



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107739352 B

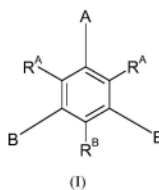
(45) 授权公告日 2024.05.14

(21) 申请号 201711012109.7	C07D 519/00 (2006.01)
(22) 申请日 2014.03.04	C07D 209/82 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 107739352 A	C07D 279/26 (2006.01)
(43) 申请公布日 2018.02.27	C07D 471/04 (2006.01)
(30) 优先权数据 13001486.3 2013.03.22 EP	C07D 491/048 (2006.01)
(62) 分案原申请数据 201480017424.7 2014.03.04	C07D 265/38 (2006.01)
(73) 专利权人 默克专利有限公司 地址 德国达姆施塔特	C07D 209/80 (2006.01)
(72) 发明人 菲利普·斯托塞尔 埃米尔·侯赛因·帕勒姆 克里斯托夫·普夫卢姆 安雅·雅提斯奇	C07D 487/14 (2006.01)
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限 责任公司 11219 专利代理师 吴润芝 郭国清	C07D 241/16 (2006.01)
(51) Int. Cl.	C07D 491/04 (2006.01)
C07D 279/36 (2006.01)	C07D 491/107 (2006.01)
C07D 401/10 (2006.01)	C07D 403/10 (2006.01)
C07D 491/052 (2006.01)	C07D 487/04 (2006.01)
C07D 219/02 (2006.01)	C07D 265/10 (2006.01)
C07D 241/46 (2006.01)	C07D 405/10 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01)	C07D 409/04 (2006.01)
C07D 413/10 (2006.01)	C07D 409/04 (2006.01)
C07D 403/04 (2006.01)	C07D 495/04 (2006.01)
C07D 417/10 (2006.01)	C07D 209/86 (2006.01)
	C07D 209/94 (2006.01)
	C09K 11/06 (2006.01)
	H10K 50/11 (2023.01)
	H10K 85/60 (2023.01)
	H10K 50/10 (2023.01)
	(56) 对比文件
	CN 101228250 A, 2008.07.23
	CN 101600777 A, 2009.12.09
	US 2009072727 A1, 2009.03.19
	WO 2005039246 A1, 2005.04.28
	(续)
	审查员 李亚
	权利要求书2页 说明书82页

(54) 发明名称
用于电子器件的材料

(57) 摘要
本申请涉及用于电子器件的材料。具体地，本申请涉及式(I)的化合物，所述化合物包含被选自咪唑生物和桥接胺的基团取代并被吸电子基团取代的苯基团，其中所述两种基团彼此处

于邻位。本申请还涉及式(I)化合物在电子器件中的用途，并且涉及制备式(I)化合物的方法。



CN 107739352 B

[接上页]

(56) 对比文件

WO 2010114264 A2, 2010.10.07

US 2008169755 A1, 2008.07.17

US 2013026426 A1, 2013.01.31

WO 2013154064 A1, 2013.10.17

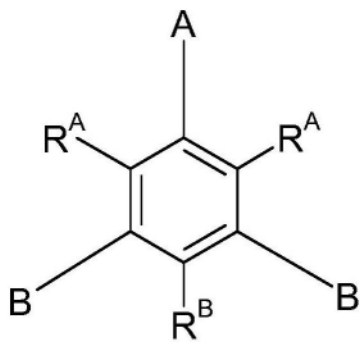
Henry Gilman等. The Di-metalation of
9-Phenylcarbazole. 《J. Am. Chem. Soc.》

.1943, 第65卷第1729-1733页.

Hiroki Uoyama等. Highly efficient
organic light-emitting diodes from
delayed fluorescence. 《nature》. 2012, 第492
卷第234-238页.

黄宏. 含咪唑基团双极磷光主体材料的合成
及其性能研究. 《中国博士学位论文全文数据库
工程科技I辑》. 2012, (第9期), 第B014-40页.

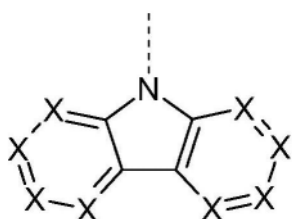
1. 式(I)的化合物



式(I)

其中:

A是经由虚线键键合的式(A-1)的基团



式(A-1);

X在每种情况下是相同或不同的并且是CR¹;

B在每种情况下是相同或不同的并且选自具有1至10个碳原子的直链烷基基团,或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可被一个或多个R¹基团取代,和具有6至14个芳族环原子的芳基基团,所述基团中的每个可被一个或多个R¹基团取代;

R^A、R^B表示CN;

R¹在每种情况下是相同或不同的并且是H, D, F, C(=O)R², CN, Si(R²)₃, N(R²)₂, P(=O)(R²)₂, OR², S(=O)R², S(=O)₂R², 具有1至20个碳原子的直链烷基或烷氧基基团,或具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团,其中上述基团可各自被一个或多个R²基团取代,并且其中上述基团中的一个或多个CH₂基团可被-R²C=CR²-、-C≡C-、Si(R²)₂、C=O、C=NR²、-C(=O)O-、-C(=O)NR²-、NR²、P(=O)(R²)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系中的每个可被一个或多个R²基团取代,其中两个或更多个R¹基团可彼此连接并且可形成环;

R²在每种情况下是相同或不同的并且是H, D, F, 或具有1至20个碳原子的脂族、芳族或杂芳族有机基团,其中一个或多个氢原子还可被D或F代替;同时,两个或更多个R²取代基可彼此连接并且可形成环。

2. 一种制备根据权利要求1所述的式(I)化合物的方法,其特征在于通过亲核芳族取代或Buchwald偶联引入至少一种咪唑衍生物,或者特征在于通过Suzuki偶联引入至少一个缺电子杂芳基基团。

3. 一种电子器件,其包含至少一种根据权利要求1所述的化合物。

4. 一种包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件,其特征在于所述器件

中至少一个选自发光层的有机层包含至少一种根据权利要求1所述的化合物。

5. 根据权利要求1所述的化合物在电子器件中的用途。

用于电子器件的材料

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为PCT/EP2014/000537,国际申请日为2014年3月4日,进入中国国家阶段的申请号为201480017424.7,发明名称为“用于电子器件的材料”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本申请涉及式(I)化合物,其具有被选自咪唑衍生物和桥接胺的基团取代的苯基团并具有吸电子基团,其中所述两种基团彼此处于邻位。所述化合物可以用于电子器件中。

背景技术

[0003] 在本申请上下文中的电子器件尤其应理解是指被称为有机电子器件的电子器件,其含有有机半导体材料作为功能材料。甚至更特别地,这应理解是指有机电致发光器件(OLED)和下文在本发明的具体实施方式中详细提及的其它电子器件。

[0004] 一般来说,术语OLED应理解是指含有至少一种有机材料并在施加电压时发光的电子器件。OLED的确切结构尤其描述于US 4539507、US 5151629、EP 0676461和WO 98/27136中。

[0005] 在电子器件、尤其是OLED中,对于改进性能数据,尤其是寿命和效率和工作电压,存在很大的兴趣。有机发光体层,尤其是其中存在的发光体化合物,发挥着重要的作用。

[0006] 为了解决这个技术问题,持续寻求适合作为发光层中的发光体化合物的新材料,其尤其与基质材料组合。

[0007] 包含两种或更多种材料的体系中的基质材料应理解是指指在混合物中具有较大比例的组分。相应地,包含两种或更多种材料的体系中的掺杂剂应理解是指指在混合物中具有较小比例的组分。

[0008] 在本申请的上下文中,发光层的发光体化合物是在电子器件工作时发光的化合物。

[0009] 在OLED的发光层中,一种或多种掺杂剂化合物通常是发光化合物,并且一种或多种基质化合物并不发光。然而,可能也有例外,例如,在发光层的混合物中以小比例存在的化合物根据上述定义被视为掺杂剂,但不发光而是满足其它功能,例如电荷传输。

[0010] 现有技术包括例如从WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851获知的含有一个或多个咪唑基团的化合物。所述化合物尤其适合用作OLED的发光层的基质材料或用作OLED的电子传输层的化合物。

[0011] 另外,WO 2012/143079公开了在苯上的1,3,5位置处具有三个咪唑基团的化合物。其它取代基则选自例如烷基基团。所述化合物尤其适合用于OLED的发光层中。

[0012] 另外的化合物公开于H.Uoyama等,Nature(自然)2012,492,234及其后页中,这些化合物含有多个咪唑基团和多个与苯环键合的氰基基团,其中所述咪唑基团和所述氰基基团相对于彼此处于限定的排列中。在这些化合物中,总是存在至少两个在苯环上彼此对位排列的咪唑基团。所述化合物被用于OLED的发光层中。

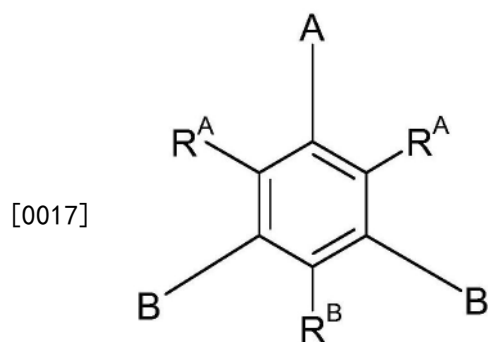
[0013] 尽管有这些结果,但仍需要适合用于电子器件中,特别是用于 OLED的发光层中的新型化合物。

发明内容

[0014] 现在已发现,令人惊讶的是,具有至少一个键合至苯环的咪唑衍生物和在其邻位上具有至少一个吸电子基团的化合物对于在电子器件中使用具有非常好的适宜性,其中所述苯环上的取代基相对于彼此处于限定的排列中,如下式 (I) 中所限定的。更具体地,它们尤为突出地适合用作发光层中的发光体化合物。

[0015] 含有所述化合物的OLED令人惊讶地具有非常好的功率效率和非常长的寿命。另外,它们优选具有低的工作电压。此外,当用作发光体化合物时,它们可潜在地涵盖全色发射光谱。

[0016] 因此,本申请提供一种式 (I) 化合物



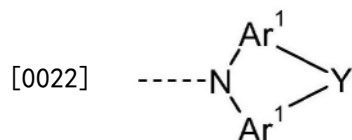
式(I)

[0018] 或确切含有两个或三个经由单键或L基团彼此连接的式 (I) 单元的化合物,

[0019] 其中:

[0020] L是任何二价或三价有机基团;

[0021] A是经由虚线键键合的式 (A) 的基团



[0023] 式(A);

[0024] Ar¹在每种情况下是相同或不同的并且是具有5至30个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系;

[0025] Y在每种情况下是相同或不同的并且是单键、BR¹、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、NR¹、PR¹、P(=O)R¹、O、S、S=O或S(=O)₂;

[0026] B在每种情况下是相同或不同的并且选自所述式 (A) 的基团,H, D,具有1至20个碳原子的直链烷基基团或具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可被一个或多个R¹基团取代,其中上述基团中的一个或多个CH₂基团可被-R¹C=CR¹-、-C≡C-、Si(R¹)₂、C=O、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹-、NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,和具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系中的每个可被一个或多个R¹

基团取代；

[0027] R^A 在每种情况下是相同或不同的并且是F, CF_3 , $C(=O)R^1$, CN, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, 具有1至20个碳原子的直链烷基基团或具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代, 并且其中上述基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^1C=CR^1-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^1-$ 、 NR^1 、 $P(=O)(R^1)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替, 或具有6至30个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族环系, 或并非经由环氮原子键合并且可被一个或多个 R^1 基团取代的具有5至30个芳族环原子的杂芳族环系, 其中 R^A 基团可与 R^1 基团连接并且可形成环;

[0028] R^B 选自H、D和上文关于 R^A 列出的基团, 其中 R^B 基团可与 R^1 基团连接并且可形成环;

[0029] R^1 在每种情况下是相同或不同的并且是H, D, F, $C(=O)R^2$, CN, $Si(R^2)_3$, $N(R^2)_2$, $P(=O)(R^2)_2$, OR^2 , $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, 具有1至20个碳原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有3至20个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 其中上述基团可各自被一个或多个 R^2 基团取代并且其中上述基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 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, 所述环系中的每个可被一个或多个 R^2 基团取代, 其中两个或更多个 R^1 基团可彼此连接并且可形成环;

[0030] R^2 在每种情况下是相同或不同的并且是H, D, F, 或具有1至20个碳原子的脂族、芳族或杂芳族有机基团, 其中一个或多个氢原子还可被D或F代替; 同时, 两个或更多个 R^2 取代基可彼此连接并且可形成环;

[0031] 其条件是至少一个 R^A 基团选自F、 CF_3 、 CF_2H 、 CFH_2 、 $C(=O)R^1$ 、CN、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ 和E基团, 所述E基团是具有6至18个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳基或杂芳基基团, 并且所述E基团含有一个或多个V基团作为芳族环的组成部分, 其中所述V基团在每种情况下是相同或不同的并且选自 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ 和 $=C(CF_3)-$ 。

[0032] 经由环氮原子键合的杂芳族环系尤其应理解为是指咪唑、茛并咪唑、吡啶并咪唑、吡咯和咪唑的衍生物, 它们是其具有自由价的相应氮原子键合的。

[0033] 在本发明上下文中的芳基基团含有6至60个芳族环原子; 在本发明上下文中的杂芳基基团含有5至60个芳族环原子, 其中的至少一个是杂原子。所述杂原子优选地选自N、O和S。这是基本的定义。如果在本发明说明书中例如在芳族环原子或所存在杂原子数量方面表明了其它优选特征, 则适用这些优选特征。

[0034] 芳基基团或杂芳基基团在此处应理解为是指简单的芳族环, 即苯, 或者简单的杂芳族环, 例如吡啶、嘧啶或噻吩, 或者稠合(缩合)的芳族或杂芳族的多环, 例如萘、菲、喹啉或咪唑。在本申请上下文中的稠合(缩合)的芳族或杂芳族多环由两个或更多个彼此稠合的简单的芳族或杂芳族环组成。

[0035] 各自可被上述基团取代并且可经由任何所希望的位置与所述芳族或杂芳族体系连接的芳基或杂芳基基团, 特别应理解为是指衍生于如下物质的基团: 苯、萘、蒽、菲、芘、二氢芘、蒾、花、茛葱、苯并蒽、苯并菲、并四苯、并五苯、苯并芘、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、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、

吡唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、**噁唑**、苯并**噁唑**、萘并**噁唑**、蒽并**噁唑**、菲并**噁唑**、异**噁唑**、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯并噁唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡嗪、吩嗪、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋啉、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、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噁二唑。

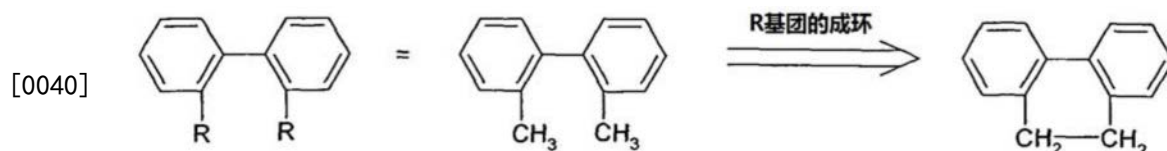
[0036] 在本发明上下文中的芳族环系在环系中含有6至60个碳原子。在本发明上下文中的杂芳族环系含有5至60个芳族环原子,其中的至少一个是杂原子。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在本发明上下文中的芳族或杂芳族环系应理解为是指不必仅含有芳基或杂芳基基团的体系,而是其中两个或更多个芳基或杂芳基基团还可以通过非芳族单元(优选小于非H原子的10%)键合,该非芳族单元例如是 sp^3 杂化的碳、硅、氮或氧原子, sp^2 杂化的碳或氮原子或 sp 杂化的碳原子。例如,和其中两个或更多个芳基基团通过例如直链或环状的烷基、烯基或炔基基团或通过甲硅烷基基团连接的体系一样,诸如9,9'-螺二苄、9,9'-二芳基苄、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系也被视为在本发明上下文中的芳族环系。另外,其中两个或更多个芳基或杂芳基基团经由单键彼此连接的体系,例如,诸如联苯基、三联苯基或二苯基三嗪的体系,也被视为在本发明上下文中的芳族或杂芳族环系。

[0037] 具有5-60个芳族环原子并且在每种情况下也可以被如上文所定义的基团取代并且可经由任何所希望的位置连接至芳族或杂芳族体系的芳族或杂芳族环系,尤其应理解为是指衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芘、蒽、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、偶苯、三联苯、三聚苯、四联苯、苄、螺二苄、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛苄、三聚茛苄、异三聚茛苄、螺三聚茛苄、螺异三聚茛苄、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噁吩、苯并噁吩、异苯并噁吩、二苯并噁吩、吡咯、吡啶、异吡啶、呋唑、吡啶并呋唑、茛苄并呋唑、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**噁**嗪、吡唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、**噁唑**、苯并**噁唑**、萘并**噁唑**、蒽并**噁唑**、菲并**噁唑**、异**噁唑**、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯并噁唑、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、4,5,9,10-四氮杂花、吡嗪、吩嗪、吩**噁**嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋啉、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、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噁二唑或这些基团的组合。

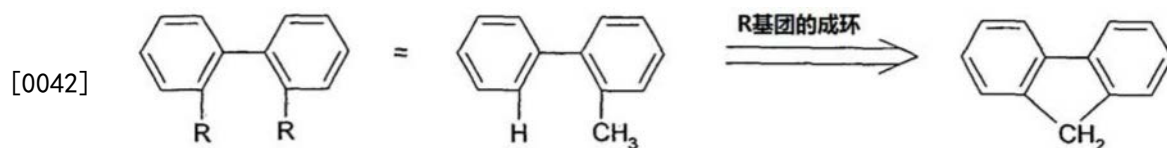
[0038] 在本发明的上下文中,其中单独的氢原子或 CH_2 基团还可被上文在所述基团定义中提及的基团代替的具有1至40个碳原子的直链烷基基团和具有3至40个碳原子的支链或环状的烷基基团和具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团,优选应理解为是指:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、

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、己炔基或辛炔基基团。具有1至40个碳原子的烷氧基或硫代烷基基团优选应理解为是指甲氧基、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。

[0039] 在本申请的上下文中,两个或更多个基团一起可形成环的措词应理解为尤其是指两个基团是通过化学键彼此连接的。这由下图示例:

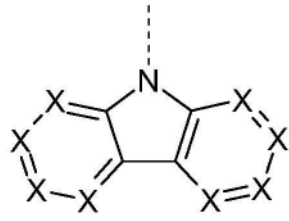


[0041] 然而,此外,上述措词也应理解为是指,如果两个基团之一是氢,则第二基团键合至氢原子所键合的位置,从而成环。这将由下图示例:

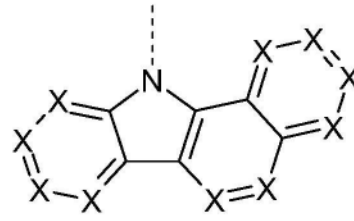


[0043] L基团优选是选自如下基团的二价基团:具有1至20个碳原子的亚烷基基团,其中一个或多个 CH_2 基团可被 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 O 、 S 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^1$ 、 $\text{C}=\text{O}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}-\text{NR}^1$ 、 NR^1 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ 、 SO 或 SO_2 代替并且所述亚烷基基团可被一个或多个 R^1 基团取代,或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代;或为选自具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系的三价基团,所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代。

[0044] 式(A)优选符合下式(A-1)至(A-22)之一,其是经由虚线键键合的:

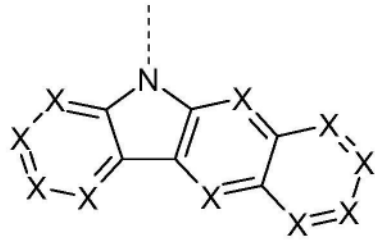


式(A-1)

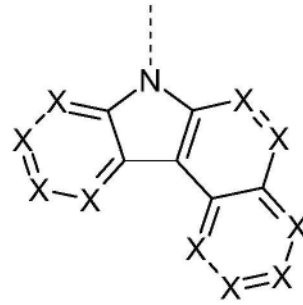


式(A-2)

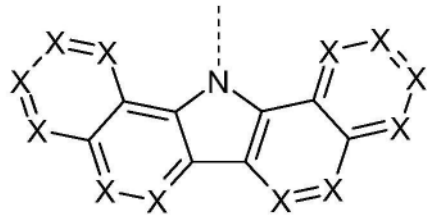
[0045]



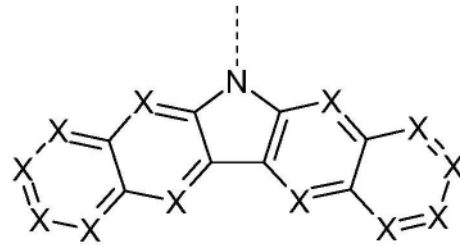
式(A-3)



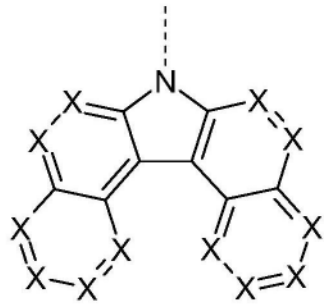
式(A-4)



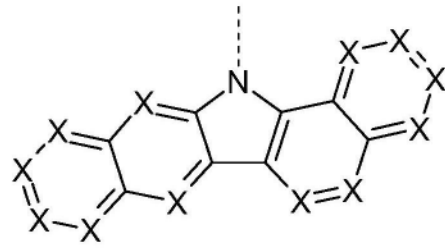
式(A-5)



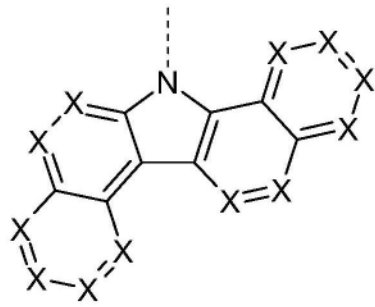
式(A-6)



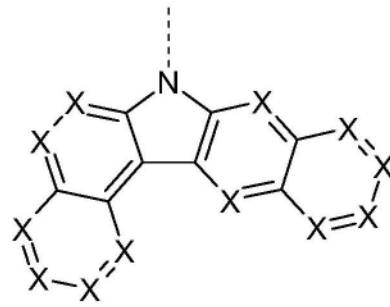
式(A-7)



式(A-8)

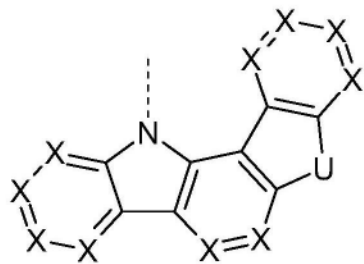


式(A-9)

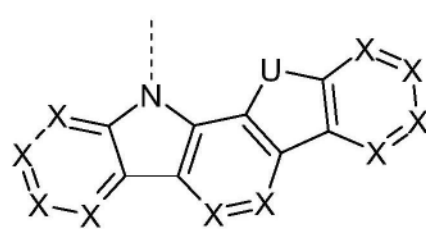


式(A-10)

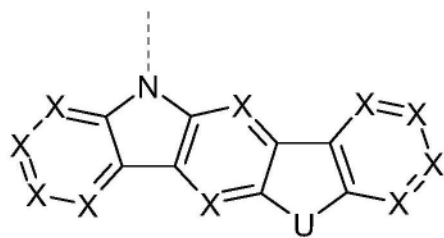
[0046]



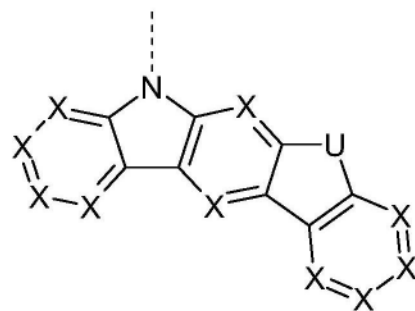
式(A-11)



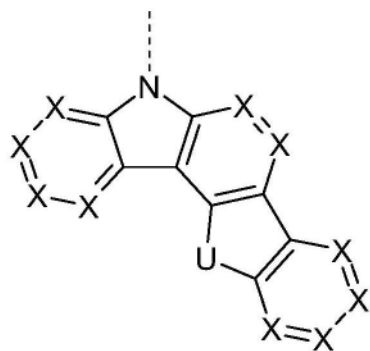
式(A-12)



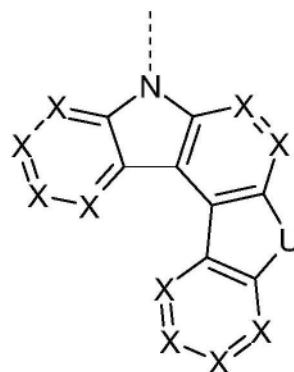
式(A-13)



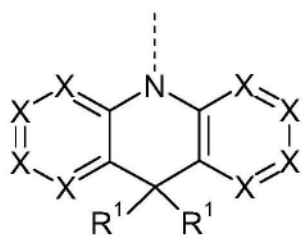
式(A-14)



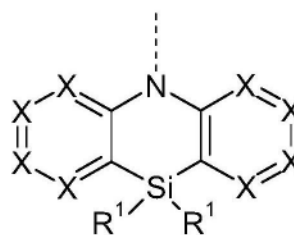
式(A-15)



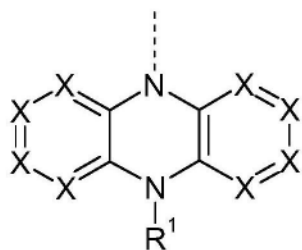
式(A-16)



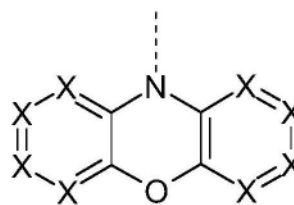
[0047] 式(A-17)



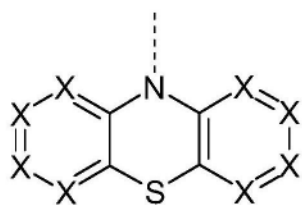
式(A-18)



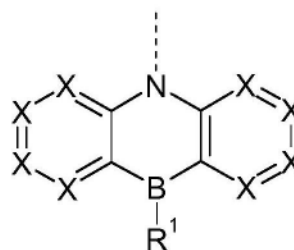
式(A-19)



式(A-20)



式(A-21)



式(A-22)

[0048] 其中:

[0049] X在每种情况下是相同或不同的并且是CR¹或N;[0050] U是BR¹、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、NR¹、O或S;和[0051] R¹是如上文所定义的。

[0052] 在式(A-1)至(A-22)中,优选式(A-1)、(A-4)、(A-14)和(A-17)。

[0053] 当U是 $C(R^1)_2$ 或 $Si(R^1)_2$ 基团时,优选的是,所述基团中的两个 R^1 基团彼此连接并形成环。这优选形成五元或六元环。这更优选形成螺二苈基团。

[0054] 对于上式优选的是X为 CR^1 。

[0055] 另外对于上式优选的是每个环中不超过三个X基团为N。另外优选的是一个环中不超过两个相邻的X基团为N。更优选地,每个环确切一个X基团为N,或环中无X基团为N。

[0056] 优选地,上式中的U基团为 $C(R^1)_2$ 或 NR^1 ,更优选为 $C(R^1)_2$ 。

[0057] 特别优选上述优选实施方式彼此的组合。

[0058] 优选地, Ar^1 在每种情况下是相同或不同的并且是具有6至20个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族环系,并且更优选是苯基、吡啶基、萘基、苈基或咪唑基,所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代。

[0059] 优选地,Y基团在每种情况下是相同或不同的并且是单键、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O或S,更优选是单键。

[0060] 对于B基团,根据本发明优选的是,它在每种情况下是相同或不同的并且选自式(A)基团,H,具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代,或具有6至14个芳族环原子的芳基基团,所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代。当所述B基团选自式(A)基团时,优选的是它选自式(A-1)至(A-22)的基团。

[0061] 更优选地,所述B基团在每种情况下是相同或不同的并且是式(A)基团或H。最优选地,所述B基团是式(A)基团。当所述B基团是式(A)基团时,优选的是它选自式(A-1)至(A-22)的基团。

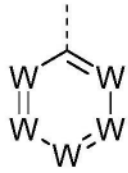
[0062] 根据 R^A 和 R^B 的定义,显而易见的是这些不能是经由氮原子键合的咪唑或咪唑衍生物。

[0063] 对于 R^A 基团,根据本发明,优选的是,它在每种情况下是相同或不同的并且选自F, CF_3 ,CN,具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代,或具有6至14个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳基或杂芳基基团,其中所述杂芳基基团不是经由氮原子键合的,其条件是至少一个 R^A 基团选自F、 CF_3 、CN和E基团,所述E基团是具有6至14个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳基或杂芳基基团,并且所述E基团含有一个或多个V基团作为芳族环的组成部分,其中所述V基团在每种情况下是相同或不同的并且选自 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ 和 $=C(CF_3)-$ 。

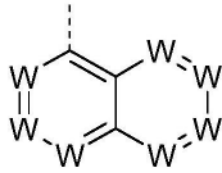
[0064] 更优选地,两个 R^A 基团是相同或不同的并且选自F、 CF_3 、CN和E基团,所述E基团是具有6至14个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳基或杂芳基基团,并且所述E基团含有一个或多个V基团作为芳族环的组成部分,其中所述V基团在每种情况下是相同或不同的并且选自 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ 和 $=C(CF_3)-$ 。所述杂芳基基团不是经由氮原子键合的。

[0065] 优选的是,在E基团中存在至少两个V基团,更优选两个、三个、四个或五个V基团。

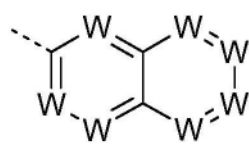
[0066] 所述E基团优选是经由虚线键键合的式(E-1)至(E-9)的基团。



式(E-1)

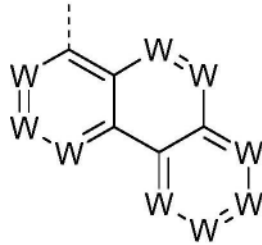


式(E-2)

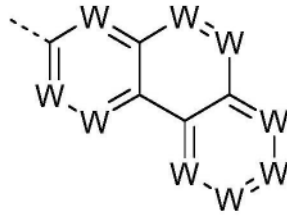


式(E-3)

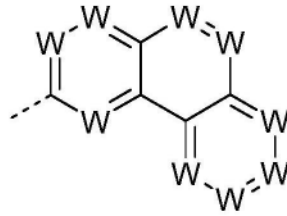
[0067]



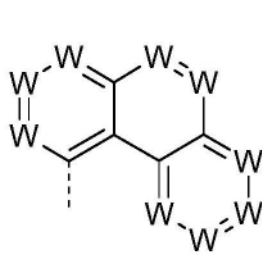
式(E-4)



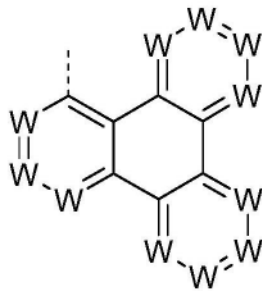
式(E-5)



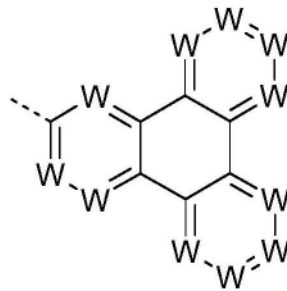
式(E-6)



式(E-7)



式(E-8)



式(E-9),

[0068] 其中:

[0069] W在每种情况下是相同或不同的并且是CR¹或V,其中至少一个 W基团是V;和[0070] 其中V和R¹各自如上文所定义的。

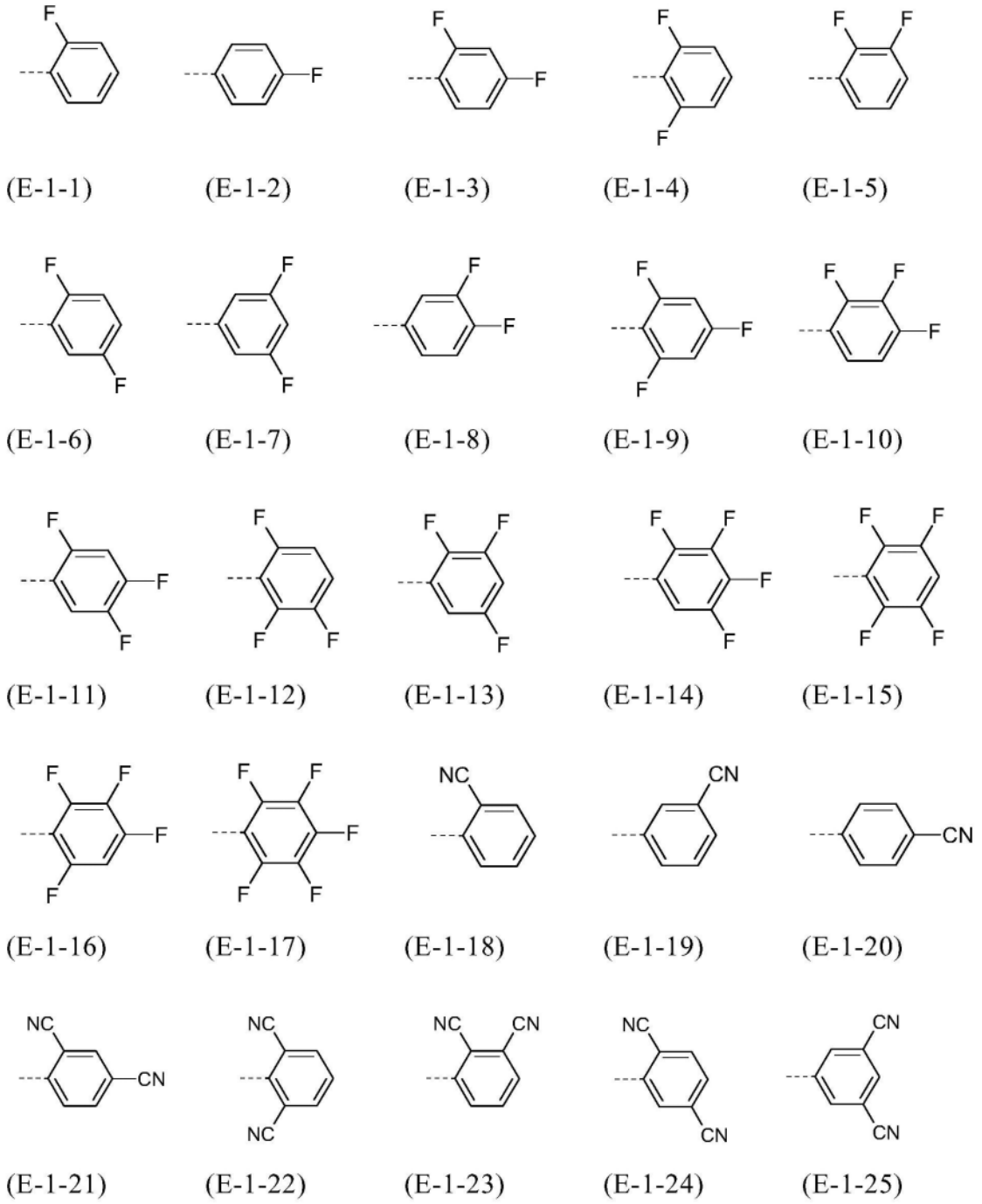
[0071] 在式(E-1)至(E-9)的基团中,优选式(E-1)的基团。

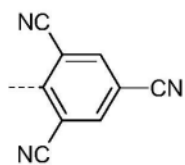
[0072] 优选地,在式(E-1)至(E-9)的基团中,至少两个W基团是V,更优选是确切两个、三个、四个或五个W基团是V。

[0073] 另外优选的是,在环中存在不超过两个彼此相邻的是=N-的V基团。另外优选地,在环中存在不超过三个是=N-的V基团。

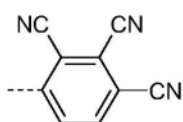
[0074] 所述E基团的特别优选实施方式符合下式(E-1-1)至(E-1-89)

[0075]

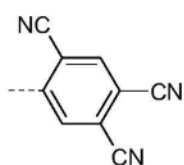




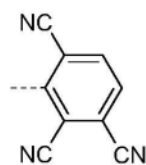
(E-1-26)



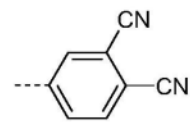
(E-1-27)



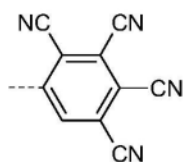
(E-1-28)



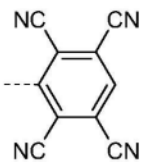
(E-1-29)



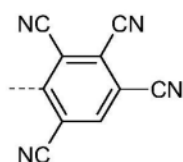
(E-1-30)



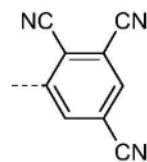
(E-1-31)



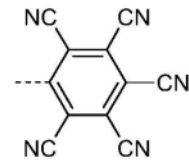
(E-1-32)



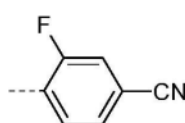
(E-1-33)



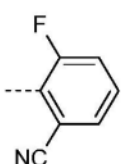
(E-1-34)



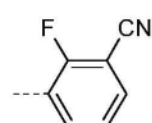
(E-1-35)



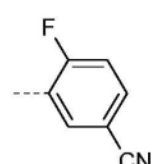
(E-1-36)



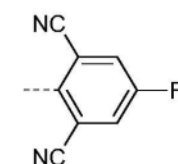
(E-1-37)



(E-1-38)

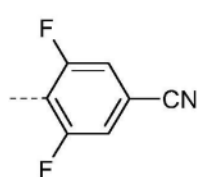


(E-1-39)

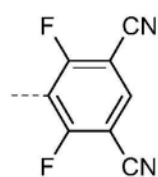


(E-1-40)

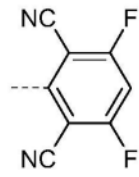
[0076]



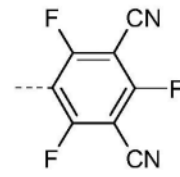
(E-1-41)



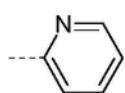
(E-1-42)



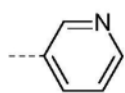
(E-1-43)



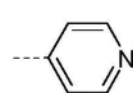
(E-1-44)



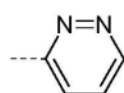
(E-1-45)



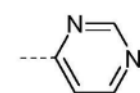
(E-1-46)



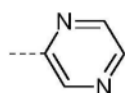
(E-1-47)



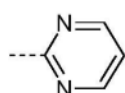
(E-1-48)



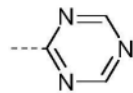
(E-1-49)



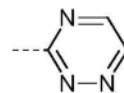
(E-1-50)



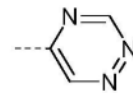
(E-1-51)



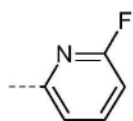
(E-1-52)



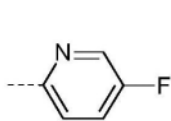
(E-1-53)



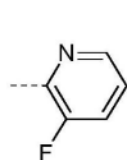
(E-1-54)



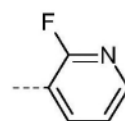
(E-1-55)



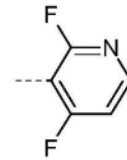
(E-1-56)



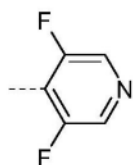
(E-1-57)



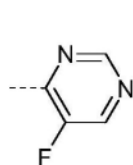
(E-1-58)



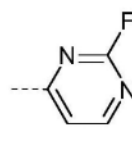
(E-1-59)



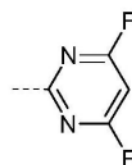
(E-1-60)



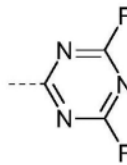
(E-1-61)



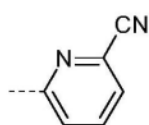
(E-1-62)



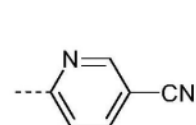
(E-1-63)



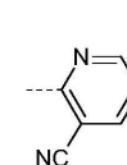
(E-1-64)



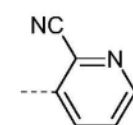
(E-1-65)



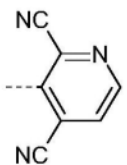
(E-1-66)



(E-1-67)

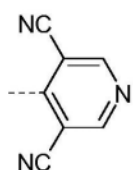


(E-1-68)

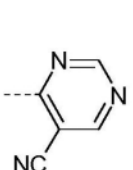


(E-1-69)

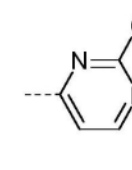
[0077]



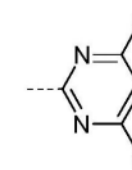
(E-1-70)



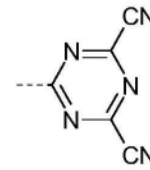
(E-1-71)



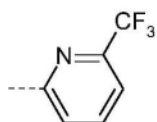
(E-1-72)



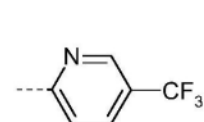
(E-1-73)



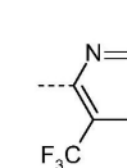
(E-1-74)



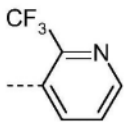
(E-1-75)



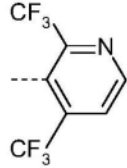
(E-1-76)



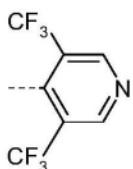
(E-1-77)



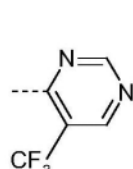
(E-1-78)



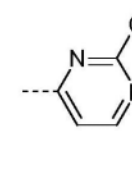
(E-1-79)



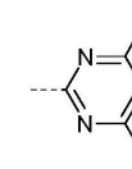
(E-1-80)



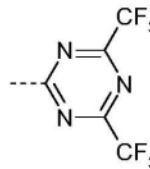
(E-1-81)



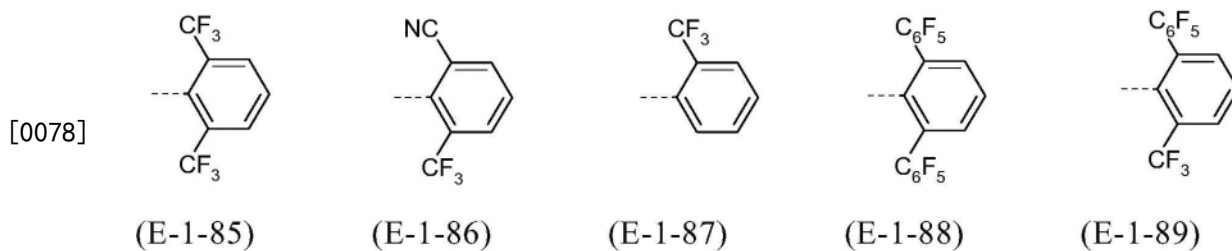
(E-1-82)



(E-1-83)



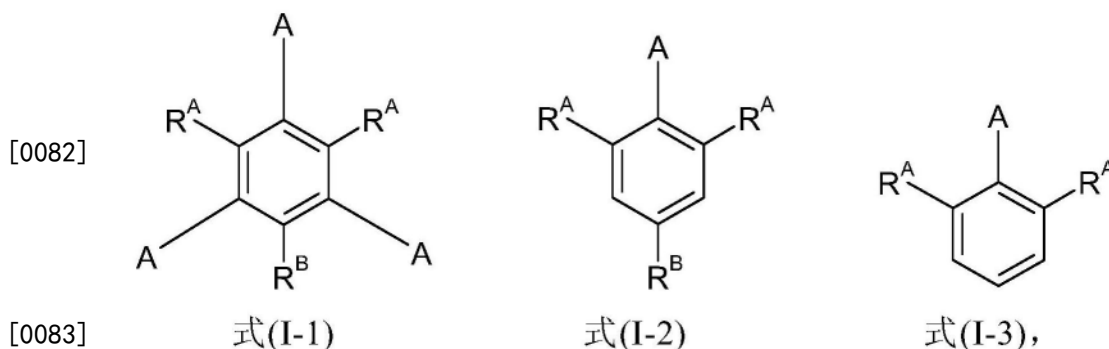
(E-1-84)



[0079] 优选地, R^B 在每种情况下是相同或不同的并且选自H, F, CF_3 , CN, 具有1至10个碳原子的直链烷基基团或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代, 和具有6至14个芳族环原子的芳基或杂芳基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代, 其中所述杂芳基基团不是经由氮原子键合的。更优选地, R^B 在每种情况下是相同或不同的并且选自H、F、 CF_3 、CN和如上文所定义的E基团。

[0080] 优选地, R^1 基团在每种情况下是相同或不同的并且是H, D, F, CN, $Si(R^2)_3$, $N(R^2)_2$, 具有1至10个碳原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有3至10个碳原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 其中上述基团可各自被一个或多个 R^2 基团取代并且其中上述基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替, 或具有5至20个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系中的每个可被一个或多个 R^2 基团取代, 其中两个或更多个 R^1 基团可彼此连接并且可形成环。

[0081] 所述式(I)化合物的优选实施方式符合式(I-1)至(I-3)



[0084] 其中H、D、具有1至10个碳原子的烷基基团或具有6至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 其中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代, 可任选地键合至式(I-2)中的苯环上的未占据位置, 和

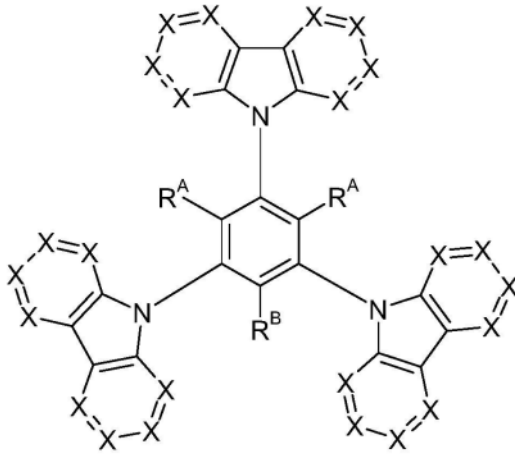
[0085] 其中A、 R^A 和 R^B 基团各自如上文所定义的, 并且条件是至少一个 R^A 基团选自F、 CF_3 、 $C(=O)R^1$ 、CN、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ 和E基团, 所述E基团是具有6至18个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳基或杂芳基基团, 并且所述E基团含有一个或多个V基团作为芳族环的组成部分, 其中所述V基团在每种情况下是相同或不同的并且选自 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ 和 $=C(CF_3)-$ 。优选地, 所述条件适用于两个 R^A 基团。

[0086] 另外优选的是A、B和 R^A 和 R^B 的优选实施方式特别是与式(I-1)至(I-3)的组合。

[0087] 特别优选地, 在式(I-1)至(I-3)中, 所述A基团符合如上文所定义的式(A-1)至(A-22)之一。

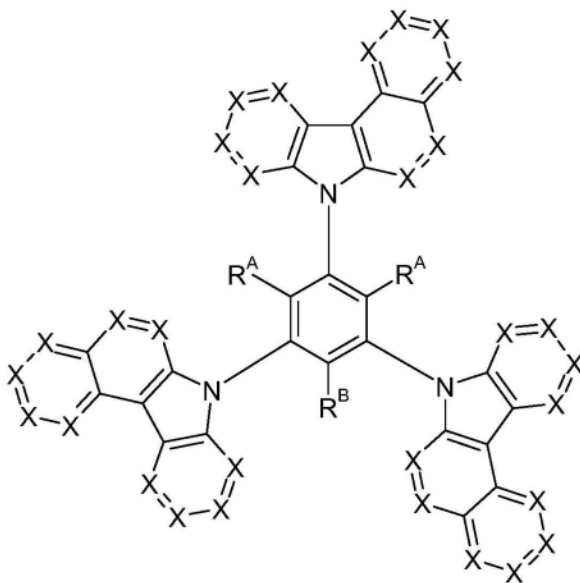
[0088] 所述式(I)化合物的特别优选实施方式是式(I-1-a)至(I-1-f)的化合物

[0089]

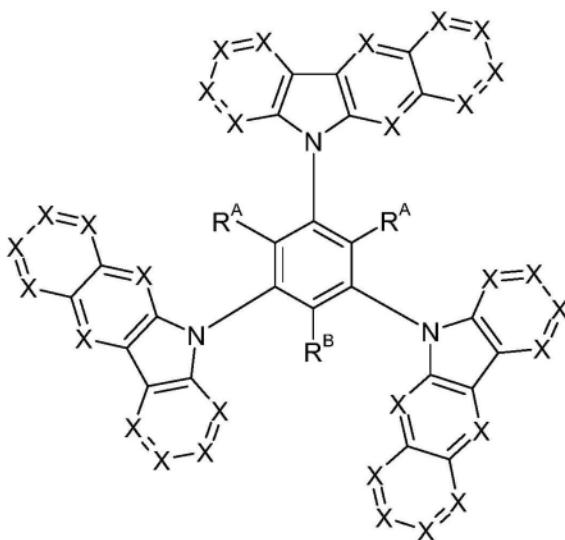


式(I-1-a)

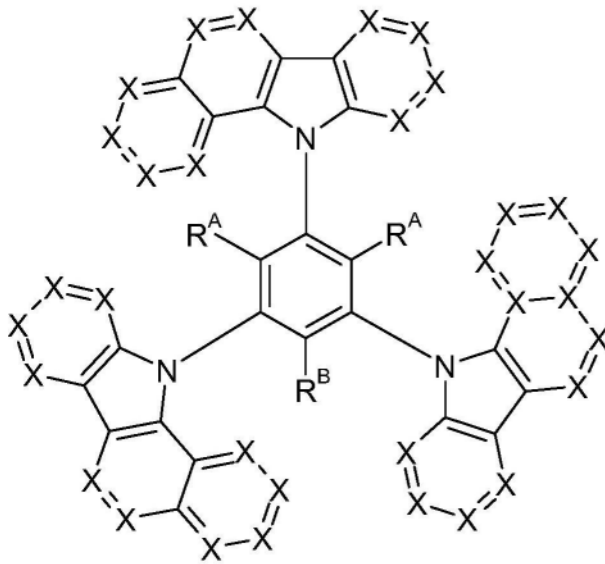
[0090]



式(I-1-b)

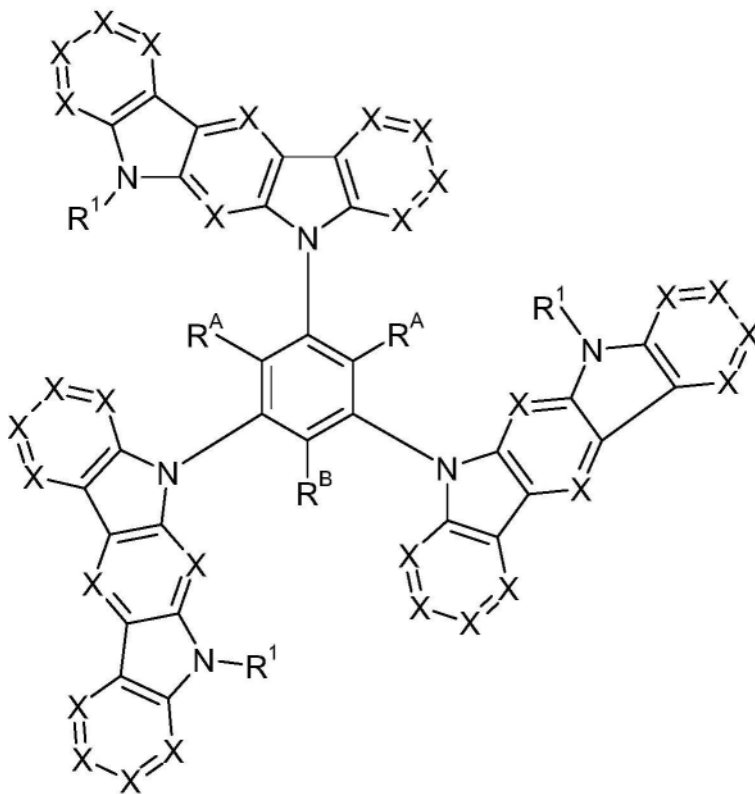


式(I-1-c)

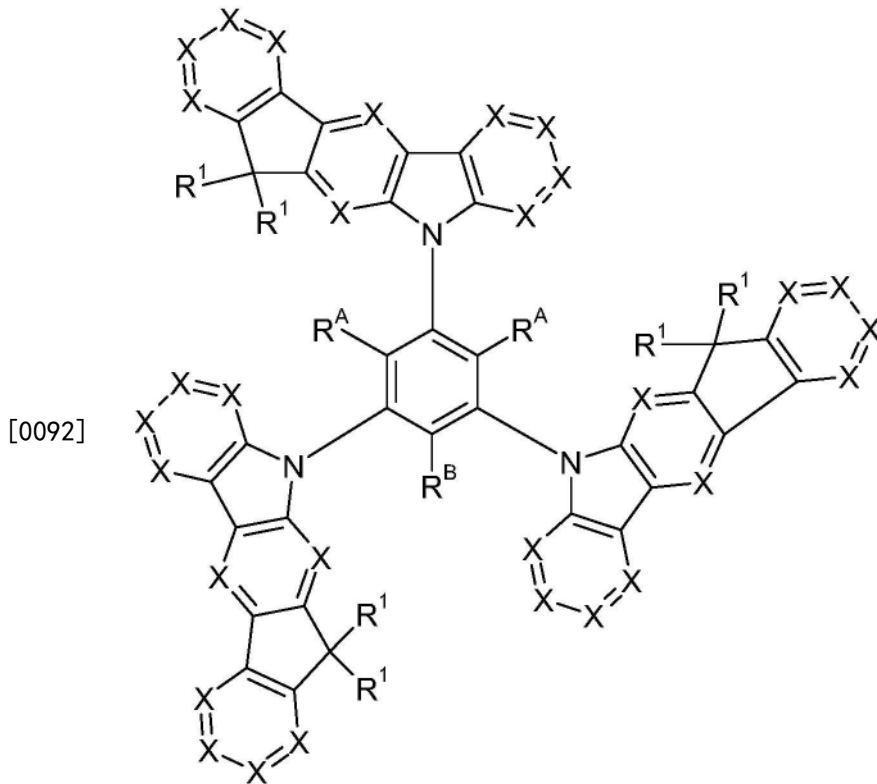


式(I-1-d)

[0091]



式(I-1-e)



式(I-1-f),

[0093] 其中:

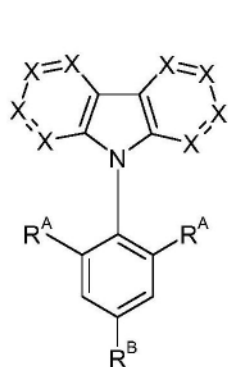
[0094] X是如上文所定义的并且优选是CR¹;

[0095] R^A和R^B各自如上文所定义的;和

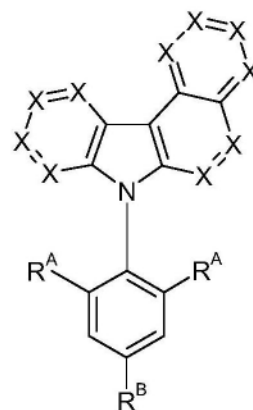
[0096] 其中条件是至少一个R^A基团选自F、CF₃、C(=O)R¹、CN、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹和E基团,所述E基团是具有6至18个芳族环原子并且可被一个或多个R¹基团取代的芳基或杂芳基基团,并且所述E基团含有一个或多个V基团作为芳族环的组成部分,其中所述V基团在每种情况下是相同或不同的并且选自=N-、=C(F)-、=C(CN)-和=C(CF₃)-,并且其中所述条件优选适用于两个R^A基团。

[0097] 优选地,R^A和R^B在每种情况下是相同或不同的并且是F、CF₃、CN或如上文所定义的E基团。

[0098] 所述式(I)化合物的特别优选实施方式是式(I-2-a)至(I-2-f)的化合物

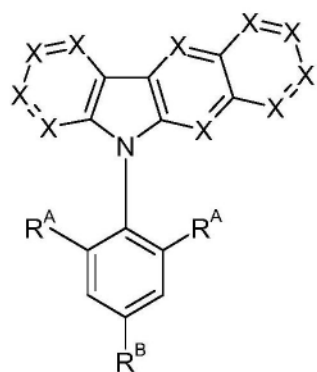


式(I-2-a)

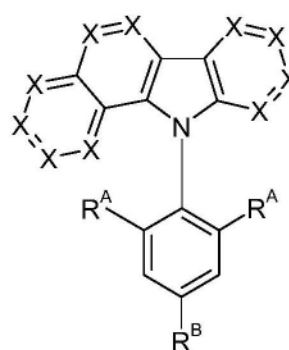


式(I-2-b)

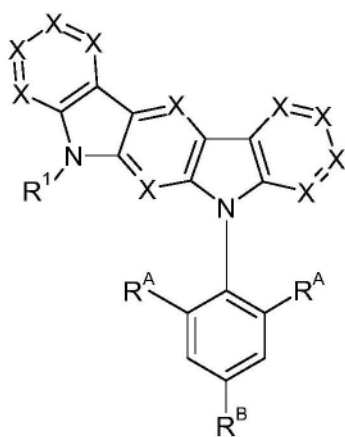
[0099]



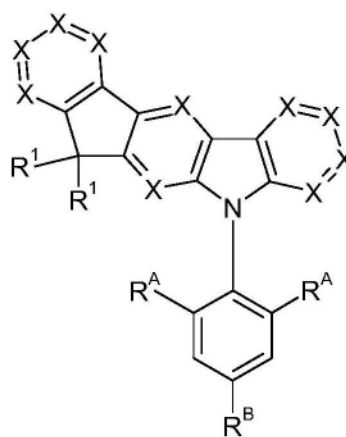
式(I-2-c)



式(I-2-d)



式(I-2-e)



式(I-2-f),

[0100] 其中H、D、具有1至10个碳原子的烷基基团或具有6至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中的每个可被一个或多个 R^1 基团取代,可任选地键合至式(I-2-1)至(I-2-f)中的苯环上的未占据位置,和

[0101] 其中:

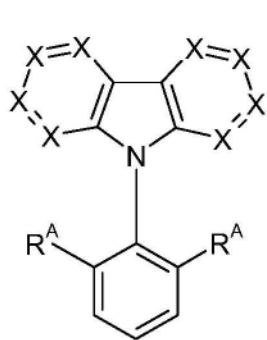
[0102] X是如上文所定义的并且优选是 CR^1 ;

[0103] R^A 和 R^B 各自如上文所定义向;和

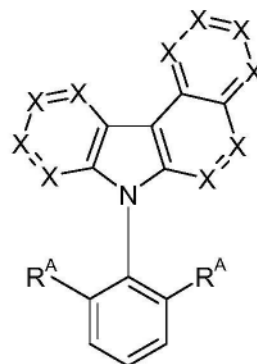
[0104] 其中条件是至少一个 R^A 基团选自F、 CF_3 、 $C(=O)R^1$ 、CN、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ 和E基团,所述E基团是具有6至18个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳基或杂芳基基团,并且所述E基团含有一个或多个V基团作为芳族环的组成部分,其中所述V基团在每种情况下是相同或不同的并且选自 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ 和 $=C(CF_3)-$,并且其中所述条件优选适用于两个 R^A 基团。

[0105] 优选地, R^A 和 R^B 在每种情况下是相同或不同的并且是F、 CF_3 、CN或如上文所定义的E基团。

[0106] 所述式(I)化合物的特别优选实施方式是式(I-3-a)至(I-3-f)的化合物

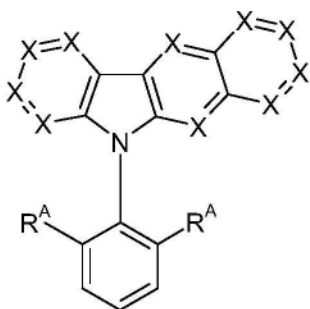


式(I-3-a)

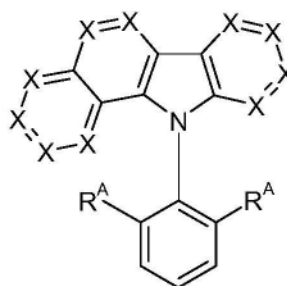


式(I-3-b)

[0107]

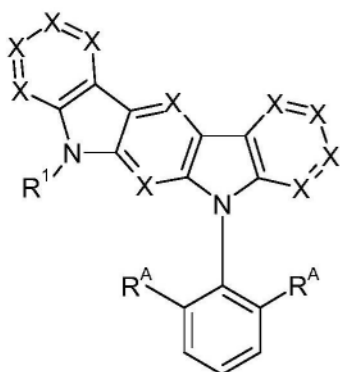


式(I-3-c)

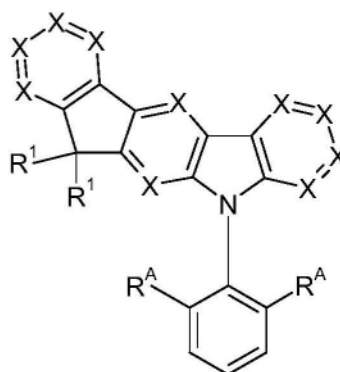


式(I-3-d)

[0108]



式(I-3-e)



式(I-3-f),

[0109] 其中:

[0110] X是如上文所定义的并且优选是 CR^1 ;

[0111] R^A 是如上文所定义的;和

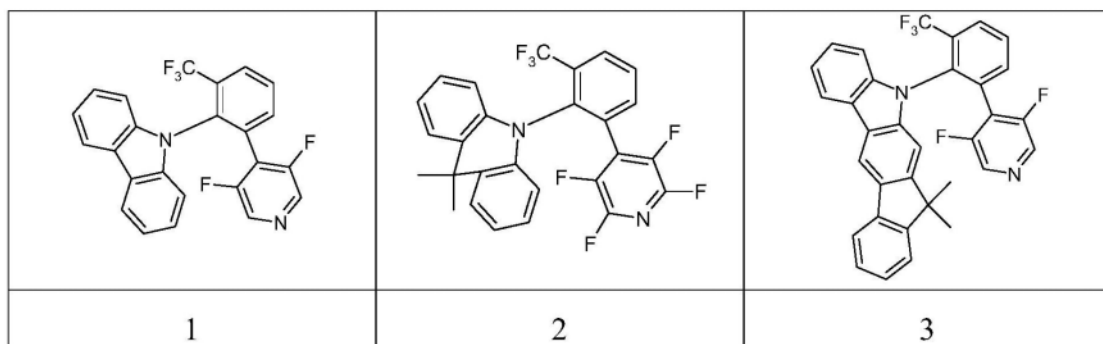
[0112] 其中条件是至少一个 R^A 基团选自F、 CF_3 、 $C(=O)R^1$ 、CN、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ 和E基团,所述E基团是具有6至18个芳族环原子并且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳基或杂芳基基团,并且所述E基团含有一个或多个V基团作为芳族环的组成部分,其中所述V基团在每种情况下是相同或不同的并且选自 $=N-$ 、 $=C(F)-$ 、 $=C(CN)-$ 和 $=C(CF_3)-$,并且其中所述条件优选适用于两个 R^A 基团。

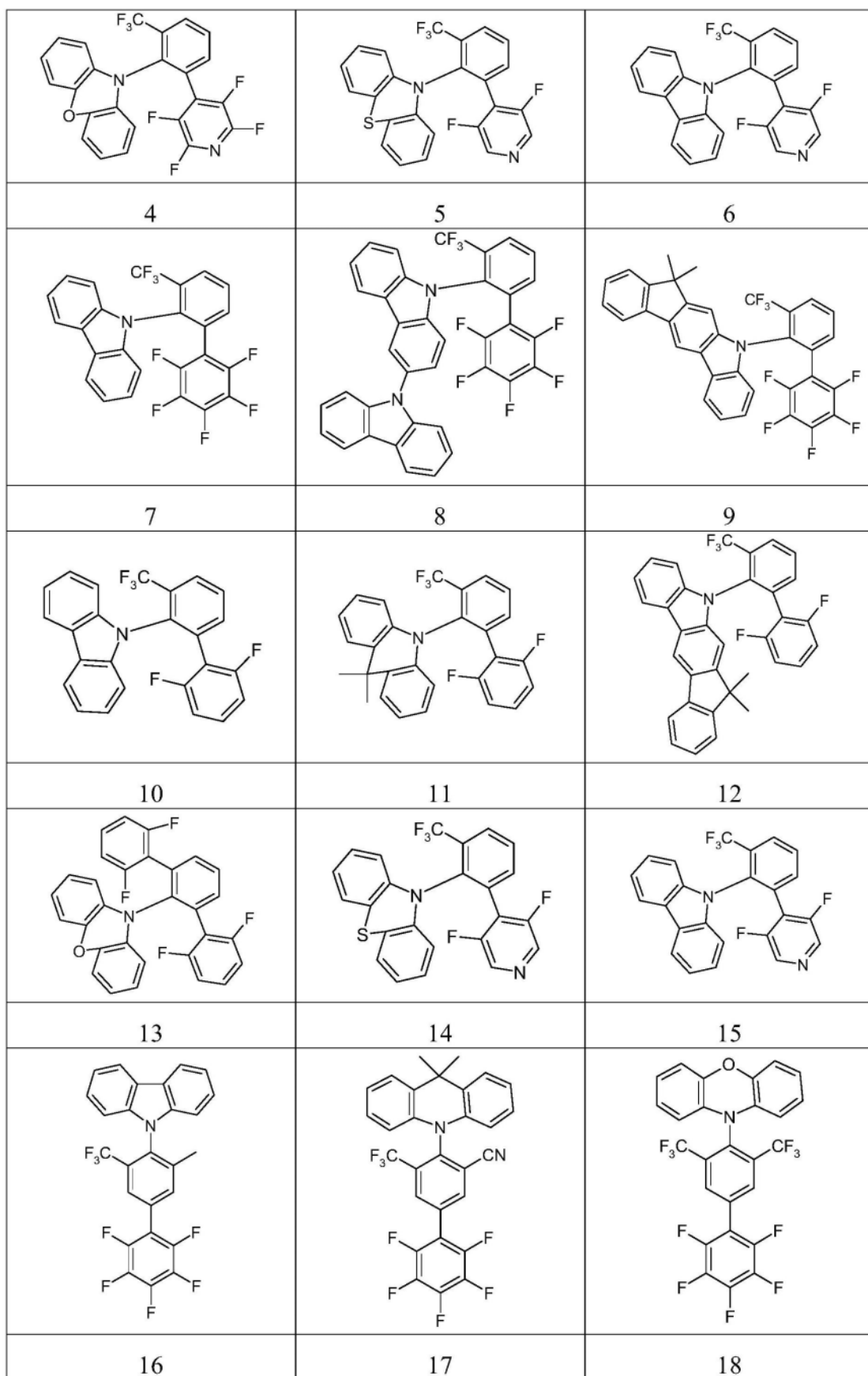
[0113] 优选地, R^A 在每种情况下是相同或不同的并且是F、 CF_3 、CN或如上文所定义的E基团。

[0114] 发明详述

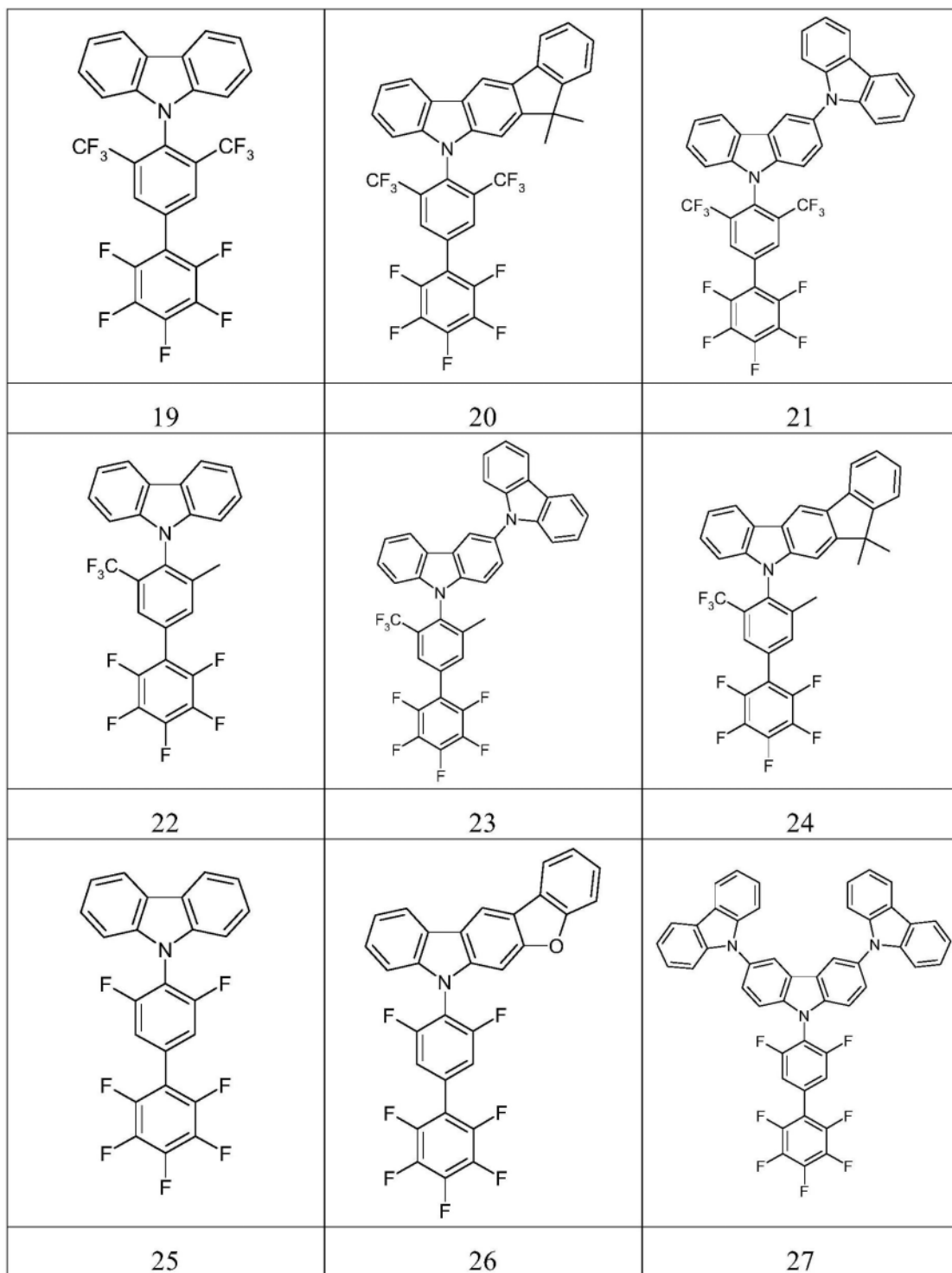
[0115] 下文描绘根据本发明的化合物的实例:

[0116]

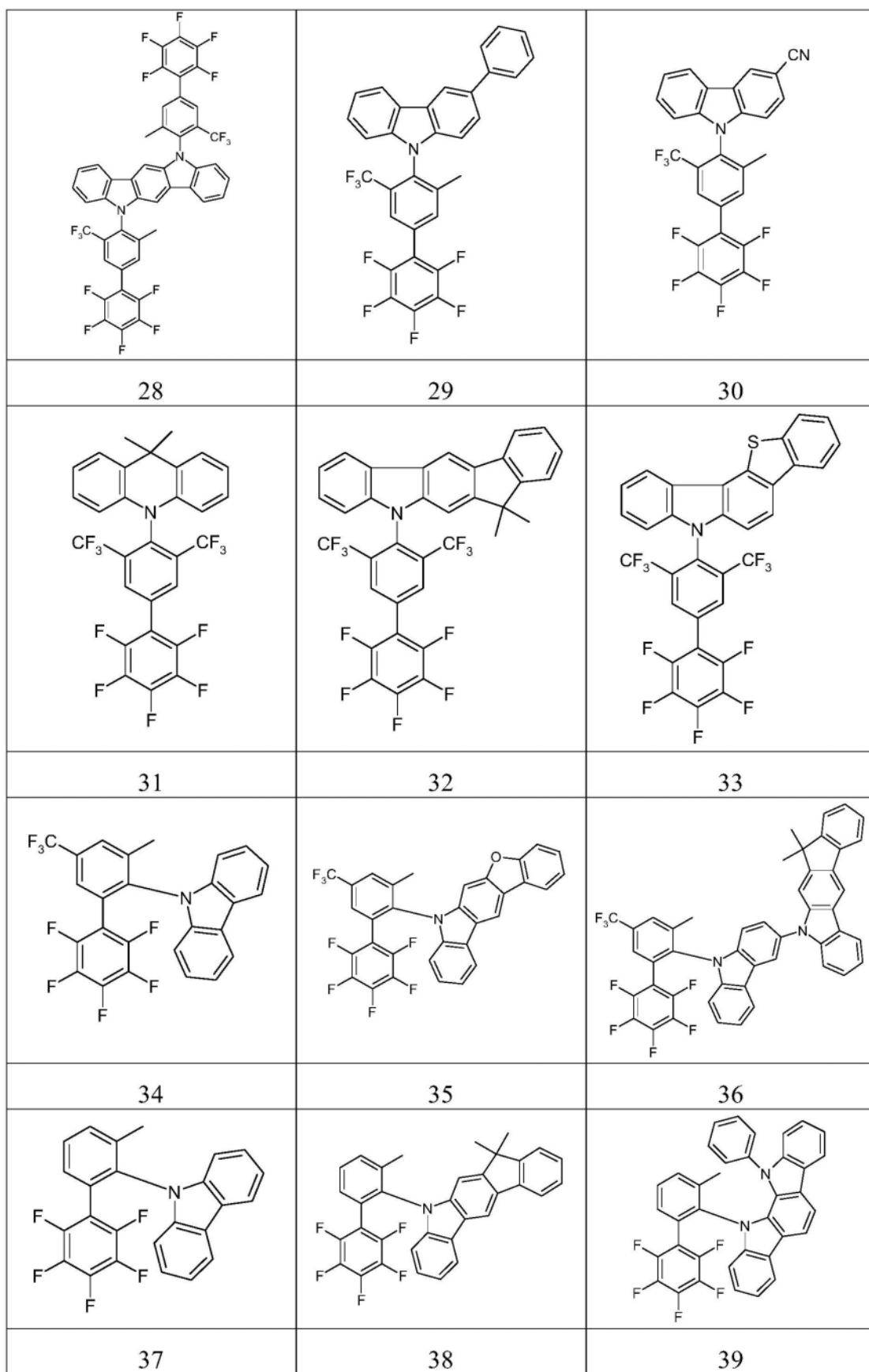




[0117]



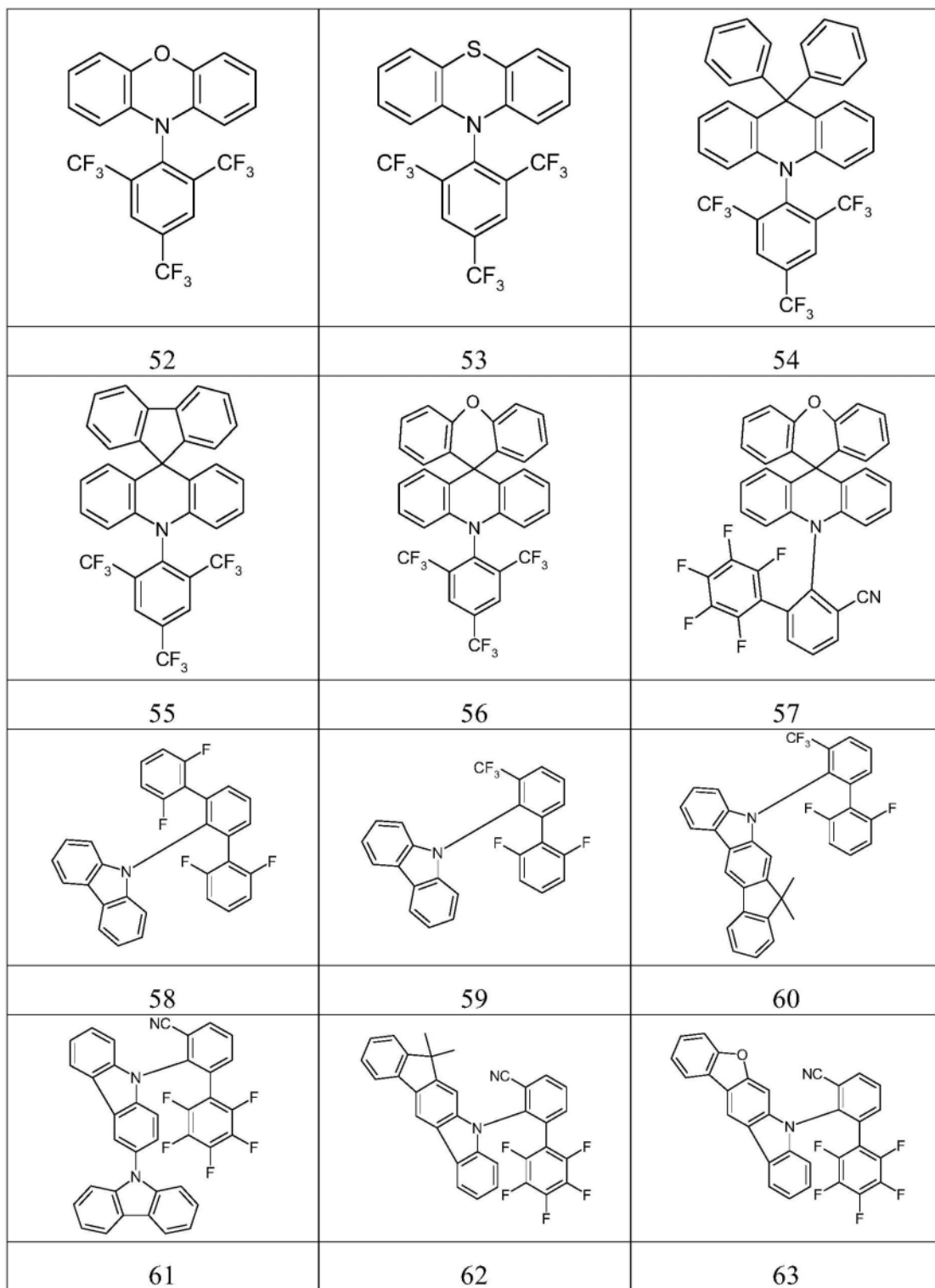
[0118]



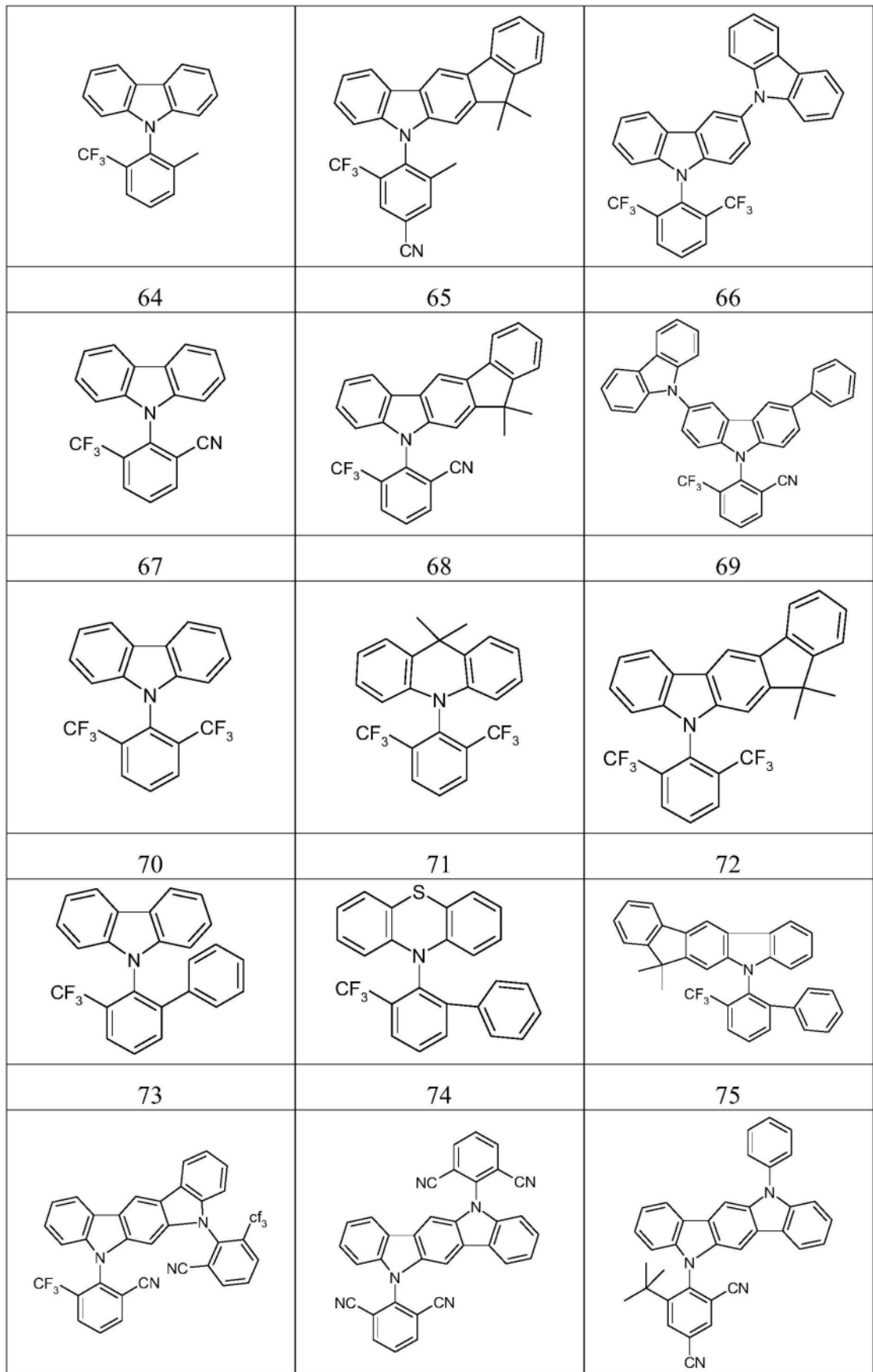
[0119]

<p>40</p>	<p>41</p>	<p>42</p>
<p>43</p>	<p>44</p>	<p>45</p>
<p>46</p>	<p>47</p>	<p>48</p>
<p>49</p>	<p>50</p>	<p>51</p>

[0120]

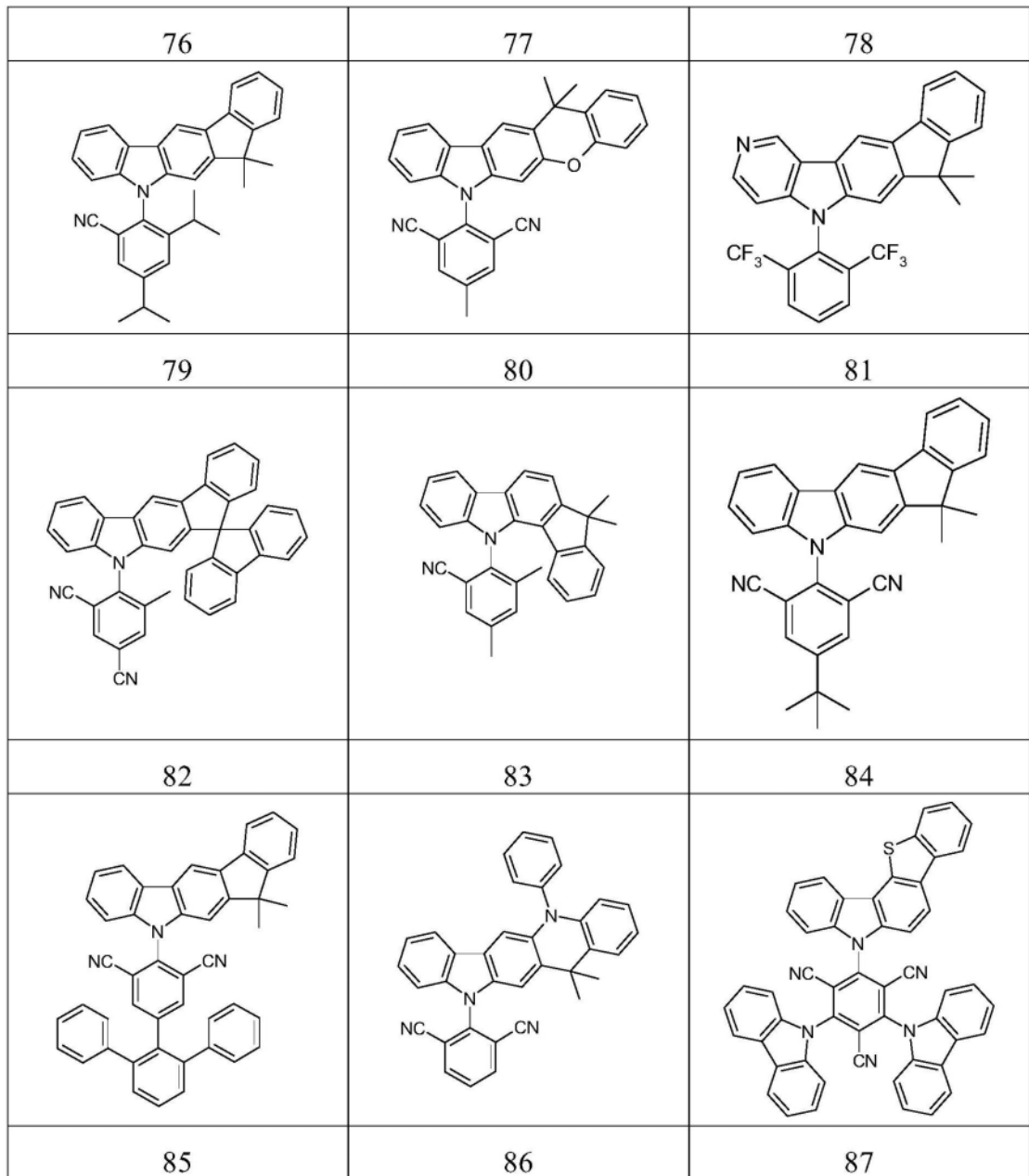


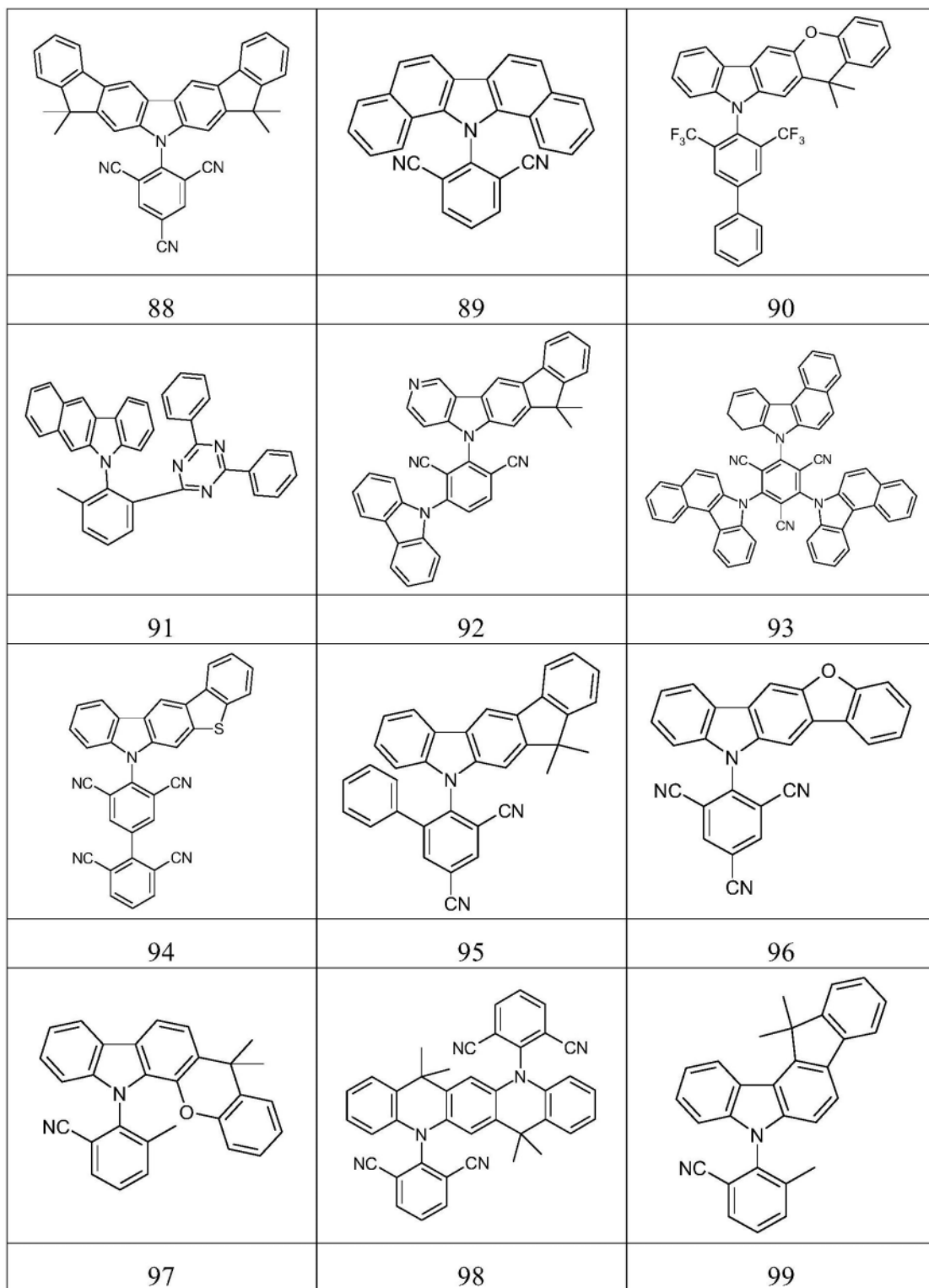
[0121]



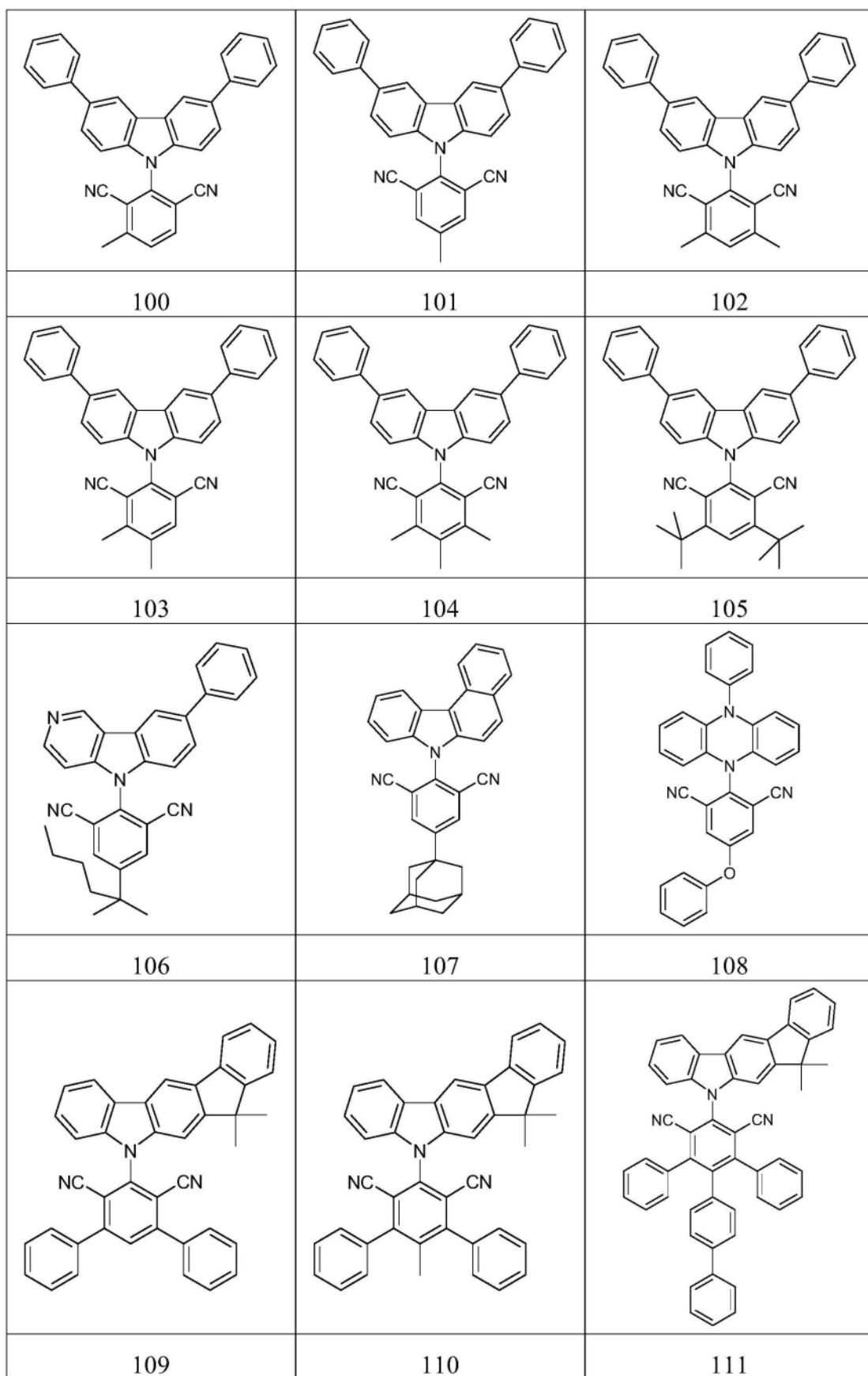
[0122]

[0123]





[0124]



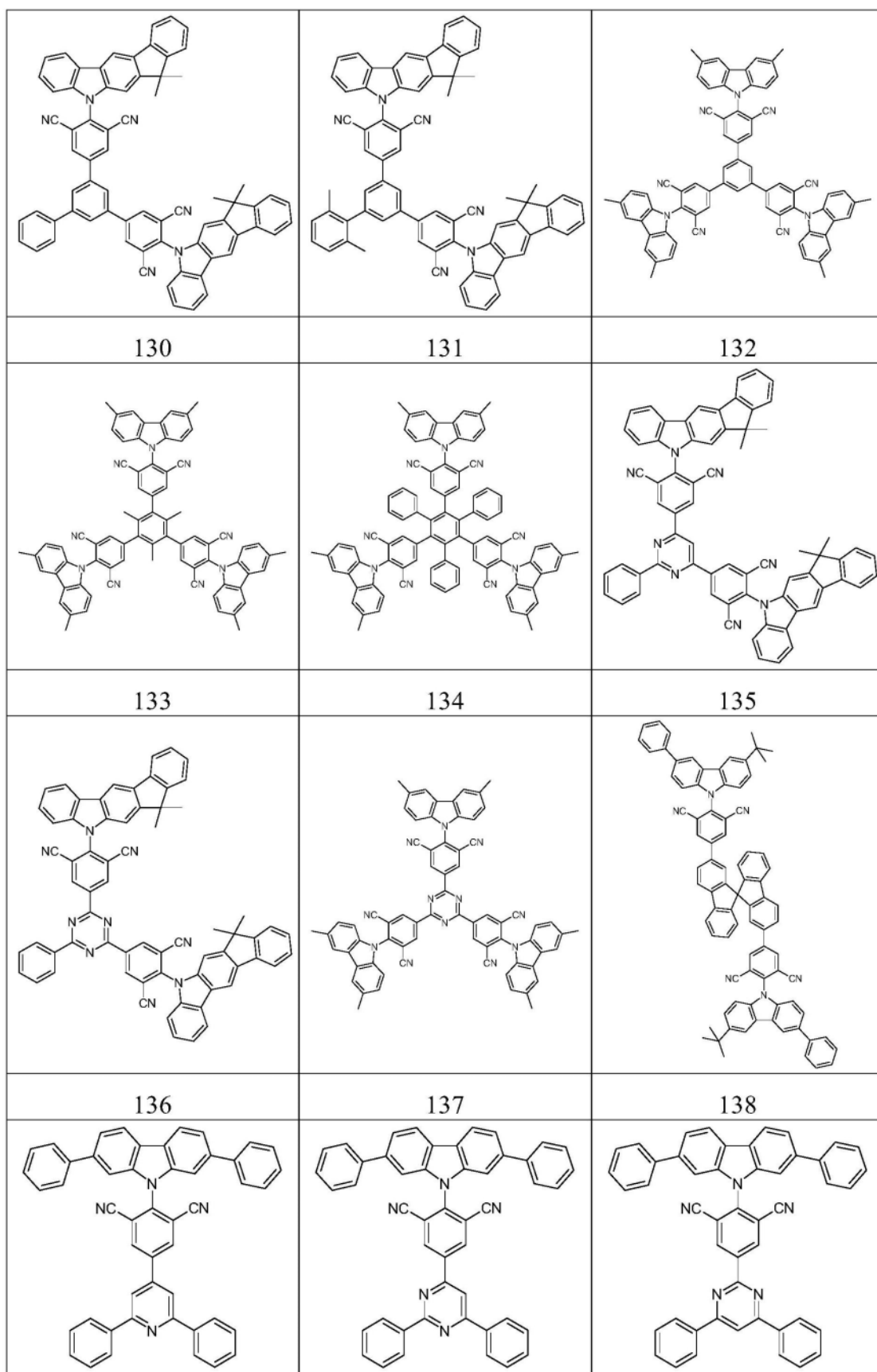
[0125]

<p>112</p>	<p>113</p>	<p>114</p>
<p>115</p>	<p>116</p>	<p>117</p>
<p>118</p>	<p>119</p>	<p>120</p>

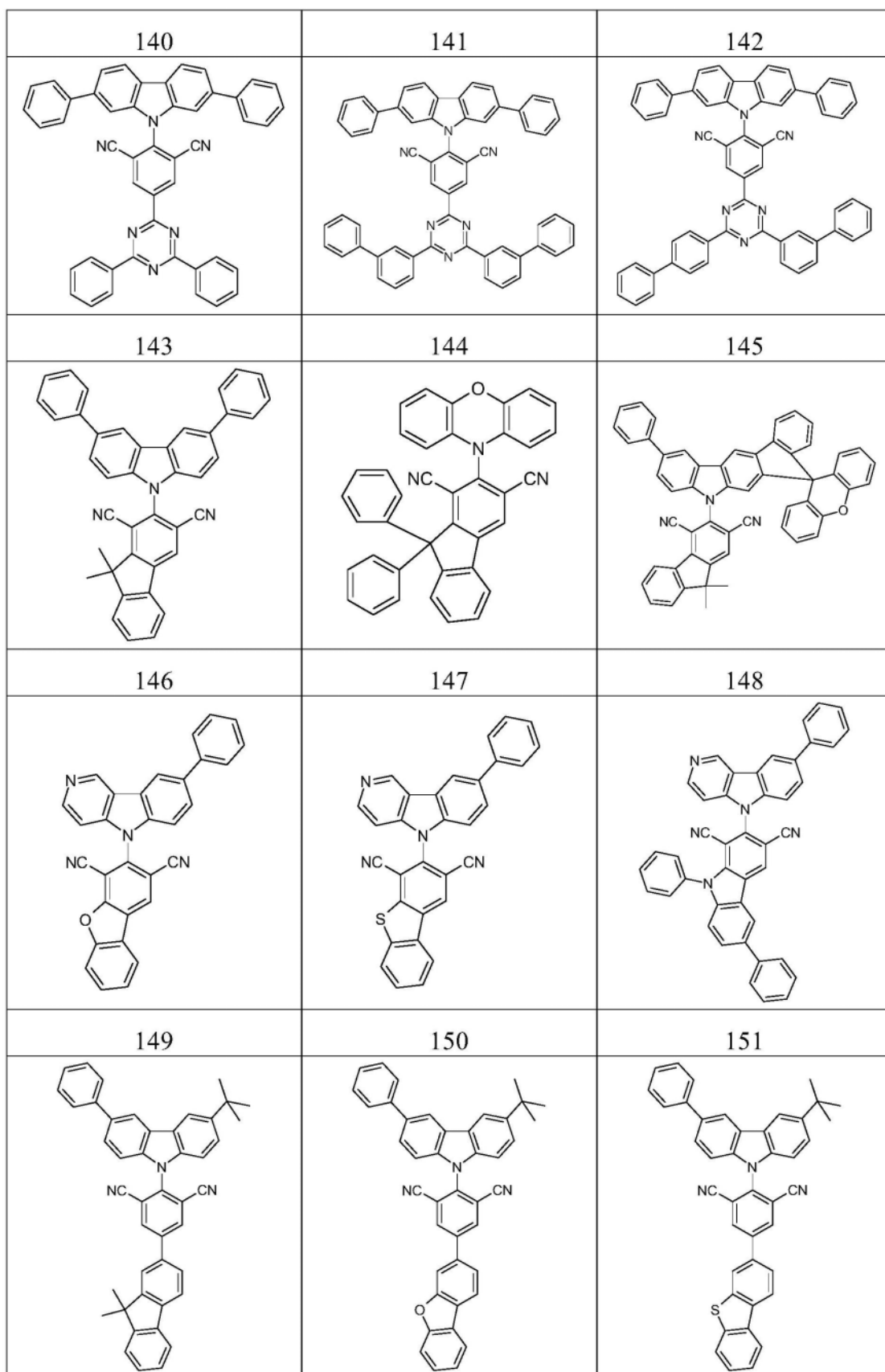
[0126]

[0127]

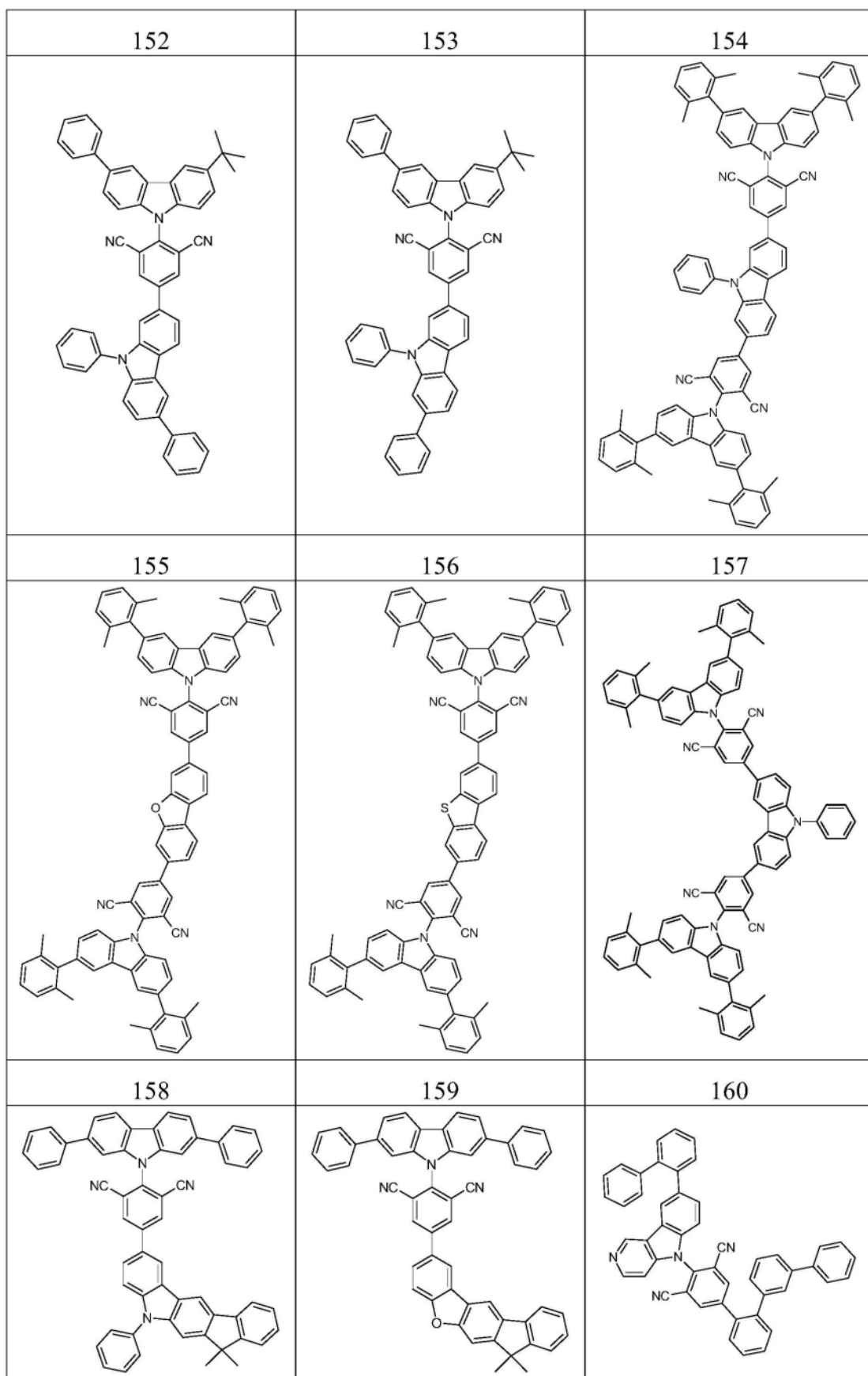
<p>121</p>	<p>122</p>	<p>123</p>
<p>124</p>	<p>125</p>	<p>126</p>
<p>127</p>	<p>128</p>	<p>129</p>



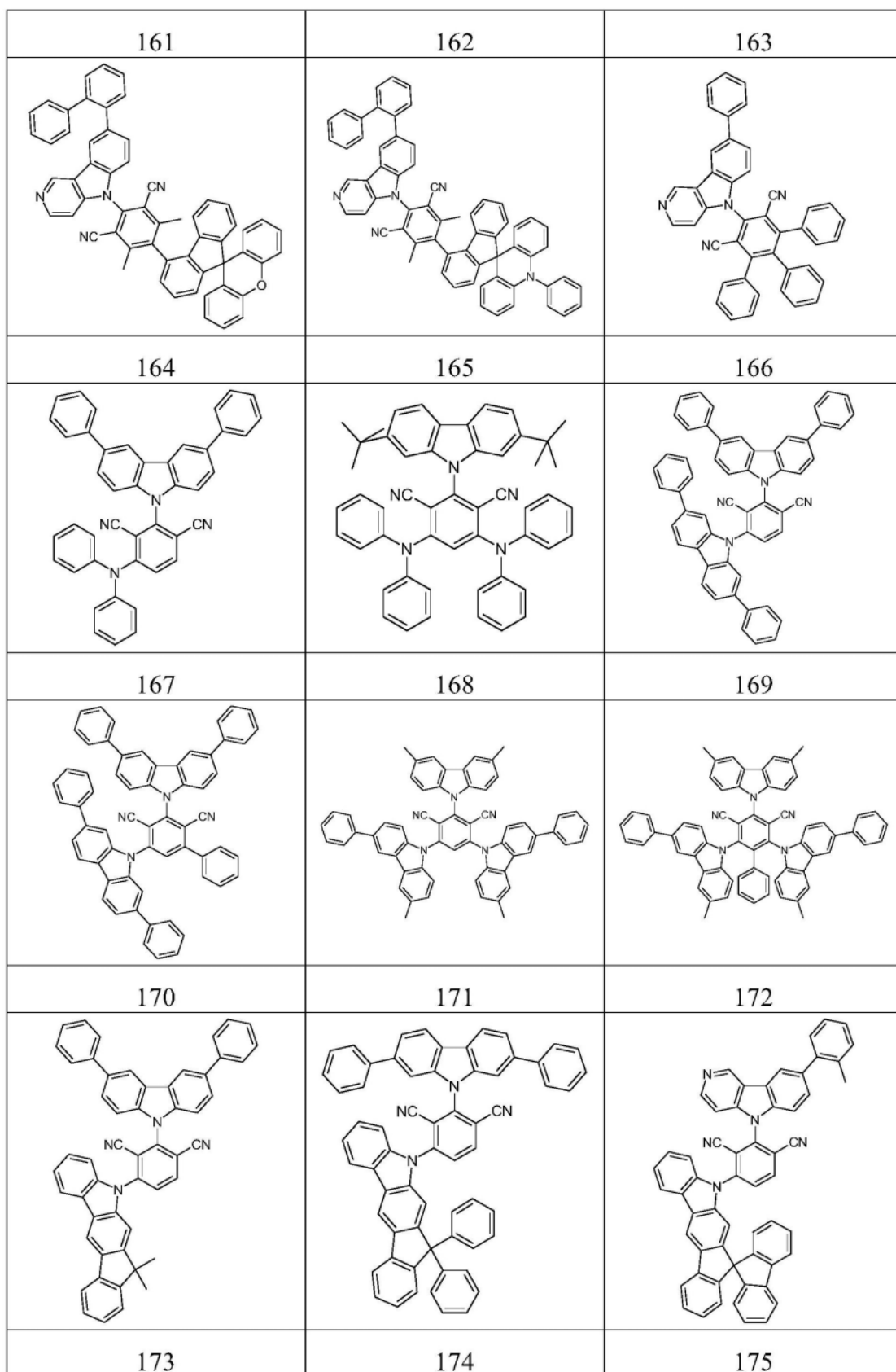
[0128]



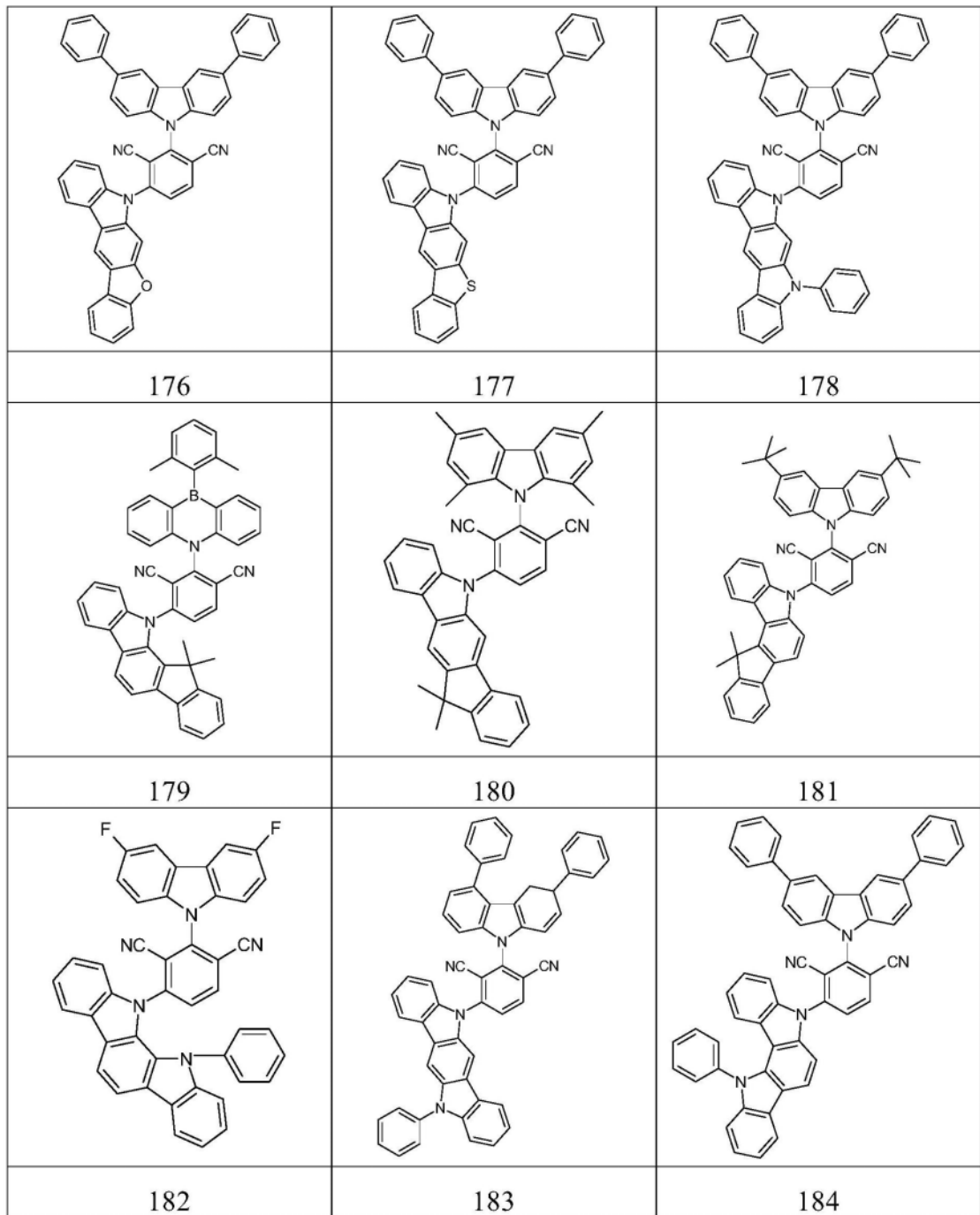
[0129]



[0130]

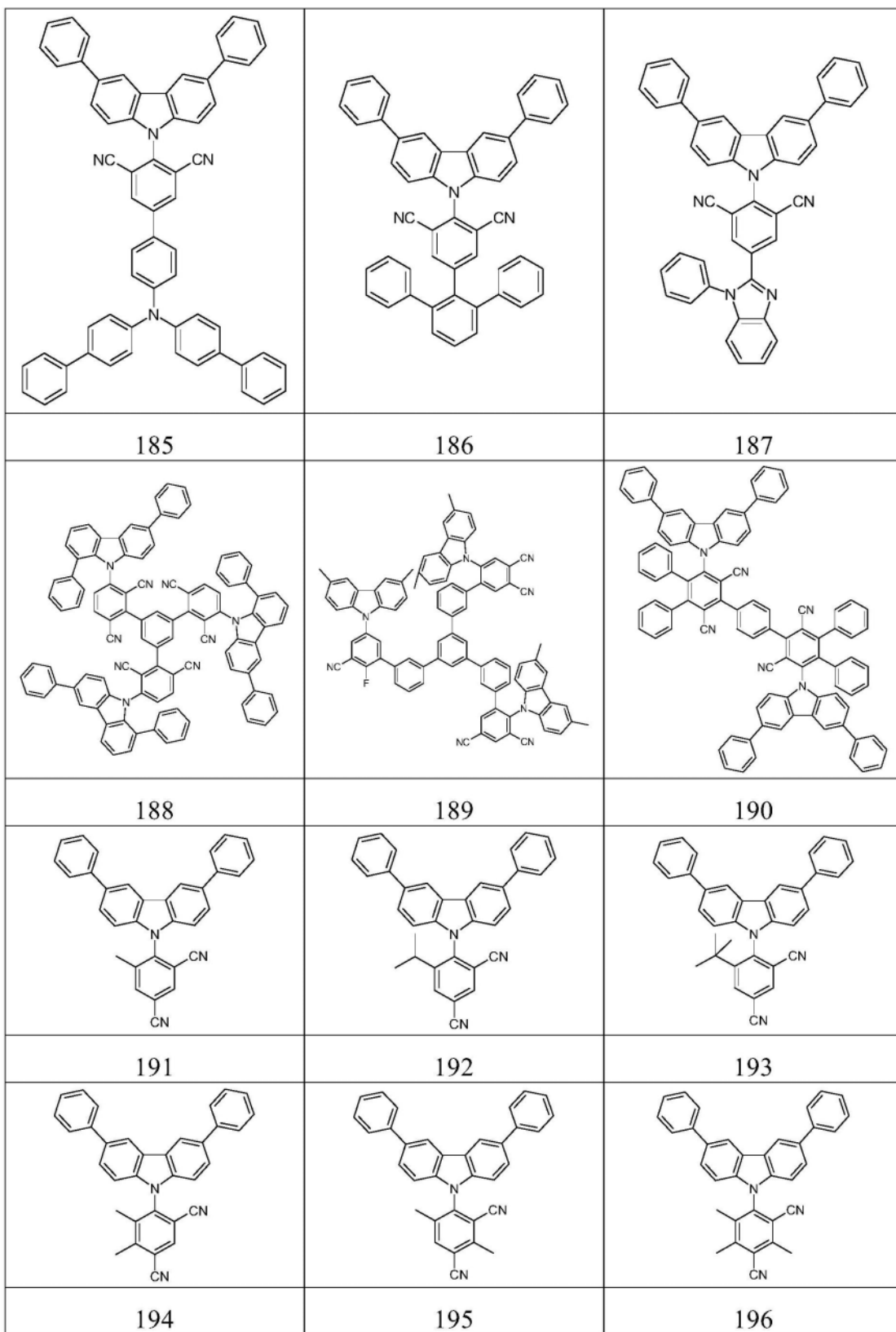


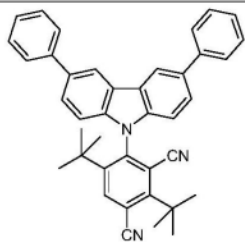
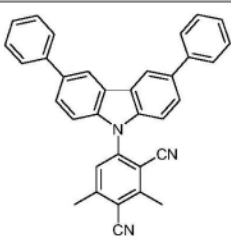
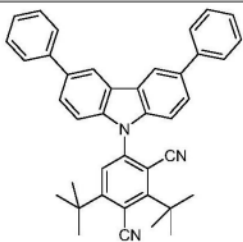
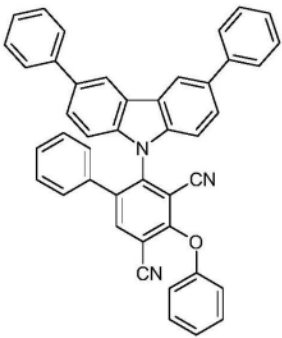
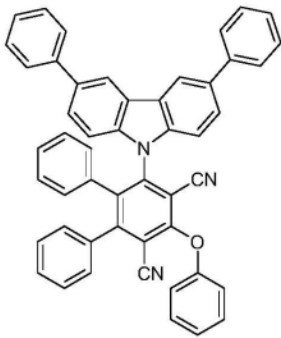
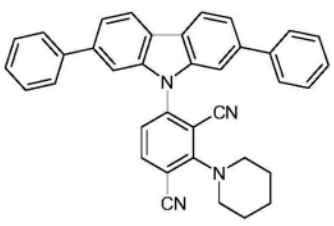
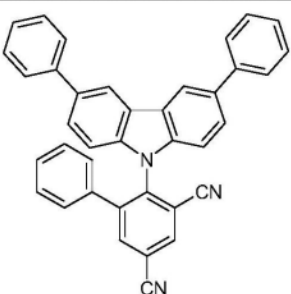
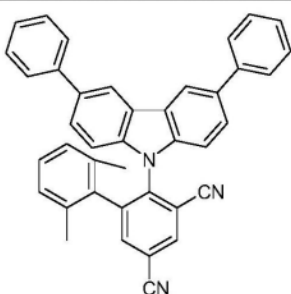
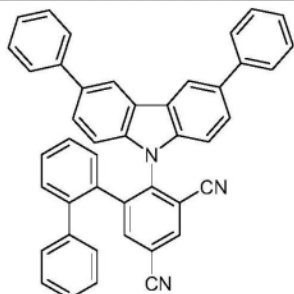
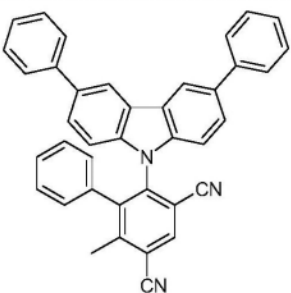
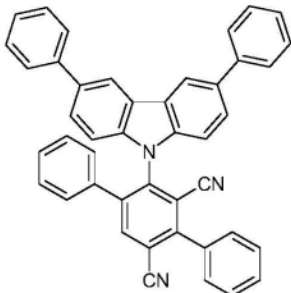
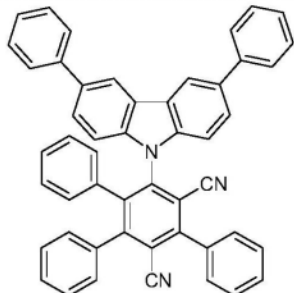
[0131]



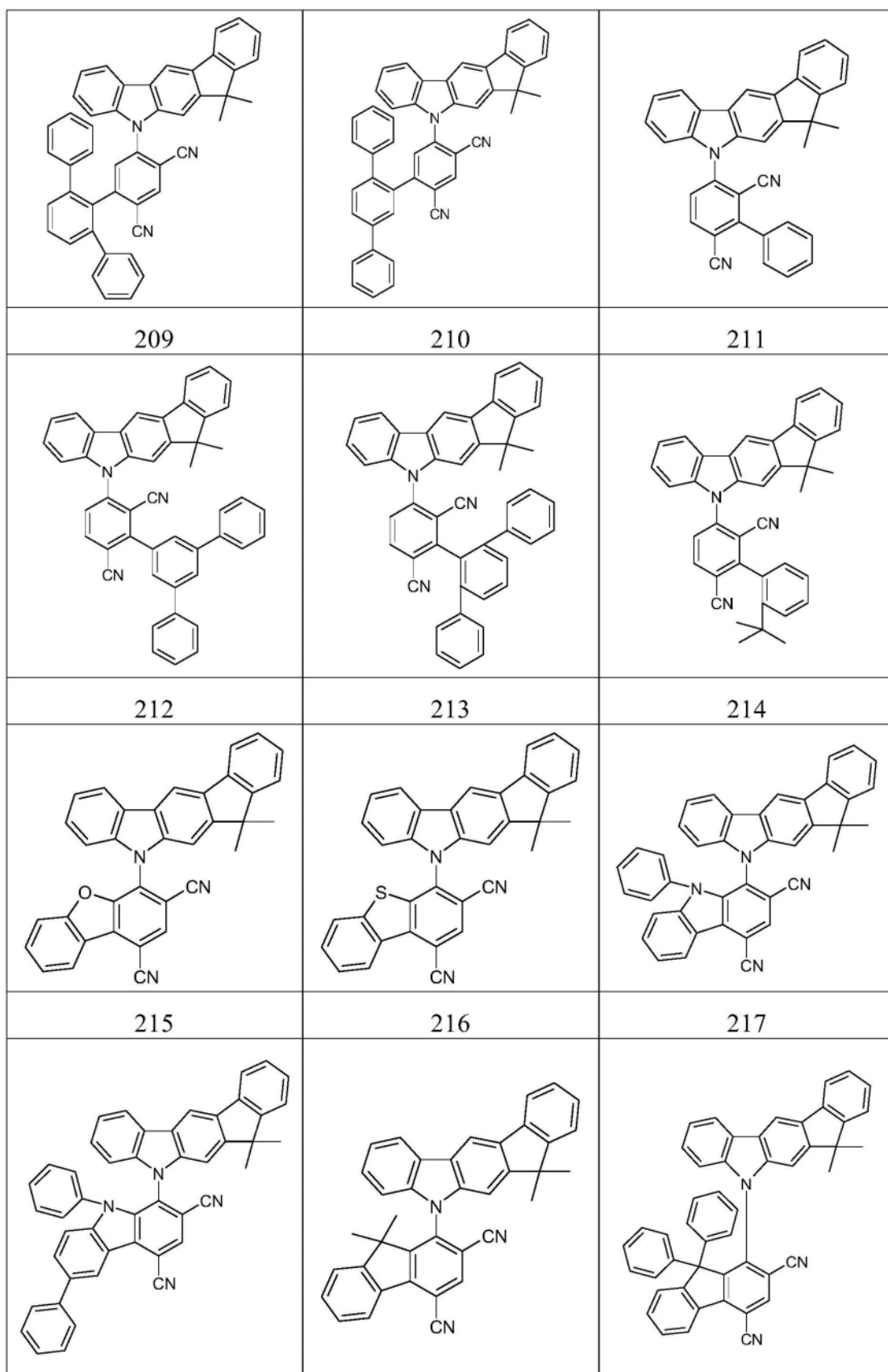
[0132]

[0133]

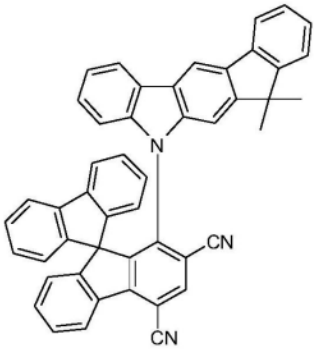
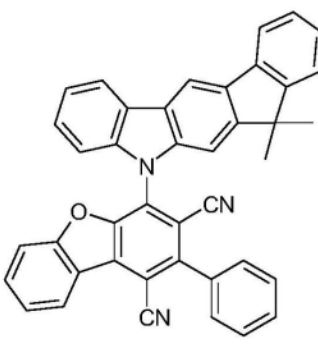
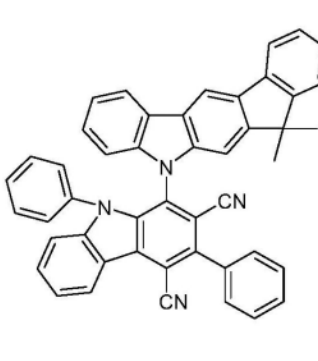
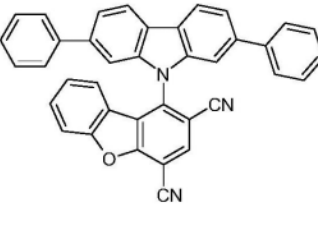
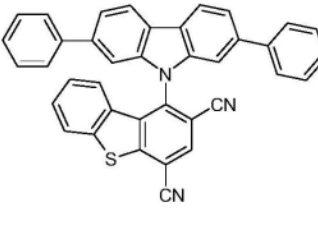
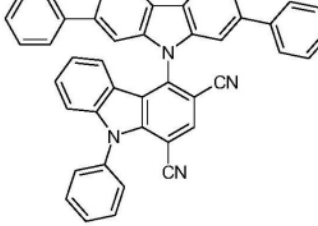
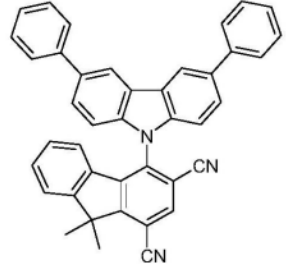
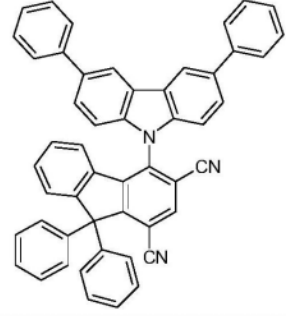
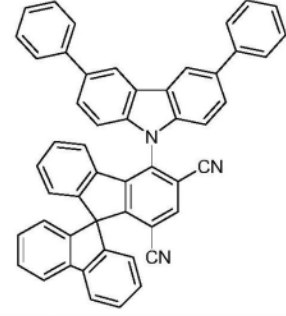
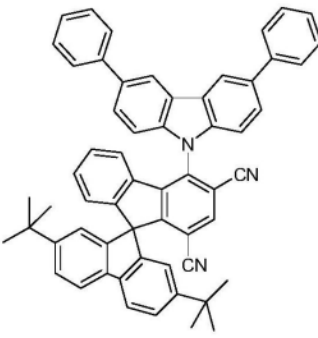
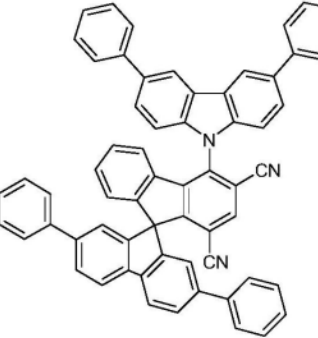
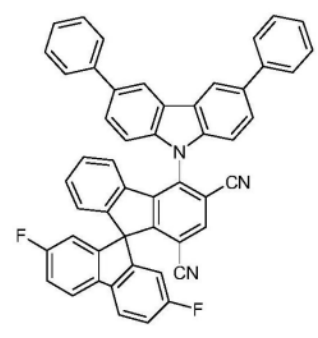


		
197	198	199
		
200	201	202
		
203	204	205
		
206	207	208

[0134]

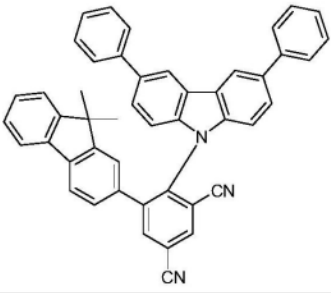
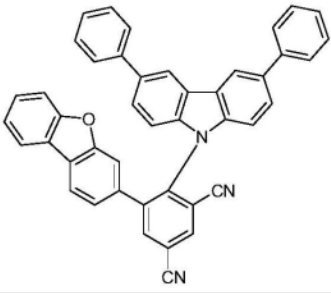
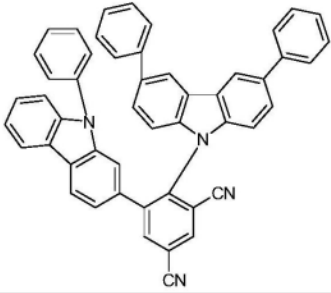
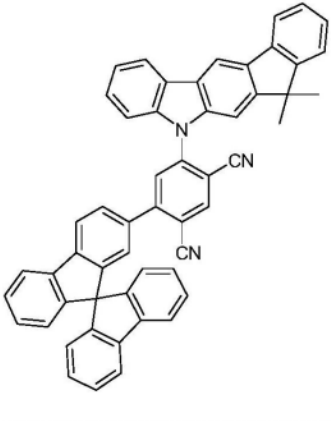
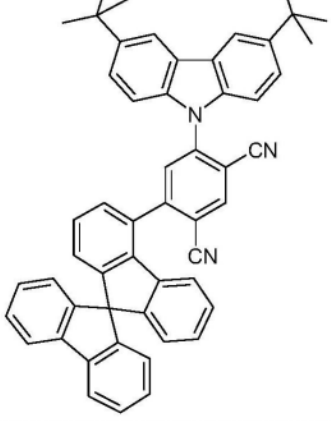
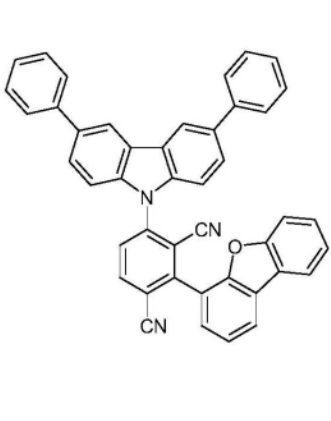
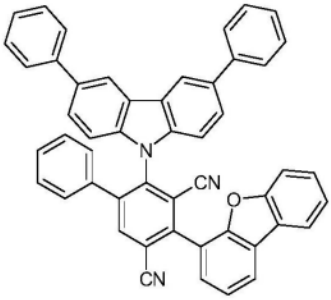
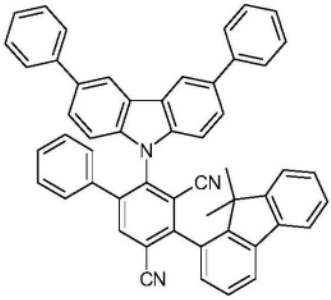
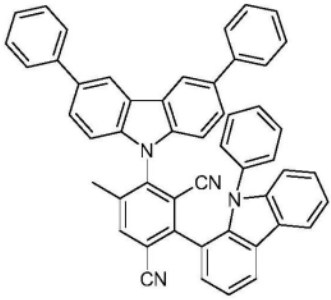
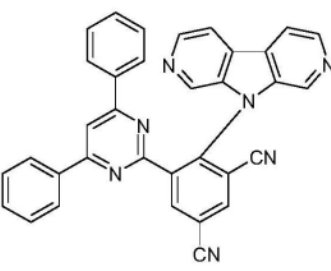
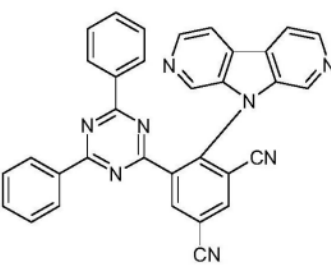
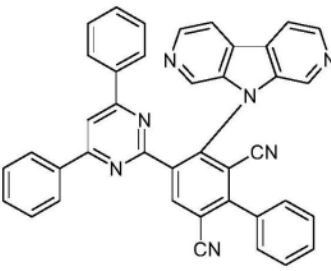


[0135]

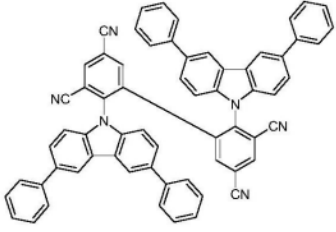
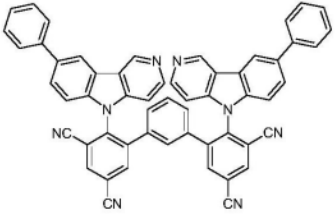
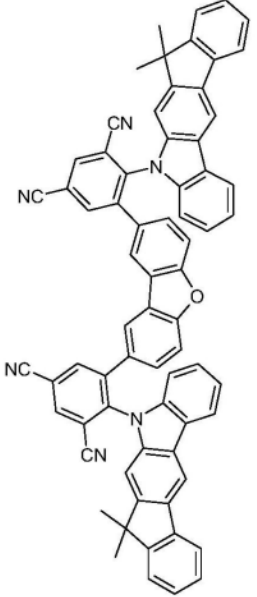
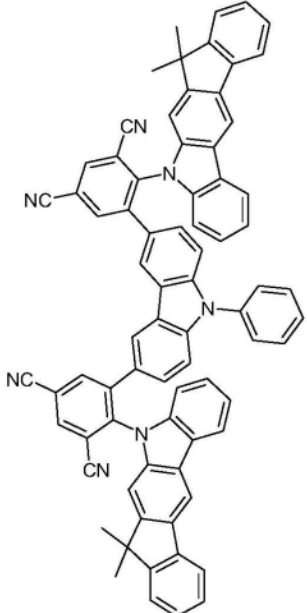
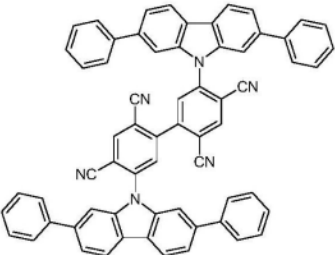
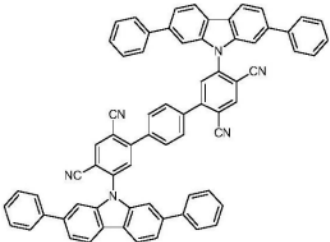
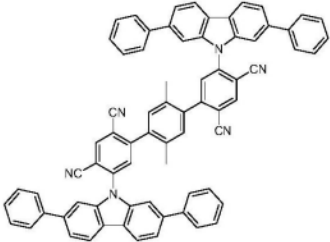
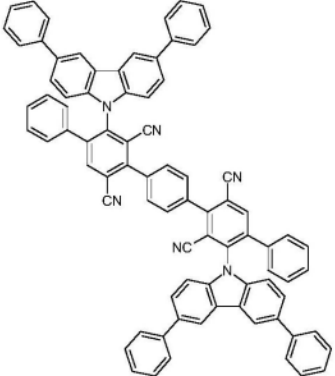
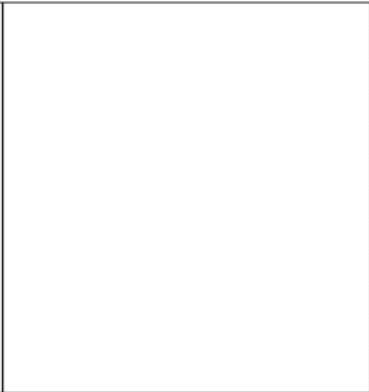
218	219	220
		
221	222	223
		
224	225	226
		
227	227	229
		
230	231	232

[0136]

[0137]

		
233	234	235
		
236	237	238
		
239	240	241
		
242	243	244

[0139]

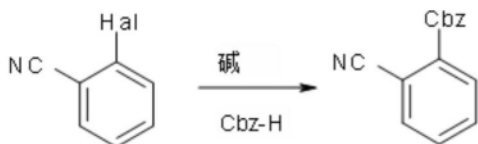
		
<p>254</p>	<p>255</p>	<p>256</p>
		
<p>257</p>	<p>258</p>	<p>259</p>
		
<p>260</p>	<p>261</p>	<p>261</p>

[0140]

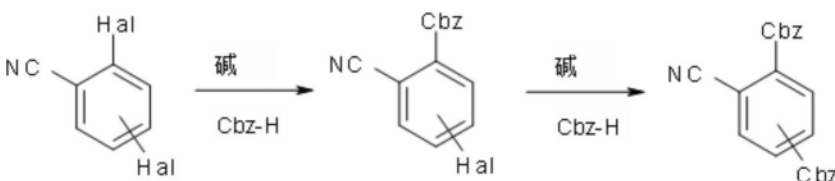
[0141] 可以使用已知的有机化学合成步骤例如溴化、硼化、亲核芳族取代和过渡金属催化的偶联反应例如Buchwald偶联来制备所述式(I)化合物。

[0142] 方案1示出用于制备式(I)化合物的示例性方法,其从带有一个或多个氟取代基的氰基取代化合物(在许多情况下可购得)进行。在这种方法中,通过亲核芳族取代引入一种或多种咪唑衍生物。所述方法可以逐步实现,并且因此首先可引入一种咪唑衍生物,然后接着引入另一种不同的咪唑衍生物(参见底线(s.untere Zeile))。可使用其它吸电子基团代替CN。依据权利要求1中所定义的取代基,所示化合物可具有任何所希望的进一步取代。这适用于下面阐述合成方法的所有方案。

[0143] 方案1



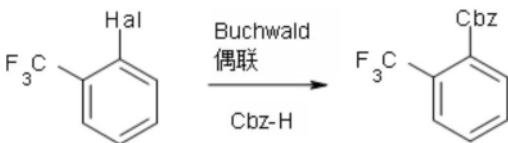
[0144]



Cbz-H = 任选地被取代的咪唑衍生物
Hal = 卤素, 优选为 F

[0145] 另外,还可通过Buchwald偶联将咪唑衍生物引入本发明的化合物中。这在方案2中关于带有 CF_3 基团的化合物举例显示。然而,此外还可存在其它基团如CN或F或缺电子杂芳族化合物而非 CF_3 。

[0146] 方案2

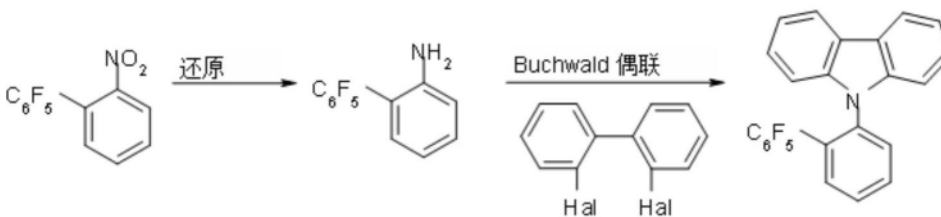


[0147]

Cbz-H = 任选地被取代的咪唑衍生物
Hal = 卤素, 优选为 Cl、Br

[0148] 用于引入咪唑衍生物的方案2的替代方法示于方案3中。这从硝基苯衍生物进行,其转化为氨基苯衍生物,然后进入与合适的卤素取代联芳基的双重Buchwald偶联。还可存在其它基团,例如F、 CF_3 或CN,而不是所示 C_6F_5 基团。

[0149] 方案3

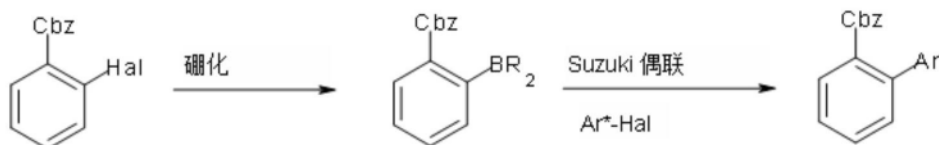


[0150]

Cbz-H = 任选地被取代的咪唑衍生物
Hal = 卤素, 优选为 Cl、Br

[0151] 可以以如下文方案4中所示制备在与吸电子杂芳族体系相邻位置处存在咪唑衍生物的化合物。出于这个目的,原料是具有卤素取代基或另一种合适的离去基团的咪唑苯基衍生物。这种化合物转化为硼酸,在第二步骤中,其然后与缺电子芳族体系进行Suzuki偶联。通过双重 Suzuki偶联,可制备带有两个不同杂芳基取代基的化合物。

[0152] 方案4



[0153]

Cbz-H = 任选地被取代的咪唑衍生物
 R = 任何有机基团
 Ar* = 缺电子杂芳族体系, 优选为三嗪或嘧啶
 Hal = 卤素, 优选为 Cl

[0154] 上文所示的合成方法是本领域普通技术人员关于可如何在本申请权利要求的整个范围内制备本发明化合物的思路。本领域普通技术人员将参考本申请中存在的具体实施例用于进一步阐明。其将另外利用关于有机化学合成方法的一般技术知识并利用市售化合物作为原料,以制备在本文件中未明确描述合成的本发明化合物。另外,在其一般技术知识的范围内,将能够修改此处描述的方法(如果这带来实际优点的话)。

[0155] 总而言之,本发明提供一种制备式(I)化合物的方法,其特征在于通过亲核芳族取代或Buchwald偶联引入至少一种咪唑衍生物,或者特征在于通过Suzuki偶联引入至少一个缺电子杂芳基基团。优选上文详细说明的具体合成方法。

[0156] 本发明化合物,尤其是被反应性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代的化合物,可作用于制备相应低聚物的单体。合适的反应性离去基团例如是溴,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,进入环加成例如1,3-偶极环加成的基团,例如二烯或叠氮化物,羧酸衍生物,醇和硅烷。

[0157] 因此,本发明还提供含有一种或多种式(I)化合物的低聚物,其中一个或多个形成所述低聚物的键可位于式(I)中被R¹或R²取代的任何位置处。根据式(I)化合物的连接,所述化合物是低聚物的侧链的组成部分或主链的组成部分。在本发明上下文中的低聚物应理解是指由至少四个单体单元和至多九个单体单元形成的化合物。本发明的低聚物可以是共轭、部分共轭或非共轭的。本发明的低聚物可以是直链或支链的。在具有直链连接的结构中,式(I)的单元可彼此直接连接,或者它们可经由二价基团,例如经由被取代或未被取代的亚烷基基团,经由杂原子或经由二价芳族或杂芳族基团彼此连接。在支链结构中,例如,三个或更多个式(I)单元可通过三价或更高价基团、例如经由三价或更高价芳族或杂芳族基团连接,得到支链低聚物。

[0158] 对于低聚物中的式(I)的重复单元,适用与上文关于式(I)化合物所述相同的优选特征。

[0159] 可通过一种或多种单体类型的低聚来制备本发明的低聚物,其中至少一种单体在低聚物中产生式(I)的重复单元。对于低聚物的制备,使本发明的单体例如均聚或与其它单体共聚。合适的低聚反应是本领域普通技术人员已知的并且描述于文献中。

[0160] 然而,还可以通过逐步有机合成来制备所述低聚物。

[0161] 本发明的低聚物具有有利的特性,尤其是高寿命、高效率和良好的颜色坐标。

[0162] 所述式(I)化合物适合用于电子器件,特别是有机电致发光器件(OLED)中。取决于取代,所述式(I)化合物可以用于不同功能和层中。优选用于发光层中,更优选用作发光层中的发光化合物。

[0163] 因此,本发明还提供式(I)化合物在电子器件中的用途。这种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),并且更优选为有机电致发光器件(OLED)。

[0164] 本发明还提供包含至少一种式(I)化合物的电子器件。这种电子器件优选选自上述器件。

[0165] 特别优选包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件,其特征在于在所述器件中存在至少一个包含至少一种式(I)化合物的有机层。优选包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件,其特征在于所述器件中至少一个选自发光层的有机层包含至少一种式(I)化合物。

[0166] 除了阴极、阳极和发光层之外,所述电子器件还可包含另外的层。这些层例如在每种情况下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,中国台湾;Session 210LED(5),T. Matsumoto,T.Nakada,J.Endo,K.Mori,N.Kawamura,A.Yokoi,J.Kido,Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer(具有电荷产生层的多光子有机EL器件))和/或有机或无机p/n结。然而,应当指出,这些层中的每个并非都必须存在,并且层的选择通常取决于使用的化合物,并且特别是还取决于所述器件是发荧光的还是发磷光的电致发光器件。

[0167] 所述电子器件中的层的顺序优选如下:

[0168] -阳极-

[0169] -空穴注入层-

[0170] -空穴传输层-

[0171] -任选地另外的空穴传输层-

[0172] -发光层-

[0173] -电子传输层-

[0174] -电子注入层-

[0175] -阴极-。

[0176] 并非所有的所述层都必须存在,并且可另外存在其它的层。

[0177] 本领域普通技术人员根据专业文献知道可用于相应层中的合适化合物。

[0178] 所述电子器件的优选阴极是具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其由不同金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)构成。另外合适的是由碱金属或碱土金属和银构成的合金,例如由镁和银构成的合金。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag或Al,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如Ca/Ag、Mg/Ag或Ba/Ag。也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。适用于这个目的的材料实例是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,但也可以是相应的氧化物或碳酸盐(例如 LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)。此外,出于这个目的,可使用羟基喹啉锂(LiQ)。

[0179] 优选的阳极是具有高逸出功的材料。优选地,所述阳极具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。首先,具有高氧化还原电势的金属适于这个目的,例如Ag、Pt或Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于一些应用,至少一个电极必须是透明的或部分透明的,以实现有机材料辐射(有机太阳能电池)或发光(OLED、O-laser)。此处优选的阳极材料是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。另外,所述阳极还可由两个或更多个层构成,例如由ITO内层和金属氧化物(优选氧化钨、氧化钼或氧化钽)的外层构成。

[0180] 如果所述式(I)化合物用作发光层中的发光化合物,则优选如上文所定义的基质化合物存在于所述层中作为另一种组分。在这种情况下,所用的基质化合物可为本领域普通技术人员已知用于这个目的的化合物,例如4,4'-(双咔唑-9-基)联苯(CBP)或2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并[b,d]噻吩(PPT)。

[0181] 另外,在用作发光化合物的情况下,所述化合物优选以0.1体积%至50.0体积%、更优选0.5体积%至20.0体积%和最优选0.5体积%至8.0体积%的比例存在于发光层中。

[0182] 本领域普通技术人员知道适于制造电子器件的方法。更具体地,在施用所述层后,所述器件被适当地(根据应用)结构化,接触连接并最后被密封,以排除水和空气的破坏作用。

[0183] 包含一种或多种式(I)化合物的电子器件可尤其用于显示器中,用作照明应用中的光源和用作医疗或美容应用(例如光疗法)中的光源。

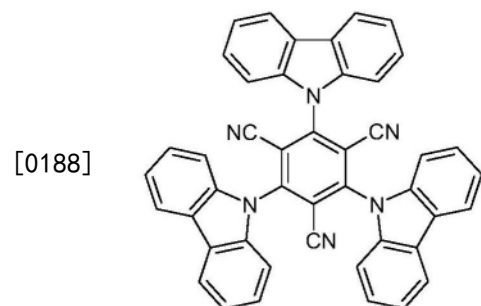
实施例

[0184] A) 合成实施例:

[0185] 除非另外说明,否则以下合成是在保护性气体气氛下在无水溶剂中进行的。另外避光或在黄光下处理金属络合物。溶剂和试剂可以购自例如Sigma-ALDRICH或ABCR。

[0186] I) 本发明化合物的合成:

[0187] 实施例S1:1,3,5-三氰基-2,4,6-三(N-咔唑基)苯



[0189] 变体A:

[0190] 在约+10°C下,在用冰冷却的同时,向16.0g(400mmol)的氢化钠(于矿物油中的60重量%分散体)于500mL THF中的充分搅拌的悬浮液中逐份添加66.9g(400mmol)的咔唑

[51555-21-6] (注意!氢气逸出!起泡!)。在添加结束后,将混合物再搅拌30分钟,然后以使得温度不超过+20℃的方式在用冰冷却的同时逐份添加20.7g (100mmol)的1,3,5-三氰基-2,4,6-三氟苯[363897-9]。在添加结束后,将混合物在+10℃下再搅拌2小时,然后移去冷却浴,并且使混合物升温至20-25℃,再搅拌 2小时,然后加热至40℃再持续12小时。在冷却至室温后,通过逐滴添加30mL MeOH来终止反应,并且在减压下将反应混合物几乎浓缩至干。利用每次400mL甲醇和200mL水的600mL混合物对残余物进行热萃取搅拌两次,然后用500mL甲醇进行热萃取搅拌一次。通过从二噁烷(约5mL/g)中重结晶三次,然后从DMF(约2.5mL/g)中重结晶五次并且分级升华两次(p 为约 1×10^{-5} 毫巴, T 为约310-320℃)来实现纯化。产率:23.6g (36.3mmol) 36%。纯度:99.9%,根据HPLC。

[0191] 变体B:

[0192] 与变体A类似的步骤,不同之处在于首先在THF中装入咪唑,然后逐滴添加160mL (400mmol)的n-BuLi (2.5M于正己烷中)。

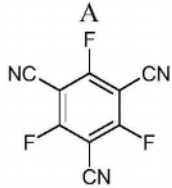
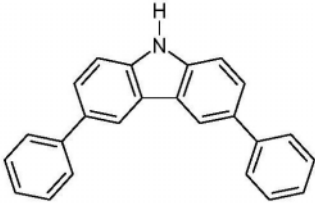
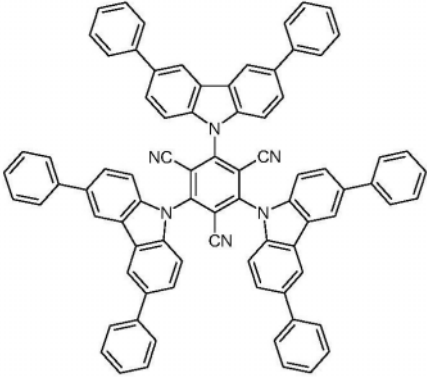
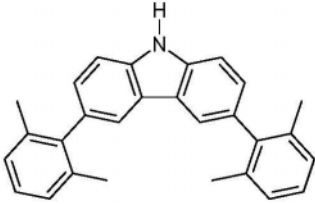
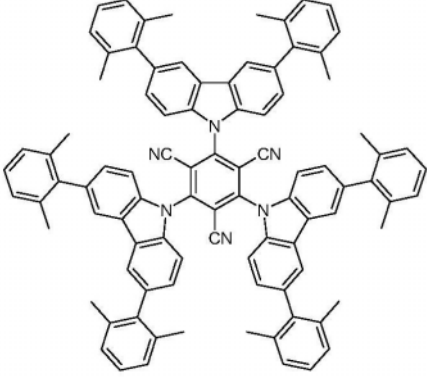
[0193] 产率:19.0g (29.3mmol) 29%。纯度:99.9%,根据HPLC。

[0194] 变体C:

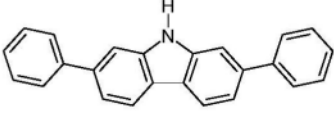
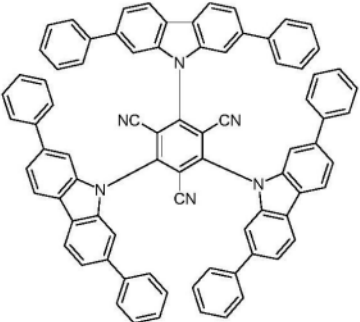
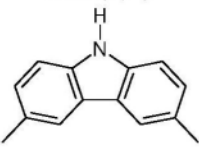
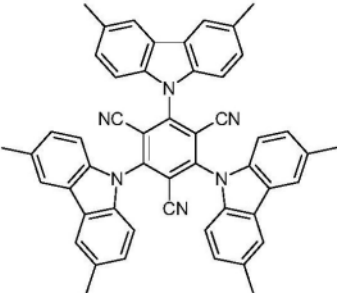
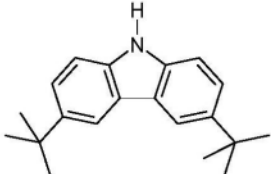
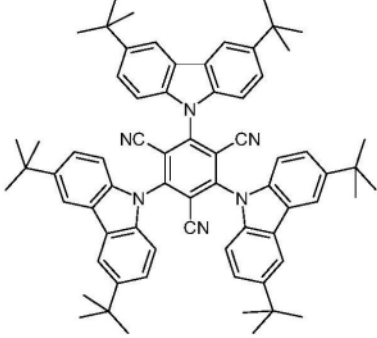
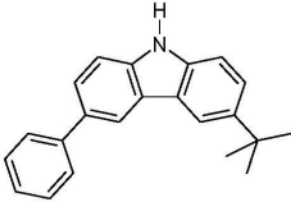
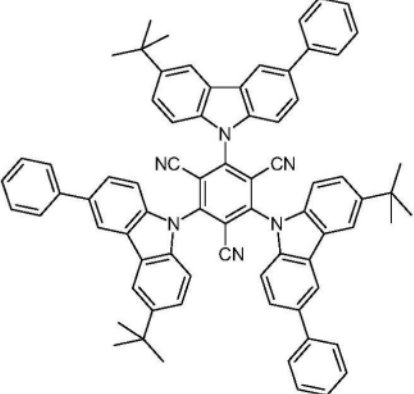
[0195] 将66.9g (400mmol)的咪唑[51555-21-6]、20.7g (100mmol)的1,3,5-三氰基-2,4,6-三氟苯、106.1g (500mmol)的磷酸三钾(无水)和200 g玻璃珠粒的充分搅拌的悬浮液在500mL二甲基乙酰胺中在160℃下搅拌16小时。在冷却后,添加1000mL水,过滤出沉淀的固体,并且将这些用每次300mL水洗涤两次并用每次200mL甲醇洗涤两次,然后在减压下干燥。与变体A类似地进一步纯化。产率:20.5g (31.6mmol) 31%。纯度:99.9%,根据HPLC。

[0196] 以类似的方式,可制备以下化合物:

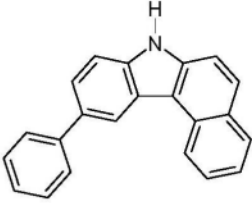
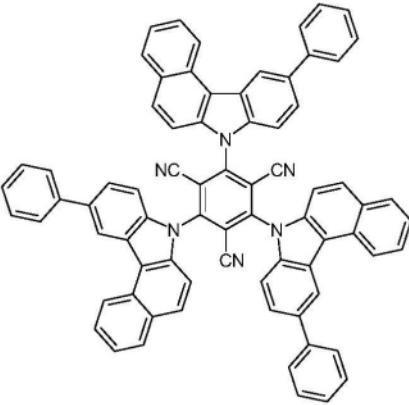
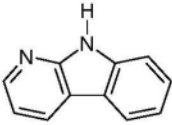
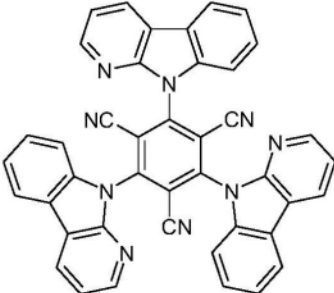
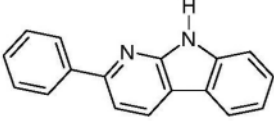
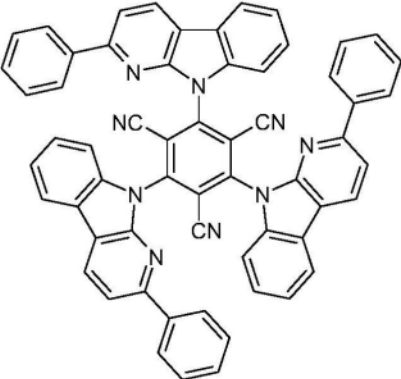
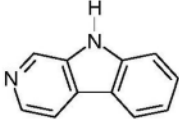
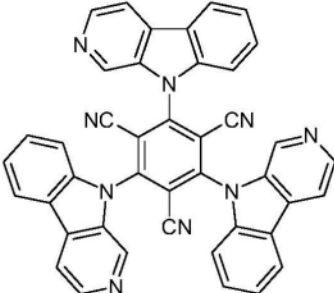
[0197]

实施 例	变体 反应物	产物	产率
S2	<p data-bbox="507 331 679 517">  </p> <p data-bbox="539 555 651 584">363897-9</p> <p data-bbox="437 584 753 786">  </p> <p data-bbox="523 824 667 853">56525-79-2</p>		30%
S3	<p data-bbox="584 891 603 920">A</p> <p data-bbox="539 949 651 978">363897-9</p> <p data-bbox="437 978 753 1180">  </p> <p data-bbox="544 1218 644 1247">1246891</p>		33%

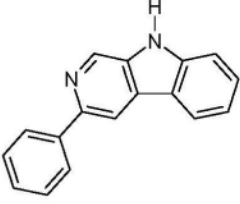
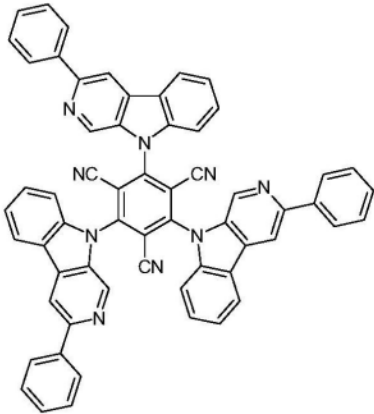
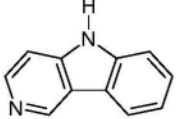
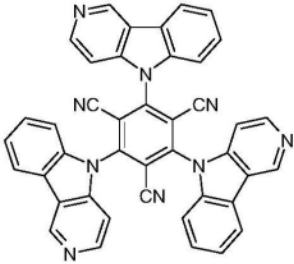
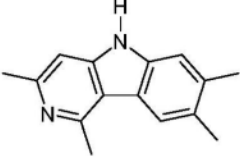
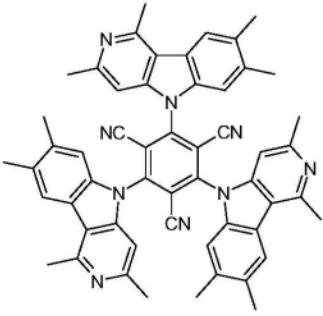
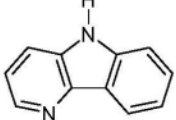
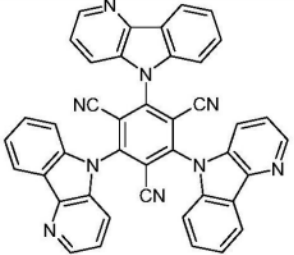
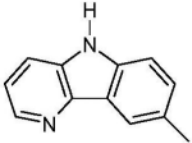
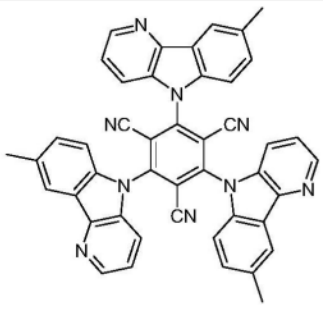
[0198]

S4	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: right;">4</p> <p style="text-align: center;">2448-04-4</p>		36%
S5	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">5599-50-8</p>		32%
S6	<p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">37500-95-1</p>		37%
S7	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">1335126-51-6</p>		28%

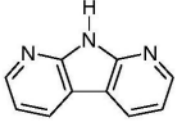
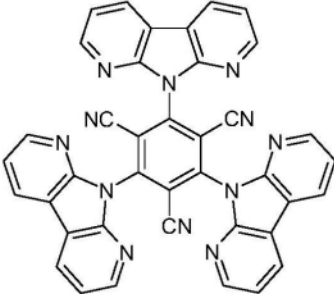
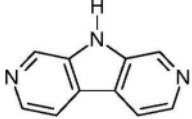
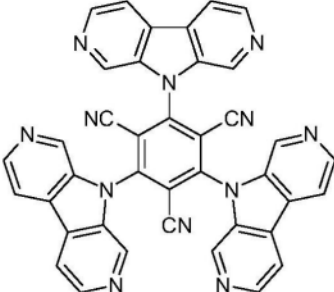
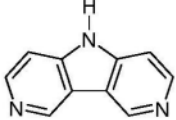
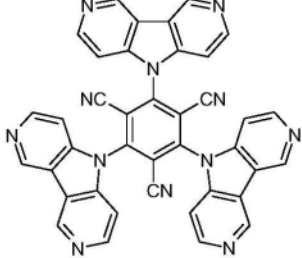
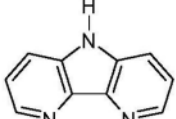
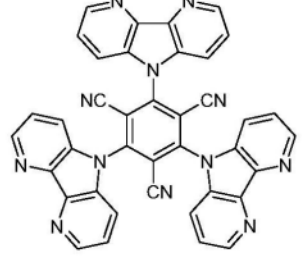
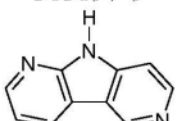
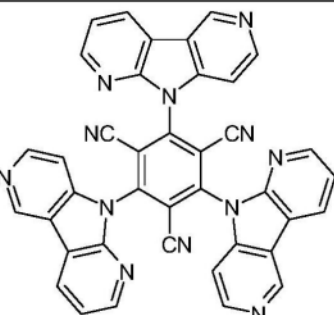
[0199]

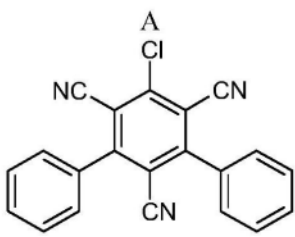
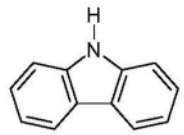
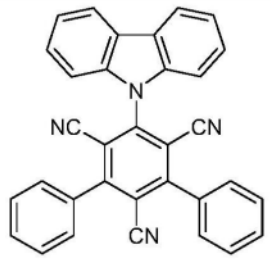
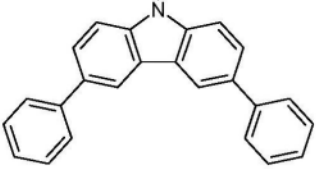
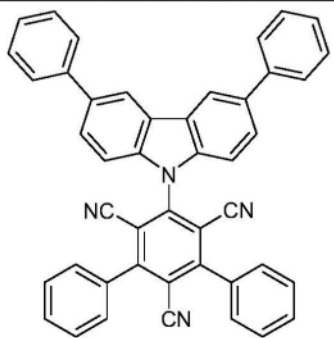
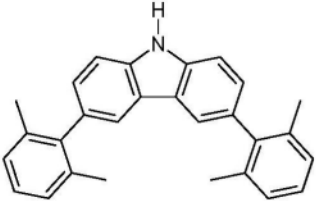
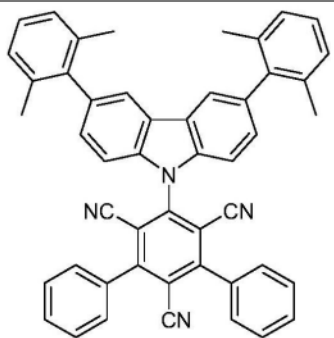
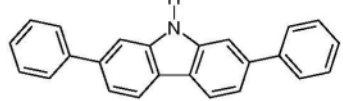
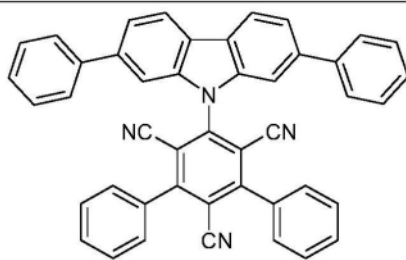
S8	A 363897-9  756822-84-1		29%
S9	A 363897-9  244-76-8		34%
S10	C 363897-9  64677-58-3		28%
S11	A 363897-9  244-63-3		30%

[0200]

S12	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">91944-01-3</p>		31%
S13	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">244-69-9</p>		26%
S14	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">180520-52-9</p>		35%
S15	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">245-08-9</p>		34%
S16	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">1041015-29-5</p>		32%

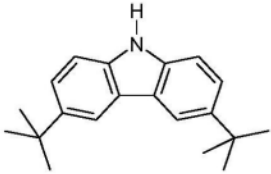
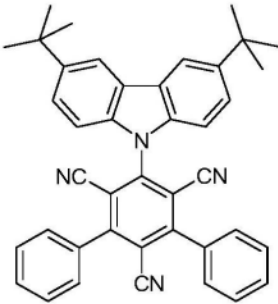
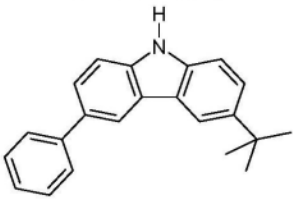
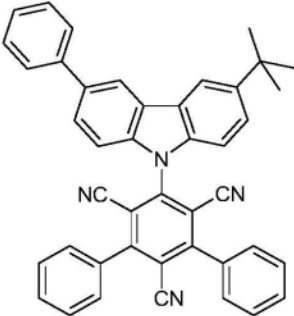
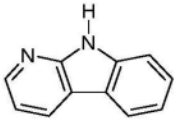
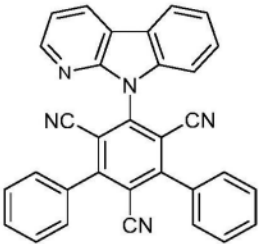
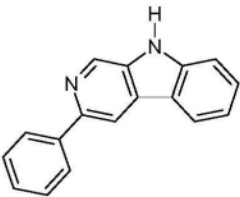
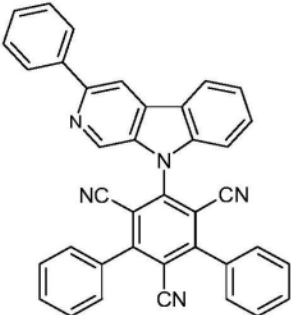
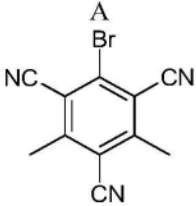
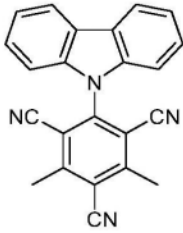
[0201]

S17	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">17966-00-6</p>		23%
S18	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">77200-36-3</p>		25%
S19	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">244-78-0</p>		26%
S20	<p style="text-align: center;">C</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">75449-34-2</p>		30%
S21	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">363897-9</p>  <p style="text-align: center;">26422-85-5</p>		21%

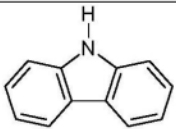
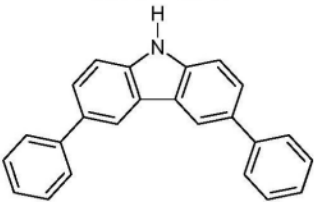
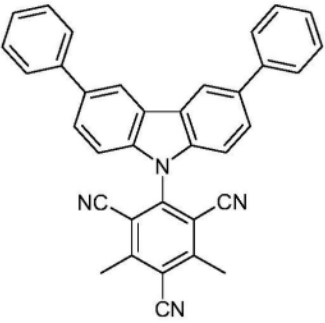
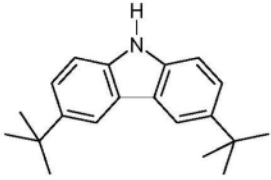
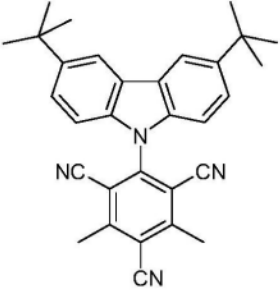
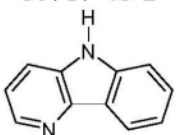
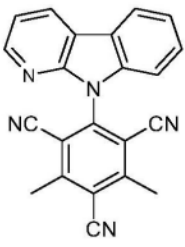
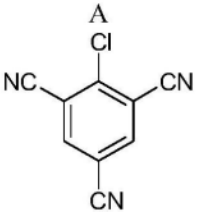
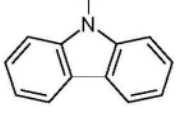
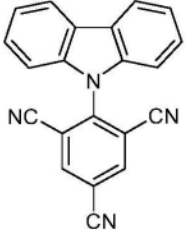
S22	<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p>	 <p>使用 200 mmol 的咪唑原料，并且下文也是。</p> <p>将混合物在 60℃下再搅拌 16 小时。</p>	45%
S23	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">56525-79-2</p>		40%
S24	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">1246891</p>		41%
S25	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">42448-04-4</p>		38%

[0202]

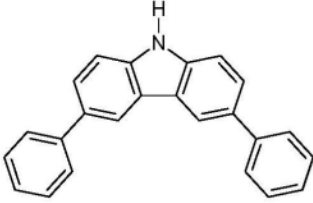
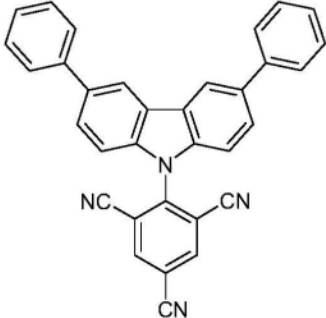
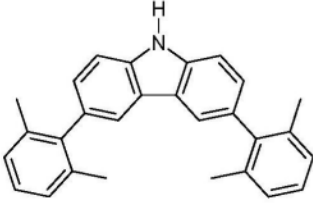
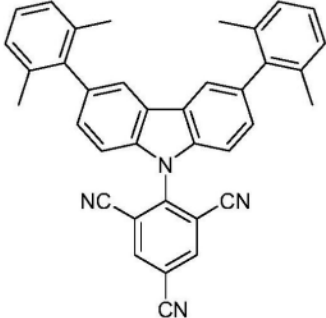
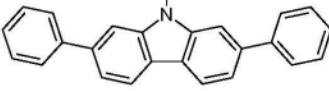
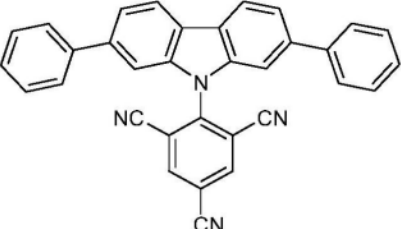
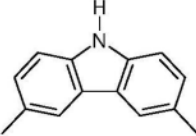
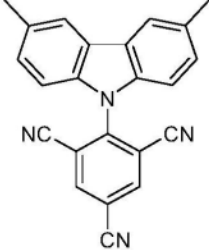
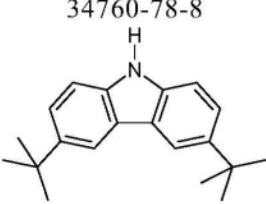
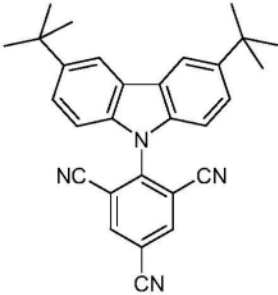
[0203]

S26	<p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">37500-95-1</p>		39%
S27	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">1335126-51-6</p>		34%
S28	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">244-76-8</p>		35%
S29	<p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">274258-60-5</p>  <p style="text-align: center;">91944-01-3</p>		33%
S30	<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">80717-48-2</p>	 <p style="text-align: center;">使用 200 mmol 的咪唑原料，并且下文也是。</p>	16%

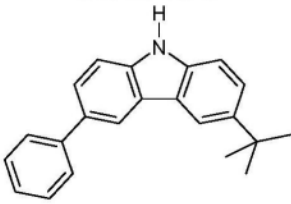
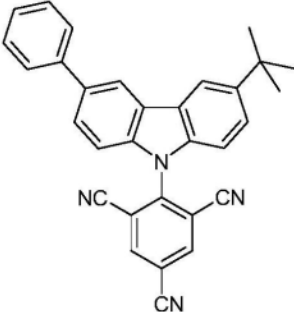
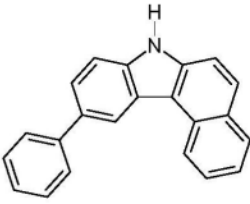
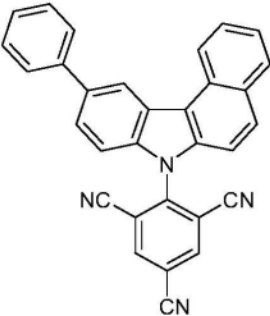
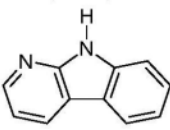
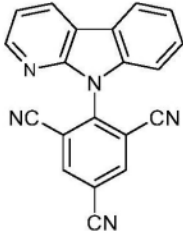
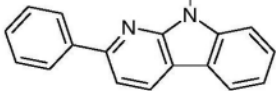
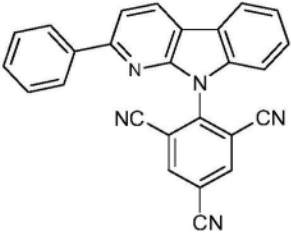
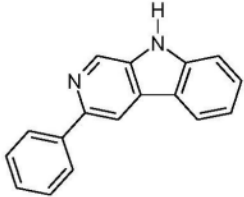
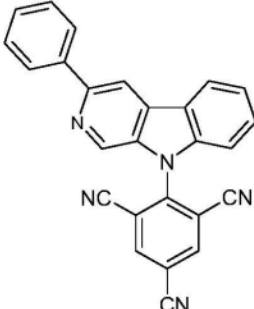
[0204]

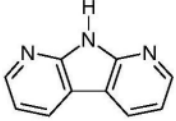
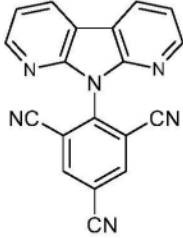
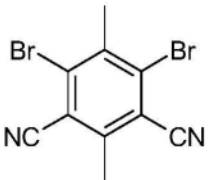
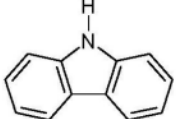
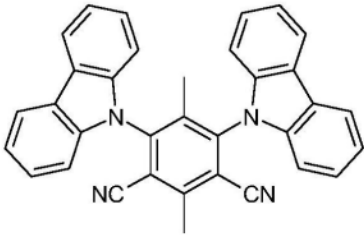
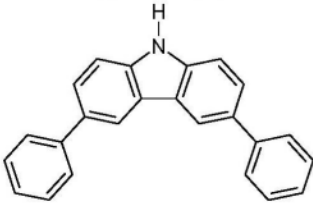
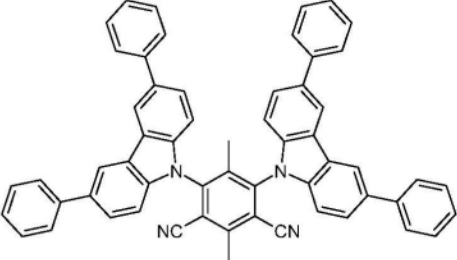
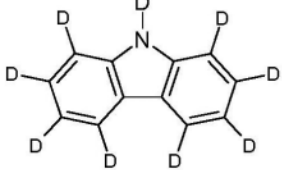
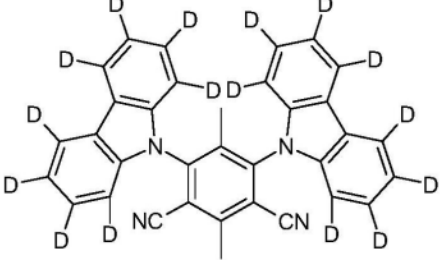
	 <p>51555-21-6</p>	将混合物在 60℃下再搅拌 16 小时。	
S31	<p>A</p> <p>80717-48-2</p>  <p>56525-79-2</p>		15%
S32	<p>B</p> <p>80717-48-2</p>  <p>37500-95-1</p>		17%
S33	<p>C</p> <p>80717-48-2</p>  <p>245-08-9</p>		13%
S34	<p>A</p>  <p>34760-78-8</p>  <p>51555-21-6</p>	 <p>使用 200 mmol 的咪唑原料，并且下文也是。 将混合物在 60℃下再搅拌 16 小时。</p>	36%

[0205]

S35	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">56525-79-2</p>		35%
S36	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">1246891</p>		31%
S37	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">42448-04-4</p>		34%
S38	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">5599-50-8</p>		33%
S39	<p style="text-align: center;">C</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">37500-95-1</p>		29%

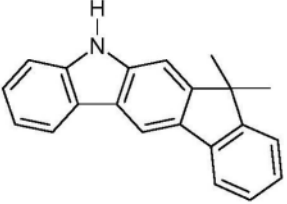
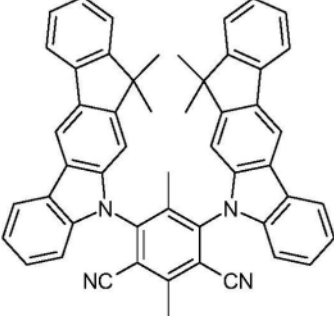
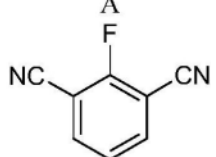
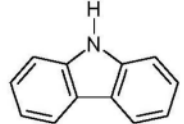
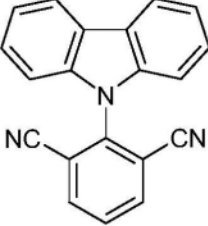
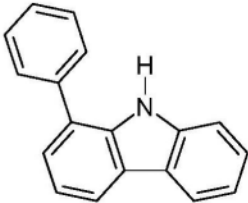
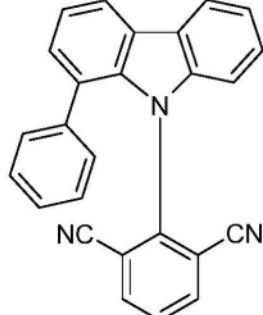
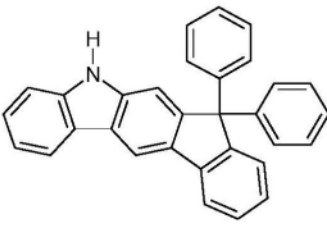
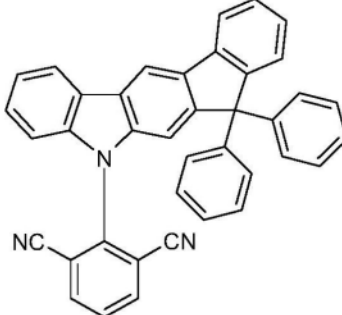
[0206]

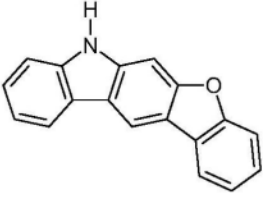
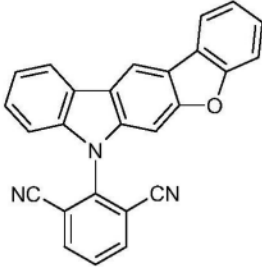
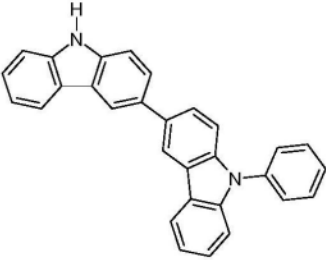
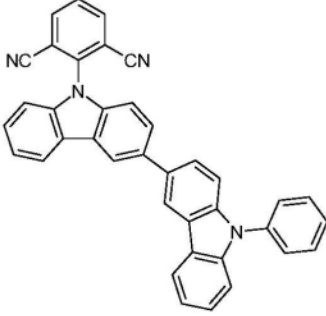
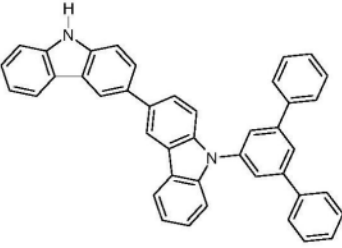
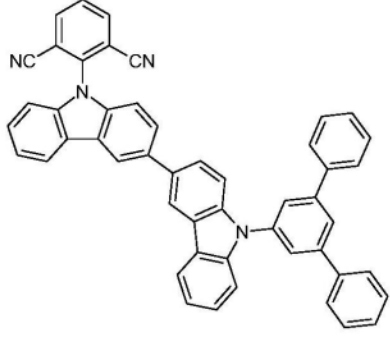
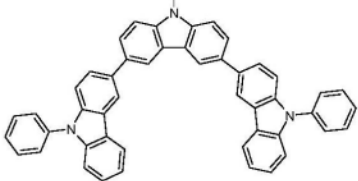
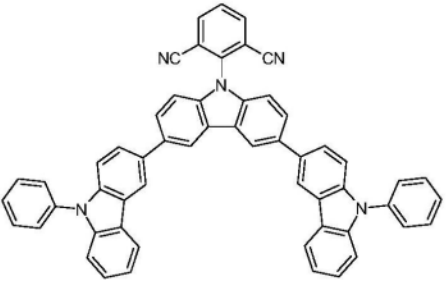
S40	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">1335126-51-6</p>		30%
S41	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">756822-84-1</p>		26%
S42	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">244-76-8</p>		28%
S43	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">64677-58-3</p>		32%
S44	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">91944-01-3</p>		31%

S45	<p style="text-align: center;">B</p> <p style="text-align: center;">34760-78-8</p>  <p style="text-align: center;">17966-00-6</p>		24%
S46	<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">499154-29-9</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p>	 <p>使用 200 mmol 的咪唑原料，并且下文也是。 将混合物在 60℃下再搅拌 16 小时。</p>	19%
S47	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">499154-29-9</p>  <p style="text-align: center;">56525-79-2</p>		18%
S48	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">499154-29-9</p>  <p style="text-align: center;">97960-58-2</p>		20%

[0207]

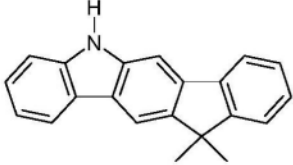
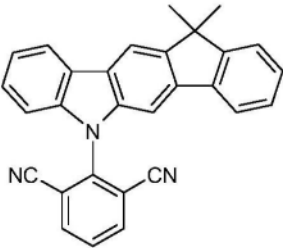
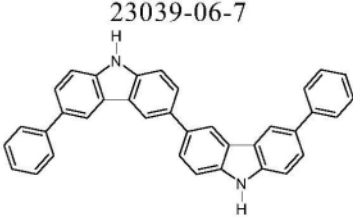
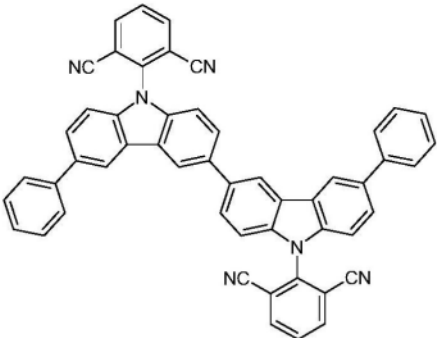
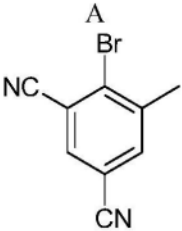
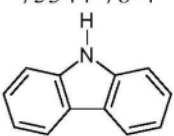
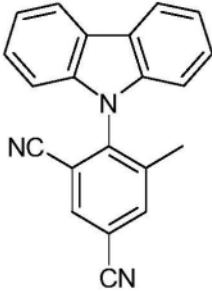
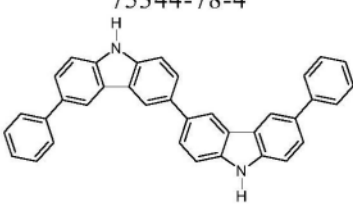
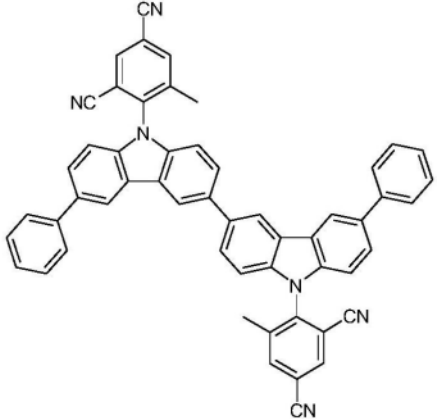
[0208]

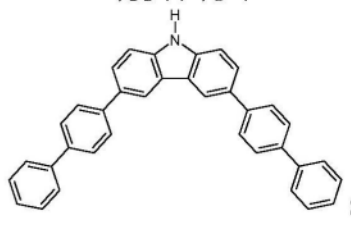
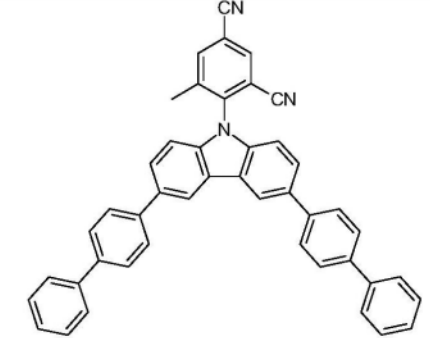
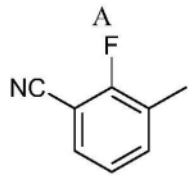
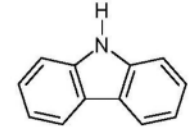
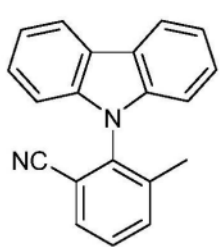
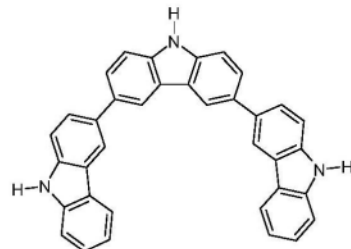
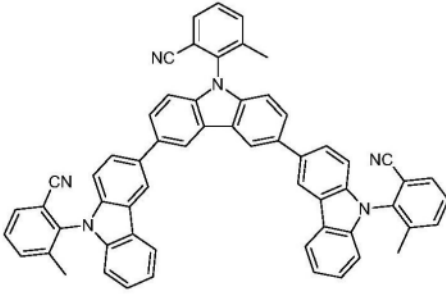
S49	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">499154-29-9</p>  <p style="text-align: center;">1257220-47-5</p>		19%
S50	<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p>	 <p style="text-align: center;">使用 200 mmol 的咔唑原料，并且下文也是。</p>	53%
S51	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">104636-53-5</p>		13%
S52	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1257220-52-5</p>		32%

S53	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1246308-83-7</p>		34%
S54	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1060735-14-9</p>		28%
S55	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1415349-61-9</p>		33%
S56	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1060735-19-4</p>		28%

[0209]

[0210]

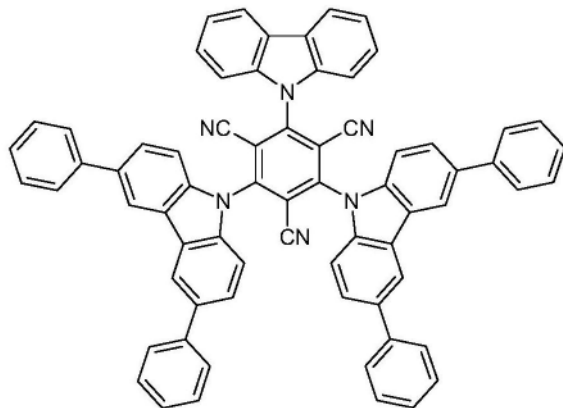
S57	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1260228-95-2</p>		30%
S58	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">23039-06-7</p>  <p style="text-align: center;">1303472-75-4</p>		18%
S59	<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">75344-78-4</p>  <p style="text-align: center;">51555-21-6</p>	 <p>使用 200 mmol 的咪唑原料，并且下文也是。 将混合物在 60℃下再搅拌 16 小时。</p>	16%
S60	<p style="text-align: center;">A</p> <p style="text-align: center;">75344-78-4</p>  <p style="text-align: center;">1303472-75-4</p>		22%

<p>S61</p>	<p>A</p> <p>75344-78-4</p>  <p>50264-79-8</p>		<p>21%</p>
<p>S62</p>	<p>A</p>  <p>18547-07-3</p>  <p>51555-21-6</p>	 <p>使用 200 mmol 的咪唑原料，并且下文也是。</p>	<p>28%</p>
<p>S63</p>	<p>A</p> <p>18547-07-3</p>  <p>1346675-22-6</p>		<p>13%</p>

[0211]

[0212] 实施例S64:1,3,5-三氰基-2-(N-咪唑基)-4,6-双-(N-3,6-二苯基咪唑基)苯,S64

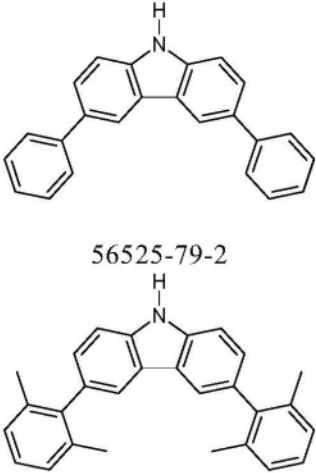
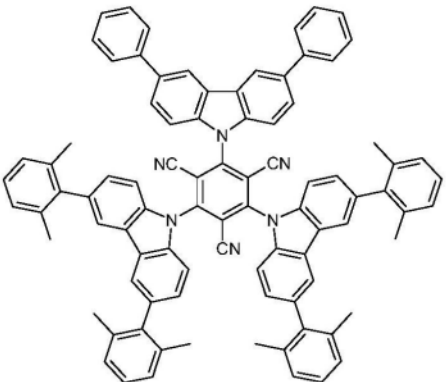
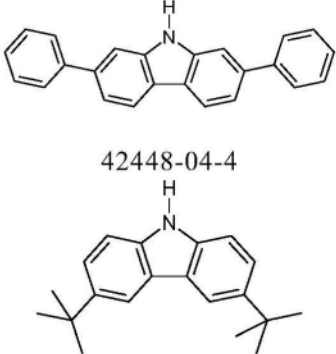
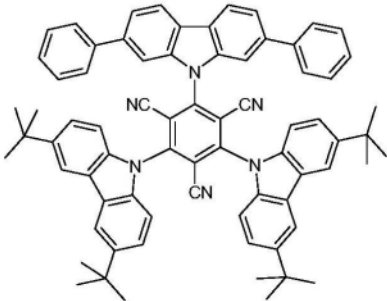
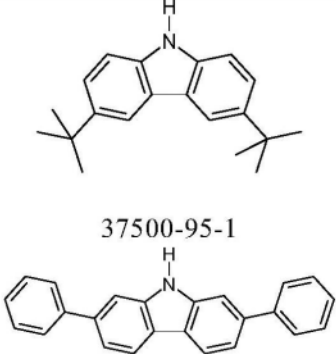
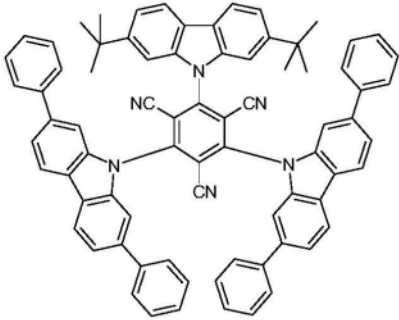
[0213]



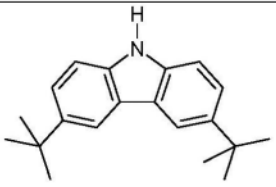
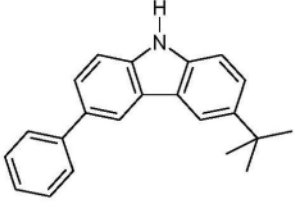
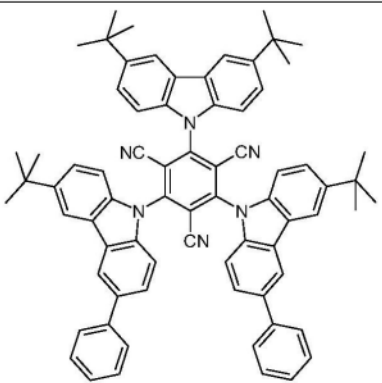
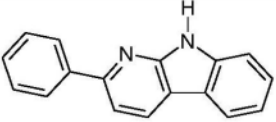
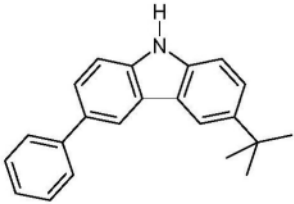
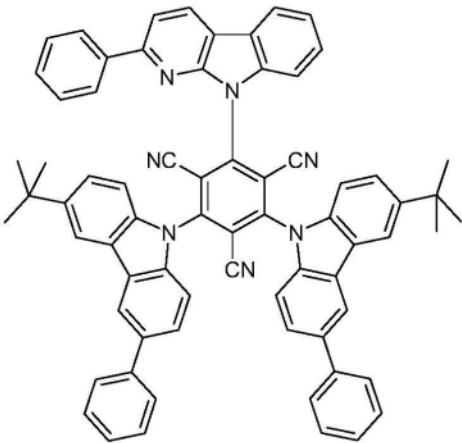
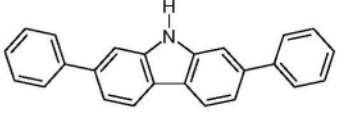
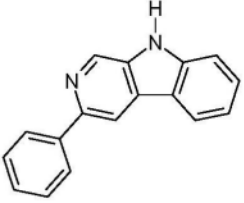
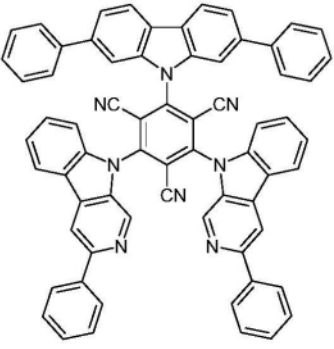
[0214] 在约+10℃下,在用冰冷却的同时,向4.0g (100mmo1) 的氢化钠(于矿物油中的60重

量%分散体)于500mL THF中的充分搅拌的悬浮液中逐份添加16.7g (100mmol)的咪唑 [51555-21-6] (注意!氢气逸出!起泡!)。在添加结束后,将混合物再搅拌30分钟,然后以使得温度不超过+20℃的方式在用冰冷却的同时逐份添加20.7g (100mmol)的1,3,5-三氰基-2-氟-4,6-二氯苯 [25751-93-7]。在添加结束后,将混合物在+10℃下再搅拌2小时,然后移去冷却浴,并且使混合物升温至20-25℃,再搅拌2小时,然后加热至40℃再持续6小时。在冷却至室温后,添加12.0g (300mmol)的氢化钠(于矿物油中的60重量%分散体),将反应混合物冷却至+10℃,然后逐份添加95.8g (300mmol)的3,6-二苯基咪唑 [56525-79-2] (注意!氢气逸出!起泡!)。在添加结束后,将混合物在+10℃下再搅拌2小时,然后移去冷却浴,并且使混合物升温至20-25℃,再搅拌2小时,然后加热至60℃再持续16小时。在冷却至室温后,通过逐滴添加30mL MeOH来终止反应,并且然后在减压下将反应混合物几乎浓缩至干。利用每次400mL甲醇和200mL水的600mL混合物对残余物进行热萃取搅拌两次,然后用500mL甲醇进行热萃取搅拌一次。通过从二噁烷(约3.5mL/g)中重结晶三次,然后从DMF(约2mL/g)中重结晶五次并且分级升华两次(p为约 1×10^{-5} 毫巴,T为约330-340℃)来实现纯化。产率: 22.9g (24.0mmol) 24%。纯度:99.9%,根据HPLC。

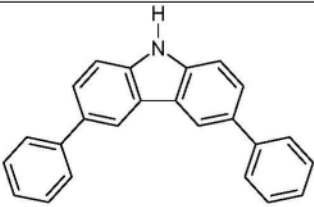
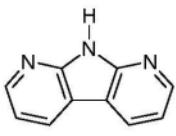
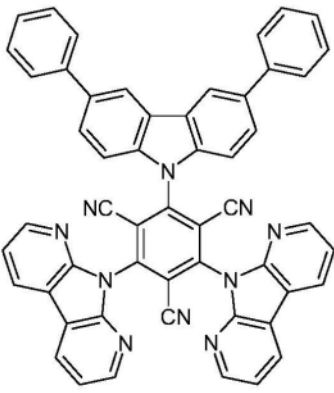
[0215] 以类似方式,制备以下化合物:

实施 例	反应物	产物	产率
S65	 <p>56525-79-2</p> <p>1246891</p>		20%
S66	 <p>42448-04-4</p> <p>37500-95-1</p>		19%
S67	 <p>37500-95-1</p> <p>42448-04-4</p>		21%

[0216]

S68	 <p>37500-95-1</p>  <p>1335126-51-6</p>		24%
S69	 <p>64677-58-3</p>  <p>1335126-51-6</p>		17%
S70	 <p>42448-04-4</p>  <p>91944-01-3</p>		18%

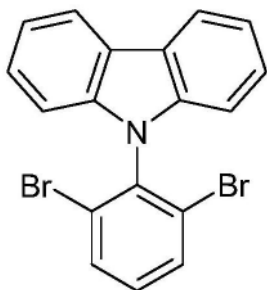
[0217]

[0218]	<p>S71</p>  <p>56525-79-2</p>  <p>17966-00-6</p>		20%
--------	--	--	-----

[0219] II) 前体的合成

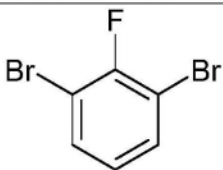
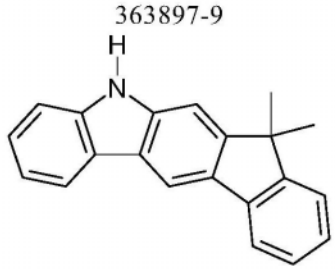
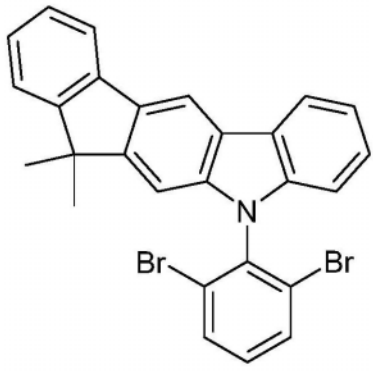
[0220] 实施例S72-V:9-(2,6-二溴苯基)-9H-咪唑

[0221]

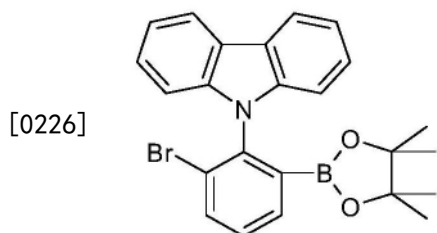


[0222] 将66.9g (400mmol) 的咪唑 [51555-21-6]、25.4g (100mmol) 的1,3-二溴-2-氟苯 [363897-9]、106.1g (500mmol) 的磷酸三钾(无水)和200g 玻璃珠粒的充分搅拌的悬浮液在500mL二甲基乙酰胺中在160℃下搅拌16小时。在冷却后,添加1000mL水,过滤出沉淀的固体,并且将这些用每次300mL水洗涤两次并用每次200mL甲醇洗涤两次,然后在减压下干燥。在从甲苯/庚烷中单次重结晶后,获得18.9g (47.2mmol, 47%) 并且然后进一步转化。

[0223] 对以下进行类似地转化:

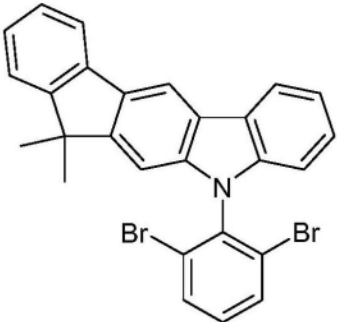
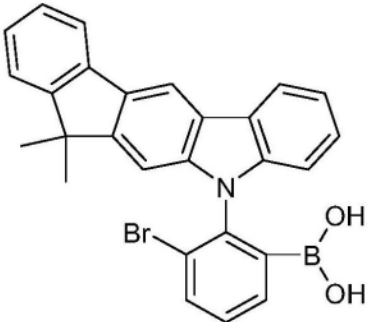
实施例	反应物	产物	产率
S73-V	 363897-9  1.1 当量 51555-21-6		28%

[0225] 实施例S74-V:9-[2-溴-6-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧硼戊环基)苯基]-9H-咪唑

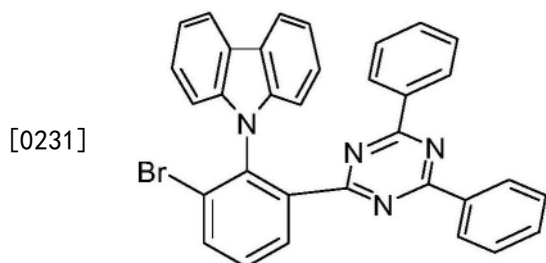


[0227] 首先将18.5 (46.1mmol, 1当量)的S72-V与14.1g (55.3mmol, 1.2当量)的双(频哪醇根基)二硼烷 (CAS 73183-34-3)和15.8g (161 mmol, 3.5当量)的乙酸钾 (CAS 127-08-2)一起装入100mL THF中,并且在脱气后,添加2.26g (0.06当量)的1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钨(II)与DCM的络合物 (CAS 95464-05-4)。将混合物在回流下加热14 小时,并且在反应结束后,添加水。除去有机相并且用二氯甲烷反复地萃取水相。将合并的有机相经硫酸钠干燥并且在减压下去除溶剂。获得15.3g (34.1mmol, 74%)的产物S74-V。

[0228] 对以下进行类似地转化:

实施例	反应物	产物	产率
[0229] S75-V			67%

[0230] 实施例S76-V: 9-[2-溴-6-(4,6-二苯基-[1,3,5]三嗪-2-基)苯基]-9H-吡唑, S76-V



[0232] 变体A

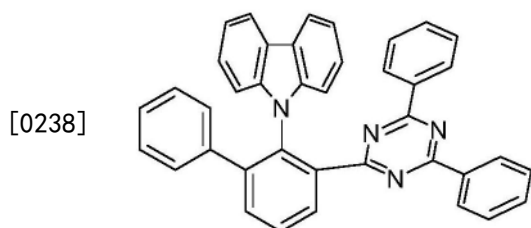
[0233] 将15.0g (33.5mmol)的S74-V、11.6g (43.5mmol, 1.3当量)的2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (CAS 3842-55-5) 和5.3g的碳酸钠悬浮在200 mL二噁烷、200mL甲苯和100mL水中。向这种悬浮液中添加1.94g (1.68mmol, 0.05当量)的Pd(PPh₃)₄。将反应混合物在回流下加热过夜。在冷却后,抽吸过滤出沉淀的固体,用水和乙醇洗涤,并干燥。对残余物进行甲苯热萃取并从甲苯/庚烷中重结晶。获得7.23g (13.1mmol, 39%)的产物S76-V。

[0234] 对以下进行类似地转化:

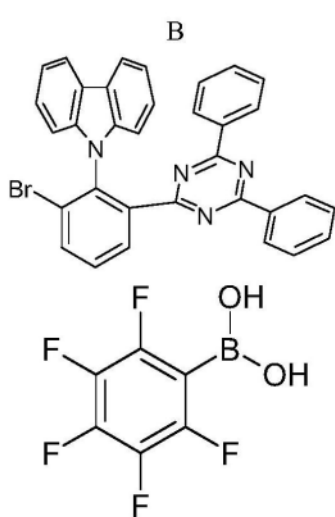
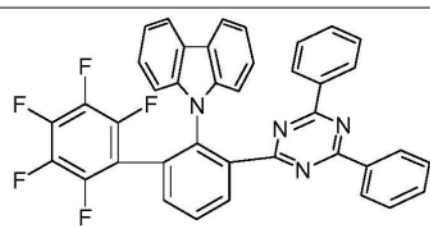
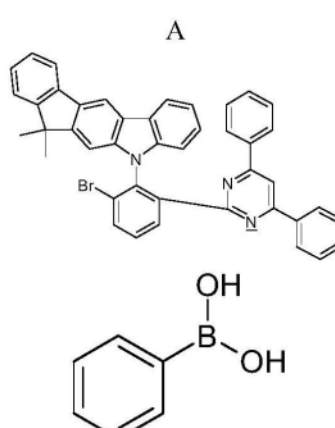
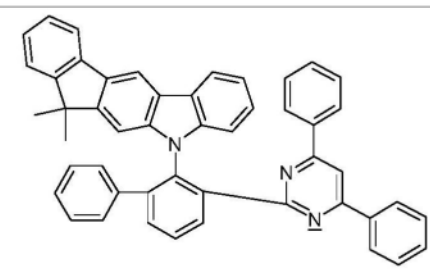
实施例	变体 反应物	产物	产率
S77-V	<p>B</p> <p>2915-16-4</p>	<p>产物在单次重结晶后进一步转化</p>	39%

[0236] III) 本发明化合物和前体的合成:

[0237] 实施例S78:9-[3-(4,6-二苯基-[1,3,5]三嗪-2-基)-联苯-2-基]-9H-咪唑



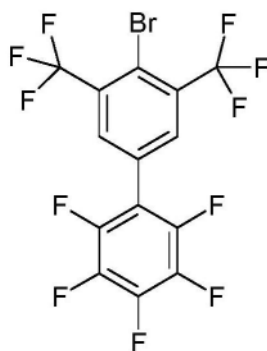
[0239] 将7.1g (12.8mmol)的S76-V、1.72g (14.1mmol, 1.1当量)的苯基硼酸(CAS 98-80-6)和5.45g (25.7mmol, 2当量)的磷酸三钾溶解在 100mL二噁烷、100mL甲苯和50mL水中,并且脱气30分钟。随后,添加86mg (0.38mmol, 0.03当量)的乙酸钯(II)和230mg (0.77mmol, 0.06当量)的三邻甲苯基膦并且将混合物加热至回流。在反应结束后,将混合物冷却,并且除去水相并用甲苯反复地萃取。将合并的有机相用水洗涤并经硫酸钠干燥,并且在减压下去除溶剂。对残余物进行甲苯热萃取并从甲苯/庚烷中重结晶。在升华后,获得4.1g (7.4mmol, 58%)的所需产物S78,其HPLC纯度>99.9%。

实施 例	变体 反应物	产物	产率
S79	<p>B</p>  <p>1582-24-7</p>		37%
S80	<p>A</p>  <p>98-80-6</p>		64%

[0240]

[0241] IV) 前体的合成:

[0242] 实施例S81-V:4'-溴-2,3,4,5,6-五氟-3',5'-双(三氟甲基)联苯




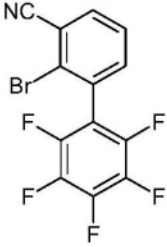
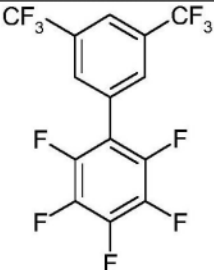
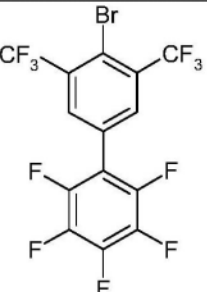
[0243]

[0244] 向11.4g (30mmol)的2,3,4,5,6-五氟-3',5'-双(三氟甲基)联苯 [1363958-46-6] 于300mL二氯甲烷中的溶液在避光下逐滴添加1.7 mL (32mmol)的溴和20mL氯仿的混合

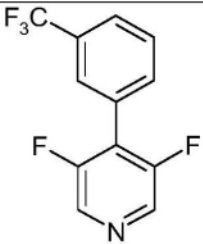
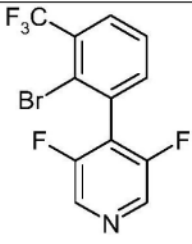
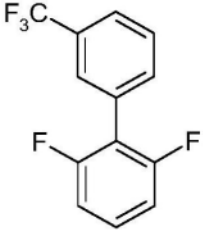
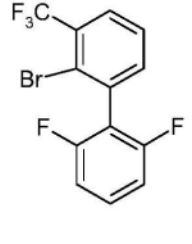
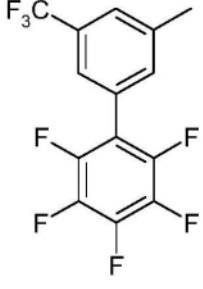
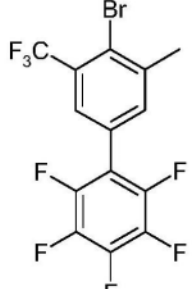
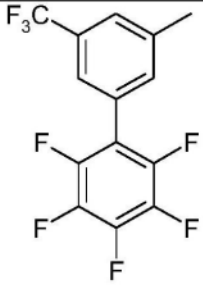
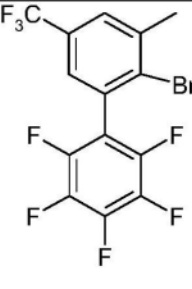
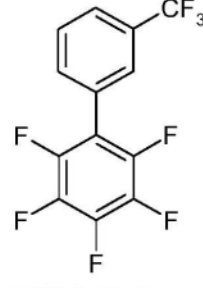
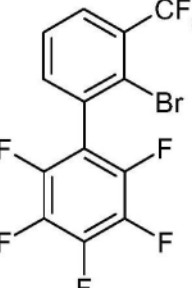
物。在40℃下搅拌16小时后,依次添加200mL乙醇和50mL饱和亚硫酸钠溶液。抽吸过滤出无色固体,用200mL水洗涤三次并用100mL乙醇洗涤三次,在减压下干燥,然后通过DMF和甲苯中重结晶而与异构体分离。产率:4.1g (9 mmol),理论值的30%。

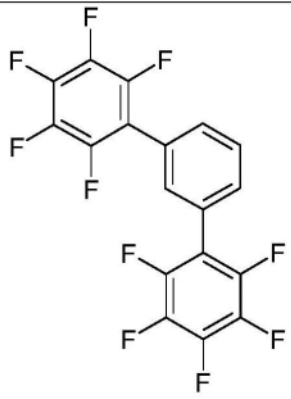
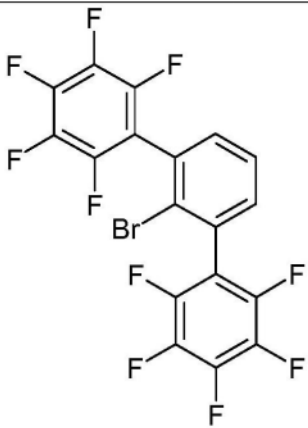
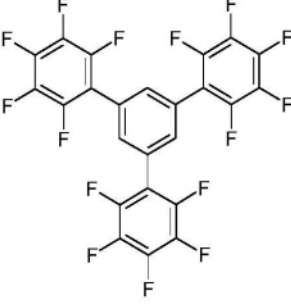
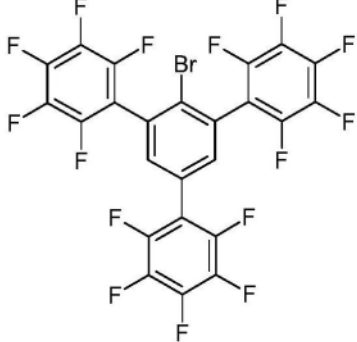
[0245] 以类似方式,可获得以下化合物:

[0246]

实施例	反应物 1	产物	产率
S82-V	 [1261665-44-4]		32%
S83-V	 [1363958-46-6]		69%

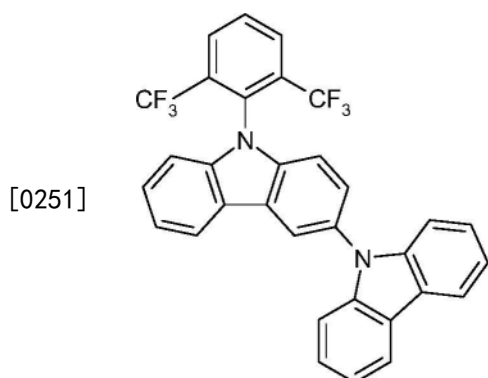
[0247]

S84-V	 [1261886-30-9]		31%
S85-V	 [1261805-15-5]		27%
S86-V	 [1261494-38-5]		55%
S87-V	 [1261494-38-5]		30%
S88-V	 [56880-53-6]		29%

[0248]	<p>S89-V</p>  <p>[54826-31-2]</p>		27%
	<p>S90-V</p>  <p>[61371-30-0]</p>		37%

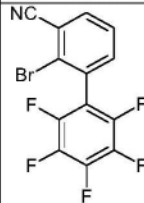
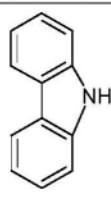
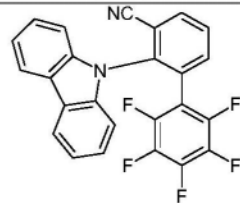
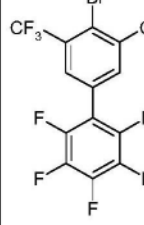
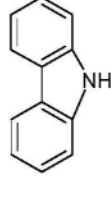
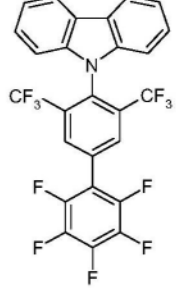

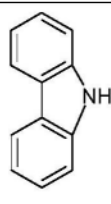
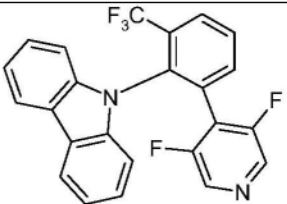

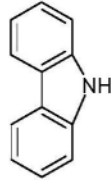
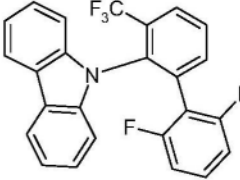
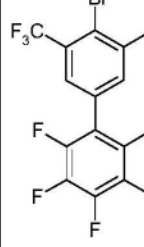
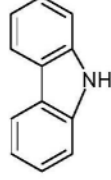
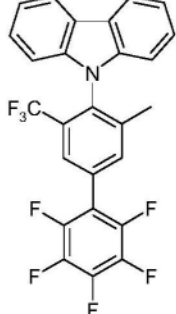
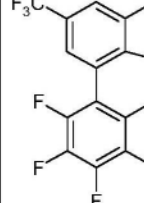
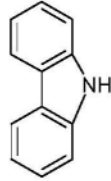
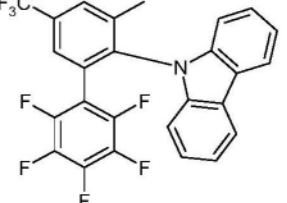
[0249] V) 本发明化合物的合成:

[0250] 实施例S91: 9-(2,6-二甲基苯基)-9H-[3,9']联咪唑

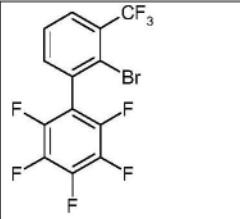
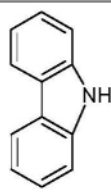
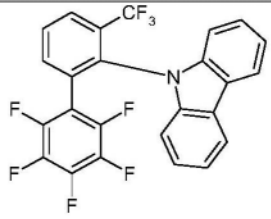
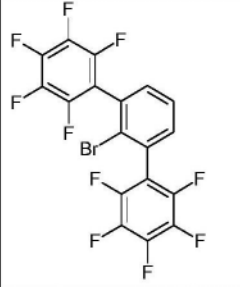
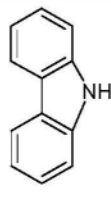
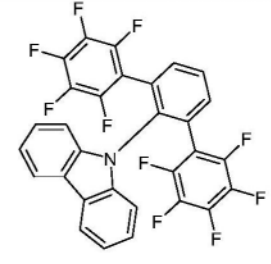
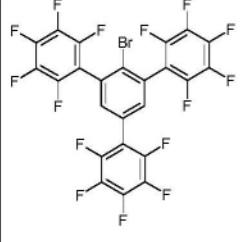
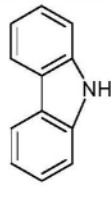
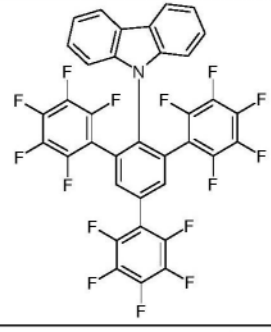
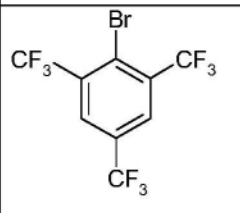
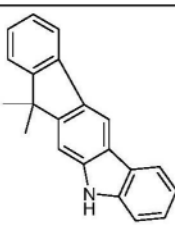
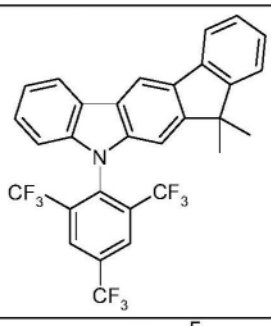
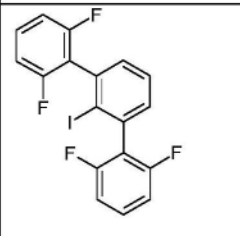
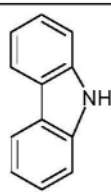
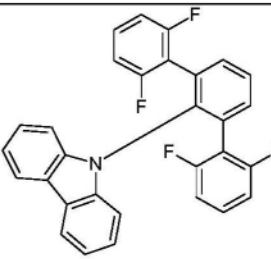
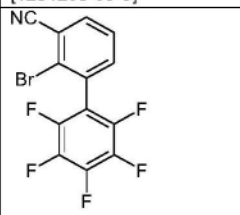
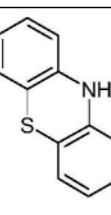
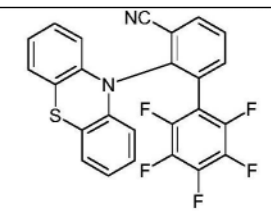


[0252] 将12.6g (38.32mmol)的9H-[3,9']联咪唑[18628-07-4]、7g (38.32 mmol)的2-溴-1,3-二-三氟甲基苯[118527-30-3]和16g的 K_2CO_3 悬浮在 300mL对二甲苯中。向所述悬浮液中添加0.86g (3.84mmol)的 $Pd(OAc)_2$ 和7.6mL的1M三叔丁基膦溶液。将反应混合物在回流下加热16小时。在冷却后,将有机相去除,用200mL水洗涤三次,然后浓缩至干。对残余物进行甲苯热萃取,从甲苯中重结晶并且最后在高真空下升华。产率:14.5g (35mmol),理论值的87%;纯度99.9%。

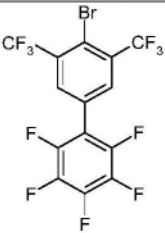
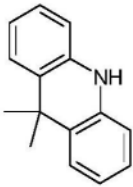
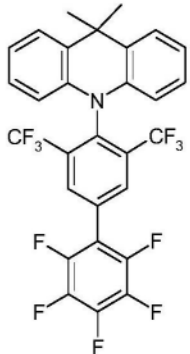
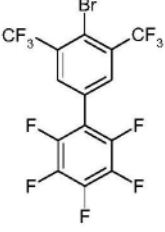
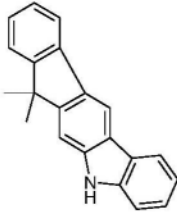
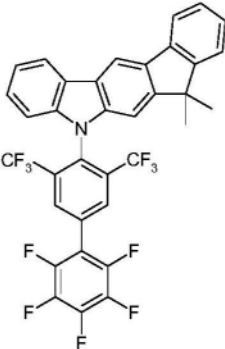
[0253] 以类似方式,可获得以下化合物:

	反应物 1	反应物 1	产物	产率
S92				77%
S93				68%
S94				76%
S95				69%
S96				81%
S97				63%

[0254]

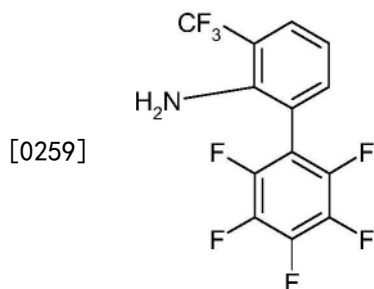
S98				59%
S99				52%
S100				48%
S101	 [95606-57-8]	 [1257220-47-5]		79%
S102	 [1231208-09-5]			74%
S103		 [92-84-2]		76%

[0255]

[0256]		 [6267-02-3]		71%
		 [1257220-47-5]		75%

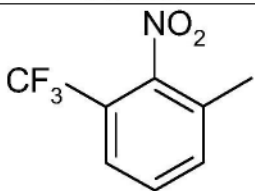
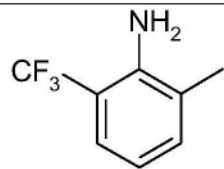
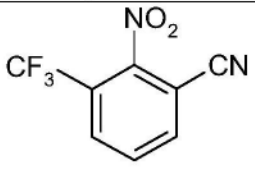
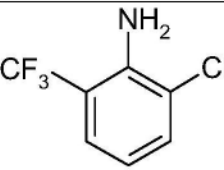
[0257] VI) 前体的合成

[0258] 实施例S106-V: 2',3',4',5',6'-五氟-3-三氟甲基联苯-2-基胺



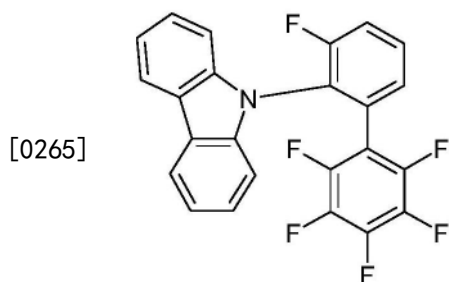
[0260] 首先装入294mL浓盐酸、700mL乙醇和38g (126mmol) 的 2,3,4,5,6-五氟-2'-硝基-3'-三氟甲基联苯 [1261680-28-7], 并且在室温下逐份添加35g (294mmol) 的锡粉。在添加后, 将混合物在室温下搅拌3 小时。其后, 通过在用冰冷却的同时添加NaOH(固体) 而将反应混合物调节至pH=12。过滤出残余物, 用二氯甲烷洗涤并从庚烷中重结晶。这得到22g (79mmol) 的白色固体, 对应于理论值的63%。

[0261] 以类似方式, 利用2当量的锡粉可获得以下化合物:

	反应物 1	产物	产率
[0262] S107-V	 [92891-23-1]		61%
S108-V	 [1227572-30-6]		68%

[0263] VII) 本发明化合物的合成:

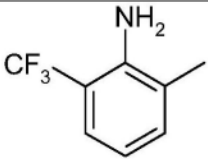

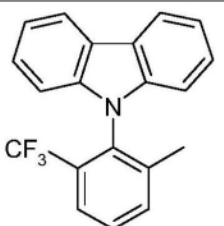
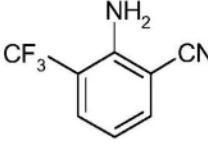
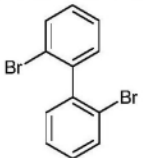

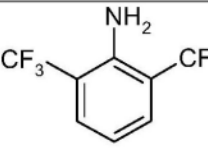
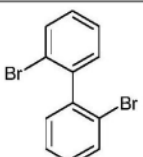
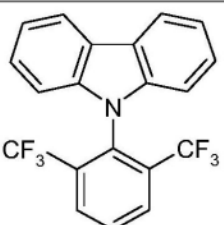
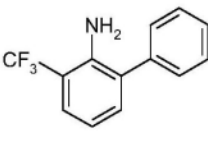
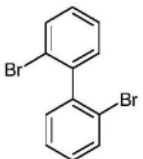
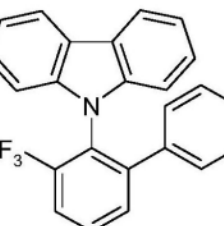

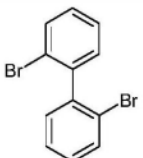
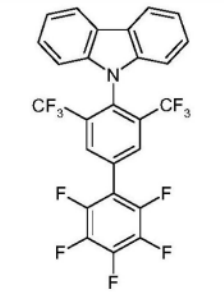
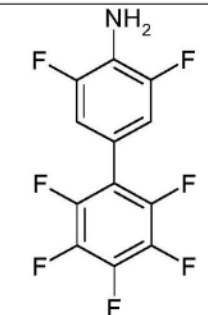
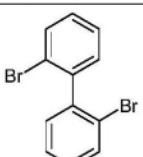
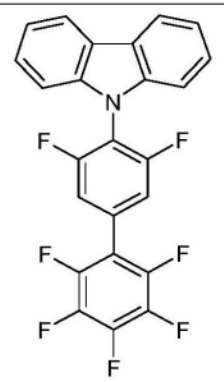
[0264] 实施例S109: 9-(3,2',3',4',5',6'-六氟联苯-2-基)-9H-咪唑


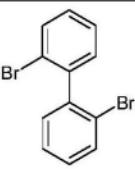
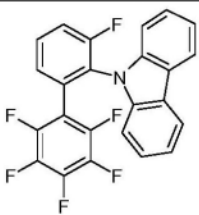
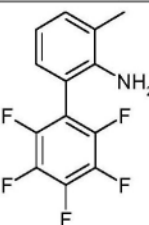
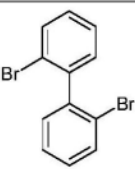
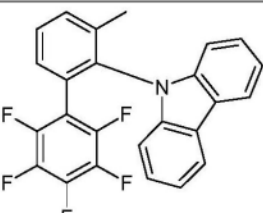
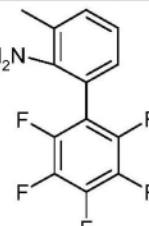
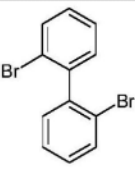
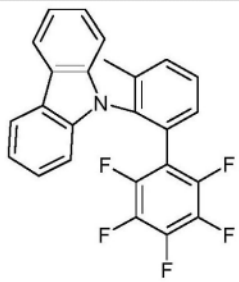
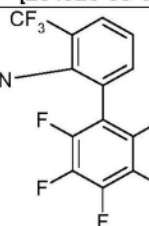
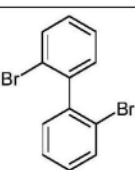
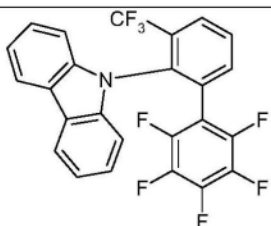


[0266] 将15.6g (50mmol)的2,2'-二溴联苯与500mL甲苯、2.3g (2.5 mmol)的三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、10mL的1M *t*-Bu₃P混合在甲苯和 11.5g (120mmol)的叔丁醇钠中。随后,添加11.8g (40mmol)的 2',3',4',5',6'-五氟-3-三氟甲基联苯-2-基胺。将混合物加热至110℃持续 20小时,然后冷却至室温,并且添加400mL水。用乙酸乙酯萃取混合物,然后将合并的有机相经硫酸钠干燥并在减压下浓缩。使残余物从甲苯中和从二氯甲烷/异丙醇中重结晶,并且最后在高真空下升华。纯度为99.9%。产率为10g (23mmol),对应于理论值的59%。

[0267] 以类似方式,可获得以下化合物:

[0268]

	反应物 1		产物	产率
S110	 [88301-98-8]	 [13029-09-9]		67%
S111	 [58458-14-3]	 [13029-09-9]		67%
S112	 [313-13-3]	 [13029-09-9]		59%
S113	 [1214363-65-1]	 [13029-09-9]		58%
S114		 [13029-09-9]		68%
S115	 [1261616-30-1]	 [13029-09-9]		63%

S116	 [1261759-86-7]	 [13029-09-9]	 55%
S117	 [264926-99-0]	 [13029-09-9]	 46%
S118	 [264926-99-0]	 [13029-09-9]	 52%
S119	 [264926-99-0]	 [13029-09-9]	 43%

[0270] B) 器件实施例

[0271] 在以下实施例中,呈现使用本发明化合物作为发光化合物的各种 OLED的结果。

[0272] 已经用结构化ITO(氧化铟锡)涂布的玻璃板是OLED的基底。对所述基底进行湿式清洁(清洁机,洗涤剂:默克Extran),然后在250℃下烘烤15分钟,并且随后涂层,用氧等离子体处理。

[0273] 在真空室中通过热气相沉积来施加所有材料。发光层总是由基质材料和发光材料构成。通过共蒸发将后者以特定体积比例添加至基质材料。

[0274] 以标准方式表征所述OLED。在1000cd/m²的亮度下测定电致发光光谱,并且由此计算CIE 1931x和y颜色坐标。另外,测定1000cd/m²的亮度所需的电压。表1另外报道了在1000cd/m²的工作亮度下达到的外量子效率。这是基于假设郎伯辐射特性测定的。

[0275] 1型

[0276] 基底:

[0277] ITO, 50nm

[0278] 空穴注入层/空穴传输层:

[0279] 4,4-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯, α -NPD, [123847-85-8], 90nm

[0280] 发光层:

- [0281] 4,4'-双(N-咔唑)联苯CBP, [58328-31-7], 作为基质材料, 掺杂有 5 体积%的本发明化合物(参见表1)作为掺杂剂, 15nm
- [0282] 电子传输层:
- [0283] 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯TPBi, [192198-85-9], 50nm
- [0284] 电子注入层:
- [0285] LiF, 1nm
- [0286] 阴极:
- [0287] Al, 100nm
- [0288] 1a型
- [0289] 与1型相同的构造, 不同之处在于使用厚度为120而非90nm的 α -NPD层和厚度为60而非50nm的TPBi层。
- [0290] 2型
- [0291] 基底:
- [0292] ITO, 50nm
- [0293] 空穴注入层/空穴传输层:
- [0294] 4,4-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯, α -NPD, [123847-85-8], 80nm
- [0295] 空穴传输层:
- [0296] 1,3-双(9-咔唑基)苯,mCP, [550378-78-4], 10nm
- [0297] 发光层:
- [0298] 2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并[b,d]噻吩,PPT, [1019842-99-9], 作为基质材料, 掺杂有5体积%的本发明化合物(参见表1)作为掺杂剂, 20nm
- [0299] 电子传输层:
- [0300] 2,8-双(二苯基磷酰基)二苯并[b,d]噻吩,PPT, [1019842-99-9], 50 nm
- [0301] 电子注入层:
- [0302] LiF, 1nm
- [0303] 阴极:
- [0304] Al, 100nm
- [0305] 本发明化合物在OLED中作为发光体材料的用途
- [0306] 本发明化合物可尤其在OLED的发光层中用作发光体材料。关于功率效率、电压和颜色坐标所测量的值总结于表1中。
- [0307] 表1:

[0308]

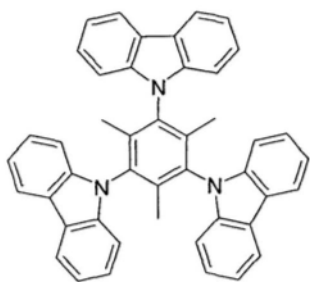
实施例	发光体	类型	EQE (%) 1000 cd/m ²	电压(V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²
P1	S1	2	14.0	7.3	0.42/0.56
P2	S6	1	12.8	7.1	0.45/0.55
P3	S23	1	12.1	5.7	0.41/0.57
P4	S32	1	13.0	6.3	0.36/0.59
P5	S36	2	14.4	7.7	0.40/0.57
P6	S47	2	15.5	8.3	0.14/0.19
P7	S49	1	18.5	5.8	0.23/0.54
P8	S52	2	16.8	6.6	0.15/0.28
P9	S54	1	17.2	4.7	0.22/0.52
P10	S61	2	13.8	7.6	0.15/0.27
P11	S64	1a	13.8	6.3	0.59/0.41
P-V1	对比 1	2	1.8	4.6	0.14/0.06
P-V2	对比 2	1	1.3	3.7	0.69/0.31

[0309] 所制造的OLED表现出优异的功率效率值。通过使用不同的发光体,可获得具有不同的颜色坐标的光。

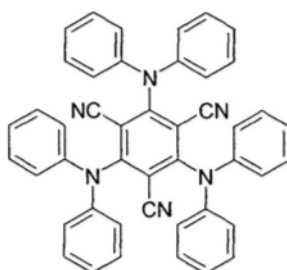
[0310] 与根据现有技术的化合物(P-V1和P-V2中的对比1和对比2)的比较显示,通过用本发明化合物代替这些化合物,在类似电压下功率效率得到出色的改进。

[0311] 对比实施例P-1和P-V2的化合物:

[0312]



对比 1



对比 2