

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380110052.4

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

C07C 211/54 (2006.01)

C07C 43/215 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100360636C

[51] Int. Cl. (续)

C08G 61/10 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

[22] 申请日 2003.12.19

[21] 申请号 200380110052.4

[30] 优先权

[32] 2002.12.31 [33] US [31] 10/334,359

[86] 国际申请 PCT/US2003/040731 2003.12.19

[87] 国际公布 WO2004/061048 英 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.30

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 S·郑 K·M·韦思

G·A·本内特

[56] 参考文献

WO9954385A 1999.10.28

WO0181294A 2001.11.1

审查员 索 翌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘 健 段晓玲

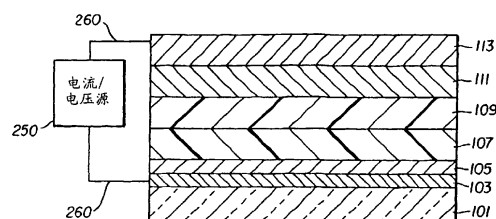
权利要求书 2 页 说明书 85 页 附图 4 页

[54] 发明名称

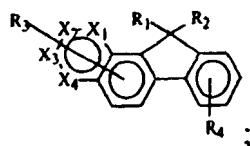
配位含芴化合物和电致发光装置

[57] 摘要

包含由下式之一表达的配位芴结构的有机化合物, 其中: X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自相同或不同, 并且包括含有 CH 或 N 的部分; R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为分别独立地是下列基团的取代基: 氢, 或具有 1—40 个碳原子的烷基、或链烯基、或炔基或烷氧基; 具有 6—60 个碳原子的芳基或取代的芳基; 或具有 4—60 个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基; 或 F、Cl、或 Br; 或氰基; 或硝基; 或者 R_3 、或 R_4 或二者是形成耦合的芳环或杂芳环的基团。



1. 包含由下式之一代表的配位茛结构的有机化合物:



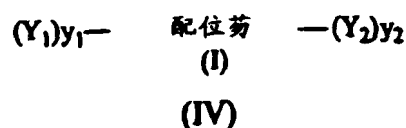
(I)

其中:

X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自相同或不同,并且包括含有CH或N的部分;
 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为分别独立地是下列基团的取代基:氢,或具有1-40个碳原子的烷基、或链烯基、或炔基或烷氧基;具有6-60个碳原子的芳基或取代的芳基;或具有4-60个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基;或F、Cl、或Br;或氰基;或硝基;或者 R_3 、或 R_4 或二者是形成稠合的芳环或杂芳环的基团。

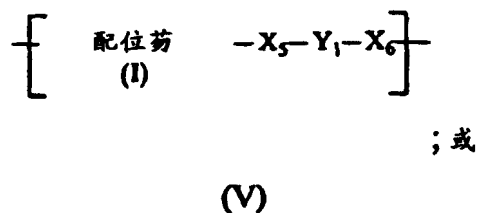
2. 权利要求1的具有配位茛结构的有机化合物,其中所述化合物是小分子或聚合物或其混合物。

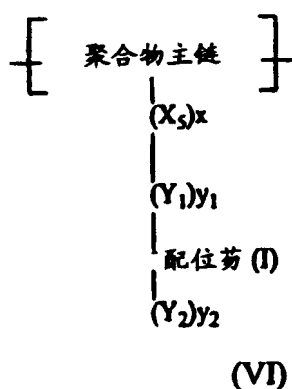
3. 权利要求1的具有配位茛结构的有机化合物,其中所述化合物是由式(IV)代表的小分子



其中 Y_1 和 Y_2 分别独立地代表取代或未取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、或杂芳基或其它缀合基团, y_1 和 y_2 是0-6的整数,且其中 Y_1 和 Y_2 是相同或不同的。

4. 权利要求1的具有配位茛结构的有机化合物,其中所述化合物是由式(V)或(VI)的重复单元代表的聚合物





其中:

X_5 和 X_6 是连接基团, Y_1 和 Y_2 各自独立地代表取代或未取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、或杂芳基或其它缀合基团, x 、 y_1 和 y_2 是 0 - 6 的整数, 并且其中 Y_1 和 Y_2 是相同或不同的。

5. 包含一种或多种权利要求 1 的具有配位基结构的有机化合物的电致发光材料。

6. 制备权利要求 1 的电致发光材料的方法, 所述方法包括将一种或多种权利要求 1 的具有配位基结构的有机化合物施加到任选包含另外层的基片上。

7. 包含一种或多种活性层的电致发光装置, 其中这些层当中至少有一层包含一种或种权利要求 1 的具有配位基结构的有机化合物。

配位含芴化合物和电致发光装置

本发明涉及包含配位芴结构的有机化合物。

对于一系列的应用来说，特别是在显示元件的存储器和照明工程中，非常需要大面积的固态光源。任何现有技术都不能充分满足这种需求。电致发光装置例如发光二极管是传统显示和照明元件的替代品。电致发光装置是随电流通过该装置而产生光线发射的光电装置。电致发光的物理模型是电子和空穴的辐射复合。有机和无机材料都可以用于LED的制造。无机材料例如ZnS/Sn、Ga/As、Ga/As已被用于半传导激光器、小面积显示器、LED灯等。然而，无机材料的缺陷包括难于加工以及难于获得大的表面积和有效率的蓝光。

有机材料，包括小分子和聚合材料在内，对于LED来说，提供了几点优于无机材料的优点，例如制造较为简单，低运行电压，可以制得大面积的和全色显示器的可能性。共轭聚合物例如聚(苯基亚乙烯基)(PPV)由Burroughes等人于1990年第一次提出作为电致发光材料(Burroughes, J. H. *Nature* 1990, 347, 539-41)。从此以后，在改进聚合LED的稳定性、效率和耐用性方面已经有了巨大的进步(Bernius, M. T.等人 *Adv. Mater.* 2000, 12, 1737)。特别是对于大面积显示器，有机LED(OLED)是基于阴极射线管和液晶显示器(LCD)的良好建立的显示器技术的替代品。已经证明OLED比LCD更明亮、更薄、更轻且更耐久。此外，它只需较小的功率来运行，提供较高的对比度和宽阔的视角(>165度)，并且具有可以较为廉价制造的巨大潜力，尤其是基于聚合物的LED(PLED)。

OLED技术促进了各个学科的深入研究。目前，将主要的力量集中在了用于全色柔性显示器的新颖材料上。全色显示器要求三种基本色—红色、绿色和蓝色，而柔性基片则要求低温和有机材料易于加工。PLED装置在满足这两个要求方面显示了广阔的前途，因为通过调整化学结构可以对发射颜色加以改变，而溶解工艺方法则使得能够通过喷墨印刷技术进行优良多色象素的微图案形成(Yang, Y.等人, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 2000, 11, 89)。然而，可加工、稳定和有效的蓝光发射有机材料对于应对这种挑战仍然是非常合乎需要的。

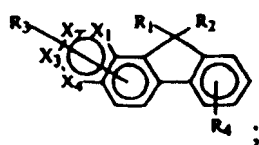
蓝光发射需要宽的能带。以蓝光发射聚合物作为主要材料，用逐渐减弱能量传输的方法，就能够产生其它色彩。例如，通过将少量的绿色或红色发光材料掺入蓝色电致发光基质材料，就可以获得绿色或红色电致发光发射。

本发明的一个目的是提供新的高效率发光材料。

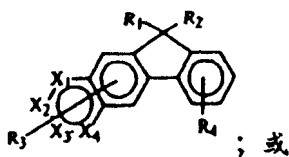
本发明的另一个目的是提供宽能带隙发光材料。

本发明还有一个目的是提供易于加工的新的可加工材料。

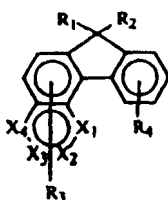
这些目的是通过提供用于有机电致发光装置的下列有机材料而实现的。所述有机材料包含由下式(I)、(II)或(III)代表的配位芳结构：



(I)



(II)



(III)

其中：

X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自相同或不同，并且包括含有CH或N的部分； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为分别独立地是下列基团的取代基：氢，或具有1-40个碳原子的烷基、或链烯基、或炔基或烷氧基；具有6-60个碳原子的芳基或取代的芳基；或具有4-60个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基；或F、Cl、或Br；或氰基；或硝基；或者 R_3 、或 R_4 或二者是形成稠合的芳环或杂芳环的基团。

本发明提供具有若干优点的有机发光材料，包括极好的溶解性和

热稳定性, 良好的色彩调谐度, 高效能和低驱动电压。

图 1 说明 EL 装置基本结构的横截面;

图 2 说明化合物 231 的吸收 (AB) 和光致发光 (PL) 光谱;

图 3 说明由化合物 231 制备的电致发光装置的 EL 光谱;

图 4 说明由化合物 231 制备的电致发光装置的电压 - 电流密度和发光特性;

图 5 说明化合物 206 的吸收 (AB) 和光致发光 (PL) 光谱;

图 6 说明由化合物 206 制备的电致发光装置的 EL 光谱; 和

图 7 说明由化合物 206 制备的电致发光装置的电压 - 电流密度和发光特性。

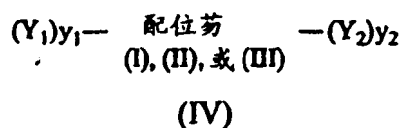
本发明提供了具有良好的色彩调谐度、极好的溶解性和热稳定性、以及提高的电子和/或空穴传输能力的包含配位茈结构的高效有机光发射材料。该配位茈由式 (I)、(II) 或 (III) 代表, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自相同或不同, 并且包括含有 CH 或 N 的部分; R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为分别独立地是下列基团的取代基: 氢, 或具有 1-40 个碳原子的烷基、或链烯基、或炔基或烷氧基; 具有 6-60 个碳原子的芳基或取代的芳基; 或具有 4-60 个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基; 或 F、Cl、或 Br; 或氟基; 或硝基; 或者 R_3 、或 R_4 或二者是形成稠合的芳环或杂芳环的基团。

例如, R_1 、 R_2 、 R_3 、和 R_4 独立地是氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、环己基、环戊基、甲氧基、乙氧基、丁氧基、己氧基、乙基己氧基、甲氧基乙氧基乙基、甲氧基乙氧基乙氧基乙基、苯基、甲苯基、萘基、二甲苯、蒽、菲、苯基亚甲基苯基、苺基、苯氧基、吡啶基、噻吩基。 R_1 和 R_4 是形成稠合的芳环或杂芳环例如萘、蒽、苺、菲、芘、并四苯、并五苯、苯并[9,10]菲和苯并[a]芘的基团。优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是氢、叔丁基、己基、2-乙基己基、辛基、3,7-二甲基辛基、癸基、庚基、苯基、2-乙基己氧基或 4-甲氧基苯基; 二苯基氨基、(4-二苯基氨基氨基)苯基; R_3 形成稠合的芳族蒽或苺、或芘、菲或并四苯, 而 R_4 形成萘或蒽; 或 R_3 或 R_4 或二者都代表一个或一个以上的取代基。

包含配位茈结构的有机材料是小分子或聚合物, 并且可以将其两

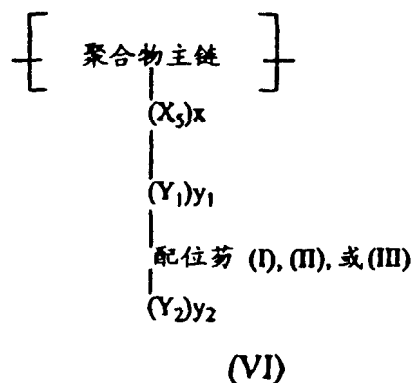
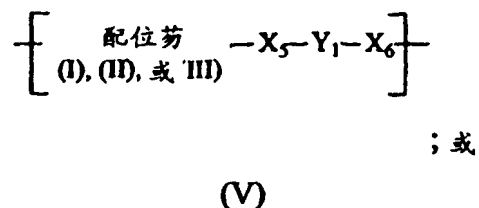
种或多种组合在一起使用。小分子包括 dendrimers, 聚合物包括高支链结构。

包含配位苄结构的小分子由式 (IV) 代表



其中 Y_1 和 Y_2 分别独立地代表取代或未取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、或杂芳基或其它缓和基团, y_1 和 y_2 是 0-6 的整数, 并且 Y_1 和 Y_2 是相同或不同的。

包含配位苄结构的聚合物由式 (V) 的重复单元和式 (VI) 的重复单元代表, 其中式 (V) 的重复单元包含作为聚合物主链部分的配位苄结构, 式 (VI) 的重复单元包含作为聚合物侧链部分的配位结构。



其中:

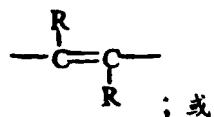
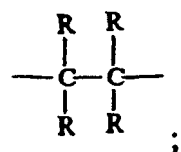
X_5 和 X_6 是连接基团, Y_1 和 Y_2 各自独立地代表取代或未取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、或杂芳基或其它缓和基团, 且 x 、 y_1 和 y_2 是 0-6 的整数。

把 Y_1 和 Y_2 单元引入包含由式 (IV)、(V) 和 (VI) 代表的配位苄结构的化合物, 可以进一步改进溶解度、或电子或空穴传输能动性、或良好地调谐发射色彩。

X_5 和 X_6 各独立地自代表连接基团, 并且包括而不限于下列基团:

组 I:

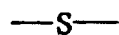
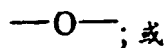
X_5 和 X_6 是碳-碳键连接基团:



其中 R 是氢、含有 1-40 个碳原子的烷基、炔基或链烯基基团; 含有 6-60 个碳原子的芳基或取代的芳基; 或含有 4-60 个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基; 或 F、Cl 或 Br; 或氰基、或硝基;

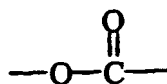
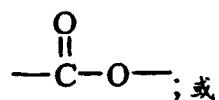
组 II:

X_5 和 X_6 是醚或硫醚连接基团:



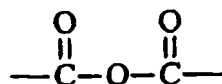
组 III:

X_5 和 X_6 是酯连接基团:



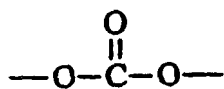
组 IV:

X_5 和 X_6 是酐连接的基团:



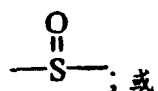
组 V:

X_5 和 X_6 是碳酸酯连接基团:



组 VI:

X_5 和 X_6 是砷或铈化物连接基团:



组 VII:

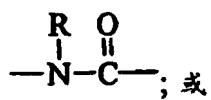
X_5 和 X_6 是胺连接基团:



其中 R 如上所定义。

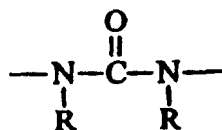
组 VIII:

X_5 和 X_6 是酰胺连接基团:



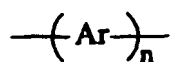
组 IX:

X_5 和 X_6 是脲连接的基团:



组 IX:

X_5 和 X_6 是芳基或杂芳基连接的基团:



其中 Ar 是含有 6-60 个碳原子的芳基或取代的芳基; 或含有 4-60 个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基; n 是 1-6 的整数.

X_5 和 X_6 可以是上述基团中的一个或一个以上的组合.

Y_1 和 Y_2 代表取代的或未取代的烷基、链烯基、炔基、芳基、杂芳基或其它缀合基团, 并且可以相同或不同.

烷基、链烯基和炔基包含 1-40 个碳原子;

取代或未取代的芳基含有 6-60 碳原子, 所述芳基包括苯基、联苯基、萘基、蒽、茚、菲、螺苯基、茚或茚基团;

取代或未取代的杂芳基含有 4-60 碳原子, 所述杂芳基包括吡啶、噻吩、吡咯、并噻吩、呋喃、苯并呋喃、苯并咪唑、苯并噁唑、噻唑啉、苯基噻啉、二苯基噁二唑或卞唑;

上述全部取代基包括但不限于含有 1-40 个碳原子的烷基或烷氧基, 含有 6-60 个碳原子的芳基或取代的芳基; 或含有 4-60 个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基; 或 F、Cl、或 Br; 或氰基; 或硝基.

Y_1 和 Y_2 可以分为下列的组.

组 I:

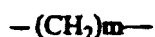
Y_1 和 Y_2 是式 (VII) 的烷基、链烯基或炔基:



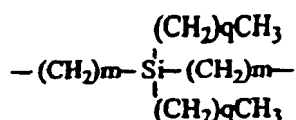
其中:

W 含有 1-28 碳原子, 也可以含有 O、N、S、F、Cl 或 Br 或 Si 原子.

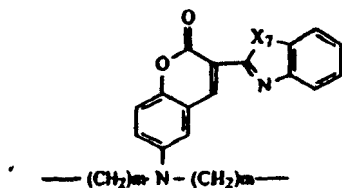
下列的结构构成式 (VII) 的具体实例



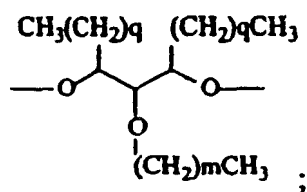
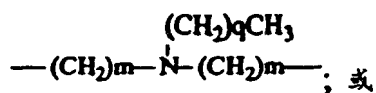
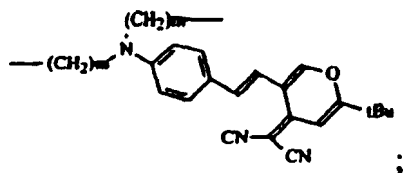
其中: m 是 1-6 的整数;



其中: q 是 0-12 的整数;

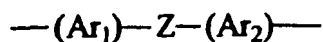


其中: X_7 是 C、O、N 或 S 原子;



组 II:

Y_5 和 Y_6 是由式 (VIII) 的连接基团连接的两个芳基或杂芳基:



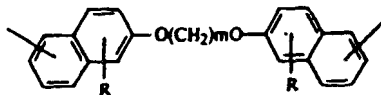
(VIII)

其中:

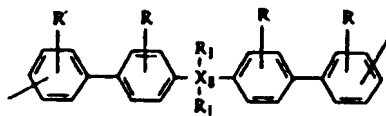
Ar_1 和 Ar_2 是含有 6-60 个碳原子的取代或未取代的芳基, 或含有 4-60 个碳原子的杂芳基;

Z 是含有 0-40 个碳原子的二价连接基团, 可以含有 N、Si、O、Cl、F、Br 或 S 原子。

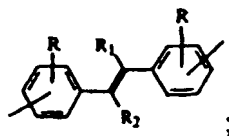
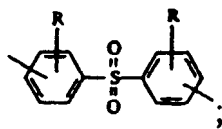
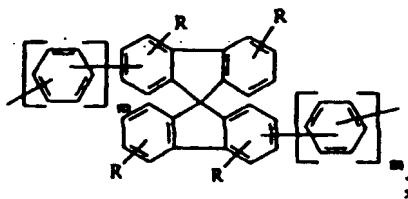
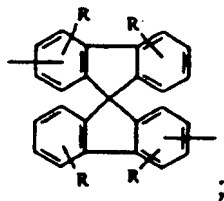
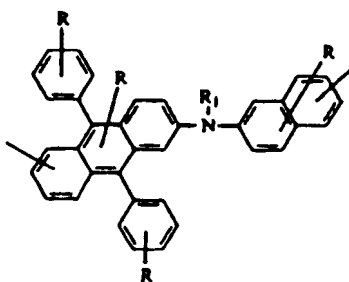
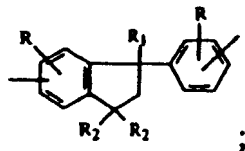
下列结构构成式 (VIII) 的具体实例

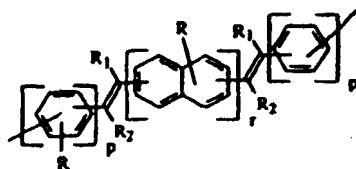
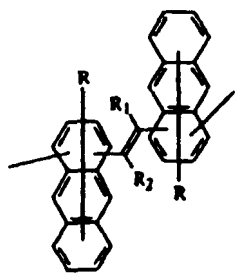
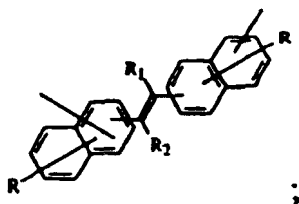


其中：R 如上所定义，并且代表一个以上这样的取代基；

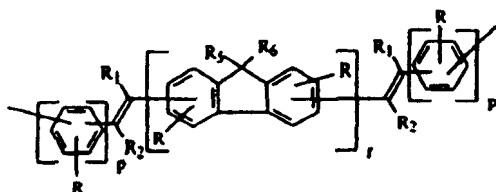
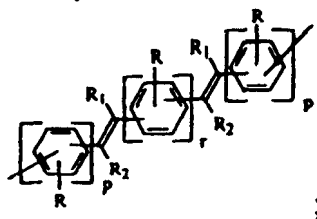


其中：X₁ 式 C 或 Si；

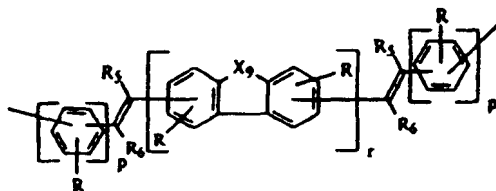




其中：p 和 r 是 1-4 的整数；



其中：R₅ 和 R₆ 是取代基，所述取代基分别独立地是氢，或具有 1-40 个碳原子的烷基、链烯基、炔基或烷氧基；具有 6-60 个碳原子的芳基或取代的芳基；或具有 4-60 个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基；或 F、Cl 或 Br；或氰基；或硝基；或



其中: X_1 是 O 或 S 原子、或 N-R;

组 III:

Y_1 和 Y_2 是式 (IX) 的芳基或杂芳基:

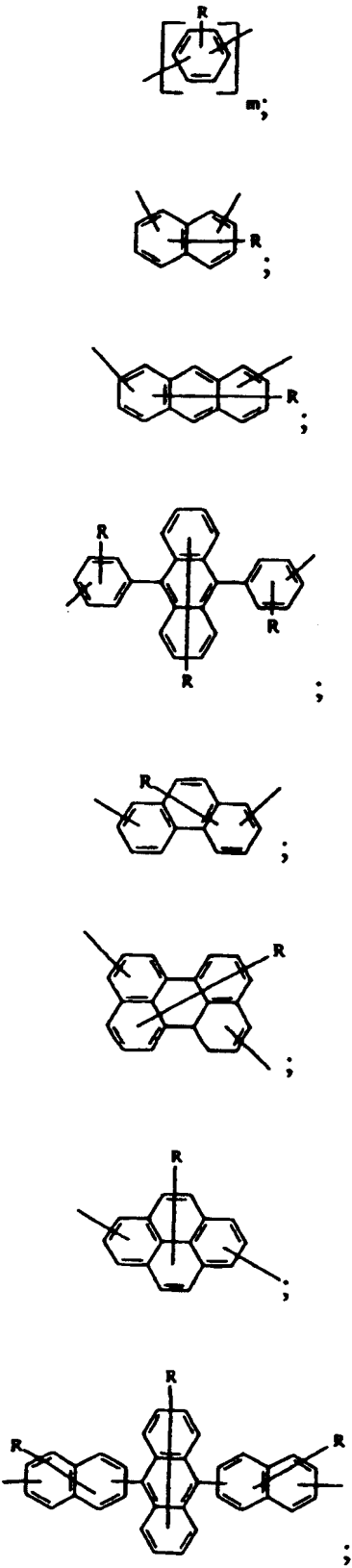


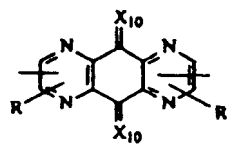
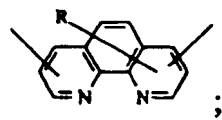
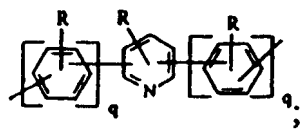
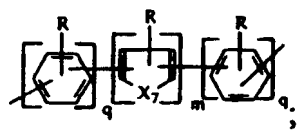
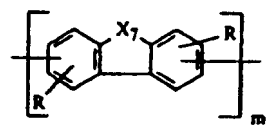
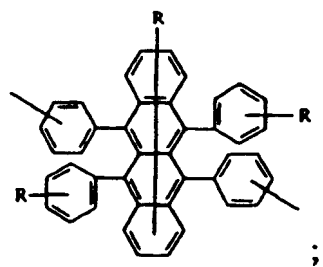
(IX)

其中:

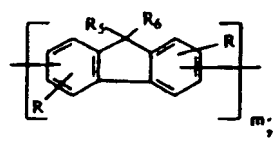
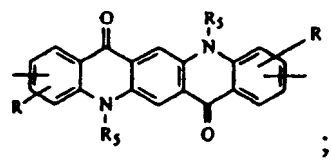
Ar 是具有 6-60 个碳原子的取代或未取代的芳基, 或具有 4-60 个碳原子至少一个或多个 N、S 或 O 原子的取代或未取代的杂芳基。

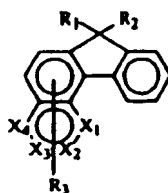
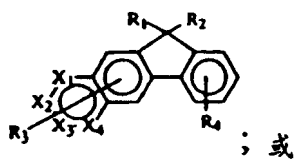
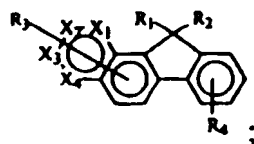
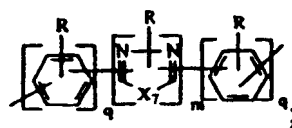
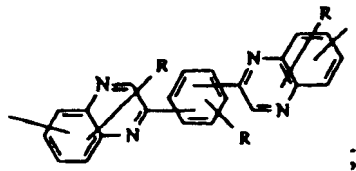
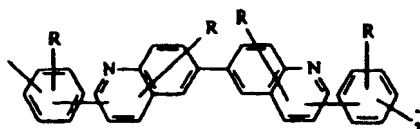
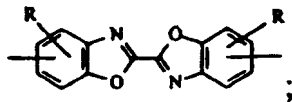
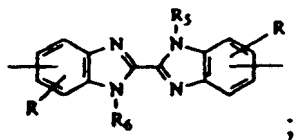
下列结构构成式 (IX) 的具体实例





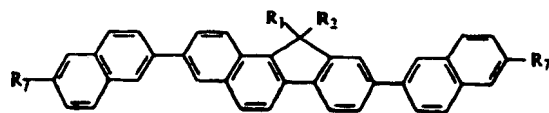
其中：X₁₀是O原子或两个氰基；





Y_1 和 Y_2 可以是上述基团中的一个或一个以上的组合。

下列分子结构构成满足本发明要求的优选化合物的具体实例：

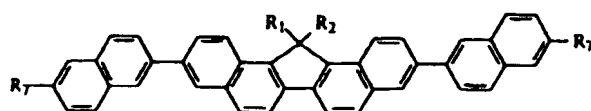


化合物 1 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{H}$

化合物 2 $R_1 = R_2 = \text{正辛基}$, $R_7 = \text{H}$

化合物 3 $R_1 = R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{正己基}$

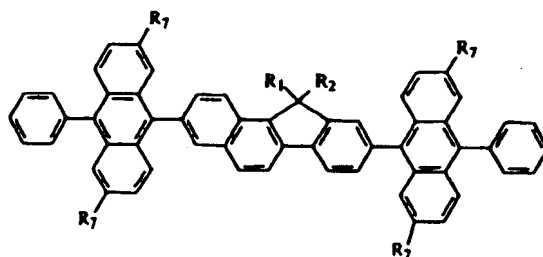
化合物 4 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{H}$



化合物 5 $R_1 = R_2 = \text{正辛基}$, $R_7 = \text{己基}$

化合物 6 $R_1 = R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{H}$

化合物 7 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{H}$

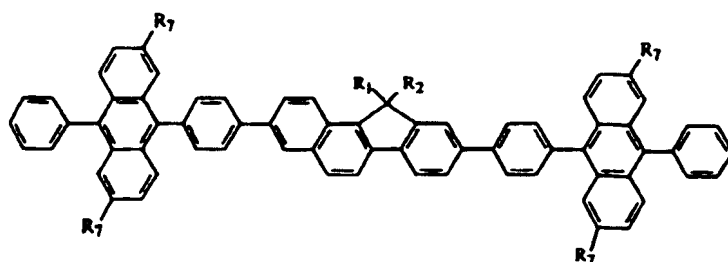


化合物 8 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$

化合物 9 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{2-乙基己基}$

化合物 10 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{2-乙基己氧基}$

化合物 11 $R_1 = R_2 = R_7 = \text{2-乙基己基}$



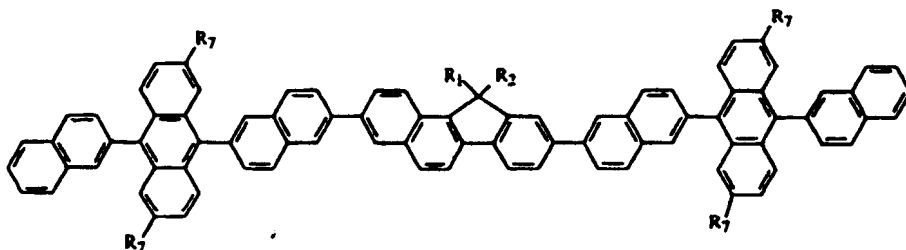
化合物 12 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$

化合物 13 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = R_7 = \text{2-乙基己基}$

化合物 14 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{2-乙基己氧基}$

化合物 15 $R_1 = R_2 = R_7 = \text{2-乙基己基}$

化合物 16 $R_1 = R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{H}$



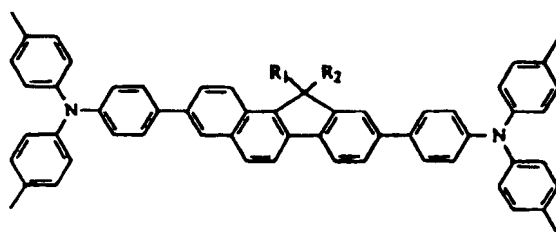
化合物 17 R_1 = 正己基, R_2 = 2-乙基己基, R_7 = 叔丁基

化合物 18 R_1 = 正己基, R_2 = R_7 = 2-乙基己基

化合物 19 R_1 = 正己基, R_2 = 2-乙基己基, R_7 = 2-乙基己氧基

化合物 20 R_1 = R_2 = R_7 = 2-乙基己基

化合物 21 R_1 = R_2 = 2-乙基己基, R_7 = 正辛基



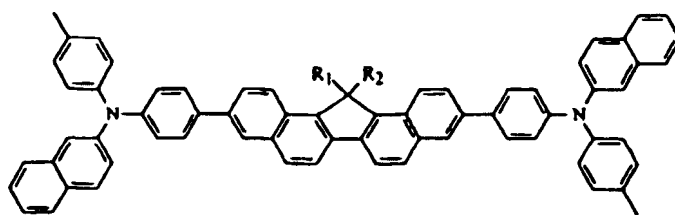
化合物 22 R_1 = 正己基, R_2 = 2-乙基己基

化合物 23 R_1 = R_2 = 正己基

化合物 24 R_1 = R_2 = 2-乙基己基

化合物 25 R_1 = R_2 = 苯基

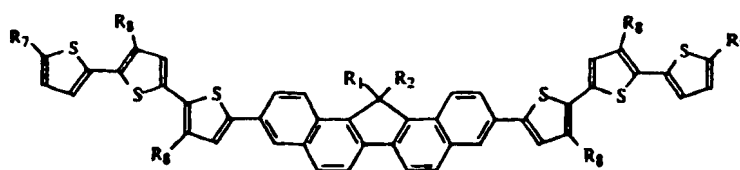
化合物 26 R_1 = R_2 = 4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基



化合物 27 R_1 = R_2 = 2-乙基己基

化合物 28 R_1 = R_2 = 4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基

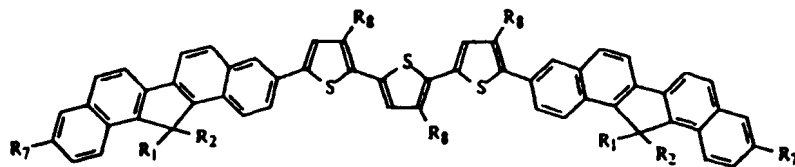
化合物 29 R_1 = 2-乙基己基, R_2 = 正辛基



化合物 30 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 31 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正己基}$

化合物 32 $R_1 = R_7 = \text{正己基}$, $R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_8 = \text{H}$

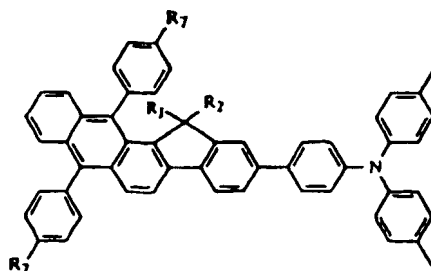


化合物 33 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 34 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正己基}$

化合物 35 $R_1 = R_7 = \text{正己基}$, $R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 36 $R_1 = R_2 = R_7 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_8 = \text{正己基}$



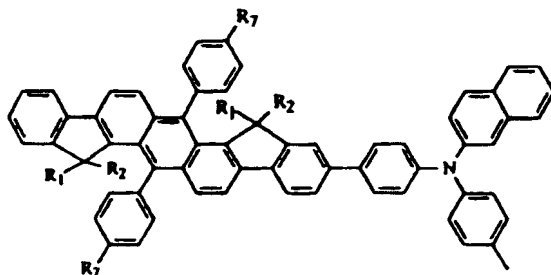
化合物 37 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$

化合物 38 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = R_7 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 39 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己氧基}$

化合物 40 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$

化合物 41 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = 4\text{-正癸基苯基}$, $R_7 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$

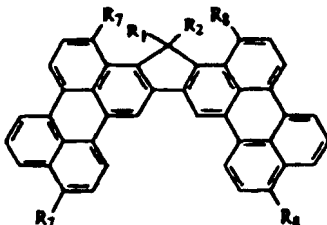


化合物 42 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = R_7 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 43 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己氧基}$

化合物 44 $R_1 = H$, $R_2 = 4\text{-正癸基苯基}$, $R_7 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$

化合物 44 $R_1 = H$, $R_2 = 4\text{-正癸基苯基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己氧基}$

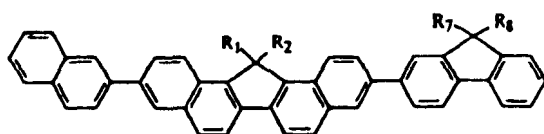


化合物 45 $R_1 = R_3 = \text{正己基}$, $R_2 = R_4 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 46 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己氧基}$, $R_8 = \text{二苯基氨基}$

化合物 47 $R_1 = H$, $R_2 = 4\text{-正癸基苯基}$, $R_7 = R_8 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$

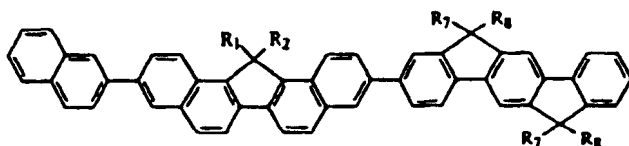
化合物 48 $R_1 = H$, $R_2 = 4\text{-正癸基苯基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己氧基}$, $R_8 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$



化合物 49 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 50 $R_1 = R_7 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = R_8 = H$

化合物 51 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 4\text{-正癸基苯基}$

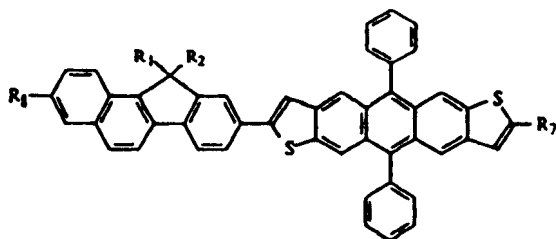


化合物 52 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 53 $R_1 = R_7 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = R_8 = H$

化合物 54 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 4\text{-正癸基苯基}$

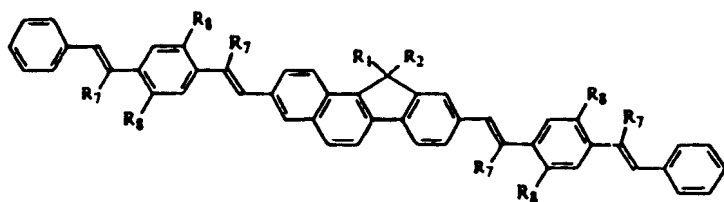
化合物 55 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正辛基}$



化合物 56 $R_1 = R_2 =$ 正己基, $R_7 = R_8 =$ 2-乙基己基

化合物 57 $R_1 = R_2 =$ 4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基, $R_7 = R_8 =$ H

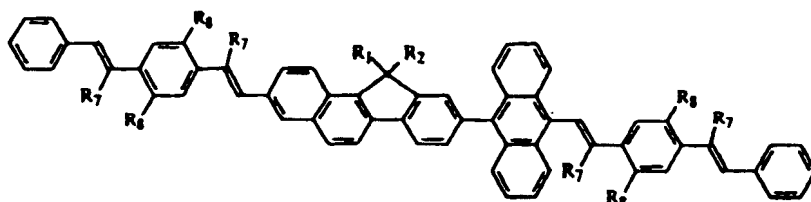
化合物 58 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 =$ 4-正癸基苯基



化合物 59 $R_1 = R_2 =$ 正己基, $R_7 =$ H, $R_8 =$ 2-乙基己基

化合物 60 $R_1 = R_2 =$ 4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基, $R_7 =$ H, $R_8 =$ 正己氧基

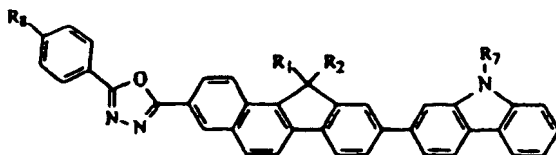
化合物 61 $R_1 = R_2 = R_8 =$ 4-正癸基苯基, $R_7 =$ CN



化合物 62 $R_1 = R_2 =$ 正己基, $R_7 =$ H, $R_8 =$ 2-乙基己基

化合物 63 $R_1 = R_2 = R_8 =$ 4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基, $R_7 =$ H

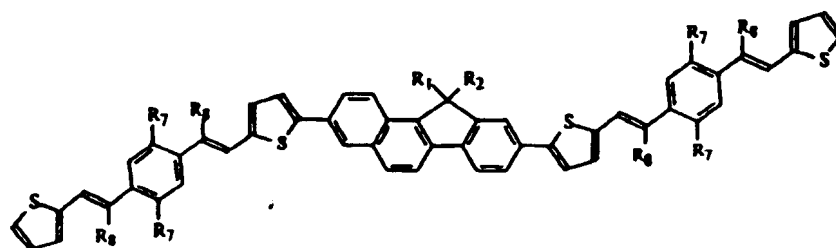
化合物 64 $R_1 = R_2 =$ 4-正癸基苯基, $R_7 =$ CN, $R_8 =$ 正己氧基



化合物 65 $R_1 = R_2 =$ 正己基, $R_7 =$ 2-乙基己基, $R_8 =$ 叔丁基

化合物 66 $R_1 = R_2 =$ 4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基, $R_7 =$ 4-叔丁基苯基, $R_8 =$ 叔丁基

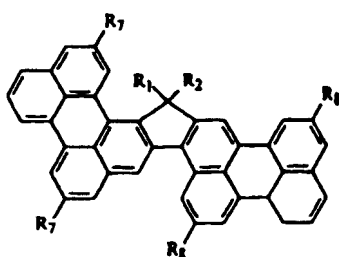
化合物 67 $R_1 =$ 己基, $R_2 =$ 4-正癸基苯基, $R_7 =$ 2-乙基己基, $R_8 =$ 苯基



化合物 68 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己基}$, $R_8 = \text{CN}$

化合物 69 $R_1 = R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_7 = \text{苯基}$,
 $R_8 = \text{H}$

化合物 70 $R_1 = \text{己基}$, $R_2 = 4\text{-正癸基苯基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己氧基}$,
 $R_8 = \text{苯基}$

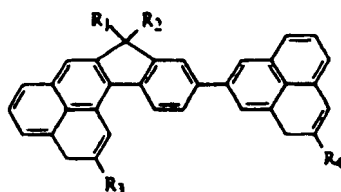


化合物 71 $R_1 = R_7 = \text{正己基}$, $R_2 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 72 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己氧基}$,
 $R_8 = \text{二苯基氨基}$

化合物 73 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = 4\text{-正癸基苯基}$, $R_7 = R_8 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$

化合物 74 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_8 = 4\text{-正癸基苯基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己氧基}$

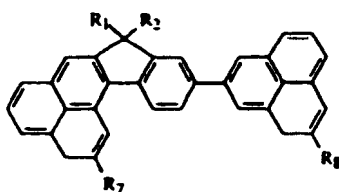


化合物 71 $R = R_3 = \text{正己基}$, $R_2 = R_4 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 72 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_3 = R_4 = 2\text{-乙基己氧基}$

化合物 73 $R_1 = R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_3 = R_4 = 4\text{-(叔丁基苯基)}$

化合物 74 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = 4\text{-正癸基苯基}$, $R_3 = 2\text{-乙基己氧基}$, $R_4 = 2\text{-乙基己基}$

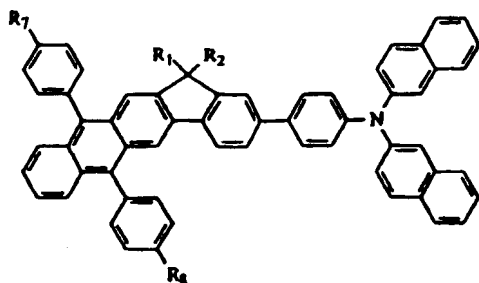


化合物 75 $R_1=R_7$ = 正己基, $R_2 = R_8 = 2$ -乙基己基

化合物 76 $R_1= R_2 = R_7= R_8 = 2$ -乙基己基

化合物 77 $R_1 = R_2 = 4$ -(二(4-甲基苯基)氨基)苯基, $R_7= R_8 = H$

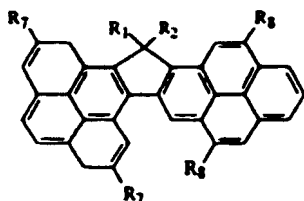
化合物 78 $R_1 = H$, $R_2 = 4$ -正癸基苯基, $R_7 = R_8 = 2$ -乙基己氧基



化合物 79 $R_1 = R_7$ = 正己基, $R_2 = R_8 = 2$ -乙基己基

化合物 80 $R_1 = R_2 = 2$ -乙基己基, $R_7 = R_8 = 2$ -乙基己氧基

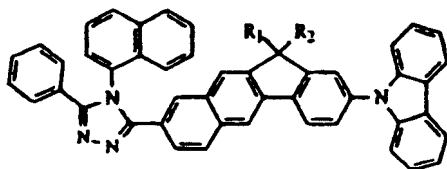
化合物 81 $R_1 = R_2 = 4$ -(二(4-甲基苯基)氨基)苯基, $R_7 = R_8 =$ 叔丁基



化合物 82 $R_1=R_2 = 4$ -(二(4-甲基苯基)氨基)苯基, $R_7 = R_8 =$ 叔丁基

化合物 83 $R_1 = H$, $R_2 = 4$ -辛基苯基, $R_7 = R_8 = 2$ -乙基己基

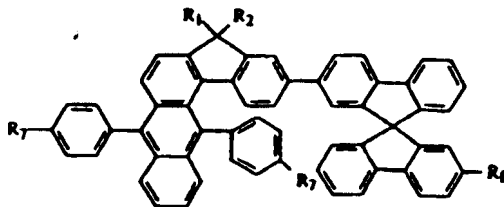
化合物 84 $R_1= R_2 = 2$ -乙基己基, $R_7 = 2$ -乙基己氧基, $R_8 = 3, 7$ -二甲基辛基



化合物 85 $R_1=R_2 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 86 $R_1 = 3,7\text{-二甲基辛基}, R_2 = 4\text{-辛基苯基}$

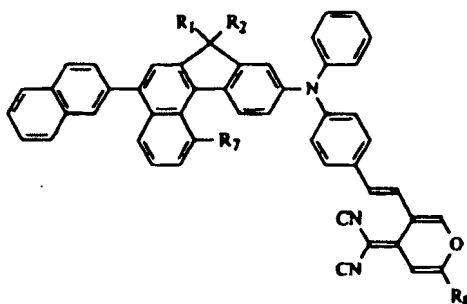
化合物 87 $R_1=R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$



化合物 88 $R_1 = R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}, R_7 = R_8 = \text{正己基}$

化合物 89 $R_1 = H, R_2 = 4\text{-辛基苯基}, R_7=R_8 = 2\text{-乙基己氧基}$

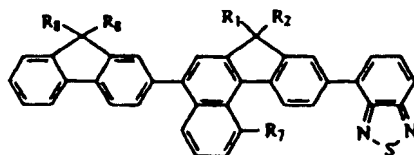
化合物 90 $R_1=R_2=2\text{-乙基己基}, R_7 = 4\text{-叔丁基苯基}, R_8 = 3,7\text{-二甲基辛基}$



化合物 91 $R_1 = R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}, R_7 = \text{正己基}, R_8 = \text{叔丁基}$

化合物 92 $R_1 = H, R_2 = 4\text{-辛基苯基}, R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 93 $R_1=R_2 = 2\text{-乙基己基}, R_7 = 3,7\text{-二甲基辛氧基}, R_8 = \text{正己基}$

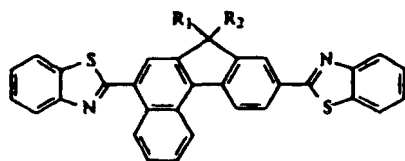


化合物 94 $R_1 = R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}, R_7 = \text{正己基}, R_8 = \text{苯基}$

化合物 95 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}, R_7 = 3,7\text{-二甲基辛氧基}, R_8 = \text{正己基}$

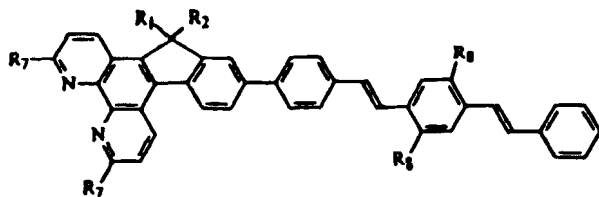
化合物 96 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}, R_7 = 3,7\text{-二甲基辛氧基}, R_8 =$

正己基



化合物 97 $R_1=R_2=4-(\text{二}(4\text{-甲基苯基})\text{氨基})\text{苯基}$

化合物 98 $R=\text{乙基}=R_1$

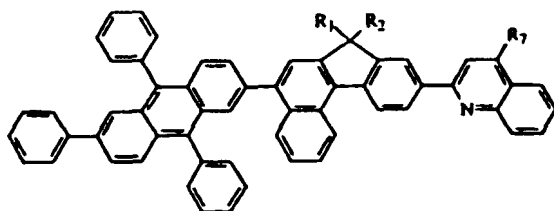


化合物 99 $R_1=R_2=R_7=R_8=2\text{-乙基己基}$

化合物 100 $R_1=H, R_2=R_7=4\text{-辛基苯基}, R_8=2\text{-乙基己氧基}$

化合物 101 $R_1=R_2=2\text{-乙基己基}, R_7=\text{叔丁基}, R_8=\text{二苯基氨基}$

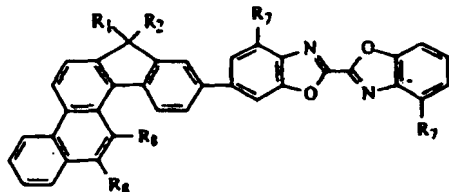
化合物 102 $R_1=R_2=4-(\text{二}(4\text{-甲基苯基})\text{氨基})\text{苯基}, R_7=H, R_8=\text{苯基}$



化合物 103 $R_1=R_2=2\text{-乙基己基}, R_7=\text{二甲基氨基}$

化合物 104 $R_1=\text{正己基}, R_2=4\text{-辛基苯基}, R_7=\text{叔丁基}$

化合物 105 $R_1=R_2=4-(\text{二}(4\text{-甲基苯基})\text{氨基})\text{苯基}, R_7=H$

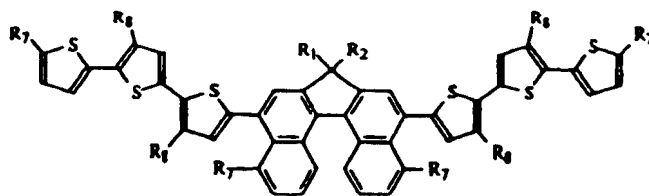


化合物 106 $R_1=R_2=2\text{-乙基己基}, R_7=R_8=\text{苯基}$

化合物 107 $R_1=H, R_2=R_7=4\text{-辛基苯基}, R_8=2\text{-乙基己氧基}$

化合物 108 $R_1=R_2=\text{正辛基}, R_7=\text{二苯基氨基}, R_8=\text{叔丁基}$

化合物 109 $R_1 = R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{苯基}$

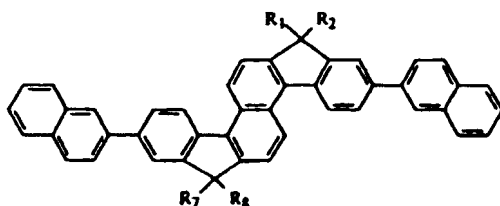


化合物 110 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 111 $R_1 = R_2 = R_8 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{苯基}$

化合物 112 $R_1 = R_7 = \text{正己基}$, $R_2 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$, $R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 113 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_7 = \text{正己基}$, $R_8 = 3,7\text{-二甲基辛基}$

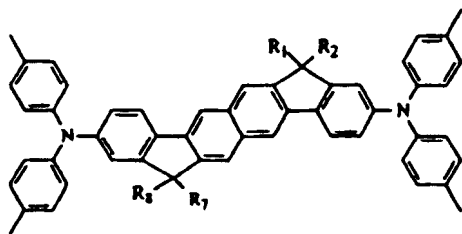


化合物 114 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = R_8 = \text{苯基}$

化合物 115 $R_1 = R_7 = \text{H}$, $R_2 = R_8 = 4\text{-辛基苯基}$

化合物 116 $R_1 = R_2 = \text{正辛基}$, $R_7 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$, $R_8 = 2\text{-乙基己基}$

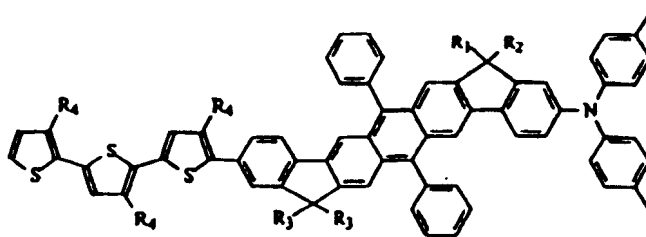
化合物 117 $R_1 = R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_7 = \text{正癸基}$, $R_8 = 3,7\text{-二甲基辛基}$



化合物 118 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 119 $R_1 = R_7 = \text{正己基}$, $R_2 = R_8 = 4\text{-辛基苯基}$

化合物 120 $R_1 = R_2 = \text{正辛基}$, $R_7 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$, $R_8 = 2\text{-乙基己基}$

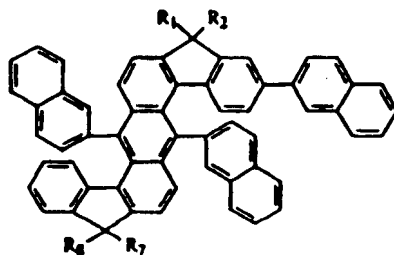


化合物 121 $R_1 = R_2 = R_3 = 2\text{-乙基己基}$, $R_4 = 4\text{-己基苯基}$

化合物 122 $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_4 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 123 $R_1 = R_3 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$, $R_2 = \text{正辛基}$, $R_4 = \text{正己基}$

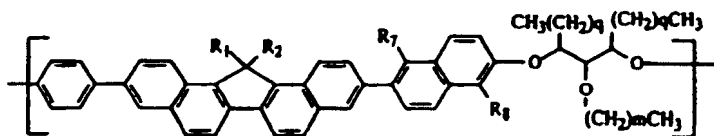
化合物 124 $R_1 = R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_3 = \text{正癸基}$, $R_4 = H$



化合物 125 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 126 $R_1 = H$, $R_2 = R_3 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_4 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

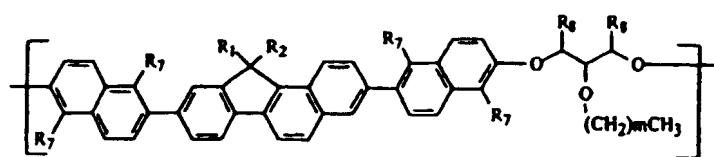
化合物 127 $R_1 = R_3 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = R_4 = \text{正癸基}$



化合物 128 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = 2\text{-乙基己基}$, $m = 10$, $q = 6$

化合物 129 $R_1 = H$, $R_2 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_3 = R_4 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $m = 2$, $q = 5$

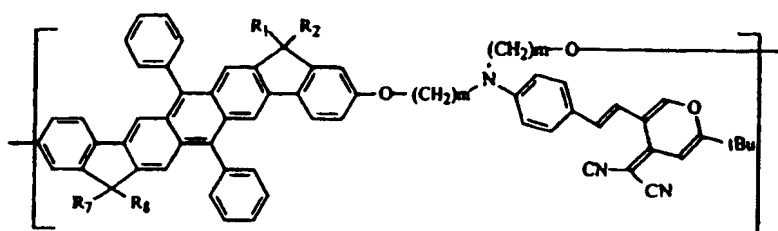
化合物 130 $R_1 = R_3 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = R_4 = \text{正癸基}$, $m = q = 1$



化合物 131 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = \text{正己氧基}$, $R_8 = \text{乙基}$, $m = 10$
 化合物 132 $R_1 = R_2 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_7 = \text{H}$, $R_8 = \text{正己基}$, $m = 1$

化合物 133 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{H}$, $m = 11$

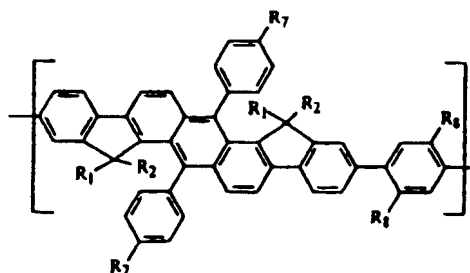
化合物 134 $R_1 = R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_3 = \text{二苯基氨基}$, $R_4 = \text{H}$, $m = 17$



化合物 135 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$, $m = 3$

化合物 136 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_7 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_3 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$, $m = 2$

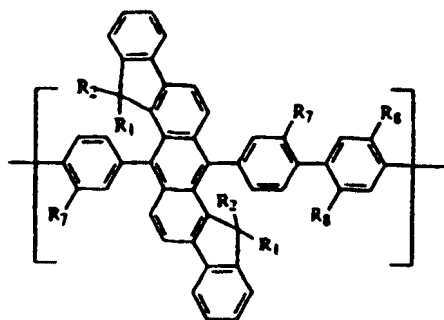
化合物 137 $R_1 = R_7 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = R_8 = \text{正癸基}$, $m = 3$



化合物 137 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 138 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_7 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_3 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$

化合物 139 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{正己氧基}$



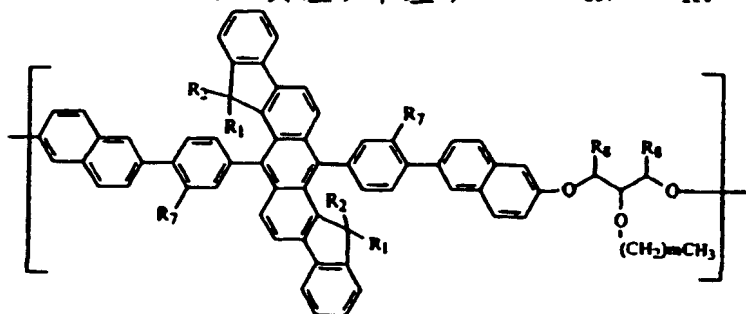
化合物 140 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{2-乙基己基}$

化合物 141 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_7 = \text{3,7-二甲基辛基}$, $R_8 = \text{(4-二苯基氨基)苯基}$

化合物 142 $R_1 = \text{4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{正己氧基}$

化合物 143 $R_1 = \text{4-(N-吡啶)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = \text{2-乙基己氧基}$, $R_8 = \text{正己基}$

化合物 144 $R_1 = \text{4-(正癸基)苯基}$, $R_2 = R_7 = R_8 = \text{H}$

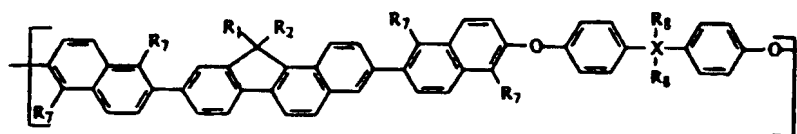


化合物 145 $R_1 = R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{正己氧基}$, $R_8 = \text{乙基}$, $m = 10$

化合物 146 $R_1 = R_2 = \text{4-癸基苯基}$, $R_7 = \text{H}$, $R_8 = \text{正己基}$, $m = 1$

化合物 147 $R_1 = R_7 = R_8 = \text{H}$, $R_2 = \text{4-癸基苯基}$, $m = 11$

化合物 148 $R_1 = R_2 = \text{4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_7 = \text{二苯基氨基}$, $R_8 = \text{H}$, $m = 17$



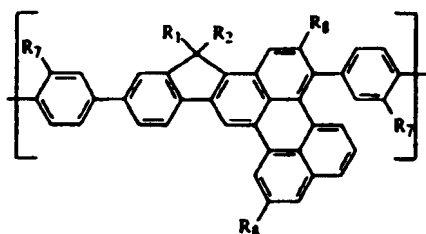
化合物 149 $R_1 = R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = \text{正己氧基}$, $R_8 = \text{乙基}$, $X =$

C

化合物 150 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = \text{正己基}$, $R_8 = \text{CF}_3$, $X = \text{C}$

化合物 151 $R_1 = R_7 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = \text{H}$, $R_8 = \text{正丁基}$, $X = \text{Si}$

化合物 152 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_7 = \text{二苯基氨基}$, $R_8 = \text{正己基}$, $X = \text{Si}$

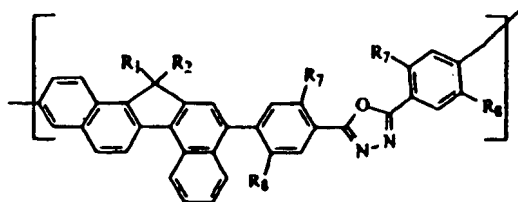


化合物 153 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 154 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_7 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$

化合物 155 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{正己氧基}$

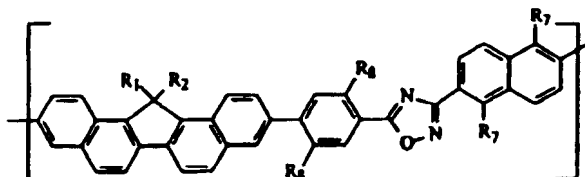
化合物 156 $R_1 = 4\text{-(N-呋唑)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己氧基}$, $R_8 = \text{正己基}$



化合物 157 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己氧基}$

化合物 158 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_7 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$

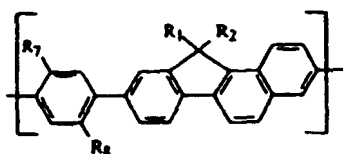
化合物 159 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{正己氧基}$



化合物 160 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己氧基}$

化合物 161 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_7 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$

化合物 162 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$,
 $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{正己氧基}$



化合物 163 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己氧基}$

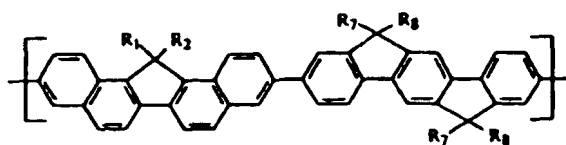
化合物 164 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = R_7 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$

化合物 165 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{H}$

化合物 166 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{正己氧基}$

化合物 167 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{正辛基}$

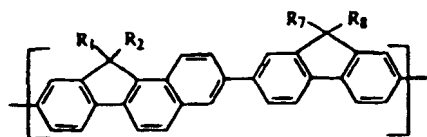
化合物 168 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{正己氧基}$



化合物 169 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 170 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_7 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$

化合物 171 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = R_8 = \text{正己基}$

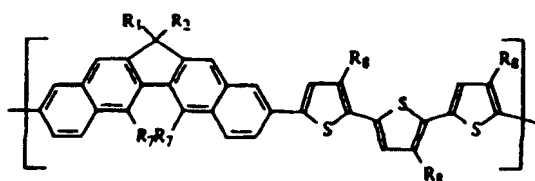


化合物 172 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 4\text{-辛基苯基}$

化合物 173 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = R_7 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$

化合物 174 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正己基}$

化合物 175 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = R_8 = \text{正辛基}$

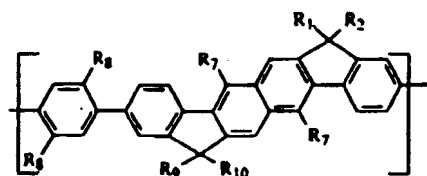


化合物 176 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正己氧基}$, $R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 177 $R_1 = R_7 = \text{正己基}$, $R_2 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

化合物 178 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正己基}$

化合物 179 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_7 = \text{甲基}$, $R_8 = \text{正己基}$



化合物 180 $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己氧基}$

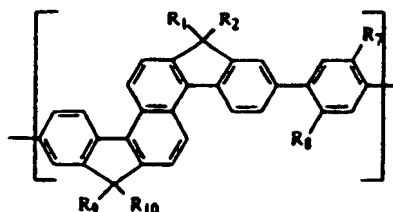
化合物 181 $R_1 = R_9 = \text{正己基}$, $R_2 = R_7 = R_{10} = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

化合物 182 $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正己氧基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 183 $R_1 = R_9 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = R_{10} = \text{正癸基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{正己氧基}$

化合物 184 $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正己氧基}$, $R_8 = \text{正辛基}$

化合物 185 $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{正己氧基}$



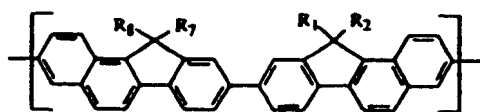
化合物 186 $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正己氧基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 187 $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

化合物 188 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = \text{正己基}$

化合物 189 $R_1 = R_9 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = R_{10} = \text{H}$, $R_7 = R_8 = \text{正己氧基}$

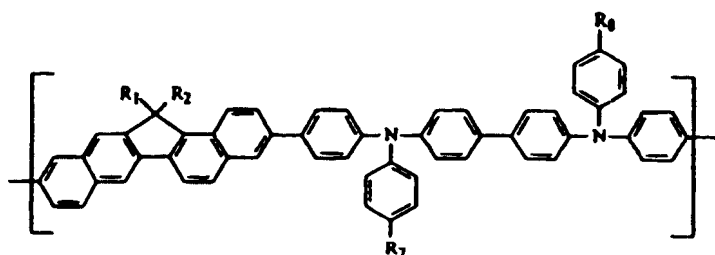
基



化合物 190 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{正己基}$

化合物 191 $R_1 = \text{H}$, $R_2 = R_3 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_4 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

化合物 192 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_3 = R_4 = \text{正己基}$

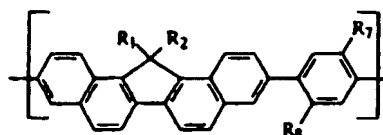


化合物 193 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_3 = R_4 = \text{正丁基}$

化合物 194 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_3 = R_4 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

化合物 195 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{正己基}$

化合物 196 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = R_4 = \text{CF}_3$



化合物 197 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_3 = R_4 = 2\text{-乙基己氧基}$

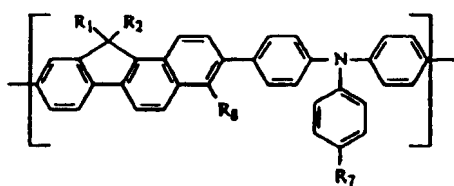
化合物 198 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_3 = R_4 = \text{H}$

化合物 199 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_3 = R_4 = \text{H}$

化合物 200 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = R_3 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_4 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

化合物 201 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_3 = R_4 = \text{正己氧基}$

化合物 202 $R_1 = 4\text{-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正癸基}$, $R_3 = \text{叔丁基}$, $R_4 = \text{正己氧基}$



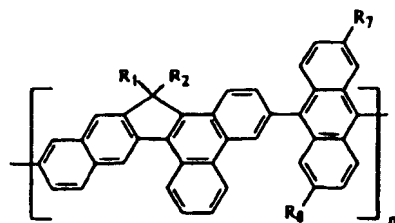
化合物 203 $R_1=R_2$ =正己基, $R_7 = R_8$ = 2-乙基己基

化合物 204 R_1 =2-乙基己基, R_2 =正己基, $R_7 = R_8$ = H

化合物 205 R_1 =正己基, $R_2 = R_8$ = 3,7-二甲基辛基, R_7 = (4-二苯基氨基)苯基

化合物 206 $R_1 = R_2$ =正己基, R_7 =叔丁基, R_8 = H

化合物 207 R_1 = 4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基, R_2 =正癸基, R_7 =正丁基, R_8 =正己氧基

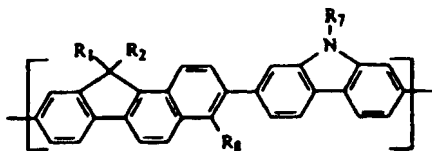


化合物 208 $R_1 = R_2$ =正己基, $R_7 = R_8$ = 2-乙基己氧基

化合物 209 R_1 = 2-乙基己基, R_2 =正己基, $R_7 = R_8$ =正丁基

化合物 210 R_1 =正己基, R_2 = (4-二苯基氨基)苯基, R_7 = H, R_8 = 3,7-二甲基辛基

化合物 211 $R_1 = R_2$ =正己基, $R_7 = R_8$ = 4-(二(4-甲基苯基)氨基)苯基

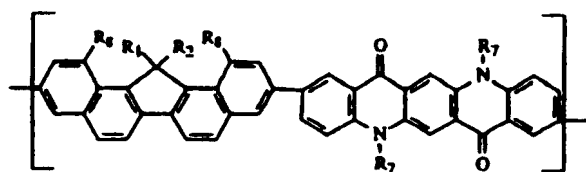


化合物 212 $R_1 = R_2$ =正己基, $R_7 = R_8$ = 2-乙基己基

化合物 213 R_1 = 2-乙基己基, R_2 =正己基, R_7 = 4-叔丁基苯基, R_8 = H

化合物 214 R_1 =正己基, $R_2 = R_8$ = 3,7-二甲基辛基, R_7 = (4-二苯基氨基)苯基

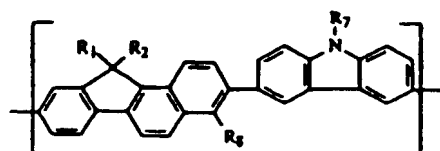
化合物 215 $R_1 = R_2$ =正己基, R_7 = 2-乙基己基, R_8 = H



化合物 216 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{2-乙基己基}$

化合物 217 $R_1 = \text{2-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{4-叔丁基苯基}$,
 $R_8 = \text{H}$

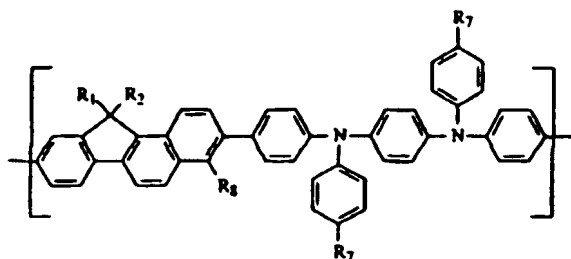
化合物 218 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = \text{3,7-二甲基辛基}$, $R_7 = \text{(4-二苯基氨基)苯基}$, $R_8 = \text{正己氧基}$



化合物 219 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{2-乙基己基}$

化合物 220 $R_1 = \text{2-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{4-叔丁基苯基}$,
 $R_8 = \text{正己氧基}$

化合物 221 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{2-乙基己基}$, $R_8 = \text{H}$

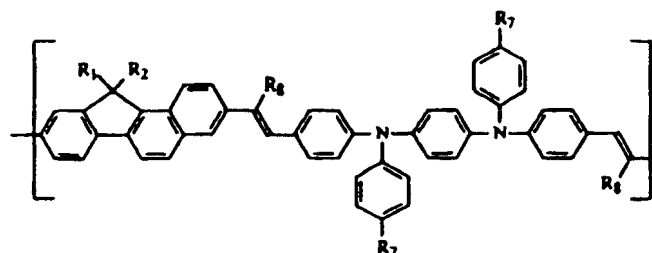


化合物 222 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{正丁基}$

化合物 223 $R_1 = R_2 = \text{2-乙基己基}$, $R_7 = R_8 = \text{(4-二苯基氨基)苯基}$

化合物 224 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正己基}$

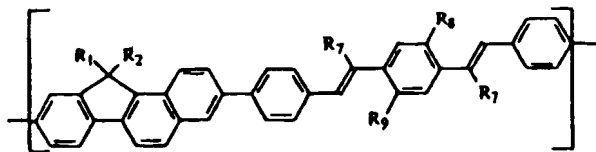
化合物 225 $R_1 = \text{4-癸基苯基}$, $R_2 = \text{H}$, $R_7 = R_8 = \text{CF}_3$



化合物 226 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正丁基}$, $R_8 = H$

化合物 227 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = 4\text{-叔丁基苯基}$, $R_8 = CN$

化合物 228 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = H$, $R_7 = CF_3$, $R_8 = \text{苯基}$

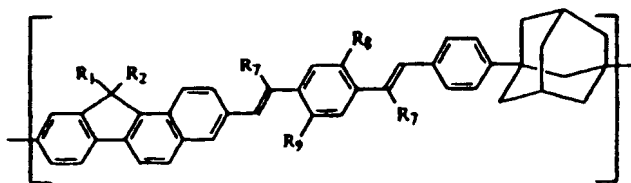


化合物 229 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{苯基}$, $R_8 = R_9 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 230 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = H$, $R_9 = 4\text{-叔丁基苯基}$

化合物 231 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = H$, $R_8 = \text{甲氧基}$, $R_9 = 3,7\text{-二甲基辛氧基}$

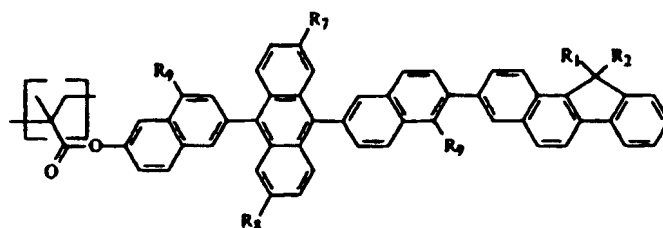
化合物 232 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = R_8 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_7 = H$, $R_9 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$



化合物 233 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = CN$, $R_8 = R_9 = 4\text{-叔丁基苯基}$

化合物 234 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = H$, $R_9 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 235 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = R_8 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_7 = H$, $R_9 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

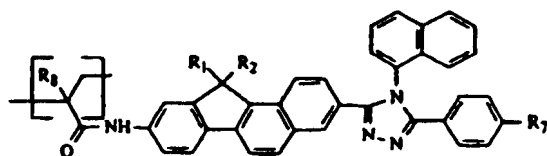


化合物 236 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = CN$, $R_8 = R_9 = 4\text{-叔丁基苯基}$

化合物 237 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = H$, $R_9 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 238 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = R_8 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_7 =$

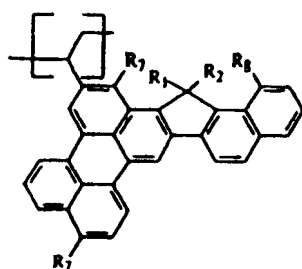
H, R₉ = (4-二苯基氨基)苯基



化合物 239 R₁ = 2-乙基己基, R₂ = 正己基, R₇ = 叔丁基, R₈ = H

化合物 240 R₁ = R₂ = 正己基, R₇ = 苯基, R₈ = CN

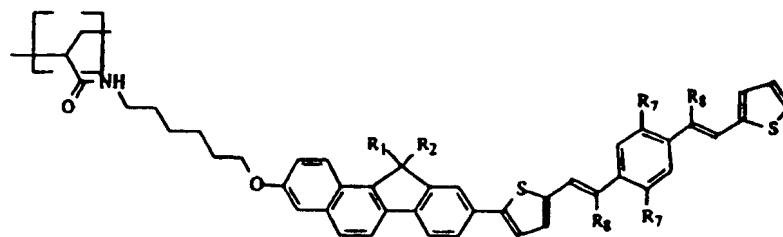
化合物 241 R₁ = 4-癸基苯基, R₂ = R₇ = 3,7-二甲基辛基, R₈ = 甲基



化合物 242 R₁ = R₂ = R₇ = R₈ = 2-乙基己基

化合物 243 R₁ = R₂ = 正己基, R₇ = 4-癸基苯基, R₈ = 2-乙基己氧基

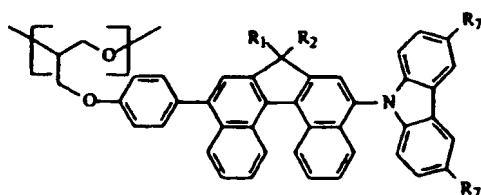
化合物 244 R₁ = (4-二氨基苯基)苯基, R₂ = R₇ = 3,7-二甲基辛基, R₈ = H



化合物 245 R₁ = 2-乙基己基, R₂ = 正己基, R₇ = 叔丁基, R₈ = H

化合物 246 R₁ = R₂ = 正己基, R₇ = 正辛氧基, R₈ = CN

化合物 247 R₁ = 4-癸基苯基, R₂ = R₇ = 3,7-二甲基辛基, R₈ = CN

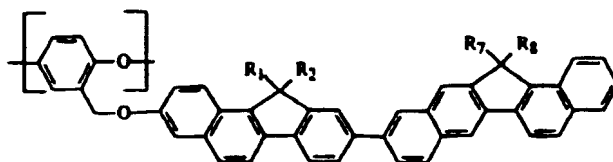


化合物 248 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$

化合物 249 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{苯基}$

化合物 250 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = \text{正辛基}$, $R_7 = \text{CN}$

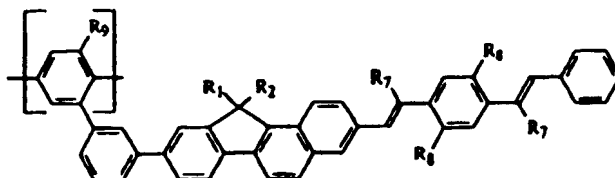
化合物 251 $R_1 = 4\text{-(二苯基氨基)苯基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正己氧基}$



化合物 252 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = R_8 = 4\text{-叔丁基苯基}$

化合物 253 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正辛基}$

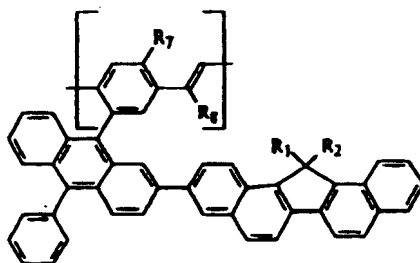
化合物 254 $R_1 = R_7 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = R_8 = 3,7\text{-二甲基辛基}$



化合物 255 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{CN}$, $R_8 = R_9 = 4\text{-叔丁基苯基}$

化合物 256 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{H}$, $R_8 = \text{正己氧基}$, $R_9 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 257 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = R_8 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_7 = \text{H}$, $R_9 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$

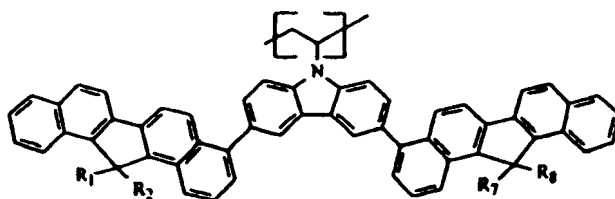


化合物 258 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正己基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 259 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正辛氧基}$, $R_8 = \text{CN}$

化合物 260 $R_1 = R_7 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 =$

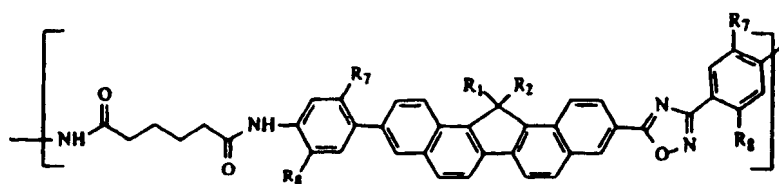
CN



化合物 261 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 262 $R_1 = R_7 = \text{正己基}$, $R_2 = R_8 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

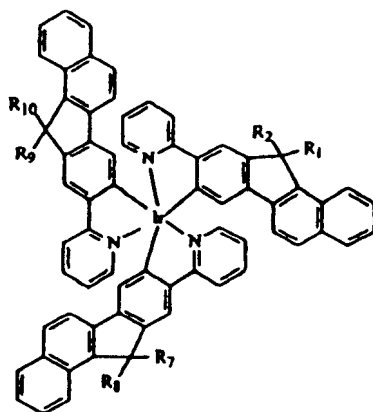
化合物 263 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$, $R_7 = \text{H}$, $R_8 = 4\text{-癸基苯基}$



化合物 264 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{正丁氧基}$

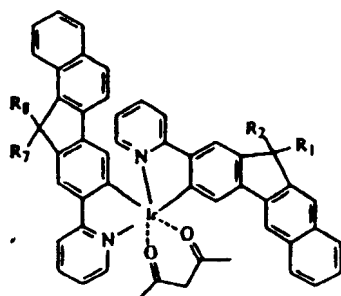
化合物 265 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{苯基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 266 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = R_7 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_8 = \text{甲氧基}$



化合物 267 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = 2\text{-乙基己基}$

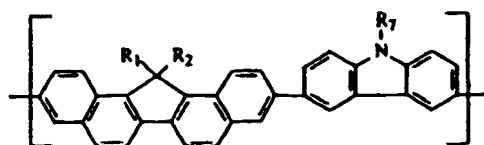
化合物 268 $R_1 = R_7 = R_9 = \text{正己基}$, $R_2 = R_8 = R_{10} = 4\text{-叔丁基苯基}$



化合物 269 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 270 $R_1 = R_7 = \text{H}$, $R_2 = R_8 = 4\text{-叔丁基苯基}$

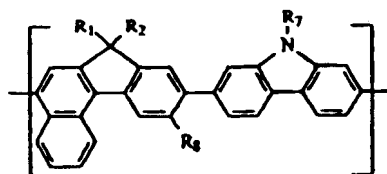
化合物 271 $R_1 = 4\text{-(二苯基氨基)苯基}$, $R_2 = R_7 = \text{正己基}$, $R_8 = 4\text{-叔丁基苯基}$



化合物 272 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 273 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = R_7 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 274 $R_1 = R_2 = 2\text{-乙基己基}$, $R_7 = 4\text{-叔丁基苯基}$

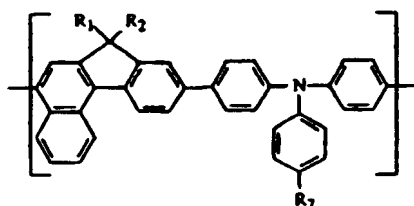


化合物 275 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 276 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = 4\text{-叔丁基苯基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 277 $R_1 = \text{正己基}$, $R_2 = R_8 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_7 = (4\text{-二苯基氨基)苯基}$

化合物 278 $R_1 = \text{苯基}$, $R_2 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己基}$, $R_8 = \text{H}$

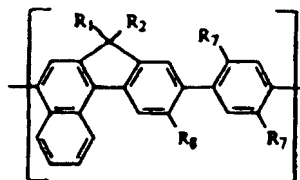


化合物 279 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{正丁基}$

化合物 280 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 281 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正己基}$

化合物 282 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = \text{苯基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{H}$



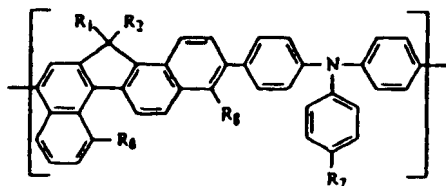
化合物 283 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{正丁基}$

化合物 284 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正己氧基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 285 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正己基}$

化合物 286 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{正辛基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 287 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = \text{苯基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{H}$

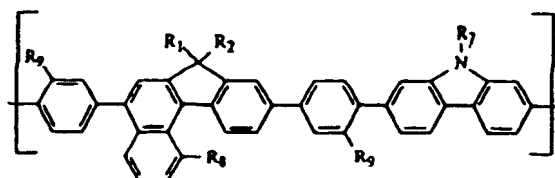


化合物 288 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = \text{正丁基}$

化合物 289 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{H}$

化合物 290 $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{正己基}$

化合物 291 $R_1 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_2 = \text{苯基}$, $R_7 = \text{叔丁基}$, $R_8 = \text{H}$



化合物 292 $R_1 = R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = R_8 = R_9 = 2\text{-乙基己基}$

化合物 293 $R_1 = 2\text{-乙基己基}$, $R_2 = \text{正己基}$, $R_7 = 4\text{-叔丁基苯基}$, $R_8 = R_9 = \text{H}$

化合物 294 $R_1 = R_2 = R_9 = 3,7\text{-二甲基辛基}$, $R_7 = R_8 = (4\text{-二苯基氨基})\text{苯基}$

化合物 295 $R_1 = \text{苯基}$, $R_2 = 4\text{-癸基苯基}$, $R_7 = 2\text{-乙基己基}$, $R_8 = \text{H}$, $R_9 = \text{二}(4\text{-甲基苯基})\text{氨基}$

具体的分子结构可以是任何上面所描绘结构的组合。

包含配合物结构(I)、(II)或(III)的有机化合物可以用已知的方法来合成。对于聚合物，用于本发明的所得聚合物的聚合方法和分子量不必要予以特别限制。聚合物的分子量至少为1000，而优选至少2000。聚合物可以用如下方法制备：缩聚作用例如偶联反应，包括Pd催化的Suzuki偶联，Stille偶联或Heck偶联，或Ni介导的Yamamoto偶联，或者在碱存在下二-(酰氯)与二-胺、二元醇类或二酚之间的缩合反应，或者其它缩合方法例如Wittig反应、或Horner-Emmons反应、或Knoevenagel反应、或二苄基卤的脱卤反应，或者乙烯基化合物的自由基聚合反应、或开环聚合环状化合物、或开环复分解聚合反应。优选地，通过Suzuki偶联反应制备聚合物。

Suzuki偶联反应首先是由Suzuki等人报道，他们报道了芳族硼酸衍生物与芳族卤化物的偶联(Suzuki, A. 等人, *Synthetic Comm.* 1981, 11(7), 513)。从此以后，该反应被广泛用于制备各种用途的聚合物(Ranger, M. 等人, *Macromolecules*, 1997, 30, 7686)。该反应包括使用钯基催化剂例如Pd(II)或Pd(0)状态的可溶性Pd化合物，碱例如无机碱性碳酸盐或碳酸氢盐水溶液，以及反应物和/或产物的溶剂。优选的Pd催化剂是具有叔膦配位体的Pd(0)配合物例如Pd(PPh₃)₄或Pd(II)盐例如Pd(PPh₃)₂Cl₂或Pd(OAc)₂，并且以基于反应物官能团的0.01-10 mol%的量使用。虽然极性溶剂例如THF和非极性溶剂甲苯都可以使用，但据信非极性溶剂会使反应变慢。由芳族卤化物和芳族硼衍生物的Suzuki偶联制备用于电致发光装置的共聚物的方法有过报道(Inbasekaran, M. 等人 US-A-5,777,070 (1998); Towns, C.R. 等人 PCT W000/53656, 2000)。Suzuki偶联反应的变更方法是用芳族三氟甲磺酸酯代替芳族卤化物(Ritter, K. 合成, 1993, 735)。芳族三氟甲磺酸酯可以容易地由相应的苯酚衍生物制备。使用芳族三氟甲磺酸酯的优点是，苯酚衍生物容易使用，并且在配合物的合成过程中可以将其保护/脱保护。例如，芳族卤化物通常要在各种偶联条件下反应，结果产生不需要的副产物并导致非常复杂的合成步骤。然而，苯酚衍生物可以容易地用各种保护基加以保护，该保护基不会干涉官能团的转化，并且可以将保护基去除以重新产生苯酚基团，然后苯酚基团就可以被转变成三氟甲磺酸酯。二硼衍生物可以由

相应的二卤化物或双三氟甲磺酸酯制备。

本发明还提供了制备共轭聚合物的方法，所述方法在聚合反应混合物中包括(a)具有至少两个反应性三氟甲磺酸酯基团的芳族单体和具有至少两个选自硼酸、硼酸酯或硼烷基团的反应性硼衍生物基团的芳族单体，或具有一个反应性三氟甲磺酸酯基团和一个选自硼酸、硼酸酯或硼烷基团的硼衍生物基团的芳族单体，(b)催化量的钯催化剂，(c)有机或无机碱，和(d)有机溶剂。本发明方法在较短的反应时间内产生具有低的多分散性、高分子量的共轭聚合物。术语“共轭聚合物”是指沿着其全部链长共轭并沿着链产生离域 π 电子系统的完全共轭的聚合物，或者含有共轭和非共轭链段的部分共轭聚合物。

用于形成本发明共轭聚合物的芳族单体必须具有适宜的官能团：三氟甲磺酸酯和硼衍生物基团。术语芳族或芳基是指任何具有直接联结到芳环或杂芳环上的三氟甲磺酸酯或硼衍生物基团的单体。本发明方法可以用来聚合两个系统以形成线型聚合物：1)含有两个反应性三氟甲磺酸酯基团的芳基双-三氟甲磺酸酯单体和含有两个反应性硼衍生物官能团的芳基二硼单体；和2)含有反应性三氟甲磺酸酯和硼衍生物官能团的芳基单体。为了使用本发明方法制备支链或高支链聚合物，在两个单体系统中，两个芳基单体都必须含有至少两个反应性三氟甲磺酸酯或硼衍生物基团；在一个单体系统中，该单体必须含有至少一个三氟甲磺酸酯或硼衍生物基团和一个以上的另一基团。硼衍生物官能团选自由 $B(OH)_2$ 代表的硼酸基团和由 $B(OR_{12})(OR_{13})$ 代表的硼酸酯基团，其中 R_{12} 是具有 1-6 个碳原子的取代或未取代的烷基，且 R_{13} 是氢或具有 1-6 个碳原子的取代和未取代的烷基， R_{12} 和 R_{13} 可以相同或不同，并且 R_{12} 和 R_{13} 可以连接以形成环状硼酸酯，优选 5 或 6 元环；和由 $BR_{14}R_{15}$ 代表的硼烷基团，其中 R_{14} 和 R_{15} 分别是具有 1-20 个碳原子的取代和未取代的烷基。硼衍生物基团优选是硼酸或环状硼酸酯基团。可以用单体混合物制备聚合物以形成具有所要求特性和结构的共聚物。为了制备线型聚合物，聚合反应系统优选包含大约相等百分比摩尔的活性反应性三氟甲磺酸酯和硼衍生物基团。这两种活性基团的摩尔比优选为 0.98-1.10，更优选为 1.05 以下，最优选 1.00。如果需要，可以用单官能三氟甲磺酸酯或硼衍生物将链末端封端。

用于单体的芳基的实例包括但不限于芳族烃例如苯基、萘基、蒽、

芴、苯并芴、二苯并芴、菲、蒽、蒽、红荧烯、蒽、并四苯、并五苯、苯并[9,10]菲、二苯基蒽、二萘基蒽和苯并[a]蒽；和杂芳族基团例如噻吩、吡咯、呋喃、吡啶、三嗪、四氮烯、噁唑、咪唑、噁二唑、噻二唑、苯并噁唑、噻吩、苯并咪唑、吡唑、苯并噻唑和吡啶；和三芳基胺例如三苯胺、二萘基苯胺和N,N'-二苯基联苯胺。优选地，芳基基团选自芴、苯并芴、二苯基蒽、二萘基蒽、噻吩、噁二唑、苯并噻唑、苯并咪唑和吡唑。

适用于本发明方法的碱包括无机碱水溶液例如碱金属氢氧化物、碳酸盐、醋酸盐和碳酸氢盐，碱土金属氢氧化物、碳酸盐、醋酸盐和碳酸氢盐，碱土金属醇盐和碱金属醇盐，有机碱例如氢氧根离子源和路易斯碱例如在水存在下产生氢氧根离子源的那些。有机碱应当在有机溶剂和/或水中是可溶的。无机碱水溶液的实例包括锂、钠、钾、铯和钡的氢氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐。优选地，碱水溶液是浓度为1-2 M的碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯的水溶液。有机碱的实例包括烷基铵的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、氯化物和硼酸盐，吡啶类碱，有机胺。优选地，用于本发明方法的有机碱是四烷基铵的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐例如四甲基、四乙基或四丙基铵的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐。用于本发明方法的碱的量并非特别重要，只要碱的摩尔数等于或高于单体的摩尔数即可。优选地，每摩尔硼衍生物官能基团使用1-10摩尔当量的碱。更优选地，使用1-5摩尔当量的碱。最优选地，使用1.5-4摩尔当量，特别是1.8-2.5摩尔当量的碱。在本发明方法中可以使用单一碱或不同碱的混合物。

用于本发明方法的催化剂，优选是以具有配位体的Pd(0)或Pd(II)配合物或Pd(II)盐为形式的钯催化剂。适用于钯配合物的配位体的实例是膦例如三烷基膦、三环烷基膦和三芳基膦，其中磷上的三个取代基可以相同或不同，并且一个或多个配位体可连接多个膦的磷基团，其中这种连接的一部分也可以是一个或多个金属原子，二酮例如二亚苄基丙酮(dba)、乙酰丙酮和八氟乙酰乙酮，和叔胺例如三乙胺、三甲胺、三丙胺。也可以将这些配位体通过连接阳离子或阴离子基团来衍生化以具有水溶性。使用一种以上的配位体的混合物也是可能的。用于本发明方法的膦配位体的特定实例是三甲基膦、三丁基膦、三环己基膦、三甲苯基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷、三苯基膦、1,3-双(二

苯基膦基)丙烷和 1,1'-(二苯基膦基)二茂铁(dppf)。优选地,配位体是三苯基膦(Ph_3P)、1,1'-(二苯基膦基)二茂铁(dppf)、1,2-双(二苯基膦基)乙烷和 1,3-双(二苯基膦基)丙烷,更优选三苯基膦(Ph_3P)和 1,1'-(二苯基膦基)二茂铁(dppf)。最优选的 Pd(0)配合物是 $\text{Ph}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 。优选的 Pd(II)盐是乙酸钯(II)、丙酸钯(II)、丁酸钯(II)和氯化钯(II),而更优选的 Pd(II)盐是乙酸钯(II)。当使用钯(II)盐时,每摩尔 Pd 盐向反应化合物中加入 2-4 摩尔当量的其它配位体例如 Ph_3P 或 dppf 是有利的。可以将 Pd(II)配合物例如 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、氯化双(乙腈)钯、二氯双(二甲基亚砷)钯(II)、氯化双(苄腈)钯或 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 用作替代物。也可以将钯催化剂在载体材料例如惰性有机树脂上使用。通常,在反应混合物中使用的钯催化剂的量为每摩尔单体 0.001-1 mol%, 优选每摩尔单体 0.01-1 mol %。

适用于本发明方法的有机溶剂包括能够将单体溶解为至少 1%、优选至少 2% 溶液浓度的有机溶剂。适用于本发明方法的溶剂的实例是烃例如己烷、庚烷、石油醚、环己烷、苯、氯苯、乙基苯、1,3,5-三甲基苯、甲苯和二甲苯,醚例如茴香醚、乙醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷、二氧杂环戊烷、二异丙醚、二甲氧基乙烷、叔丁基甲基醚、和二甘醇二甲醚,酮例如丙酮、甲乙酮、和异丁基甲基酮,醇例如甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇和丁醇,和酰胺例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮、和它们的氟化类似物,及其混合物。

优选的有机溶剂包括聚合物在其中是可溶解的一种溶剂。该优选溶剂的实例是醚例如四氢呋喃、二氧杂环己烷、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、二异丙醚,烃例如苯、氯苯、甲苯、二甲苯、庚烷和环己烷,酮例如甲乙酮和异丁基甲基酮,酰胺例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮、及其混合物。

更优选的有机溶剂是醚例如四氢呋喃、二甲氧基乙烷和二氧杂环己烷,烃例如甲苯、氯苯和二甲苯,酰胺例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺。

本发明方法的最优选的有机溶剂是一种或多种水不溶性溶剂例如甲苯或二甲苯或四氢呋喃,或它们的混合物。应当将本发明方法的溶剂的体积保持在当混合物随着聚合物分子量的增加而变得更为粘稠时,在回流下能有效混合和搅拌的水平。

聚合反应混合物也可以含有如 US-A-5,777,070 中所公开的相转移催化剂,本发明方法中所用的适宜的相转移催化剂包括季铵和磷盐、冠醚和穴状配体。优选地,相转移催化剂是卤化四烷基铵或硫酸氢盐。最优选的相转移催化剂的实例是氯化四丁基铵和氯化三辛基甲基铵(称为 Aliquat®, 得自 Aldrich Chemical)。相转移催化剂的量的优选范围为每摩尔单体 0.01 - 0.5 摩尔,更优选每摩尔单体 0.05 - 0.1 摩尔。

聚合反应在 0 - 200℃, 优选 30 - 170℃, 更优选 50 - 150℃, 最优选 60 - 120℃ 温度下进行。反应时间为 1 - 100 小时, 优选 5 - 70 小时, 更优选 5 - 50 小时, 最优选 5 - 48 小时。

也可以将本发明方法扩展到使用其中一些或全部反应性官能团不直接连接到芳环上的单体,特别是其它种类的不饱和单体。

本发明的化合物的合成方案示于反应方案 1 - 11。

本发明方法为光学装置提供特别有用的共轭聚合物。该光学装置可以包含发光装置例如电致发光装置,其中本发明聚合物或小分子被沉积在阴极和阳极之间。通过蒸气沉积方法,或通过从溶液中离心涂涂、喷雾涂布、沉浸涂布、辊式涂布或喷墨递送,将聚合物或小分子或它们的组合沉积成薄膜。该薄膜可以直接用基片承载,优选透明基片,或者间接用基片承载,其中在基片和薄膜之间有一层或多层惰性夹层。该薄膜可以被用作发射层或电荷载体传输层。

普通的电致发光装置构造:

本发明可以用于大多数有机电致发光装置构造中。这些电致发光装置构造包括包含单一阳极和阴极的简单结构和更为复杂的装置,例如由形成象素的阳极和阴极正交阵列构成的被动矩阵显示器,和其中每一象素是独立控制的例如用薄膜晶体管(TFT)控制的主动显示器。

有许多可以成功实施本发明的有机层构造。典型的结构显示于附图 1 中,其包括基片 101、阳极 103、空穴注入层 105、空穴传输层 107、发光层 109、电子传输层 111 和阴极 113。下面对这些层予以详细描述。该图仅供举例说明,并且单一层的厚度不是按照实际尺寸来确定比例的。注意,可以使基片与阴极邻接,或者基片可以实际构成阳极或阴极。阳极和阴极之间的有机层可以便利地称为有机 EL 元件。同样,有机层的全部组合厚度优选小于 500 nm。

通过电导体 260 将 OLED 的阳极和阴极连接到电压/电流源 250 上。通过在阳极和阴极之间施加电位以使阳极比阴极处于更高的电势,就可以使 OLED 工作。空穴被从阳极注入有机 EL 元件,因而电子就被注入阳极上的有机 EL 元件。当 OLED 在交流电状态下工作时,在回路中某些期间电压偏压改变方向而无电流流动的情况下,有时可以获得提高的装置稳定性。交流电驱动 OLED 的一个实例描述于 US-A-5,552,678 中。

基片:

通常把 OLED 装置设置在能够与阴极或阳极相接触的承载基片 101 上。将与基片相接触的电极便利地称为底部电极。按常规,底部电极为阳极,但本发明并不受限于这种结构。基片可以是透光的或不透光的,这取决于发光的预定方向。对于通过基片观察电致发光发射来说,透光性是合乎需要的。在这种情况下通常使用透明玻璃或塑料。基片可以是包含多层材料的复合结构。对于将 TFT 设置在电致发光层下面的主动矩阵基片来说,情况通常是这样的。至少在发射像素化 (pixilated) 区域,基片主要由透明材料例如玻璃或聚合物构成,还是必要的。对于通过顶部电极观察 EL 发射的应用来说,底部承载物的透射特性是不重要的,因此可以是透光、吸光或反光的。用于这种情况下的基片包括但不限于玻璃、塑料、半导体材料、硅、陶瓷和线路板材料。同样,基片可以是在例如主动矩阵 TFT 构造中所组成的包含多层材料的复合结构。当然,在这些装置构造中设置透光顶部电极是不必要的。

阳极:

当通过阳极 103 观察 EL 发射时,有意义的是,阳极应当是透明的或基本上透明的。本发明中使用的普通透明阳极材料是铟-锡氧化物 (ITO)、铟-锌氧化物 (IZO) 和氧化锡,但也可以使用其它金属氧化物,包括而不限于掺杂铝或铟的氧化锌、镁-铟氧化物和镍-钨氧化物。除了这些氧化物以外,金属的氮化物,例如氮化镓,和金属的硒化物,例如硒化锌,和金属的硫化物,例如硫化锌,可以被用作阳极 103。阳极可以用等离子沉积的氟碳化合物进行改良。对于仅通过阴极电极观察电致发光发射的应用来说,阳极的透明特性是不重要的,因而任何传导材料,穿透性的、不透光的或反射性的,都可以予以使用。这种

应用的实例性导体包括,但不限于,金、银、钼和铂。典型的阳极材料,透明的或别样的,具有 4.1 eV 或更高的工作函数。通常用任何适宜的方法例如蒸发、溅射、化学蒸气沉积或电化学方法,来沉积所要求的阳极材料。可以用众所周知的照像平板印刷法给阳极提供图案。任选地,在施加其它层之前将阳极抛光降低表面粗糙度,以便把漏电的可能性减至最小程度或提高反射率。

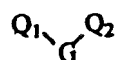
空穴注入层(HIL):

尽管并不总是必要的,但将空穴注入层 105 设置在阳极 103 与空穴传输层 107 之间往往是有用的。空穴注入材料可以被用来改善随后有机层薄膜的形成特性,并有利于空穴注入空穴传输层。用于空穴注入层的适宜材料包括但不限于如描述于 US-A-4,720,432 中的卟啉(porphyrinic)化合物,如描述于 US-A-6,208,075 中的等离子沉积碳氟化合物、和某些芳族胺,例如, m-MTDATA (4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯基胺)。用于有机电致发光装置的可供选择的空穴注入材料描述于 EP 0 891121 A1 和 EP 1 029 909A1 中。

空穴传输层(HTL)

有机电致发光装置的空穴传输层一般包含至少一种空穴传输化合物例如芳族叔胺,其中后者是包含至少一个只键合到碳原子上的三价氮原子的化合物,所述碳原子中的至少一个是芳环的一个单元。在一种形式中,芳族叔胺可以是芳基胺,例如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或聚芳基胺。Klupfel 等人的 US-A-3,180,730 对示例性单体三芳基胺进行了说明。其它适宜的被一个或多个乙烯基取代和/或包含至少一个含活性氢的基团的三芳基胺由 Brantley 等人公开于 US-A-3,567,450 和 US-A-3,658,520 中。

更优选的芳族叔胺类化合物,是如 US-A-4,720,432 和 US-A-5,061,569 中描述的包含至少两个芳族叔胺部分的那些。这样的化合物包括由式(A)代表的那些化合物:

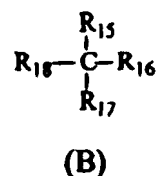


(A)

其中 Q_1 和 Q_2 独立地选自芳族叔胺部分, G 是连接基团例如具有碳-碳键的亚芳基、亚环烷基或亚烷基。在一个实施方案中, Q_1 或 Q_2 中至少

一个包含多环稠合环结构, 例如萘。当 G 是芳基时, 其适宜地为亚苯基、二亚苯基或萘部分。

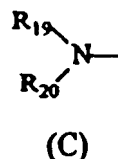
有用类的满足结构式 (A) 并包含两个三芳基胺部分的三芳基胺由结构式 (B) 代表:



其中:

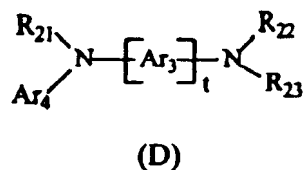
R_{15} 和 R_{16} 独立地代表氢原子、芳基或烷基, 或者 R_1 和 R_2 共同代表构成环烷基的原子; 且

R_{17} 和 R_{18} 分别独立地代表芳基, 所述芳基又被如由结构式 (C) 代表的二芳基取代的氨基取代:



其中 R_{19} 和 R_{20} 独立地选自芳基。在一个实施方案中, R_{19} 或 R_{20} 中至少一个含有多环稠合环结构, 例如萘。

另一类芳族叔胺是四芳基二胺。合乎需要的四芳基二胺包括例如式 (C) 所代表的通过亚芳基连接的两个二芳基氨基。有用的四芳基二胺包括由式 (D) 代表的那些:



其中每个 Ar_3 独立地选自亚芳基例如亚苯基或萘部分,

t 是 1-4 的整数, 且

Ar_4 、 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 独立地选自芳基。

在一个典型的实施方案中, Ar_4 、 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 中至少一个是多环稠合环结构, 例如萘。

上述结构式 (A)、(B)、(C)、(D) 的各种烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分, 各自本身又可以被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、

芳基、芳氧基和卤素例如氟、氯和溴。各种烷基和亚烷基部分通常包含约 1-6 个碳原子。环烷基部分可以包含 3-10 碳原子，但通常含有 5、6、或 7 个环碳原子，例如，环戊基、环己基和环庚基环结构。芳基和亚芳基部分通常是苯基和亚苯基部分。

空穴传输层可以由单一的芳族叔胺化合物或芳族叔胺化合物的混合物形成。尤其是，可以将三芳基胺例如满足式 (B) 的三芳基与四芳基二胺例如由式 (D) 代表的四芳基二胺联合在一起使用。当将三芳基胺与四芳基二胺联合在一起使用时，后者是作为介入三芳基胺与电子注入和传输层之间的夹层设置的。有用的芳族叔胺的示例如下：

1, 1-二(4-二-对甲苯基氨基苯基)环己烷

1, 1-二(4-二-对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷

4, 4'-二(二苯基氨基)四联苯(quadriphenyl)

二(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)-甲苯

N, N, N-三(对甲苯基)胺

4-(二-对甲苯基氨基)-4'-[4(二-对甲苯基氨基)-苯乙烯基]均二苯代乙烯

N, N, N', N'-四-对甲苯基-4-4'-二氨基联苯

N, N, N', N'-四苯基-4, 4'-二氨基联苯

N, N, N', N'-四-1-萘基-4, 4'-二氨基联苯

N, N, N', N'-四-2-萘基-4, 4'-二氨基联苯

N-苯基吡啶

4, 4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯

4, 4'-二[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯

4, 4''-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯

4, 4'-二[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯

4, 4'-二-[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯

1, 5-二-[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘

4, 4'-二-[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯

4, 4''-二-[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]对三联苯

4, 4'-二-[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯

4, 4'-二-[N-(8-荧蒽基)-N-苯基氨基]联苯

4, 4'-二-[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]苯基

4, 4'-二-[N-(2-并四苯基)-N-苯基氨基]联苯
 4, 4'-二-[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯
 4, 4'-二-[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]联苯
 2, 6-二-(二-对甲苯基氨基)萘
 2, 6-二-[二-(1-萘基)氨基]萘
 2, 6-二-[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘
 N, N', N'-四(2-萘基)-4, 4"-二氨基-对三联苯
 4, 4'-二-[N-苯基-N-[4-(1-萘基)-苯基]氨基]联苯
 4, 4'-二-[N-苯基-N-(2-萘基)氨基]联苯
 2, 6-二-[N, N-二(2-萘基)胺]芴
 1, 5-二-[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘
 4, 4', 4"-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯胺

另一类有用的空穴传输材料包括如 EP1 009 041 中描述的多环芳族化合物。可以使用具有两个以上胺基团的叔芳族胺，包括低聚物材料。另外，也可以使用聚合空穴传输材料例如聚(N-乙烯基吡啶)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺(Yang, Y. 等人 Appl. Phys. Lett. 1994, 64, 1245)和共聚物例如聚(3, 4-亚乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)，也被称为 PEDOT/PSS (Groenendaal, L. B. 等人 Adv. Mater. 2000, 12, 481)。

发光层(LEL)

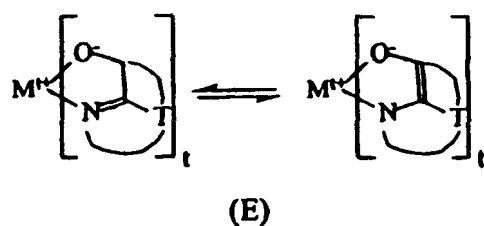
如共同转让的 US-A-4, 769, 292 和 US-A-5, 935, 721 中所更为充分描述的，有机电致发光元件的发光层(LEL) 109 包括发光或荧光材料，其中电发光是作为电子-空穴在该区域耦合重组的结果而产生的。发光层可以由包括小分子和聚合物在内的单一材料构成，但更通常的是由涂以辅助化合物的基片材料构成，其中光主要是从掺杂物中发射出来并可以呈各种颜色。发光层中的基片材料可以是如下面所述的电子传输材料，如上面所述的空穴传输材料，或能够保持空穴-电子重组的另一种材料或材料的组合。掺杂物通常选自强荧光染料，但如 WO 98/55561、WO 00/18851、WO 00/57676、和 WO 00/70655 中描述的磷光化合物也是有用的。同时，使用不同发射波长的掺杂物，电致发光装置的颜色可以发生改变。通过使用掺杂物混合物，单一掺杂物的混合光谱电致发光颜色特性就产生了。在共同转让的关于荧光染料的

US-A-4,769,292 中,对用于电致发光装置的掺杂物配置做了相当详细的描述。通常将掺杂物以 0.01-10%重量涂布到基片材料上。聚合材料例如聚芴和聚(亚芳基亚乙烯基)(例如聚(对亚苯基亚乙烯基),PPV)也可以被用作基片材料。在这种情况下,可以使小分子掺杂物以分子形态分散到聚合基片中,或者通过将较小的组分共聚到基片聚合物中来添加掺杂物。

选择作为掺杂物的染料的一个重要关系,是在分子最高的已充满的分子轨道(HOMO)与最低的未充满的分子(LUMO)之间对带隙电势进行比较。对于从基片到掺杂物分子的有效能量转移来说,必要的条件是掺杂物的带隙小于基片材料的带隙。对于磷光发射体来说,同样重要的是,基片的基质三态能量水平应当足够高以便能够使能量从基片转移到掺杂物。

对于小分子来说,已知可用的基片和小分子包括,但不限于,公开于下列文献的那些: US-A-4,768,292; US-A-5,141,671; US-A-5,150,006; US-A-5,151,629; US-A-5,405,709; US-A-5,484,922; US-A-5,593,788; US-A-5,645,948; US-A-5,683,823; US-A-5,755,999; US-A-5,928,802; US-A-5,935,720; US-A-5,935,721,和 US-A-6,020,078。

例如,8-羟基喹啉和类似衍生物(式 E)的小分子金属配合物构成一类能够支持电发光的有用的基质化合物,并且特别适合于波长长于 500 nm 例如绿、黄、橙和红色光的光发射。



其中:

M 代表金属;

t 是 1-4 的整数; 且

T 在每次出现时独立地代表形成具有至少两个稠合芳环的核的原子。

从上面所述,显而易见的是,金属可以是单价、二价、三价或四

价金属。金属可以例如是碱金属，例如锂、钠、或钾；碱土金属，例如镁或钙；土金属例如铝或镓，过渡金属例如锌或镉。通常，任何已知有用的螯合金属的单价、二价三价或四价金属都可予以使用。

T 形成含有至少两个稠合芳环的杂环，所述稠合芳环中的至少一个是吡咯或吡嗪环。如果需要，可以用两个需要的环与包括脂族环和芳环在内的另外的环稠合。为了避免没有改进功能却使分子尺寸增加，环原子的数目通常保持在 18 或以下。

有用的螯合 oxinoid 化合物如下：

C0-1: 三噻星铝[别名，三(8-羟基噻啉醇化)铝(III)]

C0-2: 二噻星镁[别名，二(8-羟基噻啉醇化)镁(II)]

C0-3: 双[苯并{f}-8-羟基噻啉醇化]锌(II)

C0-4: 二(2-甲基-8-羟基噻啉醇化)铝(III)-μ-氧代-二(2-甲基-8-羟基噻啉醇化)铝(III)

C0-5: 三噻星铟[别名，三(8-羟基噻啉醇化)铟]

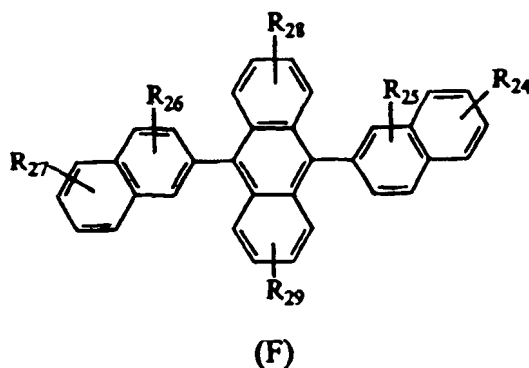
C0-6: 三(5-甲基噻星)铝[别名，三(5-甲基-8-羟基噻啉醇化)铝(III)]

C0-7: 噻星锂[别名，(8-羟基噻啉醇化)锂(I)]

C0-8: 噻星镓[别名，三(8-羟基噻啉醇化)镓(III)]

C0-9: 噻星镉[别名，四(8-羟基噻啉醇化)镉(IV)]

9,10-二-(2-萘基)蒽(式 F)的衍生物构成一类有用的能够支持电发光的基质材料，并且特适合于波长长于 400 nm 例如兰、绿、橙或红色光的光发射。



其中：R₂₄、R₂₅、R₂₆、R₂₇、R₂₈和 R₂₉代表每个环上的一个或多个取代基，其中每个取代基各自选自下列基团：

组 1: 氢或具有 1-24 个碳原子的烷基;

组 2: 具有 5-20 个碳原子的芳基或取代的芳基;

组 3: 形成蒽基、芘基或苝基的稠合芳环所必须的 4-24 个碳原子;

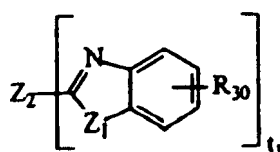
组 4: 形成呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或其它杂环系所必须的具有 5-24 碳原子的杂芳基或取代的杂芳基;

组 5: 具有 1-24 个碳原子的烷氧基氨基、烷基氨基或芳基氨基; 和

组 6: 氟、氯、溴或氰基。

例证性实例包括 9,10-二-(2-萘基)蒽和 2-叔丁基-9,10-二-(2-萘基)蒽。其它的蒽衍生物可以用作 LEL 中的基质, 包括 9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽的衍生物。

苯并唑衍生物(式 G)构成另一类有用的能够支持电发光的基质, 并且特别适合于波长长于 400nm 例如兰、绿、黄、橙、或红色光的光发射。



(G)

其中:

t_1 是 3-8 的整数;

Z_1 是 O、NR₃₁ 或 S; 且

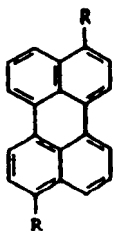
R_{30} 和 R_{31} 各自是氢; 具有 1-24 个碳原子的烷基, 例如丙基、叔丁基、庚基等; 具有 5-20 个碳原子的芳基或杂原子取代的芳基例如苯基和萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基和其它杂环系; 和卤素例如氯、氟; 或形成稠合芳环所必须的原子;

Z_2 是由烷基、芳基、取代的烷基或取代的芳基构成的连接单元, 所述连接单元共轭或非共轭地将多个苯并唑连接在一起。有用的苯并唑的实例是 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。

二苯乙烯基亚芳基衍生物也是有用的基质, 如 US-A-5,121,029 中所描述。唑衍生物特别适用于磷光发射体。

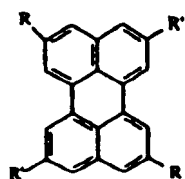
掺合了如式 (E)、(F) 和 (G) 代表的上述小分子部分的聚合物是有用的基质材料。含有 9,10-二-(2-萘基)蒽的聚合物的实例公开于 US-A-6,361,887 中。

有用的荧光掺杂物 (FD) 包括但不限于蒽的衍生物、并四苯、咕吨、茈、红荧烯、香豆素、若丹明、和噻吡啶酮、二氟基亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚次甲基化合物、吡喃鎓和噻喃鎓化合物、茚衍生物、periflanthene 衍生物、茚并茈衍生物、双(吡嗪基)胺硼化合物、双(吡嗪基)甲烷化合物和 carbostyryl 化合物。有用的磷光掺杂物 (PD) 包括但不限于铈、钆、钇或铕过渡金属的有机金属配合物。有用的掺杂物的例证性实例包括但不限于以下：



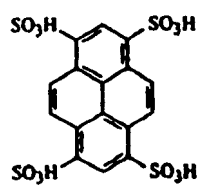
FD 1 $R = H$

FD 2 $R = CO_2Pr-i$

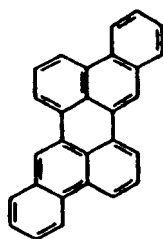


FD 3 $R = H, R' = t-Bu$

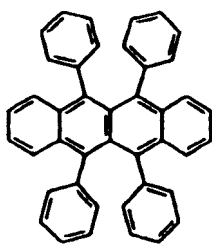
FD 4 $R = R' = t-Bu$



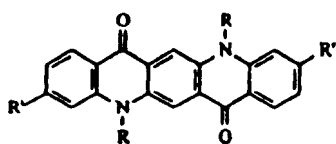
FD 5



FD 6



FD 7



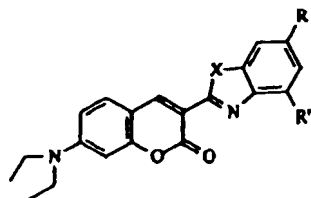
FD 8 R = R' = H

FD 9 R = Me, R' = H

FD 10 R = Pr-i, R' = H

FD 11 R = Me, R' = F

FD 12 R = 苯基, R' = H



FD 13 R = R' = H, X = O

FD 14 R = H, R' = Me, X = O

FD 15 R = Me, R' = H, X = O

FD 16 R = Me, R' = Me, X = O

FD 17 R = H, R' = t-Bu, X = O

FD 18 R = t-Bu, R' = H, X = O

FD 19 R = R' = t-Bu, X = O

FD 20 R = R' = H, X = S

FD 21 R = H, R' = Me, X = S

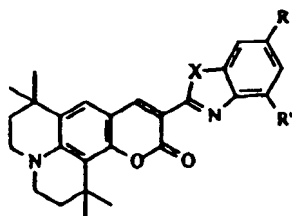
FD 22 R = Me, R' = H, X = S

FD 23 R = Me, R' = Me, X = S

FD 24 $R = H, R' = t\text{-Bu}, X = S$

FD 25 $R = t\text{-Bu}, R' = H, X = S$

FD 26 $R = R' = t\text{-Bu}, X = S$



FD 27 $R = R' = H, X = O$

FD 28 $R = H, R' = Me, X = O$

FD 29 $R = Me, R' = H, X = O$

FD 30 $R = Me, R' = Me, X = O$

FD 31 $R = H, R' = t\text{-Bu}, X = O$

FD 32 $R = t\text{-Bu}, R' = H, X = O$

FD 33 $R = R' = t\text{-Bu}, X = O$

FD 34 $R = R' = H, X = S$

FD 35 $R = H, R' = Me, X = S$

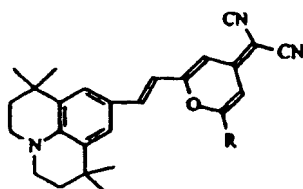
FD 36 $R = Me, R' = H, X = S$

FD 37 $R = Me, R' = Me, X = S$

FD 38 $R = H, R' = t\text{-Bu}, X = S$

FD 39 $R = t\text{-Bu}, R' = H, X = S$

FD 40 $R = R' = t\text{-Bu}, X = S$

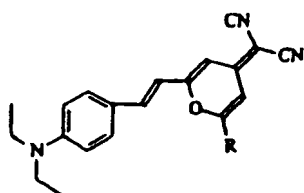


FD 41 $R = \text{苯基}$

FD 42 $R = Me$

FD 43 $R = t\text{-Bu}$

FD 44 R = 苄基

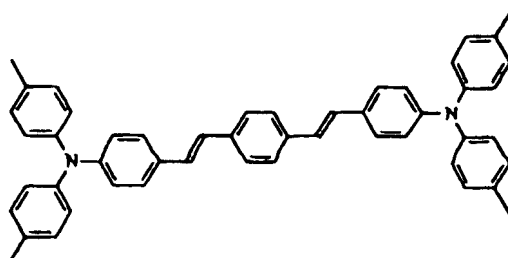


FD 45 R = 苯基

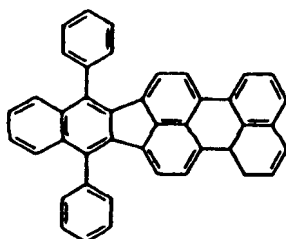
FD 46 R = Me

FD 47 R = t-Bu

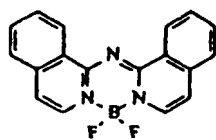
FD 48 R = 苄基



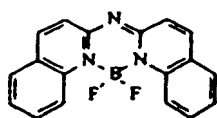
FD 49



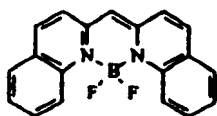
FD 50



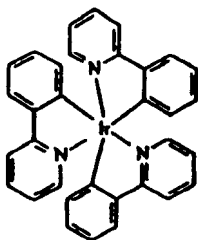
FD 51



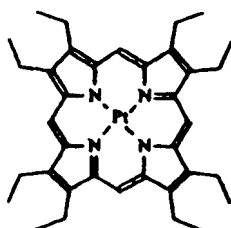
FD 52



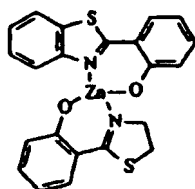
FD 53



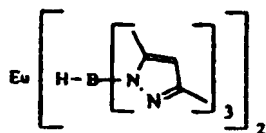
PD 1



PD 2



PD 3



PD 4

电子传输层 (ETL):

优选的用于形成本发明有机电致发光装置的电子传输层 111 的薄膜形成材料是金属螯合 oxinoid 化合物, 包括喹星本身 (通常也称作 8-喹啉醇或 8-羟基喹啉) 的螯合物. 这样的化合物有助于发射和传输电

子并显示二者的高水平运作，并且易于构造形成薄膜。预料的薄膜形成材料的实例是上述满足式(E)的那些化合物。

其它电子传输材料包括如 US-A-4,356,429 中所公开的各种丁二烯衍生物和如 US-A-4,539,507 中所公开的各种杂环光学增亮剂。满足结构式(G)的吡啶也是有用的电子传输材料。三嗪已知也是有用的电子传输材料。如 US-A-6,451,457 中所述，包括小分子和聚合物在内的噻二唑化合物是有用的电子传输材料。

阴极：

当完全通过阳极观察发光时，用于本发明的阴极 113 可以几乎由任何传导材料构成。合乎要求的材料具有良好的薄膜形成特性以保证与底面有机层接触良好，促进电子在低电压的发射，并且具有稳定性。有用的阴极材料通常含有低工作函数金属($<4.0\text{eV}$)和金属合金。一种优选的阴极金属材料是由 Mg:Ag 合金构成，其中如共同转让的 US-A-4,885,221 中所描述，银的百分比为 1-20%。另一适宜种类的阴极材料，包括含有与有机层(例如 ETL)相接触的薄电子发射层(EIL)的双层，所述有机层被覆以一厚层传导材料。这时，EIL 优选包含低工作函数金属或金属盐，而如果这样，该较厚的覆盖层不需要具有低工作函数。如共同转让的 US-A-5,677,572 中所描述，一种这样的阴极由一 LIF 的薄层再加上一较厚层 Al 构成。其它有用的阴极金属装置包括，但不限于，在共同转让的 US-A-5,059,861、US-A-5,059,862 和 US-A-6,140,763 中所公开的那些。

当通过阴极观察发光时，阴极必须是透明的或几乎透明的。对于这种运用，金属必须薄或者阴极必须用透明的传导氧化物，或者是这些材料的组合。光学透明阴极被详细描述于下列文献中：US-A-5,837,391、US-A-5,677,572、US-A-5,776,622、US-A-5,776,623、US-A-5,714,838、US-A-5,969,474、US-A-5,739,545、US-A-5,981,306、US-A-6,137,223、US-A-6,140,763、US-A-6,172,459、US-A-6,278,236、US-A-6,284,3936、EP1 076 368 和 JP 3,234,963。阴极材料通常通过蒸发、溅射、或化学蒸气沉积方法来沉积。在需要时，可以通过已知的方法来得到构图，所述方法包括，但不限于，完全掩模沉积、如 US-A-5,276,380 和 EP 0 732 868 中描述的整体影像掩模、激光烧蚀和选择性化学蒸气沉积。

其它有用的有机层和装置的结构

在某些实例中，可以任选将层 109 和 111 做成保持光发射和电子传输的单一层。另一方面，可以任选将层 107、109 和 111 做成保持光发射以及通路和电子传输的单一层。这是本发明优选的电致发光装置，并且将其称作“单一层”装置。

可以将发射掺杂物加到作为基片的通路-传输层中，这在本领域也是已知的。可以将多种掺杂物加到一层和多层中，以便产生白光发射的电致发光装置，例如，通过将蓝色和黄色发射材料、兰绿色和红色发射材料、和红色、绿色、和蓝色发射材料结合在一起。白光发射装置被描述于，例如 EP 1 187 235、EP 1 182 244、美国专利文献 20020025419、和 US-A-5,683,823、US-A-5,503,910、US-A-5,405,709、和 US-A-5,283,182 中。

另外的层例如为本领域所知的电子或通路-阻断层可以被用于本发明装置中。通路-阻断层通常被用于改善磷光发射装置的功效，如美国专利文献 20020015859 中所描述。

本发明可以被用于通常所说的重叠装置结构，例如 US-A-5,703,436 和 US-A-6,337,492 所描述。

有机层的沉积

通过各种方法例如蒸气沉积或升华方法、电子束方法、溅射方法、热传输方法、分子叠片方法和涂布方法例如溶液浇注、离心涂布或喷墨印刷，附之以任选的结合剂以改善薄膜形成，可以将有机层沉积为高质量的透明薄膜。如果材料是聚合物，溶剂沉积通常为优选。通过升华进行沉积的材料，可以将其从通常由钽构成的(如美国 US-A-6,237,529 中所描述)升华器“舟皿”中蒸发，或者首先将其涂布到供体薄片上，然后以较为接近的距离升华到基片上。以材料混合物涂层可以用分别的升华舟皿，或者将材料混合物预先混合，然后由单一舟皿或施主薄片涂布。图案化沉积可以用影像掩模、整体影像掩模(US-A-5,294,870)、由供体薄片的空间限定热染料传递(US-A-5,688,551、US-A-5,851,709 和 US-A-6,066,357)和喷墨方法(US-A-6,066,357)来获得。

优选地，用离心涂布或喷墨印刷技术来沉积本发明有机材料，在单层装置中只沉积一种化合物。

封装:

大多数电致发光装置都对潮湿或氧气或对二者敏感, 所以通常将它们与干燥剂例如氧化铝、铝土矿、硫酸钙、粘土、或金属的卤化物和高氯酸盐一道密封在惰性气氛例如氮气或氩气中。封装和干燥方法包括, 但不限于, US-A-6, 226, 890 中所描述的那些。另外, 阻挡层例如 SiO_x 、Teflon、和交替无机/聚合物层使本领域已知的用于封装的材料。

光学最优化:

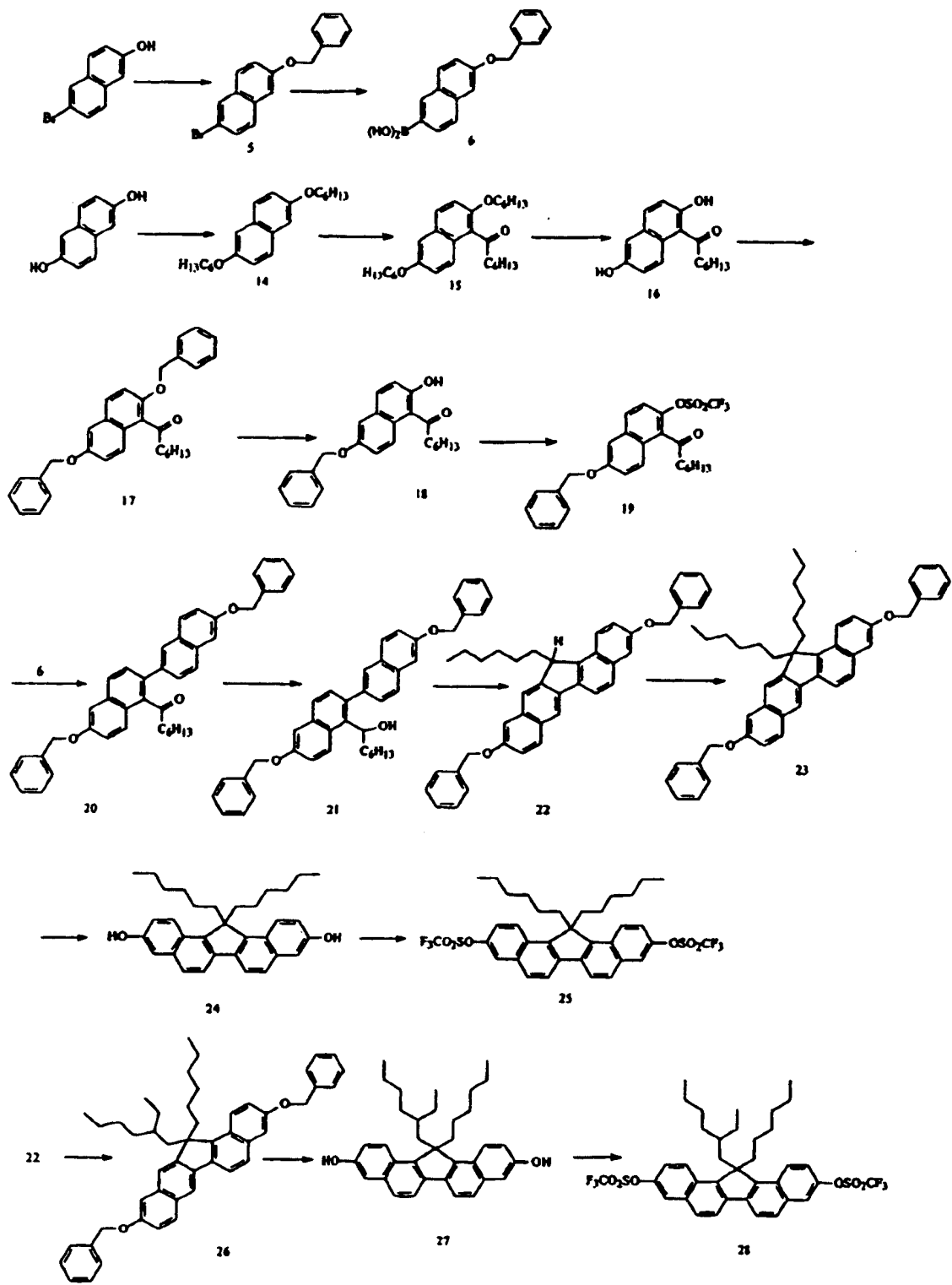
如果需要, 本发明有机电致发光装置可以运用各种众所周知的光学效应来提高其性能。这些光学效应包括将层的厚度最优化以产生最大的光透射, 设置介质镜结构, 用光吸收电极替换反射电极, 在显示器上提供抗炫目和抗反射涂层, 或者在显示器上设置有色、中性色度或色彩转换滤光片。可以将滤光片、偏振滤片、和抗炫目或抗反射涂层特别提供于盖面上或成为盖面的部分。

实施例

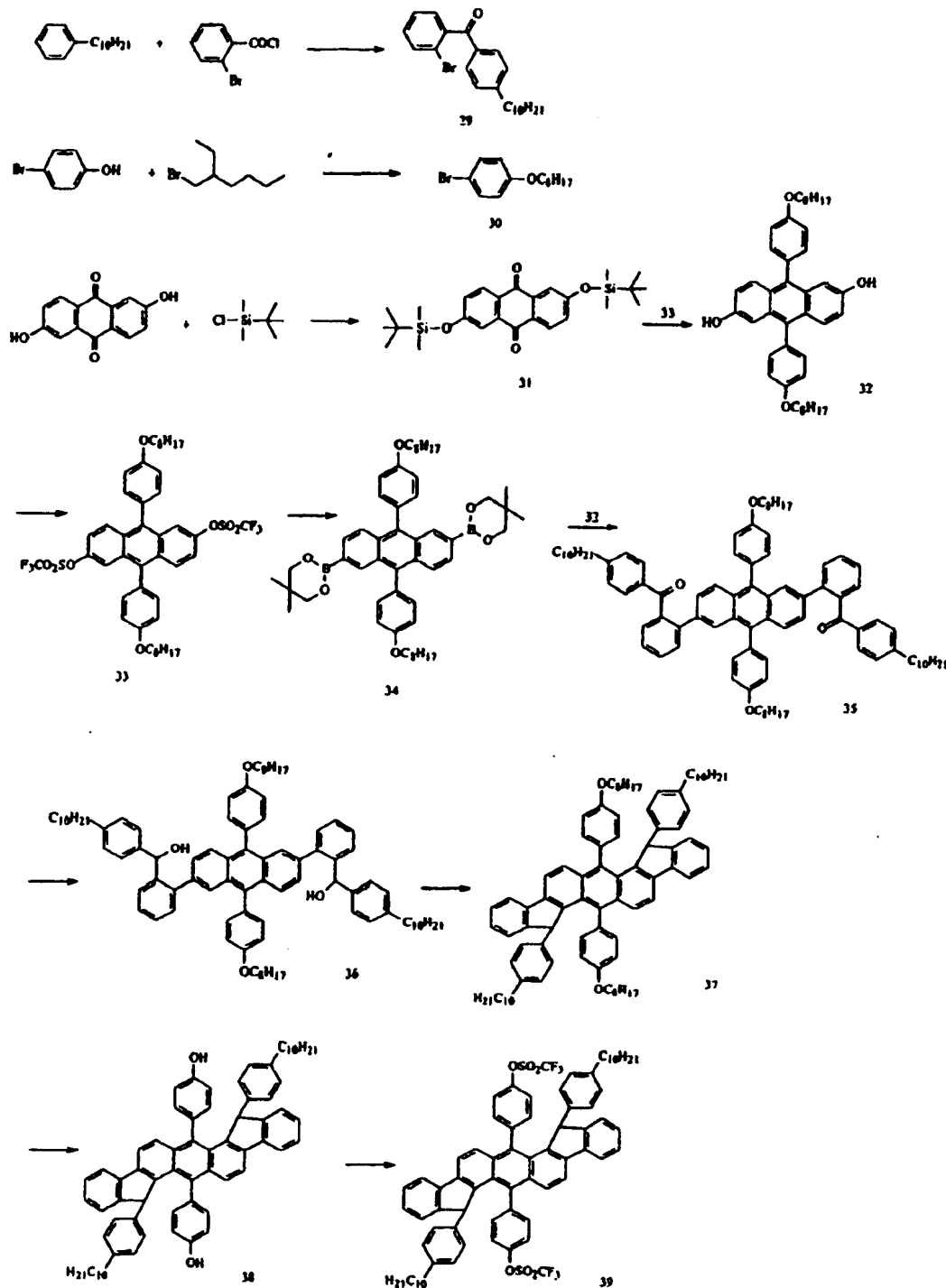
通过下面的具体实施例对本发明及其优点予以进一步说明:

小分子的合成

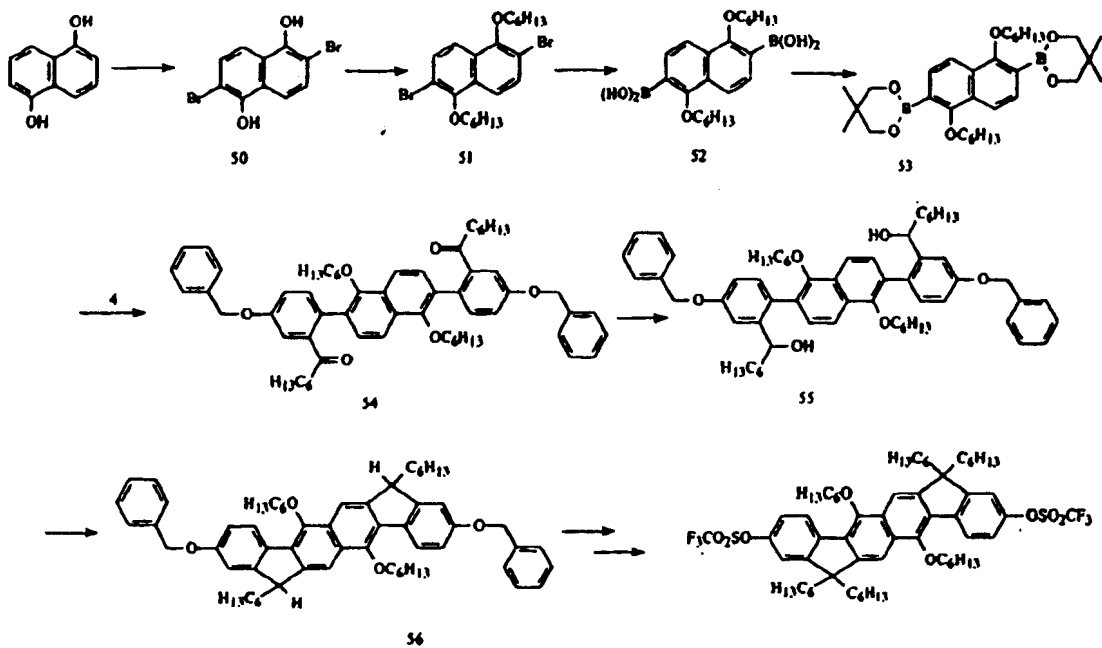
用于本发明构成聚合物的单体没有必要对之加以特别限制。只要所形成的聚合物满足通式(V)和(VI), 任何单体都可以使用。典型的合成步骤显示于反应方案 1-11 中。



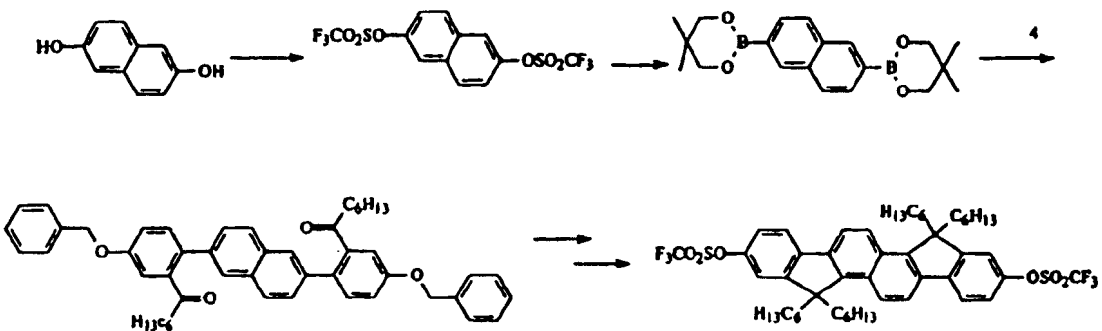
反应方案 2



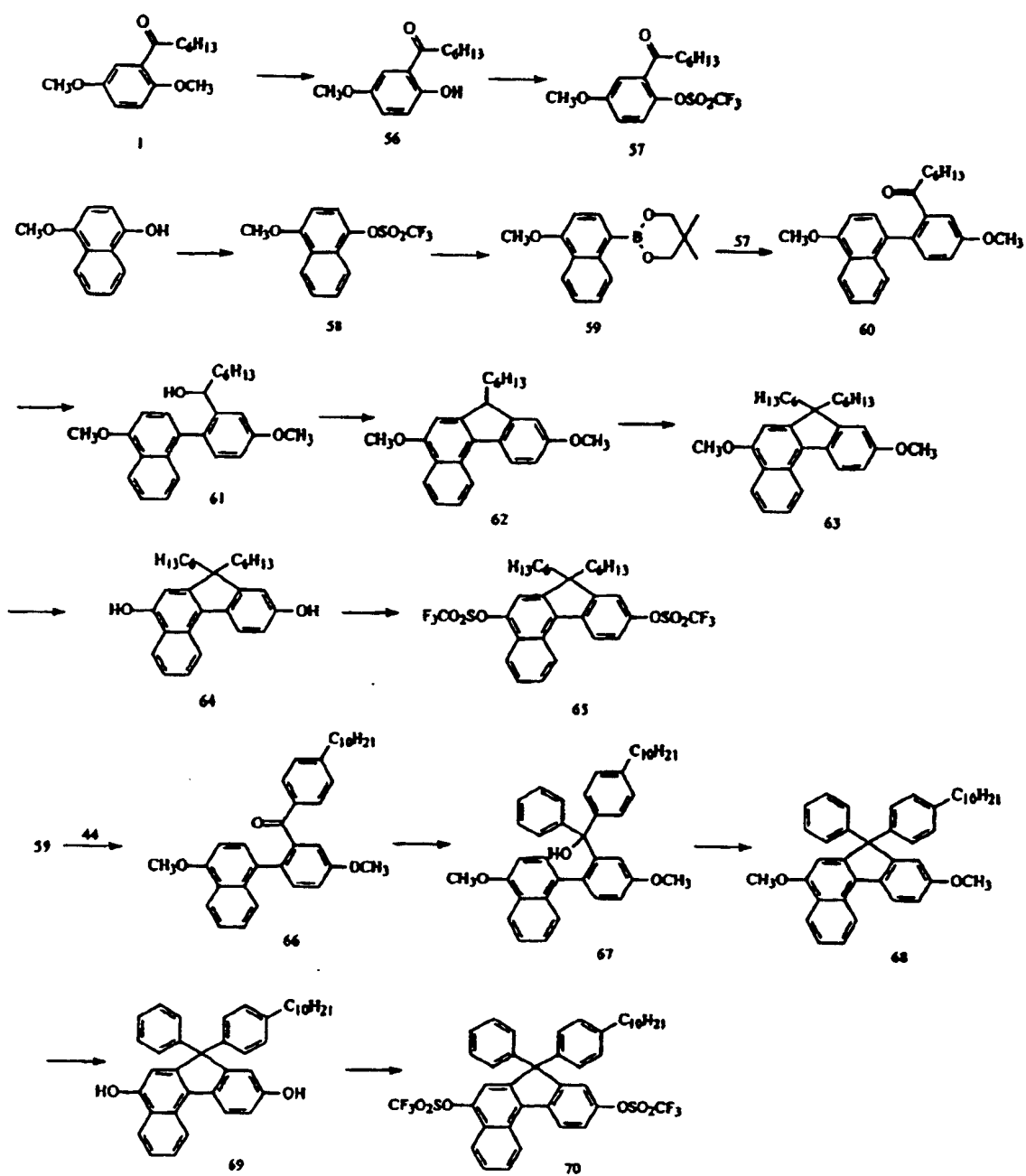
反应方案 4



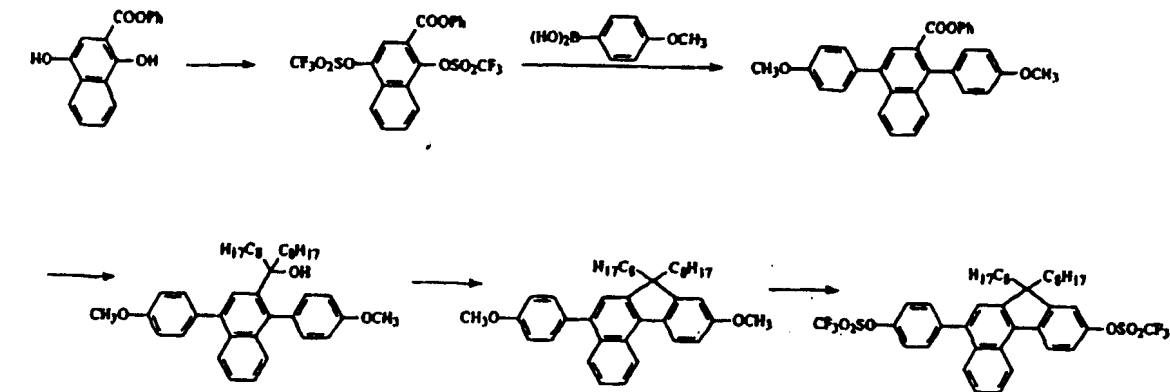
反应方案 5



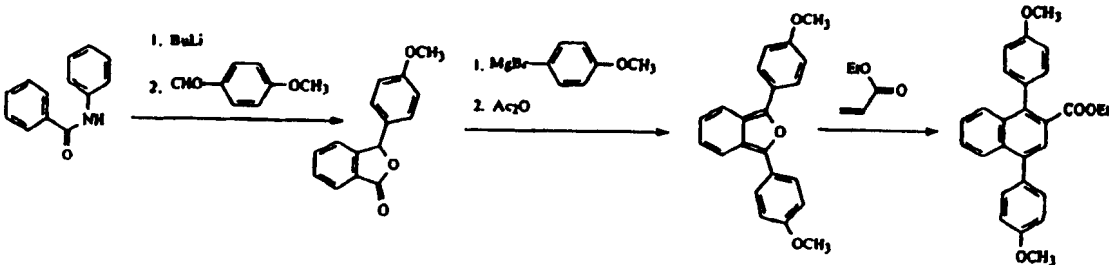
反应方案 6



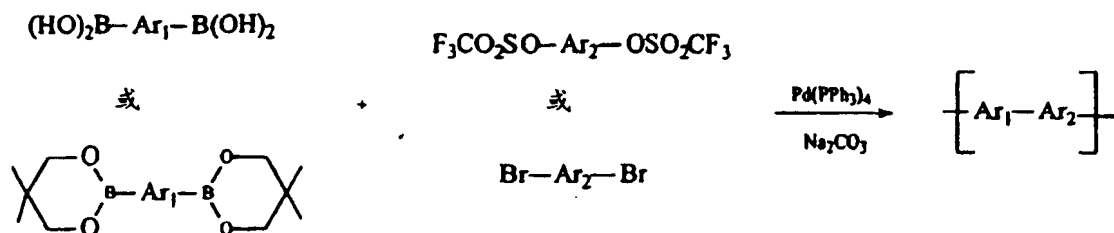
反应方案 7



另一途径



反应方案 10



反应方案 11

实施例 1: 化合物 1 (2,5-二甲氧基-庚酰苯)

把 1,4-二甲氧基苯 (15.0 g, 0.11 mol) 溶解于 100 mL 二氯甲烷中, 然后将溶液冷却至 0℃。向溶液中分批加入氯化铝 (17.37 g, 0.13 mol) 并将化合物搅拌 10 分钟。通过添加漏斗加入庚酰氯 (17.75 g, 0.12 mol)。2 小时后, 反应完成并用稀的 HCl 溶液谨慎地将反应中止。将有机相分离, 用稀的碳酸氢钠洗涤, 然后用硫酸镁干燥。用庚烷 (10/90) 作为洗脱剂, 将粗产物经由硅胶柱纯化, 获得纯的产物, 其为澄清的油状物 (产率 75%)。FD-MS: 250 (M⁺)。

实施例 2: 化合物 2 (2,5-二羟基-庚酰苯)

把化合物 1 (10.0 g, 0.040 mol) 溶解于 150 mL 甲苯中。向该溶液中分批加入氯化铝 (11.72 g, 0.088 mol)。将反应在 80℃ 加热过夜。冷却至室温后, 把反应倒入稀的 HCl 溶液中。将有机相分离, 并用二氯甲烷萃取水相。把合并的有机相用硫酸镁干燥。通过从己烷/乙酸乙酯中重结晶将粗产物纯化, 获得 6.42 g 纯的产物, 为黄色蓬松固体 (产率 72%)。

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0.89 (t, J = 6.6 Hz, 3 H), 1.28-1.39 (m, 6 H), 1.67-1.76 (m, 2 H), 2.91 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 5.37 (br, 1 H), 6.87 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 7.03 (dd, J₁ = 8.9 Hz, J₂ = 3.0 Hz, 1 H), 7.22 (d, J = 3.0 Hz, 1 H), 12.06 (s, 1 H); FD-MS: 222 (M⁺)。

实施例 3: 化合物 3 (5-苄氧基-2-羟基-庚酰苯) 的合成

把化合物 2 (53.60 g, 0.24 mol) 溶解于 500 mL 丙酮中。向溶液中加入无水碳酸钾 (36.66 g, 0.26 mol)。将混合物搅拌 10 分钟, 然后滴加苄基溴 (45.37 g, 0.26 mol)。把反应回流过夜。冷却至室温

后，将反应过滤并蒸发去丙酮。用乙醚萃取残余物并用硫酸镁干燥。用庚烷/乙酸乙酯(98/2)作为洗脱剂，将粗产物经由硅胶柱纯化。在从庚烷中进一步重结晶后获得 50.12 g 产物，为浅黄色固体(产率 0.67%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ

ppm: 0.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 3 H), 1.32-1.39 (m, 6 H), 1.64-1.71 (m, 2 H), 2.88 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 5.03 (s, 2 H), 6.91 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 7.15 (dd, $J_1 = 9.0$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, 1 H), 7.25 (d, $J = 3.0$ Hz, 1 H), 7.32-7.43 (m, 5 H), 11.99 (s, 1 H); FD-MS: 222 (M^+).

实施例 4: 化合物 4 的合成

将化合物 3 (50.0 g, 0.16 mol) 溶解于二氯甲烷中，然后冷却至 0℃。向溶液中加入三乙胺(19.4 g, 0.19 mol)，继之缓慢加入三氟甲磺酸酐(54.2 g, 0.19 mol)。在室温把混合物搅拌几小时直到反应完成为止。将反应用水中止，用二氯甲烷萃取，然后用 MgSO_4 干燥。使粗产物通过硅胶短垫重结晶，然后再从庚烷中重结晶，获得 55.0 g 纯的产物，为蓬松白色粉末(产率 77%)。FD-MS: 444 (M^+)。

实施例 5: 化合物 5 (2-溴-6-苄氧基萘) 的合成

把 6-溴-2-萘酚(50.0 g, 0.22 mol) 溶解于 150 mL DMF 中，然后加入碳酸钾(123.92 g, 0.90 mol)。将混合物搅拌 10 分钟，然后加入苄基溴(95.84 g, 0.56 mol)。把反应混合物在 90℃ 加热 4 小时，然后倒入水中。收集粗产物，为黄色粉末，然后通过从乙醇中重结晶纯化，获得 68.05 g 纯的产物，为闪亮白色针状物(产率 97%)。

^1H

NMR (CDCl_3) δ ppm: 5.17 (s, 2 H), 7.18 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 7.25 (dd, $J_1 = 8.9$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 1 H), 7.35-7.52 (m, 6H), 7.60 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 7.67 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 7.92 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 70.08, 107.09, 109.74, 117.15, 120.08, 127.56, 128.11, 128.42, 128.55, 128.64, 129.62, 130.09, 132.96, 136.57; FD-MS: 313 (M^+).

实施例 6: 化合物 6 (6-苄氧基-2-萘硼酸) 的合成

把化合物 5 (15.65 g, 0.050 mol) 溶解于 200 mL 无水 THF 中，然后冷却至 -78℃。向冷的溶液中滴加 $n\text{-BuLi}$ (30 mL, 2.5 M 正己烷中的溶液, 0.075 mol) 以将温度保持在 -60℃ 以下。1 小时后，加入

硼酸三甲酯 (10.39 g, 0.10 mol), 然后将反应搅拌 3 小时。将反应用稀的 HCl 中止, 在室温搅拌 1 小时, 然后用二氯甲烷萃取。把有机相用 MgSO_4 干燥, 然后浓缩。将粗产物从甲苯中重结晶, 获得浅灰色固体, 将该固体在甲醇中重结晶以除去不溶解的副产物。把纯的产物从滤液中浓缩, 为白色固体, 6.1 g (产率 44%)。FD-MS: 278 (M^+)。

实施例 7: 化合物 7 的合成

把化合物 4 (24.16 g, 0.054 mol) 和化合物 6 (13.60 g, 0.049 mol) 溶解于 100 mL 甲苯和 2 M Na_2CO_3 溶液 (36 mL, 0.072 mol) 中, 然后加入几滴相转移试剂 Aquat 336。将混合物通入氮气 10 分钟, 然后加入催化剂四(三苯基膦)钯 (0.85 g, 1.5 mol%)。将反应在 105°C 加热 3 小时。冷却下来后, 把有机相分离, 用二氯甲烷萃取有机相。将合并的有机相用 MgSO_4 干燥。将粗产物从己烷中重结晶两次, 获得 15.13 g 纯的产物, 为白色粉末 (产率 58%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0.73 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 0.92-0.97 (m, 4 H), 1.04-1.10 (m, 2 H), 1.35-1.40 (m, 2 H), 2.22 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 5.15 (s, 2 H), 5.21 (s, 2 H), 7.11-7.16 (m, 2 H), 7.26-7.52 (m, 14 H), 7.67 (d, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 14.04, 22.36, 24.56, 28.59, 31.35, 42.92, 70.06, 70.24, 106.87, 113.39, 117.12, 119.62, 127.12, 127.31, 127.37, 127.44, 127.96, 128.01, 128.53, 128.83, 129.51, 131.51, 135.40, 136.61, 142.18, 156.89, 157.82, 208.15; FD-MS: 528 (M^+)。

实施例 8: 化合物 8 的合成

把化合物 7 (11.20 g, 0.021 mol) 溶解于 100 mL 无水 THF 中, 然后冷却至 0°C。在氮气气氛下分批加入 LAH (1.60 g, 0.042 mol)。加入后, 将反应搅拌 15 分钟, 然后谨慎地用硫酸钠十水合物中止反应。把反应过滤, 并将沉淀固体用二氯甲烷洗涤。将滤液浓缩, 获得纯的产物, 定量产率 11.35g。

¹H NMR (CDCl₃)

δ ppm: 0.78 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 1.11-1.69 (m, 10 H), 4.81-4.85 (m, 1 H, OH), 5.15 (s, 2 H), 5.21 (s, 2 H), 6.96 (dd, J₁ = 8.5 Hz, J₂ = 2.6 Hz, 2 H), 7.20-7.52 (m, 14 H), 7.65 (s, 1H), 7.73 (d, J = 2.2 Hz, 1 H), 7.73-7.77 (m, 1 H); ¹³C NMR (CDCl₃): 14.00, 22.50, 25.81, 28.95, 31.60, 38.76, 70.07, 70.48, 106.97, 109.76, 111.76, 113.77, 119.47, 126.49, 127.55, 127.98, 128.03, 128.54, 128.59, 128.63, 128.79, 129.46, 131.37, 133.26, 133.54, 136.82, 143.92, 156.84; FD-MS: 530 (M⁺).

实施例 9: 化合物 9 的合成

把化合物 8 (14.10 g, 0.028 mol) 溶解于 100 mL 二氯甲烷, 然后冷却至 0°C. 向溶液中加入乙醚合三氟化硼 (5.9 g, 0.042 mol). 20 分钟后, 将反应谨慎地用饱和碳酸氢钠溶液中止. 把有机相分离, 用二氯甲烷萃取水相. 将合并的有机相用 MgSO₄ 干燥. 把粗产物从己烷中重结晶两次, 获得 8.21 g 产物, 为灰白色固体 (产率 56%).

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0.72 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 0.80-0.83 (m, 2 H), 1.03-1.12 (m, 6 H); 2.02-2.14 (m, 1 H), 2.17-2.27 (m, 1 H), 4.26-4.29 (m, 1 H), 5.10 (s, 2 H), 5.14 (s, 2 H), 6.96 (dd, J₁ = 8.3 Hz, J₂ = 2.2 Hz, 1 H), 7.16-7.47 (m, 14 H), 7.59 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 7.65-7.73 (m, 2 H), 7.93 (d, J = 8.7 Hz, 1 H); ¹³C NMR (CDCl₃): 14.00, 22.57, 24.41, 29.52, 31.52, 33.66, 47.10, 70.03, 70.40, 108.66, 111.51, 113.19, 118.79, 119.16, 119.70, 125.36, 126.83, 127.56, 127.60, 127.94, 128.01, 128.57, 128.61, 133.82, 135.35, 136.64, 136.93, 137.15, 142.34, 149.97, 155.86, 157.93; FD-MS: 512 (M⁺).

实施例 10: 化合物 10 的合成

把化合物 9 (8.20 g, 0.016 mol) 悬浮于 16 mL DMSO 中, 然后通过向混合物通以氮气 10 分钟对混合物进行脱气处理. 在氮气氛下向该混合物中加入 3 滴相转移试剂 Aquat®336 和 50% NaOH 水溶液 (2.56 g, 0.032 mol). 反应立即变成鲜亮的橙色. 然后滴加正己基溴 (3.20 g, 0.019 mol), 把反应加热至 80°C. 橙色消失, 反应变成浅黄色并且澄清. 20 分钟后, 把反应倒入水中, 然后用乙醚萃取. 将合并的有机相用水洗涤, 然后用 MgSO₄ 干燥. 除去溶剂后, 获得纯的产物, 为浅褐色至黄色油状物 (定量产率).

¹H NMR

(CDCl₃) δ ppm: 0.44-0.52 (m, 4 H), 0.76 (t, J = 7.1 Hz, 6 H), 0.94-1.12 (m, 12 H), 2.13-2.23 (m, 2 H), 2.42-2.52 (m, 2H), 5.21 (s, 2 H), 5.24 (s, 2 H), 7.05 (dd, J₁ = 8.2 Hz, J₂ = 2.3 Hz, 1 H), 7.11 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 7.33-7.58 (m, 14 H), 7.68 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 7.76-7.84 (m, 2 H), 8.16 (d, J = 9.2 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃): 13.94, 22.50, 23.50, 29.54, 31.31, 40.52, 57.22, 69.97, 70.35, 108.93, 109.42, 112.98, 118.68, 118.82, 119.41, 124.78, 125.97, 127.01, 127.62, 127.91, 127.99, 128.52, 128.58, 134.22, 135.02, 136.94, 137.01, 137.09, 143.56, 153.66, 155.55, 158.24; FD-MS: 596 (M⁺).

实施例 11: 化合物 11 的合成

把化合物 10 (9.55 g, 0.016 mol) 溶解于 100 mL 二氯甲烷中, 然后冷却至 0°C. 向溶液中滴加三溴化硼 (6.05g, 0.024 mol). 30 分钟后, 将反应用饱和碳酸氢钠溶液中止. 用二氯甲烷萃取水层, 并将合并有机层用水洗涤, 然后用 MgSO₄ 干燥. 将粗产物用最小量的二氯甲烷洗涤至 4.21 g, 获得纯的产物, 为浅棕黄色固体, 把滤液经由硅胶柱色谱法纯化, 获得 1.42 g 产物 (总产率 84%).

¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0.34-0.47 (m, 4 H), 0.69 (t, J = 7.0 Hz, 6 H), 0.90-1.05 (m, 12 H), 2.05-2.13 (m, 2 H), 2.33-2.43 (m, 2 H), 4.78 (br, 1 H), 4.93 (br, 1 H), 6.82 (dd, J₁ = 8.1 Hz, J₂ = 2.3 Hz, 1 H), 6.90 (d, J = 2.2 Hz, 1 H), 7.15 (J₁ = 9.0 Hz, J₂ = 2.3 Hz, 1 H), 7.24 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 7.57 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.67 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 8.06 (d, J = 9.1 Hz, 1 H); ¹³C NMR (CDCl₃): 13.93, 22.50, 23.51, 29.55, 31.34, 40.53, 109.45, 109.75, 111.37, 113.78, 117.60, 118.85, 118.88, 119.61, 125.09, 126.58, 128.80, 128.80, 134.92, 143.47, 152.08, 154.80; FD-MS: 416 (M⁺).

实施例 12: 化合物 12 的合成

把化合物 11 (5.60 g, 0.013 mol) 三乙胺 (3.56 g, 0.035 mol) 溶解于 80 mL 二氯甲烷中, 然后将溶液冷却至 0°C. 缓慢加入三氯甲磺酸酐 (9.10 g, 0.032 mol). 30 分钟后, 用水中止反应, 然后用二氯甲烷萃取水相. 将合并的有机相用水洗涤, 然后用 MgSO₄ 干燥. 把粗产物从庚烷中重结晶, 获得 7.12 g 纯的产物, 为浅奶油色针状物 (产率 79%).

¹H NMR (CDCl₃) δ

ppm: 0.30-0.40 (m, 4H), 0.69 (t, J = 6.9 Hz, 6 H), 0.88-1.04 (m, 12 H), 2.17-2.67 (m, 2 H), 2.38-2.48 (m, 2 H), 7.31-7.34 (m, 2 H), 7.48 (dd, J₁ = 9.2 Hz, J₂ = 2.5 Hz, 1 H), 7.83 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 7.87 (d, J = 2.5 Hz, 1 H), 7.91-7.98 (m, 2 H), 8.25 (d, J = 9.3 Hz, 1 H); ¹³C NMR (CDCl₃): 13.80, 22.32, 23.40, 29.22, 31.15, 40.03, 58.08, 115.56, 120.12, 120.23, 120.27, 120.76, 120.98, 125.93, 128.91, 129.10, 133.98, 138.58, 140.81, 145.08, 146.56, 149.20, 154.48; FD-MS: 680 (M⁺).

实施例 13: 化合物 13 的合成

把化合物 12 (1.81 g, 0.003 mol)、双(新戊基甘醇酸化)二硼 (1.31 g, 0.006 mol) 和乙酸钠 (1.55 g, 0.016 mol) 混合于 15 mL 二氧杂环己烷中。向混合物通以氮气 5 分钟, 然后加入催化剂双(二苯基膦基)二茂铁钯氯化物 (Pd(dppf)₂Cl₂) (70 mg, 0.03 mol%) 和配位 dppf (40 mg, 0.03 mol%)。在氮气氛下把反应加热至 80°C。将反应用二氯甲烷和水萃取, 然后使粗产物通过硅胶短垫, 获得 1.31 g 纯的产物, 为浅黄色泡沫状物 (产率 82%)。

¹H NMR (CDCl₃): 0.26-0.40 (m, 4 H), 0.66 (t, J = 7.0 Hz, 6 H), 0.83-0.98 (m, 12 H), 1.07 (s, 12 H), 2.21-2.31 (m, 2 H), 2.42-2.52 (m, 2 H), 3.83 (s, 4 H), 3.84 (s, 4 H), 7.75 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 7.83 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.85-7.92 (m, 4 H), 8.18 (d, J = 8.5 Hz, 1 H), 8.44 (s, 1 H); ¹³C NMR (CDCl₃): 13.91, 21.95, 22.04, 22.49, 23.48, 29.54, 31.31, 31.92, 31.97, 40.09, 57.31, 72.35, 72.44, 109.77, 118.47, 122.62, 127.10, 129.00, 130.06, 131.75, 132.61, 133.18, 136.64, 139.72, 144.00, 144.78, 151.40; FD-MS: 608 (M⁺).

实施例 14: 化合物 14 (2,6-二己氧基萘) 的合成

在碳酸钾 (129.6 g, 0.94 mol) 存在下, 在 95°C 使 2,6-二羟基萘 (30.0 g, 0.19 mol) 与正己基溴 (68.06 g, 0.41 mol) 在 400 mL DMF 中反应 3 小时。把反应倒入 700 mL 水中, 然后将沉淀物过滤, 用水洗涤, 并干燥。将粗产物从乙醇中重结晶, 获得 54.5 g (产率 88%) 纯的产物白色晶体。

$^1\text{H NMR CDCl}_3$ δ (ppm): 0.91

(t, $J = 6.9$ Hz, 6 H), 1.32-1.40 (m, 8H), 1.44-1.54 (m, 4H), 1.77-2.86 (m, 4H), 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 7.06-7.12 (m, 4H), 7.60 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); M.p. 78-79 °C; FD-MS: 328 (M^+).

实施例 15: 化合物 15 的合成

把化合物 14 (25.5 g, 0.078 mol) 溶解于 250 mL 二氯甲烷中, 然后冷却至 0°C. 向溶液中分批加入氯化铝 (12.7 g, 0.085 mol), 然后经由添加漏斗加入庚酰氯 (12.4 g, 0.093 mol). 用 TLC 监控反应, 然后用 2N HCl 溶液谨慎地将反应中止. 将反应用二氯甲烷萃取, 然后把合并的有机相用 MgSO_4 干燥. 将粗产物从庚烷中重结晶, 获得 25.4 g (产率 74%) 浅黄色粉末.

$^1\text{H NMR CDCl}_3$ δ (ppm): 0.77-0.85 (m, 9 H), 1.21-1.39 (m, 18 H), 1.61-1.76 (m, 6 H), 2.84 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 3.91-4.00 (m, 4 H), 6.98 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H), 7.04 (dd, $J_1 = 9.1$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 1 H), 7.09 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 7.48 (d, $J = 9.2$ Hz, 1 H), 7.61 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H); FD-MS: 440 (M^+).

实施例 16: 化合物 16 的合成

将化合物 15 (20.0 g, 0.045 mol) 溶解于 200 mL 二氯甲烷中, 然后冷却至 0°C. 向溶液中缓慢加入三溴化硼 (34.45 g (13.0 mL), 0.14 mol). 把反应搅拌 1 小时, 然后谨慎地用饱和 NaHCO_3 溶液中止反应. 将反应用二氯甲烷萃取, 把合并的有机相用 MgSO_4 干燥. 将粗产物从庚烷中重结晶, 获得 10.2 g (产率 83%) 纯的产物, 为黄色固体.

$^1\text{H NMR CDCl}_3$ δ (ppm): 0.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.29-1.35 (m, 6 H), 1.77-1.84 (m, 2 H), 3.13 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 5.04 (br, 1 H), 7.10-7.19 (m, 3 H), 7.72 (d, $J = 9.9$ Hz, 1 H), 7.94 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H), 12.75 (s, 1 H); FD-ES: 273 ($M + 1$) $^+$.

实施例 17: 化合物 17 的制备

把化合物 16 (30.02 g, 0.11 mol) 溶解于 200 mL 丙酮中. 向溶液中加入碳酸钾 (38.05 g, 0.28 mol) 和催化量的 18-冠-6. 将混合物搅拌 5 分钟, 然后加入苄基溴 (47.2 g, 0.28 mol). 把反应加热回流 2 小时, 然后除去溶剂. 用二氯甲烷/水萃取残余物. 通过用庚烷重结晶获得纯的产物 (40.1 g, 产率 80%).

^1H NMR CDCl_3) δ (ppm): 0.72 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 1.12-1.19 (m, 6 H), 1.52-1.61 (m, 2 H), 2.78 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 5.01 (s, 2 H), 5.04 (s, 2 H), 7.03 (d $J = 2.5$ Hz, 1 H), 7.09 (d, $J = 9.4$ Hz, 1 H), 7.10 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 7.18-7.34 (m, 10 H), 7.46 (d, $J = 9.2$ Hz, 1 H), 7.56 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H); FD-ES: 453 ($M + 1$) $^+$.

实施例 18: 化合物 18 的制备

把化合物 17 (16.0 g, 0.035 mol) 溶解于 200 mL 甲苯中。向溶液中加入无水溴化镁/乙醚配合物 (9.12 g, 0.035 mol)。将反应回流过夜。把反应冷却然后加入水。将有机相分离, 用醚萃取水相。把合并的有机相用 MgSO_4 干燥。用庚烷/醚作为洗脱剂, 经由硅胶柱色谱法纯化, 获得纯的产物 (11.5 g, 产率 90%)。

^1H NMR CDCl_3) δ (ppm): 0.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.29-1.35 (m, 6 H), 1.77-1.84 (m, 2 H), 3.08 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 5.11 (s, 2 H), 7.93-7.46 (m, 8 H), 7.68 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 7.92 (d, $J = 9.2$ Hz, 1 H), 12.74 (s, 1 H); FD-MS: 362 (M^+).

实施例 19: 化合物 19 的合成

把化合物 18 (3.02 g, 0.0083 mol) 溶解于 30 mL 二氯甲烷中, 然后冷却至 0°C 。向溶液中滴加三乙胺 (1.01 g, 0.0099 mol) 和三氟甲烷磺酸酐 (2.85 g, 0.01 mol)。20 分钟后, 将反应用水中止, 然后用二氯甲烷萃取。经由通过短硅胶柱获得纯的产物 (4.0 g, 定量产率)。FD-MS: 494 (M^+)。

实施例 20: 化合物 20 的合成

把化合物 6 (9.27 g, 0.033 mol) 和化合物 19 (15.0 g, 0.030 mol) 溶解于 150 mL 甲苯中。向溶液中加入 2 M Na_2CO_3 (30 mL, 0.060 mol), 然后一滴相转移试剂 Aliquat 336。将混合物通以氮气 10 分钟, 然后加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.52 g, 1.5 mol%)。把反应在 105°C 加热 3 小时然后冷却。将反应用二氯甲烷萃取, 然后把合并的有机相用 MgSO_4 干燥。将粗产物从庚烷中重结晶, 获得 10.34 g (产率 60%) 纯的产物, 为浅黄色固体。FD-MS: 578 (M^+)。

实施例 21: 化合物 21 的合成

把化合物 20 (1.0 g, 1.7 mmol) 溶解于 10 mL 无水 THF 中, 然后冷却至 0°C 。向溶液中加入 LiAlH_4 (0.10 g, 2.6 mmol)。将反应搅拌

20 分钟, 用硫酸钠十水合物中止反应, 然后过滤。把沉淀物用二氯甲烷彻底洗涤。将滤液蒸发, 获得 0.81 g (产率 81%) 纯的产物, 为黄色固体。FD-MS: 580 (M^+)。

实施例 22: 化合物 22 的合成

把化合物 21 (8.85 g, 0.015 mol) 溶解于二氯甲烷中, 然后冷却至 0°C。向溶液中滴加三氟乙酸 (2.47 g, 0.022 mol)。20 分钟后, 用水中止反应, 然后用二氯甲烷萃取。将粗产物从庚烷中重结晶, 获得纯的产物白色浆状固体 (6.36 g, 产率 75%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.32-0.37 (m, 2 H), 0.61 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 0.83-0.92 (m, 4 H), 1.26-1.38 (m, 2 H), 2.53-2.55 (m, 2 H), 4.86 (br, 1 H), 5.21 (s, 4 H), 7.25-7.53 (m, 17 H), 7.68 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.92 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 8.09 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 13.87, 22.42, 29.38, 31.29, 33.79, 46.36, 70.06, 108.61, 118.85, 119.26, 125.45, 125.81, 126.73, 127.62, 128.03, 128.63, 133.96, 136.94, 137.77, 143.45, 155.95; FD-MS: 562 (M^+)。

实施例 23: 化合物 23 的合成

把化合物 22 (1.0 g, 1.78 mmol) 悬浮于 2 mL DMSO 中。通以氮气 5 分钟对悬浮液进行脱气处理。向悬浮液中加入 50% NaOH 水溶液 (0.28 g, 3.56 mmol) 和一滴相转移试剂 Aliquat 336, 继之缓慢加入正己基溴 (0.35 g, 2.13 mmol)。在加入 NaOH 时, 反应变成鲜亮的橙色, 而当加入正己基溴时则变为浅黄色。将反应加热至 80°C 20 分钟, 在此过程中, 反应变成澄清的浅黄色溶液。把反应倒入水中, 用乙醚萃取并干燥, 获得定量纯的产物, 为灰白色固体。

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.21-0.25 (m, 4 H), 0.59 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 0.74-0.92 (m, 8 H), 1.26-1.34 (m, 4 H), 2.65-2.70 (m, 4 H), 5.19 (s, 4 H), 7.30-7.44 (m, 10 H), 7.51 (d, $J = 7.2$ Hz, 4 H), 7.77 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.90 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 8.30 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 13.83, 22.36, 23.54, 29.39, 31.15, 40.12, 59.95, 69.99, 109.15, 118.58, 118.77, 124.67, 125.38, 127.11, 127.64, 128.01, 128.60, 134.65, 136.92, 137.48, 145.14, 155.54; FD-MS: 646 (M^+)。

实施例 24: 化合物 24 的合成

把化合物 23 (1.0 g, 1.5 mmol) 溶解于 30 mL 二氯甲烷中, 然后冷却至 0°C。向溶液中滴加三溴化硼 (0.85 g, 3.4 mmol)。30 分钟后,

用饱和碳酸氢钠中止反应。用二氯甲烷萃取水层，把合并的有机层用水洗涤，然后用 MgSO_4 干燥。将粗产物用最小量的二氯甲烷洗涤至 0.41 g，获得纯的产物，为浅棕黄色固体，并用乙醚/庚烷作为洗脱剂，将滤液经由硅胶柱色谱法纯化，获得 0.19 g 产物 (总产率 74%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 0.18-

0.28 (m, 4 H), 0.60 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 0.74-0.98 (m, 8 H), 1.12-1.31 (m, 4 H), 2.63-2.68 (m, 4 H), 5.08 (br, 2 H), 7.20 (dd, $J_1 = 9.1$ Hz, $J_2 = 2.6$ Hz, 2 H), 7.30 (d, $J = 2.6$ Hz, 2 H), 7.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H); FD-MS: 466 (M^+).

实施例 25: 化合物 25 的合成

把化合物 24 (1.0 g, 2.14 mmol) 溶解于二氯甲烷中，然后冷却至 0°C 。向溶液中加入三乙胺 (0.54 g, 5.36 mmol)，继之缓慢加入三氯甲烷磺酸酐 (1.51 g, 5.36 mmol)。将反应在室温搅拌 30 分钟，然后用水中止。用二氯甲烷萃取反应，然后把有机相用 MgSO_4 干燥，将粗产物从庚烷中重结晶，获得 1.1 g 纯的产物，为浅黄色晶体 (产率 70%)。

$^1\text{H NMR}$

(CDCl_3) δ ppm: 0.13-0.23 (m, 4 H), 0.59 (t, $J = 7.0$ Hz, 6 H), 0.74-0.89 (m, 12 H), 2.66-2.72 (m, 4 H), 7.50 (dd, $J_1 = 9.3$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 2 H), 7.90 (d, $J = 2.6$ Hz, 2 H), 7.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 8.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 8.44 (d, $J = 9.4$ Hz, 2 H); 13.74, 22.24, 23.39, 29.13, 31.04, 40.06, 60.53, 119.88, 120.07, 121.18, 125.61, 128.59, 128.81, 133.98, 139.87, 145.87, 146.25, FD-MS: 730 (M^+).

实施例 26: 化合物 26 的合成

把化合物 22 (7.0 g, 12.46 mmol) 悬浮于 15 mL DMSO 中。通过通入氮气 5 分钟对悬浮液进行脱气处理。向悬浮液中加入 50% NaOH 水溶液 (1.96 g, 24.92 mmol) 和 3 滴相转移试剂 Aliquat 336，继之缓慢加入 2-乙基己基溴 (2.89 g, 14.94 mmol)。在加入 NaOH 时，反应变成鲜亮的橙色，而当加入 2-乙基己基溴时则变为浅黄色。将反应在 80°C 加热 20 分钟，在此过程中，反应变成澄清的浅黄色溶液。把反应倒入水中，用乙醚萃取并干燥，获得定量 6.8 g 纯的产物，为浅黄色粘稠油状物 (产率 92%)。FD-MS: 674 (M^+)

实施例 27: 化合物 27 的合成

将化合物 26 (8.0 g, 11.87 mmol) 溶解于二氯甲烷中，然后加热

至 0°C。向溶液中滴加三溴化硼 (7.47 g, 29.68 mmol)。把反应搅拌 20 分钟, 用饱和 Na_2CO_3 溶液中止反应, 然后用二氯甲烷萃取。用 1/1 二氯甲烷/庚烷作为洗脱剂, 将粗产物经由硅胶柱色谱法纯化, 获得 3.5 g 纯的产物, 为浅褐色固体 (产率 60%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0.16-0.87 (m, 26 H), 2.62-2.67 (m, 4 H), 7.20 (dd, $J_1 = 9.1$ Hz, $J_2 = 1.3$ Hz, 2 H), 7.28 (d, $J = 2.6$ Hz, 2 H), 7.73 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.88 (dd, $J_1 = 8.3$ Hz, $J_2 = 1.2$ Hz, 2 H), 8.28 (dd, $J_1 = 9.1$ Hz, $J_2 = 2.6$ Hz, 2 H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 10.34, 13.86, 13.96, 22.46, 22.55, 23.25, 26.51, 27.70, 29.42, 31.22, 32.79, 35.64, 41.18, 43.51, 59.70, 111.47, 111.50, 131.31, 117.33, 117.36, 118.76, 125.35, 125.47, 125.54, .61, 126.68, 126.73, 134.53, 134.62, 137.25, 137.32, 145.34, 145.46, 151.85; FD-MS: 494 (M^+).

实施例 28: 化合物 28

把化合物 27 (3.50 g, 7.1 mmol) 溶解于 100 mL 二氯甲烷中, 然后冷却至 0°C。向溶液中加入三乙胺 (1.43 g, 14.1 mmol), 继之缓慢加入三氟甲磺酸酐 (4.41 g, 15.6 mmol)。将反应在室温搅拌 20 分钟, 然后用水中止反应。用二氯甲烷萃取反应, 然后将有机相用 MgSO_4 干燥。用二氯甲烷/庚烷 (5/95) 作为洗脱剂, 将粗产物经由硅胶柱色谱法纯化, 获得 2.35 g 纯的产物, 为浅奶油色固体 (产率 44%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0.11-1.26 (m, 26 H), 2.67-2.71 (m, 4 H), 7.50 (d, $J = 9.4$ Hz, 2 H), 7.89 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H), 7.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 8.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 8.45 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H), 8.47 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 10.12, 13.50, 13.66, 22.23, 22.36, 22.72, 23.09, 26.56, 27.54, 29.09, 31.03, 32.79, 35.76, 40.96, 43.36, 60.27, 119.74, 120.09, 121.05, 121.13, 126.09, 128.87, 128.97, 133.94, 133.99, 139.91, 139.93, 146.22, 146.33, 146.37, 146.38; FD-MS: 758 (M^+).

实施例 29: 化合物 29 的合成

向 500 mL 圆底烧瓶中加入 200 mL 二氯甲烷和苯基癸烷 (37.6 g, 0.17 mol)。将溶液冷却至 0°C, 然后分批加入氯化铝 (18.4 g, 0.14 mol), 继之缓慢加入邻溴苯甲酰氯 (25.2 g, 0.11 mol)。把反应在室温搅拌直到反应完成为止, 然后冷却至 0°C, 用 2 N HCl 溶液谨慎地中止反应。将反应用二氯甲烷萃取, 然后把合并的有机相用 MgSO_4 干燥。将粗产物经由硅胶柱色谱法纯化, 获得 41.6 g 纯的产物, 为澄清油状

物(产率 90%)。FD-MS: m/z 401 (M^+)。

实施例 30: 化合物 30 (4-(2-乙基己氧基)-溴苯)的合成

向 1-L 圆底烧瓶中加入 4-溴苯酚(60.0 g, 0.35 mol)、碳酸钾(52.7 g, 0.38 mol)、2-乙基己基溴(73.7 g, 0.38 mol)和 DMF 200 mL。把反应混合物在 90°C 于氮气气氛下搅拌过夜。把反应倒入水中, 用醚萃取三次, 将合并的有机相用水洗涤三次, 然后用 $MgSO_4$ 干燥。除去溶剂后, 获得粗产物, 为浅褐色液体。用乙醚/己烷(10/90)作为洗脱剂, 经由硅胶色谱法纯化, 获得纯的产物, 为浅黄色液体, 71.2 g (产率 72%)。

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.88-0.93 (m, 6H, CH_3), 1.27-1.46 (m, 8H), 1.65-1.74 (m, 1H), 3.78 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, OCH_2), 6.76 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 11.08, 14.08, 23.03, 23.80, 29.05, 30.46, 39.29, 70.72, 112.42, 116.29, 132.11, 158.47; FD-MS: m/z 285 (M^+)。

实施例 31: 化合物 31 (2,6-二(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)蒽醌

向 2-L 圆底烧瓶中加入 2,6-二羟基蒽醌(80.0 g, 0.33 mol)、咪唑(108.8 g, 1.6 mol)、叔丁基二甲基甲硅烷基氯(115.5 g, 0.77 mol)和 DMF 600 mL。将黑红色混合物在加热至 90°C 3 小时。TLC 指示反应完成。将反应冷却, 然后倒入 2 L 冷水中。过滤去黑绿色针状沉淀物, 然后用水和甲醇洗涤。把黑绿色晶体溶解于醚中, 然后过滤去黑色不溶解部分。将鲜亮黄色滤液浓缩, 把粗产物悬浮于沸腾的甲醇中, 然后过滤获得 85.1 g 纯的产物, 为黄色丝状晶体(产率 54%)。

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.28 (s, 12H), 1.00 (s, 18H), 7.14 (dd, $J_1 = 8.5$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 8.17 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): -4.36, 25.53, 117.35, 125.34, 127.57, 129.73, 135.73, 161.26, 182.17; M.p. 131-133 °C; FD-MS: m/z 468 (M^+)。

实施例 32: 化合物 32 (2,6-二羟基-9,10-二(4-(2-乙基己氧基)苯基)蒽)

把化合物 30 (18.3 g, 0.064 mol)溶解于 60 mL 无水 THF 中, 然后冷却至 -78 °C。向溶液中缓慢加入 $n-BuLi$ (2.5 M 在己烷中的溶

液, 25.6 mL, 0.064 mol) 以便将温度保持在 -60°C 以下。加入后, 将橙黄色溶液在 -78°C 搅拌一小时。把化合物 31 (10.0 g, 0.021 mol) 溶解于 30 mL 无水 THF 中, 然后滴加到上述冷的溶液中。3 小时后 TLC 分析指示反应完成。将反应稍微升温, 然后缓慢加入 HI 溶液 (47% 在水中的溶液, 39 mL, 0.21 mol) 以便中止反应并去保护 TBDMS 基团。把深褐色反应加热回流 10 分钟, 然后减压去除大部分溶剂。然后将反应混合物用二氯甲烷萃取三次。把合并的有机相用饱和偏硫酸氢钠溶液、水、和盐水洗涤, 然后用 MgSO_4 干燥。获得粗产物, 为褐色粘性油状物, 然后用 15/85 醚/己烷作为洗脱剂, 经由硅胶柱色谱法纯化。获得纯的产物, 为浅绿黄色固体 5.5 g (产率 42%)。

 ^1H NMR

(CDCl_3) δ (ppm): 0.92-1.01 (m, 12H, CH_3), 1.26-1.46 (m, 16H), 1.77-1.86 (m, 2H), 3.96 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H, OCH_2), 4.93 (s, br, 2H, OH), 6.91 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 6.95 (dd, $J_1 = 9.5$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, phenyl), 7.31 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, phenyl), 7.60 (d, $J = 9.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 11.17, 14.13, 23.09, 23.91, 29.13, 30.58, 39.46, 70.62, 106.88, 114.49, 118.59, 127.33, 129.00, 129.93, 131.02, 132.21, 151.75, 158.72; M.p. $195-197^{\circ}\text{C}$; FD-MS: m/z 618 (M^+).

实施例 33: 化合物 33 (2, 6-二(三氟甲磺酸根合)-9, 10-二(4-(2-乙基己氧基)苯基)蒽)

把化合物 32 (4.5 g, 0.007 mol) 溶解于 50 mL 无水吡啶中, 然后冷却至 0°C 。向该褐红色溶液缓慢加入三氟甲磺酸酐 (6.2 g, 0.022 mol)。将黑绿色反应在室温搅拌 20 分钟。TLC 指示反应完成。把反应倒入水中, 然后用乙醚萃取 (3×200 mL)。将合并的有机相用 2N HCl (2×200 mL) 洗涤, 然后用 MgSO_4 干燥。用 CH_2Cl_2 /己烷 (10/90) 作为洗脱剂, 将粗产物经由硅胶柱色谱法纯化, 获得 5.9 g 蓝色荧光的黄色晶状产物 (产物 92%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.94-1.04 (m, 12H, CH_3), 1.38-1.60 (m, 16H), 1.81-1.88 (m, 2H), 4.01 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H, OCH_2), 7.16 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, 苯基), 7.25 (dd, $J_1 = 9.5$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, 苯基), 7.66 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H); M.p. $103-104^{\circ}\text{C}$; FD-MS: m/z 882 (M^+).

实施例 34: 化合物 34 (2,6-二(2,2-二甲基三亚甲基乙硼酸根合)-9,10-二(4-(2-乙基己氧基)苯基)蒽)

将化合物 33 (4.1 g, 0.005 mol)、双(新戊基甘醇酸化)二硼(2.3 g, 0.01 mol)、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钨(II)/二氯甲烷配合物(0.23 g, 相对于化合物 33 是 6 mol%), 1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(0.15 g, 相对于化合物 33 是 6 mol%)和乙酸钾(2.7 g, 0.028 mol)与 50 mL 二氧杂环己烷混合。用氮气将混合物脱气 10 分钟, 然后加热至 80 °C 过夜。把反应冷却, 然后加入冰水 50 mL。形成褐色沉淀物, 将其过滤, 用水和己烷洗涤。把褐黄色固体溶解于醚中, 用水(5 循环 100 mL)洗涤除去副产物新戊二醇, 获得 3.3 g 产物, 为浅褐黄色固体(产率 88%)。

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.94-1.04 (m, 24H, CH_3), 1.21-1.43 (m, 16H), 1.80-1.88 (m, 2H), 3.72 (s, 8H), 4.02 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H, OCH_2), 7.14 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, 苯基), 7.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, 苯基), 7.62-7.70 (m, 4H), 8.28 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 11.24, 14.16, 21.95, 23.12, 23.95, 29.20, 30.64, 31.83, 39.57, 70.71, 72.24, 114.38, 126.02, 128.25, 130.20, 130.98, 131.26, 132.38, 132.49, 134.41, 134.52, 137.47, 158.59; M.p. 191-193 °C; FD-MS: m/z 810 (M^+).

聚合物的合成

实施例 35: 通过 Suzuki 偶联反应合成聚合物的一般方法

把等摩尔的芳族二溴化物或二-三氟甲磺酸酯和芳族二硼化合物以及和相转移试剂 Aliquat®336 (相对于单体是 0.10 当量)溶解于甲苯(甲苯与水的比例(v/v)为约 3/1)中。向该溶液中加入 2 M Na_2CO_3 水溶液(相对于单体是 3.3 当量)。将反应通入干燥氮气 15 分钟, 然后加入催化剂四(三苯基膦)钯(相对于单体是 0.03 当量)。在强力回流下把反应加热 12-24 小时, 然后加入少量苯基硼酸以将溴基团封端。将反应加热 5 小时, 然后加入溴苯以封端硼酸酯基团。把反应加热另外 4 小时, 然后倒入 200 mL 甲醇中。将沉淀的聚合物用甲醇洗涤, 用 HCl 溶液稀释, 并干燥。用二硫代氨基甲酸二乙酯将聚合物处理两次: 把聚合物溶解于甲苯中, 二硫代氨基甲酸二钠在水中的溶液(1 g 在 10 mL 水中的溶液), 然后在氮气氛下于 60 °C 将混合物搅拌过夜。把甲苯层分离、浓缩, 然后将聚合物在甲醇中沉淀两次。使用 Soxhlet 装置用丙酮将聚合物萃取过夜以除去低聚物。将聚合物在真空中于 45 °C 干燥。

电致发光装置的构造和性能

实施例 36

满足本发明要求的电致发光装置是按照以下方法制造的。有机电致发光介质具有本发明所述的有机化合物单一层。

a) 将铟-锡氧化物 (ITO) 涂布的玻璃基片相继在商用清洁剂中超声处理, 用去离子水清洗, 在甲苯蒸气中脱脂, 然后暴露于紫外线和臭氧中几分钟。

b) 在有控制的旋转速度下, 将 PEDOT (1.3% 在水中的溶液, 得自 H. C. Stark 的 Baytron P 试验产品 AI 4083) 离心涂布到 ITO 上, 以获得 500 埃的厚度。将涂布层在烘箱中于 110 °C 烘烤 10 分钟。

c) 将化合物的甲苯溶液 (300 mg 在 30 mL 溶剂中) 通过 0.2 μm Teflon 过滤器过滤, 然后在有控制的旋转速度下把溶液离心涂布到 PEDOT 上。薄膜厚度为 500-700 埃。

d) 在有机薄膜的顶面沉积包括 15 埃的 CsF 盐的阴极层, 继之沉积 2000 埃的 10:1 原子比例的 Mg 和 Ag。

上述步骤完成了电致发光装置的沉积。然后将装置密封包装在防护周围环境的带手套的干燥箱中。

表 1 概述了按照本发明制备的聚合物的表征。由聚合物的稀溶液和固体薄膜获得吸收 (AB) 和光致发光 (PL) 光谱, 由 ITO/PEDOT/有机化合物/CsF/Mg:Ag 电致发光装置获得电致发光光谱。实施例 36 示例说明了电致发光装置的构造。附图 2 和 5 分别显示化合物 231 和 206 的 AB 和 PL 光谱。附图 3 和 6 分别显示化合物 231 和 206 的 EL 光谱。化合物 231 和 206 的电致发光装置的电压-电流特性分别显示于附图 4 和 7 中。

表1. 实施例的聚合物的表征

化合物	M_w^a	PDI	T_d (°C)	T_g (°C)	UV ^b (λ_{max} nm)	PL ^c (λ_{max} nm)	EL (λ_{max} nm)
165	16300	1.70	428	183	380	420 (382)	452
167	23200	2.30	441	50	342	396 (342)	412
168	29200	1.97	418	86	376	420 (380)	452
174	34400	2.01	429	138	392	424 (394)	456
190	7000	1.85	426	137	378	424 (394)	476
221	14100	1.80	430	190	362	410 (364)	440
206	38200	2.15	358	NO ^f	392	432 (394)	468
231	39300	2.62	405	123	428	522 (430)	520
215	13100	1.65	433	140	388	426 (384)	456
133	29000	2.27	420	72	358	422 (360)	468
280	976	1.21	278	70	NA ^d	NA	NA
282	4920	1.57	454	182	394 ^e	448 (396) ^e	488
278	2550	1.35	449	128	380 ^e	428 (382) ^e	NA
284	1860	1.28	236	54	368 ^e	430 (370) ^e	NA
198	7990	2.52	436	174	384	448 (386)	452
199	6890	1.50	421	NO	384	424 (386)	NA
201	14100	1.68	405	76	388	450 (378)	460
273	5190	1.38	409	175	364	442 (366)	468

^a 平均分子量，使用聚苯乙烯作为标准，通过尺寸排阻色谱法测定的。^b 为固体状态薄膜，^c 为固体状态薄膜，括号里的数字是激发波长，^d 不能得到，^e 在甲苯溶液中，^f 未观察到。

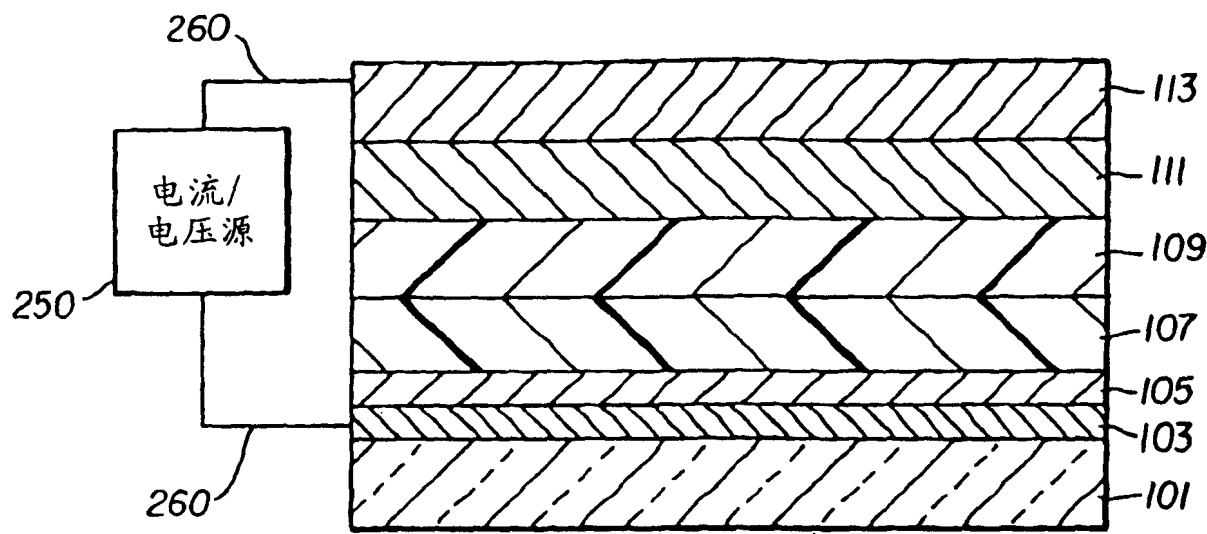


图 1

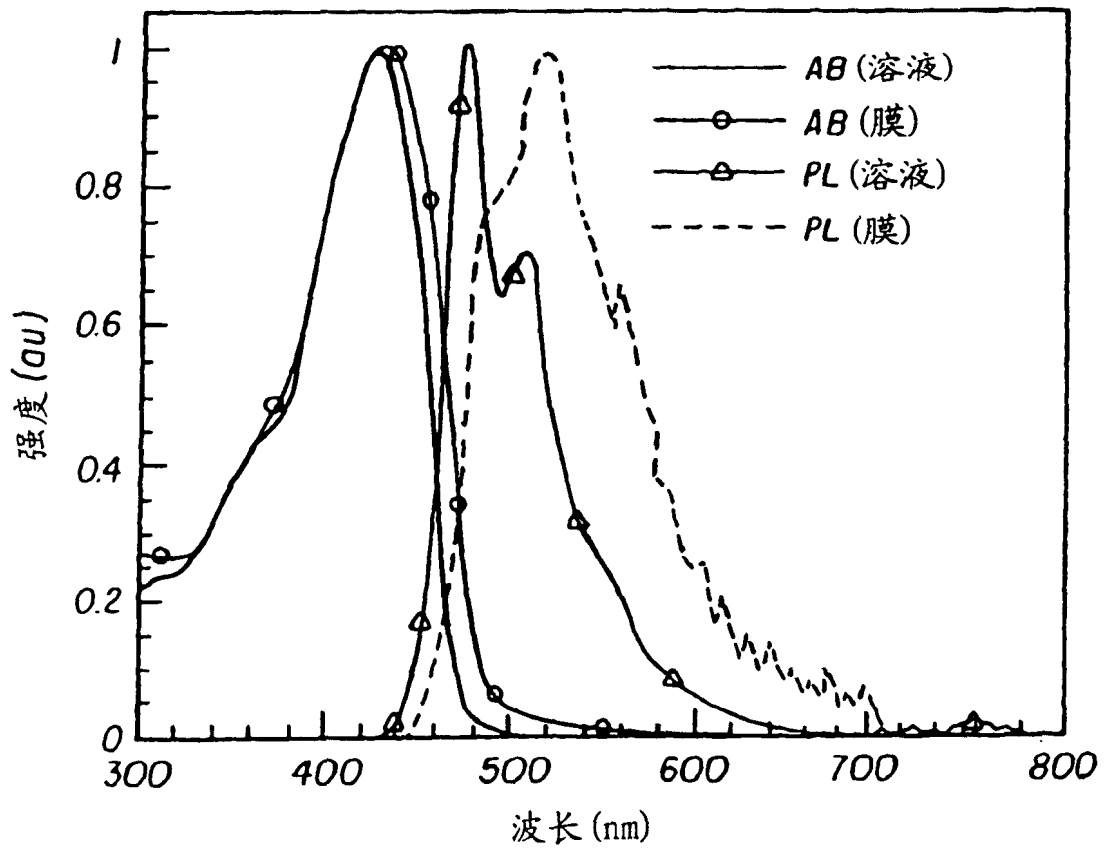


图 2

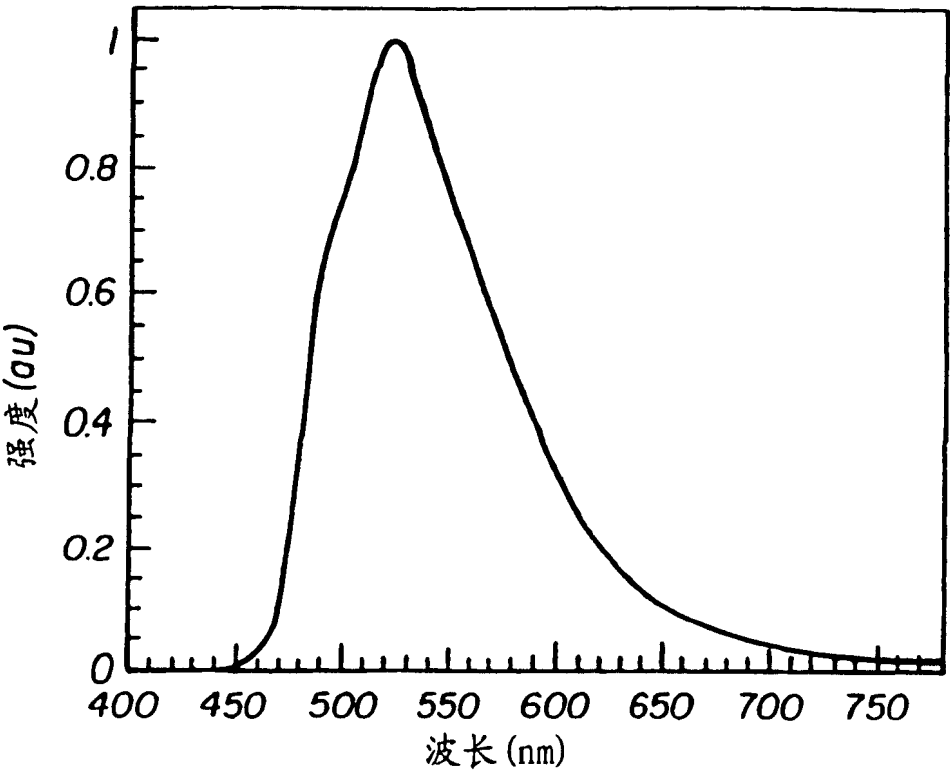


图 3

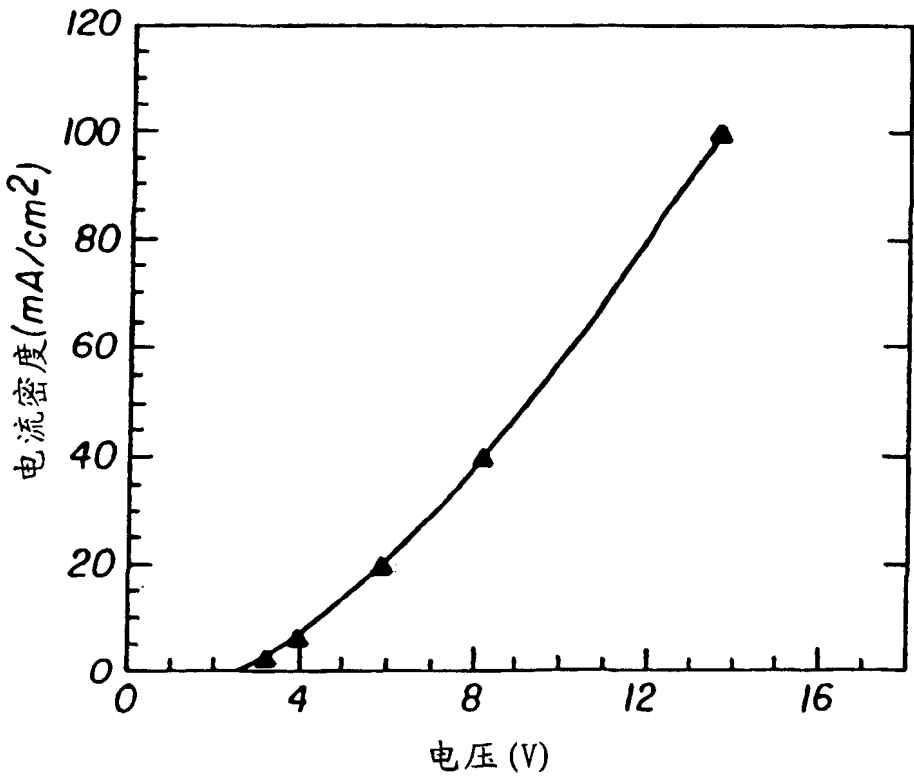


图 4

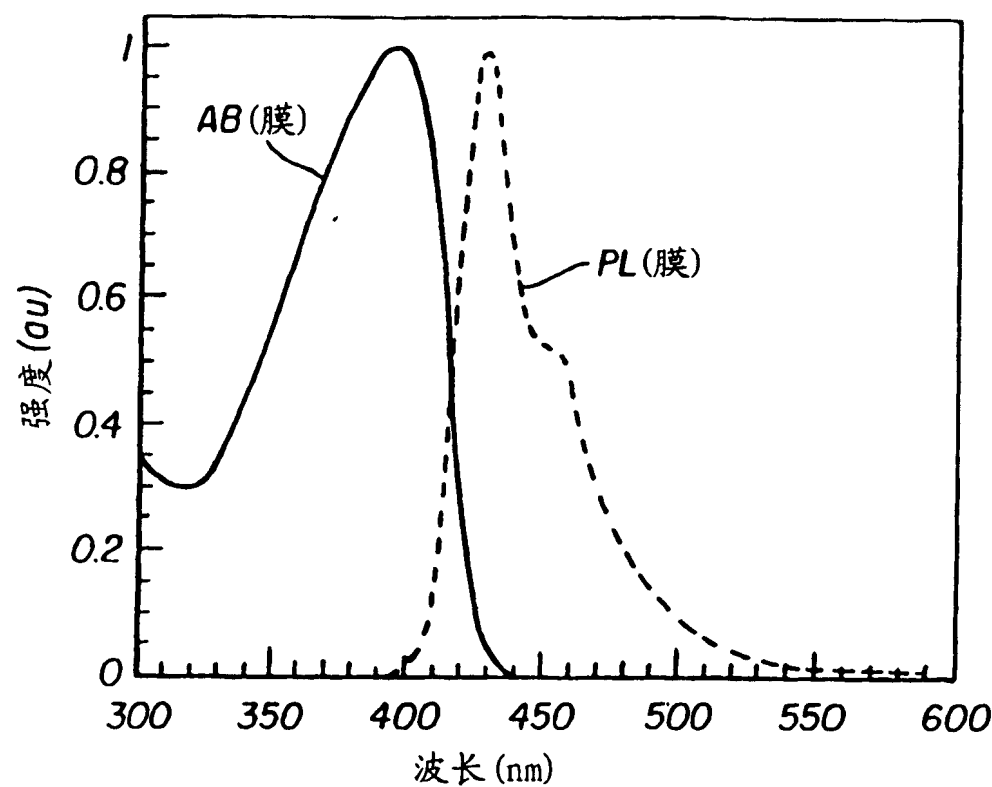


图 5

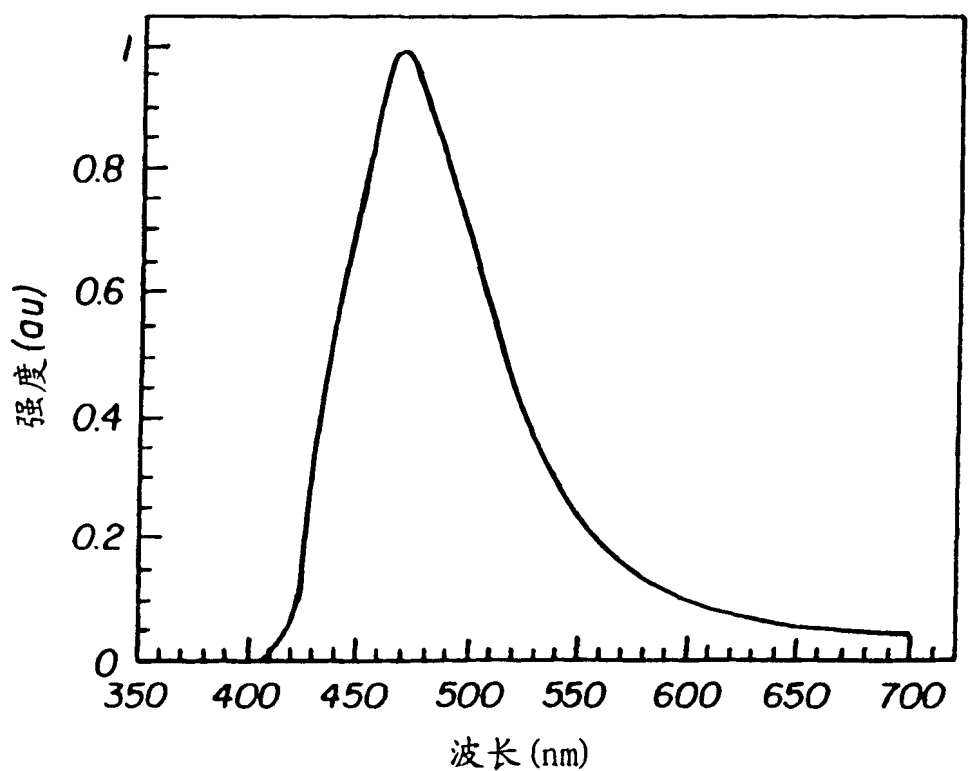


图 6

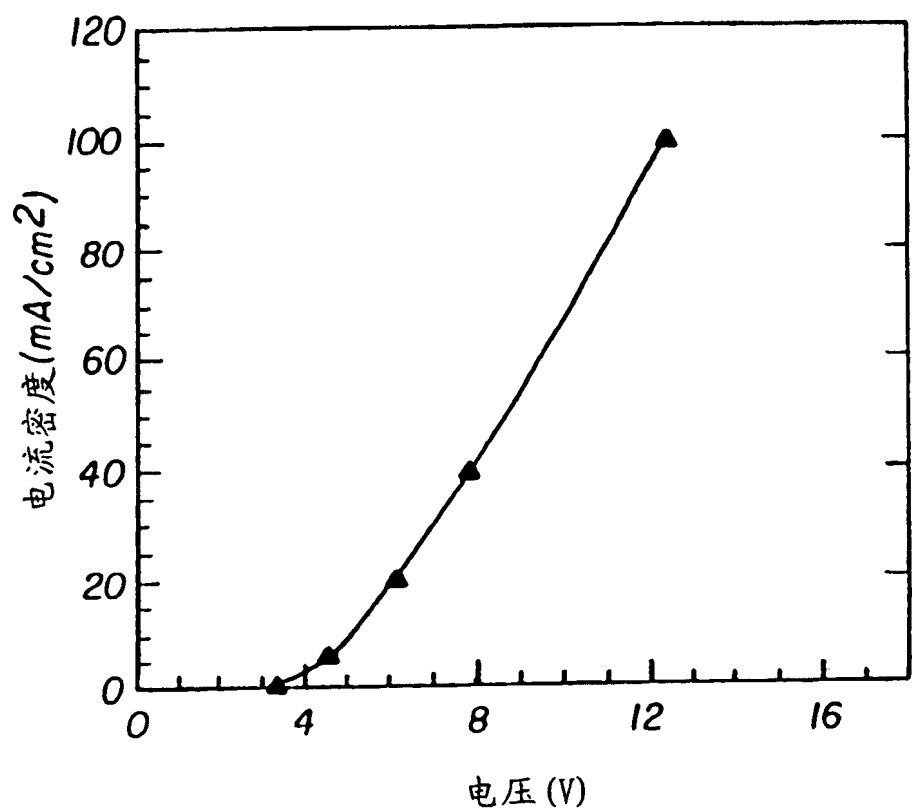


图 7

专利名称(译)	配位含芴化合物和电致发光装置		
公开(公告)号	CN100360636C	公开(公告)日	2008-01-09
申请号	CN200380110052.4	申请日	2003-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
当前申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
[标]发明人	S·郑 KM·韦思 GA·本内特		
发明人	S·郑 K·M·韦思 G·A·本内特		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/50 H01L51/30 C07C211/54 C07C43/215 C08G61/10 C08G61/12 C03C25/14 C08G61/02 H01L51/00		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0036 Y10S428/917 H01L51/0085 H01L51/0055 C09K11/06 H01L51/0037 H01L51/0071 H01L51/0059 H01L2251/308 C09K2211/1014 H01L51/004 H01L51/0081 H01L51/006 H01L51/0056 H01L51/0068 H01L51/0039 C08G61/02 H01L51/0084 H05B33/14 H01L51/0074 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0043 H01L51/0058 H01L51/0062 H01L51/007 C08G61/122 C09B1/00 C09B3/14 C09B23/145 C09B57/00 C09B57/001 C09B57/007		
代理人(译)	刘健 段晓玲		
优先权	10/334359 2002-12-31 US		
其他公开文献	CN1756825A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

包含由下式之一表达的配位芴结构的有机化合物，其中：X1、X2、X3和X4各自相同或不同，并且包括含有CH或N的部分；R1、R2、R3和R4为分别独立地是下列基团的取代基：氢，或具有1—40个碳原子的烷基、或链烯基、或炔基或烷氧基；具有6—60个碳原子的芳基或取代的芳基；或具有4—60个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基；或F、Cl、或Br；或氰基；或硝基；或者R3、或R4或二者是形成耦合的芳环或杂芳环的基团。

