



(10) 授权公告号 CN 113501778 B

(45) 授权公告日 2024.06.14

(21) 申请号 202110837389.5

(22) 申请日 2014.10.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113501778 A

(43) 申请公布日 2021.10.15

(30) 优先权数据
61/895,709 2013.10.25 US(62) 分案原申请数据
201480057607.1 2014.10.20(73) 专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔(72) 发明人 N·海隆 W·吴 高卫英
K·多格拉 S·R·戴蒙德
J·韦伯 M·A·圭德瑞

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 赵丹 高世豪

(51) Int.Cl.
C07D 209/86 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H10K 85/60 (2023.01)
H10K 50/11 (2023.01)(56) 对比文件
CN 102227486 A, 2011.10.26
JP 2011037838 A, 2011.02.24

审查员 李鹏云

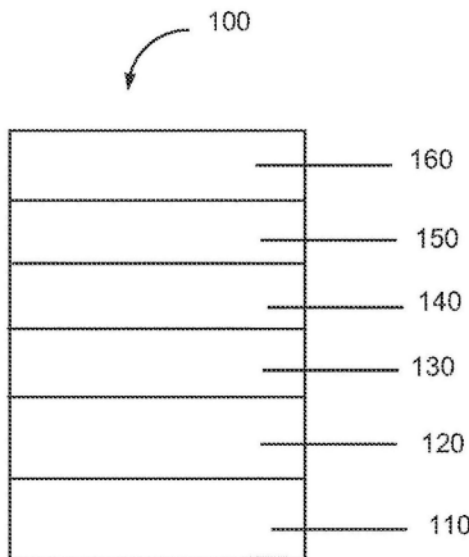
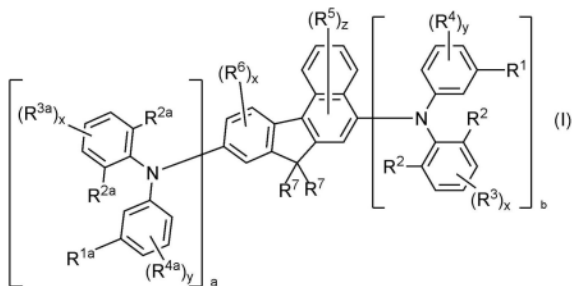
权利要求书3页 说明书75页 附图1页

(54) 发明名称

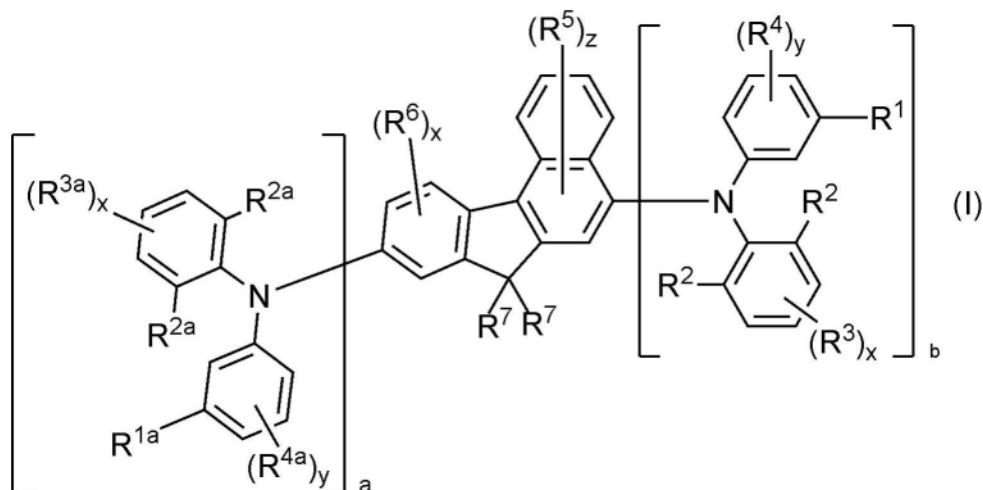
蓝色发光化合物

(57) 摘要

本发明涉及蓝色发光化合物。本发明提供具有式(I)的化合物,其中 R^1 和 R^{1a} 是Cz-2, R^2 和 R^{2a} 在每次出现时相同或不同并且选自H、D、烷基、氘代烷基; R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^{4a} 、 R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、烷基、芳基、氘代烷基、氘代芳基; R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基以及它的氘代类似物;a和b相同并且为1;x为0-3的整数;y为0-4的整数;z为0-5的整数。



1. 一种化合物, 具有式I:



其中:

R^1 和 R^{1a} 是以下Cz-2,

R^2 和 R^{2a} 在每次出现时相同或不同并且选自H、D;

R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^{4a} 、 R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、具有1至12个碳原子的烷基、苯基、萘基、蒽基、菲基、具有1至12个碳原子的氘代烷基、氘代苯基、氘代萘基、氘代蒽基、氘代菲基;

R^7 在每次出现时相同或不同并且选自具有1至12个碳原子的烷基;

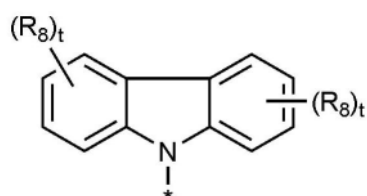
a 和 b 相同并且为1;

x 为0-3的整数;

y 为0-4的整数;

z 为0-5的整数;

式Cz-2



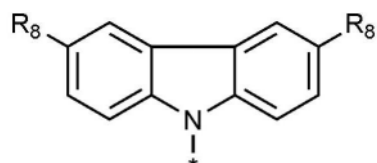
其中:

R^8 在每次出现时相同或不同并且选自具有1至12个碳原子的烷基、苯基、萘基、蒽基、菲基;

t 为0-4的整数;并且

$*$ 代表连接点。

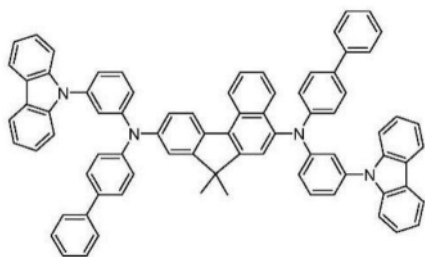
2. 根据权利要求1所述的化合物, 其中式Cz-2具有下式:



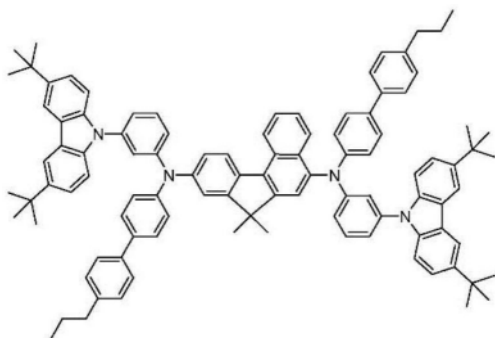
其中 R^8 和 $*$ 与权利要求1中所定义的相同。

3. 根据权利要求1所述的化合物,其中 R^2 和 R^{2a} 为H或D。
4. 根据权利要求1所述的化合物,其中 R^3 和 R^{3a} 在每次出现时相同或不同并且为 C_{1-4} 烷基或苯基。
5. 根据权利要求1所述的化合物,其中x为0或1。
6. 根据权利要求1所述的化合物,其中y为0。
7. 根据权利要求1所述的化合物,其中 R^7 在每次出现时相同或不同并且为 C_{1-4} 烷基。
8. 一种为选自以下的任一者的化合物:

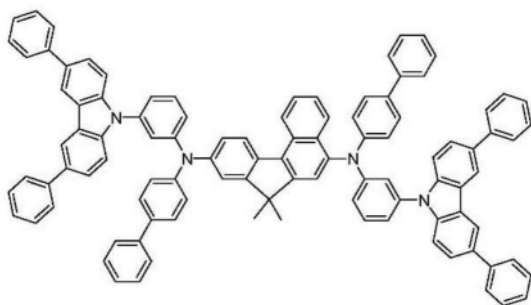
化合物1



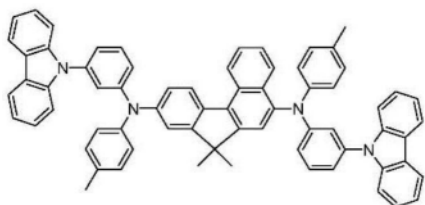
化合物2



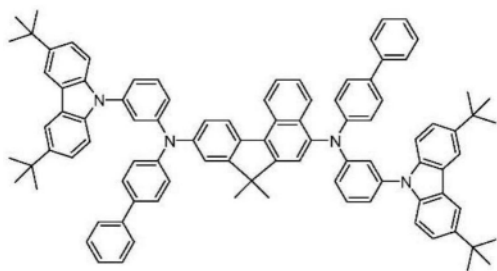
化合物3



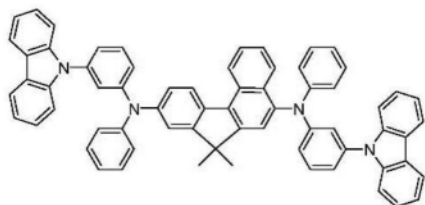
化合物4



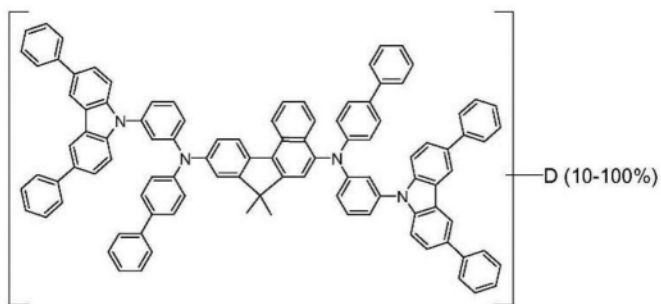
化合物5



化合物6



化合物37



9. 一种电子装置, 包括至少一个光敏层, 其中所述光敏层包含根据权利要求1至8中任一项所述的化合物。

蓝色发光化合物

[0001] 本申请是申请日为2014年10月20日,申请号为“201480057607.1”,发明名称为“蓝色发光化合物”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请资料

[0003] 本申请根据35 U.S.C. §119 (e) 要求2013年10月25日提交的美国临时申请61/895709的权益,该申请的内容以全文引用的方式并入本文。

技术领域

[0004] 一般来讲,本公开涉及蓝色发光化合物以及它们在电子装置中的用途。

背景技术

[0005] 发光的有机电子装置(诸如组成显示器的发光二极管)存在于许多不同种类的电子设备中。在所有此类装置中,有机活性层均被夹置在两个电接触层之间。所述电接触层中的至少一个为透光的以便光能够穿过该电接触层。当在整个电接触层上施加电流时,有机活性层发射光穿过该透光的电接触层。

[0006] 在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分是熟知的。已知简单有机分子诸如蒽、噻二唑衍生物和香豆素衍生物显示电致发光。金属络合物,尤其是铱和铂络合物,也已知显示电致发光性。在一些情况下,这些小分子化合物作为掺杂剂存在于基质材料中以改善加工和/或电子性能。

[0007] 持续存在对新发光化合物的需求。

发明内容

[0008] 提供具有式I的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0009] 还提供具有式I-a的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0010] 还提供具有式I-b的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0011] 还提供具有式I-c的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0012] 还提供具有式I-d的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0013] 还提供具有式II的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0014] 还提供具有式II-a的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0015] 还提供具有式II-b的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0016] 还提供具有式II-c的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0017] 还提供具有式III的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0018] 还提供具有式III-a的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0019] 还提供具有式III-b的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0020] 还提供具有式III-c的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0021] 还提供具有式III-d的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0022] 还提供具有式III-e的化合物,如以下具体实施方式中所述。

[0023] 还提供有机电子装置,其包括第一电接触层、第二电接触层和介于两者之间的光敏层,所述光敏层包含具有式I、式I-a、式I-b、式I-c、式I-d、式II、式II-a、式II-b、式II-c、式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物。

[0024] 以上综述和下列具体实施方式仅是示例性和说明性的而不是对本发明进行限制,本发明如所附权利要求书中所限定。

附图说明

[0025] 附图中示出了实施方案,以增进对本文所示概念的理解。

[0026] 图1包括有机发光装置的例示。

[0027] 图2包括有机发光装置的另一个例示。

[0028] 技术人员理解,图中的物体是以简洁明了的方式示出的,而不一定按比例绘制。例如,图中一些物体的尺寸相对于其它物体可能有所放大,以便于增进对实施方案的理解。

具体实施方式

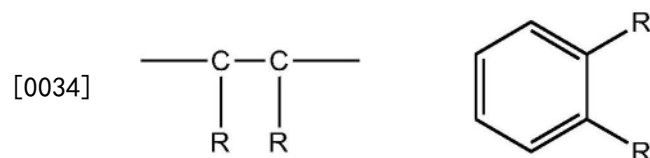
[0029] 许多方面和实施方案已描述于上文中,并且仅是示例性的和非限制性的。在阅读本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其它方面和实施方案也是可能的。

[0030] 根据下列具体实施方式和权利要求书,任何一个或多个实施方案的其它特征和益处将显而易见。具体实施方式首先说明术语的定义和解释,之后说明具有式I、式I-a、式I-b、式I-c或式I-d的化合物,具有式II、式II-a、式II-b或式II-c的化合物,具有式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物、装置,最后说明实施例。

[0031] 1.术语的定义和解释

[0032] 在陈述下文实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0033] 如涉及取代基团的术语“相邻”是指结合至用单键或重键连接在一起的碳的基团。示例性相邻R基团如下所示:



[0035] 术语“烷氧基”旨在表示其中R为烷基基团的R₀-基团。

[0036] 术语“烷基”旨在表示衍生自脂族烃的基团并且包括直链、支链或环状的基团。在一些实施方案中,烷基具有1-20个碳原子。

[0037] 术语“芳族化合物”旨在表示包含至少一个具有离域 π 电子的不饱和环状基团的有机化合物。

[0038] 术语“芳基”旨在表示衍生自芳族烃的具有一个连接点的基团。该术语包括具有单环的基团以及具有多个可由单键连接或稠合在一起的环的那些。示例性芳基基团包括但不限于苯基、萘基、蒽基、菲基,以及两种或更多种共价连接在一起的此类基团的组合。术语“烷基芳基”旨在表示具有一个或多个烷基取代基的芳基基团。

[0039] 术语“芳氧基”旨在表示其中R为芳基基团的R₀-基团。

[0040] 当涉及层、材料、构件、或结构时,术语“电荷传输”旨在表示此类层、材料、构件、或结构促进此类电荷以相对高的效率和小的电荷损失穿过此类层、材料、构件、或结构的厚度进行迁移。空穴传输材料促进正电荷的迁移;电子传输材料则促进负电荷。虽然发光材料也可具有某些电荷传输特性,但术语“电荷传输层、材料、构件或结构”并不旨在包括其主要功能为发光的层、材料、构件或结构。

[0041] 术语“氘代”旨在表示至少一个氢(“H”)被氘(“D”)取代。术语“氘代类似物”是指其中一种或更多种可用氢已被氘取代的化合物或基团的结构类似物。在氘代化合物或氘代类似物中,氘以天然丰度的至少100倍存在。术语“%氘代”或“氘代%”旨在表示氘核与质子加氘核的总和的比率,以百分比表示。

[0042] 术语“掺杂剂”旨在表示包括基质材料的层内材料,与不存在此类材料时所述层的辐射发射、接收、或过滤的一种或多种电特性或一种或多种波长相比,所述掺杂剂改变了所述层的辐射发射、接收、或过滤的一种或多种电特性或一种或多种目标波长。

[0043] 前缀“杂”表示一个或更多个碳原子已被不同的原子置换。在一些实施方案中,所述不同的原子为N、O或S。

[0044] 术语“基质材料”旨在表示通常为层形式的材料,可向所述基质材料中加入掺杂剂。基质材料可具有或可不具有发射、接收、或过滤辐射的一种或多种电子特性或能力。

[0045] 术语“发光材料”、“发射性材料”和“发射体”旨在表示经施加电压激活时发射光的材料(诸如在发光二极管或发光电化学电池中)。术语“蓝色发光材料”旨在表示能够发射在约445-490nm范围内的波长下具有最大发射的辐射的材料。

[0046] 术语“层”与术语“膜”互换使用并且是指涵盖所期望区域的涂层。所述术语不受尺寸的限制。所述区域可以大如整个装置,也可以小如诸如实际可视显示器的特定功能区,或小如单个像素。层和膜可由任何常规的沉积技术形成加工,包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续技术)、以及热转移。连续的沉积技术包括但不限于旋涂、凹面涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、和连续喷涂或喷印。非连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。

[0047] 术语“有机电子装置”或有时仅为“电子装置”旨在表示包含一个或多个有机半导体层或材料的装置。

[0048] 术语“光敏”是指当通过所施加的电压激活时发射光(诸如在发光二极管或化学电池中),或者响应于辐射能并且在或不在所施加的偏压下生成信号(诸如在光电探测器或光伏电池中)的材料或层。

[0049] 术语“硅氧烷”是指基团 R_3SiOR_2Si- ,其中R在每次出现时相同或不同并且为H、D、C1-20烷基、氘代烷基、氟烷基、芳基或氘代芳基。在一些实施方案中,R烷基基团中的一个或多个碳被Si替换。

[0050] 术语“甲硅烷氧基”是指基团 R_3SiO- ,其中R在每次出现时相同或不同并且为H、D、C1-20烷基、氘代烷基、氟烷基、芳基或氘代芳基。

[0051] 术语“甲硅烷基”是指基团 R_3Si- ,其中R在每次出现时相同或不同并且为H、D、C1-20烷基、氘代烷基、氟烷基、芳基或氘代芳基。在一些实施方案中,R烷基基团中的一个或多个碳被Si替换。

[0052] 所有基团均可未取代或取代的。下文论述了取代基。如下所示,在取代基键穿过

一个或多个环的结构体中,



[0054] 表示取代基R可结合在一个或多个环上的任何可用位置。

[0055] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或指出相反情况,本发明主题的实施方案被论述或描述为包含、包括、含有、具有一些特征或要素、由一些特征或要素组成或构成,除明确论述或描述的那些特征或要素以外的一种或多种特征或要素也可存在于实施方案中。所公开的本发明主题的一个另选的实施方案被描述为基本上由某些特征或要素组成,则其中将会显著地改变操作原理或实施方案显著特性的实施方案特征或要素不存在于其中。本发明所述的主题的另一个另选的实施方案被描述为基本上由某些特征或要素组成,在所述实施方案或其非实质性变型中,仅存在所具体论述或描述的特征或要素。

[0056] 而且,采用“一个”或“一种”来描述本文所述的成分和组分。这样做仅是为了方便并且对本发明的范围提供一般性意义。此描述应被理解为包括一个或至少一个、一种或至少一种,并且单数也包括复数,除非明显地另指他意。

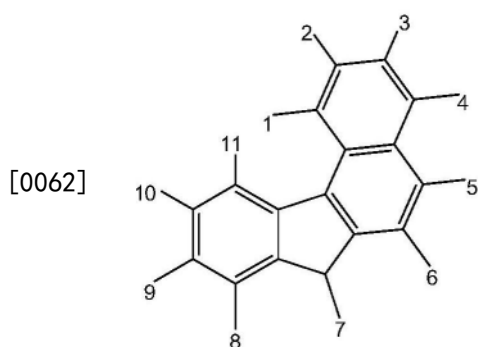
[0057] 对应于元素周期表内列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第81版(2000-2001)中所述的“新命名法”公约。

[0058] 除非另外定义,否则本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所述的那些方法和材料的类似者或等同者均可用于本发明实施方案的实践或测试,但合适的方法和材料如下文所述。此外,材料、方法和实施例只是例示性的,而不是限制性的。

[0059] 至于本文未描述的特定材料、加工行为和电路的许多细节是常规的,并且可在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏电池、和半导体构件领域内的教科书和其它来源中找到。

[0060] 2. 具有式I、式I-a、式I-b、式I-c或式I-d的化合物

[0061] 具有式I、式I-a、式I-b、式I-c或式I-d的化合物具有以下所示苯并芴核结构,其中数字表示在核上的位置。



[0063] 在一些实施方案中,具有式I、式I-a、式I-b、式I-c或式I-d的化合物可用作放射性材料。在一些实施方案中,化合物为蓝色放射性材料。它们可单独使用或在基质材料中用作掺杂剂。

[0064] 在一些实施方案中,具有式I、式I-a、式I-b、式I-c或式I-d的化合物具有深蓝色。如本文所用,术语“深蓝色”是指根据C.I.E.色度(Commission Internationale de L’

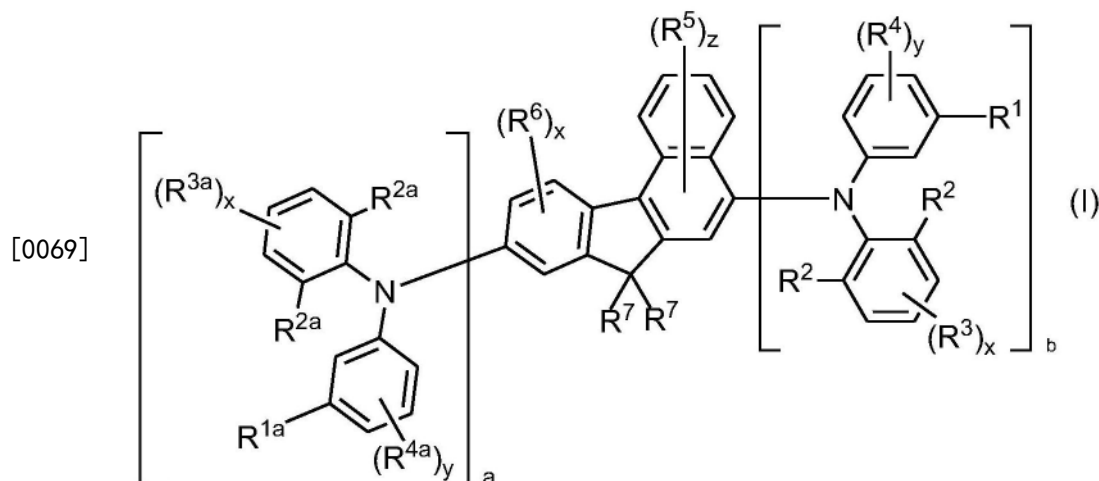
Eclairage, 1931), y坐标小于0.10的c.i.e.。在一些实施方案中,具有式I、式I-a、式I-b、式I-c或式I-d的化合物具有y坐标小于0.10;在一些实施方案中,小于0.090的光致发光。

[0065] 在一些实施方案中,包含式I、式I-a、式I-b、式I-c或式I-d的化合物的装置具有改善的效率。在一些实施方案中,包含式I的化合物的装置效率在1000尼特下大于4.5cd/A;在一些实施方案中,在1000尼特下大于5.0cd/A。

[0066] 在一些实施方案中,包含式I、式I-a、式I-b、式I-c或式I-d的化合物的装置具有更长的寿命。在一些实施方案中,包含式I的化合物的装置具有在50℃下大于1000小时的T70。如本文所用,T70是指达到最初发光性70%的时间。在一些实施方案中,包含式I的化合物的装置具有在50℃下大于1500小时的T70。

[0067] 在一些实施方案中,包含式I、式I-a、式I-b、式I-c或式I-d的化合物的电致发光装置作为发射性材料具有深蓝色。在一些实施方案中,x坐标小于0.15并且y坐标小于0.10;在一些实施方案中,所述y坐标小于0.090。

[0068] 在一些实施方案中,所述化合物具有式I:



[0070] 其中:

[0071] R^1 、 R^{1a} 、 R^2 和 R^{2a} 在每次出现时相同或不同并且选自H、D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,前提条件是 R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为杂芳基或氘代杂芳基;

[0072] R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^{4a} 、 R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中选自 R^3 、 R^{3a} 、 R^4 和 R^{4a} 的相邻基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0073] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0074] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0075] x为0-3的整数;

[0076] y为0-4的整数;并且

[0077] z为0-5的整数。

[0078] 在式I的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0079] 在式I的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0080] 在式I的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0081] 在式I的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0082] 在式I中, R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为杂芳基或氘代杂芳基,使得至少一个杂芳基或氘代杂芳基基团存在于化合物中。当 $a=0$ 时, R^1 为杂芳基或氘代杂芳基。当 $b=0$ 时, R^{1a} 为杂芳基或氘代杂芳基。

[0083] 在式I的一些实施方案中, R^1 和 R^{1a} 两者均为杂芳基或氘代杂芳基。

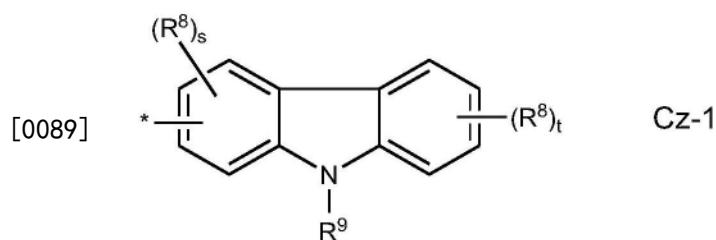
[0084] 在式I的一些实施方案中, R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为具有至少一个选自N、O和S的环原子的杂芳基。

[0085] 在一些实施方案中, R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为具有至少一个环原子(N)的N-杂芳基或氘代N-杂芳基。

[0086] 在一些实施方案中,N-杂芳基选自吡咯、吡啶、嘧啶、咪唑、咪唑、苯并咪唑、咪唑并苯并咪唑、三唑、苯并三唑、三唑并吡啶、吡啶并咪唑、菲咯啉、喹啉、异喹啉、喹喔啉、它们的取代衍生物以及它们的氘代类似物。

[0087] 在一些实施方案中,N-杂芳基为咪唑或氘代咪唑。

[0088] 在一些实施方案中,N-杂芳基为具有式Cz-1的咪唑或氘代咪唑:



[0090] 其中:

[0091] R^8 在每次出现时相同或不同并且选自D、烷基、甲硅烷基、芳基、氘代芳基、氘代甲硅烷基和氘代芳基;

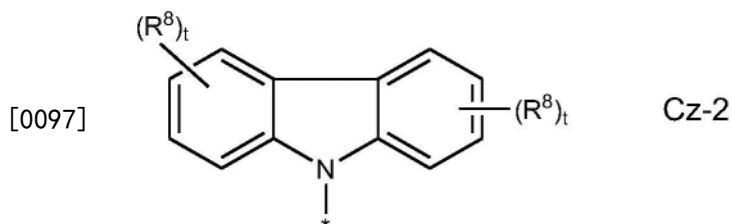
[0092] R^9 选自芳基和氘代芳基;

[0093] s为0-3的整数;

[0094] t为0-4的整数;并且

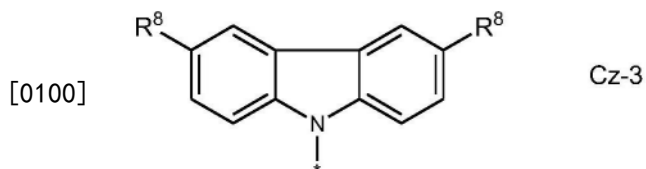
[0095] *代表连接点。

[0096] 在一些实施方案中,N-杂芳基为具有式Cz-2的咪唑或氘代咪唑:



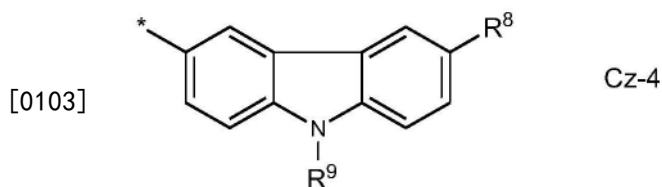
[0098] 其中 R^8 、 R^9 、 t 和 $*$ 如上对Cz-1所定义。

[0099] 在一些实施方案中,N-杂芳基为具有式Cz-3的咔唑或氘代咔唑:



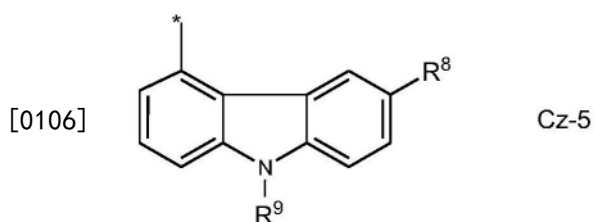
[0101] 其中 R^8 和 $*$ 如上对Cz-1所定义。

[0102] 在一些实施方案中,N-杂芳基为具有式Cz-4的咔唑或氘代咔唑:



[0104] 其中 R^8 、 R^9 和 $*$ 如上对Cz-1所定义。

[0105] 在一些实施方案中,N-杂芳基为具有式Cz-5的咔唑或氘代咔唑:



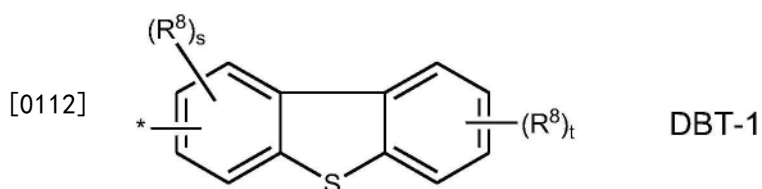
[0107] 其中 R^8 、 R^9 和 $*$ 如上对Cz-1所定义。

[0108] 在式I的一些实施方案中, R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为具有至少一个环原子(S)的S-杂芳基。

[0109] 在一些实施方案中,S-杂芳基选自噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩以及它们的氘代类似物。

[0110] 在一些实施方案中,S-杂芳基为二苯并噻吩或氘代二苯并噻吩。

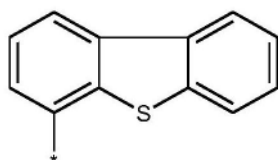
[0111] 在一些实施方案中,S-杂芳基为具有式DBT-1的二苯并噻吩或氘代二苯并噻吩:



[0113] R^8 、 R^9 和 $*$ 如上对Cz-1所定义。

[0114] 在一些实施方案中,S-杂芳基为具有式DBT-2的二苯并噻吩或氘代二苯并噻吩:

[0115]



DBT-2

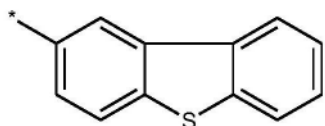
[0116]

其中*代表连接点。

[0117]

在一些实施方案中,S-杂芳基为具有式DBT-3的二苯并噻吩或氘代二苯并噻吩:

[0118]



DBT-3

[0119]

其中*代表连接点。

[0120]

在式I的一些实施方案中, R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为具有至少一个环原子(O)的O-杂芳基。

[0121]

在一些实施方案中,O-杂芳基选自呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃以及它们的氘代类似物。

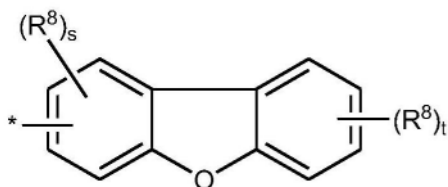
[0122]

在一些实施方案中,O-杂芳基为二苯并呋喃或氘代二苯并呋喃。

[0123]

在一些实施方案中,O-杂芳基为具有式DBF-1的二苯并呋喃或氘代二苯并呋喃:

[0124]



DBF-1

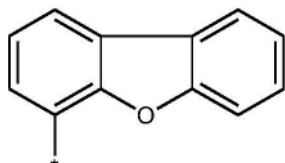
[0125]

R^8 、 R^9 和*如上对Cz-1所定义。

[0126]

在一些实施方案中,O-杂芳基为具有式DBF-2的二苯并呋喃或氘代二苯并呋喃:

[0127]



DBF-2

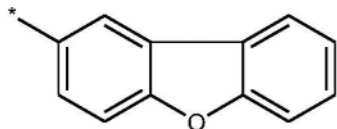
[0128]

其中*代表连接点。

[0129]

在一些实施方案中,O-杂芳基为具有式DBF-3的二苯并呋喃或氘代二苯并呋喃:

[0130]



DBF-3

[0131]

其中*代表连接点。

[0132]

在式I的一些实施方案中, R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为具有至少一个环原子(N)和至少一个环原子(O)的N,O-杂芳基。

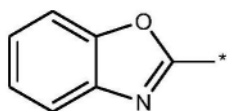
[0133]

在一些实施方案中,N,O-杂芳基选自噁唑、苯并噁唑以及它们的氘代类似物。

[0134]

在一些实施方案中,N,O-杂芳基为具有式BzO-1的苯并噁唑或氘代苯并噁唑:

[0135]



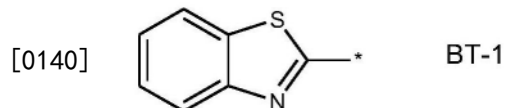
BzO-1

[0136] 其中*代表连接点。

[0137] 在式I的一些实施方案中, R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为具有至少一个环原子(N)和至少一个环原子(S)的N,S-杂芳基。

[0138] 在一些实施方案中,N,S-杂芳基选自噻唑、苯并噻唑以及它们的氘代类似物。

[0139] 在一些实施方案中,N,S-杂芳基为具有式BT-1的苯并噻唑或氘代苯并噻唑:



[0141] 在式I的一些实施方案中, R^1 和 R^{1a} 相同。

[0142] 在式I的一些实施方案中, R^2 和 R^{2a} 在每次出现时为H或D。

[0143] 在式I的一些实施方案中,至少一个 R^2 选自烷基和氘代烷基。

[0144] 在式I的一些实施方案中,至少一个 R^{2a} 选自烷基和氘代烷基。

[0145] 在一些实施方案中,烷基或氘代烷基具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳。

[0146] 在式I的一些实施方案中,一个 R^2 和 R^{2a} 基团为烷基或氘代烷基,并且另一个 R^2 和 R^{2a} 基团为H或D。

[0147] 在式I的一些实施方案中, R^2 在每次出现时为烷基或氘代烷基。

[0148] 在式I的一些实施方案中, R^{2a} 在每次出现时为烷基或氘代烷基。

[0149] 在式I的一些实施方案中,至少一个 R^2 选自芳基和氘代芳基。

[0150] 在式I的一些实施方案中,至少一个 R^{2a} 选自芳基和氘代芳基。

[0151] 在式I的一些实施方案中,至少一个 R^2 选自苯基、萘基、被一个或多个烷基基团取代的苯基、被一个或多个烷基基团取代的萘基以及它们的氘代类似物。

[0152] 在式I的一些实施方案中,至少一个 R^{2a} 选自苯基、萘基、被一个或多个烷基基团取代的苯基、被一个或多个烷基基团取代的萘基以及它们的氘代类似物。

[0153] 在式I的一些实施方案中, R^2 和 R^{2a} 相同。

[0154] 在式I中,x可在每次出现时相同或不同。

[0155] 在式I的一些实施方案中,至少一个x不是零。

[0156] 在式I的一些实施方案中,存在至少一个 R^3 并且选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。

[0157] 在式I的一些实施方案中,存在至少一个 R^{3a} 并且选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。

[0158] 在式I的一些实施方案中,存在至少一个 R^3 并且选自苯基、萘基、蒽基、共价连接在一起的此类基团的组合以及它们的氘代类似物,其中所述基团可进一步被烷基或氘代烷基基团取代。

[0159] 在式I的一些实施方案中,存在至少一个 R^{3a} 并且选自苯基、萘基、蒽基、共价连接在一起的此类基团的组合以及它们的氘代类似物,其中所述基团可进一步被烷基或氘代烷基基团取代。

[0160] 在式I的一些实施方案中,存在至少一个 R^3 并且选自苯基、三联苯基、四联苯基、萘基以及它们的氘代类似物。

- [0161] 在式I的一些实施方案中,存在至少一个 R^{3a} 并且选自苯基、三联苯基、四联苯基、萘基以及它们的氘代类似物。
- [0162] 在一些实施方案中,对于 R^3 ,x为0。
- [0163] 在一些实施方案中,对于 R^3 ,x为1或2。
- [0164] 在一些实施方案中,对于 R^3 ,x为3。
- [0165] 在一些实施方案中,对于 R^{3a} ,x为0。
- [0166] 在一些实施方案中,对于 R^{3a} ,x为1或2。
- [0167] 在一些实施方案中,对于 R^{3a} ,x为3。
- [0168] 在式I中,y在每次出现时相同或不同。
- [0169] 在式I的一些实施方案中,至少一个y不是零。
- [0170] 在式I的一些实施方案中,存在至少一个 R^4 并且选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。
- [0171] 在式I的一些实施方案中,存在至少一个 R^{4a} 并且选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。
- [0172] 在式I的一些实施方案中,对于 R^4 ,y为0或1。
- [0173] 在式I的一些实施方案中,对于 R^4 ,y为2。
- [0174] 在式I的一些实施方案中,对于 R^4 ,y为3。
- [0175] 在式I的一些实施方案中,对于 R^4 ,y为4。
- [0176] 在式I的一些实施方案中,对于 R^{4a} ,y为0或1。
- [0177] 在式I的一些实施方案中,对于 R^{4a} ,y为2。
- [0178] 在式I的一些实施方案中,对于 R^{4a} ,y为3。
- [0179] 在式I的一些实施方案中,对于 R^{4a} ,y为4。
- [0180] 在式I的一些实施方案中,一个或多个 R^5 为D。
- [0181] 在式I的一些实施方案中, R^5 之一为烷基或氘化烷基。
- [0182] 在式I的一些实施方案中,z=0。
- [0183] 在式I的一些实施方案中,z=1。
- [0184] 在式I的一些实施方案中,z=2。
- [0185] 在式I的一些实施方案中,z=3。
- [0186] 在式I的一些实施方案中,z=4。
- [0187] 在式I的一些实施方案中,z=5。
- [0188] 在式I的一些实施方案中,z>2。
- [0189] 在式I的一些实施方案中,一个或多个 R^6 为D。
- [0190] 在式I的一些实施方案中, R^6 之一为烷基或氘化烷基。
- [0191] 在式I的一些实施方案中,对于 R^6 ,x为0或1。
- [0192] 在式I的一些实施方案中,对于 R^6 ,x为2。
- [0193] 在式I的一些实施方案中,对于 R^6 ,x为3。
- [0194] 在式I的一些实施方案中, R^7 选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。
- [0195] 在式I的一些实施方案中,使两个 R^7 基团连接在一起以形成5或6元脂族环。

[0196] 在式I的一些实施方案中, R^7 选自芳基和氘代芳基。

[0197] 在式I的一些实施方案中, R^7 选自苯基和氘代苯基。

[0198] 在式I的一些实施方案中,两个 R^7 基团为连接在一起的苯基基团,以形成螺二苄基团。

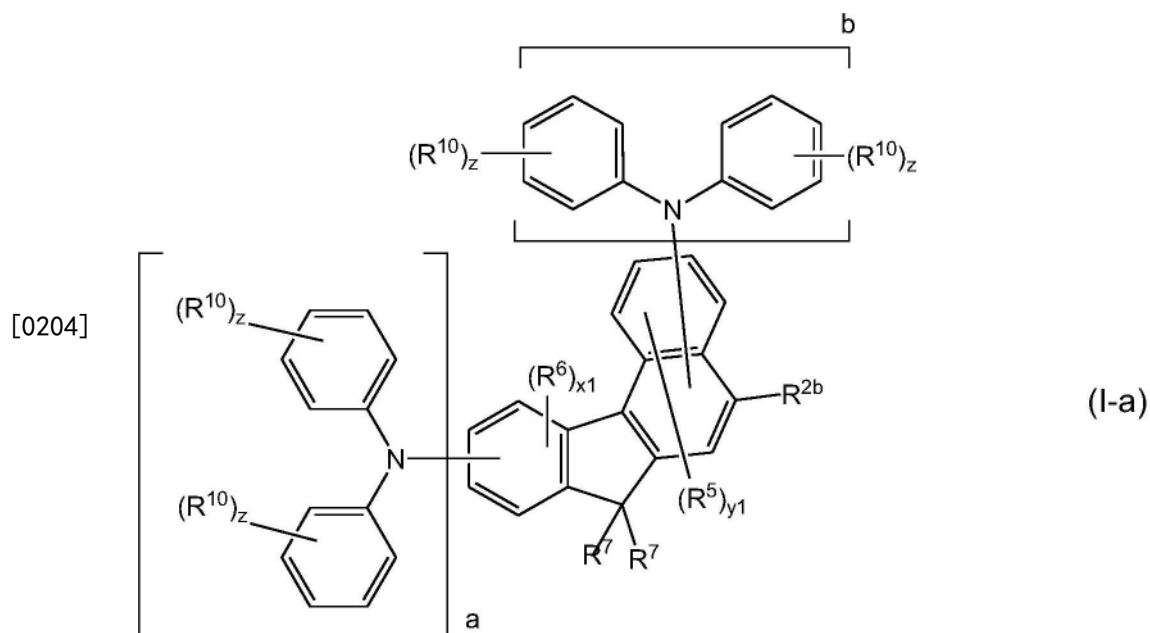
[0199] 在式I的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。当 $a=0$ 时,9位为H或 R^6 。

[0200] 在式I的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。当 $b=0$ 时,5位为H或 R^5 。

[0201] 在式I的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0202] 上文式I实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中 R^{1a} 为吡唑或氘代吡唑的实施方案和其中 R^{2a} 为具有3-8个碳的烷基或氘代烷基的实施方案以及其中 $b=0$ 的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0203] 在一些实施方案中,化合物具有式I-a:



[0205] 其中:

[0206] R^{2b} 选自H、D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基;

[0207] R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基;

[0208] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基及其氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0209] R^{10} 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷

基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中相邻 R^{10} 基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0210] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0211] x1为0-4的整数,前提条件是当 $a=1$ 时,x1为0-3;

[0212] y1为0-5的整数,前提条件是当 $b=1$ 时,y1为0-4;并且

[0213] z在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数。

[0214] 在式I-a的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0215] 在式I-a的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0216] 在式I-a的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0217] 在式I-a的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0218] 在式I-a的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。

[0219] 在式I-a的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。

[0220] 在式I-a的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0221] 在式I-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的8位。

[0222] 在式I-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的9位。

[0223] 在式I-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的10位。

[0224] 在式I-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的11位。

[0225] 在式I-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的1位。

[0226] 在式I-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的2位。

[0227] 在式I-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的3位。

[0228] 在式I-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的4位。

[0229] 在式I-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的6位。

[0230] 在式I-a的一些实施方案中, R^{2b} 为H或D。

[0231] 在式I-a的一些实施方案中, R^{2b} 选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。

[0232] 在式I-a的一些实施方案中, $y1=0$ 。

[0233] 在式I-a的一些实施方案中, $y1=1$ 。

[0234] 在式I-a的一些实施方案中, $y1=2$ 。

[0235] 在式I-a的一些实施方案中, $y1=3$ 。

[0236] 在式I-a的一些实施方案中, $y1=4$ 。

[0237] 在式I-a的一些实施方案中, $y1=5$ 。

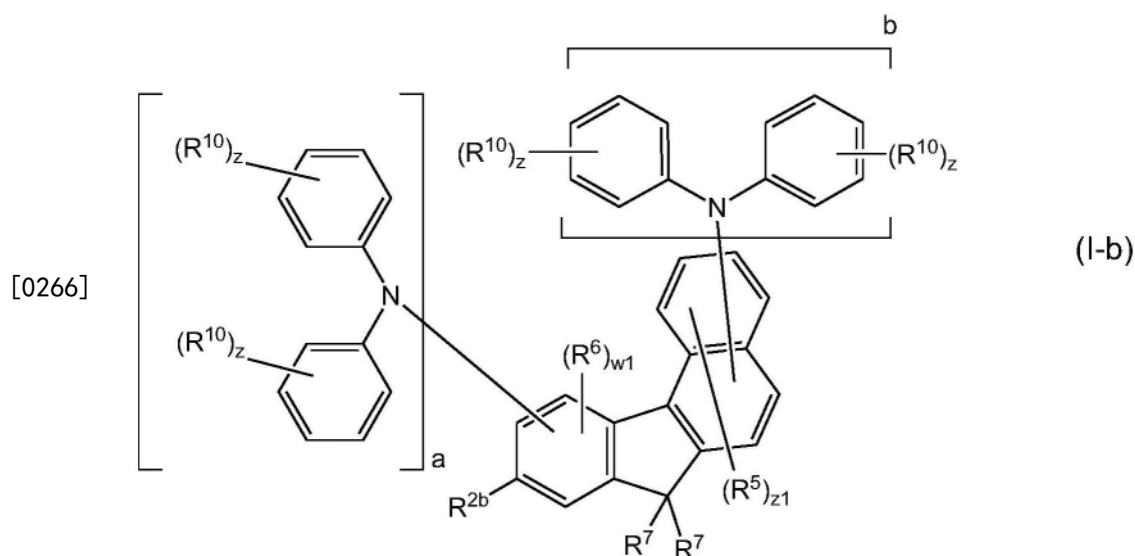
[0238] 在式I-a的一些实施方案中, $y1 > 1$ 。

[0239] 在式I-a的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

- [0240] 在式I-a的一些实施方案中, $x_1=0$ 。
- [0241] 在式I-a的一些实施方案中, $x_1=1$ 。
- [0242] 在式I-a的一些实施方案中, $x_1=2$ 。
- [0243] 在式I-a的一些实施方案中, $x_1=3$ 。
- [0244] 在式I-a的一些实施方案中, $x_1=4$ 。
- [0245] 在式I-a的一些实施方案中, $x_1>1$ 。
- [0246] 在式I-a的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。
- [0247] 在式I-a的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。
- [0248] 在式I-a的一些实施方案中,至少一个 z 不是零。
- [0249] 在式I-a的一些实施方案中,至少一个 z 为0或1。
- [0250] 在式I-a的一些实施方案中,至少一个 z 为2。
- [0251] 在式I-a的一些实施方案中,至少一个 z 为3。
- [0252] 在式I-a的一些实施方案中,至少一个 z 为4。
- [0253] 在式I-a的一些实施方案中,至少一个 z 为5。在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自芳基、杂芳基以及它们的氘代类似物。
- [0254] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自杂芳基和氘代杂芳基,其中杂芳基具有至少一个选自N、O和S的环原子。
- [0255] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自下列的N-杂芳基:吡咯、吡啶、嘧啶、咪唑、苯并咪唑、咪唑并苯并咪唑、三唑、苯并三唑、三唑并吡啶、它们的取代衍生物以及它们的氘代类似物。
- [0256] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩以及它们的氘代类似物的S-杂芳基。
- [0257] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 并且为选自呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃以及它们的氘代类似物的O-杂芳基。
- [0258] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 并且为选自噁唑、苯并噁唑以及它们的氘代类似物的N,O-杂芳基。
- [0259] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 并且为选自噻唑、苯并噻唑以及它们的氘代类似物的N,S-杂芳基。
- [0260] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 并且选自如上定义的那些基团Cz-1、Cz-2、Cz-3、DBT-1、DBT-2、DBF-1、DBF-2、BzO-1、BT-1以及它们的氘代类似物。
- [0261] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自苯基、萘基、蒽基、共价连接在一起的此类基团的组合以及它们的氘代类似物,其中所述基团可进一步被烷基或氘代烷基基团取代。
- [0262] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 并且选自苯基、三联苯基、四联苯基、萘基以及它们的氘代类似物。
- [0263] 在式I-a的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。
- [0264] 上文式I-a实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中至少一个 z 不是零的实施方案和其中 R^{10} 为咪唑或氘代咪

唑的实施方式以及其中 $a=b=1$ 的实施方式组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方式而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方式互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方式的组合。

[0265] 在一些实施方式中,化合物具有式I-b:



[0267] 其中:

[0268] R^{2b} 选自H、D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基和氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基;

[0269] R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基;

[0270] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环芳基;

[0271] R^{10} 在每次出现时相同或不同并且选自D、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中相邻 R^{10} 基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0272] a 和 b 相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0273] w_1 为0-3的整数,前提条件是当 $a=1$ 时, w 为0-2;

[0274] z 在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数;并且

[0275] z_1 为0-6的整数,前提条件是当 $b=1$ 时, z 为0-5。

[0276] 在式I-b的一些实施方式中,所述化合物是氘代的。在一些实施方式中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方式中,是至少20%氘代的;在一些实施方式中,是至少30%氘代的;在一些实施方式中,是至少40%氘代的;在一些实施方式中,是至少50%氘代的;在一些实施方式中,是至少60%氘代的;在一些实施方式中,是至少70%氘代的;在一些

实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0277] 在式I-b的一些实施方案中,氘代存在于苯并茛核基团上。

[0278] 在式I-b的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0279] 在式I-b的一些实施方案中,氘代存在于苯并茛核基团和一个或多个取代基团上。

[0280] 在式I-b的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。

[0281] 在式I-b的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。

[0282] 在式I-b的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0283] 在式I-b的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茛核的8位。

[0284] 在式I-b的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茛核的10位。

[0285] 在式I-b的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茛核的11位。

[0286] 在式I-b的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茛核的1位。

[0287] 在式I-b的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茛核的2位。

[0288] 在式I-b的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茛核的3位。

[0289] 在式I-b的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茛核的4位。

[0290] 在式I-b的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茛核的5位。

[0291] 在式I-b的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茛核的6位。

[0292] 在式I-b的一些实施方案中, R^{2b} 如上式I-a所述。

[0293] 在式I-a的一些实施方案中, $z1=0$ 。

[0294] 在式I-a的一些实施方案中, $z1=1$ 。

[0295] 在式I-a的一些实施方案中, $z1=2$ 。

[0296] 在式I-a的一些实施方案中, $z1=3$ 。

[0297] 在式I-a的一些实施方案中, $z1=4$ 。

[0298] 在式I-a的一些实施方案中, $z1=5$ 。

[0299] 在式I-a的一些实施方案中, $z1=6$ 。

[0300] 在式I-a的一些实施方案中, $z1>1$ 。

[0301] 在式I-b的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0302] 在式I-a的一些实施方案中, $w1=0$ 。

[0303] 在式I-a的一些实施方案中, $w1=1$ 。

[0304] 在式I-a的一些实施方案中, $w1=2$ 。

[0305] 在式I-a的一些实施方案中, $w1=3$ 。

[0306] 在式I-a1的一些实施方案中, $w1>1$ 。

[0307] 在式I-b的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0308] 在式I-b的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0309] 在式I-b的一些实施方案中,至少一个 z 不是零。

[0310] 在式I-b的一些实施方案中, z 为0或1。

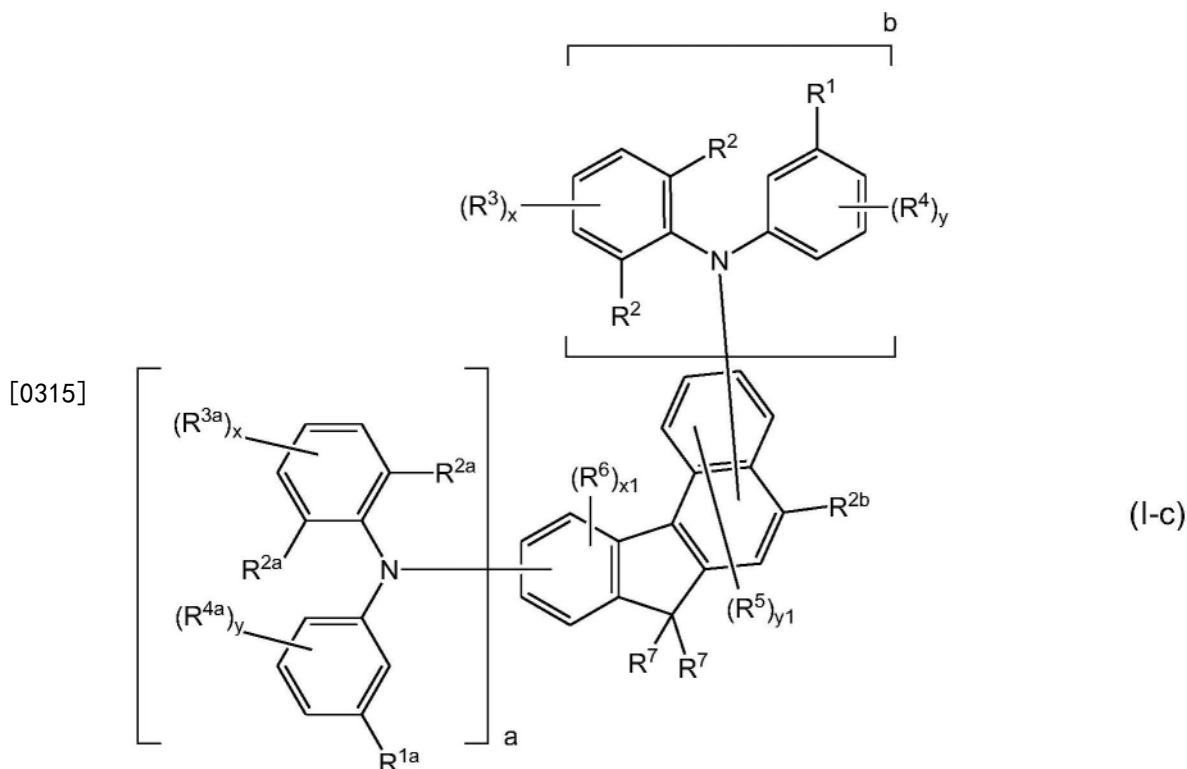
[0311] 在式I-b的一些实施方案中,至少一个 z 为2。

[0312] 在式I-b的一些实施方案中, R^{10} 如上式I-a所述。

[0313] 上文式I-b实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它

们不是互相排斥的。例如,可将其中化合物是50%氘代的实施方案和其中 R^{10} 是O-杂芳基的实施方案以及其中 $w1=0$ 的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0314] 在一些实施方案中,化合物具有式I-c:



[0316] 其中:

[0317] R^1 、 R^{1a} 、 R^2 、 R^{2a} 和 R^{2b} 在每次出现时相同或不同并且选自H、D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,前提条件是 R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为杂芳基或氘代杂芳基;

[0318] R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^{4a} 、 R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中选自 R^3 、 R^{3a} 、 R^4 和 R^{4a} 的相邻基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0319] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0320] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0321] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;

[0322] $x1$ 为0-4的整数,前提条件是当 $a=1$ 时, $x1$ 为0-3;

- [0323] y在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数;并且
- [0324] y1为0-5的整数,前提条件是b=1,y1为0-4。
- [0325] 在式I-c的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。
- [0326] 在式I-c的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。
- [0327] 在式I-c的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。
- [0328] 在式I-c的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。
- [0329] 在式I-c的一些实施方案中,a=1,并且b=0。
- [0330] 在式I-c的一些实施方案中,a=0,并且b=1。
- [0331] 在式I-c的一些实施方案中,a=b=1。
- [0332] 在式I-c的一些实施方案中,a=1并且氨基氮结合至苯并茚核的8位。
- [0333] 在式I-c的一些实施方案中,a=1并且氨基氮结合至苯并茚核的9位。
- [0334] 在式I-c的一些实施方案中,a=1并且氨基氮结合至苯并茚核的10位。
- [0335] 在式I-c的一些实施方案中,a=1并且氨基氮结合至苯并茚核的11位。
- [0336] 在式I-c的一些实施方案中,b=1并且氨基氮结合至苯并茚核的1位。
- [0337] 在式I-c的一些实施方案中,b=1并且氨基氮结合至苯并茚核的2位。
- [0338] 在式I-c的一些实施方案中,b=1并且氨基氮结合至苯并茚核的3位。
- [0339] 在式I-c的一些实施方案中,b=1并且氨基氮结合至苯并茚核的4位。
- [0340] 在式I-c的一些实施方案中,b=1并且氨基氮结合至苯并茚核的6位。
- [0341] 在式I-c的一些实施方案中,R¹如上式I所述。
- [0342] 在式I-c的一些实施方案中,R^{1a}如上式I所述。
- [0343] 在式I-c的一些实施方案中,R²如上式I所述。
- [0344] 在式I-c的一些实施方案中,R^{2a}如上式I所述。
- [0345] 在式I-c的一些实施方案中,R^{2b}如上式I-a所述。
- [0346] 在式I-c的一些实施方案中,x如上式I所述。
- [0347] 在式I-c的一些实施方案中,R³如上式I所述。
- [0348] 在式I-c的一些实施方案中,R^{3a}如上式I所述。
- [0349] 在式I-c的一些实施方案中,y如上式I所述。
- [0350] 在式I-c的一些实施方案中,R⁴如上式I所述。
- [0351] 在式I-c的一些实施方案中,R^{4a}如上式I所述。
- [0352] 在式I-c的一些实施方案中,y1=0。
- [0353] 在式I-c的一些实施方案中,y1=1。
- [0354] 在式I-c的一些实施方案中,y1=2。
- [0355] 在式I-c的一些实施方案中,y1=3。
- [0356] 在式I-c的一些实施方案中,y1=4。

[0357] 在式I-c的一些实施方案中, $y_1=5$ 。

[0358] 在式I-c的一些实施方案中, $y_1>1$ 。

[0359] 在式I-c的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0360] 在式I-c的一些实施方案中, $x_1=0$ 。

[0361] 在式I-c的一些实施方案中, $x_1=1$ 。

[0362] 在式I-c的一些实施方案中, $x_1=2$ 。

[0363] 在式I-c的一些实施方案中, $x_1=3$ 。

[0364] 在式I-c的一些实施方案中, $x_1=4$ 。

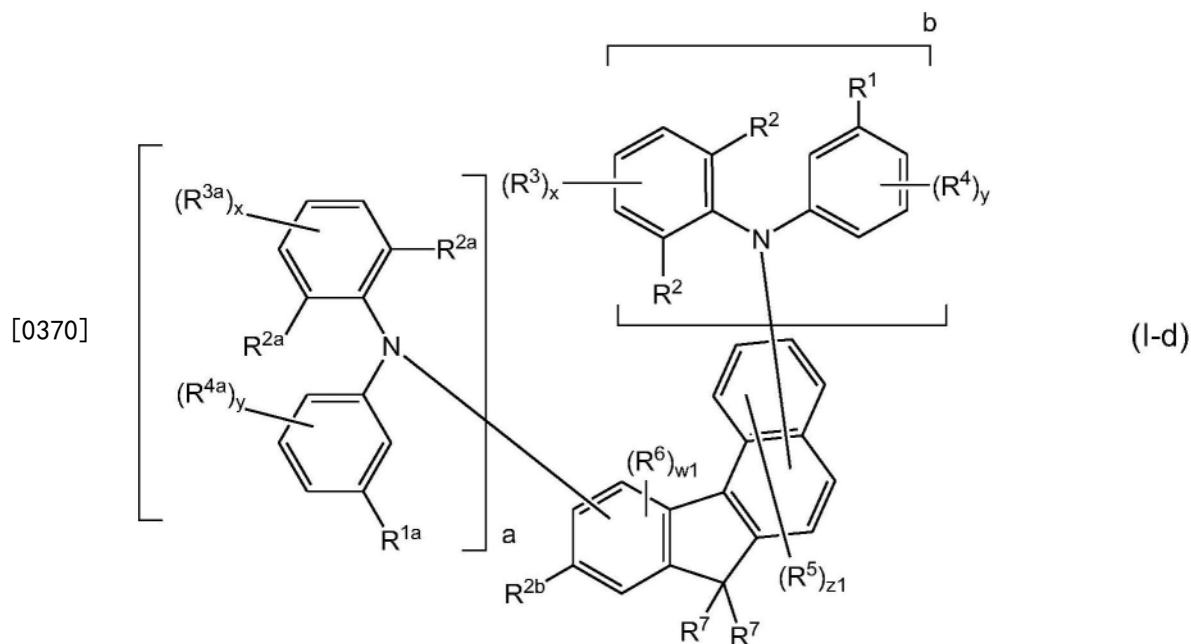
[0365] 在式I-c的一些实施方案中, $x_1>1$ 。

[0366] 在式I-c的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0367] 在式I-c的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0368] 上文式I-c实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中 R^1 为氙代芳基的实施方案和其中 R^{2b} 为具有3-8个碳的烷基或氙代烷基的实施方案以及其中 $a=0$ 的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0369] 在一些实施方案中,化合物具有式I-d:



[0371] 其中:

[0372] R^1 、 R^{1a} 、 R^2 、 R^{2a} 和 R^{2b} 在每次出现时相同或不同并且选自H、D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氙代烷基、氙代部分氟化的烷基、氙代芳基、氙代杂芳基、氙代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氙代烷氧基、氙代芳氧基、氙代氟烷氧基、氙代硅氧烷和氙代甲硅烷氧基,前提条件是 R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为杂芳基或氙代杂芳基;

[0373] R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^{4a} 、 R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氙代烷基、氙代部分氟化的烷基、氙代芳基、氙代杂芳基、氙代甲硅烷

基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中选自 R^3 、 R^{3a} 、 R^4 和 R^{4a} 的相邻基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0374] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0375] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0376] w1为0-3的整数,前提条件是当 $a=1$ 时,w1为0-2;

[0377] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;

[0378] y在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数;并且

[0379] z1为0-6的整数,前提条件是当 $b=1$ 时,y1为0-5。在式I-d的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0380] 在式I-d的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0381] 在式I-d的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0382] 在式I-d的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0383] 在式I-d的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。

[0384] 在式I-d的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。

[0385] 在式I-d的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0386] 在式I-d的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的8位。

[0387] 在式I-d的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的10位。

[0388] 在式I-d的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的11位。

[0389] 在式I-d的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的1位。

[0390] 在式I-d的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的2位。

[0391] 在式I-d的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的3位。

[0392] 在式I-d的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的4位。

[0393] 在式I-d的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的5位。

[0394] 在式I-d的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的6位。

[0395] 在式I-d的一些实施方案中, R^1 如上式I所述。

[0396] 在式I-d的一些实施方案中, R^{1a} 如上式I所述。

[0397] 在式I-d的一些实施方案中, R^2 如上式I所述。

[0398] 在式I-d的一些实施方案中, R^{2a} 如上式I所述。

[0399] 在式I-d的一些实施方案中, R^{2b} 如上式I-a所述。

[0400] 在式I-d的一些实施方案中, R^3 如上式I所述。

[0401] 在式I-d的一些实施方案中, R^{3a} 如上式I所述。

[0402] 在式I-d的一些实施方案中, R^4 如上式I所述。

[0403] 在式I-d的一些实施方案中, R^{4a} 如上式I所述。

[0404] 在式I-d的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0405] 在式I-d的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0406] 在式I-d的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0407] 在式I-d的一些实施方案中,x如上式I所述。

[0408] 在式I-d的一些实施方案中,y如上式I所述。

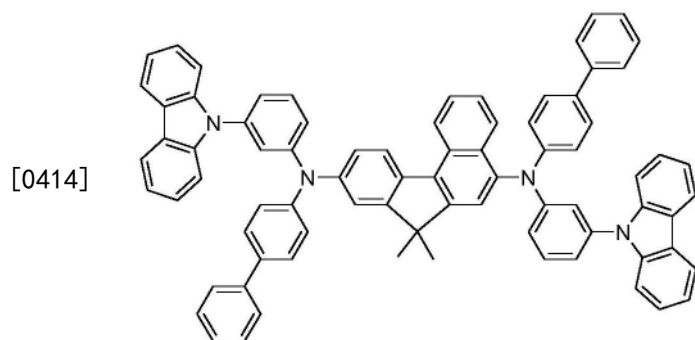
[0409] 上文式I-d实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中 R^{1a} 为甲硅烷基的实施方案和其中 R^7 为具有3-8个碳的烷基或氘代烷基的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。可使用将产生C-C或C-N键的任何技术来制备式I、式I-a、式I-b、式I-c和式I-d的化合物。已知多种此类技术,诸如Suzuki、Yamamoto、Stille、以及Pd或Ni催化的C-N偶联。

[0410] 通过使用氘代前体材料以类似的方式,或更一般地通过在路易斯酸H/D交换催化剂诸如三氯化铝或乙基氯化铝,或酸诸如 CF_3COOD 、 DCI 等的存在下用氘代溶剂诸如d6-苯处理未氘代的化合物来制备氘代类似物化合物。氘化反应还在公开的PCT申请W02011/053334中有所描述。

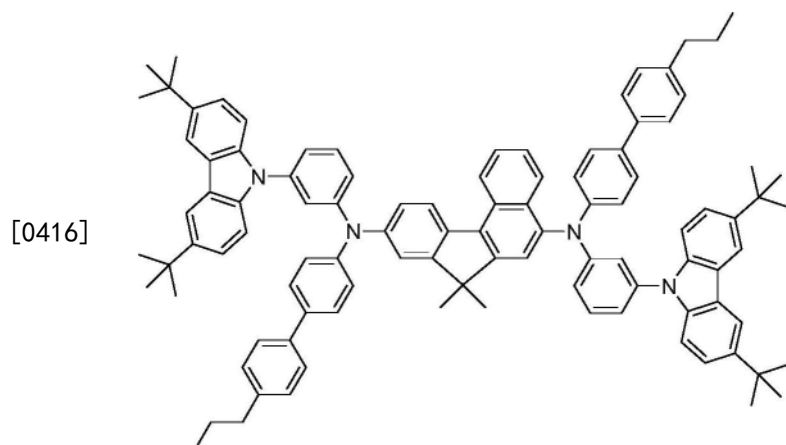
[0411] 示例性制备在实施例给出。

[0412] 具有式I的化合物的示例包括但不限于以下所示化合物。

[0413] 化合物1

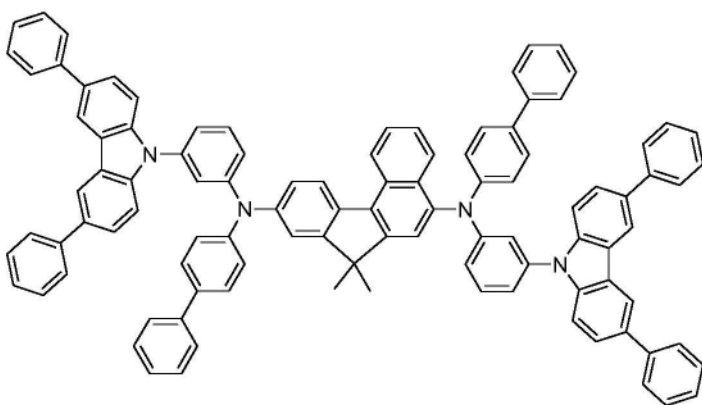


[0415] 化合物2



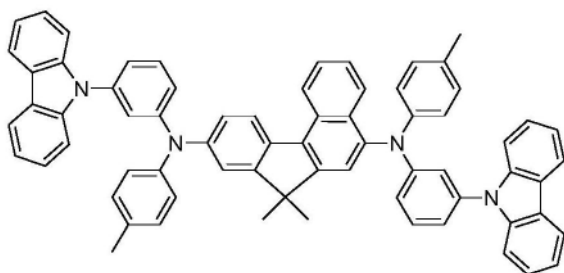
[0417] 化合物3

[0418]



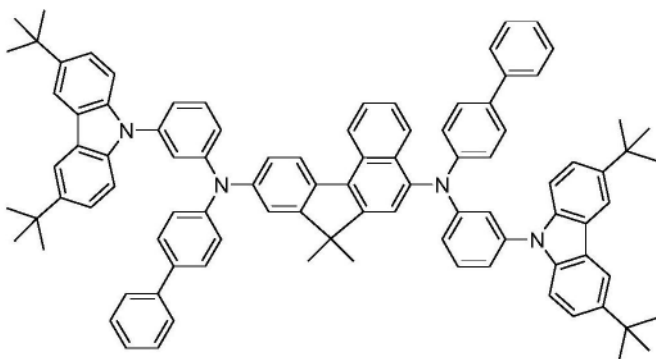
[0419] 化合物4

[0420]



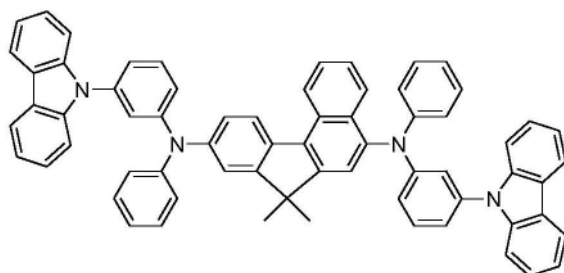
[0421] 化合物5

[0422]



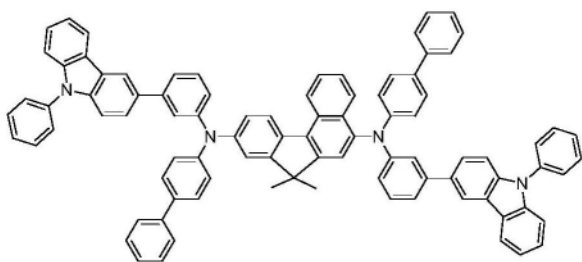
[0423] 化合物6

[0424]



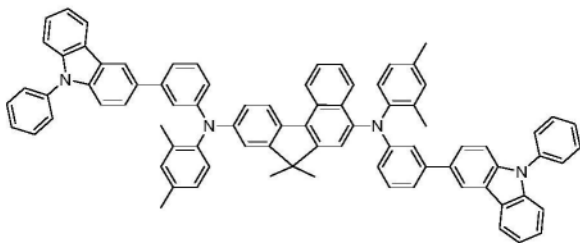
[0425] 化合物7

[0426]



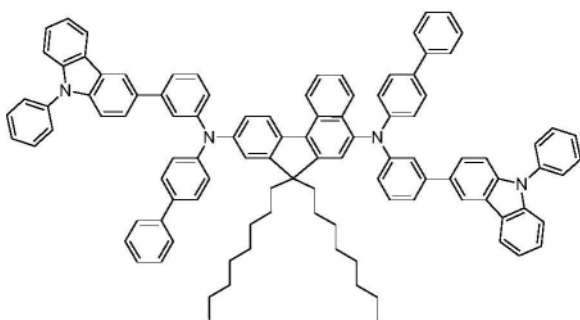
[0427] 化合物8

[0428]



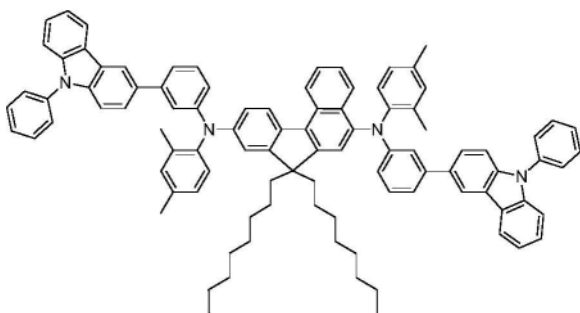
[0429] 化合物9

[0430]



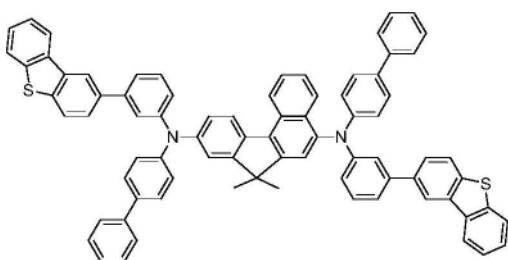
[0431] 化合物10

[0432]



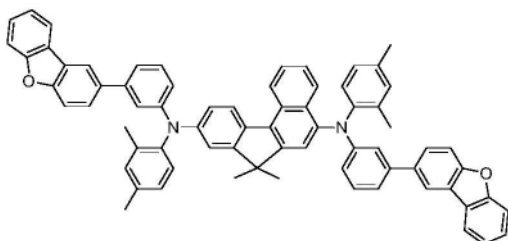
[0433] 化合物11

[0434]



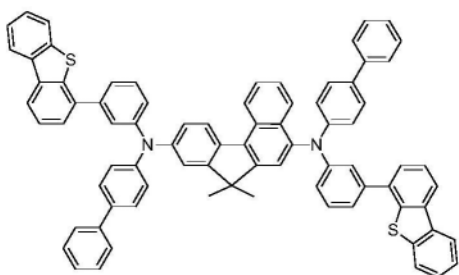
[0435] 化合物12

[0436]



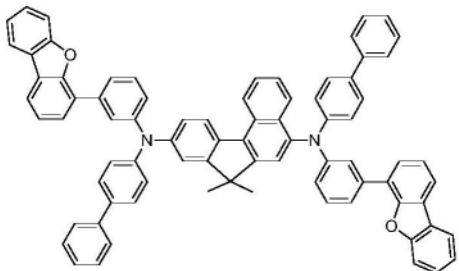
[0437] 化合物13

[0438]



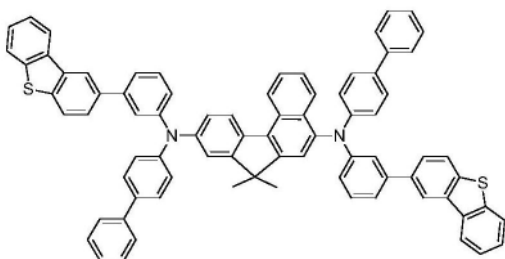
[0439] 化合物14

[0440]



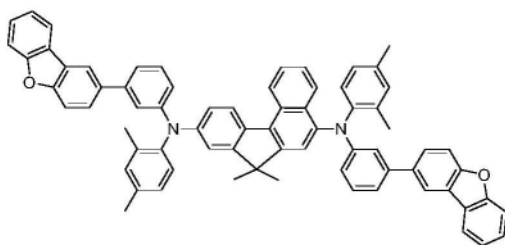
[0441] 化合物15

[0442]



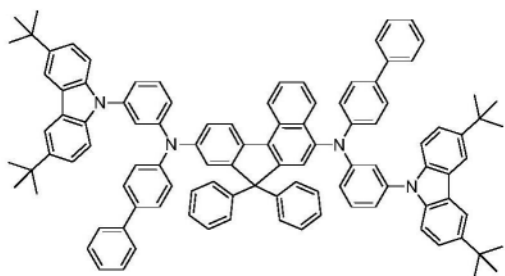
[0443] 化合物16

[0444]



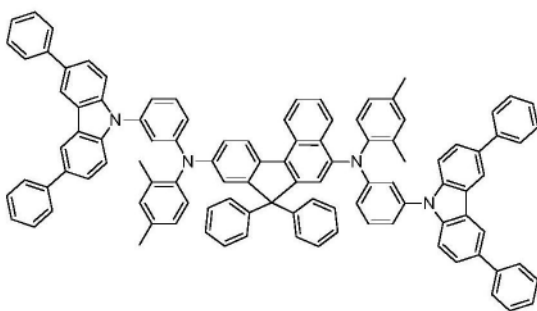
[0445] 化合物17

[0446]



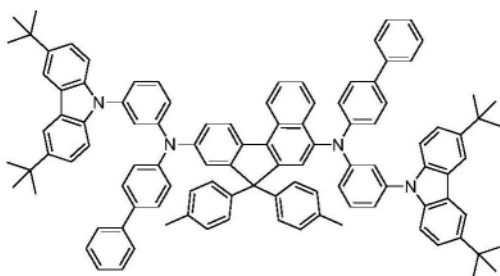
[0447] 化合物18

[0448]



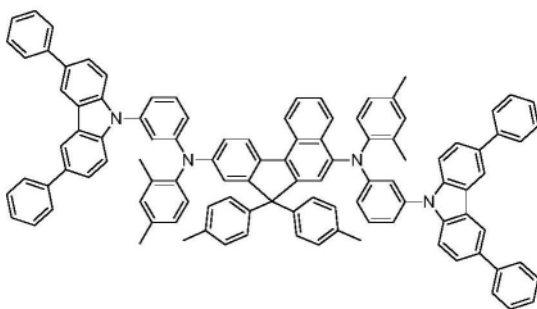
[0449] 化合物19

[0450]



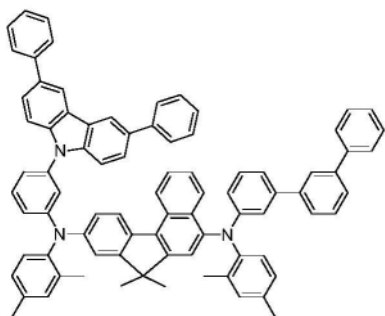
[0451] 化合物20

[0452]



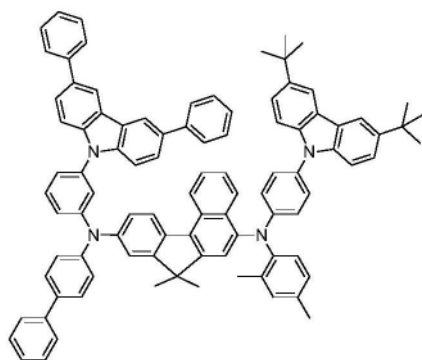
[0453] 化合物21

[0454]



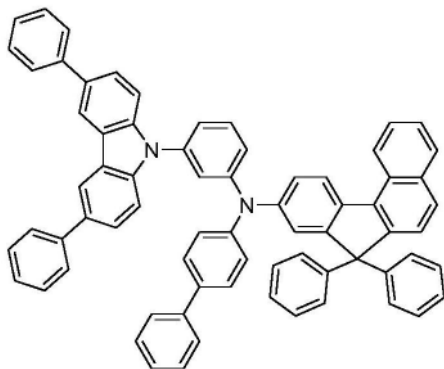
[0455] 化合物22

[0456]



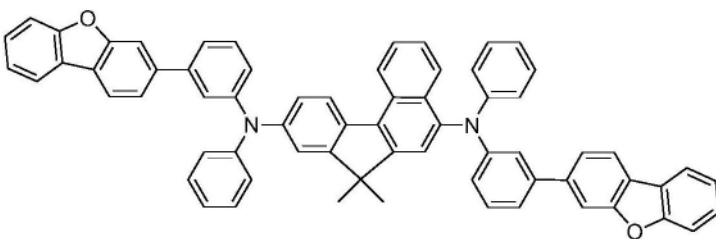
[0457] 化合物23

[0458]



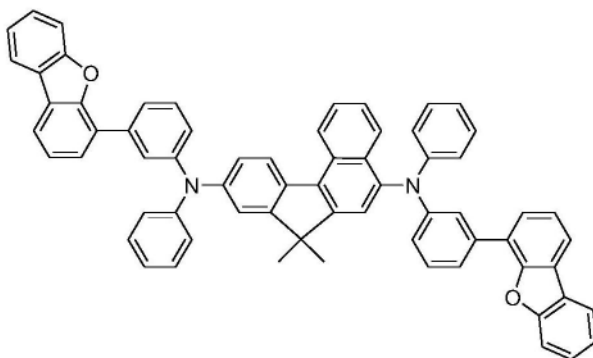
[0459] 化合物24

[0460]



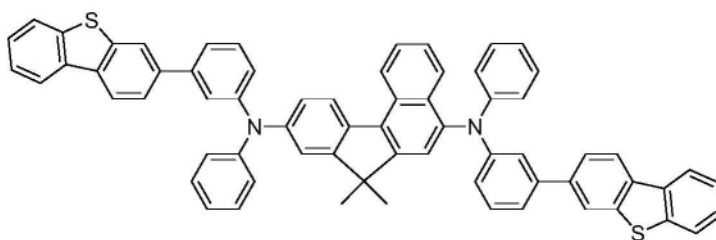
[0461] 化合物25

[0462]



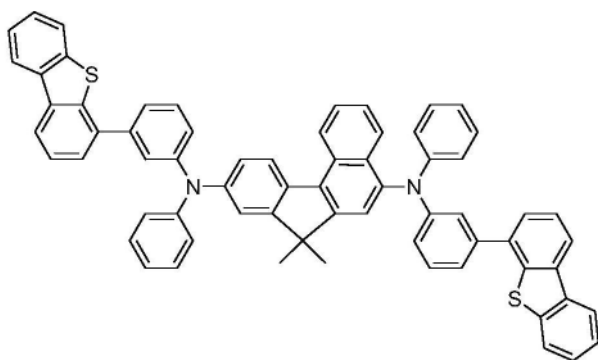
[0463] 化合物26

[0464]



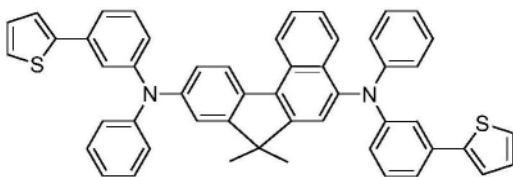
[0465] 化合物27

[0466]



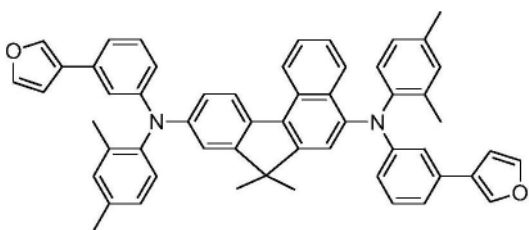
[0467] 化合物28

[0468]



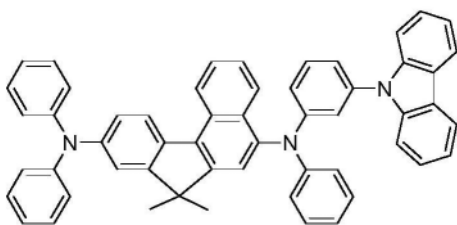
[0469] 化合物29

[0470]



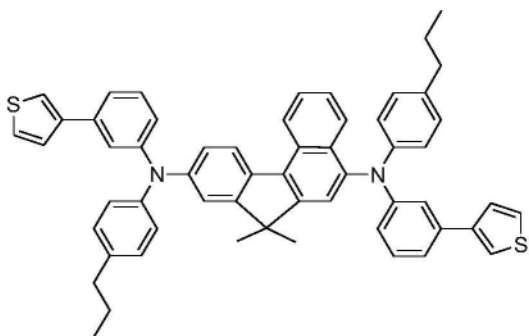
[0471] 化合物30

[0472]



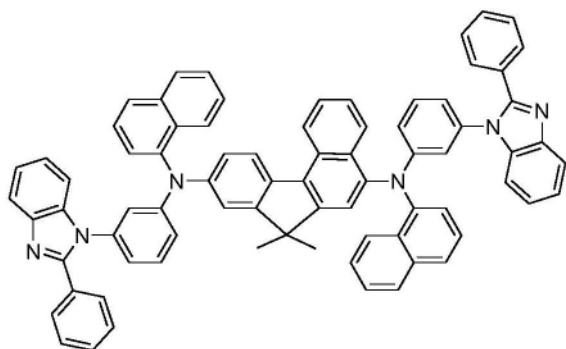
[0473] 化合物31

[0474]



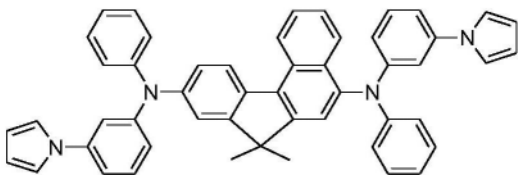
[0475] 化合物32

[0476]



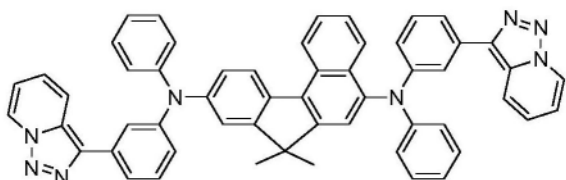
[0477] 化合物33

[0478]



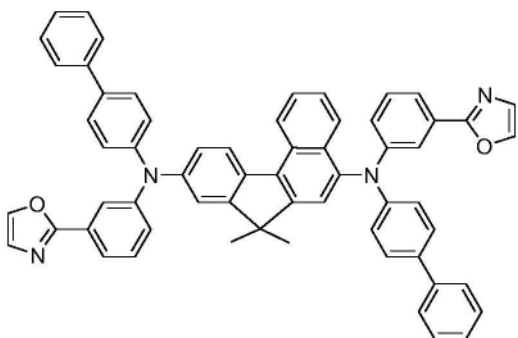
[0479] 化合物34

[0480]



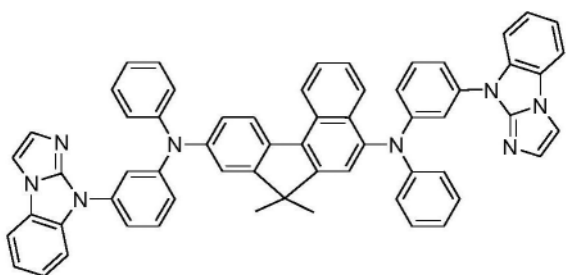
[0481] 化合物35

[0482]



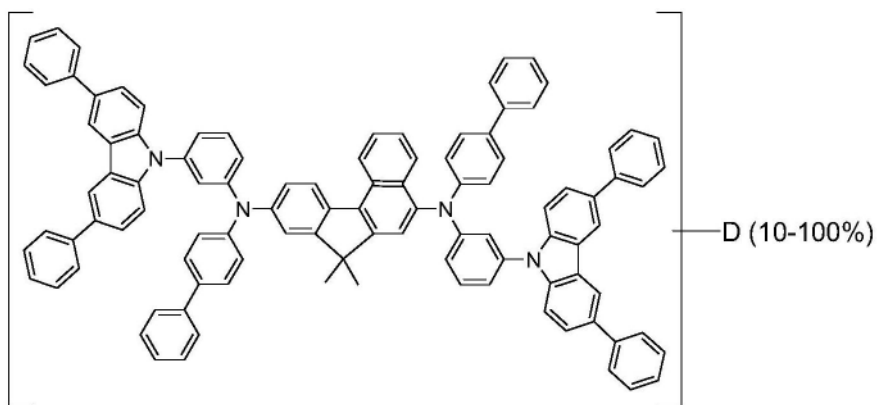
[0483] 化合物36

[0484]



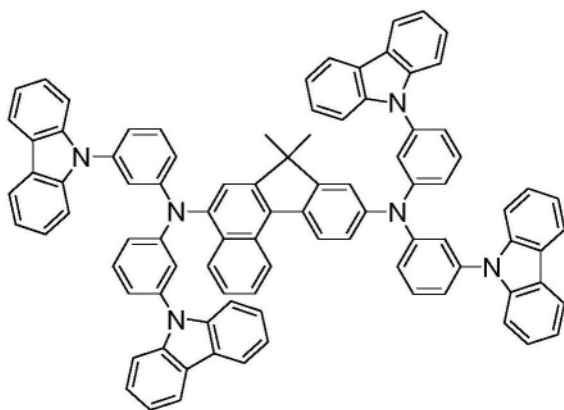
[0485] 化合物37

[0486]



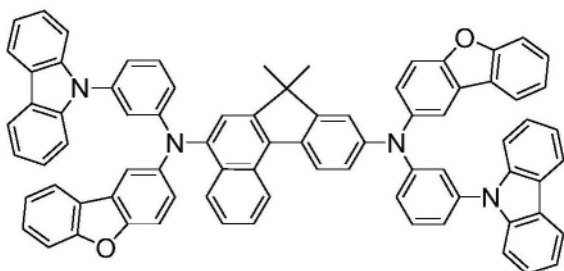
[0487] 化合物38

[0488]



[0489] 化合物39

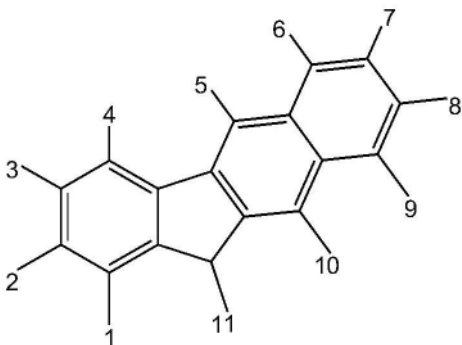
[0490]



[0491] 3.具有式II、式II-a、式II-b或式II-c的化合物

[0492] 具有式II、式II-a、式II-b或式II-c的化合物具有以下所示苯并茚核结构,其中数字表示在核上的位置。

[0493]



[0494] 在一些实施方案中,具有式II、式II-a、式II-b或式II-c的化合物可用作发射性材料。在一些实施方案中,化合物为蓝色发射性材料。它们可单独使用或在基质材料中用作掺

杂剂。

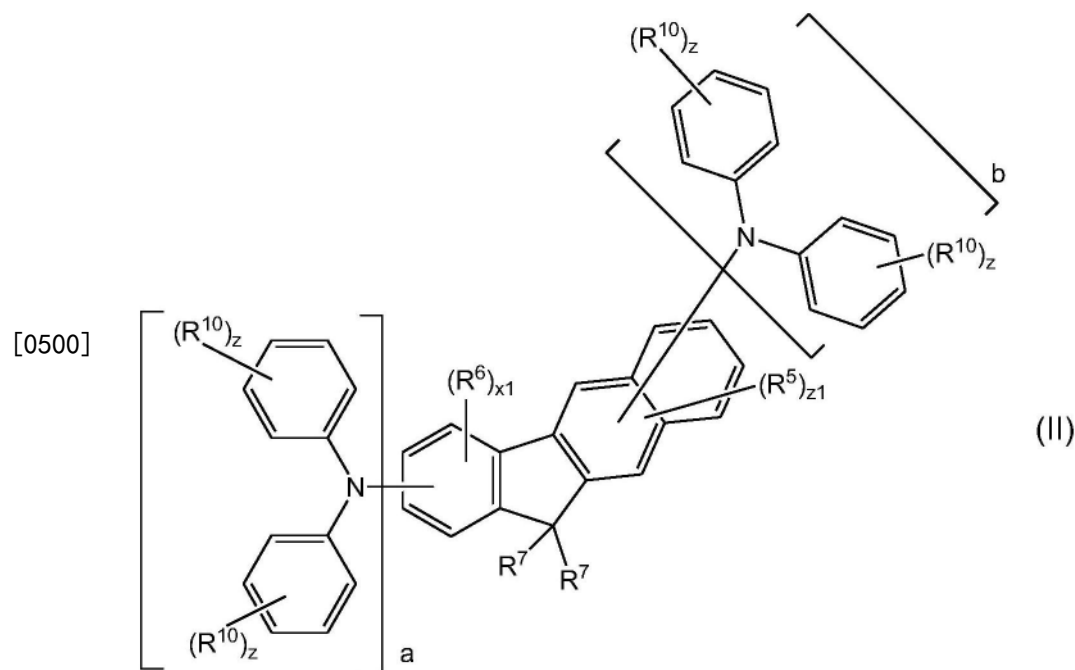
[0495] 在一些实施方案中,具有式II、式II-a、式II-b或式II-c的化合物具有深蓝色。在一些实施方案中,具有式II、式II-a、式II-b或式II-c的化合物具有y坐标小于0.10;在一些实施方案中,小于0.090的光致发光。

[0496] 在一些实施方案中,包含式II、式II-a、式II-b或式II-c的化合物的装置具有改善的效率。在一些实施方案中,包含式II的装置的效率在1000尼特下大于4.5cd/A;在一些实施方案中,在1000尼特下大于5.0cd/A。

[0497] 在一些实施方案中,包含式II、式II-a、式II-b或式II-c的化合物的装置具有更长的寿命。在一些实施方案中,包含式II的化合物的装置可具有在50℃下大于1000小时的T70。如本文所用,T70是指达到最初发光性70%的时间。在一些实施方案中,包含式II的化合物的装置可具有在50℃下大于1500小时的T70。

[0498] 在一些实施方案中,包含II、式II-a、式II-b或式II-c的化合物的电致发光装置作为发射性材料具有深蓝色。在一些实施方案中,x坐标小于0.15并且y坐标小于0.10;在一些实施方案中,所述y坐标小于0.090。

[0499] 在一些实施方案中,化合物具有式II:



[0501] 其中:

[0502] R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基;

[0503] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0504] R^{10} 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基

基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中相邻 R^{10} 基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0505] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0506] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;

[0507] x1为0-4的整数,前提条件是当 $a=1$ 时,x1为0-3;

[0508] y在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数;

[0509] z在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数;并且

[0510] z1为0-6的整数,前提条件是当 $b=1$ 时,z1为0-5。

[0511] 在式II的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0512] 在式II的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0513] 在式II的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0514] 在式II的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0515] 在式II的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。

[0516] 在式II的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。

[0517] 在式II的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0518] 在式II的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的1位。

[0519] 在式II的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的2位。

[0520] 在式II的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的3位。

[0521] 在式II的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的4位。

[0522] 在式II的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的5位。

[0523] 在式II的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的6位。

[0524] 在式II的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的7位。

[0525] 在式II的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的8位。

[0526] 在式II的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的9位。

[0527] 在式II的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的9位。

[0528] 在式II的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0529] 在式II的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0530] 在式II的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0531] 在式II的一些实施方案中, R^{10} 如上式I-a所述。

[0532] 在式II的一些实施方案中,x1如上式I-a所述。

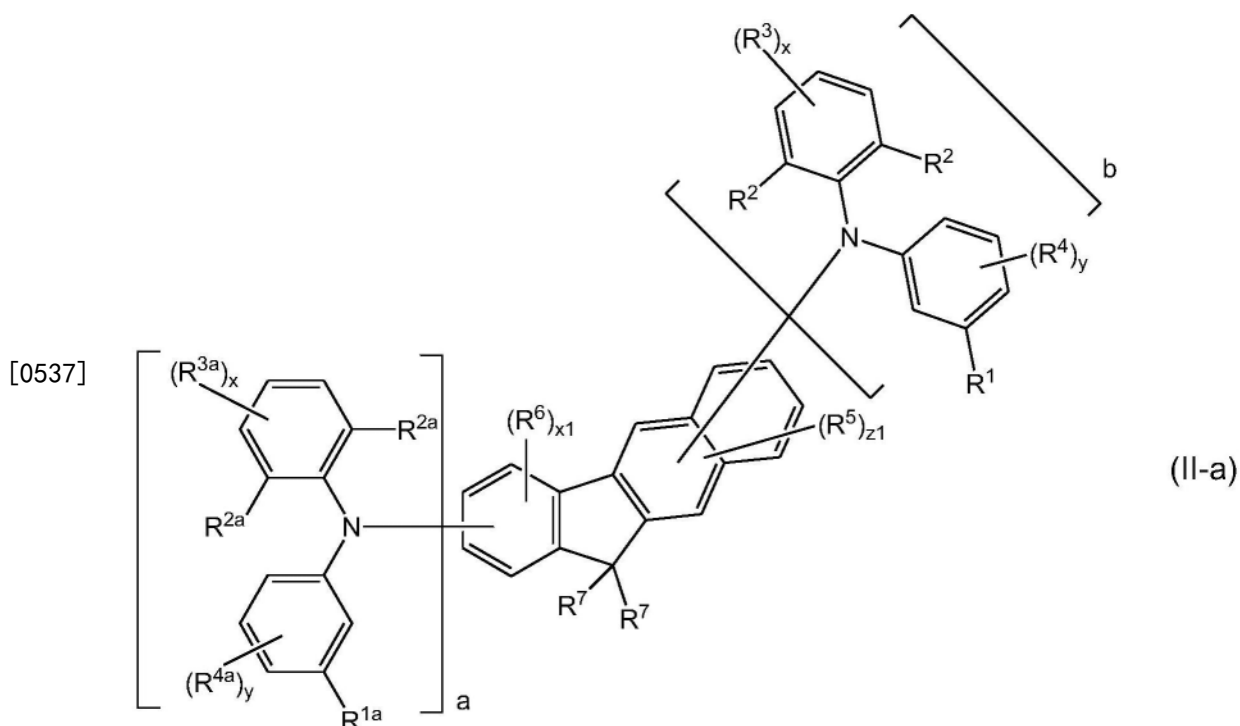
[0533] 在式II的一些实施方案中,z如上式I-a所述。

[0534] 在式II的一些实施方案中,z1如上式I-b所述。

[0535] 上文式II实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中 R^{1a} 为呋唑或氘代呋唑的实施方案和其中 R^{2a} 为具有3-8个

碳的烷基或氘代烷基的实施方案以及其中 $b=0$ 的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0536] 在一些实施方案中,化合物具有式II-a:



[0538] 其中:

[0539] R^1 、 R^{1a} 、 R^2 和 R^{2a} 在每次出现时相同或不同并且选自H、D、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,前提条件是 R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为杂芳基或氘代杂芳基;

[0540] R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^{4a} 、 R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中选自 R^3 、 R^{3a} 、 R^4 和 R^{4a} 的相邻基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0541] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0542] a 和 b 相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0543] x 在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;

[0544] x_1 为0-4的整数,前提条件是当 $a=1$ 时, x_1 为0-3;

[0545] y 在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数;

[0546] z 在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数;并且

[0547] z_1 为0-6的整数,前提条件是当 $b=1$ 时, z_1 为0-5。

[0548] 在式II-a的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0549] 在式II-a的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0550] 在式II-a的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0551] 在式II-a的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0552] 在式II-a的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。

[0553] 在式II-a的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。

[0554] 在式II-a的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0555] 在式II-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的1位。

[0556] 在式II-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的2位。

[0557] 在式II-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的3位。

[0558] 在式II-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的4位。

[0559] 在式II-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的5位。

[0560] 在式II-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的6位。

[0561] 在式II-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的7位。

[0562] 在式II-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的8位。

[0563] 在式II-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的9位。

[0564] 在式II-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的9位。

[0565] 在式II-a的一些实施方案中, R^1 如上式I所述。

[0566] 在式II-a的一些实施方案中, R^{1a} 如上式I所述。

[0567] 在式II-a的一些实施方案中, R^2 如上式I所述。

[0568] 在式II-a的一些实施方案中, R^{2a} 如上式I所述。

[0569] 在式II-a的一些实施方案中, R^3 如上式I所述。

[0570] 在式II-a的一些实施方案中, R^{3a} 如上式I所述。

[0571] 在式II-a的一些实施方案中, R^4 如上式I所述。

[0572] 在式II-a的一些实施方案中, R^{4a} 如上式I所述。

[0573] 在式II-a的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0574] 在式II-a的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0575] 在式II-a的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0576] 在式II-a的一些实施方案中, x 如上式I所述。

[0577] 在式II-a的一些实施方案中, x_1 如上式I-a所述。

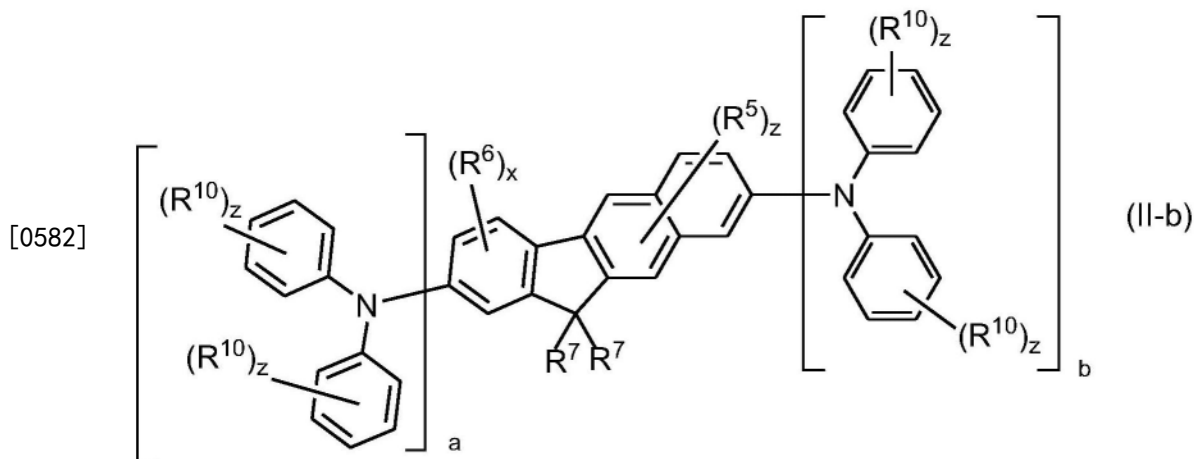
[0578] 在式II-a的一些实施方案中, y 如上式I所述。

[0579] 在式II-a的一些实施方案中, z_1 如上式I-b所述。

[0580] 上文式II-a实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它

们不是互相排斥的。例如,可将其中 $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核上3位上的实施方案和其中 R^6 为H或D的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0581] 在一些实施方案中,化合物具有式II-b:



[0583] 其中:

[0584] R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基;

[0585] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0586] R^{10} 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中相邻 R^{10} 基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0587] a 和 b 相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0588] x 在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;并且

[0589] z 在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数。

[0590] 在式II-b的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0591] 在式II-b的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0592] 在式II-b的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0593] 在式II-b的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团

上。

[0594] 在式II-b的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。当 $b=0$ 时,8位为H或 R^5 。

[0595] 在式II-b的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。当 $a=0$ 时,2位为H或 R^6 。

[0596] 在式II-b的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0597] 在式II-b的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0598] 在式II-b的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0599] 在式II-b的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0600] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自芳基、杂芳基以及它们的氘代类似物。

[0601] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自杂芳基和氘代杂芳基,其中杂芳基具有至少一个选自N、O和S的环原子。

[0602] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自下列的N-杂芳基:吡咯、吡啶、嘧啶、咪唑、苯并咪唑、咪唑并苯并咪唑、三唑、苯并三唑、三唑并吡啶、它们的取代衍生物以及它们的氘代类似物。

[0603] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩以及它们的氘代类似物的S-杂芳基。

[0604] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃以及它们的氘代类似物的O-杂芳基。

[0605] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自噁唑、苯并噁唑以及它们的氘代类似物的N,O-杂芳基。

[0606] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自噻唑、苯并噻唑以及它们的氘代类似物的N,S-杂芳基。

[0607] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自如上定义的那些基团Cz-1、Cz-2、Cz-3、DBT-1、DBT-2、DBF-1、DBF-2、BzO-1、BT-1以及它们的氘代类似物。

[0608] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自苯基、萘基、蒽基、共价连接在一起的此类基团的组合以及它们的氘代类似物,其中所述基团可进一步被烷基或氘代烷基基团取代。

[0609] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 并且选自苯基、三联苯基、四联苯基、萘基以及它们的氘代类似物。

[0610] 在式II-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。

[0611] 在式II-b的一些实施方案中, x 为0。

[0612] 在式II-b的一些实施方案中, x 为1。

[0613] 在式II-b的一些实施方案中, $x>1$ 。

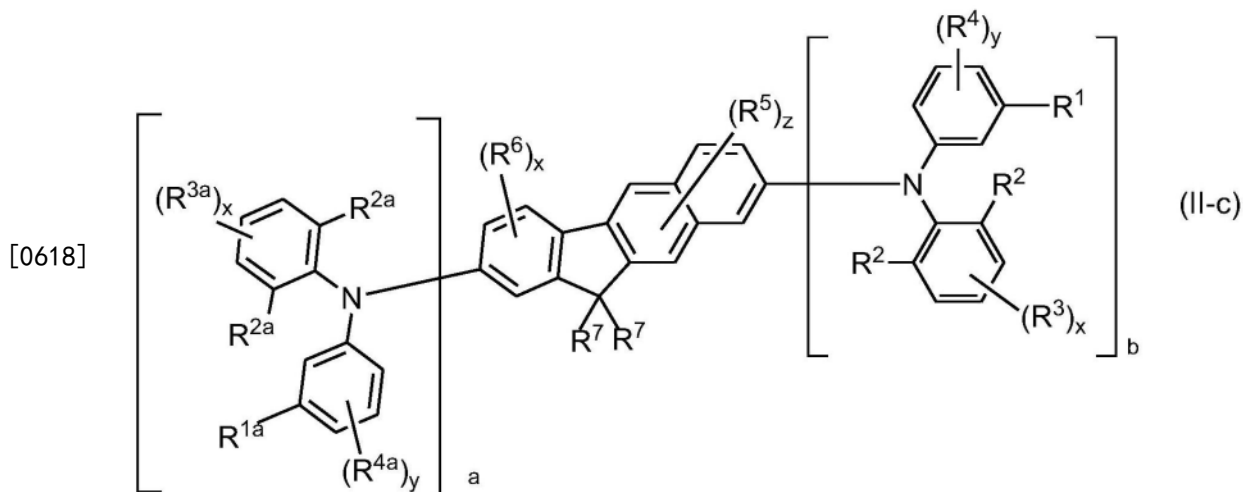
[0614] 在式II-b的一些实施方案中,对于 R^5 , z 如式I所述。

[0615] 在式II-b的一些实施方案中,对于 R^{10} , z 如式I-a所述。

[0616] 上文式II-b实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中对于 R^{10} $z=2$ 的实施方案与其中存在至少一个 R^{10} 且选自苯基、三联苯基、四联苯基、萘基以及它们的氘代类似物的实施方案组合。对于上文所论

述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥, 并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0617] 在一些实施方案中,化合物具有式II-c:



[0619] 其中:

[0620] R^1 、 R^{1a} 、 R^2 和 R^{2a} 在每次出现时相同或不同并且选自H、D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,前提条件是 R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为杂芳基或氘代杂芳基;

[0621] R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^{4a} 、 R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中选自 R^3 、 R^{3a} 、 R^4 和 R^{4a} 的相邻基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0622] R⁷在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基R⁷基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个R⁷苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0623] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0624] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;

[0625] y在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数;并且

[0626] z为0-5的整数;

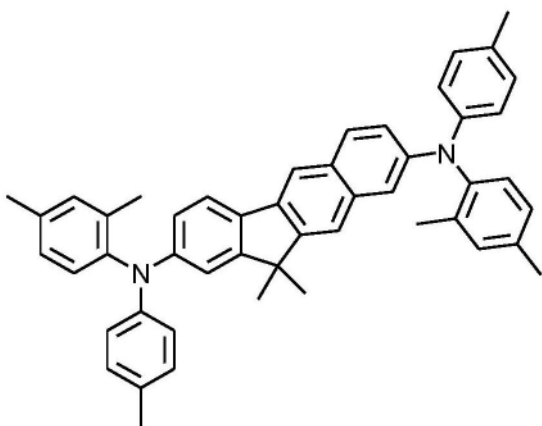
[0627] 在式II-c的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0628] 在式II-c的一些实施方案中,氘代存在于苯并茛核基团上。

[0629] 在式II-c的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

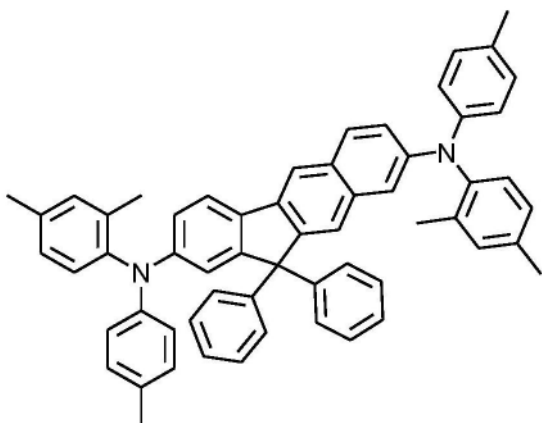
- [0630] 在式II-c的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。
- [0631] 在式II-c的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。当 $b=0$ 时,5位为H或 R^8 。
- [0632] 在式II-c的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。当 $a=0$ 时,2位为H或 R^6 。
- [0633] 在式II-c的一些实施方案中, $a=b=1$ 。
- [0634] 在式II-c的一些实施方案中, R^1 如上式I所述。
- [0635] 在式II-c的一些实施方案中, R^{1a} 如上式I所述。
- [0636] 在式II-c的一些实施方案中, R^2 如上式I所述。
- [0637] 在式II-c的一些实施方案中, R^{2a} 如上式I所述。
- [0638] 在式II-c的一些实施方案中, R^3 如上式I所述。
- [0639] 在式II-c的一些实施方案中, R^{3a} 如上式I所述。
- [0640] 在式II-c的一些实施方案中, R^4 如上式I所述。
- [0641] 在式II-c的一些实施方案中, R^{4a} 如上式I所述。
- [0642] 在式II-c的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。
- [0643] 在式II-c的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。
- [0644] 在式II-c的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。
- [0645] 在式II-c的一些实施方案中, x 如上式I所述。
- [0646] 在式II-c的一些实施方案中, y 如上式I所述。
- [0647] 在式II-c的一些实施方案中, z 如上式I所述。
- [0648] 上文式II-c实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中 R^1 为咪唑或氘代咪唑的实施方案和其中 R^2 为具有3-8个碳的烷基或氘代烷基的实施方案以及其中 $a=0$ 的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。
- [0649] 可使用将产生C-C或C-N键的任何技术来制备式II、式II-a、式II-b和式II-c的化合物。已知多种此类技术,诸如Suzuki、Yamamoto、Stille、以及Pd或Ni催化的C-N偶联。
- [0650] 通过使用氘代前体材料以类似的方式,或更一般地通过在路易斯酸H/D交换催化剂诸如三氯化铝或乙基氯化铝,或酸诸如 CF_3COOD 、 DCl 等的存在下用氘代溶剂诸如 d_6 -苯处理未氘代的化合物来制备氘代类似物化合物。氘化反应还在公开的PCT申请W02011/053334中有所描述。
- [0651] 示例性制备在实施例给出。
- [0652] 具有式II的化合物的示例包括但不限于下文所示化合物。
- [0653] 化合物40

[0654]



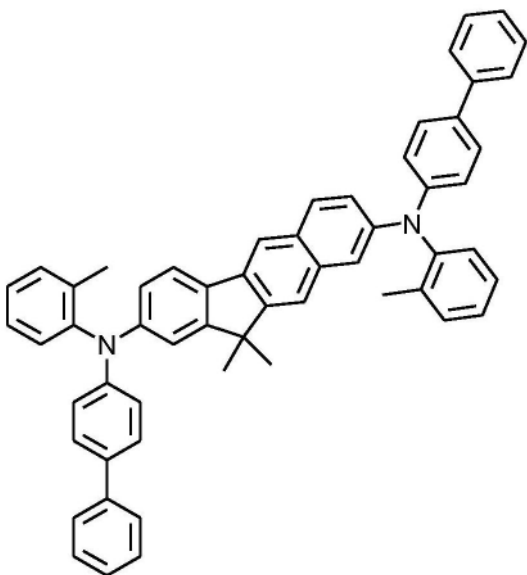
[0655] 化合物41

[0656]



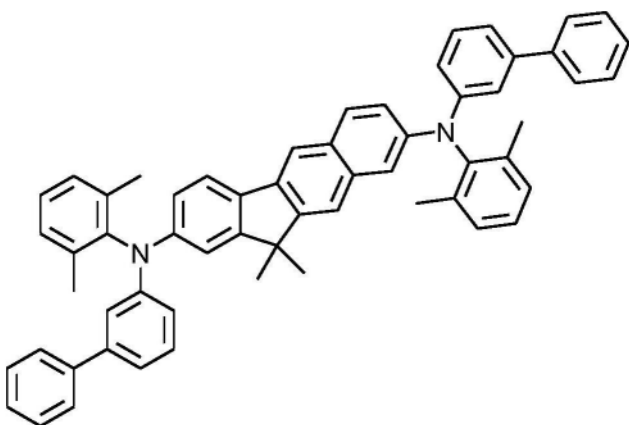
[0657] 化合物42

[0658]



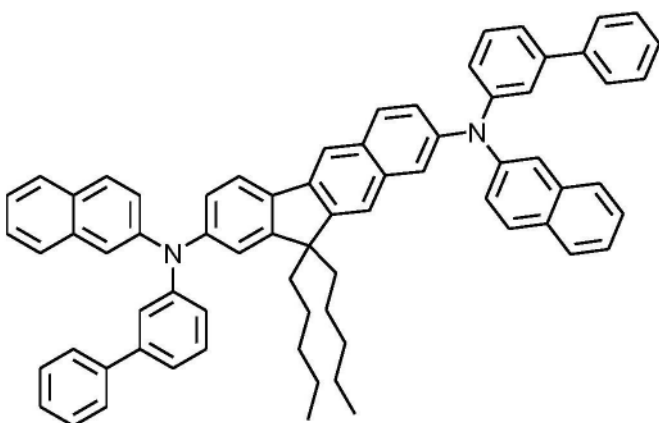
[0659] 化合物43

[0660]



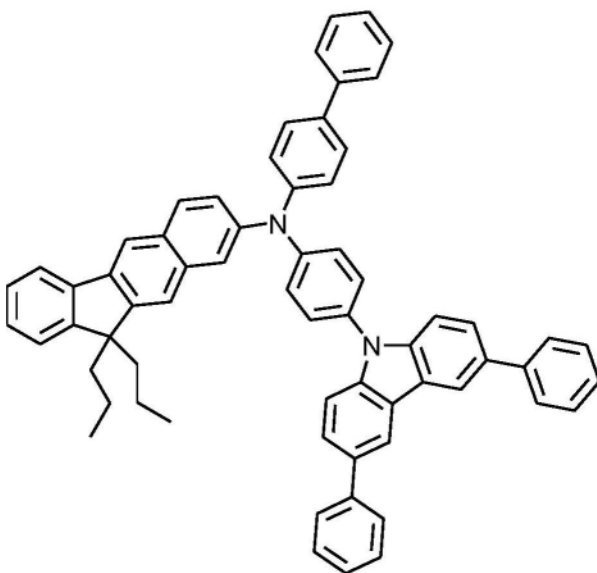
[0661] 化合物44

[0662]



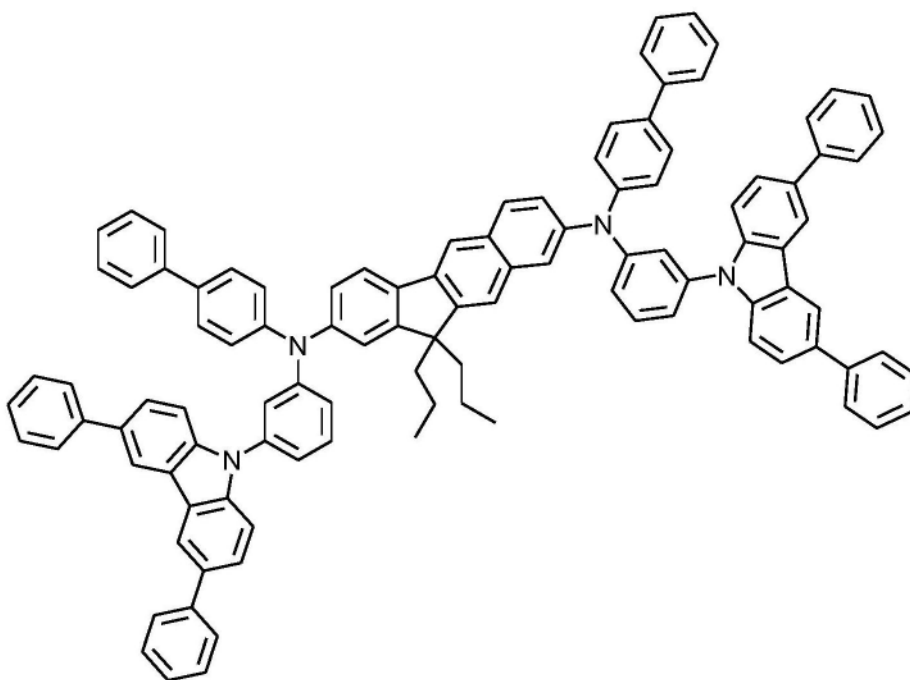
[0663] 化合物45

[0664]



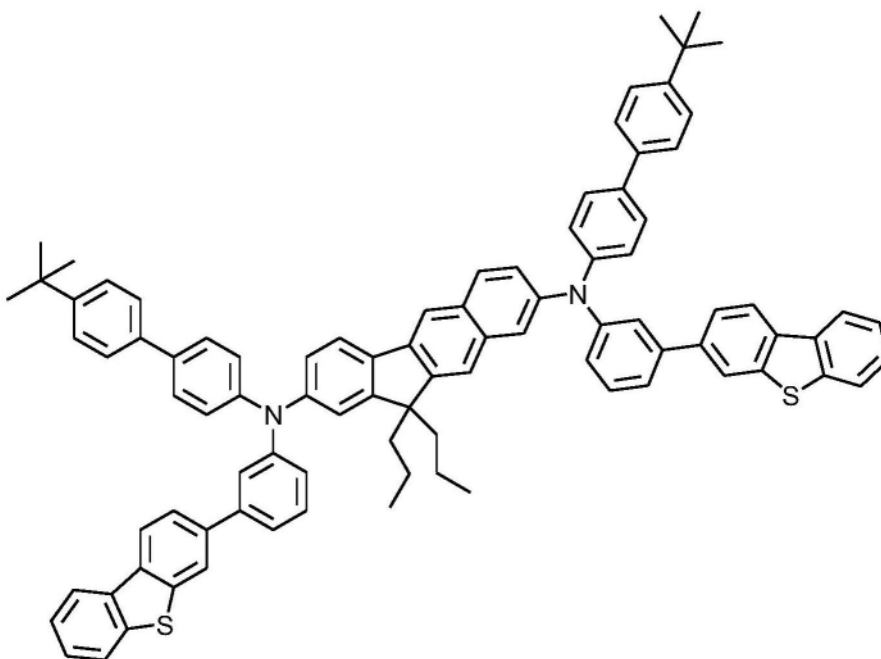
[0665] 化合物46

[0666]



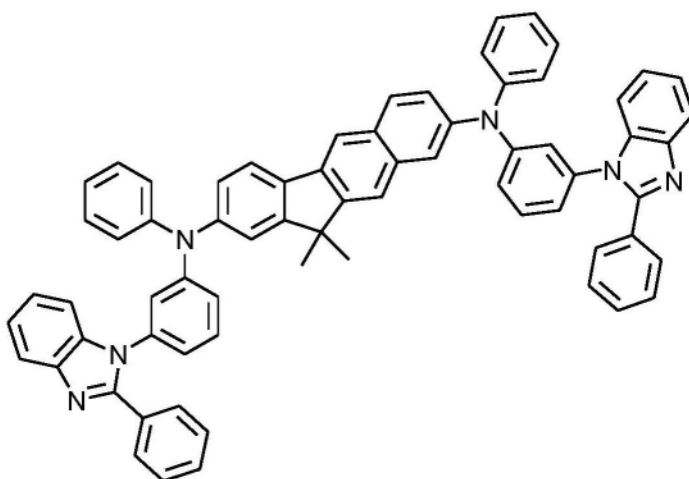
[0667] 化合物47

[0668]



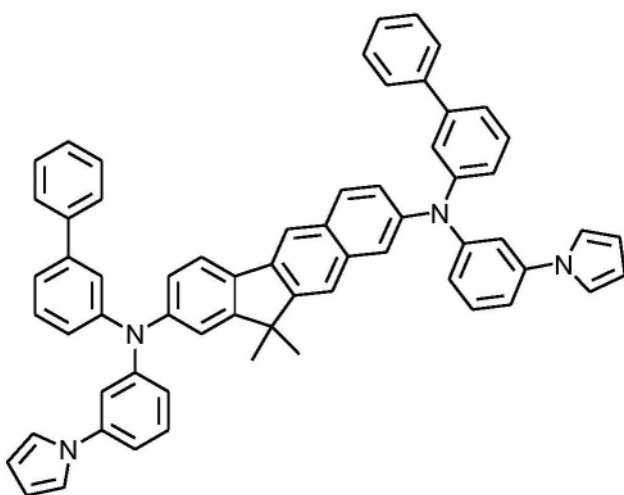
[0669] 化合物48

[0670]



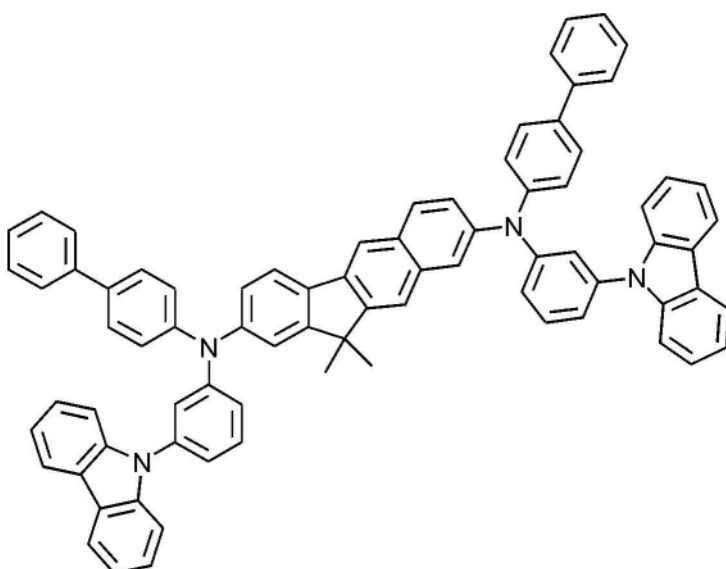
[0671] 化合物49

[0672]



[0673] 化合物50

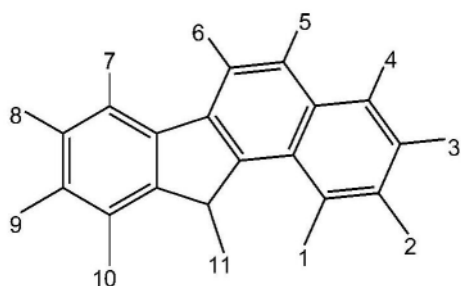
[0674]



[0675] 4. 具有式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物

[0676] 具有式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物具有如下所示的苯并茚核结构,其中数字表示在核上的位置。

[0677]



[0678] 在一些实施方案中,具有式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物可用作发射性材料。在一些实施方案中,化合物为蓝色发射性材料。它们可单独使用或在基质材料中用作掺杂剂。

[0679] 在一些实施方案中,具有式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物具有深蓝色。在一些实施方案中,具有式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物具有y坐标小于0.10;在一些实施方案中,小于0.090的光致发光。

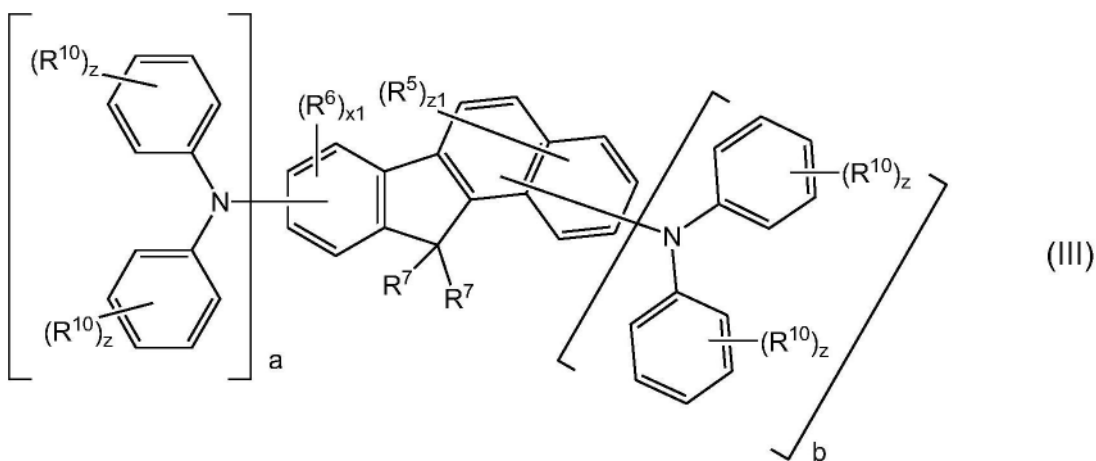
[0680] 在一些实施方案中,包含式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物的装置具有改善的效率。在一些实施方案中,包含式III的装置的效率在1000尼特下大于4.5cd/A;在一些实施方案中,在1000尼特下大于5.0cd/A。

[0681] 在一些实施方案中,包含式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物的装置具有更长的寿命。在一些实施方案中,包含式III的化合物的装置具有在50℃下大于1000小时的T70。如本文所用,T70是指达到最初发光性70%的时间。在一些实施方案中,包含式III的化合物的装置具有在50℃下大于1500小时的T70。

[0682] 在一些实施方案中,包含式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物的电致发光装置作为发射性材料具有深蓝色。在一些实施方案中,x坐标小于0.15并且y坐标小于0.10;在一些实施方案中,所述y坐标小于0.090。

[0683] 在一些实施方案中,化合物具有式III:

[0684]



[0685] 其中:

[0686] R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基;

[0687] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两

个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0688] R^{10} 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中相邻 R^{10} 基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0689] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0690] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;

[0691] x_1 为0-4的整数,前提条件是当 $a=1$ 时, x_1 为0-3;

[0692] y在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数;

[0693] z在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数;并且

[0694] z_1 为0-6的整数,前提条件是当 $b=1$ 时, z_1 为0-5。

[0695] 在式III的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0696] 在式III的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0697] 在式III的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0698] 在式III的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0699] 在式II的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。

[0700] 在式II的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。

[0701] 在式II的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0702] 在式III的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的7位。

[0703] 在式III的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的8位。

[0704] 在式III的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的9位。

[0705] 在式III的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的10位。

[0706] 在式III的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的1位。

[0707] 在式III的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的2位。

[0708] 在式III的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的3位。

[0709] 在式III的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的4位。

[0710] 在式III的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的5位。

[0711] 在式III的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的6位。

[0712] 在式III的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0713] 在式III的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0714] 在式III的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0715] 在式III的一些实施方案中, R^{10} 如上式I-a所述。

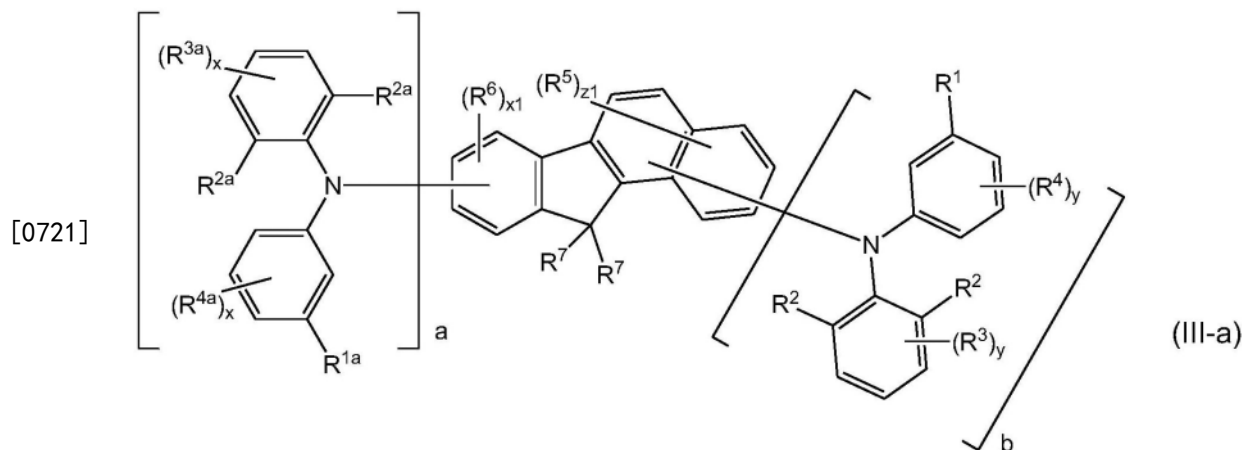
[0716] 在式III的一些实施方案中, x_1 如上式I-a所述。

[0717] 在式III的一些实施方案中,z如上式I-a所述。

[0718] 在式III的一些实施方案中,z1如上式I-b所述。

[0719] 上文式III实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中R¹⁰为唑啉或氘代唑啉的实施方案与其中x1=0的实施方案结合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0720] 在一些实施方案中,化合物具有式III-a:



[0722] 其中:

[0723] R¹、R^{1a}、R²和R^{2a}在每次出现时相同或不同并且选自H、D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,前提条件是R¹和R^{1a}中的至少一个为杂芳基或氘代杂芳基;

[0724] R³、R^{3a}、R⁴、R^{4a}、R⁵和R⁶在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中选自R³、R^{3a}、R⁴和R^{4a}的相邻基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0725] R⁷在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基R⁷基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个R⁷苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0726] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是a+b≥1;

[0727] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;

[0728] x1为0-4的整数,前提条件是当a=1时,x1为0-3;

[0729] y在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数;

[0730] z在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数;并且

[0731] z1为0-6的整数,前提条件是当b=1时,z1为0-5。

[0732] 在式III-a的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘

代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0733] 在式III-a的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0734] 在式III-a的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0735] 在式III-a的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0736] 在式III-a的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。

[0737] 在式III-a的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。

[0738] 在式III-a的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0739] 在式III-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的7位。

[0740] 在式III-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的8位。

[0741] 在式III-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的9位。

[0742] 在式III-a的一些实施方案中, $a=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的10位。

[0743] 在式III-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的1位。

[0744] 在式III-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的2位。

[0745] 在式III-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的3位。

[0746] 在式III-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的4位。

[0747] 在式III-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的5位。

[0748] 在式III-a的一些实施方案中, $b=1$ 并且氨基氮结合至苯并茚核的6位。

[0749] 在式III-a的一些实施方案中, R^1 如上式I所述。

[0750] 在式III-a的一些实施方案中, R^{1a} 如上式I所述。

[0751] 在式III-a的一些实施方案中, R^2 如上式I所述。

[0752] 在式III-a的一些实施方案中, R^{2a} 如上式I所述。

[0753] 在式III-a的一些实施方案中, R^3 如上式I所述。

[0754] 在式III-a的一些实施方案中, R^{3a} 如上式I所述。

[0755] 在式III-a的一些实施方案中, R^4 如上式I所述。

[0756] 在式III-a的一些实施方案中, R^{4a} 如上式I所述。

[0757] 在式III-a的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0758] 在式III-a的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0759] 在式III-a的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0760] 在式III-a的一些实施方案中, x 如上式I所述。

[0761] 在式III-a的一些实施方案中, x_1 如上式I-a所述。

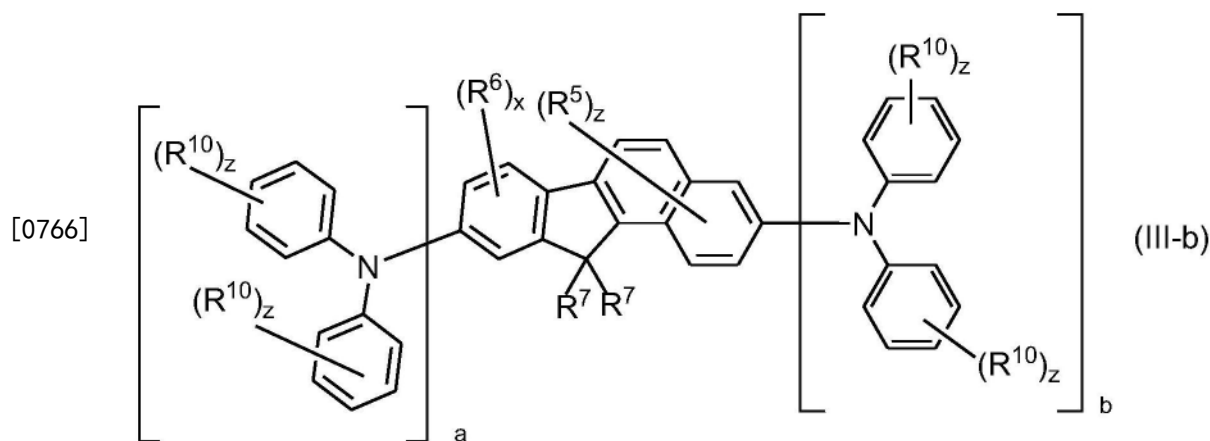
[0762] 在式III-a的一些实施方案中, y 如上式I所述。

[0763] 在式III-a的一些实施方案中, z_1 如上式I-b所述。

[0764] 上文式III-a实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中相邻 R^{3a} 基团连接在一起以形成稠合环的实施方案和其中 R^2 为具有3-8个碳的烷基或氘代烷基的实施方案以及其中 $a=b=1$ 的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案

互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0765] 在一些实施方案中,化合物具有式III-b:



[0767] 其中:

[0768] R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基;

[0769] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0770] R^{10} 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中相邻 R^{10} 基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0771] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0772] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;并且

[0773] z在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数。

[0774] 在式III-b的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0775] 在式III-b的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0776] 在式III-b的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

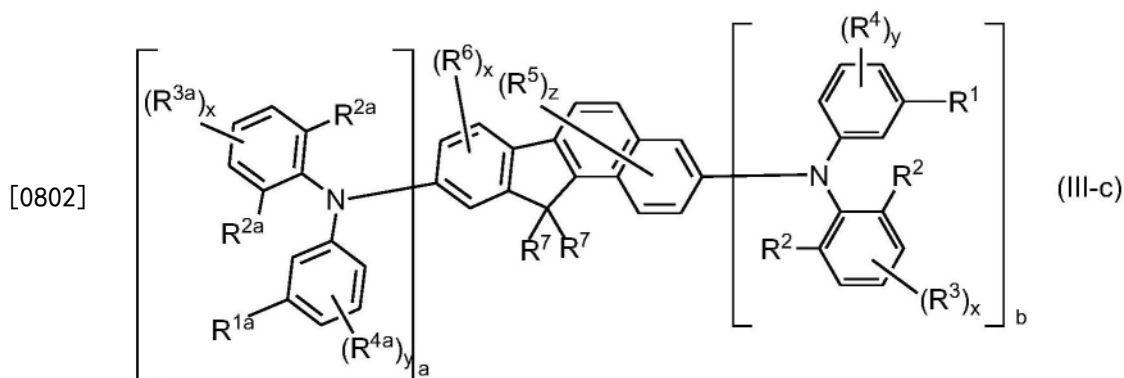
[0777] 在式III-b的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0778] 在式III-b的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。当 $b=0$ 时,3位为H或 R^5 。

[0779] 在式III-b的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。当 $a=0$ 时,9位为H或 R^6 。

- [0780] 在式III-b的一些实施方案中, $a=b=1$ 。
- [0781] 在式III-b的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。
- [0782] 在式III-b的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。
- [0783] 在式III-b的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。
- [0784] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自芳基、杂芳基以及它们的氘代类似物。
- [0785] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自杂芳基和氘代杂芳基,其中杂芳基具有至少一个选自N、O和S的环原子。
- [0786] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自下列的N-杂芳基:吡咯、吡啶、嘧啶、咪唑、咪唑、苯并咪唑、咪唑并苯并咪唑、三唑、苯并三唑、三唑并吡啶、它们的取代衍生物以及它们的氘代类似物。
- [0787] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩以及它们的氘代类似物的S-杂芳基。
- [0788] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃以及它们的氘代类似物的O-杂芳基。
- [0789] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自噁唑、苯并噁唑以及它们的氘代类似物的N,O-杂芳基。
- [0790] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且为选自噻唑、苯并噻唑以及它们的氘代类似物的N,S-杂芳基。
- [0791] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自如上定义的那些基团Cz-1、Cz-2、Cz-3、DBT-1、DBT-2、DBF-1、DBF-2、BzO-1、BT-1以及它们的氘代类似物。
- [0792] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自苯基、萘基、蒽基、共价连接在一起的此类基团的组合以及它们的氘代类似物,其中所述基团可进一步被烷基或氘代烷基基团取代。
- [0793] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 并且选自苯基、三联苯基、四苯基、萘基以及它们的氘代类似物。
- [0794] 在式III-b的一些实施方案中,存在至少一个 R^{10} 基团并且选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。
- [0795] 在式III-b的一些实施方案中,x为0。
- [0796] 在式III-b的一些实施方案中,x为1。
- [0797] 在式III-b的一些实施方案中,x>1。
- [0798] 在式III-b的一些实施方案中,对于 R^5 ,z如式I所述。
- [0799] 在式III-b的一些实施方案中,对于 R^{10} ,z如式I-a所述。
- [0800] 上文式III-b实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中存在至少一个 R^{10} 基团且选自芳基、杂芳基以及它们的氘代类似物的实施方案与其中存在至少一个 R^{10} 基团并且选自杂芳基和氘代杂芳基(其中杂芳基具有至少一个选自N、O和S的环原子)的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0801] 在一些实施方案中,化合物具有式III-c:



[0803] 其中:

[0804] R^1 、 R^{1a} 、 R^2 和 R^{2a} 在每次出现时相同或不同并且选自H、D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,前提条件是 R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为杂芳基或氘代杂芳基;

[0805] R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^{4a} 、 R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中相邻基团选自 R^3 、 R^{3a} 、 R^4 和 R^{4a} 能够连接在一起以形成稠合环;

[0806] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环芳基;

[0807] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0808] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;

[0809] y在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数;并且

[0810] z为0-5的整数;

[0811] 在式III-c的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0812] 在式III-c的一些实施方案中,氘代存在于苯并茛核基团上。

[0813] 在式III-c的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0814] 在式III-c的一些实施方案中,氘代存在于苯并茛核基团和一个或多个取代基团上。

[0815] 在式III-c的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。当 $b=0$ 时,3位为H或 R^5 。

[0816] 在式III-c的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。当 $a=0$ 时,9位为H或 R^6 。

[0817] 在式III-c的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

和氘代甲硅烷氧基;

[0837] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物,其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环,并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环苄基;

[0838] R^{10} 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基,其中相邻 R^{10} 基团能够连接在一起以形成稠合环;

[0839] a和b相同或不同并且为0或1,前提条件是 $a+b \geq 1$;

[0840] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数;

[0841] x_1 为0-4的整数,前提条件是当 $a=1$ 时, x_1 为0-3;

[0842] y在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数;

[0843] z在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数;并且

[0844] z_1 为0-6的整数,前提条件是当 $b=1$ 时, z_1 为0-5。

[0845] 在式III-d的一些实施方案中,所述化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述化合物是至少10%氘代的;在一些实施方案中,是至少20%氘代的;在一些实施方案中,是至少30%氘代的;在一些实施方案中,是至少40%氘代的;在一些实施方案中,是至少50%氘代的;在一些实施方案中,是至少60%氘代的;在一些实施方案中,是至少70%氘代的;在一些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0846] 在式III-d的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0847] 在式III-d的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0848] 在式III-d的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0849] 在式III-d的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。当 $b=0$ 时,3位为H或 R^5 。

[0850] 在式III-d的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。当 $a=0$ 时,9位为H或 R^6 。

[0851] 在式III-d的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0852] 在式III-d的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0853] 在式III-d的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0854] 在式III-d的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0855] 在式III-d的一些实施方案中, R^{10} 如上式I-a所述。

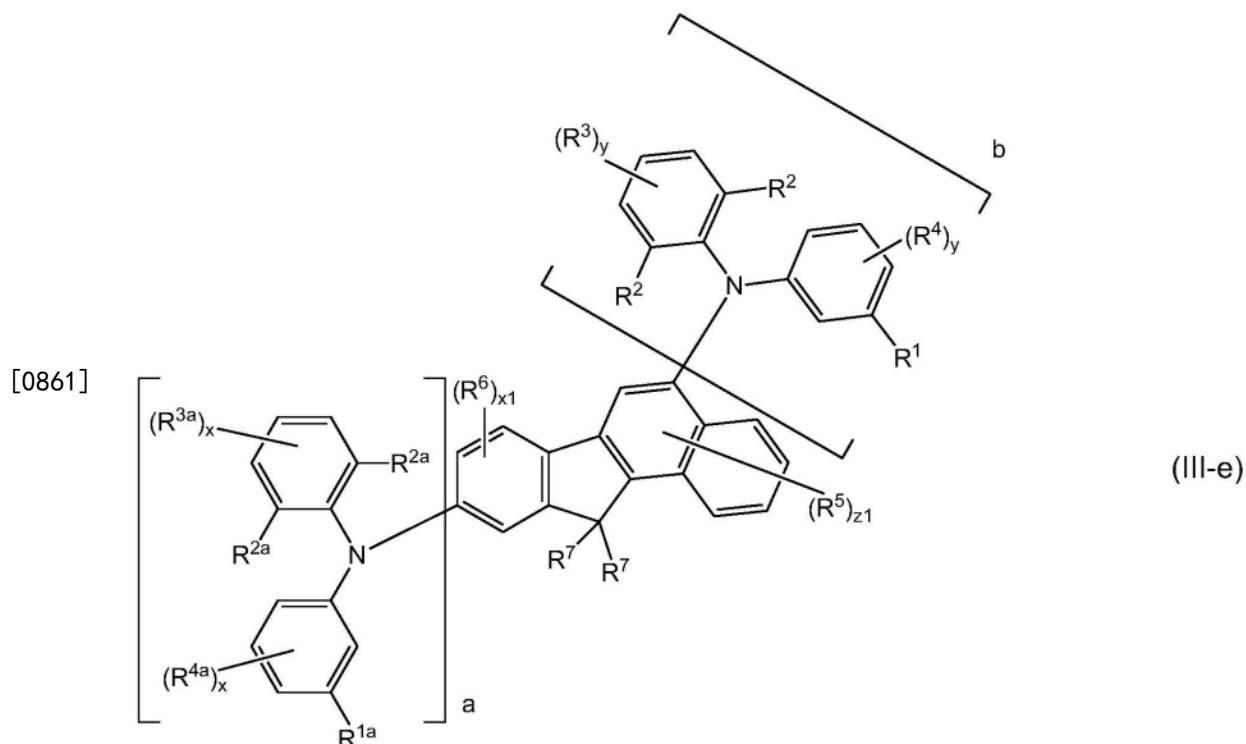
[0856] 在式III-d的一些实施方案中, x_1 如上式I-a所述。

[0857] 在式III-d的一些实施方案中,z如上式I-a所述。

[0858] 在式III-d的一些实施方案中, z_1 如上式I-b所述。

[0859] 上文式III-d实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中 R^5 为芳基或氘代芳基的实施方案和其中 R^6 为H或D的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

[0860] 在一些实施方案中,化合物具有式III-e:



[0862] 其中：

[0863] R^1 、 R^{1a} 、 R^2 和 R^{2a} 在每次出现时相同或不同并且选自H、D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基，前提条件是 R^1 和 R^{1a} 中的至少一个为杂芳基或氘代杂芳基；

[0864] R^3 、 R^{3a} 、 R^4 、 R^{4a} 、 R^5 和 R^6 在每次出现时相同或不同并且选自D、F、CN、烷基、氟烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基、氘代烷基、氘代部分氟化的烷基、氘代芳基、氘代杂芳基、氘代甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氟烷氧基、硅氧烷、甲硅烷氧基、氘代烷氧基、氘代芳氧基、氘代氟烷氧基、氘代硅氧烷和氘代甲硅烷氧基，其中相邻基团选自 R^3 、 R^{3a} 、 R^4 和 R^{4a} 能够连接在一起以形成稠合环；

[0865] R^7 在每次出现时相同或不同并且选自烷基、芳基以及它们的氘代类似物，其中两个烷基 R^7 基团能够连接在一起以形成环烷基螺环，并且其中两个 R^7 苯基基团能够连接在一起以形成螺环芳基；

[0866] a和b相同或不同并且为0或1，前提条件是 $a+b \geq 1$ ；

[0867] x在每次出现时相同或不同并且为0-3的整数；

[0868] x_1 为0-4的整数，前提条件是当 $a=1$ 时， x_1 为0-3；

[0869] y在每次出现时相同或不同并且为0-4的整数；

[0870] z在每次出现时相同或不同并且为0-5的整数；并且

[0871] z_1 为0-6的整数，前提条件是 $b=1$ ， z_1 为0-5。

[0872] 在式III-e的一些实施方案中，所述化合物是氘代的。在一些实施方案中，所述化合物是至少10%氘代的；在一些实施方案中，是至少20%氘代的；在一些实施方案中，是至少30%氘代的；在一些实施方案中，是至少40%氘代的；在一些实施方案中，是至少50%氘代的；在一些实施方案中，是至少60%氘代的；在一些实施方案中，是至少70%氘代的；在一

些实施方案中,是至少80%氘代的;在一些实施方案中,是至少90%氘代的;在一些实施方案中,是100%氘代的。

[0873] 在式III-e的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团上。

[0874] 在式III-e的一些实施方案中,氘代存在于一个或多个取代基团上。

[0875] 在式III-e的一些实施方案中,氘代存在于苯并茚核基团和一个或多个取代基团上。

[0876] 在式III-a的一些实施方案中, $a=1$,并且 $b=0$ 。当 $b=0$ 时,5位为H或 R^5 。

[0877] 在式III-a的一些实施方案中, $a=0$,并且 $b=1$ 。当 $a=0$ 时,9位为H或 R^6 。

[0878] 在式III-a的一些实施方案中, $a=b=1$ 。

[0879] 在式III-e的一些实施方案中, R^1 如上式I所述。

[0880] 在式III-e的一些实施方案中, R^{1a} 如上式I所述。

[0881] 在式III-e的一些实施方案中, R^2 如上式I所述。

[0882] 在式III-e的一些实施方案中, R^{2a} 如上式I所述。

[0883] 在式III-e的一些实施方案中, R^3 如上式I所述。

[0884] 在式III-e的一些实施方案中, R^{3a} 如上式I所述。

[0885] 在式III-e的一些实施方案中, R^4 如上式I所述。

[0886] 在式III-e的一些实施方案中, R^{4a} 如上式I所述。

[0887] 在式III-e的一些实施方案中, R^5 如上式I所述。

[0888] 在式III-e的一些实施方案中, R^6 如上式I所述。

[0889] 在式III-e的一些实施方案中, R^7 如上式I所述。

[0890] 在式III-e的一些实施方案中, x 如上式I所述。

[0891] 在式III-e的一些实施方案中, $x1$ 如上式I-a所述。

[0892] 在式III-e的一些实施方案中, y 如上式I所述。

[0893] 在式III-e的一些实施方案中, $z1$ 如上式I-b所述。

[0894] 上文式III-e实施方案中的任一个可与其它实施方案中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,可将其中 R^{1a} 为烷基或氘代烷基的实施方案和其中 R^{2a} 为具有3-8个碳的烷基或氘代烷基的实施方案以及其中两个 R^7 苯基基团连接以形成螺环茚基的实施方案组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施方案而言同样适用。技术人员将理解哪些实施方案互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施方案的组合。

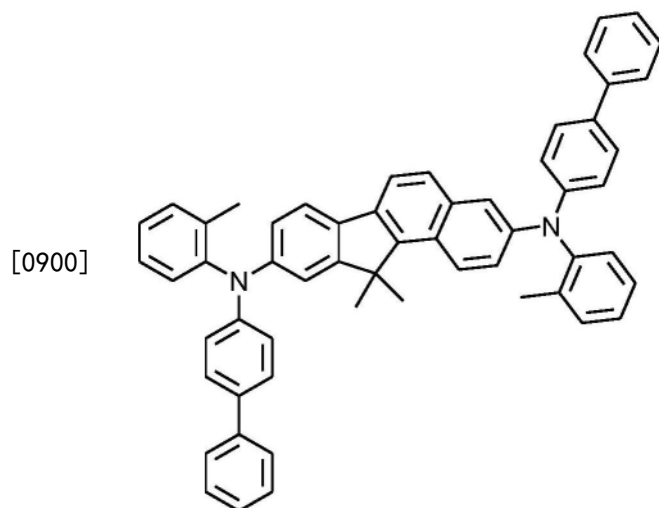
[0895] 可使用将产生C-C或C-N键的任何技术来制备式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物。已知多种此类技术,诸如Suzuki、Yamamoto、Stille、以及Pd或Ni催化的C-N偶联。

[0896] 通过使用氘代前体材料以类似的方式,或更一般地通过在路易斯酸H/D交换催化剂诸如三氯化铝或乙基氯化铝,或酸诸如 CF_3COOD 、 DCl 等的存在下用氘代溶剂诸如 d_6 -苯处理未氘代的化合物来制备氘代类似物化合物。氘化反应还在公开的PCT申请W02011/053334中有所描述。

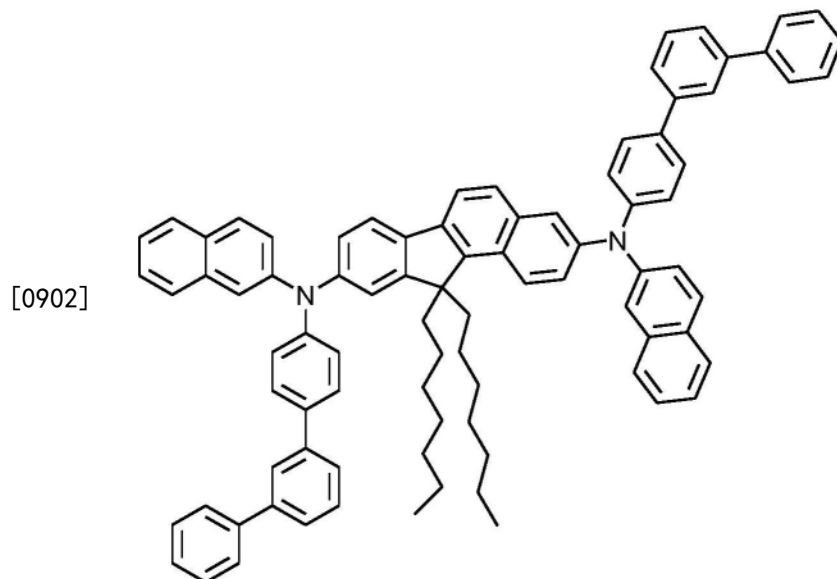
[0897] 示例性制备在实施例给出。

[0898] 具有式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e化合物的示例包括但不限于以下所示化合物。

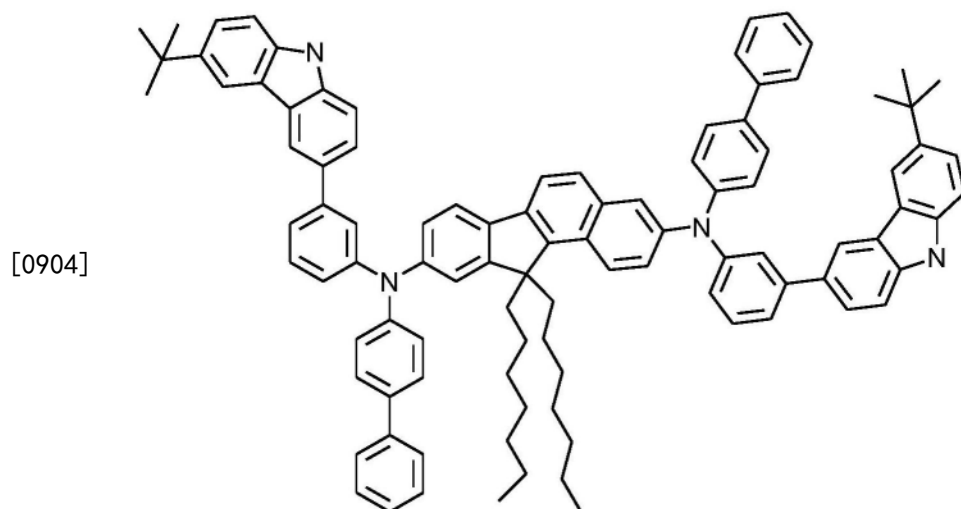
[0899] 化合物51



[0901] 化合物52

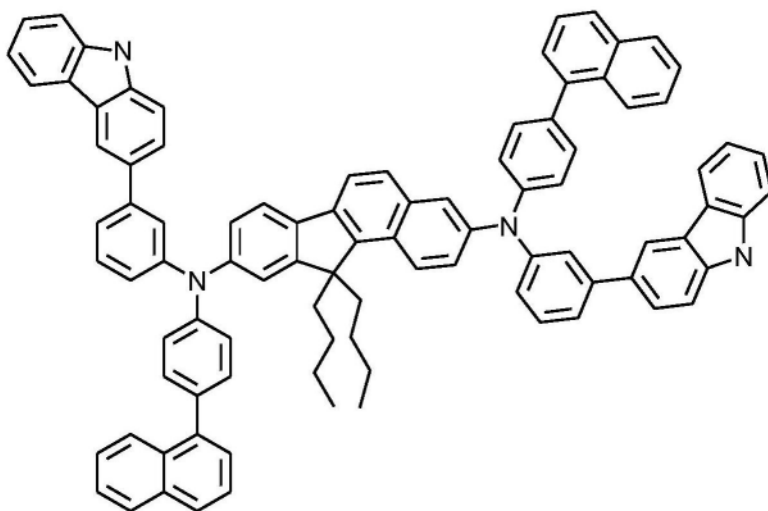


[0903] 化合物53



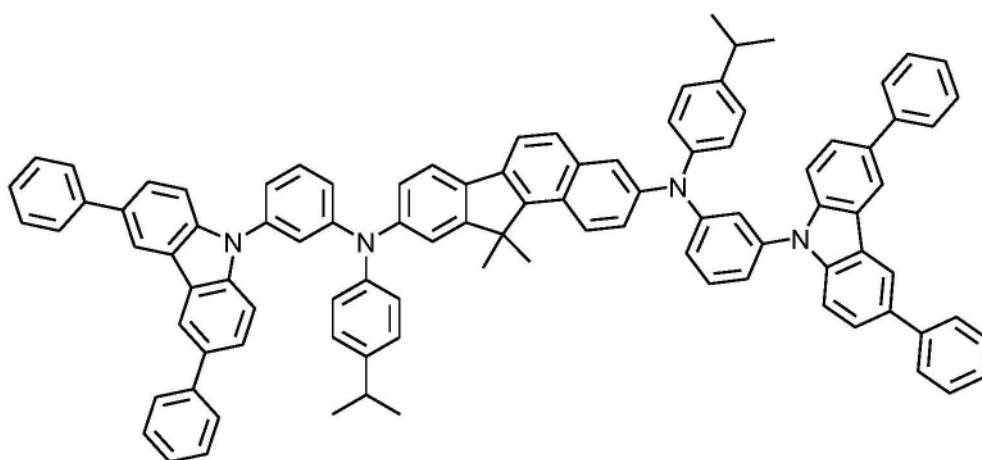
[0905] 化合物54

[0906]



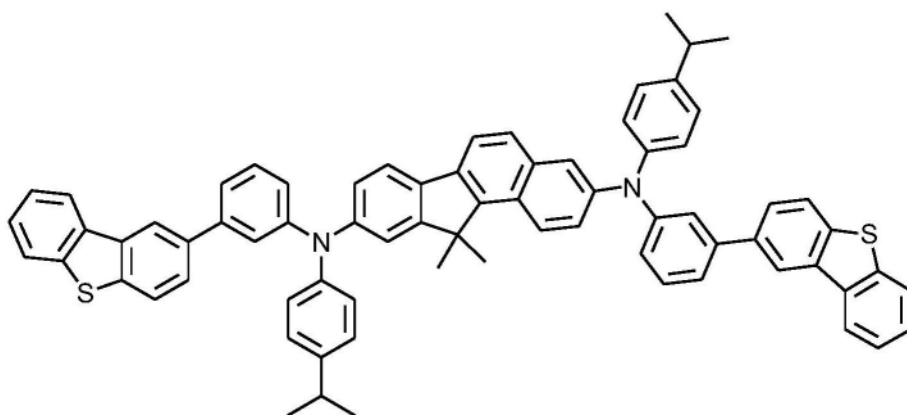
[0907] 化合物55

[0908]



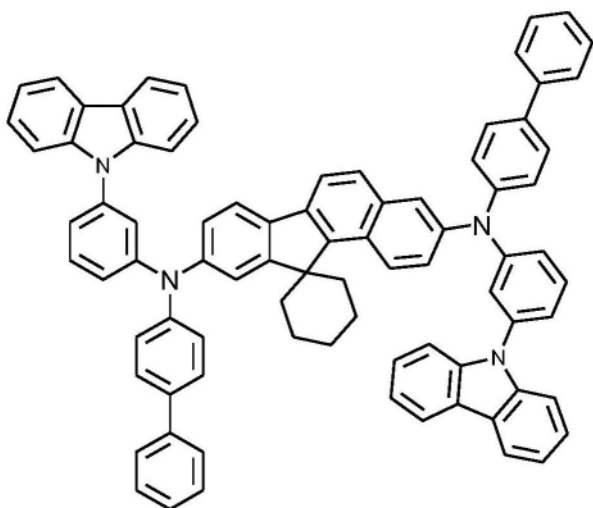
[0909] 化合物56

[0910]



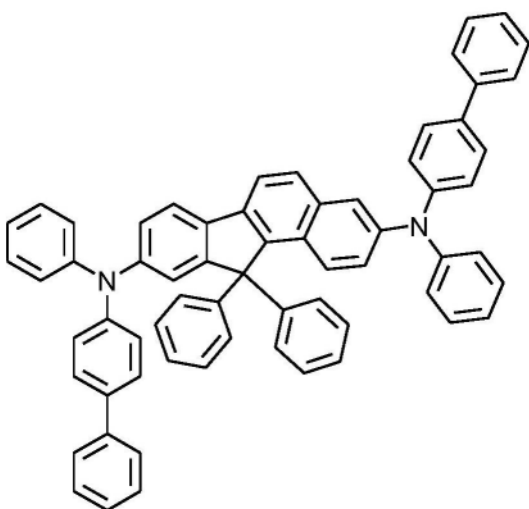
[0911] 化合物57

[0912]



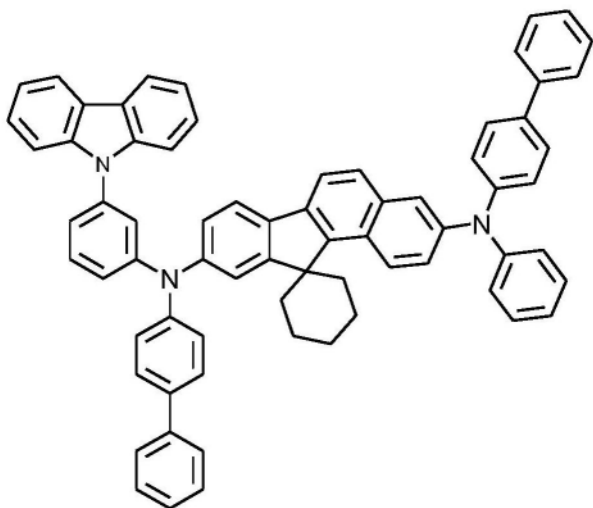
[0913] 化合物58

[0914]



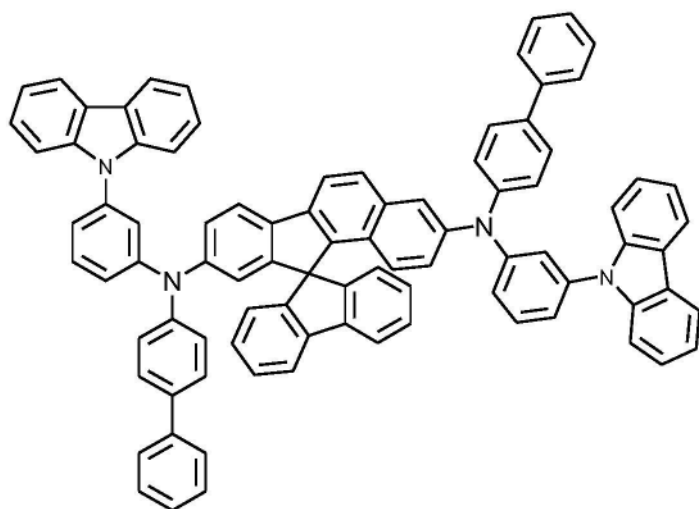
[0915] 化合物59

[0916]



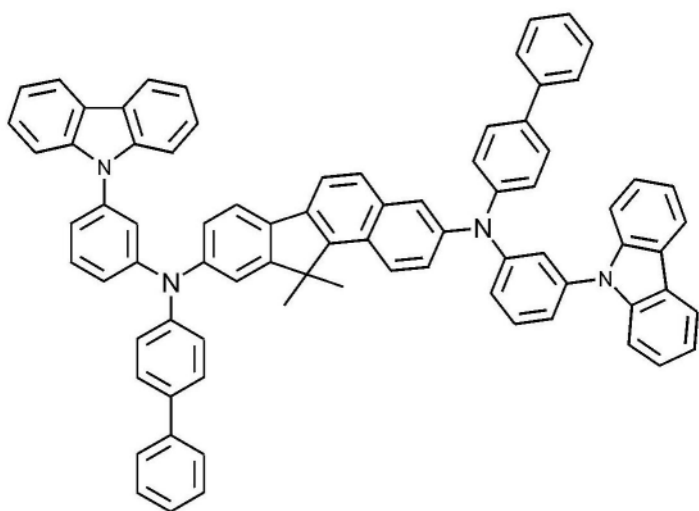
[0917] 化合物60

[0918]



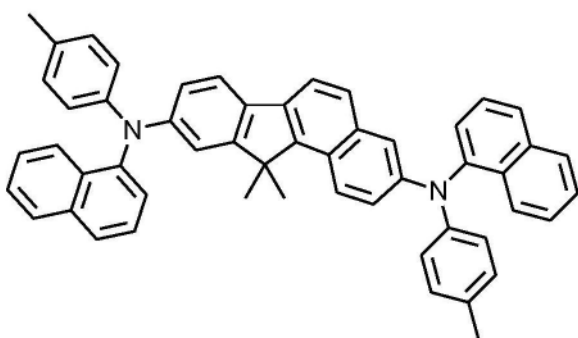
[0919] 化合物61

[0920]



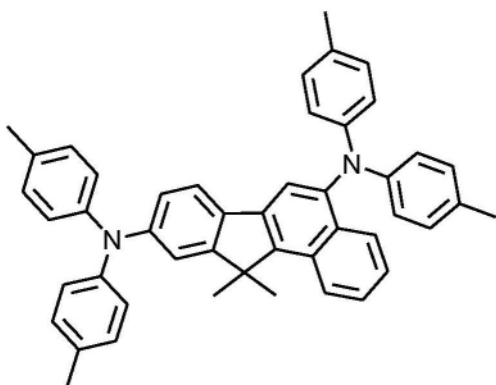
[0921] 化合物62

[0922]



[0923] 化合物63

[0924]



[0925] 5. 装置

[0926] 通过具有一个或多个包含本文所述具有式I、式II或式III的化合物的层而可获益的有机电子装置包括但不限于：(1) 将电能转换为辐射的装置(例如发光二极管、发光二极管显示器、照明装置、照明设备或二极管激光器)，(2) 通过电子方法探测信号的装置(例如光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、IR探测器、生物传感器)，(3) 将辐射转换为电能的装置(例如光伏装置或太阳能电池)，以及(4) 包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的装置(例如晶体管或二极管)。

[0927] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式I的化合物的光敏层。

[0928] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式I-a的化合物的光敏层。

[0929] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式I-b的化合物的光敏层。在一些实施方案中，所述装置包括具有式I-c的化合物的光敏层。

[0930] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式I-d的化合物的光敏层。

[0931] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式II的化合物的光敏层。

[0932] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式II-a的化合物的光敏层。

[0933] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式II-b的化合物的光敏层。

[0934] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式II-c的化合物的光敏层。

[0935] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式III的化合物的光敏层。

[0936] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式III-a的化合物的光敏层。

[0937] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式III-b的化合物的光敏层。

[0938] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式III-c的化合物的光敏层。

[0939] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式III-d的化合物的光敏层。

[0940] 在一些实施方案中，所述装置包括具有式III-e的化合物的光敏层。

[0941] 在一些实施方案中，所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层，其中所述光敏层包含具有式I的化合物。

[0942] 在一些实施方案中，所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层，其中所述光敏层包含具有式I-a的化合物。

[0943] 在一些实施方案中，所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层，其中所述光敏层包含具有式I-b的化合物。

[0944] 在一些实施方案中，所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层，其中所述光敏层包含具有式I-c的化合物。

[0945] 在一些实施方案中，所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层，其中所

述光敏层包含具有式I-d的化合物。

[0946] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式II的化合物。

[0947] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式II-a的化合物。

[0948] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式II-b的化合物。

[0949] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式II-c的化合物。

[0950] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式III的化合物。

[0951] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式III-a的化合物。

[0952] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式III-b的化合物。

[0953] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式III-c的化合物。

[0954] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式III-d的化合物。

[0955] 在一些实施方案中,所述装置包括阳极和阴极以及介于两者间的光敏层,其中所述光敏层包含具有式III-e的化合物。

[0956] 有机电子装置结构的一个例示示于图1中。装置100具有第一电接触层(即阳极层110)和第二电接触层(即阴极层160)、以及介于所述第一电接触层和所述第二电接触层之间的光敏层140。邻近阳极的是空穴注入层120。邻近空穴注入层的是包含空穴传输材料的空穴传输层130。邻近阴极的可以是包含电子传输材料的电子传输层150。作为选择,该装置可以使用一个或多个紧邻阳极110的附加的空穴注入层或空穴传输层(未示出),和/或一个或多个紧邻阴极160的附加的电子注入层或电子传输层(未示出)。作为另外的选项,装置可具有在光敏层140和电子传输层150之间的抗淬灭层(未示出)。

[0957] 层120至150,以及在它们之间的任何附加层,单个地以及共同地称为活性层。

[0958] 在一些实施方案中,所述光敏层如图2所示是像素化的。在装置200中,层140被分成在所述层之上重复的像素或子像素单元141、142和143。每一个像素或子像素单元表示不同的颜色。在一些实施方案中,所述子像素单元为红色、绿色、蓝色。尽管三个子像素单元在图中显示,但可使用两个或多于三个。

[0959] 在一些实施方案中,不同层具有以下厚度范围:阳极110, 500-5000Å,在一些实施方案中, 1000-2000Å;空穴注入层120, 50-2000Å,在一些实施方案中, 200-1000Å;空穴传输层130, 50-2000Å,在一些实施方案中, 200-1000Å;光敏层140, 10-2000Å,在一些实施方案中, 100-1000Å;电子传输层150, 50-2000Å,在一些实施方案中,

100-1000Å; 阴极160, 200-10000Å, 在一些实施方案中为 300-5000Å。装置内电子-空穴重组区域的位置会受每层相对厚度的影响, 从而影响装置的发射光谱。层厚度的期望比率将取决于所用材料的确切性质。

[0960] 在一些实施方案中, 具有式I、式I-a、式I-b、式I-c、式I-d、式II、式II-a、式II-b、式II-c、式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物可在光敏层140中用作发射颜色为蓝色的发射性材料。它们可单独使用或在基质材料中用作掺杂剂。

[0961] a. 光敏层

[0962] 在一些实施方案中, 光敏层包括基质材料和作为掺杂剂的具有式I、式I-a、式I-b、式I-c、式I-d、式II、式II-a、式II-b、式II-c、式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物。在一些实施方案中, 存在第二基质材料。

[0963] 在一些实施方案中, 光敏层仅包括基质材料和作为掺杂剂的具有式I、式I-a、式I-b、式I-c、式I-d、式II、式II-a、式II-b、式II-c、式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物。在一些实施方案中, 存在微量的其它材料, 只要其不显著改变层的功能。

[0964] 在一些实施方案中, 光敏层仅包括第一基质材料、第二基质材料和作为掺杂剂的具有式I、式I-a、式I-b、式I-c、式I-d、式II、式II-a、式II-b、式II-c、式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的化合物。在一些实施方案中, 存在微量的其它材料, 只要其不显著改变层的功能。

[0965] 掺杂剂与总基质材料的重量比在5:95至70:30; 在一些实施方案中, 10:90至20:80的范围内。

[0966] 在一些实施方案中, 基质材料选自蒽、屈、芘、菲、苯并菲、菲咯啉、萘、三嗪、喹啉、异喹啉、喹喔啉、苯基吡啶、苯并二咪唑、金属喹啉配合物、吡啶并咪唑、它们的氘代类似物以及它们的组合。

[0967] 在一些实施方案中, 基质材料为9,10-二芳基蒽化合物或其氘代类似物。

[0968] 在一些实施方案中, 基质材料为具有一个或两个二芳基氨基取代基的蒽衍生物或其氘代类似物。

[0969] 在一些实施方案中, 由实施方案、具体实施方案、具体实施例、以及上述实施方案的组合表示的式I、式I-a、式I-b、式I-c、式I-d、式II、式II-a、式II-b、式II-c、式III、式III-a、式III-b、式III-c、式III-d或式III-e的任何化合物可用于光敏层。

[0970] b. 其它装置层

[0971] 装置中的其他层可由已知用于此类层中的任何材料制成。

[0972] 阳极110为用于注入正电荷载体的尤其有效的电极。它可由例如包含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成, 或它可为导电聚合物, 或它们的混合物。适宜的金属包括第11族金属, 第4、5和6族的金属, 以及第8-10族过渡金属。如果使阳极具有透光性, 则一般使用12族、13族和14族金属的混合金属氧化物, 诸如氧化铟锡。阳极还可由有机材料诸如聚苯胺, 如在“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer,” Nature第357卷, 第477-479页 (1992年6月11日) 中描述的材料制成。期望阳极和阴极中的至少一个为至少部分透明的, 以使产生的光线能够被观察到。

[0973] 空穴注入层120包含空穴注入材料, 并且可具有有机电子装置中的一种或多种功

能,包括但不限于下层平坦化,电荷传输和/或电荷注入特性,清除杂质诸如氧气或金属离子,以及其它有利于或改善有机电子装置性能的方面。空穴注入层可由聚合物材料所形成,诸如聚苯胺(PANI)或聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),所述聚合材料通常掺有质子酸。质子酸可为例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酸酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。

[0974] 空穴注入层可包含电荷转移化合物等,诸如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基苯醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。

[0975] 在一些实施方案中,空穴注入层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化酸聚合物。

[0976] 在一些实施方案中,空穴注入层由掺杂有成胶聚合酸的导电聚合物的含水分散体制成。此类物质已描述于例如公布的美国专利申请US2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860和公布的PCT专利申请WO 2009/018009中。

[0977] 用于层130的空穴传输材料的示例概述于例如Y. Wang的Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第四版,第18卷,第837-860页,1996中。可使用空穴传输分子和聚合物两者。常用的空穴传输分子为:N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(2-4-甲基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯基腙(DEH)、三苯基胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)、1,2-反式-双(9H-吡唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-双(苯基)对二氨基联苯(α -NPB)、以及卟啉化合物(诸如铜酞菁)。在一些实施方案中,所述空穴传输层包含空穴传输聚合物。在一些实施方案中,该空穴传输聚合物为二苯乙烯基芳基化合物。在一些实施方案中,该芳基具有两个或更多个稠合的芳环。在一些实施方案中,该芳基为并苯。如本文所用,术语“并苯”是指含两个或更多个以直线排列的邻位稠合苯环的烃母组分。其它常用的空穴传输聚合物为聚乙烯基吡唑、(苯基甲基)聚硅烷、以及聚苯胺。还可通过将空穴传输分子诸如上述那些掺入聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中,来获得空穴传输聚合物。在一些情况下,可使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-苐共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物为可交联的。

[0978] 在一些实施方案中,所述空穴传输层还包含p型掺杂剂。在一些实施方案中,所述空穴传输层掺入有p型掺杂剂。p型掺杂剂的示例包括但不限于四氟四氰基对苯二醌二甲烷(F4-TCNQ)和茈-3,4,9,10-四甲酸-3,4,9,10-二酸酐(PTCDA)。

[0979] 在一些实施方案中,存在多于一个空穴传输层(未示出)。

[0980] 可用于层150的电子传输材料的示例包括但不限于金属螯合的8-羟基喹啉酮化合物,包括金属喹啉衍生物,诸如三(8-羟基喹啉)铝(AlQ)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对-苯基酚氧基)铝(BAlq)、四-(8-羟基喹啉)钪(HfQ)和四-(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);和唑类化合物,诸如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-氧二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、以及1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹啉衍生物,诸如2,3-双(4-氟苯基)喹啉;茈萘衍生物,诸如3-(4-(4-甲基苯乙烯基)苯基)-对甲苯

基氨基) 荧蒹; 菲咯啉, 诸如4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA) 和2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA); 以及它们的混合物。在一些实施方案中, 所述电子传输层还包含n型掺杂剂。N型掺杂剂材料为人们所熟知。n-掺杂剂包括但不限于第1族和第2族金属; 第1族和第2族金属盐, 诸如LiF、CsF和 Cs_2CO_3 ; 第1族和第2族金属有机化合物诸如锂喹啉; 以及分子n型掺杂剂, 诸如无色染料、金属配合物诸如 $\text{W}_2(\text{hpp})_4$ (其中hpp=1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并-[1,2-a]-嘧啶) 和二茂钴、四硫杂萘并萘、双(亚乙基二硫基) 四硫富瓦烯、杂环基团或二价基团、以及杂环基团或二价基团的二聚体、低聚物、聚合物、二螺化合物和多环化物。

[0981] 在一些实施方案中, 抗淬灭层可存在于光敏层和电子传输层之间以防止由电子传输层导致的蓝色发光淬灭。为了防止能量传输淬灭, 抗淬灭材料的单峰能量必须高于蓝色发射极的单峰能量。为了防止电子传输淬灭, 抗淬灭材料的LUMO能级必须足够窄(相对于真空能级), 使得在发射极激子和抗淬灭材料之间的电子传输是吸热的。此外, 抗淬灭材料的HOMO能级必须足够深(相对于真空能级), 使得在发射极激子和抗淬灭材料之间的电子传输是吸热的。一般来讲, 抗淬灭材料为具有高单峰和三重峰能量的大带隙材料。

[0982] 阴极160是用于注入电子或负电荷载体的尤其高效的电极。阴极可为具有功函低于阳极的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自第1族的碱金属(例如Li、Cs)、第2族(碱土) 金属、第12族金属, 包括稀土元素和镧系元素、以及铜系元素。可使用诸如铝、铟、钙、钡、钪和镁、以及它们的组合的材料。

[0983] 还可将含碱金属的无机化合物诸如LiF、CsF、 Cs_2O 和 Li_2O 、或含Li的有机金属化合物沉积在有机层150和阴极层160之间, 以降低操作电压。未显示的该层可称为电子注入层。

[0984] 已知在有机电子装置中存在其它层。例如, 在阳极110和空穴注入层120之间存在层(未示出), 以控制注入的正电荷量和/或提供层的带隙匹配, 或用作保护层。可使用本领域已知的层, 诸如铜酞菁、氮氧化硅、碳氟化合物、硅烷或超薄金属层诸如Pt。另选地, 阳极层110、活性层120、130、140和150或阴极层160中的一些或所有可被表面处理, 以增加电荷负载传输效率。优选通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定每个组件层的材料的选择以提供具有高电致发光效率的装置。

[0985] 应当理解, 每个功能层可由多于一层构成。

[0986] c. 装置制造

[0987] 装置层可通过任何沉积技术或技术的组合形成, 这些技术包括气相沉积、液相沉积和热转移。

[0988] 在一些实施方案中, 所述装置由空穴注入层、空穴传输层和光敏层的液相沉积以及阳极、电子传输层、电子注入层和阴极的气相沉积制成。

[0989] 空穴注入层可由其中溶解或分散空穴传输材料并且空穴传输材料将由其形成膜的任何液体介质沉积而成。在一些实施方案中, 液体介质仅包含一种或多种有机溶剂。在一些实施方案中, 存在微量的其它材料, 只要其不显著影响液体介质。

[0990] 在一些实施方案中, 液体介质仅包含水或仅包含水与有机溶剂。在一些实施方案中, 存在微量的其它材料, 只要其不显著影响液体介质。

[0991] 空穴注入材料以0.5至10重量%的量存在于液体介质中。

[0992] 在一些实施方案中, 所述空穴注入层通过任何连续或不连续液相沉积技术形成。在一些实施方案中, 空穴注入层通过旋涂施加。在一些实施方案中, 空穴注入层通过喷墨印

刷施加。在一些实施方案中,空穴注入层通过连续喷印施加。在一些实施方案中,空穴注入层通过槽模涂布施加。液相沉积后,所述液体介质可在室温下或在加热下,在空气中、在惰性气氛中或通过真空除去。

[0993] 在一些实施方案中,空穴传输层通过使空穴传输材料沉积于液体介质中形成。液体介质是空穴传输材料溶解或分散于其中并由其形成膜的物质。在一些实施方案中,液体介质包含一种或多种有机溶剂。在一些实施方案中,液体介质包含水或水和有机溶剂。在一些实施方案中,有机溶剂为芳族溶剂。在一些实施方案中,有机液体选自氯仿、二氯甲烷、氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、苯甲醚以及它们的混合物。空穴传输材料可以0.2至2重量%的浓度存在于液体介质中。可通过任何连续或非连续液相沉积技术来施加空穴传输层。在一些实施方案中,空穴传输层通过旋涂施加。在一些实施方案中,空穴传输层通过喷墨印刷施加。在一些实施方案中,空穴传输层通过连续喷印施加。在一些实施方案中,空穴传输层通过槽模涂布施加。在液相沉积后,所述液体介质可在室温下或在加热下,在空气中、在惰性气氛中或通过真空除去。

[0994] 在一些实施方案中,所述光敏层通过气相沉积形成。此类技术是本领域所熟知的。

[0995] 在一些实施方案中,光敏层通过使光敏材料和一种或多种基质材料液相沉积于液体介质中形成。液体介质是光敏层材料溶解或分散于其中并由其形成膜的物质。在一些实施方案中,液体介质包含一种或多种有机溶剂。在一些实施方案中,存在微量的另外材料,只要其不显著影响光敏层的功能。

[0996] 合适类型的溶剂包括但不限于脂族烃类(诸如癸烷和十六烷)、卤代烃类(诸如二氯甲烷、氯仿、氯苯和全氟庚烷)、芳族烃类(诸如未取代的以及烷基和烷氧基-取代的甲苯和二甲苯)、芳族醚类(诸如苯甲醚和二苄醚)、杂芳族类(诸如吡啶)、极性溶剂(诸如四氢吡喃(“THP”)、二甲基乙酰胺(“DMAC”)和N-甲基吡咯烷酮(“NMP”))、酯类(诸如乙酸乙酯、碳酸亚丙酯、苯甲酸甲酯)、醇类和二醇类(诸如异丙醇和乙二醇)、乙二醇醚以及衍生物类(诸如丙二醇甲醚和丙二醇甲醚乙酸酯)、以及酮类(诸如环戊酮和二异丁基酮)。

[0997] 光敏材料可以0.2至2重量%的浓度存在于液体介质中。可根据液体介质来使用其他重量百分比的光敏材料。可通过任何连续或非连续液相沉积技术来施加光敏层。在一些实施方案中,光敏层通过旋涂施加。在一些实施方案中,光敏层通过喷墨印刷施加。在一些实施方案中,光敏层通过连续喷印施加。在一些实施方案中,光敏层通过槽模涂布施加。在液相沉积后,所述液体介质可在室温下或在加热下,在空气中、在惰性气氛中或通过真空除去。

[0998] 可以用任何气相沉积方法来沉积电子传输层。在一些实施方案中,通过在真空下热蒸发来沉积。

[0999] 可以用任何气相沉积方法来沉积电子注入层。在一些实施方案中,通过在真空下热蒸发来沉积。

[1000] 可以用任何气相沉积方法来沉积阴极。在一些实施方案中,通过在真空下热蒸发来沉积。

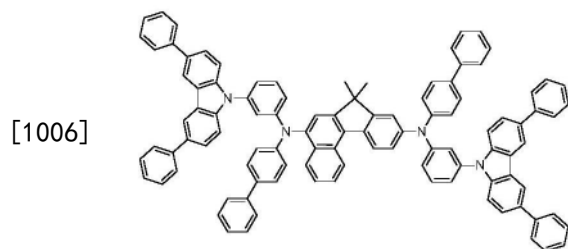
[1001] 实施例

[1002] 本文所描述的概念将在以下实施例中进一步描述,所述实施例不限制权利要求书中描述的本发明的范围。

[1003] 合成实施例1

[1004] 该实施例示出了具有式I的化合物的制备:化合物3、化合物1和化合物37。

[1005] 化合物3



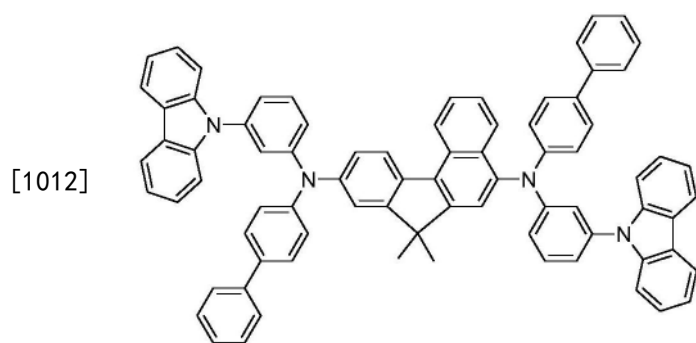
[1007] N-[3-(3,6-二苯基-9H-吡唑-9-基)苯基]二苯基-4-胺的合成

[1008] 在氮气下向500mL圆底烧瓶中添加4-溴代联苯(2.70g, 11.6mmol)、3-(3,6-二苯基-9H-吡唑-9-基)苯胺(5.00g, 12.2mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(212mg, 0.232mmol)、三叔丁基膦(93.9mg, 0.464mmol)和甲苯(120mL)。然后加入叔丁醇钠(1.23g, 12.7mmol),并且在室温下将反应搅拌过夜。除去溶剂并且通过使用硅胶和1:2的氯仿/己烷进行柱色谱来分离物质。干燥级分以收得5.71g(87%)粘稠黄色油状物。

[1009] N,N'-二(二苯基-4-基)-N,N'-双[3-(3,6-二苯基-9H-吡唑-9-基)苯基]-7,7-二甲基-7H-苯并[c]芴-5,9-二胺的合成

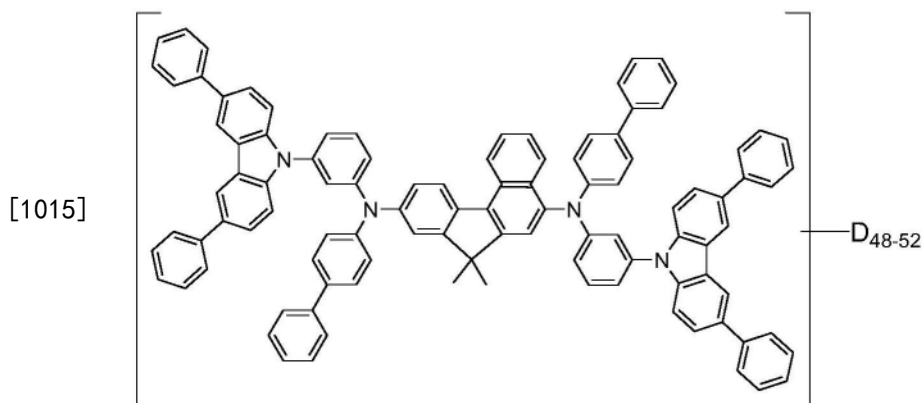
[1010] 在氮气下向500mL圆底烧瓶中添加5,9-二溴-7,7-二甲基-7H-苯并[c]芴(1.93g, 4.81mmol)、N-[3-(3,6-二苯基-9H-吡唑-9-基)苯基]二苯基-4-胺(5.68g, 10.1mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(88.0mg, 0.0961mmol)、三叔丁基膦(38.9mg, 0.192mmol)和甲苯(100mL)。然后加入叔丁醇钠(1.02g, 10.6mmol),并且在80℃下将反应搅拌过夜。除去溶剂并且通过使用硅胶和2:3的氯仿/己烷进行柱色谱来分离所得物质。将级分干燥并从2:1的二氯甲烷/乙腈中重结晶。收得4.01g(61%)黄色晶体。

[1011] 化合物1



[1013] 以N-[3-(9H-吡唑-9-基)苯基]二苯基-4-胺起始,可以以类似于化合物3的方式制备化合物1。

[1014] 化合物37具有68%的氘代度。



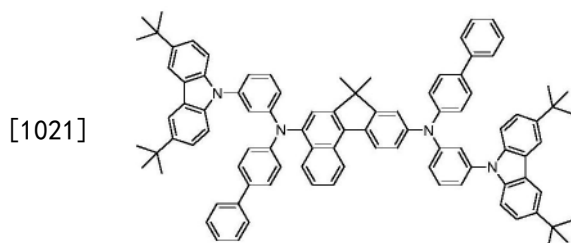
[1016] 化合物37通过氘化化合物3来制备。

[1017] D50-N,N'-二(二苯基-4-基)-N,N'-双[3-(3,6-二苯基-9H-咔唑-9-基)苯基]-7,7-二甲基-7H-苯并[c]茚-5,9-二胺的合成

[1018] 在氮气下向50mL圆底烧瓶中添加N,N'-二(二苯基-4-基)-N,N'-双[3-(3,6-二苯基-9H-咔唑-9-基)苯基]-7,7-二甲基-7H-苯并[c]茚-5,9-二胺(1.38g,1.01mmol)、苯-d₆(17mL),在环境温度下搅拌混合物10min。缓慢添加三氟甲磺酸-d(1.52g,10.10mmol)。然后在氮气下加热反应至50℃并搅拌18小时。反应用含10重量%碳酸钠的D₂O淬灭。将有机层分离并且用硫酸镁干燥。在过滤后,除去溶剂并且在硅胶柱上用己烷/氯仿洗脱来纯化残留物。收集包含级分的产物,并且除去溶剂。从DCM/乙腈中结晶,得到1.19g 99%纯度的产物。UPLC/MS分析表明72个质子中约49个质子(68%)已交换。

[1019] 合成实施例2

[1020] 该实施例示出了具有式I的化合物(化合物5)的制备。



[1022] N-[3-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑-9-基)苯基]二苯基-4-胺的合成

[1023] 在氮气下向500mL圆底烧瓶中添加4-溴苯基(2.99g,12.8mmol)、3-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑-9-基)苯胺(5.00g,13.5mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(235mg,0.257mmol)、三叔丁基膦(104mg,0.514mmol)和甲苯(135mL)。然后加入叔丁醇钠(1.36g,14.1mmol),并且在室温下将反应搅拌过夜。除去溶剂并且通过使用硅胶和1:2的氯仿/己烷进行柱色谱来分离所得物质。干燥级分以收得6.40g(95%)粘稠黄色油状物。

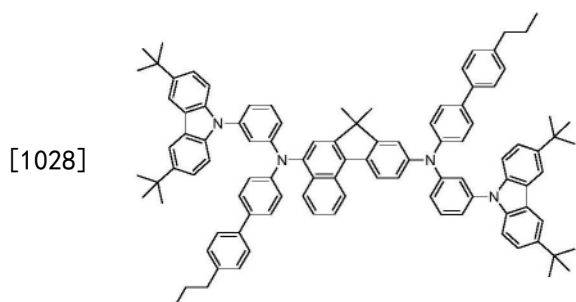
[1024] N,N'-二(二苯基-4-基)-N,N'-双[3-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑-9-基)苯基]-7,7-二甲基-7H-苯并[c]茚-5,9-二胺的合成

[1025] 在氮气下向500mL圆底烧瓶中添加5,9-二溴-7,7-二甲基-7H-苯并[c]茚(2.34g,5.83mmol)、N-[3-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑-9-基)苯基]二苯基-4-胺(6.40g,12.2mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(107mg,0.117mmol)、三叔丁基膦(47.2mg,0.233mmol)和甲苯(120mL)。然后加入叔丁醇钠(1.23g,12.8mmol),并且在80℃下将反应搅拌过夜。除去溶剂并且通过使用硅胶和2:3的氯仿/己烷进行柱色谱来分离所得物质。将级分干燥并使其通过

具有1:5的二氯甲烷/己烷的碱性氧化铝垫。将级分干燥并使其从二氯甲烷沉淀到甲醇中。收得2.70g (36%) 黄色粉末。

[1026] 合成实施例3

[1027] 该实施例示出了具有式I的化合物(化合物2)的制备。



[1029] N-(3-(3,6-二-叔丁基-9H-吡唑-9-基)苯基)-4'-丙基-[1,1'-二苯基]-4-胺的合成

[1030] 在氮气下将9-(3-溴苯基)-3,6-二-叔丁基-9H-吡唑 (30g, 69.1mmol)、4'-丙基-[1,1'-二苯基]-4-胺 (19g, 89.8mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.32g, 0.3mmol)、三叔丁基膦 (0.14g, 0.7mmol) 和经曝气的无水甲苯 (325ml) 放入500ml烧瓶并搅拌5min。在搅拌下于室温向该溶液中按小批量添加叔丁醇钠 (7.3g, 76mmol), 并且将反应搅拌直至认为完成(当观察不到起始物质吡唑时)。

[1031] 反应用100ml水淬灭并使其搅拌15min。然后将反应混合物放入分液漏斗中并排出水相。用100ml DI水将有机层洗涤两次以上。

[1032] 将所得深褐色溶液浓缩至约其体积1/3, 用己烷稀释并通过干硅胶塞以除去催化剂。用600ml的50%甲苯-己烷漂洗硅胶, 以移除产物。产物在静置后开始沉淀出来并通过过滤对其进行收集, 并且用甲醇进行洗涤。干燥后, 收得30.2g (77.4%) 作为产物1的灰白色固体。

[1033] N5,N9-双(3-(3,6-二-叔丁基-9H-吡唑-9-基)苯基)-7,7-二甲基-N5,N9-双(4'-丙基-[1,1'-二苯基]-4-基)-7H-苯并[c]苕-5,9-二胺的合成

[1034] 在氮气下将5,9-二溴-7,7-二甲基苯并苕 (8.72g, 21.7mmol)、N-(3-(3,6-二-叔丁基-9H-吡唑-9-基)苯基)-4'-丙基-[1,1'-二苯基]-4-胺 (25g, 44.3mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.203g, 0.2mmol)、三叔丁基膦 (0.090g, 0.4mmol) 和经曝气的无水甲苯 (175ml) 放入500ml烧瓶并搅拌5min。在搅拌下于室温向该溶液中按小批量添加叔丁醇钠 (4.47g, 46.5mmol)。将所得溶液升温至60℃并使其搅拌直至观察不到起始物质苯并苕。

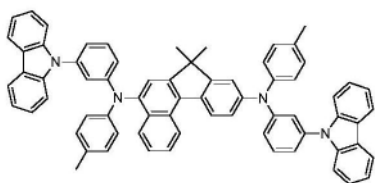
[1035] 反应用50ml水淬灭并使其搅拌10min。然后将反应混合物放入分液漏斗中并排出水相。用50ml DI水将有机层洗涤两次以上。

[1036] 将所得的深褐色溶液浓缩, 以获得粗产物。用甲苯-己烷梯度作为洗脱液在硅胶上经由色谱法对物质进行进一步纯化。将包含纯净级分的产物合并并对其进行浓缩。重复过程直至得到完全纯净的产物。用甲醇经处理所得浓缩物, 以获得经过滤收集的固体产物。在干燥后, 收得17.9g (61%) 为期望产物的浅黄色固体。

[1037] 合成实施例4

[1038] 该实施例示出了具有式I的化合物(化合物4)的制备。

[1039]



[1040] 3-(9H-吡唑-9-基)-N-(4-甲基苯基)苯胺的合成

[1041] 在氮气下将4-溴甲苯(2.34g, 13.7mmol)、3-(9H-吡唑-9-基)苯胺(3.53g, 13.7mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(250mg, 0.27mmol)、三叔丁基膦(111mg, 0.55mmol)和无水甲苯(95ml)放入250ml烧瓶并搅拌5min。在搅拌下于室温向该溶液中按小批量添加叔丁醇钠(1.44g, 15.0mmol)。使反应在室温下搅拌过夜。

[1042] 通过UPLC分析, 示出反应没有残留的溴甲苯。使混合物通过柱并用甲苯进行洗脱。除去溶剂, 并使所得物质溶解于DCM/己烷(1/9 30mL)中并通过短硅胶柱, 先用己烷, 然后用DCM/己烷梯度洗脱。通过TLC鉴定级分, 收集, 并通过旋转蒸发除去溶剂。所得产物为澄清的粘稠油状物, 收率为3.84g(81%), 纯度为99.1%(通过UPLC分析)。

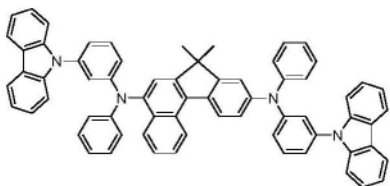
[1043] N,N'-双[3-(9H-吡唑-9-基)苯基]-7,7-二甲基-N,N'-双(4-甲基苯基)-7H-苯并[c]芴-5,9-二胺的合成

[1044] 在氮气下将5,9-二溴-7,7-二甲基苯并芴(2.17g, 5.40mmol)、3-(9H-吡唑-9-基)-N-(4-甲基苯基)苯胺(3.84g, 11.02mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(99mg, 0.11mmol)、三叔丁基膦(45mg, 0.22mmol)和无水甲苯(100ml)放入250ml烧瓶中并搅拌5min。在搅拌下于室温向该溶液中按小批量添加叔丁醇钠(1.14g, 11.9mmol), 并且使所得溶液搅拌直至观察不到起始物质二溴苯并芴。除去溶剂并且通过使用硅胶和2:3的氯仿/己烷进行柱色谱来分离所得物质。将级分干燥并使其通过具有1:5的二氯甲烷/己烷的碱性氧化铝垫。将级分干燥并使其从二氯甲烷沉淀到甲醇中。收得2.55g(50%)黄色粉末。

[1045] 合成实施例5

[1046] 该实施例示出了具有式I的化合物(化合物6)的制备。

[1047]



[1048] 3-(9H-吡唑-9-基)-N-苯基苯胺的合成

[1049] 在氮气下向1L圆底烧瓶中添加9-(3-溴苯基)-9H-吡唑(14.5g, 40.9mmol)、苯胺(4.00g, 42.9mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(749mg, 0.818mmol)、三叔丁基膦(331mg, 1.64mmol)和甲苯(430mL)。然后加入叔丁醇钠(4.32g, 45.0mmol), 并且在室温下将反应搅拌过夜。除去溶剂并且通过使用硅胶和1:2的氯仿/己烷进行柱色谱来分离所得物质。将级分干燥, 以收得12.3g(90%)粘稠黄色油状物。

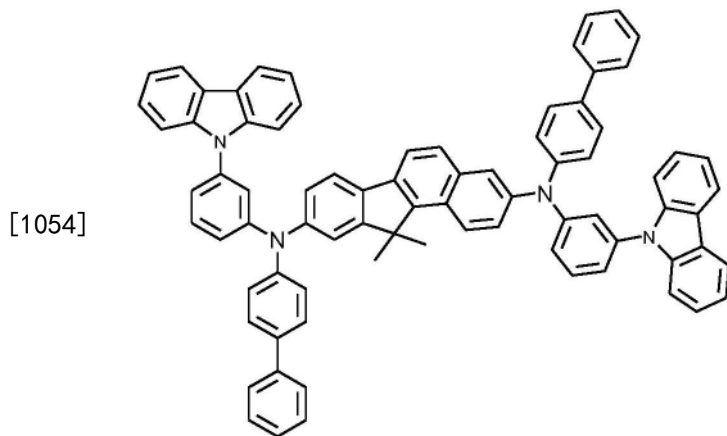
[1050] N,N'-双[3-(9H-吡唑-9-基)苯基]-7,7-二甲基-N,N'-二苯基-7H-苯并[c]芴-5,9-二胺的合成

[1051] 在氮气下向500mL圆底烧瓶中添加5,9-二溴-7,7-二甲基-7H-苯并[c]芴(3.64g, 9.06mmol)、3-(9H-吡唑-9-基)-N-苯基苯胺(6.70g, 19.0mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)

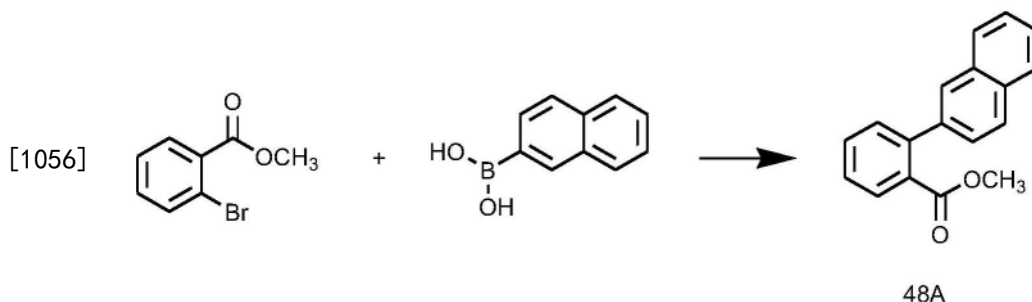
(166mg, 0.181mmol)、三叔丁基膦(73.3mg, 0.362mmol)和甲苯(120mL)。然后加入叔丁醇钠(1.92g, 19.9mmol), 并且在80℃下将反应搅拌过夜。除去溶剂并且通过使用硅胶和1:3的氯仿/己烷进行柱色谱来分离所得物质。将级分干燥并使其通过具有1:5的二氯甲烷/己烷的碱性氧化铝垫。将级分干燥并使其从二氯甲烷沉淀到甲醇中。收得814mg (10%) 黄色粉末。

[1052] 合成实施例6

[1053] 该实施例示出了具有式III-b的化合物(化合物61)的制备。

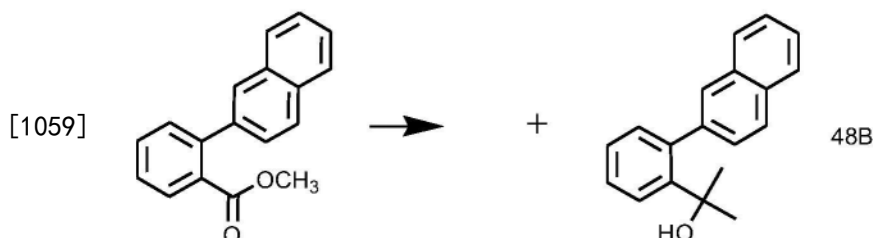


[1055] 2-(2-萘基)-甲基苯甲酸盐-化合物48A的合成



[1057] 合并2-溴代苯甲酸甲酯(50g, 0.2325mol)、萘-2-硼酸(50g, 0.2907mol)、400ml水、碳酸钾(102.5g, 0.7416mol)和1升单甘醇二甲醚并用氮气曝气40分钟。快速加入四三苯基膦钯(0)(10.0g, 8.65mmol)并将混合物回流过夜。在完成, 将混合物浓缩并采用二氯甲烷(DCM)/水进行分配来分离。使DCM溶液以5:1预先吸附在300克的中性氧化铝上并在硅胶柱上用含10%DCM的己烷, 之后用含50%DCM的己烷进行色谱分离。通过旋转蒸发将经洗脱级分浓缩为58.76克的白色固体化合物48A, 收率为96%。

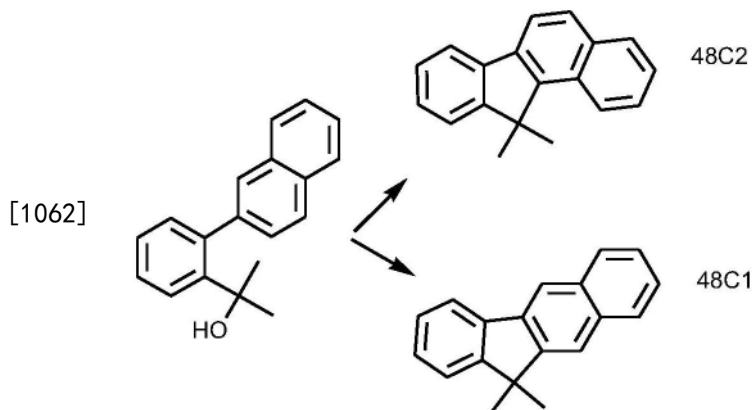
[1058] 2-(2-萘基苯基)-1,1-二甲基乙醇化合物48B的合成



[1060] 合并以上所得化合物48A(38g, 0.3073mol)、300mL无水THF并使用冰/水浴进行冷却。在一小时内滴加116ml的含3M溴化甲基镁的醚, 使混合物保持在20℃。使反应搅拌一小时。在移除冷却浴后, 将反应釜加热至28℃。通过同一加料漏斗缓慢添加200ml的10%氯化

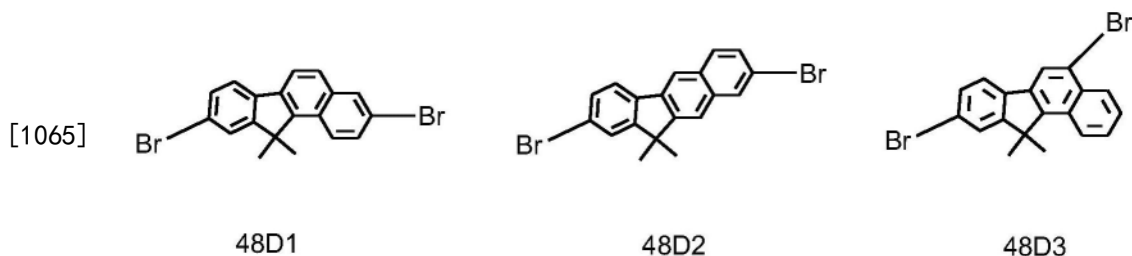
铵,之后添加150mL甲苯。分离甲苯层,并用更多甲苯洗涤水层。将甲苯层和洗液合并并浓缩为37.3克的黄色油状物(化合物48B)。

[1061] 苯并茚核材料化合物48C1和48C2的合成



[1063] 将三氟乙酸(431g, 2.265mol)和890mL二氯甲烷合并并用氮气进行曝气。在一小时内将以上所得37.2g的化合物48B滴加至170mL二氯甲烷中。缓慢添加50%NaOH溶液以中和酸。将有机层分离并使其预先吸附在136克的二氧化硅上。采用4"×10"硅胶柱用100%己烷,之后用梯度由含1%DCM的己烷增大至含4%DCM的己烷进行柱色谱。四个主要点为浓缩为21.5克(61%)白色固体的预期产物(化合物48C1和48C2的混合物)。

[1064] 二溴-7,7-二甲基-7H-苯并茚的合成



[1066] 将以上化合物48C1和48C2的混合物(9.68g, 0.0396mol)、80mL二氯甲烷、55mL乙酸和氯化锌(13.66g, 0.1mol)搅拌并冷却至-6℃。在90分钟内滴加150mL二氯甲烷、5mL乙酸和三甲基铵苄基三溴化物(34.11g, 0.0396mol)的溶液。此外,在添加期间将20mL二氯甲烷和20mL乙酸添加至反应釜中。将反应搅拌过夜并缓慢加热至环境温度。添加亚硫酸氢钠直至颜色消除,然后将溶液蒸发至干。用二氯甲烷和水对固体进行分配并用碳酸钾对其进行中和。将有机层浓缩至17.8g棕色固体,将其从DCM预吸附至35g硅胶上,然后用己烷在二氧化硅上洗脱进行色谱分离。将第一级分浓缩为9.4g白色固体(富含化合物48D1的化合物48D1、48D2和48D3),同时将第二级分浓缩为4.6g白色固体(纯48D3)(通过单晶X-射线晶体学分析法加以确认)。通过小心的色谱法使用己烷洗脱液在硅胶柱上从混合物(化合物48D1、48D2和48D3)分离化合物48D1。

[1067] 3-(9H-吡唑-9-基)-N-4-二苯基-苯胺的合成

[1068] 在氮气下向1L圆底烧瓶中添加9-(3-溴苯基)-9H-吡唑(14.5g, 40.9mmol)、4-氨基联苯(7.25g, 42.9mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(749mg, 0.818mmol)、三叔丁基膦(331mg, 1.64mmol)和甲苯(430mL)。然后加入叔丁醇钠(4.32g, 45.0mmol),并且在室温下将反应搅拌过夜。除去溶剂并且通过使用硅胶并用1:2的氯仿/己烷洗脱进行柱色谱来分离物

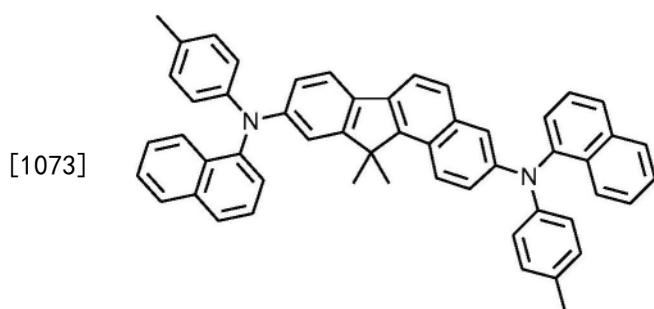
质。将级分干燥以收得12.8g黄色固体。

[1069] 化合物61的合成

[1070] 在氮气下向500mL圆底烧瓶中添加以上化合物48D1 (3.64g, 9.06mmol)、3-(9H-咔唑-9-基)-N-4-二苯基苯胺 (7.80g, 19.0mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (166mg, 0.181mmol)、三叔丁基膦 (73.3mg, 0.362mmol) 和甲苯 (120mL)。然后加入叔丁醇钠 (1.92g, 19.9mmol), 并且在80℃下将反应搅拌过夜。除去溶剂并且通过使用硅胶和1:3的氯仿/己烷进行柱色谱来分离物质。将级分干燥并使其从二氯甲烷沉淀到甲醇中, 以得到1-H核磁共振光谱学确认其期望结构的灰白色固体。

[1071] 合成实施例7

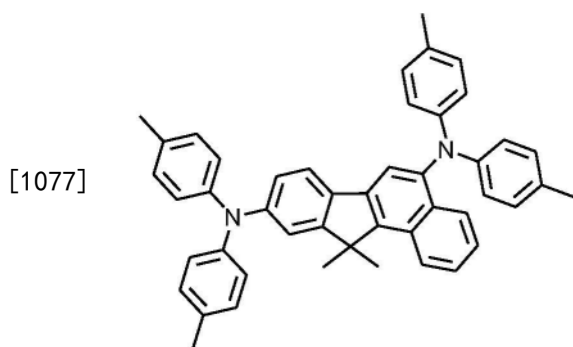
[1072] 该实施例示出了具有式III-b的化合物(化合物62)的制备。



[1074] 使用相同方法按照以上合成实施例6制备化合物, 不同的是用N-(1-萘基)-4-甲基苯胺来取代3-(9H-咔唑-9-基)-N-4-二苯基苯胺。通过柱色谱在硅胶上用己烷洗脱来分离产物。1-H核磁共振光谱学确认期望结构并将物质在高真空中升华来进行纯化。

[1075] 合成实施例8

[1076] 该实施例示出了具有式III-d的化合物(化合物63)的制备。

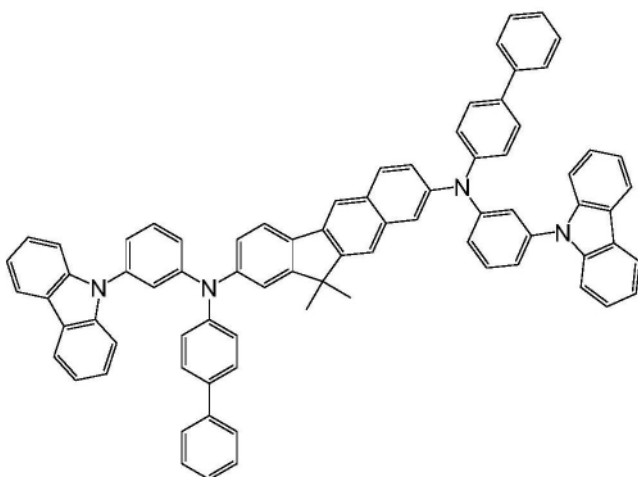


[1078] 通过小心的色谱法使用己烷洗脱液在硅胶柱上从合成实施例6中制得的混合物(化合物48D1、48D2和48D3)分离上述合成实施例6中的化合物48D3。如合成实施例6最后一步所述, 用该物质和仲胺即双-4-甲基苯胺来取代反应中的化合物48D1, 以产生化合物63而非化合物61。

[1079] 合成实施例9

[1080] 该实施例示出了可对具有式II-b的化合物(化合物50)进行制备的方法。

[1081]



[1082] 可通过小心的色谱法使用己烷洗脱液在硅胶柱上从合成实施例6中制得的混合物(化合物48D1、48D2和48D3)分离上述合成实施例6中的化合物48D2。如合成实施例6最后一步所述,可用该物质来取代反应中的化合物48D1和仲胺3-(9H-咔唑-9-基)-N-4-二苯基苯胺。

[1083] 装置实施例

[1084] 这些实施例示出了OLED装置的制造和性能。

[1085] (1) 材料

[1086] HIJ-1为掺杂有聚合物氟化磺酸的导电聚合物。

[1087] HT-1为三芳基胺聚合物。

[1088] HT-2为三芳基胺聚合物。

[1089] 基质-1为氘代9,10-二芳基蒽化合物。

[1090] ET-1为茈蒽衍生物。

[1091] EIJ-1为喹啉化合物。

[1092] 装置在玻璃基板上具有以下结构:

[1093] 阳极=ITO(50nm)

[1094] 空穴注入层=HIJ-1(100nm)

[1095] 空穴传输层=HT-1(4nm)

[1096] 空穴传输层=HT-2(96nm)

[1097] 下述光敏层=基质-1:掺杂剂(40nm),以下给出重量比;

[1098] 电子传输层=ET-1(20nm)。

[1099] 电子注入层/阴极=EIJ-1/Al(3.5/100nm)

[1100] (2) 装置制造

[1101] 通过溶液处理和热蒸发技术的组合来制造OLED装置。使用得自Thin Film Devices, Inc的图案化氧化铟锡(ITO)镀膜玻璃基板。这些ITO基板基于涂覆有ITO的Corning 1737玻璃,其具有30欧/平方的膜电阻和80%的透光率。

[1102] 对图案化ITO基板进行清洁并用HIJ-1的含水分散体进行旋涂。通过分别旋涂HT-1和HT-2而由溶剂溶液依次形成第一和第二空穴传输层。然后用所述光敏层材料的苯甲酸甲酯溶液旋涂所述工件,并且加热以去除溶剂。将所述工件用掩模遮盖并放置于真空室中。通过热蒸发来沉积ET-1层,然后沉积EIJ-1层。然后真空变换掩模,并且通过热蒸发来沉积铝

层。将室排气,并使用玻璃封盖、干燥剂和可紫外固化环氧化物来封装所述装置。

[1103] (3) 装置表征

[1104] 通过测量它们的 (1) 电流-电压 (I-V) 曲线, (2) 相对于电压的电致发光亮度, 和 (3) 相对于电压的电致发光光谱, 来表征 OLED 样本。所有三个测试均在同时进行并且通过计算机控制。通过将 LED 的电致发光亮度除以运行装置所需的电流密度来确定某一电压下装置的电流效率。单位为 cd/A。使用 Minolta CS-100 色度计或 Photoresearch PR-705 色度计确定颜色坐标。

[1105] 实施例1和2

[1106] 这些实施例示出具有式 I 的化合物作为装置中的发光材料的用途。

[1107] 基质: 掺杂剂重量比按重量计为 93:7。

[1108] 在实施例1中, 掺杂剂为化合物37。

[1109] 在实施例2中, 掺杂剂为化合物3。

[1110] 结果示于下表1中。

[1111] 表1装置结果

实施例	掺杂剂	CE (cd/A)	EQE (%)	15mA/cm ² 下电压(V)	CIE(x,y)	T70, 小时
1	化合物 37	4.3	5.8	4.9	0.143 0.080	1360

2	化合物 3	4.5	5.8	4.9	0.144 0.083	1280
---	-------	-----	-----	-----	----------------	------

[1114] 1000尼特下所有数据。CE为电流效率; EQE为外量子效率; CIE (x, y) 是根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931) 的 x 和 y 颜色坐标; T70 为在 23mA/cm² 和 50°C 下达到最初发光性 70% 的时间, 以小时为单位。

[1115] 可以从表1看出, 装置具有较好的效率、较低的电压、以及较长的寿命和深蓝色。

[1116] 实施例3和4

[1117] 这些实施例示出具有式 I 的化合物作为装置中的发光材料的用途。

[1118] 基质: 掺杂剂重量比按重量计为 93:7。

[1119] 在实施例3中, 掺杂剂为化合物1。

[1120] 在实施例4中, 掺杂剂为化合物3。

[1121] 结果示于下表2中。

[1122] 表2装置结果

实施例	掺杂剂	CE (cd/A)	EQE (%)	15mA/cm ² 下电压(V)	CIE(x,y)	T70, 小时
3	化合物 1	4.5	5.8	4.7	0.143 0.084	2020
4	化合物 3	4.1	5.5	4.6	0.145 0.080	1350

[1124] 1000尼特下所有数据。CE为电流效率; EQE为外量子效率; CIE (x, y) 是根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931) 的 x 和 y 颜色坐标; T70 为在 23mA/cm² 和 50°C 下达到最初发光性 70% 的时间, 以小时为单位。

[1125] 可以从表2看出,装置具有较好的效率、较低的电压、以及较长的寿命和深蓝色。

[1126] 实施例5和6

[1127] 这些实施例示出具有式I的化合物作为装置中的发光材料的用途。

[1128] 在实施例5中,掺杂剂为化合物5,基质:掺杂剂比率按重量计为93:7。

[1129] 在实施例6中,掺杂剂为化合物5,基质:掺杂剂比率按重量计为90:10。

[1130] 结果示于下表3中。

[1131] 表3装置结果

	实施例	掺杂剂	CE (cd/A)	EQE (%)	15mA/cm ² 下电压(V)	CIE(x,y)	T70, 小时
[1132]	5	化合物 5	4.9	6.2	4.7	0.142 0.086	1700
	6	化合物 5	4.8	6.0	4.7	0.143 0.086	1700

[1133] 1000尼特下所有数据。CE为电流效率;EQE为外量子效率;CIE (x,y) 是根据C.I.E. 色度(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)的x和y颜色坐标;T70为在23mA/cm²和50℃下达到最初发光性70%的时间,以小时为单位。

[1134] 可以从表3看出,装置具有较好的效率、较低的电压、以及较长的寿命和深蓝色。

[1135] 实施例7和8

[1136] 这些实施例示出具有式I的化合物作为装置中的发光材料的用途。

[1137] 基质:掺杂剂重量比按重量计为93:7。

[1138] 在实施例7中,掺杂剂为化合物2。

[1139] 在实施例8中,掺杂剂为化合物5。

[1140] 结果示于下表4中。

[1141] 表4装置结果

	实施例	掺杂剂	CE (cd/A)	EQE (%)	15mA/cm ² 下电压(V)	CIE(x,y)	T70, 小时
[1142]	7	化合物 2	4.8	6.0	5.0	0.143 0.085	1830
	8	化合物 5	4.8	6.1	4.9	0.143 0.084	1610

[1143] 1000尼特下所有数据。CE为电流效率;EQE为外量子效率;CIE (x,y) 是根据C.I.E. 色度(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)的x和y颜色坐标;T70为在23mA/cm²和50℃下达到最初发光性70%的时间,以小时为单位。

[1144] 可以从表4看出,装置具有较好的效率、较低的电压、以及较长的寿命和深蓝色。

[1145] 实施例9-12

[1146] 这些实施例示出具有式I的化合物作为装置中的发光材料的用途。

[1147] 对于实施例9-11,基质:掺杂剂重量比按重量计为93:7。对于实施例12,基质:掺杂剂重量比按重量计为90:10。

[1148] 在实施例9中,掺杂剂为化合物5。

[1149] 在实施例10中,掺杂剂为化合物1。

[1150] 在实施例11-12中,掺杂剂为化合物4。

[1151] 结果示于下表5中。

[1152] 表5装置结果

实施例	掺杂剂	CE (cd/A)	EQE (%)	15mA/cm ² 下电压(V)	CIE(x,y)
9	化合物 5	5.2	6.4	5.3	0.141 0.090
[1153] 10	化合物 1	5.0	6.2	5.0	0.141 0.089
11	化合物 4	5.2	6.4	5.1	0.143 0.088
12	化合物 4	5.3	6.4	5.1	0.141 0.091

[1154] 1000尼特下所有数据。CE为电流效率;EQE为外量子效率;CIE (x,y) 是根据C.I.E. 色度(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)的x和y颜色坐标。

[1155] 可以从表5看出,装置具有较好的效率和较低的电压以及深蓝色。

[1156] 实施例13-15

[1157] 这些实施例示出具有式I的化合物作为装置中的发光材料的用途。

[1158] 基质与掺杂剂比率在表6中给出。

[1159] 掺杂剂为化合物2。

[1160] 结果示于下表6中。

[1161] 表6装置结果

实施例	掺杂剂	基质与掺杂剂 比率(重量)	CE (cd/A)	EQE (%)	15mA/cm ² 下电压(V)	CIE(x,y)
13	化合物 2	93:7	4.9	6.1	5.1	0.142 0.087
[1163] 14	化合物 2	90:10	4.9	6.1	5.0	0.142 0.089
15	化合物 2	95:5	4.9	6.1	5.1	0.142 0.087

[1164] 1000尼特下所有数据。CE为电流效率;EQE为外量子效率;CIE (x,y) 是根据C.I.E. 色度(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)的x和y颜色坐标。

[1165] 可以从表6看出,装置具有较好的效率和较低的电压以及深蓝色。

[1166] 实施例16和17

[1167] 这些实施例示出具有式I的化合物作为装置中的发光材料的用途。

[1168] 基质:掺杂剂重量比为93:7。

[1169] 在实施例16中,掺杂剂为化合物2。

[1170] 在实施例17中,掺杂剂为化合物6。

[1171] 结果示于下表7中。

[1172] 表7装置结果

	实施例	掺杂剂	CE (cd/A)	EQE (%)	15mA/cm ² 下电压(V)	CIE(x,y)
[1173]	16	化合物 2	5.3	6.3	5.1	0.140 0.093
	17	化合物 6	4.3	5.9	5.0	0.144 0.077

[1174] 1000尼特下所有数据。CE为电流效率；EQE为外量子效率；CIE(x,y)是根据C.I.E.色度(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)的x和y颜色坐标。

[1175] 可以从表7看出,装置具有较好的效率和较低的电压以及深蓝色。

[1176] 在第一实施方案中,提供了具有式I的化合物。

[1177] 在第二实施方案中,提供了具有式I-a的化合物。

[1178] 在第三实施方案中,提供了具有式I-b的化合物。

[1179] 在第四实施方案中,提供了具有式I-c的化合物。

[1180] 在第五实施方案中,提供了具有式I-d的化合物。

[1181] 在第六实施方案中,提供了具有式II的化合物。

[1182] 在第七实施方案中,提供了具有式II-a的化合物。

[1183] 在第八实施方案中,提供了具有式II-b的化合物。

[1184] 在第九实施方案中,提供了具有式II-c的化合物。

[1185] 在第十实施方案中,提供了具有式III的化合物。

[1186] 在第十一实施方案中,提供了具有式III-a的化合物。

[1187] 在第十二实施方案中,提供了具有式III-b的化合物。

[1188] 在第十三实施方案中,提供了具有式III-c的化合物。

[1189] 在第十四实施方案中,提供了具有式III-d的化合物。

[1190] 在第十五实施方案中,提供了具有式III-e的化合物。

[1191] 在第十六实施方案中,提供了根据第一、第四、第五、第七、第九、第十一、第十三或第十五实施方案中任一个所述的化合物,其中至少一个R¹和R^{1a}选自吡咯、吡啶、嘧啶、咪唑、咪唑、苯并咪唑、咪唑并苯并咪唑、三唑、苯并三唑、三唑并吡啶、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃、噁唑、苯并噁唑、噻唑、苯并噻唑、它们的取代衍生物以及它们的氘代类似物。

[1192] 在第十七实施方案中,提供了根据第十六实施方案所述的化合物,其中所述咪唑选自Cz-1、Cz-2、Cz-3以及它们的氘代类似物。

[1193] 在第十八实施方案中,提供了根据第十六实施方案所述的化合物,其中所述二苯并噻吩选自DBT-1、DBT-2以及它们的氘代类似物。

[1194] 在第十九实施方案中,提供了根据第十六实施方案所述的化合物,其中所述二苯并呋喃选自DBF-1、DBF-2以及它们的氘代类似物。

[1195] 在第二十实施方案中,提供了根据第一、第四、第五、第七、第九、第十一、第十三或第十五至第十九实施方案中任一个所述的化合物,其中R²和R^{2a}之一为烷基或氘代烷基,并且R²和R^{2a}中的另一个为H或D。

[1196] 在第二十一实施方案中,提供了根据第二、第三、第四、第五或第十五至第二十实施方案中任一个所述的化合物,其中至少一个R^{2b}为H或D。

[1197] 在第二十二实施方案中,提供了根据第一、第四、第五、第七、第九、第十一、第十三或第十五至第二十一实施方案中任一个所述的化合物,其中存在至少一个 R^3 并且选自苯基、萘基、蒽基、共价连接在一起的此类基团的组合以及它们的氘代类似物,其中所述基团可进一步被烷基或氘代烷基基团取代。

[1198] 在第二十三实施方案中,提供了根据第一、第四、第五、第七、第九、第十一、第十三或第十五至第二十二实施方案中任一个所述的化合物,其中存在至少一个 R^{3a} 并且选自苯基、萘基、蒽基、共价连接在一起的此类基团的组合以及它们的氘代类似物,其中所述基团可进一步被烷基或氘代烷基基团取代。

[1199] 在第二十四实施方案中,提供了根据第一、第四、第五、第七、第九、第十一、第十三或第十五至第二十三实施方案中任一个所述的化合物,其中存在至少一个 R^4 并且选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。

[1200] 在第二十五实施方案中,提供了根据第一、第四、第五、第七、第九、第十一、第十三或第十五至第二十四实施方案中任一个所述的化合物,其中存在至少一个 R^{4a} 并且选自具有1-12个碳;在一些实施方案中,3-8个碳;在一些实施方案中,1-4个碳的烷基和氘代烷基。

[1201] 在第二十六实施方案中,提供了根据第二、第三、第六、第八、第十、第十二或第十四实施方案中的任一个的化合物,其中存在至少一个 R^{10} 基团并且选自苯基、萘基、蒽基、共价连接在一起的此类基团的组合以及它们的氘代类似物,其中所述基团可进一步被烷基或氘代烷基基团取代。

[1202] 在第二十七实施方案中,提供了根据第一至第二十六实施方案中任一个所述的化合物,其中 R^5 为H或D。

[1203] 在第二十八实施方案中,提供了根据第一至第二十七实施方案中任一个所述的化合物,其中 R^6 为H或D。

[1204] 在第二十九实施方案中,提供了根据第一至第二十八实施方案中任一个所述的化合物,其中存在 R^7 并且选自具有1-12个碳的烷基和氘代烷基。

[1205] 在第三十实施方案中,提供了根据第一至第二十九实施方案中任一个所述的化合物,其中 $a=b=1$ 。

[1206] 应注意到的是,并不是所有的上文一般性描述或实施例中所描述的步骤都是必须的,一部分特定步骤不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其它步骤。此外,所列步骤的顺序不必是它们实施的顺序。

[1207] 在上述说明书中,已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而,本领域的普通技术人员认识到在不脱离以下权利要求书中所示出的本发明范围的情况下可以作出多种修改和改变。因此,说明书和附图应被认为是示例性的而非限制性的,并且所有此类修改均旨在包括于本发明的范围内。

[1208] 以上已针对具体的实施方案描述了益处、其它优点以及问题的解决方案。然而,益处、优点、问题的解决方案、以及可致使任何益处、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或全部权利要求书的关键、必需或基本特征。

[1209] 应认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特征也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简明起见,在单个实施方案的上下文中所描述的多个特征也可单独或以任何子组合的方式提供。此外,范围内提出的相关数值包括该范围

内的每个值。

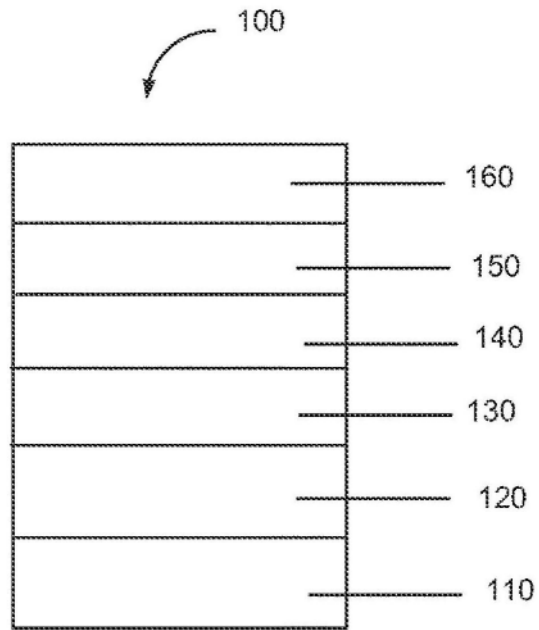


图1

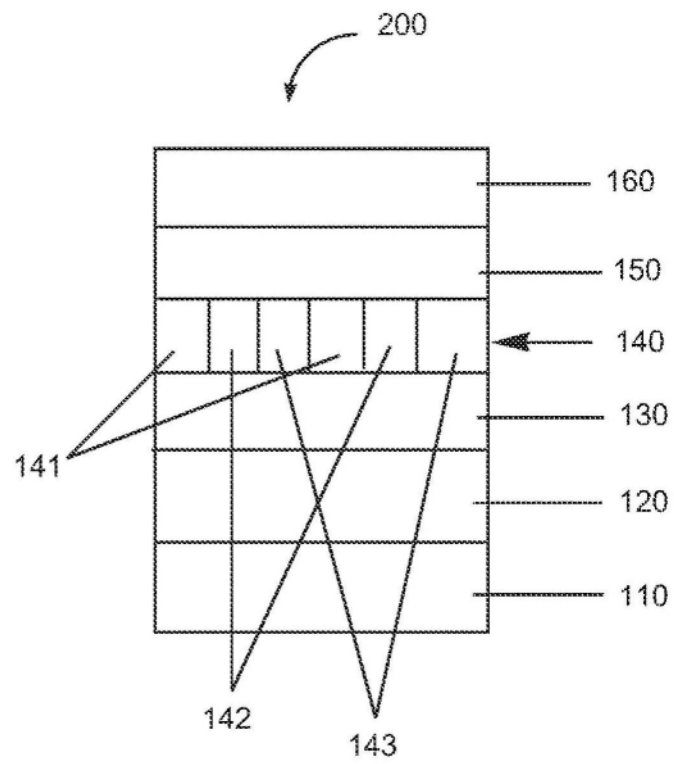


图2