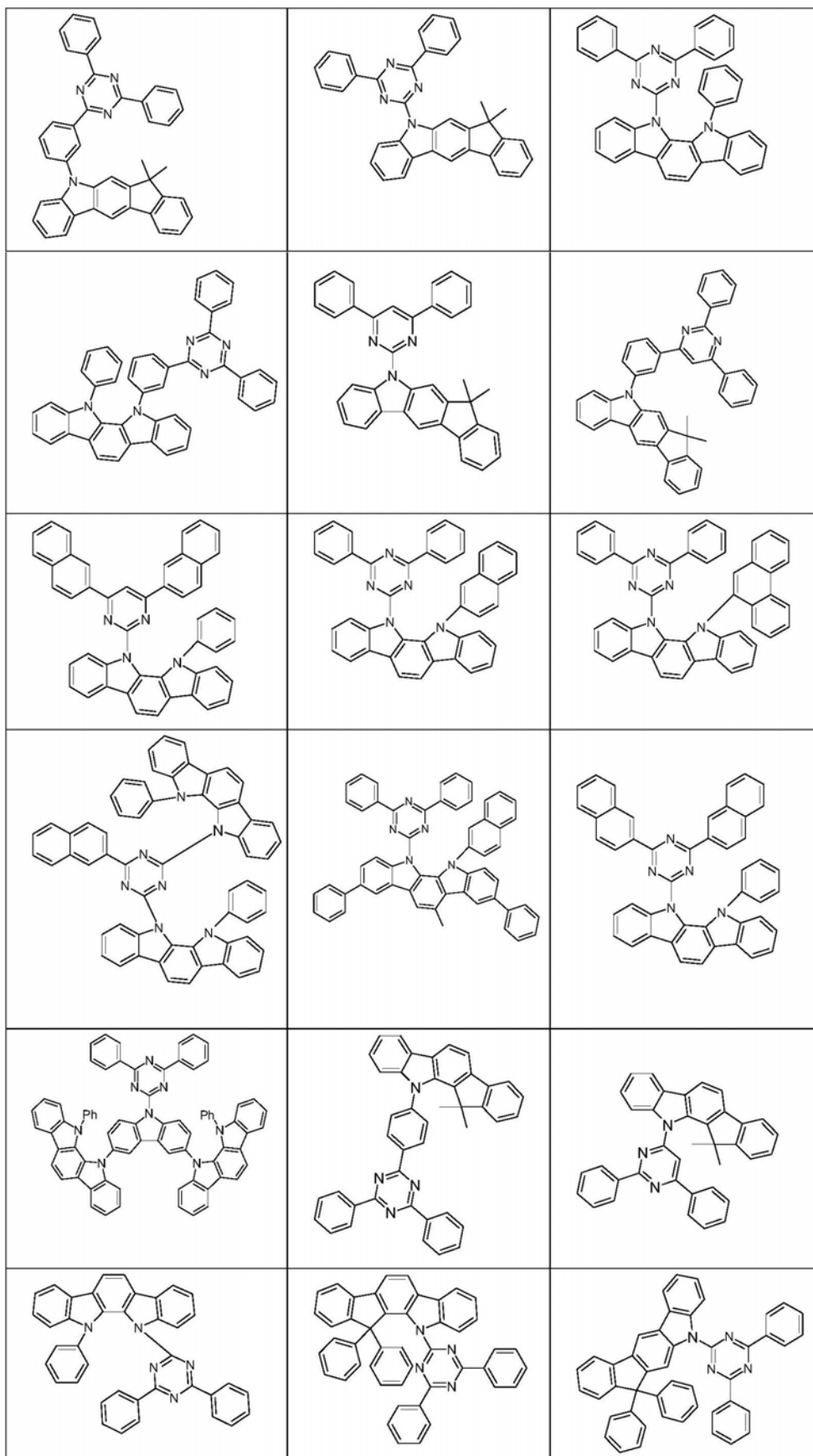


式 (20)

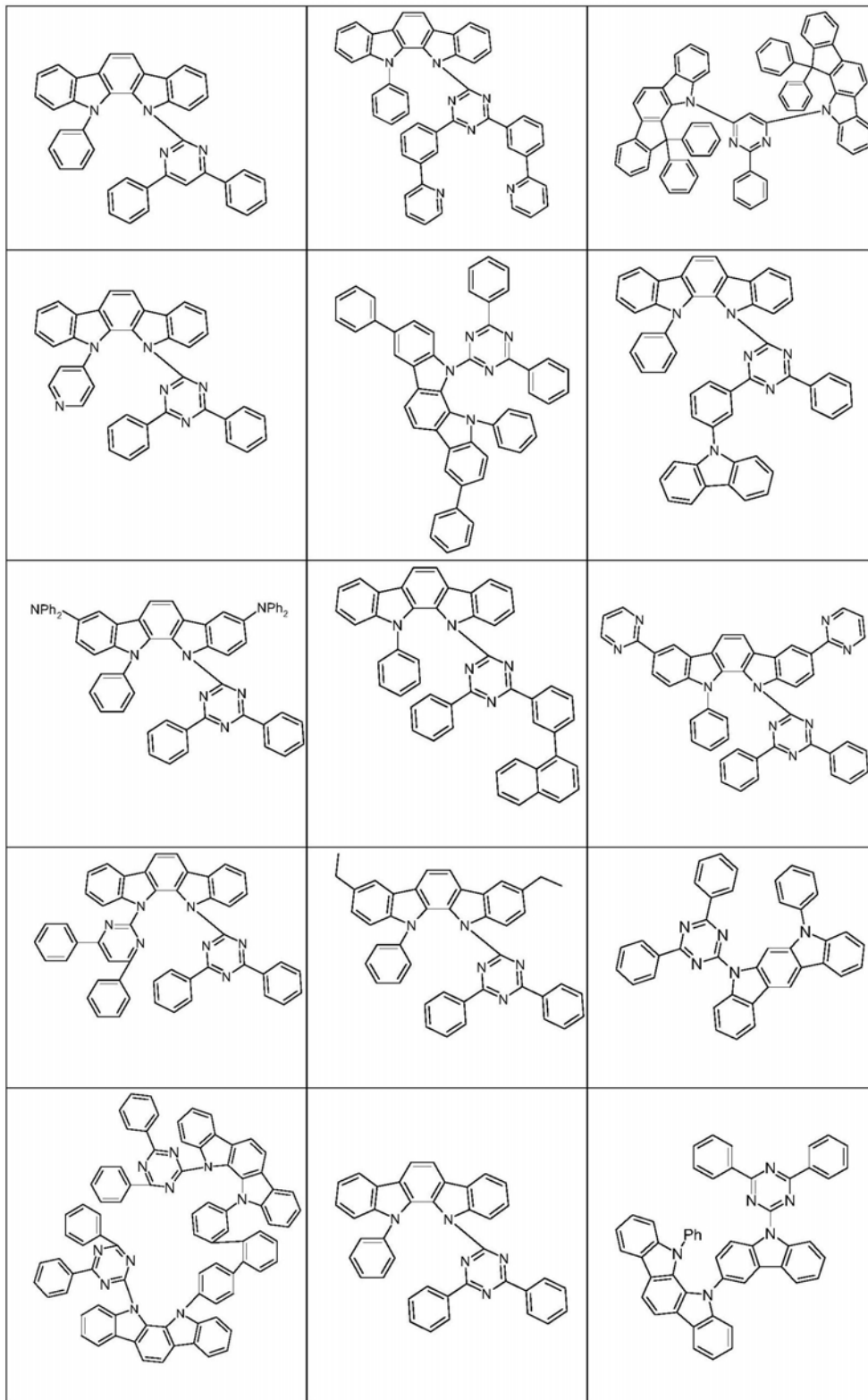
[0194] 其中,使用的符号具有上述的含义。

[0195] 根据取代方式而定地能够用作空穴或电子传输基体材料的吲哚并吡啶衍生物和茚并吡啶衍生物的实例为如下结构:

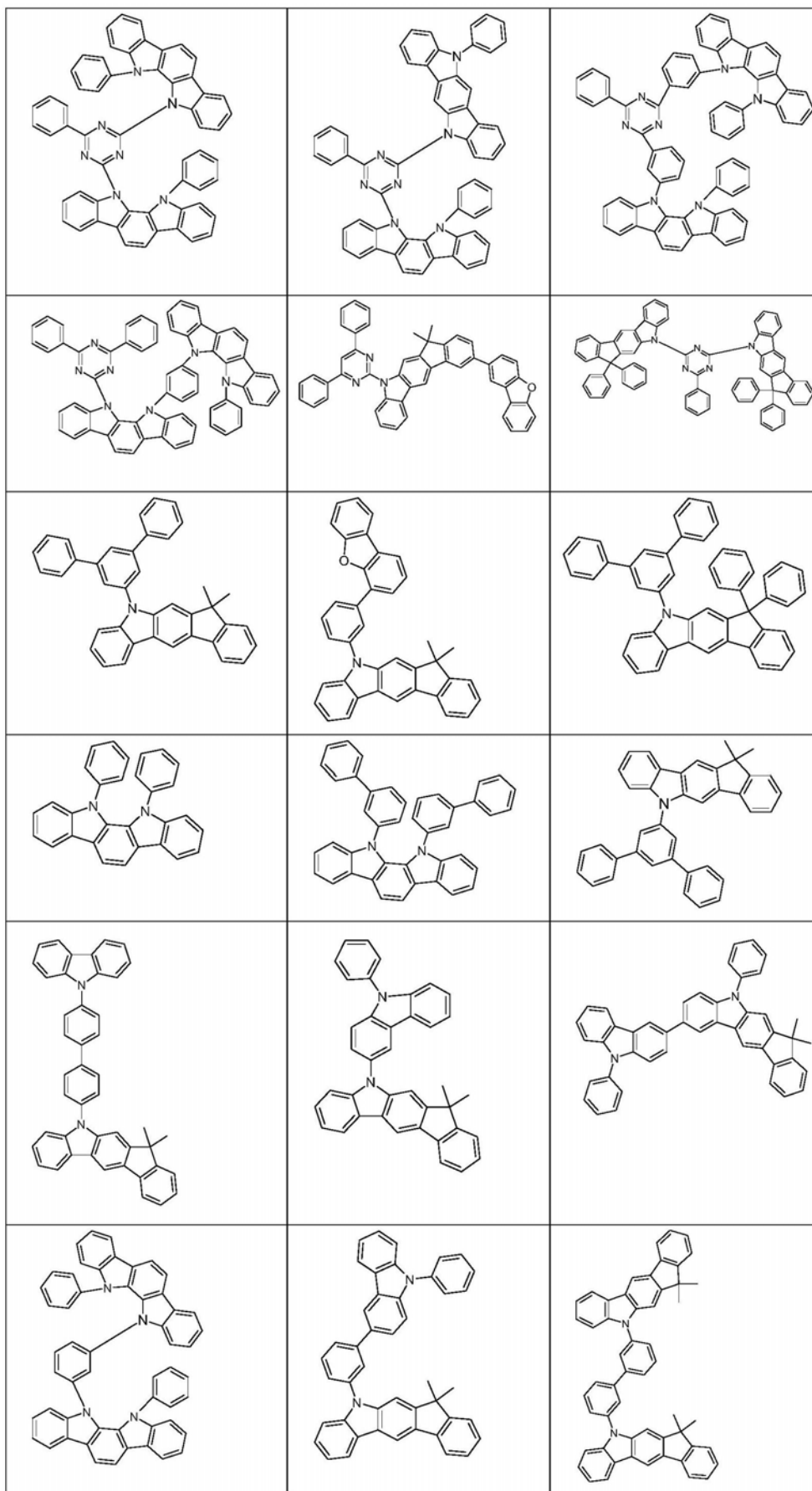
[0196]

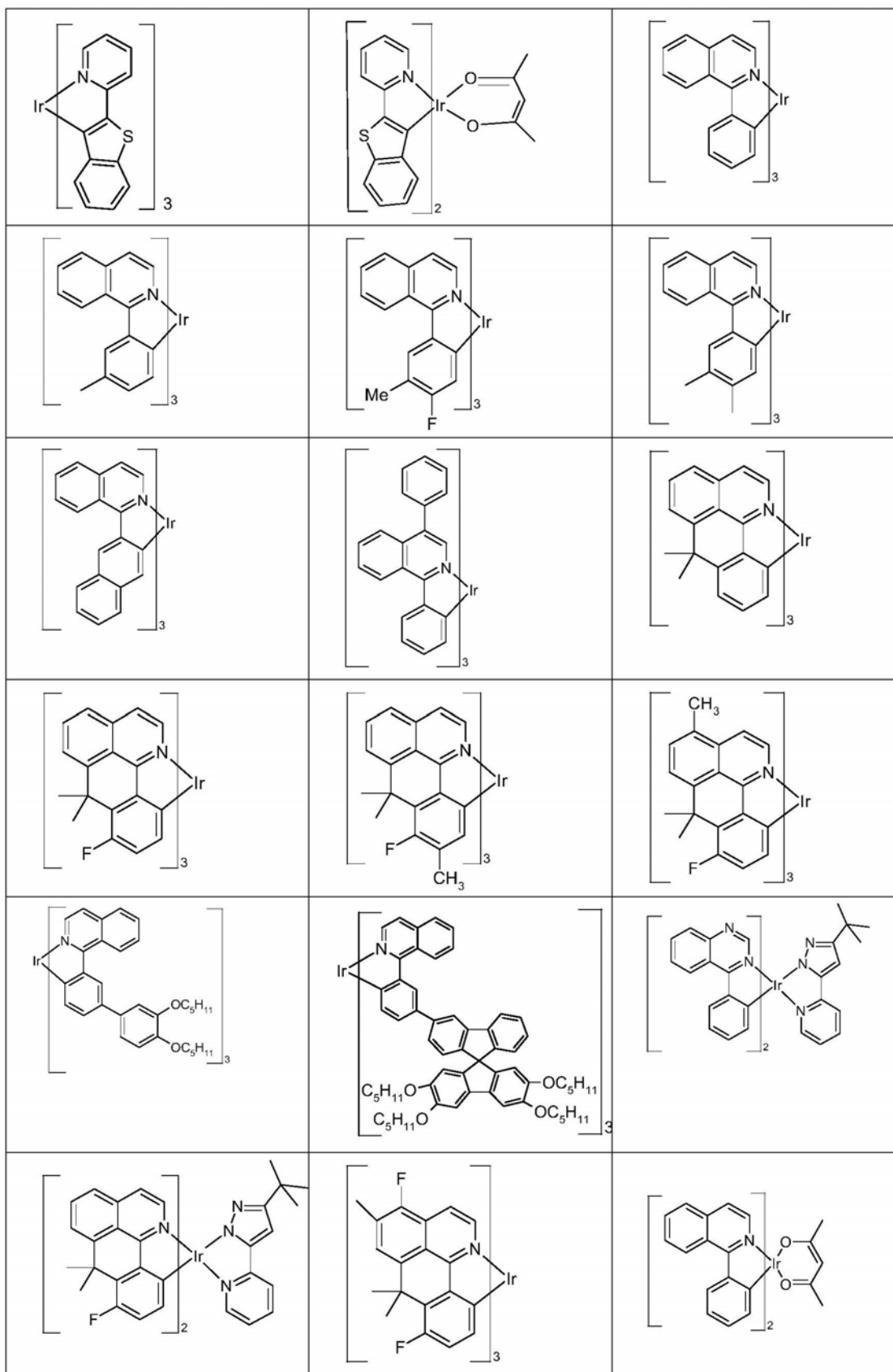


[0197]

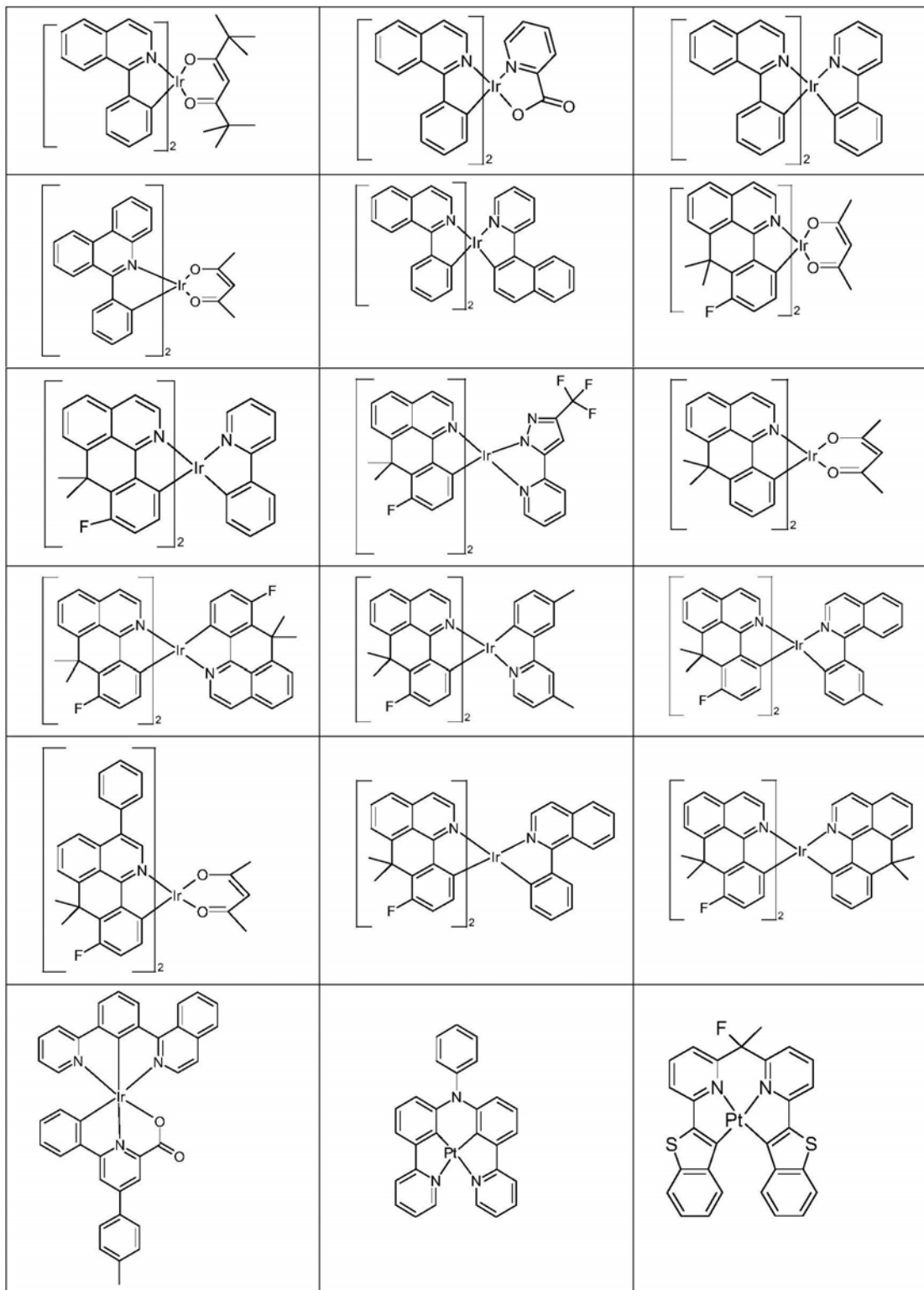


[0198]

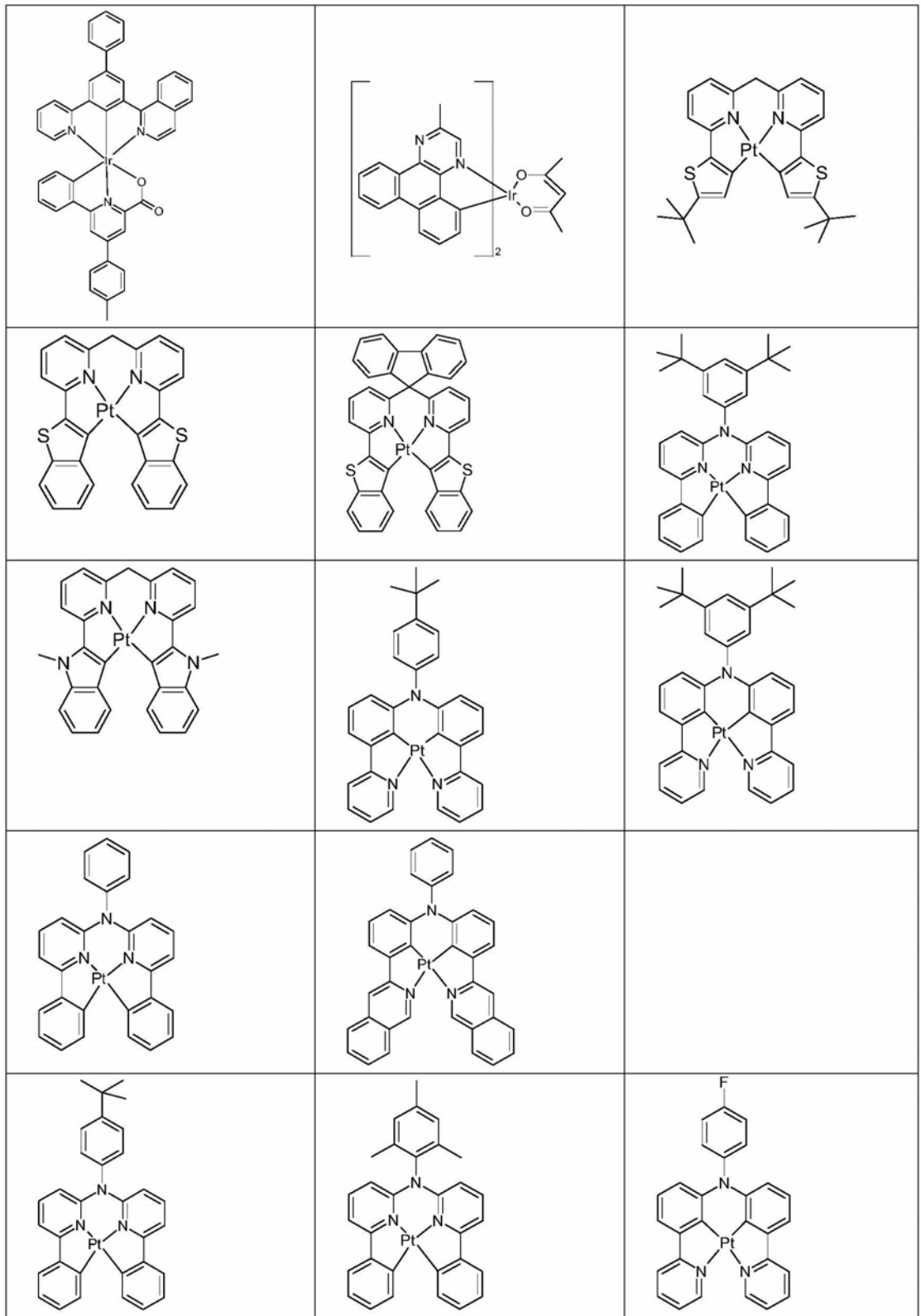




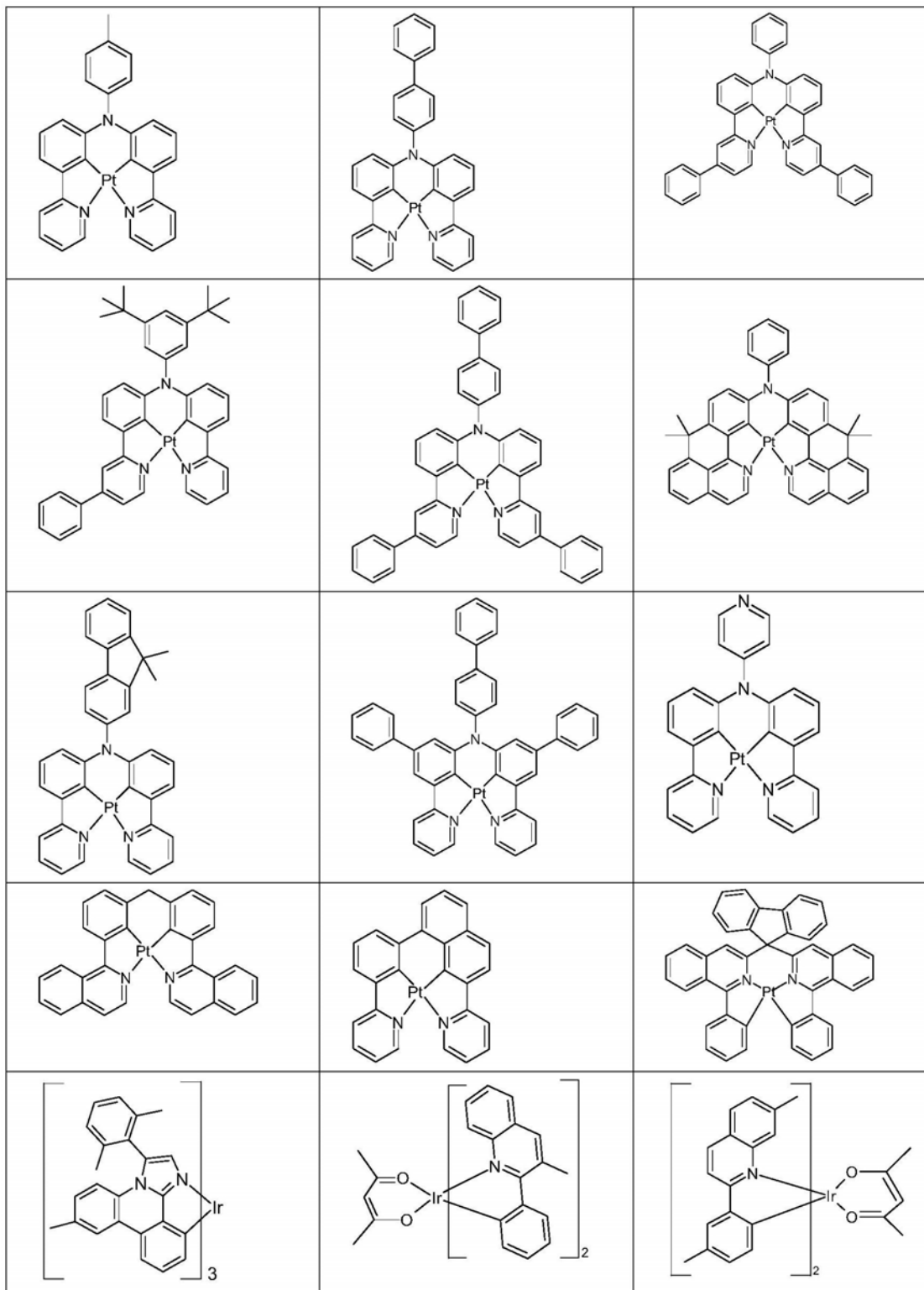
[0204]



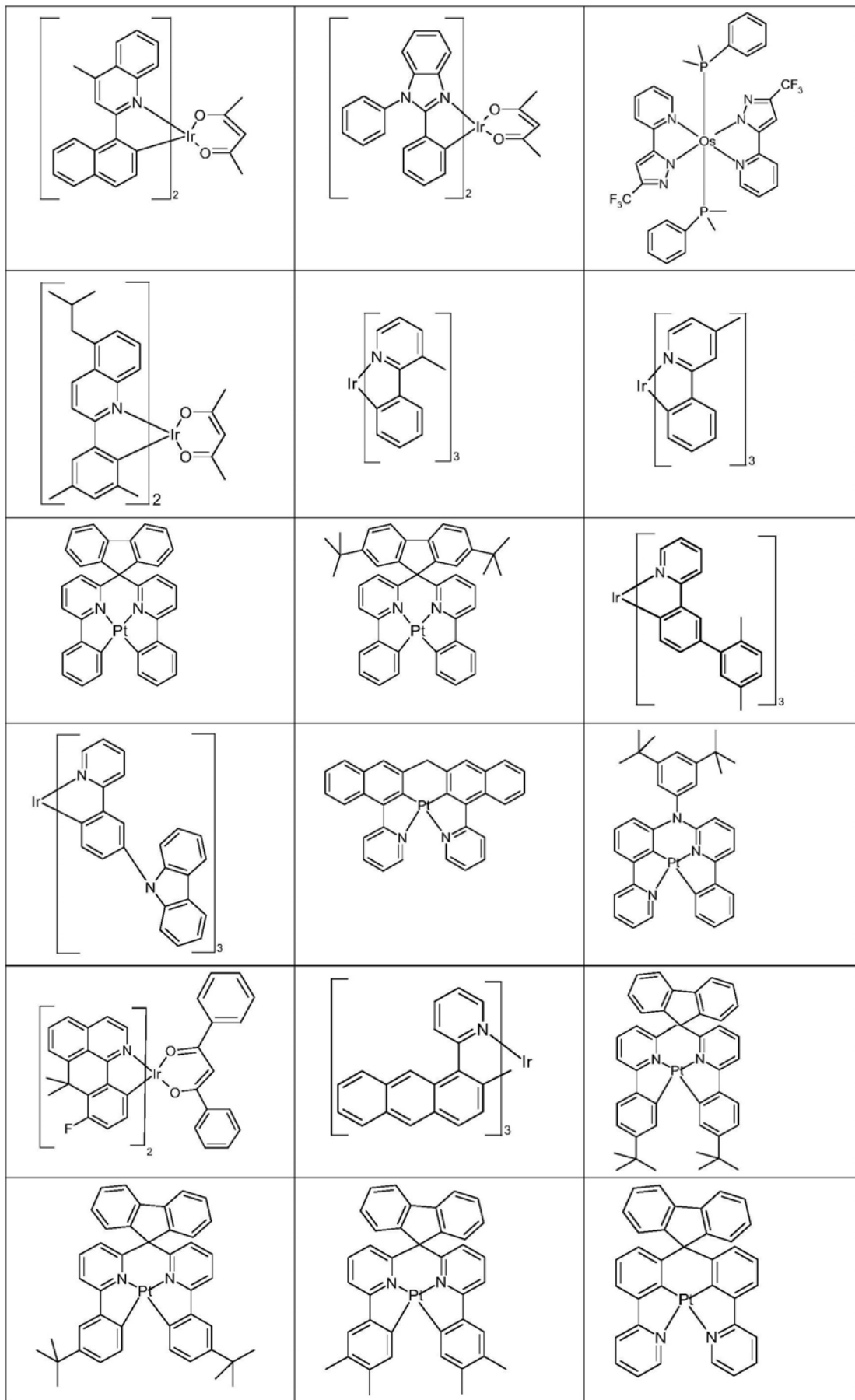
[0205]

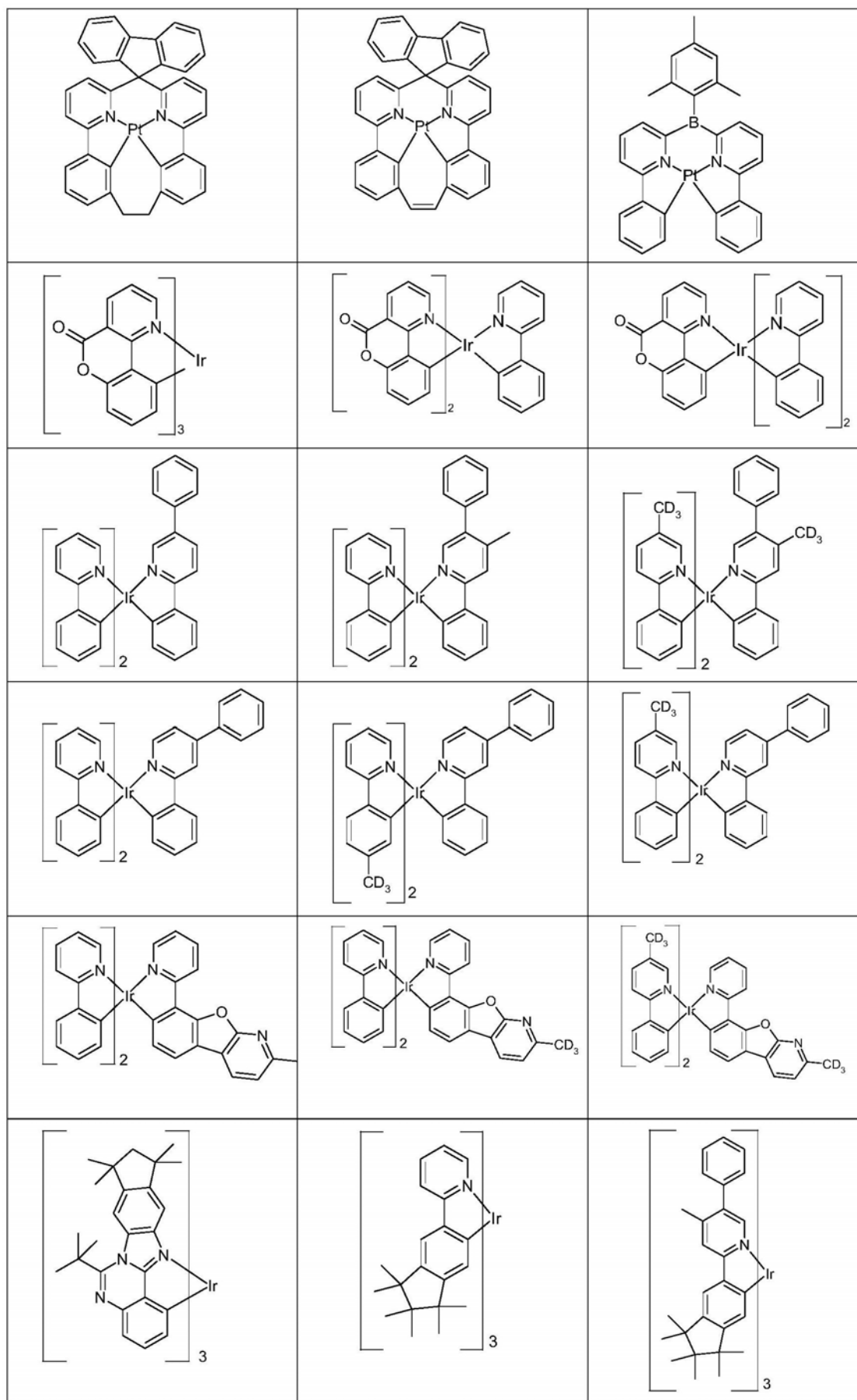


[0206]

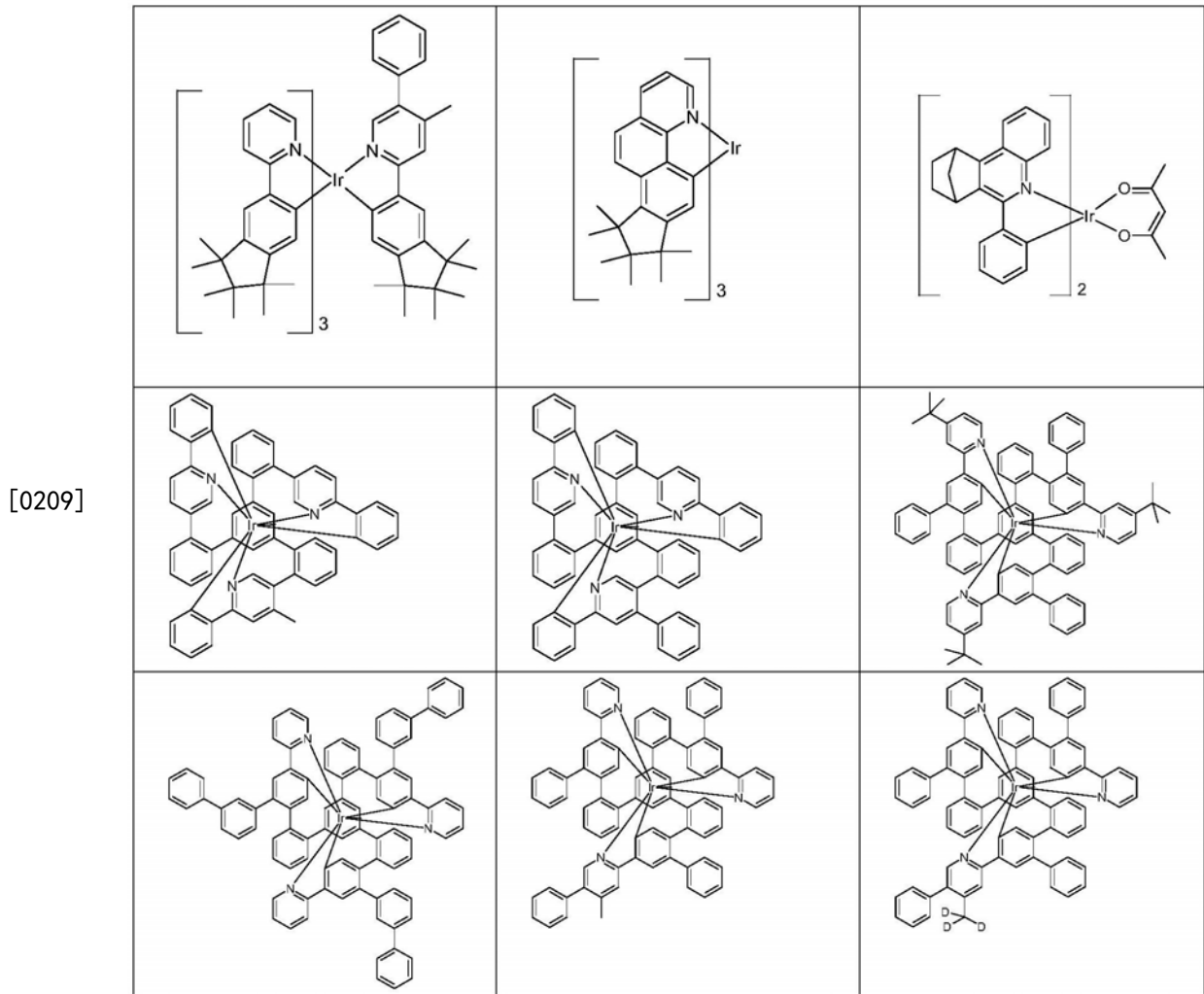


[0207]





[0208]



[0210] 根据本发明的化合物也尤其适合用作有机电致发光器件中的磷光发光体的基体材料,如WO 98/24271、US 2011/0248247和US 2012/0223633中所述。在这些多色显示屏构件中,在所有像素(也包括颜色不同于蓝色的像素)的整个表面上蒸镀了附加的蓝色发射层。

[0211] 在本发明的另一种实施方案中,根据本发明的有机电致发光器件不包含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,也就是说发光层直接邻接于空穴注入层或阳极,和/或发光层直接邻接于电子传输层或电子注入层或阴极,如在WO 2005/053051中所描述的那样。此外可行的是,与发光层中的金属络合物相同或相似的金屬络合物与发光层直接邻接地用作空穴传输或空穴注入材料,如在WO 2009/030981中描述的那样。

[0212] 在根据本发明的有机电致发光器件的另外的层中,能够使用所有的诸如通常根据现有技术使用的材料。因此,本领域技术人员能够在无需创造性劳动的情况下将所有对于有机电致发光器件已知的材料与根据式(1)或上述优选实施方案的本发明化合物组合使用。

[0213] 此外优选的是如下有机电致发光器件,其特征在于,用升华方法涂覆一层或多层。在此,这些材料在真空升华装置中以小于 10^{-5} mbar、优选小于 10^{-6} mbar的初始压力进行蒸镀。但是也可行的是,初始压力更低,例如小于 10^{-7} mbar。

[0214] 同样优选的是如下有机电致发光器件,其特征在于,用OVPD (Organic Vapour Phase Deposition,有机气相沉积) 方法或借助于载气升华来涂覆一层或多层。在此,材料在 10^{-5} mbar和1bar之间的压力下被施加。该方法的一个具体情形是OVJP ((Organic Vapour Jet Printing,有机蒸气喷射印刷) 方法,其中,材料直接通过喷嘴施加并因此被结构化。

[0215] 此外优选的是如下有机电致发光器件,其特征在于,由溶液制成一层或多层,例如通过旋涂,或采用任意的印刷方法,例如丝网印刷、柔性版轮转印刷、胶版印刷、LITI ((Light Induced Thermal Imaging (光诱导热成像)、热转印)、Ink-Jet印刷(喷墨打印)或Nozzle Printing (喷嘴印刷)。为此需要可溶的化合物,其例如通过适当的取代获得。

[0216] 混合方法也是可行的,其中,例如由溶液施加一层或多层,并蒸镀另外的一层或多层。

[0217] 这些方法是本领域技术人员总体上已公知的,并且无需创造性劳动就能够由本领域技术人员应用于包含根据本发明的化合物的有机电致发光器件。

[0218] 与现有技术相比,根据本发明的化合物和根据本发明的有机电致发光器件具有以下一种或多种令人惊讶的优点:

[0219] 1. 用作针对磷光发光体的基体材料的根据本发明的化合物导致长的使用寿命。

[0220] 2. 根据本发明的化合物导致低的启动电压和工作电压。当这些化合物用作针对磷光发光体的基体材料时尤其如此。

[0221] 3. 根据本发明的化合物导致高效率。当这些化合物用作针对磷光发光体的基体材料时尤其如此。

[0222] 4. 根据本发明的化合物能够用作发蓝色荧光的发光体,并且在该功能下导致高效率和使用寿命。

[0223] 通过以下实施例更详细地解释本发明,而不希望由此限制本发明。本领域技术人员能够根据描述在所公开的整个范围内实施本发明,并且无需创造性劳动就能够生产另外的根据本发明的化合物并将其用于电子器件中或应用根据本发明的方法。

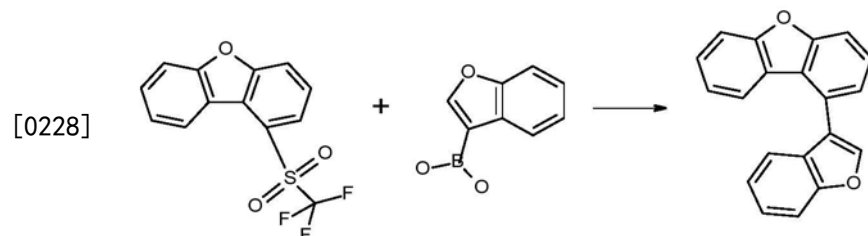
具体实施方式

[0224] 实施例:

[0225] 合成实施例

[0226] 除非另有说明,否则以下合成是在保护气氛下在经干燥的溶剂中执行的。溶剂和试剂能够获自ALDRICH或ABCR。对于非市售的反应物给出的编号是相应的CAS编号。

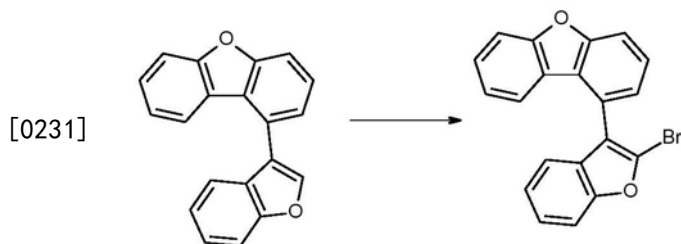
[0227] a) 1-(苯并呋喃-3-基)二苯并[b,d]呋喃



[0229] 在保护性气氛下,将20g (63.2mmol) 的(三氟甲基)磺酰基)二苯并[b,d]呋喃、11.3g (69.6mmol) 的苯并呋喃-3-基硼酸、33.6g (158.1mmol) 的磷酸钾、0.3g (1.3mmol) 的乙酸钡和1.2g (2.5mmol) 的XPhos在由100ml水和100ml THF构成的混合物中在回流下加热17

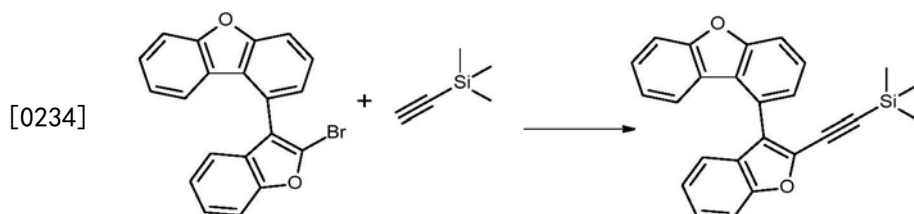
小时。冷却后,将有机相分离,用200ml水洗涤3次,并用200ml饱和氯化钠水溶液洗涤一次,经由硫酸镁干燥并在旋转蒸发器中蒸发至干燥。将该油利用庚烷进行色谱法纯化。产率:15g (52.8mmol);理论值的83%。

[0230] b) 1-(2-溴苯并呋喃-3-基)二苯并[b,d]呋喃



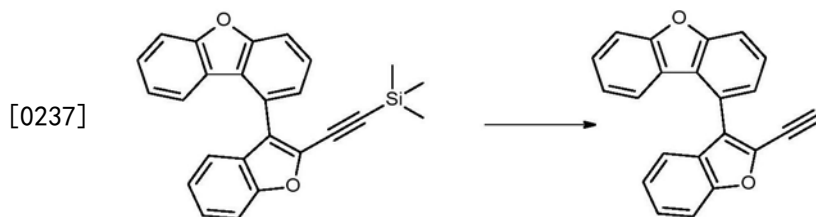
[0232] 将15g (57mmol) 的1-(苯并呋喃-3-基)二苯并[b,d]呋喃溶解在150mL的二氯甲烷中。将9.4g (52.7mmol) 的NBS分批添加到该溶液中,并在黑暗中搅拌9小时。然后加入水/冰,将固体分离并用乙醇再洗涤。将残余物经由Al₂O₃过滤。产率:16.2g (44mmol);理论值的84%。

[0233] c) ((3-(二苯并[b,d]呋喃-1-基)苯并呋喃-2-基)乙炔基)三甲基硅烷



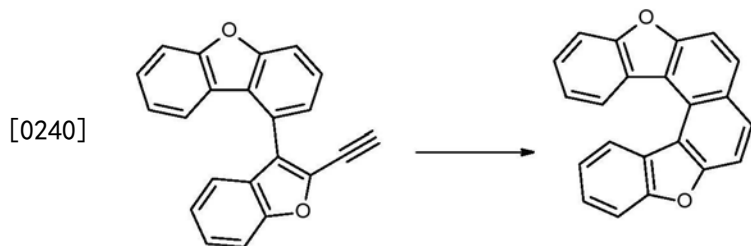
[0235] 在保护性气氛下,将16g (362mmol) 的1-(2-溴苯并呋喃-3-基)二苯并[b,d]呋喃、0.3g (1.3mmol) 的碘化铜、0.6g (0.9mmol) 的双(三苯基膦)氯化钯(II)和18.9ml (133.8mmol) 的三甲基甲硅烷基乙炔与500ml三乙胺混合并回流过夜。将产物用庚烷进行色谱法纯化。产率:13.6g (35.7mmol);理论值的80%。

[0236] d) 1-(2-乙炔基苯并呋喃-3-基)二苯并[b,d]呋喃



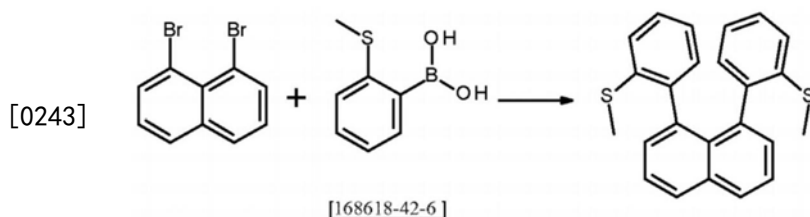
[0238] 将10g (26.3mmol) 的((3-(二苯并[b,d]呋喃-1-基)苯并呋喃-2-基)乙炔基)三甲基硅烷、0.7g (5.3mmol) 的碳酸钾在100ml甲醇中在回流下搅拌1小时。在真空下除去溶剂。将100ml的二氯甲烷和100ml的水加入混合物中。然后将有机相分离并随后浓缩。产率:8.1g (26.3mmol);理论值的100%。

[0239] e) 萘并双苯并呋喃



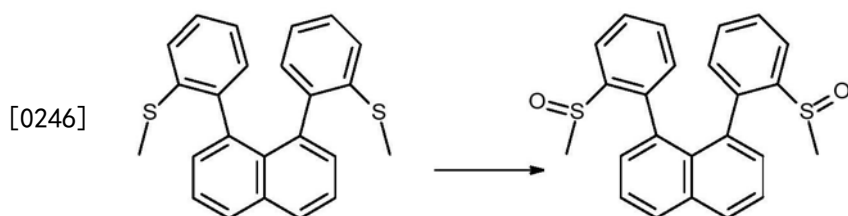
[0241] 在保护性气氛下,将8.1g (26mmol) 的1-(2-乙炔基苯并呋喃-3-基)二苯并[b,d]呋喃和690mg (2.6mmol) 的二氯铂在500ml的甲苯中回流过夜。将产物用甲苯进行色谱法纯化。产率:3.1g (10mmol);理论值的38.7%。

[0242] f) 1,8-双(2-甲基硫烷基苯基)萘



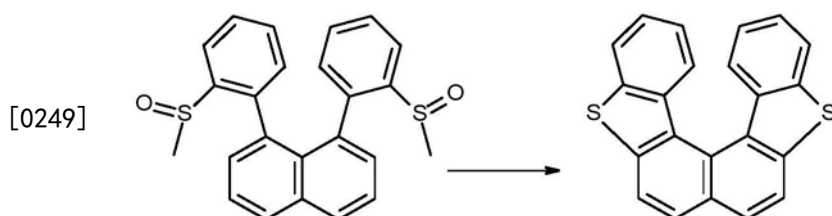
[0244] 给5g (17.4mmol) 的1,8-二溴萘、7g (43.7mmol) 的[2-(甲基硫烷基苯基)硼酸和28g (87mmol) 的碳酸铯在由200ml水和200ml N,N-二甲基甲酰胺构成的混合物中的充分搅拌的脱气悬浮液加入0.71g (1.7mmol) 的SPhos和1.68g (1.7mmol) 的Pd₂(dba)₃,并在回流下加热17小时。冷却后,将有机相分离,用200ml水洗涤3次,并用200ml饱和氯化钠水溶液洗涤一次,经由硫酸镁干燥并在旋转蒸发器中蒸发至干燥。将灰色残余物在己烷中重结晶。抽滤出沉淀的晶体,用少量MeOH洗涤并在真空下干燥。产率:5.9g (15.9mmol);理论值的91%。

[0245] g) 1,8-双(2-甲基亚磺酰基苯基)萘



[0247] 将30g (80mmol) 的1,8-双[2-甲基硫烷基苯基]萘放入60ml冰醋酸中,冷却至0℃。将18.2ml (160mmol) 的30%的H₂O₂溶液滴加到该溶液中,搅拌过夜。将Na₂SO₃溶液加入混合物中,分离各相,并在真空中除去溶剂。产率:26g (65mmol);理论值的80%;纯度:根据HPLC为92%。

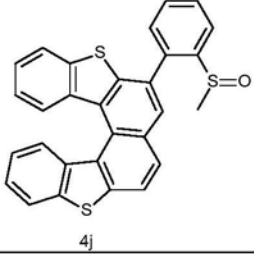
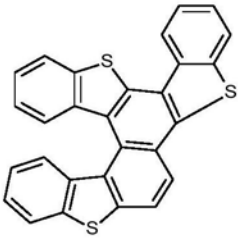
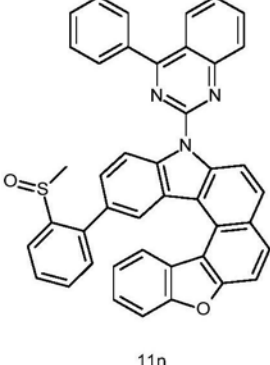
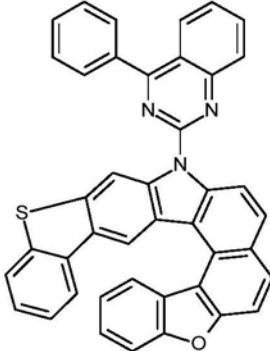
[0248] h) 萘并[2,1-b:7,8-b']双[1]苯并噻吩

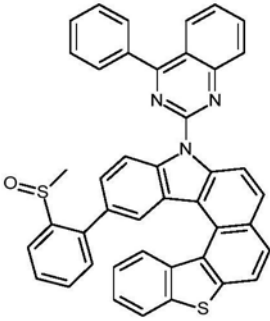
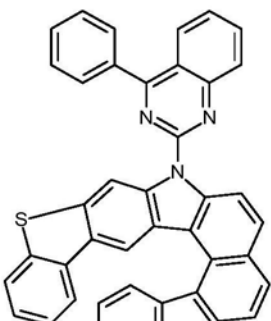
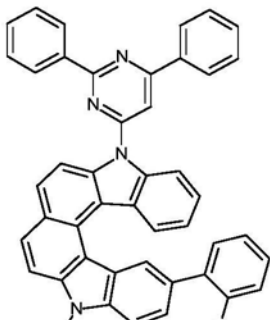
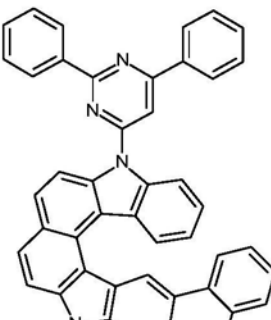
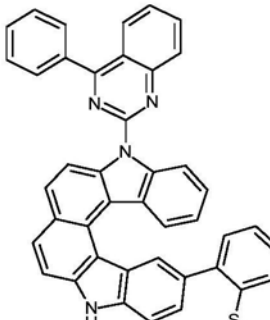
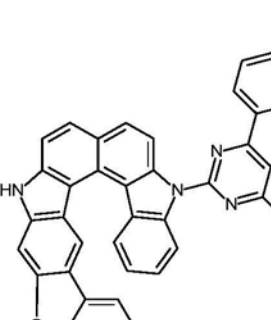
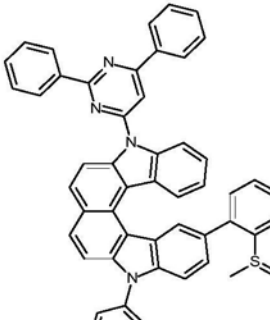
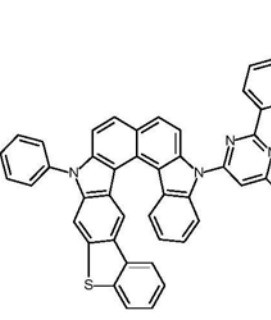


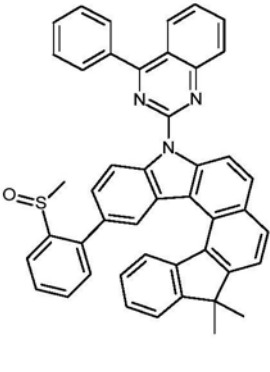
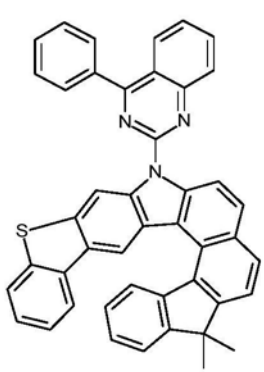
[0250] 将54g (134mmol) 的1,8-双(2-甲基亚磺酰基苯基)萘和737ml的三氟甲磺酸构成的混合物在5℃下搅拌48小时。然后将5:1的2.4L水/吡啶加入混合物中,并在回流下加热20分钟。冷却到室温后,小心地加入500ml水和1000ml二氯甲烷。将有机相用4×50mL H₂O洗涤,

经由MgSO₄干燥,并在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产物。产率:40g (117mmol);理论值的80%;纯度:根据HPLC为96%。

[0251] 以与其类似的方式,能够获得以下化合物:

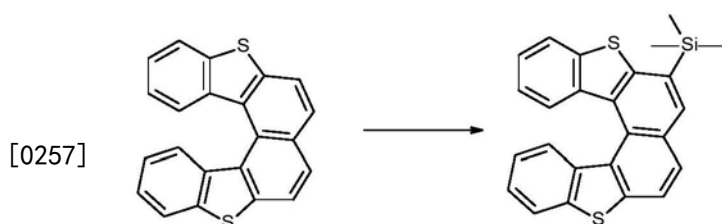
	反应物 1	产物	产率
h1	 4j		73%
[0252] h2	 11n		77%

h3	 12n		73%
h4	 13n		68%
[0253] h5	 14n		80%
h6	 13n		71%

[0254]	<p>h7</p>  <p>15n</p>		69%
--------	---	--	-----

[0255] h1至h4和h6至h7用甲苯热萃取,从甲苯/正庚烷中重结晶,最后在高真空下升华。纯度为99.9%。

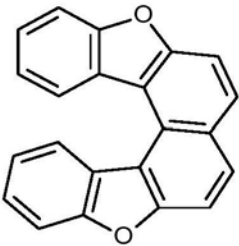
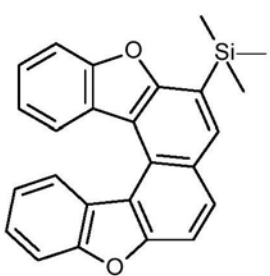
[0256] i) 甲硅烷基化



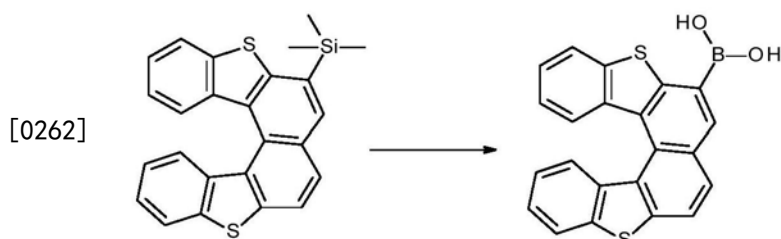
[91538-68-0]

[0258] 向82g (240mmol) 的萘并[2,1-b:7,8-b']双[1]苯并噻吩和28.3g (245mmol) 的TMEDA在1000ml THF中的冷却至15℃的溶液中滴加138ml (245mmol) 的正丁基锂(己烷中2.5M)。将反应混合物在室温搅拌3小时,然后冷却至0℃,在30分钟内向其滴加27g (251mmol) 的氯三甲基硅烷,并在室温搅拌16小时。然后在真空中除去溶剂,并将残余物使用2:2的甲苯:二氯甲烷经由硅胶进行色谱法纯化。产率:64g (154mmol);理论值的65%。

[0259] 以其类似的方式,能够获得以下化合物:

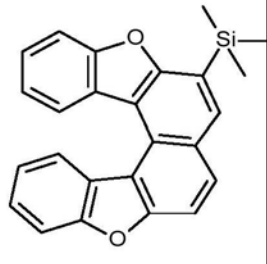
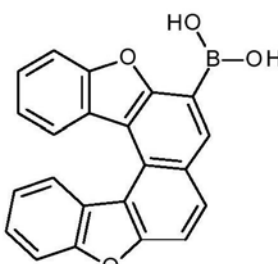
	反应物	产物	产率
[0260]	<p>li</p> 		71%

[0261] j) 硼化

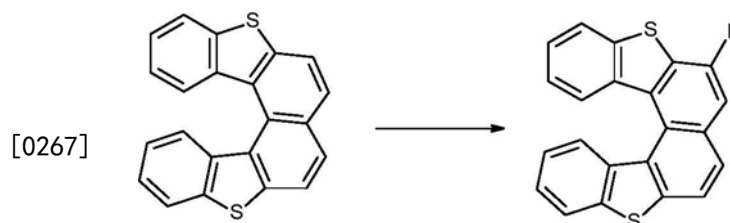


[0263] 在保护性气体下,将7.8g (31mmol)的三溴化硼滴加到10.3g (26mmol)的化合物i在100mL二氯甲烷中的溶液中,并在室温下搅拌10小时。然后将少量水缓慢加入到混合物中,并将沉淀的残留物滤出并用庚烷洗涤。产率为9.1g (24mmol),对应于理论值的95%。

[0264] 以与其类似的方式,能够获得以下化合物:

	反应物 1	产物	产率
[0265]			92%

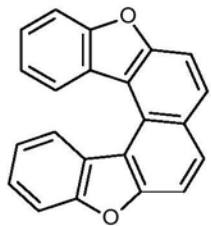
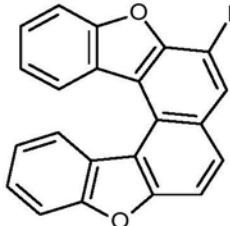
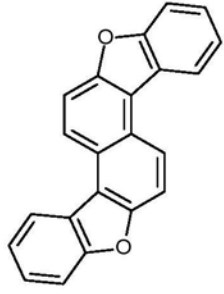
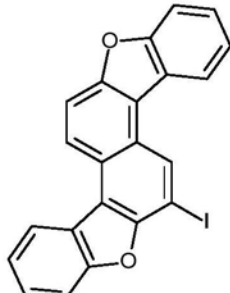
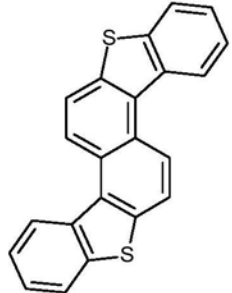
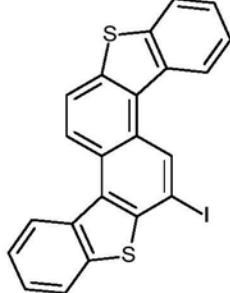
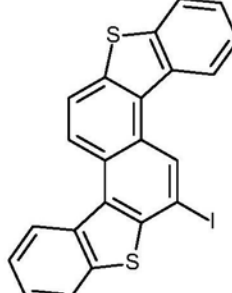
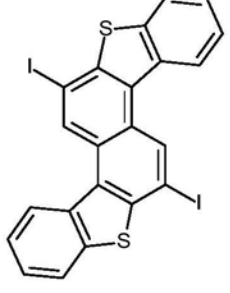
[0266] k) 碘化



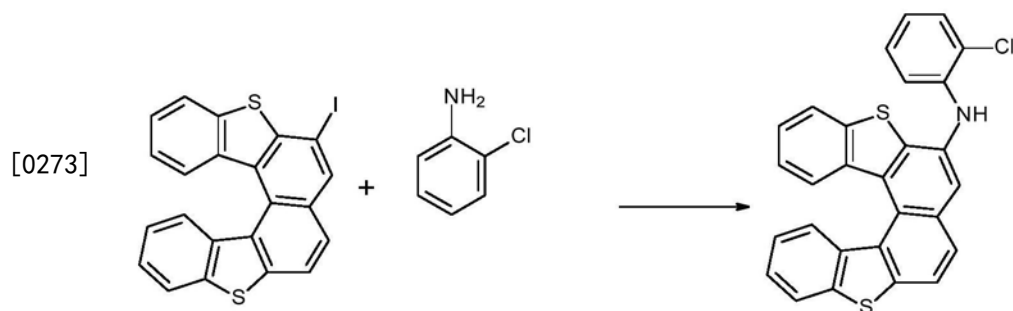
[91538-68-0]

[0268] 向82g (240mmol)的萘[2,1-b:7,8-b']双[1]苯并噻吩在1000ml THF中的冷却至15℃的溶液在-78℃下滴加138ml (245mmol)的正丁基锂(己烷中2.5M)。将反应混合物在-78℃下搅拌3小时。随后向其中缓慢滴加溶于400ml THF中的95g (377mmol)的碘。使混合物达到室温,搅拌2小时,向混合物加入100ml饱和的 Na_2SO_3 溶液和500ml的乙酸乙酯,分离各相,在真空下除去溶剂,将残余物用2:2的甲苯:二氯甲烷经由硅胶进行色谱法纯化。产率:76g (164mmol);理论值的68%。

[0269] 以与其类似的方式,能够获得以下化合物:

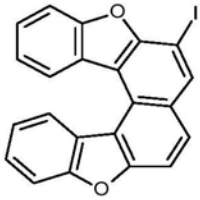
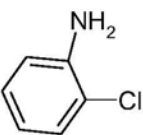
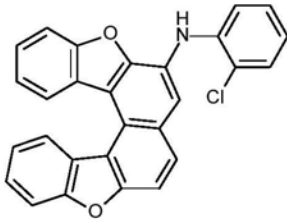
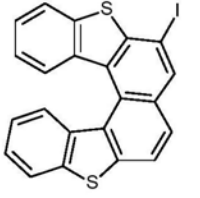
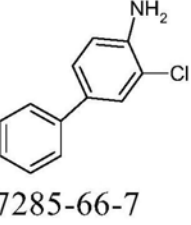
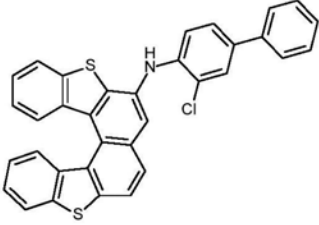
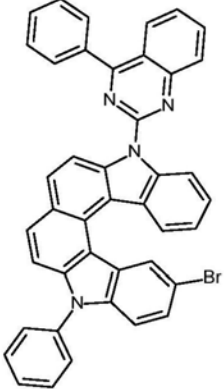
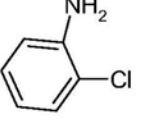
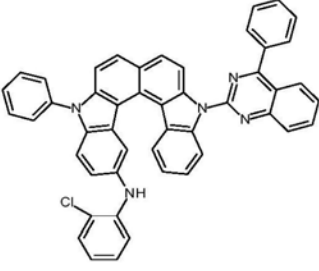
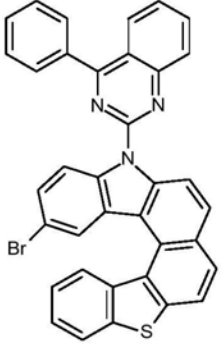
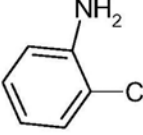
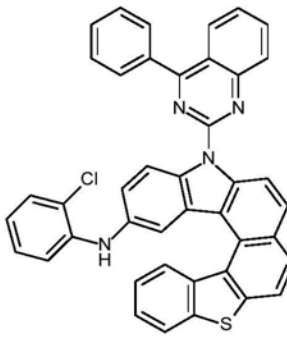
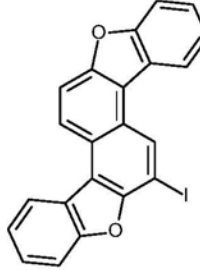
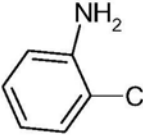
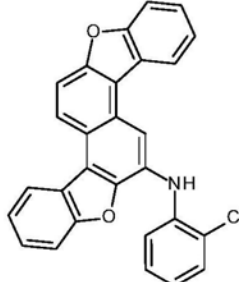
	反应物	产物	产率
			64%
[0270]	 [206462-91-0]		60%
	 [91538-70-4]		65%
[0271]			82%

[0272] 1) 胺化

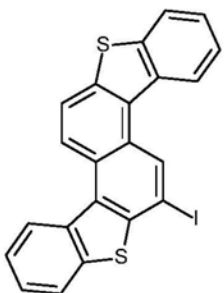
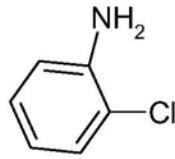
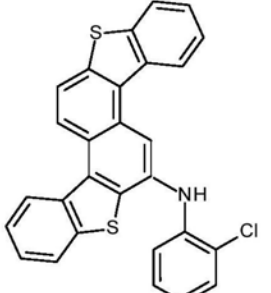
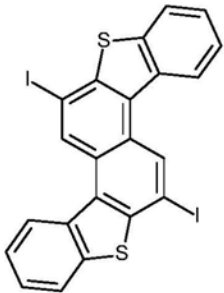
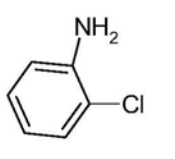
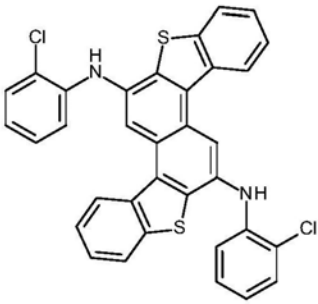


[0274] 将55.2g (140mmol) 的化合物k、18.2g (142mmol) 的2-氯苯胺、68.2g (710mmol) 的叔丁醇钠、613mg (3mmol) 的醋酸钯 (II) 和3.03g (5mmol) 的dppf溶解在1.3L甲苯中,并在回流下搅拌5小时。将反应混合物冷却至室温,用甲苯扩充并经由硅藻土过滤。将滤液在真空下浓缩,并将残余物在甲苯/庚烷中结晶。分离出产物,为无色固体。产率:44g (96mmol);理论值的81%。

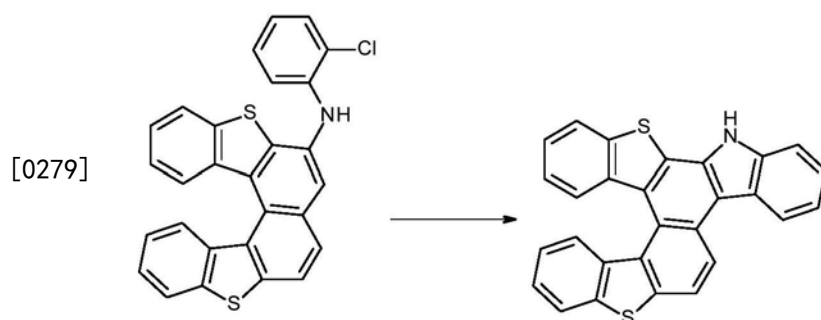
[0275] 以类似的方式能够生产以下化合物:

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
11				79%
21				74%
31				76%
41				81%
51				82%

[0276]

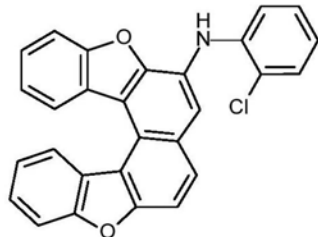
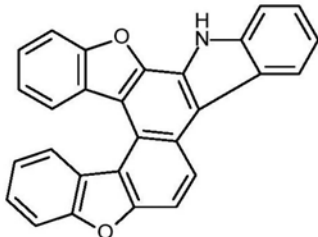
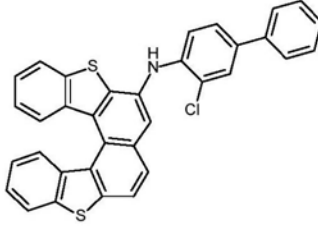
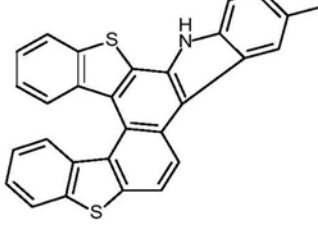
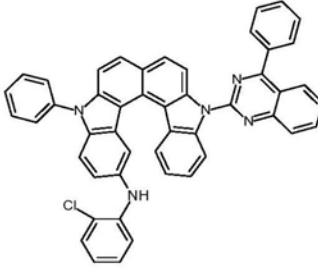
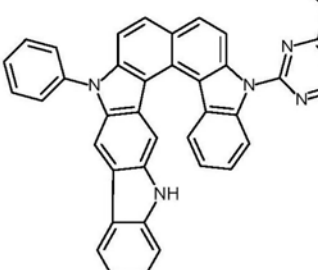
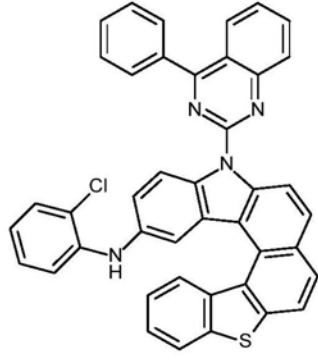
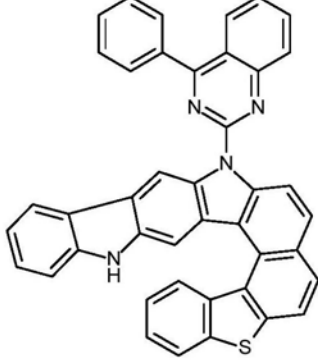
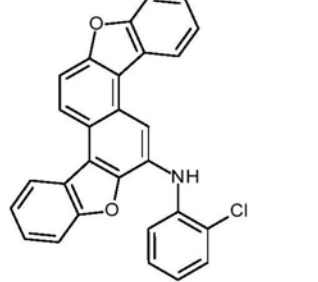
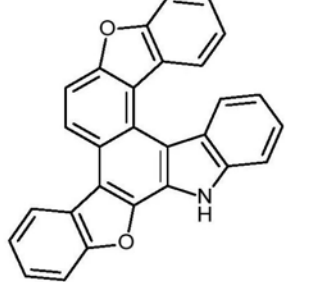
61				84%
[0277] 71				63%

[0278] m) 环化

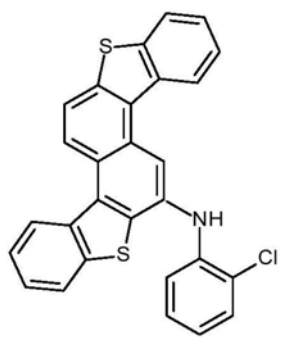
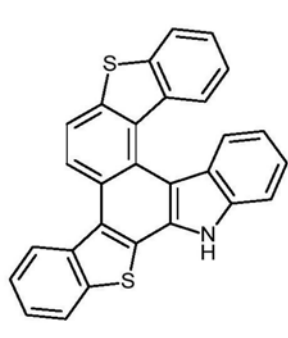
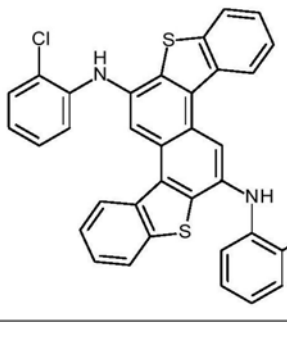
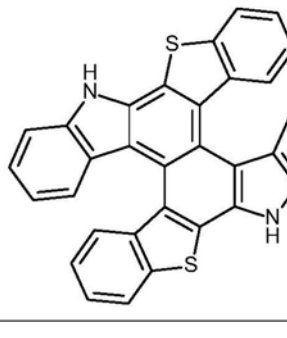


[0280] 将41.5g (102mmol) 的化合物c、56g (409mmol) 的碳酸钾、4.5g (12mmol) 的三环己基磷四氟硼酸酯和1.38g (6mmol) 的醋酸钨(II) 悬浮在500mL的二甲基乙酰胺中,在回流下搅拌6小时。冷却后,向反应混合物加入300ml水和400ml二氯甲烷。再搅拌30分钟,分离出有机相,将其经由硅藻土短床过滤,然后在真空下除去溶剂。将粗产物用甲苯热萃取,并在甲苯中重结晶。分离产物,为米色固体。产率:27.5g (64mmol);理论值的74%。

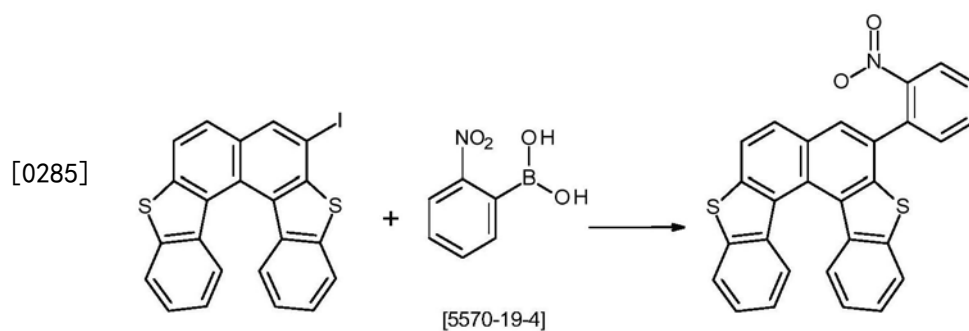
[0281] 以类似的方式能够生产以下化合物:

	反应物	产物	产率
1m			68%
2m			61%
3m			60%
4m			60%
5m			62%

[0282]

[0283]			71%
			55%

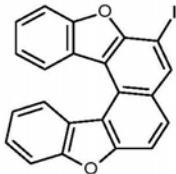
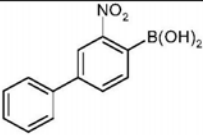
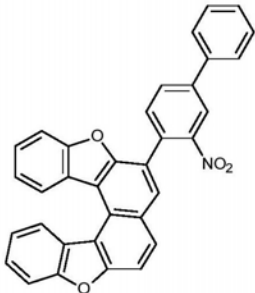
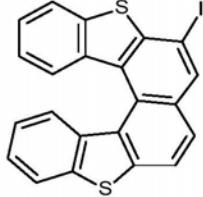
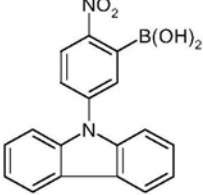
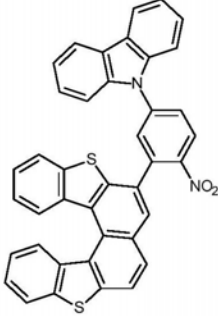
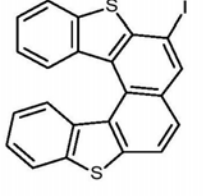
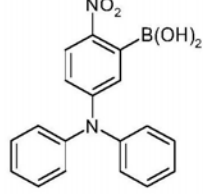
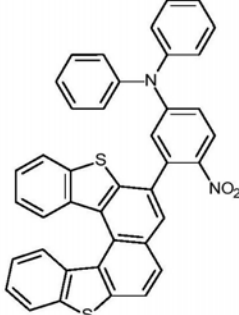
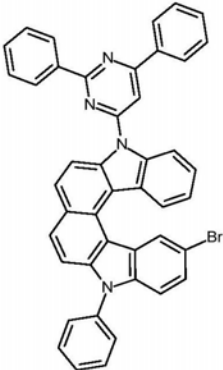
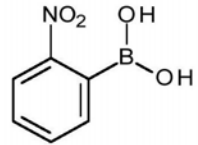
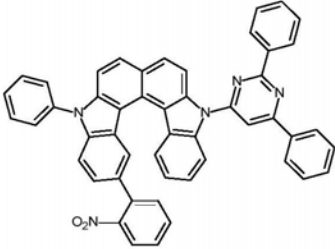
[0284] n) 铃木 (Suzuki) 偶联



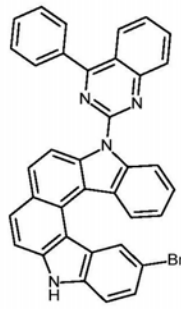
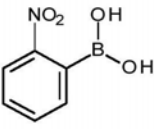
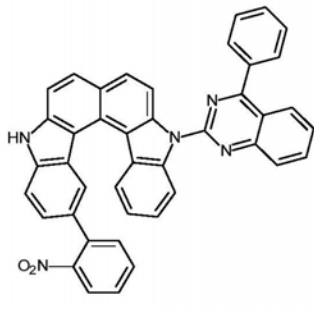
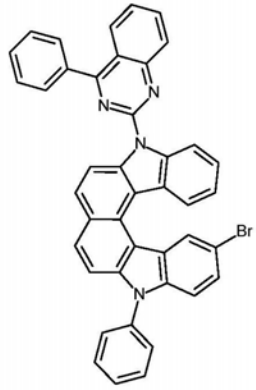
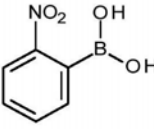
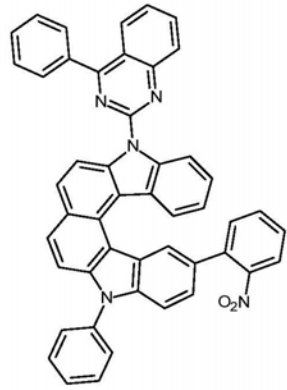
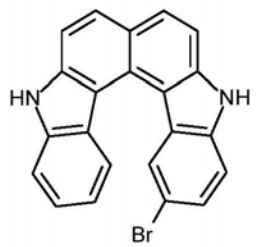
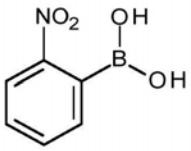
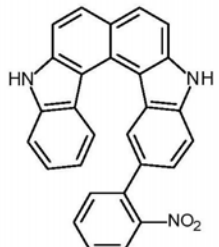
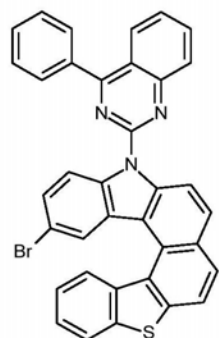
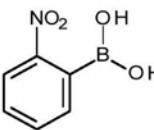
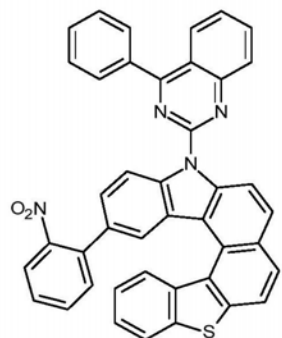
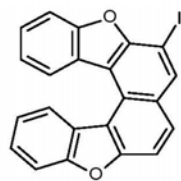
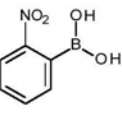
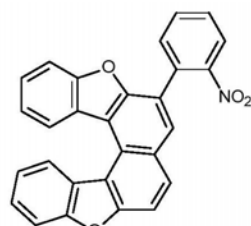
[0286] 向43g (92mmol) 的化合物d、153g (92mmol) 的2-硝基苯基硼酸和33.2g (106mmol) 的碳酸钾在由200ml水和200ml THF构成的混合物中的充分搅拌的脱气悬浮液添加0.85g (0.74mmol) 的Pd(PPh₃)₄,并在回流下加热17小时。冷却后,将有机相分离,用200ml水洗涤3次,并用200ml饱和的氯化钠水溶液洗涤一次,用硫酸镁干燥并在旋转蒸发器中蒸发至干燥。将灰色残余物在己烷中重结晶。抽滤出沉淀的晶体,用少量MeOH洗涤并在真空下干燥。产率:35.5g (76.5mmol);理论值的91%。

[0287] 以类似的方式能够生产以下化合物:

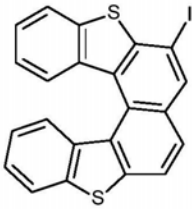
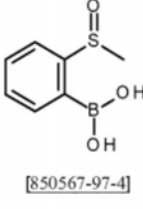
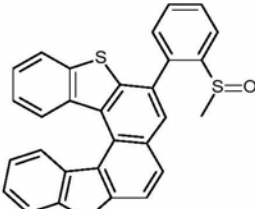
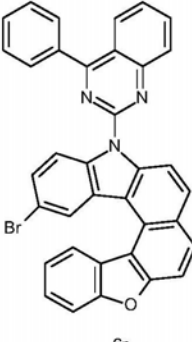
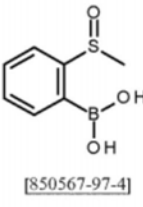
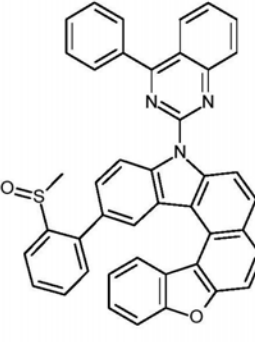
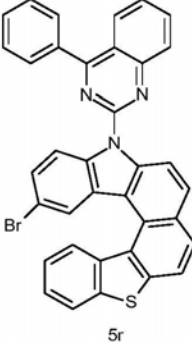
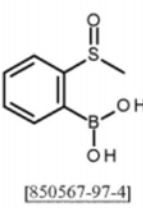
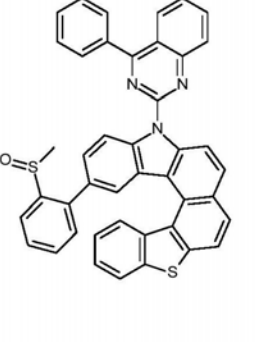
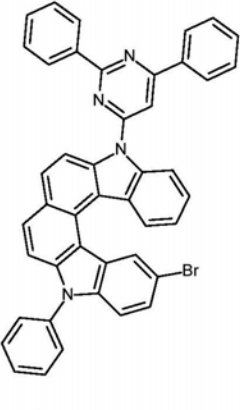
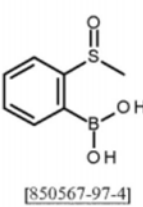
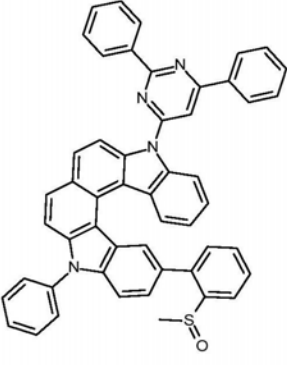
[0288]

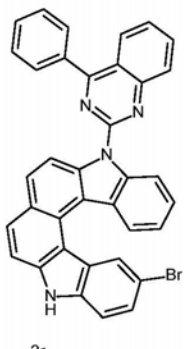
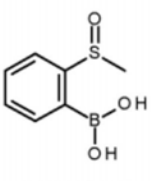
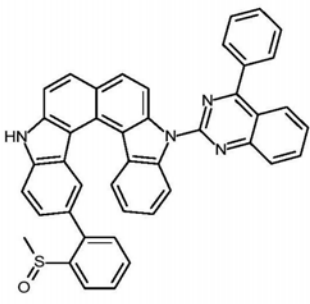
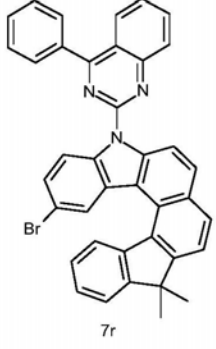
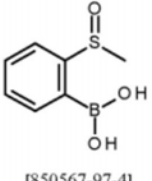
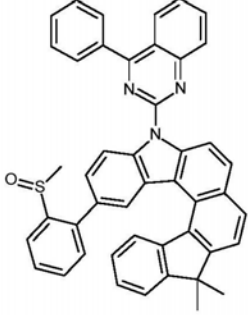
	反应物 1	反应物 2	产物	产率
1n		 [1820664-27-4]		83%
2n		 [1199798-20-3]		87%
3n		 [1642127-06-7]		81%
4n		 [5570-19-4]		73%

[0289]

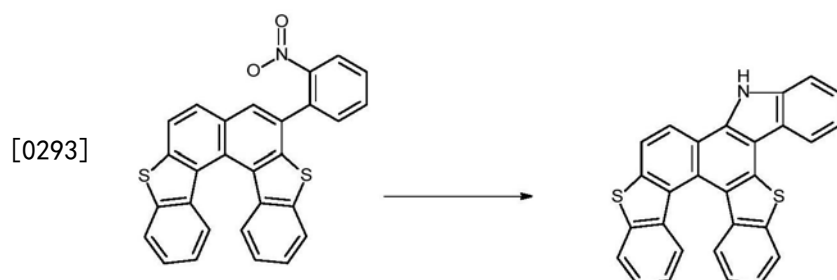
5n		 [5570-19-4]		75%
6n		 [5570-19-4]		79%
7n		 [5570-19-4]		70%
8n		 [5570-19-4]		65%
9n		 [5570-19-4]		70%

[0290]

10n				87%
11n				79%
12n				71%
13n				65%

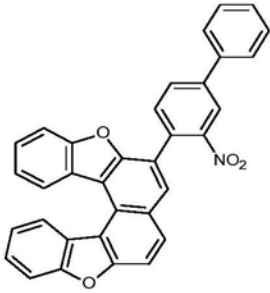
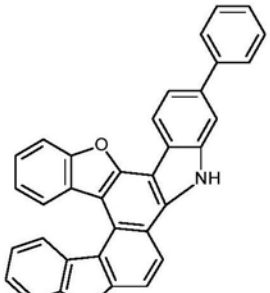
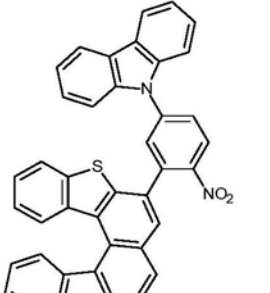
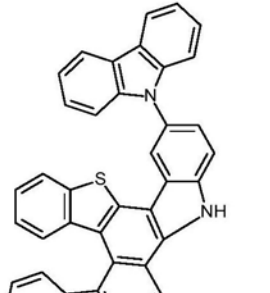
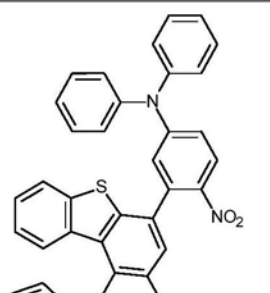
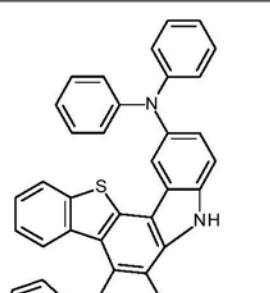
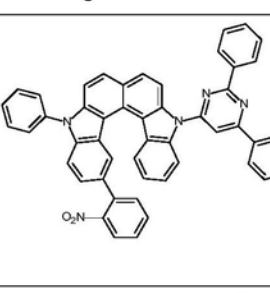
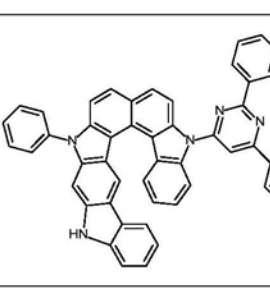
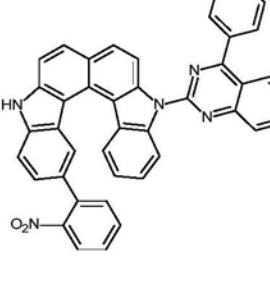
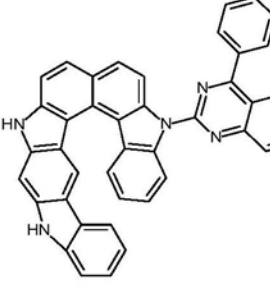
[0291]	<p>14n</p>  <p>2r</p>	 <p>[850567-97-4]</p>		72%
	<p>15n</p>  <p>7r</p>	 <p>[850567-97-4]</p>		76%

[0292] o) 咪唑合成



[0294] 将111g (240mmol) 的化合物n和290.3ml (1.7mol) 的亚磷酸三乙酯的混合物在回流下加热12小时。然后蒸馏出剩余的亚磷酸三乙酯(72-76°C/9mm Hg)。将水/MeOH(1:1)加入到残余物中,并将固体滤出并重结晶。产率:75g (175mmol);理论值的73%。

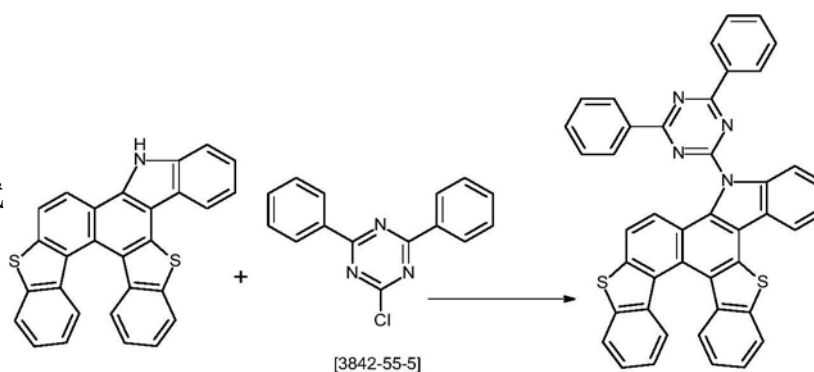
[0295] 以类似的方式能够生产以下化合物:

	反应物	产物	产率
10			74%
20			72%
[0296] 30			81%
40			74%
50			70%

[0297]

60			71%
70			65%
80			76%
90			77%

[0298] p) 亲核取代

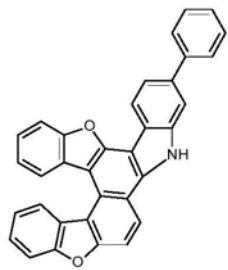
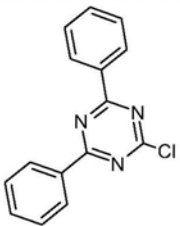
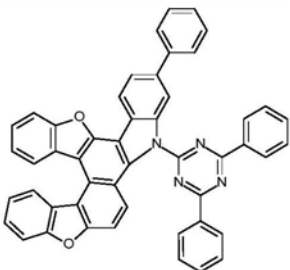
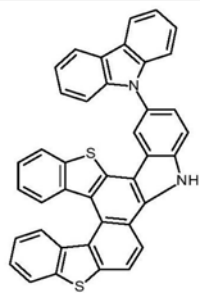
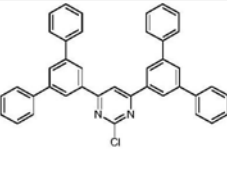
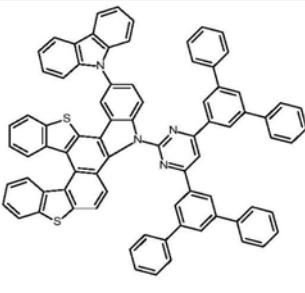
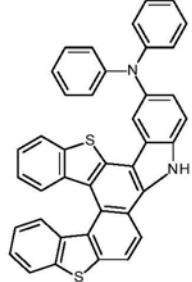
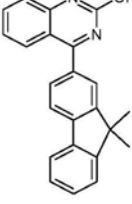
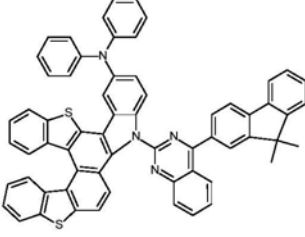


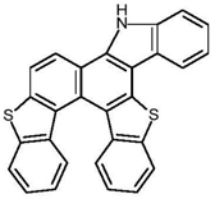
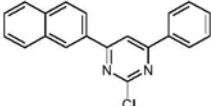
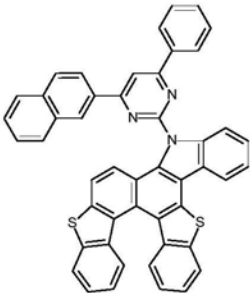
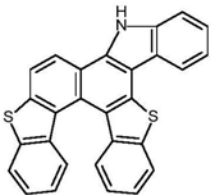
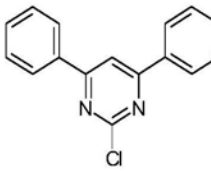
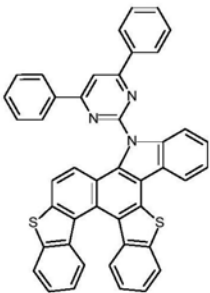
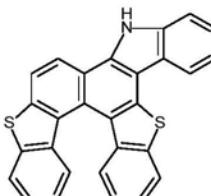
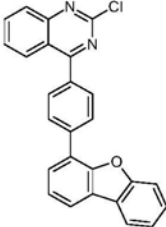
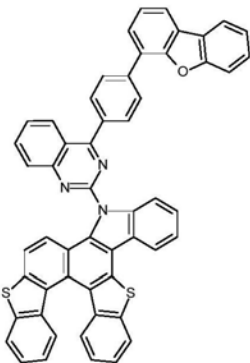
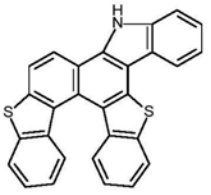
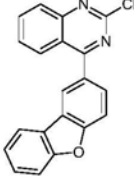
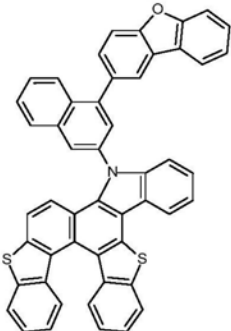
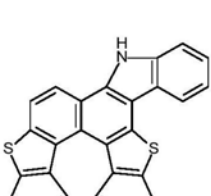
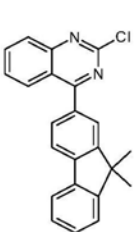
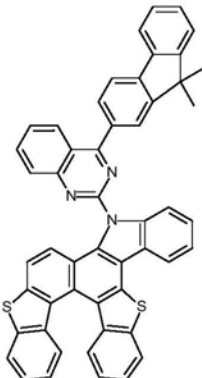
[0299] 将4.2g NaH、60%的矿物油(106mmol)在保护性气氛下溶解在300mL的二甲基甲酰胺中。将54.4g(106mmol)化合物f溶解在250mL DMF中,并滴加到反应混合物中。在室温下1小时后,滴加2-氯-4,6-二苯基-[1,3,5]三嗪(34.5g,0.122mol)在200mL THF中的溶液。将反应混合物在室温搅拌12小时,然后倒入冰中。升温至室温后,过滤出其间沉淀出的固体,并用乙醇和庚烷洗涤。将残余物用甲苯热萃取,在甲苯/正庚烷中重结晶,最后在高真空下

升华。纯度为99.9%。产率:44g (66mmol) ;理论值的63%。

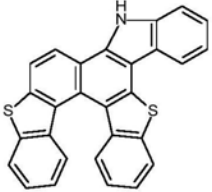
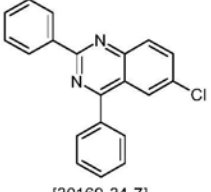
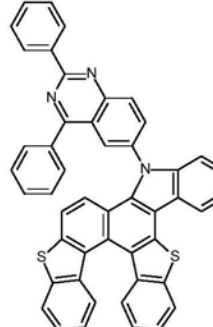
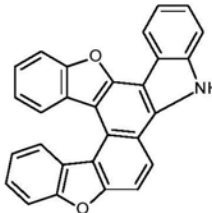
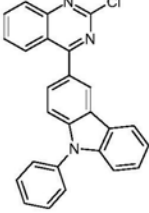
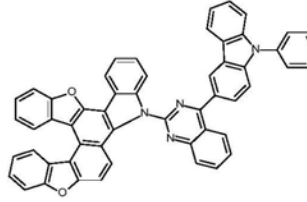
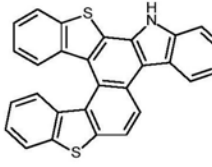
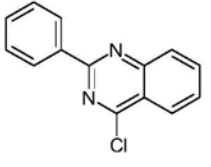
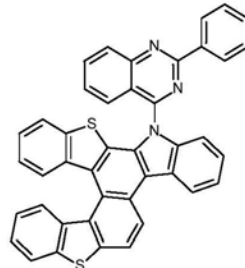
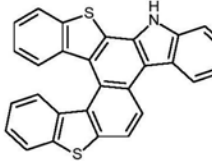
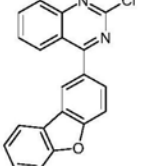
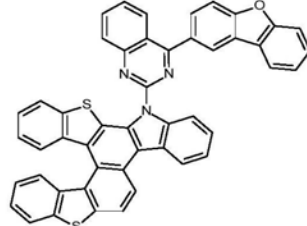
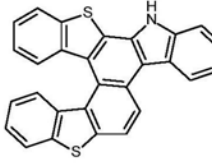
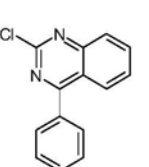
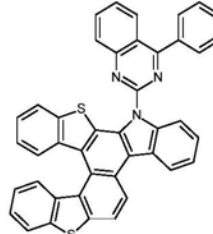
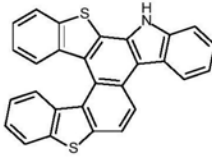
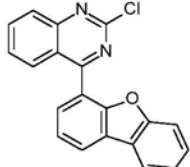
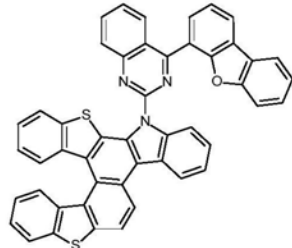
[0300] 以类似的方式能够生产以下化合物:

[0301]

	反应物 1	反应物 2	产物	产率
1p		 [3842-55-5]		63%
2p		 [1384480-21-0]		62%
3p		 [1373265-66-7]		59%

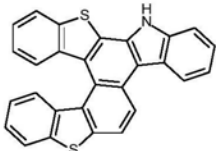
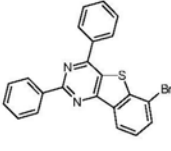
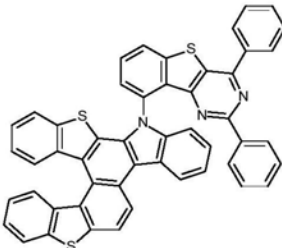
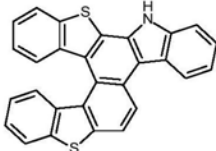
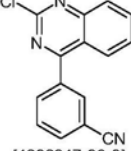
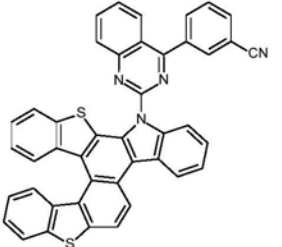
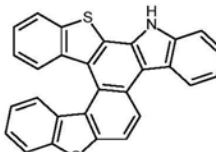
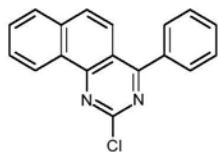
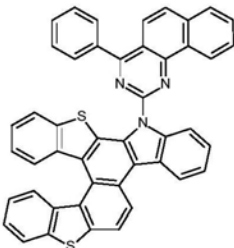
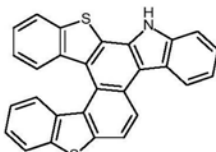
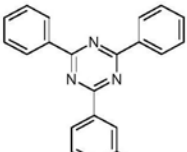
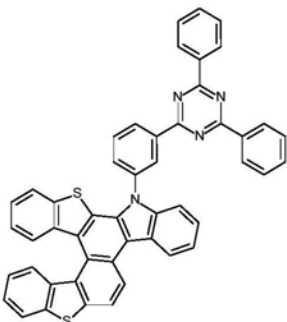
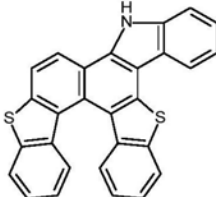
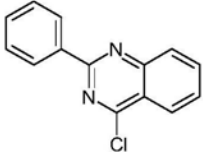
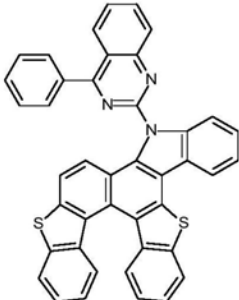
4p		 [1260393-65-4]		53%
5p		 2915-16-4		60%
6p		 [1403252-58-3]		57%
7p		 [1616499-38-7]		62%
8p		 [1373265-66-7]		64%

[0302]

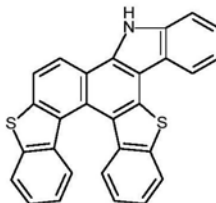
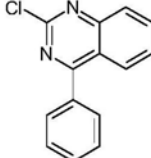
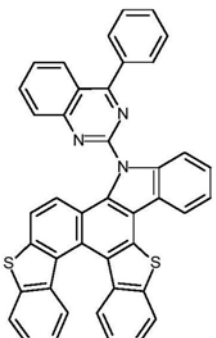
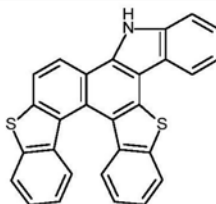
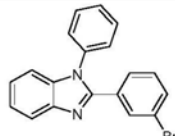
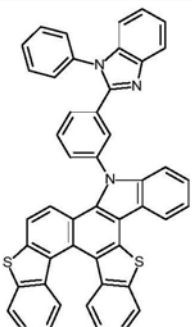
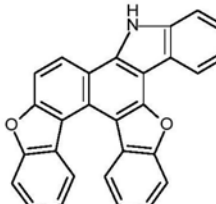
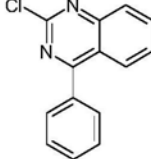
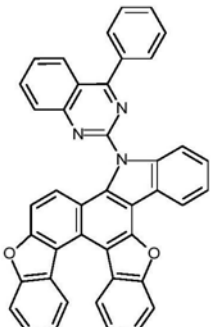
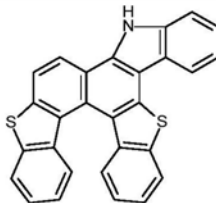
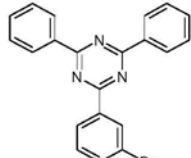
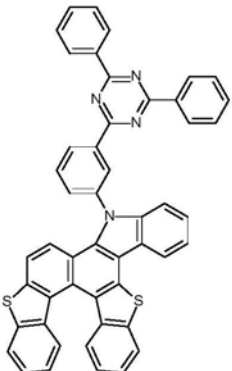
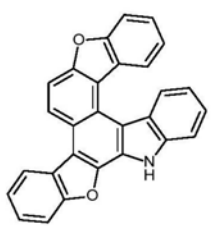
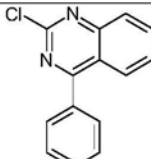
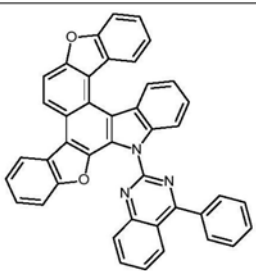
9p		 <p>[30169-34-7]</p>		65%
10p		 <p>[1373317-91-9]</p>		67%
11p		 <p>[6484-25-9]</p>		65%
12p		 <p>[1616499-38-7]</p>		
13p		 <p>[29874-83-7]</p>		63%
14p		 <p>[14003252-55-0]</p>		67%

[0303]

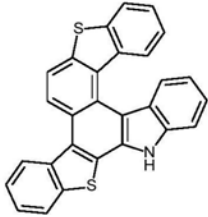
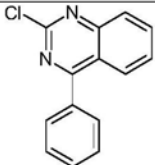
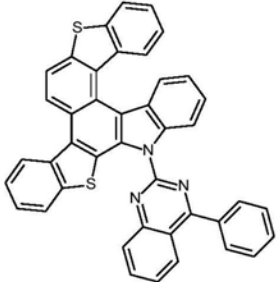
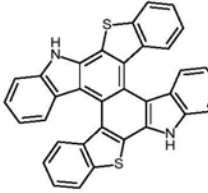
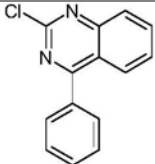
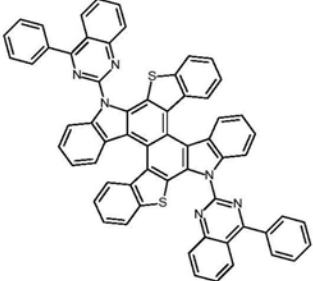
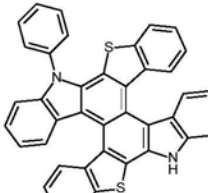
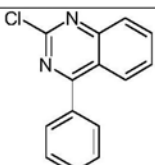
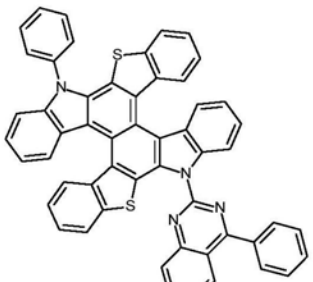
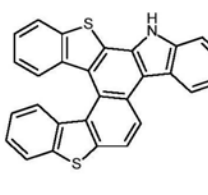
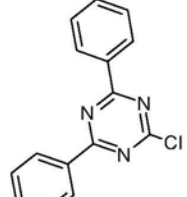
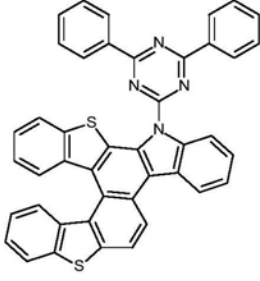
[0304]

15g		 [1801233-18-0]		66%
16p		 [1292317-90-8]		61%
17p		 [4787-80-5]		62%
18p		 864377-31-1		60%
19p		 [6484-25-9]		64%

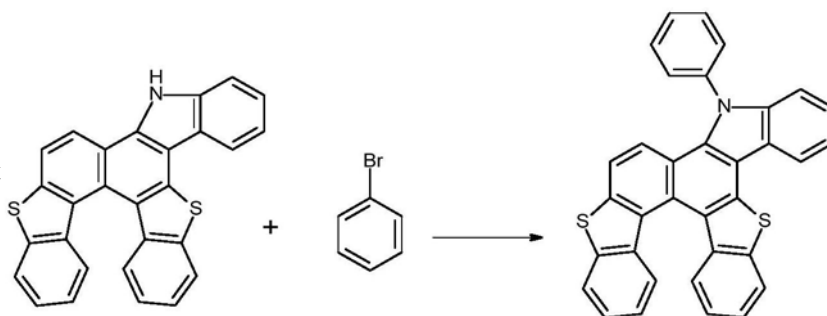
[0305]

20p		 [29874-83-7]		67%
21p		 [760212-40-6]		70%
22p		 [29874-83-7]		68%
23p		 864377-31-1		66%
24p		 [29874-83-7]		64%

[0306]

25p		 [29874-83-7]		74%
26p		 [29874-83-7]		61%
27p		 [29874-83-7]		60%
28p		 [3842-55-5]		72%

[0307] q) Buchwald偶联

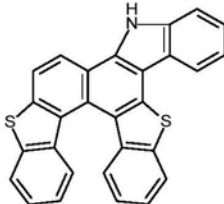
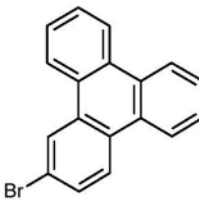
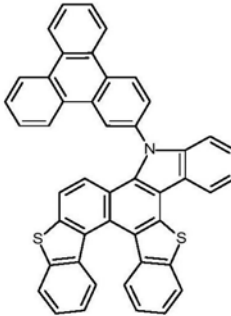
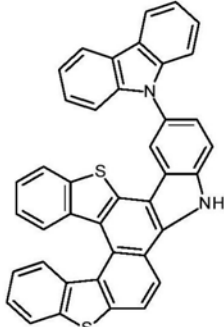
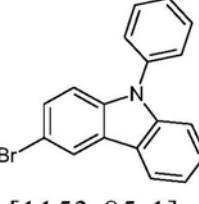
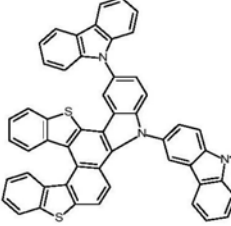


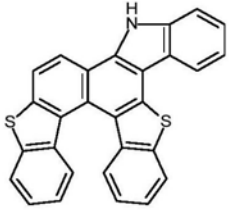
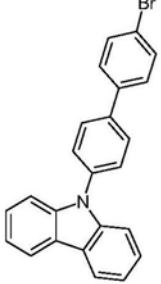
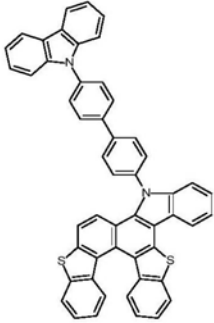
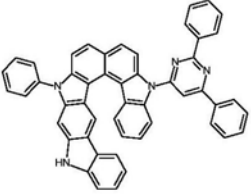
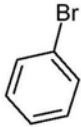
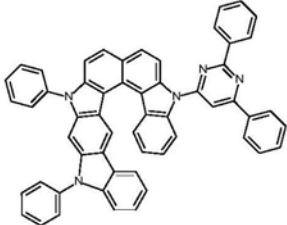
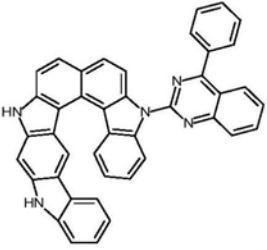
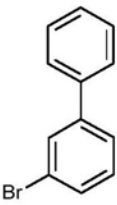
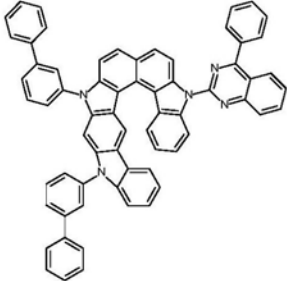
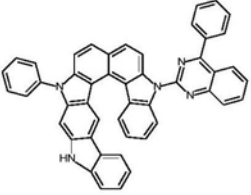
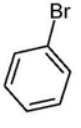
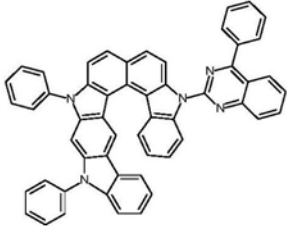
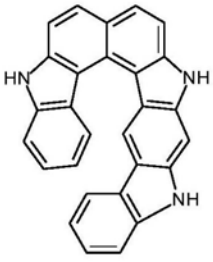
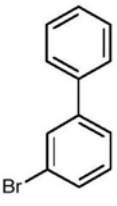
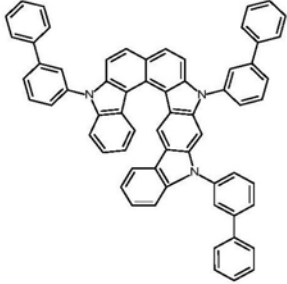
[0308] 将21.4g (50mmol) 的化合物f和8.4g (54mmol) 的溴苯在氩气气氛下溶解在400ml的甲苯中。添加1.0g (5mmol) 的三叔丁基膦,并在氩气气氛下搅拌。添加0.6g (2mmol) 的Pd(OAc)₂并在氩气气氛下搅拌,然后添加9.5g (99mmol) 的叔丁醇钠。将反应混合物在回流下搅拌24小时。冷却后,将有机相分离,用200ml水洗涤3次,经由MgSO₄干燥,过滤并在真空下

除去溶剂。将残余物经由硅胶通过柱色谱法纯化(洗脱液:DCM/庚烷(1:3)),用甲苯热萃取,在甲苯/正庚烷中重结晶,最后在高真空下升华。产率:22.7g (45mmol);理论值的90%。

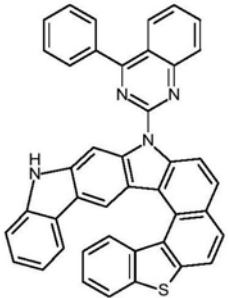
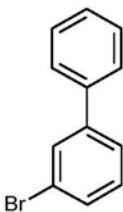
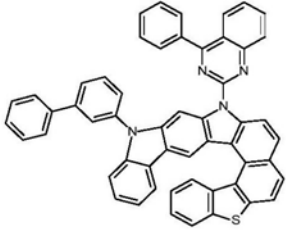
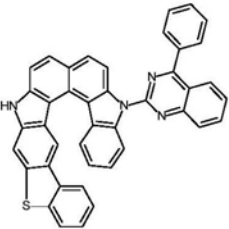
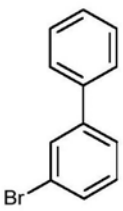
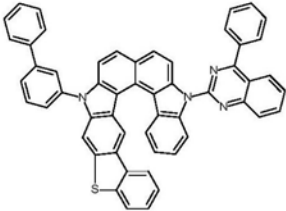
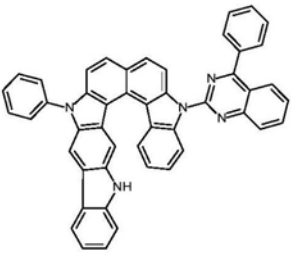
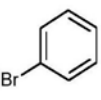
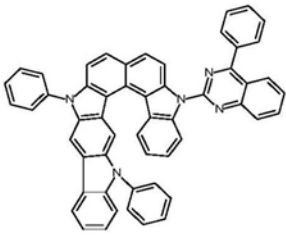
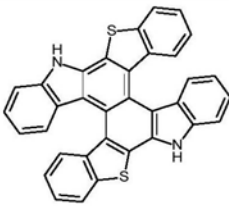
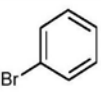
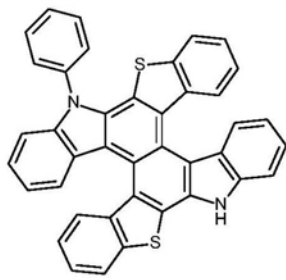
[0309] 以类似的方式获得以下化合物:

[0310]

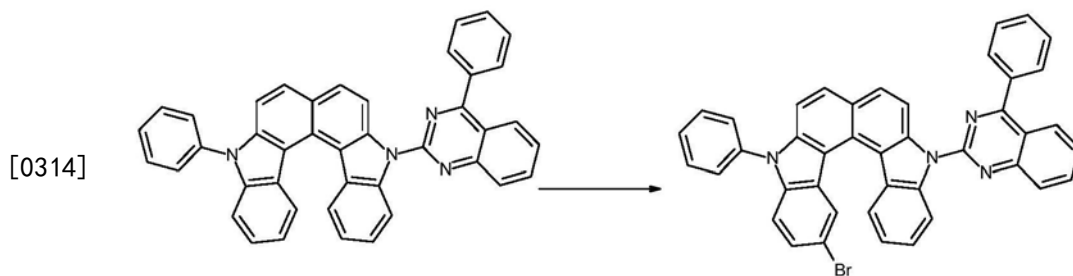
	反应物 1	反应物 2	产物	产率
1q		 [19111-87-6]		70%
2q		 [1153-85-1]		73%

3q		 212385-73-4		75%
4q				76%
5q				78%
6q				70%
7q				73%

[0311]

8q				75%
9q				70%
[0312] 10q				77%
11q				51%

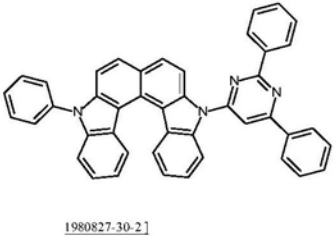
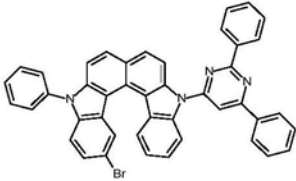
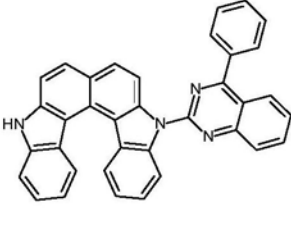
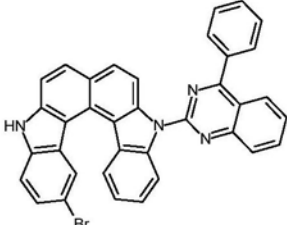
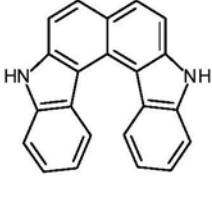
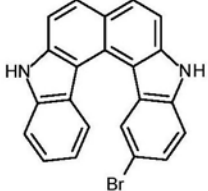
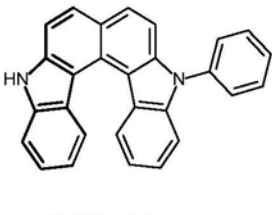
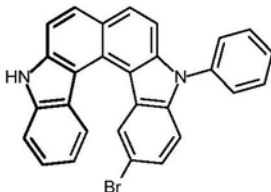
[0313] r) 溴化



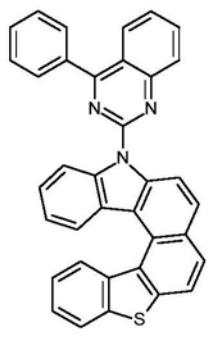
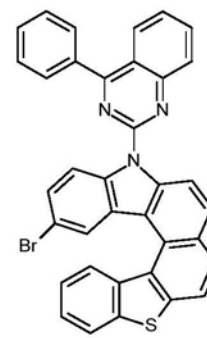
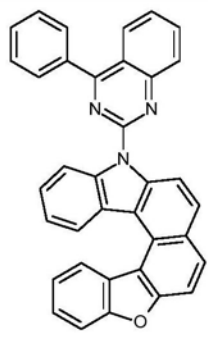
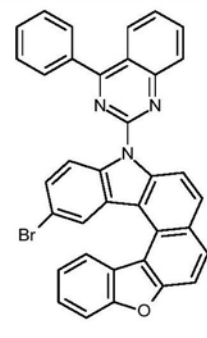
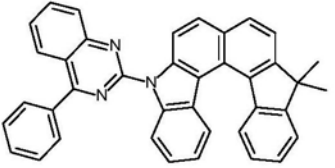
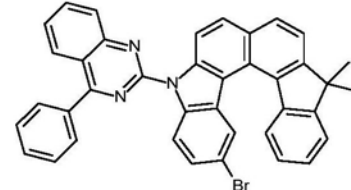
[1980828-73-6]

[0315] 将111.3g (190mmol) 的5,10-二氢-5-苯基-10-(4-苯基-2-咪唑啉基)-咪唑[3,4-c]咪唑悬浮在1800mL的DMF中。向该悬浮液中分批添加34g (190mmol) 的NBS,并在黑暗中搅拌2小时。然后加入水/冰,将固体分离出并用乙醇再洗涤。将异构体通过重结晶分离。产率为82g (123mmol);理论值的65%。

[0316] 以其类似的方式生产以下化合物:

	反应物	产物	产率
1r	 [1980827-30-2]		54%
2r	 [1980830-96-3]		52%
3r	 [7259-13-4]		77%
4r	 [1613254-46-8]		41%

[0317]

5r	 [1980833-19-9]		55%
[0318] 6r	 [1980830-96-3]		67%
7r	 [81979232-23-9]		56%

[0319] OLED的生产

[0320] 在下面的实施例E1至E11(参见表1)中给出了根据本发明的材料在OLED中的使用。

[0321] 实施例E1-E11的预处理:在涂覆之前,用氧等离子体、然后用氩等离子体对涂有厚度为50nm的结构化ITO(Indium Zinn Oxid,氧化铟锡)的玻璃片进行处理。这些经过等离子体处理的玻璃片形成衬底,在其上涂覆OLED。

[0322] OLED原则上具有以下层结构:衬底/空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/可选的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/可选的电子注入层(EIL),最后是阴极。阴极由100nm厚的铝层形成。OLED的确切结构见于表1。表2中给出了生产OLED所需的材料。OLED的数据在表3中列出。

[0323] 所有材料都在真空室内进行热蒸镀。在此,发射层总是由至少一种基体材料(主体材料、宿主材料)和发光掺杂物质(掺杂剂、发光体)组成,该发光掺杂物质通过共蒸发以一定体积比掺混到一种或多种基体材料中。诸如EG1:IC2:TER5(55%:35%:10%)之类的写法在此意味着:材料EG1以55%的体积比例、IC2以35%的体积比例、TER5以10%的体积比例存在于层中。类似地,电子传输层也能够由两种材料的混合物组成。

[0324] OLED根据标准进行表征。为此,确定电致发光光谱、电流-电压特性曲线和使用寿

命。在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度下确定电致发光光谱,并由此计算CIE 1931x和y色坐标。表3中的信息U1000表示 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度所需的电压。使用寿命LD定义为在以恒定电流密度 j_0 运行期间亮度从初始亮度下降到一定比例L1所花的时间。表3中的信息L1=95%意味着:LD列中给出的使用寿命对应于亮度下降到其初始值的95%所花的时间。

[0325] 根据本发明的材料在OLED中的用途

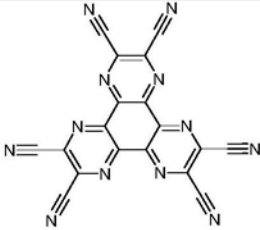
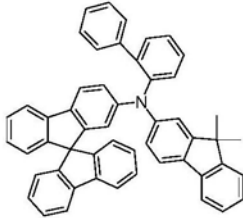
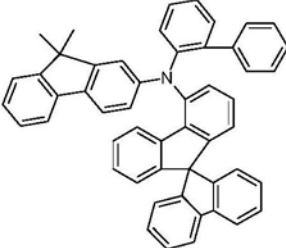
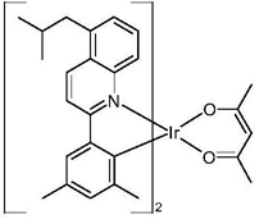
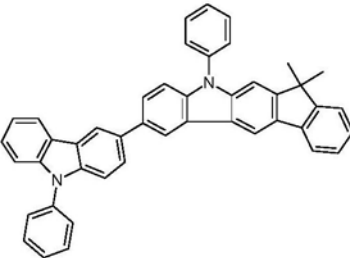
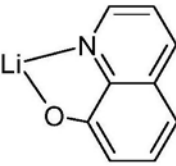
[0326] 在实施例E1至E11中,将根据本发明的材料EG1至EG7用作磷光红色OLED的发射层中的基体材料。这些化合物的特殊优势是相对较低的启动电压和较长的使用寿命,它在由根据本发明的材料和共基体构成的混合物中(在当前情况下为由EG1和IC3构成的混合物中)还能够显著延长。

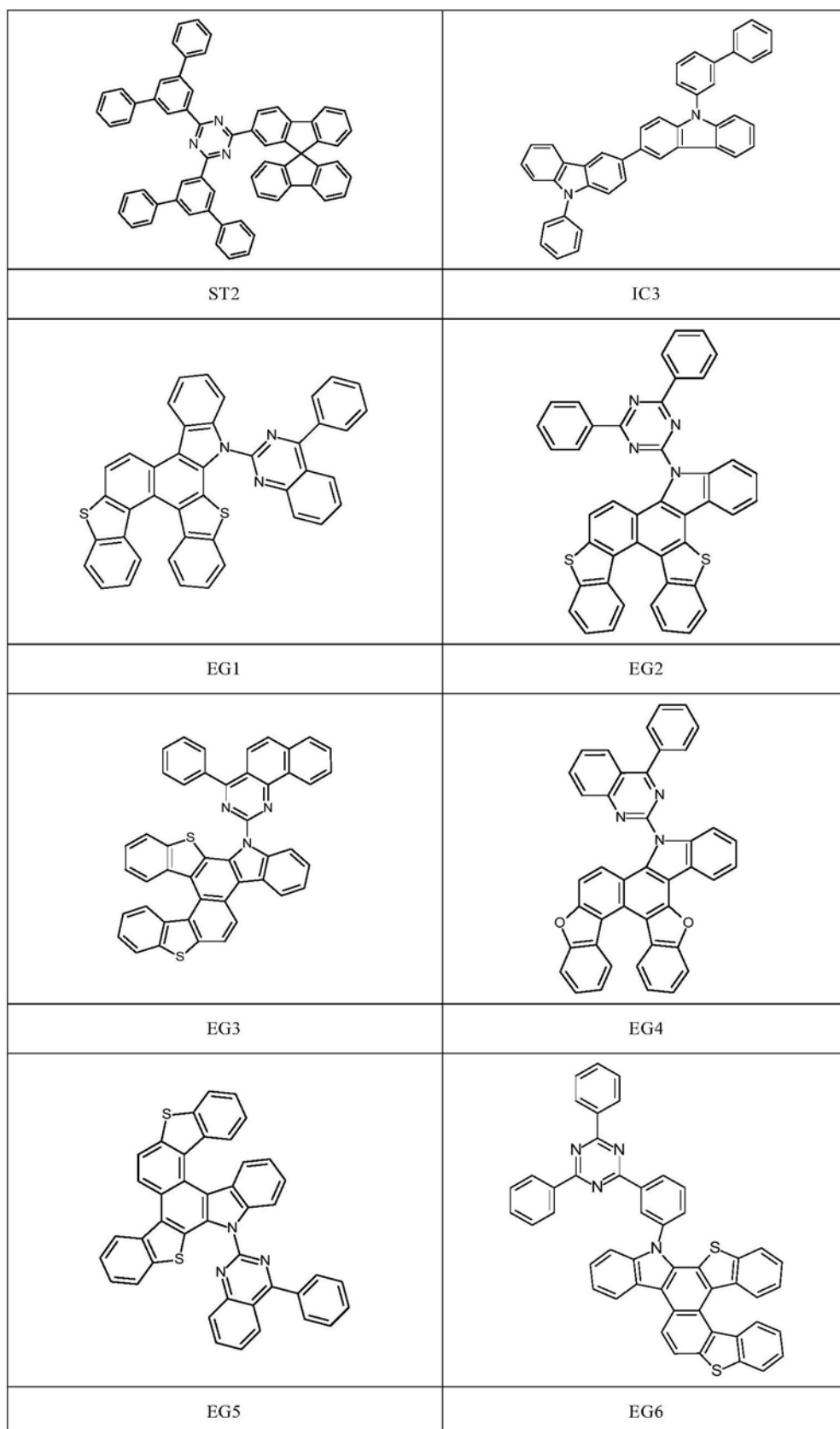
[0327] 表1:OLED的结构

示例	HIL 厚度	HTL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
E1	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG1:TER5 (97%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E2	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG1:IC2:TER5 (72%:25%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E3	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG1:IC3:TER5 (72%:25%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E4	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG2:IC3:TER5 (72%:25%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E5	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG3:IC3:TER5 (72%:25%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E6	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG4:IC3:TER5 (72%:25%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E7	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG5:IC3:TER5 (72%:25%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E8	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG6:TER5 (97%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E9	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG6:IC2:TER5 (72%:25%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E20	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG7:TER5 (97%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E11	HATCN 5nm	SpMA1 125nm	SpMA3 10nm	EG7:IC2:TER5 (72%:25%:3%) 35nm	ST2 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm

[0329] 表2:用于OLED的材料的结构式

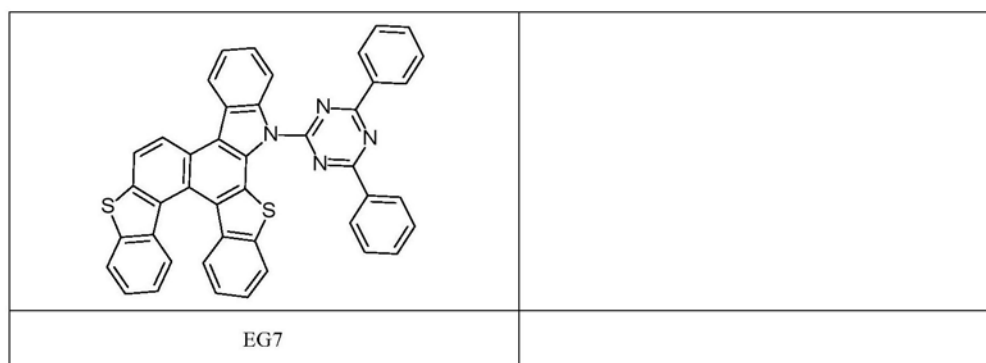
[0330]

	
HATCN	SpMA1
	
SpMA3	TER5
	
IC2	LiQ



[0331]

[0332]



[0333] 表3:OLED的数据

[0334]

示例	U1000 (V)	在 1000 cd/m ² 时的 CIE x/y	j ₀ (mA/cm ²)	EQE 1000 %	L1 (%)	LD (h)
E1	3.3	0.67/0.33	20	19	95	520
E2	3.5	0.67/0.34	20	20	95	410
E3	3.4	0.67/0.33	20	21.2	95	375
E4	3.3	0.67/0.34	20	21.1	95	400
E5	3.3	0.67/0.33	20	20.5	95	337
E6	3.4	0.67/0.33	20	20.3	95	391
E7	3.3	0.67/0.33	20	20.1	95	430
E8	3.3	0.67/0.33	20	24.0	95	220
E9	3.4	0.67/0.33	20	25.6	95	230
E10	3.1	0.67/0.33	20	22.7	95	300
E11	3.2	0.67/0.33	20	26.3	95	490

[0335] 在具有类似结构的器件中利用合成示例中所描述的其他化合物将获得与实施例E1和E2相当的结果。