



(21) 申請案號：108107424

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 06 日

(51) Int. Cl.:

C07D487/04 (2006.01)

H05B33/22 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2018/03/09

歐洲專利局

18161102.1

2018/09/27

歐洲專利局

18197221.7

(71) 申請人：德商麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：史坦杰 艾歐娜 STENGEL, ILONA (DE)；梅佛 芙羅瑞恩 MAIER-FLAIG, FLORIAN (DE)；哈巴赫 菲利普 HARBACH, PHILIPP (DE)；蒙地內哥羅 艾維拉 MONTENEGRO, ELVIRA (ES)；路德曼 歐雷莉 LUDEMANN, AURELIE (FR)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 114 頁

(54) 名稱

用於電子裝置的化合物

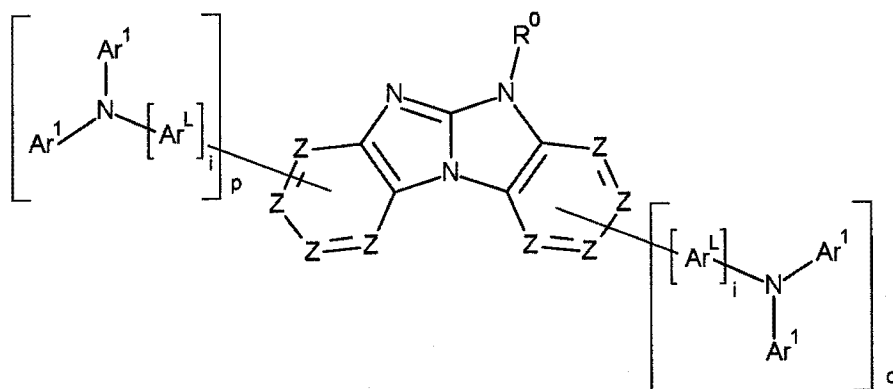
(57) 摘要

本申請案關於一種適合使用於電子裝置的胺化合物。

The present application relates to an amine compound which is suitable for use in electronic devices.

特徵化學式：

式 (I)



# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

用於電子裝置的化合物

## 【英文發明名稱】

COMPOUNDS FOR ELECTRONIC DEVICES

## 【技術領域】

本申請案關於下文所定義的式(I)有機化合物，其適合用於電子裝置，尤其是有機電致發光裝置(OLED)。

## 【先前技術】

電子裝置在本申請案的情況下係理解為意指所謂的有機電子裝置，其含有有機半導體材料作為功能材料。更具體地說，這些係理解為意指OLED。

其中有機化合物用作為功能材料的OLED之結構在先前技術中是常識。通常，術語OLED係理解為意指具有一或多個包含有機化合物之層且在施加電壓時發光的電子裝置。

在電子裝置(尤其是OLED)中，非常關注於改良性能數據(尤其是壽命、效率和工作電壓)。在這些方面，尚未能找到任何完全令人滿意的解決辦法。此外，為了使用於電子裝置中，關注於尋找具有極佳材料性質(特別是高折射率)的功能材料，因為此為材料在OLED中的某些應用所

需要的。高關注之其他材料性質為寬帶隙、高HOMO能階(低游離電位)、高玻璃轉移溫度、高熱安定性和高電荷遷移率。

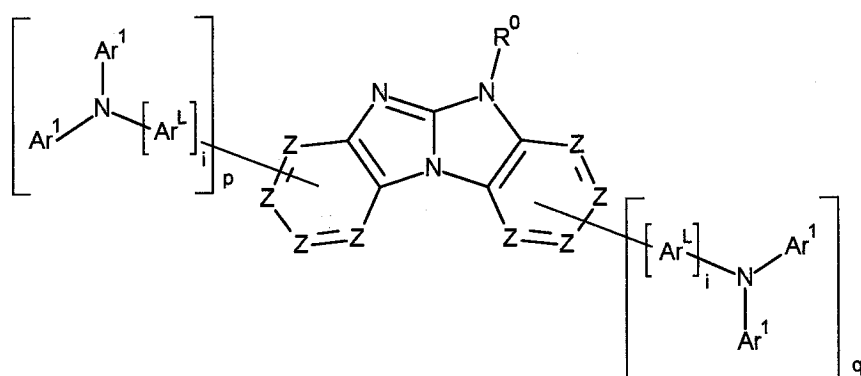
具有電洞傳輸功能的層(例如電洞注入層、電洞傳輸層、電子阻擋層以及發光層)對電子裝置之性能數據有很大影響。為了使用於這些層中，持續尋找具有電洞傳輸性質的新材料。

在研究供用於OLED的新穎材料之情況中，發現具有與芳基胺的結構單元組合之咪唑并咪唑的結構單元之化合物為用於電子裝置的極佳功能材料。彼等特別可用作為具有電洞傳輸功能的材料，例如用於電洞傳輸層、電子阻擋層和發光層中。

當使用於電子裝置中(特別是於OLED中)時，彼等在裝置的壽命、操作電壓和量子效率方面導致極佳的結果。化合物也具有一或多種選自高折射率、寬帶隙、非常好的電洞傳導性質、非常好的電子阻擋性質、高玻璃轉移溫度、高氧化安定性、好的溶解度、高熱安定性、和低昇華溫度之性質。

### 【發明內容】

本申請案因此提供一種式(I)化合物



式(I)，

其中下列適用於所出現的變數：

Z，其沒與標有p或q之基團鍵結，在每次出現時相同或不同地為CR<sup>1</sup>或N，及Z，其與標有p或q之基團鍵結，為C；

Ar<sup>L</sup>在每次出現時係相同或不同地選自具有6至40個芳族環原子之芳族環系統，其可經一或多個基團R<sup>2</sup>取代；和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統，其可經一或多個基團R<sup>2</sup>取代，其中排除在Ar<sup>L</sup>包含至少一種具有至少一個N原子包含於其中的雜芳族環，且Ar<sup>L</sup>經由此等N原子中的至少一個鍵結至式(I)之其餘結構的情況；

Ar<sup>1</sup>在每次出現時係相同或不同地選自具有6至40個芳族環原子之芳族環系統，其可經一或多個基團R<sup>3</sup>取代；和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統，其可經一或多個基團R<sup>3</sup>取代；其中基團Ar<sup>1</sup>中之至少一者係選自聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萸基、茛并萸基、螺聯萸基、苯并咪唑并苯并咪唑基、咪唑基、二苯并咪喃基、二苯并噻吩基、萘基取代之苯基、萸基取代之苯基、螺聯萸基取

代之苯基、咪唑基取代之苯基、苯并咪唑并苯并咪唑基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基和二苯并噻吩基取代之苯基，彼等各自可經一或多個基團  $R^3$  取代；

$R^0$  係選自 H、D、 $C(=O)R^4$ 、具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈烷基、具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、具有 2 至 20 個 C 原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中基團  $R^0$  可與基團  $R^1$  連接以形成環；其中該等烷基、烯基和炔基及該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團  $R^4$  取代，且其中該等烷基、烯基和炔基中之一或多個  $CH_2$  基團在各情況下可經  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  置換；

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  在每次出現時係相同或不同地選自 H、D、F、 $C(=O)R^4$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $OR^4$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個 C 原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或更多個基團  $R^1$ 、 $R^2$  及 / 或  $R^3$  可彼此連接以形成環；其中該等烷基、烷氧基、烯基和炔基及該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團  $R^4$  取代，且其中該等烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個  $CH_2$  基團在各情況下可經  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、

$C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ 或 $SO_2$ 置換；

$R^4$ 在每次出現時係相同或不同地選自H、D、F、 $C(=O)R^5$ 、 $CN$ 、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、 $OR^5$ 、 $S(=O)R^5$ 、 $S(=O)_2R^5$ 、具有1至20個C原子的直鏈烷基或烷氧基、具有3至20個C原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有2至20個C原子之烯基或炔基、具有6至40個芳族環原子之芳族環系統、和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或更多個基團 $R^4$ 可彼此連接以形成環；其中該等烷基、烷氧基、烯基和炔基及該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團 $R^5$ 取代，且其中該等烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個 $CH_2$ 基團在各情況下可經 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^5$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $NR^5$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$ 或 $SO_2$ 置換；

$R^5$ 在每次出現時係相同或不同地選自H、D、F、 $CN$ 、具有1至20個C原子之烷基、具有6至40個C原子之芳族環系統、或具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或更多個基團 $R^5$ 可彼此連接以形成環；及其中該等烷基、芳族環系統和雜芳族環系統可經一或多個選自F和 $CN$ 之基團取代。

i為0、1、2、3、4或5；

p為0或1；

q為0或1；

其中  $p + q$  為 1 或 2。

具有如上所給之  $Ar^L$  的定義之化合物非常適合用於電洞傳輸層或電子阻擋層。當使用於該等層時，彼等有助於極佳 OLED 裝置數據。特別地，彼等比其他具有雜芳基作為基團  $Ar^L$  (其經由其 N 原子鍵結至該式之其餘部分) 的相同化合物更合適。

$i = 0$  的情況意指標有  $i$  的基團  $Ar^L$  不存在，且氮原子直接連接至核心結構的 Z 基團中之一者。 $i = 2$ 、 $3$ 、 $4$  或  $5$  的情況意指鏈中存在 2、3、4 或 5 個基團  $Ar^L$ ，就  $i = 2$  的情況而言具有結構  $-Ar^L-Ar^L-$ ，就  $i = 3$  的情況而言具有結構  $-Ar^L-Ar^L-Ar^L-$ ，就  $i = 4$  的情況而言具有結構  $-Ar^L-Ar^L-Ar^L-Ar^L-$  及就  $i = 5$  的情況而言具有結構  $-Ar^L-Ar^L-Ar^L-Ar^L-Ar^L-$ 。

下列定義適用於用作一般定義的化學基團。彼等適用於沒有給出更具體定義的範圍。

芳基在此意指單一芳族環(例如苯)或縮合芳族多環(例如萘、菲或蔥)。縮合芳族多環就本申請案之意義而言由二或更多個彼此縮合之單一芳族環組成。芳基就本發明之意義而言含有 6 至 40 個芳族環原子，其中沒有一個是雜原子。

雜芳基在此意指單一雜芳族環(諸如吡啶、嘧啶、噻吩等)或縮合雜芳族多環(諸如喹啉或呋啶)。縮合雜芳族多環就本申請案之意義而言由二或更多個彼此稠合之單一芳族或雜芳族環組成，其中二或更多個單一芳族或雜芳族環中的至少一者為雜芳族環。雜芳基就本發明之意義而言含

有5至40個芳族環原子，其中至少一者為雜原子。雜原子較佳係選自N、O和S。

在各情況下可經上述基團取代之芳基或雜芳基特別意指衍生自下列之基團：苯、萘、蔥、菲、芘、二氫芘、蒽(chrysene)、芘、丙二烯合芘(fluoranthene)、苯并蔥、苯并菲、稠四苯、稠五苯、苯并芘、呋喃、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、異苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、啡啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、啡噻吡、啡噻吡、吡啶、吡啶、咪啶、苯并咪啶、苯并咪啶并[1,2-a]苯并咪啶、萘并咪啶(naphthimidazole)、菲并咪啶(phenanthrimidazole)、吡啶并咪啶(pyridimidazole)、吡啶并咪啶(pyrazinimidazole)、喹啉并咪啶(quinoxalinimidazole)、噻啶、苯并噻啶、萘并噻啶(naphthoxazole)、蔥并噻啶(anthroxazole)、菲并噻啶(phenanthroxazole)、異噻啶、1,2-噻啶、1,3-噻啶、苯并噻啶、噻吡、苯并噻吡、噻啶、苯并噻啶、喹啉、吡啶、啡啶、噻啶、氮雜咪啶、苯并咪啶、啡啶、1,2,3-三啶、1,2,4-三啶、苯并三啶、1,2,3-噻二啶、1,2,4-噻二啶、1,2,5-噻二啶、1,3,4-噻二啶、1,2,3-噻二啶、1,2,4-噻二啶、1,2,5-噻二啶、1,3,4-噻二啶、1,3,5-三吡、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四啶、1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、1,2,3,5-四吡、噻啶、蝶啶、吡啶及苯并噻二啶。

芳族環系統就本發明之意義而言為一種不一定只含有



芳基而是可另外含有一或多個非芳族環的系統，彼等與至少一個芳基縮合。該等非芳族環僅含有碳原子作為環原子。該定義所包括的基團之實例為四氫萘、萸和螺聯萸。此外，術語芳族環系統係理解為包括由二或更多個經由單鍵彼此連接之芳族環系統所組成的系統，諸如聯苯基、聯三苯基、7-苯基-2-萸基和聯四苯基。芳族環系統就本發明之意義而言含有6至40個C原子且沒有雜原子作為環系統的環原子。芳族環系統就本申請案之意義而言不包含任何如上所定義的雜芳基。

雜芳族環系統的定義類似於上述芳族環系統，但不同之處在於其必須獲得至少一個雜原子作為環原子之一者。與芳族環系統的情況一樣，其不一定只含有芳基和雜芳基，而是其可另外含有一或多個非芳族環，其與至少一個芳基或雜芳基縮合。非芳族環可僅含有碳原子作為環原子，或者彼等可另外含有一或多個雜原子，其中雜原子較佳選自N、O和S。該種雜芳族環系統的實例為苯并哌喃基。此外，術語雜芳族環系統係理解為包括由二或更多個芳族或雜芳族環系統所組成的系統，彼等經由單鍵彼此連接，諸如4,6-二苯基-2-三吡基。雜芳族環系統就本發明之意義而言含有5至40個環原子，彼等選自碳和雜原子，其中環原子中之至少一者為雜原子。雜原子較佳選自N、O或S。

根據本申請案的定義，術語“雜芳族環系統”和“芳族環系統”因下列事實而彼此不同：芳族環系統不能包含任

何雜原子作為環原子，而雜芳族環系統必須包含至少一個雜原子作為環原子。該雜原子可存在作為該系統的非芳族雜環的環原子，或作為該系統的芳族雜環的環原子。

根據上述，如上所定義的任何芳基被如上所定義的術語“芳環系統”所包括和如上定義的任何雜芳基被如上所定義的術語“雜芳族環系統”所包括。

具有6至40個芳族環原子之芳族環系統或具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統特別為衍生自在上述芳基和雜芳基之基團，或衍生自聯苯、聯三苯、聯四苯、萸、螺聯萸、二氫萸、二氫芘、四氫芘、茛并萸、三聚茛(truxene)、異三聚茛(isotruxene)、螺三聚茛、螺異三聚茛和茛并吡啶之基團、或衍生自此等基團之任何組合。

就本發明之目的而言，具有1至20個C原子之直鏈烷基或具有3至20個C原子之支鏈或環狀烷基或具有2至20個C原子之烯基或炔基，其中，此外，個別H原子或CH<sub>2</sub>基團可經在上述該等基團定義下之基團取代，較佳意指基團甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、2-甲基丁基、正戊基、二級戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。

具有1至20個C原子之烷氧基或烷硫基較佳意指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、正戊氧基、二級戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、環庚氧基、正辛氧基、環辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、異丁硫基、二級丁硫基、三級丁硫基、正戊硫基、二級戊硫基、正己硫基、環己硫基、正庚硫基、環庚硫基、正辛硫基、環辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、環戊烯硫基、己烯硫基、環己烯硫基、庚烯硫基、環庚烯硫基、辛烯硫基、環辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

用語“二或更多個基團可彼此連接以形成環”應理解為包括二個基團以化學鍵彼此連接之情況。另外，該用語應理解為包括二個基團中的一個為H，此基團H被移除，且二個基團中的另一個藉由連接至此基團H最初鍵結的位置而形成環的情況。

較佳地，式(I)之每環最多三個基團Z為N，更佳每環最多二個基團Z，更佳每環最多一基團Z。Z，其中沒與標有p或q之基團鍵結，較佳為CR<sup>1</sup>。

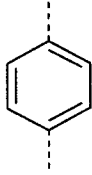
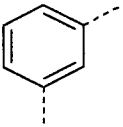
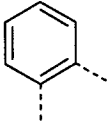
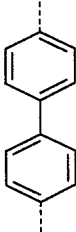
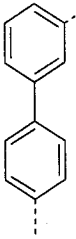
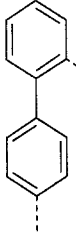
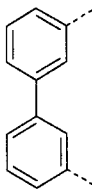
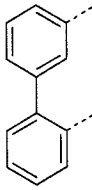
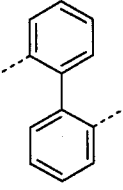
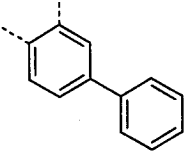
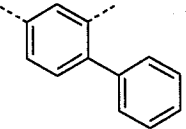
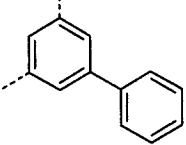
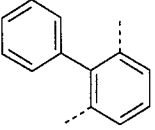
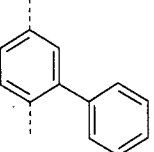
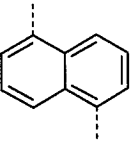
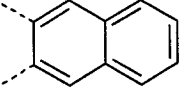
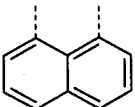
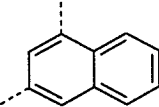
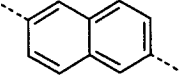
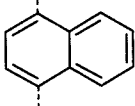
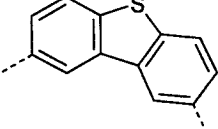
根據一較佳實施態樣，二個基團R<sup>1</sup>各自為基團Z的部分，其中基團Z在環中彼此相鄰，彼此連接以形成芳族或

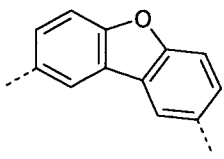
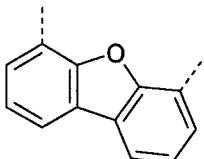
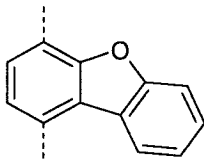
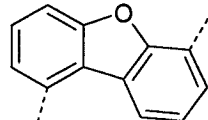
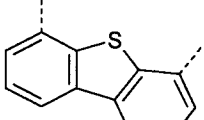
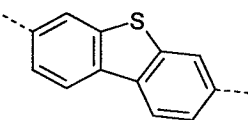
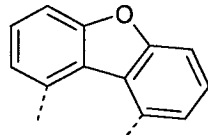
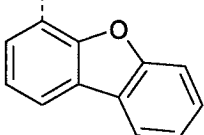
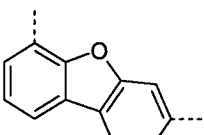
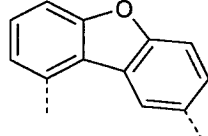
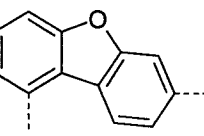
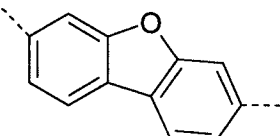
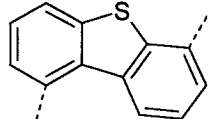
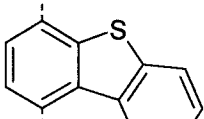
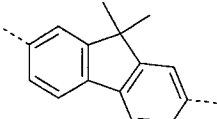
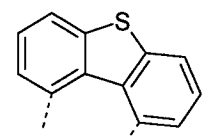
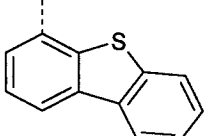
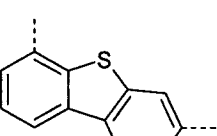
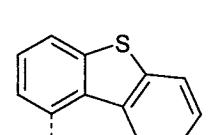
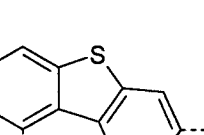
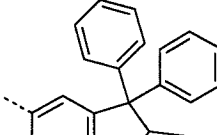
雜芳族環，其稠合至與二個基團  $R^1$  鍵結的環上。較佳地，所形成的環為芳族環，更佳為苯環或吡啶環，最佳為苯環。

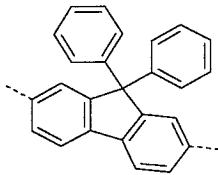
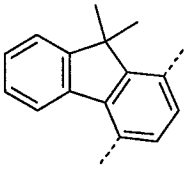
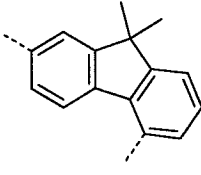
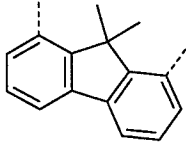
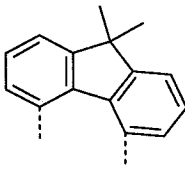
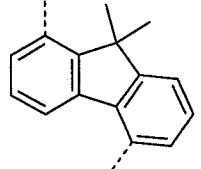
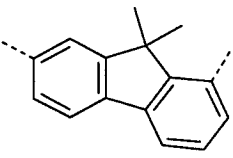
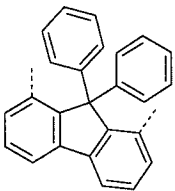
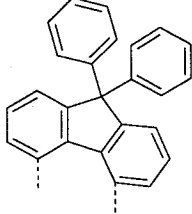
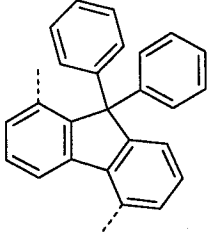
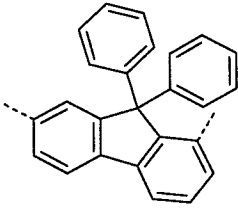
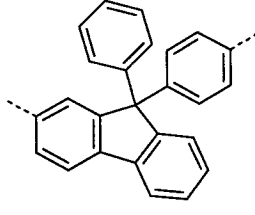
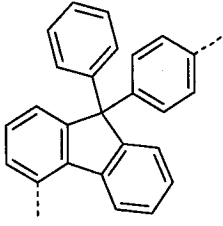
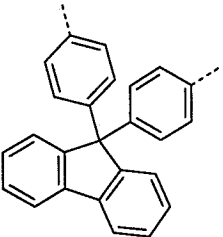
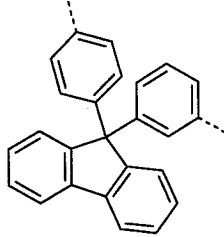
$Ar^L$  係相同或不同地選自具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統，其可經一或多個基團  $R^2$  取代。此外，較佳地， $Ar^L$  係相同或不同地選自苯、聯苯、聯三苯、萘、蒽、茚并蒽、螺聯蒽、三吡、苯并喹啉、苯并喹啉、二苯并呋喃、二苯并噻吩、和呋喃，其中上述基團各自可經一或多個基團  $R^1$  取代，且其中不包括經由其 N 原子鍵結至式 (I) 的其餘部分之呋喃。特佳地， $Ar^L$  係選自苯、聯苯和蒽，最佳係選自苯，其中該等基團各自可經一或多個基團  $R^1$  取代。具有上述所給之  $Ar^L$  定義的化合物特別適用於電洞傳輸層或電子阻擋層。當使用於該等層中時，彼等有助於極佳的 OLED 裝置數據。

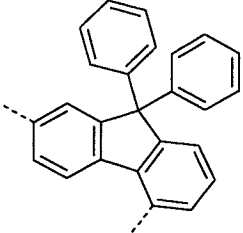
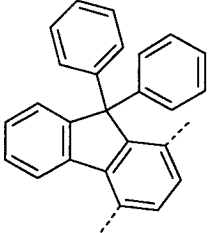
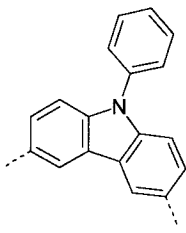
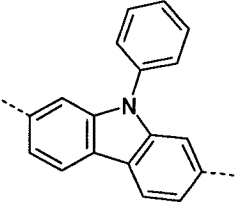
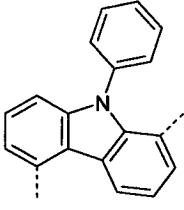
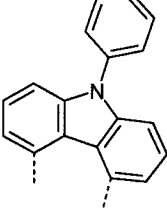
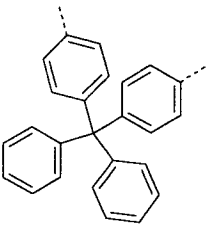
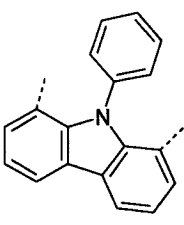
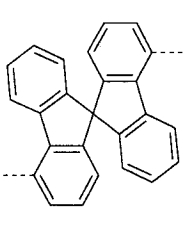
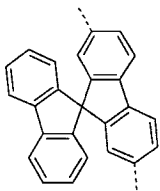
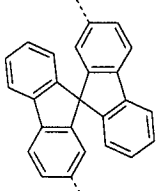
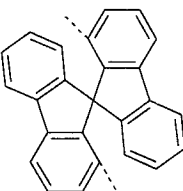
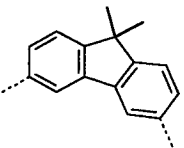
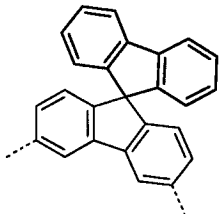
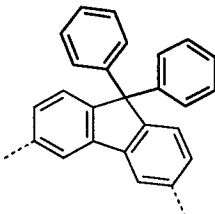
較佳地，標號  $i$  在每次出現時相同或不同為 0、1、2 或 3，特佳為 0 或 1，最佳為 0。

較佳基團  $(Ar^L)_i$  係列於下表中，其中虛線為接至化合物其餘部分的鍵：

		
Ar <sup>L</sup> -1	Ar <sup>L</sup> -2	Ar <sup>L</sup> -3
		
Ar <sup>L</sup> -4	Ar <sup>L</sup> -5	Ar <sup>L</sup> -6
		
Ar <sup>L</sup> -7	Ar <sup>L</sup> -8	Ar <sup>L</sup> -9
		
Ar <sup>L</sup> -10	Ar <sup>L</sup> -11	Ar <sup>L</sup> -12
		
Ar <sup>L</sup> -13	Ar <sup>L</sup> -14	Ar <sup>L</sup> -15
		
Ar <sup>L</sup> -16	Ar <sup>L</sup> -17	Ar <sup>L</sup> -18
		
Ar <sup>L</sup> -19	Ar <sup>L</sup> -20	Ar <sup>L</sup> -21

		
Ar <sup>L</sup> -22	Ar <sup>L</sup> -23	Ar <sup>L</sup> -24
		
Ar <sup>L</sup> -25	Ar <sup>L</sup> -26	Ar <sup>L</sup> -27
		
Ar <sup>L</sup> -28	Ar <sup>L</sup> -29	Ar <sup>L</sup> -30
		
Ar <sup>L</sup> -31	Ar <sup>L</sup> -32	Ar <sup>L</sup> -33
		
Ar <sup>L</sup> -34	Ar <sup>L</sup> -35	Ar <sup>L</sup> -36
		
Ar <sup>L</sup> -37	Ar <sup>L</sup> -38	Ar <sup>L</sup> -39
		

<b>Ar<sup>L</sup>-40</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-41</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-42</b>
		
<b>Ar<sup>L</sup>-43</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-44</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-45</b>
		
<b>Ar<sup>L</sup>-46</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-47</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-48</b>
		
<b>Ar<sup>L</sup>-49</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-50</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-51</b>
		
<b>Ar<sup>L</sup>-52</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-53</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-54</b>
		
<b>Ar<sup>L</sup>-55</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-56</b>	<b>Ar<sup>L</sup>-57</b>

		
Ar <sup>L</sup> -58	Ar <sup>L</sup> -59	Ar <sup>L</sup> -60
		
Ar <sup>L</sup> -61	Ar <sup>L</sup> -62	Ar <sup>L</sup> -63
		
Ar <sup>L</sup> -64	Ar <sup>L</sup> -65	Ar <sup>L</sup> -66
		
Ar <sup>L</sup> -67	Ar <sup>L</sup> -68	Ar <sup>L</sup> -69
		
Ar <sup>L</sup> -70	Ar <sup>L</sup> -71	Ar <sup>L</sup> -72

基團 Ar<sup>L</sup>較佳係相同或不同地選自衍生自下列基團之基團，彼等各自隨意地經一或多個基團 R<sup>3</sup>取代，或2或3個衍生自下列基團之基團的組合，彼等各自隨意地經一或多個基團 R<sup>3</sup>取代：苯基、聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萘基、蒽基(尤其是9,9'-二甲基蒽基和9,9'-二苯基蒽基)、苯



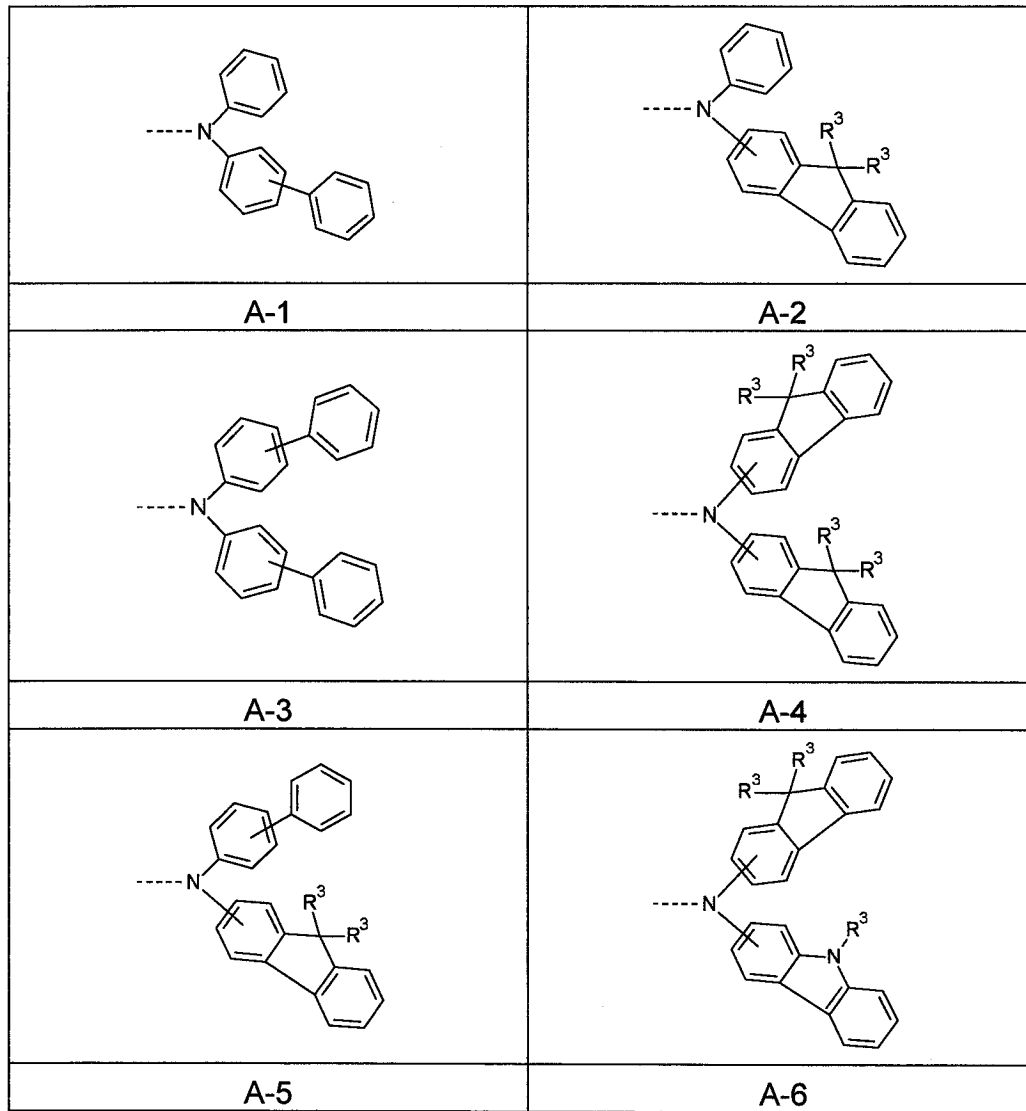
并萸基、螺聯萸基、茛并萸基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、喹啉基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、嗒嗪基、三吡嗪基和苯并咪唑并苯并咪唑，其中基團  $Ar^1$  中之至少一者係選自聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萸基、茛并萸基、螺聯萸基、苯并咪唑并苯并咪唑基、呋唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘基取代之苯基、萸基取代之苯基、螺聯萸基取代之苯基、呋唑基取代之苯基、苯并咪唑并苯并咪唑基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基和二苯并噻吩基取代之苯基、彼等各自可經一或多個基團  $R^3$  取代。

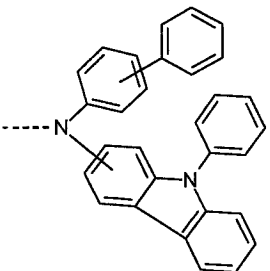
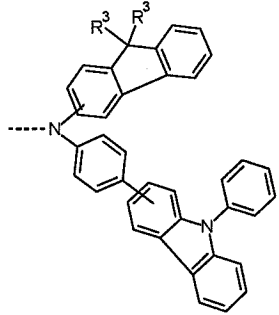
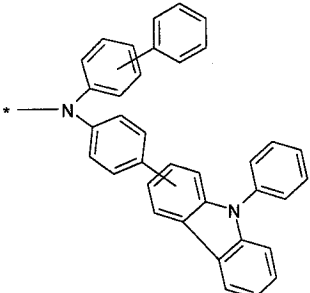
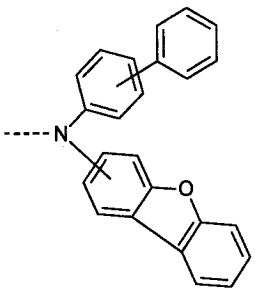
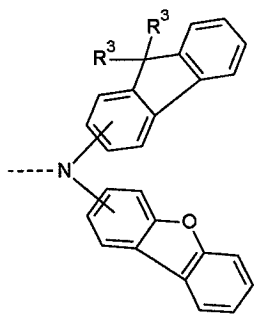
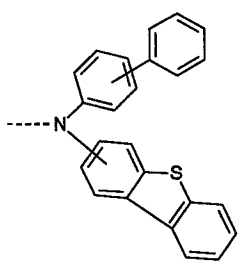
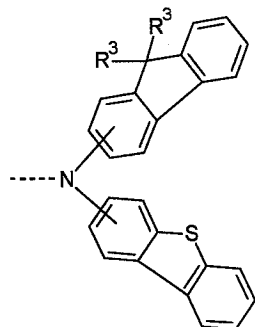
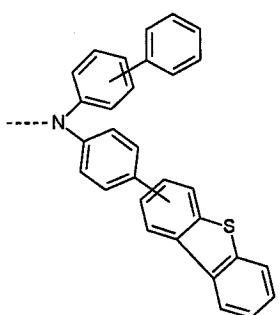
較佳地，二個基團  $Ar^1$  係自聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萸基、茛并萸基、螺聯萸基、苯并咪唑并苯并咪唑基、呋唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘基取代之苯基、萸基取代之苯基、螺聯萸基取代之苯基、呋唑基取代之苯基、苯并咪唑并苯并咪唑基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基和二苯并噻吩基取代之苯基，彼等各自可經一或多個基團  $R^3$  取代。較佳地，此二個基團都連接至同一個 N 原子。

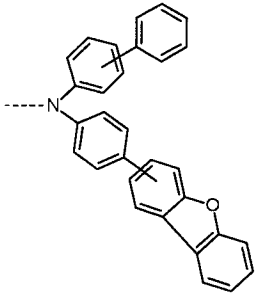
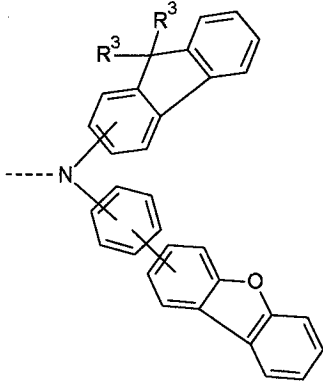
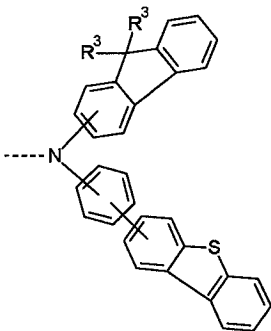
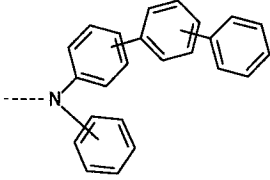
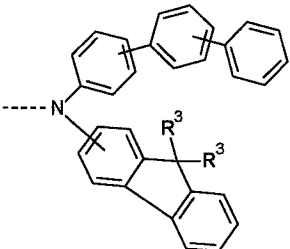
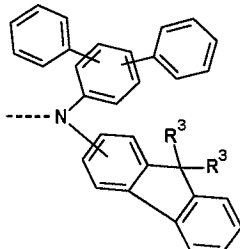
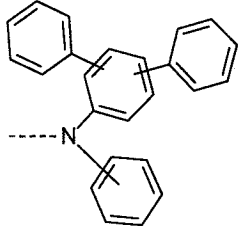
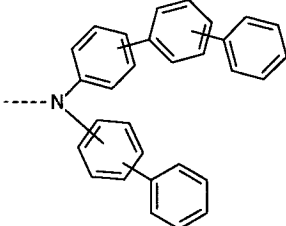
特佳基團  $Ar^1$  係相同或不同地選自苯基、聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萘基、萸基(尤其是 9,9'-二甲基萸基和 9,9'-二苯基萸基)、苯并萸基、螺聯萸基、茛并萸基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并稠合之二苯并呋喃基、苯并稠合之二苯并噻吩基、苯并咪唑并苯并咪唑基、萘基取代之苯基、萸基

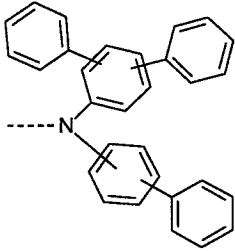
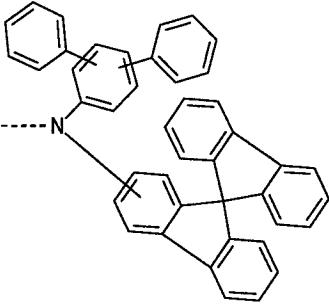
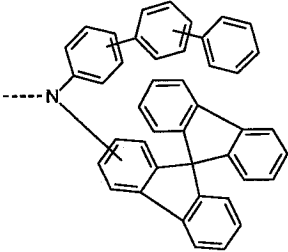
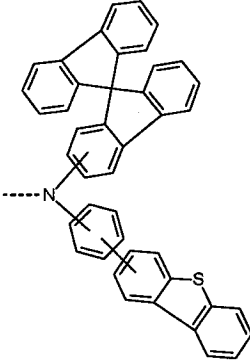
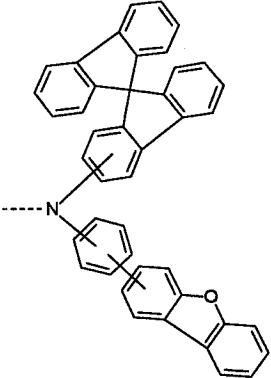
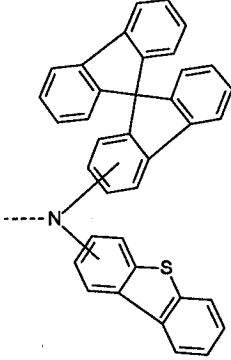
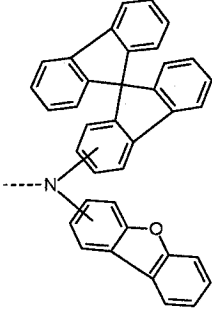
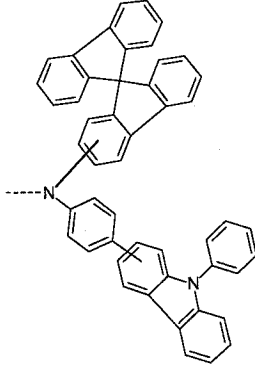
取代之苯基、螺聯萸基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基、二苯并噻吩基取代之苯基、苯并咪唑并苯并咪唑基取代之苯基及呋唑基取代之苯基，彼等各自可隨意地經一或多個基團  $R^3$  取代，其中基團  $Ar^1$  中之至少一者係選自聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萸基、茛并萸基、螺聯萸基、苯并咪唑并苯并咪唑基、呋唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘基取代之苯基、萸基取代之苯基、螺聯萸基取代之苯基、呋唑基取代之苯基、苯并咪唑并苯并咪唑基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基和二苯并噻吩基取代之苯基，彼等各自可經一或多個基團  $R^3$  取代。

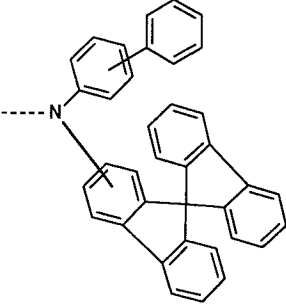
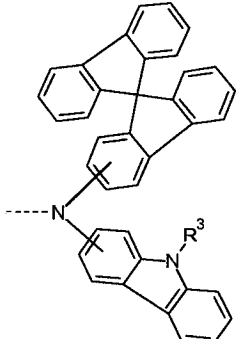
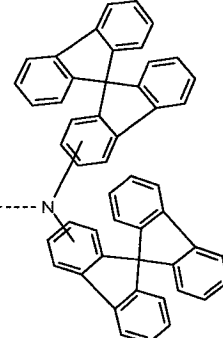
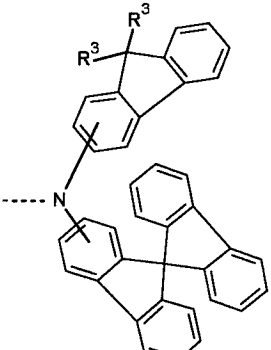
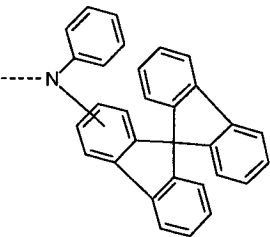
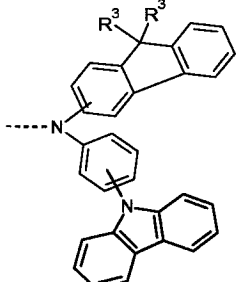
式(I)中之較佳基團  $-N(Ar^1)_2$  係選自下列基團

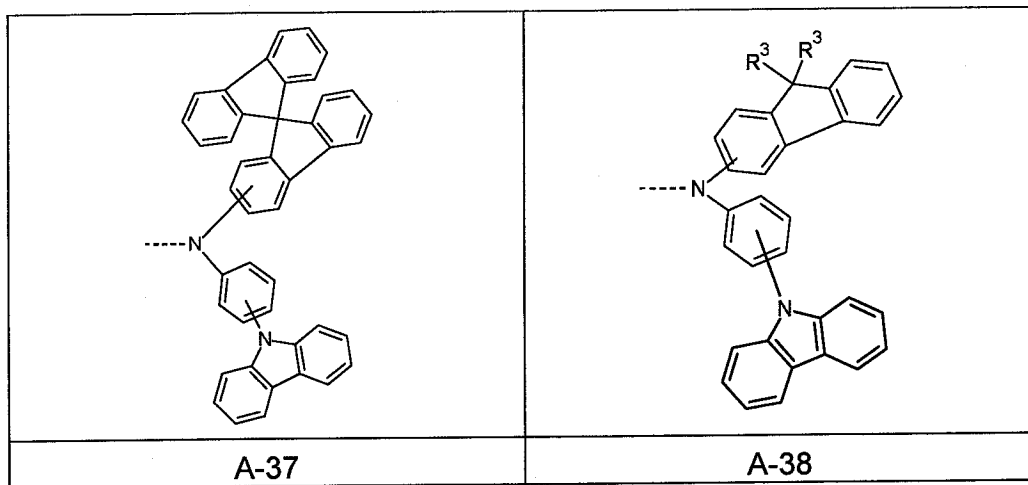


	
<p>A-7</p>	<p>A-8</p>
	
<p>A-9</p>	<p>A-10</p>
	
<p>A-11</p>	<p>A-12</p>
	
<p>A-13</p>	<p>A-14</p>

	
A-15	A-16
	
A-17	A-18
	
A-19	A-20
	
A-21	A-22

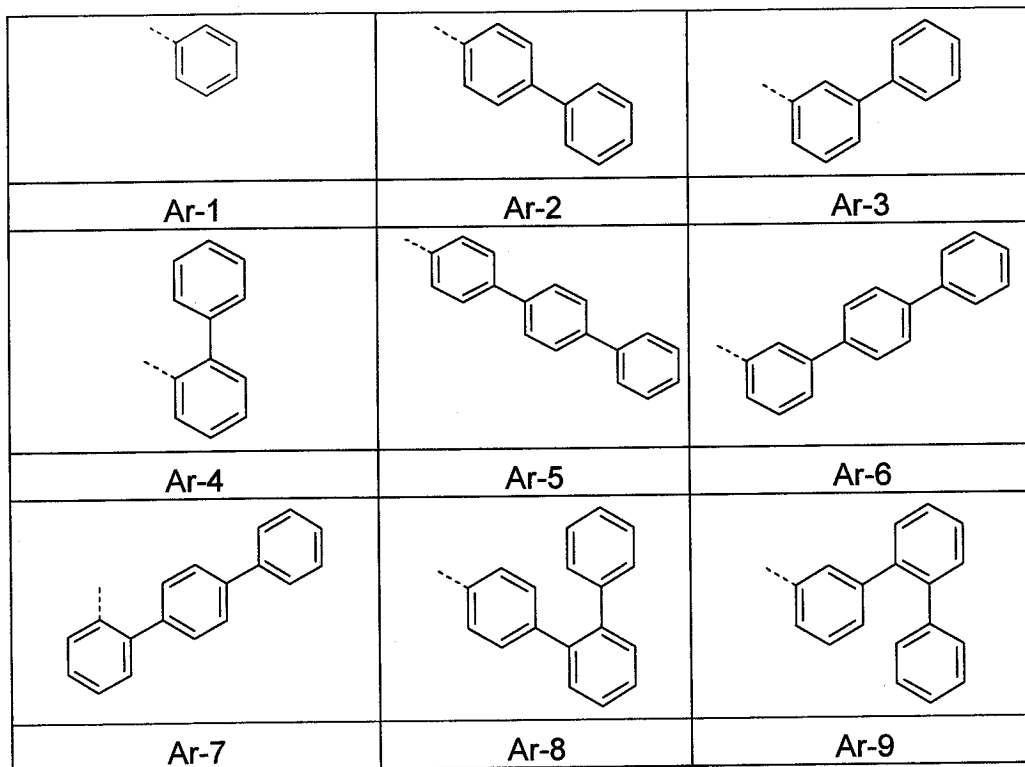
	
<p>A-23</p>	<p>A-24</p>
	
<p>A-25</p>	<p>A-26</p>
	
<p>A-27</p>	<p>A-28</p>
	

A-29	A-30
	
A-31	A-32
	
A-33	A-34
	
A-35	A-36

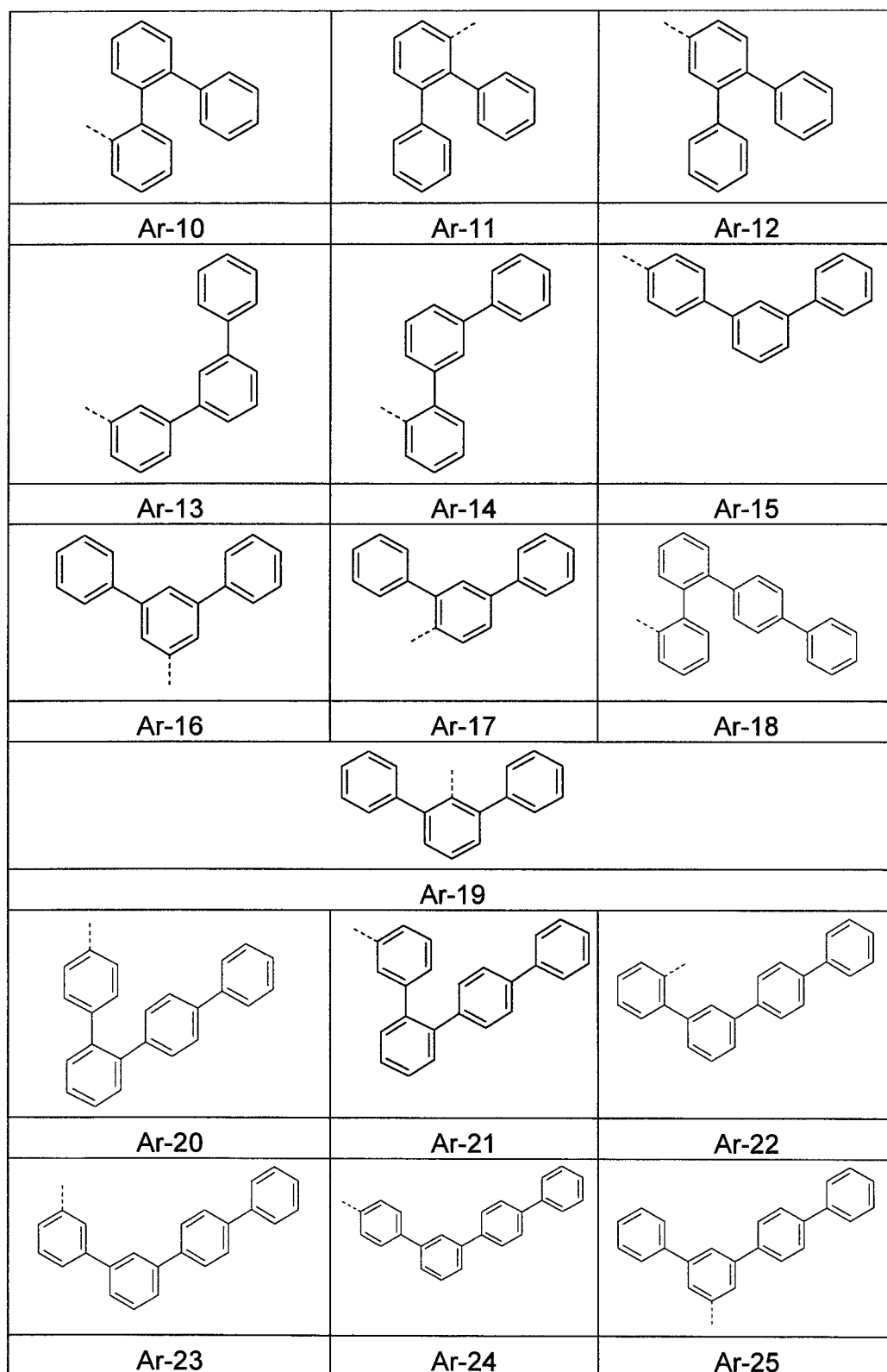


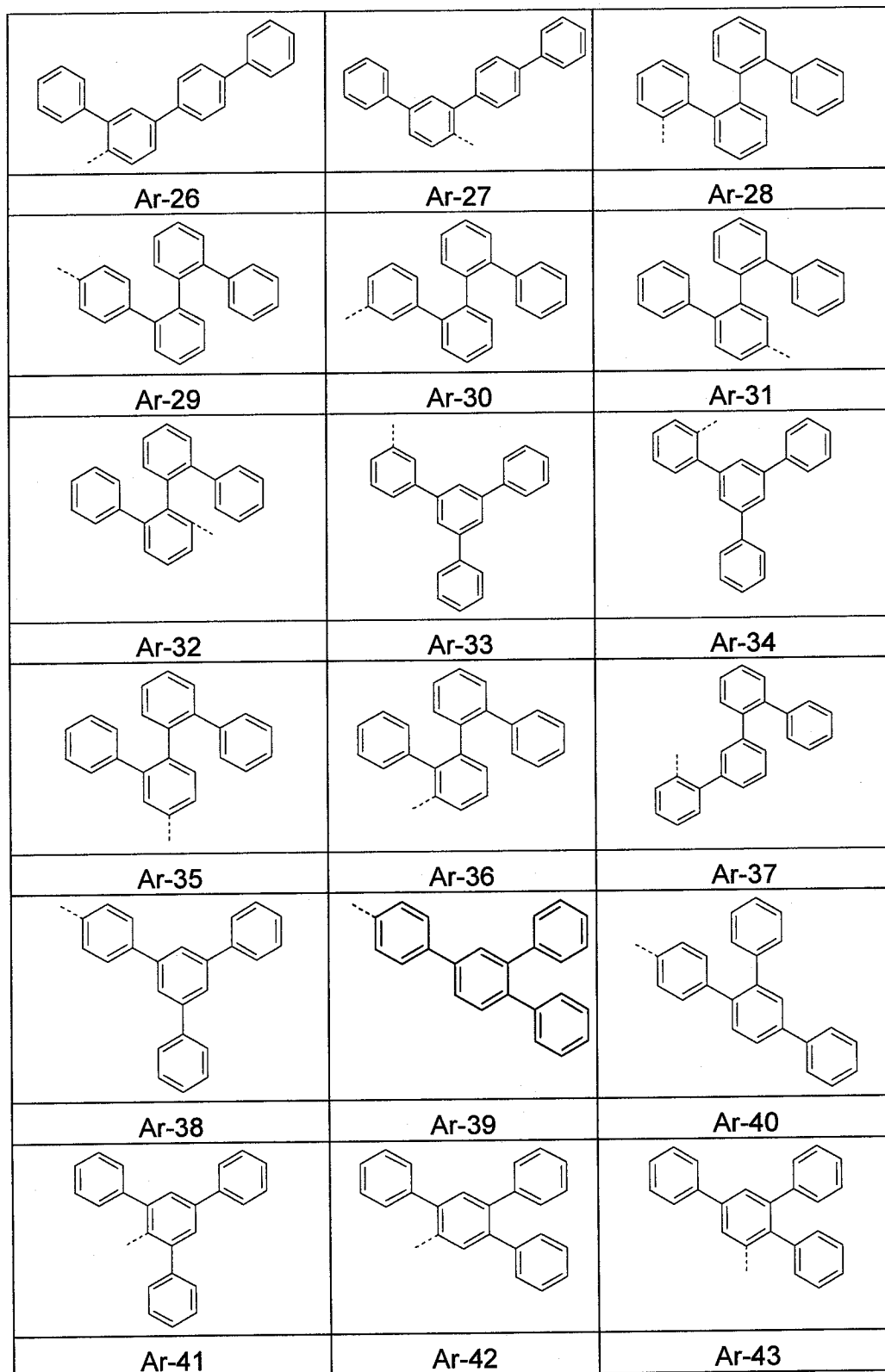
其中虛線為接至式(I)其餘部分之鍵，且其中該基團可在一或多個其自由位置經基團 $R^3$ 取代，及其中該基團較佳在其自由位置未經取代。

通常，較佳基團 $Ar^1$ 係相同或不同地選自下列式之基團

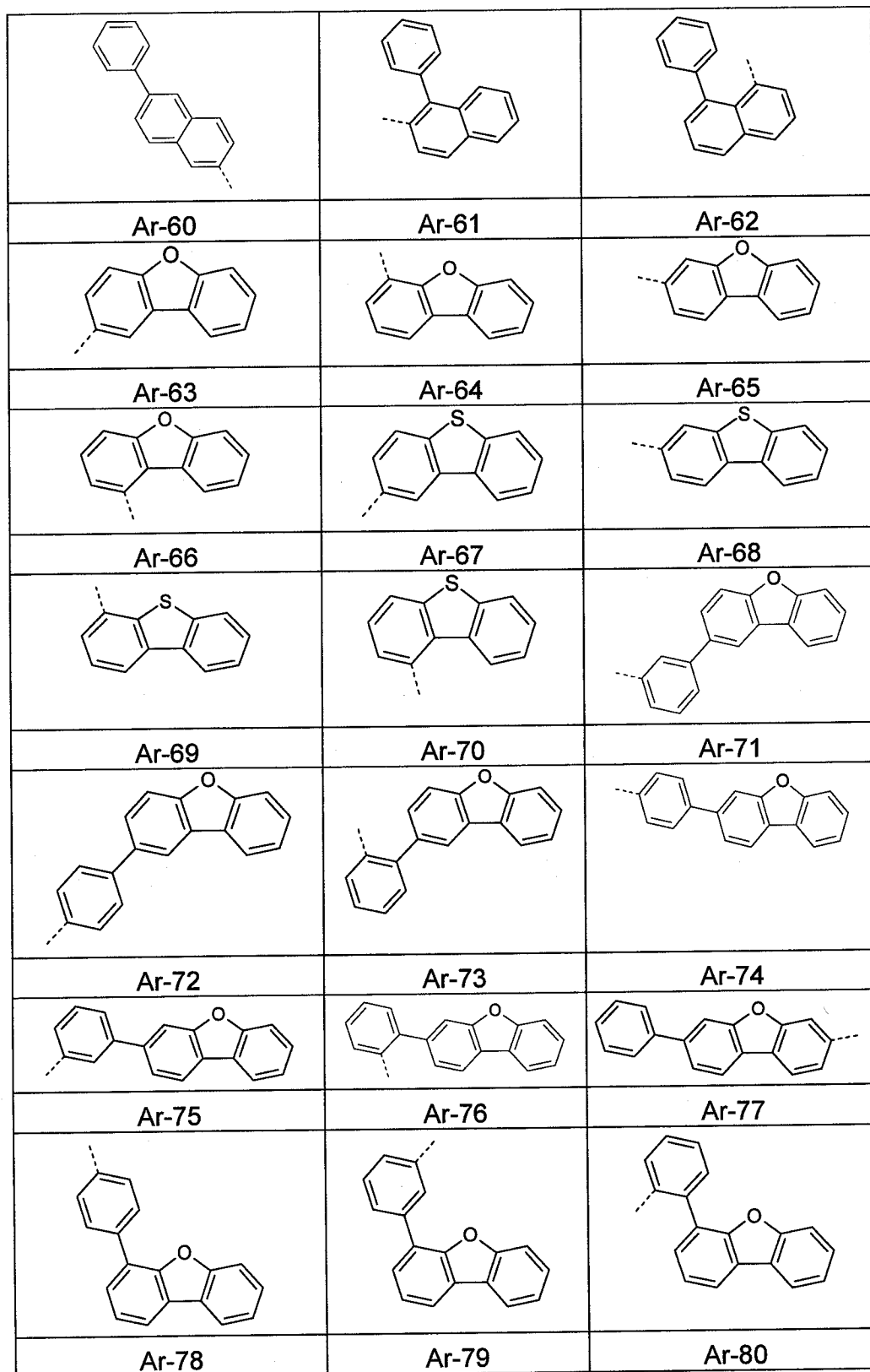


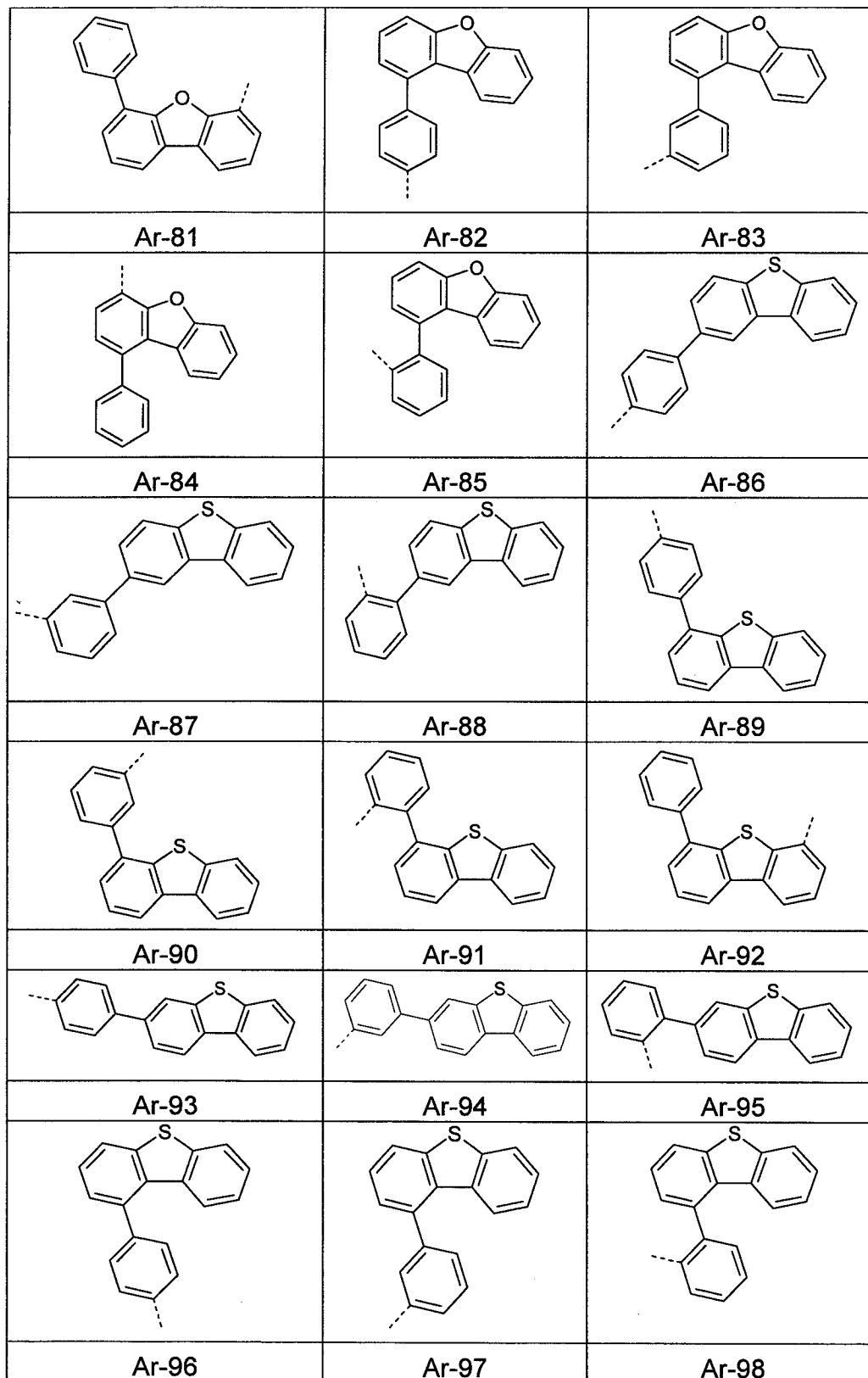


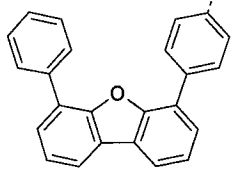
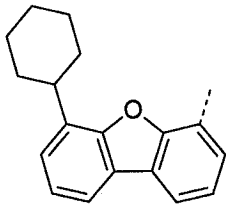
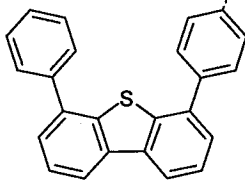
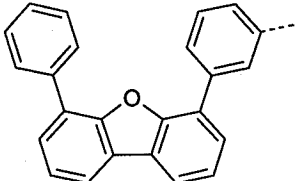
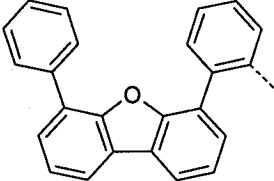
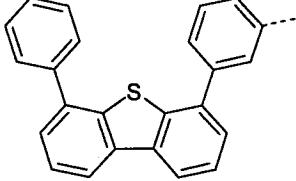
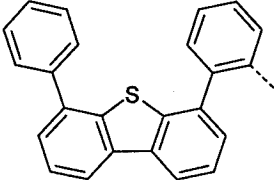
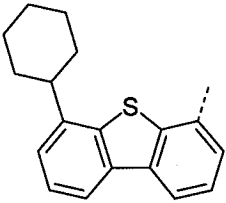
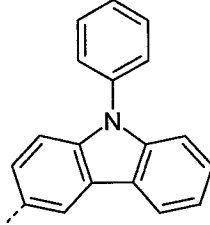
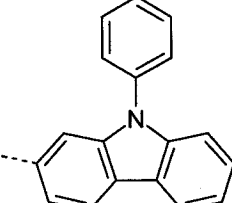
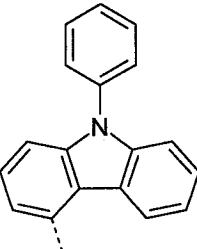
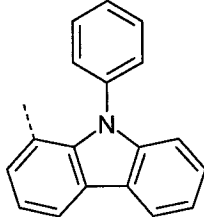
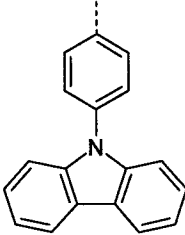
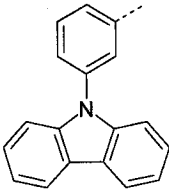
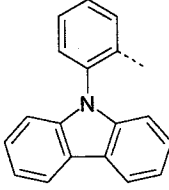


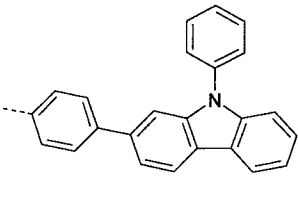
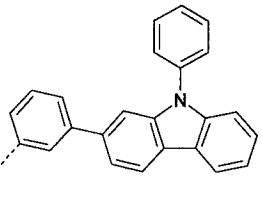
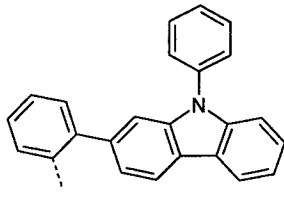
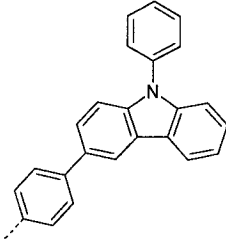
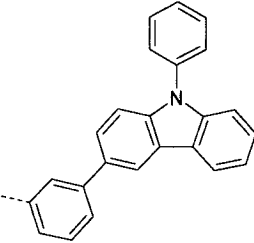
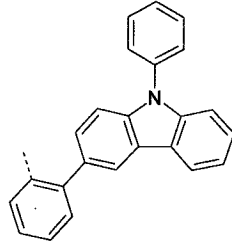
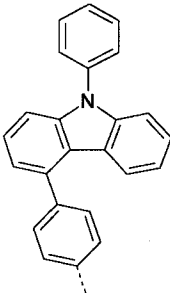
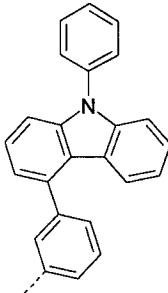
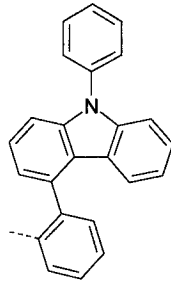
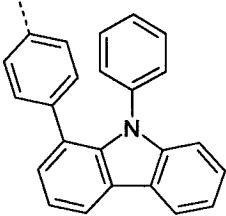
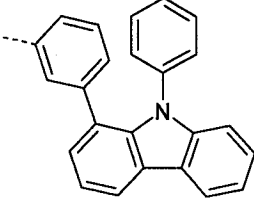
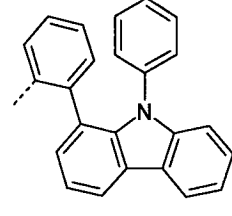
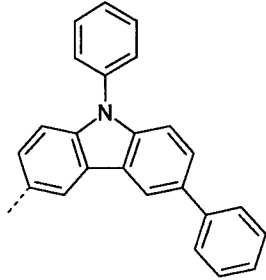
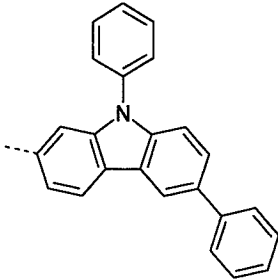
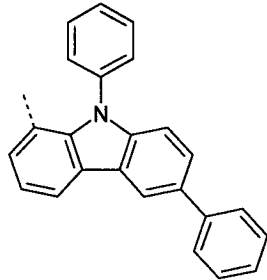


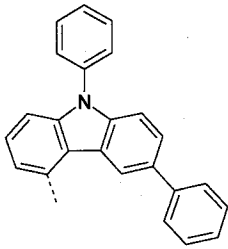
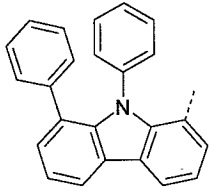
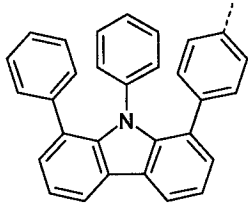
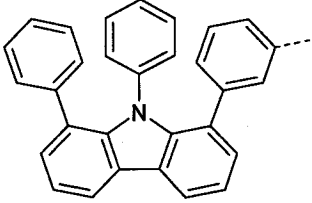
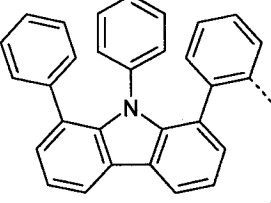
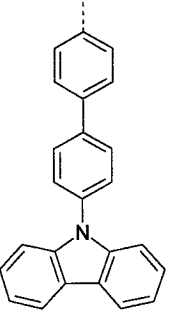
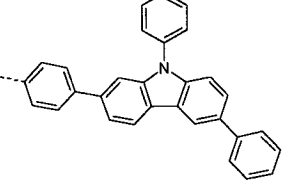
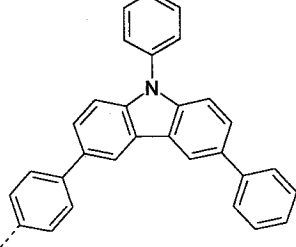
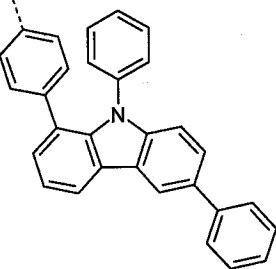
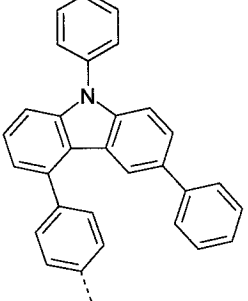
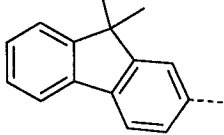
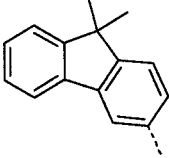
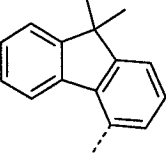
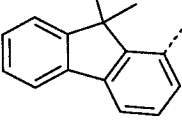
Ar-44	Ar-45	Ar-46
Ar-47		
Ar-48	Ar-49	Ar-50
Ar-51	Ar-52	Ar-53
Ar-54	Ar-55	Ar-56
Ar-57	Ar-58	Ar-59



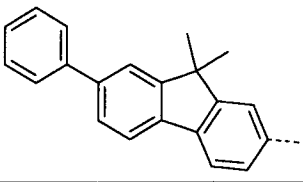
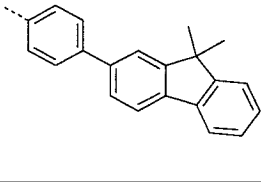
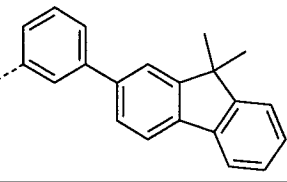
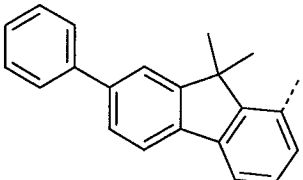
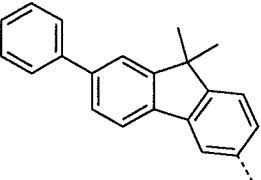
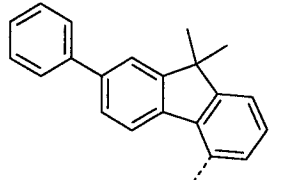
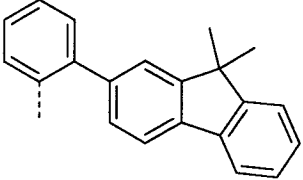
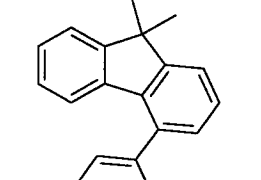
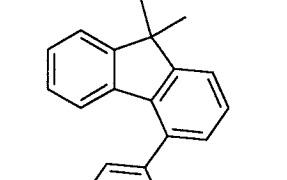
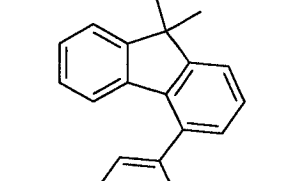
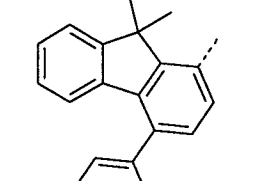
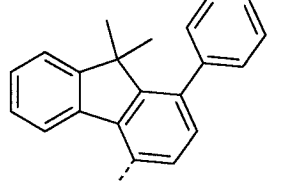
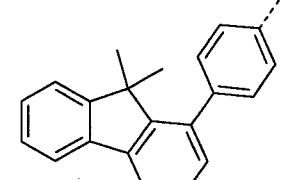
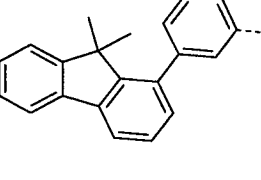
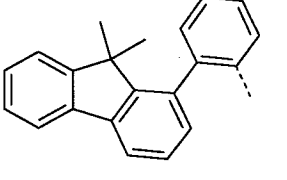
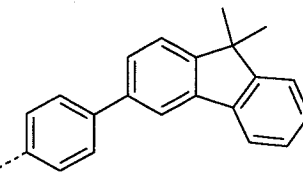
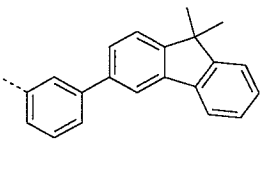
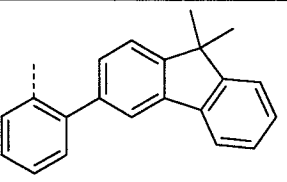


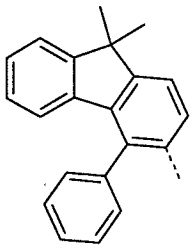
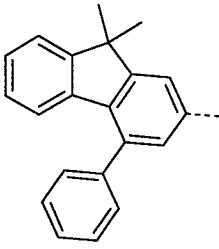
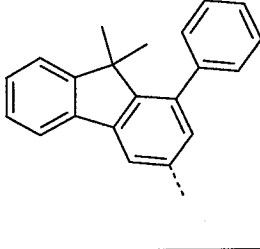
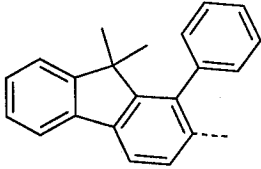
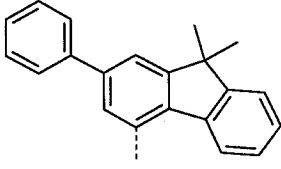
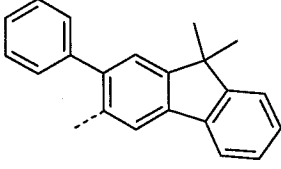
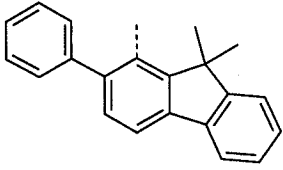
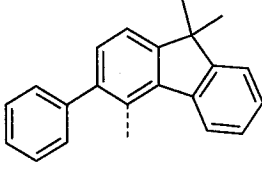
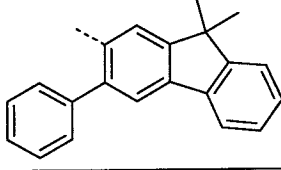
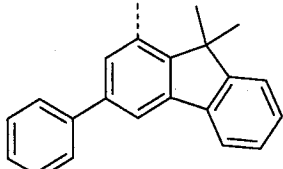
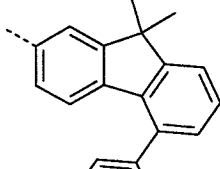
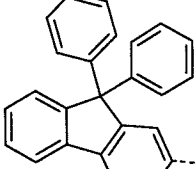
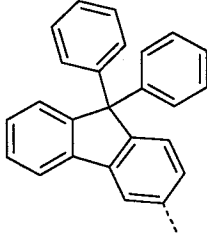
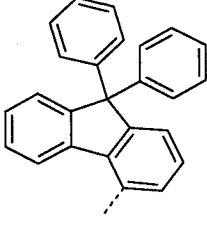
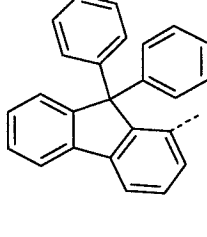
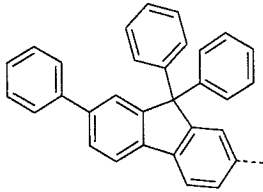
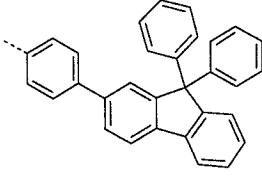
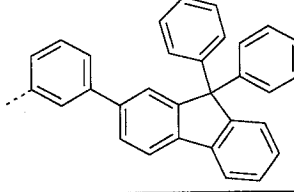
		
Ar-99	Ar-100	Ar-101
		
Ar-102	Ar-103	Ar-104
		
Ar-105		
		
Ar-106	Ar-107	Ar-108
		
Ar-109	Ar-110	Ar-111
		
Ar-112	Ar-113	

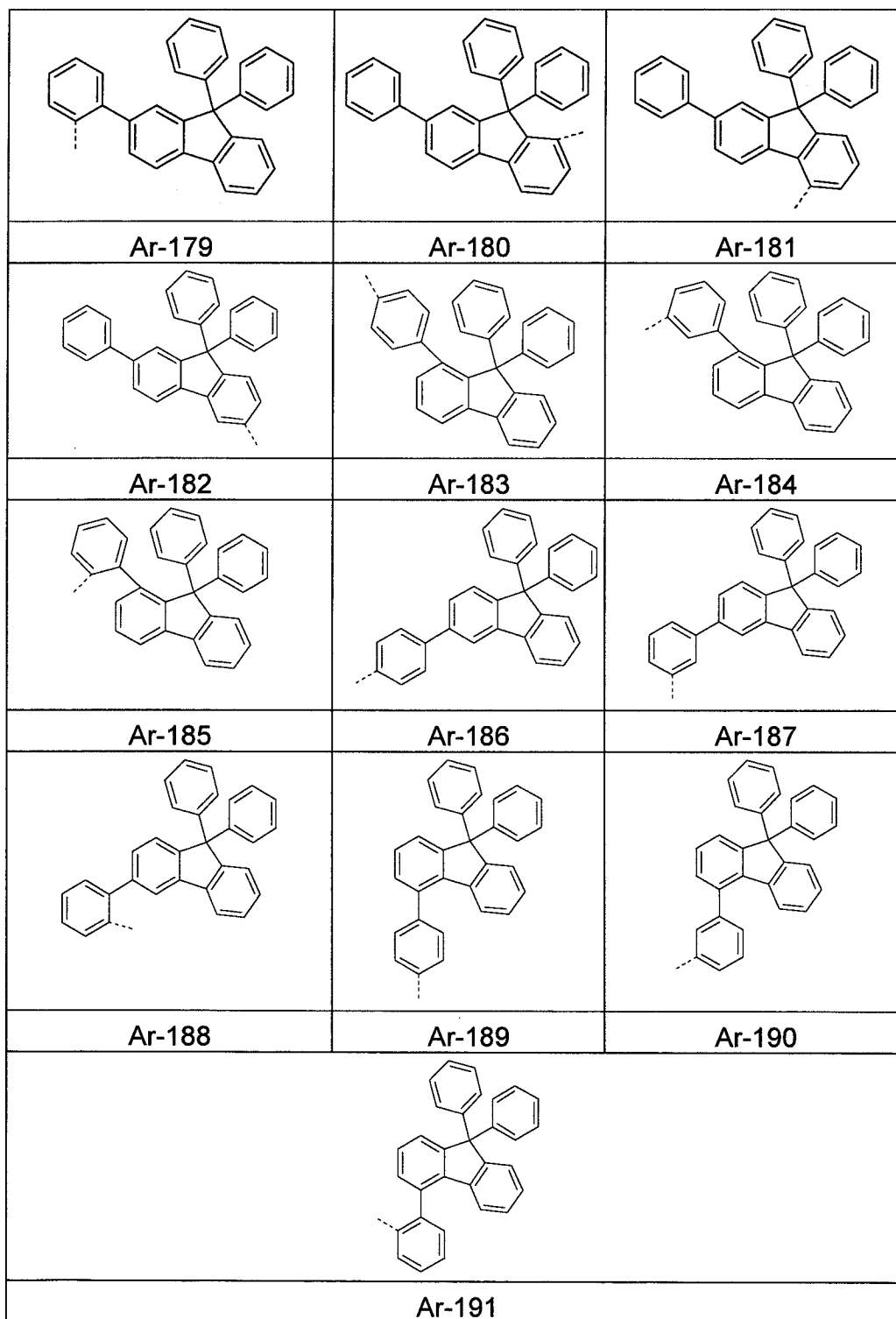
		
Ar-114	Ar-115	Ar-116
		
Ar-117	Ar-118	Ar-119
		
Ar-120	Ar-121	Ar-122
		
Ar-123	Ar-124	Ar-125
		
Ar-126	Ar-127	Ar-128

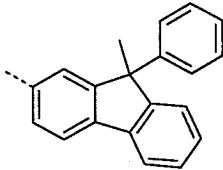
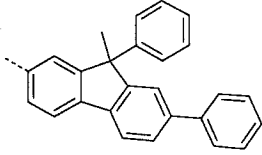
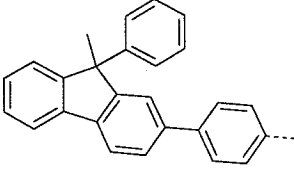
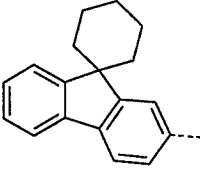
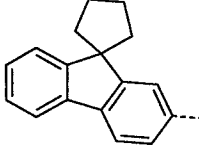
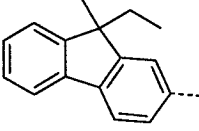
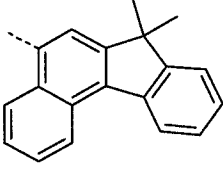
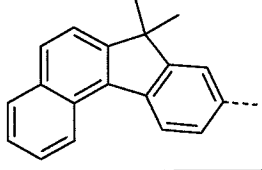
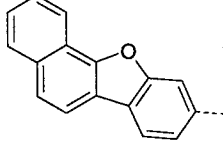
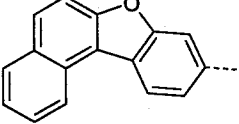
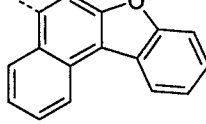
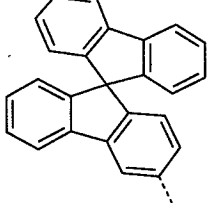
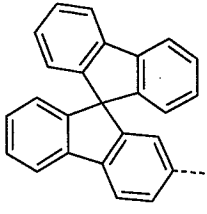
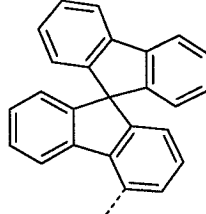
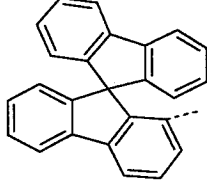
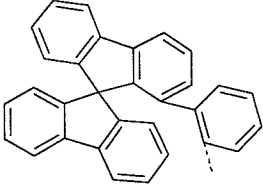
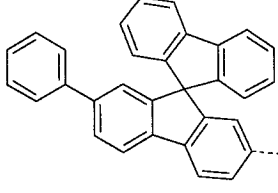
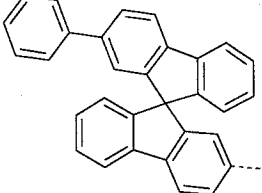
		
Ar-129	Ar-130	Ar-131
		
Ar-132	Ar-133	
		
Ar-134	Ar-135	Ar-136
		
Ar-137	Ar-138	Ar-139
		
Ar-140	Ar-141	Ar-142

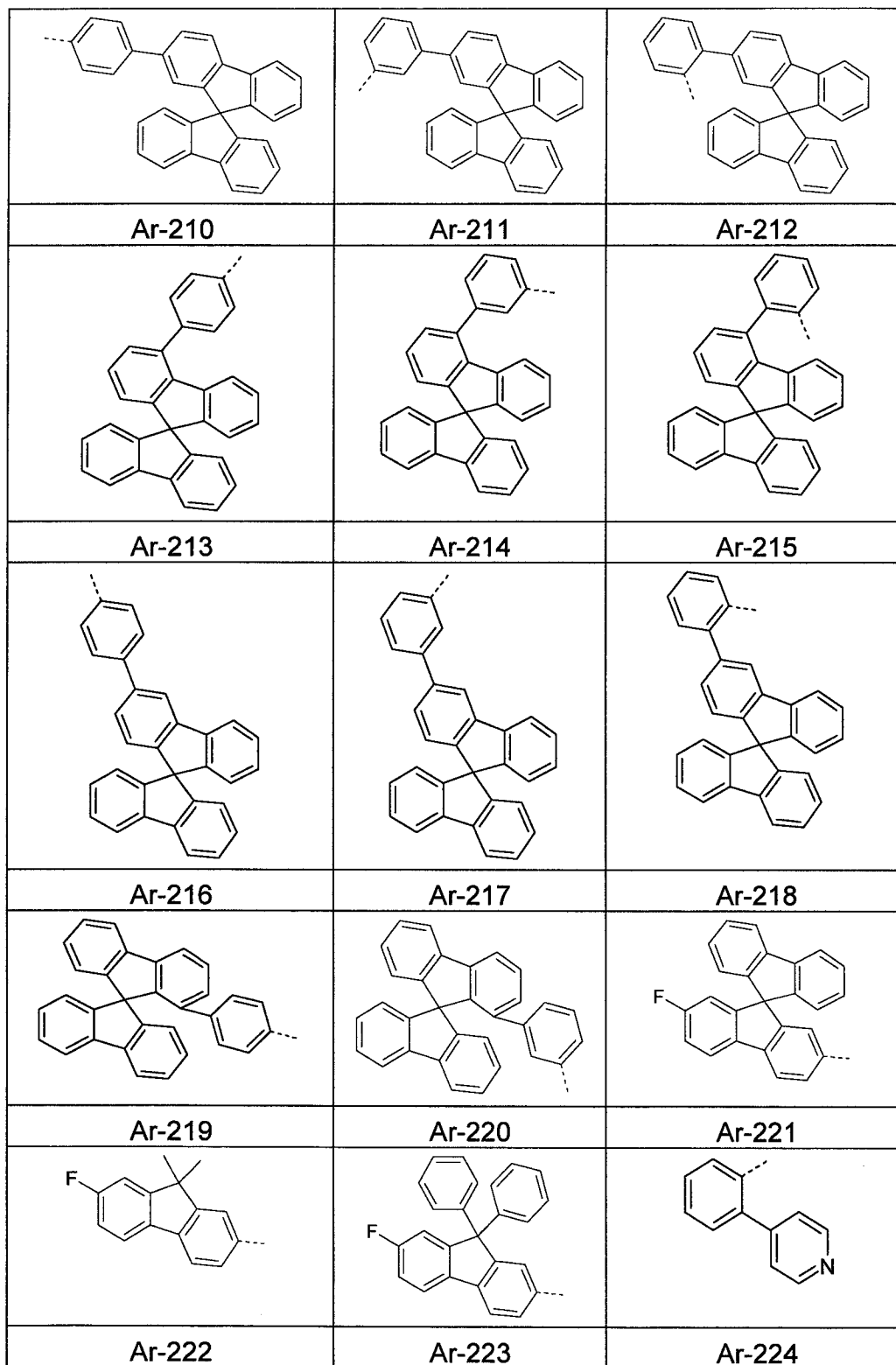


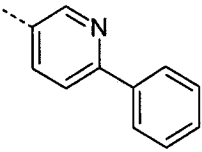
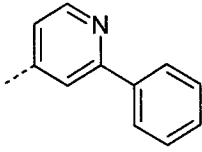
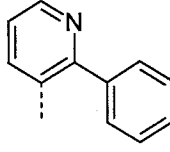
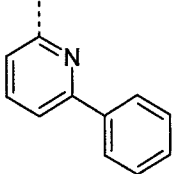
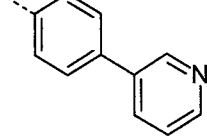
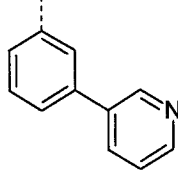
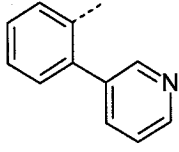
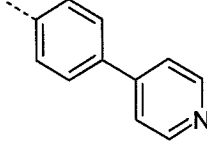
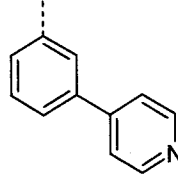
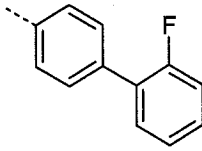
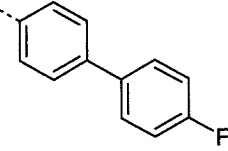
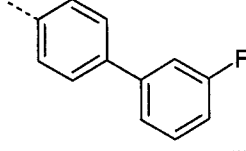
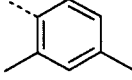
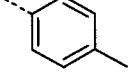
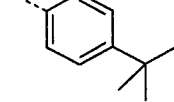
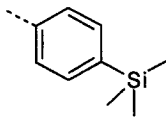
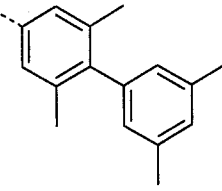
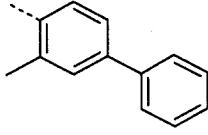
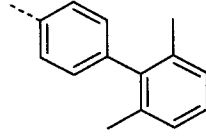
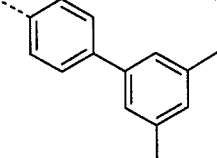
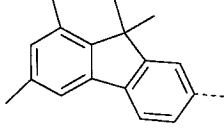
		
Ar-143	Ar-144	Ar-145
		
Ar-146	Ar-147	Ar-148
		
Ar-149	Ar-150	Ar-151
		
Ar-152	Ar-153	Ar-154
		
Ar-155	Ar-156	Ar-157
		
Ar-158	Ar-159	Ar-160

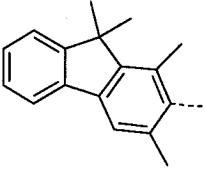
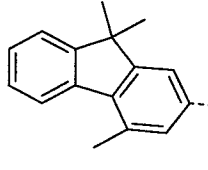
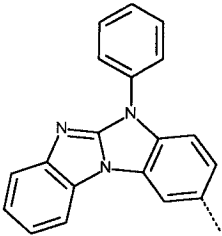
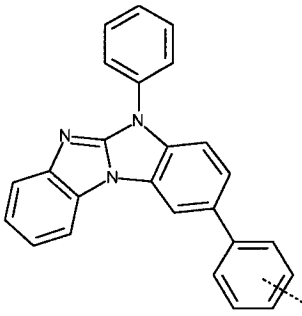
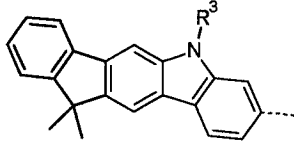
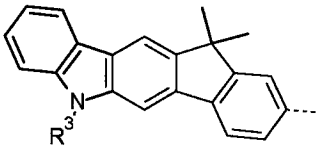
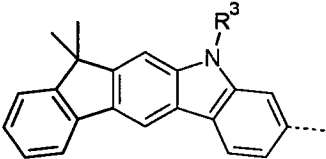
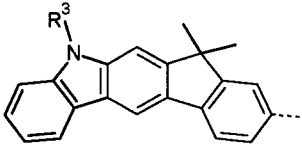
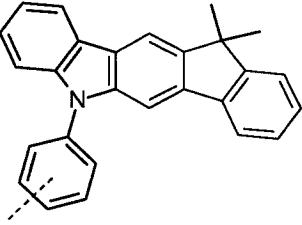
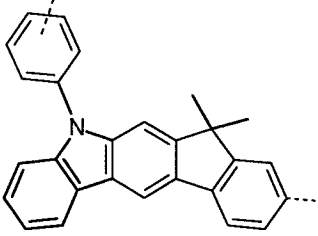
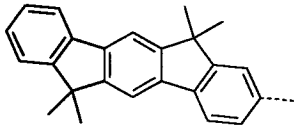
		
Ar-161	Ar-162	Ar-163
		
Ar-164	Ar-165	Ar-166
		
Ar-167	Ar-168	Ar-169
		
Ar-170	Ar-171	Ar-172
		
Ar-173	Ar-174	Ar-175
		
Ar-176	Ar-177	Ar-178



		
Ar-192	Ar-193	Ar-194
		
Ar-195	Ar-196	Ar-197
		
Ar-198	Ar-199	Ar-200
		
Ar-201	Ar-202	Ar-203
		
Ar-204	Ar-205	Ar-206
		
Ar-207	Ar-208	Ar-209



		
Ar-225	Ar-226	Ar-227
		
Ar-228	Ar-229	Ar-230
		
Ar-231	Ar-232	Ar-233
		
Ar-234	Ar-235	Ar-236
		
Ar-237	Ar-238	Ar-239
		
Ar-240	Ar-241	Ar-242
		
Ar-243	Ar-244	Ar-245

	
Ar-246	Ar-247
	
Ar-248	Ar-249
	
Ar-250	Ar-251
	
Ar-252	Ar-253
	
Ar-254	Ar-255
	
Ar-256	

其中該等基團可在彼等的自由位置經基團  $R^3$  取代，但較佳在這些位置未經取代，及其中虛線表示接至氮原子的鍵結位置。

較佳地， $R^0$ 係選自具有6至40個芳族環原子之芳族環系統、和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統，其中該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團 $R^4$ 取代。特佳地， $R^0$ 係選自苯基、聯苯基、聯三苯基、萸基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋唑基、萸基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基、二苯并噻吩基取代之苯基、呋唑基取代之苯基、茚并萸基、茚并呋唑基、和吲哚并呋唑基，彼等各自可經一或多個基團 $R^4$ 取代。

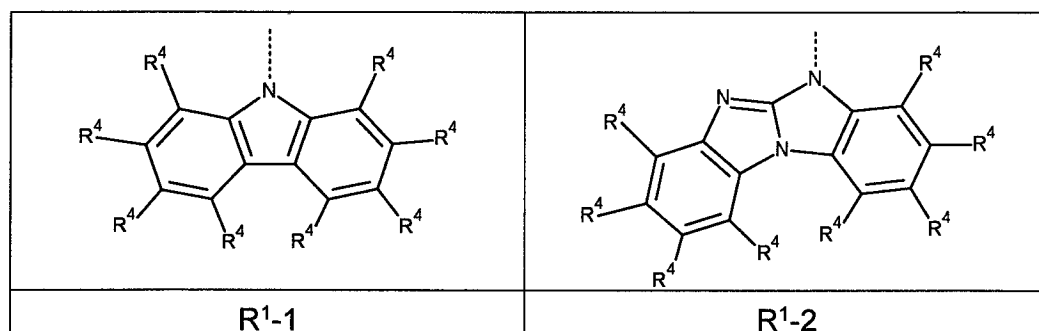
較佳地， $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 在每次出現時係相同或不同地選自H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、具有1至20個C原子之直鏈烷基、具有3至20個C原子之支鏈或環狀烷基、具有6至40個芳族環原子之芳族環系統、和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或更多個基團 $R^1$ ，其中二或更多個基團 $R^2$ ，及/或其中二或更多個基團 $R^3$ 可彼此連接以形成環；及其中該等烷基和該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團 $R^4$ 取代。

特佳地， $R^1$ 為H。特佳地， $R^3$ 在每次出現時係相同或不同地選自H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、具有1至20個C原子之直鏈烷基、具有3至20個C原子之支鏈或環狀烷基、具有6至40個芳族環原子之芳族環系統、和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或更多個基團 $R^3$ 可彼此連接以形成環；其中該等烷基和該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團 $R^4$ 取代。

根據一較佳實施態樣，至少一個基團 $R^1$ 為具有5至20



個C原子的雜芳基，其可經一或多個基團 $R^4$ 取代。雜芳基較佳在其雜芳族環之一者中包含至少一個氮原子，且經由該氮原子鍵結至式(I)的其餘部分。特佳的是下式的基團

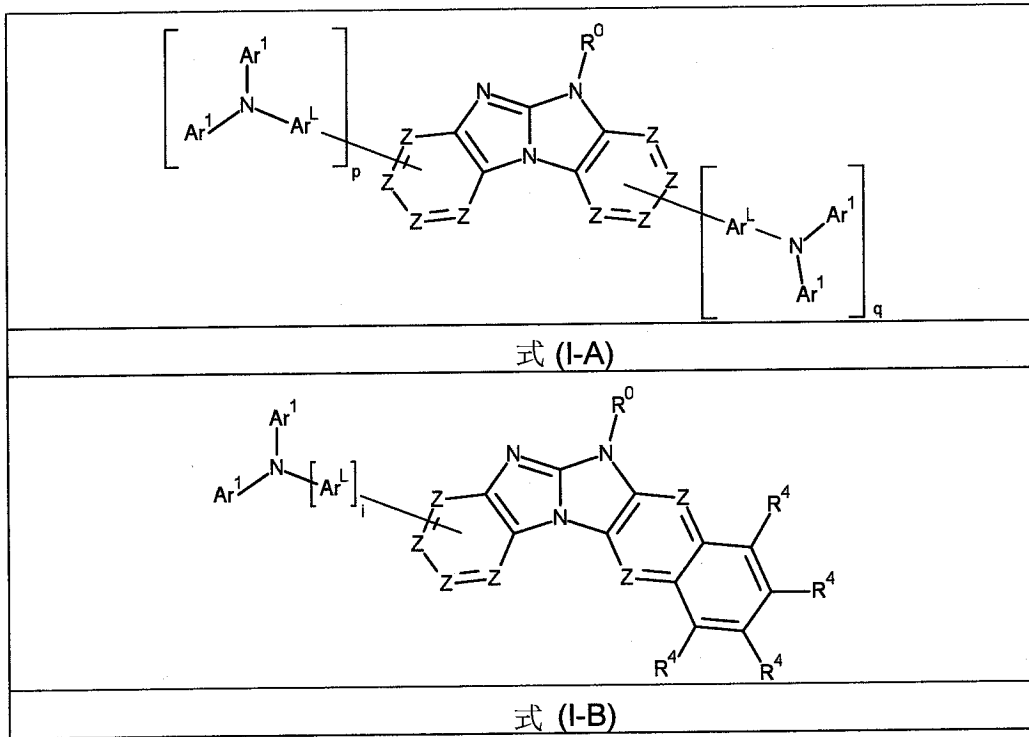


其中虛線鍵為基團連接至式(I)之其餘部分的鍵。

較佳地， $R^4$ 在每次出現時係相同或不同地選自H、D、F、CN、 $Si(R^5)_3$ 、具有1至20個C原子之直鏈烷基、具有3至20個C原子之支鏈或環狀烷基、具有6至40個芳族環原子之芳族環系統、和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或更多個基團 $R^4$ 可彼此連接以形成環；及其中該等烷基和該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團 $R^5$ 取代。

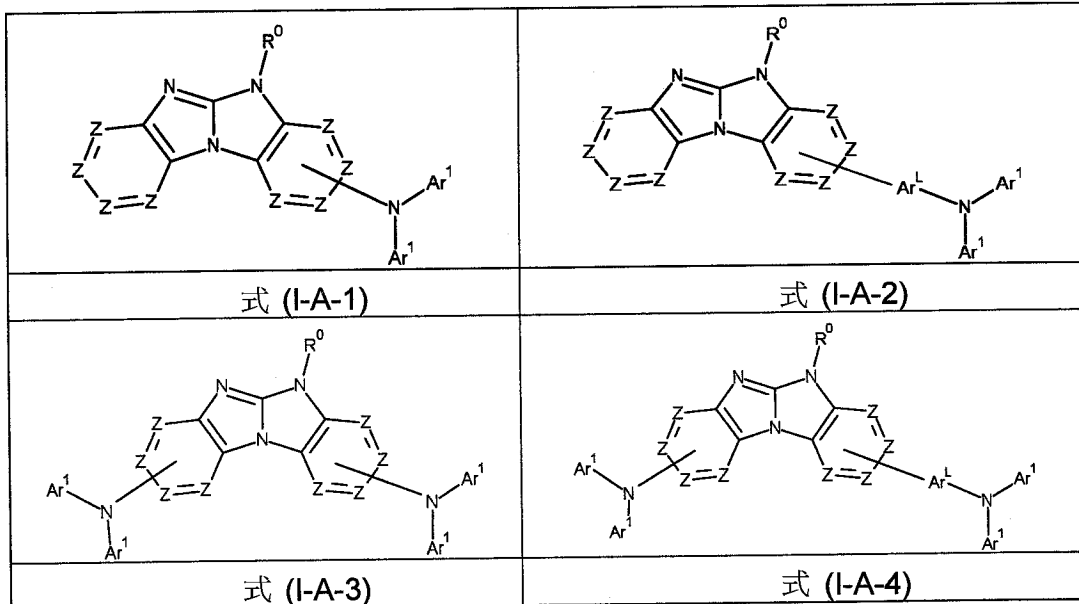
較佳地， $p+q=1$ 。更佳地， $q$ 為1和 $p$ 為0。

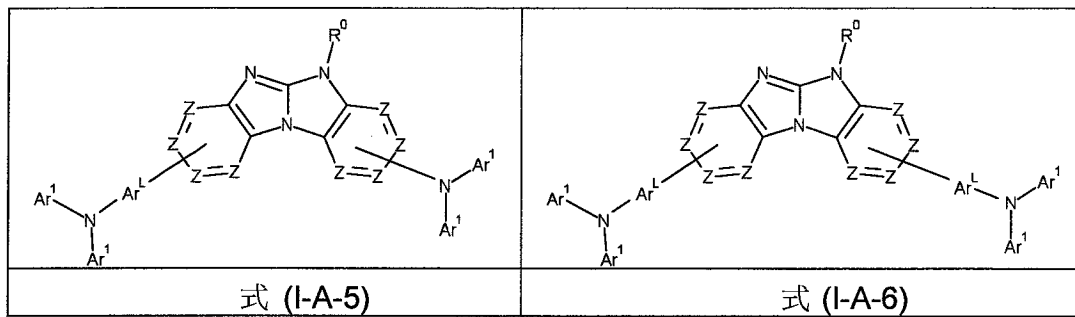
式(I)之較佳實施態樣為下列式(I-A)和(I-B)：



其中出現之變數如上述所定義，且較佳符合彼等之上述較佳實施態樣。上式之中，式 (I-A) 為較佳。

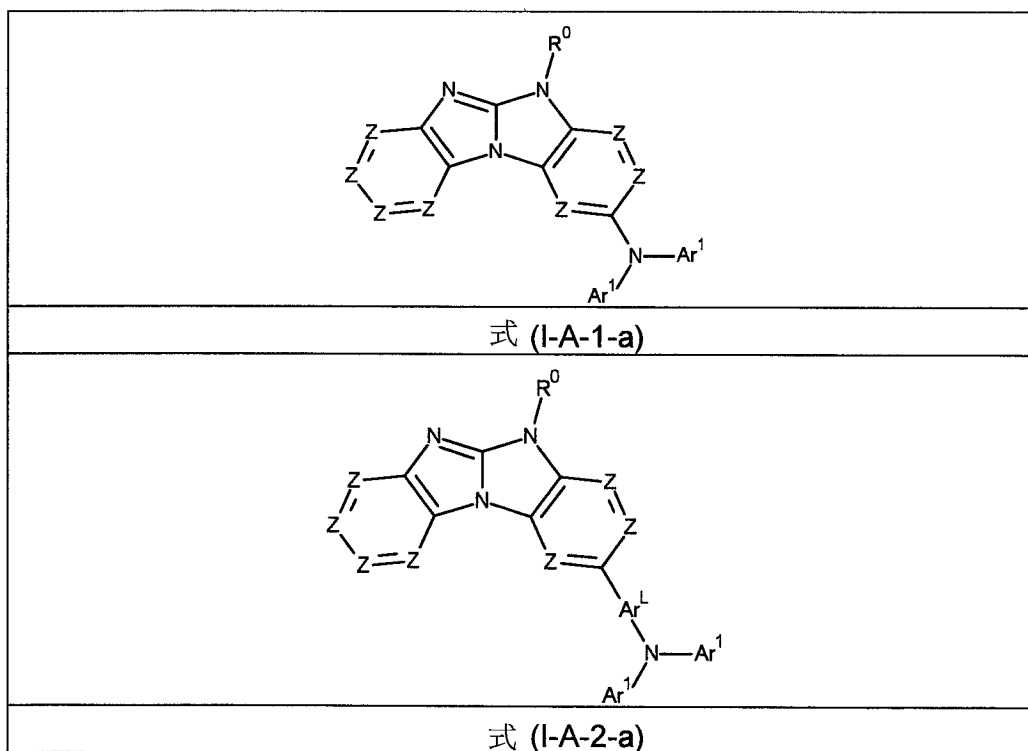
式 (I-A) 之較佳實施態樣為下列式：

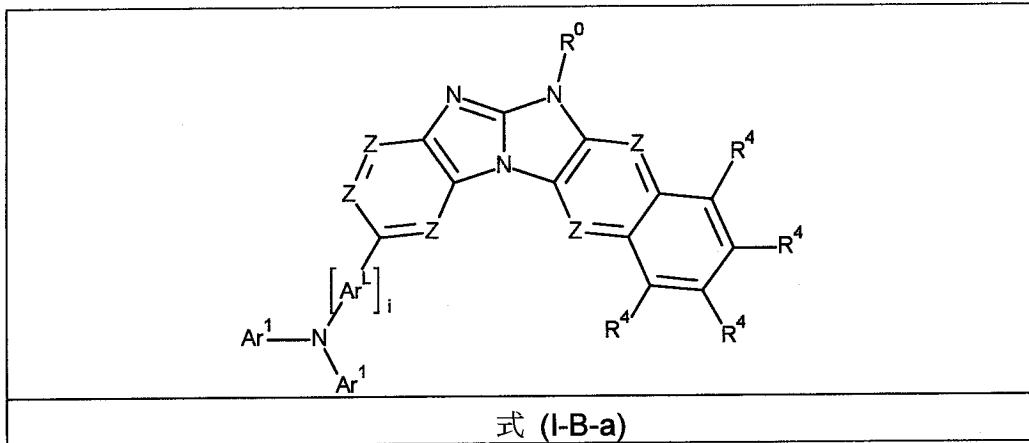




其中出現之變數如上述所定義，且較佳符合彼等之上述較佳實施態樣。上式之中，式 (I-A-1) 和 (I-A-2) 為特佳。

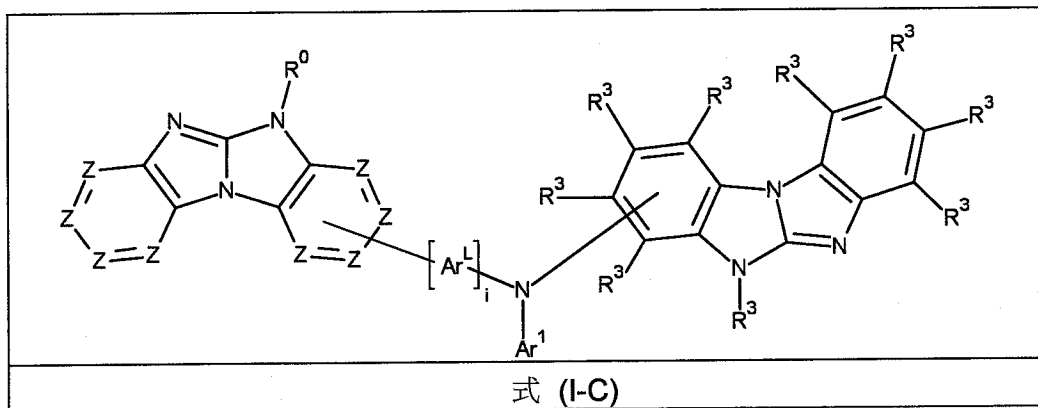
根據式 (I-A-1)、(I-A-2) 和 (I-B) 之特佳實施態樣為下列式：





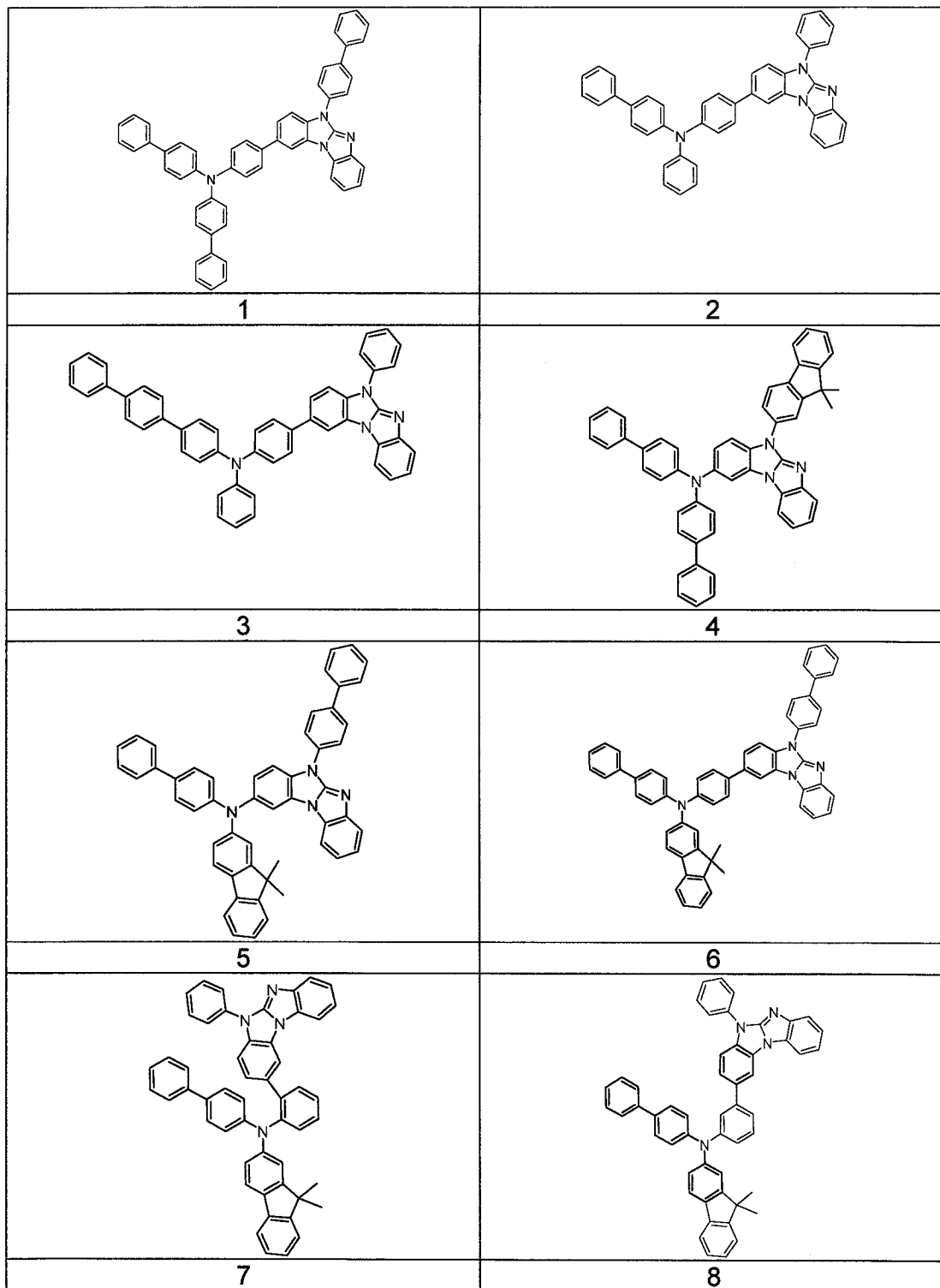
其中出現之變數如上述所定義，且較佳符合彼等之上  
述較佳實施態樣。

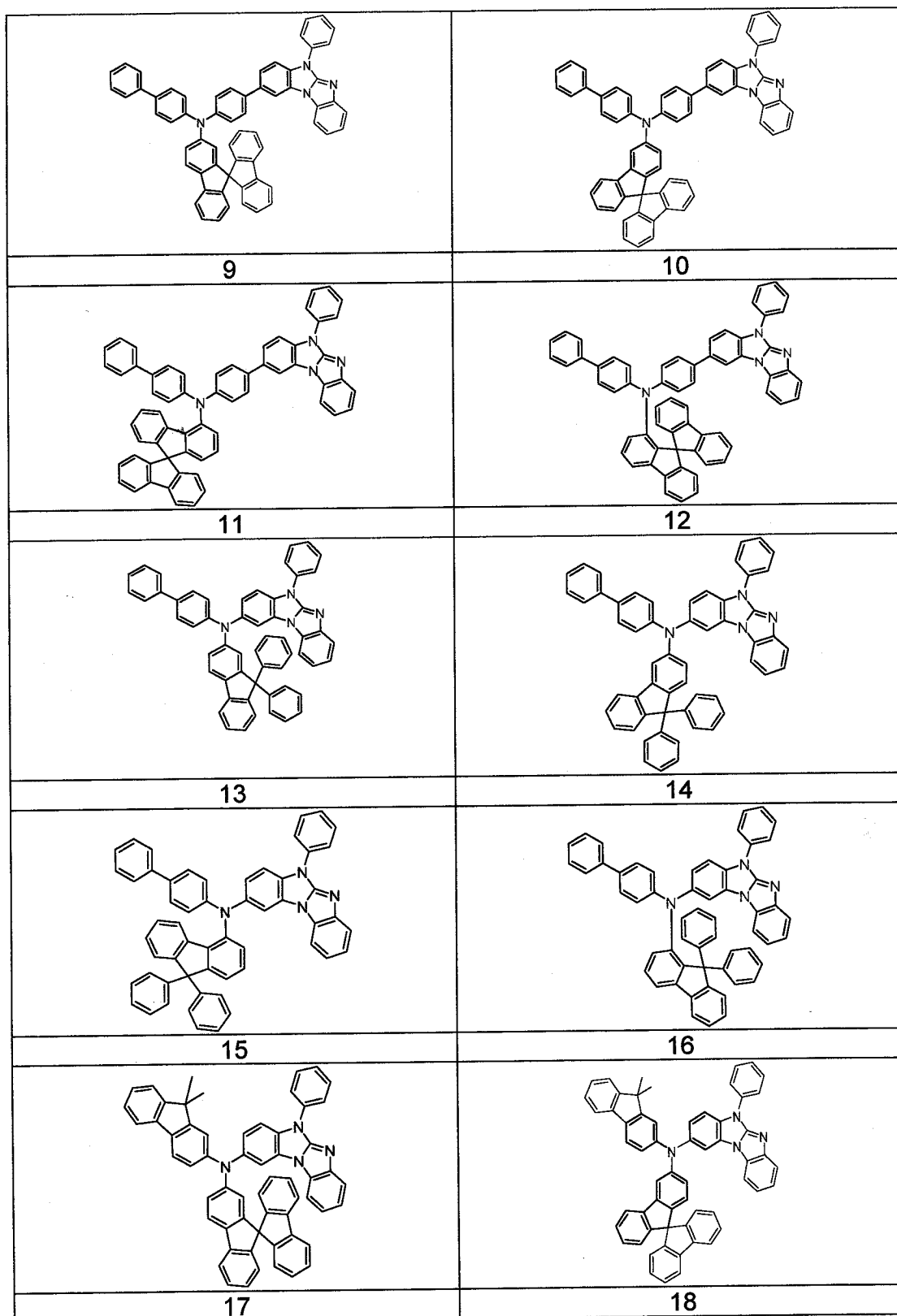
式(I)之另一較佳實施態樣為下列式：

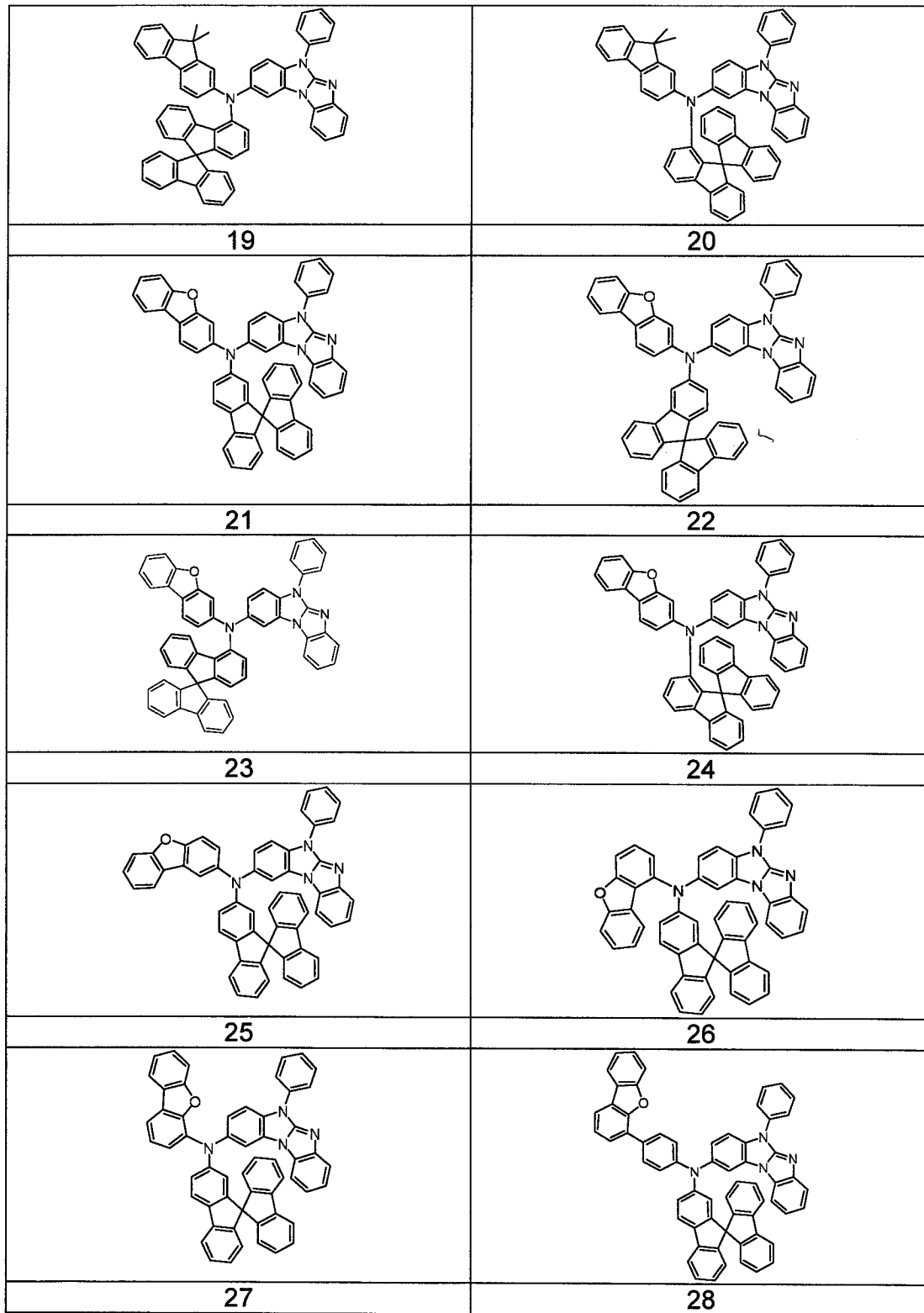


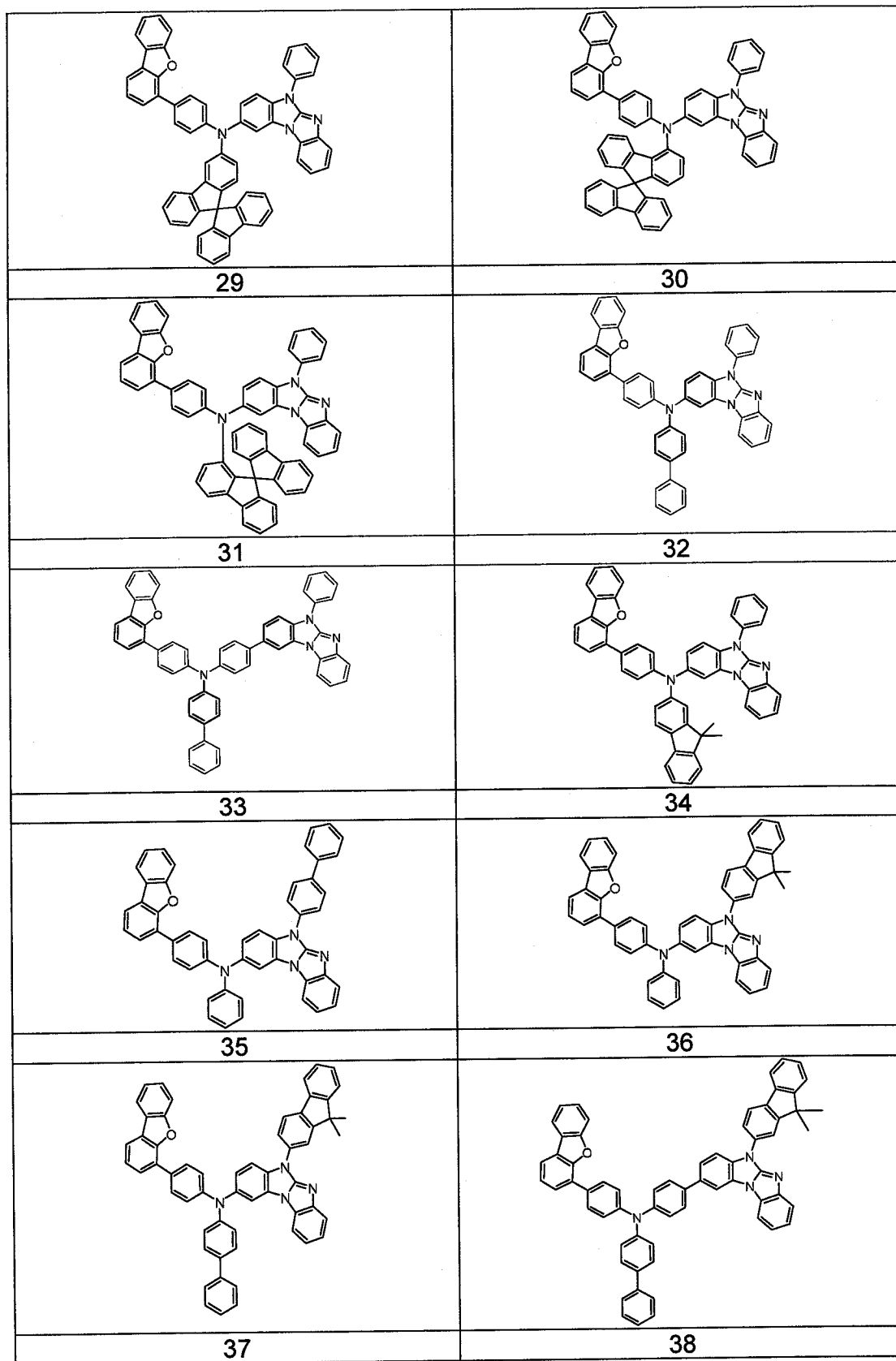
其中出現之變數如上述所定義，且較佳符合彼等之上  
述較佳實施態樣。

根據式(I)之較佳化合物係顯示於下：

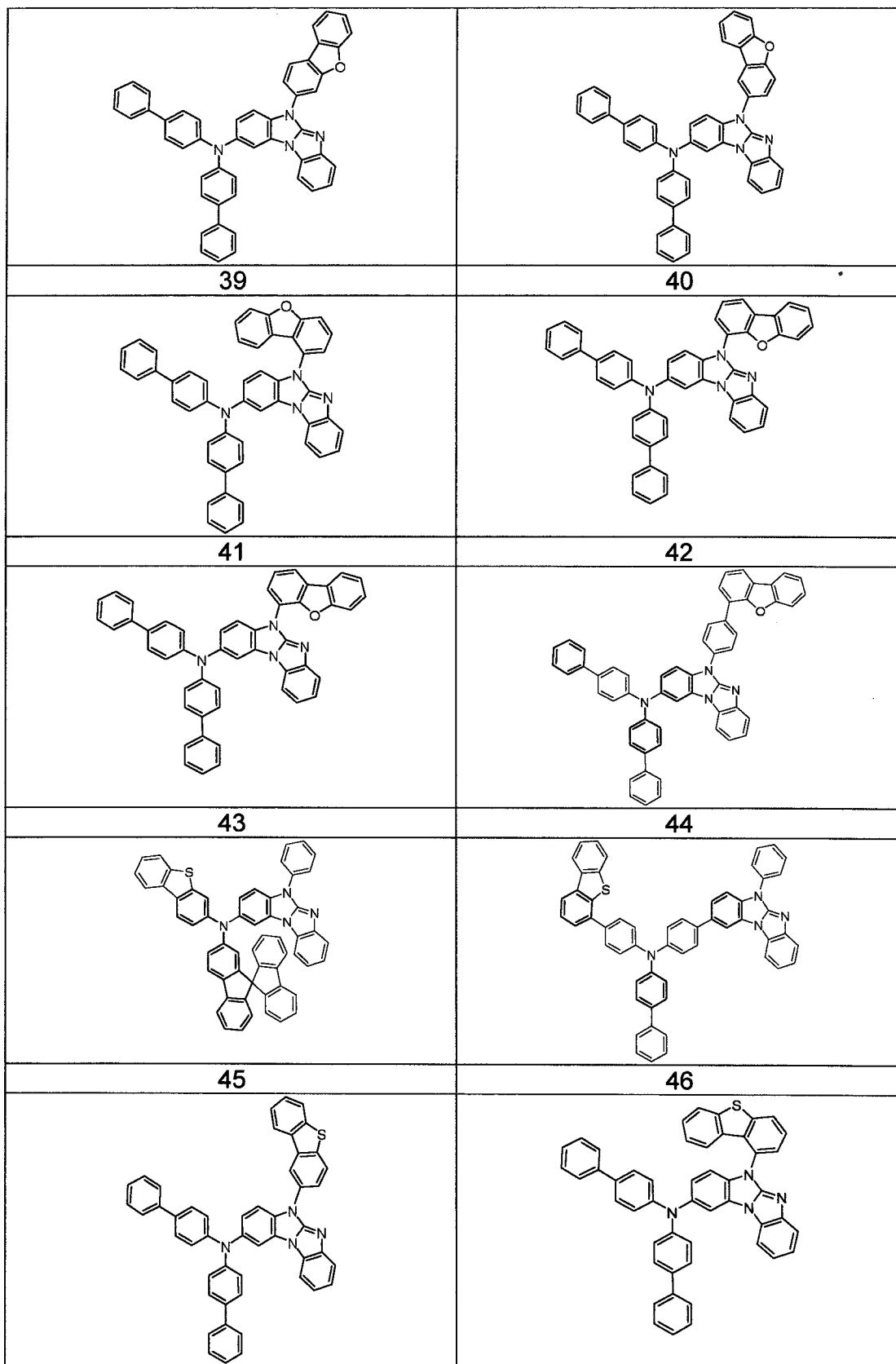


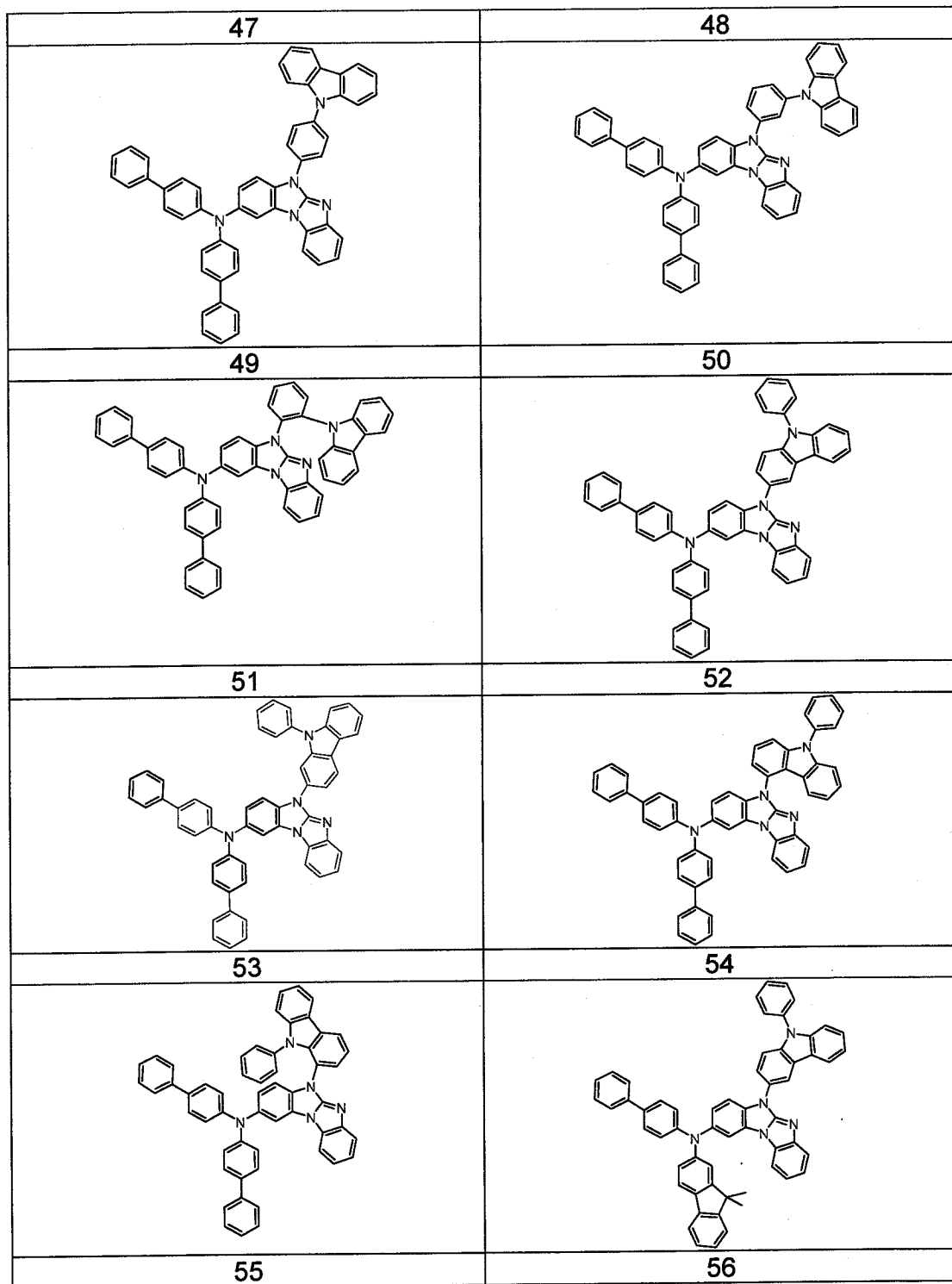


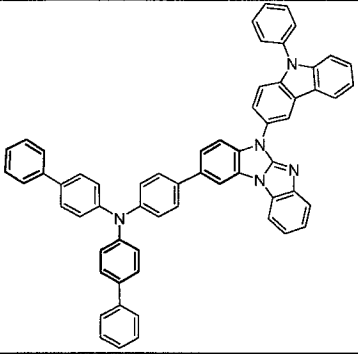
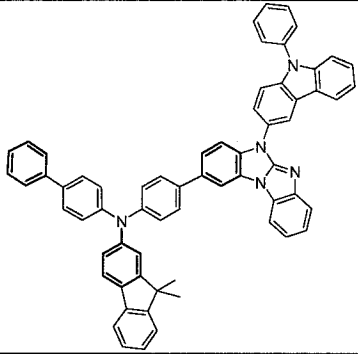
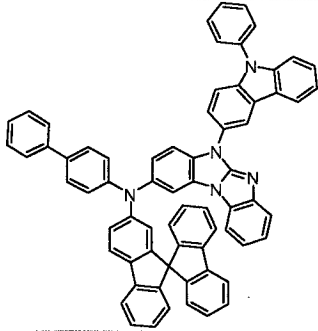
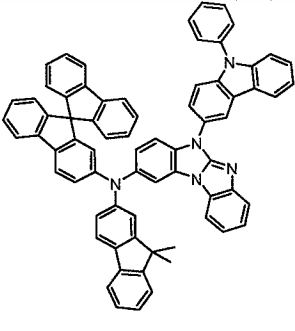
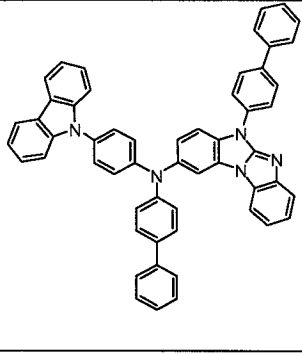
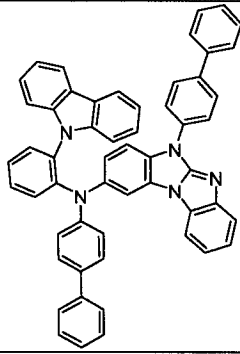
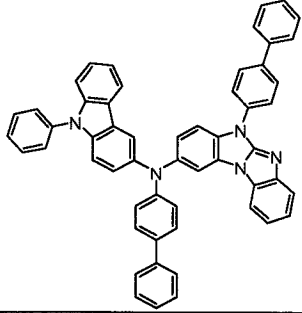
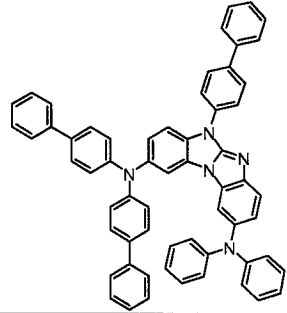


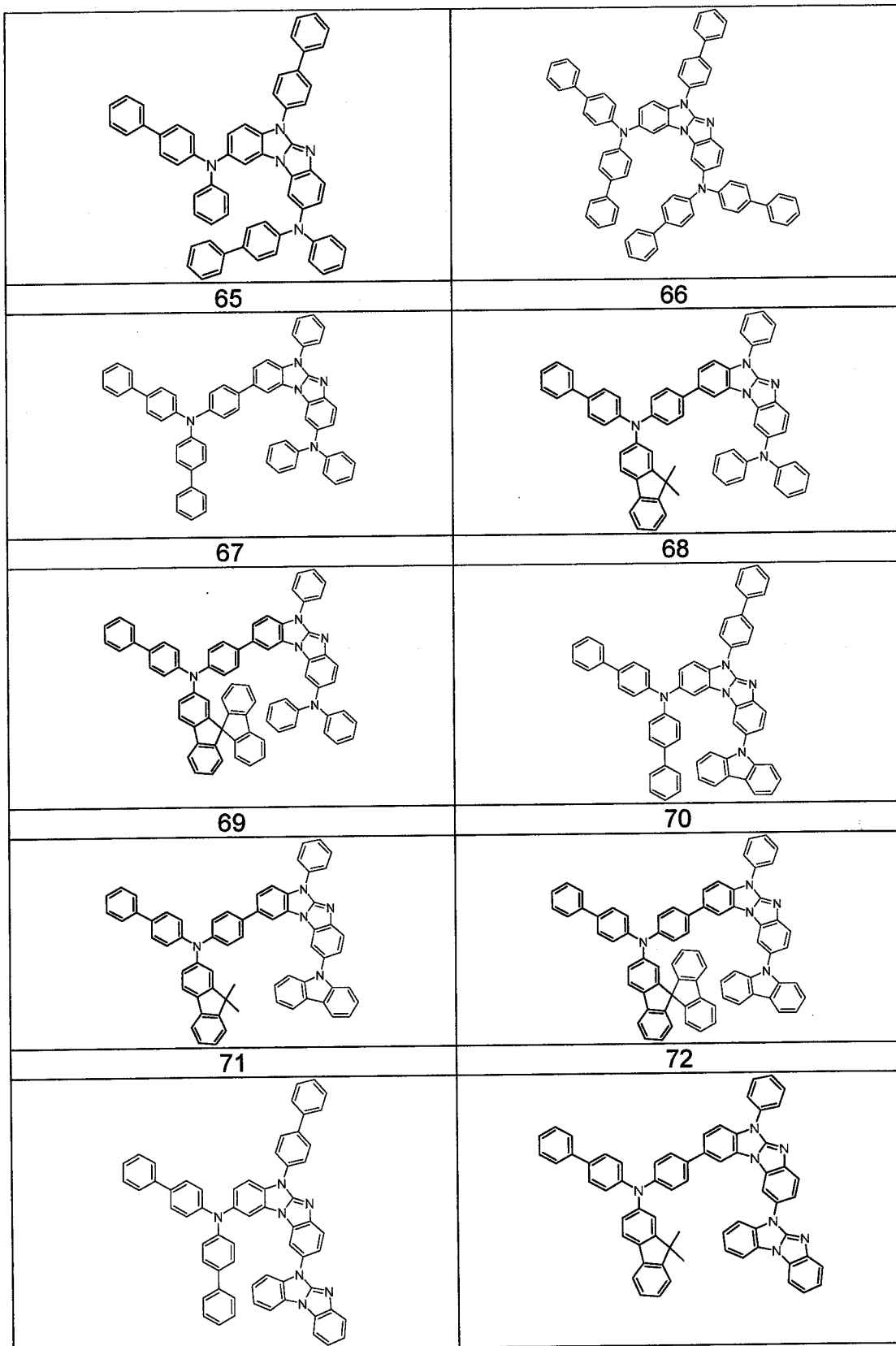


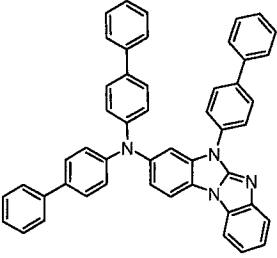
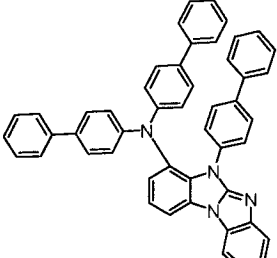
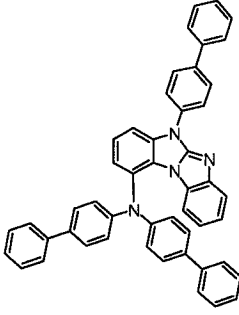
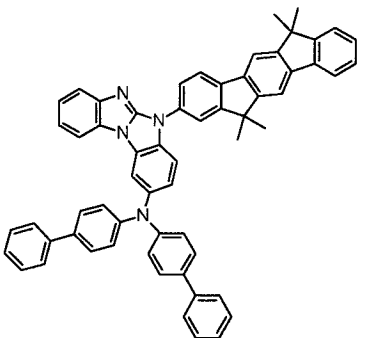
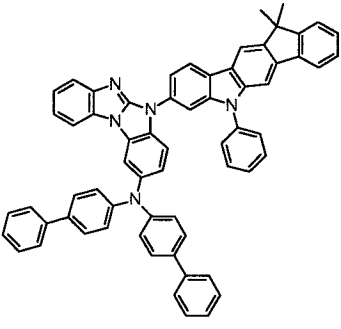
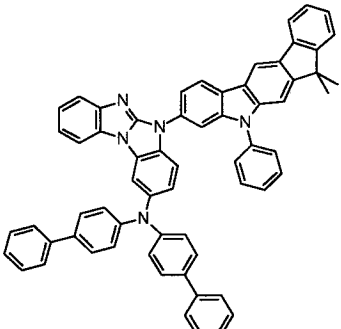
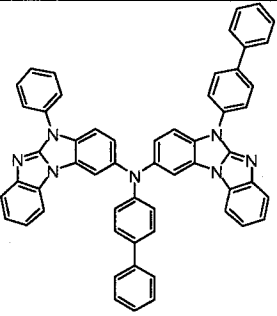
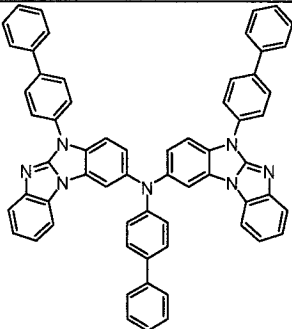


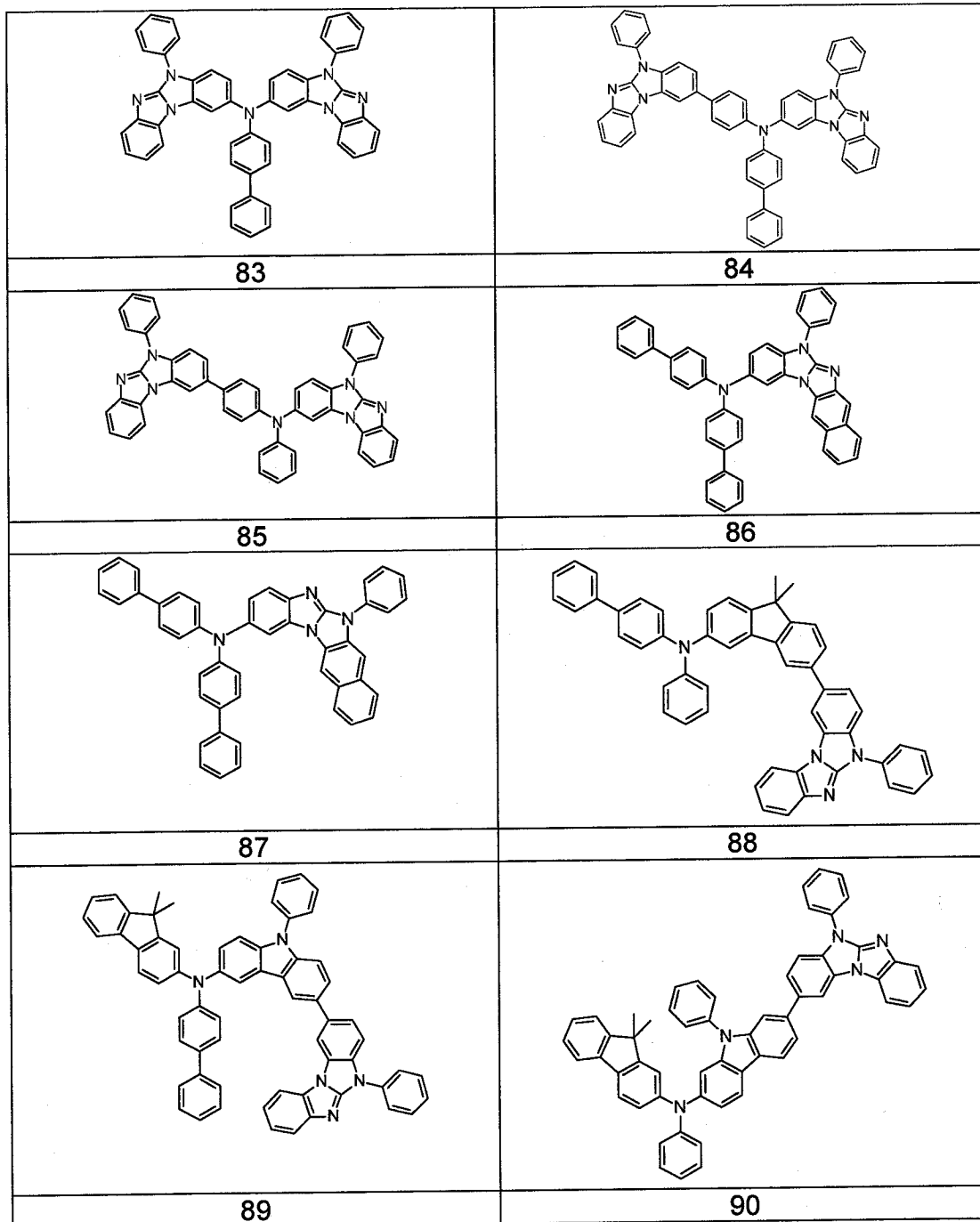


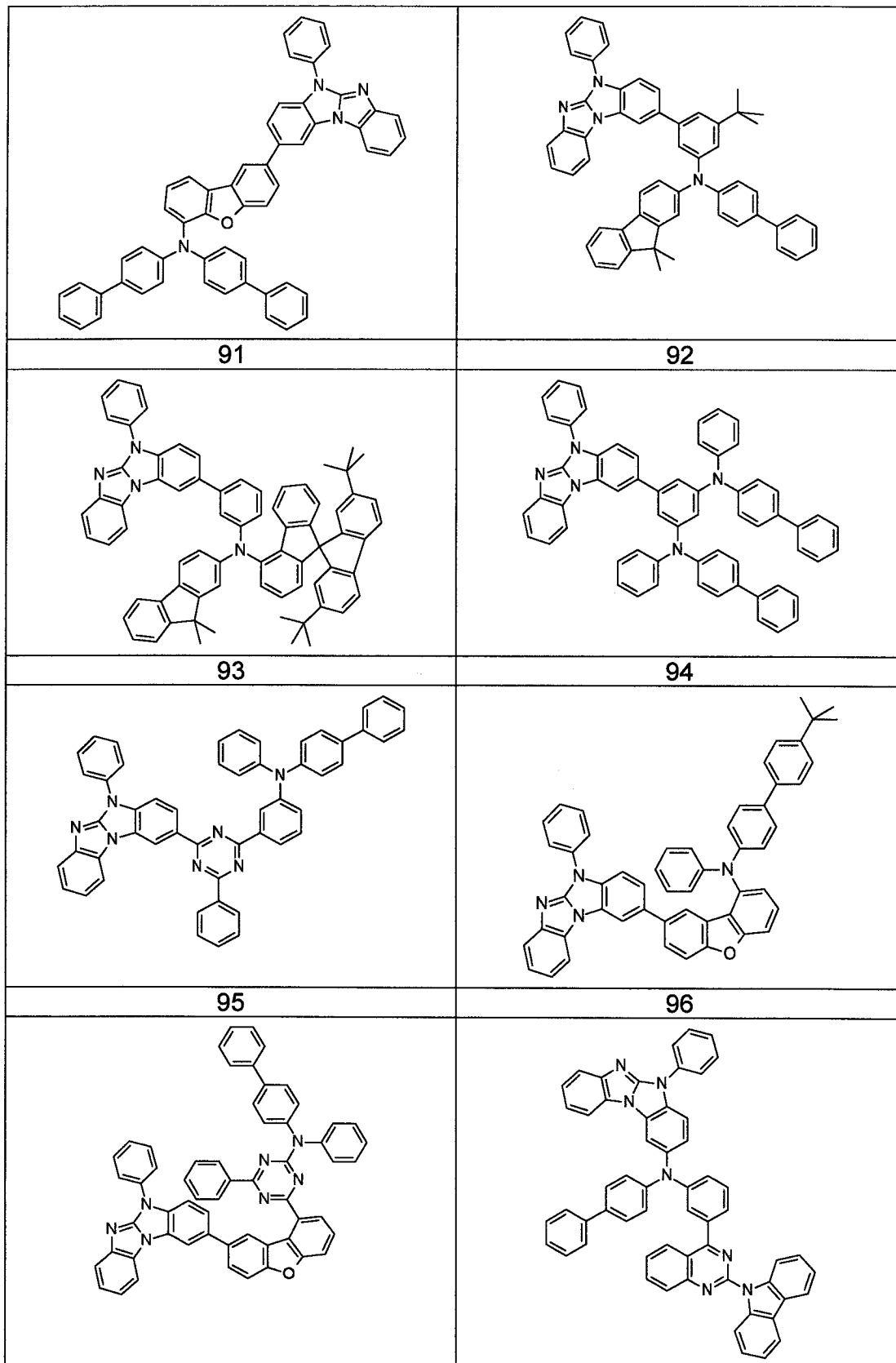


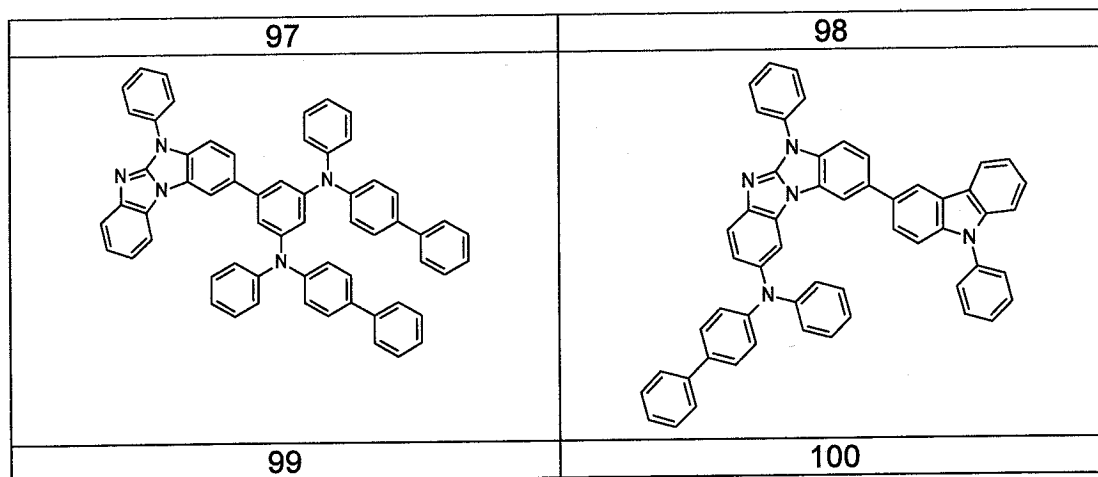
	
<p>57</p>	<p>58</p>
	
<p>59</p>	<p>60</p>
	
<p>61</p>	<p>62</p>
	
<p>63</p>	<p>64</p>



<p style="text-align: center;"><b>73</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>74</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>75</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>76</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>77</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>78</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>79</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>80</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>81</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>82</b></p>



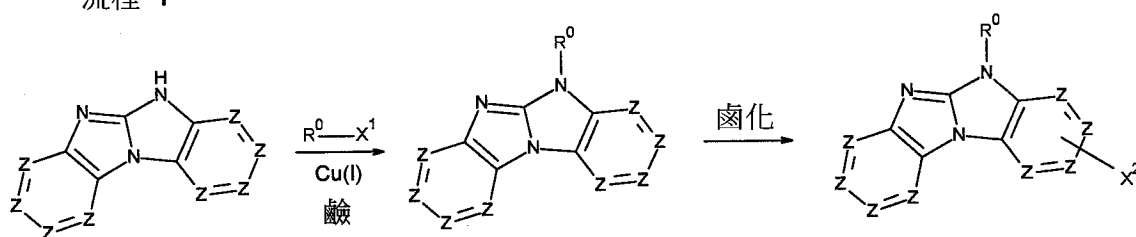




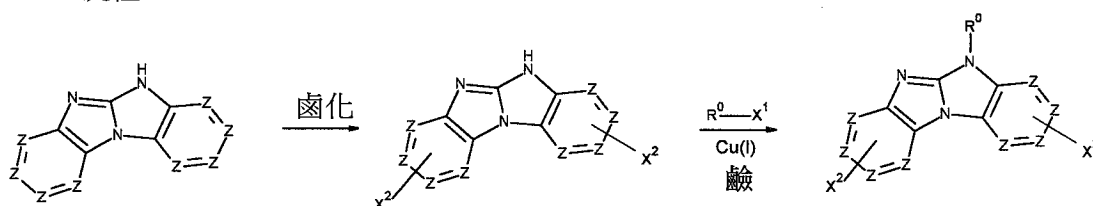
本申請案的化合物可利用已確立的有機合成方法合成，例如 Ullmann-型偶合、Suzuki 偶合和 Buchwald 偶合。

一種製備式(I)化合物之較佳一般合成方法係顯示於下述流程中。流程 1 和 1-B 顯示該方法的第一部分，其中在其苯環的一個(流程 1)或二個(流程 1-B)上具有反應基  $X^2$  的製備苯并咪唑并苯并咪唑中間物。流程 2 和 2-B 顯示該方法的最後部分，其中來自流程 1 或 1-B 的中間物進一步反應為最終產物。應理解技術人員可根據需要調整和改變所顯示的方法。

流程 1

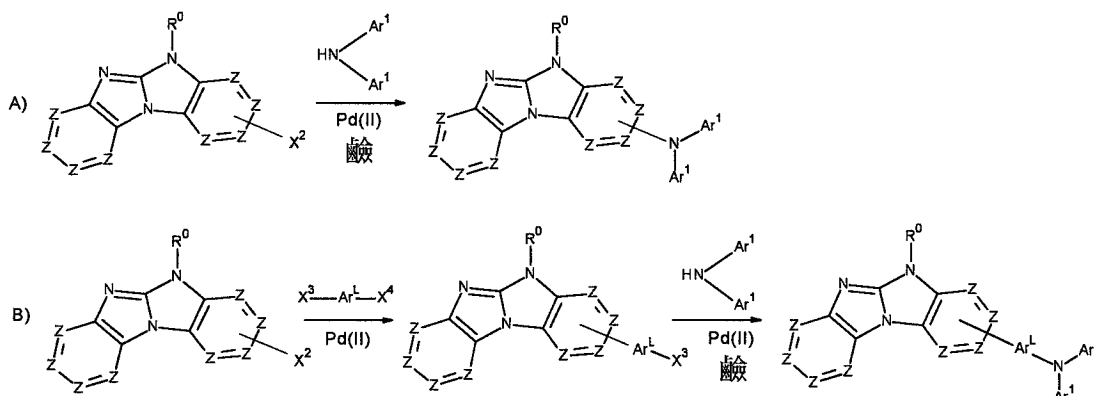


流程 1-B

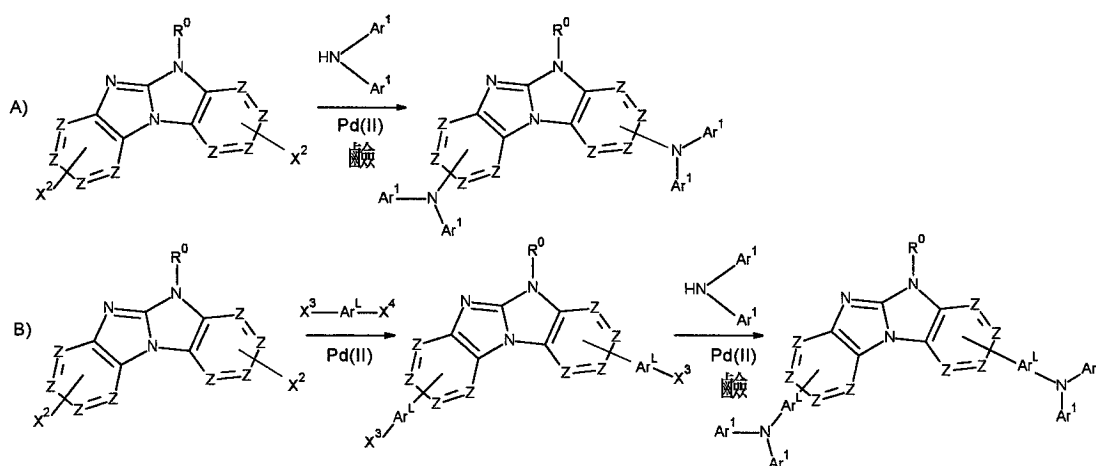




## 流程 2



## 流程 2-B



在上述流程中，所使用的變數係如上述式(I)所定義。 $X^1$ 至 $X^4$ 為反應基。較佳地， $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 為鹵素基，更佳相同或不同為Cl、Br或I。較佳地， $X^4$ 為硼酸衍生物。

在流程1的方法中，苯并咪唑并苯并咪唑前驅物化合物係與具有反應基 $X^1$ 的芳族基 $R^0$ 反應，較佳在Ullmann型反應中，更佳使用銅(I)鹽和鹼。在此反應中，芳族基 $R^0$ 係鍵結至苯并咪唑并苯并咪唑前驅物化合物之NH基的N原子。在第二步驟中，在鹵化反應中，較佳使用NBS，將鹵素基(較佳Br)引入苯并咪唑并苯并咪唑的六員環之一者。

在流程1-B的方法中，苯并咪唑并咪唑前驅物首先係

在其二個苯環上經鹵化。接著，使所得產物與具有反應基  $X^1$  之芳族基  $R^0$  反應，較佳在 Ullmann 型反應中，更佳使用銅(I)鹽和鹼。在此反應中，芳族基  $R^0$  係鍵結至苯并咪唑并苯并咪唑前驅物化合物之 NH 基的 N 原子。

對於流程 2 和 2-B 中所顯示的後續步驟，可能有二種變化：根據變化 A，在 Buchwald 反應中引入一個(流程 2)或二個(流程 2-B)二芳胺基團，導致根據式 (I) 之化合物，其中一個(流程 2)或二個(流程 2-B)胺基團直接連接至苯并咪唑并苯并咪唑基本結構。根據變化 B，在 Suzuki 反應中引入伸芳基間隔基  $Ar^L$ 。然後，在 Buchwald 反應中，引入一個或二個二芳胺基團，導致根據式 (I) 之化合物，其中一個或二個胺基團經由間隔基連接至苯并咪唑并苯并咪唑基本結構。

本申請案的另一標的因此為一種製備根據式 (I) 化合物之方法，其特徵在於包含下列步驟：

i) 使苯并咪唑并苯并咪唑與具有反應基的芳族基反應，使用過渡金屬和鹼作為試劑，

ii) 在該苯并咪唑并苯并咪唑的六員環中之一或二者上的鹵化，

iii) 與二芳基胺之 Buchwald 反應。

較佳地，若步驟 ii) 係在苯并咪唑并苯并咪唑之六員環中的一者上鹵化，則反應步驟係以 i)，接著 ii)，接著 iii) 的順序進行。較佳地，若步驟 ii) 在苯并咪唑并苯并咪唑之六員環中的二者上鹵化，則反應步驟係以 ii)，接著 i)，接著

iii)的順序進行。視需要地，可在步驟i)和ii)之間插入中間步驟。較佳地，沒有中間步驟。

較佳地，在步驟中i)中所述之反應基係選自鹵素基，最佳為Cl、Br和I。

對於在基團 $N(Ar^1)_2$ 和苯并咪唑并苯并咪唑之間具有基團 $Ar^L$ 的根據式(I)化合物之合成，較佳地，在步驟iii)之前，插入步驟ii)a)，其中進行與化合物 $X^3-Ar^L-X^4$ 的Suzuki偶合，其中 $X^3$ 和 $X^4$ 為反應基，且較佳地， $X^3$ 為鹵素基，更佳為Cl、Br或I， $X^4$ 為硼酸衍生物。

較佳地，在步驟i)中，該過渡金屬為銅鹽，最佳為銅(I)鹽。較佳地，在步驟ii)中，NBS係用作為試劑。較佳地，在步驟ii)a)中，鈀或鉑鹽，更佳地，鈀(II)鹽，係用作為試劑。較佳地，在步驟iii)中，該過渡金屬為鈀或鉑鹽，較佳為鈀(II)鹽。

上述化合物，尤其是經反應性脫離基(諸如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯)取代之化合物，可發現作為製造對應寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物之單體的用途。適當反應性脫離基為(例如)溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、胺、具有終端C-C雙鍵或C-C參鍵之烯基或炔基、環氧乙烷、環氧丙烷、進入環加成(例如1,3-偶極環加成)之基團(例如二烯或疊氮化物)、羧酸衍生物、醇和矽烷。

本發明因此另外提供含有一或多種式(I)化合物的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中接至聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物之鍵可位於式中經 $R^1$ 、 $R^2$ 或 $R^3$ 取代之任何所

欲位置處。根據化合物的鍵聯，該化合物為寡聚物或聚合物的側鏈之部分或主鏈的部分。寡聚物在本發明的情況下係理解為意指由至少三個單體單元形成之化合物。聚合物在本發明的情況下係理解為意指由至少十個單體單元形成之化合物。本發明之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可為共軛、部分共軛或非共軛。本發明之寡聚物或聚合物可為線性、分支或樹枝狀。在具有線性鍵聯之結構中，上式之單元可彼此直接連接，或彼等可經由二價基團(例如經由經取代或未經取代之伸烷基、經由雜原子或經由二價芳族或雜芳族基)彼此連接。在分支及樹枝狀結構中，例如三或多個上式之單元可能經由三價或更高價基團(例如經由三價或更高價芳族或雜芳族基)連接，以產生分支或樹枝狀寡聚物或聚合物。

關於寡聚物、樹枝狀聚合物及聚合物中的上式之重複單元，適用與如上所述關於上式化合物相同的較佳選擇。

為了製備寡聚物或聚合物，將本發明之單體進行均聚合或與其他單體進行共聚。適當且較佳的共聚單體係選自萸、螺聯萸、對伸苯基、咪唑、噻吩、二氫萸、順-和反-茛并萸、酮、菲抑或複數個此等單元。聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物通常又含有其他單元，例如發光(螢光或磷光)單元，例如乙烯基三芳基胺或磷光金屬錯合物、及/或電荷傳輸單元，尤其是彼等以三芳基胺為主者。

本發明之聚合物和寡聚物通常係藉由一或多種單體類型之聚合而製得，其中至少一種單體導致聚合物中的上式

之重複單元。適當的聚合反應為熟習此項技術者已知且描述於文獻中。導致C-C或C-N鍵之形成的特別適當且較佳之聚合反應為Suzuki聚合、Yamamoto聚合、Stille聚合及Hartwig-Buchwald聚合。

為了從液相處理本發明之化合物(例如藉由旋轉塗布或藉由印刷方法)，需要本發明之化合物的調配物。此等調配物可為(例如)溶液、分散液或乳液。為此目的，較佳可為使用二或多種溶劑之混合物。適當且較佳的溶劑為(例如)甲苯、苯甲醚、鄰-、間-或對-二甲苯、苯甲酸甲酯、對稱三甲苯、四氫蔡、藜蘆醚、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯(尤其是3-苯氧基甲苯)、(-)-葑酮、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯并噻唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯啉酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮、 $\alpha$ -萜品醇、苯并噻唑、苯甲酸丁酯、異丙苯、環己醇、環己酮、環己基苯、十氫萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茚烷、苯甲酸甲酯、NMP、對-異丙基甲苯、苯基乙基醚、1,4-二異丙基苯、二苯甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇單丁基醚、三丙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、2-異丙基萘、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷或此等溶劑之混合物。

本發明因此另外提供一種調配物，尤其是一種溶液、

分散液或乳液，其包含至少一種式(I)化合物及至少一種溶劑，較佳有機溶劑。其中可製備該等溶液的方式為熟習此項技術者已知且描述於(例如)WO 2002/072714、WO 2003/019694及其中所引用之文獻中。

本發明之化合物適合使用於電子裝置中，尤其是用於有機電致發光裝置(OLED)中。取決於取代，化合物係使用於不同功能和層中。

本發明因此另外提供化合物用於電子裝置之用途。此電子裝置較佳係選自由下列所組成之群組：有機積體電路(OIC)、有機場效應電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電晶體(OLET)、有機太陽能電池(OSC)、有機光學偵檢器、有機感光器(photoreceptor)、有機場淬滅裝置(OFQD)、有機發光電化學電池(OLEC)、有機雷射二極體(O-雷射)及更佳為有機電致發光裝置(OLED)。

如上所述，本發明另外提供一種包含至少一種式(I)化合物之電子裝置。此電子裝置較佳係選自上述裝置。

更佳的是包含陽極、陰極和至少一個發光層之有機電致發光裝置(OLED)，其特徵在於至少一個有機層(其可為發光層、電洞傳輸層或另一層，較佳為發光層或電洞傳輸層，更佳電洞傳輸層)包含至少一種式(I)化合物。

除了陰極、陽極和發光層之外，有機電致發光裝置亦可包含其他層。此等在各種情況下係選自例如一或多個電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子

注入層、電子阻擋層、激子阻擋層、中間層、電荷產生層及/或有機或無機 p/n 介面。

包含上式化合物之有機電致發光裝置的層之順序較佳如下：

陽極-電洞注入層-電洞傳輸層-隨意其他電洞傳輸層-隨意電子阻擋層-發光層-隨意電洞阻擋層-電子傳輸層-電子注入層-陰極。其他層另外可能存在於 OLED 中。

本發明之有機電致發光裝置可含有二或更多個發光層。更佳地，此等發光層在此情況下具有總計幾個在 380 nm 與 750 nm 之間的發光最大值，使得整體結果為發白光；換句話說，將可發螢光或磷光及發藍光、綠光、黃光、橘光或紅光的各種發光化合物使用於發光層中。尤佳的是三層系統，亦即具有三個發光層之系統，其中該三層顯示藍色、綠色和橘色或紅色發光。本發明之化合物較佳地存在於電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中。

根據本發明較佳的是當將式 (I) 化合物使用於包含一或多種磷光發光化合物的電子裝置時。在此情況下，化合物可存在於不同層中，較佳地存在於電洞傳輸層、電子阻擋層、電洞注入層或發光層中。

術語 "磷光發光化合物" 通常包含其中發光係透過自旋禁止躍遷 (spin-forbidden transition) (例如從激發三重態或具有較高自旋量子數的狀態 (例如五重態) 躍遷) 進行之化合物。

適當磷光發光化合物 (= 三重態發光體) 尤其是在適當

地激發時發光(較佳在可見光區)且亦含有至少一種原子序大於20(較佳為大於38且小於84，更佳為大於56且小於80)的原子之化合物。較佳者為使用含有下列之化合物作為磷光發光化合物：銅、鋁、鎢、銻、鈮、鐵、銻、銻、鈾、鉑、銀、金或鎘，尤其是含有銻、鉑或銅的化合物。在本發明的情況下，所有發光銻、鉑或銅錯合物被認為是磷光發光化合物。通常，如使用於根據先前技術之磷光 OLED 及如熟習有機電致發光裝置領域之技術者已知的所有磷光錯合物皆適合。熟習該項技術者也可能在沒有行使發明技術下將其他磷光錯合物與式(I)化合物組合使用於有機電致發光裝置中。其他實例係列於下列表中。

根據本發明，式(I)化合物也可能使用於包含一種或多種螢光發光化合物的電子裝置中。

在本發明之一較佳實施態樣中，式(I)化合物係用作為電洞傳輸材料。在該情況下，化合物較佳存在於電洞傳輸層、電子阻擋層或電洞注入層中。特佳者為使用於電子阻擋層或電洞傳輸層中。

根據本申請案之電洞傳輸層為在陽極和發光層之間的具有電洞傳輸功能之層。

電洞注入層和電子阻擋層在本申請案之情況下係理解為電洞傳輸層之特定實施態樣。在多個電洞傳輸層介於陽極和發光層之間的情況下，電洞注入層為直接相鄰於陽極或僅以陽極的單一塗層分離之電洞傳輸層。在多個電洞傳輸層介於陽極和發光層之間的情況下，電子阻擋層為直接



相鄰於陽極側上的發光層之電洞傳輸層。較佳地，本發明之 OLED 在陽極和發光層之間包含二個、三個或四個電洞傳輸層，其中至少一個較佳地含有式 (I) 化合物，且更佳恰好一或二個含有式 (I) 化合物。

若式 (I) 化合物係用作為電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中的電洞傳輸材料，則該化合物可以純材料(亦即 100% 之比例)使用於電洞傳輸層中，或其可與一或多種其他化合物組合使用。在一較佳實施態樣中，包含上述式中之一者的化合物之有機層則另外含有一或多種 p- 摻雜劑。根據本發明所使用的 p- 摻雜劑較佳為彼等能夠氧化混合物中的其他化合物中之一或多者的有機電子受體化合物。

特佳 p- 摻雜劑為醌二甲烷化合物、氮雜茛苳并茛苳二酮、氮雜茛、氮雜聯伸三苯、I<sub>2</sub>、金屬鹵化物(較佳為過渡金屬鹵化物)、金屬氧化物(較佳為含有至少一種過渡金屬或第 3 主族金屬之金屬氧化物)、及過渡金屬錯合物(較佳為 Cu、Co、Ni、Pd 及 Pt 與含有至少一個氧原子作為鍵結位置之配位基的錯合物)。另外較佳者為過渡金屬氧化物作為摻雜劑，較佳為銻、鉬及鎢之氧化物，更佳為 Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub> 和 ReO<sub>3</sub>。其他較佳 p- 摻雜劑係選自含 Bi(III) 金屬錯合物，特別是苯甲酸或苯甲酸衍生物的 Bi(III) 錯合物。

p- 摻雜劑較佳為實質上均勻分佈在 p- 摻雜層中。此可例如藉由 p- 摻雜劑和電洞傳輸材料基質之共蒸發達成。

較佳 p-摻雜劑尤其為下列化合物：

(D-1)	(D-2)	(D-3)
(D-4)	(D-5)	(D-6)
(D-7)	(D-8)	(D-9)
(D-10)	(D-11)	(D-12)
(D-13)	(D-14)	

在本發明另一較佳實施態樣中，化合物係用作為電洞傳輸層中之電洞傳輸材料，且有一層存在於陽極和此電洞

傳輸層之間(所謂的電洞注入層)，其包含電子接受材料。較佳地，此電子接受材料係選自上述用作為p-摻雜劑之化合物類別，特佳選自上述化合物(D-1)至(D-14)，最佳選自化合物(D-6)、(D-7)和(D-14)。較佳地，上述電洞注入層包含非摻雜形式的上述化合物中之一者，沒有其他化合物混合。最佳地，其僅由上述化合物中的一者組成並沒有包含其他化合物。

在本發明另一實施態樣中，化合物係與一或更多種發光化合物(較佳為磷光發光化合物)組合使用於發光層中作為基質材料。

發光層中之基質材料的比例在此情況下就螢光發光層而言為介於50.0體積%和99.9體積%之間，較佳為介於80.0體積%和99.5體積%之間，且更佳為介於92.0體積%和99.5體積%之間，以及就磷光發光層而言為介於85.0體積%和97.0體積%之間。

對應地，發光化合物之比例就螢光發光層而言為介於0.1體積%和50.0體積%之間，較佳為介於0.5體積%和20.0體積%之間，且更佳為介於0.5體積%和8.0體積%之間，以及就磷光發光層而言為介於3.0體積%和15.0體積%之間。

有機電致發光裝置之發光層亦可包含含有數種基質材料(混合型基質系統)及/或數種發光化合物之系統。亦在此情況下，發光化合物通常為彼等在系統中具有較小比例之化合物以及基質材料為彼等在系統中具有較大比例之化合物。然而，在個別情況下，系統中之單一基質材料的比例

可小於單一發光化合物的比例。

較佳的是化合物係用作為混合型基質系統之組分。混合型基質系統較佳地包含二或三種不同的基質材料，更佳為二種不同的基質材料。較佳地，在此情況下，二種材料中之一者為具有電洞傳輸性質之材料且其他材料為具有電子傳輸性質之材料。化合物較佳為具有電洞傳輸性質之基質材料。然而，混合基質組分之所需電子傳輸性質和電洞傳輸性質也可主要或完全合併於單一混合型基質組分中，在該情況下其他混合型基質組分則滿足其他功能。二種不同的基質材料可以1：50至1：1，較佳為1：20至1：1，更佳為1：10至1：1，且最佳為1：4至1：1之比率存在。較佳者為在磷光有機電致發光裝置中使用混合型基質系統。

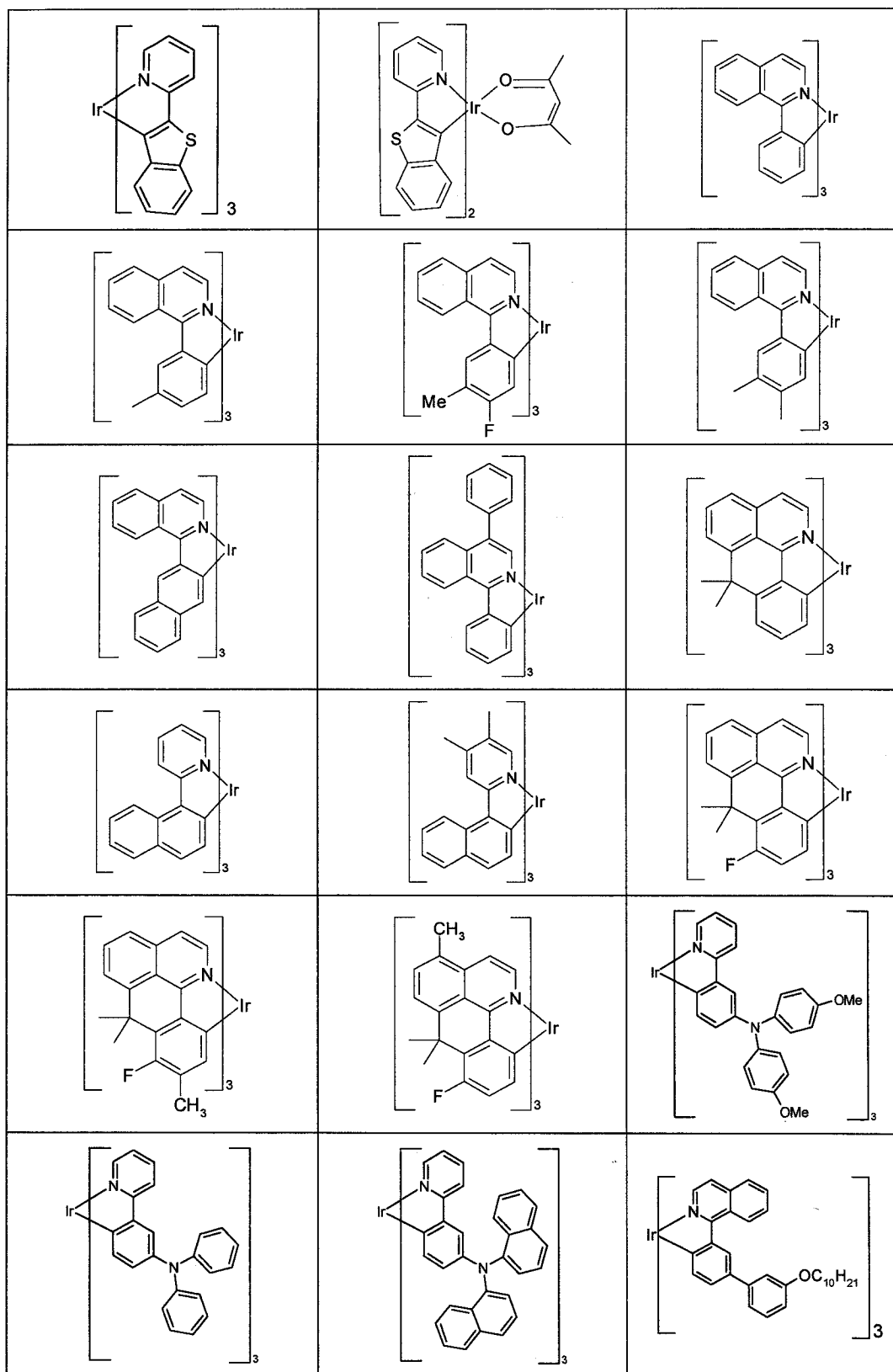
混合型基質系統可包含一或多種發光化合物，較佳為一或多種磷光發光化合物。通常，混合型基質系統較佳地使用於磷光有機電致發光裝置中。

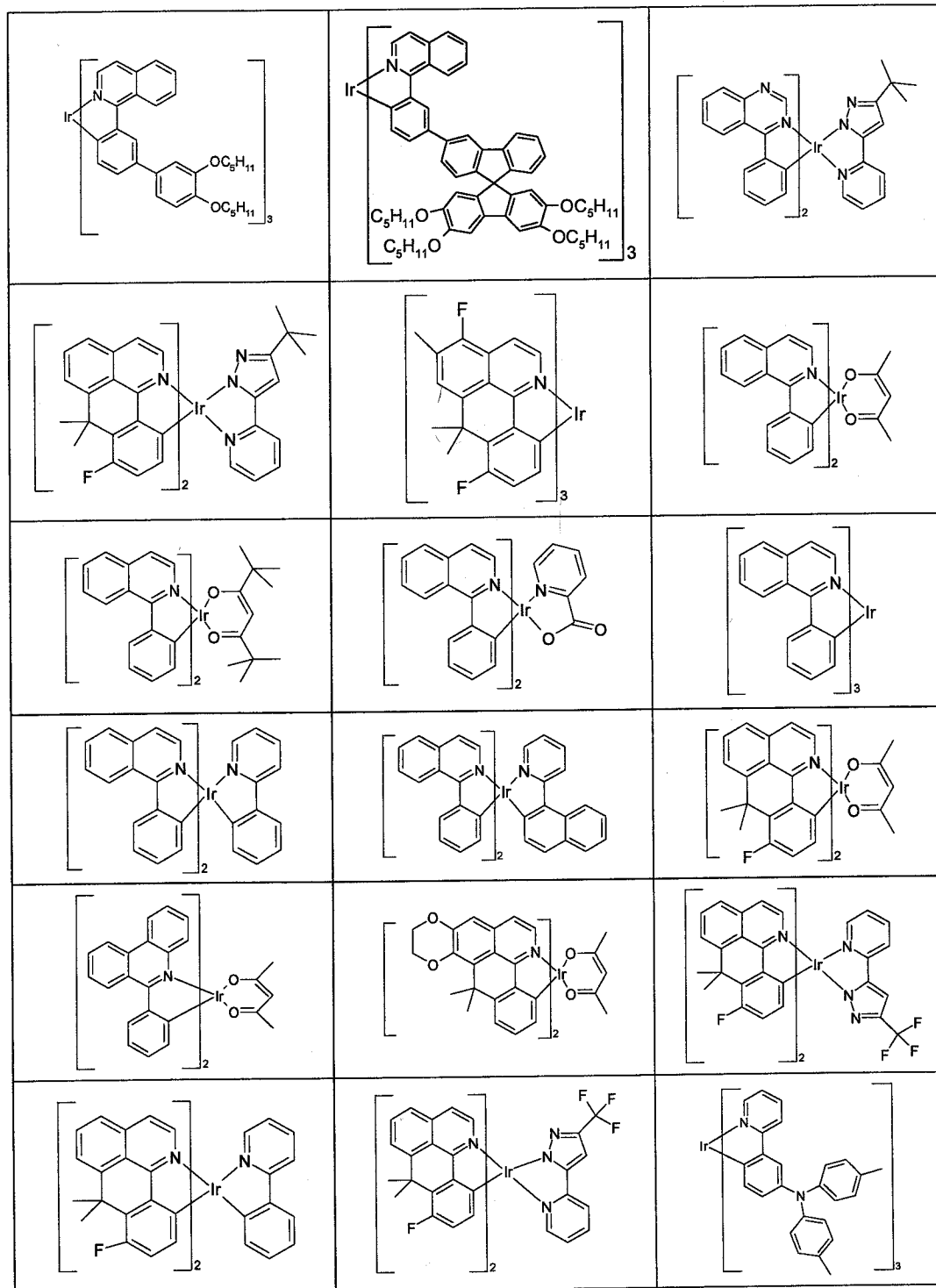
可與本發明化合物組合使用作為混合型基質系統的基質組分之特別適合的基質材料係選自以下指定用於磷光發光化合物之較佳基質材料或用於螢光發光化合物的較佳基質材料，其係根據在混合型基質系統中使用了什麼類型的發光化合物。

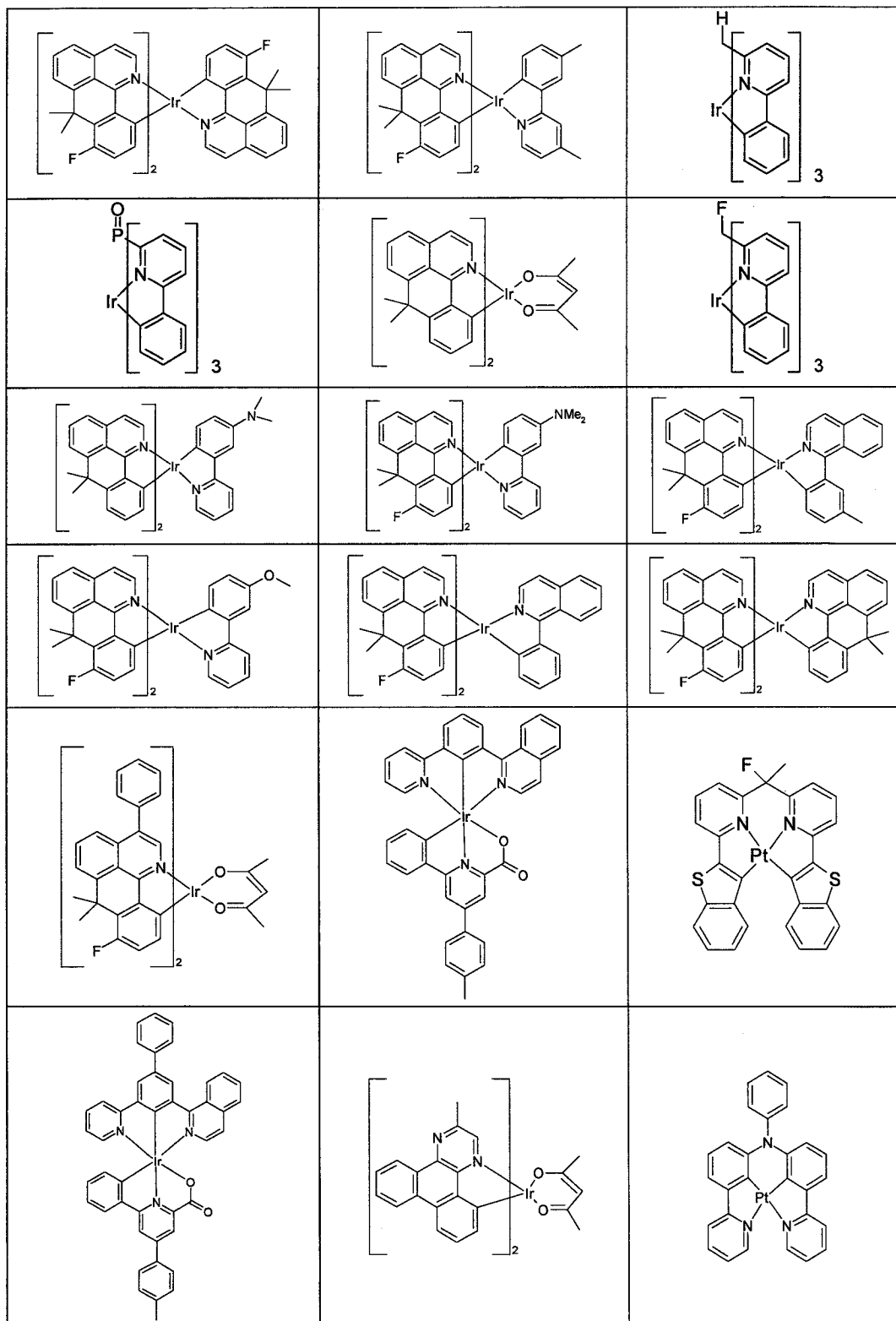
用於混合型基質系統之較佳磷光發光化合物係與一般較佳磷光發光體材料進一步詳述者相同。

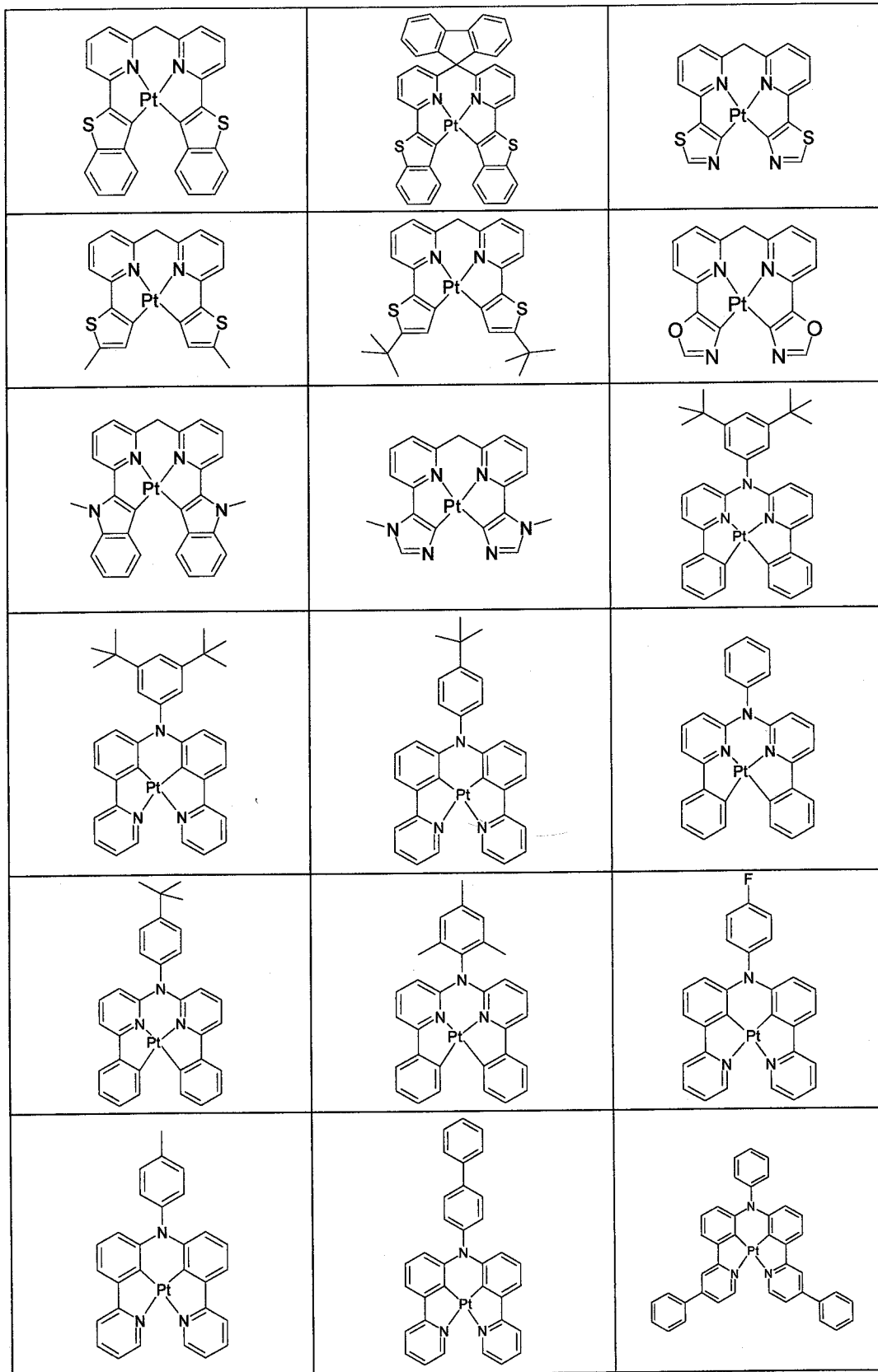
電子裝置中不同功能材料之較佳實施態樣係列於下文中。

較佳磷光發光化合物為下列各者：

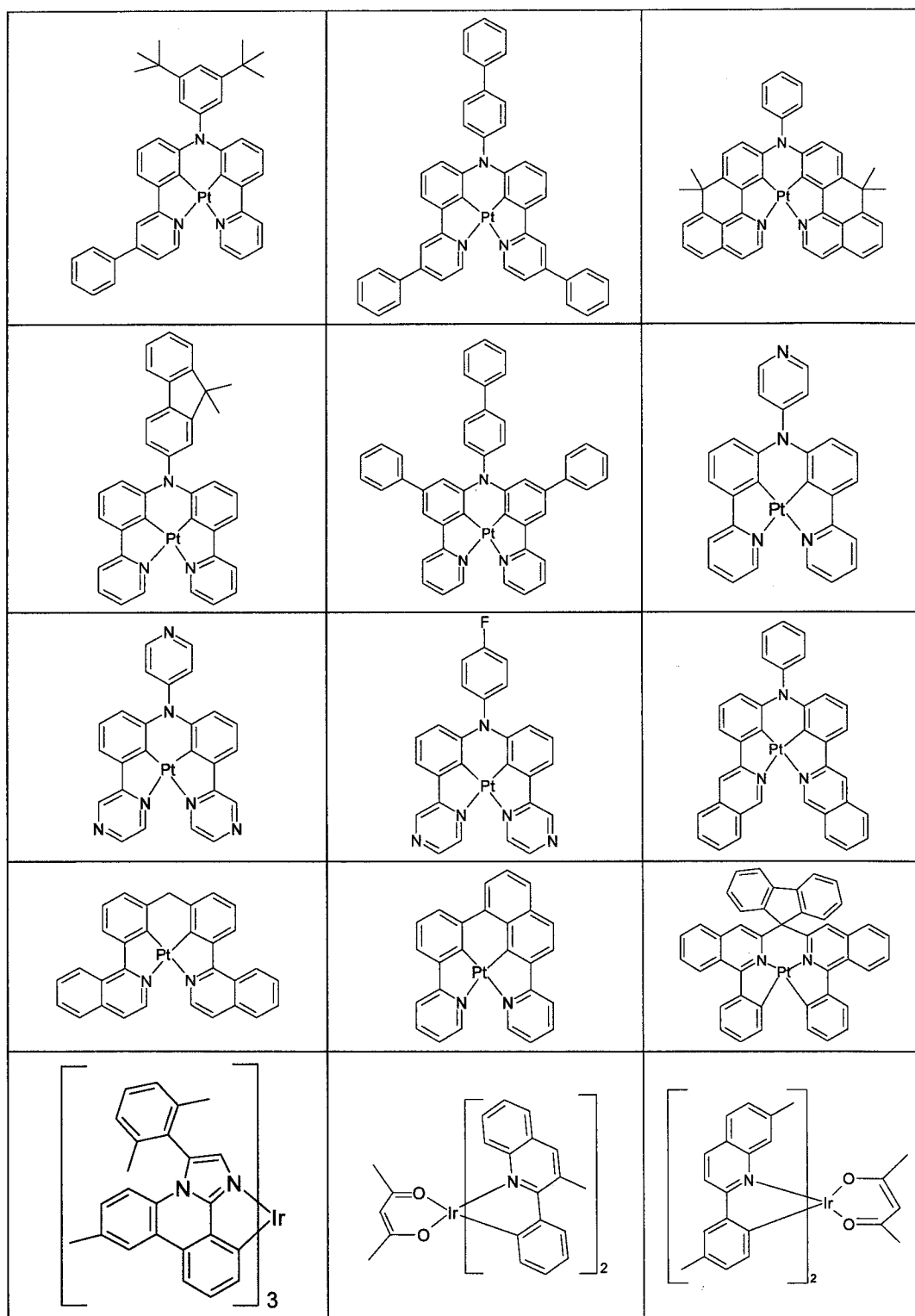


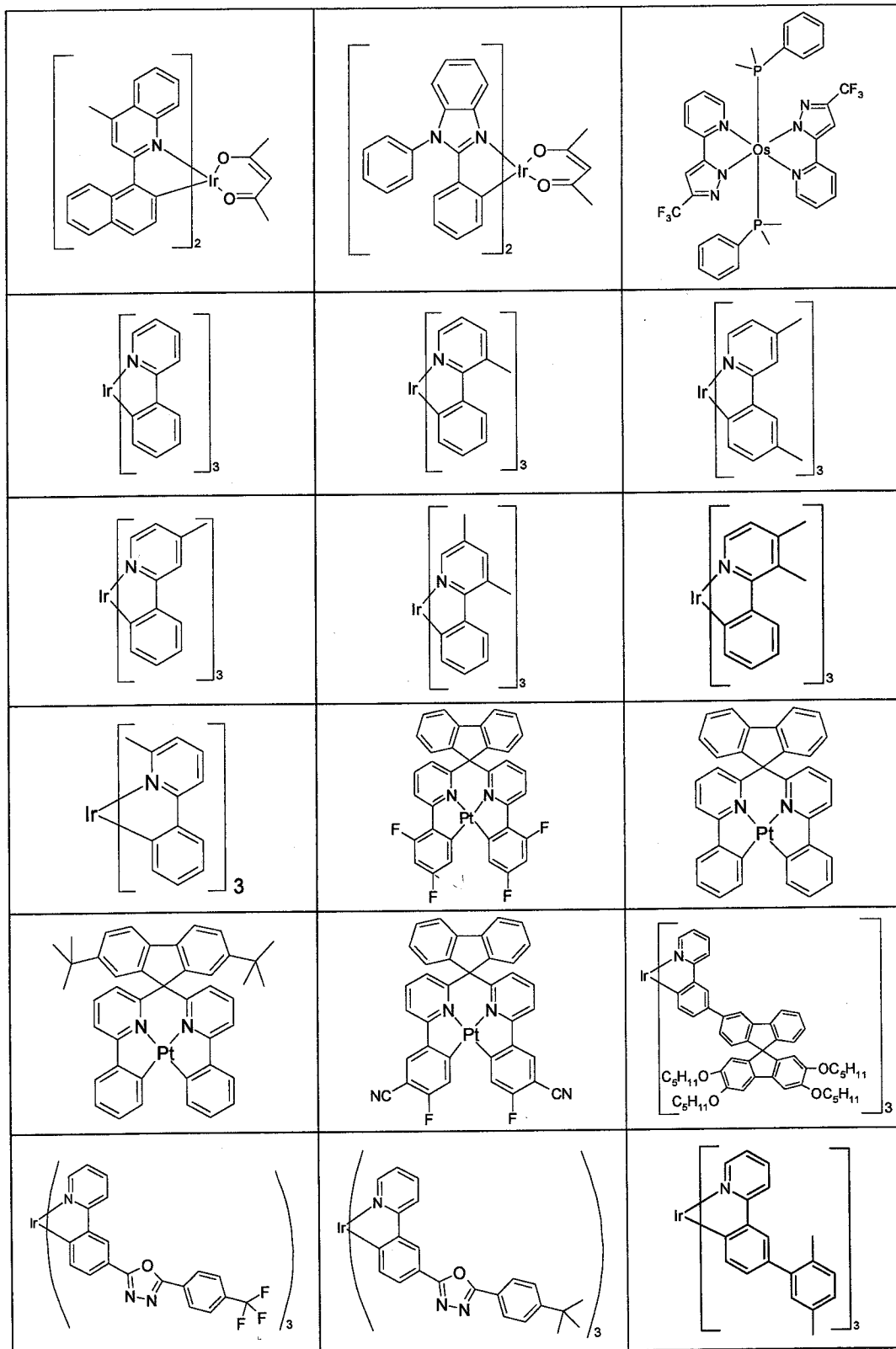


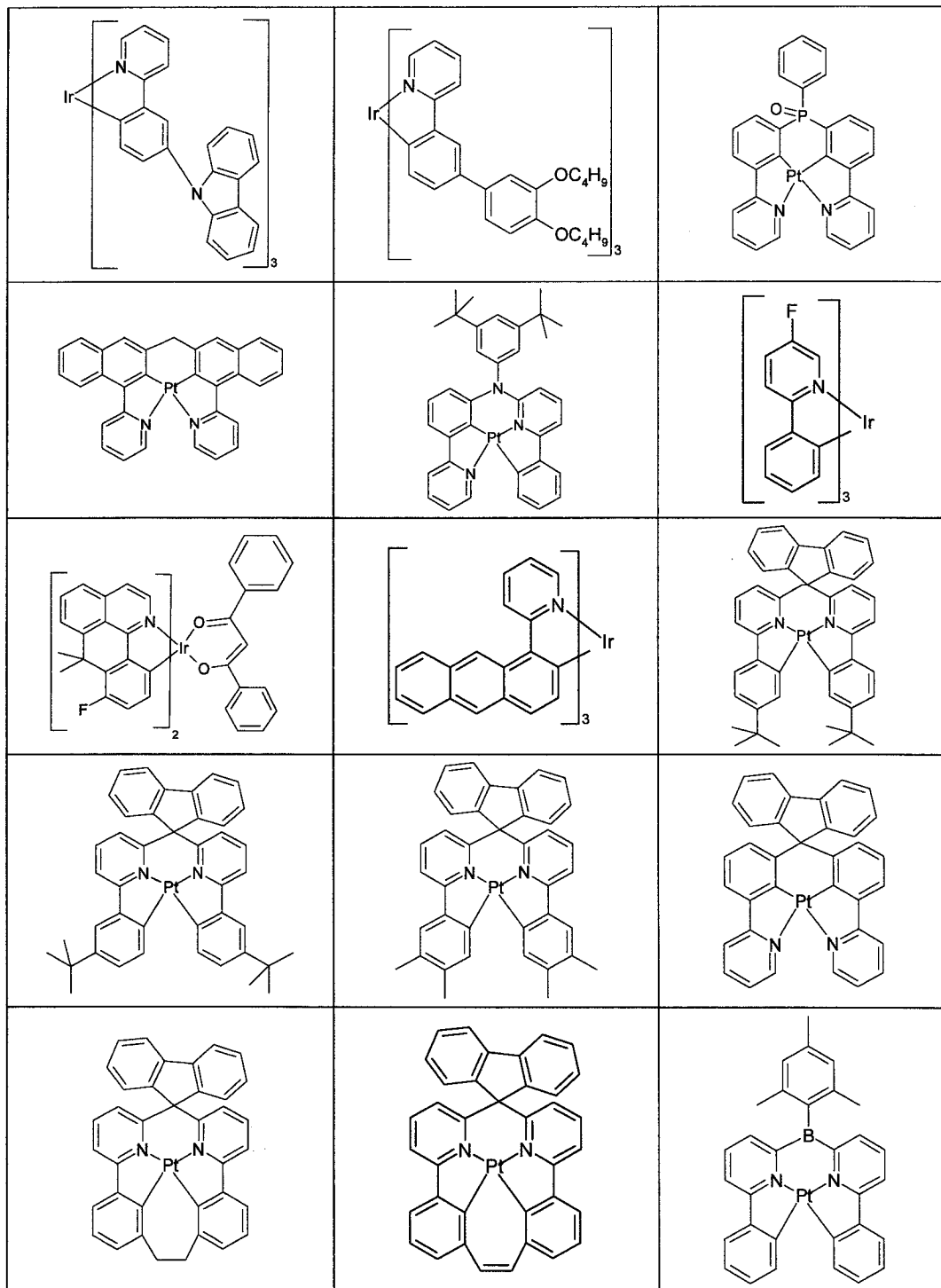


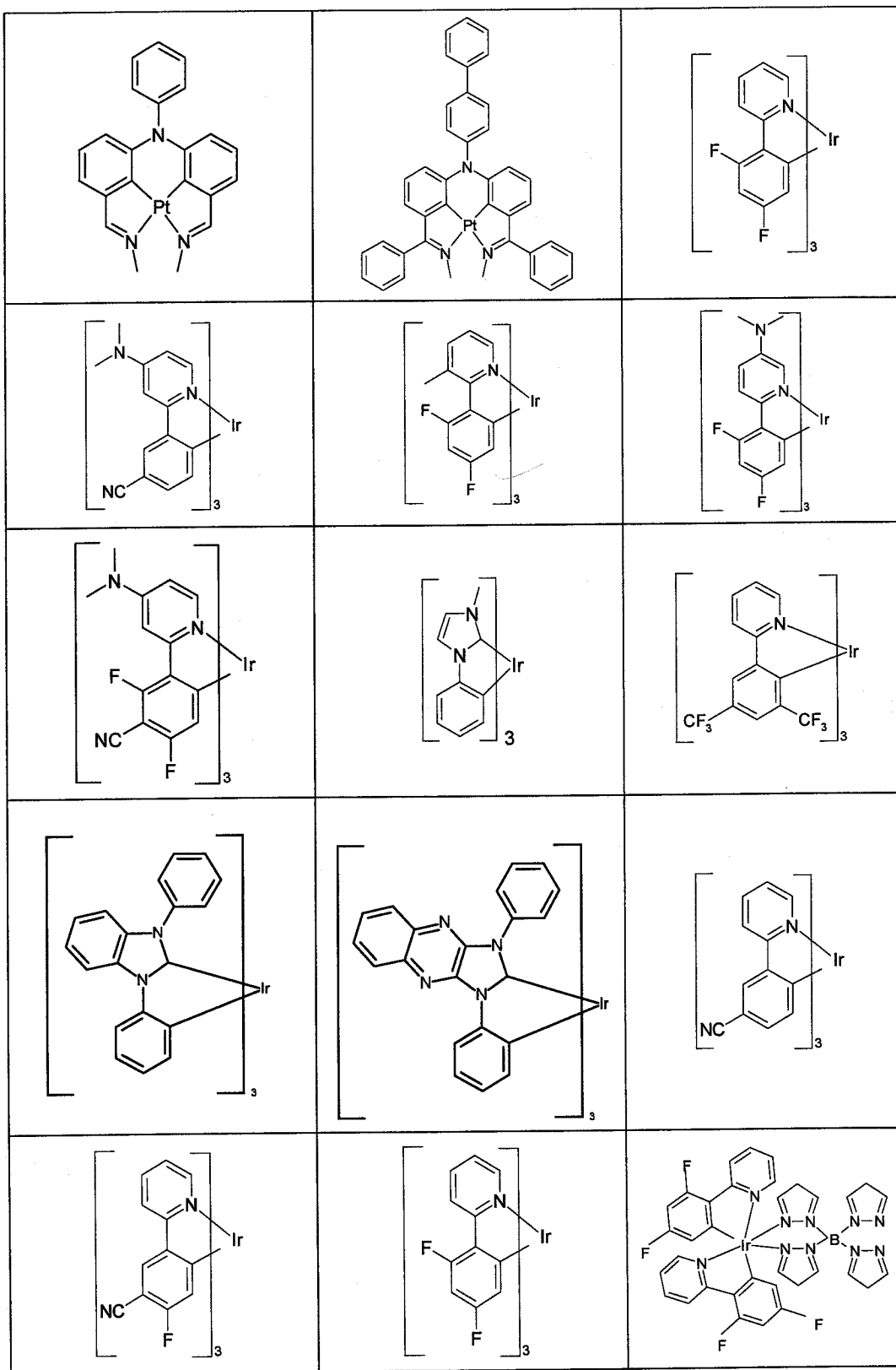


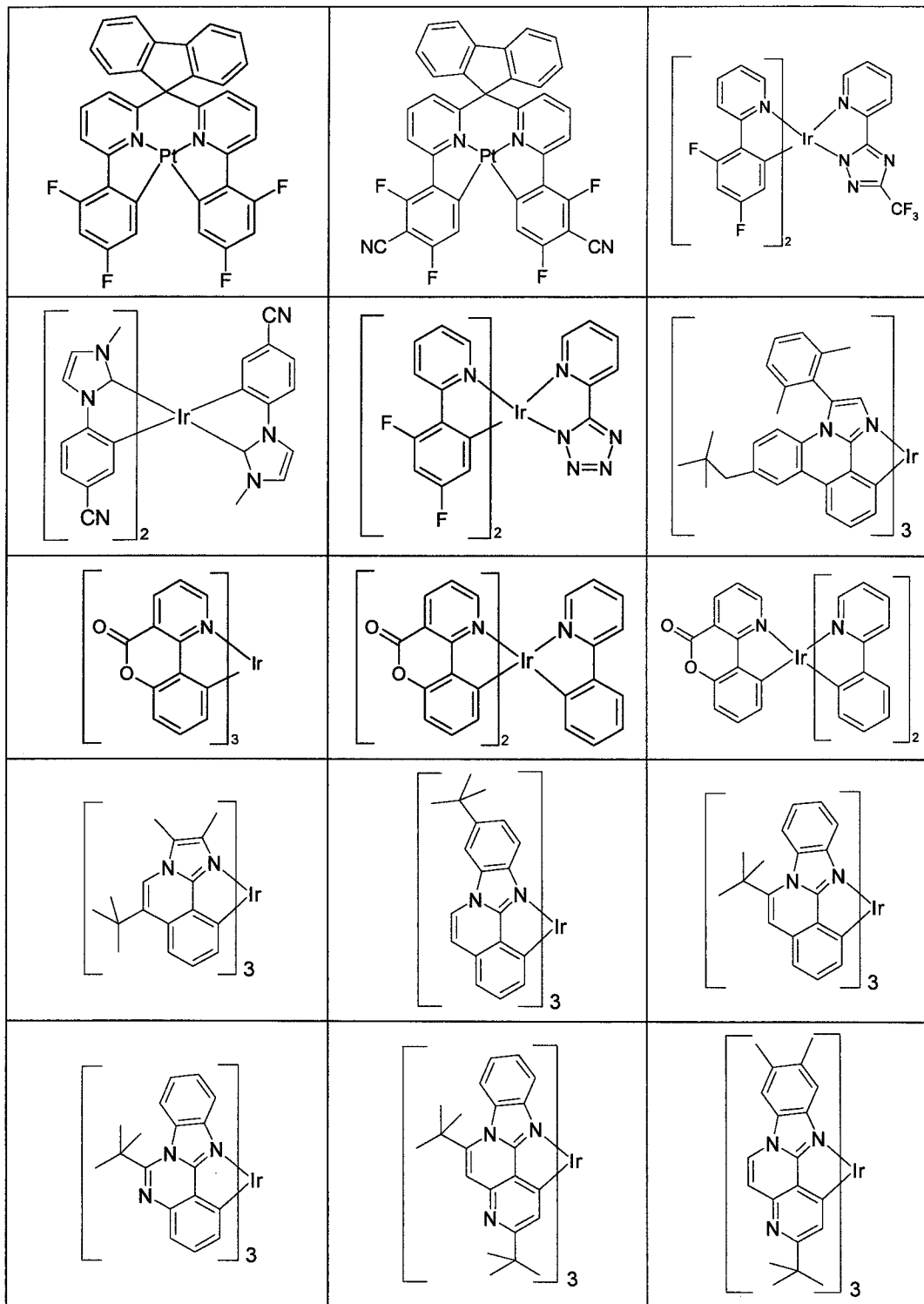


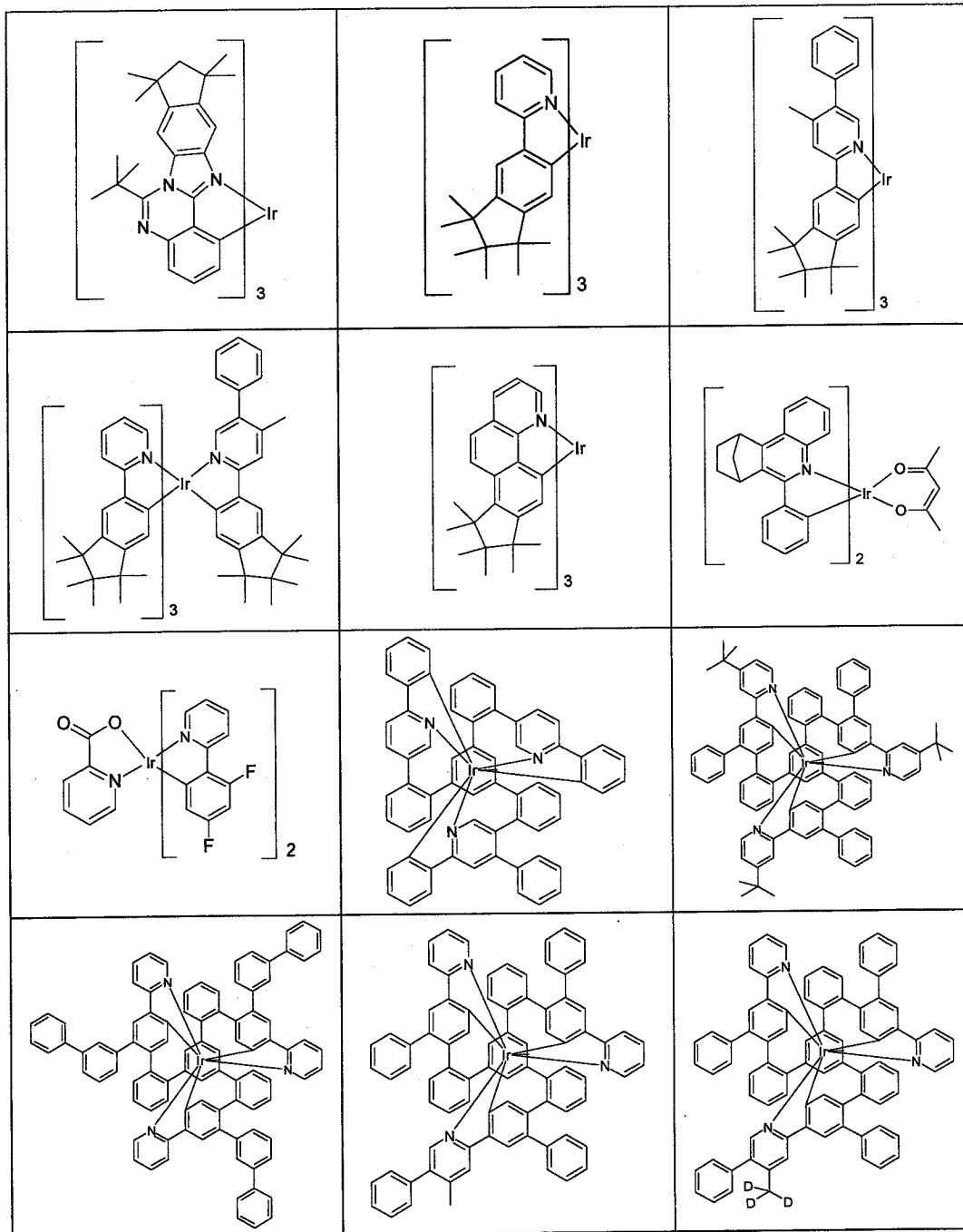


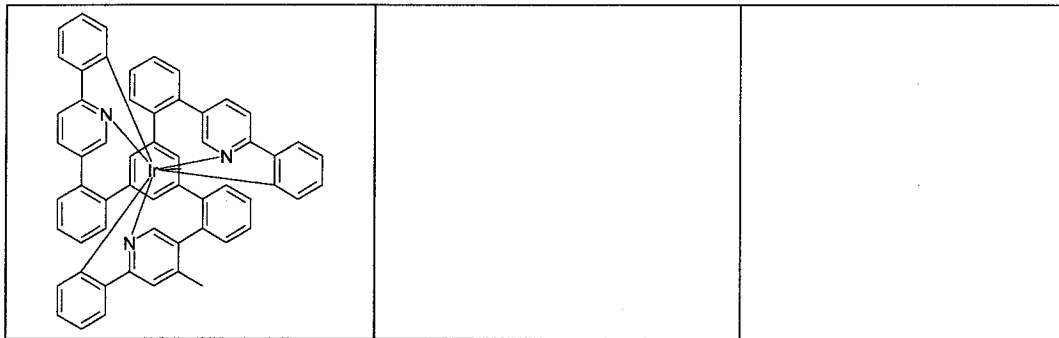












較佳螢光發光化合物係選自芳基胺之類別。芳基胺或芳族胺在本發明的情況下係理解為意指含有三個直接鍵結至氮的經取代或未經取代之芳族或雜芳族環系統的化合物。較佳地，此等芳族或雜芳族環系統中之至少一者為稠合環系統，更佳具有至少14個芳族環原子。此等的較佳實例為芳族蔥胺、芳族蔥二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族茛胺或芳族茛二胺。芳族蔥胺係理解為意指其中一個二芳胺基直接鍵結至蔥基(較佳在9位置)之化合物。芳族蔥二胺係理解為意指其中二個二芳胺基直接鍵結至蔥基(較佳在9,10-位置)之化合物。芳族芘胺、芘二胺、茛胺及茛二胺係類似地定義，其中二芳胺基較佳地在1-位置或1,6-位置上與芘鍵結。其他較佳發光化合物為茛并萸胺和茛并萸二胺、苯并茛并萸胺和苯并茛并萸二胺、二苯并茛并萸胺和二苯并茛并萸二胺、及具有稠合芳基之茛并萸衍生物。同樣較佳的是芘芳基胺。同樣較佳的苯并茛并萸胺、苯并萸胺、延伸的(extended)苯并茛并萸、啡啶、及鍵結至咪喃單元或噻吩單元的萸衍生物。

較佳地用於螢光發光化合物之有用基質材料包括各種

物質類別的材料。較佳的基質材料係選自下列類別：寡聚伸芳基(oligoarylene)(例如 2,2',7,7'-四苯基螺聯萸或二萸基蔥)，尤其是含有稠合芳族基之寡聚伸芳基、寡聚伸芳基伸乙烯基(oligoarylenevinylene)(例如 DPVBi 或螺 - DPVBi)、多牙(polyodal)金屬錯合物、電洞傳導化合物、電子傳導化合物，尤其是酮、磷氧化物、和亞砷、及阻轉異構物、硼酸衍生物或苯并蔥。特佳基質材料係選自下列類別：包含萸、蔥、苯并蔥及/或萸之寡聚伸芳基或這些化合物的阻轉異構物、寡聚伸芳基伸乙烯基、酮、磷氧化物和亞砷。非常特佳的基質材料係選自下列類別：包含蔥、苯并蔥、苯并菲及/或萸之寡聚伸芳基或這些化合物的阻轉異構物。寡聚伸芳基在本發明的情況下應理解為意指一種其中至少三個芳基或伸芳基彼此鍵結之化合物。

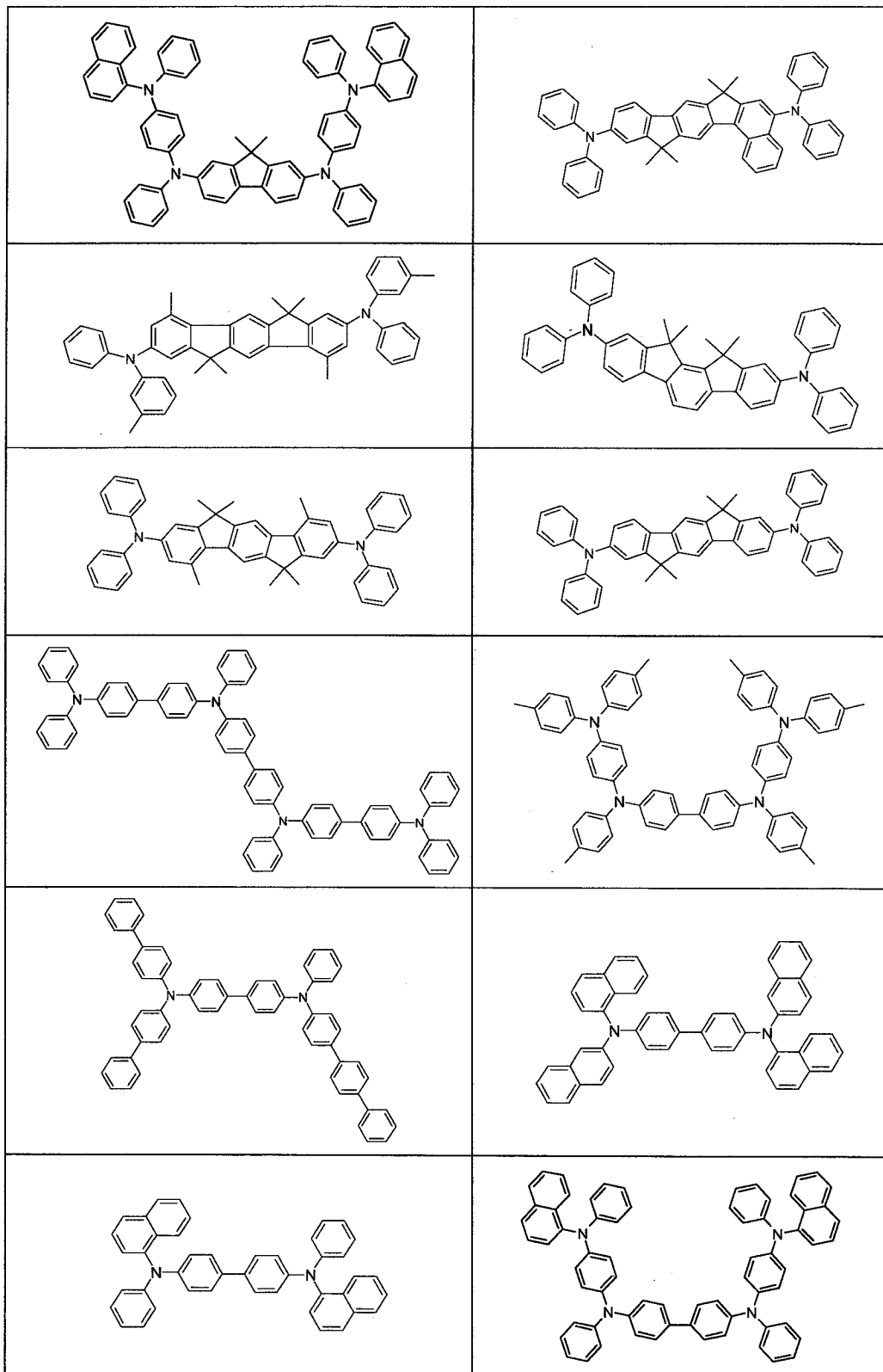
除本申請案化合物之外，用於磷光發光化合物之較佳基質材料為芳族酮、芳族磷氧化物或芳族亞砷或砷、三芳基胺、咔唑衍生物(例如 CBP(N,N-雙咔唑基聯苯)或咔唑衍生物、吡啶并咔唑衍生物、茚并咔唑衍生物、氮雜咔唑衍生物、雙極性基質材料、矽烷、氮硼雜環戊烯(azaborole)或硼酸酯、三吡啶衍生物、鋅錯合物、二氮雜矽雜環戊二烯(diazasilole)和四氮雜矽雜環戊二烯衍生物、二氮磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物、橋接咔唑衍生物、聯伸三苯衍生物或內醯胺。

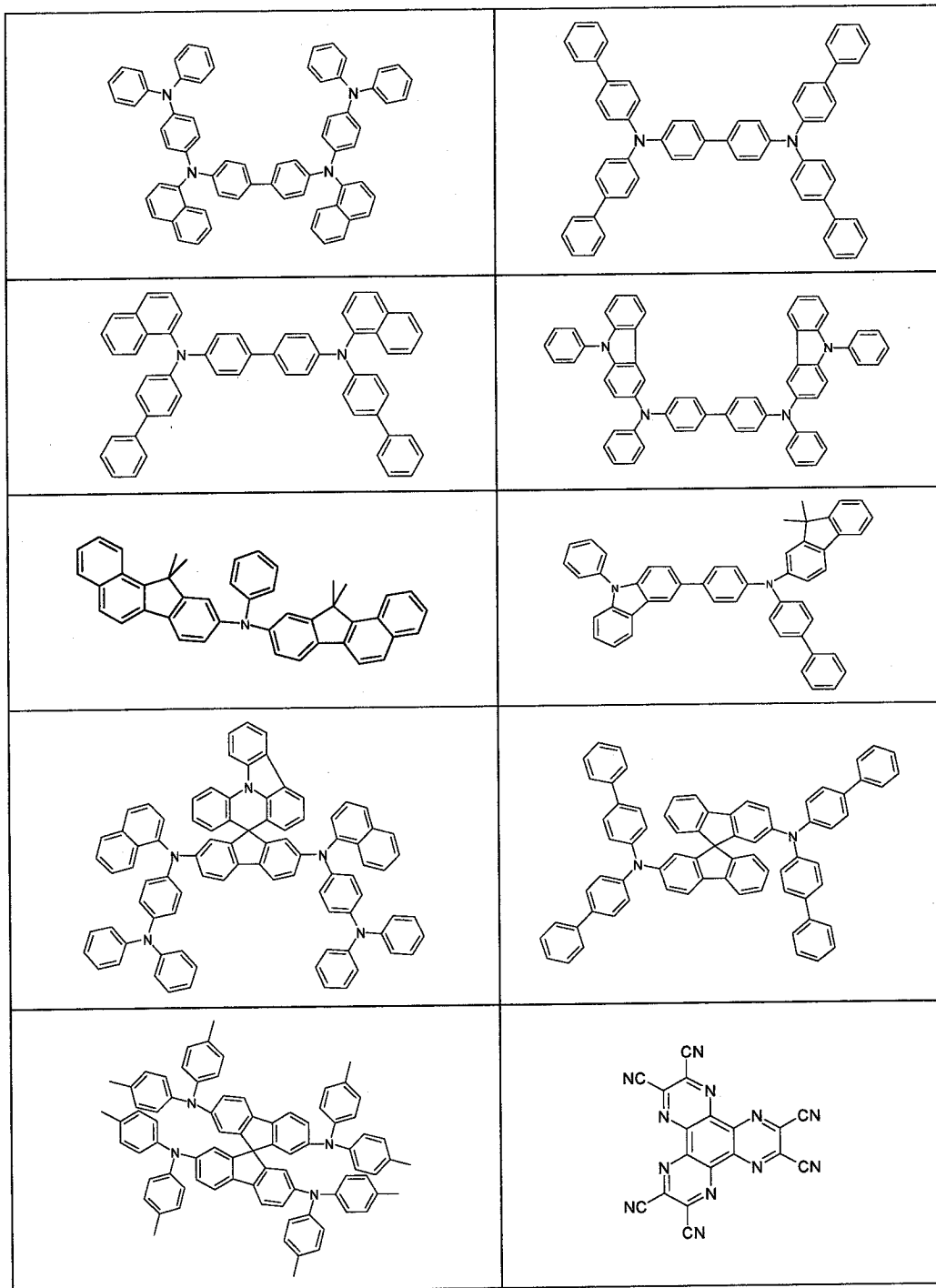
除本申請案化合物之外，適當電荷傳輸材料如可用於本發明之電子裝置的電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層



或電子傳輸層中，為(例如) Y. Shirota等人在 Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010中所揭示之化合物，或根據先前技術使用於此等層中之其他材料。

供用於 OLED 中之電洞傳輸層的特佳材料係顯示於下：





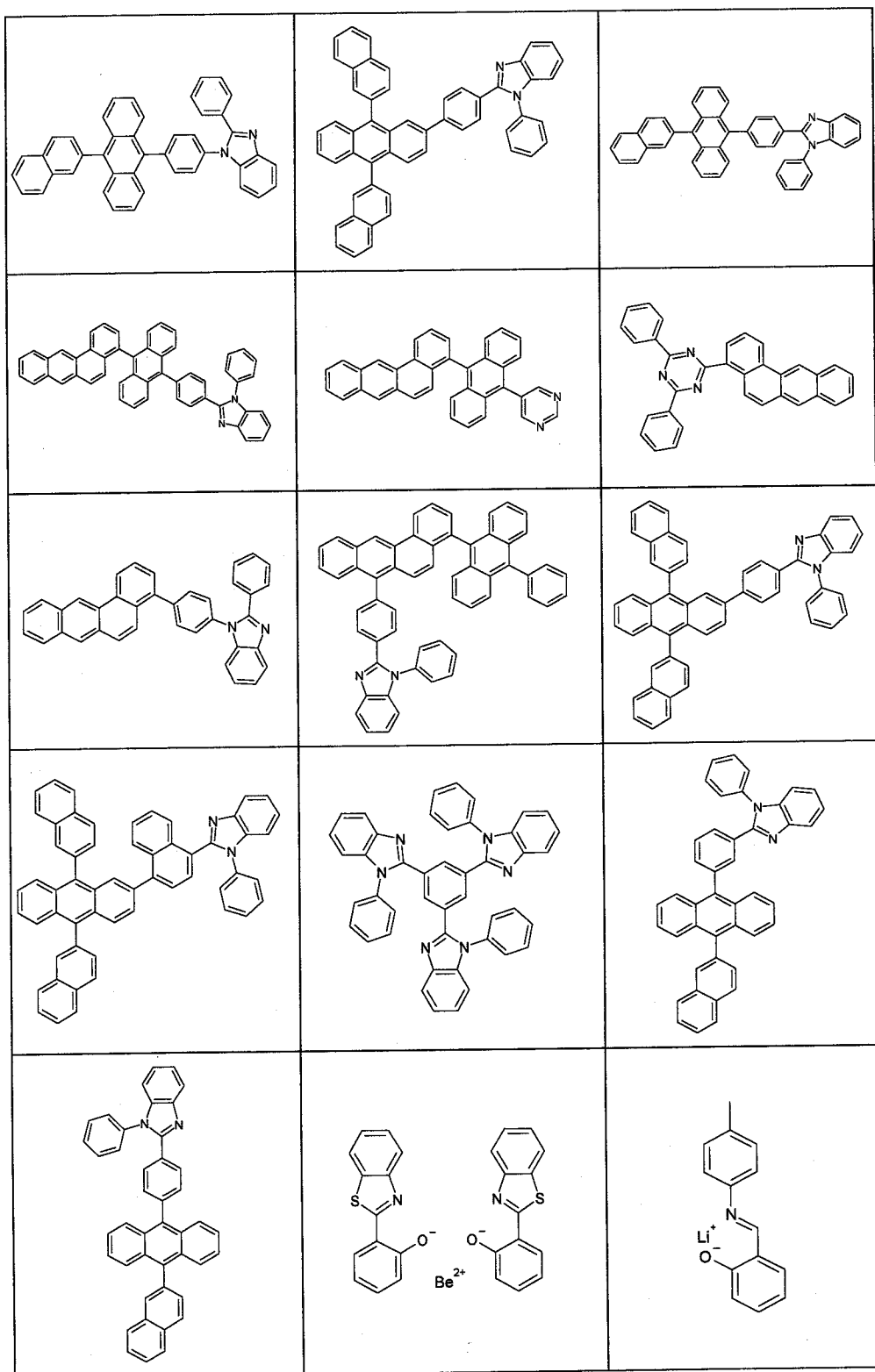
較佳地，本發明之 OLED 包含二或更多個不同電洞傳輸層。式 (I) 化合物在此可用於一或多個或全部的電洞傳輸層中。在一較佳實施態樣中，該化合物係用於恰好一個或恰好二個電洞傳輸層中，而其他化合物(較佳為芳族胺化合物)係用於所存在的其他電洞傳輸層。與式 (I) 化合物一

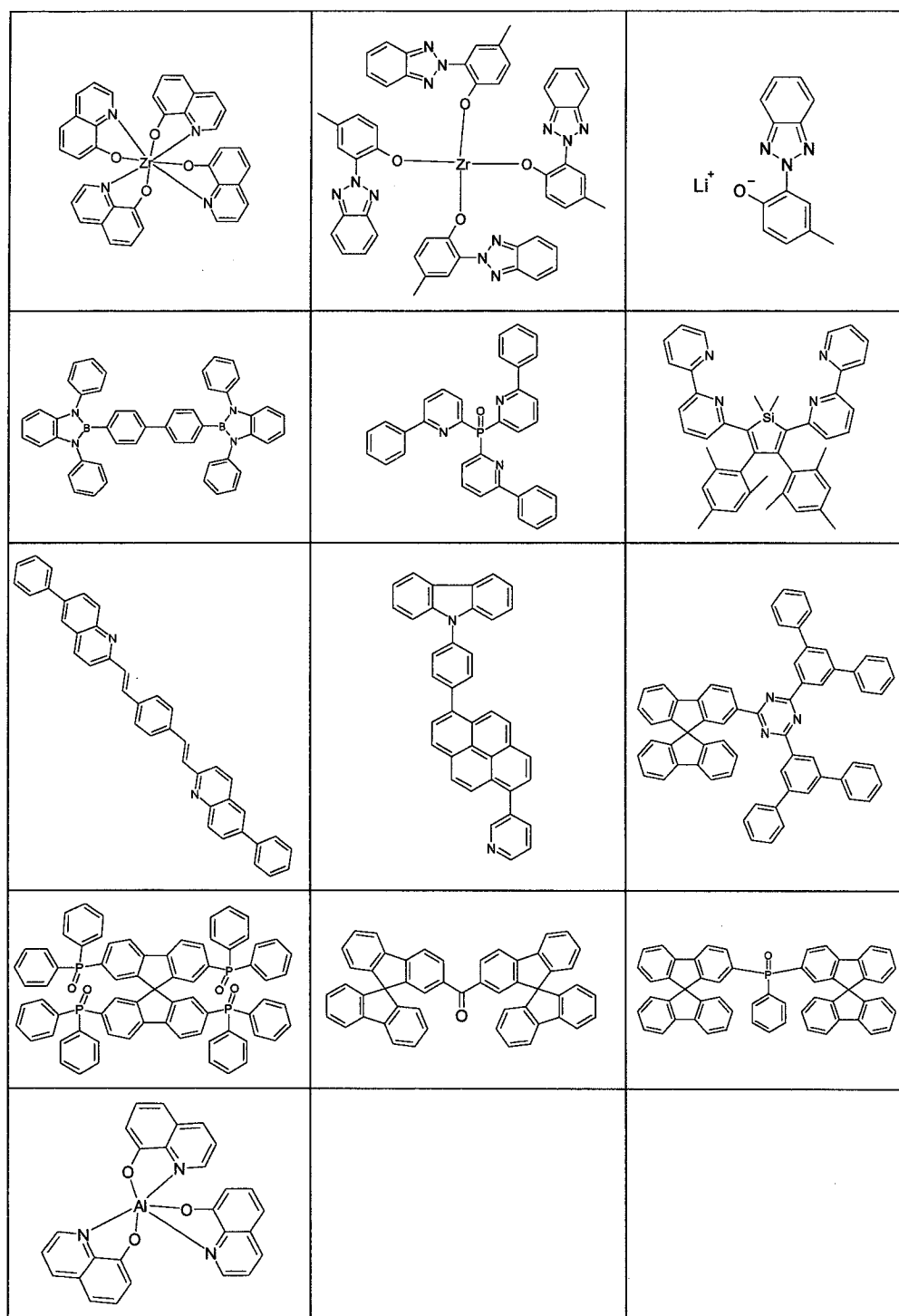
起使用(較佳地於本發明之OLED的電洞傳輸層中)的其他化合物尤其為茛并萸胺衍生物、六氫雜聯伸三苯衍生物、具有稠合芳烴之胺衍生物、單苯并茛并萸胺、二苯并茛并萸胺、螺聯萸胺、萸胺、螺二苯并哌喃胺、二氫吡啶衍生物、螺二苯并咪喃和螺二苯并噻吩、菲二芳基胺、螺三苯并草酚酮(spirotribenzotropolone)、具有間苯基二胺基團之螺聯萸、螺雙吡啶、二苯并哌喃二芳基胺、以及具有二芳胺基的9,10-二氫蔥螺化合物。

非常特佳者為使用在4位置中經二芳胺基取代之螺聯萸作為電洞傳輸化合物，及使用在2位置中經二芳胺基取代之螺聯萸作為電洞傳輸化合物。

用於電子傳輸層之材料可為根據先前技術用作為電子傳輸層中的電子傳輸材料之任何材料。尤其適合的是鋁錯合物(例如Alq<sub>3</sub>)、鋯錯合物(例如Zr<sub>q</sub><sub>4</sub>)、鋰錯合物(例如Li<sub>q</sub>)、苯并咪唑衍生物、三吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、喹二唑衍生物、芳族酮、內醯胺、硼烷、二氫磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物及磷氧化物衍生物。

供用於OLED之特佳電子傳輸材料係顯示於下：





該電子裝置之較佳陰極為具有低功函數之金屬、金屬合金或由各種金屬(例如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑷系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm、等等))所組成之多層結構。另外適合的是由鹼金屬或鹼土金

屬與銀所組成之合金，例如由鎂與銀所組成之合金。在多層結構之情況下，除了所述金屬之外，亦可能使用其他具有比較高的功函數之金屬，例如 Ag 或 Al，在該情況下，例如通常使用金屬的組合，諸如 Ca/Ag、Mg/Ag 或 Ba/Ag。較佳亦可在金屬陰極和有機半導體之間引入具有高介電常數之材料的薄中間層。為此目的之有用材料的實例為鹼金屬或鹼土金屬氟化物，但亦可用對應氧化物或碳酸鹽(例如 LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、等等)。為此目的也可能使用喹啉合鋰(lithium quinolate)(LiQ)。此層之層厚度較佳係介於 0.5 和 5 nm 之間。

較佳陽極為具有高功函數之材料。較佳地，陽極具有相對於真空大於 4.5 eV 之功函數。首先，具有高氧化還原電位之金屬適合於此目的，例如 Ag、Pt 或 Au。其次，金屬/金屬氧化物電極(例如 Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)也可為較佳的。就一些應用而言，電極中至少一者必須是透明或部分透明的，以能夠照射有機材料(有機太陽能電池)或能夠發射光(OLED、O-雷射)。較佳陽極材料在此為導電性混合型金屬氧化物。特佳者為氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅(IZO)。此外較佳者為導電性摻雜有機材料，尤其是導電性摻雜聚合物。此外，陽極也可由二或多層(例如 ITO 的內層和金屬氧化物(較佳氧化鎢、氧化鉬或氧化釩)的外層)組成。

將裝置適當地(根據應用)結構化，接觸連接且最後密封，以排除因水及空氣之損壞作用。

在一較佳實施態樣中，電子裝置特徵在於以昇華方法覆加一或多層。在此情況下，該等材料係於真空昇華系統中在低於 $10^{-5}$ 毫巴，較佳低於 $10^{-6}$ 毫巴之初壓力下藉由氣相沈積施加。然而，在此情況下，初壓力也可能甚至更低，例如低於 $10^{-7}$ 毫巴。

同樣較佳者為一種電子裝置，其特徵在於藉由OVPD(有機氣相沈積)方法或輔以載體氣體昇華覆加一或多層。在此情況下，該等材料係在介於 $10^{-5}$ 毫巴與1巴之間的壓力下施加。此方法的一特殊例子為OVJP(有機蒸氣噴射印刷)方法，其中該等材料係藉由噴嘴直接施加且因此結構化(例如，M. S. Arnold等人之Appl. Phys. Lett. 2008，92，053301)。

另外較佳者為一種電子裝置，其特徵在於例如以旋轉塗佈或以任何印刷法(例如網版印刷、快乾印刷、噴嘴印刷或平版印刷，但更佳為LITI(光誘導熱成像、熱轉移印刷)或噴墨印刷)從溶液製造一或多層。為此目的，需要可溶性化合物。高溶解性可藉由化合物之適當取代而達成。

此外較佳的是本發明之電子裝置係藉由從溶液施加一或多層及藉由昇華方法施加一或多層而製造。

根據本發明，包含一或多種式(I)化合物之電子裝置可使用於顯示器中、作為照明應用中之光源及作為醫學及/或美容應用中之光源。

## 【實施方式】

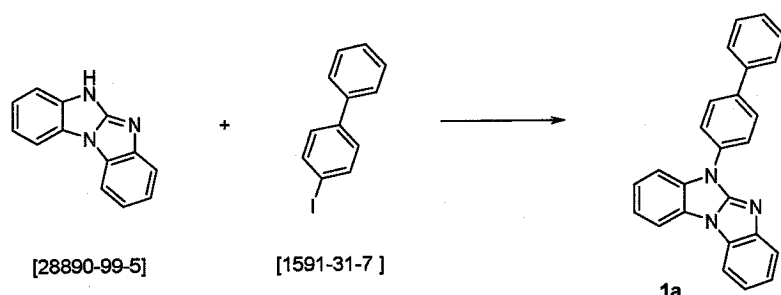


## 實施例

## A) 合成例

除非另有指示，否則所有反應均在氬氣下及藉由使用乾燥溶劑進行。

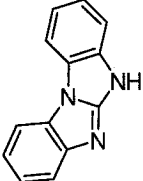

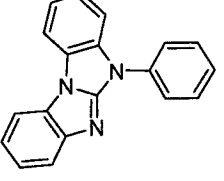
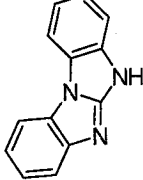
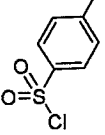
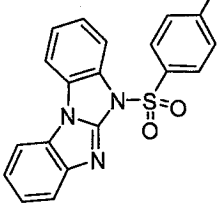
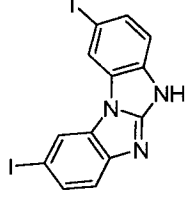

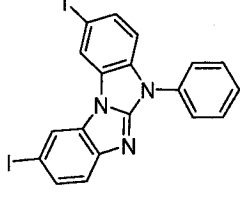
a) 5-([1,1'-聯苯]-4-基)-5H-苯并[d]苯并[4,5]咪唑并[1,2-a]咪唑 (1a)



在氬氣下將 5H-苯并[d]苯并[4,5]咪唑并[1,2-a]咪唑 (15.0 g, 72.4 mmol)、4-碘-1,1'-聯苯 (20.3 g, 72.4 mmol)、 $K_3PO_4$  (46.1 g, 217 mmol) 和碘化銅(I) (2.76 g, 14.5 mmol) 懸浮在 1,4-二噁烷 (750 ml) 中。將混合物脫氣並加熱至 100°C，同時攪拌。添加反-1,2-二胺基環己烷 (75 ml) 並在 100°C 下繼續攪拌四天。接著，將反應混合物冷卻至室溫並添加在水中的 5% 氨 (600 ml)。濾出沈澱物。用在水中的 5% 氨、純水、乙醇和庚烷洗滌固體。將粗製產物在真空下乾燥。獲得灰色粉末 (23 g, 64.0 mmol, 88%)。

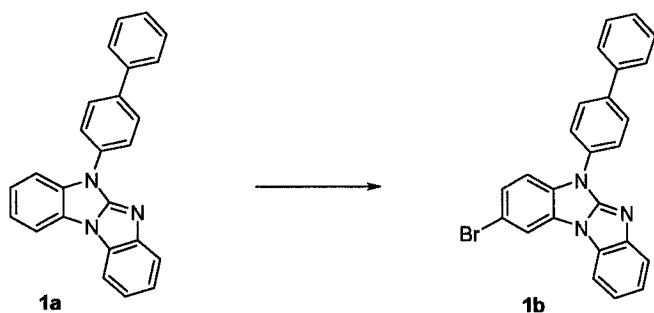
GC-MS (EI, 70 eV) = 359 (100%)

使用個別起始材料 (SM) 所合成者因此為下列產物：

編號	SM1	SM2	產物
2a	 [28890-99-5]	 [591-50-4]	 [1352820-89-3]
3a (x)	 [28890-99-5]	 [98-59-9]	 [1875037-96-9]
4a	 [1875037-96-9]	 [591-50-4]	 [1875037-97-0]

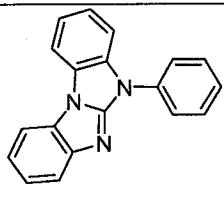
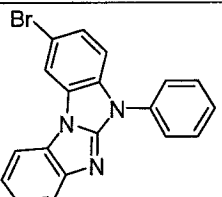
(x) 3a的合成：將[28890-99-5] (3.0 g, 14.4 mmol)溶解在THF (100 ml)中並將懸浮液冷卻至0°C。分批添加NaH之60%懸浮液(691 mg, 17.3 mmol)。將[98-59-9]溶解在THF (50 ml)中並將溶液滴入反應混合物中。在室溫下攪拌過夜。緩慢添加飽和NH<sub>4</sub>Cl溶液(150 ml)。用乙酸乙酯萃取。粗製產物無需進一步純化即可使用。

b) 5-([1,1'-聯苯]-4-基)-2-溴-5H-苯并[d]苯并[4,5]咪唑并[1,2-a]咪唑(1b)

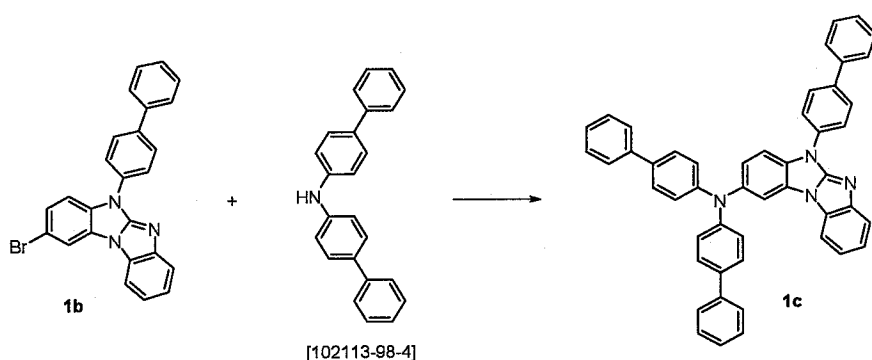


在氬氣下將 5-([1,1'-聯苯]-4-基)-5H-苯并[d]苯并[4,5]咪唑并[1,2-a]咪唑 (21.5 g, 59.8 mmol) 溶解在 DMF (600 ml) 中。分批添加 N-溴琥珀醯亞胺 (16.1 g, 89.7 mmol)。將反應混合物在 50°C 下攪拌過夜。冷卻至室溫後，藉由過濾收集沈澱物。用水、乙醇和庚烷洗滌固體。將其進一步懸浮在少量二氯甲烷中並再次過濾。在真空中乾燥後，獲得呈淺棕色固體之粗製產物 (22.2 g, 50.6 mmol, 85%)。

使用個別起始材料 (SM) 所合成者因此為下列產物：

編號	SM1	產物
2b	 [1352820-89-3]	 [1537905-29-5]

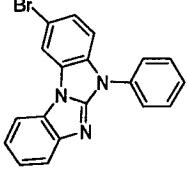
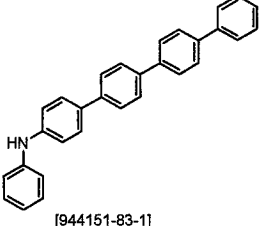
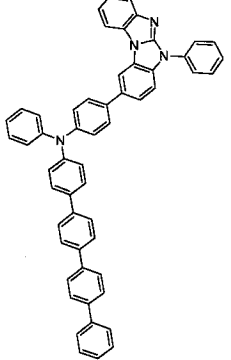
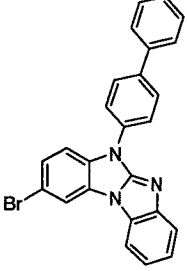
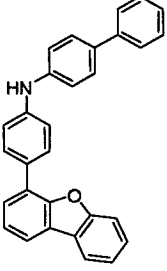
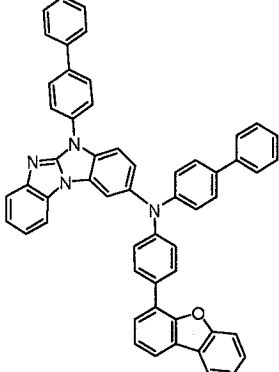
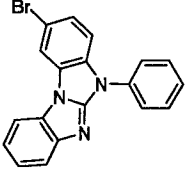
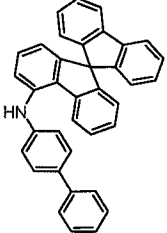
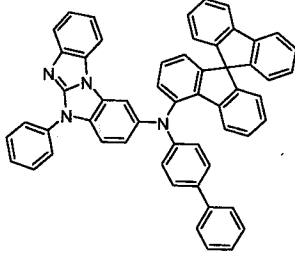
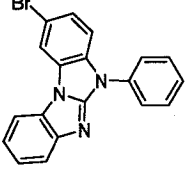
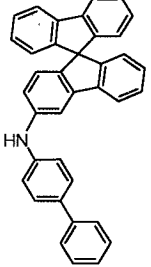
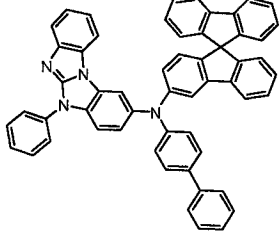
c) N,N,5-三([1,1'-聯苯]-4-基)-5H-苯并[d]苯并[4,5]咪唑并[1,2-a]咪唑-2-胺

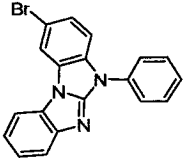
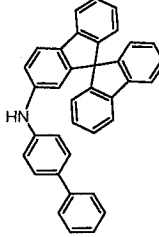
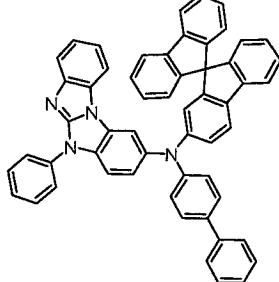
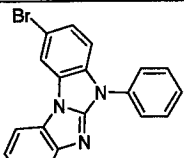
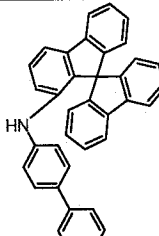
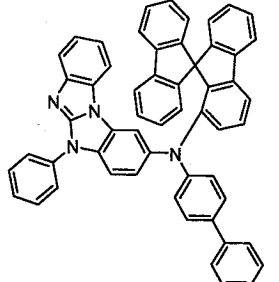
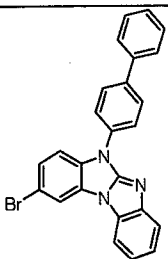
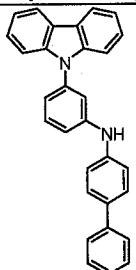
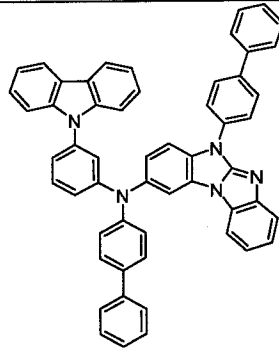
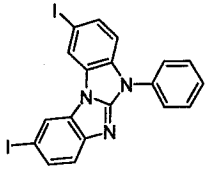
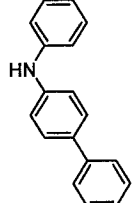
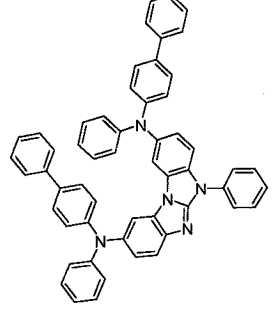
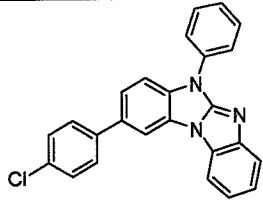
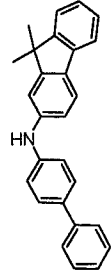
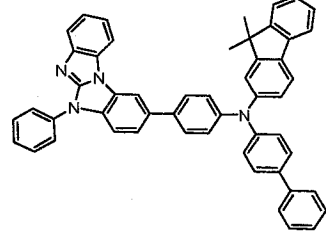


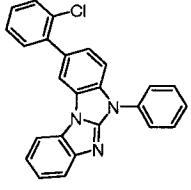
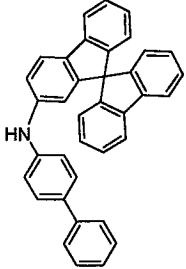
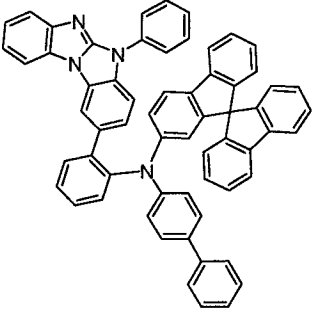
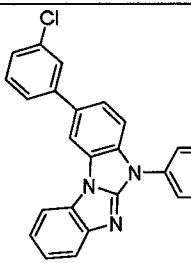
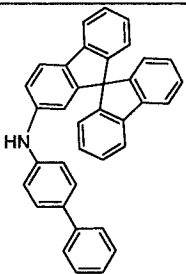
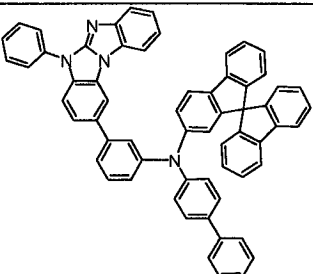
在氬氣下將 5-([1,1'-聯苯]-4-基)-2-溴-5H-苯并[d]苯并[4,5]咪唑并[1,2-a]咪唑 (21.0 g, 47.9 mmol)、N,N-雙(p-聯苯基)胺 (15.4 g, 47.9 mmol) 和三級丁醇鈉 (6.91 g, 71.9 mmol) 懸浮在甲苯 (500 ml) 中。將混合物脫氣。添加三-三

級丁基膦 (2.4 ml, 在甲苯中之 1 M, 2.40 mmol) 和  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (1.10 g, 1.20 mmol) 並將混合物在回流下攪拌過夜。將反應混合物冷卻至室溫並倒入 N-乙醯基-半胱胺酸的水溶液 (3%, 500 ml) 中。劇烈攪拌混合物 30 min 後, 濾出沈澱物並用水、甲醇和庚烷洗滌。藉由用甲苯進行 soxhlet 萃取並隨後從甲苯再結晶來純化粗製產物。將其在真空中乾燥並獲得呈白色固體之產物 (22.5 g, 33.2 mmol, 69%)。經由昇華進一步純化該材料。APCI-MS,  $m/z = 679$  [ $\text{MH}^+$ ]

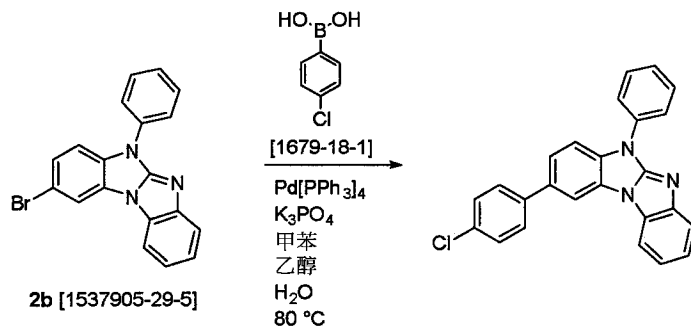
使用個別起始材料 (SM) 所合成者因此為下列產物：

編號	SM1	SM2	產物
2c	 <p>[1537905-29-5]</p>	 <p>[944151-83-1]</p>	
3c	 <p>[1537905-29-5]</p>	 <p>[955959-89-4]</p>	
4c	 <p>[1537905-29-5]</p>	 <p>[1421789-18-5]</p>	
5c	 <p>[1537905-29-5]</p>	 <p>[1421789-38-9]</p>	

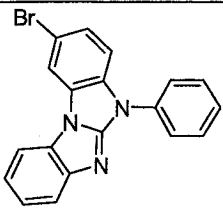
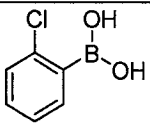
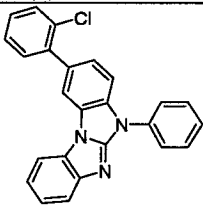
<p>6c</p>	 <p>[1537905-29-5]</p>	 <p>[1258514-95-2]</p>	
<p>7c</p>	 <p>[1537905-29-5]</p>	 <p>[1933458-27-5]</p>	
<p>8c</p>		 <p>[1232042-23-7]</p>	
<p>9c</p>	 <p>[1875037-97-0]</p>	 <p>[32228-99-2]</p>	
<p>10c</p> <p>(y1)</p>	 <p>[897671-69-1]</p>		

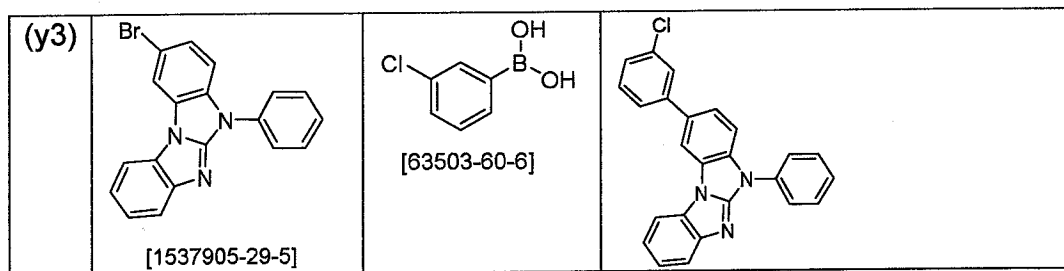
11c	 <p>(y2)</p>	 <p>[1258514-95-2]</p>	
12c	 <p>(y3)</p>	 <p>[1258514-95-2]</p>	

(y1)係根據下列流程使用標準 Suzuki 偶合條件合成：



同樣合成下列異構物：

	SM1	SM2	產物
(y2)	 <p>[1537905-29-5]</p>	 <p>[3900-89-8]</p>	



## B) 裝置例

製備包含 HTM-1 至 HTM-5 (其為根據本申請案之化合物) 的發綠色磷光之 OLED。此外，製備具有相同結構的 OLED，其包含比較化合物 HTM-6。

OLED 具有下列堆疊結構 (括號中為層厚度)：

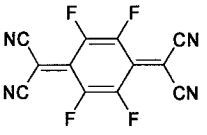
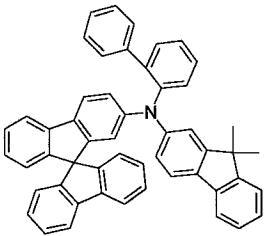
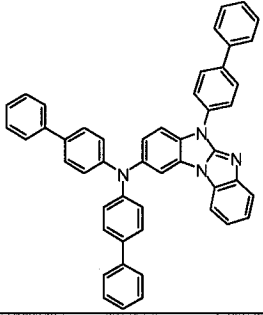
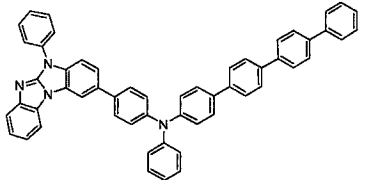
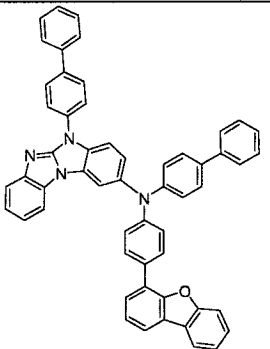
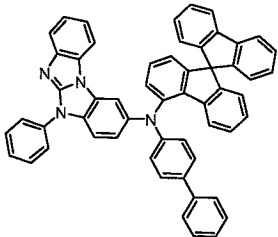
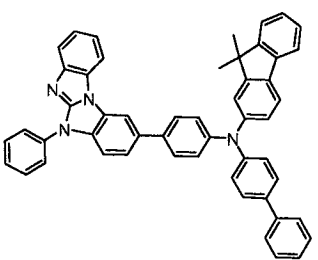
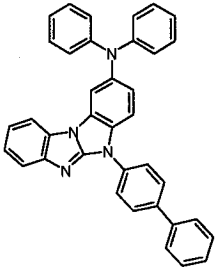
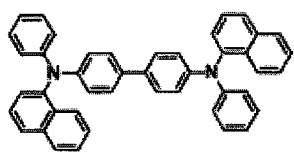
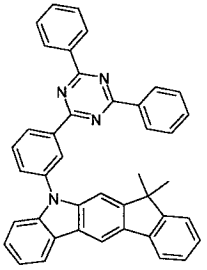
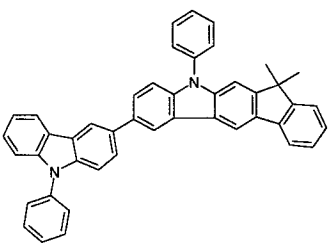
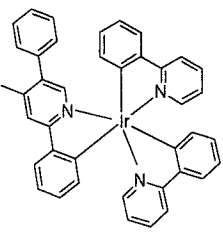
陽極 / HIM : F4TCNQ (5%) (20nm) / HIM (180nm) / HTM-x (10nm) / TMM-1 : TMM-2 (28%) : TEG (12%) (30nm) / ETM : LiQ (50%) (30nm) / LiQ (1nm) / 陰極。

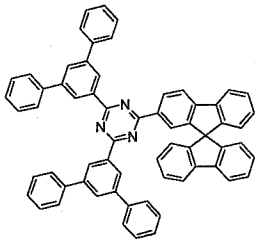
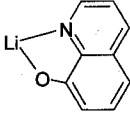
陽極由塗有 50 nm 結構化 ITO 層的玻璃板組成。陰極由 100 nm 厚的 Al 層製成。存在於不同層中的材料之結構給出於表 1 中。HTM-x 表示化合物 HTM-1 至 HTM-6 中之一者。藉由在真空室中熱氣相沈積來沈積材料。如果一層中存在二種材料，則上面所給的百分比為第二種材料之體積百分比的比例。

OLED 係以標準方法示性。為此目的，測定電致發光光譜及假設 Lambert 發光特性，從電流/電壓/發光密度特徵線 (IUL 特徵線) 計算以發光密度為函數之外部量子效率 (EQE，以百分比測量) 及壽命。用語 EQE @ 10mA/cm<sup>2</sup> 表示在 10mA/cm<sup>2</sup> 之操作電流密度下的外部量子效率。LT80 @ 40mA/cm<sup>2</sup> 為 OLED 已從其之初強度 (即 5000cd/m<sup>2</sup>) 降至初發



光強度之80%(即至4000cd/m<sup>2</sup>)的壽命，不使用任何加速因子。

表1：所使用之材料		
		
<b>F4TCNQ</b>	<b>HIM</b>	<b>HTM-1</b>
		
<b>HTM-2</b>	<b>HTM-3</b>	<b>HTM-4</b>
		
<b>HTM-5</b>	<b>HTM-6</b>	<b>NPB</b>
		

TMM-1	TMM-2	TEG
		
ETM	LiQ	

1) 根據本申請案之 OLED 的性能

含有根據本申請案之化合物 HTM-1 至 HTM-5 中之一者的所有裝置顯示亮綠色發光。

就包含化合物 HTM-1 之 OLED 而言，獲得 220 h 之 LT80 @40mA/cm<sup>2</sup> 值、4.3 V 之電壓和 15.4% 之 EQE @10mA/cm<sup>2</sup>。

就包含化合物 HTM-3 之 OLED 而言，獲得 200 h 之 LT80 @40mA/cm<sup>2</sup> 值、4.3 V 之電壓和 15.3% 之 EQE @10mA/cm<sup>2</sup>。

就包含化合物 HTM-5 之 OLED 而言，獲得 240 h 之 LT80 @40mA/cm<sup>2</sup> 值、4.1 V 之電壓和 15.3% 之 EQE @10mA/cm<sup>2</sup>。

2) 關於根據本申請案之 OLED 的 NPD 之性能

所製備之 OLED 顯示下列性能：

OLED 編號	電洞傳輸層之化合物	性能
1	HTM-1	+
2	HTM-2	+
3	HTM-3	+
4	HTM-4	+
5	HTM-5	+

+：相較於上示堆疊中之 NPB 的改良性能

## 3) 相較於根據先前技術之化合物 HTM-6的改良性能

化合物 HTM-1和 HTM-6(其以胺氮上的芳基之發明特徵不同)之間의 直接比較顯示根據本發明之化合物 HTM-1之大幅增加的壽命。具體而言，獲得下列數據：

OLED 編號	化合物	LT80 @40mA/cm <sup>2</sup>	電壓
1	HTM-1	220 h	4.3 V
6	HTM-6	20 h	4.6 V



201945367

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

用於電子裝置的化合物

### 【英文發明名稱】

COMPOUNDS FOR ELECTRONIC DEVICES

### 【中文】

本申請案關於一種適合使用於電子裝置的胺化合物。

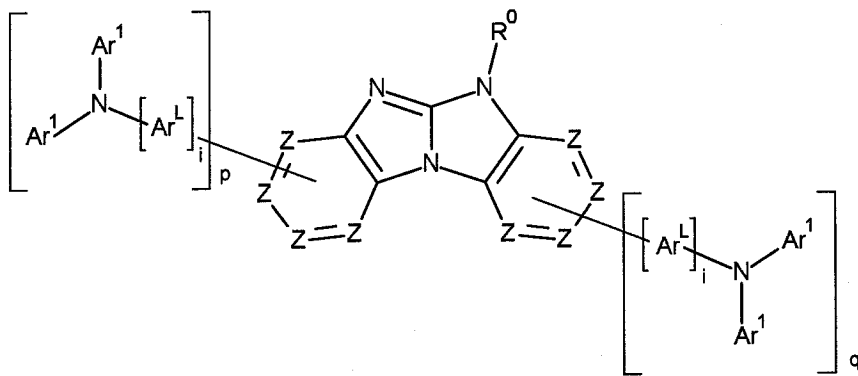
### 【英文】

The present application relates to an amine compound which is suitable for use in electronic devices.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

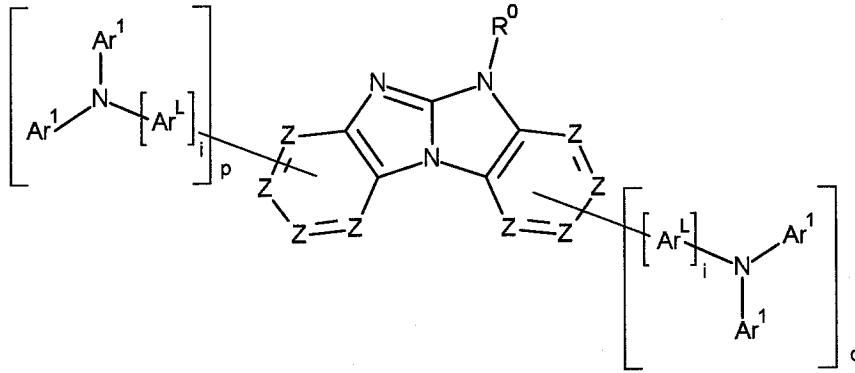
【特徵化學式】式(I)



## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種根據式(I)之化合物，



式(I)，

其中下列適用於所出現的變數：

Z，其沒與標有p或q之基團鍵結，在每次出現時相同或不同地為CR<sup>1</sup>或N，及Z，其與標有p或q之基團鍵結，為C；

Ar<sup>L</sup>在每次出現時係相同或不同地選自具有6至40個芳族環原子之芳族環系統，其可經一或多個基團R<sup>2</sup>取代；和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統，其可經一或多個基團R<sup>2</sup>取代，其中排除在Ar<sup>L</sup>包含至少一種具有至少一個N原子包含於其中的雜芳族環，且Ar<sup>L</sup>經由此等N原子中的至少一個鍵結至式(I)之其餘結構的情況；

Ar<sup>1</sup>在每次出現時係相同或不同地選自具有6至40個芳族環原子之芳族環系統，其可經一或多個基團R<sup>3</sup>取代；和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統，其可經一或多個基團R<sup>3</sup>取代；

其中基團  $Ar^1$  中之至少一者係選自聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萸基、茛并萸基、螺聯萸基、苯并咪唑并苯并咪唑基、咪唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘基取代之苯基、萸基取代之苯基、螺聯萸基取代之苯基、咪唑基取代之苯基、苯并咪唑并苯并咪唑基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基和二苯并噻吩基取代之苯基，彼等各自可經一或多個基團  $R^3$  取代；

$R^0$  係選自 H、D、 $C(=O)R^4$ 、具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈烷基、具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、具有 2 至 20 個 C 原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中基團  $R^0$  可與基團  $R^1$  連接以形成環；其中該等烷基、烯基和炔基及該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團  $R^4$  取代，且其中該等烷基、烯基和炔基中之一或多個  $CH_2$  基團在各情況下可經  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  置換；

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  在每次出現時係相同或不同地選自 H、D、F、 $C(=O)R^4$ 、 $CN$ 、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $OR^4$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個 C 原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或更多個基團  $R^1$ 、 $R^2$  及 / 或  $R^3$  可彼此連

接以形成環；其中該等烷基、烷氧基、烯基和炔基及該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團  $R^4$  取代，且其中該等烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個  $CH_2$  基團在各情況下可經  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  置換；

$R^4$  在每次出現時係相同或不同地選自  $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $C(=O)R^5$ 、 $CN$ 、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、 $OR^5$ 、 $S(=O)R^5$ 、 $S(=O)_2R^5$ 、具有 1 至 20 個  $C$  原子的直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個  $C$  原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個  $C$  原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或更多個基團  $R^4$  可彼此連接以形成環；其中該等烷基、烷氧基、烯基和炔基及該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團  $R^5$  取代，且其中該等烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個  $CH_2$  基團在各情況下可經  $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^5$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $NR^5$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  置換；

$R^5$  在每次出現時係相同或不同地選自  $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $CN$ 、具有 1 至 20 個  $C$  原子之烷基、具有 6 至 40 個  $C$  原子之芳族環系統、或具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或更多個基團  $R^5$  可彼此連接以形成環；及其中該等烷基、芳族環系統和雜芳族環系統可經一或多個選自  $F$  和  $CN$



之基團取代。

$i$  為 0、1、2、3、4 或 5；

$p$  為 0 或 1；

$q$  為 0 或 1；

其中  $p + q$  為 1 或 2。

**【第2項】**

根據申請專利範圍第1項之化合物，其中  $Z$ ，其沒與標有  $p$  或  $q$  之基團鍵結，為  $CR^1$  及  $Z$ ，其與標有  $p$  或  $q$  之基團鍵結，為  $C$ 。

**【第3項】**

根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中  $Ar^L$  係相同或不同地選自苯、聯苯、聯三苯、萘、蒾、茛并蒾、螺聯蒾、三吡、苯并喹啉、苯并喹啉、二苯并呋喃、二苯并噻吩、和吡啶，其中上述基團各自可經一或多個基團  $R^1$  取代，且其中不包括經由其  $N$  原子鍵結至式(I)的其餘部分之吡啶。

**【第4項】**

根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中標號  $i$  為 0。

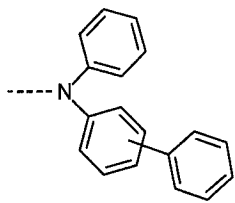
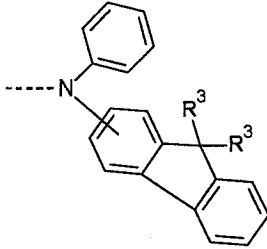
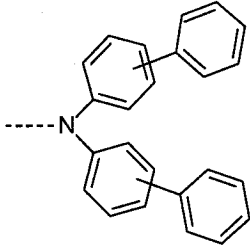
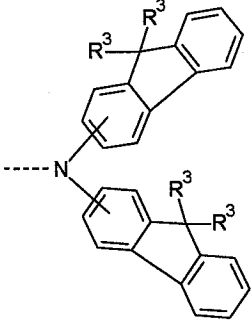
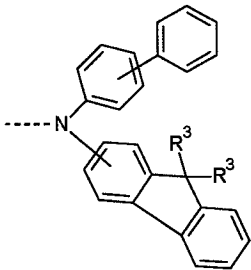
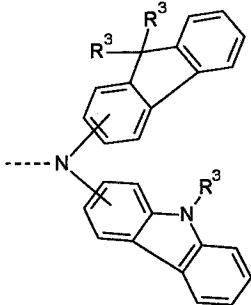
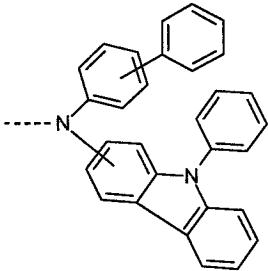
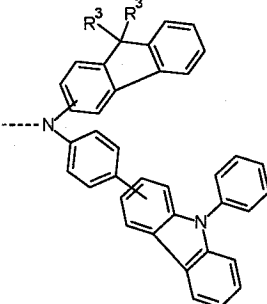
**【第5項】**

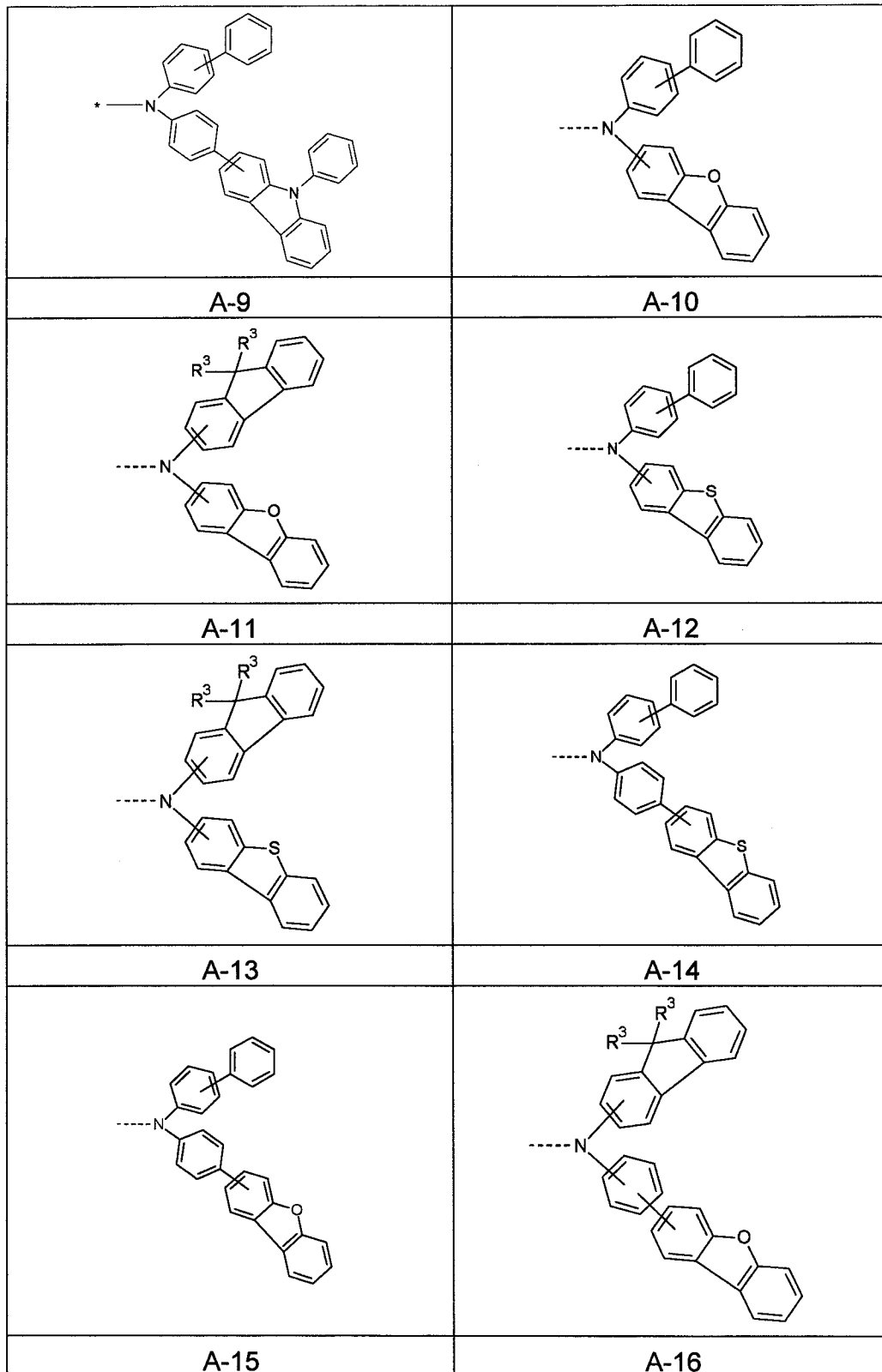
根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中  $Ar^1$  係相同或不同地選自苯基、聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萘基、蒾基(尤其是 9,9'-二甲基蒾基和 9,9'-二苯基蒾基)、苯并蒾基、螺聯蒾基、茛并蒾基、二苯并呋喃基、二苯并噻

吩基、呋唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并稠合之二苯并呋喃基、苯并稠合之二苯并噻吩基、苯并咪唑并苯并咪唑基、萘基取代之苯基、萸基取代之苯基、螺聯萸基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基、二苯并噻吩基取代之苯基、苯并咪唑并苯并咪唑基取代之苯基及呋唑基取代之苯基，彼等各自可隨意地經一或多個基團  $R^3$  取代，其中基團  $Ar^1$  中之至少一者係選自聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萸基、茛并萸基、螺聯萸基、苯并咪唑并苯并咪唑基、呋唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、萘基取代之苯基、萸基取代之苯基、螺聯萸基取代之苯基、呋唑基取代之苯基、苯并咪唑并苯并咪唑基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基和二苯并噻吩基取代之苯基，彼等各自可經一或多個基團  $R^3$  取代。

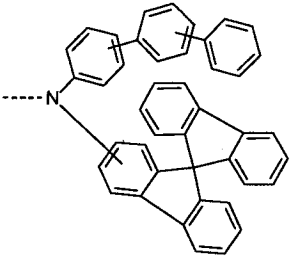
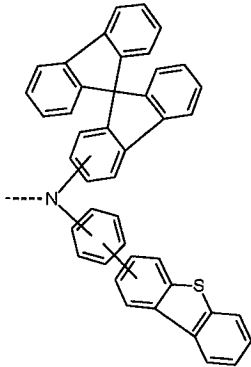
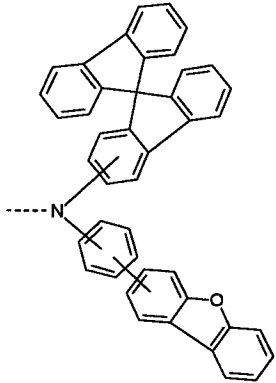
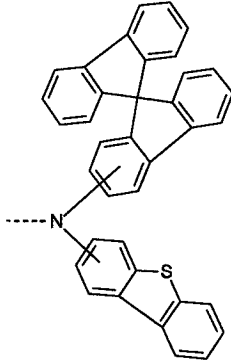
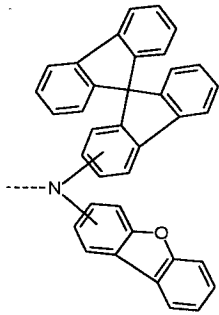
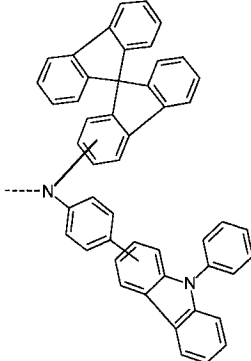
**【第6項】**

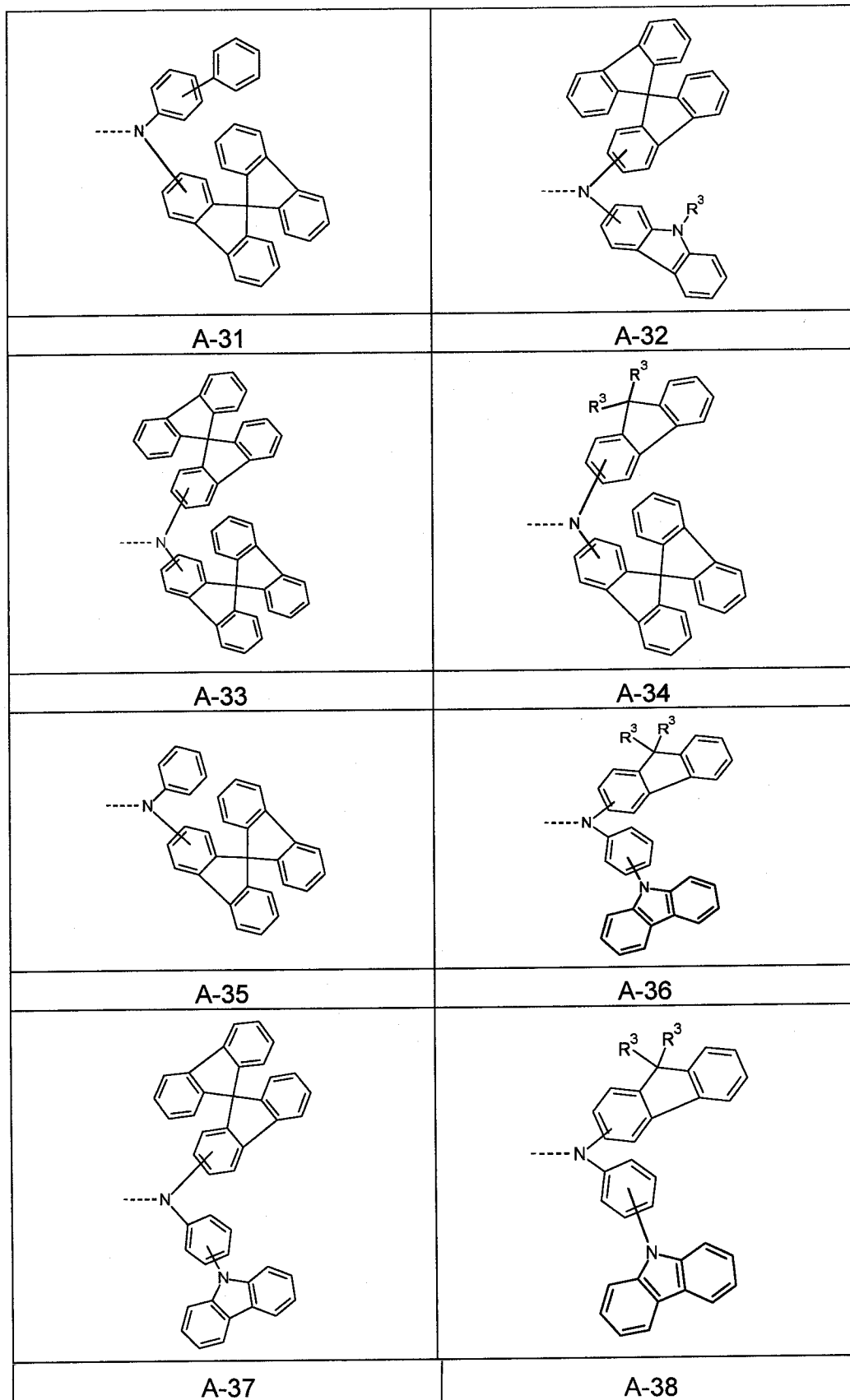
根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中基團  $-N(Ar^1)_2$  係選自下列基團

	
<p>A-1</p>	<p>A-2</p>
	
<p>A-3</p>	<p>A-4</p>
	
<p>A-5</p>	<p>A-6</p>
	
<p>A-7</p>	<p>A-8</p>



<p>A-17</p>	<p>A-18</p>
<p>A-19</p>	<p>A-20</p>
<p>A-21</p>	<p>A-22</p>
<p>A-23</p>	<p>A-24</p>

	
<p>A-25</p>	<p>A-26</p>
	
<p>A-27</p>	<p>A-28</p>
	
<p>A-29</p>	<p>A-30</p>



其中虛線為連接至式(I)之其餘部分的鍵，及其中該基

團可在一或多個自由位置經基團  $R^3$  取代。

**【第7項】**

根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中  $R^0$  係選自苯基、聯苯基、聯三苯基、萸基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋唑基、萸基取代之苯基、二苯并呋喃基取代之苯基、二苯并噻吩基取代之苯基、呋唑基取代之苯基、茚并萸基、茚并呋唑基、和吲哚并呋唑基，彼等各自可經一或多個基團  $R^4$  取代。

**【第8項】**

根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  在每次出現時係相同或不同地選自 H、D、F、CN、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、具有1至20個C原子之直鏈烷基、具有3至20個C原子之支鏈或環狀烷基、具有6至40個芳族環原子之芳族環系統、和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統；其中該等烷基和該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團  $R^4$  取代。

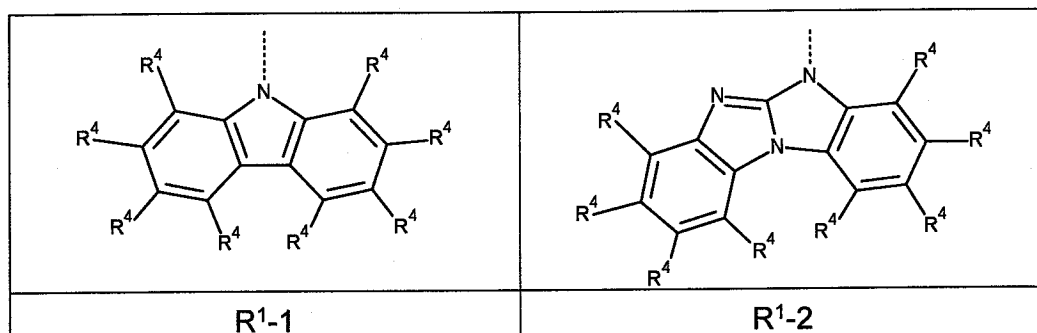
**【第9項】**

根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中  $R^4$  在每次出現時係相同或不同地選自 H、D、F、CN、 $Si(R^5)_3$ 、具有1至20個C原子之直鏈烷基、具有3至20個C原子之支鏈或環狀烷基、具有6至40個芳族環原子之芳族環系統、和具有5至40個芳族環原子之雜芳族環系統；其中該等烷基和該等芳族和雜芳族環系統在各情況下可經一或多個基團  $R^5$  取代。



## 【第10項】

根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中至少一個基團  $R^1$  係選自下式之基團



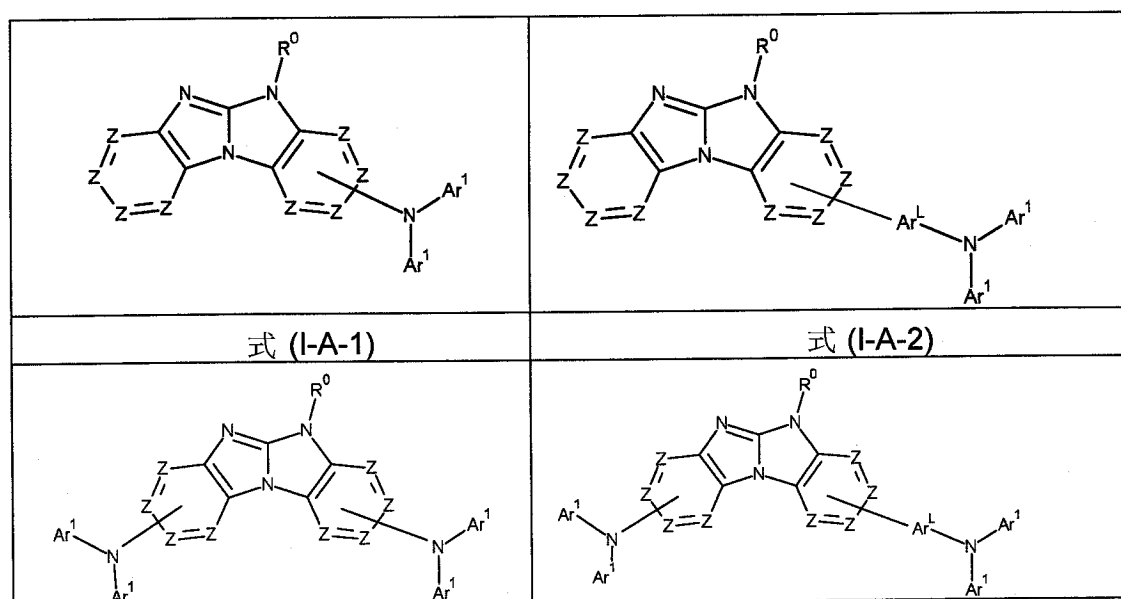
其中虛線鍵為基團連接至式(I)之其餘部分的鍵。

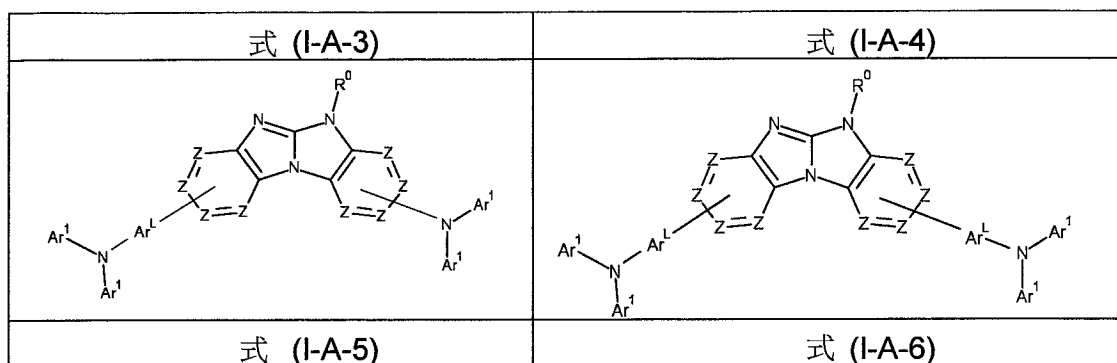
## 【第11項】

根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中  $q$  為1和  $p$  為0。

## 【第12項】

根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其符合下列式中之二者





。

## 【第13項】

一種製備根據申請專利範圍第1至12項中之一或多項之化合物之方法，其特徵在於包含下列步驟：

i) 使苯并咪唑并苯并咪唑與具有反應基的芳族基反應，使用過渡金屬和鹼作為試劑，

ii) 在該苯并咪唑并苯并咪唑的六員環中之一或二者上的鹵化，

iii) 與二芳基胺之 Buchwald 反應。

## 【第14項】

一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其包含一或多種根據申請專利範圍第1至12項中之一或多項之式(I)化合物，其中接至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物之鍵可位於式(I)中經  $R^1$ 、 $R^2$ 、或  $R^3$  取代之任何所欲位置。

## 【第15項】

一種調配物，其包含至少一種根據申請專利範圍第1至12項中之一或多項之式(I)化合物、或至少一種根據申請專利範圍第14項之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物，以及

至少一種溶劑。

**【第16項】**

一種電子裝置，其包含至少一種根據申請專利範圍第1至12項中之一或多項之化合物或至少一種根據申請專利範圍第14項之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物。

**【第17項】**

根據申請專利範圍第16項之電子裝置，其為包含陽極、陰極和至少一個發光層之有機電致發光裝置，其中該裝置之至少一個有機層(其為電洞傳輸層、電子阻擋層或電洞注入層)包含該至少一種化合物。

**【第18項】**

一種根據申請專利範圍第1至12項中之一或多項之化合物、或根據申請專利範圍第14項之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物用於電子裝置之用途。