



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118647622 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 13

(21) 申请号 202380022005.1

(22) 申请日 2023.02.20

(30) 优先权数据

22158141.6 2022.02.23 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/054131 2023.02.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/161168 DE 2023.08.31

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国

(72) 发明人 菲利普·斯托塞尔

(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 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.

C07F 7/08 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H10K 85/00 (2006.01)

C07D 487/22 (2006.01)

C07D 491/22 (2006.01)

权利要求书25页 说明书169页

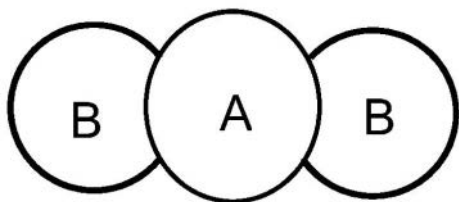
(54) 发明名称

用于有机电致发光器件的芳族杂环

(57) 摘要

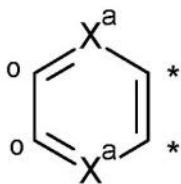
本发明涉及适合用于电子器件中的芳族杂环,并且涉及含有这些化合物的电子器件、特别是有机电致发光器件。

1. 一种化合物,所述化合物包含至少一种式(I)的结构:

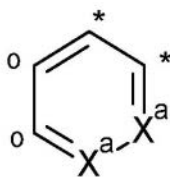


式(I)

其中A在每种情况下相同或不同并且是式(A1)或式(A2)的子结构:

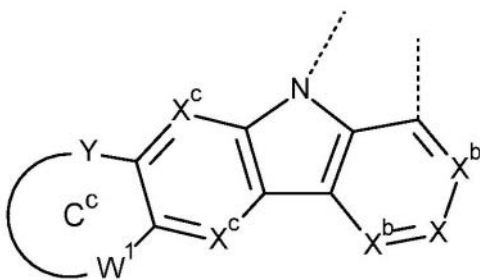


式(A1)



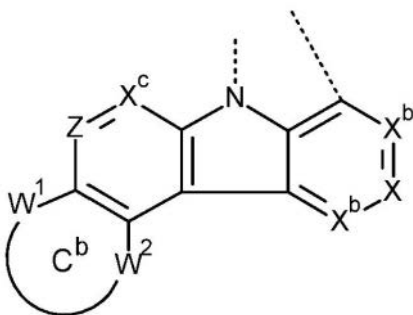
式(A2)

所述式(A1)或式(A2)的子结构与两个子结构B耦合,并且符号o和*表示各个子结构B的两个耦合位点,其中一个子结构B经由标记为o的位置与A耦合并且一个子结构B经由标记为*的位置与A耦合,并且所述子结构B中的至少一个选自式(B1)的子结构:



式(B1)

并且所述子结构B中的另一个选自如上所示的式(B1)的子结构或式(B2)的子结构:



式(B2)

其中虚线键表示环结构B与A的耦合位点,

环C^c在每种情况下相同或不同并且是具有5至60个环原子且可被一个或多个R基团取代的耦合脂族或杂脂族环,

环C^b在每种情况下相同或不同并且是具有5至60个环原子且可被一个或多个R基团取代

的稠合脂族或杂脂族环,

并且其它符号如下:

Z在每种情况下相同或不同并且是N、C-CN或CR^c;

Y在每种情况下相同或不同并且是CO、P(=O)R^c、SO、SO₂、C(O)O、C(S)O、C(O)S、C(=O)NR^c、C(=O)NAr',

W¹、W²在每种情况下相同或不同并且是C(R)₂、O、S、Si(R)₂;

X在每种情况下相同或不同并且是N或CR,条件是一个环中不多于两个的X、X^b基团为N;

X^a在每种情况下相同或不同并且是N或CR^a;

X^b在每种情况下相同或不同并且是N或CR^b,条件是一个环中不多于两个的X、X^b基团为N;

X^c在每种情况下相同或不同并且是N或CR^c;

R在每种情况下相同或不同并且是H、D、OH、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R^d)₂、C(=O)N(Ar)₂、C(=O)N(R^d)₂、C(Ar)₃、C(R^d)₃、Si(Ar)₃、Si(R^d)₃、B(Ar)₂、B(R^d)₂、C(=O)Ar、C(=O)R^d、P(=O)(Ar)₂、P(=O)(R^d)₂、P(Ar)₂、P(R^d)₂、S(=O)Ar、S(=O)R^d、S(=O)₂Ar、S(=O)₂R^d、具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R^d基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被R^dC=CR^d、C≡C、Si(R^d)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR^d、-C(=O)O-、-C(=O)NR^d-、NR^d、P(=O)(R^d)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R^d基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个R^d基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个R^d基团取代的芳硫基或杂芳硫基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个R^d基团取代的二芳基氨基、芳基杂芳基氨基、二杂芳基氨基基团,或者具有5至60个芳族环原子和在烷基基团中具有1至10个碳原子且可被一个或多个R^d基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团;同时,一个R基团与其它基团一起可形成环系;

Ar在每种情况下相同或不同并且是具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个R^d基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,与同一碳原子、硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个Ar基团也可经由通过单键的桥连基或选自B(R^d)、C(R^d)₂、Si(R^d)₂、C=O、C=NR^d、C=C(R^d)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R^d)、P(R^d)和P(=O)R^d的桥连基连接在一起;

R^a、R^b、R^c、R^d在每种情况下相同或不同并且是H、D、OH、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar')₂、N(R¹)₂、C(=O)N(Ar')₂、C(=O)N(R¹)₂、C(Ar')₃、C(R¹)₃、Si(Ar')₃、Si(R¹)₃、B(Ar')₂、B(R¹)₂、C(=O)Ar'、C(=O)R¹、P(=O)(Ar')₂、P(=O)(R¹)₂、P(Ar')₂、P(R¹)₂、S(=O)Ar'、S(=O)R¹、S(=O)₂Ar'、S(=O)₂R¹、OSO₂Ar'、OSO₂R¹,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹-、NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个R¹基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,两

个 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团也可一起或与其它基团形成环系；

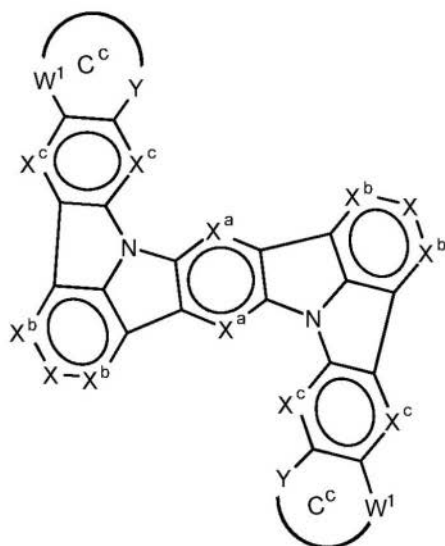
Ar' 在每种情况下相同或不同并且是具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系；同时，与同一碳原子、硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个 Ar' 基团也可经由通过单键的桥连基或选自 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 和 $P(=O)R^1$ 的桥连基连接在一起；

R^1 在每种情况下相同或不同并且是 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(Ar'')$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $C(=O)Ar''$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar'')$ 、 $P(Ar'')$ 、 $B(Ar'')$ 、 $B(R^2)_2$ 、 $C(Ar'')$ 、 $C(R^2)_3$ 、 $Si(Ar'')$ 、 $Si(R^2)_3$ ，具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有3至40个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基基团，所述基团各自可被一个或多个 R^2 基团取代，其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替，并且其中一个或多个氢原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替，或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系，或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团，或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团，或者这些体系的组合；同时，两个或更多个 R^1 基团一起可形成环系；同时，一个或多个 R^1 基团可与所述化合物的其它部分形成环系；

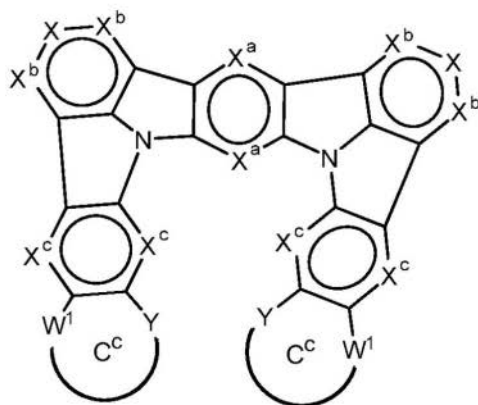
Ar'' 在每种情况下相同或不同并且是具有5至30个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系；同时，与同一碳原子、硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个 Ar'' 基团也可经由通过单键的桥连基或选自 $B(R^2)$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 $C=C(R^2)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^2)$ 、 $P(R^2)$ 和 $P(=O)R^2$ 的桥连基连接在一起；

R^2 在每种情况下相同或不同并且选自 H 、 D 、 F 、 CN ，具有1至20个碳原子的脂族烃基基团，或者具有5至30个芳族环原子且其中一个或多个氢原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 或 CN 代替的芳族或杂芳族环系，并且所述芳族或杂芳族环系可被一个或多个各自具有1至4个碳原子的烷基基团取代；同时，两个或更多个取代基 R^2 一起可形成环系。

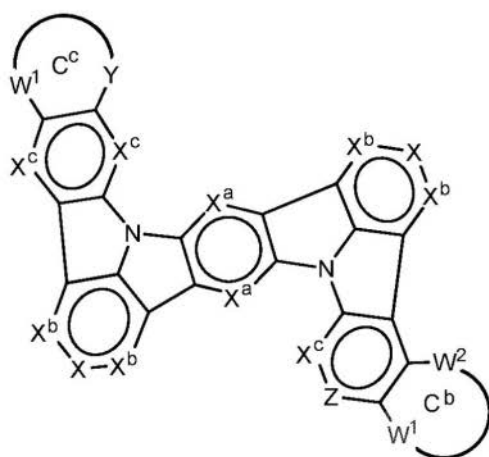
2. 根据权利要求1所述的化合物，所述化合物包含至少一种式(I-1)至式(I-4)的结构：



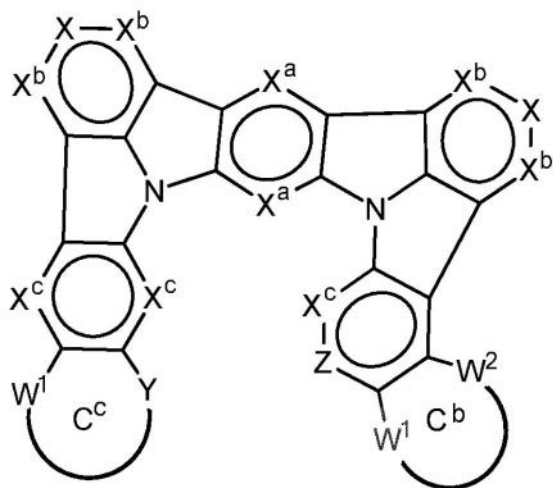
式(I-1)



式(I-2)



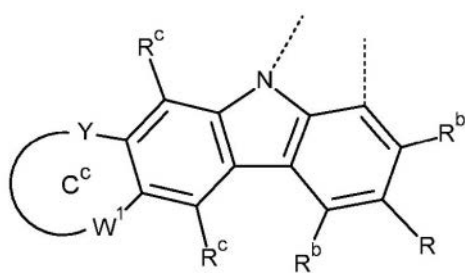
式(I-3)



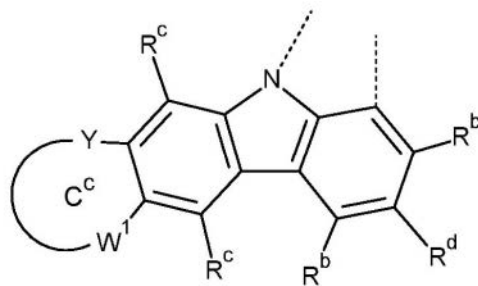
式(I-4)

其中符号 C^b 、 C^c 、 Y 、 W^1 、 W^2 、 Z 、 X 、 X^a 、 X^b 和 X^c 具有权利要求1中给出的定义。

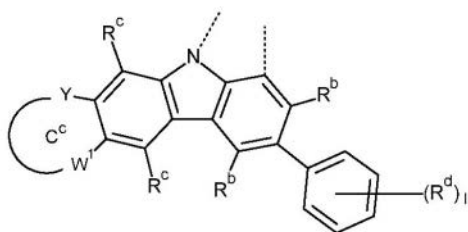
3. 根据权利要求1或2所述的化合物, 其特征在于所述化合物包含至少一种式(B1-1)至式(B1-30)的子结构:



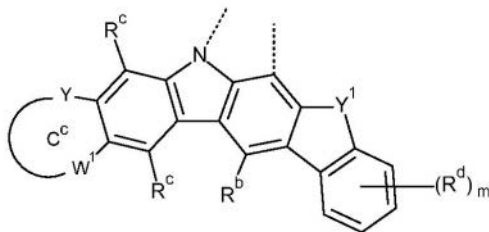
式 (B1-1)



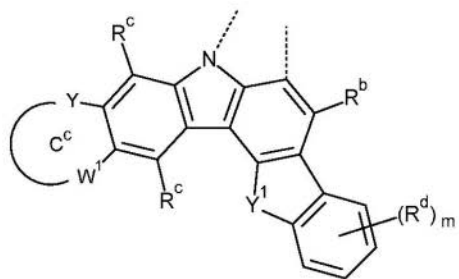
式 (B1-2)



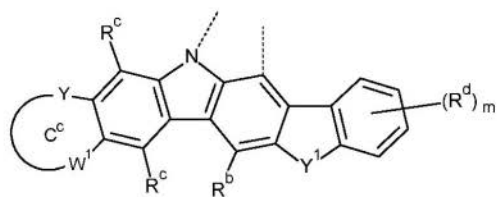
式 (B1-3)



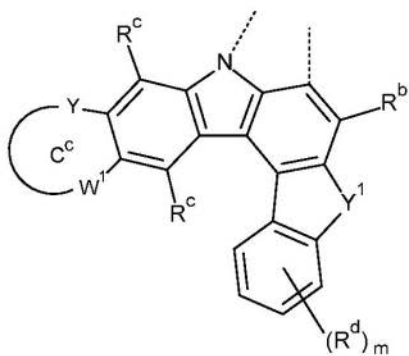
式 (B1-4)



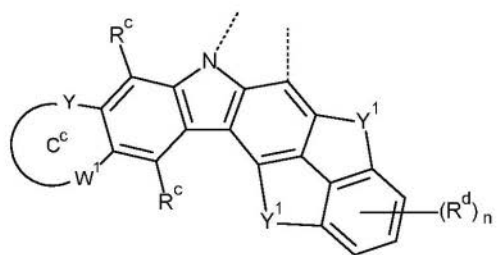
式 (B1-5)



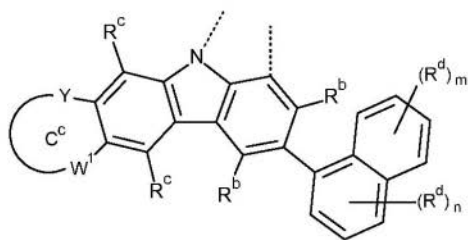
式 (B1-6)



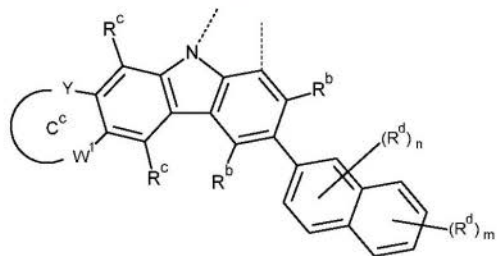
式 (B1-7)



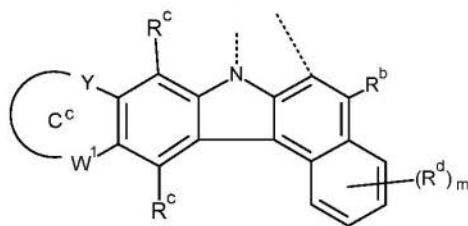
式 (B1-8)



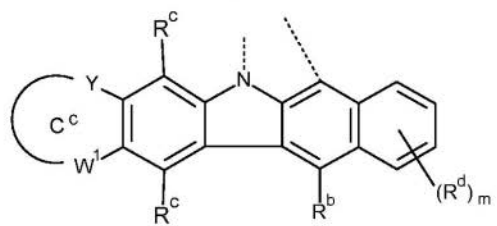
式 (B1-9)



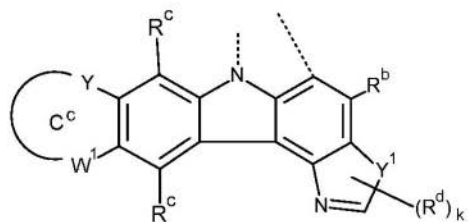
式 (B1-10)



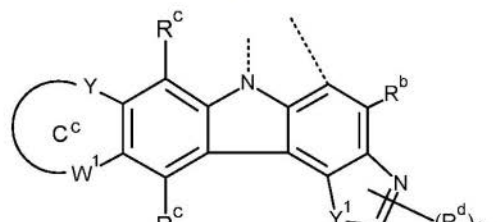
式 (B1-11)



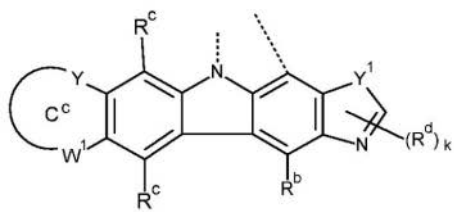
式 (B1-12)



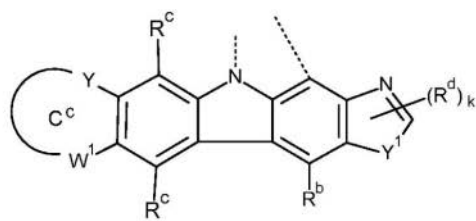
式 (B1-13)



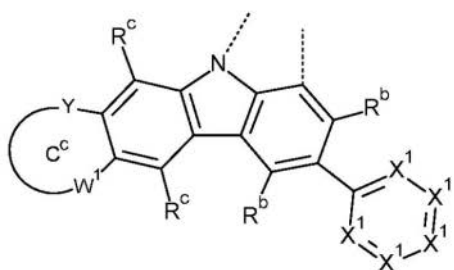
式 (B1-14)



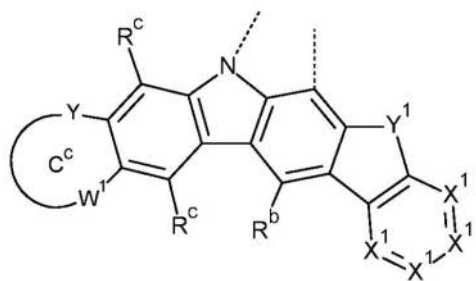
式 (B1-15)



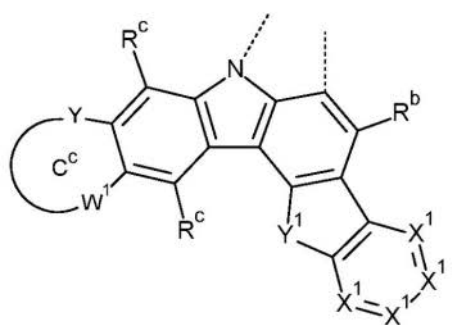
式 (B1-16)



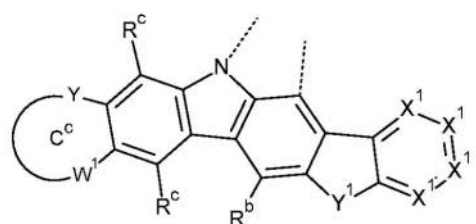
式 (B1-17)



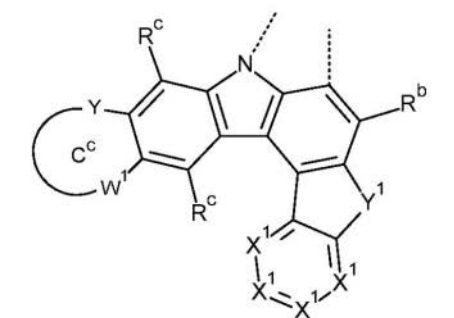
式 (B1-18)



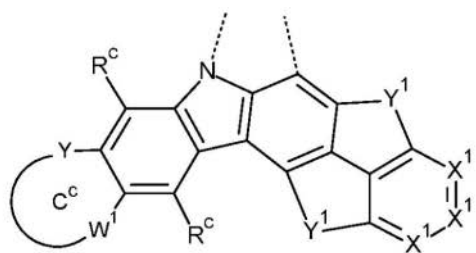
式 (B1-19)



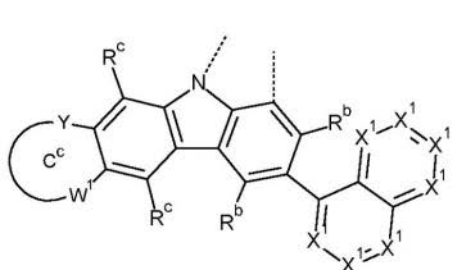
式 (B1-20)



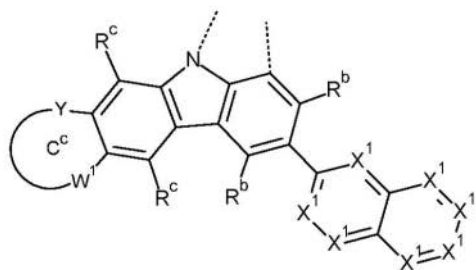
式 (B1-21)



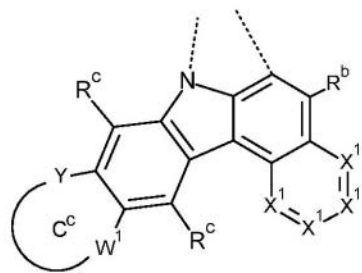
式 (B1-22)



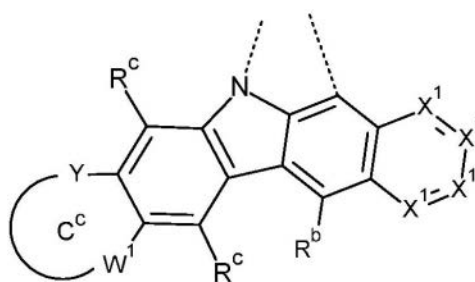
式 (B1-23)



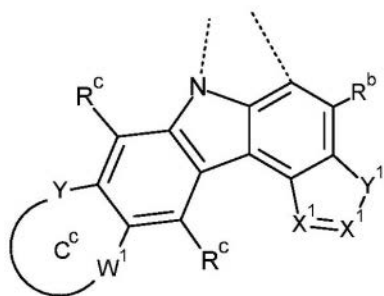
式 (B1-24)



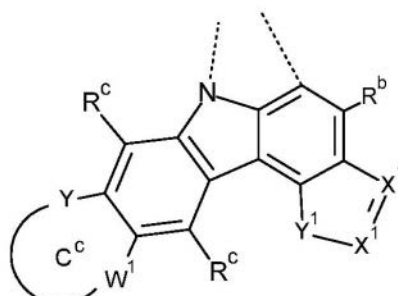
式 (B1-25)



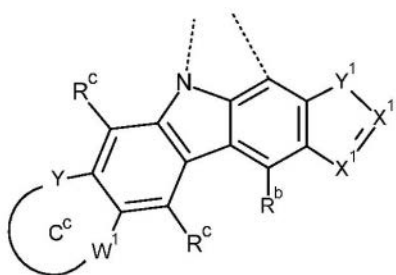
式 (B1-26)



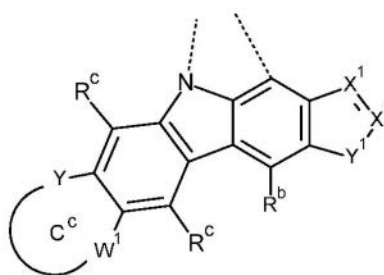
式 (B1-27)



式 (B1-28)



式 (B1-29)



式 (B1-30)

其中符号 C^c 、 W^1 、 Y 、 R 、 R^b 、 R^c 和 R^d 具有权利要求1中给出的定义,虚线键表示所述子结构与A的耦合位点,并且所使用的其它符号和标记如下:

X^1 在每种情况下相同或不同并且是N或 CR^d ,条件是一个环中不多于两个的 X^1 基团为N;

Y^1 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^d)_2$ 、 $(R^d)_2C-C(R^d)_2$ 、 $(R^d)C=C(R^d)$ 、 NR^d 、 NAr' 、O、S、 SO 、 SO_2 、Se、 $P(O)R^d$ 、 BR^d 或 $Si(R^d)_2$;

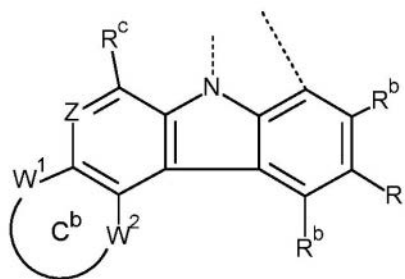
k为0或1;

n为0、1、2或3;

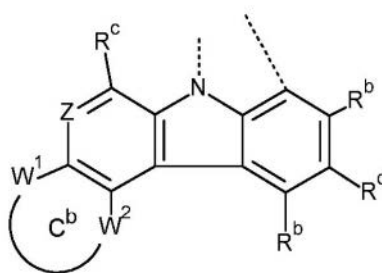
m为0、1、2、3或4;

l为0、1、2、3、4或5。

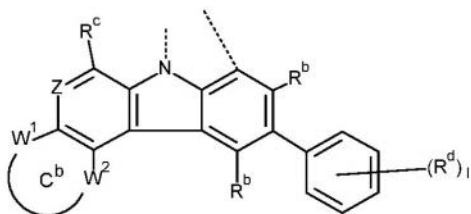
4. 根据权利要求1至3中的一项或多项所述的化合物,其特征在于,如果所述化合物包含子结构(B2),则所述子结构(B2)选自式(B2-1)至式(B2-30)的结构:



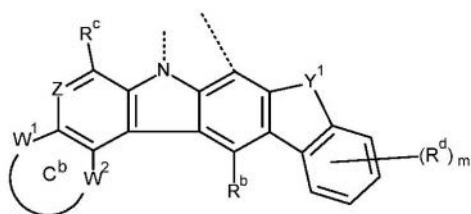
式 (B2-1)



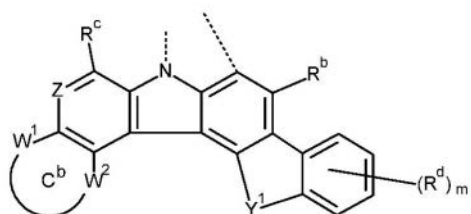
式 (B2-2)



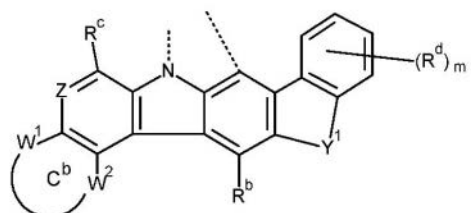
式 (B2-3)



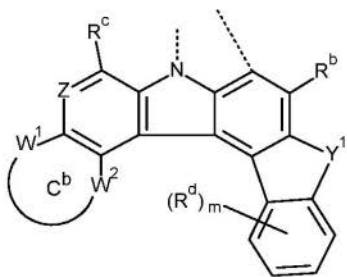
式 (B2-4)



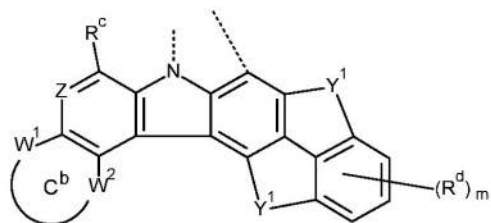
式 (B2-5)



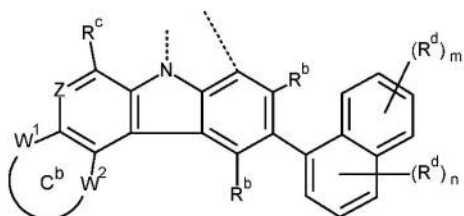
式 (B2-6)



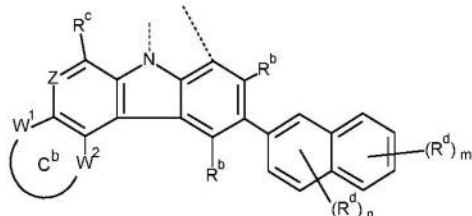
式 (B2-7)



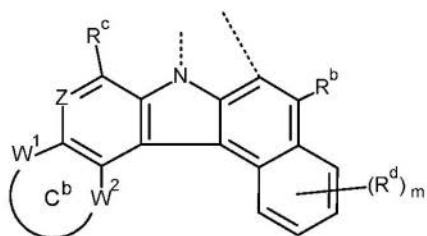
式 (B2-8)



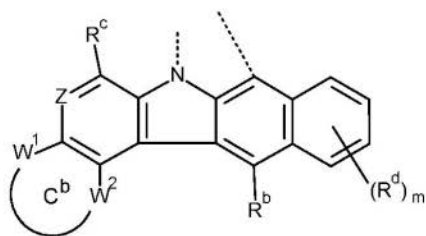
式 (B2-9)



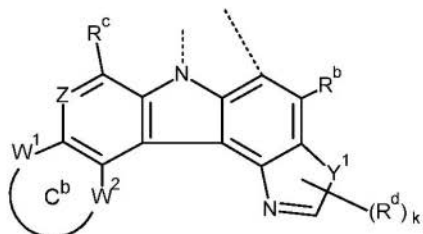
式 (B2-10)



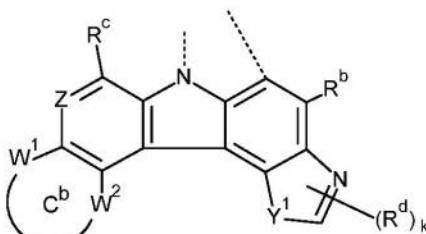
式 (B2-11)



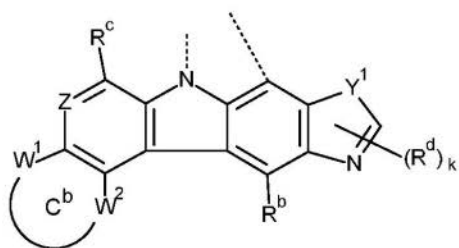
式 (B2-12)



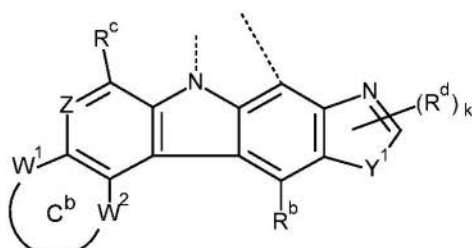
式 (B2-13)



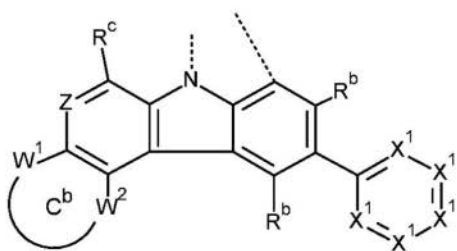
式 (B2-14)



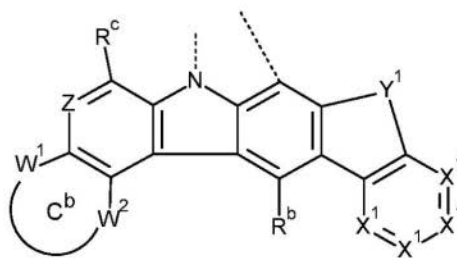
式 (B2-15)



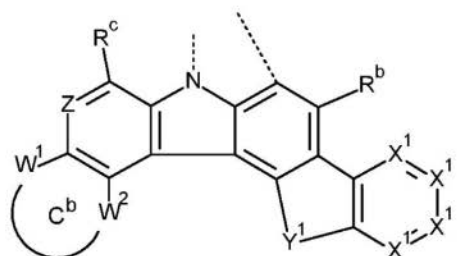
式 (B2-16)



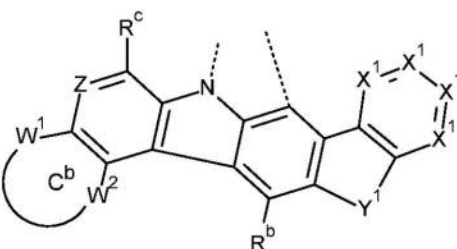
式 (B2-17)



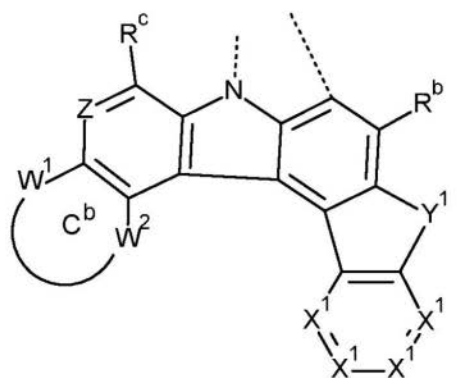
式 (B2-18)



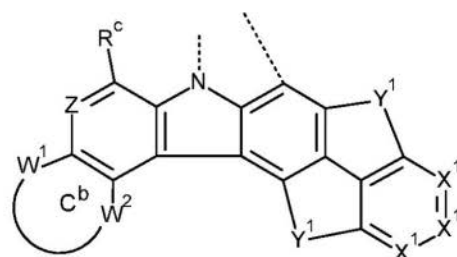
式 (B2-19)



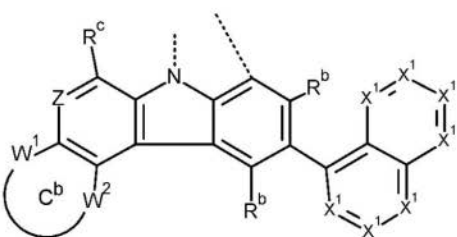
式 (B2-20)



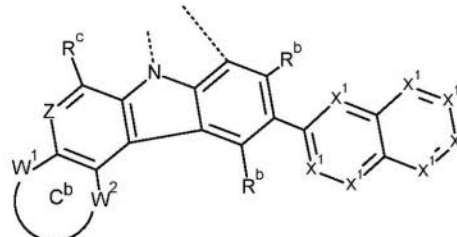
式 (B2-21)



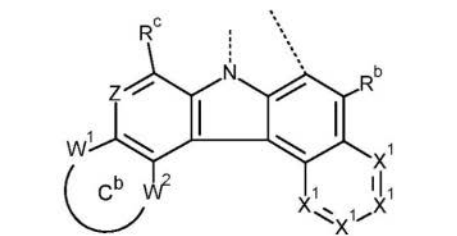
式 (B2-22)



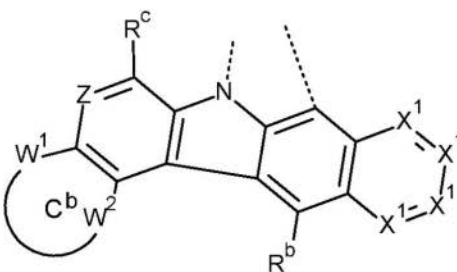
式 (B2-23)



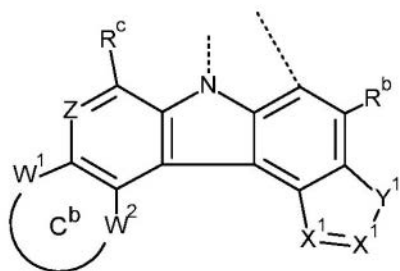
式 (B2-24)



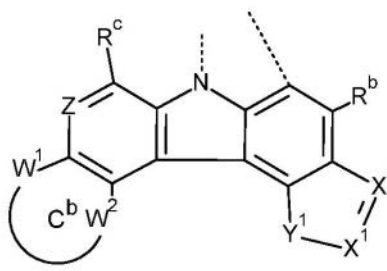
式 (B2-25)



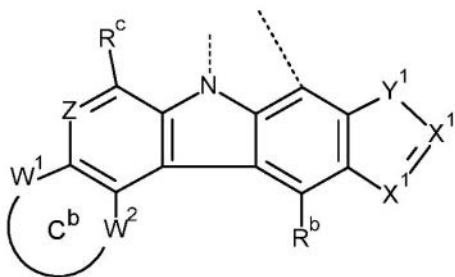
式 (B2-26)



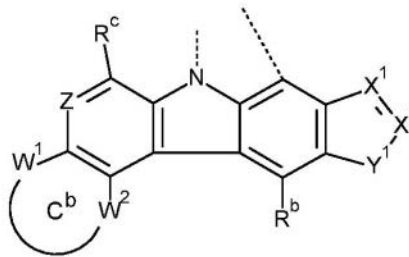
式 (B2-27)



式 (B2-28)



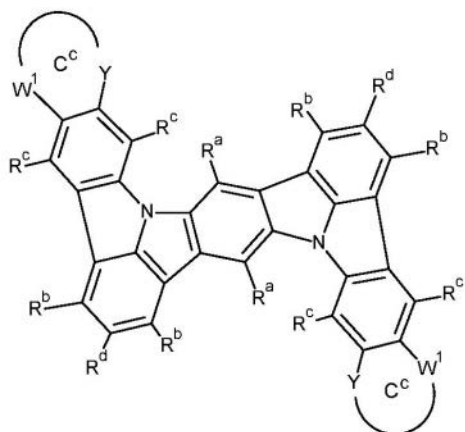
式 (B2-29)



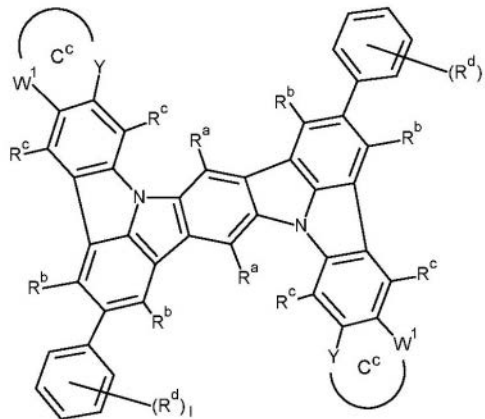
式 (B2-30)

其中符号 C^b 、 W^1 、 W^2 、 Z 、 R 、 R^b 、 R^c 和 R^d 具有权利要求1中给出的定义,符号 X^1 、 Y^1 以及标记 k 、 n 、 m 和 l 具有权利要求3中给出的定义,并且虚线键表示所述子结构与A的耦合位点。

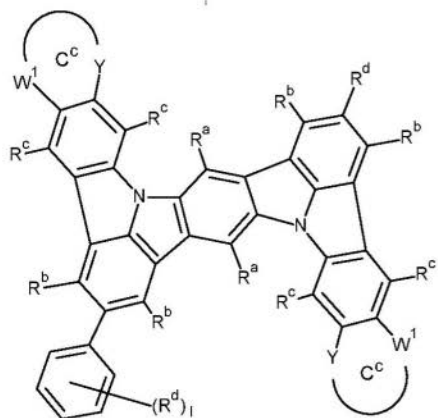
5. 根据权利要求1至4中的一项或多项所述的化合物,所述化合物包含至少一种式(II-1)至式(II-21)的结构:



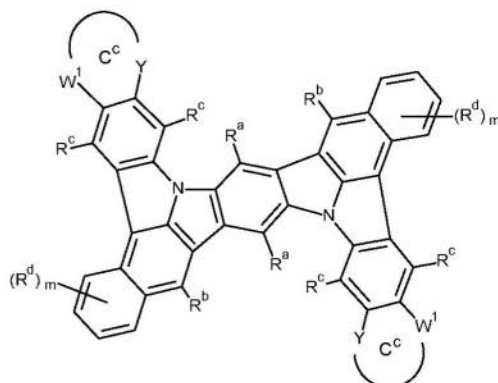
式(II-1)



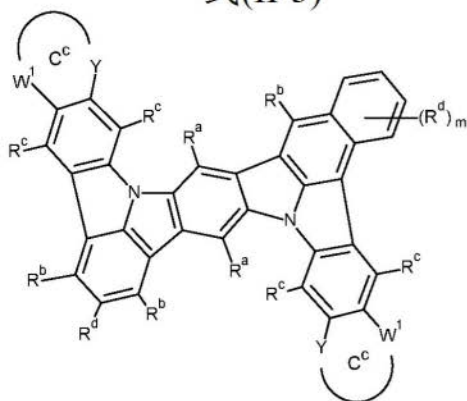
式(II-2)



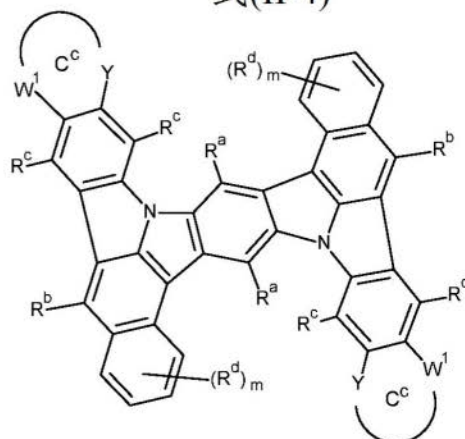
式(II-3)



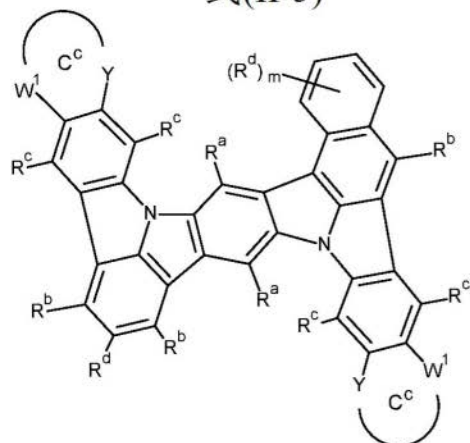
式(II-4)



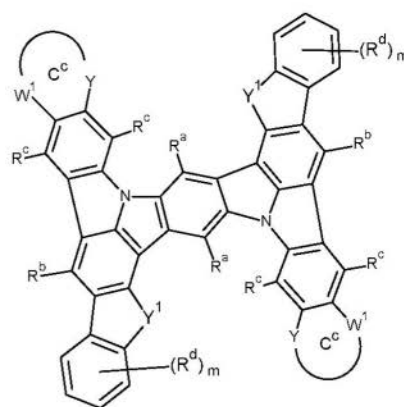
式(II-5)



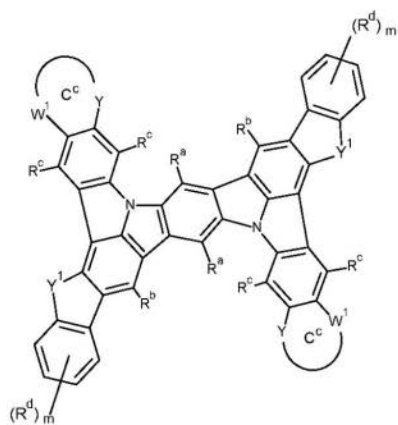
式(II-6)



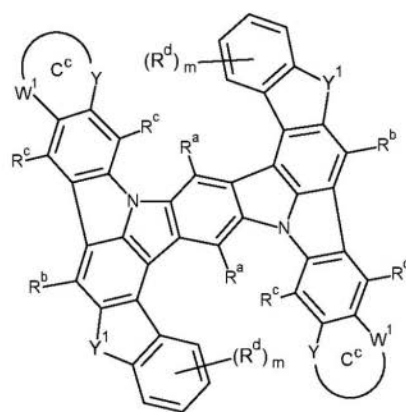
式(II-7)



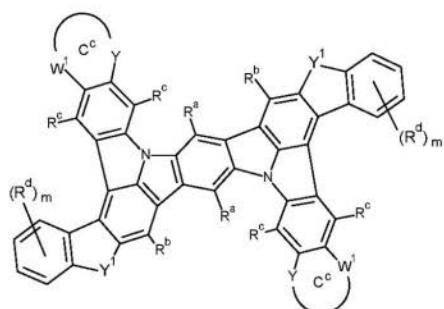
式(II-8)



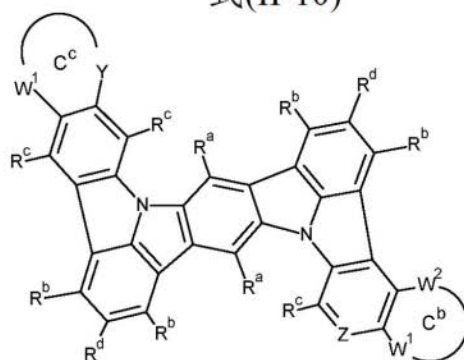
式(II-9)



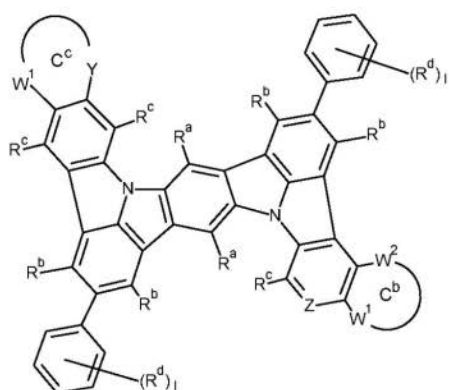
式(II-10)



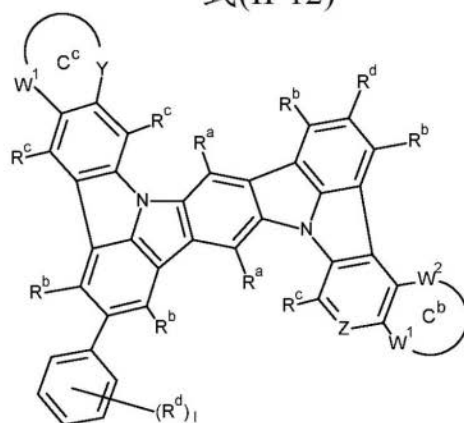
式(II-11)



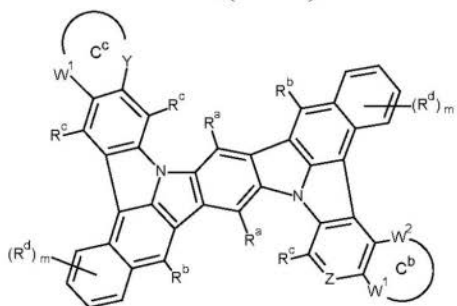
式(II-12)



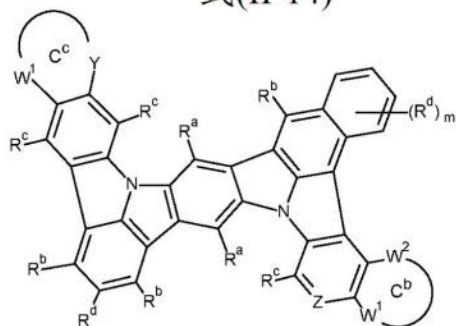
式(II-13)



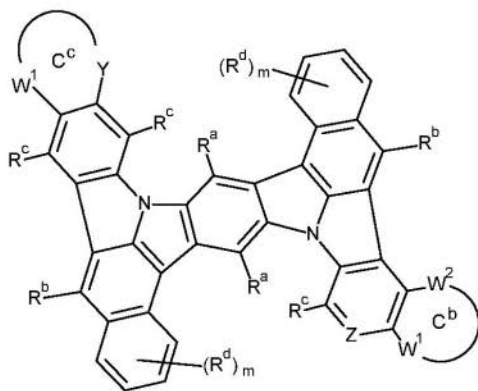
式(II-14)



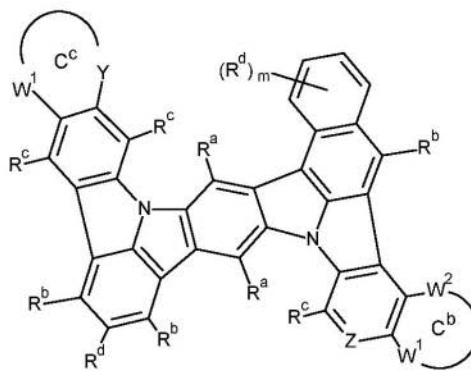
式(II-15)



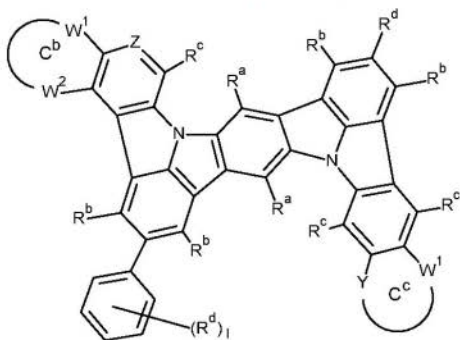
式(II-16)



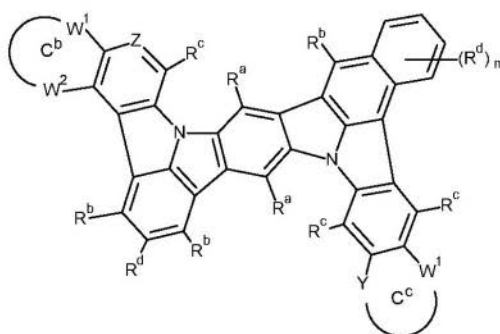
式(II-17)



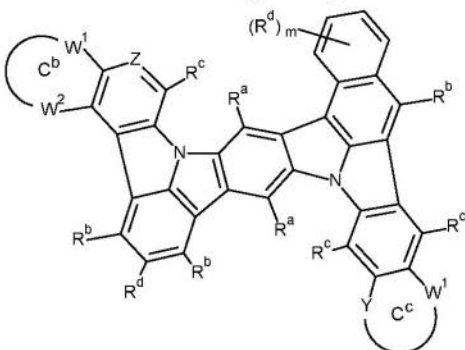
式(II-18)



式(II-19)



式(II-20)



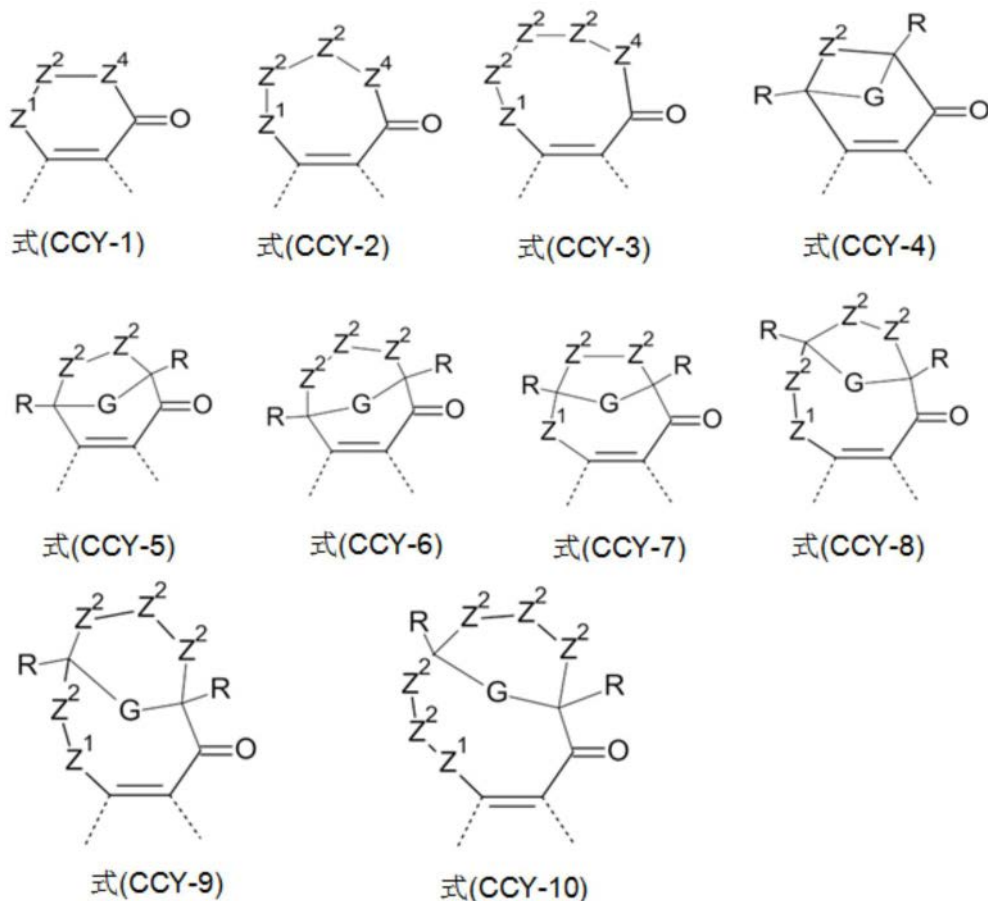
式(II-21)

其中符号 C^b 、 C^c 、 Y 、 W^1 、 W^2 、 Z 、 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 具有权利要求1中给出的定义,符号 Y^1 具有权利要求3中给出的定义,并且所使用的其它标记如下:

m 为0、1、2、3或4;

1 为0、1、2、3、4或5。

6. 根据权利要求1至5中的一项或多项所述的化合物,其特征在于稠环 C^c 选自式(CCY-1)至式(CCY-10)的结构:



其中R具有权利要求1中给出的定义,虚线键表示所述稠环与其它基团的键合位点,此外:

Z^1 、 Z^4 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^3)_2$ 、O、S或 $Si(R^3)_2$;

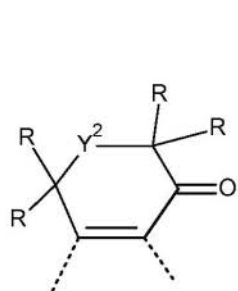
Z^2 为 $C(R)_2$ 、O、S、NR或 $C(=O)$,其中两个相邻的 Z^2 基团为 $-CR=CR-$ 或者具有5至14个芳族环原子且可被一个或多个R基团取代的邻位键合的芳亚基或杂芳亚基基团;

G为具有1、2或3个碳原子且可被一个或多个R基团取代的烷亚基基团, $-CR=CR-$ 或者具有5至14个芳族环原子且可被一个或多个R基团取代的邻位键合的芳亚基或杂芳亚基基团;

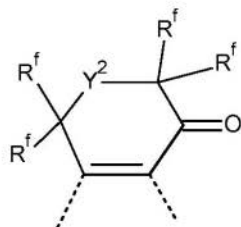
R^3 在每种情况下相同或不同并且是H、D、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 $N(Ar')_2$ 、 $N(R^d)_2$ 、 $C(=O)Ar'$ 、 $C(=O)R^d$ 、 $P(=O)(Ar')_2$ 、 $P(Ar')_2$ 、 $B(Ar')_2$ 、 $B(R^d)_2$ 、 $C(Ar')_3$ 、 $C(R^d)_3$ 、 $Si(Ar')_3$ 、 $Si(R^d)_3$,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有3至40个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基基团,所述基团各自可被一个或多个 R^d 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $-R^dC=CR^d-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^d)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^d$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^d$ 、 NR^d 、 $P(=O)(R^d)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、SO或 SO_2 代替,并且其中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^d 基团取代,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团,或这些体系的组合;同时,与同一碳原子键合的两个 R^3 基团可一起形成脂族或芳族环系,从而形成螺环系;此外, R^3 可与 R 、 R^a 、 R^c 或 R^3 基团形成脂族环系,其中 Ar' 和 R^d 具有权利要求1中给出的定义;

条件是这些基团中没有两个杂原子彼此直接键合,并且没有两个C=O基团彼此直接键合。

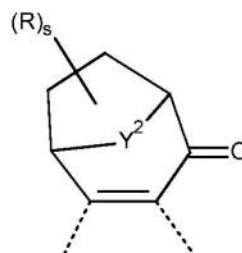
7. 根据权利要求1至6中的一项或多项所述的化合物,其特征在于所述稠环C^c选自式(CRA-1)至式(CRA-13)的结构:



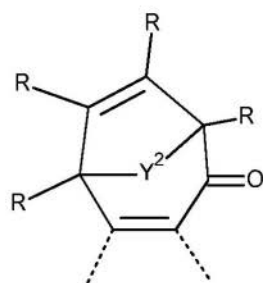
式 CRA-1



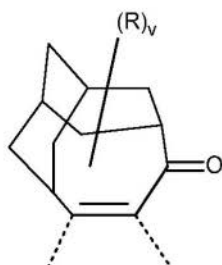
式 CRA-2



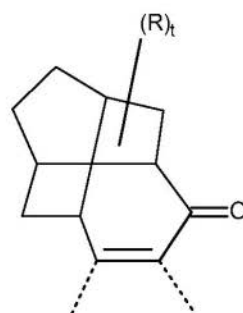
式 CRA-3



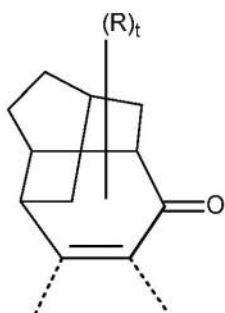
式 CRA-4



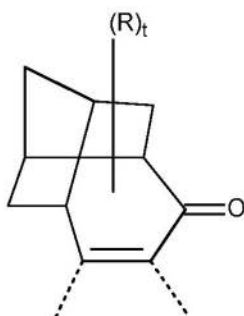
式 CRA-5



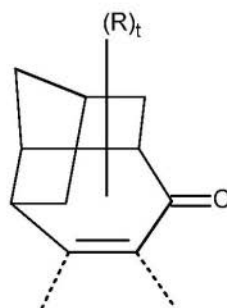
式 CRA-6



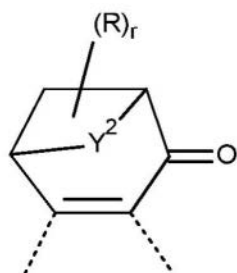
式 CRA-7



式 CRA-8



式 CRA-9



式 CRA-13

其中R具有权利要求1中给出的定义,虚线键表示所述稠环与其它基团的连接位点,并

且其它符号定义如下:

Y^2 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R)_2$ 、 $(R)_2C-C(R)_2$ 、 $(R)C=C(R)$ 、 NR 、 NAr' 、 O 或 S ;

R^f 在每种情况下相同或不同并且是 F ,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个 R^d 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $R^dC=CR^d$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^d)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^d$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^d$ 、 NR^d 、 $P(=O)(R^d)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^d 基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,两个 R^f 基团一起或者一个 R^f 基团与 R 基团一起或与其它基团一起也可形成环系,其中 R^d 具有权利要求1中给出的定义;

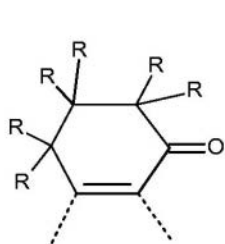
r 为0、1、2、3或4;

s 为0、1、2、3、4、5或6;

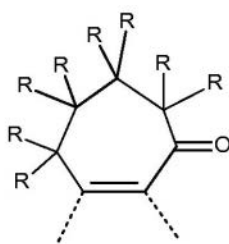
t 为0、1、2、3、4、5、6、7或8;

v 为0、1、2、3、4、5、6、7、8或9。

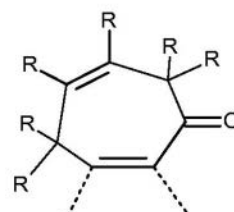
8. 根据权利要求1至7中的一项或多项所述的化合物,其特征在于所述稠环 C^c 选自式(CRA-1a)至式(CRA-4f)的结构:



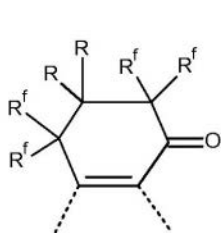
式 CRA-1a



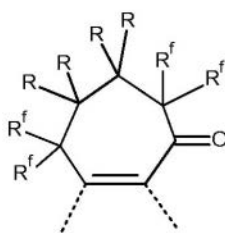
式 CRA-1b



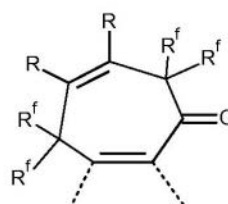
式 CRA-1c



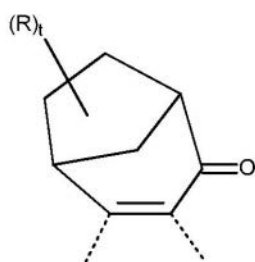
式 CRA-2a



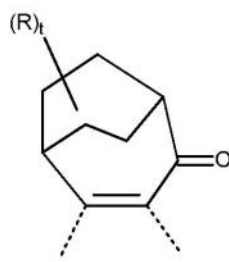
式 CRA-2b



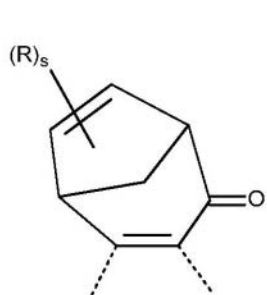
式 CRA-2c



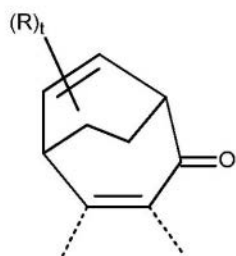
式 CRA-3a



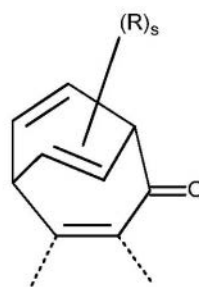
式 CRA-3b



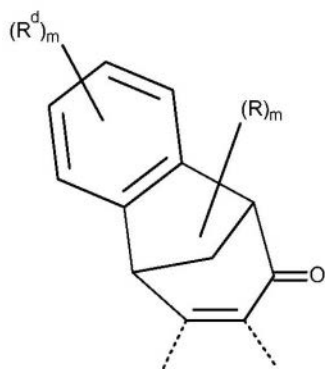
式 CRA-4a



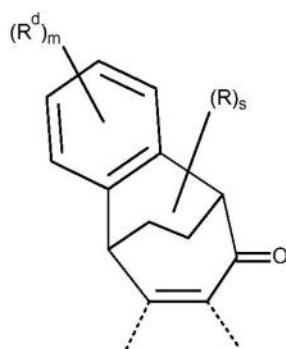
式 CRA-4b



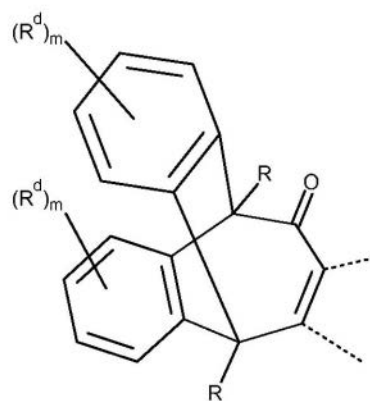
式 CRA-4c



式 CRA-4d



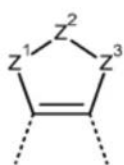
式 CRA-4e



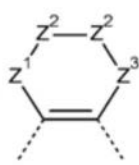
式 CRA-4f

其中虚线键表示所述稠环与其它基团的连接位点,标记 m 为0、1、2、3或4,并且符号 R 、 R^d 、 R^f 以及标记 s 、 t 和 v 具有上文、尤其是在权利要求1和7中所述的定义。

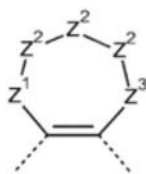
9. 根据权利要求1至8中的一项或多项所述的化合物,其特征在于稠环 C^b 选自式(BCY-1)至式(BCY-10)的结构:



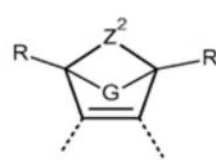
式(BCY-1)



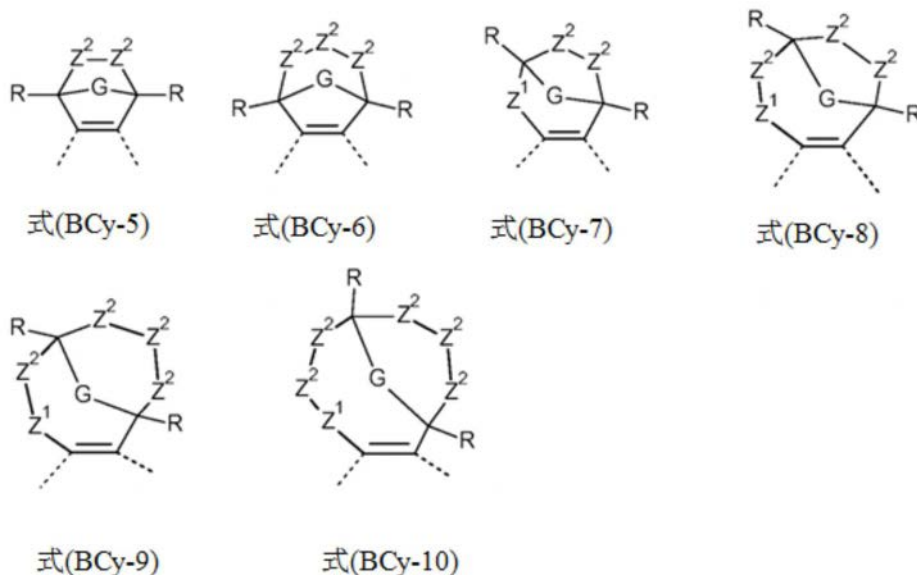
式(BCY-2)



式(BCY-3)



式(BCY-4)

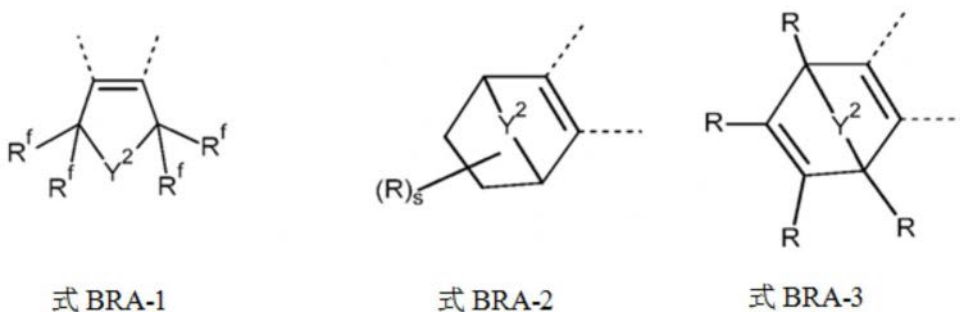


其中R具有权利要求1中给出的定义,符号G、 Z^1 和 Z^2 具有权利要求6中给出的定义,虚线键表示所述稠环与其它基团的连接位点,此外:

Z^3 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^3)_2$ 、O、S或 $Si(R^3)_2$,其中 R^3 具有权利要求6中给出的定义;

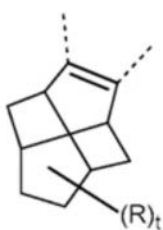
条件是这些基团中没有两个杂原子彼此直接键合,并且没有两个C=O基团彼此直接键合。

10. 根据权利要求1至9中的一项或多项所述的化合物,其特征在于所述稠环 C^b 选自式(BRA-1)至式(BRA-12)的结构:

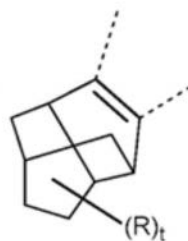




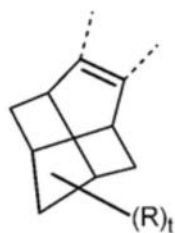
式 BRA-4



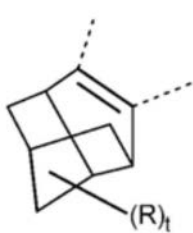
式 BRA-5



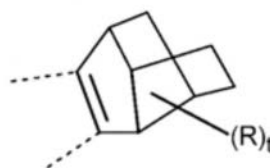
式 BRA-6



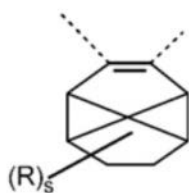
式 BRA-7



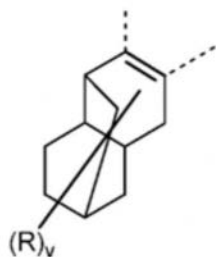
式 BRA-8



式 BRA-9



式 BRA-10



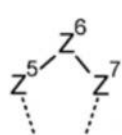
式 BRA-11



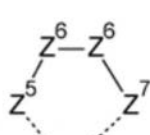
式 BRA-12

其中R具有权利要求1中给出的定义,符号 Y^2 和 R^f 以及标记r、s、t和v具有权利要求7中给出的定义,虚线键表示所述稠环与其它基团的连接位点。

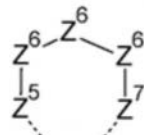
11. 根据权利要求1至10中的一项或多项所述的化合物,其特征在于至少两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团与所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的其他基团一起形成稠环,其中所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团形成至少一种式(Cy-1)至式(Cy-10)的结构:



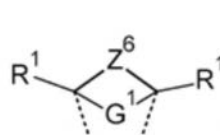
式(Cy-1)



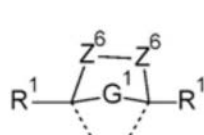
式(Cy-2)



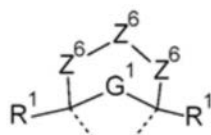
式(Cy-3)



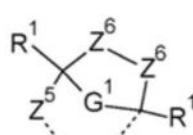
式(Cy-4)



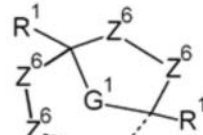
式(Cy-5)



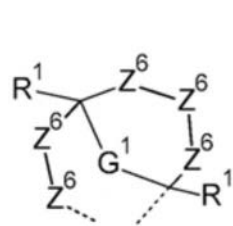
式(Cy-6)



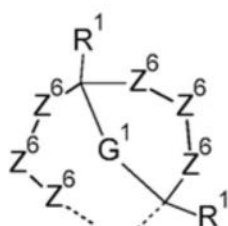
式(Cy-7)



式(Cy-8)



式(Cy-9)



式(Cy-10)

其中 R^1 具有权利要求1中给出的定义,虚线键表示所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的基团的原子的连接位点,此外:

Z^5 、 Z^7 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^4)_2$ 、 O 、 S 、 NR^4 或 $C(=O)$;

Z^6 是 $C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 NR^1 或 $C(=O)$,其中两个相邻的基团 Z^2 表示 $-CR^1=CR^1-$ 或具有5至14个芳族环原子的邻位键合的芳亚基或杂芳亚基基团,所述芳亚基或杂芳亚基基团可被一个或多个 R^1 基团取代;

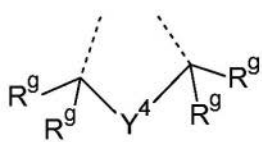
G^1 是具有1、2或3个碳原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的烷亚基基团, $-CR^1=CR^1-$ 或者具有5至14个芳族环原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的邻位键合的芳亚基或杂芳亚基基团;

R^4 在每种情况下相同或不同并且是 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(Ar'')$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $C(=O)Ar''$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar'')$ 、 $P(Ar'')$ 、 $B(Ar'')$ 、 $B(R^2)_2$ 、 $C(Ar'')$ 、 $C(R^2)_3$ 、 $Si(Ar'')$ 、 $Si(R^2)_3$,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有3至40个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基基团,所述基团各自可被一个或多个 R^2 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,并且其中一个或多个氢原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^2 基团取代,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团,或这些体系的组合;同时,与同一碳原子键合的两个 R^4 基团可一起形成脂族或芳族环系,从而形成螺环系;此外, R^4 可与 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 或 R^1 基团形成脂族环系;符号 R^1 和 Ar'' 具有权利要求1中

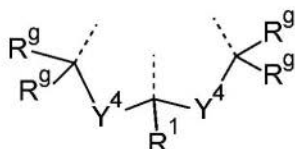
给出的定义；

条件是这些基团中没有两个杂原子彼此直接键合,并且没有两个C=O基团彼此直接键合。

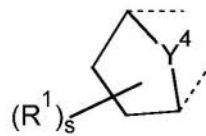
12. 根据权利要求1至11中的一项或多项所述的化合物,其特征在于至少两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团与所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的其它基团一起形成稠环,其中所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团形成至少一种式(RA-1)至(RA-13)的结构:



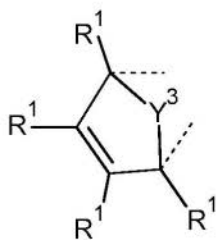
式 RA-1



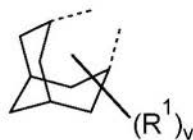
式 RA-2



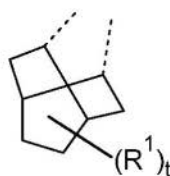
式 RA-3



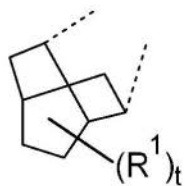
式 RA-4



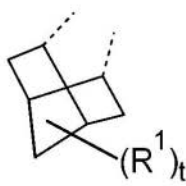
式 RA-5



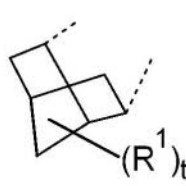
式 RA-6



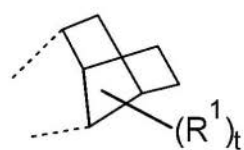
式 RA-7



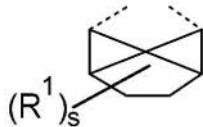
式 RA-8



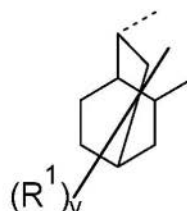
式 RA-9



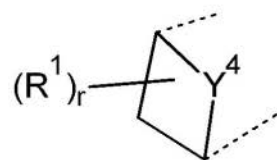
式 RA-10



式 RA-11



式 RA-12



式 RA-13

其中 R^1 具有上述定义,虚线键表示所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的基团的原子的连接位点,并且其它符号具有以下定义:

Y^4 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^1)_2$ 、 $(R^1)_2C-C(R^1)_2$ 、 $(R^1)C=C(R^1)$ 、 NR^1 、 NAr' 、O或S；

R^8 在每种情况下相同或不同并且是F,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代,其中一个或多个相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,两个 R^8 基团一起或者一个 R^8 基团与 R^1 基团一起或与其它基团一起也可形成环系;其中 R^2 具有权利要求1中给出的定义;

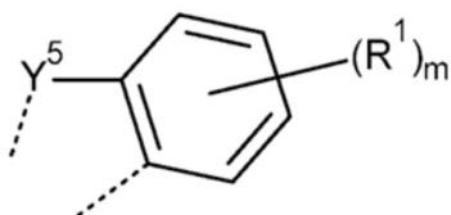
r 为0、1、2、3或4;

s 为0、1、2、3、4、5或6;

t 为0、1、2、3、4、5、6、7或8;

v 为0、1、2、3、4、5、6、7、8或9。

13. 根据权利要求1至12中的一项或多项所述的化合物,其特征在于至少两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团与所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的其它基团一起形成稠环,其中所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团形成式(RB)的结构:



式 RB

其中 R^1 具有权利要求1所述的定义,虚线键表示所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的连接位点,标记 m 是0、1、2、3或4,并且 Y^5 是 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、 NAr' 、 BR^1 、 BAr' 、O或S。

14. 根据前述权利要求中的至少一项所述的化合物,其特征在于 R^b 和/或 R^d 基团表示选自 $C(Ar')_3$ 、 $C(R^1)_3$ 、 $Si(Ar')_3$ 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(R^1)_2$ 中的至少一种基团,或者表示可被一个或多个 R^1 基团取代的苄基团,或者与 R^b 或 R^d 基团一起形成可被一个或多个 R^1 基团取代的苄基团。

15. 一种低聚物、聚合物或树枝状大分子,所述低聚物、聚合物或树枝状大分子含有一种或多种根据权利要求1至14中的任一项所述的化合物,其中,存在一个或多个所述化合物与所述聚合物、低聚物或树枝状大分子连接的键来代替氢原子或取代基。

16. 一种制剂,所述制剂包含至少一种根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或者根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子以及至少一种其它化合物,其中所述其它化合物优选选自一种或多种溶剂。

17. 一种组合物,所述组合物包含至少一种根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或者根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子以及至少一种其它化合物,所述其它化合物选自荧光发光体、磷光发光体、表现出TADF的发光体、主体材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴传导材料、空穴注入材料、电子阻挡材料和空穴阻挡材料,优选

主体材料。

18. 根据权利要求17所述的组合物, 其特征在于至少一种其它化合物为TADF主体材料和/或至少一种其它化合物为磷光发光体(三重态发光体), 其中所述其它化合物优选与根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或者根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子形成超荧光体系和/或超磷光体系。

19. 一种制备根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物的方法, 其特征在于合成具有芳族氨基基团的基础骨架, 并且优选借助亲核芳族取代反应或偶联反应引入至少一个芳族或杂芳族基团。

20. 根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或者根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子在电子器件中的用途。

21. 一种电子器件, 所述电子器件包含至少一种根据权利要求1至14中的一项或多项所述的化合物或者根据权利要求15所述的低聚物、聚合物或树枝状大分子。

用于有机电致发光器件的芳族杂环

[0001] 本发明涉及用于电子器件中、尤其是用于有机电致发光器件中的芳族杂环化合物,以及包含这些杂环化合物的电子器件、尤其是有机电致发光器件。

[0002] 有机电致发光器件中使用的发光材料通常是磷光有机金属络合物或荧光化合物。通常,仍需要对电致发光器件进行改善。

[0003] US 2010/0051928、WO 2010/104047 A1、WO 2017/175690、WO 2019/132506 A1、WO 2019/111971 A1和WO 2020/064666 A1公开了可用于有机电致发光器件中的多环化合物。没有公开根据本发明的化合物。

[0004] WO 2019/111971 A1中描述为优选的化合物特别是在式(3-11)中的R⁵和R¹⁴位置处被二芳基氨基基团取代且在与二芳基氨基基团所结合的特定芳族基团上没有其它取代基的化合物(参见WO 2019/111971 A1,式(3-13))。

[0005] 此外,文献CN 109761981公开了可用作基质材料的具有蒽基团的化合物。没有描述使用这种化合物作为发光体的用途,也不合适。此外在John B. Henry等人,J. Phys. Chem. A 2011, 115, 5435-5442中也描述了类似的化合物。

[0006] 通常,这些杂环化合物在例如用作发光体、尤其是作为荧光发光体,特别是在寿命和色纯度方面,而且在器件的效率和工作电压方面,仍需要改善。

[0007] 因此,本发明的一个目的是提供适用于有机电子器件中、尤其是有机电致发光器件中并且在用于这种器件时引起良好的器件性能的化合物,并提供相应的电子器件。

[0008] 更特别地,由本发明解决的一个目的是提供引起高寿命、良好效率和低工作电压的化合物。

[0009] 此外,该化合物应当具有优异的加工性,并且该化合物尤其应当示出良好的溶解性。

[0010] 本发明的另一个目的可认为是提供适合用于磷光或荧光电致发光器件中、尤其是用作发光体的化合物。由本发明解决的一个特定问题是提供适合用于红色、绿色或蓝色电致发光器件、优选用于蓝色电致发光器件的发光体。

[0011] 此外,该化合物、尤其是当它们在有机电致发光器件中用作发光体时,应当引起具有优异色纯度的器件。

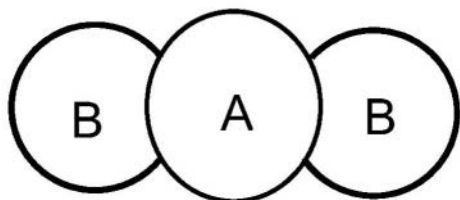
[0012] 另一个目的可认为是提供价格非常低且品质稳定的具有优异性能的电子器件。

[0013] 此外,应当可以为许多目的使用或改造电子器件。更特别地,应当在宽温度范围内保持电子器件的性能。

[0014] 已经发现,令人惊讶的是,该目的通过稍后详述的特定化合物实现,所述化合物非常适合用于优选电致发光器件中并引起有机电致发光器件示出非常好的性能,尤其是在寿命、色纯度、效率和工作电压方面。因此,本发明提供了这些化合物和包含这些化合物的电子器件,尤其是有机电致发光器件。

[0015] 本发明提供了一种化合物,所述化合物包含至少一种式(I)的结构,优选为式(I)的化合物:

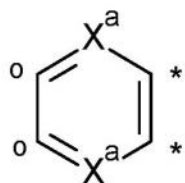
[0016]



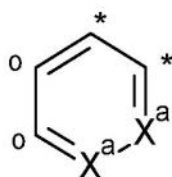
式(I)

[0017] 其中A在每种情况下相同或不同并且是式(A1)或式(A2)的子结构,优选为式(A1)的子结构:

[0018]



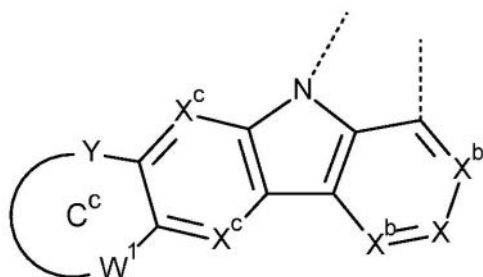
式(A1)



式(A2)

[0019] 所述式(A1)或式(A2)的子结构与两个子结构B耦合,并且符号o和*表示各个子结构B的两个耦合位点,其中一个子结构B经由标记为o的位置与A耦合并且一个子结构B经由标记为*的位置与A耦合,并且子结构B中的至少一个选自式(B1)的子结构:

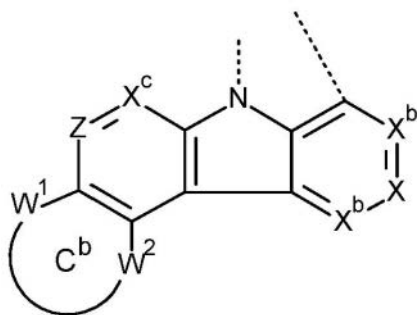
[0020]



式(B1)

[0021] 并且子结构B中的另一个选自如上所示的式(B1)的子结构或式(B2)的子结构:

[0022]



式(B2)

[0023] 其中虚线键表示子结构B与A的耦合位点,

[0024] 环C^o在每种情况下相同或不同并且是具有5至60个环原子且可被一个或多个R基团取代的耦合脂族或杂脂族环,优选具有5至20个、更优选5至18个、最优选5至12个环原子且可被一个或多个R基团取代的脂族或杂脂族环,

[0025] 环C^b在每种情况下相同或不同并且是具有5至60个环原子且可被一个或多个R基

团取代的稠合脂族或杂脂族环,优选具有5至20个、更优选5至18个、最优选5至12个环原子且可被一个或多个R基团取代的脂族或杂脂族环,

[0026] 并且其它符号如下:

[0027] Z在每种情况下相同或不同并且是N、C-CN或CR^c,优选为N或C-CN,更优选为C-CN;

[0028] Y在每种情况下相同或不同并且是CO、P(=O)R^c、SO、SO₂、C(O)O、C(S)O、C(O)S、C(=O)NR^c、C(=O)NAr',优选为CO、P(=O)R^c、SO、SO₂,更优选为CO;

[0029] W¹、W²在每种情况下相同或不同并且是C(R)₂、O、S、Si(R)₂,优选为C(R)₂;

[0030] X在每种情况下相同或不同并且是N或CR,优选为CR,条件是一个环中不多于两个的X、X^b基团为N;

[0031] X^a在每种情况下相同或不同并且是N或CR^a,优选为CR^a;

[0032] X^b在每种情况下相同或不同并且是N或CR^b,优选为CR^b,条件是一个环中不多于两个的X、X^b基团为N;

[0033] X^c在每种情况下相同或不同并且是N或CR^c,优选为CR^c;

[0034] R在每种情况下相同或不同并且是H、D、OH、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R^d)₂、C(=O)N(Ar)₂、C(=O)N(R^d)₂、C(Ar)₃、C(R^d)₃、Si(Ar)₃、Si(R^d)₃、B(Ar)₂、B(R^d)₂、C(=O)Ar、C(=O)R^d、P(=O)(Ar)₂、P(=O)(R^d)₂、P(Ar)₂、P(R^d)₂、S(=O)Ar、S(=O)R^d、S(=O)₂Ar、S(=O)₂R^d、OSO₂Ar、OSO₂R^d,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R^d基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被R^dC=CR^d、C≡C、Si(R^d)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR^d、-C(=O)O-、-C(=O)NR^d、-NR^d、P(=O)(R^d)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R^d基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个R^d基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个R^d基团取代的芳硫基或杂芳硫基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个R^d基团取代的二芳基氨基、芳基杂芳基氨基、二杂芳基氨基基团,或者具有5至60个芳族环原子和在烷基基团中具有1至10个碳原子且可被一个或多个R^d基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团;同时,一个R基团与其它基团、优选R或R^b一起可形成环系;

[0035] Ar在每种情况下相同或不同并且是具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个R^d基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,与同一碳原子、硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个Ar基团也可经由通过单键的桥连基或选自B(R^d)、C(R^d)₂、Si(R^d)₂、C=O、C=NR^d、C=C(R^d)₂、O、S、S=O、SO₂、N(R^d)、P(R^d)和P(=O)R^d的桥连基连接在一起;

[0036] R^a、R^b、R^c、R^d在每种情况下相同或不同并且是H、D、OH、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar')₂、N(R¹)₂、C(=O)N(Ar')₂、C(=O)N(R¹)₂、C(Ar')₃、C(R¹)₃、Si(Ar')₃、Si(R¹)₃、B(Ar')₂、B(R¹)₂、C(=O)Ar',C(=O)R¹,P(=O)(Ar')₂、P(=O)(R¹)₂、P(Ar')₂、P(R¹)₂、S(=O)Ar',S(=O)R¹,S(=O)₂Ar',S(=O)₂R¹,OSO₂Ar',OSO₂R¹,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个R¹基团取代,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹、-C(=O)O-、-C(=O)NR¹、-NR¹、P(=O)(R¹)、-O-、-S-、SO或SO₂代替,或者具有5

至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,两个 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团也可一起或与其它基团、优选与 R 形成环系;

[0037] Ar' 在每种情况下相同或不同并且是具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,与同一碳原子、硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个 Ar' 基团也可经由通过单键的桥连基或选自 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 和 $P(=O)R^1$ 的桥连基连接在一起;

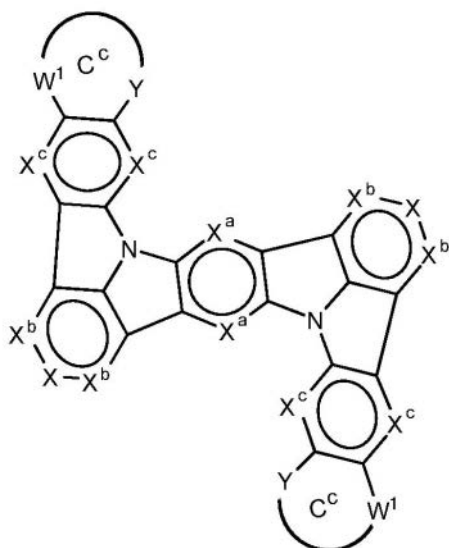
[0038] R^1 在每种情况下相同或不同并且是 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(Ar'')$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $C(=O)Ar''$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar'')$ 、 $P(Ar'')$ 、 $B(Ar'')$ 、 $B(R^2)_2$ 、 $C(Ar'')$ 、 $C(R^2)_3$ 、 $Si(Ar'')$ 、 $Si(R^2)_3$,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有3至40个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基基团,所述基团各自可被一个或多个 R^2 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,并且其中一个或多个氢原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团,或者这些体系的组合;同时,两个或更多个优选相邻的 R^1 基团一起可形成环系;同时,一个或多个 R^1 基团可与所述化合物的其它部分形成环系;

[0039] Ar'' 在每种情况下相同或不同并且是具有5至30个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,与同一碳原子、硅原子、氮原子、磷原子或硼原子键合的两个 Ar'' 基团也可经由通过单键的桥连基或选自 $B(R^2)$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 $C=C(R^2)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^2)$ 、 $P(R^2)$ 和 $P(=O)R^2$ 的桥连基连接在一起;

[0040] R^2 在每种情况下相同或不同并且选自 H 、 D 、 F 、 CN ,具有1至20个碳原子的脂族烃基基团,或者具有5至30个芳族环原子且其中一个或多个氢原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 或 CN 代替的芳族或杂芳族环系,并且所述芳族或杂芳族环系可被一个或多个各自具有1至4个碳原子的烷基基团取代;同时,两个或更多个优选相邻的取代基 R^2 一起可形成环系。

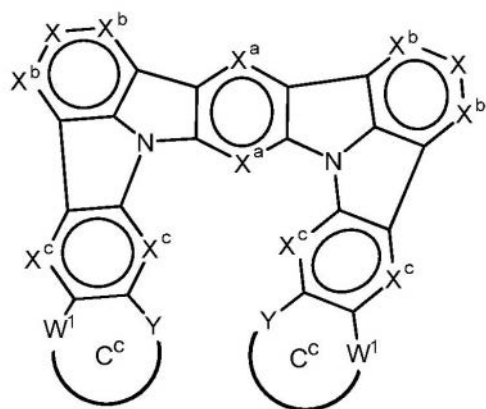
[0041] 此处优选式(I)的结构/化合物,其中两个子结构B选自式(B1)的子结构。

[0042] 在一种优选的构型中,本发明的化合物可以包含式(I-1)至式(I-4)的结构;更优选地,本发明的化合物可以选自式(I-1)至式(I-4)的化合物:

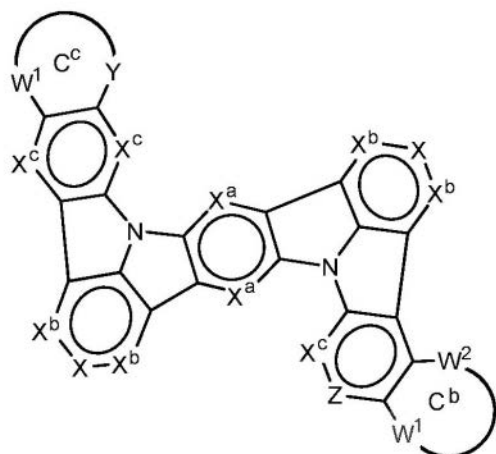


[0043]

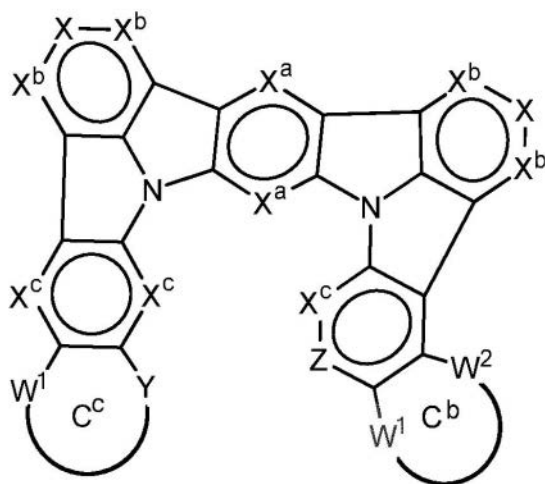
式(I-1)



式(I-2)



式(I-3)



式(I-4)

[0044] 其中符号 C^b 、 C^c 、 Y 、 W^1 、 W^2 、 Z 、 X 、 X^a 、 X^b 和 X^c 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义。

[0045] 此处优选式(I-1)和/或式(I-3)的结构,特别优选式(I-1)的结构。

[0046] 优选可行的情况为, R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团中的至少一个、优选至少两个不是 H ,优选不是 H 、 D 、 OH 、 NO_2 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 。因此,优选与 X^b 或 R^b 基团相邻的 R 基团优选选自 CN , $N(Ar)_2$, $N(R^d)_2$, $C(=O)N(Ar)_2$, $C(=O)N(R^d)_2$, $C(Ar)_3$, $C(R^d)_3$, $Si(Ar)_3$, $Si(R^d)_3$, $B(Ar)_2$, $B(R^d)_2$, $C(=O)Ar$, $C(=O)R^d$, $P(=O)(Ar)_2$, $P(=O)(R^d)_2$, $P(Ar)_2$, $P(R^d)_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)R^d$, $S(=O)_2Ar$, $S(=O)_2R^d$, OSO_2Ar , OSO_2R^d , 具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个 R^d 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $R^dC=CR^d$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^d)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^d$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^d$ 、 NR^d 、 $P(=O)(R^d)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^d 基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳硫基或杂芳硫基基团,或者具有5至60

个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的二芳基氨基、芳基杂芳基氨基、二杂芳基氨基基团,或者具有5至60个芳族环原子和在烷基基团中具有1至10个碳原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团;同时, R 基团可与其它基团、优选与 R 或 R^b 形成环系;和/或 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团中的至少一个优选在每种情况下相同或不同并且选自 CN , $N(Ar')$, $N(R^1)$, $C(=O)N(Ar')$, $C(=O)N(R^1)$, $C(Ar')$, $C(R^1)$, $Si(Ar')$, $Si(R^1)$, $B(Ar')$, $B(R^1)$, $C(=O)Ar'$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(Ar')$, $P(=O)(R^1)$, $P(Ar')$, $P(R^1)$, $S(=O)Ar'$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2Ar'$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2Ar' , OSO_2R^1 , 具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^1$ 、 NR^1 、 $P(=O)(R^1)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,两个 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团也可一起或与其它基团形成环系。在这种情况下,与所提到的其它基团相比,不太优选 $N(Ar)_2$ 和 $N(R^d)_2$ 基团。

[0047] 在本发明的上下文中,芳基基团含有6至40个碳原子;在本发明的上下文中,杂芳基基团含有2至40个碳原子和至少一个杂原子,条件是碳原子和杂原子的总和至少为5。该杂原子优选选自 N 、 O 和/或 S 。此处,芳基基团或杂芳基基团应被理解为是指简单的芳族环,即苯;或简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等;或者稠合的(增环的)芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。相反,通过单键彼此连接的芳族化合物,例如联苯,不被称为芳基或杂芳基基团,而是被称为芳族环系。

[0048] 在本发明的上下文中的缺电子杂芳基基团是具有至少一个杂芳族六元环的杂芳基基团,所述杂芳族六元环具有至少一个氮原子。其它芳族或杂芳族五元环或六元环可以稠合到该六元环上。缺电子杂芳基基团的实例为吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、三嗪、喹啉、喹唑啉或喹喔啉。

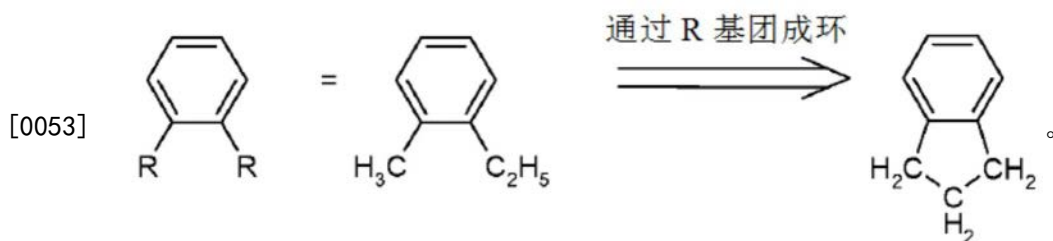
[0049] 在本发明的上下文中,芳族环系在环系中含有6至60个碳原子,优选在环系中含有6至40个碳原子。在本发明的上下文中,杂芳族环系在环系中含有2至60个碳原子,优选3至40个碳原子,以及至少一个杂原子,条件是碳原子和杂原子的总和至少为5。杂原子优选选自 N 、 O 和/或 S 。在本发明的上下文中,芳族或杂芳族环系应理解为是指以下体系:其不必仅含有芳基或杂芳基基团,而是其中两个或更多个芳基或杂芳基基团也可以通过非芳族单元,例如碳、氮或氧原子来连接。例如,在本发明的上下文中,诸如茛、9,9'-螺二茛、9,9-二芳基茛、三芳基胺、二芳基醚、茛等的体系也应当被视为芳族环系,并且其中两个或更多个芳基基团例如通过短的烷基基团连接的体系也是如此。优选地,芳族环系选自茛、9,9'-螺二茛、9,9-二芳基胺或其中两个或更多个芳基和/或杂芳基基团通过单键彼此连接的基团。

[0050] 在本发明的上下文中,可以含有1至20个碳原子并且其中个别氢原子或 CH_2 基团也可以被上述基团取代的脂族烃基基团或烷基基团或者烯基或炔基基团优选被理解为是指甲基、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、新戊基、环戊基、正己基、新己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环

己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基基团。具有1至40个碳原子的烷氧基基团优选被理解是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基和2,2,2-三氟乙氧基。具有1至40个碳原子的硫代烷基基团应被理解为尤其是指甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。通常,根据本发明的烷基、烷氧基或硫代烷基基团可以是直链、支链或环状的,其中一个或多个不相邻的CH₂基团可被上述基团代替;此外,一个或多个氢原子也可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂代替,优选被F、Cl或CN代替,进一步优选被F或CN代替,尤其优选被CN代替。

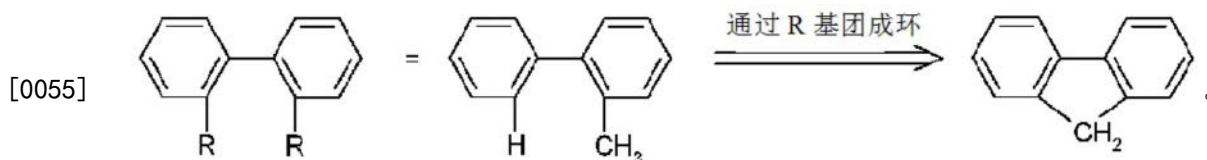
[0051] 具有5至60个或5至40个芳族环原子且在每种情况下也可以被上述基团取代并且可以经由任何期望位置与芳族或杂芳族体系连接的芳族或杂芳族环系被理解为由尤其是衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、芘、苝、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、联二苯叉、三联苯、联三苯叉、茛、螺二茛、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、顺式或反式茛并吡啶、顺式或反式吲哚并吡啶、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吲哚、异吲哚、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吲哚、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、哒嗪、六氮杂联三苯叉、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、吡啶、吩噻、吩噻、吩噻、吩噻、荧红环、萘啶、氮杂吡啶、苯并吡啶、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吲哚啉和苯并噻二唑,或者衍生自这些体系的组合的基团。

[0052] 在本说明书的上下文中,两个或更多个基团一起可以形成环的措辞应理解为尤其是指,该两个基团在形式上消除两个氢原子的条件下通过化学键彼此连接。这通过以下方案来说明:



[0054] 然而,此外,上述措词也应理解为是指,如果该两个基团中的一个为氢,则第二个

基团与氢原子所键合的位置结合,从而形成环。这将通过以下方案来说明:



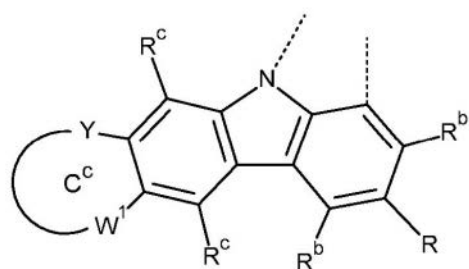
[0056] 优选可行的情况为 R^c 、 R^d 基团中的至少一个不是H;优选地, R^c 、 R^d 基团中的至少一个不是H、D、F、Cl、Br、I。

[0057] 优选可行的情况为 R^c 基团中的至少一个、优选两个 R^c 基团均为H或D。

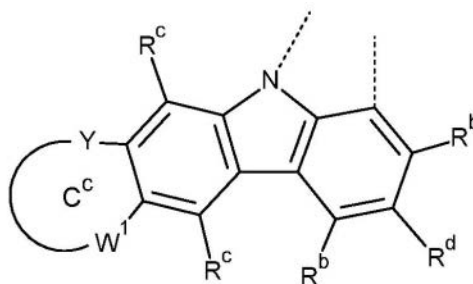
[0058] 在一种优选的构型中,可行的情况为,一个 R 基团、优选与 X^b 基团或 R^b 基团相邻的 R 基团是具有5至13个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳族或杂芳族环系。

[0059] 此外,更优选可行的情况为,与 Y 基团相邻的与 Y 基团键合的基团不具有酸性质子,优选排除 Y 为 $C=O$ 的情况下的酮-烯醇互变异构。在这种情况下,酸性质子是具有高 pK_a 的质子,其中质子的 pK_a 优选为至少21,更优选为至少22,尤其优选为至少25。

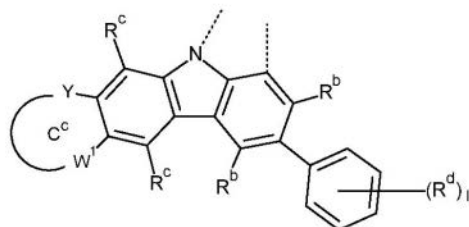
[0060] 在一种更优选的构型中,可行的情况为,本发明的化合物包含至少一种式(B1-1)至式(B1-30)的子结构:



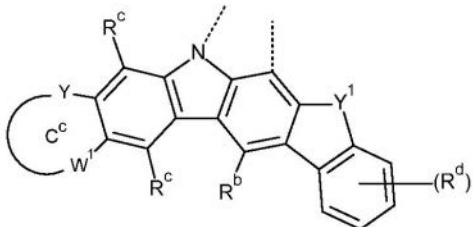
式 (B1-1)



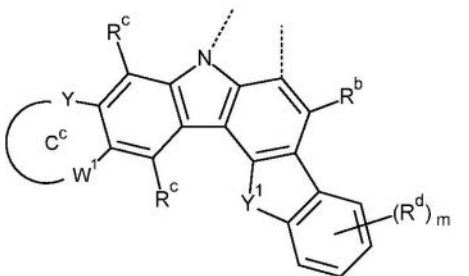
式 (B1-2)



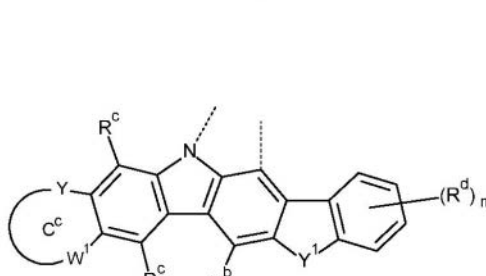
式 (B1-3)



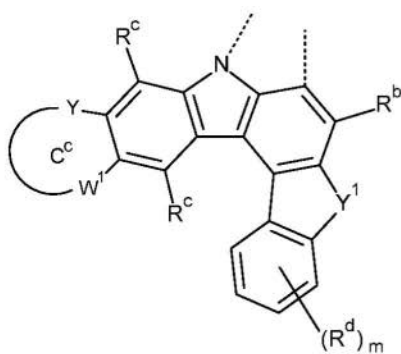
式 (B1-4)



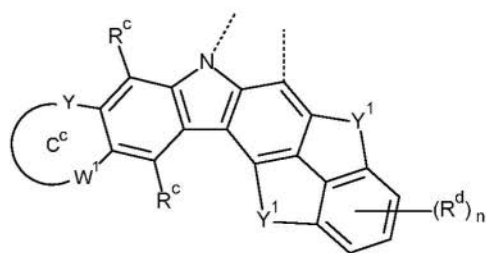
式 (B1-5)



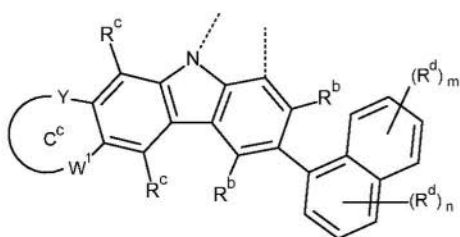
式 (B1-6)



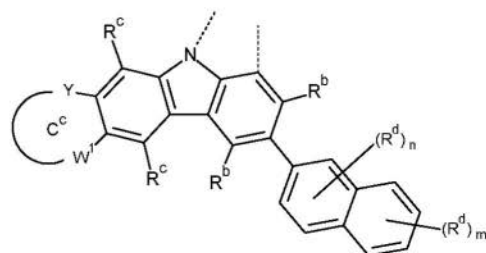
式 (B1-7)



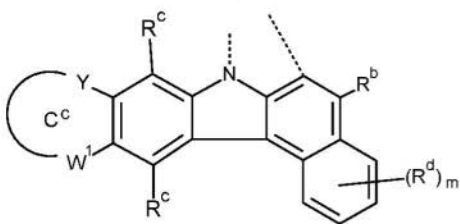
式 (B1-8)



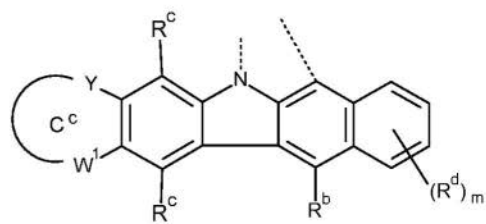
式 (B1-9)



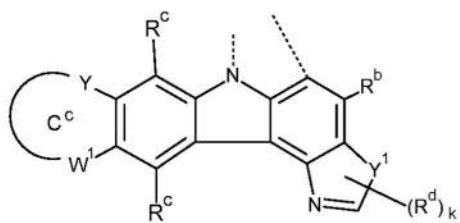
式 (B1-10)



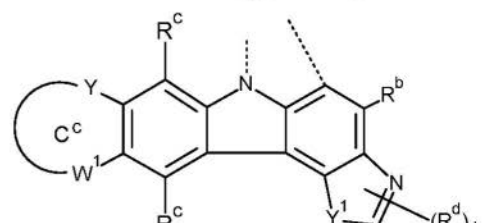
式 (B1-11)



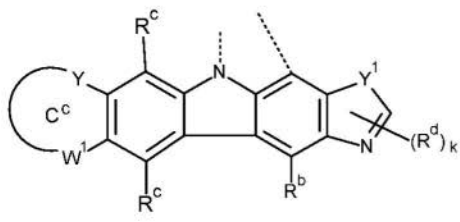
式 (B1-12)



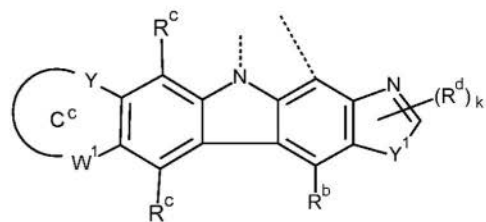
式 (B1-13)



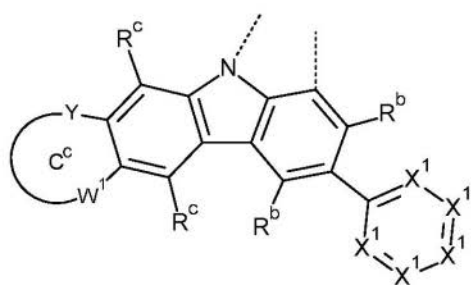
式 (B1-14)



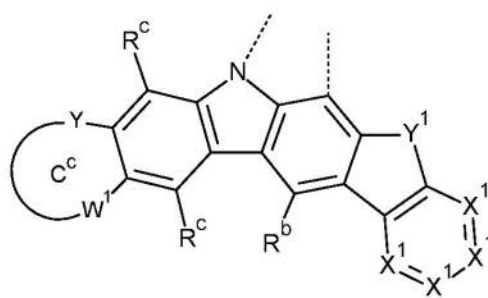
式 (B1-15)



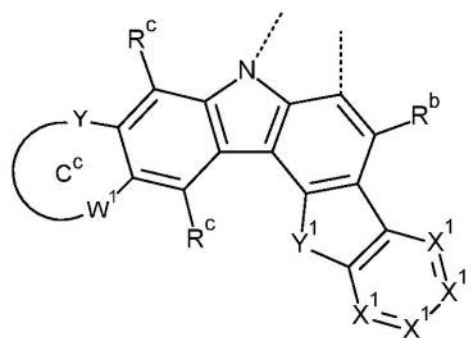
式 (B1-16)



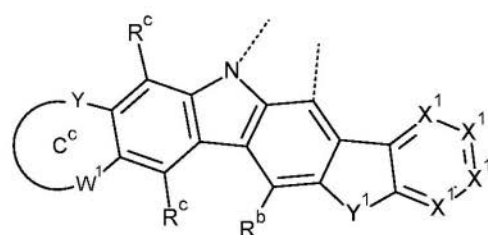
式 (B1-17)



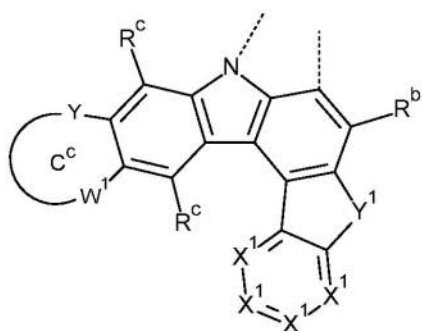
式 (B1-18)



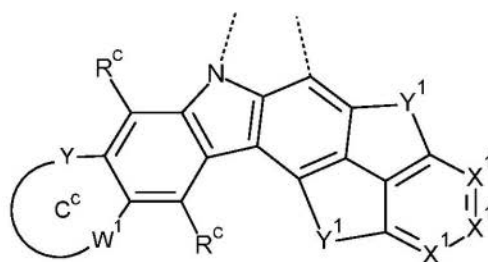
式 (B1-19)



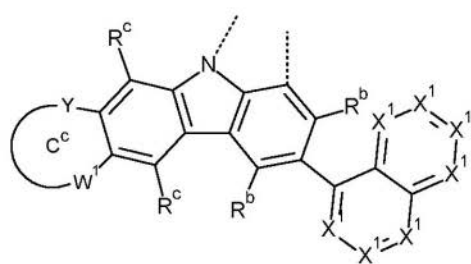
式 (B1-20)



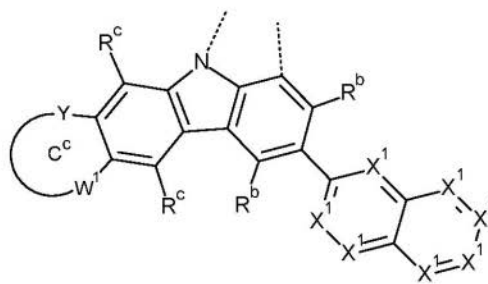
式 (B1-21)



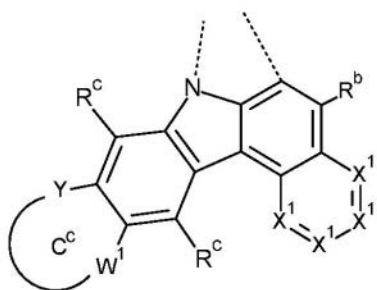
式 (B1-22)



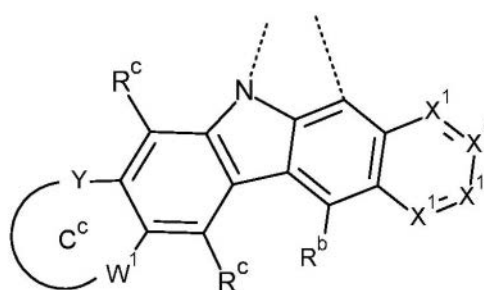
式 (B1-23)



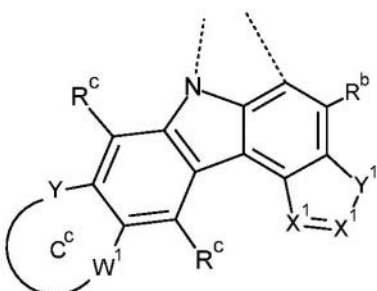
式 (B1-24)



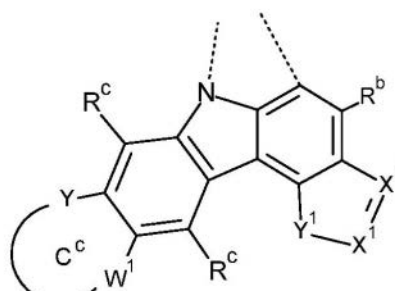
式 (B1-25)



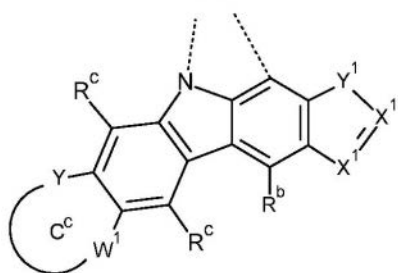
式 (B1-26)



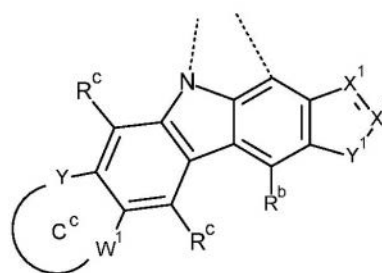
式 (B1-27)



式 (B1-28)



式 (B1-29)



式 (B1-30)

[0062] 其中符号 C^c 、 W^1 、 Y 、 R^c 、 R^b 和 R^d 具有上文、尤其是对于式 (I) 给出的定义,虚线键表示所述子结构与A的耦合位点,并且所使用的其它符号和标记如下:

[0063] X^1 在每种情况下相同或不同并且是N或 CR^d ,优选为 CR^d ,条件是一个环中不多于两个的 X^1 基团为N;

[0064] Y^1 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^d)_2$ 、 $(R^d)_2C-C(R^d)_2$ 、 $(R^d)C=C(R^d)$ 、 NR^d 、 NAr' 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 Se 、 $P(O)R^d$ 、 BR^d 或 $Si(R^d)_2$,优选为 $C(R^d)_2$ 、 $(R^d)_2C-C(R^d)_2$ 、 $(R^d)C=C(R^d)$ 、 O 或 S ,更优选为 $C(R^d)_2$;

[0065] k 为0或1;

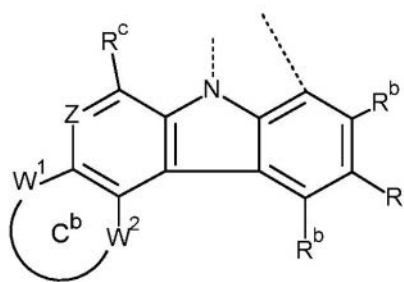
[0066] n 为0、1、2或3,优选为0、1或2;

[0067] m 为0、1、2、3或4,优选为0、1或2;

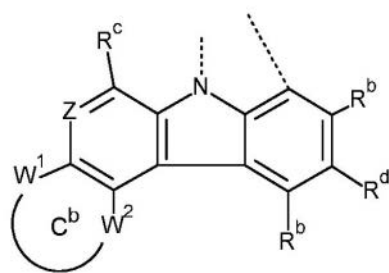
[0068] l 为0、1、2、3、4或5,优选为0、1或2。

[0069] 此处优选式 (B1-1) 至式 (B1-18) 的结构,特别优选式 (B1-1) 和式 (B1-3) 的结构,尤其优选式 (B1-2) 和式 (B1-3) 的结构。

[0070] 在另一种优选的构型中,可行的情况为,如果该化合物包含子结构 (B2),则该子结构 (B2) 选自式 (B2-1) 至式 (B2-30) 的结构:

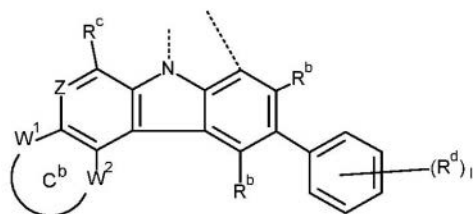


式 (B2-1)

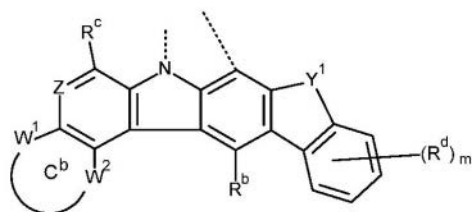


式 (B2-2)

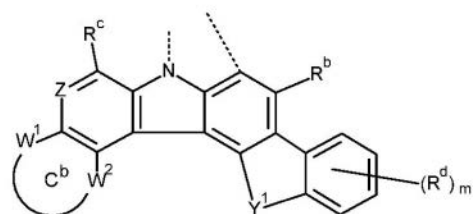
[0071]



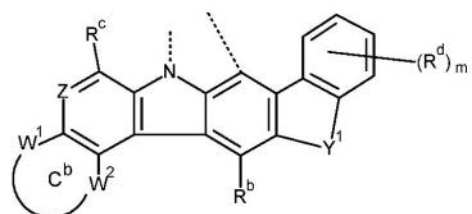
式 (B2-3)



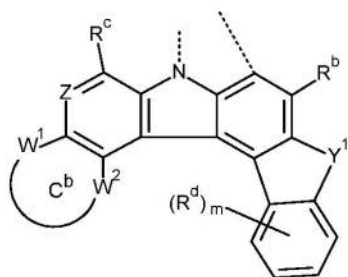
式 (B2-4)



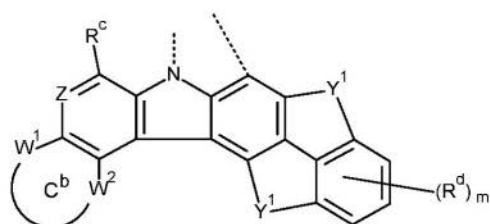
式 (B2-5)



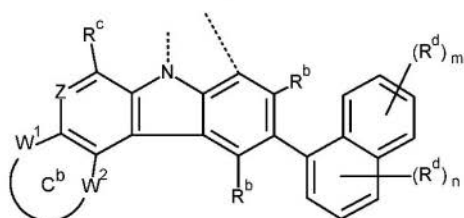
式 (B2-6)



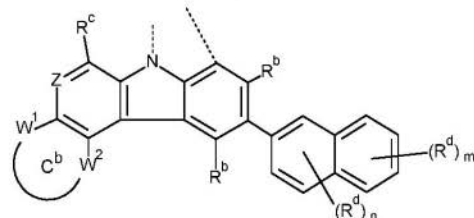
式 (B2-7)



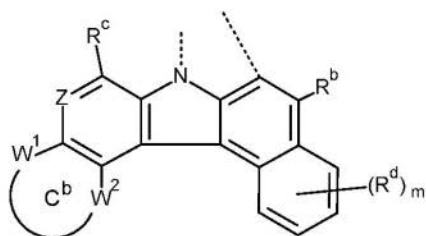
式 (B2-8)



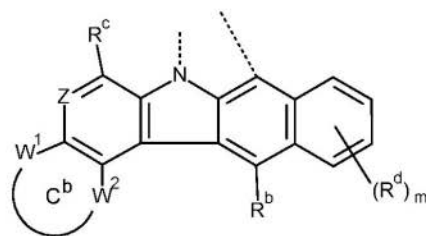
式 (B2-9)



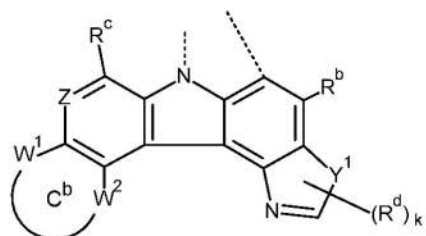
式 (B2-10)



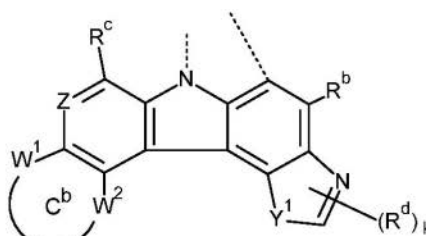
式 (B2-11)



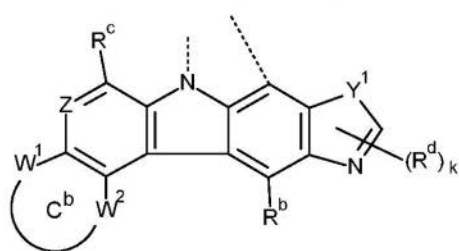
式 (B2-12)



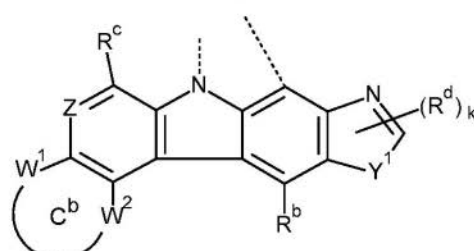
式 (B2-13)



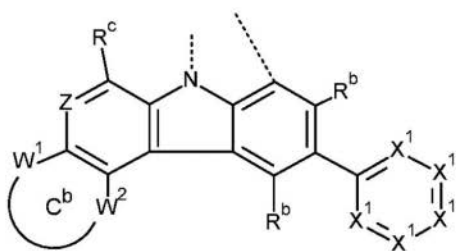
式 (B2-14)



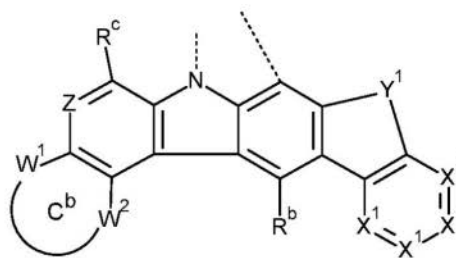
式 (B2-15)



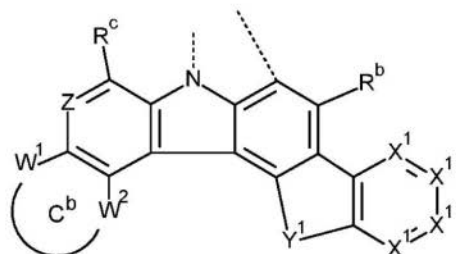
式 (B2-16)



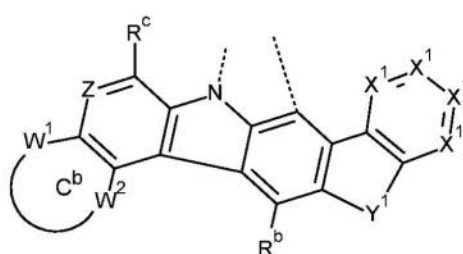
式 (B2-17)



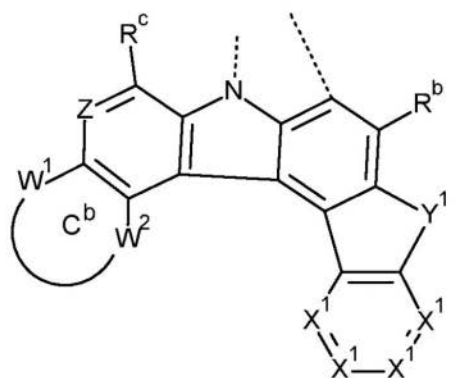
式 (B2-18)



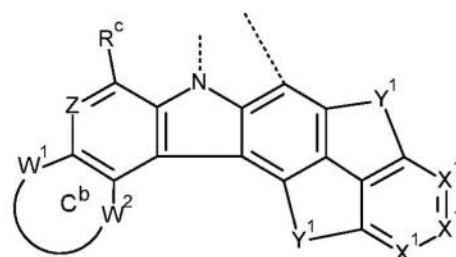
式 (B2-19)



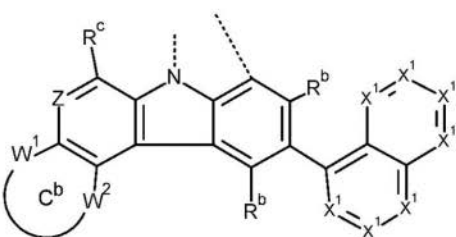
式 (B2-20)



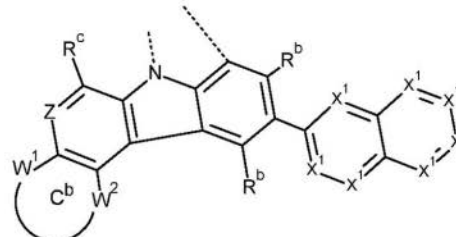
式 (B2-21)



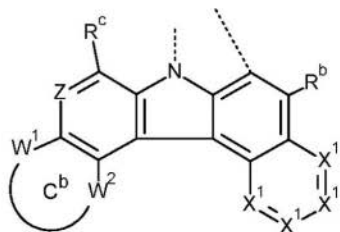
式 (B2-22)



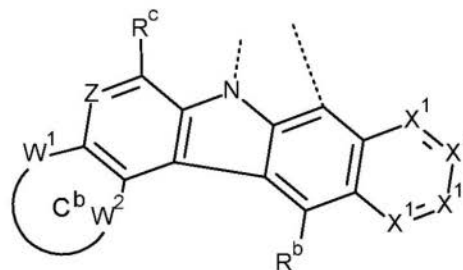
式 (B2-23)



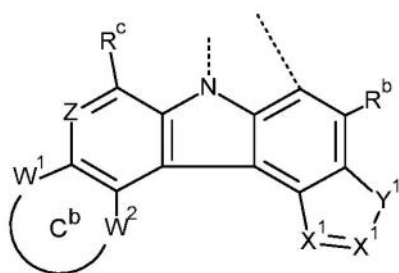
式 (B2-24)



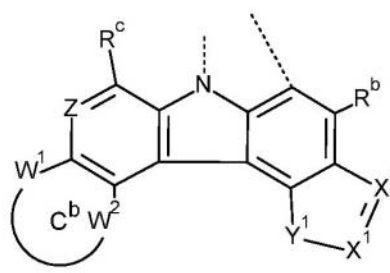
式 (B2-25)



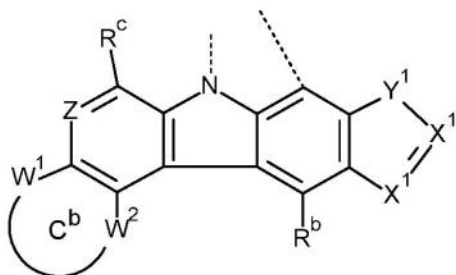
式 (B2-26)



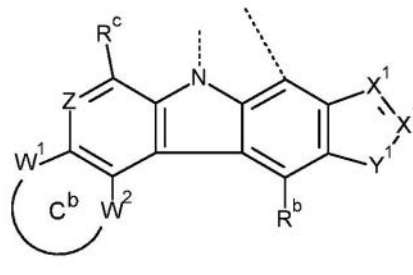
式 (B2-27)



式 (B2-28)



式 (B2-29)

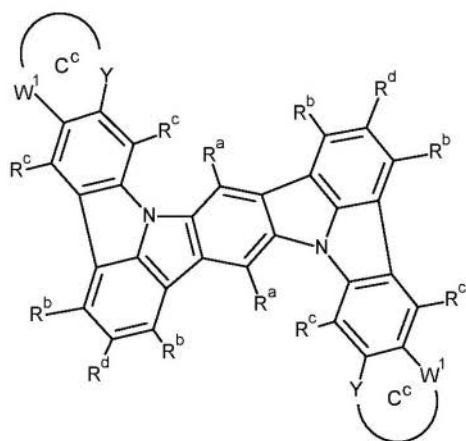


式 (B2-30)

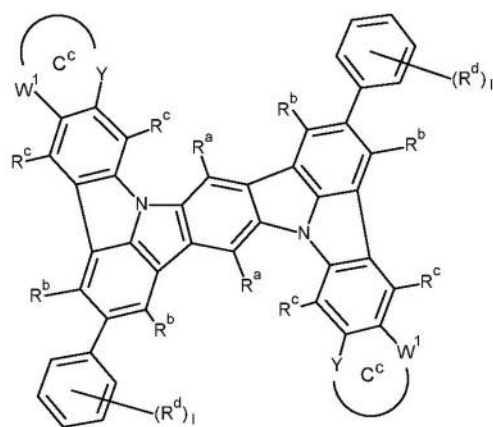
[0072] 其中符号 C^b 、 W^1 、 W^2 、 Z 、 R 、 R^b 、 R^c 和 R^d 具有上文、尤其是对于式 (I) 给出的定义, 符号 X^1 、 Y^1 以及标记 k 、 n 、 m 和 l 具有上文、尤其是对于式 (B1-1) 至式 (B1-30) 给出的定义, 虚线键表示所述子结构与A的耦合位点。

[0073] 此处优选式 (B2-1) 至式 (B2-18) 的结构, 特别优选式 (B2-1) 和式 (B2-3) 的结构, 尤其优选式 (B2-2) 和式 (B2-3) 的结构。

[0074] 在一种优选的构型中, 本发明的化合物可以包含式 (II-1) 至式 (II-21) 的结构; 更优选地, 本发明的化合物可以选自式 (II-1) 至式 (II-21) 的化合物:

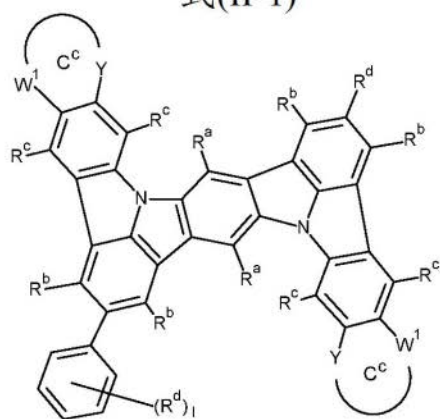


式(II-1)

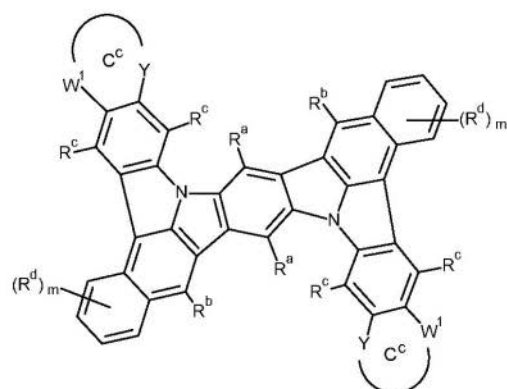


式(II-2)

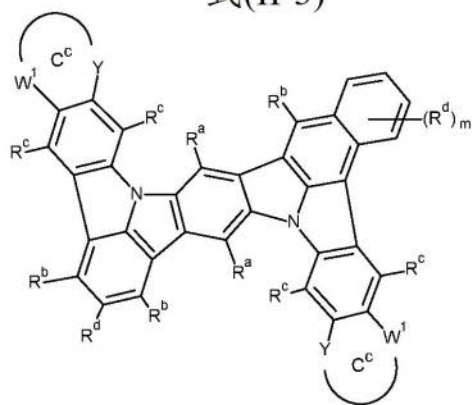
[0075]



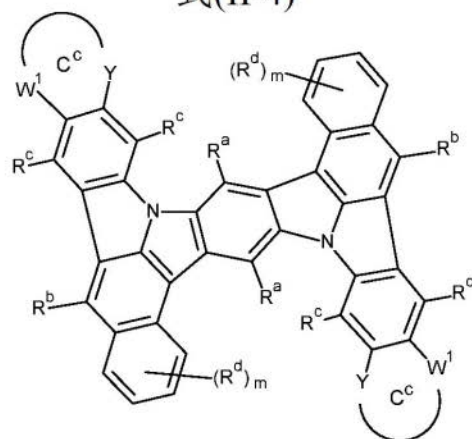
式(II-3)



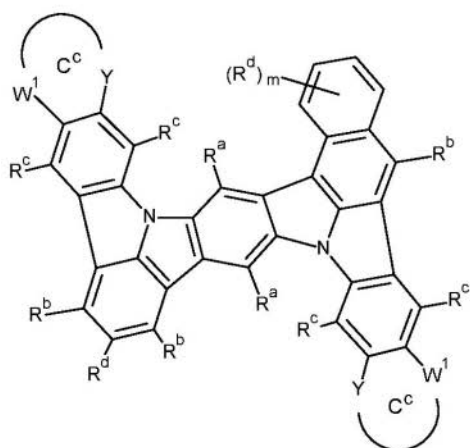
式(II-4)



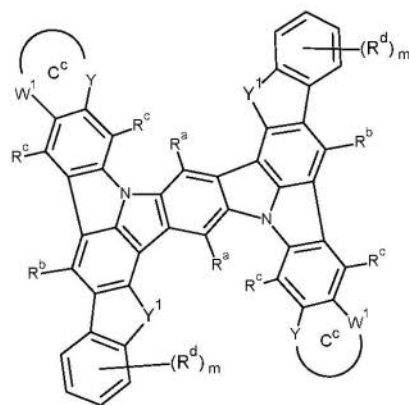
式(II-5)



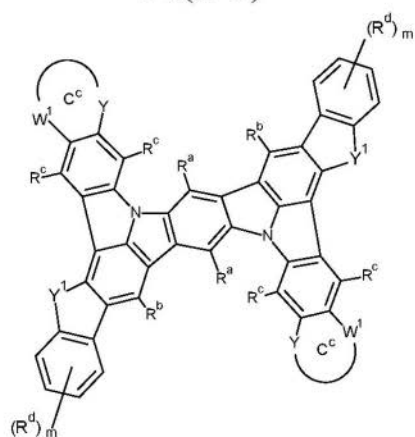
式(II-6)



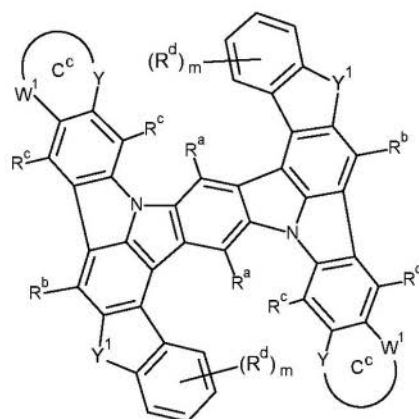
式(II-7)



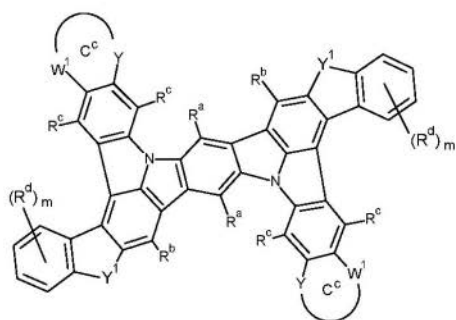
式(II-8)



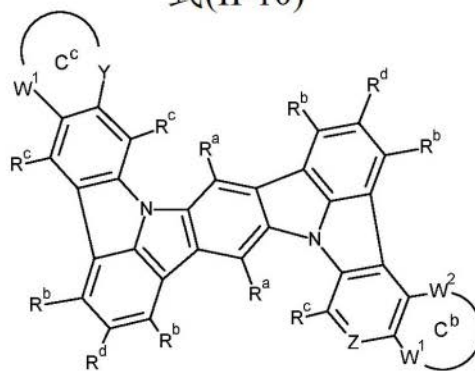
式(II-9)



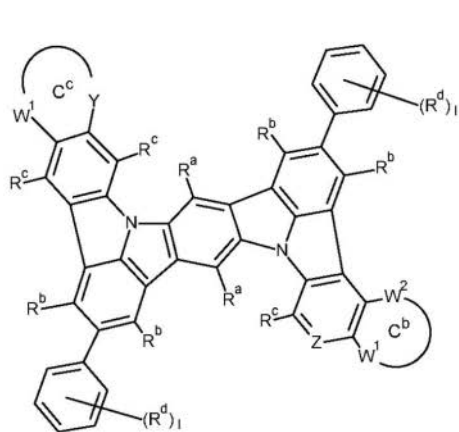
式(II-10)



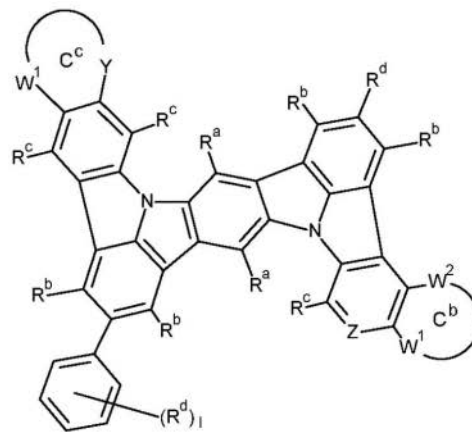
式(II-11)



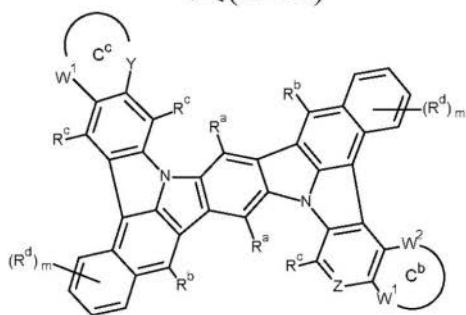
式(II-12)



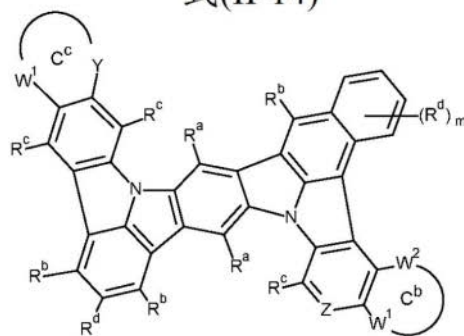
式(II-13)



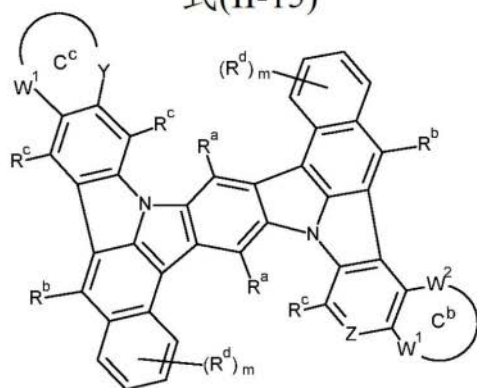
式(II-14)



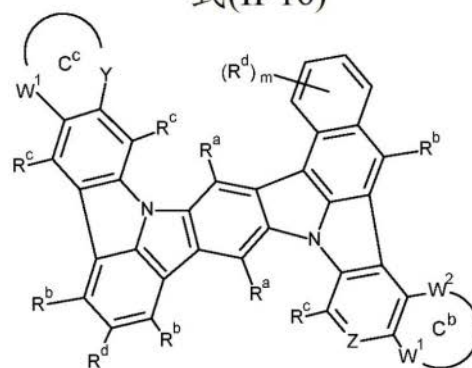
式(II-15)



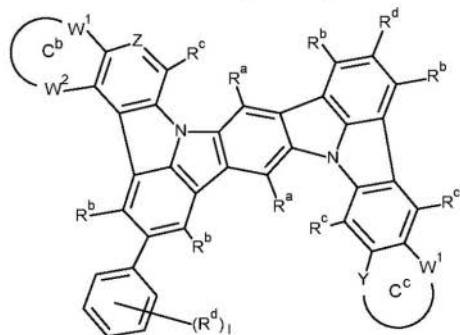
式(II-16)



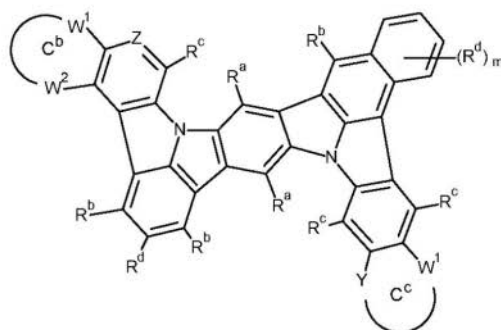
式(II-17)



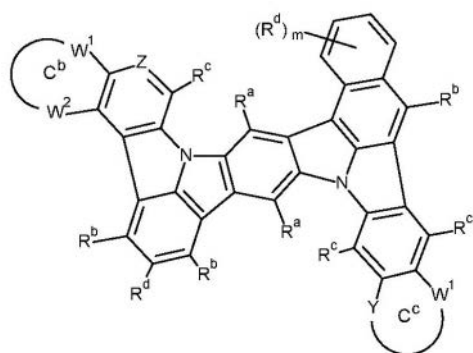
式(II-18)



式(II-19)



式(II-20)



式(II-21)

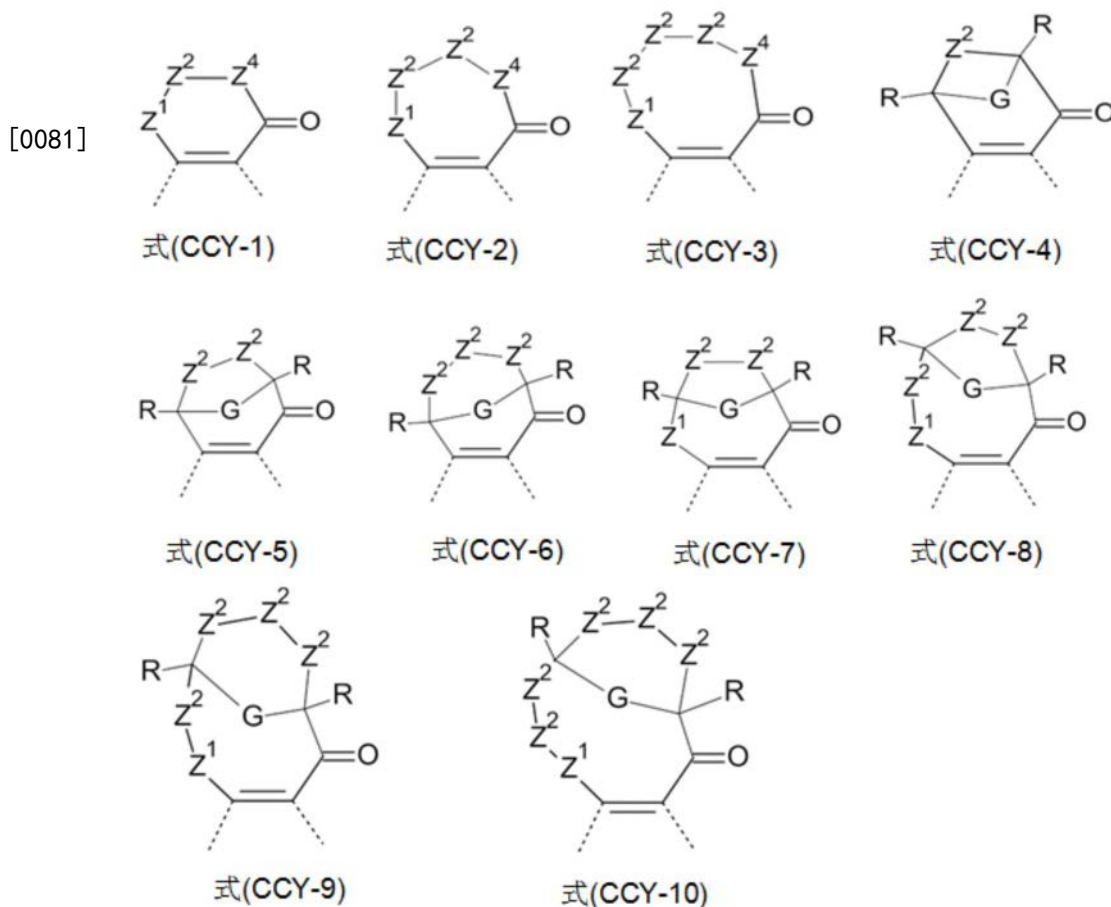
[0076] 其中符号 C^b 、 C^c 、 Y 、 W^1 、 W^2 、 Z 、 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义,符号 Y^1 具有上文、尤其是对于式(B1-1)至式(B1-30)给出的定义,并且所使用的其它标记如下:

[0077] m 为0、1、2、3或4,优选为0、1或2;

[0078] 1 为0、1、2、3、4或5,优选为0、1或2。

[0079] 此处优选式(II-1)至式(II-7)的结构/化合物,特别优选式(II-1)和式(II-2)的结构/化合物,非常特别优选式(II-1)的结构/化合物。

[0080] 另外可行的情况为,稠环 C^c 选自式(CCY-1)至式(CCY-10)的结构:



[0082] 其中 R 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义,虚线键表示稠环与其它基团的键合位点,此外:

[0083] Z^1 、 Z^4 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^3)_2$ 、O、S或 $Si(R^3)_2$,优选为 $C(R^3)_2$;

[0084] Z^2 为 $C(R)_2$ 、O、S、NR或 $C(=O)$,其中两个相邻的 Z^2 基团为 $-CR=CR-$ 或者具有5至14个芳族环原子且可被一个或多个R基团取代的邻位键合的芳亚基或杂芳亚基基团;

[0085] G为具有1、2或3个碳原子且可被一个或多个R基团取代的烷亚基基团, $-CR=CR-$ 或者具有5至14个芳族环原子且可被一个或多个R基团取代的邻位键合的芳亚基或杂芳亚基基团;

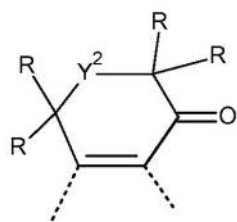
[0086] R^3 在每种情况下相同或不同并且是H、D、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 $N(Ar')_2$ 、 $N(R^d)_2$ 、 $C(=O)Ar'$ 、 $C(=O)R^d$ 、 $P(=O)(Ar')_2$ 、 $P(Ar')_2$ 、 $B(Ar')_2$ 、 $B(R^d)_2$ 、 $C(Ar')_3$ 、 $C(R^d)_3$ 、 $Si(Ar')_3$ 、 $Si(R^d)_3$,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有3至40个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基基团,所述基团各自可被一个或多个 R^d 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $-R^dC=CR^d-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^d)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^d$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^d-$ 、 NR^d 、 $P(=O)(R^d)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,并且其中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^d 基团取代,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团,或这些体系的组合;同时,与同一碳原子键合的两个 R^3 基团可一起形成脂族或芳族环系,从而形成螺环系;此外, R^3 可与优选相邻的R、 R^a 、 R^c 或 R^3 基团形成脂族环系,其中 Ar' 和 R^d 具有权利要求1中给出的定义;

[0087] 条件是这些基团中没有两个杂原子彼此直接键合,并且没有两个 $C=O$ 基团彼此直接键合。

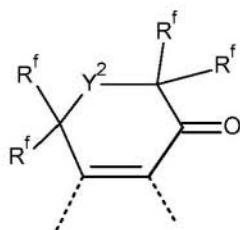
[0088] 在本发明的一个优选的实施方式中, R^3 不是H和/或D。

[0089] 在式(CCy-1)至式(CCy-10)的结构的一个优选的实施方式中,不多于一个的 Z^1 、 Z^2 和 Z^4 基团为杂原子、尤其是O或NR,其它基团为 $C(R^3)_2$ 或 $C(R)_2$,或者 Z^1 和 Z^4 在每种情况下相同或不同并且是O并且 Z^2 是 $C(R)_2$ 。在本发明的一个特别优选的实施方式中, Z^1 和 Z^4 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^3)_2$,并且 Z^2 是 $C(R)_2$ 、更优选为 $C(R^3)_2$ 或 CH_2 。

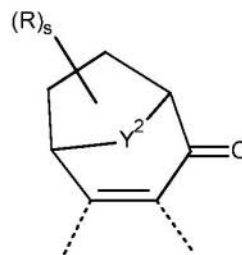
[0090] 在本发明的一种优选的构型中,可行的情况为,稠环 C^c 选自式(CRA-1)至式(CRA-13)的结构:



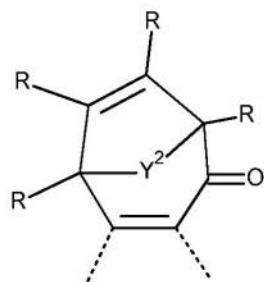
式 CRA-1



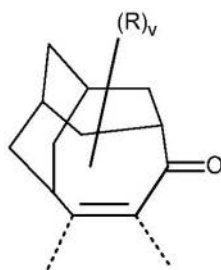
式 CRA-2



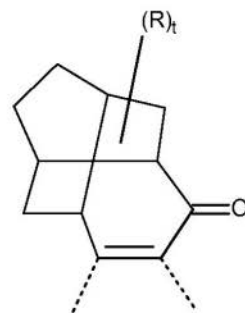
式 CRA-3



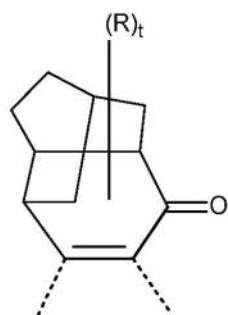
式 CRA-4



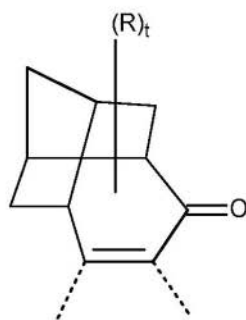
式 CRA-5



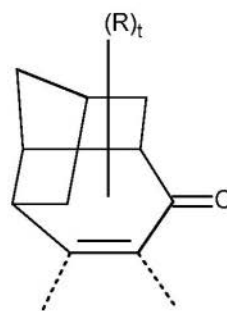
式 CRA-6



式 CRA-7

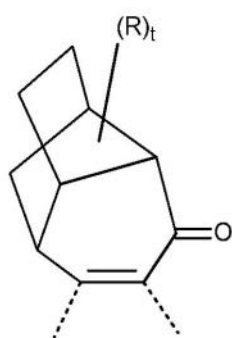


式 CRA-8

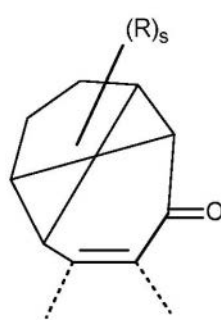


式 CRA-9

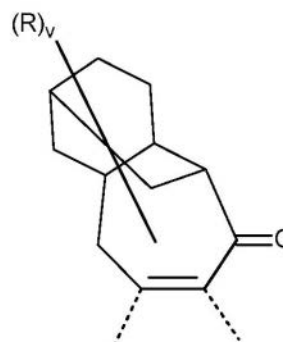
[0091]



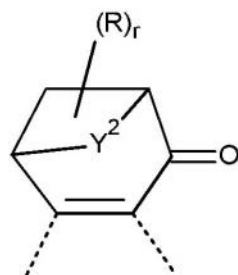
式 CRA-10



式 CRA-11



式 CRA-12



式 CRA-13

[0092] 其中R具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义,虚线键表示稠环与其它基团的连接位点,并且其它符号定义如下:

[0093] Y^2 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R)_2$ 、 $(R)_2C-C(R)_2$ 、 $(R)C=C(R)$ 、 NR 、 NAr' 、 O 或 S ,优选为 $C(R)_2$ 、 $(R)_2C-C(R)_2$ 、 $(R)C=C(R)$ 、 O 或 S ;

[0094] R^f 在每种情况下相同或不同并且是F,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个 R^d 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $R^dC=CR^d$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^d)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^d$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^d-$ 、 NR^d 、 $P(=O)(R^d)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^d 基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,两个 R^f 基团一起或者一个 R^f 基团与R基团一起或与其它基团一起也可形成环系,其中 R^d 具有权利要求1中给出的定义;

[0095] r为0、1、2、3或4,优选为0、1或2,更优选为0或1;

[0096] s为0、1、2、3、4、5或6,优选为0、1、2、3或4,更优选为0、1或2;

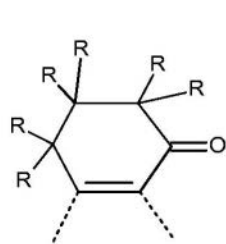
[0097] t为0、1、2、3、4、5、6、7或8,优选为0、1、2、3或4,更优选为0、1或2;

[0098] v为0、1、2、3、4、5、6、7、8或9,优选为0、1、2、3或4,更优选为0、1或2。

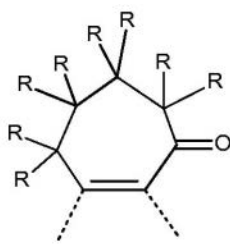
[0099] 此处优选式CRA-1至CRA-5的结构,特别优选式CRA-3和式CRA-4的结构。

[0100] 更优选可行的情况为,稠环C^c选自式(CRA-1a)至式(CRA-4f)的结构:

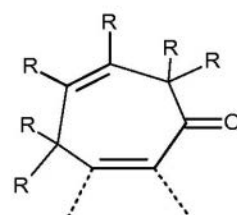
[0101]



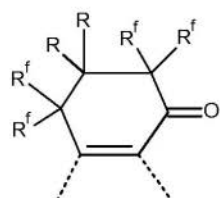
式 CRA-1a



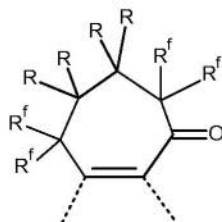
式 CRA-1b



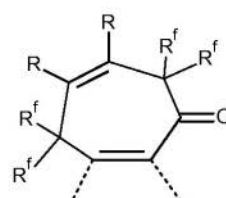
式 CRA-1c



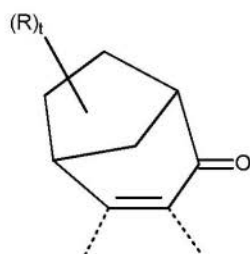
式 CRA-2a



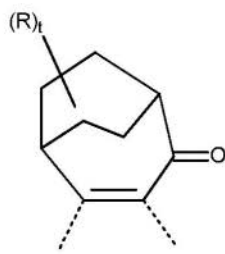
式 CRA-2b



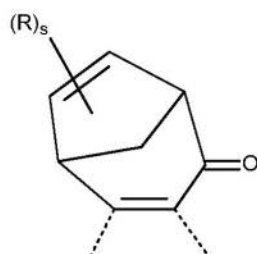
式 CRA-2c



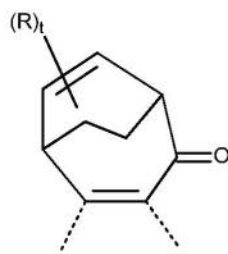
式 CRA-3a



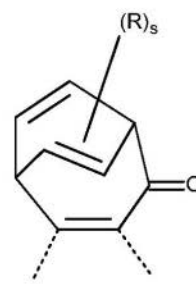
式 CRA-3b



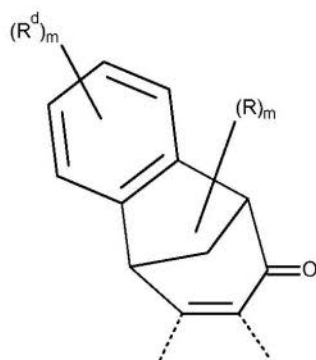
式 CRA-4a



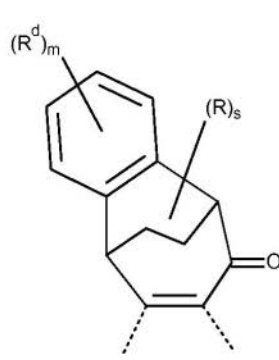
式 CRA-4b



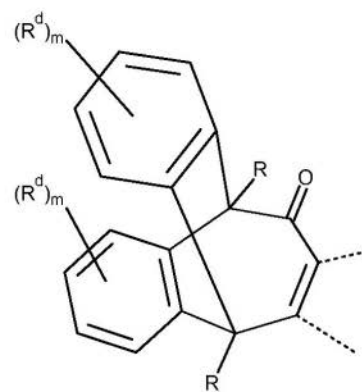
式 CRA-4c



式 CRA-4d



式 CRA-4e



式 CRA-4f

[0102] 其中虚线键表示所述稠环与其它基团的连接位点,标记 m 为0、1、2、3或4,优选为0、1或2,符号 R 、 R^d 、 R^f 以及标记 s 、 t 和 v 具有上文、尤其是对于式(I)和/或式(CRA-1)至式(CRA-13)所述的定义。

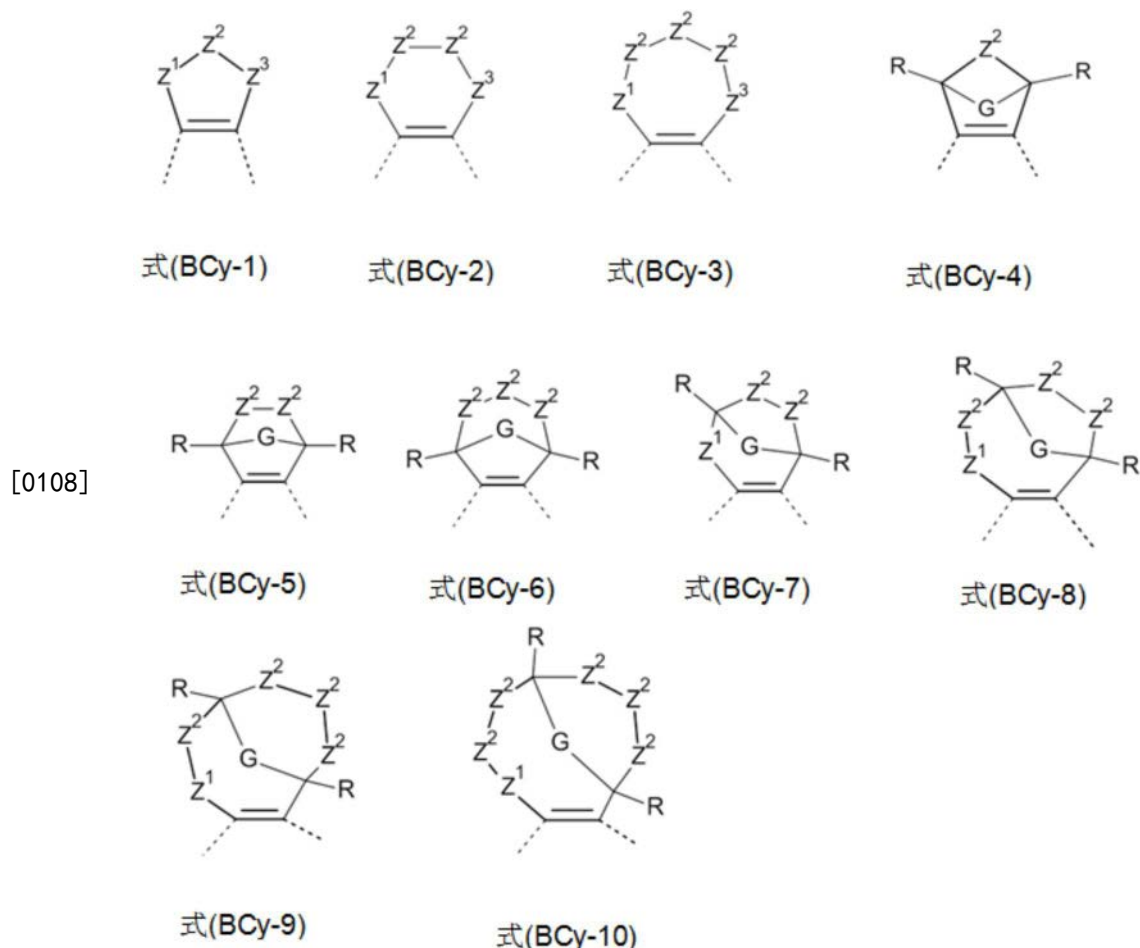
[0103] 此处优选式CRA-3b和式CRA-4f的结构。

[0104] 在一种优选的构型中,可行的情况为,上文和下文详述的环 C^c 被取代基 R^d 取代而不是被 R 取代。例如,在这种优选的构型中,上文和下文详述的 Z^1 至 Z^4 、 G 、 Y^2 、 R^3 和 R^f 基团的取代基 R 和 R^d 应当分别被 R^d 和 R^1 代替。式(CCy-1)至式(CCy-10)、式(CRA-1)至式(CRA-13)和式(CRA-1a)至式(CRA-4f)尤其如此,其中例如取代基 R 和 R^d 应当分别被 R^d 和 R^1 代替。

[0105] 在另一个优选的实施方式中,可行的情况为,上文和下文详述的环 C^b 被取代基 R^1 取代而不是被 R 取代。例如,在这种优选的构型中,上文和下文详述的 Z^1 至 Z^4 、 G 、 Y^2 、 R^3 和 R^f 基团的取代基 R 和 R^d 应当分别被 R^1 和 R^2 代替,其中这些定义以示例的方式对于下文详述的 Z^5 至 Z^7 、 G^1 、 Y^4 和 R^g 基团进行详述并相应地适用。式(CCy-1)至式(CCy-10)、式(CRA-1)至式(CRA-13)和式(CRA-1a)至式(CRA-4f)尤其如此,其中例如取代基 R 和 R^d 应当分别被 R^1 和 R^2 代替。

[0106] 环 C^c 包含 W^1 基团,其中该基团的作用是可来源于该基团的芳族或杂芳族取代基 R 不能与子结构B的基础骨架、尤其是不能与具有两个 X^c 基团的环形成完全共轭。

[0107] 另外可行的情况为,稠环 C^b 选自式(BCy-1)至式(BCy-10)的结构:



[0109] 其中 R 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义,符号 G 、 Z^1 和 Z^2 具有上文、尤其是对于式(CCy-1)至式(CCy-10)给出的定义,虚线键表示稠环与其它基团的连接位点,此外:

[0110] Z^3 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^3)_2$ 、 O 、 S 或 $Si(R^3)_2$,优选为 $C(R^3)_2$,其中 R^3 具

有上文、尤其是对于式 (CCy-1) 至式 (CCy-10) 给出的定义；

[0111] 条件是这些基团中没有两个杂原子彼此直接键合，并且没有两个 C=O 基团彼此直接键合。

[0112] 在本发明的一个优选的实施方式中， R^3 不是 H 和/或 D。

[0113] 当本发明结构中的相邻基团形成脂族环系时，优选后者不具有任何酸性苺型质子。苺型质子应理解为是指与直接与芳基或杂芳基基团所键合的烷基碳原子结合的质子。这可以通过脂族环系中直接与芳基或杂芳基基团结合的碳原子被完全取代并且不含任何键合的氢原子来实现。因此，式 (CCy-1) 至式 (CCy-3) 和/或式 (BCy-1) 至式 (BCy-3) 中不存在酸性苺型质子是通 Z^1 和 Z^4 或 Z^1 和 Z^3 (当它们是 $C(R^3)_2$ 时) 被定义为使得 R^3 不是氢来实现。此外，这也可以通过脂族环系中直接与芳基或杂芳基基团键合的碳原子为双环或多环结构中的桥头来实现。由于双环或多环的空间结构，与桥头碳原子键合的质子的酸性显著低于未被键合在双环或多环结构内的碳原子上的苺型质子，并且在本发明的上下文中被视为非酸性质子。因此，式 (CCy-1) 至式 (CCy-3) 和/或式 (BCy-1) 至式 (BCy-3) 中不存在酸性苺型质子通过这是双环结构，因此 R^1 (当它是 H 时) 因双环结构的相应阴离子内消旋不稳定而酸性远低于苺型质子的酸性来实现。因此，即使当式 (CCy-1) 至式 (CCy-3) 和/或式 (BCy-1) 至式 (BCy-3) 中的 R^1 是 H 时，这在本申请的上下文中也是非酸性质子。

[0114] 优选可行的情况为，尤其是在式 (CCy-1) 至式 (CCy-3) 和/或式 (BCy-1) 至式 (BCy-3) 中：

[0115] R^3 在每种情况下相同或不同并且是 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(Ar')_2$, $N(R^d)_2$, $C(=O)Ar'$, $C(=O)R^d$, $P(=O)(Ar')_2$, $P(Ar')_2$, $B(Ar')_2$, $B(R^d)_2$, $C(Ar')_3$, $C(R^d)_3$, $Si(Ar')_3$, $Si(R^d)_3$, 具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有 3 至 40 个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有 2 至 40 个碳原子的烯基基团，所述基团各自可被一个或多个 R^d 基团取代，其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $-R^dC=CR^d-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^d)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^d$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^d$ 、 NR^d 、 $P(=O)(R^d)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替，并且其中一个或多个氢原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，或者具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^d 基团取代，或者具有 5 至 60 个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团，或者具有 5 至 60 个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团，或这些体系的组合；同时，与同一碳原子键合的两个 R^3 基团可一起形成脂族或芳族环系，从而形成螺环系；此外， R^3 可与优选相邻的 R 、 R^a 、 R^c 或 R^3 基团形成脂族环系，其中 Ar' 和 R^d 具有上文、尤其是对于式 (I) 给出的定义。

[0116] 优选可行的情况为，尤其是在式 (CCy-1) 至式 (CCy-3) 和/或式 (BCy-1) 至式 (BCy-3) 中：

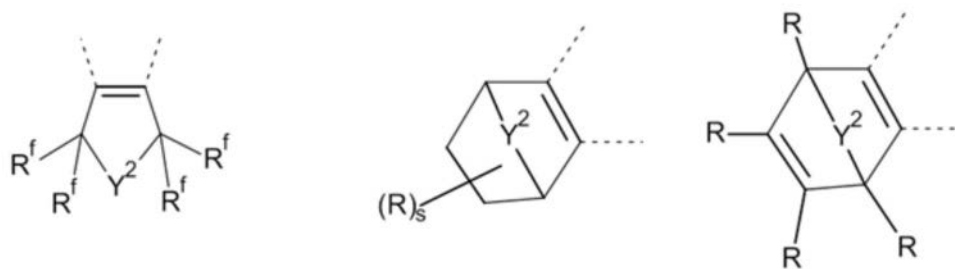
[0117] R^3 在每种情况下相同或不同并且是 F，具有 1 至 40 个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有 3 至 40 个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有 2 至 40 个原子的烯基基团，所述基团各自可被一个或多个 R^d 基团取代，其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $-R^dC=CR^d-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^d)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^d$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^d$ 、 NR^d 、 $P(=O)(R^d)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替，或者具有 5 至 60 个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^d 基团取代的芳族或杂芳族环系，或者具有 5 至 60 个芳族环原子且可被

一个或多个 R^d 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团；同时，两个 R^3 基团一起或者一个 R^3 基团与 R 、 R^a 、 R^c 基团一起或与其它基团一起也可形成环系，优选形成脂族环系。

[0118] 在式 (BCy-1) 至式 (BCy-10) 的结构的一个优选的实施方式中，不多于一个 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 基团为杂原子、尤其是O或NR，其它基团为 $C(R^3)_2$ 或 $C(R)_2$ ，或者 Z^1 和 Z^3 在每种情况下相同或不同并且是O并且 Z^2 是 $C(R)_2$ 。在本发明的一个特别优选的实施方式中， Z^1 和 Z^3 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^3)_2$ ，并且 Z^2 是 $C(R)_2$ 、更优选为 $C(R^3)_2$ 或 CH_2 。

[0119] 在本发明的一个优选的实施方式中，与桥头原子键合、优选与式 (CCy-4) 至式 (CCy-10) 或式 (BCy-4) 至式 (BCy-10) 中的桥头原子键合的R基团在每种情况下相同或不同并且选自H、D、F，具有1至10个碳原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的、但优选是未取代的直链烷基基团，具有3至10个碳原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的、但优选是未取代的支链或环状烷基基团，或者具有5至12个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。更优选地，与式 (CCy-4) 或式 (BCy-4) 中的桥头原子键合的R基团在每种情况下相同或不同并且选自H、F，具有1至4个碳原子的直链烷基基团、具有3或4个碳原子的支链烷基基团，和可被具有1至4个碳原子的烷基基团取代的、但优选是未取代的苯基基团。最优选地，R基团在每种情况下相同或不同并且选自H、甲基和叔丁基。

[0120] 在本发明的一种优选的构型中，可行的情况为，稠环 C^b 选自式 (BRA-1) 至式 (BRA-12) 的结构：

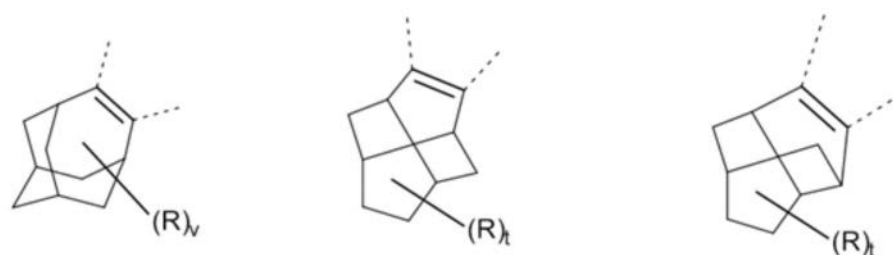


式 BRA-1

式 BRA-2

式 BRA-3

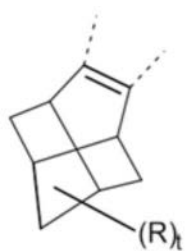
[0121]



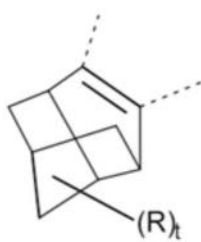
式 BRA-4

式 BRA-5

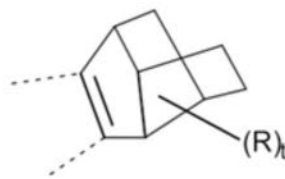
式 BRA-6



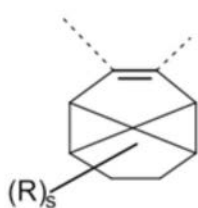
式 BRA-7



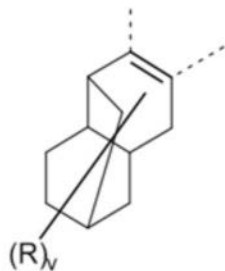
式 BRA-8



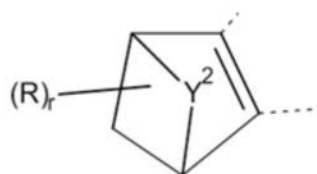
式 BRA-9



式 BRA-10



式 BRA-11

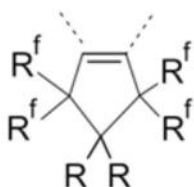


式 BRA-12

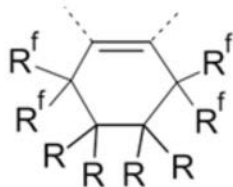
[0122] 其中R具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义,符号 Y^2 和 R^f 以及标记r、s、t和v具有上文、尤其是对于式(CRA-1)至式(CRA-13)给出的定义,虚线键表示稠环与其它基团的连接位点。

[0123] 此处优选式BRA-1至式BRA-4的结构,特别优选式BRA-3和式BRA-4的结构。

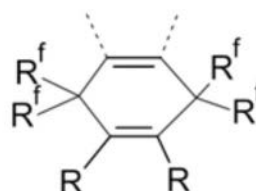
[0124] 更优选可行的情况为,稠环C^b选自式(BRA-1a)至式(BRA-3f)的结构:



式 BRA-1a

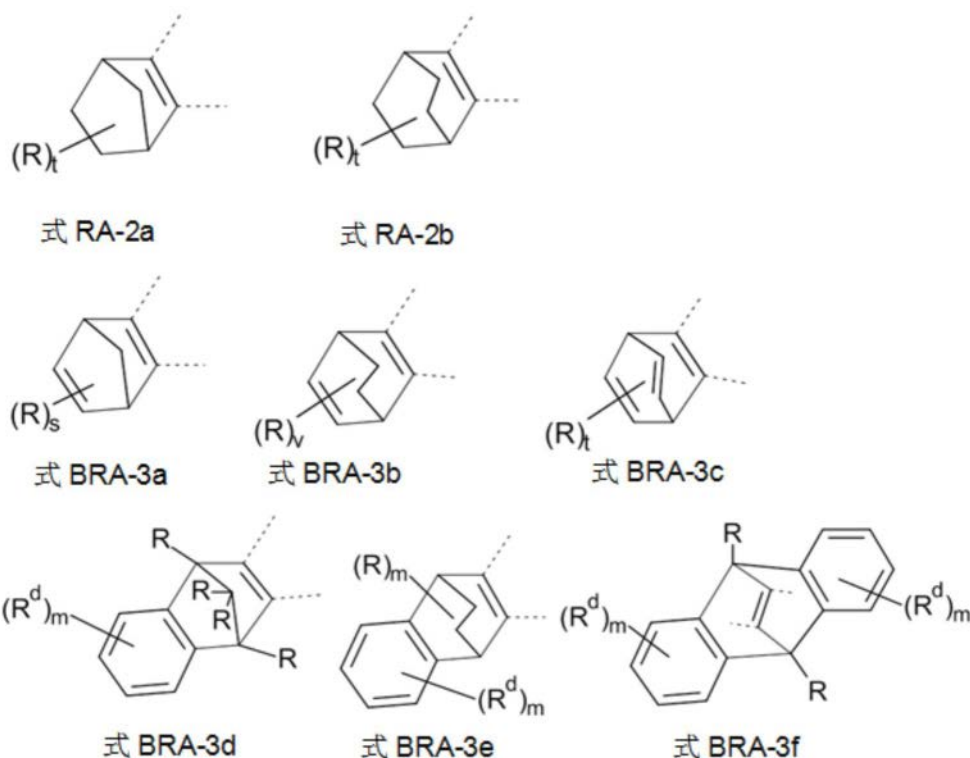


式 BRA-1b



式 BRA-1c

[0125]



[0126] 其中虚线键表示所述稠环与其它基团的连接位点, 标记 m 为0、1、2、3或4, 优选为0、1或2, 符号 R 、 R^d 、 R^f 以及标记 s 、 t 和 v 具有上文、尤其是对于式(I)和/或式(CRA-1)至式(CRA-13)所述的定义。

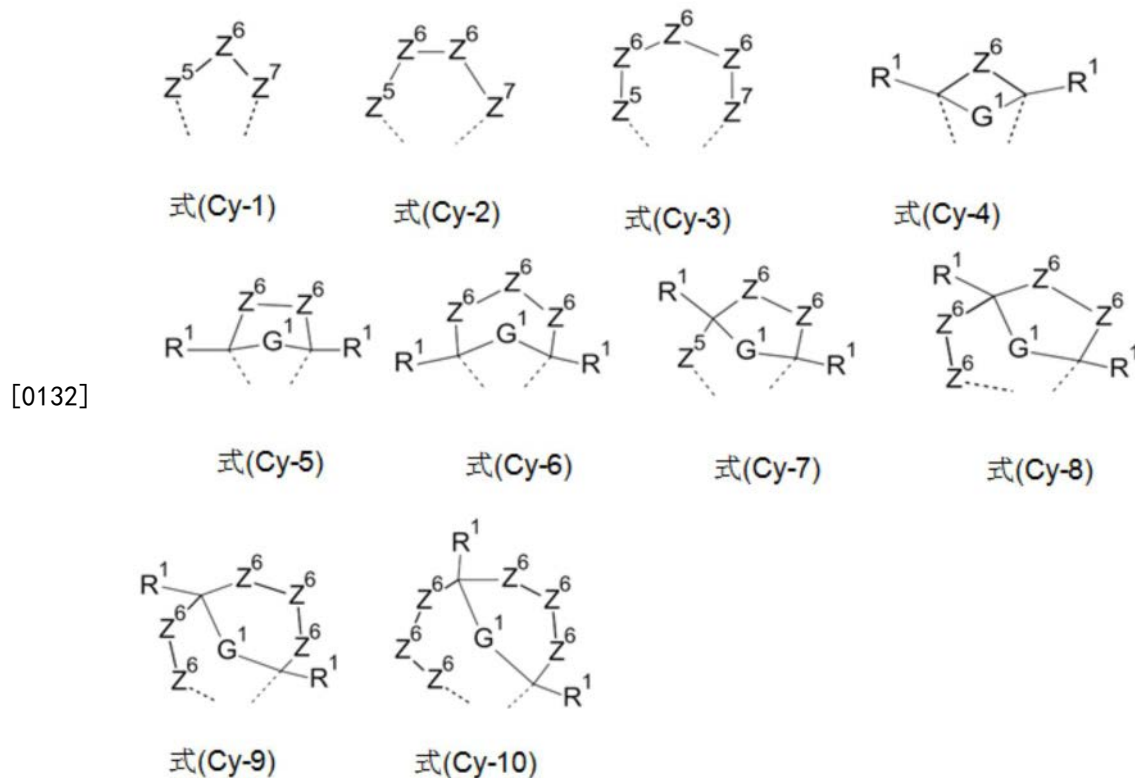
[0127] 此处优选式BRA-3f的结构。

[0128] 在一种优选的构型中, 可行的情况为, 上文和下文详述的环 C^b 被取代基 R^d 取代而不是被 R 取代。例如, 在这种优选的构型中, 上文和下文详述的 W^1 、 W^2 、 Z^1 至 Z^3 、 G 、 Y^2 、 R^3 和 R^f 基团的取代基 R 和 R^d 应当分别被 R^d 和 R^1 代替。式(BCy-1)至式(BCy-10)、式(BRA-1)至式(BRA-12)和式(BRA-1a)至式(BRA-3f)尤其如此, 其中例如取代基 R 和 R^d 应当分别被 R^d 和 R^1 代替。

[0129] 在另一个优选的实施方式中, 可行的情况为, 上文和下文详述的环 C^b 被取代基 R^1 取代而不是被 R 取代。例如, 在这种优选的构型中, 上文和下文详述的 W^1 、 W^2 、 Z^1 至 Z^3 、 G 、 Y^2 、 R^3 和 R^f 基团的取代基 R 和 R^d 应当分别被 R^1 和 R^2 代替, 其中这些定义以示例的方式对于下文详述的 Z^5 至 Z^7 、 G^1 、 Y^4 和 R^8 基团进行详述并相应地适用。式(BCy-1)至式(BCy-10)、式(BRA-1)至式(BRA-12)和式(BRA-1a)至式(BRA-3f)尤其如此, 其中例如取代基 R 和 R^d 应当分别被 R^1 和 R^2 代替。

[0130] 环 C^b 包含 W^1 、 W^2 基团, 其中这些基团的作用是可来源于这些基团的芳族或杂芳族取代基 R 不能与子结构B的基础骨架、尤其是不能与具有 Z 或 X^c 基团的环形成完全共轭。

[0131] 在本发明的一种优选的构型中, 可行的情况为, 至少两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团与所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的其他基团一起形成稠环, 其中所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团形成至少一种以下式(Cy-1)至式(Cy-10)的结构:



[0133] 其中 R^1 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义,虚线键表示两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的基团的原子的连接位点,此外:

[0134] Z^5 、 Z^7 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 NR^4 或 $C(=O)$;

[0135] Z^6 是 $C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 NR^4 或 $C(=O)$,其中两个相邻的基团 Z^2 表示 $-CR^1=CR^1-$ 或具有5至14个芳族环原子的邻位键合的芳亚基或杂芳亚基基团,所述芳亚基或杂芳亚基基团可被一个或多个 R^1 基团取代;

[0136] G^1 是具有1、2或3个碳原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的烷亚基基团, $-CR^1=CR^1-$ 或者具有5至14个芳族环原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的邻位键合芳亚基或杂芳亚基基团;

[0137] R^4 在每种情况下相同或不同并且是 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(Ar'')$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $C(=O)Ar''$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar'')$ 、 $P(Ar'')$ 、 $B(Ar'')$ 、 $B(R^2)_2$ 、 $C(Ar'')$ 、 $C(R^2)_3$ 、 $Si(Ar'')$ 、 $Si(R^2)_3$,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有3至40个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基基团,所述基团各自可被一个或多个 R^2 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,并且其中一个或多个氢原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^2 基团取代,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团,或这些体系的组合;同时,与同一碳原子键合的两个 R^4 基团可一起形成脂族或芳族环系,从而形成螺环系;此外, R^4 可与优选相邻的 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 或 R^1 基团形成脂族环系;符号 R^1 、 R^2 和 Ar'' 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义;

[0138] 条件是这些基团中没有两个杂原子彼此直接键合,并且没有两个C=O基团彼此直接键合。

[0139] 在本发明的一个优选的实施方式中, R^4 不是H和/或D。

[0140] 式(Cy-1)至式(Cy-3)中不存在酸性苺型质子优选是通过 Z^5 和 Z^7 (当它们是 $C(R^4)_2$ 时)被定义为使得 R^4 不是氢来实现。此外,这也可以通过脂族环系中直接与芳基或杂芳基基团键合的碳原子为双环或多环结构中的桥头来实现。由于双环或多环的空间结构,与桥头碳原子键合的质子的酸性显著低于未被键合在双环或多环结构内的碳原子上的苺型质子,并且在本发明的上下文中被视为非酸性质子。因此,式(Cy-4)至式(Cy-10)中不存在酸性苺型质子优选通过这是双环结构,因此 R^1 (当它是H时)因双环结构的相应阴离子内消旋不稳定而酸性远低于苺型质子的酸性来实现。因此,即使当式(Cy-4)至式(Cy-10)中的 R^1 为H时,这在本申请的上下文中也是非酸性质子。

[0141] 优选可行的情况为,尤其是在式(Cy-1)至式(Cy-3)中:

[0142] R^4 在每种情况下相同或不同并且是F,Cl,Br,I,CN, NO_2 , $N(Ar'')$, $N(R^2)_2$, $C(=O)Ar''$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(Ar'')$, $P(Ar'')$, $B(Ar'')$, $B(R^2)_2$, $C(Ar'')$, $C(R^2)_3$, $Si(Ar'')$, $Si(R^2)_3$,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有3至40个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基基团,所述基团各自可被一个或多个 R^2 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,并且其中一个或多个氢原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^2 基团取代,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳烷基或杂芳烷基基团,或这些体系的组合;同时,与同一碳原子键合的两个 R^4 基团可一起形成脂族或芳族环系,从而形成螺环系;此外, R^4 可与优选相邻的 R 、 R^a 、 R^c 、 R^d 、 R^1 基团或其它基团形成环系,优选形成脂族环系。

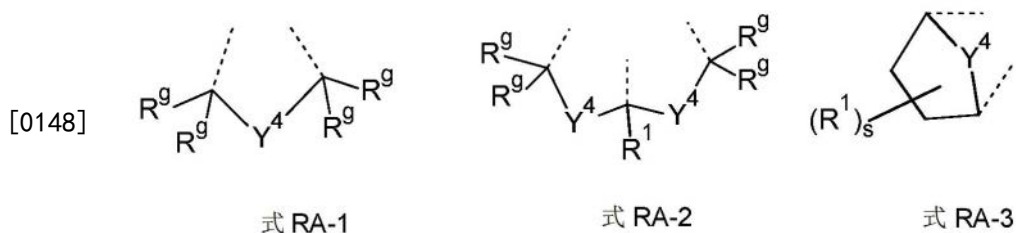
[0143] 优选可行的情况为,尤其是在式(Cy-1)至式(Cy-3)中:

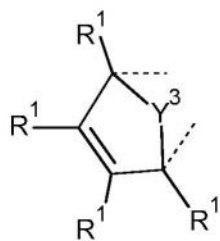
[0144] R^4 在每种情况下相同或不同并且是F,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代,其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $-Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^1)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,两个 R^4 基团一起或者一个 R^4 基团与 R 、 R^a 、 R^c 、 R^d 、 R^1 基团一起或其它基团一起也可形成环系,优选形成脂族环系。

[0145] 在式(Cy-1)至式(Cy-10)的结构的一个优选的实施方式中,不多于一个 Z^5 、 Z^6 和 Z^7 基团为杂原子、尤其是O或 NR^4 或者O或 NR^1 ,其它基团为 $C(R^4)_2$ 或 $C(R^1)_2$,或者 Z^5 和 Z^7 在每种情况下相同或不同并且是O或 NR^4 并且 Z^6 是 $C(R^1)_2$ 。在本发明的一个特别优选的实施方式中, Z^5 和 Z^7 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^4)_2$,并且 Z^6 是 $C(R^1)_2$ 、更优选为 $C(R^4)_2$ 或 CH_2 。

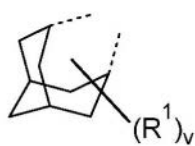
[0146] 在本发明的一个优选的实施方式中,与桥头原子键合、优选与式(Cy-4)至式(Cy-10)中的桥头原子键合的 R^1 基团在每种情况下相同或不同并且选自H,D,F,具有1至10个碳原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的、但优选是未取代的直链烷基,具有3至10个碳原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的、但优选是未取代的支链或环状烷基基团,或者具有5至12个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系。更优选地,与式(CY-4)中的桥头原子键合的 R^1 基团在每种情况下相同或不同并且选自H,F,具有1至4个碳原子的直链烷基基团,具有3或4个碳原子的支链烷基基团,和可被具有1至4个碳原子的烷基基团取代的、但优选是未取代的苯基基团。最优选地, R^1 基团在每种情况下相同或不同并且选自H、甲基和叔丁基。

[0147] 在本发明的一种优选的实施方式中,可行的情况为,至少两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团与所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的其他基团一起形成稠环,其中所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团形成至少一种式(RA-1)至式(RA-13)的结构:

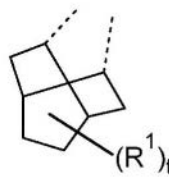




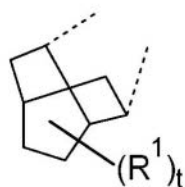
式 RA-4



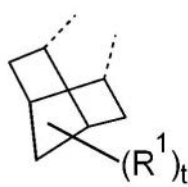
式 RA-5



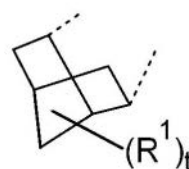
式 RA-6



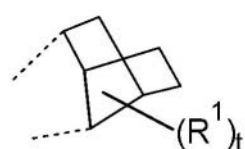
式 RA-7



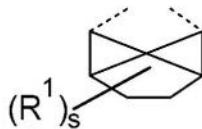
式 RA-8



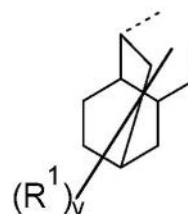
式 RA-9



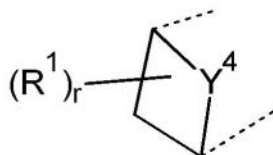
式 RA-10



式 RA-11



式 RA-12



式 RA-13

[0149] 其中 R^1 具有上述定义,虚线键表示所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的基团的原子的连接位点,其它符号具有以下定义:

[0150] Y^4 在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^1)_2$ 、 $(R^1)_2C-C(R^1)_2$ 、 $(R^1)C=C(R^1)$ 、 NR^1 、 NAr' 、 O 或 S ,优选为 $C(R^1)_2$ 、 $(R^1)_2C-C(R^1)_2$ 、 $(R^1)C=C(R^1)$ 、 O 或 S ;

[0151] R^8 在每种情况下相同或不同并且是 F ,具有1至40个碳原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个碳原子的烯基或炔基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,其中所述烷基、烷氧基、硫代烷氧基、烯基或炔基基团在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代,其中一个或多个相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 NR^2 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,或者具有5至60个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系,或者具有5至60个芳族环原子且可被一个或多个 R^2 基团取代的芳氧基或杂芳氧基基团;同时,两个 R^8 基团一起或者一个 R^8 基团与 R^1 基团一起或与其它基团一起可也形成环系;其中 R^2 具有权利要求1中给出的定义;

[0152] r 为0、1、2、3或4,优选为0、1或2,更优选为0或1;

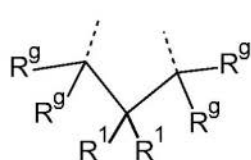
[0153] s 为 0、1、2、3、4、5 或 6, 优选为 0、1、2、3 或 4, 更优选为 0、1 或 2;

[0154] t 为 0、1、2、3、4、5、6、7 或 8, 优选为 0、1、2、3 或 4, 更优选为 0、1 或 2;

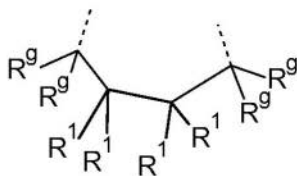
[0155] v 为 0、1、2、3、4、5、6、7、8 或 9, 优选为 0、1、2、3 或 4, 更优选为 0、1 或 2。

[0156] 此处优选式 RA-1、式 RA-3、式 RA-4 和式 RA-5 的结构, 特别优选式 RA-4 和式 RA-5 的结构。

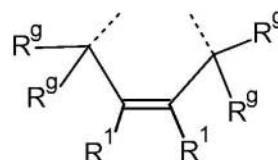
[0157] 在本发明的一个优选的实施方式中, 至少两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团与所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的其它基团一起形成稠环, 其中所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团形成式 (RA-1a) 至 (RA-4f) 的结构:



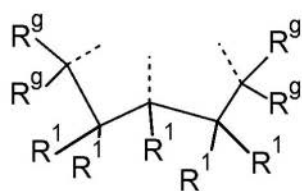
式 RA-1a



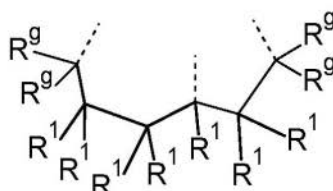
式 RA-1b



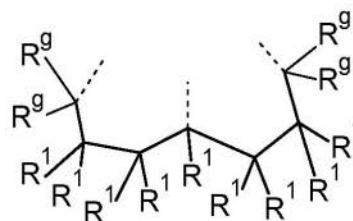
式 RA-1c



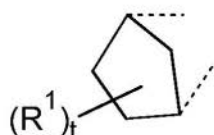
式 RA-2a



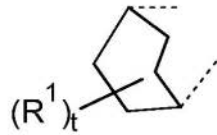
式 RA-2b



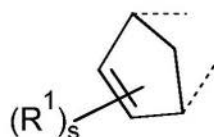
式 RA-2c



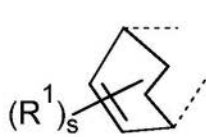
式 RA-3a



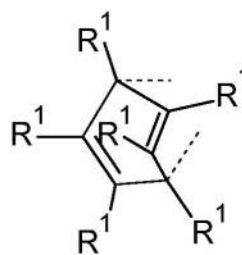
式 RA-3b



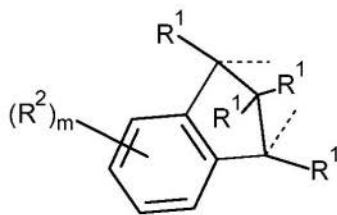
式 RA-4a



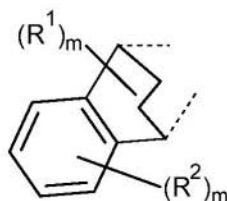
式 RA-4b



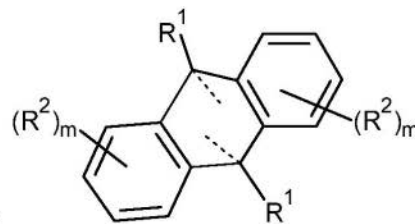
式 RA-4c



式 RA-4d



式 RA-4e



式 RA-4f

[0158]

[0159] 其中虚线键表示所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的连接位点,标记 m 为0、1、2、3或4,优选为0、1或2,符号 R^1 、 R^2 、 R^g 以及标记 s 和 t 具有上文、尤其是对于式(I)和/或式(RA-1)至(RA-13)给出的定义。

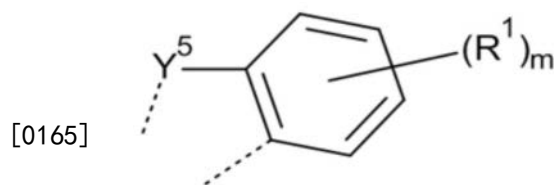
[0160] 此处优选式RA-4f的结构。

[0161] 另外可行的情况为,一个 R^a 基团和一个 R^d 基团形成式(Cy-1)至式(Cy-10)、式(RA-1)至式(RA-13)和/或式(RA-1a)至式(RA-4f)的结构并形成稠环,其中 R^b 基团和 R^d 基团优选为相邻的。

[0162] 另外可行的情况为,两个 R^d 基团形成式(Cy-1)至式(Cy-10)、式(RA-1)至式(RA-13)和/或式(RA-1a)至式(RA-4f)的结构并形成稠环,其中 R^d 基团优选为相邻的。此外,所述两个 R^d 基团也可以来自不同的环。

[0163] 在另一种构型中,一个 R^b 基团与一个 R 或 R^d 基团一起形成式(Cy-1)至式(Cy-10)、式(RA-1)至式(RA-13)和/或式(RA-1a)至式(RA-4f)的结构并形成稠环。

[0164] 在另一种优选的构型中,至少两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团、优选至少两个 R 、 R^b 、 R^d 基团与所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团或所述两个 R 、 R^b 、 R^d 基团所结合的其它基团一起形成稠环,其中所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团、优选所述两个 R 、 R^b 、 R^d 基团形成式(RB)的结构:



式 RB

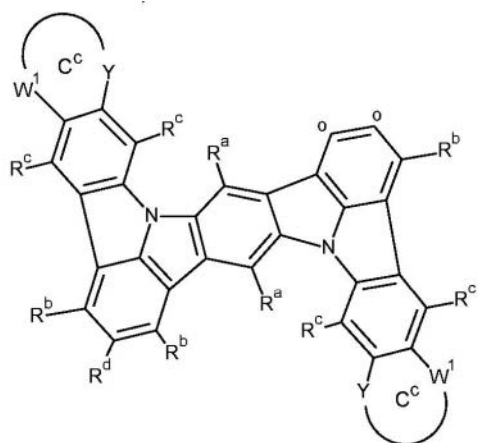
[0166] 其中 R^1 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义,虚线键表示所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团或所述两个 R 、 R^b 、 R^d 基团所结合的键合位点,标记 m 为0、1、2、3或4,优选为0、1或2, Y^5 为 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、 NAr' 、 BR^1 、 BAr' 、0或S,优选为 $C(R^1)_2$ 、 NAr' 或0,更优选为 $C(R^1)_2$ 或0,其中 Ar' 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义。

[0167] 此处可行的情况为,一个 R^b 基团与一个 R 或 R^d 基团一起形成式(RB)的结构并形成稠环。另外可行的情况为,两个 R^d 基团形成式(RB)的结构并形成稠环,其中 R^d 基团优选为相邻的。另外可行的情况为,一个 R^b 基团和一个 R^d 基团形成式(RB)的结构并形成稠环,其中 R^b 基团和 R^d 基团优选为相邻的。

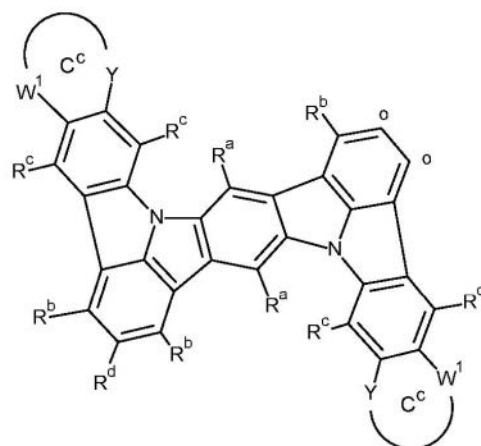
[0168] 更特别地,可行的情况为,在优选的结构/化合物中,标记 r 、 s 、 t 、 v 、 m 和 n 的总和优选为0、1、2或3,更优选为1或2。

[0169] 更优选地,该化合物包含至少一种式(III-1)至式(III-20)的结构;更优选地,该化合物选自式(III-1)至式(III-20)的化合物,其中该化合物具有至少一个稠环:

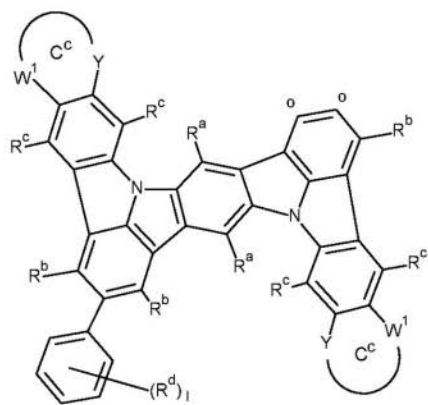
[0170]



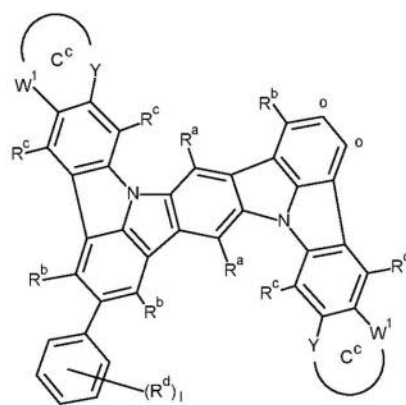
式(III-1)



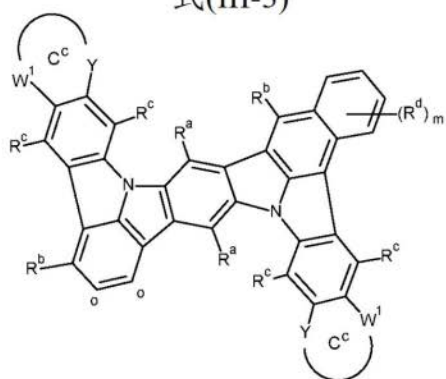
式(III-2)



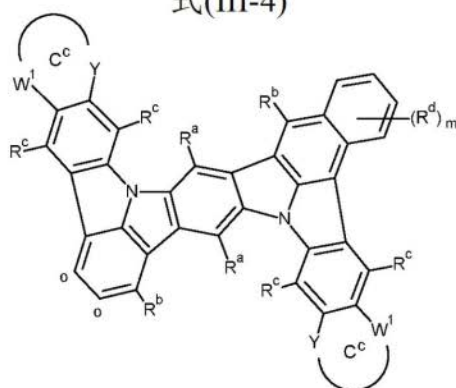
式(III-3)



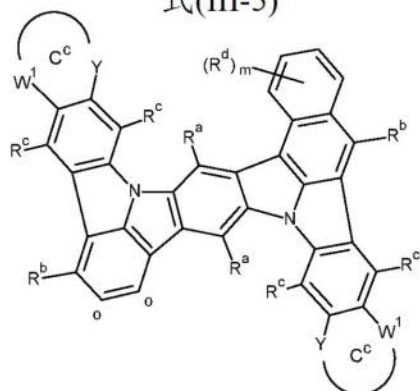
式(III-4)



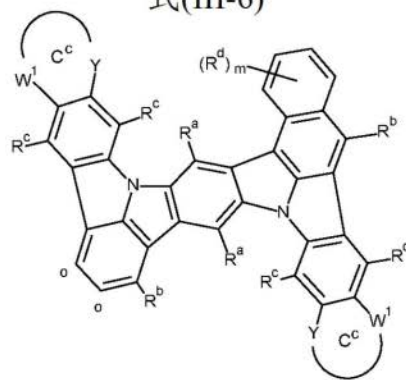
式(III-5)



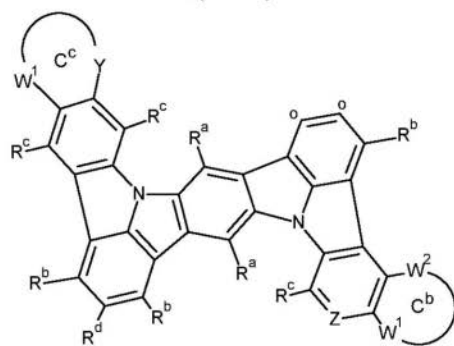
式(III-6)



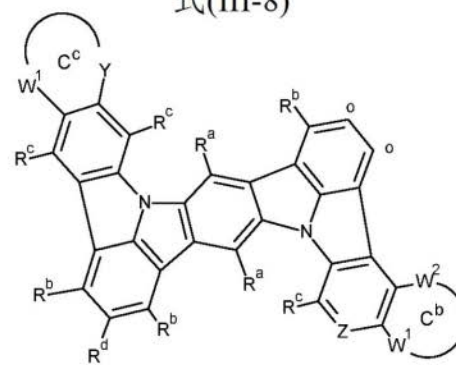
式(III-7)



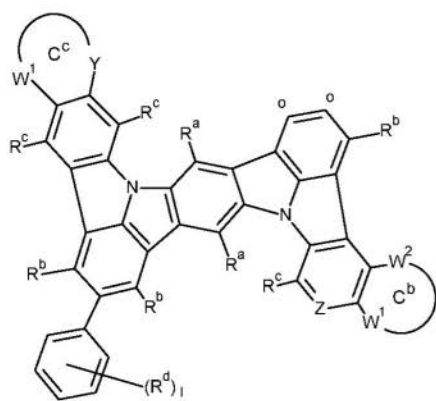
式(III-8)



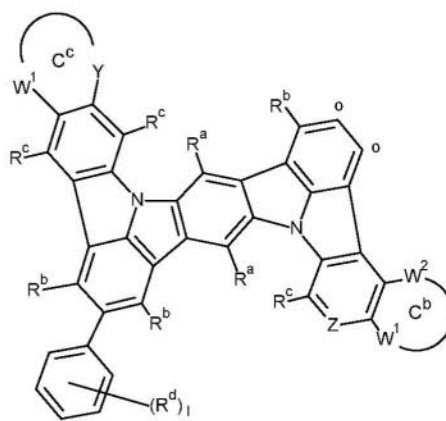
式(III-9)



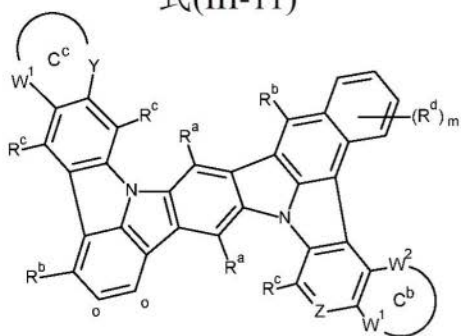
式(III-10)



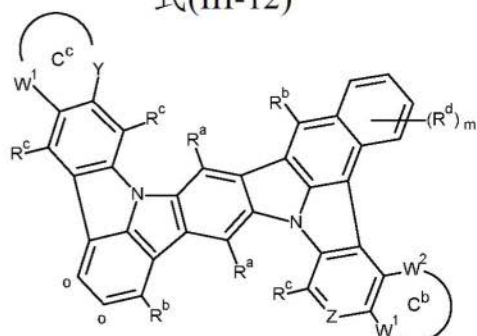
式(III-11)



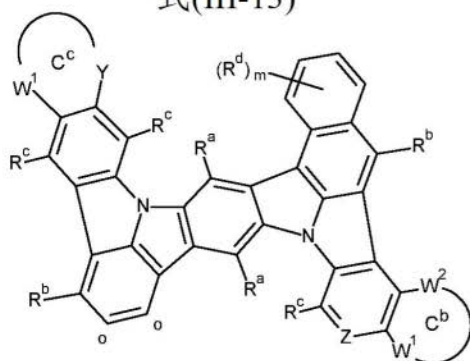
式(III-12)



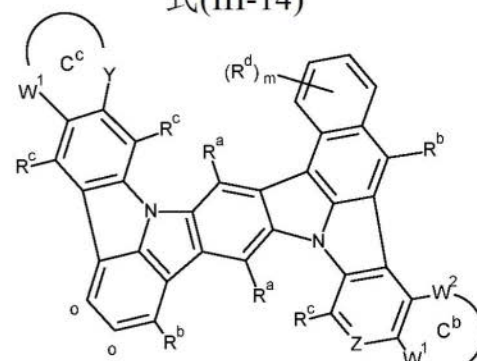
式(III-13)



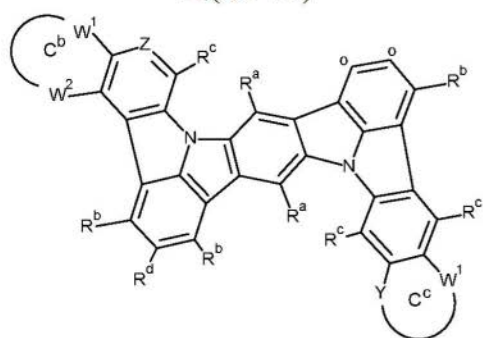
式(III-14)



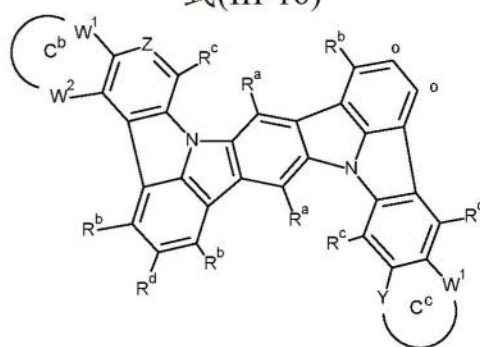
式(III-15)



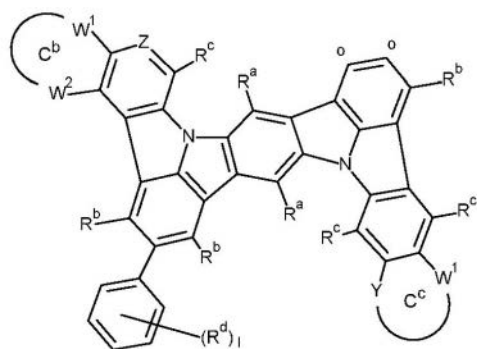
式(III-16)



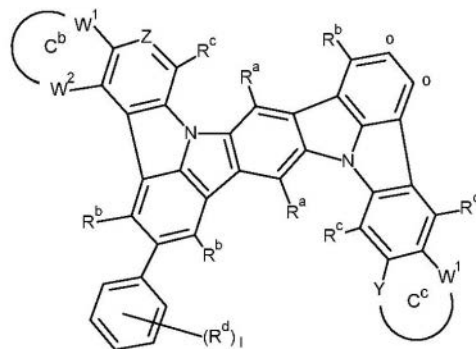
式(III-17)



式(III-18)



式(III-19)



式(III-20)

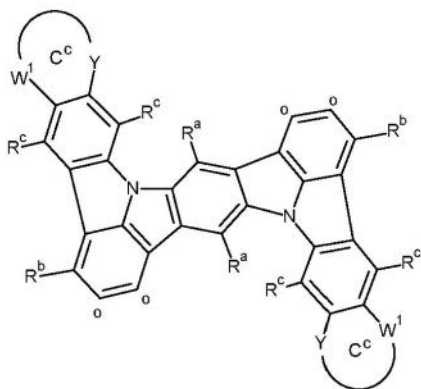
[0171] 其中符号 C^b 、 C^c 、 Y 、 W^1 、 W^2 、 Z 、 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义,符号 o 表示至少一个稠环的稠合位点,其它标记定义如下:

[0172] m 为0、1、2、3或4,优选为0、1或2;

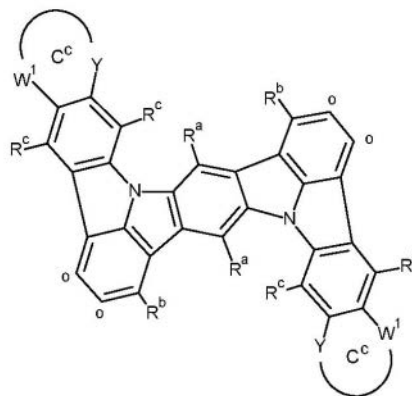
[0173] l 为0、1、2、3、4或5,优选为0、1或2。

[0174] 优选可行的情况为,该化合物具有至少两个稠环,其中至少一个稠环由式(RA-1)至式(RA-13)和/或式(RA-1a)至式(RA-4f)的结构形成,并且其它环由式(RA-1)至式(RA-13)、式(RA-1a)至式(RA-4f)或式(RB)的结构形成。

[0175] 更优选地,该化合物包含至少一种式(IV-1)至式(IV-3)的结构;更优选地,该化合物选自式(IV-1)至式(IV-3)的化合物,其中该化合物具有至少两个稠环:

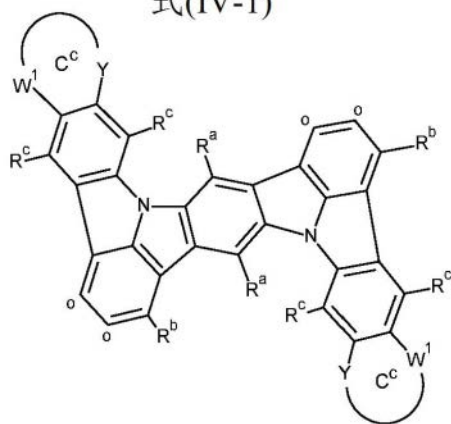


式(IV-1)



式(IV-2)

[0176]



式(IV-3)

[0177] 其中符号 C^c 、 W^1 、 Y 、 R^a 、 R^b 和 R^c 具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义,符号 o 表示至

少两个稠环的稠合位点。

[0178] 优选地,至少一个稠环、更优选两个稠环、尤其是在式(IV-1)至式(IV-3)中由至少两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团和与所述两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团所结合的其它基团形成,其中所述至少两个 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团形成式(RA-1)至式(RA-12)和/或式(RB)的结构,优选形成式(RA-1)至式(RA-12)的结构。

[0179] 另外可行的情况为,根据上述式的取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 不与所述取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所结合的环系的环原子形成稠合芳族或杂芳族环系。这包括与可以与所述取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^3 和 R^4 结合的可行的取代基 R^d 、 R^1 和 R^2 形成稠合芳族或杂芳族环系。

[0180] 当本发明的化合物被芳族或杂芳族 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 基团取代时,优选这些不具有任何以下芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团具有多于两个彼此直接稠合的芳族六元环。更优选地,所述取代基完全不具有任何以下芳基或杂芳基基团,所述芳基或杂芳基基团具有彼此直接稠合的六元环。这种优选的原因是这些结构的三重态能量低。具有多于两个彼此直接稠合的芳族六元环但根据本发明也仍然合适的稠合芳基基团为菲和联三苯叉,因为这些也具有高三重态能级。

[0181] 因此,优选可行的情况为, R 基团不具有任何完全共轭的蒽基团;优选地, R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 基团均不包含完全共轭的蒽基团。

[0182] 如果蒽基团、式(I)中所示的本发明的基础骨架与任选的芳族或杂芳族连接基团之间形成直接键,则形成蒽基团的完全共轭。上述共轭基团之间例如经由硫、氮或氧原子或者羰基基团的其它键不会对共轭不利。在茚体系的情况下,两个芳族环直接键合,其中9位上的 sp^3 杂化碳原子确实阻止了这些环稠合,但共轭是可能的,因为9位上的这个 sp^3 杂化碳原子未必位于经由连接基团连接的基团之间。相反,在螺二茚结构的情况下,如果经由螺二茚基团连接的基团之间的键是经由螺二茚结构中的同一苯基基团或经由螺二茚结构中彼此直接键合且在一个平面内的苯基基团,则可以形成完全共轭。如果经由螺二茚基团连接的基团之间的键是经由9位上的 sp^3 杂化碳原子键合的第二个螺二茚结构中不同的苯基基团,则共轭被中断。

[0183] 更优选也可行的情况为, R 基团不包含任何蒽基团;优选 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 基团,更优选 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 基团均不包含蒽基团。

[0184] 非常尤其优选地,另外可行的情况为, R 基团不包含任何具有三个以线性方式稠合的芳族6元环的芳族或杂芳族环系,其中优选 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 基团,更优选 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 基团均不包含具有三个以线性方式稠合的芳族6元环的芳族或杂芳族环系。

[0185] 也可行的情况为, R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 基团,更优选 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 基团均不包含或形成茚酮基团。这包括与所述 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团等结合的取代基。茚酮包含具有C=O基团且与两个芳族6元环稠合的5元环。

[0186] 当尤其可选自 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的两个基团彼此形成环系时,该环系可以是单环或多环的脂族、杂脂族、芳族或杂芳族的。在这种情况下,一起形成环系的基团可以是相邻的,意味着这些基团与同一碳原子键合或与彼此直接键合的碳原子键合,或者它们可以进一步远离彼此。此外,具有取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和/或 R^4 的环系也可以经由键彼此连接,使得这可以产生闭环。在这种情况下,各个对应的键合位点

优选具有取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和/或 R^4 。

[0187] 优选可行的情况为,该结构/化合物相对于子结构B对称。

[0188] 通过“相对于子结构B对称”更特别是指相应的 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 基团是相同的,没有区别。

[0189] 其中子结构B对称的结构/化合物因令人惊讶的高色纯度而值得注意,这特别反映在窄发光光谱中。

[0190] 在另一种构型中,该结构/化合物可以相对于所述化合物相对于子结构B不对称。

[0191] 此外,可行的情况为, R 基团、优选与 X^b 基团或 R^b 基团相邻的 R 基团为选自 $C(Ar)_3$ 、 $C(R^d)_3$ 、 $Si(Ar)_3$ 、 $Si(R^d)_3$ 、 $B(R^d)_2$ 中的至少一种基团,优选选自 $C(Ar)_3$ 、 $C(R^d)_3$ 、 $Si(Ar)_3$ 、 $Si(R^d)_3$,更优选表示可被一个或多个 R^d 基团取代的苄基团,或者与 R^b 基团一起形成可被一个或多个 R^d 基团取代的苄基团。

[0192] 还可行的情况为, R^b 和/或 R^d 基团包含、表示或者与 R^b 或 R^d 基团一起形成选自 $C(Ar')_3$ 、 $C(R^1)_3$ 、 $Si(Ar')_3$ 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(R^1)_2$ 中的至少一种基团,优选选自 $C(Ar')_3$ 、 $C(R^1)_3$ 、 $Si(Ar')_3$ 、 $Si(R^1)_3$,优选可被一个或多个 R^1 基团取代的苄基团。

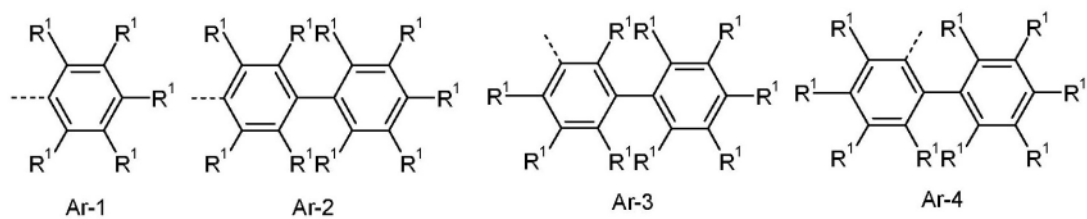
[0193] 具有选自 $C(Ar)_3$ 、 $C(R^d)_3$ 、 $Si(Ar)_3$ 、 $Si(R^d)_3$ 、 $B(R^d)_2$ 或 $C(Ar')_3$ 、 $C(R^1)_3$ 、 $Si(Ar')_3$ 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(R^1)_2$ 中的一种上述基团、更优选具有苄基团的结构/化合物因令人惊讶的高效率而值得注意。

[0194] 在一种优选的构型中,本发明的化合物可以由式(I)和/或式(I-1)至式(I-4)中的至少一种结构表示。优选地,优选包含式(I)和/或式(I-1)至式(I-4)的结构的本发明的化合物的分子量不大于5000 g/mol,优选不大于4000 g/mol,特别优选不大于3000 g/mol,尤其优选不大于2000 g/mol,最优选不大于1200 g/mol。

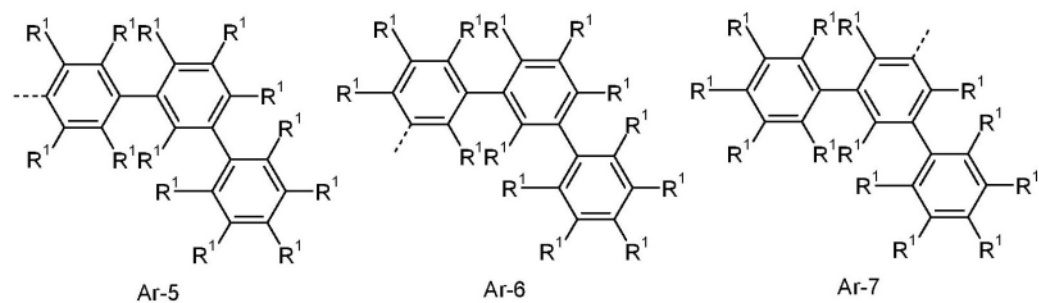
[0195] 此外,本发明的优选化合物的一个特征在于它们是可升华的。这些化合物的摩尔质量通常小于约1200 g/mol。

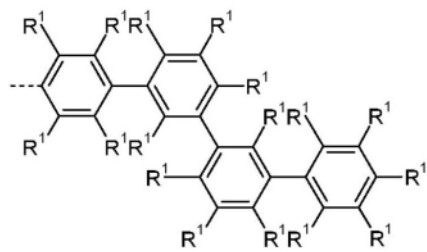
[0196] 优选的芳族或杂芳族环系 Ar 、 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 、 R^3 、 R^4 和/或 Ar' 选自苯基,联苯基(尤其是邻联苯基、间联苯基或对联苯基),三联苯基(尤其是邻三联苯基、间三联苯基或对三联苯基或支链三联苯基),四联苯基(尤其是邻四联苯基、间四联苯基或对四联苯基或支链四联苯基),可经由1位、2位、3位或4位连接的苄,可经由1位、2位、3位或4位连接的螺二苄,萘(尤其是1-键合或2-键合的萘),吡咯,苯并呋喃,苯并噻吩,可经由1位、2位、3位、4位或9位连接的呋唑,可经由1位、2位、3位或4位连接的二苯并呋喃,可经由1位、2位、3位或4位连接的二苯并噻吩,茚并呋唑、吡咯并呋唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、哒嗪、三嗪、喹啉、异喹啉、喹唑啉、喹喔啉、菲或联三苯基,所述环系各自可被一个或多个 R^d 、 R^1 或 R^2 基团取代。

[0197] 优选可行的情况为,至少一个取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 在每种情况下相同或不同并且选自H,D,具有3至20个碳原子的支链或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或者选自下式Ar-1至式Ar-75中的芳族或杂芳族环系;优选地,取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 形成稠环,优选形成根据式(RA-1)至式(RA-13)或式(RB)的结构稠环,或者取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 在每种情况下相同或不同并且选自H,D,或者选自下式Ar-1至式Ar-75中的芳族或杂芳族环系;和/或 Ar' 基团在每种情况下相同或不同并且选自下式Ar-1至式Ar-75:

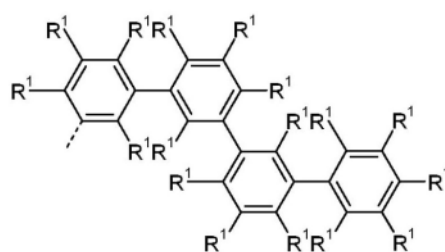


[0198]

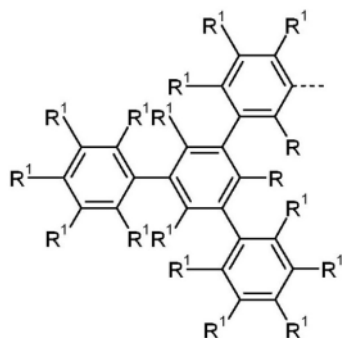




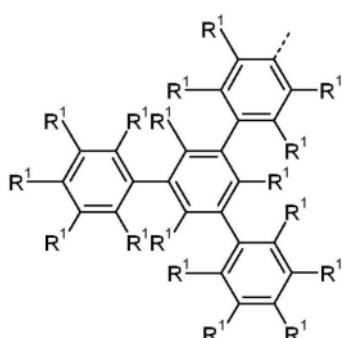
Ar-8



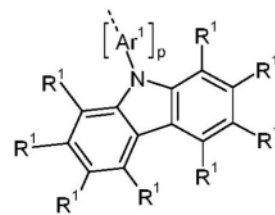
Ar-9



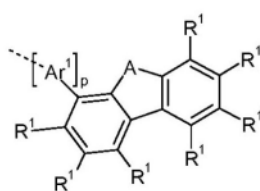
Ar-10



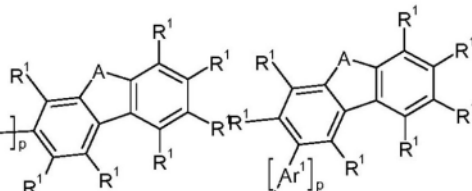
Ar-11



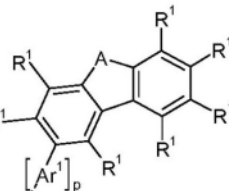
Ar-12



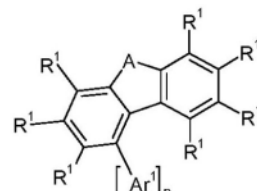
Ar-13



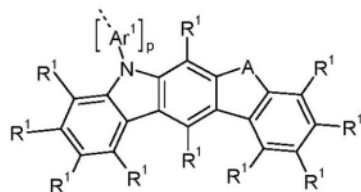
Ar-14



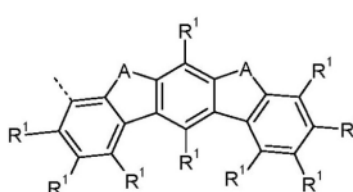
Ar-15



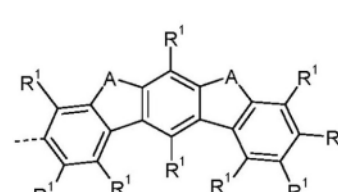
Ar-16



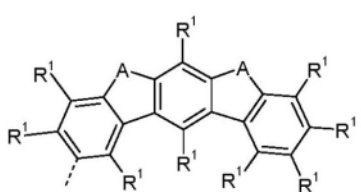
Ar-17



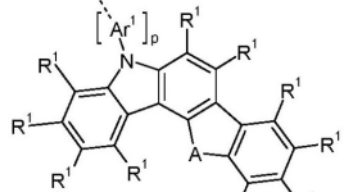
Ar-18



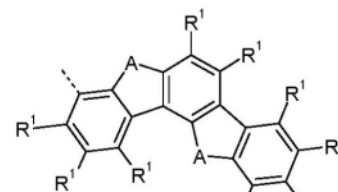
Ar-19



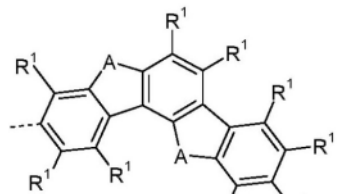
Ar-20



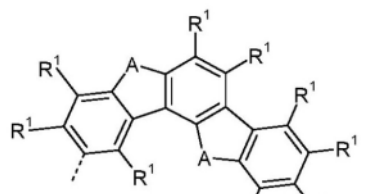
Ar-21



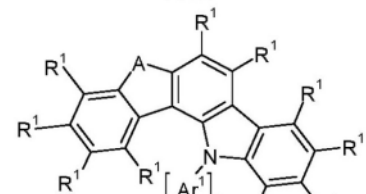
Ar-22



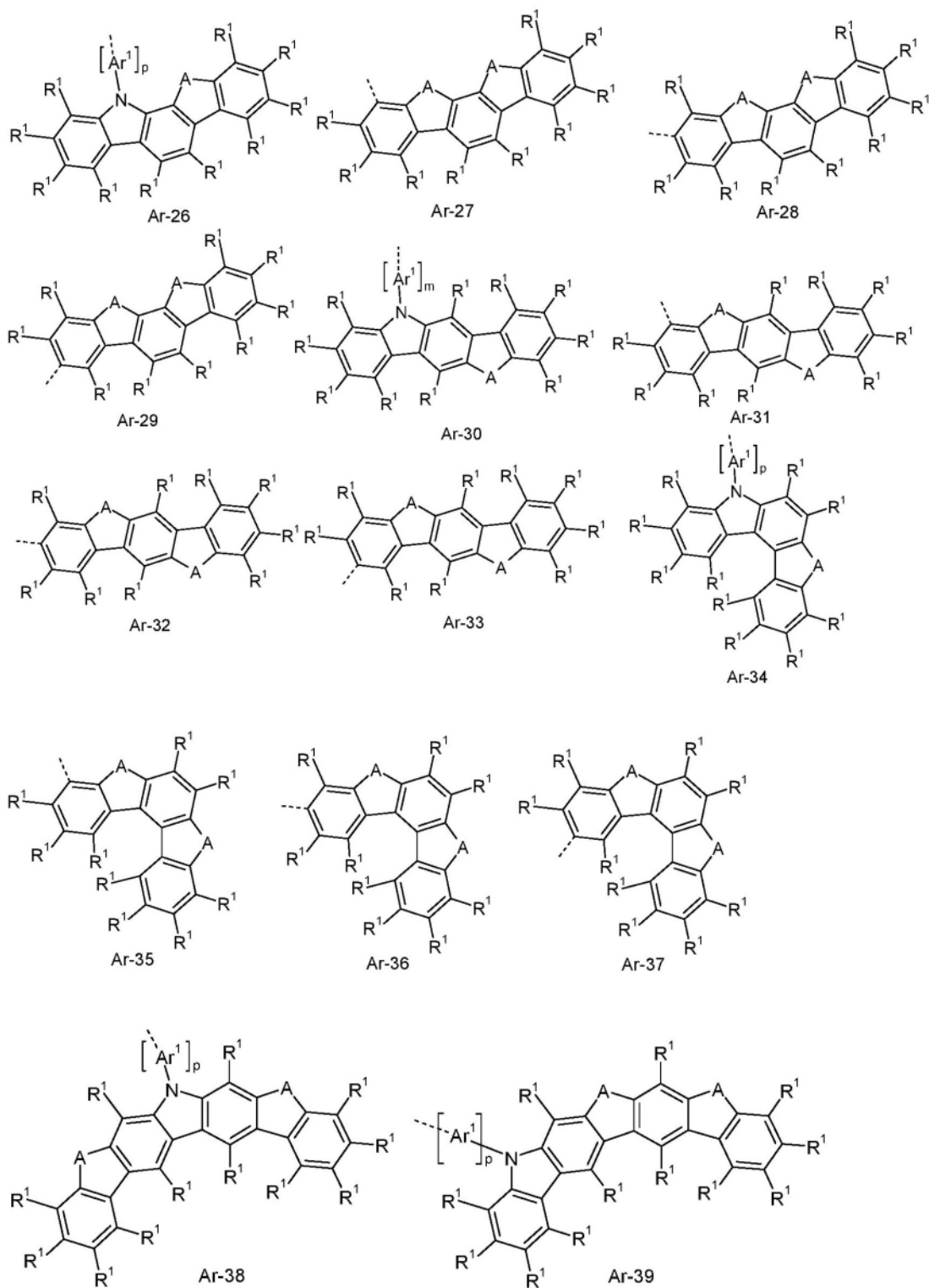
Ar-23

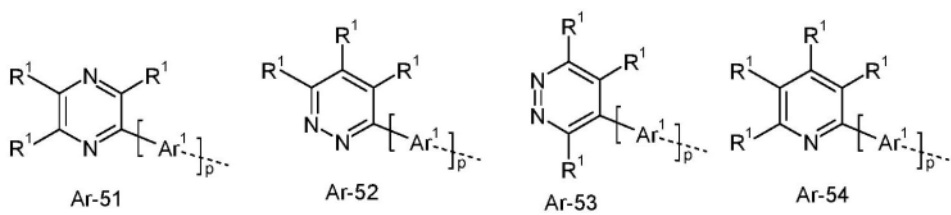
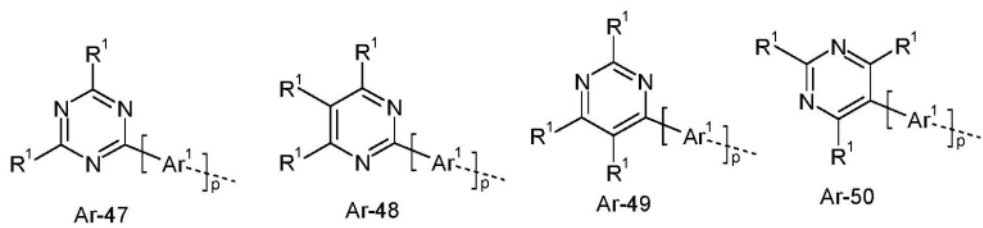
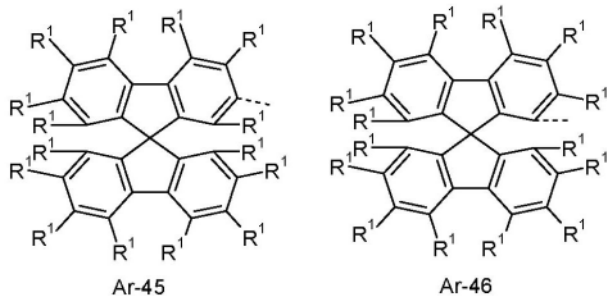
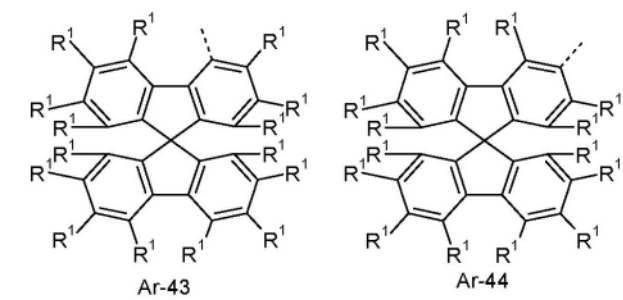
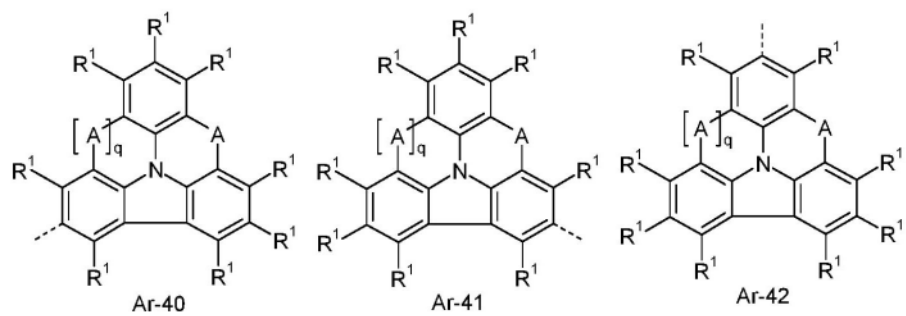


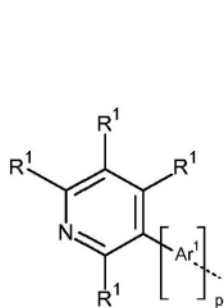
Ar-24



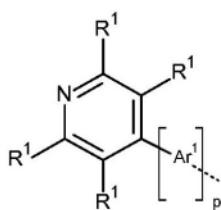
Ar-25



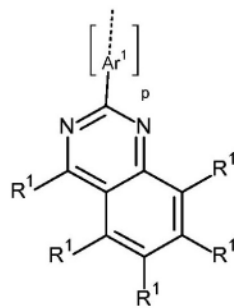




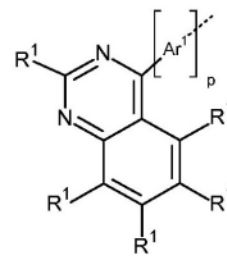
Ar-55



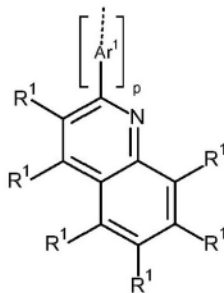
Ar-56



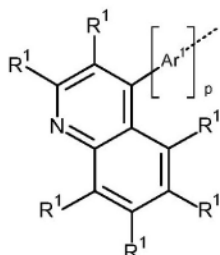
Ar-57



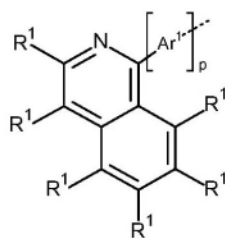
Ar-58



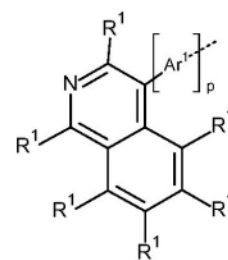
Ar-59



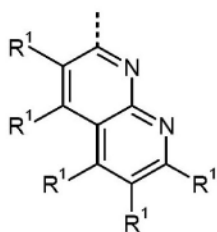
Ar-60



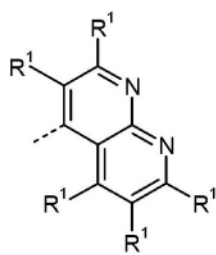
Ar-61



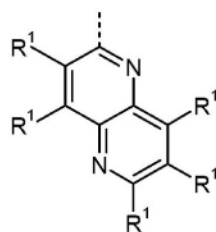
Ar-62



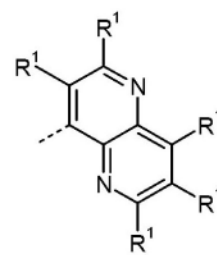
Ar-63



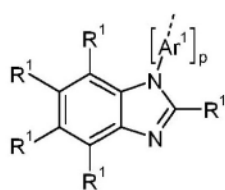
Ar-64



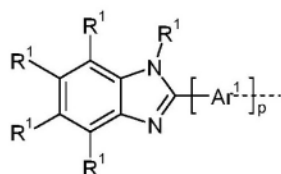
Ar-65



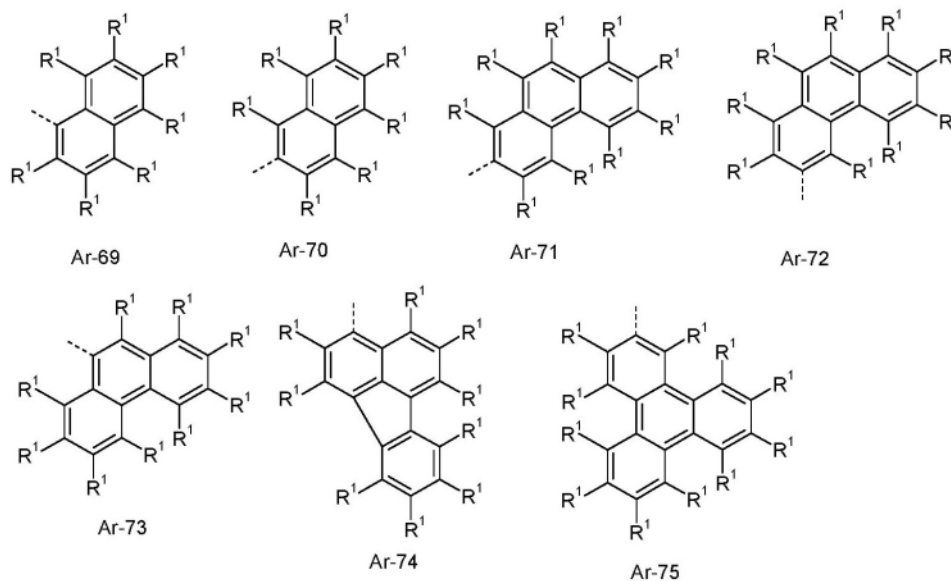
Ar-66



Ar-67



Ar-68



[0199] 其中 R^1 具有上文给出的定义,虚线键表示与相应的基团的连接位置,此外:

[0200] Ar^1 在每种情况下相同或不同并且是具有6至18个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的二价芳族或杂芳族环系;

[0201] A在每种情况下相同或不同并且是 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O或S;

[0202] p为0或1,其中p=0是指 Ar^1 基团不存在并且相应的芳族或杂芳族基团直接与相应的基团键合;

[0203] q是0或1,其中q=0是指没有A基团键合在该位置,而 R^1 基团与相应的碳原子键合。

[0204] 在这种情况下,优选式(Ar-1)、式(Ar-2)、式(Ar-3)、式(Ar-12)、式(Ar-13)、式(Ar-14)、式(Ar-15)、式(Ar-16)、式(Ar-40)、式(Ar-41)、式(Ar-42)、式(Ar-43)、式(Ar-44)、式(Ar-45)、式(Ar-46)、式(Ar-69)、式(Ar-70)、式(Ar-75)的结构,特别优选式(Ar-1)、式(Ar-2)、式(Ar-3)、式(Ar-12)、式(Ar-13)、式(Ar-14)、式(Ar-15)、式(Ar-16)的结构。

[0205] 当上述Ar基团具有两个或更多个A基团时,对于这些可行的选项包括来自A的定义的所有组合。在这种情况下优选的实施方式为其中一个A基团是 NR^1 且其它A基团是 $C(R^1)_2$ 或其中两个A基团都是 NR^1 或其中两个A基团都是O的那些情况。

[0206] 当A是 NR^1 时,与氮原子键合的取代基 R^1 优选为具有5至24个芳族环原子且也可被一个或多个 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系。在一个特别优选的实施方式中,该 R^1 取代基在每种情况下相同或不同并且是具有6至24个芳族环原子、尤其是6至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其不具有其中两个或更多个芳族或杂芳族6元环基团直接彼此耦合的任何耦合芳基基团和任何耦合杂芳基基团,并且在每种情况下也可被一个或多个 R^2 基团取代。优选具有如上文对于Ar-1至Ar-11列出的键合模式的苯基、联苯基、三联苯基和四联苯基,其中这些结构可被一个或多个 R^2 基团取代而不是被 R^1 取代,但优选是未取代的。进一步优选如上文对于Ar-47至Ar-50、Ar-57和Ar-58列出的三嗪、嘧啶和喹唑啉,其中这些结构可被一个或多个 R^2 基团取代,而不是被 R^1 取代。

[0207] 下面描述优选的取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 和 IR^g 。

[0208] 在本发明的一个优选的实施方式中, R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 在每种情况下相同或不同,并且选自H,D,F,CN, NO_2 , $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$,具有1至20个碳原子的直链烷基基团或者具有3至20

个碳原子的支链或环状烷基基团,其中烷基基团在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代,或者具有5至60个芳族环原子、优选具有5至40个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。

[0209] 在本发明的另一个优选的实施方式中,取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 在每种情况下相同或不同并且选自H,D,F,具有1至20个碳原子的直链烷基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基基团,其中烷基基团在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代,或者具有5至60个芳族环原子、优选具有5至40个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。

[0210] 另外可行的情况为,至少一个取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 在每种情况下相同或不同并且选自H,D,具有6至30个芳族环原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。在本发明的另一个优选的实施方式中,取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 形成根据式(RA-1)至式(RA-13)、式(RA-1a)至式(RA-4f)或式(RB)的结构的环,或者 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 在每种情况下相同或不同并且选自H,D,具有6至30个芳族环原子且可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。更优选地,取代基 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 在每种情况下相同或不同并且选自H或者具有6至24个芳族环原子、优选具有6至18个芳族环原子、更优选具有6至13个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述芳族或杂芳族环系各自可被一个或多个 R^1 基团取代。

[0211] 在本发明的一个优选的实施方式中, R^f 或 R^g 在每种情况下相同或不同并且选自具有1至20个碳原子的直链烷基基团或者具有3至20个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基基团在每种情况下可被一个或多个 R^d 或 R^2 基团取代,或者具有5至60个芳族环原子、优选具有5至40个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^d 或 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系。

[0212] 在本发明的另一个优选的实施方式中, R^f 或 R^g 在每种情况下相同或不同并且选自具有1至10个碳原子的直链烷基基团或者具有3至10个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基基团在每种情况下可被一个或多个 R^d 或 R^2 基团取代,或者具有6至30个芳族环原子且可被一个或多个 R^d 或 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系。

[0213] 更优选地,优选与 X^b 或 R^b 基团相邻的 R 基团,或者 R^d 在每种情况下相同或不同并且选自具有1至5个碳原子的直链烷基基团或者具有3至5个碳原子的支链或环状烷基基团,其中所述烷基基团在每种情况下可被一个或多个 R^d 或 R^1 基团取代,或者具有6至24个芳族环原子、优选具有6至18个芳族环原子、更优选具有6至13个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^d 或 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。

[0214] 在本发明的一个优选的实施方式中, R^f 或 R^g 在每种情况下相同或不同并且选自:具有1至6个碳原子的直链烷基基团或者具有3至6个碳原子的环状烷基基团,其中烷基基团在每种情况下可被一个或多个 R^d 或 R^2 基团取代;或者具有6至24个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^d 或 R^2 基团取代的芳族或杂芳族环系;同时,两个 R^f 或 R^g 基团一起也可以形成环系。更优选地, R^f 或 R^g 在每种情况下相同或不同并且选自:具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基基团或者具有3至6个碳原子的支链或环状烷基基团,其中烷基基团在每种情况下可被一个或多个 R^d 或 R^2 基团取代,但优选是未取代的,或者具有6至12个芳族环原子、尤其是具有6个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个优选非芳族的 R^d 或 R^2 基团取代的芳族环系,但优选是未取代的;同时,两个 R^f 或 R^g 基团一起可以形成环系。最优选地, R^f 或 R^g 在每种

情况下相同或不同并且选自具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基基团或者具有3至6个碳原子的支链烷基基团。最优选地, R^f 或 R^g 是甲基基团或者是苯基基团, 其中两个苯基基团一起可形成环系, 相对于苯基基团, 优选甲基基团。

[0215] 由取代基 R 、 R^3 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^f 、 R^g 或 Ar 、 Ar' 或 Ar'' 代表的优选的芳族或杂芳族环系选自: 苯基; 联苯基 (尤其是邻联苯基、间联苯基或对联苯基); 三联苯基 (尤其是邻三联苯基、间三联苯基或对三联苯基或支链三联苯基); 四联苯基 (尤其是邻四联苯基、间四联苯基或对四联苯基或支链四联苯基); 可经由1位、2位、3位或4位连接的茈; 可经由1位、2位、3位或4位连接的螺二茈; 萘 (尤其是1键合或2-键合的萘); 吡啶; 苯并呋喃; 苯并噻吩; 可经由1位、2位、3位或4位连接的呋喃; 可经由1位、2位、3位或4位连接的二苯并呋喃; 可经由1位、2位、3位或4位连接的二苯并噻吩; 茚并呋喃; 吡啶并呋喃; 吡啶; 噻吩; 哒嗪; 三嗪; 喹啉; 异喹啉; 喹啉; 喹喔啉; 菲或联三苯叉, 其各自可被一个或多个 R^d 、 R^1 或 R^2 基团取代。特别优选上文所示的结构 $Ar-1$ 至 $Ar-75$, 优选式 (Ar-1)、式 (Ar-2)、式 (Ar-3)、式 (Ar-12)、式 (Ar-13)、式 (Ar-14)、式 (Ar-15)、式 (Ar-16)、式 (Ar-40)、式 (Ar-41)、式 (Ar-42)、式 (Ar-43)、式 (Ar-44)、式 (Ar-45)、式 (Ar-46)、式 (Ar-69)、式 (Ar-70)、式 (Ar-75) 的结构, 特别优选式 (Ar-1)、式 (Ar-2)、式 (Ar-3)、式 (Ar-12)、式 (Ar-13)、式 (Ar-14)、式 (Ar-15)、式 (Ar-16) 的结构。关于结构 $Ar-1$ 至 $Ar-75$, 应当说明的是, 这些是用取代基 R^1 示出的。在环系 R 、 R^3 、 R^f 或 Ar 的情况下, 这些取代基 R^1 应替换为 R^d , 并且在 Ar'' 、 R^g 的情况下, 这些取代基 R^1 应替换为 R^2 。

[0216] 另外合适的 R 、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 基团是式 $-Ar^4-N(Ar^2)(Ar^3)$ 的基团, 其中 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 在每种情况下相同或不同并且是具有5至24个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。此处 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中芳族环原子的总数不多于60, 优选不多于40。然而, 式 $-Ar^4-N(Ar^2)(Ar^3)$ 的这些基团不是优选的。

[0217] 此处, Ar^4 和 Ar^2 也可以通过选自 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、 O 和 S 的基团彼此键合, 和/或 Ar^2 和 Ar^3 通过选自 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、 O 和 S 的基团彼此键合。优选地, Ar^4 和 Ar^2 在与氮原子键合的各个邻位彼此连接并且 Ar^2 和 Ar^3 在与氮原子键合的各个邻位彼此连接。在本发明的另一个实施方式中, Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 基团均不彼此键合。

[0218] 优选地, Ar^4 是具有6至24个芳族环原子、优选具有6至12个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。更优选地, Ar^4 选自邻苯亚基、间苯亚基或对苯亚基或者邻联苯基、间联苯基或对联苯基, 其每个可被一个或多个 R^1 基团取代, 但优选是未取代的。最优选地, Ar^4 是未被取代的苯亚基基团。

[0219] 优选地, Ar^2 和 Ar^3 在每种情况下相同或不同并且是具有6至24个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个 R^1 基团取代的芳族或杂芳族环系。特别优选 Ar^2 和 Ar^3 基团在每种情况下相同或不同并且选自: 苯; 邻联苯基、间联苯基或对联苯基; 邻三联苯基、间三联苯基或对三联苯基或支链三联苯基; 邻四联苯基、间四联苯基或对四联苯基或支链四联苯基; 1-茈基、2-茈基、3-茈基或4-茈基; 1-螺二茈基、2-螺二茈基、3-螺二茈基或4-螺二茈基; 1-萘基或2-萘基; 吡啶; 苯并呋喃; 苯并噻吩; 1-呋喃、2-呋喃、3-呋喃或4-呋喃; 1-二苯并呋喃、2-二苯并呋喃、3-二苯并呋喃或4-二苯并呋喃; 1-二苯并噻吩、2-二苯并噻吩、3-二苯并噻吩或4-二苯并噻吩; 茚并呋喃; 吡啶并呋喃; 2-吡啶、3-吡啶或4-吡啶; 2-噻吩、4-噻吩或5-噻吩; 吡啶; 哒嗪; 三嗪; 菲或联三苯叉, 其每个可被一个或多个 R^1 基团取代。最优选地, Ar^2 和

Ar³在每种情况下相同或不同并且选自：苯、联苯基(尤其是邻联苯基、间联苯基或对联苯基)、三联苯基(尤其是邻三联苯基、间三联苯基或对三联苯基或支链三联苯基)、四联苯基(尤其是邻四联苯基、间四联苯基或对四联苯基或支链四联苯基)、茱(尤其是1-茱、2-茱、3-茱或4-茱)或螺二茱(尤其是1-螺二茱、2-螺二茱、3-螺二茱或4-螺二茱)。

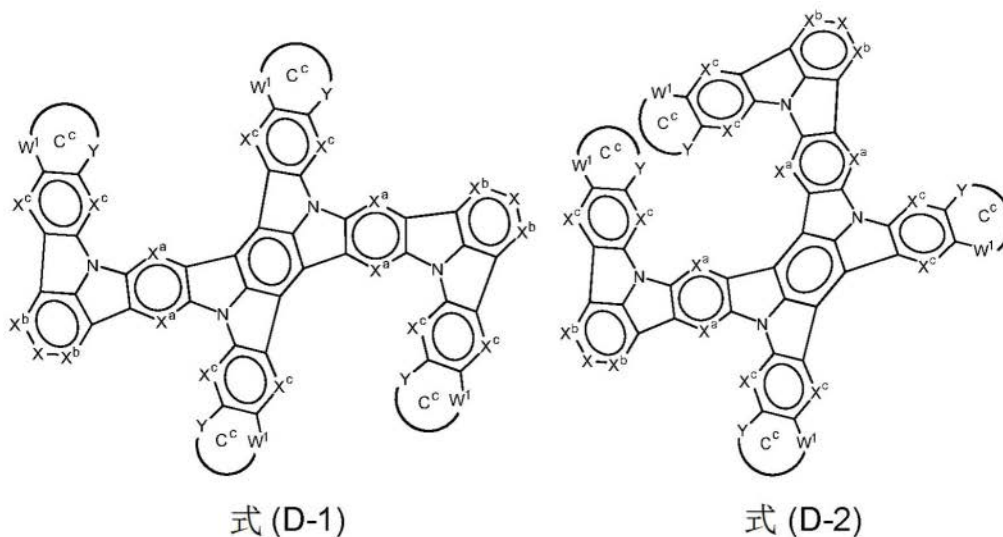
[0220] 在本发明的另一个优选的实施方式中,R¹在每种情况下相同或不同并且选自H,D,F,CN,具有1至10个碳原子的直链烷基基团或者具有3至10个碳原子的支链或环状烷基基团,其中烷基基团在每种情况下可被一个或多个R²基团取代,或者具有6至24个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R²基团取代的芳族或杂芳族环系。在本发明的一个特别优选的实施方式中,R¹在每种情况下相同或不同并且选自H;具有1至6个碳原子,尤其是具有1、2、3或4个碳原子的直链烷基基团;或者具有3至6个碳原子的支链或环状烷基基团,其中烷基基团可被一个或多个R²基团取代,但优选是未取代的;或者具有6至13个芳族环原子且在每种情况下可被一个或多个R²基团取代的芳族或杂芳族环系,但优选是未取代的。

[0221] 在本发明的另一个优选的实施方式中,R²在每种情况下相同或不同并且是:H,具有1至4个碳原子的烷基基团或者具有6至10个碳原子的芳基基团,所述基团可被具有1至4个碳原子的烷基基团取代,但优选是未取代的。

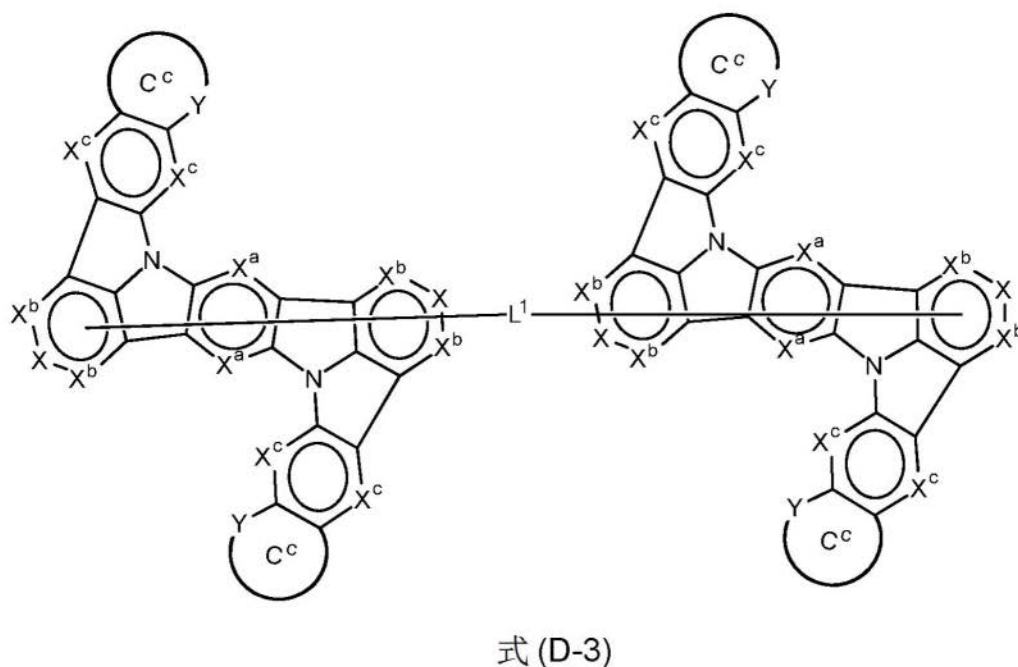
[0222] 同时,在通过真空蒸发加工的本发明的化合物中,烷基基团优选具有不多于五个碳原子,更优选具有不多于4个碳原子,最优选具有不多于1个碳原子。对于从溶液中加工的化合物,合适的化合物也是:被具有至多10个碳原子的烷基基团、尤其是支链烷基基团取代的那些化合物,或被低聚芳亚基基团如邻三联苯基、间三联苯基或对三联苯基或支链三联苯基或四联苯基基团取代的那些化合物。

[0223] 此外,可行的情况为,该化合物包含恰好两个或恰好三个式(I)、式(I-1)至式(I-4)和/或式(II-1)至式(II-21)的结构,其中优选可由至少—R、R^b、R^d基团表示的芳族或杂芳族环系,或者所述R、R^b、R^d基团所结合的芳族或杂芳族环系中的一个被两个结构共用。

[0224] 在一种优选的构型中,该化合物选自式(D-1)、式(D-2)和式(D-3)的化合物:



[0225]



[0226] 其中 L^1 基团是连接基团, 优选为键或具有5至40个、优选具有5至30个芳族环原子且可被一个或多个R基团取代的芳族或杂芳族环系, 所使用的其它符号具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义。

[0227] 在本发明的另一个优选的实施方式中, L^1 为键或具有5至14个芳族或杂芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 优选为具有6至12个碳原子且可被一个或多个R基团取代的芳族环系, 但优选是未取代的, 其中R可以具有上文、尤其对于式(I)给出的定义。更优选地, L^1 为具有6至10个芳族环原子的芳族环系或具有6至13个杂芳族环原子的杂芳族环系, 其每个可被一个或多个 R^1 基团取代, 但优选是未取代的, 其中 R^1 可以具有上文、尤其是对于式(I)给出的定义。

[0228] 另外优选地, 式(D3)中所示的符号 L^1 尤其在每种情况下相同或不同并且是键或具有5至24个环原子、优选具有6至13个环原子、更优选具有6至10个环原子的芳基或杂芳基团, 使得芳族或杂芳族环系的芳族或杂芳族基团直接、即经由芳族或杂芳族基团的原子与

其它基团的相应原子键合。

[0229] 另外可行的情况为,式(D3)中所示的 L^1 基团包含具有不多于两个稠合的芳族和/或杂芳族6元环的芳族环系,优选不包含任何稠合的芳族或杂芳族环系。因此,相对于蒽结构,优选萘基结构。此外,相对于萘基结构,优选茚基、螺二茚基、二苯并呋喃基和/或二苯并噻吩基结构。

[0230] 特别优选未稠合的结构,例如苯基、联苯基、三联苯基和/或四联苯基结构。

[0231] 合适的芳族或杂芳族环系 L^1 的实例选自:邻苯亚基、间苯亚基或对苯亚基;邻联苯亚基、间联苯亚基或对联苯亚基;三联苯亚基(尤其是支链三联苯亚基);四联苯亚基(尤其是支链四联苯亚基);茚亚基;螺二茚亚基;二苯并呋喃亚基;二苯并噻吩亚基;和咔唑亚基,其每个可被一个或多个 R^1 基团取代,但优选是未取代的。

[0232] 上述优选的实施方式可在权利要求1中所限定的限制内根据需要彼此组合。在本发明的一个特别优选的实施方式中,上述优选项同时发生。

[0233] 在本发明的另一种构型中,优选包含式(I)的结构的化合物,优选式(I)化合物,其中至少一个环 C^c 具有以下性质:

[0234]	环 C^b 的式	Z^1	Z^2	Z^4
	CCy-1	$C(R^3)_2$	$C(R)_2$	$C(R^3)_2$
	CCy-2	$C(R^3)_2$	$C(R)_2$	$C(R^3)_2$
	CCy-3	$C(R^3)_2$	$C(R)_2$	$C(R^3)_2$
	CCy-1	$Si(R^3)_2$	$C(R)_2$	$Si(R^3)_2$
	CCy-2	$Si(R^3)_2$	$C(R)_2$	$Si(R^3)_2$
	CCy-3	$Si(R^3)_2$	$C(R)_2$	$Si(R^3)_2$

[0235] 在本发明的另一种构型中,优选包含式(I)的结构的化合物,优选式(I)化合物,其中至少一个环 C^c 具有以下性质:

[0236]

环 C ^o 的式	G	R	Z ²
CCy-4	具有 1、2 或 3 个碳原子的烷亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-5	具有 1、2 或 3 个碳原子的烷亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-6	具有 1、2 或 3 个碳原子的烷亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-7	具有 1、2 或 3 个碳原子的烷亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-8	具有 1、2 或 3 个碳原子的烷亚基基团	H 或 Ar-1 至 H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-9	具有 1、2 或 3 个碳原子的烷亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-10	具有 1、2 或 3 个碳原子的烷亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-4	-CR=CR-	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-5	-CR=CR-	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-6	-CR=CR-	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-7	-CR=CR-	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-8	-CR=CR-	H 或 Ar-1 至 H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-9	-CR=CR-	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-10	-CR=CR-	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-4	具有 5 至 14 个芳族环原子的芳亚基或杂芳亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-5	具有 5 至 14 个芳族环原子的芳亚基或杂芳亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-6	具有 5 至 14 个芳族环原子的芳亚基或杂芳亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂

CCy-7	具有 5 至 14 个芳族环原子的芳亚基或杂芳亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-8	具有 5 至 14 个芳族环原子的芳亚基或杂芳亚基基团	H 或 Ar-1 至 H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-9	具有 5 至 14 个芳族环原子的芳亚基或杂芳亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂
CCy-10	具有 5 至 14 个芳族环原子的芳亚基或杂芳亚基基团	H、甲基或 Ar-1 至 Ar-75, 优选 H	C(R) ₂

[0237] 在本发明的另一种构型中, 优选包含式 (II-1) 的结构化合物, 优选式 (II-1) 的化合物, 其中环 C^c 以及基团 R^a、R^b、R^c 和 R^d 在每种情况下相同或不同并具有以下定义:

[0238]

C ^c	R ^a	R ^c	R ^b	R ^d
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成苯基环	与 R ^b 形成苯基环
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成苯基环	与 R ^b 形成苯基环
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成苯基环	与 R ^b 形成苯基环
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成苯基环	与 R ^b 形成苯基环
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	芳基, 杂芳基和与 R ^d 形成苯基环	与 R ^b 形成苯基环
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	芳基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	芳基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃

CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成 RA-5 环	与 R ^b 形成 RA-5 环
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成 RA-4 环	与 R ^b 形成 RA-4 环
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成 RA-4f 环	与 R ^b 形成 RA-4f 环
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成 RA-3 环	与 R ^b 形成 RA-3 环
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成 RA-3 环	与 R ^b 形成 RA-3 环
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-5	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-4	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-4f	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-3	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-3b	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基
CRA-5	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成苯基环	与 R ^b 形成苯基 环
CRA-4	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	芳基, 杂芳基和 与 R ^d 形成苯基 环	与 R ^b 形成苯基 环
CRA-4f	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成苯基环	与 R ^b 形成苯基 环
CRA-3	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成苯基环	与 R ^b 形成苯基 环
CRA-3b	Ar-1 至	H, D, 烷基	芳基, 杂芳基和	与 R ^b 形成苯基

	Ar-75		与 R ^d 形成苯基环	环
CRA-5	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-4	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	芳基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-4f	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-3	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-3b	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	芳基和与 R ^d 形成杂芳环	与 R ^b 形成杂芳环
CRA-5	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4f	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3b	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-5	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4f	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3b	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成环	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-5	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成 RA-5 环	与 R ^b 形成 RA-5 环
CRA-4	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成 RA-4 环	与 R ^b 形成 RA-4 环
CRA-4f	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成 RA-4f 环	与 R ^b 形成 RA-4f 环
CRA-3	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与 R ^d 形成 RA-3 环	与 R ^b 形成 RA-3 环
CRA-3b	Ar-1 至	H, D, 烷基	H, D, 烷基和与	与 R ^b 形成

	Ar-75		R ^d 形成 RA-3 环	RA-3 环
CRA-5	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-4	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-4f	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3b	Ar-1 至 Ar-75	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75

[0239] 在本发明的另一种构型中, 优选包含式 (II-2) 的结构化合物, 优选式 (II-2) 的化合物, 其中标记1优选在每种情况下不大于3, 更优选在每种情况下为0、1或2, 尤其优选在每种情况下为0或1, 并且其中环C^c以及基团R^a、R^b、R^c和R^d在每种情况下相同或不同并具有以下定义:

[0240]

C ^c	R ^a	R ^c	R ^b	R ^d (只在 l 不为 0 时才为至少一个基团 R ^d , 否则所有 R ^c 都是 H)
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	D, 烷基
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	D, 烷基
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	D, 烷基
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	D, 烷基
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	D, 烷基
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	D, 烷基
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75

CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	Ar-1 至 Ar-75
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-5	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-4f	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃
CRA-3b	H, D, 烷基	H, D, 烷基	H, D, 烷基和 Ar-1 至 Ar-75	C(Ar') ₃ , Si(Ar') ₃

[0241] 在上述表格中,在R^d基团下的列所指定的基团是同样被所提到的R^b基团取代的基础骨架的苯基环上的取代基(例如,参见式(II-1)),或者是与同样被所提到的R^b基团取代的基础骨架的苯基环结合的苯基环上的取代基(例如,参见式(II-2))。最优选地,R^d为甲基基团或苯基基团。在这种情况下,R^d基团一起也可形成环系,由此得到螺环系。

[0242] 上述表格中的表述“烷基”尤其涵盖根据上文对于各个基团所述的定义的直链烷

基基团或者支链或环状烷基基团。

[0243] 上述表格中的表述“芳基,杂芳基”尤其涵盖根据上文对于各个基团所述的定义的具有5至40个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,其中所述芳基基团优选具有6至12个、更优选具有6个环原子,所述杂芳基基团优选具有5至13个、更优选具有5个环原子。更优选地,杂芳基基团包含一个或两个杂原子,优选包含N、O或S。

[0244] 名称“CRA-3”、“CRA-4”、“CRA-4f”、“CRA-5”、“Ar-1”、“Ar-75”涉及上文和下文所示的结构式。

[0245] 与基团形成环是指两个基团一起形成根据上文对于各个基团所述的定义的在每种情况下可被 R^1 基团取代的苯基环。通常,这引起与苯基基团形成的萘基基团,所述基团与氮原子键合且被 R^b 和 R 或 R^d 基团取代。这同样适用于其它成环定义。

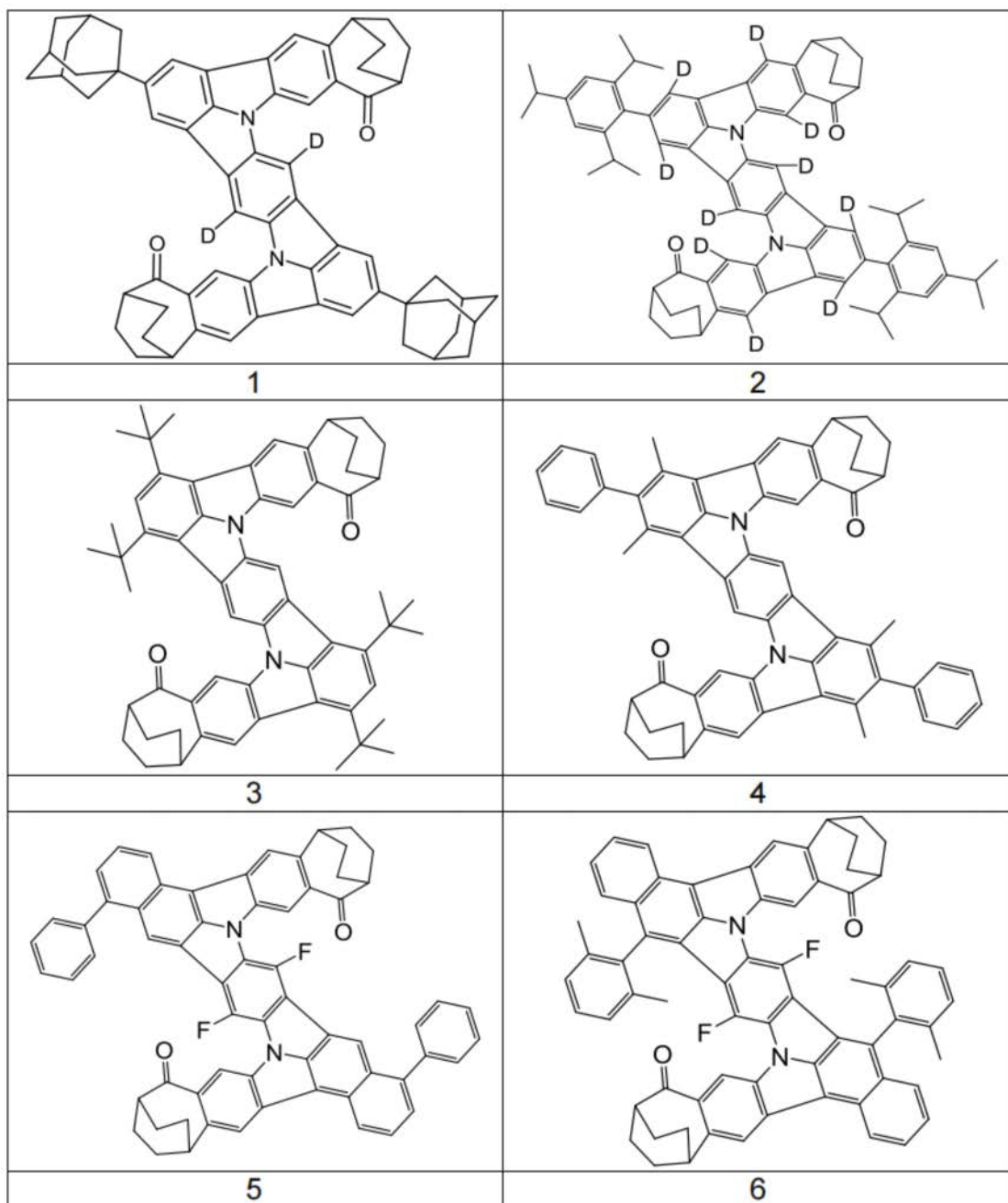
[0246] 词语“和”特别是在描述优选的 R^b 基团中是指两个基团不同,其中 R^b 基团中的一个符合第一定义,第二个 R^b 基团符合第二定义。表述“芳基,杂芳基,和与 R^d 形成苯基环”是指 R^b 基团中的一个为芳基或杂芳基基团,第二个 R^b 基团与 R^d 形成苯基环。如果字段不包括“和”表述,则所有基团都表示相应的基团。对于 R^d 基团的表述“Ar-1至Ar-75”是指两个 R^b 基团都是根据上文或下文的式Ar-1至式Ar-75的芳基或杂芳基基团。

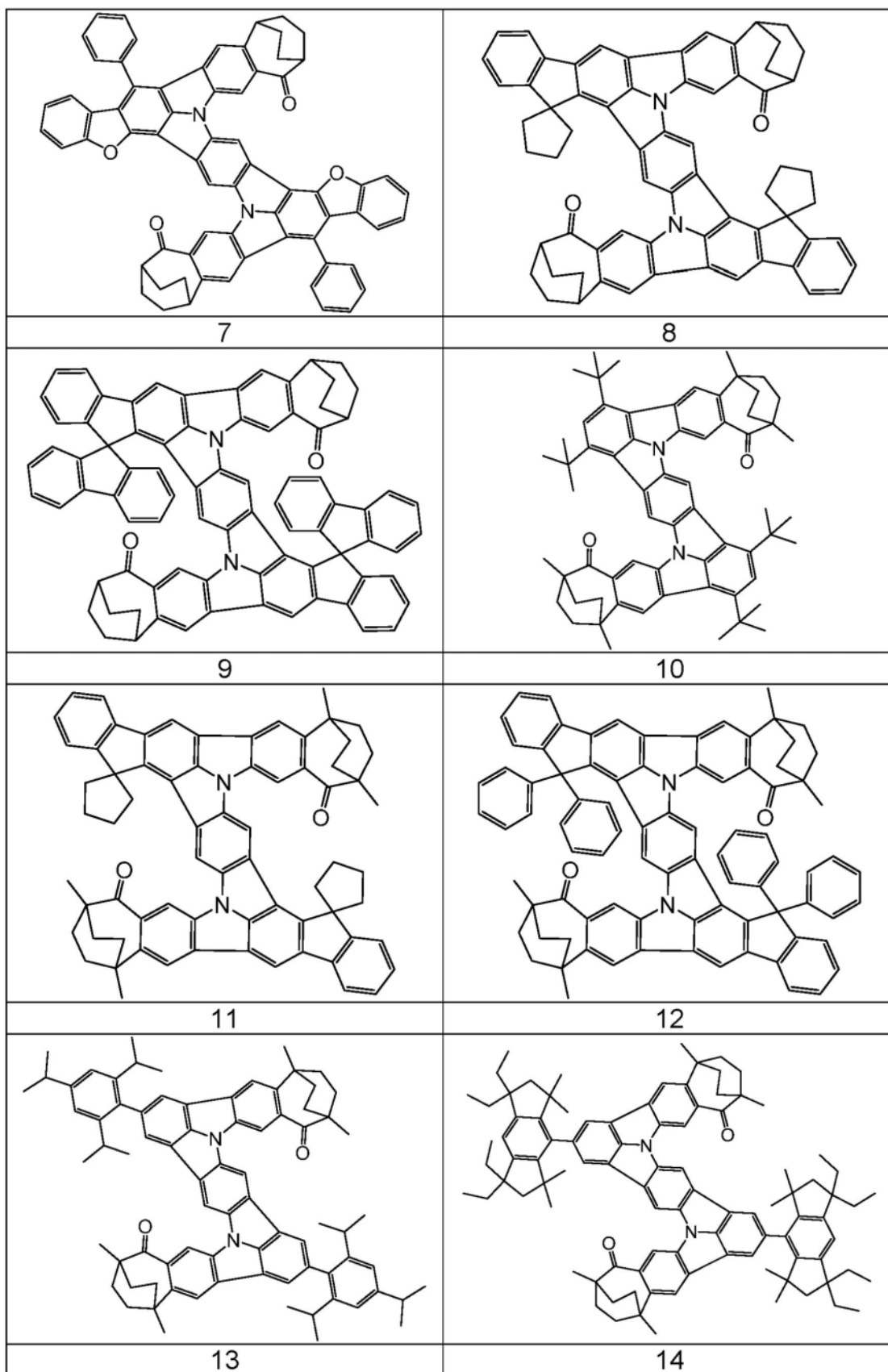
[0247] 这同样适用于上述表格中的词语“和”的其它使用。

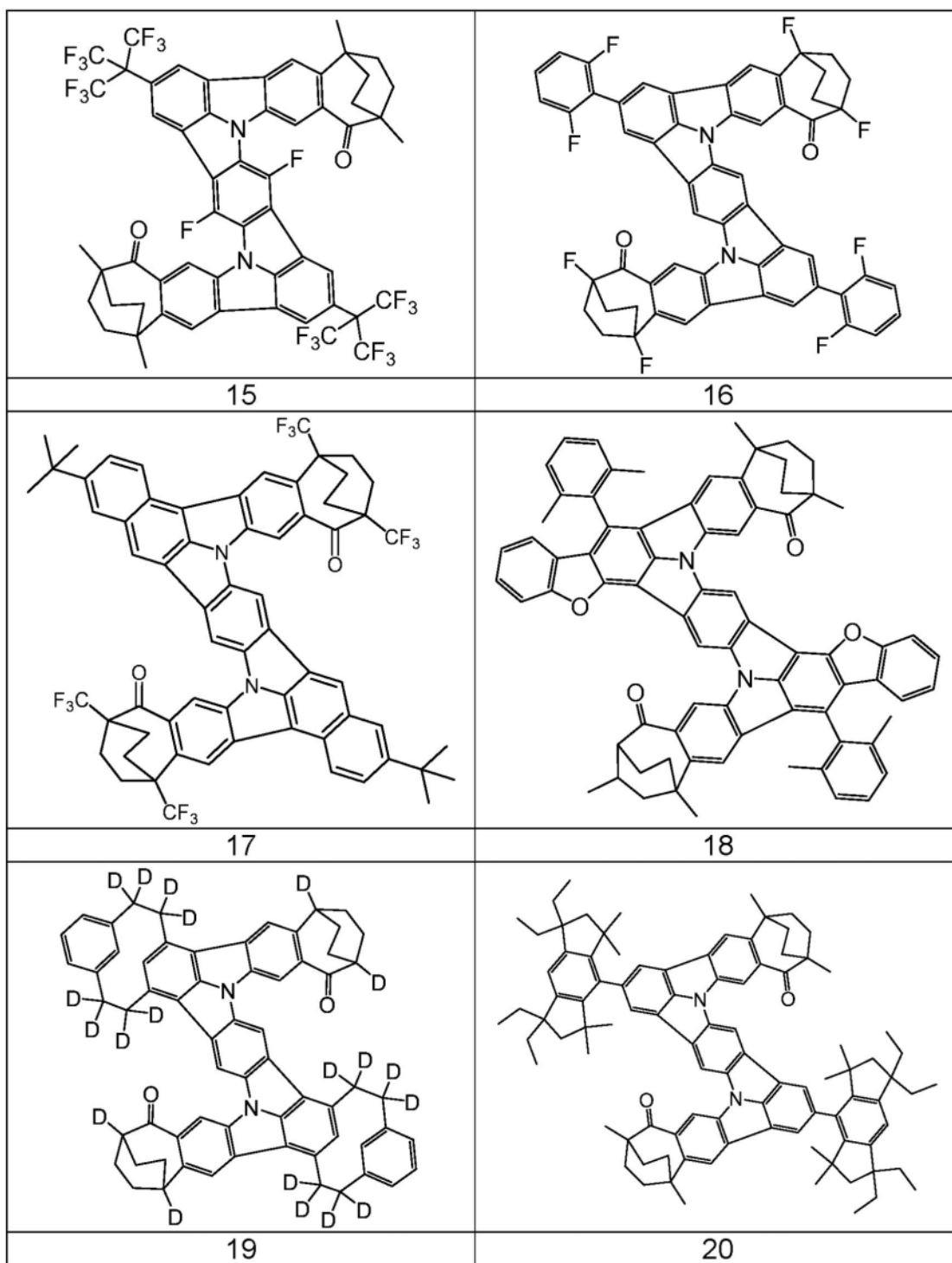
[0248] 式(II-1)和式(II-2)中所述的对环 C^b 以及多个取代基 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 的优选项当然也相应地适用于上述其它式(II-3)至式(II-20)。

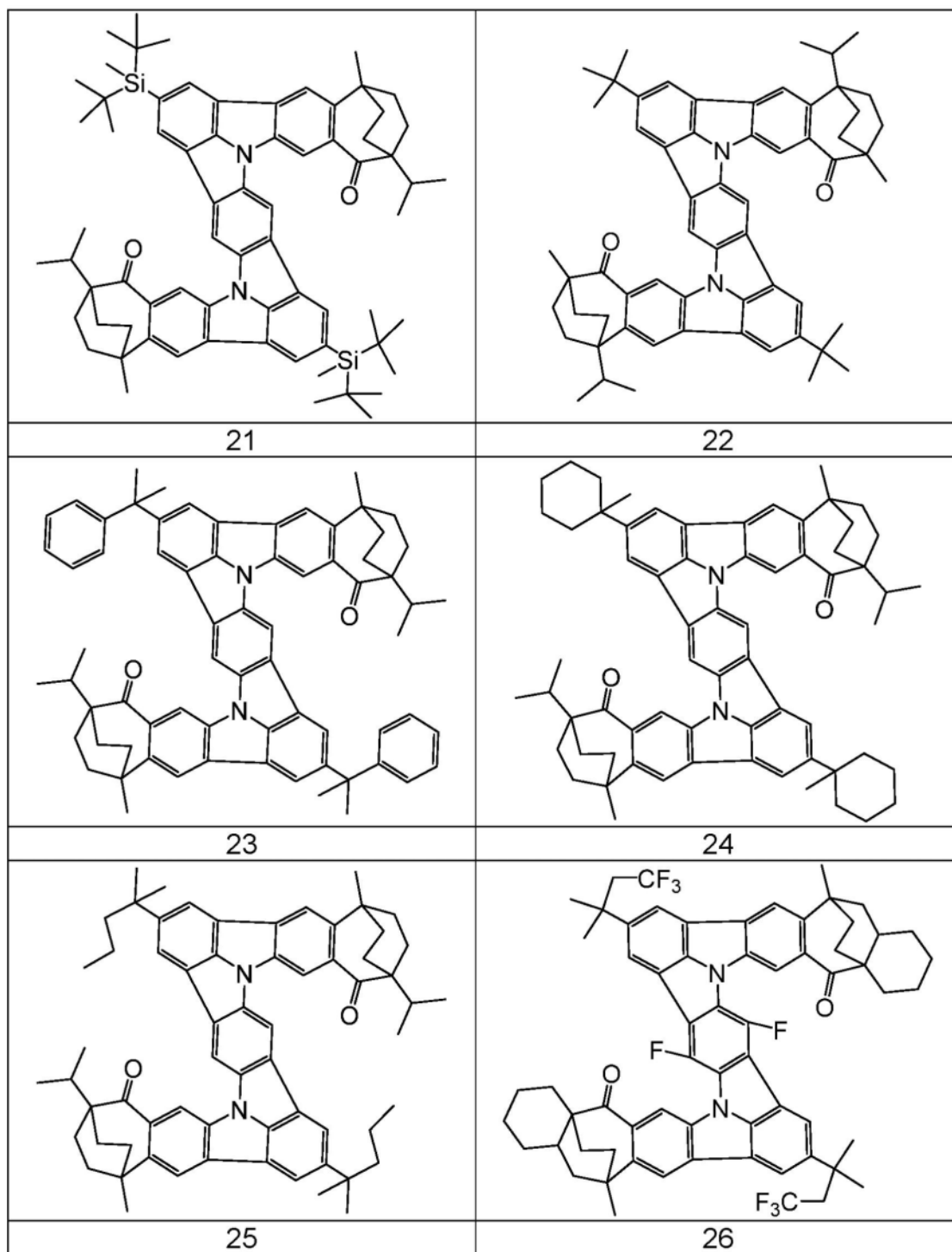
[0249] 根据上文详述的实施方式的优选化合物的实例为下表中所示的化合物:

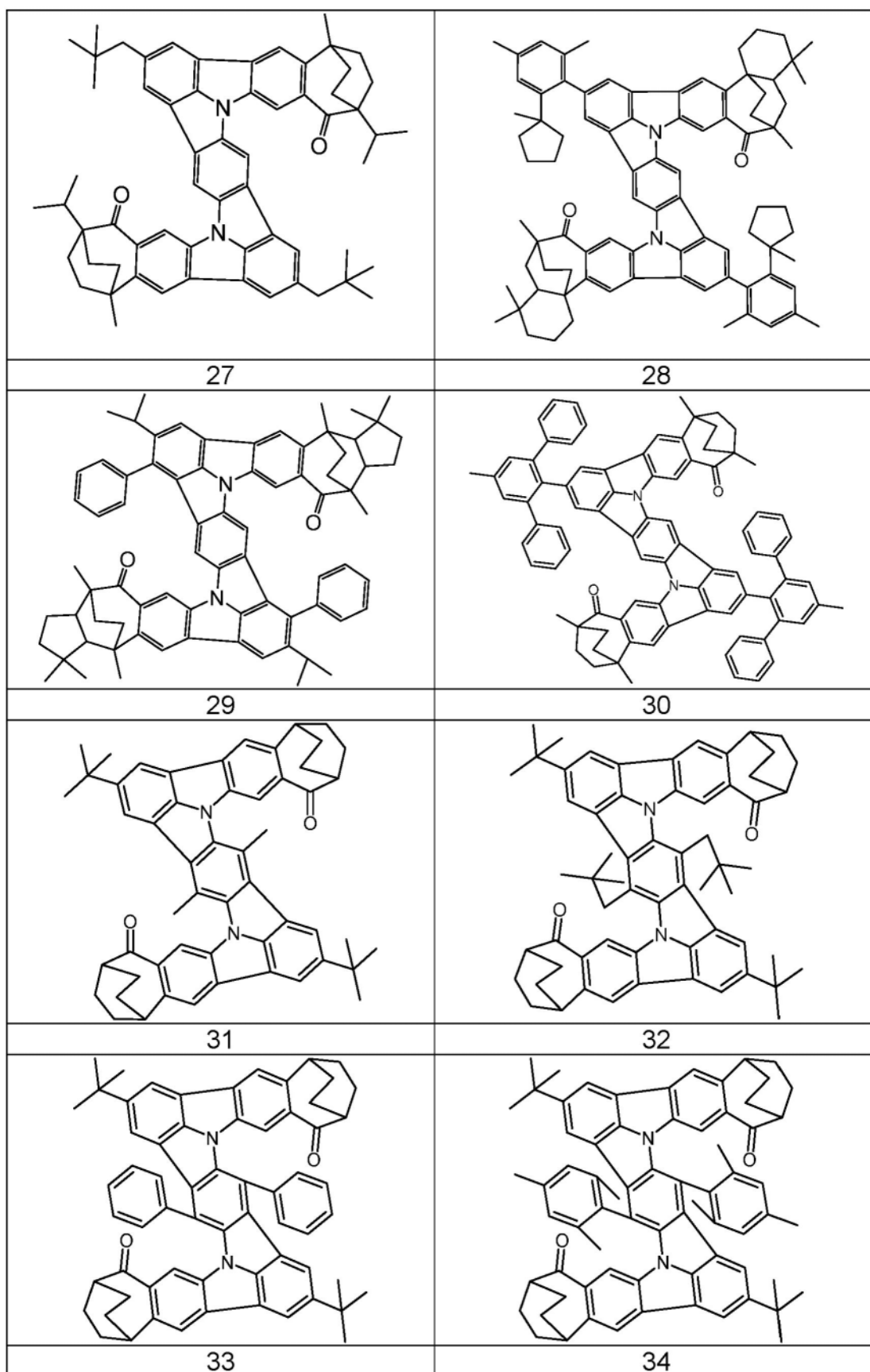
[0250]

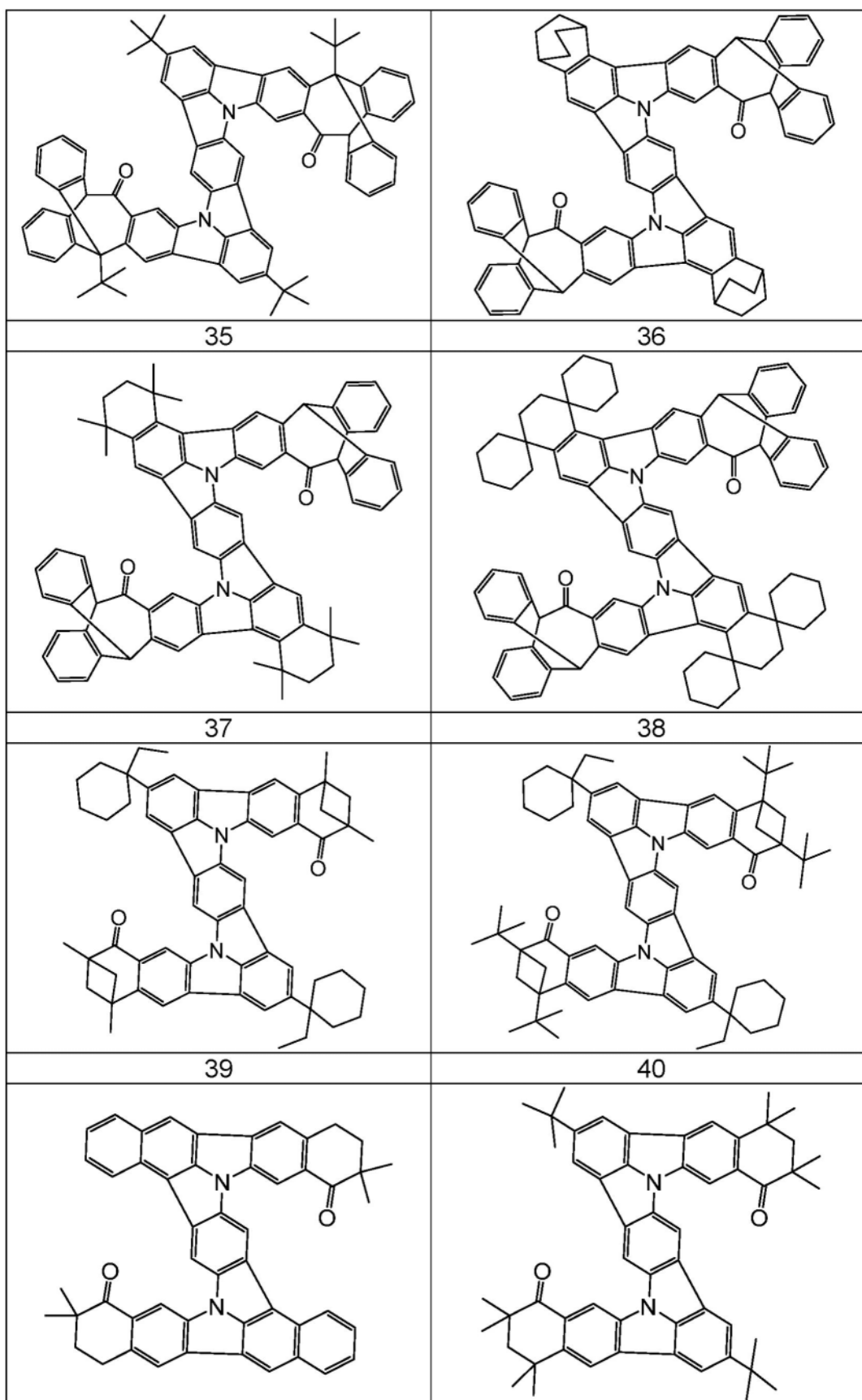


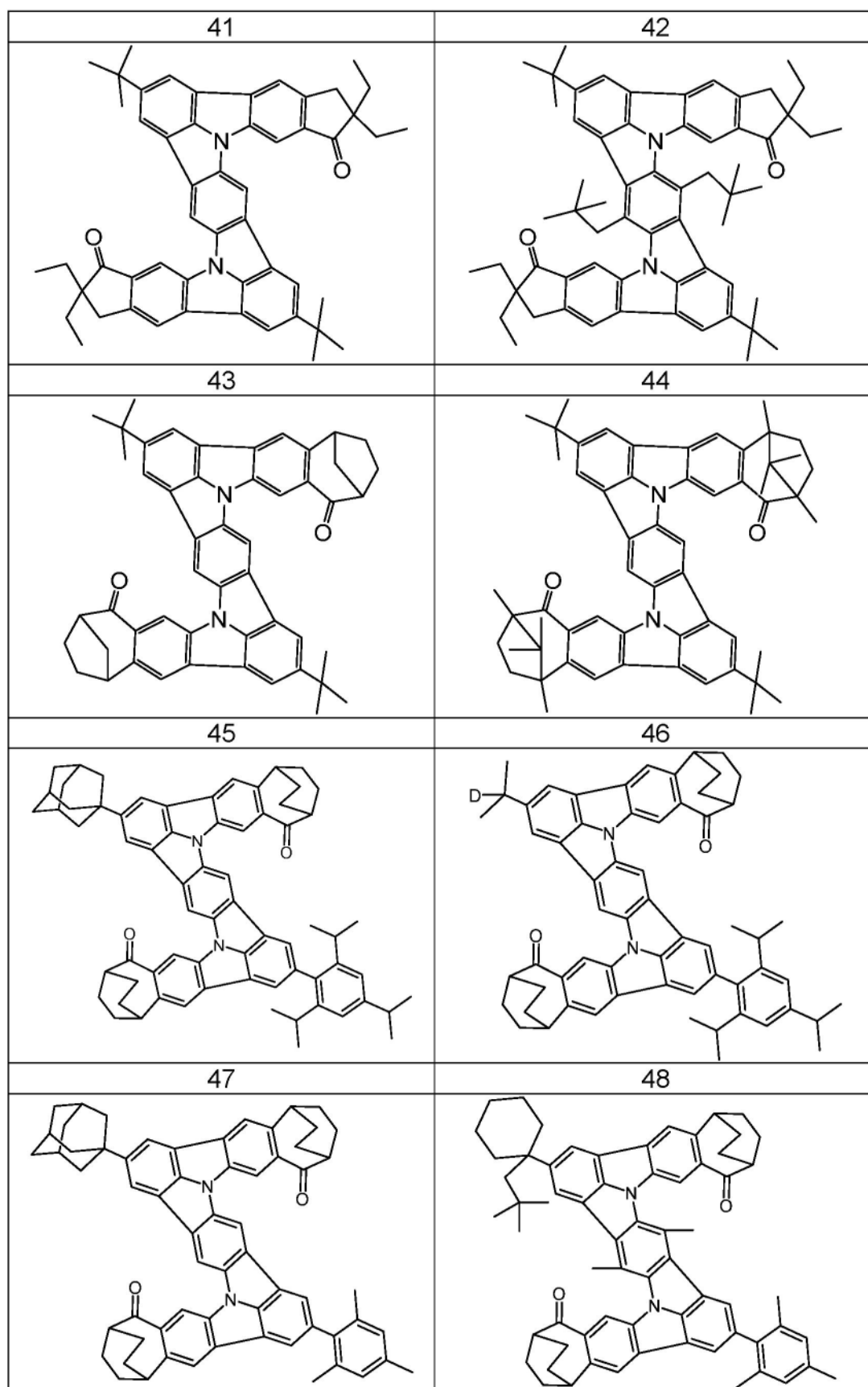


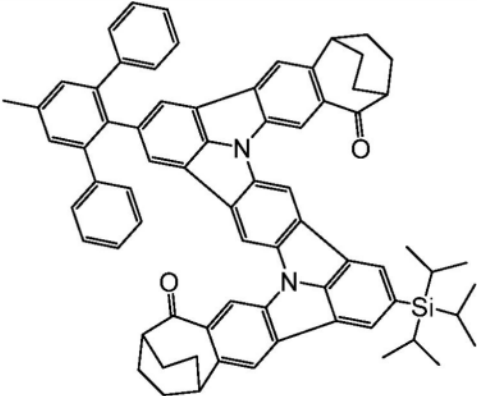
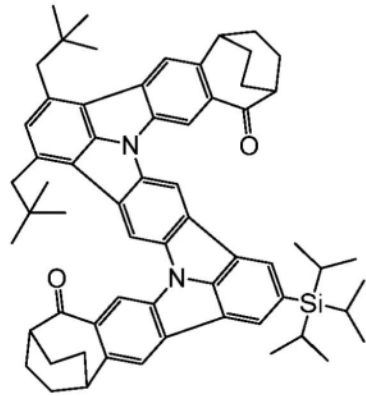
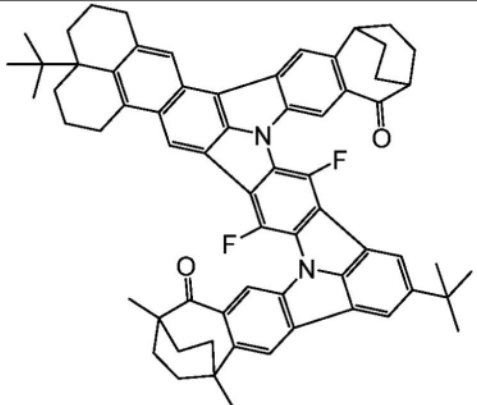
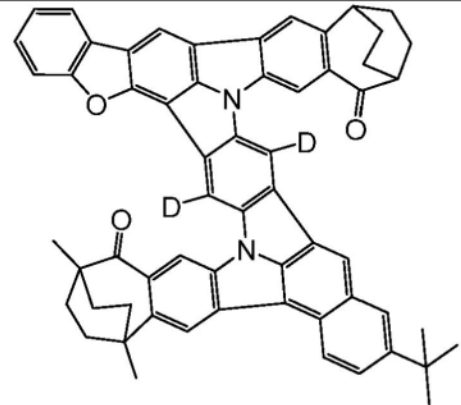
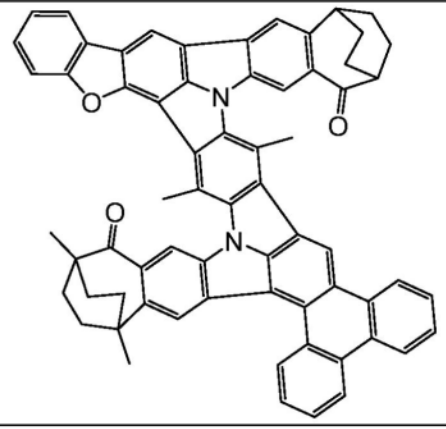
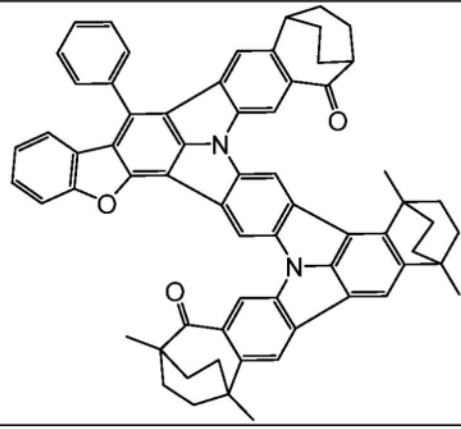


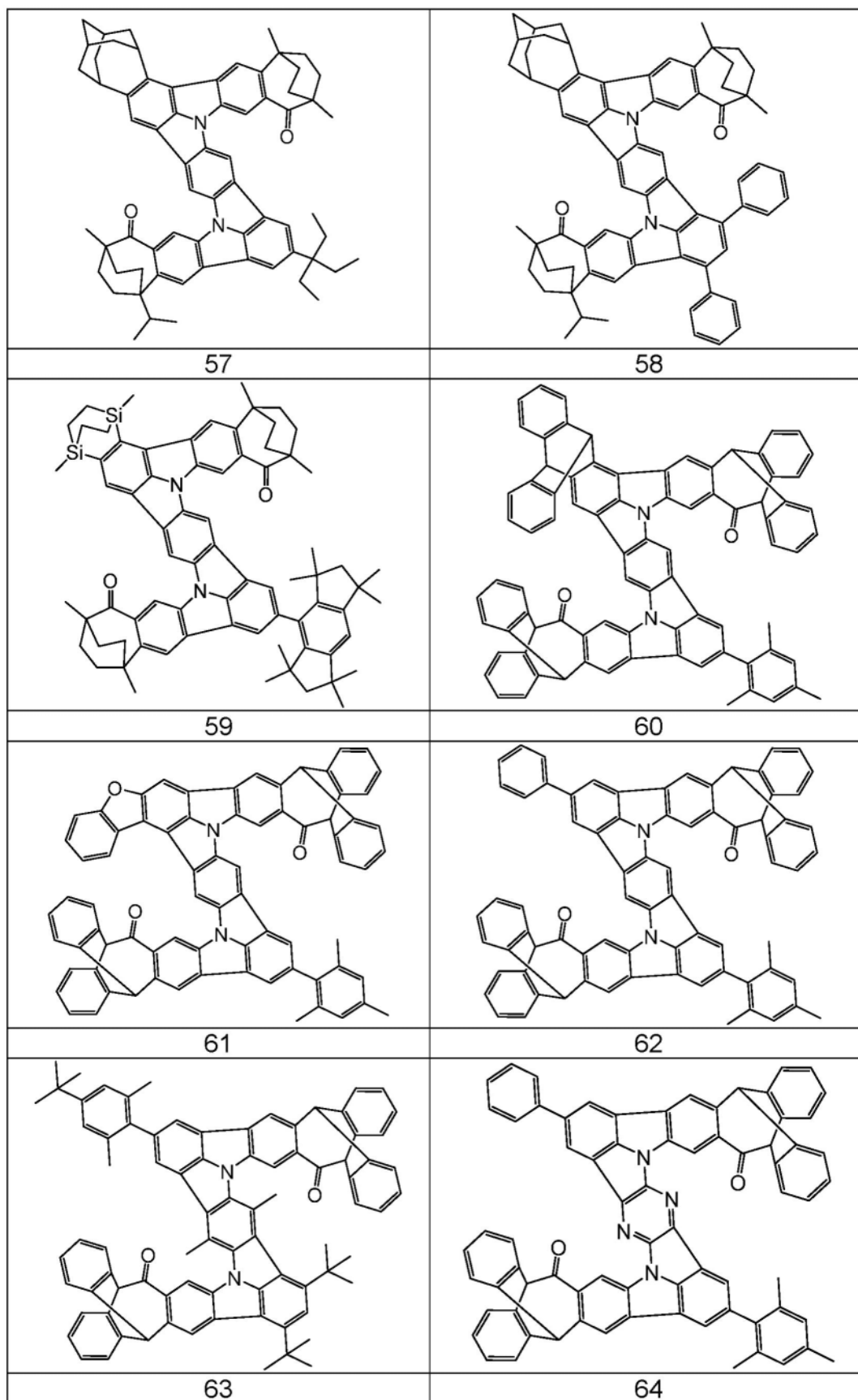


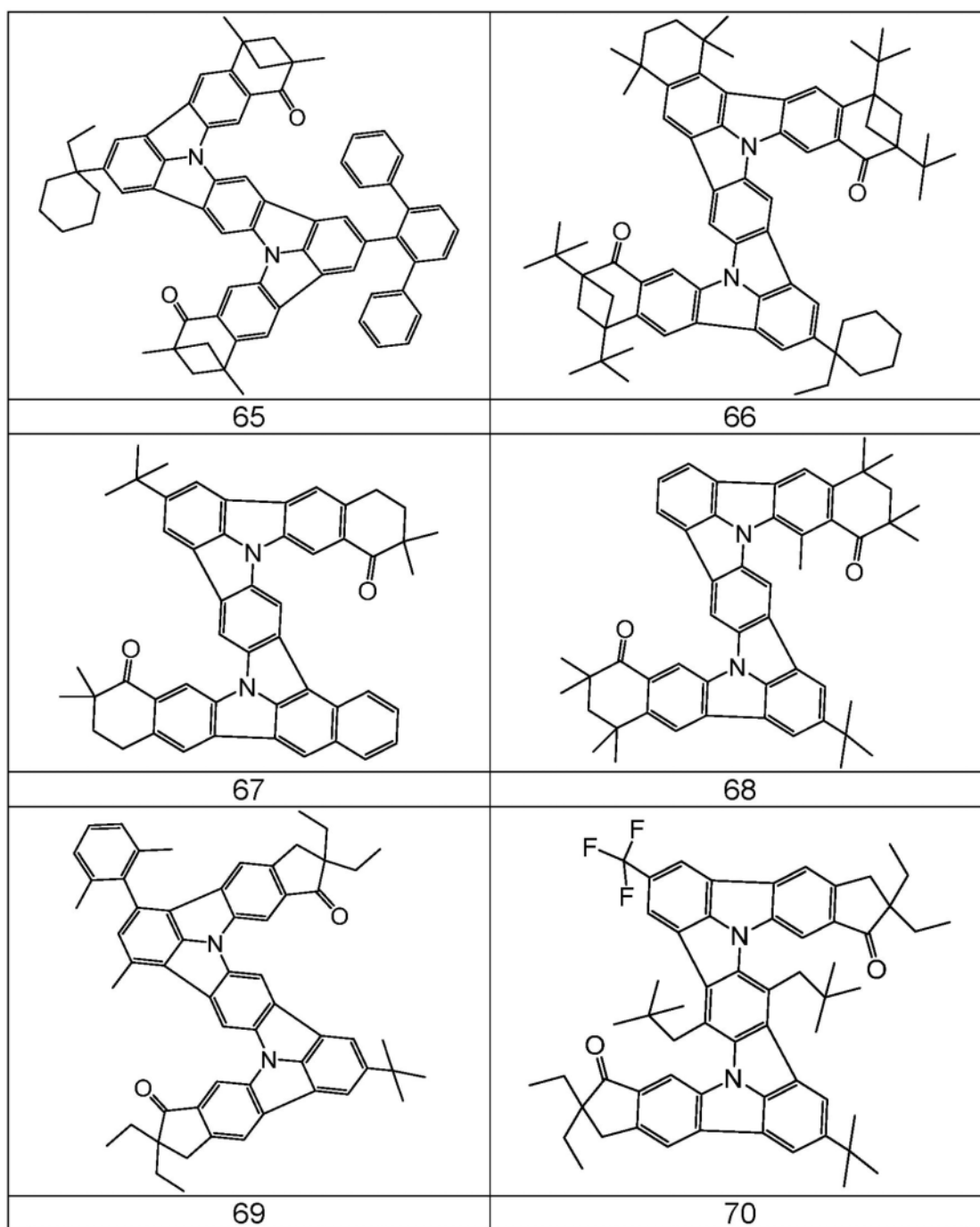


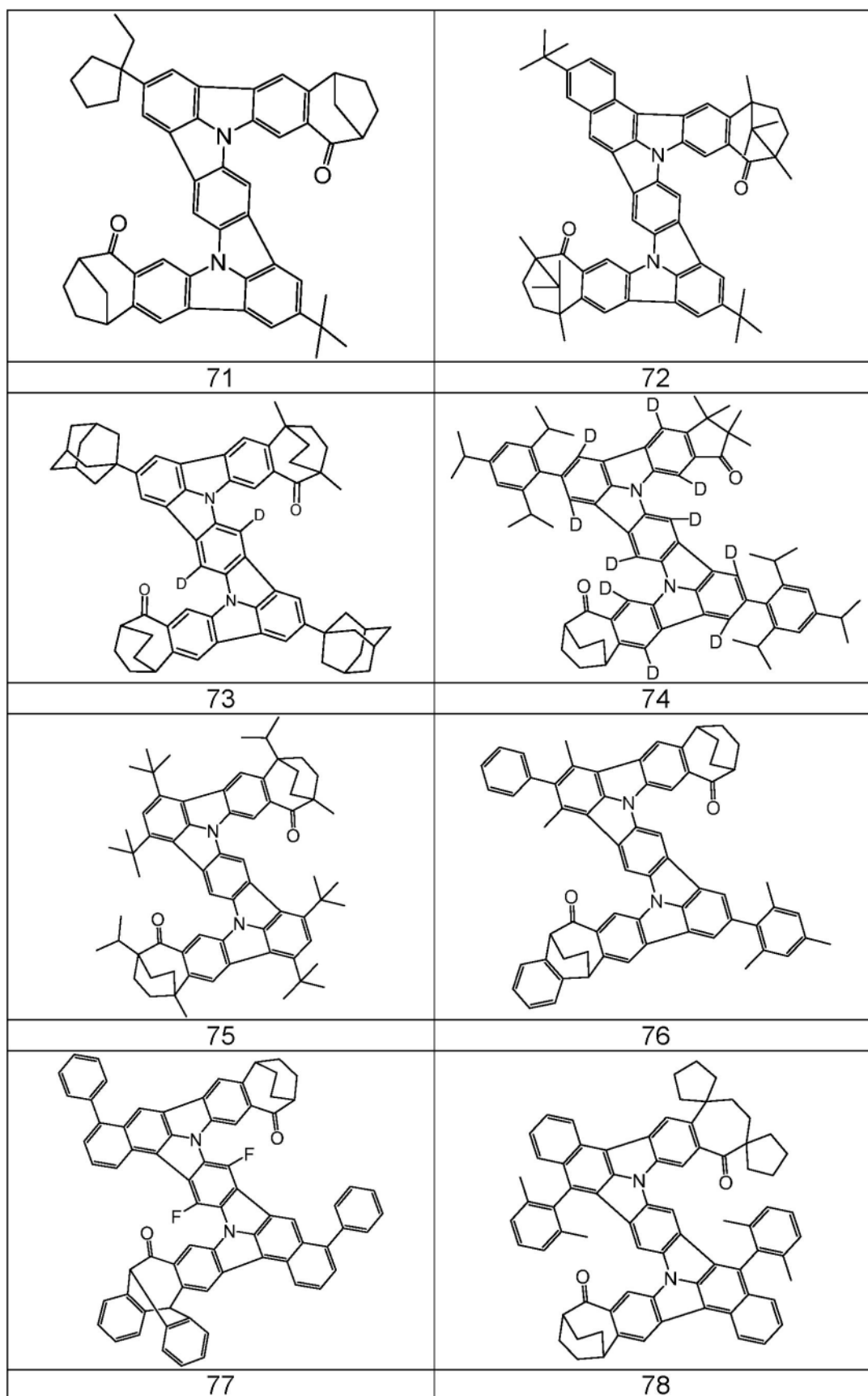


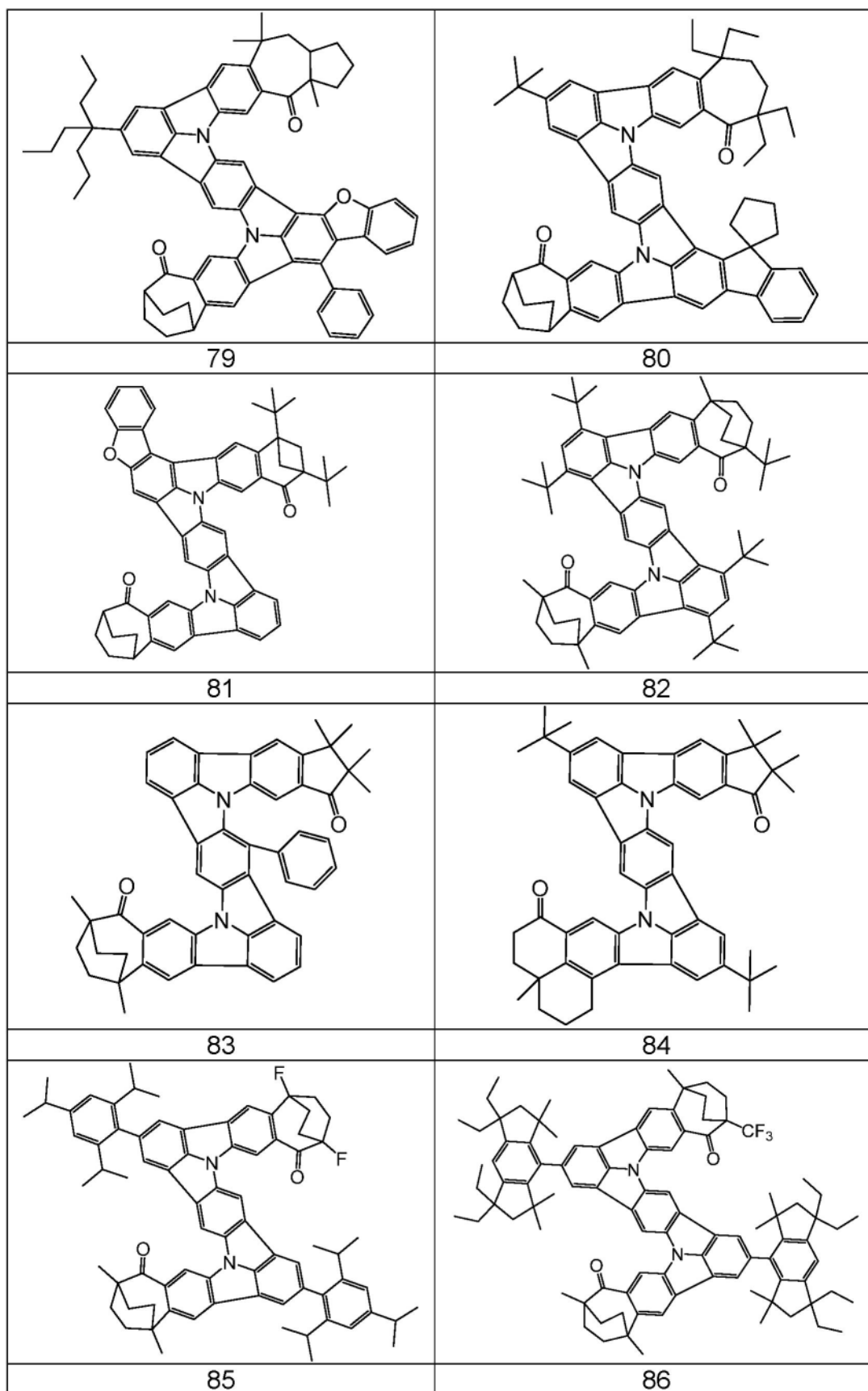


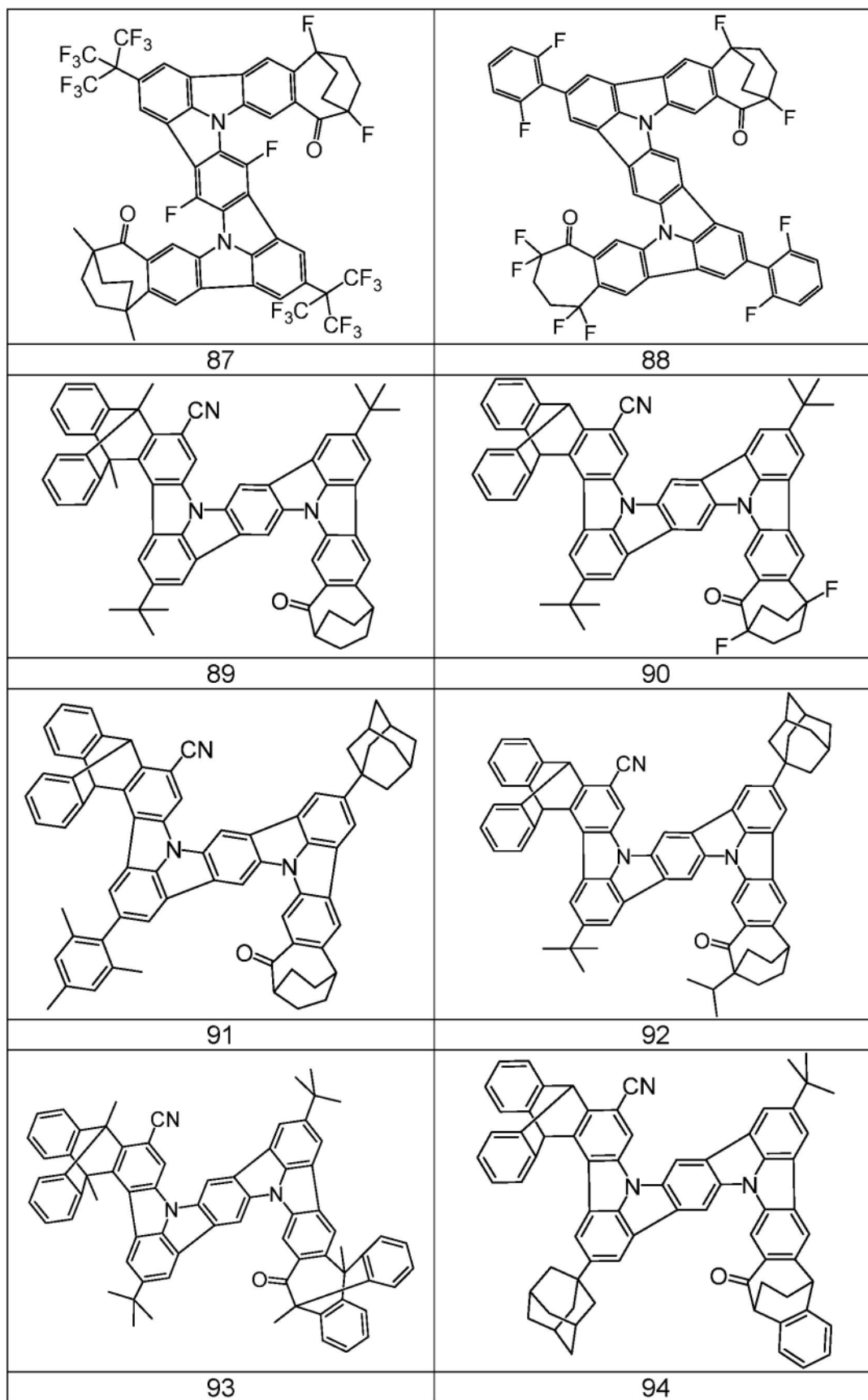
49 	50 
51 	52 
53 	54 
55	56

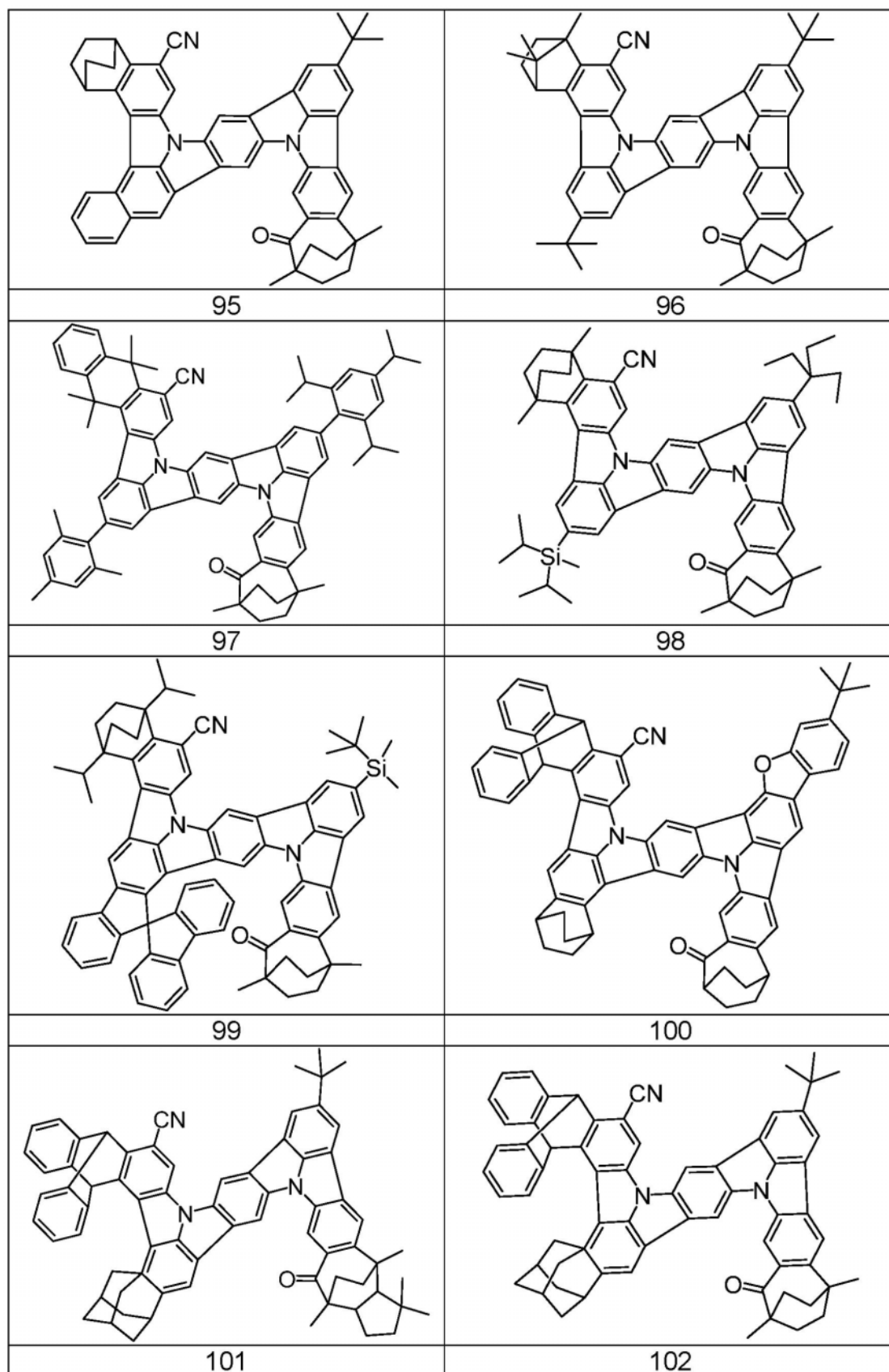


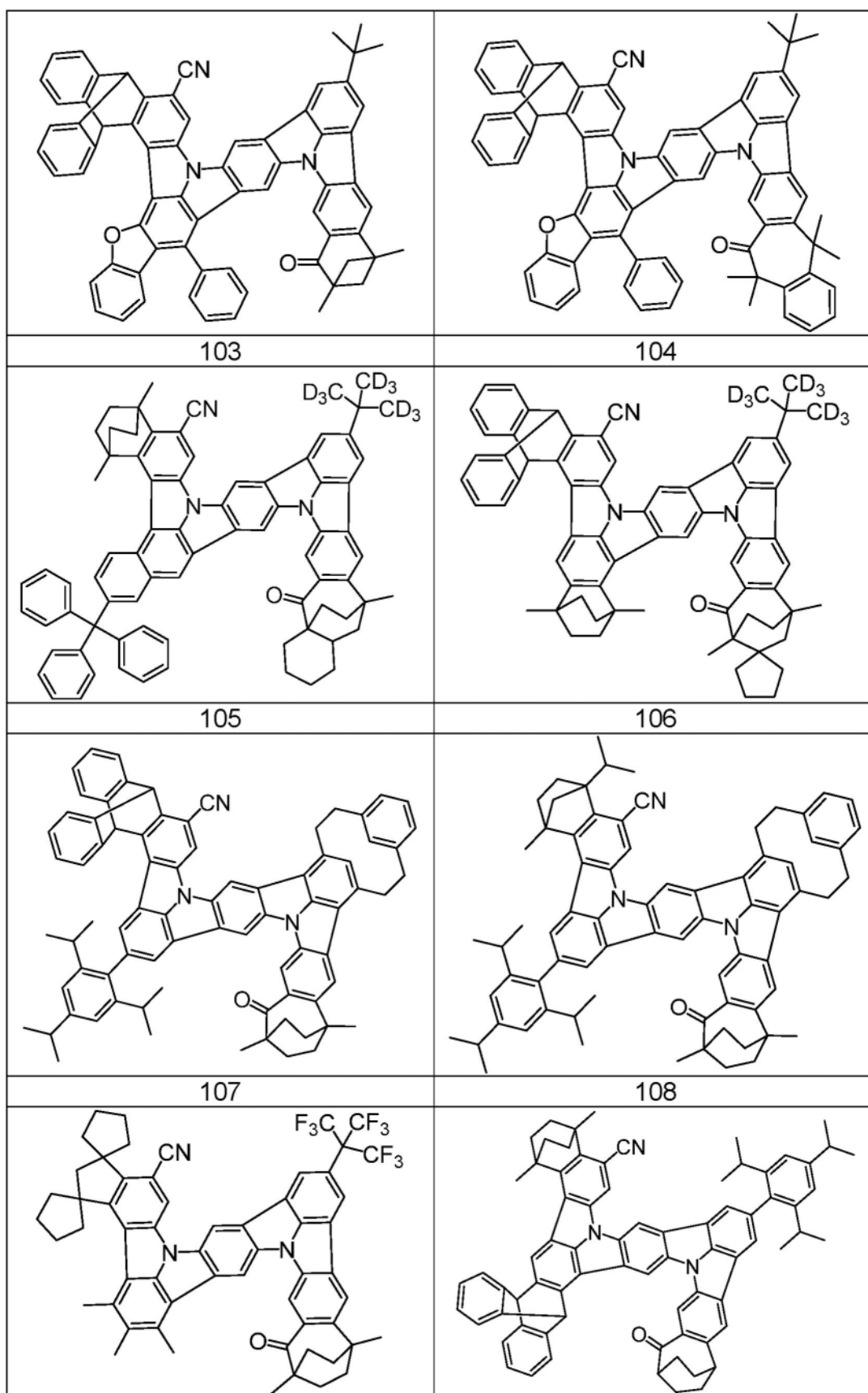


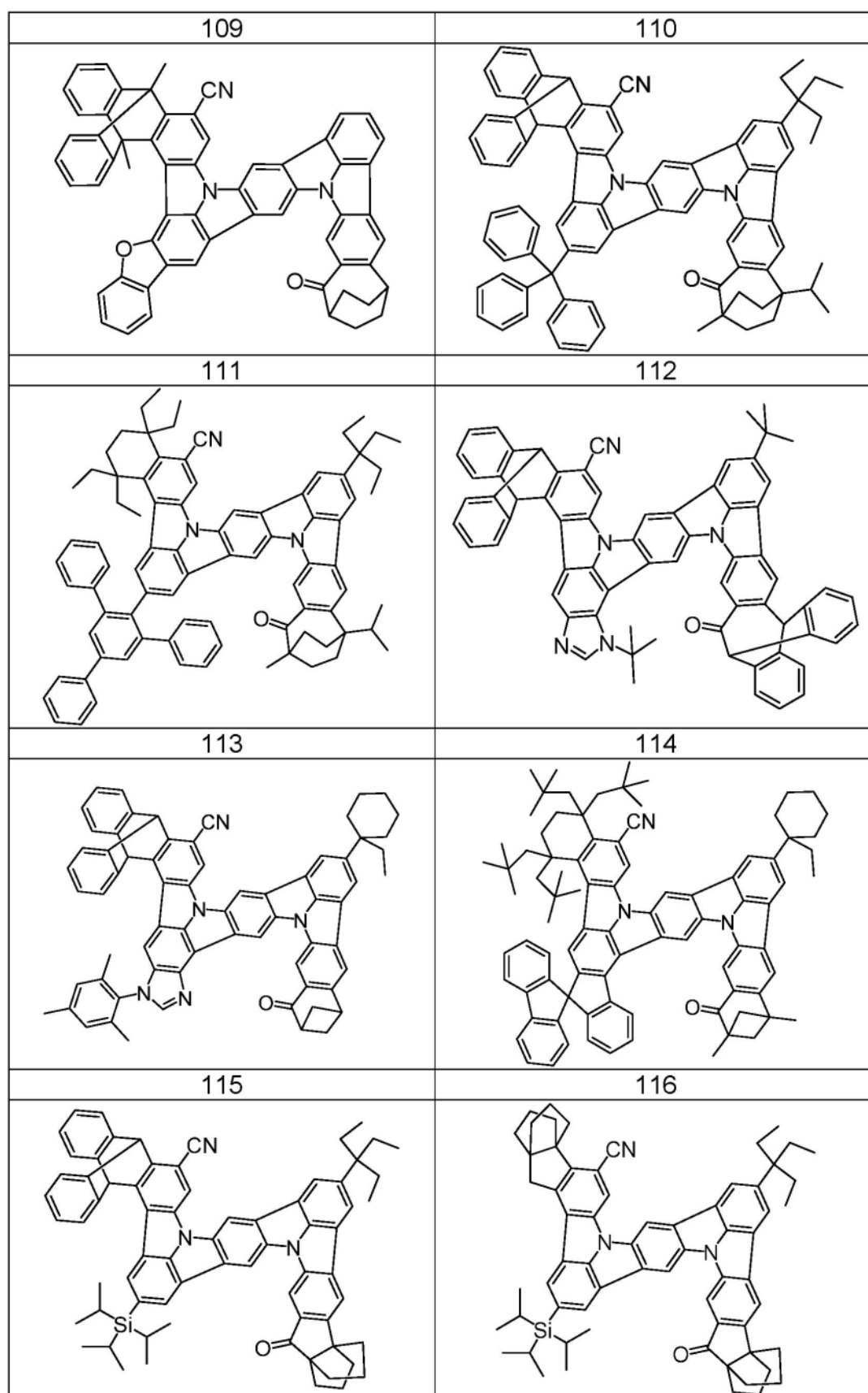


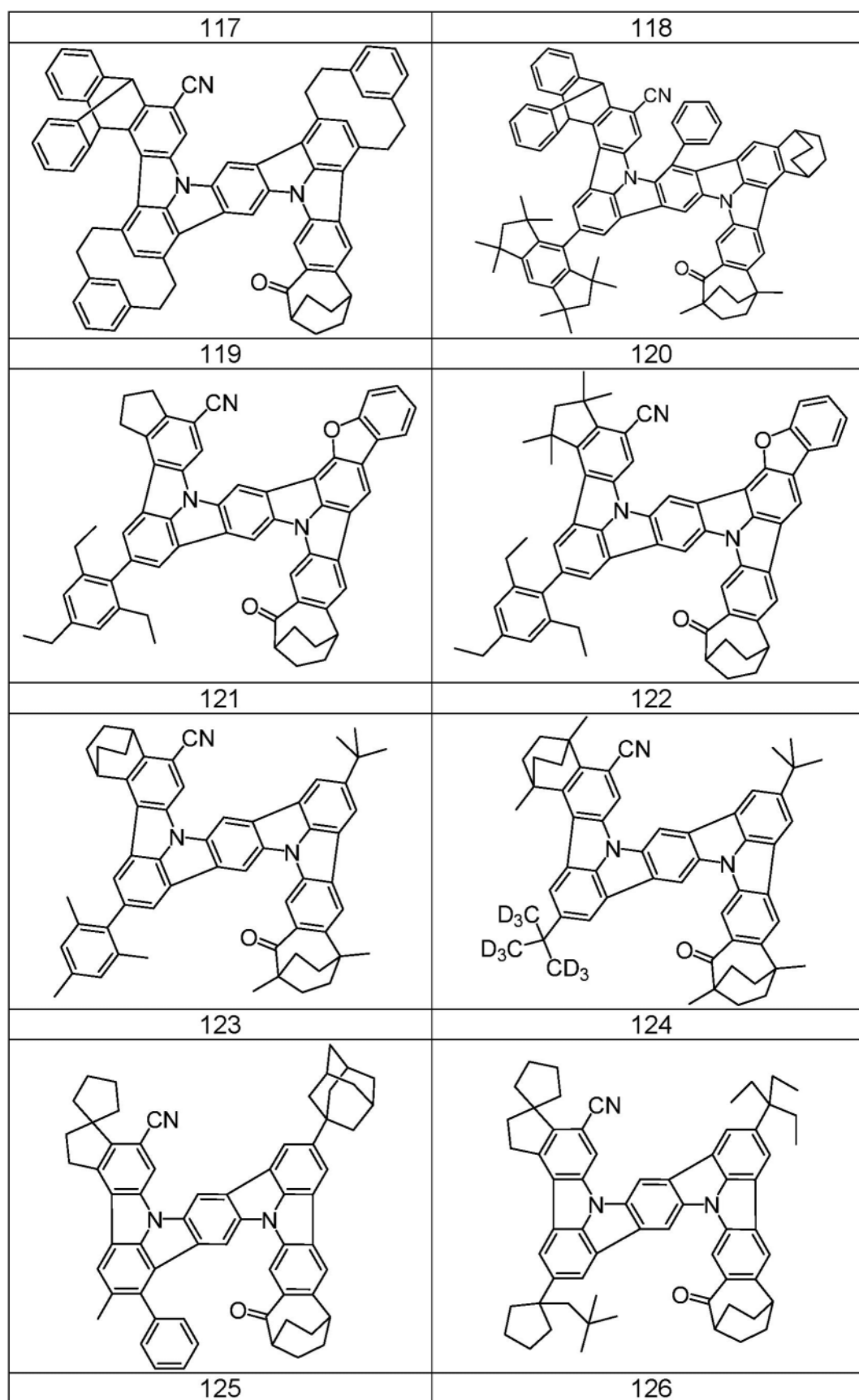


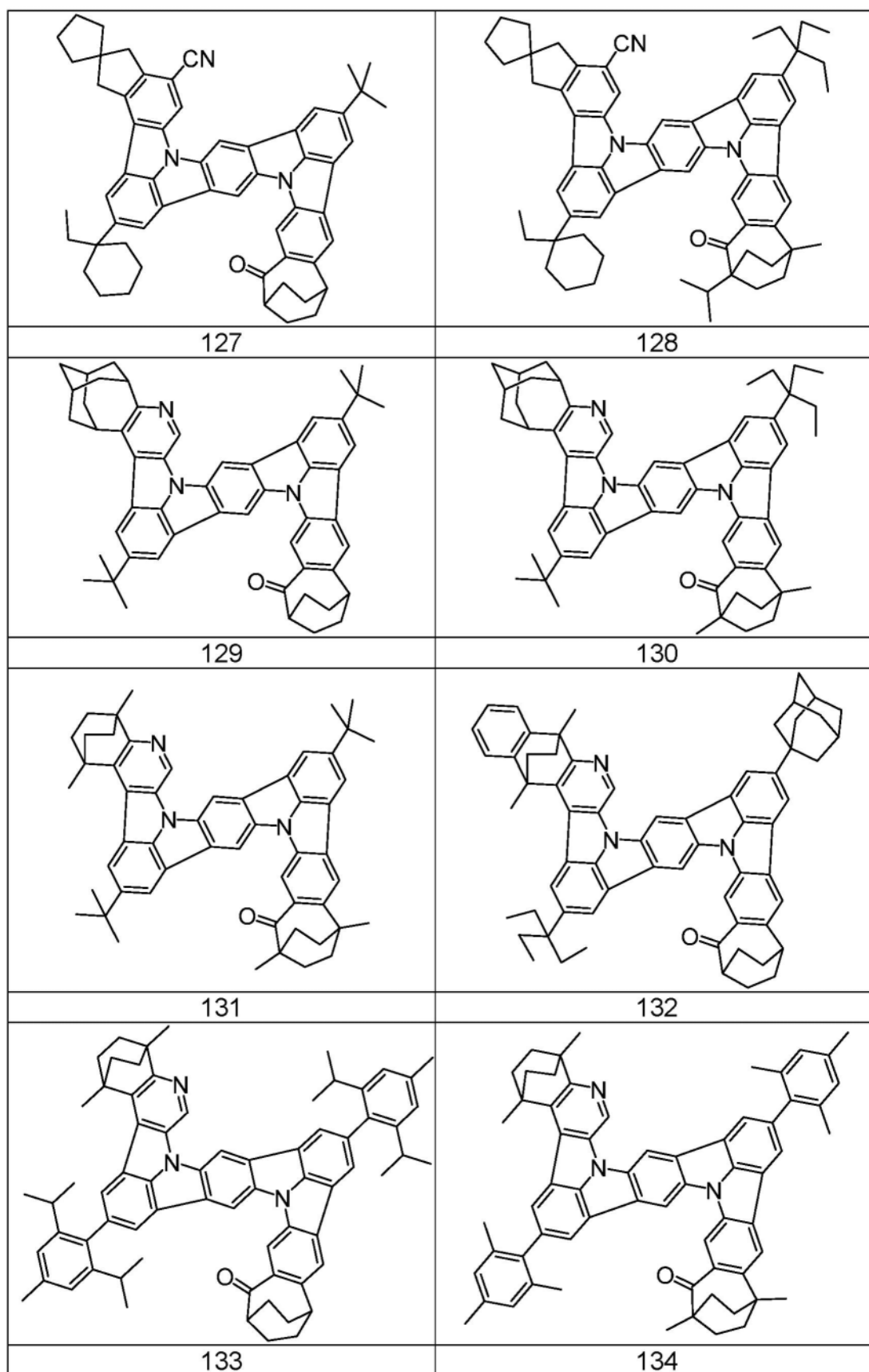


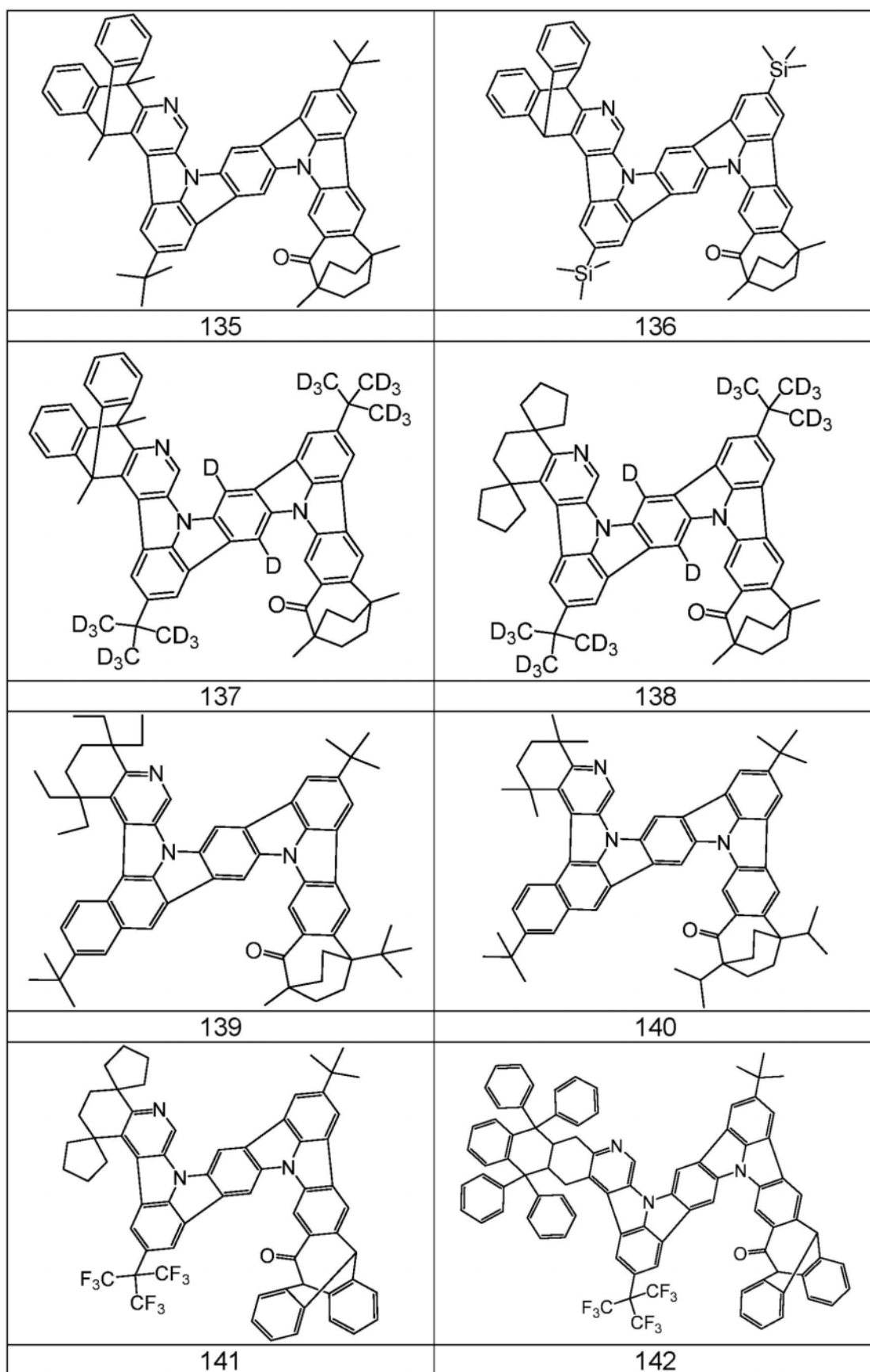


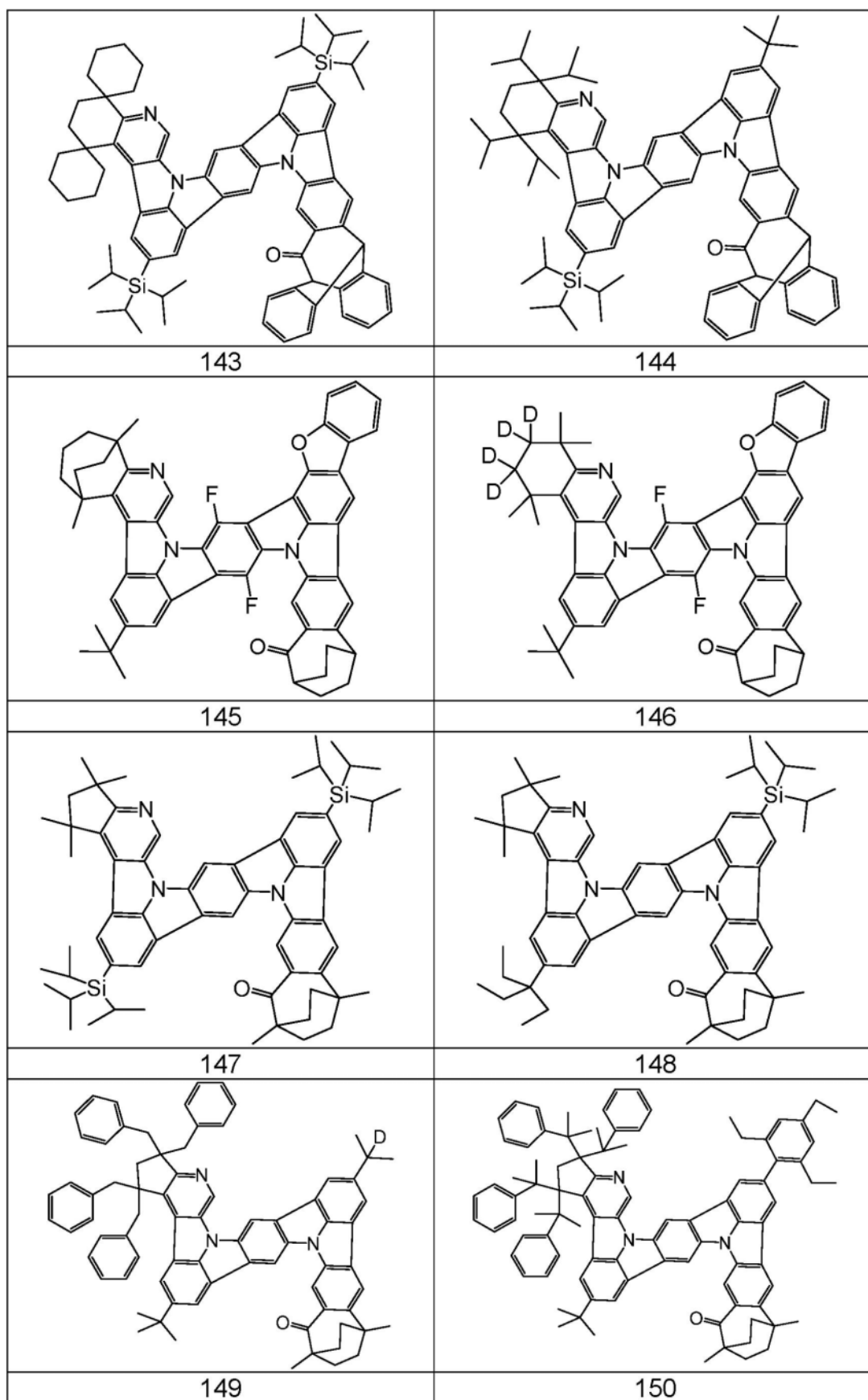


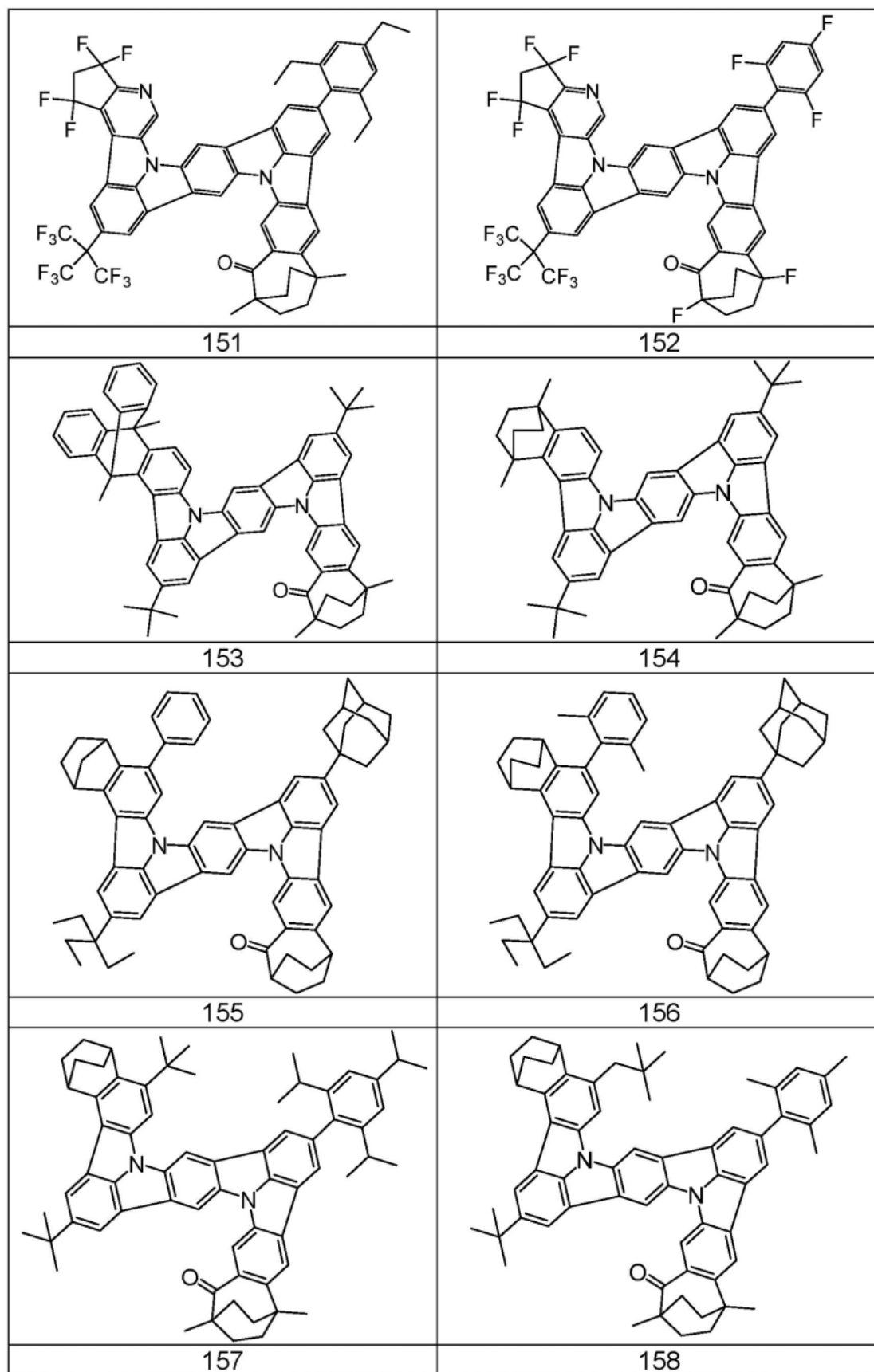


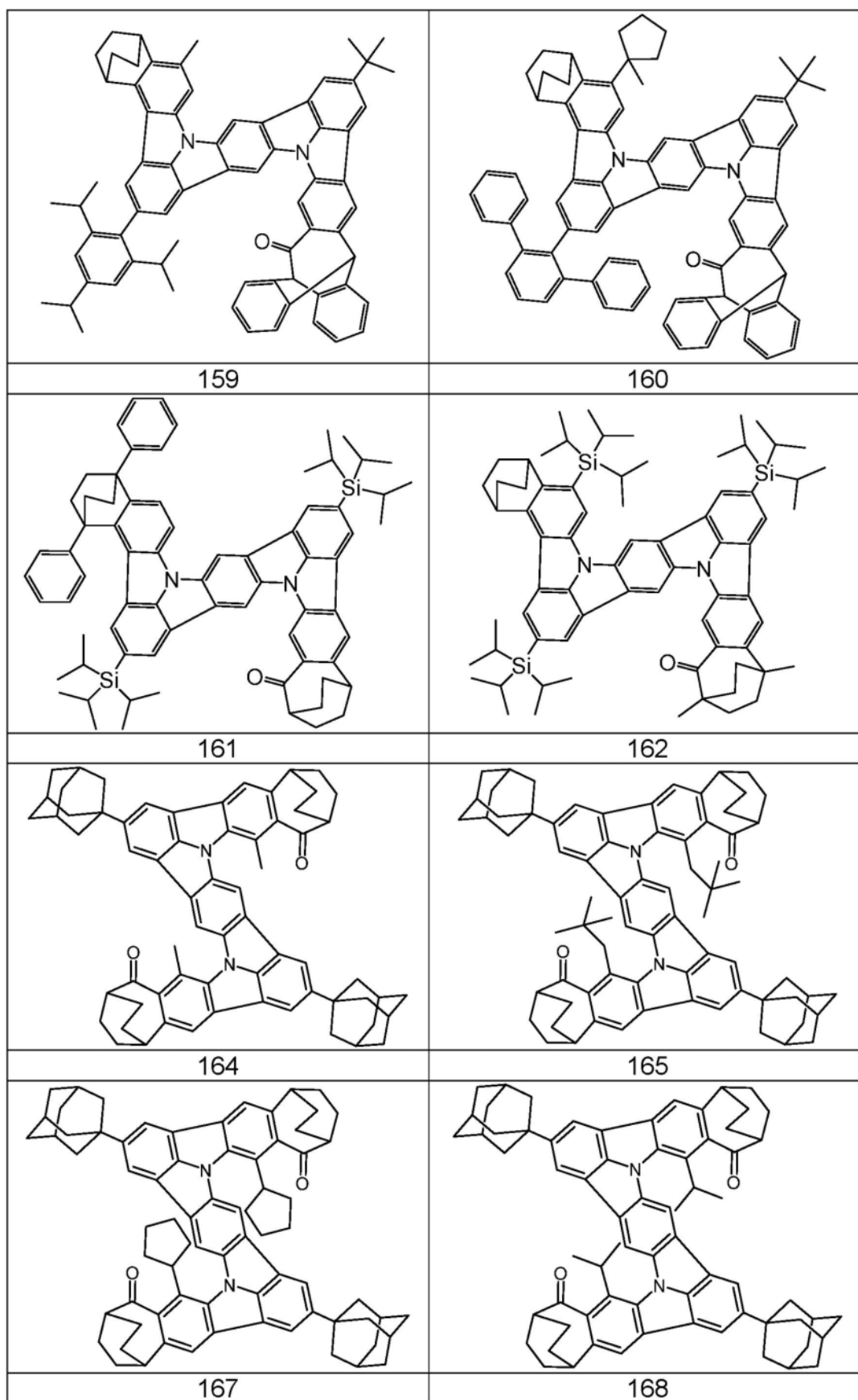


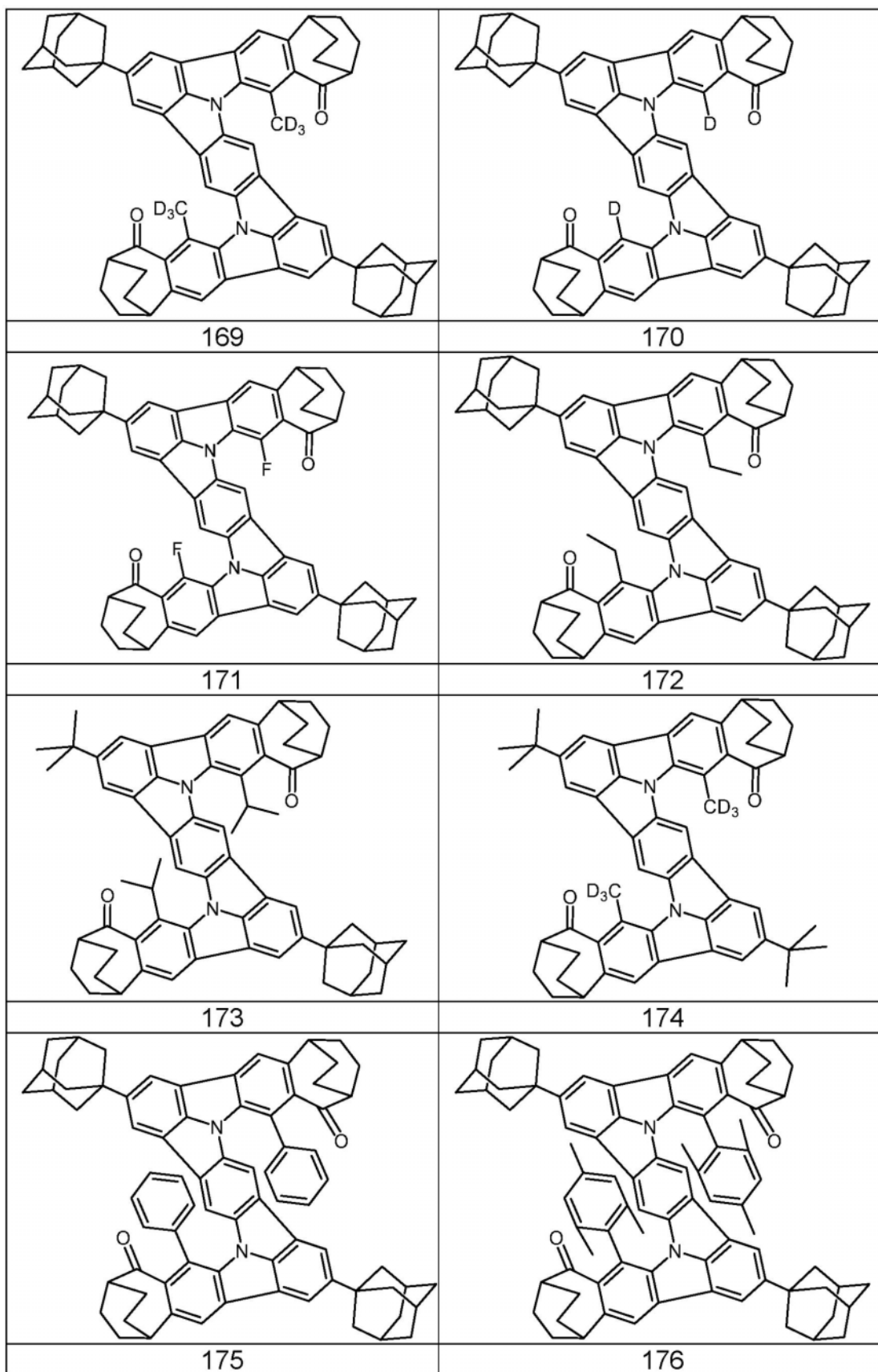


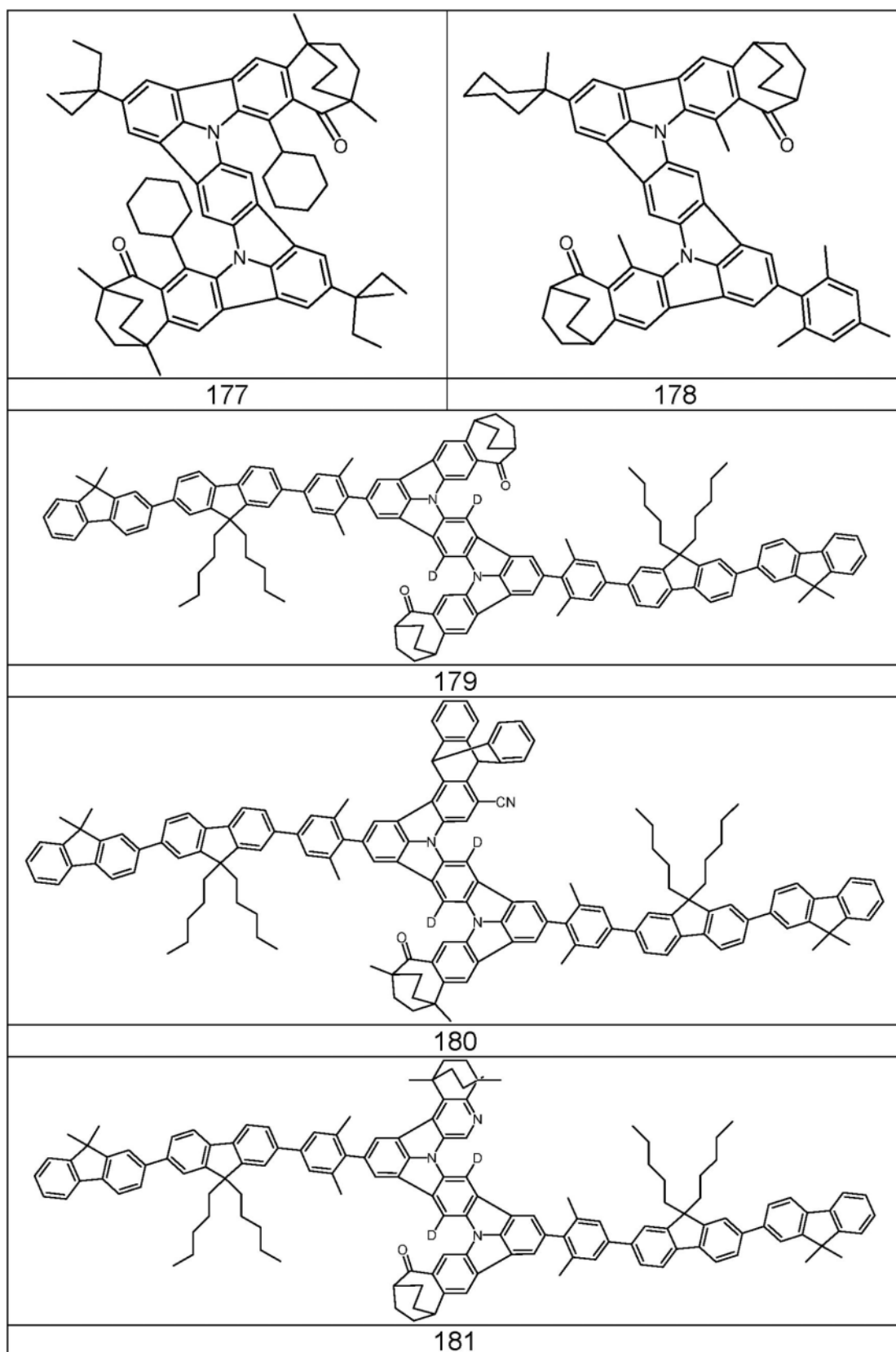


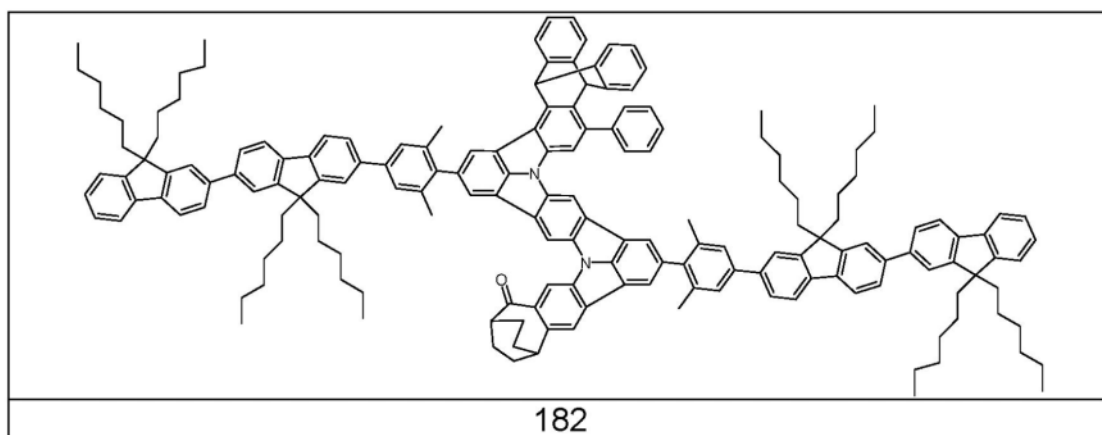












[0251] 在实例中详述了本发明的化合物的优选实施方式,出于本发明的所有目的,这些化合物可单独使用或与其它化合物组合使用。

[0252] 上述优选实施方式可以根据需要彼此组合,只要满足权利要求1中所规定的条件即可。在本发明的一个特别优选的实施方式中,上述优选实施方式同时应用。

[0253] 原则上可通过各种方法制备本发明的化合物。然而,已发现下文所描述的方法特别合适。

[0254] 因此,本发明还提供了一种用于制备本发明的化合物的方法,其中合成具有芳族氨基基团的基础骨架,并优选借助亲核芳族取代反应或偶联反应引入至少一种芳族或杂芳族基团。

[0255] 包含具有芳族氨基基团的基础骨架的合适化合物在许多情况下可商购获得,实施例中详述的起始化合物可通过已知的方法得到,因此对其进行了参考。

[0256] 这些化合物可以通过已知的偶联反应与其它化合物反应,为此目的的必要条件对本领域技术人员是已知的,并且实施例中的详细说明为本领域技术人员进行这些反应提供支持。

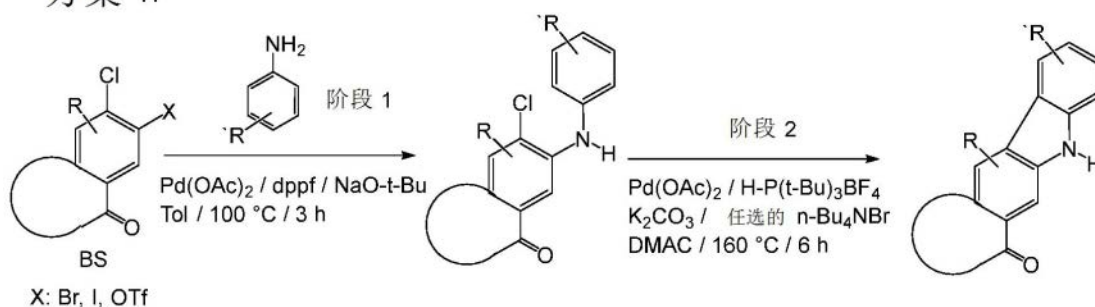
[0257] 所有导致C-C键形成和/或C-N键形成的特别合适且优选的偶联反应是根据布赫瓦尔德(BUCHWALD)、铃木(SUZUKI)、山本(YAMAMOTO)、史帝勒(STILLE)、赫克(HECK)、根岸(NEGISHI)、薮头(SONOGASHIRA)和桧山(HIYAMA)的那些反应。这些反应是众所周知的,实施例将为本领域技术人员提供进一步指导。

[0258] 本发明的化合物可以通过包括根据下面的方案1、方案2和/或方案3的那些的方法来合成。

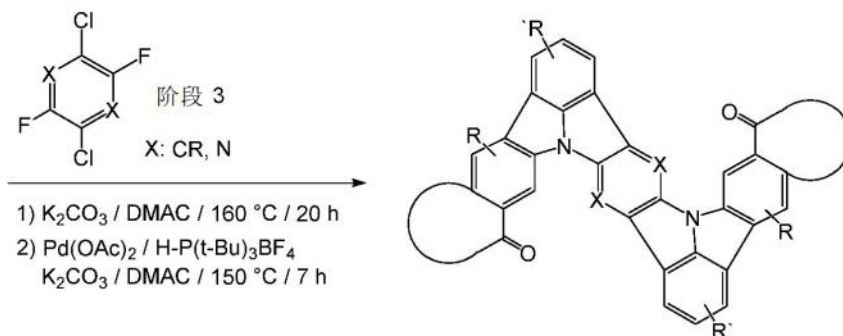
[0259] 例如,合成可以分三个步骤进行,如方案1中所示。首先,可以使用双卤素官能化(Br, I)或双三氟甲磺酸酯官能化的起始材料BS在钯/膦催化的哈特维希-布赫瓦尔德型C-N偶联中通过与芳基伯胺反应来制备邻氯芳基仲胺(阶段1)。实施例中引用了示例性起始材料BS,此处以一般方式对其进行引用。第一阶段的产物可以在阶段2中在钯/膦催化的C-C偶联中环化,得到咔唑。然后,可以使由此得到的咔唑在 S_N2_{Ar} 反应中与1,4-二氯-2,5-二氟芳族化合物反应(参见阶段3,步骤1),并且可以通过添加Pd源和膦使偶联产物在钯/膦催化的C-C偶联中原位环化,得到本发明的化合物(参见阶段3,步骤2)。如果在阶段3中使用两种不同的咔唑(作为混合物或通过顺序添加),则可以得到具有混合官能化的官能化本发明的化合物。使用两种羰基官能化的咔唑以及在使用一种羰基官能化的咔唑和一种不同功能化的

咪唑的情况下都是如此。

方案 1:



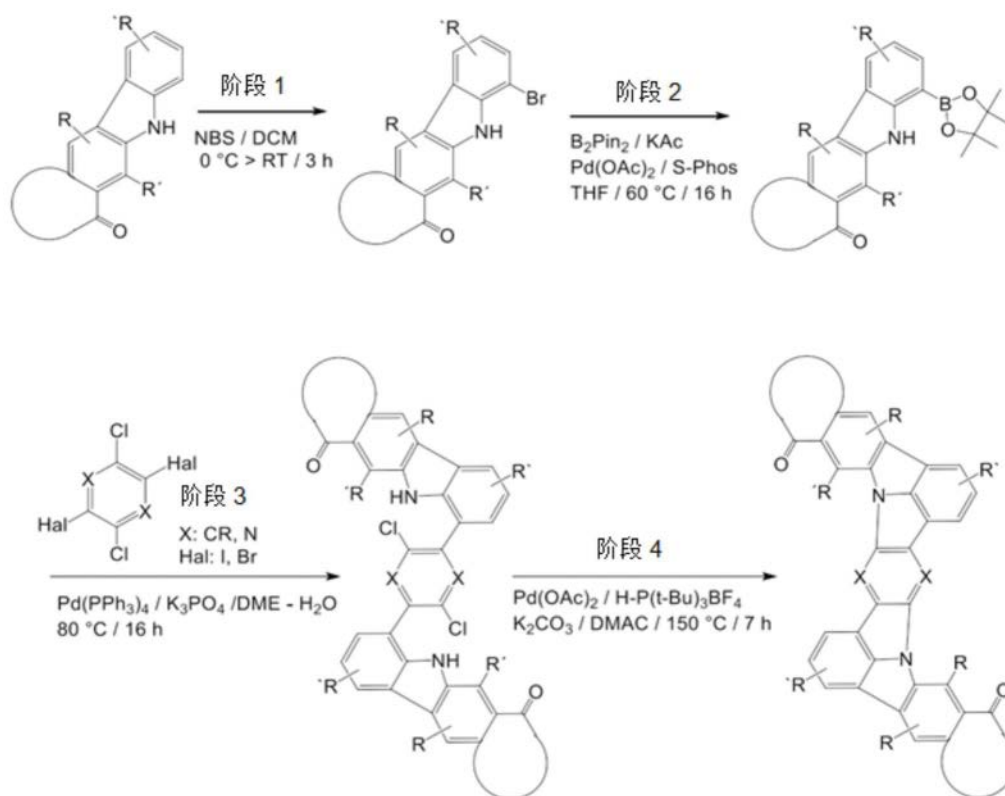
[0260]



[0261] 或者,本发明的化合物可以从咪唑起分四步制备(参见方案2)。

[0262] 首先,在C=O的邻位上具有取代基R'的咪唑(合成参见实验)可以在咪唑氮原子的邻位上进行区域选择性NBS溴化(阶段1)。溴官能团可以在钯/膦催化的硼化反应中与B₂Pin₂反应,得到B-Pin酯(阶段2)。随后,在钯/膦催化的铃木型C-C偶联中,使中心环单元偶联(阶段3)。最后,在钯/膦催化的C-C偶联中进行环化,得到本发明的化合物(阶段4)。

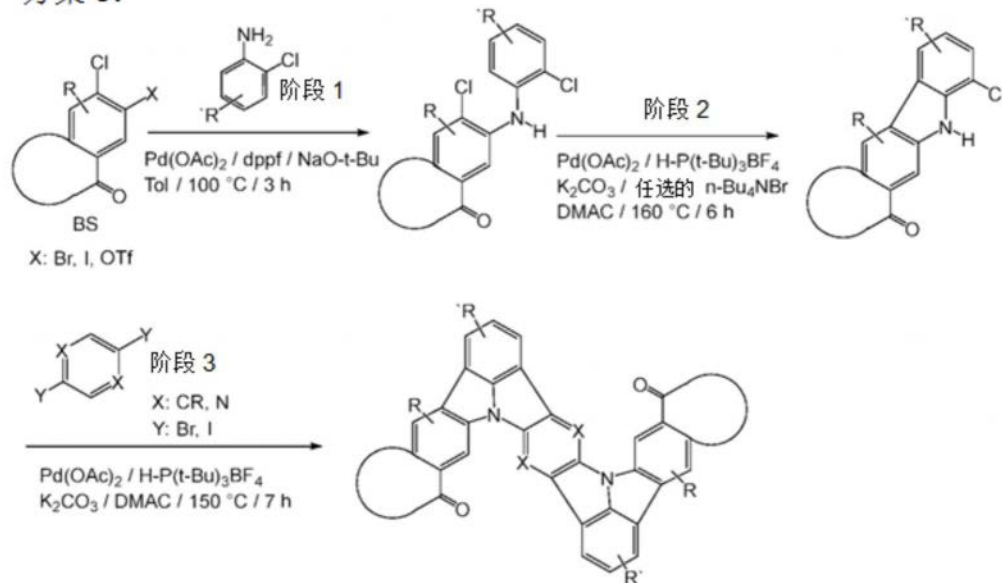
[0263] 方案2:



[0264] 或者,可以从起始材料BS起,分三步制备本发明的化合物(参见方案3)。首先,可以使用起始材料BS (合成参见实验)在钯/膦催化的哈特维希-布赫瓦尔德型C-N偶联中通过与邻氯芳基伯胺反应来制备邻二氯芳基仲胺(阶段1)。后者可以在阶段2中在钯/膦催化的C-C偶联中环化,得到邻氯吡唑。然后,该吡唑可以在钯/膦催化的C-N偶联和随后的C-C偶联中环化,得到本发明的化合物(参见阶段3)。C-N偶联或C-C偶联可以顺序进行或在一锅反应中进行。如果在阶段3中使用两种不同的吡唑(作为混合物或通过顺序添加),则可以得到具有混合官能化的官能化本发明的化合物。

[0265] 该过程的优点在于,就阶段3中对中心单元的偶联和环化而言,对于吡唑具有区域选择性。

方案 3:



[0266]

[0267] 方案1、方案2和方案3中使用的符号的定义基本上与对于式(I)或这些结构的优选实施方式所定义的符号相对应,为了清楚起见,省略所有符号的编号和完整表示。此外,为了清楚起见,在许多情况下,特别如式(I-1)至式(I-4)中通过符号X、X^a、X^b和X^c所示,已省略使用符号表示杂芳族环中可能存在的氮原子。因此,这些细节应当通过说明的方式来理解;本领域技术人员能够将上文和下文中、尤其是实施例中所所述的合成应用于其中符号X、X^a、X^b和X^c中的一个或多个为氮的化合物。

[0268] 上文中详述的制备方法的原理从关于类似化合物的文献中原则上是已知的,并且本领域技术人员可以容易地采用以用于制备本发明的化合物。其它信息可在实施例中找到。

[0269] 通过这些方法,如有必要,随后可以纯化,例如重结晶或升华,可以得到高纯度,优选大于99% (借助¹H NMR和/或HPLC测定)的本发明的化合物。

[0270] 本发明的化合物还可以与聚合物混合。同样,可以将这些化合物共价并入聚合物中。这尤其可以用于被反应性离去基团如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代或被反应性可聚合基团如烯烃或氧杂环丁烷取代的化合物。发现这些可以用作制造相对应的低聚物、树枝状大分子或聚合物的单体。低聚或聚合优选经由卤素官能团或硼酸官能团或经由可聚合基团而起作用。此外可通过这种基团使聚合物交联。本发明的化合物和聚合物可以以交联或未交联的层的形式使用。

[0271] 因此,本发明还提供了一种低聚物、聚合物或树枝状大分子,所述低聚物、聚合物或树枝状大分子含有一种或多种上文详述的式(I)的结构和该式的优选实施方式或本发明的化合物,其中存在一个或多个本发明的化合物或式(I)的结构和该式的优选实施方式与所述聚合物、低聚物或树枝状大分子连接的键。根据式(I)的结构和该式的优选实施方式或所述化合物的连接,这些因此形成低聚物或聚合物的侧链或键合在主链内。聚合物、低聚物或树枝状大分子可以是共轭的、部分共轭的或非共轭的。低聚物或聚合物可以是线性、支化的或树枝状的。对于低聚物、树枝状大分子和聚合物中本发明的化合物的重复单元,适用与上述相同的优选项。

[0272] 为了制备低聚物或聚合物,使本发明的单体均聚或与其它单体共聚。优选如下共聚物,其中式(I)或上文和下文所述的优选实施方式的单元以0.01摩尔%至99.9摩尔%、优选5摩尔%至90摩尔%、更优选20摩尔%至80摩尔%的程度存在。形成聚合物基础骨架的合适且优选的共聚单体选自:茛(例如根据EP 842208或WO 2000/022026的)、螺二茛(例如根据EP 707020、EP 894107或WO 2006/061181的)、对苯撑(例如根据WO 92/18552的)、呋唑(例如根据WO 2004/070772或WO 2004/113468的)、噻吩(例如根据EP 1028136的)、二氢菲(例如根据WO 2005/014689的)、顺式和反式茛并茛(例如根据WO 2004/041901或WO 2004/113412的)、酮(例如根据WO 2005/040302的)、菲(例如根据WO 2005/104264或WO 2007/017066的)或者其它多个这些单元。聚合物、低聚物和树枝状大分子还可含有其它单元,例如:空穴传输单元,尤其是基于三芳基胺的那些空穴传输单元;和/或电子传输单元。

[0273] 另外,特别感兴趣的是具有高玻璃化转变温度的特征的本发明的化合物。在这方面,尤其优选包含式(I)的结构或上文和下文所述的优选实施方式的本发明的化合物,根据DIN 51005 (2005-08版)测得的玻璃化转变温度为至少70℃,更优选为至少110℃,甚至更优选为至少125℃,尤其优选为至少150℃。

[0274] 为了例如通过旋涂或通过印刷法从液相加工本发明的化合物,需要本发明的化合物的制剂。这些制剂可以是例如溶液、分散液或乳液。为此目的,可以优选使用两种或更多种溶剂的混合物。合适且优选的溶剂是例如甲苯,苯甲醚,邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯,苯甲酸甲酯,均三甲苯,萘满,邻二甲氧基苯,THF,甲基-THF,THP,氯苯,二噁烷,苯氧基甲苯,尤其是3-苯氧基甲苯,(-)-葑酮,1,2,3,5-四甲基苯,1,2,4,5-四甲基苯,1-甲基萘,2-甲基苯并噻唑,2-苯氧基乙醇,2-吡咯烷酮,3-甲基苯甲醚,4-甲基苯甲醚,3,4-二甲基苯甲醚,3,5-二甲基苯甲醚,苯乙酮, α -萘品醇,苯并噻唑,苯甲酸丁酯,异丙基苯,环己醇,环己酮,环己基苯,十氢化萘,十二烷基苯,苯甲酸乙酯,茛满,NMP,对伞花烃,苯乙醚,1,4-二异丙基苯,二苄醚,二乙二醇丁甲醚,三乙二醇丁甲醚,二乙二醇二丁醚,三乙二醇二甲醚,二乙二醇单丁醚,三丙二醇二甲醚,四乙二醇二甲醚,2-异丙基萘,戊基苯,己基苯,庚基苯,辛基苯,1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷,2-甲基联苯,3-甲基联苯,1-甲基萘,1-乙基萘,辛酸乙酯,癸二酸二乙酯,辛酸辛酯,庚基苯,异戊酸薄荷酯,己酸环己酯,或这些溶剂的混合物。

[0275] 因此,本发明还提供了一种制剂或组合物,所述制剂或组合物包含至少一种本发明的化合物和至少一种其它化合物。其它化合物例如可以是溶剂,尤其是上述溶剂之一或这些溶剂的混合物。如果其它化合物包含溶剂,则该混合物在本文中称为制剂。其它化合物或者可以是至少一种同样用于电子器件中的其它有机或无机化合物,例如发光体和/或基质材料,其中这些化合物与本发明的化合物不同。合适的发光体和基质材料在后面结合有机电致发光器件列出。其它化合物也可以是聚合的。

[0276] 因此,本发明还提供了一种组合物,所述组合物包含本发明的化合物和至少一种其它有机功能材料。功能材料通常是在阳极与阴极之间引入的有机或无机材料。优选地,有机功能材料选自荧光发光体、磷光发光体、表现出TADF(热激发延迟荧光)的发光体、主体材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴传导材料、空穴注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、宽带隙材料和n-掺杂剂,优选主体材料。

[0277] 本发明还提供了本发明的化合物在电子器件中、尤其是在有机电致发光器件中优选作为发光体,更优选作为绿色、红色或蓝色发光体,尤其优选作为蓝色发光体的用途。在

这种情况下,本发明的化合物优选表现出荧光特性,因此优先提供荧光发光体。

[0278] 本发明还提供了一种电子器件,所述电子器件包含至少一种本发明的化合物。在本发明的上下文中的电子器件是包含至少一个包含至少一种有机化合物的层的器件。该组件还可以包含无机材料或完全由无机材料形成的其它层。

[0279] 电子器件优选选自:有机电致发光器件(OLED、sOLED、PLED、LEC等),优选为有机发光二极管(OLED)、基于小分子的有机发光二极管(sOLED)、基于聚合物的有机发光二极管(PLED)、发光电化学电池(LEC)、有机激光二极管(O-laser)、有机等离子体发光器件(D. M. Koller等人,Nature Photonics 2008, 1-4)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)和有机电传感器,优选为有机电致发光器件(OLED、sOLED、PLED、LEC等),更优选为有机发光二极管(OLED)、基于小分子的有机发光二极管(sOLED)、基于聚合物的有机发光二极管(PLED),尤其是磷光OLED。

[0280] 有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一个发光层。除这些层之外,所述有机电致发光器件还可以包含其它层,例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和/或电荷产生层。同样可以在两个发光层之间引入具有例如激子阻挡功能的中间层。然而,应当指出,这些层中的每一个不必然存在。在这种情况下,有机电致发光器件可以含有一个发光层,或者它可以含有多个发光层。如果存在多个发光层,则优选这些发光层总共在380 nm至750 nm之间具有多个发光峰值,使得总体结果是白色发光;换句话说,在发光层中使用可以发荧光或发磷光的多种发光化合物。尤其优选具有三个发光层的体系,其中所述三个层示出蓝色、绿色和橙色或红色发光。本发明的有机电致发光器件也可以是串联电致发光器件,尤其是白色发光型OLED。

[0281] 根据确切的结构,本发明的化合物可以用于不同的层中。优选在发光层中包含式(I)或上文详述的优选实施方式的化合物作为发光体,优选作为红色、绿色或蓝色发光体,更优选作为蓝色发光体的有机电致发光器件。

[0282] 当本发明的化合物用作发光层中的发光体时,优选使用由此已知的合适的基质材料。

[0283] 基于发光体和基质材料的整体混合物,本发明的化合物和基质材料的优选混合物含有在99体积%至1体积%之间、优选在98体积%至10体积%之间、更优选在97体积%至60体积%之间、尤其是在95体积%至80体积%之间的基质材料。相应地,基于发光体和基质材料的整体混合物,所述混合物含有在1体积%至99体积%之间、优选在2体积%至90体积%之间、更优选在3体积%至40体积%之间、尤其是在5体积%至20体积%之间的发光体。

[0284] 可与本发明的化合物组合使用的合适的基质材料是芳族酮、芳族氧化膦或芳族亚砷或砷,例如根据WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680的;三芳基胺;咔唑衍生物,例如CBP (N,N-二咔唑基联苯)或在WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851或WO 2013/041176中公开的咔唑衍生物;吡啶并咔唑衍生物,例如根据WO 2007/063754或WO 2008/056746的;茚并咔唑衍生物,例如根据WO 2010/136109、WO 2011/000455、WO 2013/041176或WO 2013/056776的;氮杂咔唑衍生物,例如根据EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160的;双极性

基质材料,例如根据WO 2007/137725的;硅烷,例如根据WO 2005/111172的;硼氮杂环戊烷或硼酸酯,例如根据WO 2006/117052的;三嗪衍生物,例如根据WO 2007/063754、WO 2008/056746、WO 2010/015306、WO 2011/057706、WO 2011/060859或WO 2011/060877的;锌络合物,例如根据EP 652273或WO 2009/062578的;硅二氮杂环戊烷或硅四氮杂环戊烷衍生物,例如根据WO 2010/054729的;磷二氮杂环戊烷衍生物,例如根据WO 2010/054730的;桥接咪唑衍生物,例如根据WO 2011/042107、WO 2011/060867、WO 2011/088877和WO 2012/143080的;联三苯叉衍生物,例如根据WO 2012/048781的;二苯并呋喃衍生物,例如根据WO 2015/169412、WO 2016/015810、WO 2016/023608、WO 2017/148564或WO 2017/148565的;或双咪唑,例如根据JP 3139321 B2的。

[0285] 此外,所使用的共主体可以是即使参与电荷传输但不以显著程度参与电荷传输的化合物,如例如W0 2010/108579中所述的。尤其适合与本发明的化合物组合作为共基质材料的是具有大带隙并且本身即使参与发光层的电荷传输也至少不以显著程度参与的化合物。这种材料优选为纯烃。这种材料的实例可见于例如W0 2009/124627中或W0 2010/006680中。

[0286] 在一种优选的构型中,用作发光体的本发明的化合物优选与一种或多种磷光材料(三重态发光体)和/或作为TADF(热激发延迟荧光)主体材料的化合物组合使用。此处优选形成超荧光体系和/或超磷光体系。

[0287] WO 2015/091716 A1和WO 2016/193243 A1公开了在发光层中含有磷光化合物和荧光发光体二者的OLED,其中能量从磷光化合物转移到荧光发光体(超磷光)。在这种情况下,磷光化合物相应地表现为主体材料。如本领域技术人员已知,与发光体相比,主体材料具有更高的单重态和三重态能量,以便来自主体材料的能量也将以最大效率转移到发光体。现有技术中公开的体系恰好具有这种能量关系。

[0288] 在本发明的上下文中,磷光应理解是指从自旋多重态高、即自旋态 >1 的激发态的发光,尤其是从激发三重态的发光。在本申请的上下文中,所有具有过渡金属或镧系元素的发光络合物,尤其是所有铈、钕和铜络合物,都应当被认为是磷光化合物。

[0289] 合适的磷光化合物(=三重态发光体)尤其是如下化合物:当被适当激发时发光,优选在可见区发光;并且还含有至少一个原子序数大于20、优选大于38且小于84、更优选大于56且小于80的原子,尤其是具有该原子序数的金属。优选使用的磷光发光体是含有铜、钼、钨、铈、钇、铕、铈、铉、钐、钕、银、金或铱的化合物,尤其是含有铈或钐的化合物。

[0290] 上述发光体的实例可见于以下申请中:WO 00/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373、US 2005/0258742、WO 2009/146770、WO 2010/015307、WO 2010/031485、WO 2010/054731、WO 2010/054728、WO 2010/086089、WO 2010/099852、WO 2010/102709、WO 2011/032626、WO 2011/066898、WO 2011/157339、WO 2012/007086、WO 2014/008982、WO 2014/023377、WO 2014/094961、WO 2014/094960、WO 2015/036074、WO 2015/104045、WO 2015/117718、WO 2016/015815、WO 2016/124304、WO 2017/032439、WO 2018/011186、WO 2018/001990、WO 2018/019687、WO 2018/019688、WO 2018/041769、WO 2018/054798、WO 2018/069196、WO 2018/069197、WO 2018/069273、WO 2018/178001、WO 2018/177981、WO 2019/020538、WO 2019/115423、WO 2019/158453和WO 2019/179909。通常,根据现有技术的并且

如有机电致发光领域中的技术人员已知的用于磷光电致发光器件的所有磷光络合物都合适,并且本领域技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下使用其它磷光络合物。

[0291] 如上所述,本发明的化合物可以优选与TADF主体材料和/或TADF发光体组合使用。

[0292] 例如B. H. Uoyama等人,Nature 2012, Vol 492, 234描述了被称为热激发延迟荧光(TADF)的过程。为了实现该过程,发光体中需要例如小于约 2000 cm^{-1} 的相对小的单重态-三重态分离 $\Delta E(S_1-T_1)$ 。为了打开原则上自旋禁止的 $T_1 \rightarrow S_1$ 跃迁以及发光体,可以在基质中提供具有强自旋轨道耦合的其它化合物,从而经由空间接近和分子之间由此可能的相互作用来实现系间窜越,或者借助发光体中存在的金属原子产生自旋轨道耦合。

[0293] 与超荧光体系相关的其它有价值的信息的来源包括W02012/133188 (Idemitsu)、W02015/022974 (九州大学(Kyushu Univ.))、W02015/098975 (Idemitsu)、W02020/053150 (Merck)和DE202019005189 (Merck)。

[0294] 与超磷光体系相关的其它有价值的信息的来源包括W02015/091716 A1、W02016/193243 A1 (BASF)、W001/08230 A1 (普林斯顿大学(Princeton Univ., Mark Thompson))、US2005/0214575A1 (Fuji)、W02012/079673 (Merck)、W02020/053314 (Merck)和W02020/053315 (Merck)。

[0295] 在本发明的另一个实施方式中,本发明的有机电致发光器件不含有任何单独的空穴注入层和/或空穴传输层和/或空穴阻挡层和/或电子传输层,意味着发光层直接邻接空穴注入层或阳极,和/或发光层直接邻接电子传输层或电子注入层或阴极,如在例如W0 2005/053051中所述的那样。另外可以使用与发光层中的金属络合物相同或相似的金属络合物作为直接邻接发光层的空穴传输或空穴注入材料,如在例如W0 2009/030981中所述的那样。

[0296] 在本发明的有机电致发光器件的其它层中,可以使用根据现有技术通常使用的任何材料。因此,本领域技术人员在不付出创造性劳动的情况下将能够将用于有机电致发光器件的已知的任何材料与式(I)或上述优选实施方式的本发明的化合物组合使用。

[0297] 另外优选一种有机电致发光器件,其特征在于通过升华法来涂覆一个或多个层。在这种情况下,通过在真空升华系统中在小于 10^{-5} 毫巴、优选小于 10^{-6} 毫巴的初始压力下的气相沉积来施加该材料。然而,初始压力甚至可以更低,例如小于 10^{-7} 毫巴。

[0298] 同样优选一种有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)法或借助于载气升华来涂覆一个或多个层。在这种情况下,在 10^{-5} 毫巴和1巴之间的压力下施加该材料。该方法的一个特殊情况是OVJP(有机气相喷墨印刷)法,其中材料通过喷嘴直接施加并由此结构化。

[0299] 另外优选一种有机电致发光器件,其特征在于例如通过旋涂,或通过任何印刷方法如丝网印刷、柔版印刷、胶板印刷、LITI(光引发热成像、热转印)、喷墨印刷或喷嘴印刷由溶液产生一个或多个层。为此目的,需要例如通过合适的取代得到的可溶性化合物。

[0300] 应用式(I)的化合物或以上详述的其优选实施方式的制剂是新的。因此,本发明还提供了一种制剂,所述制剂含有至少一种溶剂和根据式(I)的化合物或以上详述的其优选实施方式。

[0301] 此外,混合方法是可行的,例如,其中从溶液施加一个或多个层,并通过气相沉积施加一个或多个其它层。

[0302] 本领域技术人员通常已知这些方法并且在不付出创造性劳动的情况下能够将它们应用于包含本发明的化合物的有机电致发光器件。

[0303] 相对于现有技术,本发明的化合物和本发明的有机电致发光器件具有改善的寿命和更高的色纯度的特定特征。同时,电致发光器件的其它电子性能如效率或工作电压至少保持同样良好。在另一种变体中,与现有技术相比,本发明的化合物和本发明的有机电致发光器件尤其具有改善的效率和/或工作电压以及更长的寿命的特征。

[0304] 本发明的电子器件、尤其是有机电致发光器件相比于现有技术具有以下一项或多项令人惊讶的优点:

[0305] 1. 包含式(I)的化合物或优选实施方式作为如上文和下文所述的发光体的电子器件、尤其是有机电致发光器件具有FWHM(半峰全宽)值非常低的非常窄的发光带,并且引起通过低CIE y值可识别的特别纯色的发光。此处特别令人惊讶的是提供了具有低FWHM值的蓝色发光体,以及在色谱的绿色、黄色或红色区域中发光的具有低FWHM的发光体二者。

[0306] 在长波发光侧,发光带通常具有肩部或次最大值,其强度分别小于主最大值的40%,通常小于30%。与通常不具有这种肩部或次最大值并且示出更大的对颜色印象的视角依赖性的现有技术窄带含硼发光体相比,在顶部发光OLED组件中,这引起有利的对颜色印象的视角依赖性低。

[0307] 2. 包含式(I)的化合物或上文和下文所述的优选实施方式,尤其是作为发光体的电子器件、尤其是有机电致发光器件具有非常良好的寿命。在这种情况下,这些化合物尤其会带来低滚降(roll-off),即所述器件在高发光密度下的功率效率下降小。

[0308] 3. 包含式(I)的化合物或上文和下文所述的优选实施方式的电子器件、尤其是有机电致发光器件具有优异的效率。在这种情况下,具有式(I)的结构或上文和下文所述的优选实施方式的本发明的化合物当用于电子器件中时带来低工作电压。

[0309] 4. 式(I)或上文和下文所述的优选实施方式的本发明的化合物表现出非常高的稳定性和寿命。

[0310] 5. 利用式(I)或上文和下文所述的优选实施方式的化合物,可以避免在电子器件、尤其是有机电致发光器件中形成光学损耗通道。结果,这些器件的特征在于发光体的高PL效率和由此带来的高EL效率,并且从基质到掺杂剂的能量传输优异。

[0311] 激子能通常经由所谓的德克斯特(Dexter)传输或通过弗斯特(Förster)传输从基质或承载发光层传输到发光体。此处特别优选从主体或基质到本发明的发光体的弗斯特能量转移(FRET),因为它特别有效,由此引起电子器件具有特别好的性能数据(例如效率、电压和寿命)。发现能量优选通过弗斯特转移从主体或基质转移到本发明的化合物。

[0312] 6. 式(I)的化合物或上文和下文所述的优选实施方式具有优异的玻璃膜形成。

[0313] 7. 式(I)的化合物或上文和下文所述的优选实施方式由溶液形成了非常好的膜并且显示出优异的溶解性。

[0314] 这些上述优点不伴随其它电子性能的非常严重的劣化。

[0315] 应当指出,本发明的范围涵盖了本发明中所述的实施方式的变化。除非明确排除本发明公开的任何特征,否则其可用具有相同目的或者等同或相似目的的替代特征交换。因此,除非另有说明,否则本发明公开的任何特征都应被视为通用系列的实例或者等同或相似的特征。

[0316] 除非特定的特征和/或步骤互相排斥,否则本发明的所有特征都可以任何方式彼此组合。本发明的优选特征尤其如此。同样,非必要组合的特征可单独(并且不是以组合)使用。

[0317] 还应当指出,本发明的许多特征,尤其是优选实施方式的那些特征,本身应当被认为是具有创造性的,而不仅仅作为本发明的一些实施方式。对于这些特征,作为任何目前要求保护的发明的补充或替代,可寻求独立的保护。

[0318] 本发明公开的技术教导可被抽象化并与其它实施例结合。

[0319] 通过以下实施例详细说明本发明,但绝非意图由此限制本发明。本领域技术人员将在不付出创造性劳动的情况下能够使用所给出的信息在所公开的整个范围内实施本发明,在制备本发明的其它化合物并将它们用于电子器件中,或采用本发明的方法。

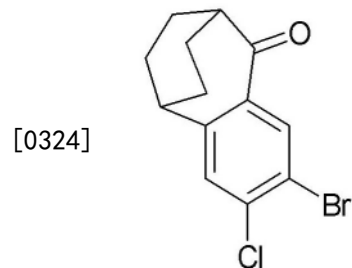
实施例

[0320] 除非另有说明,否则在保护性气体气氛下在无水溶剂中进行以下合成。溶剂和试剂可购自例如Sigma-ALDRICH或ABCR。方括号中的相应数字或对于个别化合物引用的数字与从文献中已知的化合物的CAS编号有关。在可示出多种构型异构体、对映异构体、非对映异构体或互变异构体形式的化合物的情况下,以代表性方式示出一种形式。对于溶剂和试剂,使用以下缩写:DCM - 二氯甲烷,EA - 乙酸乙酯,THF - 四氢呋喃,EtOH - 乙醇,NCS - N-氯代丁二酰亚胺,NBS - N-溴代丁二酰亚胺,NIS,N-碘代丁二酰亚胺。

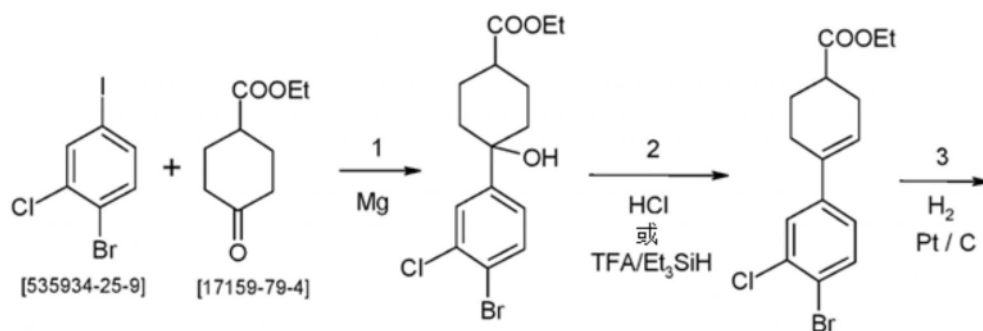
[0321] 1) 合成子的制备

[0322] 1.1) 双环酮类:

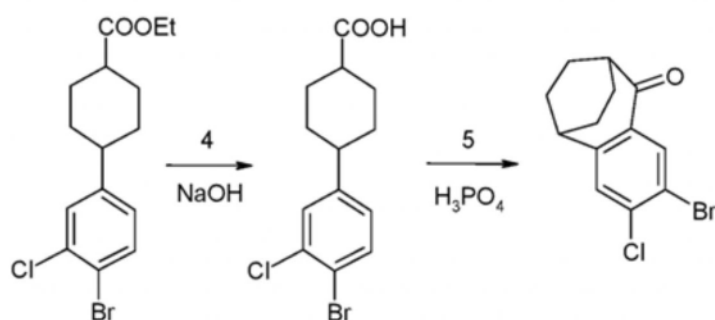
[0323] 实施例S1:



[0325] A) 经由过格林纳德路线:



[0326]

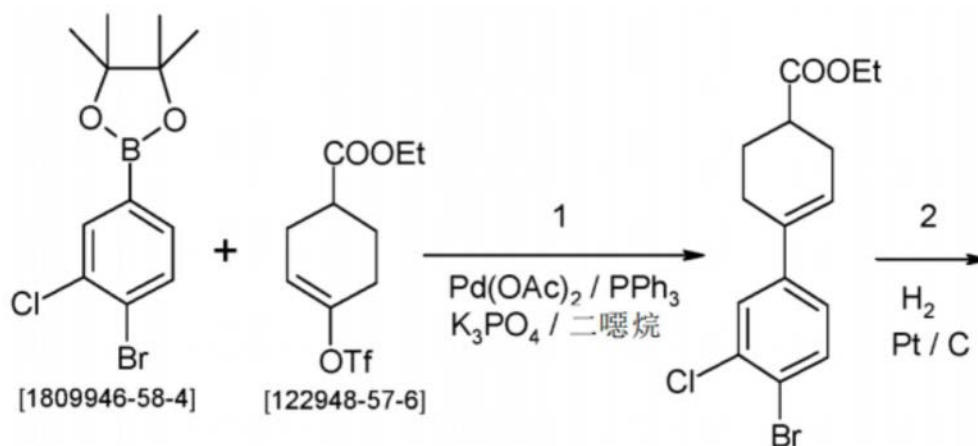


[0327] 根据以下文献,可以从上述反应物通过上述格林纳德路线制备S1,收率为34%:

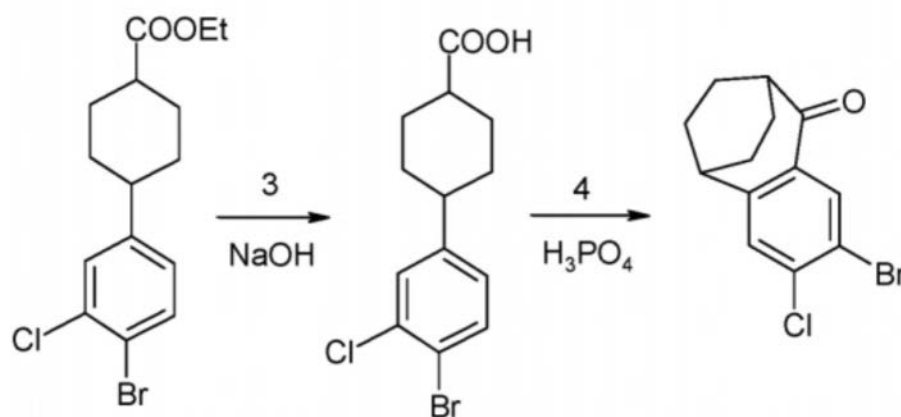
[0328] 阶段1至阶段4:B. M. Fox等人,J. Med. Chem., 2014, 52, 3464。阶段5:I. Dragutan等人,Org. Prep. Proced., Int., 1975, 7, 2, 75。

[0329] 纯化、尤其是在阶段5中从环化中除去区域异构体是经由在自动化柱系统 (Combi-Flash Torrent,来自Axel Semrau) 上进行快速色谱来实现。

[0330] B) 经由铃木路线:



[0331]



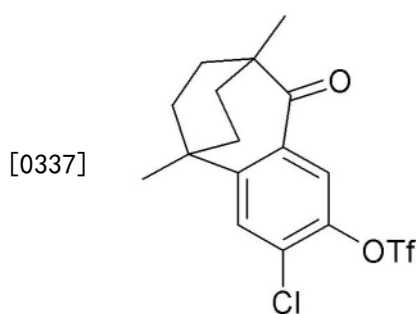
[0332] 根据以下文献,也可以从上述反应物通过上述铃木路线制备S50,收率为41%:

[0333] 阶段1至阶段3:C. Dolente等人,WO 2011/120877。

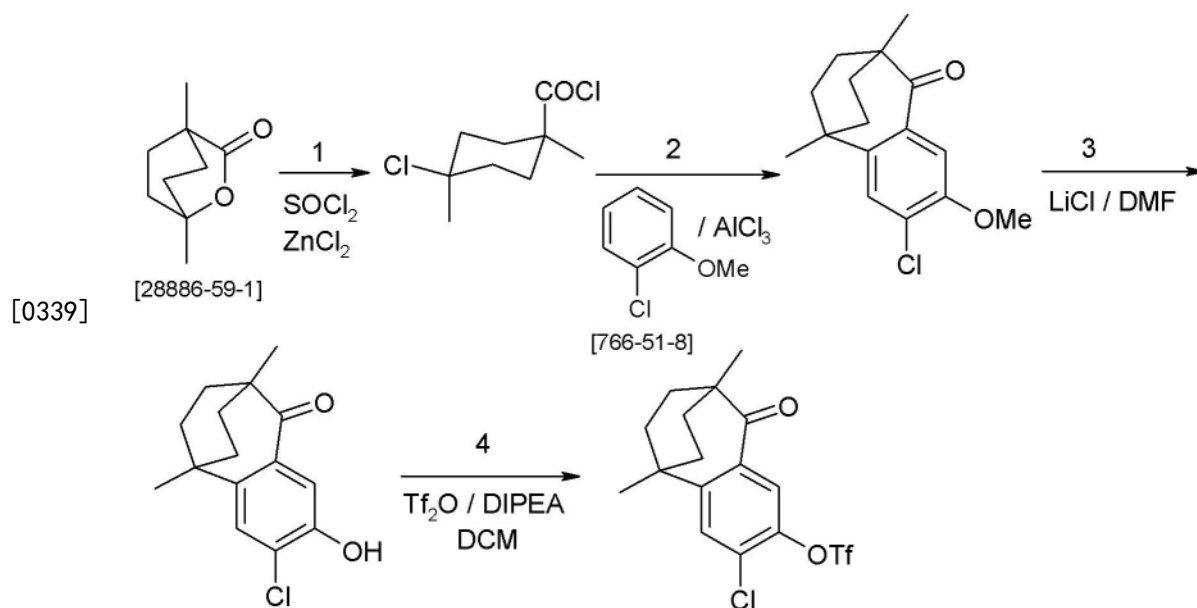
[0334] 阶段4:I. Dragutan等人,Org. Prep. Proced., Int., 1975, 7, 2, 75。

[0335] 纯化、尤其是在阶段4中从环化中除去区域异构体是经由在自动化柱系统 (Combi-Flash Torrent, 来自Axel Semrau) 上进行快速色谱来实现。

[0336] 实施例S2:



[0338] C) 经由傅克烷基化和酰化



[0340] 根据以下文献数据,除了使用2-氯代苯甲醚而不是苯甲醚之外,可以通过上述傅克路线制备S2,收率为28%:

[0341] 阶段1:Ismailov, A. G.等人,Nauch. Tr. Azerb. Un-t. Ser. Khim. N, 1979, (4), 47。

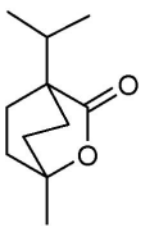
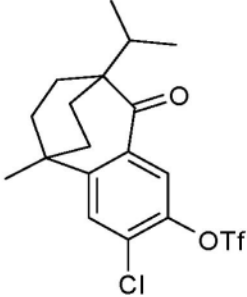
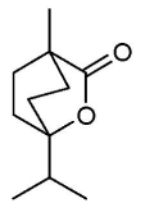
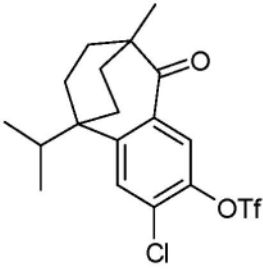
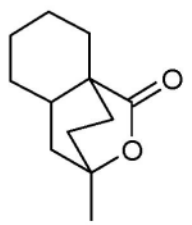
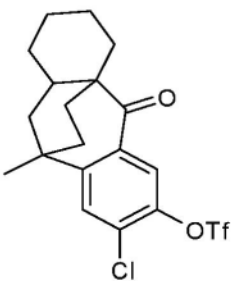
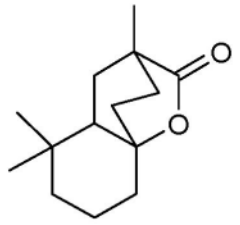
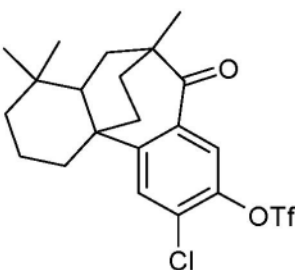
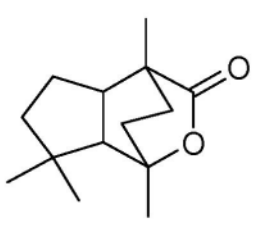
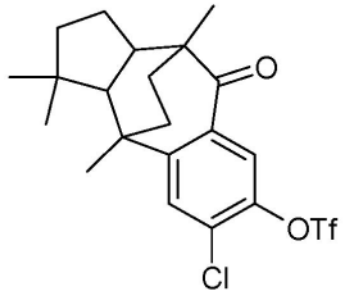
[0342] 阶段2:Ismailov, A. G.等人,Zhurnal Organicheskoi Khimii, 1978, 14(4), 811。

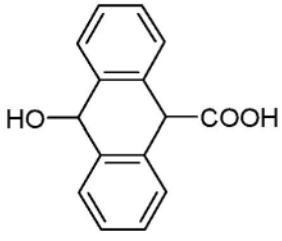
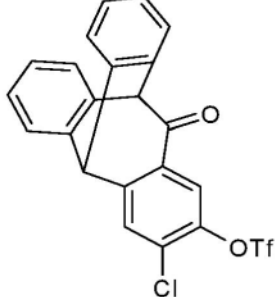
[0343] 阶段3和阶段4:M. L. Maddess等人,Org. Process Res. Dev. 2014, 18, 528-538。

[0344] 纯化、尤其是在阶段2中从环化中除去区域异构体是经由在自动化柱系统 (Combi-Flash Torrent, 来自Axel Semrau) 上进行快速色谱来实现。

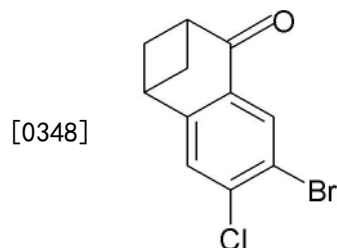
[0345] 可以类似地制备以下合成子:

[0346]	实施例	反应物	产物	收率
--------	-----	-----	----	----

S3	 1222103-23-2		30 %
S4	 1222103-24-3		23 %
S5	 108793-30-2		27 %
S6	 21280-29-5		25 %
S7	 64390-25-6		22 %

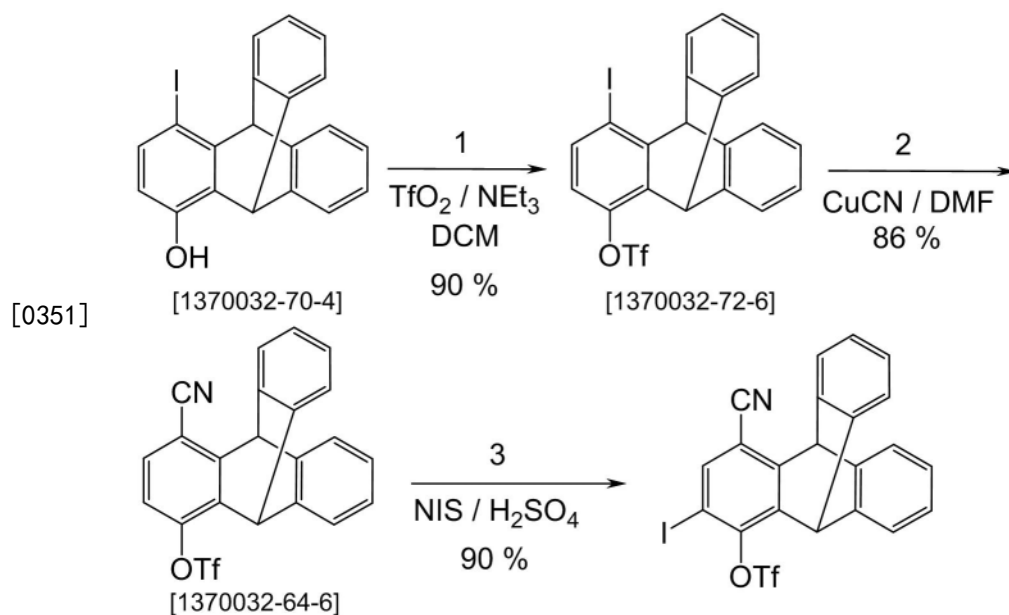
S8	 1076197-47-1		30 %
----	---	--	------

[0347] 实施例S9:



[0349] 通过使用1-溴-2-氯-4-碘代苯而不是1-溴-2-氟-4-碘代苯,可以根据上文引用的文献通过上述格林纳德路线A) 或通过G. M. Castanedo等人, J. Med. Chem., 2017, 60, 627所述的格林纳德路线制备S9,收率为55%。

[0350] 1.2) 腈类:实施例S100



[0352] 可以根据以下文献通过上述路线制备S100,收率为69%:

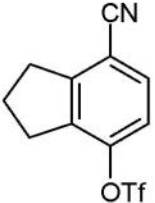
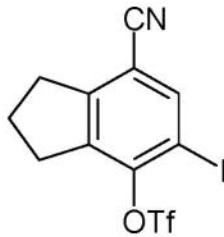
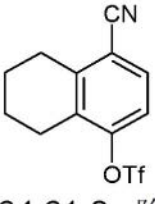
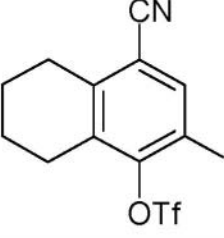
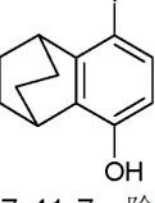
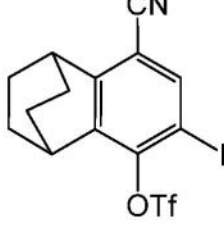
[0353] 阶段1和阶段2:W. S. Tan等人, J. Chin. Chem. Soc., 2012, 59, 399。

[0354] 阶段3:J. M. Herbert等人, J. Label. Compd. Radiopharm., 2007, 50, 440。

[0355] 纯化是使用自动化柱系统 (Combi-Flash Torrent, 来自Axel Semrau), 通过快速色谱法进行。

[0356] 可以类似地制备以下合成子:

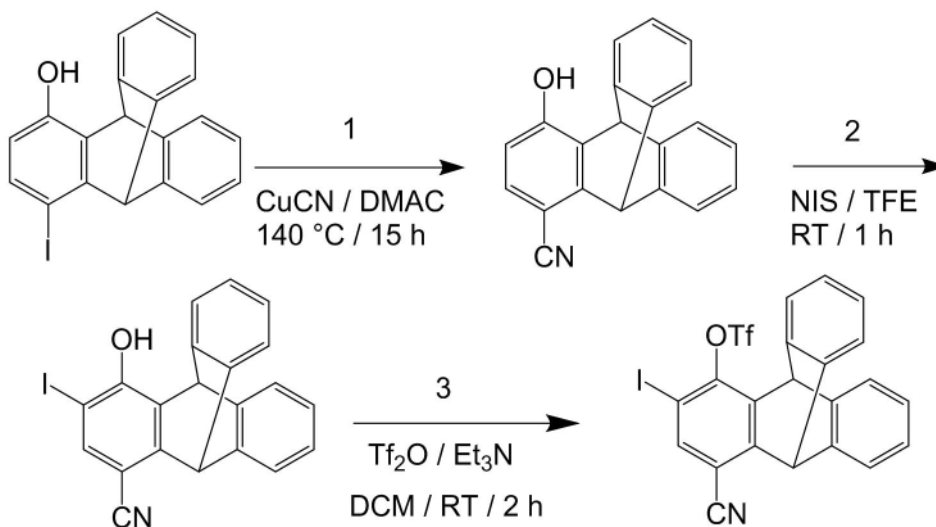
[0357]

实施例	反应物	产物	收率
S101	 1403327-05-8, 阶段 3		85 %
S102	 664364-61-8, 阶段 3		83 %
S103	 1560647-41-7, 阶段 1 - 3		64 %

[0358] 替代制备方式:

[0359] 或者,可以通过以下路线以改善的收率制备S100至S103:

[0360]

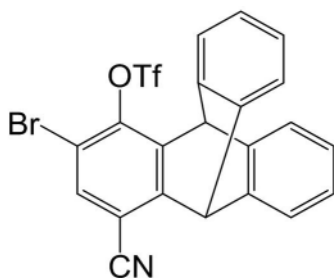


[0361] 阶段1和阶段3:类似于W. S. Tan等人,J. Chin. Chem. Soc., 2012, 59, 399。阶段1的收率为约95%;阶段3的收率是定量的。

[0362] 阶段2:类似于R.-J. Tang等人,J. Org. Chem., 2018, 83, 930,在三氟乙醇(TFE)或六氟异丙醇中用N-碘代丁二酰亚胺进行碘化。收率为93%。

[0363] 实施例S100b:

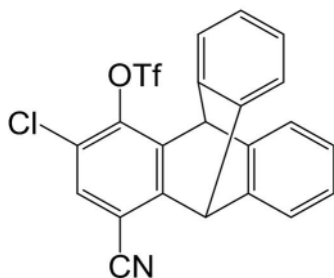
[0364]



[0365] 类似地,可以通过使用N-溴代丁二酰亚胺得到相应的溴代三氟甲磺酸酯。3个阶段的收率是87%。

[0366] 实施例S100c:

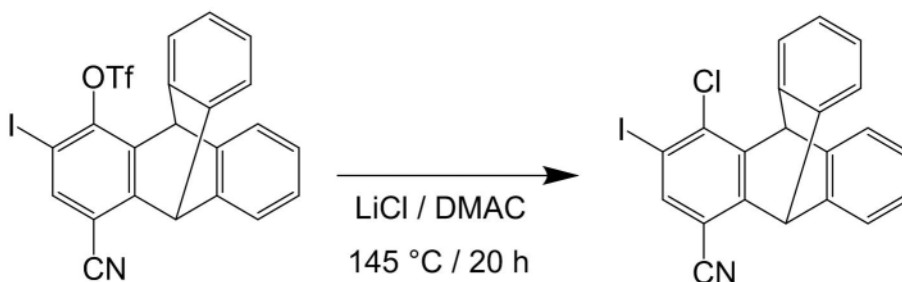
[0367]



[0368] 类似地,可以通过使用N-氯代丁二酰亚胺得到相应的氯代三氟甲磺酸酯。3个阶段的收率为69%。

[0369] 实施例S110:

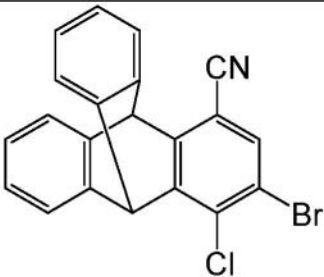
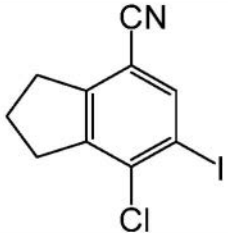
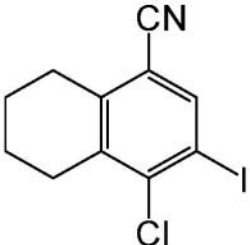
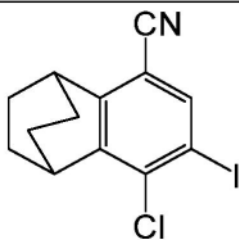
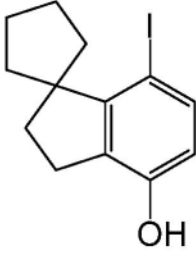
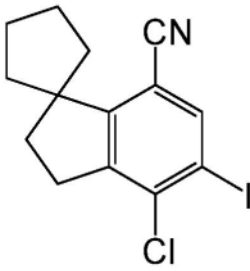
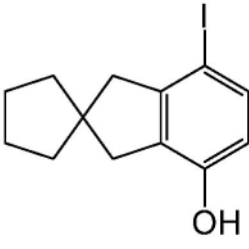
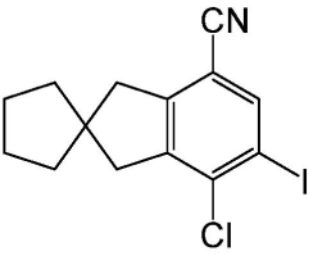
[0370]



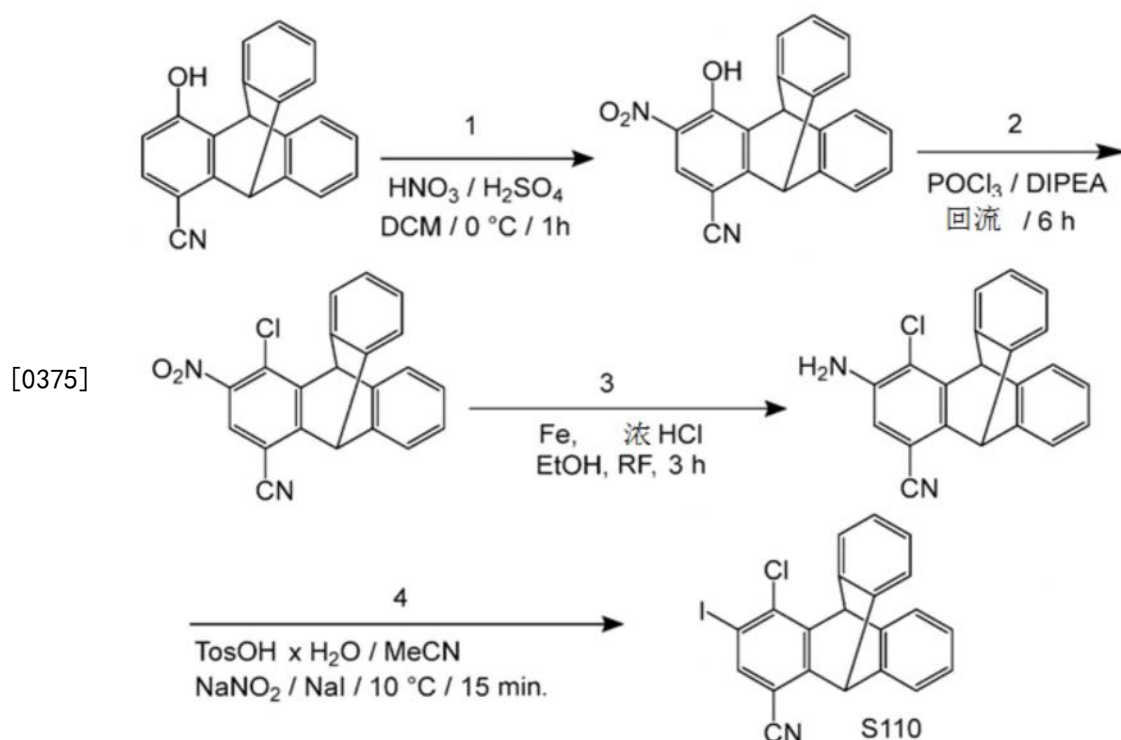
[0371] 过程类似于W. S. Tan等人,J. Chin. Chem. Soc., 2012, 59, 399。使用二甲基乙酰胺 (DMAC) 而不是DMF,这引起改善的收率。收率为66%。

[0372] 类似于S110 (替代制备方式),可以制备以下合成子:

[0373]

实施例	反应物	产物	收率
S110b	S100b		68 %
S111	S101		57 %
S112	S102		64 %
S113	S103		57 %
S114	 1588404-75-4		48 %
S115	 1419387-01-1		49 %

[0374] 或者,阶段S110可以制备如下:



[0376] 阶段1:类似于M. A. Zolfigol等人,Molecules 2001, 6, 614。收率:93%。

[0377] 阶段2:G. Ralf等人,Journal fuer Praktische Chemie 1987, 329(6), 945。收率为89%。

[0378] 阶段3:类似于S. Chandrappa等人,Synlett 2010, 3019。收率:87%。

[0379] 阶段4:E. A. Krasnokutskaya, Synthesis 2007, (1), 81。收率:70%。

[0380] S110的优化合成:

[0381] 阶段1:

[0382] 在1小时的过程中向冷却至0℃的29.5 g (100 mmol) 1-氰基-4-羟基三蝶烯溶液中滴加19.0 g 65重量%硝酸和20.0 g 96重量%硝酸的混合物。将混合物再搅拌30分钟,然后在非常充分的搅拌下小心地倒在(起泡!)37.8 g (450 mmol)碳酸氢钠和3 l冰水的混合物中。分离出有机相,用每次200 ml DCM将水相萃取三次,合并的有机相用饱和氯化钠溶液和硫酸镁干燥。滤出干燥剂,在减压下除去DCM,对残余物进行色谱分析(硅胶,正庚烷/EA 5:1)。收率:31.5 g (93 mmol), 93%;纯度:约98%,根据¹H NMR。

[0383] 阶段2:

[0384] 向34.0 g (100 mmol) 1-氰基-3-硝基-4-羟基三蝶烯和93.5 ml (1 mol)磷酰氯的充分搅拌的混合物中添加21.0 ml (120 mmol)二异丙基乙胺(DIPEA),并将混合物在回流下搅拌4小时。在非常充分的搅拌下将反应混合物逐渐倒在(放热,引发期!)2 l冰水上并再搅拌30分钟。用每次200 ml DCM将水相萃取五次,合并的有机相用饱和氯化钠溶液和硫酸镁干燥。滤出干燥剂,在减压下除去DCM,对残余物进行色谱分析(硅胶,正庚烷/EA 5:1)。收率:40.1 g (89 mmol), 89%;纯度:约97%,根据¹H NMR。

[0385] 阶段3:

[0386] 在回流下在30分钟内,在700 ml EtOH中,向35.9 g (100 mmol) 1-氰基-3-硝基-4-氯代三蝶烯和25.1 g (450 mmol)铁粉的充分搅拌的悬浮液中滴加75.0 ml 37重量%盐

酸水溶液(注意:氢气释放!)。在回流下将混合物搅拌另外3小时,用2 L水和2 L DCM进行稀释,并通过小心地添加(起泡!)固体碳酸钠(pH~9)来碱化。将混合物通过硅藻土抽吸过滤,分离出滤液的有机相,用每次100 mL DCM将水相萃取五次,合并的有机相通过用每次300 mL饱和氯化钠溶液洗涤两次以及经硫酸镁进行干燥。滤出干燥剂,在减压下除去DCM,并将粗产物施加到Isolute进行色谱分析(硅胶,正庚烷/DCM 1:1>1:2)。如果必要,进行另外的色谱步骤,直到得到白色至浅米色形式的产物。收率:28.5 g (87 mmol), 87%;纯度:约98%,根据¹H NMR。

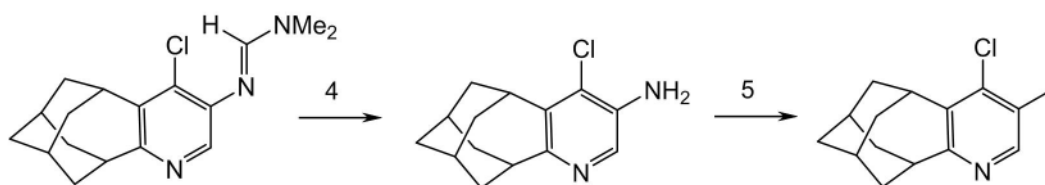
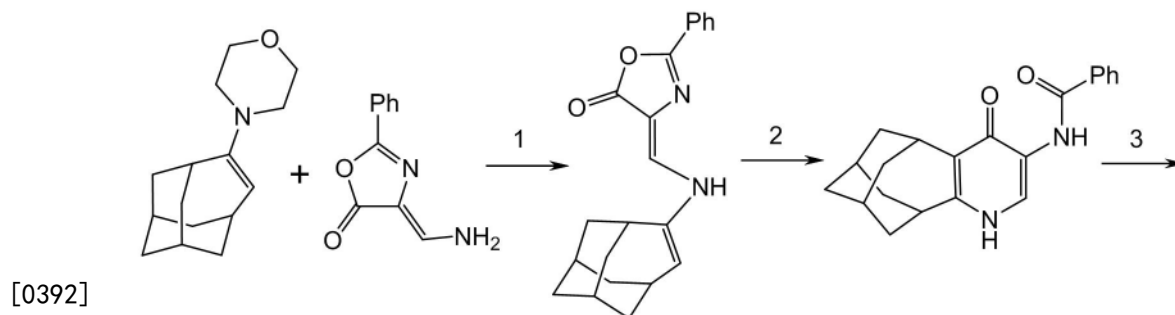
[0387] 阶段4:

[0388] 向32.9 g (100 mmol) 1-氰基-3-氨基-4-氯代三蝶烯在500 mL乙腈中的溶液(4 L四颈烧瓶,内置温度计,滴液漏斗,精密玻璃搅拌器,氩气保护)中分批添加57.1 g (300 mmol)对甲苯磺酸一水合物[6192-52-5],然后在冰浴中将混合物冷却至10℃。在充分的搅拌和冰冷却下向悬浮液中滴加13.9 g (200 mmol)亚硝酸钠和37.5 g (250 mmol)碘化钾在60 mL水中的溶液,并在10℃将混合物搅拌15分钟(注意:氮气释放-起泡)。然后使混合物升温至室温,并再搅拌70分钟。然后用1500 mL水稀释混合物,通过添加饱和碳酸氢钠溶液调节至pH 9.5,并与200 mL 2 M亚硫酸氢钠溶液混合。抽吸滤出沉淀的粗产物,用每次50 mL水洗涤两次,并短暂抽吸干燥。将粗产物溶解在500 mL DCM中,溶液经硫酸钠干燥,滤出干燥剂,并将粗产物施加至Isolute。通过快速色谱法(Combi-Flash Torrent,来自A. Semrau)进行纯化。收率:31.1 g (70 mmol), 70%;纯度:约97%,根据¹H NMR。

[0389] 可以类似地制备化合物S111至S115:

[0390] 1.3) 取代的碘氯吡啶的合成

[0391] 使用高金刚烷烯胺的实施例的合成方案:



[0393] 阶段1至阶段5与文献中已知的合成类似地进行:

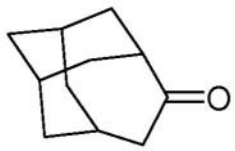
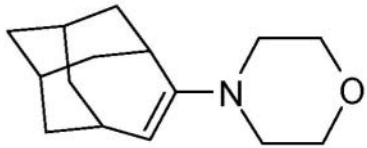
[0394] 阶段1至阶段4:M. Adachi等人,Tetrahedron Letters, 37 (49), 8871, 1996; EP 0 556 008 B1。

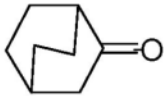
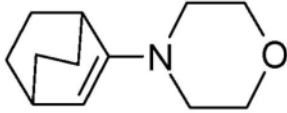
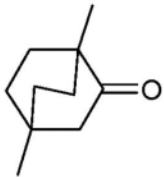
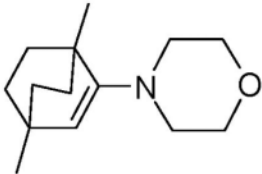
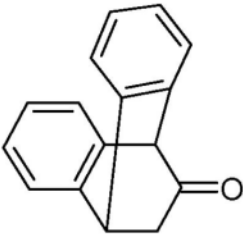
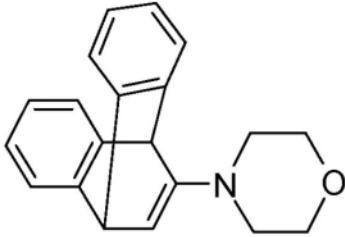
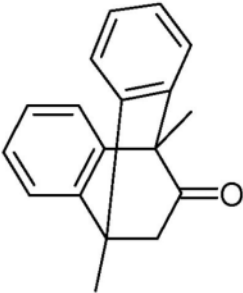
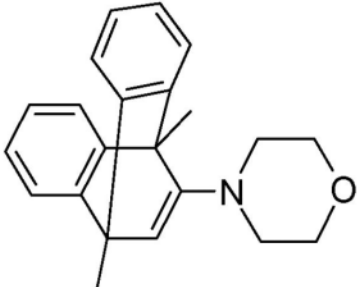
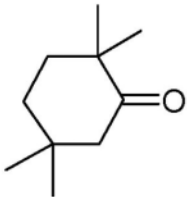
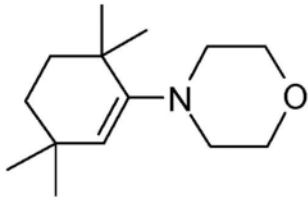
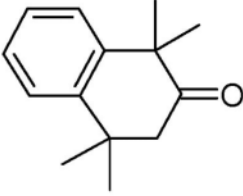
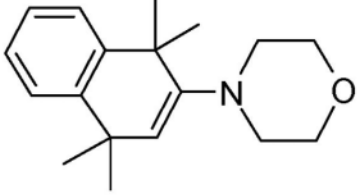
[0395] 阶段5:J. D. Eckelbarger等人,US 8835409;

[0396] E. A. Krasnokutskaya等人,Synthesis, 2007,1, 81。

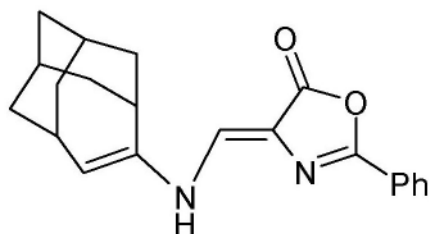
[0397] A) 烯胺的合成:

[0398] 可以通过W0 2020/064662第108页详述的方法,由所示的酮和吗啉制备烯胺,收率为约60%至80%。

实施例	反应物 酮 / 吗啉	产物 烯胺
[0399] S200a	 24669-56-5	

S201a	 2716-23-6	
S202a	 59117-09-8	
S203a	 6372-63-0	
S204a	 73164-06-4	
S205a	 15189-14-7	
S206a	 6308-02-7	

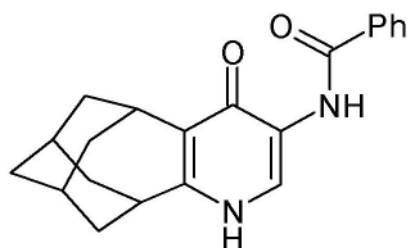
[0403]



[0404] 将23.3 g (100 mmol) S200a (类似于其它6元和7元烯胺)、22.6 g (120 mmol) 4-(氨基甲亚基)-2-苯基-5(4H)-噁唑酮[3674-51-9]、47.3 ml (500 mmol) 乙酸酐[108-24-7]和150 ml甲苯的混合物在100℃下搅拌4小时(5元烯胺在高压釜中在邻二甲苯中在130℃/4小时下转化)。混合物在减压下完全浓缩,向油中添加70 ml甲醇,将混合物再搅拌3小时,抽吸滤出结晶产物,用25 ml冰冷的甲醇洗涤一次并减压干燥。如此得到的粗产物无需纯化即可进一步转化。收率:26.2 g (78 mmol), 78% E,Z异构体混合物;纯度:约95%,根据¹H NMR。

[0405] 阶段2:S200c

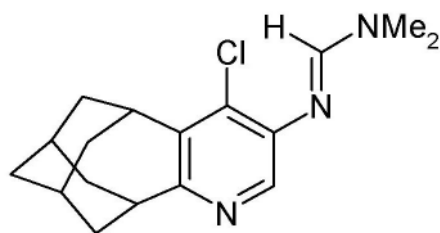
[0406]



[0407] 将33.4 g (100 mmol) S200b和200 ml 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的混合物在200℃至205℃下搅拌1.5小时。使混合物冷却至约100℃,除去大部分NMP并减压,将玻璃状粘稠残余物溶解在100 ml温热乙腈中,在室温下再搅拌12小时,滤出晶体产物并在减压下干燥。收率:25.1 g (75 mmol), 75%;纯度:约95%,根据¹H NMR。

[0408] 阶段3:S200d

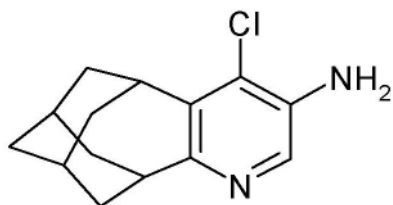
[0409]



[0410] 在冰盐冷却(约-10℃)下向33.4 g (100 mmol) S200c在150 ml N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合物中的悬浮液中滴加50 ml DMF中的14.0 ml (150 mmol) 磷酰氯,然后将混合物在室温下再搅拌16小时。将反应混合物小心地倒到1000 ml冰水上,再搅拌10分钟,添加200 ml二氯甲烷(DCM),将混合物再搅拌10分钟,并除去有机相。通过小心地添加浓氨水溶液使水相碱化(pH 8-9),将水相用每次200 ml乙酸乙酯萃取三次,合并的乙酸乙酯萃取物用每次200 ml冰水洗涤两次、用200 ml饱和碳酸氢钠溶液洗涤一次,并用每次100 ml饱和氯化钠溶液洗涤两次。混合物经硫酸镁和碳酸钠的混合物干燥,滤出干燥剂,在减压下浓缩有机相,并使残余物从添加乙酸乙酯(EA)的乙腈中重结晶一次。收率:24.7 g (81 mmol), 81%;纯度:约95%,根据¹H NMR。

[0411] 阶段4:S200e

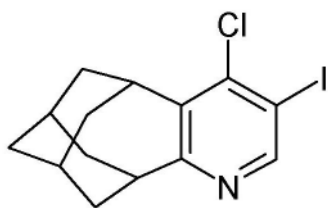
[0412]



[0413] 将30.4 g (100 mmol) S200d、100 ml 3 N硫酸和200 ml二噁烷的混合物在100℃下搅拌1.5小时。冷却后,用1000 ml冰水稀释反应混合物,然后在用冰冷却的同时用3 N NaOH调节至pH ~ 7.5。用每次200 ml DCM萃取三次水相,合并的有机相用200 ml水洗涤两次并用200 ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,并经硫酸镁干燥。滤出干燥剂,将滤液浓缩至干燥,并使固体从甲醇中重结晶。收率:23.1 g (93 mmol), 93%;纯度:约95%,根据¹H NMR。

[0414] 阶段5:S200

[0415]



[0416] 变体1:

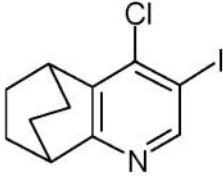
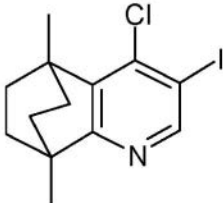
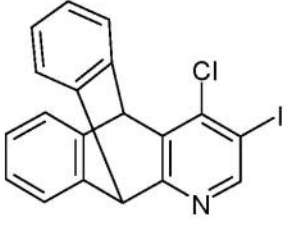
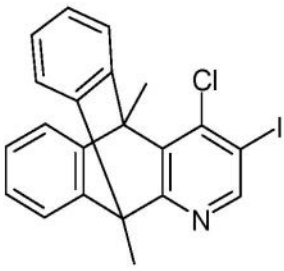
[0417] 将24.9 g (100 mmol) S200e在充分的搅拌下引入到500 ml冷却至3℃至5℃的浓盐酸中。在充分的搅拌下,在15分钟的过程中向悬浮液中滴加10.4 g (150 mmol)亚硝酸钠在50 ml水中的冷却溶液,然后将混合物在5℃下再搅拌约20分钟。将如此得到的重氮溶液倒入90.0 g (600 mmol)碘化钾在添加有1000 ml DCM的5000 ml水中的充分搅拌且冷却至5℃的溶液中(注意:起泡!)。在氮气释放结束(约25分钟)后,添加亚硫酸氢钠溶液直到脱色,在非常良好的冷却下用5 N NaOH小心地将pH调节至约0.5。用另外1500 ml DCM稀释混合物,除去有机相,水相用每次500 ml DCM再萃取两次,合并的有机相用每次500 ml水洗涤两次并用每次500 ml饱和氯化钠溶液洗涤两次,然后经硫酸镁干燥。在减压下除去DCM后,对残余物进行快速色谱(Combi-Flash Torrent,来自A. Semrau)。收率:22.9 g (63 mmol), 63%;纯度:约97%,根据¹H NMR。

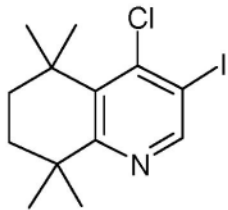
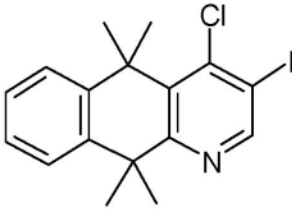
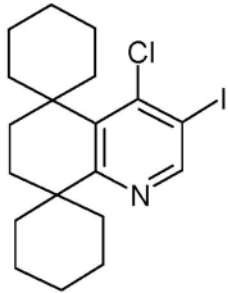
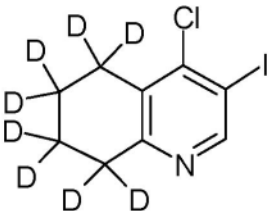
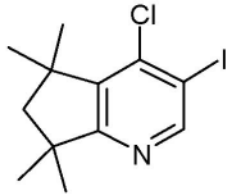
[0418] 变体2:

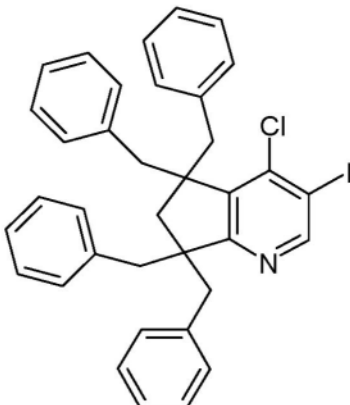
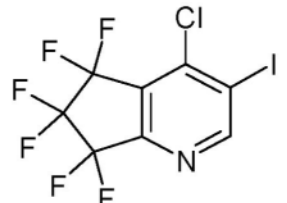
[0419] 向24.9 g (100 mmol) S500在500 ml乙腈中的溶液中分批添加57.1 g (300 mmol)对甲苯磺酸一水合物[6192-52-5],然后将混合物在冰浴中冷却至10℃。在充分的搅拌和冰冷却下向悬浮液中分批添加13.9 g (200 mmol)亚硝酸钠和37.5 g (250 mmol)碘化钾在60 ml水中的溶液,并在10℃将混合物搅拌15分钟。然后使混合物升温至室温,并再搅拌70分钟。然后用1500 ml水稀释混合物,通过添加饱和碳酸氢钠溶液调节至pH 9.5,并与200 ml 2 M亚硫酸氢钠溶液混合。抽吸滤出沉淀的粗产物,用每次50 ml水洗涤两次,并短暂抽吸干燥。将粗产物溶解在500 ml DCM中,溶液经硫酸钠干燥,滤出干燥剂,并将粗产物施加至Isolute。通过快速色谱法(Combi-Flash Torrent,来自A. Semrau)进行纯化。收率:25.0 g (72 mmol), 72%;纯度:约97%,根据¹H NMR。

[0420] 以下吡啶可以类似于阶段1至阶段5来得到。五个阶段(阶段1至阶段5)的收率:

[0421]

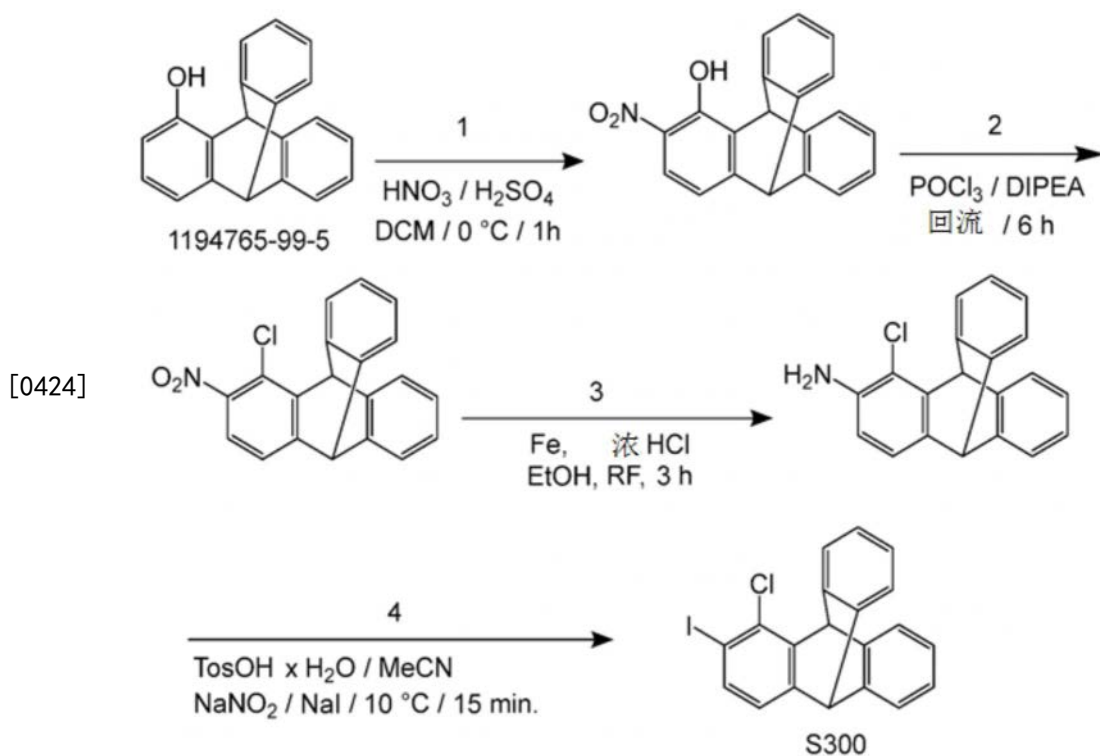
实施例	烯胺	产物	收率
S201	S201a		28 %
S202	S202a		25 %
S203	S203a		30 %
S204	S204a		23 %

S205	S205a		24 %
S206	S206a		26 %
S207	S207a		19 %
S208	S208a		32 %
S209	S209a		19 %

S210	S210a		15 %
S211	S211a		23 %

[0422] 1.4) 取代的碘氯苯的合成

[0423] 实施例S300:类似于“S110的优化合成”的制备



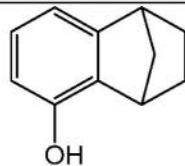
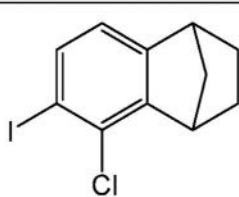
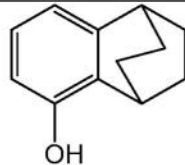
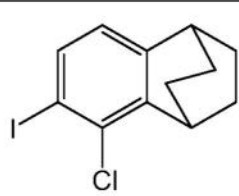
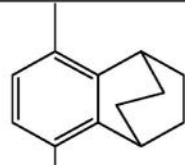
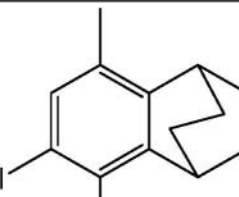
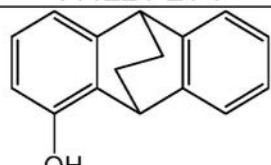
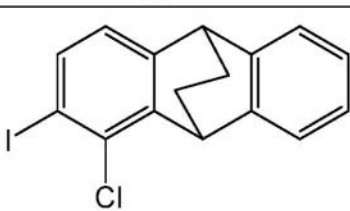
[0425] 阶段1:类似于M. A. Zolfigol等人,Molecules 2001, 6, 614。收率:96%。

[0426] 阶段2:G. Ralf等人,Journal fuer Praktische Chemie 1987, 329(6), 945。收率为91%。

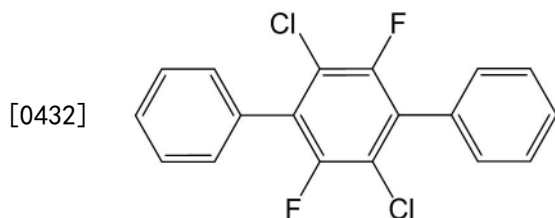
[0427] 阶段3:类似于S. Chandrappa等人,Synlett 2010, 3019。收率:90%。

[0428] 阶段4:E. A. Krasnokutskaya, Synthesis 2007, (1), 81。收率:78%。

[0429] 可以类似地制备以下化合物;四个阶段的收率:

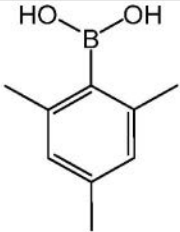
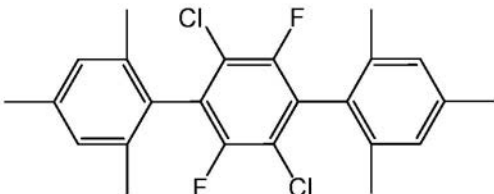
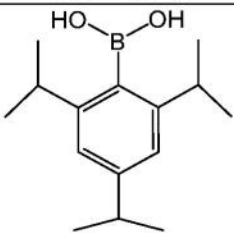
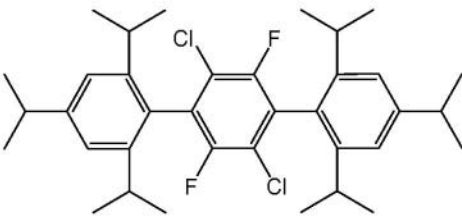
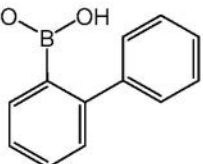
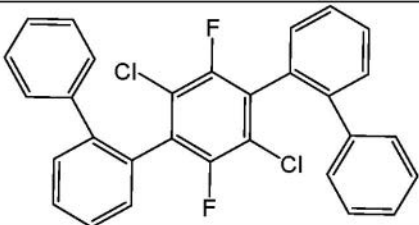
实施例	反应物	产物	收率
S301	 52960-96-0	 Cl	60 %
S302	 52960-97-1	 Cl	65 %
S303	 111221-21-7	 Cl	67 %
S304	 56301-19-0	 Cl	58 %

[0431] 实施例S400:



[0433] 铃木偶联:起始混合物:21.7 g (50 mmol) 1,4-氯-2,5-二氟-3,6-二碘苯 [2410043-16-0], 13.4 g (110 mmol) 苯基硼酸, 31.8 g (300 mmol) 碳酸钠, 702 mg (1 mmol) 双(三苯基膦基)氯化钯(II), 250 ml 乙腈, 250 ml 甲醇, 60°C, 12小时。处理:滤出盐, 浓缩滤液, 通过用DCM:水萃取来处理残余物。通过快速色谱法来纯化。收率:12.9 g (38 mmol), 76%; 纯度:约97%, 根据¹H NMR。

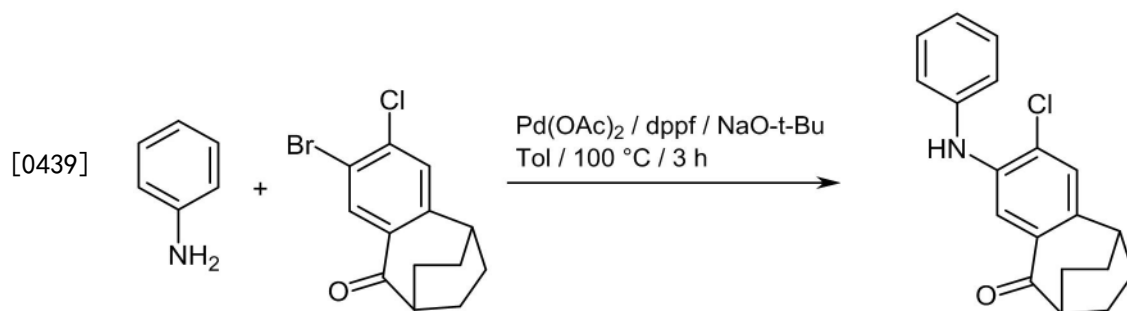
[0434] 可以类似地制备以下化合物:

实施例	反应物	产物	收率
S401	 5980-97-2		70 %
[0435] S402	 154549-38-9		45 %
S403	 4688-76-0		57 %

[0436] 2. 吡唑C的合成:

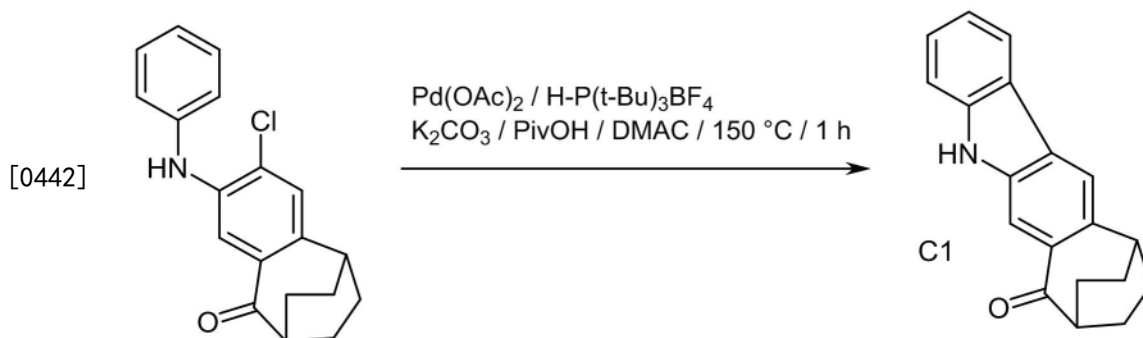
[0437] 实施例C1:

[0438] 阶段1:



[0440] 将30.0 g (100 mmol) S1、9.8 g (105 mmol) 苯胺、28.8 g (300 mmol) 叔丁醇钠、1.11 g (2 mmol) dppf、225 mg (1 mmol) 乙酸钯(II)在500 ml甲苯中的充分搅拌的混合物在回流下加热1小时。使混合物冷却至70℃,添加500 ml水,将混合物再搅拌10分钟,分离出有机相,用每次300 ml水洗涤两次,用300 ml饱和氯化钠溶液洗涤一次,并经硫酸镁干燥。将混合物以甲苯浆液的形式滤过硅藻土床,在减压下浓缩滤液,将残余物溶解在300 ml DCM中并在减压下除去后者,通过同时添加EtOH来代替被馏出的DCM。抽吸滤出结晶产物,用每次50 ml EtOH洗涤三次,并在减压下干燥。收率:27.7 g (89 mmol), 89%;纯度:约98%,根据¹H NMR。当使用三氟甲磺酸酯时,逐渐计量添加三氟甲磺酸酯;参见J. Louie等人, Journal of Organic Chemistry 1997, 62(5), 1268。

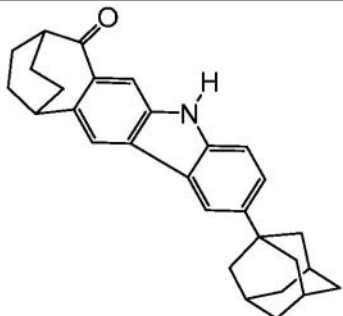
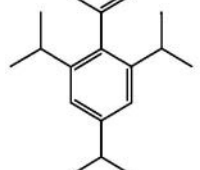
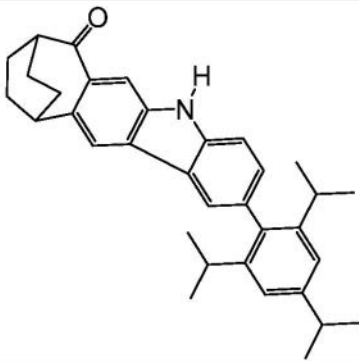
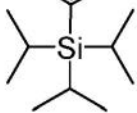
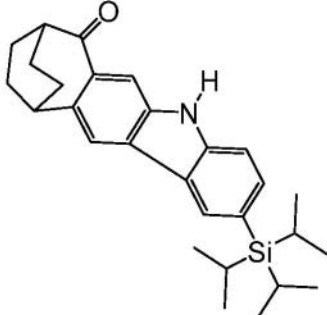
[0441] 阶段2:

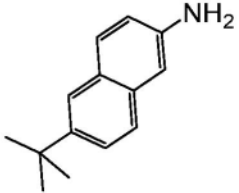
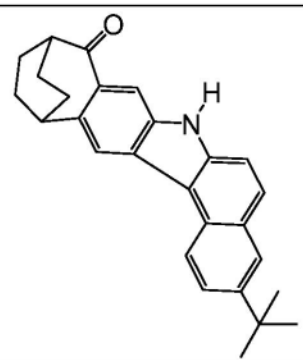
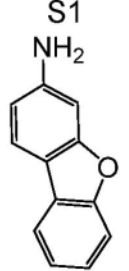
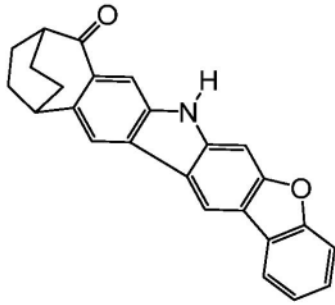
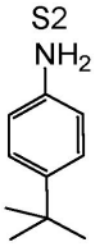
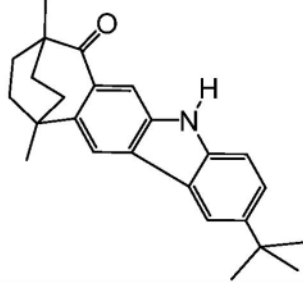
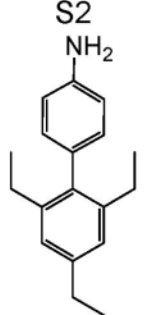
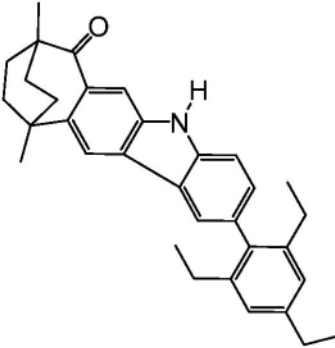
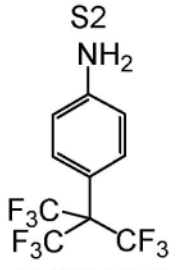
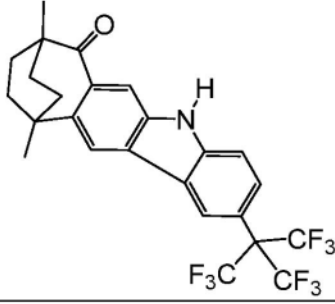


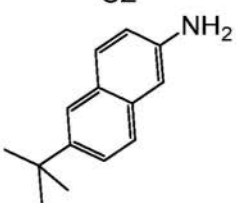
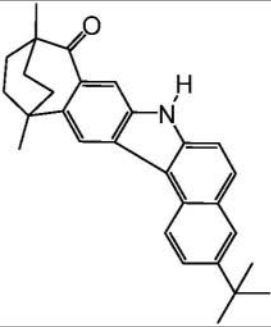
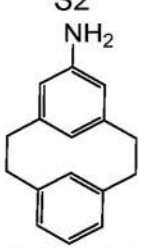
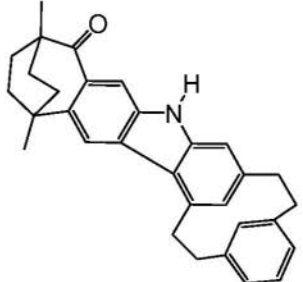
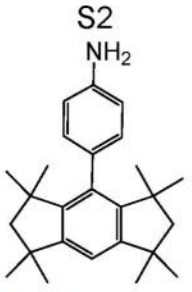
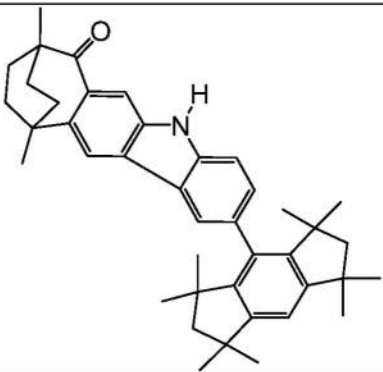
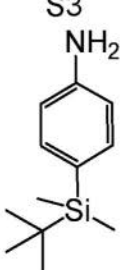
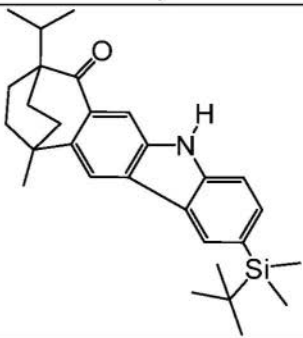
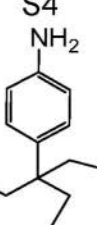
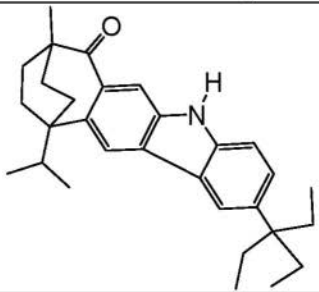
[0443] 将31.2 g (100 mmol)来自阶段1的胺、69.1 g (500 mmol)碳酸钾、3.1 g (30 mmol)新戊酸、1.16 g (4 mmol)三叔丁基磷四氟硼酸酯、449 mg (2 mmol)乙酸钯(II)、100 g玻璃珠(直径3 mm)和1000 ml二甲基乙酰胺(DMAC)的充分搅拌的混合物在150℃下搅拌1小时。将混合物以DMAC浆料的形式趁热滤过硅藻土床,将滤液浓缩至干燥,将残余物溶解在500 ml DCM中并在减压下除去后者,通过同时添加300 ml EtOH来代替被馏出的DCM。抽吸滤出结晶产物,用每次50 ml EtOH洗涤三次,并在减压下干燥。收率:22.5 g (81 mmol), 81%;纯度:约98%,根据 ^1H NMR。

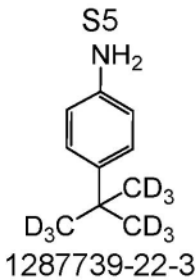
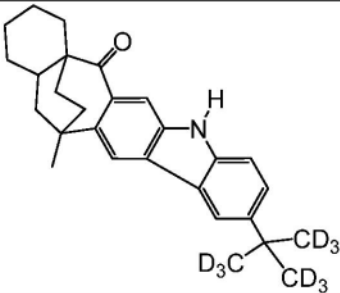
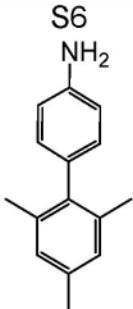
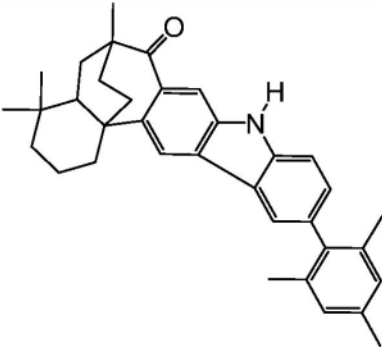
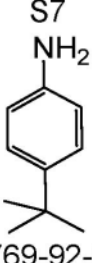
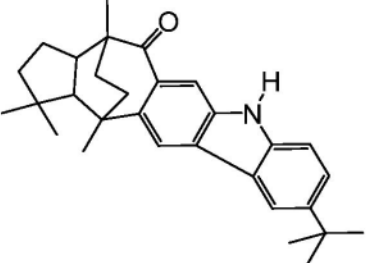
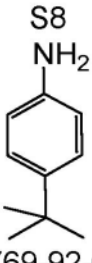
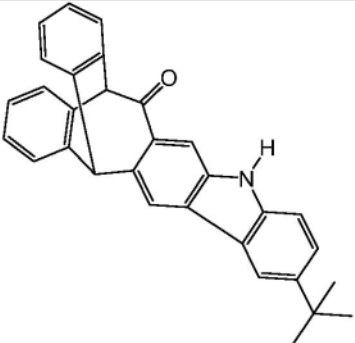
[0444] 可以类似地制备以下化合物;两个阶段的收率:

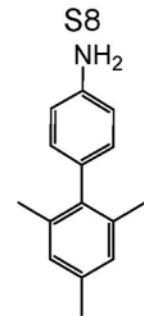
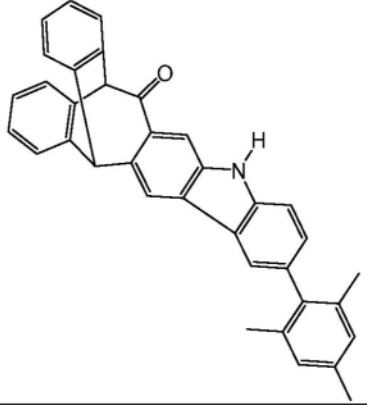
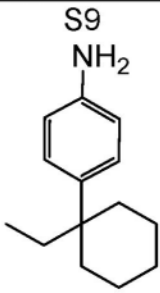
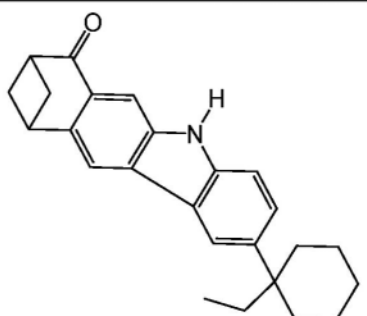
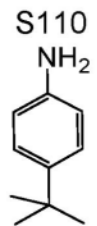
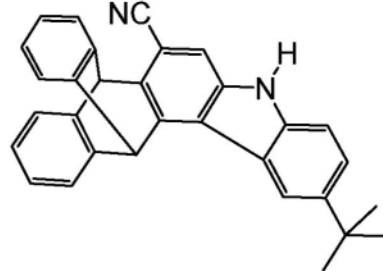
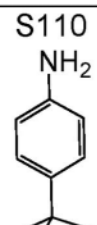
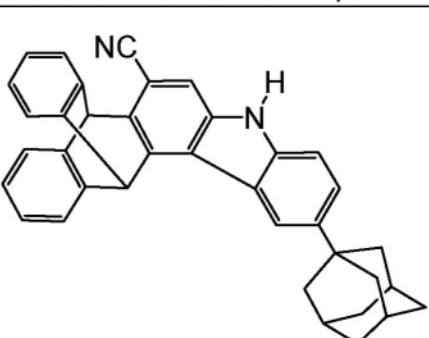
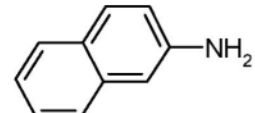
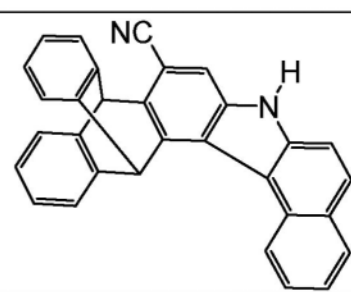
[0445]

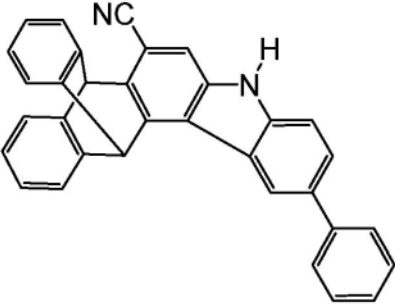
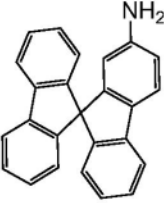
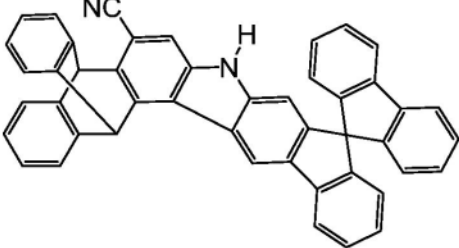
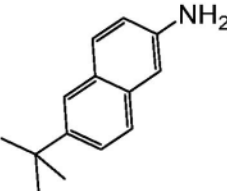
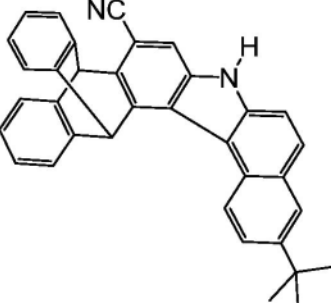
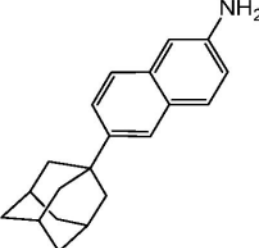
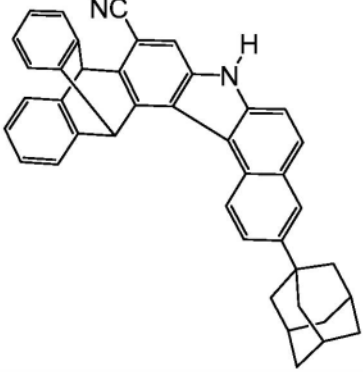
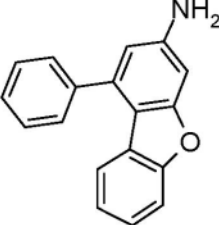
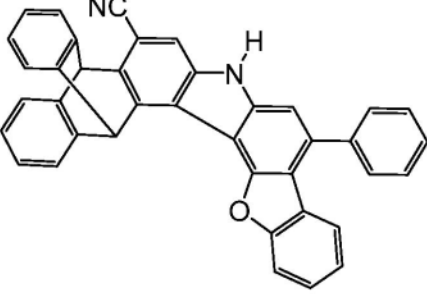
实施例	反应物	产物	收率
C2	S1 NH₂  1459-48-9		68 %
C3	S1 NH₂  1801716-11-9		63 %
C4	S1 NH₂  1346517-64-3		47 %

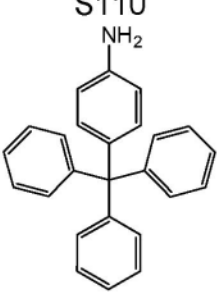
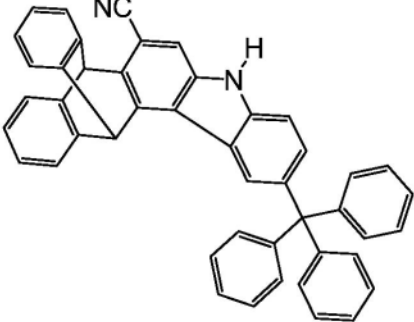
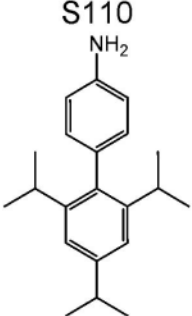
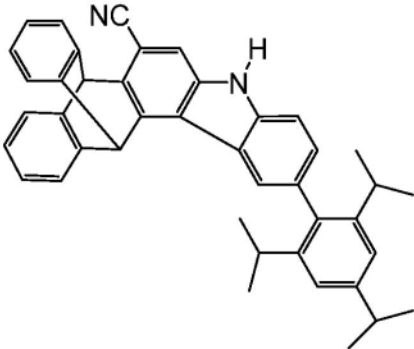
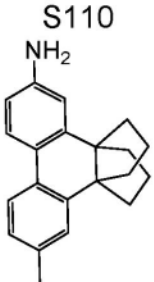
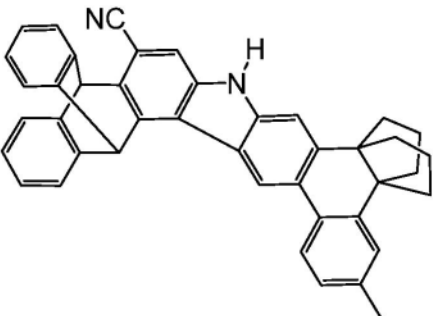
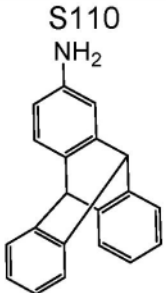
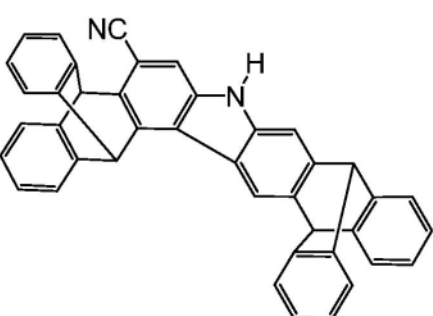
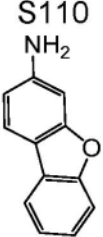
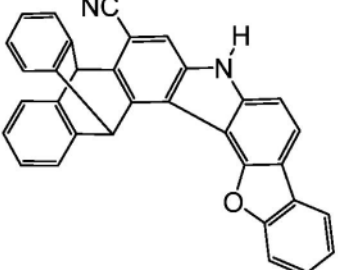
C5	S1  37521-64-5		49 %
C6	S1  4106-66-5		55 %
C7	S2  769-92-6		70 %
C8	S2  1557783-33-1		67 %
C9	S2  41125-50-2		71 %

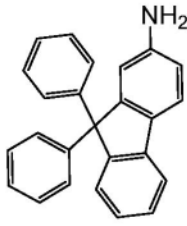
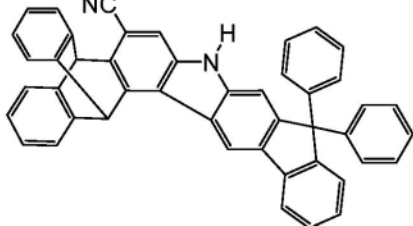
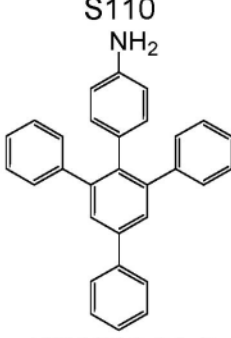
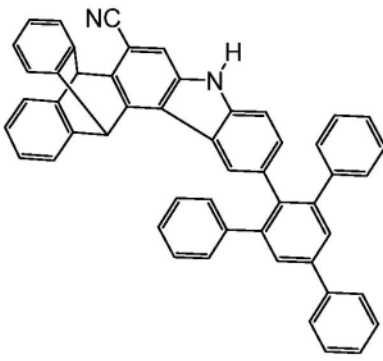
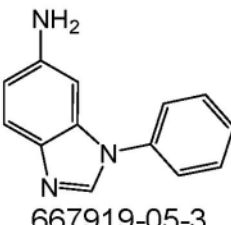
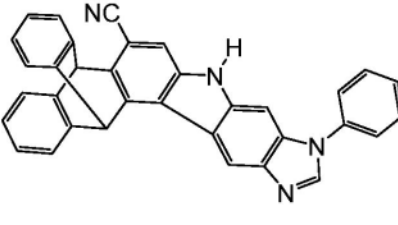
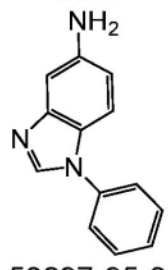
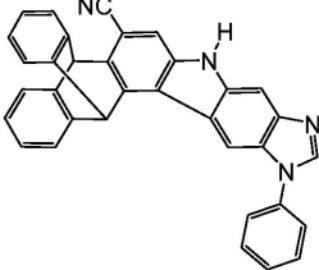
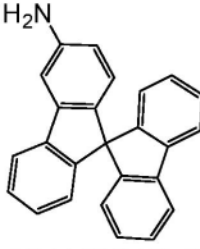
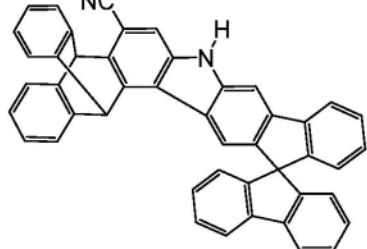
C10	S2  37521-64-5		68 %
C11	S2  43215-86-7		63 %
C12	S2  根据如下制备: Chem. Sci., 2019, 10, 6107		57 %
C13	S3  1446430-64-3		43 %
C14	S4  37872-23-4		70 %

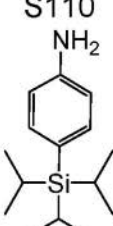
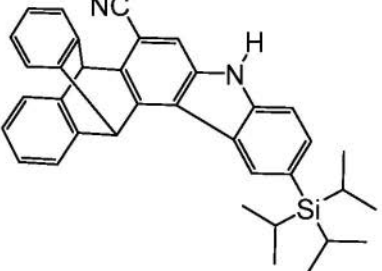
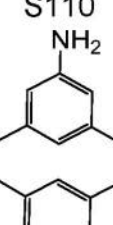
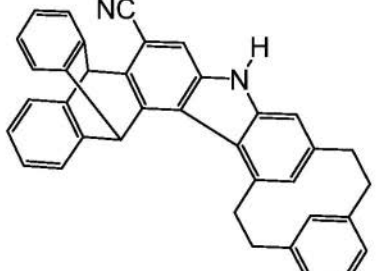
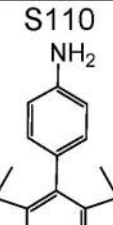
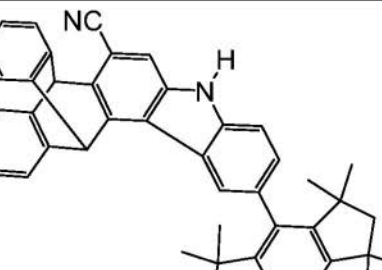
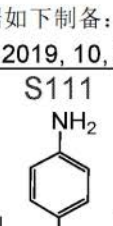
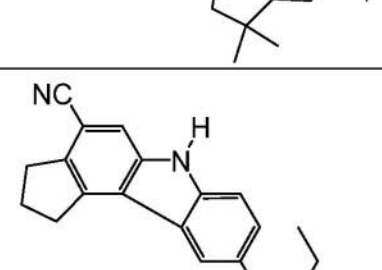
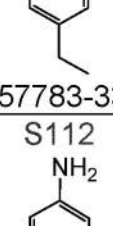
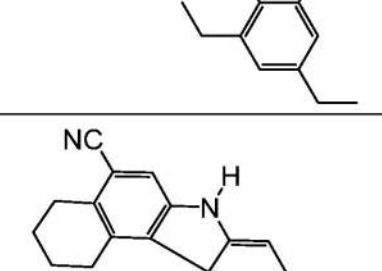
C15	S5  1287739-22-3	 72 %
C16	S6  66818-61-9	 70 %
C17	S7  769-92-6	 67 %
C18	S8  769-92-6	 76 %

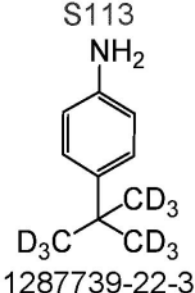
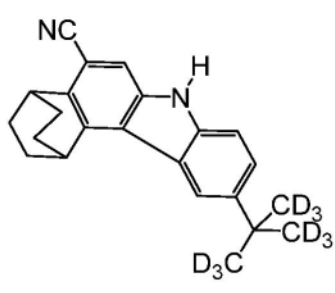
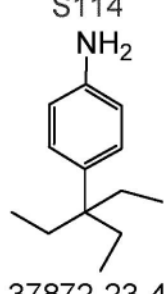
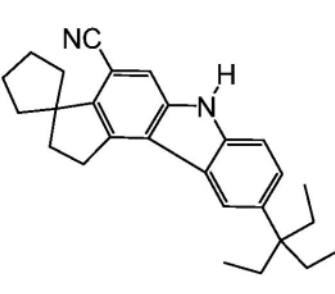
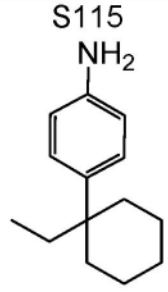
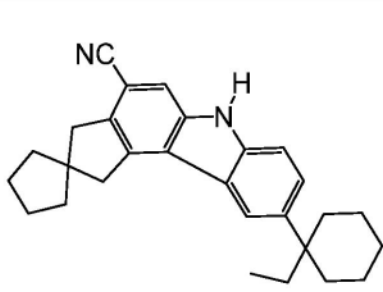
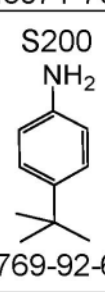
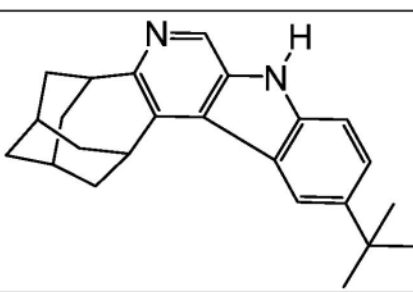
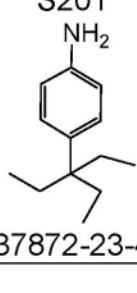
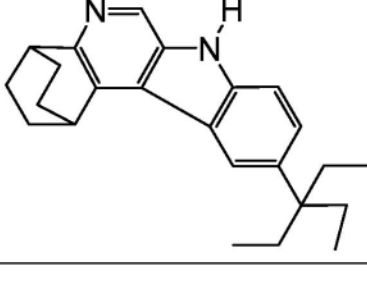
C19	S8  66818-61-9		76 %
C20	S9  145071-70-1		51 %
C100	S110  769-92-6		70 %
C101	S110  1459-48-9		74 %
C102	S110  91-59-8		78 %

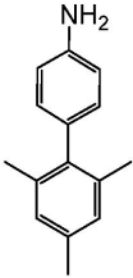
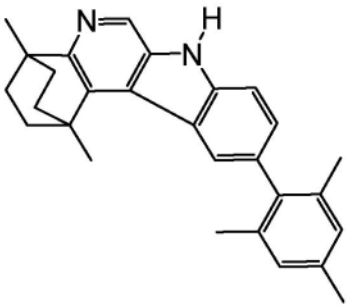
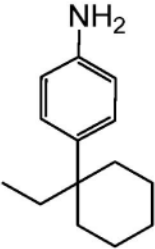
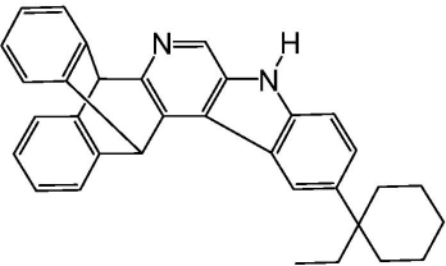
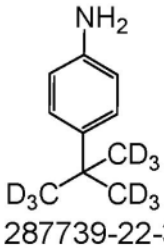
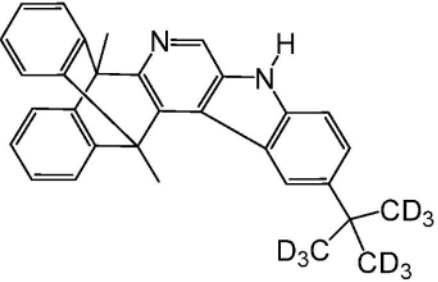
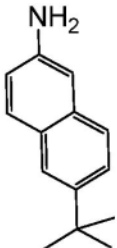
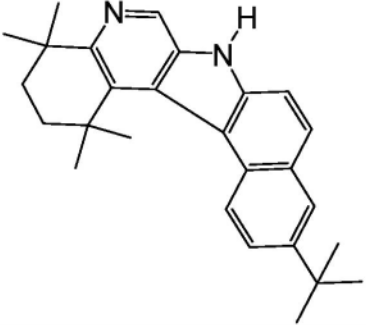
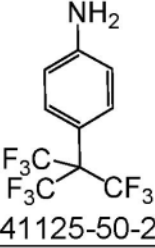
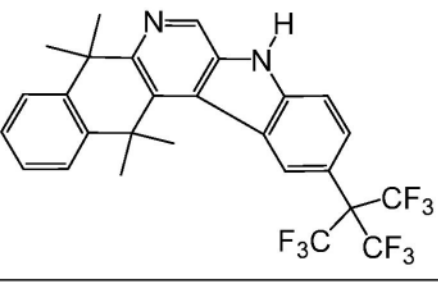
C103	S110  92-67-1		70 %
C104	S110  118951-68-1		66 %
C105	S110  37521-64-5		76 %
C106	S110  37521-66-7		71 %
C107	S110  1882060-04-9		46 %

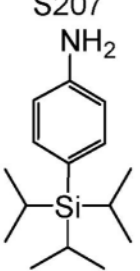
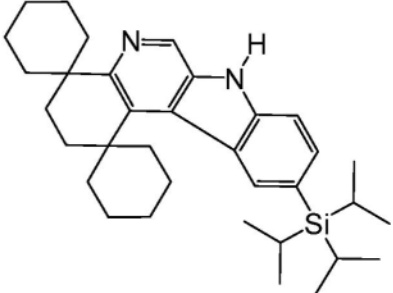
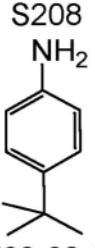
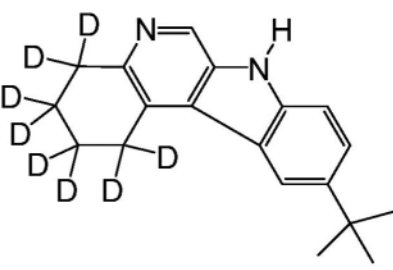
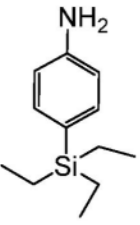
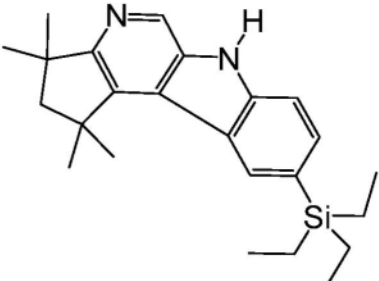
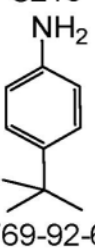
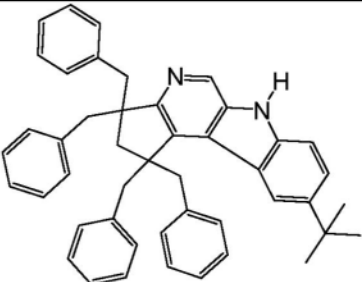
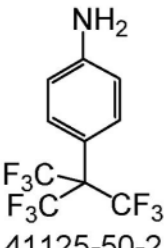
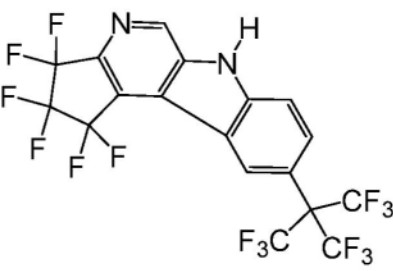
C108	S110  22948-06-7	 68 %
C109	S110  1801716-11-9	 73 %
C110	S110  1884138-08-2	 53 %
C111	S110  31997-11-2	 55 %
C112	S110  4106-66-5	 47 %

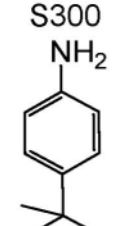
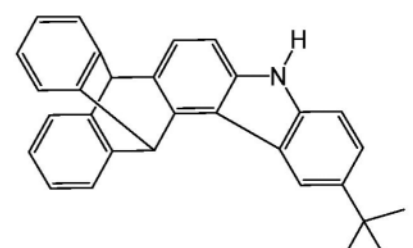
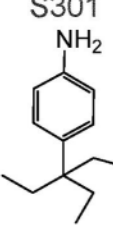
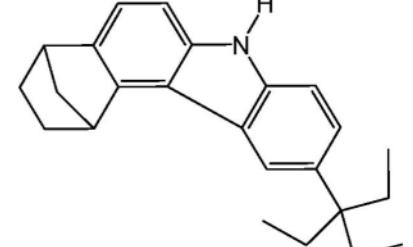
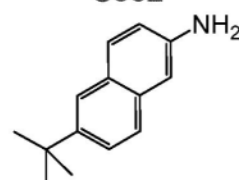
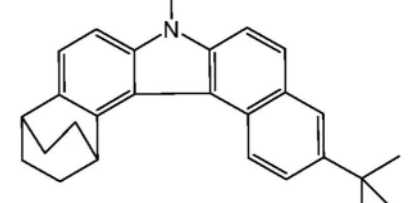
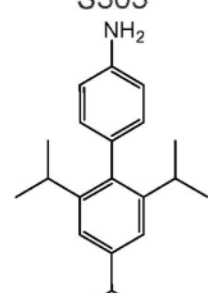
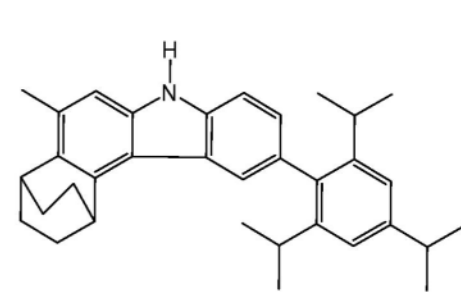
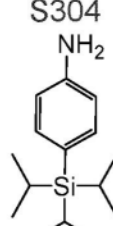
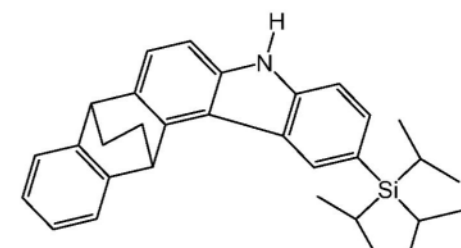
C113	S110  1268519-74-9	 55 %
C114	S110  1093882-02-0	 73 %
C115	S110  667919-05-3	 31 %
C116	S110  53897-95-3	 34 %
C117	S110  1644466-73-8	 56 %

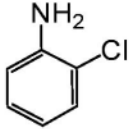
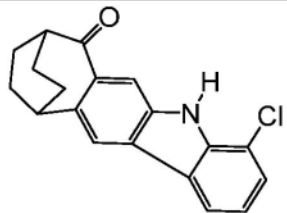
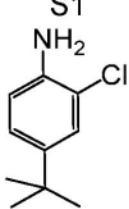
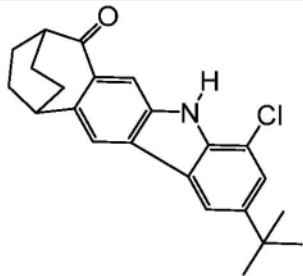
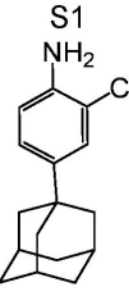
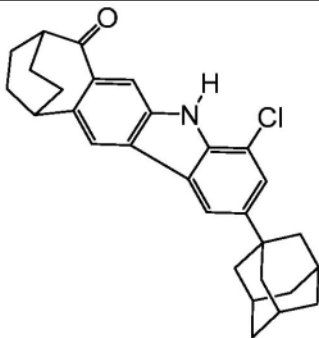
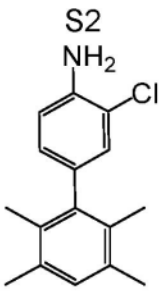
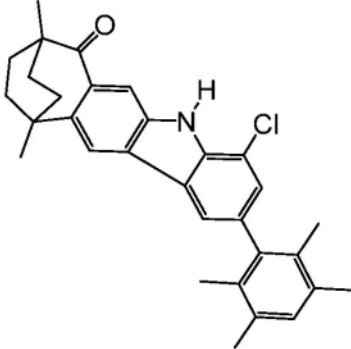
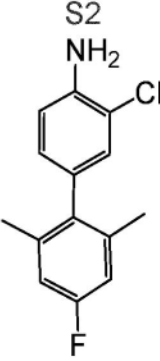
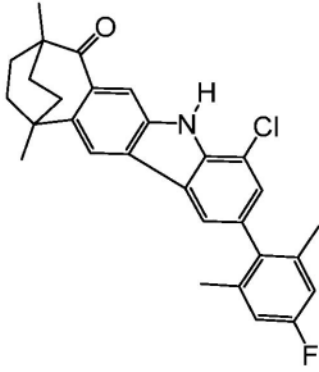
C118	S110  1346517-64-3		44 %
C119	S110  43215-86-7		69 %
C120	S110  根据如下制备: Chem. Sci., 2019, 10, 6107		68 %
C121	S111  1557783-33-1		65 %
C122	S112  66818-61-9		74 %

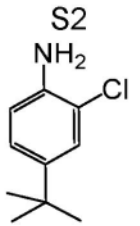
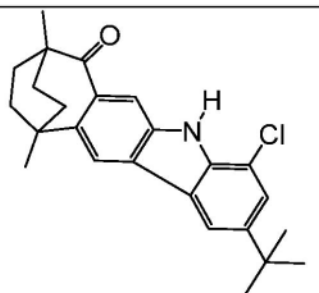
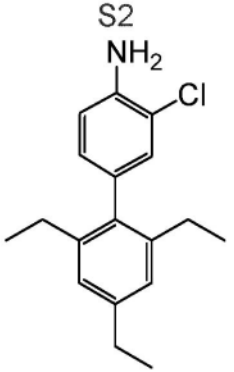
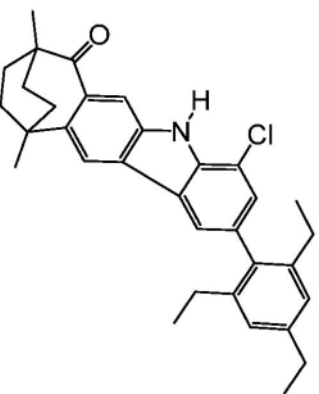
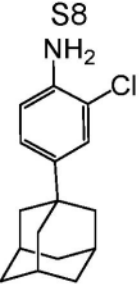
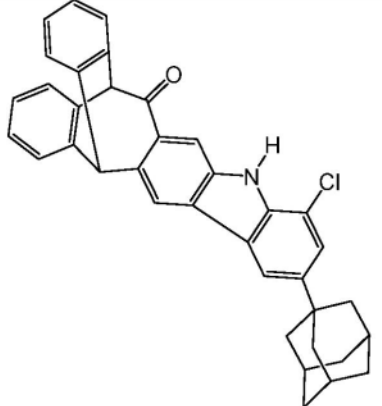
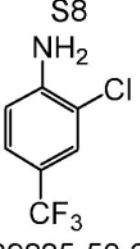
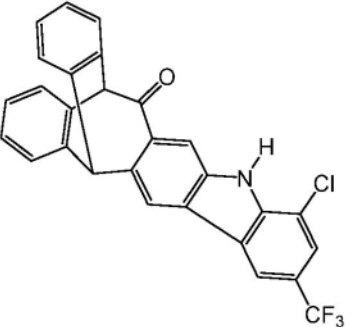
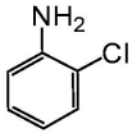
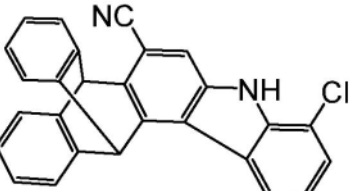
C123	S113  1287739-22-3		77 %
C124	S114  37872-23-4		49 %
C125	S115  145071-70-1		58 %
C200	S200  769-92-6		69 %
C201	S201  37872-23-4		73 %

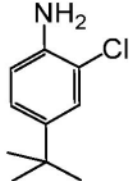
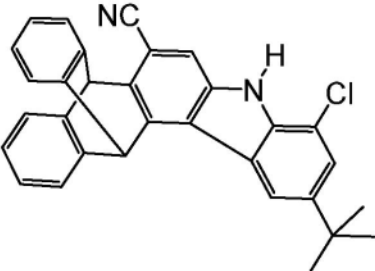
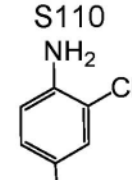
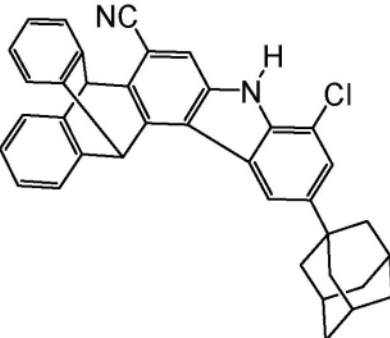
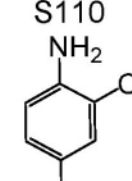
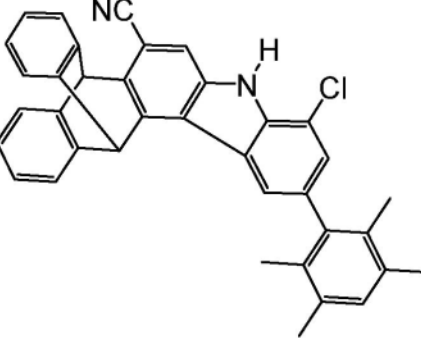
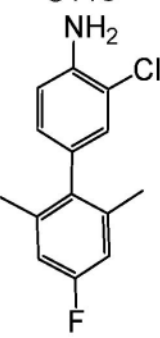
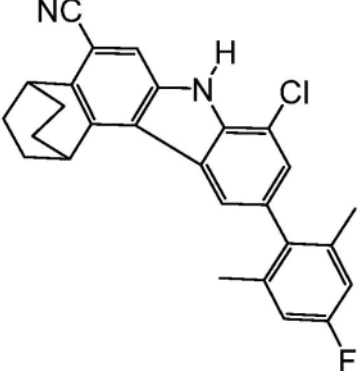
C202	S202  66818-61-9	 68 %
C203	S203  145071-70-1	 65 %
C204	S204  1287739-22-3	 73 %
C205	S205  37521-64-5	 64 %
C206	S206  41125-50-2	 61 %

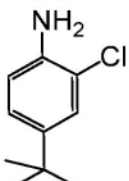
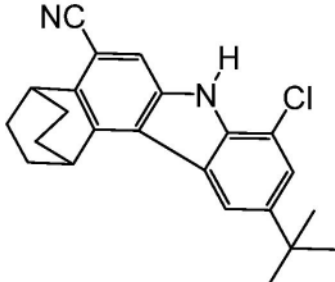
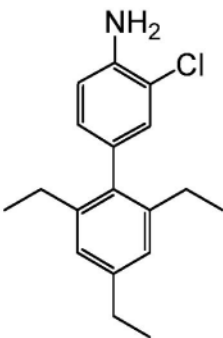
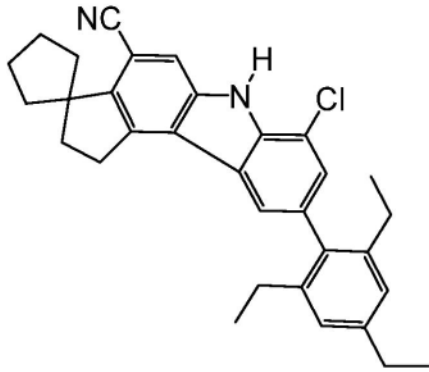
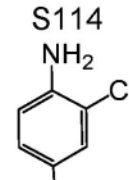
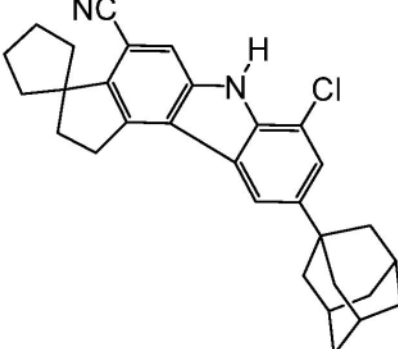
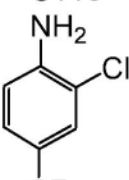
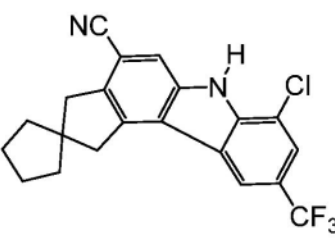
C207	S207  1346517-64-3	 40 %
C208	S208  769-92-6	 66 %
C209	S209  18106-49-5	 38 %
C210	S210  769-92-6	 65 %
C211	S211  41125-50-2	 31 %

C300	S300  769-92-6		74 %
C301	S301  37872-23-4		69 %
C302	S302  37521-64-5		68 %
C303	S303  1801716-11-9		70 %
C304	S304  1346517-64-3		55 %

C400	S1  42265-67-8		40 %
C401	S1  42265-67-8		38 %
C402	S1  85911-33-7		40 %
C403	S2  1931588-39-4		33 %
C404	S2  1982621-55-5		39 %

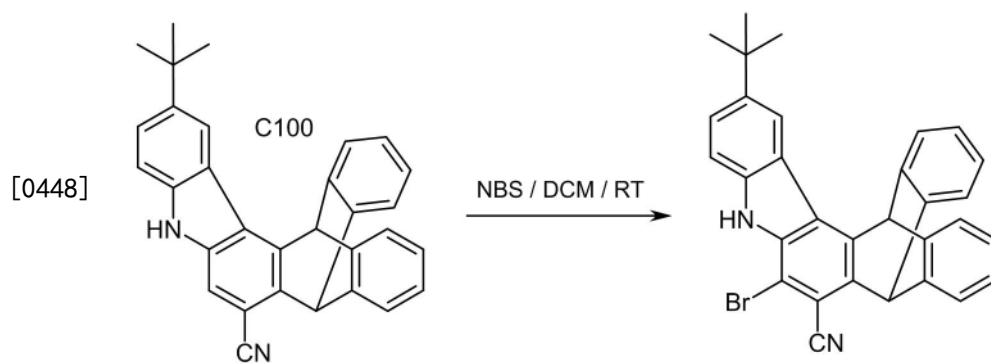
C405	S2  42265-67-8		41 %
C406	S2  1934228-09-7		37 %
C407	S8  85911-33-7		40 %
C408	S8  39885-50-2		33 %
C500	S110 		44 %

C501	S110  42265-67-8		46 %
C502	S110  85911-33-7		43 %
C503	S110  1931588-39-4		47 %
C504	S113  1982621-55-5		49 %

C505	S113  42265-67-8		45 %
C506	S114  1934228-09-7		42 %
C507	S114  85911-33-7		40 %
C508	S115  39885-50-2		44 %

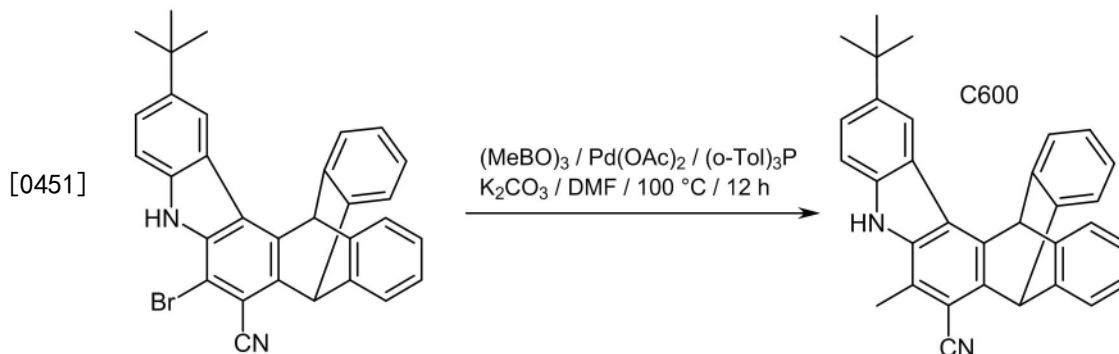
[0446] 实施例C600:

[0447] 阶段1:



[0449] 向42.5 g (100 mmol) C100在1000 ml DCM中的充分搅拌的溶液中分批添加19.8 g (100 mmol) N-溴代丁二酰亚胺(NBS),然后将混合物在室温下搅拌5小时。在减压下除去DCM,通过同时添加MeOH代替蒸馏出的DCM;最终体积为约300 ml。抽吸滤出结晶产物,用每次50 ml MeOH洗涤两次,并在减压下干燥。收率:48.0 g (95 mmol), 95%;纯度:约98%,根据¹H NMR。

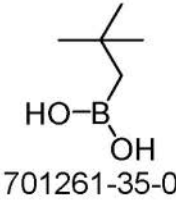
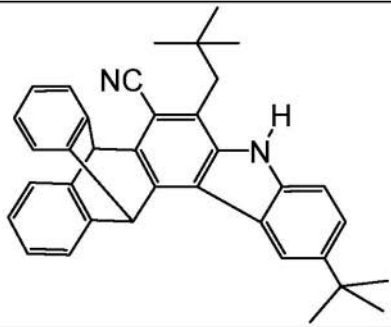
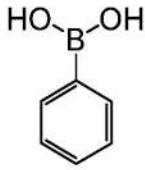
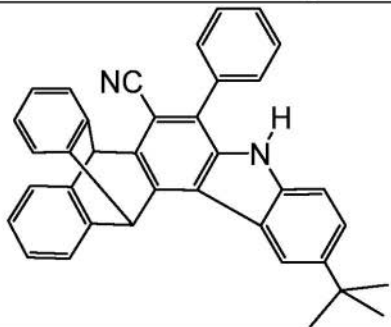
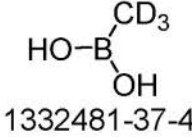
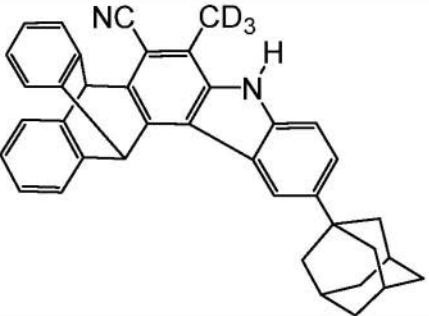
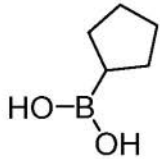
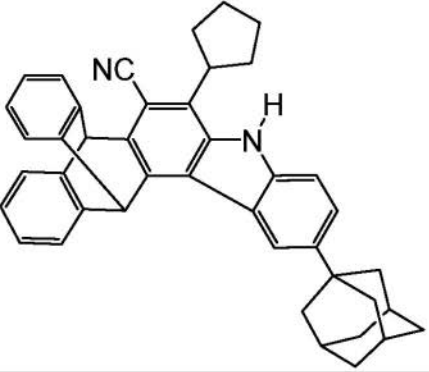
[0450] 阶段2:

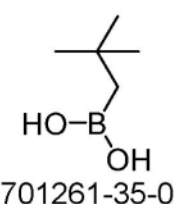
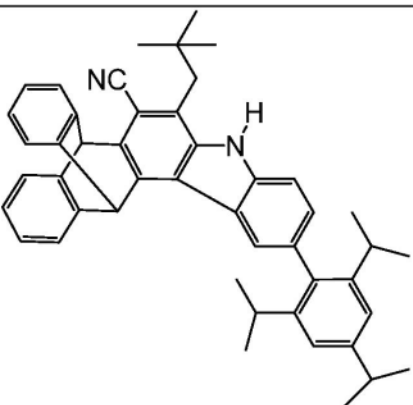
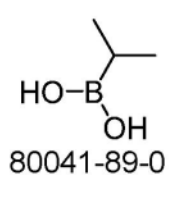
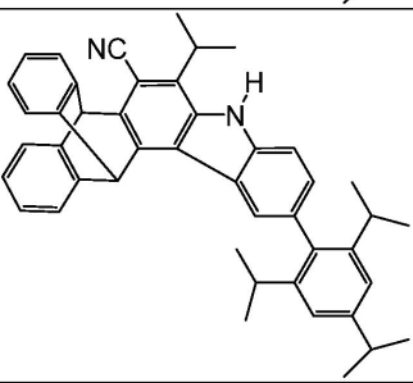
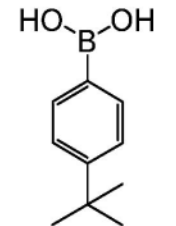
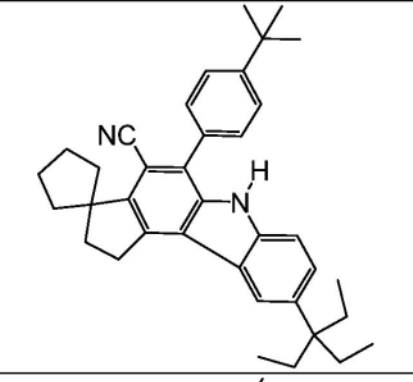
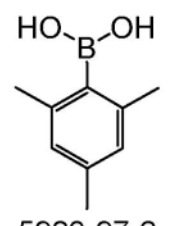
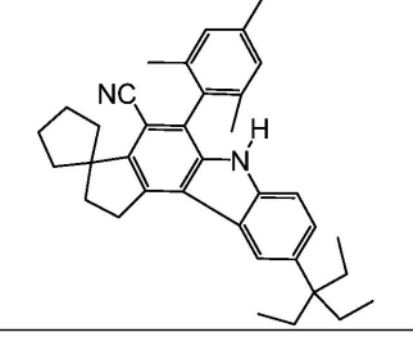


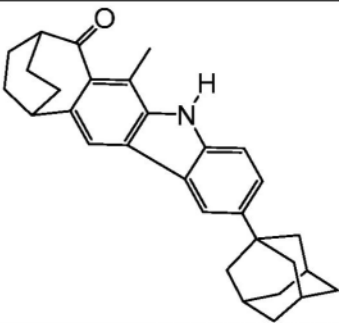
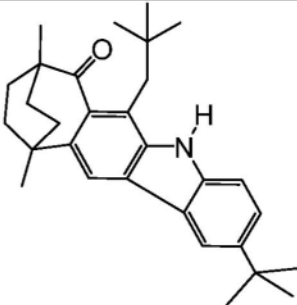
[0452] 将44.7 g (100 mmol) 来自阶段1的Br-咪唑、7.0 ml (50 mmol) 三甲基环硼氧烷 [823-96-1]、41.5 g (300 mmol) 碳酸钾、1.83 g (6 mmol) 三邻甲苯基膦、449 mg (2 mmol) 乙酸钪(III)、100 g玻璃珠(直径3 mm)和800 ml二甲基乙酰胺(DMAC)的充分搅拌的混合物在120℃下搅拌12小时。将混合物以DMAC浆液的形式趁热滤过硅藻土床,将滤液浓缩至干燥,将残余物溶解在500 ml DCM中并在减压下除去后者,通过同时添加300 ml EtOH来代替蒸馏出的DCM。抽吸滤出结晶产物,用每次50 ml EtOH洗涤三次,并在减压下干燥。收率:31.7 g (83 mmol), 83%;纯度:约98%,根据¹H-NMR。

[0453] 可以类似地制备以下化合物;两个阶段的收率:

[0454]

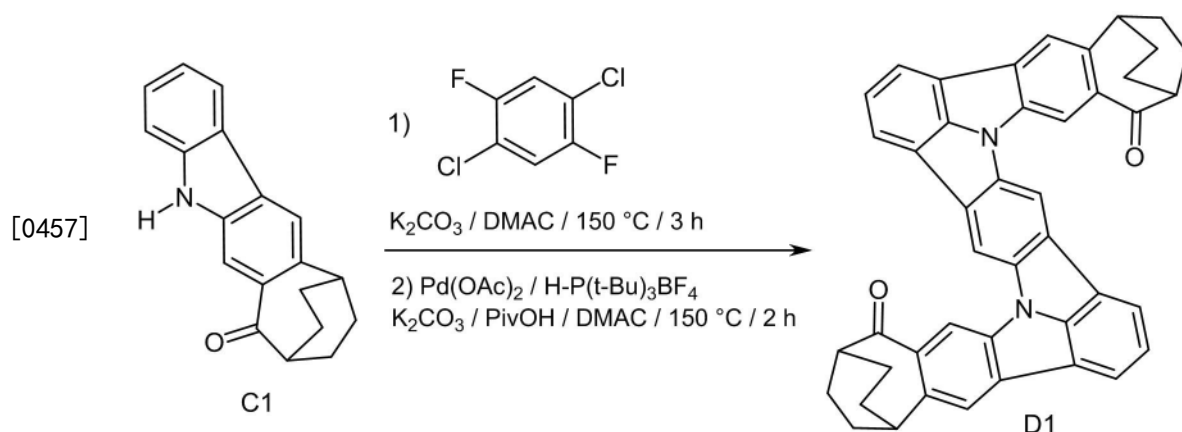
实施例	反应物	产物	收率
C601	C100  701261-35-0		56 %
C602	C100  98-80-6		88 %
C603	C101  1332481-37-4		79 %
C604	C101  63076-51-7		45 %

C605	C109  HO-B-OH 701261-35-0		51 %
C606	C109  HO-B-OH 80041-89-0		55 %
C607	C124  HO-B-OH 123324-71-0		79 %
C608	C124  HO-B-OH 5980-97-2		63 %

C700	C2 823-96-1		21 %
C701	C7 701261-35-0		23 %

[0455] 3. 本发明的化合物:

[0456] 实施例D1:

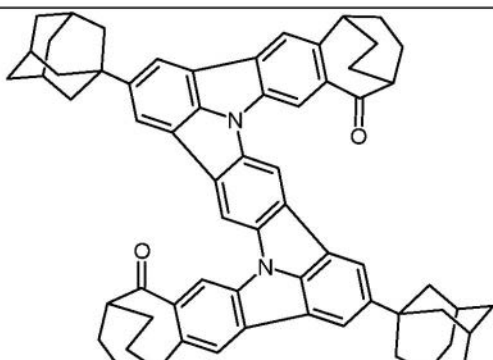


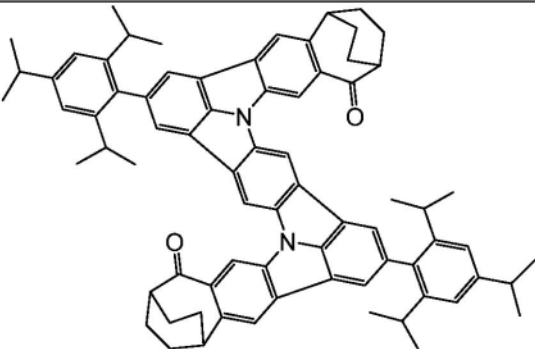
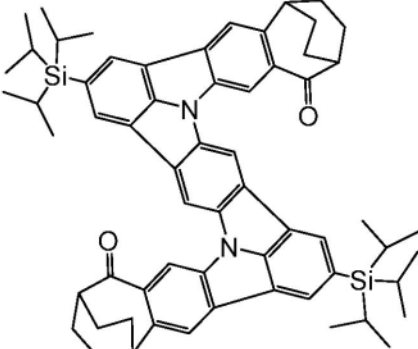
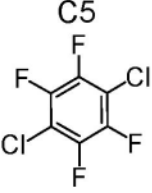
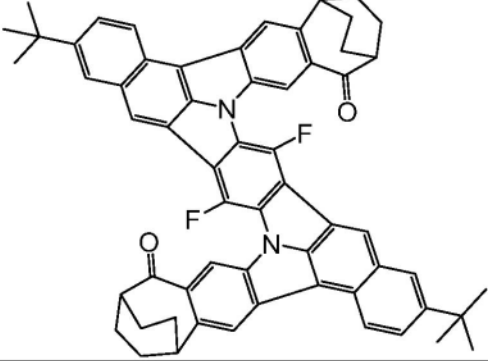
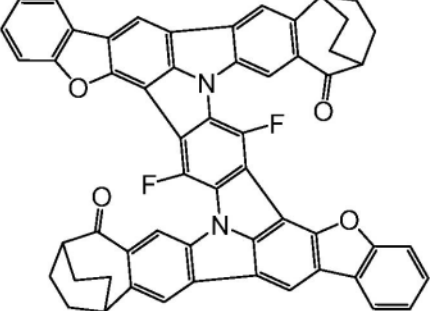
[0458] 将41.0 g (100 mmol) 咪唑C1、9.1 g (50 mmol) 1,4-二氯-2,5-二氟苯[400-05-5]、69.1 g (500 mmol) 碳酸钾、100 g玻璃珠(直径3 mm)和1000 ml二甲基乙酰胺(DMAC)的充分搅拌的混合物在150℃下搅拌3小时。使混合物冷却至80℃,添加3.1 g (30 mmol) 新戊酸、1.16 g (4 mmol) 三叔丁基磷四氟硼酸酯和449 mg (2 mmol) 乙酸钪(II),并将混合物在140℃下再搅拌2小时。使混合物冷却至80℃,滴加2000 ml水,抽吸滤出沉淀的粗产物,用每次200 ml水洗涤三次并用每次200 ml乙醇洗涤三次,在减压下干燥。将粗产物溶解在500至1000 ml DCM中(在吡啶的情况下,添加10重量%的乙酸乙酯),将混合物以DCM浆液的形式滤过硅胶床并在减压下除去DCM,最后通过同时加入300 ml EtOH代替蒸馏出的DCM。抽吸滤出结晶产物,用每次50 ml EtOH洗涤三次,并在减压下干燥。通过连续热萃取(标准有机溶剂或其组合,优选DCM或乙腈/DCM,3:1至1:3)或通过快速色谱法(来自A. Semrau的CombiFlash Torrent自动化柱系统,硅胶,RP硅胶,氧化铝,洗脱液:甲苯/正庚烷/三乙胺,乙腈/THF或DCM),并在高真空下(通常T为约200℃至400℃,p为约 10^{-5} 毫巴至 10^{-6} 毫巴)进行最终分级升华或热处理来实现进一步纯化。收率:24.8 g (28 mmol),56%;纯度:约99.9%,根据HPLC。

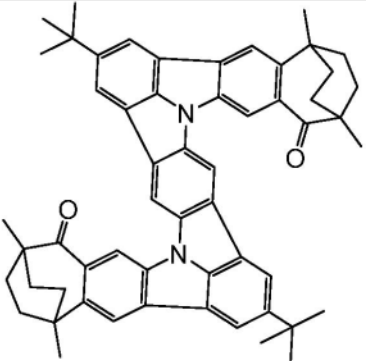
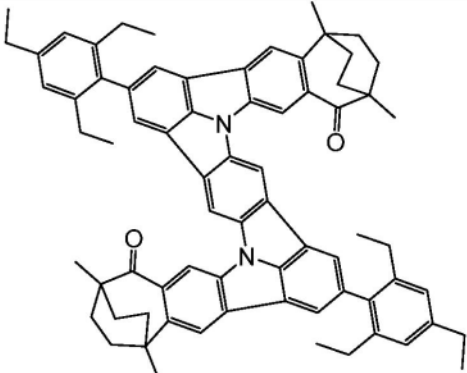
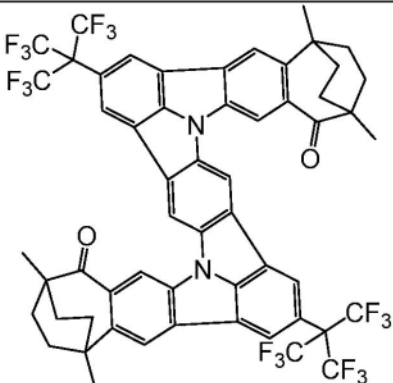
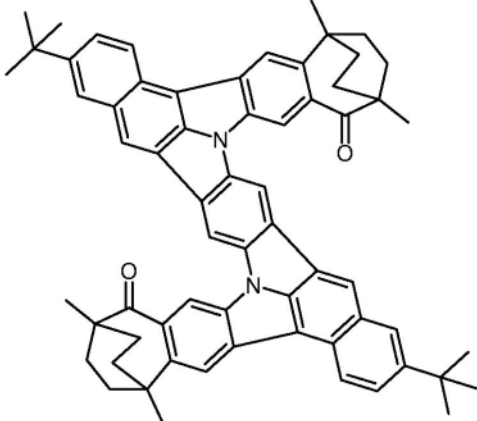
[0459] 如果使用两种不同的呋唑C (作为混合物或优选通过顺序添加,即首先添加50 mmol第一种呋唑,然后在约2小时的反应时间后添加50 mmol第二种呋唑),则可以在对可能的偶联和环化产物进行色谱分离后得到具有混合官能化的本发明的化合物。

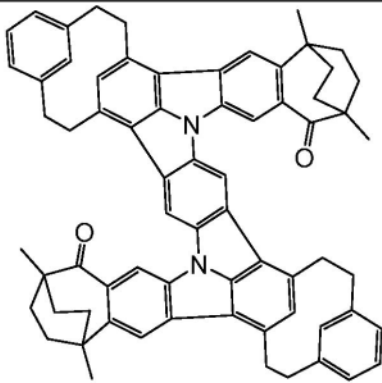
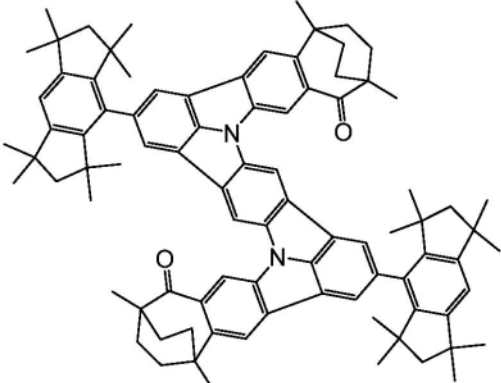
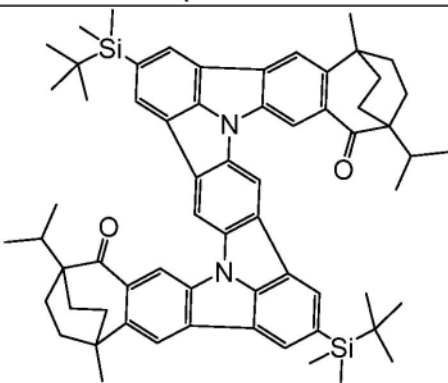
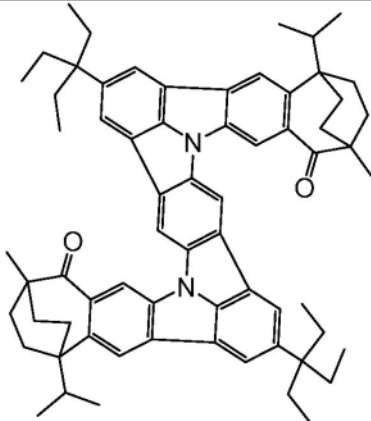
[0460] 可以类似地制备以下化合物:

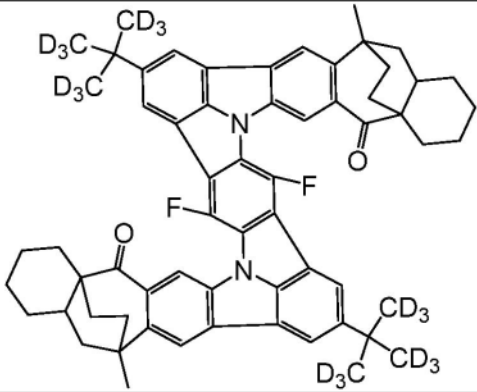
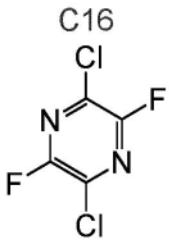
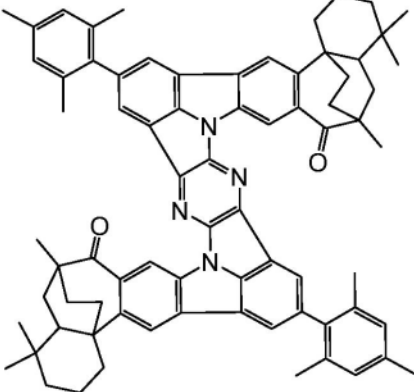
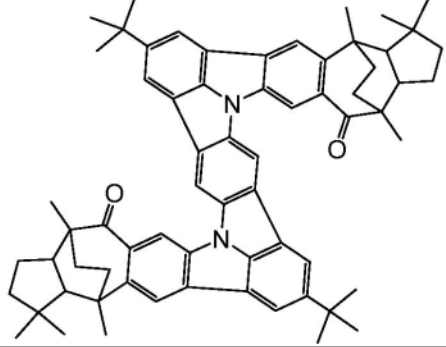
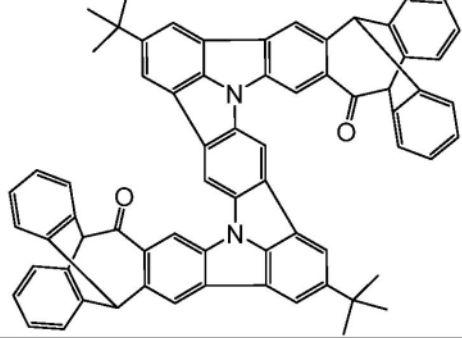
[0461]

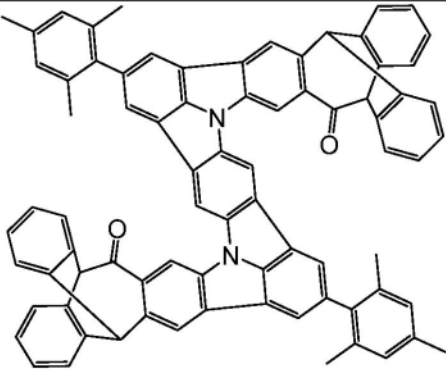
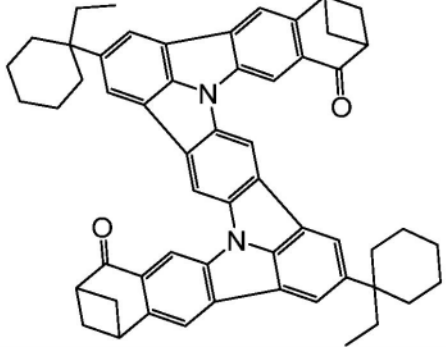
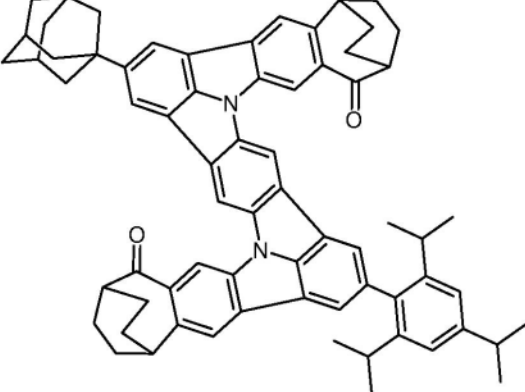
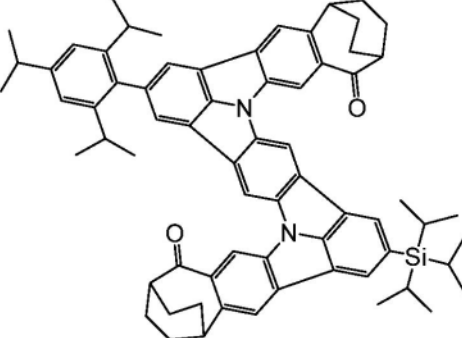
实施例	反应物	产物	收率
D2	C2 400-05-5		59 %

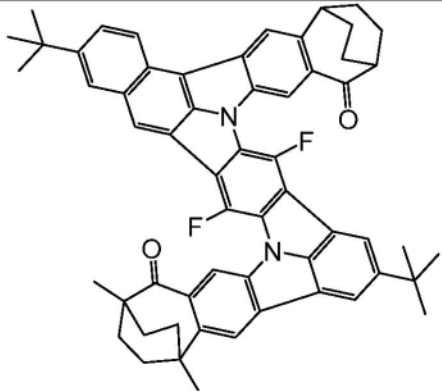
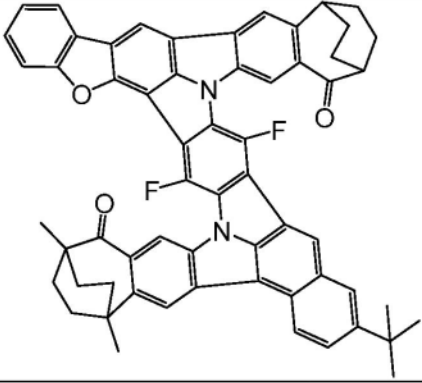
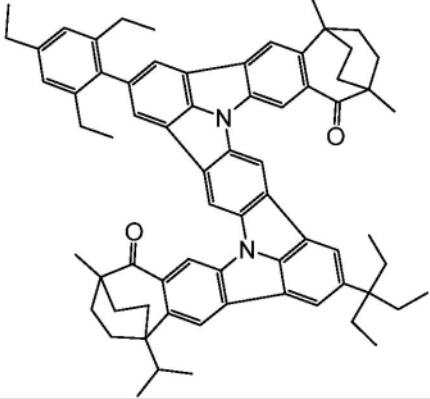
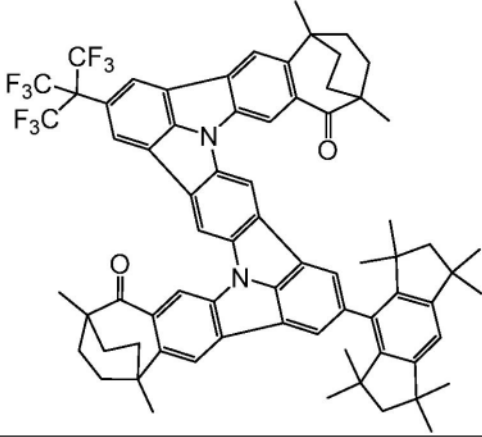
D3	C3 400-05-5		55 %
D4	C4 400-05-5		30 %
D5	C5  1198-62-5		33 %
D6	C6 400-05-5		53 %

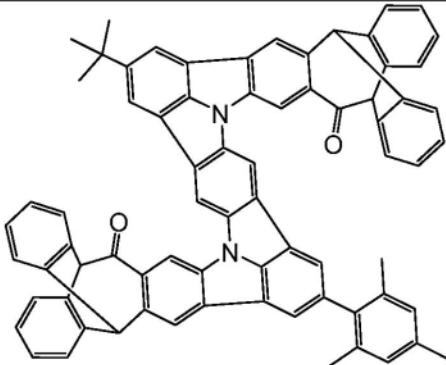
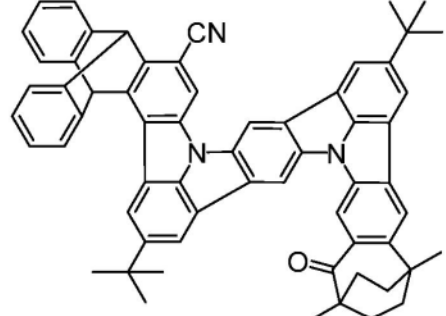
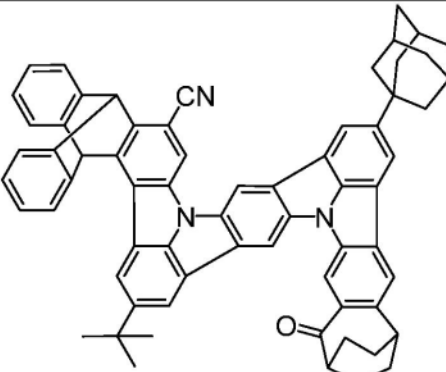
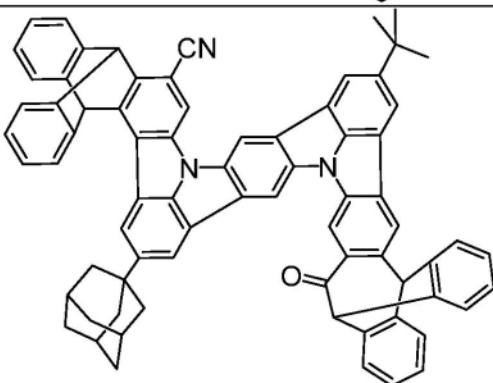
D7	C7 400-05-5		57 %
D8	C8 400-05-5		49 %
D9	C9 400-05-5		46 %
D10	C10 400-05-5		59 %

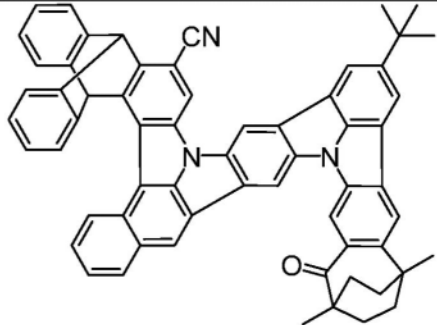
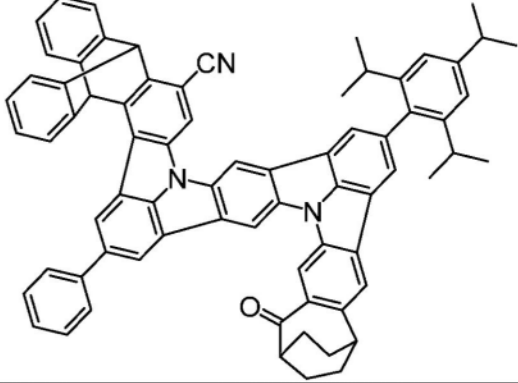
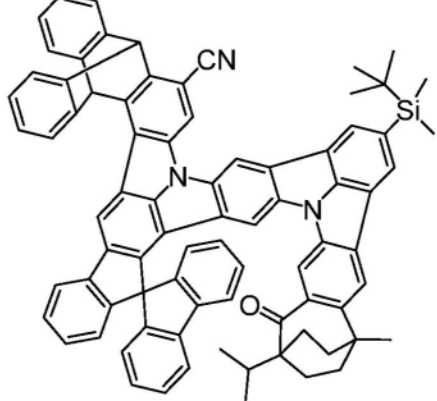
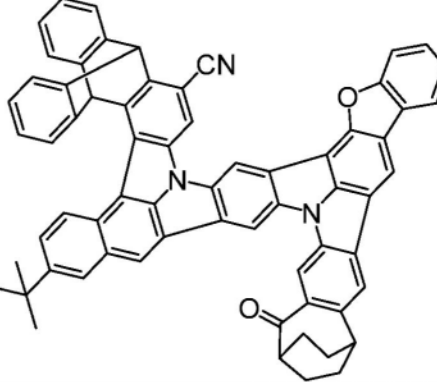
D11	C11 400-05-5		55 %
D12	C12 400-05-5		51 %
D13	C13 400-05-5		29 %
D14	C14 400-05-5		56 %

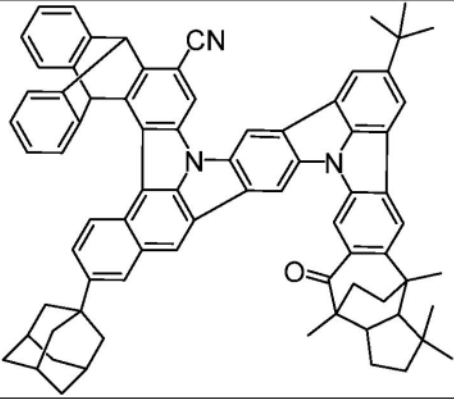
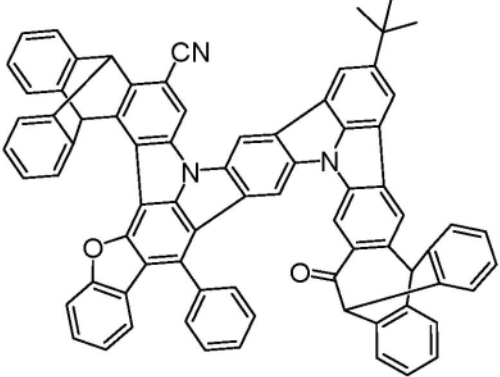
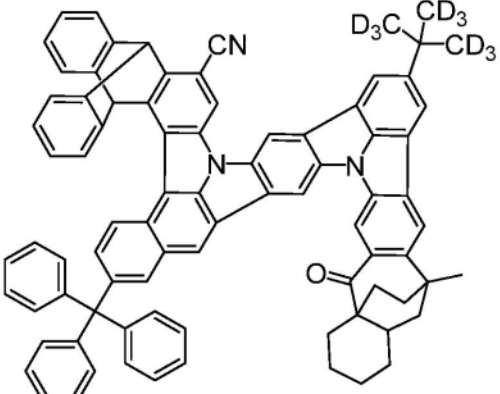
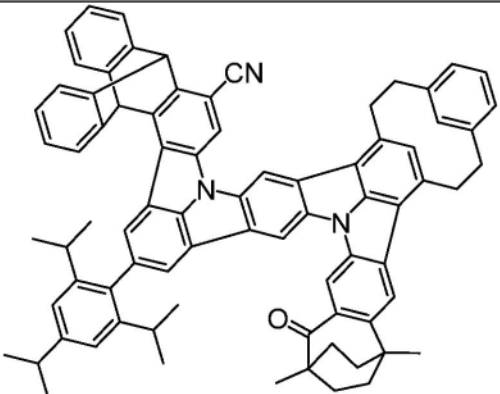
D15	C15 1198-62-5		41 %
D16	 C16 13177-80-5		48 %
D17	C17 400-05-5		56 %
D18	C18 400-05-5		58 %

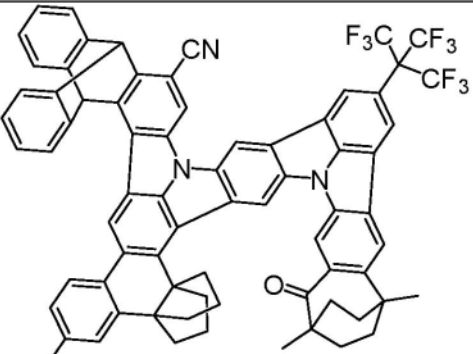
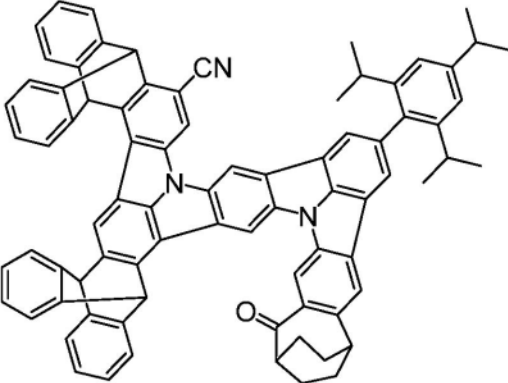
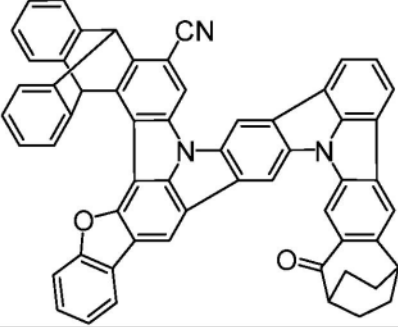
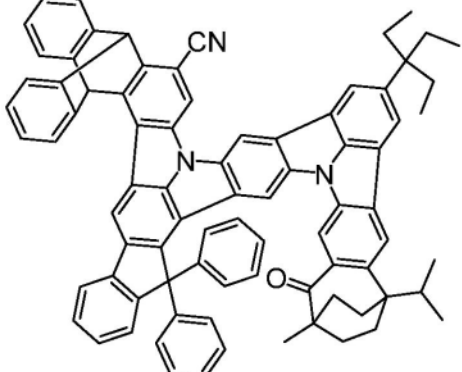
D19	C19 400-05-5		54 %
D20	C20 400-05-5		43 %
D21	C2 C3 400-05-5		22 %
D22	C3 C4 400-05-5		20 %

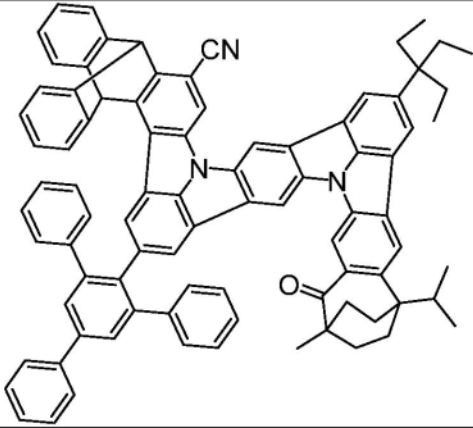
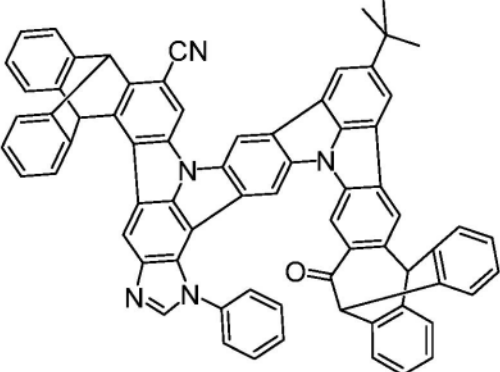
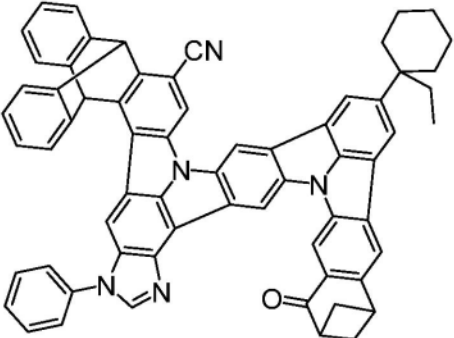
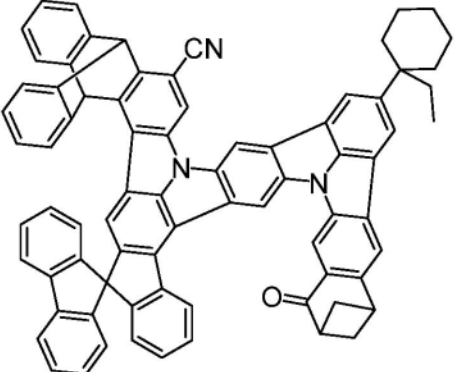
D23	C5 C7 400-05-5		23 %
D24	C6 C10 400-05-5		25 %
D25	C8 C14 400-05-5		23 %
D26	C9 C12 400-05-5		19 %

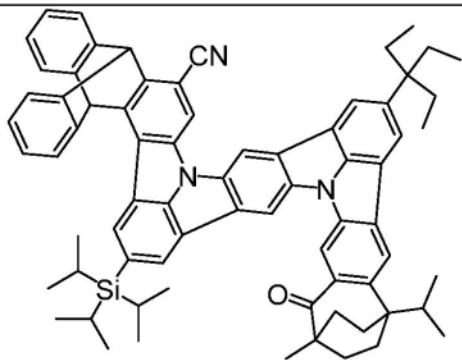
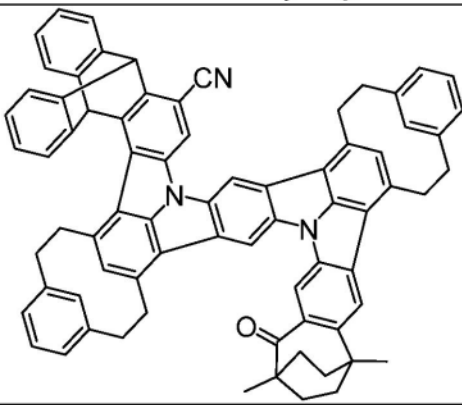
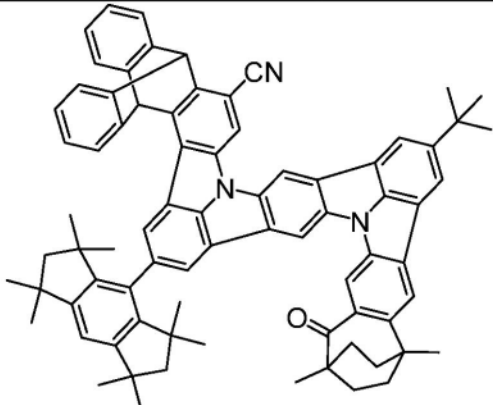
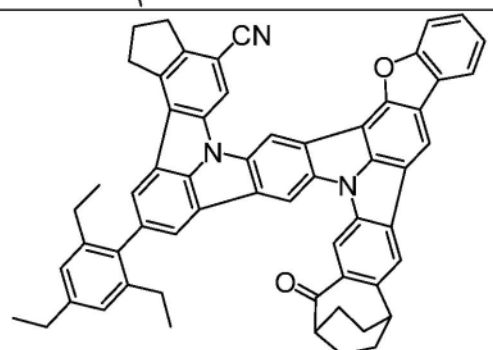
D27	C18 C19 400-05-5		24 %
D28	C100 C7 400-05-5		25 %
D29	C100 S2 400-05-5		23 %
D30	C101 C18 400-05-5		20 %

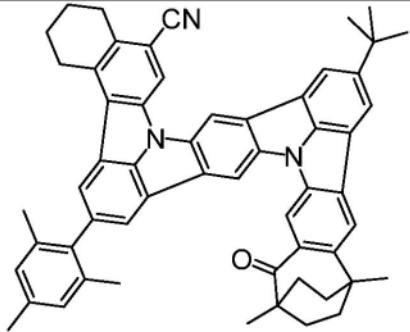
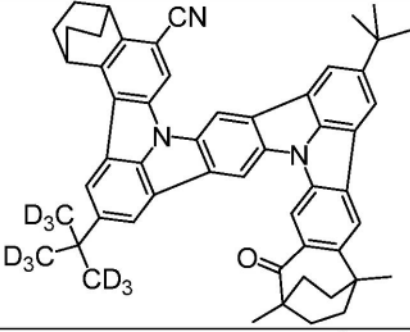
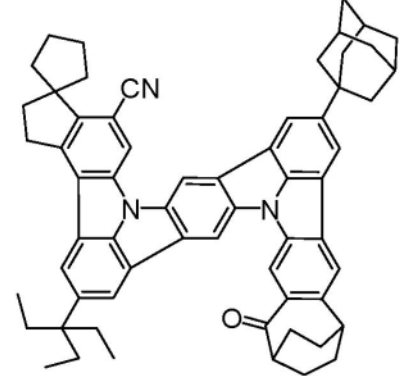
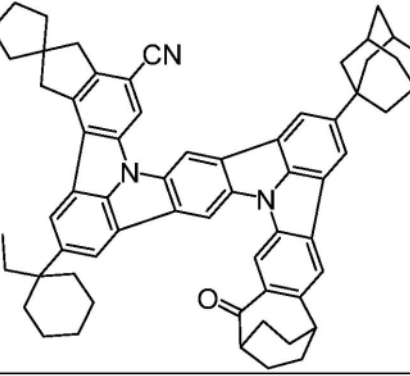
D31	C102 C7 400-05-5		25 %
D32	C103 C3 400-05-5		23 %
D33	C104 C13 400-05-5		17 %
D34	C105 C6 400-05-5		25 %

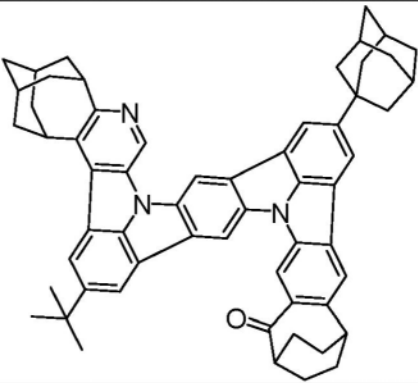
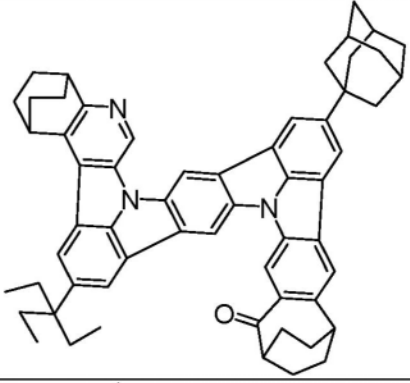
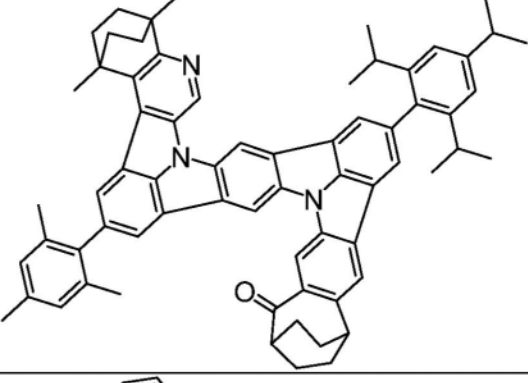
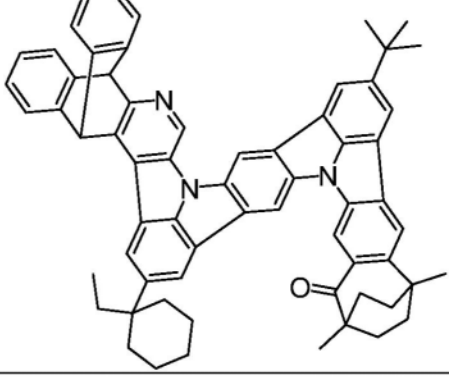
D35	C106 C17		26 %
D36	C107 C19 400-05-5		24 %
D37	C108 C15 1198-62-5		25 %
D38	C109 C11 400-05-5		23 %

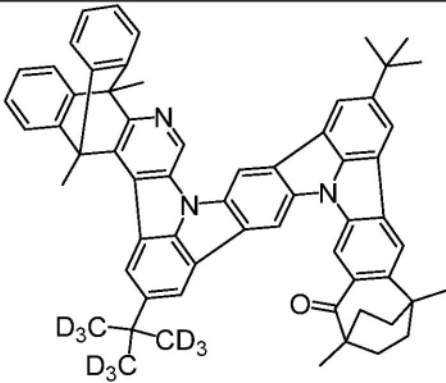
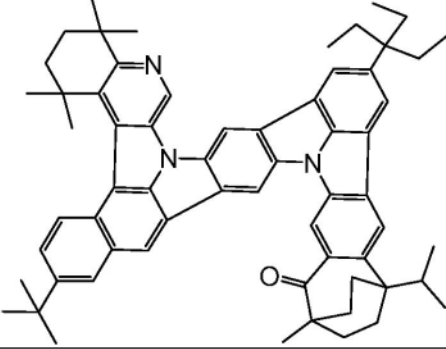
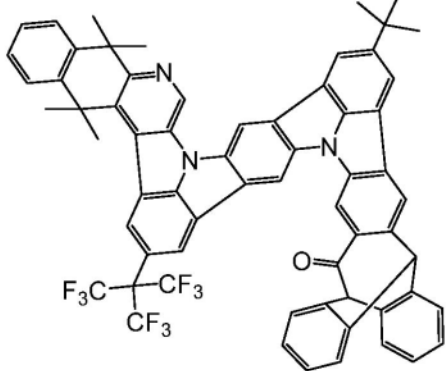
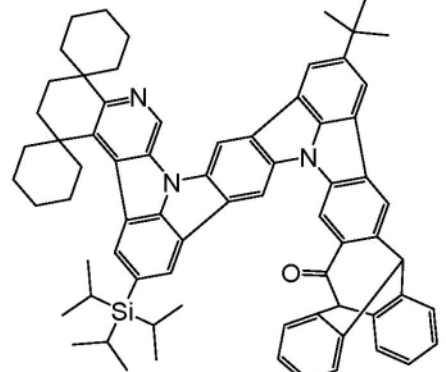
D39	C110 C8 400-05-5		25 %
D40	C111 C3		26 %
D41	C112 C1 400-05-5		26 %
D42	C113 C14 400-05-5		24 %

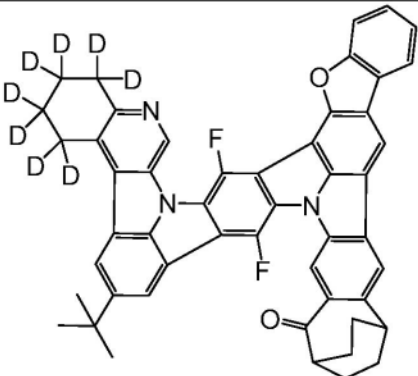
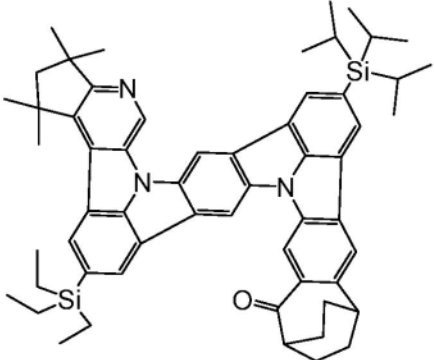
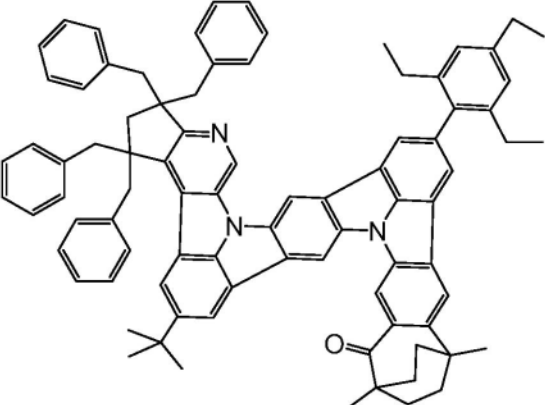
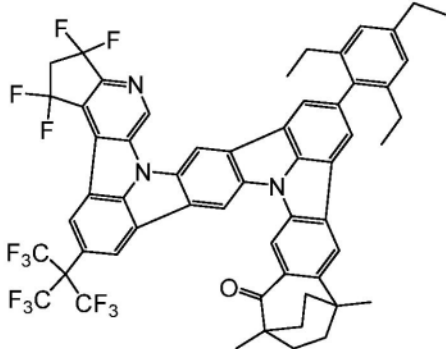
D43	C114 C14 400-05-5		22 %
D44	C115 C18 400-05-5		19 %
D45	C116 C20 400-05-5		17 %
D46	C117 C20 400-05-5		24 %

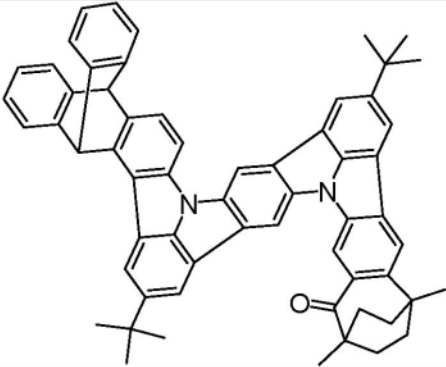
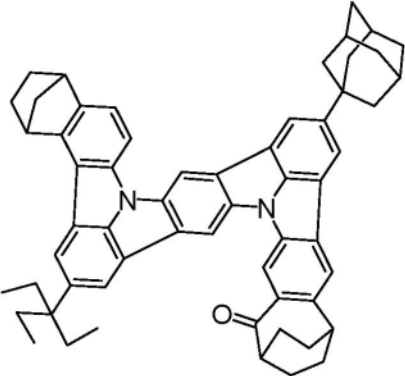
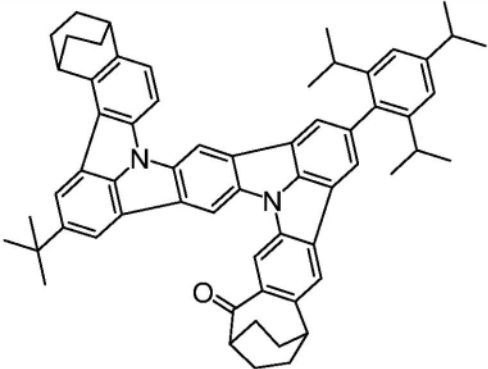
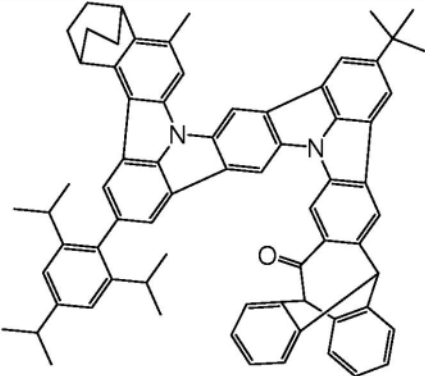
D47	C118 C14 400-05-5		19 %
D48	C119 C11 400-05-5		26 %
D49	C120 C7 400-05-5		27 %
D50	C121 C6 400-05-5		25 %

D51	C122 C7 400-05-5		29 %
D52	C123 C7 400-05-5		24 %
D53	C124 S2 400-05-5		22 %
D54	C125 S2 400-05-5		28 %

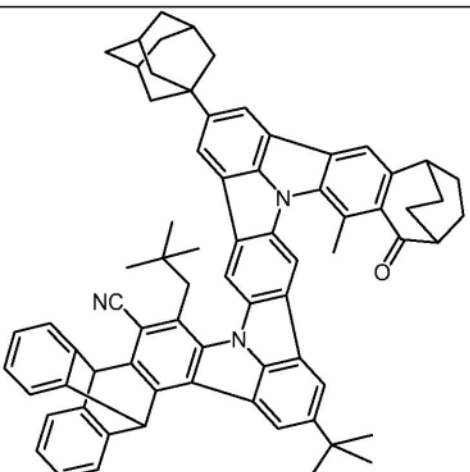
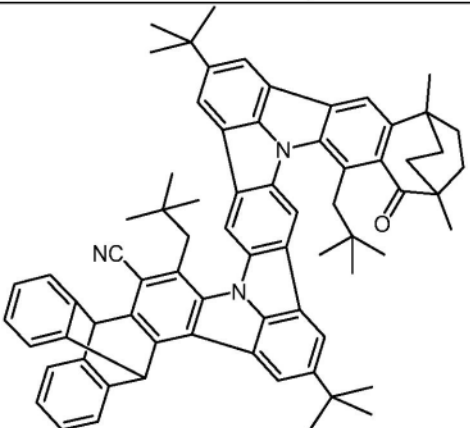
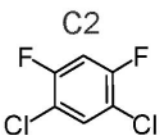
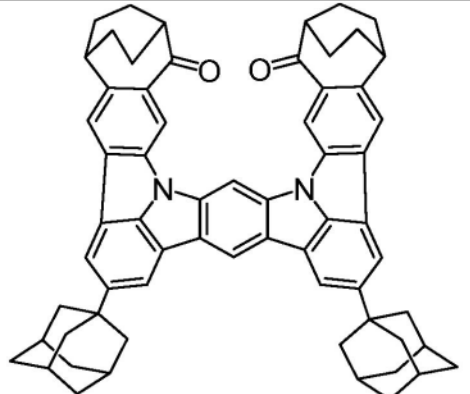
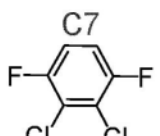
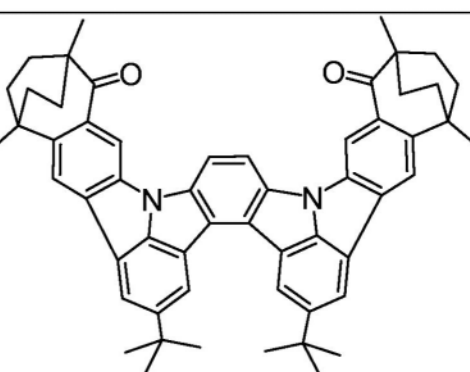
D55	C200 C2 400-05-5		27 %
D56	C201 C2 400-05-5		23 %
D57	C202 C3 400-05-5		27 %
D58	C203 C7 400-05-5		25 %

D58	C204 C7 400-05-5		24 %
D60	C205 C14 400-05-5		23 %
D61	C206 C18 400-05-5		20 %
D62	C207 C18 400-05-5		18 %

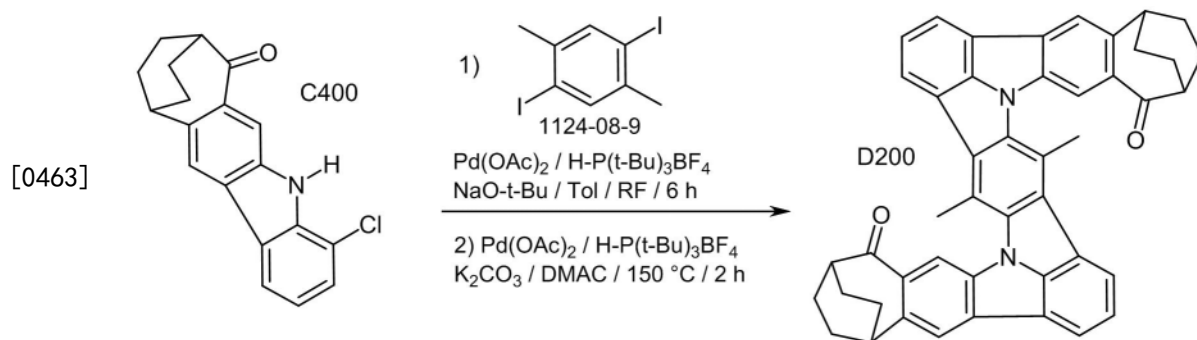
D63	S208 C6 400-05-5		27 %
D64	209 C4 400-05-5		17 %
D65	C210 C8 400-05-5		26 %
D66	C211 C8 400-05-5		22 %

D67	C300 C7 400-05-5		25 %
D68	C301 C2 400-05-5		26 %
D69	C302 C3 400-05-5		27 %
D70	C303 C18 400-05-5		26 %

D71	C304 C4 400-05-5		18 %
D100	C700 400-05-5		23 %
D101	C701 400-05-5		17 %
D102	C700 C600 400-05-5		22 %

D103	C700 C601 400-05-5		19 %
D104	C701 C601 400-05-5		17 %
E1	C2  2253-30-7		40 %
F1	C7  36556-54-4		43 %

[0462] 实施例D200:



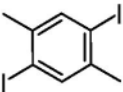
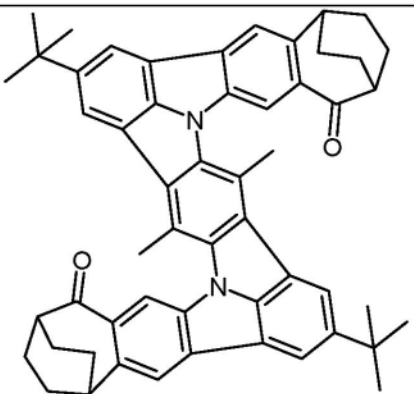
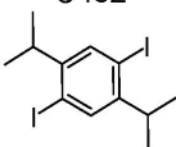
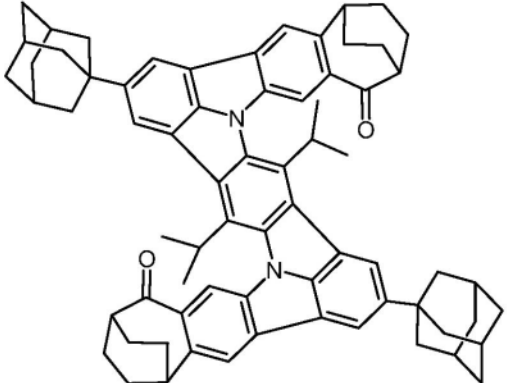
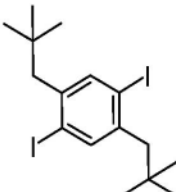
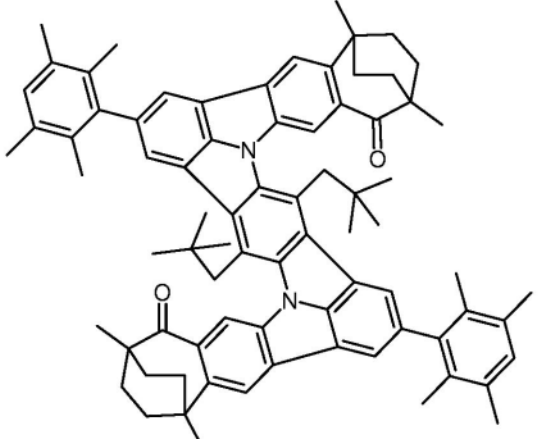
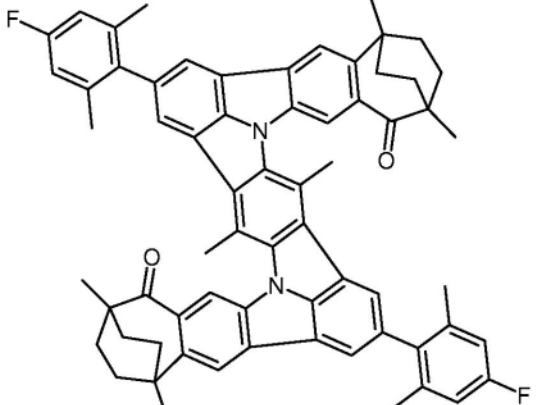
[0464] 阶段1:双布赫瓦尔德-哈特维希偶联,过程类似于EP3723149A1,实施例2至实施例5,中间体12。分离出双(氯咪唑)。收率:66%。

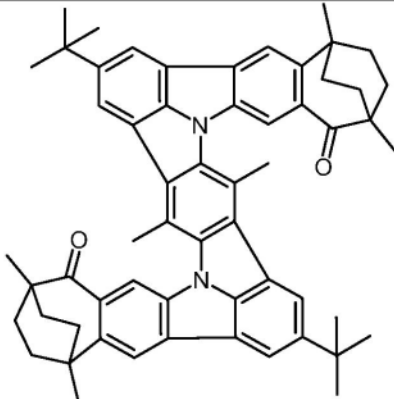
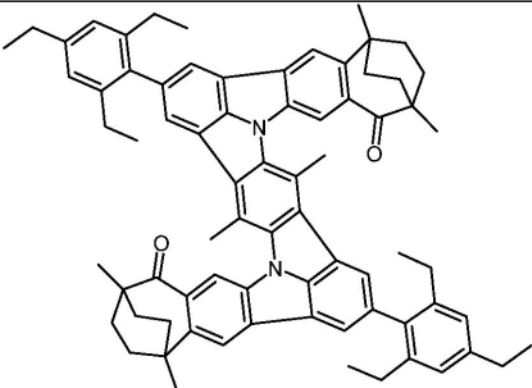
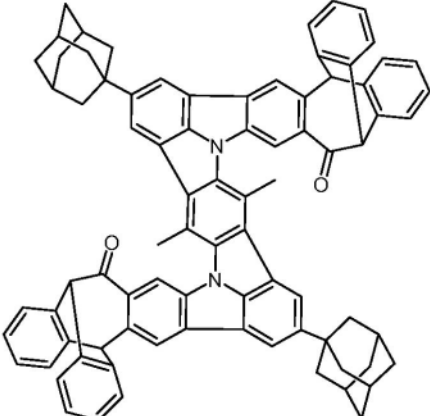
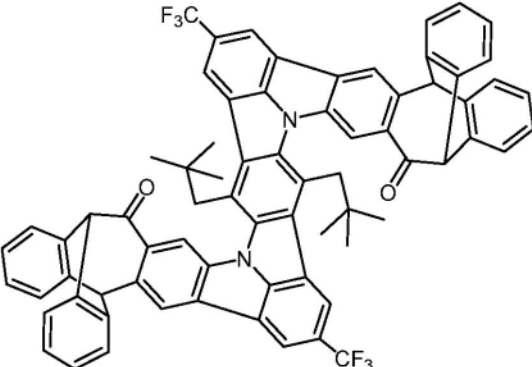
[0465] 阶段2:双环化,过程类似于实施例C1,阶段2,收率为57%。可以使用 $\text{H-P}(\text{t-Cy}_3)\text{BF}_4$ 代替 $\text{H-P}(\text{t-Bu}_3)\text{BF}_4$;添加30摩尔%新戊酸通常有提高收率的效果。或者,可以用 NHC-Pd 络合物如烯丙基-[1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-亚基]氯钯(II)来实现环化;例如,类似于T. Kader等人,Chem. Europ. J., 2019, 25(17), 4412,或类似于US 9,000,421 B1;典型收率为30%至80%。

[0466] 可以类似地制备以下化合物:

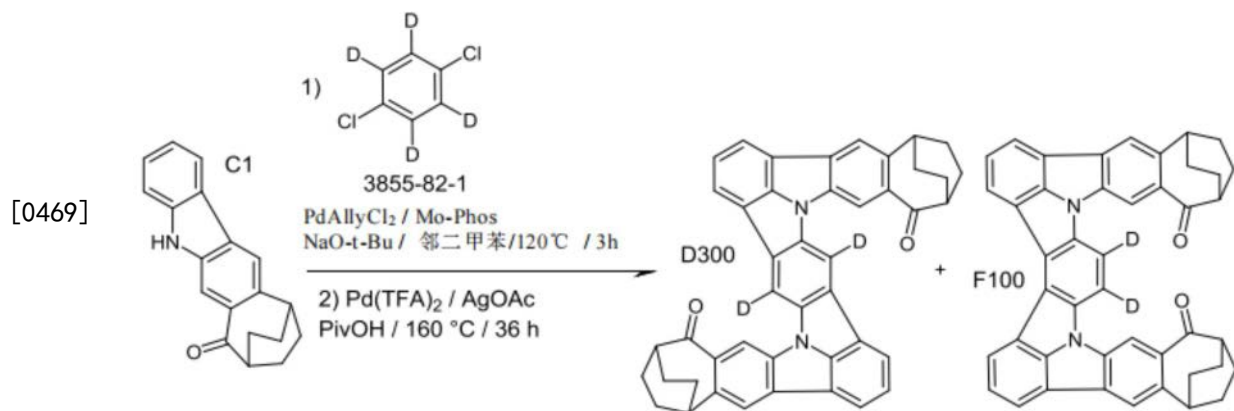
[0467]

实施例	反应物	产物	收率
-----	-----	----	----

D201	C401  1124-08-9		33 %
D202	C402  249898-94-0		19 %
D203	C403  2710372-69-1		27 %
D204	C404 1124-08-9		35 %

D205	C405 1124-08-9		32 %
D207	C406 1124-08-9		37 %
D207	C407 1124-08-9		35 %
D208	C408 2710372-69-1		26 %

[0468] 实施例D300:



[0470] 阶段1和阶段2:过程类似于Taisei Taniguchi等人,Chem. Lett. 2019, 48, 1160.收率:26% D300;11% F100。

[0471] 可以类似地制备以下化合物:

实施例	反应物	产物	收率
D301	C7 3855-82-1		27 %
F101	C7 3855-82-1		9 %

[0473] OLED组件的制造

[0474] 1) 真空处理的组件

[0475] 本发明的化合物的一种用途是作为荧光和超荧光OLED组件中的发光层中的掺杂剂。

[0476] 本发明的OLED (有机发光二极管) 和根据现有技术的OLED通过根据W0 2004/058911的一般方法来制造,所述方法适用于此处所描述的情形 (层厚度、所使用的材料的变化)。

[0477] 在随后的实施例中,呈现了多种OLED的结果。将涂覆有50 nm厚的结构化ITO (氧

化锡铟)的清洁玻璃板(在Miele实验室玻璃清洗机中清洁,Merck Extran洗涤剂)用UV臭氧预处理25分钟(PR-100 UV臭氧发生器,来自UVP),为了改善加工,在30分钟内涂覆20 nm PEDOT:PSS (聚(3,4-乙亚基二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸酯),作为CLEVIOS™ P VP AI 4083 购自德国Heraeus Precious Metals有限公司,从水溶液中旋涂),然后在180℃烘烤10分钟。这些涂覆过的玻璃板形成了施加OLED的基底。制造后,将OLED封装用于防止氧气和水蒸气。电致发光OLED的确切层结构可在实施例中找到。制造OLED所需的材料如表8中所示。

[0478] 以标准方式对OLED进行表征。为此目的,确定电致发光光谱、在假定朗伯发光特性下由电流-电压-发光密度特性(IUL特性)计算作为发光密度的函数的电流效率(以cd/A计测量)、功率效率(以lm/W计测量)和外量子效率(EQE,以百分比计测量)。在100或1000 cd/m²的发光密度下记录电致发光光谱,并使用这些测定发光颜色和EL-FWHM值(电致发光-半峰全宽,峰高一半处EL发光光谱的宽度,以eV计;从而在整个光谱范围内可比性更好)。

[0479] 荧光OLED组件:

[0480] 所有材料在真空室中通过热气相沉积施加。发光层(EML)始终由至少一种基质材料(主体材料) SMB和通过共蒸发以特定的体积比添加基质材料中的发光掺杂剂(发光体) ES或EAS组成。以SMB:ES或EAS (97:3%)这样的形式给出的详细信息在此处是指材料SMB以97%的体积比存在于层中,并且掺杂剂ES或EAS以3%的体积比存在于层中。类似地,电子传输层也可以由两种材料的混合物组成,例如此处的ETM1 (50%)和ETM2 (50%);参见表1。用于制造OLED的材料如表8中所示。所使用的比较物是化合物参照D1;参见表8。

[0481] 蓝色荧光OLED组件BF:

[0482] 该OLED基本上具有以下层结构:

[0483] - 基底

[0484] - 空穴注入层1 (HIL1),由掺杂有5% NDP-9(可商购自Novaled)的HTM1构成,20 nm

[0485] - 空穴传输层1 (HTL1),由HTM1构成,160 nm

[0486] - 空穴传输层2 (HTL2),参见表1

[0487] - 发光层(EML),参见表1

[0488] - 电子传输层(ETL2),参见表1

[0489] - 电子传输层(ETL1),由ETM1 (50%)和ETM2 (50%)构成,30 nm

[0490] - 电子注入层(EIL),由ETM2构成,1 nm

[0491] - 阴极,由铝构成,100 nm

[0492] 表1:蓝色荧光OLED组件的结构

[0493]

实施例	HTL2	EML	ETL2
参照 BF1	HTM2 10 nm	SMB1:参照 D1 (97:3%) 20 nm	ETM1 10 nm
BF1	HTM2 10 nm	SMB1:D2 (97:3%) 20 nm	ETM1 10 nm
BF2	HTM2 10 nm	SMB1:D7 (95:5%) 20 nm	ETM1 10 nm
BF3	HTM2 10 nm	SMB1:D13 (97:3%) 20 nm	ETM1 10 nm
BF4	HTM2 10 nm	SMB1:D14 (97:3%) 20 nm	ETM1 10 nm
BF5	HTM2 10 nm	SMB1:D21 (95:5%) 20 nm	ETM1 10 nm
BF6	HTM2 10 nm	SMB1:D28 (97:3%) 20 nm	ETM1 10 nm
BF7	HTM2 10 nm	SMB1:D55 (98:2%) 20 nm	ETM1 10 nm
BF8	HTM2 10 nm	SMB1:D67 (97:3%) 20 nm	ETM1 10 nm
BF9	HTM2 10 nm	SMB1:D200 (97:3%) 20 nm	ETM1 10 nm

[0494] 表2:结果

[0495]

实施例	EQE (%) 1000 cd/m ²	电压(V) 1000 cd/m ²	颜色	EL-FWHM [eV]
参照 BF1	5.4	4.5	深蓝色	0.22
BF1	7.8	4.1	蓝色	0.16
BF2	8.1	4.1	蓝色	0.16
BF3	8.0	4.0	蓝色	0.15
BF4	7.8	4.2	蓝色	0.15
BF5	7.9	4.1	蓝色	0.16
BF6	8.2	4.1	蓝色	0.15
BF7	7.3	4.2	蓝色	0.15
BF8	7.5	4.0	蓝色	0.16
BF9	8.0	4.1	蓝色	0.15

[0496] 超磷光OLED组件:

[0497] 所有材料都在真空室中通过热气相沉积施加。发光层(EML)始终由至少一种基质材料(主体材料) TMM、(磷光)敏化剂PS和荧光发光体ES或EAS组成。基质材料(主体材料) TMM可以由作为混合物(预混主体,例如TMM2)蒸发的两种组分组成,组成同样如表8中所示。敏化剂和荧光发光体ES或EAS通过共蒸发以特定的体积比添加到主体材料TMM中。以TMM:PS

(5%):ES或EAS(3%)这样的形式给出的详细信息在此处是指材料TMM以92%的体积比存在于层中,PS以5%的体积比存在于层中,ES或EAS以3%的体积比存在于层中。

[0498] 蓝色超磷光OLED组件BH:

[0499] 该OLED基本上具有以下层结构:

[0500] - 基底

[0501] - 空穴注入层1 (HIL1),由掺杂有5% NDP-9 (可商购自Novaled) 的HTM2构成,20 nm

[0502] - 空穴传输层1 (HTL1),由HTM2构成,30 nm

[0503] - 空穴传输层2 (HTL2),参见表3

[0504] - 发光层(EML),参见表3

[0505] - 电子传输层(ETL2),见表3

[0506] - 电子传输层(ETL1),由ETM1 (50%)和ETM2 (50%)构成,20 nm

[0507] - 电子注入层(EIL),由ETM2构成,1 nm

[0508] - 阴极,由铝构成,100 nm

[0509] 表3:蓝色超磷光OLED组件的构造

实施例	HTL2	EML	ETL2
[0510] BH1	HTM3 10 nm	TMM1:PS1(7%):D3 (2%) 25 nm	ETM3 10 nm
BH2	HTM3 10 nm	TMM1:PS1(7%):D8 (2%) 25 nm	ETM3 10 nm

[0511] 表4:结果

实施例	EQE (%) 100 cd/m ²	电压(V) 100 cd/m ²	颜色	EL-FWHM [eV]
[0512] BH1	18.9	3.5	蓝色	0.16
BH2	19.5	3.6	蓝色	0.17

[0513] 绿色超磷光OLED组件GH:

[0514] 该OLED基本上具有以下层结构:

[0515] - 基底

[0516] - 空穴注入层1 (HIL1),由掺杂有5% NDP-9 (可商购自Novaled) 的HTM2构成,20 nm

[0517] - 空穴传输层1 (HTL1),由HTM2构成,30 nm

[0518] - 空穴传输层2 (HTL2),参见表5

[0519] - 发光层(EML),参见表5

[0520] - 电子传输层(ETL2),参见表5

[0521] - 电子传输层(ETL1),由ETM1 (50%)和ETM2 (50%)构成,30 nm

[0522] - 电子注入层(EIL),由ETM2构成,1 nm

[0523] - 阴极,由铝构成,100 nm

[0524] 表5:绿色超磷光OLED组件的构造

[0525]	实施例	HTL2	EML	ETL2
	GH1	HTM3 10 nm	TMM1:PS1(8%):D10 (2%) 25 nm	ETM3 10 nm

[0526] 表6:结果

[0527]	实施例	EQE (%) 100 cd/m²	电压(V) 100 cd/m²	颜色	EL-FWHM [eV]
	GH1	20.0	3.1	绿色	0.17

[0528] 2) 溶液处理的组件:

[0529] 基于溶液的OLED的制造基本上描述于文献中,例如W0 2004/037887和W0 2010/097155。下面的实施例组合了两种制造方法(从气相施加和溶液处理),使得直到并包括发光层在内的层都从溶液处理,随后的层(空穴阻挡层/电子传输层)通过减压气相沉积来施加。为此目的,使先前描述的一般方法与此处所描述的情形(层厚度、材料变化)相匹配并组合如下。

[0530] 因此,所使用的构造如下:

[0531] - 基底

[0532] - IT0, 50 nm

[0533] - PEDOT, 20 nm

[0534] - 空穴传输层HIL-So1,由HTM-So1构成,20 nm

[0535] - 发光层,由SMB4 (97%)和ES (3%)或EAS (3%) 构成,50 nm

[0536] - 电子传输层(ETL1),由ETM1 (50%)和ETM2 (50%) 构成,25 nm

[0537] - 阴极,由铝构成,100 nm

[0538] 所使用的基底是涂覆有50 nm厚的结构化IT0 (氧化锡铟)的玻璃板。为了更好地处理,这些基底涂覆有缓冲剂(PEDOT) Clevios P VP AI 4083 (Heraeus Clevios有限公司,勒沃库森);PEDOT位于顶部。旋涂在空气中从水中实现。随后将该层在180℃下烘烤10分钟。将空穴传输层和发光层施加到如此涂覆的玻璃板。空穴传输层是表8中所示的结构的聚合物HTM-So1,它根据W0 2010/097155合成。将该聚合物溶解在甲苯中,使得溶液的固体含量通常为约5 g/l,如同此处情况,器件的典型层厚度20 nm借助旋涂来实现。在惰性气氛(在本例中为氩气)中旋涂所述层,并在180℃下烘烤60分钟。

[0539] 发光层始终由至少一种基质材料(主体材料)和发光掺杂剂(发光体)构成。以SMB4 (97%)和ES或EAS (3%)这样的形式给出的详细信息在此处是指材料SMB4以97%的重量比存在于发光层中,而掺杂剂ES或EAS以3%的重量比存在于发光层中。将用于发光层的混合物溶解在甲苯或氯苯中。这种溶液的典型固体含量为约18 g/l,此时,像此处一样,器件的典型层厚度50 nm借助旋涂来实现。在惰性气氛(在本例中为氩气)中旋涂所述层,并在140℃至160℃下烘烤10分钟。所使用的材料如表8中所示。

[0540] 用于电子传输层的材料和用于阴极的材料在真空室中通过热气相沉积来施加。例如,电子传输层可以由多于一种材料组成,所述材料通过共蒸发以特定的体积比彼此添加。以ETM1 (50%)和ETM2 (50%)这样的形式给出的详细信息在此处是指ETM1和ETM2材料各自以50%的体积比存在于所述层中。本例中所使用的材料如表8中所示。

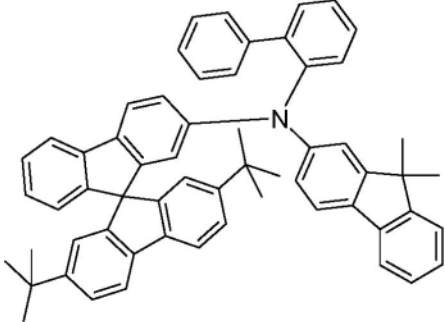
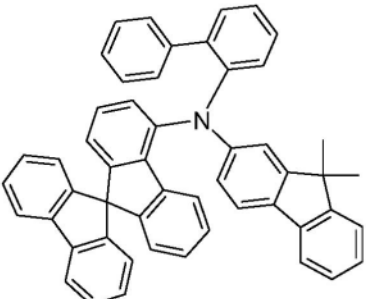
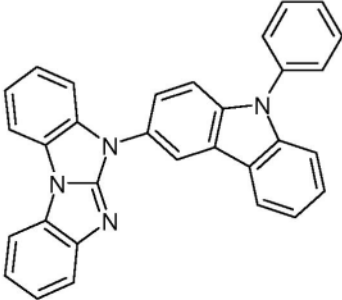
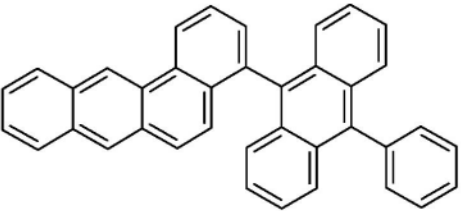
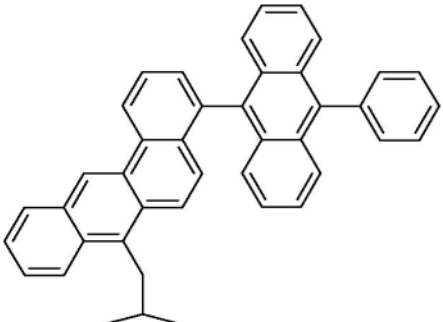
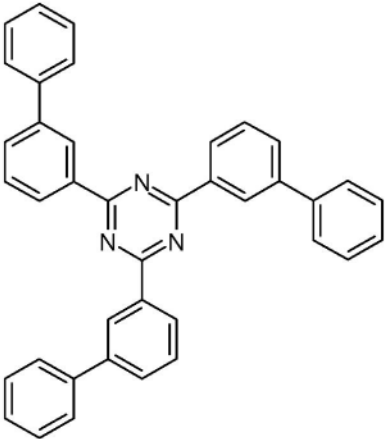
[0541] 表7:溶液处理的OLED在1000 cd/m²下的结果

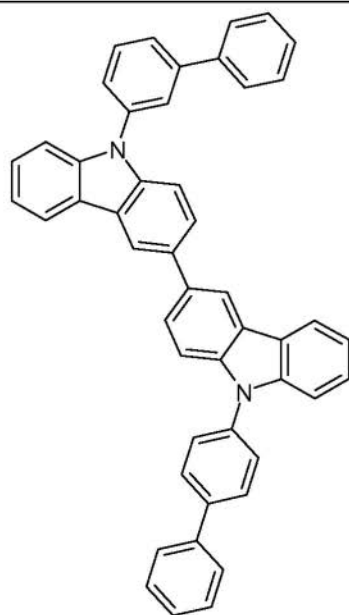
[0542]

实施例	掺杂剂	EQE (%)	电压 (V)	颜色	EL-FWHM [eV]
溶剂 BF1	D15	6.3	4.6	蓝色	0.17

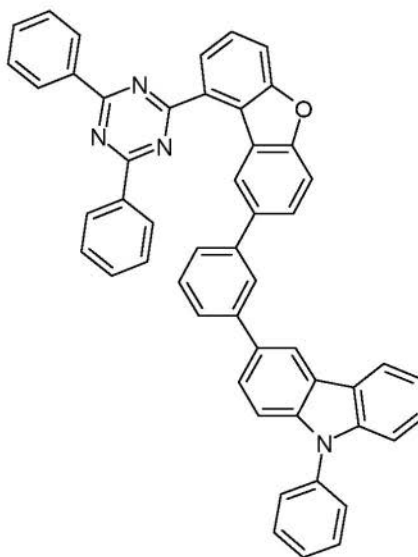
[0543] 表8:所使用的材料的结构式

[0544]

 HTM1 [1365840-52-3]	 HTM2 [1450933-44-4]
 HTM3 [1401068-29-8]	 SMB1 [1087346-88-0]
 SMB4 [1818872-85-3]	 TMM1 / ETM3 [1201800-83-0]

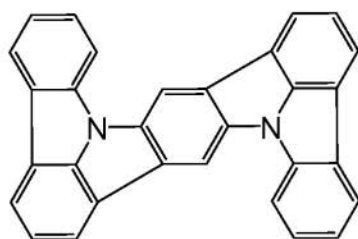


[1643476-29-2] (40%)



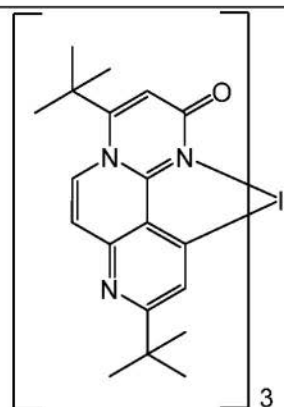
[1822310-86-0] (60%)

TMM2



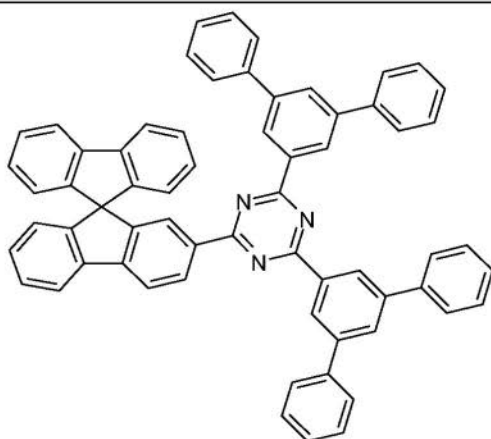
2286203-78-7

参照 D1

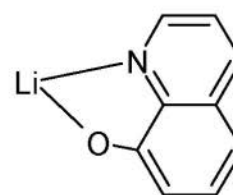


PS1

[1615218-73-9]

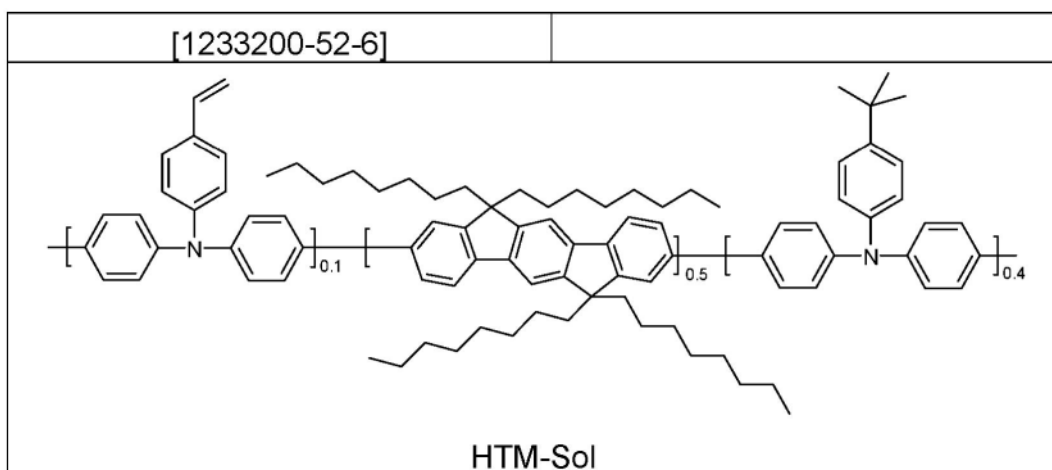


ETM1



ETM2

[25387-93-3]



[0545] 上文关于OLED组件所述的表格中使用的本发明的化合物的缩写与上述合成例中提供的缩写有关。

[0546] 与参照相比,本发明的化合物示出更窄的电致发光光谱,可通过更小或相等的EL-FWHM值(电致发光-半峰全宽,峰高一半处EL发光光谱的宽度,以eV计)来识别。更窄的电致发光光谱引起色纯度的明显改善(更低的CIE y值)。此外,与参照相比,EQE值(外量子效率)明显更大并且工作电压更低,这引起器件的功率效率的明显改善并因此降低功耗。

[0547] 颜色转换组件的制造

[0548] 本发明的化合物可用于颜色转换。为此目的,将化合物并入组合物中,然后通过已知的方法(旋涂、缝涂、丝网印刷、喷嘴印刷、喷墨印刷等)进行加工,得到像素或二维层。该组合物通常由可交联组分(单体、低聚物、聚合物)组成,例如基于丙烯酸酯、丙烯酰胺、聚酯、硅酮等的可交联组分以及一种或多种可热活化或可光化学活化的起始组分。另外还可以引入其它组分,如有机辅助剂(抗氧化剂、稳定剂、流平助剂、粘度调节剂等)或无机填料(SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等)。

[0549] 组合物和所得层的一般制造过程:

[0550] 将0.5 g本发明的化合物ES或EAS、0.2 g二氧化钛(TiO_2 ToyoColor,来自Toyo Ink集团)和10 g OE-6550光学封装剂(来自Dow Corning)在40℃下在超声波(超声波浴)的作用下在非常充分的搅拌(磁力搅拌器)下均质化。通过刮刀涂布来制造层厚度约15 μm 的层,然后通过氮气气氛下烘烤(150℃,1小时)进行固化。

[0551] 层的光谱测量:

[0552] 层的荧光光谱和EQE值(外量子效率,EQE=发出的光子/吸收的光子)在具有Ulbricht球和光纤的荧光光谱仪(C9920,Hamamatsu photonics)中测定(激发波长CWL: 420-440 nm用于蓝色发光体,450 nm用于绿色发光体,参考测量在室温下在空气中进行)。

[0553] 结果

[0554] 表9汇总了结果:

[0555]

实施例	材料	颜色	FWHM [eV]	EQE [%]
CCB1	D37	蓝色	0.16	25.1
CCG1	D6	绿色	0.15	26.0
CCG2	D24	绿色	0.17	26.1