



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103619986 B

(45)授权公告日 2017.02.08

(21)申请号 201280027264.5

(22)申请日 2012.05.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103619986 A

(43)申请公布日 2014.03.05

(30)优先权数据
11004544.0 2011.06.03 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.12.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/001950 2012.05.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/163465 DE 2012.12.06

(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
阿尔内·比辛
克里斯托夫·普夫卢姆
特雷莎·穆希卡-费尔瑙德
菲利普·斯托塞尔
托马斯·埃伯利

(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 471/04(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
H05B 33/12(2006.01)
H05B 33/20(2006.01)

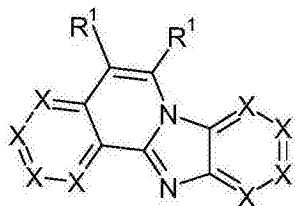
审查员 曹雪娇

权利要求书5页 说明书36页

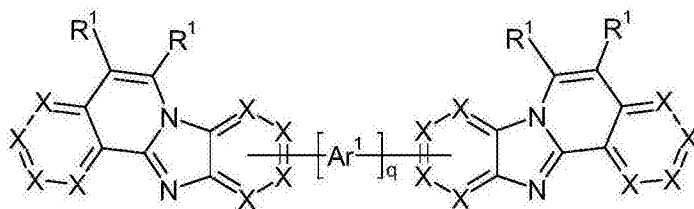
(54)发明名称
有机电致发光器件

(57)摘要
本发明涉及包含杂芳族化合物的有机电致
发光器件。

1. 一种有机电致发光器件,其包含至少一种式(1)或式(2)的化合物,



式(1)



式(2)

其中,以下适用于使用的符号和标记:

X是CR;

R、R¹在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar)₂,N(R²)₂,具有1至40个C原子的直链烷基基团或者具有3至40个C原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R²取代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,具有5至80个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团R²取代;此处两个或更多个相邻的取代基R不可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;两个或更多个相邻的取代基R¹不可以彼此形成单环或多环的脂族环系;

Ar¹在每次出现时相同或不同地是具有5至18个C原子的二价芳基基团,其可以被一个或多个基团R²取代;

R²在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO₂,N(Ar)₂,N(R³)₂,P(=O)(Ar)₂,具有1至40个C原子的直链烷基基团或者具有3至40个C原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R³取代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团R³取代,其中两个或更多个相邻的取代基R²可以任选形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团R³取代;

Ar在每次出现时相同或不同地是具有5-30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个非芳族基团R³取代;此处键合至同一N原子或P原子的两个基团Ar还可以通过单键或选自N(R³)、C(R³)₂、O或S的桥连基彼此桥连;

R³选自H,D,F,CN,具有1至20个C原子的脂族烃基团,具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I或CN代替,其中两个或更多个相邻的取代基R³可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

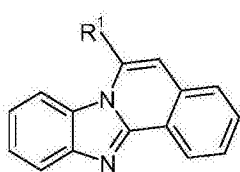
q在每次出现时相同或不同地是0、1、2或3;

其特征在于式(1)或式(2)的化合物用作发光层中荧光或磷光化合物的基质材料,和/或特征在于式(1)或式(2)的化合物用作电子传输或电子注入层中的电子传输材料,和/或特征在于式(1)或式(2)的化合物用于空穴阻挡层中,和/或特征在于式(1)或式(2)的化合物用于空穴传输层中或空穴注入层中或电子阻挡层或激子阻挡层中。

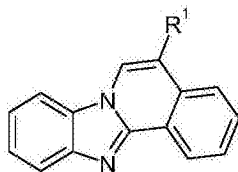
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其中R、R¹所选自的芳族或杂芳族环系具有5至60个芳族环原子。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于至少一个在式(1)或(2)化合物中的基团R和/或R¹不等于H或D。

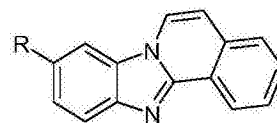
4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于式(1)的化合物选自式(3a)至(3i)的化合物,



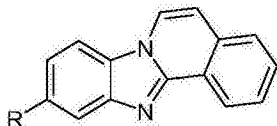
式(3a)



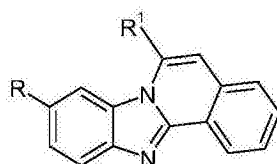
式(3b)



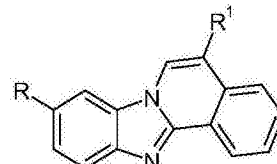
式(3c)



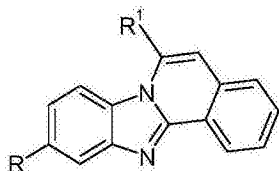
式(3d)



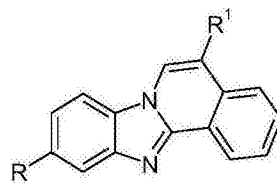
式(3e)



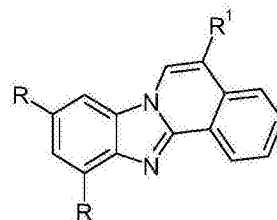
式(3f)



式(3g)



式(3h)

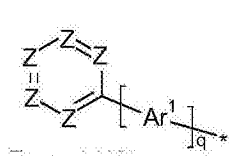


式(3i)

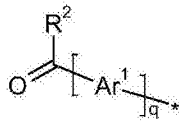
其中使用的符号具有在权利要求1中给出的含义,且R和R¹不等于H或D。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于R或R¹在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,N(Ar)₂,C(=O)Ar,P(=O)(Ar)₂,具有1至10个C原子的直链烷基基团或者具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团或者具有2至10个C原子的烯基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R²取代,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可以被O或S代替,并且其中一个或多个H原子可以被D或F代替,具有6至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团R²取代。

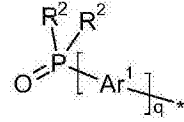
6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于至少一个取代基R和/或R¹选自式(13)至(17)的结构,



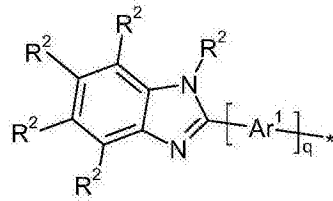
式(13)



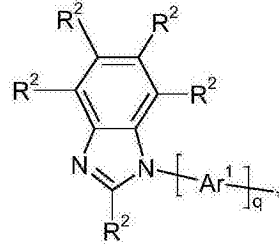
式(14)



式(15)



式(16)

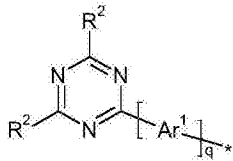


式(17)

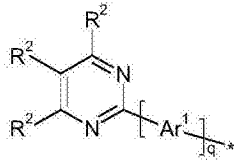
其中的符号和标记具有在权利要求1中给出的含义,*表示与式(1)或式(2)的基本结构键合的位置,且此外:

Z在每次出现时相同或不同地是CR²或N,条件是一个基团Z、两个基团Z或三个基团Z代表N。

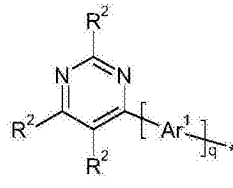
7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其特征在于至少一个取代基R或R¹选自式(18)至(24)的基团,



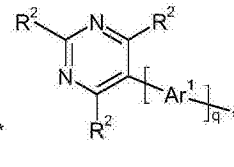
式(18)



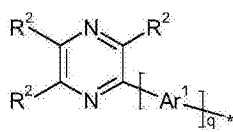
式(19)



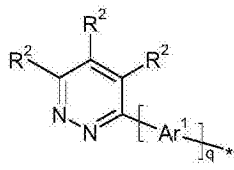
式(20)



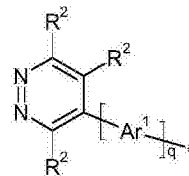
式(21)



式(22)



式(23)

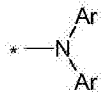


式(24)

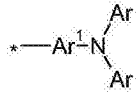
其中使用的符号和标记具有在权利要求1中给出的含义。

8. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于至少一个取代基R或R¹选自-NAr₂、三芳基胺衍生物、咪唑衍生物、茚并咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、氮杂咪唑衍生物、吡啶衍生物、咪唑衍生物、苯并咪唑衍生物、二苯并咪唑衍生物、噻吩衍生物、苯并噻吩衍生物或二苯并噻吩衍生物,它们中的每个可以被一个或多个基团R²取代。

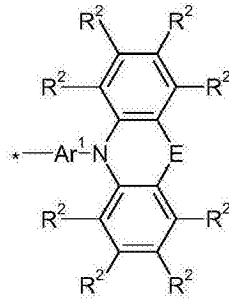
9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件,其特征在于至少一个取代基R或R¹选自式(25)至(42)的基团,



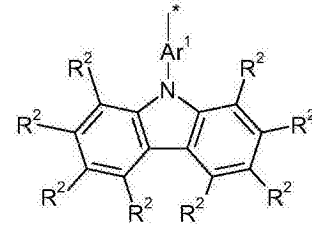
式(25)



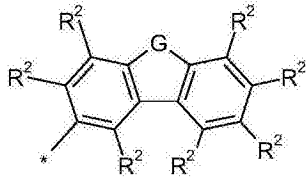
式(26)



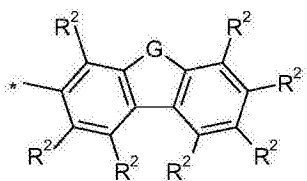
式(27)



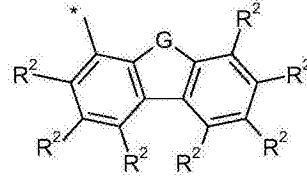
式(28)



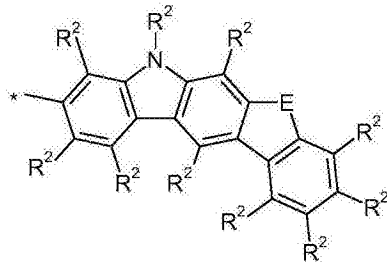
式(29)



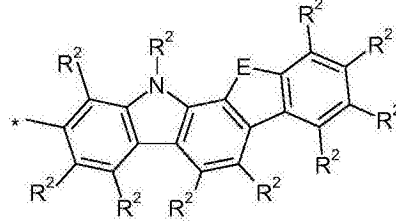
式(30)



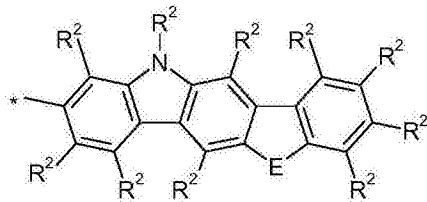
式(31)



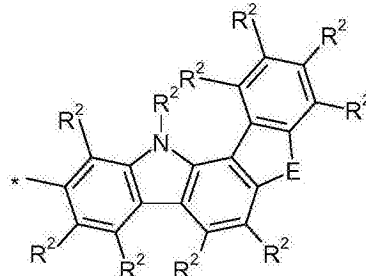
式(32)



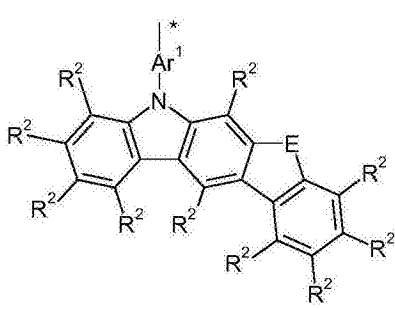
式(33)



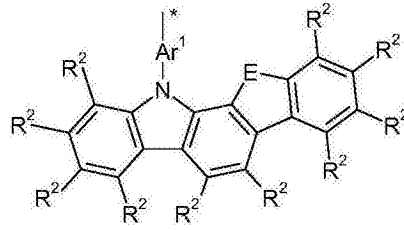
式(34)



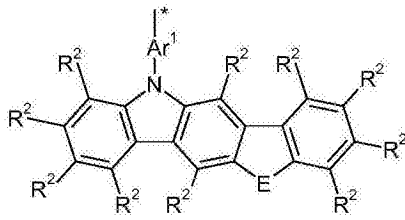
式(35)



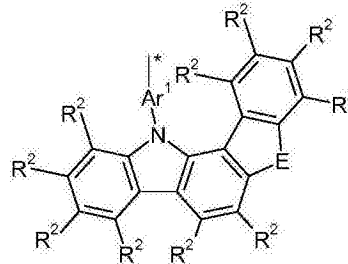
式(36)



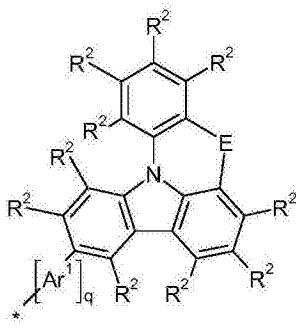
式(37)



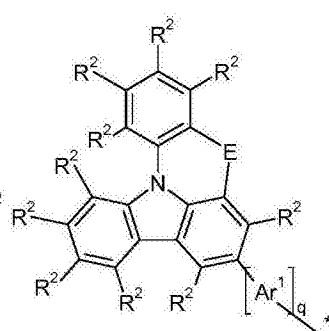
式(38)



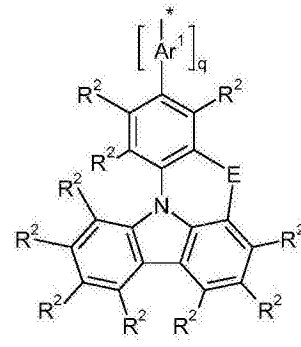
式(39)



式(40)



式(41)



式(42)

其中使用的符号具有如上给出的含义,且此外:

E选自 $C(R^2)_2$ 、 NR^2 、O或S;

G选自 NR^2 、O或S。

10. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,特征在于式(1)或式(2)的化合物用作发光层中磷光化合物的基质材料。

11. 一种用于制造根据权利要求1至9中的任一项所述的有机电致发光器件的方法,特征在于至少一个层通过升华方法施加,或特征在于至少一个层通过OVPD法施加,或特征在于至少一个层从溶液施加或通过印刷方法施加。

有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及包含杂芳族化合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 例如在US4539507、US5151629、EP0676461和W098/27136中描述了其中有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件(OLED)的结构。此处使用的发光材料越来越多地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。然而,通常仍需要改进OLED,特别是显示三重态发光(磷光)的OLED,例如在效率、工作电压和寿命方面还需要进行改进。

[0003] 磷光OLED的性能不仅由使用的三重态发光体决定。特别是,此处使用的其它材料,例如基质材料、空穴阻挡材料、电子传输材料、空穴传输材料以及电子阻挡或激子阻挡材料,也是特别重要的。因此,这些材料的改进也可以导致OLED性能的显著改进。对于荧光OLED,也需要对这些材料进行改进。

[0004] 根据现有技术,特别是将酮(例如根据W02004/093207或W02010/006680)、氧化膦(例如根据W02005/003253)或三嗪衍生物(例如根据W02010/015306)用作磷光发光体的基质材料。然而,和使用其它基质材料的情况一样,使用这些基质材料仍需要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适合用于荧光或磷光OLED中、特别是磷光OLED中的化合物,例如作为基质材料或作为空穴传输/电子阻挡材料或激子阻挡材料或作为电子传输或空穴阻挡材料。特别是,本发明的目的是提供新的磷光化合物的基质材料,以及新的空穴传输材料和电子传输材料。

[0006] 令人惊奇地,已经发现,以下更详细描述的具体化合物实现了该目的,且导致有机电致发光器件特别是在寿命、效率和工作电压方面的改进。这还特别适用于磷光电致发光器件,特别是将本发明的化合物用作基质材料时,而且也适用于取决于所述化合物的确切的取代,将所述化合物用作空穴传输材料、空穴注入材料、电子传输材料或空穴阻挡材料。因此,本发明涉及包含这类化合物的有机电致发光器件。

[0007] W02010/086089公开了包含咪唑并异喹啉衍生物作为配体的金属络合物。没有描述在有机电致发光器件中使用这类未与金属配位的咪唑并异喹啉衍生物。

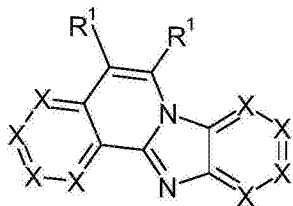
[0008] 此外,W02010/062065公开了苯并咪唑并菲啶衍生物。然而,在这些化合物的情况中仍需要进行改进,特别是在三重态能量方面进行改进,从而能够将这些化合物用作三重态发光体的基质材料,特别是还用于绿色三重态发光体的基质材料。

[0009] 令人惊奇地,已经发现,特别是在有机电致发光器件中使用如下描述的化合物导致良好的电子性质。

发明内容

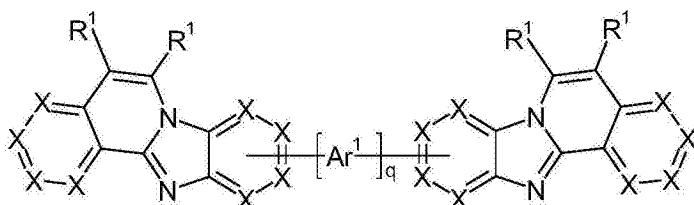
[0010] 因此本发明涉及一种有机电致发光器件,其包含如下式(1)或式(2)之一的化合

物,



式(1)

[0011]



式(2)

[0012] 其中,以下适用于使用的符号和标记:

[0013] X在每次出现时相同或不同地是CR或N,条件是在每种情况下最多两个彼此直接键合的基团X代表N;

[0014] R、R¹在每次出现时相同或不同地选自H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R²)₂、C(=O)Ar、C(=O)R²、P(=O)(Ar)₂,具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团或者具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团或者具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R²取代,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可以被R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S或CONR²代替,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,具有5至80个、优选5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团R²取代,具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可以被一个或多个基团R²取代,或者具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,所述基团可以被一个或多个基团R²取代;此处两个或更多个相邻的取代基R可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团R²取代;两个取代基R¹此外可以彼此形成单环或多环的脂族环系;

[0015] Ar¹在每次出现时相同或不同地是具有5至18个C原子的二价芳基或杂芳基基团,其可以被一个或多个基团R²取代;

[0016] R²在每次出现时相同或不同地选自H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R³)₂、C(=O)Ar、C(=O)R³、P(=O)(Ar)₂,具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团或者具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团或者具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R³取代,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可以被R³C=CR³、C≡C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR³、P(=O)(R³)、SO、SO₂、NR³、O、S或CONR³代替,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团R³取代,具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可以被一个或

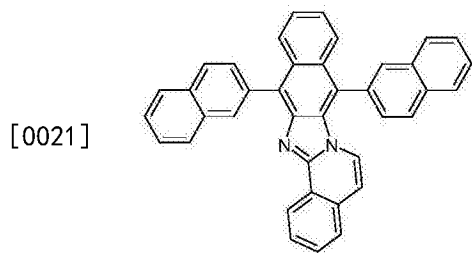
多个基团 R^3 取代,或者具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,其中两个或更多个相邻的取代基 R^2 可以任选形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个基团 R^3 取代;

[0017] Ar在每次出现时相同或不同地是具有5-30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个非芳族基团 R^3 取代;此处键合至同一N原子或P原子的两个基团Ar还可以通过单键或选自 $N(R^3)$ 、 $C(R^3)_2$ 、O或S的桥连基彼此桥连;

[0018] R^3 选自H,D,F,CN,具有1至20个C原子的脂族烃基团,具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I或CN代替,其中两个或更多个相邻的取代基 R^3 可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0019] q在每次出现时相同或不同地是0、1、2或3;

[0020] 从本发明中排除包含如下化合物的有机电致发光器件:



[0022] 在X的定义中,“条件是在每种情况下最多两个彼此直接键合的基团X代表N”是指在式(1)化合物的一个环中,三个或更多个N原子不能彼此直接键合。

[0023] 本发明的有机电致发光器件包括阳极、阴极和至少一个发光层,且也可以包括另外的层,其中所述发光层被布置在所述阳极和所述阴极之间。所述有机电致发光器件不必仅包括从有机或有机金属材料构造的层。因此,阳极、阴极和/或一个或多个层也可以包括无机材料或完全从无机材料构造。

[0024] 在本发明意义上的芳基基团包含6至60个C原子;在本发明意义上的杂芳基基团包含2至60个C原子和至少一个杂原子,条件是C原子和杂原子的总和至少为5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在此处芳基基团或杂芳基基团被认为是指简单的芳族环,即苯,或简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或缩合(稠合)的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。与之对照,经由单键彼此连接的芳族环,例如联苯,不被当作芳基或杂芳基基团,而是被当作芳族环系。

[0025] 在本发明意义上的芳族环系在环系中含有6至80个C原子。在本发明意义上的杂芳族环系在环系中包含2至60个C原子和至少一个杂原子,条件是C原子和杂原子的总和至少为5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅含有芳基或杂芳基基团的体系,而是其中多个芳基或杂芳基基团还可以被非芳族单元(优选小于非H原子的10%)连接,该非芳族单元例如为C、N或O原子。因此,正如其中两个或更多个芳基基团被例如短的烷基基团连接的体系旨在被认为是在本发明意义上的芳族环系,例如,诸如苄、9,9'-螺二苄、9,9'-二芳基苄、三芳基胺、二芳基醚、芪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,被单键彼此连接的芳族环,例如联苯,被称为在本申请意义上的芳族环系。

[0026] 为了本发明的目的,通常可以含有1至40个或也可以含有1至20个C原子并且其中

个别的H原子或CH₂基团还可以被上述基团取代的脂族烃基团或烷基基团或烯基或炔基基团,优选被认为是指如下基团,即甲基、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、五氟乙氧基或2,2,2-三氟乙氧基。具有1至40个C原子的硫代烷基基团特别是被认为是指甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。通常,根据本发明的烷基、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基团可以被上述基团代替;此外,一个或多个H原子还可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂,优选F、Cl或CN,进一步优选F或CN,特别优选CN所代替。

[0027] 在每种情况下也可被上述基团R²或烃基团取代且可以经由芳族或杂芳族基团上任何希望的位置连接的具有5-80个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,被认为是指特别是衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芘、蒹、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、偶苯、三联苯、三亚苯、茚、螺二茚、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、顺式或反式茛并喹啉、顺式或反式喹啉并喹啉、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、吠喃、苯并吠喃、异苯并吠喃、二苯并吠喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、哒嗪、六氮杂三亚苯、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂喹啉、苯并喹啉、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑,或者衍生自这些体系的组合的基团。

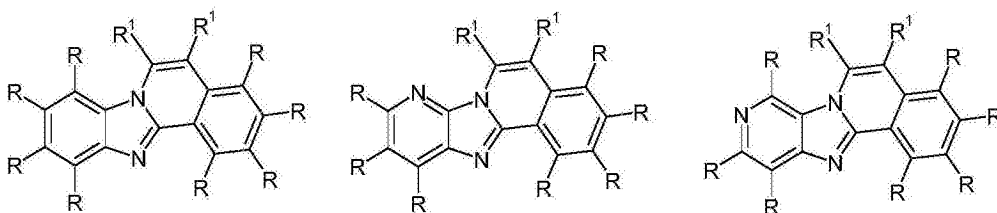
[0028] 如上所述的,相邻的基团R也可以彼此形成脂族或芳族环系。此外,基团R¹可以彼此形成脂族环系。在本发明意义上的相邻基团被认为是指键合至彼此直接键合的原子的基团。此处的基团如以上所定义的,且在每种情况下两个基团在形式上消除氢原子的情况下彼此键合。如果基团R或R¹是烷基基团,则因此可以形成例如稠合上的环烷基基团。如果基

团R是乙烯基基团或一个乙烯基基团和一个氢原子,则可以形成例如耦合的芳基基团。如果基团R或R¹形成环系,则优选其为五元环或六元环。

[0029] 在本发明的优选实施方式中,相邻的基团R不彼此形成环或不彼此形成脂族环。在本发明的特别优选的实施方式中,相邻的基团R不彼此形成环;且基团R¹不彼此形成环。

[0030] 在式(1)或式(2)的优选实施方式中,在每个环中最多一个基团X代表N,且另外的基团X在每次出现时相同或不同地代表CR。在式(1)或式(2)的特别优选的实施方式中,在每个苯并咪唑并异喹啉单元中或在每个从其衍生的单元中总共最多一个基团X代表N,且另外的基团X在每次出现时相同或不同地代表CR。在式(1)或式(2)的非常特别优选的实施方式中,所有基团X在每次出现时相同或不同地代表CR。

[0031] 因此,式(1)的特别优选的实施方式是如下式(3)至(11)的结构,

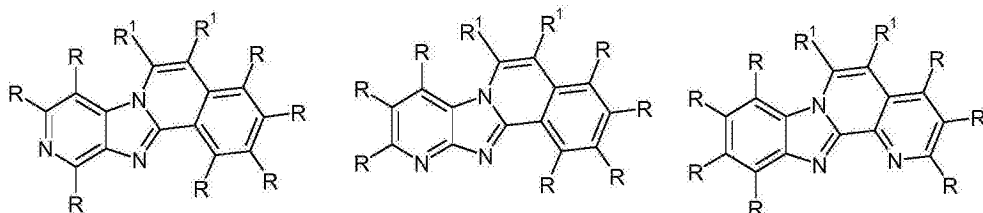


式(3)

式(4)

式(5)

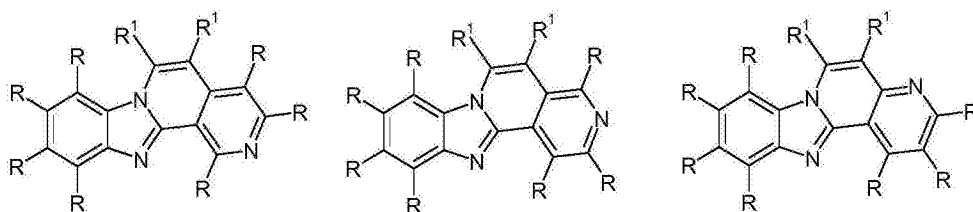
[0032]



式(6)

式(7)

式(8)



式(9)

式(10)

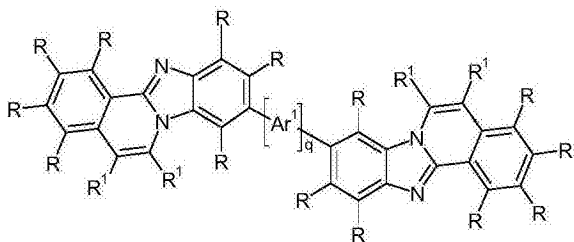
式(11)

[0033] 其中使用的符号具有如上给出的含义。

[0034] 在这些结构中,特别优选式(3)、(4)和(7)的结构。

[0035] 式(2)的优选实施方式是如下式(12)的结构,

[0036]

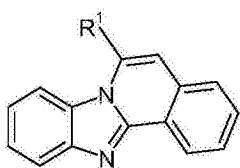


式(12)

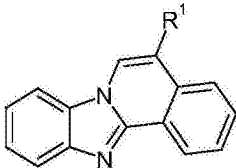
[0037] 其中使用的符号和标记具有如上给出的含义。

[0038] 在式(1)或式(2)化合物的另外的优选实施方式中,至少一个基团R和/或R¹不等于H或D。特别优选地,确切地总共一个或两个基团R或R¹不等于H或D。

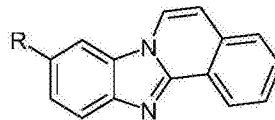
[0039] 此处,式(3)化合物的特别优选的实施方式是如下式(3a)至(3i)的化合物,



式(3a)

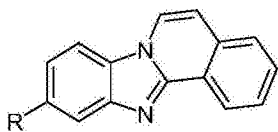


式(3b)

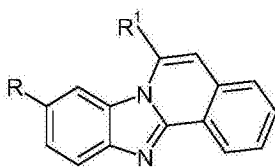


式(3c)

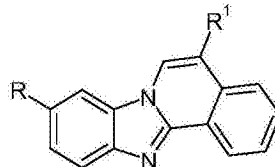
[0040]



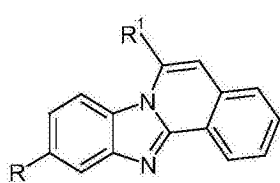
式(3d)



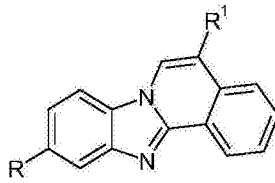
式(3e)



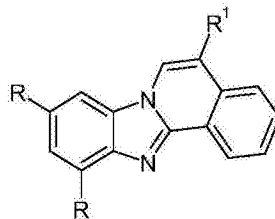
式(3f)



式(3g)



式(3h)



式(3i)

[0041] 其中使用的符号具有如上给出的含义,且R和R¹不等于H或D。此处优选的结构是式(3c)、(3f)和(3i)的化合物。

[0042] 取决于所述化合物的用途,多种基团可以作为取代基R或R¹。在本发明的优选实施方式中,R或R¹在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,N(Ar)₂,C(=O)Ar,P(=O)(Ar)₂,具有1至10个C原子的直链烷基基团或者具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团或者具有2至10个C原子的烯基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团R²取代,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可以被O或S代替,并且其中一个或多个H原子可以被D或F代替,具有6至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团R²取代。

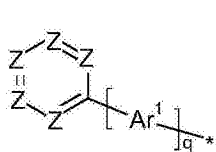
[0043] 在本发明的特别优选的实施方式中,R或R²在每次出现时相同或不同地选自H,D,N(Ar)₂,或者具有6至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团R²取代。

[0044] 对于通过真空蒸发处理的化合物,在基团R或R¹或R²中的烷基基团优选具有不多于四个C原子,特别优选不多于一个C原子。对于从溶液处理的化合物,被具有最高达10个C原子的烷基基团取代的化合物或者被低聚亚芳基基团取代的那些化合物也是特别适当的,其中所述低聚亚芳基例如为邻、间、对或支化的三联苯基基团或四联苯基基团或邻、间或对联

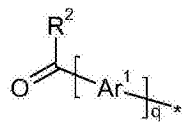
苯基基团。

[0045] 取决于其中使用式(1)或式(2)化合物或优选实施方式的层, 不同地选择取代基R或R¹。

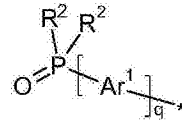
[0046] 如果将本发明的化合物用作磷光发光体的基质材料或用作电子传输材料或用作空穴阻挡材料, 则至少一个取代基R和/或R¹优选是缺电子基团, 特别是选自如下式(13)至(17)的结构,



式(13)

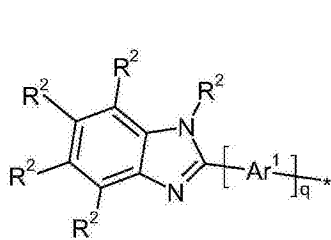


式(14)

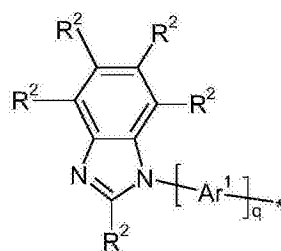


式(15)

[0047]



式(16)

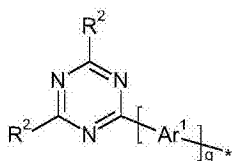


式(17)

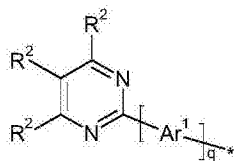
[0048] 其中R²、Ar¹和q具有如上给出的含义,*表示与式(1)或式(2)的基本结构键合的位置, 且此外:

[0049] Z在每次出现时相同或不同地是CR²或N, 条件是一个基团Z、两个基团Z或三个基团Z代表N。

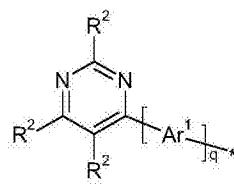
[0050] 在本发明的特别优选的实施方式中, 至少一个取代基R或R¹代表如上提及的式(13)的基团, 其中在每种情况下两个或三个符号Z代表N且另外的符号Z代表CR²。因此, 特别优选的基团R或R¹是如下式(18)至(24)的基团,



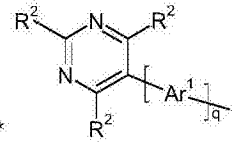
式(18)



式(19)

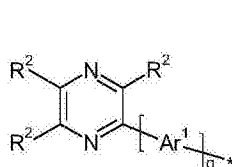


式(20)

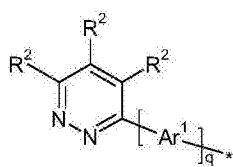


式(21)

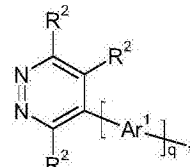
[0051]



式(22)



式(23)



式(24)

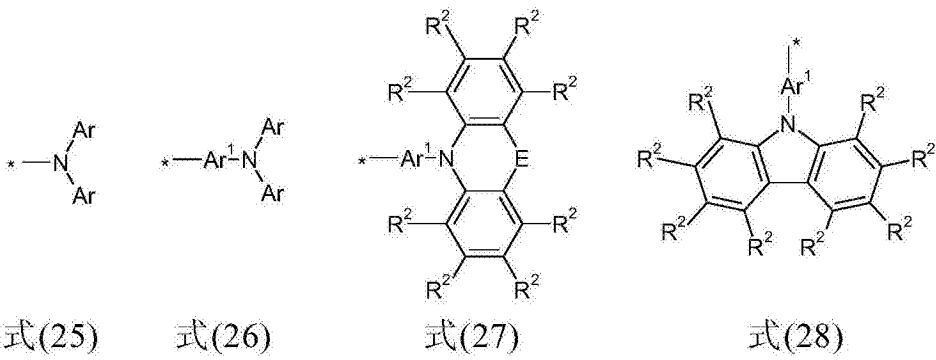
[0052] 其中使用的符号和标记具有如上给出的含义。

[0053] 如果R或R¹代表式(18)的基团, 则在该基团中的R²优选代表具有5至24个芳族环原

子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个基团R³取代,特别是代表苯基,邻、间或对联苯基,邻、间、对或支化的三联苯基,或者邻、间、对或支化的四联苯基。

[0054] 如果R代表式(19)至(24)的基团,则在这些基团中的R²优选在每次出现时相同或不同地代表H,D,或者具有5至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个基团R³取代,特别是代表苯基,邻、间或对联苯基,邻、间、对或支化的三联苯基,或者邻、间、对或支化的四联苯基。

[0055] 如果本发明的化合物用作磷光发光体的基质材料或用作空穴传输材料或用作电子阻挡材料,则至少一个取代基R或R¹优选选自-NAr₂、三芳基胺衍生物、咪唑衍生物、茚并咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、氮杂咪唑衍生物、吡啶衍生物、咪唑衍生物、苯并咪唑衍生物、二苯并咪唑衍生物、噻吩衍生物、苯并噻吩衍生物或二苯并噻吩衍生物,它们中的每个可以被一个或多个基团R²取代。这些基团优选选自如下式(25)至(42)的基团,

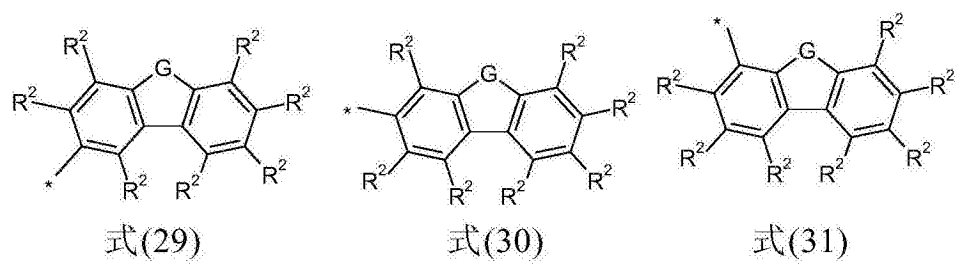


[0056] 式(25)

式(26)

式(27)

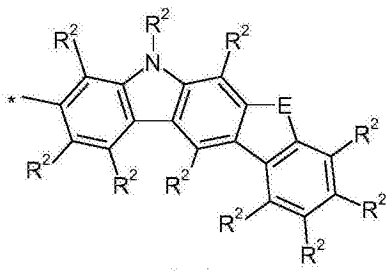
式(28)



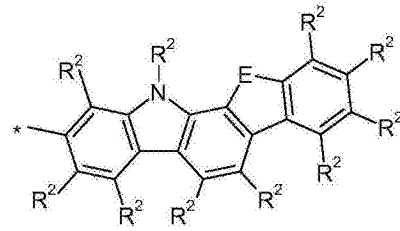
式(29)

式(30)

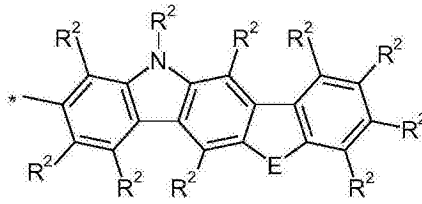
式(31)



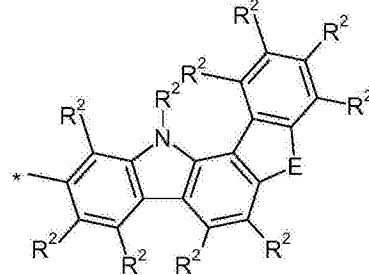
式(32)



式(33)

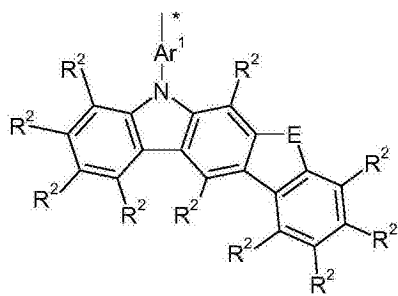


式(34)

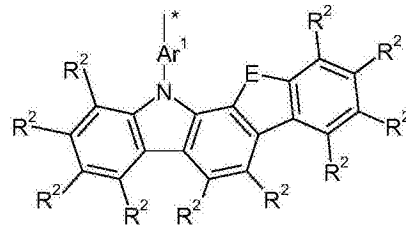


式(35)

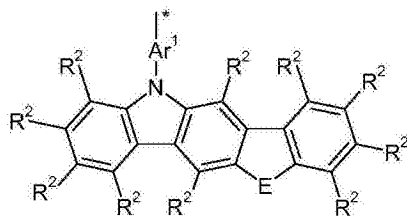
[0057]



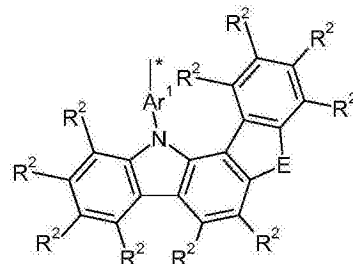
式(36)



式(37)

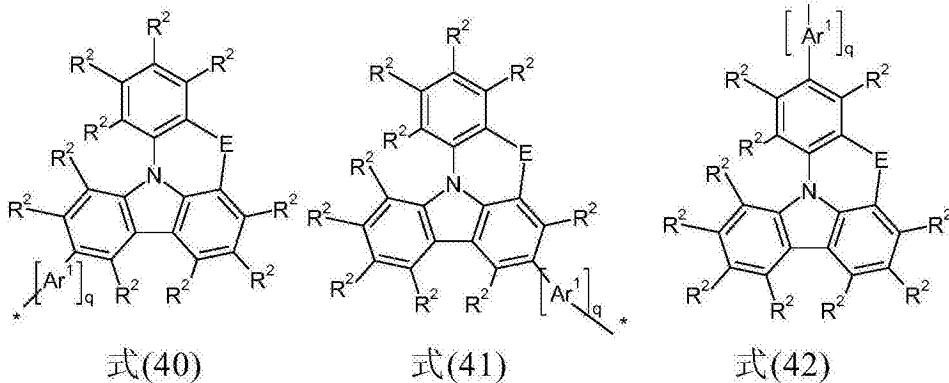


式(38)



式(39)

[0058]



[0059] 其中使用的符号具有如上给出的含义,且此外:

[0060] E选自C(R²)₂、NR²、O或S;

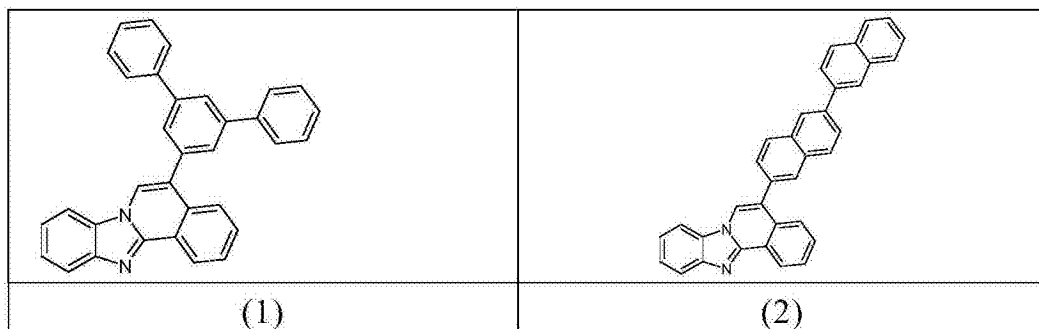
[0061] G选自NR²、O或S。

[0062] 另外优选的基团R或R¹选自如下芳族环系:苯、萘、茚、螺二茚、蒽、苯并蒽、菲、三亚苯,或两个、三个或四个可以相同或不同的这些基团的组合;这些基团也可以被一个或多个基团R²取代。特别优选邻、间或对联苯基,邻、间、对或支化的三联苯基,或者支化的四联苯基结构。

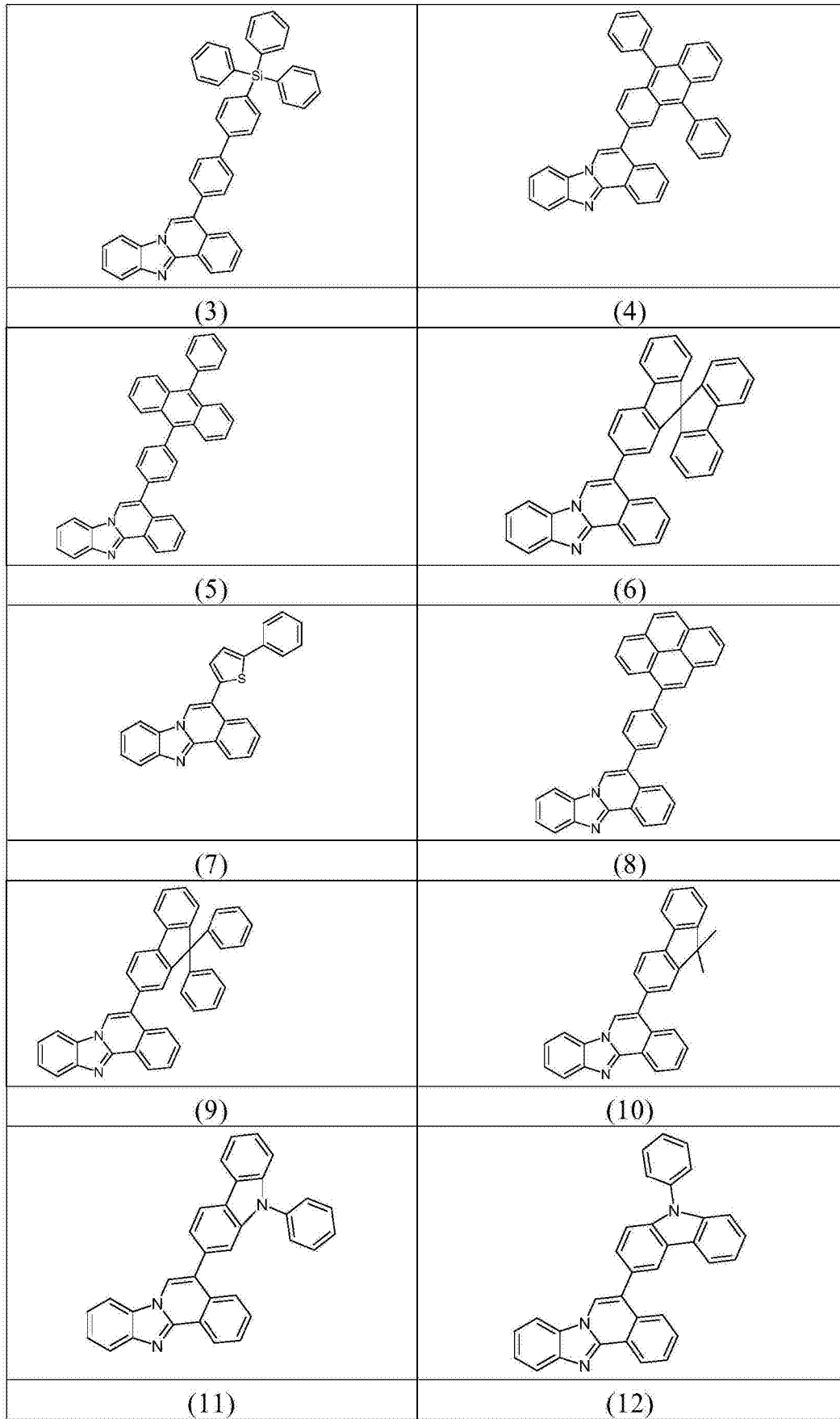
[0063] 可根据所需将如上所述的本发明实施方式彼此结合。特别地,可根据所需将如上示出的通式(1)或(2)或(3)至(12)或(3a)至(3i)与如上提及的X、R和R¹的优选实施方式相结合。在本发明的优选实施方式中,如上提及的优选同时发生。

[0064] 能够优选用于本发明有机电致发光器件中的化合物的实例是如下的化合物。

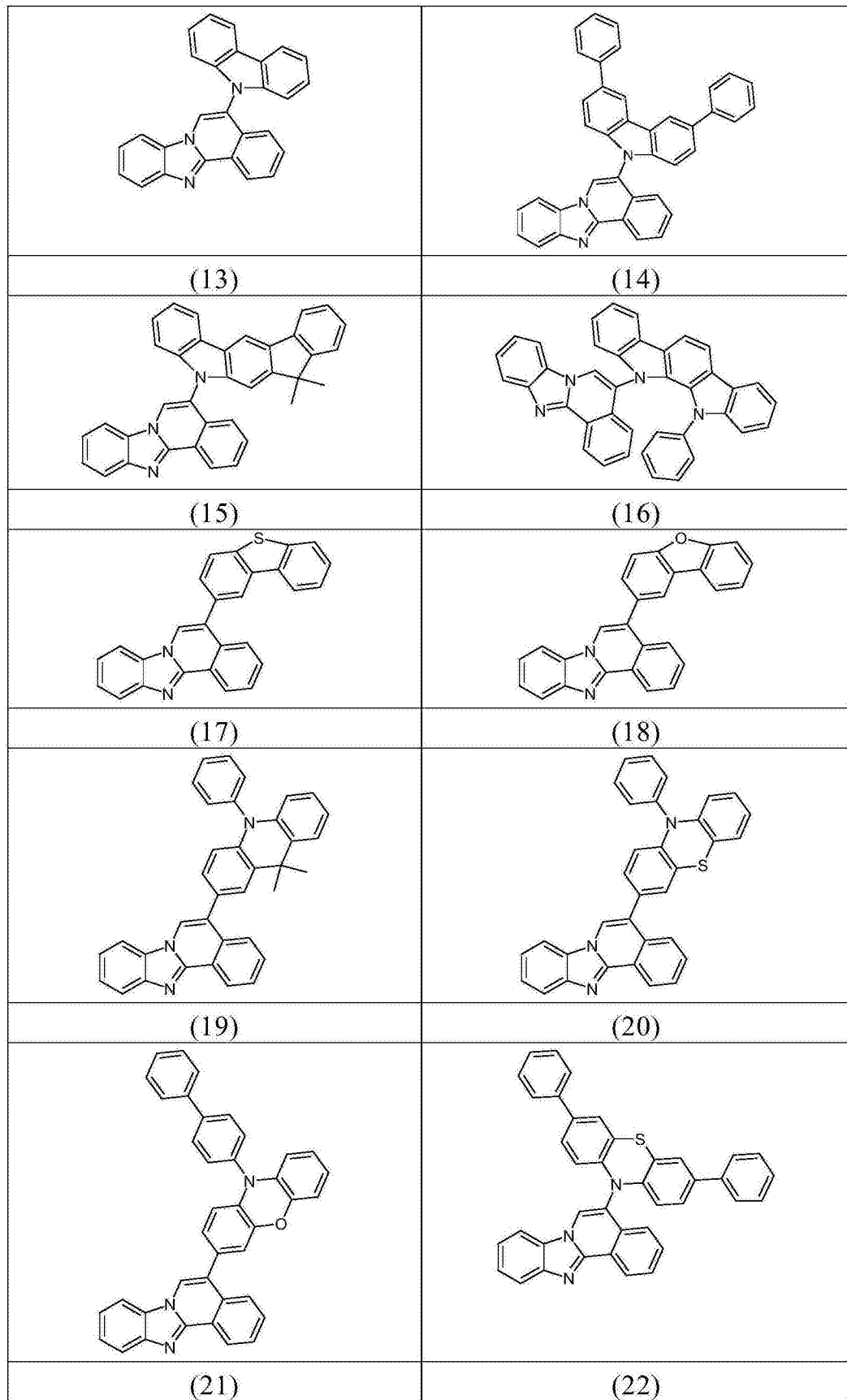
[0065]



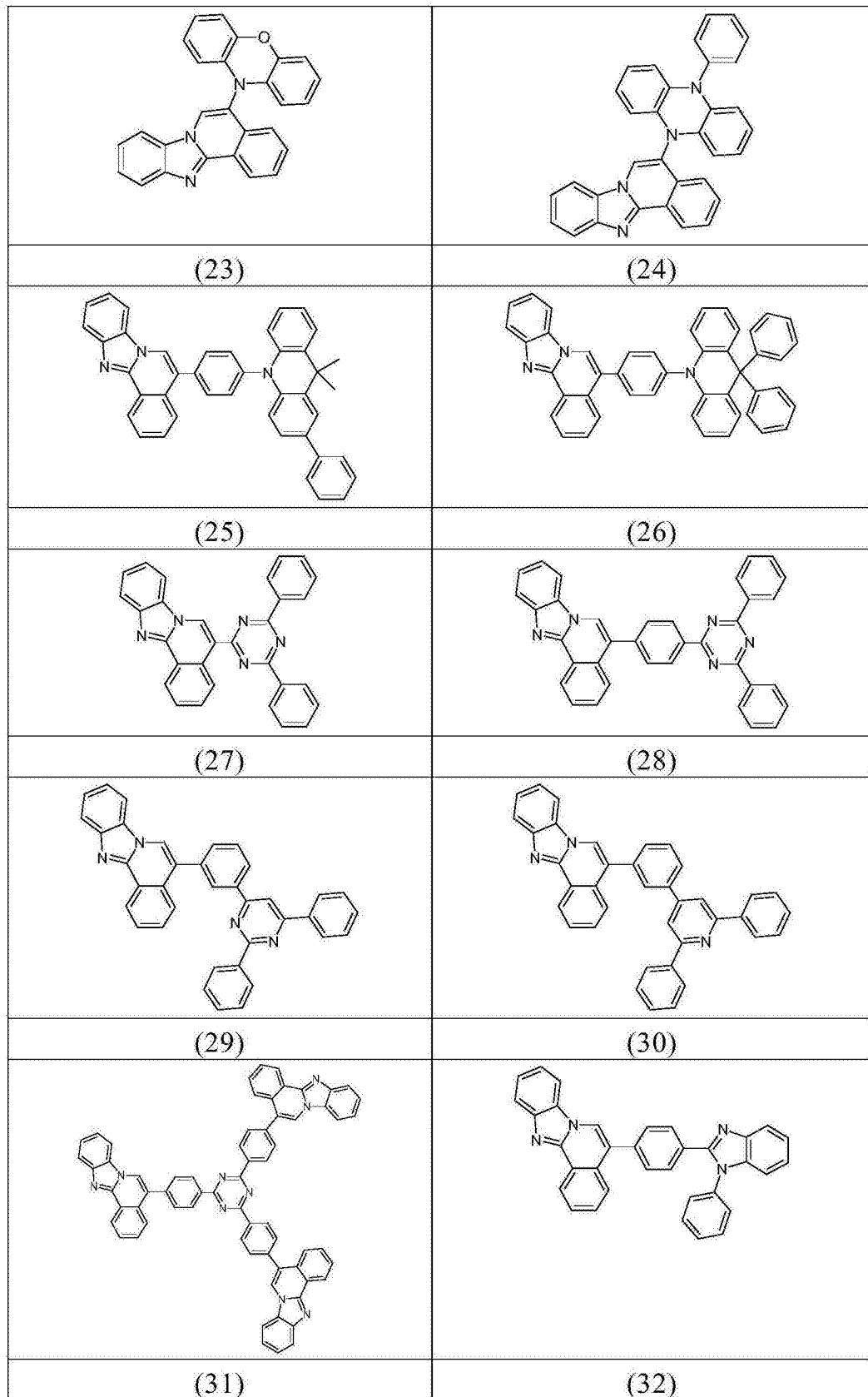
[0066]



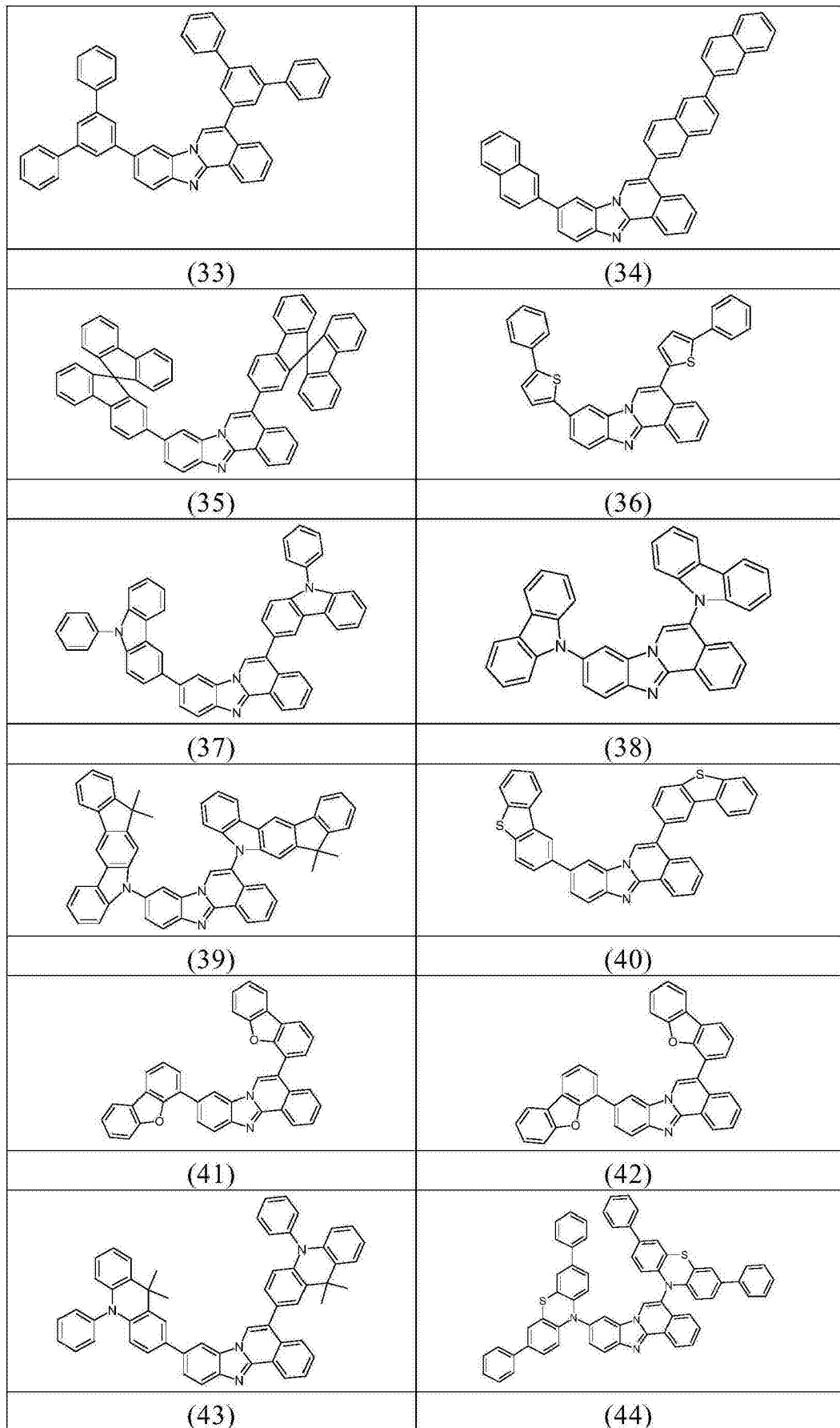
[0067]



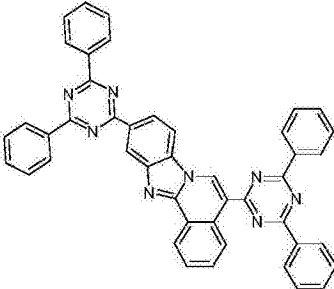
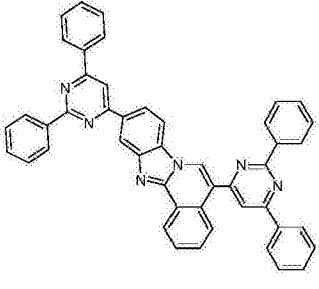
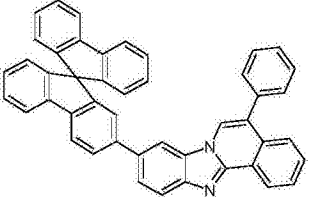
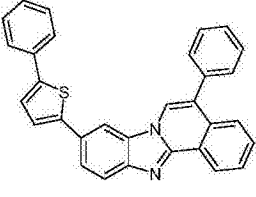
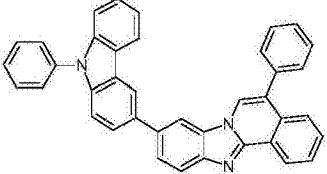
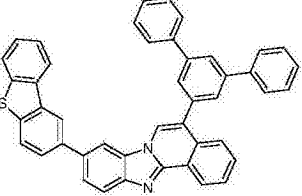
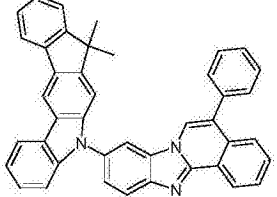
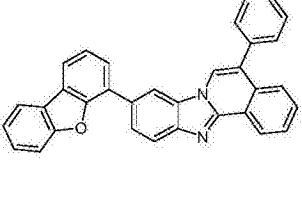
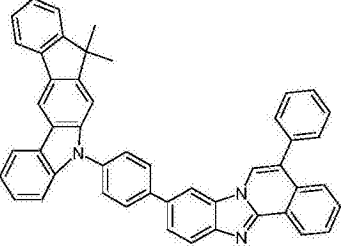
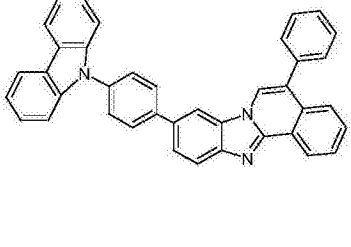
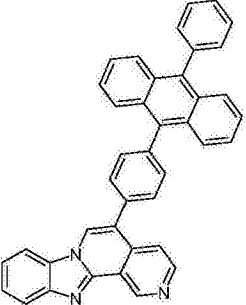
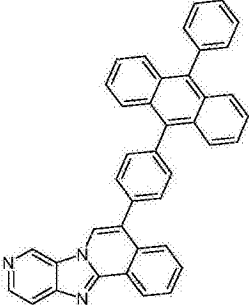
[0068]



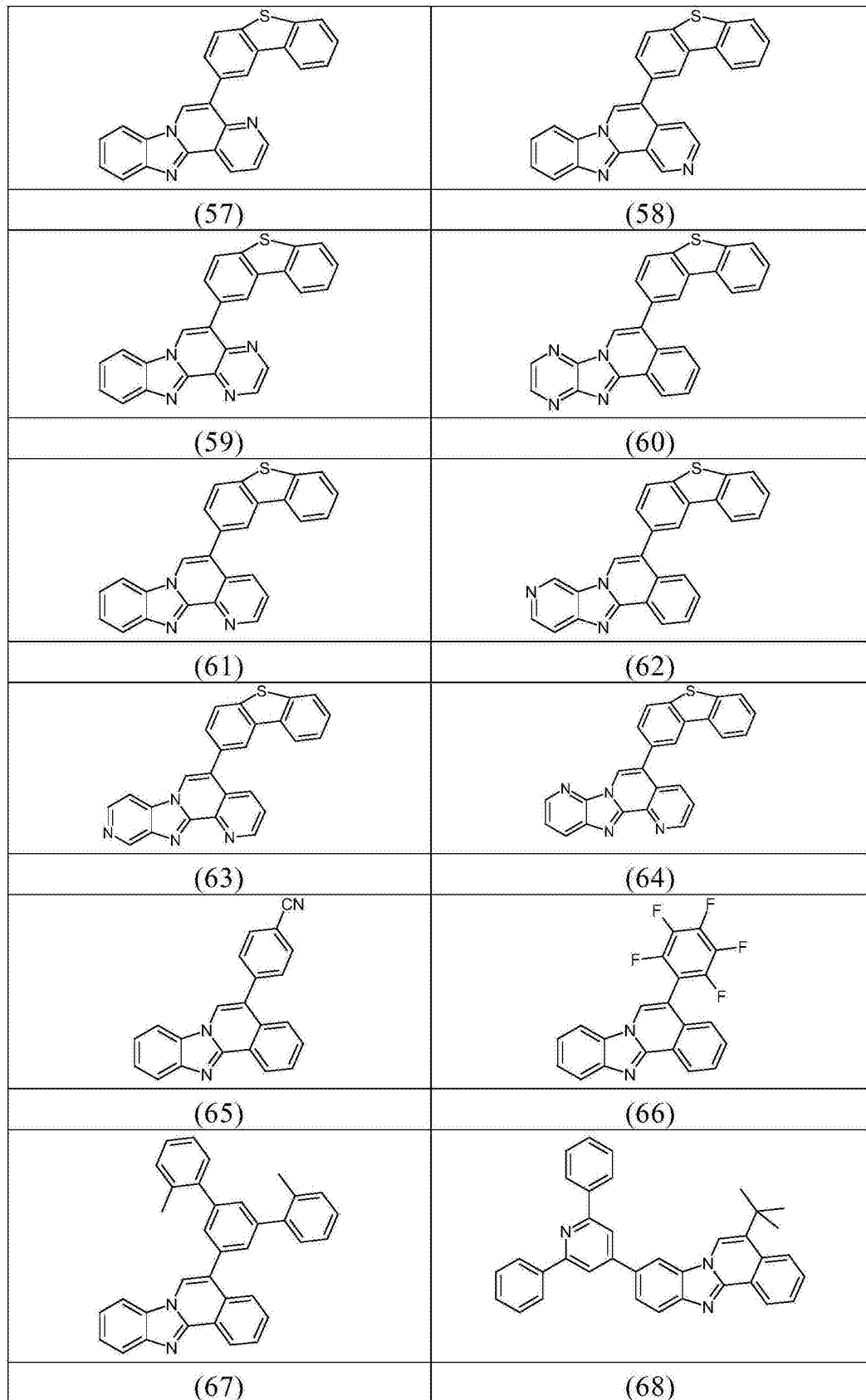
[0069]



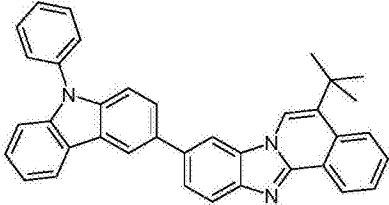
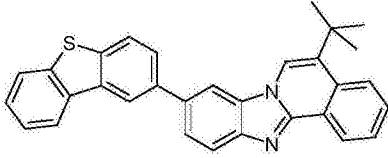
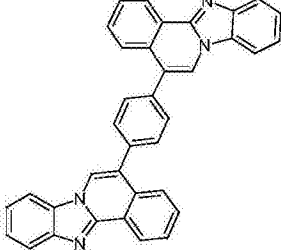
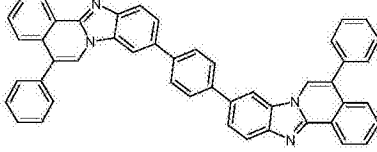
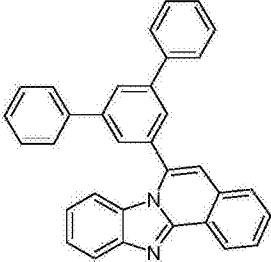
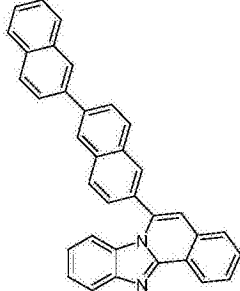
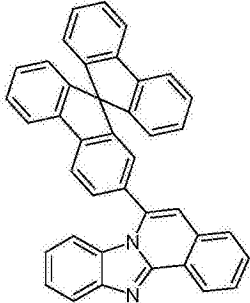
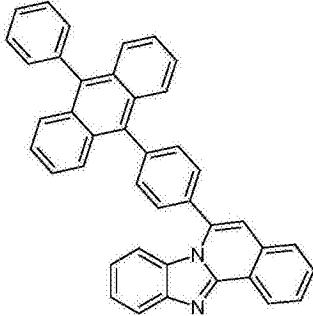
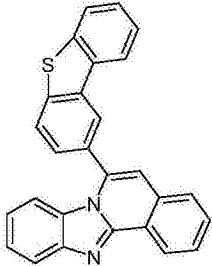
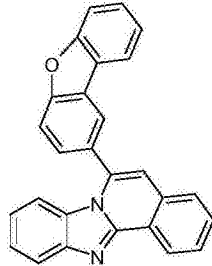
[0070]

	
<p>(45)</p>	<p>(46)</p>
	
<p>(47)</p>	<p>(48)</p>
	
<p>(49)</p>	<p>(50)</p>
	
<p>(51)</p>	<p>(52)</p>
	
<p>(53)</p>	<p>(54)</p>
	
<p>(55)</p>	<p>(56)</p>

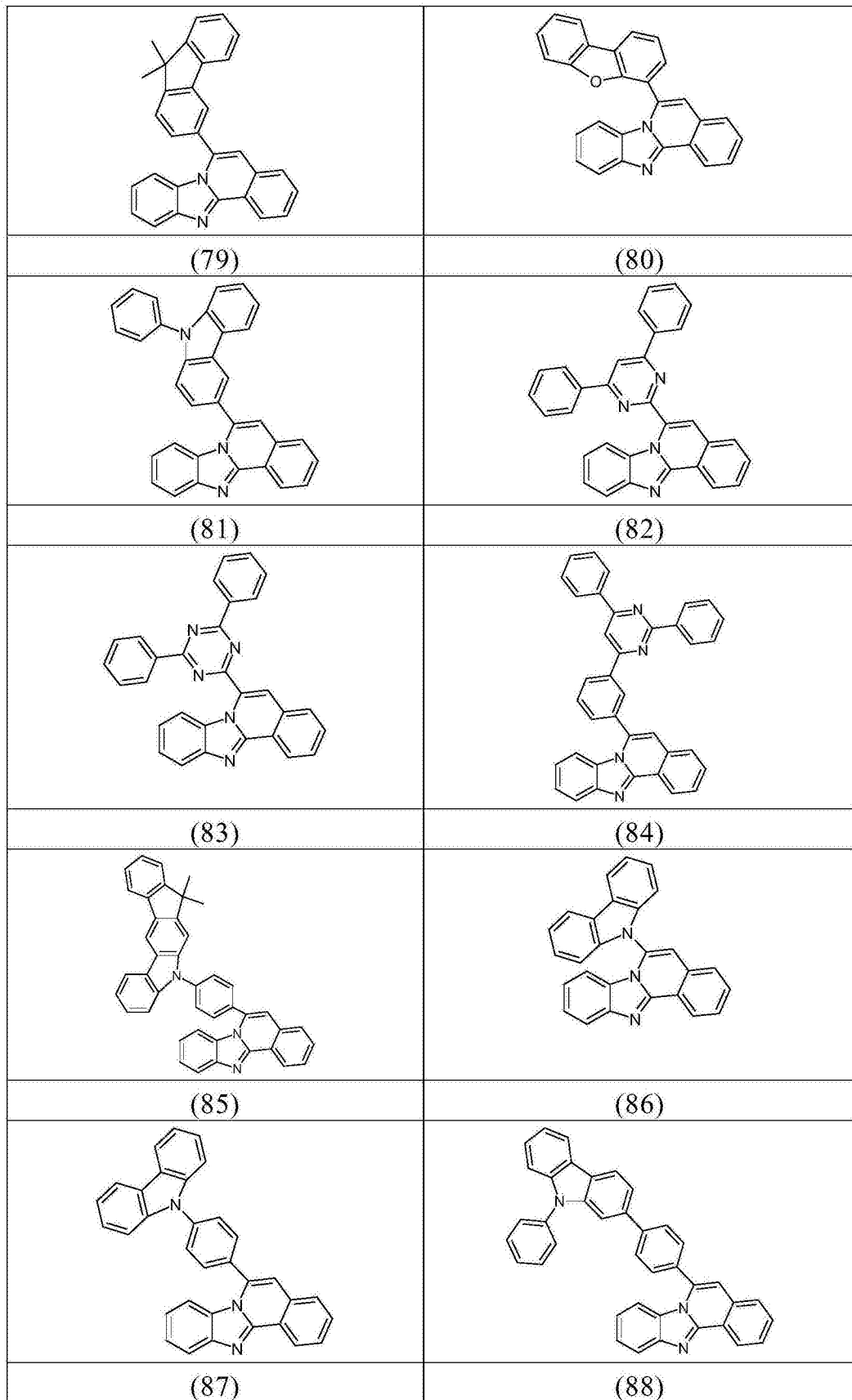
[0071]



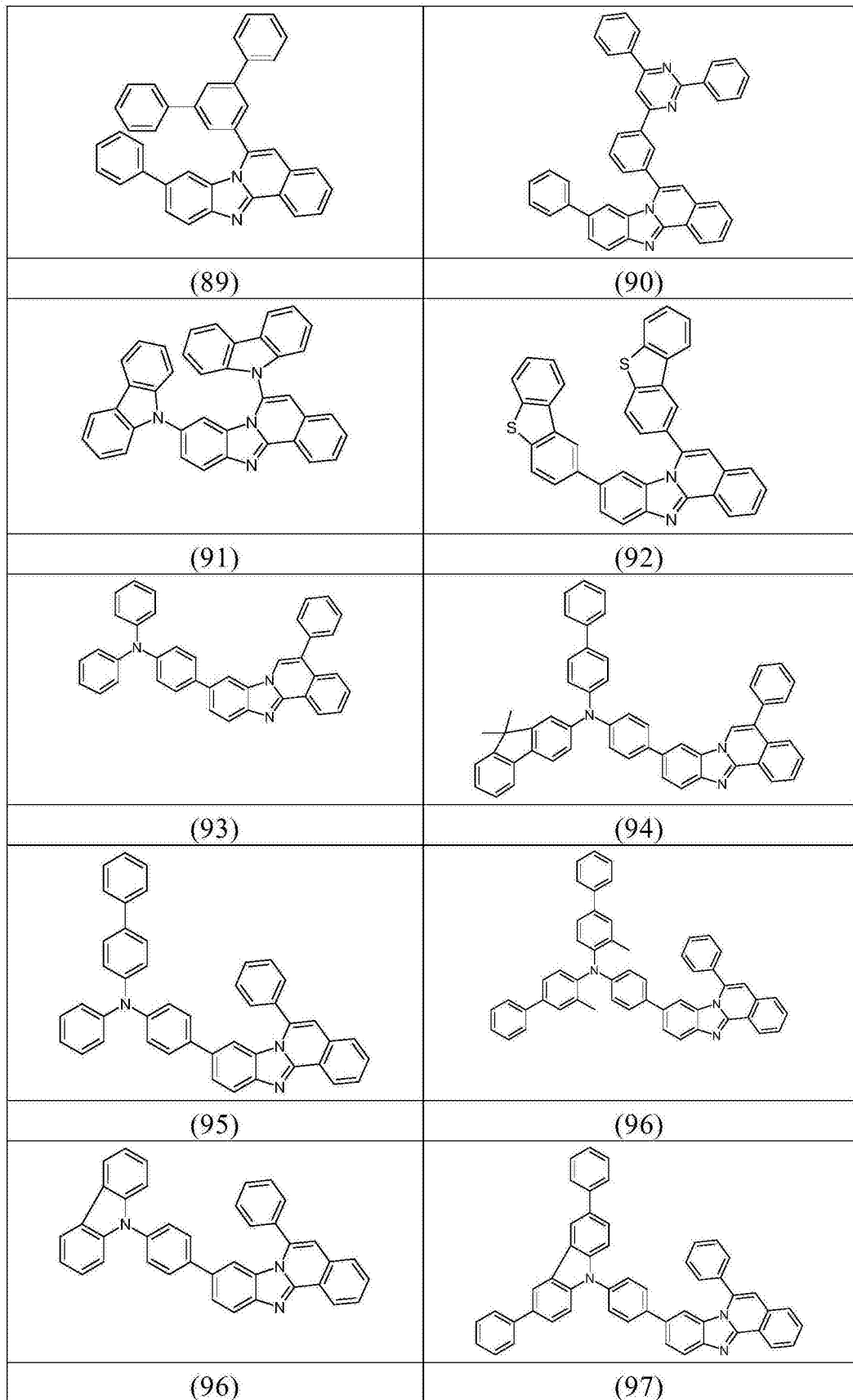
[0072]

	
<p>(69)</p>	<p>(70)</p>
	
<p>(71)</p>	<p>(72)</p>
	
<p>(73)</p>	<p>(74)</p>
	
<p>(75)</p>	<p>(76)</p>
	
<p>(77)</p>	<p>(78)</p>

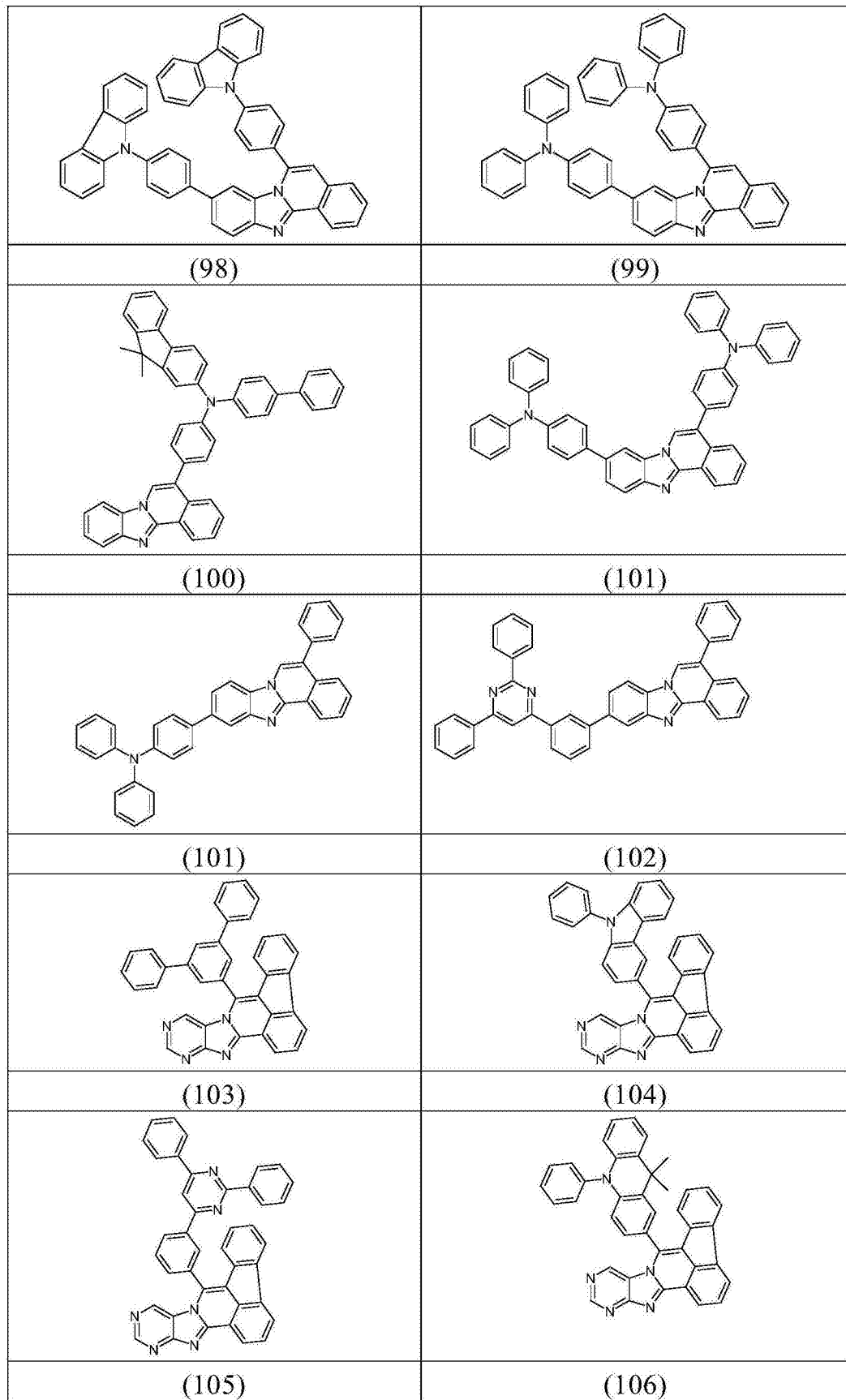
[0073]



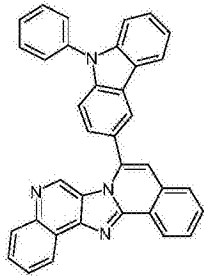
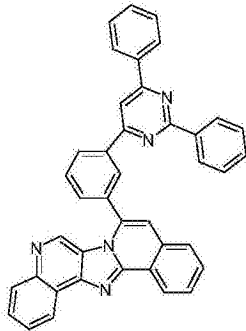
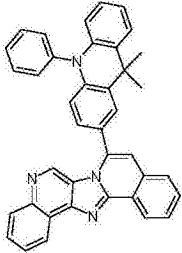
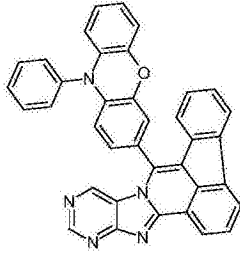
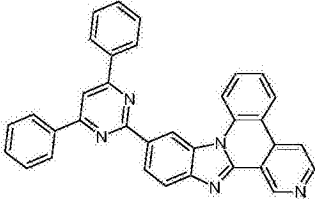
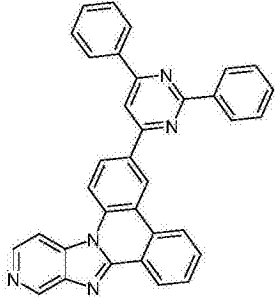
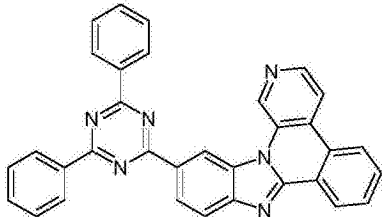
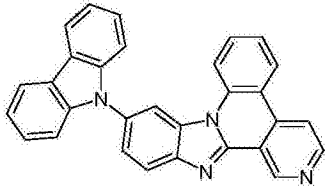
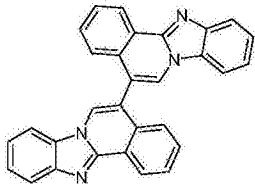
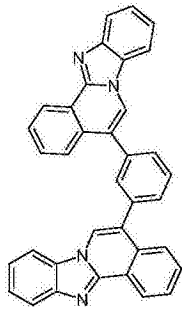
[0074]



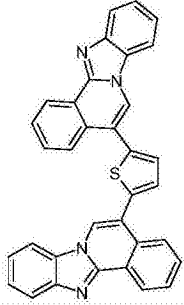
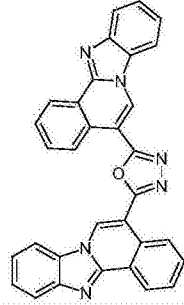
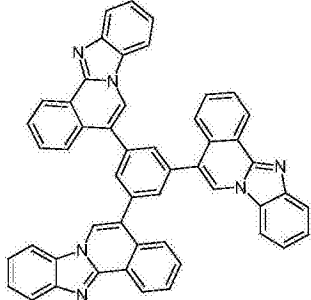
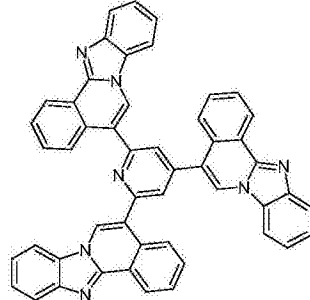
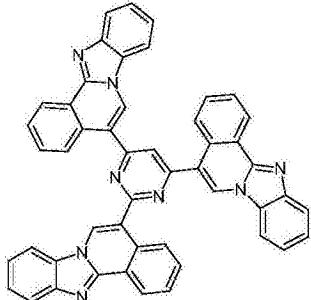
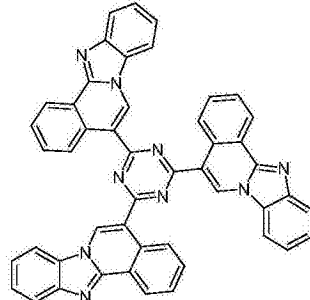
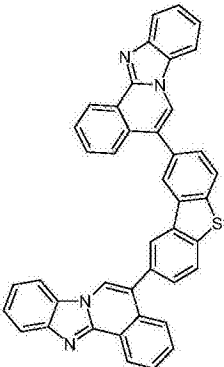
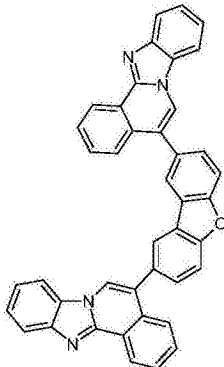
[0075]



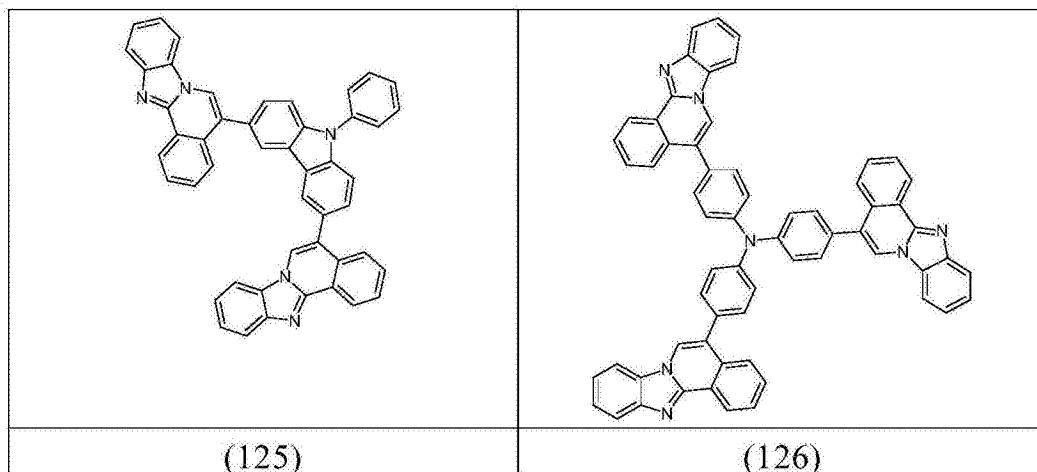
[0076]

	
(107)	(108)
	
(109)	(110)
	
(111)	(112)
	
(113)	(114)
	
(115)	(116)

[0077]

	
<p>(117)</p>	<p>(118)</p>
	
<p>(119)</p>	<p>(120)</p>
	
<p>(121)</p>	<p>(122)</p>
	
<p>(123)</p>	<p>(124)</p>

[0078]



[0079] 如上所述的,从文献中已知的化合物开始进行式(1)化合物的合成。式(1)或式(2)化合物的基本结构单元的合成从W02011/157339中已知。特别是,卤代的、特别是溴代的基本结构单元适合作为合成式(1)或式(2)化合物的原料。这些可以通过有机化学的标准反应例如Suzuki偶联、Hartwig-Buchwald偶联等被转化为式(1)或式(2)的化合物。

[0080] 所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,它还可以包括其它的层,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。在两个发光层之间同样可以引入具有例如激子阻挡功能的中间层。然而,应该指出,这些层的每一个都不必必须存在。在此处所述有机电致发光器件可以包括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和750nm之间的发光峰值,总体上导致白色发光,即,将多种能够发荧光或发磷光的发光化合物用于该发光层中。特别优选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,例如见W02005/011013)。这些可以是荧光或磷光发光层或混合体系,在混合体系中,将荧光和磷光发光层彼此组合。

[0081] 取决于确切的结构,式(1)或式(2)的化合物能够用于不同层中。

[0082] 在本发明的优选的实施方式中,式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物在发光层中用作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以包括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式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物作为基质材料。

[0083] 如果式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物在发光层中被用作发光化合物的基质材料,则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来自具有相对高自旋多重度,即自旋态 >1 的激发态,尤其来自激发三重态的发光。为了本发明的目的,所有的发光过渡金属络合物和发光镧系元素的络合物,特别是所有的铈、铂和铜络合物,都将被视为磷光化合物。

[0084] 包含式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物和所述发光化合物的混合物,包含99至1体积%,优选98至10体积%,特别优选97至60体积%,特别是95至80体积%的式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物,所述含量基于包含发光体和基质材料的整体混合物。相应地,所述混合物包含1至99体积%,优选2至90体积%,特别优选3至40体积%,特别是5至20体积%的发光体,所述含量基于包含发光体和基质材料的整体混合物。

[0085] 本发明的另外优选的实施方式是,式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物与其它基质材料组合用作磷光发光体的基质材料。能够与式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物组合使用的特别合适的基质材料为芳族酮,芳族氧化膦或芳族亚砷或砷,例如根据W02004/013080、W02004/093207、W02006/005627或W02010/006680的,三芳基胺,咪唑衍生物,例如CBP(N,N-二咪唑基联苯)或公开在W02005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527或W02008/086851中的咪唑衍生物,吡啶并咪唑衍生物,例如根据W02007/063754或W02008/056746的,茚并咪唑衍生物,例如根据W02010/136109或W02011/000455的,氮杂咪唑衍生物,例如根据EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160的,双极性基质材料,例如根据W02007/137725的,硅烷,例如根据W02005/111172的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据W02006/117052的,三嗪衍生物,例如根据W02010/015306、W02007/063754或W02008/056746的,锌络合物,例如根据EP652273或W02009/062578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W02010/054729的,二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据W02010/054730的,或桥连的咪唑衍生物,例如根据US2009/0136779、W02010/050778、W02011/042107或W02011/088877的。在所述混合物中同样可以存在比现存发光体在较短波长处发光的另外的磷光发光体作为共主体。

[0086] 合适的磷光化合物(=三重态发光体)特别是如下的化合物,该化合物经适当激发时发光,优选在可见区发光,并且还含有至少一种原子序数大于20,优选大于38但小于84,特别优选大于56但小于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、镱、钽、钷、铈、铟、铊、铋、银、金或铊的化合物,特别是含有铈或铊的化合物。为了本发明的目的,所有含有如上所述的金属的发光化合物均被认为是磷光化合物。

[0087] 申请W000/70655、W02001/41512、W02002/02714、W02002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、W005/033244、W005/019373、US2005/0258742、W02009/146770、W02010/015307、W02010/031485、W02010/054731、W02010/054728、W02010/086089、W02010/099852、W02010/102709、W02011/032626、W02011/066898、W02011/157339和W02012/007086公开了上述发光体的实例。通常,根据现有技术用于磷光OLED的和在有机电致发光领域普通技术人员所已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。

[0088] 在本发明的另外的实施方式中,根据本发明的有机电致发光器件不包括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,所述发光层与所述空穴注入层或所述阳极直接相邻,和/或所述发光层与所述电子传输层或电子注入层或所述阴极直接相邻,如在例如W02005/053051中所述的。此外,可以使用与所述发光层中的金属络合物相同或相似的金属络合物作为与所述发光层直接相邻的空穴传输或空穴注入材料,如在例如W02009/030981中所述的。

[0089] 在本发明的另外优选的实施方式中,将式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物用作电子传输或电子注入层中的电子传输材料。此处至少一个取代基R或R¹优选选自如上示出的式(13)至(24)的结构。此处所述发光层可以是发荧光或磷光的。如果将所述化合物用作电子传输材料,则可以优选其例如掺杂有碱金属络合物,例如LiQ(8-羟基喹啉锂)。

[0090] 在本发明又一另外优选的实施方式中,将式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物用于空穴阻挡层中。此处至少一个取代基R或R¹优选选自如上示出的式(13)至(24)的

结构。空穴阻挡层被认为是指在阴极侧与发光层直接相邻的层,特别是在磷光电致发光器件中。

[0091] 此外可以将式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物不仅用于空穴阻挡层或电子传输层中,而且用作发光层中的基质。此处至少一个取代基R或R¹优选选自如上示出的式(13)至(24)的结构。

[0092] 在本发明又一另外优选的实施方式中,将式(1)或式(2)或优选实施方式之一的化合物用于空穴传输层中或空穴注入层中或电子阻挡层或激子阻挡层中。此处至少一个取代基R或R¹优选选自如上示出的式(25)至(42)的结构。

[0093] 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。因此,本领域技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下与式(1)或(2)或优选实施方式之一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。

[0094] 此外,优选如下的有机电致发光器件,其特征在于借助于升华方法涂覆一个或多个层,其中在真空升华装置中在低于10⁻⁵毫巴、优选低于10⁻⁶毫巴的初压下气相沉积所述材料。然而,该初压还可以甚至更低或更高,例如低于10⁻⁷毫巴。

[0095] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征在于借助于OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂覆一个或多个层,其中在10⁻⁵毫巴至1巴之间的压力下施加所述材料。这种方法的特例是OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料经由喷嘴直接施加并且因此是结构化的(例如,M.S.Arnold等人,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2008,92,053301)。

[0096] 此外,优选如下的有机电致发光器件,其特征在于从溶液例如通过旋涂,或借助于任何所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,来制造一个或多个层。通过例如适当取代而获得的可溶性化合物对于此目的是必要的。这些方法对于低聚物、树枝状大分子和聚合物也是特别合适的。

[0097] 混合方法也是可行的,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,可从溶液施加所述发光层,而通过气相沉积施加所述电子传输层。

[0098] 因此,本发明还涉及一种制造本发明有机电致发光器件的方法,特征在于至少一个层通过升华方法施加,或特征在于至少一个层通过OVPD法施加,或特征在于至少一个层从溶液施加或通过任何希望的印刷方法施加。

[0099] 根据本发明的有机电致发光器件突出之处在于如下优于现有技术的令人惊讶的优点:

[0100] 1. 包含式(1)或式(2)化合物作为荧光或磷光发光体基质材料的本发明有机电致发光器件导致高的效率和长的寿命。如果所述化合物用作磷光发光体的基质材料时,则特别适用这点。

[0101] 2. 式(1)或式(2)化合物具有高的热稳定性,这对于制造本发明的有机电致发光器件是有利的。

[0102] 3. 包含式(1)或式(2)化合物的有机电致发光器件导致高的效率和在低使用电压下陡的电流/电压曲线。

[0103] 4. 在用作电子传输材料或用作空穴传输材料时,式(1)或式(2)化合物也导致了在

有机电致发光器件的效率、寿命和工作电压方面的良好性质。

[0104] 上述这些优点并不伴有对其它电子性质的损害。

具体实施方式

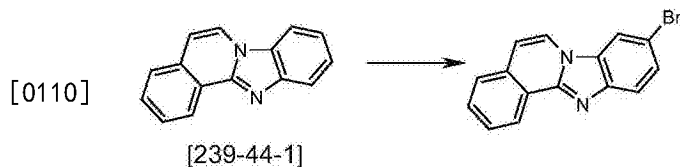
[0105] 通过如下实施例更详细地解释本发明,但并不希望由此限制本发明。在该说明书的基础上,本领域普通技术人员将能够在所公开整个范围内实施本发明,并且将能够制造根据本发明的其它有机电致发光器件。

[0106] 实施例:

[0107] 除非另外指明,以下合成在保护性气体气氛下在干燥溶剂中进行。可以例如从Sigma-ALDRICH或ABCR购买溶剂和试剂。在化合物是从文献中已知的情况下,在方扩号中的数字涉及CAS号。

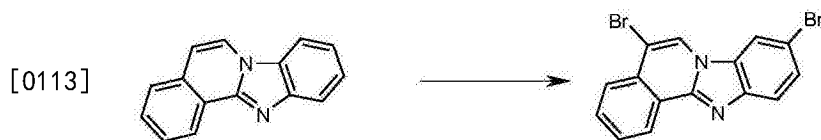
[0108] 实施例1:合成溴化物

[0109] 1a)合成9-溴苯并咪唑并[2,1-a]异喹啉



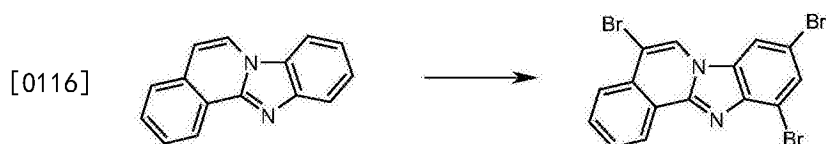
[0111] 将32.6g(183mmol)NBS加入40g(183mmol)苯并咪唑并[2,1-a]异喹啉在500ml THF中的溶液中,将混合物在60℃下搅拌4小时。然后将溶液在室温下搅拌过夜,将固体用抽吸过滤,用乙醇洗涤并干燥。产率:51.3g(181mmol),98%。

[0112] 1b)合成5,9-二溴苯并咪唑并[2,1-a]异喹啉



[0114] 将62g(183mmol)NBS加入38g(174mmol)苯并咪唑并[2,1-a]异喹啉在500ml DMF中的溶液中,将混合物在80℃下搅拌4小时。然后将溶液在室温下搅拌过夜,将固体用抽吸过滤,用乙醇洗涤并干燥。产率:52.4g(139mmol),80%。

[0115] 1c)5,9,11-三溴苯并咪唑并[2,1-a]异喹啉

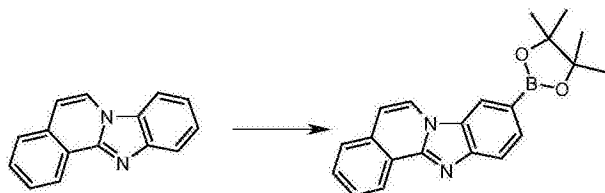


[0117] 将146.7g(824mmol)NBS加入40g(183mmol)苯并咪唑并[2,1-a]异喹啉在400ml DMF中的溶液中,将混合物在120℃下搅拌4小时。然后将溶液在室温下搅拌过夜,将固体用抽吸过滤,用乙醇洗涤并干燥。产率:54g(118mmol),65%。

[0118] 实施例2:合成硼酸衍生物

[0119] 2a)合成9-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼杂环戊-2-基)-苯并[4,5]咪唑并[2,1-a]异喹啉

[0120]



[0121] 将35g(161mmol)9-溴苯并咪唑并[2,1-a]异喹啉、53.3g(210mmol)联硼酸频哪醇酯和26g(274mmol)乙酸钾悬浮在800ml二噁烷中。将11.9g(16.1mmol)在二氯甲烷中的1,1-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钡(II)加入该悬浮液中。将反应混合物加热回流16小时。冷却之后,将有机相分离,用150ml水洗涤三次,然后蒸发至干。将残余物从甲苯重结晶。产率是50.2g(146mmol,91%)。

[0122] 类似地获得化合物2b和2c:

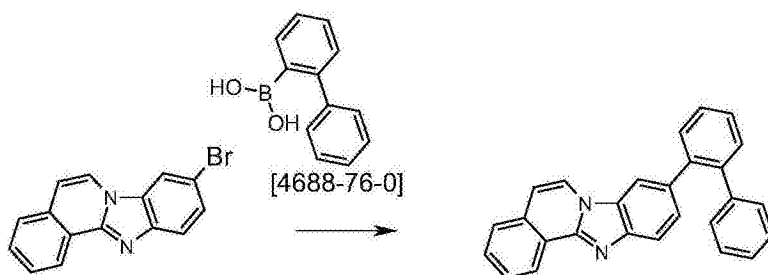
[0123]

实施例	原料 1	产物	产率
2b			84%
2c			79%

[0124] 实施例3:Suzuki偶联

[0125] 3a)合成9-联苯-2-基苯并[4,5]咪唑并[2,1-a]异喹啉

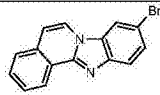
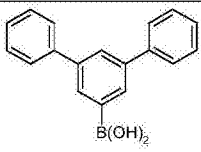
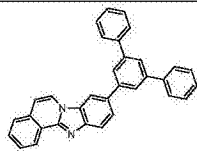
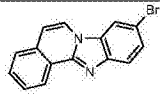
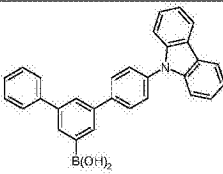
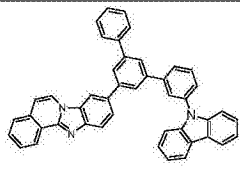
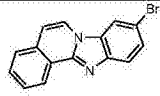
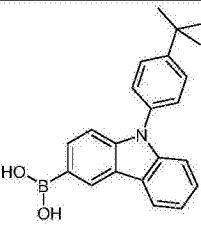
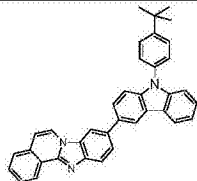
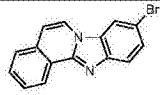
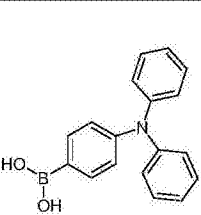
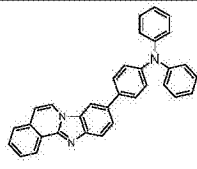
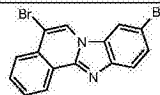
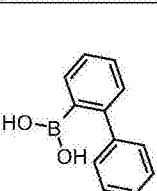
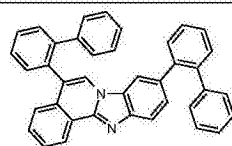
[0126]



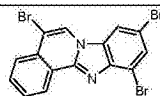
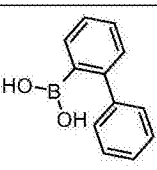
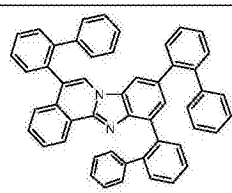
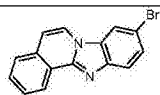
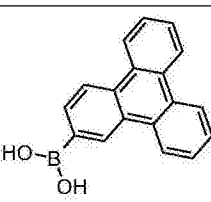
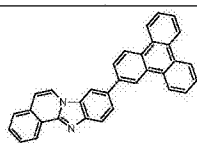
[0127] 在14.8g(50mmol)9-溴苯并咪唑并[2,1-a]异喹啉、9.9g(55mmol)1,1'-联苯-2-硼酸和25.5g(120mmol)磷酸三钾在300ml甲苯、100ml二噁烷和400ml水的混合物中的剧烈搅拌的悬浮液中,加入913mg(3mmol)三邻甲苯基膦,然后加入112mg(0.5mmol)乙酸钡(II),然后将该混合物加热回流16小时。冷却之后,将沉淀的固体通过抽吸过滤,用50ml甲苯洗涤三次,用50ml乙醇:水(体积比1:1)洗涤三次,用100ml乙醇洗涤三次,最后进行干燥。将残余物从甲苯重结晶。产率是17g(45mmol,92%)。

[0128] 类似地获得化合物3b-3j:

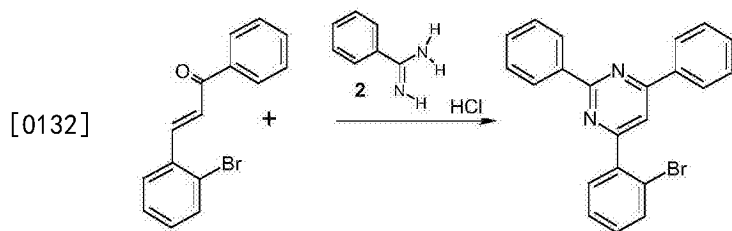
[0129]

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
3b		 B(OH) ₂ [128388-54-5]		89%
3c		 B(OH) ₂ [784-42-4]		82%
3e		 HO-B(OH) ₂ [1133057-96-1]		77%
3f		 HO-B(OH) ₂ [201802-67-7]		76%
3h		 HO-B(OH) ₂ [4688-76-0]		75%

[0130]

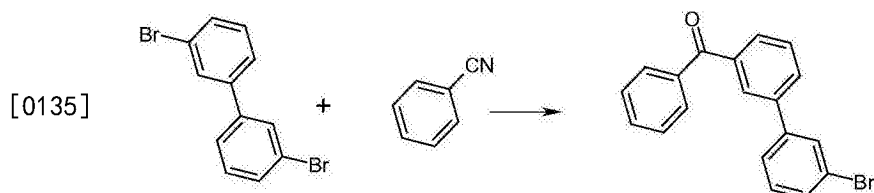
3i		 HO-B(OH) ₂		68%
3j		 HO-B(OH) ₂ [654664-63-8]		66%

[0131] 实施例4:合成4-(2-溴苯基)-2,6-二苯基嘧啶



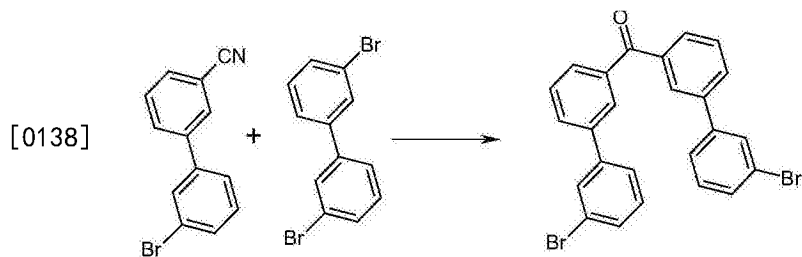
[0133] 将23g(409mmol)氢氧化钾溶于500ml乙醇中,在室温下加入溶于500ml乙醇中的40g(255mmol)盐酸苯甲脒2和129g(452mmol)3-(溴苯基)-1-苯基-2-丙烯-1-酮1,将混合物在回流下搅拌3小时。冷却到室温之后,将沉淀的固体用抽吸过滤,用少量乙醇洗涤并干燥,得到55g(129mmol)50%的产物,其为无色晶体的形式。

[0134] 实施例5:合成(3'-溴联苯-3-基)苯基甲酮



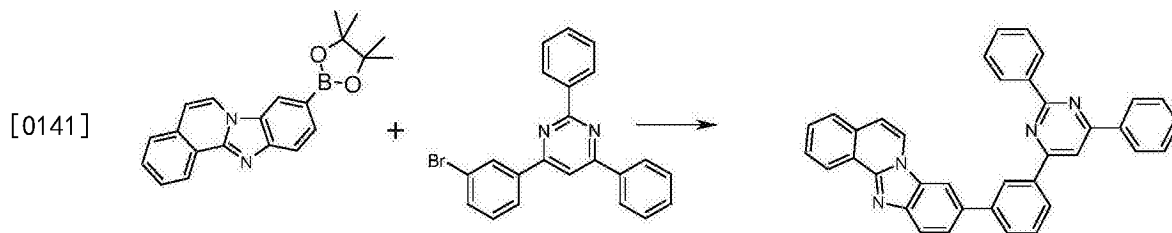
[0136] 从31.5g(101mmol)3,3'-二溴联苯和1ml1,2-二氯乙烷在30ml1,2-二甲氧基乙烷和300ml THF中的溶液和2.8g(115mmol)镁在沸点下制备相应的格利雅试剂。在0-5℃下在20分钟内将10.4g(101mmol)苄腈在130ml THF和130ml甲苯混合物中的溶液逐滴加入该格利雅溶液中。然后将混合物加热回流16小时。在冷却之后,将反应混合物蒸发至干。将固体溶于1000ml NMP中,并与40ml水和2ml冰醋酸一起加热回流12小时。加入600ml甲醇和600ml1N盐酸的混合物,将沉淀的固体通过过滤分离并干燥。粗产物从甲苯/庚烷重结晶。根据HPLC纯度>98%情况下的产率为27.1g(80.5mmol),对应于理论值的80%。

[0137] 实施例6:合成双(3'-溴联苯-3-基)甲酮



[0139] 从31.5g(101mmol)3,3'-二溴联苯、1ml1,2-二氯乙烷和30ml1,2-二甲氧基乙烷在300ml THF中的溶液和2.8g(115mmol)镁在沸点下制备相应的格利雅试剂。在0-5℃下在20分钟内将26.06g(101mmol)3-溴-3'-氰基联苯在130ml THF和130ml甲苯混合物中的溶液逐滴加入该格利雅溶液中。然后将混合物加热回流16小时。在冷却之后,将反应混合物蒸发至干。将固体溶于1100ml NMP中,并与40ml水和5ml冰醋酸一起加热回流24小时。加入600ml甲醇和600ml1N盐酸的混合物,将沉淀的固体通过过滤分离并干燥。粗产物从甲苯/庚烷重结晶三次。根据HPLC纯度>97%情况下的产率为34.8g(70.7mmol),对应于理论值的70%。

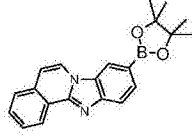
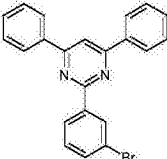
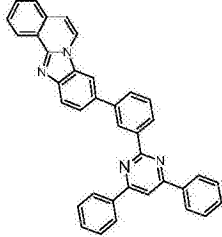
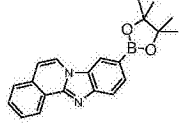
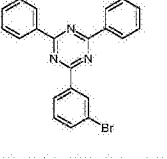
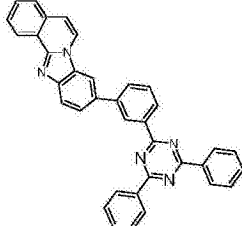
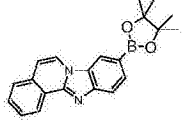
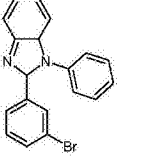
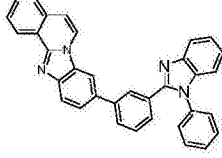
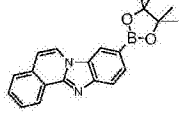
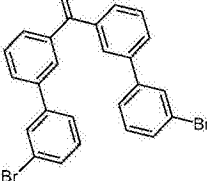
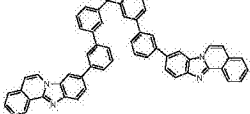
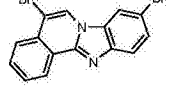
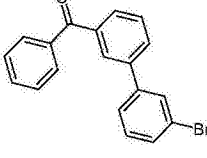
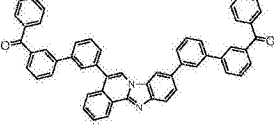
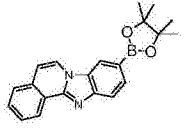
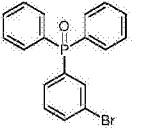
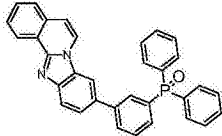
[0140] 实施例7:9-[3-(2,6-二苯基嘧啶-4-基)苯基]苯并[4,5]咪唑并[2,1-a]异喹啉

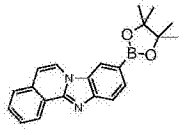
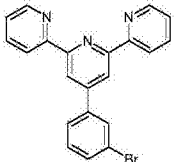
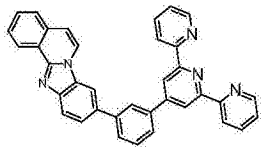
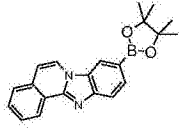
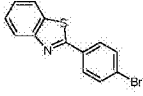
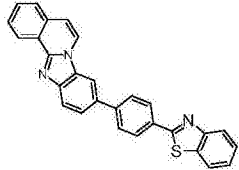
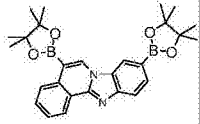
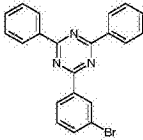
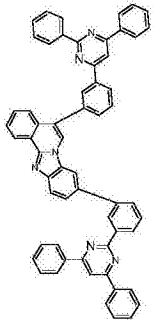
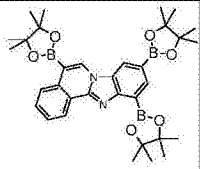
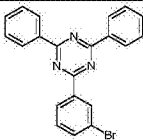
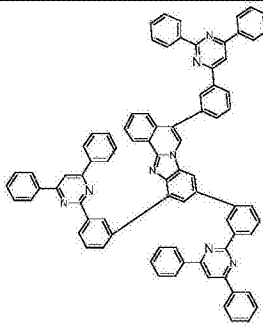
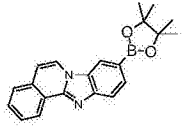

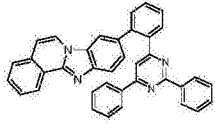


[0142] 将16g(43.3mmol)2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基嘧啶和16.5g(48mmol)9-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼杂环戊-2-基)苯并[4,5]咪唑并[2,1-a]异喹啉溶于80ml甲苯中并脱气。加入281ml脱气的2M K_2CO_3 和2.5g(2.2mmol) $Pd(OAc)_2$ 。然后将反应混合物在保护气体气氛下在80℃下搅拌48小时。在冷却的溶液中加入另外的甲苯,将溶液用水洗涤多次,干燥并蒸发。通过柱色谱法使用甲苯/庚烷(1:2)在硅胶上纯化产物。纯度为99.9%。产率:19.6g(37mmol),理论值的77%。

[0143] 类似地获得化合物7a-7m:

[0144]

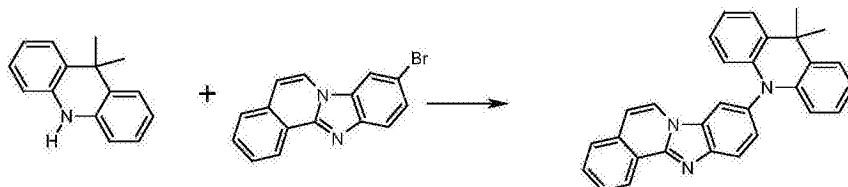
实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
7a		 [864377-28-6]		64%
7b		 [864377-31-1]		73%
7c		 [760212-40-6]		72%
7e				59%
7f				63%
7h		 [10212-04-1]		65%

7i		 [879879-65-9]		61%
7j		 [19654-19-4]		79%
7k		 [864377-31-1]		64%
7l		 [864377-31-1]		53%
7m				55%

[0145]

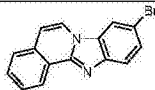
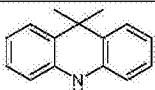
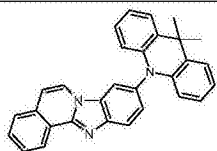
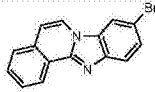
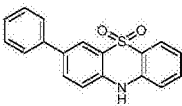
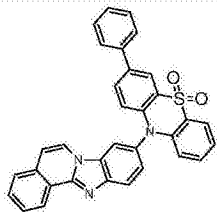
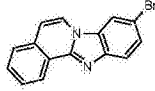
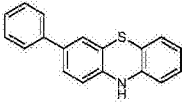
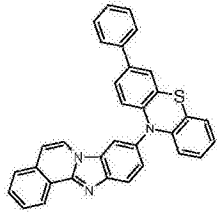
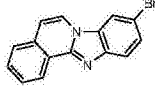
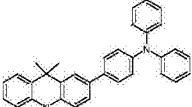
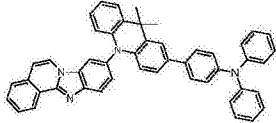
[0146] 实施例8:9-(9,9-二甲基-9H-吡啶-10-基)苯并[4,5]咪唑并[2,1-a]异喹啉

[0147]



[0148] 在保护气体下,将16.7g(79.8mmol)9,10-二氢-9,9'-二甲基吡啶、25g(87mmol)9-溴苯并咪唑并[2,1-a]异喹啉和15.9ml(15.9mmol)1摩尔/L的三叔丁基膦、1.79g(7.9mmol)乙酸铯悬浮在120ml对二甲苯中。将反应混合物加热回流16小时。在冷却之后,将有机相分离,用200ml水洗涤三次,然后蒸发至干。将残余物用热甲苯提取,从甲苯重结晶,最后在高真空中升华,纯度为99.9%。产率:28g(67mmol,理论值的80%)。

[0149] 类似地获得化合物8a-8d:

实施例	原料 1	原料 2	产物	产率
8a		 [6267-02-3]		65%
8b		 [888008-94-4]		71%
8c		 [4018-68-2]		73%
8d		 [1236106-99-2]		78%

[0151] 实施例9:制造OLED

[0152] 按照W02004/058911中的一般方法制造本发明的OLED和根据现有技术的OLED,此处将该方法调整以适应所述环境(层厚度的改变,材料)。

[0153] 在以下实施例E1至E13中给出了多种OLED的数据(见表1和2)。为改进处理,将已经涂有厚度为50或150nm结构化ITO(氧化铟锡)的玻璃板涂覆20nm的PEDOT(聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩),从水中旋涂施加;购买自德国,Goslar,H.C.Starck)。这些涂覆的玻璃板形成基底,将OLED施加到所述基底上。所述OLED基本上具有如下的层结构:基底/任选的空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/任选的中间层(IL)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/任选的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/任选的电子注入层(EIL)和最后的阴极。所述阴极由厚度为100nm的铝层形成。所述OLED的确切结构显示于表1中。在具有50nm厚度的ITO上制造发绿色光的OLED,在具有150nm厚度的ITO上制造发红色光的OLED。用于制造OLED所需的材料显示于表3中。在表3中未显示、但是只是用黑体数字表示的化合物涉及本发明的化合物,其合成描述在实施例1至8中;因此,数字表示相应合成实施例的数字。

[0154] 在真空室中通过热气相沉积施加所有材料。此处的发光层总是由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)组成,通过共蒸发使所述一种或多种基质材料以一定的体积比例与所述发光掺杂剂混合。此处例如ST1:3i:TER1(30%:60%:10%)的表达是指,材料ST1以30%的体积比例存在于该层中,3i以60%的比例存在于该层中,而TER1以10%的比例存在于该层中。类似地,所述电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。

[0155] 通过标准方法表征所述OLED。为此目的,确定电致发光光谱、电流效率(以cd/A测量)、从呈现朗伯发射特性的电流/电压/发光密度特性线(IUL特性线)计算的作为发光密度

函数的功率效率(以lm/W测量)和外量子效率(EQE,以百分比测量)。确定在1000cd/m²发光密度下的电致发光光谱,并从其计算CIE1931x和y色度坐标。在表2中的表达U1000表示1000cd/m²发光密度所需要的电压。CE1000和PE1000分别表示在1000cd/m²达到的电流和功率效率。最后,EQE1000表示在1000cd/m²工作发光密度下的外量子效率。

[0156] 表2中总结了多种OLED的数据。以下更详细地解释了这些实施例中的一些以示例根据本发明的化合物的优势。然而,应当指出这仅代表了对所显示数据的选择。如从表中可以看出的,在使用未更详细描述的本发明化合物时,也获得良好的至非常好的电压和效率值。

[0157] 本发明化合物在磷光OLED中用作基质材料

[0158] 本发明的材料可以用作单一基质(实施例E7至E10)或与另外的基质材料组合使用(“混合基质”,实施例E1至E4,E11至E13)。在使用红色以及绿色磷光发光体时,获得良好的至非常好的性能数据。例如,使用化合物7(即,根据实施例7的化合物)获得几乎16%的非常好的外量子效率(实施例E7)。将ST1与本发明的化合物8a混合给出3.5V的非常低的电压(实施例E4)。

[0159] 本发明化合物用作电子传输材料

[0160] 在将本发明的化合物7b用于电子传输层中时,对于1000cd/m²仅需要3.6V的电压。在该发光密度下,获得略大于16%的外量子效率(实施例E6)。如果用20mA/cm²的恒定电流密度操作实施例E6的OLED,在约140小时的过程中初始发光密度从9700cd/m²降至80%。除了良好的电压和效率,使用本发明的化合物还因此获得良好的寿命。

[0161] 表1:OLED的结构

[0162]

实施 例	HIL 厚度	HTL 厚度	IL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
E1	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	ST1:3c:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E2	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	ST1:3i:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
E3	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:3j:TER1 (35%:50%:15%) 30nm	ST1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E4	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	IC1:8a:TEG1 (65%:25%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E5	SpA1 140nm	HATCN 5nm	NPB 10nm	3f 10nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E6	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	7b 40nm	LiQ 3nm
E7	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	7:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0163]

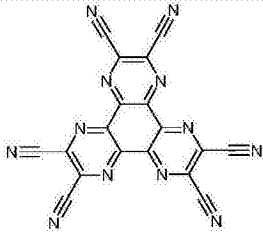
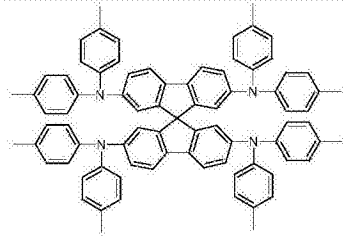
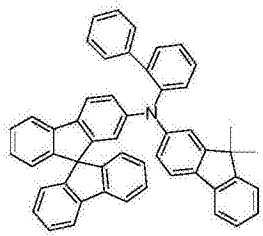
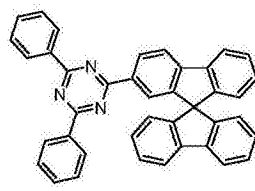
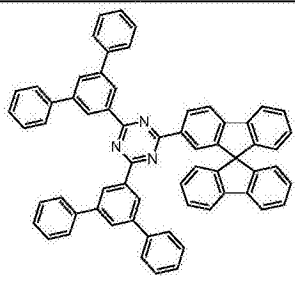
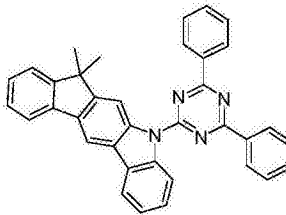
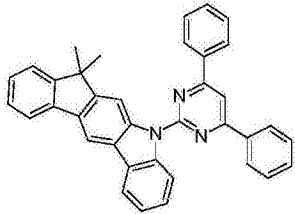
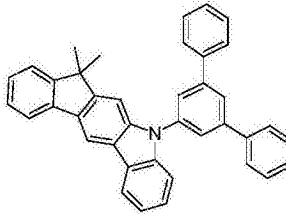
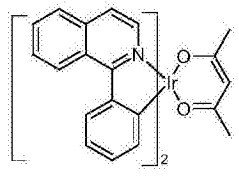
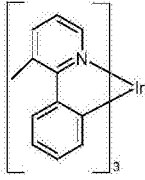
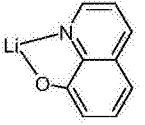
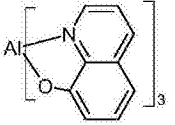
E8	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	7a:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E9	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	7e:TER1 (85%:15%) 30nm	IC1 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E10	---	SpA1 20nm	---	NPB 20nm	7h:TER1 (85%:15%) 30nm	IC2 10nm	Alq ₃ 20nm	LiF 1nm
E11	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	ST1:7c:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E12	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	7:IC3:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E13	---	8d 70nm	HATCN 5nm	SpA2 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0164] 表2:OLED的数据

实施例	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	PE1000 (lm/W)	EQE 1000	在 1000 cd/m ² 下的 CIE x/y
E1	3.6	53	46	14.8%	0.34/0.62
E2	3.9	55	45	15.4%	0.34/0.62
E3	5.1	7.7	4.7	10.8%	0.69/0.31
E4	3.5	54	48	15.0%	0.33/0.62
E5	3.4	59	55	16.5%	0.34/0.62
E6	3.6	57	50	16.1%	0.34/0.62
E7	3.8	57	48	15.9%	0.34/0.62
E8	3.7	54	46	15.1%	0.34/0.62
E9	4.4	7.1	5.1	11.9%	0.69/0.31
E10	5.4	7.9	4.6	13.3%	0.69/0.31
E11	3.6	49	43	13.8%	0.34/0.62
E12	3.7	53	45	14.7%	0.33/0.62
E13	3.5	60	53	16.8%	0.33/0.62

[0166] 表3:用于OLED的材料的结构式

[0167]

	
HATCN	SpA1
	
SpA2	ST1
	
ST2	IC1
	
IC2	IC3
	
TER1	TEG1
	
LiQ	Alq ₃