



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910357 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 200780102226. 0

化合物 EM52.

(22) 申请日 2007. 11. 22

JP 特开 2004-59535 A, 2004. 02. 26, 说明书
第 13-14 页化合物 AN16, AN25.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2010. 07. 16

审查员 庞明娟

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2007/005912 2007. 11. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/066809 EN 2009. 05. 28

(73) 专利权人 葛来西雅帝史派有限公司

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金圣珉 金奉玉 郭美英 权赫柱

赵英俊 尹胜洙

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹 周承泽

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1668719 A, 2005. 09. 14, 说明书第 27 页

权利要求书2页 说明书26页

(54) 发明名称

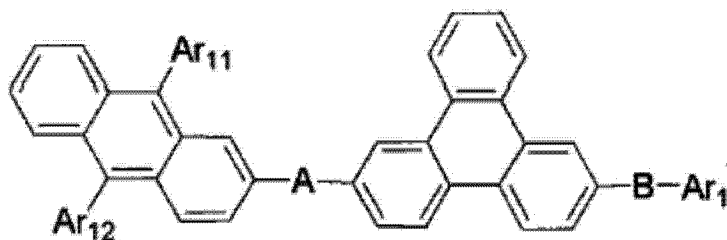
高效率的蓝色电致发光化合物和使用该化合物的显示器

(57) 摘要

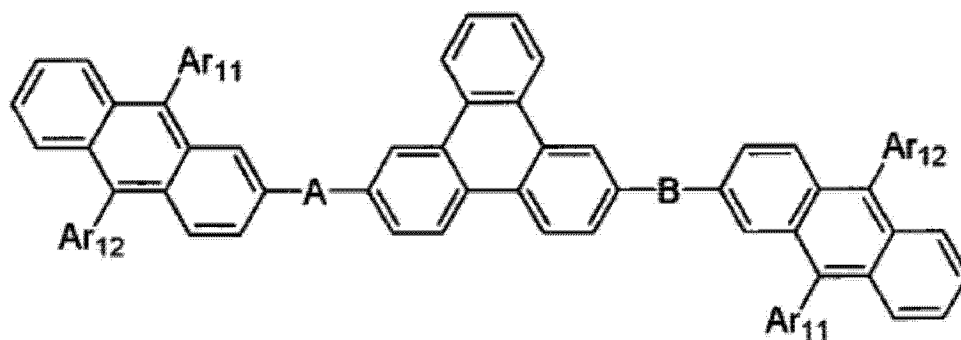
本发明涉及新颖的有机电致发光化合物和包含该化合物的显示器。本发明的有机电致发光化合物具有高发光效率和优异的寿命性质,因此能够由这些化合物制造具有很好工作寿命的 OLED 器件。

1. 一种有机电致发光化合物,其特征在于,所述化合物选自由以下化学式2至5中之一表示的化合物:

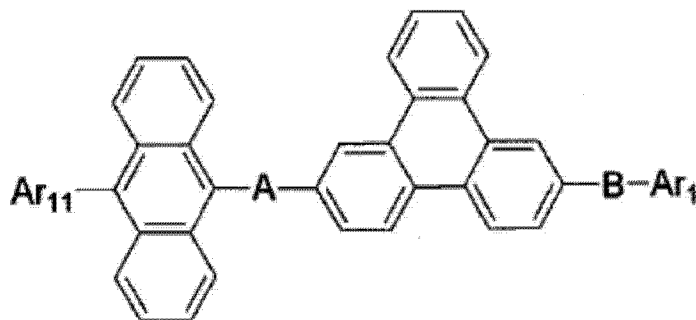
[化学式 2]



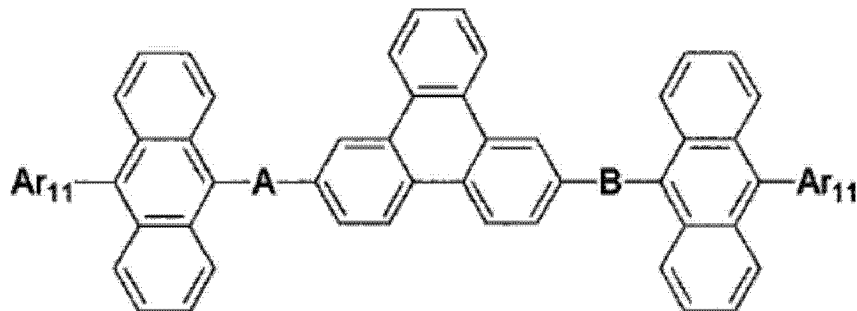
[化学式 3]



[化学式 4]

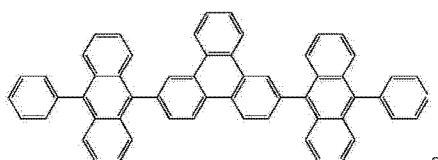
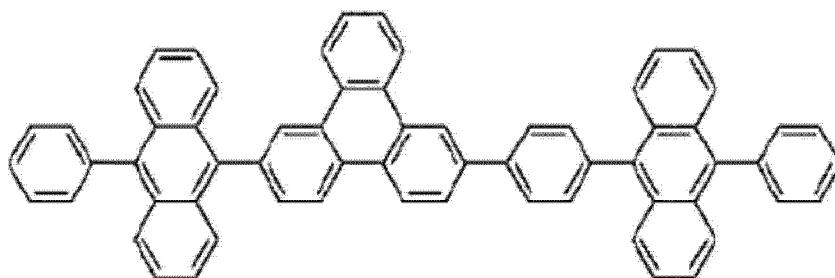
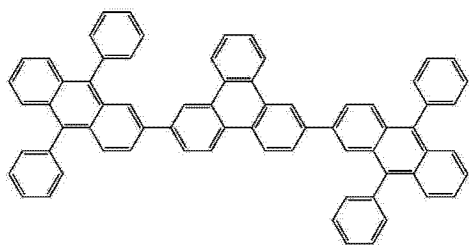


[化学式 5]



式中, A 和 B 独立地表示化学键或 C₆-C₃₀ 亚芳基, Ar₁、Ar₁₁ 和 Ar₁₂ 独立地选自下组: 苯基、4- 甲苯基、3- 甲苯基、2- 甲苯基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、(3, 5- 二苯基) 苯基、9, 9- 二甲基- 芴-2- 基、9, 9- 二苯基- 芴-2- 基、(9, 9-(4- 甲基苯基)- 芴)-2- 基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒎基、2- 蒎基、3- 蒎基和 2- 螺芴基。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述化合物选自由以下化学式之一表示的化合物



3. 一种有机电致发光器件,包括权利要求 1-2 中任一项所述的有机电致发光化合物。

高效率的蓝色电致发光化合物和使用该化合物的显示器

技术领域

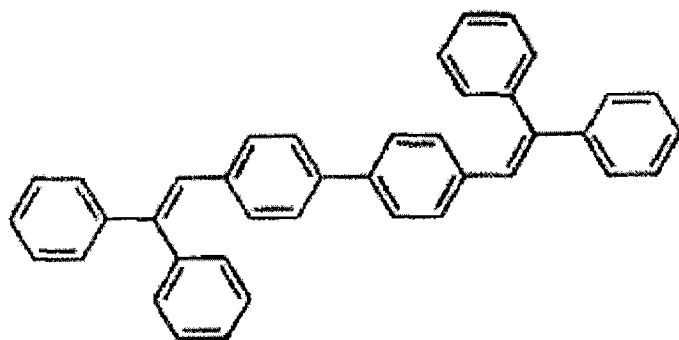
[0001] 本发明涉及新颖的有机电致发光化合物和使用该化合物作为电致发光材料的显示器。

背景技术

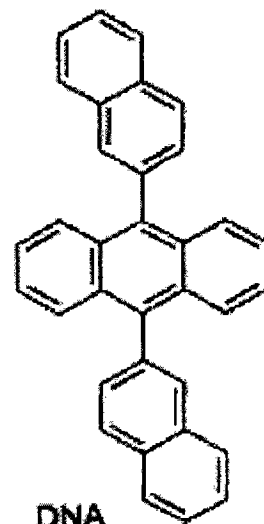
[0002] 三种电致发光材料（用于红色，绿色和蓝色）可用来实现全色 OLED 显示器。重要的问题是研制具有高效率 and 长寿命的红色、绿色和蓝色电致发光材料，以提高有机电致发光 (EL) 器件的总体特性。从功能方面而言，EL 材料被分为主体材料和掺杂剂材料。通常已知具有最佳 EL 性质的器件结构可以用将掺杂剂掺杂在主体中制备的 EL 层制造。近来，研制高效率 and 长寿命的有机 EL 器件作为迫切的课题变得突出起来，考虑到中型至大尺寸 OLED 平板所要求的 EL 性质，特别迫切需要研制与常规 EL 材料相比具有好得多的 EL 性质的材料。由此来看，研制主体材料是需要解决的最重要问题之一。对对固态溶剂和主体材料（用作能量传送体 (energy conveyer)）所需的性质是高纯度和能够进行真空沉积的适当分子量。此外，玻璃化转变温度和热分解温度应足够高，以保证热稳定性。此外，主体材料应具有高的电化学稳定性，以提供长寿命。容易形成非晶相薄层，并对其他相邻材料具有高粘性，但不会发生层间迁移。

[0003] 常规主体材料包括出光 - 兴产公司 (Idemitsu-Kosan) 的二苯基乙烯基 - 联苯 (DPVBi) 和柯达公司 (Kodak) 的二萘基 - 蒽 (DNA)，但是这些材料仍需要在效率，寿命和色纯度方面的许多改进。

[0004]



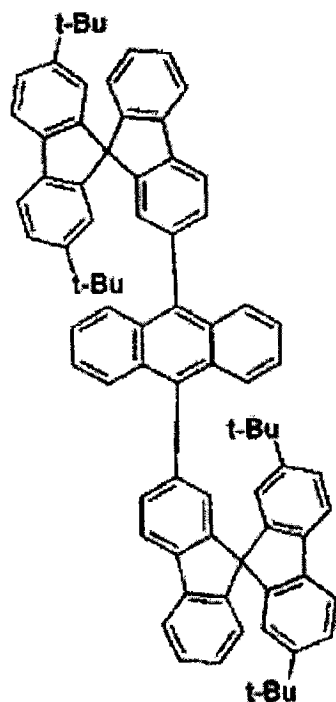
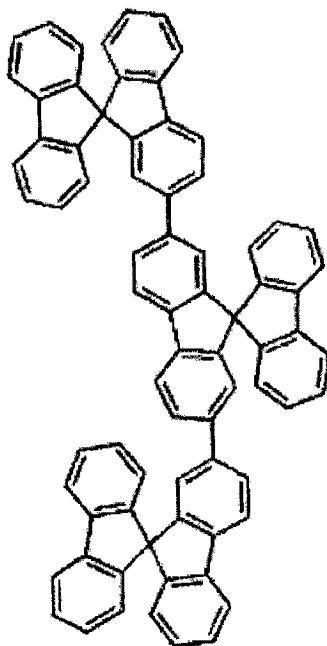
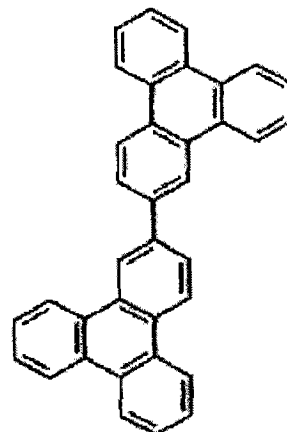
DPVBi



DNA

[0005] 为了研制高效率 and 长寿命的主体材料，已经公开了基于不同骨架的 EL 化合物，例如二螺 - 芴 - 蒽 (TBSA)，三 - 螺芴 (TSF) 和二苯并 [9,10] 菲 (BTP)。但是，这些化合物不能产生足够水平的色纯度和发光效率。

[0006]

**TBSA****TSF****BTP**

[0007] 按庆尚 (Gyeongsang) 国立大学和三星 SDI (Kwon, S. K. 等, Advanced materials (新材料), 2001, 13, 1690 ; 日本专利公开 JP 2002121547) 报道的化合物 TBSA 显示在 7.7V 时 3cd/A 的发光效率, (0.15, 0.11) 的较好的色坐标, 但是不适合实际使用。由台湾国立大学 (Wu, C.-C. 等, Advanced materials (新材料), 2004, 16, 61 ; 美国专利公开 US 2005040392) 报道的化合物 TSF 显示 5.3% 的较好的外部量子效率, 但是该化合物仍不足以用于实际使用。由台湾国立清华大学 (Chingwha National University) (Cheng, C.-H. 等, Advanced materials, 2002, 14, 1409 ; 美国专利公开 US 2004076852) 报道的化合物 BTP 显示 2.76cd/A 的发光效率和 (0.16, 0.14) 的较好的色坐标, 但是这仍不足以用于实际使用。

发明内容

[0008] 技术问题

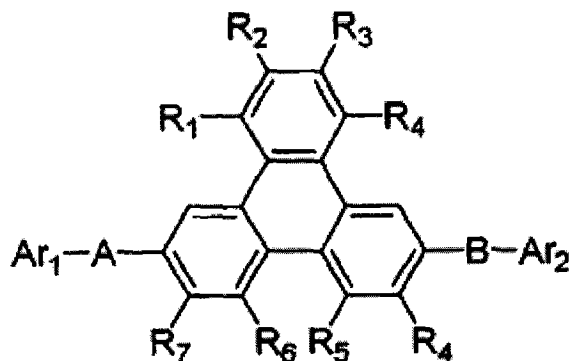
[0009] 本发明的目的是提供具有特定骨架的有机电致发光化合物, 与常规主体材料相比该化合物显示较高发光效率, 并具有适当色坐标。本发明的另一个目的是提供包含有机 EL 化合物的显示器。

[0010] 技术解决方案

[0011] 本发明涉及由化学式 (1) 表示的有机 EL 化合物, 以及包含该化合物的显示器。

[0012]

[化学式 1]

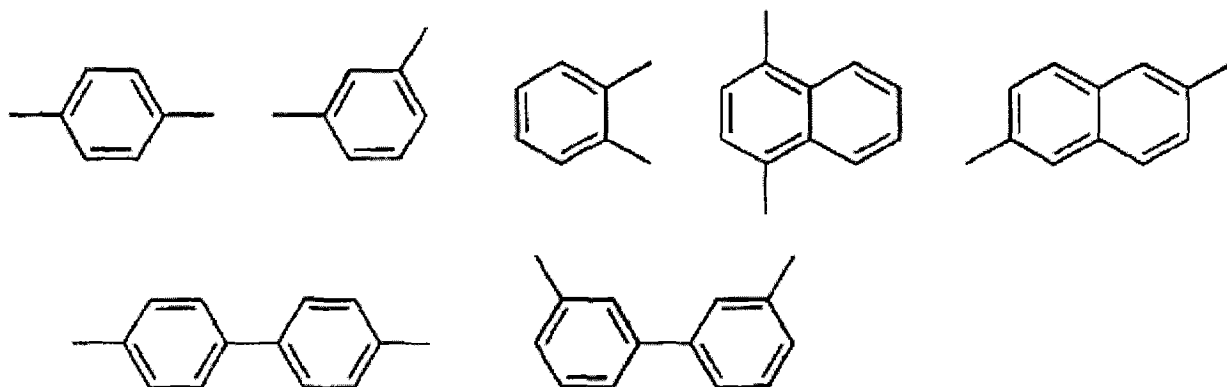


[0013] 该化学式中, A 和 B 独立地表示化学键或 C₆-C₃₀ 亚芳基, R₁ 至 R₇ 独立地表示氢、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、或 C₆-C₃₀ 芳基, 或者 R₁ 至 R₇ 可以通过与选自 R₁ 至 R₇ 的相邻基团的亚烷基连接形成稠环; Ar₁ 和 Ar₂ 独立地表示氢、苯基、萘基、蒽基或茚基, 其中, 苯基、萘基、蒽基或茚基可具有一个或多个选自下组的取代基: C₁-C₂₀ 直链或支链烷基或烷氧基、C₆-C₃₀ 芳基或杂芳基和卤素; 前提是 Ar₁ 和 Ar₂ 不同时为氢; 以及

[0014] 所述亚芳基、芳基、杂芳基、烷基和烷氧基可进一步被 C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、芳基或卤素取代。

[0015] A 和 B 独立地表示化学键或以下化学式之一表示的基团。

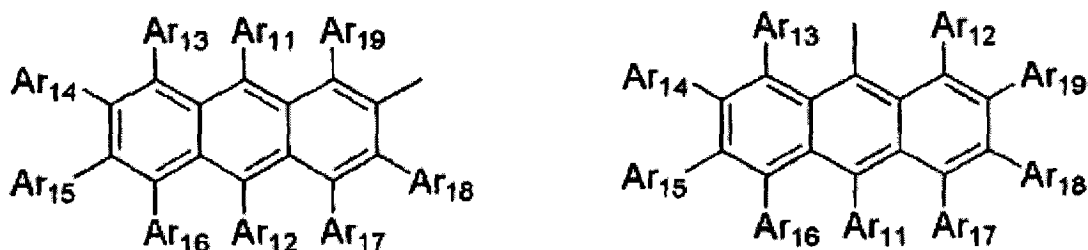
[0016]



[0017] 如果本发明的化学式中的 A 或 B 不含元素但简单地表示与 Ar₁ 或 Ar₂ 的连接, 则其称之为“化学键”。

[0018] 基团 Ar₁ 和 Ar₂ 独立地表示由以下化学式之一表示的蒽基:

[0019]



[0020] 在这些化学式中, Ar₁₁ 至 Ar₁₉ 独立地表示氢、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基或烷氧基、C₆-C₃₀ 芳基或杂芳基或卤素; 所述芳基、杂芳基、烷基或烷氧基可进一步被 C₁-C₂₀ 直链或支链烷基、芳基或卤素取代。

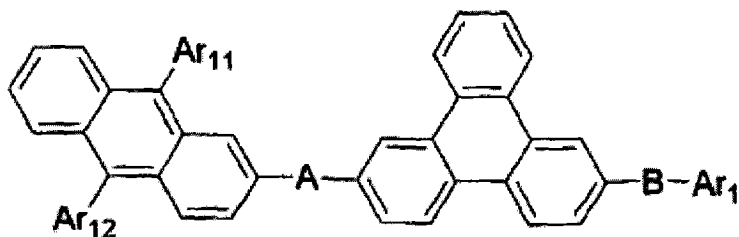
[0021] 在化学式 (1) 表示的化合物中, R₁ 至 R₇ 可独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙

基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基和芴基。

[0022] 按照本发明由化学式 (1) 表示的化合物包括化学式 (2) 至 (5) 中之一表示的化合物：

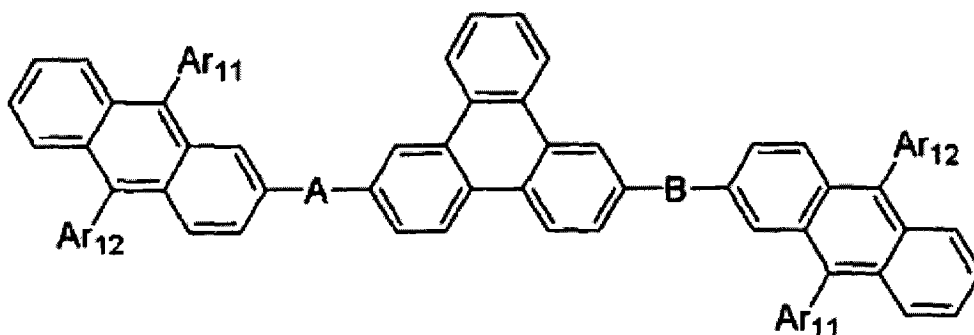
[0023]

[化学式 2]

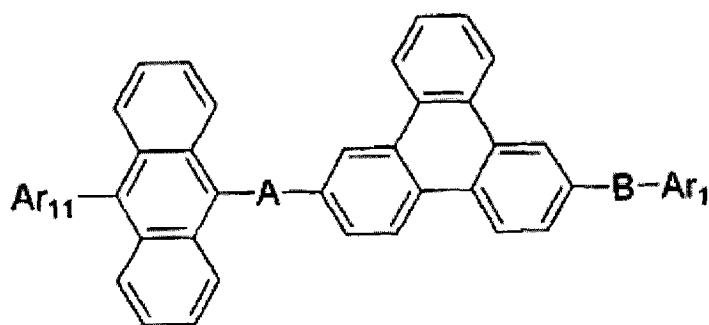


[0024]

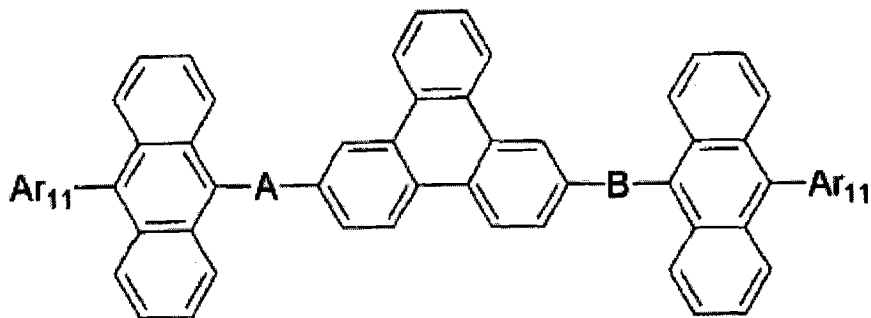
[化学式 3]



[化学式 4]



[化学式 5]

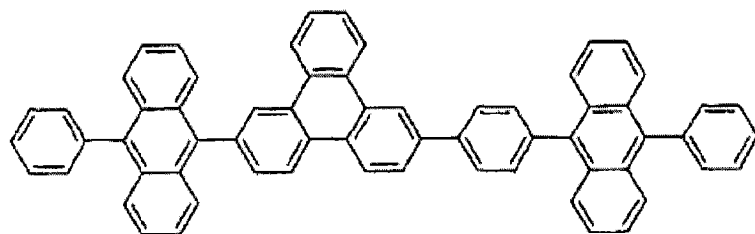
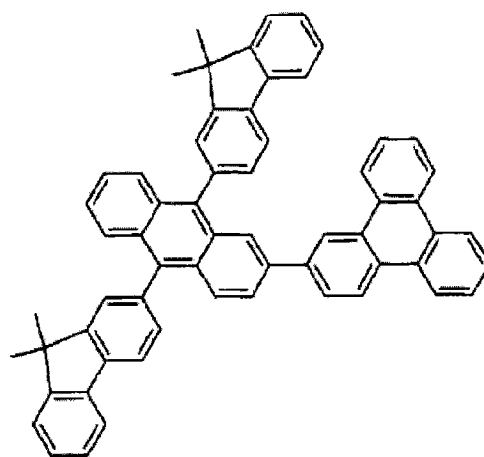
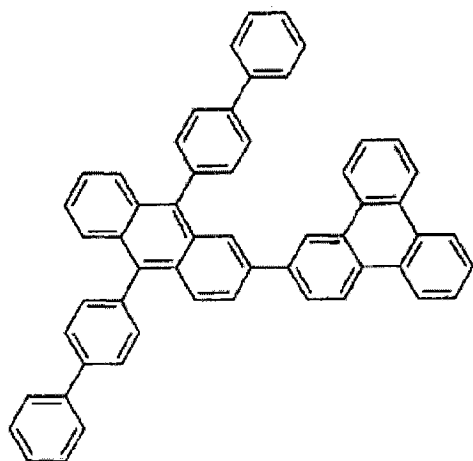
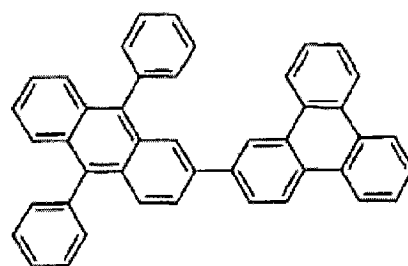
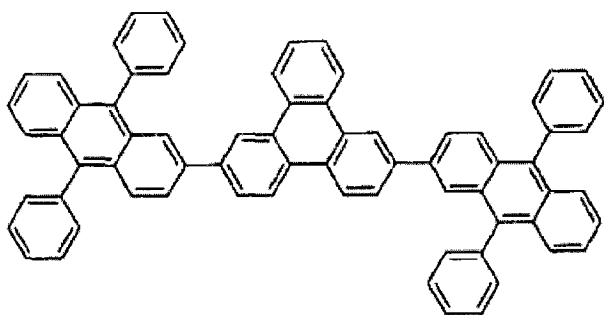
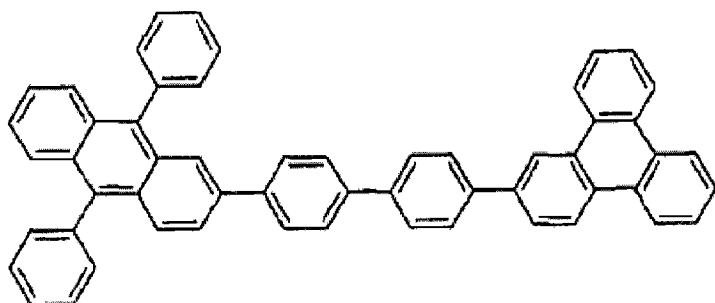
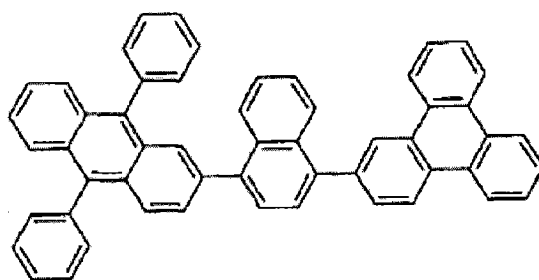
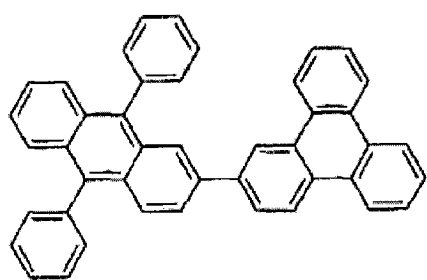


[0025] 在化学式 (2) 至 (5) 中, A 和 B 按照化学式 (1) 定义, Ar_1 、 Ar_{11} 和 Ar_{12} 独立地选自下组: 苯基、4- 甲苯基、3- 甲苯基、2- 甲苯基、2- 联苯基、3- 联苯基、4- 联苯基、(3,5- 二苯基) 苯基、9,9- 二甲基 - 芴 -2- 基、9,9- 二苯基 - 芴 -2- 基、(9,9-(4- 甲基苯基) - 芴) -2- 基、

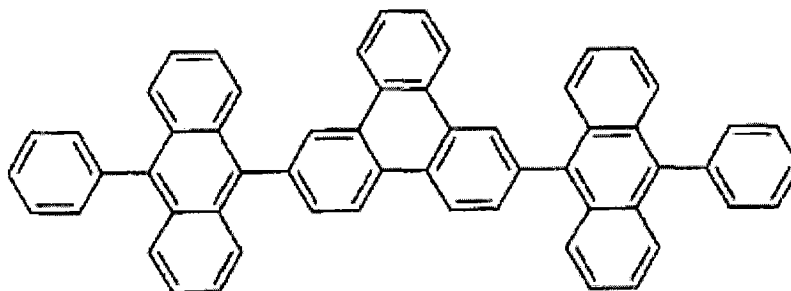
1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、3-蒎基和 2-螺茛基。

[0026] 由化学式 (2) 至 (5) 中之一表示的有机 EL 化合物是具体例子如下的化合物：

[0027]



[0028]

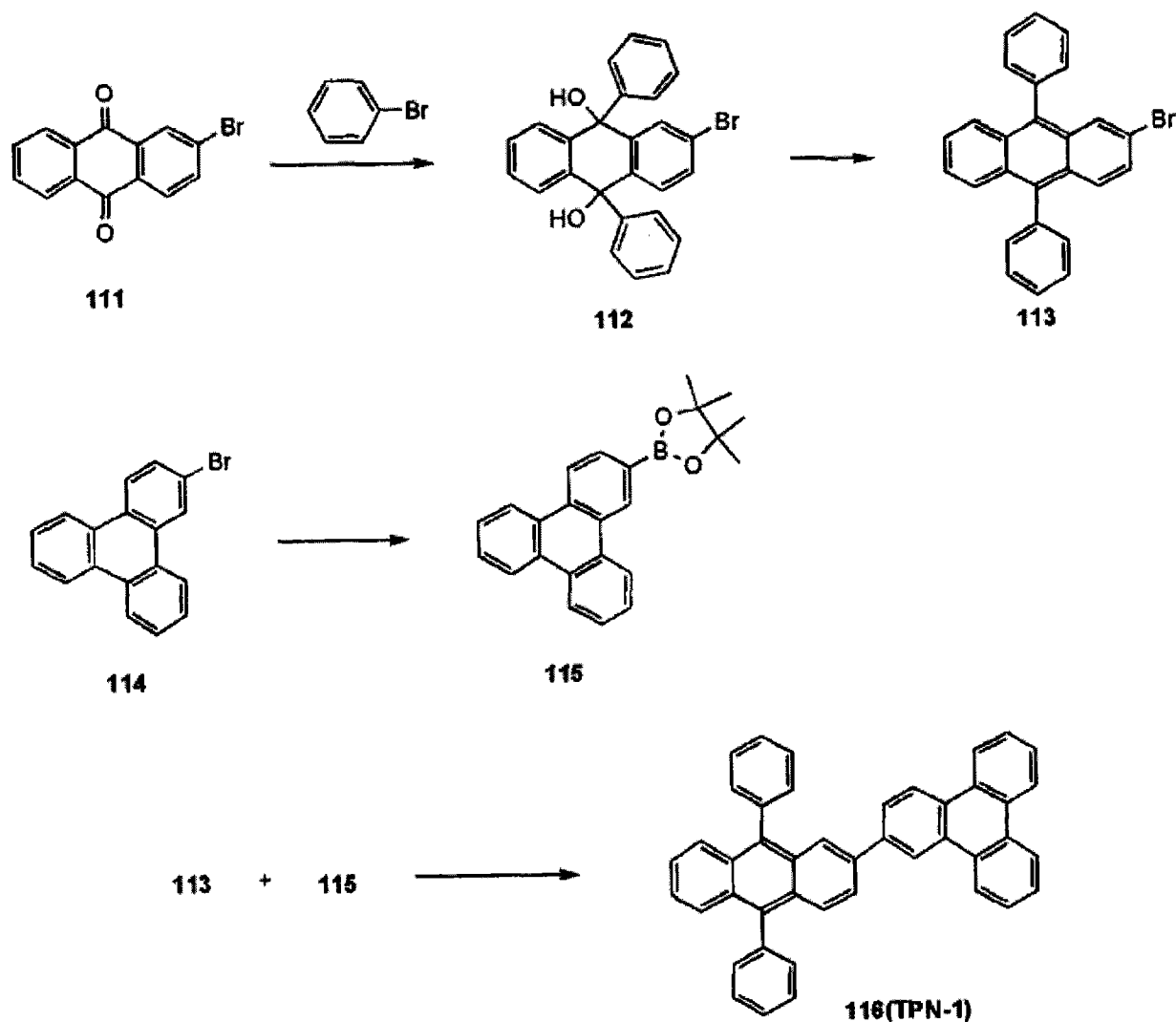


[0029] 由下面的描述可更完全体现本发明的其他和进一步的目的、特征和优点。

[0030] 最佳方式

[0031] [制备例 1] 化合物 (116) (TPN-I) 的制备

[0032]



[0033] 化合物 (112) 的制备

[0034] 在氮气气氛下,将 1-溴苯 (7.1 克,45.0 毫摩尔)溶解于四氢呋喃 (100 毫升),于 -78°C 向其中滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (27.0 毫升,67.5 毫摩尔)。搅拌 2 小时后,于 -78°C 在氮气气氛下将反应混合物缓慢滴加到 2-溴蒽醌 (化合物 111) (4.3 克,15.0 毫摩尔)溶解于四氢呋喃 (50 毫升) 的 25°C 溶液中。将温度从 -78°C 缓慢升至 25°C ,搅拌反应混合物 12 小时。通过加入饱和氯化铵水溶液 (50 毫升) 使反应猝灭后,反应混合物用乙

酸乙酯 (100 毫升) 萃取, 用无水硫酸镁干燥。减压除去有机层, 从二氯甲烷 (100 毫升) 重结晶获得化合物 (112) (5.7 克, 12.9 毫摩尔)。

[0035] 化合物 (113) 的制备

[0036] 在反应容器中加入化合物 (112) (5.7 克, 12.9 毫摩尔)、碘化钾 (8.5 克, 51.4 毫摩尔) 和水合磷酸氢钠 ($\text{NaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (8.2 克, 77.2 毫摩尔)。加入冰乙酸 (50 毫升) 以溶解该容器的物料, 回流下搅拌溶液。搅拌 18 小时后, 将反应混合物冷却至 25℃, 加入蒸馏水 (400 毫升)。将产生的固体过滤, 用过量水洗涤。用氢氧化钠水溶液 (100 毫升) 洗涤, 从正己烷 (300 毫升) 重结晶获得化合物 (113) (4.2 克, 10.3 毫摩尔)。

[0037] 化合物 (115) 的制备

[0038] 在四氢呋喃 (100 毫升) 中溶解 1-溴苯并 [9,10] 菲 (triphenylene) (化合物 114) (5.0 克, 16.2 毫摩尔), 于 -78℃ 向其中缓慢滴加 n-BuLi (2.5M 正己烷溶液) (9.7 毫升, 24.3 毫摩尔)。搅拌 1 小时后, 于 -78℃ 向其中加入 2-异丙氧基 -4,4,5,5-四甲基 -1,3,2-二杂氧硼环戊烷 (9.0 克, 48.6 毫摩尔), 于 25℃ 搅拌形成的混合物 2 小时。反应混合物用水 (100 毫升) 洗涤, 用乙酸乙酯 (100 毫升) 萃取, 用无水硫酸镁干燥。减压下蒸发有机层, 从甲醇 (50 毫升) 重结晶获得固体, 然后过滤并干燥, 获得化合物 (115) (4.7 克, 10.0 毫摩尔)。

[0039] 化合物 (116) 的制备

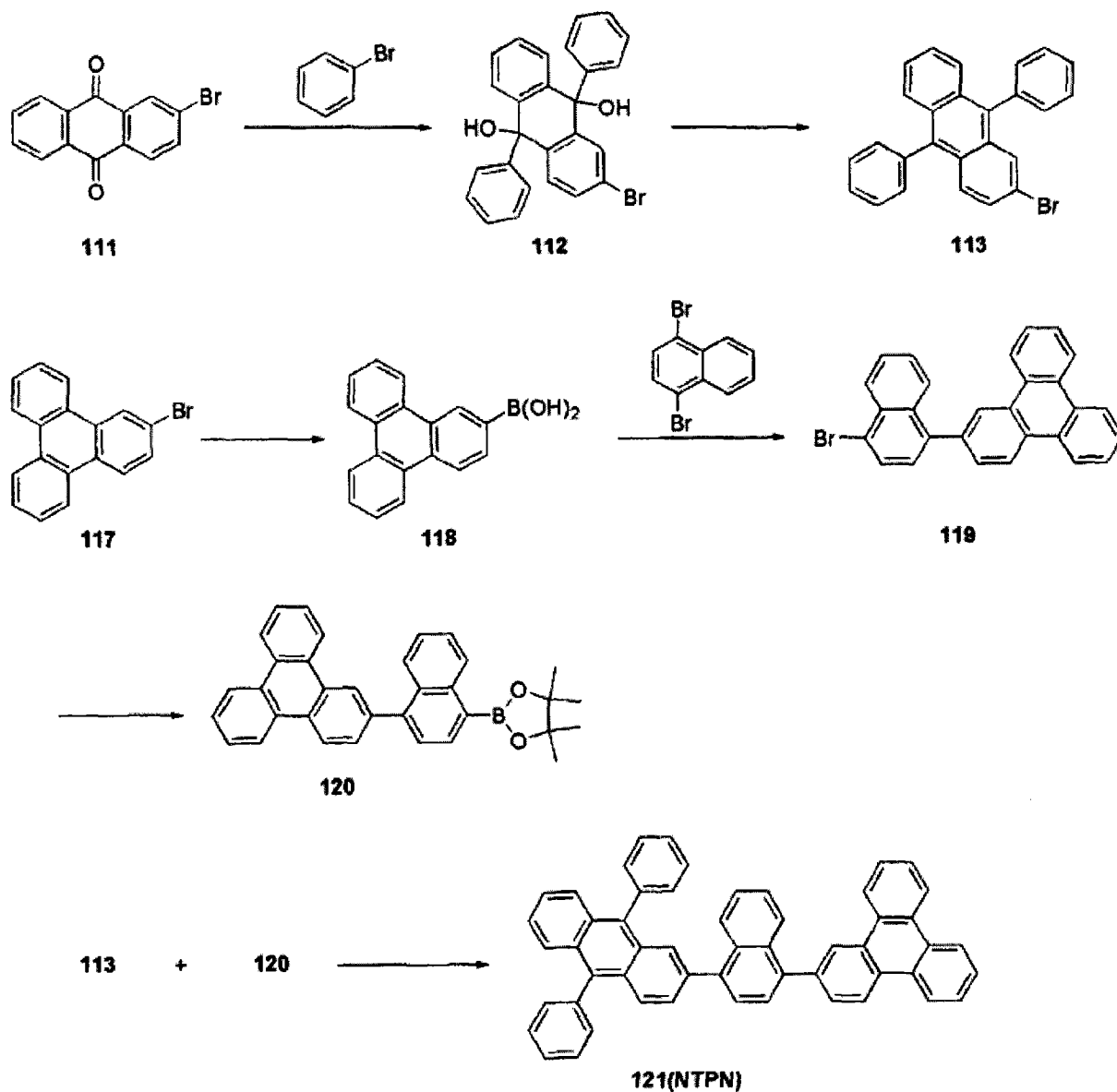
[0040] 在反应容器中加入化合物 (113) (4.2 克, 30.0 毫摩尔) 和酯化合物 (化合物 115) (4.7 克, 10.0 毫摩尔), 向其中加入四 (三苯基膦) 钯 (tetrakis(palladiumtriphenylphosphine) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.2 克, 1.0 毫摩尔)。将混合物溶解于甲苯 (80 毫升)。在该溶液中加入 Aliquat 336 (0.5 克, 1.0 毫摩尔) 和 2M 碳酸钙水溶液 (24 毫升)。在回流下于 130℃ 搅拌形成的混合物 4 小时。向形成的沉淀物中倒入甲醇 (200 毫升), 形成固体, 然后将该固体溶解于氯仿 (300 毫升)。过滤之后, 减压蒸发有机层。从四氢呋喃 (30 毫升) 重结晶获得目标化合物 (116) (TPN-I) (2.2 克, 总产率: 38%)。

[0041] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.32 (m, 8H), 7.48-7.54 (m, 5H), 7.67-7.89 (t, 8H), 8.10-8.12 (m, 3H), 8.34 (d, 1H), 8.93-8.99 (m, 3H)

[0042] MS/FAB: 556.22 (测量值), 556.69 (计算值)

[0043] [制备例 2] 化合物 (121) 的制备

[0044]



[0045] 化合物 (112) 的制备

[0046] 在氮气气氛下, 将 1-溴苯 (8.3 克, 53.1 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (100 毫升), 于 -78°C 缓慢滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (29.5 毫升, 73.7 毫摩尔)。搅拌 2 小时后, 氮气气氛下, 于 -78°C 将反应混合物缓慢滴加到 2-溴蒽醌 (化合物 111) (5.0 克, 17.4 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (100 毫升) 的 25°C 溶液中。将温度从 -78°C 缓慢升高至 25°C , 搅拌反应混合物 12 小时。通过加入饱和氯化铵水溶液 (500 毫升) 使反应猝灭后, 反应混合物用乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取, 用无水硫酸镁干燥。减压下蒸发有机层, 固体从二氯甲烷 (300 毫升) 重结晶获得化合物 (112) (6.7 克, 15 毫摩尔)。

[0047] 化合物 (113) 的制备

[0048] 在反应容器中加入化合物 (112) (6.7 克, 15 毫摩尔)、碘化钾 (9.7 克, 60 毫摩尔) 和一水合磷酸氢钠 (sodium hydropotassiumphosphatehydrate) ($\text{NaHPO}_2\text{H}_2\text{O}$) (9.5 克, 90 毫摩尔)。向其中加入冰乙酸 (50 毫升) 以溶解该容器的物料, 回流下搅拌溶液。搅拌 18 小时后, 反应混合物冷却至 25°C , 加入蒸馏水 (100 毫升)。过滤产生的固体, 用过量的水洗涤。用氢氧化钠水溶液 (200 毫升) 洗涤, 用正己烷 (200 毫升) 重结晶获得化合物 (113) (5.0

克, 12.2 毫摩尔)。

[0049] 化合物 (118) 的制备

[0050] 在氮气气氛下, 在四氢呋喃 (280 毫升) 中溶解 1- 溴苯并 [9,10] 菲 (化合物 117) (10.6 克, 34.5 毫摩尔), 于 -78°C 向其中缓慢滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (17.9 毫升, 44.9 毫摩尔)。搅拌 1 小时后, 于低温加入硼酸三甲酯 (7.2 克, 69 毫摩尔), 搅拌混合物同时缓慢升高温度至 25°C 。搅拌 16 小时后, 加入 10M 盐酸 (30 毫升)。搅拌形成的混合物 1 小时, 用乙酸乙酯 (200 毫升) 萃取。萃取物用水 (200 毫升) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 减压蒸发有机层。获得的固体从己烷 (100 毫升) 重结晶, 过滤的固体减压干燥, 获得化合物 (118) (9.0 克, 33.0 毫摩尔)。

[0051] 化合物 (119) 的制备

[0052] 将化合物 (118) (9.2 克, 33.9 毫摩尔)、1,4- 二溴萘 (8.8 克, 30.8 毫摩尔和反-二氯二 (三苯基膦) 钯 (II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) (2.1 克, 3.1 毫摩尔) 溶解于甲苯 (300 毫升)。加入 2M 碳酸钠溶液 (150 毫升) 后, 加热混合物至 100°C , 在同一温度反应 3 小时。反应混合物用二氯甲烷 (300 毫升) 萃取, 萃取物用氯化钠水溶液 (300 毫升) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。减压蒸发有机层后, 获得的固体从四氢呋喃 (100 毫升) 重结晶获得所需化合物 (119) (7.7 克, 17.7 毫摩尔)。

[0053] 化合物 (120) 的制备

[0054] 在氮气气氛下, 将化合物 (119) (7.7 克, 17.7 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (200 毫升), 于 -78°C 向其中缓慢滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (10.6 毫升, 26.6 毫摩尔)。搅拌混合物 1 小时后, 加入 2- 异丙氧基-4,4,5,5- 四甲基-1,3,2- 二杂氧硼环戊烷 (6.6 克, 35.4 毫摩尔), 搅拌形成的混合物同时升高温度至 25°C 。然后用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取该混合物, 有机层用 300 毫升水洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 减压下蒸发。获得的固体从甲醇 (150 毫升) 重结晶, 将过滤的固体干燥获得化合物 (120) (7.6 克, 15.9 毫摩尔)。

[0055] 化合物 (121) 的制备

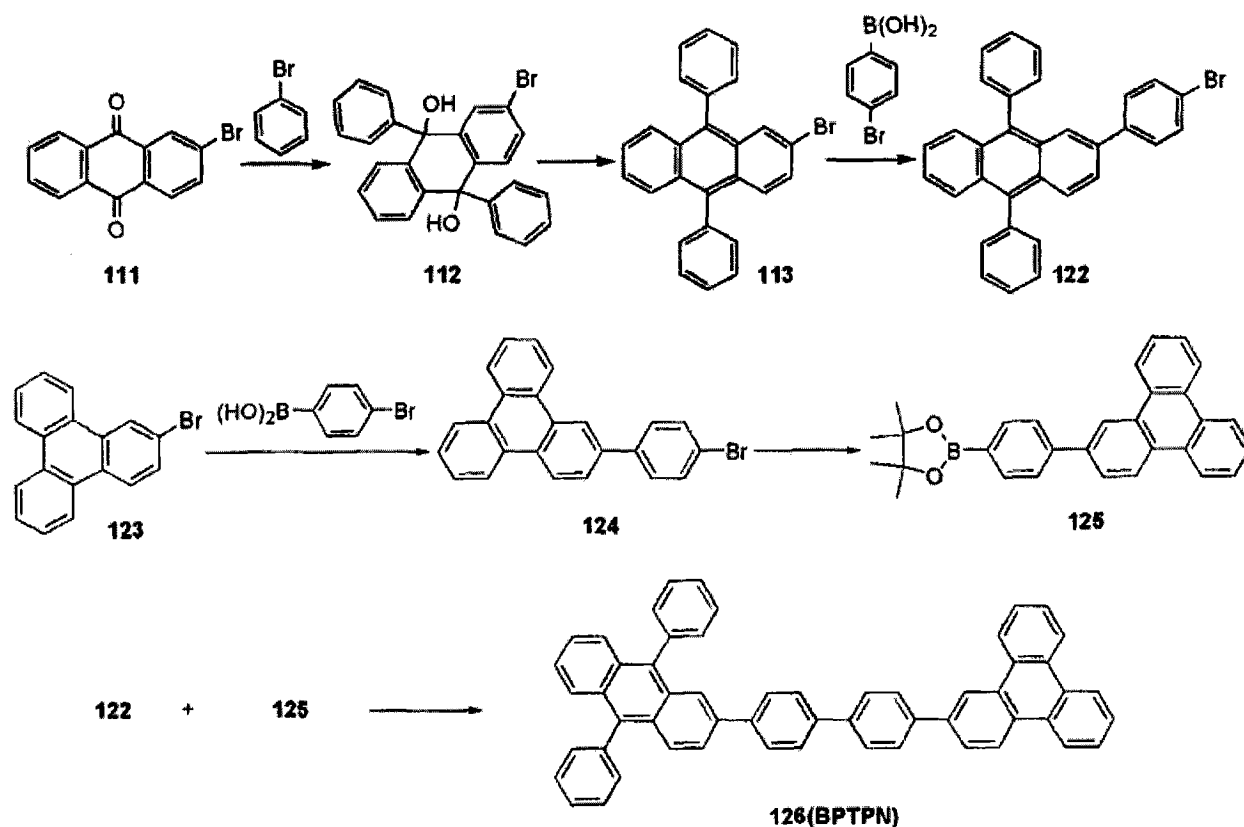
[0056] 在反应容器中加入化合物 (113) (5.0 克, 12.2 毫摩尔) 和酯化合物 (120) (7.6 克, 15.9 毫摩尔), 向其中加入四 (三苯基膦) 钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.4 克, 1.2 毫摩尔)。将混合物溶解于甲苯之后, 加入 Aliquat 336 (0.6 克, 1.2 毫摩尔) 和 2M 碳酸钙水溶液 (30 毫升)。于 130°C 回流条件下搅拌反应混合物 4 小时。向产生的沉淀物中倒入过量甲醇形成固体。将固体溶解于氯仿 (300 毫升), 过滤, 减压除去溶剂。从四氢呋喃 (300 毫升) 重结晶获得目标化合物 (121) (NTPN) (3.5 克, 总产率: 42%)。

[0057] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.32 (m, 10H), 7.48-7.67 (m, 12H), 8.10-8.12 (m, 3H), 8.34 (dd, 1H), 8.93-8.99 (m, 3H)

[0058] MS/FAB : 682.27 (测量值), 682.85 (计算值)

[0059] [制备例 3] 化合物 (126) (BTPN) 的制备

[0060]



[0061] 化合物 (112) 的制备

[0062] 在氮气气氛下, 1- 溴苯 (8.2 克, 52.2 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (150 毫升), 于 -78°C 向其中滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (31.3 毫升, 78.3 毫摩尔)。搅拌 2 小时后, 氮气气氛下, 于 -78°C 将反应混合物缓慢滴加到 2- 溴蒽醌 (化合物 111) (5 克, 17.4 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (50 毫升) 形成的 25°C 溶液中。将温度从 -78°C 缓慢升高至 25°C , 搅拌反应混合物 12 小时。通过加入饱和氯化铵水溶液 (500 毫升) 使反应猝灭后, 反应混合物用乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取, 用无水硫酸镁干燥。减压下蒸发有机层, 从二氯甲烷 (300 毫升) 重结晶后获得化合物 (112) (6.6 克, 14 毫摩尔)。

[0063] 化合物 (113) 的制备

[0064] 在反应容器中加入化合物 (112) (6.6 克, 14 毫摩尔)、碘化钾 (9.3 克, 56 毫摩尔) 和一水合磷酸氢钠 ($\text{NaHPO}_2\text{H}_2\text{O}$) (8.9 克, 84 毫摩尔)。加入冰乙酸 (40 毫升) 以溶解该容器的物料, 回流下搅拌溶液。搅拌 18 小时后, 将反应混合物冷却至 25°C , 加入蒸馏水 (100 毫升)。过滤产生的固体, 用过量的水洗涤。再用氢氧化钠水溶液 (200 毫升) 洗涤并用正己烷 (200 毫升) 重结晶后获得化合物 (113) (5.3 克, 12.9 毫摩尔)。

[0065] 化合物 (122) 的制备

[0066] 将化合物 (113) (4.9 克, 12 毫摩尔)、4- 溴苯基硼酸 (2.7 克, 13.2 毫摩尔) 和反-二氯二(三苯基膦)钯(II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) (0.9 克, 1.2 毫摩尔) 溶解于甲苯 (120 毫升)。搅拌下加入 2M 碳酸钠水溶液 (60 毫升) 后, 于 120°C 回流下加热混合物和反应 3 小时。然后用二氯甲烷 (200 毫升) 萃取反应混合物, 用氯化钠水溶液 (200 毫升) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥。减压蒸发有机层后, 获得的固体从四氢呋喃 (100 毫升) 重结晶后获得化合物 (122) (5.0 克, 10.3 毫摩尔)。

[0067] 化合物 (124) 的制备

[0068] 将化合物 (123)、1- 溴苯并 [9,10] 菲 (5.8 克, 19 毫摩尔)、4- 溴苯基硼酸 (4.2 克, 20.9 毫摩尔) 和反 - 二氯二 (三苯基膦) 钯 (II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) (1.3 克, 1.9 毫摩尔) 溶解于甲苯 (200 毫升)。搅拌下加入 2M 碳酸钠水溶液 (100 毫升) 后, 于 120℃ 回流条件下加热混合物并反应 3 小时。然后用二氯甲烷 (200 毫升) 萃取该反应混合物, 用氯化钠水溶液 (200 毫升) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。减压蒸发有机层后, 将获得的固体从四氢呋喃 (100 毫升) 重结晶后获得化合物 (124) (5.8 克, 15 毫摩尔)。

[0069] 化合物 (125) 的制备

[0070] 在氮气气氛下, 将化合物 (124) (5.8 克, 15 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (150 毫升), 于 -78℃ 缓慢滴加 n-BuLi (2.5M 正己烷溶液) (9 毫升, 22.5 毫摩尔)。搅拌混合物 1 小时后, 加入 2- 异丙氧基 -4,4,5,5- 四甲基 -1,3,2- 二杂氧硼环戊烷 (5.6 克, 30 毫摩尔), 搅拌形成的混合物同时升高温度至 25℃。然后用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取混合物, 有机层用水 (300 毫升) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。减压蒸发有机层, 获得的固体从甲醇 (200 毫升) 重结晶。过滤并干燥该固体获得化合物 (125) (6.0 克, 13.9 毫摩尔)。

[0071] 化合物 (126) 的制备

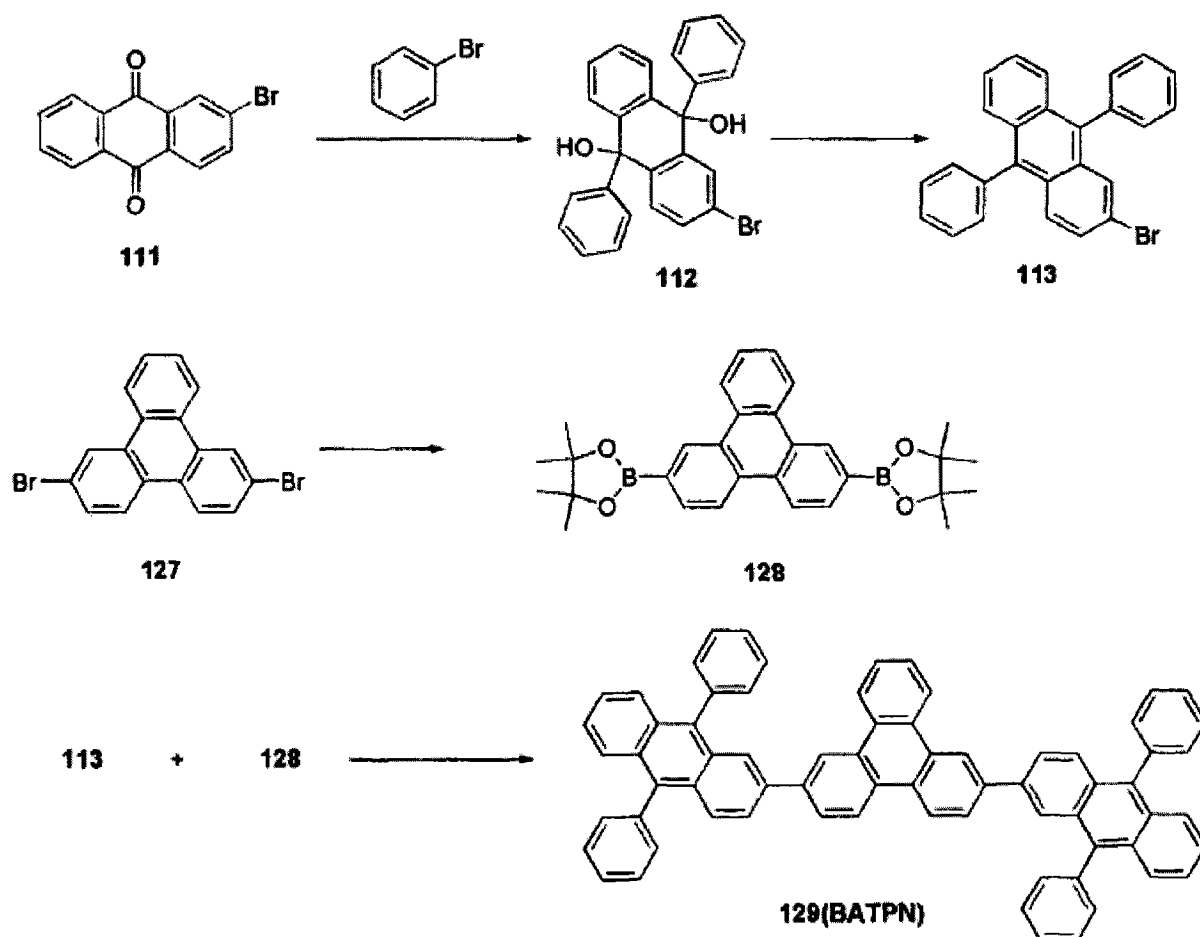
[0072] 在反应容器中加入化合物 (122) (5 克, 10.3 毫摩尔) 和酯化合物 (125) (5.8 克, 13.4 毫摩尔), 加入四 (三苯基膦) 钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.2 克, 1.0 毫摩尔)。将混合物溶解于甲苯之后, 加入 Aliquat 336 (0.5 克, 1.03 毫摩尔), 然后加入 2M 碳酸钙水溶液 (30 毫升)。于 120℃ 回流条件下搅拌反应混合物 6 小时。向获得的沉淀物中倒入过量甲醇 (300 毫升) 形成固体。将固体溶解于氯仿 (500 毫升), 过滤, 减压除去溶剂。从四氢呋喃 (200 毫升) 重结晶后获得目标化合物 (126) (BTPN) (2.5 克, 总产率 : 34%)。

[0073] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.32 (m, 8H), 7.48-7.54 (m, 13H), 7.67-7.73 (m, 3H), 7.82-7.89 (m, 5H), 8.03-8.05 (m, 1H), 8.10-8.18 (m, 3H), 8.93-8.95 (dd, 2H), 9.15 (dd, 1H)

[0074] MS/FAB : 708.28 (测量值), 708.89 (计算值)

[0075] [制备例 4] 化合物 (129) (BATPN-I) 的制备

[0076]



[0077] 化合物 (112) 的制备

[0078] 在氮气气氛下,将 1-溴苯 (19.4 克,123.6 毫摩尔)溶解于四氢呋喃 (250 毫升),于 -78°C 向其中滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (74.16 毫升,185.4 毫摩尔)。搅拌 2 小时后,氮气气氛下于 -78°C 将反应混合物缓慢滴加到 2-溴蒽醌 (化合物 111) (11.8 克,41.2 毫摩尔)溶解于四氢呋喃 (200 毫升)形成的 25°C 的溶液中。将温度从 -78°C 缓慢升高至 25°C ,搅拌反应混合物 12 小时。通过加入饱和氯化铵水溶液 (400 毫升)使反应猝灭后,用乙酸乙酯 (400 毫升)萃取反应混合物,用无水硫酸镁干燥,并过滤。减压下蒸发有机层,获得固体化合物,该化合物然后从二氯甲烷 (200 毫升)重结晶获得化合物 (112) (15.5 克,35 毫摩尔)。

[0079] 化合物 (113) 的制备

[0080] 在反应容器中加入化合物 (112) (15.5 克,35.0 毫摩尔)、碘化钾 (23.2 克,140.0 毫摩尔)和一水合磷酸氢钠 ($\text{NaHPO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) (22.3 克,210.0 毫摩尔)。在其中加入冰乙酸 (90 毫升)以溶解该容器的物料,回流下搅拌溶液。搅拌 18 小时后,将反应混合物冷却至 25°C ,加入蒸馏水 (200 毫升)。过滤产生的固体并用过量水 (300 毫升)洗涤。再用氢氧化钠水溶液 (200 毫升)洗涤,从己烷 (200 毫升)重结晶后获得化合物 (113) (13.0 克,31.8 毫摩尔)。

[0081] 化合物 (128) 的制备

[0082] 在四氢呋喃 (120 毫升)溶解 1,8-二溴苯并 [9,10] 菲 (化合物 127) (4.6 克,12.0 毫摩尔),于 -78°C 缓慢滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (14.4 毫升,35.9 毫摩尔)。搅拌

1 小时后,于低温加入 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧硼环戊烷 (23.4 克, 47.9 毫摩尔),搅拌形成的混合物同时缓慢升高温度至 25℃。反应混合物用水 (300 毫升) 洗涤,用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取并用无水硫酸镁干燥。减压下蒸发有机层,从甲醇 (150 毫升) 重结晶后获得固体,然后过滤该固体,获得化合物 (128) (5.0 克,10.4 毫摩尔)。

[0083] 化合物 (129) 的制备

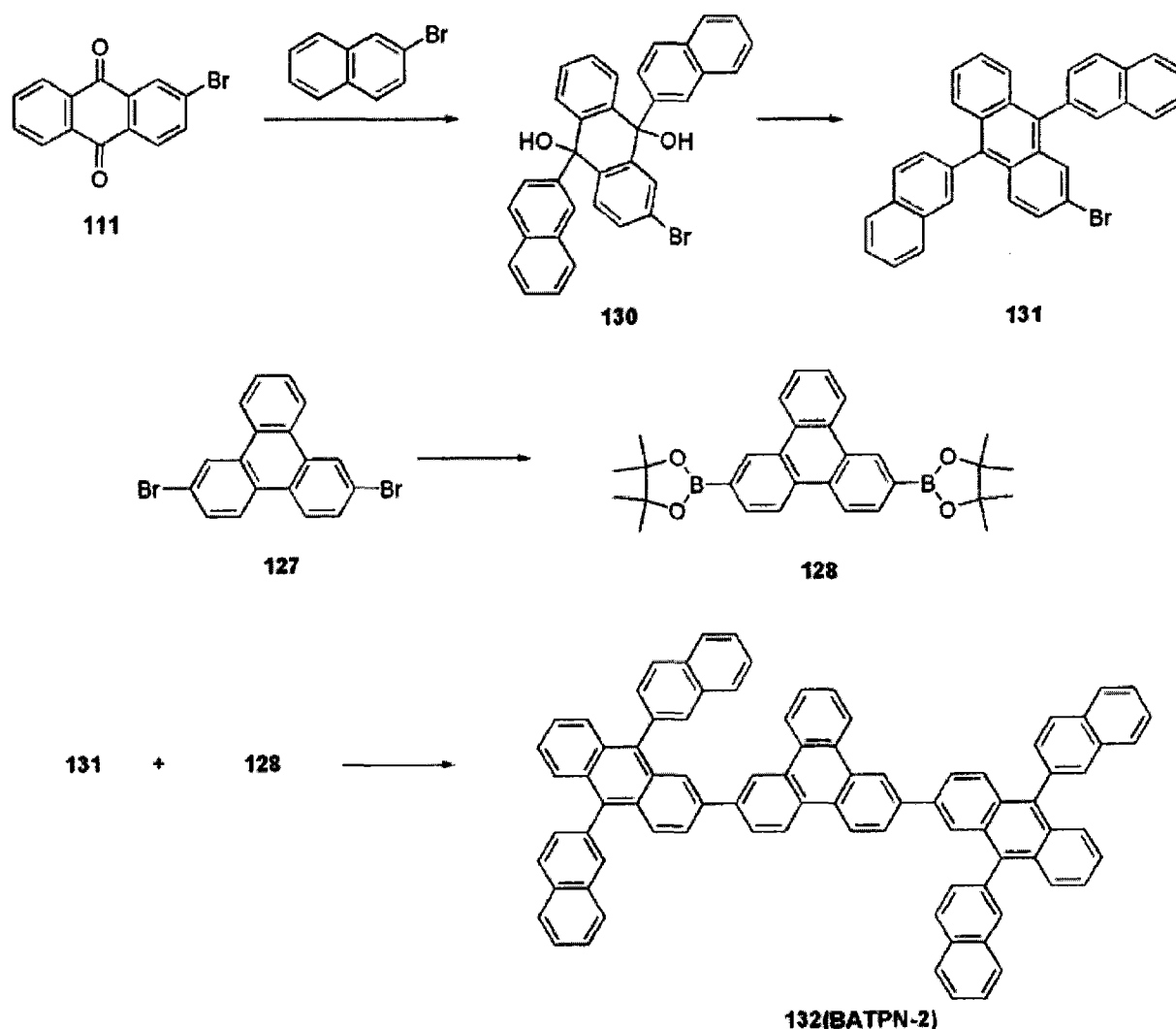
[0084] 在反应容器中加入化合物 (113) (12.8 克,33.0 毫摩尔) 和酯化合物 (化合物 128) (5 克,11 毫摩尔),加入四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.2 克,1.1 毫摩尔)。将混合物溶解于甲苯 (100 毫升)。向该溶液中加入 Aliquat 336 (0.5 克,1.1 毫摩尔) 和 2M 碳酸钙水溶液 (30 毫升)。于 130℃ 回流条件下搅拌形成的混合物 4 小时。向形成的沉淀物中倒入过量甲醇以形成固体,然后将该固体溶解于氯仿 (300 毫升)。过滤之后,除去有机溶剂。从四氢呋喃 (200 毫升) 重结晶后获得目标化合物 (129) (BATPN-I) (3.3 克,总产率:36%)。

[0085] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.32 (m, 16H), 7.48-7.54 (m, 10H), 7.67-7.73 (m, 6H), 7.85-7.88 (m, 4H), 8.04-8.09 (t, 2H), 8.52-8.88 (m, 4H), 8.74 (s, 2H)

[0086] MS/FAB: 884.34 (测量值), 885.10 (计算值)

[0087] [制备例 5] 化合物 (132) (BATPN-2) 的制备

[0088]



[0089] 化合物 (130) 的制备

[0090] 在氮气气氛下,将 2- 溴萘 (27.3 克,132 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (250 毫升),于 -78°C 滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (79.2 毫升,198 毫摩尔)。搅拌 2 小时后,氮气气氛下于 -78°C 将反应混合物缓慢滴加到 2- 溴蒽醌 (化合物 111) (12.6 克,44 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (200 毫升) 形成的 25°C 的溶液中。将温度从 -78°C 缓慢升高至 25°C ,搅拌反应混合物 12 小时。通过加入饱和氯化铵水溶液 (200 毫升) 使反应猝灭后,用乙酸乙酯 (200 毫升) 萃取反应混合物,用无水硫酸镁干燥。减压下蒸发有机层,从二氯甲烷 (200 毫升) 重结晶后获得化合物 (130) (20.0 克,36.8 毫摩尔)。

[0091] 化合物 (131) 的制备

[0092] 在反应容器中加入化合物 (130) (19.2 克,35.3 毫摩尔)、碘化钾 (23.4 克,141.2 毫摩尔) 和一水合磷酸氢钠 ($\text{NaHPO}_2\text{H}_2\text{O}$) (22.5 克,211.8 毫摩尔)。加入冰乙酸 (100 毫升) 以溶解该容器的物料,回流下搅拌溶液。搅拌 18 小时后,将反应混合物冷却至 25°C ,加入蒸馏水。过滤产生的固体,用过量的水洗涤。再用氢氧化钠水溶液 (300 毫升) 洗涤,从己烷 (200 毫升) 重结晶后获得化合物 (131) (16.0 克,31.4 毫摩尔)。

[0093] 化合物 (128) 的制备

[0094] 在氮气气氛下,将 1,8- 二溴苯并 [9,10] 菲 (化合物 127) (4.6 克,12 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (120 毫升),于 -78°C 缓慢滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (14.4 毫升,35.9 毫摩尔)。搅拌 1 小时后,在低温加入 2- 异丙氧基 -4,4,5,5- 四甲基 -1,3,2- 二杂氧硼环戊烷 (23.4 克,47.9 毫摩尔),搅拌形成的混合物同时缓慢升高温度至 25°C 。用水 (500 毫升) 洗涤反应混合物,用乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取,萃取物用无水硫酸镁干燥后过滤。减压下蒸发有机层,从甲醇 (300 毫升) 重结晶后获得固体,然后过滤,获得化合物 (128) (5.0 克,10.4 毫摩尔)。

[0095] 化合物 (132) 的制备

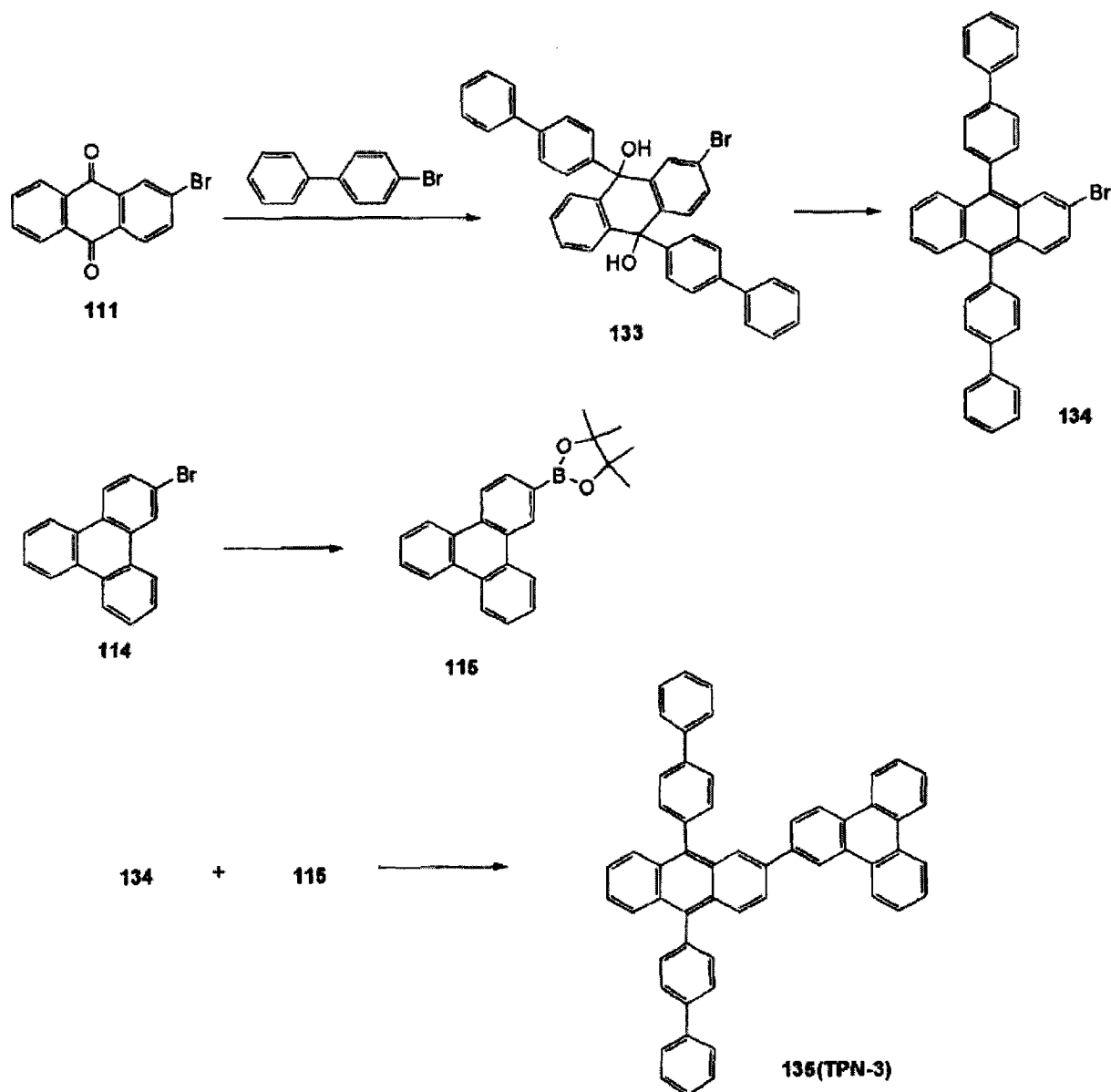
[0096] 在反应容器中加入化合物 (131) (16 克,30.9 毫摩尔) 和酯化合物 (化合物 128) (5.0 克,10.3 毫摩尔),在其中加入四 (三苯基膦) 钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.2 克,1.0 毫摩尔)。将混合物溶解于甲苯 (100 毫升)。向该溶液中加入 Aliquat336 (0.5 克,1.0 毫摩尔) 和 2M 碳酸钙水溶液 (30 毫升)。回流下搅拌形成的混合物 5 小时。向形成的沉淀物中倒入过量甲醇 (300 毫升) 以形成固体,然后将固体溶解于氯仿 (500 毫升)。过滤之后,减压除去有机溶剂。从四氢呋喃 (200 毫升) 重结晶后获得目标化合物 (132) (TPN-3) (3.6 克,总产率: 38.9%)。

[0097] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ = 7.30-7.32 (m, 12H), 7.54-7.70 (m, 24H), 7.85-7.89 (m, 8H), 8.04-8.08 (t, 2H), 8.54-8.70 (m, 6H)

[0098] MS/FAB :1084.41 (测量值), 1085.33 (计算值)

[0099] [制备例 6] 化合物 (135) 的制备

[0100]



[0101] 化合物 (133) 的制备

[0102] 在氮气气氛下,将 4-溴联苯 (21 克,90 毫摩尔)溶解于四氢呋喃 (200 毫升),于 -78°C 缓慢滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (54 毫升,135 毫摩尔)。搅拌 2 小时后,在氮气气氛下于 -78°C 将反应混合物缓慢滴加到 2-溴蒽醌 (化合物 111) (8.7 克,30 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (100 毫升) 形成的 25°C 溶液中。将温度从 -78°C 缓慢升高至 25°C ,搅拌反应混合物 12 小时。通过加入饱和氯化铵水溶液 (300 毫升) 使反应猝灭后,用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取反应混合物,用无水硫酸镁干燥。减压下蒸发有机层,从二氯甲烷 (200 毫升) 重结晶后获得化合物 (133) (14.8 克,24.9 毫摩尔)。

[0103] 化合物 (134) 的制备

[0104] 在反应容器中加入化合物 (133) (10 克,16.8 毫摩尔)、碘化钾 (11.16 克,67.2 毫摩尔) 和一水合磷酸氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) (10.7 克,100.8 毫摩尔)。加入冰乙酸 (100 毫升) 以溶解该容器的物料,回流下搅拌溶液。搅拌 18 小时后,将反应混合物冷却至 25°C ,加入蒸馏水。过滤产生的固体,用过量的水洗涤。再用氢氧化钠水溶液 (300 毫升) 洗涤,从正己烷 (20 毫升) 重结晶后获得化合物 (134) (8.5 克,15.5 毫摩尔)。

[0105] 化合物 (115) 的制备

[0106] 在氮气气氛下,将 1- 溴苯并 [9,10] 菲 (化合物 114) (5.0 克,16.2 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (160 毫升),于 -78°C 缓慢滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (9.7 毫升,21.0 毫摩尔)。搅拌 1 小时后,于低温加入 2- 异丙氧基 -4,4,5,5- 四甲基 -1,3,2- 二杂氧硼环戊烷 (6.0 克,32.4 毫摩尔),搅拌形成的混合物同时缓慢升高温度至 25°C 。用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取反应混合物,萃取物用水 (300 毫升) 洗涤,用无水硫酸镁干燥,并过滤。减压下蒸发有机层,从甲醇 (200 毫升) 重结晶后获得固体,将固体过滤并干燥后获得化合物 (115) (5.0 克,14.1 毫摩尔)。

[0107] 化合物 (135) 的制备

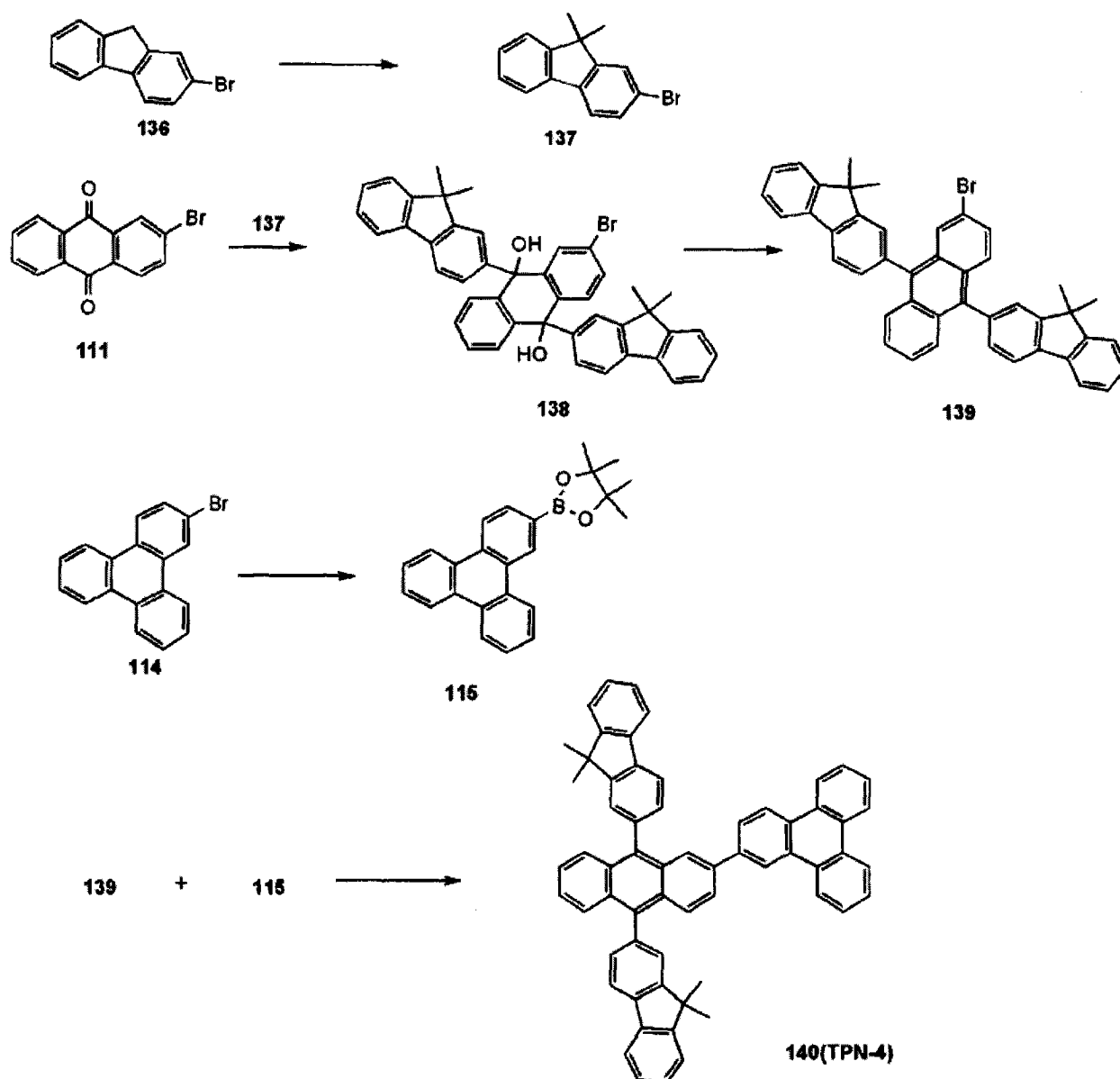
[0108] 在反应容器中加入化合物 (134) (5.0 克,8.9 毫摩尔) 和酯化合物 (化合物 115) (4.7 克,13.4 毫摩尔),加入四 (三苯基膦) 钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.0 克,0.9 毫摩尔)。将混合物溶解于甲苯 (80 毫升)。向该溶液中加入 Aliquat 336 (0.4 克,0.9 毫摩尔) 和 2M 碳酸钙水溶液 (24 毫升)。于 130°C 回流条件下搅拌形成的混合物 3 小时。向形成的沉淀物中倒入过量甲醇 (200 毫升) 形成固体,然后将固体溶解于氯仿 (500 毫升)。过滤之后,减压除去有机溶剂。从四氢呋喃 (200 毫升) 重结晶后获得目标化合物 (135) (TPN-3) (2.0 克,总产率:32%)。

[0109] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ = 7.20-7.22 (m, 2H), 7.29-7.32 (m, 6H), 7.48-7.54 (m, 13H), 7.55-7.58 (m, 3H), 7.82-7.88 (m, 5H), 8.10-8.12 (m, 3H), 8.34 (dd, 1H), 8.93-8.99 (m, 3H)

[0110] MS/FAB :708.28 (测量值), 708.89 (计算值)

[0111] [制备例 7] 化合物 (140) (TPN-4) 的制备

[0112]



[0113] 化合物 (137) 的制备

[0114] 将化合物 (136) (2- 溴茚) (15.0 克, 60.0 毫摩尔) 和氢氧化钾 (26.7 克, 480.0 毫摩尔) 加入到甲基亚砜 (300 毫升) 中, 并搅拌混合物。向其中加入蒸馏水 (45 毫升), 并向形成的混合物滴加碘甲烷 (CH_3I) (33.9 克, 120 毫摩尔)。再搅拌 20 分钟, 于 25°C 搅拌混合物 20 小时。加入水 (500 毫升) 以猝灭反应。用二氯甲烷 (500 毫升) 萃取混合物, 有机层用无水硫酸镁干燥, 减压下蒸发。所获化合物通过柱色谱法纯化 (洗脱液: 己烷), 干燥后获得化合物 (137) (15.2 克, 55.6 毫摩尔)。

[0115] 化合物 (138) 的制备

[0116] 在氮气气氛下, 将化合物 (137) (14.3 克, 52.2 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (150 毫升), 于 -78°C 向其中缓慢滴加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M 正己烷溶液) (31.3 毫升, 78.3 毫摩尔)。搅拌 2 小时后, 在氮气气氛下, 于 -78°C 将反应混合物缓慢滴加到 2- 溴蒽醌 (化合物 111) (5.0 克, 17.4 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (50 毫升) 形成的 25°C 溶液中。将温度从 -78°C 缓慢升高至 25°C , 搅拌反应混合物 12 小时。通过加入饱和氯化铵水溶液 (200 毫升) 使反应猝灭后, 用乙酸乙酯 (200 毫升) 萃取反应混合物, 萃取物用无水硫酸镁干燥, 并过滤。减压下蒸

发有机层,从己烷(200 毫升)重结晶后获得化合物(138)(9.9 克,14.6 毫摩尔)。

[0117] 化合物(139)的制备

[0118] 在反应容器中加入化合物(138)(9.9 克,14.6 毫摩尔)、碘化钾(9.7 克,58.4 毫摩尔)和一水合磷酸氢钠($\text{NaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(9.3 克,87.7 毫摩尔)。向其中加入冰乙酸(30 毫升)以溶解该容器的物料,回流下搅拌溶液。搅拌 18 小时后,将反应混合物冷却至 25℃,加入蒸馏水。过滤产生的固体,用过量的水洗涤。再用氢氧化钠水溶液(200 毫升)洗涤,从二氯甲烷(200 毫升)和己烷(200 毫升)重结晶后获得化合物(139)(8.5 克,13.3 毫摩尔)。

[0119] 化合物(115)的制备

[0120] 在氮气气氛下,将 1-溴苯并[9,10]菲(化合物 114)(7.0 克,22.8 毫摩尔)溶解于四氢呋喃(200 毫升),于 -78℃ 向其中缓慢滴加 n-BuLi(2.5M 正己烷溶液)(13.6 毫升,34.1 毫摩尔)。搅拌 1 小时后,于低温加入 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧硼环戊烷(8.5 克,45.5 毫摩尔),搅拌形成的混合物同时缓慢升高温度至 25℃。用水(300 毫升)洗涤反应混合物,用乙酸乙酯(300 毫升)萃取,萃取物用无水硫酸镁干燥,并过滤。减压下蒸发有机层,从甲醇(200 毫升)重结晶后获得固体,然后过滤该固体,获得化合物(115)(7.0 克,19.9 毫摩尔)。

[0121] 化合物(140)的制备

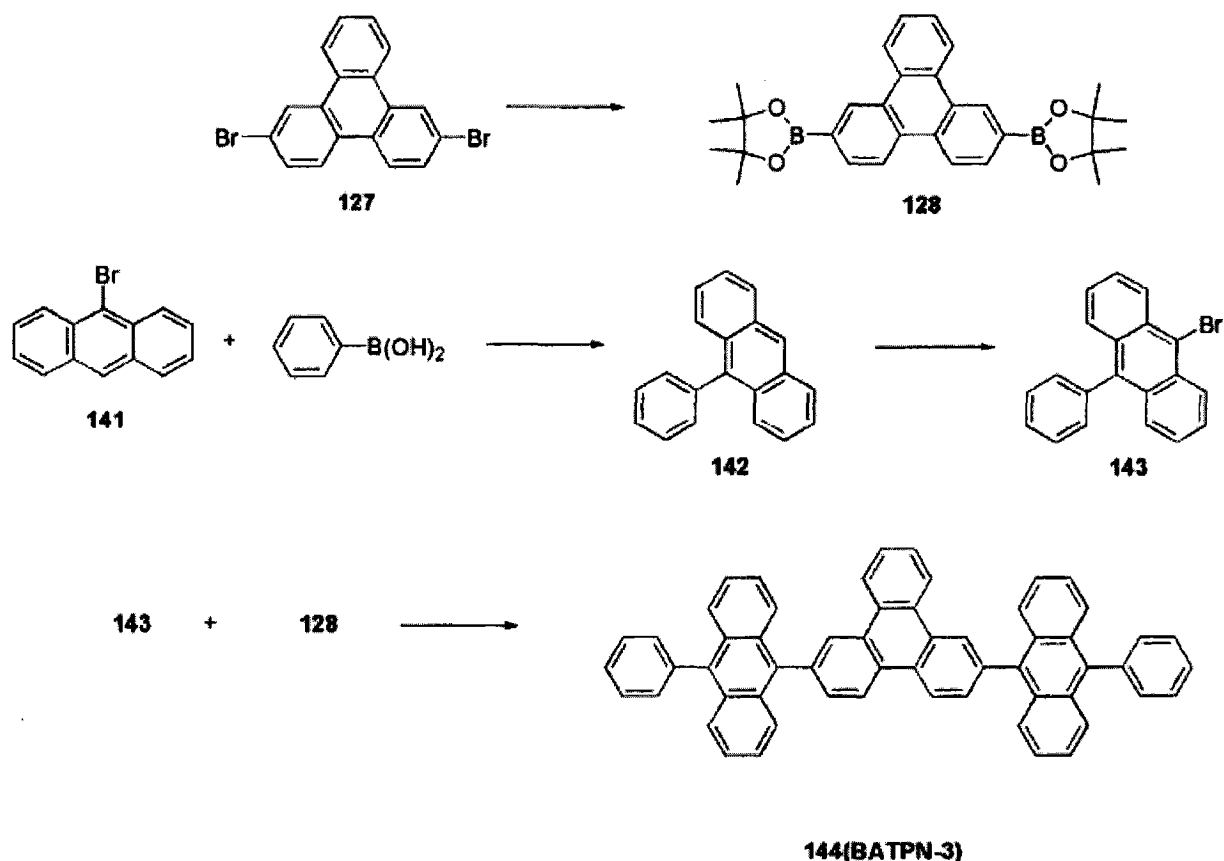
[0122] 在反应容器中加入化合物(139)(8.5 克,13.3 毫摩尔)和酯化合物(化合物 115)(7.0 克,19.9 毫摩尔),向其中加入四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(1.5 克,1.3 毫摩尔),使混合物溶解于甲苯(150 毫升)。向该溶液中加入 Aliquat336(0.3 克,1.3 毫摩尔)和 2M 碳酸钙水溶液(45 毫升)。于 130℃ 回流下搅拌形成的混合物 5 小时。向形成的沉淀物中倒入过量甲醇,形成固体,然后将该固体溶解于氯仿(500 毫升)。过滤之后,减压除去溶剂。从四氢呋喃(200 毫升)重结晶后获得目标化合物(140)(TPN-4)(4.1 克,总产率:39%)。

[0123] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) δ = 1.67(s, 12H), 7.28-7.36(m, 6H), 7.84(m, 19H), 8.10-8.12(m, 3H), 8.34-8.36(m, 1H), 8.93-8.99(m, 3H)

[0124] MS/FAB: 788.34(测量值), 789.01(计算值)

[0125] [制备例 8] 化合物 144(BATPN-3)的制备

[0126]



[0127] 化合物 (142) 的制备

[0128] 将化合物 (141) (9-溴蒽) (15.0 克, 58.3 毫摩尔)、苯基硼酸 (8.5 克, 70.00 毫摩尔) 和四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (6.7 克, 5.8 毫摩尔) 溶解于甲苯 (300 毫升) 和乙醇 (150 毫升) 中。加入 2M 碳酸钠水溶液 (486 毫升) 后, 回流下于 120°C 搅拌混合物 5 小时。然后将反应混合物冷却至 25°C , 通过加入蒸馏水 (500 毫升) 使反应猝灭。用乙酸乙酯 (500 毫升) 萃取混合物, 有机层用无水硫酸镁干燥。有机层于减压下浓缩, 从四氢呋喃 (200 毫升) 重结晶后获得化合物 (142) (12 克, 47.2 毫摩尔)。

[0129] 化合物 (143) 的制备

[0130] 在氮气气氛下, 将化合物 (142) (11.7 克, 46.0 毫摩尔) 和 N-溴琥珀酰亚胺 (9.0 克, 50.6 毫摩尔) 溶解于二氯甲烷 (360 毫升)。于 25°C 搅拌溶液 5 小时。加入蒸馏水 (400 毫升) 以猝灭反应后, 用二氯甲烷 (400 毫升) 萃取反应混合物。获得的有机层用硫酸镁干燥, 过滤和减压浓缩。从四氢呋喃 (200 毫升) 重结晶后获得化合物 (143) (13.0 克, 39 毫摩尔)。

[0131] 化合物 (144) 的制备

[0132] 在反应容器中加入化合物 (143) (10.4 克, 31.2 毫摩尔) 和酯化合物 (化合物 128) (5.0 克, 10.4 毫摩尔), 向其中加入四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.2 克, 1.0 毫摩尔)。将混合物溶解于甲苯 (100 毫升)。向该溶液中加入 Aliquat336 (0.5 克, 1.0 毫摩尔) 和 2M 碳酸钙水溶液 (30 毫升)。回流下于 130°C 搅拌形成的混合物 5 小时。向形成的沉淀物中倒入过量甲醇以形成固体, 然后将该固体溶解于氯仿 (300 毫升)。过滤之后, 减压除去溶剂。从四氢呋喃 (200 毫升) 重结晶后获得目标化合物 (144) (BATPN-3) (3.1 克, 总产率: 40%)。

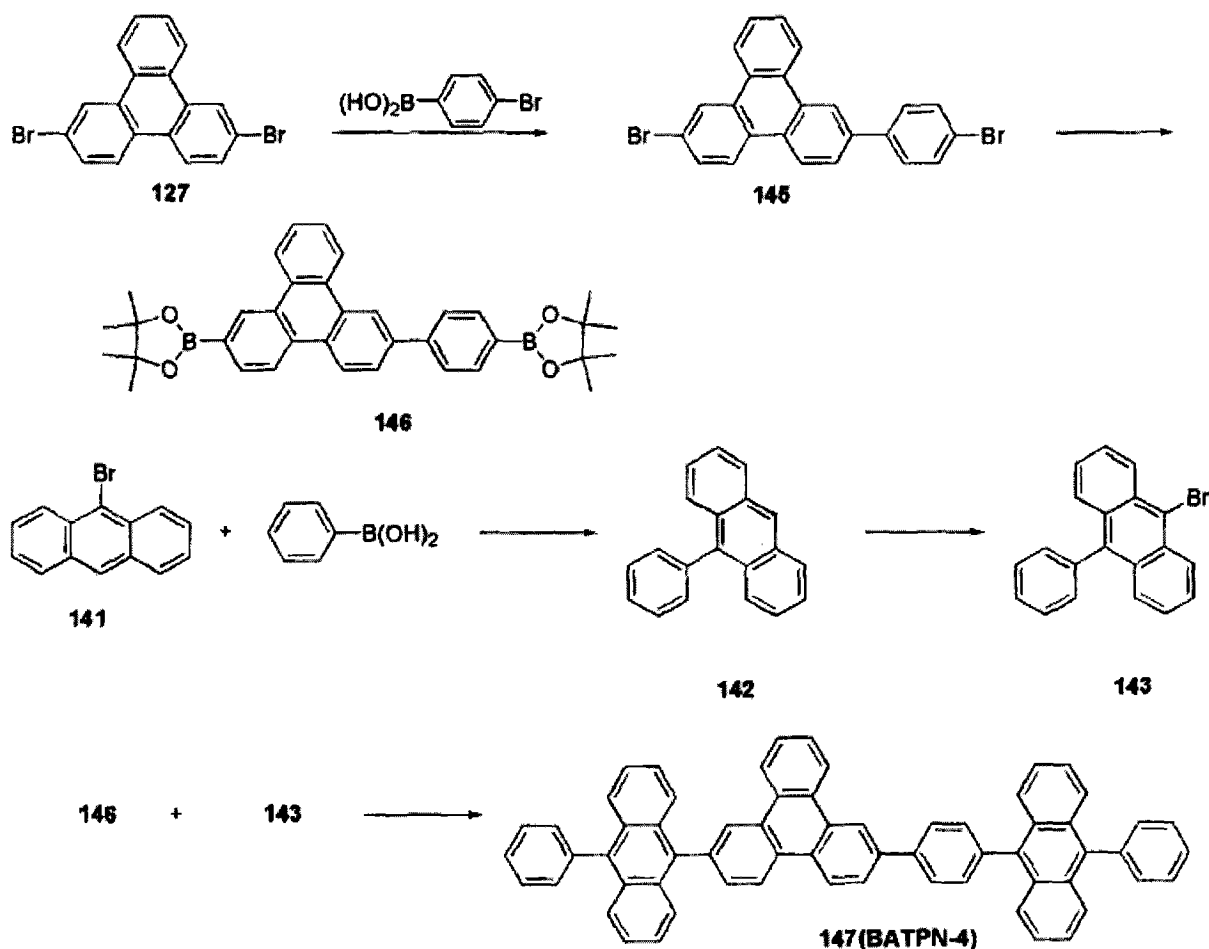
[0133] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ = 7.20–7.32 (m, 14H), 7.48 (t, 4H), 7.67 (d, 8H), 7.84 (d,

2H), 8.04 (d, 2H), 8.49–8.55 (m, 4H), 8.70 (d, 2H)

[0134] MS/FAB : 732.28 (测量值), 732.91 (计算值)

[0135] [制备例 9] 化合物 (147 (BATPN-4)) 的制备

[0136]



[0137] 化合物 (142) 的制备

[0138] 将化合物 (141) (9-溴蒽) (15 克, 58.3 毫摩尔)、苯基硼酸 (8.5 克, 70.0 毫摩尔) 和四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (6.7 克, 5.8 毫摩尔) 溶解于甲苯 (300 毫升) 和乙醇 (150 毫升) 中。加入 2M 碳酸钠水溶液 (486 毫升) 后, 回流下于 120℃ 搅拌混合物 5 小时。然后将反应混合物冷却至 25℃, 通过加入蒸馏水 (400 毫升) 使反应猝灭。用乙酸乙酯 (400 毫升) 萃取混合物, 有机层用无水硫酸镁干燥, 并过滤。有机层在减压下浓缩, 从四氢呋喃 (300 毫升) 重结晶后获得化合物 (142) (12.0 克, 47.2 毫摩尔)。

[0139] 化合物 (143) 的制备

[0140] 在氮气气氛下将化合物 (142) (11.7 克, 46.0 毫摩尔) 和 N-溴琥珀酰亚胺 (9.0 克, 50.6 毫摩尔) 溶解于二氯甲烷 (360 毫升)。于 25℃ 搅拌溶液 5 小时。加入蒸馏水 (300 毫升) 使反应猝灭后, 用二氯甲烷 (300 毫升) 萃取反应混合物。获得的有机层用硫酸镁干燥, 过滤和减压下浓缩。从四氢呋喃 (200 毫升) 重结晶后获得化合物 (143) (13.0 克, 39.0 毫摩尔)。

[0141] 化合物 (145) 的制备

[0142] 将化合物 (127) (1,8-二溴苯并[9,10]菲) (8.1 克, 20.8 毫摩尔)、4-溴苯基硼酸

(4.6 克, 22.9 毫摩尔) 和反-二氯二(三苯基膦)钯(II) (1.5 克, 2.1 毫摩尔) 溶解于甲苯(140 毫升) 和乙醇(70 毫升) 中。搅拌下加入 2M 碳酸钠水溶液(100 毫升) 后, 在 90℃ 加热下搅拌混合物并在同一温度下反应 3 小时。然后用二氯甲烷(300 毫升) 萃取反应混合物, 萃取物用氯化钠水溶液(300 毫升) 洗涤并过滤。从四氢呋喃(200 毫升) 重结晶后获得化合物(145) (5.0 克, 10.8 毫摩尔)。

[0143] 化合物(146) 的制备

[0144] 在氮气气氛下, 将化合物(145) (4.8 克, 10.3 毫摩尔) 溶解于四氢呋喃(100 毫升) 中, 于 -78℃ 缓慢滴加 n-BuLi (2.5M 正己烷溶液) (12.4 毫升, 31 毫摩尔)。搅拌 1 小时后, 于低温加入 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧硼环戊烷(7.7 克, 41.3 毫摩尔), 搅拌形成的混合物同时缓慢升高温度至 25℃。用乙酸乙酯(300 毫升) 萃取反应混合物, 用水(300 毫升) 洗涤, 用无水硫酸镁干燥, 并过滤。从甲醇(200 毫升) 重结晶后获得固体, 过滤该固体并干燥, 获得化合物(146) (5.0 克, 9 毫摩尔)。

[0145] 化合物(147) 的制备

[0146] 在反应容器中加入化合物(146) (9 克, 27 毫摩尔) 和酯化合物(化合物 143) (5.0 克, 9 毫摩尔), 向其中加入四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.0 克, 0.9 毫摩尔)。将混合物溶解于甲苯(80 毫升)。向该溶液中加入 Aliquat 336 (0.4 克, 0.9 毫摩尔) 和 2M 碳酸钙水溶液(24 毫升)。回流下于 130℃ 搅拌形成的混合物 5 小时。向形成的固体中倒入过量甲醇(300 毫升), 形成固体, 然后将该固体溶解于氯仿(500 毫升)。过滤之后, 减压除去溶剂。从四氢呋喃(200 毫升) 重结晶后获得目标化合物(147) (BATPN-4) (2.3 克, 总产率: 32%)。

[0147] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.32 (m, 14H), 7.48-7.54 (m, 8H), 7.67 (t, 8H), 7.82-7.88 (m, 2H), 8.04-8.18 (m, 4H), 8.34 (d, 1H), 8.93-8.99 (m, 2H), 9.15 (s, 1H)

[0148] MS/FAB: 809.32 (测量值), 809 (计算值)

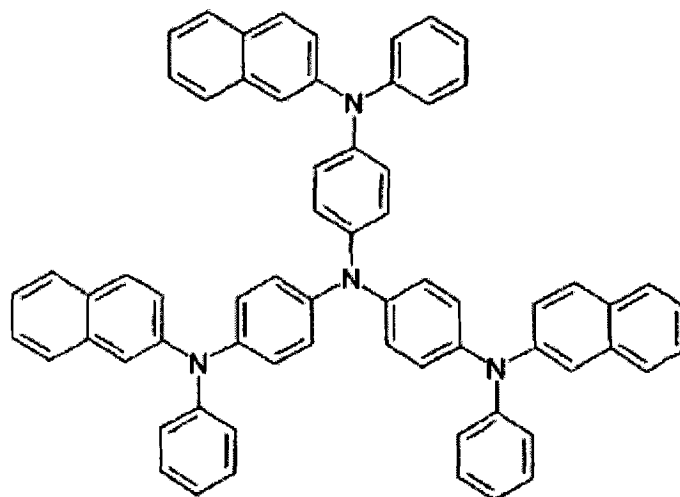
[0149] [实施例 1] 使用本发明的化合物制造 OLED

[0150] 使用本发明的 EL 材料制造 OLED

[0151] 首先, 用以下物质按次序对由玻璃制得的用于 OLED 的透明电极 ITO 的薄膜 ($15\ \Omega/\square$) 进行超声清洗: 三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水。使用之前将 ITO 薄膜储存在异丙醇中。

[0152] 然后, 将 ITO 基片安装在真空镀膜设备的基片夹 (folder) 中, 并将 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺 (2-TNATA) 放入该真空气相沉积设备的小室内。然后对该室抽气使室内真空最高至 10^{-6} 托。在该室施加电流以蒸发 2-TNATA, 以在 ITO 基片上真空沉积 60 纳米厚的空穴注入层。

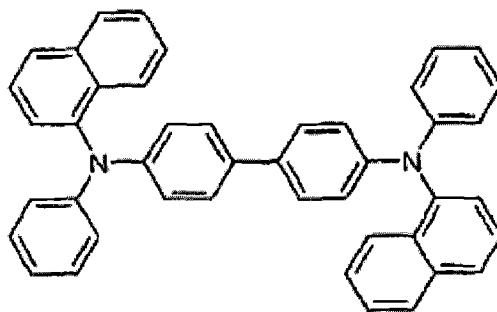
[0153]



2-TNATA

[0154] 然后,在该真空气相沉积设备的另一个小室内加入N,N'-二(α-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺(NPB)(其结构式如下),在该室上施加电流,蒸发NPB,以在空穴注入层上真空沉积20纳米厚度的空穴输运层。

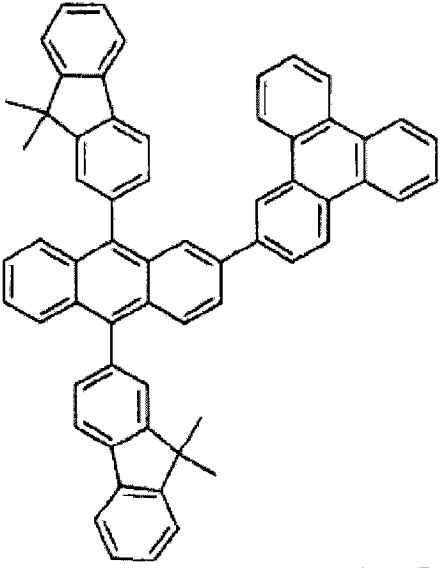
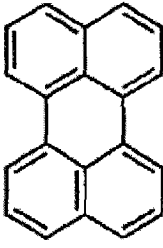
[0155]



NPB

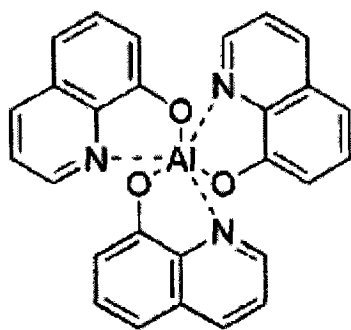
[0156] 在形成空穴注入层和空穴输运层后,如下气相沉积EL层。在真空气相沉积设备的一个小室加入本发明的化合物(如化合物TPN-4),同时在另一个小室加入具有以下结构式的掺杂剂EL材料。气相沉积比例设定为100:1,在空穴输运层上气相沉积35纳米厚度的EL层。

[0157]

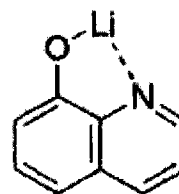
	
TPN-4	芴

[0158] 然后,气相沉积 20 纳米厚度的三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)作为电子输运层,然后气相沉积 1-2 纳米厚度的 8-喹啉酚根锂(lithium quinolate)(Liq)作为电子注入层。然后,使用另一个真空气相沉积设备,气相沉积 150 纳米厚度的 Al 阴极,从而制造 OLED。

[0159]



Alq



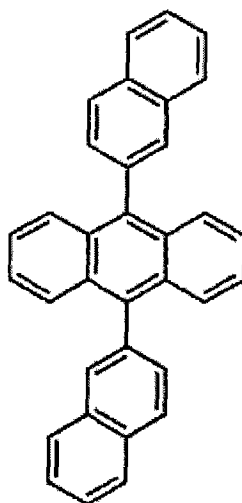
Liq

[0160] 用于 OLED 器件的各 EL 材料通过在 10^{-6} 毛真空升华而纯化。

[0161] [比较例 1] 使用常规 EL 材料制造 OLED

[0162] 按照与实施例 1 中所述相同的方式形成空穴注入层和空穴输运层。然后在所述气相沉积设备的一个小室内加入二蒞基蒽(DNA)作为蓝色电致发光材料,在另一个小室内加入作为蓝色电致发光材料的花。然后以 100 : 1 的气相沉积比例,在所述空穴输运层上气相沉积 35 纳米厚度的电致发光层。

[0163]



DNA

[0164] 然后,按照与实施例 1 中所述相同的方式气相沉积电子输运层和电子注入层,使用另一个真空气相沉积设备,气相沉积 150 纳米厚度的 Al 阴极,制造 OLED。

[0165] [实施例 2] 制造的 OLED 的电致发光性质

[0166] 在 500cd/m^2 和 2000cd/m^2 下分别测定包含实施例 1 制备的本发明的有机电致发光化合物和在比较例 1 制备的常规电致发光化合物的各 OLED 的发光效率,其测试结果列于表 1。因为在蓝色电致发光材料的情况在低亮度范围和施加在平板上的发光特性是很重要的,将在 $2,000\text{cd/m}^2$ 测定的亮度数据作为标准以反映这些性质。

[0167] [表 1]

[0168]

编号	EL 材料 1	EL 材料 2	EL 峰 (纳米)	发光效率 (cd/A)		色坐标		发光效率 /Y
				500cd/m^2	2000cd/m^2	X	Y	
1	TPN-1	苳	460488	5.22	4.96	0.160	0.212	23.4
2	NTPN	苳	466494	6.10	5.37	0.163	0.230	23.3
3	BTPN	苳	466494	6.05	5.23	0.162	0.228	22.9
4	BATPN-1	苳	470498	6.62	5.93	0.165	0.250	23.7
5	BATPN-2	苳	470498	6.58	5.86	0.163	0.255	23.0
6	TPN-3	苳	460488	5.77	4.99	0.160	0.213	23.4
7	TPN-4	苳	454482	5.90	5.03	0.153	0.188	26.7
8	BTPN-3	苳	454482	5.88	4.90	0.155	0.195	25.1
9	BATPN-4	苳	454484	5.94	5.12	0.157	0.197	25.9
化合物 1	DNA	苳	456484	4.45	3.62	0.160	0.200	22.3

[0169] 由表 1 可看出,根据“发光效率/Y”值(其显示与量子效率类似的趋势),将使用本发明的有机电致发光化合物作为电致发光材料的 OLED 器件与广泛使用已知的 DNA:苳作为常规电致发光材料的 OLED 器件比较。因此,使用本发明的有机电致发光化合物的 OLED 器件的“发光效率/Y”值大于比较例的值。

[0170] 因此,本发明的有机 EL 化合物可以用作高效的蓝色 EL 材料,与常规全色 OLED 相比其具有主要在亮度和功率消耗方面的优势。

[0171] 工业应用

[0172] 本发明的有机 EL 化合物具有良好的发光效率和优良的寿命性质,因此可以用于

制造具有很好工作寿命的 OLED 器件。

专利名称(译)	高效率的蓝色电致发光化合物和使用该化合物的显示器		
公开(公告)号	CN101910357B	公开(公告)日	2014-08-13
申请号	CN200780102226.0	申请日	2007-11-22
申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
[标]发明人	金圣珉 金奉玉 郭美英 权赫柱 赵英俊 尹胜洙		
发明人	金圣珉 金奉玉 郭美英 权赫柱 赵英俊 尹胜洙		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1007 H01L51/0058 H05B33/14 H01L51/5012 H01L51/0054 C09K2211/1011 C09K11/06 C07C13/62		
代理人(译)	项丹 周承泽		
其他公开文献	CN101910357A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及新颖的有机电致发光化合物和包含该化合物的显示器。本发明的有机电致发光化合物具有高发光效率和优异的生命性质，因此能够由这些化合物制造具有很好工作寿命的OLED器件。

