



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104507932 B

(45)授权公告日 2016.12.07

(21)申请号 201380039254.8

(22)申请日 2013.06.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104507932 A

(43)申请公布日 2015.04.08

(30)优先权数据
12005368.1 2012.07.23 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.01.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/001861 2013.06.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/015931 DE 2014.01.30

(73)专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 埃米尔·侯赛因·帕勒姆
托马斯·埃伯利 安雅·雅提斯奇
克里斯托夫·普夫卢姆
乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 穆德骏

(51)Int.Cl.
C07D 403/10(2006.01)

(56)对比文件
W0 2011/108901 A2,2011.09.09,全文.

审查员 张旋

权利要求书4页 说明书34页

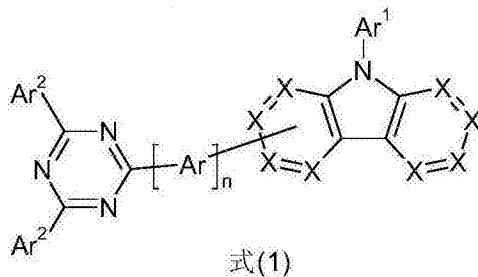
(54)发明名称

用于有机电致发光器件的材料

(57)摘要

本发明涉及咪唑衍生物,其特别是用作有机电致发光器件中的三重态基质材料。本发明还涉及用于制备根据本发明的化合物的方法,和涉及包含所述化合物的电子器件。

1. 一种式(1)的化合物,



其中下列适用于所用的符号和标记:

X在每次出现时相同或不同地是CR¹;或者如果键合有基团Ar,则在该位置处的X是C;

Ar在每次出现时相同或不同地是亚苯基基团,所述亚苯基基团可被一个或多个基团R取代;

Ar¹是具有6至24个芳族环原子的芳族环系,所述芳族环系不含具有多于10个芳族环原子的稠合芳基基团且可被一个或多个基团R¹取代,或者是二苯并呋喃或二苯并噻吩基团,所述二苯并呋喃或二苯并噻吩基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代;

Ar²在每次出现时相同或不同地是芳基基团、联芳基基团、三联芳基基团或四联芳基基团,其中在上述基团中每个单独的芳基基团具有6至10个芳族环原子且可被一个或多个基团R¹取代,或者是二苯并呋喃或二苯并噻吩基团,所述二苯并呋喃或二苯并噻吩基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代;

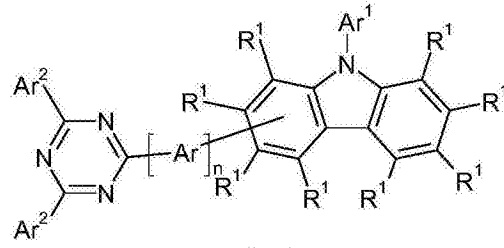
R在每次出现时相同或不同地是H,D,F,CN,芳基基团,联芳基基团,三联芳基基团,或四联芳基基团,其中在上述基团中每个单独的芳基基团具有6至10个芳族环原子且可被一个或多个基团R¹取代,或者是咪唑基团,所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团R¹取代;

R¹在每次出现时相同或不同地是H,D,F,CN,具有1至20个C原子的直链烷基或烷氧基基团,或者是具有3至20个C原子的支链或环状烷基或烷氧基基团,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R²C=CR²、C≡C或O代替,且其中一个或多个H原子可被D或F代替,或者是具有6至10个C原子的芳基基团,所述芳基基团可被一个或多个基团R²取代,或者是二苯并呋喃或二苯并噻吩基团,所述二苯并呋喃或二苯并噻吩基团中的每个可被一个或多个基团R²取代,或者是咪唑基团,所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团R²取代,或者是具有6至10个芳族环原子的芳烷基基团,所述芳烷基基团可被一个或多个基团R²取代;此处两个相邻的取代基R¹与其所键合的原子一起也可彼此形成单环或多环的脂族环系;

R²在每次出现时相同或不同地是H,D,或具有1至20个C原子的脂族烃基团,或具有6至10个环原子的芳基基团;

n是1、2、3或4。

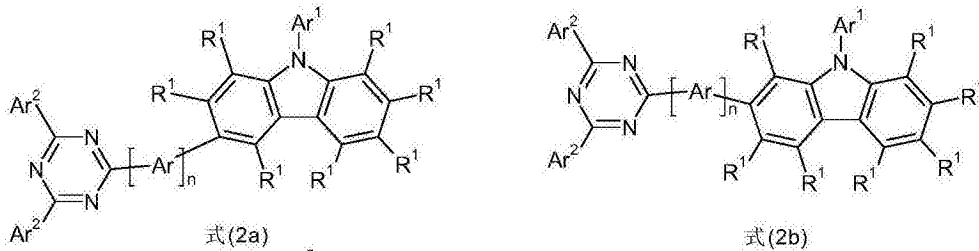
2. 根据权利要求1所述的化合物,其具有式(2),



式(2)

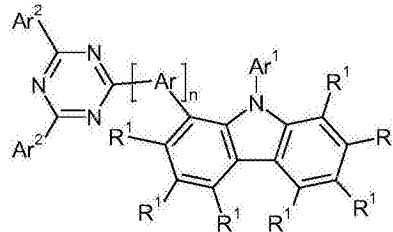
其中所用的符号和标记具有权利要求1中给出的含义,且如果键合有基团Ar,则在该位置处不存在基团R¹。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物,其选自式(2a)、(2b)和(2c)的化合物,



式(2a)

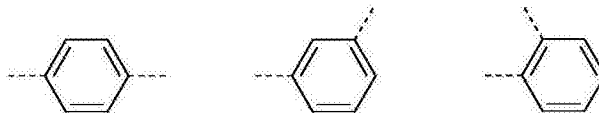
式(2b)



式(2c)

其中所用的符号和标记具有权利要求1中给出的含义。

4. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于n=1、2或3,且Ar在每次出现时相同或不同地选自式(3)、(4)或(5),



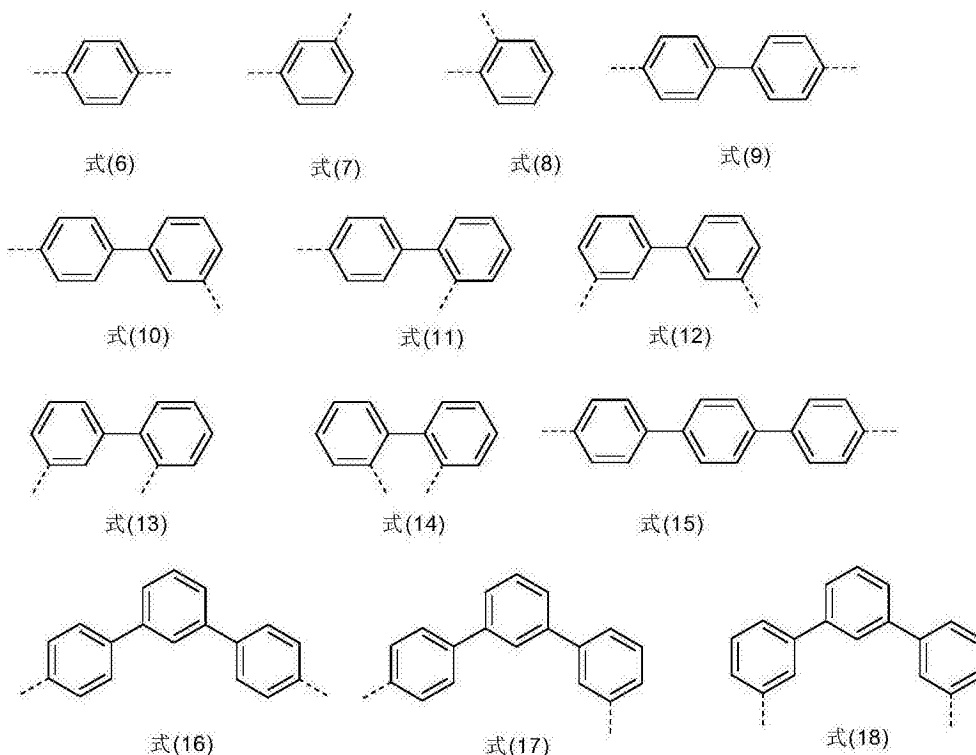
式(3)

式(4)

式(5)

其中虚线键在每种情况下指示这些基团的连接,且这些基团中的每个可被一个或多个基团R取代。

5. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于基团-(Ar)_n-选自式(6)至(20),



其中虚线键在每种情况下指示这些基团的连接,这些基团中的每个也可被一个或多个基团R取代,并且R具有权利要求1中给出的含义。

6. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于基团R在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,苯基,联苯基,或三联苯基,其中在上述基团中的每个芳基基团可被一个或多个基团R¹取代,且R¹在每次出现时相同或不同地代表H或具有1至5个C原子的烷基基团;或者是咪唑基团,所述咪唑基团经由碳原子连接且可被一个或多个基团R¹取代。

7. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于Ar¹选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,这些基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代。

8. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于Ar²在每次出现时相同或不同地选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,这些基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代。

9. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于下列适用于所述符号和标记:

Ar在每次出现时相同或不同地代表根据权利要求4所述的上述式(3)、(4)或(5)的基团,其中n=1、2或3;

R在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,苯基,联苯基,或三联苯基,其中每个芳基基团可被一个或多个基团R¹取代,且R¹在每次出现时相同或不同地代表H或具有1至5个C原子的烷基基团;或者咪唑基团,所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团R¹取代;

Ar¹选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,这些基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代;

Ar²在每次出现时相同或不同地选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,这些基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代;

R¹在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,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,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R²C=CR²代替,

且其中一个或多个H原子可被F代替,或者是具有6至10个C原子的芳基基团,所述芳基基团可被一个或多个基团 R^2 取代,或者是二苯并呋喃或二苯并噻吩基团,所述二苯并呋喃或二苯并噻吩基团中的每个可被一个或多个基团 R^2 取代,或者是咪唑基团,所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团 R^2 取代。

10. 一种用于制备根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物的方法,其特征在于通过Suzuki偶联引入单元 $(Ar^2)_2$ 三嗪- $(Ar)_n$ 。

11. 一种混合物,其包含:

至少一种根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物,和

至少一种另外的化合物。

12. 根据权利要求11所述的混合物,其中所述至少一种另外的化合物是荧光或磷光掺杂剂。

13. 一种制剂,其包含:

至少一种根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物或根据权利要求11或12所述的混合物,以及

一种或多种溶剂。

14. 根据权利要求13所述的制剂,所述制剂是溶液、悬浮液或微乳液。

15. 根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物或根据权利要求11或12所述的混合物在电子器件中的用途。

16. 一种电子器件,其包含至少一种根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物或至少一种根据权利要求11或12所述的混合物,所述电子器件选自有机电致发光器件、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机太阳能电池、有机染料敏化太阳能电池、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件、发光电化学电池、有机激光二极管和“有机等离子体发射器件”。

17. 根据权利要求16所述的电子器件,其为有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至9中的任一项所述的化合物被用作发光层中的磷光发光体用基质材料。

用于有机电致发光器件的材料

[0001] 本发明描述的是咪唑衍生物,其特别是用作有机电致发光器件中的三重态基质材料。本发明还涉及用于制备根据本发明的化合物的方法和涉及包含这些化合物的电子器件。

[0002] 在例如US 4539507、US 5151629、EP 0676461和WO 98/27136中,描述了其中使用有机半导体作为功能材料的有机电致发光器件(OLED)的结构。使用的发光材料通常是显示磷光而不是荧光的有机金属络合物。出于量子力学原因,使用有机金属化合物作为磷光发光体可以实现最高达四倍的能量和功率效率。通常,在OLED的情况下,特别是还在显示三重态发光(磷光)的OLED的情况下,例如在效率、工作电压和寿命方面仍需要改进。

[0003] 磷光OLED的性能并非仅取决于使用的三重态发光体。特别是,使用的其它材料,例如基质材料,在此处也特别重要。这些材料的改进因此也可导致OLED性能的显著改进。

[0004] 根据现有技术,用于磷光发光体的基质材料尤其是咪唑并咪唑衍生物(例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746)或茚并咪唑衍生物(例如根据WO 2010/136109或WO 2011/000455),特别是被缺电子杂芳族化合物例如三嗪取代的那些。用于磷光发光体的基质材料此外例如是双二苯并呋喃衍生物(例如根据EP 2301926)。然而,在使用这些基质材料时仍需要改进,特别是在器件的效率、寿命和工作电压方面进行改进。

[0005] 本发明的目的是提供如下的化合物,其适用于荧光或特别是磷光OLED中,特别是用作基质材料。特别地,本发明的目的在于提供如下的基质材料,其还适于绿色-磷光OLED以及还可能适于蓝色-磷光OLED,其产生良好效率、长寿命和低工作电压。所述基质材料的性能特别是还对有机电致发光器件的寿命和效率具有显著影响。

[0006] WO 2011/057706公开了被两个三苯基三嗪基团取代的咪唑衍生物。此处仍期望进一步改进,特别是在三重态能级和升华稳定性方面仍需要改进。

[0007] WO 2011/055914公开了被三苯基三嗪基团取代的咪唑衍生物,其中一个苯基基团被二苯基硼烷基基团取代。这种化合物的特征性特征是存在二芳基硼烷基基团。没有公开不具有这些取代基的化合物。

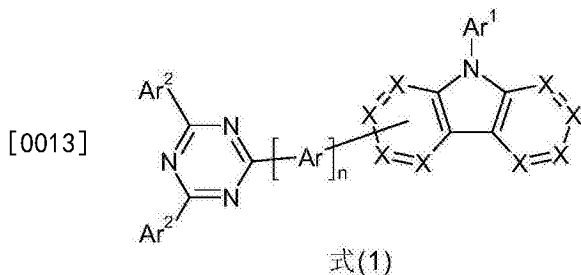
[0008] WO 2011/149240公开了被咪唑基团和二苯基三嗪基团取代的苯并菲衍生物。这种化合物的特征性特征是存在苯并菲基团。没有公开不含苯并菲的化合物。

[0009] WO 2011/046182公开了在三嗪上被苄基基团取代的咪唑-亚芳基-三嗪衍生物。这些化合物的特征性特征是存在苄基基团。没有公开不含苄基基团作为取代基的化合物。

[0010] 通常,在所有这些化合物的情况下仍需要进一步改进。

[0011] 令人预料不到地,已经发现包含下式(1)化合物的电致发光器件相对于现有技术具有改进,特别是在用作磷光掺杂剂的基质材料时情况如此。

[0012] 因此,本发明涉及下式(1)的化合物,



[0014] 其中下列适用于所用的符号和标记：

[0015] X在每次出现时相同或不同地是CR¹或N；或者如果键合有基团Ar，则在该位置处X是C；

[0016] Ar在每次出现时相同或不同地是亚苯基基团，所述亚苯基基团可被一个或多个基团R取代，或者是亚苄基或亚螺二苄基基团，所述亚苄基或亚螺二苄基基团可被一个或多个基团R¹取代；

[0017] Ar¹是具有6至24个芳族环原子的芳族环系，所述芳族环系不含具有多于10个芳族环原子的稠合芳基基团且可被一个或多个基团R¹取代，或者是二苯并呋喃或二苯并噻吩基团，所述二苯并呋喃或二苯并噻吩基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代；

[0018] Ar²在每次出现时相同或不同地是芳基基团、联芳基基团、三联芳基基团或四联芳基基团，其中在上述基团中每个单独的芳基基团具有6至10个芳族环原子且可被一个或多个基团R¹取代，或者是二苯并呋喃或二苯并噻吩基团，所述二苯并呋喃或二苯并噻吩基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代；

[0019] R在每次出现时相同或不同地是H,D,F,CN,芳基基团，联芳基基团，三联芳基基团或四联芳基基团，其中在上述基团中每个单独的芳基基团具有6至10个芳族环原子且可被一个或多个基团R¹取代，或者是咪唑基团，所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团R¹取代；

[0020] R¹在每次出现时相同或不同地是H,D,F,CN,具有1至20个C原子的直链烷基或烷氧基基团，或者具有3至20个C原子的支链或环状烷基或烷氧基基团，其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R²C=CR²、C≡C或O代替，且其中一个或多个H原子可被D或F代替，或者是具有6至10个C原子的芳基基团，所述芳基基团可被一个或多个基团R²取代，或者是二苯并呋喃或二苯并噻吩基团，所述二苯并呋喃或二苯并噻吩基团中的每个可被一个或多个基团R²取代，或者是咪唑基团，所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团R²取代，或者是具有6至10个芳族环原子的芳烷基基团，所述芳烷基基团可被一个或多个基团R²取代；此处两个相邻的取代基R¹与其所键合的原子一起也可彼此形成单环或多环的脂族环系；

[0021] R²在每次出现时相同或不同地是H,D,或具有1至20个C原子的脂族烃基团，或具有6至10个环原子的芳基基团；

[0022] n是1、2、3或4，优选是1、2或3。

[0023] 在本发明意义上的相邻取代基是键合至彼此直接连接的碳原子的取代基。相比之下，键合至不同芳基基团的取代基并不是本发明意义上的相邻取代基。

[0024] 如关于Ar²、R和R¹所定义的，具有6至10个芳族环原子的芳基基团是苯或萘，优选是苯。如关于Ar¹所定义的，所述芳族环系还优选绝对不含稠合的芳基基团。

[0025] 在本发明意义上的联芳基基团被认为是指两个彼此直接连接的芳基基团，例如联

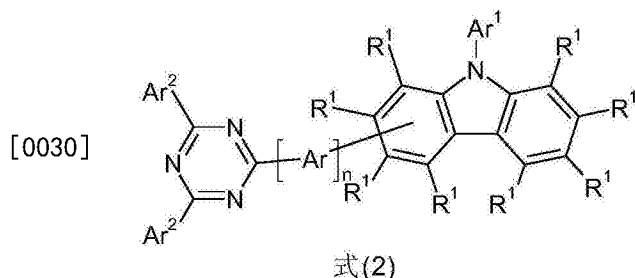
苯基。在本发明意义上的三联芳基基团被认为是指三个彼此直接连接的芳基基团,例如三联苯基。在本发明意义上的四联芳基基团被认为是指四个彼此直接连接的芳基基团,例如四联苯基。这四个芳基基团可以以直链或支链方式彼此连接。

[0026] 在本发明意义上的稠合芳基基团是如下的基团,其中两个或更多个芳族基团经由公共的边稠合、即缩合至彼此上,该公共的边例如是在萘中的。相比之下,例如,苊并不是本发明意义上的稠合芳基基团,因为苊中的两个芳族基团不具有公共的边。

[0027] 在本发明意义上的芳族环系在所述环系中含有6至24个C原子。在本发明意义上的芳族环系旨在被认为是指如下的体系,其不必仅含有芳基或杂芳基基团,而是其中多个芳基或杂芳基基团还可通过非芳族单元(优选小于非氢原子的10%)连接,所述非芳族单元例如是C原子。因此,例如,和其中两个或更多个芳基基团例如通过短链烷基基团连接的体系一样,诸如苊、9,9'-螺二苊、9,9'-二芳基苊等的体系也旨在被认为是在本发明意义上的芳族环系。此外,通过单键彼此连接的芳族环,例如联苯基、三联苯基或四联苯基,称为本发明意义上的芳族环系。

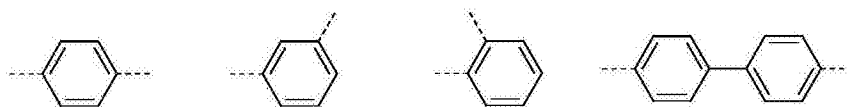
[0028] 为了本发明的目的,可含有1至20个C原子并且其中单独的H原子或CH₂基团还可被上述基团取代的脂族烃基团或烷基基团或烯基基团优选被认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。具有1至40个C原子的烷氧基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基和2,2,2-三氟乙氧基。通常,根据本发明的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷基基团可为直链、支链或环状的,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被上述基团代替;此外,一个或多个H原子也可被D或F代替。

[0029] 在本发明的一个优选实施方式中,每个环中最多一个基团X代表N,且其余的基团X在每次出现时相同或不同地代表CR¹。X特别优选在每次出现时相同或不同地代表CR¹。优选的式(1)化合物因此是下式(2)的化合物,



[0031] 其中所用的符号和标记具有上文给出的含义,且如果键合有基团Ar,则在该位置处不存在基团R¹。

[0032] 所述基团Ar可在咪唑的1位、2位、3位或4位处键合。在本发明的一个优选实施方式中,基团Ar在咪唑的1位、2位或3位处键合。因此优选的是下式(2a)、(2b)和(2c)的化合物,

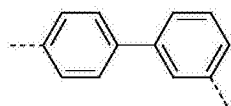


式(6)

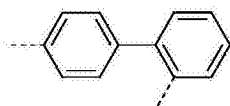
式(7)

式(8)

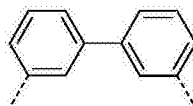
式(9)



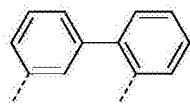
式(10)



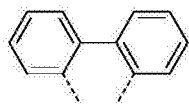
式(11)



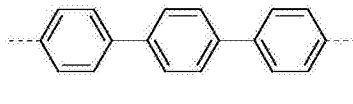
式(12)



式(13)

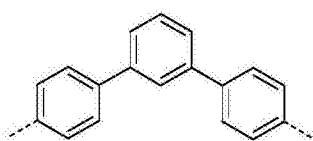


式(14)

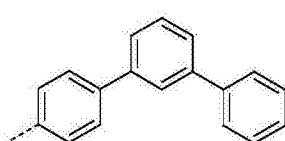


式(15)

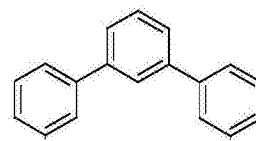
[0041]



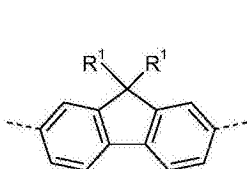
式(16)



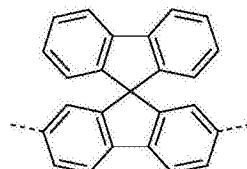
式(17)



式(18)



式(19)



式(20)

[0042] 其中虚线键在每种情况下指示这些基团的连接,这些基团中的每个也可被一个或多个基团R取代,并且R和R¹具有上文给出的含义。

[0043] 键合至Ar或键合至上述Ar的优选实施方式的基团R此处优选在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,苯基,联苯基,或三联苯基,其中在上述基团中的每个芳基基团可被一个或多个基团R¹取代,且R¹优选在每次出现时相同或不同地代表H或具有1至5个C原子的烷基基团,或者是咪唑基团,所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团R¹取代。R特别优选地选自H、苯基、联苯基或三联苯基,或经由碳原子连接的N-苯基咪唑基团。

[0044] 在本发明的另一个优选实施方式中,Ar¹选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,所述基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代。

[0045] 在本发明的又一个优选实施方式中,Ar²在每次出现时相同或不同地选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,所述基团中的每个可被一个或多个基团R¹取代。

[0046] 在本发明的又一个优选实施方式中,R¹在每次出现时相同或不同地选自H,F,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,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可被R²C=CR²代替,且其中一个或多个H原子可被F代替,或者是具有6至10个C原子的芳基基团,所述芳基基团可被一个或多个基团R²取代,或者是二苯并呋喃或二苯并噻吩基团,所述二苯并呋喃或二苯并噻吩基团中的每个可被一个或多个基团R²取代,或者是咪唑基团,所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团R²取代。

[0047] R¹特别优选在每次出现时相同或不同地选自H,具有1至5个C原子的直链烷基基团

或具有3至5个C原子的支链或环状烷基基团,或具有6至10个C原子的芳基基团,其可被一个或多个基团 R^2 取代。

[0048] 本发明的上述实施方式可根据需要彼此组合。上文提及为优选的实施方式特别优选地彼此组合。

[0049] 在本发明的一个优选实施方式中,下列因此适用于式(1)、(2)、(2a)、(2b)和(2c)化合物所用的符号和标记:

[0050] Ar在每次出现时相同或不同地代表上述式(3)、(4)或(5)的基团,其中 $n=1,2$ 或 3 ;或代表亚苄基或亚螺二苄基基团,所述亚苄基或亚螺二苄基基团可被一个或多个基团 R^1 取代,其中 $n=1$;

[0051] R在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,苯基,联苯基,或三联苯基,其中在上述基团中的每个芳基基团可被一个或多个基团 R^1 取代,且 R^1 优选在每次出现时相同或不同地代表H或具有1至5个C原子的烷基基团,或咪唑基团,所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0052] Ar^1 选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0053] Ar^2 在每次出现时相同或不同地选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0054] R^1 在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,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,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 代替,且其中一个或多个H原子可被F代替,或者是具有6至10个C原子的芳基基团,所述芳基基团可被一个或多个基团 R^2 取代,或者是二苯并咪唑或二苯并噻吩基团,所述二苯并咪唑或二苯并噻吩基团中的每个可被一个或多个基团 R^2 取代;或者是咪唑基团,所述咪唑基团经由碳原子连接且也可被一个或多个基团 R^2 取代。

[0055] 在本发明的一个特别优选的实施方式中,下列因此适用于式(1)、(2)、(2a)、(2b)和(2c)化合物所用的符号和标记:

[0056] $-(Ar)_n-$ 代表上文所示式(6)至(20)之一的基团;

[0057] R在每次出现时相同或不同地选自H、苯基、联苯基、三联苯基或经由碳原子连接的N-苯基咪唑基团;

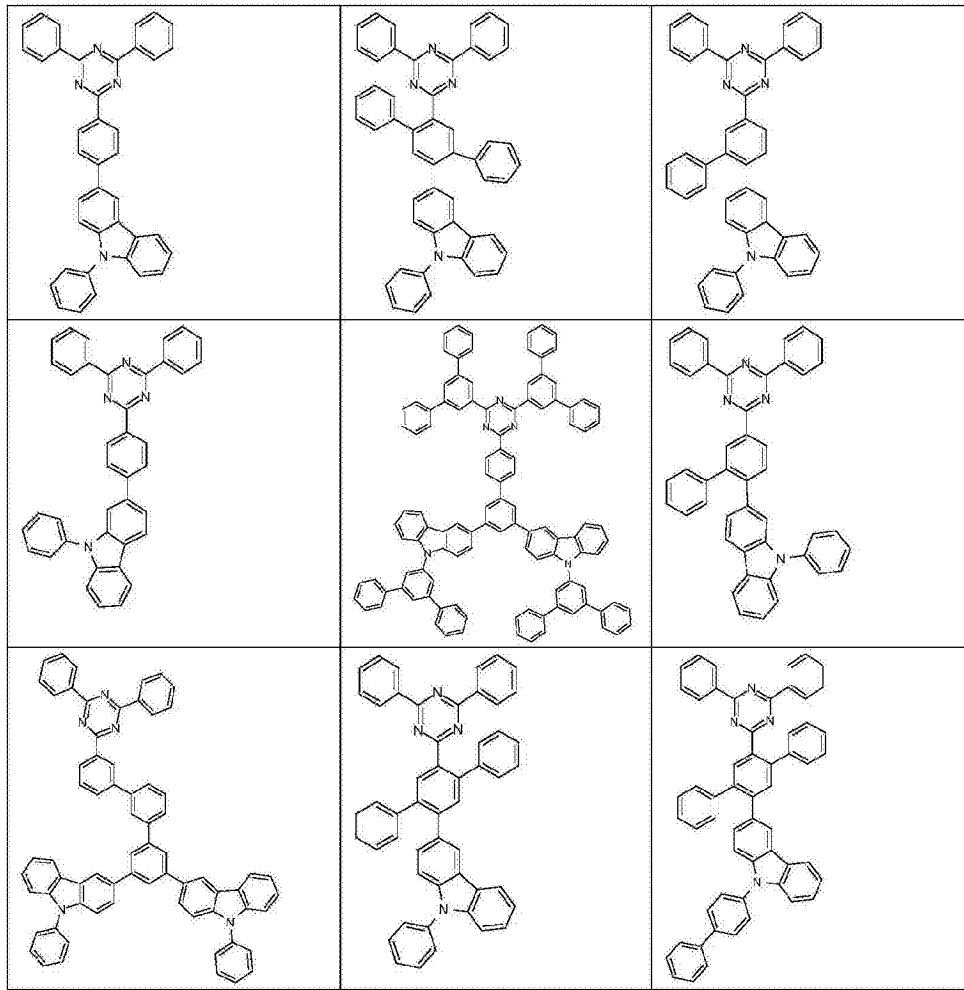
[0058] Ar^1 选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0059] Ar^2 在每次出现时相同或不同地选自苯基、联苯基、三联苯基或四联苯基,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^1 取代;

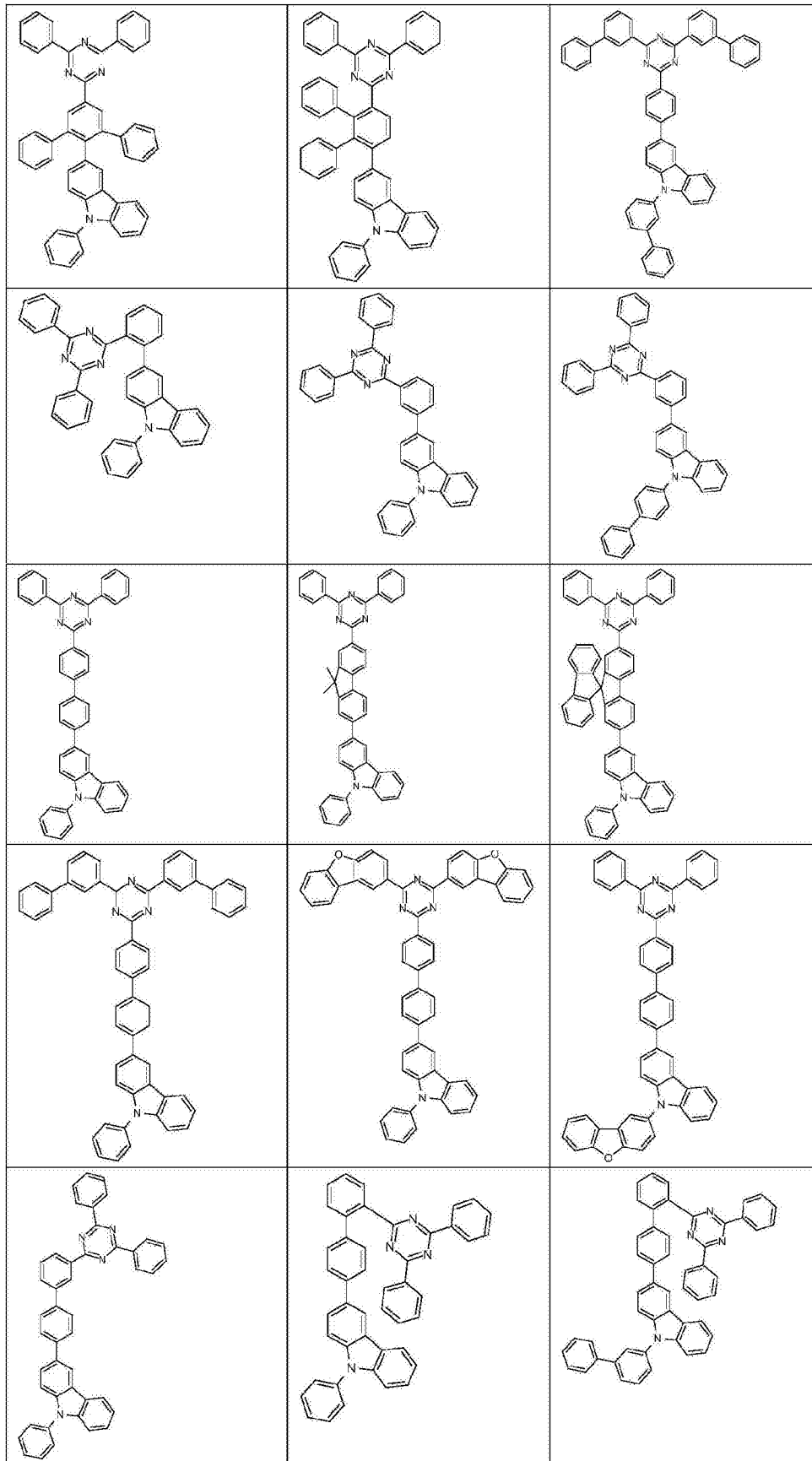
[0060] R^1 在每次出现时相同或不同地选自H,具有1至5个C原子的直链烷基基团或具有3至5个C原子的支链或环状烷基基团,或具有6至10个C原子的芳基基团,所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代。

[0061] 根据本发明的化合物的实例为下文所示的结构。

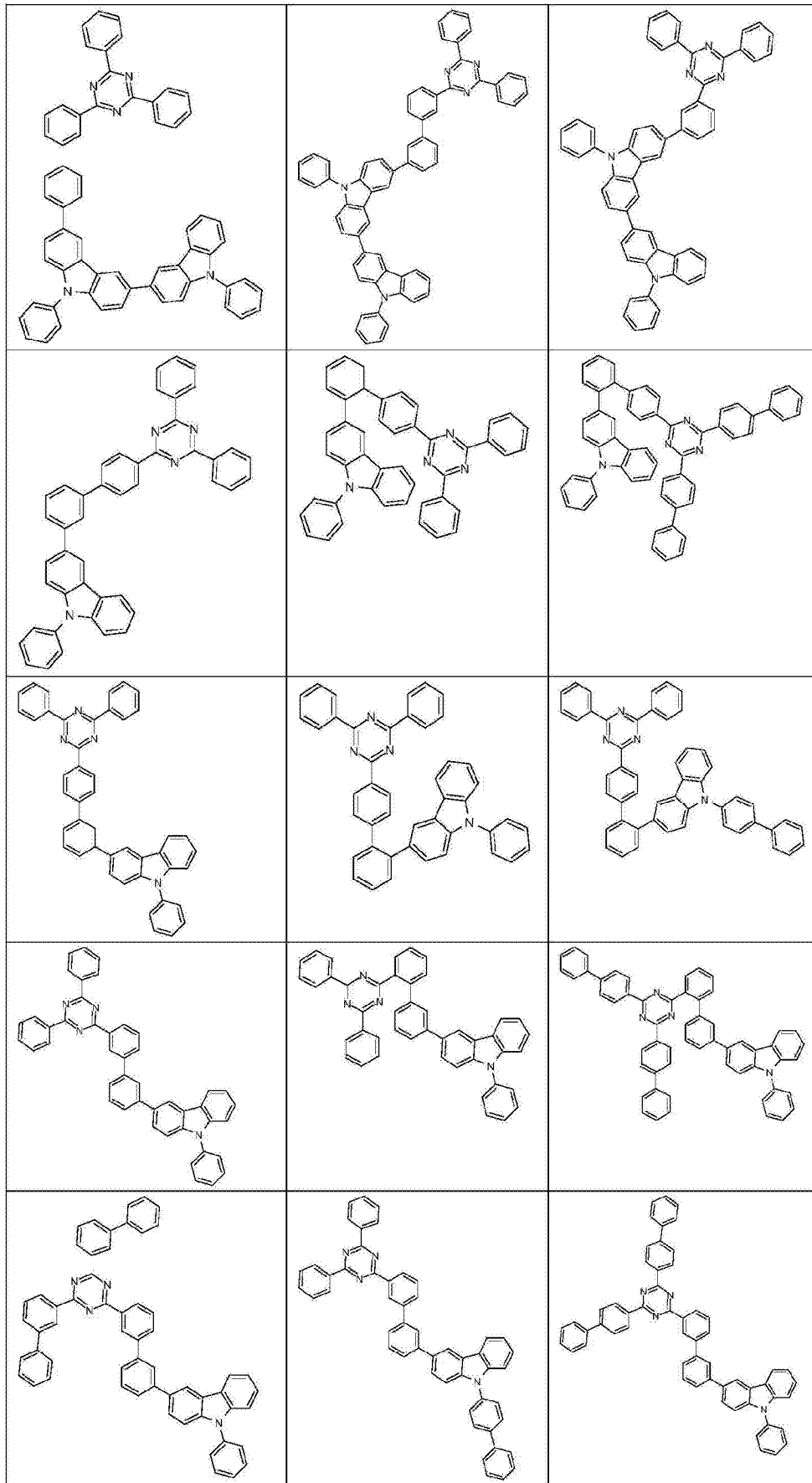
[0062]



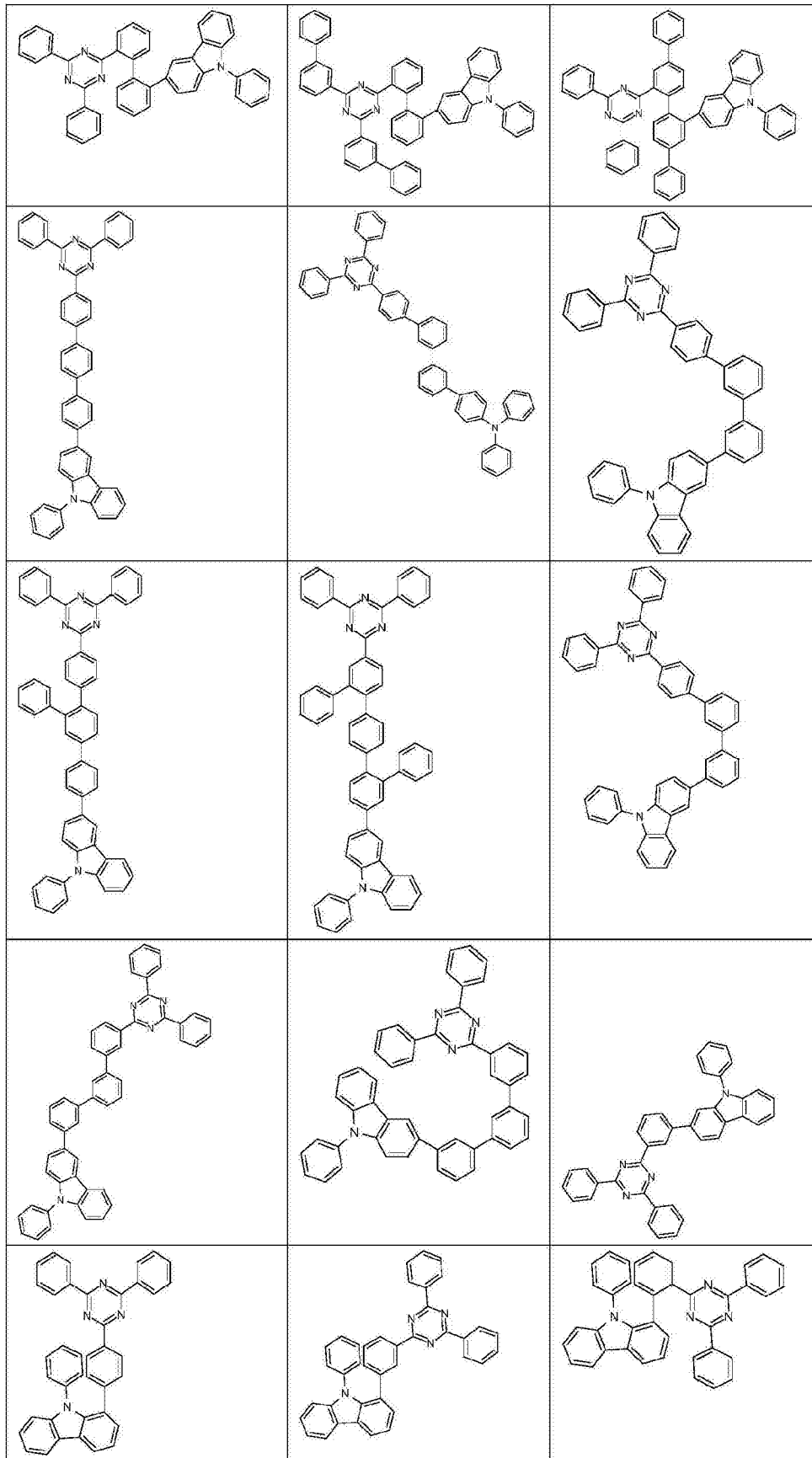
[0063]



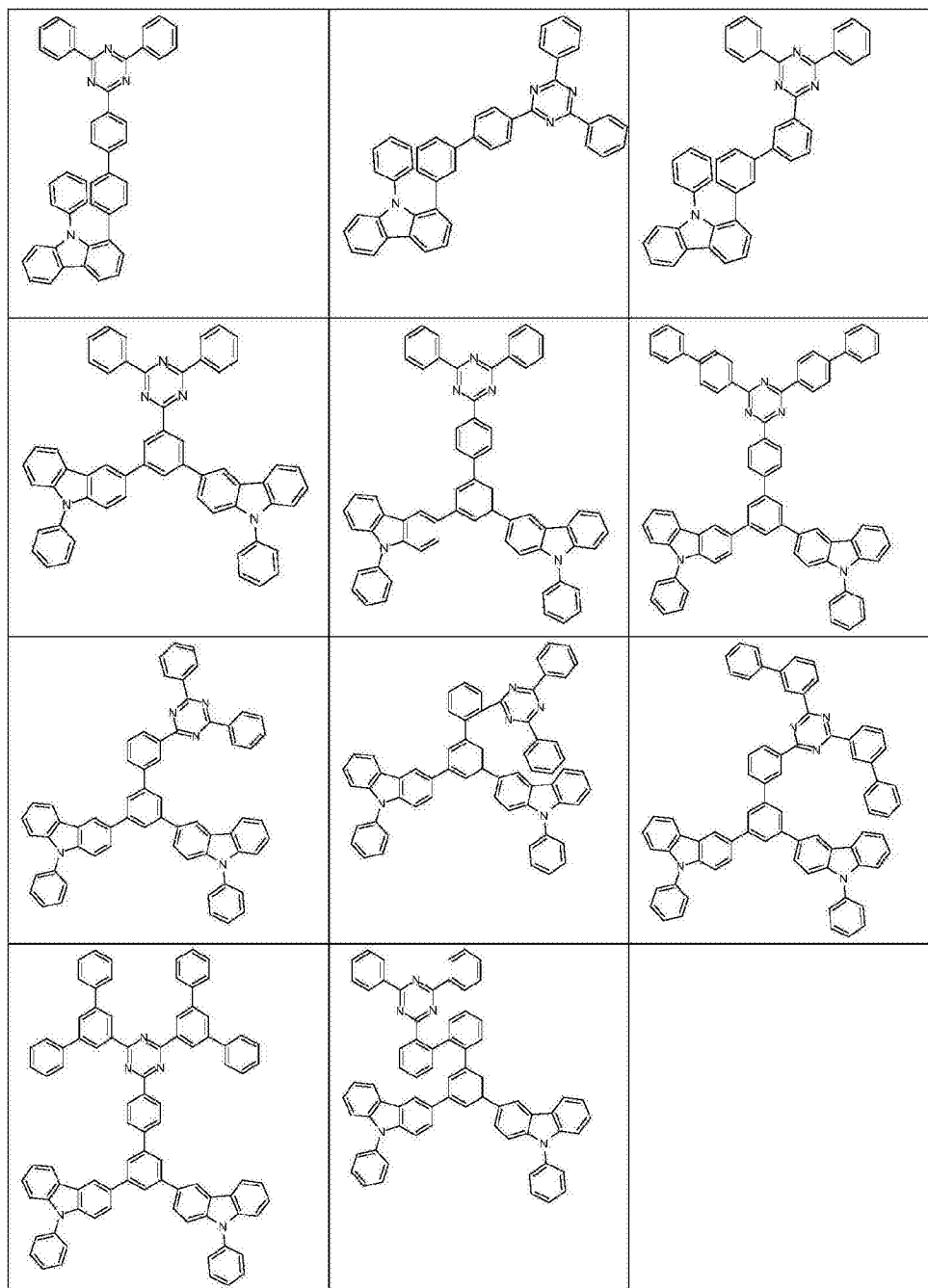
[0064]



[0065]

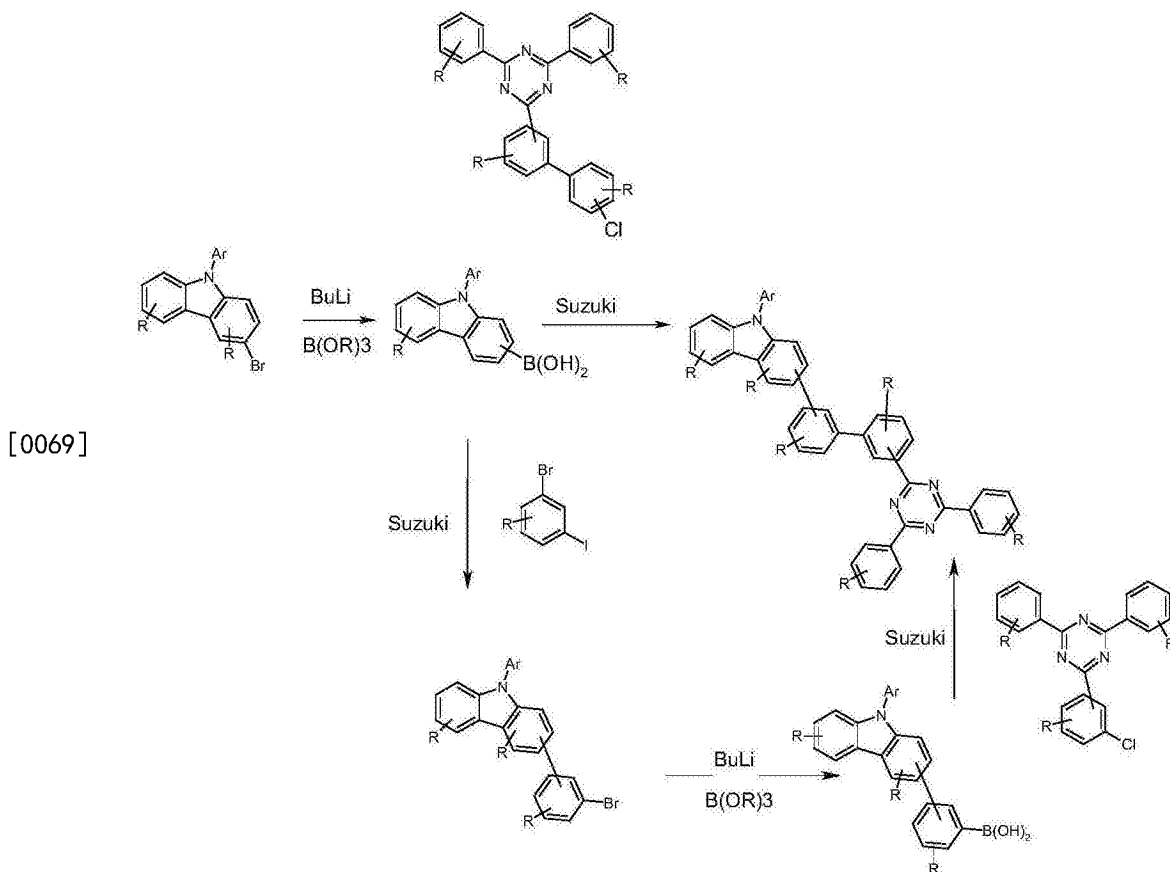


[0066]



[0067] 根据本发明的化合物可通过本领域普通技术人员已知的合成步骤,例如溴化、Suzuki(铃木)偶联、Ullmann(乌尔曼)偶联、Hartwig-Buchwald(哈特维希-布赫瓦尔德)偶联等,来进行制备。合适的合成方法以概括方式描绘于下列方案1中:

[0068] 方案1



[0070] 因此,本发明还涉及制备根据本发明的化合物的方法,其特征在于通过Suzuki偶联引入单元 $(Ar^2)_2$ 三嗪 $-(Ar)_n$ 。

[0071] 本发明还涉及如下的混合物,其包含至少一种根据本发明的化合物和至少一种另外的化合物。如果根据本发明的化合物被用作基质材料,则所述另外的化合物可例如是荧光或磷光掺杂剂,特别是磷光掺杂剂。下文结合有机电致发光器件示出合适的掺杂剂并且其对于根据本发明的混合物也是优选的。

[0072] 为了从溶液或从液相处理,例如通过旋涂或通过印刷工艺进行处理,根据本发明的化合物或混合物的溶液或制剂是必要的。可优选使用两种或更多种溶剂的混合物。合适并且优选的溶剂例如是甲苯,苯甲醚,邻二甲苯,间二甲苯或对二甲苯,苯甲酸甲酯,二甲基苯甲醚,均三甲基苯,萘满,邻二甲氧基苯,THF,甲基-THF,THP,氯苯,二噁烷,或这些溶剂的混合物。

[0073] 因此,本发明还涉及一种制剂,特别是溶液、悬浮液或微乳液,其包含至少一种根据本发明的化合物或混合物,和一种或多种溶剂特别是有机溶剂。其中可制备这种类型的溶液的方法是本领域普通技术人员所知的并且描述于例如WO 2002/072714、WO 2003/019694和其中所引用的文献中。

[0074] 根据本发明的化合物和混合物适用于电子器件中。此处电子器件被认为是指包含至少一个如下的层的器件,该层包含至少一种有机化合物。然而,此处的部件也可包含无机材料或完全由无机材料构造的层。

[0075] 因此,本发明还涉及根据本发明的化合物或混合物在电子器件中、特别是有机电致发光器件中的用途。

[0076] 另外,本发明还涉及包含至少一种上述根据本发明的化合物或混合物的电子器件。上文关于化合物所述的优选情况也适用于所述电子器件。

[0077] 所述电子器件优选选自有机电致发光器件(OLED、PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机染料敏化太阳能电池、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-laser)和“有机等离子体发射器件”(D.M.Koller等,Nature Photonics(自然光子学)2008,1-4),优选是有机电致发光器件(OLED、PLED),特别是磷光OLED。

[0078] 所述有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,其还可包含另外的层,例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和/或电荷产生层。同样可在两个发光层之间引入中间层,其例如具有激子阻挡功能。然而,应指出,这些层中的每个都不必须存在。此处有机电致发光器件可包含一个发光层或多个发光层。如果存在多个发光层,则这些发光层优选总共具有多个在380nm与750nm之间的发光峰值,导致总体上白色发光,即,将能够发荧光或发磷光的多种发光化合物用于所述发光层中。特别优选的是具有三个发光层的体系,其中所述三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构,例如参见WO 2005/011013)。这些可以是荧光或磷光发光层或者其中荧光和磷光发光层彼此组合的混杂体系。

[0079] 根据上文所指出实施方式的本发明化合物可以用于多种层中,这取决于确切结构。优选的是如下的有机电致发光器件,取决于确切的取代,所述有机电致发光器件包含式(1)的或根据优选实施方式的化合物作为荧光或磷光发光体、特别是磷光发光体的基质材料,和/或在电子传输层中和/或在电子阻挡或激子阻挡层中和/或在空穴传输层中包含式(1)的或根据优选实施方式的化合物。上文指出的优选实施方式也适用于所述材料在有机电子器件中的用途。

[0080] 在本发明的一个优选实施方式中,使用式(1)的或根据优选实施方式的化合物作为发光层中的荧光或磷光化合物、特别是磷光化合物的基质材料。此处所述有机电致发光器件可包含一个发光层或多个发光层,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质材料。

[0081] 如果使用式(1)的或根据优选实施方式的化合物作为发光层中的发光化合物的基质材料,则其优选与一种或多种磷光材料(三重态发光体)组合使用。在本发明意义上的磷光被认为是指从自旋多重度 >1 的激发态、特别是从激发三重态的发光。为了本申请的目的,所有发光的过渡金属络合物和发光的镧系元素络合物,特别是所有的铽、铂和铜络合物,都被认为是磷光化合物。

[0082] 以包含发光体和基质材料的整个混合物计,所述包含式(1)的或根据优选实施方式的化合物和发光化合物的混合物,包含99体积%至1体积%、优选98体积%至10体积%、特别优选97体积%至60体积%、特别是95体积%至80体积%的式(1)的或根据优选实施方式的化合物。相应地,以包含发光体和基质材料的整个混合物计,所述混合物包含1体积%至99体积%、优选2体积%至90体积%、特别优选3体积%至40体积%、特别是5体积%至20体积%的发光体。

[0083] 本发明的另一个优选实施方式是,式(1)的或根据优选实施方式的化合物与另外

的基质材料组合用作磷光发光体的基质材料。可与式(1)的或根据优选实施方式的化合物组合使用的特别合适的基质材料是芳族酮,芳族氧化磷或芳族亚砷或砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680中的,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或WO 2008/086851中所公开的咪唑衍生物,咪唑并咪唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746中的,茚并咪唑衍生物,例如根据WO 2010/136109和WO 2011/000455中的,氮杂咪唑衍生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160中的,双极性基质材料,例如根据WO 2007/137725中的,硅烷,例如根据WO 005/111172中的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052中的,三嗪衍生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746中的,锌络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578中的,二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054729中的,二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据WO 2010/054730中的,桥联咪唑衍生物,例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877或根据未公布申请EP 11003232.3中的,苯并菲衍生物,例如根据WO 2012/048781中的,或内酰胺,例如根据WO 2011/116865或WO 2011/137951中的。与实际发光体相比发射较短波长的另外的磷光发光体可同样存在于该混合物中作为共主体。

[0084] 合适的磷光化合物(=三重态发光体)特别是如下的化合物,其在适当激发时发光、优选在可见区发光,并且另外含有至少一种原子序数大于20、优选大于38且小于84、特别优选大于56且小于80的原子,特别是具有这种原子序数的金属。使用的磷光发光体优选是含有铜、钼、钨、铼、钽、钷、铈、镱、钡、铂、银、金或铟的化合物,特别是含有铱或铂的化合物。为了本发明的目的,所有发光的含有上述金属的化合物都被认为是磷光化合物。

[0085] 申请WO 00/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373、US 2005/0258742、WO 2009/146770、WO 2010/015307、WO 2010/031485、WO 2010/054731、WO 2010/054728、WO 2010/086089、WO 2010/099852、WO 2010/102709、WO 2011/032626、WO 2011/066898、WO 2011/157339或WO 2012/007086公开了上述发光体的实例。通常,根据现有技术用于磷光OLED的和有机电致发光领域的普通技术人员所知的所有磷光络合物都是合适的,并且本领域普通技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下使用其它磷光络合物。

[0086] 在本发明的另一个实施方式中,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,即,发光层与空穴注入层或阳极直接相邻,和/或发光层与电子传输层或电子注入层或阴极直接相邻,如在例如WO 2005/053051中所述的。此外可使用与发光层中的金属络合物相同或相似的金属络合物作为与该发光层直接相邻的空穴传输或空穴注入材料,如在例如WO 2009/030981中所述的。

[0087] 此外可将根据本发明的化合物用于空穴传输层中或者空穴注入层中或者激子或电子阻挡层中。

[0088] 在根据本发明的有机电致发光器件的其它层中,可使用如根据现有技术所通常使用的所有材料。本领域普通技术人员因此将能够在不付出创造性劳动的情况下,与式(1)的或根据优选实施方式的化合物组合使用已知用于有机电致发光器件的所有材料。

[0089] 此外优选如下的有机电致发光器件,其特征在于通过升华方法涂布一个或多个

层,其中在真空升华单元中在小于 10^{-5} 毫巴、优选小于 10^{-6} 毫巴的初始压力下气相沉积所述材料。然而,初始压力也可甚至更低或更高,例如小于 10^{-7} 毫巴。

[0090] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂布一个或多个层,其中在 10^{-5} 毫巴至1巴的压力下施加所述材料。这种方法的特别例子是OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷嘴直接施加并且因此是结构化的(例如M.S.Arnold等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2008,92,053301)。

[0091] 此外优选如下的有机电致发光器件,其特征在于从溶液中例如通过旋涂,或借助于任何希望的印刷方法例如喷墨印刷、LITI(光引发热成像,热转印)、丝网印刷、柔性版印刷、平版印刷或喷嘴印刷,来产生一个或多个层。对于这种目的,例如通过合适取代而获得的可溶性化合物是必要的。

[0092] 混杂式方法同样可行,其中例如从溶液施加一个或多个层并且通过气相沉积施加一个或多个其它层。因此,例如可从溶液施加发光层并且通过气相沉积施加电子传输层。

[0093] 这些方法一般是本领域普通技术人员已知的,并且本领域普通技术人员能够在不付出创造性劳动的情况下将其应用于包含本发明化合物的有机电致发光器件。

[0094] 在用于有机电致发光器件中时,根据本发明的化合物相对于现有技术具有一种或多种如下令人惊讶的优点:

[0095] 1.与根据现有技术的体系相比,相应器件的功率效率增加。

[0096] 2.与根据现有技术的体系相比,相应器件的稳定性增加,这是明显的,特别是根据更长的寿命得出。

[0097] 3.根据本发明的有机电致发光器件具有降低的工作电压。

[0098] 4.根据本发明的化合物容易通过合成并以高收率获得。

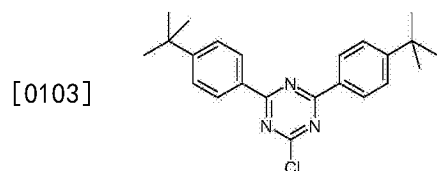
[0099] 5.根据本发明的化合物具有非常好的热稳定性,并因此具有高的升华稳定性。

[0100] 此时通过下列实施例更详细地解释本发明,但不希望因此限制本发明。

实施例

[0101] 除非另外说明,否则在保护性气体气氛下在干燥溶剂中进行下列合成。溶剂和试剂可以例如购自Sigma-ALDRICH或ABCR。对于每种从文献获知的化合物,还给出了的相应CAS编号。

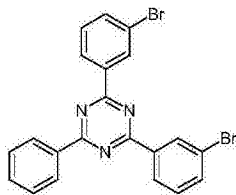
[0102] 实施例1:2,4-双-(4-叔丁基苯基)-6-氯-1,3,5-三嗪



[0104] 首先将5.7g镁(234.6mmol)引入至500ml四颈烧瓶中,并且缓慢地滴加50g溴-4-叔丁基苯基(234.6mmol)于200ml THF中的溶液。将反应混合物在沸腾下加热1.5小时并且随后冷却至室温。首先将含氯化氰(18.8g,102mmol)的200ml THF引入第二烧瓶中并冷却至0℃。在这个温度下滴加冷却的格氏(Grignard)试剂,并且在室温下搅拌混合物12小时。此后,将150ml HCl加入反应混合物中,并且用二氯甲烷萃取水相三次。将合并的有机相用水洗涤,经Na₂SO₄干燥并蒸发。使残余物从乙醇中重结晶。收率为31g(81.6mmol,80%)。

[0105] 实施例2:2,4-双(3-溴苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪

[0106]



[0107] 首先在保护性气体气氛下将49ml(392mmol)苯甲酰氯、52.3g(392mmol)AlCl₃和8.5ml亚硫酸氯引入500ml 1,2-二氯苯中。在室温下经由滴液漏斗将溶解于300ml 1,2-二氯苯中的150g(824mmol)3-溴苯甲腈滴加至这种溶液中,随后将混合物在100℃下搅拌1小时,然后在40℃下搅拌18小时。此后,将1.5l甲醇加入反应混合物中,并且分离残余物。通过与热甲醇一起搅拌来洗涤残余物,得到59g(126mmol)(32%)的产物。

[0108] 实施例3:2,4-双联苯-3-基-6-氯-1,3,5-三嗪

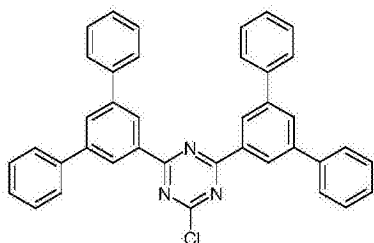
[0109]



[0110] 首先将5.2g镁(0.215mol)引入500ml四颈烧瓶中,并且缓慢地滴加50g溴联苯(214mmol)于200ml THF中的溶液。将反应混合物在沸腾下加热1.5小时并且随后冷却至室温。首先将含氯化氰(17.2g,93mmol)的150ml THF引入第二烧瓶中并冷却至0℃。然后在这个温度下滴加冷却的格氏试剂,并且在室温下搅拌混合物12小时。此后,将150ml HCl加入反应混合物中,并且用二氯甲烷萃取水相三次。将合并的有机相用水洗涤,经Na₂SO₄干燥并蒸发。使残余物从EtOH中重结晶。收率为32.8g(78mmol,84%)。

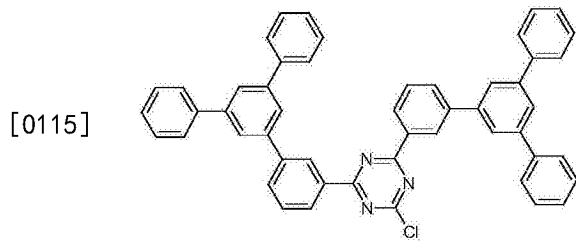
[0111] 实施例4:2-氯-4,6-双[1,1';3',1'']三联苯-5'-基-1,3,5-三嗪

[0112]



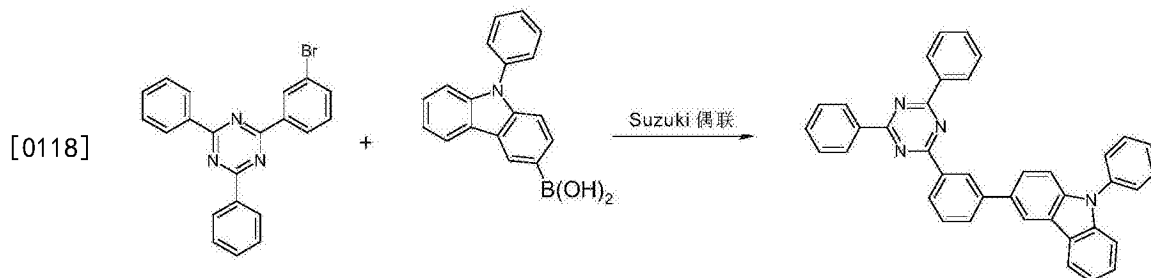
[0113] 首先将3.93g镁(162mmol)引入500ml四颈烧瓶中,并且缓慢地滴加50g 5'-溴[1,1';3',1'']三联苯(162mmol)于150ml THF中的溶液。将反应混合物在沸腾下加热1.5小时并且随后冷却至室温。首先将含氯化氰(13g,70mmol)的150ml THF引入第二烧瓶中并冷却至0℃。然后在这个温度下滴加冷却的格氏试剂,并且在室温下搅拌混合物12小时。此后,将150ml HCl加入反应混合物中,并且用二氯甲烷萃取水相三次。将合并的有机相用水洗涤,经Na₂SO₄干燥并蒸发。使残余物从EtOH中重结晶。收率为27.8g(49mmol,70%)。

[0114] 实施例5:2-氯-4,6-双(3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯-1-基)-1,3,5-三嗪



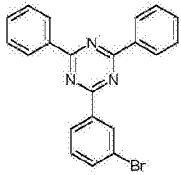
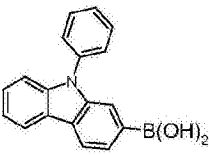
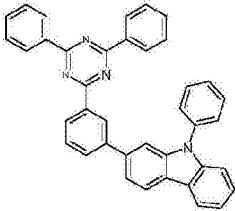
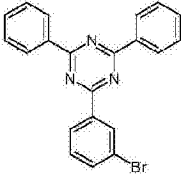
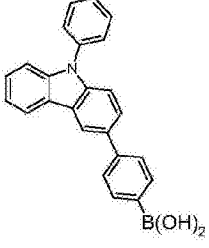
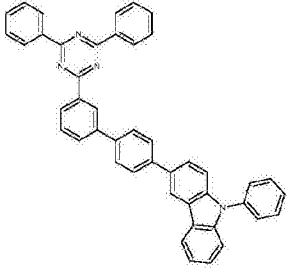
[0116] 首先将2.0g镁(81mmol)引入500ml四颈烧瓶中,并且缓慢地滴加31.2g 5'-(3-溴苯基)[1,1';3',1'']三联苯(81mmol)于100ml THF中的溶液。将反应混合物在沸腾下加热1.5小时并且随后冷却至室温。首先将含氯化氰(6.4g,35mmol)的50ml THF引入第二烧瓶中并冷却至0℃。在这个温度下滴加冷却的格氏试剂,并且在室温下搅拌混合物12小时。此后,将150ml HCl加入反应混合物中,用二氯甲烷萃取水相三次。将合并的有机相用水洗涤,经Na₂SO₄干燥并蒸发。使残余物从甲苯中重结晶。收率为6.8g(9.4mmol,28%)。

[0117] 实施例6:3-[3-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基]-9-苯基-9H-咪唑

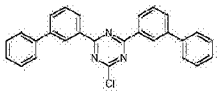
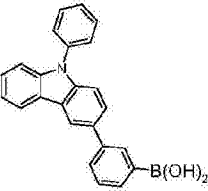
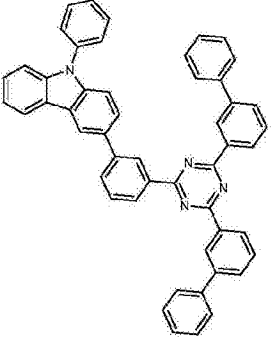
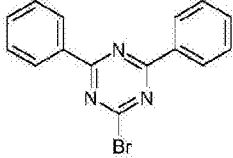
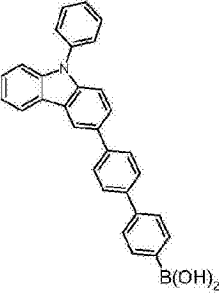
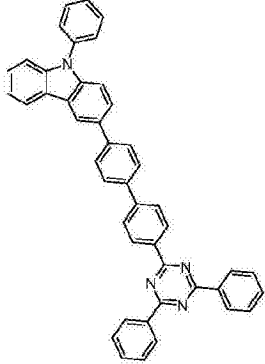
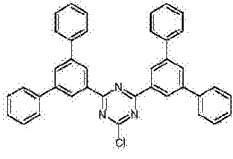
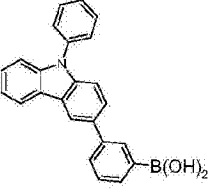
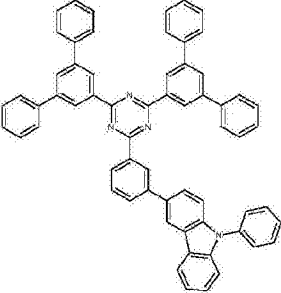
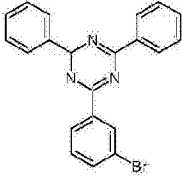
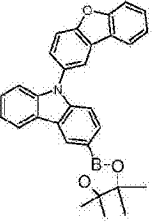
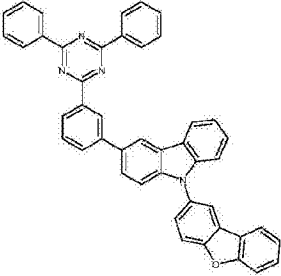
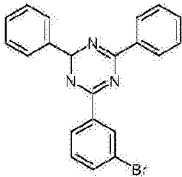
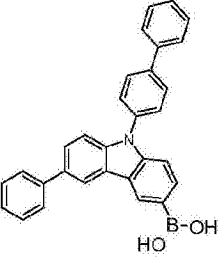
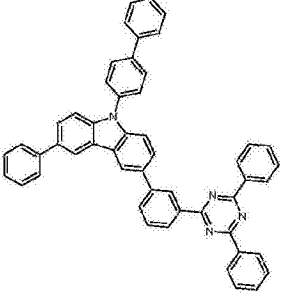


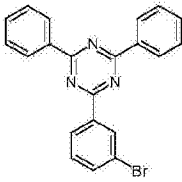
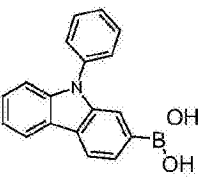
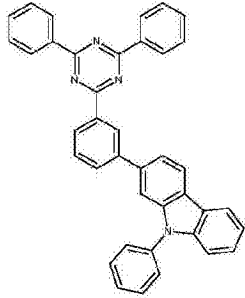
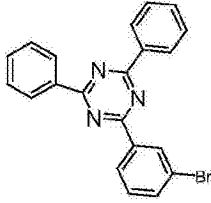
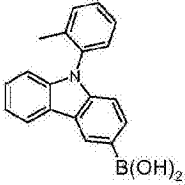
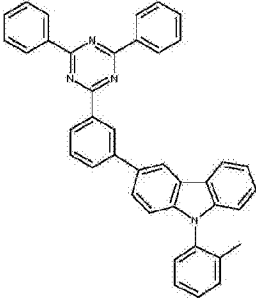
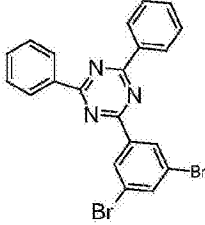
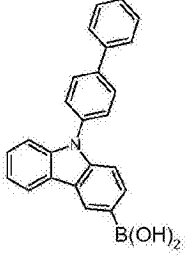
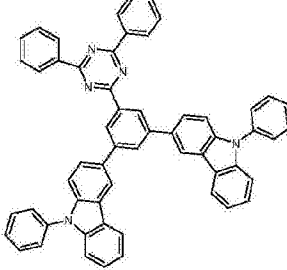
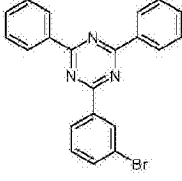
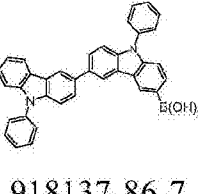
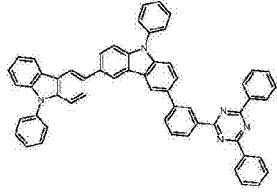
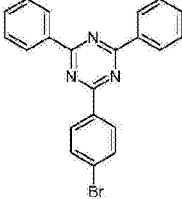
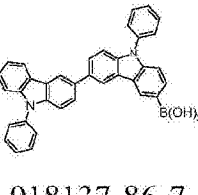
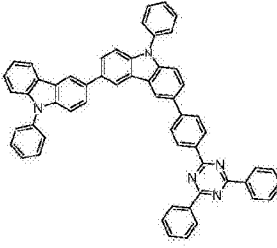
[0119] 将28.2g(110.0mmol)的(9-苯基-9H-咪唑-3-基)硼酸、42.6g(110.0mmol)的2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪和44.6g(210.0mmol)的磷酸三钾悬浮于500ml甲苯、500ml二噁烷和500ml水中。将913mg(3.0mmol)的三邻甲苯基膦和112mg(0.5mmol)的乙酸钯(II)相继加入这种悬浮液中,并且将反应混合物在回流下加热16小时。冷却后,分离出有机相,经由硅胶过滤,用200ml水洗涤三次并且随后蒸发至干。使残余物从甲苯中和从二氯甲烷/异丙醇中重结晶并且最后在高真空($p=5 \times 10^{-7}$ 毫巴)中升华。纯度为99.9%(HPLC)。收率为52g(94mmol),对应于理论值的86%。

[0120] 类似地获得下列化合物:

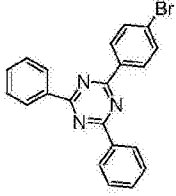
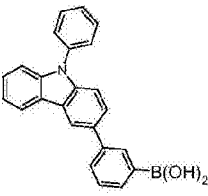
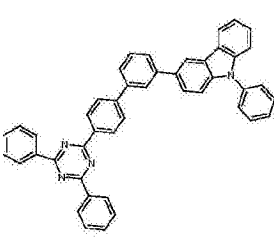
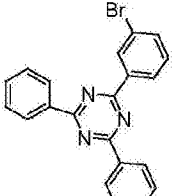
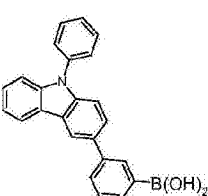
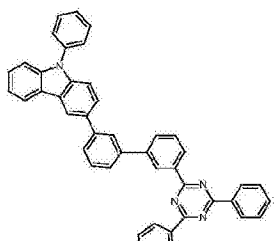

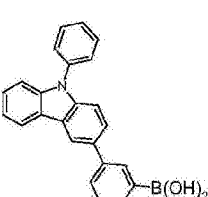
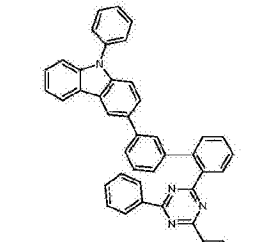
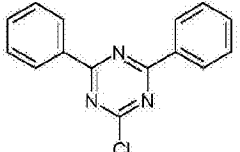
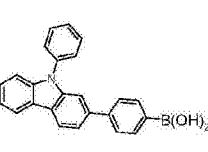
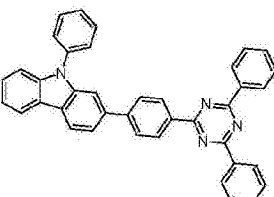
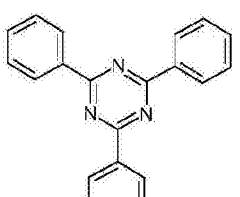
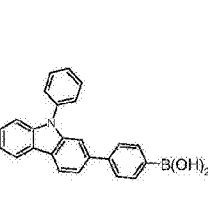
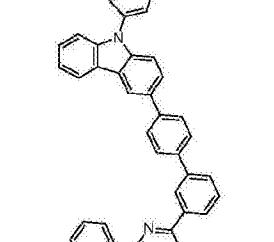
	原料 1	原料 2	产物	收率
6a	 864377-31-1	 1001911-63-2		79%
6b	 864377-31-1	 40963-55-6		81%

[0121]

6c		 854952-60-6		83%
6d	 80984-72-8	 1267247-78-8		77%
[0122] 6e		 854952-60-6		88%
6f	 864377-31-1	 1338488-91-7		76%
6g	 864377-31-1	 1316311-18-8		73%

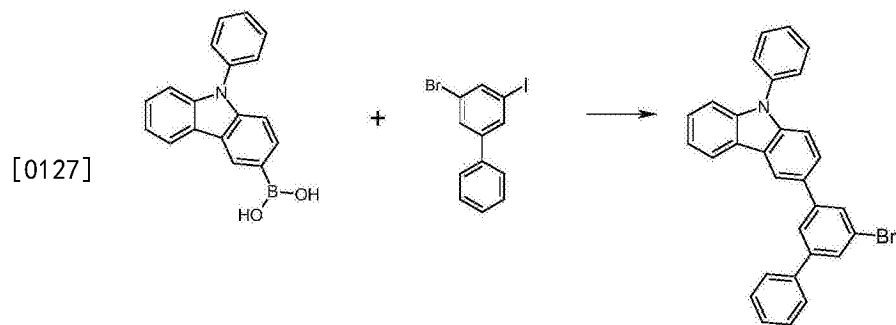
6h	 864377-31-1	 1001911-63-2	 864377-31-1	88%
6i	 864377-31-1	 1133057-95-0	 864377-31-1	76%
[0123] 6j	 1073062-59-5	 1028648-22-7	 1073062-59-5	72%
6k	 864377-31-1	 918137-86-7	 918137-86-7	89%
6l	 23449-08-3	 918137-86-7	 918137-86-7	77%

[0124]

6m	 23449-08-3	 854952-60-6	 85%
6n	 64377-31-1	 854952-60-6	 76%
6o	 77989-15-2	 854952-60-6	 68%
6p	 80984-79-8	 1365118-40-6	 78%
6q	 64377-31-1	 1365118-40-6	 69%

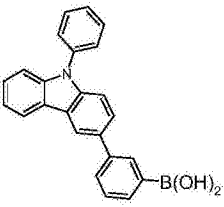
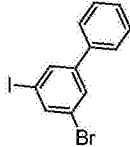
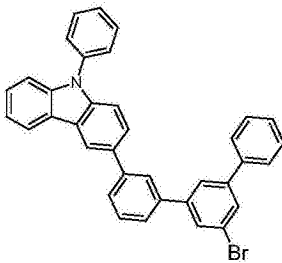
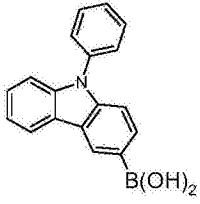
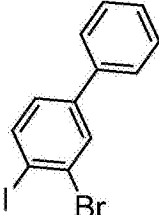
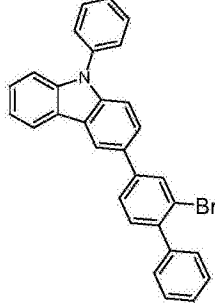
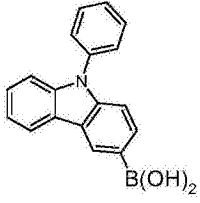
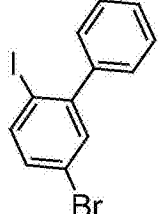
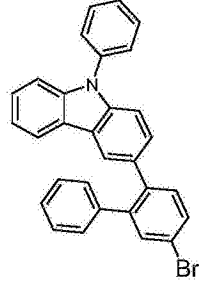
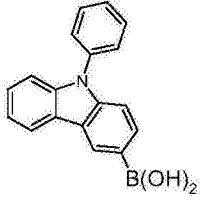

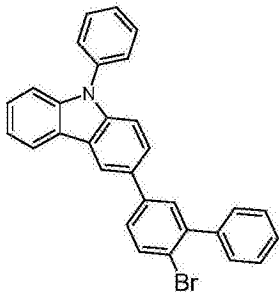
6r				84%
6s				80%
[0125] 6t				79%
6u				69%

[0126] 实施例7:3-(5-溴联苯-3-基)-9-苯基-9H-咪唑

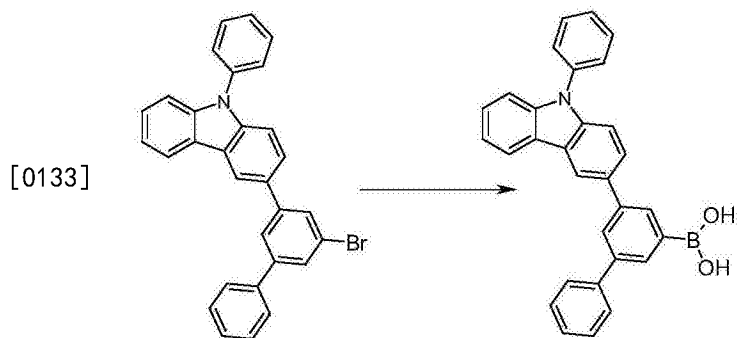


[0128] 将15.5g(43.3mmol)3-溴-5-碘联苯和13.7g(48mmol)(9-苯基-9H-咔唑-3-基)硼酸溶解于80ml甲苯中并脱气。加入281ml脱气的2M K_2CO_3 溶液和2.5g(2.2mmol) $Pd(OAc)_2$ 。随后在80℃下在保护性气体气氛下将反应混合物搅拌48小时。将冷却的溶液用甲苯稀释,用水洗涤多次,干燥并蒸发。通过在硅胶上利用甲苯/庚烷(1:2)进行柱色谱法来纯化产物。纯度为98%。收率:17.6g(37mmol,理论值的78%)。

[0129] 类似地获得下列化合物:

	原料 1	原料 2	产物	收率
	 854952-60-6	 136649-44-0		70%
[0130]	 854952-58-2	 900806-53-3		69%
	 854952-58-2	 4510-78-5		68%
[0131]	 854952-58-2	 1226452-23-8		83%

[0132] 实施例8:3-(5-二羟硼基联苯-3-基)-9-苯基-9H-咔唑

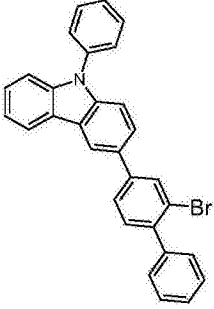
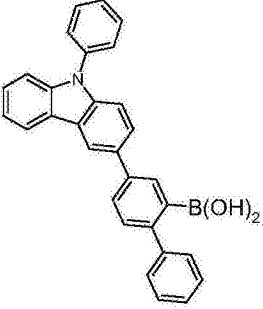
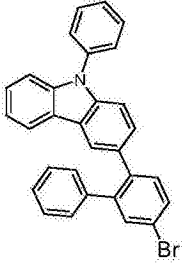
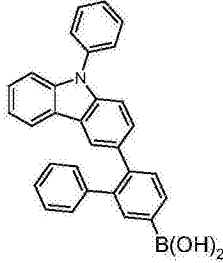
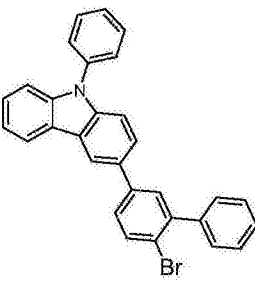
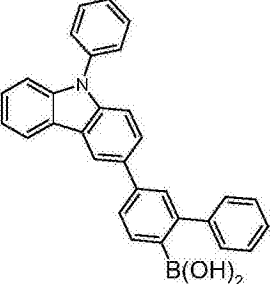
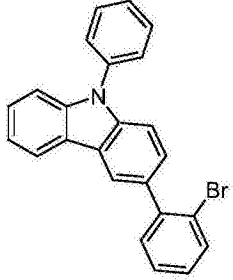
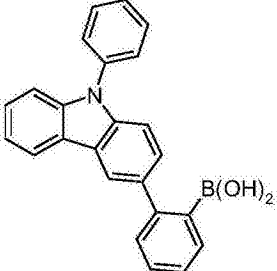
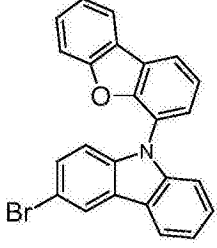
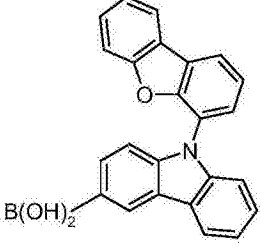


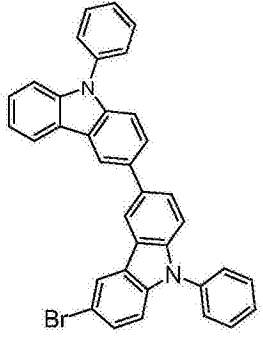
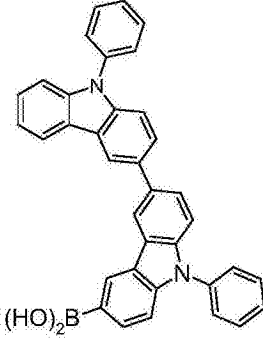
[0134] 将110ml(276mmol)正丁基锂(2.5M,己烷中)滴加至128g(270mmol)3-(5-溴联苯-3-基)-9-苯基-9-H-咔唑于1500ml乙醚中的被冷却至-78℃的溶液中。将反应混合物在-78℃下搅拌30分钟。使混合物达到室温,再次冷却至-78℃,并且然后快速加入40ml(351mmol)硼酸三甲酯于50ml乙醚中的混合物。升温至-10℃后,使用135ml的2N盐酸使混合物水解。分离出有机相,用水洗涤,经硫酸钠干燥并蒸发至干。将残余物溶于300ml正庚烷中,抽吸过滤出无色固体,用正庚烷洗涤并在真空中干燥。收率:112g(256mmol),理论值的95%。

[0135] 类似地获得下列化合物:

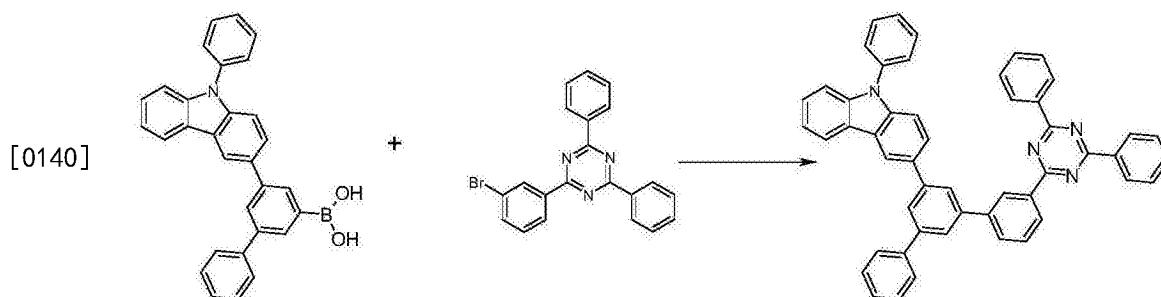
	原料 1	产物	收率
[0136] 8a			64%

[0137]

8b			60%
8c			63%
8d			69%
8e	 1190100-35-6		59%
8f	 1345970-20-8		83%

[0138]	8g			73%
--------	----	---	--	-----

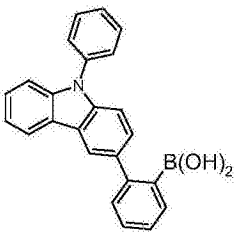
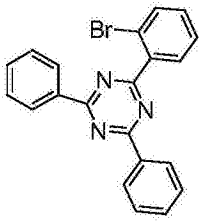
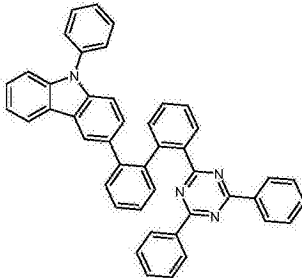
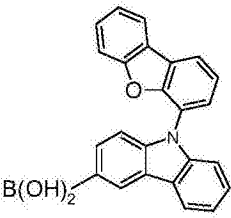
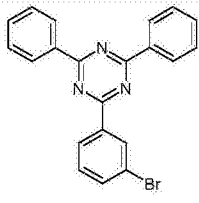
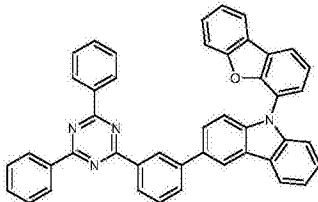
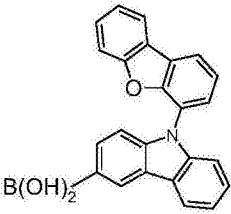
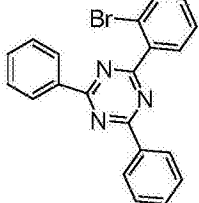
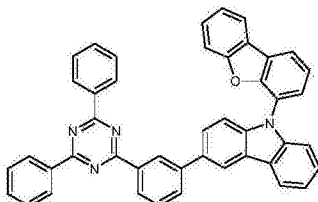
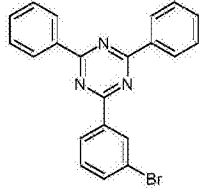
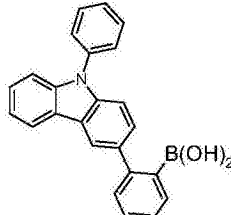
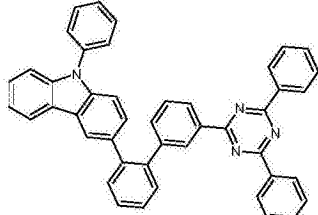
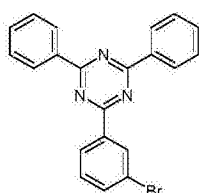
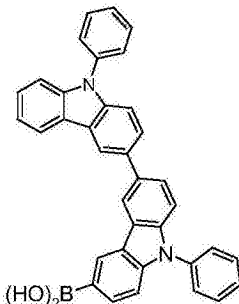
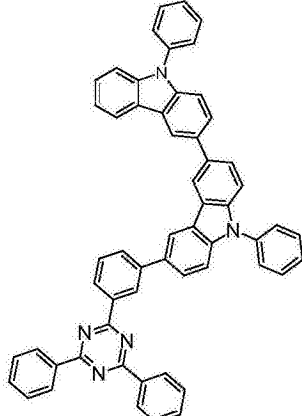
[0139] 实施例9:3-[3''-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)[1,1';3',1'']三联苯-5'-基]-9-苯基-9H-咔唑



[0141] 将2.47g(8.1mmol)四(三苯基膦基)钯(0)加入15.5g(40mmol)2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、17.5g(40mmol)3-(5-二羟硼基联苯-3-基)-9-苯基-9H-咔唑和63.9g(127mmol)Na₂CO₃于500ml DMF中的剧烈搅拌的悬浮液中,并且随后将混合物在回流下加热16小时。冷却后,抽吸过滤出已沉淀出的固体,用50ml甲苯洗涤三次,用50ml乙醇:水(1:1, v:v)洗涤三次并用100ml乙醇洗涤三次,并且从DMF(约15ml/g)中重结晶三次,最后在高真空($p=5 \times 10^{-7}$ 毫巴)中升华。收率:27g(38mmol),理论值的85.0%;纯度99.9%(HPLC)。

[0142] 类似地获得下列化合物:

[0144]

9e		 77989-15-2		82%
9f		 864377-31-1		80%
9g		 77989-15-2		64%
9h	 864377-31-1			73%
9i	 864377-31-1			71%

[0145] 实施例:制造OLED

[0146] 通过根据WO 04/058911的一般方法制造根据本发明的OLED和根据现有技术的OLED,针对此处所述情形(层厚度改变、材料)对所述方法进行调整。

[0147] 各种OLED的数据呈现于下列实施例V1至E17中(参见表1和表2)。用20nm PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯),作为CLEVIOS™ VP AI 4083购自德国Heraeus Precious Metals GmbH(贺利氏贵金属股份有限公司),通过旋涂从水溶液施加)涂布厚度为50nm的已涂布有结构化ITO(氧化铟锡)的玻璃板以改进处理。这些涂布玻璃板形成向其施加OLED的基底。所述OLED大体上具有下列层结构:基底/空穴传输层(HTL)/中间层(IL)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/任意的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/任意的电子注入层(EIL)和最后的阴极。所述阴极由厚度为100nm的铝阴极形成。所述OLED的确切结构示于表1中。制造OLED所需的材料示于表3中。此外,此处诸如“6a”的标号涉及在上述实施例6a中所提及的材料。这也类似地适用于所有其它的根据本发明的化合物。

[0148] 在真空室中通过热气相沉积来施加所有的材料。此处的发光层总是由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)组成,所述的一种基质材料或多种基质材料以特定体积比例通过共蒸发与所述发光掺杂剂混合。此处例如H1:VCbz1:TEG1(55%:35%:10%)的表述是指,在所述层中材料H1以55%的体积比例存在,在所述层中VCbz1以35%的比例存在和在所述层中TEG1以10%的比例存在。类似地,所述电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。

[0149] 通过标准方法表征所述OLED。为此目的,确定电致发光谱,电流效率(以cd/A计量),功率效率(以lm/W计量),和外部量子效率(EQE,以百分比计量),其作为发光密度的函数从呈现郎伯发射特征的电流/电压/发光密度特征线(IUL特征线)进行计算,并确定寿命。在1000cd/m²的发光密度下测定电致发光谱,并且自其计算CIE 1931x和y颜色坐标。表2中的表述U1000表示1000cd/m²的发光密度所需的电压。CE1000和PE1000表示在1000cd/m²下达到的电流和功率效率。最后,EQE1000表示在1000cd/m²的工作发光密度下的外部量子效率。寿命LT被定义为在恒定电流下工作时发光密度从初始发光密度L0降至特定比例L1后的时间。表X2中的表述L0=10000cd/m²和L1=80%是指,LT栏中所示的寿命对应于初始发光密度从10000cd/m²降至8000cd/m²后的时间。

[0150] 各种OLED的数据总结于表2中。实施例V1-V6是包含根据现有技术的材料的OLED,实施例E1-E17示出包含根据本发明的材料的OLED的数据。

[0151] 下文更详细地解释一些实施例以示例根据本发明的化合物的优点。然而,应指出,这仅表示表2中所示数据的选集。如从表格中所可以看到的,在使用未进行较详细描述根据本发明的化合物时,也实现相比于现有技术的改进,在一些情况下是在所有参数方面实现改进,而在一些情况下只观察到效率或电压或寿命的改进。然而,即使所述参数之一的改进也代表着重大的进展,因为不同的应用需要在不同参数方面的优化。

[0152] 将本发明的化合物用作磷光OLED中的基质材料

[0153] 与发绿光的掺杂剂TEG1组合,根据本发明的材料相比于现有技术显示出显著的改进。获得提高了高达15%的功率效率(实施例V1和E3)和改进了40%的寿命(实施例V2和E3)。

[0154] 如果两种材料以与掺杂剂TEG1的混合物的形式用于EML中,则与使用H2与VCbz1的情况相比,在根据本发明的材料6n与VCbz1组合的情况下获得提高了约30%的寿命和提高了约20%的功率效率(实施例V4和E10)。

[0155] 在使用发红光的掺杂剂TER1时也获得类似地好的改进(实施例V6和E17)。

[0156] 在用作磷光OLED中的基质材料时,根据本发明的材料因此产生相比于现有技术的显著改进。

[0157] 将根据本发明的化合物用作电子传输材料

[0158] 在使用根据本发明的化合物6n作为电子传输材料时,与根据现有技术的物质H3相比,获得了显著更低的电压和更好的效率(实施例V5和E16)。

[0159] 表1:OLED的结构

[0160]

实施 例	HTL 厚度	IL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
V1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	H2:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	H2:VCbz1:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
V5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	H3 40nm	LiQ 3nm
V6	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	H1:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0161]

E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6a:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6b:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6c:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6f:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6h:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6j:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6k:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6n:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6n:VCbz1:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6o:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	6p:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E13	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0162]

E14	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9E:TEGI (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E15	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	9h:TEGI (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E16	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEGI (90%:10%) 30nm	---	6n 40nm	LiQ 3nm
E17	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	6n:TER1 (92%:8%) 40nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0163] 表2:OLED的数据

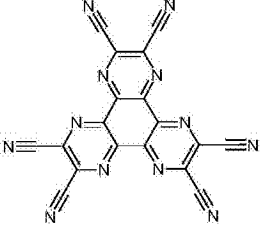
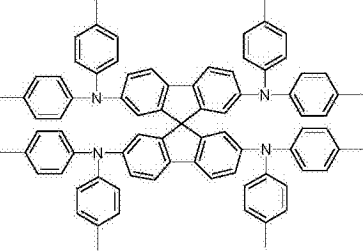
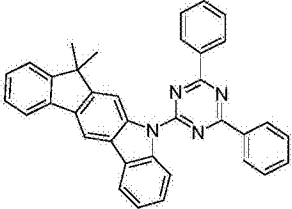
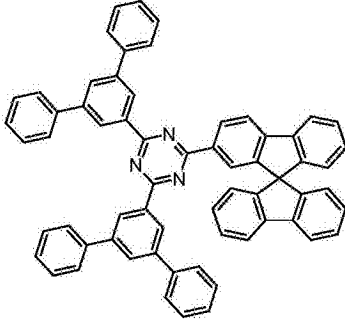
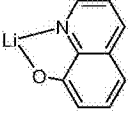
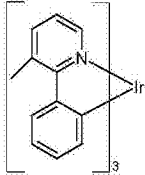
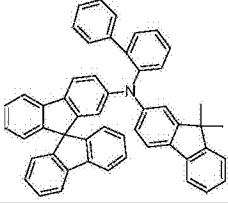
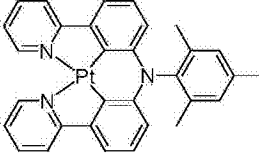
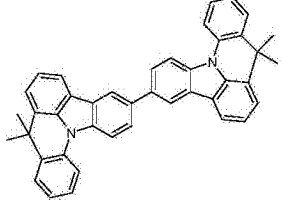
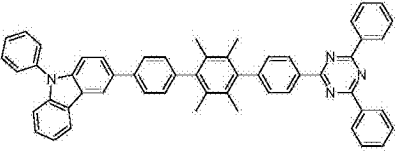
[0164]

实施例	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y	L0	L1 %	LT (小时)
V1	4.0	55	43	15.3%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	65
V2	4.1	44	34	12.3%	0.32/0.62	10000 cd/m ²	80	110
V3	4.9	56	36	15.6%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	105
V4	4.0	50	39	13.8%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	240
V5	4.4	53	38	14.7%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	90
V6	4.6	9.3	6.4	9.8%	0.67/0.33	4000 cd/m ²	80	290
E1	4.2	56	42	15.5%	0.32/0.62	10000 cd/m ²	80	85
E2	4.2	55	41	15.3%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	80	115
E3	3.7	59	50	16.5%	0.32/0.62	10000 cd/m ²	80	155
E4	4.4	54	39	15.0%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	130
E5	4.1	58	44	16.1%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	120
E6	4.3	51	38	14.3%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	110
E7	4.0	57	45	15.9%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	135
E8	4.8	53	35	14.8%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	80	90
E9	4.0	60	47	16.8%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	140
E10	3.8	57	47	15.8%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	305
E11	4.2	59	44	16.4%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	140
E12	4.1	57	44	15.9%	0.32/0.63	10000 cd/m ²	80	110
E13	4.1	59	45	16.3%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	130
E14	3.7	55	46	15.2%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	105
E15	4.2	60	45	16.6%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	135

[0165]

E16	3.2	59	58	16.5%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	110
E17	4.5	10.8	7.6	11.7%	0.67/0.33	4000 cd/m ²	80	360

[0166] 表3:用于OLED的材料的结构式

	
HATCN	SpA1
	
IC1	ST1
	
LiQ	TEG1
	
SpMA1	TER1
	
VCbz1	H1 (现有技术)

[0167]

[0168]

