



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103508940 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 15

(21) 申请号 201310250838. 1

(22) 申请日 2013. 06. 21

(66) 本国优先权数据

201210207833. 6 2012. 06. 21 CN

(71) 申请人 昆山维信诺显示技术有限公司

地址 215300 江苏省苏州市昆山市昆山高新区晨丰路 188 号

申请人 清华大学

北京维信诺科技有限公司

(72) 发明人 邱勇 范洪涛

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理

有限公司 11250

代理人 彭秀丽

(51) Int. Cl.

C07D 213/06 (2006. 01)

C07D 215/04 (2006. 01)

C07D 217/02 (2006. 01)

C07D 235/18 (2006. 01)

C07D 277/66 (2006. 01)

C07D 271/107 (2006. 01)

C07C 25/22 (2006. 01)

C07C 17/093 (2006. 01)

C07C 17/16 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

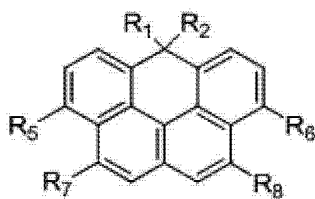
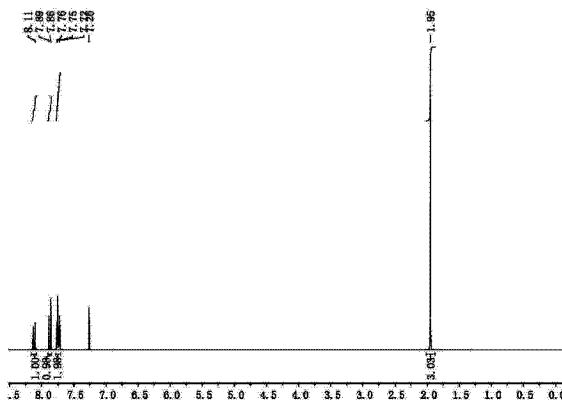
权利要求书10页 说明书44页 附图12页

(54) 发明名称

一种 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物、中间体及制备方法和应用

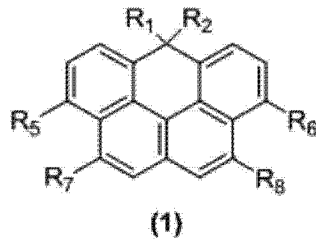
(57) 摘要

本发明涉及一类如式(1)所示的化合物,其中:当 R₅、R₆同时为 H 时,R₇、R₈分别独立地选自 C₅-C₃₀的含氮杂环、取代氮杂环或者稠含氮杂环芳烃,且 R₁、R₂分别独立地选自具有 C₁-C₃₀的直链或支链烷基,C₆-C₃₀的取代或未取代的苯环,或者稠环芳烃;或者 R₁、R₂通过其他基团连接形成环状化合物;或者,当 R₇、R₈同时为 H 时,R₅、R₆分别独立地选自 C₅-C₃₀的含氮杂环、取代氮杂环或者稠含氮杂环芳烃,且 R₁、R₂分别独立地选自具有 C₁-C₃₀的直链或支链烷基,C₆-C₃₀的取代或未取代的苯环,或者稠环芳烃;或者 R₁、R₂通过其他基团连接形成环状化合物。本发明还保护此类化合物在有机电致发光器件中的应用,尤其是作为 OLED 器件中的电子传输材料、荧光或者红色磷光主体材料。



(1)

1. 一种 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物, 其特征在于, 具有如式 (1) 所示的结构:



其中:

当 R_5 、 R_6 同时为 H 时, R_7 、 R_8 分别独立地选自 C_5 - C_{30} 的含氮杂环、取代氮杂环或者稠含氮杂环芳烃, 且

R_1 、 R_2 分别独立地选自具有 C_1 - C_{30} 的直链或支链烷基, C_6 - C_{30} 的取代或未取代的苯环, 或者稠环芳烃; 或者 R_1 、 R_2 通过其他基团连接形成环状化合物;

或者,

当 R_7 、 R_8 同时为 H 时, R_5 、 R_6 分别独立地选自 C_5 - C_{30} 的含氮杂环、取代氮杂环或者稠含氮杂环芳烃, 且

R_1 、 R_2 分别独立地选自具有 C_1 - C_{30} 的直链或支链烷基, C_6 - C_{30} 的取代或未取代的苯环, 或者稠环芳烃; 或者 R_1 、 R_2 通过其他基团连接形成环状化合物。

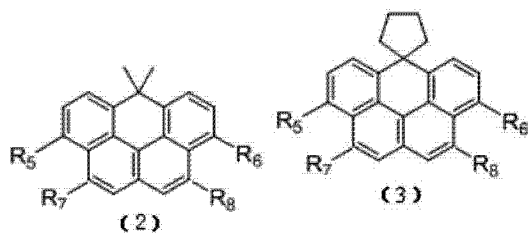
2. 根据权利要求 1 所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物, 其特征在于:

所述 R_1 、 R_2 彼此独立为甲基、乙基, 正丙基、异丙基、叔丁基、 $-(CH_2)_n-$ 且 $n \geq 3$ 、苯基、取代苯基、萘基、取代萘基、菲基、蒽基、9- 取代蒽基、芘基、芴基或取代芴基。

3. 根据权利要求 1 所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物, 其特征在于:

所述 R_1 、 R_2 直接连接形成环状化合物, 或通过 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 或 2,2'- 联苯基连接成环状化合物。

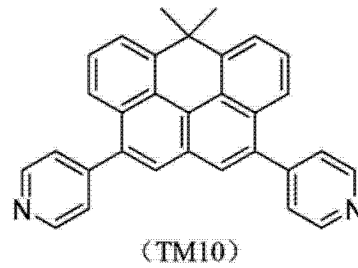
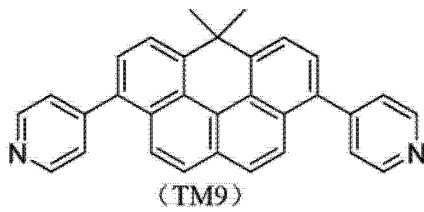
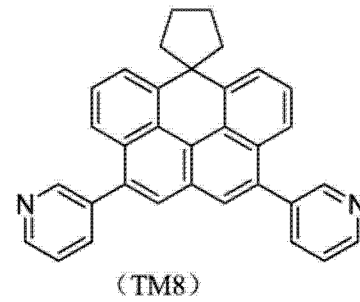
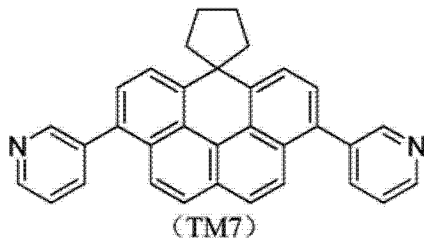
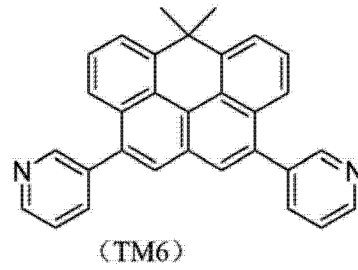
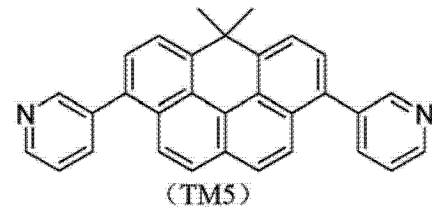
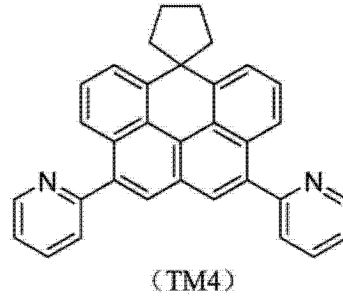
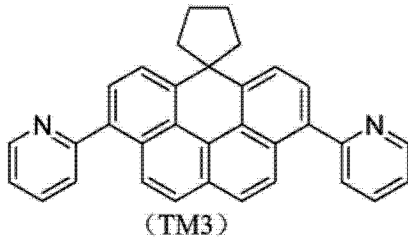
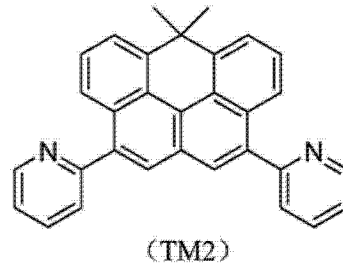
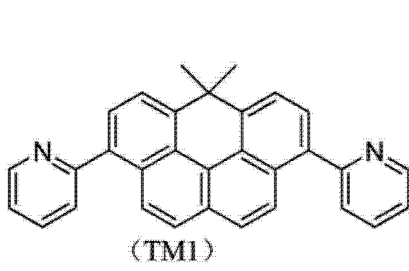
4. 根据权利要求 1-3 任一所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物, 其特征在于, 所述化合物具有式 (2) 或式 (3) 所示的结构:

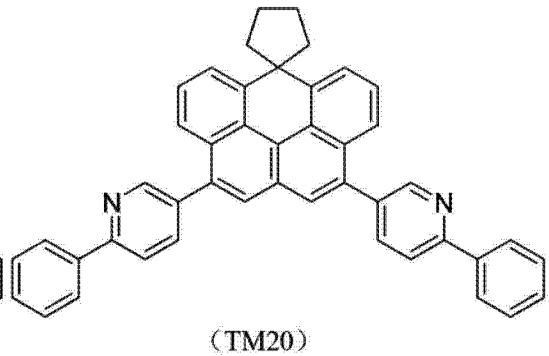
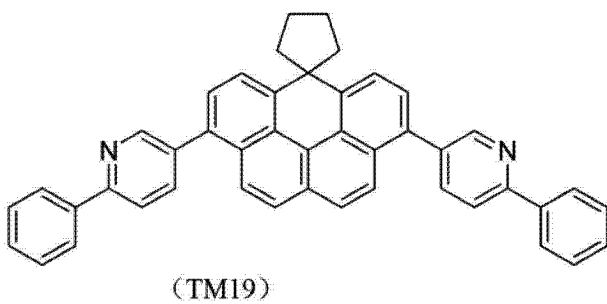
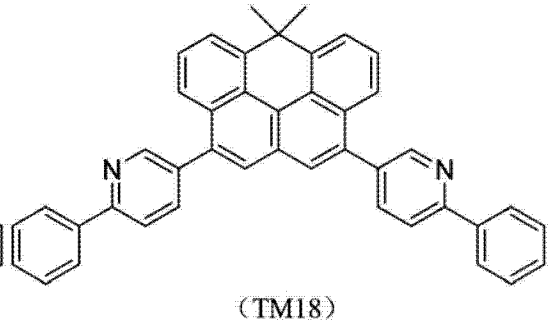
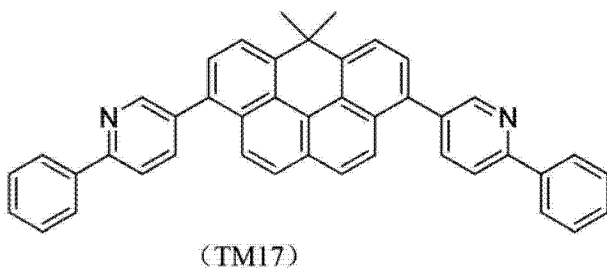
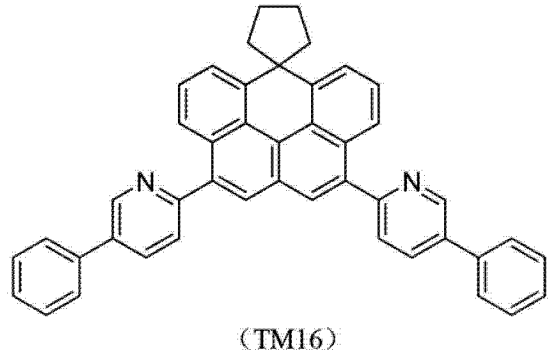
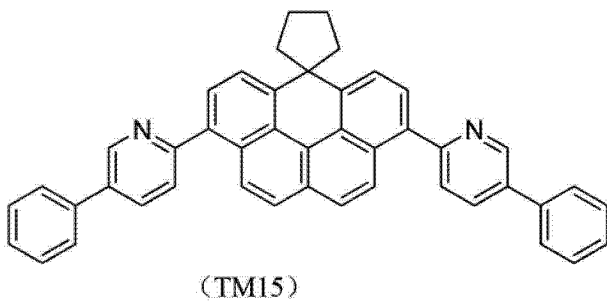
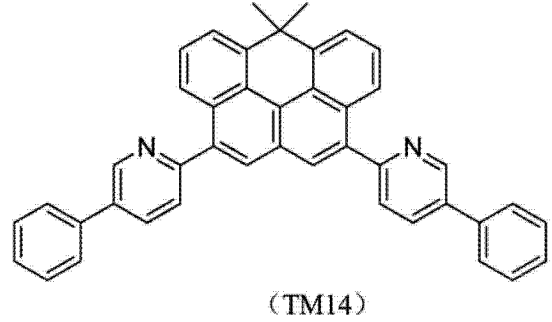
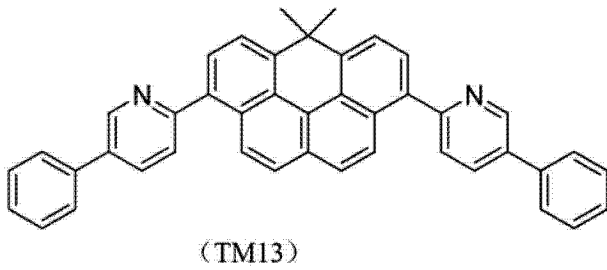
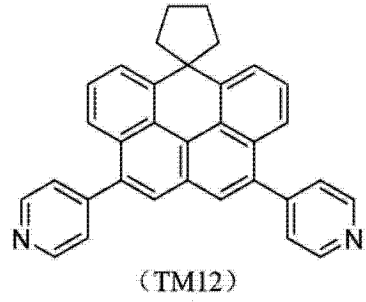
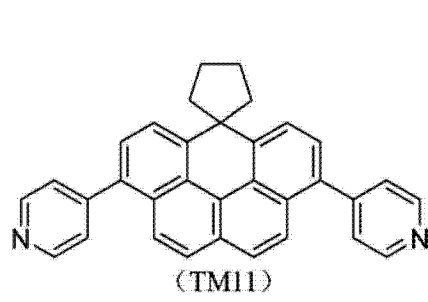


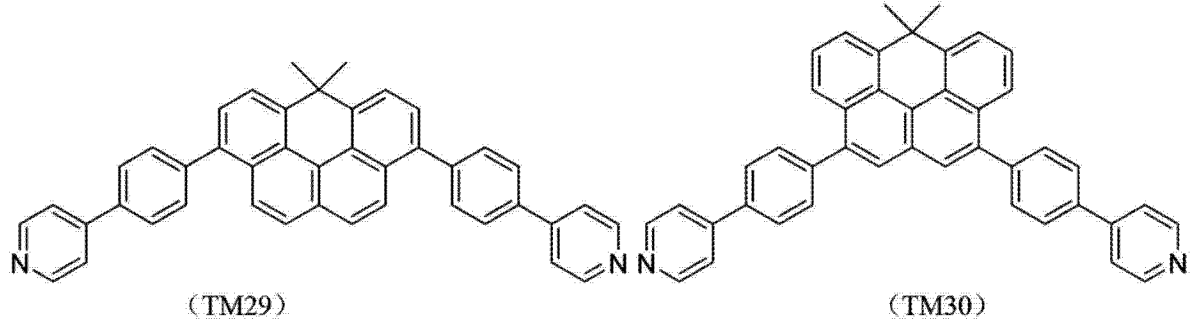
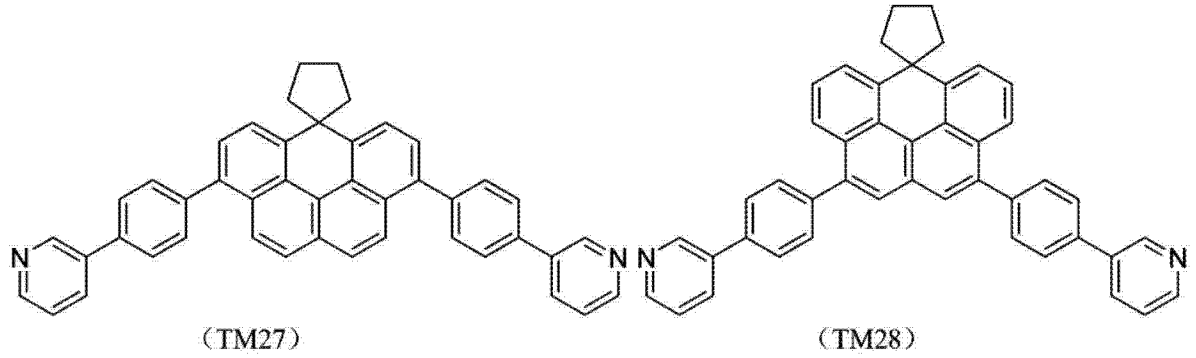
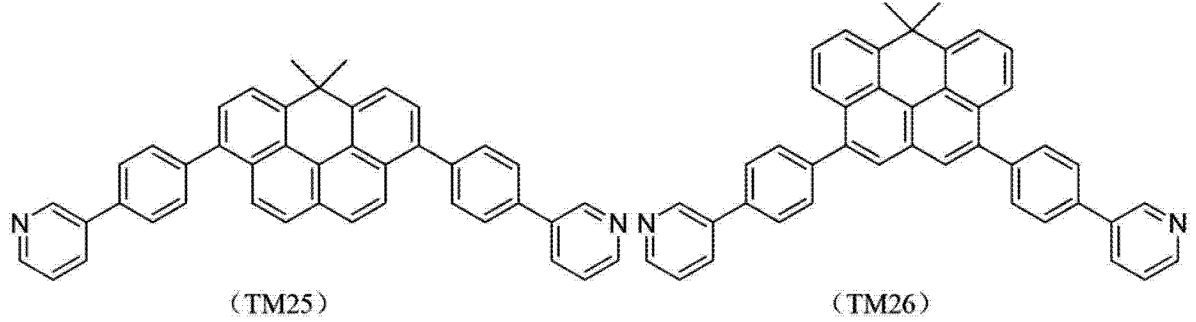
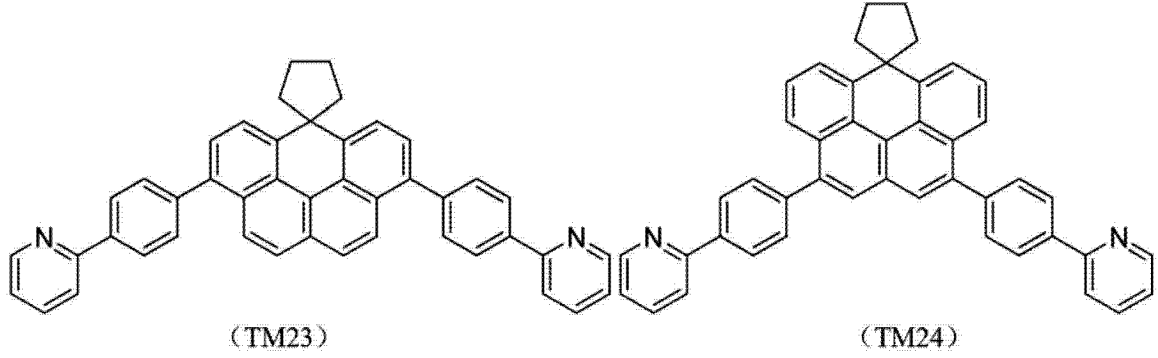
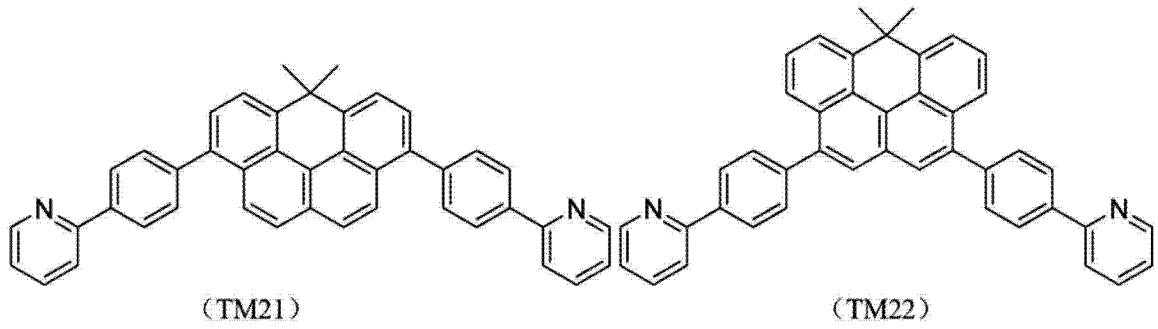
5. 根据权利要求 1-4 任一所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物, 其特征在于: R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 彼此独立的为吡啶基、取代吡啶基, 吡啶基苯基、咪唑、取代咪唑、噻唑、取代噻唑、噁唑、取代噁唑、喹啉基或异喹啉基。

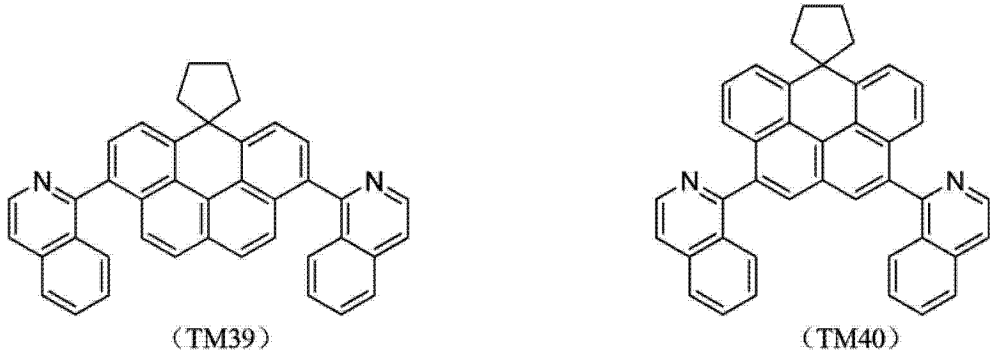
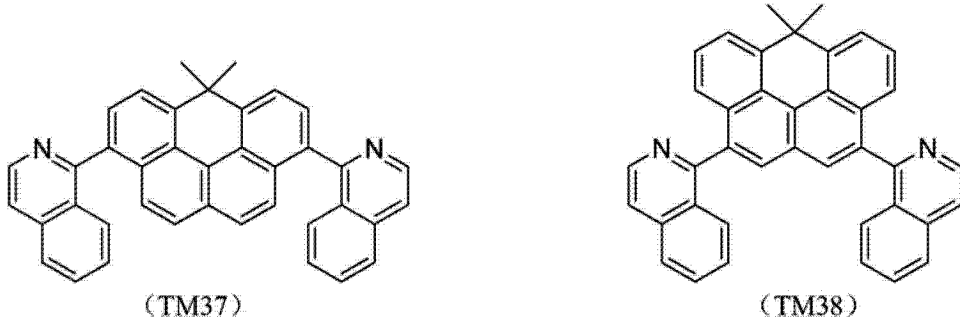
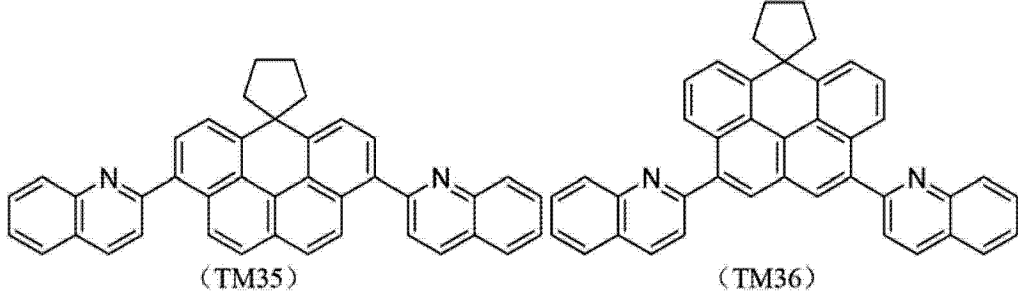
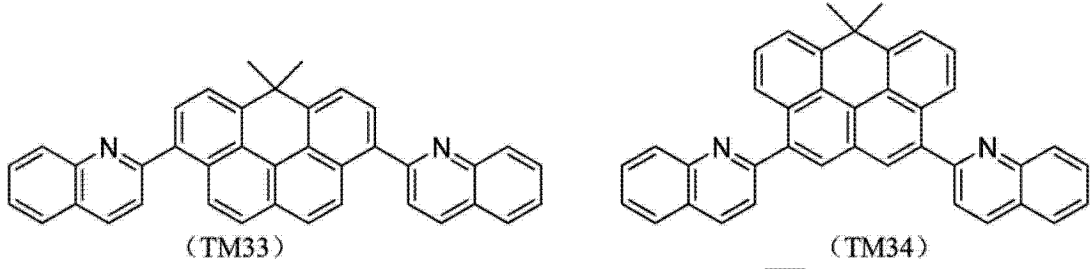
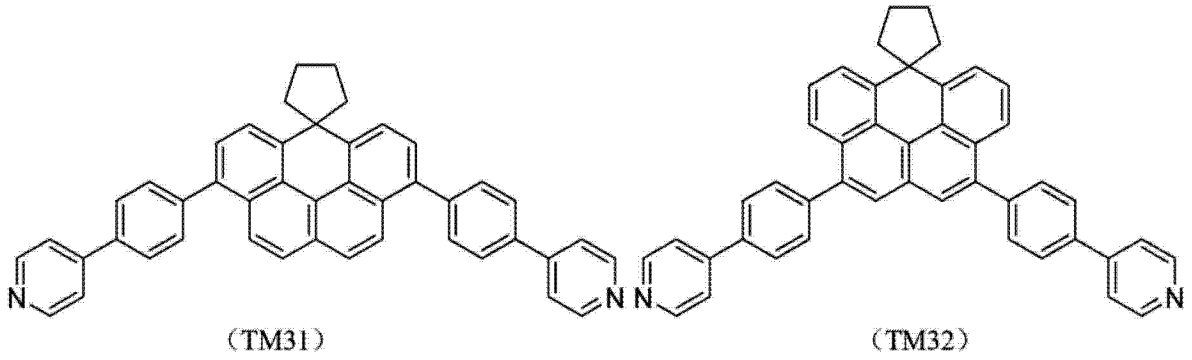
6. 根据权利要求 5 所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物, 其特征在于: R_5 与 R_6 相同, R_7 与 R_8 相同。

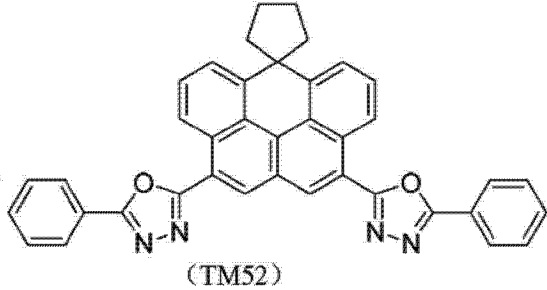
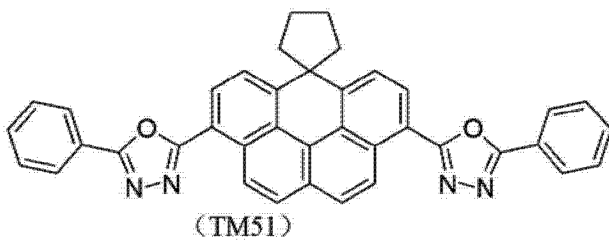
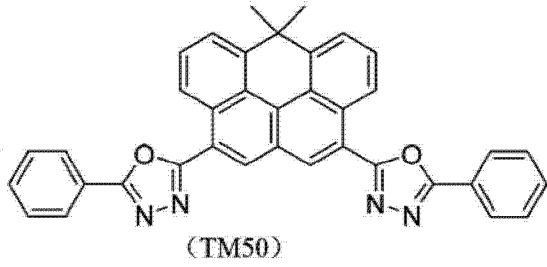
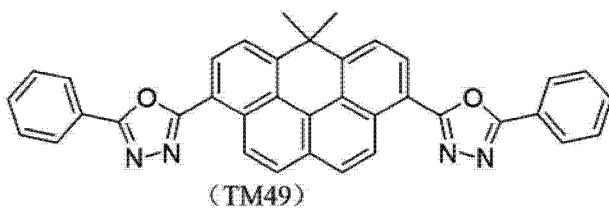
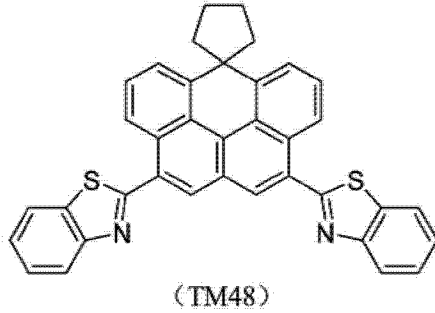
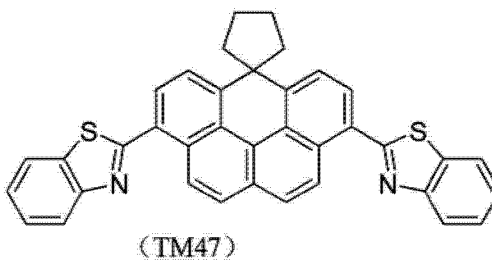
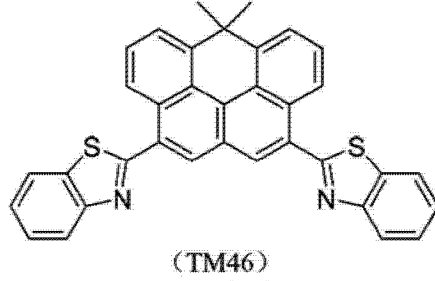
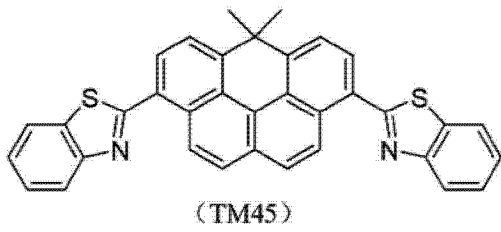
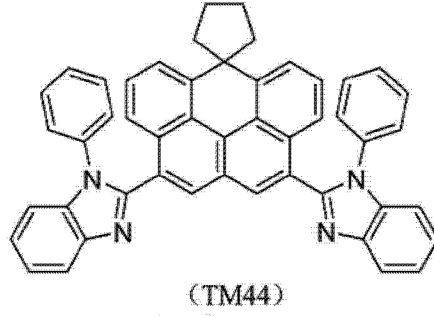
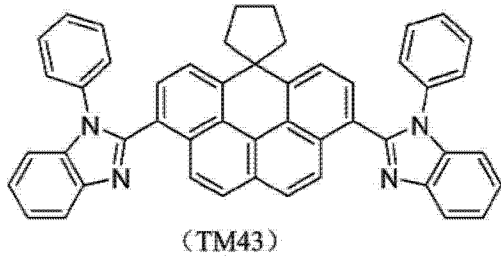
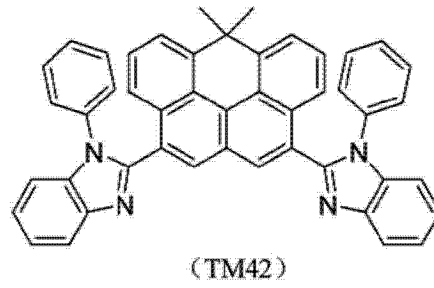
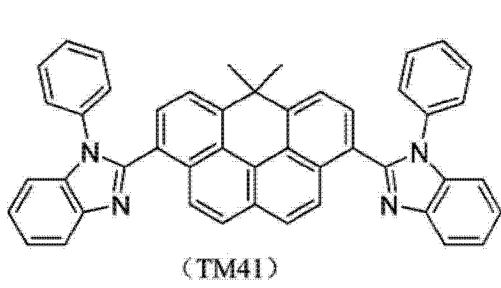
7. 根据权利要求 6 所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物, 其特征在于, 所述化合物选自以下结构式:

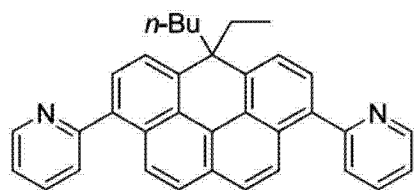




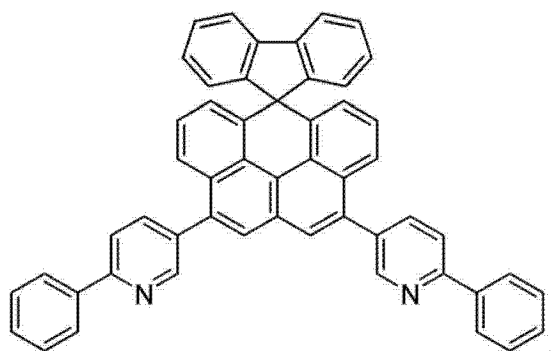






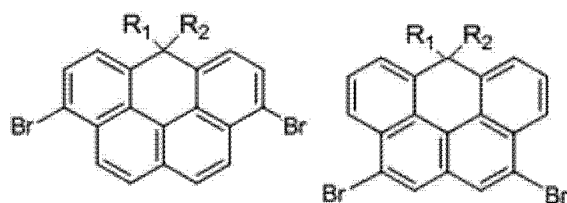


(TM53)



(TM54)

8. 一种用于制备权利要求 1-7 任一所述的 6,6-双取代 -6-H- 苯并 [cd] 茈萘衍生物的中间体,其特征在于,所述中间体具有式(4)或式(5)所示的结构:

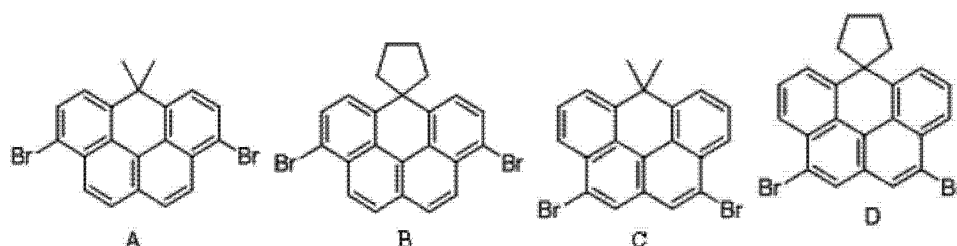


(4)

(5)

其中, R_1 、 R_2 分别独立地选自具有 C_1 - C_{30} 的直链或支链烷基, C_6 - C_{30} 的取代或未取代的苯环,或者稠环芳烃;或者 R_1 、 R_2 通过其他基团连接形成环状化合物。

9. 根据权利要求 8 所述的制备 6,6-双取代 -6-H- 苯并 [cd] 茈萘衍生物的中间体,其特征在于:所述中间体为式(A)、式(B)、式(C)或式(D)所示的结构:



A

B

C

D

10. 一种制备权利要求 9 所述的中间体的方法,其特征在于,包括如下步骤:

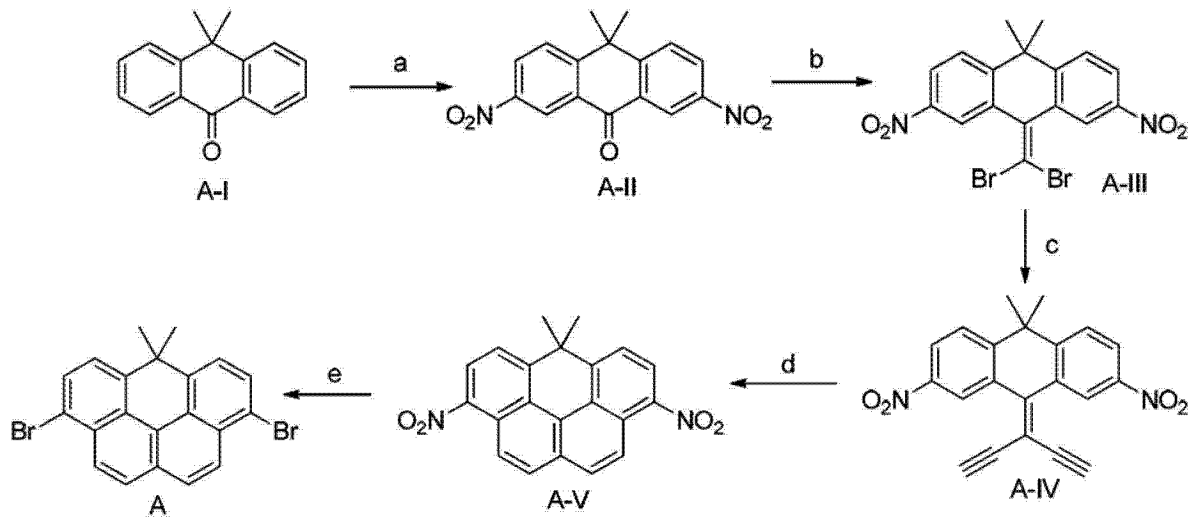
(1)将式 A-I 所示的 10,10-二甲基蒽酮与硝酸发生硝化反应,得式 A-II 所示的双取代硝基化合物;

(2)将式 A-II 所示化合物和四溴化碳,在三苯基膦存在下,发生 Corey-Fuchs 二溴烯基化反应,得到式 A-III 所示的 1,1-二溴烯烃化合物;

(3)在氮气保护下,将式 A-III 所示化合物和三甲硅基乙炔在 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 和 CuI 存在下,发生 Sonogashira 反应,继而进行催化脱三甲硅基得到式 A-IV 所示的双炔化合物;

(4)在氮气保护下,将式 A-IV 所示化合物溶于干燥的甲苯中,加入 $PtCl_2$ 发生关环反应,得式 A-V 所示的化合物;

(5)将式 A-V 所示化合物溶于乙醇和 THF 的混合溶剂中,在 Pd/C 的存在下,进行催化氢化将硝基还原成氨基,继而进行重氮化-溴化反应得到式(A)所示的中间体;



11. 一种制备权利要求 9 所述中间体的方法,包括下述步骤:

(1) 蒽酮与 1,4-二碘丁烷在叔丁醇钾作为碱的条件下,发生双烷基环化反应得到式 B-I 所示的化合物;

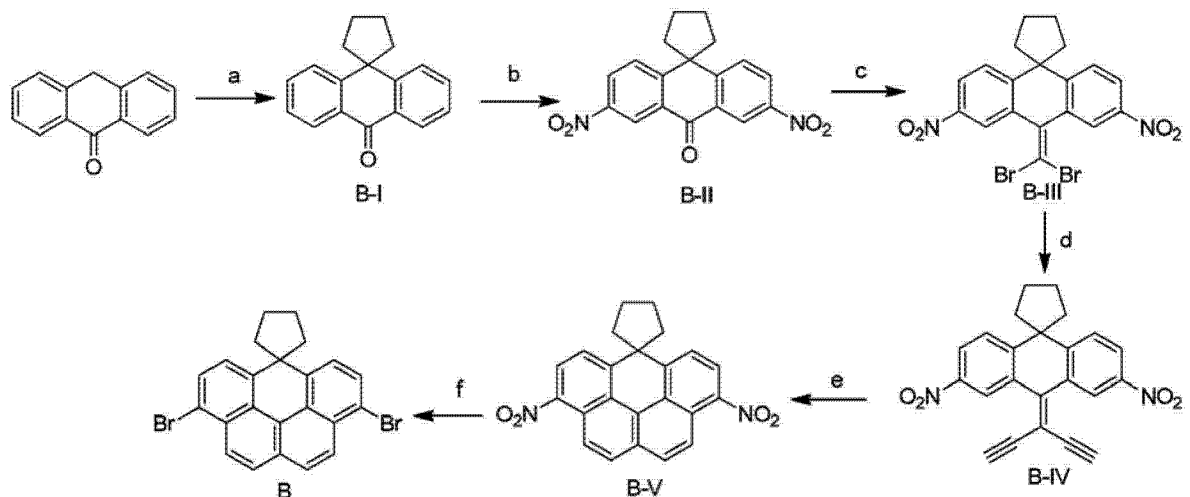
(2) 将式 B-I 所示的双取代蒽酮衍生物与硝酸在浓硫酸的存在下发生硝化反应,得式 B-II 所示的双取代硝基化合物;

(3) 将式 B-II 所示化合物和四溴化碳,在三苯基膦存在下,发生 Corey-Fuchs 二溴烯基化反应,得到式 B-III 所示的 1,1-二溴烯烃化合物;

(4) 在氮气保护下,将式 B-III 所示化合物和三甲硅基乙炔在 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 CuI 存在下,发生 Sonogashira 反应,继而进行催化脱三甲基硅基得到式 B-IV 所示的双炔化合物;

(5) 在氮气保护下,将式 B-IV 所示化合物溶于干燥的甲苯中,加入 PtCl_2 发生关环反应,得式 B-V 所示的化合物;

(6) 将式 B-V 所示化合物溶于乙醇和 THF 的混合溶剂中,在 Pd/C 的存在下,进行催化氢化将硝基还原成胺基,继而进行重氮化-溴化反应得到式 (B) 所示的中间体;



12. 一种制备权利要求 9 所述的中间体的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将式 C-I 所示的二甲基蒽酮和四溴化碳,在三苯基膦存在下,发生 Corey-Fuchs 二溴烯基化反应,得到式 C-II 所示的 1,1-二溴烯烃化合物;

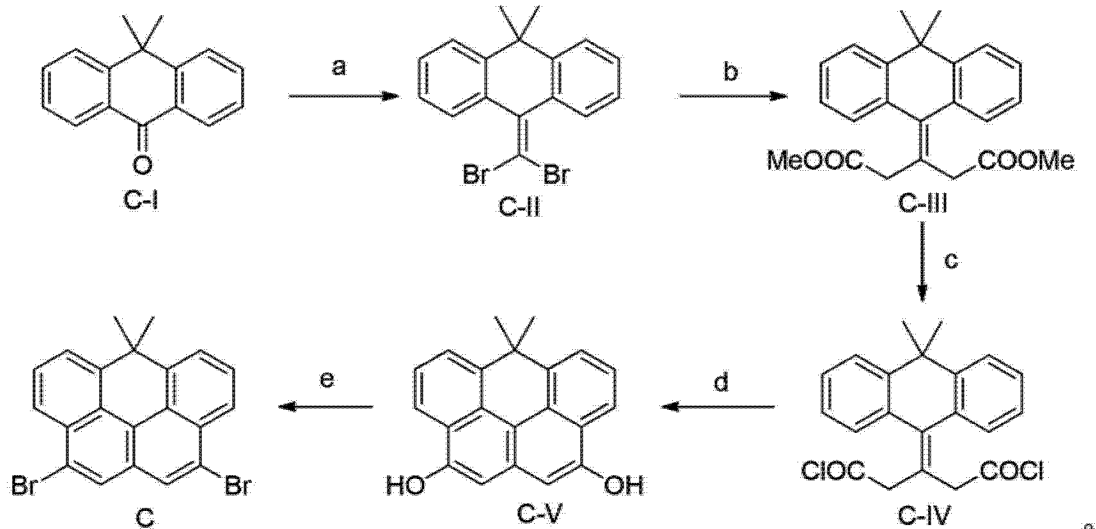
(2) 通过 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化的 C-II 与 Reformsky 试剂的交叉偶联反应,得到 C-III 所示

的双酯基化合物；

(3) 将式 C-III 所示化合物经碱水解、酰氯化，得到式 C-IV 所示的化合物；

(4) 将式 C-IV 所示的化合物经过 AlCl_3 催化的关环反应制得式 C-V 所示的双酚化合物；

(5) 将式 C-V 所示化合物经 $\text{Br}_2\text{-PPh}_3$ 试剂作用，得到式 (C) 所示的中间体；



13. 一种制备权利要求 9 所述的中间体的方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 蒽酮与 1,4-二碘丁烷在叔丁醇钾作为碱的条件下，发生双烷基环化反应得到式 D-I 所示的化合物；

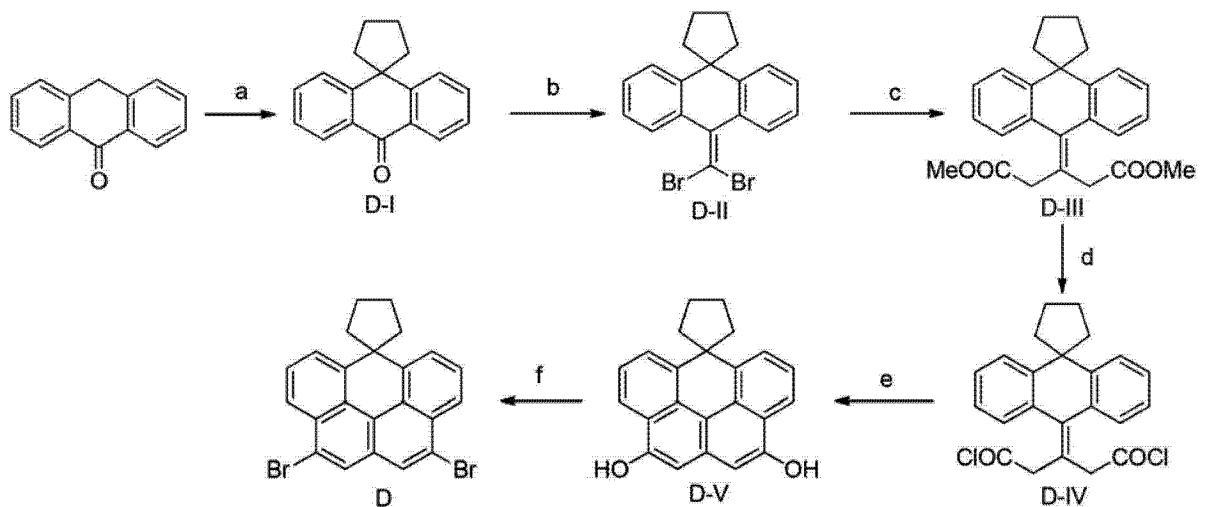
(2) 将 D-I 所示的化合物和四溴化碳，在三苯基磷存在下，发生 Corey-Fuchs 二溴烯基化反应，得到式 D-II 所示的 1,1-二溴烯基化合物；

(3) 通过 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化的 D-II 与 Reformsky 试剂的交叉偶联反应，得到 D-III 所示的双酯基化合物；

(4) 将式 D-III 所示化合物经碱水解、酰氯化，得到式 D-IV 所示的化合物；

(5) 将式 D-IV 所示的化合物经过 AlCl_3 催化的关环反应制得式 D-V 所示的双酚化合物；

(6) 将式 D-V 所示化合物经 $\text{Br}_2\text{-PPh}_3$ 试剂作用，得到式 (D) 所示的中间体；



14. 一种制备权利要求 1-7 任一所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物的方法, 其特征在于: 在氮气保护下, 将权利要求 8 或 9 所述的中间体经过偶联反应得到。

15. 一种有机电致发光器件的发光层主体材料, 其特征在于所述的主体材料为权利要求 1-7 中任意一项所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物。

16. 一种有机电致发光器件, 包括基板, 以及依次形成在所述基板上的阳极层、若干个发光单元层和阴极层;

所述的发光单元层包括空穴传输层、有机发光层以及电子传输层, 其特征在于:

所述发光层的主体材料为一种或多种权利要求 1-7 中任意一项所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物。

17. 根据权利要求 16 所述的有机电致发光器件, 其特征在于:

所述发光层包括红色磷光发光层, 所述的红色磷光发光层主体材料为一种或多种权利要求 1-7 中任意一项所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物。

18. 一种权利要求 1-7 任一所述的 6,6- 双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物用于有机电致发光器件中的应用。

一种 6,6-双取代-6-H-苯并[cd]芘衍生物、中间体及制备方法

和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机化合物,尤其涉及一种用于有机电致发光器件的化合物及其制备方法和该化合物在有机电致发光器件中的应用;本发明还涉及该化合物的中间体及该中间体的制备方法。

背景技术

[0002] 电致发光现象最早在 20 世纪三十年代被发现,最初的发光材料为 ZnS 粉末,由此发展出了 LED 技术,现在广泛的应用在了节能光源上。而有机电致发光现象是 1963 年 Pope 等人最早发现的,他们发现葱的单层晶体在 100V 以上电压的驱动下,可以发出微弱的蓝光。直到 1987 年柯达公司的邓青云博士等人将有机荧光染料以真空蒸镀方式制成双层器件,在驱动电压小于 10V 的电压下,外量子效率达到了 1%,使得有机电致发光材料及器件具有了实用性的可能,从此大大推动了 OLED 材料及器件的研究。

[0003] 相对于无机发光材料,有机电致发光材料具有以下优点:1. 有机材料加工性能好,可通过蒸镀或者旋涂的方法,在任何基板上成膜;2. 有机分子结构的多样性使得可以通过分子结构设计及修饰的方法,调节有机材料的热稳定性、机械性质、发光及导电性能,使得材料有很大的改进空间。

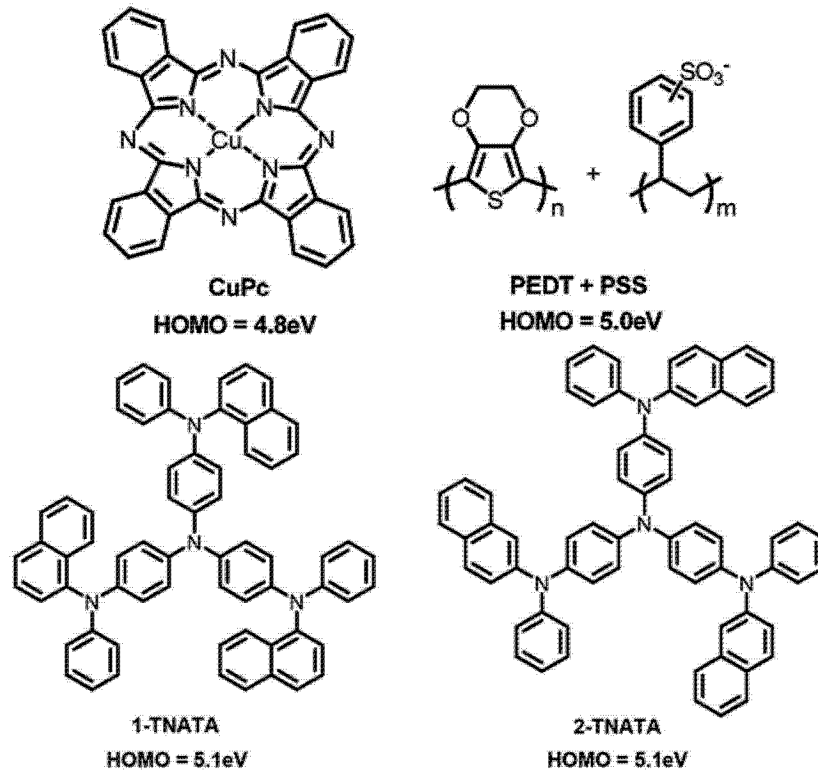
[0004] 有机电致发光二极管的发光原理和无机发光二极管相似。当元件受到直流电所衍生的顺向偏压时,外加之电压能量将驱动电子(Electron)与空穴(Hole)分别由阴极与阳极注入元件,当两者在发光层中相遇、结合,即形成所谓的电子-空穴复合激子,激子通过发光弛豫的形式回到基态,从而达到发光的目的。

[0005] 有机电致发光的产生靠的是在有机半导体材料中传输的载流子(电子和空穴)的重组,众所周知,有机材料的导电性很差,与无机半导体不同的是,有机半导体中没有延续的能带,载流子的传输常用跳跃理论来描述,即在一电场的驱动下,电子在被激发或注入至分子的 LUMO 能级中,经由跳跃至另一个分子的 LUMO 能级来达到电荷传输的目的。为了使有机电致发光器件在应用方面达到突破,必须克服有机材料电荷注入及传输能力差的困难。科学家们通过器件结构的调整,例如增加器件有机材料层的数目,并且使不同的有机层扮演不同的角色,例如有的功能材料帮助电子从阴极以及空穴从阳极注入,有的材料帮助电荷的传输,有的材料则起到阻挡电子及空穴传输的作用,当然在有机电致发光里最重要的各种颜色的发光材料也要达到与相邻功能材料相匹配的目的,一个效率好寿命长的有机电致发光器件通常是器件结构以及各种有机材料的优化搭配的结果,这就为化学家们设计开发各种结构的功能化材料提供了极大的机遇和挑战。

[0006] 常见的功能化有机材料有:空穴注入材料、空穴传输材料、空穴阻挡材料、电子注入材料、电子传输材料,电子阻挡材料以及发光主体材料和发光客体(染料)等。

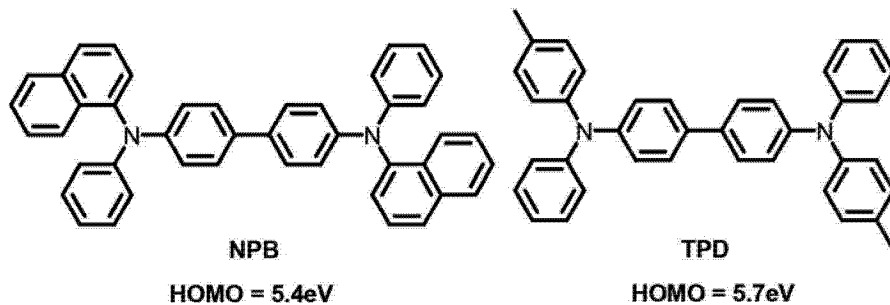
[0007] 空穴注入材料(HIM)要求其 HOMO 能级介于阳极与空穴传输层之间,有利于增加界面之间的空穴注入,常见的空穴注入材料有 CuPc, TNATA 和 PEDT:PSS 等。

[0008]

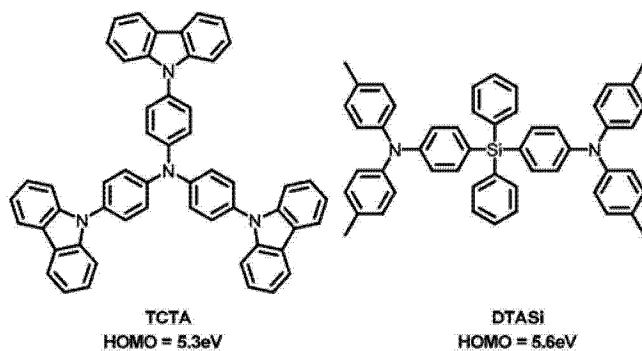


[0009] 空穴传输材料(HTM),要求具有高的热稳定性(高的 T_g),与阳极或者空穴注入材料有较小的势垒,较高的空穴传输能力,能真空蒸镀形成无针孔薄膜。常用的 HTM 均为芳香多胺类化合物,主要是三芳胺类衍生物,如:NPB ($T_g=98^\circ\text{C}$, $\mu_h=1\times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), TPD ($T_g=60^\circ\text{C}$, $\mu_h=1\times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), TCTA ($T_g=151^\circ\text{C}$, $\mu_h=1.5\times 10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,用于蓝色磷光 OLED), DTASi ($T_g=106^\circ\text{C}$, $\mu_h=1\times 10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,用于蓝色磷光 OLED)等。

[0010]



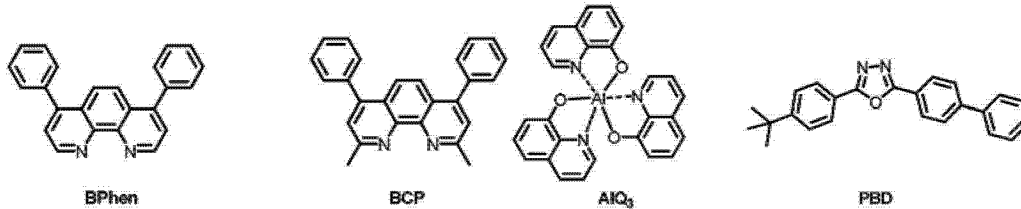
[0011]



[0012] 电子传输材料(Electron transport Material, ETM)要求 ETM 有可逆而且足够高的电化学还原电位,合适的 HOMO 和 LUMO 能阶值使得电子能够更好地注入,而且最好具

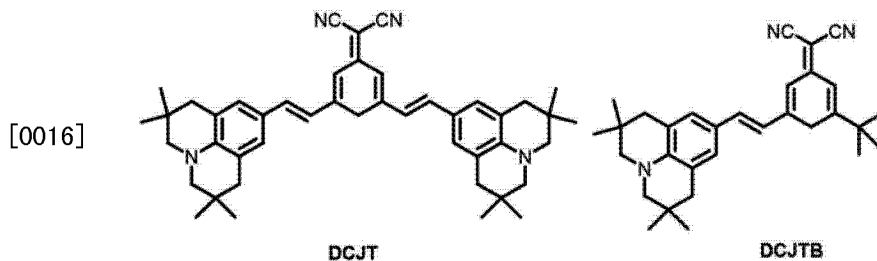
有空穴阻挡能力;较高的电子传输能力,有好的成膜性和热稳定性。ETM 一般为具有缺电子结构的共轭平面的芳香化合物。常见的电子传输材料有 AlQ_3 ($\mu_e=5 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)、Bphen ($\mu_e=4 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)、BCP ($\text{LUMO}=3.0 \text{eV}$, $\mu_e=1.1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)、PBD ($\mu_e=1.9 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) 等。

[0013]

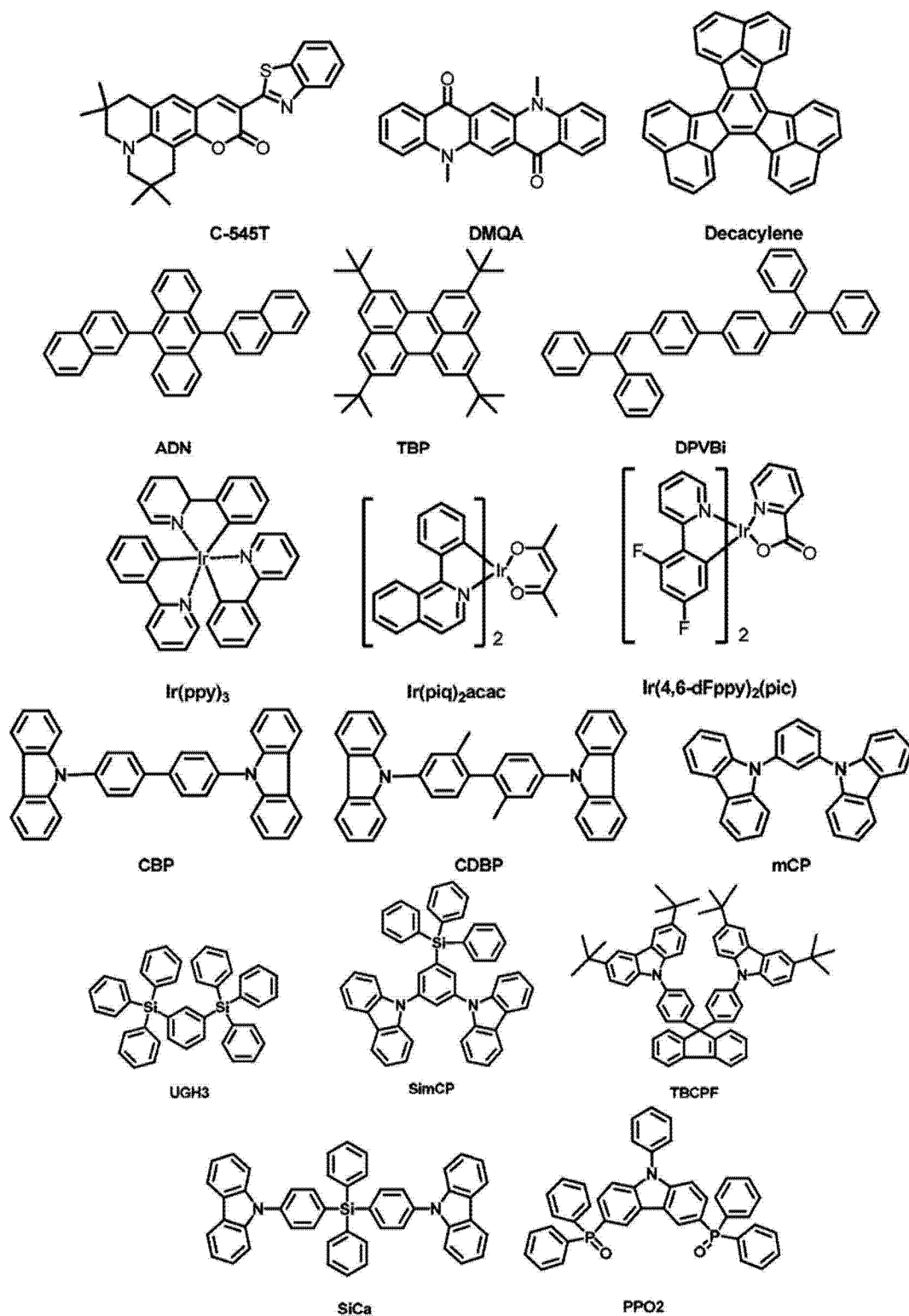


[0014] 发光层主体材料(host)需要具备以下特点:可逆的电化学氧化还原电位,与相邻的空穴及电子传输层相匹配的HOMO及LUMO能阶,良好且相匹配的空穴及电子传输能力,良好的高的热稳定性及成膜性,以及合适的单线态或者三线态能隙用来控制激子在发光层,还有与相应的荧光染料或者磷光染料间良好的能量转移。

[0015] 发光层的发光材料需要具有的特点有:具有高的荧光或者磷光量子效率;染料的吸收光谱与主体的发射光谱有好的重叠,即主体与染料能量适配,从主体到染料能有效地能量传递;红、绿、蓝色的发射峰尽可能窄,以获得好的色纯度;稳定性好,能够进行蒸镀等。



[0017]

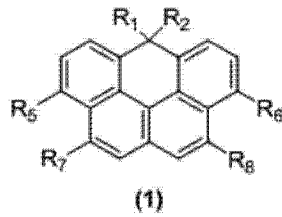


发明内容

[0018] 本发明的目的在于提供一种可用于有机电致发光器件的电子传输层和发光层的有机材料,为此本发明采取的方案为:

[0019] 一种 6,6-双取代-6-H-苯并[cd]芘衍生物,具有如式(1)所示的结构:

[0020]



[0021] 其中：

[0022] 当 R_5 、 R_6 同时为 H 时， R_7 、 R_8 分别独立地选自 C_5 - C_{30} 的含氮杂环、取代氮杂环或者稠含氮杂环芳烃，且

[0023] R_1 、 R_2 分别独立地选自具有 C_1 - C_{30} 的直链或支链烷基， C_6 - C_{30} 的取代或未取代的苯环，或者稠环芳烃；或者 R_1 、 R_2 通过其他基团连接形成环状化合物；

[0024] 或者，

[0025] 当 R_7 、 R_8 同时为 H 时， R_5 、 R_6 分别独立地选自 C_5 - C_{30} 的含氮杂环、取代氮杂环或者稠含氮杂环芳烃，且

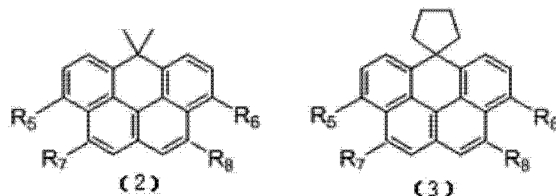
[0026] R_1 、 R_2 分别独立地选自具有 C_1 - C_{30} 的直链或支链烷基， C_6 - C_{30} 的取代或未取代的苯环，或者稠环芳烃；或者 R_1 、 R_2 通过其他基团连接形成环状化合物。

[0027] 所述 R_1 、 R_2 彼此独立为甲基、乙基，正丙基、异丙基、叔丁基、 $-(CH_2)_n-$ 且 $n \geq 3$ 、苯基、取代苯基、萘基、取代萘基、菲基、蒽基、9-取代蒽基、芘基、苝基或取代苝基。

[0028] 所述 R_1 、 R_2 直接连接形成环状化合物，或通过 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 或 2,2'-联苯基连接成环状化合物。

[0029] 所述衍生物具有式(2)或式(3)所示的结构：

[0030]

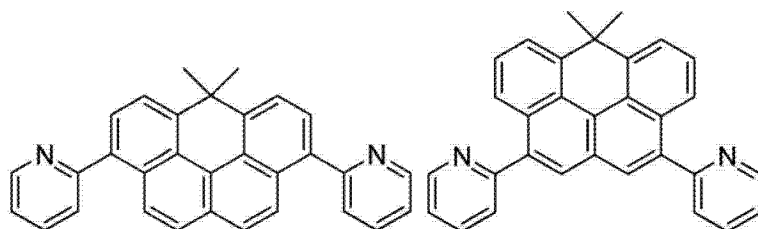


[0031] 进一步的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 彼此独立的为吡啶基、取代吡啶基，吡啶基苯基、咪唑、取代咪唑、噁唑、取代噁唑、噁唑、取代噁唑、喹啉基或异喹啉基。

[0032] 更优的， R_5 与 R_6 相同， R_7 与 R_8 相同。

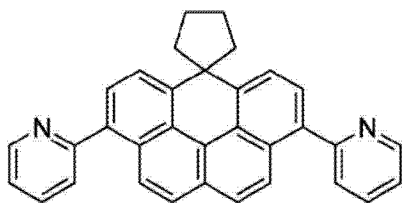
[0033] 所述的 6,6-双取代-6-H-苯并[cd]芘衍生物，选自以下结构式：

[0034]

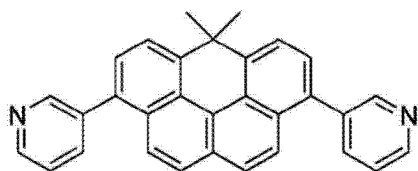


[0035]

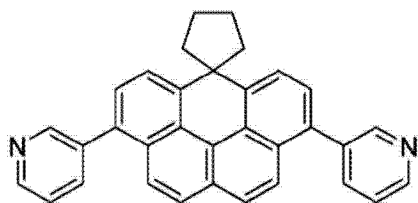
(TM1)



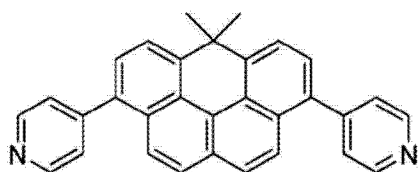
(TM3)



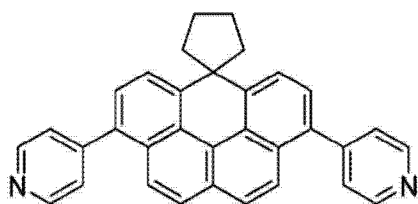
(TM5)



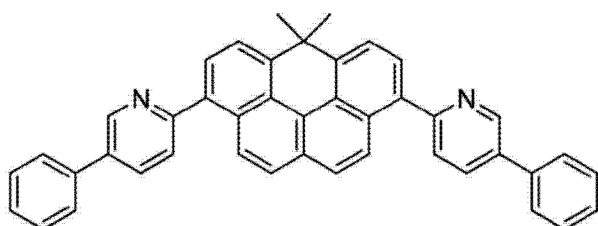
(TM7)



(TM9)

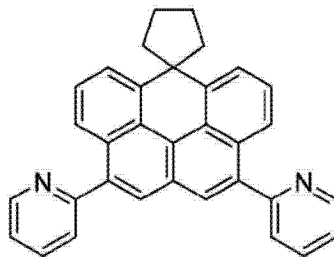


(TM11)

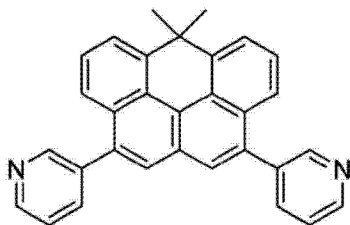


(TM13)

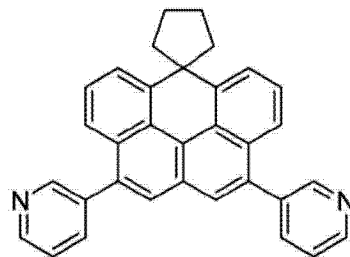
(TM2)



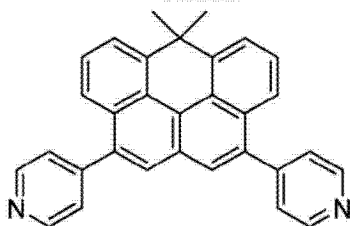
(TM4)



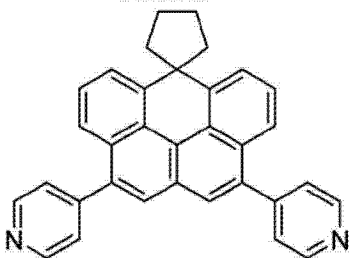
(TM6)



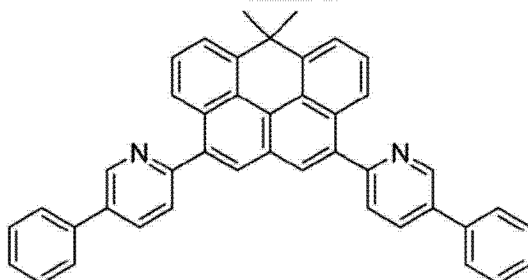
(TM8)



(TM10)

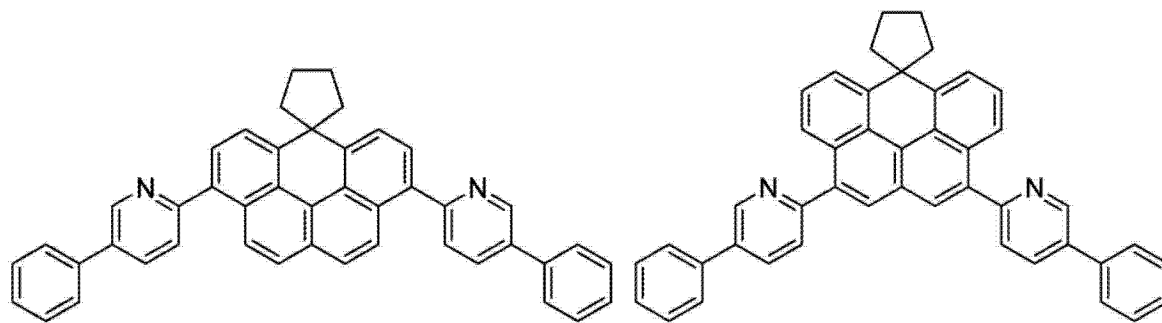


(TM12)



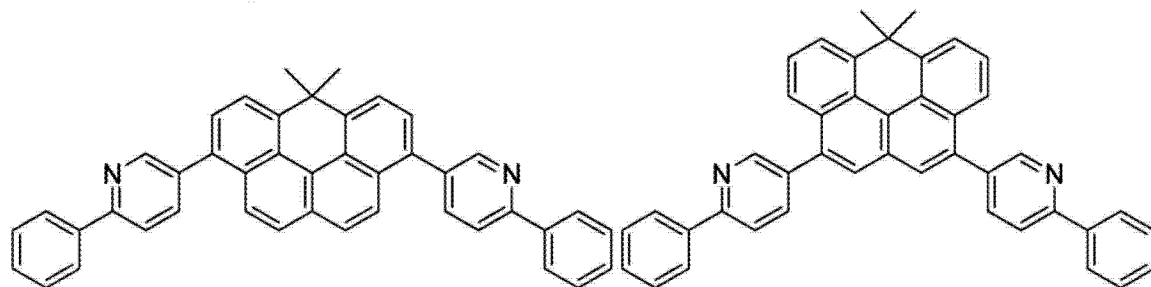
(TM14)

[0036]



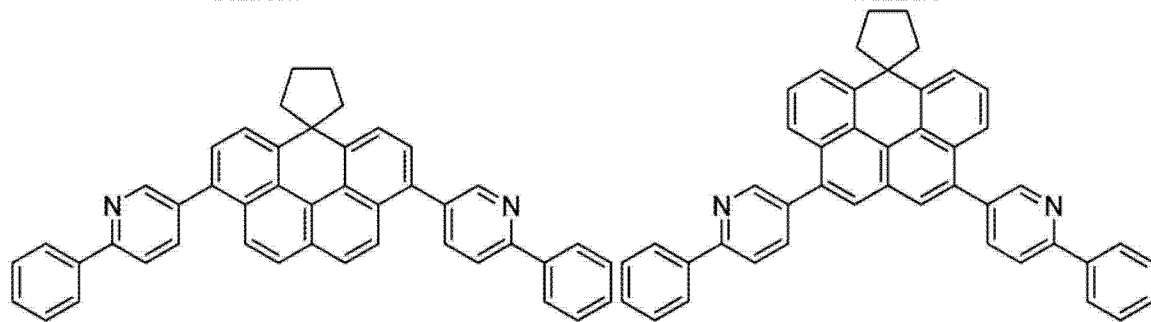
(TM15)

(TM16)



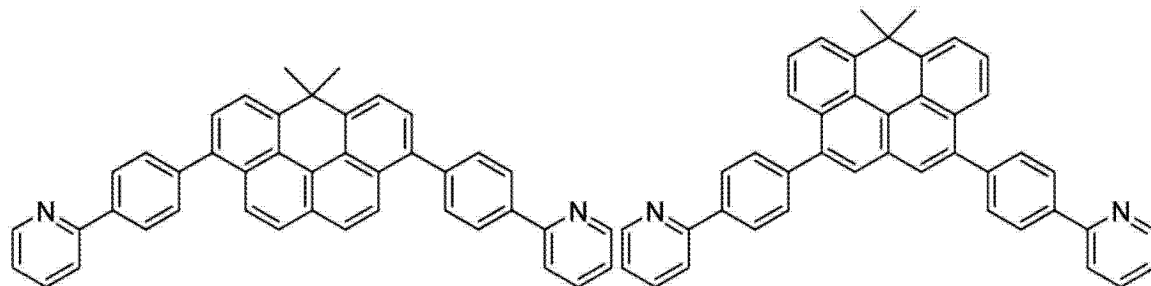
(TM17)

(TM18)



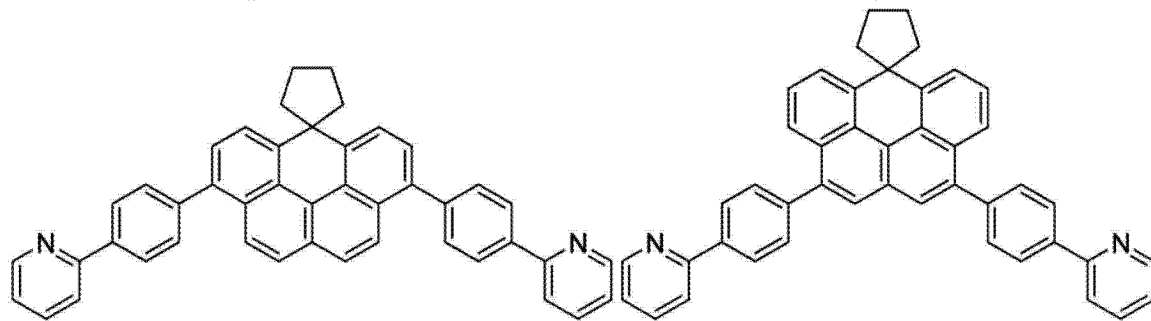
(TM19)

(TM20)



(TM21)

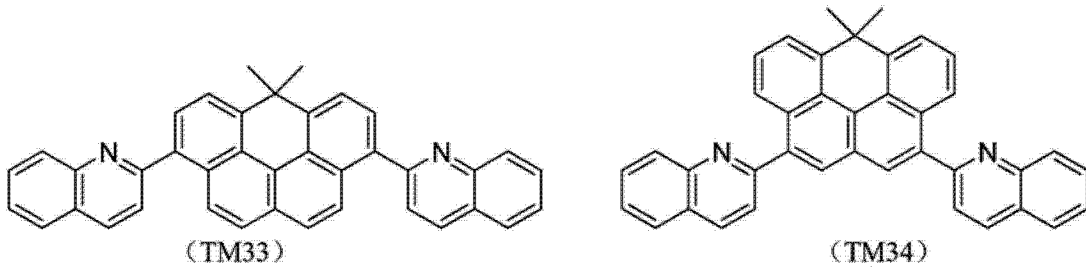
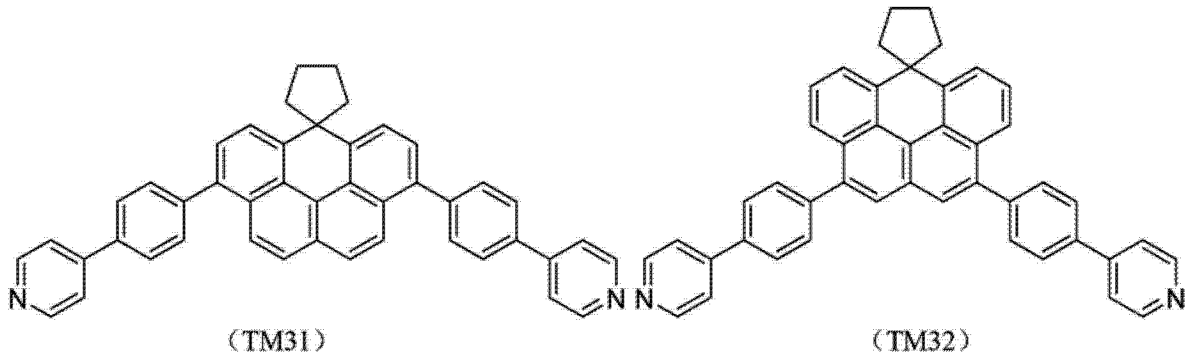
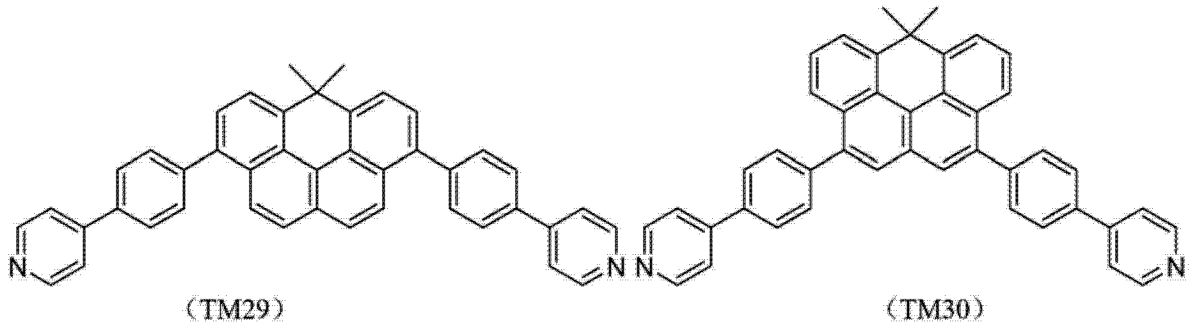
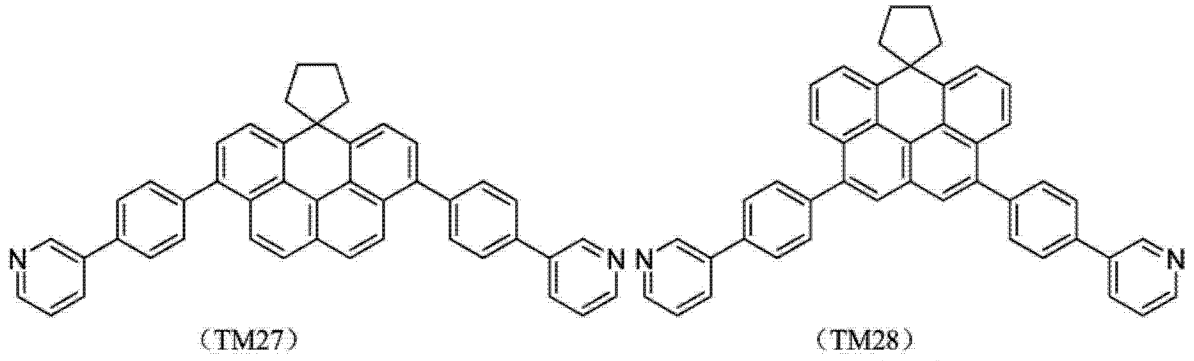
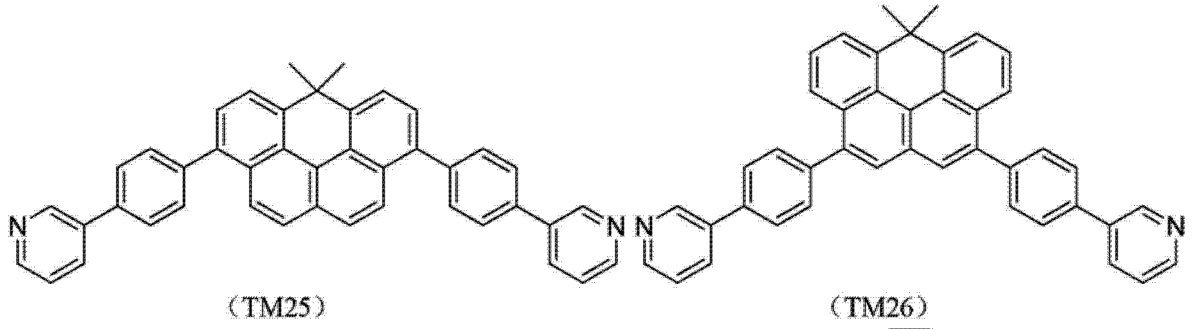
(TM22)



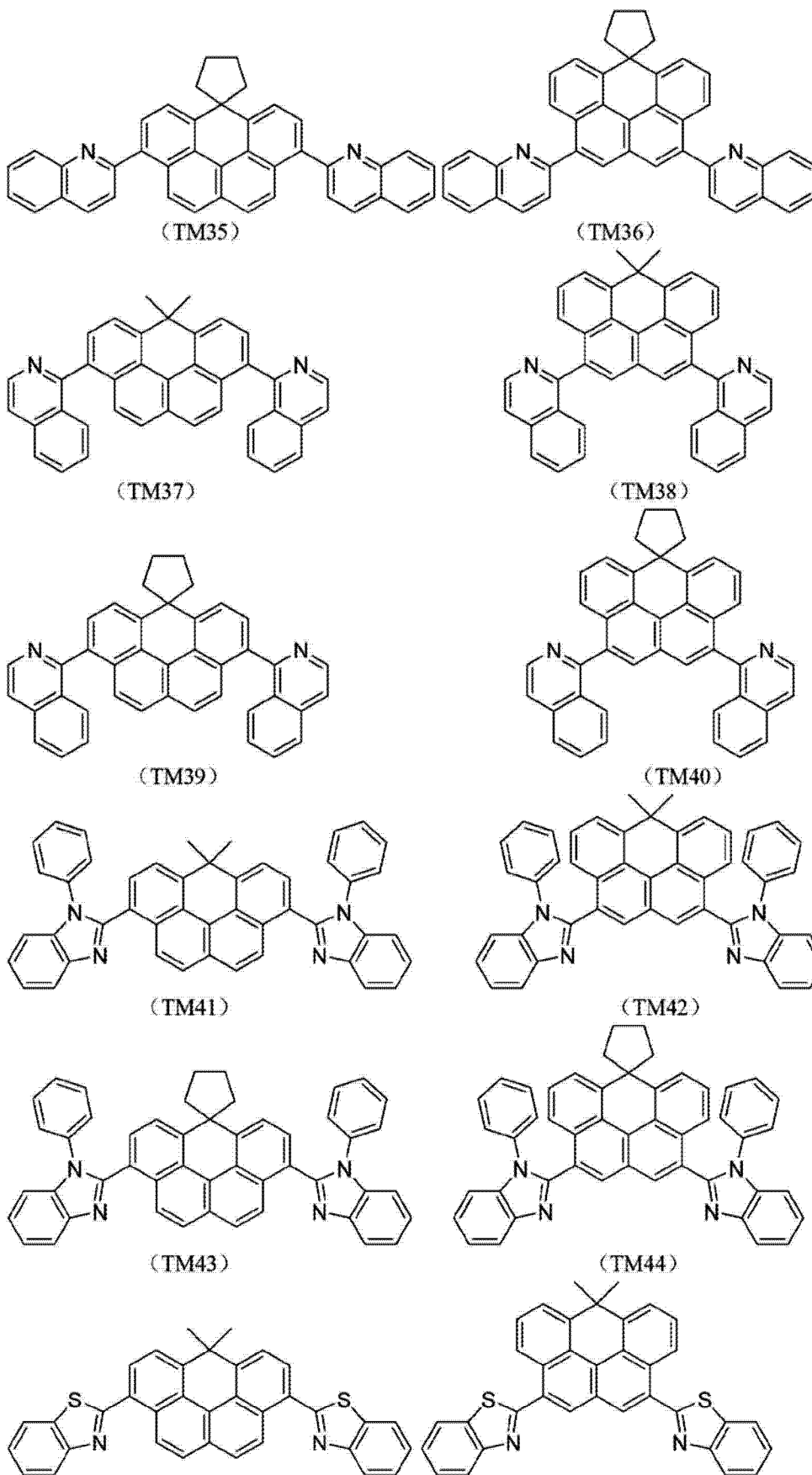
(TM23)

(TM24)

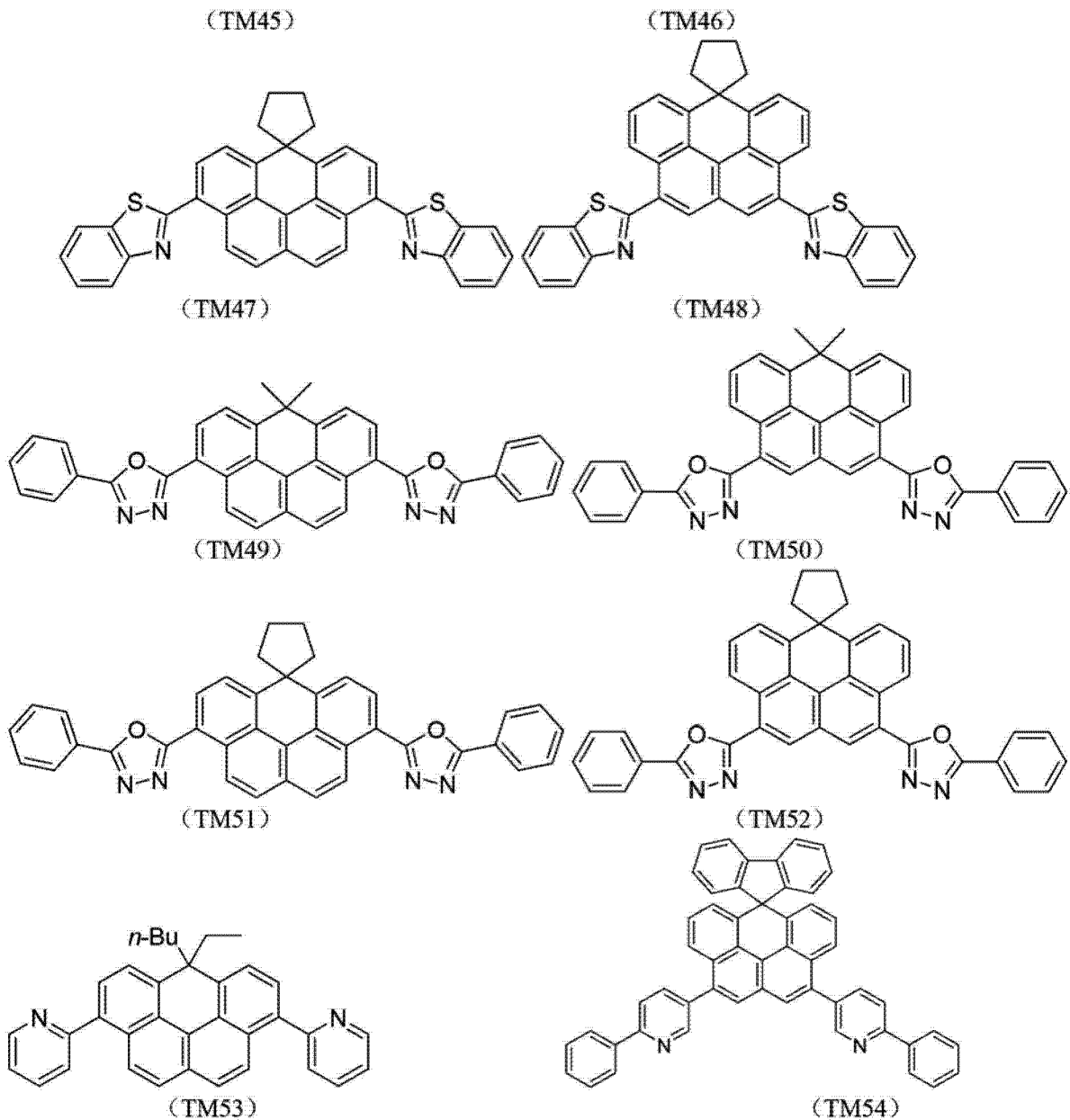
[0037]



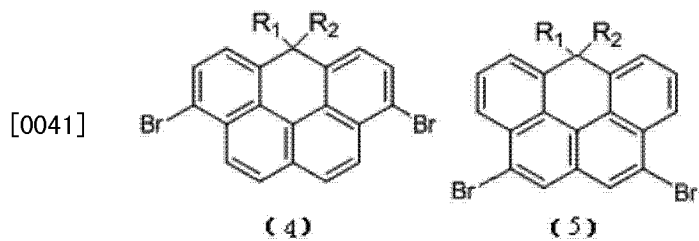
[0038]



[0039]



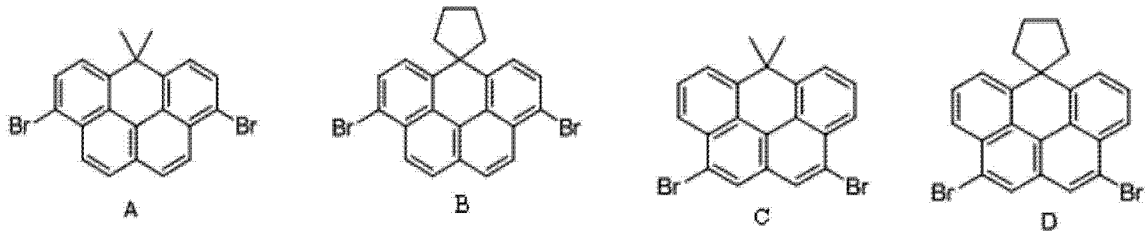
[0040] 本发明还提供了一种用于制备所述的6,6-双取代-6-H-苯并[cd]芘衍生物的中间体,所述中间体具有式(4)或式(5)所示的结构:



[0042] 其中, R_1 、 R_2 分别独立地选自具有 C_1 - C_{30} 的直链或支链烷基, C_6 - C_{30} 的取代或未取代的苯环,或者稠环芳烃;或者 R_1 、 R_2 通过其他基团连接形成环状化合物。

[0043] 所述中间体为式(A)、式(B)、式(C)或式(D)所示的结构:

[0044]



[0045] 本发明还提供了一种制备所述的中间体 A 的方法,包括如下步骤:

[0046] (1)将式 A-I 所示的 10, 10-二甲基蒽酮与硝酸发生硝化反应,得式 A-II 所示的双取代硝基化合物;

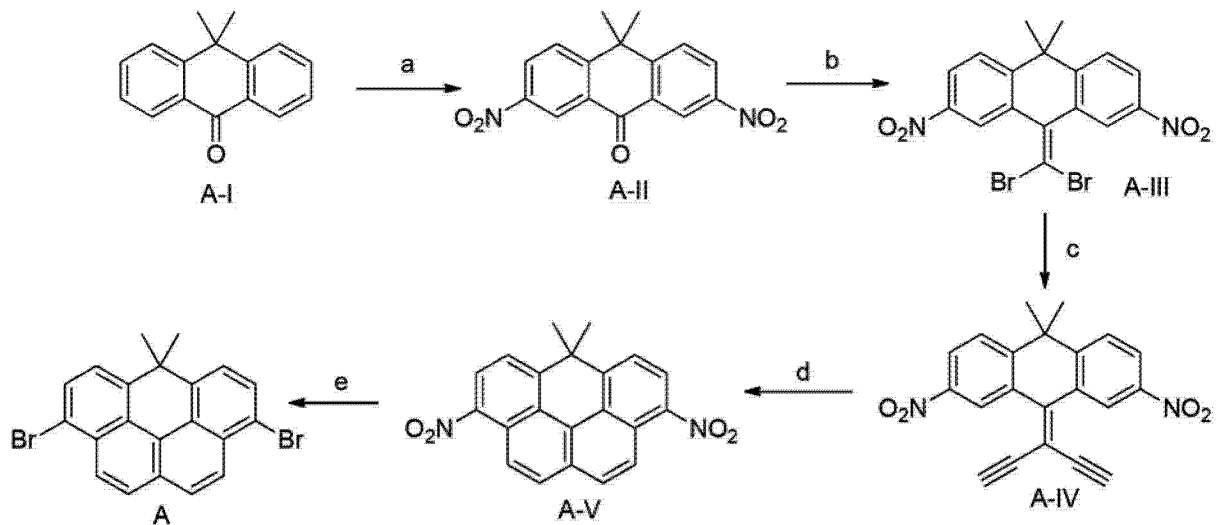
[0047] (2)将式 A-II 所示化合物和四溴化碳,在三苯基膦存在下,发生 Corey-Fuchs 二溴烯基化反应,得到式 A-III 所示的 1, 1-二溴烯烃化合物;

[0048] (3)在氮气保护下,将式 A-III 所示化合物和三甲硅基乙炔在 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 CuI 存在下,发生 Sonogashira 反应,继而进行催化脱三甲基硅基得到式 A-IV 所示的双炔化合物;

[0049] (4)在氮气保护下,将式 A-IV 所示化合物溶于干燥的甲苯中,加入 PtCl_2 发生关环反应,得式 A-V 所示的化合物;

[0050] (5)将式 A-V 所示化合物溶于乙醇和 THF 的混合溶剂中,在 Pd/C 的存在下,进行催化氢化将硝基还原成胺基,继而进行重氮化-溴化反应得到式 (A) 所示的中间体;

[0051]



[0052] 本发明还提供了一种制备所述中间体 B 的方法,包括下述步骤:

[0053] (1)蒽酮与 1, 4-二碘丁烷在叔丁醇钾作为碱的条件下,发生双烷基环化反应得到式 B-I 所示的化合物;

[0054] (2)将式 B-I 所示的双取代蒽酮衍生物与硝酸在浓硫酸的存在下发生硝化反应,得式 B-II 所示的双取代硝基化合物;

[0055] (3)将式 B-II 所示化合物和四溴化碳,在三苯基膦存在下,发生 Corey-Fuchs 二溴烯基化反应,得到式 B-III 所示的 1, 1-二溴烯烃化合物;

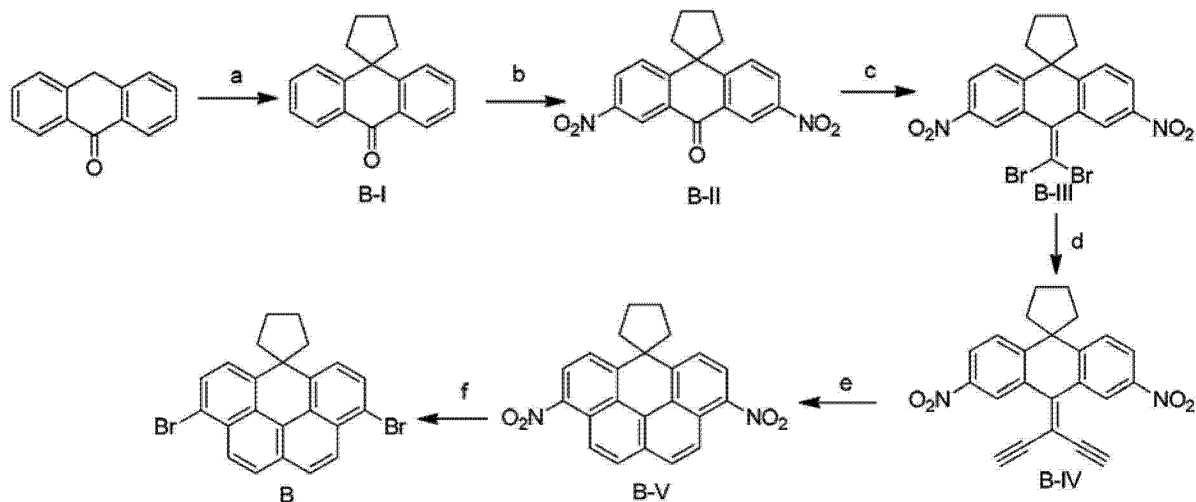
[0056] (4)在氮气保护下,将式 B-III 所示化合物和三甲硅基乙炔在 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 CuI

存在下,发生 Sonogashira 反应,继而进行催化脱三甲基硅基得到式 B-IV 所示的双炔化合物;

[0057] (5)在氮气保护下,将式 B-IV 所示化合物溶于干燥的甲苯中,加入 PtCl_2 发生关环反应,得式 B-V 所示的化合物;

[0058] (6)将式 B-V 所示化合物溶于乙醇和 THF 的混合溶剂中,在 Pd/C 的存在下,进行催化氢化将硝基还原成胺基,继而进行重氮化-溴化反应得到式(B)所示的中间体;

[0059]



[0060] 本发明还提供了一种制备所述的中间体 C 的方法,包括如下步骤:

[0061] (1) 将式 C-I 所示的二甲基蒽酮和四溴化碳,在三苯基膦存在下,发生 Corey-Fuchs 二溴烯基化反应,得到式 C-II 所示的 1,1-二溴烯烃化合物;

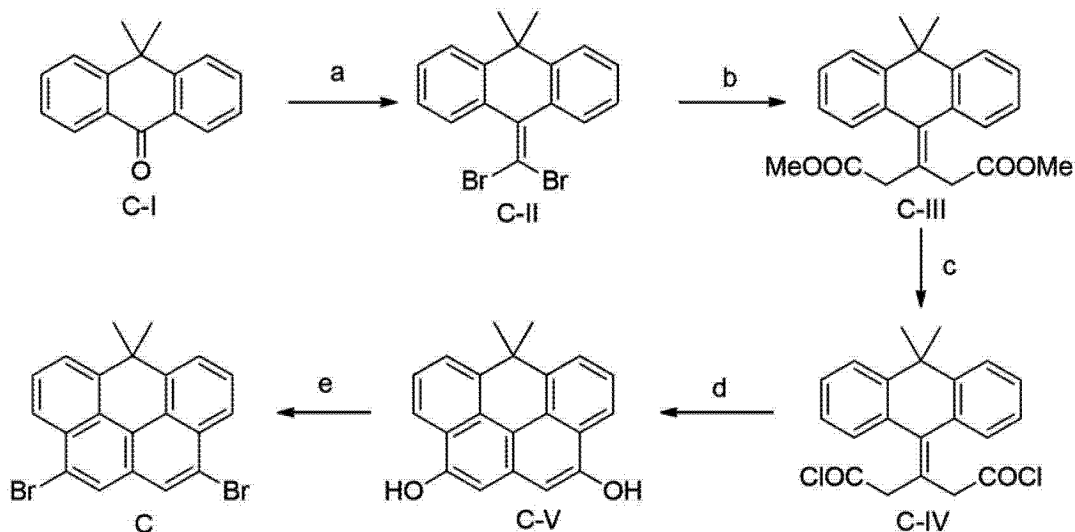
[0062] (2) 通过 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化的 C-II 与 Reformasky 试剂的交叉偶联反应,得到 C-III 所示的双酯基化合物;

[0063] (3) 将式 C-III 所示化合物经碱水解、酰氯化,得到式 C-IV 所示的化合物;

[0064] (4) 将式 C-IV 所示的化合物经过 AlCl_3 催化的关环反应制得式 C-V 所示的双酚化合物;

[0065] (5) 将式 C-V 所示化合物经 $\text{Br}_2\text{-PPh}_3$ 试剂作用,得到式(C)所示的中间体;

[0066]



[0067] 本发明还提供了一种制备所述的中间体 D 的方法,包括如下步骤:

[0068] (1) 蒽酮与 1,4-二碘丁烷在叔丁醇钾作为碱的条件下,发生双烷基环化反应得到式 D-I 所示的化合物;

[0069] (2) 将 D-I 所示的化合物和四溴化碳,在三苯基磷存在下,发生 Corey-Fuchs 二溴烯基化反应,得到式 D-II 所示的 1,1-二溴烯基化合物;

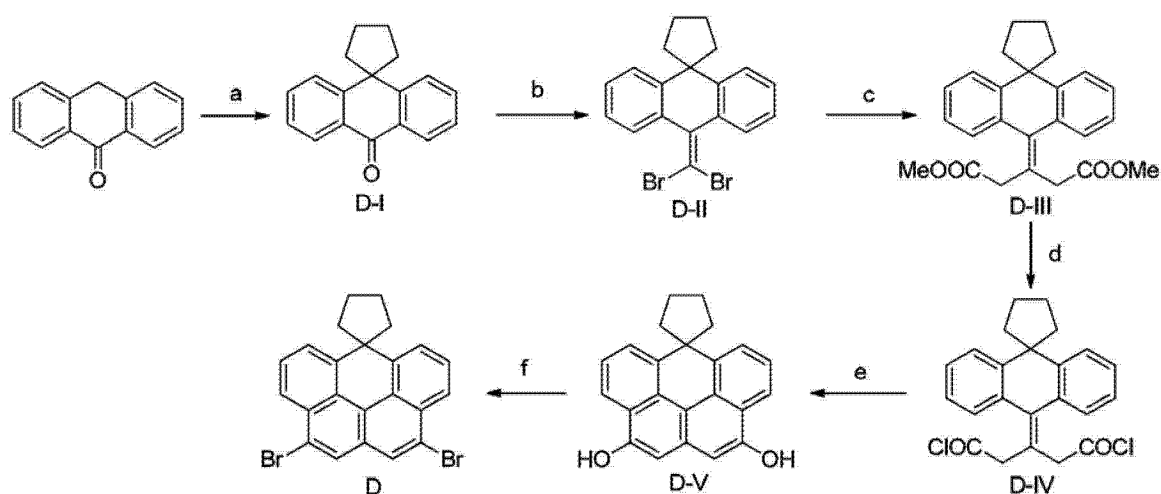
[0070] (3) 通过 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化的 D-II 与 Reformasky 试剂的交叉偶联反应,得到 D-III 所示的双酯基化合物;

[0071] (4) 将式 D-III 所示化合物经碱水解、酰氯化,得到式 D-IV 所示的化合物;

[0072] (5) 将式 D-IV 所示的化合物经过 AlCl_3 催化的关环反应制得式 D-V 所示的双酚化合物;

[0073] (6) 将式 D-V 所示化合物经 $\text{Br}_2\text{-PPh}_3$ 试剂作用,得到式 (D) 所示的中间体;

[0074]



[0075] 本发明还提供了一种制备所述 6,6-双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物的方法,即在氮气保护下,将所述的中间体经过偶联反应得到。

[0076] 本发明还提供了一种有机电致发光器件的发光层主体材料,所述的主体材料为所述的 6,6-双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物。

[0077] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的阳极层、若干个发光单元层和阴极层;

[0078] 所述的发光单元层包括空穴传输层、有机发光层以及电子传输层,所述发光层的主体材料为一种或多种所述的 6,6-双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物。

[0079] 所述发光层包括红色磷光发光层,所述的红色磷光发光层主体材料为一种或多种所述的 6,6-双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物。

[0080] 本发明还提供了一种所述的 6,6-双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物用于有机电致发光器件中的应用。

[0081] 与现有技术相比,本发明的化合物具有如下优点:

[0082] (1) 在本发明中,我们提出了以 2,10- 和 3,9- 双取代的这类 6,6-双取代 -6-H- 苯并 [cd] 芘衍生物的新材料,分子中具有缺电子的含氮杂环例如吡啶基、噻唑基、噁唑基、咪唑基或者喹啉基、异喹啉基等基团,这些化合物具有很好的电子传输能力,通过调节不同的

取代基团可以进一步调节本来就已经很好的高的热及化学稳定性。

[0083] (2) 本发明中的这类新材料可以在高效 OLED 器件中用作电子传输材料,还可以作为荧光或者红色磷光主体材料。

附图说明

- [0084] 图 1 为本发明实施例 1 中化合物 A 的核磁谱图(^1H);
- [0085] 图 2 为本发明实施例 2 中化合物 B 的核磁谱图(^1H);
- [0086] 图 3 为本发明实施例 3 中化合物 C 的核磁谱图(^1H);
- [0087] 图 4 为本发明实施例 4 中化合物 D 的核磁谱图(^1H);
- [0088] 图 5 为本发明实施例 5 中化合物 TM1 的核磁谱图(^1H);
- [0089] 图 6 为本发明实施例 8 中化合物 TM4 的核磁谱图(^1H);
- [0090] 图 7 为本发明实施例 9 中化合物 TM5 的核磁谱图(^1H);
- [0091] 图 8 为本发明实施例 16 中化合物 TM12 的核磁谱图(^1H);
- [0092] 图 9 为本发明实施例 18 中化合物 TM14 的核磁谱图(^1H);
- [0093] 图 10 为本发明实施例 23 中化合物 TM19 的核磁谱图(^1H);
- [0094] 图 11 为本发明实施例 28 中化合物 TM24 的核磁谱图(^1H);
- [0095] 图 12 为本发明实施例 31 中化合物 TM27 的核磁谱图(^1H);
- [0096] 图 13 为本发明实施例 34 中化合物 TM30 的核磁谱图(^1H);
- [0097] 图 14 为本发明实施例 37 中化合物 TM33 的核磁谱图(^1H);
- [0098] 图 15 为本发明实施例 42 中化合物 TM38 的核磁谱图(^1H);
- [0099] 图 16 为本发明实施例 46 中化合物 TM42 的核磁谱图(^1H);
- [0100] 图 17 为本发明实施例 47 中化合物 TM43 的核磁谱图(^1H);
- [0101] 图 18 为本发明实施例 49 中化合物 TM45 的核磁谱图(^1H);
- [0102] 图 19 为本发明实施例 52 中化合物 TM48 的核磁谱图(^1H);
- [0103] 图 20 为本发明实施例 53 中化合物 TM49 的核磁谱图(^1H);
- [0104] 图 21 为本发明实施例 56 中化合物 TM52 的核磁谱图(^1H);
- [0105] 图 22 为本发明实施例 57 中化合物 TM53 的核磁谱图(^1H);
- [0106] 图 23 为本发明实施例 58 中化合物 TM54 的核磁谱图(^1H)。

具体实施方式

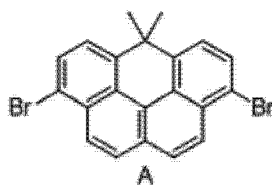
[0107] 本发明中所用硝酸、硫酸、四溴化碳,三苯基膦、三甲硅基乙炔,碘化亚铜,二(三苯基膦)二氯化钯,四丁基氟化铵、二氯化铂,10% 钯 / 碳、亚硝酸钠、溴化亚铜、48% 氢溴酸、锌粉、溴乙酸乙酯、四(三苯基膦)钯、氢氧化锂、氯化亚砷、三氯化铝、液溴、1,4-二碘丁烷、蒽酮、叔丁基醇钾、咪唑等化学产品均购买自国内化工产品市场,9,9-二甲基蒽酮按文献方法合成(J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 6790),最后一步偶联反应所用到的硼酸可通过购买,或者根据文献方法(D. J. Hall, Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine, Wiley-Vch, 2005)制备。

[0108] 实施例 1-4 为本发明中间体的制备实施例:

[0109] 实施例 1

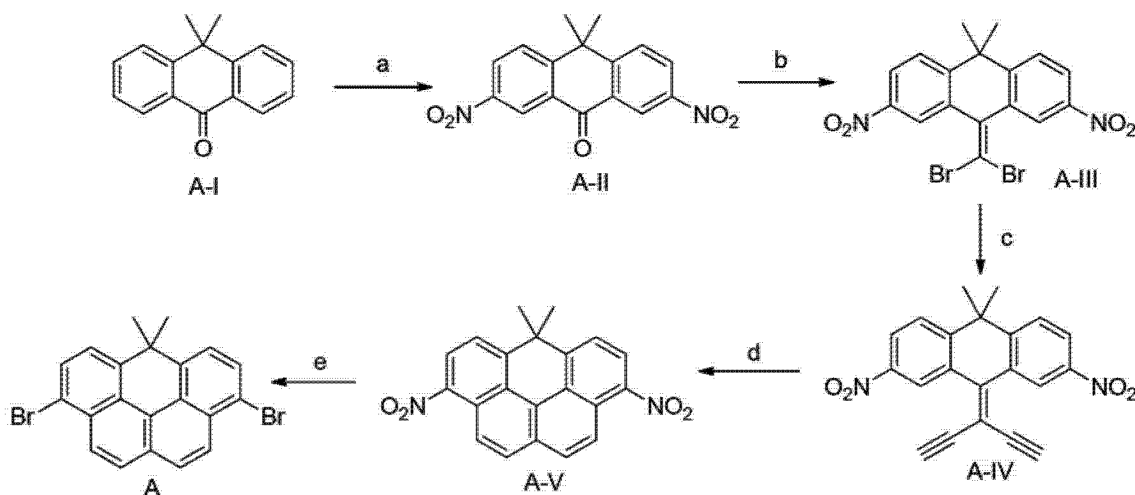
[0110] 本实施例制备式(A)所示中间体 3,9-二溴-6,6-二甲基-6-H 苯并[cd]芘:

[0111]



[0112] 合成路线如下所示:

[0113]



Reagent and conditions: a. HNO_3 , H_2SO_4 ; b. CBr_4 , PPh_3 ; c. 1. TMSCCH , CuI , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$; 2. $\text{N}(\text{Bu})_4\text{F}$; d. PtCl_2 ; e. 1. H_2 , Pd/C ; 2. NaNO_2 , HBr , CuBr

[0114] 制备方法为:

[0115] (1) A-II 的合成

[0116] 在 500mL 三口瓶中加入 150mL 发烟硝酸,用冰水浴冷却到约 5°C ,搅拌下分批加入 22.2g 10,10-二甲基萘酮 A-I (0.1mol),控制加料速度使得反应液温度不高于 10°C ,反应物加完后,保持反应液温度在 5°C 约 30min。将反应物倒入 400mL 冰水中,剧烈搅拌,然后抽滤。滤饼经水洗,干燥,用乙醇-石油醚混合溶剂重结晶,得 25g 淡黄色固体 A-II,收率 80%;

[0117] (2) A-III 的合成

[0118] Corey-Fuchs 二溴烯基化反应:500mL 的干燥的耐压反应器中,加入 25g A-II (80mmol),53g 四溴化碳(160mmol),反应体系经三次抽空-氮气循环后,加入 250mL 干燥苯,混合物搅拌 5min,加入 83.7g 三苯基膦(320mmol)。反应混合物在 150°C 下剧烈搅拌反应 48h,等体系降温到室温,加入足量 CH_2Cl_2 溶解反应混合物。粗产物经柱层析分离(纯石油醚)得到 22.5g 淡黄色固体 A-III,收率 60%;

[0119] (3) A-IV 的合成

[0120] 在氮气保护下,250mL 的耐压反应瓶中,加入 100mL 含有 5.7mL 三甲硅基乙炔(40mmol)的三乙胺溶液,再加入 4.7g 二溴化合物 A-III (10mmol),0.7g $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1mmol)和 0.38g CuI (2mmol),将反应混合物加热到 100°C ,并在此温度下反应 20h。体系冷却到室温后,加入 100mL CH_2Cl_2 ,再先后用饱和氯化铵溶液和水分别洗涤两次,干燥。粗产品通过柱色谱分离得到 3.77g 淡棕色固体,收率 75%;

[0121] 将上述淡棕色固体溶于 30mL CH_2Cl_2 , 慢慢滴加 15mL 含有 10g 四丁基氟化铵三水合物的 CH_2Cl_2 溶液, 加完后在室温下搅拌反应约 1h, TLC 检测反应完成。将反应溶液通过一硅胶短柱过滤, 抽干溶剂得到 2.7g 白色固体 A-IV, 收率接近 100%;

[0122] (4) A-V 的合成

[0123] 氮气保护下, 2.7g (7.5mmol) 化合物 A-IV 溶于 50mL 干燥的甲苯中, 加入 0.1g PtCl_2 (0.38mmol, 5%eq.)。回流反应 6h, 反应液无沉淀, 用短硅胶柱脱色, 得 1.35g 橙色固体化合物 A-V, 产率 50%;

[0124] (5) 式 A 所示中间体 3,9-二溴-6,6-二甲基-6-H 苯并 [cd] 芘的合成

[0125] 将 1.35g A-V 溶于 10mL 乙醇和 THF 的 1:1 混合溶剂中, 加入 1g 10%Pd/C, 通过抽空-置换氢气使得体系成氢气气氛, 并通过氢气球保持体系为正氢压, 混合物在室温下搅拌反应 10h, 原料消失, 过滤除去钯碳催化剂, 滤液抽干后得 1.3g 淡黄色固体, 收率 95%;

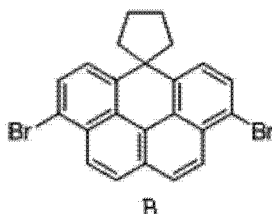
[0126] 将 2.98g (10mmol) 上述淡黄色固体溶于 15mL 48% 氢溴酸中, 用冰水浴把反应体系冷却到 5°C 以下, 慢慢滴加 10mL 含 2.1g NaNO_2 (30mmol) 的水溶液, 滴加过程中保持体系温度不高于 10°C, 滴完后继续在 5°C 下搅拌 0.5h。然后加入 5g $\text{CuBr}\cdot 48\text{HBr}$ (10mL) 溶液, 该体系加热到 80°C 并在此温度下搅拌 3h, 采用 CH_2Cl_2 萃取所生成的产物, 并分液干燥, 柱色谱分离得 3.2g 白色固体 A, 收率 75%。

[0127] 所得化合物 A 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1, 化合物 A 的核磁检测谱图 (^1H) 详见附图 1。

[0128] 实施例 2

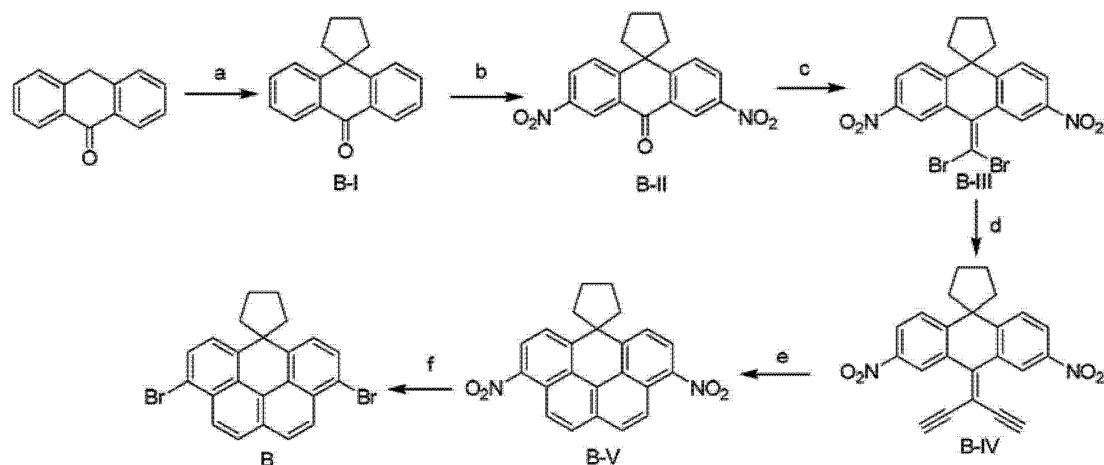
[0129] 本实施例制备式 B 所示中间体 3,9-二溴-6,6-环丁基-6-H 苯并 [cd] 芘:

[0130]



[0131] 合成路线如下所示:

[0132]



Reagent and conditions: a. $I(CH_2)_4I$, *t*-BuOK; b. HNO_3 , H_2SO_4 ; c. CBr_4 , PPh_3 ; d. 1. $TMSCl$, CuI ,

$Pd(PPh_3)_2Cl_2$; 2. $N(Bu)_4F$; e. $PtCl_2$; f. 1. H_2 , Pd/C ; 2. $NaNO_2$, HBr , $CuBr$

[0133] 制备方法：

[0134] (1) B-I 的合成

[0135] 在 250mL 三口瓶中加入 19.4g 葱酮(0.1mol), 150mL 干燥的 THF, 在搅拌下加入 34.1g 1,4-二碘丁烷(0.11mol) 和 26.8g 叔丁醇钾(0.24mol), 反应体系在室温下搅拌 3h, 再回流反应 3h。加入饱和氯化铵溶液淬灭反应, 采用乙酸乙酯进行萃取, 分液干燥, 柱层析分离得到 13.6g 白色固体 B-I, 收率 55%;

[0136] (2) B-II 的合成

[0137] 本步骤与实施例 1 中的步骤(1)基本一致, 不同之处在于使用 B-I 作为起始原料(加入量为 24.6g (0.1mol)), 得到的淡黄色固体 B-II 为 26.4g, 收率 78%;

[0138] (3) B-III 的合成

[0139] 本步骤与实施例 1 中的步骤(2)基本一致, 不同之处在于使用 B-II 为起始原料(加入量为 27g (80mmol)), 得到淡黄色固体 B-III 为 31.9g (收率 65%);

[0140] (4) B-IV 的合成

[0141] 本步骤与实施例 1 中的步骤(3)基本一致, 不同之处在于, 二溴化合物 B-III 加入量为 4.8g (10mmol), 最后得到的白色固体 B-IV 为 2.4g, 两步总收率约为 67%;

[0142] (5) B-V 的合成

[0143] 本步骤与实施例 1 中的步骤(4)基本一致, 不同之处在于, 化合物 B-IV 加入量为 2.4g (6.7mmol), 得到的橙色固体化合物 B-V 为 1.2g, 产率 50%;

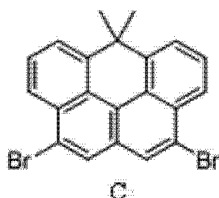
[0144] (6) 中间体(B)的合成

[0145] 本步骤与实施例 1 中的步骤(5)基本一致, 不同之处在于, B-V 的加入量为 1.2g, 得到的淡黄色固体为 1.15g, 收率 94%; 所述淡黄色固体在合成中间体(B)的过程中加入量为 3.24g (10mmol) 得到的白色固体 B 为 3.5g, 收率 78%。所得化合物 B 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1, 化合物 B 的核磁检测谱图(1H) 详见附图 2。

[0146] 实施例 3

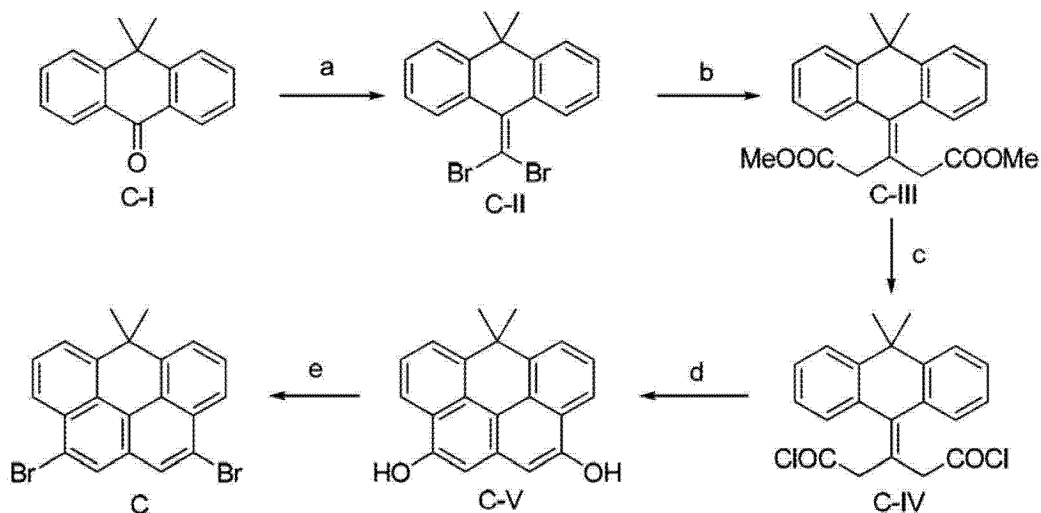
[0147] 本实施例制备式 C 所示中间体 2,10-二溴-6,6-二甲基-6-H 苯并 [cd] 芘:

[0148]



[0149] 合成路线为：

[0150]



Reagent and conditions: a. CBr_4 , PPh_3 ; b. Zn , $\text{BrCH}_2\text{COOMe}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$; c. 1. LiOH , $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$, 2. SOCl_2 ; d. AlCl_3 ; e. Ph_3PBr_2

[0151] 制备方法：

[0152] (1) C-II 的合成

[0153] 本步骤与实施例 1 中的步骤(2)基本一致,不同之处在于,二甲基蒽酮 C-I 的加入量为 22.2g (80mmol),得到白色固体 C-II 为 24.5g,收率 65%;

[0154] (2) C-III 的制备

[0155] N_2 保护下,250mL 三口瓶中,加入 2.6g 锌粉 (0.04mol),少量碘,和 100mL 干燥的 DMF,搅拌至红色消失,加入 5g 溴乙酸乙酯 (30mmol),加热至 60°C ,搅拌 3h,将生成的溶液过滤至另一干燥的 250mL 三口瓶中。加入 3.78g 得到的 C-II (10mmol) 和 0.55g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.5mmol, 5%eq.),加热到 120°C ,并在此温度下搅拌反应 15h。加入饱和氯化铵溶液淬灭反应,利用乙酸乙酯萃取,分液干燥,柱色谱分离得 2g 白色固体 C-III,收率 55%;

[0156] (3) C-IV 的制备

[0157] 将 36.4g C-III (0.1mol) 溶于 100mL THF 中,加入 100mL 含 12g LiOH (0.5mol) 的水溶液,在室温下搅拌至体系变成均相澄清溶液。减压浓缩反应液体积至 50mL 左右,冷却。在冰浴下用稀盐酸调节 pH 为 1,析出大量白色固体,过滤,水洗,干燥得 32g 白色固体,收率 97%;

[0158] 将 32g 上述白色固体溶于 100mL 二氯甲烷,加入 40mL SOCl_2 ,加热回流 3h。减压除去溶剂及未反应的氯化亚砷,得到淡黄色液体 C-IV;

[0159] (4) C-V 的制备

[0160] 将 37.3g C-IV (0.1mol) 溶于 200mL CCl_4 中,将反应体系冷却到 0°C ,然后慢慢加入 40g 新升华的粉状 AlCl_3 (0.3mol),控制反应温度不高于 10°C ,加完后,继续反应 30min。

将反应混合物倒入冰水中,用乙酸乙酯萃取产物,分液干燥,抽干溶剂得到粗产品,该粗产品通过调碱-酸化法提纯,然后用乙醇重结晶得白色固体 C-V25g,收率 83%;

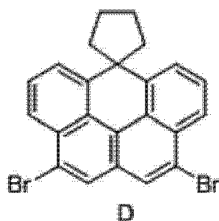
[0161] (5) 中间体 2,10-二溴-6,6-二甲基-6-H 苯并[cd]芘(C)的制备

[0162] 装有机械搅拌器的 250mL 三口瓶中,加入三苯基膦和干燥的乙腈,在冰水浴下慢慢滴加液溴,并控制反应温度低于 40℃。加完溴后改冰浴为油浴,然后滴加 50mL 含 30g C-V (0.1mol) 的乙腈溶液,加完后将反应体系在 60-70℃ 下反应 30min,然后改换蒸馏装置,蒸除乙腈。再用电热包加热反应体系到约 300℃,并保持此温度至停止释放 HBr。冷却体系,加入石油醚,使产物成细的沉淀,过滤,石油醚洗涤。滤液经 NaOH 溶液洗涤,干燥,柱层析分离 21g 得到白色固体 C,收率 50%。所得化合物 C 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 C 的核磁检测谱图(¹H) 详见附图 3。

[0163] 实施例 4

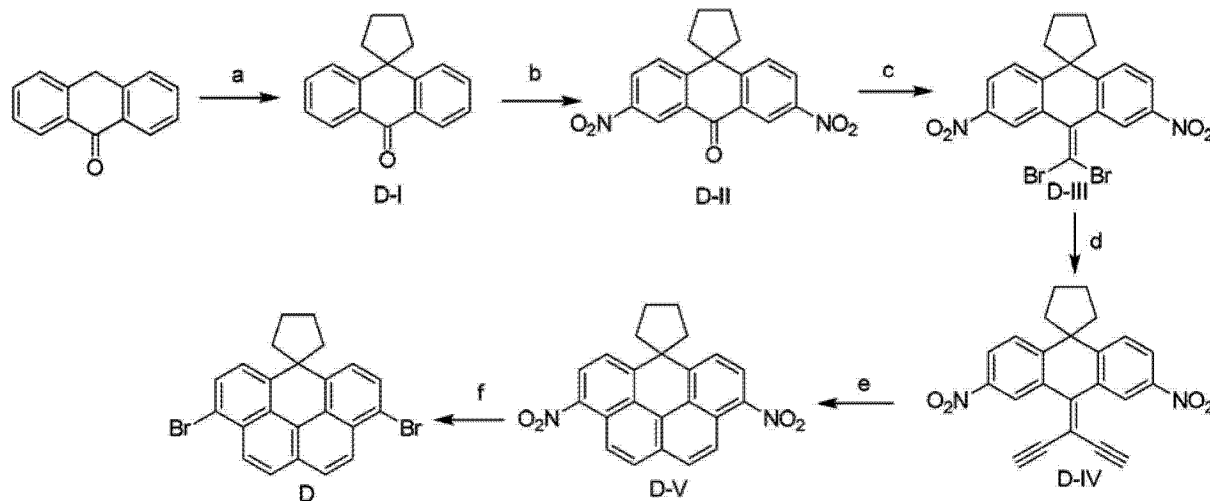
[0164] 本实施例制备式 D 所示中间体:

[0165]



[0166] 合成路线为:

[0167]



Reagent and conditions: a. $I(CH_2)_4I$, *t*-BuOK, b. HNO_3 , H_2SO_4 ; c. CBr_4 , PPh_3 ; d. 1. $TMSCCH$, CuI , $Pd(PPh_3)_2Cl_2$; 2. $N(Bu)_4F$; e. $PtCl_2$; f. 1. H_2 , Pd/C ; 2. $NaNO_2$, HBr , $CuBr$

[0168] 制备方法为:

[0169] (1) D-I 的合成

[0170] 本步骤与实施例 2 中步骤(1)的方法过程基本一致,得到式 D-I 所示的化合物;

[0171] (2) D-II 的制备

[0172] 本步骤与实施例 3 中的步骤(1)基本一致,不同之处在于,使用 D-I, 加入量为 24.8g (80mmol),得到白色固体 D-II 为 20g,收率 50%;

[0173] (23) D-III 的制备

[0174] 本步骤与实施例 3 中的步骤(2)基本一致,不同之处在于,使用 D-II,加入量为 4g (10mmol),得到的白色固体 D-III 为 1.95g,收率 50%;

[0175] (4) D-IV 的制备

[0176] 本步骤与实施例 3 中的步骤(3)基本一致,不同之处在于,使用 D-III,加入量为 39g (0.1mol),得到白色固体 D-IV 为 35g,收率 97%;

[0177] (5) D-V 的制备

[0178] 本步骤与实施例 3 中的步骤(4)基本一致,不同之处在于,使用 D-IV,加入量为 40g(0.1mol),得到的白色固体 D-V 为 26g,收率 80%;

[0179] (6) 中间体 D 的制备

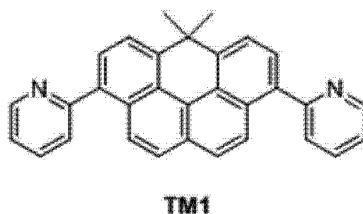
[0180] 本步骤与实施例 3 中的步骤(5)基本一致,不同之处在于,使用 D-V,加入量为 32.6g (0.1mol),得到的白色固体 D 为 27g,收率 60%。所得化合物 D 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 D 的核磁检测谱图(^1H) 详见附图 4。

[0181] 实施例 5- 实施例 56 为利用中间体 A、B、C 或 D 制备本发明目标化合物的实施例:

[0182] 实施例 5

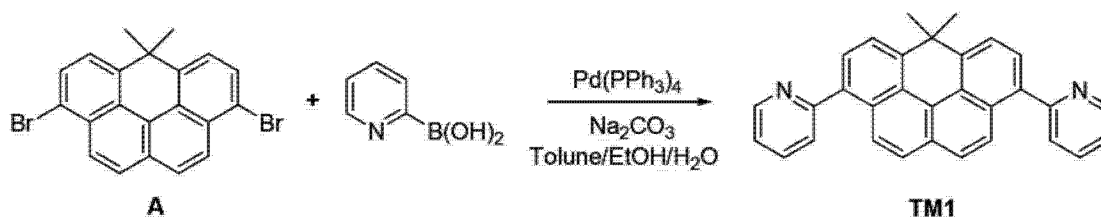
[0183] 本实施例制备化合物 TM1,其结构如下式所示:

[0184]



[0185] 合成路线为:

[0186]



[0187] 制备方法:

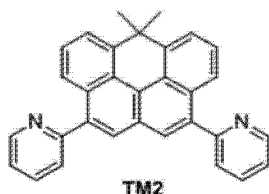
[0188] 氮气保护下,将 4.3g 式 A 所示的 3,9-二溴-6,6-二甲基-6-H 苯并 [cd] 茚 (10mmol), 3.08g 2-吡啶硼酸 (25mmol) 和 30mL 甲苯加入到 250mL 的三口反应瓶中,然后加入 20mL 乙醇, 30mL 饱和 Na_2CO_3 溶液和 232mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.2mmol, 2%eq.), 搅拌,并升温至回流,通过 TLC 监测反应至完全,停止反应,趁热过滤,再用二氯甲烷 50mL 冲洗,减压蒸除溶剂,得到的粗产品以石油醚/二氯甲烷体系柱层析得 2.7g 白色固体 TM1,产率 65%。

[0189] 所得化合物 TM1 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM1 的核磁检测谱图(^1H) 详见附图 5。

[0190] 实施例 6

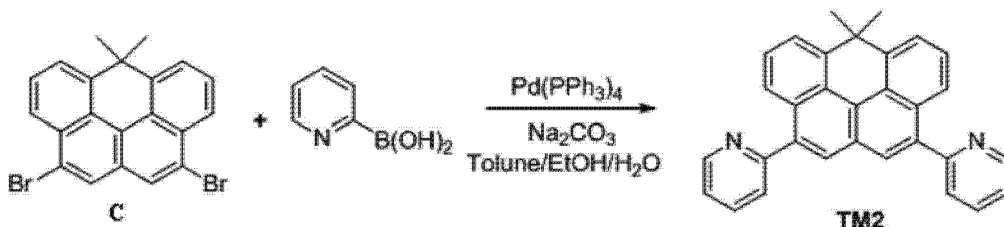
[0191] 本实施例制备化合物 TM2,其结构如下式所示:

[0192]



[0193] 合成路线为：

[0194]



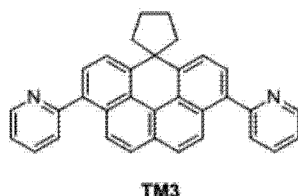
[0195] 制备方法为：

[0196] 氮气保护下，将 4.3g 中间体 2,10-二溴-6,6-二甲基-6-H 苯并[cd]芘(C) (10mmol), 3.08g 2-吡啶硼酸 (25mmol) 和 30mL 甲苯加入到 250mL 三口反应瓶中，然后加入 20mL 乙醇, 30mL 饱和 Na_2CO_3 溶液和 232mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.2mmol, 2%eq.)，搅拌，升温至回流，反应通过 TLC 监测，反应完全后，停止反应，趁热过滤，再用二氯甲烷 50mL 冲洗，减压蒸除溶剂，得到的粗产品以石油醚/二氯甲烷体系柱层析得 3.0g 白色固体 TM2，产率 70%。所得化合物 TM2 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0197] 实施例 7

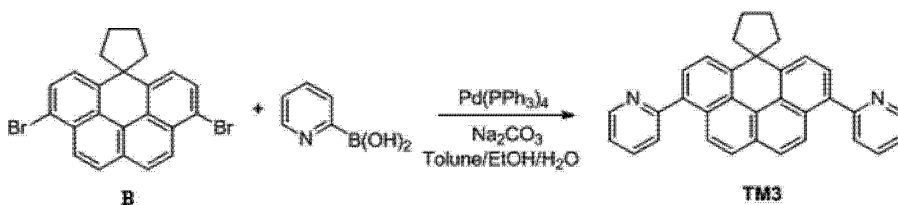
[0198] 本实施例制备化合物 TM3，其结构如下式所示：

[0199]



[0200] 合成路线为：

[0201]



[0202] 制备方法为：

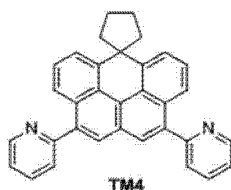
[0203] 氮气保护下，中间体 B (10mmol), 3.08g 2-吡啶硼酸 (25mmol) 和 30mL 甲苯加入到 250mL 三口反应瓶中，然后加入 20mL 乙醇, 30mL 饱和 Na_2CO_3 溶液和 232mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.2mmol, 2%eq.)，搅拌，升温至回流，反应通过 TLC 监测，反应完全后，停止反应，趁热过滤，再用二氯甲烷 50mL 冲洗，减压蒸除溶剂，得到的粗产品以石油醚/二氯甲烷体系柱层析得 3.4g 白色固体 TM3，产率 76%。所得化合物 TM3 的质谱检测数据及元素分析数据

详见表 1。

[0204] 实施例 8

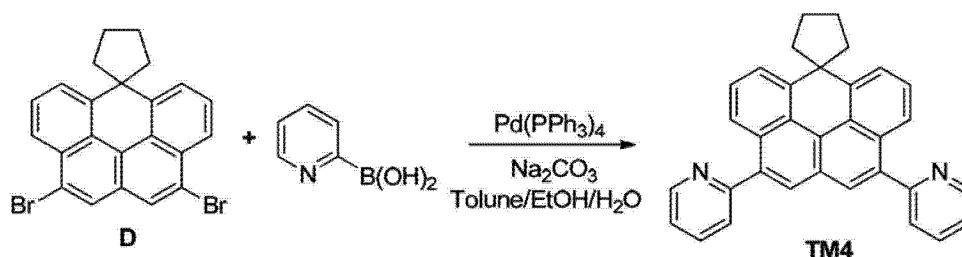
[0205] 本实施例制备化合物 TM4, 其结构如下式所示:

[0206]



[0207] 合成路线为:

[0208]



[0209] 制备方法为:

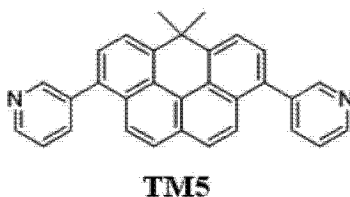
[0210] 氮气保护下, 将 4.5g 中间体 D(10mmol), 3.08g 2-吡啶硼酸 (25mmol) 和 30mL 甲苯加入到 250mL 三口反应瓶中, 然后加入 20mL 乙醇, 30mL 饱和 Na_2CO_3 溶液和 232mg $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.2mmol, 2%eq.), 搅拌, 升温至回流, 通过 TLC 监测反应至反应完全, 停止反应, 趁热过滤, 再用二氯甲烷 50mL 冲洗, 减压蒸除溶剂, 得到的粗产品以石油醚/二氯甲烷体系柱层析得 3.2g 白色固体 TM4, 产率 71%。

[0211] 所得化合物 TM4 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1, 化合物 TM4 的核磁检测谱图 (^1H) 详见附图 6。

[0212] 实施例 9

[0213] 本实施例制备化合物 TM5, 其结构如下式所示:

[0214]



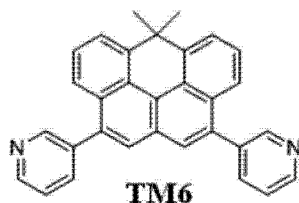
[0215] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸换为等当量的 3-吡啶硼酸, 其它原料和步骤均同于实施例 5, 得到的白色固体 TM5 为 2.7g, 产率 63%。

[0216] 所得化合物 TM5 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1, 化合物 TM5 的核磁检测谱图 (^1H) 详见附图 7。

[0217] 实施例 10

[0218] 本实施例制备化合物 TM6, 其结构如下式所示:

[0219]

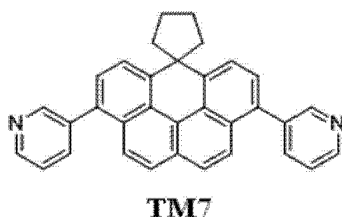


[0220] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸换为等当量的 3-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 3.0g 白色固体 TM6,产率 72%。所得化合物 TM6 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0221] 实施例 11

[0222] 本实施例制备化合物 TM7,其结构如下式所示:

[0223]

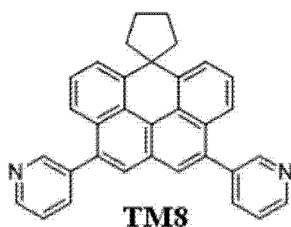


[0224] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸换为等当量的 3-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 3.1g 白色固体 TM7,产率 70%。所得化合物 TM7 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0225] 实施例 12

[0226] 本实施例制备化合物 TM8,其结构如下式所示:

[0227]

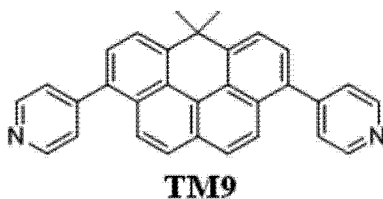


[0228] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸换为等当量的 3-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 2.96g 白色固体 TM8,产率 66%。所得化合物 TM8 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0229] 实施例 13

[0230] 本实施例制备化合物 TM9,其结构如下式所示:

[0231]



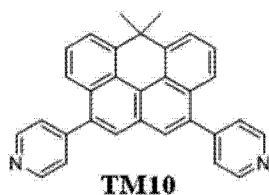
[0232] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸换为等当量的 4-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 2.96g 白色固体 TM9,产率 70%。所得化合物 TM9 的质谱检测数据及元素分析

数据详见表 1。

[0233] 实施例 14

[0234] 本实施例制备化合物 TM10, 其结构如下式所示 :

[0235]

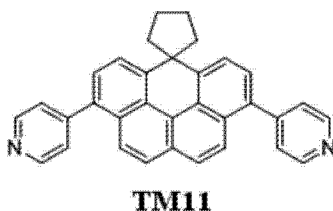


[0236] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸换为等当量的 4-吡啶硼酸, 其它原料和步骤均同于实施例 6, 得到 2.7g 白色固体 TM10, 产率 64%。所得化合物 TM10 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0237] 实施例 15

[0238] 本实施例制备化合物 TM11, 其结构如下式所示 :

[0239]

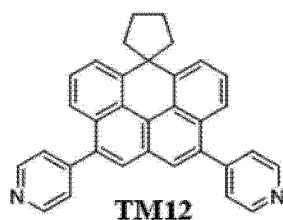


[0240] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸换为等当量的 4-吡啶硼酸, 其它原料和步骤均同于实施例 7, 得到 3.18g 白色固体 TM11, 产率 71%。所得化合物 TM11 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0241] 实施例 16

[0242] 本实施例制备化合物 TM12, 其结构如下式所示 :

[0243]



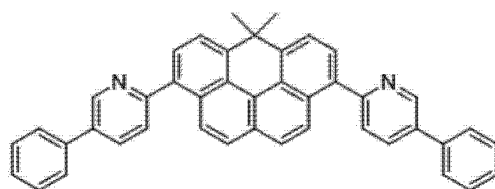
[0244] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸换为等当量的 4-吡啶硼酸, 其它原料和步骤均同于实施例 8, 得到 3.14g 白色固体 TM12, 产率为 70%。

[0245] 所得化合物 TM12 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1, 化合物 TM12 的核磁检测谱图 (^1H) 详见附图 8。

[0246] 实施例 17

[0247] 本实施例制备化合物 TM13, 其结构如下式所示 :

[0248]

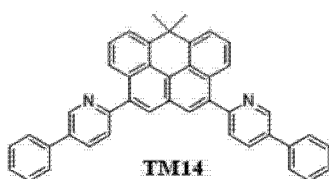


TM13

[0249] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 5-苯基-2-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 4.0g 白色固体 TM13,产率为 70%。所得化合物 TM13 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0250] 实施例 18 本实施例制备化合物 TM14,其结构如下式所示:

[0251]



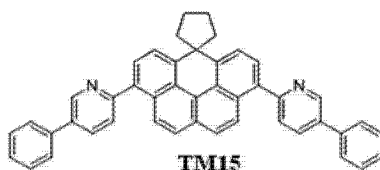
TM14

[0252] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 5-苯基-2-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 4.77g 白色固体 TM14,产率 83%。

[0253] 所得化合物 TM14 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM14 的核磁共振谱图(¹H) 详见附图 9。

[0254] 实施例 19 本实施例制备化合物 TM15,其结构如下式所示:

[0255]

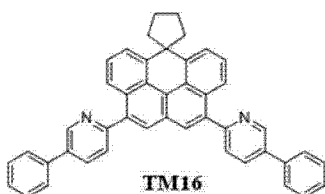


TM15

[0256] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 5-苯基-2-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 4.9g 白色固体 TM15,产率 83%。所得化合物 TM15 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0257] 实施例 20 本实施例制备化合物 TM16,其结构如下式所示:

[0258]

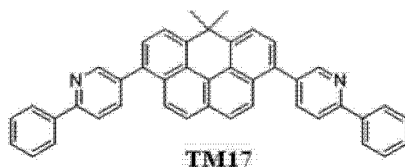


TM16

[0259] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 5-苯基-2-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 4.2g 白色固体 TM16,产率 70%。所得化合物 TM16 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0260] 实施例 21 本实施例制备化合物 TM17,其结构如下式所示:

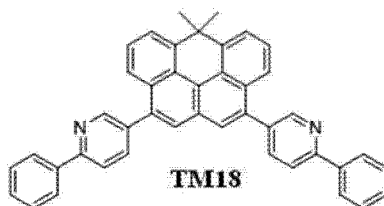
[0261]



[0262] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 6-苯基-3-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 4.5g 白色固体 TM17,产率 78%。所得化合物 TM17 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0263] 实施例 22 本实施例制备化合物 TM18,其结构如下式所示:

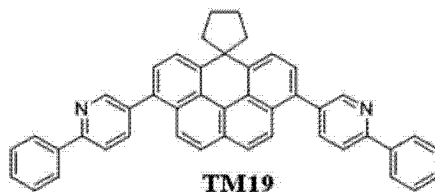
[0264]



[0265] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 6-苯基-3-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 3.96g 白色固体 TM18,产率 69%。所得化合物 TM18 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0266] 实施例 23 本实施例制备化合物 TM19,其结构如下式所示:

[0267]

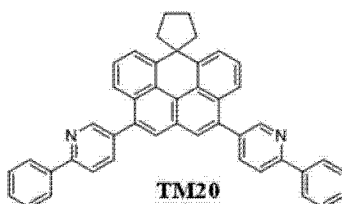


[0268] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 6-苯基-3-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 4.9g 白色固体 TM19,产率 81%。

[0269] 所得化合物 TM19 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM19 的核磁检测谱图(¹H)详见附图 10。

[0270] 实施例 24 本实施例制备化合物 TM20,其结构如下式所示:

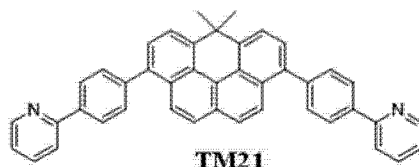
[0271]



[0272] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 6-苯基-3-吡啶硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 4.3g 白色固体 TM20,产率 72%。所得化合物 TM20 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0273] 实施例 25 本实施例制备化合物 TM21,其结构如下式所示:

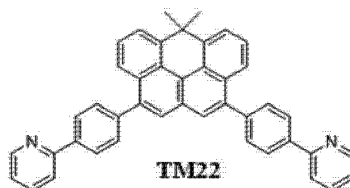
[0274]



[0275] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(2-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 3.8g 白色固体 TM21,产率 65%。所得化合物 TM21 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0276] 实施例 26 本实施例制备化合物 TM22,其结构如下式所示:

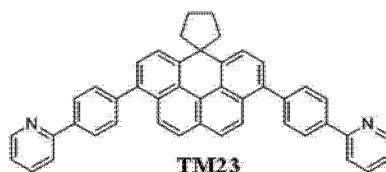
[0277]



[0278] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(2-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 3.7g 白色固体 TM22,产率 64%。所得化合物 TM22 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0279] 实施例 27 本实施例制备化合物 TM23,其结构如下式所示:

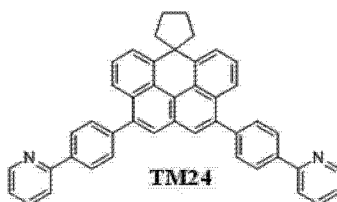
[0280]



[0281] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(2-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 3.7g 白色固体 TM23,产率 62%。所得化合物 TM23 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0282] 实施例 28 本实施例制备化合物 TM24,其结构如下式所示:

[0283]

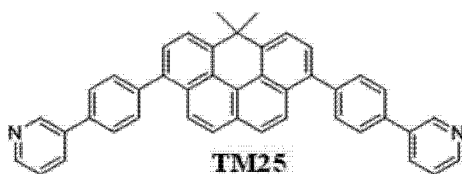


[0284] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(2-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 3.4g 白色固体 TM24,产率 59%。

[0285] 所得化合物 TM24 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM24 的核磁检测谱图(^1H) 详见附图 11。

[0286] 实施例 29 本实施例制备化合物 TM25,其结构如下式所示:

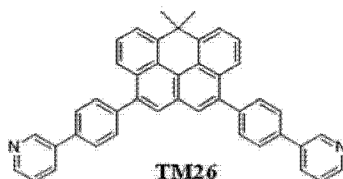
[0287]



[0288] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(3-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 3.54g 白色固体 TM25,产率 65%。所得化合物 TM25 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0289] 实施例 30 本实施例制备化合物 TM26,其结构如下式所示:

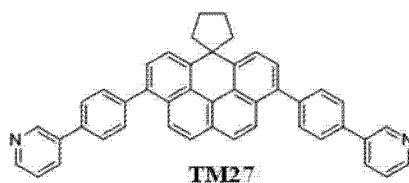
[0290]



[0291] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(3-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 3.85g 白色固体 TM26,产率 64%。所得化合物 TM26 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0292] 实施例 31 本实施例制备化合物 TM27,其结构如下式所示:

[0293]

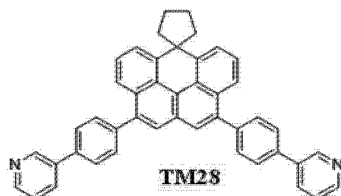


[0294] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(3-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 3.6g 白色固体 TM27,产率 62%。

[0295] 所得化合物 TM27 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM27 的核磁检测谱图(¹H) 详见附图 12。

[0296] 实施例 32 本实施例制备化合物 TM28,其结构如下式所示:

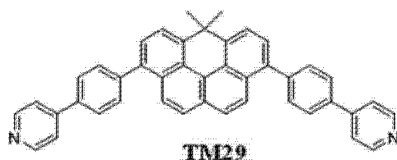
[0297]



[0298] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(3-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 3.6g 白色固体 TM28,产率 59%。所得化合物 TM28 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0299] 实施例 33 本实施例制备化合物 TM29,其结构如下式所示:

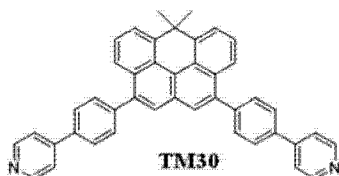
[0300]



[0301] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(4-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 3.4g 白色固体 TM29,产率 65%。所得化合物 TM29 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0302] 实施例 34 本实施例制备化合物 TM30,其结构如下式所示:

[0303]

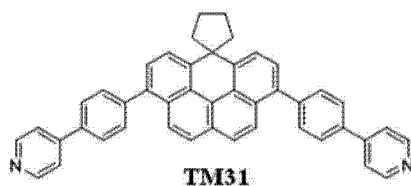


[0304] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(4-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 3.2g 白色固体 TM30,产率 55%。

[0305] 所得化合物 TM30 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM30 的核磁检测谱图(¹H) 详见附图 13。

[0306] 实施例 35 本实施例制备化合物 TM31,其结构如下式所示:

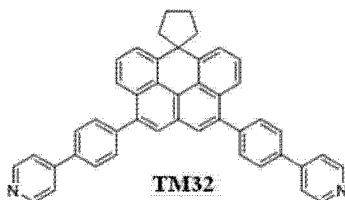
[0307]



[0308] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(4-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 3.1g 白色固体 TM31,产率 52%。所得化合物 TM31 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0309] 实施例 36 本实施例制备化合物 TM32,其结构如下式所示:

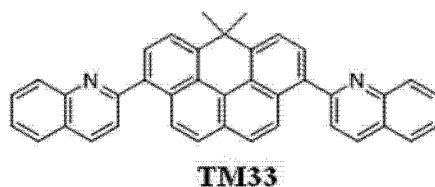
[0310]



[0311] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(4-吡啶基)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 3g 白色固体 TM32,产率 50%。所得化合物 TM32 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0312] 实施例 37 本实施例制备化合物 TM33,其结构如下式所示:

[0313]

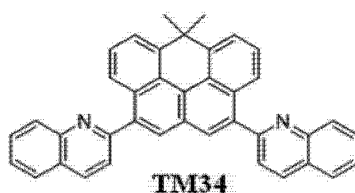


[0314] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 2-喹啉硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 2.7g 白色固体 TM33,产率 57%。

[0315] 所得化合物 TM33 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM33 的核磁共振谱图(¹H) 详见附图 14。

[0316] 实施例 38 本实施例制备化合物 TM34,其结构如下式所示:

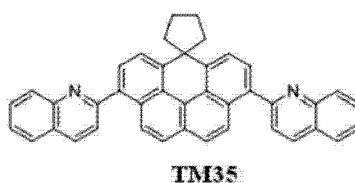
[0317]



[0318] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 2-喹啉硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 2.6g 白色固体 TM34,产率 50%。所得化合物 TM34 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0319] 实施例 39 本实施例制备化合物 TM35,其结构如下式所示:

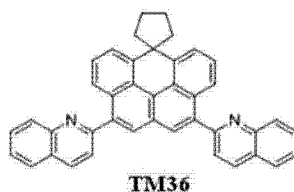
[0320]



[0321] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 2-喹啉硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 3.7g 白色固体 TM35,产率 65%。所得化合物 TM35 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0322] 实施例 40 本实施例制备化合物 TM36,其结构如下式所示:

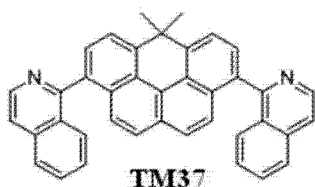
[0323]



[0324] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 2-喹啉硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 3.66g 白色固体 TM36,产率 66%。所得化合物 TM36 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0325] 实施例 41 本实施例制备化合物 TM37,其结构如下式所示:

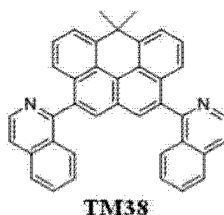
[0326]



[0327] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 1-异喹啉硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 3.5g 白色固体 TM37,产率 65%。所得化合物 TM37 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0328] 实施例 42 本实施例制备化合物 TM38,其结构如下式所示:

[0329]

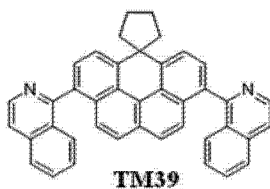


[0330] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 1-异喹啉硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 3.2g 白色固体 TM38,产率 58%。

[0331] 所得化合物 TM38 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM38 的核磁共振谱图(¹H) 详见附图 15。

[0332] 实施例 43 本实施例制备化合物 TM39,其结构如下式所示:

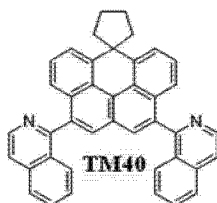
[0333]



[0334] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 1-异喹啉硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 3.26g 白色固体 TM39,产率 60%。所得化合物 TM39 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0335] 实施例 44 本实施例制备化合物 TM40,其结构如下式所示:

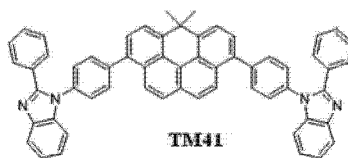
[0336]



[0337] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 1-异喹啉硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 3.73g 白色固体 TM40,产率 68%。所得化合物 TM40 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0338] 实施例 45 本实施例制备化合物 TM41,其结构如下式所示:

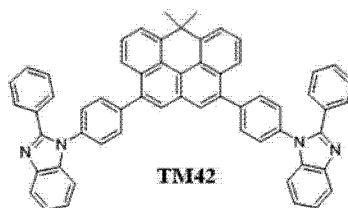
[0339]



[0340] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(2-苯基-1H-苯并咪唑)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 5.4g 白色固体 TM41,产率 67%。所得化合物 TM41 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0341] 实施例 46 本实施例制备化合物 TM42,其结构如下式所示:

[0342]

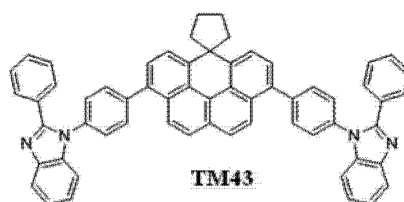


[0343] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(2-苯基-1H-苯并咪唑)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 4.75g 白色固体 TM42,产率 59%。

[0344] 所得化合物 TM42 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM42 的核磁共振谱图(¹H) 详见附图 16。

[0345] 实施例 47 本实施例制备化合物 TM43,其结构如下式所示:

[0346]

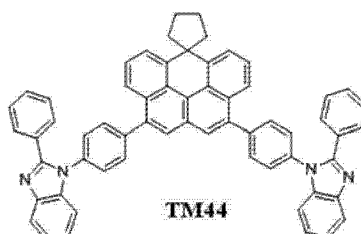


[0347] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(2-苯基-1H-苯并咪唑)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 4.57g 白色固体 TM43,产率 55%。

[0348] 所得化合物 TM43 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM43 的核磁共振谱图(¹H) 详见附图 17。

[0349] 实施例 48 本实施例制备化合物 TM44,其结构如下式所示:

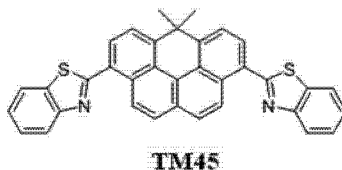
[0350]



[0351] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 4-(2-苯基-1H-苯并咪唑)苯硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 5.65g 白色固体 TM44,产率 68%。所得化合物 TM44 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0352] 实施例 49 本实施例制备化合物 TM45,其结构如下式所示:

[0353]

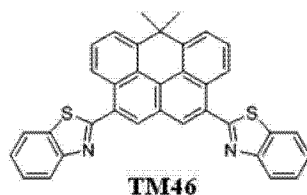


[0354] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 2-苯并噻唑硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 3.16g 白色固体 TM45,产率 59%。

[0355] 所得化合物 TM45 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM45 的核磁检测谱图(¹H) 详见附图 18。

[0356] 实施例 50 本实施例制备化合物 TM46,其结构如下式所示:

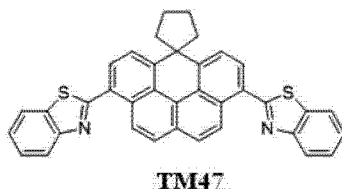
[0357]



[0358] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 2-苯并噻唑硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 3.85g 白色固体 TM46,产率 72%。所得化合物 TM46 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0359] 实施例 51 本实施例制备化合物 TM47,其结构如下式所示:

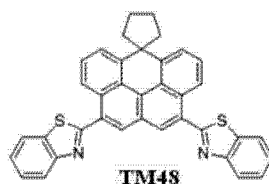
[0360]



[0361] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 2-苯并噻唑硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 3.42g 白色固体 TM47,产率 61%。所得化合物 TM47 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0362] 实施例 52 本实施例制备化合物 TM48,其结构如下式所示:

[0363]

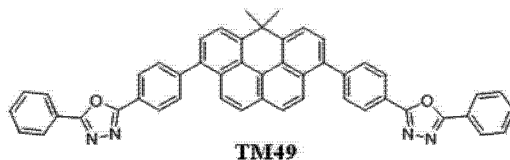


[0364] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的 2-苯并噻唑硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 4.2g 白色固体 TM48,产率 75%。

[0365] 所得化合物 TM48 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM48 的核磁检测谱图(¹H) 详见附图 19。

[0366] 实施例 53 本实施例制备化合物 TM49,其结构如下式所示:

[0367]

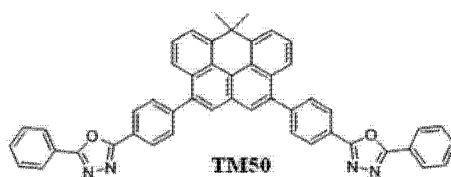


[0368] 将实施例 5 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的二苯基噁唑硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 5,得到 4.46g 白色固体 TM49,产率 63%。

[0369] 所得化合物 TM49 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM49 的核磁共振谱图(¹H) 详见附图 20。

[0370] 实施例 54 本实施例制备化合物 TM50,其结构如下式所示:

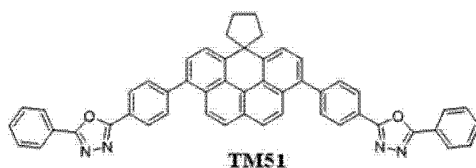
[0371]



[0372] 将实施例 6 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的二苯基噁唑硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 6,得到 5.24g 白色固体 TM50,产率 74%。所得化合物 TM50 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0373] 实施例 55 本实施例制备化合物 TM51,其结构如下式所示:

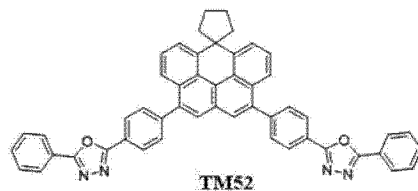
[0374]



[0375] 将实施例 7 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的二苯基噁唑硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 7,得到 5g 白色固体 TM51,产率 68%。所得化合物 TM51 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0376] 实施例 56 本实施例制备化合物 TM52,其结构如下式所示:

[0377]

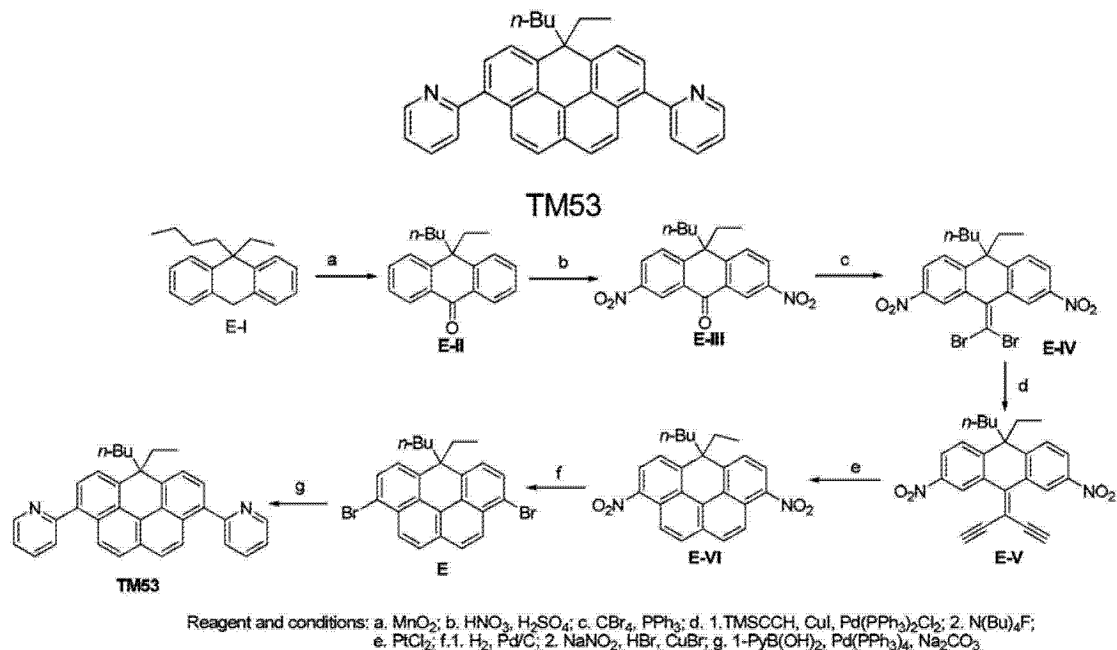


[0378] 将实施例 8 中的 2-吡啶硼酸替换为等当量的二苯基噁唑硼酸,其它原料和步骤均同于实施例 8,得到 5.51g 白色固体 TM52,产率 75%。

[0379] 所得化合物 TM52 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1,化合物 TM52 的核磁共振谱图(¹H) 详见附图 21。

[0380] 实施例 57 本实施例制备化合物 TM53,其结构如下式所示:

[0381]



[0382] 制备方法为：

[0383] (1) E-II 的合成

[0384] 500mL 三口瓶中加入 26.4g E-I (根据 J. Org. Chem. 1992, 57, 2917-2921 提供的方法制备)和 250mL 二氯甲烷,溶解后加入新鲜制备的活性二氧化锰,TLC 监测反应,不断补加活性二氧化锰直到反应完全,过滤除去二氧化锰,滤液浓缩,得到的粗产品经乙醇重结晶得 22g 白色固体 E-II,收率为 79%；

[0385] (2) E-III 的合成

[0386] 在 500mL 三口瓶中加入 150mL 发烟硝酸,用冰水浴冷却到约 5°C ,搅拌下分批加入 27.8g 10-乙基-10-正丁基基蒽酮 I (0.1mol),控制加料速度使得反应液温度不高于 10°C ,反应物加完后,保持反应液温度在 5°C 约 30min。将反应物倒入 400mL 冰水中,剧烈搅拌,然后抽滤。滤饼经水洗,干燥,用乙醇-石油醚混合溶剂重结晶,得 27.6g 淡黄色固体 E-III,收率 75%；

[0387] (3) E-IV 的合成

[0388] Corey-Fuchs 二溴烯基化反应:500mL 的干燥的耐压反应器中,加入 2.95g E-III (80mmol),53g 四溴化碳(160mmol),反应体系经三次抽空-氮气循环后,加入 250mL 干燥苯,混合物搅拌 5min,加入 83.7g 三苯基膦(320mmol)。反应混合物在 150°C 下剧烈搅拌反应 48h,等体系降温到室温,加入足量 CH_2Cl_2 溶解反应混合物。粗产物经柱层析分离(纯石油醚)得到 27.2g 淡黄色固体 E-IV,收率 65%；

[0389] (4) E-V 的合成

[0390] 在氮气保护下,250mL 的耐压反应瓶中,加入 100mL 含有 5.7mL 三甲硅基乙炔(40mmol)的三乙胺溶液,再加入 5.2g 二溴化合物 E-IV(10mmol),0.7g $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1mmol) 和 0.38g CuI (2mmol),将反应混合物加热到 100°C ,并在此温度下反应 20h。体系冷却到室温后,加入 100mL CH_2Cl_2 ,再先后用饱和氯化铵溶液和水分别洗涤两次,干燥。粗产品通过柱色谱分离得到 3.9g 淡棕色固体,收率 70%；

[0391] 将上述淡棕色固体溶于 30mL CH_2Cl_2 ,慢慢滴加 15mL 含有 10g 四丁基氟化铵三水

合物的 CH_2Cl_2 溶液,加完后在室温下搅拌反应约 1h, TLC 检测反应完成。将反应溶液通过一硅胶短柱过滤,抽干溶剂得到 2.9g 白色固体 E-V, 收率接近 100% ;

[0392] (5) E-VI 的合成

[0393] 氮气保护下, 3.1g (7.5mmol) 化合物 E-V 溶于 50mL 干燥的甲苯中, 加入 0.1g PtCl_2 (0.38mmol, 5%eq.)。回流反应 6h, 反应液无沉淀, 用短硅胶柱脱色, 得 1.71g 橙色固体化合物 E-VI, 产率 55% ;

[0394] (6) 式 E 所示中间体 3, 9-二溴-6-乙基-6-正丁基-6-H 苯并 [cd] 芘的合成

[0395] 将 1.71g E-VI 溶于 10mL 乙醇和 THF 的 1:1 混合溶剂中, 加入 1g 10%Pd/C, 通过抽空-置换氢气使得体系成氢气气氛, 并通过氢气球保持体系为正氢压, 混合物在室温下搅拌反应 10h, 原料消失, 过滤除去钯碳催化剂, 滤液抽干后得 1.65g 淡黄色固体, 收率 98% ;

[0396] 将 3.5g (10mmol) 上述淡黄色固体溶于 15mL 48% 氢溴酸中, 用冰水浴把反应体系冷却到 5℃ 以下, 慢慢滴加 10mL 含 2.1g NaNO_2 (30mmol) 的水溶液, 滴加过程中保持体系温度不高于 10℃, 滴完后继续在 5℃ 下搅拌 0.5h。然后加入 5g $\text{CuBr}\cdot 48\text{HBr}$ (10mL) 溶液, 该体系加热到 80℃ 并在此温度下搅拌 3h, 采用 CH_2Cl_2 萃取所生成的产物, 并分液干燥, 柱色谱分离得 3.3g 白色固体 E, 收率 69% ;

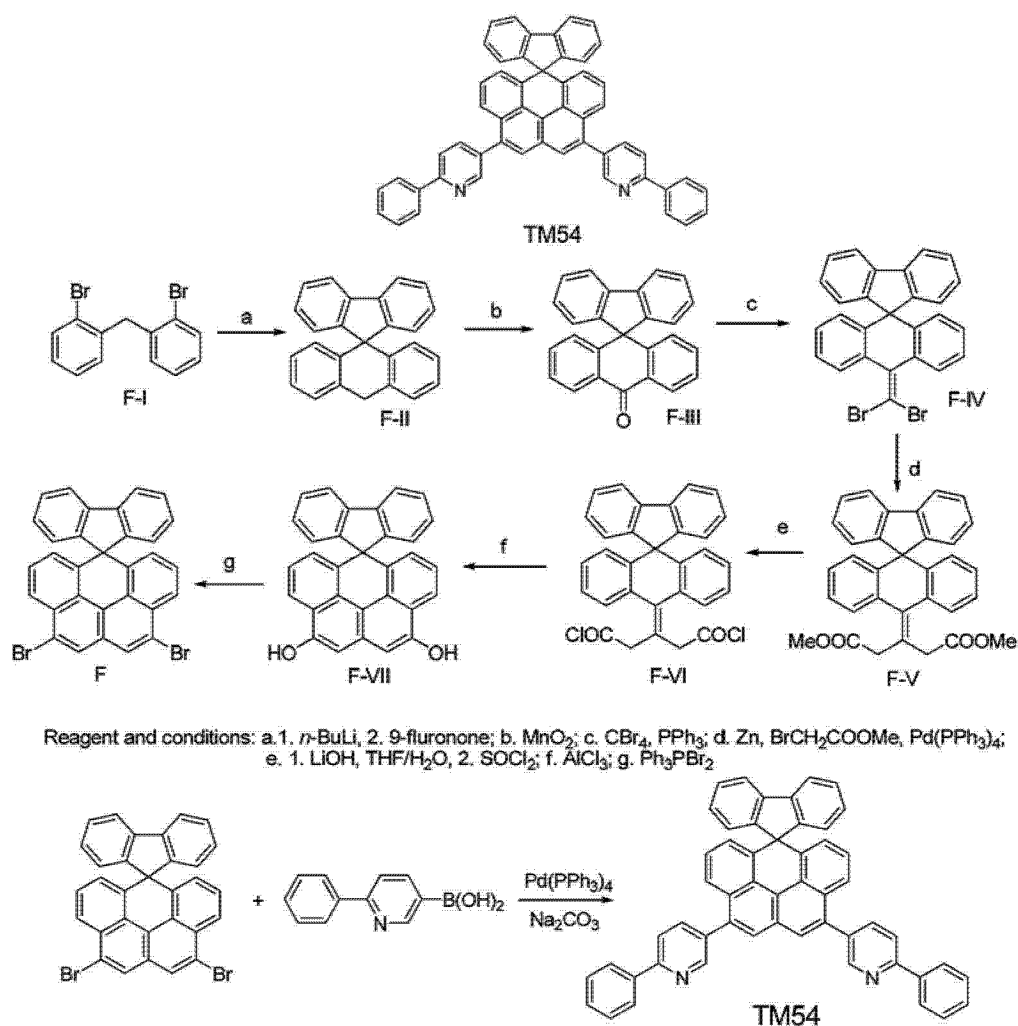
[0397] (7) TM53 的合成

[0398] 氮气保护下, 将 4.82g E (10mmol), 3.06g 1-吡啶硼酸 (25mmol) 和 30mL 甲苯加入到 250mL 的三口反应瓶中, 然后加入 20mL 乙醇, 30mL 饱和 Na_2CO_3 溶液和 232mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.2mmol, 2%eq.), 搅拌, 并升温至回流, 通过 TLC 监测反应至完全, 停止反应, 趁热过滤, 再用二氯甲烷 50mL 冲洗, 减压蒸除溶剂, 得到的粗产品以石油醚 / 二氯甲烷体系柱层析得 3.3g 白色固体 TM53, 产率 70%。

[0399] 所得化合物 TM53 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1, 化合物 TM53 的核磁检测谱图 (^1H) 详见附图 22。

[0400] 实施例 58 本实施例制备化合物 TM54, 其结构及合成步骤如下式所示 :

[0401]



[0402] 制备方法为：

[0403] (1) F-II 的合成

[0404] 在氮气保护下, 500mL 三口瓶中加入 32.6g F-I (0.1mol) (根据 *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48(22), 4009-4012 提供的方法制备) 和 150mL 干燥的 THF, 用干冰-丙酮浴将反应体系冷却到 -78℃, 充分搅拌下滴入 50mL 2.4M *n*-BuLi (120mmol), 加完后继续在此温度下搅拌 1h, 然后慢慢滴加溶于 50mL THF 的 9-芴酮 (18g, 0.1mol), 完全后保持低温 0.5h, 再缓慢升温到室温, 并在室温下搅拌过夜。用饱和氯化铵溶液淬灭反应, 乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 干燥, 抽干溶剂的粗产品, 经柱层析分离的到白色固体 F-II 26.7g, 收率 81%;

[0405] (2) F-III 的合成

[0406] 500mL 三口瓶中加入 33g F-II (0.1mol) 和 250mL 二氯甲烷, 溶解后加入新鲜制备的活性二氧化锰, TLC 监测反应, 不断补加活性二氧化锰直到反应完全, 过滤除去二氧化锰, 滤液浓缩, 得到的粗产品经乙醇重结晶得 29.2g 白色固体 F-III, 收率为 85%;

[0407] (3) F-IV 的合成

[0408] Corey-Fuchs 二溴烯基化反应: 500mL 的干燥的耐压反应器中, 加入 27.5g F-III (80mmol), 53g 四溴化碳 (160mmol), 反应体系经三次抽空-氮气循环后, 加入 250mL 干燥苯, 混合物搅拌 5min, 加入 83.7g 三苯基膦 (320mmol)。反应混合物在 150℃ 下剧烈搅拌反应 48h, 等体系降温到室温, 加入适量 CH₂Cl₂ 溶解反应混合物。粗产物经柱层析分离 (纯石油醚) 得到 25.2g 淡黄色固体 F-IV, 收率 63%;

[0409] (4) F-V 的合成

[0410] N_2 保护下, 250mL 三口瓶中, 加入 2.6g 锌粉 (0.04mol), 少量碘, 和 100mL 干燥的 DMF, 搅拌至红色消失, 加入 5g 溴乙酸乙酯 (30mmol), 加热至 60 °C, 搅拌 3h, 将生成的溶液过滤至另一干燥的 250mL 三口瓶中。加入 5g F-IV (10mmol) 和 0.55g $Pd(PPh_3)_4$ (0.5mmol, 5%eq.), 加热到 120 °C, 并在此温度下搅拌反应 15h。加入饱和氯化铵溶液淬灭反应, 利用乙酸乙酯萃取, 分液干燥, 柱色谱分离得 3.2g 白色固体 F-V, 收率 62% ;

[0411] (5) F-VI 的合成

[0412] 将 51g F-V (0.1mol) 溶于 100mL THF 中, 加入 100mL 含 12g LiOH (0.5mol) 的水溶液, 在室温下搅拌至体系变成均相澄清溶液。减压浓缩反应液体积至 50mL 左右, 冷却。在冰浴下用稀盐酸调节 pH 为 1, 析出大量白色固体, 过滤, 水洗, 干燥得 44g 白色固体, 收率 95% ;

[0413] 将 44g 上述白色固体溶于 100mL 二氯甲烷, 加入 40mL $SOCl_2$, 加热回流 3h。减压除去溶剂及未反应的氯化亚砷, 得到淡黄色液体 F-VI ;

[0414] (6) F-VII 的制备

[0415] 将 49.5g F-VI (0.1mol) 溶于 200mL CCl_4 中, 将反应体系冷却到 0 °C, 然后慢慢加入 40g 新升华的粉状 $AlCl_3$ (0.3mol), 控制反应温度不高于 10 °C, 加完后, 继续反应 30min。将反应混合物倒入冰水中, 用乙酸乙酯萃取产物, 分液干燥, 抽干溶剂得到粗产品, 该粗产品通过调碱 - 酸化法提纯, 然后用乙醇重结晶得白色固体 F-VII 33.8g, 收率 80%。

[0416] (7) F 的制备

[0417] 装有机机械搅拌器的 250mL 三口瓶中, 加入三苯基膦和干燥的乙腈, 在冰水浴下慢慢滴加液溴, 并控制反应温度低于 40 °C。加完溴后改冰浴为油浴, 然后滴加 50mL 含 42.2g F-VII (0.1mol) 的乙腈溶液, 加完后将反应体系在 60-70 °C 下反应 30min, 然后改换蒸馏装置, 蒸除乙腈。再用电热包加热反应体系到约 300 °C, 并保持此温度至停止释放 HBr。冷却体系, 加入石油醚, 使产物成细的沉淀, 过滤, 石油醚洗涤。滤液经 NaOH 溶液洗涤, 干燥, 柱层析分离 27g 得到白色固体 F, 收率 50% ;

[0418] (8) TM54 的合成

[0419] 氮气保护下, 将 5.48g F (10mmol), 4.95g 2- 苯基 5- 吡啶硼酸 (25mmol) 和 30mL 甲苯加入到 250mL 的三口反应瓶中, 然后加入 20mL 乙醇, 30mL 饱和 Na_2CO_3 溶液和 232mg $Pd(PPh_3)_4$ (0.2mmol, 2%eq.), 搅拌, 并升温至回流, 通过 TLC 监测反应至完全, 停止反应, 趁热过滤, 再用二氯甲烷 50mL 冲洗, 减压蒸除溶剂, 得到的粗产品以石油醚 / 二氯甲烷体系柱层析得 5.56g 白色固体 TM54, 产率 80%。

[0420] 所得化合物 TM54 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1, 化合物 TM54 的核磁检测谱图 (1H) 详见附图 23。

[0421] 本发明前述的化合物 TM1-TM54 的质谱和元素分析数据详见下表 1 :

[0422] 表 1 化合物 TM1-TM54 的质谱和元素分析数据

[0423]

化合物	质谱 (m/z)	元素分析 (EA)
A	424	实测值: C, 59.28; H, 3.38 计算值: C ₂₁ H ₁₄ Br ₂ : C, 59.19; H, 3.31
B	450	实测值: C, 61.20; H, 3.68 计算值: C ₂₃ H ₁₆ Br ₂ : C, 61.09; H, 3.57
C	424	实测值: C, 59.11; H, 3.53; 计算值: C ₂₁ H ₁₄ Br ₂ : C, 59.19; H, 3.31
D	450	实测值: C, 60.98; H, 3.59; 计算值: C ₂₃ H ₁₆ Br ₂ : C, 61.09; H, 3.57
TM1	422	实测值: C, 88.35; H, 5.31; N, 6.52; 计算值: C ₃₁ H ₂₂ N ₂ : C, 88.12; H, 5.25; N, 6.63
TM2	422	实测值: C, 88.43; H, 5.21; N, 6.55; 计算值: C ₃₁ H ₂₂ N ₂ : C, 88.12; H, 5.25; N, 6.63
TM3	448	实测值: C, 88.54; H, 5.31; N, 6.32; 计算值: C ₃₃ H ₂₄ N ₂ : C, 88.36; H, 5.39; N, 6.25
TM4	448	实测值: C, 88.60; H, 5.31; N, 6.12; 计算值: C ₃₃ H ₂₄ N ₂ : C, 88.36; H, 5.39; N, 6.25
TM5	422	实测值: C, 87.95; H, 5.31; N, 6.63; 计算值: C ₃₁ H ₂₂ N ₂ : 88.12; H, 5.25; N, 6.63
TM6	422	实测值: C, 87.91; H, 5.21; N, 6.43; 计算值: C ₃₁ H ₂₂ N ₂ : C, 88.12; H, 5.25; N, 6.63
TM7	448	实测值: C, 88.50; H, 5.41; N, 6.32; 计算值: C ₃₃ H ₂₄ N ₂ : C, 88.36; H, 5.39; N, 6.25
TM8	448	实测值: C, 88.45; H, 5.35; N, 6.32; 计算值: C ₃₃ H ₂₄ N ₂ : C, 88.36; H, 5.39; N, 6.25

[0424]

		6.25
TM9	422	实测值: C, 88.05; H, 5.28; N, 6.56; 计算值: C ₃₁ H ₂₂ N ₂ : 88.12; H, 5.25; N, 6.63
TM10	422	实测值: C, 88.15; H, 5.38; N, 6.76; 计算值: C ₃₁ H ₂₂ N ₂ : 88.12; H, 5.25; N, 6.63
TM11	448	实测值: C, 88.55; H, 5.47; N, 6.38; 计算值: C ₃₃ H ₂₄ N ₂ : C, 88.36; H, 5.39; N, 6.25
TM12	448	实测值: C, 88.25; H, 5.57; N, 6.28; 计算值: C ₃₃ H ₂₄ N ₂ : C, 88.36; H, 5.39; N, 6.25
TM13	574	实测值: C, 90.03; H, 5.35; N, 4.53; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N, 4.87
TM14	574	实测值: C, 90.12; H, 5.45; N, 4.93; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N, 4.87
TM15	600	实测值: C, 90.17; H, 5.61; N, 4.34; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM16	600	实测值: C, 90.27; H, 5.51; N, 4.45; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM17	574	实测值: C, 89.97; H, 5.15; N, 4.93; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N, 4.87
TM18	574	实测值: C, 89.79; H, 5.05; N, 4.83; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N, 4.87
TM19	600	实测值: C, 90.18; H, 5.46; N, 4.72; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM20	600	实测值: C, 89.87; H, 5.43; N, 4.52; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM21	574	实测值: C, 89.99; H, 5.17; N, 4.76; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N, 4.87
TM22	574	实测值: C, 89.99; H, 5.12; N, 4.66; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N, 4.87
TM23	600	实测值: C, 89.91; H, 5.37; N, 4.34; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM24	600	实测值: C, 90.12; H, 5.23; N, 4.85; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM25	574	实测值: C, 89.76; H, 5.32; N, 4.91; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N, 4.87
TM26	574	实测值: C, 90.03; H, 5.04; N, 4.76; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N,

[0425]

		4.87
TM27	600	实测值: C, 90.09; H, 5.34; N, 4.71; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM28	600	实测值: C, 90.22; H, 5.53; N, 4.57; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM29	574	实测值: C, 89.93; H, 5.12; N, 4.79; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N, 4.87
TM30	574	实测值: C, 90.14; H, 5.32; N, 4.96; 计算值: C ₄₃ H ₃₀ N ₂ : C, 89.86; H, 5.26; N, 4.87
TM31	600	实测值: C, 90.05; H, 5.34; N, 4.57; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM32	600	实测值: C, 90.14; H, 5.23; N, 4.45; 计算值: C ₄₅ H ₃₂ N ₂ : C, 89.97; H, 5.37; N, 4.66
TM33	522	实测值: C, 89.76; H, 5.18; N, 5.07; 计算值: C ₃₉ H ₂₆ N ₂ : C, 89.63; H, 5.01; N, 5.36
TM34	522	实测值: C, 89.56; H, 5.11; N, 5.23; 计算值: C ₃₉ H ₂₆ N ₂ : C, 89.63; H, 5.01; N, 5.36
TM35	548	实测值: C, 89.85; H, 5.18; N, 4.97; 计算值: C ₄₁ H ₂₈ N ₂ : C, 89.75; H, 5.14; N, 5.11
TM36	548	实测值: C, 89.69; H, 5.08; N, 5.27; 计算值: C ₄₁ H ₂₈ N ₂ : C, 89.75; H, 5.14; N, 5.11
TM37	522	实测值: C, 89.51; H, 5.21; N, 5.03; 计算值: C ₃₉ H ₂₆ N ₂ : C, 89.63; H, 5.01; N, 5.36
TM38	522	实测值: C, 89.72; H, 4.89; N, 5.45; 计算值: C ₃₉ H ₂₆ N ₂ : C, 89.63; H, 5.01; N, 5.36
TM39	548	实测值: C, 89.91; H, 5.28; N, 5.13; 计算值: C ₄₁ H ₂₈ N ₂ : C, 89.75; H, 5.14; N, 5.11
TM40	548	实测值: C, 89.65; H, 5.22; N, 5.09; 计算值: C ₄₁ H ₂₈ N ₂ : C, 89.75; H, 5.14; N, 5.11
TM41	804	实测值: C, 88.12; H, 4.98; N, 6.88; 计算值: C ₅₉ H ₄₀ N ₄ : C, 88.03; H, 5.01; N, 6.96
TM42	804	实测值: C, 88.17; H, 4.93; N, 6.78; 计算值: C ₅₉ H ₄₀ N ₄ : C, 88.03; H, 5.01; N, 6.96
TM43	830	实测值: C, 88.23; H, 5.21; N, 6.63 计算值: C ₆₁ H ₄₂ N ₄ : C, 88.16; H, 5.09; N, 6.74

[0426]

TM44	830	实测值: C, 87.91;H, 5.11; N,6.87 计算值: C ₆₁ H ₄₂ N ₄ : C, 88.16; H, 5.09; N, 6.74
TM45	534	实测值: C, 78.81;H, 4.11; N, 5.19 计算值: C ₃₅ H ₂₂ N ₂ S ₂ : C,78.62; H, 4.15; N, 5.24
TM46	534	实测值: C, 78.54;H, 4.21; N, 5.34 计算值: C ₃₅ H ₂₂ N ₂ S ₂ : C,78.62; H, 4.15; N, 5.24
TM47	560	实测值: C, 79.33;H, 4.19; N, 5.13 计算值: C ₃₇ H ₂₄ N ₂ S ₂ : C,79.25; H, 4.31; N, 5.00
TM48	560	实测值: C, 79.41;H, 4.25; N, 5.09 计算值: C ₃₇ H ₂₄ N ₂ S ₂ : C,79.25; H, 4.31; N, 5.00
TM49	708	实测值: C, 83.15;H, 4.41; N,7.78 计算值: C ₄₉ H ₃₂ N ₄ O ₂ : C,83.03; H, 4.55; N,7.90
TM50	708	实测值: C, 83.13;H, 4.34; N, 7.83 计算值: C ₄₉ H ₃₂ N ₄ O ₂ : C,83.03; H, 4.55; N,7.90
TM51	734	实测值: C, 83.23;H, 4.58; N,7.68 计算值: C ₅₁ H ₃₄ N ₄ O ₂ : C,83.36; H, 4.66; N,7.62
TM52	734	实测值: C, 83.19;H, 4.72; N, 7.73 计算值: C ₅₁ H ₃₄ N ₄ O ₂ : C,83.36; H, 4.66; N,7.62
TM53	478	实测值: C, 87.69;H, 6.58; N,5.68 计算值: C ₃₅ H ₃₀ N ₄ : C,87.83; H, 6.32; N,5.85
TM54	696	实测值: C, 91.23;H, 4.68; N,5.13 计算值: C ₅₃ H ₃₂ N ₂ : C,91.35; H, 4.63; N,4.02

[0427] 实施例 59 为本发明各化合物的应用实施例

[0428] 为了方便比较这些电子传输材料的传输性能,本发明设计了一简单电致发光器件,使用 EM1 掺杂 TBPe 作为发光层(EM1 是主体材料,TBPe 是发光材料),使用高电子传输性能的材料 Bphen 作为对比。

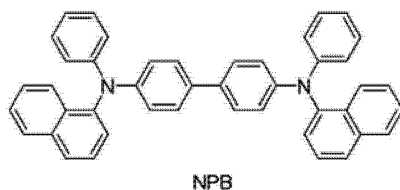
[0429] 本发明实施例中有机电致发光器件的结构为:

[0430] 基片 / 阳极 / 空穴传输层(HTL) / 有机发光层(EL) / 电子传输层(ETL) / 阴极。

[0431] 基片可以使用传统有机发光器件中的基板,例如:玻璃或塑料。在本发明的有机电致发光器件制作中选用玻璃基板,ITO 作阳极材料。

[0432] 空穴传输层可以采用各种三芳胺类材料。在本发明的有机电致发光器件制作中所选用的空穴传输材料是 NPB。

[0433]

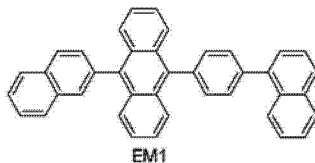


[0434] 阴极可以采用金属及其混合物结构,如 Mg:Ag、Ca:Ag 等,也可以是电子注入层/金属层结构,如 LiF/Al、Li₂O/Al 等常见阴极结构。在本发明的有机电致发光器件制作中所选用的阴极材料是 LiF/Al。

[0435] 实施例 60

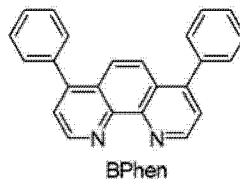
[0436] 本实施例中的化合物作为有机电致发光器件中的电子传输材料,EML 作为发光层材料,共制备了多个有机电致发光器件,其结构为:ITO/NPB (40nm)/EML(30nm)/ETL 材料(30nm)/LiF (0.5nm)/Al (150nm);

[0437]



[0438] 基板中一个对比有机电致发光器件,电子传输材料选用 Bphen,其余有机电致发光器件选用本发明的材料。

[0439]



[0440] 本实施例中有机电致发光器件制备过程如下:

[0441] 将涂布了 ITO 透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,在丙酮:乙醇混合溶剂中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全除去水份,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面;

[0442] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,在上述阳极层膜真空蒸镀 NPB 作为空穴传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀膜厚为 40nm;

[0443] 在空穴传输层之上采用双源共蒸的方法真空蒸镀主体材料 EM1 和掺杂发光材料 TBPe,EM1 和 TBPe 的速率比为 100:5,EM1 蒸镀速率为 0.1nm/s,TBPe 蒸镀速率为 0.005nm/s,蒸镀总膜厚为 30nm;

[0444] 在发光层之上真空蒸镀一层本发明的化合物或 Bphen 作为有机电致发光器件的电子传输层,其蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀总膜厚为 30nm;

[0445] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀 0.5nm 的 LiF 作为电子注入层,150nm 的 Al 作为阴极。

[0446] 有机电致发光器件性能见下表:

[0447]

ETL 材料	要求亮度 cd/m ²	电压 V	电流效率 cd/A	电流密度 A/m ²	流明效率 lm/W	CIE 坐标 (x,y)
对比材料 Bphen	1000.00	5.8	5.5	181.82	2.98	(0.150,0.223)
化合物 TM1	1000.00	5.4	5.7	175.44	3.31	(0.152,0.220)
化合物 TM4	1000.00	5.6	6.0	166.67	3.36	(0.151,0.221)
化合物 TM14	1000.00	5.5	6.2	161.29	3.54	(0.153,0.222)
化合物 TM19	1000.00	5.4	5.7	175.44	3.31	(0.154,0.223)
化合物 TM24	1000.00	5.5	5.9	169.49	3.37	(0.155,0.223)
化合物 TM33	1000.00	5.54	6.0	166.67	3.40	(0.151,0.223)
化合物 TM34	1000.00	5.57	6.1	163.93	3.44	(0.152,0.224)
化合物 TM38	1000.00	5.4	6.2	161.29	3.61	(0.152,0.223)
化合物 TM41	1000.00	5.3	5.9	169.49	3.50	(0.150,0.222)
化合物 TM42	1000.00	5.50	6.5	158.73	3.60	(0.150,0.224)
化合物 TM46	1000.00	5.30	5.9	169.49	3.50	(0.148,0.220)
化合物 TM49	1000.00	5.5	6.2	161.29	3.54	(0.149,0.221)
化合物 TM54	1000.00	5.35	6.4	161.29	3.64	(0.150,0.223)

[0448]

[0449] 由上表可以看到,本发明的有机材料在有机电致发光器件中可以用作电子传输层材料使用。

[0450] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

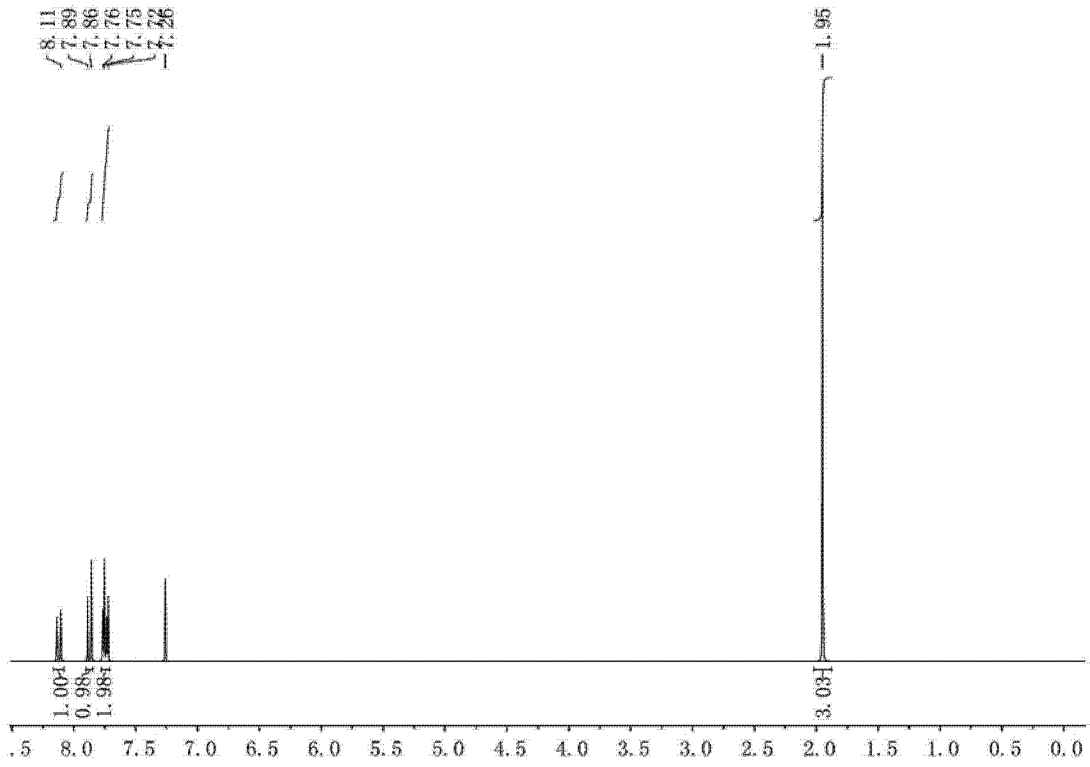


图 1

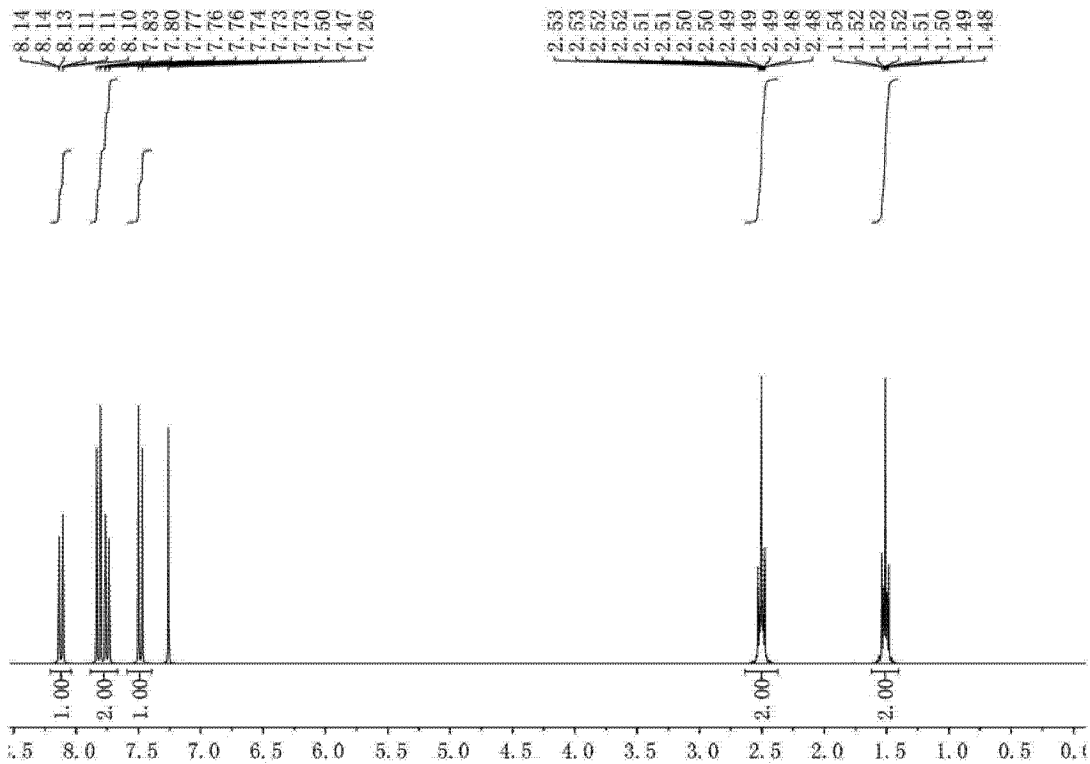


图 2

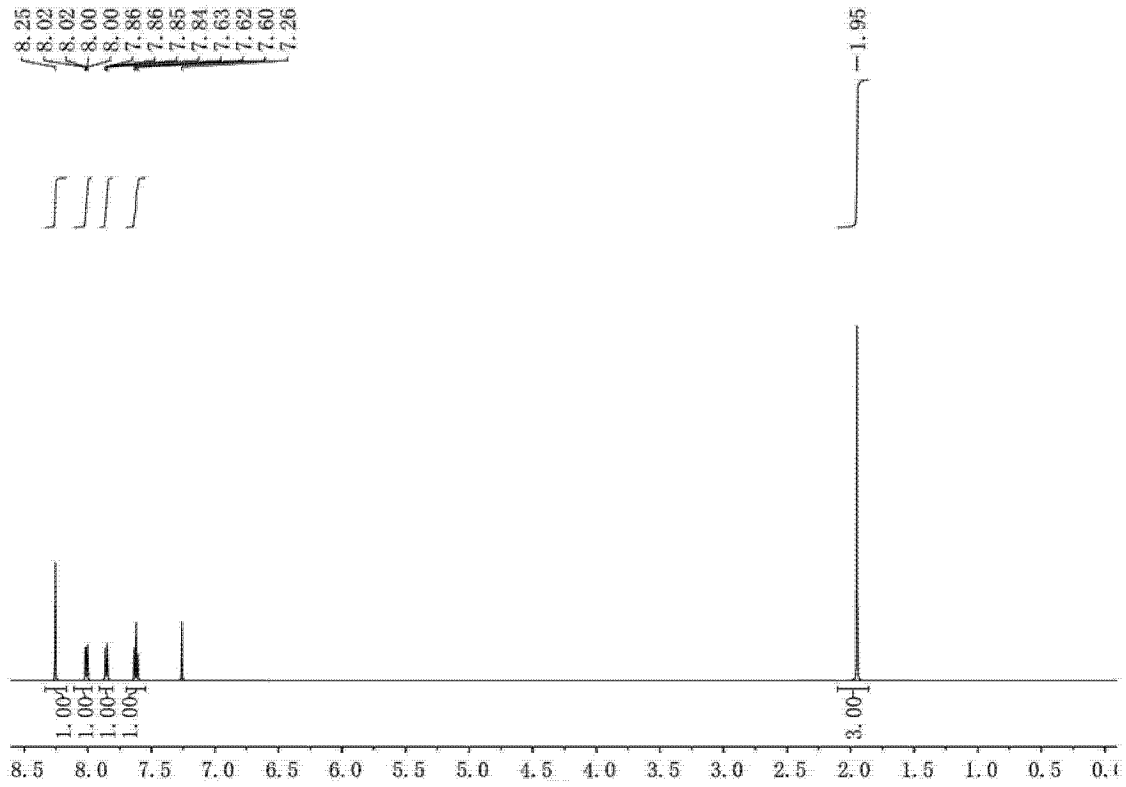


图 3

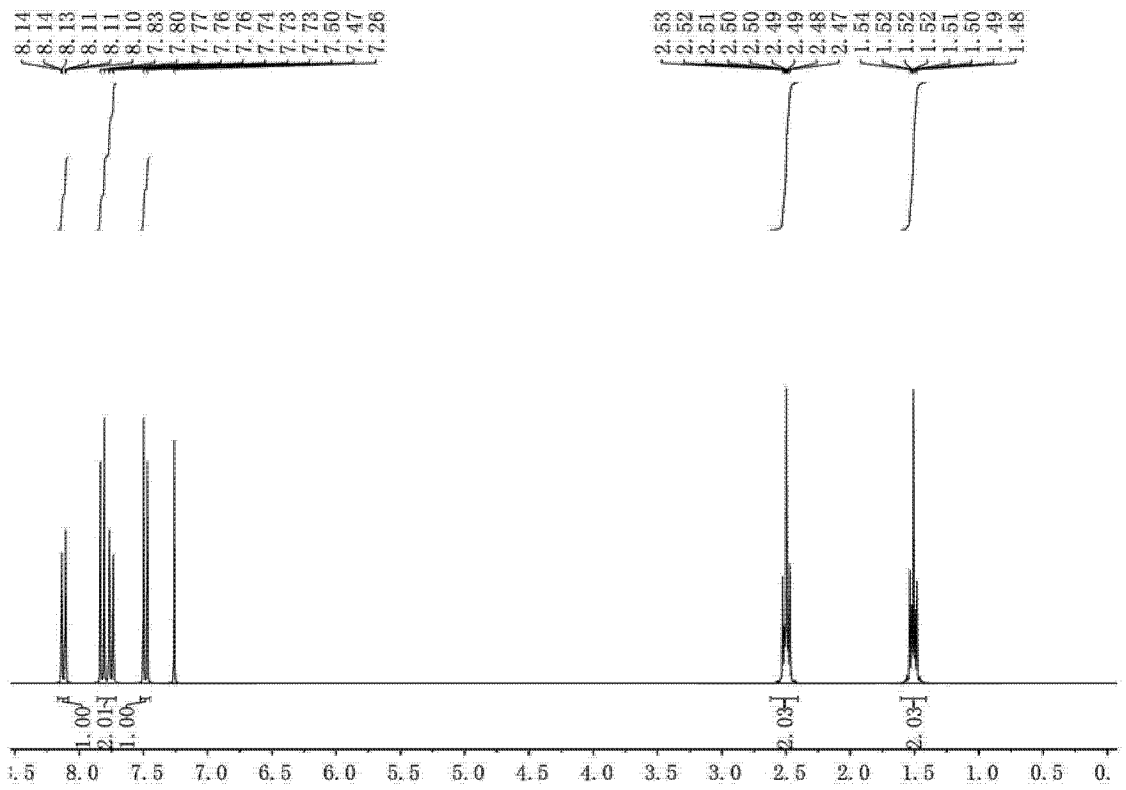


图 4

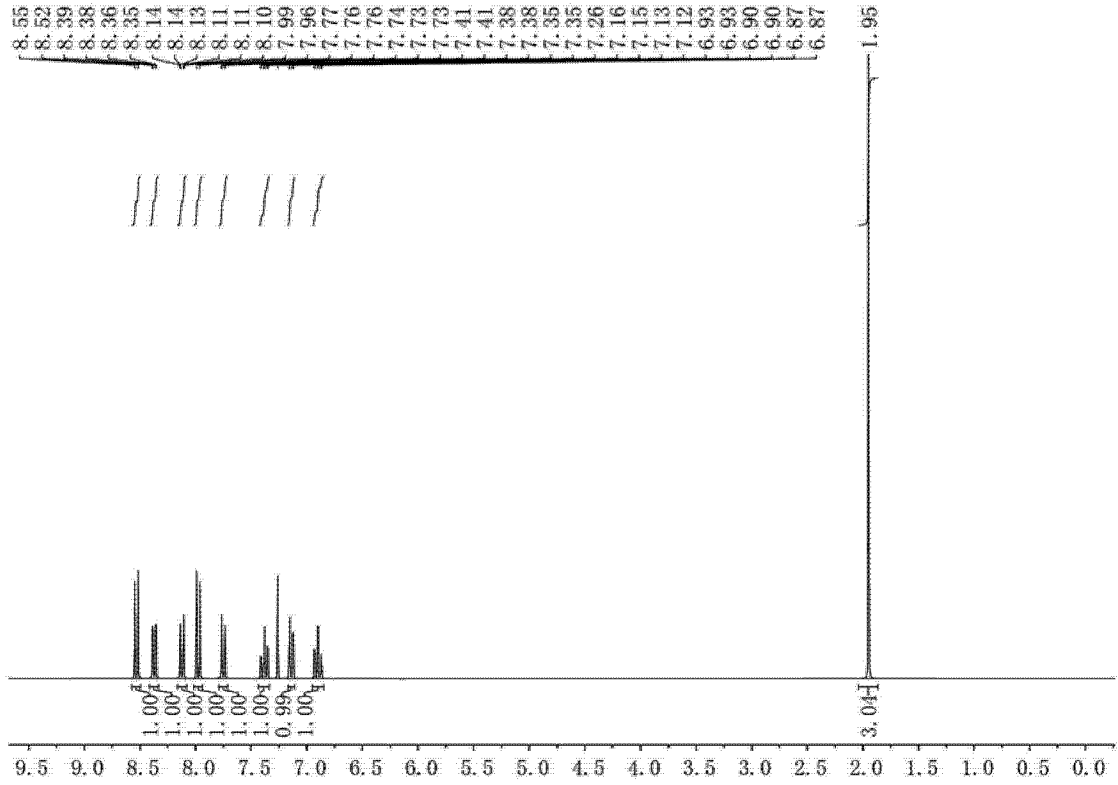


图 5

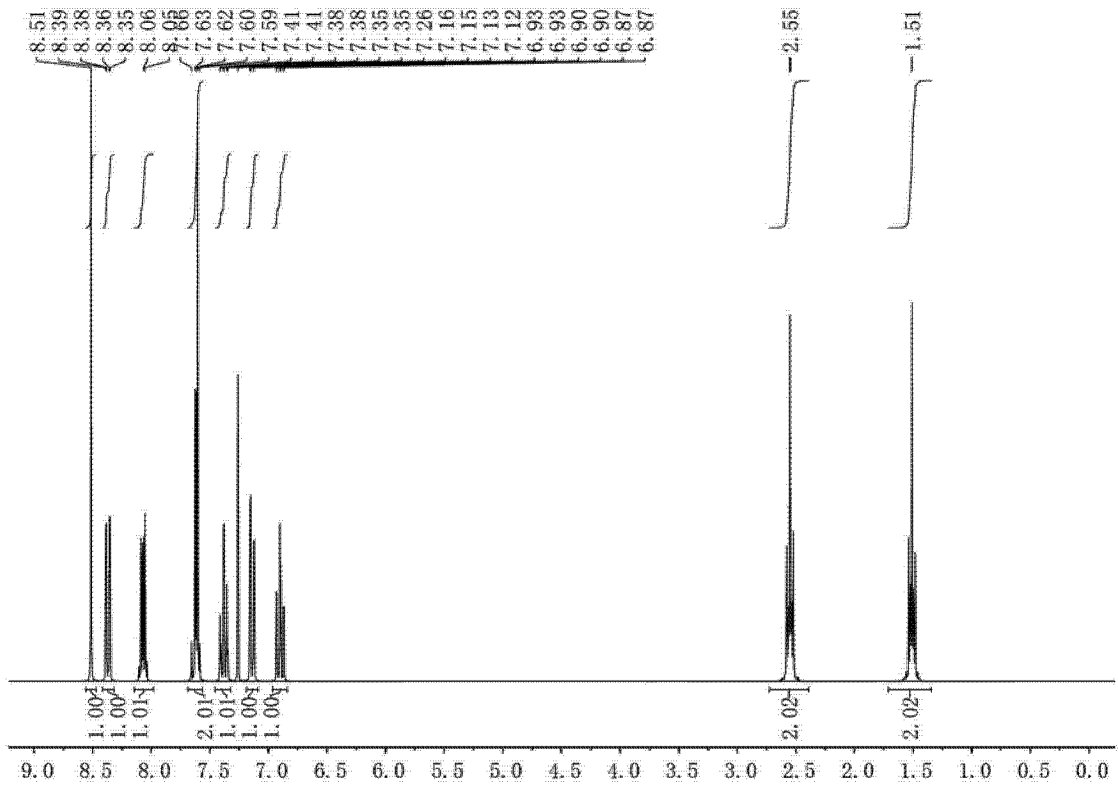


图 6

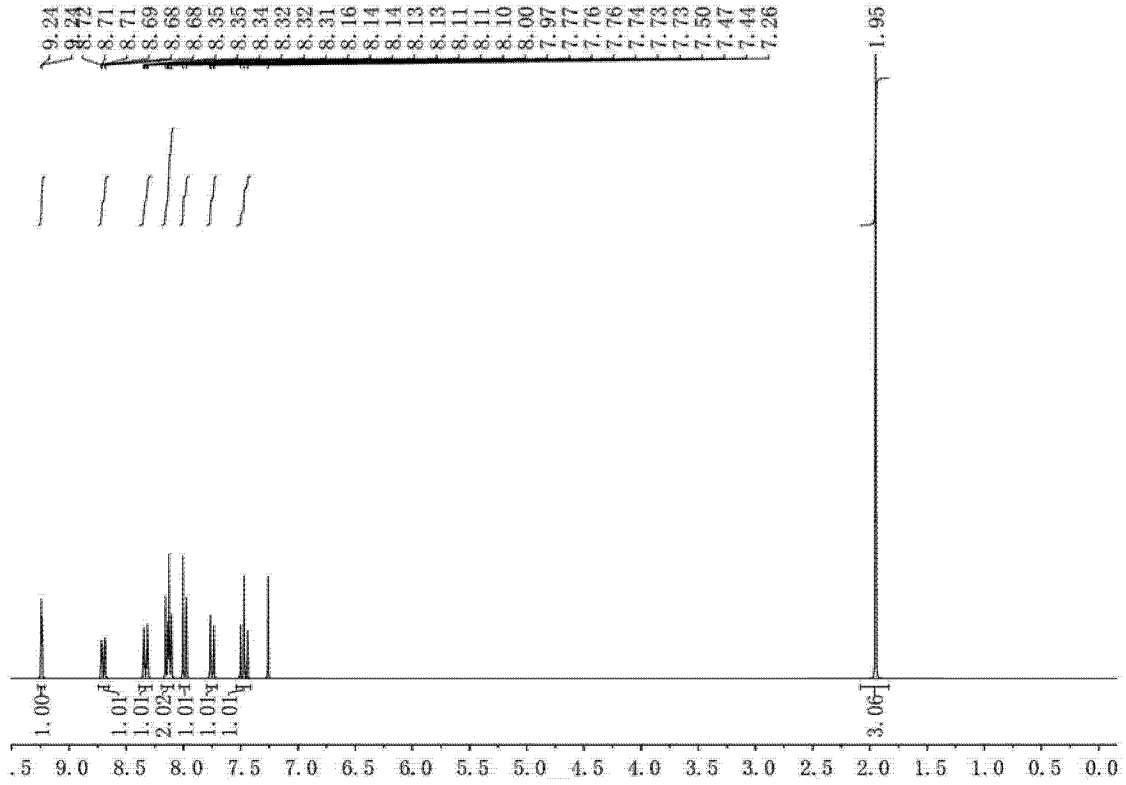


图 7

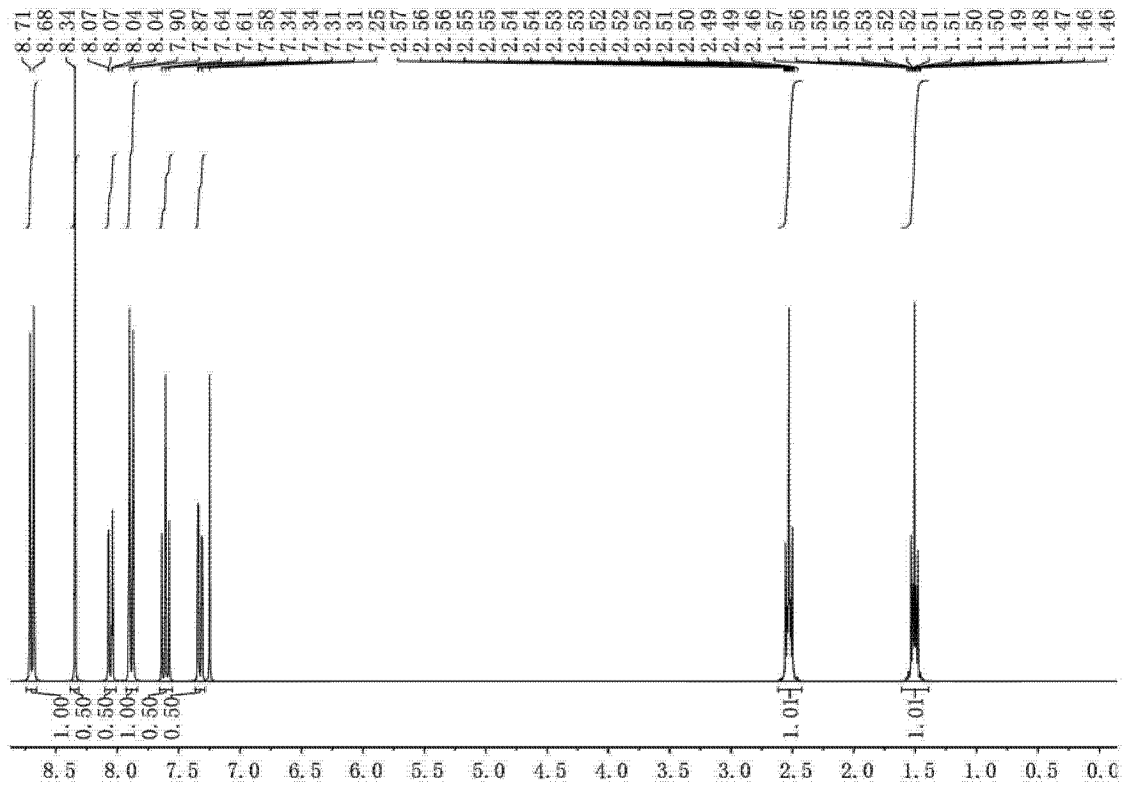


图 8

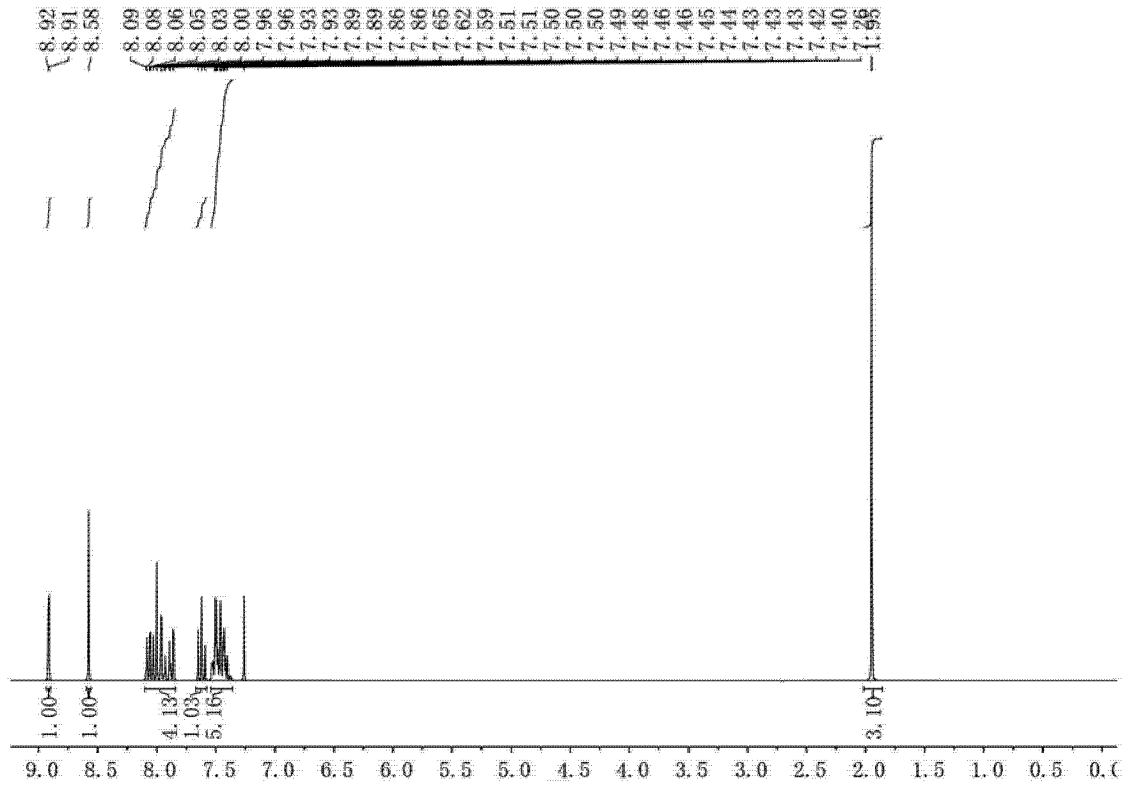


图 9

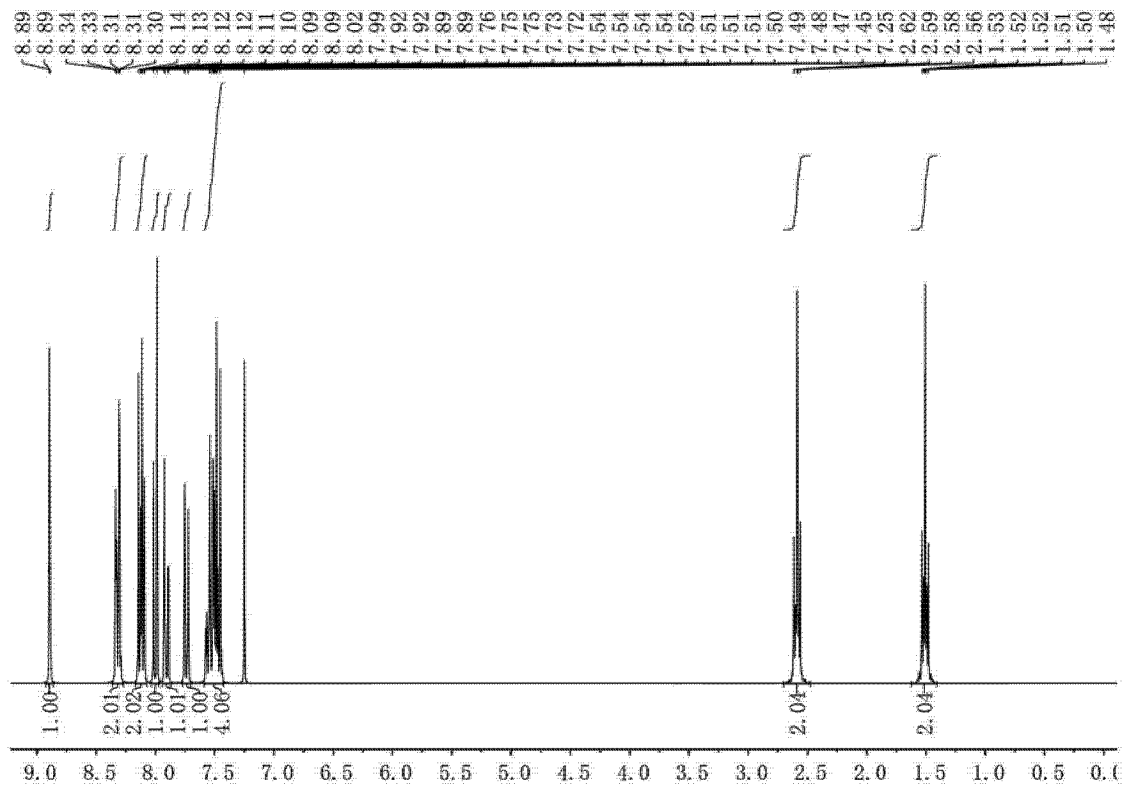


图 10

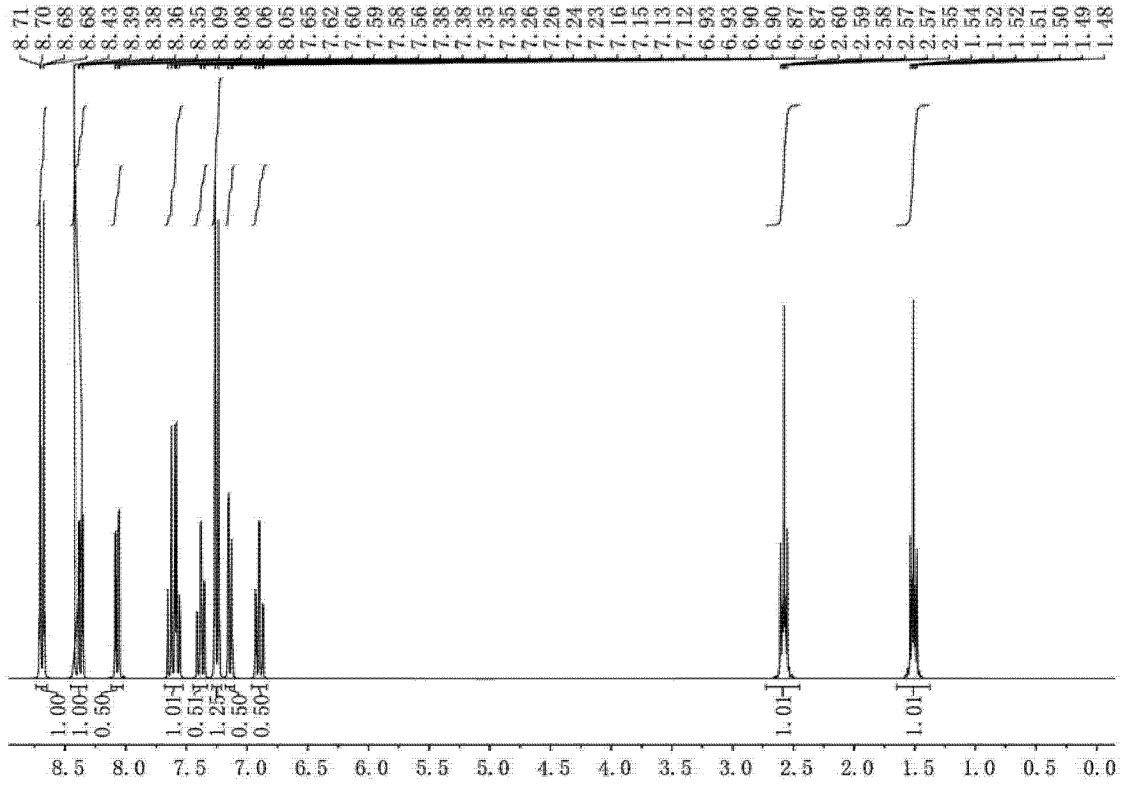


图 11

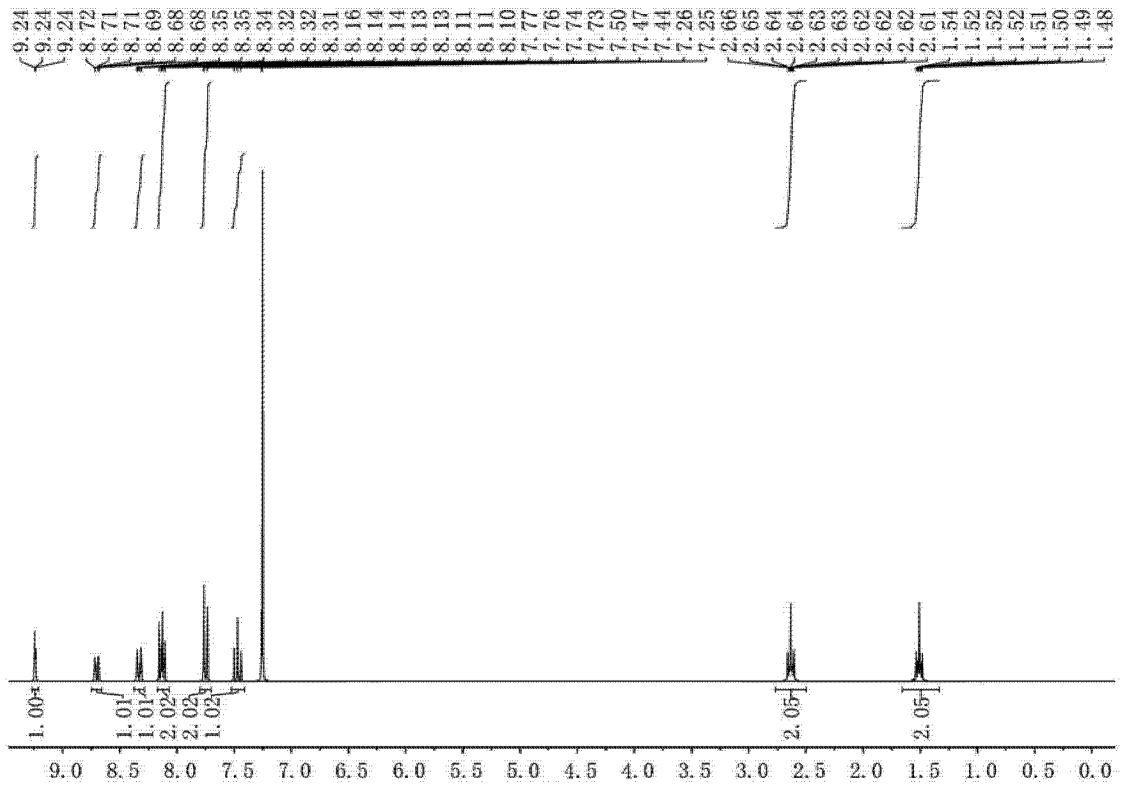


图 12

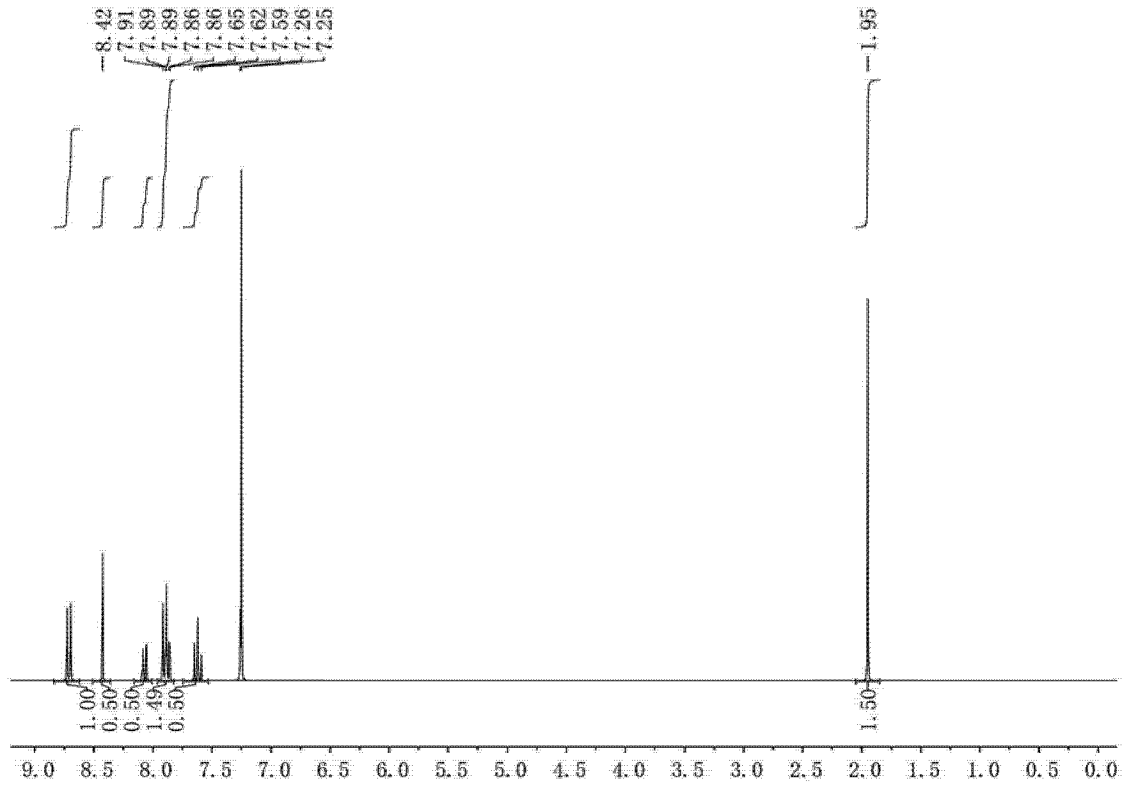


图 13

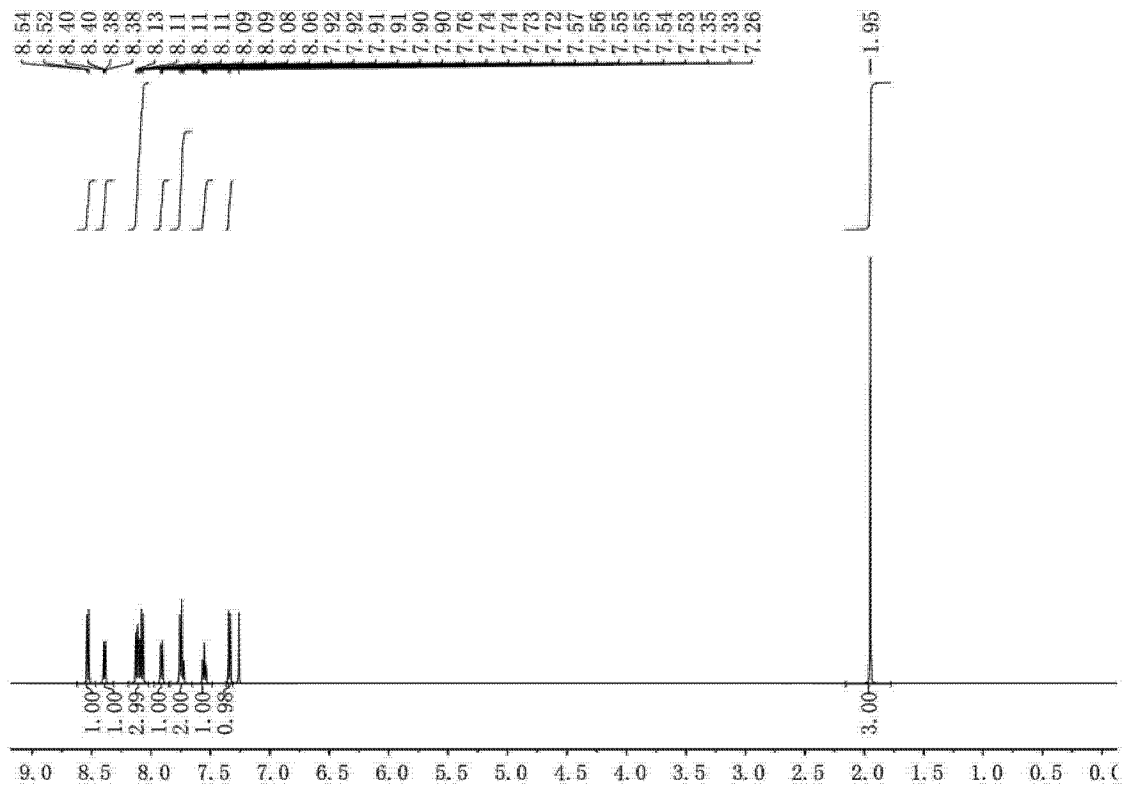


图 14

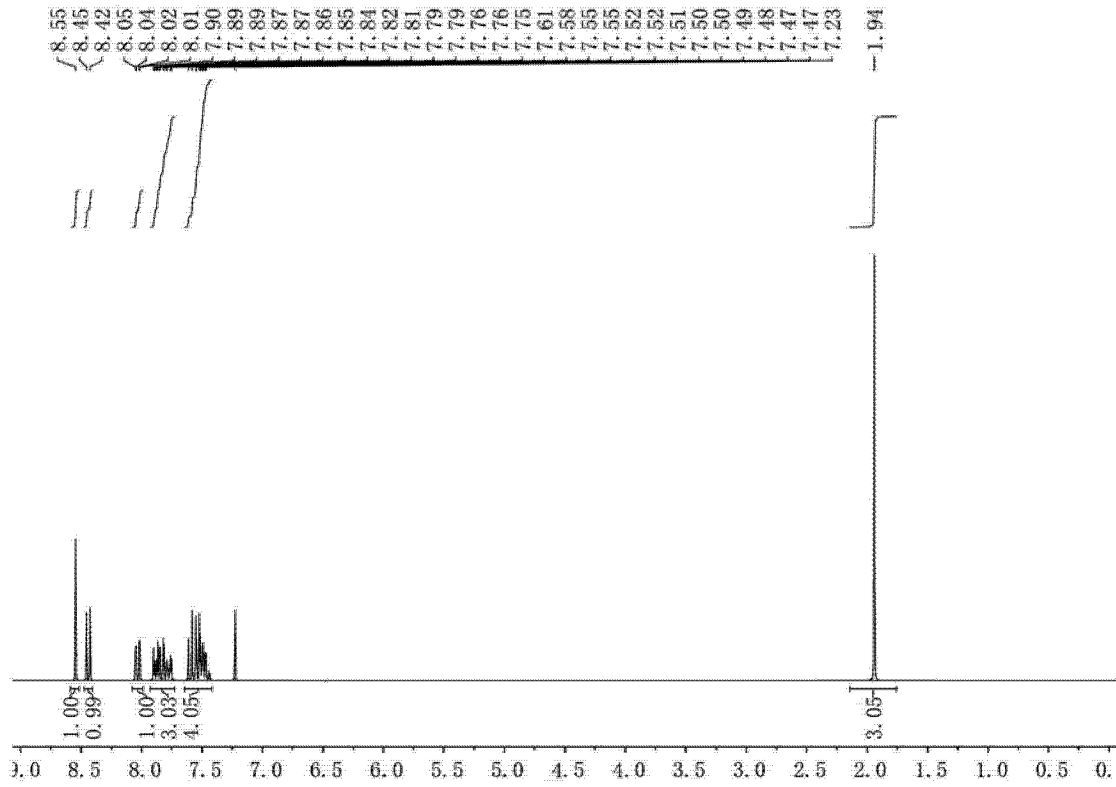


图 15

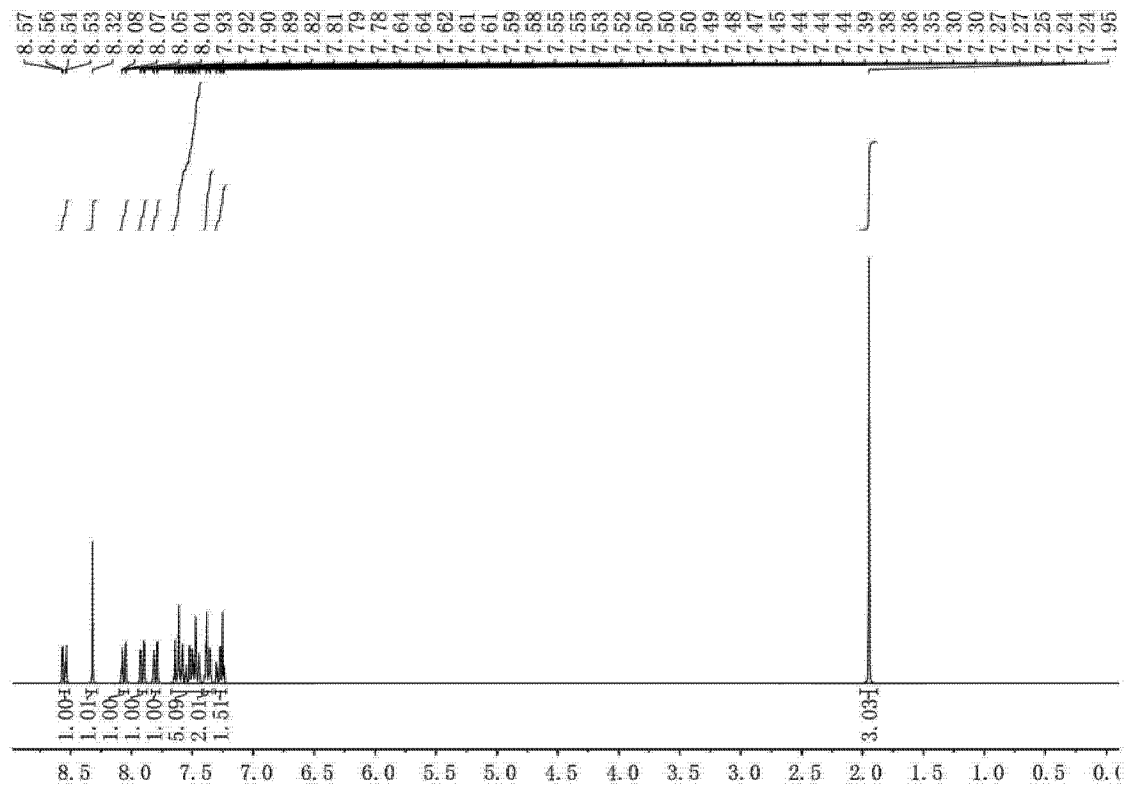


图 16

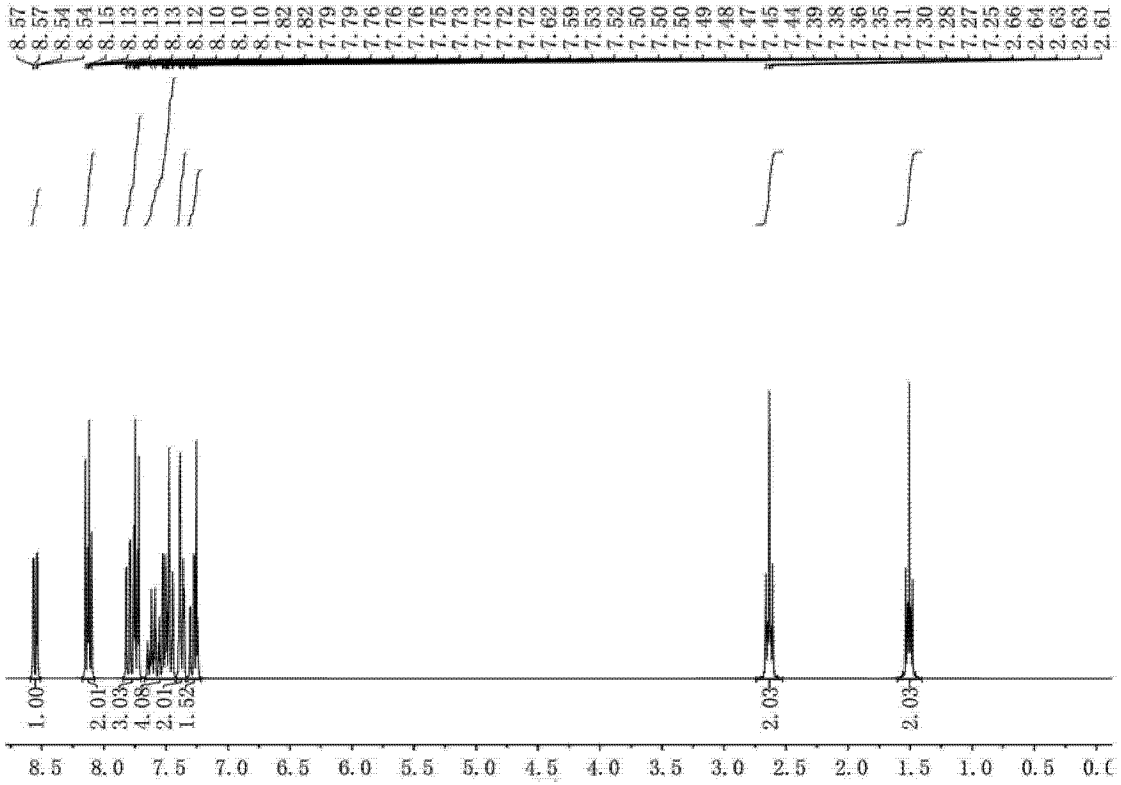


图 17

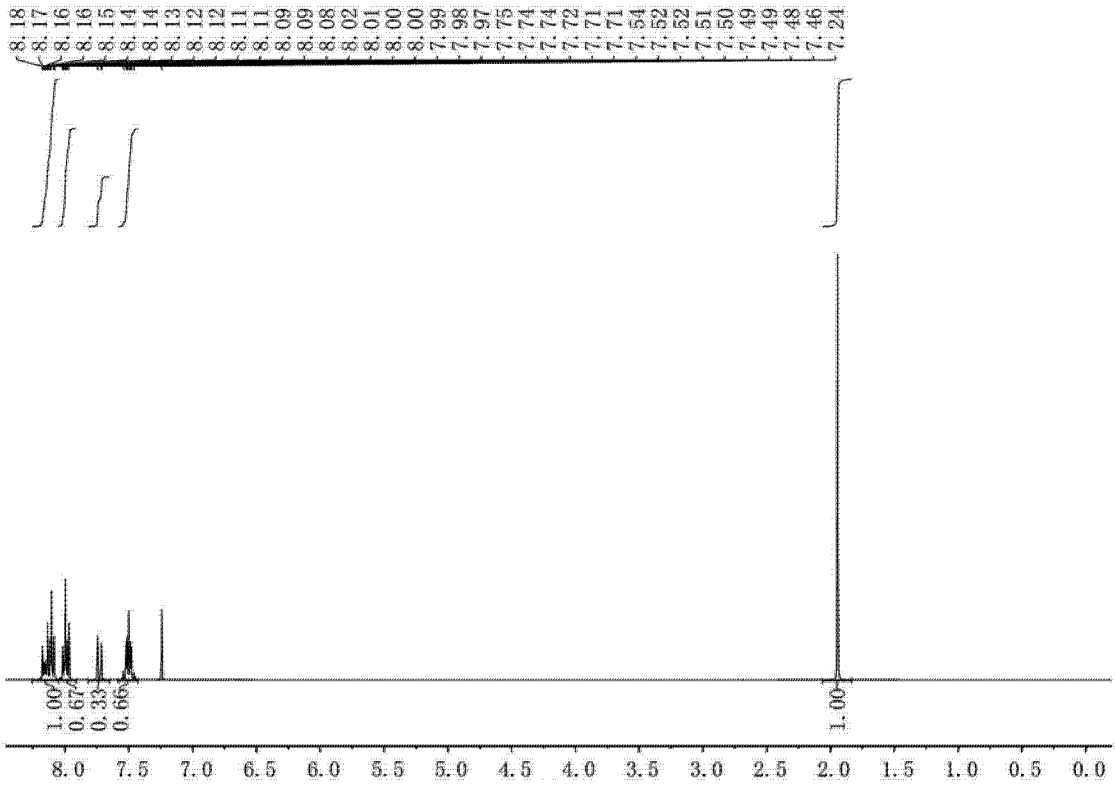


图 18

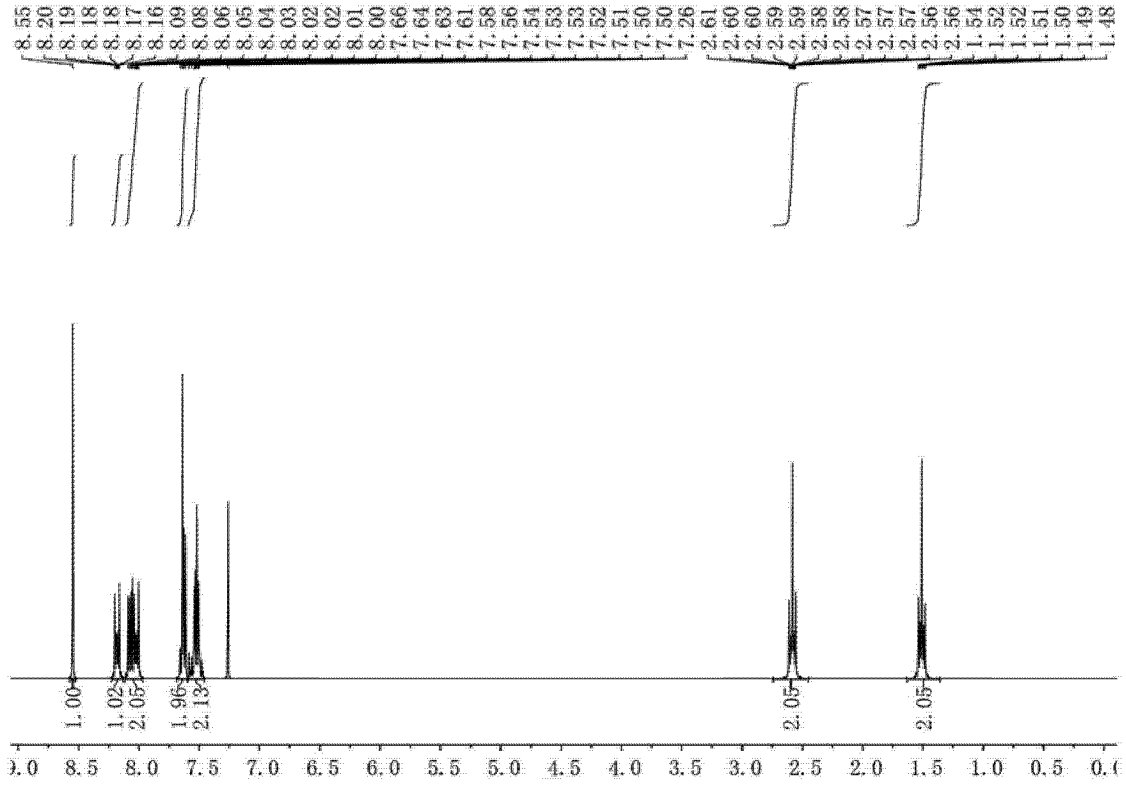


图 19

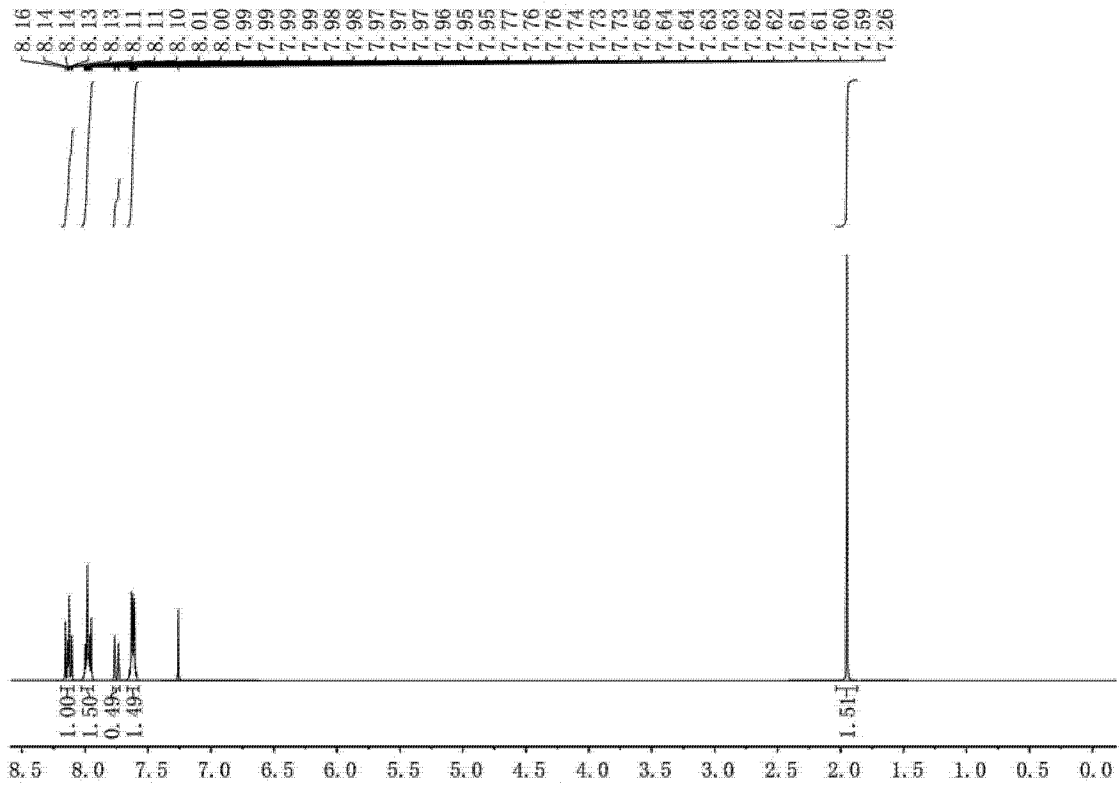


图 20

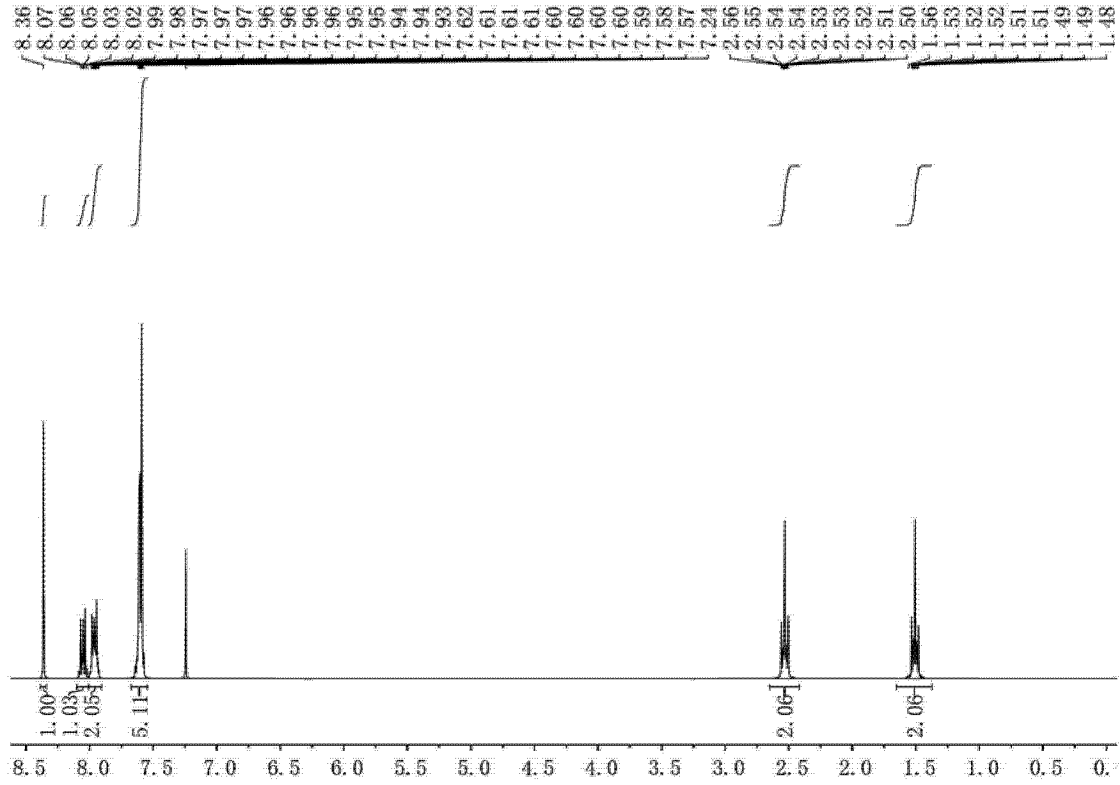


图 21

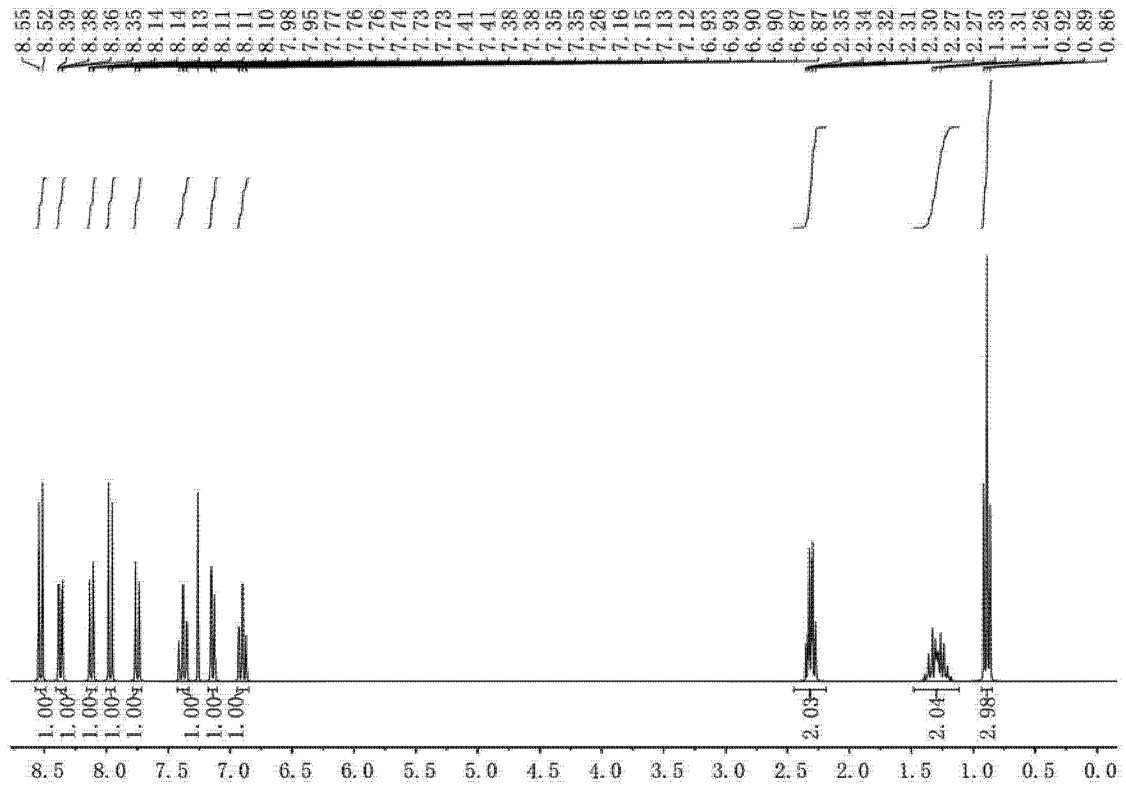


图 22

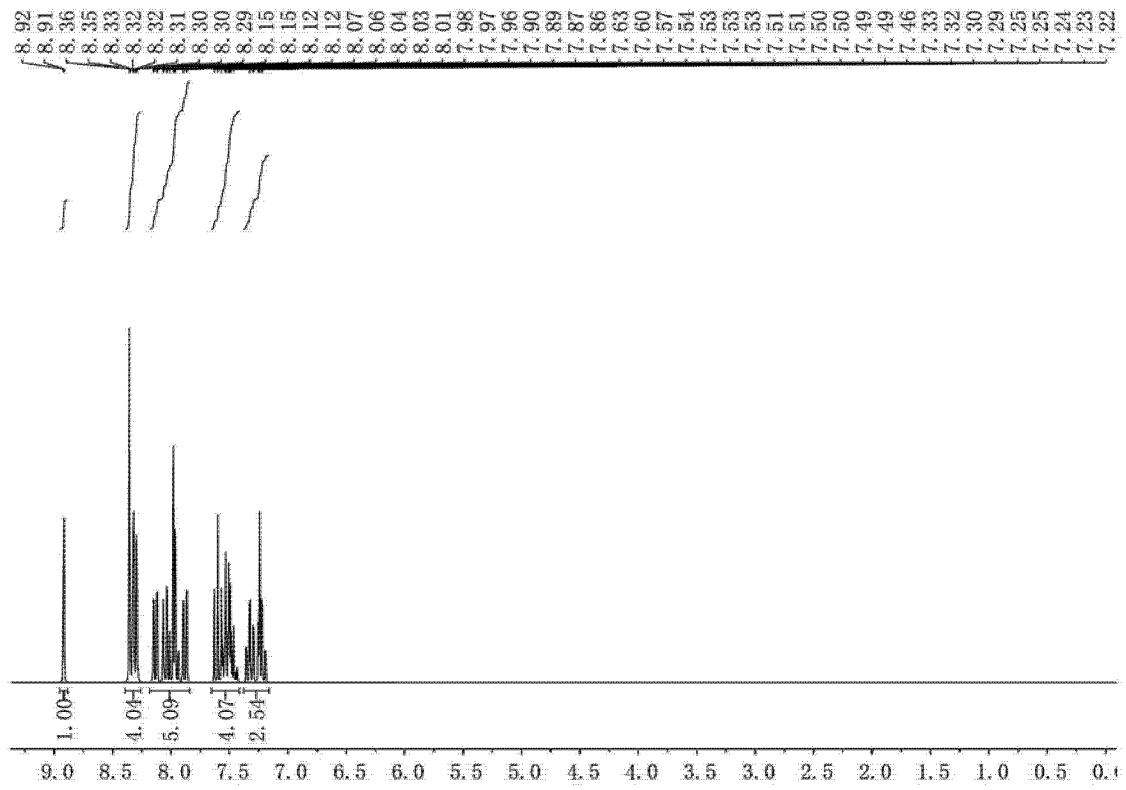


图 23