



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107922402 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680048517.5

(22)申请日 2016.07.15

(30)优先权数据

15181177.5 2015.08.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/001242 2016.07.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/028941 EN 2017.02.23

(71)申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 霍尔格·海尔 比特·布克哈特

拉拉-伊莎贝尔·罗德里格斯

塞巴斯汀·迈耶 鲁文·林格

(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 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

C07D 413/14(2006.01)

C07D 413/10(2006.01)

C07D 265/38(2006.01)

C07F 7/10(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

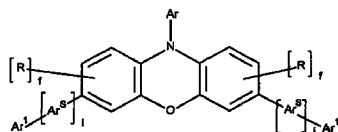
权利要求书8页 说明书50页

(54)发明名称

用于有机电致发光器件的吩噻嗪衍生物

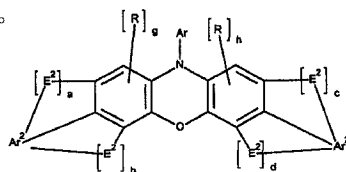
(57)摘要

本发明涉及式(1)和(2)的化合物并且涉及有机电致发光器件,特别是蓝色发光器件,其中这些化合物用作发光层中的主体材料或掺杂剂和/或用作空穴传输材料和/或用作电子传输材



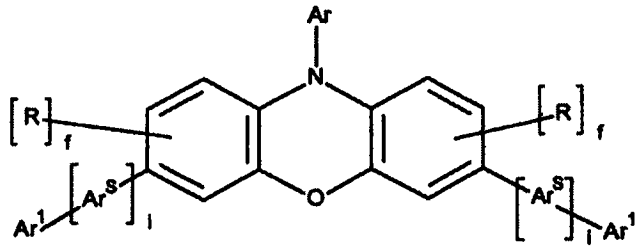
式(1)

料。

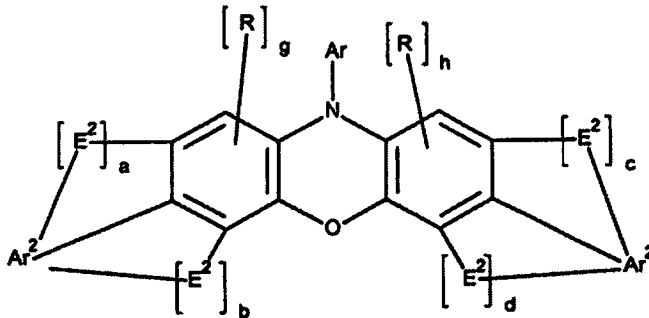


式(2)

1. 一种式(1)或式(2)的化合物,



式(1)

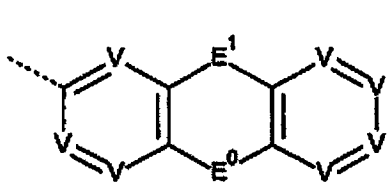


式(2)

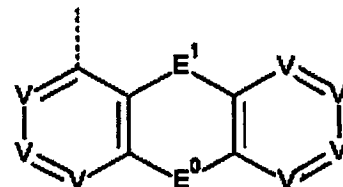
其中以下适用于符号和标记:

Ar为具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系可被一个或多个基团R²取代;

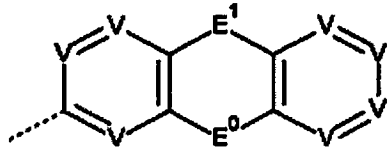
Ar¹在每次出现时相同或不同地为下式(Ar1-1)至(Ar1-4)中的一个的基团



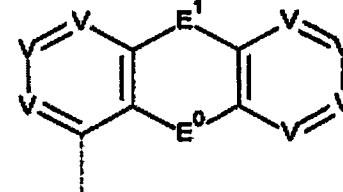
式(Ar1-1)



式(Ar1-2)



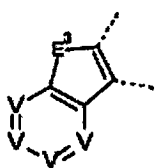
式(Ar1-3)



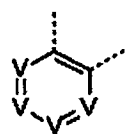
式(Ar1-4)

其中虚线键指示与基团Ar^S的连接或在Ar^S不存在时与吩噁嗪结构的连接;

V在每次出现时相同或不同地等于CR²、N,或两个相邻的基团V表示式(V-1)或(V-2)的基团;



式(V-1)



式(V-2)

其中虚线键指示这种单元的连接；

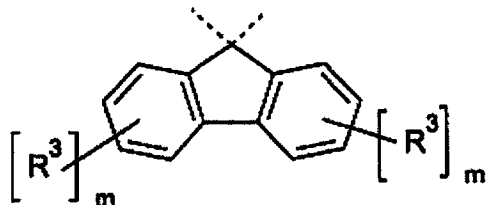
Ar^2 在每次出现时相同或不同地为具有10至18个芳族环原子的芳基基团，所述芳基基团可被一个或多个基团 R^2 取代；

Ar^5 在每次出现时相同或不同地为具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述芳族或杂芳族环系在每种情况下也可被一个或多个基团 R^2 取代；

E^0 选自单键、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 和 $P(=O)R^1$ ；

E^1 、 E^2 、 E^3 在每次出现时相同或不同地选自 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 和 $P(=O)R^1$ ；

或 E^1 、 E^2 和/或 E^3 表示下式(E-1)的基团，



式(E-1)

其中虚线键指示与包含 E^1 、 E^2 或 E^3 的5元环的键合；

R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 在每次出现时相同或不同地为 H 、 D 、 F 、 Br 、 Cl 、 I 、 $C(=O)R^4$ 、 CN 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ ，具有1至20个C原子的直链的烷基或烷氧基基团或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有2至20个C原子的烯基或炔基基团，其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团 R^4 取代，并且其中上文所提及的基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 NR^4 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替，或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述芳族或杂芳族环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^4 取代，或具有5至30个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述芳氧基或杂芳氧基基团可被一个或多个基团 R^4 取代，其中两个相邻的取代基 R 、两个相邻的取代基 R^1 、两个相邻的取代基 R^2 和/或两个相邻的取代基 R^3 可彼此连接并且可形成脂族或芳族环；

R^4 在每次出现时相同或不同地为 H 、 D 、 F 、 Br 、 Cl 、 I 、 $C(=O)R^5$ 、 CN 、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、 $S(=O)R^5$ 、 $S(=O)_2R^5$ ，具有1至20个C原子的直链的烷基或烷氧基基团或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有2至20个C原子的烯基或炔基基团，其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团 R^5 取代，并且其中上文所提及的基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^5$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 NR^5 、 $P(=O)(R^5)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替，或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述芳族或杂芳族环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^5 取代，或具有5至30个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述芳氧基或杂芳氧基基团可被一个或多个基团 R^5 取代，其中两个相邻的取代基 R^4 可彼此连接并且可形成脂族或芳族环；

R^5 在每次出现时相同或不同地为 H 或具有1至20个C原子的脂族、芳族和/或杂芳族的烃基团，其中 H 原子还可被 F 代替；此处两个相邻的取代基 R^5 也可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

a 、 b 、 c 、 d 相同或不同地选自0或1；其中 $a=0$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ 或 $d=0$ 是指相应的桥连基不存

在；

其中 $a+b=1$ 或 2 ；并且

$c+d=1$ 或 2 ；

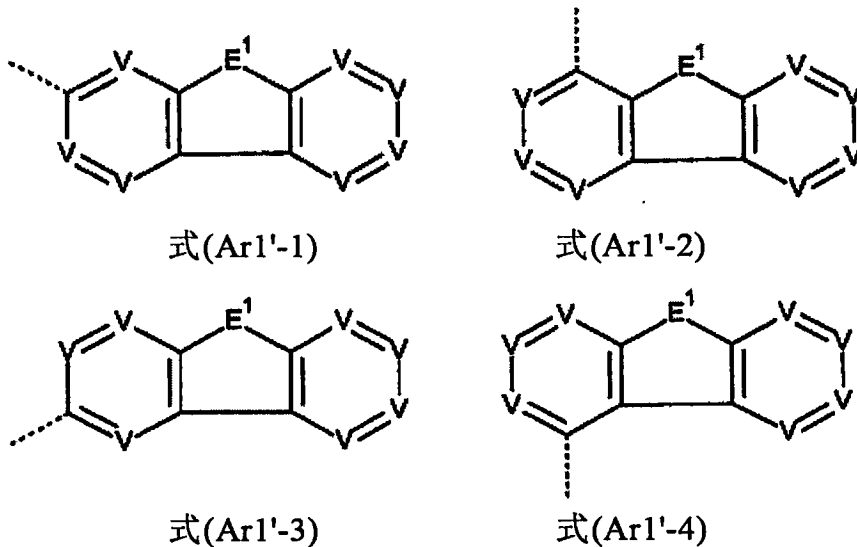
f 在每次出现时相同或不同地为 0 、 1 、 2 或 3 ；

g 、 h 在每次出现时相同或不同地为 0 、 1 或 2 ；其中 $g+a+b \leq 3$ 并且 $h+c+d \leq 3$ ；

m 在每次出现时相同或不同地为 0 、 1 、 2 、 3 或 4 ；

i 在每次出现时相同或不同地为 0 、 1 、 2 或 3 ，其中 $i=0$ 是指基团 Ar^s 不存在并且被单键代替。

2. 根据权利要求1所述的化合物，其特征在于 E^0 为单键，并且 Ar^1 在每次出现时相同地为下式(Ar1'-1)至(Ar1'-4)中的一个的基团



其中虚线键指示与基团 Ar^s 的连接或在 Ar^s 不存在时与所述吩噻嗪结构的连接。

3. 根据权利要求1或2所述的化合物，其特征在于

$a+c=1$ 并且 $b+d=0$ ；或

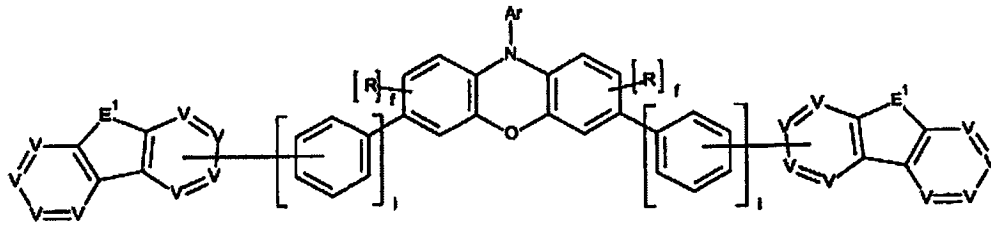
$b+d=1$ 并且 $a+c=0$ 。

4. 根据权利要求1至3中一项或多项所述的化合物，其特征在于基团 Ar 为具有5至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系。

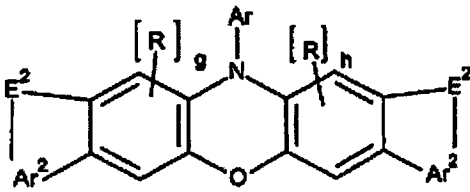
5. 根据权利要求1至4中一项或多项所述的化合物，其特征在于基团 Ar 选自苯基、苄基、螺二苄基、苯并苄基、联苯基、三联苯基、四联苯基、萘基、蒽基、菲基、蒾基、芘基，其中的每种可被一个或多个基团 R^2 取代。

6. 根据权利要求1至5中一项或多项所述的化合物，其特征在于 Ar^2 选自萘基、蒽基、菲基、蒾基和芘基，优选萘基，其中的每种可被一个或多个基团 R^2 取代。

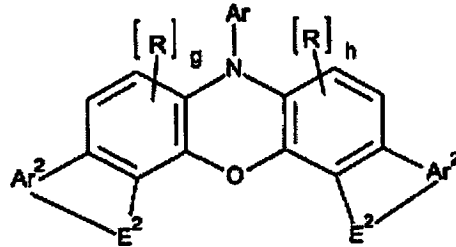
7. 根据权利要求1至6中一项或多项所述的化合物，所述化合物选自式(1-1-a)、(2-1-a)和(2-2-a)



式(1-1-a)

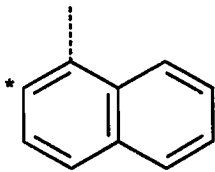


式(2-1-a)

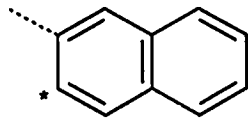


式(2-2-a)

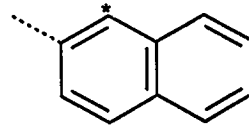
其中Ar²为下式(Ar2-1)至(Ar2-3)中的一个的基团



(Ar2-1)



(Ar2-2)



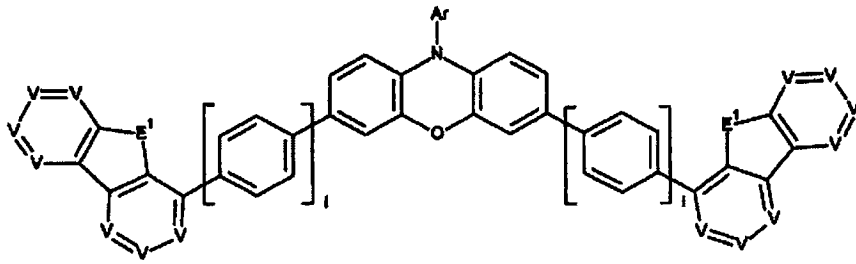
(Ar2-3)

其中虚线键指示与所述吩噁嗪结构的连接,并且符号*指示与基团E²的连接位置;并且其中式(Ar2-1)至(Ar2-3)中的萘基基团的各自由位置可被基团R²取代,

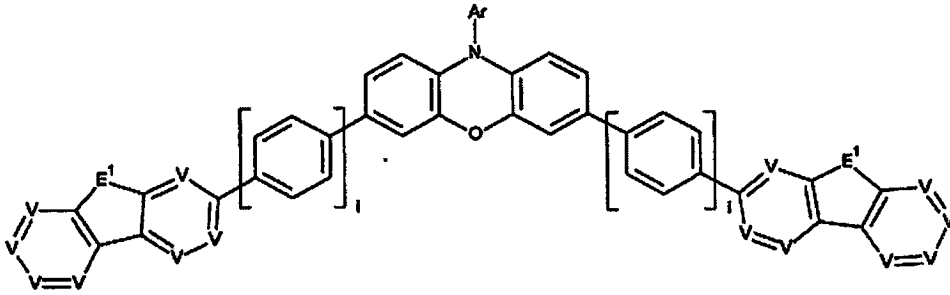
其中其它符号Ar、V、R和E¹以及标记i、f、g和h具有与权利要求1中所述的相同的含义;

并且条件是在式(1-1-a)中,当与所述吩噁嗪结构或苯基吩噁嗪结构的连接通过V发生时,这种基团V为C。

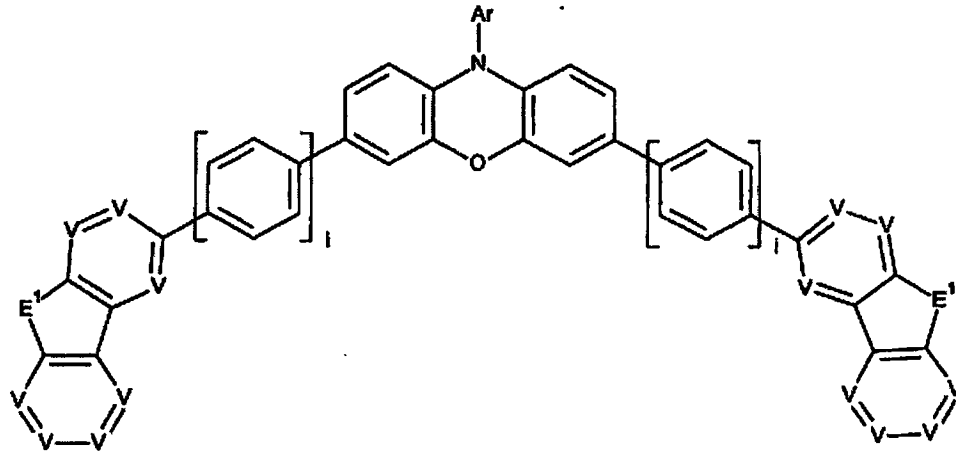
8. 根据权利要求1至7中一项或多项所述的化合物,所述化合物选自式(1-1-b)至(2-2-d)



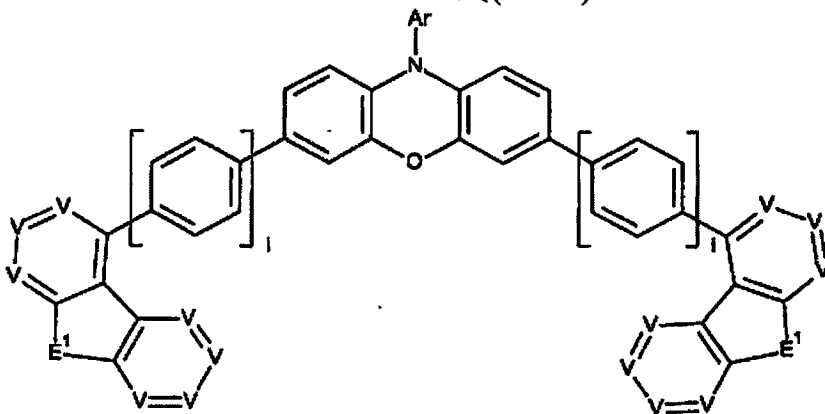
式(1-1-b)



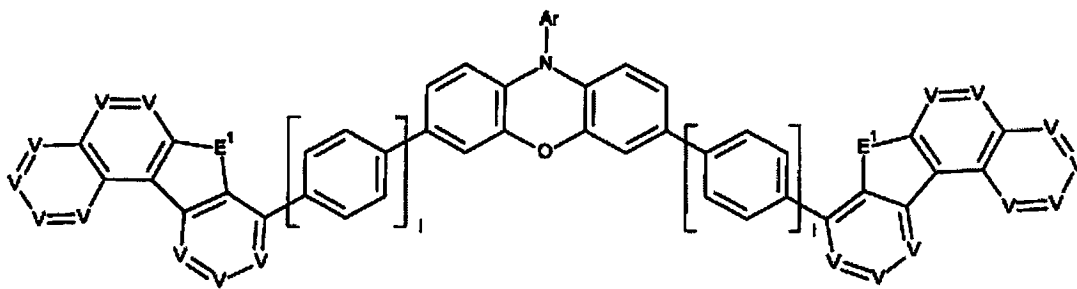
式(1-1-c)



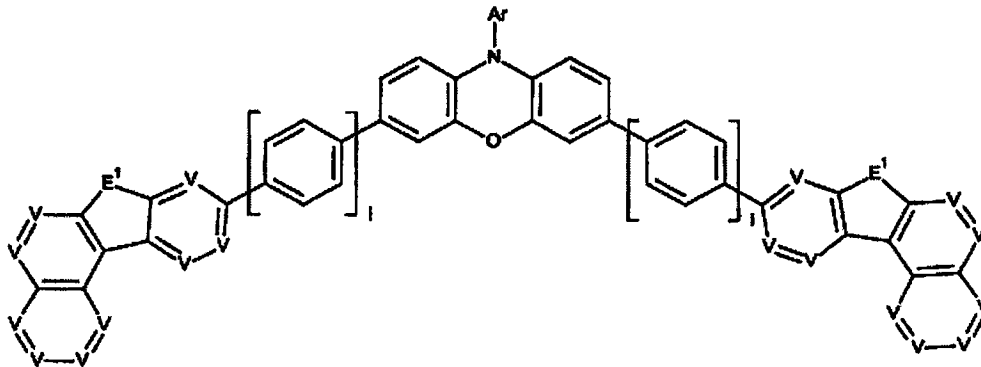
式(1-1-d)



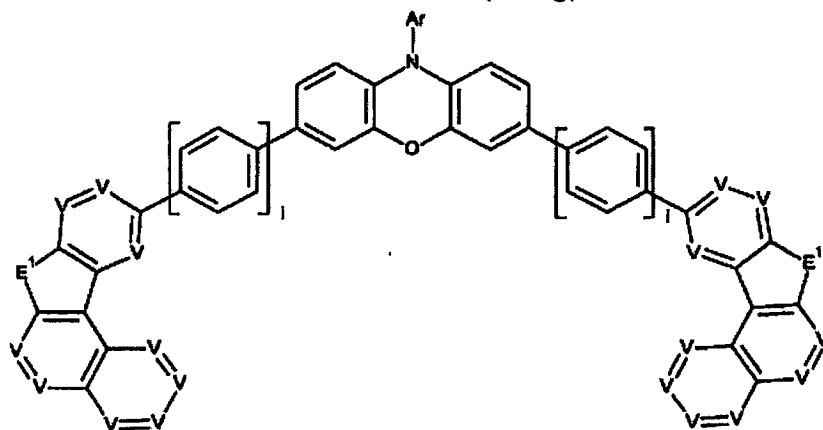
式(1-1-e)



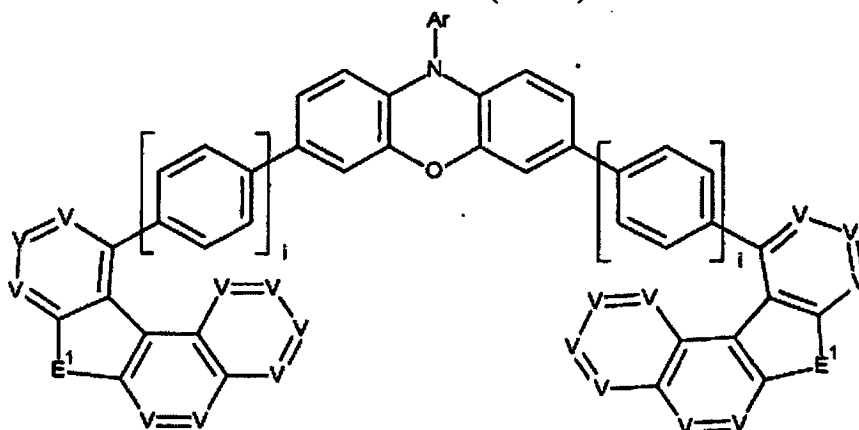
式(1-1-f)



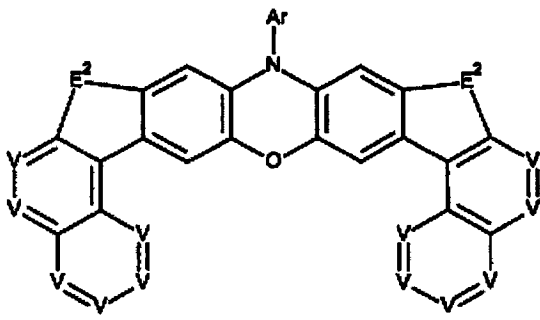
式(1-1-g)



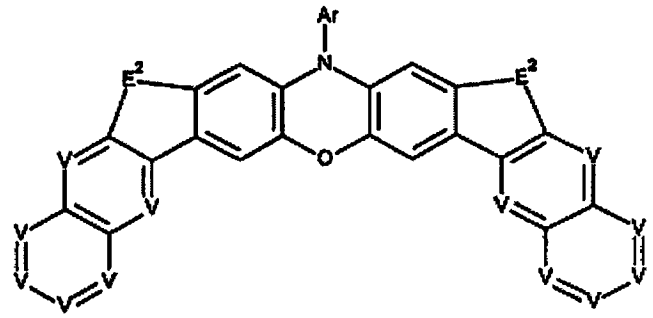
式(1-1-h)



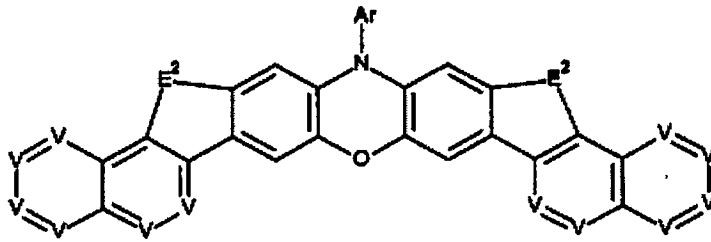
式(1-1-i)



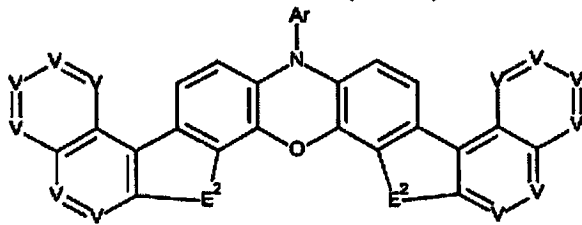
式(2-1-b)



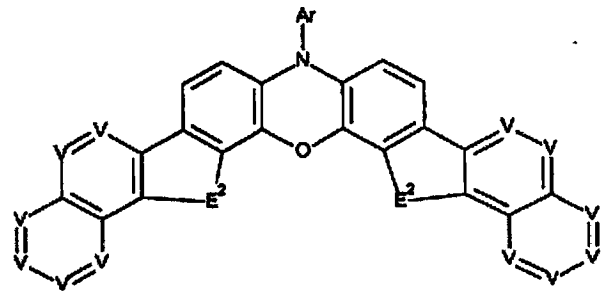
式(2-1-c)



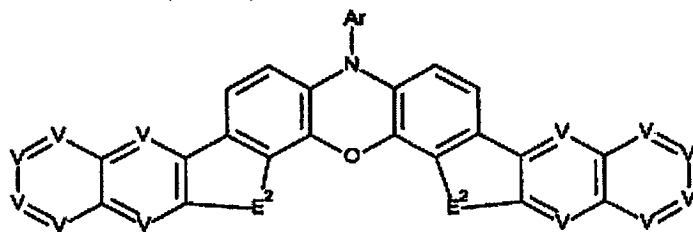
式(2-1-d)



式(2-2-b)



式(2-2-c)



式(2-2-d)

其中符号和标记具有与权利要求1中所述的相同的含义,并且其中式(1-1-b)至(2-2-d)中的中心咪唑环上稠合的两个苯环的各自由位置可被基团R取代。

9. 根据权利要求1至8中一项或多项所述的化合物,其特征在于基团E¹、E²和E³在每次出现时相同或不同地选自C(R¹)₂、Si(R¹)₂、O、N、S和权利要求1中所限定的式(E-1)的基团。

10. 根据权利要求1至9中一项或多项所述的化合物,其特征在于R、R¹、R²和R³在每次出现时相同或不同地选自H、D、F、CN,具有1至20个C原子的直链的烷基基团或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基基团,其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团R⁴取代,并且其中上文所提及的基团中的一个或多个CH₂基团可被-R⁴C=CR⁴-、-C≡C-、C=O、-O-、-S-代替,具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系在每种情况下可被一个或多个基团R⁴取代,其中两个相邻的取代基R、两个相邻的取代基R¹、两个相邻的取代基R²和/或两个相邻的取代基R³可彼此连接并且可形成脂族或芳族环。

11. 一种用于制备根据权利要求1至10中一项或多项所述的化合物的方法,其特征在于一个或多个过渡金属催化的偶联反应,所述偶联反应优选选自Hartwig-Buchwald偶联和Suzuki偶联,其中借助于所述偶联反应引入芳基、杂芳基、二芳基氨基基团作为吩噻嗪衍生物的N原子对位处的取代基。

12. 一种低聚物、聚合物或树枝状大分子,所述低聚物、聚合物或树枝状大分子含有一种或多种根据权利要求1至10中一项或多项所述的化合物,其中一个或多个与所述聚合物、低聚物或树枝状大分子连接的键可位于式(1)或式(2)中被R或R²取代的任何期望位置处。

13. 一种制剂,所述制剂包含至少一种根据权利要求1至10中一项或多项所述的化合物或至少一种根据权利要求12所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子和至少一种溶剂。

14. 一种电子器件,所述电子器件包含至少一种根据权利要求1至10中一项或多项所述的化合物或至少一种根据权利要求12所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子。

15. 根据权利要求14所述的电子器件,其特征在于所述电子器件选自有机集成电路(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)和有机电致发光器件(OLED)。

16. 根据权利要求15所述的电子器件,所述电子器件选自有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求1至10中一项或多项所述的化合物或根据权利要求12所述的聚合物、低聚物或树枝状大分子用于以下功能中的一个或多个中:

- 作为发光层中的蓝光发光体,
- 作为空穴传输或空穴注入层中的空穴传输材料,
- 作为发光层中的基质材料,
- 作为电子阻挡材料,
- 作为激子阻挡材料。

用于有机电致发光器件的吩噻嗪衍生物

[0001] 本发明涉及一种式(1)或(2)的化合物,涉及所述化合物在电子器件中的用途并且涉及包含式(1)或(2)的化合物的电子器件。此外,本发明涉及一种用于制备式(1)或(2)的化合物的方法并且涉及包含一种或多种式(1)或(2)的化合物的制剂。

[0002] 目前,用于电子器件的功能性化合物的开发是大量研究的主题。此处的目的特别是开发可在一个或多个相关点(诸如功率效率、寿命或发光的颜色坐标)实现电子器件特性改善的化合物。

[0003] 根据本发明,术语电子器件尤其是指有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光晶体管(OLET)、有机太阳能电池(OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-laser)和有机电致发光器件(OLED)。

[0004] 特别感兴趣的是提供用于最后提及的被称为OLED的电子器件中的化合物。OLED的一般结构和功能原理是本领域技术人员已知的,并且尤其描述在US 4539507、US 5151629、EP 0676461和WO 1998/27136中。

[0005] 关于OLED的性能数据,特别是考虑到广泛的商业用途(在例如显示装置中或作为光源),还需要进一步改善。在这方面特别重要的是OLED的寿命、效率和工作电压以及所获得的色值。特别是在蓝色发光OLED的情况下,在器件寿命方面存在改善的潜力。另外,为了用作电子器件中的功能性材料,期望化合物具有高的热稳定性和高的玻璃化转变温度,并且能够在不分解的情况下升华。

[0006] 实现所述改善的一个重要起点是选择用于电子器件中的发光体化合物。

[0007] 现有技术已知的蓝色荧光发光体为多种化合物,特别是含有一个或多个稠合的芳基基团和/或茛苳基团的芳基胺。其实例为US 5,153,073中公开的茛苳-芳基胺和WO 2012/048780中公开的茛苳-芳基胺。芳基胺发光体的其它实例为例如根据WO 2008/006449或WO 2008/003464的苯并茛苳基胺和例如根据WO 2007/140847的二苯并茛苳基胺。

[0008] 此外,现有技术中已知使用含有稠合在茛苳体系上的芳族基团的茛苳胺。将含有两个或更多个芳基氨基基团的化合物用作荧光发光体(US 2012/0161615)。但是,所述化合物展现绿色到绿蓝色发光而不是蓝色发光。

[0009] 此外,KR 2009/131536和WO 2004/061048公开了带有二苯基氨基基团的苯并茛苳衍生物。然而,这种类型的化合物具有极短波发光而不能用作蓝色荧光发光体,或者其效率和寿命在用于OLED时不能令人满意。

[0010] 现有技术中还已知吩噻嗪衍生物作为OLED中的发光化合物的用途(WO 2012/150001、US 2007/0176541、KR 2013/0115855)。

[0011] 然而,对于在蓝色发光OLED的情况下获得的色值,仍然需要进一步改善。更特别地,需要用于OLED的深蓝色荧光发光体,其在颜色深度和窄发光带方面展现非常好的颜色特性,并且同时在OLED的寿命、效率和工作电压方面仍然展现良好的特性。

[0012] 此外,还需要替代性空穴传输材料。在根据现有技术的空穴传输材料中,电压通常随着空穴传输层的层厚度而增加。实际上,经常需要空穴传输层具有较大的层厚度,但是这

通常造成较高的工作电压和较差的性能数据。在这方面,需要具有高电荷-载流子迁移率的新型空穴传输材料,从而使得能够在仅略微提高工作电压的情况下获得较厚的空穴传输层。

[0013] 现有技术特别公开了芳基胺化合物和咪唑化合物作为OLED的空穴传输材料的用途。

[0014] 申请WO 2010/083871、WO 2011/107186和WO 2012/150001公开了葱的杂环衍生物作为OLED中的功能性材料、优选作为空穴传输和空穴注入材料的用途,所述葱的杂环衍生物被一个或多个芳基氨基基团或一个或多个咪唑基团取代。

[0015] 此外,申请US2010/0019658公开了二氢吡啶衍生物作为OLED中的功能性材料的用途,所述二氢吡啶衍生物带有芳基或杂芳基基团作为二氢吡啶的亚甲基基团的取代基。

[0016] 但是,一直需要用于OLED的替代性空穴传输和空穴注入材料。特别地,需要可实现上述对OLED的性能数据和特性的高度期望的改善的材料。

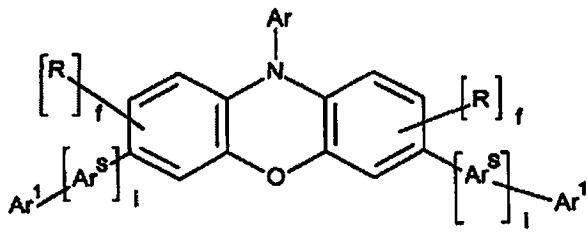
[0017] 同样需要用于OLED和其它电子器件中的替代性基质材料。特别地,需要用于磷光掺杂剂的基质材料和用于混合基质体系的基质材料,其优选产生电子器件的良好效率、长寿命和低工作电压。

[0018] 因此,本发明基于提供如下化合物的技术目的,所述化合物适用于电子器件(诸如OLED),并且特别可用作蓝光发光体,用作空穴传输材料和/或用作基质材料。

[0019] 令人惊讶地,已经发现如下化合物非常适用于有机电致发光器件,其中芳族(或杂芳族)环系或二芳基氨基基团连接至吩噻嗪化合物的氧原子对位处。这些化合物在颜色深度和窄发光带方面展现非常好的颜色特性,并且同时在OLED的寿命、效率和工作电压方面仍然展现良好的特性。此外,这些化合物非常适用作空穴传输和空穴注入材料并且适用作磷光发光体的基质材料。与根据现有技术的材料相比,使用这些材料可使有机电子器件的效率和寿命增加。此外,这些材料非常适用于有机电子器件,因为其具有高的玻璃化转变温度。因此,本发明涉及这些材料并且涉及其在有机电子器件中的用途。

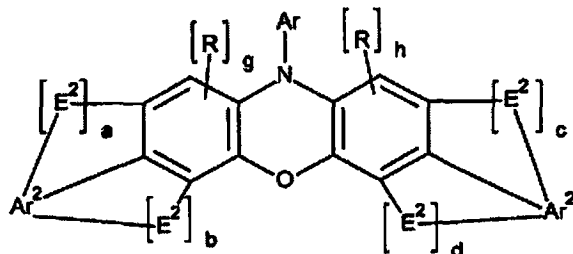
[0020] 作为本发明的一部分,现在已发现下式(1)或(2)的化合物非常适用于上述用途。

[0021] 因此,本发明涉及一种式(1)或(2)的化合物



式(1)

[0022]

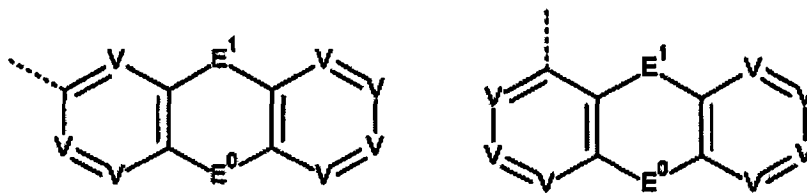


式(2)

[0023] 其中以下适用于符号和标记:

[0024] Ar为具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可被一个或多个基团R²取代;

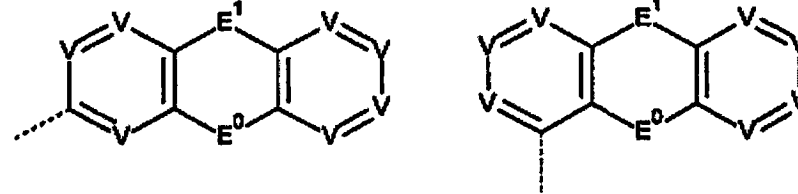
[0025] Ar¹在每次出现时相同或不同地为下式 (Ar1-1) 至 (Ar1-4) 中的一个的基团



式(Ar1-1)

式(Ar1-2)

[0026]

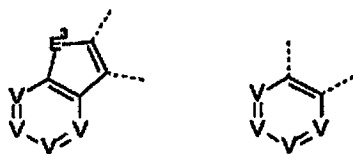


式(Ar1-3)

式(Ar1-4)

[0027] 其中虚线键指示与基团Ar^S的连接或在Ar^S不存在时与吩噁嗪结构的连接;

[0028] V在每次出现时相同或不同地等于CR², N, 或两个相邻的基团V表示式 (V-1) 或 (V-2) 的基团;



[0029]

式(V-1)

式(V-2)

[0030] 其中虚线键指示该单元的连接;

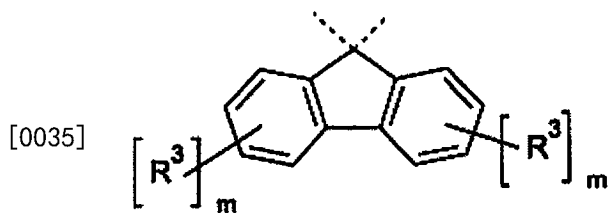
[0031] Ar²在每次出现时相同或不同地为具有10至18个芳族环原子的芳基基团,其可被一个或多个基团R²取代;

[0032] Ar^S在每次出现时相同或不同地为具有5至40个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,

其在每种情况下还可被一个或多个基团 R^2 取代；

[0033] E^1 、 E^2 、 E^3 在每次出现时相同或不同地选自 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 和 $P(=O)R^1$ ；

[0034] 或 E^1 、 E^2 和/或 E^3 表示下式(E-1)的基团，



式(E-1)

[0036] 其中虚线键指示与包含 E^1 、 E^2 或 E^3 的5元环的键合；

[0037] R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 在每次出现时相同或不同地为 H 、 D 、 F 、 Br 、 Cl 、 I 、 $C(=O)R^4$ 、 CN 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ ，具有1至20个C原子的直链的烷基或烷氧基基团或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有2至20个C原子的烯基或炔基基团，其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团 R^4 取代，并且其中上文所提及的基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 NR^4 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替，或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，其在每种情况下可被一个或多个基团 R^4 取代，或具有5至30个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，其可被一个或多个基团 R^4 取代，其中两个相邻的取代基 R 、两个相邻的取代基 R^1 、两个相邻的取代基 R^2 和/或两个相邻的取代基 R^3 可彼此连接并且可形成脂族或芳族环；

[0038] R^4 在每次出现时相同或不同地为 H 、 D 、 F 、 Br 、 Cl 、 I 、 $C(=O)R^5$ 、 CN 、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、 $S(=O)R^5$ 、 $S(=O)_2R^5$ ，具有1至20个C原子的直链的烷基或烷氧基基团或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团或具有2至20个C原子的烯基或炔基基团，其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团 R^5 取代，并且其中上文所提及的基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^5$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 NR^5 、 $P(=O)(R^5)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替，或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，其在每种情况下可被一个或多个基团 R^5 取代，或具有5至30个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，其可被一个或多个基团 R^5 取代，其中两个相邻的取代基 R^4 可彼此连接并且可形成脂族或芳族环；

[0039] R^5 在每次出现时相同或不同地为 H 或具有1至20个C原子的脂族、芳族和/或杂芳族的烃基团，其中 H 原子还可被 F 代替；此处两个相邻的取代基 R^5 也可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

[0040] a 、 b 、 c 、 d 相同或不同地选自0或1；其中 $a=0$ 、 $b=0$ 、 $c=0$ 或 $d=0$ 是指相应的桥连基不存在；

[0041] 其中 $a+b=1$ 或2；并且

[0042] $c+d=1$ 或2；

[0043] f 在每次出现时相同或不同地为0、1、2或3；

[0044] g 、 h 在每次出现时相同或不同地为0、1或2；其中 $g+a+b\leq 3$ 并且 $h+c+d\leq 3$ ；

聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶并咪唑、茛并咪唑、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、咪唑、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、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂蒽、2,3-二氮杂蒽、1,6-二氮杂蒽、1,8-二氮杂蒽、4,5-二氮杂蒽、4,5,9,10-四氮杂蒽、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶嗪和苯并噻二唑或这些基团的组合。

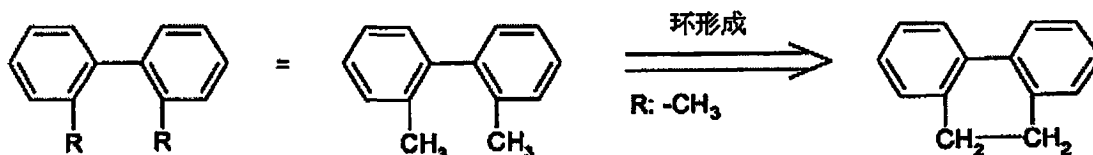
[0053] 出于本发明的目的,具有1至40个C原子的直链的烷基基团或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基基团或具有2至40个C原子的烯基或炔基基团(其中单独的H原子或CH₂基团还可被上文在基团定义中提到的基团取代)优选被认为是指基团甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有1至40个C原子的烷氧基或硫代烷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、2,2,2-三氟乙氧基、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。

[0054] 出于本申请的目的,两个基团相邻的陈述被认为是指:

[0055] -两个基团连接至两个C原子,其中所述两个C原子彼此直接连接;或

[0056] -两个基团连接至同一C原子。

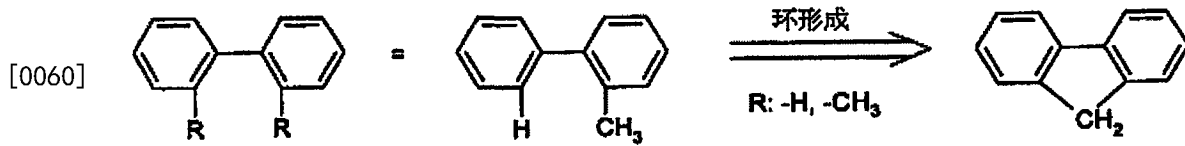
[0057] 出于本申请的目的,两个或更多个基团可彼此形成环的陈述旨在被认为尤其是指所述两个基团通过化学键彼此连接。这通过以下方案来说明:



[0058]



[0059] 但是,此外,上述陈述也旨在被认为是指在上述两个基团中的一个表示氢的情况下,第二个基团在氢原子键合的位置处键合,从而形成环。这通过以下方案来说明:

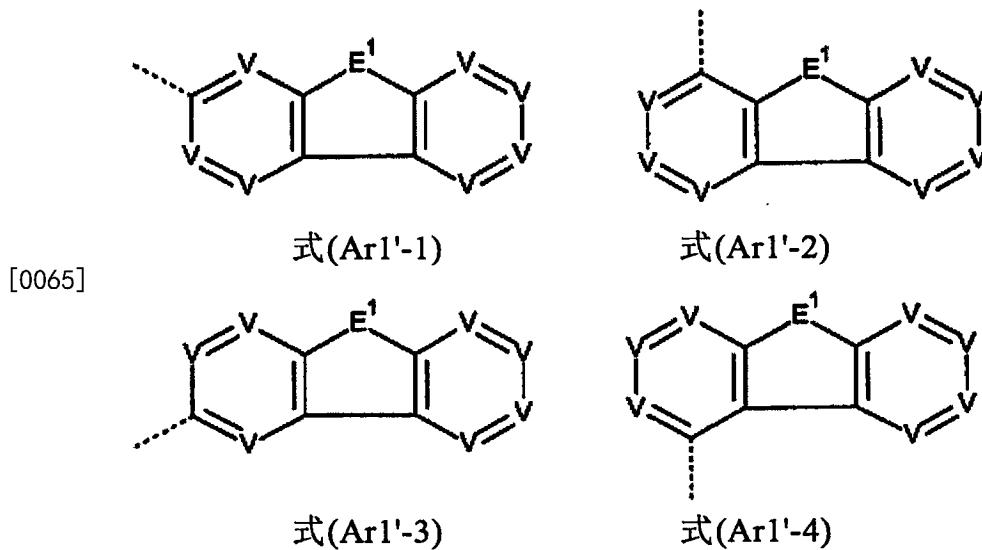


[0061] 根据一个优选实施方式,以下适用于式(2)中的标记a、b、c和d:

[0062] $a+c=1$ 并且 $b+d=0$;或

[0063] $b+d=1$ 并且 $a+c=0$ 。

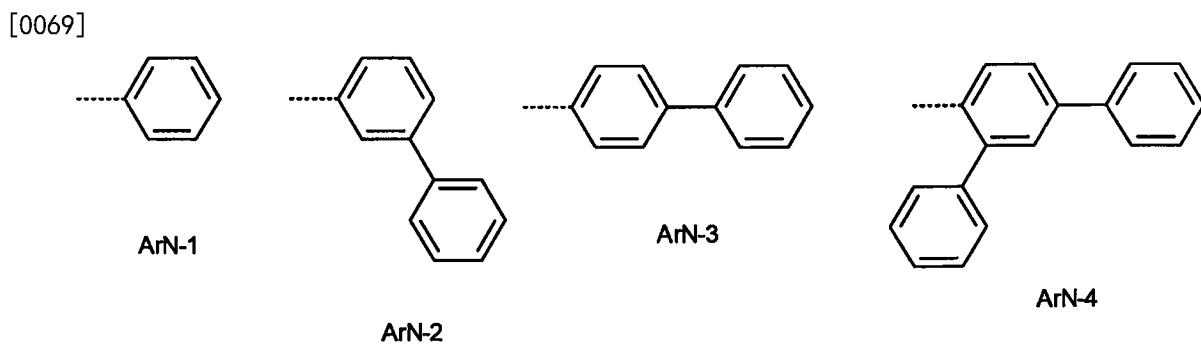
[0064] 根据一个优选实施方式, E^0 为单键,并且 Ar^1 在每次出现时相同地为下式(Ar1'-1)至(Ar1'-4)中的一个的基团



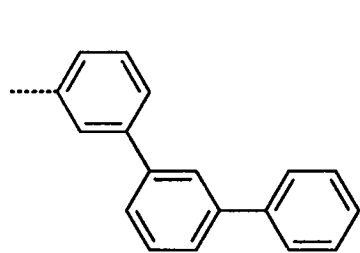
[0066] 根据一个优选实施方式,基团Ar为具有5至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系。更优选地,Ar为具有5至18个芳族环原子的芳族环系。

[0067] Ar特别优选选自苯基、苄基、螺二苄基、苯并苄基、联苯基、三联苯基、四联苯基、萘基、蒽基、菲基、蒾基、芘基,其中的每种可被一个或多个基团 R^2 取代。

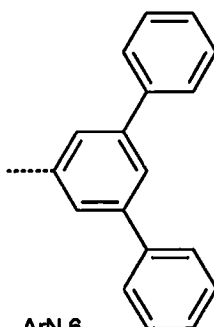
[0068] Ar非常特别优选选自下式(ArN-1)至(ArN-32)中的一个



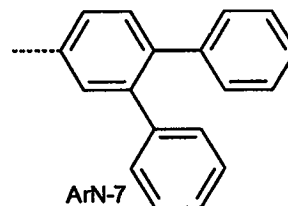
[0070]



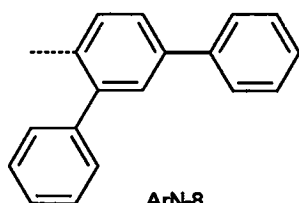
ArN-5



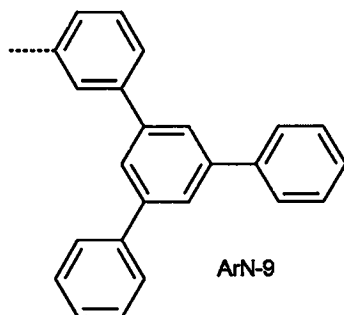
ArN-6



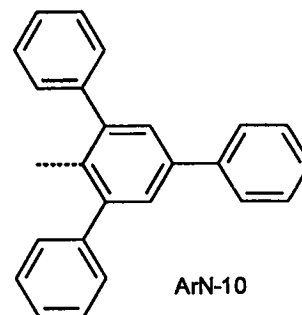
ArN-7



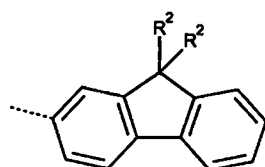
ArN-8



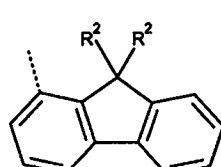
ArN-9



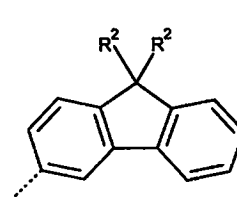
ArN-10



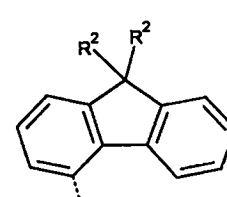
ArN-11



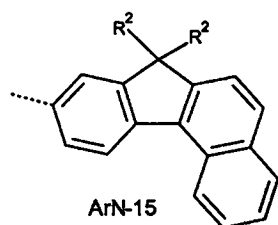
ArN-12



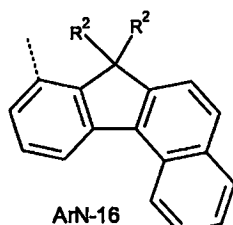
ArN-13



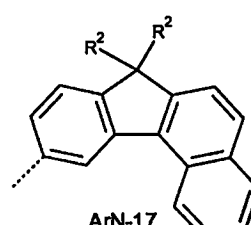
ArN-14



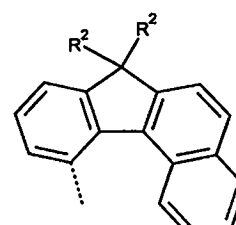
ArN-15



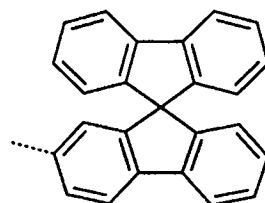
ArN-16



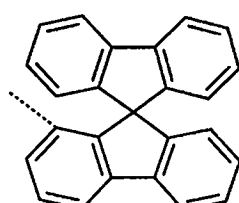
ArN-17



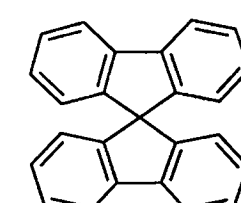
ArN-18



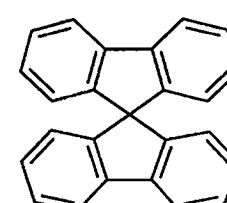
ArN-19



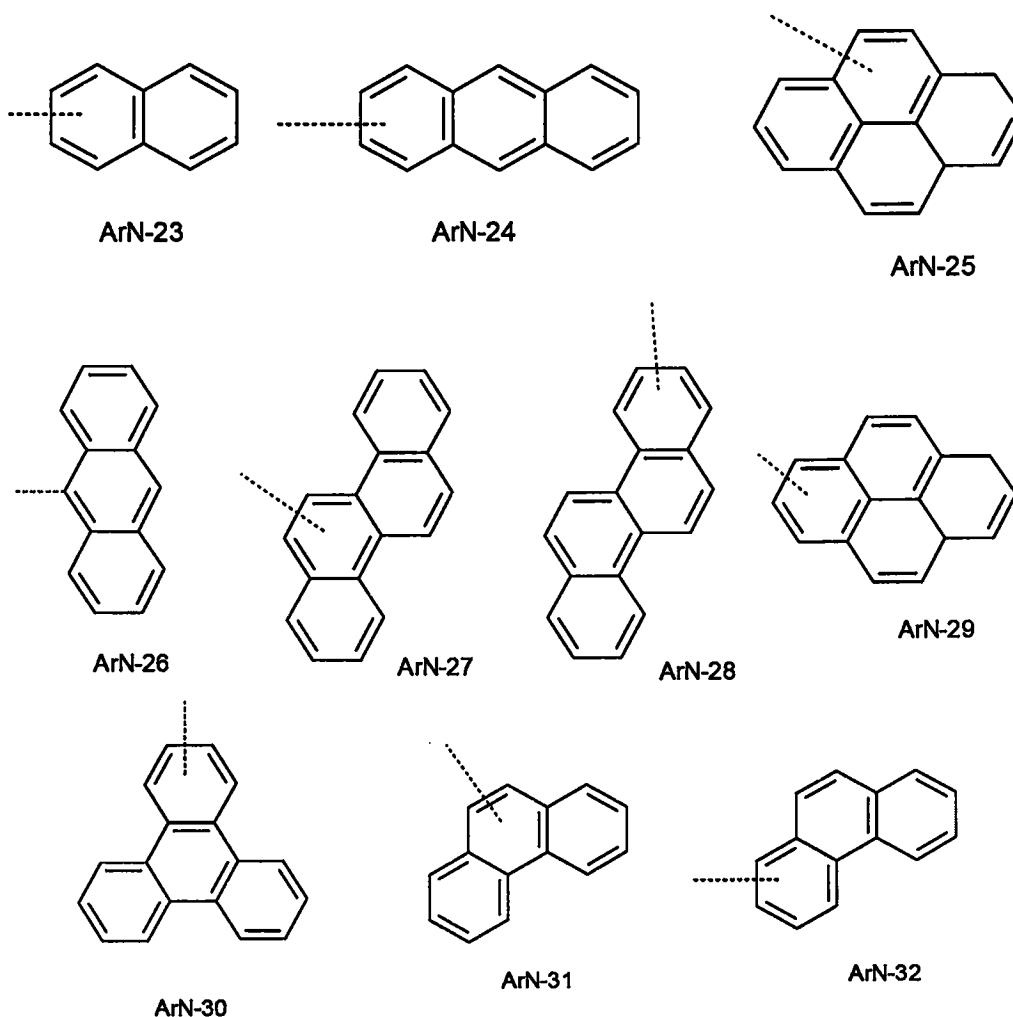
ArN-20



ArN-21



ArN-22



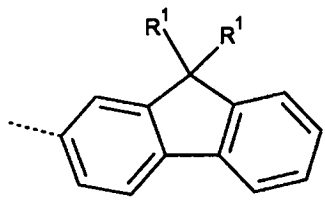
[0072] 其中虚线键指示与式(1)或(2)中所描绘的吩噻嗪结构的氮原子连接的键,其中 R^2 具有与上述相同的含义并且其中式(ArN-1)至(ArN-32)的基团可在各自由位置处被一个或多个基团 R^2 取代。

[0073] 在式(ArN-1)至(ArN-32)中,式(ArN-1)至(ArN-22)是优选的。

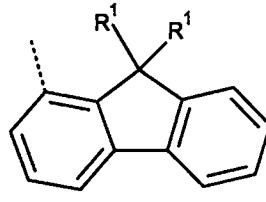
[0074] 根据一个优选实施方式,基团 Ar^1 表示式(A-1)至(A-4)的基团,其中 E^1 选自 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、O、N或S,或 E^1 表示如上文所定义的式(E-1)的基团。

[0075] Ar^1 非常特别优选选自下式中的一个

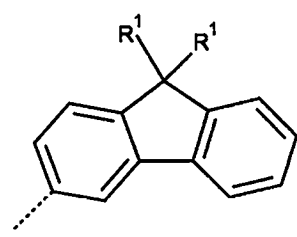
[0076]



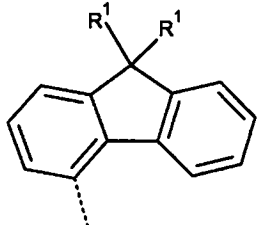
Ar1-1



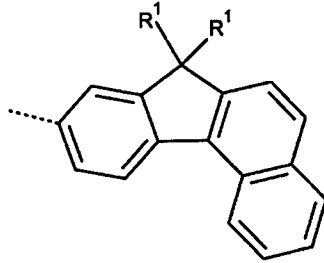
Ar1-2



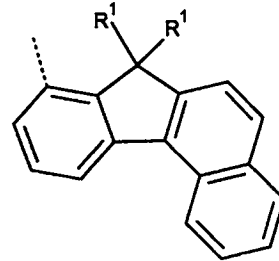
Ar1-3



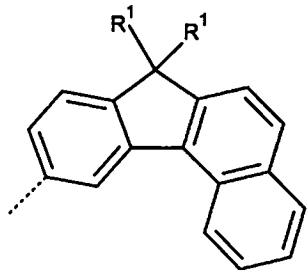
Ar1-4



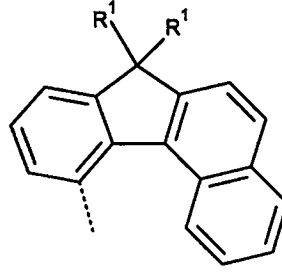
Ar1-5



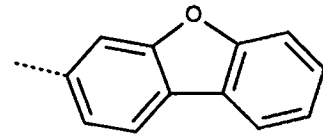
Ar1-6



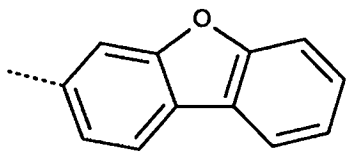
Ar1-7



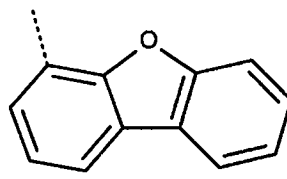
Ar1-8



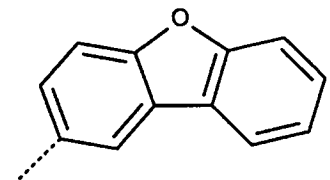
Ar1-9



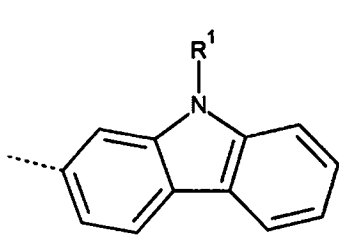
Ar1-10



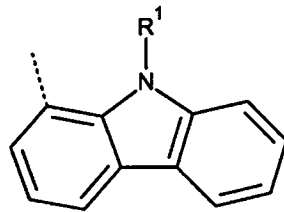
Ar1-11



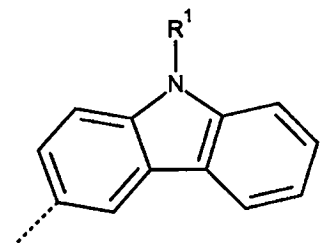
Ar1-12



Ar1-13

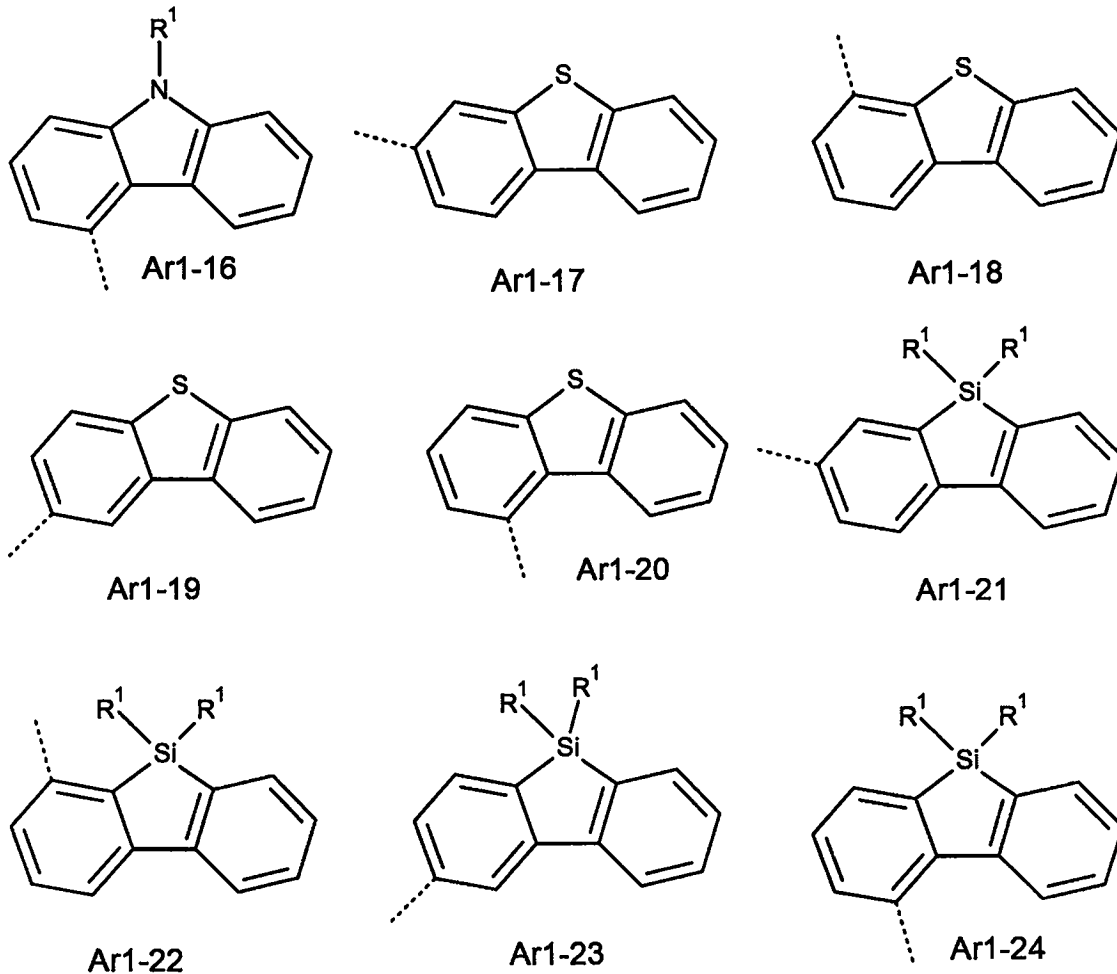


Ar1-14



Ar1-15

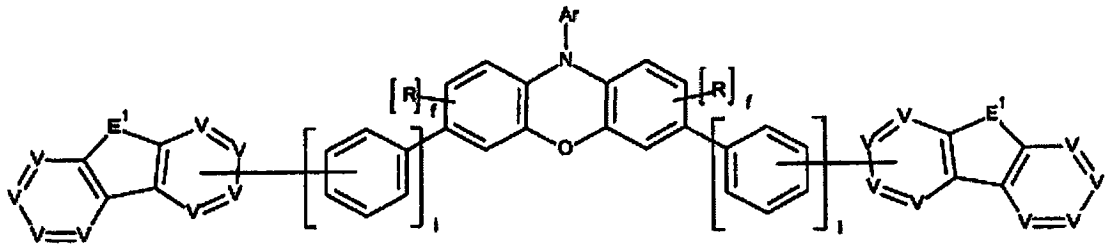
[0077]



[0078] 其中虚线键指示与基团 Ar^S 或在 Ar^S 不存在时与吩噻嗪结构连接的键,其中 R^1 具有与上述相同的含义并且其中式(Ar1-1)至(Ar1-24)的基团可在各自由位置处被一个或多个基团 R^2 取代。

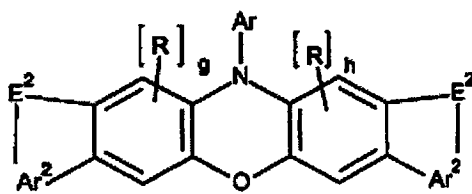
[0079] 根据一个优选实施方式,基团 Ar^2 选自萘基、蒽基、菲基、蒾基和芘基,优选萘基,其中的每种可被一个或多个基团 R^2 取代。

[0080] 在本发明的一个优选实施方式中,式(1)或(2)的化合物选自下式(1-1-a)、(2-1-a)和(2-2-a)的化合物,

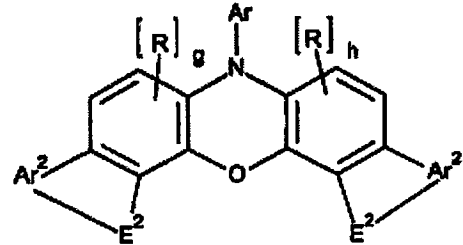


式(1-1-a)

[0081]

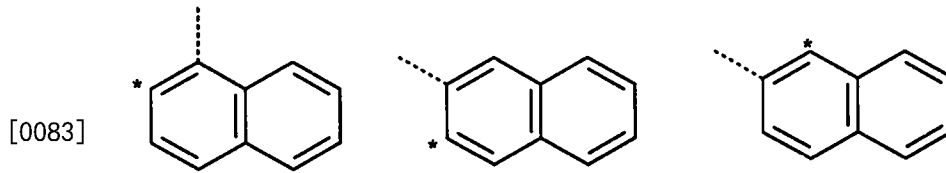


式(2-1-a)



式(2-2-a)

[0082] 其中Ar²为下式 (Ar2-1) 至 (Ar2-3) 中的一个的基团



[0083]

(Ar2-1)

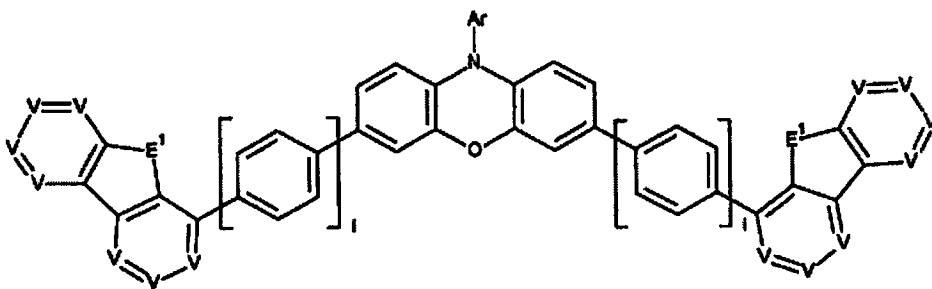
(Ar2-2)

(Ar2-3)

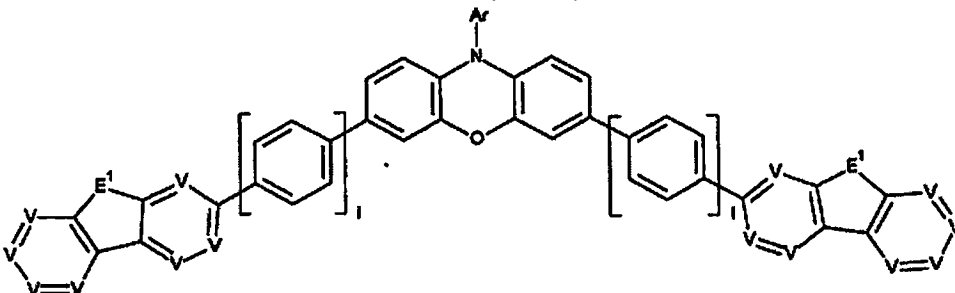
[0084] 其中虚线键指示与吩噁嗪结构的连接,并且符号*指示与基团E²的连接位置;并且其中式 (Ar2-1) 至 (Ar2-3) 中的萘基基团的各自由位置可被基团R²取代;并且

[0085] 其中其它符号Ar、V、R和E¹以及标记i、f、g和h具有与权利要求1所述的相同的含义;并且条件是在式 (1-1-a) 中,当与吩噁嗪结构或苯基吩噁嗪结构的连接通过V发生时,这种基团V为C。

[0086] 在本发明的一个特别优选实施方式中,式 (1-1-a)、(2-1-a) 和 (2-2-a) 的化合物选自下式 (1-1-b) 至 (2-2-e) 的化合物

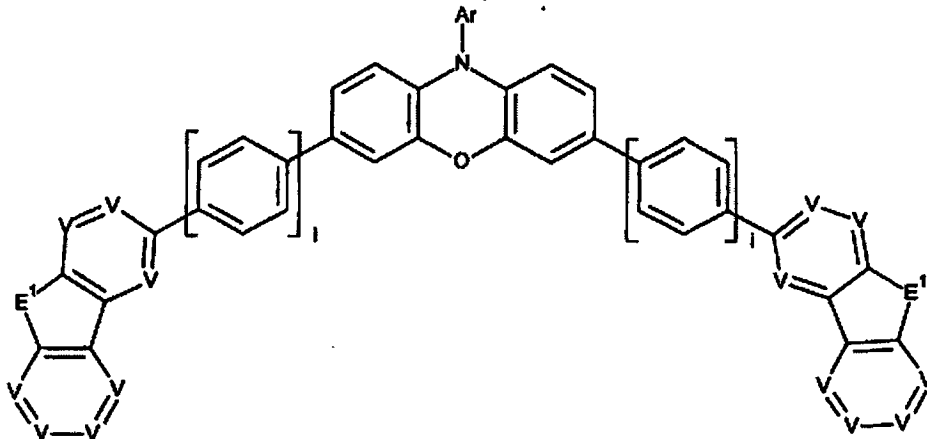


式(1-1-b)

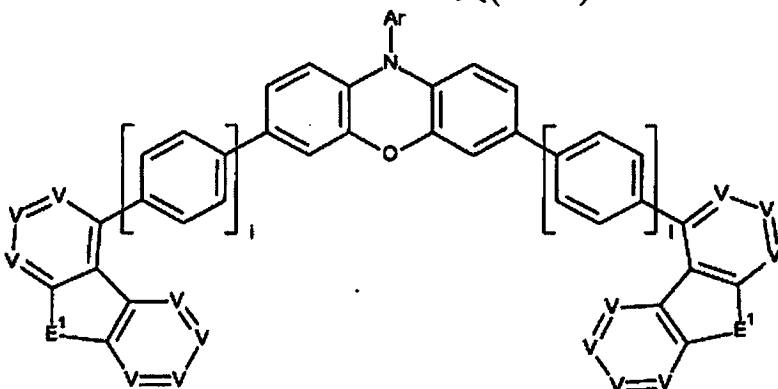


式(1-1-c)

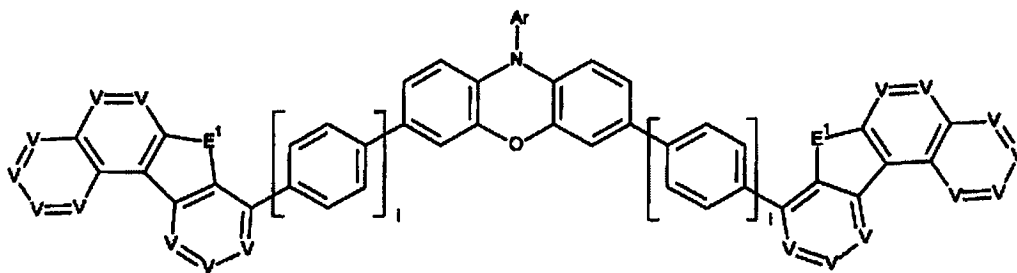
[0087]



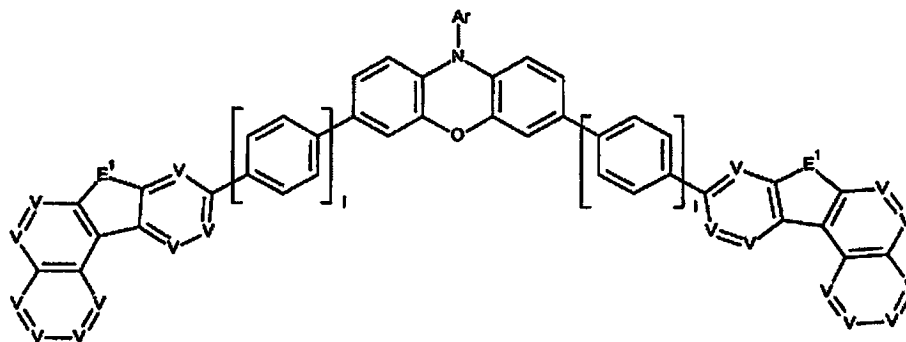
式(1-1-d)



式(1-1-e)

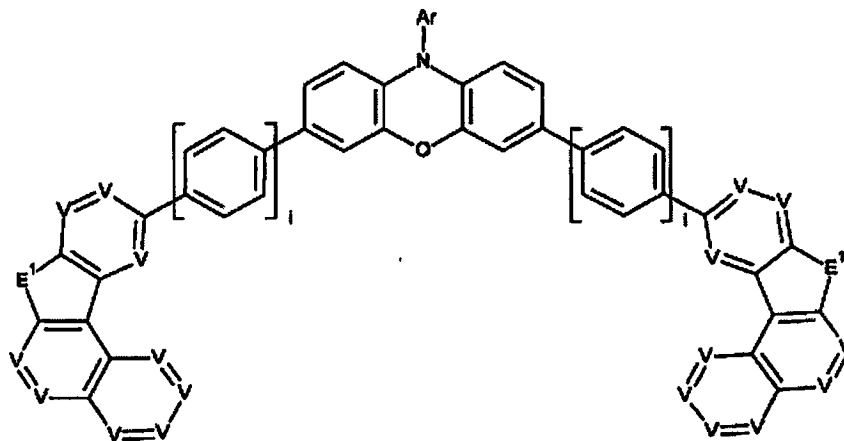


式(1-1-f)

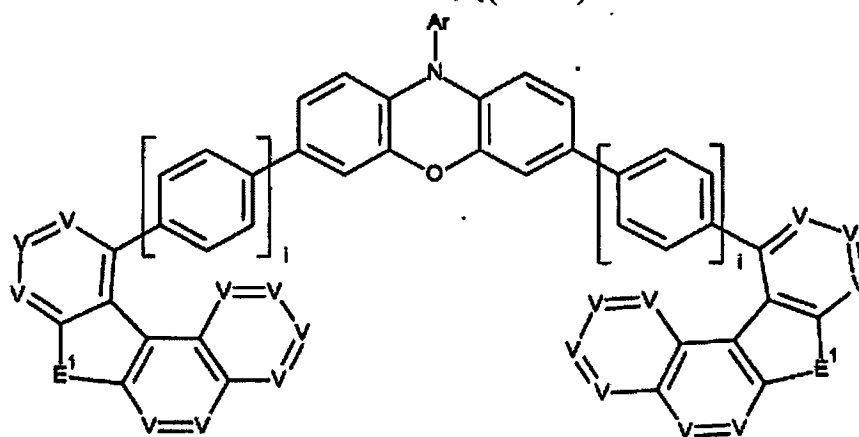


式(1-1-g)

[0088]

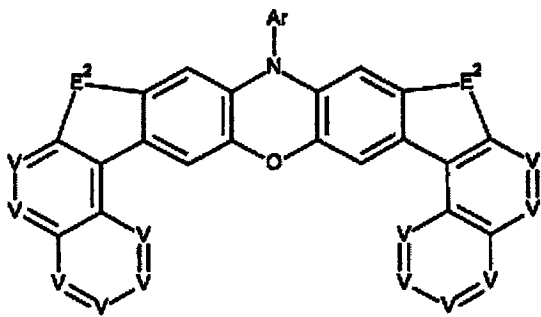


式(1-1-h)

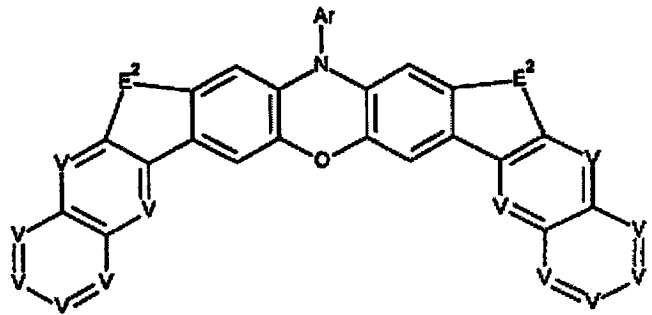


式(1-1-i)

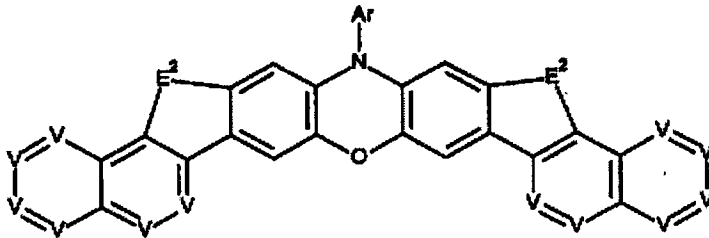
[0089]



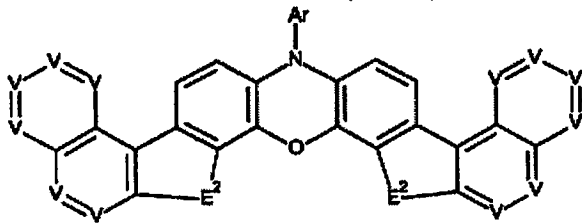
式(2-1-b)



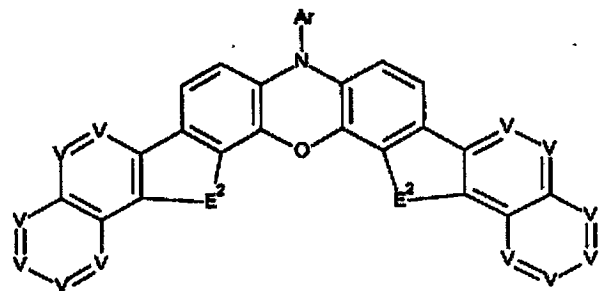
式(2-1-c)



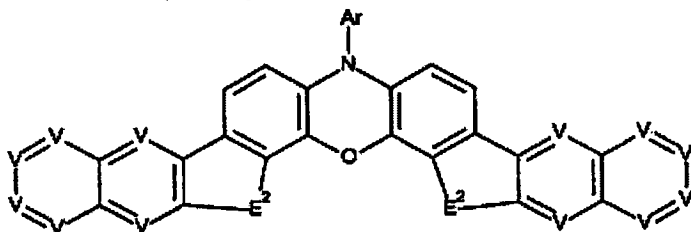
式(2-1-d)



式(2-2-b)



式(2-2-c)



式(2-2-d)

[0090] 其中符号和标记具有与上述的相同的含义,并且其中式(1-1-b)至(2-2-d)中的中心咪唑环上稠合的所述两个苯环的各自由位置可被基团R取代。

[0091] 根据另一个优选实施方式,芳族环中最多三个V基团等于N,特别优选芳族环中最多两个V基团等于N,非常特别优选芳族环中最多一个V基团等于N。

[0092] 此外优选地,六元环中不超过两个相邻的基团V等于N。

[0093] 当基团V不是式(V-1)或(V-2)的基团的一部分时,V特别优选等于CR²。

[0094] 此外,基团E¹、E²和E³优选为在每次出现时相同或不同地选自C(R¹)₂、Si(R¹)₂、O、N和S的二价桥连基,或为如上文所定义的式(E-1)的基团,基团C(R¹)₂或式(E-1)的基团是特别优选的,基团C(R¹)₂是非常特别优选的。

[0095] 根据一个优选实施方式,R、R¹、R²和R³在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,CN,

具有1至20个C原子的直链的烷基基团或具有3至20个C原子的支链或环状的烷基基团,其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团 R^4 取代,并且其中上文所提及的基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 代替,具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其在每种情况下可被一个或多个基团 R^4 取代,其中两个相邻的取代基 R^1 、两个相邻的取代基 R^2 和/或两个相邻的取代基 R^3 可彼此连接并且可形成脂族或芳族环。

[0096] 特别优选地, R 在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,具有1至10个C原子的直链的烷基基团或具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团,其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团 R^4 取代。

[0097] 特别优选地, 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原子的直链的烷基基团或具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团,其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团 R^4 取代,并且其中上文所提及的基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 代替,具有5至14个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,其在每种情况下可被一个或多个基团 R^4 取代,其中两个相邻的取代基 R^1 可彼此连接并且可形成脂族或芳族环。

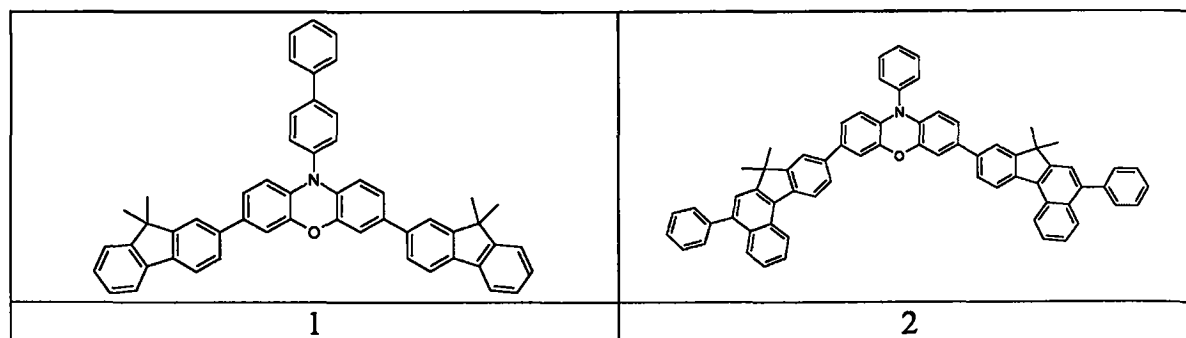
[0098] 特别优选地, R^2 在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,具有1至10个C原子的直链的烷基基团或具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团,其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团 R^4 取代,并且其中上文所提及的基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 代替,具有5至14个芳族环原子的芳基或杂芳基环系,其在每种情况下可被一个或多个基团 R^4 取代,其中两个相邻的取代基 R^2 可彼此连接并且可形成脂族或芳族环。非常特别优选地, R^2 为H、F、叔丁基或苯基基团。

[0099] 优选地, R^4 在每次出现时相同或不同地为H,F,具有1至10个C原子的直链的烷基基团或具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团,其中上文所提及的基团可各自被一个或多个基团 R^5 取代,或具有5至14个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,其在每种情况下可被一个或多个基团 R^5 取代。

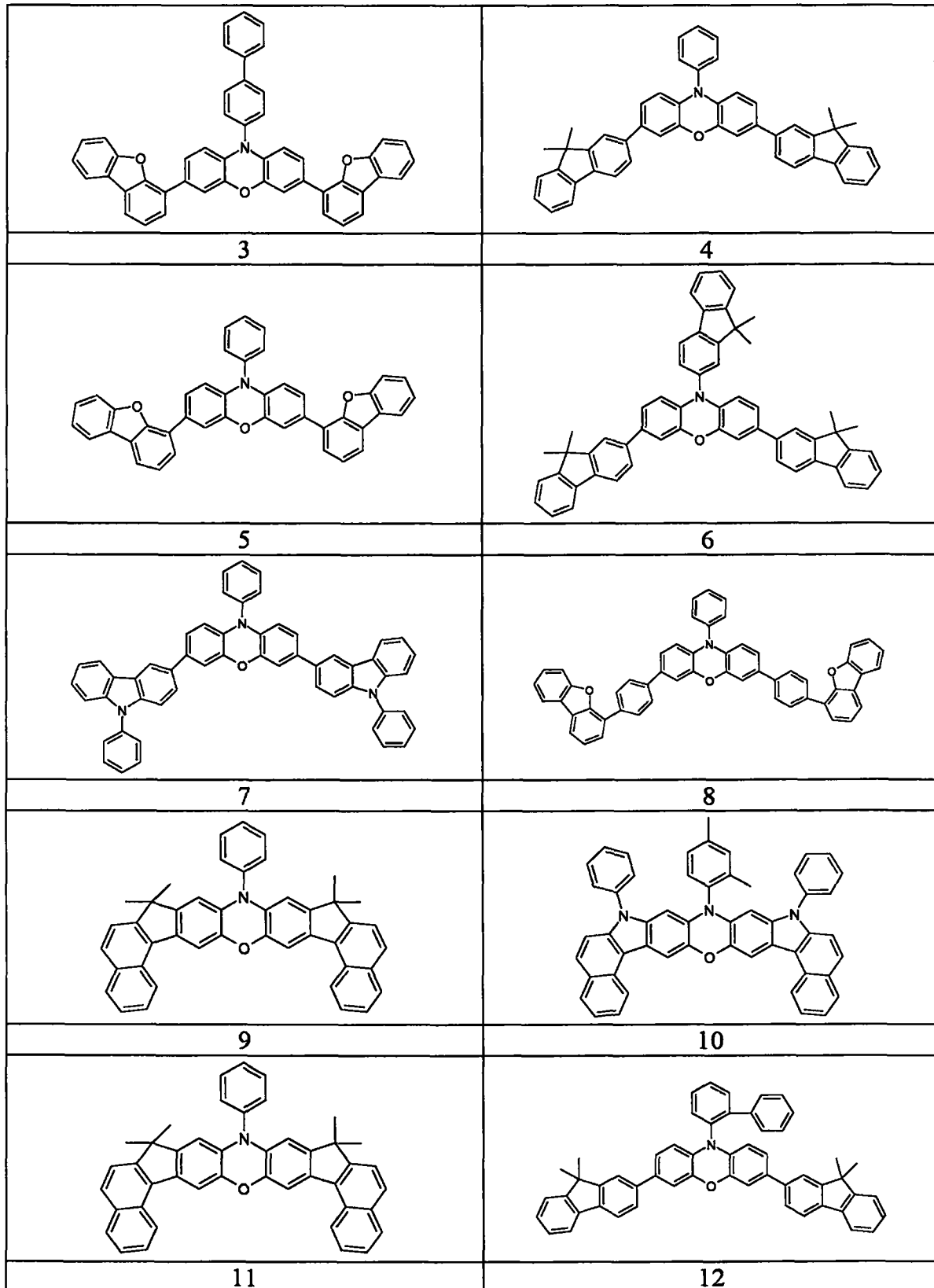
[0100] 对于通过真空蒸发处理的化合物,烷基基团优选具有不超过4个C原子,特别优选不超过1个C原子。对于从溶液处理的化合物,适合的化合物还是被具有至多10个C原子的线性、支链或环状的烷基基团取代的那些化合物或被低聚亚芳基基团(例如邻、间、对或支链的三联苯基或四联苯基基团)取代的那些化合物。

[0101] 根据本发明的适合化合物的实例为下表所示的化合物:

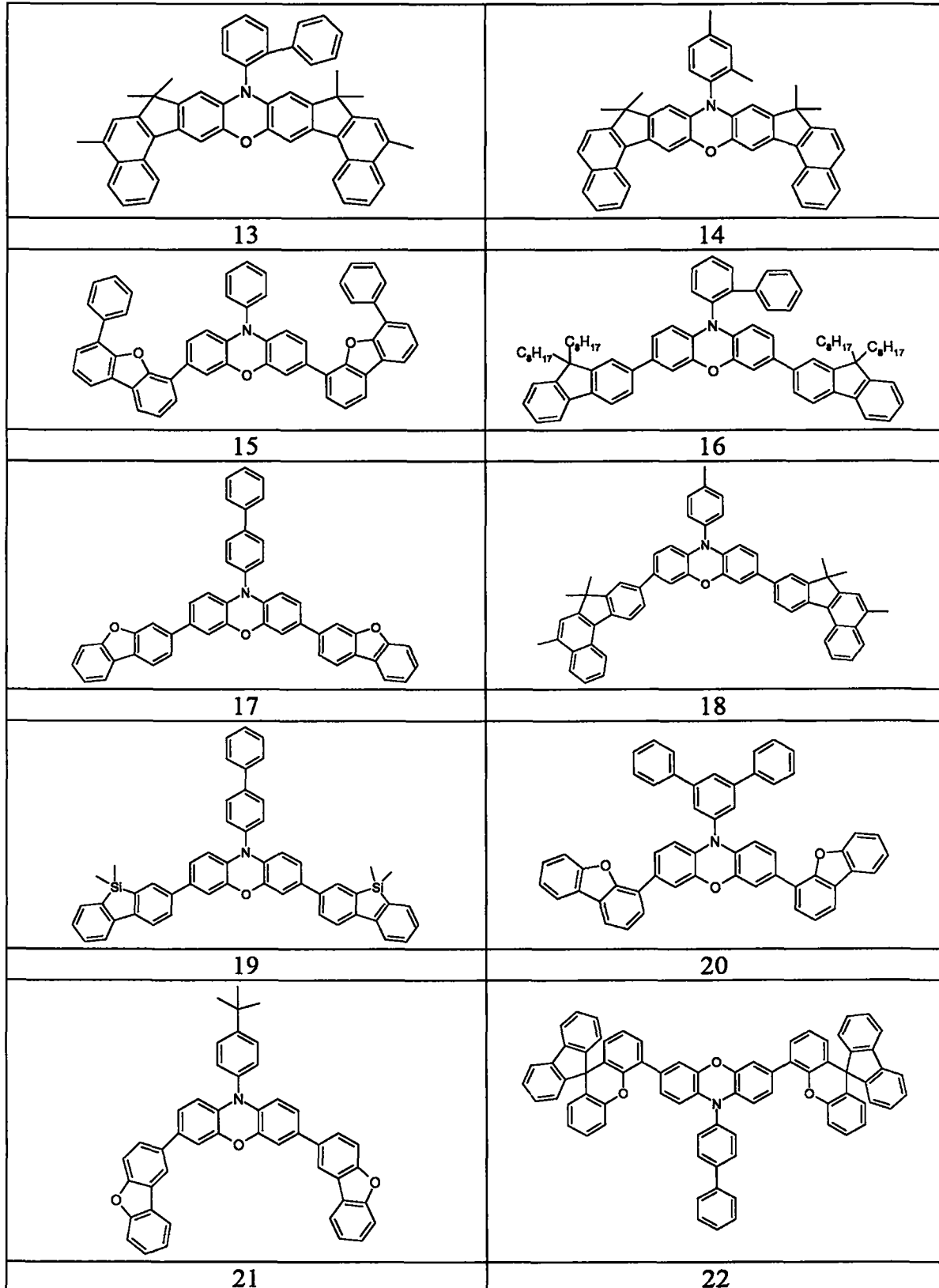
[0102]



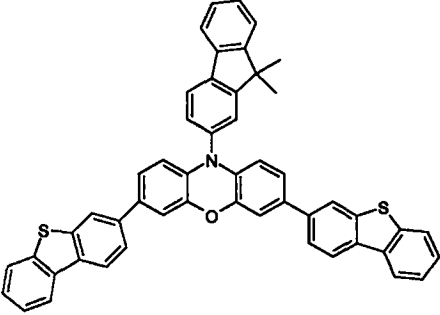
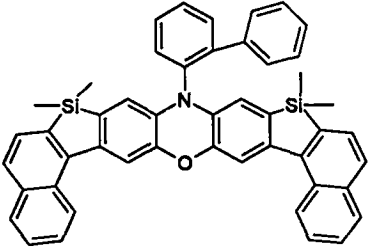
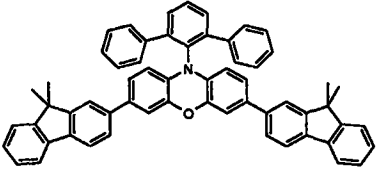
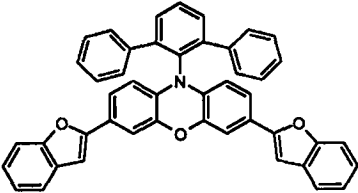
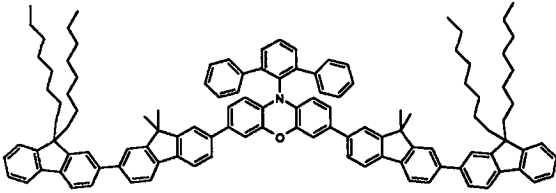
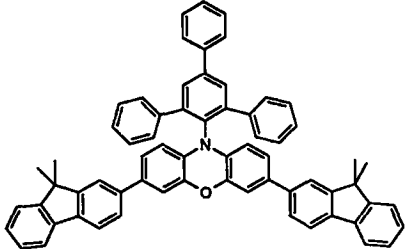
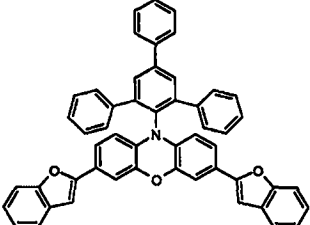
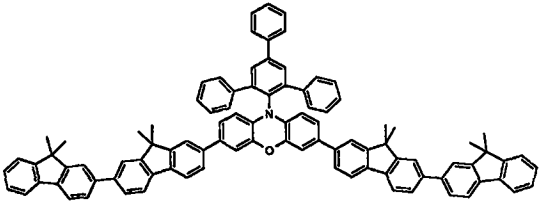
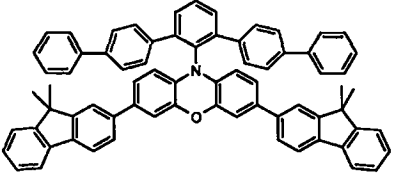
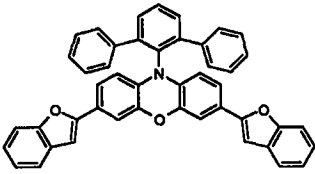
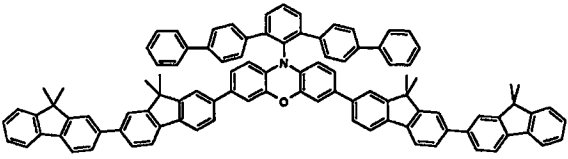
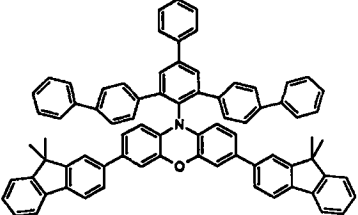
[0103]



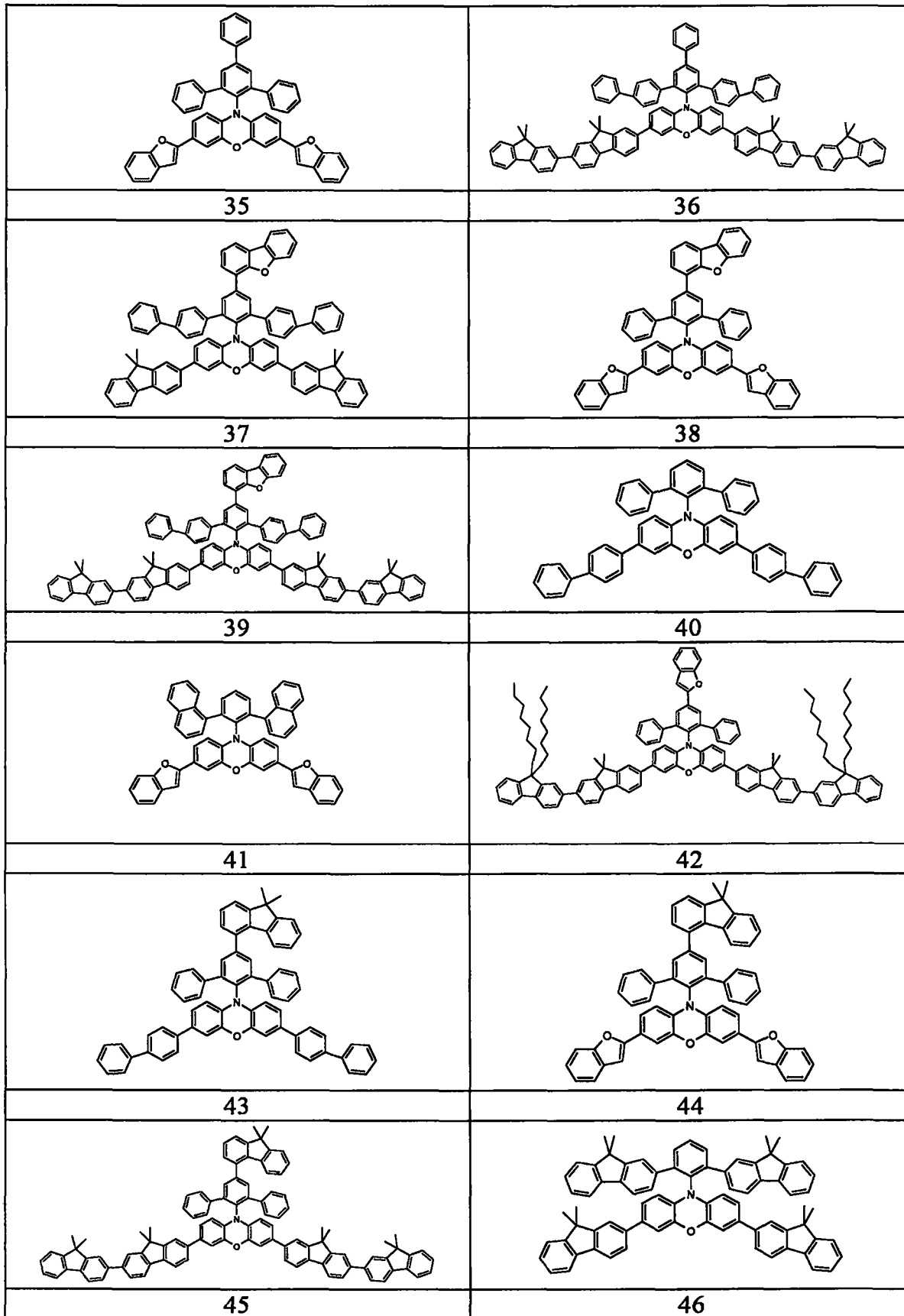
[0104]



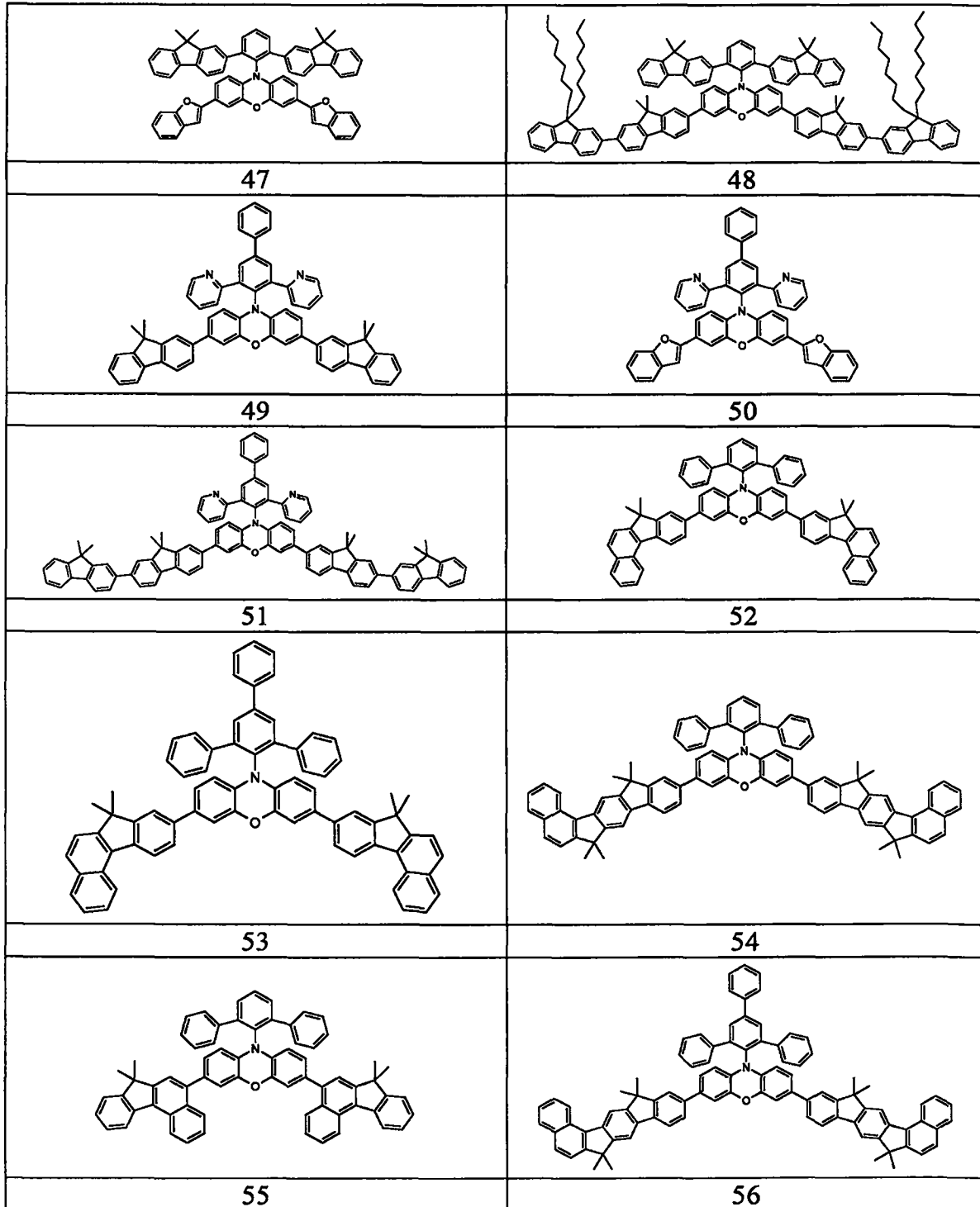
[0105]

	
<p>23</p>	<p>24</p>
	
<p>25</p>	<p>26</p>
	
<p>27</p>	<p>28</p>
	
<p>29</p>	<p>30</p>
	
<p>31</p>	<p>32</p>
	
<p>33</p>	<p>34</p>

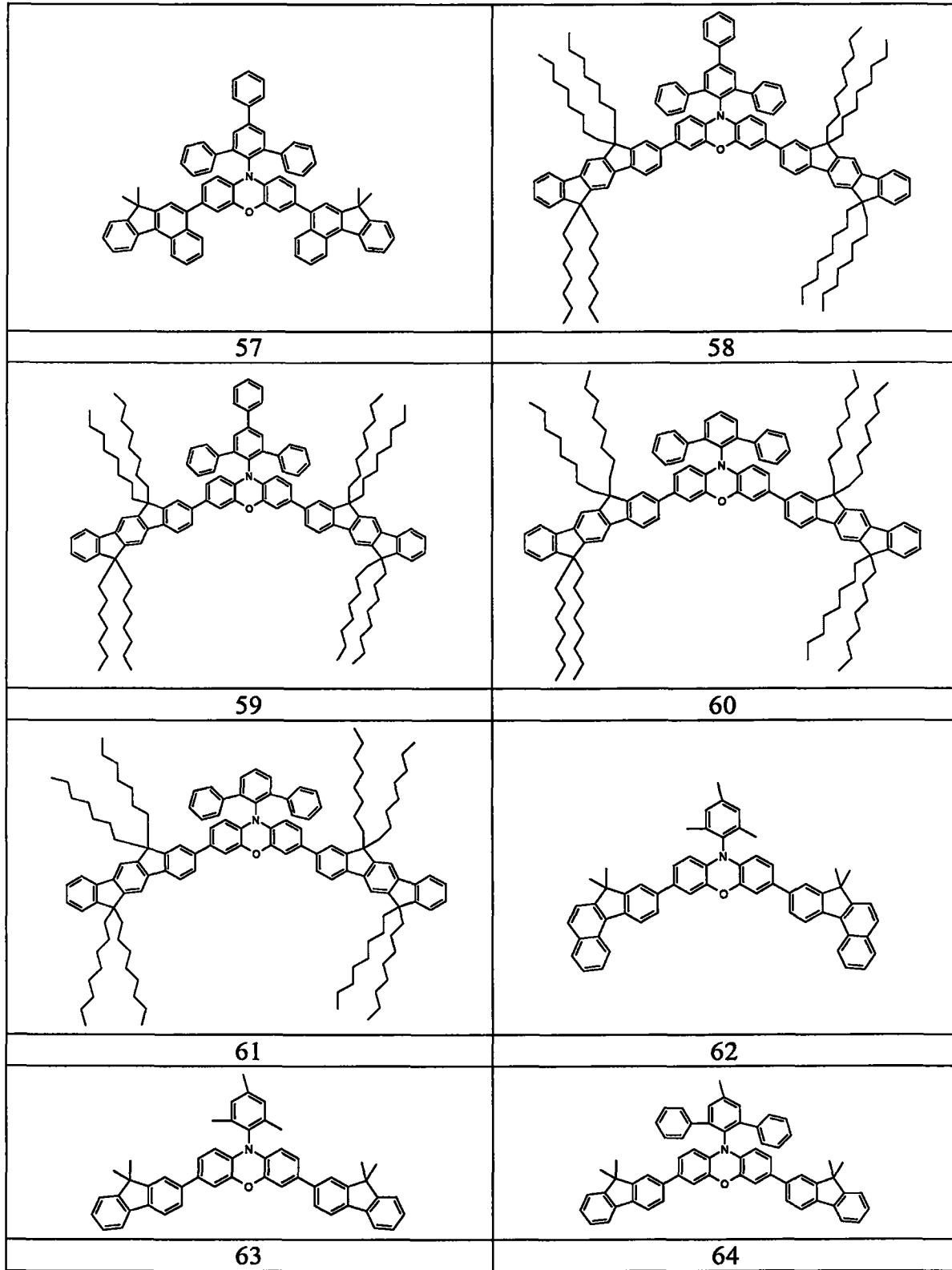
[0106]



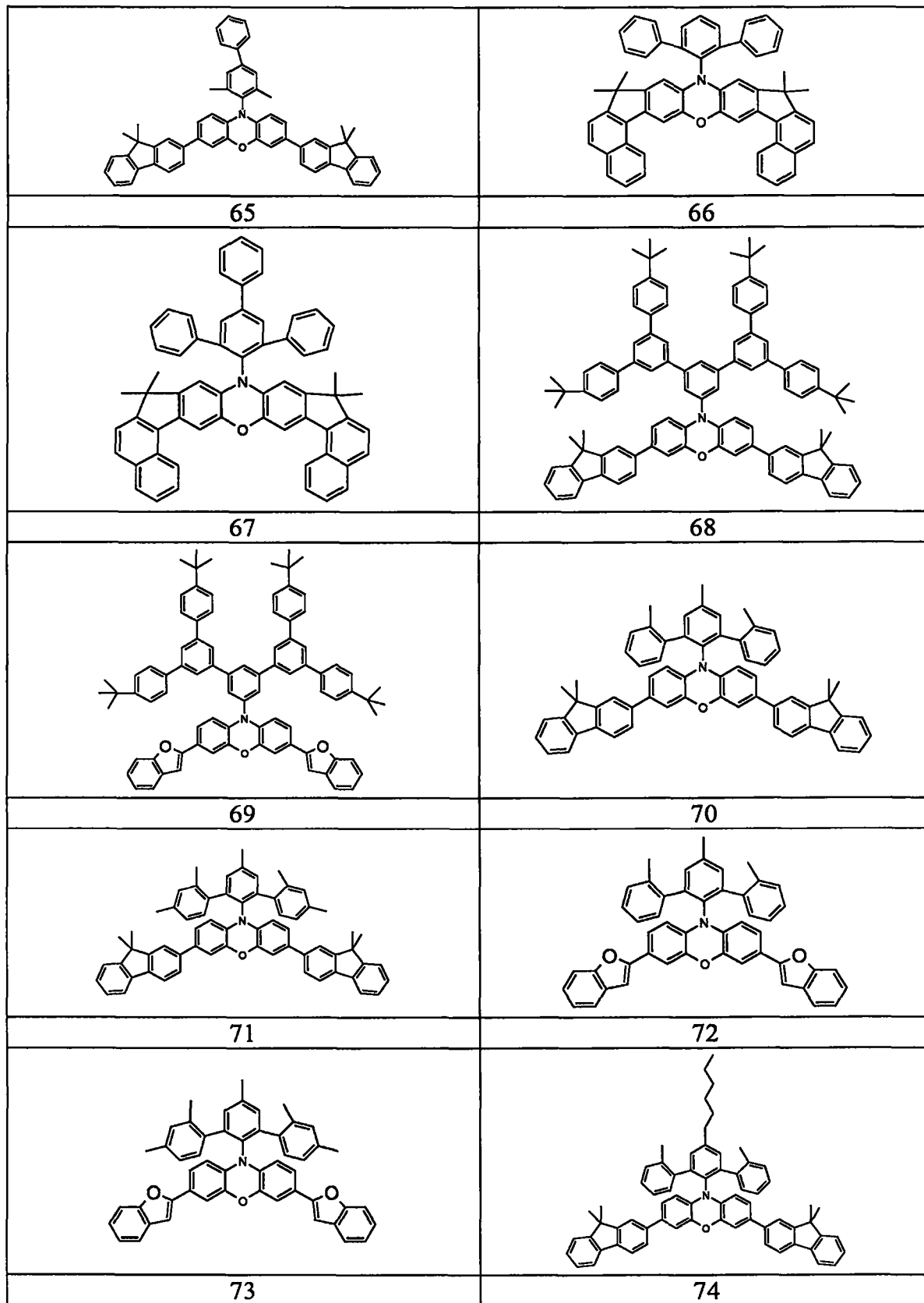
[0107]



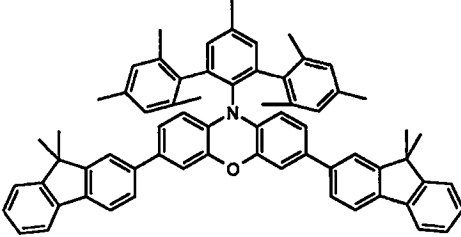
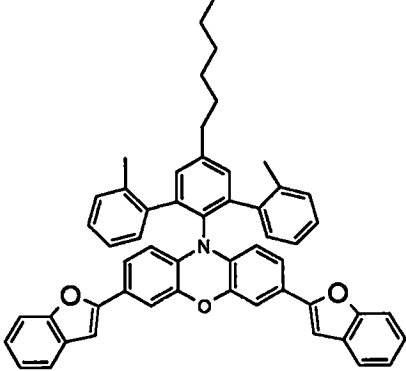
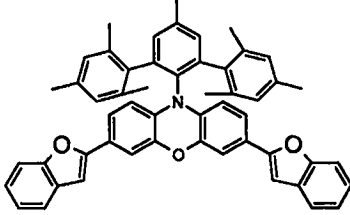
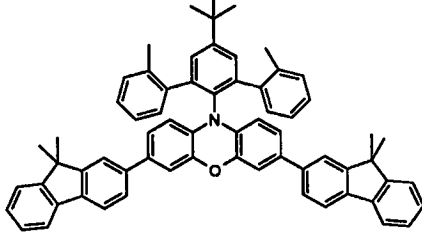
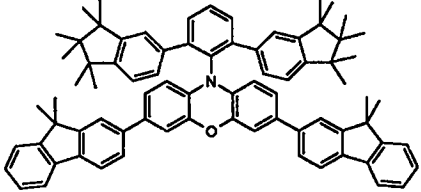
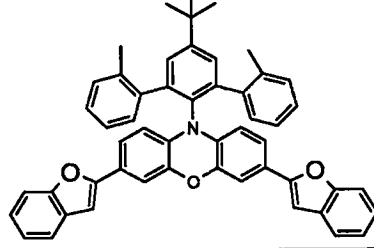
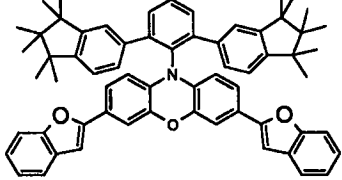
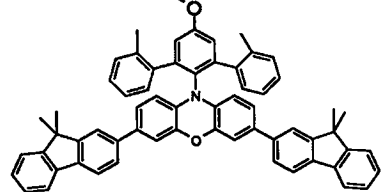
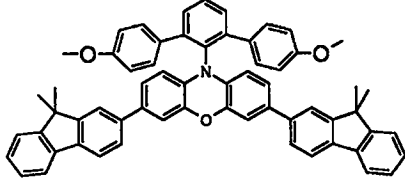
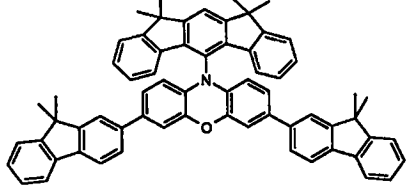
[0108]



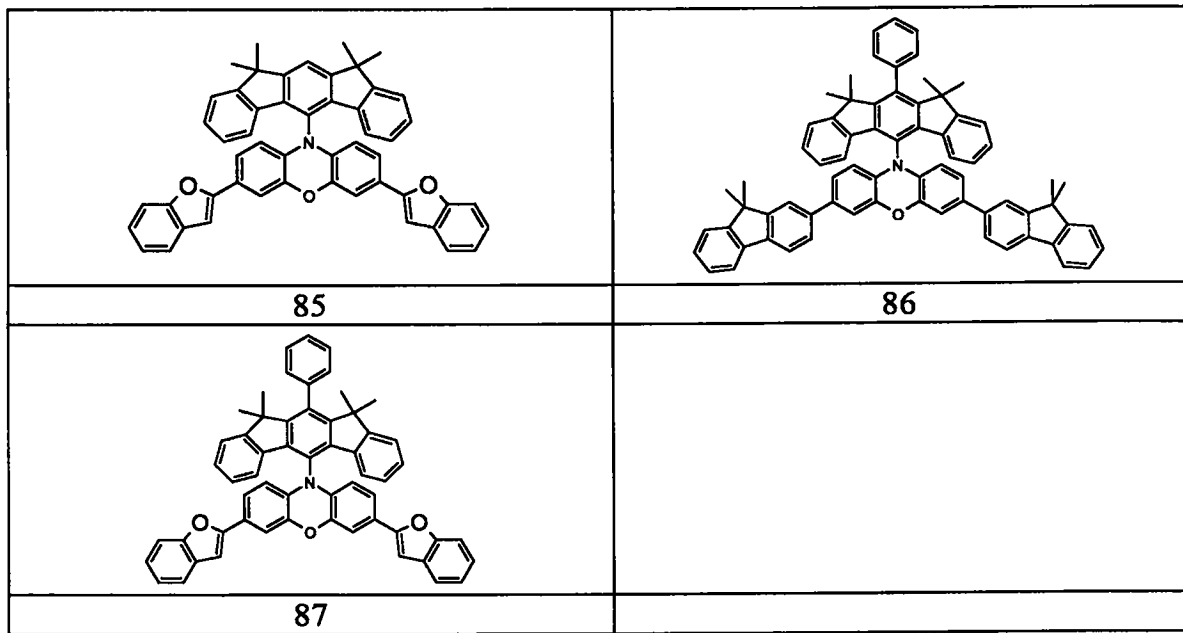
[0109]



[0110]

	
<p>75</p>	<p>76</p>
	
<p>77</p>	<p>78</p>
	
<p>79</p>	<p>80</p>
	
<p>81</p>	<p>82</p>
	
<p>83</p>	<p>84</p>

[0111]



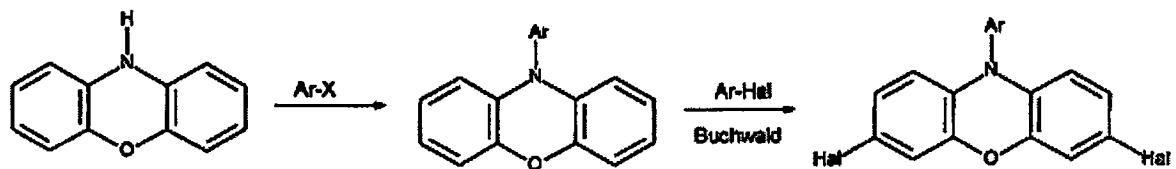
[0112] 根据本发明的化合物的合成可通过本领域技术人员通常已知的制备有机化学的方法进行。优选使用的反应的实例为卤化和过渡金属催化的偶联反应，优选Suzuki偶联和Buchwald偶联。

[0113] 下文提供用于制备根据本发明的化合物的示例性方法。所示方法特别适用于制备根据本发明的化合物。然而，替代性方法是可想到的，并且在特定情况下可能是优选的。因此，本领域技术人员将能够在其一般专业知识的范围内修改下示方法。

[0114] 根据本发明的化合物优选如方案1和方案2所示或如方案1和方案3所示合成。所示的所有化合物都可任选地被一个或多个有机基团取代。

[0115] 方案1

[0116]



[0117] Ar = 芳基或杂芳基

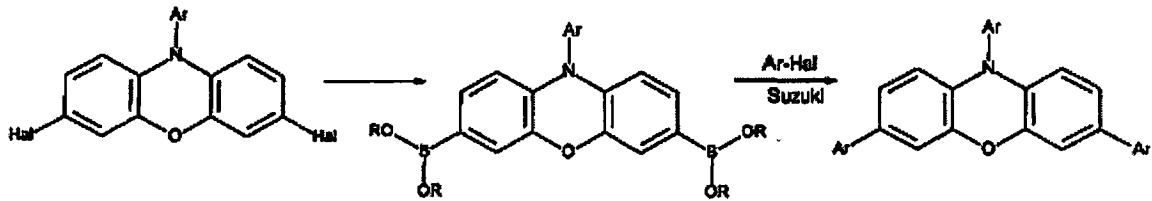
[0118] Hal = 卤素或其它反应性离去基团

[0119] X = 任何卤素或其它反应性离去基团

[0120] 使所述化合物与芳基或杂芳基化合物Ar-X在Suzuki偶联中反应，从而在吩噁嗪骨架上N原子的对位处引入取代基(方案2)。

[0121] 方案2

[0122]



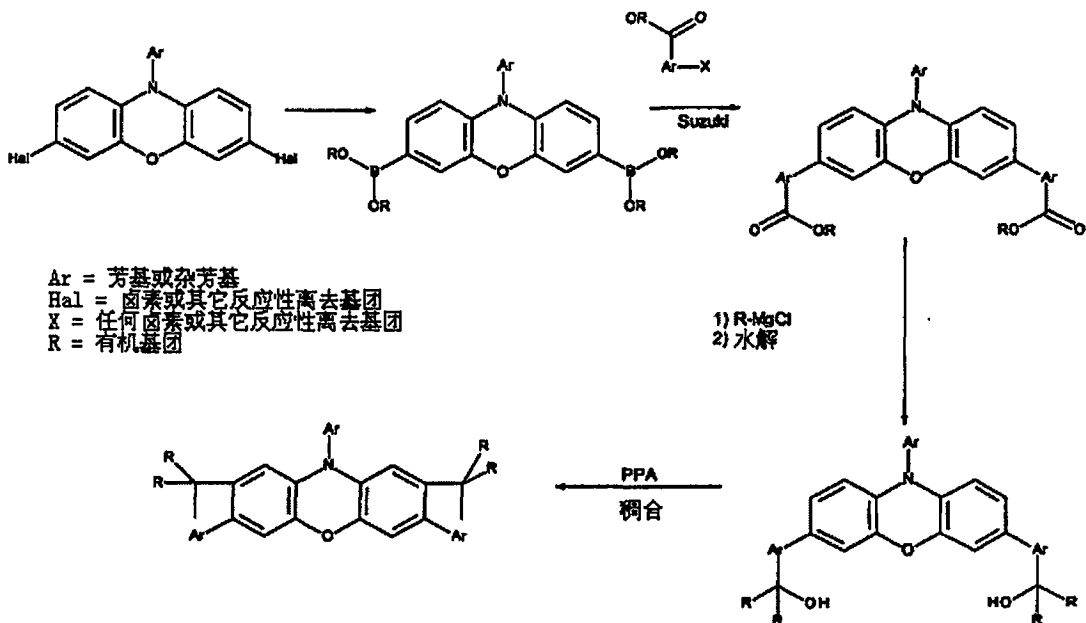
[0123] Ar = 芳基或杂芳基

[0124] Hal = 卤素或其它反应性离去基团

[0125] X = 任何卤素或其它反应性离去基团

[0126] R = 有机基团

[0127] 或者,使所述化合物与包含羧酸酯基团的芳基或杂芳基化合物 ROOC-Ar-X 在Suzuki偶联中反应,从而在吩噁嗪骨架上N原子的对位处引入取代基(方案3)。接着使用有机金属通过反应将羧酸酯取代基烷基化,最后使化合物稠合。

[0128] 方案3

[0129]

[0130] 上文所示的合成方法具有示范性特征,并且可由有机合成领域的技术人员在有利于合成根据本发明化合物的特定实施方式的情况下以适合的方式修改。

[0131] 因此,本发明还涉及一种用于制备式(1)或(2)的化合物的方法,其特征在于一个或多个过渡金属催化的偶联反应,其中借助于所述偶联反应引入芳族或杂芳族环系作为吩噁嗪衍生物的N原子对位处的取代基。过渡金属催化的偶联反应优选选自Hartwig-Buchwald偶联和Suzuki偶联。

[0132] 上述根据本发明化合物,特别是被反应性离去基团(诸如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯)取代的化合物可用作制造相应低聚物、树枝状大分子或聚合物的单体。适合的反应性离去基团例如为溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、胺、具有末端C-C双键或C-C三键的烯基或炔基基团、环氧乙烷、氧杂环丁烷、经历环加成(例如1,3-偶极环加成)的基团(诸如二烯或叠氮化物)、羧酸衍生物、醇和硅烷。

[0133] 因此,本发明还涉及含有一种或多种式(1)或(2)的化合物的低聚物、聚合物或树

枝状大分子,其中一个或多个与聚合物、低聚物或树枝状大分子连接的键可位于式(1)或(2)中被R或R²取代的任何期望位置处。根据式(1)或(2)的化合物的连接,所述化合物为低聚物或聚合物侧链的成分或主链的成分。在本发明意义上,低聚物被认为是指由至少三个单体单元构成的化合物。在本发明意义上,聚合物被认为是指由至少十个单体单元构成的化合物。根据本发明的聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭的、部分地共轭的或非共轭的。根据本发明的低聚物或聚合物可为线性、支化或树枝状的。在以线性方式连接的结构中,式(1)或(2)的单元可彼此直接连接,或其可通过二价基团(例如通过取代或未取代的亚烷基基团、通过杂原子或通过二价芳族或杂芳族基团)彼此连接。在支化和树枝状结构中,例如,三个或更多个式(1)或(2)的单元可通过三价或多价基团(例如通过三价或多价芳族或杂芳族基团)连接,来形成支化或树枝状低聚物或聚合物。

[0134] 与上文对于式(1)或(2)的化合物所述相同的优选方式适用于低聚物、树枝状大分子和聚合物中的式(1)和(2)的重复单元。

[0135] 为了制备所述低聚物或聚合物,使根据本发明的单体均聚或与其它单体共聚。适合且优选的共聚单体选自茛(例如根据EP 842208或WO 2000/22026),螺二茛(例如根据EP 707020、EP 894107或WO 2006/061181),对亚苯基(例如根据WO 1992/18552),唑啉(例如根据WO 2004/070772或WO 2004/113468),噻吩(例如根据EP 1028136),二氢菲(例如根据WO 2005/014689或WO 2007/006383),顺和反茛并茛(例如根据WO 2004/041901或WO 2004/113412),酮(例如根据WO 2005/040302),菲(例如根据WO 2005/104264或WO 2007/017066)或者多种这些单元。所述聚合物、低聚物和树枝状大分子通常还含有其它单元,例如发光(荧光或磷光)单元,例如乙烯基三芳基胺(例如根据WO 2007/068325)或磷光金属络合物(例如根据WO 2006/003000),和/或电荷传输单元,特别是基于三芳基胺的那些单元。

[0136] 通常通过使一种或多种类型的单体聚合来制备根据本发明的聚合物和低聚物,所述单体中的至少一种单体产生聚合物中的式(1)或(2)的重复单元。适合的聚合反应为本领域技术人员已知并且描述在文献中。产生C-C或C-N连接的特别合适且优选的聚合反应如下:

[0137] (A) SUZUKI聚合;

[0138] (B) YAMAMOTO聚合;

[0139] (C) STILLE聚合;和

[0140] (D) HARTWIG-BUCHWALD聚合。

[0141] 可通过这些方法进行聚合的方式以及接着可将聚合物从反应介质中分离出并纯化的方式是本领域技术人员已知的并且详细描述在文献中(在例如WO 2003/048225、WO 2004/037887和WO 2004/037887中)。

[0142] 因此,本发明还涉及一种用于制备根据本发明的聚合物、低聚物和树枝状大分子的方法,其特征在于它们通过SUZUKI聚合、YAMAMOTO聚合、STILLE聚合或HARTWIG-BUCHWALD聚合制备。根据本发明的树枝状大分子可通过本领域技术人员已知的方法或类似的方法制备。适合的方法描述在如下文献中,诸如Frechet, Jean M.J.; Hawker, Craig J., “超支化聚亚苯基和超支化聚酯:新可溶三维反应性聚合物(Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers)”, 反应性与功能性聚合物(Reactive & Functional Polymers) (1995), 26 (1-3), 127-36;

Janssen, H.M.; Meijer, E.W., “树枝状分子的合成和表征 (The synthesis and characterization of dendritic molecules)”, 材料科学和技术 (Materials Science and Technology) (1999), 20 (聚合物的合成 (Synthesis of Polymers)), 403-458; Tomalia, Donald A., “树枝状分子 (Dendrimer molecules)”, 科学美国人 (Scientific American) (1995), 272 (5), 62-6; WO 2002/067343 A1 和 WO 2005/026144 A1。

[0143] 为了从液相例如通过旋涂或通过印刷方法处理根据本发明的化合物, 需要根据本发明的化合物的制剂。这些制剂可例如为溶液、分散体或乳液。出于该目的, 可优选使用两种或更多种溶剂的混合物。适合且优选的溶剂例如为甲苯, 苯甲醚, 邻、间或对二甲苯, 苯甲酸甲酯, 均三甲苯, 萘满, 邻二甲氧基苯, THF, 甲基-THF, THP, 氯苯, 二噁烷, 苯氧基甲苯 (特别是3-苯氧基甲苯), (-)-蒽酮, 1,2,3,5-四甲基苯, 1,2,4,5-四甲基苯, 1-甲基萘, 2-甲基苯并噻唑, 2-苯氧基乙醇, 2-吡咯烷酮, 3-甲基苯甲醚, 4-甲基苯甲醚, 3,4-二甲基苯甲醚, 3,5-二甲基苯甲醚, 苯乙酮, 萘品醇, 苯并噻唑, 苯甲酸丁酯, 异丙苯, 环己醇, 环己酮, 环己基苯, 十氢化萘, 十二烷基苯, 苯甲酸乙酯, 萘满, 苯甲酸甲酯, NMP, 对甲基异丙基苯, 苯乙醚, 1,4-二异丙基苯, 二苄醚, 二乙二醇丁甲醚, 三乙二醇丁甲醚, 二乙二醇二丁醚, 三乙二醇二甲醚, 二乙二醇单丁醚, 三丙二醇二甲醚, 四乙二醇二甲醚, 2-异丙基萘, 戊苯, 己苯, 庚苯, 辛苯, 1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷, 或这些溶剂的混合物。

[0144] 因此, 本发明还涉及一种制剂, 特别是溶液、分散体或乳液, 其包含至少一种式(1)或(2)的化合物或至少一种含有至少一种式(1)或(2)单元的聚合物、低聚物或树枝状大分子和至少一种溶剂, 优选有机溶剂。可制备这种类型的溶液的方式是本领域技术人员已知的, 并且在例如WO 2002/072714、WO 2003/019694和其中引用的文献中描述。

[0145] 根据本发明的式(1)或(2)的化合物适用于电子器件, 特别是有机电致发光器件(OLED)中。根据取代, 将所述化合物用于不同的功能和层中。

[0146] 因此, 本发明还涉及式(1)或(2)的化合物在电子器件中的用途。此处, 所述电子器件优选选自有机集成电路(OIC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光晶体管(OLET)、有机太阳能电池(OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(OFQD)、有机发光电化学电池(OLEC)、有机激光二极管(O-laser)和特别优选的有机电致发光器件(OLED)。

[0147] 此外, 本发明涉及一种包含至少一种式(1)或(2)的化合物的电子器件。所述电子器件优选选自上示器件。特别优选为包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件, 其特征在于至少一个有机层包含至少一种式(1)或(2)的化合物。

[0148] 除阴极、阳极和发光层之外, 所述有机电致发光器件还可包含其它层。在每种情况下, 其例如选自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、电子阻挡层、激子阻挡层、中间层、电荷产生层(IDMC 2003, 台湾; Session 21 OLED(5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, 具有电荷产生层的多光子有机EL器件(Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer))和/或有机或无机p/n结。然而, 应该指出这些层中的每一个都不一定必须存在, 并且层的选择总是取决于所用化合物, 特别是还取决于电致发光器件是荧光的还是磷光的。

[0149] 有机电致发光器件的层的顺序优选如下: 阳极-空穴注入层-空穴传输层-发光层-电子传输层-电子注入层-阴极。

[0150] 此处,应该再次指出并非所有的所述层都必须存在,和/或此外可存在其它层。

[0151] 根据本发明的有机电致发光器件可包含多个发光层。在这种情况下,这些发光层特别优选在380nm至750nm之间总共具有多个发光峰值,总体上导致白色发光,即能够发荧光或发磷光和发射蓝光或黄光或橙光或红光的多种发光化合物被用于发光层中。特别优选为三层体系,即具有三个发光层的体系,其中这些层中的至少一个优选包含至少一种式(1)或(2)的化合物,并且其中所述三个层展现蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于基本结构,参见例如WO 2005/011013)。应该注意到,为了产生白光,代替发有色光的多种发光体化合物,在宽波长范围内发光的单独使用的发光体化合物也可适用。

[0152] 可选地和/或另外地,根据本发明的化合物也可存在于空穴传输层或其它层中。

[0153] 式(1)或(2)的化合物优选用于发光层中。特别地,式(1)或(2)的化合物适用作发光材料(发光体化合物)。式(1)或(2)的化合物非常特别适用作发光材料。

[0154] 根据本发明的化合物特别适用作蓝色发光的发光体化合物。所涉及的电子器件可包含含有根据本发明的化合物的单个发光层,或其可包含两个或更多个发光层。此处,其它发光层可包含一种或多种根据本发明的化合物或其它化合物。

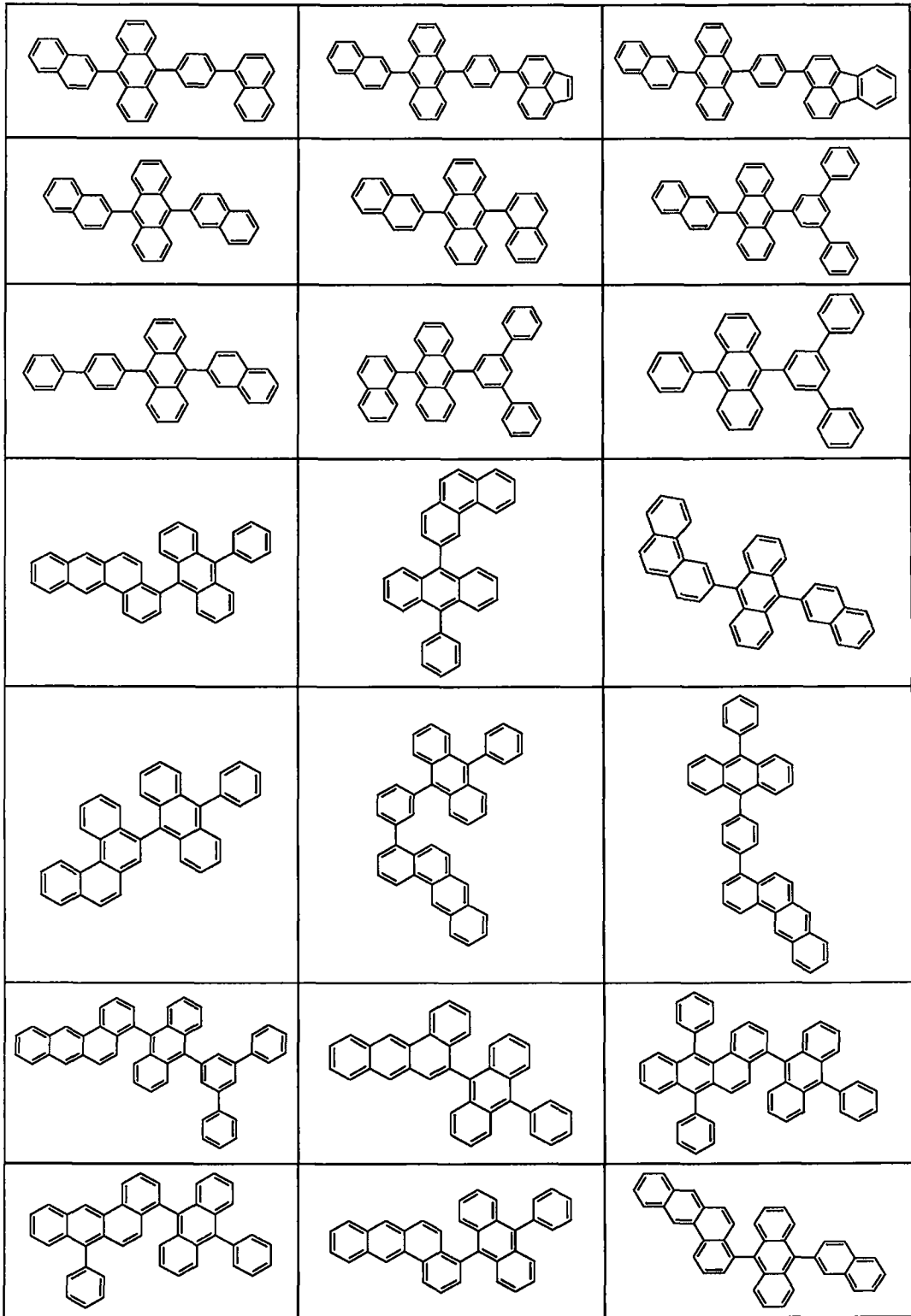
[0155] 如果根据本发明的化合物用作发光层中的发光材料,则其优选与一种或多种基质材料组合使用。

[0156] 在这种情况下,在发光层的混合物中,根据本发明的化合物的比例优选为0.1至50.0体积%,特别优选为0.5至20.0体积%,非常特别优选为1.0至10.0体积%。相应地,所述一种或多种基质材料的比例为50.0至99.9体积%,特别优选为80.0至99.5体积%,非常特别优选为90.0至99.0体积%。

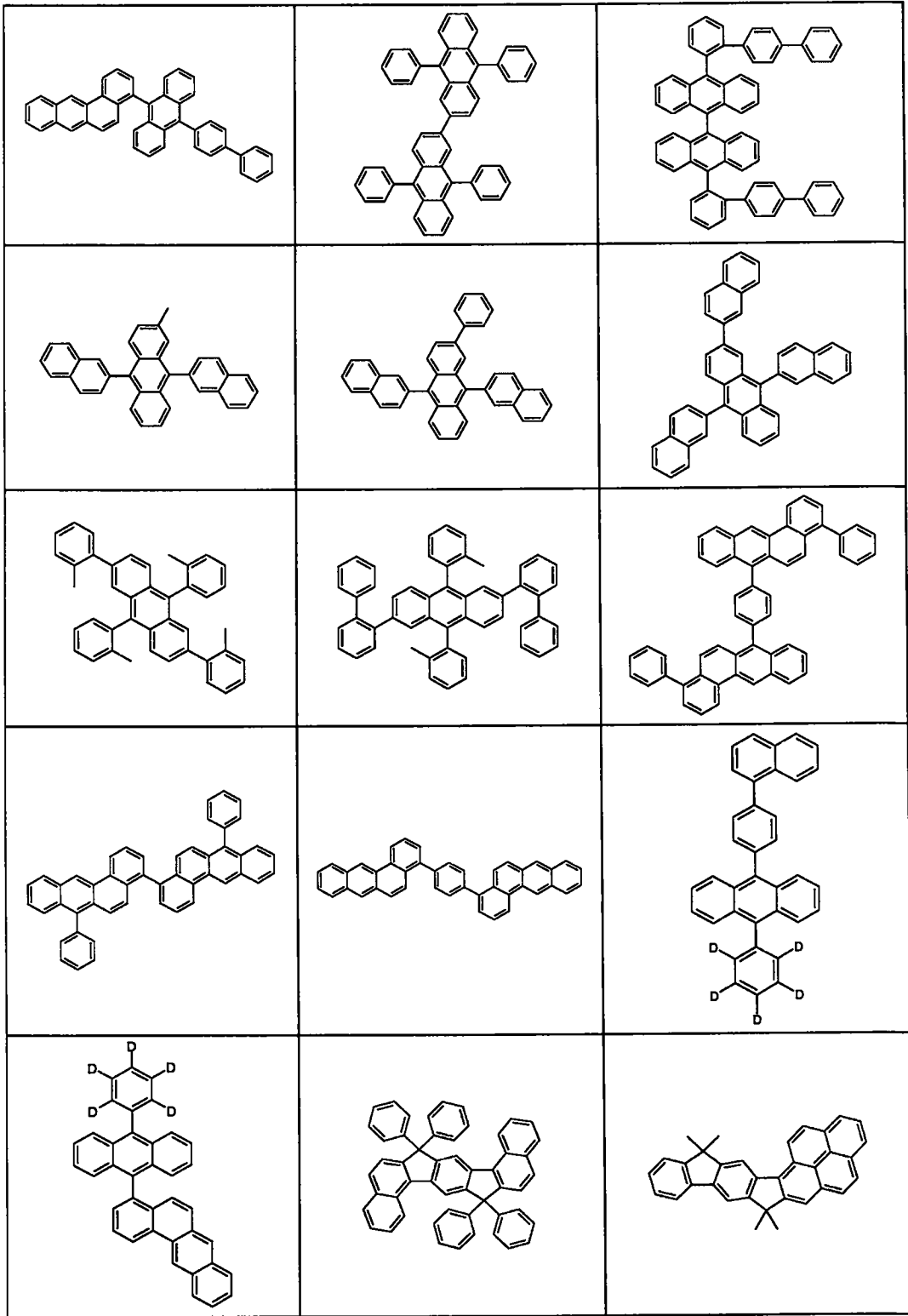
[0157] 用于与作为发光体的根据本发明的材料组合使用的优选基质材料选自如下类别:低聚亚芳基(例如二萘基蒽或根据EP 676461的2,2',7,7'-四苯基螺二芴),特别是含有稠合的芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基(例如根据EP 676461的DPVBi或螺-DPVBi),多足金属络合物(例如根据WO 2004/081017),空穴传导化合物(例如根据WO 2004/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据WO 2005/084081和WO 2005/084082),阻转异构体(例如根据WO 2006/048268),硼酸衍生物(例如根据WO 2006/117052),或苯并蒽(例如根据WO 2008/145239)。特别优选的基质材料选自如下类别:低聚亚芳基,其包含萘、蒽、苯并蒽和/或芘或这些化合物的阻转异构体,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自低聚亚芳基类,其包含蒽、苯并蒽、苯并菲和/或芘或这些化合物的阻转异构体。在本发明意义上,低聚亚芳基旨在被认为是如下化合物,其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合。

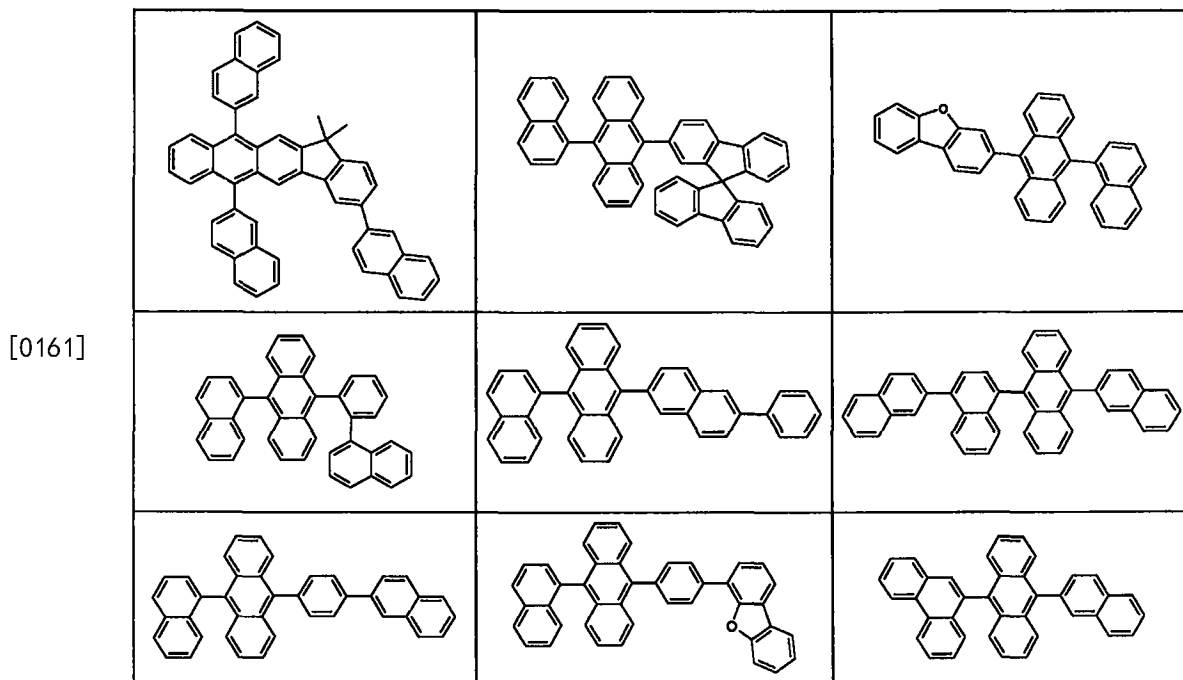
[0158] 用于与式(1)或(2)的化合物组合用于发光层中的优选基质材料描绘在下表中。

[0159]



[0160]





[0162] 根据本发明的化合物还可用于其它层中,例如作为空穴注入或空穴传输层或电子阻挡层中的空穴传输材料或作为发光层中的基质材料,优选作为荧光发光体的基质材料。式(1)或(2)的化合物非常特别适用作空穴传输材料或基质材料。

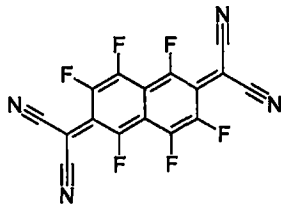
[0163] 如果将式(1)或(2)的化合物用作空穴传输层、空穴注入层或电子阻挡层中的空穴传输材料,则该化合物可以纯材料形式(即以100%的比例)用于空穴传输层中,或其可与一种或多种其它化合物组合使用。根据一个优选实施方式,包含式(1)或(2)的化合物的有机层于是还包含一种或多种p型掺杂剂。根据本发明使用的p型掺杂剂优选为能够氧化混合物中的其它化合物中的一种或多种的有机电子受体化合物。

[0164] p型掺杂剂的特别优选实施方式为WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO 2010/094378、WO 2011/120709、US 2010/0096600和WO 2012/095143中所公开的化合物。

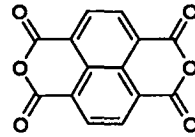
[0165] 作为p型掺杂剂,特别优选的是醌二甲烷化合物,氮杂茛苈二酮,氮杂非那烯,氮杂三亚苯, I₂, 金属卤化物, 优选过渡金属卤化物, 金属氧化物, 优选含有至少一种过渡金属或第三主族金属的金属氧化物, 和过渡金属络合物, 优选Cu、Co、Ni、Pd和Pt与含有至少一个氧原子作为结合位点的配体的络合物。作为掺杂剂, 过渡金属氧化物也是优选的, 优选铈、钼和钨的氧化物, 特别优选Re₂O₇、MoO₃、WO₃和ReO₃。

[0166] p型掺杂剂优选基本上均匀分布在p型掺杂层中。这可例如通过p型掺杂剂与空穴传输材料基质的共蒸发来实现。

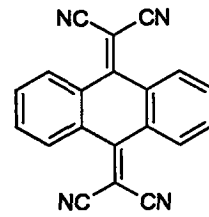
[0167] 特别优选的p型掺杂剂选自化合物(D-1)至(D-13):



(D-1)

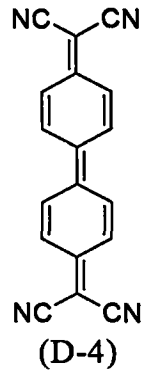


(D-2)

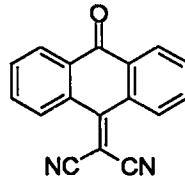


(D-3)

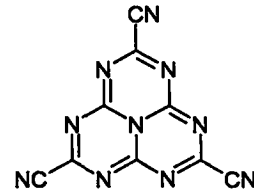
[0168]



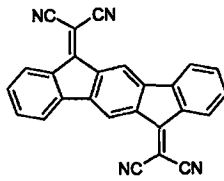
(D-4)



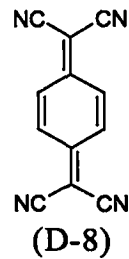
(D-5)



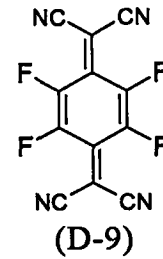
(D-6)



(D-7)



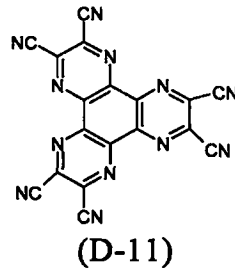
(D-8)



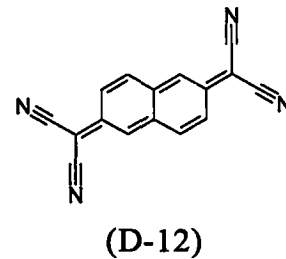
(D-9)



(D-10)

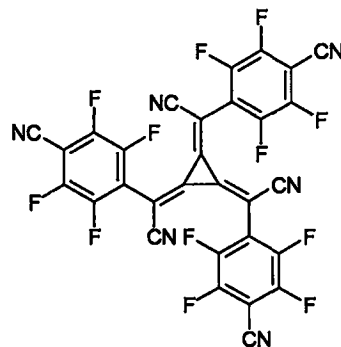


(D-11)



(D-12)

[0169]



(D-13)

[0170] 在本发明的一个实施方式中,将式(1)或(2)或优选实施方式的化合物用于空穴传输或注入层中与包含六氮杂三亚苯衍生物、特别是六氰基六氮杂三亚苯(例如根据EP 1175470)的层组合。因此,例如优选如下所示的组合:阳极-六氮杂三亚苯衍生物-空穴传输

层,其中空穴传输层包含一种或多种式(1)或(2)或优选实施方式的化合物。在该结构中同样可使用多个连续的空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包含至少一种式(1)或(2)或优选实施方式的化合物。另外优选的组合如下所示:阳极-空穴传输层-六氮杂三亚苯衍生物-空穴传输层,其中所述两个空穴传输中的至少一个包含一种或多种式(1)或(2)或优选实施方式的化合物。在该结构中同样可使用多个连续的空穴传输层代替一个空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包含至少一种式(1)或(2)或优选实施方式的化合物。

[0171] 如果式(1)或(2)的化合物作为基质材料与磷光发光体在发光层中组合使用,则所述磷光发光体优选选自下示磷光发光体的类别和实施方式。此外,在这种情况下,一种或多种其它基质材料优选存在于发光层中。

[0172] 这种类型的所谓的混合基质体系优选包含两种或三种不同的基质材料,特别优选两种不同的基质材料。此处,优选地,所述两种材料中的一种为具有空穴传输特性的材料,另一种材料为具有电子传输特性的材料。式(1)或(2)的化合物优选为具有空穴传输特性的材料。

[0173] 然而,混合基质组分的期望电子传输和空穴传输特性还可主要或完全合并于单一混合基质组分中,其中一种或多种其它混合基质组分满足其它功能。此处,所述两种不同的基质材料可以1:50至1:1、优选1:20至1:1、特别优选1:10至1:1、非常特别优选1:4至1:1的比率存在。混合基质体系优选用于磷光有机电致发光器件中。关于混合基质体系的其它细节尤其包含在申请WO 2010/108579中。

[0174] 可与根据本发明的化合物组合用作混合基质体系的基质组分的特别适合的基质材料选自用于下示磷光发光体的优选基质材料或用于荧光发光体的优选基质材料,这取决于混合基质体系中所用的发光体化合物的类型。

[0175] 下文指示用作根据本发明的有机电致发光器件中的相应功能性材料的一般优选材料类别。

[0176] 适合的磷光发光体特别是如下化合物,其在适合的激发下发光,优选在可见光区域中发光,并且另外含有至少一种原子序数大于20、优选大于38并且小于84、特别优选大于56并且小于80的原子。所使用的磷光发光体优选为含有铜、钼、钨、铼、钒、钇、铈、铉、铊、铋、银、金或铟的化合物,特别是含有铈、铉或铜的化合物。

[0177] 出于本发明的目的,所有发光的铈、铉或铜络合物都被认为是磷光化合物。

[0178] 上述磷光发光体的实例由申请WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373和US 2005/0258742揭示。一般来说,根据现有技术用于磷光OLED并且为有机电致发光器件领域的技术人员已知的所有磷光络合物都适用于根据本发明的器件中。本领域技术人员还将能够不经过创造性步骤将其它磷光络合物与根据本发明的化合物组合用于OLED中。

[0179] 除根据本发明的化合物之外,优选的荧光发光体选自芳基胺类。在本发明意义上,芳基胺或芳族胺被认为是指含有三个直接与氮键合的取代或未取代的芳族或杂芳族环系的化合物。这些芳族或杂芳族环系中的至少一种优选为稠环系,特别优选具有至少14个芳族环原子的稠环系。其优选实例为芳族葱胺、芳族葱二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族葱胺被认为是指如下化合物,其中一个二芳基氨基基团直接与葱基团键合,优选在9位处键合。芳族葱二胺被认为是指如下化合物,其中两个二芳基氨基基团直

接与蒽基团键合,优选在9,10位处键合。与其类似地定义芳族的芘胺、芘二胺、蒹胺和蒹二胺,其中二芳基氨基基团优选在1位处或1,6位处与芘键合。

[0180] 用于荧光发光体化合物的优选基质材料如上所示。

[0181] 用于磷光发光体的优选基质材料为芳族酮、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的,三芳基胺,咪唑啉生物,例如CBP(N,N-双咪唑基联苯),或在WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851中公开的咪唑啉生物,吡啶并咪唑啉生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的,茚并咪唑啉生物,例如根据WO 2010/136109、WO 2011/000455或WO 2013/041176的,氮杂咪唑啉生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的,双极性基质材料,例如根据WO 2007/137725的,硅烷,例如根据WO 2005/111172的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052的,三嗪生物,例如根据WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746的,锌络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578的,二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯生物,例如根据WO 2010/054729的,二氮杂磷杂环戊二烯生物,例如根据WO 2010/054730的,桥连咪唑啉生物,例如根据US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877或WO 2012/143080的,三亚苯生物,例如根据WO 2012/048781的,或内酰胺,例如根据WO 2011/116865或WO 2011/137951的。

[0182] 除根据本发明的化合物之外,可用于根据本发明的电子器件的空穴注入或空穴传输层或电子阻挡层或电子传输层中的适合的电荷传输材料例如为Y. Shirota等人,化学评论(Chem. Rev.) 2007,107(4),953-1010中所公开的化合物或根据现有技术用于这些层中的其它材料。

[0183] 可用于电子传输层的材料为根据现有技术用作电子传输层中的电子传输材料的所有材料。特别适合的是铝络合物,例如Alq₃,锆络合物,例如Zrq₄,锂络合物,例如Liq,苯并咪唑啉生物,三嗪生物,噁啉生物,吡啶生物,吡嗪生物,喹啉生物,喹啉生物,噻二唑生物,芳族酮,内酰胺,硼烷,二氮杂磷杂环戊二烯生物和氧化磷生物。此外,适合的材料为上文所提及的化合物的衍生物,如JP 2000/053957、WO 2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975和WO 2010/072300中所公开的。

[0184] 可用于根据本发明的电致发光器件中的空穴传输、空穴注入或电子阻挡层的优选空穴传输材料为茚并芴胺生物(例如根据WO 06/122630或WO 06/100896的),EP 1661888中公开的胺生物,六氮杂三亚苯生物(例如根据WO 01/049806的),含有稠合的芳族环的胺生物(例如根据US 5,061,569的),WO 95/09147中公开的胺生物,单苯并茚并芴胺(例如根据WO 08/006449的),二苯并茚并芴胺(例如根据WO 07/140847的),螺二芴胺(例如根据WO 2012/034627或WO 2013/120577的),芴胺(例如根据尚未公布的申请EP 12005369.9、EP 12005370.7和EP 12005371.5的),螺二苯并吡喃胺(例如根据WO 2013/083216的)和二氢吡啉生物(例如根据WO 2012/150001的)。根据本发明的化合物还可用作空穴传输材料。

[0185] 有机电致发光器件的阴极优选包含具有低逸出功的金属,金属合金或多层结构,其包含多种金属,例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。另外合适的是包含碱金属或碱土金属和银的合金,例如包含镁和银的合金。在多

层结构的情况下,除所述金属外,也可以使用另外的具有相对高逸出功的金属例如Ag或Al,在该情况下,通常使用所述金属的组合,例如Ca/Ag、Mg/Ag或Ag/Ag。还可以优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适用于该目的是例如碱金属氟化物或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物或碳酸盐(例如,LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)。还可将喹啉锂(LiQ)用于该目的。该层的层厚度优选在0.5nm和5nm之间。

[0186] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。阳极的逸出功优选相对于真空大于4.5eV。一方面,具有高氧化还原电位的金属(诸如Ag、Pt或Au)适用于该目的。另一方面,金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)也可以是优选的。对于一些应用,所述电极中的至少一个必须是透明或半透明的,以便于有机材料的辐射(有机太阳能电池)或光的耦合输出(OLED、O-laser)。此处,优选的阳极材料为导电性混合金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外,优选导电性掺杂有机材料,特别是导电性掺杂聚合物。

[0187] 将所述器件适当地(根据应用)结构化,提供接触并且最后密封,因为在存在水和/或空气的情况下,根据本发明的器件的寿命缩短。

[0188] 在一个优选实施方式中,根据本发明的有机电致发光器件的特征在于借助于升华方法涂布一个或多个层,其中所述材料通过在小于10⁻⁵毫巴、优选小于10⁻⁶毫巴的初始压力下在真空升华单元中气相沉积施加。然而,此处,初始压力还可甚至更低,例如小于10⁻⁷毫巴。

[0189] 同样优选如下有机电致发光器件,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布一个或多个层,其中材料在10⁻⁵毫巴至1巴的压力下施加。该方法的一个特例为OVJP(有机蒸气喷印)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等人,应用物理快报(Appl.Phys.Lett.)2008,92,053301)。

[0190] 此外,优选如下有机电致发光器件,其特征在于从溶液中,例如通过旋涂,或通过任何期望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、喷嘴印刷或平版印刷,但更优选LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来产生一个或多个层。出于该目的,需要式(1)或(2)的可溶性化合物。可通过适当地取代所述化合物实现高溶解性。

[0191] 为了制造根据本发明的有机电致发光器件,此外,优选从溶液施加一个或多个层和通过升华方法施加一个或多个层。

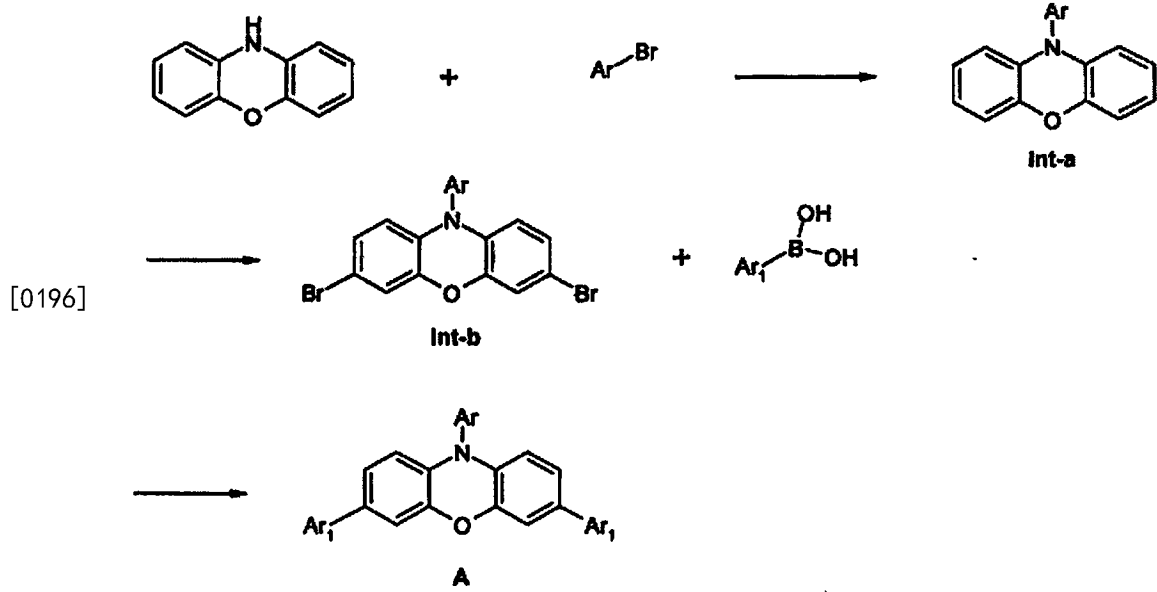
[0192] 根据本发明,包含一种或多种根据本发明的化合物的电子器件可用于显示器中,用作照明应用中的光源以及用作医疗和/或美容应用(例如光疗法)中的光源。

实施例

[0193] A) 合成例

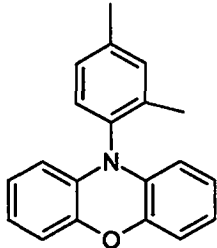
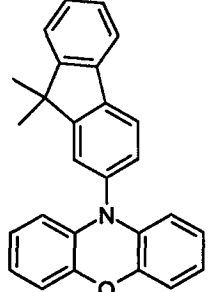
[0194] A-1) 化合物A

[0195] 根据以下通用方案进行合成:



[0197]

化合物		产率%
Int-a1		79
Int-a2		83
Int-a3		70

Int-a4		87
[0198] Int-a5		75

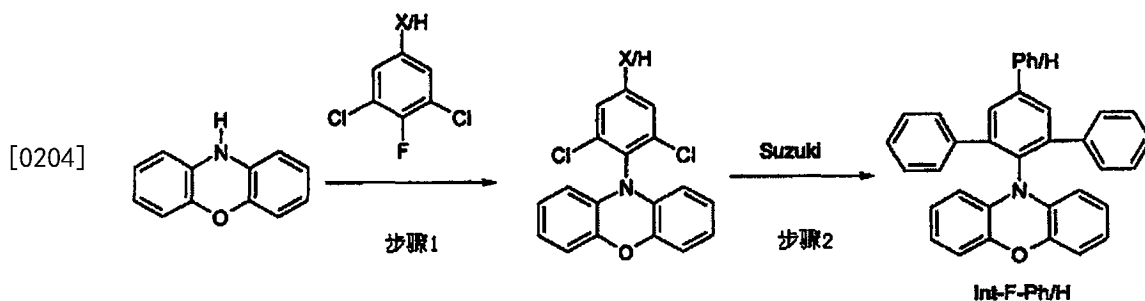
[0199] 化合物Int-a1

[0200] 将吩噁嗪 (23g, 0.12mol)、对溴苯基苯 (31.22g, 0.13mol) 和叔丁醇钠 (35.83g, 0.37mol) 悬浮在800ml甲苯中。将溶液脱气并且用氩气饱和。之后, 添加乙酸钡 (II) (1.37g, 1.88mmol) 和三叔丁基膦 (1mol/L甲苯溶液, 0.01mol)。在回流下加热反应混合物过夜。冷却悬浮液, 接着用水处理。在真空下浓缩收集的有机相并且通过热萃取纯化剩余固体。产量为32.4g (0.1mol, 理论值的79%), 呈白色固体状。

[0201] 类似于Int-a1制备化合物Int-a2至Int-a5。

[0202] 化合物Int-F-H (化合物Int-a6) 和

[0203] 化合物Int-F-Ph (化合物Int-a7)



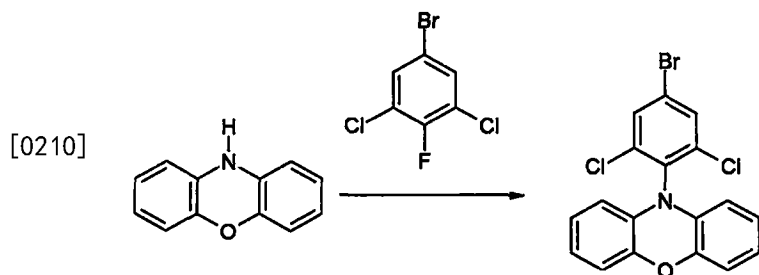
[0205] 步骤1:

[0206] 制备Int-F-H

[0207] 将10g (54.6mmol) 吩噁嗪、14.2g (82mmol) 1,3-二氯-2-氟-苯和25g (0.11mol) 磷酸钾溶解在250mL DMF中, 并且在回流下搅拌16小时。冷却至室温后, 添加300ml甲苯和500ml水, 并且分离该相。用水 (3×300ml) 洗涤有机相并且用甲苯萃取水相两次。使合并的有机相浓缩干燥并且通过用甲苯/庚烷重结晶纯化。

[0208] 产量: 16g (0.05mol; 90%)

[0209] 制备Int-F-Ph



[0211] 可类似于Int-F-H制备这种化合物(产率89%)。

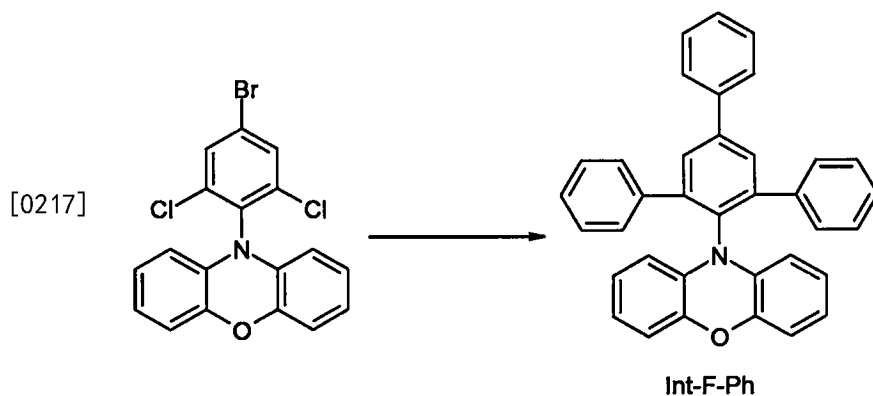
[0212] 步骤2:

[0213] Int-F-H:

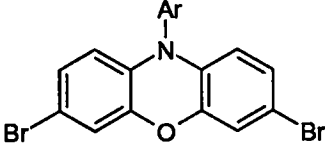
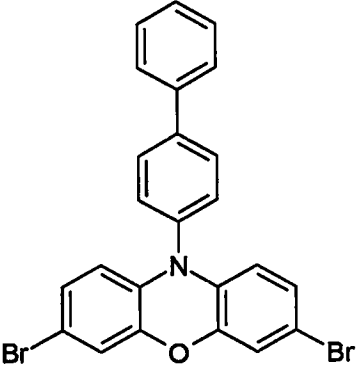
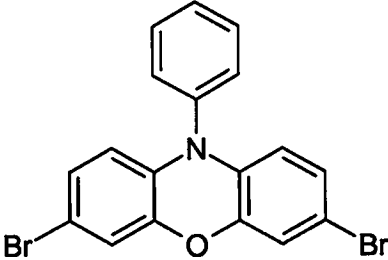
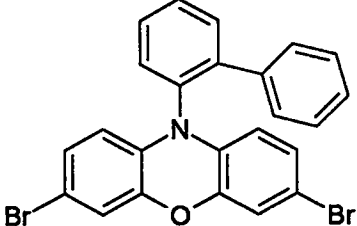
[0214] 使14g (43mmol) 10-(2,6-二氯-苯基)-10H-吩噁嗪、13.7g (107mmol) 苯基硼酸、26g (171mmol) 氟化铯和1.6g (2.1mmol) 反-二氯双(三环己基膦) 钯(II) 在600ml 二噁烷中回流16小时。冷却至室温后,添加甲苯(300ml) 和水(400ml)。用水(3×300ml) 洗涤有机相并且用甲苯萃取水相两次。使合并的有机相浓缩干燥并且通过用甲苯/庚烷重结晶纯化。

[0215] 产量:14.6g (35mmol;82%)

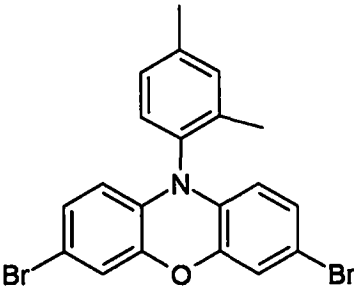
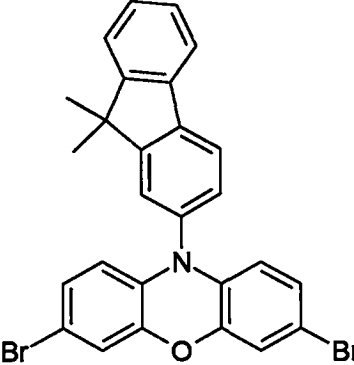
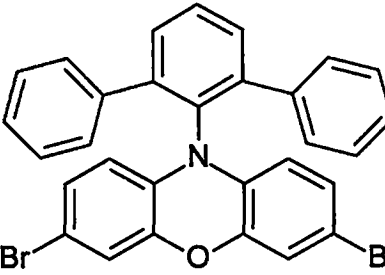
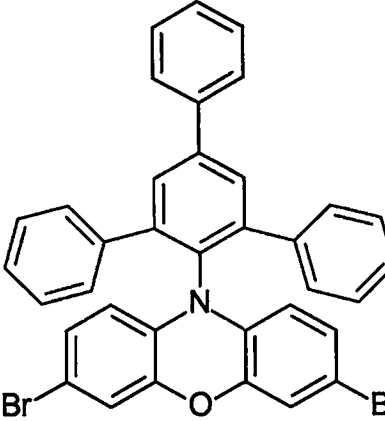
[0216] 对于Int-F-Ph:



[0218] 可类似于Int-F-H制备化合物(产率78%)。

化合物		产率%
Int-b1		98
Int-b2		95
Int-b3		89

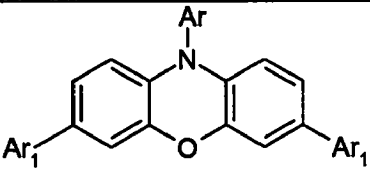
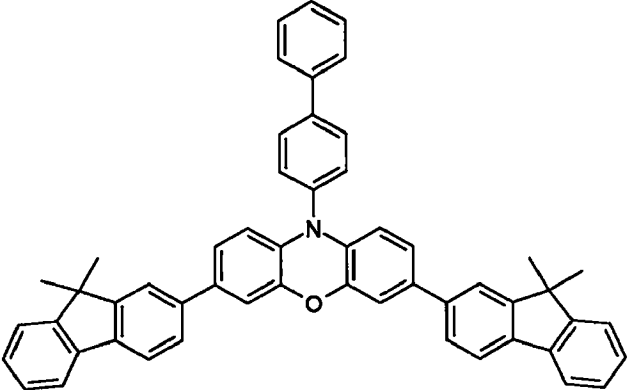
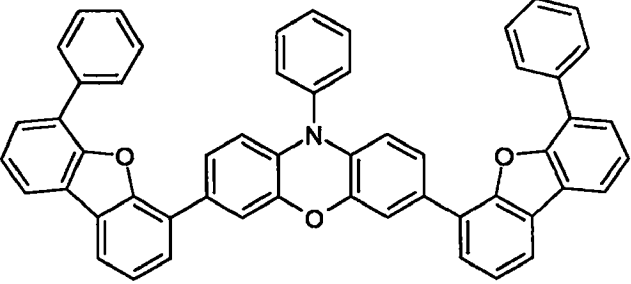
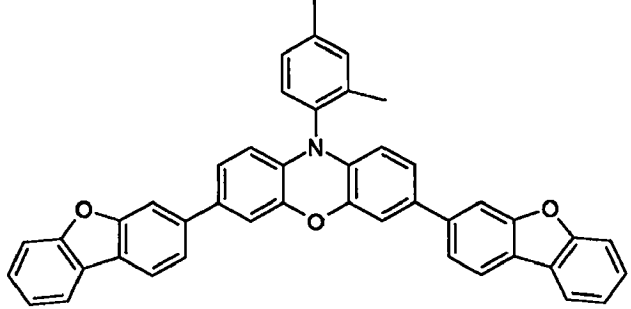
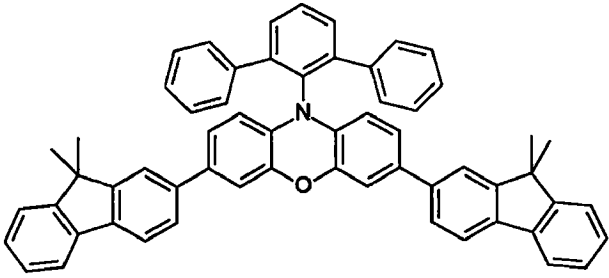
[0219]

Int-b4		93
Int-b5		85
[0220] Int-b6		89
Int-b7		86

[0221] 化合物Int-b1

[0222] 将化合物Int-a1 (32g, 0.1mol) 溶解在800ml冰醋酸和800ml氯仿中。接着,在黑暗中缓慢添加N-溴丁二酰亚胺 (34.8g, 0.2mol)。4小时后,用水淬灭反应并且用水洗涤有机相数次。用热乙醇萃取所得固体两次。产量为43.8g (0.1mol, 理论值的98%), 呈白色固体状。

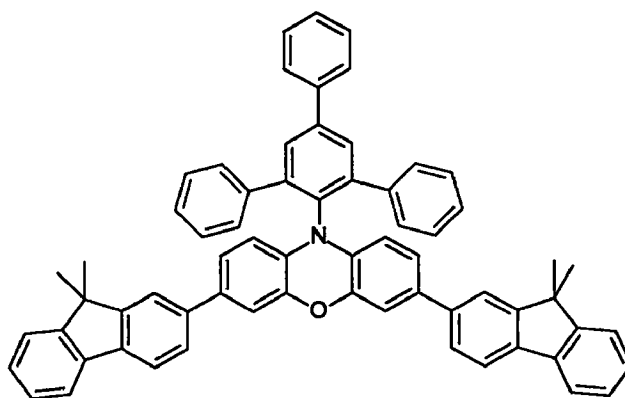
[0223] 类似于Int-b1制备化合物Int-b2至Int-b7。

化合物		产率%
A1		59
A2		52
A3		46
A6		54

[0224]

[0225]

A7



57

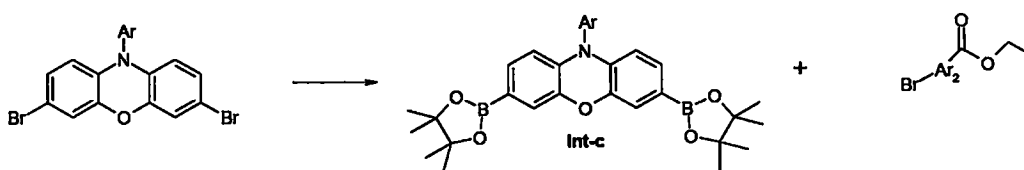
[0226] 化合物A1

[0227] 将化合物Int-b1 (20g, 0.04mol)、2-(9,9-二甲基芴)-4,4,5,5-四甲基二氧杂硼戊环 (27.27g, 0.085mol) 和磷酸三钾单水合物 (37.35g, 0.16mol) 悬浮在200ml水、200ml甲苯和200ml 1,4-二噁烷中。将溶液脱气并且用氩气饱和。接着,添加乙酸铯 (II) (0.36g, 1.6mmol) 和三邻甲苯基膦 (1.48g, 4.87mmol), 并且使反应物在回流下沸腾过夜。冷却悬浮液,接着用水处理。在真空下浓缩收集的有机相并且通过热萃取(甲苯)和重结晶(依序用甲苯和EtOAc)纯化剩余固体。产量为17.0g (23.6mmol, 理论值的59%), 呈黄色固体状。

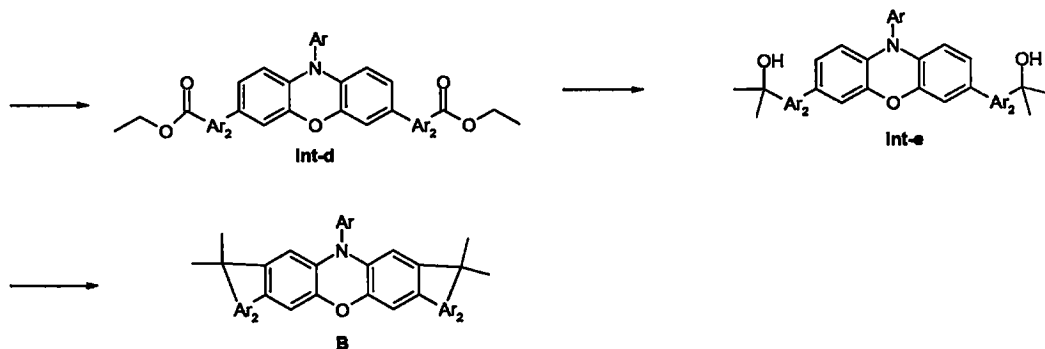
[0228] 类似于A1制备化合物A2至A7。

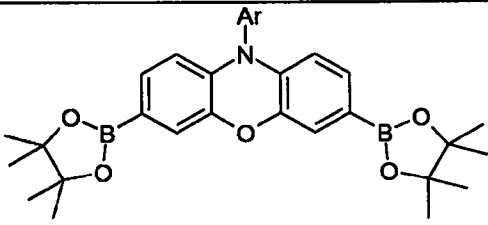
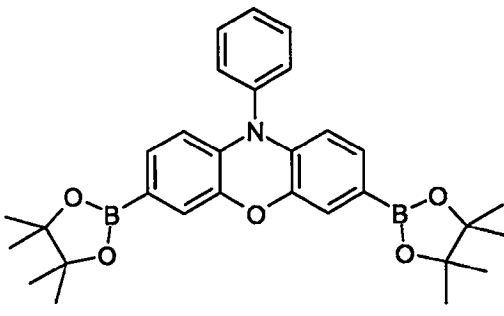
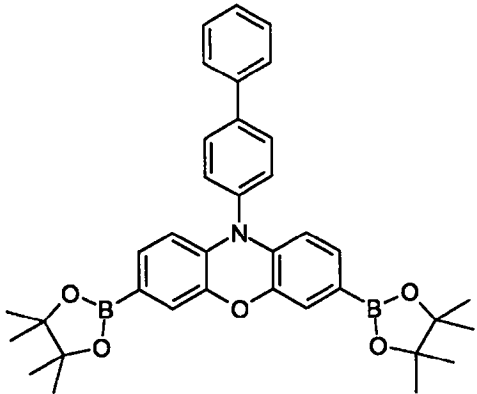
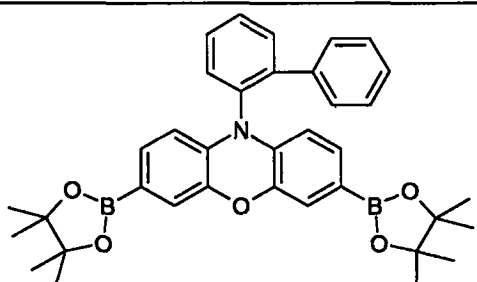
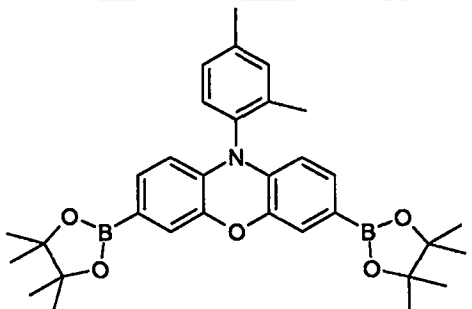
[0229] A-2) 化合物B

[0230] 根据以下通用方案进行合成:



[0231]



Int-c		产率%
Int-c1		66
Int-c2		75
Int-c3		82
Int-c4		62

[0232]

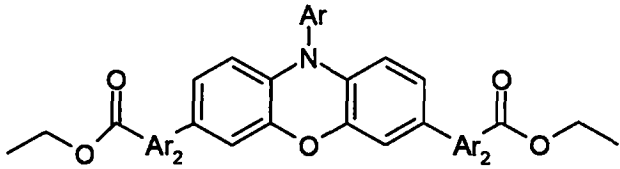
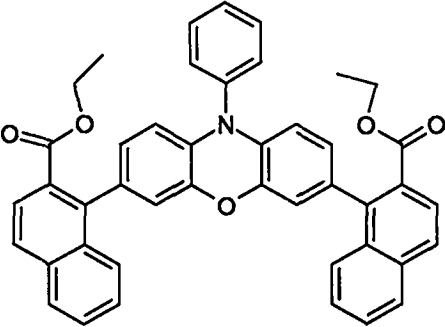
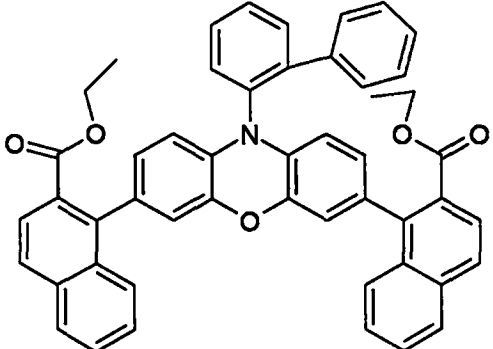
[0233]

[0234] 化合物Int-c1

[0235] 将化合物Int-b1 (21.45g, 0.05M)、双频哪醇根合二硼烷 (31.35g, 0.12mol) 和乙酸钾 (30.3g, 0.31mol) 悬浮在500ml 1,4-二噁烷中。将反应混合物脱气并且用氩气饱和。接着添加[1,1'-双二苯基膦基-二茂铁]二氯化钨(II) (3.35g, 4.1mmol) 并且在回流下搅拌反应

物过夜。冷却悬浮液并且直接通过氧化铝过滤。在热乙醇中搅拌所得固体。产量为17.25g (0.033mol, 理论值的66%), 呈白色固体状。

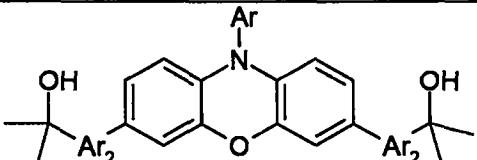
[0236] 类似于Int-c1制备化合物Int-c2至Int-c4。

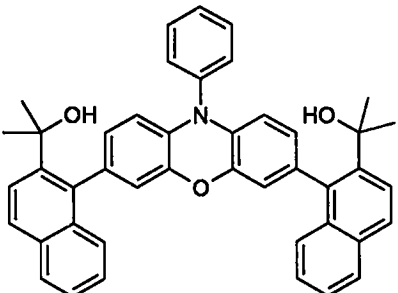
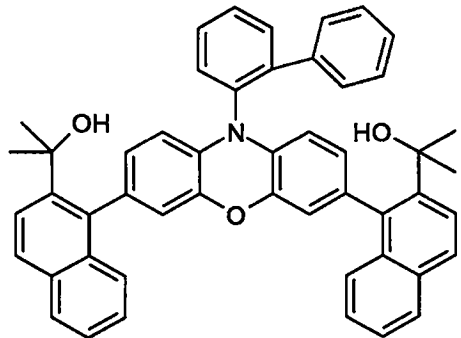
[0237]		产率%
[0238]		65
[0238]		63

[0239] 化合物Int-d1

[0240] 将化合物Int-c1 (17g, 0.033mol)、1-溴-苯基-乙酯 (18.74g, 0.067mol) 和磷酸三钾单水合物 (30.39g, 0.132mol) 悬浮在50ml水、50ml甲苯和50ml 1,4-二噁烷中。将溶液脱气并且用氩气饱和。接着, 添加乙酸钬 (II) (0.29g, 1.32mmol) 和三邻甲苯基膦 (1.21g, 3.96mmol), 并且使反应物在回流下沸腾过夜。冷却悬浮液, 接着用水处理。在真空下浓缩收集的有机相并且通过热萃取 (甲苯) 和重结晶 (甲苯/庚烷) 纯化剩余固体。产量为14.1g (0.021mol, 理论值的65%), 呈黄色固体状。

[0241] 类似于Int-d1制备化合物Int-d3。

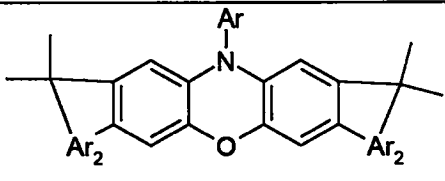
[0242]		产率%
--------	---	-----

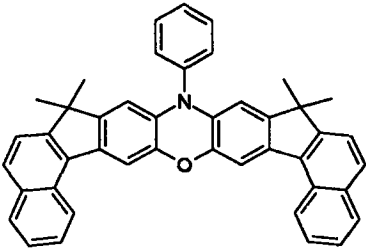
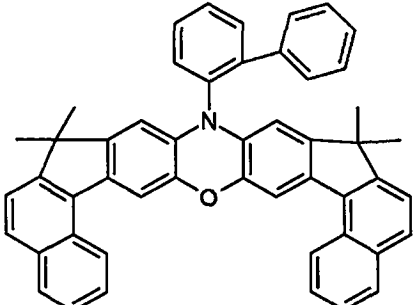
Int-e1		95
[0243] Int-e3		93

[0244] 化合物Int-e1

[0245] 首先将氯化铈(III) (11.3g, 0.046mol) 添加到无水THF中,接着将化合物Int-d1 (14g, 0.021mol) 溶解在无水THF中,并将溶液逐滴添加到反应混合物中,接着搅拌一小时。之后,将MeMgCl溶液 (3M THF溶液, 0.13mol) 逐滴添加到反应混合物中。2小时后,将反应物加热至室温过夜。在用冰冷却下,用水淬灭反应物。相分离后,干燥有机相并且蒸发溶剂。接着通过用庚烷/甲苯重结晶纯化有机相。产量为12.5g (0.02mol, 理论值的95%), 呈黄色固体状。

[0246] 类似于Int-e1制备化合物Int-e3。

[0247]		产率%
--------	---	-----

B1		82
[0248] B3		87

[0249] 化合物B1

[0250] 将聚磷酸(13.1g,0.13mol)和甲烷磺酸(12.5g,0.13mol)放置在烧瓶中。接着,将包含悬浮在DCM中的化合物Int-e1(12g,0.019mol)的溶液缓慢添加到反应混合物中,用冰浴冷却。再搅拌反应混合物2小时,接着用乙醇处理。添加水之后,发生相分离。用水洗涤有机相,接着干燥,然后蒸发溶剂。用甲苯/庚烷将剩余残余物重结晶数次。产量为8.65g(0.15mol,理论值的77%),呈黄色固体状。

[0251] 类似于B1制备化合物B3。

[0252] B) 器件例

[0253] OLED器件的制造

[0254] 根据WO 04/05891进行OLED器件的制造,其中对膜厚度和层顺序进行调节。以下实施例V1至E5(参见表1)显示了多种OLED器件的数据。

[0255] 实施例V1-E5的基底预处理:

[0256] 用20nm PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)聚(苯乙烯-磺酸酯,CLEVIOS™ P VP AI 4083,来自德国贺利氏贵金属公司(Heraeus Precious Metals GmbH Germany),由水基溶液旋涂)涂布具有结构化ITO(50nm,氧化铟锡)的玻璃板,形成在上面制造OLED器件的基底。

[0257] OLED器件原则上具有以下层结构:

[0258] -基底,

[0259] -ITO(50nm),

[0260] -缓冲层(20nm),

[0261] -空穴注入层(HTL195%,HIL 5%)(20nm),

[0262] -空穴传输层(HTL1)(参见表1),

[0263] -发光层(EML)(20nm),

[0264] -电子传输层(ETL)(30nm),

[0265] -电子注入层(EIL)(3nm),

[0266] -阴极。

[0267] 阴极由厚度为100nm铝层形成。详细的叠层顺序如表1所示。表3中呈现用于OLED制造的材料。

[0268] 通过在真空室中进行热气相沉积来施加所有材料。此处，发光层总是由至少一种基质材料(主体材料=H)和发光掺杂剂(发光体=D)组成，所述发光掺杂剂通过共蒸发与一种或多种基质材料以特定体积比例混合。此处，诸如H1:D1(97%:3%)的表达是指材料H1以97%的体积比例存在于层中，而D1以3%的比例存在于层中。类似地，电子传输层也可由两种或更多种材料的混合物组成。

[0269] 通过标准方法表征OLED器件。出于该目的，由呈现郎伯发射属性的电流/电压/亮度特征线(IUL特征线)确定电致发光光谱、电流效率(以cd/A测量)和外量子效率(EQE,在1000cd/m²下以%测量)。在1000cd/m²的发光密度下记录电致发光(EL)光谱，接着从EL光谱计算CIE1931x和y坐标。EQE@1000cd/m²被定义为在1000cd/m²的发光密度下的外量子效率。对于所有实验，测定寿命LT95。寿命LT95@1000cd/m²被定义为1000cd/m²的初始发光密度下降5%的时间。表2中概括了多种OLED器件的器件数据。

[0270] 实施例V1表示根据现有技术的比较例。实施例E1-E5显示本发明的OLED器件的数据。

[0271] 在以下部分中将更详细地描述数个实施例来显示本发明的OLED器件的优点。

[0272] 本发明化合物作为荧光OLED中的发光材料的用途

[0273] 本发明的化合物当掺合到荧光蓝色基质中形成荧光蓝色OLED器件的发光层时特别适用作发光体(掺杂剂)。代表性实施例为D1、D2、D3、D4和D5。现有技术的比较化合物由VD表示(结构参见表3)。

[0274] 使用本发明的化合物作为荧光蓝色OLED器件中的发光体(掺杂剂)使得与现有技术实施例(V1)相比，特别是在外量子效率和器件寿命方面，器件数据显著改善(E1、E2、E3、E4和E5)。这展示本发明的化合物适用作荧光蓝色OLED器件中的发光材料。所述材料也可用作空穴传输材料。

表 1: OLED 的叠层顺序

实施例	HTL (20 nm)	EML (厚度/20 nm)
V1	HTL2	BH1 (97%) : VD (3%)
E1	HTL2	BH1 (97%) : D1 (3%)
E2	HTL2	BH1 (97%) : D2 (3%)
E3	HTL2	BH1 (97%) : D3 (3%)
E4	HTL2	BH1 (97%) : D4 (3%)
E5	HTL2	BH1 (97%) : D5 (3%)

[0275]

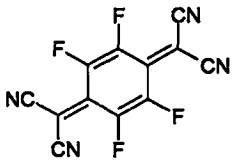
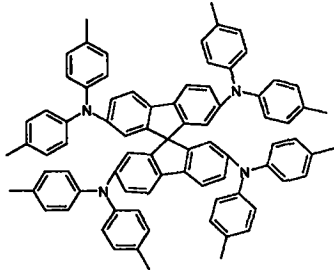
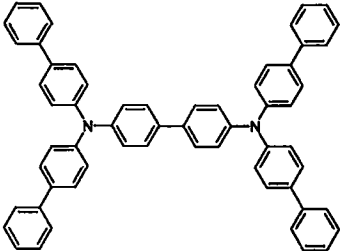
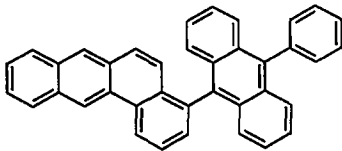
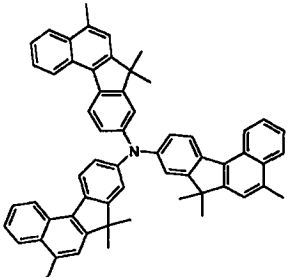
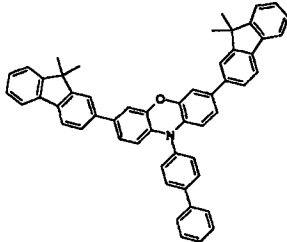
表 2: OLED 的器件数据

实施例	CIE x	CIE y	<i>EQE</i> [%] @ 1000 cd/m ²	<i>LT 95</i> [小时] @ 1000 cd/m ²
V1	0.14	0.18	6.2	80
E1	0.15	0.17	6.8	150
E2	0.14	0.14	6.5	200
E3	0.14	0.15	6.7	100
E4	0.15	0.13	6.9	130
E5	0.15	0.13	6.8	170

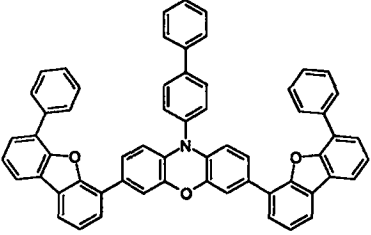
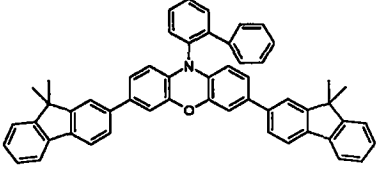
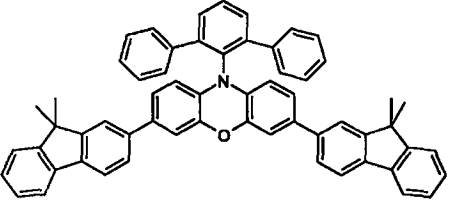
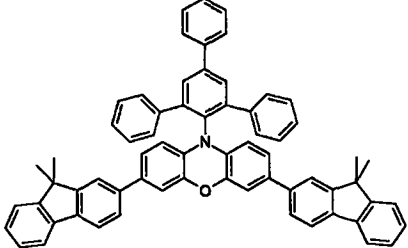
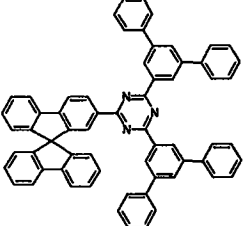
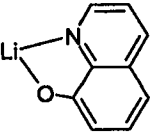
[0276]

[0277]

表 3: OLED 材料的化学结构

	
HIL	HTL1
	
HTL2	BH
	
VD	D1

[0278]

	
<p>D2</p>	<p>D3</p>
	
<p>D4</p>	<p>D5</p>
	
<p>ETL</p>	<p>EIL</p>