



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910358 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 26

(21) 申请号 200780102227. 5

1-10.

(22) 申请日 2007. 11. 19

US 20070205412 A1, 2007. 09. 06, 权利要求

1-21.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 07. 16

审查员 王远洋

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2007/005804 2007. 11. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/066803 EN 2009. 05. 28

(73) 专利权人 葛来西雅帝史派有限公司

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金圣珉 金奉玉 郭美英 权赫柱

赵英俊 金贤

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹 周承泽

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2007021117 A1, 2007. 02. 22, 权利要求

权利要求书2页 说明书29页

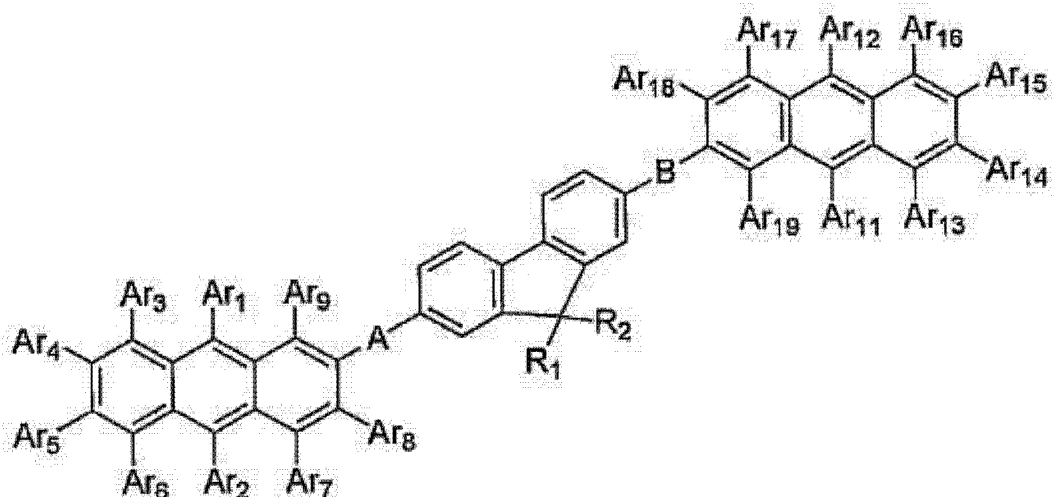
(54) 发明名称

高效率的有机电致发光化合物及使用该化合物的显示器

(57) 摘要

本发明涉及一种包含芴基的有机电致发光化合物和包含该化合物,更确切是有机电致发光化合物的显示器。本发明的电致发光化合物的特性在于与常规主体材料相比具有提高质量的优异EL性质。

1. 一种由以下式 2 表示的有机电致发光化合物，



[式 2]

式中, A 和 B 独立地是化学键或 1, 4- 亚苯基、1, 3- 亚苯基、1, 4- 亚萘基、1, 5- 亚萘基或 2, 6- 亚萘基 ;

Ar₁ 和 Ar₂ 独立地是 4- 甲基苯基、3- 甲基苯基、2- 甲基苯基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、(3, 5- 二苯基) 苯基、9, 9- 二甲基 - 芴 -2- 基、9, 9- 二苯基 - 芴 -2- 基、(9, 9-(4- 甲基苯基) - 芴 -2- 基、1- 萘基和 2- 螺芴基 ;

Ar₃-Ar₉ 独立地是 H、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基或烷氧基、C₆-C₃₀ 芳基或杂芳基或卤素 ; ;

R₁ 和 R₂ 独立地是 H、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基或 C₆-C₃₀ 芳基, R₁ 和 R₂ 可通过亚烷基或稠环亚烷基形成螺环 ;

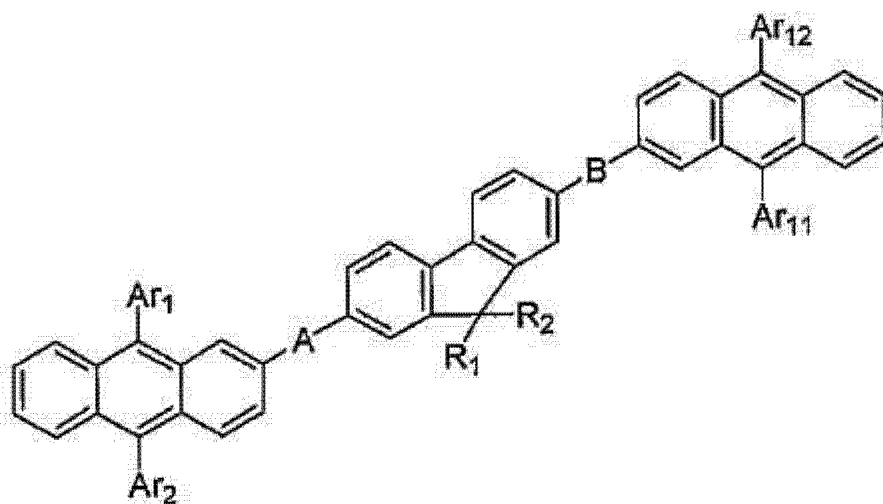
Ar₁₁ 和 Ar₁₂ 独立地是 C₆-C₃₀ 芳基 ;

Ar₁₃-Ar₁₉ 独立地是 H、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、或卤素 ;

所述芳基、杂芳基、烷基和烷氧基可被 C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、二芳基氨基或卤素取代。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, R₁ 和 R₂ 独立地选自下组 : 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、环戊基、环己基、苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基和芴基。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 所述化合物由式 4 表示



(式 4)

在式 4 中, A 和 B 独立地是化学键或 1, 4- 亚苯基、1, 3- 亚苯基、1, 4- 亚萘基、1, 5- 亚萘基或 2, 6- 亚萘基 ; 和

Ar_1 和 Ar_2 独立地选自下组 : 4- 甲基苯基、3- 甲基苯基、2- 甲基苯基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、(3, 5- 二苯基) 苯基、9, 9- 二甲基 - 芴 -2- 基、9, 9- 二苯基 - 芴 -2- 基、(9, 9-(4- 甲基苯基) - 芴 -2- 基和 2- 螺芴基 ; Ar_{11} 和 Ar_{12} 独立地选自下组 : 苯基、3- 甲基苯基和 2- 甲基苯基。

4. 一种有机发光显示器, 包含权利要求 1-3 中任一项所述的有机电致发光化合物。

5. 一种有机发光显示器, 包含在阴极和阳极之间的权利要求 1-3 中任一项所述的有机电致发光化合物。

高效率的有机电致发光化合物及使用该化合物的显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的有机电致发光化合物及其制备方法,以及使用该化合物的显示器。

背景技术

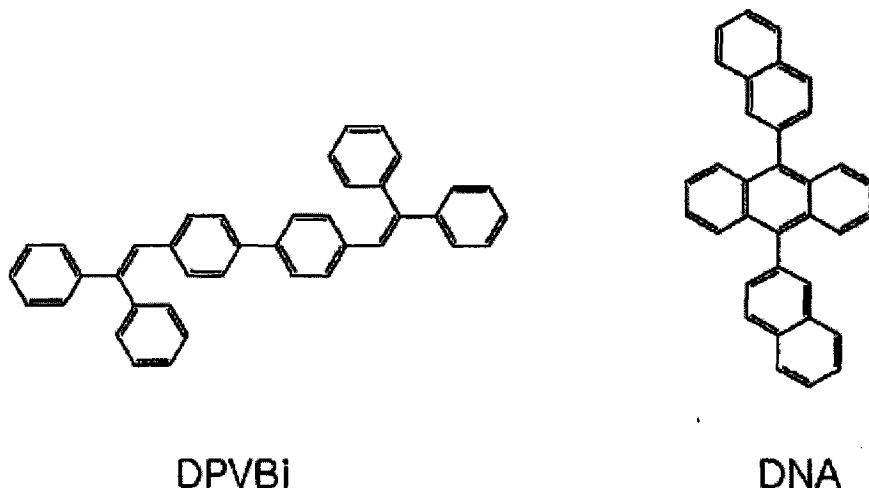
[0002] 有机发光二极管 (OLED) 是一种平板显示器,能自发光,因此与 LCD 相比具有优异的视角和对比度,不需要背光,并能以简化工艺制造。结果,可以制造较小电能功率的轻而薄的显示器,因此已经集中对这方面进行研究。OLED 平板的性质取决于有机电致发光化合物的特性。因此,一直对发光材料进行积极的研究。

[0003] 发光材料依据其功能主要分为两类:主体材料和掺杂材料。为制造具有适合于提高质量的 EL 性质的结构的显示器,主体材料中可掺杂以掺杂材料,以产生发光层。因此迫切需要开发具有高效率 and 长寿命的有机 EL 显示器,考虑到中等 / 大尺寸 OLED 平板所需要的 EL,特别迫切需要开发与常规发光材料相比具有改进性质的优异主体材料。因此最重要的任务之一明确是开发优异的主体材料。

[0004] 对能用作能量和 / 或固体溶剂载体的主体材料优选具有高纯度和真空沉积所要求的分子量。此外,对主体材料还要求具有高玻璃化转变温度和热解温度,以保证热稳定性,同时对于长寿命具有高的电化学稳定性。为产生非晶形的薄层,主体材料必须具有与附近的其他层和材料的良好粘合能力,而且必须避免通过层的迁移。

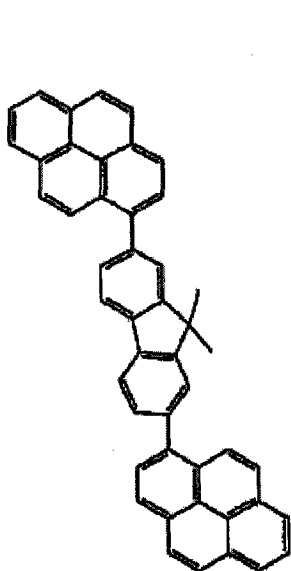
[0005] 迄今已经报道了许多主体材料,最具代表性的主体材料的例子有出光 - 兴产 (Idemitsu-Kosan) 有限公司的二苯基乙烯基 - 联苯 (DPVBi) 和柯达公司 (Kodak Co.) 的二萘基 - 蒽 (DNA)。但是,这些材料仍需要改进其效率,寿命和色纯度等。

[0006]

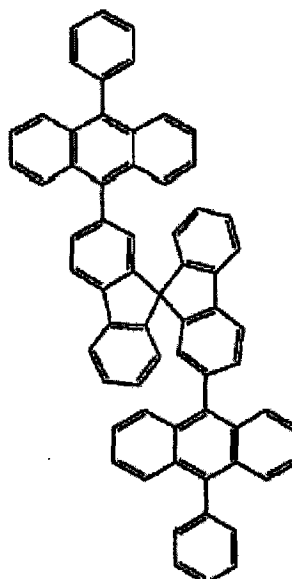


[0007] 作为开发高效率 and 长寿命的主体材料的尝试,已经提出具有以下结构式的二 - 萘基芴 (DPF) 和二 (苯基蒽) - 螺芴 (BPA-SP),但是这些主体材料还不能满足我们对发光效率、寿命和色纯度的期望。

[0008]



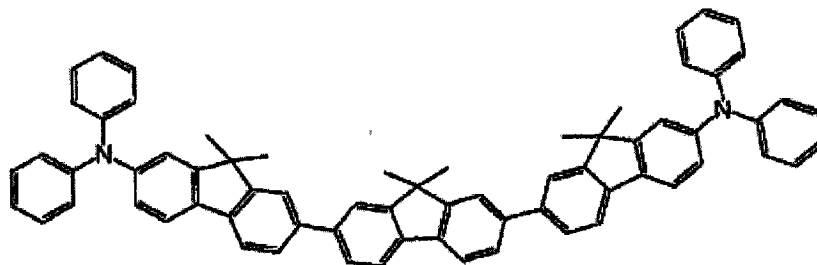
DPE



BPA-SP

[0009] 例如,在由佳能公司 (Cannon Inc.) 提出的DPF(Saitoh,A. 等,技术论文分类-SID 2004,35,686 ;美国专利 2005236977) 情况,显示优异的EL性质(0.15,0.14)以及在最佳掺杂条件下外部量子效率为3.9,但是对工业化仍不能令人满意。同时,BPA-SP(Shen, W.-J. 等,Chemistry of Materials(材料化学),2004,16,930 ;美国专利 2002122900) 具有2.67cd/A的发光效率和相当优异的色坐标(0.15,0.11),但是对工业化也仍不能令人满意。

[0010]



DFF

发明内容

[0011] 技术问题

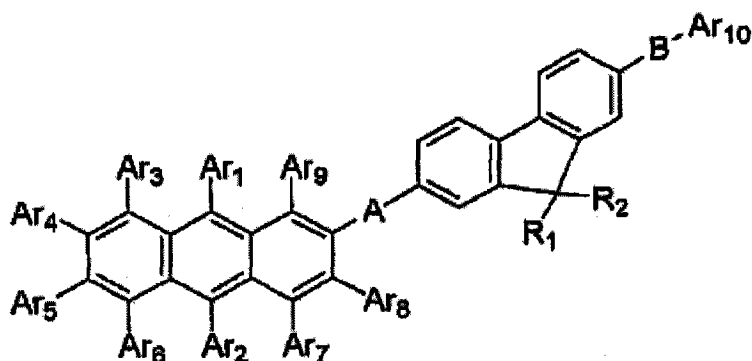
[0012] 本发明的目的是提供具有优异结构的有机电致发光化合物,与常规主体材料相比,该化合物提供改进的发光效率和色坐标,并提供包含该化合物的显示器。

[0013] 技术解决方案

[0014] 下面,详细描述本发明。

[0015] 本发明涉及由下式1表示的有机电致发光化合物,以及包含所述化合物作为发光材料的有机发光二极管(OLED)。本发明的有机电致发光化合物还可以用作其他层以及发光层。

[0016]



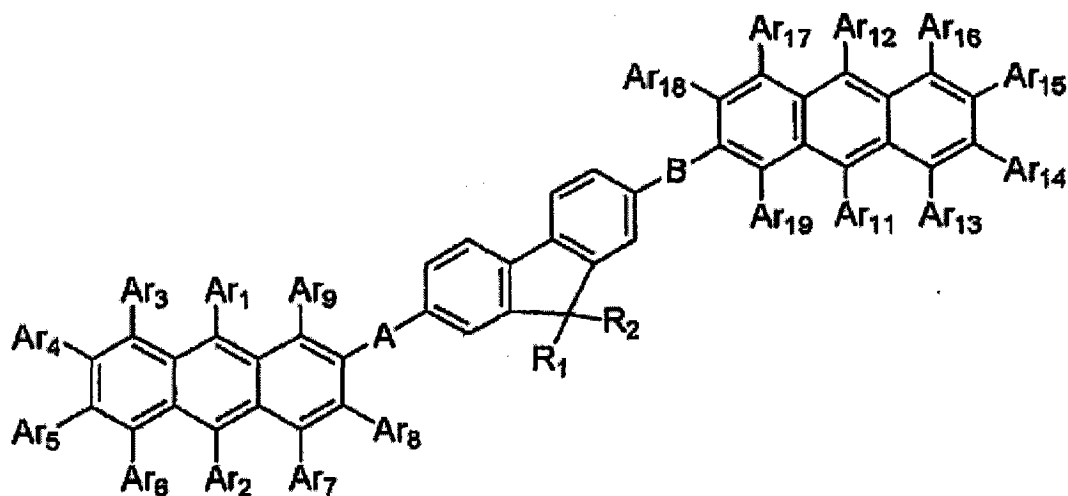
式 1

[0017] 式中, A 和 B 独立地是化学键或 C₆-C₃₀ 亚芳基, Ar₁ 和 Ar₂ 独立地是 C₆-C₃₀ 芳基, Ar₃-Ar₉ 独立地是 H、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基或烷氧基、C₆-C₃₀ 芳基或杂芳基、或卤素, R₁ 和 R₂ 独立地是 H、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、或者 C₆-C₃₀ 芳基, R₁ 和 R₂ 可以通过亚烷基或稠环亚烷基形成螺环, Ar₁₀ 是 H、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、C₆-C₃₀ 芳基或卤素, 所述亚芳基、芳基、杂芳基、烷基和烷氧基可以被 C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、二芳基氨基或卤素取代。

[0018] 在本发明的有机电致发光化合物中, Ar₁₀ 特别是苯基、萘基、蒽基或芴基, Ar₁₀ 可以被一个或多个选自下组的化合物取代: C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、苯基、萘基、芴基、二芳基氨基和卤素。

[0019] 本发明的有机电致发光化合物还包括由下式2表示的化合物,其中Ar₁₀包含蒽基。

[0020]



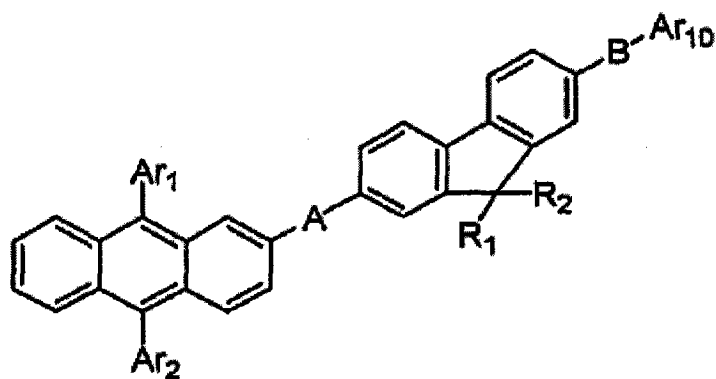
式 2

[0021] 式中, Ar₁-Ar₉ 与式 1 中定义相同; Ar₁₁ 和 Ar₁₂ 独立地是 C₆-C₃₀ 芳基, Ar₁₃-Ar₁₉ 独立地是 H、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基或烷氧基、C₆-C₃₀ 芳基或杂芳基、或卤素, 所述芳基、杂芳基和烷基可以被 C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、芳基、二芳基氨基或卤素取代。

[0022] 在以上式 1 和式 2 中, R_1 和 R_2 分别选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、环戊基、环己基、苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基和芴基。 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_{11} 和 Ar_{12} 独立地是苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基和芴基。

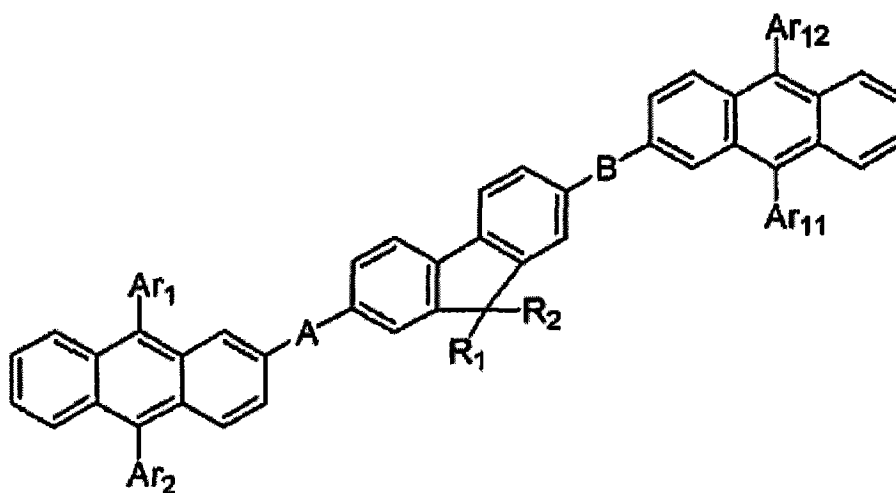
[0023] 本发明的有机电致发光化合物包含由下式 3 和 4 表示的化合物。

[0024]



[0025] 式 3

[0026]

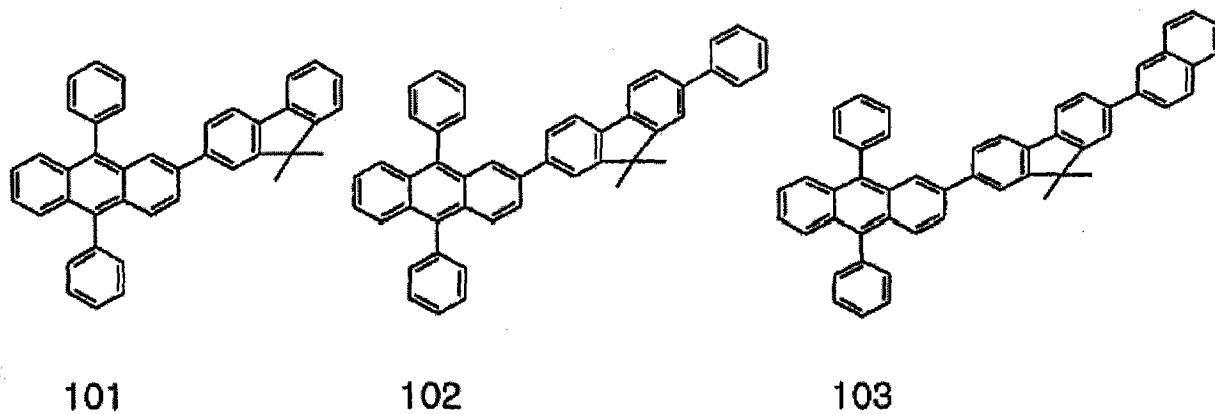


式 4

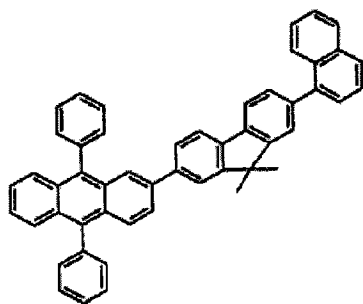
[0027] 在式 3 和式 4 中, A 和 B 独立地是化学键或 1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚萘基、1,5-亚萘基或 2,6-亚萘基; Ar₁、Ar₂、Ar₁₁ 和 Ar₁₂ 独立地选自下组: 苯基、4-甲基苯基、3-甲基苯基、2-甲基苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、(3,5-二苯基)苯基、9,9-二甲基-芴-2-基、9,9-二苯基-芴-2-基、(9,9-(4-甲基苯基))-芴-2-基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、3-蒽基和 2-螺芴基。

[0028] 本发明有机电致发光化合物可由下式表示, 但是这些化学式不构成对本发明范围的限制。

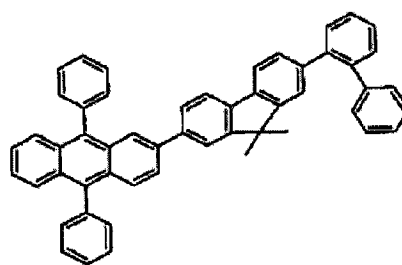
[0029]



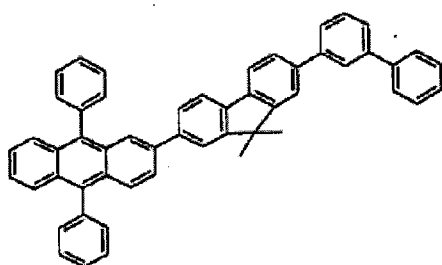
[0030]



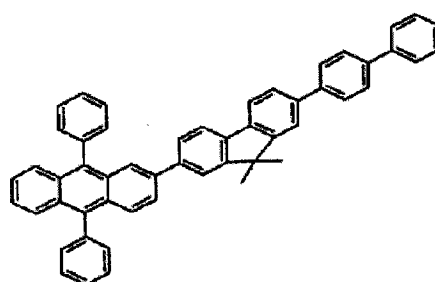
104



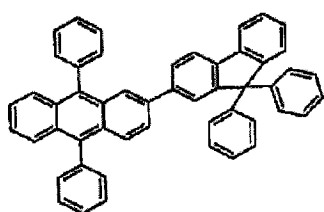
105



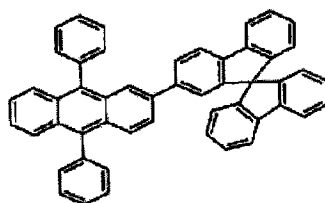
106



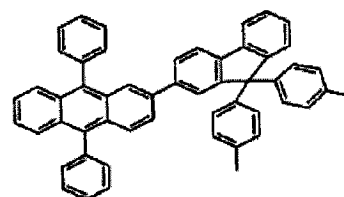
107



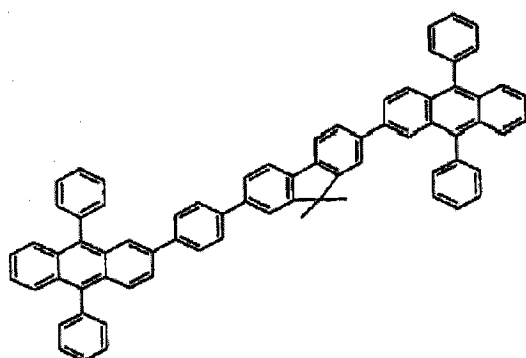
108



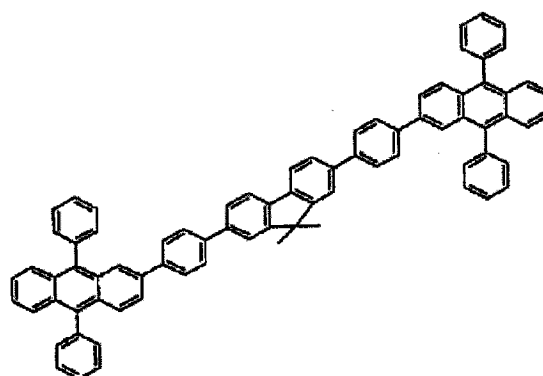
109



110

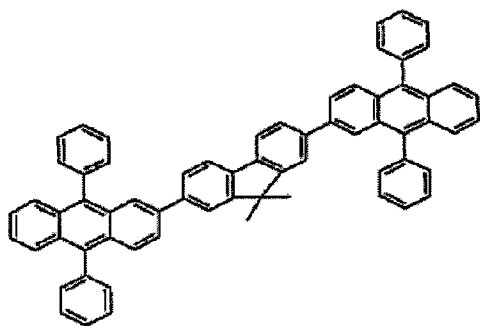


111

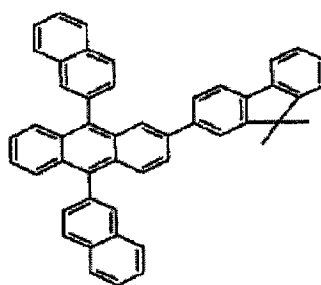


112

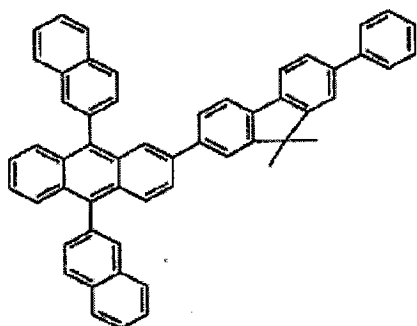
[0031]



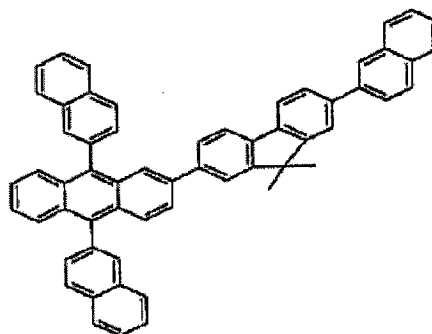
113



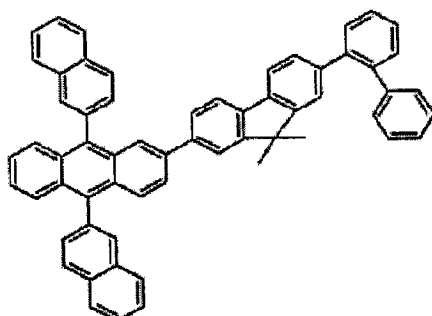
201



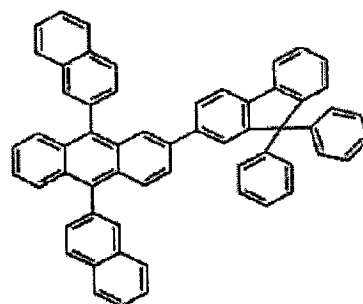
202



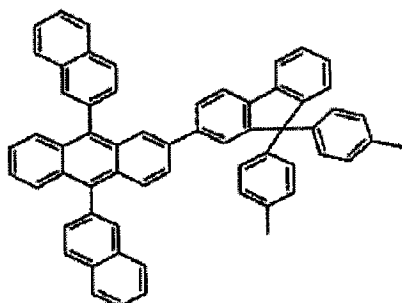
203



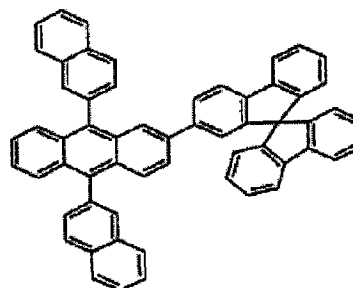
204



205

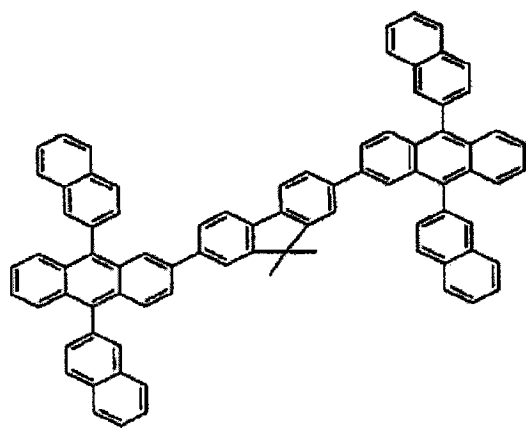


206

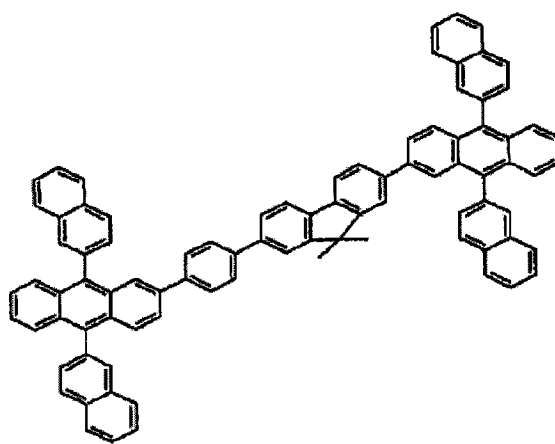


207

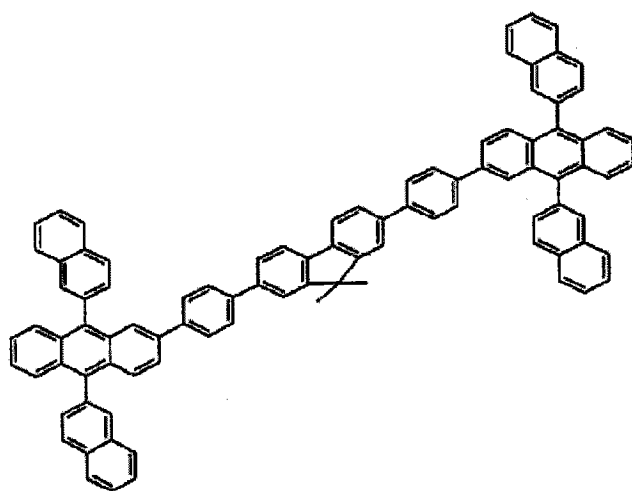
[0032]



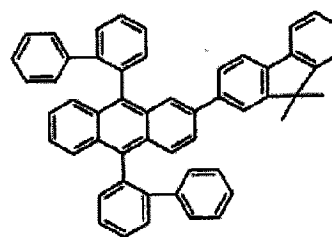
208



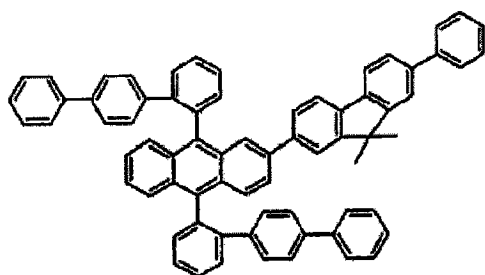
209



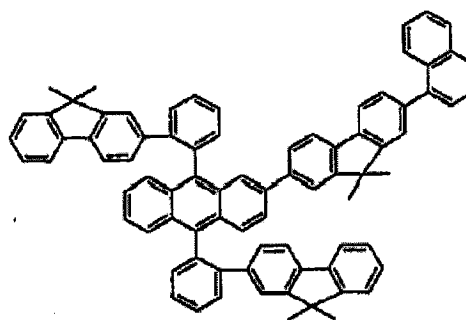
210



301

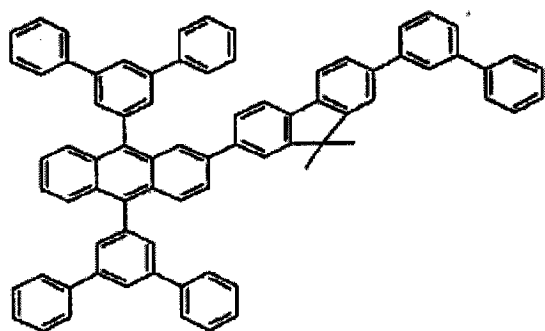


302

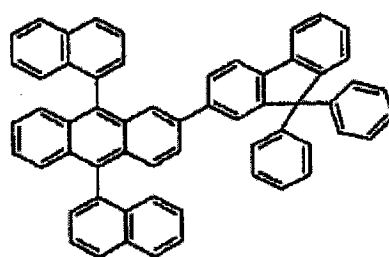


303

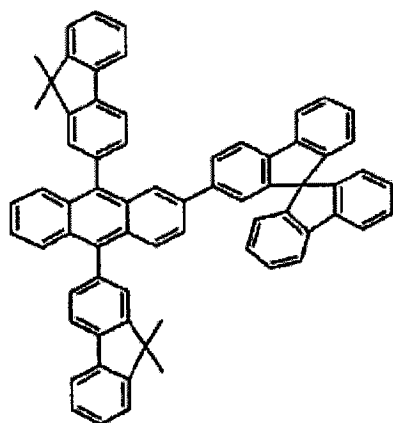
[0033]



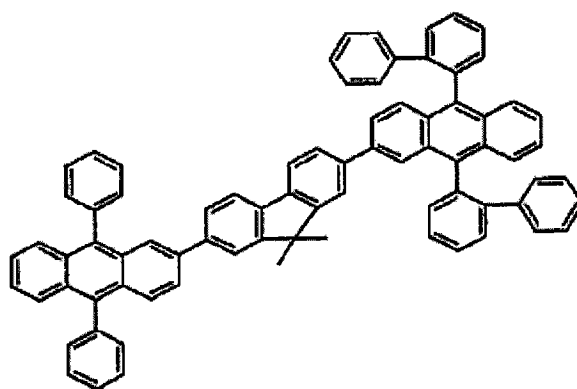
304



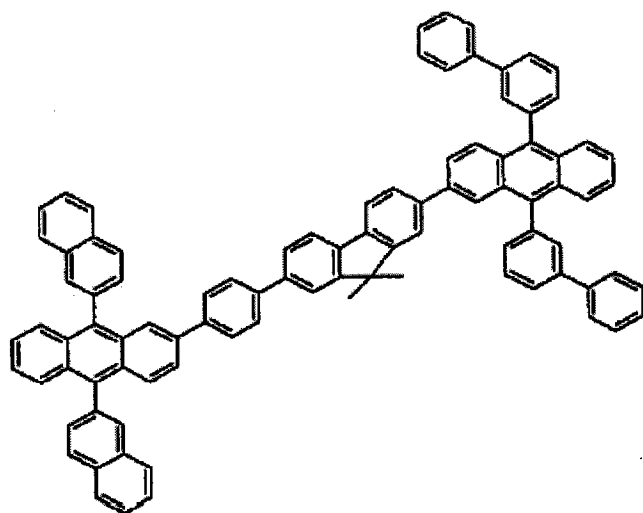
305



306

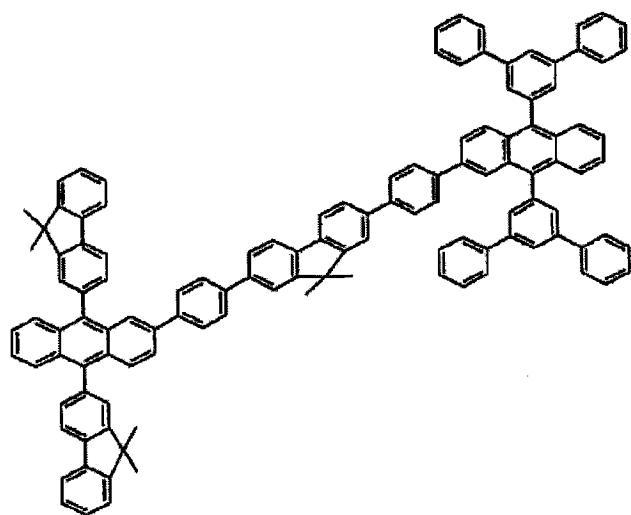


307

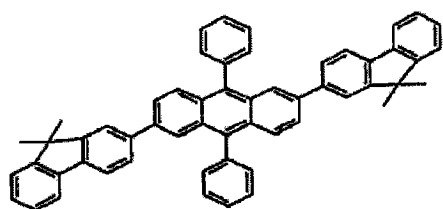


308

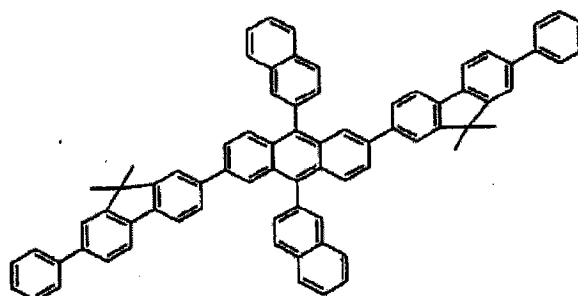
[0034]



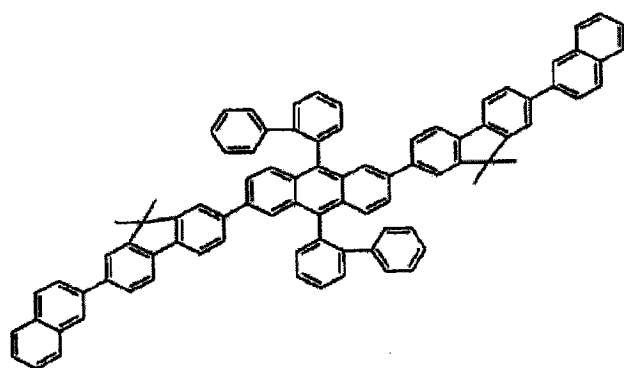
309



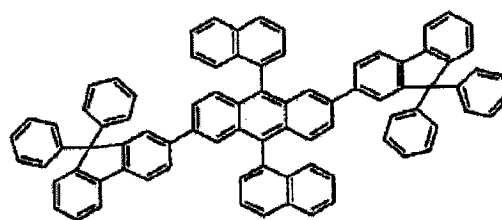
401



402

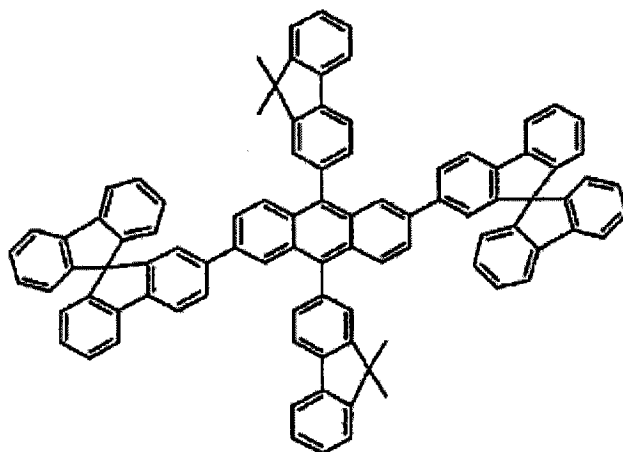


403



404

[0035]



405

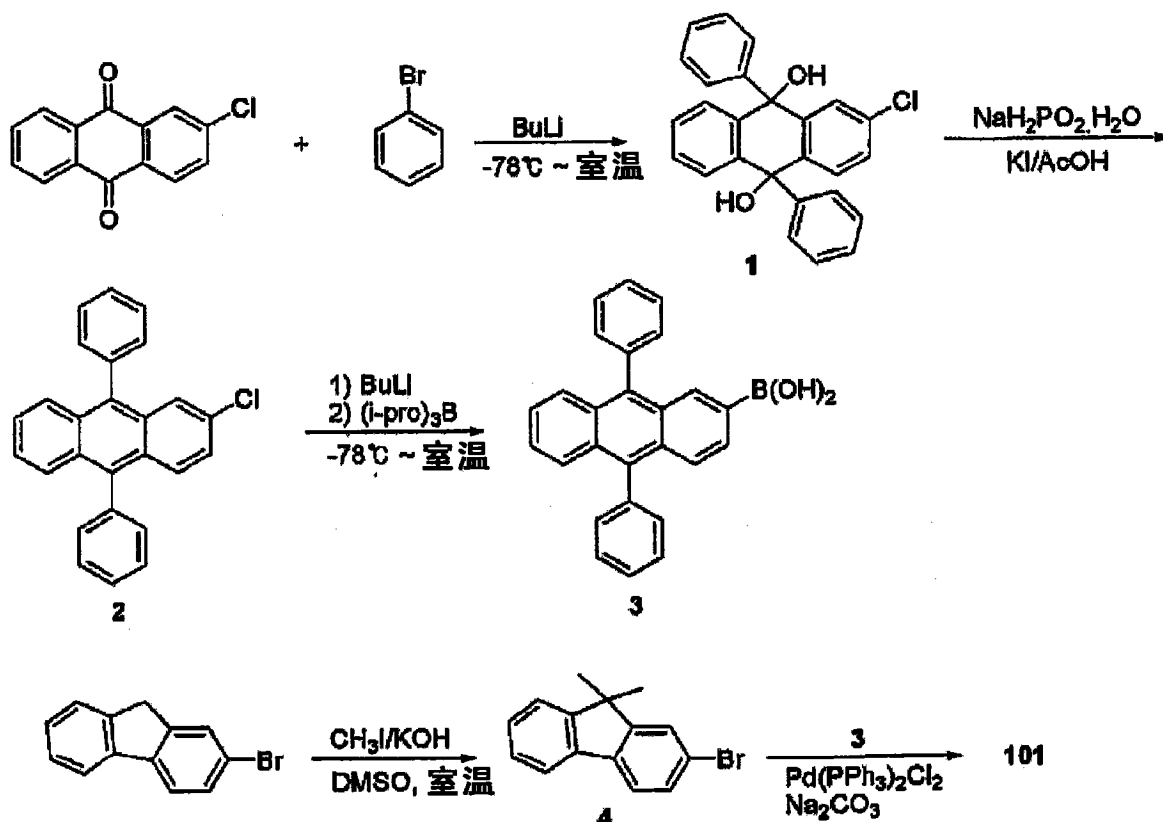
[0036] 本发明的方式

[0037] 如以下实施例和比较例所示,说明本发明的实用和目前优选的实施方式。

[0038] 但是,本领域的技术人员应理解,考虑本揭示内容后,可以在本发明的精神和范围之内进行修改和改进。

[0039] 合成例 1:化合物 101 的制备

[0040]



[0041] 向溴苯 (388 克, 2.47 摩尔) 中加入四氢呋喃 (3.5 升, 0.3M), 然后室温搅拌 10 分钟。完全溶解后, 降低温度至 -72°C , 向其中缓慢加入正丁基锂 (1.6M 正己烷溶液) (1.7 升, 2.68 摩尔)。1 小时后, 加入 2-氯蒽醌 (250 克, 1.03 摩尔), 然后升温至室温, 然后搅拌 24 小时。向反应溶液中加入 1 升 10% HCl 溶液, 搅拌 2 小时, 减压下过滤。分离有机层并蒸发

获得棕色透明油状化合物 1 (226 克, 55%)。

[0042] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.17-7.20 (m, 14H), 7.31 (d, 2H), 7.35 (s, 1H)

[0043] MS/FAB : 398.61 (测量值), 398.88 (计算值)

[0044] 在化合物 1 (226 克, 0.56 摩尔) 中加入碘化钾 (376 克, 2.27 摩尔)、一水合磷酸钠 (480 克, 0.45 摩尔) 和乙酸 (1.9 升, 0.3M), 随后进行回流。18 小时后, 室温下冷却该混合物, 减压下过滤。向固体产物中加入少量碳酸钾、二氯甲烷和蒸馏水用于中和。搅拌 2 小时后, 分离有机层并蒸发获得深黄色固体化合物 2 (97.2 克, 47%)。

[0045] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.23 (t, 2H), 7.31-7.32 (m, 6H), 7.34 (d, 1H), 7.49 (d, 4H), 7.65 (d, 2H), 7.68 (d, 1H), 7.70 (s, 1H)

[0046] MS/FAB : 364.95 (测量值), 364.86 (计算值)

[0047] 向化合物 2 (97.2 克, 0.27 摩尔) 中加入四氢呋喃 (0.89 升, 0.3M), 然后室温搅拌 10 分钟。完全溶解后, 降低温度至 -72°C , 向其中缓慢加入正丁基锂 (1.6M 正己烷溶液) (0.216 升, 0.35 摩尔)。1 小时后, 在混合物中加入硼酸三异丙酯 (80.2 克, 0.43 摩尔), 缓慢升高温度至室温, 然后搅拌 24 小时。向该反应溶液中加入 0.5 升 10% HCl 溶液, 搅拌 2 小时, 减压下过滤。分离有机层, 蒸发, 使用己烷和甲醇进行重结晶获得杏黄色固体化合物 3 (36.9 克, 37%)。

[0048] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.21 (t, 2H), 7.28 (d, 1H), 7.30-7.32 (m, 6H), 7.48 (d, 4H), 7.65 (d, 2H), 7.70 (d, 1H), 7.72 (s, 1H)

[0049] MS/FAB : 374.58 (测量值), 374.23 (计算值)

[0050] 将 2-溴苄 (20 克, 82 毫摩尔)、碘甲烷 (35 克, 0.25 摩尔)、氢氧化钾 (13.8 克, 0.25 摩尔) 和二甲基亚砜 (0.16 升, 0.5M) 全部混合, 随后室温下搅拌。24 小时后, 向混合物中加入 0.2 升 10% HCl 溶液, 然后搅拌 10 分钟, 减压下过滤。固体产物通过使用己烷和甲醇进行重结晶获得黄色固体化合物 4 (14.75 克, 54%)。

[0051] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.65 (s, 6H), 7.25 (t, 1H), 7.30 (t, 1H), 7.52-7.53 (d, 2H), 7.71-7.73 (d, 2H), 7.81 (s, 1H)

[0052] MS/FAB : 272.09 (测量值), 273.16 (计算值)

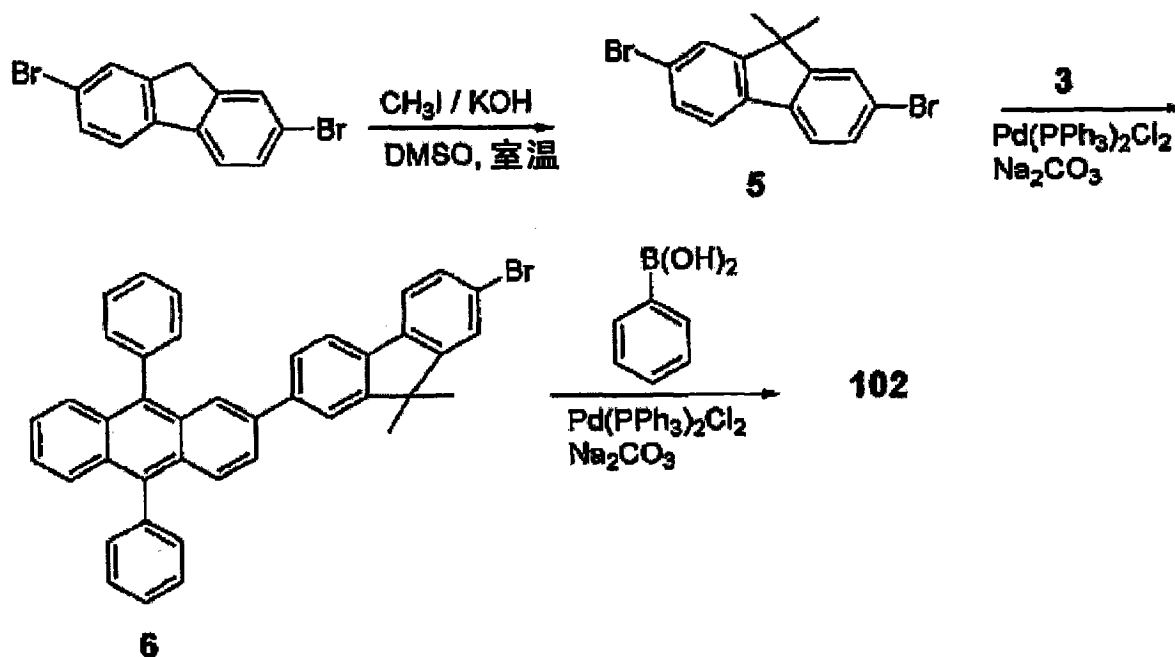
[0053] 将化合物 3 (10 克, 26.72 毫摩尔)、化合物 4 (8.76 克, 32.06 毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦)钯 (II) (0.38 克, 0.54 毫摩尔)、碳酸钠 (5.67 克, 53.44 毫摩尔)、甲苯 (0.1 升, 0.3M) 和蒸馏水 (9 毫升, 3M) 全部混合。然后回流。22 小时后, 将反应温度降低至室温, 在其中加入 0.1 升蒸馏水以终止反应。减压下过滤固体产物。固体产物进行硅胶柱色谱法纯化 (二氯甲烷: 正己烷 = 1 : 10) 获得黄色固体化合物 101 (8.52 克, 61%)。

[0054] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.66 (s, 6H), 7.20 (t, 2H), 7.30-7.47 (m, 12H), 7.51-7.58 (m, 3H), 7.68-7.71 (m, 3H), 7.75 (s, 1H), 7.84-7.85 (s, 2H), 7.92 (s, 1H)

[0055] MS/FAB : 522.80 (测量值), 522.67 (计算值)

[0056] 合成例 2 : 化合物 102 的制备

[0057]



[0058] 将 2,7-二溴茚 (146 克, 0.45 摩尔)、碘甲烷 (192 克, 1.351 摩尔)、氢氧化钾 (76 克, 1.351 摩尔) 和二甲基亚砜 (1.125 升, 0.4M) 加入蒸馏水 (1.125 升, 0.4M) 中, 随后室温下搅拌。24 小时后, 在该混合物中加入 2 升 10% HCl 溶液, 搅拌 10 分钟, 减压下过滤。获得的油状物进行硅胶柱色谱法纯化 (二氯甲烷: 正己烷 = 1 : 10) 获得粉红色固体化合物 5 (93 克, 59%)。

[0059] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.65 (s, 6H), 7.54 (d, 2H), 7.70–7.73 (d, 4H)

[0060] MS/FAB : 351.67 (测量值), 352.06 (计算值)

[0061] 将化合物 3 (23 克, 61.46 毫摩尔)、化合物 5 (21.64 克, 61.46 毫摩尔)、反-二氯二 (三苯基膦) 钯 (II) (0.216 克, 0.307 毫摩尔)、碳酸钠 (7.82 克, 73.75 毫摩尔)、甲苯 (0.2L, 0.3M) 和蒸馏水 (20 毫升, 3M) 全部混合, 随后进行回流。26 小时后, 将反应温度降低至室温, 在其中加入 0.2 升蒸馏水以终止反应。减压下过滤固体产物。固体产物进行硅胶柱色谱法纯化 (乙酸乙酯: 正己烷 = 1 : 15) 获得黄色固体化合物 6 (9.6 克, 26%)。

[0062] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.66 (s, 6H), 7.20 (t, 2H), 7.30–7.41 (m, 10H), 7.52–7.54 (d, 2H), 7.62–7.64 (m, 3H), 7.71–7.76 (m, 4H), 7.87 (s, 1H), 7.91 (d, 1H)

[0063] MS/FAB : 601.26 (测量值), 601.57 (计算值)

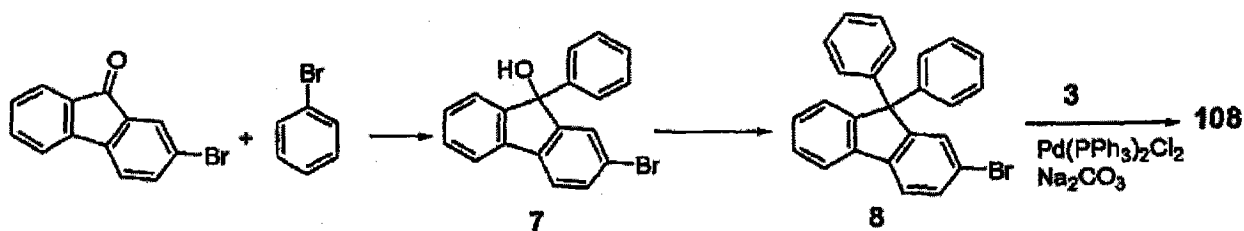
[0064] 将化合物 6 (9.6 克, 15.96 毫摩尔)、苯基硼酸 (2.34 克, 19.15 毫摩尔)、反-二氯二 (三苯基膦) 钯 (II) (0.224 克, 0.32 毫摩尔)、碳酸钠 (3.38 克, 31.92 毫摩尔)、甲苯 (53 毫升, M) 和蒸馏水 (5.3 毫升, 3M) 全部混合, 随后进行回流。1 小时后, 将反应温度降低至室温, 在其中加入 0.05 升蒸馏水以终止反应。减压下过滤固体产物。固体产物进行硅胶柱色谱法纯化 (乙酸乙酯: 正己烷 = 1 : 5) 获得黄色固体化合物 102 (3.92 克, 41%)。

[0065] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.65 (s, 6H), 7.21 (t, 3H), 7.31–7.43 (m, 14H), 7.54–7.68 (m, 5H), 7.73–7.76 (d, 3H), 7.89–7.91 (d, 3H)

[0066] MS/FAB : 598.12 (测量值), 598.77 (计算值)

[0067] 合成例 3 : 化合物 108 的制备

[0068]



[0069] 向镁(4.9克,0.2摩尔)中加入二乙醚(0.05升,2M),再向其中缓慢加入用二乙醚(0.15升,0.67M)稀释的溴苯(31.4克,0.2摩尔),随后搅拌下进行回流3小时。将2-溴茚酮(25.9克,摩尔)溶解于二乙醚(0.04升,2.5M),在回流过程中用注射器将该溶液注入上面的混合物中。12小时后,终止反应。减压下过滤沉淀物获得化合物7(15克,18%)

[0070] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.18(d, 2H), 7.20-7.26(m, 4H), 7.36(t, 1H), 7.54(d, 2H), 7.71-7.73(d, 2H), 7.83(d, 1H)

[0071] MS/FAB: 337.01(测量值), 337.20(计算值)

[0072] 将化合物7(15克,36毫摩尔)溶解于苯(0.145升,0.25M)并且进行加热。加热期间在其中缓慢加入甲磺酸(6.6毫升,72毫摩尔)。30分钟后终止反应。产物通过使用甲醇和石油二乙醚重结晶获得化合物8(9.58克,67%)。

[0073] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.05-7.08(m, 6H), 7.13-7.15(m, 4H), 7.27(t, 1H), 7.36(t, 1H), 7.54(d, 2H), 7.71-7.73(d, 2H), 7.83(d, 1H)

[0074] MS/FAB: 396.89(测量值), 397.30(计算值)

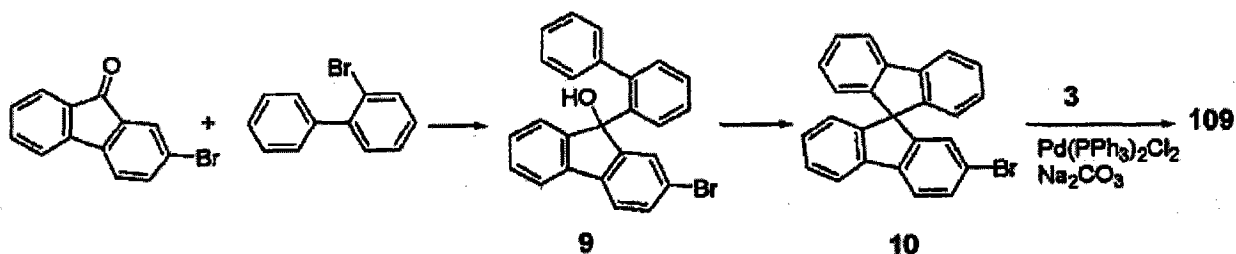
[0075] 将按照合成例1制备的化合物3(6.94克,18.55毫摩尔)、化合物8(9.58克,24.11毫摩尔),反-二氯二(三苯基膦)钯(II)(0.39克,0.56毫摩尔)、碳酸钠(4.92克,46.38毫摩尔)、甲苯(62毫升,0.3M)和蒸馏水(6.2毫升,3M)全部混合,然后在搅拌下进行回流。45小时后,反应温度降低至室温,在其中加入0.06升蒸馏水以终止反应。减压下过滤固体产物。获得的固体通过使用二乙醚、己烷和甲醇进行重结晶,并进行硅胶柱色谱法纯化(二氯甲烷:正己烷=1:3)获得黄色固体化合物108(4.56克,38%)。

[0076] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.05-7.08(m, 6H), 7.17-7.28(m, 7H), 7.34-7.46(m, 11H), 7.54-7.60(m, 3H), 7.68-7.74(m, 4H), 7.86-7.90(m, 3H)

[0077] MS/FAB: 646.77(测量值), 646.81(计算值)

[0078] 合成例4:化合物109的制备

[0079]



[0080] 向镁(1.86克,25.6毫摩尔)中加入二乙醚(10毫升,2M),再向其中缓慢加入用二乙醚(20毫升,1M)稀释的2-溴联苯(5克,21.6毫摩尔),随后搅拌下进行回流3小时。将2-溴茚酮(5.2克,毫摩尔)溶解于二乙醚(40毫升,0.5M),在回流过程中用注射器将该溶液注入上面的混合物中。12小时后,终止反应。将固体产物过滤并溶解于40毫升乙酸溶液中,随后进行回流。向其中缓慢加入HCl溶液。4小时后终止反应。减压下过滤获得的固

体,用水和甲醇洗涤,使用二氯甲烷和正己烷重结晶获得化合物 10(6.85 克,66%)。

[0081] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.15-7.20(m, 4H), 7.26(t, 2H), 7.36-7.38(m, 4H), 7.54(d, 2H), 7.72-7.73(d, 2H), 7.86(d, 1H)

[0082] MS/FAB :394.76(测量值), 395.29(计算值)

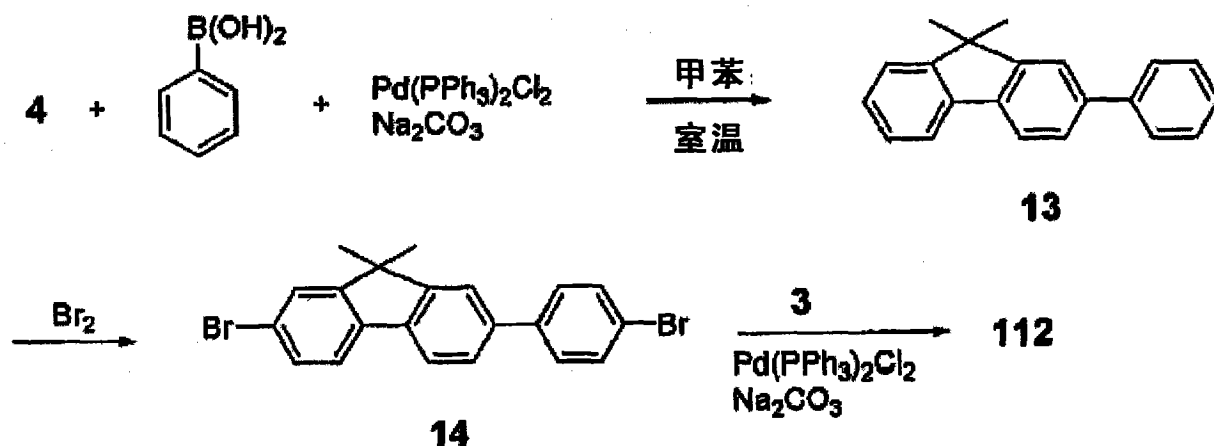
[0083] 向按照合成例 1 制备的化合物 3(4.99 克, 13.33 毫摩尔)、化合物 10(6.85 克, 17.3 毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦)钯(II)(0.28 克, 0.40 毫摩尔)、碳酸钠(3.53 克, 33.33 毫摩尔)、甲苯(40 毫升, M)和蒸馏水(4 毫升, 3.3M)全部混合,然后在搅拌下进行回流。61 小时后,反应温度降低至室温,向其中加入 0.05 升蒸馏水以终止反应。减压下过滤固体产物。获得的固体通过使用二乙醚、己烷和甲醇重结晶,进行硅胶柱色谱法纯化(二氯甲烷:正己烷=1:5)获得杏黄色固体化合物 109(1.8 克, 21%)。

[0084] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.18-7.22(m, 6H), 7.34-7.46(m, 14H), 7.54-7.56(d, 2H), 7.61-7.65(m, 4H), 7.73-7.76(d, 2H), 7.85(d, 2H), 7.90-7.91(d, 2H)

[0085] MS/FAB :644.39(测量值), 644.79(计算值)

[0086] 合成例 5:化合物 112 的制备

[0087]



[0088] 将化合物 4(16 克, 58 毫摩尔)、苯基硼酸(10.6 克, 87 毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦)钯(II)(4.11 克, 5.8 毫摩尔)、碳酸钠(31.04 克, 290 毫摩尔)、甲苯(300 毫升)和蒸馏水(30 毫升)全部混合,然后在搅拌下进行回流。12 小时后,用水和二氯甲烷进行萃取,随后减压蒸馏。产物进行硅胶柱色谱法纯化(乙酸乙酯:正己烷=1:10)获得白色固体化合物 13(7.5 克, 48%)。

[0089] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.65(s, 6H), 7.23-7.26(t, 2H), 7.34-7.38(t, 3H), 7.50-7.55(m, 3H), 7.62(d, 1H), 7.78(s, 1H), 7.87(d, 1H), 7.92(d, 1H)

[0090] MS/FAB :270.64(测量值), 270.36(计算值)

[0091] 将化合物 13(3.4 克, 12 毫摩尔)溶解于二氯甲烷(0.05 升, 0.24M),于 0°C ,向其中缓慢加入用二氯甲烷(50 毫升)稀释的二氧溴化磷(phosphobromide)(1.42 毫升, 27 毫摩尔)。2 小时后,将反应温度升高至 25°C ,然后搅拌 24 小时。反应溶液用氢氧化钾溶液进行中和,然后用 200 毫升二氯甲烷萃取。萃取液在减压下蒸馏,用己烷洗涤,减压下过滤获得化合物 14(4.78 克, 93%)。

[0092] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.66(s, 6H), 7.38(d, 2H), 7.48(d, 2H),

7.57 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.70-7.72 (d, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.90 (d, 1H)

[0093] MS/FAB : 428.36 (测量值), 428.15 (计算值)

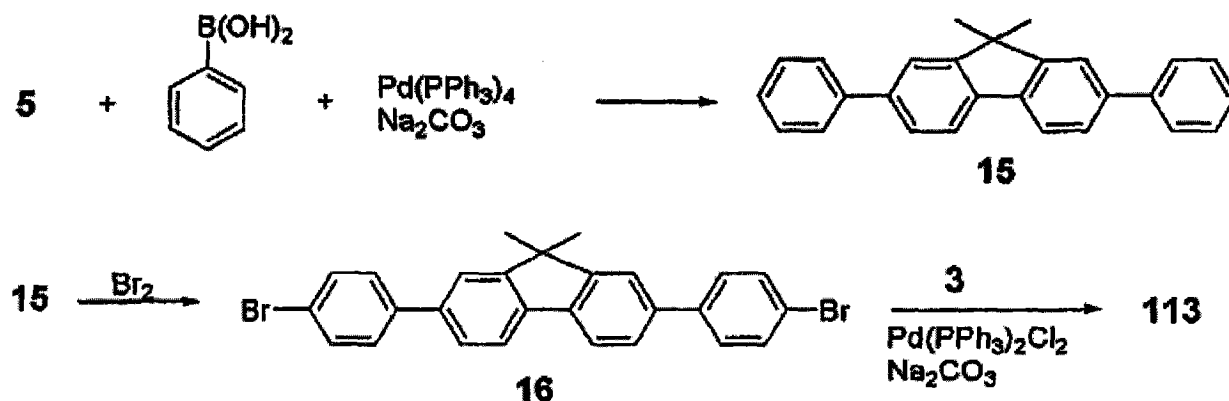
[0094] 将按照合成例 1 制备的化合物 3 (3.48 克, 9.3 毫摩尔)、化合物 14 (1.66 克, 3.88 毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦)钯 (II) (0.218 克, 0.31 毫摩尔)、碳酸钠 (0.99 克, 9.3 毫摩尔)、甲苯 (20 毫升) 和蒸馏水 (2 毫升) 全部混合, 然后在搅拌下进行回流。36 小时后, 反应温度降低至室温, 向其中加入 20 毫升蒸馏水以终止反应。然后, 使用二氯甲烷进行萃取, 随后减压蒸馏。固体产物进行硅胶柱色谱法纯化 (二氯甲烷: 正己烷 = 1 : 4) 获得黄色固体化合物 112 (1.8 克, 50%)。

[0095] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.67 (s, 6H), 7.25-7.47 (m, 24H), 7.56-7.66 (m, 12H), 7.76-7.92 (m, 8H)

[0096] MS/FAB : 927.01 (测量值), 927.17 (计算值)

[0097] 合成例 6: 化合物 113 的制备

[0098]



[0099] 将化合物 5 (30 克, 85.2 毫摩尔)、苯基硼酸 (22.8 克, 187.44 毫摩尔)、四(三苯基膦)钯 (0) (4.9 克, 4.26 毫摩尔)、碳酸钠 (72 克, 682 毫摩尔)、甲苯 (500 毫升) 和蒸馏水 (30 毫升) 全部混合, 然后在搅拌下进行回流。12 小时后, 使用 100 毫升水和 200 毫升乙酸乙酯进行萃取, 随后减压下蒸馏。产物通过使用二氯甲烷和甲醇重结晶, 并且进行硅胶柱色谱法纯化 (二氯甲烷: 正己烷 = 1 : 10) 获得黄色固体化合物 15 (14 克, 47%)。

[0100] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.65 (s, 6H), 7.20 (t, 2H), 7.34 (t, 4H), 7.50 (d, 4H), 7.62 (d, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.91 (d, 2H)

[0101] MS/FAB : 346.97 (测量值), 346.46 (计算值)

[0102] 将化合物 15 (3.2 克, 9.24 毫摩尔) 溶解于二氯甲烷 (70 毫升), 于 0°C 向其中缓慢加入用二氯甲烷 (70 毫升) 稀释的二氧溴化磷 (0.973 毫升, 18.5 毫摩尔)。2 小时后, 将反应温度升高至 25°C, 然后搅拌 24 小时。反应溶液用氢氧化钾溶液中和, 随后用 260 毫升二氯甲烷萃取。萃取物用蒸馏水重结晶, 用己烷洗涤, 减压下过滤获得化合物 16 (3.91 克, 83%)。

[0103] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.67 (s, 6H), 7.36 (d, 4H), 7.48 (d, 4H), 7.61 (d, 2H), 7.76 (s, 2H), 7.89 (d, 2H)

[0104] MS/FAB : 504.37 (测量值), 504.25 (计算值)

[0105] 将按照合成例 1 制备的化合物 3 (7.24 克, 19.34 毫摩尔)、化合物 16 (3.9 克, 7.7 毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦)钯 (II) (0.43 克, 0.62 毫摩尔)、碳酸钠 (2.46 克, 23.2

毫摩尔)、甲苯(65 毫升)和蒸馏水(6.5 毫升)全部混合,然后在搅拌下进行回流。38 小时后,反应温度降低至室温,向其中加入 60 毫升蒸馏水以终止反应。然后,使用 250 毫升二氯甲烷进行萃取,随后减压下蒸馏。萃取物用甲醇和丙酮重结晶。固体产物进行硅胶柱色谱法纯化(二氯甲烷:正己烷=1:4)获得黄色固体化合物 113(3.03 克,39%)。

[0106] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.63(s, 6H), 7.18–7.48(m, 24H), 7.56–7.59(m, 12H), 7.69–7.75(m, 8H), 7.88–7.90(d, 4H)

[0107] MS/FAB: 1003.65(测量值), 1003.27(计算值)

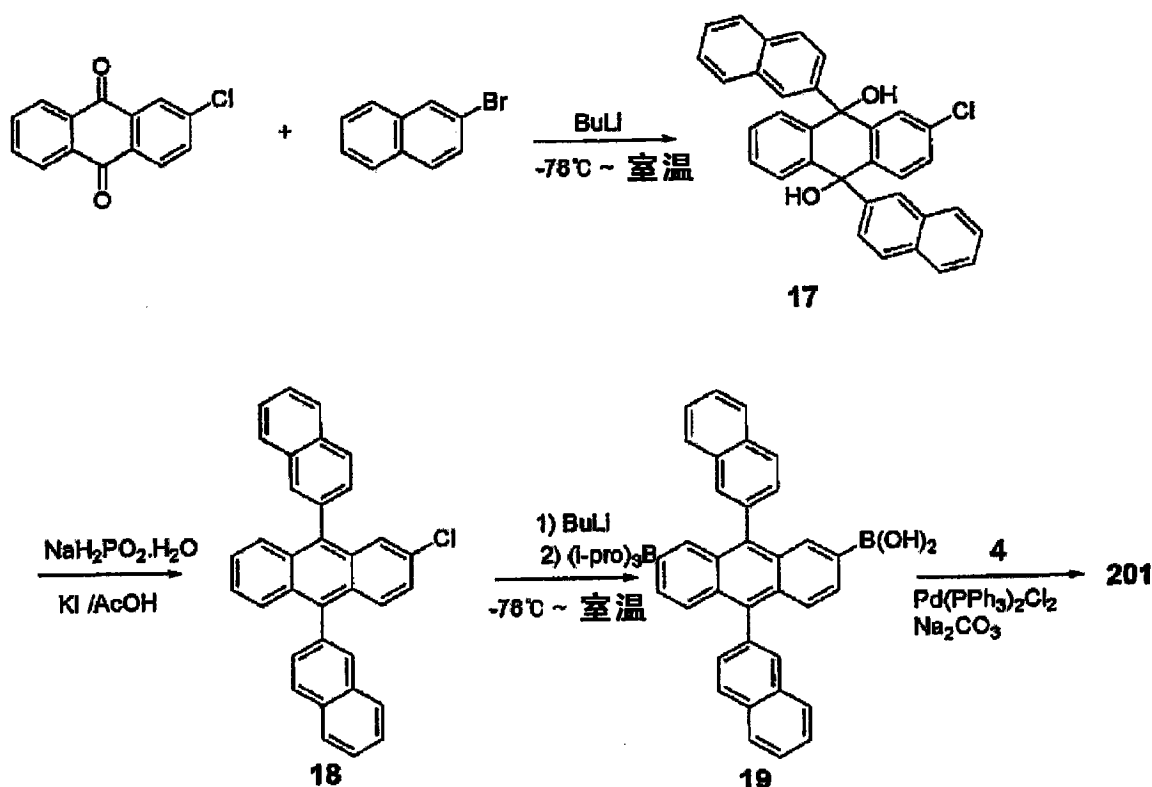
[0108]

编号	^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ (ppm)
101	1.66(s, 6H), 7.20(t, 2H), 7.30–7.47(m, 12H), 7.51–7.58(m, 3H), 7.68–7.71(m, 3H), 7.75(s, 1H), 7.84–7.85(s, 2H), 7.92(s, 1H)
102	1.65(s, 6H), 7.21(t, 3H), 7.31–7.43(m, 14H), 7.54–7.68(m, 5H), 7.73–7.76(d, 3H), 7.89–7.91(d, 3H)
103	1.64(s, 6H), 7.21(t, 2H), 7.34–7.46(m, 12H), 7.53–7.55(d, 2H), 7.60–7.66(m, 6H), 7.74–7.78(m, 4H), 7.88–7.91(m, 4H)
104	1.64(s, 6H), 7.22(t, 2H), 7.35–7.48(m, 13H), 7.54–7.57(d, 2H), 7.62–7.68(m, 7H), 7.75–7.79(m, 3H), 7.88–7.90(m, 3H)
105	1.67(s, 6H), 7.21–7.25(m, 5H), 7.33–7.48(m, 14H), 7.56–7.60(m, 5H), 7.69–7.76(m, 4H), 7.87–7.91(m, 4H)
106	1.65(s, 6H), 7.20–7.24(m, 5H), 7.31–7.47(m, 16H), 7.54–7.59(m, 4H), 7.68–7.77(m, 4H), 7.89–7.92(m, 3H)
107	1.66(s, 6H), 7.21–7.24(m, 5H), 7.31–7.45(m, 16H), 7.54–7.61(m, 4H), 7.68–7.75(m, 4H), 7.88–7.90(m, 3H)
108	7.05–7.08(m, 6H), 7.17–7.28(m, 7H), 7.34–7.46(m, 11H), 7.54–7.60(m, 3H), 7.68–7.74(m, 4H), 7.86–7.90(m, 3H)
109	7.18–7.22(m, 6H), 7.34–7.46(m, 14H), 7.54–7.56(d, 2H), 7.61–7.65(m, 4H), 7.73–7.76(d, 2H), 7.85(d, 2H), 7.90–7.91(d, 2H)
110	2.33(s, 6H), 6.93–6.96(m, 8H), 7.24–7.48(m, 14H), 7.53–7.55(d, 2H), 7.63–7.68(m, 4H), 7.74–7.78(d, 2H), 7.88–7.91(d, 2H)

111	1. 65(s, 6H), 7. 21(t, 4H), 7. 34-7. 47(m, 22H), 7. 55(d, 2H), 7. 61(d, 2H), 7. 68-7. 72(t, 6H), 7. 88-7. 90(t, 4H)
112	1. 67(s, 6H), 7. 25-7. 47(m, 24H), 7. 56-7. 66(m, 12H), 7. 76-7. 92(m, 8H)
113	1. 63(s, 6H), 7. 18-7. 48(m, 24H), 7. 56-7. 59(m, 12H), 7. 69-7. 75(m, 8H), 7. 88-7. 90(d, 4H)

[0109] 合成例 7: 化合物 201 的制备

[0110]



[0111] 向 2-溴萘 (819 克, 3.96 摩尔) 中加入四氢呋喃 (5 升), 然后室温搅拌 10 分钟。完全溶解后, 降低温度至 -72°C , 向其中缓慢加入正丁基锂 (1.6M 的正己烷溶液) (2.68 升, 4.285 摩尔)。1 小时后, 加入 2-氯蒽醌 (400 克, 1.648 摩尔), 然后升温至室温, 然后搅拌 26 小时。向反应溶液中加入饱和氯化铵溶液, 搅拌 1 小时, 减压下过滤。分离有机层并蒸发获得棕色固体化合物 17 (551 克, 67%)。

[0112] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.17-7.20 (m, 16H), 7.31 (d, 3H), 7.35 (s, 2H)

[0113] MS/FAB: 498.13 (测量值), 498.99 (计算值)

[0114] 向化合物 17 (551 克, 1.104 摩尔) 中加入碘化钾 (733 克, 4.42 摩尔)、一水合磷酸钠 (937 克, 8.8 摩尔) 和乙酸 (3.35 升, 0.33M), 然后在搅拌下进行回流。21 小时后, 室温下冷却该混合物, 减压下过滤。向固体产物中加入少量碳酸钾和蒸馏水用于中和。搅拌 2 小时后, 分离有机层并蒸发获得浅绿色固体化合物 18 (318 克, 62%)。

[0115] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.23 (t, 2H), 7.31-7.34 (m, 8H), 7.37 (d, 1H), 7.49 (d, 4H), 7.65 (d, 3H), 7.68 (d, 2H), 7.73 (s, 1H)

[0116] MS/FAB :465. 15(测量值),464. 98(计算值)

[0117] 向化合物 18(318 克,0.68 摩尔)中加入四氢呋喃(2.3 升),然后室温搅拌 10 分钟。完全溶解后,降低温度至 -72°C ,向其中缓慢加入正丁基锂(1.6M 正己烷溶液)(0.56 升,0.89 摩尔)。1 小时后,将硼酸三异丙酯(206 克,1.09 摩尔)加入该混合物中,将温度缓慢升高至室温,然后搅拌 24 小时。向反应溶液中加入 2 升 10% HCl 溶液,搅拌 2 小时,减压下过滤。分离有机层,蒸发并使用己烷和甲醇进行重结晶获得杏黄色固体化合物 19(188 克,58%)。

[0118] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.21(t, 2H), 7.27(d, 1H), 7.30-7.34(m, 8H), 7.47(d, 4H), 7.66(d, 3H), 7.72(d, 2H), 7.74(s, 1H)

[0119] MS/FAB :474. 11(测量值),474. 35(计算值)

[0120] 将化合物 19(11 克,23.19 毫摩尔),化合物 4(7.6 克,27.83 毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦)钯(II)(0.326 克,0.464 毫摩尔)、碳酸钠(5.41 克,51.02 毫摩尔)、甲苯(100 毫升)和蒸馏水(10 毫升)全部混合,随后搅拌下进行回流。30 小时后,将反应温度降低至室温,在其中加入 100 毫升蒸馏水以终止反应。减压下过滤固体产物。获得的固体使用己烷和甲醇进行重结晶获得黄色固体化合物 201(8.52 克,61%)。

[0121] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.66(s, 6H), 7.20(t, 2H), 7.30-7.47(m, 14H), 7.51-7.57(m, 4H), 7.68-7.71(m, 3H), 7.77(s, 2H), 7.84-7.88(s, 2H), 7.93(s, 1H)

[0122] MS/FAB :622. 62(测量值),622. 79(计算值)

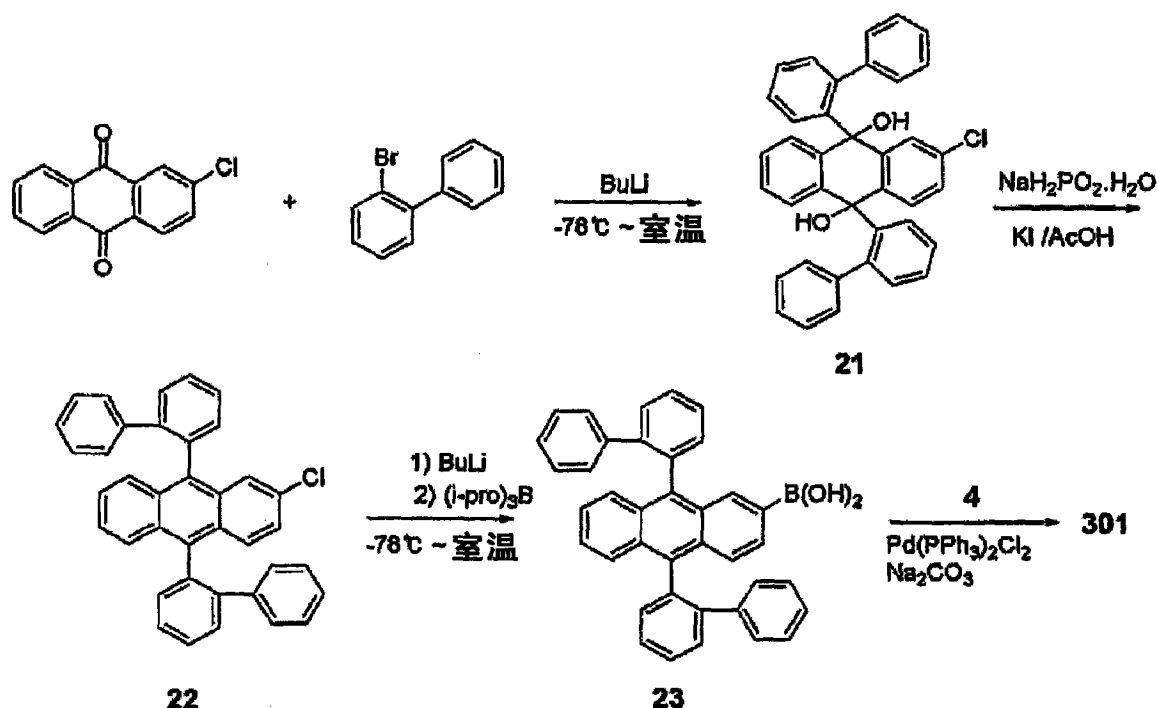
[0123]

编号	^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm)
201	1.66(s, 6H), 7.20(t, 2H), 7.30-7.47(m, 14H), 7.51-7.57(m, 4H), 7.68-7.71(m, 3H), 7.77(s, 2H), 7.84-7.88(s, 2H), 7.93(s, 1H)
202	1.65(s, 6H), 7.21(t, 3H), 7.30-7.45(m, 16H), 7.54-7.69(m, 6H), 7.74-7.76(d, 4H), 7.89-7.91(d, 3H)
203	1.64(s, 6H), 7.21(t, 2H), 7.32-7.41(m, 14H), 7.53-7.56(d, 2H), 7.60-7.67(m, 8H), 7.74-7.77(m, 4H), 7.87-7.90(m, 4H)
204	1.67(s, 6H), 7.20-7.25(m, 7H), 7.34-7.47(m, 15H), 7.56-7.61(m, 6H), 7.69-7.76(m, 4H), 7.87-7.91(m, 4H)
205	7.05-7.09(m, 6H), 7.16-7.28(m, 7H), 7.34-7.48(m, 13H), 7.54-7.59(m, 4H), 7.68-7.74(m, 4H), 7.86-7.91(m, 4H)
206	7.18-7.22(m, 6H), 7.34-7.45(m, 16H), 7.52-7.56(d, 2H), 7.61-7.67(m, 4H), 7.73-7.77(d, 3H), 7.85(d, 2H), 7.89-7.91(d, 3H)
207	2.33(s, 6H), 6.93-6.96(m, 8H), 7.25-7.48(m, 17H), 7.53-7.55(d, 2H), 7.65-7.69(m, 5H), 7.74-7.78(d, 2H), 7.88-7.91(d, 2H)

208	1. 65(s, 6H), 7. 21(t, 4H), 7. 33-7. 50(m, 26H), 7. 56(d, 2H), 7. 60(d, 2H), 7. 67-7. 71(t, 10H), 7. 89-7. 92(t, 4H)
209	1. 67(s, 6H), 7. 25-7. 49(m, 28H), 7. 57-7. 67(m, 16H), 7. 76-7. 92(m, 8H)
210	1. 63(s, 6H), 7. 16-7. 50(m, 28H), 7. 57-7. 62(m, 16H), 7. 69-7. 75(m, 8H), 7. 88-7. 90(d, 4H)

[0124] 合成例 8 : 化合物 301 的制备

[0125]



[0126] 向 2-溴联苯 (48 克, 0.206 摩尔) 中加入四氢呋喃 (410 毫升), 然后室温搅拌 10 分钟。完全溶解后, 降低温度至 -72°C , 向其中缓慢加入正丁基锂 (1.6M 正己烷溶液) (0.14 升, 0.22 摩尔)。1 小时后, 加入 2-氯蒽醌 (20 克, 82 毫摩尔), 然后升温至室温, 然后搅拌 12 小时。向反应溶液中加入 0.5 升 10% HCl 溶液, 搅拌 1 小时, 减压下过滤。使用 240 毫升二氯甲烷获得有机层, 将有机层减压下蒸发, 使用正己烷重结晶获得化合物 21 (32.7 克, 72%)。

[0127] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.14-7.26 (m, 12H), 7.31-7.40 (m, 9H), 7.46-7.48 (d, 4H)

[0128] MS/FAB: 550.62 (测量值), 551.07 (计算值)

[0129] 向化合物 21 (32.7 克, 0.06 摩尔) 中加入碘化钾 (39.4 克, 0.24 摩尔), 一水合磷酸钠 (50.3 克, 0.48 摩尔) 和乙酸 (0.2 升), 然后在搅拌下进行回流。21 小时后, 室温下冷却该混合物, 减压下过滤。向固体产物中加入少量碳酸钾和蒸馏水用于中和。搅拌 2 小时后, 分离有机层并蒸发获得白色固体化合物 22 (9.13 克, 54%)。

[0130] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.21-7.26 (m, 6H), 7.33-7.35 (m, 7H),

7.50-7.53(m, 8H), 7.62(d, 1H), 7.66-7.68(t, 3H)

[0131] MS/FAB :517.60(测量值), 517.05(计算值)

[0132] 向化合物 22(9.13 克, 17.66 毫摩尔) 中加入四氢呋喃(60 毫升), 然后室温搅拌 10 分钟。完全溶解后, 降低温度至 -72°C , 向其中缓慢加入正丁基锂(1.6M 正己烷溶液)(14.6 毫升, 22.95 毫摩尔)。1 小时后, 将硼酸三异丙酯(5.32 克, 28.26 毫摩尔) 加入该混合物, 温度缓慢升高至室温, 然后搅拌 22 小时。向反应溶液中加入 0.1 升 10% HCl 溶液, 搅拌 1 小时, 减压下过滤。使用 150 毫升乙酸乙酯获得有机层, 该有机层在减压下蒸发, 使用己烷和甲醇进行重结晶获得杏黄色固体化合物 23(3.81 克, 41%)。

[0133] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.21-7.25(m, 6H), 7.33-7.35(m, 7H), 7.50-7.55(m, 8H), 7.61(d, 1H), 7.65-7.69(t, 3H)

[0134] MS/FAB :525.89(测量值), 526.43(计算值)

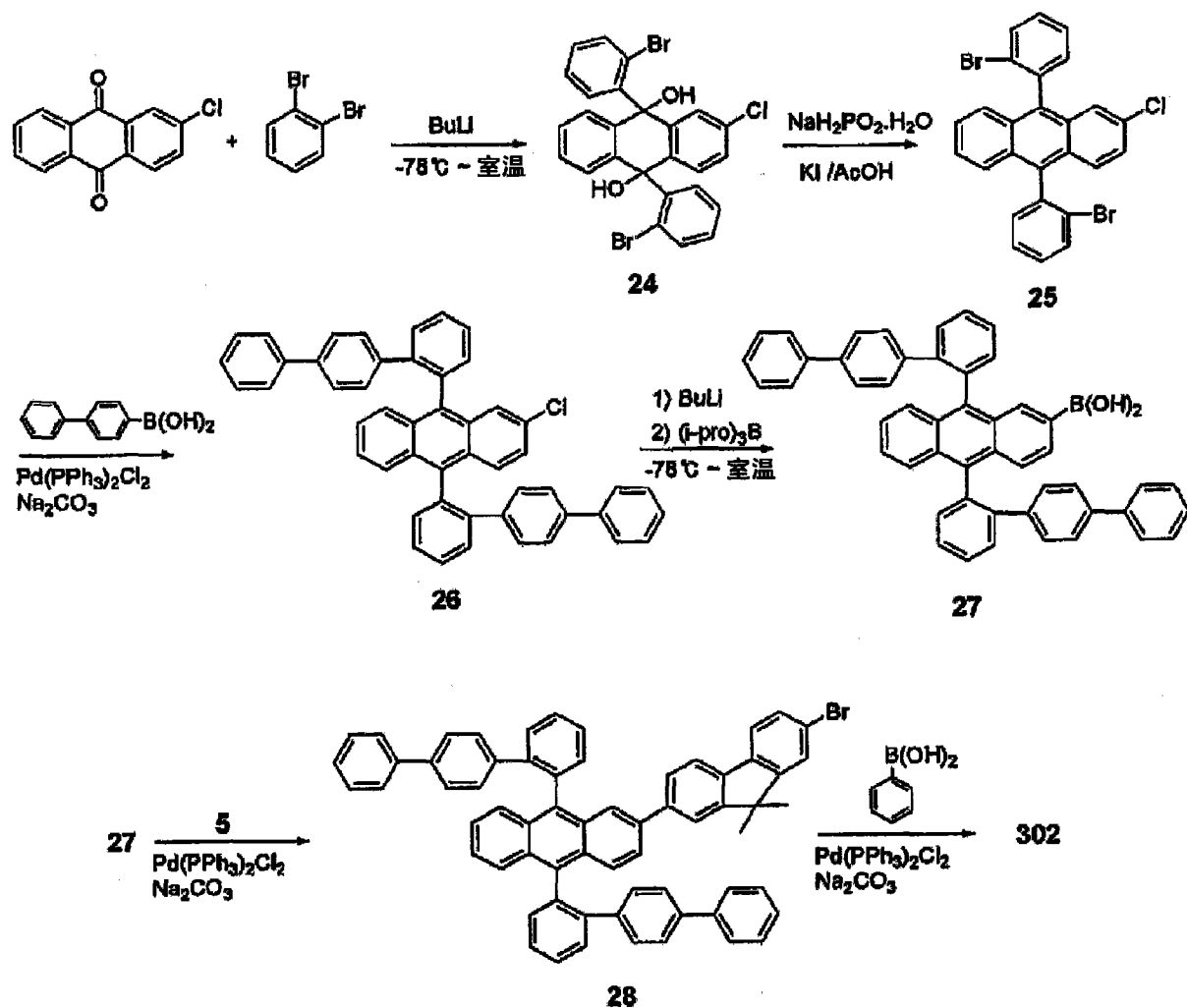
[0135] 将化合物 23(3.81 克, 7.24 毫摩尔)、化合物 4(2.37 克, 8.68 毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦) 钯(II)(0.26 克, 0.36 毫摩尔)、碳酸钠(1.54 克, 14.48 毫摩尔)、甲苯(40 毫升) 和蒸馏水(3.6 毫升) 全部混合, 然后在搅拌下进行回流。46 小时后, 将反应温度降低至室温, 向其中加入 40 毫升蒸馏水以终止反应。减压下过滤固体产物。获得的固体使用己烷和甲醇进行重结晶, 进行硅胶柱色谱法纯化(二氯甲烷: 正己烷= 1 : 1) 获得白色固体化合物 301(1.61 克, 33%)。

[0136] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.65(s, 6H), 7.19(t, 2H), 7.32-7.46(m, 16H), 7.53-7.57(m, 6H), 7.67-7.71(m, 3H), 7.79(s, 2H), 7.85-7.88(s, 2H), 7.92(s, 1H)

[0137] MS/FAB :674.24(测量值), 674.86(计算值)

[0138] 合成例 9 : 化合物 302 的制备

[0139]



[0140] 向 1,2-二溴苯 (70 克, 0.3 毫摩尔) 中加入四氢呋喃 (620 毫升), 然后室温搅拌 10 分钟。完全溶解后, 降低温度至 -72°C , 向其中缓慢加入正丁基锂 (1.6M 正己烷溶液) (200 毫升, 0.321 摩尔)。1 小时后, 加入 2-氯蒽醌 (30 克, 0.12 摩尔), 然后升温至室温, 然后搅拌 21 小时。向反应溶液中加入 500 毫升 10% HCl 溶液, 搅拌 1 小时, 减压下过滤。使用 300 毫升二氯甲烷获得有机层, 将该有机层蒸发, 使用正己烷和甲醇重结晶获得化合物 24 (44.04 克, 64%)。

[0141] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.10 (t, 4H), 7.14 (t, 2H), 7.20 (t, 3H), 7.26 (d, 2H), 7.37 (m, 4H)

[0142] MS/FAB: 556.33 (测量值), 556.67 (计算值)

[0143] 向化合物 24 (44 克, 79.04 毫摩尔) 中加入碘化钾 (26.24 克, 158 毫摩尔), 一水合磷酸钠 (41.9 克, 395 毫摩尔) 和乙酸 (0.26L 0.3M), 然后在搅拌下进行回流。24 小时后, 室温下冷却该混合物, 减压下过滤。向固体产物中加入少量碳酸钾和蒸馏水用于中和。搅拌 2 小时后, 分离有机层, 蒸发并且用正己烷和甲醇进行重结晶获得杏黄色固体化合物 25 (20.2 克, 49%)。

[0144] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.11 (t, 4H), 7.16 (t, 2H), 7.21 (t, 3H), 7.27 (d, 2H), 7.39 (m, 4H)

[0145] MS/FAB: 522.02 (测量值), 522.65 (计算值)

[0146] 将化合物 25 (20 克, 38.27 毫摩尔)、4-联苯基硼酸 (21.4 克, 91.84 毫摩尔)、

反-二氯二(三苯基膦)钯(II)(0.134克,1.91毫摩尔)、碳酸钠(12.17克,114.8毫摩尔)、甲苯(190毫升)和蒸馏水(20毫升)全部混合,然后在搅拌下进行回流。51小时后,将反应温度降低至室温,向其中加入200毫升蒸馏水以终止反应。减压下过滤固体产物。获得的固体使用己烷和甲醇进行重结晶,并经过硅胶柱色谱法纯化(二氯甲烷:正己烷=1:10)获得黄色固体化合物26(13.31克,52%)。

[0147] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.22-7.26(m, 8H), 7.33-7.38(m, 11H), 7.49-7.54(m, 10H), 7.62(d, 1H), 7.66-7.68(t, 3H)

[0148] MS/FAB: 668.75(测量值), 669.25(计算值)

[0149] 向化合物26(13克, 19.42毫摩尔)中加入四氢呋喃(100毫升), 然后室温搅拌10分钟。完全溶解后, 降低温度至 -72°C , 向其中缓慢加入正丁基锂(1.6M正己烷溶液)(17毫升, 27.2毫摩尔)。1小时后, 将硼酸三异丙酯(6.58克, 34.96毫摩尔)加入该混合物, 温度缓慢升高至室温, 然后搅拌19小时。向反应溶液中加入100毫升10% HCl溶液, 搅拌2小时, 减压下过滤。固体产物用正己烷和甲醇重结晶, 获得白色固体化合物27(4.74克, 36%)。

[0150] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.21-7.26(m, 8H), 7.32-7.38(m, 11H), 7.49-7.53(m, 10H), 7.60(d, 1H), 7.67-7.70(t, 3H)

[0151] MS/FAB: 678.27(测量值), 678.62(计算值)

[0152] 将化合物5(2.93克, 8.31毫摩尔)、化合物27(4.7克, 6.93毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦)钯(II)(0.34克, 0.49毫摩尔)、碳酸钠(1.47克, 13.86毫摩尔)、甲苯(40毫升)和蒸馏水(3.5毫升)全部混合, 然后在搅拌下进行回流。25小时后, 将反应温度降低至室温, 向其中加入50毫升蒸馏水以终止反应。减压下过滤固体产物。获得的固体经过硅胶柱色谱法纯化(乙酸乙酯:正己烷=1:8)获得杏黄色固体化合物28(4.58克, 73%)。

[0153] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.68(s, 6H), 7.22-7.26(m, 3H), 7.33-7.41(m, 19H), 7.50-7.56(m, 8H), 7.66-7.71(m, 4H), 7.81(s, 2H), 7.83-7.85(s, 2H), 7.90(s, 1H)

[0154] MS/FAB: 904.67(测量值), 905.95(计算值)

[0155] 将化合物28(4.58克, 5.06毫摩尔)、苯基硼酸(0.74克, 6.07毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦)钯(II)(0.18克, 0.25毫摩尔)、碳酸钠(1.3克, 12.14毫摩尔)、甲苯(40毫升)和蒸馏水(3.5毫升)全部混合, 然后在搅拌下进行回流。30小时后, 反应温度降低至室温, 向其中加入50毫升蒸馏水以终止反应。然后, 使用300毫升二氯甲烷进行萃取, 随后减压下蒸馏。固体产物经过硅胶柱色谱法纯化(乙酸乙酯:正己烷=1:8), 并使用甲醇进行重结晶, 获得白色固体化合物302(2.47克, 54%)。

[0156] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.67(s, 6H), 7.22-7.25(m, 4H), 7.32-7.40(m, 21H), 7.49-7.56(m, 10H), 7.65-7.70(m, 4H), 7.79(s, 2H), 7.82-7.84(s, 2H), 7.89(s, 1H)

[0157] MS/FAB: 903.79(测量值), 903.15(计算值)

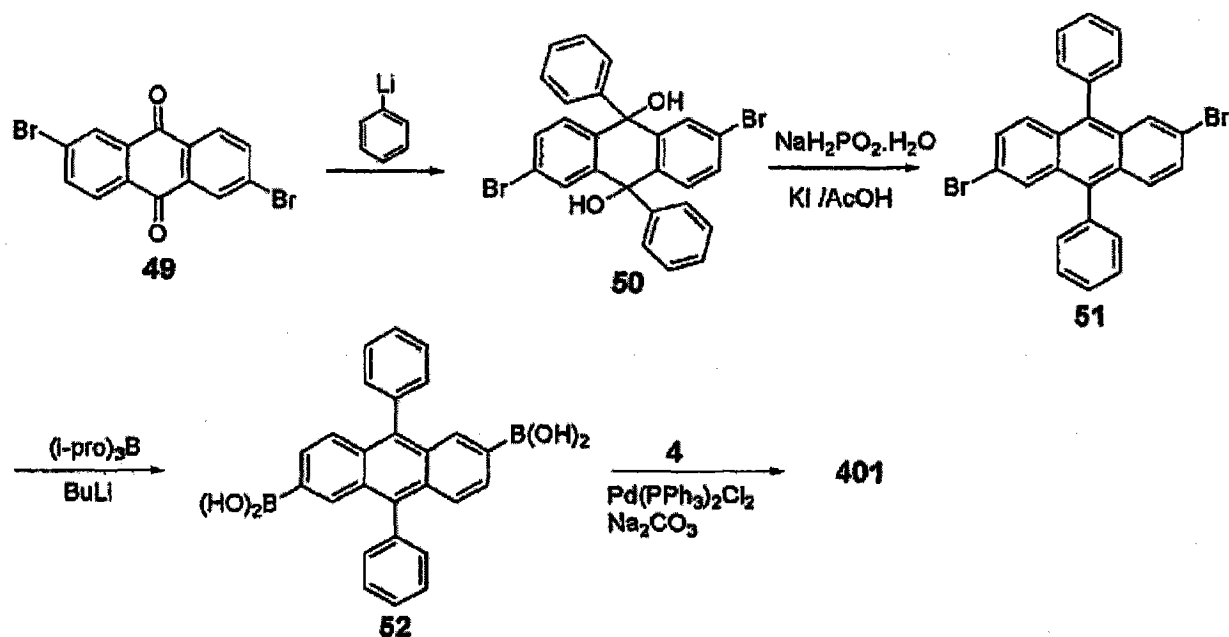
[0158]

编号	^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ (ppm)
301	1.65(s, 6H), 7.19(t, 2H), 7.32-7.46(m, 16H), 7.53-7.57(m, 6H), 7.67-7.71(m, 3H), 7.79(s, 2H), 7.85-7.88(s, 2H), 7.92(s, 1H)

302	1. 67 (s, 6H), 7. 22-7. 25 (m, 4H), 7. 32-7. 40 (m, 21H), 7. 49-7. 56 (m, 10H), 7. 65-7. 70 (m, 4H), 7. 79 (s, 2H), 7. 82-7. 84 (s, 2H), 7. 89 (s, 1H)
303	1. 64 (s, 18H), 7. 25-7. 37 (m, 14H), 7. 52-7. 63 (m, 12H), 7. 69-7. 74 (m, 9H), 7. 82 (d, 4H), 7. 91 (d, 3H)
304	1. 65 (s, 6H), 7. 23-7. 31 (m, 23H), 7. 48-7. 52 (m, 12H), 7. 63-7. 69 (m, 11H), 7. 86 (d, 2H)
305	7. 08-7. 11 (m, 6H), 7. 17-7. 25 (m, 7H), 7. 37-7. 49 (m, 13H), 7. 53-7. 60 (m, 4H), 7. 69-7. 75 (m, 4H), 7. 87-7. 92 (m, 4H)
306	1. 66 (s, 12H), 7. 15 (t, 2H), 7. 19-7. 23 (m, 6H), 7. 30-7. 38 (m, 14H), 7. 46 (s, 2H), 7. 58 (d, 4H), 7. 79 (d, 3H), 7. 83 (d, 3H), 7. 91 (d, 2H)
307	1. 66 (s, 6H), 7. 22 (t, 6H), 7. 33-7. 47 (m, 26H), 7. 55 (d, 2H), 7. 62 (d, 2H), 7. 68-7. 73 (t, 8H), 7. 88-7. 90 (t, 4H)
308	1. 65 (s, 6H), 7. 23-7. 50 (m, 30H), 7. 58-7. 67 (m, 18H), 7. 76-7. 92 (m, 8H)
309	1. 67 (s, 18H), 7. 20-7. 24 (m, 7H), 7. 31-7. 50 (m, 34H), 7. 54-7. 60 (m, 9H), 7. 65-7. 68 (m, 8H), 7. 75 (d, 5H), 7. 84 (d, 2H), 7. 91 (d, 3H)

[0159] 合成例 10 : 化合物 401 的制备

[0160]



[0161] 向 2,6-二氨基蒽醌(100 克,0.42 摩尔)中加入溴化酮(328 克,1.47 摩尔)和乙腈(1.5 升),随后进行搅拌。然后,缓慢加入亚硝酸叔丁酯(173 克,1.68 摩尔)。1 小时后,搅拌下进行回流。30 小时后,反应温度降低至室温。向反应溶液中加入 2 升 10% HCl 溶液,搅拌 1 小时,减压下过滤。产物使用己烷和甲醇进行重结晶,获得棕色固体化合物 49(117 克,76%)。

[0162] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.68(d, 2H), 7.73(d, 2H), 7.96(s, 2H)

[0163] MS/FAB :365.84(测量值),366.00(计算值)

[0164] 向溴苯(51.47 克,0.328 摩尔)中加入四氢呋喃(910 毫升),然后室温搅拌 10 分钟。完全溶解后,降低温度至 -72°C ,向其中缓慢加入正丁基锂(1.6M 正己烷溶液)(221 毫升,0.36 摩尔)。1 小时后,将化合物 49(50 克,0.14 摩尔)加入该混合物中。温度缓慢升高至室温,然后搅拌 22 小时。向反应溶液中加入 1 升 10% HCl 溶液,搅拌 2 小时,减压下过滤。分离有机层并蒸发,获得粉红色固体化合物 50(23.54 克,33%)。

[0165] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.18-7.20(m, 12H), 7.35(d, 2H), 7.47(s, 2H)

[0166] MS/FAB :521.95(测量值),522.22(计算值)

[0167] 向化合物 50(20 克,38 毫摩尔)中加入碘化钾(25.43 克,0.15 摩尔)、一水合磷酸钠(24.36 克,0.23 摩尔)和乙酸(128 毫升),随后搅拌下进行回流。18 小时后,室温下冷却该混合物,减压下过滤。向固体产物中加入少量碳酸钾和蒸馏水用于中和。搅拌 2 小时后,分离有机层并蒸发获得深棕色固体。该固体产物进行硅胶柱色谱法纯化(二氯甲烷:正己烷 = 1 : 10) 获得杏黄色固体化合物 51(7.85 克,42%)。

[0168] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.18-7.21(m, 12H), 7.36(d, 2H), 7.48(s, 2H)

[0169] MS/FAB :487.99(测量值),488.21(计算值)

[0170] 向化合物 51(7.85 克,16.08 毫摩尔)中加入四氢呋喃(160 毫升),然后室温搅拌 10 分钟。完全溶解后,降低温度至 -72°C ,向其中缓慢加入正丁基锂(1.6M 正己烷溶液)(16 毫升,20.9 毫摩尔)。1 小时后,将硼酸异丙酯(6.05 克,32.16 毫摩尔)加入该混合物,温度缓慢升高至室温,然后搅拌 20 小时。向反应溶液中加入 100 毫升 10% HCl 溶液,搅拌 5 小时,减压下过滤。使用 360 毫升二氯甲烷获得有机层,该有机层减压下蒸发,并用正己烷和二乙醚进行重结晶,获得杏黄色固体化合物 52(5.24 克,78%)。

[0171] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 7.16-7.19(m, 12H), 7.35(d, 2H), 7.45(s, 2H)

[0172] MS/FAB :419.18(测量值),418.05(计算值)

[0173] 将化合物 52(7.0 克,14.34 毫摩尔)、化合物 4(9.4 克,34.4 毫摩尔)、反-二氯二(三苯基膦)钯(II)(1.0 克,1.43 毫摩尔)、碳酸钠(6.08 克,57.36 毫摩尔)、甲苯(150 毫升)和蒸馏水(15 毫升)全部混合,然后在搅拌下进行回流。40 小时后,将反应温度降低至室温,加入 100 毫升蒸馏水以终止反应。使用 360 毫升乙酸乙酯获得有机层,将该有机层减压下蒸发。产物进行硅胶柱色谱法纯化(二氯甲烷:正己烷 = 1 : 2),并用正己烷和甲醇重结晶,获得黄色固体化合物 401(2.46 克,24%)。

[0174] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.66(s, 12H), 7.23(t, 2H), 7.29-7.33(m, 8H), 7.49-7.59(m, 10H), 7.74-7.78(d, 4H), 7.85-7.89(d, 6H)

[0175] MS/FAB :714.13(测量值),714.93(计算值)

[0176]

编号	^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ (ppm)
401	1.66 (s, 12H), 7.23 (t, 2H), 7.29-7.33 (m, 8H), 7.49-7.59 (m, 10H), 7.74-7.78 (d, 4H), 7.85-7.89 (d, 6H)
402	1.66 (s, 12H), 7.22-7.26 (m, 6H), 7.27-7.33 (m, 12H), 7.53-7.59 (m, 12H), 7.73-7.77 (d, 4H), 7.87-7.91 (d, 8H)
403	1.66 (s, 12H), 7.20-7.26 (m, 8H), 7.26-7.35 (m, 18H), 7.46-7.58 (m, 14H), 7.75-7.78 (d, 4H), 7.87-7.91 (d, 6H)
404	7.05-7.15 (m, 6H), 7.29-7.32 (m, 10H), 7.39 (t, 4H), 7.56-7.61 (m, 16H), 7.64-7.76 (m, 14H), 7.88-7.90 (d, 4H)
405	1.67 (s, 12H), 7.17-7.28 (m, 12H), 7.34-7.38 (m, 8H), 7.57-7.61 (m, 10H), 7.75-7.77 (m, 10H), 7.84-7.89 (m, 10H)

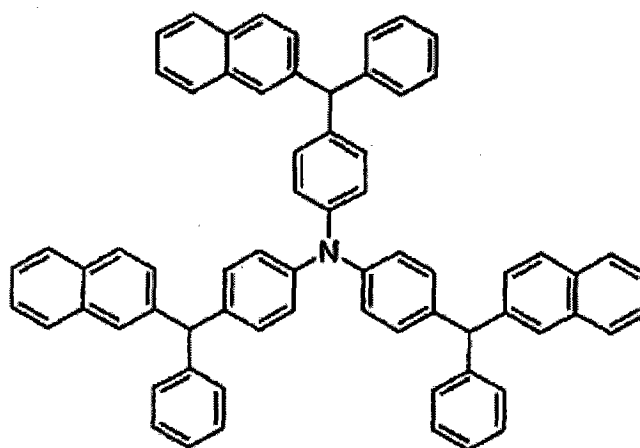
[0177] 实施例 1 : 使用本发明的化合物制备 OLED 器件

[0178] 本发明人使用本发明的发光材料制造新颖的 OLED 器件。

[0179] 首先, 用以下物质按次序对由玻璃制得的用于 OLED 的透明电极 ITO 的薄层 ($15 \Omega / \square$) 进行超声清洗 : 三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水。使用之前将 ITO 薄层储存在异丙醇中。

[0180] 然后, 将 ITO 基片安装在真空镀膜设备的基片夹 (folder) 中, 并将 4,4',4''-三(N, N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺 (2-TNATA, 其结构在下面示出) 放入该真空镀膜设备的小室内。然后抽气使室内真空最高至 10^{-6} 托。然后施加电流以蒸发 2-TNATA, 因而在 ITO 基片上镀膜 60 纳米厚的空穴注入层。

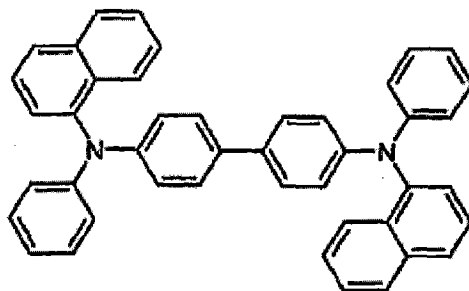
[0181]



2-TNATA

[0182] 然后, 在该真空镀膜设备的另一个小室内加入 N, N'-二(α -萘基)-N, N'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB), 在该室上施加电流, 以蒸发 NPB, 因而在空穴注入层上镀膜 20 纳米厚度的空穴输运层。

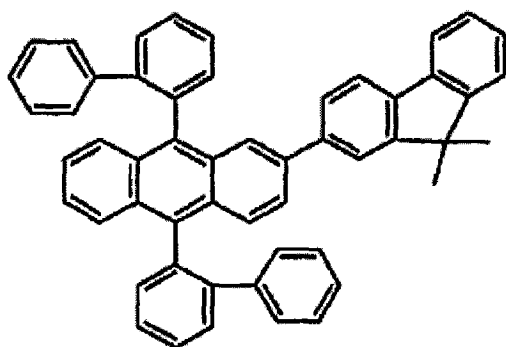
[0183]



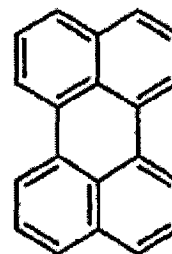
NPB

[0184] 在形成空穴注入层和空穴输运层后,镀覆发光层。在真空镀覆设备的一个小室加入本发明的化合物(如化合物 301),同时在另一个小室加入具有以下结构式的掺杂剂发光材料。镀覆速度设定为 100 : 1,在以上空穴输运层上形成 35 纳米厚度的发光层。

[0185]



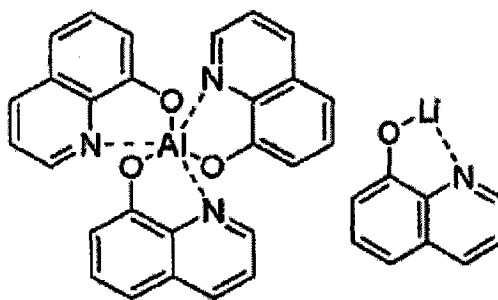
301



花

[0186] 然后,镀覆 20 纳米厚度具有以下结构式的三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq 作为电子输运层,然后镀覆 1-2 纳米厚度的 8-喹啉酚根锂(lithium quinolate)(Liq)作为电子注入层。然后,使用另一个真空镀覆设备,镀覆 150 纳米厚度的 Al 阴极,从而制造 OLED。

[0187]



Alq

Liq

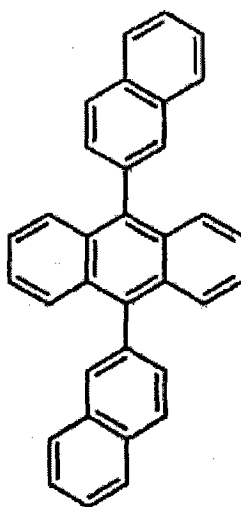
[0188] 用于制备 OLED 器件的各材料在 10^{-6} 毛真空升华纯化后用作 OLED 的发光材料。

[0189] 比较例 1 :使用常规发光材料制造 OLED 器件

[0190] 按照与实施例 1 中所述相同的方式形成空穴注入层和空穴输运层。然后在所述真空镀覆设备的一个小室内加入蓝色发光材料二萘基蒽(DNA),在另一个小室内加入另一种具有以下结构式的蓝色发光材料花。然后以 100 : 1 的镀覆速度,在所述空穴输运层上形

成 35 纳米厚度的发光层。

[0191]



DNA

[0192] 然后,按照与实施例 1 中所述相同的方式形成电子输运层和电子注入层,使用另一个真空镀膜设备,镀膜 150 纳米厚度的 Al 阴极,制造 OLED。

[0193] 实施例 2 :本发明的 OLED 器件的发光特性

[0194] 在 500cd/m^2 和 2000cd/m^2 下分别测定包含实施例 1 制备的本发明的有机电致发光化合物和在比较例 1 制备的常规发光化合物的各器件的发光效率,测试结果列于表 1。考虑到特别是蓝色发光材料在低亮度区域和平板上的发光特性的重要性,将在 $2,000\text{cd/m}^2$ 测定的亮度数据作为标准。

[0195] [表 1]

[0196]

编号	发光材料 1	发光材料 2	EL 峰 (纳米)	发光效率(cd/A)		色坐标		发光效率 /Y
				500 cd/m ²	2000 cd/m ²	X	Y	
1	101	苝	452480	4.77	4.12	0.157	0.188	25.4
2	102	苝	452480	4.85	4.23	0.157	0.189	25.7
3	103	苝	452480	4.79	4.21	0.158	0.188	25.5
4	103	苝	452480	4.60	4.18	0.158	0.189	24.3
5	105	苝	450478	4.57	4.05	0.157	0.185	24.7
6	106	苝	450478	4.57	4.19	0.158	0.186	24.6
7	107	苝	452480	4.81	4.33	0.158	0.190	25.3
8	108	苝	452480	4.97	4.38	0.159	0.189	26.3
9	109	苝	452480	4.90	4.31	0.157	0.187	26.2
10	110	苝	452480	4.96	4.36	0.157	0.189	26.2
11	111	苝	460488	5.80	5.14	0.161	0.207	28.0
12	112	苝	460488	5.92	5.22	0.161	0.210	28.2
13	113	苝	460488	5.85	5.19	0.161	0.208	28.1
14	201	苝	452482	5.13	4.55	0.158	0.190	27.0
15	202	苝	452482	5.24	4.58	0.158	0.191	27.4
16	203	苝	452482	5.26	4.62	0.158	0.192	27.4
17	204	苝	452482	5.18	4.62	0.159	0.193	26.8
18	205	苝	454484	5.38	4.79	0.160	0.194	27.7
19	206	苝	454484	5.40	4.80	0.160	0.196	27.6
20	207	苝	454484	5.42	4.85	0.160	0.195	27.8
21	208	苝	456484	5.90	5.17	0.161	0.201	29.4
22	209	苝	456484	5.98	5.27	0.162	0.202	29.6
23	210	苝	460488	5.90	5.30	0.161	0.210	28.1
24	301	苝	452482	5.41	4.70	0.157	0.191	28.3
25	302	苝	452480	5.20	4.43	0.155	0.189	27.5
26	303	苝	452480	5.21	4.37	0.156	0.189	27.6
27	304	苝	456484	4.77	4.20	0.160	0.203	23.5
28	305	苝	452482	4.50	4.12	0.158	0.190	23.7
29	306	苝	456484	5.78	5.27	0.161	0.205	28.2
30	307	苝	458486	5.86	5.40	0.163	0.209	28.0
31	308	苝	456484	5.91	5.22	0.164	0.206	28.7
32	309	苝	462490	6.12	5.76	0.167	0.213	28.7
33	401	苝	450478	5.23	4.76	0.153	0.182	28.7
34	402	苝	450478	5.68	4.91	0.154	0.182	31.2
35	403	苝	450478	5.59	4.85	0.157	0.186	30.1
36	404	苝	452482	5.74	5.04	0.156	0.191	30.1
37	405	苝	456484	5.90	5.34	0.160	0.197	29.9
比较 例 1	DNA	苝	456484	4.45	3.62	0.160	0.200	22.3

[0197] 如表 1 中所示,对比较例 1 的含 DNA:苝(称作常规发光材料)的 OLED 器件与使用本发明的有机电致发光化合物的 OLED 器件比较它们的发光效率/Y 值(其几乎与量子效率一致)。因此,使用本发明的有机电致发光化合物的 OLED 器件具有较高的发光效率/Y 值。

[0198] 因此,本发明的有机电致发光化合物可以用作发光效率高的蓝色发光材料,并且在亮度和功率消耗方面具有比常规全色 OLED 更大的优势。

[0199] 工业应用

[0200] 本发明的有机电致发光化合物具有高发光效率和长寿命,因此可以用于制造具有优异工作寿命的 OLED 器件。本发明的有机电致发光化合物的特性还在于在用作其他层以及发光层时具有提高质量的优异 EL 性质。

[0201] 本领域的技术人员会理解,可以方便地利用前面描述中揭示的概念和具体实施方

式作为改进或设计实施本发明的同样目的其他实施方式的基础。本领域的技术人员还应理解,这种等同的实施方式没有偏离由所附权利要求书陈述的本发明的精神和范围。

专利名称(译)	高效率的有机电致发光化合物及使用该化合物的显示器		
公开(公告)号	CN101910358B	公开(公告)日	2014-02-26
申请号	CN200780102227.5	申请日	2007-11-19
申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
[标]发明人	金圣珉 金奉玉 郭美英 权赫柱 赵英俊 金贤		
发明人	金圣珉 金奉玉 郭美英 权赫柱 赵英俊 金贤		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1007 Y10S428/917 C09K11/06 H01L51/0058		
代理人(译)	项丹 周承泽		
审查员(译)	王远洋		
其他公开文献	CN101910358A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种包含苝基的有机电致发光化合物和包含该化合物，更确切是有机电致发光化合物的显示器。本发明的电致发光化合物的特性在于与常规主体材料相比具有提高质量的优异EL性质。

