



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107266398 A

(43)申请公布日 2017. 10. 20

(21)申请号 201710493483.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2011.10.04

C07D 307/77(2006.01)

(30)优先权数据

C07D 405/14(2006.01)

10186807.3 2010.10.07 EP

C07F 5/02(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(62)分案原申请数据

H01L 51/50(2006.01)

201180048430.5 2011.10.04

H01L 51/54(2006.01)

(71)申请人 UDC 爱尔兰有限责任公司

地址 爱尔兰都柏林

(72)发明人 T·舍费尔 C·席尔德克内希特

P·穆尔 C·伦纳茨 N·兰格尔

G·瓦根布拉斯特 S·麦茨

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司
11287

代理人 李琳

权利要求书14页 说明书38页

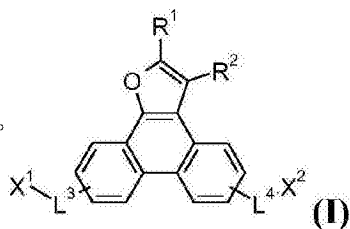
(54)发明名称

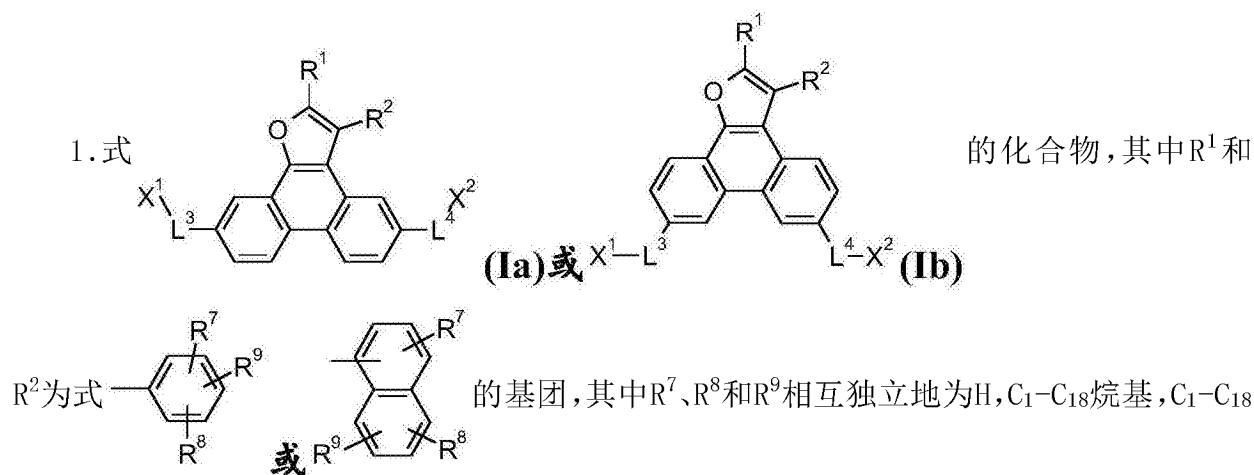
用于电子应用的菲并[9,10-b]呋喃

(57)摘要

本申请涉及用于电子应用的菲并[9,10-b]呋喃。本发明涉及一种电子器件,尤其是场致发光器件,其包含式(I)化合物,尤其作为磷光化合物的主体。这些主体可以与磷光材料用于提供具有改进效率、稳定性、可制造性或光谱特性的场

致发光器件。

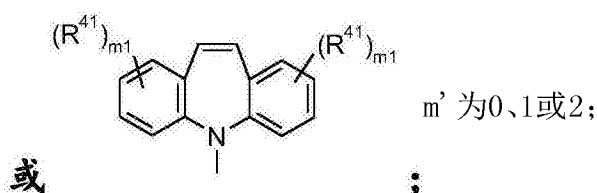
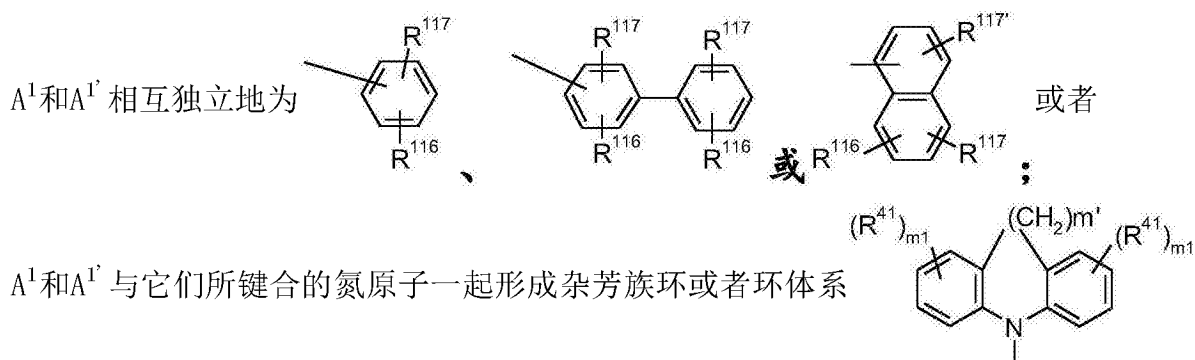




烷氧基或被0间隔的C₁-C₁₈烷基; 或者 R^1 和 R^2 一起形成基团

其中 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 和 R^{208} 相互独立地为H, C₁-C₁₈烷基, 被0间隔的C₁-C₁₈烷基, C₁-C₁₈烷氧基或被0间隔的C₁-C₁₈烷氧基, 或C₁-C₁₈氟烷基,

$-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 相互独立地为式 $-NA^1A^{1'}$ 的基团或基团 $-BU-N-A^{1'}$, 其中



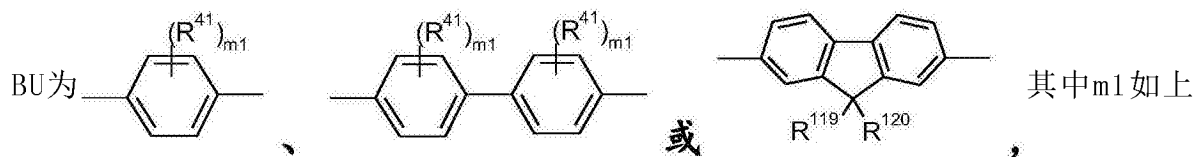
m_1 在每次出现时可以相同或不同且为0或1;

R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 相互独立地为H, 卤素, $-CN$, C₁-C₁₈烷基, 被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷基, C₆-C₂₄芳基, 被G取代的C₆-C₂₄芳基, C₂-C₂₀杂芳基, 被G取代的C₂-C₂₀杂芳基, C₂-C₁₈链烯基, C₂-C₁₈炔基, C₁-C₁₈烷氧基, 被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷氧基, C₇-C₂₅芳烷基, $-C(=O)-R^{77}$, $-C(=O)OR^{78}$ 或 $-C(=O)NR^{75}R^{76}$, 或者

相互相邻的取代基 R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 可以形成环,

R^{75} 、 R^{76} 和 R^{78} 相互独立地为H, C₆-C₁₈芳基, 被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基, C₁-C₁₈烷基或被0-间隔的C₁-C₁₈烷基,

R^{77} 为C₆-C₁₈芳基,被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基,C₁-C₁₈烷基或被-O-间隔的C₁-C₁₈烷基,



所定义;

R^{41} 为C₁-C₁₂烷基,被O间隔的C₁-C₁₂烷基,或C₁-C₁₂烷氧基,

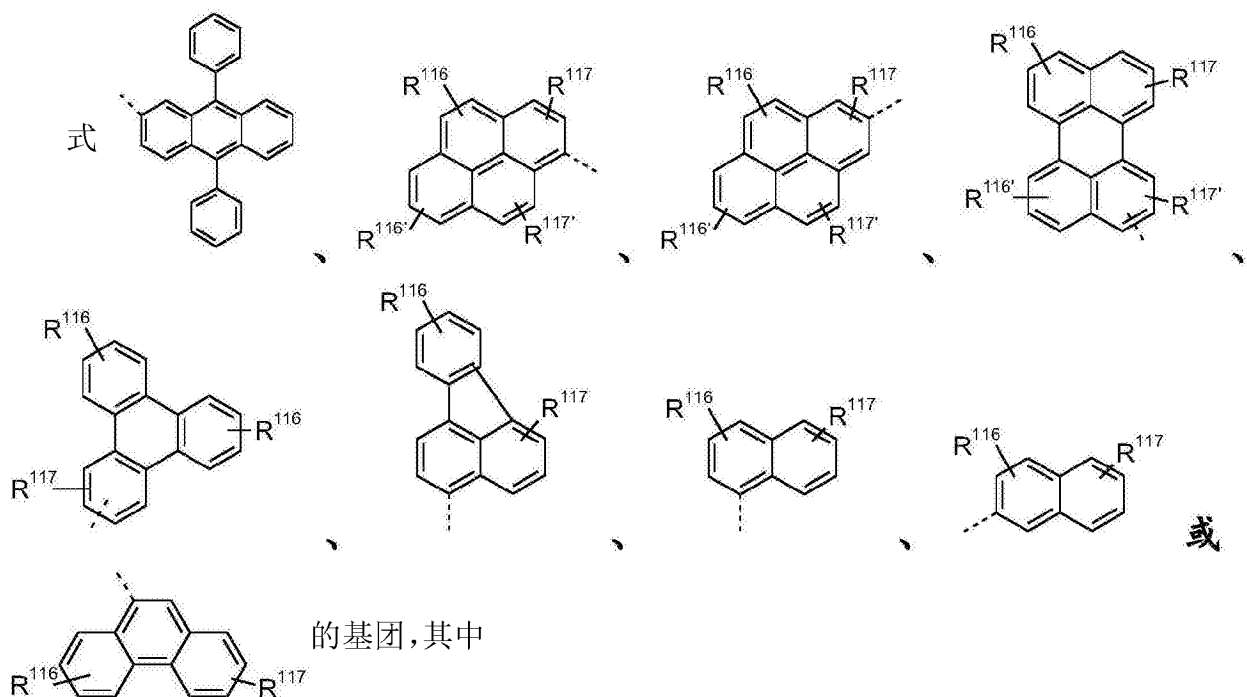
R^{119} 和 R^{120} 相互独立地为C₁-C₁₈烷基,被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷基,C₆-C₂₄芳基,被G取代的C₆-C₂₄芳基,C₂-C₂₀杂芳基,被G取代的C₂-C₂₀杂芳基,C₂-C₁₈链烯基,C₂-C₁₈炔基,C₁-C₁₈烷氧基,被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷氧基,或C₇-C₂₅芳烷基,或者

R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 $=CR^{121}R^{122}$ 的基团,其中

R^{121} 和 R^{122} 相互独立地为H,C₁-C₁₈烷基,被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷基,C₆-C₂₄芳基,被G取代的C₆-C₂₄芳基,或C₂-C₂₀杂芳基或被G取代的C₂-C₂₀杂芳基,或者

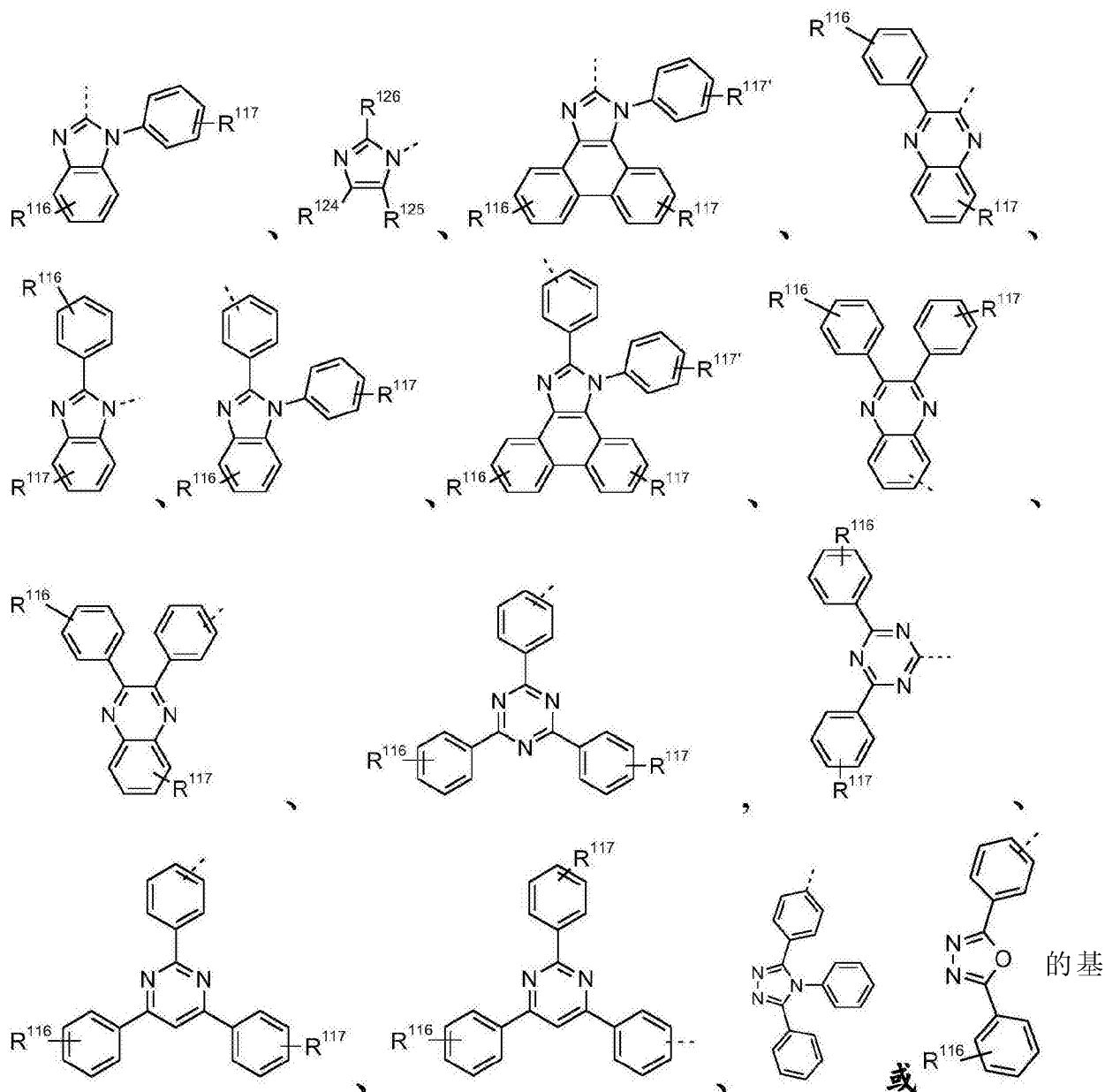
R^{119} 和 R^{120} 一起形成可以任选被如下基团取代的5或6员环:C₁-C₁₈烷基,被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷基,C₆-C₂₄芳基,被G取代的C₆-C₂₄芳基,C₂-C₂₀杂芳基,被G取代的C₂-C₂₀杂芳基,C₂-C₁₈链烯基,C₂-C₁₈炔基,C₁-C₁₈烷氧基,被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷氧基,C₇-C₂₅芳烷基或-C(=O)- R^{28} ,

R^{28} 为H,C₆-C₁₈芳基,被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基,C₁-C₁₈烷基或被-O-间隔的C₁-C₁₈烷基,或者



$R^{116'}$ 具有 R^{116} 的含义, R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 如上所定义;或者

式



团,

其中 R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 如上所定义,

R^{124} 、 R^{125} 和 R^{126} 相互独立地为H, C_1 - C_{18} 烷基, 被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 氟代烷基, 可以任选被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基, 可以任选被G取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基, C_2 - C_{18} 链烯基, C_2 - C_{18} 炔基, C_1 - C_{18} 烷氧基, 被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基, 或 C_7 - C_{25} 芳烷基,

D为 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}-$ 或 $-C\equiv C-$, 以及

E为 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 或卤素,

G为E或 C_1 - C_{18} 烷基,

R^{63} 和 R^{64} 相互独立地为 C_6 - C_{18} 芳基, 被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基;

R^{65} 和 R^{66} 相互独立地为 C_6 - C_{18} 芳基, 被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基, C_1 - C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基; 或者

R^{65} 和 R^{66} 一起形成5或6员环,

R^{67} 为 C_6-C_{18} 芳基,被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{18} 烷基或被-O-间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

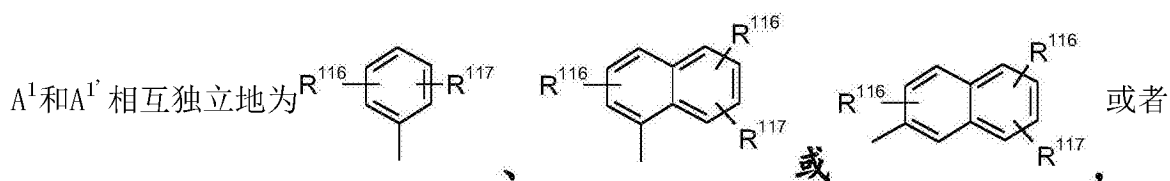
R^{68} 为H, C_6-C_{18} 芳基,被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{18} 烷基或被-O-间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

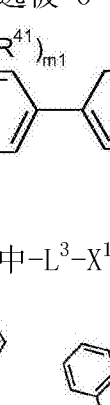
R^{69} 为 C_6-C_{18} 芳基,被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{18} 烷基或被-O-间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

R^{70} 和 R^{71} 相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基, C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基,以及

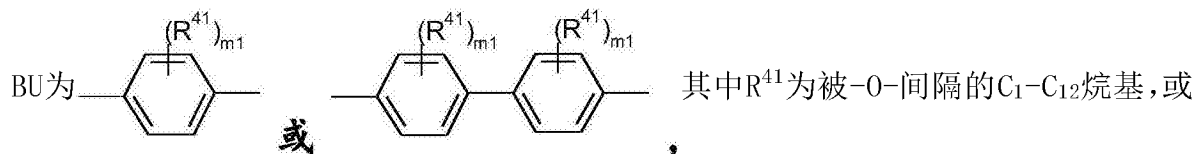
R^{72} 为 C_1-C_{18} 烷基, C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。

2. 根据权利要求1的化合物,其中 $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 相互独立地为式 $-NA^1A^{1'}$ 的基团或基团



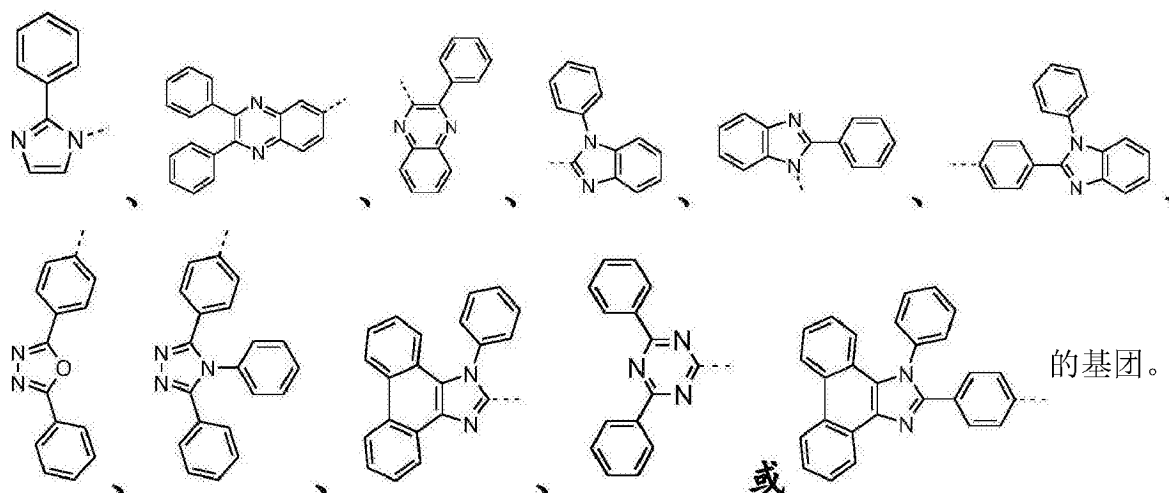
A^1 和 $A^{1'}$ 与它们所键合的氮原子一起形成式  的基团,

R^{116} 和 R^{117} 相互独立地为可以任选被-O-间隔的 C_1-C_{18} 烷基,或 C_1-C_{18} 烷氧基;

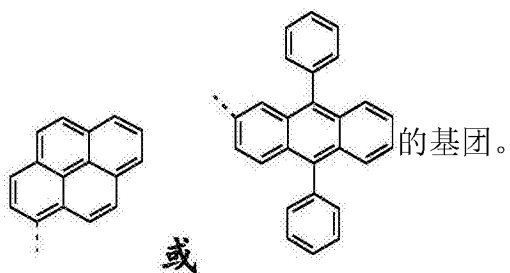
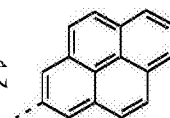


C_1-C_{12} 烷氧基; m_1 为0或1。

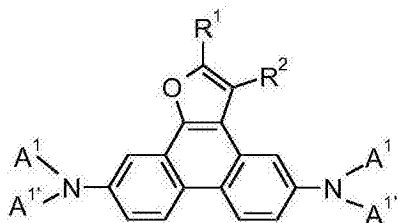
3. 根据权利要求1的化合物,其中 $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 相互独立地为式



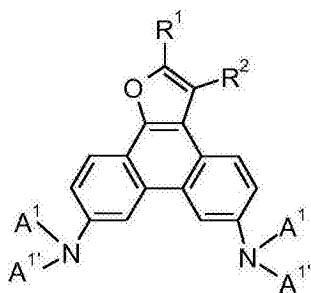
4. 根据权利要求1的化合物, 其中 $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 相互独立地为式



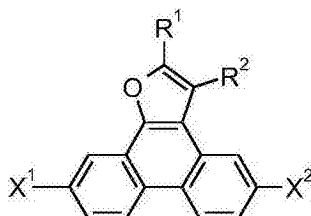
5. 根据权利要求1或2的化合物, 其选自:

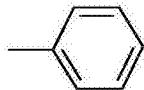
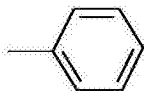
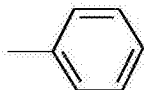


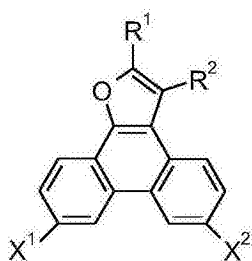
化合物	$R^1=R^2$	A^1	$A^{1'}$
A-1			
A-2			
A-3			
A-4			
A-5			
A-6	1)		
A-7	1)	2)	2)
A-8		2)	2)

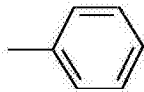
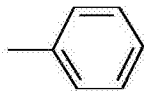
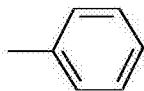


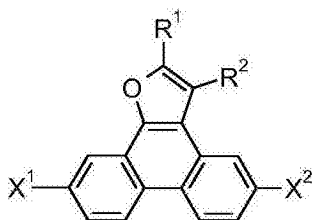
化合物	$R^1=R^2$	A^1	$A^{1'}$
B-1			
B-2			
B-3			
B-4			
B-5			
B-6	1)		
B-7	1)	2)	2)
B-8		2)	2)

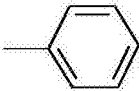
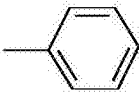
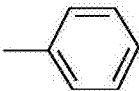
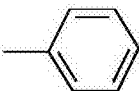
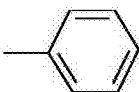
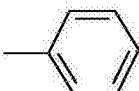
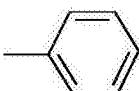
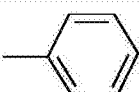
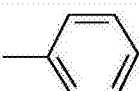
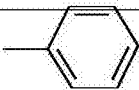


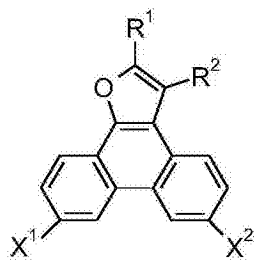
化合物	$R^1=R^2$	X^1	X^2
C-1		AR-1	AR-1
C-2		AR-2	AR-2
C-3		AR-3	AR-3
C-4	1)	AR-1	AR-1
C-5	1)	AR-2	AR-2
C-6	1)	AR-3	AR-3

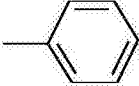
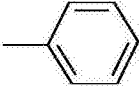
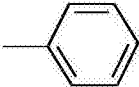
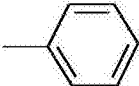
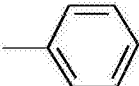
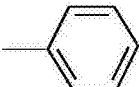


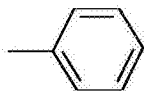
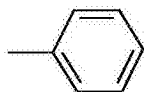
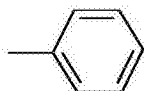
化合物	$R^1=R^2$	X^1	X^2
D-1		AR-1	AR-1
D-2		AR-2	AR-2
D-3		AR-3	AR-3
D-4	1)	AR-1	AR-1
D-5	1)	AR-2	AR-2
D-6	1)	AR-3	AR-3



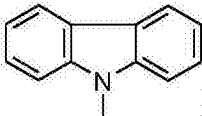
化合物	$R^1=R^2$	X^1	X^2
E-1		HE-1	HE-1
E-2		HE-2	HE-2
E-3		HE-3	HE-3
E-4		HE-4	HE-4
E-5		HE-5	HE-5
E-6		HE-6	HE-6
E-7		HE-7	HE-7
E-8		HE-8	HE-8
E-9		HE-9	HE-9
E-10	¹⁾	HE-1	HE-1
E-11	¹⁾	HE-2	HE-2
E-12	¹⁾	HE-3	HE-3
E-13	¹⁾	HE-4	HE-4
E-14	¹⁾	HE-5	HE-5
E-15	¹⁾	HE-6	HE-6
E-16	¹⁾	HE-7	HE-7
E-17	¹⁾	HE-8	HE-8
E-18	¹⁾	HE-9	HE-9
E-19		HE-10	HE-10
E-20	¹⁾	HE-10	HE-10

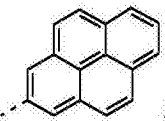
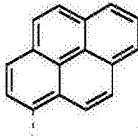
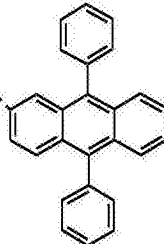
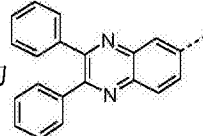


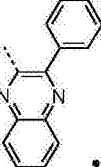
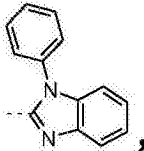
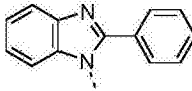
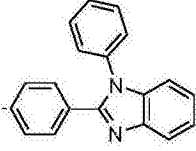
化合物	$R^1=R^2$	X^1	X^2
F-1		HE-1	HE-1
F-2		HE-2	HE-2
F-3		HE-3	HE-3
F-4		HE-4	HE-4
F-5		HE-5	HE-5
F-6		HE-6	HE-6

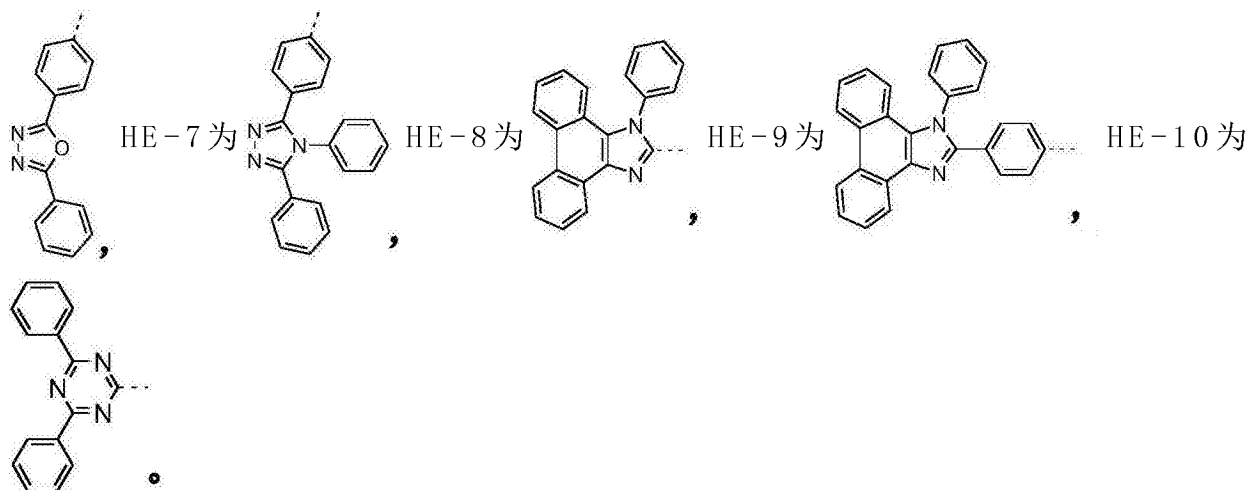
F-7		HE-7	HE-7
F-8		HE-8	HE-8
F-9		HE-9	HE-9
F-10	¹⁾	HE-1	HE-1
F-11	¹⁾	HE-2	HE-2
F-12	¹⁾	HE-3	HE-3
F-13	¹⁾	HE-4	HE-4
F-14	¹⁾	HE-5	HE-5
F-15	¹⁾	HE-6	HE-6
F-16	¹⁾	HE-7	HE-7
F-17	¹⁾	HE-8	HE-8
F-18	¹⁾	HE-9	HE-9
F-19		HE-10	HE-10
F-20	¹⁾	HE-10	HE-10

¹⁾ R¹和R²一起形成基团  ;

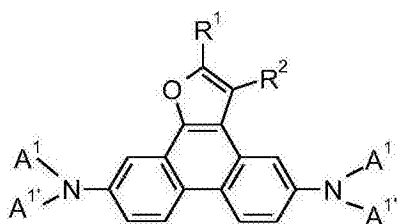
²⁾ A¹和A^{1'}一起形成基团  ;

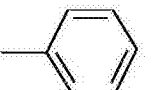
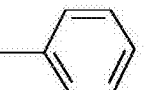
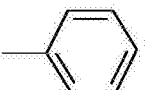
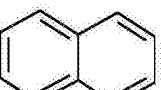
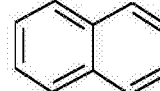
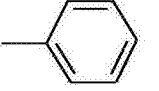
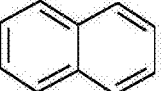
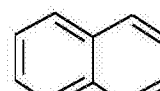
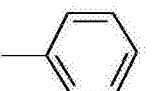
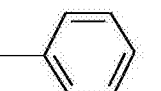
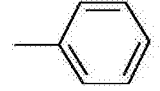
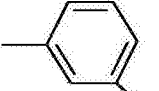
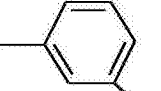
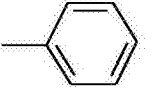
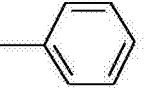
AR-1为  , AR-2为  , AR-3为  , HE-1为  , HE-

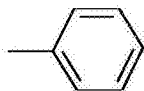
2为  , HE-3为  , HE-4为  , HE-5为  , HE-6为

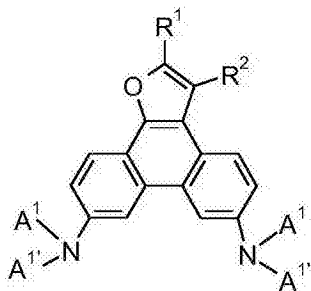


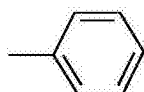
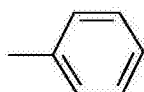
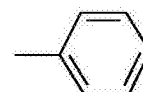
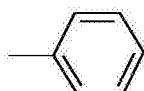
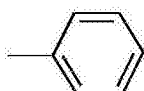
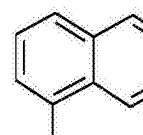
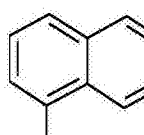
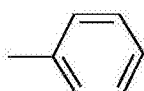
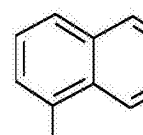
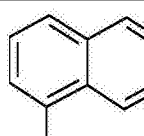
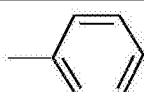
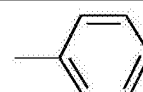
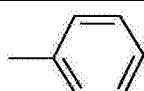
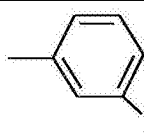
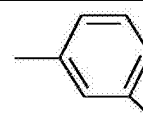
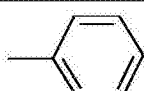
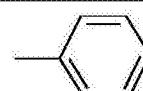
6. 根据权利要求1或2的化合物,其选自:

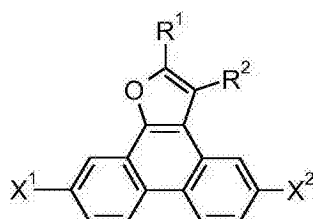


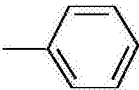
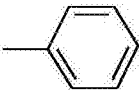
化合物	$R^1=R^2$	A^1	$A^{1'}$
A-1			
A-2			
A-3			
A-4			
A-5			
A-6	1)		
A-7	1)	2)	2)

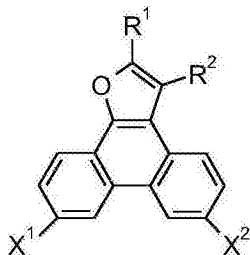
A-8		2)	2)
------------	---	----	----

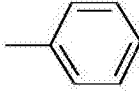
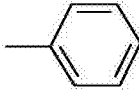


化合物	$R^1=R^2$	A^1	$A^{1'}$
B-1			
B-2			
B-3			
B-4			
B-5			
B-6	1)		
B-7	1)	2)	2)
B-8		2)	2)

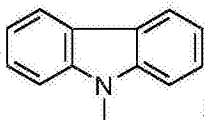


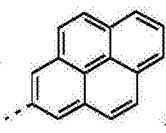
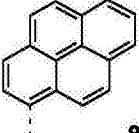
化合物	$R^1=R^2$	X^1	X^2
C-1		AR-1	AR-1
C-2		AR-2	AR-2
C-4	¹⁾	AR-1	AR-1
C-5	¹⁾	AR-2	AR-2



化合物	$R^1=R^2$	X^1	X^2
D-1		AR-1	AR-1
D-2		AR-2	AR-2
D-4	¹⁾	AR-1	AR-1
D-5	¹⁾	AR-2	AR-2

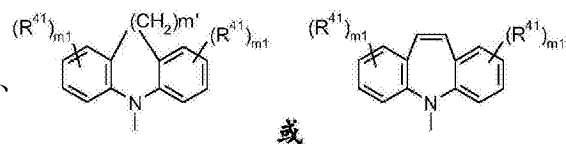
¹⁾ R^1 和 R^2 一起形成基团 ;

²⁾ A^1 和 A^1 一起形成基团 ;

AR-1为 , AR-2为 .

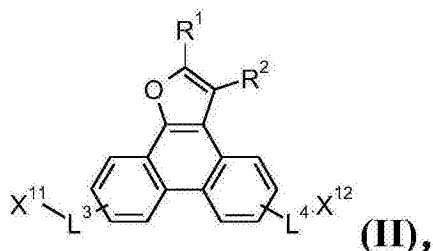
7. 一种电子器件,包含根据权利要求1-6中任一项的化合物。
8. 根据权利要求7的电子器件,其为场致发光器件。
9. 一种空穴传输层或电子传输层,包含根据权利要求1-6中任一项的化合物。
10. 一种选自如下的设备:固定可视显示单元;照明单元;键盘;衣物;家具;壁纸,其包含根据权利要求7或8的电子器件或根据权利要求9的空穴传输层或电子传输层。
11. 根据权利要求1的式Ia或Ib化合物在电摄影感光体,光电转换器,开关元件,图像传感器,染料激光器和场致发光器件中的用途。

12. 一种制备其中 X^1 和 X^2 相互独立地为 $-NA^1A^{1'}$ 、

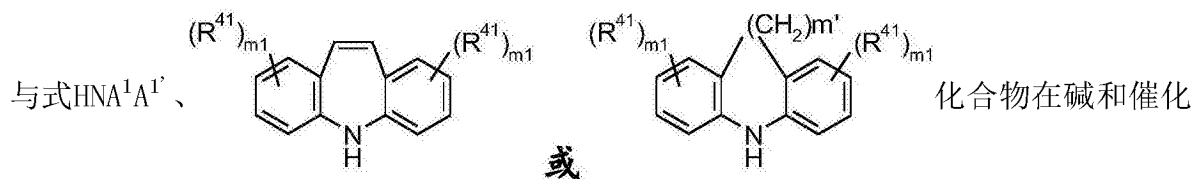


或

m' 为0、1或2的式Ia或Ib化合物的方法,所述方法包括使下式化合物:

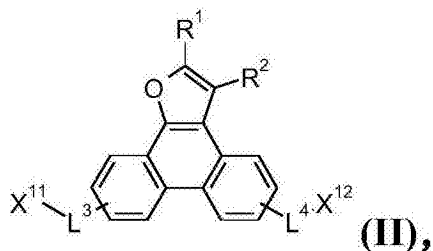


其中 X^{11} 和 X^{12} 表示卤素,



剂存在下在溶剂中反应,其中 A^1 、 $A^{1'}$ 、 L^3 、 L^4 、 R^1 、 R^2 、 R^{41} 和 m_1 如权利要求1中所定义。

13. 一种下式化合物:



其中 L^3 、 L^4 、 R^1 和 R^2 如权利要求1中所定义;

X^{11} 和 X^{12} 在每次出现时独立地为卤原子,或 $-OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2$ -芳基, $-OS(O)_2CH_3$, $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$, $-B(O)_2Y^2$, $-BF_4Na$ 或 $-BF_4K$, 其中 Y^1 在每次出现时独立地为 C_1 - C_{10} 烷基且 Y^2 在每次出现时独立地为 C_2 - C_{10} 亚烷基。

用于电子应用的菲并[9,10-b]呋喃

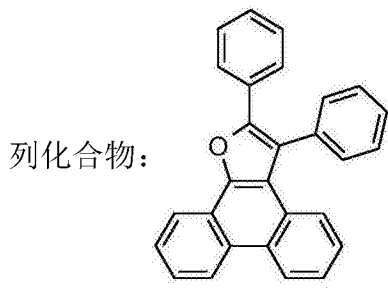
[0001] 本申请是申请日为2011年10月4日,申请号为201180048430.5、发明名称为“用于电子应用的菲并[9,10-b]呋喃”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

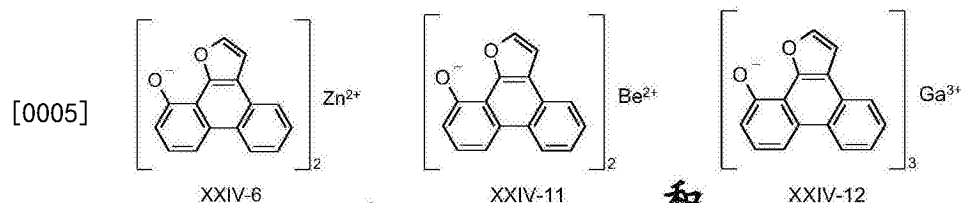
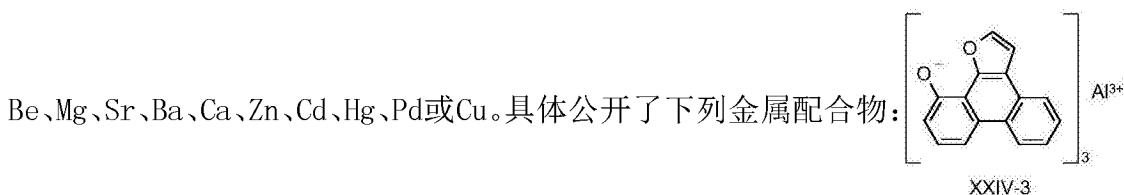
[0002] 本发明涉及一种电子器件,尤其是场致发光器件,其包含式I化合物,尤其作为磷光化合物的主体。这些主体可以与磷光材料用于提供具有改进效率、稳定性、可制造性或光谱特性的场致发光器件。

背景技术

[0003] US 5077142涉及包含夹有 ≥ 1 个有机层的阳极和阴极的场致发光器件,其中该有机层包括通式(B)_m-(A)_n所示化合物(B=选取的环状烃、稠合多环烃、含O杂环、含N杂环和含S杂环;A=苯、联苯、甲氧基苯或萘基团;m=1-6的整数;以及n=1-6的整数)。具体公开了下列化合物:



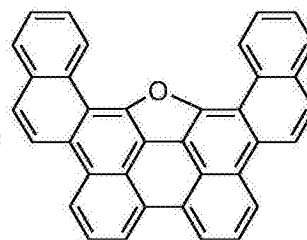
[0004] EP 1067165描述了包含放置在阳极和阴极之间的由 ≥ 1 个有机化合物薄层构成的发光层的有机场致发光元件,其中 ≥ 1 个有机化合物薄层含有既具有由氮阴离子(例如包括在芳族杂环中)和金属阳离子形成的离子配位键又具有在氮原子或硫属元素和金属之间形成的配位键的有机金属配合物。该有机金属配合物的金属阳离子可以选自Al、Ga、In、Tl、



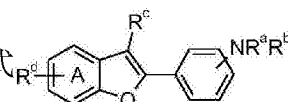
[0006] US 7183010涉及有机发光器件,其包含衬底,设置于该衬底上的阳极和阴极,设置于该阳极和阴极之间的发光层,其中该发光层包括主体和一种掺杂剂,该主体包括包含两种组分的混合物的固体有机材料,该混合物包括为能够传输电子和/或空穴且形成单体状态和聚集体状态二者的有机化合物的第一组分以及为在与第一主体组分混合时能够形成

连续且基本无针孔层的有机化合物的第二组分,而选择该掺杂剂以由该发光器件产生光。具体公开了二萘并[1',2':2,3;2'',1'':10,11]茚并[1,12]呋喃(194-45-6;四苯并[1,2:5,

6:7,8:11,12]五吩(pentapheno)[13,14-bcd]呋喃(8CI,9CI)):

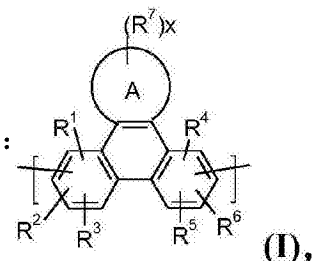


[0007] US 6828044描述了如下一种器件,其中该掺杂剂包括由下式



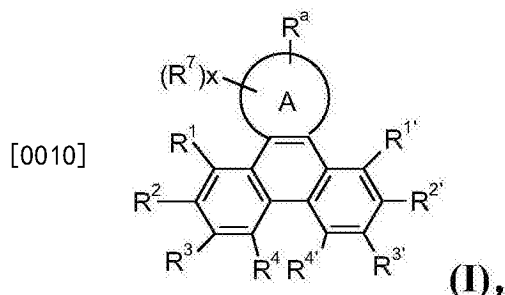
表示的苯并呋喃。 R^a 和 R^b 独立地表示芳基或杂芳基且它们所键合的氮位于该苯基环的3或4位;并且 R^c 表示氢或烷基、芳基或杂芳基;以及 R^d 表示一个或多个氢或烷基,取代氮,可以连接形成与环A稠合的环的芳基或杂芳基。

[0008] WO 2006097419描述了可以含有下式的重复单元的聚合物:



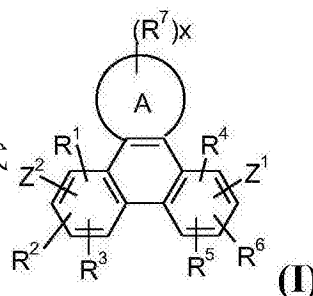
其中A为5、6或7员杂芳族环,其含有至少一个选自氮、氧和硫的杂原子,尤其是一个氮原子和至少另一个选自氮、取代氮、氧和硫的杂原子。

[0009] WO 2007/090773涉及包含下式的重复单元的聚合物:



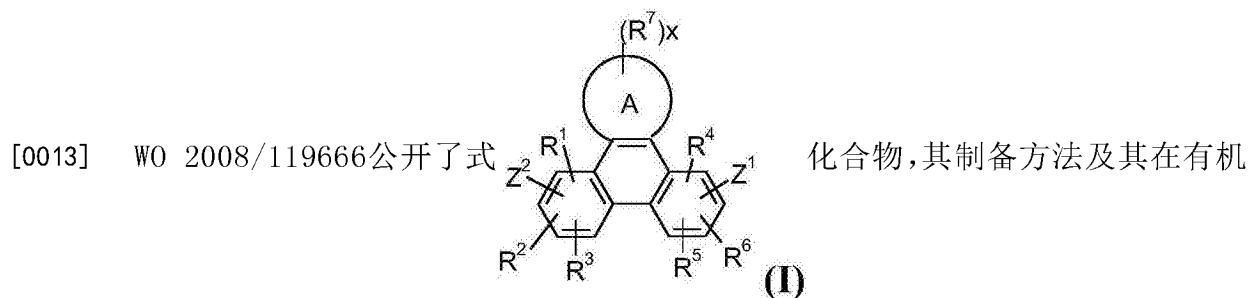
[0011] 其中A为5、6或7员杂芳族环,其含有至少一个选自氮、氧和硫的杂原子,尤其是一个氮原子和至少另一个选自氮、取代氮、氧和硫的杂原子, R^a 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 中至少一个为基团 R^{10} ,其中 R^{10} 为基团 $-(Sp)_{x1}-[PG']<$,其中 Sp 为间隔单元, PG' 为衍生于可聚合基团的基团, $x1$ 为0或1,以及 x 为0或1-4的整数。

[0012] WO 2008031743涉及场致发光器件,其包含式

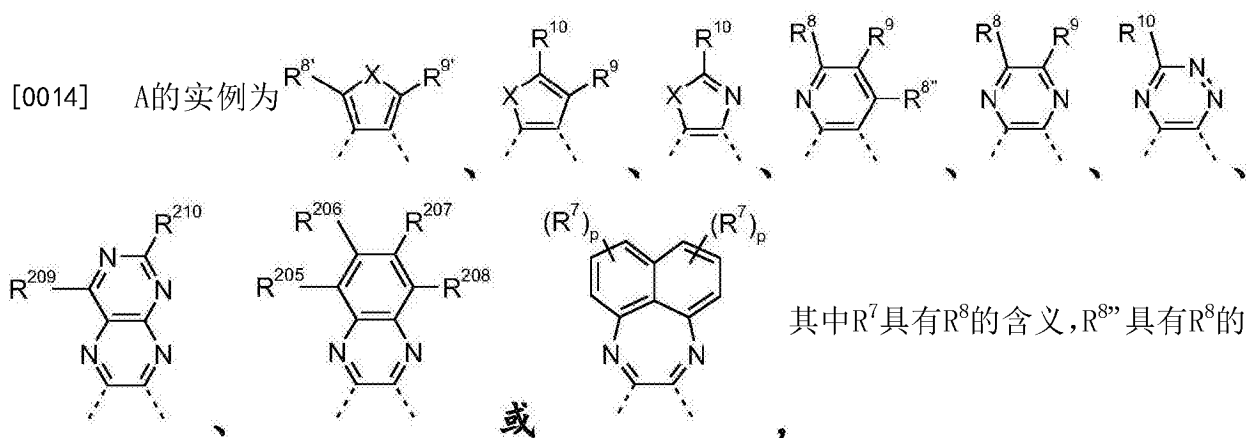


化合物,尤其

是作为磷光化合物的主体。A为5、6或7员杂芳族环，其含有至少一个选自氮、氧和硫的杂原子，尤其是一个氮原子和至少另一个选自氮、取代氮、氧和硫的杂原子。



发光二极管 (OLED) 中的用途，尤其是作为磷光化合物的主体。A为5、6或7员杂芳族环，其含有至少一个选自氮、氧和硫的杂原子，尤其是一个氮原子和至少另一个选自氮、取代氮、氧和硫的杂原子。



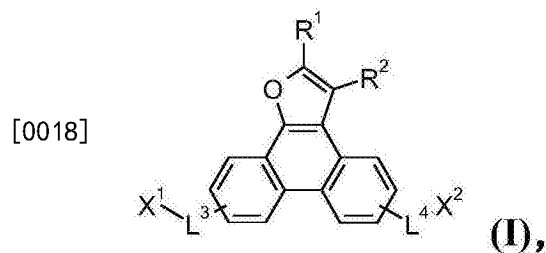
含义，X为O、S、N-R¹⁷，其中R²⁰⁵、R²⁰⁶、R²⁰⁷、R²⁰⁸、R²⁰⁹、R²¹⁰、R⁸、R⁹、R^{8'}、R^{9'}、R¹⁰和R¹⁷如下所定义，p为0、1、2或3且虚线——表示与联苯基单元的键接。

[0015] 尽管存在这些进展，仍然需要包含新型主体和传输材料以提供具有改进效率、稳定性、可制造性和/或光谱特性的场致发光器件的有机发光器件。

发明内容

[0016] 因此，本发明的目的是提供当用于有机电子器件，尤其是有机发光器件时显示出良好效率、良好操作寿命、良好可制造性、良好光谱特性、对热应力的高稳定性和/或低操作电压的化合物。

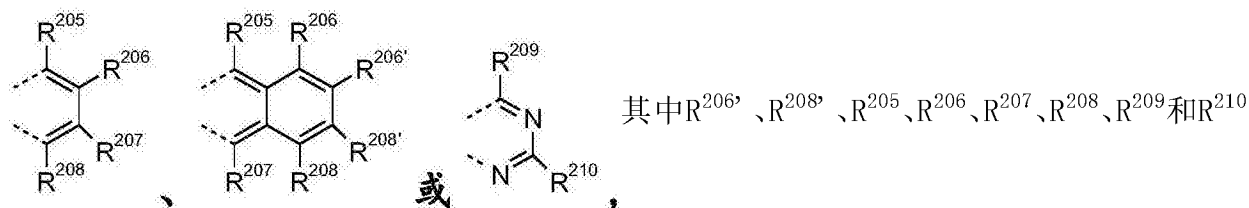
[0017] 所述目的由下式化合物解决：



[0019] 其中

[0020] R¹和R²相互独立地H，F，C₁-C₁₈烷基，被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷基，C₆-C₂₄芳

基,被G取代的C₆-C₂₄芳基,C₂-C₂₀杂芳基,被G取代的C₂-C₂₀杂芳基,或R¹和R²一起形成基团

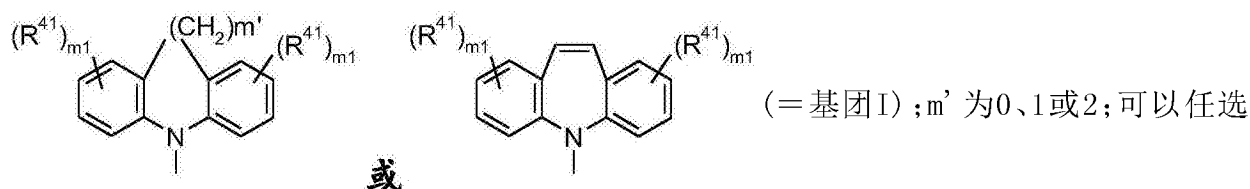


相互独立地为H,C₁-C₁₈烷基,被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷基,C₁-C₁₈烷氧基或被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷氧基,C₁-C₁₈氟代烷基,C₆-C₂₄芳基,被G取代的C₆-C₂₄芳基,C₂-C₂₀杂芳基,被G取代的C₂-C₂₀杂芳基,C₂-C₁₈链烯基,C₂-C₁₈炔基,C₇-C₂₅芳烷基,被G取代的C₇-C₂₅芳烷基,CN或-CO-R²⁸,

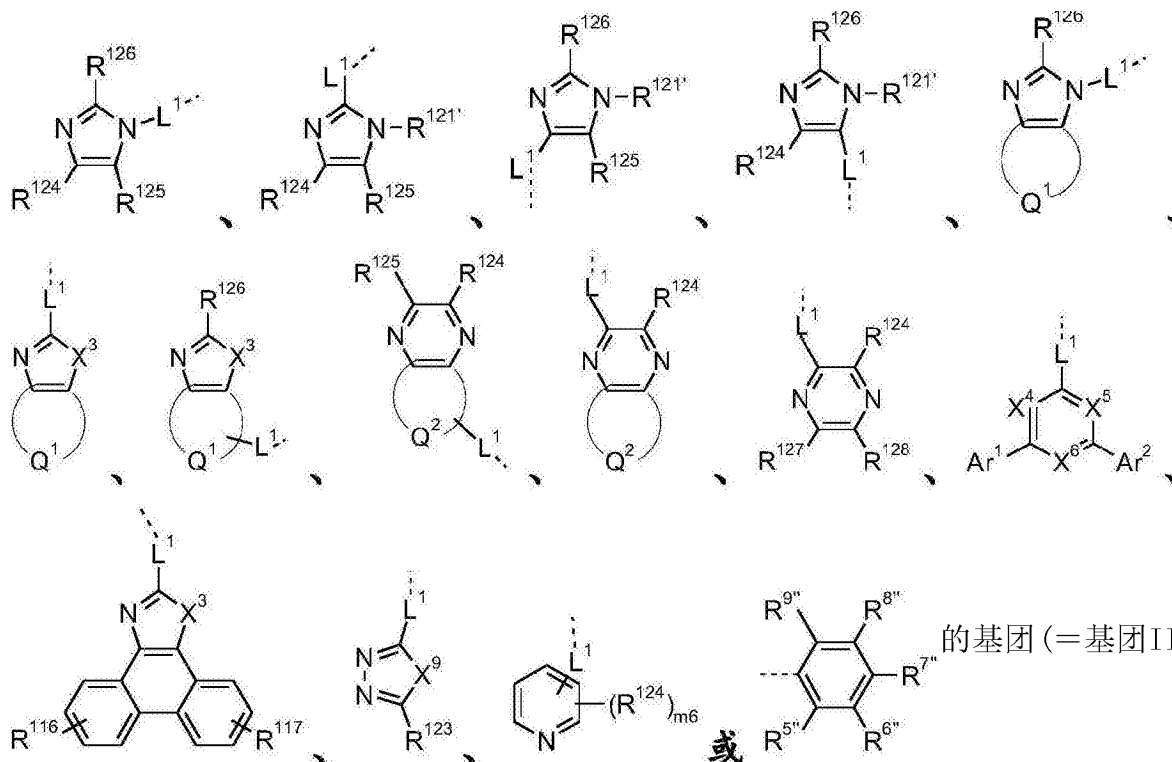
[0021] X¹和X²相互独立地为基团-NA¹A^{1'},

[0022] A¹和A^{1'}相互独立地为C₆-C₂₄芳基,被G取代的C₆-C₂₄芳基,C₂-C₂₀杂芳基或被G取代的C₂-C₂₀杂芳基;或者

[0023] A¹和A^{1'}与它们所键合的氮原子一起形成杂芳族环或者环体系如



被G取代的C₁₀-C₂₈芳基(=基团III);和/或-L³-X¹和-L⁴-X²相互独立地为式



[0026] X^9 表示O、S或N- $R^{121'}$ ，尤其是O，

[0027] Q^1 和 Q^2 表示形成可以任选与其他环稠合而形成稠合环和/或可以任选被G取代的碳环芳族环或杂环芳族环所需的原子，

[0028] R^{116} 和 R^{117} 相互独立地为H，卤素，-CN， C_1 - C_{18} 烷基，被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷基， C_6 - C_{24} 芳基，被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基， C_2 - C_{20} 杂芳基，被G取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基， C_2 - C_{18} 链烯基， C_2 - C_{18} 炔基， C_1 - C_{18} 烷氧基，被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基， C_7 - C_{25} 芳烷基，被G取代的 C_7 - C_{25} 芳烷基，-C(=O)- R^{78} ，-C(=O)OR⁷⁷或-C(=O)NR⁷⁵R⁷⁶，或者

[0029] 相互相邻的取代基 R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 可以形成环，

[0030] R^{75} 、 R^{76} 和 R^{78} 相互独立地为H， C_6 - C_{18} 芳基，被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基， C_1 - C_{18} 烷基或被-O-间隔的 C_1 - C_{18} 烷基，

[0031] R^{77} 为 C_6 - C_{18} 芳基，被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基， C_1 - C_{18} 烷基或被-O-间隔的 C_1 - C_{18} 烷基；

[0032] $R^{121'}$ 为可以任选被 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 氟烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基或 C_2 - C_{20} 杂芳基； C_1 - C_{18} 烷基或被-O-间隔的 C_1 - C_{18} 烷基；

[0033] R^{123} 、 R^{124} 、 R^{125} 和 R^{126} 相互独立地为H， C_1 - C_{18} 烷基，被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷基， C_1 - C_{18} 氟代烷基，可以任选被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基，可以任选被G取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基， C_2 - C_{18} 链烯基， C_2 - C_{18} 炔基， C_1 - C_{18} 烷氧基，被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基，或 C_7 - C_{25} 芳烷基，

[0034] R^{127} 和 R^{128} 相互独立地为H，CN， C_1 - C_{18} 烷基，被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷基， C_1 - C_{18} 氟代烷基，可以任选被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基，可以任选被G取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基， C_2 - C_{18} 链烯基， C_2 - C_{18} 炔基， C_1 - C_{18} 烷氧基，被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基，或 C_7 - C_{25} 芳烷基，

[0035] L^1 为单键，-(CR⁴⁷=CR⁴⁸)_{m2}，-(Ar³)_{m3}，-[Ar³(Y¹)_{m5}]_{m4}，-[Y¹)_{m5}Ar³]_{m4}，或-[Ar³(Y²)_{m5}Ar⁴]_{m4}，其中

[0036] Y^1 为-(CR⁴⁷=CR⁴⁸)-，

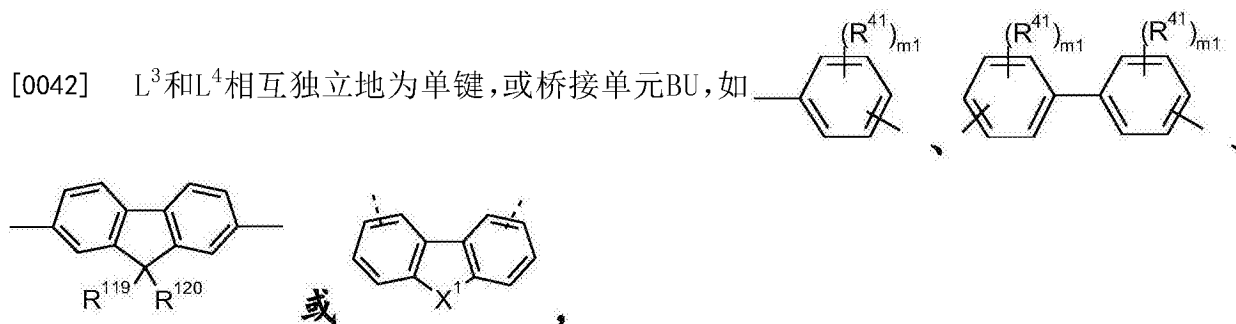
[0037] Y^2 为NR⁴⁹，O，S，C=O，C(=O)O，其中 R^{49} 为H，可以任选被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基， C_1 - C_{18} 烷基或被-O-间隔的 C_1 - C_{18} 烷基；

[0038] R^{47} 和 R^{48} 相互独立地为氢，氟， C_1 - C_{25} 烷基或可以任选被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基，

[0039] m_2 为1-10的整数， m_3 为1-5的整数， m_4 为1-5的整数， m_5 为1-10的整数， Ar^1 和 Ar^2 相互独立地为可以任选被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基或可以任选被G取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基，

[0040] Ar^3 和 Ar^4 相互独立地为可以任选被取代的亚芳基或亚杂芳基，

[0041] X^4 、 X^5 和 X^6 相互独立地为N或CH，条件是取代基 X^4 、 X^5 和 X^6 中至少一个，优选至少两个为N，以及



[0043] R^{41} 在每次出现时可以相同或不同且为C1, F, CN, $NR^{45}R^{45'}$, C₁-C₂₅烷基, C₄-C₁₈环烷基, C₁-C₂₅烷氧基, 其中相互不相邻的一个或多个碳原子可以被 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-O-$ 替代, 和/或其中一个或多个氢原子可以被F、C₆-C₂₄芳基或C₆-C₂₄芳氧基替代, 其中一个或多个碳原子可以被O、S或N替代和/或其可以被一个或多个非芳族基团 R^{41} 取代, 或者

[0044] 两个或更多个基团 R^{41} 形成环体系;

[0045] X^1 为O、S或 NR^{43} ;

[0046] R^{43} 为C₆-C₁₈芳基, 被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基, C₁-C₁₈烷基或被-O-间隔的C₁-C₁₈烷基, 或C₂-C₂₀杂芳基;

[0047] R^{119} 和 R^{120} 相互独立地为C₁-C₁₈烷基, 被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷基, C₆-C₂₄芳基, 被G取代的C₆-C₂₄芳基, C₂-C₂₀杂芳基, 被G取代的C₂-C₂₀杂芳基, C₂-C₁₈链烯基, C₂-C₁₈炔基, C₁-C₁₈烷氧基, 被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷氧基, 或C₇-C₂₅芳烷基, 或者

[0048] R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 $=CR^{121}R^{122}$ 的基团, 其中

[0049] R^{121} 和 R^{122} 相互独立地为H, C₁-C₁₈烷基, 被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷基, C₆-C₂₄芳基, 被G取代的C₆-C₂₄芳基, 或C₂-C₂₀杂芳基或被G取代的C₂-C₂₀杂芳基, 或者

[0050] R^{119} 和 R^{120} 一起形成可以任选被如下基团取代的5或6员环: C₁-C₁₈烷基, 被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷基, C₆-C₂₄芳基, 被G取代的C₆-C₂₄芳基, C₂-C₂₀杂芳基, 被G取代的C₂-C₂₀杂芳基, C₂-C₁₈链烯基, C₂-C₁₈炔基, C₁-C₁₈烷氧基, 被E取代和/或被D间隔的C₁-C₁₈烷氧基, C₇-C₂₅芳烷基或 $-C(=O)-R^{28}$,

[0051] R^{28} 为H, C₆-C₁₈芳基, 被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基, C₁-C₁₈烷基或被-O-间隔的C₁-C₁₈烷基,

[0052] D为 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{65}-$ 、 $-SiR^{70}R^{71}-$ 、 $-POR^{72}-$ 、 $-CR^{63}=CR^{64}-$ 或 $-C\equiv C-$, 以及

[0053] E为 $-OR^{69}$ 、 $-SR^{69}$ 、 $-NR^{65}R^{66}$ 、 $-COR^{68}$ 、 $-COOR^{67}$ 、 $-CONR^{65}R^{66}$ 、 $-CN$ 或卤素,

[0054] G为E或C₁-C₁₈烷基,

[0055] R^{63} 和 R^{64} 相互独立地为C₆-C₁₈芳基, 被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基, C₁-C₁₈烷基或被-O-间隔的C₁-C₁₈烷基;

[0056] R^{65} 和 R^{66} 相互独立地为C₆-C₁₈芳基, 被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基, C₁-C₁₈烷基或被-O-间隔的C₁-C₁₈烷基; 或者

[0057] R^{65} 和 R^{66} 一起形成5或6员环,

[0058] R^{67} 为C₆-C₁₈芳基, 被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基, C₁-C₁₈烷基或被-O-间隔的C₁-C₁₈烷基,

[0059] R^{68} 为H, C₆-C₁₈芳基, 被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基, C₁-C₁₈烷基或被-O-间隔的C₁-C₁₈烷基,

[0060] R^{69} 为C₆-C₁₈芳基, 被C₁-C₁₈烷基或C₁-C₁₈烷氧基取代的C₆-C₁₈芳基, C₁-C₁₈烷基或被-O-间隔的C₁-C₁₈烷基,

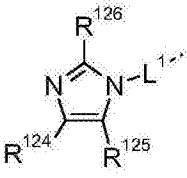
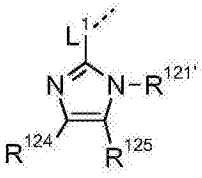
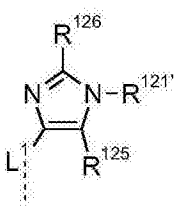
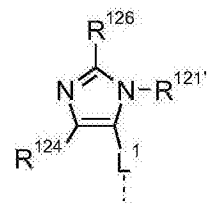
[0061] R^{70} 和 R^{71} 相互独立地为C₁-C₁₈烷基, C₆-C₁₈芳基或被C₁-C₁₈烷基取代的C₆-C₁₈芳基, 以及

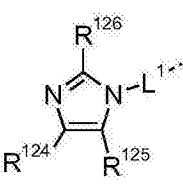
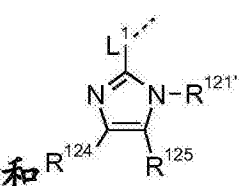
[0062] R^{72} 为C₁-C₁₈烷基, C₆-C₁₈芳基或被C₁-C₁₈烷基取代的C₆-C₁₈芳基;

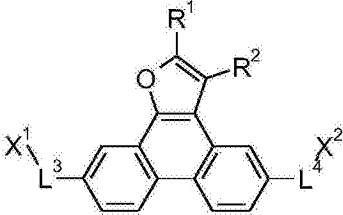
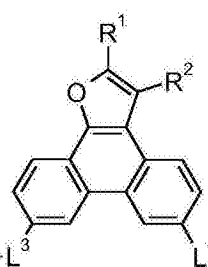
[0063] R^{45} 和 $R^{45'}$ 相互独立地为 C_1 - C_{25} 烷基, C_4 - C_{18} 环烷基,其中相互不相邻的一个或多个碳原子可以被 $-NR^{45''}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-O-$ 替代,和/或其中一个或多个氢原子可以被F、 C_6 - C_{24} 芳基或 C_6 - C_{24} 芳氧基替代,其中一个或多个碳原子可以被O、S或N替代和/或其可以被一个或多个非芳族基团 R^{41} 取代,

[0064] $R^{45''}$ 为 C_1 - C_{25} 烷基或 C_4 - C_{18} 环烷基,以及

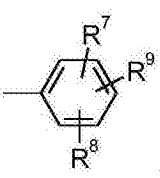
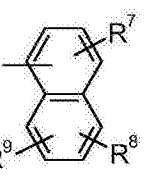
[0065] m1在每次出现时可以相同或不同且为0、1、2、3或4,尤其是0、1或2,非常尤其为0或1。

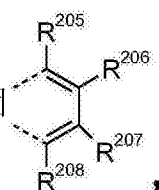
[0066] 在式 、、 和  的基团

中,优选式  和  的基团。

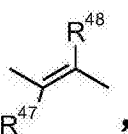
[0067] 优选式  (Ia)或  (Ib) 化合物,其

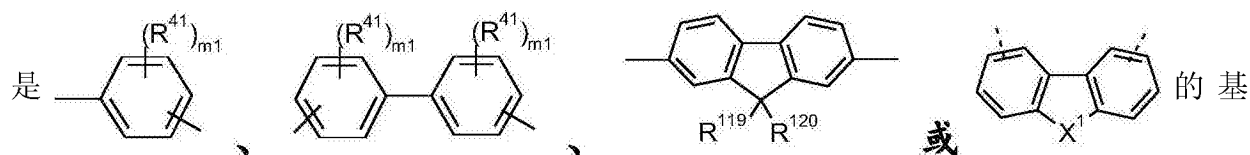
中 X^1 、 X^2 、 L^3 、 L^4 、 R^1 和 R^2 如上所定义。

[0068] 优选 R^1 和 R^2 为式  或  的基团,其中 R^7 、 R^8 和 R^9 相互独立地为H,

C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 烷氧基或被0间隔的 C_1 - C_{18} 烷基;或者 R^1 和 R^2 一起形成基团  其中

R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 和 R^{208} 相互独立地为H, C_1 - C_{18} 烷基,被0间隔的 C_1 - C_{18} 烷基, C_1 - C_{18} 烷氧基或被0间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基,或 C_1 - C_{18} 氟烷基。

[0069] L^1 、 L^3 和 L^4 相互独立地为单键或桥接单元BU。桥接单元BU的实例是式  尤其



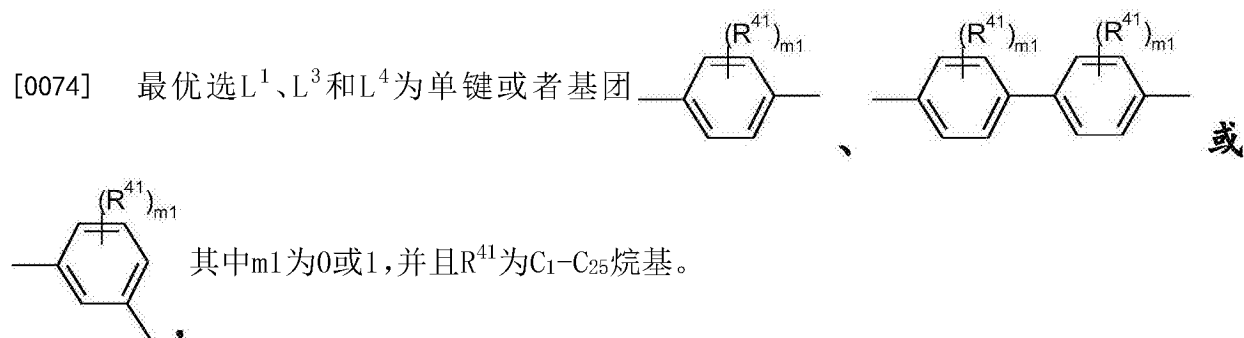
团,其中 m^1 、 X^1 、 R^{41} 、 R^{119} 和 R^{120} 如上所定义且 R^{47} 和 R^{48} 相互独立地为H、 C_1 - C_{18} 烷基或可以任选被一个或多个 C_1 - C_8 烷基或 C_1 - C_8 烷氧基取代的 C_6 - C_{10} 芳基。

[0070] 优选 R^{119} 和 R^{120} 相互独立地为 C_1 - C_{12} 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、辛基或2-乙基己基,被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{12} 烷基,如 $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_w\text{OCH}_3$, $w=1, 2, 3$ 或4, C_6 - C_{14} 芳基,如苯基、萘基或联苯基,被G取代的 C_6 - C_{14} 芳基,如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{tBu}$,或者 R^{119} 和 R^{120} 一起形成4-8员环,尤其是5或6员环,如环己基或环戊基,它们可以任选被 C_1 - C_8 烷基取代。

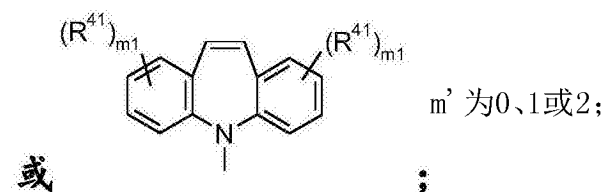
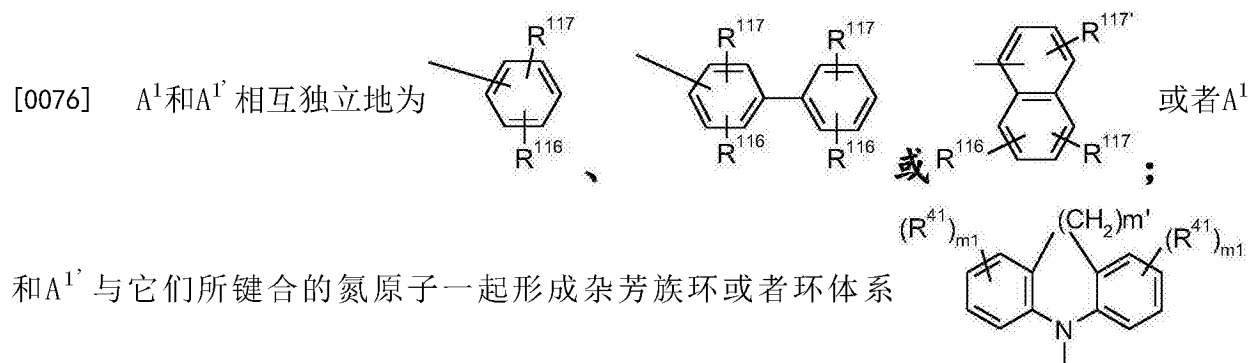
[0071] 优选 m_1 为0或1。

[0072] 优选 R^{41} 为 C_1 - C_{12} 烷基,被取代或被0间隔的 C_1 - C_{12} 烷基,或 C_1 - C_{12} 烷氧基。

[0073] 优选 R^{47} 和 R^{48} 相互独立地为H或 C_1 - C_4 烷基。



[0075] 在本发明的优选实施方案中, $-\text{L}^3-\text{X}^1$ 和 $-\text{L}^4-\text{X}^2$ 相互独立地为式 $-\text{N}^{\text{A}^1}\text{A}^{1'}$ 的基团或基团 $-\text{BU}-\text{N}-\text{A}^{1'}$, 其中

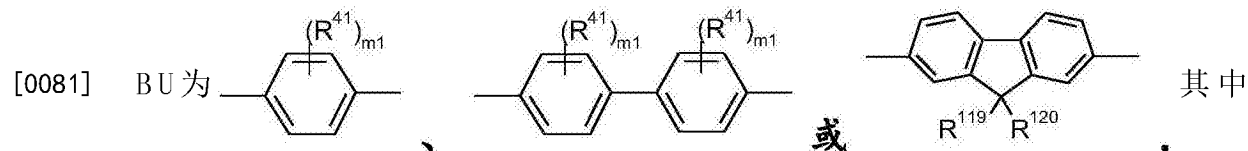


[0077] m_1 在每次出现时可以相同或不同且为0、1、2、3或4,尤其是0、1或2,非常尤其为0或1;

[0078] R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 相互独立地为H,卤素,尤其是F, $-CN$, C_1-C_{18} 烷基,被E取代和/或被D间隔的 C_1-C_{18} 烷基, C_6-C_{24} 芳基,被G取代的 C_6-C_{24} 芳基, C_2-C_{20} 杂芳基,被G取代的 C_2-C_{20} 杂芳基, C_2-C_{18} 链烯基, C_2-C_{18} 炔基, C_1-C_{18} 烷氧基,被E取代和/或被D间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基, C_7-C_{25} 芳烷基, $-C(=O)-R^{77}$, $-C(=O)OR^{78}$ 或 $-C(=O)NR^{75}R^{76}$,或者相互相邻的取代基 R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 可以形成环,

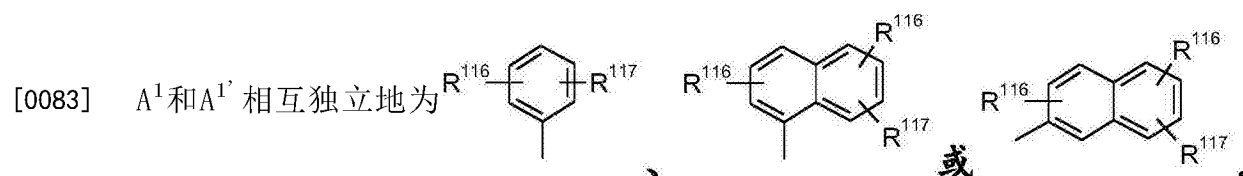
[0079] R^{75} 、 R^{76} 和 R^{78} 相互独立地为H, C_6-C_{18} 芳基,被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{18} 烷基或被-O间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

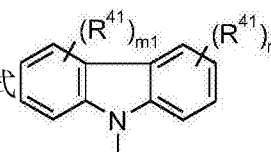
[0080] R^{77} 为 C_6-C_{18} 芳基,被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_1-C_{18} 烷基或被-O间隔的 C_1-C_{18} 烷基,



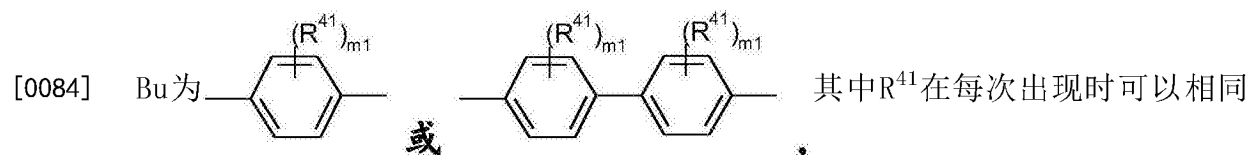
R^{119} 和 R^{120} 、 m_1 和 R^{41} 如上所定义且 m_1 如上所定义。

[0082] 在所述实施方案中, $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 更优选相互独立地为式 $-NA^1A^{1'}$ 基团或基团 $-BU-N-A^{1'}$, 其中



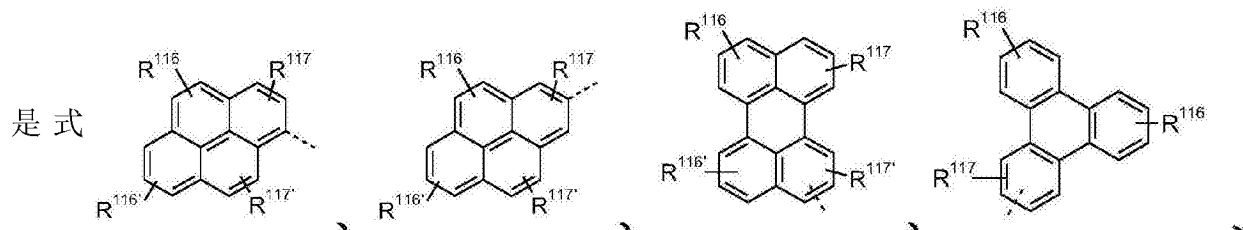
或者 A^1 和 $A^{1'}$ 与它们所键合的氮原子一起形成式  的基团, R^{116} 和 R^{117} 相互

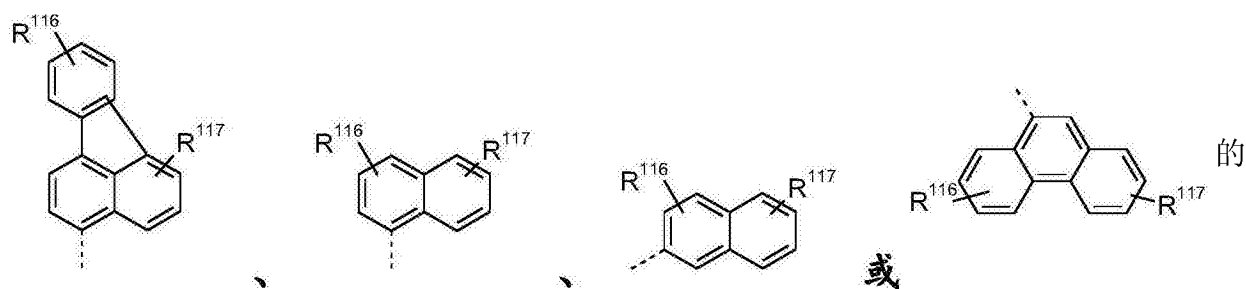
独立地为可以任选被-O间隔的 C_1-C_{18} 烷基,或 C_1-C_{18} 烷氧基;



或不同且为可以任选被-O间隔的 C_1-C_{25} 烷基,或 C_1-C_{25} 烷氧基; m_1 为0、1或2。

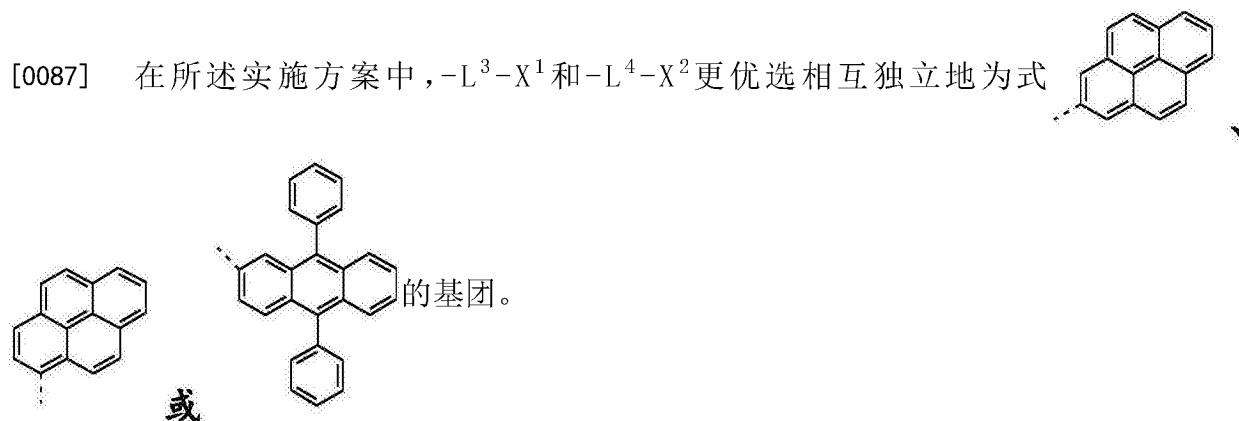
[0085] 在本发明的另一优选实施方案中, $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 相互独立地为 $C_{10}-C_{28}$ 芳基,尤其



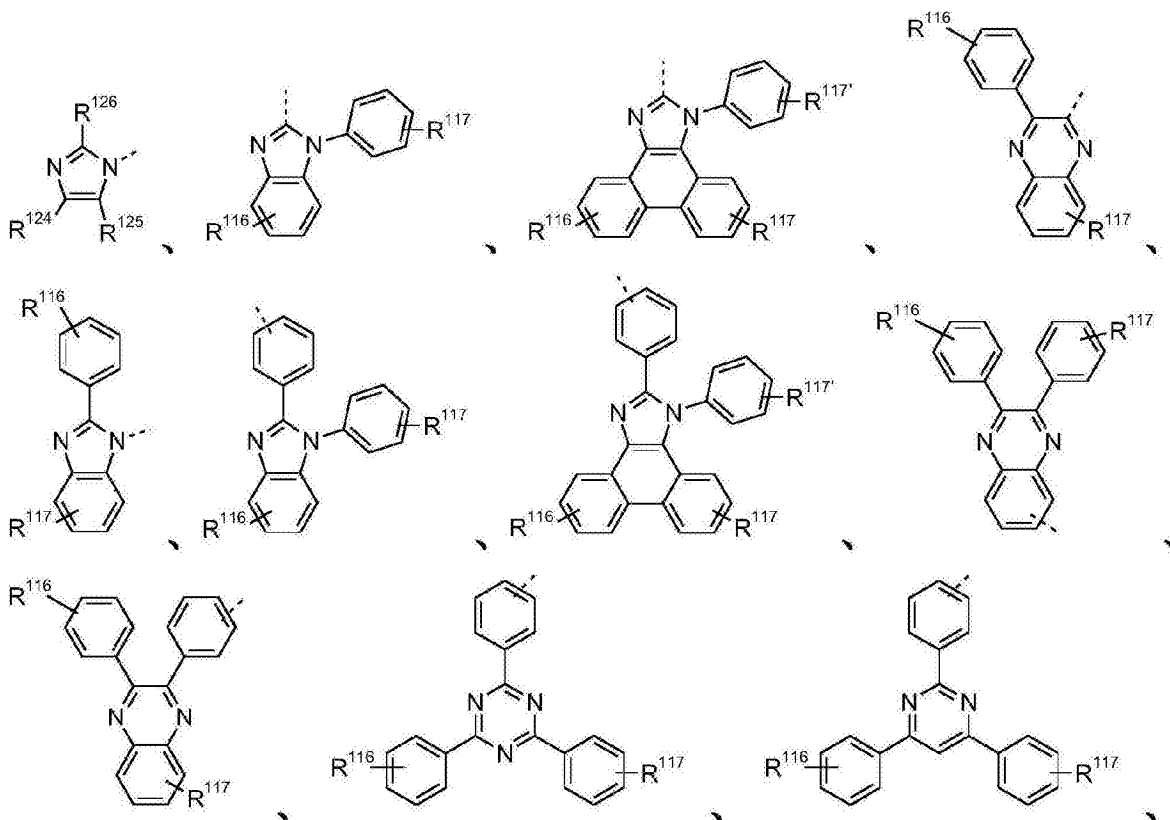


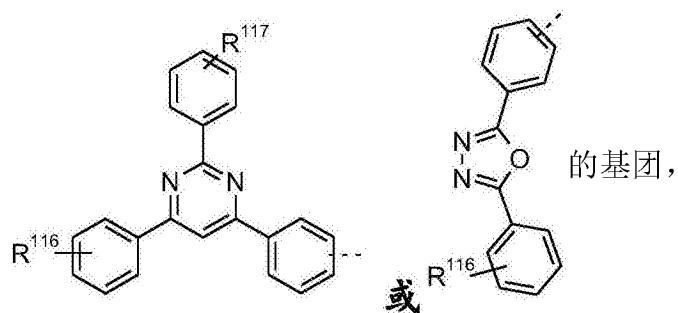
基团,其中 $R^{116'}$ 具有 R^{116} 的含义, R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 如上所定义,D、E和G如上所定义。

[0086] 优选 R^{116} 、 $R^{116'}$ 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 相互独立地为H, C_1 - C_{12} 烷基,如甲基、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、异戊基、正己基、2-乙基己基或正庚基,被0间隔的 C_1 - C_{12} 烷基,如 $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 或 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$,或 C_1 - C_{12} 烷氧基。

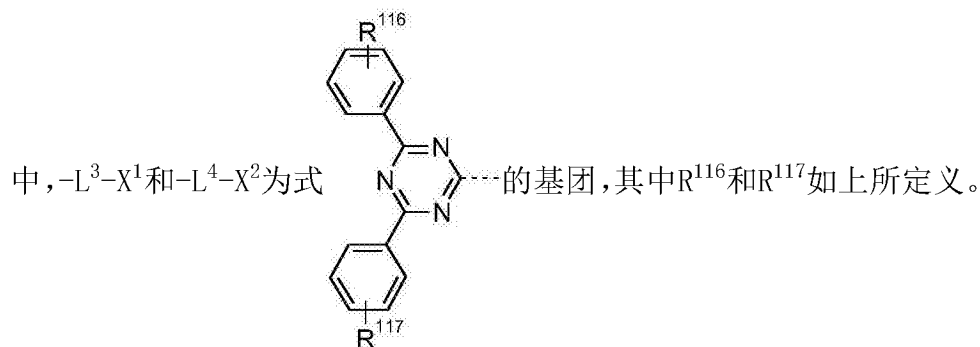


[0088] 在本发明的另一优选实施方案中, $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 相互独立地为式



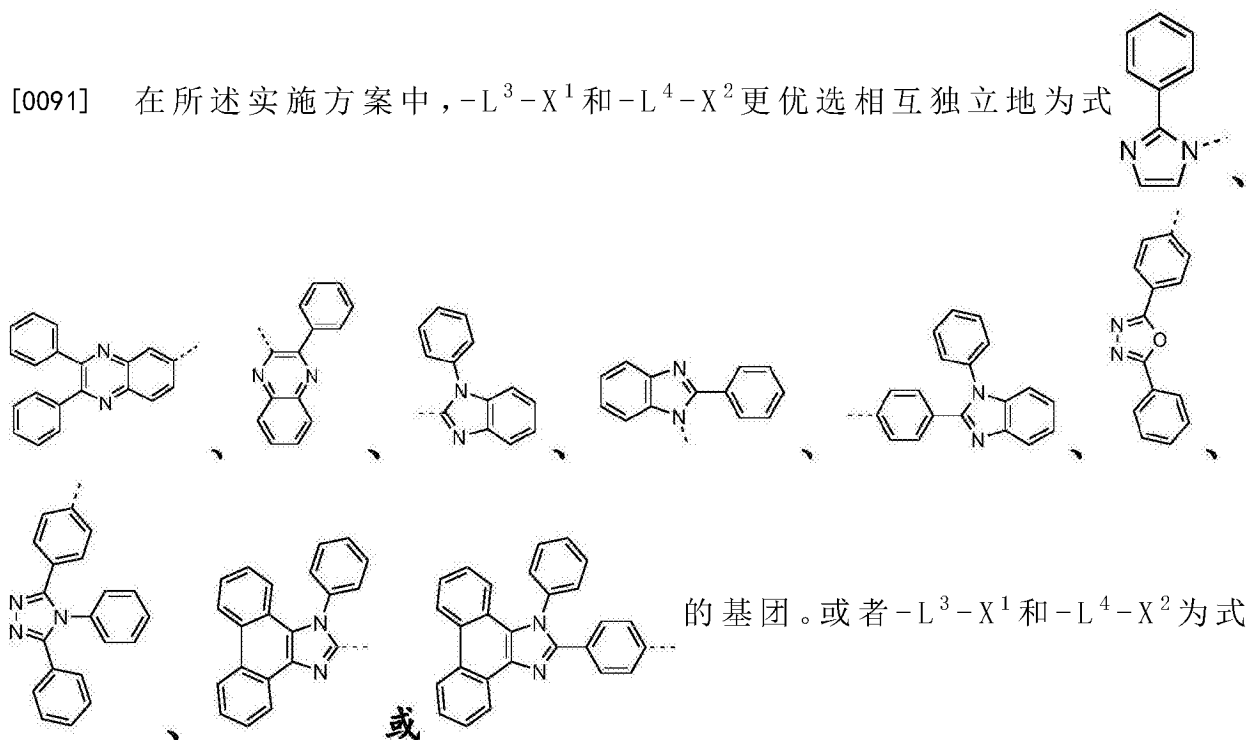


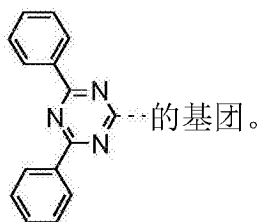
[0089] 其中 R^{116} 、 R^{117} 、 $R^{117'}$ 、 R^{124} 、 R^{125} 和 R^{126} 如上所定义。在本发明的另一优选实施方案



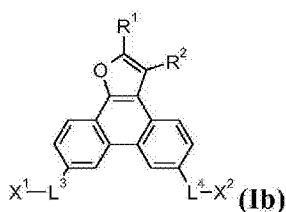
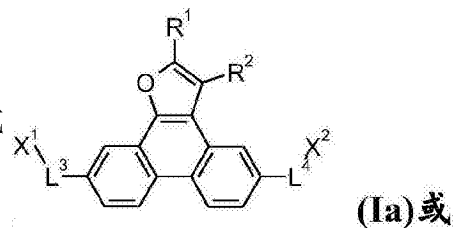
[0090] 优选 R^{116} 、 $R^{116'}$ 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 相互独立地为H， C_1 - C_{12} 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、异戊基、正己基、2-乙基己基或正庚基，被O间隔的 C_1 - C_{12} 烷基，如 $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 或 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$ ，或 C_1 - C_{12} 烷氧基。

[0091] 在所述实施方案中， $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 更优选相互独立地为式

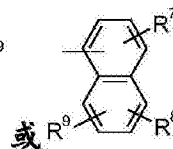
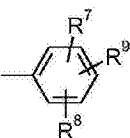




[0092] 在特别优选的实施方案中,本发明涉及式



的化合物,其中R¹和R²为式

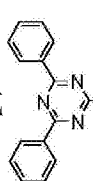


的基团,其中R⁷、R⁸和R⁹相

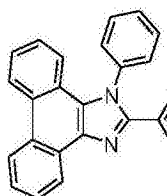
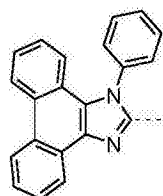
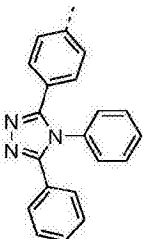
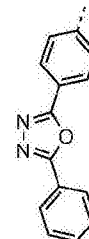
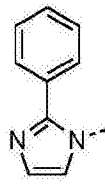
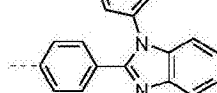
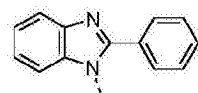
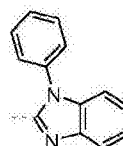
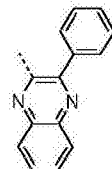
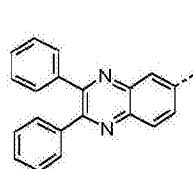
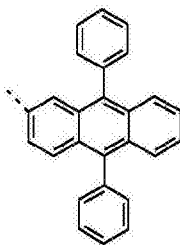
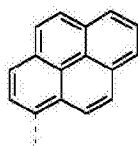
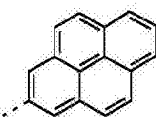
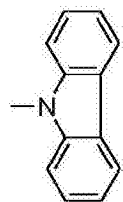
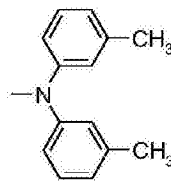
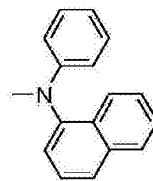
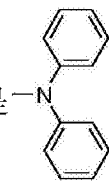
互独立地为H,C₁-C₁₈烷基,C₁-C₁₈烷氧基或被O间隔的C₁-C₁₈烷基;或者R¹和R²一起形成基团



-L³-X¹和-L⁴-X²相互独立地为式



尤其是

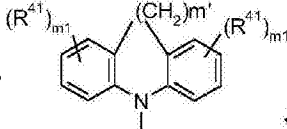
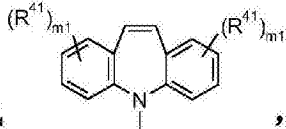


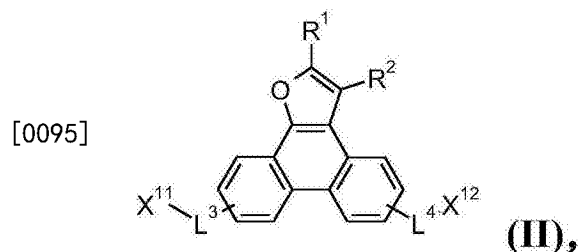
的基团。

或

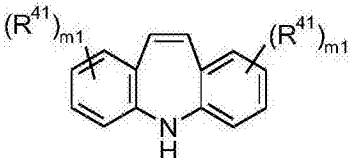
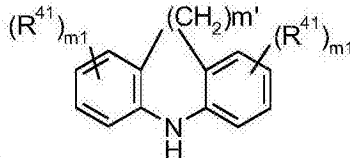
[0093] 特别优选化合物A-1至A-9,B-1至B-9,C-1至C-6,D-1至D-6,E-1至E-18和F-1至F-

18.在另一实施方案中,优选化合物E-19,E-20,F-19和F-20。参考权利要求8。

[0094] 制备其中 X^1 和 X^2 相互独立地为 $-NA^1A^{1'}$ 、 或 ,
 m' 为0、1或2的式I化合物的方法包括使下式化合物:



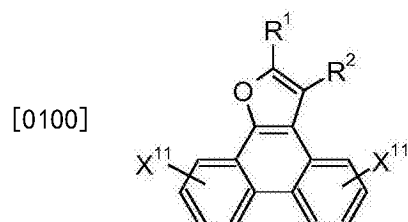
[0096] 其中 X^{11} 和 X^{12} 表示卤素如溴或碘,

[0097] 与式 $HNA^1A^{1'}$ 、 或  化合物在碱

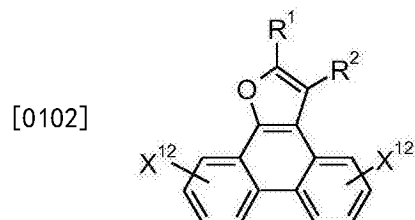
如氢氧化钠、碳酸钾或碳酸钠和催化剂如铜(0)或铜(I)(如铜、铜-青铜(copper-bronze)、溴碘化铜或溴化铜)存在下在溶剂如甲苯、二甲基甲酰胺或二甲亚砜中反应,其中 A^1 、 $A^{1'}$ 、 L^3 、 L^4 、 R^1 、 R^2 、 R^{41} 和 m_1 如上所定义。

[0098] 称为Ullmann缩合的该反应由Yamamoto&Kurata,Chem.and Industry,737-738 (1981),J.Mater.Chem.14(2004)2516,H.B.Goodbrand等,J.Org.Chem.64(1999)670和K.D.Belfield等,J.Org.Chem.65(2000)4475描述,其使用铜作为催化剂。额外可以将钯催化剂用于将芳基卤化合物与胺偶联,如M.D.Charles等,Organic Lett.7(2005)3965,A.F.Littke等,Angew.Chem.Int.Ed.41(2002)4176以及其中所引用的文献所述。

[0099] 本发明式I化合物可以根据如下一种方法制备,该方法包括使下式的衍生物:

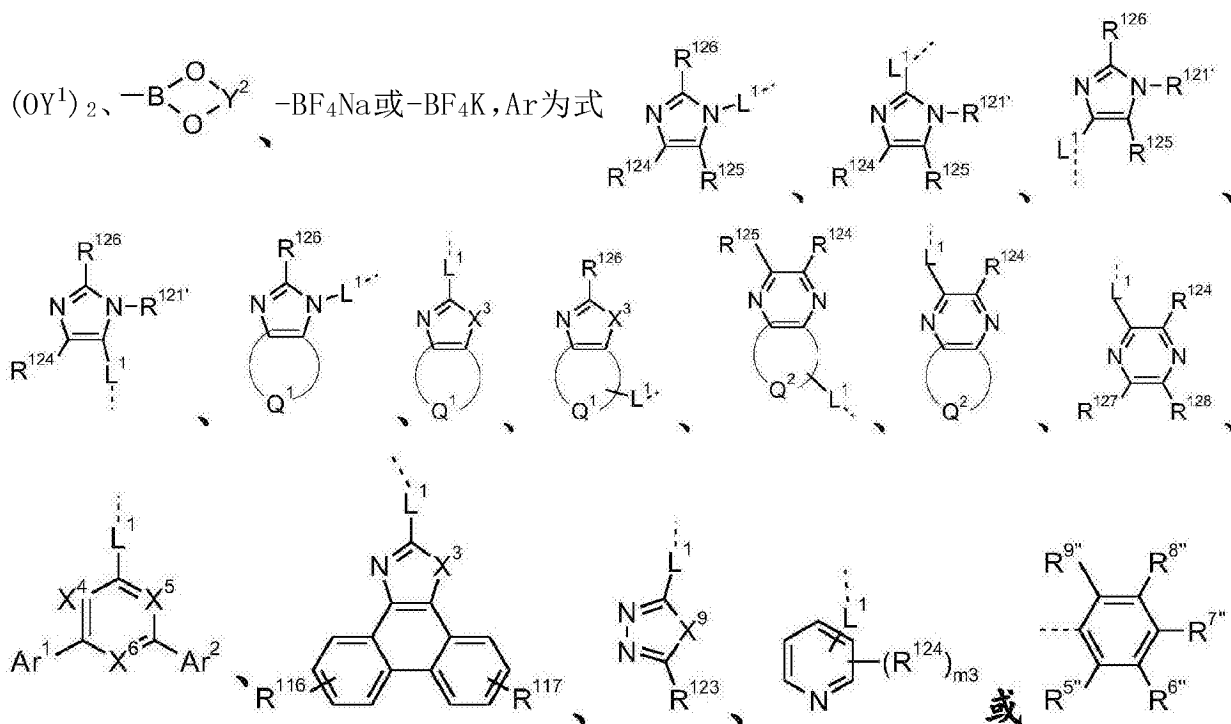


[0101] 与硼酸衍生物 $X^{12}-Ar$ 反应;或者使下式的衍生物:



[0103] 与 $X^{11}-Ar$ 反应;其中

[0104] X^{11} 表示卤素如氯或溴或碘,优选溴或碘,最优选溴, X^{12} 具有如下含义: $-B(OH)_2$ 、 $-B$

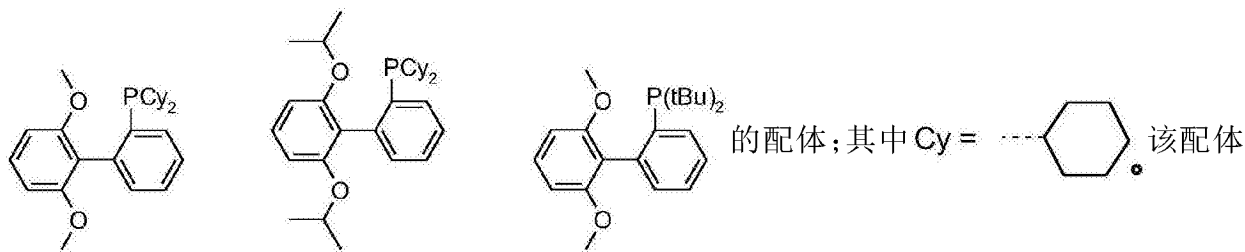


的基团(=基团II)；

[0105] 或C₁₀–C₂₈芳基(=基团III)，

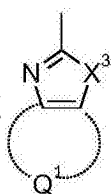
[0106] 所述反应在μ-卤代(三异丙基膦)(η³-烯丙基)钯(II)类型的烯丙基钯催化剂存在下进行(例如参见W099/47474)。

[0107] 优选该反应在有机溶剂如芳族烃或常规极性有机溶剂如苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃或二噁烷或其混合物,最优选甲苯存在下进行。溶剂的量通常在1–10L/mol硼酸衍生物范围内选择。还优选该反应在惰性气氛如氮气或氩气下进行。此外,优选在含水碱如碱金属氢氧化物或碳酸盐如NaOH、KOH、Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃等存在下进行该反应,优选选择K₂CO₃水溶液。该碱与硼酸或硼酸酯衍生物的摩尔比通常在0.5:1–50:1范围内选择,非常尤其为1:1。反应温度通常在40–180℃范围内选择,优选在回流条件下。优选反应时间在1–80小时,更优选20–72小时范围内选择。在优选实施方案中,使用偶联反应或缩聚反应常用的催化剂,优选W0 2007/101820中所述的Pd基催化剂。钯化合物基于待闭合的键数目以1:10000–1:50,优选1:5000–1:200的比例加入。优选例如使用钯(II)盐如PdAc₂或Pd₂dba₃并加入选自



基于Pd以1:1–1:10的比例加入。还优选该催化剂作为溶液或悬浮液加入。优选使用合适的有机溶剂如上述那些,优选苯、甲苯、二甲苯、THF、二噁烷,更优选甲苯,或其混合物。溶剂的量通常在1–10L/mol硼酸衍生物范围内选择。

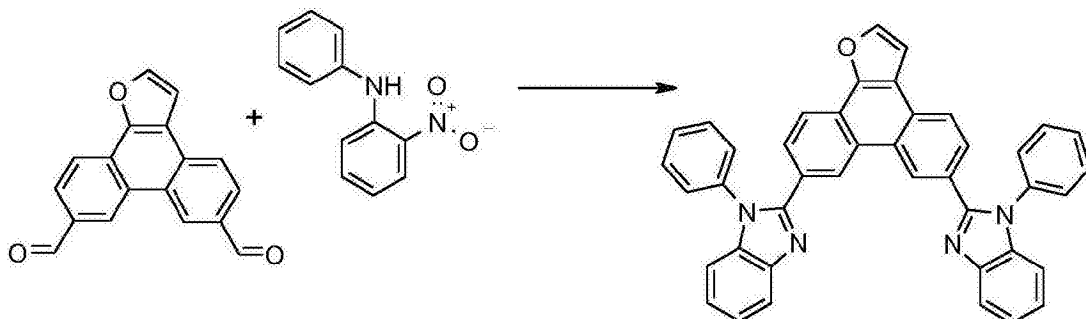
[0108] 其中 $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 相同且为式



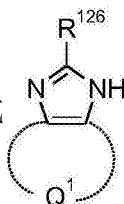
的基团的式I化合物可以根据或类似于

Synthesis 2005,47或Synthesis;2003,1683制备。该类反应的实例如下所示：

[0109]



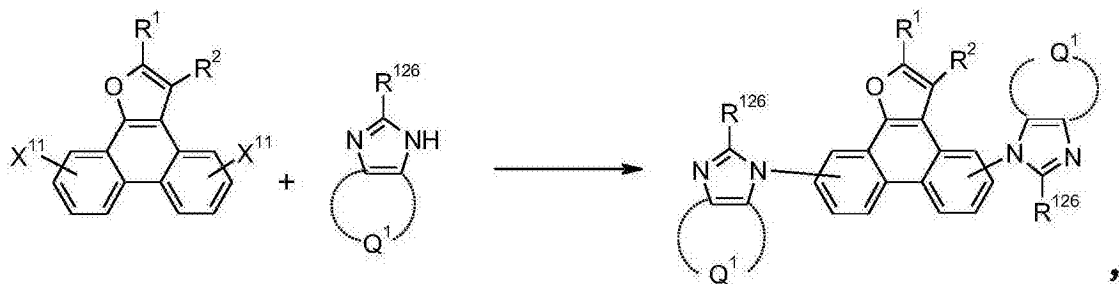
[0110] 其中 $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 相同且为式



的基团的式I化合物可以根据或类似于

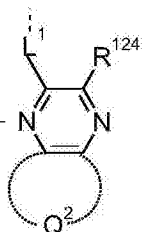
Inorg.Chem.2006,45,147或Inorg.Chem.2005,44,1232制备 (Ulmann反应)。

[0111]



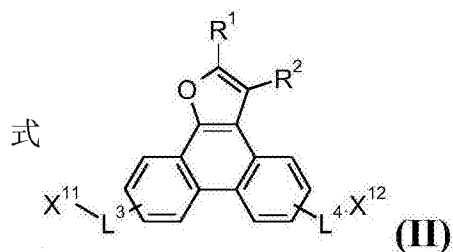
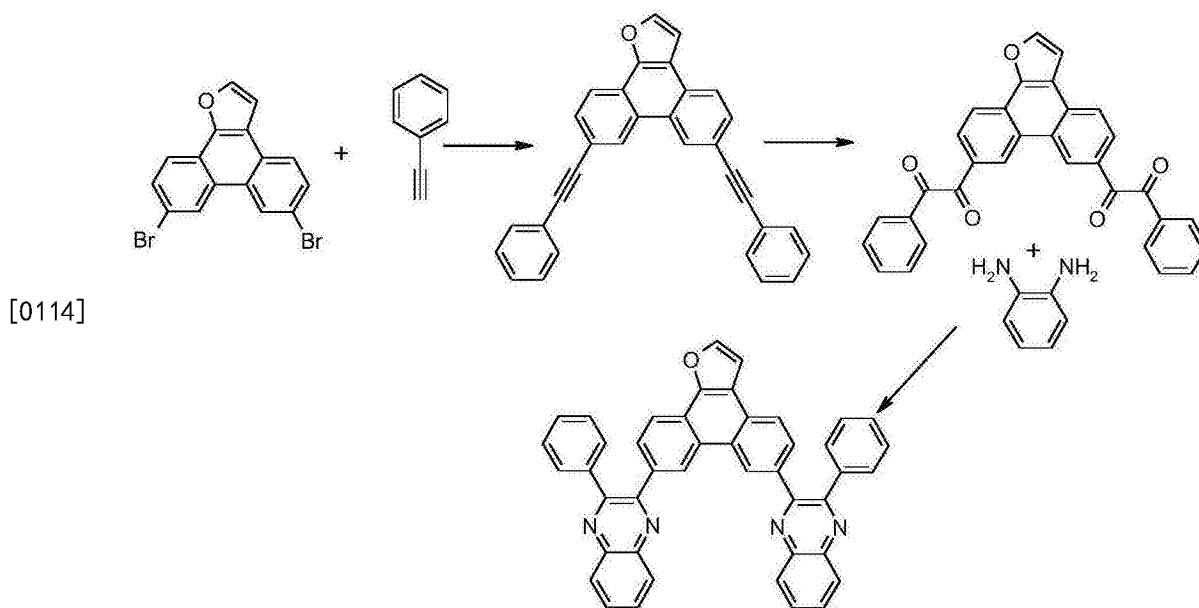
[0112] 其中 X^{11} 表示溴或碘,优选碘。

[0113] 其中 $-L^3-X^1$ 和 $-L^4-X^2$ 相同且为式



的基团的式I化合物可以根据或类似于

Adv.Funkt.Mater.2006,16,1449制备。该类反应的实例如下所示：



的化合物为式I化合物的生产中的中间体且形成本发明的

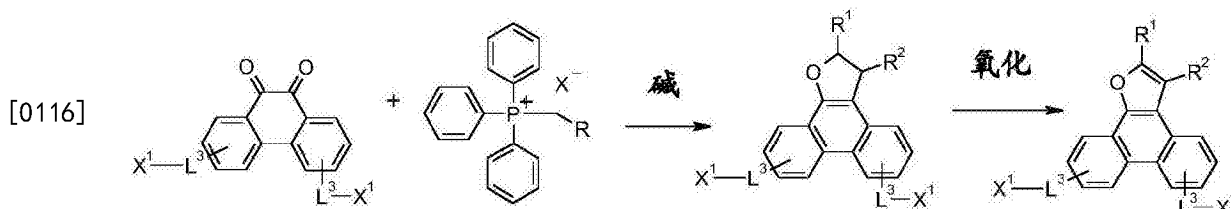
另一主题,其中 L^3 、 L^4 、 R^1 和 R^2 如权利要求1中所定义; X^{11} 和 X^{12} 在每次出现时独立地为卤原子,

或者 $-OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2$ -芳基,尤其是 $-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, $-OS(O)_2CH_3$, $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$,

$-\text{B}(\text{O})_2\text{Y}^2$, $-\text{BF}_4\text{Na}$ 或 $-\text{BF}_4\text{K}$,其中 Y^1 在每次出现时独立地为 C_1 - C_{10} 烷基且 Y^2 在每次出现时独立

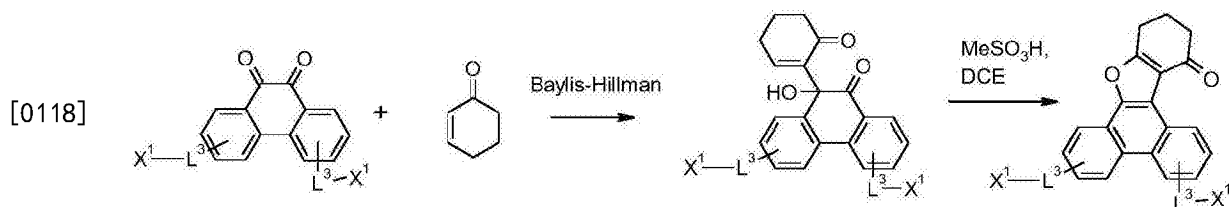
地为 C_2 - C_{10} 亚烷基,如 $-\text{CY}^3\text{Y}^4-\text{CY}^5\text{Y}^6-$ 或 $-\text{CY}^7\text{Y}^8-\text{CY}^9\text{Y}^{10}-\text{CY}^{11}\text{Y}^{12}-$,其中 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 、 Y^8 、 Y^9 、 Y^{10} 、 Y^{11} 和 Y^{12} 相互独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基,尤其是 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

[0115] 菲并[9,10-b]呋喃的制备可以如J.Chem.Soc.Perkin Trans.1989,2329; Tetrahedron Letters 1969,457; J.Chem.Soc.Perkin Trans.1991,3159和 J.Chem.Soc.Perkin Trans.1990,2127所述进行。

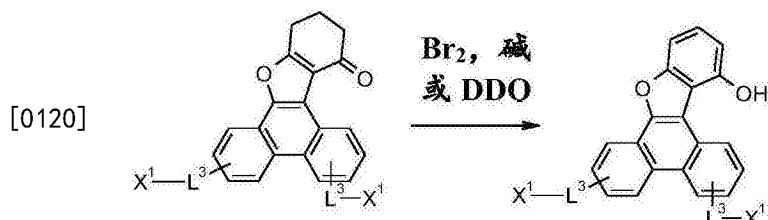


R具有 R^1 的含义。

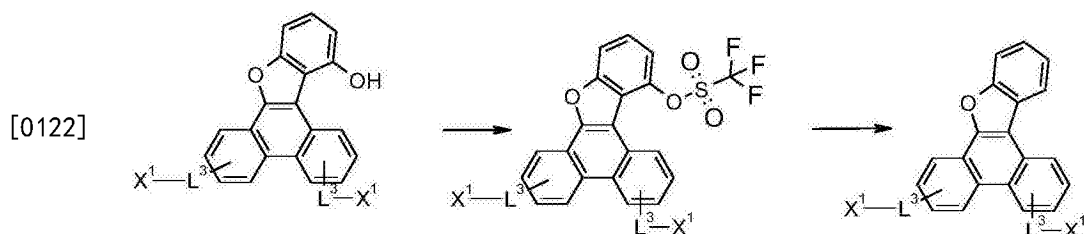
[0117] Tetrahedron 2010,66,5612描述了菲并[9,10-b]呋喃的合成,其中 R^1 和 R^2 形成环。



[0119] 该环的芳构化可以根据Synthetic Communications 2006,36,1983-1990或Synthesis 2003,13,1977-1988实现。



[0121] 羟基可以类似于WO 2006000544实施例4和5中所述方法除去。



[0123] 本发明化合物可以用于电摄影感光体,光电转换器,有机太阳能电池(有机光伏器件),开关元件,如有机晶体管,例如有机FET和有机TFT,有机发光场效应晶体管(OLEFET),图像传感器,染料激光器和场致发光器件(=有机发光二极管(OLED))。

[0124] 因此,本发明的另一主题涉及一种包含本发明化合物的电子器件。

[0125] 该电子器件优选为场致发光器件。

[0126] 基团I取代的式I化合物如A-1至A-9和B-1至B-9可以用作空穴传输材料和/或主体。

[0127] 基团II取代的式I化合物如C-1至C-6和D-1至D-6可以用作电子传输材料。

[0128] 基团III取代的式I化合物如E-1至E-20和F-1至F-20可以用作电子传输材料。

[0129] 因此,本发明的另一主题涉及一种包含本发明化合物的空穴传输层或电子传输层。

具体实施方式

[0130] C₁-C₂₅烷基(C₁-C₁₈烷基)通常为线性的或可能的话为支化的。实例是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。C₁-C₈烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和2-乙基己基。C₁-C₄烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

[0131] C_2 - C_{25} 链烯基 (C_2 - C_{18} 链烯基) 为直链或支化链烯基, 如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二碳-2-烯基、异十二碳烯基、正十二碳-2-烯基或正十八碳-4-烯基。

[0132] C_2 - C_{24} 炔基 (C_2 - C_{18} 炔基) 为直链或支化的且优选为 C_2 - C_8 炔基, 其可以未被取代或者被取代, 如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺式-3-甲基-2-戊炔-4-炔-1-基、反式-3-甲基-2-戊炔-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或1-二十四炔-24-基。

[0133] C_1 - C_{25} 烷氧基 (C_1 - C_{18} 烷氧基) 是直链或支化烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基或叔戊氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基和十八烷氧基。 C_1 - C_8 烷氧基的实例是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2-二甲基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、1,1,3,3-四甲基丁氧基和2-乙基己氧基, 优选 C_1 - C_4 烷氧基, 如通常是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基。

[0134] 术语“环烷基”通常为 C_4 - C_{18} 环烷基, 尤其是 C_5 - C_{12} 环烷基, 如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基, 优选环戊基、环己基、环庚基或环辛基, 它们可以未被取代或被取代。

[0135] C_1 - C_{18} 氟代烷基, 尤其是 C_1 - C_4 氟代烷基是支化或未支化基团, 其中所有或部分氢原子被F替代, 例如 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 和 $-C(CF_3)_3$ 。

[0136] 可以任选被取代的 C_6 - C_{24} 芳基通常为苯基, 4-甲基苯基, 4-甲氧基苯基, 萘基, 尤其是1-萘基或2-萘基, 联苯基, 三联苯基, 茈基, 2-或9-茚基, 菲基或蒽基, 其可以未被取代或被取代。

[0137] C_2 - C_{20} 杂芳基表示具有5-7个环原子的环或者稠合环体系, 其中氮、氧或硫为可能的杂原子, 并且通常为具有5-30个原子且具有至少6个共轭 π -电子的杂环基团如噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、噻蒽基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、氧茚基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、中氮茚基、异氮杂茚基、吡啶基、吡唑基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、2,3-二氮杂萘基、1,5-二氮杂萘基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、蝶啶基、呋唑基、呋唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、嘧啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻唑基、异噻唑基、呋喃基或吩噻唑基, 其可以未被取代或被取代。

[0138] C_6 - C_{24} 芳基和 C_2 - C_{20} 杂芳基优选被一个或多个 C_1 - C_8 烷基取代。

[0139] 术语“芳基醚基团”通常为 C_6 - C_{24} 芳氧基, 即 O - C_6 - C_{24} 芳基, 例如苯氧基或4-甲氧基苯基。

[0140] 术语“芳烷基”通常为 C_7 - C_{24} 芳烷基, 如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苄基乙基、 α , α -二甲基苄基、 ω -苄基丁基、 ω , ω -二甲基- ω -苄基丁基、 ω -苄基十二烷基、 ω -苄基十八烷基、 ω -苄基二十烷基或 ω -苄基二十二烷基, 优选 C_7 - C_{18} 芳烷基, 如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苄基乙基、 α , α -二甲基苄基、 ω -苄基丁基、 ω , ω -二甲基- ω -苄基丁基、 ω -苄基十二烷基

或 ω -苯基十八烷基,特别优选 C_7 - C_{12} 芳烷基,如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯基乙基、 α,α -二甲基苄基、 ω -苯基丁基或 ω,ω -二甲基- ω -苯基丁基,其中脂族烃基和芳族烃基均可未被取代或被取代。

[0141] 亚芳基的实例是亚苯基、亚萘基、亚非那烯基 (phenalenylylene)、亚蒎基和亚菲基,其可以任选被一个或多个 C_1 - C_{18} 烷基取代。优选的亚芳基为 1,3-亚苯基、3,6-亚萘基和 4,9-亚非那烯基,其可以任选被一个或多个 C_1 - C_{18} 烷基取代。

[0142] 亚杂芳基的实例是 1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基、2,4-亚噁吩基、2,5-亚噁吩基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基和 1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、2,5-亚茛基、2,6-亚茛基,尤其是亚吡嗪基、亚吡啶基、亚嘧啶基和亚三唑基,其可以任选被一个或多个 C_1 - C_{18} 烷基取代。优选的亚杂芳基是 2,6-亚吡嗪基、2,6-亚吡啶基、4,6-亚嘧啶基和 2,6-亚三唑基,其可以任选被一个或多个 C_1 - C_{18} 烷基取代。

[0143] 上述基团的可能取代基是 C_1 - C_8 烷基,羟基,巯基, C_1 - C_8 烷氧基, C_1 - C_8 烷硫基,卤素,卤代- C_1 - C_8 烷基或氰基。

[0144] 术语“卤代烷基”是指通过用卤素部分或完全取代上述烷基给出的基团,如三氟甲基等。

[0145] 若取代基如 R^{41} 在基团中不止一次出现,则在每次出现时可能不同。

[0146] 术语“被 G 取代”是指可能存在一个或多个,尤其是 1-3 个取代基 G。

[0147] 如上所述,上述基团可以被 E 取代和/或需要的话被 D 间隔。间隔当然仅在含有至少两个通过单键相互连接的碳原子的基团情况下是可能的; C_6 - C_{18} 芳基不被间隔;间隔的芳基烷基在烷基结构部分中含有单元 D。被一个或多个 E 取代和/或被一个或多个单元 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基例如为 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$, 其中 R^x 为 H 或 C_1 - C_{10} 烷基或 C_2 - C_{10} 链烷酰基 (例如 $CO-CH(C_2H_5)C_4H_9$), $CH_2-CH(OR^{y'})-CH_2-O-R^y$, 其中 R^y 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、苯基、 C_7 - C_{15} 苯基烷基,以及 $R^{y'}$ 包括与 R^y 相同的定义或为 H; C_1 - C_8 亚烷基- $COO-R^z$, 例如 CH_2COOR_z 、 $CH(CH_3)COOR^z$ 、 $C(CH_3)_2COOR^z$, 其中 R^z 为 H, C_1 - C_{18} 烷基, $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$, 并且 R^x 包括上面所示定义; $CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$; $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ 。

[0148] 本申请的有机电子器件例如为有机太阳能电池 (有机光伏器件), 开关元件, 如有机晶体管, 例如有机 FET 和有机 TFT, 有机发光场效应晶体管 (OLEFET), 或有机发光二极管 (OLED), 优选 OLED。

[0149] 式 I 化合物优选用作电子传输材料、空穴传输材料和/或磷光材料的主体。

[0150] 在本申请的尤其优选实施方案中, 式 I 化合物优选与磷光发射体组合作为主体在有机发光器件中使用。

[0151] 磷光材料

[0152] 磷光材料可以单独使用或者在某些情况下相互组合用于相同或不同层中。磷光材料和相关材料的实例描述于 WO 00/57676, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/15645, US 2003/0017361, WO 01/93642, WO 01/39234, US 6,458,475, WO 02/071813, US 6,573,651, US 2002/0197511, WO 02/074015, US 6,451,455, US 2003/0072964, US 2003/0068528, US 6,413,656, US 6,515,298, US 6,451,415, US 6,097,147, US 2003/0124381, US 2003/0059646, US 2003/0054198, EP 1239526, EP 1238981, EP 1244155, US 2002/0100906, US 2003/0068526, US 2003/0068535, JP 2003073387, JP 2003073388, US 2003/0141809, US

2003/0040627, JP 2003059667, JP 2003073665, US 2002/0121638, WO 06/000544, WO 07/074093, WO 07/115981, WO 08/101842, WO 09/100991, WO 10/129323, WO 2010056669, WO 10086089, US 2010/213834, US 2011/089407和WO 11/073149中。

[0153] IrL_3 和 $\text{IrL}_2\text{L}'$ 类型的环金属化Ir(III)配合物,如发绿光的fac-三(2-苯基吡啶根合-N, C^2')铱(III)和二(2-苯基吡啶根合-N, C^2')铱(III)(乙酰丙酮化物)的发光波长可以由给电子或吸电子基团在环金属化配体L上在合适位置取代而偏移,或者可以通过对环金属化配体L选择不同杂环而偏移。发光波长还可以通过选择辅助配体L'而偏移。红色发光体的实例是二(1-(苯基)异喹啉)铱(III)乙酰丙酮化物、(乙酰丙酮根合)二(2,3,5-三苯基吡啶根合)铱(III)、二(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶根合-N, C^3')铱(III)(乙酰丙酮化物)和三(1-苯基异喹啉根合-N, C)铱(III)。发蓝光的实例是二(2-(4,6-二氟苯基)-吡啶根合-N, C^2')铱(III)(吡啶甲酸盐)。

[0154] 已经报道过红色场致磷光,其中使用二(2-(2'-苯并[4,5-a]噻吩基)吡啶根合-N, C^3')铱(乙酰丙酮化物)[$\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$]作为磷光材料(Adachi, C., Lamansky, S., Baldo, M. A., Kwong, R. C., Thompson, M. E. 和Forrest, S. R., *App. Phys. Lett.*, 78, 1622-1624 (2001))。

[0155] 其他重要的磷光材料包括环金属化Pt(II)配合物如顺式-二(2-苯基吡啶根合-N, C^2')铂(II)、顺式-二(2-(2'-噻吩基)吡啶根合-N, C^3')铂(II)、顺式-二(2-(2'-噻吩基)喹啉根合-N, C^5')铂(II)或(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根合-N, C^2')铂(II)乙酰丙酮化物。Pt(II)卟啉配合物如2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉铂(II)也是有用的磷光材料。

[0156] 有用磷光材料的其他实例包括三价镧系元素如 Th^{3+} 和 Eu^{3+} 的配位化合物(J. Kido等, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2124 (1994))。

[0157] 其他重要的磷光材料描述于WO 06/000544和WO 2008/101842中。

[0158] 磷光材料的实例是描述于WO 2008/101842中的化合物A-1至A-234、B-1至B-234、C-1至C-44和D-1至D-234。优选实例描述于WO 2009/100991实施例48-53和54-78中。

[0159] 有机电子器件的合适结构对本领域熟练技术人员是已知的且如下所述。

[0160] 有机晶体管通常包括由具有空穴传输能力和/或电子传输能力的有机层形成的半导体层;由导电层形成的栅电极;以及在该半导体层和该导电层之间引入的绝缘层。在该排列上安装源电极和漏电极以产生该晶体管元件。此外,在该有机晶体管中可以存在在本领域熟练技术人员已知的其他层。

[0161] 该有机太阳能(光电转换元件)通常包括存在于两个平行设置的板式电极之间的有机层。该有机层可以构造在梳形电极上。对于该有机层的位置没有特殊限制且对于电极材料没有特殊限制。然而,当使用平行设置的板式电极时,至少一个电极优选由透明电极,例如ITO电极或氟掺杂的氧化锡电极形成。该有机层由两个子层,即具有p型半导体性能或空穴传输能力的层和具有n型半导体性能或电子传输能力的层形成。此外,在该有机太阳能电池中可以存在在本领域熟练技术人员已知的其他层。

[0162] 本发明进一步涉及一种有机发光二极管,其包含阳极An和阴极Ka,设置在阳极An和阴极Ka之间的发光层E,设置在阴极Ka和发光层E之间的电子传输层以及合适的话至少一个选自至少一个空穴/激子阻挡层、至少一个电子/激子阻挡层、至少一个空穴注入层和至少一个空穴传输层的其他层。本发明OLED的结构

[0163] 本发明有机发光二极管 (OLED) 因此通常具有下列结构:

[0164] 阳极 (An) 和阴极 (Ka), 设置在阳极 (An) 和阴极 (Ka) 之间的发光层 E 以及设置在阴极 Ka 和发光层 E 之间的电子传输层。

[0165] 本发明 OLED 例如在优选实施方案中可以由下列层形成:

[0166] 1. 阳极

[0167] 2. 空穴传输层

[0168] 3. 发光层

[0169] 4. 空穴/激子阻挡层

[0170] 5. 电子传输层

[0171] 6. 阴极

[0172] 不同于上述结构的层顺序也是可能的并且为本领域熟练技术人员已知。例如, 可能的是该 OLED 不具有所有所述层; 例如, 具有层 (1)、(3)、(4)、(5) 和 (6) 的 OLED 同样合适。此外, OLED 可以在空穴传输层 (2) 和发光层 (3) 之间具有电子/激子阻挡层。

[0173] 额外可能的是将许多上述功能 (电子/激子阻挡剂、空穴/激子阻挡剂、空穴注入、空穴传输、电子注入、电子传输) 组合在一层中并且例如由存在于该层中的单一材料呈现。例如, 在一个实施方案中, 用于空穴传输层中的材料可以同时阻挡激子和/或电子。

[0174] 此外, 在上面所述那些中的 OLED 的各单层又可以由两层或更多层形成。例如空穴传输层可以由将空穴由电极注入其中的层和将空穴由该空穴注入层传输至发光层的层形成。电子传输层同样可以由多层构成, 例如由在其中由电极注入电子的层和接收来自电子注入层的电子并将它们传输至发光层的层构成。所述这些层各自根据诸如能级、耐热性和载流子迁移率的因素以及还有就有机层或金属电极的所述各层的能量差而选择。本领域熟练技术人员能够选择 OLED 的结构以使它与按照本发明用作发光体物质的有机化合物最佳匹配。

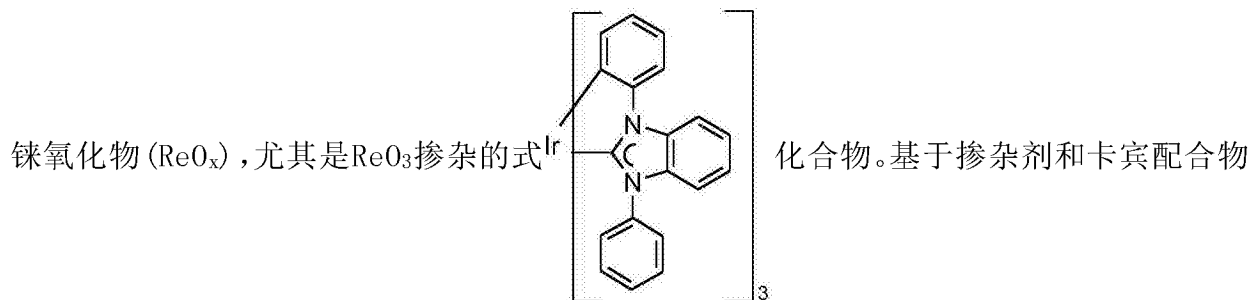
[0175] 为了获得特别有效的 OLED, 例如该空穴传输层的 HOMO (最高被占分子轨道) 应与阳极的功函数相匹配且该电子传输层的 LUMO (最低未占分子轨道) 应与阴极的功函数相匹配, 条件是上述各层存在于本发明 OLED 中。

[0176] 阳极 (1) 为提供正载流子的电极。它例如可以由包括金属、各种金属的混合物、金属合金、金属氧化物或各种金属氧化物的混合物的材料形成。或者, 阳极可以为导电性聚合物。合适的金属包括主族、过渡族和镧系金属及其合金, 尤其是元素周期表第 Ib、IVa、Va 和 VIa 族金属和第 VIIIa 族过渡金属及其合金。当阳极呈透明时, 通常使用元素周期表 (IUPAC 版) 第 IIb、IIIb 和 IVb 族的混合金属氧化物, 例如氧化铟锡 (ITO)。同样可能的是阳极 (1) 包含有机材料, 例如聚苯胺, 例如如 Nature, 第 357 卷, 第 477-479 页 (1992 年 6 月 11 日) 所述。至少阳极或阴极应至少部分透明以能够发射形成的光。用于阳极 (1) 的材料优选为 ITO。

[0177] 适合本发明 OLED 的层 (2) 的空穴传输材料例如公开于 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 18 卷, 第 837-860 页, 1996 中。空穴传输分子和聚合物均可以用作空穴传输材料。通常使用的空穴传输分子选自三 [N-(1-萘基)-N-(苯基氨基)] 三苯基胺 (1-NaphDATA), 4,4'-二 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (α -NPD), N,N'-二苯基-N,N'-二 (3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺 (TPD), 1,1-二 [(二-4-甲基苯基氨基) 苯基] 环己烷 (TAPC), N,N'-二 (4-甲基苯基)-N,N'-二 (4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基) 联苯

基]-4,4'-二胺 (ETPD), 四 (3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺 (PDA), α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯 (TPS), 对-(二乙氨基)苯甲醛二苯基脒 (DEH), 三苯基胺 (TPA), 二[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基] (4-甲基苯基) 甲烷 (MPMP), 1-苯基-3-[对-(二乙氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙氨基)苯基]吡啶 (PPR或DEASP), 1,2-反式-二 (9H-咔唑-9-基) 环丁烷 (DCZB), N,N,N',N'-四 (4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (TTB), 4,4',4''-三 (N,N-二苯基氨基) 三苯基胺 (TDTA), 4,4',4''-三 (N-咔唑基) 三苯基胺 (TCTA), N,N'-二 (萘-2-基)-N,N'-二 (苯基) 联苯胺 (β -NPB), N,N'-二 (3-甲基苯基)-N,N'-二 (苯基)-9,9-螺二苈 (Spiro-TPD), N,N'-二 (萘-1-基)-N,N'-二 (苯基)-9,9-螺二苈 (Spiro-NPB), N,N'-二 (3-甲基苯基)-N,N'-二 (苯基)-9,9-二甲基苈 (DMFL-TPD), 二[4-(N,N-二-甲苯基氨基)苯基]环己烷, N,N'-二 (萘-1-基)-N,N'-二 (苯基)-9,9-二甲基苈, N,N'-二 (萘-1-基)-N,N'-二 (苯基)-2,2-二甲基联苯胺, N,N'-二 (萘-1-基)-N,N'-二 (苯基) 联苯胺, N,N'-二 (3-甲基苯基)-N,N'-二 (苯基) 联苯胺, 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷 (F4-TCNQ), 4,4',4''-三 (N-3-甲基苯基-N-苯基氨基) 三苯基胺, 4,4',4''-三 (N-(2-萘基)-N-苯基氨基) 三苯基胺, 吡嗪并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二甲腈 (PPDN), N,N,N',N'-四 (4-甲氧基苯基) 联苯胺 (MeO-TPD), 2,7-二[N,N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9,9-螺二苈 (MeO-Spiro-TPD), 2,2'-二[N,N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9,9-螺二苈 (2,2'-MeO-Spiro-TPD), N,N'-二苯基-N,N'-二[4-(N,N-二-甲苯基氨基)苯基]联苯胺 (NTNPB), N,N'-二苯基-N,N'-二[4-(N,N-二苯基氨基)苯基]联苯胺 (NPNPB), N,N'-二 (萘-2-基)-N,N'-二苯基苯-1,4-二胺 (β -NPP), N,N'-二 (3-甲基苯基)-N,N'-二 (苯基)-9,9-二苯基苈 (DPFL-TPD), N,N'-二 (萘-1-基)-N,N'-二 (苯基)-9,9-二苯基苈 (DPFL-NPB), 2,2',7,7'-四 (N,N-二苯基氨基)-9,9'-螺二苈 (Spiro-TAD), 9,9-二[4-(N,N-二 (联苯-4-基) 氨基) 苯基]-9H-苈 (BPAPF), 9,9-二[4-(N,N-二 (萘-2-基) 氨基) 苯基]-9H-苈 (NPAPF), 9,9-二[4-(N,N-二 (萘-2-基)-N,N'-二苯基氨基) 苯基]-9H-苈 (NPBAPF), 2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)氨基]-9,9'-螺二苈 (Spiro-2NPB), N,N'-二 (菲-9-基)-N,N'-二 (苯基) 联苯胺 (PAPB), 2,7-二[N,N-二 (9,9-螺二苈-2-基) 氨基]-9,9-螺二苈 (Spiro-5), 2,2'-二[N,N-二 (联苯-4-基) 氨基]-9,9-螺二苈 (2,2'-Spiro-DBP), 2,2'-二 (N,N-二苯基氨基)-9,9-螺二苈 (Spiro-BPA), 2,2',7,7'-四 (N,N-二-甲苯基) 氨基螺二苈 (Spiro-TTB), N,N,N',N'-四萘-2-基联苯胺 (TNB), 卟啉化合物以及酞菁类如铜酞菁和氧化钛酞菁。通常使用的空穴传输聚合物选自聚乙烯基咔唑、(苯基甲基)聚硅烷和聚苯胺。同样可以通过将空穴传输分子掺杂到聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸酯中获得空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子是已经在上面提到的分子。

[0178] 此外,在一个实施方案中可以使用卡宾配合物作为空穴传输材料,该至少一种空穴传输材料的带隙通常大于所用发光体材料的带隙。在本申请上下文中,“带隙”应理解为指三线态能量。合适的卡宾配合物例如为WO 2005/019373A2,WO 2006/056418A2,WO 2005/113704,WO 2007/115970,WO 2007/115981和WO 2008/000727中所述的卡宾配合物。合适卡宾配合物的一个实例是例如公开于WO 2005/019373中的fac-铱-三(1,3-二苯基苯并咪唑啉-2-亚基-C,C^{2'}) (Ir(dpbic)₃)。优选该空穴传输层包含被钼氧化物(MoO_x),尤其是MoO₃或



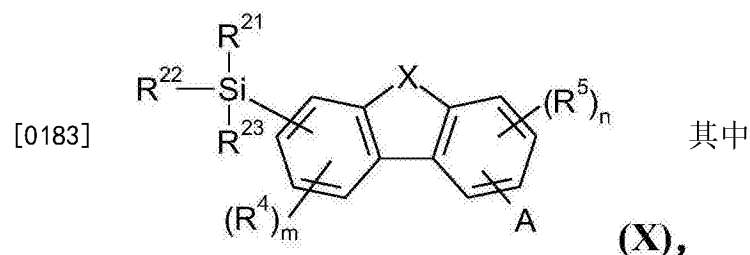
的量以 0.1-60 重量%, 优选 10-50 重量% 的量含有该掺杂剂。

[0179] 此外, 在一个实施方案中可以将基团 I 取代的式 I 化合物如 A-1 至 A-9 和 B-1 至 B-9 用作空穴传输材料。

[0180] 发光层 (3) 包含至少一种发光体材料。它原则上可以是荧光或磷光发光体, 合适的发光体材料为本领域熟练技术人员已知。该至少一种发光体材料优选为磷光发光体。优选使用的磷光发光体化合物基于金属配合物, 尤其是金属 Ru、Rh、Ir、Pd 和 Pt 的配合物, 特别是 Ir 的配合物具有重要性。

[0181] 适合用于本发明 OLED 中的金属配合物例如描述于文献 WO 02/60910 A1, US 2001/0015432 A1, US 2001/0019782 A1, US 2002/0055014 A1, US 2002/0024293 A1, US 2002/0048689 A1, EP 1 191 612 A2, EP 1 191 613 A2, EP 1 211 257 A2, US 2002/0094453 A1, WO 02/02714 A2, WO 00/70655 A2, WO 01/41512 A1, WO 02/15645 A1, WO 2005/019373 A2, WO 2005/113704 A2, WO 2006/115301 A1, WO 2006/067074 A1, WO 2006/056418, WO 2006/121811 A1, WO 2007/095118 A2, WO 2007/115970, WO 2007/115981, WO 2008/000727, WO 06/000544, WO 07/074093, WO 07/115981, WO 08/101842, WO 09/100991, WO 10/129323, WO 2010/056669, WO 10/086089, US 2010/213834, US 2011/089407 和 WO 11/073149 中。

[0182] 在本发明的一个实施方案中, 将式 X 化合物作为基体材料与作为三线态发光体的卡宾配合物一起用于该发光层中:



[0184] X 为 NR^{24} 、S、O 或 PR^{24} ;

[0185] R^{24} 为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基;

[0186] A 为 $-\text{NR}^{26}\text{R}^{27}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{PR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{12}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{SR}^{14}$ 或 $-\text{OR}^{15}$; R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基, 其中基团 R^1 、 R^2 或 R^3 中至少一个为芳基或杂芳基;

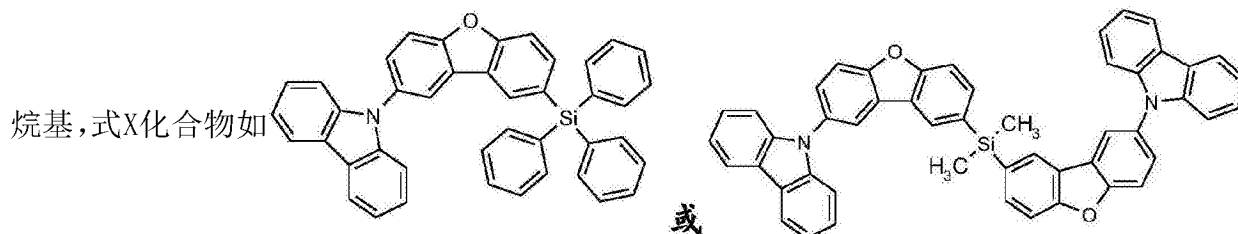
[0187] R^4 和 R^5 相互独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、基团 A 或具有供体或受体特性的基团;

[0188] n 和 m 相互独立地为 0、1、2 或 3;

[0189] R^{26} 、 R^{27} 与氮原子一起形成具有 3-10 个环原子的环状残基, 其可以未被取代或者可

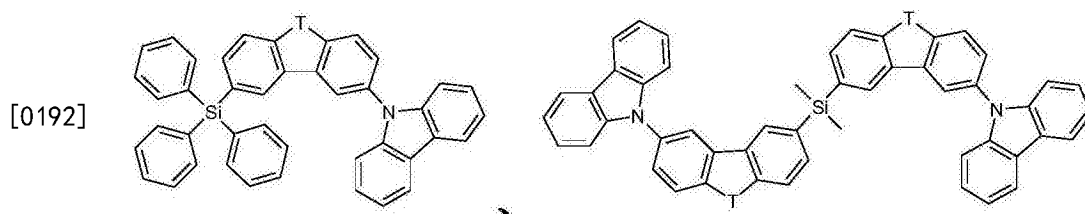
以被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体或受体特性的基团的取代基取代；和/或可以与一个或多个具有3-10个环原子的其他环状残基稠合，其中稠合的残基可以未被取代或者被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有供体或受体特性的基团的取代基取代；以及

[0190] $R^{28'}$ 、 R^{29} 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环

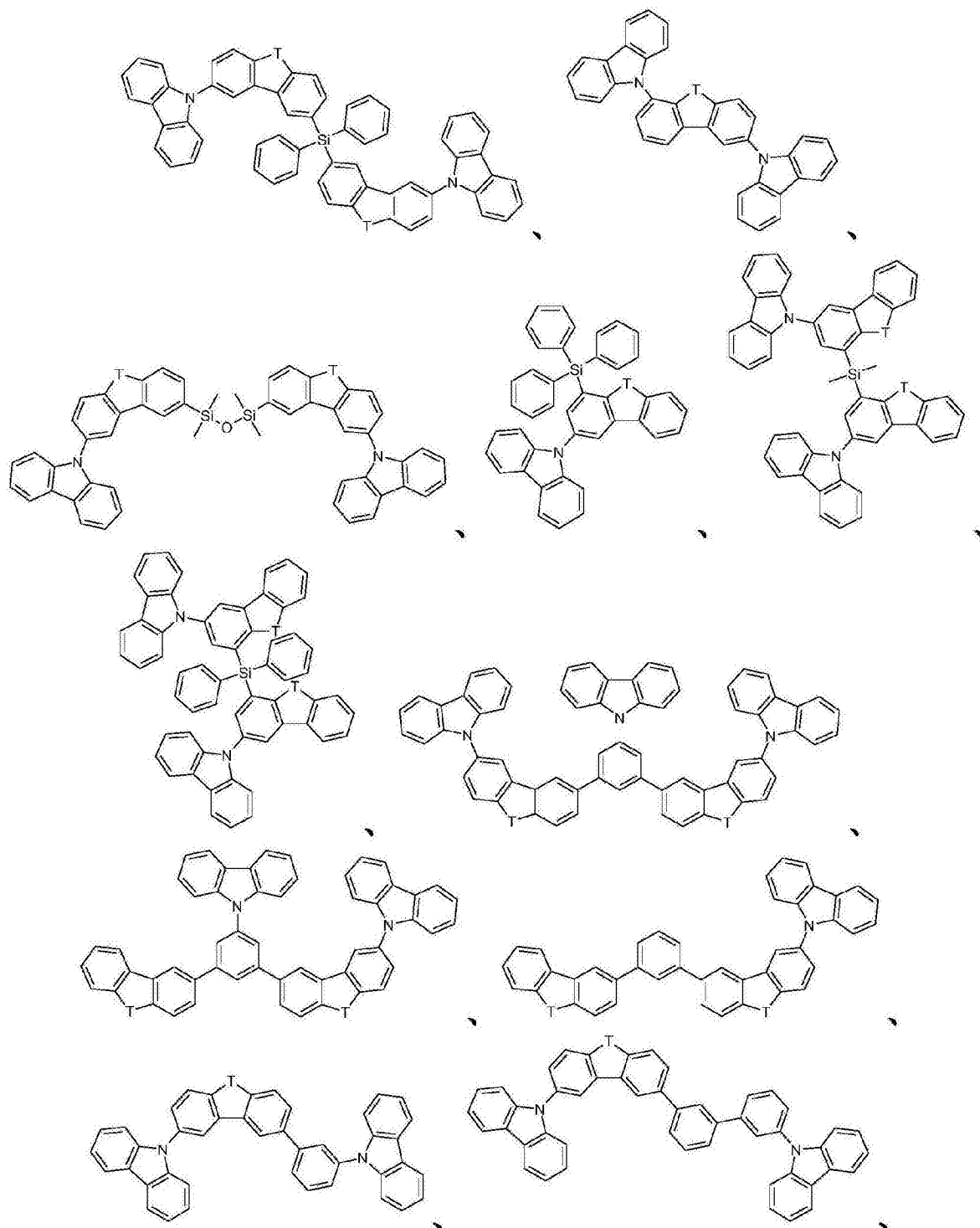


描述于W0 2010079051 (PCT/EP2009/067120；尤其是描述于第19-26页以及第27-34页、第35-37页和第42-43页上的表)中。

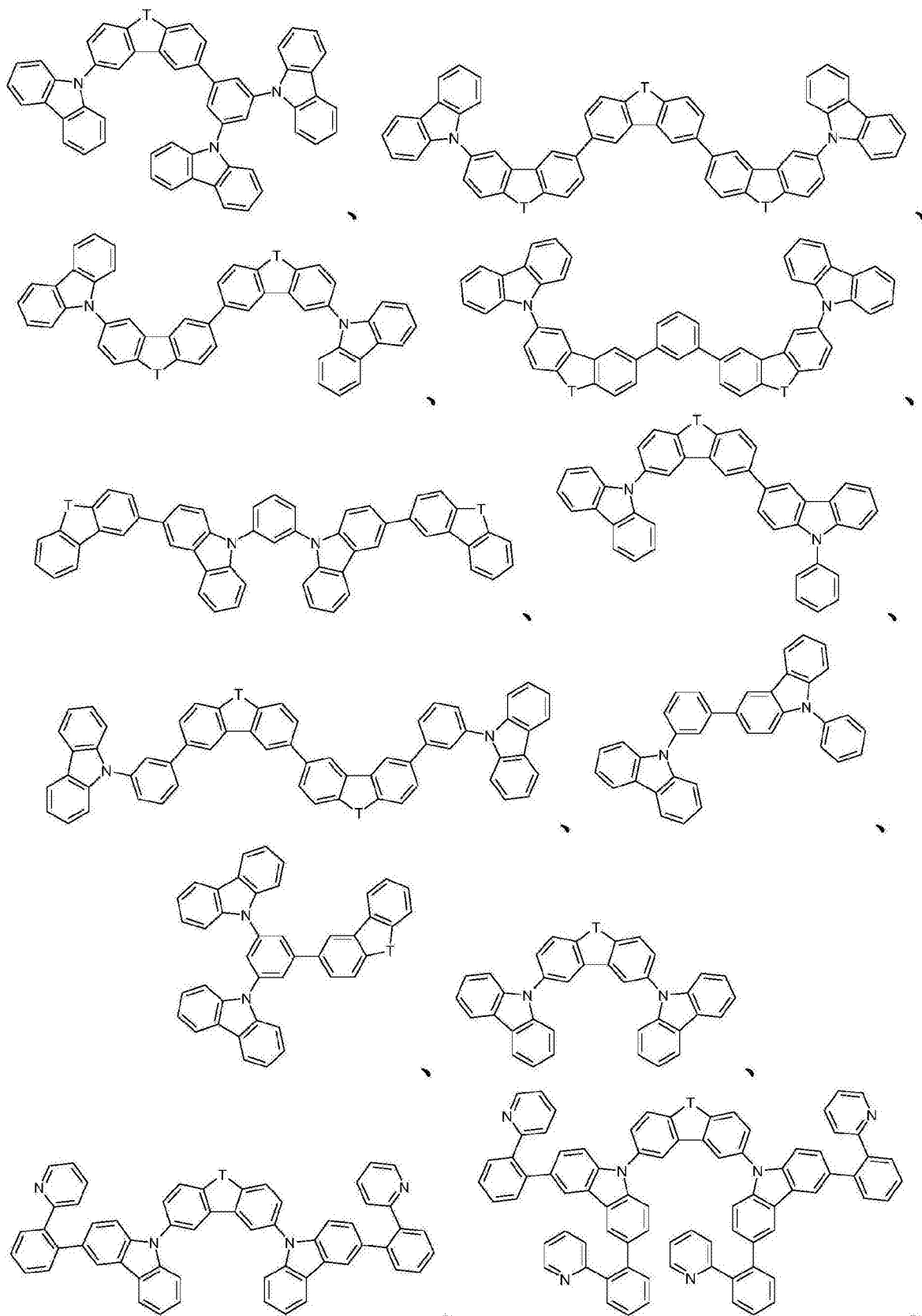
[0191] 基于氧芴的额外基体材料例如描述于US 2009066226, EP 1885818B1, EP 1970976, EP 1998388和EP 2034538中。特别优选的基体材料实例如下所示：



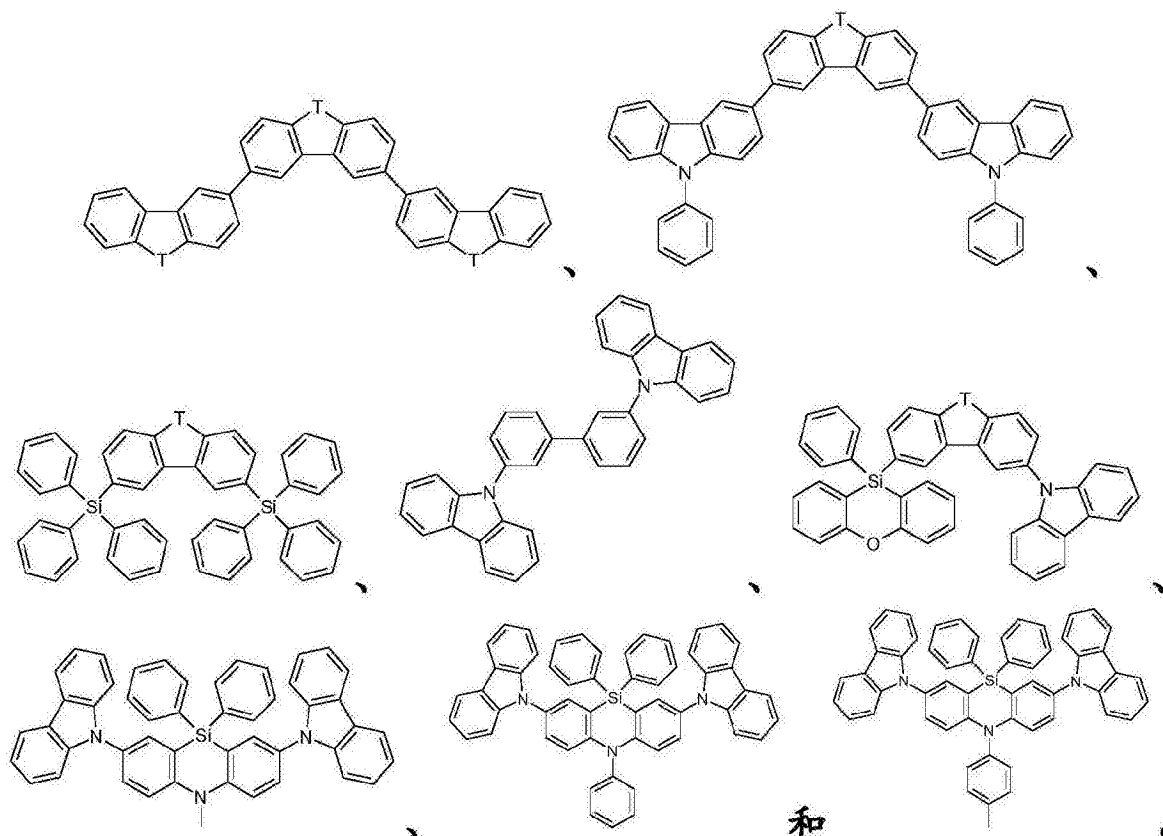
[0193]



[0194]



[0195]



[0196] 在上述化合物中,T为O或S,优选O。若T在分子中不止一次出现,则所有基团T具有相同含义。

[0197] 在本发明的特别优选实施方案中,式I化合物,尤其是基团I取代的式I化合物如A-1至A-9和B-1至B-9在该发光层中与例如描述于W0 06/000544、W0 2008/101842和W0 2009100991中的磷光材料(三线态发光体)一起用作基体材料(主体)。磷光材料实例是描述于W0 2008/101842中的化合物A-1至B-234、B-1至B-234、C-1至C-44和D-1至D-234。优选实例描述于W0 2009100991实施例48-53、54-78中。

[0198] 在另一实施方案中,将式X化合物用作空穴/激子阻断剂材料,优选与上述三线态发光体一起。式X化合物可以用作基体材料或与上述三线态发光体一起既用作基体材料也用作空穴/激子阻断剂材料。适合与作为基体材料和/或空穴/激子阻断剂材料的式X化合物一起用于OLED中的金属配合物因此还有例如W0 2005/019373A2、W0 2006/056418A2、W0 2005/113704、W0 2007/115970、W0 2007/115981和W0 2008/000727中所述的卡宾配合物。这里明确参考所引用W0公布的公开内容并且应考虑将这些公开内容引入本申请的内容中。

[0199] 常用于OLED中的空穴阻断剂材料是式X化合物,2,6-二(N-咔唑基)吡啶(mCPy),2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(bathocuproin,(BCP)),二(2-甲基-8-喹啉根合)-4-苯基苯酚根合)铝(III)(BAIq),吩噻嗪S,S-二氧化物衍生物和1,3,5-三(N-苯基-2-苄基咪唑基)苯(TPBI),TPBI也适合作为电子传导材料。其他合适的空穴阻断剂和/或电子传输材料是2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1-H-苯并咪唑),2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑,8-羟基喹啉根合锂,4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑,1,3-二[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯,4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,3-(4-联

苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑,6,6'-二[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-联吡啶,2-苯基-9,10-二(萘-2-基)蒽,2,7-二[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴,1,3-二[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯,2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷,2,9-二(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑并[4,5-f][1,10]菲咯啉。在另一实施方案中,可以在发光层(3)中使用WO 2006/100298中所公开的包含经由含羰基的基团连接的芳族或杂芳族环的化合物,例如如WO 2009003919 (PCT/EP2008/058207)和WO 2009003898 (PCT/EP2008/058106)中所述的选自二甲硅烷基咪唑、二甲硅烷基苯并呋喃、二甲硅烷基苯并噻吩、二甲硅烷基苯并磷杂环戊二烯(disilylbenzophosphole)、二甲硅烷基苯并噻吩S-氧化物和二甲硅烷基苯并噻吩S,S-二氧化物的二甲硅烷基化合物以及如WO 2008/034758中所公开的二甲硅烷基化合物作为空穴/激子阻断层(4)或作为基体材料。

[0200] 在优选实施方案中,本发明涉及包含如下层的本发明OLED: (1) 阳极, (2) 空穴传输层, (3) 发光层, (4) 空穴/激子阻断层, (5) 电子传输层和 (6) 阴极以及合适的话还有其他层。

[0201] 适合本发明OLED的层(5)的电子传输材料包括与噻星类(oxinoid)化合物螯合的金属如2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑](TPBI),三(8-喹啉根合)铝(Alq₃),基于菲咯啉的化合物如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA=BCP)或4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA),以及唑类化合物如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)和3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ),8-羟基喹啉根合锂(Liq),4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BPhen),二(2-甲基-8-喹啉根合)-4-(苯基苯酚根和)铝(BAlq),1,3-二[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯(Bpy-OXD),6,6'-二[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-联吡啶(BP-OXD-Bpy),4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑(NTAZ),2,9-二(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(NBphen),2,7-二[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴(Bby-FOX),1,3-二[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯(OXD-7),三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷(3TPYMB),1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑并[4,5-f][1,10]菲咯啉(2-NPIP),2-苯基-9,10-二(萘-2-基)蒽(PADN),2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(HNBphen)。该层(5)既可以用于促进电子传输又可以用作缓冲层或阻隔层以防治激子在该OLED各层的界面处猝灭。该层(5)优选改善电子的迁移率并降低激子的猝灭。在优选实施方案中,将用CsCO₃掺杂的BCP用作电子传输材料。原则上可能的是该电子传输(导体)层包含至少一种式(I)化合物作为电子传输材料。

[0202] 此外,在一个实施方案中可以将基团II和III取代的式I化合物如C-1至C-6、D-1至D-6、E-1至E-20以及F-1至F-20用作电子传输材料。

[0203] 在上面作为空穴传输材料和电子传输材料提到的材料中,一些可能满足几个功能。例如,一些电子传输材料在具有低HOMO时同时也是空穴阻挡材料。这些例如可以用于空穴/激子阻挡层(4)中。

[0204] 电荷传输层也可以是电子掺杂的,以改善所用材料的传输性能,首先使层厚更大(避免针孔/短路),其次使该器件的操作电压最小化。例如,该空穴传输材料可以用电子受

体掺杂；例如，酞菁或芳基胺如TPD或TDTA可以用四氟四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ)或MoO₃或WO₃掺杂。电子掺杂为本领域熟练技术人员已知且例如公开于W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第94卷, 第1期, 2003年7月1日(p-掺杂有机层); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 第82卷, 第25期, 2003年6月23日以及Pfeiffer等, Organic Electronics 2003, 4, 89-103中。例如, 该空穴传输层除了卡宾配合物如Ir(dpbic)₃外还可以被MoO₃、ReO₃或WO₃掺杂。

[0205] 阴极(6)为用于引入电子或负载流子的电极。适合阴极的材料选自元素周期表(老的IUPAC版)第Ia族碱金属, 例如Li、Cs, 第IIa族碱土金属, 例如钙、钡或镁, 第IIb族金属, 包括镧系元素和锕系元素, 例如钐。此外, 还可以使用金属如铝或铟, 以及所有所述金属的组合。此外, 可以在该有机层和阴极之间施加含锂的有机金属化合物或氟化钾(KF), 以降低操作电压。

[0206] 本发明的OLED可以额外包括本领域熟练技术人员已知的其他层。例如, 可以在层(2)和发光层(3)之间施加促进正电荷传输和/或使各层的带隙相互匹配的层。或者, 该其他层可以用作保护层。以类似方式, 可以在发光层(3)和层(4)之间存在额外层, 以促进负电荷传输和/或使各层之间的带隙相互匹配。或者, 该层可以用作保护层。

[0207] 在优选实施方案中, 本发明OLED除了层(1)-(6)外还包括下文所述下列层中的至少一个:

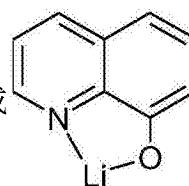
[0208] -在阳极(1)和空穴传输层(2)之间的空穴注入层;

[0209] -在空穴传输层(2)和发光层(3)之间的电子阻挡层;

[0210] -在电子传输层(5)和阴极(6)之间的电子注入层。

[0211] 用于空穴注入层的材料可以选自铜酞菁, 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯基胺(m-MTDATA), 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基氨基)三苯基胺(2T-NATA), 4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)三苯基胺(1T-NATA), 4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯基胺(NATA), 氧化钛酞菁, 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ), 吡嗪并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二甲腈(PPDN), N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺(MeO-TPD), 2,7-二[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(MeO-Spiro-TPD), 2,2'-二[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(2,2'-MeO-Spiro-TPD), N,N'-二苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二甲苯基氨基)苯基]联苯胺(NTNPB), N,N'-二苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二苯基氨基)苯基]联苯胺(NPNPB), N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-二苯基苯-1,4-二胺(α -NPP)。原则上可能的是该空穴注入层包含至少一种式X化合物作为空穴注入材料。此外, 可以使用聚合物空穴注入材料, 如聚(N-乙烯基吡啶)(PVK), 聚噻吩, 聚吡咯, 聚苯胺, 自掺杂聚合物如磺化聚(噻吩-3-[2[(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基])(**Plexcore**[®] OC Conducting Inks, 由Plextronics市购)以及共聚物如也称为PEDOT/PSS的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)。

[0212] 作为电子注入层的材料, 例如可以选择KF或



(Liq)). KF优于Liq。

[0213] 本领域熟练技术人员知晓(例如基于电化学研究)如何选择合适材料。适合各层的材料对本领域熟练技术人员而言是已知的且例如公开于WO 00/70655中。

[0214] 此外,可能的是一些用于本发明OLED中的层已经进行表面处理,以提高载流子传输效率。对所述各层的材料选择优选通过获得具有高效率 and 寿命的OLED决定。

[0215] 本发明OLED可以通过本领域熟练技术人员已知的方法生产。通常而言,本发明OLED通过在合适衬底上依次蒸气沉积各层而生产。合适的衬底例如为玻璃,无机半传输体(semi transport),通常是ITO或IZO,或聚合物薄膜。对于蒸气沉积,可以使用常规技术,如热蒸发、化学蒸气沉积(CVD)、物理蒸气沉积(PVD)以及其他技术。在一种替换方法中,可以使用本领域熟练技术人员已知的涂敷技术由在合适溶剂中的溶液或分散体施加该OLED的有机层。

[0216] 不同的层通常具有下列厚度:阳极(1) 50-500nm,优选100-200nm;空穴传导层(2) 5-100nm,优选20-80nm,发光层(3) 1-100nm,优选10-80nm,空穴/激子阻挡层(4) 2-100nm,优选5-50nm,电子传导层(5) 5-100nm,优选20-80nm,阴极(6) 20-1000nm,优选30-500nm。空穴和电子在本发明OLED中的再结合区相对于阴极的相对位置以及因此该OLED的发光光谱尤其可以由各层的相对厚度影响。这意味着电子传输层的厚度应优选选择得使再结合区的位置与该二极管的光学共振器性能匹配并因此与该发光体的发光波长匹配。该OLED中各层的层厚比例取决于所用材料。所用任何额外层的层厚为本领域熟练技术人员已知。可能的是电子传导层和/或空穴传导层在电掺杂时具有的厚度大于所述层厚度。

[0217] 使用本申请的电子传输层使得可以获得具有高效率 and 低操作电压的OLED。通过使用本申请的电子传输层获得的OLED通常额外具有高寿命。该OLED的效率可以通过优化该OLED的其他层而额外改善。成型衬底和导致操作电压降低或量子效率提高的新型空穴传输材料同样可以用于本发明OLED中。此外,额外层可以存在于该OLED中以调节不同层的能级并促进场致发光。

[0218] 该OLED可以进一步包括至少一个第二发光层。该OLED的总发光可以由该至少两个发光层的发光构成且还可以包括白光。

[0219] 该OLED可以用于所有其中场致发光有用的设备中。合适的器件优选选自固定和移动可视显示单元以及照明单元。固定可视显示单元例如为计算机、电视的可视显示单元,打印机、厨房用具和广告板、照明、信息板中的可视显示单元。移动可视显示单元例如为移动电话、便携式电脑、数字相机、MP3播放器、车辆以及公共汽车和火车上的目的地显示中的可视显示单元。其中可以使用本发明OLED的其他器件例如为键盘;衣物;家具;壁纸。

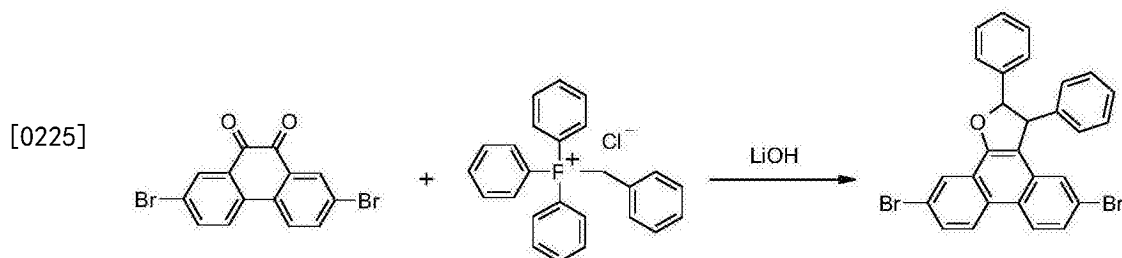
[0220] 此外,本申请的化合物可以用于具有反转结构的OLED。反转OLED的结构和常用于其中的材料为本领域熟练技术人员所已知。

[0221] 此外,本发明涉及选自如下的设备:固定可视显示单元如计算机、电视的可视显示单元,打印机、厨房用具和广告板、照明、信息板中的可视显示单元以及移动可视显示单元如移动电话、便携式电脑、数字相机、MP3播放器、车辆以及公共汽车和火车上的目的地显示中的可视显示单元;照明单元;键盘;衣物;家具;壁纸,其包含本发明有机电子器件或本发明空穴传输层或电子传输层。

[0222] 下列实施例仅以说明目的包括在此且不限制权利要求书的范围。除非另有指明,所有份数和百分数按重量计。

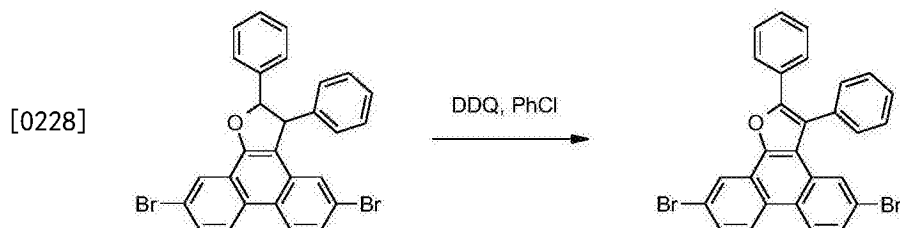
[0223] 实施例

[0224] 实施例1



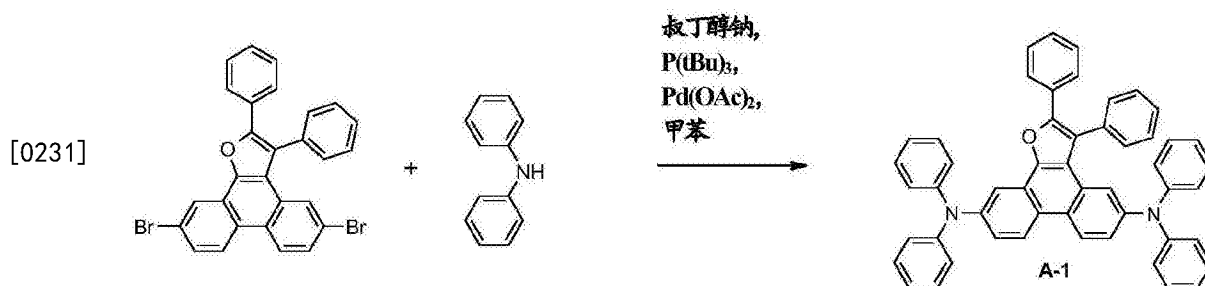
[0226] a) 将在50ml水中的6.88g (164mmol) 一水合氢氧化锂加入在200ml二氯甲烷中的20g (54.6mmol) 2,7-二溴菲-9,10-二酮和43.6g (112mmol) 苄基(三苯基)氯化磷中。将反应混合物在25℃下搅拌4小时。将有机相分离并用硫酸镁干燥。蒸除溶剂并将产物在乙醇中煎煮(产量:20g (69%))。

[0227] ¹HNMR (300MHz, CDCl₃, δ): 8.53 (d, J=8.9Hz, 1H), 8.42-8.46 (m, 2H), 7.83 (dd, J=8.9Hz, J=2.1Hz, 1H), 7.53 (dd, J=2.1Hz, J=8.9Hz, 1H), 7.25-7.45 (m, 11H), 5.84 (d, J=5.8Hz, 1H), 4.95 (d, J=5.8Hz, 1H)。



[0229] b) 将2.50g (11.0mmol) 2,3-二氯-5,6-二氧基苯醌(DDQ)加入在25ml氯苯中的5.6g (10.0mmol) 5,10-二溴-2,3-二苯基-2,3-二氢菲并[9,10-b]呋喃中。将反应混合物在氮气下回流2小时,加入二氯甲烷并将反应混合物用碳酸氢钠溶液洗涤。有机相用硫酸镁干燥。蒸除溶剂并将产物在二丁基醚中煎煮(产量:4.80g (91%))。

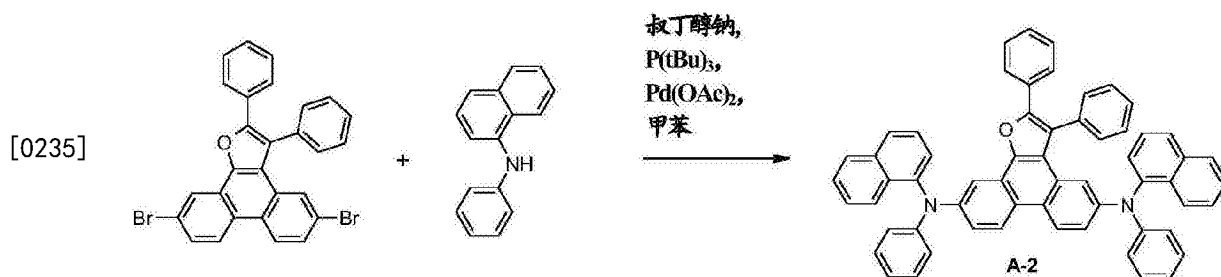
[0230] ¹HNMR (300MHz, CDCl₃, δ): 8.61 (d, J=2Hz, 1H), 8.45-8.49 (m, 2H), 7.73 (dd, J=8.9Hz, J=2.1Hz, 1H), 7.54-7.64 (m, 8H), 7.27-7.37 (m, 4H)。

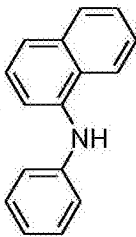


[0232] c) 将2.01g (20.9mmol) 叔丁醇钠加入在100ml甲苯中的4.80g (9.08mmol) 实施例1b的产物中。加入3.38g (20.0mmol) N-苯基苯胺。将反应混合物用氩气脱气。加入102mg (0.45mmol) 乙酸钯(II)。将反应混合物用氩气脱气。加入184mg (91mmol) 三叔丁基膦。将反应混合物用氩气脱气。在氩气和90℃下将反应混合物搅拌18小时。加入1%氰化钠溶液并将该混合物用二氯甲烷萃取。有机相用硫酸镁干燥。蒸除溶剂。在硅胶上使用甲苯/环己烷1/4柱层析得到产物(产量:3.18g (50%))。

[0233] ^1H NMR (300MHz, THF- d_8 , δ): 8.58 (d, $J=9.1\text{Hz}$, 1H), 8.54 (d, $J=9.9\text{Hz}$, 1H), 8.11 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 1H), 6.95–7.45 (m, 33H)。

[0234] 实施例2



[0236] 重复实施例1c),不同的是使用  代替N-苯基苯胺。以54%的产率得到化合

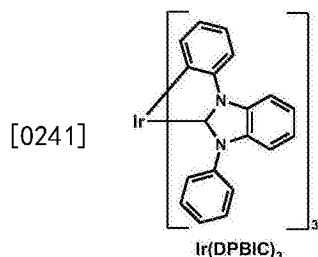
物A-2。

[0237] ^1H NMR (300MHz, 苯- d_6 , δ): 8.60 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 1H), 8.41–8.45 (m, 1H), 8.34–8.27 (m, 2H), 8.12 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 6.86–7.79 (m, 35H)。

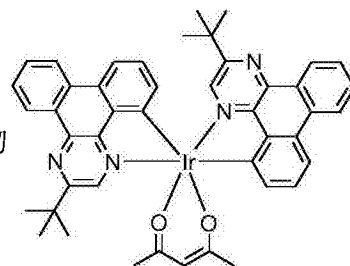
[0238] 应用实施例1

[0239] 首先将用作阳极的ITO衬底用LCD生产用市售清洁剂 (**Deconex**[®] 20NS和250ORGAN-**ACID**[®]中和剂) 清洁,然后在丙酮/异丙醇混合物中在超声浴中清洁。为了消除任何可能的有机残余物,在臭氧炉中将该衬底暴露于连续臭氧流另外25分钟。该处理也改进该ITO的空穴注入性能。然后旋涂 **Plexcore**[®] 0C AJ20-1000 (由Plextronics Inc.市购) 并干燥,形成空穴注入层 (~40nm)。

[0240] 然后在约 10^{-7} – 10^{-9} 毫巴下通过蒸气沉积将下述有机材料以约0.5–5nm/min的速率施加于该清洁衬底上。作为空穴传输和激子阻挡剂,将Ir (dpbic)₃ (制备见申请W0 2005/019373中的Ir配合物 (7)) 以45nm的厚度施加于该衬底上,其中最初35nm用MoO_x (~10%) 掺杂以改善导电率。



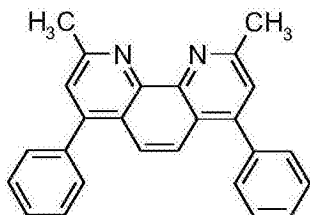
[0242] 然后通过蒸气沉积以20nm的厚度施加10重量%化合物



和90重量%化合物A-1的混合物(基体材料)。

[0243] 然后通过蒸气沉积以10nm的厚度作为激子和空穴阻挡剂施加材料二(2-甲基-8-喹啉根合)(4-苯基苯酚根和)铝(III)(BA1q)。接下来通过蒸气沉积以50nm的厚度施加93重

量% (BCP) 和7重量% Cs₂CO₃的混合物作为电子传输层,最后通过蒸



气沉积施加100nm厚的Al电极。

[0244] 所有预制部件用玻璃盖密封在惰性氮气气氛中。

[0245] 对比应用实施例1

[0246] 如应用实施例1中的OLED的生产和构造,不同的是使用 α -NPD作为主体代替化合物A-1。

[0247] 为了表征该OLED,在各种电流和电压下记录场致发光光谱。此外,与发射的光输出组合测量电流-电压特性。光输出可以通过用光度计校正而转化成测光参数。为了测定寿命,使该OLED在恒定电流密度下操作并记录光输出降低。寿命定义为直到亮度降低至初始亮度的一半所流逝的时间。

[0248]		主体	EQE¹⁾ @ 1000nits
	应用实施例1	化合物A-1	12.4%
[0249]	对比应用实施例1	α-NPD	11.6%

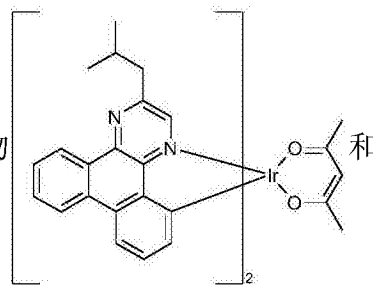
[0250] ¹⁾ 外部量子效率(EQE)为由物质或器件逃逸的所产生光子#/流过它的电子#。

[0251] 其中将化合物A-1用作主体的应用实施例1的器件与其中将 α -NPD用作主体的对比应用实施例1的器件相比显示出更好的外部量子效率。

[0252] 应用实施例2

[0253] 在空穴注入层之后在约 10^{-7} - 10^{-9} 毫巴下通过蒸气沉积以约0.5-5nm/min的速率对清洁衬底施加下述有机材料。作为空穴传输和激子阻挡剂将 α -NPD以20nm的厚度施加于衬底上,其中最初10nm用MoO_x(~10%)掺杂以改善导电率。

[0254] 然后通过蒸气沉积以20nm的厚度施加10重量%化合物



90重量%化合物A-2的混合物(基体材料)。

[0255] 然后通过蒸气沉积以10nm的厚度作为激子和空穴阻挡剂施加材料BA1q。接下来通过蒸气沉积以50nm的厚度施加93重量%BCP和7重量%Cs₂CO₃的混合物作为电子传输层,最后通过蒸气沉积施加100nm厚的Al电极。

[0256] 对比应用实施例2

[0257] 如应用实施例2中的OLED的生产和构造,不同的是使用4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α-NPD)作为主体代替化合物A-2。

[0258]

	HTL ¹⁾	主体	寿命[h]@6000nits
应用实施例2	α-NPD	化合物A-2	893h
对比应用实施例2	α-NPD	α-NPD	607h

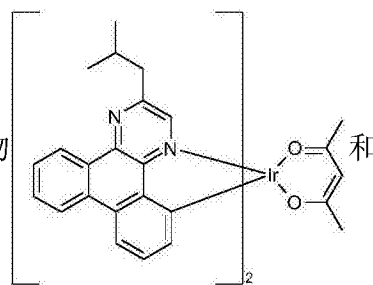
[0259] ¹⁾HTL=空穴传输层。

[0260] 其中将化合物A-1用作主体的应用实施例2的器件与其中将α-NPD用作主体的对比应用实施例2的器件相比显示出更好的寿命。

[0261] 应用实施例3

[0262] 在空穴注入层之后在约10⁻⁷-10⁻⁹毫巴下通过蒸气沉积以约0.5-5nm/min的速率对清洁衬底施加下述有机材料。作为空穴传输和激子阻挡剂将化合物A-2以20nm的厚度施加于衬底上,其中最初10nm用MoO_x(~10%)掺杂以改善导电率。

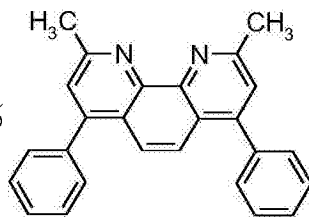
[0263] 然后通过蒸气沉积以20nm的厚度施加10重量%化合物



90重量%α-NPD的混合物(基体材料)。

[0264] 然后通过蒸气沉积以10nm的厚度作为激子和空穴阻挡剂施加材料BA1q。接下来通

过蒸气沉积以50nm的厚度施加93重量% (BCP) 和7重量%Cs₂CO₃的混



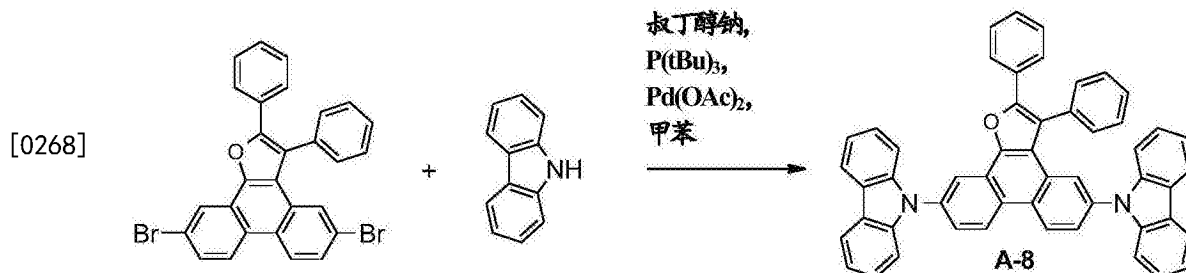
合物作为电子传输层,最后通过蒸气沉积施加100nm厚的Al电极。

[0265]

	HTL	主体	寿命[h]@6000nits
应用实施例3	化合物A-2	α -NPD	1349h
对比应用实施例2	α -NPD	α -NPD	607h

[0266] 其中将化合物A-1用作空穴传输材料(HTM)的应用实施例3的器件与其中将 α -NPD用作HTM的对比应用实施例2的器件相比显示出更好的寿命。

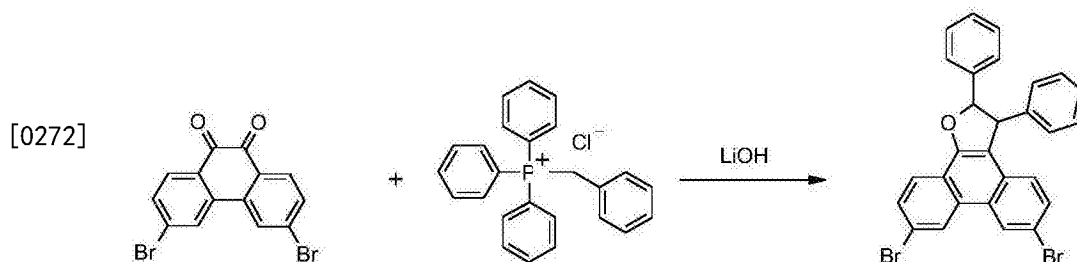
[0267] 实施例3



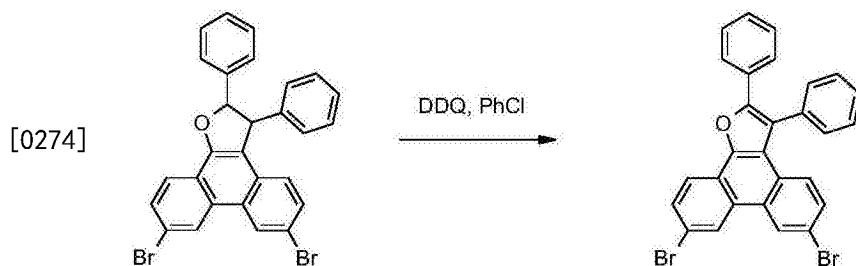
[0269] 将0.84g (8.74mmol) 叔丁醇钠加入在60ml甲苯中的2.10g (3.98mmol) 实施例1b的产物中。加入0.70g (8.37mmol) 吡啶。将反应混合物用氩气脱气。加入43mg (0.19mmol) 乙酸钯(II)。加入77mg (0.38mmol) 三叔丁基膦。在氩气和100℃下将反应混合物搅拌24小时。将反应混合物滤过硅胶柱并蒸除滤液的溶剂。在硅胶上用甲苯/环己烷1/4柱层析得到产物(化合物A-8)(产量:1.31g (47%))。

[0270] ¹HNMR (500MHz, THF-d₈, δ): 8.96 (t, J=8.1Hz, 2H), 8.75 (s, 1H), 8.24 (d, J=7.8Hz, 2H), 8.12 (d, J=7.7Hz, 2H), 7.89–7.92 (m, 2H), 7.84 (d, J=8.7Hz, 1H), 7.63 (d, J=8.1Hz, 2H), 7.55–7.60 (m, 4H), 7.50 (t, J=7.6Hz, 2H), 7.35–7.44 (m, 8H), 7.30 (t, J=7.2Hz, 2H), 7.22–7.28 (m, 4H)。

[0271] 实施例4

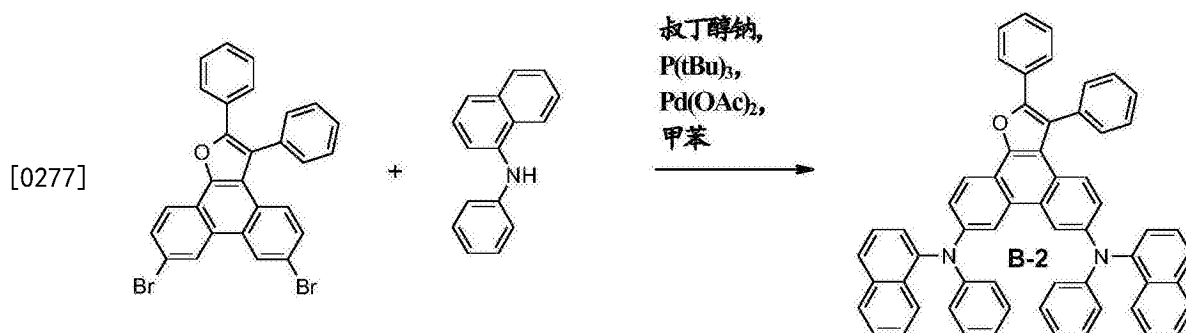


[0273] a) 将在25ml水中的1.96g (81.9mmol) 氢氧化锂加入在230ml二氯甲烷中的10.0g (27.3mmol) 3,6-二溴菲-9,10-二酮(Brunner, Klemens; Dijken, Addy van; Boerner, Herbert; Bastiaansen, Jolanda J.A.M.; Kikken, Nicole M.M.; Langeveld, Bea M.W.; J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 6035–6042) 和21.7g (55.8mmol) 苄基(三苯基)氯化磷中。将反应混合物在25℃下搅拌20小时。加入100ml水并将有机层分离。水层用二氯甲烷萃取并将合并的有机相用硫酸钠干燥。蒸除溶剂并将产物在乙醇中煎煮(产量:10.4g (72%))。¹HNMR (400MHz, CDCl₃, δ): 8.76 (d, J=1.6Hz, 1H), 8.67 (d, J=1.7Hz, 1H), 8.14 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.80 (dd, J=8.5Hz and 1.7Hz, 1H), 7.43 (dd, J=8.7Hz and 1.8Hz, 1H), 7.30–7.40 (m, 8H), 7.22–7.25 (m, 2H), 7.15 (d, J=8.6Hz, 1H), 5.80 (d, J=6.2Hz, 1H), 4.94 (d, J=6.2Hz, 1H)。



[0275] b) 将4.70g (20.7mmol) 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (DDQ) 加入在50ml 氯苯中的10.0g (18.8mmol) 6,9-二溴-2,3-二苯基-2,3-二氢菲并[9,10-b]呋喃中。在氮气下将反应混合物回流4小时,加入二氯甲烷并将反应混合物用碳酸氢钠溶液洗涤。有机相用硫酸镁干燥。蒸除溶剂并将产物在二丁基醚中煎煮。在硅胶上用甲苯/环己烷4/1柱层析得到产物(产量:5.40g (54%))。

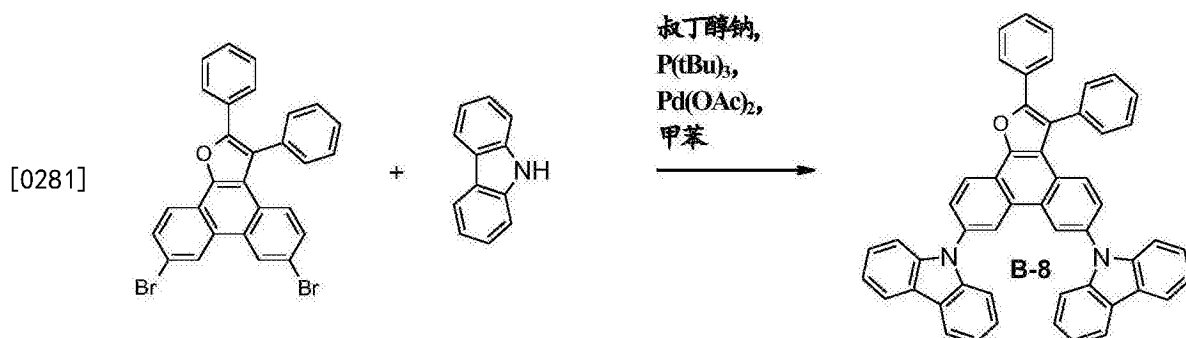
[0276] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ): 8.65 (d, $J=10.9\text{Hz}$, 2H), 8.29 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 7.79 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 7.49–7.59 (m, 7H), 7.34–7.43 (m, 2H), 7.26–7.32 (m, 3H)。



[0278] c) 将0.42g (4.35mmol) 叔丁醇钠加入在15ml 甲苯中的1.00g (1.89mmol) 实施例4b的产物中。加入0.91g (4.16mmol) N-苯基-N-萘基胺。将反应混合物用氩气脱气。加入21mg (0.09mmol) 乙酸钯(II)。加入38mg (0.19mmol) 三叔丁基膦。在氩气和100℃下将反应混合物搅拌18小时。将反应混合物滤过硅胶柱并蒸除滤液的溶剂。在硅胶上用甲苯/环己烷1/4柱层析得到产物(B-2) (产量:540mg (35%))。

[0279] ^1H NMR (360MHz, THF-d_8 , δ): 8.58 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 1H), 7.84–7.94 (m, 4H), 7.73–7.82 (m, 4H), 6.88–7.57 (m, 31H)。

[0280] 实施例5

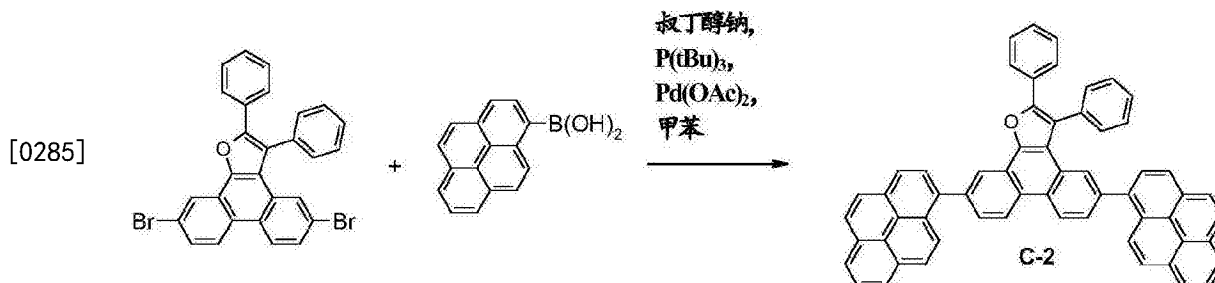


[0282] 将0.42g (4.35mmol) 叔丁醇钠加入在30ml 甲苯中的1.00g (1.89mmol) 实施例4b的产物中。加入0.70g (4.19mmol) 喹唑。将反应混合物用氩气脱气。加入21mg (0.09mmol) 乙酸钯(II)。加入38mg (0.19mmol) 三叔丁基膦。在氩气和100℃下将反应混合物搅拌24小时。将

反应混合物滤过硅胶柱并蒸除滤液的溶剂。在硅胶上用甲苯/环己烷1/4柱层析得到产物(B-8;产量:720mg (54%))。

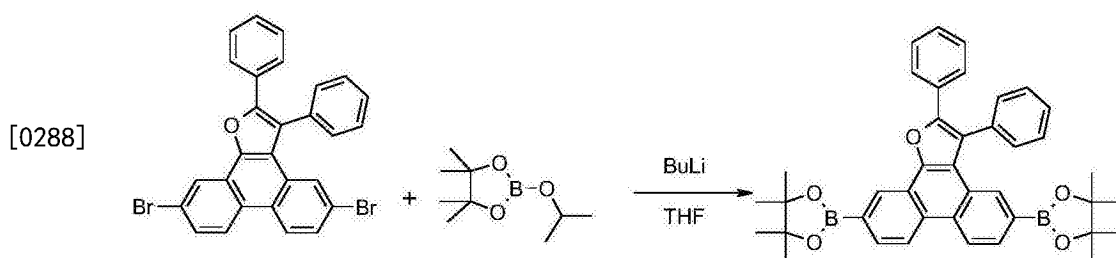
[0283] ^1H NMR (400MHz, THF- d_8 , δ): 9.13 (d, $J=9.8\text{Hz}$, 2H), 8.65 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 8.07–8.15 (m, 4H), 8.03 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H), 7.91 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 1H), 7.60–7.74 (m, 8H), 7.49 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.14–7.42 (m, 13H)。

[0284] 实施例6

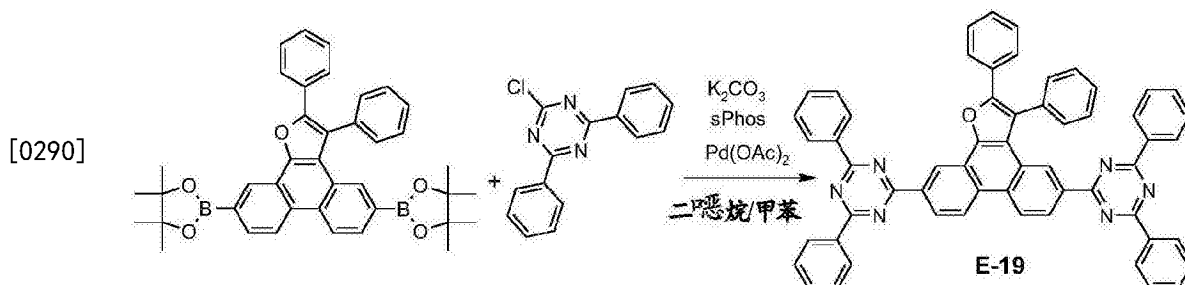


[0286] 将0.84g (8.74mmol) 叔丁醇钠加入在60ml甲苯中的2.10g (3.98mmol) 实施例1b的产物中。加入2.10g (8.53mmol) 茚-1-硼酸。将反应混合物用氩气脱气。加入43mg (0.19mmol) 乙酸钯(II)。加入77mg (0.38mmol) 三叔丁基膦。在氩气和100℃下将反应混合物搅拌24小时。将二氯甲烷加入反应混合物中,将未溶残留物滤出并丢弃。蒸除滤液的溶剂。在硅胶上用正己烷/乙酸乙酯9/1柱层析得到产物(产量:290mg (10%))。MS (MALDI (正): m/z (%)) : 770 (M^+ , 100%)。

[0287] 实施例7



[0289] a) 在氩气和-78℃下将7.2ml (18.0mmol) 正丁基锂的2.5M己烷溶液加入在无水四氢呋喃(THF)中的3.95g (7.48mmol) 实施例1b)的产物中。在-78℃下将反应混合物搅拌30分钟。加入3.90g (20.9mmol) 2-异丙氧基-4,4',5,5'-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷。将反应混合物搅拌30分钟,然后温热至25℃,倾入水中并用乙醚和二氯甲烷萃取水相。有机相用硫酸镁干燥并蒸除溶剂。产物在不提纯下用于下一反应步骤。



[0291] b) 将10ml碳酸钾的2M水溶液加入在10ml二噁烷和50ml甲苯的混合物中的1.80g (2.89mmol) 实施例7a)的产物和1.70g (6.36mmol) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪中。然后将

反应混合物用氩气脱气。加入143mg (0.35mmol) 2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 (sPhos) 和6.5mg (0.029mmol) 乙酸铯 (II) 并在氩气下将反应混合物在120℃下搅拌24小时。加入40ml氰化钠的1%水溶液并将反应混合物在100℃下搅拌1小时。蒸除溶剂并滤出产物。产物用水和乙醇洗涤。用甲苯、甲苯/乙酸乙酯10/1、甲苯/乙酸乙酯1/1和甲苯/乙醇10/1在硅胶上柱层析得到产物 (E-19; 产量: 41mg (2%))。MS (APCI (正): m/z (%): 833 (M^{+1} , 100%)。