

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880017973.9

[43] 公开日 2010年3月24日

[11] 公开号 CN 101679855A

[22] 申请日 2008.4.29
[21] 申请号 200880017973.9
[30] 优先权
 [32] 2007.5.29 [33] DE [31] 102007024850.6
[86] 国际申请 PCT/EP2008/003474 2008.4.29
[87] 国际公布 WO2008/145239 德 2008.12.4
[85] 进入国家阶段日期 2009.11.30
[71] 申请人 默克专利有限公司
 地址 德国达姆施塔特
[72] 发明人 菲利普·施托塞尔 阿尔内·比辛
 霍尔格·海尔

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
 任公司
 代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 11 页 说明书 100 页

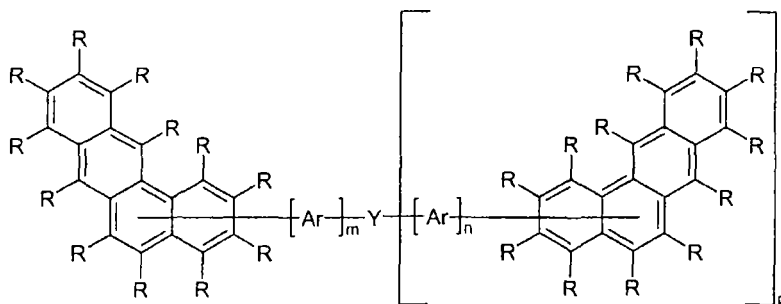
[54] 发明名称

用于有机电致发光器件的新材料

[57] 摘要

本发明涉及式(1)的化合物以及至有机电致发光器件,特别是发蓝色光的器件,其中在这些化合物被用作主体材料或发光层中的掺杂剂和/或作为空穴传输材料和/或作为电子传输材料。

1. 一种不带电的式(1)的化合物:



式(1)

其中基团 Ar 或 Y 经由苯并[a]蒽的 2、3、4、5 或 6 位之一结合，并且在这个位置相应地没有基团 R 结合，并且其中下列解释应用于符号和标志：

Ar 每一次出现相同或不同地是具有 5 至 40 个芳环原子的二价芳香或杂芳环系，其可以被一个以上基团 R 取代；

Y 取决于标志 p，是具有 5 至 40 个芳环原子的单、二、三、四、五或六价的芳香或杂芳环系，其可以被一个以上基团 R 取代；或者如果 $p = 0$ ，Y 是 $N(Ar^1)_2$ 、 $C(=O)Ar^1$ 或者 $P(=O)(Ar^1)_2$ 基团；或者如果 $p = 1$ ，Y 是单键或 $C=O$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 NAr^1 、 PAr^1 、 $P(=O)Ar^1$ 、 $P(=S)Ar^1$ 、 $O-B(Ar^1)-O$ 、 $O-BR^1-O$ 、 $-CR^1=CR^1-$ 、 $-C\equiv C-$ 、具有 1 至 20 个 C 原子的烷撑或亚烷基基团，其各自还可以被一个以上基团 R^1 取代，其中一个以上非相邻的 CH_2 基团可以被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 替代，并且其中一个以上 H 原子可以被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 替代；或者如果 $p = 2$ ，Y 等于 B、 B_3O_3 、 CR^1 、 CAr^1 、N、P、 $P=O$ 或 $P=S$ ；

R 每次出现相同或不同，是 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $N(Ar^1)_2$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $C(=O)Ar^1$ 、 $P(Ar^1)_2$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $S(=O)Ar^1$ 、 $S(=O)_2Ar^1$ 、 $CR^1=CR^1Ar^1$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OAr^1)_2$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 OSO_2R^1 、OH，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基或硫代烷氧基或者具有 2 至 40 个 C 原子的直链烷氧基或者具有 3 至 40 个 C 原子的支化或环状烷基、烷氧

基或硫代烷氧基，其各自可以被一个以上基团 R^1 取代，其中一个以上非相邻的 CH_2 基团可以被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 替代，并且其中一个以上 H 原子可以被 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 替代，或者具有 5 至 60 个芳环原子的芳香或杂芳环系，其可以被一个以上非芳基 R 取代，或者具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基，其可以被一个以上非芳基 R 取代，或者这些体系的综合；这里两个以上相邻的取代基 R 还可以彼此形成单或多环的脂肪环系；

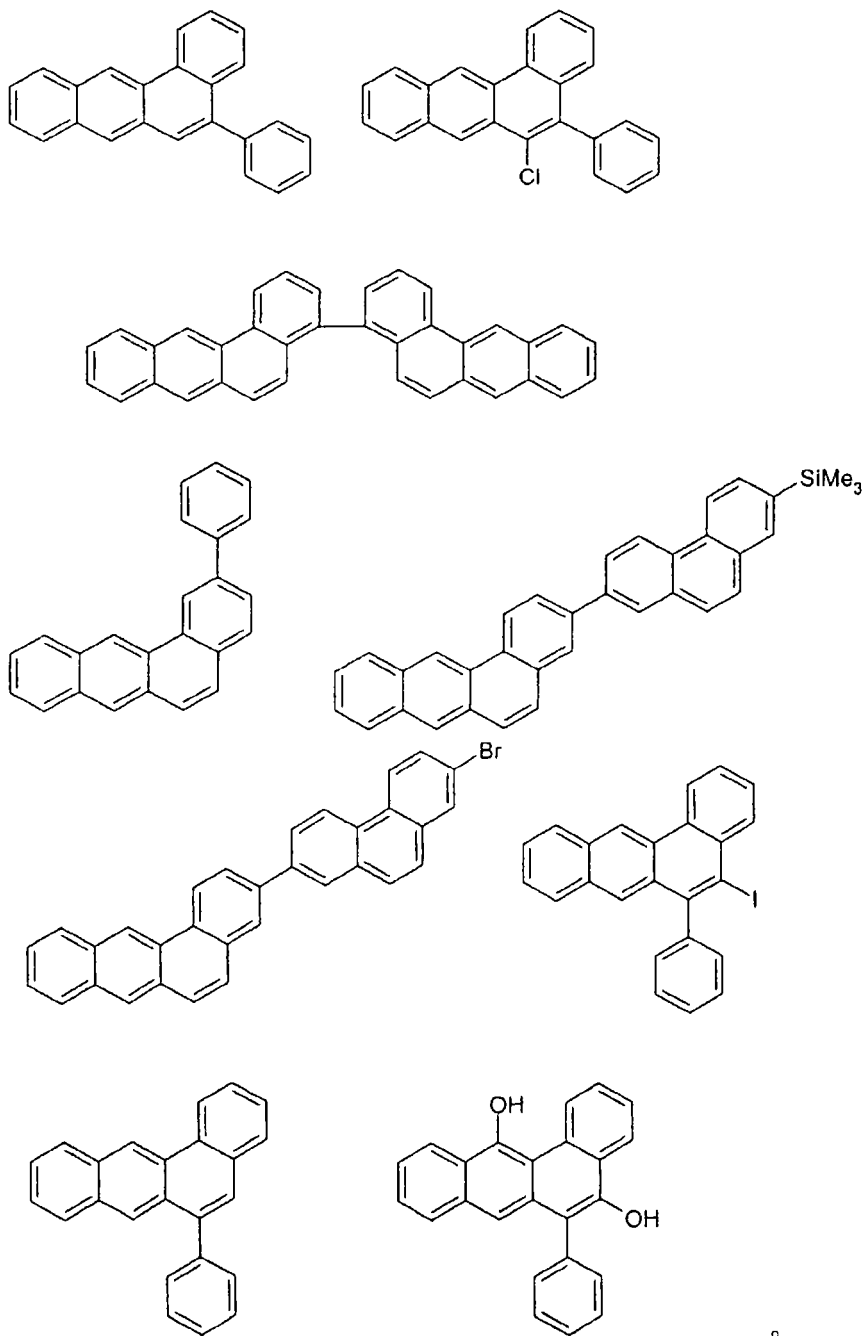
Ar^1 每一次出现相同或不同，是具有 5 至 30 个芳环原子的芳香或杂芳环系，其可以被一个以上非芳基 R 取代；这里，结合至相同的氮或磷原子的两个基团 Ar^1 还可以通过单键或通过选自 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 和 $P(=O)R^1$ 的桥连彼此连接；

R^1 每一次出现相同或不同，是 H 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪、芳香和/或杂芳烃基，另外其中一个以上 H 原子可以被 F 替代；这里两个以上相邻的取代基 R^1 还可以彼此形成单或多环的脂肪或芳香环系；

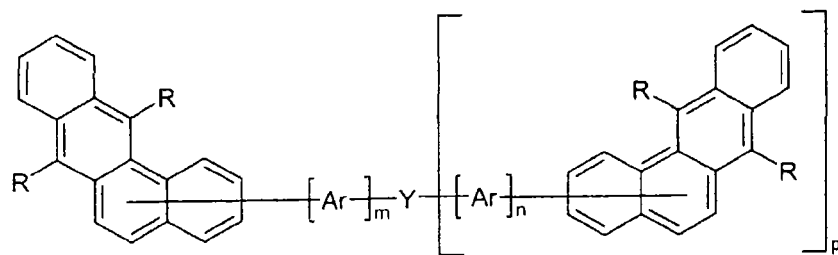
m , n 每一次出现相同或不同，是 0、1、2 或 3；

p 是 0、1、2、3、4 或 5；

下列化合物不包括在本发明中：



2. 根据权利要求 1 的式(2)的化合物

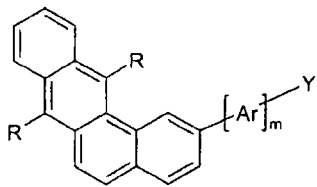


式(2)

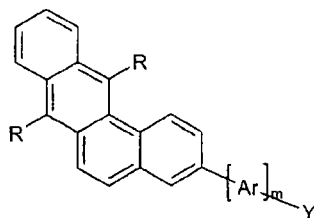
其中基团 Ar 或 Y 经由苯并[a]蒽的 2、3、4、5 或 6 位之一结合，

并且其中符号和标志具有如权利要求 1 所述相同的含义。

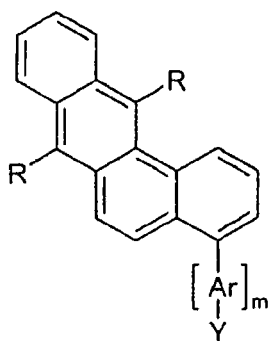
3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物，其选自式(3)至(24)：



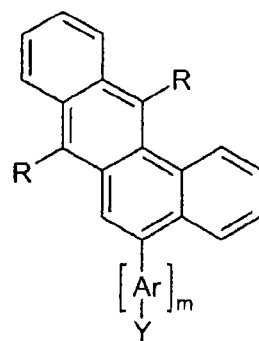
式(3)



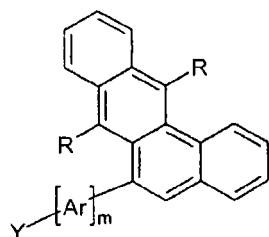
式(4)



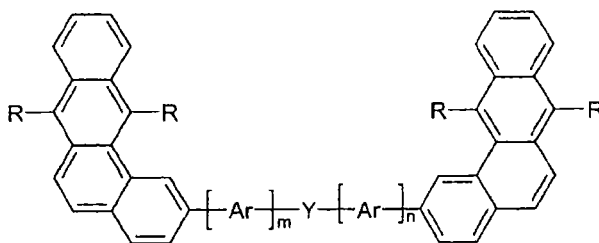
式(5)



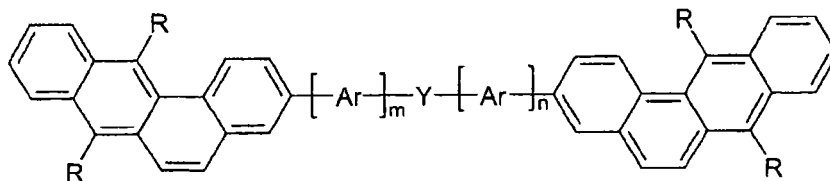
式(6)



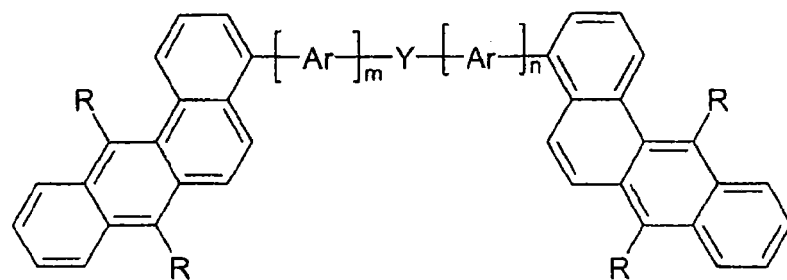
式(7)



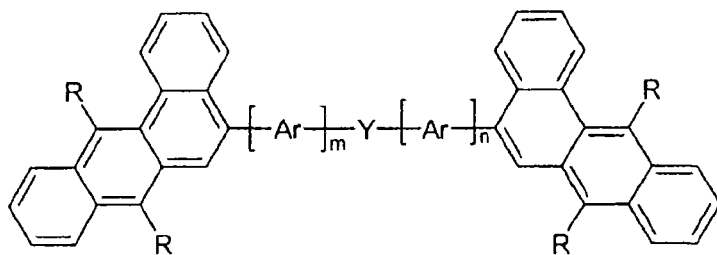
式(8)



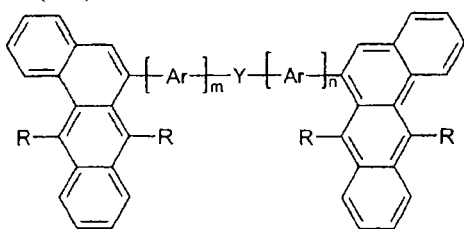
式(9)



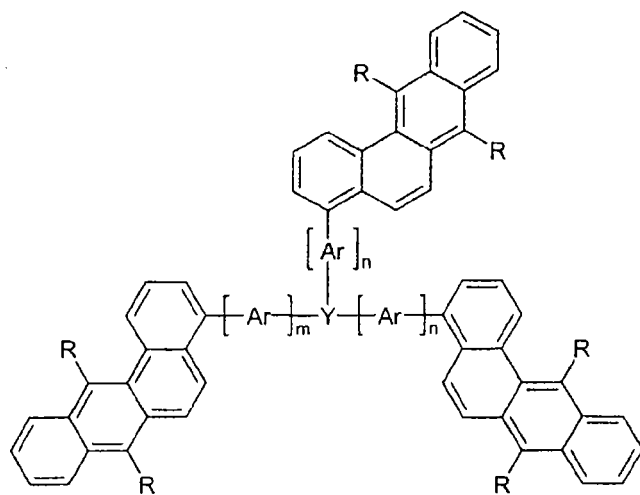
式(10)



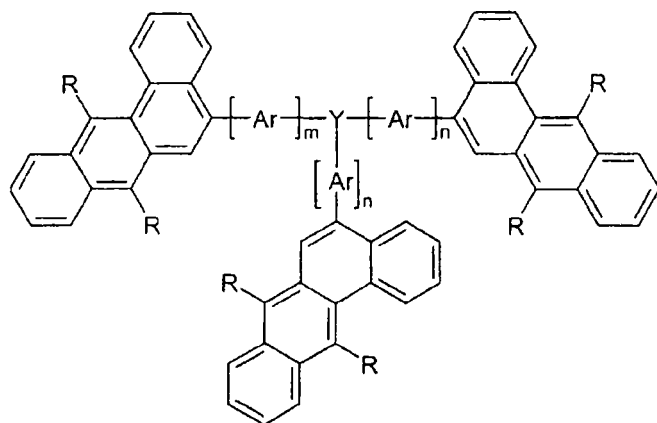
式(11)



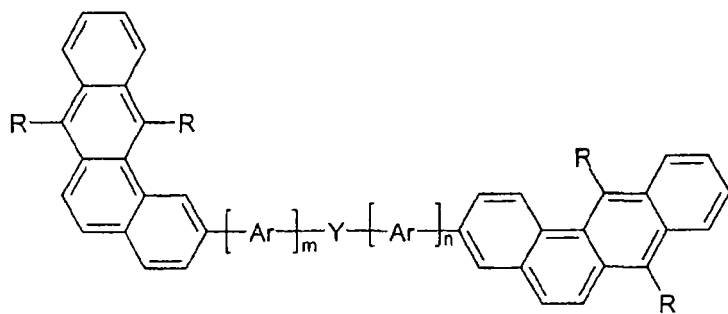
式(12)



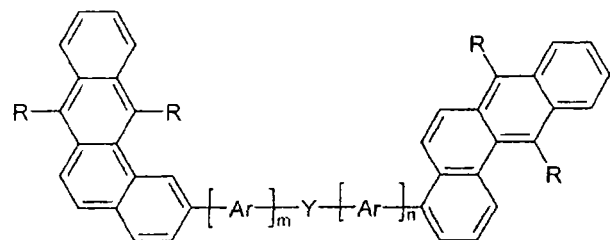
式(13)



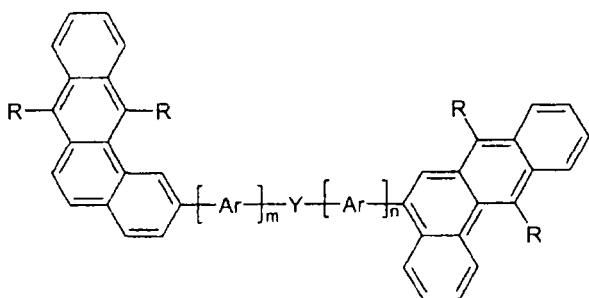
式(14)



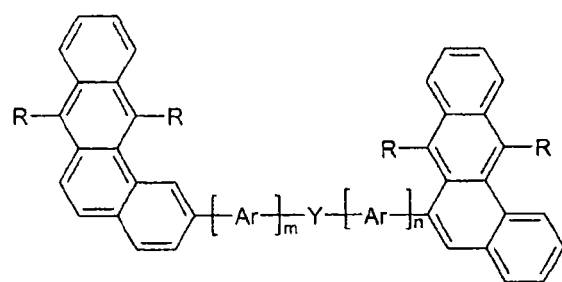
式(15)



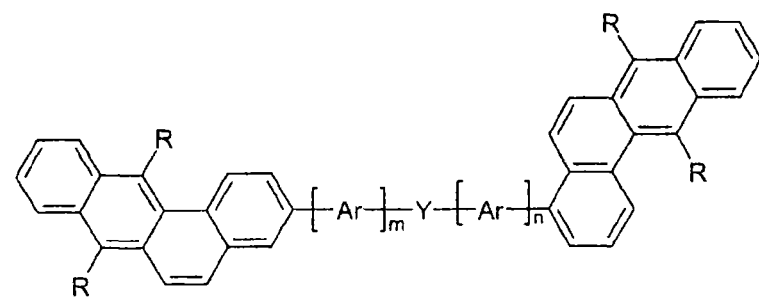
式(16)



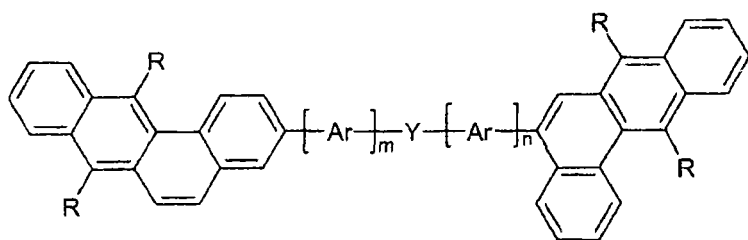
式(17)



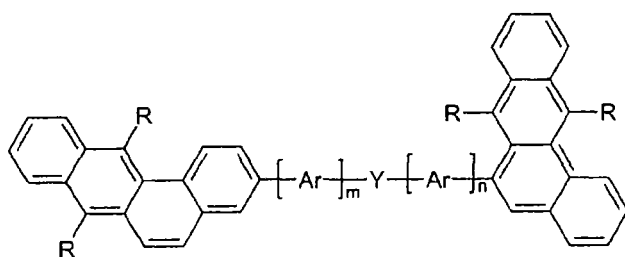
式(18)



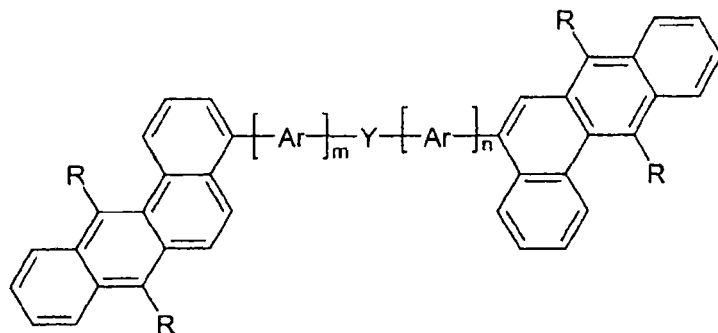
式(19)



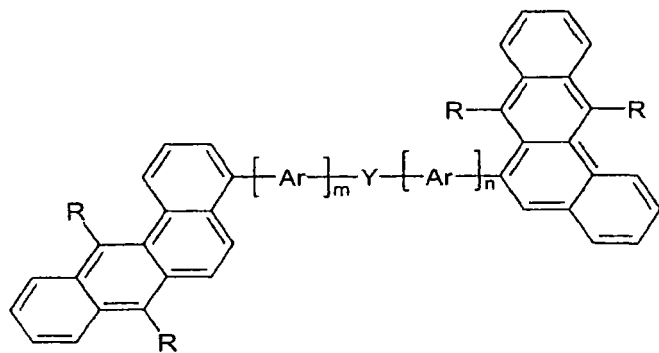
式(20)



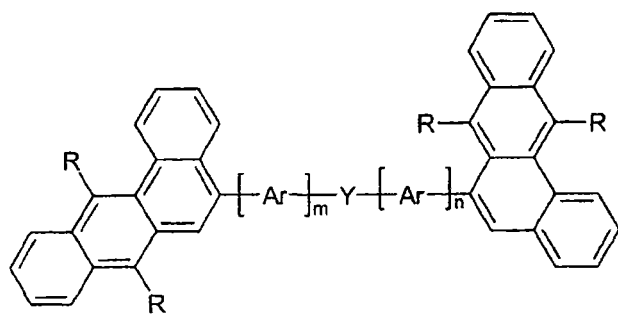
式(21)



式(22)



式(23)

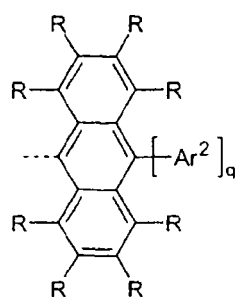


式(24)

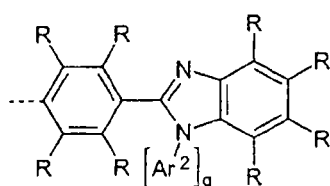
其中符号和标志具有如权利要求 1 所述相同的含义，其中苯并[a]蒽骨架可能还携带氘而不是氢，并且其中在式(3)至(7)中的基团 Y 代表单价的芳香或杂芳环系或者 $N(Ar^1)_2$ 基团。

4. 根据权利要求 1 至 3 中一项或多项的化合物，其特征在于基团 Y 由这些基团形成：苯、萘、蒽、吡啶、菲、苯并蒽、蒽、芘、菲咯啉、菲并咪唑、1,3,5-三嗪和苯并咪唑，或者如果 $p = 0$ ，代表 $N(Ar^1)_2$ 基团。

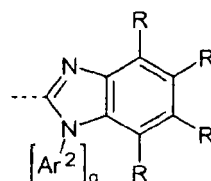
5. 根据权利要求 1 至 4 中一项或多项的化合物，其特征在于对于 $p = 0$ 或者在式(3)至(7)的化合物中，基团 Y 是下式(25)至(33)的基团：



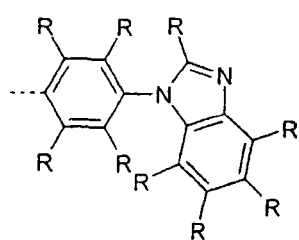
式(25)



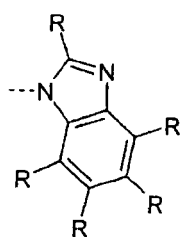
式(26)



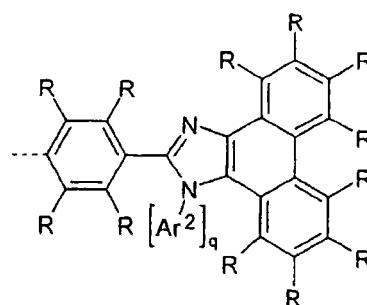
式(27)



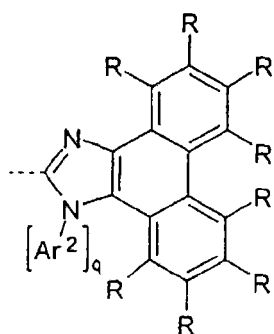
式(28)



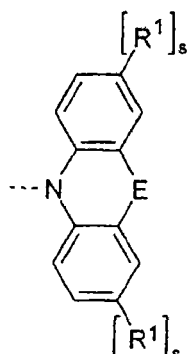
式(29)



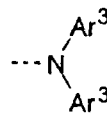
式(30)



式(31)



式(32)



式(33)

其中 R 和 R¹ 具有如权利要求 1 中表示的含义，而且：

Ar² 是具有 5 至 16 个芳香环原子的芳基或杂芳基，优选苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、蒽基、1-芘基、2-芘基、2-菲基、3-菲基、9-菲基、2-苯并咪唑、2-苈基、2-螺二苈基、荧蒽基、2-苯并[a]蒽基、3-苯并[a]蒽基、4-苯并[a]蒽基、5-苯并[a]蒽基或 6-苯并[a]蒽基，其各自可以被一个以上的基团 R¹ 取代，或者式(25)中式(32)或(33)的基团；

Ar³ 每次出现相同或不同，是具有 5 至 20 个芳香环原子的芳基或杂芳基，或者具有 15 至 30 个芳香环原子的三芳基胺基团，其各自可以被一个以上的基团 R¹ 取代，优选具有 6 至 14 个芳香环原子的芳基或杂芳基，或具有 18 至 30 个芳香环原子，优选具有 18 至 22 个芳香环原子的三芳基胺基团，其各自可以被一个以上的基团 R¹ 取代；

E 代表单键，O，S，N(R¹)或 C(R¹)₂，其中两个基团 R¹ 还可以通过成环作用形成螺环系；

q 是 1，2 或 3；

s 每一次出现相同或不同，是 0 或 1。

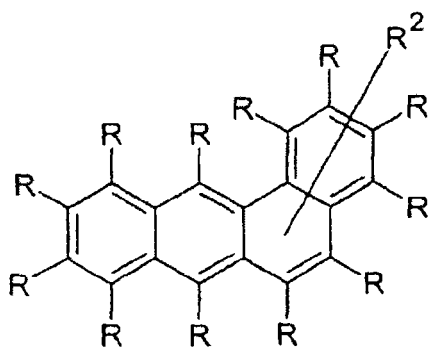
6. 根据权利要求 1 至 5 一项或多项所述的化合物，其特征在于式(1)至(24)的化合物中，符号 Ar，每次出现相同或不同地代表选自以下的亚芳基或杂亚芳基：1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、9,10-亚蒽基、2,7-亚菲基、3,6-亚菲基、1,6-亚芘基、2,7-亚芘基、2,6-亚吡啶基、2,5-亚吡啶基、2,2'-联苯基、3,3'-联苯基、4,4'-联苯基、2,7-苈基和 2,7-螺二苈基。

7. 根据权利要求 1 至 6 一项或多项的化合物, 其特征在于在其中 $p = 1$ 的式(1)和式(2)的化合物, 或者式(8)至(12)和式(15)至(24)的化合物中, 符号 Y 代表单键或者代表选自 $C=O$ 、 O 、 NAr^2 、 $POAr^2$ 、 $O-B(Ar^2)-O$ 、具有 1 至 6 个 C 原子的二价烷撑或亚烷基、或具有 5 至 14 个芳香环原子的二价芳香或杂芳环系的二价基团; 并且特征在于在其中 $p = 2$ 的式(1)和式(2)的化合物, 以及式(13)或(14)的化合物中, 符号 Y 代表 N 或具有 5 至 14 个芳香环原子的三价芳香或杂芳环系, 特别是代表 1,3,5-苯或 1,3,5-三嗪; 并且特征在于在其中 $p > 2$ 的式(1)和式(2)的化合物中, Y 代表具有 5 至 14 个芳环原子的相应的多价芳香或杂芳环系。

8. 制备根据权利要求 1 至 7 一项或多项的化合物的方法, 其中通过将任选取代的 2-(2'-芳基炔)苯基萘与亲电试剂反应, 使基团 Ar 或 Y 结合在苯并[a]蒽的 6-位。

9. 制备根据权利要求 1 至 7 一项或多项的化合物的方法, 其特征在于将被反应性离去基团, 特别是氯、溴、碘、三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸盐、硼酸或硼酸酯取代的苯并[a]蒽, 偶联至功能化的芳香化合物或单或二取代的胺, 特别是通过使用钯催化的 Suzuki 偶联或者通过 Hartwig-Buchwald 方法的钯-催化偶联。

10. 一种式(34)的化合物



式(34)

其中 R, R^1 和 Ar^1 具有如权利要求 1 所述相同的含义, 并且 R^2 在

苯并[a]蒽的 2、3、4、5 或 6 位结合，相应地没有基团 R 结合在这个位置，而且：

R^2 代表 $B(OR^1)_2$ 或 $B(OAr^1)_2$ 。

11. 含有一种或多种根据权利要求 1 至 7 一项或多项所述的化合物的寡聚物、聚合物或树枝状聚合物，其中一个以上的基团 R 或 Ar 或 Y 代表根据从权利要求 1 至 7 一项或多项的化合物到该聚合物、低聚物或树枝状聚合物的结合。

12. 根据权利要求 1 至 7 一项或多项的或者根据权利要求 10 的化合物，或者根据权利要求 11 的寡聚物、树枝状聚合物或聚合物在电子器件，特别是在有机电致发光器件中的用途。

13. 一种有机电子器件，优选选自有机电致发光器件、有机场效应晶体管（O-FET），有机薄膜晶体管（O-TFT），有机发光晶体管（O-LET），有机集成电路（O-IC），有机太阳能电池（O-SC），有机场猝灭器件（O-FQD），发光电化学电池（LEC），有机激光二极管（O-laser）或有机光接收器，其包含至少一种根据权利要求 1 至 7 一项或多项的或根据权利要求 10 的化合物或者至少一种根据权利要求 11 的寡聚物、树枝状聚合物或聚合物。

14. 根据权利要求 13 的有机电致发光器件，其特征在于对于荧光掺杂剂，根据权利要求 1 至 10 一项或多项的化合物用作主体材料，其中该荧光掺杂剂优选选自以下种类：单苯乙烯基胺，二苯乙烯基胺，三苯乙烯基胺，四苯乙烯基胺，苯乙烯基磷，苯乙烯基醚以及芳基胺，特别是含有稠合的芳香基的芳基胺。

15. 根据权利要求 13 或 14 的有机电致发光器件，其特征在于根据权利要求 1 至 7 一项或多项的化合物用作发光材料（掺杂剂），用作空穴传输材料，用作空穴注入材料或者用作电子传输材料。

用于有机电致发光器件的新材料

技术领域

本发明涉及有机半导体并涉及其在有机电子器件中的用途。

背景技术

正在开发用于许多不同类型电子应用的有机半导体。例如在 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中，描述了利用这些有机半导体作为功能材料的有机电致发光器件 (OLEDs) 的结构。然而，在这些装置能被用于高品质和长寿命的显示器之前，进一步的改进仍然是必要的。因而，特别是发蓝色光的有机电致发光器件的寿命不足和效率不足目前仍然代表了还没有令人满意地解决的问题。而且，需要化合物具有高热稳定性和高玻璃化转变温度以及是可升华且分解的。为了获得长的寿命，特别是为了在高温下使用，高的玻璃化转变温度是必要的。

对于荧光 OLEDs，大部分稠合的芳香化合物，特别是蒽衍生物根据现有技术用作主体材料，尤其用于发蓝色光电致发光器件，例如 9,10-双(2-萘基)蒽 (US 5935721)。WO 03/095445 和 CN 1362464 公开了在 OLEDs 中使用的 9,10-双(1-萘基)蒽衍生物。在 WO 01/076323、WO 01/021729、WO 04/013073、WO 04/018588、WO 03/087023 或 WO 04/018587 中公开了其他蒽衍生物。在 WO 04/016575 中公开了基于芳基取代的芘和蒹的主体材料。为了高品质的应用，必须具有改进的可利用的主体材料。

在发蓝色光化合物的情况下可以提及的现有技术是使用芳基乙烯基胺 (例如 WO 04/013073, WO 04/016575, WO 04/018587)。然而，这些化合物是热不稳定的，并且不能在分解的情况下蒸发，对于

OLED 生产其需要高的技术复杂性，因此代表了技术的缺点。因此，对于高品质的应用，具有改进的可利用的发光体是必要的，特别是对于装置和升华稳定性以及发光颜色。

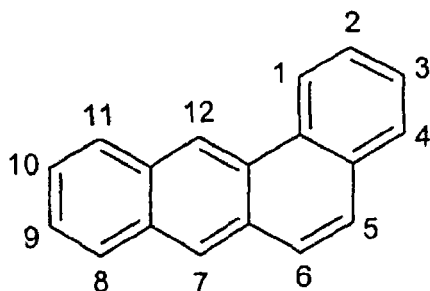
因此继续存在对改进材料的需要，特别是用于荧光发光体，尤其是用于蓝色荧光发光体的主体材料，以及热稳定的，产生良好效率并且同时在有机电子装置中的长寿命，在装置的生产 and 操作期间产生可重复的结果，以及容易合成获得的荧光材料。在空穴和电子传输材料的情况下，进一步的改进也是必要的。

发明内容

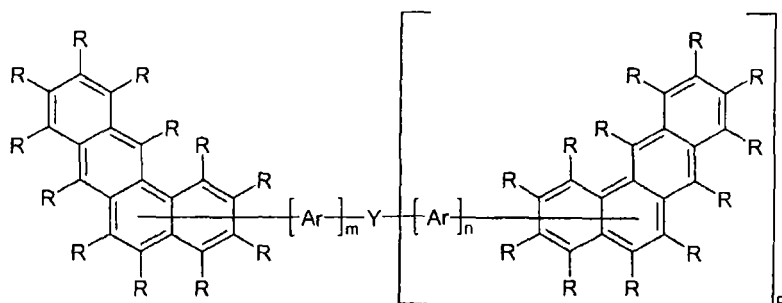
令人惊讶地，已经发现这样的苯并[a]蒽衍生物非常高度适于在有机电致发光装置中使用：该衍生物在 2、3、4、5 或 6 位的至少一个被芳香或杂芳基团，被二芳基氨基团或以下限定的其他基团之一取代。与根据现有技术材料相比，这些化合物能够增加有机电子器件的效率以及尤其是寿命。特别是，将它应用于蓝荧光装置。而且，这些化合物具有高的热稳定性。通常，因为它们具有高的玻璃化转变温度，这些材料非常高度适于在有机电子器件中使用。因此，本发明涉及这些材料并涉及其在有机电子器件中的用途。

已经在文献中（例如 K. Maruyama 等人，Chem. Lett. 1975, (1), 87-88; C. L. L. Chai 等人，Austr. J. Chem. 1995, 48 (3), 577-591; M. C. Kloetzel 等人，J. Org. Chem. 1961, 26, 1748-1754 等等）分散地描述了在这些位置被芳香取代基取代的苯并[a]蒽衍生物。然而，仅仅研究了这些化合物的合成和反应性。没有提到有机电子器件中这些化合物的用途。而且，WO 05/090365 公开了许多含有多环芳香基团的有机硅烷化合物，尤其还有在有机电致发光器件中的用途，此外还包括许多的其他的化合物，一种化合物是芳基取代的苯并蒽。这里，将这些化合物的特殊效果归因于有机硅基团的存在而不是被取代的苯并蒽骨架。

为清楚的目的，给出苯并[a]蒽的结构和数目如下：



本明涉及式(1)的不带电化合物



式(1)

其中基团 Ar 或 Y 经由苯并[a]蒽的 2、3、4、5 或 6 的位置之一结合，并且相应地没有基团 R 在这个位置结合，其中下列解释应用于符号和标志：

Ar 每一次出现相同或不同的是具有 5 至 40 个芳环原子的二价芳香或杂芳环系，其可以被一个以上基团 R 取代；

Y 取决于标志 p，是具有 5 至 40 个芳环原子的单、二、三、四、五或六价的芳香或杂芳环系，其可以被一个以上基团 R 取代；或者如果 $p = 0$ ，Y 是 $N(Ar^1)_2$ ， $C(=O)Ar^1$ 或者 $P(=O)(Ar^1)_2$ 基团；或者如果 $p = 1$ ，Y 是单键或 $C=O$ ， O ， S ， SO ， SO_2 ， NR^1 ， NAr^1 ， PAR^1 ， $P(=O)Ar^1$ ， $P(=S)Ar^1$ ， $O-B(Ar^1)-O$ ， $O-BR^1-O$ ， BAR^1 ， $-CR^1=CR^1-$ ， $-C\equiv C-$ ，具有 1 至 20 个 C 原子的亚烷基或次烷基基团，其每个还可以被一个以上基团 R^1 取代，其中一个以上非相邻的 CH_2 基团可以被 $R^1C=CR^1$ ， $C\equiv C$ ， $Si(R^1)_2$ ， $Ge(R^1)_2$ ， $Sn(R^1)_2$ ， $C=O$ ， $C=S$ ， $C=Se$ ， $C=NR^1$ ， $P(=O)(R^1)$ ， SO ， SO_2 ， NR^1 ， O ， S 或 $CONR^1$ 替代，并且其中一个以上 H 原子可以

被 F, Cl, Br, I, CN 或 NO_2 替代; 或者如果 $p = 2$, Y 等于 B, B_3O_3 , CR^1 , CAr^1 , N, P, $\text{P}=\text{O}$ 或 $\text{P}=\text{S}$;

R 每次出现相同或不同的是 H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $\text{N}(\text{Ar}^1)_2$, $\text{N}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}^1$, $\text{P}(\text{Ar}^1)_2$, $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar}^1)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{Ar}^1$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{Ar}^1$, $\text{CR}^1=\text{CR}^1\text{Ar}^1$, CN, NO_2 , $\text{Si}(\text{R}^1)_3$, $\text{B}(\text{OAr}^1)_2$, $\text{B}(\text{OR}^1)_2$, OSO_2R^1 , OH, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基或硫代烷氧基或者具有 2 至 40 个 C 原子的直链烷氧基或者具有 3 至 40 个 C 原子的支化或环状烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 其各自可以被一个以上基团 R^1 取代, 其中一个以上非相邻的 CH_2 基团可以被 $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{Se}$, $\text{C}=\text{NR}^1$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$, SO, SO_2 , NR^1 , O, S 或 CONR^1 替代, 并且其中一个以上 H 原子可以被 D, F, Cl, Br, I, CN 或 NO_2 替代, 或者具有 5 至 60 个芳环原子的芳香或杂芳环系, 其可以被一个以上非芳基 R 取代, 或者具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳环系, 其可以被一个以上非芳基 R 取代, 或者这些体系的综合; 这里两个以上相邻的取代基 R 还可以彼此形成单或多环的脂肪环系;

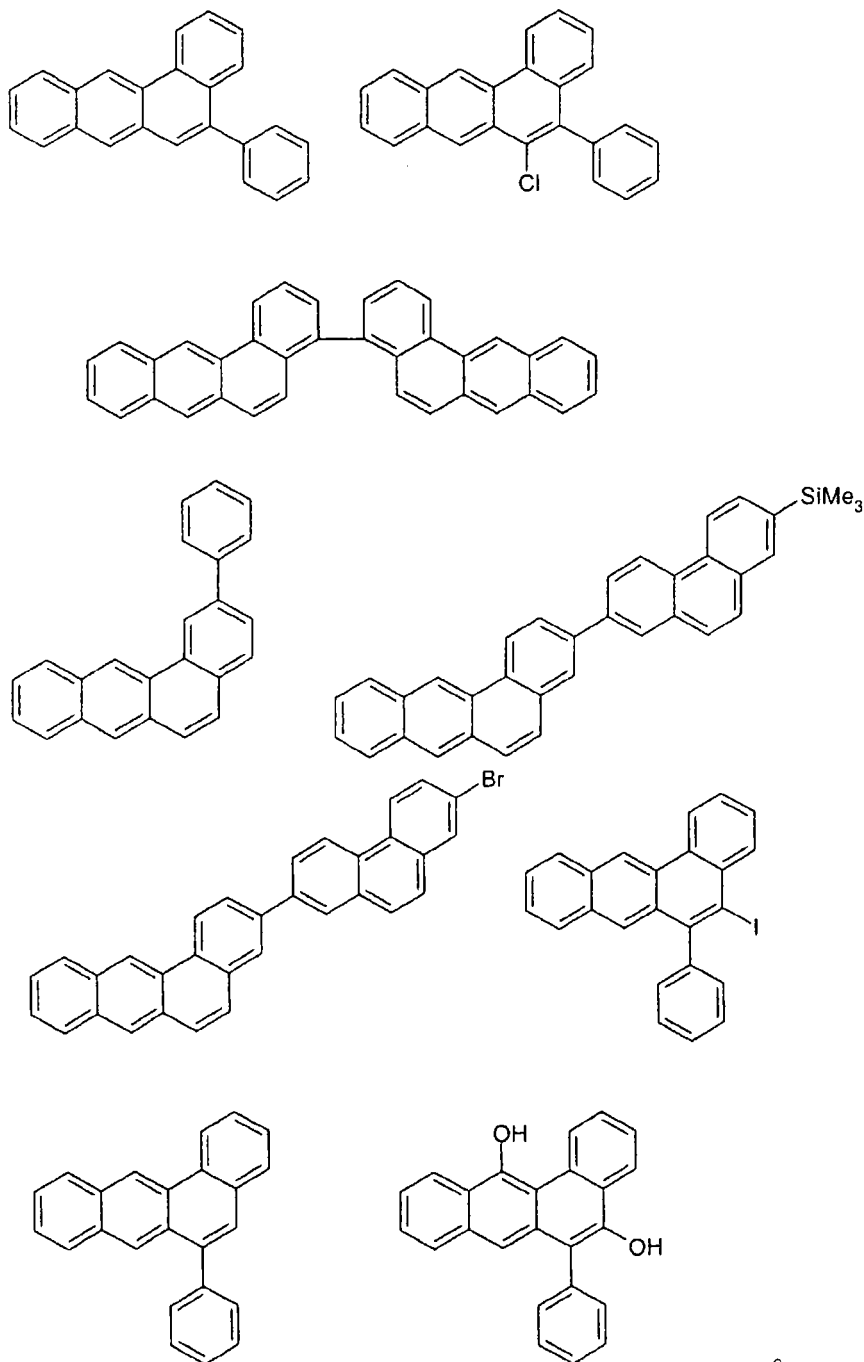
Ar^1 每一次出现相同或不同的是具有 5 至 30 个芳环原子的芳香或杂芳环系, 其可以被一个以上非芳基 R 取代; 这里, 结合至相同的氮或磷原子的两个基团 Ar^1 还可以通过单键或通过选自 $\text{B}(\text{R}^1)$, $\text{C}(\text{R}^1)_2$, $\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{NR}^1$, $\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)_2$, O, S, $\text{S}=\text{O}$, SO_2 , $\text{N}(\text{R}^1)$, $\text{P}(\text{R}^1)$ 和 $\text{P}(=\text{O})\text{R}^1$ 的桥连彼此连接;

R^1 每一次出现相同或不同的是 H 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂肪、芳香和/或杂芳烃基, 另外其中一个以上 H 原子可以被 F 替代; 这里两个以上相邻的取代基 R^1 还可以彼此形成单或多环的脂肪或芳香环系;

m, n 每一次出现相同或不同的是 0, 1, 2 或 3;

p 是 0, 1, 2, 3, 4 或 5;

下列化合物不包括在本发明中:



式(1)的化合物优选具有大于 70°C 的玻璃化转变温度 T_g ，特别优选大于 100°C ，非常特别优选地大于 130°C 。

为了本发明的目的，芳基含有 6 至 60 个 C 原子；为了本发明的目的，杂芳基含有 2 至 60 个 C 原子以及至少一个杂原子，条件是 C 原子和杂原子的总数至少为 5。杂原子优选选自 N、O 和/或 S。这里芳基或杂芳基意味着简单的芳环，即苯，或者简单的杂芳环，例如吡啶、噻

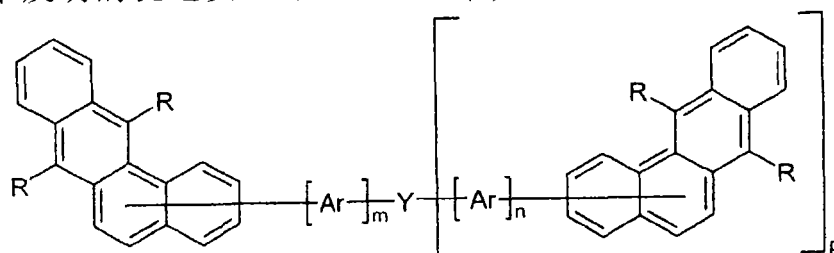
啶、噻吩等等，或者稠合的芳基或杂芳基，例如萘、蒽、芘、喹啉、异喹啉、苯并咪唑、菲等等。

为了本发明的目的，芳香环系在环系中含有 6 至 40 个 C 原子。为了本发明的目的，杂芳环系在环系中含有 2 至 40 个 C 原子和至少一个杂原子，条件是 C 原子和杂原子的总和至少为 5。该杂原子优选选自 N、O 和/或 S。为了本发明的目的，芳香或杂芳环系规定为是指不必指仅含有芳基或杂芳基的体系，还包括其中多个芳基或杂芳基也可以被短的非芳香单元（优选小于 10% 的非 H 原子）间断，比如 sp³ 杂化的 C、N 或 O 原子。因此，例如，诸如 9,9'-螺二芴，9,9-二芳基芴，三芳基胺，二芳基醚，二苯乙烯，二苯甲酮等等的体系也规定为是指为了本发明目的的芳香环系。同样，芳香或杂芳环系是指其中多个芳基或杂芳基通过单键彼此连接的体系，例如联苯、三联苯或二吡啶。

为了本发明的目的，C₁-C₄₀ 烷基，另外其中单个 H 原子或 CH₂ 基团可以被以上基团取代，特别优选是指这些基团：甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，2-甲基丁基，正戊基，仲戊基，环戊基，正己基，环己基，正庚基，环庚基，正辛基，环辛基，2-乙基己基，三氟甲基，五氟乙基，2,2,2-三氟乙基，乙烯基，丙烯基，丁烯基，戊烯基，环戊烯基，己烯基，环己烯基，庚烯基，环庚烯基，辛烯基，环辛烯基，乙炔基，丙炔基，丁炔基，戊炔基，己炔基或辛炔基。C₁-C₄₀ 烷氧基特别优选是指甲氧基，三氟甲氧基，乙氧基，正丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，叔丁氧基或 2-甲基丁氧基。具有 5-40 个芳香环原子的芳香或杂芳环系，其在各自情况下还可以被上述基团 R 取代并且可以经由在芳香或杂芳环系上任何期望的位置连接，是指特别是源自以下物质的基团：苯，萘，蒽，菲，芘，蒎，芴，芘，蒹，芘，茈，蒽，丁省，戊省，苯并蒽，二苯并蒽，苯并芘，联苯，二亚苯，三联苯，三亚苯，芴，螺二芴，二氢菲，二氢芘，四氢芘，顺式或反式茛并芴，三聚茛，异三聚茛，螺三聚茛，螺异三聚茛，呋喃，苯并呋喃，异苯并呋喃，二苯并呋喃，噻吩，苯并噻吩，

异苯并噻吩，二苯并噻吩，吡咯，吲哚，异吲哚，吡啶，喹啉，异喹啉，吡啶，菲啶，苯并-5,6-喹啉，苯并-6,7-喹啉，苯并-7,8-喹啉，吩噻嗪，吩噻嗪，吡啶，吲哚，咪唑，苯并咪唑，萘并咪唑，菲并咪唑，吡啶并咪唑，吡啶并咪唑，喹啉并咪唑，噁唑，苯并噁唑，萘并噁唑，蒽并噁唑，菲并噁唑，异噁唑，1,2-噁唑，1,3-噁唑，苯并噁唑，哒嗪，苯并哒嗪，嘧啶，苯并嘧啶，喹啉，1,5-二氮杂蒽，2,7-二氮杂芘，2,3-二氮杂芘，1,6-二氮杂芘，1,8-二氮杂芘，4,5-二氮杂芘，4,5,9,10-四氮杂芘，吡嗪，吩嗪，吩噻嗪，吩噻嗪，荧红环，萘啶，氮杂吡啶，苯并吡啶，菲咯啉，1,2,3-三唑，1,2,4-三唑，苯并三唑，1,2,3-噁二唑，1,2,4-噁二唑，1,2,5-噁二唑，1,3,4-噁二唑，1,2,3-噻二唑，1,2,4-噻二唑，1,2,5-噻二唑，1,3,4-噻二唑，1,3,5-三嗪，1,2,4-三嗪，1,2,3-三嗪，四唑，1,2,4,5-四嗪，1,2,3,4-四嗪，1,2,3,5-四嗪，嘌呤，蝶啶，中氮茛和苯并噻二唑。

本发明的优选实施方式涉及式(2)的化合物



式(2)

其中基团 Ar 或 Y 经由苯并[a]蒽的 2、3、4、5 或 6 的位置之一结合，并且其中符号和标志具有如上所述相同的含义。如果式(2)中苯并[a]蒽上的两个取代基 R 仅有一个与氢不同，则优选该取代基在苯并[a]蒽的 7-位。

如上所述，基团 Ar 或 Y 经由 2、3、4、5 或 6 的位置结合至苯并[a]蒽。如果式(1)或(2)的化合物包含多个苯并[a]蒽单元，即如果标志 p 是 1 以上，则这些单元的每个可以经由苯并[a]蒽的相同位置或经由苯并[a]蒽的不同位置结合。经由苯并[a]蒽相同位置的结合具有这样的优

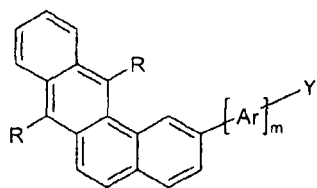
点：该化合物更容易合成获得。经由苯并[a]蒽不同位置的结合产生不对称的化合物，其通常具有这样的优点：它们更易溶解并且具有更高的玻璃化转变温度。

在本发明的优选实施方式中，式(1)或式(2)中的基团 Ar 或 Y 经由苯并[a]蒽的 2 或 3 位结合，意味着苯并[a]蒽在 Ar 或 Y 的迫位没有取代基或质子。在这样的情况下，关于苯并[a]蒽-Ar 或苯并[a]蒽-Y 键的阻转异构体的形成是不可能的，甚至在大体积的基团 Ar 或 Y 的情况下，比如蒽。

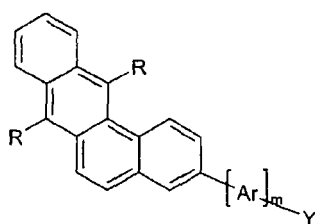
在本发明进一步的优选实施方式中，式(1)或式(2)中的基团 Ar 或 Y 经由苯并[a]蒽的 4, 5 或 6 位结合，意味着苯并[a]蒽在 Ar 或 Y 的迫位具有取代基或质子。在这样的情况下，在大体积的基团 Ar 或 Y，比如蒽的情况下，关于苯并[a]蒽-Ar 或苯并[a]蒽-Y 键的阻转异构体的形成是可能的。

为了本发明的目的，在苯并[a]蒽上的迫位规定为与萘的限定类似。

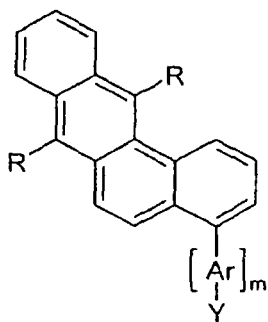
式(1)的结构特别优选的实施方式是式(3)至(24)的结构：



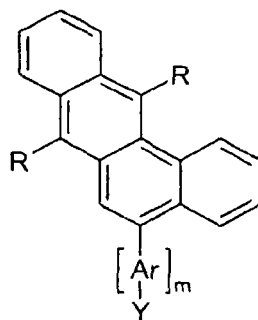
式(3)



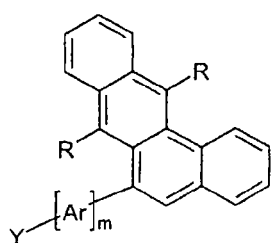
式(4)



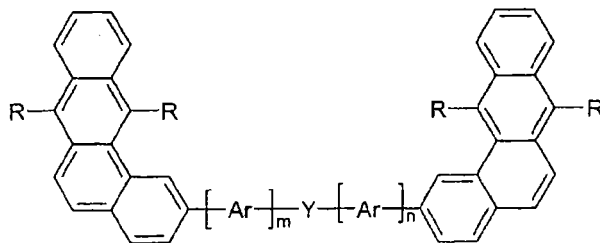
式(5)



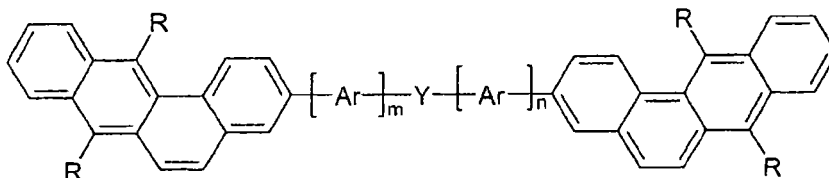
式(6)



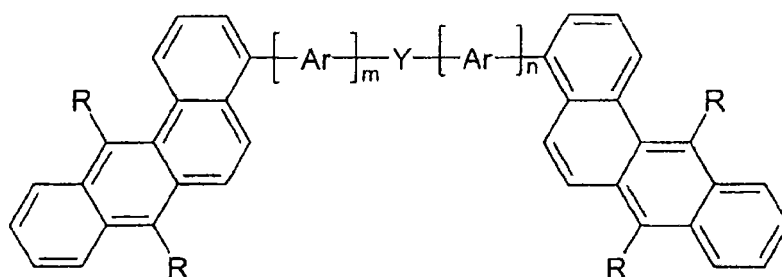
式(7)



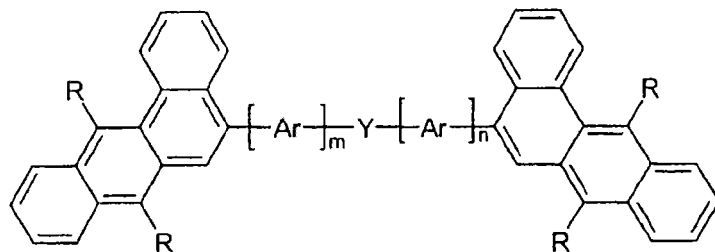
式(8)



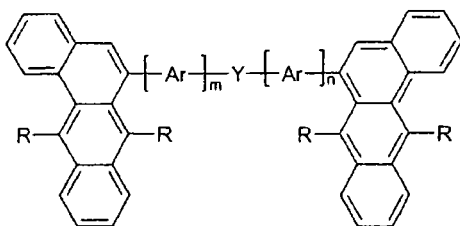
式(9)



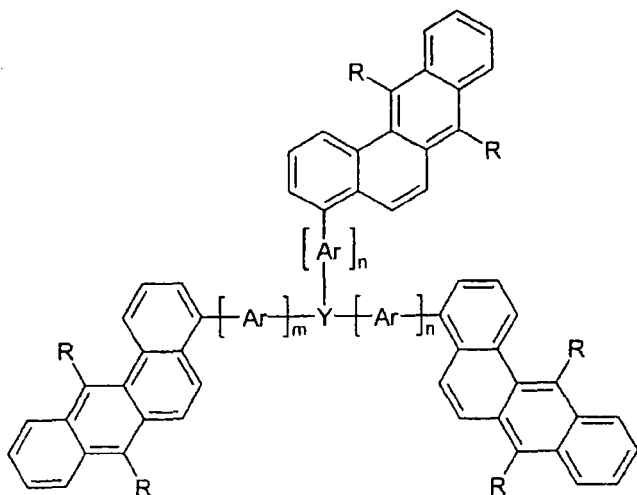
式(10)



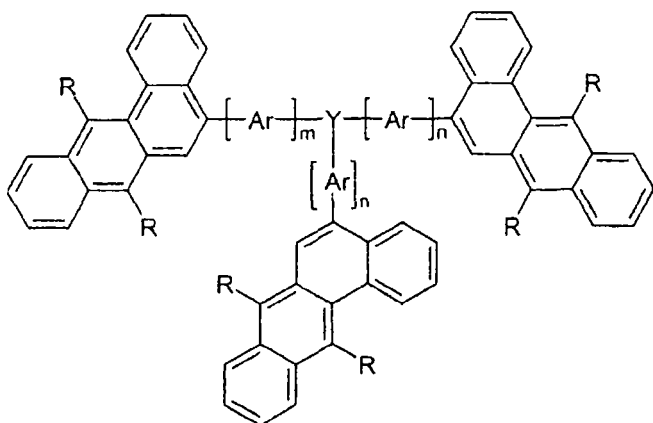
式(11)



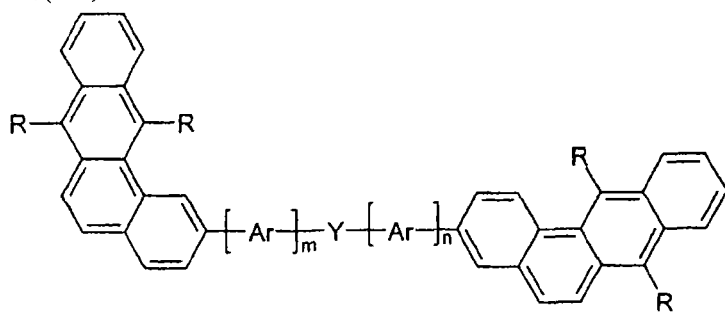
式(12)



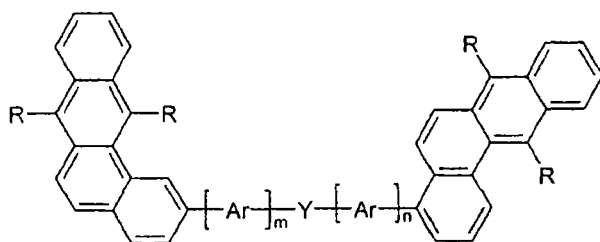
式(13)



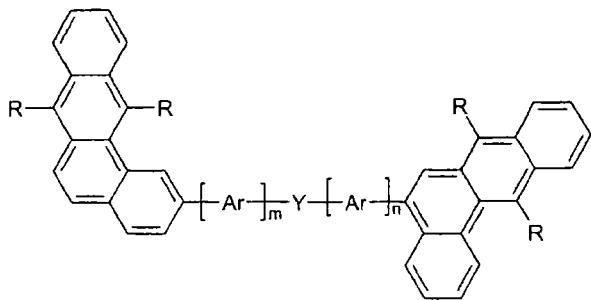
式(14)



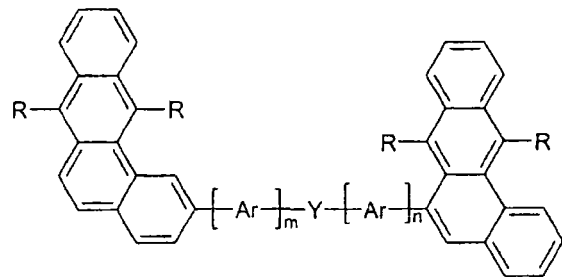
式(15)



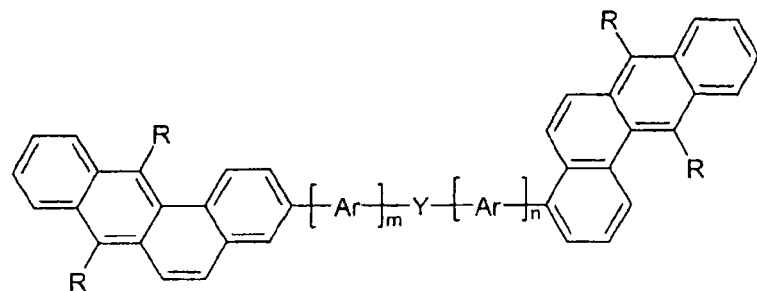
式(16)



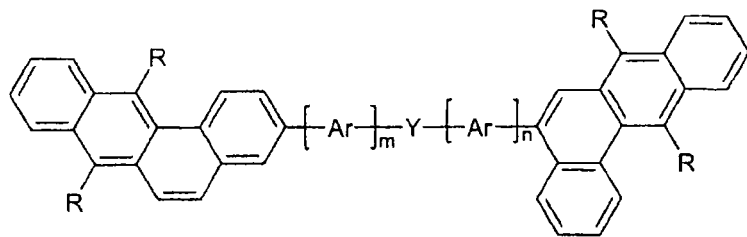
式(17)



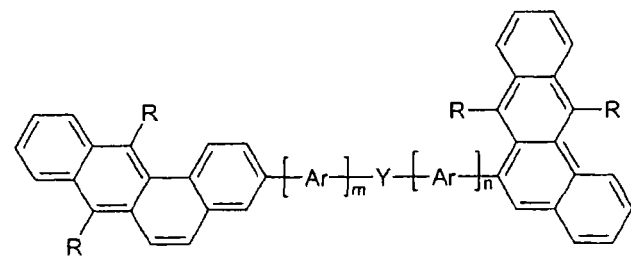
式(18)



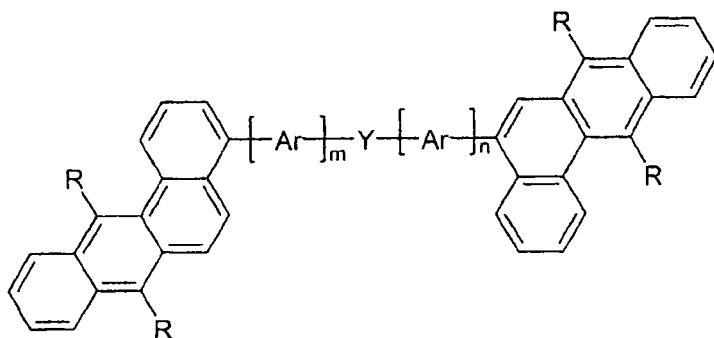
式(19)



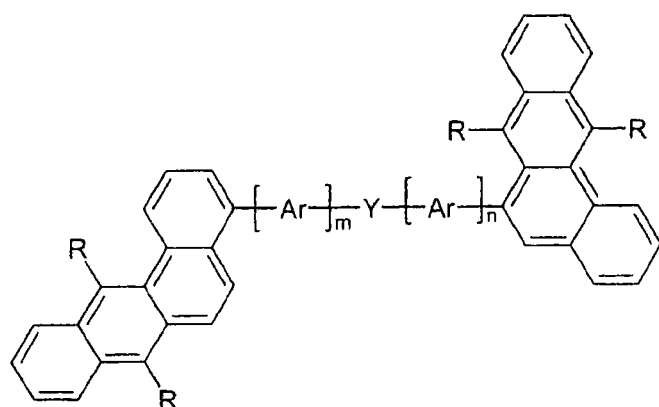
式(20)



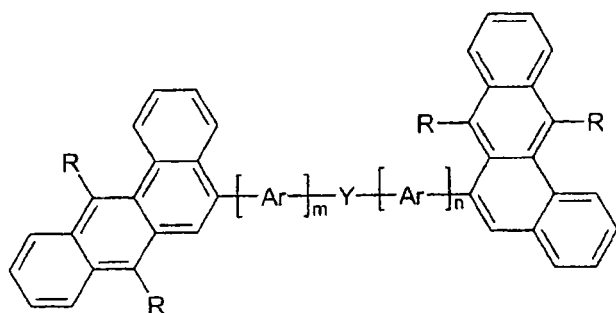
式(21)



式(22)



式(23)

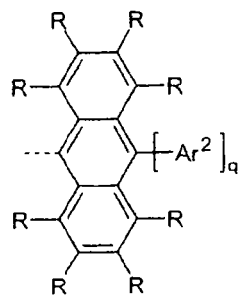


式(24)

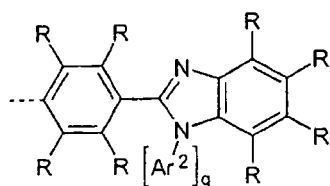
其中符号和标志具有如上所述相同的含义，其中苯并[a]蒽骨架还可以携带氘而不是氢，并且其中式(3)至(7)中基团 Y 代表单价的芳香或杂芳环系或者 $N(Ar^1)_2$ 基团。

式(3)至(24)的结构中，在 12-位的取代基 R 优选是氢或氘，特别是氢。特别地优选两个取代基 R，即 7-和 12-位的取代基都是氢或氘，特别是氢。

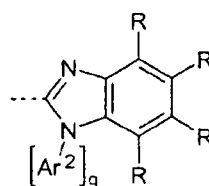
而且优选式(1)或式(3)至(7)的化合物,其中符号 Y 代表纯的芳香或杂芳体系,其不包含非芳香基团并且可以是稠合或非稠合的,或者代表芳香氨基。特别优选基团 Y 由芳基或者杂芳基苯、萘、蒽、咪唑、菲、苯并蒽、蒽、芘、菲咯啉、1,3,5-三嗪、苯并咪唑和菲并咪唑形成,或者如果 $p = 0$, 代表 $N(Ar^1)_2$ 基团。对于 $p = 0$ 或者对于式(3)至(7)的化合物,非常特别优选的基团 Y 是下式(25)至(33)的基团:



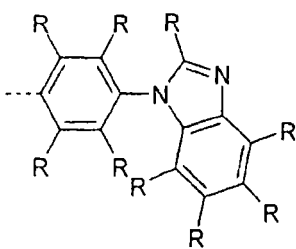
式(25)



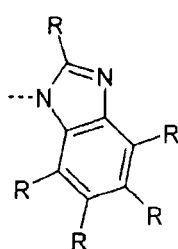
式(26)



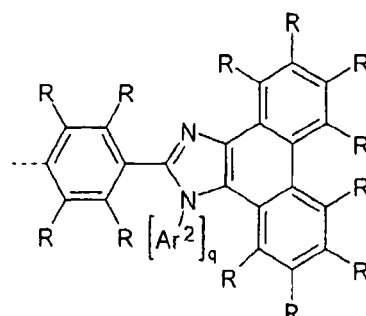
式(27)



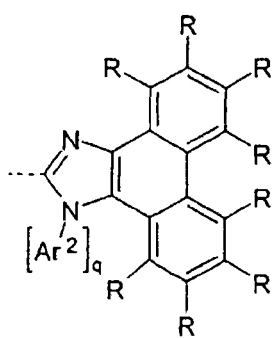
式(28)



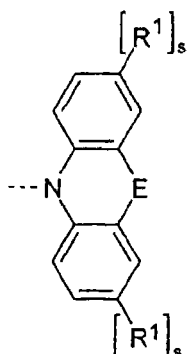
式(29)



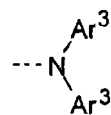
式(30)



式(31)



式(32)



式(33)

其中 R 和 R^1 具有如上所述的含义,而且:

Ar^2 是具有 5 至 16 个芳香环原子的芳基或杂芳基、优选苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、蒽基、1-芘基、2-芘基、2-菲基、3-菲基、

9-菲基、2-苯并咪唑或茋基，其各自可以被一个以上的基团 R^1 取代，或者式(25)中式(32)或(33)的基团；

Ar^3 每次出现相同或不同，是具有 5 至 20 个芳香环原子的芳基或杂芳基，或者具有 15 至 30 个芳香环原子的三芳基胺基团，其各自可以被一个以上的基团 R^1 取代，优选具有 6 至 14 个芳香环原子的芳基或杂芳基，或具有 18 至 30 个芳香环原子，优选具有 18 至 22 个芳香环原子的三芳基胺基团，其各自可以被一个以上的基团 R^1 取代；

E 代表单键，O，S，N(R^1)或 C(R^1)₂，其中两个基团 R^1 还可以通过成环作用形成螺环系；

q 是 1, 2 或 3；

s 每一次出现相同或不同的是 0 或 1。

对于 $q = 2$ ，特别优选的体系是邻二苯基，间二苯基，对二苯基，亚苯基-1-萘基，亚苯基-2-萘基，N-苯基-2-苯并咪唑，2-苈基和 2-螺二苈基。

式(33)中的 Ar^3 是相同或不同的，特别优选地代表苯基、1-萘基、2-萘基、2-、3-或 4-三苯胺、1-或 2-萘基二苯基胺，其各自可以经由萘基或苯基或 1-或 2-二萘基苯基胺结合，其各自可以经由萘基或苯基结合。这些基团各自可以被一个以上具有 1 至 4 个 C 原子的烷基，或者被一个以上具有 3 至 8 个 C 原子的环或二环烷基或者氟取代。

而且优选式(1)至(24)的化合物，其中符号 Ar，每次出现相同或不同的代表选自以下的二价芳香或杂芳环系：1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、9,10-亚茋基、2,7-亚菲基、3,6-亚菲基、1,6-亚茈基、2,7-亚茈基、2,6-亚吡啶基、2,5-亚吡啶基、2,2'-联苯基、3,3'-联苯基、4,4'-联苯基、2,7-苈基和 2,7-螺二苈基。应该明确地强调这一点：式(1)或式(2)或式(8)至(24)中的 Ar 基团可以选择相同的或不同的。

而且优选其中 $p = 1$ 的式(1)和式(2)的化合物，以及式(8)至(12)和

式(15)至(24)的化合物，其中符号 Y 代表单键或者代表选自 C=O、O、NAr²、POAr²、O-B(Ar²)-O、具有 1 至 6 个 C 原子的二价亚烷基或次烷基、或具有 5 至 14 个芳香环原子的二价芳香或杂芳环系的二价基团。而且优选其中 p = 2 的式(1)和式(2)的化合物，以及式(13)或(14)的化合物，其中符号 Y 代表 N 或具有 5 至 14 个芳香环原子的三价芳香或杂芳环系，特别是代表 1,3,5-苯或 1,3,5-三嗪。在其中 p > 2 的式(1)和式(2)的化合物中，Y 优选代表具有 5 至 14 个芳环原子的相应的多价芳香或杂芳环系。

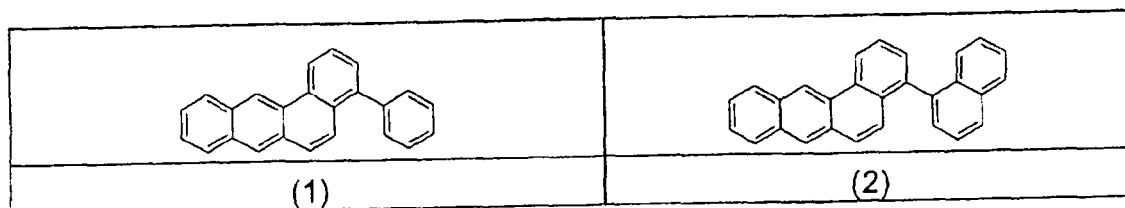
在式(1)或(2)的化合物或者式(8)至(24)的化合物中，所有标志 m 和 n 可以选择相同的，这产生对称的化合物，或者它们可以选择不同的，这产生不对称的化合物。如上所述，对称的化合物具有比较容易合成获得的优点，不对称的化合物具有更适当的物理性能的优点。

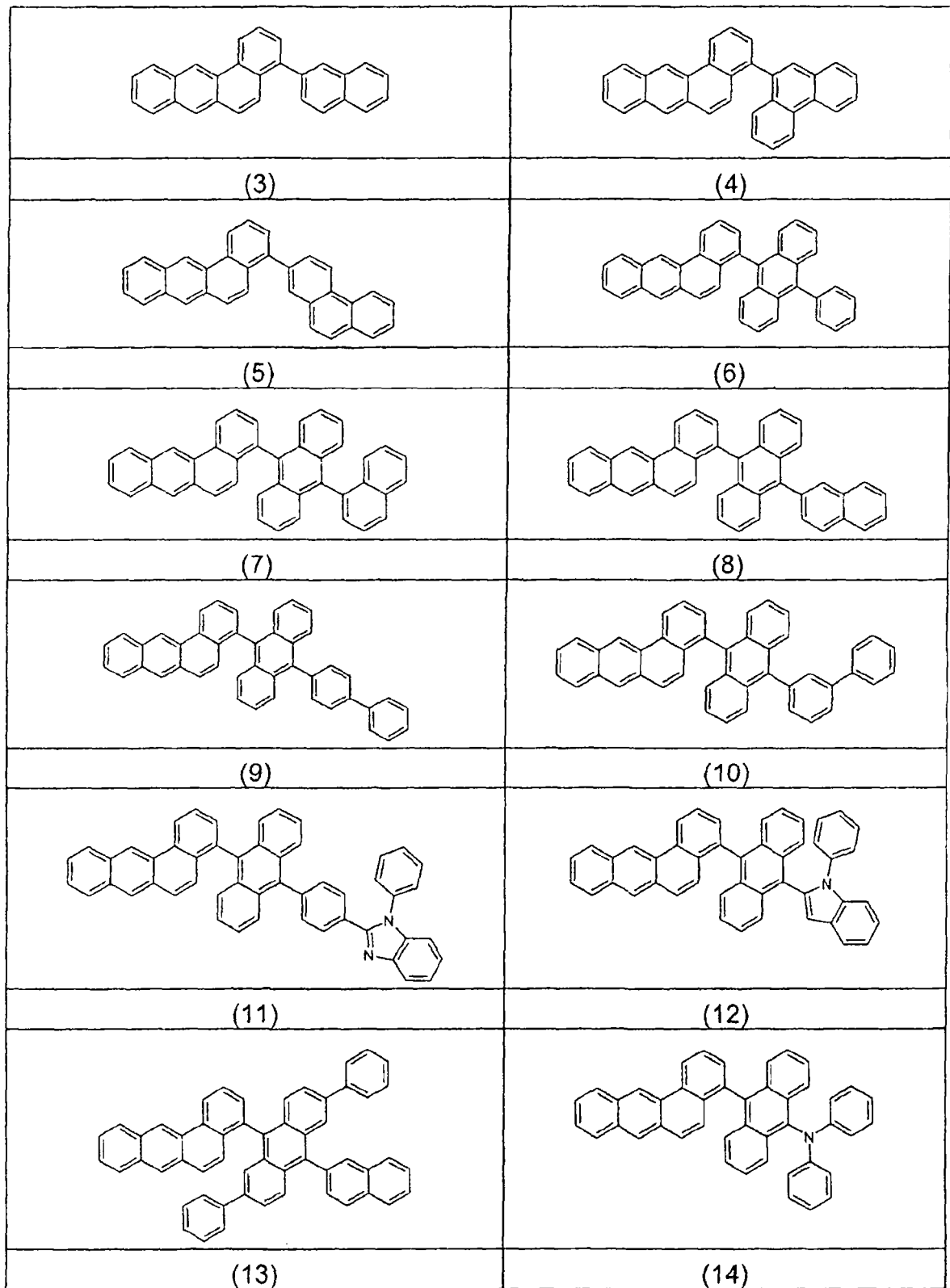
此外，优选式(1)或(2)的化合物，或者式(3)至(24)的化合物，其中标志 m 和 n 代表 0 或 1。

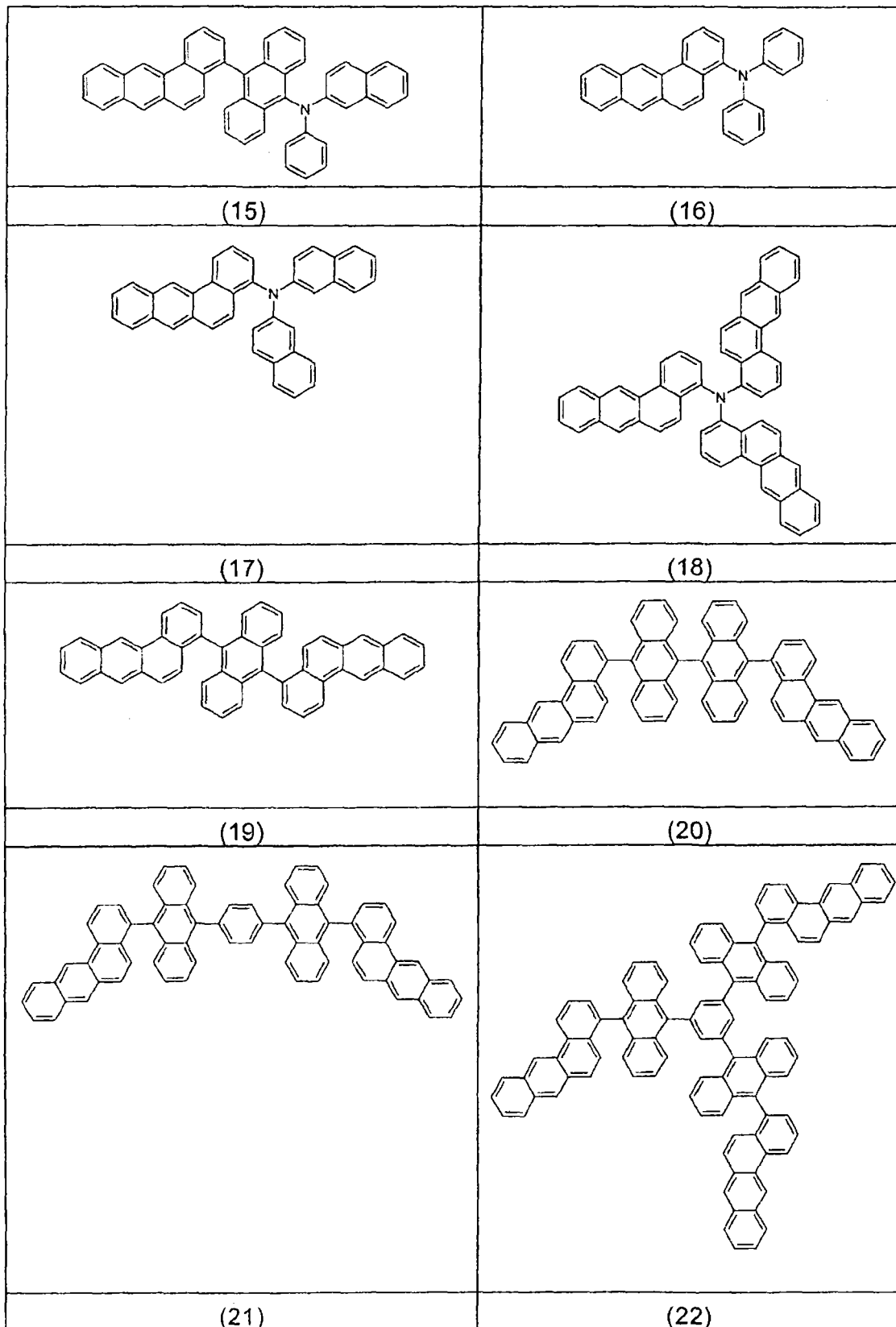
此外，优选式(1)或(2)的化合物，或者式(3)至(24)的化合物，其中标志 p 代表 0、1 或 2，特别优选代表 0 或 1。

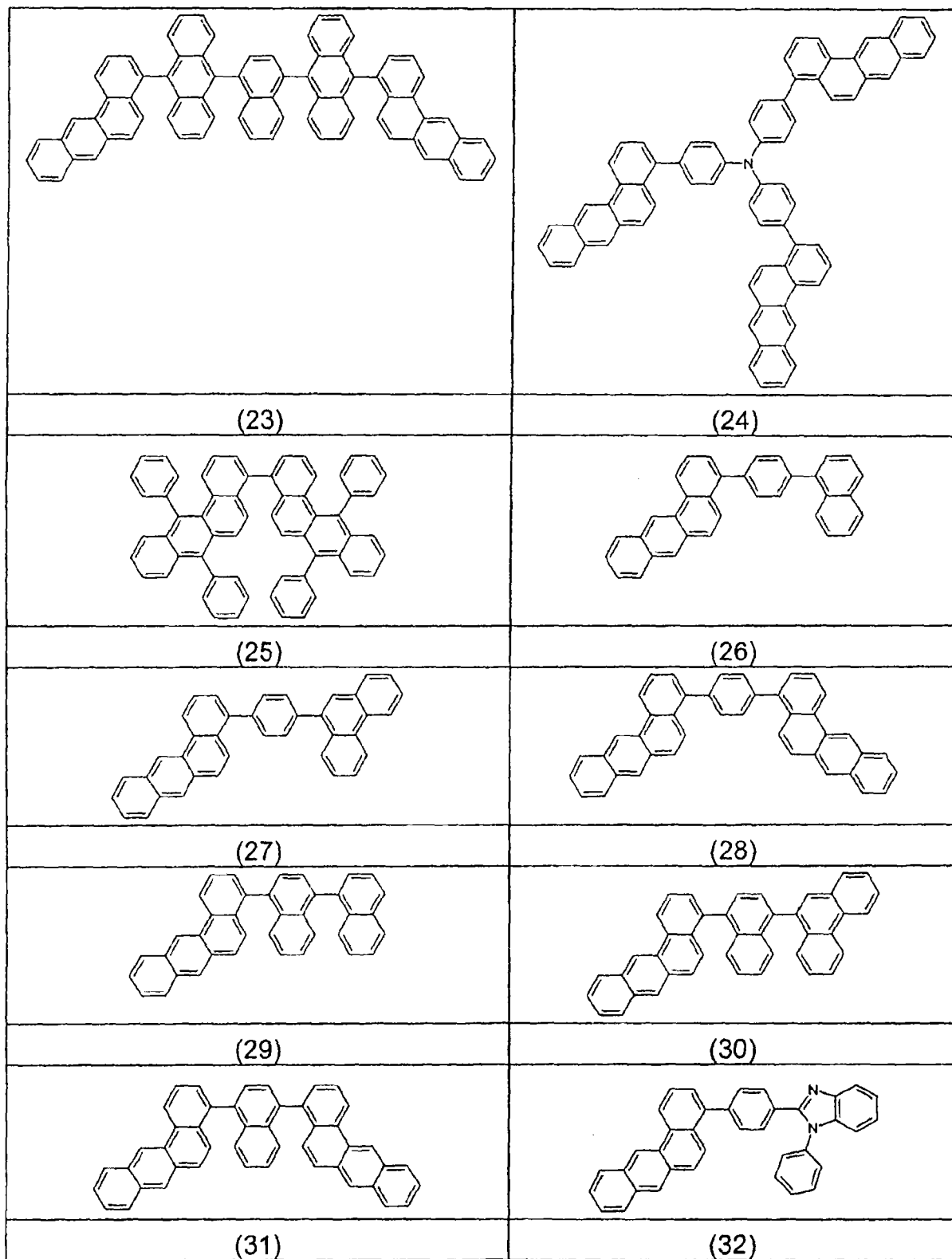
如果基团 R 代表 N(Ar¹)₂ 基团，这个基团优选选自如上所述式(32)或式(33)的基团。

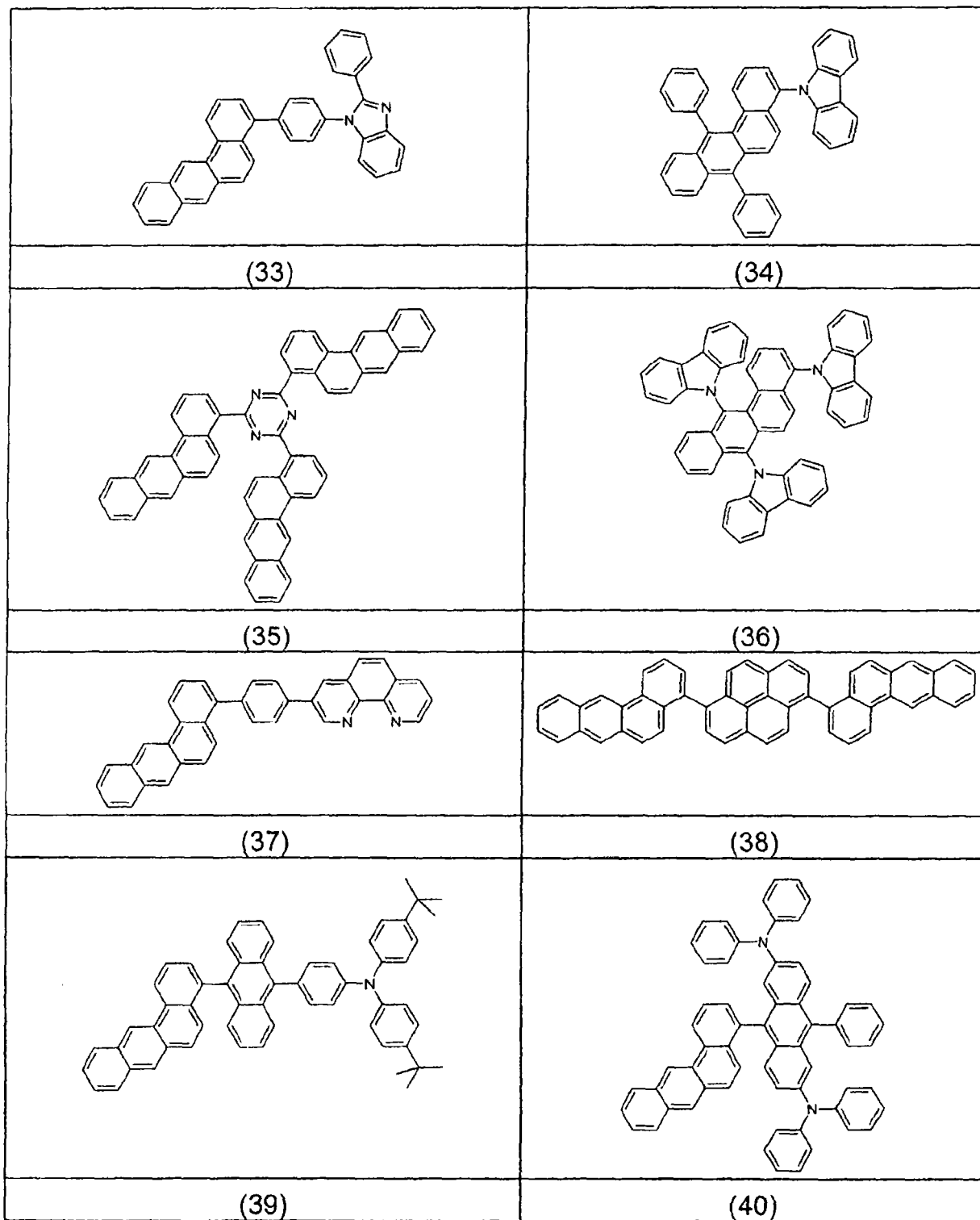
式(1)的优选化合物的实例是如下所述的结构(1)至(338)。

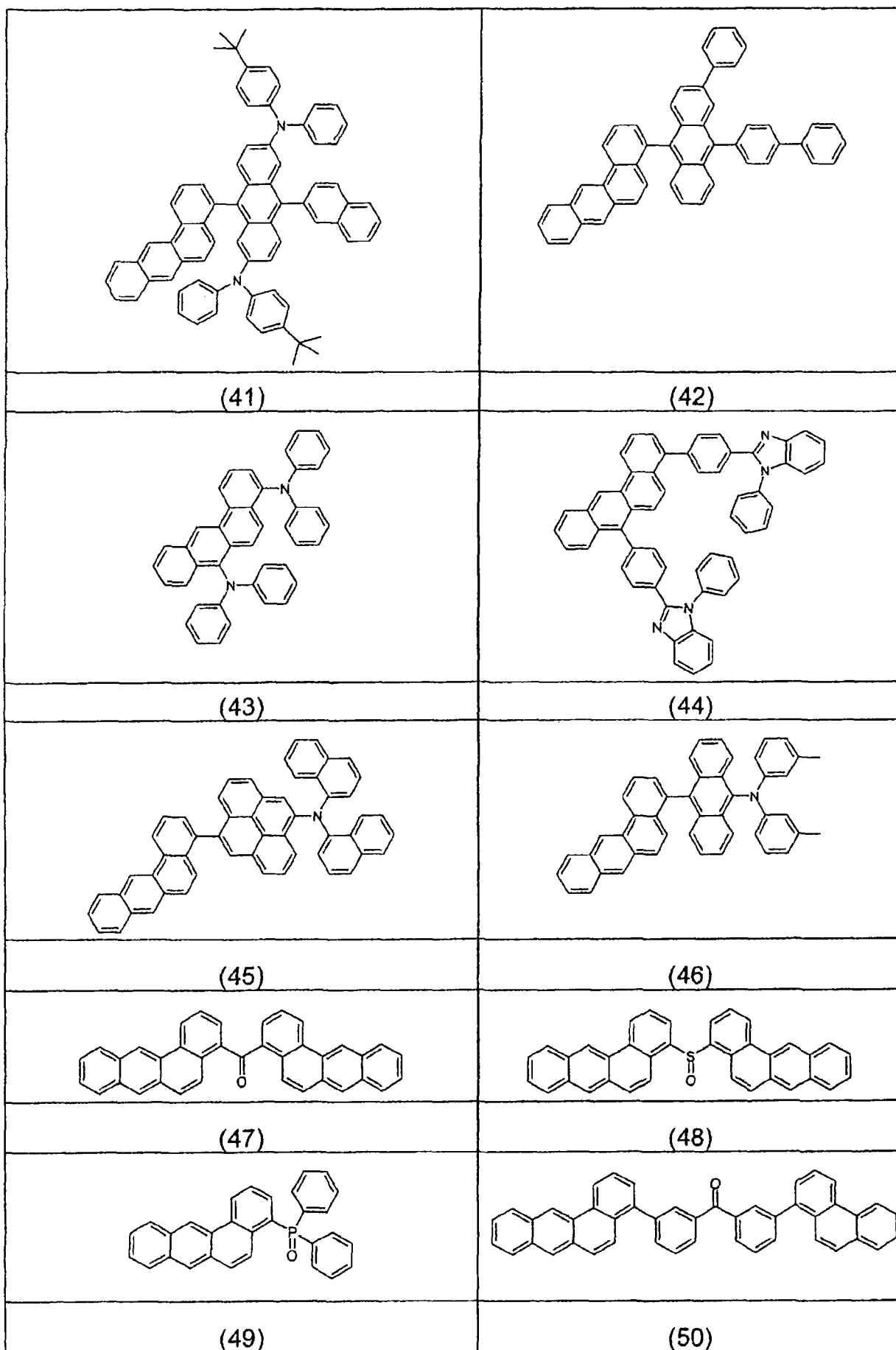


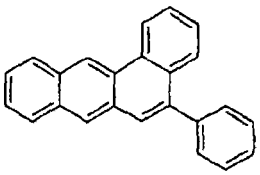
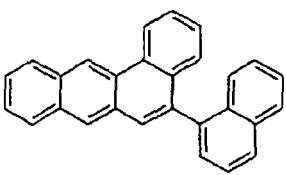
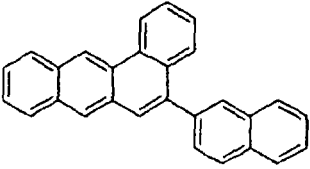
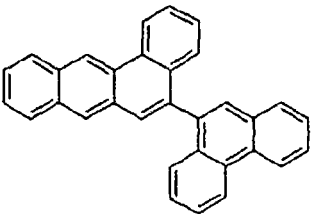
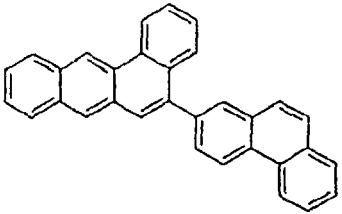
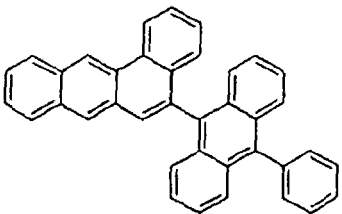
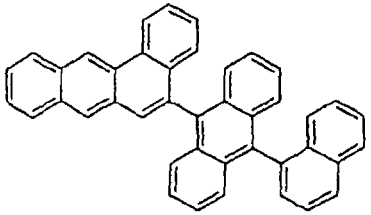
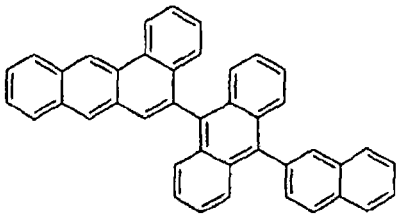
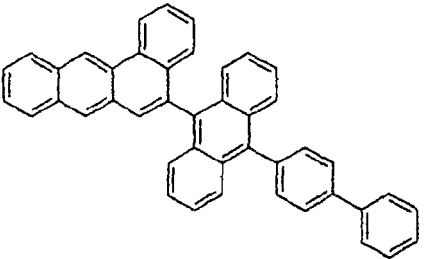
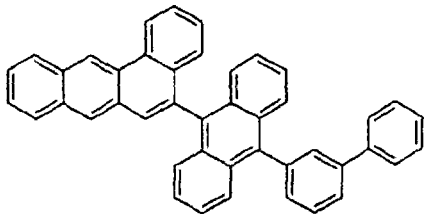


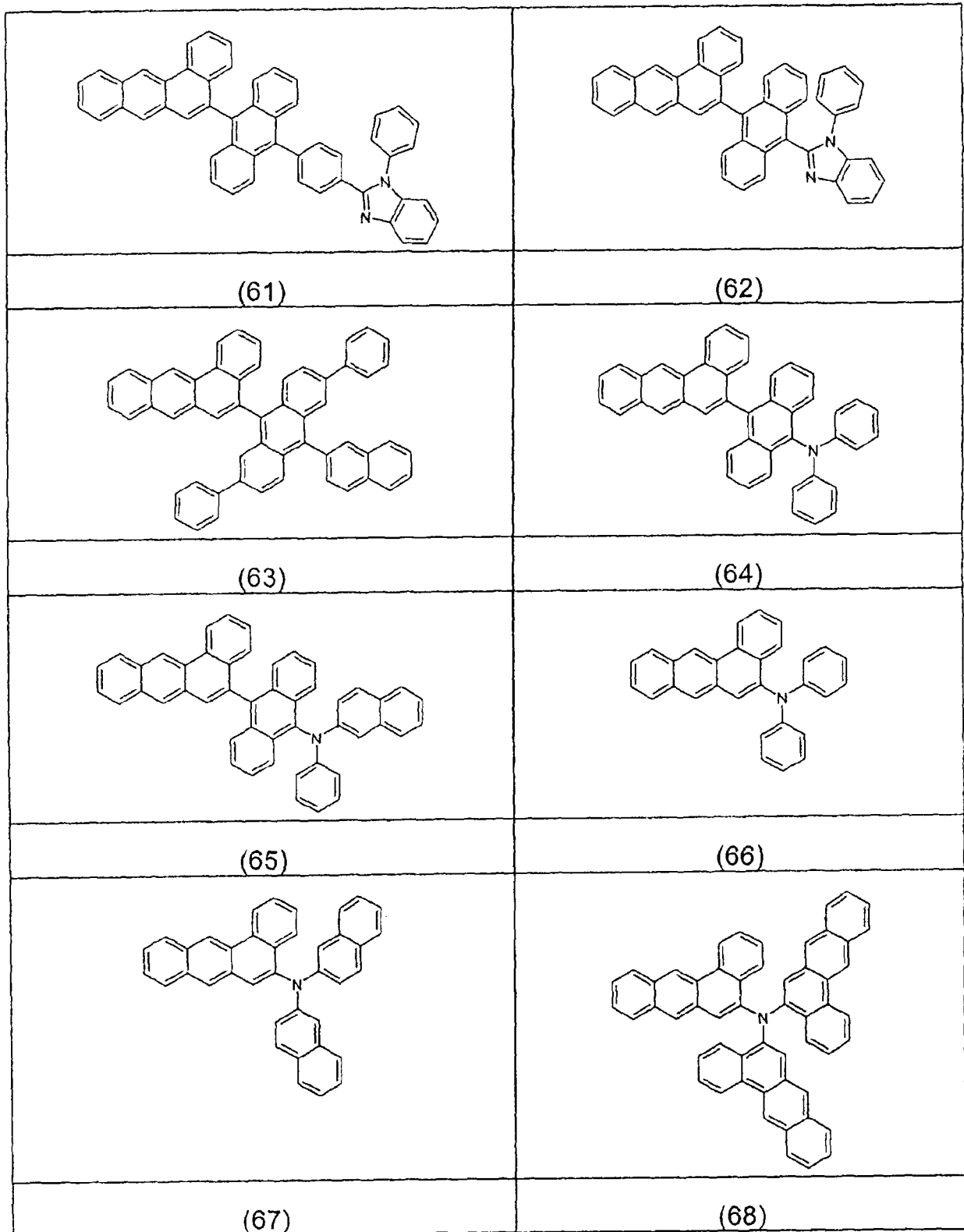


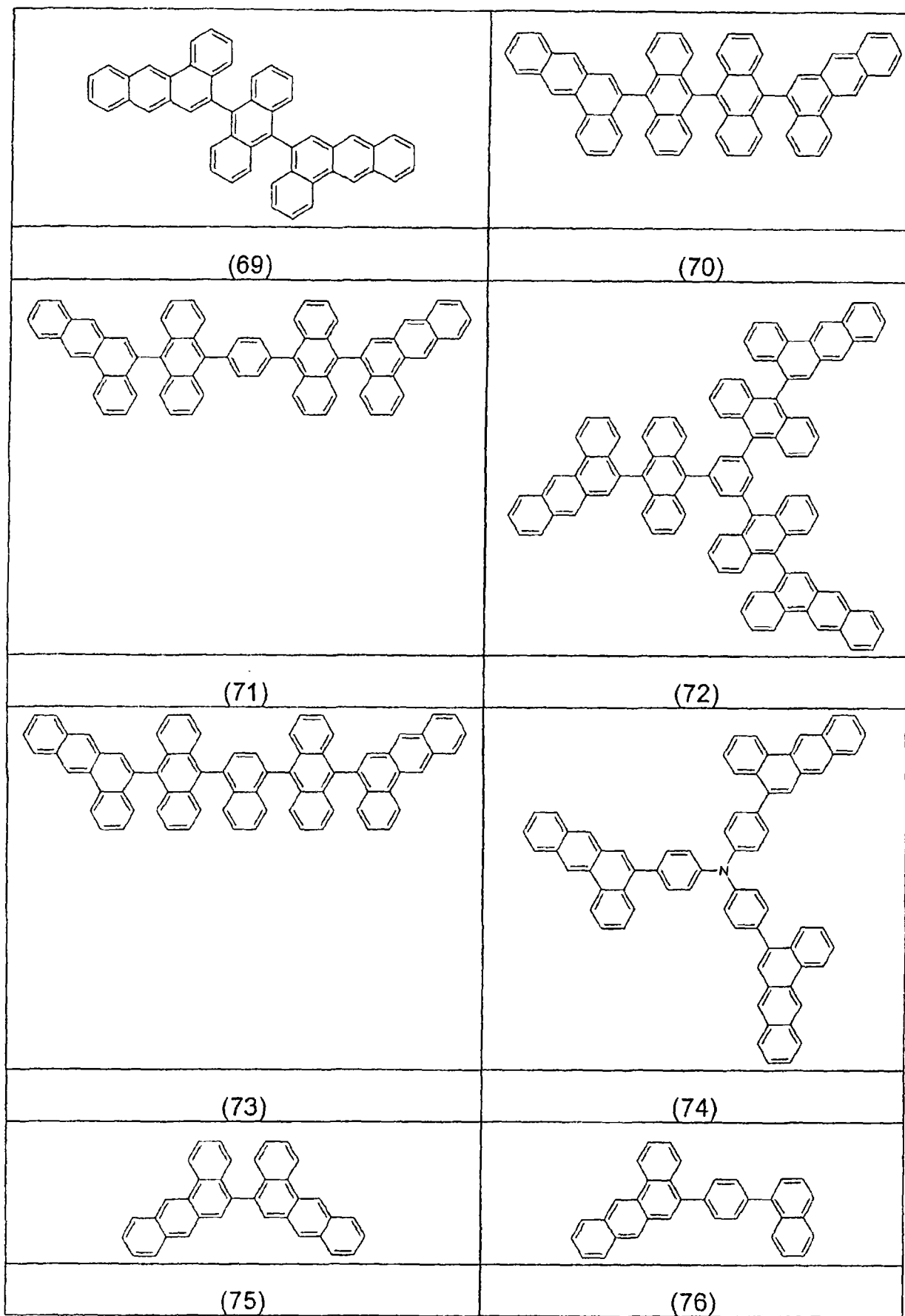


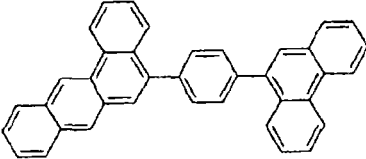
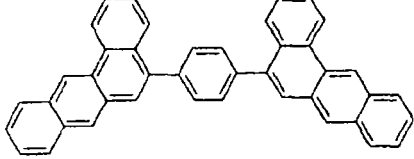
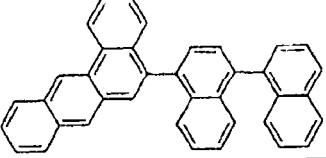
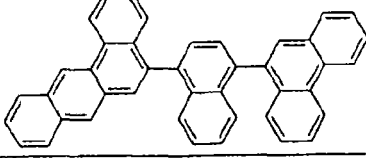
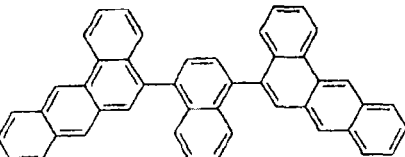
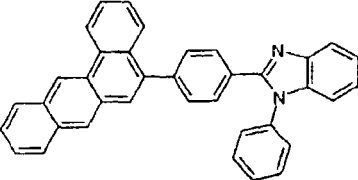
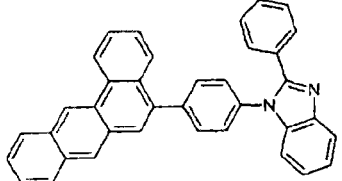
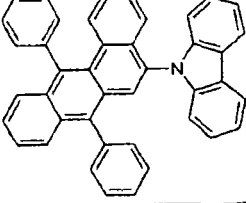
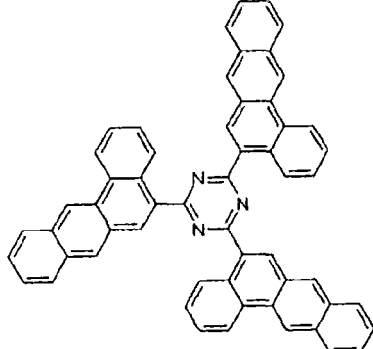
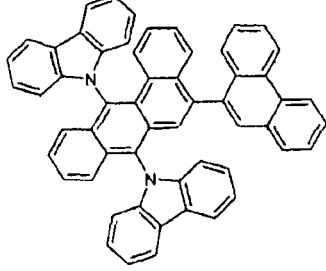
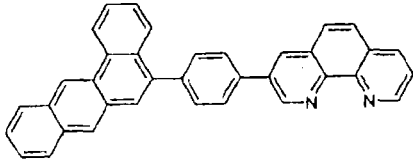
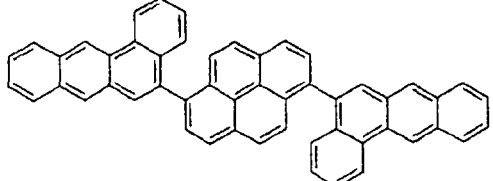


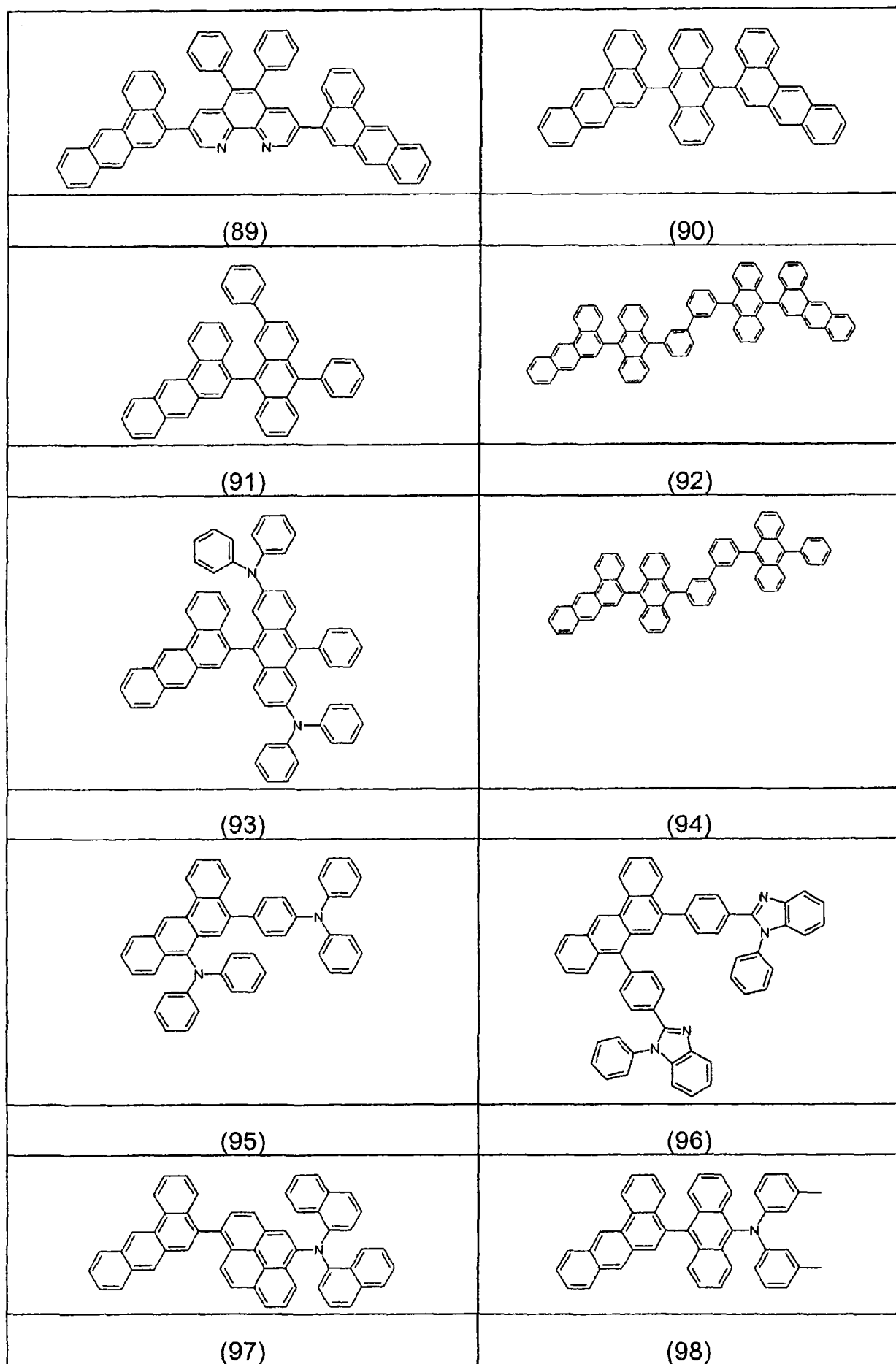


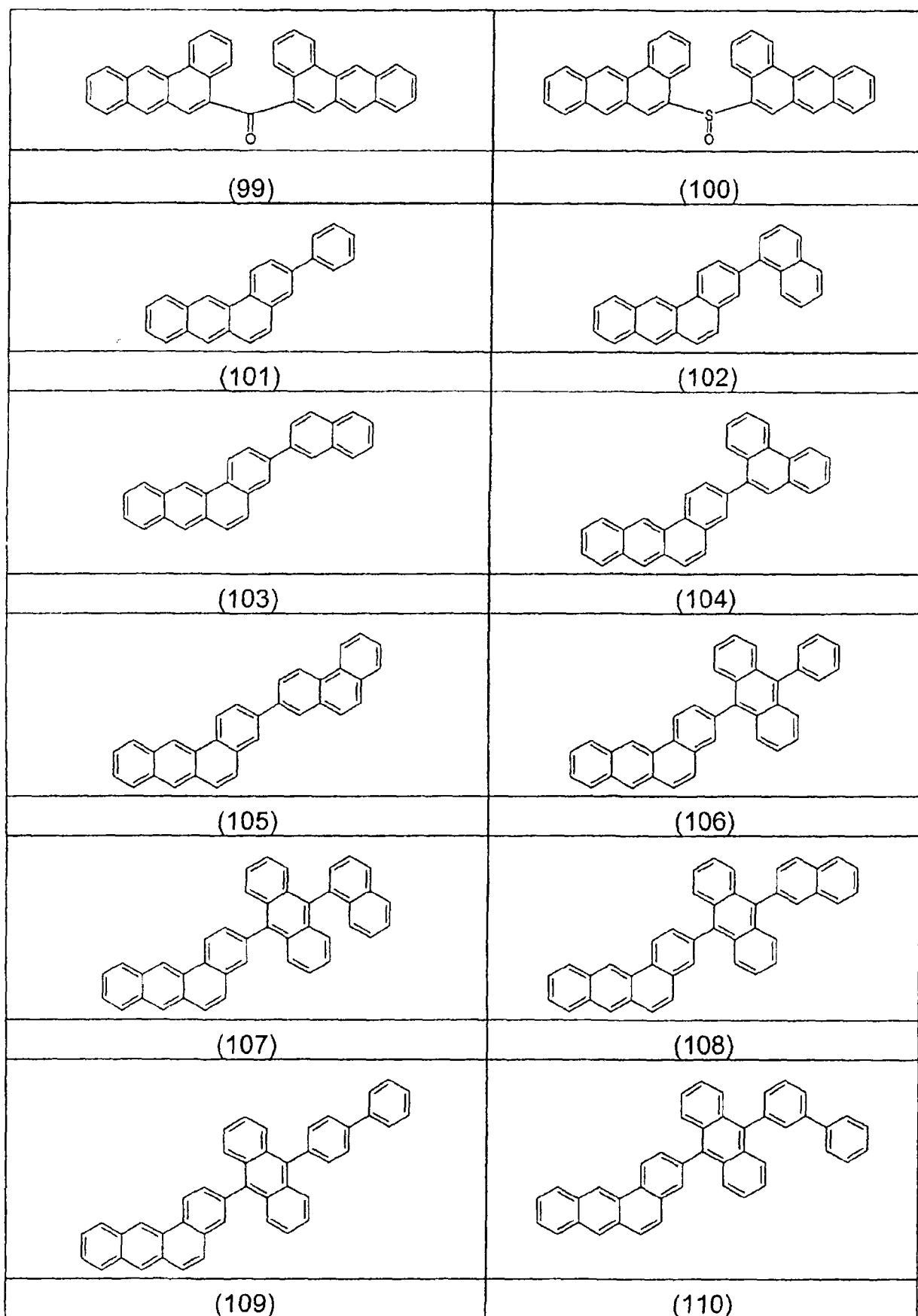
	
(51)	(52)
	
(53)	(54)
	
(55)	(56)
	
(57)	(58)
	
(59)	(60)

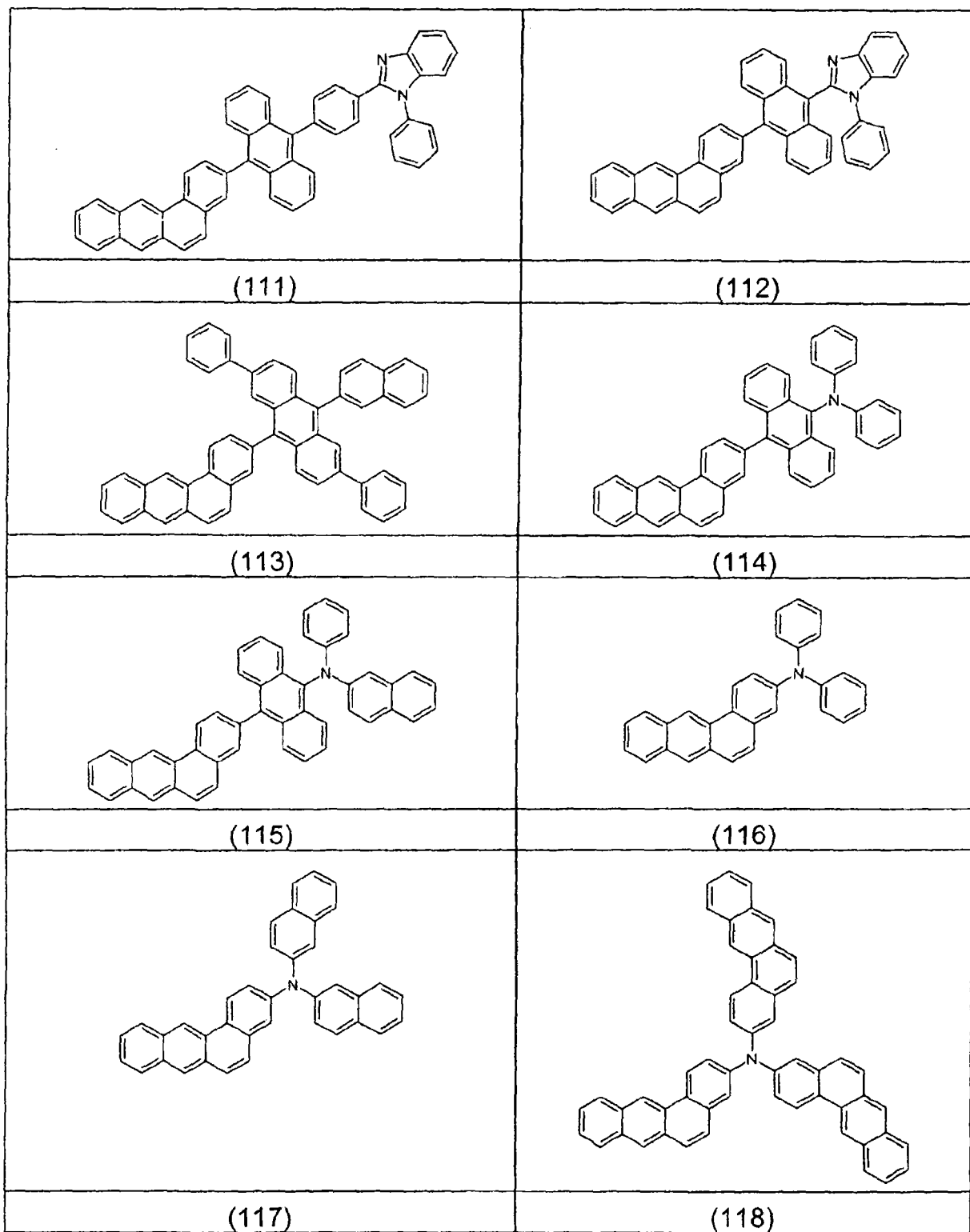


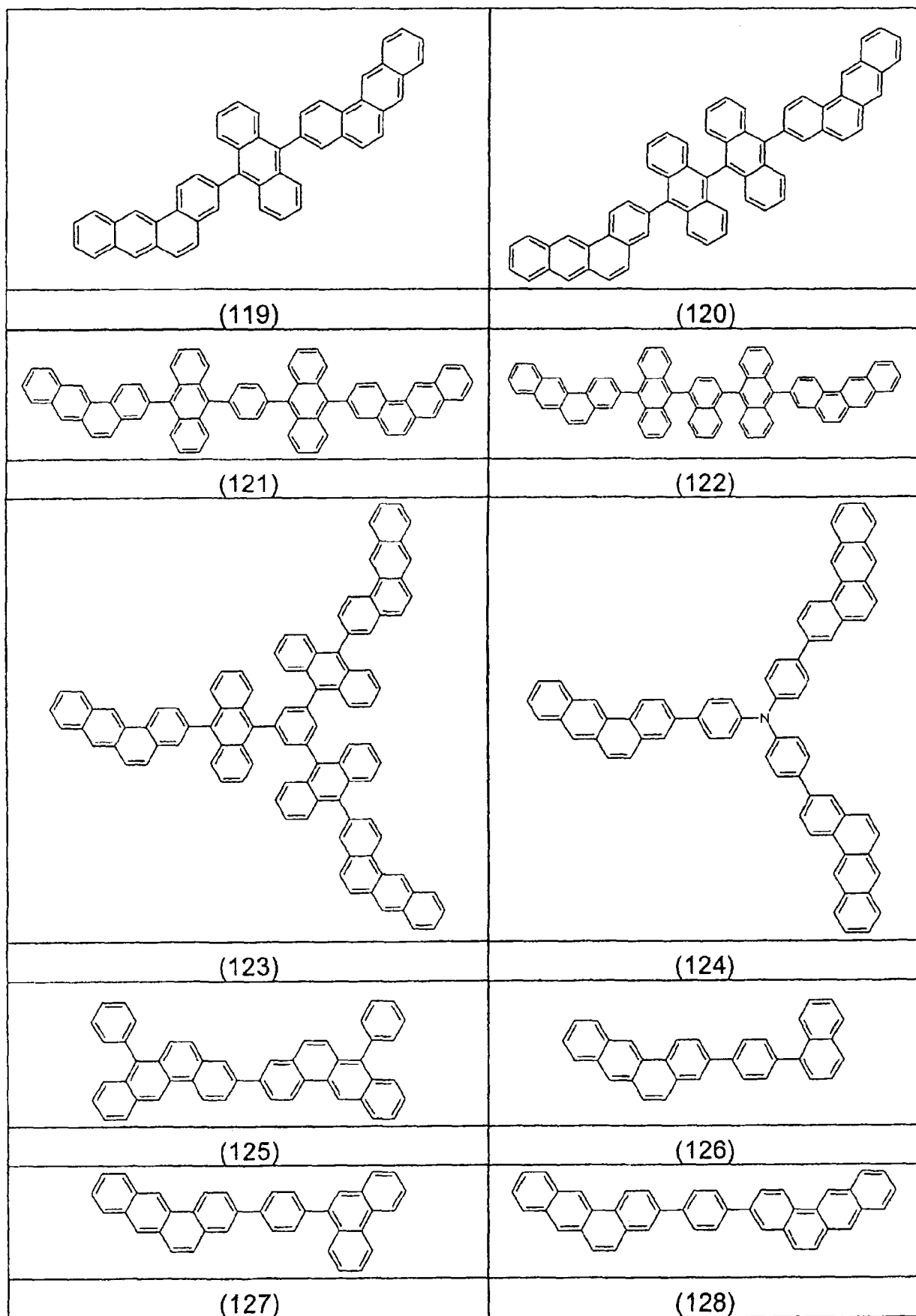


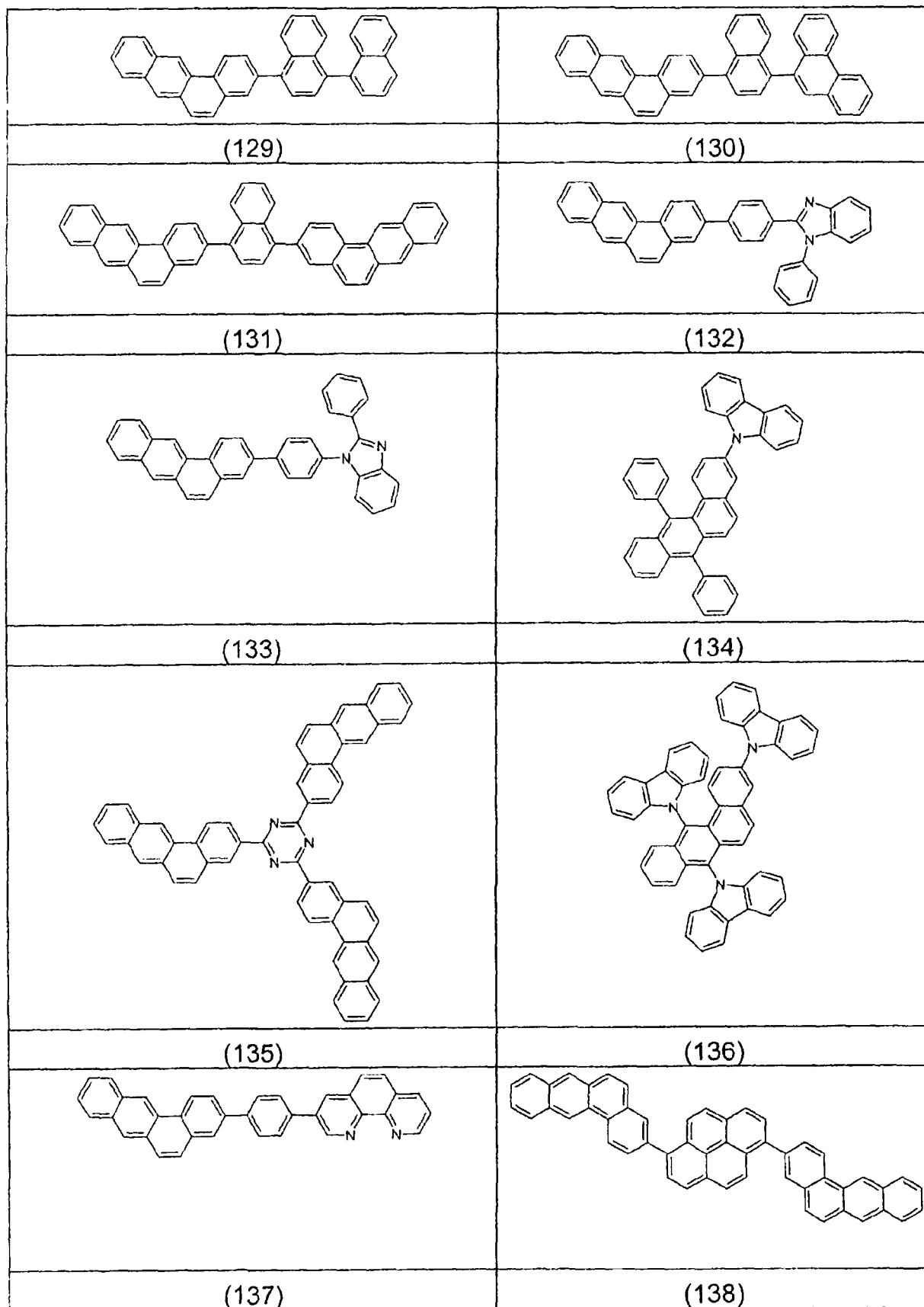
	
(77)	(78)
	
(79)	(80)
	
(81)	(82)
	
(83)	(84)
	
(85)	(86)
	
(87)	(88)

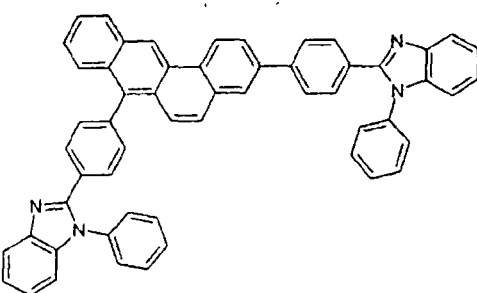
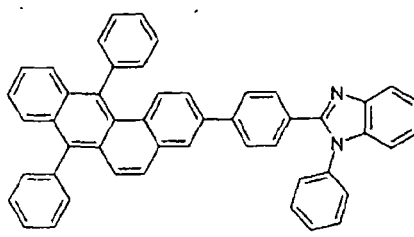
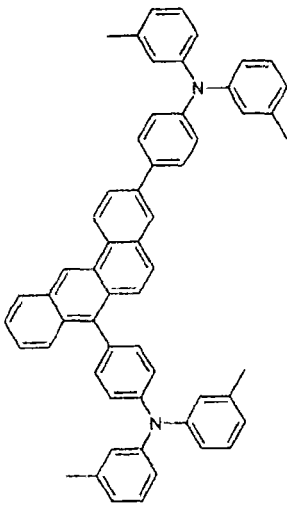
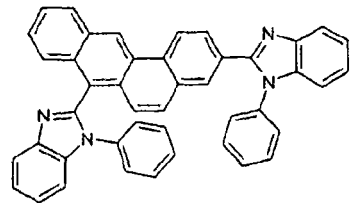
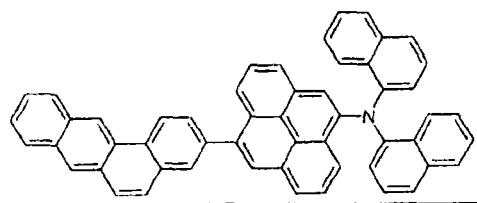
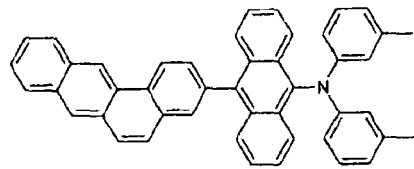
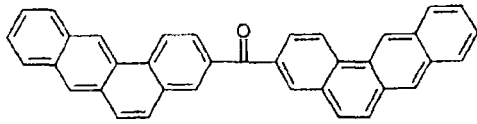
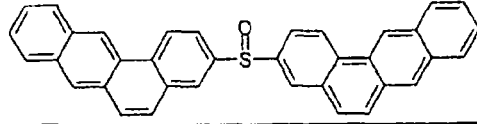


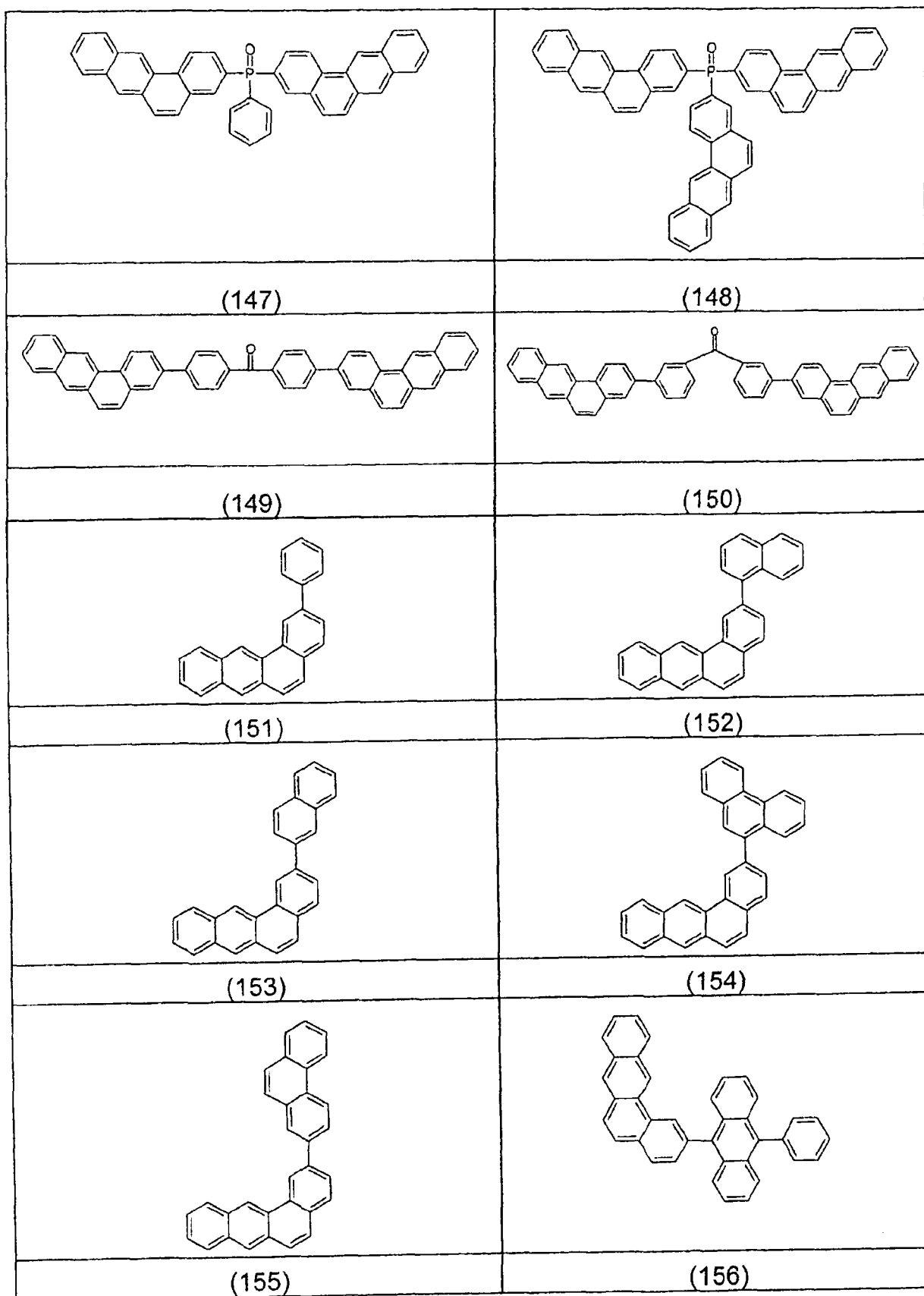


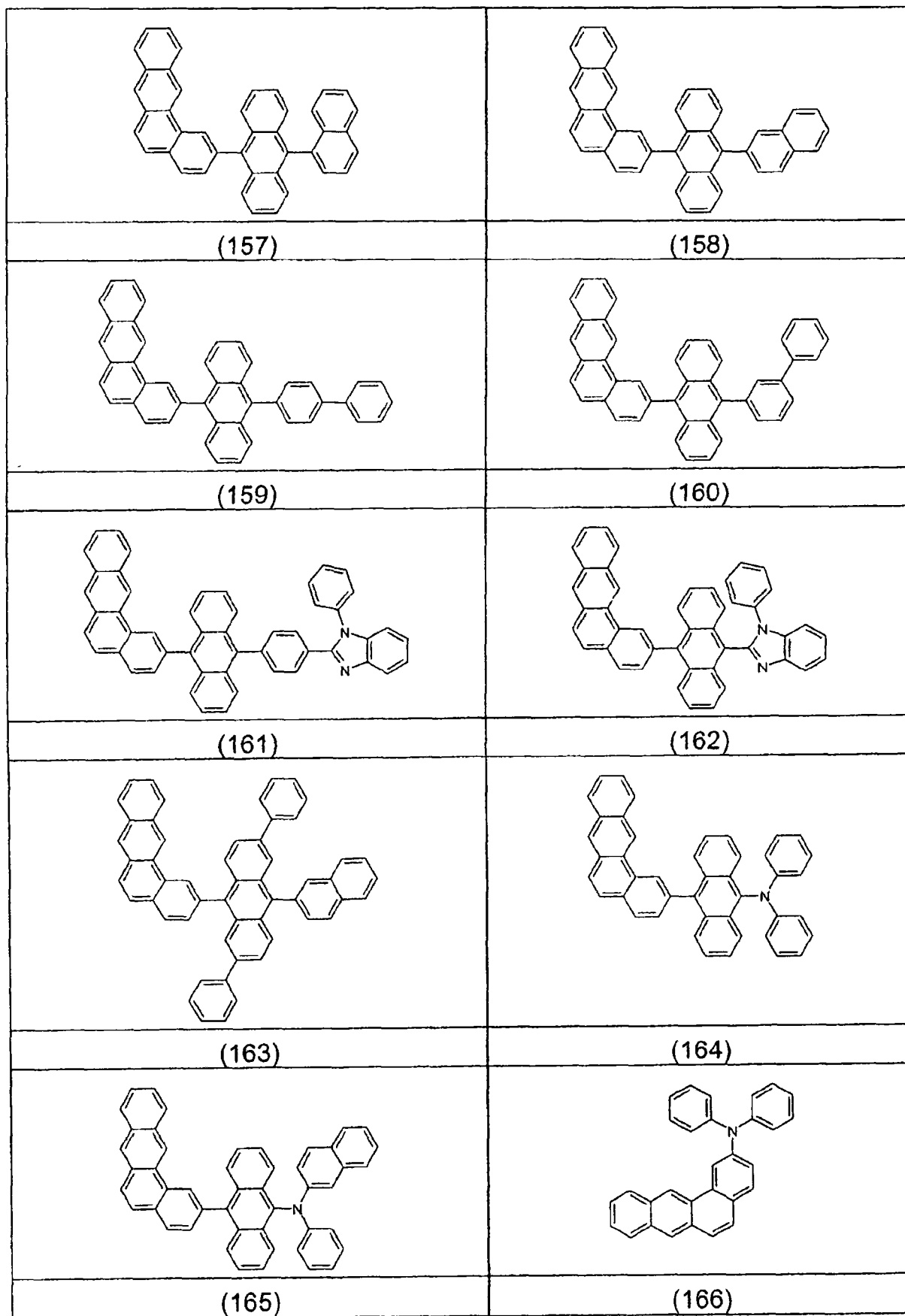


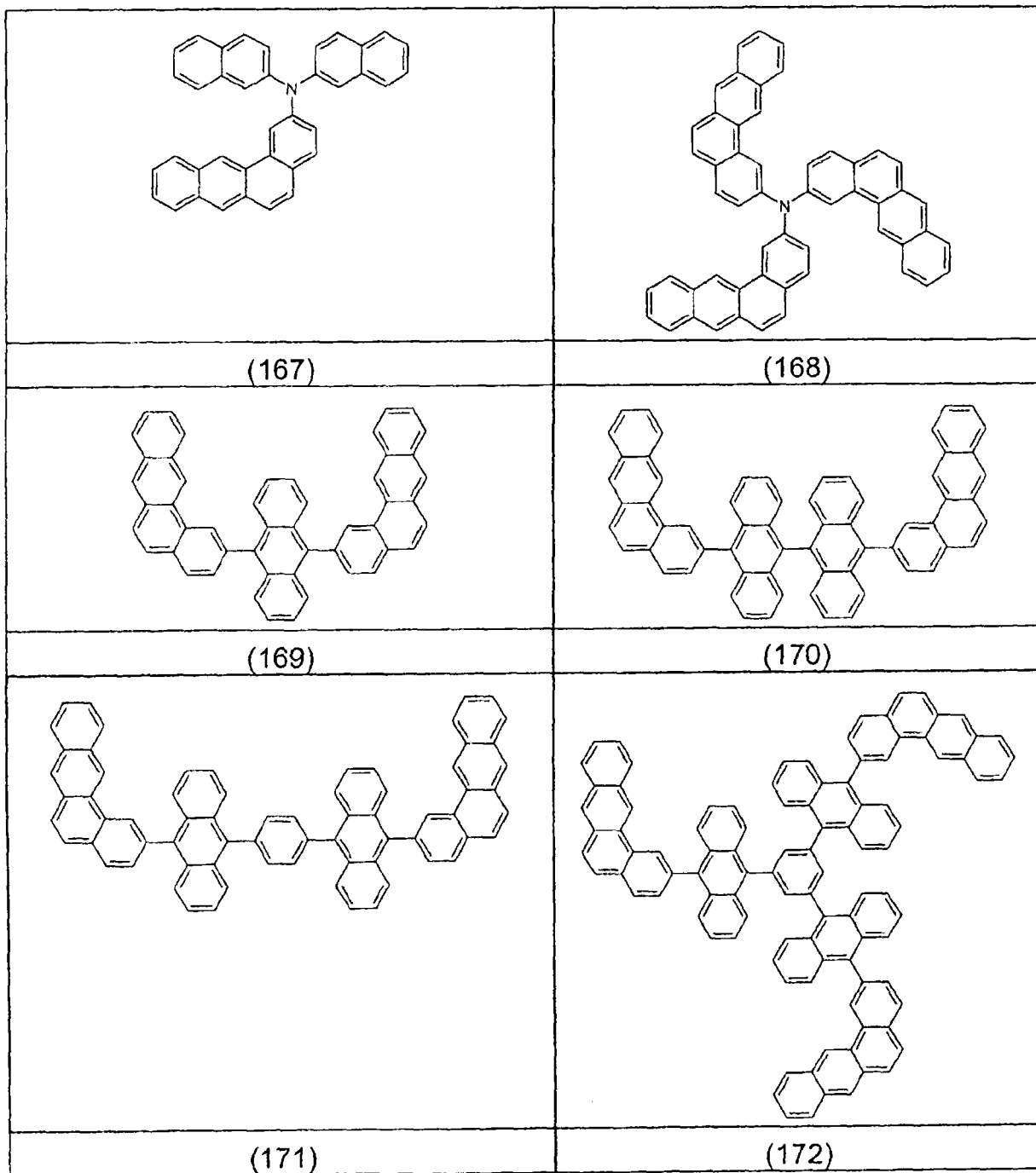


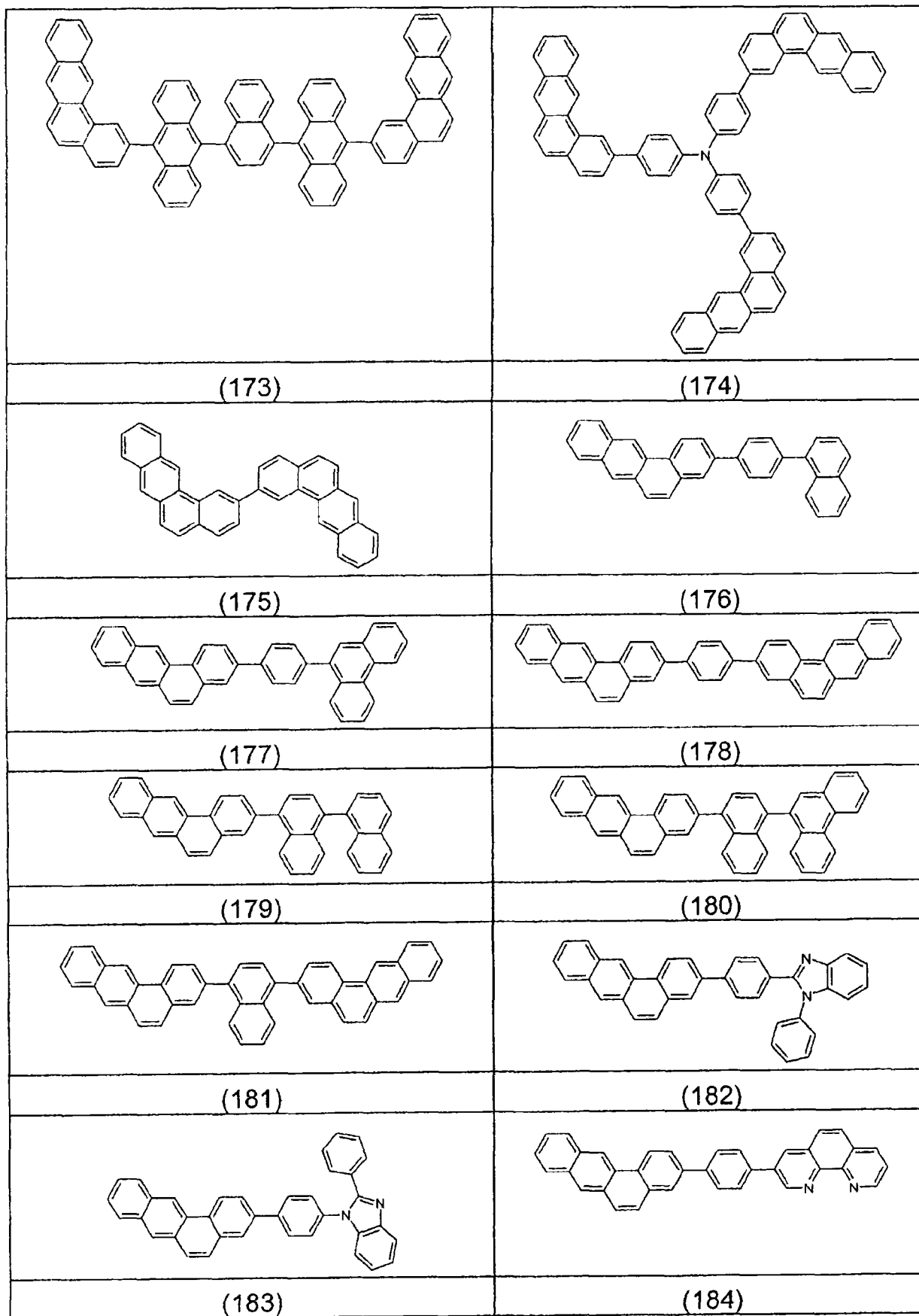


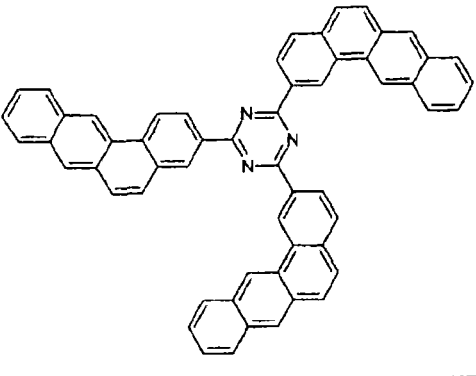
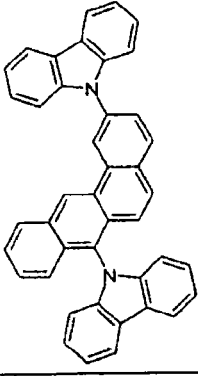
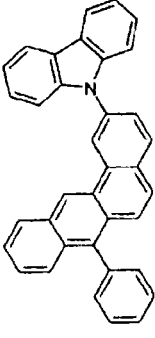
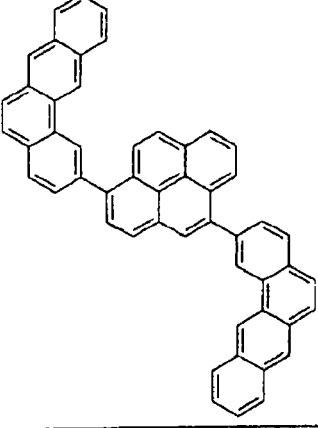
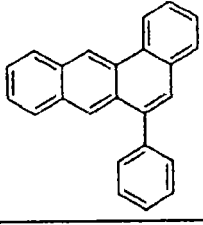
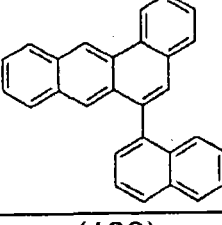
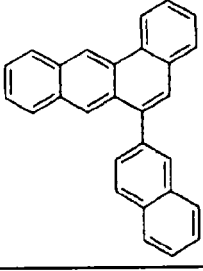
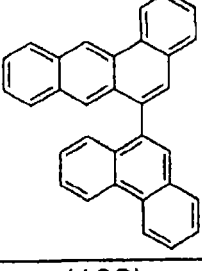
	
(139)	(140)
	
(141)	(142)
	
(143)	(144)
	
(145)	(146)

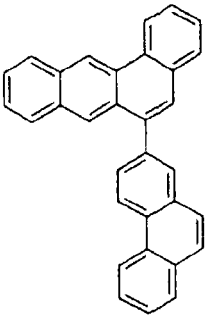
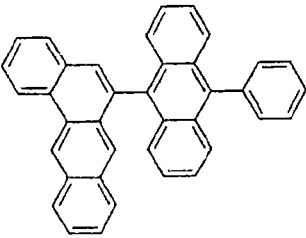
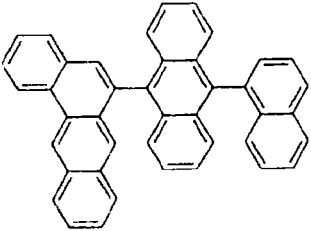
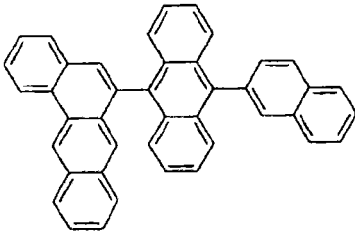
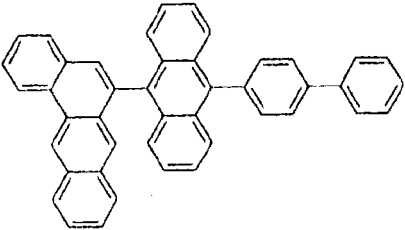
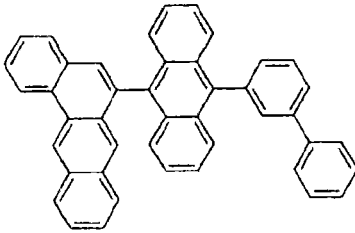
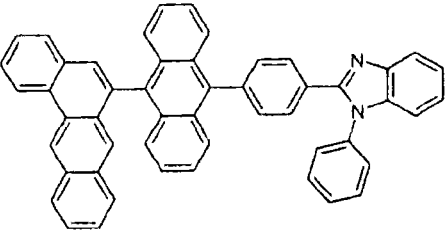
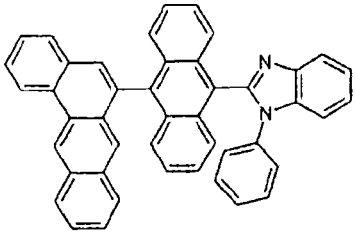
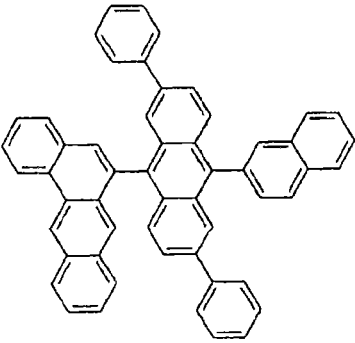
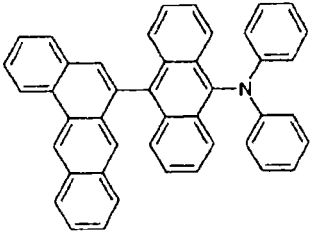


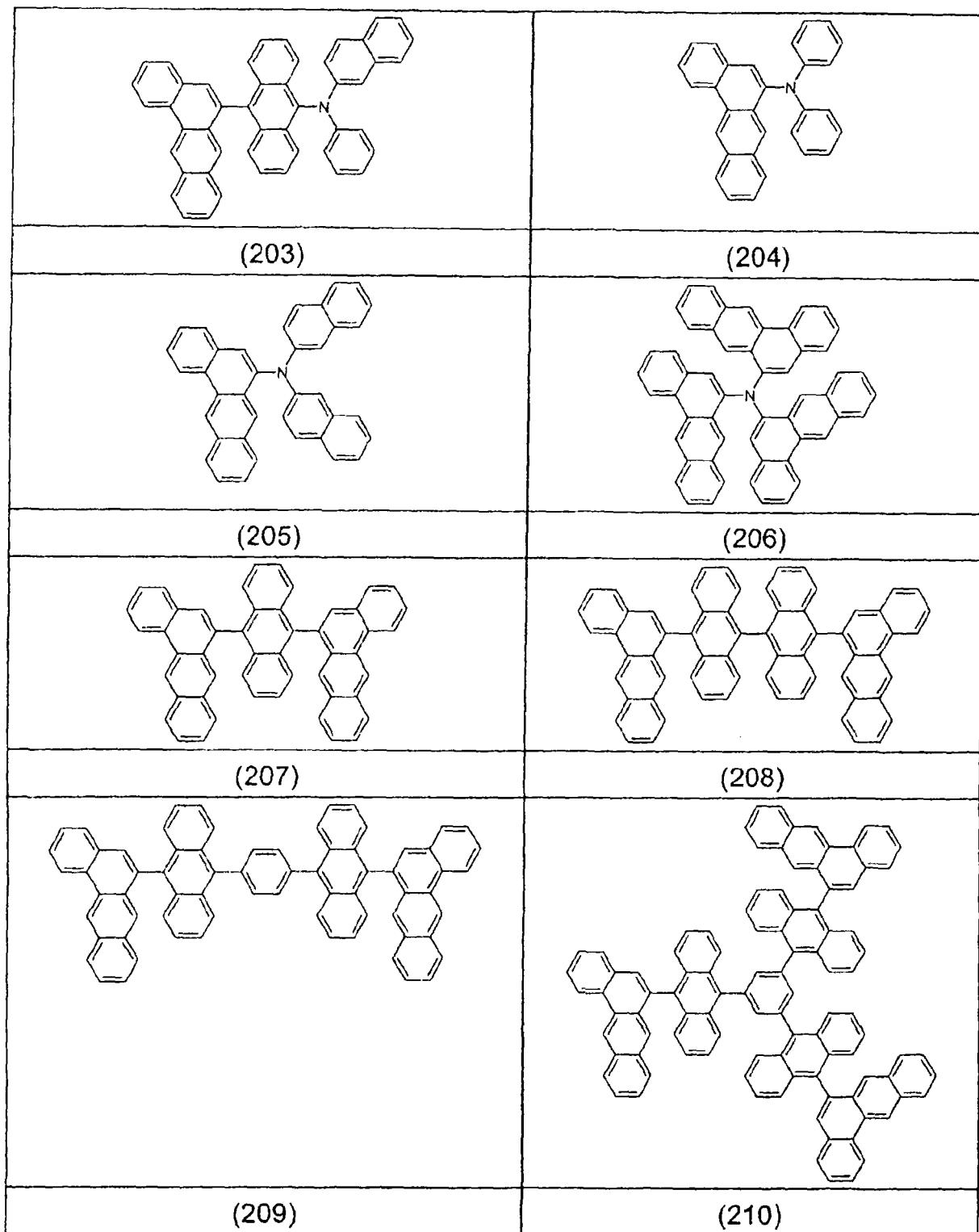


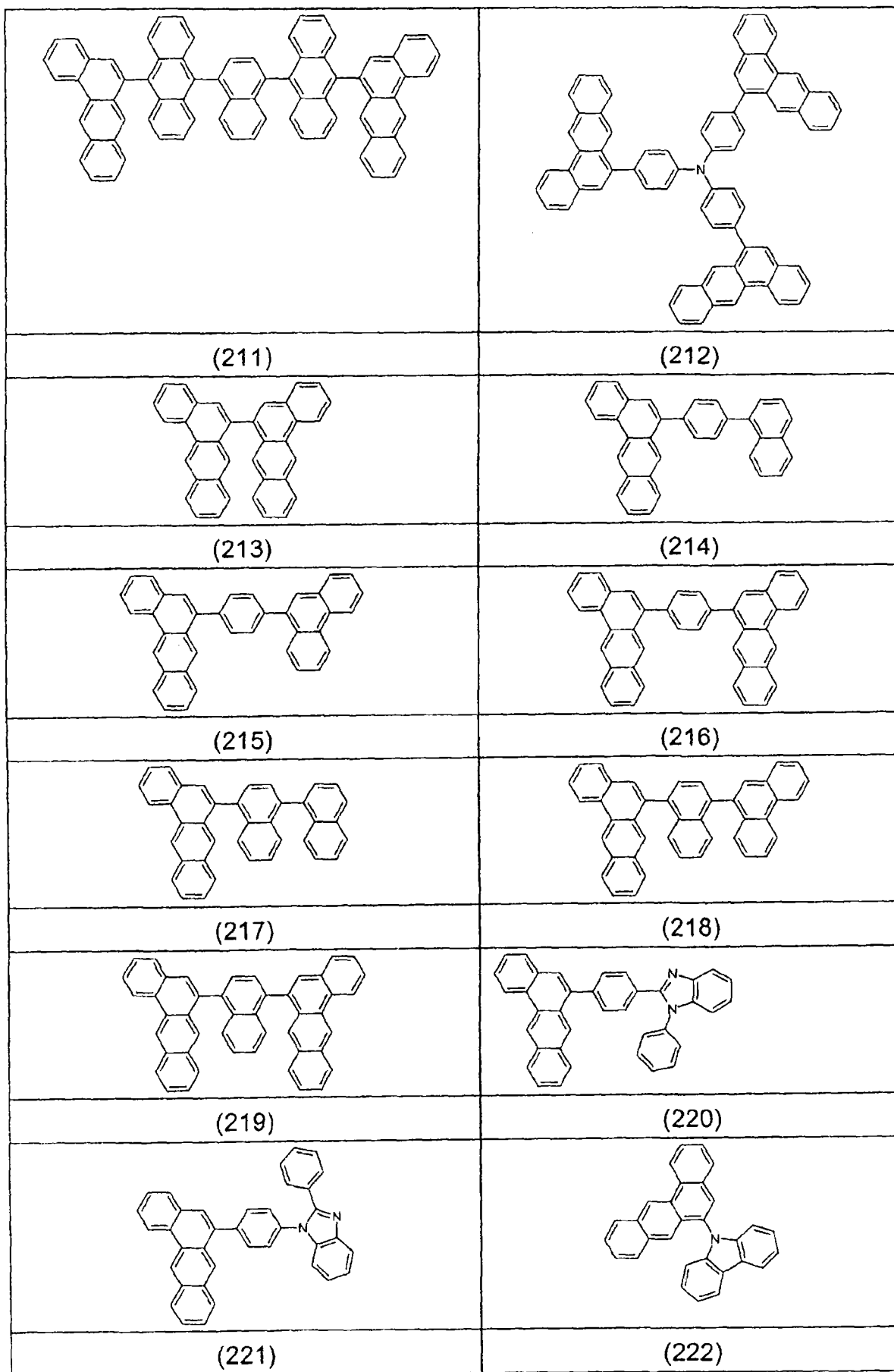


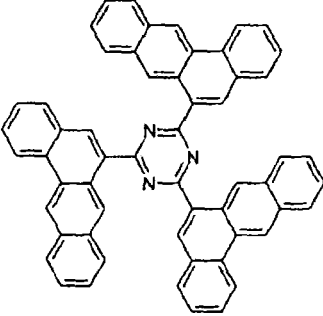
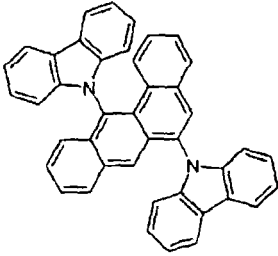
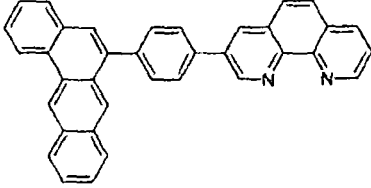
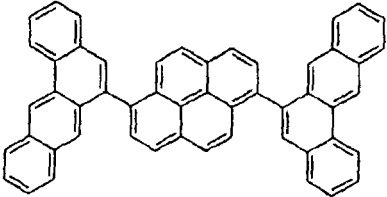
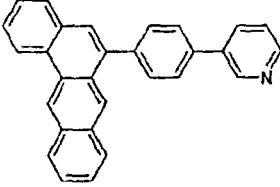
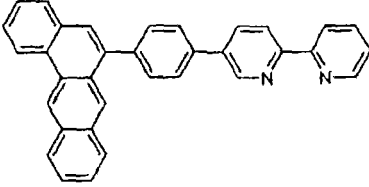
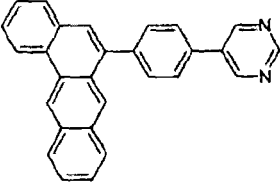
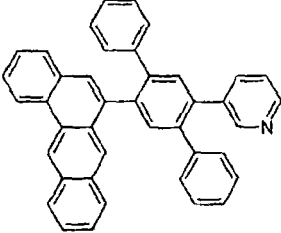
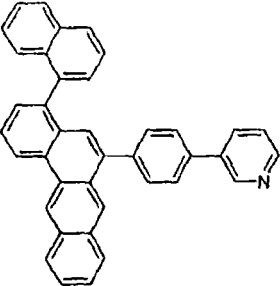
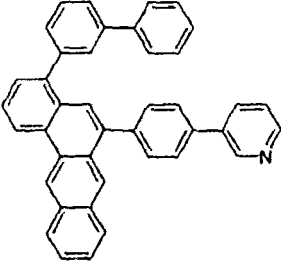


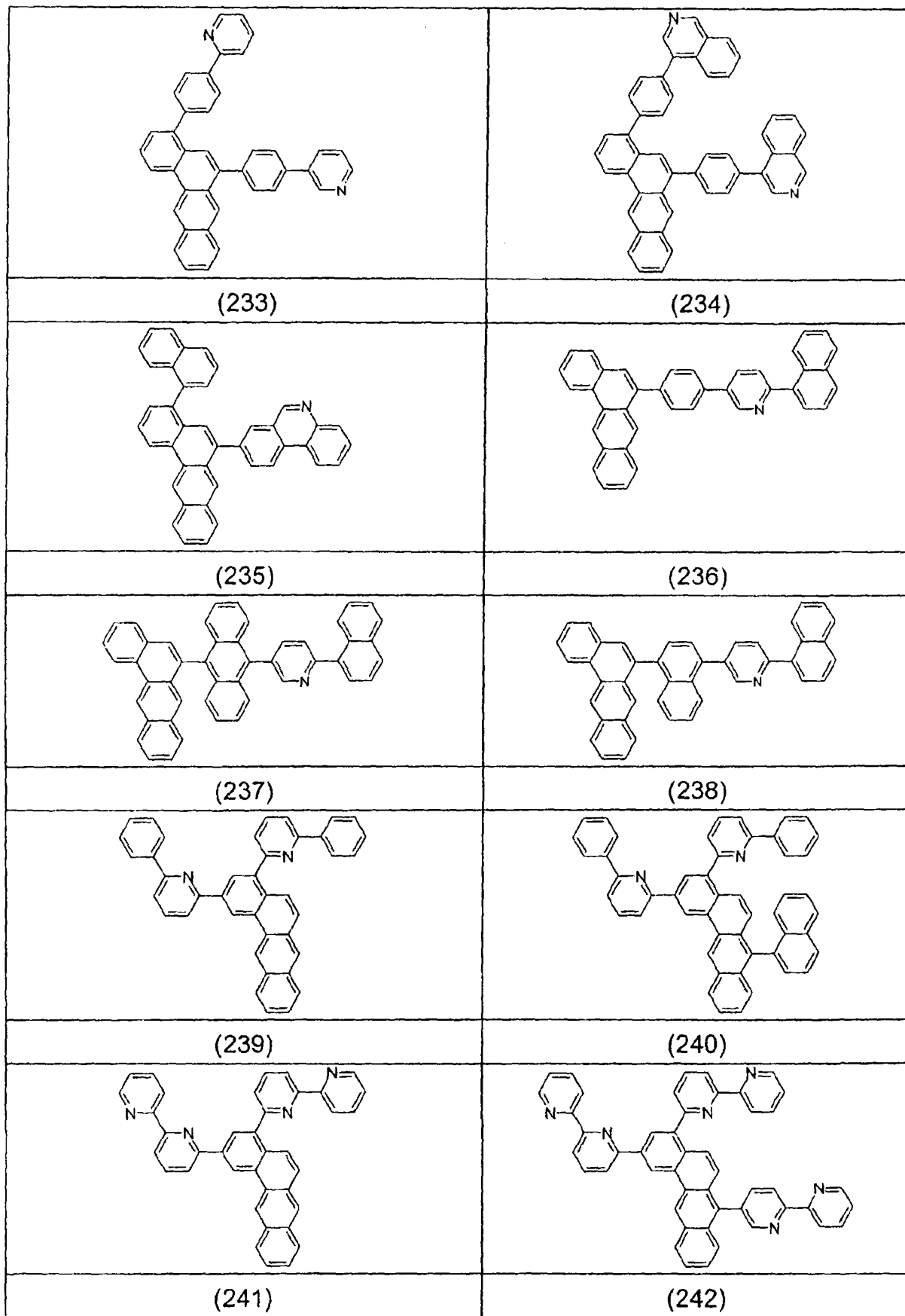
	
(185)	(186)
	
(187)	(188)
	
(189)	(190)
	
(191)	(192)

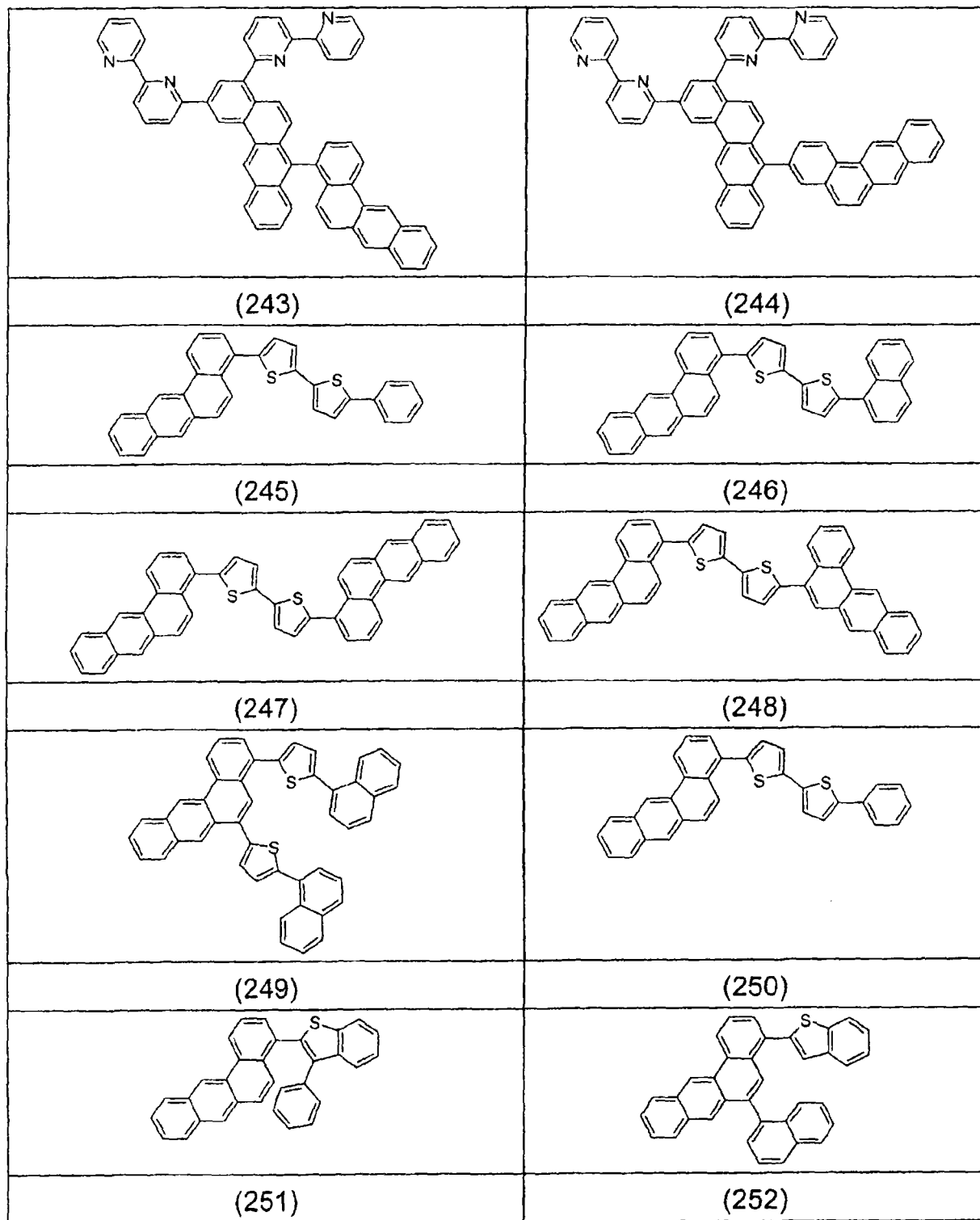
	
(193)	(194)
	
(195)	(196)
	
(197)	(198)
	
(199)	(200)
	
(201)	(202)

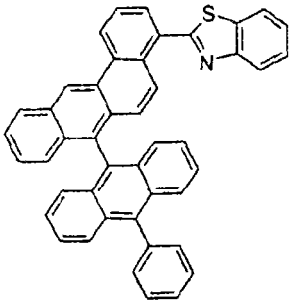
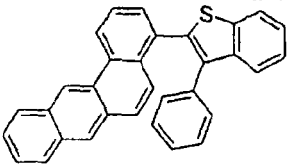
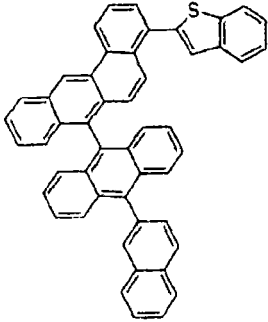
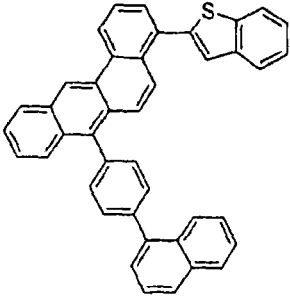
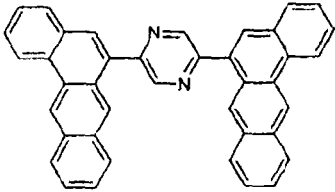
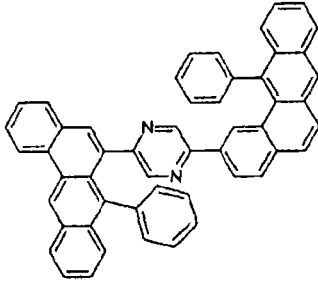
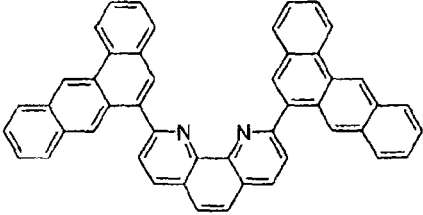
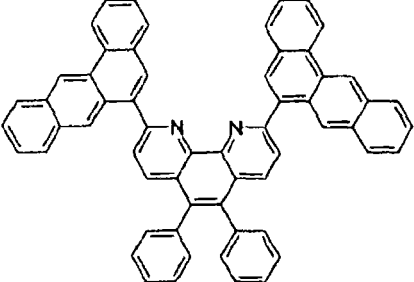
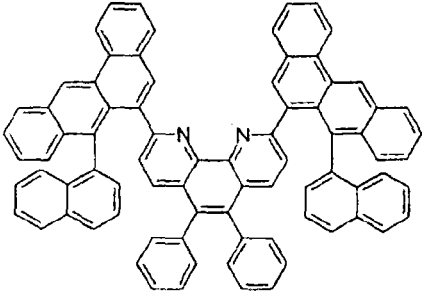
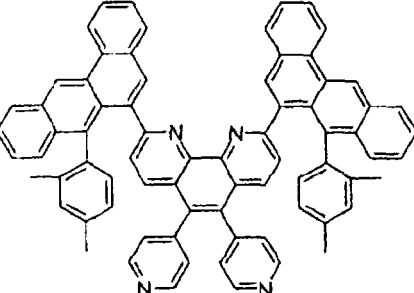


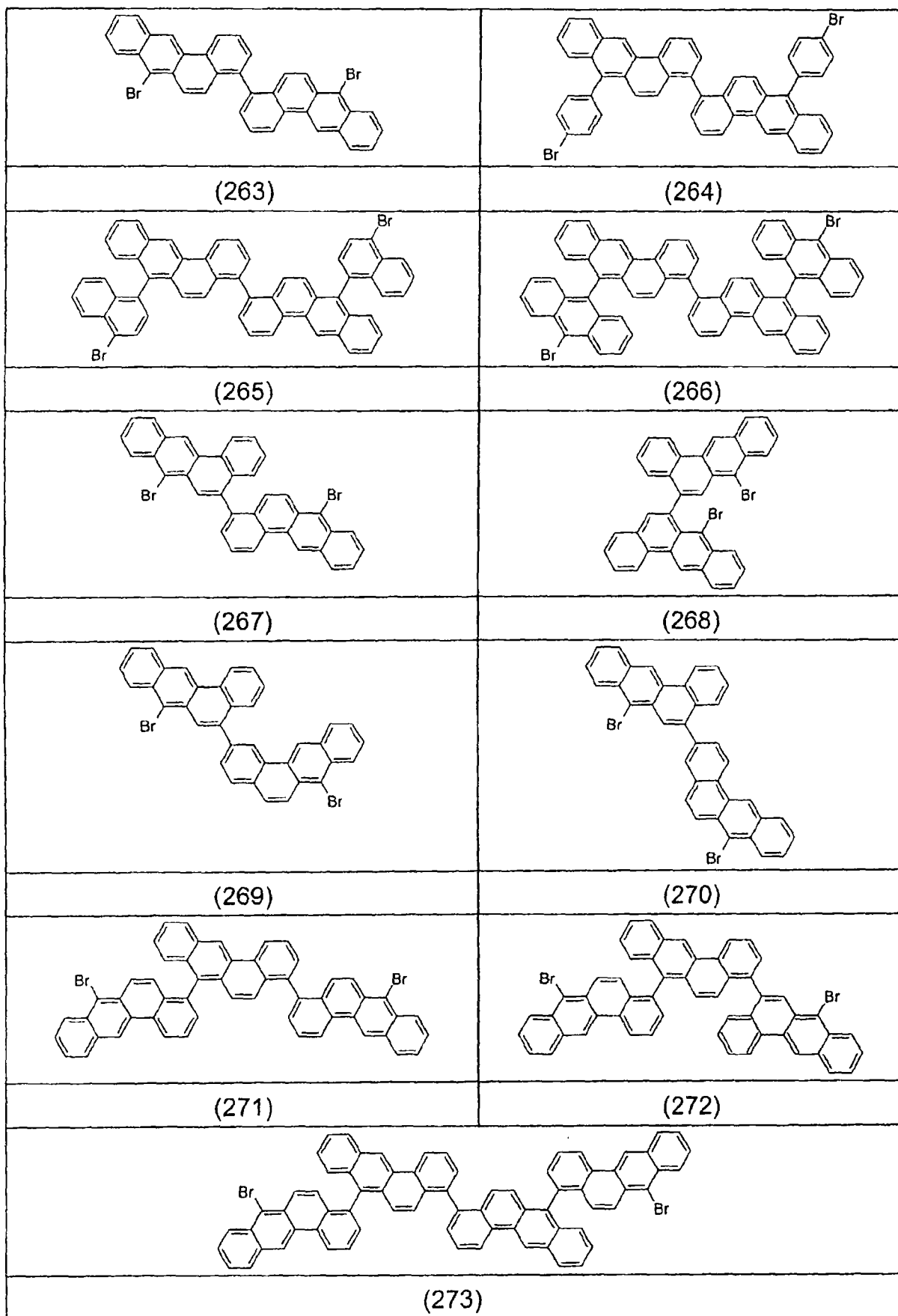


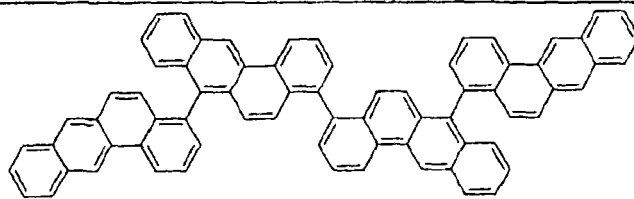
	
(223)	(224)
	
(225)	(226)
	
(227)	(228)
	
(229)	(230)
	
(231)	(232)



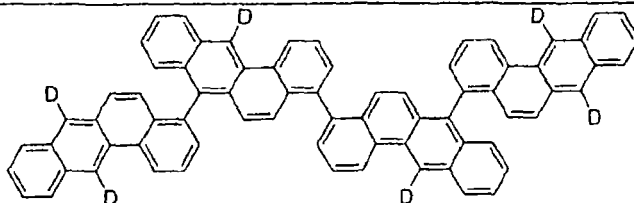


	
(253)	(254)
	
(255)	(256)
	
(257)	(258)
	
(259)	(260)
	
(261)	(262)

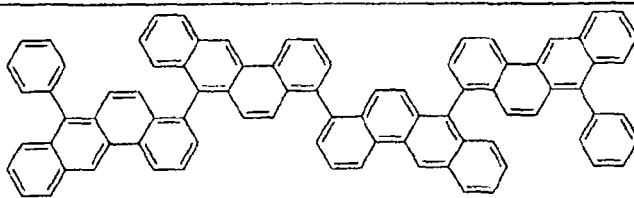




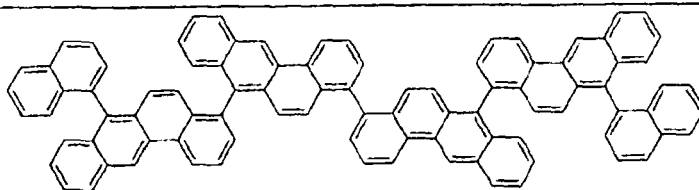
(274)



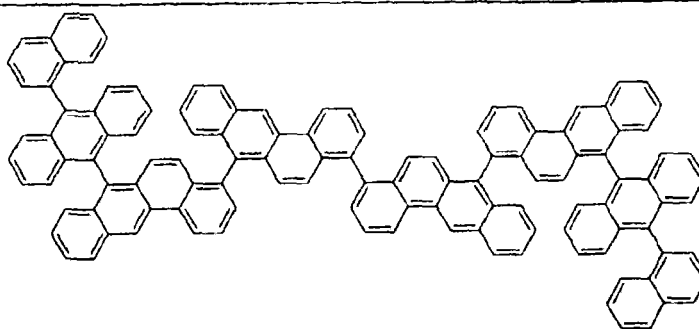
(275)



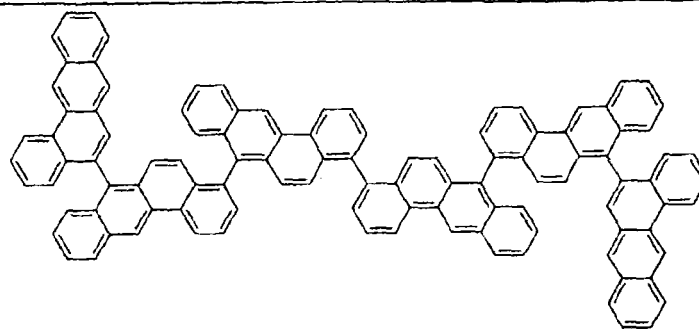
(276)



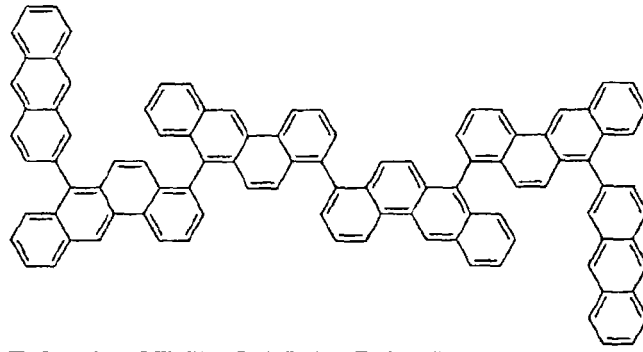
(277)



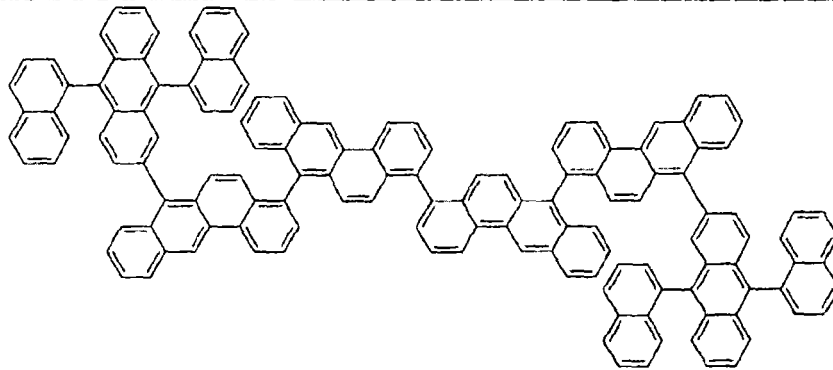
(278)



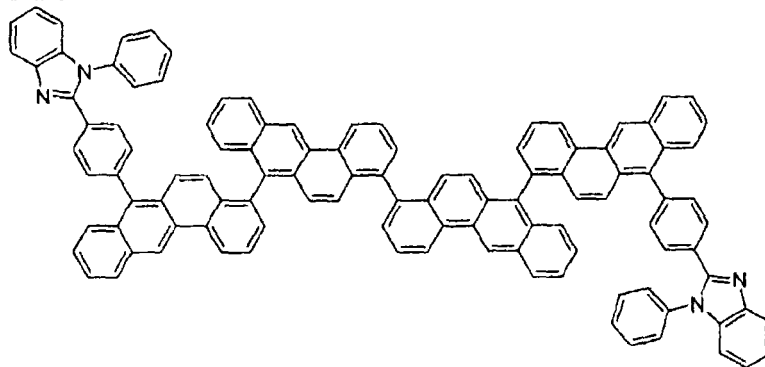
(279)



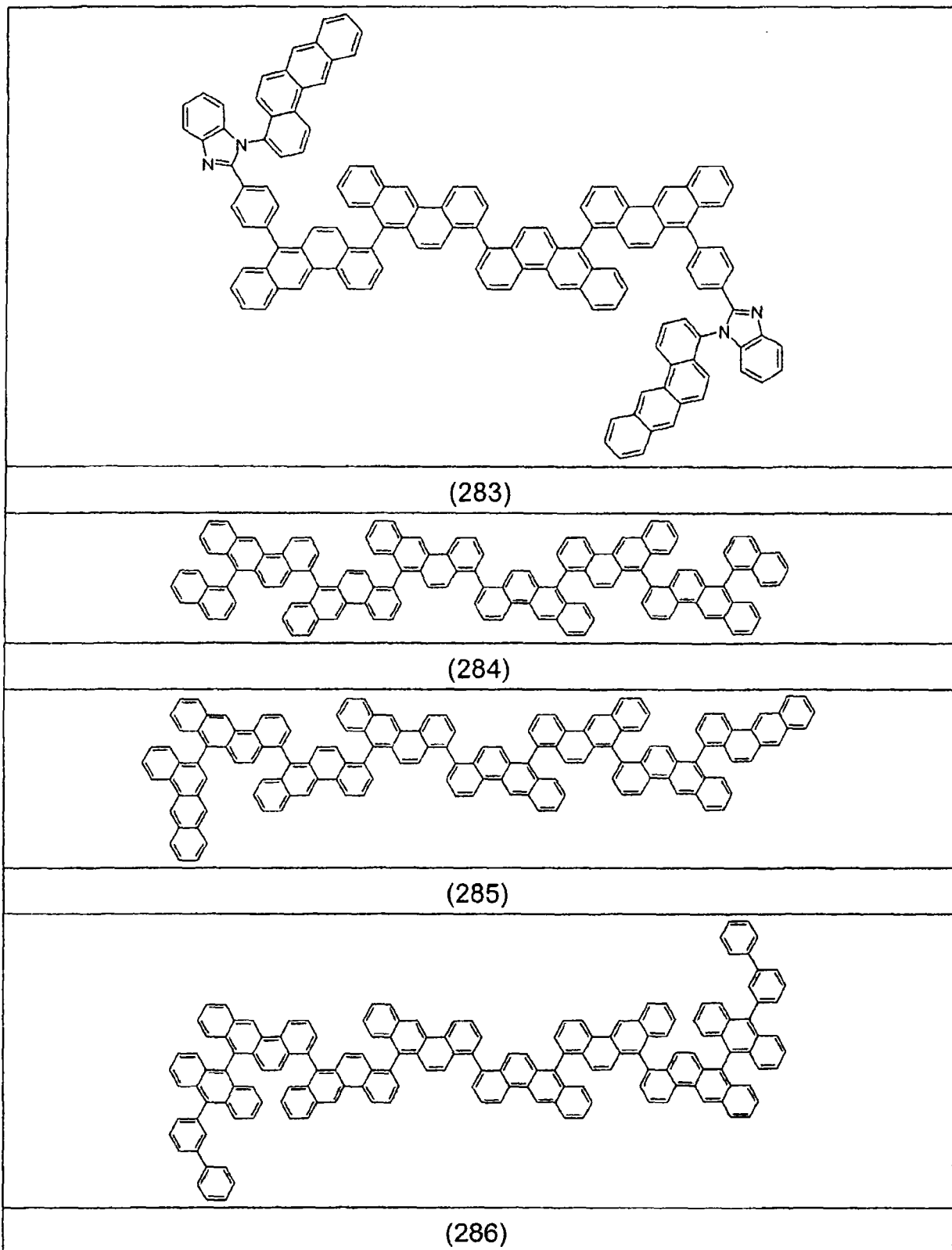
(280)

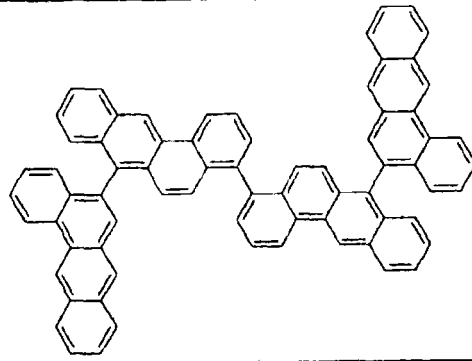


(281)

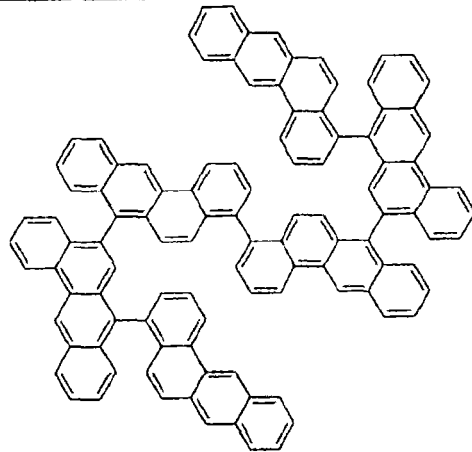


(282)

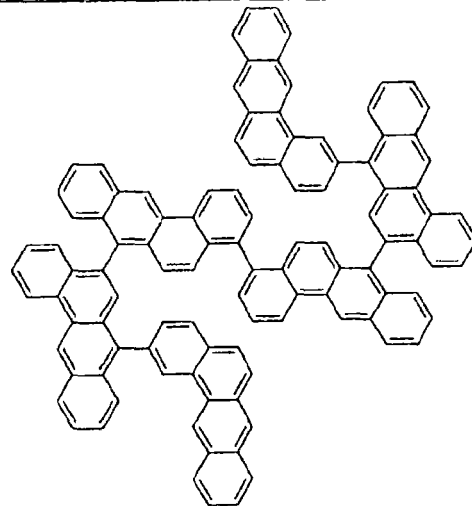




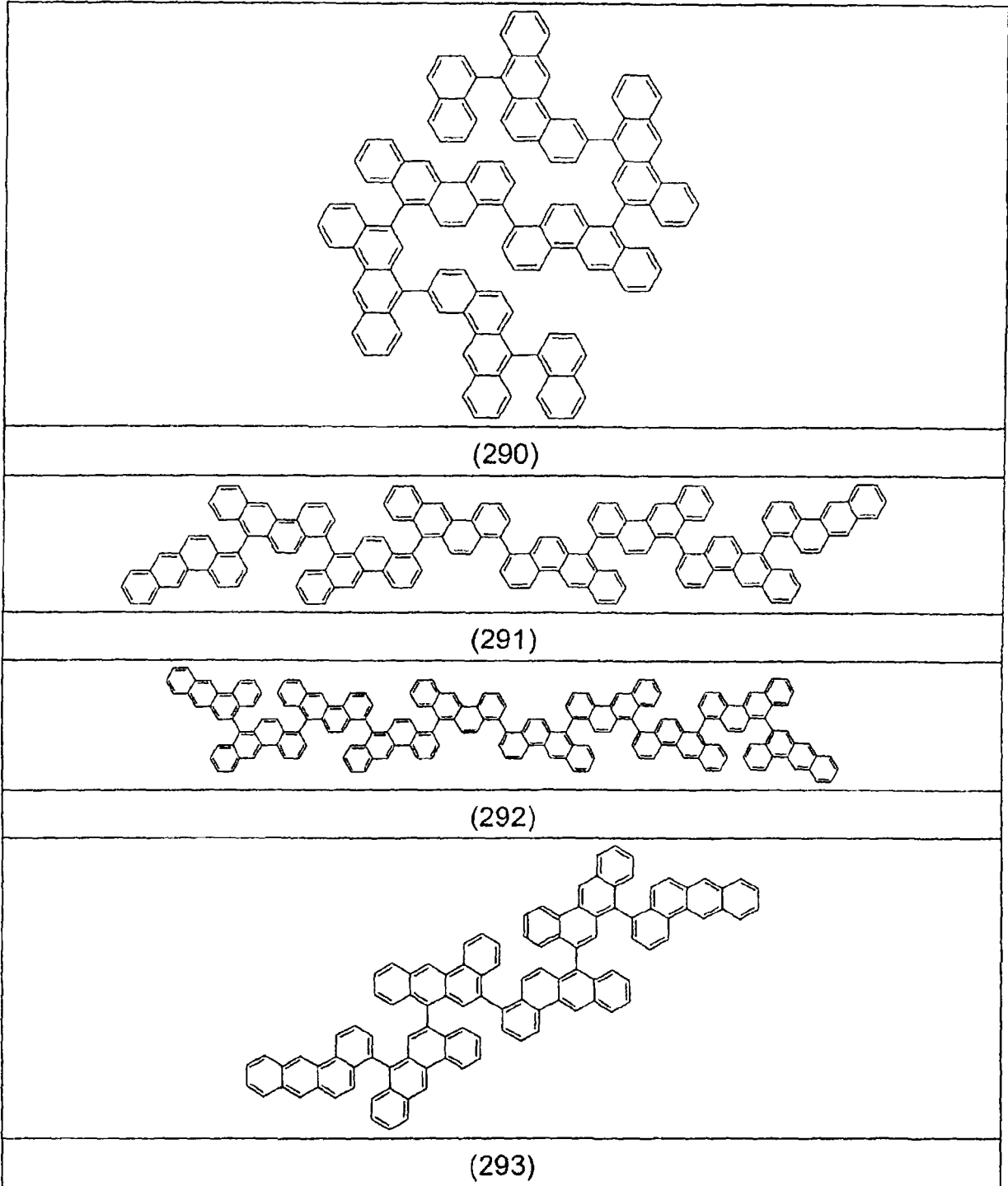
(287)

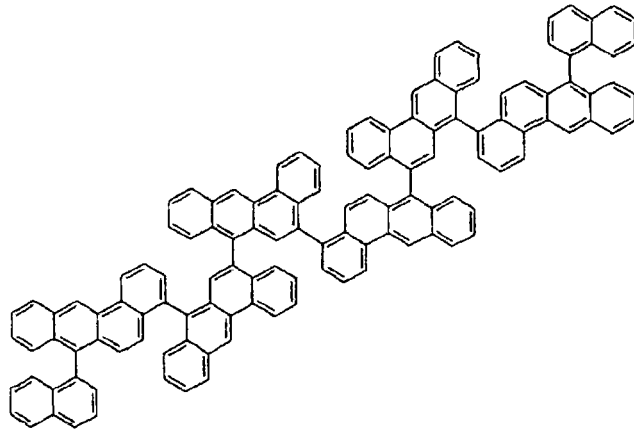


(288)

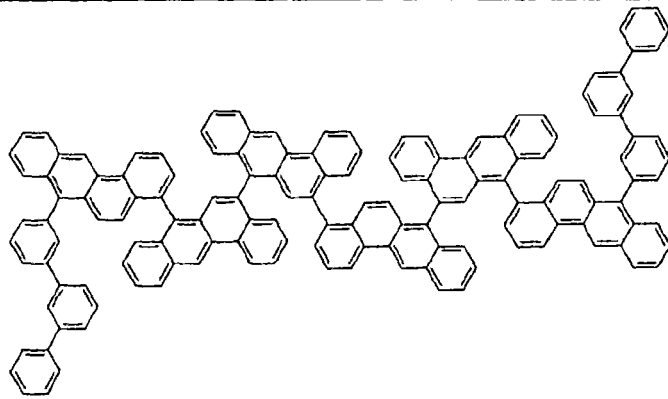


(289)

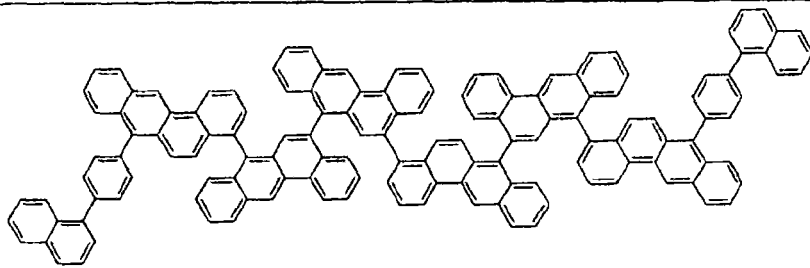




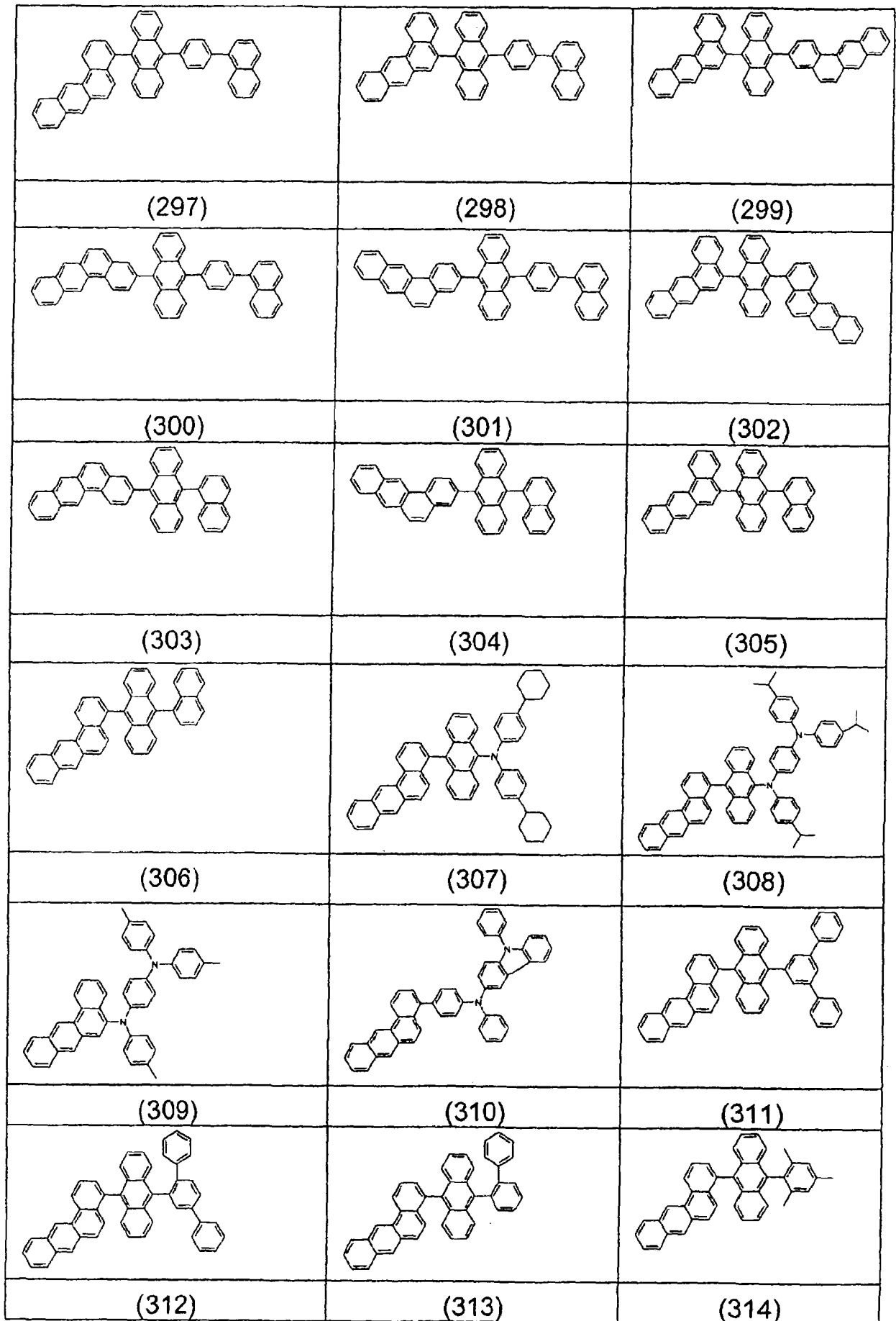
(294)

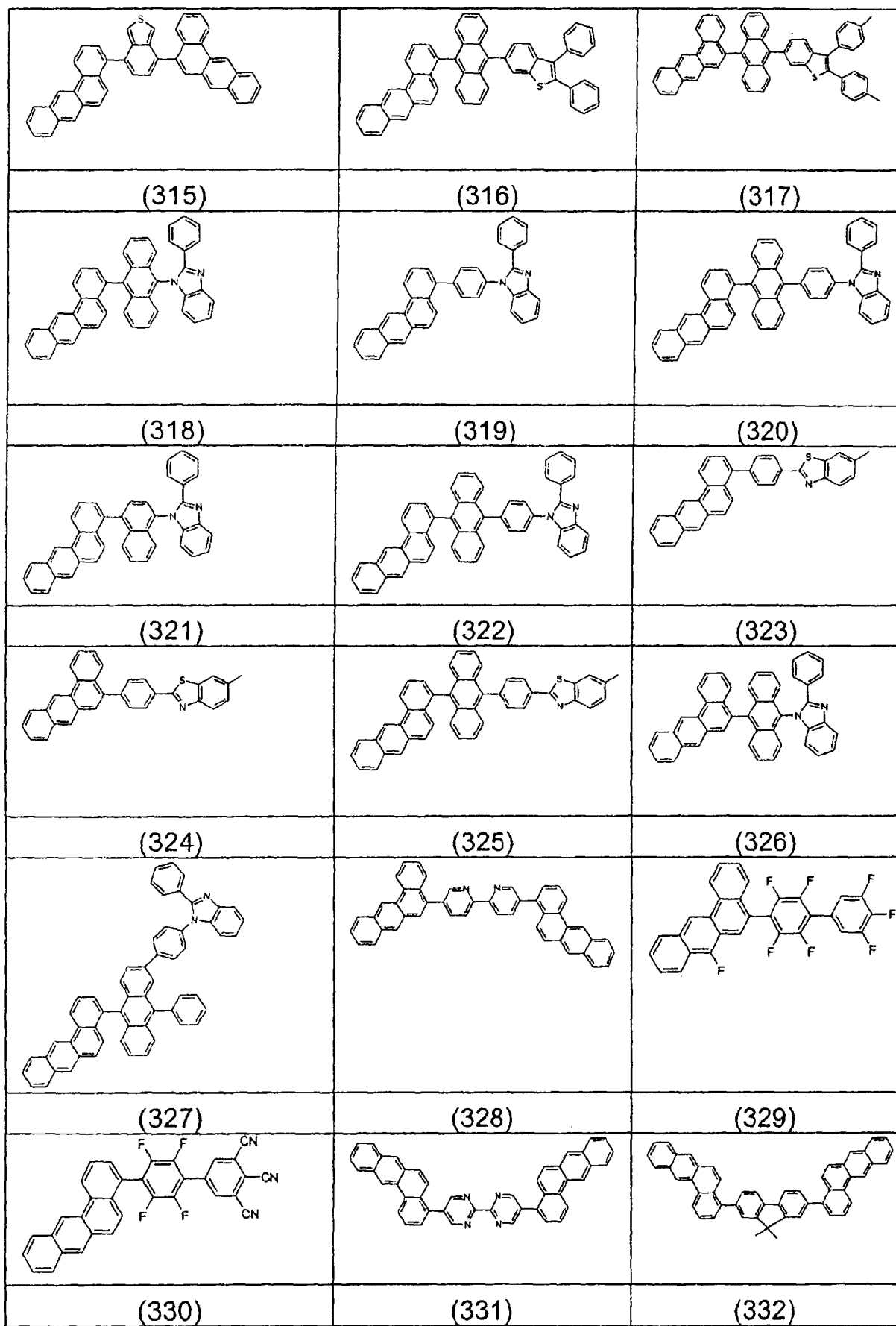


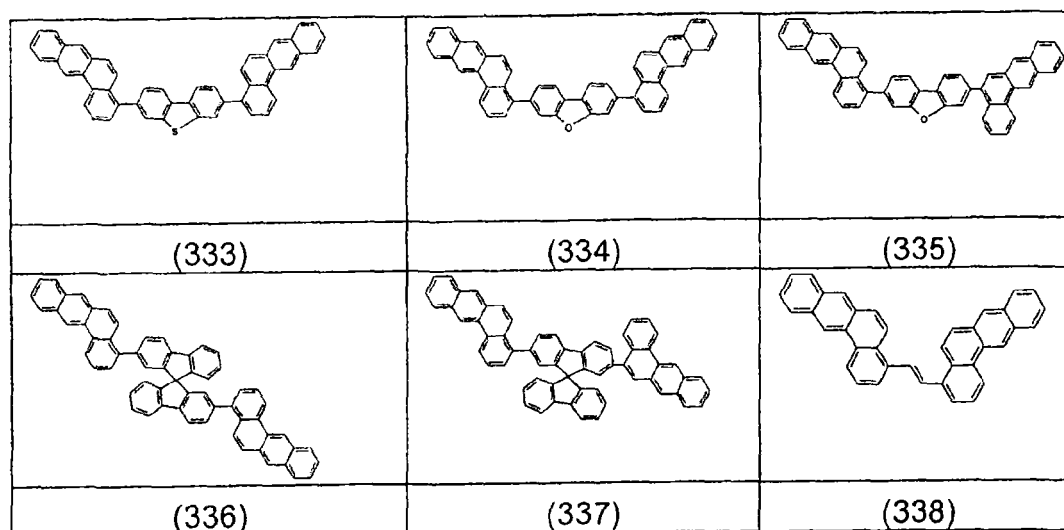
(295)



(296)



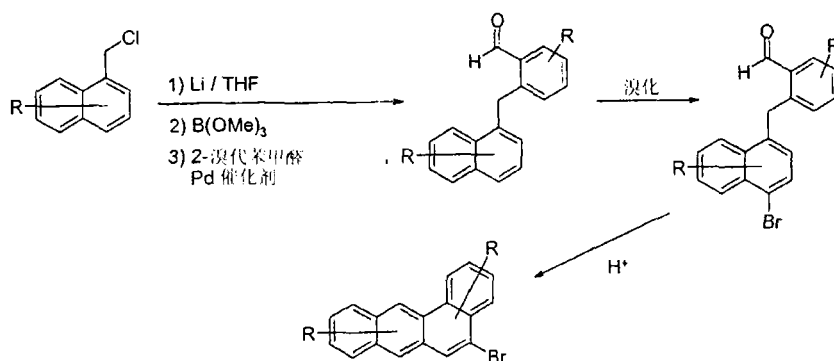




具体实施方式

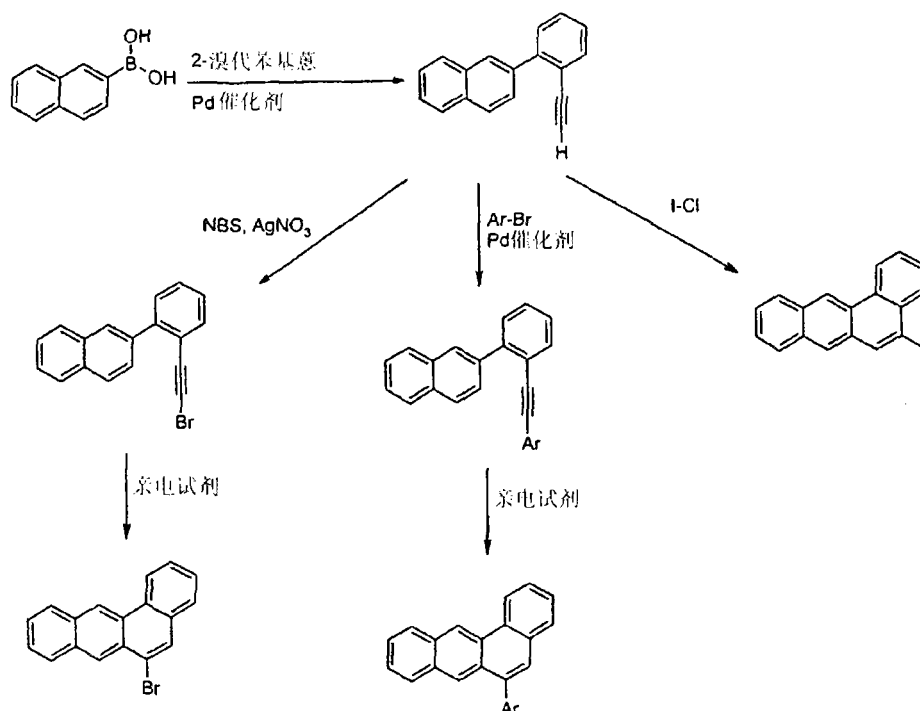
根据本发明的式(1)的化合物可以通过本领域普通技术人员大体上已知的合成步骤制备。起始化合物，例如对应于溴苯并[a]蒽，可以是其合成是已知的那些（2-和 3-溴代苯并[a]蒽：Hallmark 等人，*J. Lab. Comp. Radiopharm.* 1981, 18(3), 331；4-溴代苯并[a]蒽：Badgaref 等人，*J. Chem. Soc.* 1949, 799；5-溴代苯并[a]蒽：Newman 等人，*J. Org. Chem.* 1982, 47(15), 2837）。被相应的离去基团，诸如氯、碘、三氟甲磺酸酯或甲苯磺酸酯取代的苯并[a]蒽同样可以用作起始化合物。根据示意图 1，被取代的或未被取代的 5-溴代苯并[a]-蒽还可以替代地得自 2-溴代苯甲醛和 1-氯代甲基萘。示意图 1 中的 R 代表如式(1)所限定的一种以上基团。除了锂化，在第一个步骤中还可以进行与别的活性金属，例如镁的反应。如有机化学领域普通技术人员所知，在标准条件下，例如在高温下于加入碱的甲苯/水中使用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ，进行第一步中的 Suzuki 偶联。例如使用元素溴或使用 NBS 进行第二个步骤中的溴化。例如，在多聚磷酸的作用下可以进行第三个步骤中的闭环。

示意图 1



对被取代的苯并[a]萸进一步的促进剂存在于萘-2-硼酸对 2-溴代苯基乙炔的偶联中。用这种方法获得的乙炔可以直接在闭环反应中反应，或者可以在卤化后环化，或者可以在 Sonogashira 偶联中与芳香化合物反应并随后环化。在所有情况下使用亲电试剂进行乙炔的闭环。示意图 2 中的化合物还可以被一个以上基团 R 取代，其中 R 具有如上面式(1)所述相同的含义。Ar 表示芳香或杂芳环系。如有机合成领域普通技术人员所知，在标准条件下进行 Suzuki 偶联和 Sonogashira 偶联。用于闭环反应的优选亲电试剂是强酸，诸如 CF_3COOH ，卤化铟，诸如 InCl_3 或 InBr_3 ，铂卤化物，诸如 PtCl_2 ，或者卤素互化物，诸如 I-Cl 。

示意图 2



而且本发明涉及通过任选被取代的 2-(2'-芳基炔)苯基萘与亲电试剂反应制备任选被取代的 6-芳基苯并[a]蒽的方法。这里的任何取代基的限定与以上限定的基团 R 相类似。

通过金属转移作用可以获得源自这些化合物的硼酸或硼酸衍生物，例如在 78°C 于 THF 中使用正丁基锂，随后形成的作为中间产物的锂代苯并[a]蒽与硼酸三甲酯反应，如同示意图 3 中的实例所示，参考 4-溴代苯并[a]蒽的实例，任选随后进行酯化。而且，通过与诸如苯基氰的亲电试剂反应，锂化的化合物可以转变为酮，接着酸性水解或者使用氯代二芳基磷随后氧化为氧化磷。该锂化的化合物与其他亲电试剂的反应也是可能的。

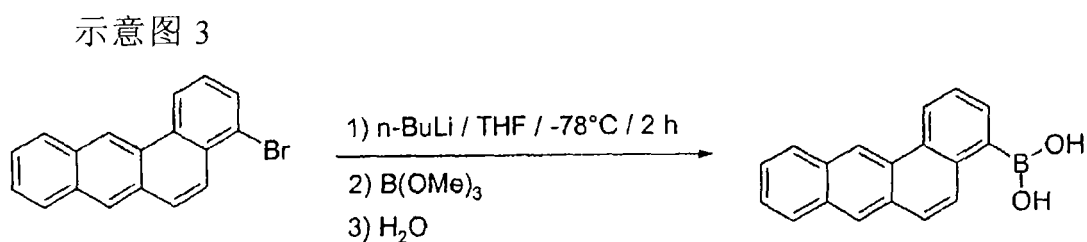
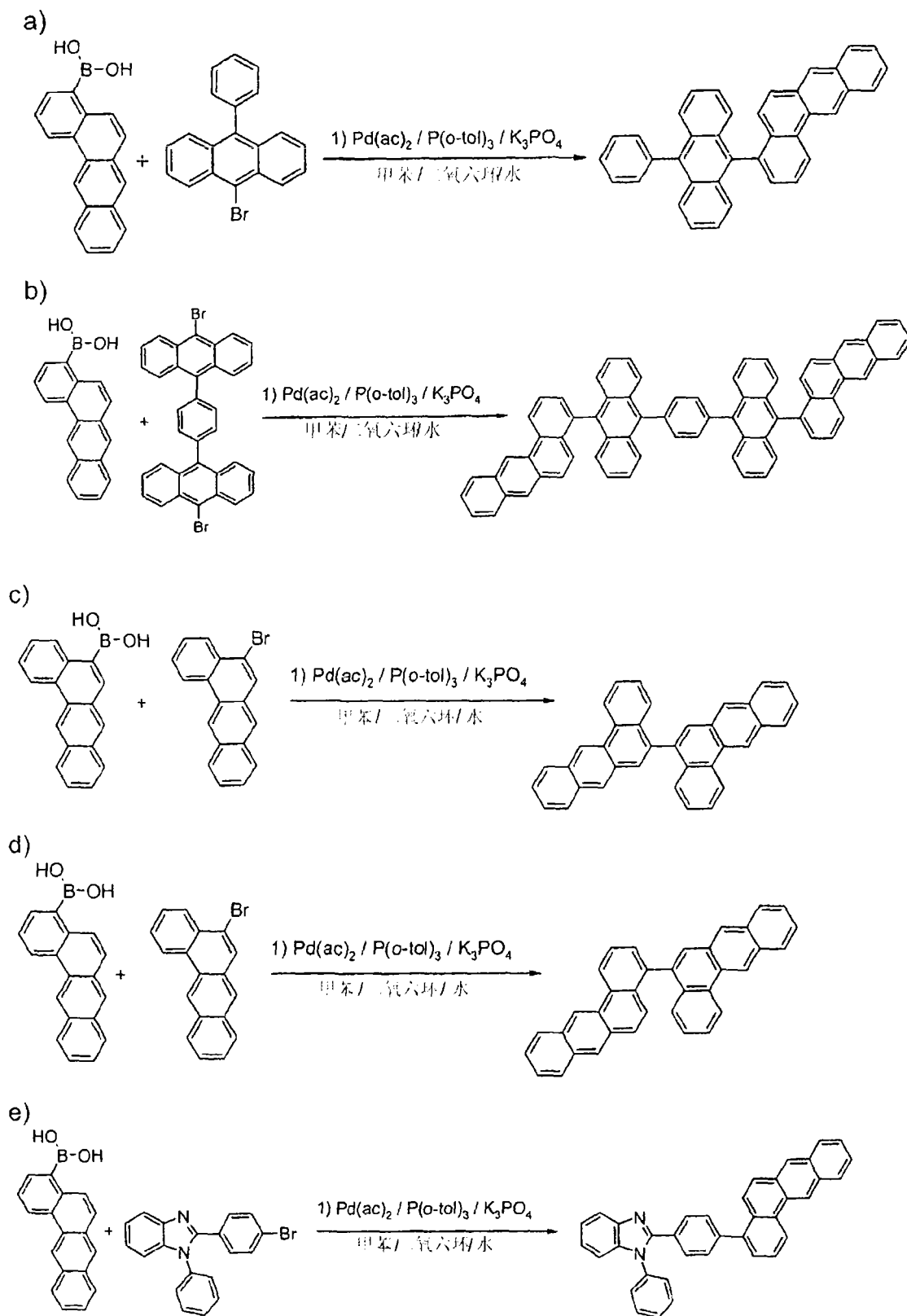


示意图 3 中的化合物还可以被一种以上基团 R 取代，其中 R 具有如上面式(1)所述相同的含义。硼酸或硼酸衍生物至芳基溴的 Suzuki 偶联产生大量种类的不同芳香和杂芳化合物。这通过示意图 4 a)至 e)中的实例显示，从苯并[a]蒽-4-硼酸开始，而且以同样的方式应用于另一个取代型式。而且，所有的结构还可以被一种以上基团 R 取代，其中 R 具有如上面式(1)所述相同的含义。

示意图 4



作为选择,如通过示意图 5 中对于 5-溴代苯并[a]蒽醌的实例所示,可以首先偶联溴代苯并[a]蒽醌(根据 Newman 等人, J. Org. Chem. 1983, 48, 2926-8; Cho 等人, J. Org. Chem. 1987, 52, 2668-78; Becker 等

人, J. Phys. Chem. 1993, 97, 344-9), 然后还原成对应的烃。这里还可以通过例如有机锂化合物或格氏 (Grignard) 化合物的有机金属反应物的加成反应, 接着芳构化合成对应的 7,12-取代的苯并[a]蒽衍生物, 而不是简单的芳构化。

示意图 5

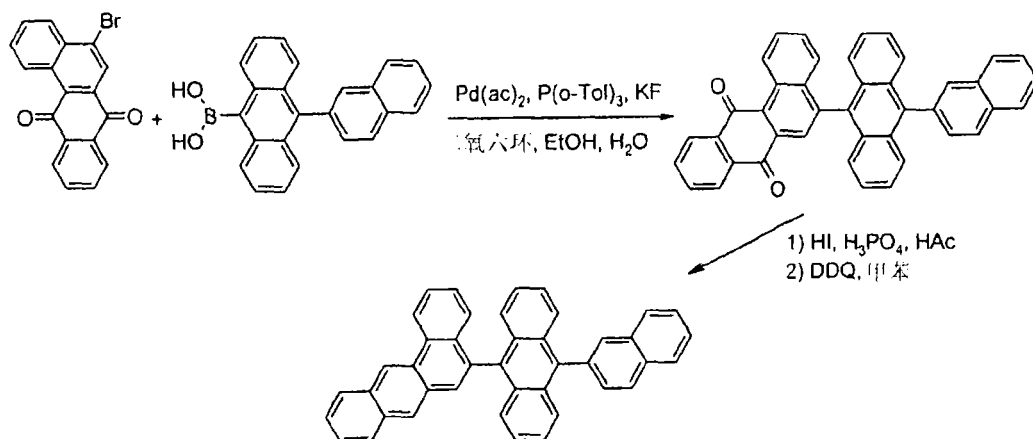


示意图 5 中的化合物还可以被一种以上基团 R 取代, 其中 R 具有如上面式(1)所述相同的含义。

通过 Hartwig-Buchwald 法的溴化物的钯促进胺化产生对应的胺化苯并[a]蒽 (示意图 6)。相应地, 苯并[a]蒽另一个位置的胺化是可能的。与其他离去基团, 诸如氯、碘、三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸盐等的相应的反应是可能的。

示意图 6

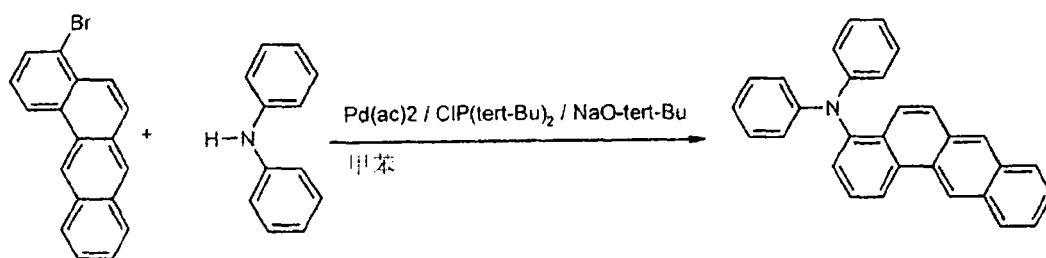


示意图 6 中的化合物还可以被一种以上基团 R 取代, 其中 R 具有

如上面式(1)所述相同的含义。

而且，本发明还涉及通过将苯并[a]蒽偶联至功能化的芳香化合物或者单或二取代的胺制备式(1)的化合物的方法，该苯并[a]蒽被反应性离去基团（特别是氯，溴，碘，三氟甲磺酸酯，甲苯磺酸盐，硼酸或硼酸酯）取代。该反应性离去基团优选溴。式(1)的骨架和芳基取代基之间合适的偶联反应特别是过渡金属催化的偶联反应，特别是用钯催化的 Suzuki 偶联，使得这里特别合适将硼酸衍生物偶联至卤素衍生物。对单或二取代的胺的适当的偶联反应特别是通过 Hartwig-Buchwald 法铂催化的偶联。对于这些反应的反应条件是有机合成领域普通技术人员大体上已知的。

而且，硼酸可以通过与二元醇、寡元醇和多元醇反应变为硼酸酯，或者通过在脱水器上在甲苯中煮沸变为酸酐（示意图 7），其中相应地进行对于苯并[a]蒽 2、3、5 和 6 位的反应。

示意图 7

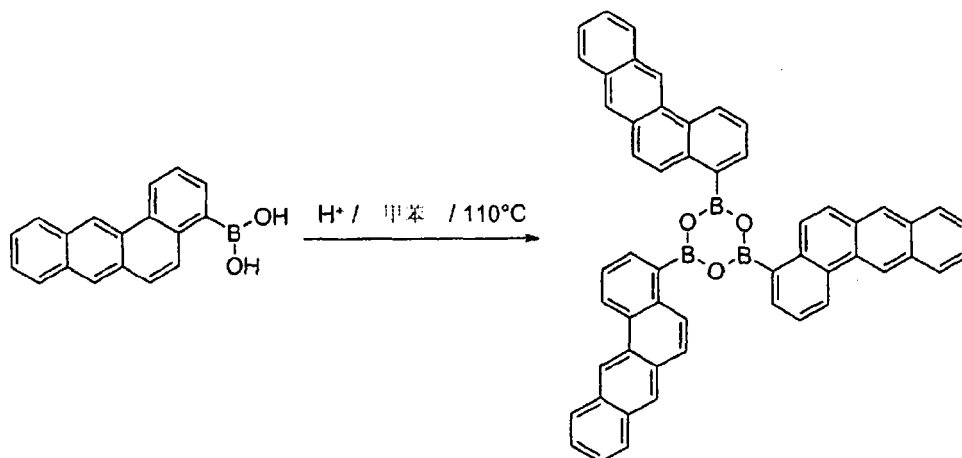
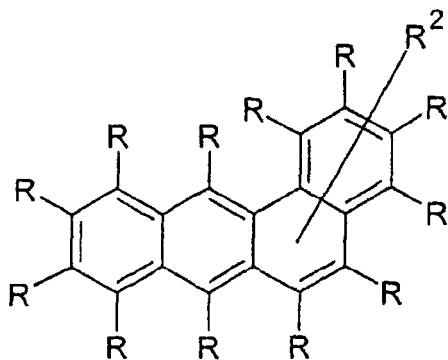


示意图 7 中的化合物还可以被一种以上基团 R 取代，其中 R 具有如上面式(1)所述相同的含义。

而且，本发明涉及下式(34)的化合物，其代表在式(1)的化合物的合成中重要的中间产物：



式(34)

其中 R, R¹ 和 Ar¹ 具有如上面式(1)的化合物所述相同的含义, 并且 R² 在苯并[a]蒽的 2、3、4、5 或 6 位结合, 相应地没有基团 R 结合在这个位置, 而且:

R² 代表 B(OR¹)₂ 或 B(OAr¹)₂。

而且, 使用式(20)的硼酸衍生物直接作为有机电子器件中的活性化合物也是有可能的, 如 WO 06/117052 中大体上地描述。

如上所述根据本发明的化合物, 特别是被反应性离去基团, 诸如溴、碘、硼酸或硼酸酯取代的化合物, 能被用于制备相应低聚物、树枝状聚合物或聚合物的单体。这里优选经由卤素官能团或硼酸官能团发生寡聚或聚合。

因此, 本发明还涉及含有一个以上式(1)的化合物的寡聚物、聚合物或树枝状聚合物, 其中一个以上的基团 R 或 Ar 或 Y 代表式(1)的化合物到该聚合物、低聚物或树枝状聚合物的结合。取决于式(1)的化合物的连接, 因此苯并[a]蒽单元形成连接在主链的寡聚物或聚合物的侧链。为了本发明的目的, 寡聚物是指含有至少三个苯并[a]蒽单元的化合物。聚合物、寡聚物或树枝状聚合物可以是共轭的, 部分共轭的或者非共轭的。寡聚物或聚合物可以是线性的, 支化的或树枝状的。在以线性方式连接的结构中, 式(1)的单元可以直接彼此连接, 或者经由二价基团彼此连接, 例如经由被取代的或未被取代的亚烷基, 经由杂

原子，或者经由二价芳香或杂芳基团。在支化和树枝状的结构中，式(1)的三个以上单元例如，可以经由三价或多价基团连接，例如经由三价或多价芳香或杂芳基团连接，以给出支化或树枝状的寡聚物或聚合物。优选经由苯并[a]蒽的7和12位，将式(1)的单元连接至寡聚物、树枝状聚合物或聚合物。而且优选经由两个位置连接至基团R或基团Y。

对于寡聚物、树枝状聚合物和聚合物中式(1)的重复单位，使用如上所述相同的优选。

为了寡聚物或聚合物的制备，根据本发明的单体是均聚或与其他单体共聚的。适合和优选的共聚单体选自芴（例如根据 EP 842208 或 WO 00/22026），螺二芴（例如根据 EP 707020, EP 894107 或 WO 06/061181），对亚苯基（例如根据 WO 92/18552），咔唑（例如根据 WO 04/070772 或 WO 04/113468），噻吩（例如根据 EP 1028136），二氢菲（例如根据 WO 05/014689 或 WO 07/006383），顺式和反式茛并芴（例如根据 WO 04/041901 或 WO 04/113412），酮（例如根据 WO 05/040302），菲（例如根据 WO 05/104264 或 WO 07/017066）或者这些单元的多个。该聚合物、寡聚物和树枝状聚合物通常还含有其他单元，例如发光（荧光或者磷光）单元，比如乙烯基三芳基胺（例如根据 WO 07/068325）或发磷光的金属络合物（例如根据 WO 06/003000），和/或电荷转移单元，特别是基于三芳基胺的那些。

式(1)的化合物和相应的寡聚物、树枝状聚合物和聚合物适合于在电子器件中使用，特别是在有机电致发光器件（OLEDs, PLEDs）中。取决于取代，化合物用于不同的功能和层。

因此，本发明还涉及式(1)的化合物和相应的寡聚物、树枝状聚合物或聚合物在电子器件，特别是有机电致发光器件中的用途。如上所述的式(2)至(24)的优选化合物特别适合于这个目的。

而且本发明涉及包含至少一种式(1)的化合物或者至少一种相应的寡聚物、树枝状聚合物或聚合物的有机电子器件，特别是有机电致发光器件，该电致发光器件包含阳极、阴极和至少一个发光层，其特征在于至少一个有机层，其可以是发光层或别的层，包含至少一种式(1)的化合物或者至少一种相应的寡聚物、树枝状聚合物或聚合物。如上所述的式(2)至(24)的优选化合物特别适合于这个目的。

除阴极、阳极和发光层之外，该有机电致发光器件还可以含有其他层。在所有情况下，这些选自例如一种以上的空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和/或电荷产生层（IDMC 2003，台湾；Session 21 OLED (5)，T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer（具有电荷产生层的多光子有机 EL 器件））。然而，应当指出并非必须存在这些层的各个层。

有机场致发光领域的普通技术人员知道何种材料可以用于这些其他的层。通常，如用于根据在先技术中适用于所述其他层的所有材料，本领域普通技术人员在无需创造性劳动的情况下，将能将这些材料与根据本发明的材料在有机电致发光器件中混合。根据本发明可被用于电致发光器件中空穴转移或空穴注入层的优选空穴传输材料的实例是茛苳并茛苳胺以及相关衍生物（例如根据 WO 06/122630 或 WO 06/100896），在 EP 1661888 中公开的胺衍生物，三亚吡嗪衍生物（例如根据 WO 01/049806），具有稠合芳环的胺衍生物（例如根据 US 5,061,569），在 WO 95/09147 中公开的胺衍生物，单苯并茛苳并茛苳胺（例如根据 WO 08/006449）或者二苯并茛苳并茛苳胺（例如根据 WO 07/140847）。

本发明进一步优选的实施方式中，有机电致发光器件含有多个发光层，其中至少一个有机层包含至少一种式(1)的化合物。这些发光层特别优选具有发光最大值在 380 nm 和 750 nm 之间的多个，总体产生白色发光，即在该发光层中使用能够发荧光或发磷光并且发射蓝色和

黄色、橙色或红色光的各种发光化合物。这里优选在蓝色发光层中使用式(1)的化合物。特别优选三层体系，即具有三个发光层的体系，其中这些层的至少一个包含至少一个式(1)的化合物，并且其中这三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光（对于基本结构例如参见 WO 05/011013）。具有宽带谱发光并因此显示白色发光的发光体同样适合于白色发光。

在本发明的实施方式中，式(1)至(24)的化合物用作对于荧光掺杂剂，特别是对于蓝色荧光掺杂剂的主体材料。在这样的情况下，式(1)和(3)至(7)中一个以上的基团 Ar 和/或 Y 优选选自简单或稠合的芳基或杂芳基，特别是苯基蒽基或 1-或 2-萘基蒽基。而且，式(1)和(8)至(24)中一个以上的基团 Ar 和/或 Y 优选选自稠合的亚芳基，特别是 9,10-蒽。

在包含主体和掺杂剂的体系中，主体材料是指在体系中以较高比例存在的组分。在包含一种主体和多种掺杂剂的体系中，主体是指混合物中具有最高比例的组分。

式(1)的主体材料在发光层中的比例在 50.0 和 99.9 重量%之间，优选地在 80.0 和 99.5 重量%之间，特别优选在 90.0 和 99.0 重量%之间。相应地，掺杂剂的比例在 0.01 和 50.0 重量%之间，优选在 0.1 和 20.0 重量%之间，特别优选在 0.5 和 15 重量%之间，非常特别优选地在 1.0 和 10.0 重量%之间。

优选的掺杂剂选自单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚和芳基胺的种类。单苯乙烯基胺是指含有一个被取代的或未被取代的苯乙烯基和至少一个，优选芳香胺的化合物。二苯乙烯基胺是指含有两个被取代的或未被取代的苯乙烯基和至少一个，优选芳香胺的化合物。三苯乙烯基胺是指含有三个被取代的或未被取代的苯乙烯基和至少一个，优选芳香胺的化合物。四苯乙烯基胺是指含有四个被取代的或未被取代的苯乙烯基和至

少一个，优选芳香胺的化合物。苯乙烯基基团特别优选苊，其还可以进一步被取代。相应的膦和醚与胺的限定类似。为了本发明的目的，芳基胺或芳香胺是指含有三个直接结合至氮的被取代的或未被取代的芳香或杂芳环系的化合物。这些芳香或杂芳环系的至少一个优选是稠合的环系，特别优选地具有至少 14 个芳环原子。其优选的实例是芳香葱胺，芳香葱二胺，芳香芘胺，芳香芘二胺，芳香蒽胺或芳香蒽二胺。芳香葱胺是指其中一个二芳基胺直接结合至葱基团的化合物，优选地在 9-位。芳香葱二胺是指其中两个二芳基氨基直接结合至葱基团的化合物，优选地在 9,10-位。芳香芘胺，芘二胺，蒽胺和蒽二胺与此限定类似，其中二芳基氨基优选结合至芘的 1-位或 1,6-位。其他优选的掺杂剂选自茛并茛胺或茛并茛二胺，例如根据 WO 06/122630，苯并茛并茛胺或苯并茛并茛二胺，例如根据 WO 08/006449，以及二苯并茛并茛胺或二苯并茛并茛二胺，例如根据 WO 07/140847。苯乙烯胺种类的掺杂剂的实例是被取代的或未被取代的三苊胺或者在 WO 06/000388，WO 06/058737，WO 06/000389，WO 07/065549 和 WO 07/115610 中描述的掺杂剂。而且再次优选根据本发明如下所述的掺杂剂。

在本发明进一步的实施方式中，式(1)的化合物用作发光材料。如果式(1)和(3)至(7)的化合物中至少一个的 Ar 和/或 Y 基团含有至少一个芳基胺单元，则该化合物特别适合作为发光化合物。优选的芳基胺单元是上述式(32)和(33)的基团。如果式(1)和(8)至(24)的化合物中基团 Y 代表 N 或 NAr¹，则该化合物也适合作为发光化合物。

在发光层的混合物中，式(1)的化合物的比例在 0.1 和 50.0 重量%之间，优选地在 0.5 和 20.0 重量%之间，特别优选在 1.0 和 10.0 重量%之间。相应地，主体材料的比例在 50.0 和 99.9 重量%之间，优选地在 80.0 和 99.5 重量%之间，特别优选在 90.0 和 99.0 重量%之间。

为了这个目的，适当的主体材料是选自各种物质的材料。优选的主体材料选自这些种类：寡聚芳烃(例如在 EP 676461 中记载的 2,2',7,7'-

四苯基螺二芴，或者二萘基蒽），特别是含有稠合芳香基的寡聚芳烃，寡聚芳烃苯乙炔（例如在 EP 676461 中记载的 DPVBi 或螺-DPVBi），polyodal 金属络合物（例如在 WO 04/081017 中记载的），空穴传导化合物（在 WO 04/058911 中记载的），电子传导化合物，特别是酮、氧化膦、亚砷等等（例如在 WO 05/084081 和 WO 05/084082 中记载的），阻转异构体（例如在 WO 06/048268 中记载的）或硼酸衍生物（例如在 WO 06/117052 中记载的）。而且，适当的主体材料还是如上所述根据本发明的苯并[a]蒽化合物。除根据本发明的化合物之外，特别优选的主体材料选自这些种类：含有萘、蒽和/或芘的寡聚芳烃，或者这些化合物的阻转异构体，寡聚芳烃苯乙炔，酮，氧化膦和亚砷。除根据本发明的苯并[a]蒽化合物之外，非常特别优选的主体材料选自这些种类：含有蒽和/或芘的寡聚芳烃，或者这些化合物的阻转异构体，氧化膦和亚砷。为了本发明的目的，寡聚芳烃规定为是指其中至少三个芳基或亚芳基彼此结合的化合物。

在本发明还进一步的实施方中，式(1)的化合物用作空穴-传输材料或空穴注入材料。然后，该化合物优选被至少一个 $N(Ar^1)_2$ 基团取代；至少一个基团 R 特别优选代表 $N(Ar^1)_2$ 基团。该 $N(Ar^1)_2$ 基团优选选自如上所述的式(32)和(33)。如果式(1)和(8)至(24)的化合物中基团 Y 代表 N 或 NAr^1 ，则也优选该化合物。该化合物优选用于空穴传输或空穴注入层。为了本发明的目的，空穴注入层是直接和阳极邻接的层。为了本发明的目的，空穴传输层是位于空穴注入层和发光层之间的层。如果式(1)的化合物被用作空穴传输材料或空穴注入材料，则它们可以优选用于电子受体化合物掺杂，例如用 F4-TCNQ 或用 EP 1476881 或 EP 1596445 中记载的化合物。

在本发明还进一步的实施方中，式(1)的化合物用作电子-传输材料。这里优选取代基 R 和/或 R^1 的一个以上包含至少一个 $C=O$ ， $P(=O)$ 和/或 SO_2 单元，其优选直接结合至苯并[a]蒽。这里同样优选一个以上的取代基 R 和/或 R^1 包含贫电子杂环，比如咪唑，吡唑，噻唑，苯并咪

唑，苯并噻唑，三唑，噁二唑，苯并噻二唑，菲咯啉等等。这里同样优选式(1)和(8)至(24)的化合物中的一个以上 Ar^1 基团代表贫电子杂环，比如咪唑，吡唑，噻唑，苯并咪唑，苯并噻唑，三唑，噁二唑，苯并噻二唑，菲咯啉等等，和/或基团 Y 代表这个类型的贫电子杂环或 $\text{C}=\text{O}$ ， POAr^1 ， SO 或 SO_2 。而且该化合物可以优选用电子供体化合物掺杂。

式(1)的重复单元还可以用于聚合物或者作为聚合物骨架，作为发光单元，作为空穴传输单元和/或作为电子传输单元。这里优选的取代型式与如上所述那些相对应。

而且优选有机电致发光器件，其特征在于依靠升华方法施用一个以上的层，其中在低于 10^{-5} 毫巴，优选低于 10^{-6} 毫巴，特别优选低于 10^{-7} 毫巴的压力下，在真空升华单元中蒸发-沉积材料。

同样优选有机电致发光器件，其特征在于依靠 OVPD（有机汽相沉积）方法或借助于载气升华施用一个以上的层，其中在 10^{-5} 毫巴和 1 巴之间的压力下施用材料。

而且优选有机电致发光器件，其特征在于由溶液产生一个以上的层，比如通过旋涂，或依靠任何期望的印刷方法，比如丝网印刷，胶版印刷或平板印刷，但特别优选 LITI（光诱导热成像，热转移印花）或喷墨印刷。为了这个目的，可溶解的化合物是必须的。可以通过化合物适当的取代获得高的溶解度。

根据本发明的化合物在用于有机电致发光器件时，具有增加的效率和显著较长的寿命，使得根据本发明的有机电致发光器件，与包含根据现有技术材料的那些相比较，更适合用于高品质和长寿命的显示器。而且，根据本发明的化合物具有高的热稳定性和高的玻璃化转变温度，并且可以升华而不会分解。

本申请的文字涉及根据本发明的化合物关于 OLEDs 和 PLEDs 和相应的显示器的用途。尽管有说明书的这个限制，对于本领域普通技术人员，在没有进一步地创造性劳动下，还可能在其他电子器件中使用根据本发明的化合物，例如在有机场效应晶体管（O-FETs），有机薄膜晶体管（O-TFTs），有机发光晶体管（O-LETs），有机集成电路（O-ICs），有机太阳电池（O-SCs），有机场猝灭器件（O-FQDs），发光电化学电池（LECs），有机激光二极管（O-lasers）或有机光接收器中。

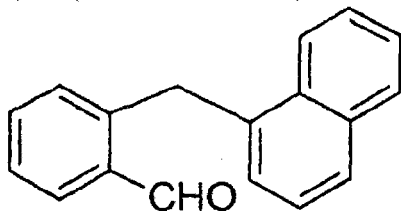
本发明同样涉及根据本发明的化合物在相应器件中的用途，并且涉及这些器件自身。

实施例

除非另外指明，以下合成在保护气氛下进行。起始材料可以从 ALDRICH 或 ABCR 购买，或者通过文献方法制备。2-和 3-溴代苯并[a]蒽：Hallmark 等人，J. Lab. Comp. Radiopharm, 1981, 18 (3), 331；4-溴代苯并[a]蒽：Badgar 等人，J. Chem. Soc. 1949, 799；5-溴代苯并[a]蒽：Newman 等人，J. Org. Chem. 1982, 47 (15), 2837。不可能依靠 DSC 测量测定所有化合物的玻璃化转变温度。

实施例 1：5-溴代苯并[a]蒽的合成

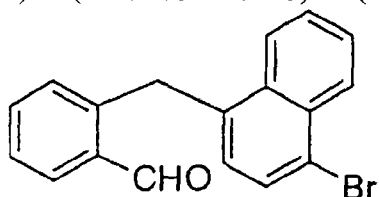
a) 2-(1-甲酰基苯基)-1-萘基甲烷



从 88.3 g (500 mmol) 的 1-氯代甲基萘和 12.2 g (500 mmol) 的镁在 500 ml 醚中制备相应的格氏化合物。在格氏溶液已经冷却至 -78°C 之后，加入 59 ml (530 mmol) 的硼酸三甲酯，然后使该混合物温热至室温，在真空中移除溶剂，将 500 ml 的甲苯，92.5 g (500 mmol) 的 2-溴代苯甲醛，2.9 g (2.5 mmol) 的四(三苯基磷)钯(0)和 300 ml 的 2 M

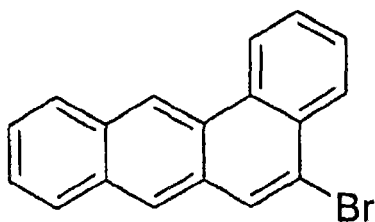
碳酸钠溶液加入残留物，在回流下加热该反应混合物 16 小时。在冷却之后，分离出有机相，每次用 500 ml 水洗涤两次，通过硅胶过滤，然后蒸发至干燥，从甲苯/乙腈重结晶残留物。产率：93.1 g (378 mmol)，75.6%，纯度约 97% (NMR)。

b) 2-(1-甲酰基苯基)-1-(4-溴代萘基)甲烷



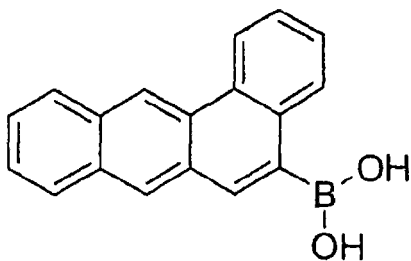
将 19.5 ml (380 mmol) 的溴与 300 ml 的二氯甲烷的混合物在无光的情况下逐滴加入冷却至 0°C 的 86.2 g (350 mmol) 的 2-(1-甲酰基苯基)-1-萘基甲烷在 1500 ml 二氯甲烷中的溶液。在另外搅拌 3 小时之后，加入 1000 ml 的 5% 亚硫酸钠溶液，简短搅拌混合物，分离出有机相，用 500 ml 的水洗涤三次，在真空中蒸发，在少许丙酮中提取残留物。在放置 24 小时之后，抽滤结晶，用丙酮/正己烷 (1:1) 清洗，在真空中干燥。产率：90.7 g (279 mmol)，79.7%，纯度约 98% (NMR)。

c) 5-溴代苯并[a]蒽



在 50°C 将 32.5 g (100 mmol) 的 2-(1-甲酰基苯基)-1-(4-溴代萘基)甲烷并入 1000 g 的多磷酸中。在 100°C 加热 2 小时，冷却并在 5 L 冰水中提取。抽滤出固体，用大量的水清洗，干燥，然后通过甲苯中的氧化铝层析柱过滤。产率：25.5 g (83 mmol)，83.0%，纯度约 98% (NMR)。

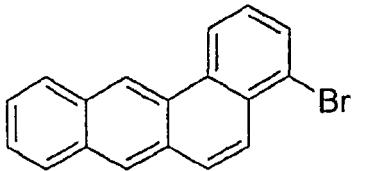
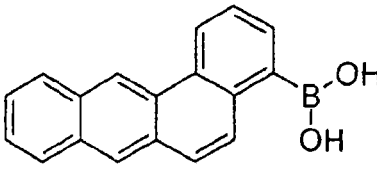
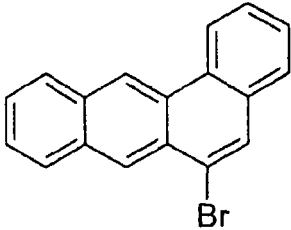
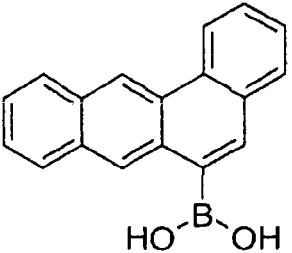
实施例 2：苯并[a]蒽-5-硼酸的合成



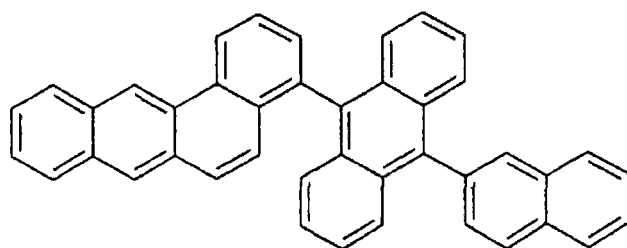
将 52 ml (130 mmol) 的正丁基锂 (在正己烷中, 2.5 M) 在强烈搅拌下于 -78°C 逐滴加入 30.7 g (100 mmol) 的 5-溴代苯并[a]蒽在 1000 ml 的 THF 中的悬浮体中, 搅拌该混合物另外的 2 小时。将 16.7 ml (150 mmol) 的硼酸三甲酯加入红色溶液, 在一个部分强烈搅拌, 在 -78°C 搅拌该混合物另外的 30 分钟, 然后温热至室温超过 3 小时, 加入 300 ml 水, 搅拌该混合物 30 分钟。分离出有机相, 在真空中蒸发至干燥。在 100 ml 的正己烷中提取固体, 抽滤, 用 100 ml 的己烷洗涤一次, 在真空中干燥。产率: 24.8g (91 mmol), 91%, 纯度约 90% (NMR) 的硼酸, 具有改变量的硼酸酐和硼酸。硼酸可以以这种形式使用而无需另外的纯化。

与实施例 2 类似, 从相应的溴化物 (实施例 3 到 6) 获得相应的硼酸。

Ex.	溴	硼酸	产率
3			74.6%
4			78.3%

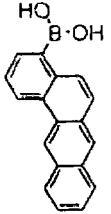
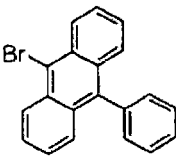
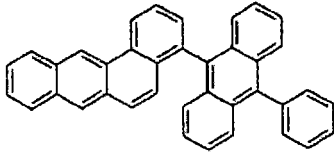
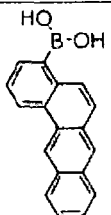
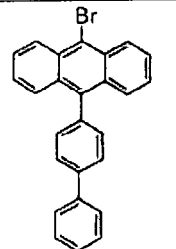
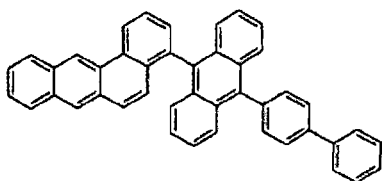
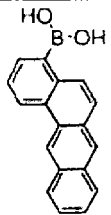
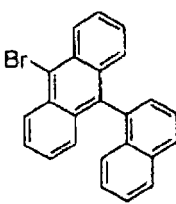
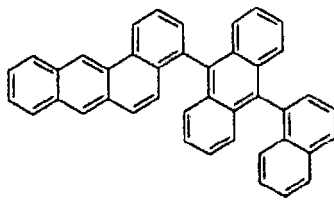
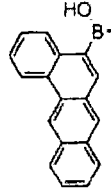
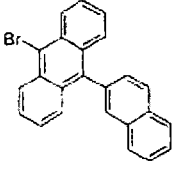
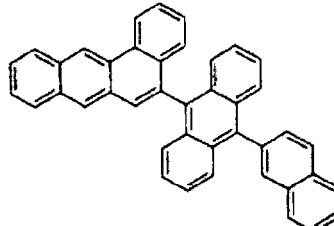
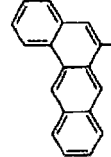
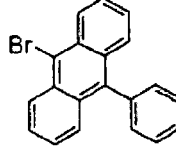
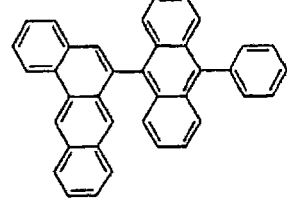
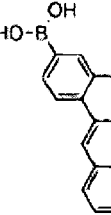
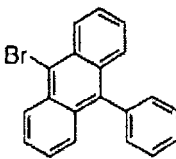
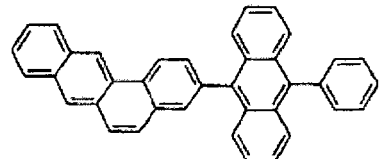
5			87.0%
6			88.5%

实施例 7: 9-(萘-2-基)-10-(苯并[a]蒽-4-基)-蒽的合成

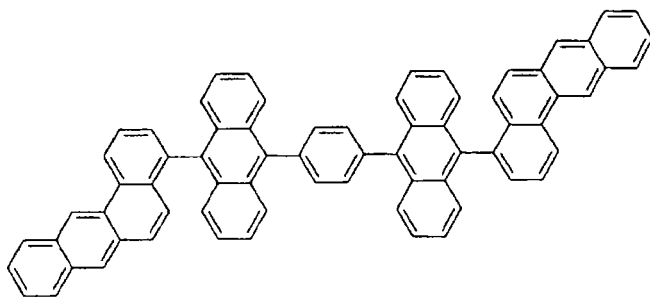


将 913 mg (3 mmol) 的三邻甲苯基磷加入 19.2 g (50 mmol) 的 9-溴代-10-(2-萘基)蒽、15.0 g (55 mmol) 的苯并[a]蒽-4-硼酸、25.5 g (120 mmol) 的磷酸三钾在 300 ml 的甲苯、100 ml 的二氧六环和 400 ml 的水的混合物中良好搅拌的悬浮体, 然后加入 112 mg (0.5 mmol) 的醋酸钯(II), 随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却之后, 抽滤出沉淀的固体, 用 50 毫升的甲苯洗涤三次, 用 50 ml 的乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次, 用 100 ml 的乙醇洗涤三次, 从 DMF (约 10 ml/g) 重结晶三次, 随后升华两次 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 330^\circ\text{C}$)。产率: 15.6 g (29 mmol), 58.8%, 纯度 99.9% (HPLC), $T_g = 168.9^\circ\text{C}$ 。

与实施例 7 类似, 从相应的溴化物和硼酸 (实施例 8 至 13) 获得根据本发明的下列化合物 8 至 13)。

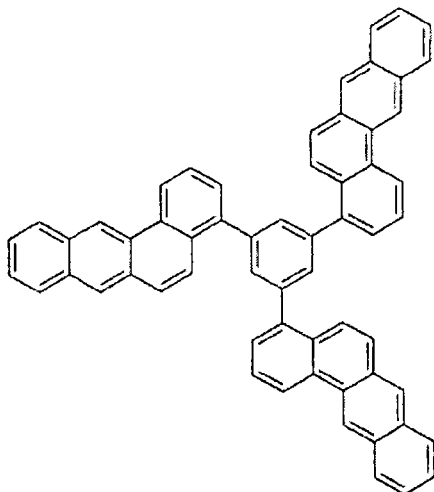
Ex.	硼酸	溴	产物	产率
8				61.3% $T_g = 147.9^\circ\text{C}$
9				64.9% $T_g = 161.4^\circ\text{C}$
10				55.7%
11				70.0% $T_g = 175.2^\circ\text{C}$
12				48.3%
13				59.6%

实施例 14: 1,4-双(10-(苯并[a]蒽-4-基)-蒽-10-基)苯的合成



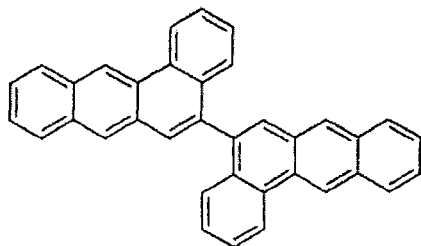
类似于实施例 7 制备。用 14.7 g (25 mmol) 的 1,4-双(9-溴代蒽-10-基)苯替代 19.2 g (50 mmol) 的 9-溴代-10-(2-萘基)蒽。从 NMP (约 10 ml/g) 重结晶三次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 360^\circ\text{C}$)。产率: 14.2 g (16 mmol), 64.3%, 纯度 99.9% (HPLC)。

实施例 15: 1,3,5-三(苯并[a]蒽-4-基)苯的合成



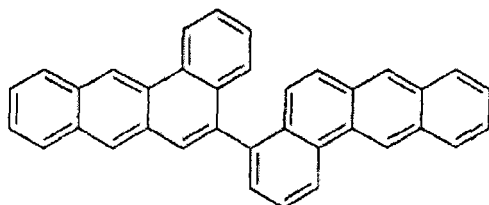
类似于实施例 7 制备。用 5.0 g (16 mmol) 的 1,3,5-三溴苯替代 19.2 g (50 mmol) 的 9-溴代-10-(2-萘基)蒽。从邻二氯苯 (约 25 ml/g) 重结晶四次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 350^\circ\text{C}$)。产率: 8.4 g (11 mmol), 69.3%, 纯度 99.9% (HPLC)。

实施例 16: 5-(苯并[a]蒽-5-基)苯并[a]蒽的合成



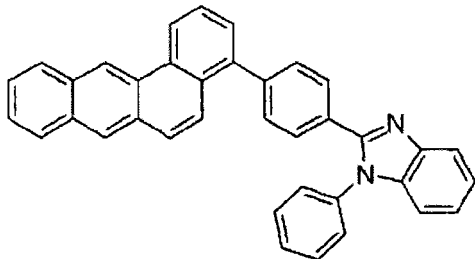
类似于实施例 7 制备。用 15.4 g (50 mmol) 的 5-溴代-苯并[a]蒽替代 19.2 g (50 mmol) 的 9-溴代-10-(2-萘基)蒽，用苯并[a]蒽-5-硼酸替代苯并[a]蒽-4-硼酸。从邻二氯苯 (约 15 ml/g) 重结晶四次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 320^\circ\text{C}$)。产率: 15.0 g (33 mmol), 66.0%, 纯度 99.9% (HPLC), $T_g = 141.2^\circ\text{C}$ 。

实施例 17: 4-(苯并[a]蒽-5-基)苯并[a]蒽的合成



类似于实施例 7 制备。用 15.4 g (50 mmol) 的 5-溴代苯并[a]蒽替代 19.2 g (50 mmol) 的 9-溴代-10-(2-萘基)蒽。从邻二氯苯 (约 15 ml/g) 重结晶四次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 310^\circ\text{C}$)。产率: 16.4 g (36 mmol), 72.1%, 纯度 99.9% (HPLC)。

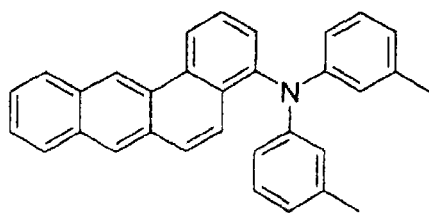
实施例 18: 1-苯基-2-(4-苯并[a]蒽-4-基-苯基)苯并咪唑的合成



类似于实施例 7 制备。用 17.5 g (50 mmol) 的 1-苯基-2-(4-溴代苯基)苯并咪唑替代 19.2 g (50 mmol) 的 9-溴代-10-(2-萘基)蒽。在反应混合物已经冷却后，分离出有机相，用 300 ml 水洗涤三次，通过硅

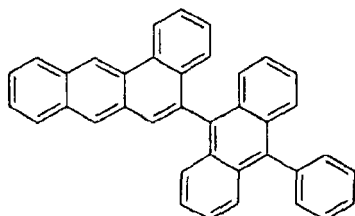
胶过滤，蒸发至干燥。将玻璃状残留物溶于 50 ml 煮沸的氯仿中，将 100 ml 乙醇加入该溶液。放置 12 小时后，抽滤出无色结晶，随后在硅胶上用纯的二氯甲烷 ($R_f = 0.3$) 层析。最后，从氯仿/乙醇再次重结晶产物。升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 310^\circ\text{C}$)。产率: 15.5 g (31 mmol), 62.4%, 纯度 99.9% (HPLC), $T_g = 110.9^\circ\text{C}$ 。

实施例 19: 4-(双(3-甲基苯基)氨基)苯并[a]蒽的合成



将 190 μl (1 mmol) 的氯代二叔丁基膦加入 15.4 g (50 mmol) 的 4-溴代苯并[a]蒽、11.8 g (60 mmol) 的双(3-甲基苯基)胺和 7.7 g (80 mmol) 的叔丁醇钠在 500 ml 的甲苯中的悬浮体，然后加入 112 mg (0.5 mmol) 的醋酸钯(II)，随后回流加热该混合物 5 小时。在混合物已经冷却至 60°C 之后，加入 500 ml 水，分离出有机相，通过硅胶过滤，在真空中于 80°C 蒸发至几乎干燥，然后加入 300 ml 乙醇。在冷却之后，抽滤出固体。从二氧六环(约 8 ml/g)重结晶五次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 280^\circ\text{C}$)。产率: 11.9 g (28 mmol), 56.1%, 纯度 99.9% (HPLC)。

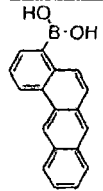
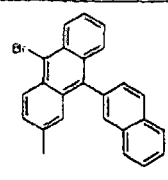
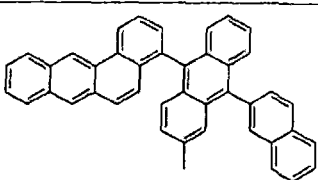
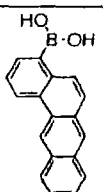
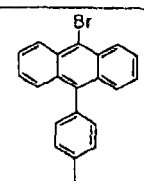
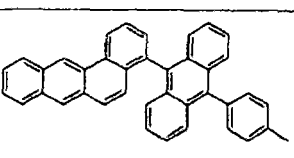
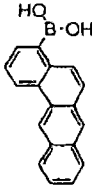
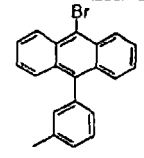
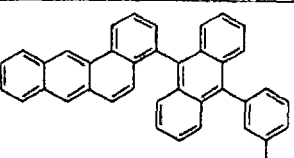
实例 20: 9-(苯基)-10-(苯并[a]蒽-5-基)-蒽的合成

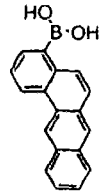
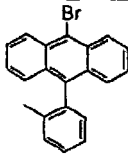
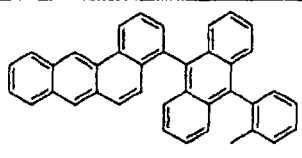
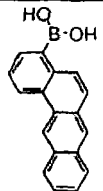
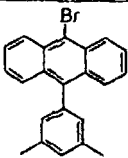
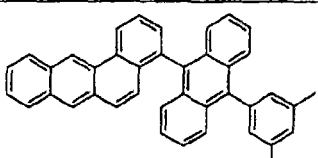
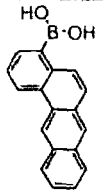
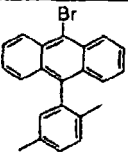
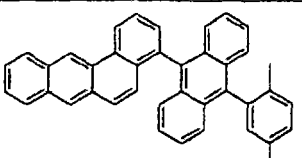


将 913 mg (3 mmol) 的三邻甲苯基膦加入 16.7 g (50 mmol) 的 9-溴代-10-(苯基)蒽、15.0 g (55 mmol) 的苯并[a]蒽-5-硼酸、25.5 g (120 mmol) 的磷酸三钾在 300 ml 的甲苯、100 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中，然后加入 112 mg (0.5 mmol)

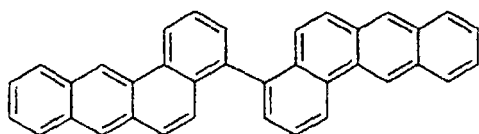
的醋酸钯(II)，随后回流加热该混合物 16 小时。在混合物已经冷却后，抽滤出沉淀的固体，用 50 ml 甲苯洗涤三次，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 ml 乙醇洗涤三次，从 DMF (约 7 ml/g) 重结晶三次，随后升华两次 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 320^\circ\text{C}$)。产率: 16.3 g (34 mmol)，67.8%，纯度 99.9% (HPLC)， $T_g = 150.0^\circ\text{C}$ 。

与实施例 20 类似，从相应的溴化物和硼酸 (实施例 21 至 26) 获得根据本发明的下列化合物。

Ex.	硼酸	溴	产物	产率
21				51.0%
22				66.0%
23				59.5%

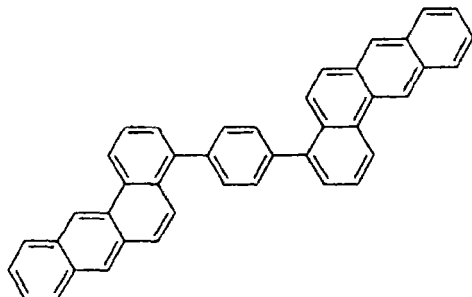
24				38.5%
25				63.2%
26				70.7%

实施例 27: 4-(苯并[a]蒽-4-基)苯并[a]蒽的合成



类似于实施例 7 制备。用 15.4 g (50 mmol) 的 4-溴代苯并[a]蒽替代 9-溴代-10-(2-萘基)蒽。从邻二氯苯 (约 15 ml/g) 重结晶四次; 升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 320^\circ\text{C}$)。产率: 16.8 g (37 mmol), 74.0%, 纯度 99.9% (HPLC), $T_g = 130.3^\circ\text{C}$ 。

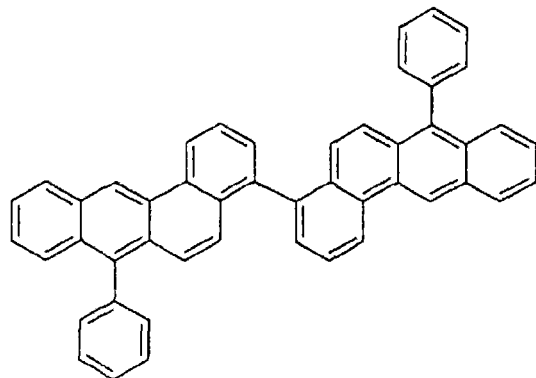
实施例 28: 1,4-双(苯并[a]蒽-4-基)苯的合成



类似于实施例 7 制备。用 4.1 g (25 mmol) 的苯-1,4-二硼酸替代 9-溴代-10-(2-萘基)蒽。从邻二氯苯 (约 20 ml/g) 重结晶五次; 升华 (p

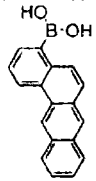
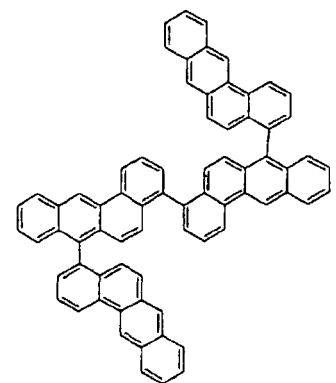

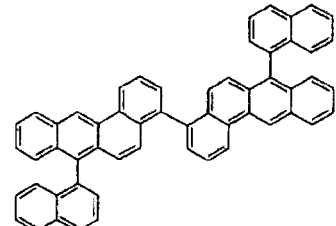
= 5×10^{-5} 毫巴, $T = 400^\circ\text{C}$)。产率: 11.1 g (21 mmol), 84.0%, 纯度 99.9% (HPLC)。

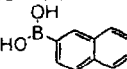
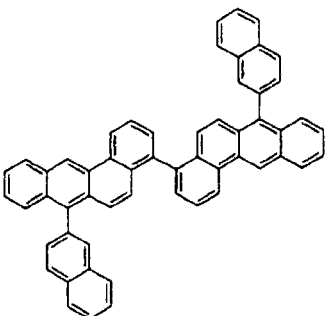
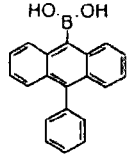
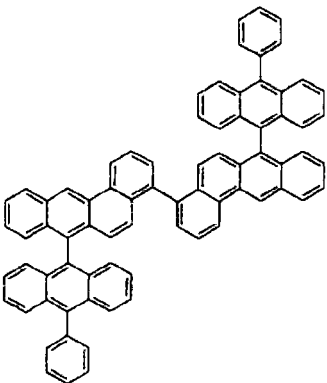
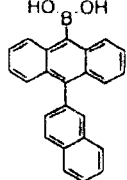
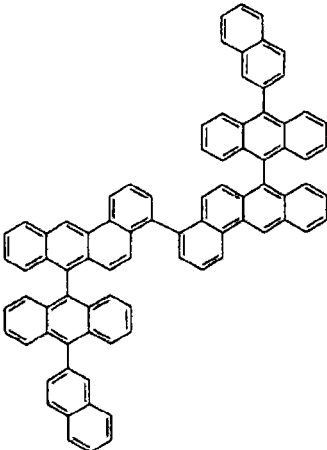
实施例 29: 4-(7-苯基苯并[a]蒽-4-基)-7-苯基-苯并[a]蒽的合成



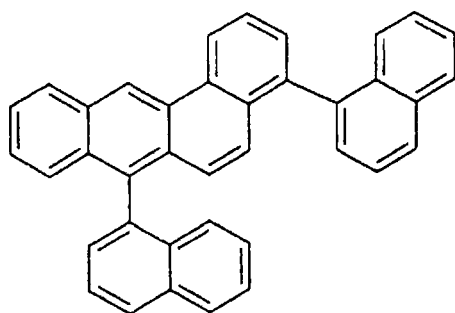
将 19.6 g (110 mmol) 的 N-溴代琥珀酰亚胺在 100°C 和强烈搅拌下一次加入 22.7 g (50 mmol) 的 4-(苯并[a]蒽-4-基)苯并[a]蒽在 1000 ml 的 DMF 中的悬浮体中。将悬浮体在 100°C 保持另外的 30 分钟, 冷却, 然后加入 1000 ml 的乙醇。抽滤出沉淀的固体, 每次用 100 ml 的乙醇洗涤三次, 在真空中干燥。与实施例 7 类似, 将得到的固体与 15.9 g (130 mmol) 的苯硼酸反应。从 DMF (约 6 ml/g) 重结晶五次; 升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 360^\circ\text{C}$)。产率: 21.8 g (36 mmol), 72.0%, 纯度 99.9% (HPLC), $T_g = 181.4^\circ\text{C}$ 。

与实施例 29 类似, 从相应的硼酸 (实施例 30 至 34) 获得根据本发明的下列化合物。

Ex.	硼酸	产物	产率
30			39.0%
31			61.1%

32			55.6%
33			21.3%
34			19.8%

实施例 35: 4,7-双(萘-1-基)苯并[a]蒽的合成

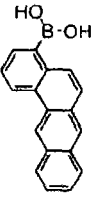
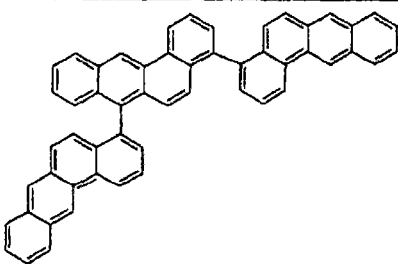


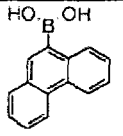
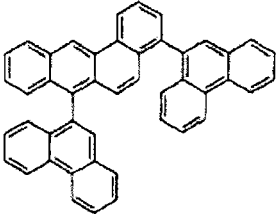
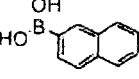
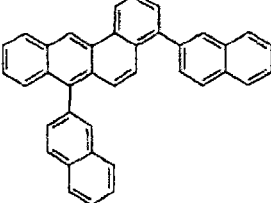
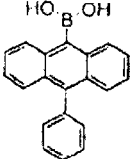
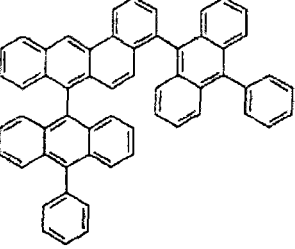
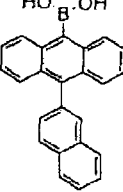
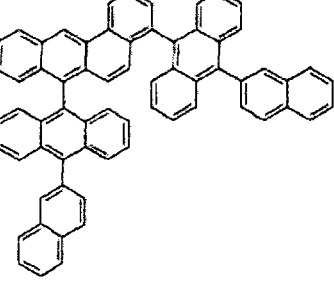
将 19.6 g (110 mmol) 的 N-溴代琥珀酰亚胺在 100°C 和强烈搅拌下一次加入 15.4 g (50 mmol) 的 4-溴代苯并[a]蒽在 300 ml 的 DMF 中

的悬浮体中。在 100°C 下保持悬浮体另外的 30 分钟，冷却，然后加入 1000 ml 的乙醇。抽滤出沉淀的固体，每次用 100 ml 的乙醇洗涤三次，在真空中干燥。

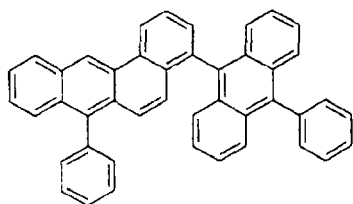
与实施例 7 类似，将得到的固体与 22.4 g (130 mmol) 的 1-萘硼酸反应。从 DMF (约 4 ml/g) 重结晶五次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 355^\circ\text{C}$)。产率: 12.5 g (26 mmol), 52.0%, 纯度 99.9% (HPLC), $T_g = 137.1^\circ\text{C}$ 。

与实施例 35 类似，从相应的硼酸 (实施例 36 至 40) 获得根据本发明的下列化合物。

Ex.	硼酸	产物	产率
36			44.4%

37			71.6%
38			53.6%
39			50.2%
40			57.5%

实施例 41：9-(苯基)-10-(7-苯基苯并[a]蒽-4-基)蒽的合成



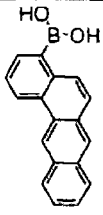
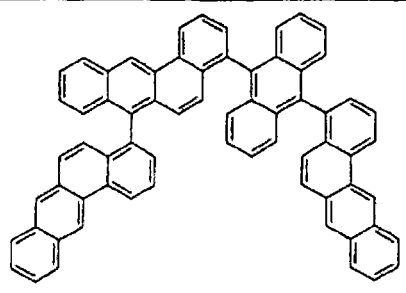
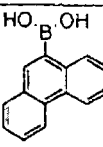
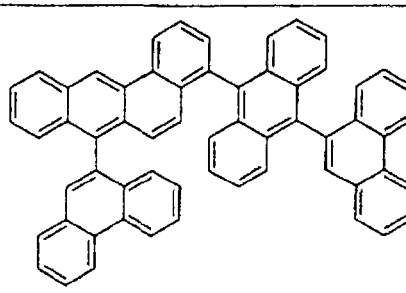
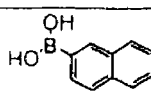
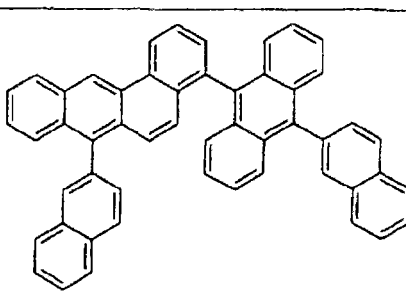
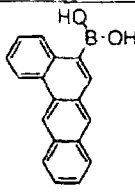
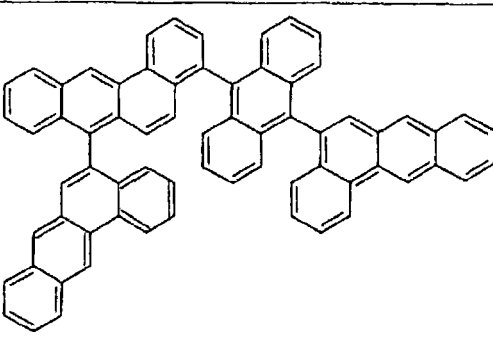
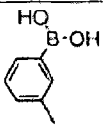
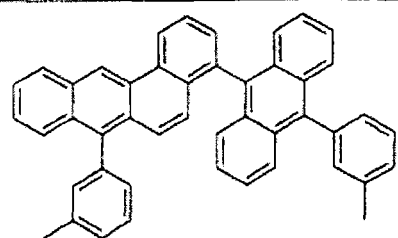
将 913 mg (3 mmol) 的三邻甲苯基磷加入 12.9 g (50 mmol) 的 9-溴代蒽、15.0 g (55 mmol) 的苯并[a]蒽-4-硼酸、25.5 g (120 mmol) 的磷酸三钾在 300 ml 的甲苯、100 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中，然后加入 112 mg (0.5 mmol) 的醋酸钯(II)，随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后，抽滤沉淀的固体，用 50 ml 甲苯洗涤三次，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100

ml 乙醇洗涤三次，最后干燥。

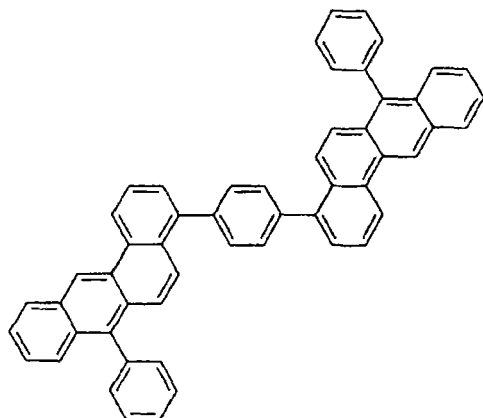
将 16.9 g (95 mmol) 的 N-溴代琥珀酰亚胺在 100°C 一次加入 18.2 g (45 mmol) 得到的 9-苯并[a]蒽-4-基蒽在 500 ml 的 DMF 中的悬浮体中。3 小时后，在室温下加入 500 ml 乙醇，抽滤出固体，用乙醇洗涤并干燥。

将 913 mg (3 mmol) 的三邻甲基磷加入 22.5 g (40 mmol) 得到的 9-溴代-10-(7-溴代苯并[a]蒽-4-基)-蒽、12.2 g (100 mmol) 的苯甲酸、25.5 g (120 mmol) 的磷酸三钾在 300 ml 的甲苯、100 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中，然后加入 112 mg (0.5 mmol) 的醋酸钯(II)，随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后，抽滤沉淀的固体，用 50 ml 甲苯洗涤三次，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 ml 乙醇洗涤三次，最后干燥。从 DMF (约 3 ml/g) 重结晶五次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 350^\circ\text{C}$)。产率：12.6 g (23 mmol)，46.0%，纯度 99.9% (HPLC)， $T_g = 171.8^\circ\text{C}$ 。

与实施例 41 类似，从相应的硼酸（实施例 42 至 46）获得根据本发明的下列化合物。

Ex.	硼酸	产物	产率
42			68.5%
43			71.0%
44			56.4%
45			35.2%
46			47.1%

实施例 48: 1,4-双(7-苯基(苯并[a]蒽-4-基))-苯的合成

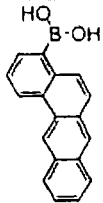
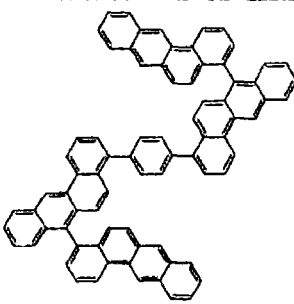
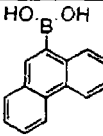
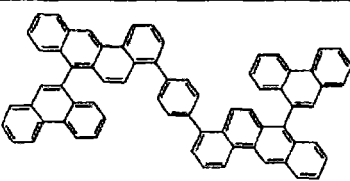
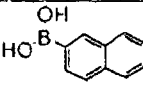
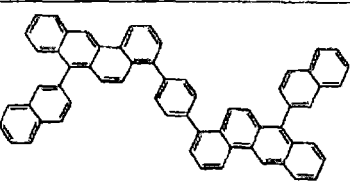
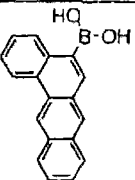
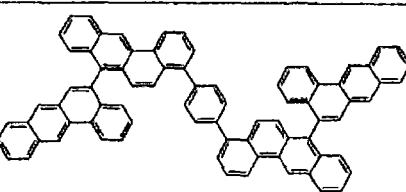
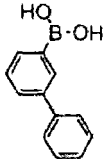
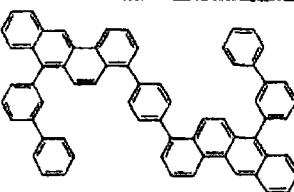


将 26.5 g (50 mmol) 的 1,4-双(苯并[a]蒽-4-基)苯和 19.6 g (110 mmol) 的 N-溴代琥珀酰亚胺在 500 ml 邻二氯苯中的悬浮体在强烈搅拌下缓慢加热至沸腾。随后在回流下沸腾该混合物 2 小时，冷却，抽滤出沉淀，每次用 100 ml 的乙醇洗涤三次，在真空中干燥。

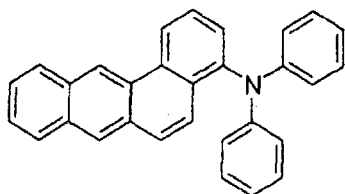
将 913 mg (3 mmol) 的三邻甲苯基磷加入 21.2 g (40 mmol) 得到的 1,4-双(7-溴代(苯并[a]蒽-4-基))苯、12.2 g (100 mmol) 的苯硼酸、25.5 g (120 mmol) 的磷酸三钾在 300 ml 的甲苯、100 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中，然后加入 112 mg (0.5 mmol) 的醋酸钯(II)，随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后，抽滤出沉淀的固体。

用 50 ml 甲苯洗涤三次，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 ml 乙醇洗涤三次，最后干燥。从邻二氯苯 (约 7 ml/g) 重结晶五次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 400^\circ\text{C}$)。产率：16.4 g (24 mmol)，48.0%，纯度 99.9% (HPLC)， $T_g = 176.7^\circ\text{C}$ 。

与实施例 48 类似，从相应的硼酸 (实施例 49 至 53) 获得根据本发明的下列化合物。

Ex.	硼酸	产物	产率
49			46.9%
50			46.4%
51			76.2%
52			65.8%
53			67.8%

实施例 54: 4-(二苯胺)苯并[a]蒽的合成



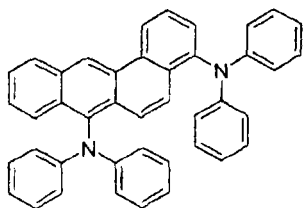
将 190 μl (1 mmol) 的氯代二叔丁基膦加入 15.4 g (50 mmol) 的 4-溴代苯并[a]蒽、10.2 g (60 mmol) 的二苯基胺和 7.7 g (80 mmol) 的叔丁醇钠在 500 ml 的甲苯中的悬浮体中, 然后加入 112 mg (0.5 mmol)

的醋酸钨(II)，随后回流加热该混合物 5 小时。在混合物已经冷却至 60 °C 后，加入 500 ml 水，分离出有机相，通过硅胶过滤，在真空中于 80 °C 蒸发至几乎干燥，然后加入 300 ml 乙醇。在冷却后，抽滤出沉淀的固体。从二氧六环（约 8 ml/g）重结晶五次；升华（ $p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴， $T = 280^\circ\text{C}$ ）。产率：12.7 g (32 mmol)，64.1%，纯度 99.9% (HPLC)， $T_g = 74.7^\circ\text{C}$ 。

与实施例 54 类似，从相应的胺（实施例 55 至 59）获得根据本发明的下列化合物。

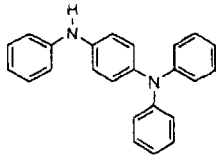
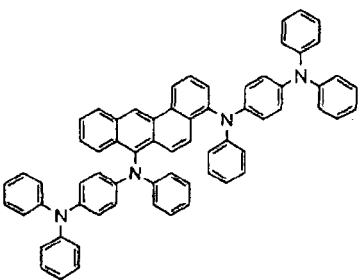
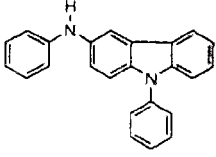
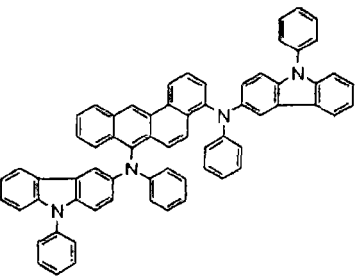
Ex.	胺	产物	产率
55			66.3%
56			44.0%
57			67.3%
58			62.1%
59			71.0%

实施例 60：4,7-双(二苯胺)苯并[a]蒽的合成

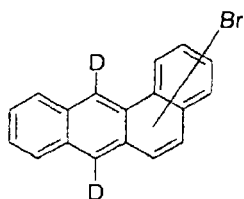


将 380 μl (2 mmol) 的氯代二叔丁基膦加入 19.3 g (50 mmol) 的 4,7-二溴代苯并[a]蒽 (如实施例 35 所述制备)、20.4 g (120 mmol) 的二苯基胺和 15.4 g (160 mmol) 的叔丁醇钠在 500 ml 的甲苯中的悬浮体中, 然后加入 224 mg (1 mmol) 的醋酸钯(II), 随后回流加热该混合物 5 小时。在混合物已经冷却至 60 $^{\circ}\text{C}$ 后, 加入 500 ml 水, 分离出有机相, 通过硅胶过滤, 在真空中于 80 $^{\circ}\text{C}$ 蒸发至几乎干燥, 然后加入 300 ml 乙醇。在冷却后, 抽滤出沉淀的固体。从二氧六环 (约 8 ml/g) 重结晶五次; 升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 300^{\circ}\text{C}$)。产率: 16.9 g (30 mmol), 60.2%, 纯度 99.9% (HPLC), $T_g = 134.9^{\circ}\text{C}$ 。

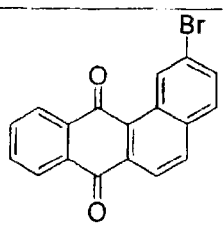
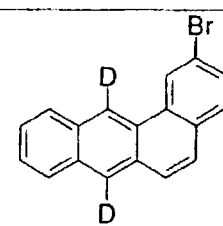
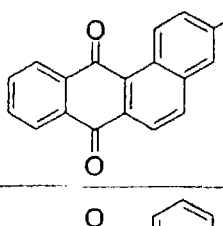
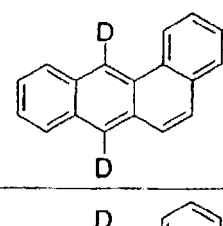
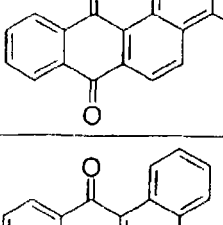
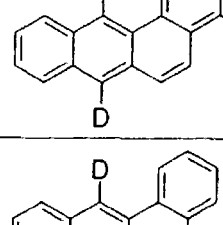
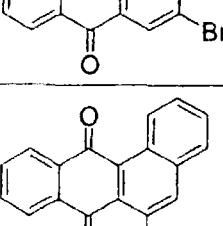
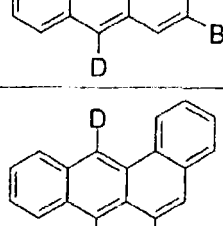
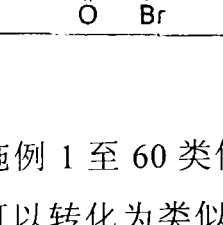
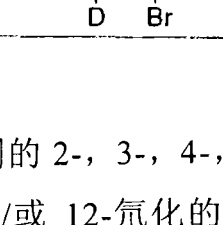
Ex.	胺	产物	产率
61			37.8%
62			42.0%
63			33.9%

64			72.8%
65			61.3%

实施例 66: 2-, 3-, 4-, 5-和 6-溴代-7,12-二氘-苯并[a]蒽的合成

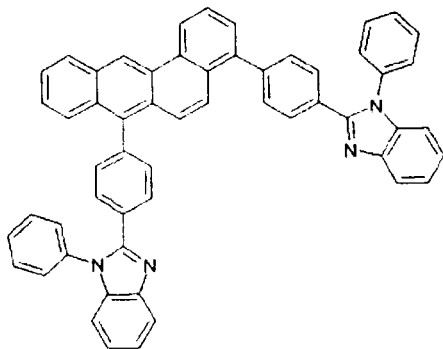


将 1.7 g (5 mmol) 相应的 2-, 3-, 4-, 5-或 6-溴代苯并[a]蒽醌 (2-溴代, 3-溴代: 参见 *J. Org. Chem.* 1983, 48 (17), 2926; 4-溴代: 参见 *J. Org. Chem.* 1987, 52 (26), 5668; 5-溴代: 参见 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976, 49 (12), 3713) 在 4 ml 在 D_2O 中的 50% D_3PO_2 , 8 ml 在 D_2O 中的 57% DI 和 18 ml 的 CD_3COOD 的混合物中的悬浮体在回流下加热 15 小时。在冷却后, 抽滤出固体, 用水充分洗涤, 用 50 毫升沸腾的 EtOH 洗涤一次, 最后干燥。氘化的程度, 基于起始材料 D_3PO_2 、DI 和 CD_3COOD 的氘化程度, 是 > 99%。

Ex.	酰基	产物	产率
67			94.5%
68			88.6%
69			89.1%
70			14.3%
71			67.5%

与实施例 1 至 60 类似，得到的 2-, 3-, 4-, 5-和 6-溴代-7,12-二氧苯并[a]蒽可以转化为类似的 7-和/或 12-氘化的根据本发明的化合物 1 至 60。

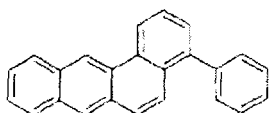
实施例 72: 4,7-双(4-苯基-1H-苯并咪唑基)-苯并[a]蒽的合成



将 913 mg (3 mmol) 的三邻甲苯基膦加入 11 g (31.5 mmol) 的 1-苯基-2-(4-溴代苯基)苯并咪唑、4.4 g (14 mmol) 的苯并[a]蒽-4,7-二硼酸和 13 g (65 mmol) 的磷酸三钾在 300 ml 的甲苯、100 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中, 然后加入 112 mg (0.5 mmol) 的醋酸钨(II), 随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后, 抽滤出沉淀的固体, 用 50 ml 甲苯洗涤三次, 用 50 ml 乙醇/水(1:1, v:v) 洗涤三次, 用 100 ml 乙醇洗涤三次, 从 DMF (约 10 ml/g) 重结晶三次, 随后升华两次 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 308^\circ\text{C}$)。产率: 17.5 g (23 mmol), 41%, 纯度 99.9% (HPLC), $T_g = 111.4^\circ\text{C}$ 。

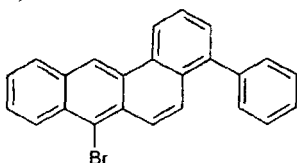
实施例 73: 4-苯基-7-(4-苯基-1H-苯并咪唑基)-苯并[a]蒽的合成

a) 4-苯基苯并[a]蒽



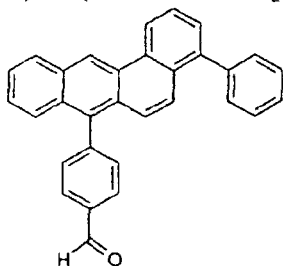
将 913 mg (3 mmol) 的三邻甲苯基膦加入 7.8 g (50 mmol) 的溴苯、15.0 g (55 mmol) 的苯并[a]蒽-4-硼酸、25.5 g (120 mmol) 的磷酸三钾在 300 ml 的甲苯、100 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中, 然后加入 112 mg (0.5 mmol) 的醋酸钨(II), 随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后, 抽滤沉淀的固体, 用 50 ml 甲苯洗涤三次, 用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次, 用 100 ml 乙醇洗涤三次, 最后干燥。

b) 7-溴代-4-苯基苯并[a]蒽



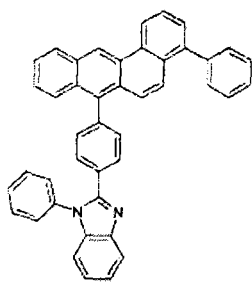
在 100°C 将 16.9 g (95 mmol) 的 N-溴代琥珀酰亚胺加入 18.2 g (45 mmol) 的 4-苯基苯并[a]蒽在 500 ml 的 DMF 中的悬浮体中。3 小时后, 在室温下加入 500 ml 乙醇, 抽滤出固体, 用乙醇洗涤并干燥。

c) 4-(4-苯基苯并[a]蒽-7-基)苯甲醛



将 913 mg (3 mmol) 的三邻甲苯基膦加入 15.3 g (40 mmol) 的 7-溴代-4-苯基苯并[a]蒽、7.5 g (50 mmol) 的 4-甲酰基苯基硼酸和 25.5 g (120 mmol) 的磷酸三钾在 300 ml 的甲苯、100 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中，然后加入 112 mg (0.5 mmol) 的醋酸钯(II)，随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后，抽滤沉淀的固体，用 50 ml 甲苯洗涤三次，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 ml 乙醇洗涤三次，最后干燥。从 DMF 重结晶。产率：14.3 g (35 mmol)，88%。

d) 7-(4-苯基-1H-苯并咪唑基)-4-苯基苯并[a]蒽

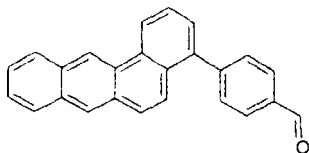


在已经通过加热充分干燥的烧瓶中，将 18 g (45 mmol) 的 4-(4-苯基苯并[a]蒽-7-基)苯甲醛和 15.3 g (81 mmol) 的 N-苯基-邻苯二胺溶于 900 ml 的 DMF 中，逐滴加入 104 g (169 mmol) 的单过硫酸氢钾，随后搅拌该混合物另外的 1 小时，然后在 60°C 加热 1 小时。在冷却后，抽滤沉淀的固体，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 ml 乙醇洗涤三次，最后干燥。从 DMF (约 4 ml/g) 重结晶五次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 320^\circ\text{C}$)。产率：6 g (11 mmol)，26%，纯度 99.9%

(HPLC), $T_g = 130.4^\circ\text{C}$ 。

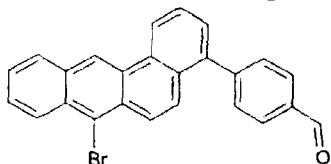
实施例 74: 7-萘-1-基-4-(4-苯基-1H-苯并咪唑)苯并[a]蒽的合成

a) 4-苯并[a]蒽-4-基苯甲醛



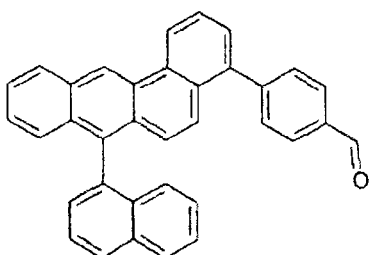
将 2.4 g (7.9 mmol) 的三邻甲苯基膦加入 50 g (333 mmol) 的 4-甲酰基苯基硼酸、81 g (266 mmol) 的 4-溴代-苯并[a]蒽和 118 g (558 mmol) 的磷酸三钾在 500 ml 的甲苯、500 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中, 然后加入 300 mg (1.3 mmol) 的醋酸钨(II), 随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后, 抽滤沉淀的固体, 用 50 ml 甲苯洗涤三次, 用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次, 用 100 ml 乙醇洗涤三次, 最后干燥。产率: 49.7 g (149 mmol), 56%。

b) 4-(7-溴代苯并[a]蒽-4-基)苯甲醛



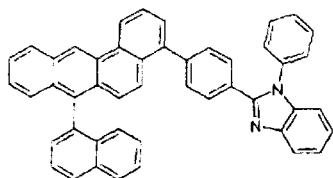
在 100°C 将 29.4 g (165 mmol) N-溴代琥珀酰亚胺加入 49 g (150 mmol) 的 4-苯并[a]蒽-4-基苯甲醛在 800 ml 的 DMF 的悬浮体中。3 小时后, 在室温下加入 500 ml 乙醇, 抽滤出固体, 用乙醇洗涤并干燥。产率: 49.3 g (119 mmol), 79%。

c) 4-(7-萘-1-基苯并[a]蒽-4-基)苯甲醛



将 850 mg (2.8 mmol) 的三邻甲苯基膦加入 49 g (115 mmol) 的萘基-1-硼酸、21 g (126 mmol) 的 4-(7-溴代-苯并[a]蒽-4-基)苯甲醛、36.6 g (172 mmol) 的磷酸三钾在 500 ml 的甲苯、500 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中，然后加入 108 mg (0.48 mmol) 的醋酸钨(II)，随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后，抽滤沉淀的固体，用 50 ml 甲苯洗涤三次，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 ml 乙醇洗涤三次，最后干燥。产率：76 g (161 mmol)，54%。

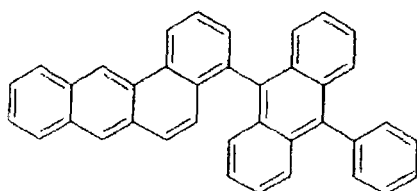
d) 7-萘-1-基-4-(4-苯基-1H-苯并咪唑)苯并[a]蒽



在已经通过加热充分干燥的烧瓶中，将 76 g (116 mmol) 的 4-(7-萘-1-基苯并[a]蒽-4-基)苯甲醛和 112 g (598 mmol) 的 N-苯基-邻苯二胺溶于 900 ml 的 DMF 中，逐滴加入 240 g (359 mmol) 的单过硫酸氢钾，随后搅拌该混合物另外的 1 小时，然后在 60℃ 加热 1 小时。在冷却后，抽滤沉淀的固体，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 ml 乙醇洗涤三次，最后干燥。从 DMF (约 4 ml/g) 重结晶五次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 320^\circ\text{C}$)。产率：60 g (96 mmol)，83%，纯度 99.9% (HPLC)， $T_g = 161.3^\circ\text{C}$ 。

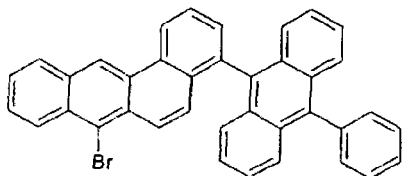
实施例 75：7-(4-苯基-1H-苯并咪唑)-4-(9-苯基-蒽-10-基)苯并[a]蒽的合成

a) 4-(9-苯基蒽-10-基)苯并[a]蒽



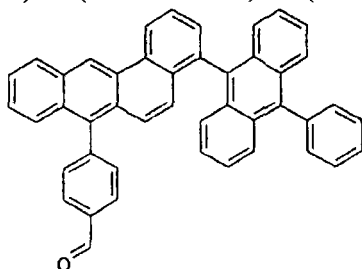
将 3 g (9.8 mmol) 的三邻甲苯基膦加入 20 g (60 mmol) 的 9-溴代-10-苯基蒽、19.8 g (73 mmol) 的 4-溴代-苯并[a]蒽和 19 g (89 mmol) 的磷酸三钾在 250 ml 的甲苯、50 ml 的二氧六环和 250 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中，然后加入 391 mg (1.7 mmol) 的醋酸钯(II)，随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后，抽滤沉淀的固体，用 50 ml 甲苯洗涤三次，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 ml 乙醇洗涤三次，最后干燥。产率：34 g (71 mmol)，97%。

b) 7-溴代-4-(9-苯基蒽-10-基)苯并[a]蒽



在 100°C 将 20 g (116 mmol) N-溴代琥珀酰亚胺加入 55 g (116 mmol) 的 4-(9-苯基蒽-10-基)苯并[a]蒽在 500 ml 的 DMF 的悬浮体中。3 小时后，在室温下加入 500 ml 乙醇，抽滤出固体，用乙醇洗涤并干燥。产率：63 g (113 mmol)，65%。

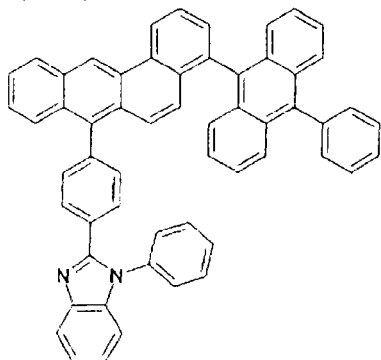
c) 7-(对-苯甲醛)-4-(9-苯基蒽-10-基)苯并[a]蒽



将 1.05 g (3.6 mmol) 的三邻甲苯基膦加入 21 g (145 mmol) 的 4-甲酰基苯基硼酸、66 g (119 mmol) 的 7-溴代-4-(9-苯基蒽-10-基)苯并[a]蒽和 49 g (234 mmol) 的磷酸三钾在 500 ml 的甲苯、500 ml 的二氧六环和 400 ml 的水中的混合物中的良好搅拌的悬浮体中，然后加入

130 mg (0.58 mmol) 的醋酸钨(II)，随后回流加热该混合物 16 小时。在冷却后，抽滤沉淀的固体，用 50 ml 甲苯洗涤三次，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 乙醇洗涤三次，最后干燥。产率：44 g (76 mmol)，62%。

d) 7-(4-苯基-1H-苯并咪唑)-4-(9-苯基-蒽-10-基)苯并[a]蒽



在已经通过加热充分干燥的烧瓶中，将 20 g (34.2 mmol) 的 7-(对-苯甲醛)-4-(9-苯基蒽-10-基)苯并[a]蒽和 23 g (123 mmol) 的 N-苯基-邻苯二胺溶于 900 ml 的 DMF 中，逐滴加入 157.7 g (256 mmol) 的单过硫酸氢钾，随后搅拌该混合物另外的 1 小时，然后在 60℃ 加热 1 小时。在冷却后，抽滤出沉淀的固体，用 50 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗涤三次，用 100 ml 乙醇洗涤三次，最后干燥。从 DMF (约 4 ml/g) 重结晶五次；升华 ($p = 5 \times 10^{-5}$ 毫巴, $T = 320^\circ\text{C}$)。产率：10 g (13 mmol)，38%，纯度 99.9% (HPLC)。

实例 76: OLEDs 的生产

通过如在 WO 04/058911 中记载的普通方法生产 OLEDs，在个案中修改以适应特别的环境（例如为了获得最佳效率或颜色的层厚度变化）。

以下的实施例 21 至 34 显示出各种 OLEDs 的结果。涂有结构 ITO (氧化锡铟) 的玻璃板材形成 OLEDs 的基材。对于改进的处理，20 nm 的 PEDOT (从水旋涂；从 H.C. Starck, Goslar, 德国购买；聚(3,4-亚

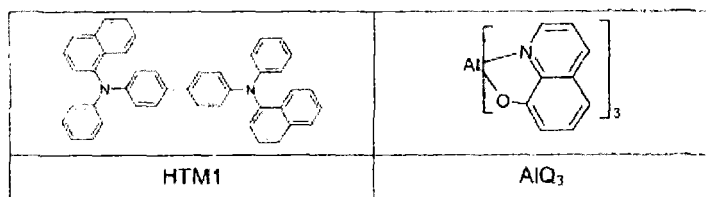
乙基-二氧-2,5-噻吩)) 被施用于该基材。OLEDs 由下列层次序组成: 基材/PEDOT/空穴传输层 (HTM) 40 nm/发光层 (EML) 30 nm/电子传输层 (ETM) 20 nm 和最终的阴极。在真空室中热气相沉积除 PEDOT 之外的材料。在这里, 发光层总是由基质材料 (主体) 和与主体通过共蒸发混合的掺杂剂组成。阴极由 1 nm 厚的 LiF 层和在其上沉积的 100 nm 的铝层形成。表 1 显示了构建 OLEDs 所使用材料的化学结构。

通过标准方法表征这些 OLEDs; 为了这个目的, 从电流/电压/亮度特征谱线 (IUL 特征谱线) 计算作为亮度函数的电致发光光谱、效率 (以 cd/A 计量)、功率系数 (以 lm/W 计量), 并且测定寿命。寿命定义为最初亮度从 6000 cd/m^2 下降到一半的时间。

表 2 显示了一些 OLEDs (实施例 71 至 82) 的结果。实施例 7、8 和 11 的化合物被用作根据本发明的主体材料。根据现有技术的主体 H1 被用作对比。

表 3 显示了包含得自实施例 18 作为根据本发明的电子传输材料的化合物的 OLEDs (实施例 83 和 84) 的结果。作为对比, AlQ_3 被用作根据现有技术的电子传输材料。

表 1



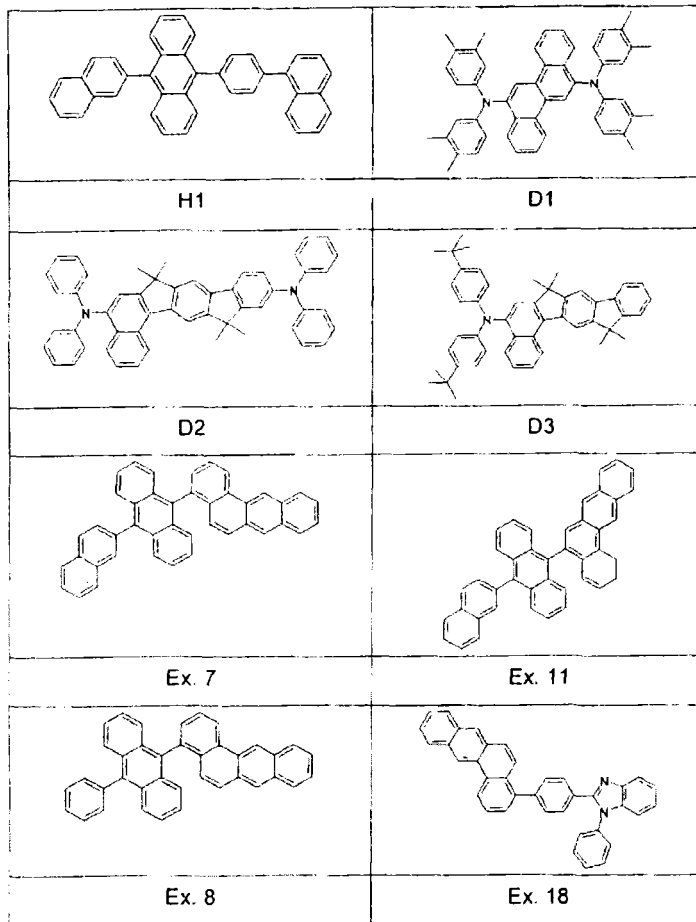


表 2

实施例	EML	最大效率 (cd/A)	在 1000 cd/m ² 的 电压 (V)	CIE	在 6000 cd/m ² 的寿命 (h)
77 (对比)	H1 + 5% of D1	6.8	5.8	x=0.14/ y=0.19	210

78 (对比)	H1 + 5% of D2	7.0	5.9	x=0.14/ y=0.18	240
79 (对比)	H1 + 5% of D3	6.9	5.7	x=0.14/ y=0.21	280
80	Ex. 7 + 5% of D1	7.1	5.9	x=0.14/ y=0.20	270
81	Ex. 7 + 5% of D2	7.4	5.6	x=0.14/ y=0.17	280
82	Ex. 7 + 5% of D3	7.3	6.1	x=0.14/ y=0.22	340
83	Ex. 11 + 5% of D1	7.2	5.9	x=0.14/ y=0.19	270
84	Ex. 11 + 5% of D2	7.5	5.5	x=0.14/ y=0.17	310
85	Ex. 11 + 5% of D3	7.6	5.9	x=0.14/ y=0.21	400
86	Ex. 8 + 5% of D1	7.0	5.8	x=0.14/ y=0.19	260
87	Ex. 8 + 5% of D2	7.3	5.4	x=0.14/ y=0.17	300
88	Ex. 8 + 5% of D3	7.1	5.4	x=0.14/ y=0.20	430

表 3

实施例	EML	ETM	最大效率 (cd/A)	在 1000 cd/m ² 的 电压 (V)	CIE
89 (对比)	Ex. 7 + 5% of D2	AlQ ₃	7.4	5.6	x=0.14/ y=0.17
90	Ex. 7 + 5% of D2	Ex. 18	7.6	5.2	x=0.14/ y=0.17

从以上给出的实施例明显看出，根据本发明的有机电致发光器件（其包含根据本发明的化合物作为主体材料）与根据现有技术的器件相比较，具有较高的效率和较久的寿命。另外，如果使用根据本发明的材料而不是 AlQ₃ 作为电子传输材料，如上面的实施例 84，可以进一步改进器件装置的效率并降低电压。

实施例 91：改进层状结构的 OLEDs 的生产

各种 OLEDs 的结果存在于以下实施例 86 至 105。这里 OLEDs 由下列层次序组成：基材/空穴注入层 (HIL1) 5 nm/空穴传输层 (HTMx) 60 nm/空穴传输层 (HTM3) 20 nm/发光层 (EML) 40 nm /电子传输层 (ETM) 20 nm 和最终的阴极。如实施例 70 中所示处理材料。阴极由 1 nm 厚的 LiF 层和在其上沉积的 150 nm 的 Al 层形成。表 4 显示了构建 OLEDs 所使用材料的化学结构。

通过标准方法表征这些 OLEDs；为了这个目的，从电流/电压/亮度特征谱线 (IUL 特征谱线) 计算作为亮度函数的电致发光光谱、效率 (以 cd/A 计量)、功率系数 (以 lm/W 计量)，并且测定寿命。寿命定义为最初亮度从 6000 cd/m^2 (在蓝色情况下) 或 $25,000 \text{ cd/m}^2$ (在绿色情况下) 下降至一半后的时间。

表 5 至 7 显示了一些 OLEDs (实施例 86 至 105) 的结果。表 4 中显示的化合物被用作根据本发明的掺杂剂或主体材料或电子传输材料。根据现有技术的掺杂剂 D1 和主体材料 H1 用于对比例中。

表 4

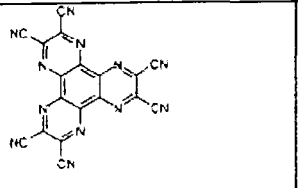
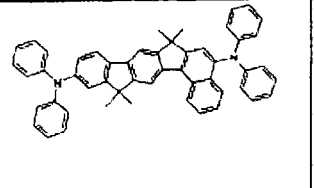
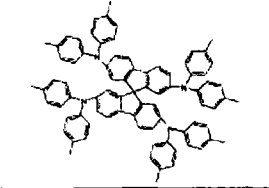
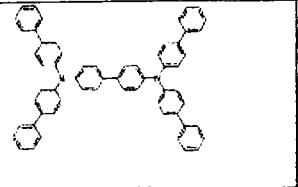
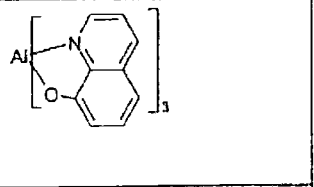
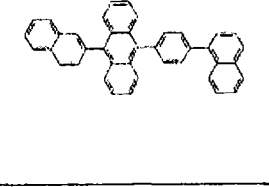
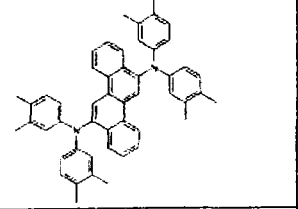
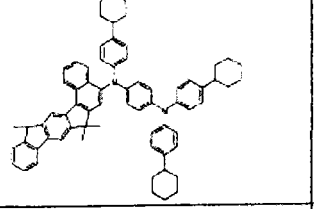
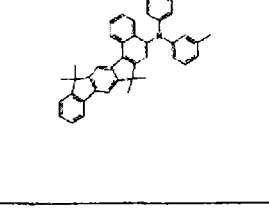
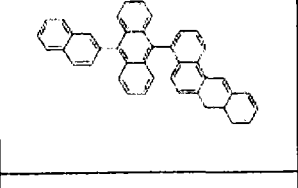
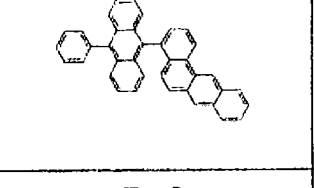
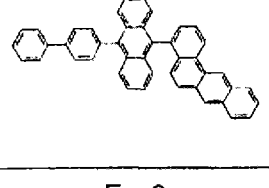
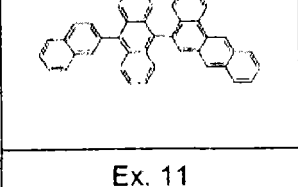
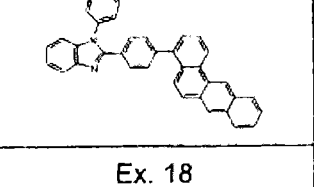
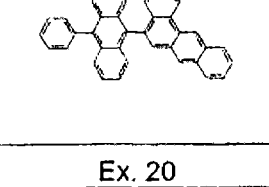
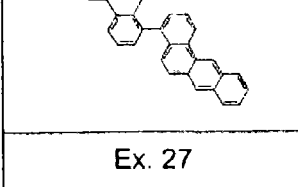
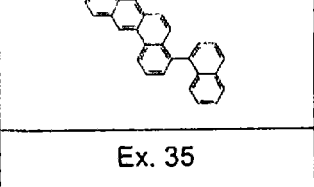
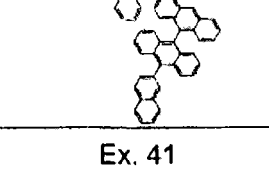
		
HIL1	HTM 1	HTM 2
		
HTM 3	ETM1	H1
		
D1	D2	D3
		
Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
		
Ex. 11	Ex. 18	Ex. 20
		
Ex. 27	Ex. 35	Ex. 41

表 5

实施例	HTM	EML	ETM	颜色	最大效率 (cd/A)	在1000 cd/m ² 的电压 (V)	CIE	在 6000 cd/m ² 的寿命 (h)
92 (对比)	HTM2	H1 + 5% of D1	ETM1	蓝色	6.5	5.5	x=0.14/ y=0.18	450
93	HTM2	Ex. 7 + 5% of D1	ETM1	蓝色	6.9	5.6	x=0.14/ y=0.19	530
94	HTM2	Ex. 8 + 5% of D1	ETM1	蓝色	7.0	5.5	x=0.14/ y=0.20	580
95	HTM2	Ex. 20 + 5% of D1	ETM1	蓝色	7.2	5.6	x=0.14/ y=0.19	460
96	HTM2	Ex. 27 + 5% of D1	ETM1	蓝色	6.5	5.3	x=0.14/ y=0.18	430
97	HTM2	Ex. 8 + 5% of D1	Ex. 18	蓝色	8.5	5.1	x=0.14/ y=0.18	560
98	HTM2	Ex. 20 + 5% of D1	Ex. 18	蓝色	8.7	5.2	x=0.14/ y=0.17	580

表 6

实施例	HTM	EML	ETM	颜色	最大效率 (cd/A)	在1000 cd/m ² 的电压 (V)	CIE	在 25000 cd/m ² 的寿命 (h)
99 (对比)	HTM1	H2 + 5% of D2	ETM1	绿色	18.5	5.1	x=0.29/ y=0.60	380
100	HTM1	H2 + 5% of D2	Ex. 18	绿色	24.5	4.8	x=0.29/ y=0.62	430
101	HTM1	Ex. 8 + 5% of D2	ETM1	绿色	21.5	5.0	x=0.29/ y=0.60	550
102	HTM1	Ex. 8 + 5% of D2	Ex. 18	绿色	26.0	4.7	x=0.29/ y=0.63	540
103	HTM1	Ex. 8 + 5% of D2	ETM1	绿色	21.5	5.0	x=0.29/ y=0.60	550
104	HTM1	Ex. 9 + 5% of D2	ETM1	绿色	22.5	4.9	x=0.29/ y=0.60	530
105	HTM1	Ex. 11 + 5% of D2	ETM1	绿色	23.0	4.8	x=0.29/ y=0.63	500

表 7

实施例	HTM	EML	ETM	颜色	最大效率 (cd/A)	在1000 cd/m ² 的电压(V)	CIE	在 6000 cd/m ² 的寿命(h)
106 (对比)	HTM2	H1 + 5% of D3	ETM1	蓝色	4.5	5.8	x=0.14/ y=0.12	150
107	HTM2	Ex. 27 + 5% of D3	ETM1	蓝色	4.8	5.9	x=0.14/ y=0.11	110
108	HTM2	Ex. 35 + 5% of D3	ETM1	蓝色	4.9	5.8	x=0.14/ y=0.10	130
109	HTM2	Ex. 8 + 5% of 3	Ex. 18	蓝色	4.8	5.6	x=0.14/ y=0.12	230
110	HTM2	Ex. 8 + 5% of D3	ETM1	蓝色	4.5	5.8	x=0.14/ y=0.12	250
111	HTM2	Ex. 35 + 5% of D3	ETM1	蓝色	3.9	5.6	x=0.14/ y=0.09	90

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的新材料		
公开(公告)号	CN101679855A	公开(公告)日	2010-03-24
申请号	CN200880017973.9	申请日	2008-04-29
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	菲利普施托塞尔 阿尔内比辛 霍尔格海尔		
发明人	菲利普·施托塞尔 阿尔内·比辛 霍尔格·海尔		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09B57/008 H01L51/0072 C09K2211/1029 C09B3/12 H01L51/006 C09B3/02 H01L51/0054 H01L51/5048 H01L51/0052 C07C211/54 C07C211/61 C07C15/62 H05B33/14 C09B57/001 C07C39/12 C09K2211/1059 C09K2211/1014 C09K2211/1044 Y02E10/549 C07C15/28 H01L51/0058 Y10S428/927		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102007024850 2007-05-29 DE		
其他公开文献	CN101679855B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及式(1)的化合物以及至有机电致发光器件，特别是发蓝色光的器件，其中在这些化合物被用作主体材料或发光层中的掺杂剂和/或作为空穴传输材料和/或作为电子传输材料。

