



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664906 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 09

(21) 申请号 201210364127. 2

C07D 241/12(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 26

C07D 239/42(2006. 01)

(73) 专利权人 昆山维信诺显示技术有限公司

C07D 239/26(2006. 01)

地址 215300 江苏省苏州市昆山市昆山高新区晨丰路 188 号

C07F 5/02(2006. 01)

专利权人 清华大学

H01L 51/54(2006. 01)

北京维信诺科技有限公司

(56) 对比文件

(72) 发明人 邱勇 汤金明 范洪涛 段炼 任雪艳

CN 103508940 A, 2014. 01. 15,

CN 103508836 A, 2014. 01. 15,

WO 2011077691 A1, 2011. 06. 30,

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 11250

审查员 施捷

代理人 彭秀丽

(51) Int. Cl.

C07D 403/14(2006. 01)

C07D 251/18(2006. 01)

C07D 251/24(2006. 01)

C07D 241/20(2006. 01)

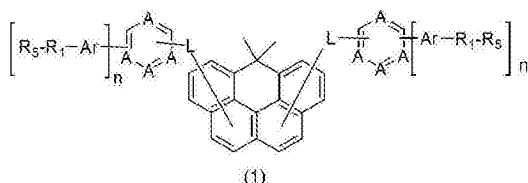
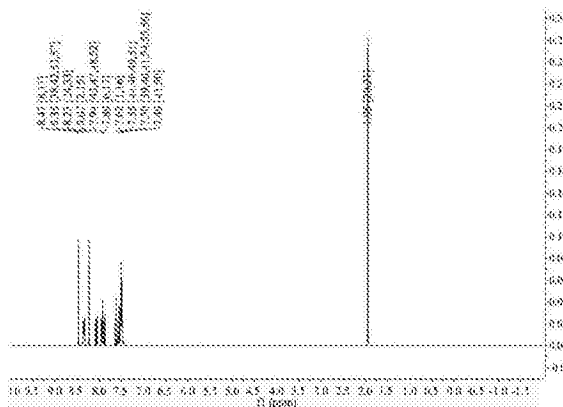
权利要求书11页 说明书74页 附图11页

(54) 发明名称

一种 6, 6- 二甲基 -6H- 苯并 [cd] 芘衍生物及其应用

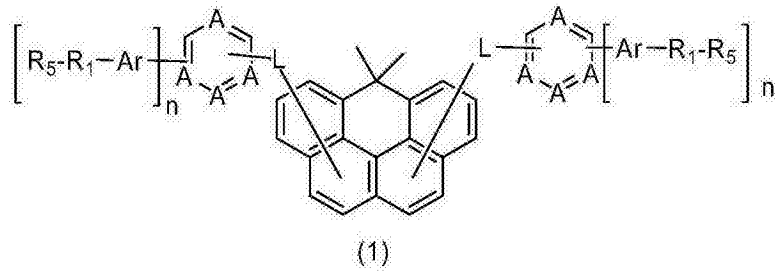
(57) 摘要

本发明涉及一种 6, 6- 二甲基 -6H- 苯并 [cd] 芘衍生物, 一类如式 (1) 所示的化合物, 其中 :n 为 1 或者 2 ;R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> 是 Ar 上的不同位置的五个取代基, 彼此相同或者不同, 并且各自独立地选自 H 原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的脂肪族直链或支链烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的芳香族基团 ;Ar 为芳香基团 ;A 为 N 原子或者 CH ;L 为单键、选自 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 的芳环或芳杂环。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 的电子传输材料和 / 或发光主体材料。



CN 103664906 B

1. 一种 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物,其特征在于,具有如式(1)所示的结构式:



其中:

n 为 1 或者 2;

Ar 为芳环、芳杂环、稠合杂环芳烃、芳氨基或芳氧基;

R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub>是 Ar 上的不同位置的五个取代基,彼此相同或者不同,并且各自独立地选自 H 原子, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的脂肪族直链或支链烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的芳香族基团;

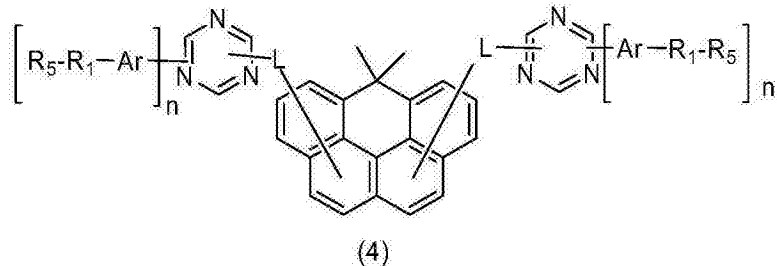
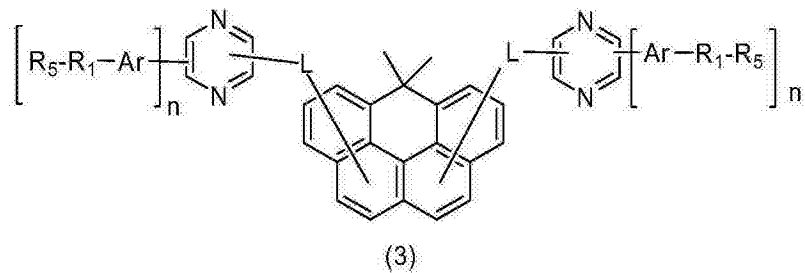
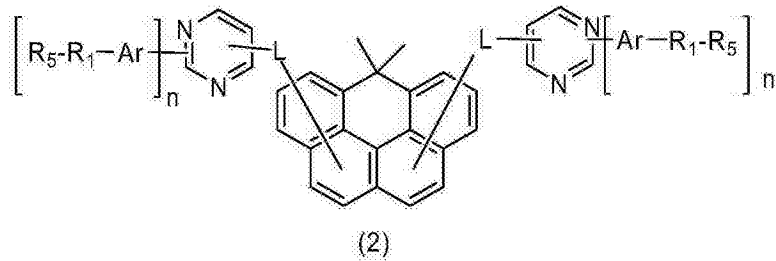
A 为 N 原子或者 CH;

L 为单键、选自 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>的芳环或芳杂环;

含有所述 A 的一个六元环中,有两个或者三个所述 A 是 N 原子,而且相邻的两个所述 A 不同时都为 N 原子;

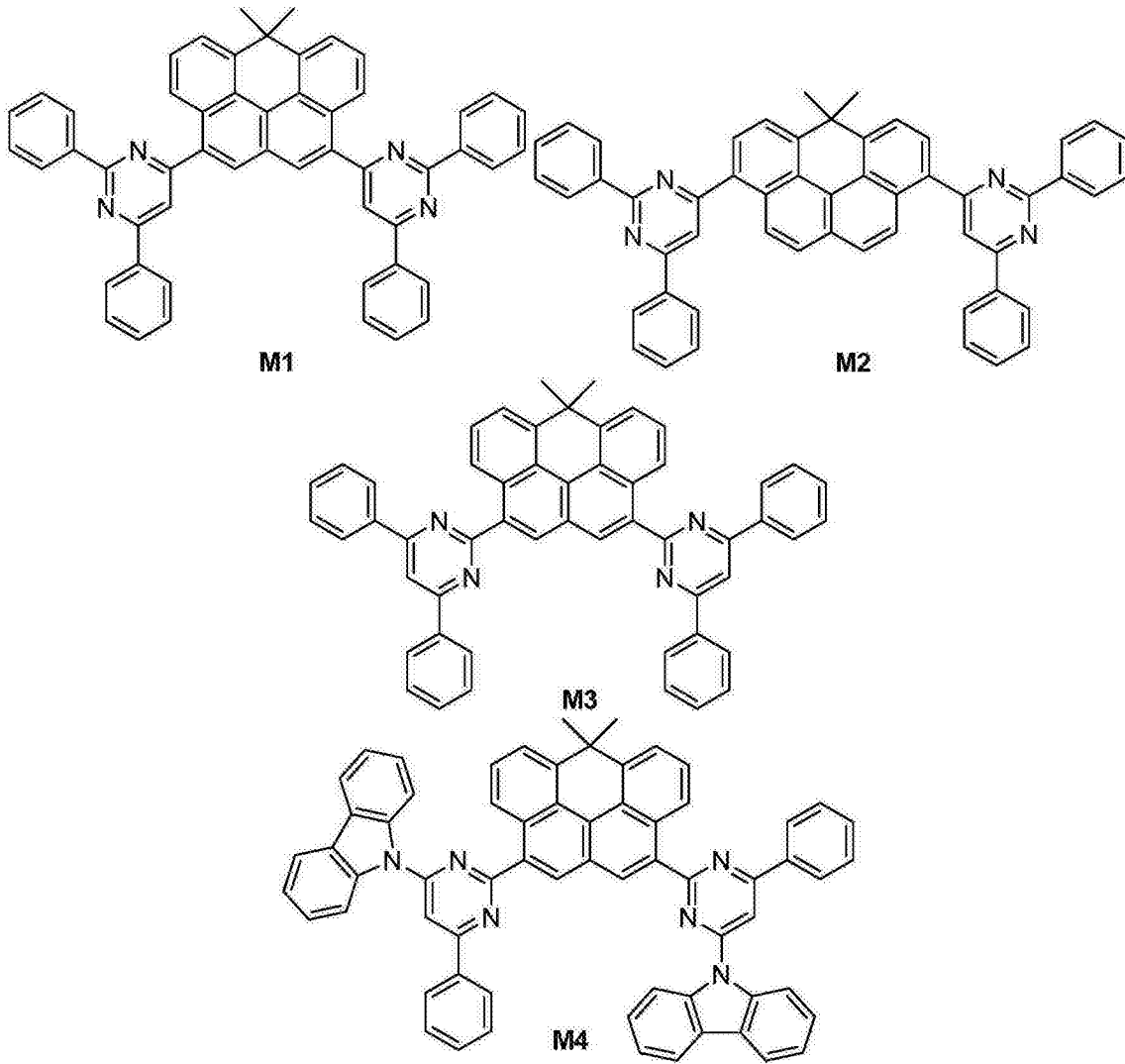
所述芳杂环或所述稠合杂环芳烃中的杂原子为 N。

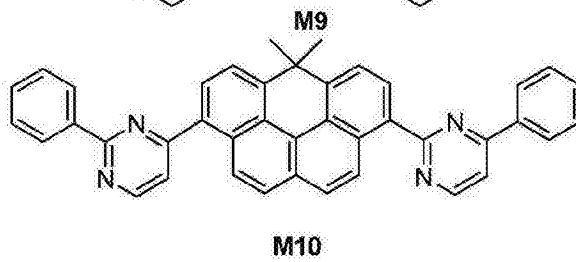
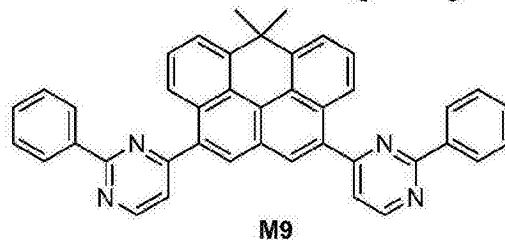
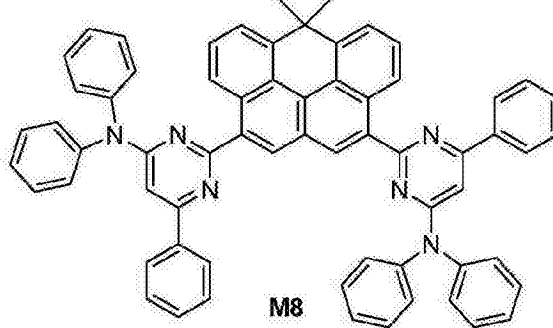
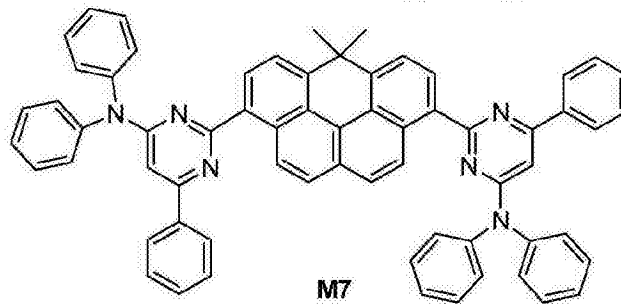
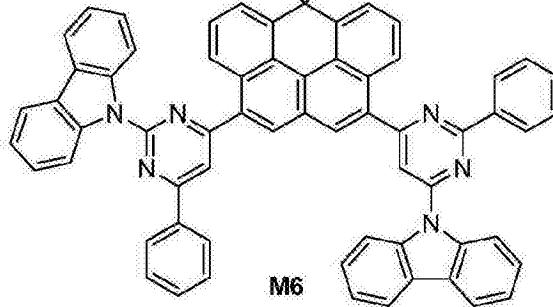
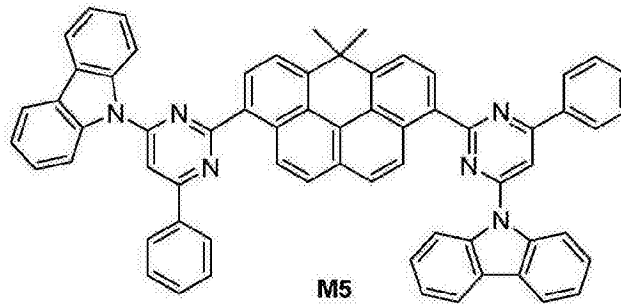
2. 根据权利要求 1 所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物,其特征在于,所述衍生物具有式(2)、式(3)或式(4)所示的结构:

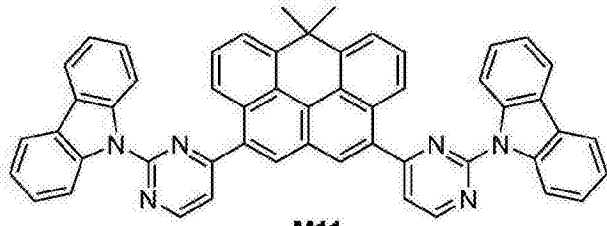


3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物,其特征在于,所

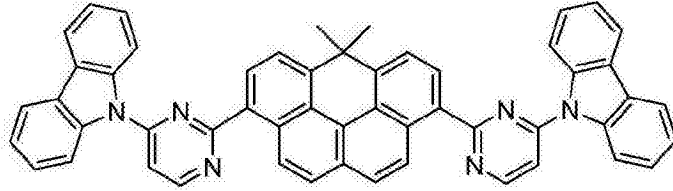
述衍生物选自以下结构式：



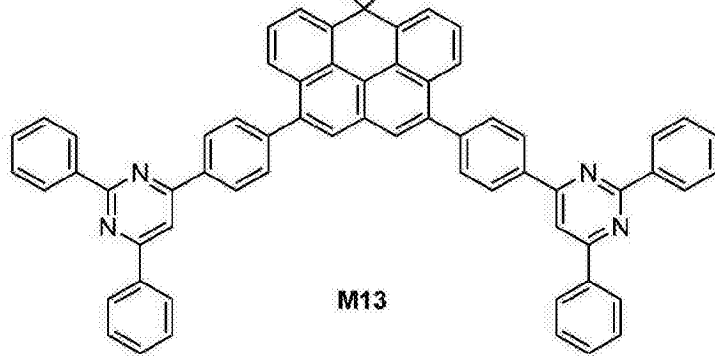




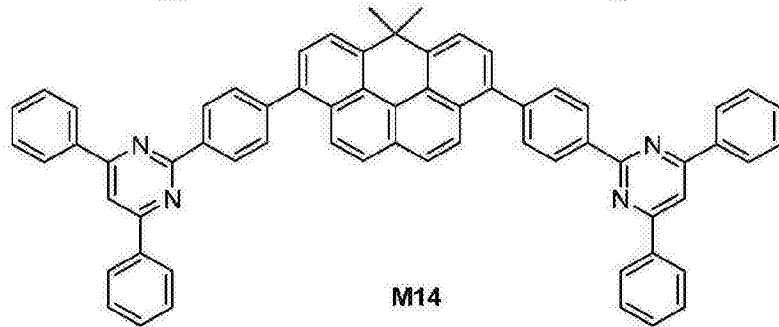
M11



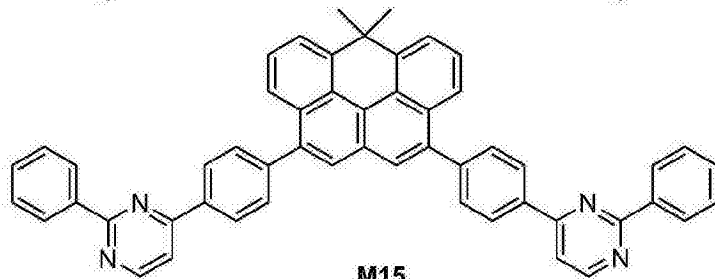
M12



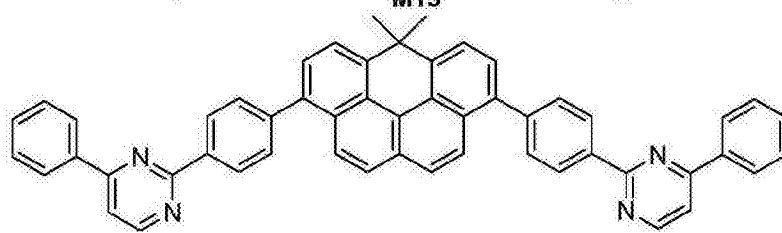
M13



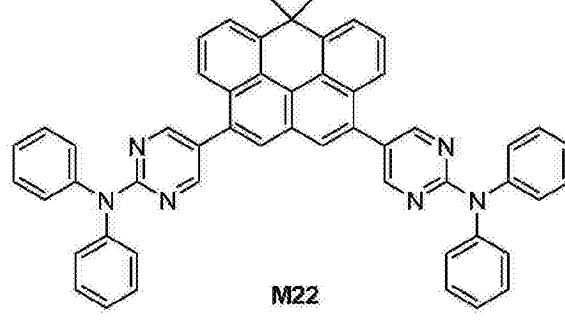
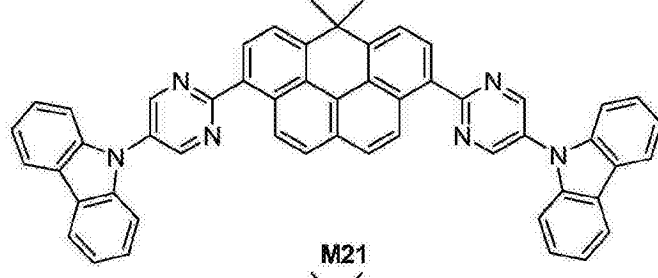
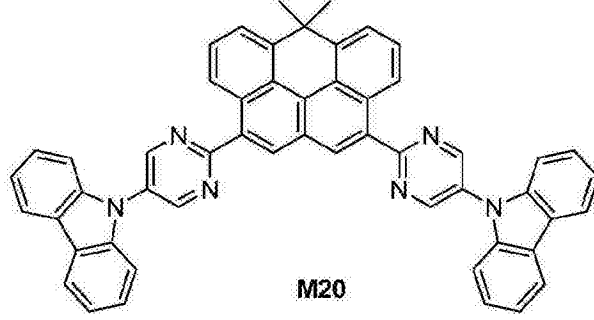
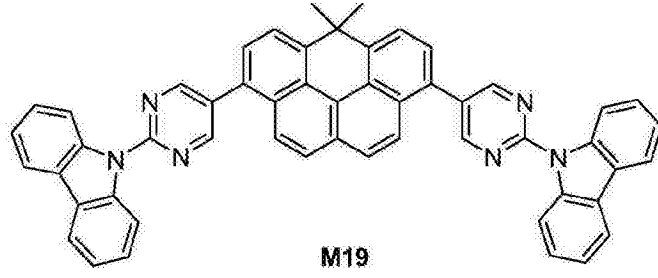
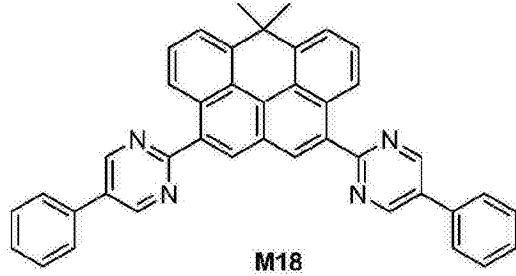
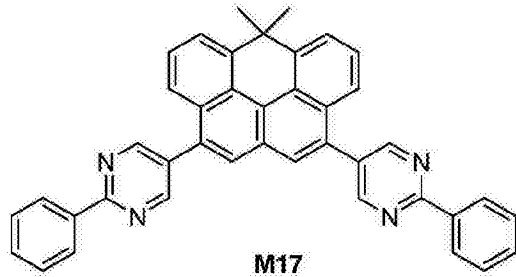
M14

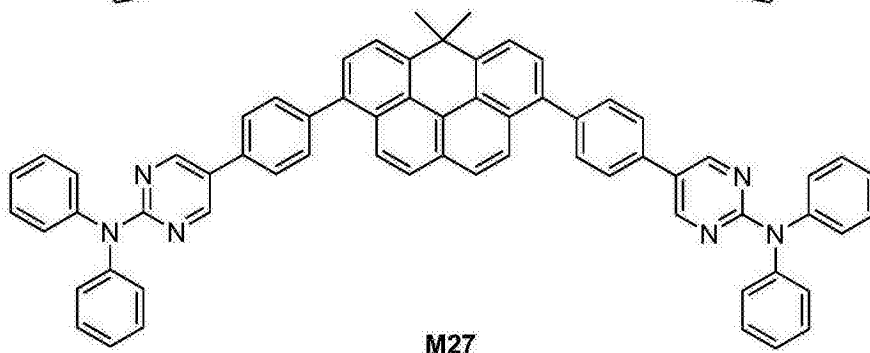
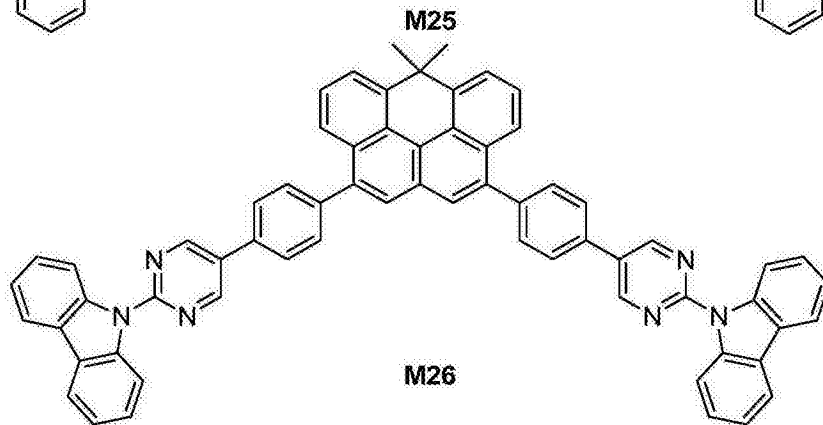
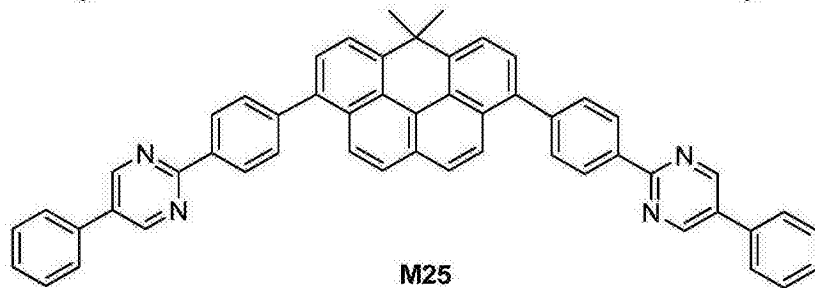
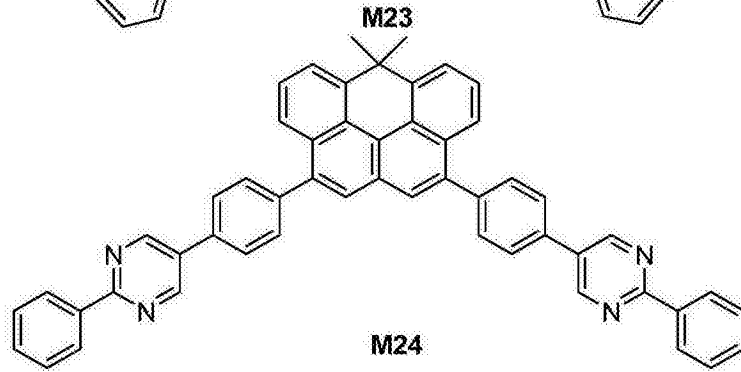
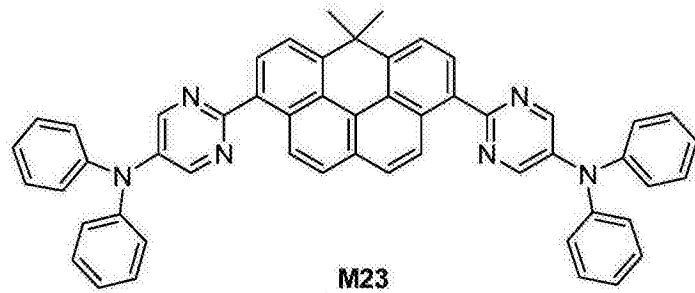


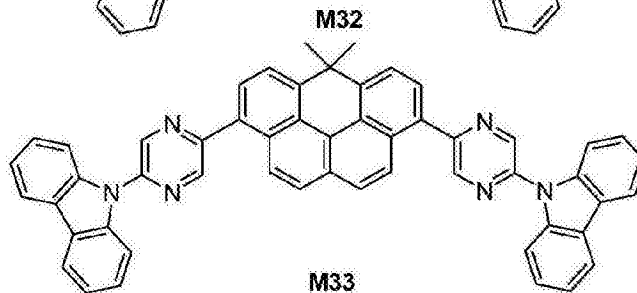
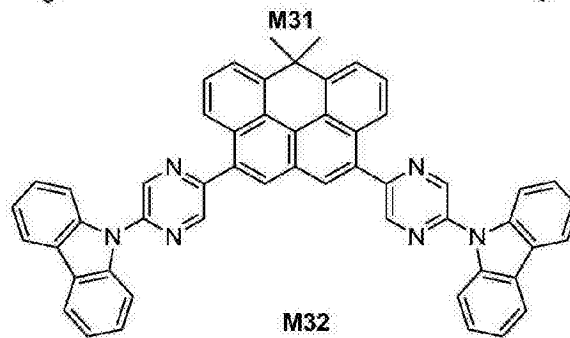
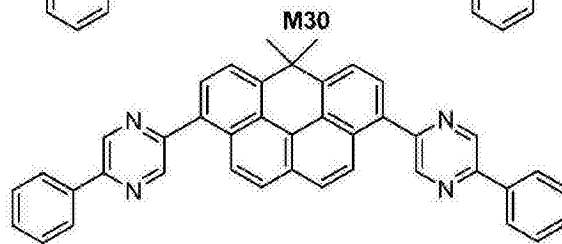
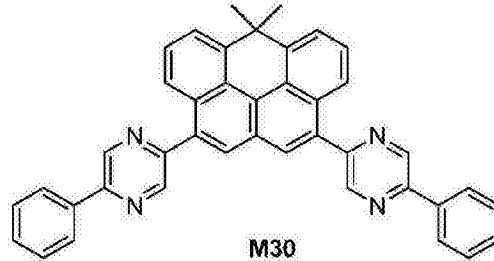
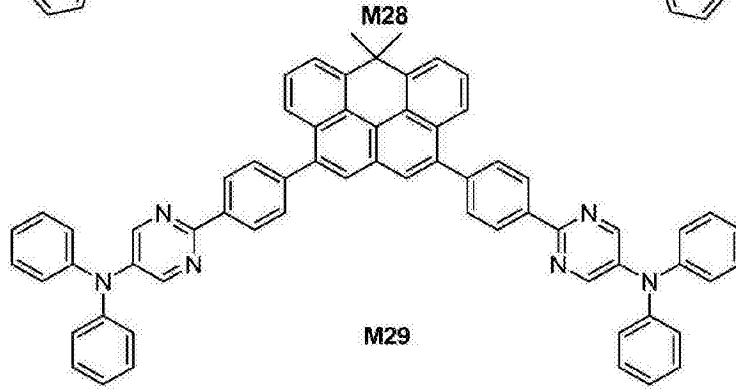
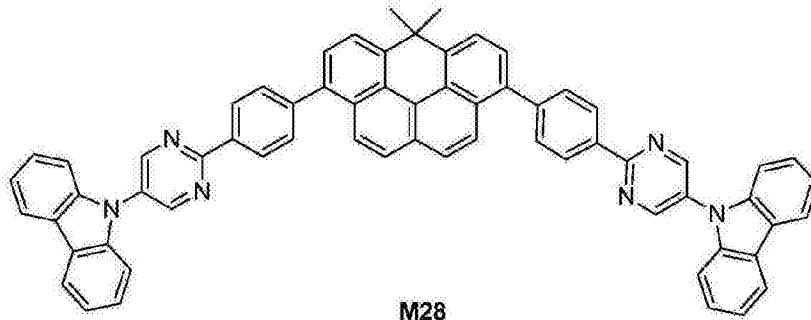
M15



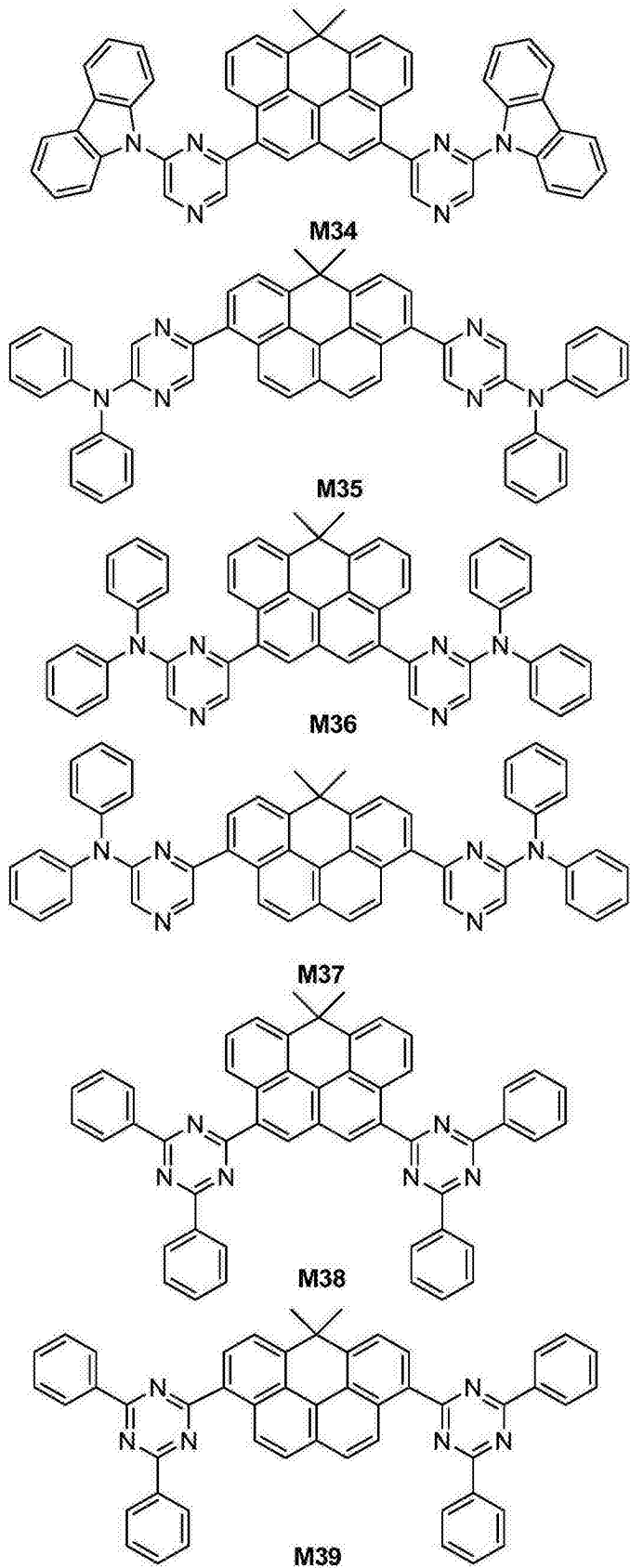
M16

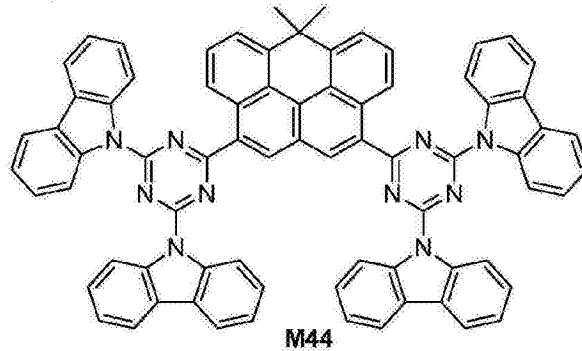
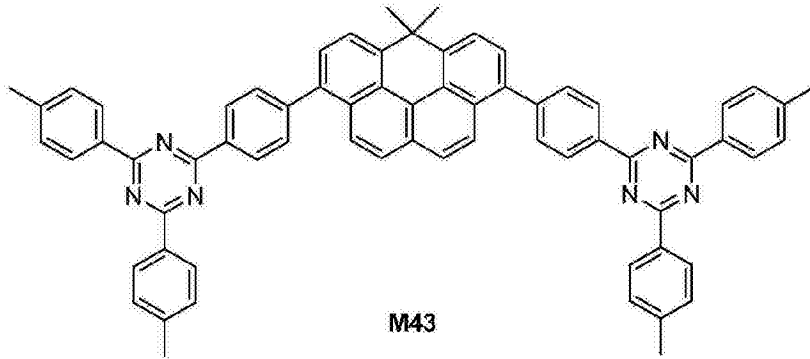
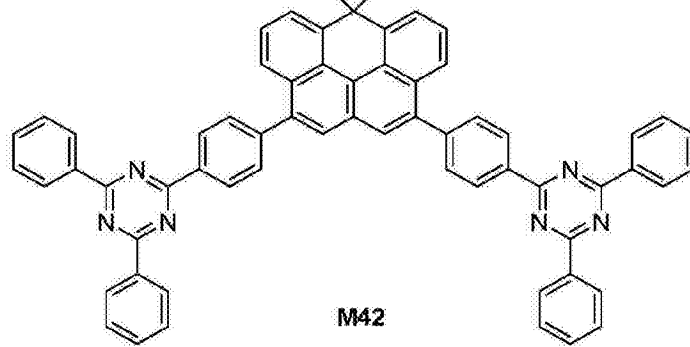
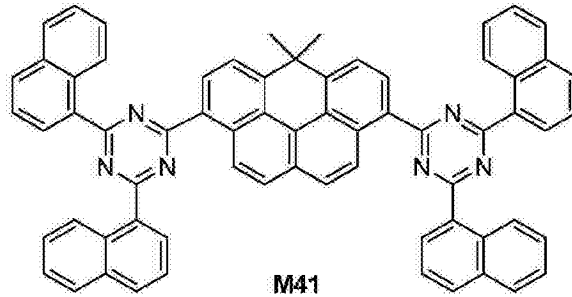
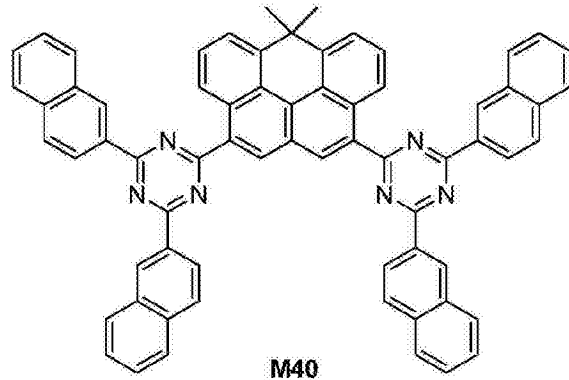


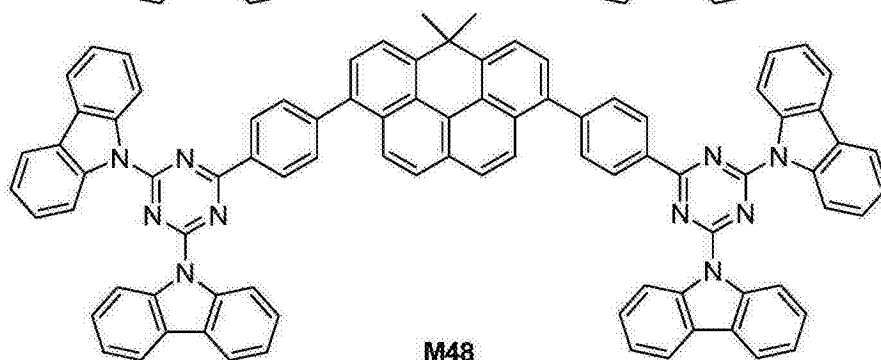
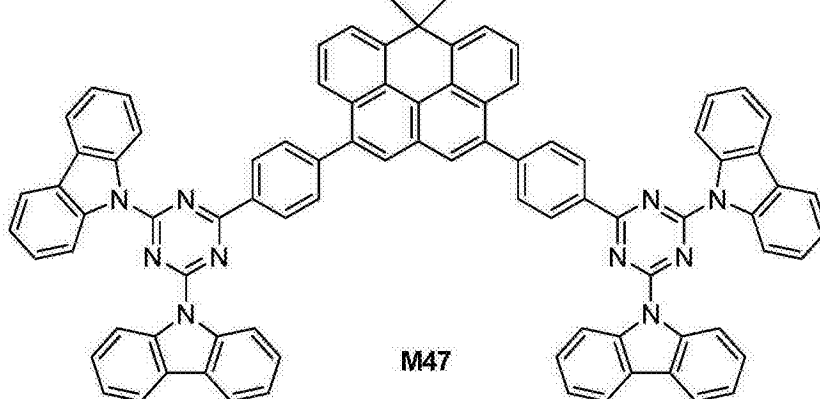
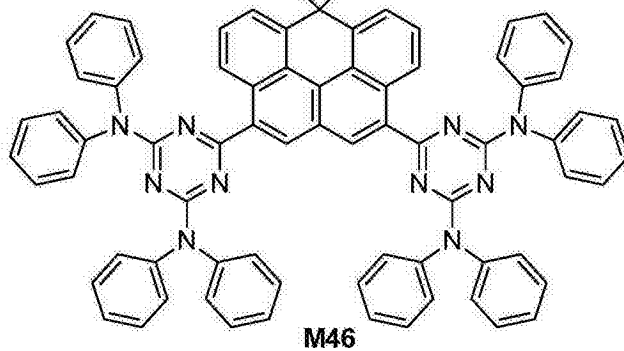
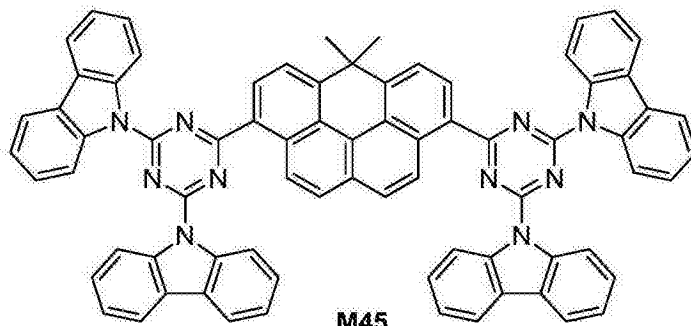




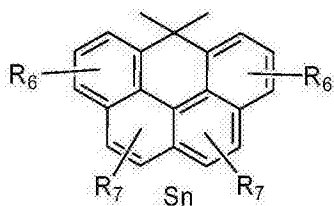






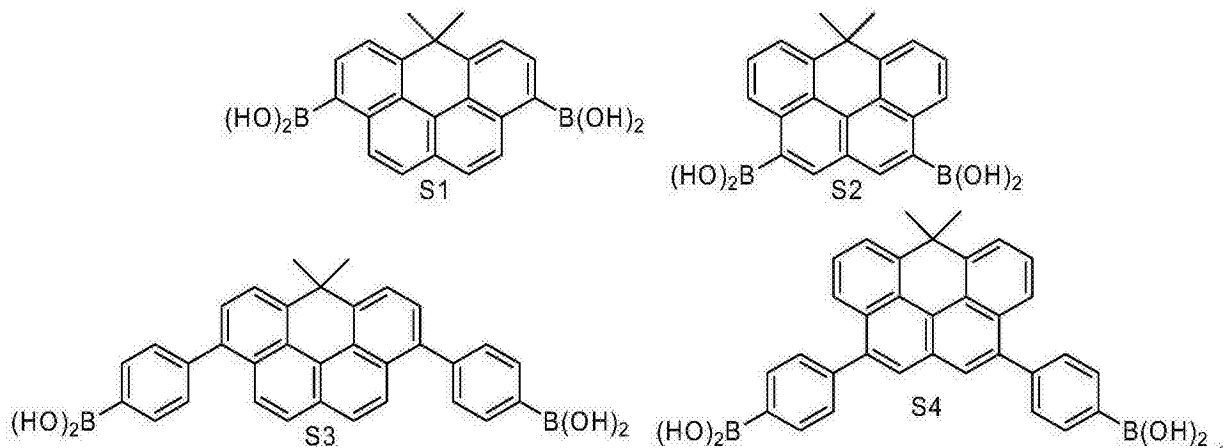


4. 一种制备权利要求 1-3 任一所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茈萘衍生物的中间体, 其特征在于, 具有结构式 (Sn) 所示结构:



其中,  $R_6$ 、 $R_7$ 彼此不同, 选自氢原子、硼酸基团或苯硼酸基团。

5. 根据权利要求 4 所述的中间体,其特征在于,所述中间体选自以下结构式:



6. 一种制备权利要求 1-3 任一所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茚衍生物的方法,其特征在于,所述衍生物是由权利要求 4-5 任一所述的中间体在催化剂存在下,与卤代嘧啶的衍生物、卤代吡嗪的衍生物或者卤代三嗪的衍生物发生 Suzuki 偶联反应制得。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,在氮气保护下将所述中间体与卤代嘧啶的衍生物、卤代吡嗪的衍生物或者卤代三嗪的衍生物以及催化剂加入到溶剂中,所得混合物在 70-140°C 下反应后冷却至室温,分出有机相,干燥即得粗产品。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述催化剂为四(三苯基磷)钯和碳酸钾。

9. 一种如权利要求 1-3 中任一所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茚衍生物在有机电致发光器件中作为电子传输材料和/或发光主体材料的应用。

10. 一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;

所述有机发光功能层所用材料包括空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料,其特征在于:所述电子传输材料为一种或多种如权利要求 1-3 中任一所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茚衍生物。

11. 一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;

所述有机发光功能层所用材料包括空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料,所述有机发光材料包括主体材料和客体材料,其特征在于:所述主体材料为一种或多种如权利要求 1-3 中任一所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茚衍生物。

12. 一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;

所述有机发光功能层所用材料包括空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料,所述有机发光材料包括主体材料和客体材料,其特征在于:所述电子传输材料和主体材料为一种或多种如权利要求 1-3 中任一所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茚衍生物。

## 一种 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物及其应用

### 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一种 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物、制备方法及其在有机电致发光器件中的应用。

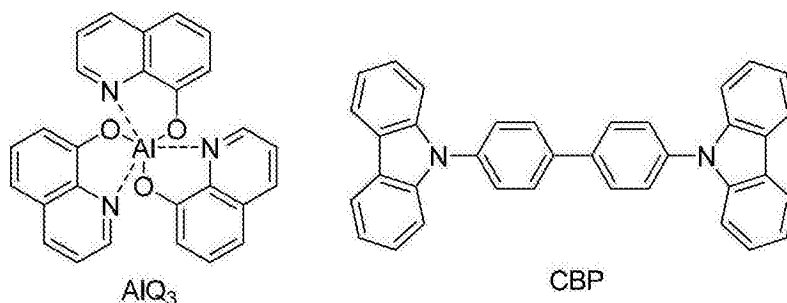
### 背景技术

[0002] 电致发光(electroluminescence, EL)是指发光材料在电场作用下,受到电流和电场的激发而发光的现象,它是一个将电能直接转化为光能的一种发光过程。能够产生电致发光的固体材料很多,研究较多的而且能达到使用水平的,主要是无机半导体材料。但是无机 EL 器件的制作成本高、加工困难、效率低下、发光颜色不易调节、比较难实现全色显示,而且很难实现大面积的平板显示,进一步限制了无机 EL 器件的发展。1963 年, Pope 和他的同事最早发现了有机电致发光现象,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。1987 年,伊斯曼柯达的邓青云博士等人采用超薄膜技术制备了亮度高、工作电压低、效率高的双层有机电致发光器件,从此揭开了 OLED(英文全称为 Organic Light Emitting Device,意思为有机电致发光器件,简称为 OLED)的研究序幕。

[0003] 与无机发光材料相比,有机电致发光材料具有很多优点,比如:加工性能好,可以通过蒸镀或者旋涂的方法在任何基板上成膜,可以实现柔性显示和面积显示;可以通过改变分子的结构,调节材料的光学性能、电学性能和稳定性等,材料的选择具有很大的空间。典型的 OLED 器件结构,一般包括基板、第一电极、第二电极、以及设置在两个电极间的有机发光功能层。其中用于有机发光功能层的材料可以根据其功能分为: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、发光主体材料、发光客体材料等。

[0004] 其中,发光主体材料一般需要具有与发光客体材料,如荧光染料、磷光染料,匹配的分子轨道,能够进行能量传递;可逆的电化学氧化还原电位;良好且相匹配的空穴和电子传输能力;良好的热稳定性和成膜性质等性质。目前常用的主体材料 CBP 表现不俗。但是 CBP 仍然具有很明显的缺陷:玻璃化温度  $T_g$  很低,只有  $62^\circ\text{C}$ ,同时 CBP 作为空穴型的传输材料,其相应的电子传输能力不够均衡,从而影响了器件的效率和寿命。因此,开发新型的主体材料具有很重要的实际应用价值。

[0005]



[0006] 传统的电子传输材料是 8-三羟基喹啉铝( $\text{AlQ}_3$ ),但是  $\text{AlQ}_3$  具有很多缺点:(1)电子迁移率比较低(大约为  $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ),这导致了较高的电压,并因此导致较低的功率效率;

(2) 稳定性差,在升华温度下部分分解;(3) 具有较高的吸湿性,影响了器件的寿命;(4) 具有颜色,由于再吸收和再发光现象导致了色彩的偏移,影响了器件的色纯度。

[0007] 因此,为了提高 OLED 的电子传输性能,研究人员做了大量的探索性研究工作。2007 年, Yang 等在《Advanced Functional Materials》(译为:先进功能材料)的 17 期 1966 页报道了使用纳米级碳酸铯作为电子传输材料可以提高器件发光效率的方法;2008 年, Cao 等在 J. Am. Chem. Soc. (译为:美国化学学会杂志)130 期 3282 页报道了利用合成出的 FFF-B1m4 作为电子传输和注入层材料,可以大大地改善了器件的电子注入和传输,提高了电发光效率。柯达公司的美国专利(公开号 US 2006/0204784 和 US 2007/0048545)公开了一种混合电子传输层,具体是采用一种低 LUMO 能级的材料与另一种低起亮电压的电子传输材料和其他材料如金属材料等掺杂而成。基于这种混合电子传输层的器件,效率和寿命等都得以提高,但是增加了器件制造工艺的复杂性,不利于降低 OLED 成本。综上,开发稳定高效的电子传输材料,从而降低起亮电压,提高器件效率,延长器件寿命,具有很重要的实际应用价值。

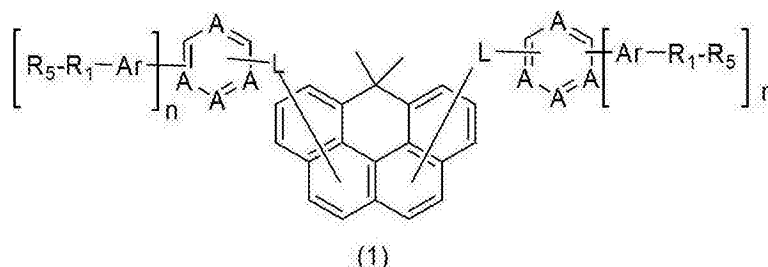
### 发明内容

[0008] 为此,本发明的目的在于提供一种 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物,并将该衍生物分别应用于有机发光功能层作为电子传输材料和/或发光层的主体材料,进而得到一种驱动电压低、发光效率高的有机电致发光器件。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

[0010] 本发明提供一种 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物,具有如式(1)所示的结构式:

[0011]



[0012] 其中:

[0013] n 为 1 或者 2;

[0014] Ar 为芳环、芳杂环、稠合杂环芳烃、芳氨基或芳氧基;

[0015] R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub>是 Ar 上的不同位置的五个取代基,彼此相同或者不同,并且各自独立地选自 H 原子, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的脂肪族直链或支链烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的芳香族基团;

[0016] A 为 N 原子或者 CH;

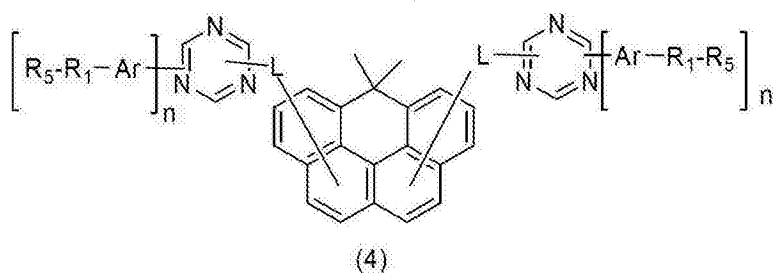
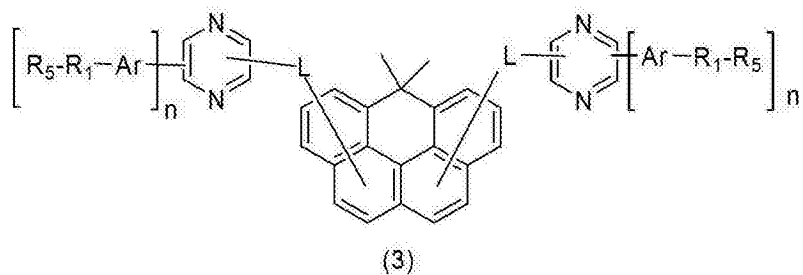
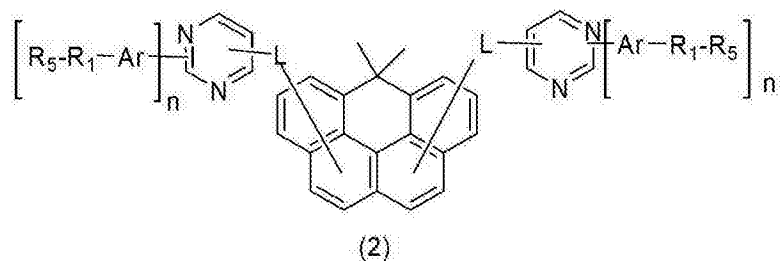
[0017] L 为单键、选自 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>的芳环或芳杂环。

[0018] 含有所述 A 的一个六元环中,有两个或者三个所述 A 是 N 原子,而且相邻的两个所述 A 不同时都为 N 原子。

[0019] 所述芳杂环或所述稠合杂环芳烃中的杂原子为 N。

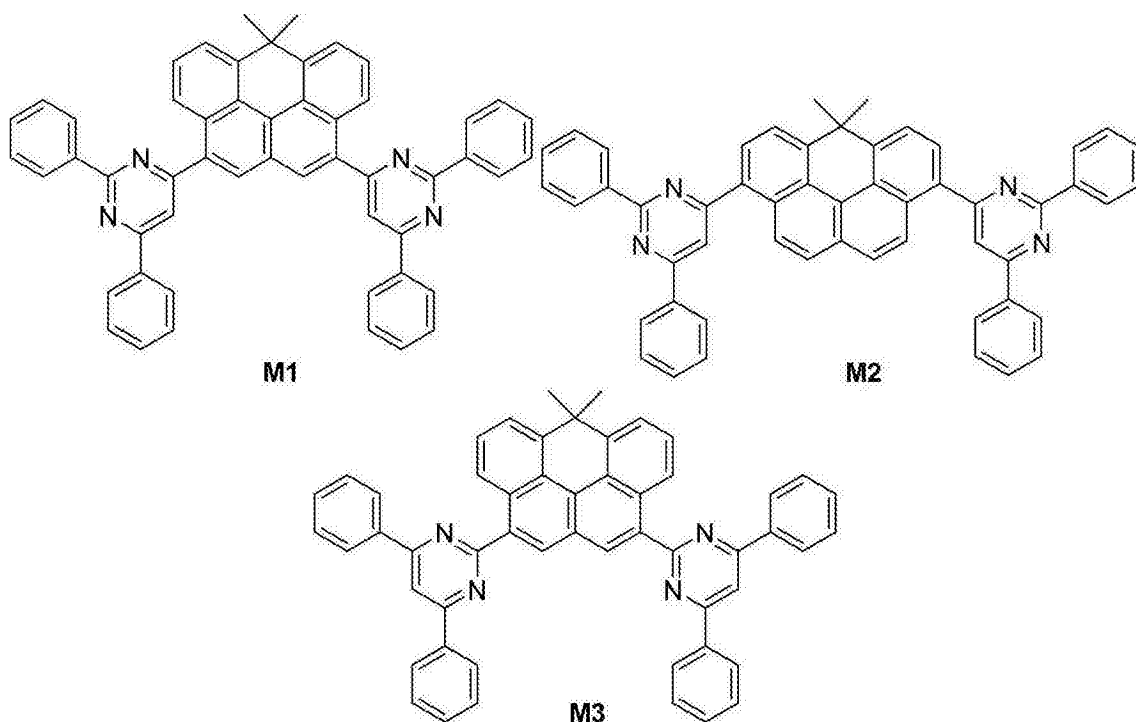
[0020] 所述衍生物具有式(2)、式(3)或式(4)所示的结构:

[0021]

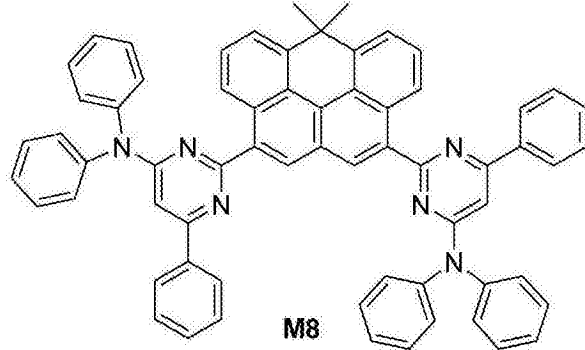
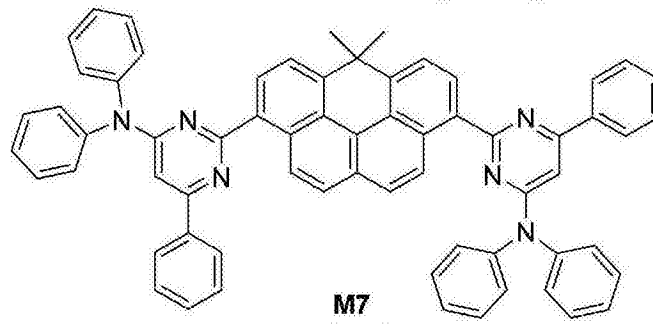
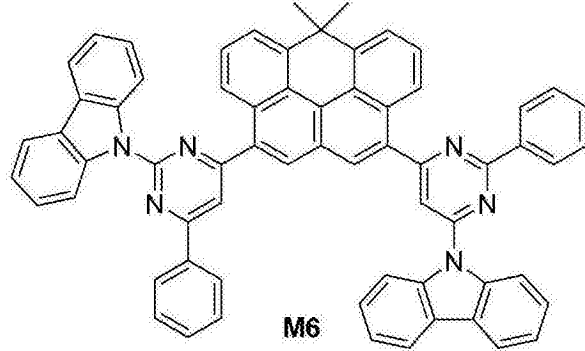
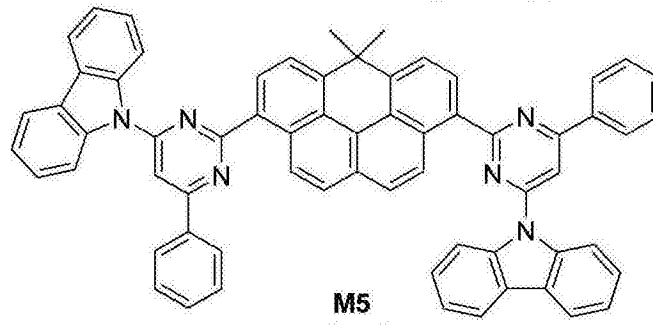
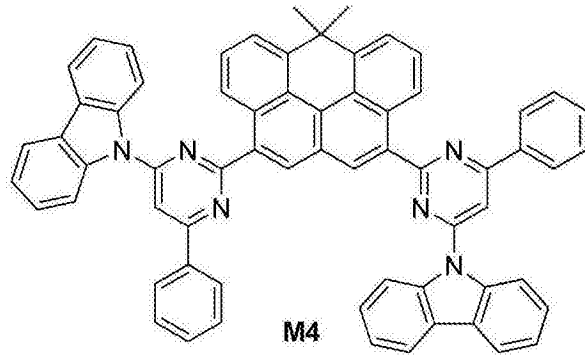


[0022] 所述衍生物选自以下结构式：

[0023]

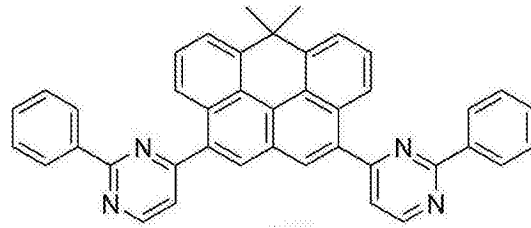


[0024]

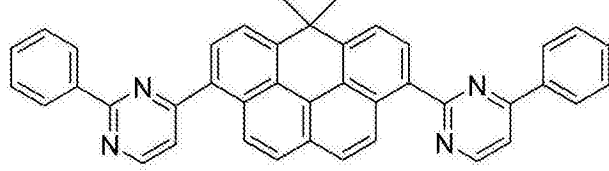


[0025]

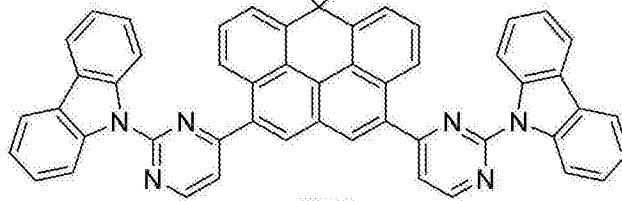




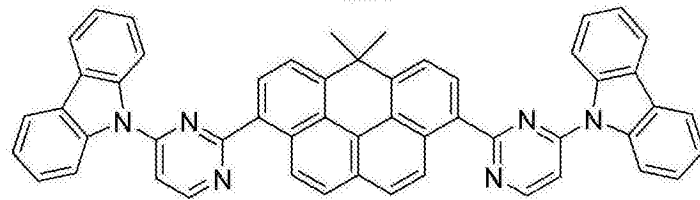
M9



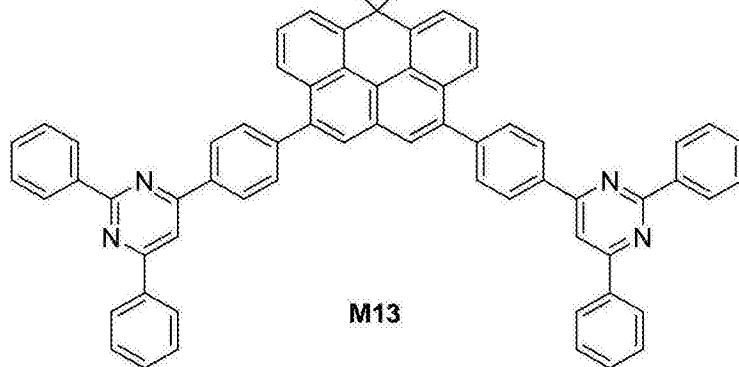
M10



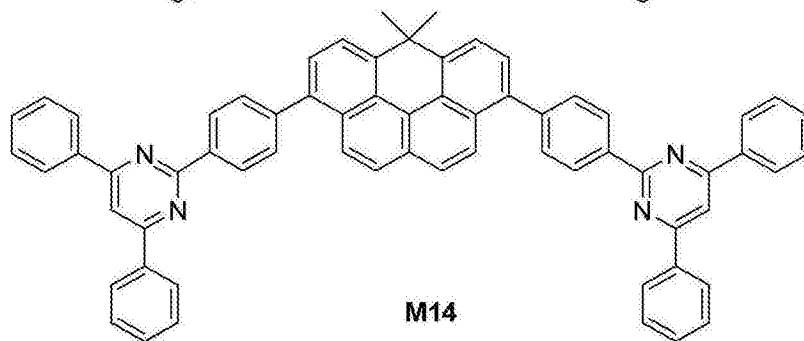
M11



M12

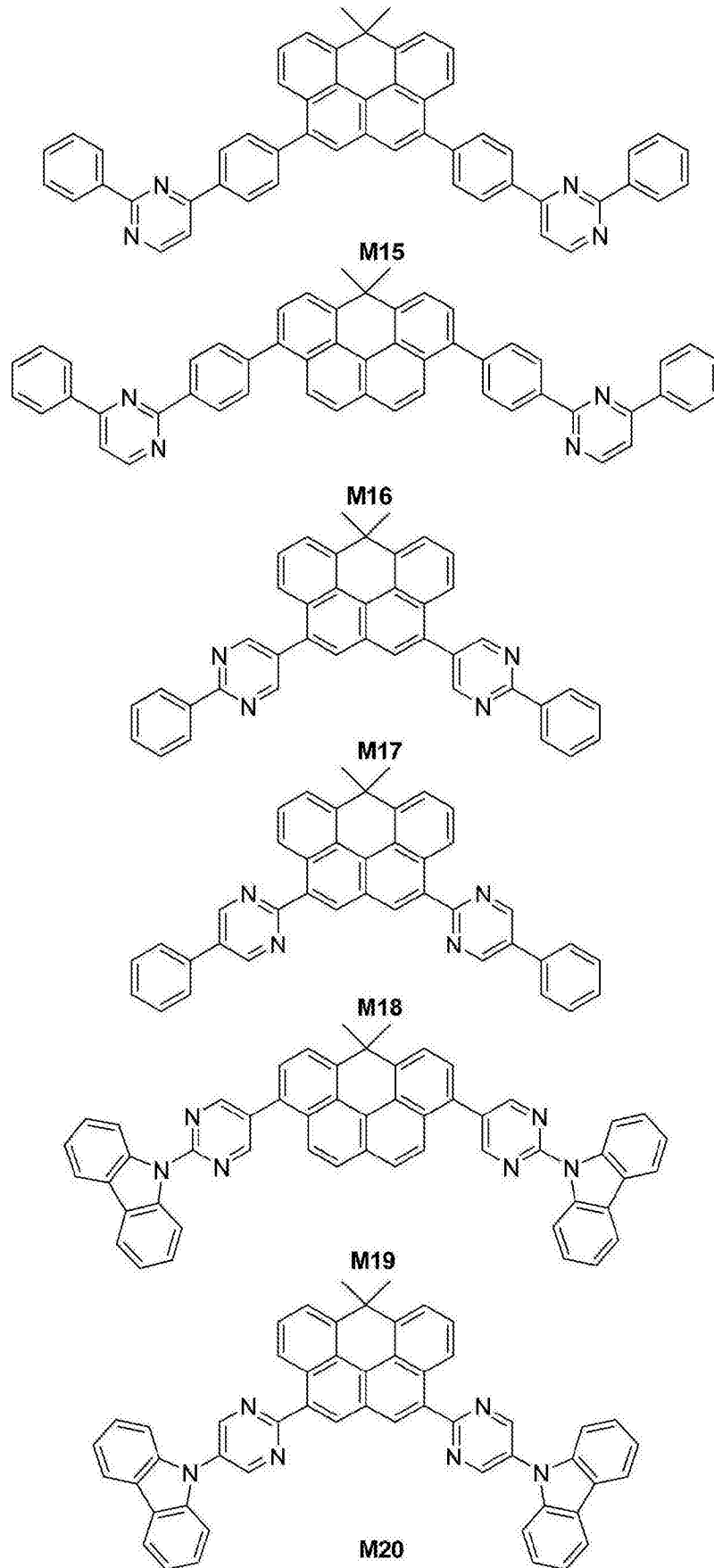


M13

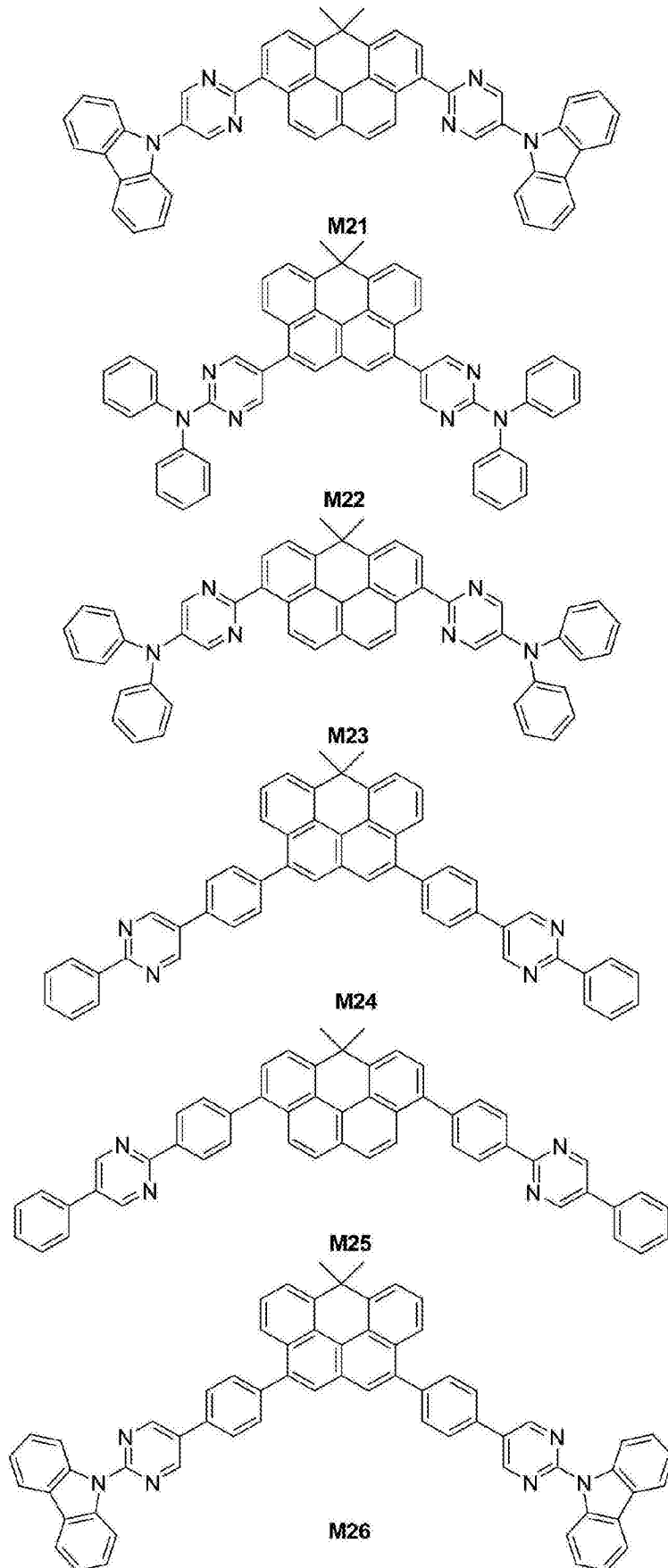


M14

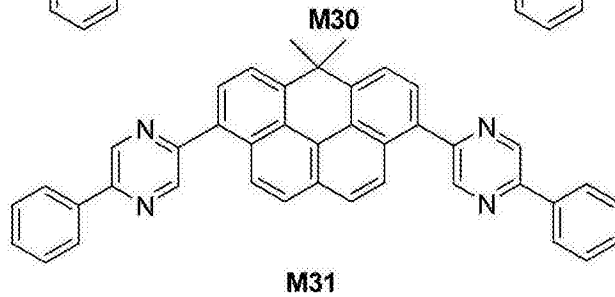
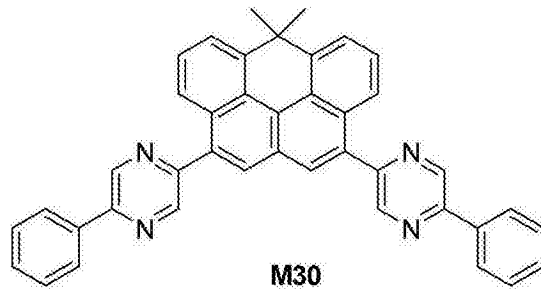
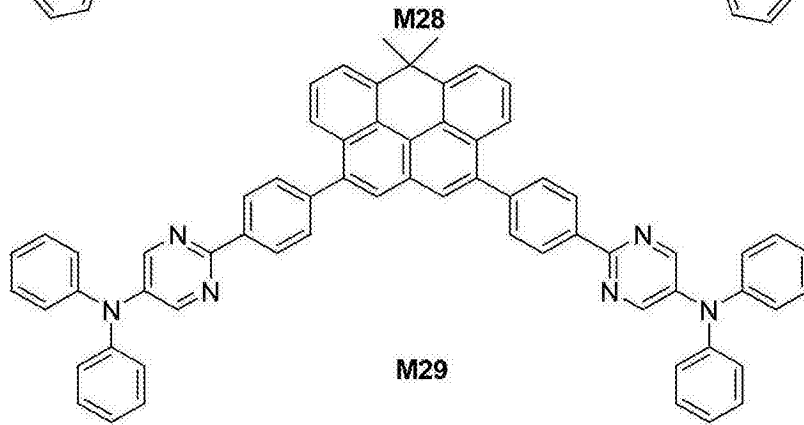
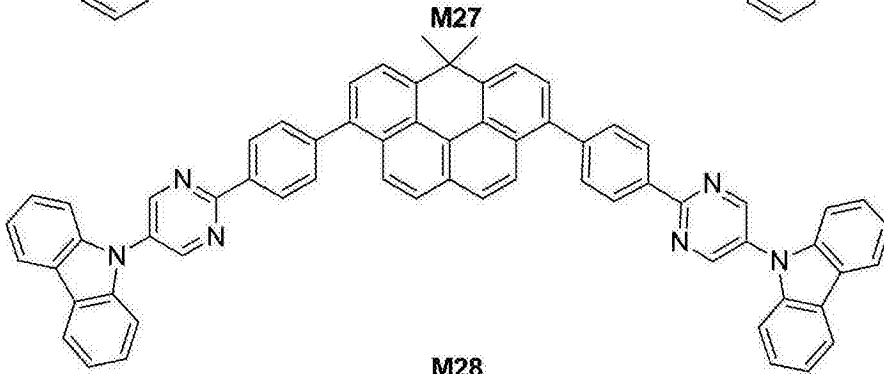
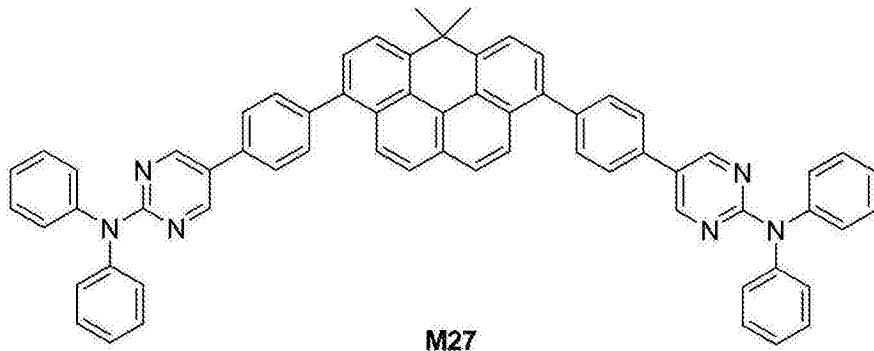
[0026]



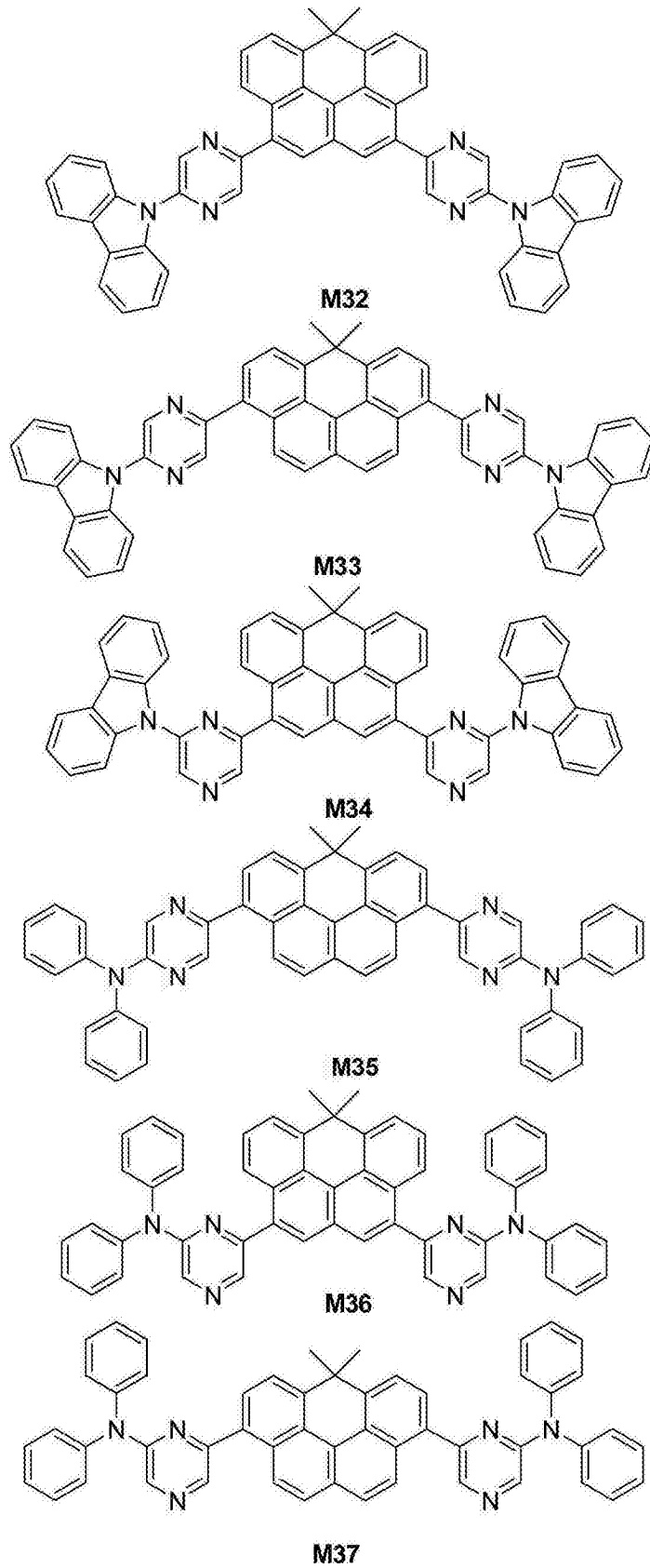
[0027]



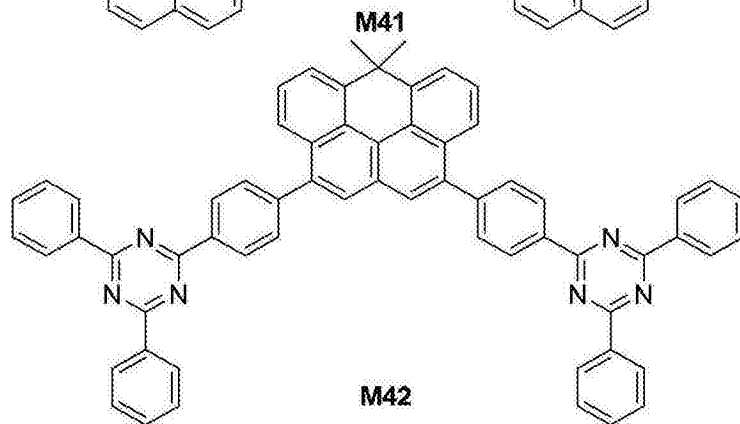
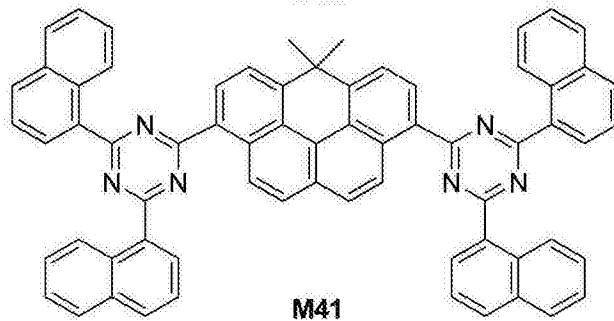
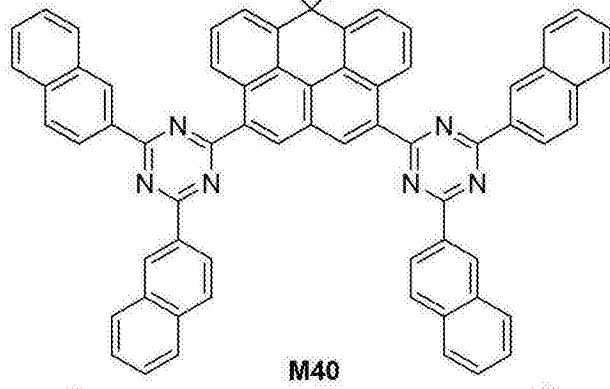
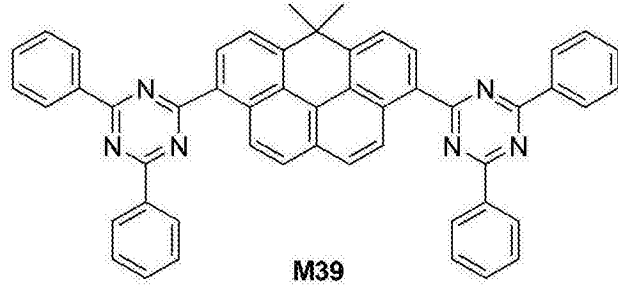
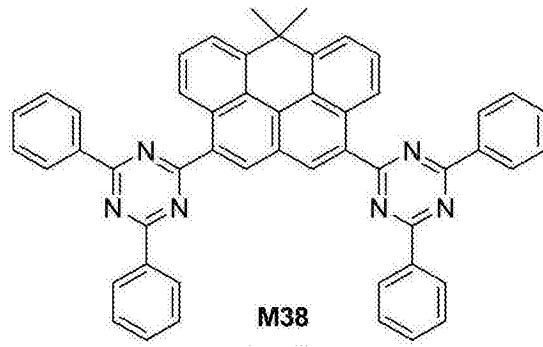
[0028]



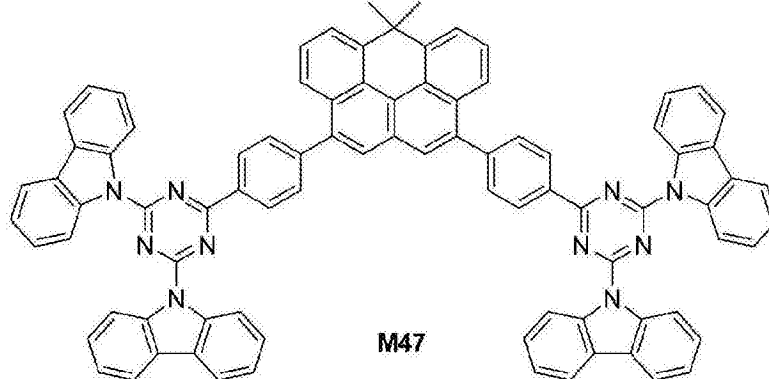
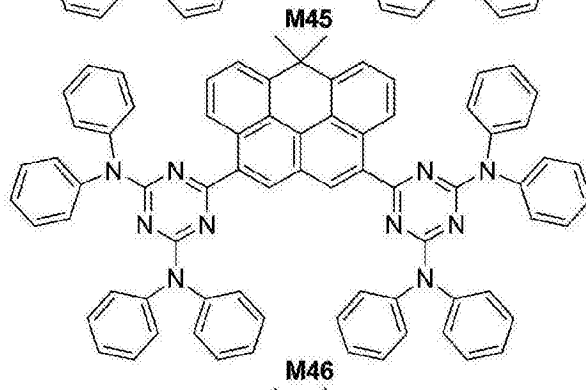
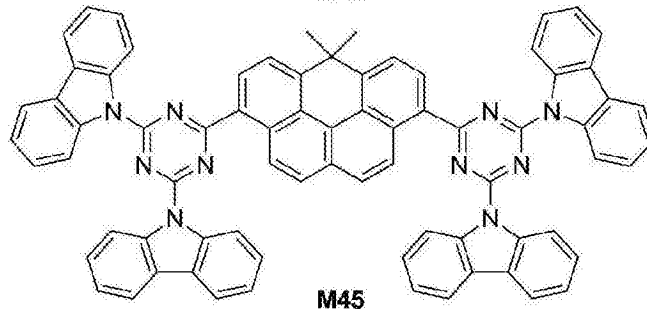
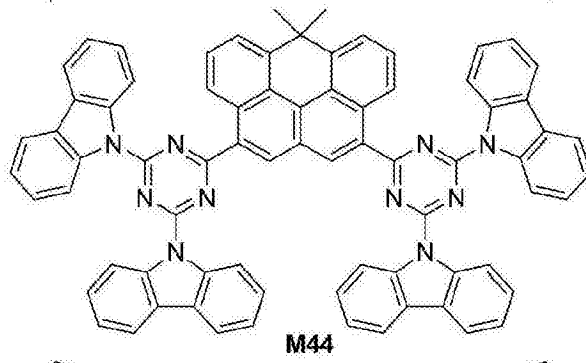
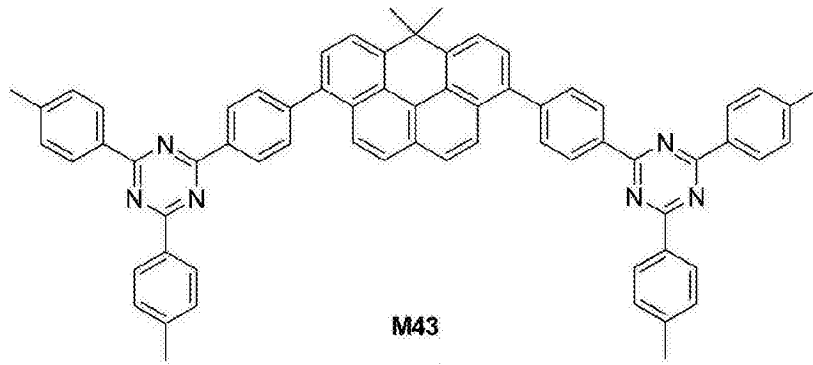
[0029]



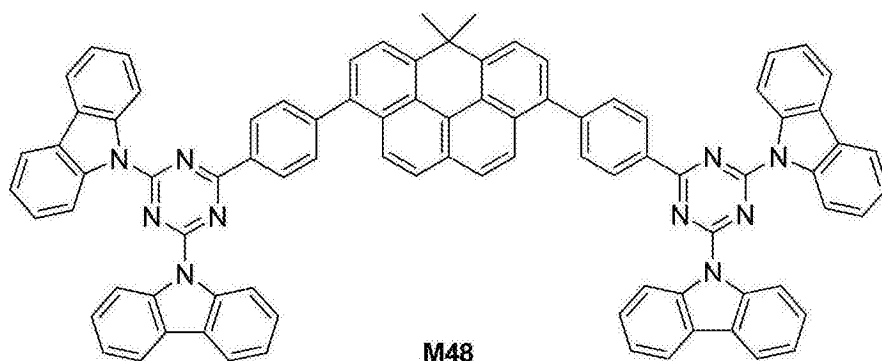
[0030]



[0031]

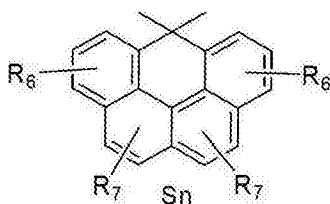


[0032]



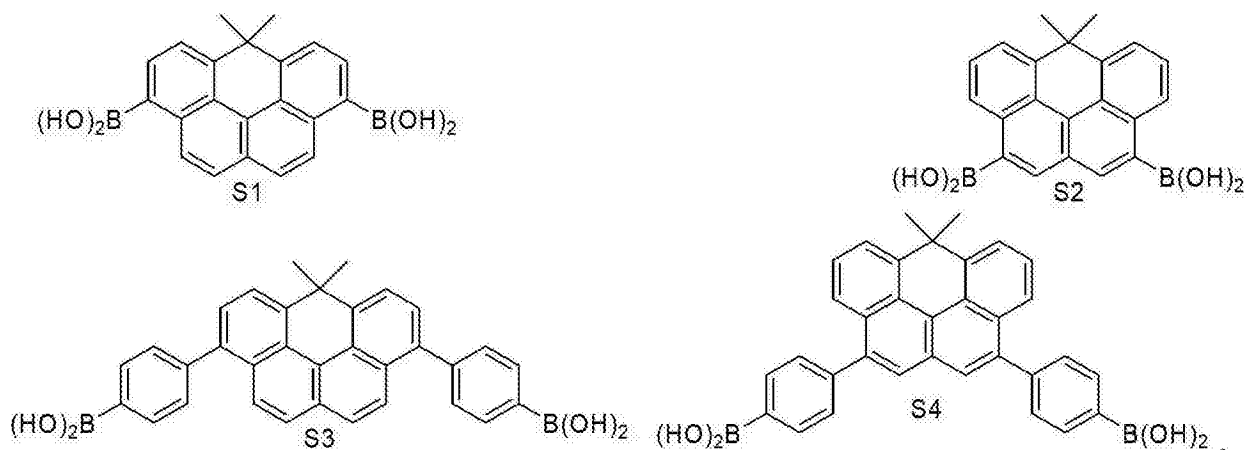
[0033] 本发明还提供一种制备所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茚衍生物的中间体,具有结构式(Sn)所示结构:

[0034]



[0035] 其中,  $R_6$ 、 $R_7$ 彼此不同,选自氢原子、硼酸基团或苯硼酸基团。所述中间体选自以下结构式:

[0036]



[0037] 本发明还提供一种制备所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茚衍生物的方法,所述衍生物是由所述的中间体在催化剂存在下,与卤代嘧啶的衍生物、卤代吡嗪的衍生物或者卤代三嗪的衍生物发生 Suzuki 偶联反应制得。

[0038] 所述方法为,在氮气保护下将所述中间体与卤代嘧啶的衍生物、卤代吡嗪的衍生物或者卤代三嗪的衍生物以及催化剂加入到溶剂中,所得混合物在 70-140℃下反应后冷却至室温,分出有机相,干燥即得粗产品。

[0039] 所述催化剂优选为四(三苯基磷)钯和碳酸钾。

[0040] 本发明提供一种所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茚衍生物在有机电致发光器件中作为电子传输材料和/或发光主体材料的应用。

[0041] 本发明提供一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;



[0042] 所述有机发光功能层所用材料包括空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料,所述电子传输材料为一种或多种所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物。

[0043] 本发明提供一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;

[0044] 所述有机发光功能层所用材料包括空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料,所述有机发光材料包括主体材料和客体材料,所述主体材料为一种或多种所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物。

[0045] 本发明提供一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次成型于所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;

[0046] 所述有机发光功能层所用材料包括空穴传输材料、有机发光材料以及电子传输材料,所述有机发光材料包括主体材料和客体材料,所述电子传输材料和主体材料为一种或多种所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物。

[0047] 本发明的上述技术方案相比现有技术具有以下优点:

[0048] 1、本发明选用苯并芘作为稠环体系,分别引入嘧啶、吡嗪、三嗪等基团,组成一类新的化合物,在空间立体上形成一定程度曲扭,增加其成膜性。这是由于嘧啶、吡嗪、三嗪等基团是典型的缺电子体系,具有良好的接受电子能力,当这些缺电子基团与稠环芳烃相连时,稠环芳烃的平面规整性以及大的共轭体系,有利于分子的  $\pi-\pi$  轨道堆叠和形成电子通道,太大的稠环体系则易使分子形成结晶而不易成膜。

[0049] 2、本发明的化合物材料分子量足够大,保证具有较高的玻璃化转变温度,从而具有良好的热稳定性,高的电子迁移率,在有机电致发光器件中可用作电子传输层材料。

[0050] 3、另外,发明人经过实验还发现,这类材料具有与发光染料彼此匹配的分子轨道,可逆的电化学氧化还原电位,可以在 OLED 中用作主体材料。

[0051] 4、此外,由于分子具有足够大的共轭体系和分子量,这样材料的热稳定性能也得到了保障。

## 附图说明

[0052] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明,其中

[0053] 图 1 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M1 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0054] 图 2 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M7 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0055] 图 3 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M10 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0056] 图 4 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M12 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0057] 图 5 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M14 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0058] 图 6 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M21 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0059] 图 7 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M24 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0060] 图 8 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M28 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0061] 图 9 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M33 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0062] 图 10 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M40 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0063] 图 11 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M43 的核磁图谱( $^1\text{H}$ );

[0064] 图 12 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M44 的核磁图谱 ( $^1\text{H}$ );

[0065] 图 13 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M48 的核磁图谱 ( $^1\text{H}$ );

[0066] 图 14 是本发明所述的 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘衍生物 M38 的质谱谱图。

### 具体实施方式

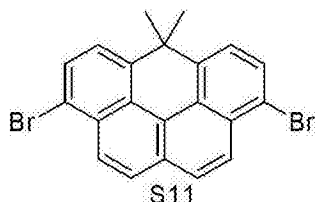
[0067] 本发明中所用的硝酸、硫酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),四氢呋喃(THF),四溴化碳,三苯基膦、三甲硅基乙炔,碘化亚铜,二(三苯基膦)二氯化钯,四丁基氟化铵、二氯化铂,10%钯/碳、亚硝酸钠、溴化亚铜、48%氢溴酸、锌粉、溴乙酸乙酯、四(三苯基磷)钯、氢氧化锂、氯化亚砷、三氯化铝、液溴、1,4-二碘丁烷、蒽酮、叔丁基醇钾、咪唑、二氯嘧啶、三氯嘧啶、二氯吡嗪、三聚氯氰、芳基硼酸咪唑、芳基仲胺、1-溴萘、2-溴萘等基础化工原料,均可在国内化工产品市场买到,或在有关有机中间体合成厂定做。

[0068] 本发明实施例 1-8 是中间体合成实施例。

[0069] 实施例 1

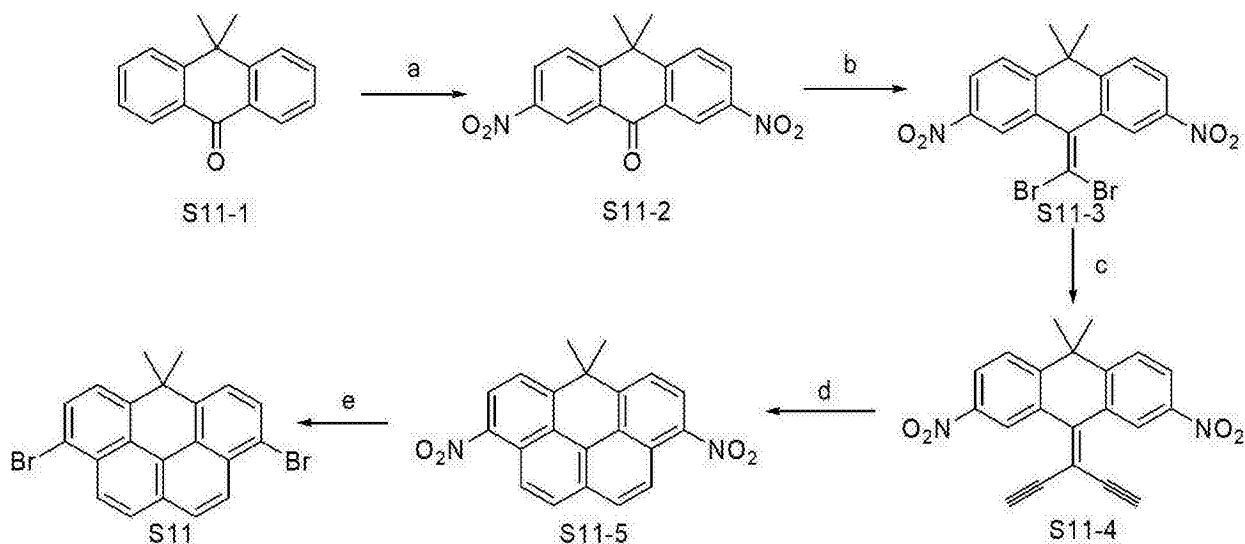
[0070] 本实施例是合成中间体 S1 的前驱体 S11:

[0071]



[0072] 合成路线如下式所示:

[0073]



Reagent and conditions: a.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; b.  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{PPh}_3$ ;  
c. 1.  $\text{TMSCCH}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ; 2.  $\text{N}(\text{Bu})_4\text{F}$ ;  
d.  $\text{PtCl}_2$ ; e. 1.  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ ; 2.  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CuBr}$

[0074] 合成方法为:

[0075] S11-2: 在 500ml 三口瓶中加入 150ml 发烟硝酸,用冰水浴冷却到约  $5^\circ\text{C}$ ,搅拌下分批加入 22.2g 10,10-二甲基蒽酮(0.1mol),控制加料速度使得反应液温度不高于  $10^\circ\text{C}$ ,反应物加完后,保持反应液温度在  $5^\circ\text{C}$  约 30 分钟。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 25 克淡黄色固体,收率 80%。

[0076] S11-3: Corey-Fuchs 二溴烯基化反应: 500ml 的干燥的耐压反应器中,加入 25g S11-2 (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 5 分钟,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,加入适量  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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,收率 60%。参见文献《美国化学学会期刊》(《Journal of the American Chemical Society》), 2004, 126 卷 10 期: 3108-3112 页。

[0077] S11-4: 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 S11-3 (10mmol), 0.7g  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (1mmol) 和 0.38g  $\text{CuI}$  (2mmol), 将反应混合物加热到 100°C, 并在此温度下反应 20 小时。体系冷却到室温后,加入 100ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 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%。

[0078] 将上述淡棕色固体溶于 30ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 慢慢滴加 15ml 含有 10g 四丁基氟化铵三水合物的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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,收率接近 100%。参见文献《有机快报》(《Organic Letters》), 2006, 8 卷 23 期, 5295 - 5298 页。

[0079] S11-5: 氮气保护下, 2.7g (7.5mmol) 化合物 S11-4 溶于 50ml 干燥的甲苯中,加入 0.1g  $\text{PtCl}_2$  (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,产率 50%。参见文献《有机化学杂志》(《Journal of Organic Chemistry》), 2005, 70 卷 24 期, 10113 - 10116 页。

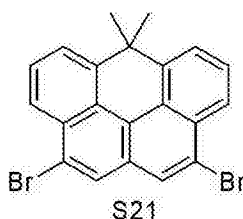
[0080] S11: 将 1.35g S11-5 溶于 10ml 乙醇和四氢呋喃的 1:1 混合溶剂中,加入 1g 10%Pd/C, 通过抽空-置换氢气使得体系成氢气气氛,并通过氢气球保持体系为正氢压,混合物在室温下搅拌反应 10 小时,原料消失,过滤除去钯碳催化剂,滤液抽干后得 1.3g 淡黄色固体,收率 95%。

[0081] 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  $\text{NaNO}_2$  (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 0.5 小时。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 3 小时,采用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 S11,收率 75%。参见文献《有机化学杂志》(《Journal of Organic Chemistry》), 2003, 68 卷 1 期, 70-74 页。

[0082] 实施例 2

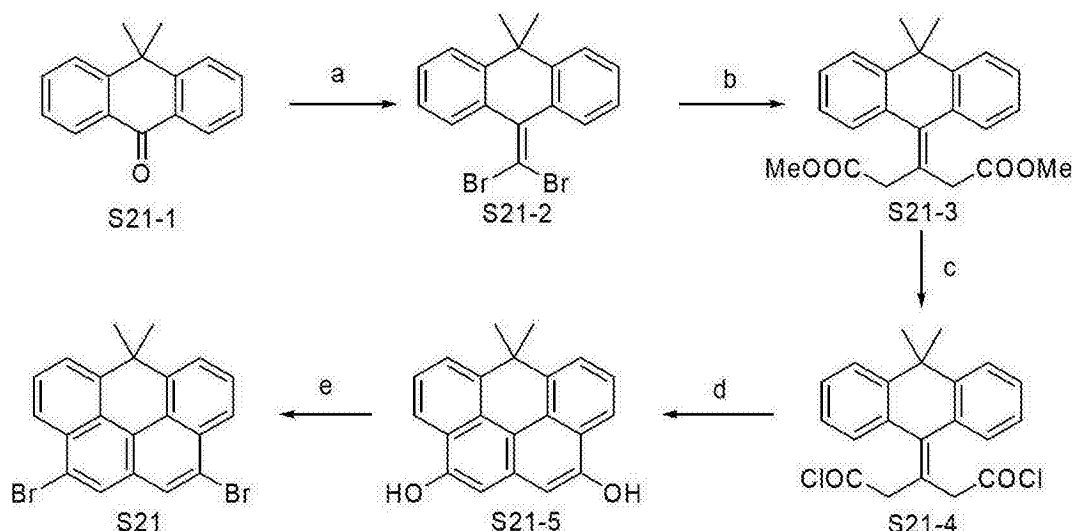
[0083] 本实施例是合成中间体 S2 的前驱体 S21:

[0084]



[0085] 合成路线如下式所示:

[0086]



Reagent and conditions:  
 a.  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{PPh}_3$ ; b.  $\text{Zn}$ ,  $\text{BrCH}_2\text{COOMe}$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ;  
 c. 1.  $\text{LiOH}$ ,  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ , 2.  $\text{SOCl}_2$ ; d.  $\text{AlCl}_3$ ; e.  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$

[0087] 合成方法为：

[0088] S21-2: Corey-Fuchs 二溴烯基化反应: 500ml 的干燥的耐压反应器中, 加入 10, 10-二甲基蒽酮的加入量为 22.2g (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 5 分钟, 加入 83.7g 三苯基膦 (320mmol)。反应混合物在  $150^\circ\text{C}$  下剧烈搅拌反应 48h, 等体系降温到室温, 加入适量  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解反应混合物。粗产物经柱层析分离 (纯石油醚) 得到白色固体 S21-2 为 24.5g, 收率 65%。

[0089] S21-3:  $\text{N}_2$  保护下, 250ml 三口瓶中, 加入 2.6g 锌粉 (0.04mol), 少量碘, 和 100ml 干燥的二甲基亚砜, 搅拌至红色消失, 加入 5g 溴乙酸乙酯 (30mmol), 加热至  $60^\circ\text{C}$ , 搅拌 3 小时, 将生成的溶液过滤至另一干燥的 250ml 三口瓶中。加入 3.78g S21-2 (10mmol) 和 0.55g  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.5mmol, 5%eq.), 加热到  $120^\circ\text{C}$ , 并在此温度下搅拌反应 15 小时。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, 收率 55%。

[0090] S21-4: 将 36.4g S21-3 (0.1mol) 溶于 100ml 四氢呋喃中, 加入 100ml 含 12g  $\text{LiOH}$  (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%。

[0091] 将 32g 上述白色固体溶于 100ml 二氯甲烷, 加入 40ml  $\text{SOCl}_2$ , 加热回流 3 小时。减压除去溶剂及未反应的氯化亚砷, 得到淡黄色液体。

[0092] S21-5: 将 37.3g S21-4 (0.1mol) 溶于 200ml  $\text{CCl}_4$  中, 将反应体系冷却到  $0^\circ\text{C}$ , 然后慢慢加入 40g 新升华的粉状  $\text{AlCl}_3$  (0.3mol), 控制反应温度不高于  $10^\circ\text{C}$ , 加完后, 继续反应 30 分钟。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 25g, 收率 83%。

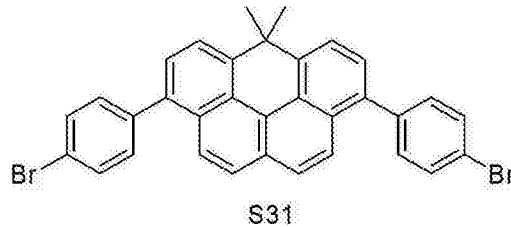
[0093] S21: 装有机机械搅拌器的 250ml 三口瓶中, 加入三苯基膦和干燥的乙腈, 在冰水浴下慢慢滴加液溴, 并控制反应温度低于  $40^\circ\text{C}$ 。加完溴后改冰浴为油浴, 然后滴加 50ml 含 30g S21-4 (0.1mol) 的乙腈溶液, 加完后将反应体系在  $60-70^\circ\text{C}$  下反应 30 分钟, 然后改换蒸馏装置, 蒸除乙腈。再用电热包加热反应体系到约  $300^\circ\text{C}$ , 并保持此温度至停止释放  $\text{HBr}$ 。冷

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 S21,收率 50%。

[0094] 实施例 3

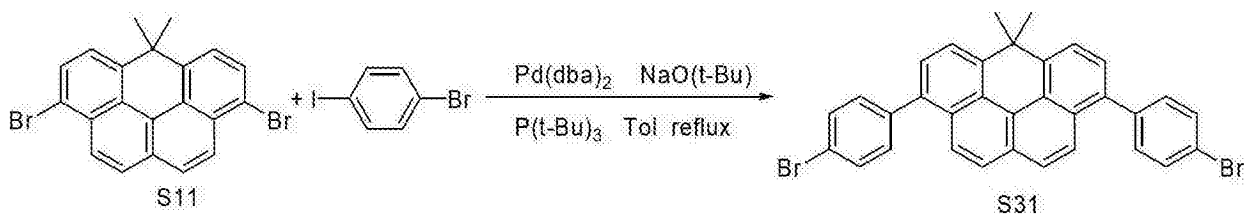
[0095] 本实施例是合成中间体 S3 的前驱体 S31 :

[0096]



[0097] 合成路线如下式所示 :

[0098]



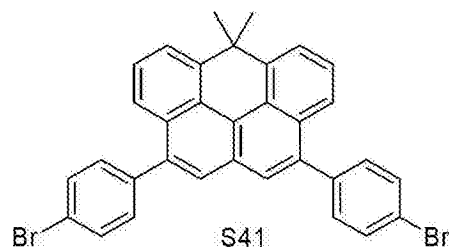
[0099] 合成方法为 :

[0100] 称取实施例 1 中合成的 S11 41.4g (97.7mmol), 对溴碘苯 55.1g (195.4mmol), Pd(dba)<sub>2</sub> 1.69g (2.93mmol), 和 NaO-t-Bu 22.5g (234.5mmol) 置于 2000mL 三口圆底烧瓶中, 加入 1000mL 甲苯(氢氧化钾干燥 3 天), 换气并通入惰性气体保护, 油浴升温至 90℃, 加入 5.9mL P(t-Bu)<sub>3</sub> (10%, 环己烷溶液) 缓慢升温至 115℃ 回流 2h, 冷却, 反应液用适量水洗涤 3 次, 分液, 有机相旋干, 乙酸乙酯重结晶得到产品 33.8g, 收率 60%。

[0101] 实施例 4

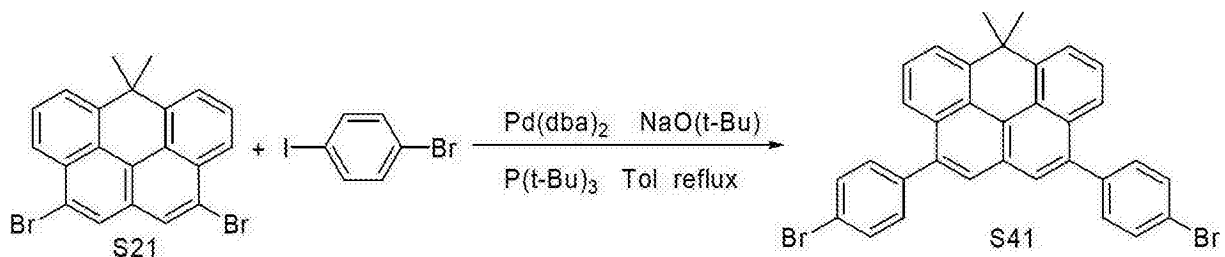
[0102] 本实施例是合成中间体 S4 的前驱体 S41 :

[0103]



[0104] 合成路线如下式所示 :

[0105]



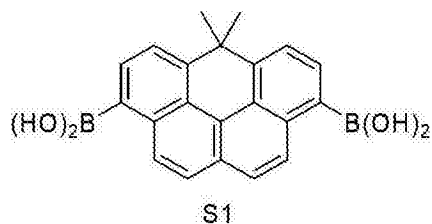
[0106] 合成方法为 :

[0107] 称取实施例 2 中合成的 S2141.4g (97.7mmol), 对溴碘苯 55.1g (195.4mmol), Pd(dba)<sub>2</sub>1.69g (2.93mmol), 和 NaO-t-Bu 22.5g (234.5mmol) 置于 2000mL 三口圆底烧瓶中, 加入 1000mL 甲苯(氢氧化钾干燥 3 天), 换气并通入惰性气体保护, 油浴升温至 90℃, 加入 5.9mL P(t-Bu)<sub>3</sub> (10%, 环己烷溶液) 缓慢升温至 115℃回流 2h, 冷却, 反应液用适量水洗涤 3 次, 分液, 有机相旋干, 乙酸乙酯重结晶得到产品 31g, 收率 55%。

[0108] 实施例 5

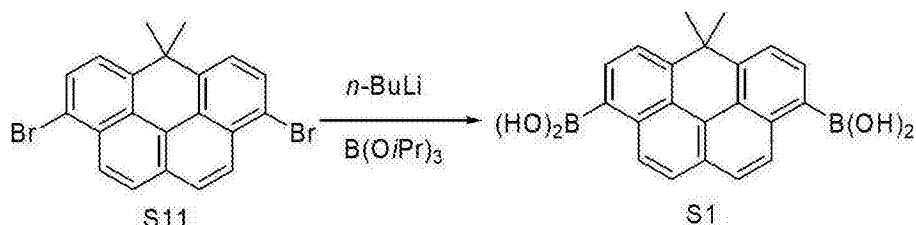
[0109] 本实施例是合成中间体 S1 :

[0110]



[0111] 合成路线如下式所示 :

[0112]



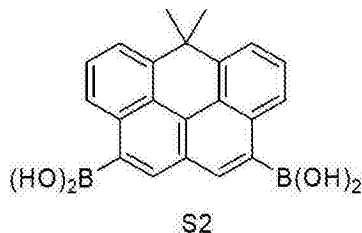
[0113] 合成方法为 :

[0114] 2000ml 三口瓶、机械搅拌、Ar 保护, 投料 :41.4g (97.7mmol) S11、500ml 无水四氢呋喃, 冷却至 -78℃, 滴加正丁基锂 (2.4M) 48.8ml (117.2mmol), 保持 -78℃到 -50℃, 滴加完毕反应 40min, 冷却至 -70℃滴加硼酸三异丙酯 26.3g (140.6mmol), 滴加完毕反应 2h (室温 1h), 加盐酸 (30ml 浓盐酸 /100ml 水) 搅拌 30min、分出有机层, 旋干、石油醚重结晶得中间体 S1 :29.2g, 收率 84%。

[0115] 实施例 6

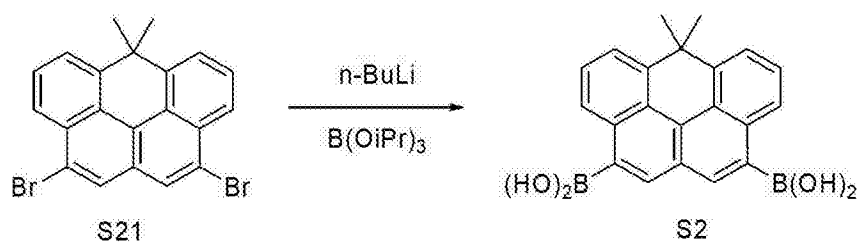
[0116] 本实施例是合成中间体 S2 :

[0117]



[0118] 合成路线如下式所示 :

[0119]



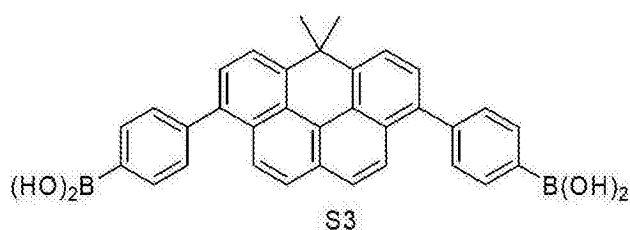
[0120] 合成方法为：

[0121] 具体合成步骤同实施例 5, S21 投料 41.4g (97.7mmol), 得到 S2 :26.8g, 收率 77%。

[0122] 实施例 7

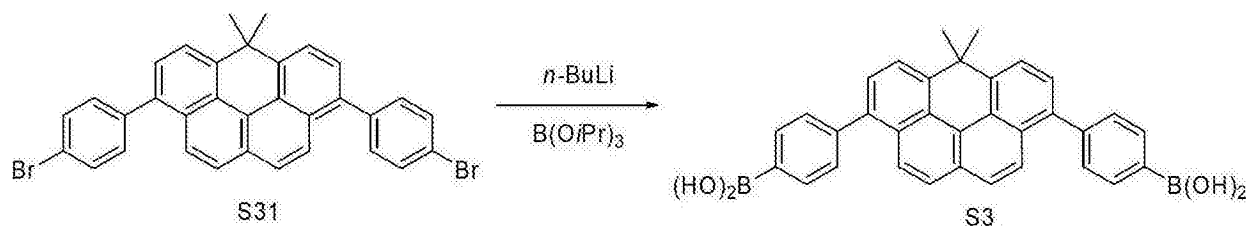
[0123] 本实施例是合成中间体 S3：

[0124]



[0125] 合成路线如下式所示：

[0126]



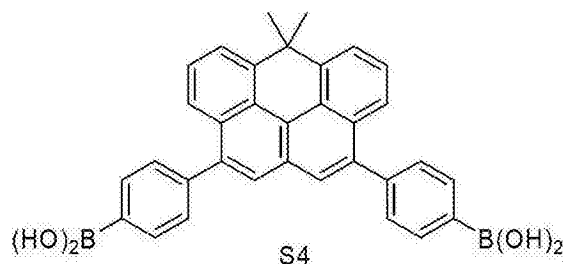
[0127] 合成方法为：

[0128] 具体合成步骤同实施例 5, S31 投料 56.3g (97.7mmol), 得到 S3 :39.7g, 收率 80%。

[0129] 实施例 8

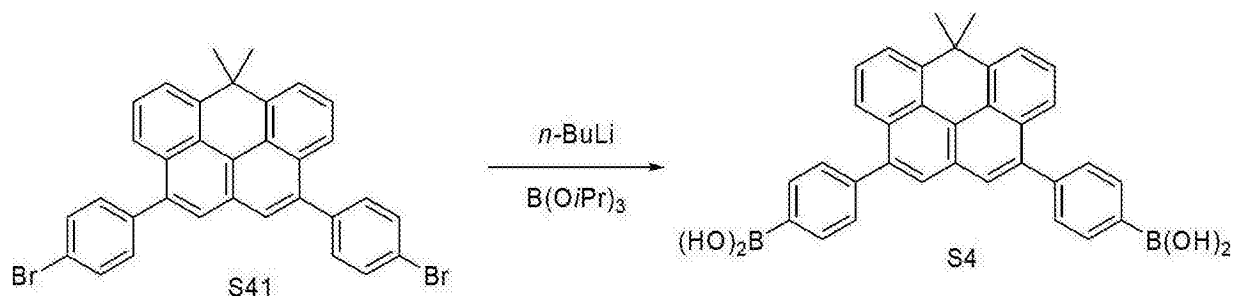
[0130] 本实施例是合成中间体 S4：

[0131]



[0132] 合成路线如下式所示：

[0133]



[0134] 合成方法为：

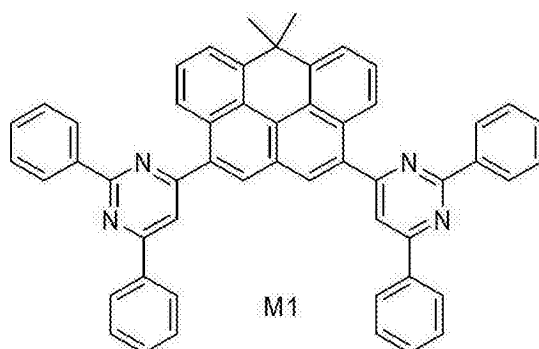
[0135] 具体合成步骤同实施例 5, S41 投料 56.3g (97.7mmol), 得到 S4 :42.2g, 收率 85%。

[0136] 实施例 9-56 是合成 6,6-二甲基-6H-苯并[cd]茈萜衍生物 M1-M48 的实施例。

[0137] 实施例 9

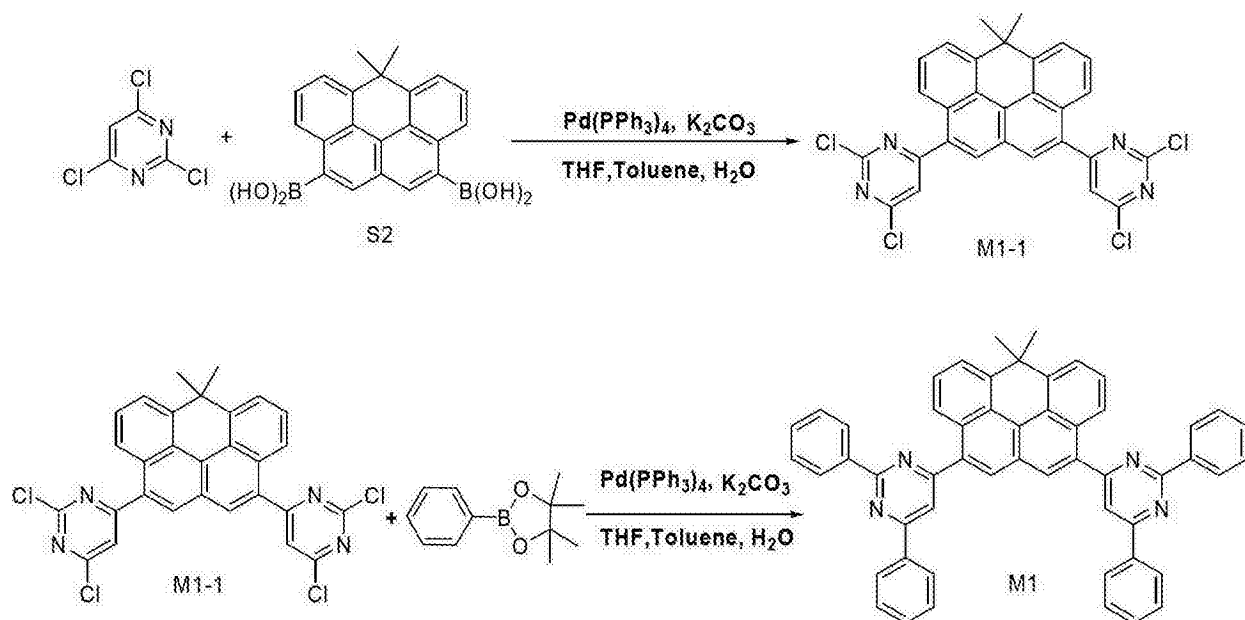
[0138] 本实施例是合成化合物 M1：

[0139]



[0140] 合成路线如下式所示：

[0141]



[0142] 合成方法为：

[0143] M1-1：取 5000ml 的三口瓶，配机械搅拌、冷凝管。投料：2,4,6-三氯嘧啶 18.2g (分子量 182, 0.10mol), 中间体 S2:16.0g (分子量 356.1, 0.045mol), 四(三苯基膦)钯 6.0g (0.0052mol), 碳酸钾 60g (0.435mol), 四氢呋喃 600ml, 甲苯 400ml, 水 400ml。开动机械搅



拌,在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护,用 TLC (薄层色谱) 监控反应,回流 5 小时后,反应完全。放冷,反应体系分作二层,分出有机层,蒸干,得到固体产物,用甲苯重结晶,得到 21.4g 中间体 M1-1,分子量 560,产率 85%。

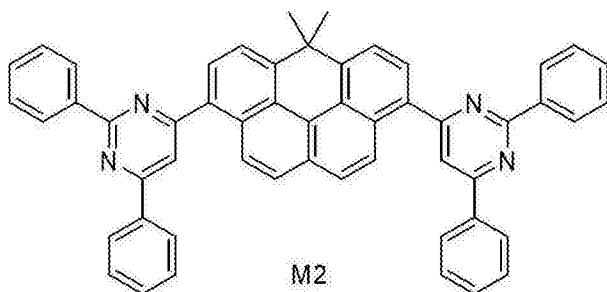
[0144] M1:取 2000ml 的三口瓶,配机械搅拌、冷凝管。投料:中间体 M1-1:11.2g (分子量 560,0.02mol),苯硼酸频那醇酯 20.4g (分子量 204,0.1mol),四(三苯基膦)钯 5.0g (0.0044mol),碳酸钾 36g (分子量 138,0.26mol),四氢呋喃 360ml,甲苯 240ml,水 240ml。开动机械搅拌,在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护,用 TLC (薄层色谱) 监控反应,回流 12 小时后,反应完全。放冷,反应体系分作二层,分出有机层,蒸干,得到固体产物,用甲苯反复重结晶,得到 11.4g 产物,分子量 728,产率 78%。

[0145] 产物 MS (m/e):728,元素分析(C<sub>53</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>):理论值 C:87.33%,H:4.98%,N:7.69%;实测值 C:87.43%,H:4.88%,N:7.71%。核磁图谱(<sup>1</sup>H) 如附图 1 所示。

[0146] 实施例 10

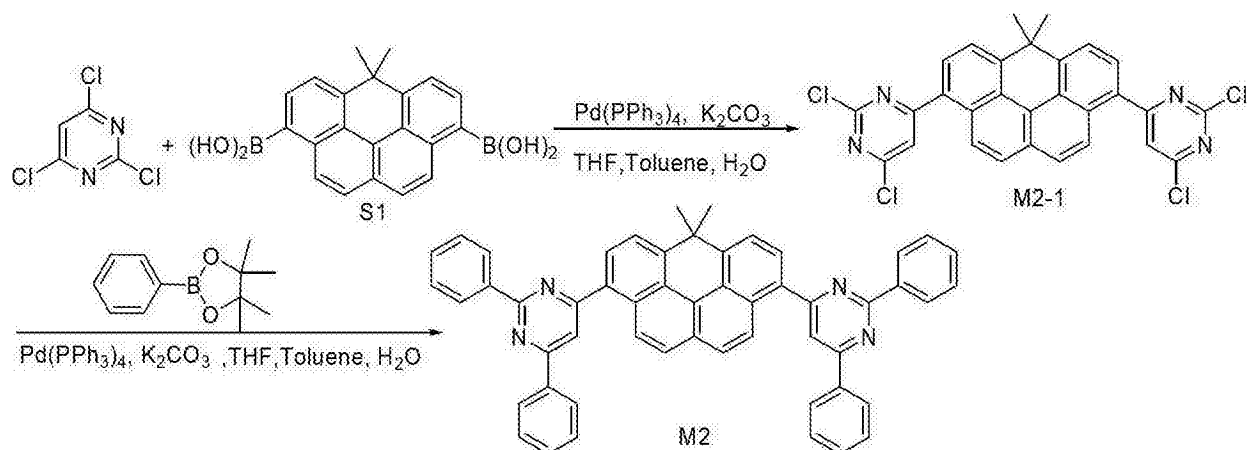
[0147] 本实施例是合成化合物 M2:

[0148]



[0149] 合成路线如下式所示:

[0150]



[0151] 合成方法为:

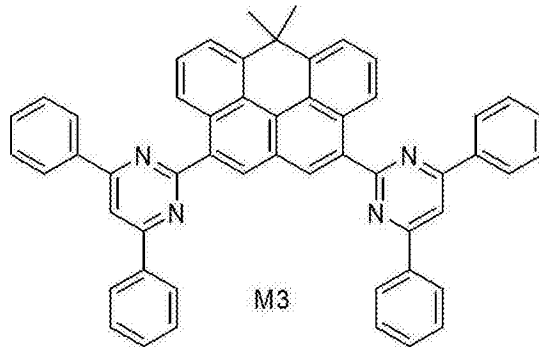
[0152] 具体合成步骤参照实施例 9,只是将第一步中原料 S2 变成 S1,投料 S1:16.0g (分子量 356.1,0.045mol),得到 12g 产物,分子量 728,收率 82%。

[0153] 产物 MS (m/e):728,元素分析(C<sub>53</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>):理论值 C:87.33%,H:4.98%,N:7.69%;实测值 C:87.42%,H:4.87%,N:7.71%。

[0154] 实施例 11

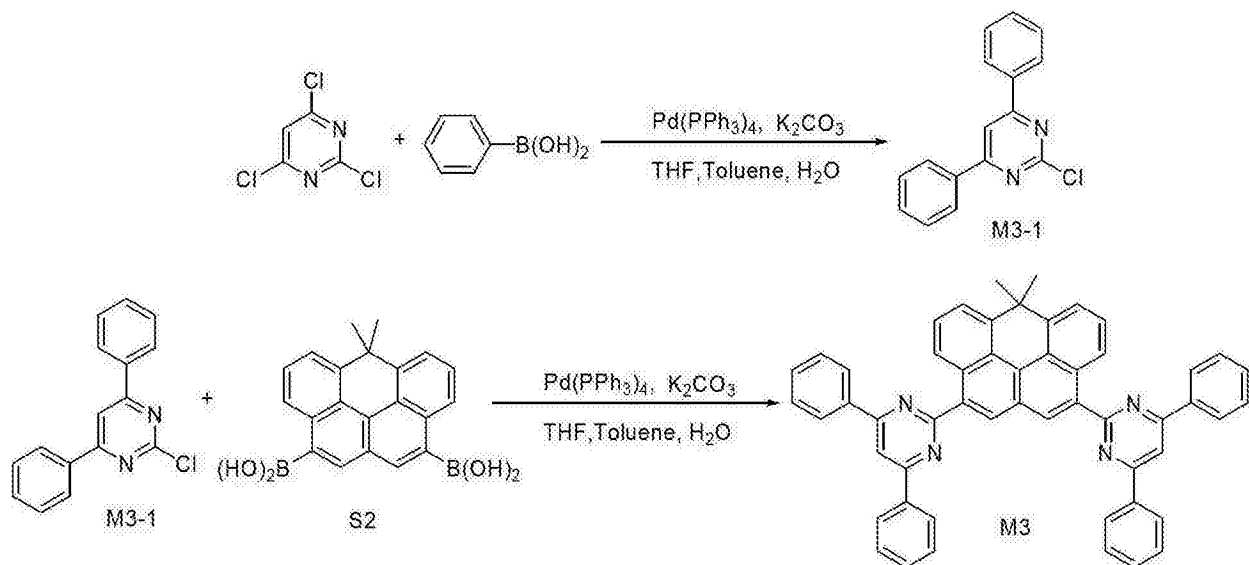
[0155] 本实施例是合成化合物 M3:

[0156]



[0157] 合成路线如下式所示：

[0158]



[0159] 合成方法为：

[0160] M3-1：取 5000ml 的三口瓶，配机械搅拌、冷凝管。投料：2,4,6-三氯嘧啶 18.2g (分子量 182, 0.10mol)，苯硼酸 28.1g (分子量 122, 0.23mol)，四(三苯基膦)钯 12.0g (0.0104mol)，碳酸钾 60g (0.435mol)，四氢呋喃 600ml，甲苯 400ml，水 400ml。开动机械搅拌，在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护，用 TLC (薄层色谱) 监控反应，回流 8 小时后，反应完全。放冷，反应体系分作二层，分出有机层，蒸干，得到固体产物，用甲苯重结晶，得到 19.9g 中间体 M3-1，分子量 266，产率 75%。

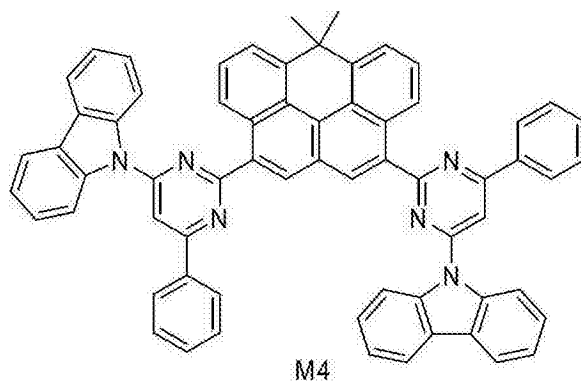
[0161] M3：取 2000ml 的三口瓶，配机械搅拌、冷凝管。投料：中间体 M3-1：13.3g (分子量 266, 0.05mol)，S2：7.1g (分子量 356.1, 0.02mol)，四(三苯基膦)钯 2.52g (0.0022mol)，碳酸钾 36g (0.435mol)，四氢呋喃 360ml，甲苯 240ml，水 250ml。开动机械搅拌，在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护，用 TLC (薄层色谱) 监控反应，回流 12 小时后，反应完全。放冷，反应体系分作二层，分出有机层，蒸干，得到固体产物，用甲苯反复重结晶，得到 8.0g 产物，分子量 728，产率 55%。

[0162] 产物 MS (m/e): 728, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>): 理论值 C : 87.33%, H : 4.98%, N : 7.69%; 实测值 C : 87.32%, H : 4.99%, N : 7.66%。

[0163] 实施例 12

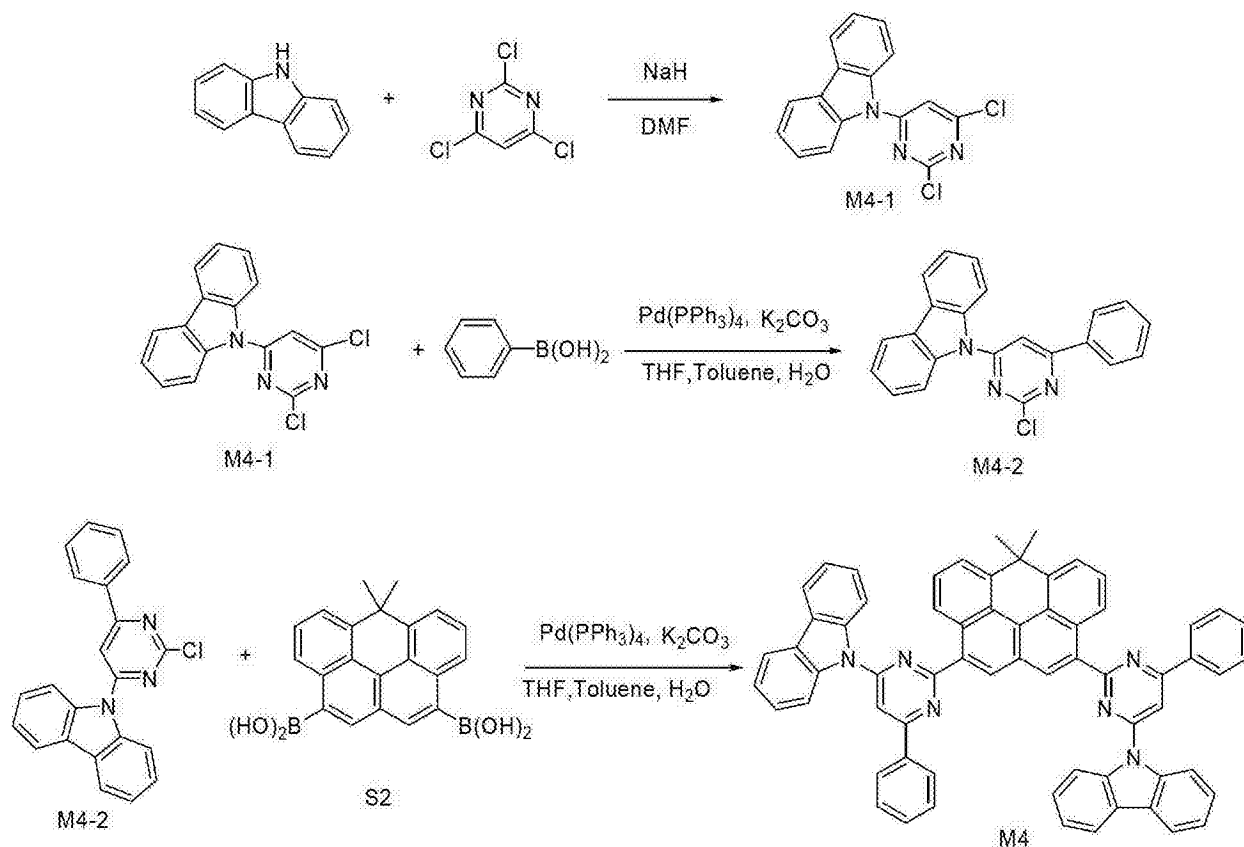
[0164] 本实施例是合成化合物 M4：

[0165]



[0166] 合成路线如下式所示：

[0167]



[0168] 合成方法为：

[0169] M4-1：在 Ar 气保护下，吡啶 16.7g (分子量 167, 0.1mol) 溶在无水 N,N-二甲基甲酰胺 180ml 中，将 5.64g NaH (含量 55%, 0.235mol) 溶于 180ml N,N-二甲基甲酰胺中，滴加至上述反应液中，用时 20 分钟，搅拌 1 小时，然后将 2,4,6-三氯嘧啶 18.2g (分子量 182, 0.1mol) 溶溶于 180ml N,N-二甲基甲酰胺中，滴加至上述反应液中，用时 20 分钟，搅拌 3 小时，倾入 1000ml 水中，过滤沉淀，真空干燥，产物用经柱色谱纯化，得到 25.4g 目标分子 M4-1 (0.081mol)，分子量 313，产率 81%。

[0170] M4-2：取一个 1000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下，投料：M4-1：15.6g (分子量 313, 0.05mol)，苯硼酸 6.71g (分子量 122, 0.055mol)，四(三苯基膦)钯 3.0g (0.0026mol)，碳酸钾 15g (0.108mol)，四氢呋喃 150ml，甲苯 100ml，水 100ml。开动机械搅拌，在减压条件

下换气 3 次后保持 Ar 气保护,用 TLC (薄层色谱) 监控反应,回流 6 小时后,反应完全。放冷,反应体系分作二层,分出有机层,蒸干,得到固体产物,用甲苯重结晶,得到 13.8g 中间体 M4-2,分子量 355,产率 78%。

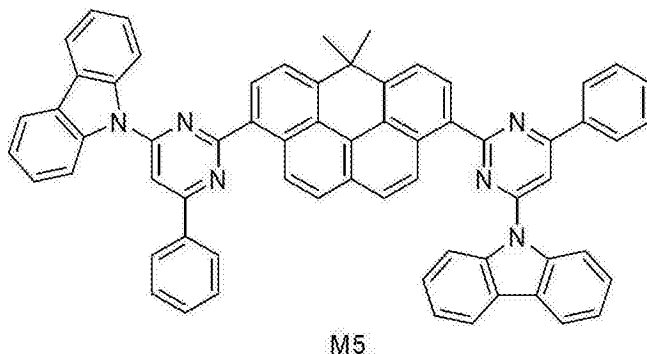
[0171] M4:取一个 2000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下,投料:中间体 M4-2:17.75g (分子量 355,0.05mol),中间体 S2:7.1g (分子量 356.1,0.02mol),四(三苯基膦)钯 2.52g (0.0022mol),碳酸钾 36g (0.26mol),四氢呋喃 360ml,甲苯 240ml,水 240ml。开动机械搅拌,在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护,用 TLC(薄层色谱)监控反应,回流 12 小时后,反应完全。放冷,反应体系分作二层,分出有机层,蒸干,得到固体产物,用甲苯反复重结晶,得到 7.0g 产物,分子量 906,产率 39%。

[0172] 产物 MS (m/e):906,元素分析(C<sub>65</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C:86.07%,H:4.67%,N:9.27%;实测值 C:86.03%,H:4.69%,N:9.28%。

[0173] 实施例 13

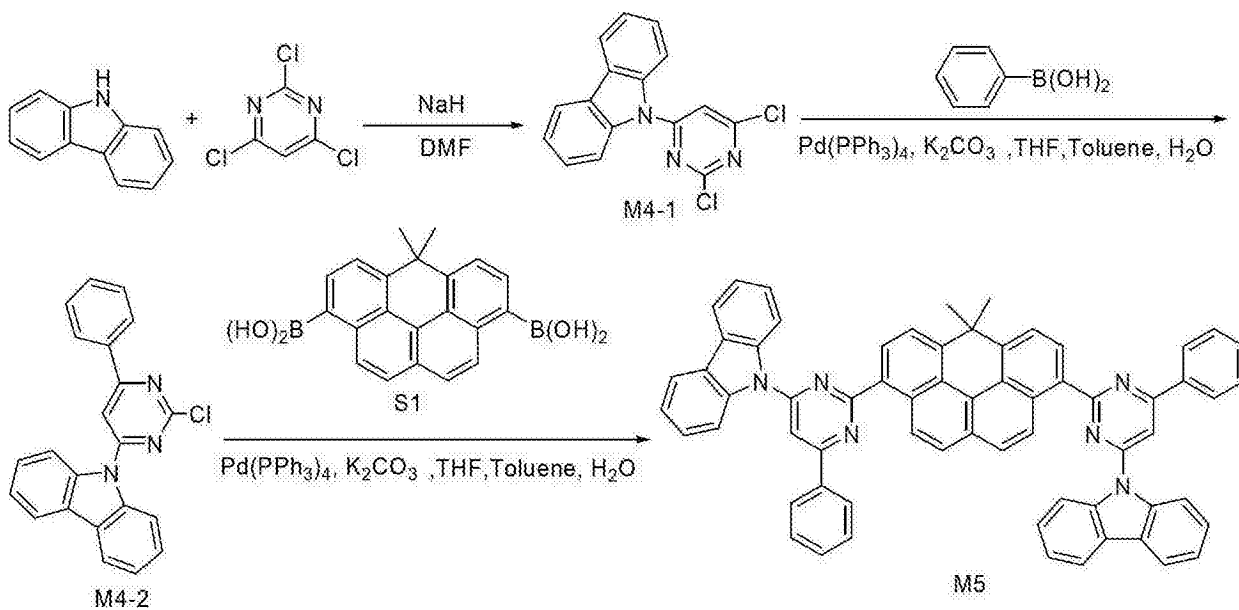
[0174] 本实施例是合成化合物 M5:

[0175]



[0176] 合成路线如下式所示:

[0177]



[0178] 合成方法为:

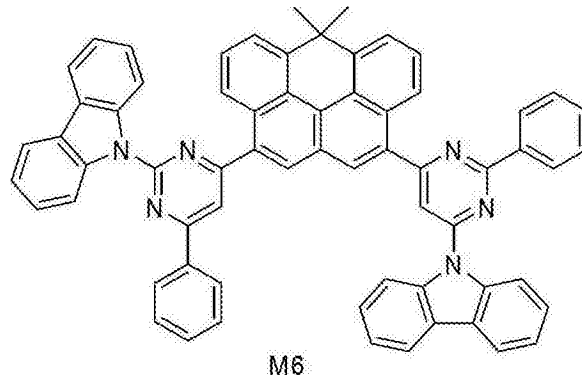
[0179] 具体合成步骤参照实施例 12,只是将第三步中原料 S2 变成 S1,投料 S1:7.1g (分子量 356.1,0.02mol),得到 8g 产物,分子量 906,收率 44%。

[0180] 产物 MS (m/e):906, 元素分析 (C<sub>65</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>):理论值理论值 C :86.07%, H :4.67%, N :9.27%;实测值 C :86.08%, H :4.66%, N :9.27%。

[0181] 实施例 14

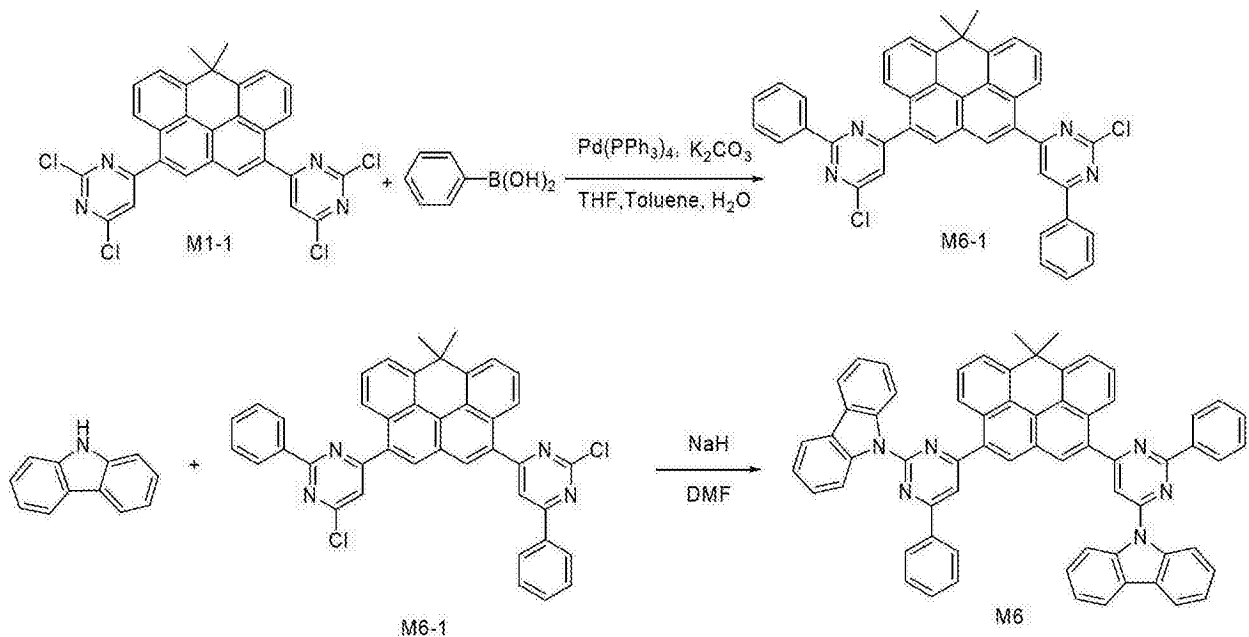
[0182] 本实施例是合成化合物 M6 :

[0183]



[0184] 合成路线如下式所示 :

[0185]



[0186] 合成方法为 :

[0187] M6-1 :取一个 1000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下, 投料 :中间体 M1-1 (按实施例 9 中第一步合成的产物)28g (分子量 560,0.05mol), 苯硼酸 14.6g (分子量 122,0.12mol), 四(三苯基膦)钯 3.0g (0.0026mol), 碳酸钾 15g (0.108mol), 四氢呋喃 150ml, 甲苯 100ml, 水 100ml。开动机械搅拌, 在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护, 用 TLC (薄层色谱) 监控反应, 回流 6 小时后, 反应完全。放冷, 反应体系分作二层, 分出有机层, 蒸干, 得到固体产物, 用甲苯重结晶, 得到 24.2g 中间体 M6-1, 分子量 644, 产率 75%。

[0188] M6 :取一个 500ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下, 投料 :称取 5.11g NaH (含量 55%, 0.117mol) 均匀分散在 90ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺中, 将咪唑 16.7g (分子量 167, 0.1mol) 溶于 90ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺中, 滴加至上述的反应液中, 用时 20 分钟, 搅拌 1 小时, 然后将中间体 M6-1 :29.0g (分子量 644, 0.045mol) 溶于 90ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺中,

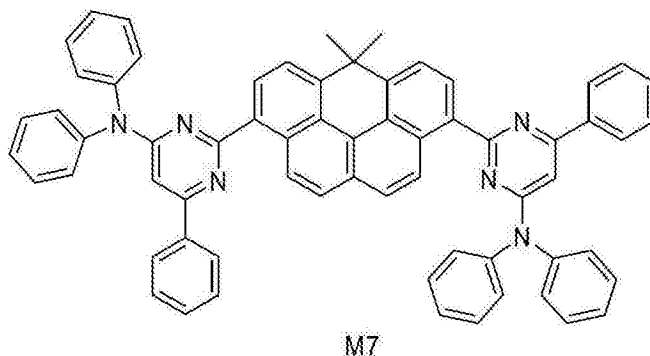
滴加至上述反应液中,用时 20 分钟,搅拌 3 小时,倾入水 500ml 中,过滤沉淀,真空干燥,产物用硅胶柱纯化,得到 31.8g 产物,分子量 906,产率 78%。

[0189] 产物 MS (m/e):906,元素分析 ( $C_{65}H_{42}N_6$ ):理论值 C :86.07%,H :4.67%,N :9.27%。  
实测值 C :86.03%,H :4.69%,N :9.28%。

[0190] 实施例 15

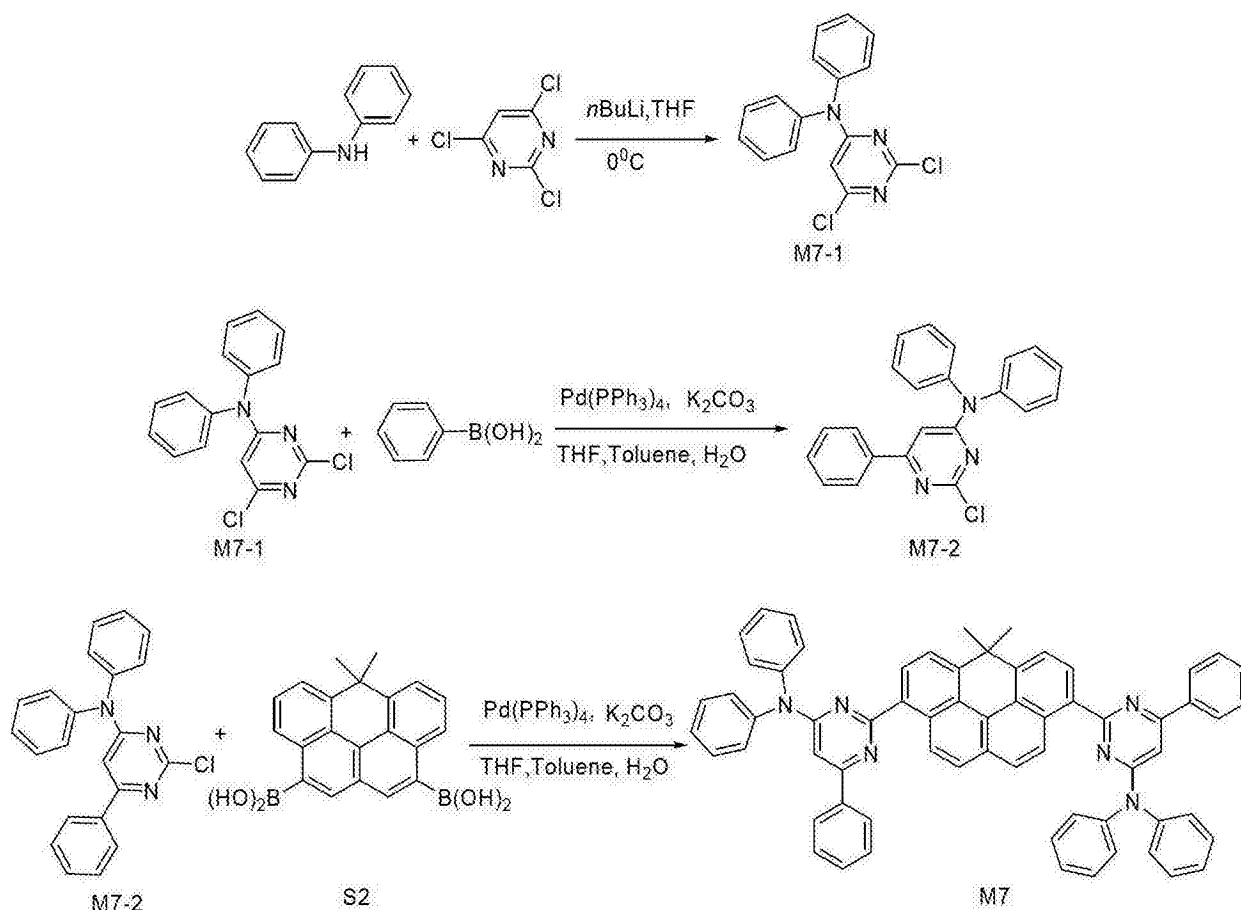
[0191] 本实施例是合成化合物 M7 :

[0192]



[0193] 合成路线如下式所示 :

[0194]



[0195] 合成方法为 :

[0196] M7-1 :取一个 1000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下,投料 :二苯胺 20.2g(分子量 169, 0.12mol),无水四氢呋喃 200ml。冷却至 0℃,搅拌。将 55ml 的 n-BuLi (2.4M,0.13mol) 缓慢滴加至上述反应液中。室温条件下搅拌 30 分钟,颜色变黄。再次冷却至 0℃,将 2,4,

6-三氯嘧啶 20.02g (分子量 182, 0.11mol) 溶于 200ml 四氢呋喃溶液中, 滴加至上述反应液中, 用时 30min, 在 0℃ 条件下搅拌 4 小时, 将混合物倒入水中, 用二氯甲烷提取, 有机层蒸干, 得到的固体用柱色谱分离, 得到 31.2g 黄色固体, 分子量 315, 产率 90%。

[0197] M7-2: 取一个 1000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下, 投料: 中间体 M7-1: 15.75g (分子量 315, 0.05mol), 苯硼酸 6.71g (分子量 122, 0.055mol), 四(三苯基膦)钯 3.0g (0.0026mol), 碳酸钾 15g (0.108mol), 四氢呋喃 150ml, 甲苯 100ml, 水 100ml。开动机械搅拌, 在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护, 用 TLC (薄层色谱) 监控反应, 回流 6 小时后, 反应完全。放冷, 反应体系分作二层, 分出有机层, 蒸干, 得到固体产物, 用甲苯重结晶, 得到 14.7g 中间体 M7-2, 分子量 357, 产率 82%。

[0198] M7: 取一个 2000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下, 投料: 中间体 M7-2: 17.85g (分子量 357, 0.05mol), 中间体 S2: 7.1g (分子量 356, 0.02mol), 四(三苯基膦)钯 2.52g (0.0022mol), 碳酸钾 36g (0.26mol), 四氢呋喃 360ml, 甲苯 240ml, 水 240ml。开动机械搅拌, 在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护, 用 TLC (薄层色谱) 监控反应, 回流 12 小时后, 反应完全。放冷, 反应体系分作二层, 分出有机层, 蒸干, 得到固体产物, 用甲苯反复重结晶, 得到 7.3g 产物, 分子量 910, 产率 40%。

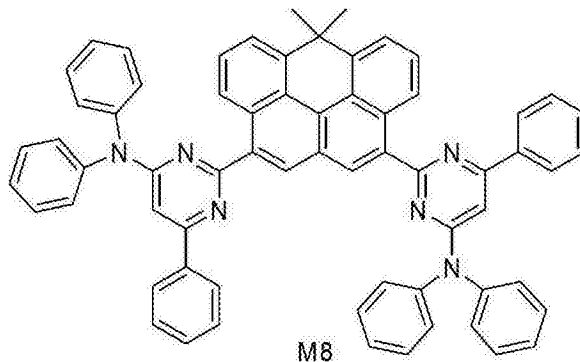
[0199] 产物 MS (m/e): 910, 元素分析 (C<sub>65</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>): 理论值 C: 85.69%, H: 5.09%, N: 9.22%。实测值 C: 85.70%, H: 5.10%, N: 9.20%。核磁图谱 (1H)

[0200] 如附图 2 所示。

[0201] 实施例 16

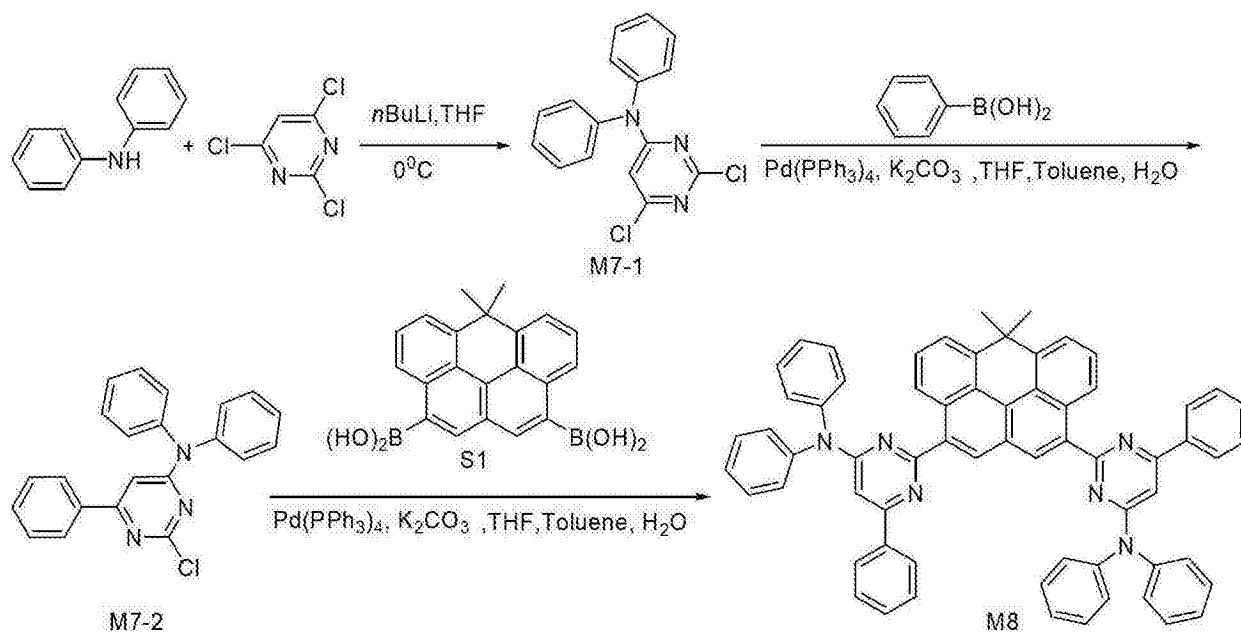
[0202] 本实施例是合成化合物 M8:

[0203]



[0204] 合成路线如下式所示:

[0205]



[0206] 合成方法为：

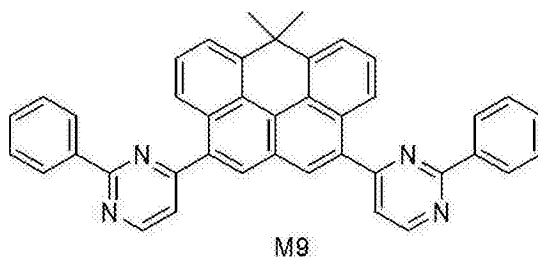
[0207] 具体合成步骤参照实施例 15，只是将第三步中原料 S2 变成 S1，投料 S1 :7.1g (分子量 356.1, 0.02mol)，得到 8.7g 产物，分子量 910，收率 48%。

[0208] 产物 MS (m/e):910, 元素分析 ( $\text{C}_{65}\text{H}_{46}\text{N}_6$ ):理论值 C :85.69%, H :5.09%, N :9.22%。  
实测值 C :85.70%, H :5.08%, N :9.23%

[0209] 实施例 17

[0210] 本实施例是合成化合物 M9：

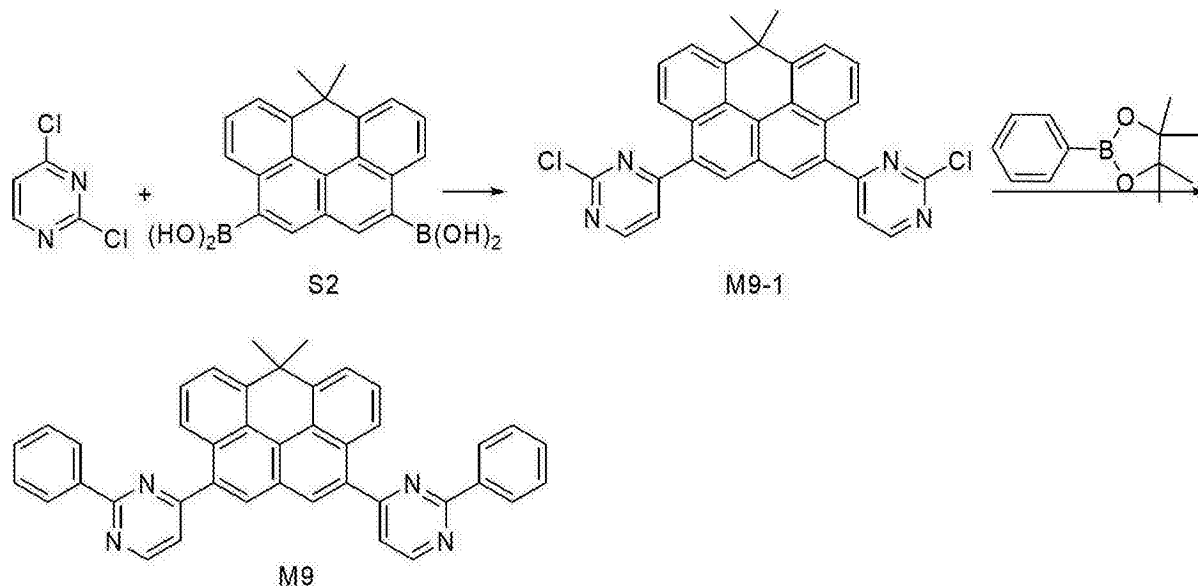
[0211]



[0212] 合成路线如下式所示：

[0213]





[0214] 合成方法为：

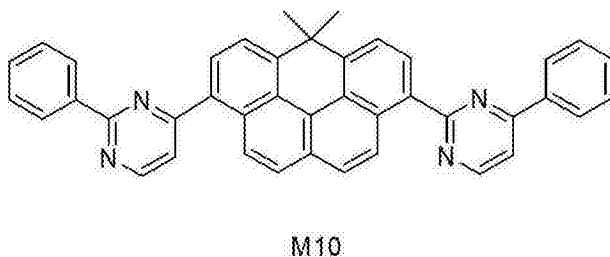
[0215] 合成步骤参照实施例 9，只是将其中第一步原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,4-二氯嘧啶，得到黄色固体产物。

[0216] 产物 MS (m/e):576, 元素分析 (C<sub>41</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>):理论值 C :85.39%, H :4.89%, N :9.72%。实测值 C :85.60%, H :4.95%, N :9.45%。

[0217] 实施例 18

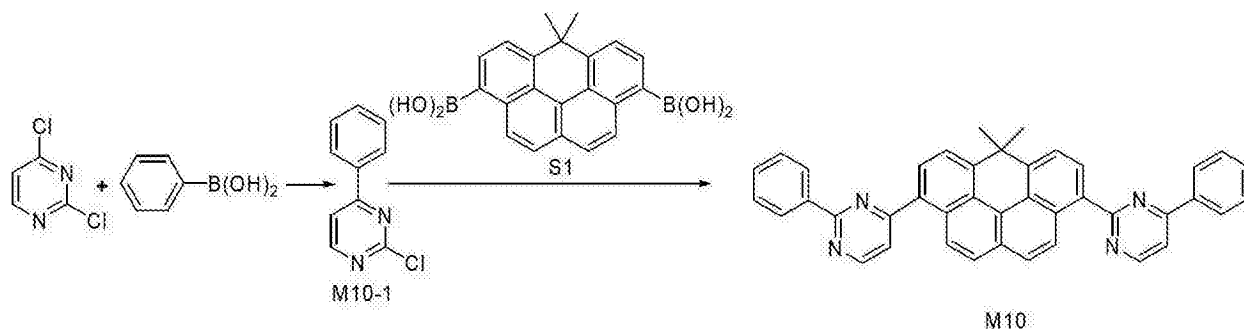
[0218] 本实施例是合成化合物 M10：

[0219]



[0220] 合成路线如下式所示：

[0221]



[0222] 合成方法为：

[0223] 合成步骤参照实施例 11，只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,4-二氯嘧啶，得到黄色固体产物。

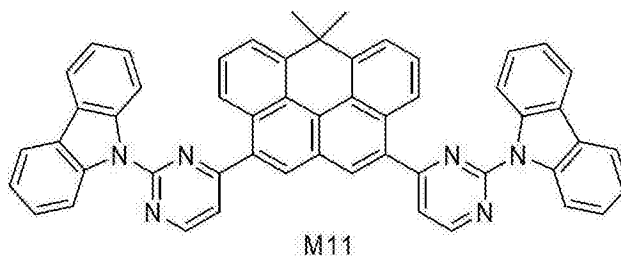
[0224] 产物 MS (m/e):576, 元素分析 (C<sub>41</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>):理论值 C :85.39%, H :4.89%, N :9.72%。

实测值 C :85.38%, H :4.92%, N :9.70%。核磁图谱 ( $^1\text{H}$ ) 如附图 3 所示。

[0225] 实施例 19

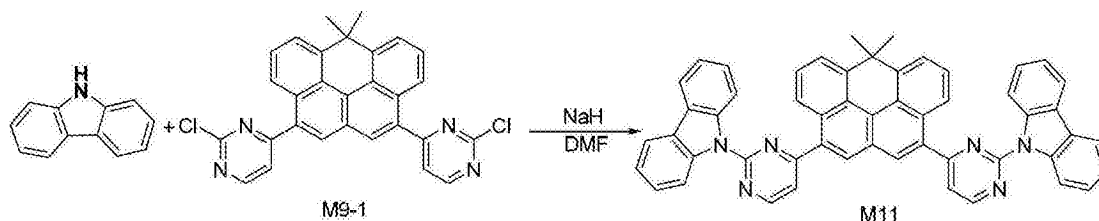
[0226] 本实施例是合成化合物 M11 :

[0227]



[0228] 合成路线如下式所示 :

[0229]



[0230] 合成方法为 :

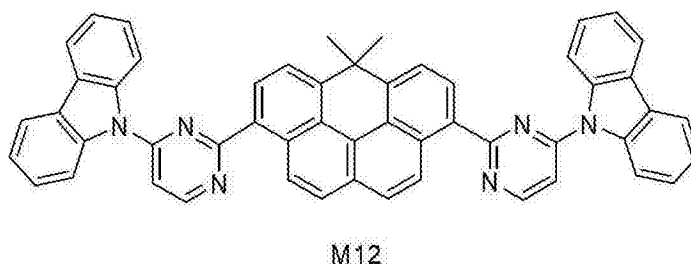
[0231] 取一个 1000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下, 投料: 称取 5.11g NaH (含量 55%, 0.117mol) 分散在 90ml N,N-二甲基甲酰胺中, 将咪唑 16.7g (分子量 167, 0.1mol) 溶于 90ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺中, 滴加至上述溶液中, 用时 20 分钟, 搅拌 1 小时, 然后将中间体 M9-1 (实施例 17 中的中间体): 22.1g (分子量: 492, 0.045mol) 溶于 90ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺中, 滴加至上述溶液中, 用时 20 分钟, 搅拌 3 小时, 倾入水 500ml 中, 过滤沉淀, 真空干燥, 产物柱层析纯化, 得到 27.1g 固体产物, 分子量 754, 产率 80%。

[0232] 产物 MS(m/e): 754, 元素分析 ( $\text{C}_{53}\text{H}_{34}\text{N}_6$ ): 理论值 C :84.33%, H :4.54%, N :11.13%。实测值 C :84.35%, H :4.55%, N :11.11%。

[0233] 实施例 20

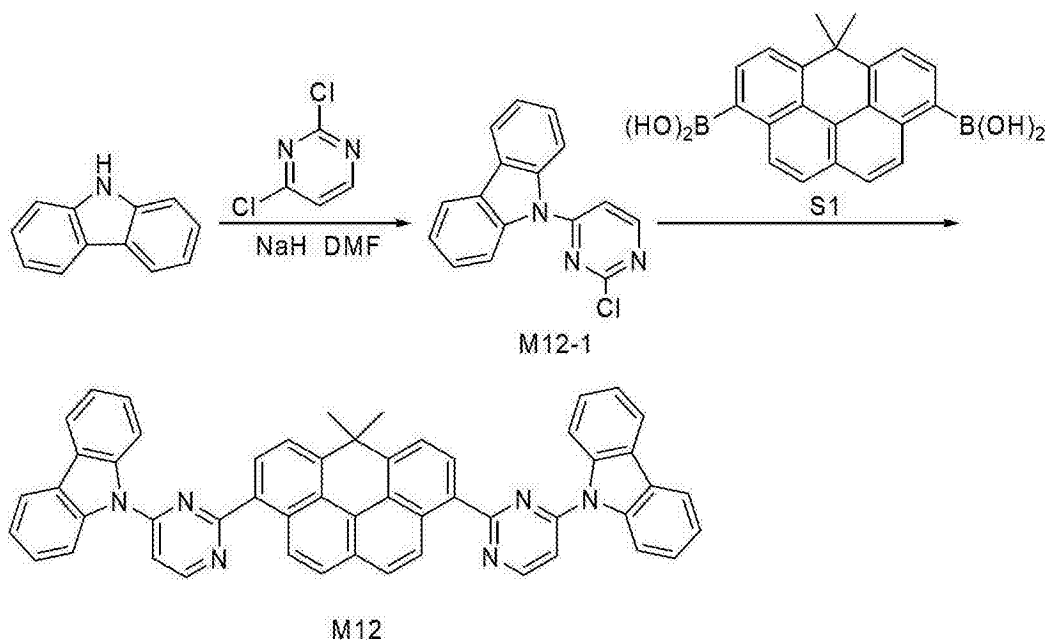
[0234] 本实施例是合成化合物 M12 :

[0235]



[0236] 合成路线如下式所示 :

[0237]



[0238] 合成方法为：

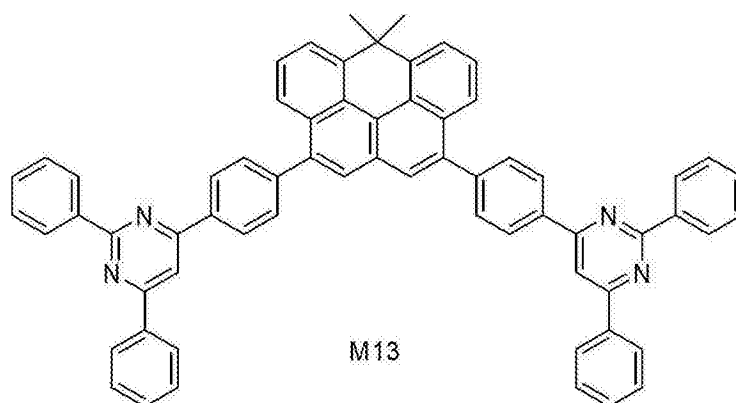
[0239] 合成步骤参照实施例 13, 只是将其中第一步的原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,4-二氯嘧啶, 并且没有了第二步与苯硼酸的反应, 得到黄色固体产物。

[0240] 产物 MS(m/e):754, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>): 理论值 C :84.33%, H :4.54%, N :11.13%。实测值 C :84.68%, H :4.30%, N :11.02%。核磁图谱 (<sup>1</sup>H) 如附图 4 所示。

[0241] 实施例 21

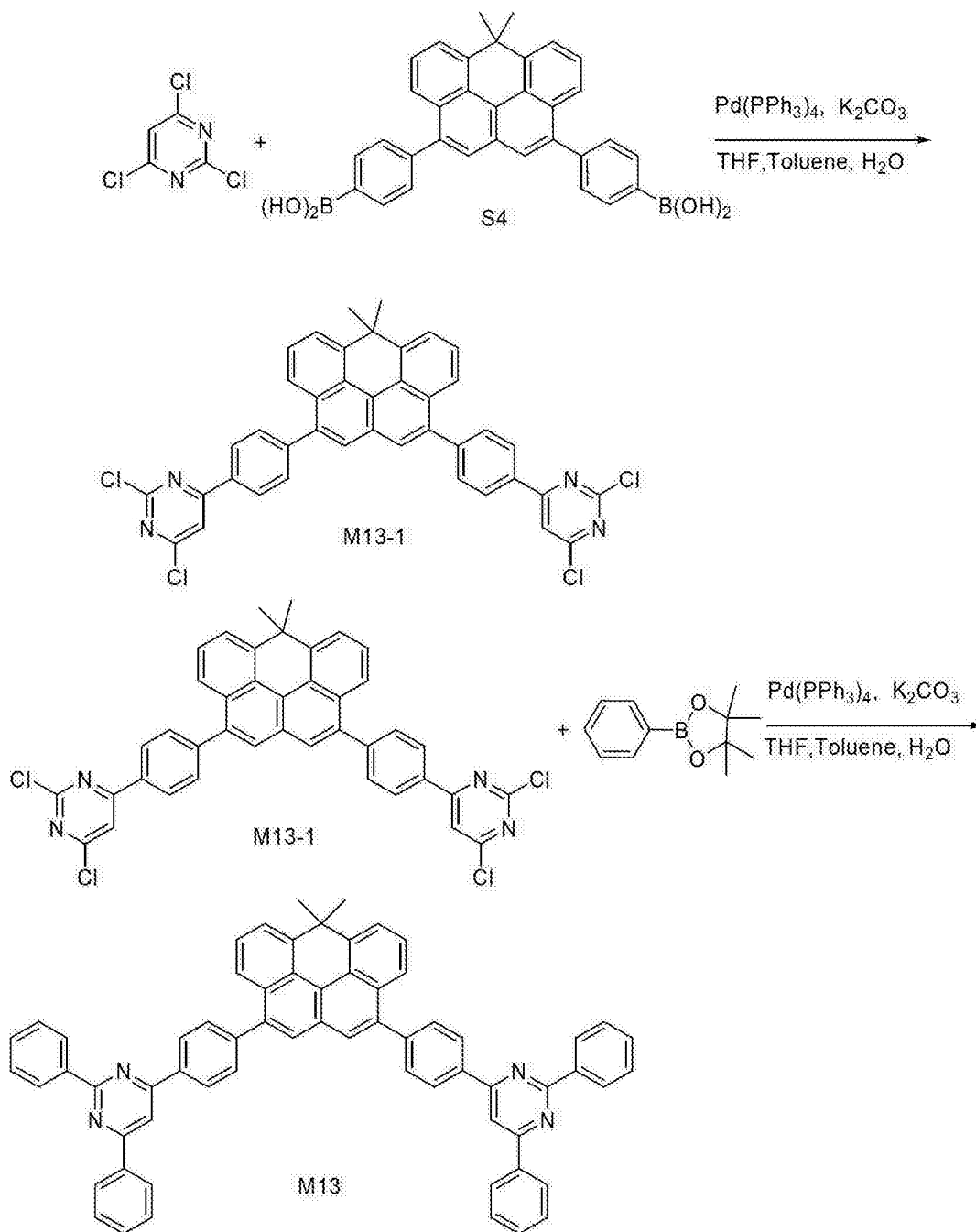
[0242] 本实施例是合成化合物 M13：

[0243]



[0244] 合成路线如下式所示：

[0245]



[0246] 合成方法为：

[0247] M13-1：取一个 5000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下，投料：2,4,6-三氯嘧啶 18.2g (分子量 182, 0.10mol)，中间体 S4：22.9g (分子量：508, 0.045mol)，四(三苯基膦)钯 6.0g (0.0052mol)，碳酸钾 60g (0.435mol)，四氢呋喃 600ml，甲苯 400ml，水 400ml。开动机械搅拌，在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护，用 TLC (薄层色谱) 监控反应，回流 5 小时后，反应完全。放冷，反应体系分作二层，分出有机层，蒸干，得到固体产物，用甲苯重结晶，得到 20.8g 中间体 M13-1，分子量 712，产率 65%。

[0248] M13：取一个 2000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下，投料：中间体 M13-1：14.2g (分子量 712, 0.02mol)，苯硼酸频那醇酯 20.4g (分子量 204, 0.1mol)，四(三苯基膦)钯 5.0g (0.0044mol)，碳酸钾 36g (0.26mol)，四氢呋喃 360ml，甲苯 240ml，水 240ml。开动机械搅拌，在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护，用 TLC (薄层色谱) 监控反应，回流 20 小时后，

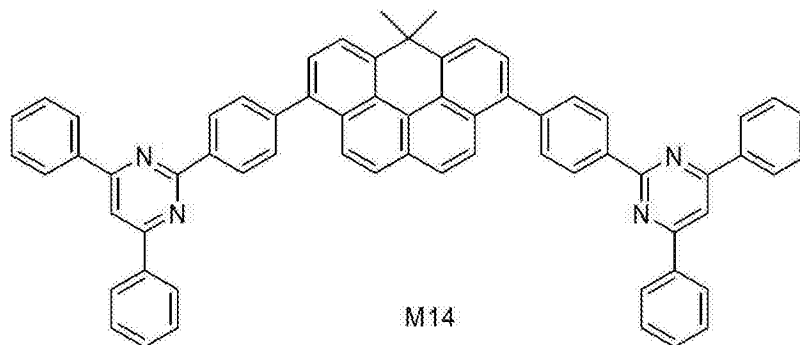
反应完全。放冷，反应体系分作二层，分出有机层，蒸干，得到固体产物，用甲苯反复重结晶，得到 11.6g 产物，分子量 880，产率 66%。

[0249] 产物 MS (m/e) :880, 元素分析 ( $C_{65}H_{44}N_4$ ) :C :88.61%, H :5.03%, N :6.36%。实测值 C :88.60%, H :5.03%, N :6.35%。

[0250] 实施例 22

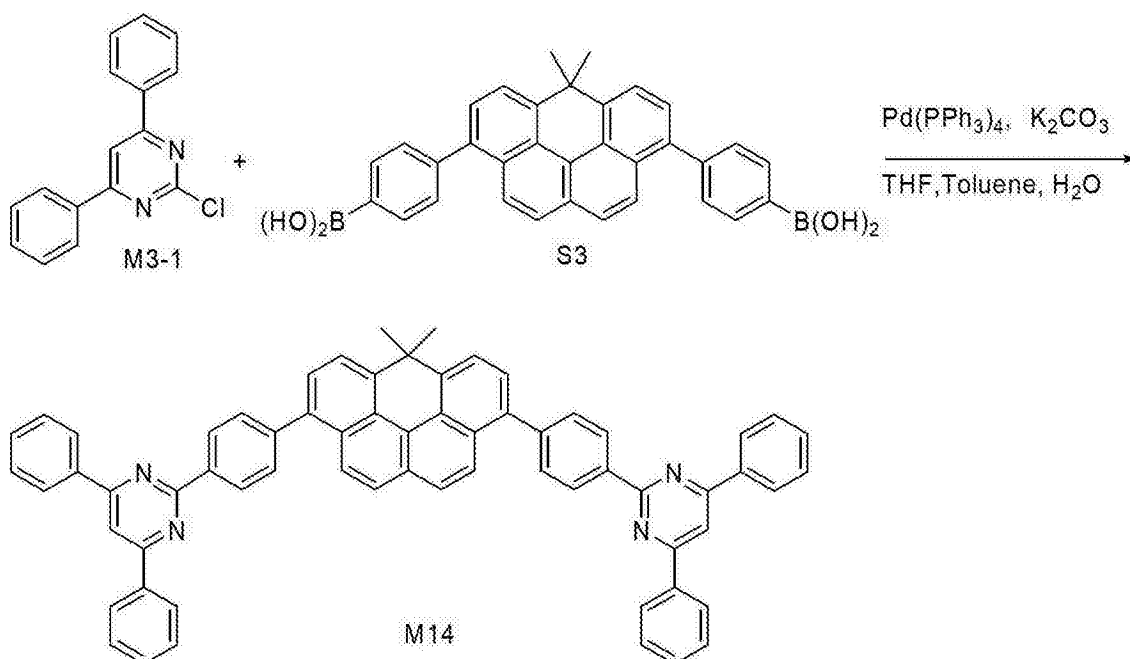
[0251] 本实施例是合成化合物 M14 :

[0252]



[0253] 合成路线如下式所示 :

[0254]



[0255] 合成方法为 :

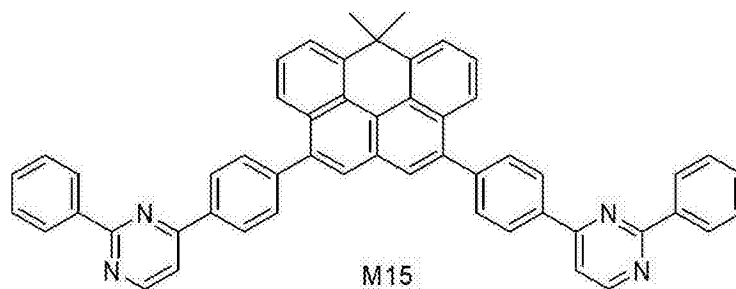
[0256] 取一个 2000ml 的三口瓶。在 Ar 气保护下，投料：中间体 M3-1(实施例 11 中第一步合成的中间体)13.3g (分子量 266, 0.05mol), 中间体 S3 :10.2g (分子量 :508, 0.02mol), 四(三苯基膦)钯 2.52g (0.0022mol), 碳酸钾 36g (0.26mol), 四氢呋喃 360ml, 甲苯 240ml, 水 240ml。开动机械搅拌，在减压条件下换气 3 次后保持 Ar 气保护，用 TLC (薄层色谱) 监控反应，回流 20 小时后，反应完全。放冷，反应体系分作二层，分出有机层，蒸干，得到固体产物，用甲苯反复重结晶，得到 11.4g 产物，分子量 880，产率 65%。

[0257] 产物 MS (m/e):880, 元素分析 ( $C_{65}H_{44}N_4$ ):理论值 C :88.61%, H :5.03%, N :6.36%。实测值 C :88.59%, H :5.04%, N :6.37%。核磁图谱 (1H) 如附图 5 所示。

[0258] 实施例 23

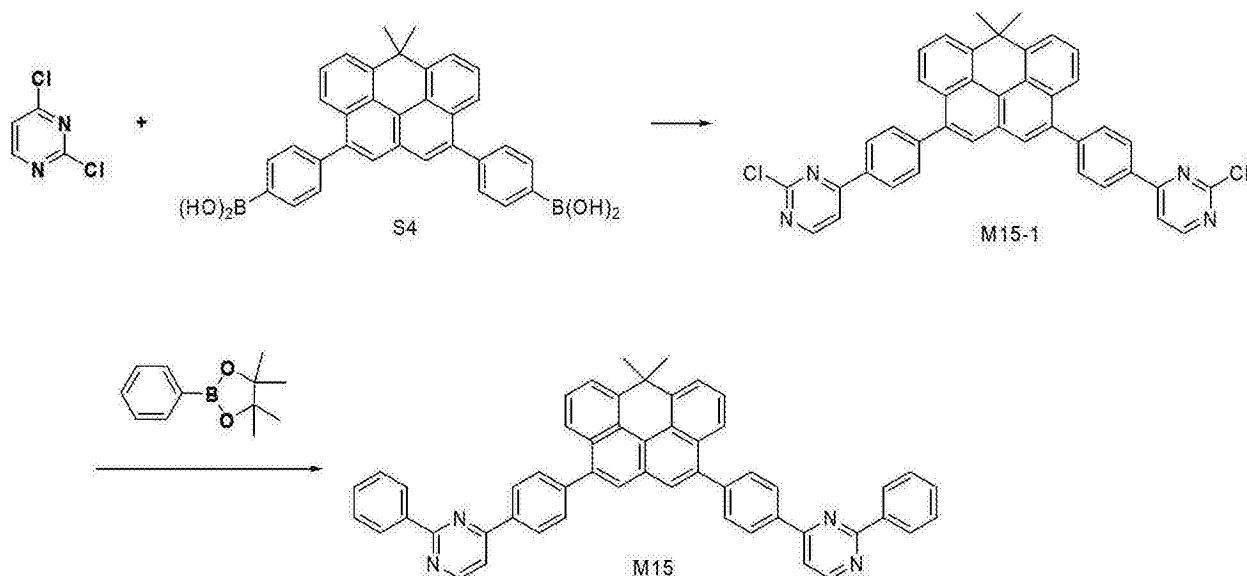
[0259] 本实施例是合成化合物 M15 :

[0260]



[0261] 合成路线如下式所示 :

[0262]



[0263] 合成方法为 :

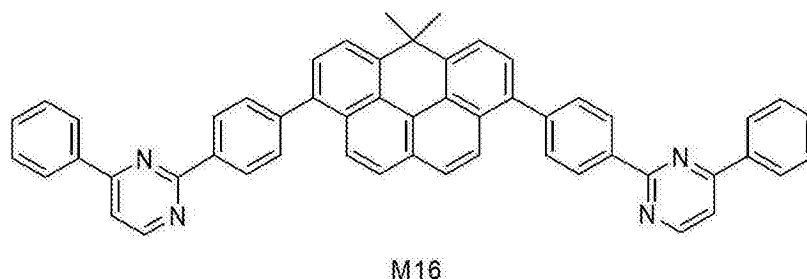
[0264] 合成步骤同于实施例 21, 只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,4-二氯嘧啶, 得到黄色固体产物。

[0265] 产物 MS (m/e):728, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>):理论值 C :87.33%, H :4.98%, N :7.69%。  
实测值 C :87.37%, H :4.97%, N :7.66%。

[0266] 实施例 24

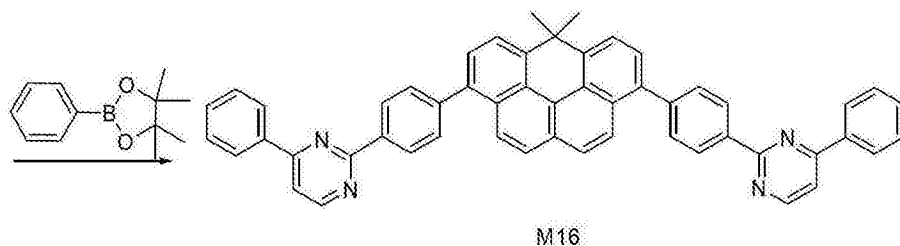
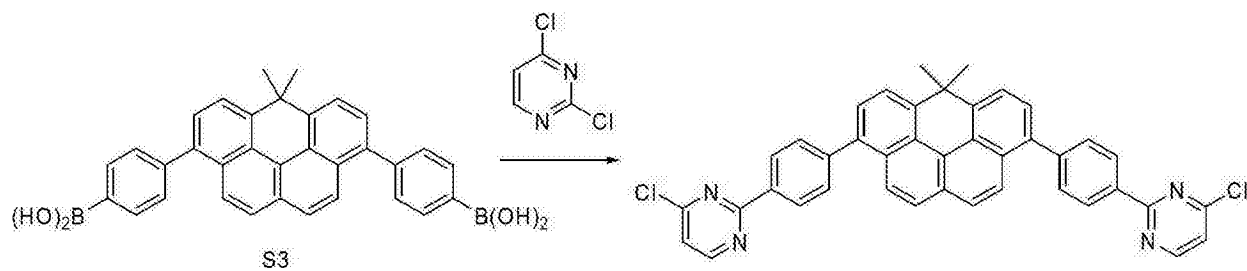
[0267] 本实施例是合成化合物 M16 :

[0268]



[0269] 合成路线如下式所示 :

[0270]



[0271] 合成方法为：

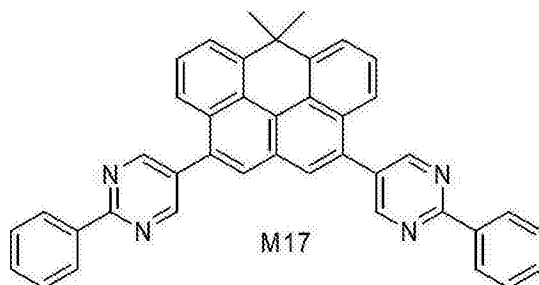
[0272] 合成步骤同于实施例 21，只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,4-二氯嘧啶，得到黄色固体产物。

[0273] 产物 MS (m/e):728, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>):理论值 C :87.33%, H :4.98%, N :7.69%。  
实测值 C :87.35%, H :4.96%, N :7.69%。

[0274] 实施例 25

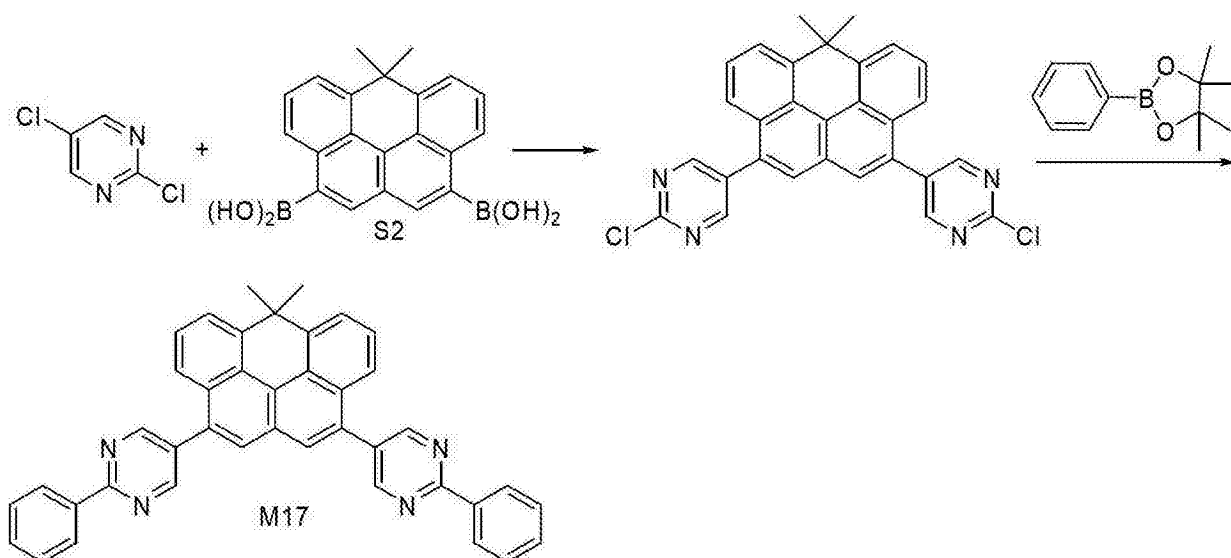
[0275] 本实施例是合成化合物 M17：

[0276]



[0277] 合成路线如下式所示：

[0278]



[0279] 合成方法为：

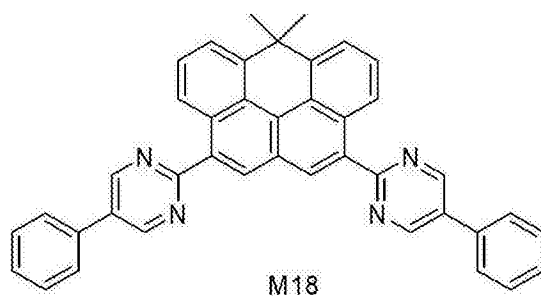
[0280] 合成步骤同于实施例9，只是将其中的一种原料2,4,6-三氯嘧啶改变为2,5-二氯嘧啶，得到黄色固体产物。

[0281] 产物MS (m/e):576,元素分析(C<sub>41</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>):理论值C:85.39%,H:4.89%,N:9.72%。实测值C:85.42%,H:4.87%,N:9.71%。

[0282] 实施例26

[0283] 本实施例是合成化合物M18：

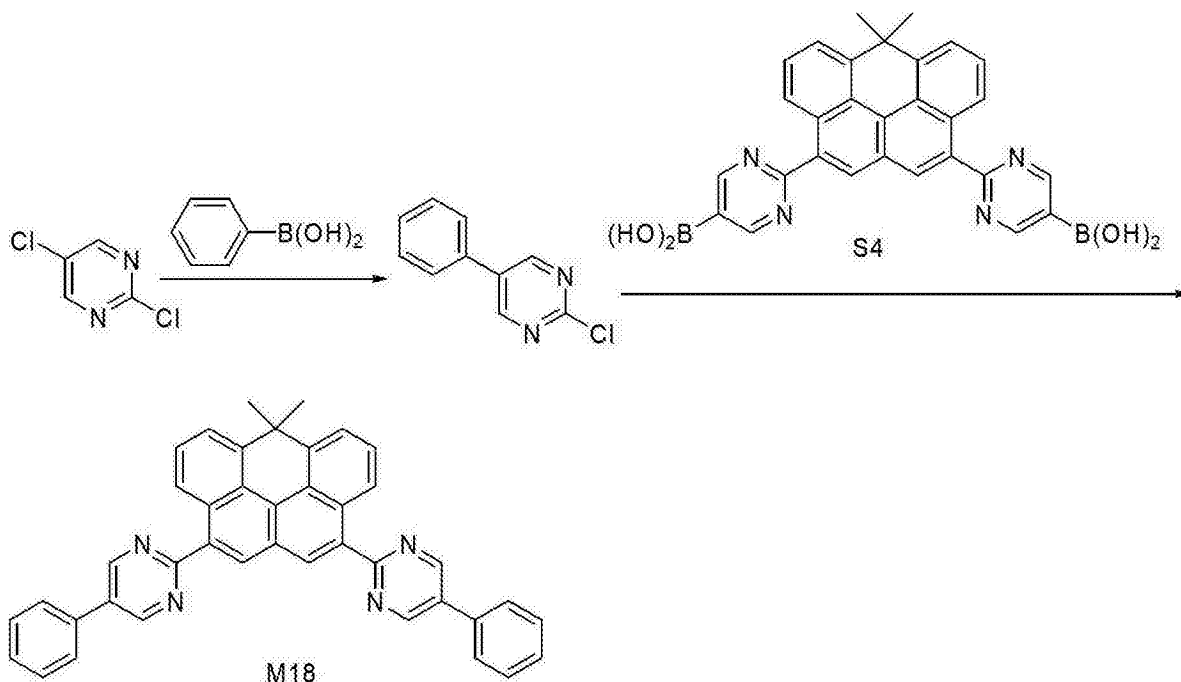
[0284]



[0285] 合成路线如下式所示：

[0286]





[0287] 合成方法为：

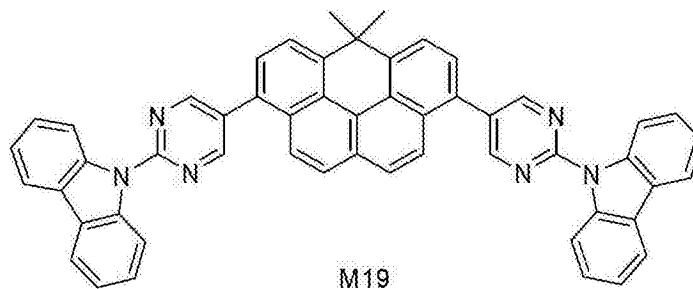
[0288] 合成步骤同于实施例 11，只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶，得到黄色固体产物。

[0289] 产物 MS (m/e) : 576，元素分析 (C<sub>41</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>) : 理论值 C : 85.39%，H : 4.89%，N : 9.72%。  
实测值 C : 85.38%，H : 4.91%，N : 9.71%。

[0290] 实施例 27

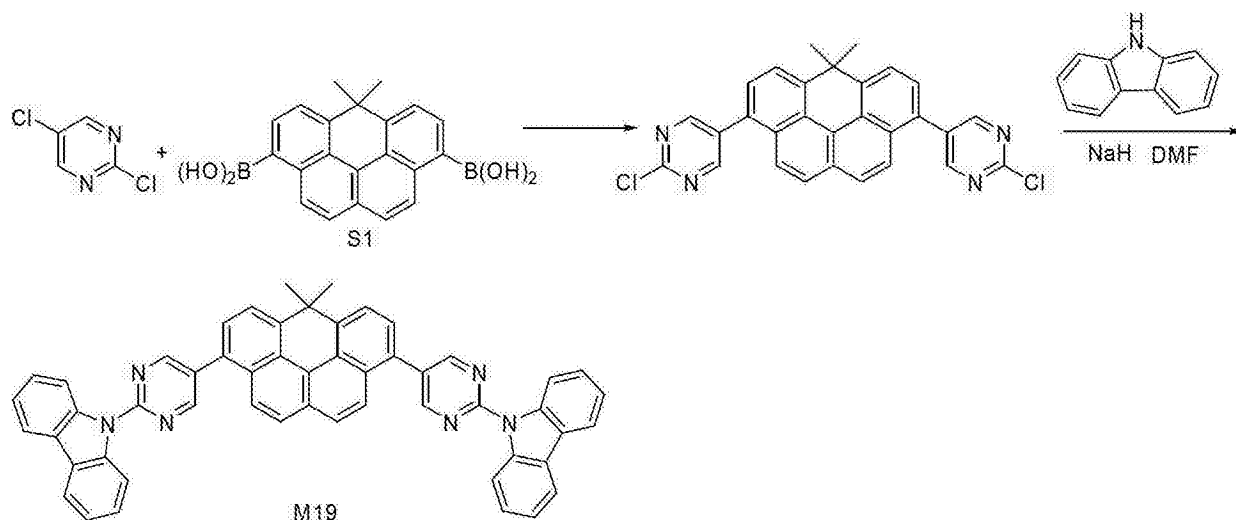
[0291] 本实施例是合成化合物 M19：

[0292]



[0293] 合成路线如下式所示：

[0294]



[0295] 合成方法为：

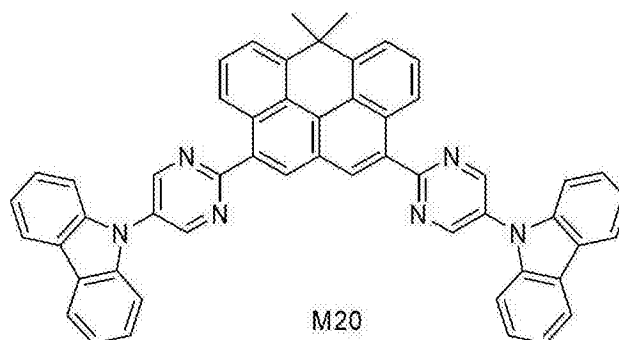
[0296] 第一步参照在实施例 9 第一步，将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，合成出二氯中间体；第二步参照实施例 19 的合成方法得到黄色固体最终产物。

[0297] 产物 MS (m/e):754, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :84.33%, H :4.54%, N :11.13%。  
实测值 C :84.33%, H :4.56%, N :11.11%。

[0298] 实施例 28

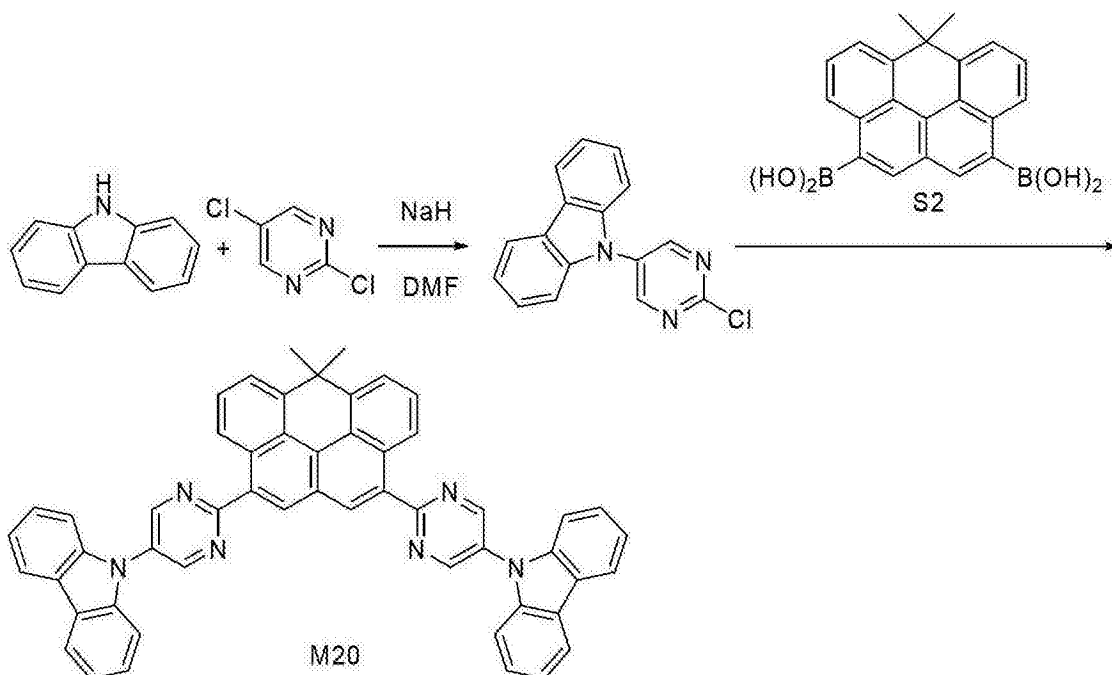
[0299] 本实施例是合成化合物 M20：

[0300]



[0301] 合成路线如下式所示：

[0302]



[0303] 合成方法为：

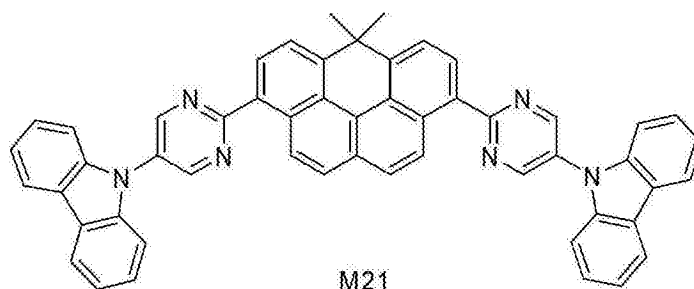
[0304] 第一步参照在实施例 12 的第一步中,将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶,其它试剂、溶剂和反应条件均不变,合成出一氯中间体;第二步参照实施例 9 第一步合成出黄色固体最终产物。

[0305] 产物 MS (m/e):754,元素分析(C<sub>53</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :84.33%,H :4.54%,N :11.13%。  
实测值 C :84.34%,H :4.54%,N :11.12%。

[0306] 实施例 29

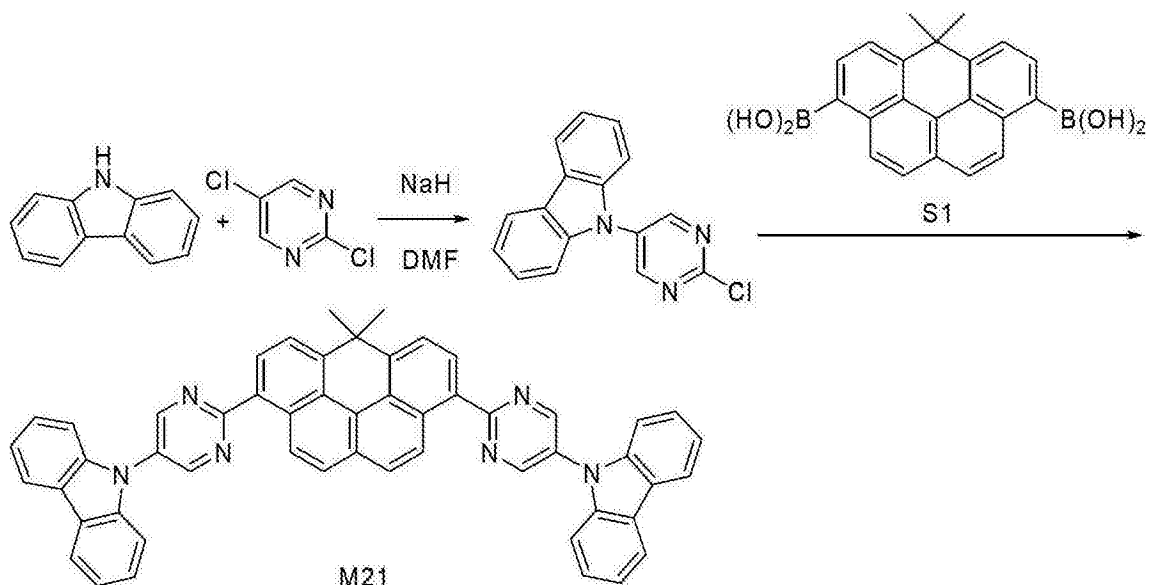
[0307] 本实施例是合成化合物 M21：

[0308]



[0309] 合成路线如下式所示：

[0310]



[0311] 合成方法为：

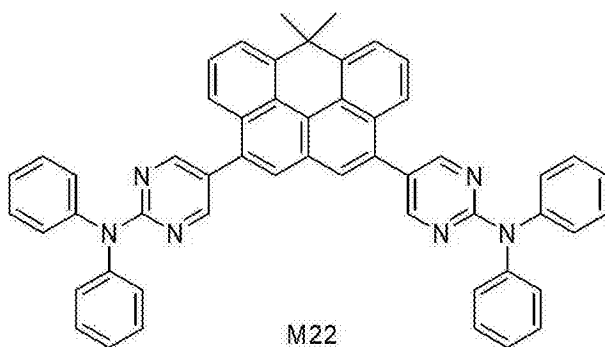
[0312] 第一步参照在实施例 12 的第一步中，将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，合成出一氯中间体；第二步参考实施例 10 第一步合成出黄色固体最终产物。

[0313] 产物 MS (m/e):754, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :84.33%, H :4.54%, N :11.13%。实测值 C :84.20%, H :4.60%, N :11.20%。核磁图谱 (<sup>1</sup>H) 如附图 6 所示。

[0314] 实施例 30

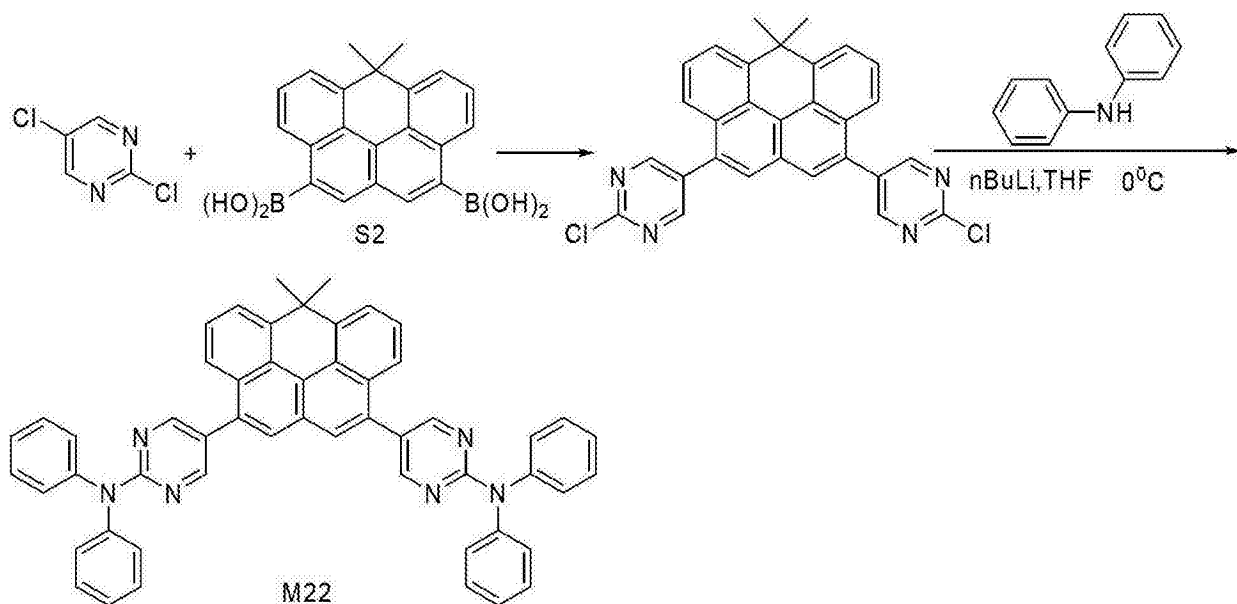
[0315] 本实施例是合成化合物 M22：

[0316]



[0317] 合成路线如下式所示：

[0318]



[0319] 合成方法为：

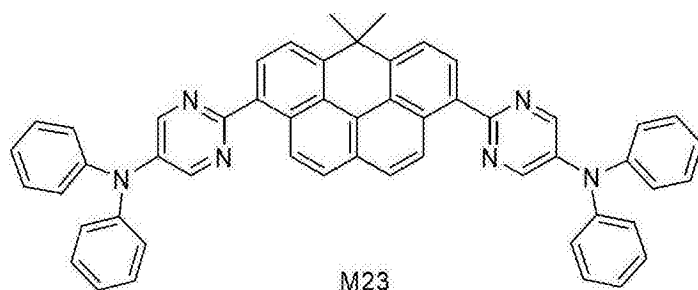
[0320] 第一步同在实施例 9 第一步中，将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，合成出二氯中间体；第二步使用实施例 19 的合成步骤，将其中的咪唑改变为这里的二苯胺，合成出黄色固体最终产物。

[0321] 产物 MS (m/e):758, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :83.88%, H :5.05%, N :11.07%。  
实测值 C :83.88%, H :5.06%, N :11.06%。

[0322] 实施例 31

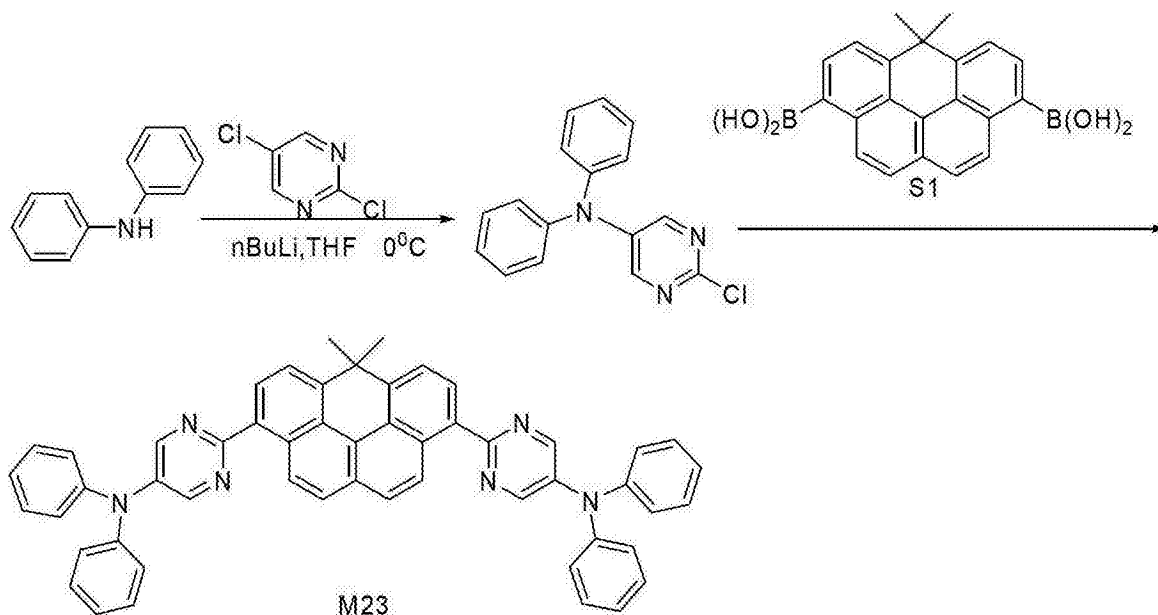
[0323] 本实施例是合成化合物 M23：

[0324]



[0325] 合成路线如下式所示：

[0326]



[0327] 合成方法为：

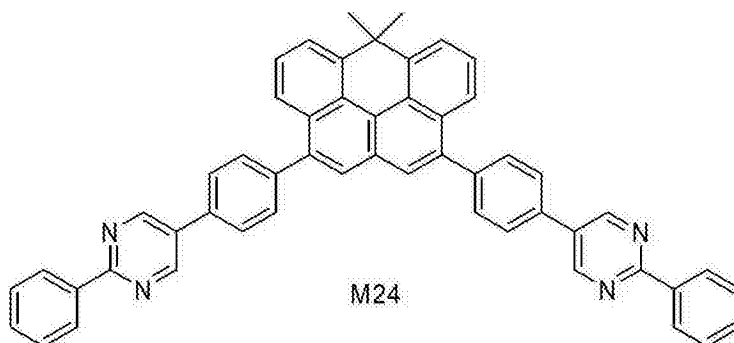
[0328] 第一步同实施例 15 的合成步骤，将其中的三氯中间体改变为 2,5-二氯嘧啶，合成出一氯中间体；第二步同实施例 9 中的第一步，将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为这里的一氯中间体，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，合成出黄色固体最终产物。

[0329] 产物 MS (m/e):758, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :83.88%, H :5.05%, N :11.07%。  
实测值 C :83.85%, H :5.06%, N :11.09%。

[0330] 实施例 32

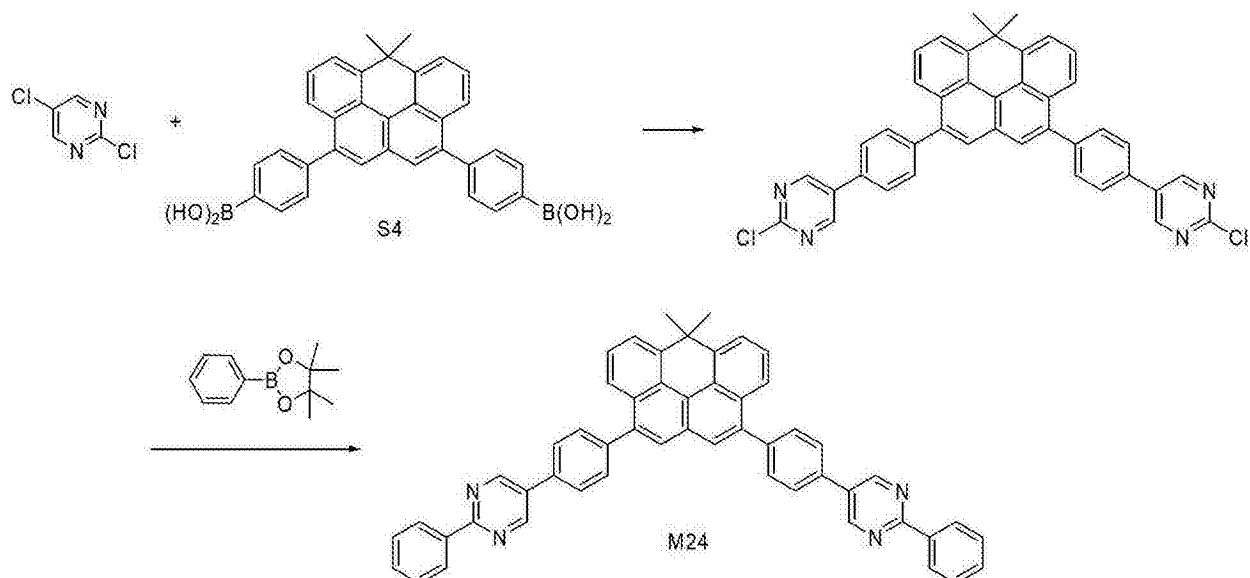
[0331] 本实施例是合成化合物 M24：

[0332]



[0333] 合成路线如下式所示：

[0334]



[0335] 合成方法为：

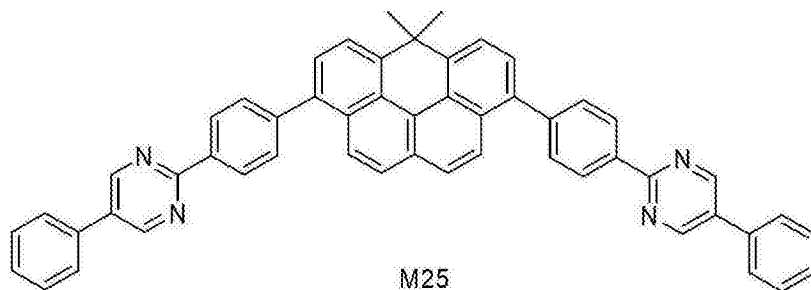
[0336] 合成步骤同于实施例 21，只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶，得到黄色固体产物。

[0337] 产物 MS (m/e): 728, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>): 理论值 C: 87.33%, H: 4.98%, N: 7.69%。实测值 C: 87.31%, H: 4.99%, N: 7.70%。核磁图谱 (1H) 如附图 7 所示。

[0338] 实施例 33

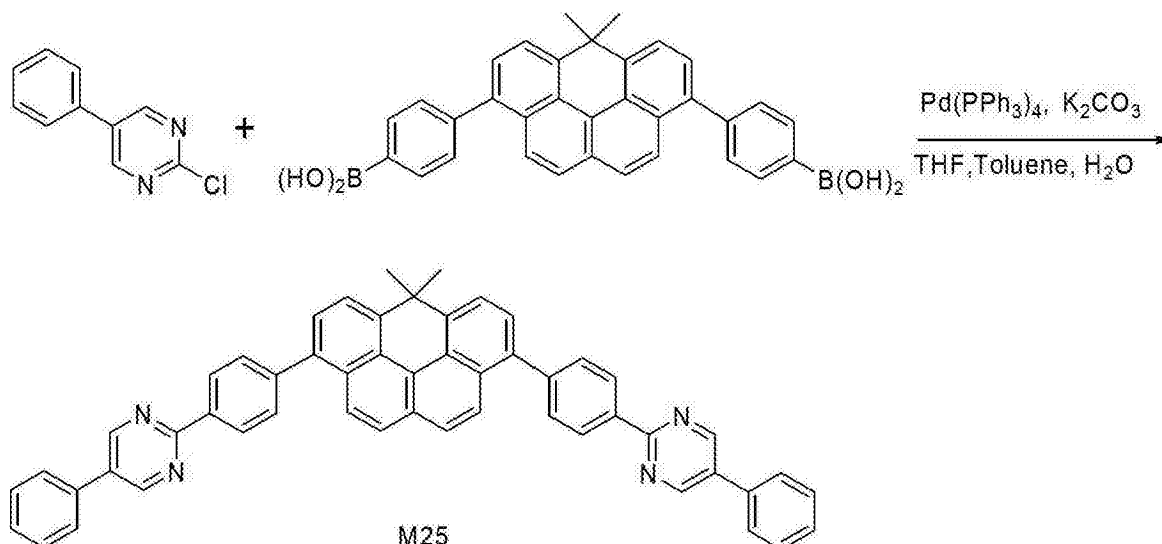
[0339] 本实施例是合成化合物 M25：

[0340]



[0341] 合成路线如下式所示：

[0342]



[0343] 合成方法为：

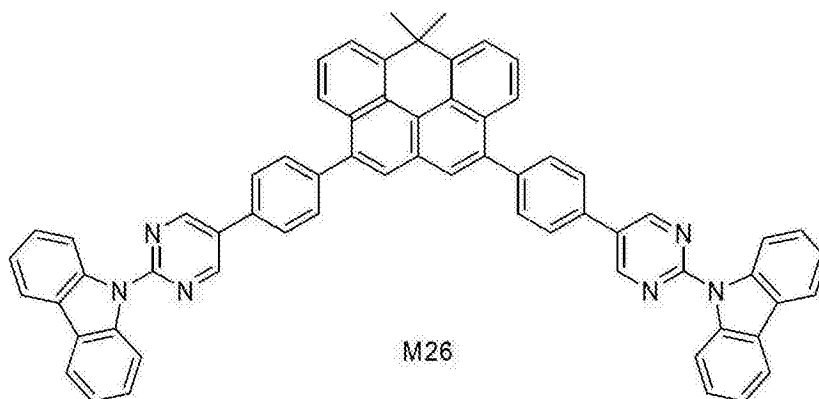
[0344] 合成步骤同于实施例 22，只是将其中的一种原料 4,6-二苯基-2-氯嘧啶改变为 5-苯基-2-氯嘧啶，得到黄色固体产物。

[0345] 产物 MS (m/e): 728, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>): 理论值 C : 87.33%, H : 4.98%, N : 7.69%。  
实测值 C : 87.40%, H : 4.95%, N : 7.65%。

[0346] 实施例 34

[0347] 本实施例是合成化合物 M26：

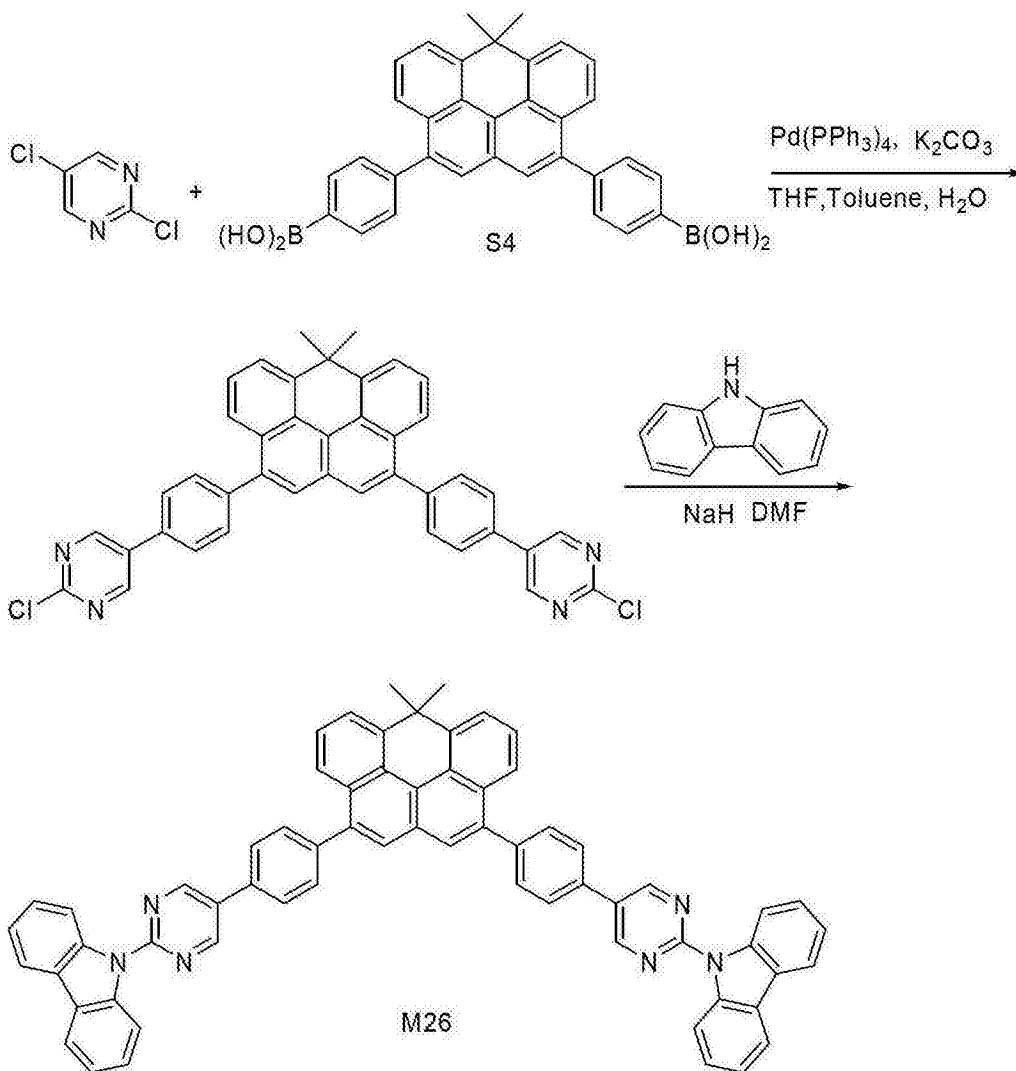
[0348]



[0349] 合成路线如下式所示：

[0350]





[0351] 合成方法为：

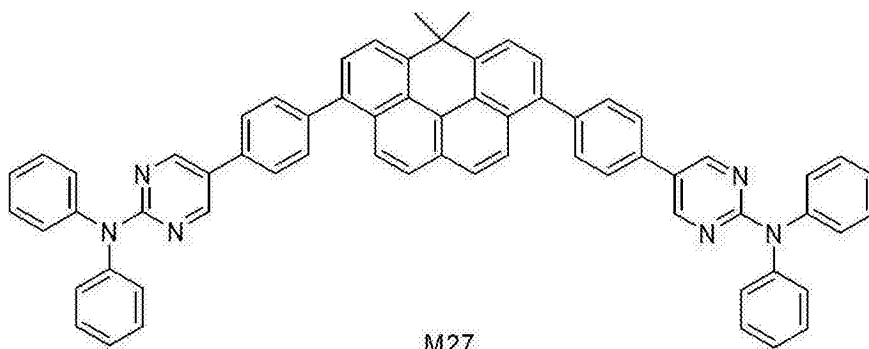
[0352] 第一步同实施例 21 第一步，将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶，其它原材料不变，合成出二氯中间体；第二步同实施例 14 第二步，用这里合成出的二氯中间体取代原步骤中的二氯中间体，其它原材料不变，合成出最终黄色固体产物。

[0353] 产物 MS (m/e): 906, 元素分析 ( $\text{C}_{65}\text{H}_{42}\text{N}_6$ ): 理论值 C : 86.07%, H : 4.67%, N : 9.27%。实测值 C : 86.00%, H : 4.70%, N : 9.30%。

[0354] 实施例 35

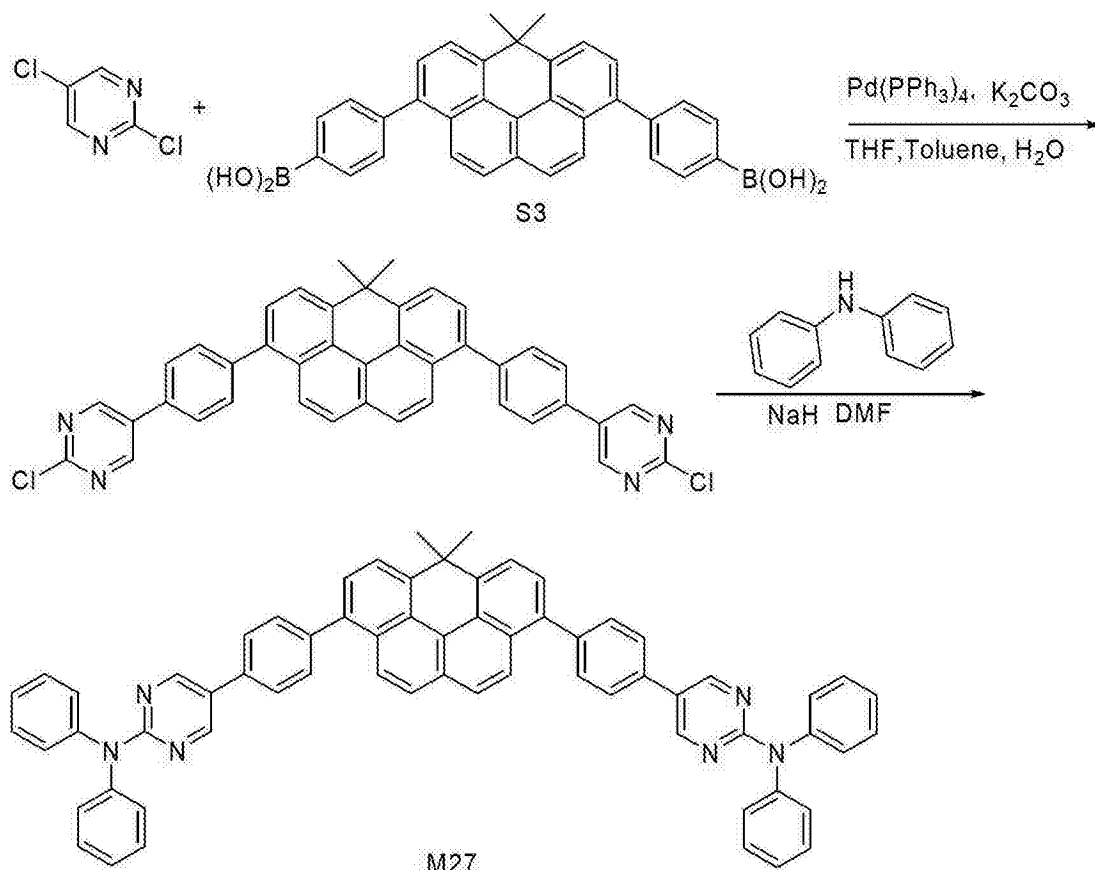
[0355] 本实施例是合成化合物 M27：

[0356]



[0357] 合成路线如下式所示：

[0358]



[0359] 合成方法为：

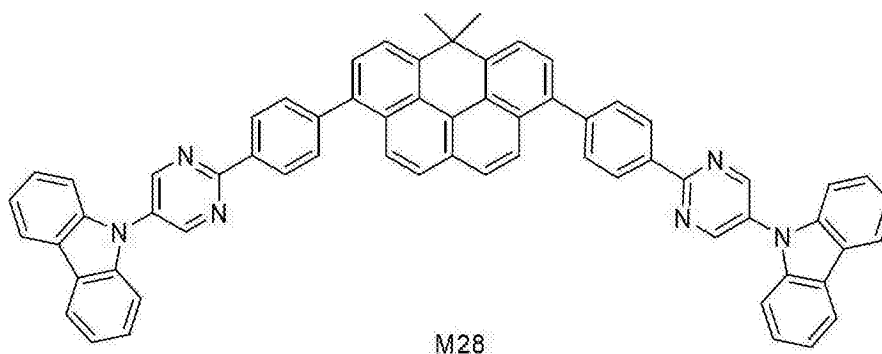
[0360] 第一步同实施例 23 第一步,将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶,其它原材料不变,合成出二氯中间体;第二步同实施例 19 的,用这里合成出的二氯中间体取代实施例 30 中的二氯中间体,其它原材料不变,合成出最终黄色固体产物。

[0361] 产物 MS (m/e):910,元素分析(C<sub>65</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :85.69%, H :5.09%, N :9.22%。实测值 C :85.65%, H :5.11%, N :9.24%。

[0362] 实施例 36

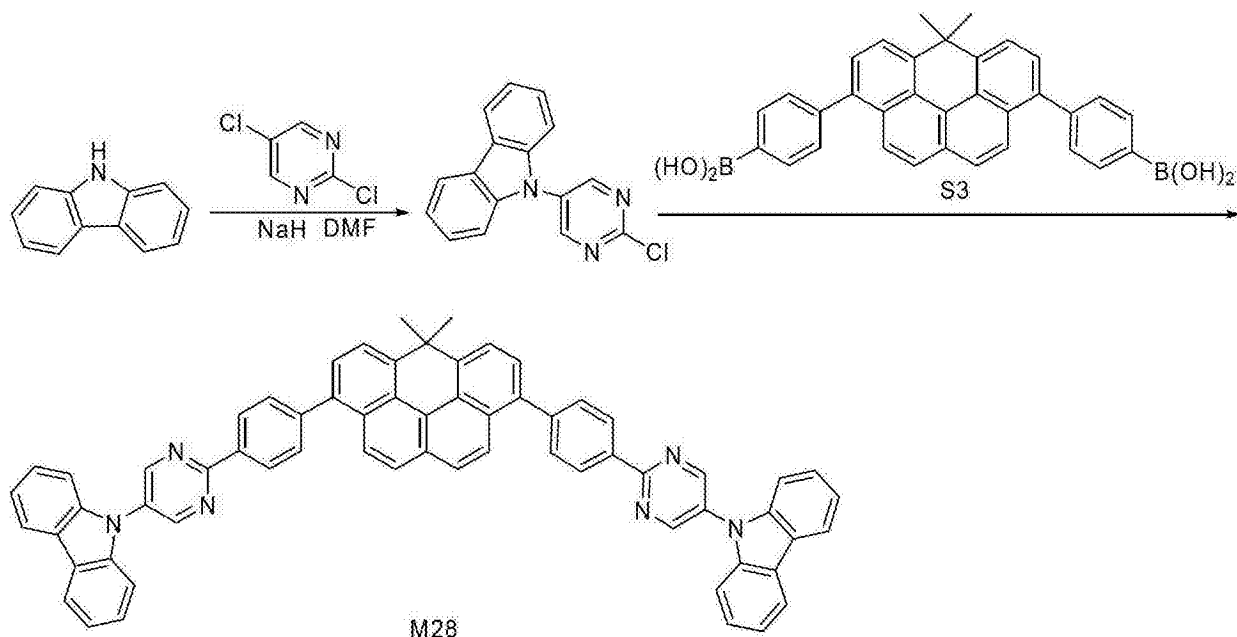
[0363] 本实施例是合成化合物 M28：

[0364]



[0365] 合成路线如下式所示：

[0366]



[0367] 合成方法为：

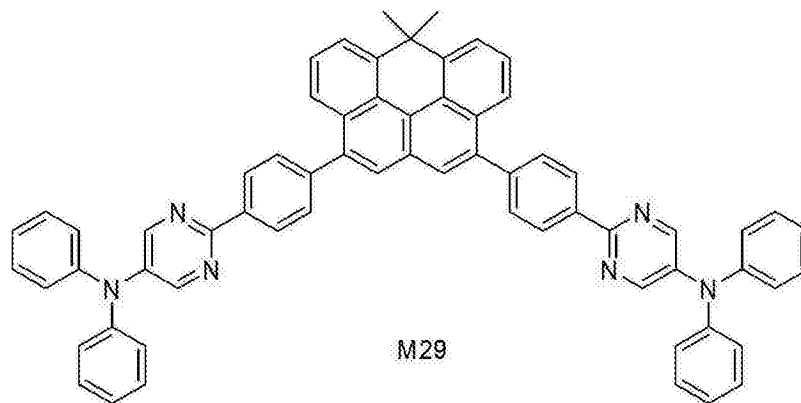
[0368] 第一步同用实施例 12 第一步，将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶，其它原材料不变，合成出一氯中间体；第二步同实施例 22，用这里合成出的一氯中间体取代原步骤中的一氯中间体，其它原材料不变，合成出最终黄色固体产物。

[0369] 产物 MS (m/e):906, 元素分析 (C<sub>65</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :86.07%, H :4.67%, N :9.27%。实测值 C :86.02%, H :4.69%, N :9.29%。核磁图谱 (<sup>1</sup>H) 如附图 8 所示。

[0370] 实施例 37

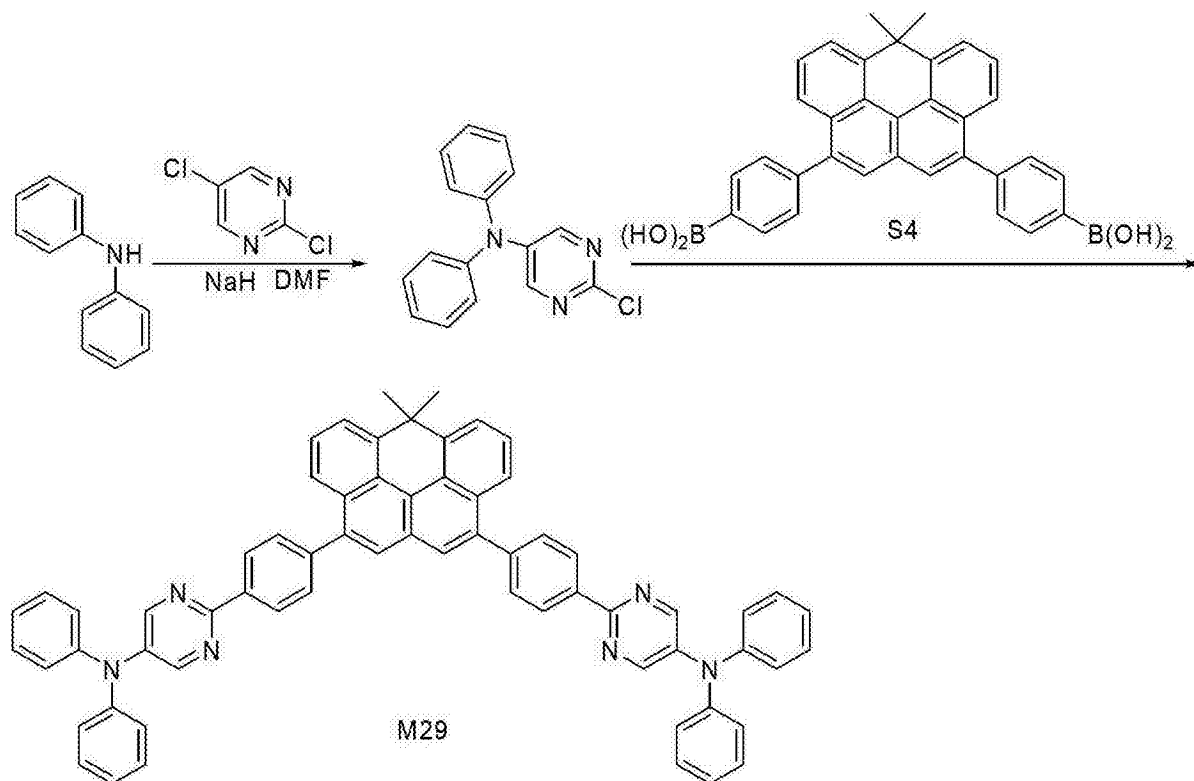
[0371] 本实施例是合成化合物 M29：

[0372]



[0373] 合成路线如下式所示：

[0374]



[0375] 合成方法为：

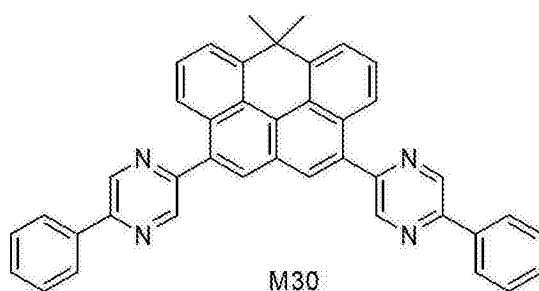
[0376] 第一步同实施例 16 第一步，将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯嘧啶，其它原材料不变，合成出一氯中间体；第二步同实施例 21 第一步，用这里合成出的一氯中间体取代原步骤中的一氯中间体，其它原材料不变，合成出最终黄色固体产物。

[0377] 产物 MS (m/e):910, 元素分析 (C<sub>65</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :85.69%, H :5.09%, N :9.22%。  
实测值 C :85.66%, H :5.10%, N :9.24%。

[0378] 实施例 38

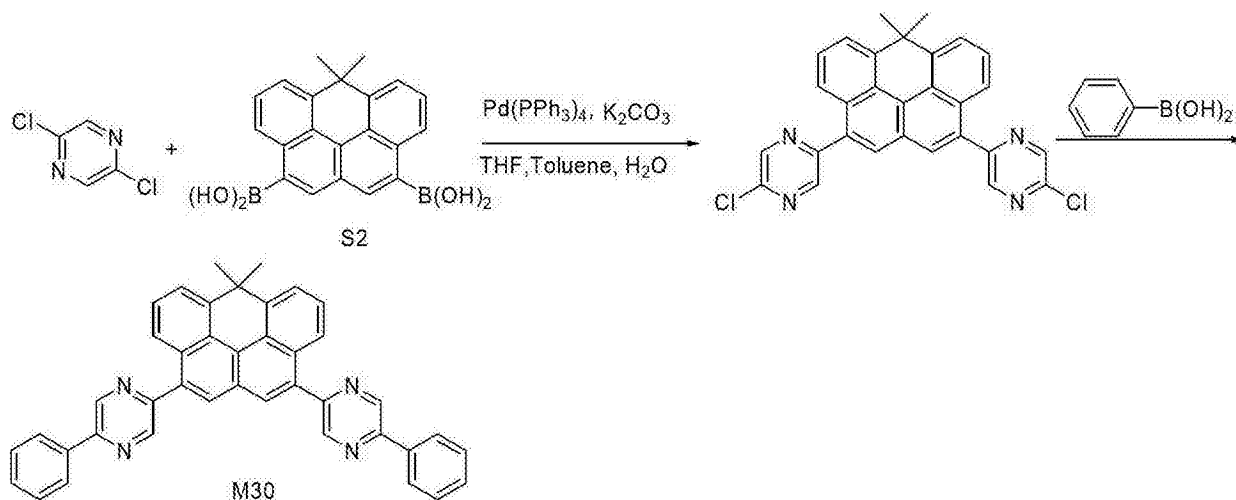
[0379] 本实施例是合成化合物 M30：

[0380]



[0381] 合成路线如下式所示：

[0382]



[0383] 合成方法为：

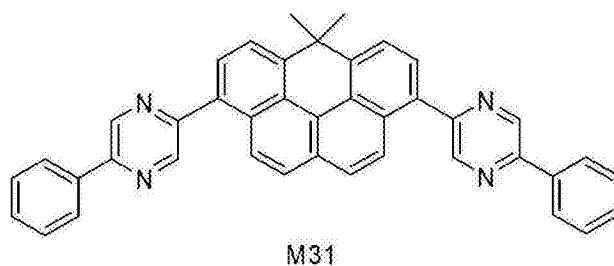
[0384] 按实施例 9 的步骤合成，只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯吡嗪，在第二步的合成中，用苯基硼酸代替苯基频那醇酯，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，合成出黄色固体最终产物。

[0385] 产物 MS (m/e): 576, 元素分析 ( $\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_4$ ): 理论值 C : 85.39%, H : 4.89%, N : 9.72%。实测值 C : 85.42%, H : 4.88%, N : 9.70%。

[0386] 实施例 39

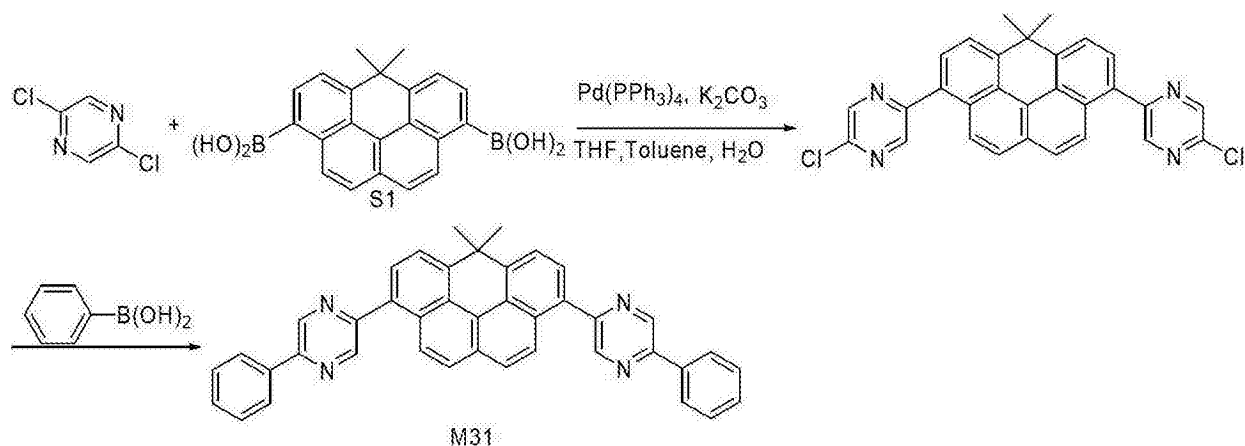
[0387] 本实施例是合成化合物 M31：

[0388]



[0389] 合成路线如下式所示：

[0390]



[0391] 合成方法为：

[0392] 按实施例 10 的步骤合成，只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 3,5-二氯吡嗪，在第二步的合成中，用苯基硼酸代替苯基频那醇酯，其它试剂、溶剂和反应条件均

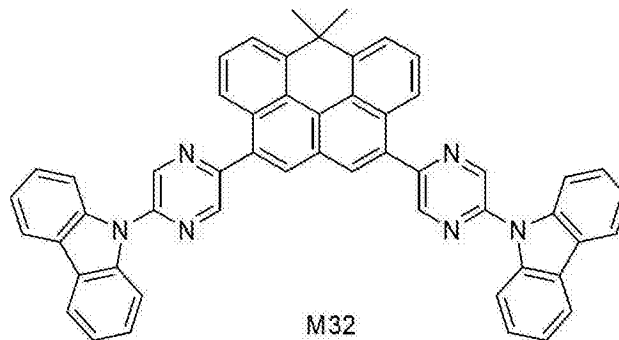
不变,合成出黄色固体最终产物。

[0393] 产物 MS (m/e):576,元素分析(C<sub>41</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>):理论值 C :85.39%,H :4.89%,N :9.72%。  
实测值 C :85.38%,H :4.88%,N :9.74%。

[0394] 实施例 40

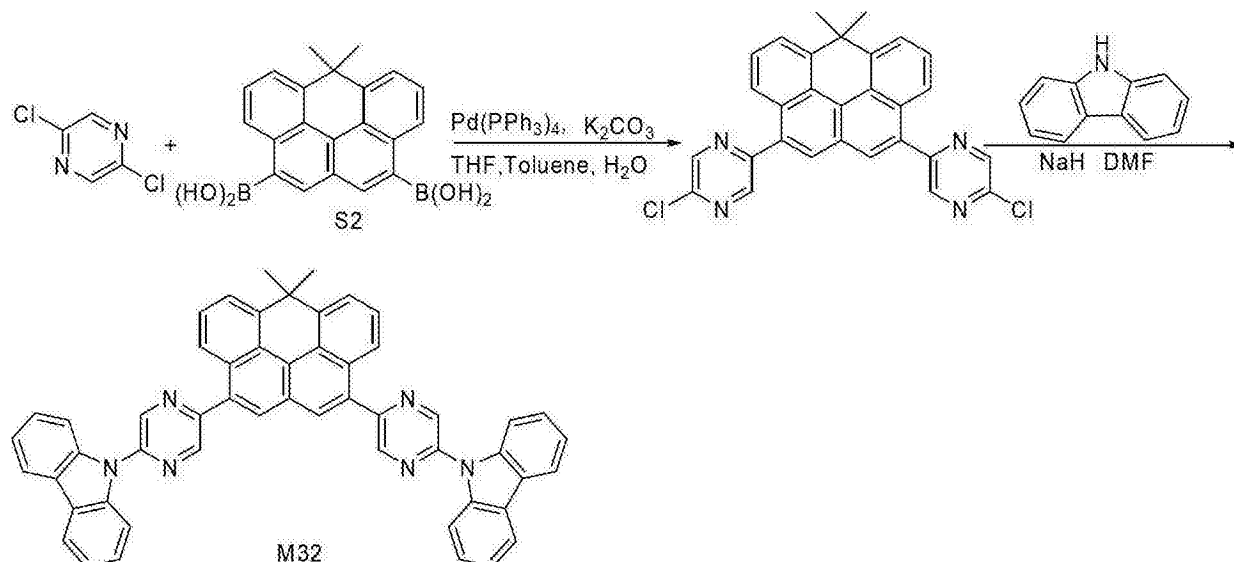
[0395] 本实施例是合成化合物 M32 :

[0396]



[0397] 合成路线如下式所示 :

[0398]



[0399] 合成方法为 :

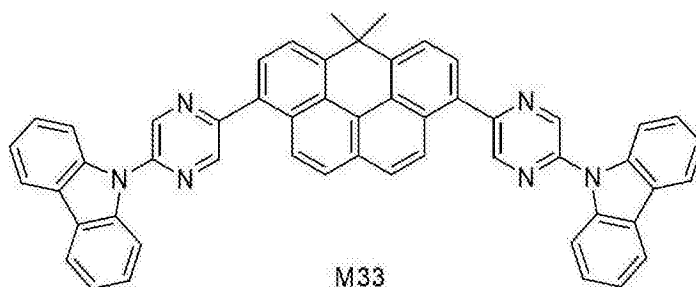
[0400] 第一步同实施例 9 中的第一步,只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯吡嗪,得到二氯中间体;第二步同实施例 14 第二步,用这里合成出的二氯中间体取代原步骤中的二氯中间体,其它原材料不变,合成出最终黄色固体产物。

[0401] 产物 MS (m/e):754,元素分析(C<sub>53</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :84.33%,H :4.54%,N :11.13%。  
实测值 C :84.30%,H :4.55%,N :11.15%。

[0402] 实施例 41

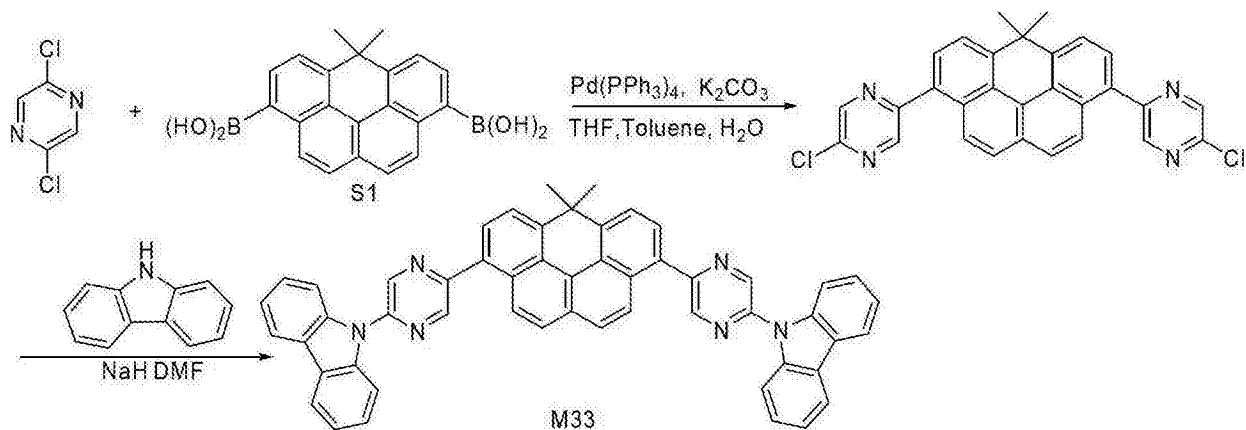
[0403] 本实施例是合成化合物 M33 :

[0404]



[0405] 合成路线如下式所示：

[0406]



[0407] 合成方法为：

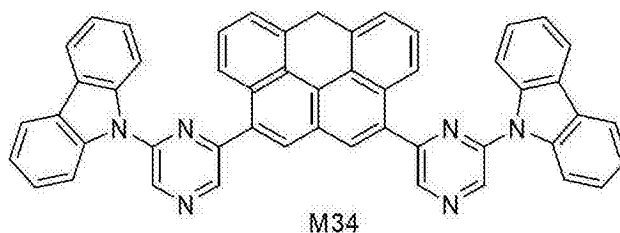
[0408] 第一步同按实施例 10 中的第一步，只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯吡嗪，得到二氯中间体；第二步同实施例 14 第二步，用这里合成出的二氯中间体取代原步骤中的二氯中间体，其它原材料不变，合成出最终黄色固体产物。

[0409] 产物 MS (m/e):754, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :84.33%, H :4.54%, N :11.13%。实测值 C :84.35%, H :4.55%, N :11.10%。核磁图谱 (<sup>1</sup>H) 如附图 9 所示。

[0410] 实施例 42

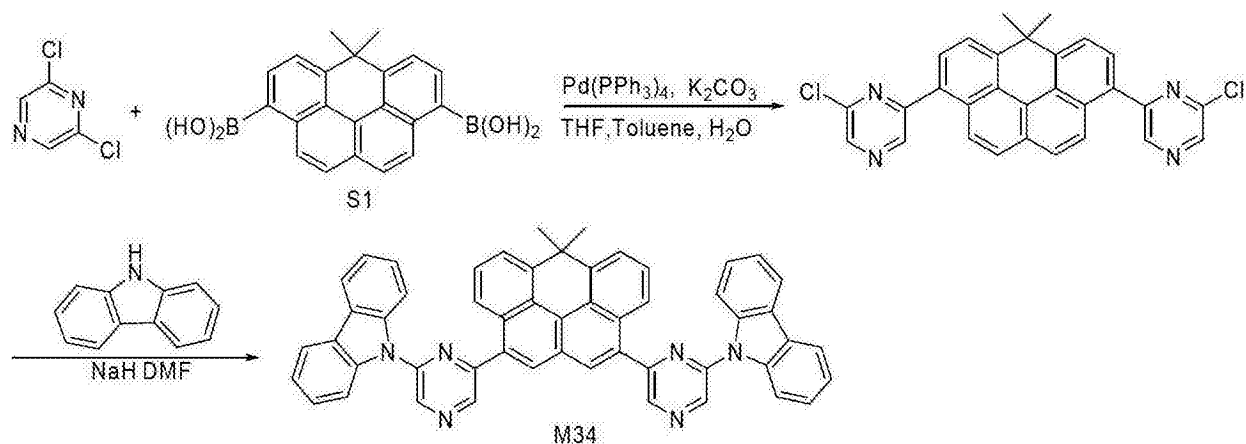
[0411] 本实施例是合成化合物 M34：

[0412]



[0413] 合成路线如下式所示：

[0414]



[0415] 合成方法为：

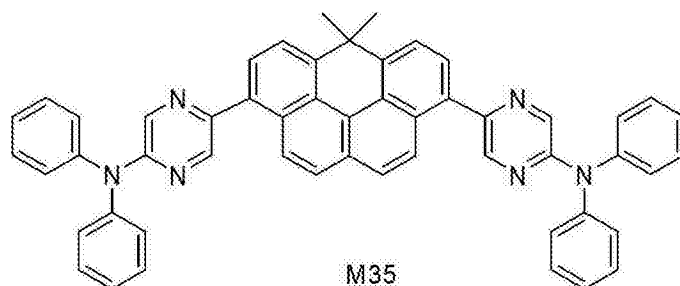
[0416] 第一步同实施例 10 中的第一步，只是将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 3,5-二氯吡嗪，得到二氯中间体；第二步同实施例 14 第二步，用这里合成出的二氯中间体取代原步骤中的二氯中间体，其它原材料不变，合成出最终黄色固体产物。

[0417] 产物 MS (m/e):754, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>): 理论值 C :84.33%, H :4.54%, N :11.13%。实测值 C :84.33%, H :4.54%, N :11.13%。

[0418] 实施例 43

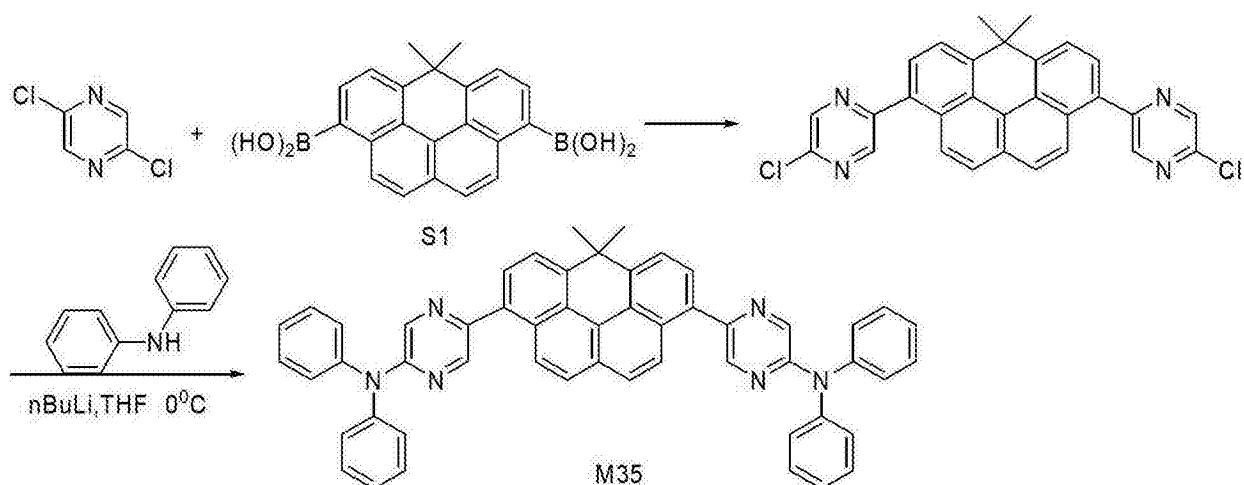
[0419] 本实施例是合成化合物 M35：

[0420]



[0421] 合成路线如下式所示：

[0422]



[0423] 合成方法为：

[0424] 第一步同实施例 10 第一步，将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 2,5-二氯



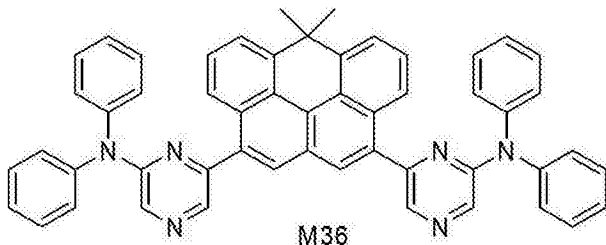
嘧啶,其它试剂、溶剂和反应条件均不变,合成出二氯中间体;第二步同实施例 30 的合成步骤,将其中的二氯中间体改变为这里第一步合成出的中间体,合成出黄色固体最终产物。

[0425] 产物 MS (m/e):758,元素分析(C<sub>53</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :83.88%,H :5.05%,N :11.07%。  
实测值 C :83.86%,H :5.06%,N :11.08%。

[0426] 实施例 44

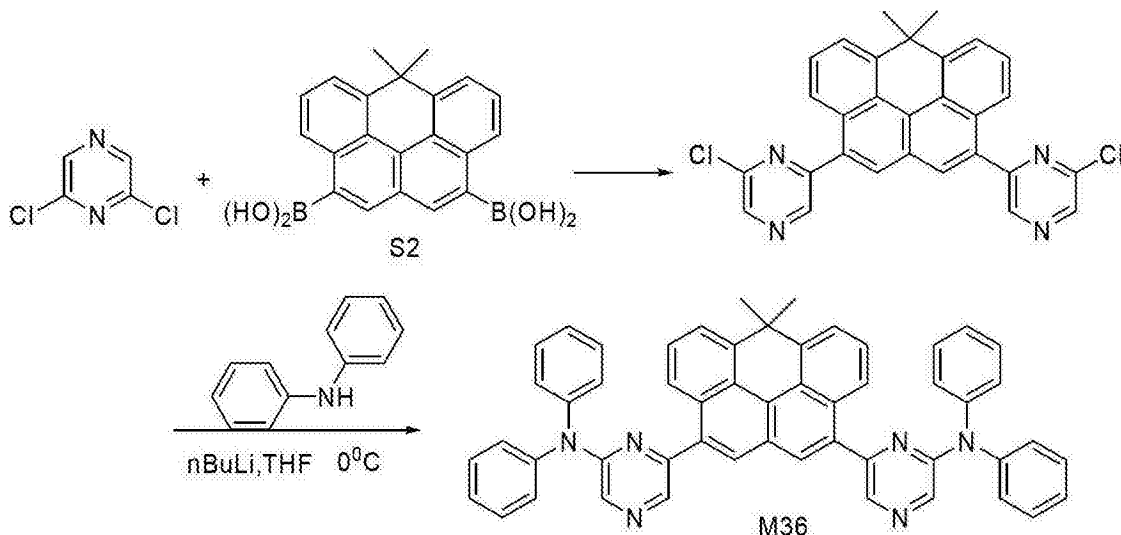
[0427] 本实施例是合成化合物 M36 :

[0428]



[0429] 合成路线如下式所示 :

[0430]



[0431] 合成方法为 :

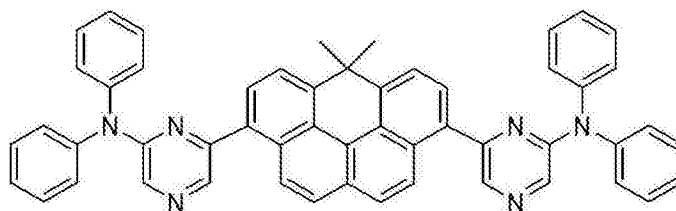
[0432] 第一步同实施例 9 第一步,将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 3,5-二氯嘧啶,其它试剂、溶剂和反应条件均不变,合成出二氯中间体,第二步同实施 30 的合成步骤,将其中的二氯中间体改变为这里第一步合成出的中间体,合成出黄色固体最终产物。

[0433] 产物 MS (m/e):758,元素分析(C<sub>53</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :83.88%,H :5.05%,N :11.07%。  
实测值 C :83.86%,H :5.09%,N :11.05%。

[0434] 实施例 45

[0435] 本实施例是合成化合物 M37 :

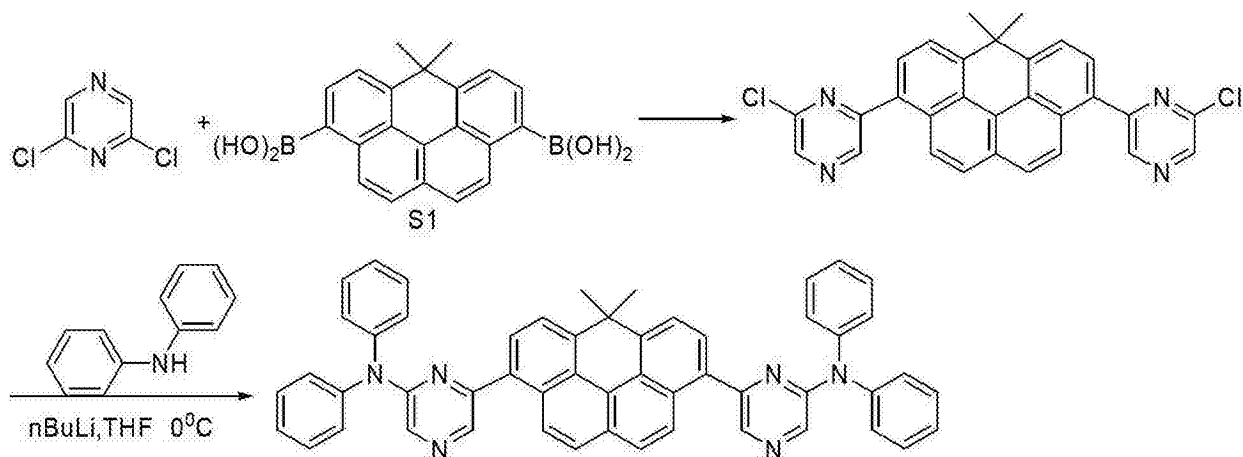
[0436]



M37

[0437] 合成路线如下式所示：

[0438]



M37

[0439] 合成方法为：

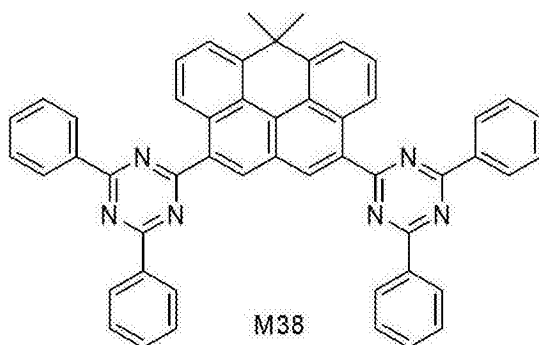
[0440] 第一步同实施例 10 第一步，将其中的一种原料 2,4,6-三氯嘧啶改变为 3,5-二氯嘧啶，其它试剂、溶剂和反应条件均不变，合成出二氯中间体；第二步实施 30 的合成步骤，将其中的二氯中间体改变为这里第一步合成出的中间体，合成出黄色固体最终产物。

[0441] 产物 MS (m/e):758, 元素分析 (C<sub>53</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :83.88%, H :5.05%, N :11.07%。实测值 C :83.82%, H :5.08%, N :11.10%。

[0442] 实施例 46

[0443] 本实施例是合成化合物 M38：

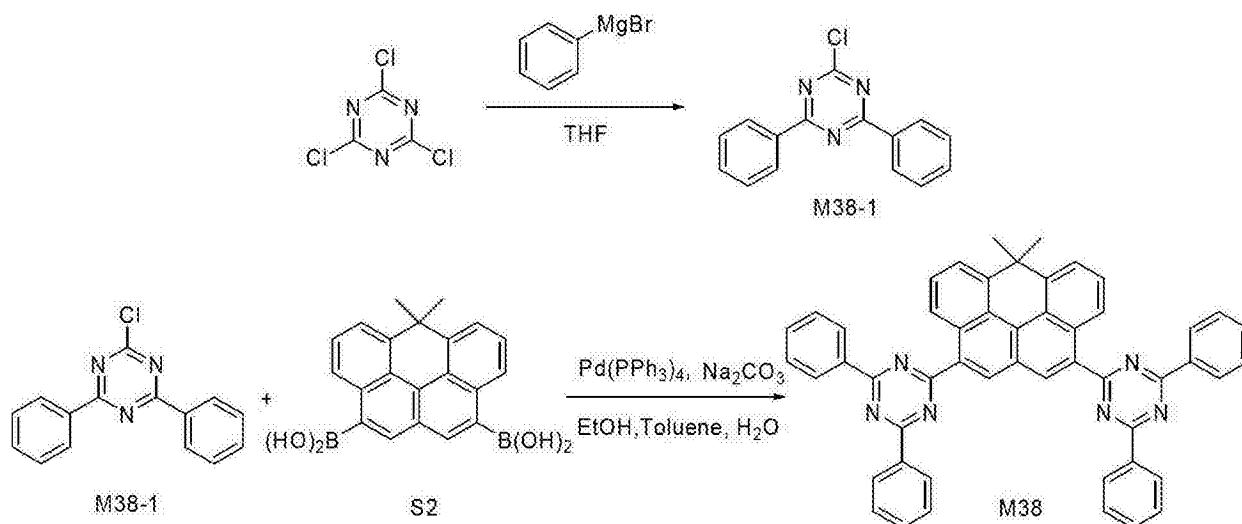
[0444]



M38

[0445] 合成路线如下式所示：

[0446]



[0447] 合成方法为：

[0448] M38-1：在一烘干的反应瓶中加入 2.9g (分子量 24, 0.121mol) 的镁屑, 100ml 的无水四氢呋喃, 加入少许碘, 氮气保护, 缓慢滴加 15.6g (分子量 156, 0.10mol) 溴苯与 100ml 的无水四氢呋喃形成的溶液, 反应开始后, 开动搅拌。滴加完毕, 回流搅拌 2 小时, 得到溴苯的格氏试剂。冷至室温。将 6.1g (分子量 183, 0.033mol) 的三聚氯氰溶于 200ml 的无水四氢呋喃中, 冷至 0-10°C。搅拌下, 将上面制备的溴苯格氏试剂滴加在该三聚氯氰溶液中。滴加完毕, 在 50°C 条件下搅拌 10 小时。冷至室温, 将反应混合物倾入 500ml 的 12% 的盐酸水溶液中, 减压蒸馏除四氢呋喃, 过滤, 得到固体产物。过一硅胶短柱, 用石油醚: 甲苯 (5:1) 淋洗, 得到白色固体产物 (M38-1) 5.4g (分子量 267, 0.0202mol), 收率 61%。

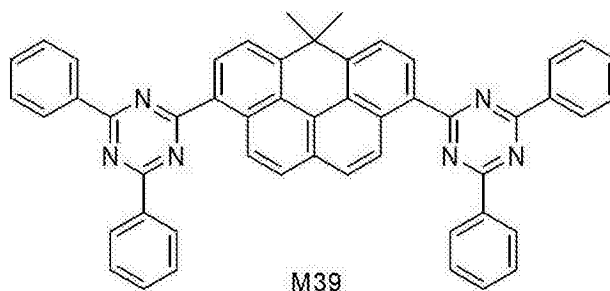
[0449] M38：在 N<sub>2</sub> 气保护下, 投料: 中间体 M38-1: 8.03g (分子量 267, 0.0301mol), 中间体 S2: 5.0g (分子量: 356, 0.014mol), 四(三苯基膦) 钯 2.0g (0.0017mol), 三环己基膦 6.72g (分子量 280, 0.024mol), 碳酸钠 6.7g (分子量 106, 0.0634mol), 甲苯 200ml, 乙醇 100ml, 100ml, 回流搅拌 5 小时, 反应结束。加入甲苯、饱和食盐水, 分出有机层, 蒸干, 用硅胶短柱分离, 1:1 的石油醚、氯仿混合溶剂淋洗, 产物再用甲苯重结晶, 得到 6.7g 黄色固体产物 M38, 收率 66%。

[0450] 产物 MS(m/e): 730, 元素分析 (C<sub>51</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>): 理论值 C: 83.81%, H: 4.69%, N: 11.50%。实测值 C: 83.82%, H: 4.70%, N: 11.48%。使用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (简称 MALDI-TOF-MS) 对化合物 M38 进行了测试, 其谱图见附图 14 所示。

[0451] 实施例 47

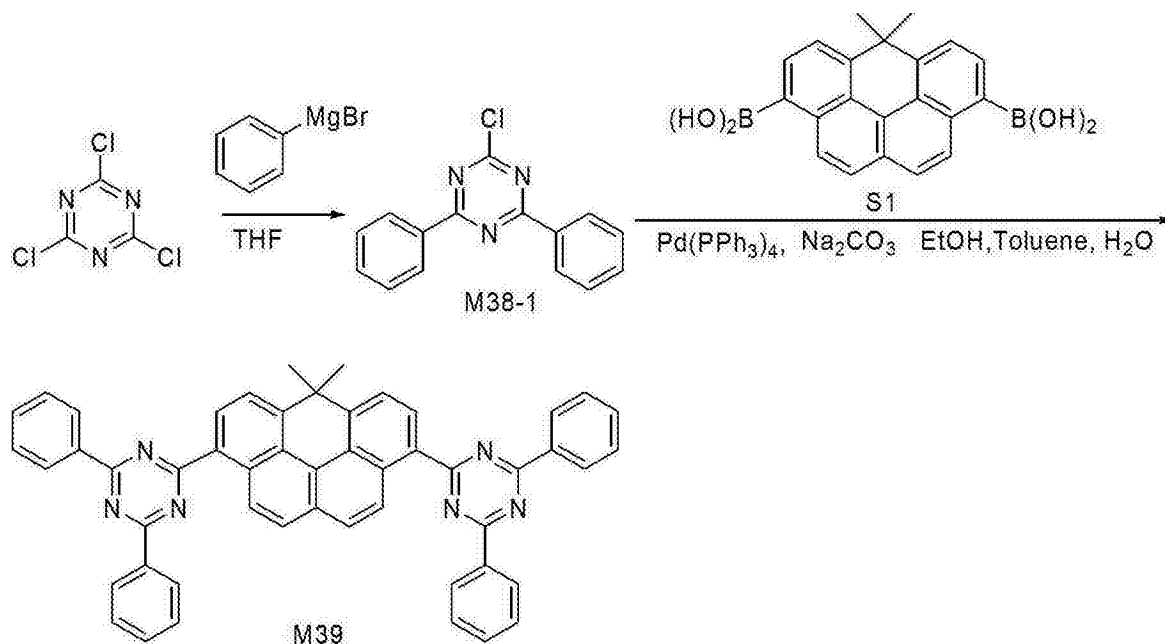
[0452] 本实施例是合成化合物 M39：

[0453]



[0454] 合成路线如下式所示：

[0455]



[0456] 合成方法为：

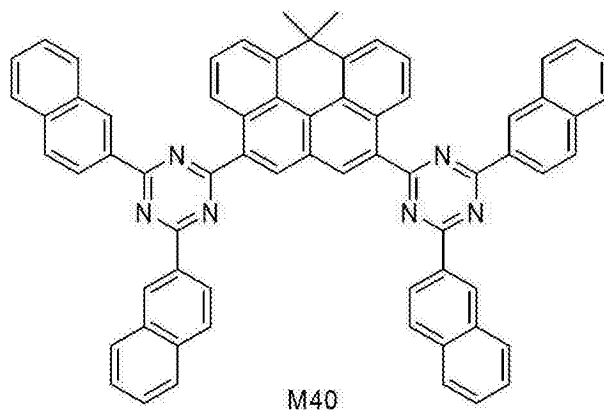
[0457] 参照实施例 46，只需将第二步中间体 S2 更换为 S1 即可，得到黄色固体最终产物。

[0458] 产物 MS (m/e):730, 元素分析 (C<sub>51</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>):理论值 C :83.81%, H :4.69%, N :11.50%。  
实测值 C :83.78%, H :4.71%, N :11.51%。

[0459] 实施例 48

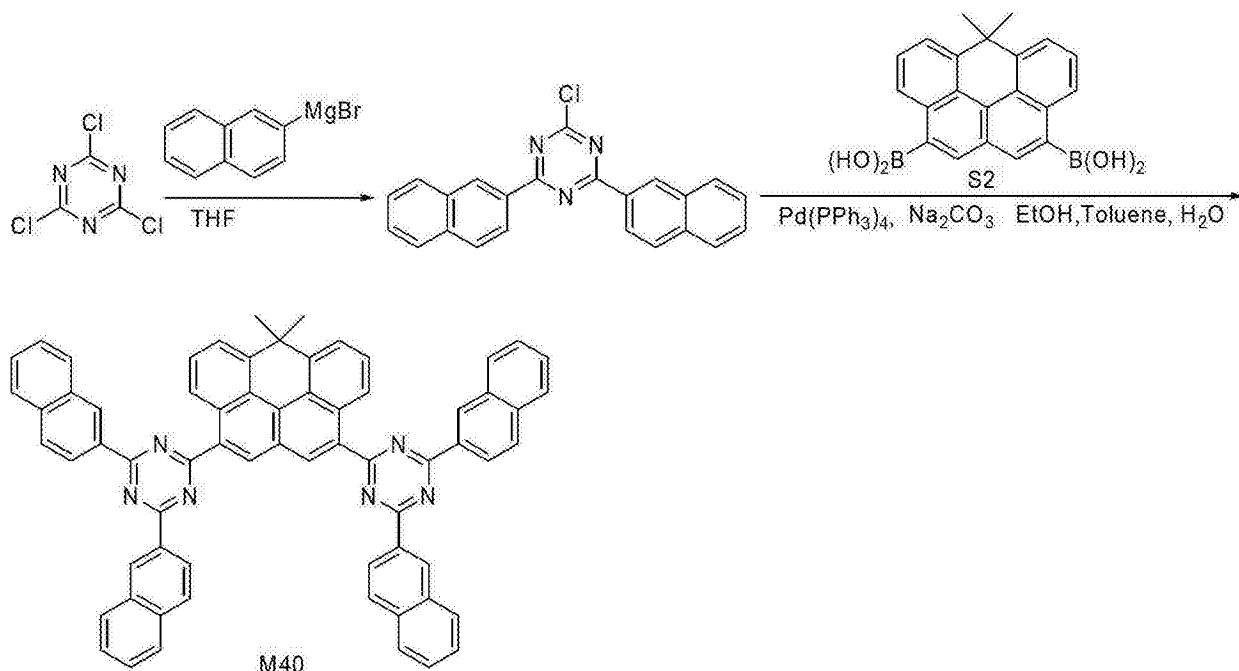
[0460] 本实施例是合成化合物 M40：

[0461]



[0462] 合成路线如下式所示：

[0463]



[0464] 合成方法为：

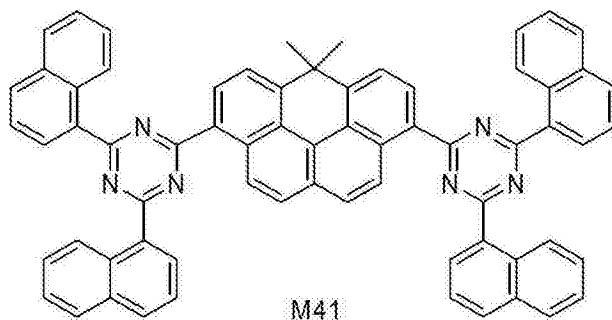
[0465] 参照实施例 46，只需将第一步溴苯的格式试剂更换为 2- 溴萘的格式试剂即可，得到黄色固体最终产物。

[0466] 产物 MS (m/e): 930, 元素分析 (C<sub>67</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>): 理论值 C : 86.43%, H : 4.55%, N : 9.03%。实测值 C : 86.46%, H : 4.54%, N : 9.01%。核磁图谱 (<sup>1</sup>H) 如附图 10 所示。

[0467] 实施例 49

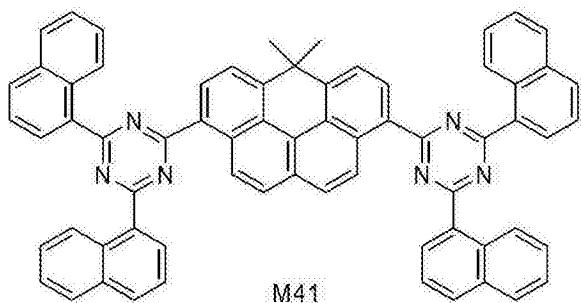
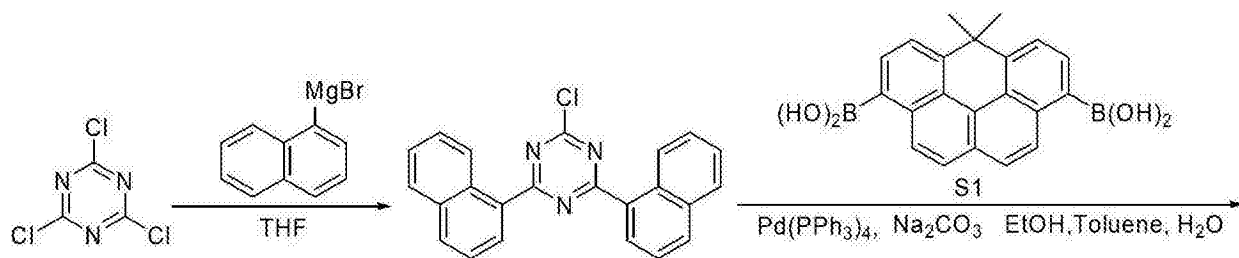
[0468] 本实施例是合成化合物 M41：

[0469]



[0470] 合成路线如下式所示：

[0471]



[0472] 合成方法为：

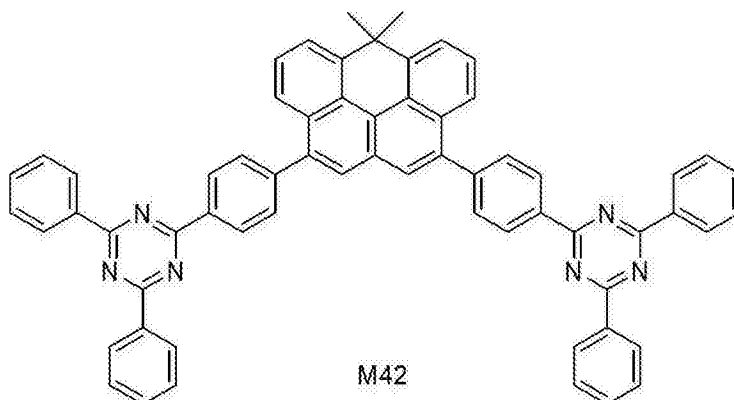
[0473] 参照实施例 47, 只需将第一步溴苯的格式试剂更换为 1- 溴萘的格式试剂即可, 得到黄色固体最终产物。

[0474] 产物 MS (m/e): 930, 元素分析 (C<sub>67</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>): 理论值 C : 86. 43%, H : 4. 55%, N : 9. 03%。  
实测值 C : 86. 41%, H : 4. 55%, N : 9. 05%。

[0475] 实施例 50

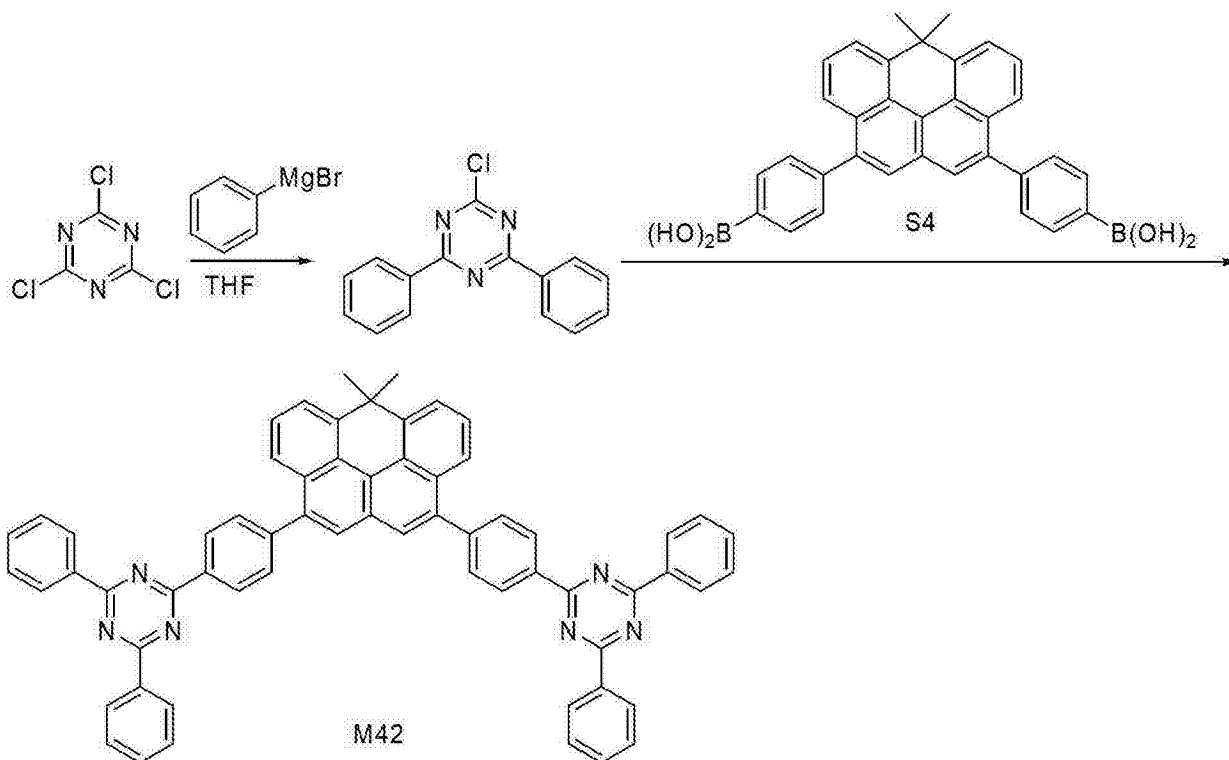
[0476] 本实施例是合成化合物 M42 :

[0477]



[0478] 合成路线如下式所示：

[0479]



[0480] 合成方法为：

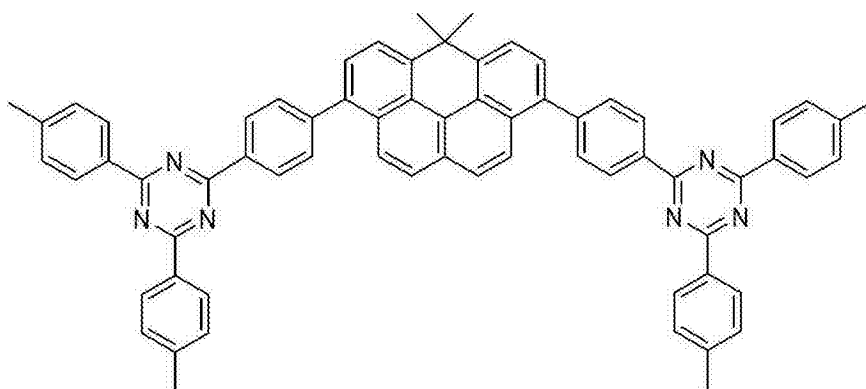
[0481] 合成步骤同于实施例 46，只是在第二步中将原材料 S2 换为 S4，合成出黄色固体最终产物。

[0482] 产物 MS (m/e):882, 元素分析 (C<sub>63</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>):C :85.69%, H :4.79%, N :9.52%。实测值 C :85.67%, H :4.80%, N :9.53%。

[0483] 实施例 51

[0484] 本实施例是合成化合物 M43：

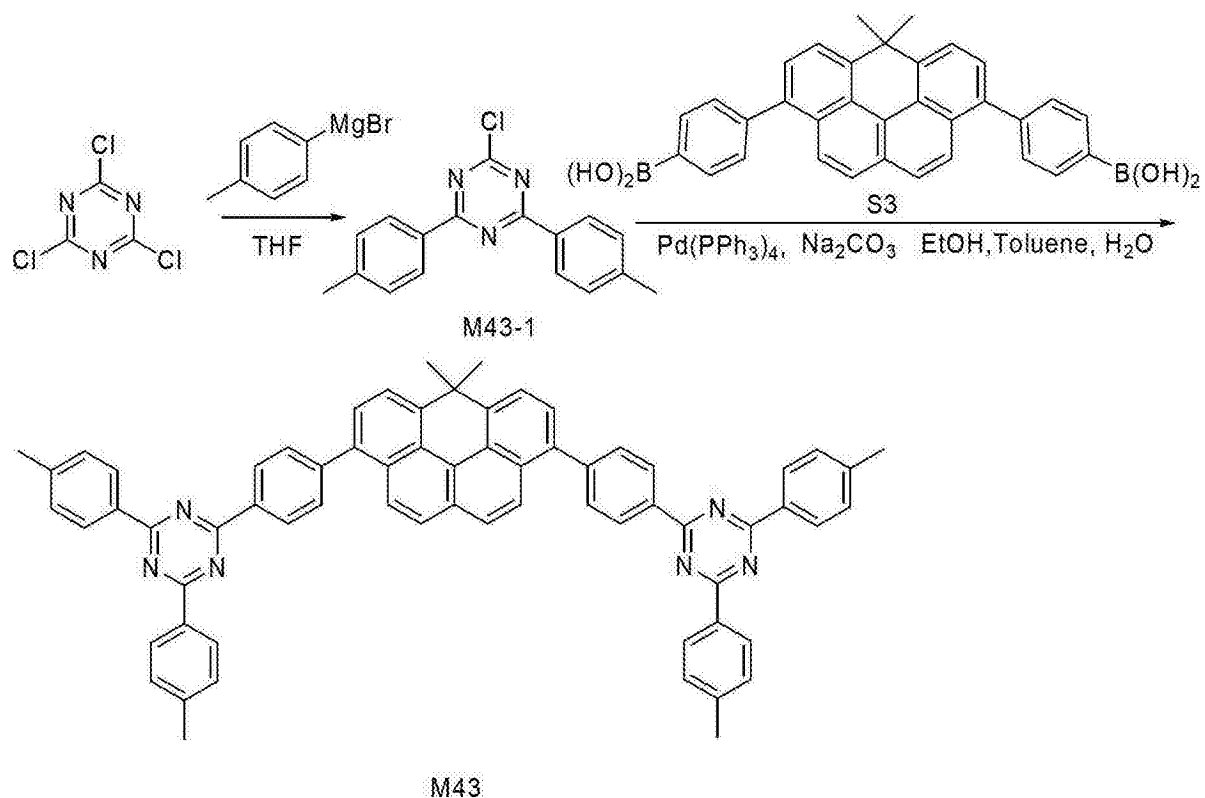
[0485]



M43

[0486] 合成路线如下式所示：

[0487]



[0488] 合成方法为：

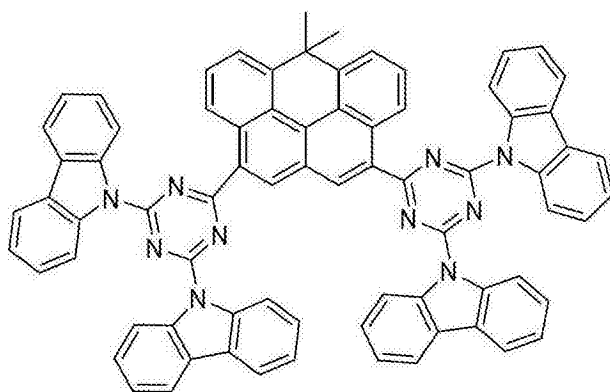
[0489] 合成步骤同于实施例 46，只是在第一步中将原材料溴苯格式试剂换成对甲基溴苯格式试剂，在第二步中将原材料 S2 换为 S3，合成出黄色固体最终产物。

[0490] 产物 MS (m/e): 939, 元素分析 (C<sub>67</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>): 理论值 C : 85.69%, H : 5.37%, N : 8.95%。实测值 C : 85.41%, H : 5.37%, N : 8.19%。核磁图谱 (<sup>1</sup>H) 如附图 11 所示。

[0491] 实施例 52

[0492] 本实施例是合成化合物 M44：

[0493]

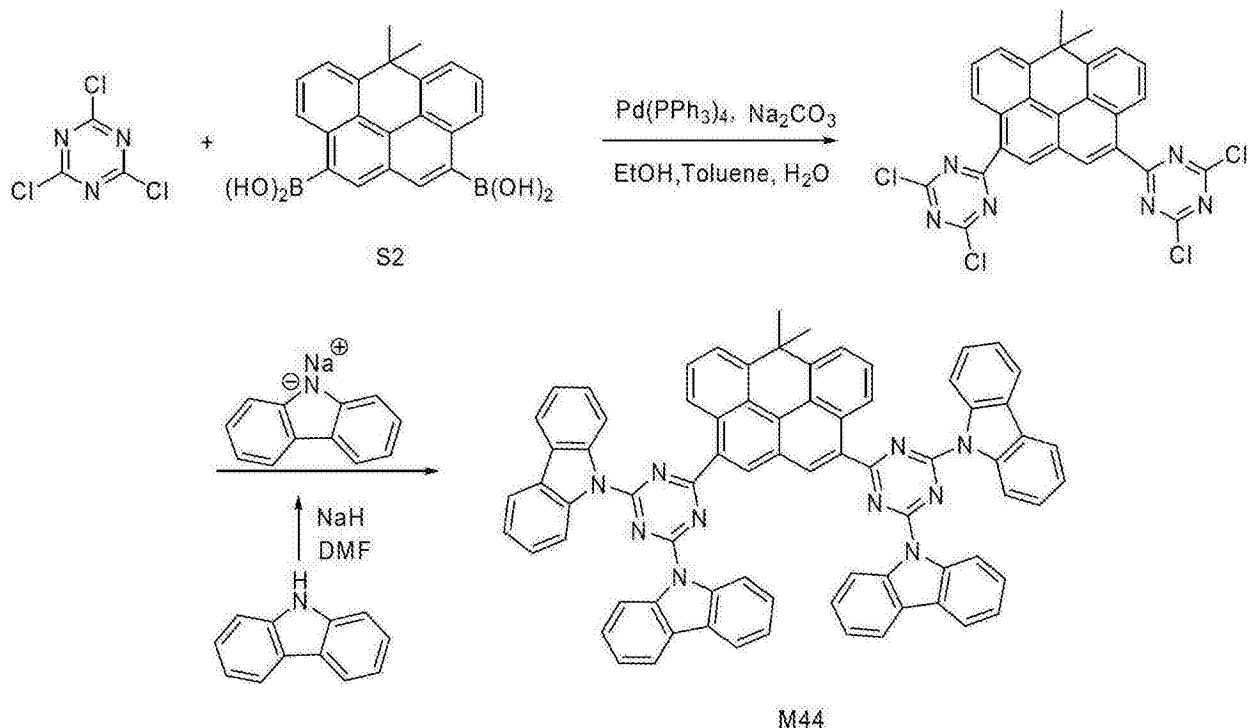


M44

[0494] 合成路线如下式所示：

[0495]





[0496] 合成方法为：

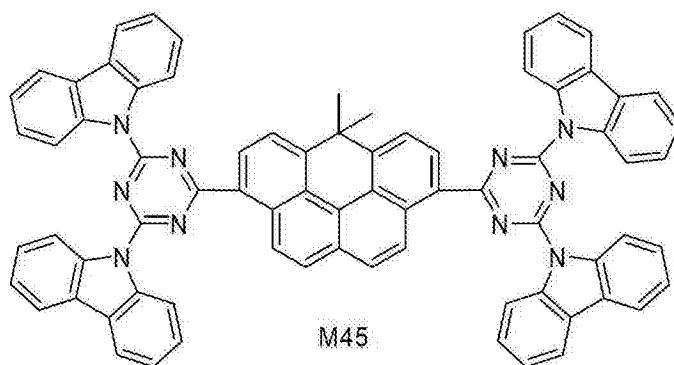
[0497] 合成步骤同于实施例 40，只是在第一步中将原材料 2,5-二氯吡嗪换成三聚氯氰，其它原材料不变，合成出最终固体产物。

[0498] 产物 MS (m/e):1087, 元素分析(C<sub>75</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>):理论值 C:82.85%, H:4.26%, N:12.88%;实测值 C:82.65%, H:4.36%, N:12.98%。核磁图谱(<sup>1</sup>H)如附图 12 所示。

[0499] 实施例 53

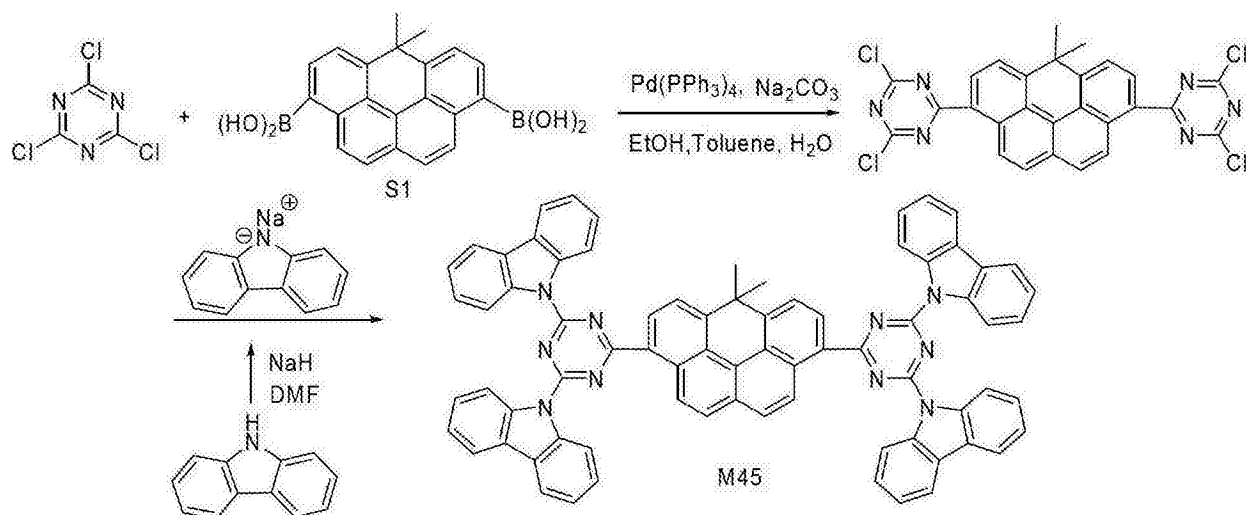
[0500] 本实施例是合成化合物 M45：

[0501]



[0502] 合成路线如下式所示：

[0503]



[0504] 合成方法为：

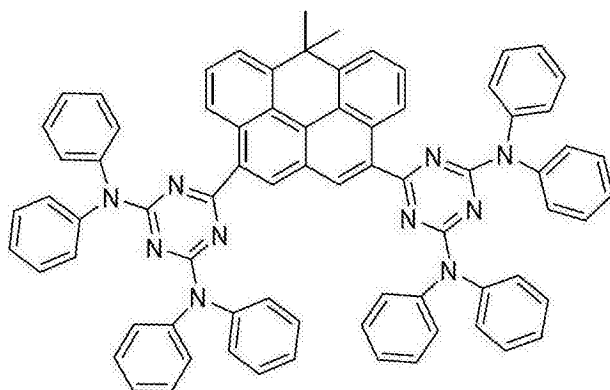
[0505] 合成步骤同于实施例 52, 只是在第二步中将原材料 S2 换成 S1, 其它原材料不变, 合成出最终固体产物。

[0506] 产物 MS (m/e): 1087, 元素分析 ( $\text{C}_{75}\text{H}_{46}\text{N}_{10}$ ): 理论值 C: 82.85%, H: 4.26%, N: 12.88%; 实测值 C: 82.65%, H: 4.36%, N: 12.98%。

[0507] 实施例 54

[0508] 本实施例是合成化合物 M46:

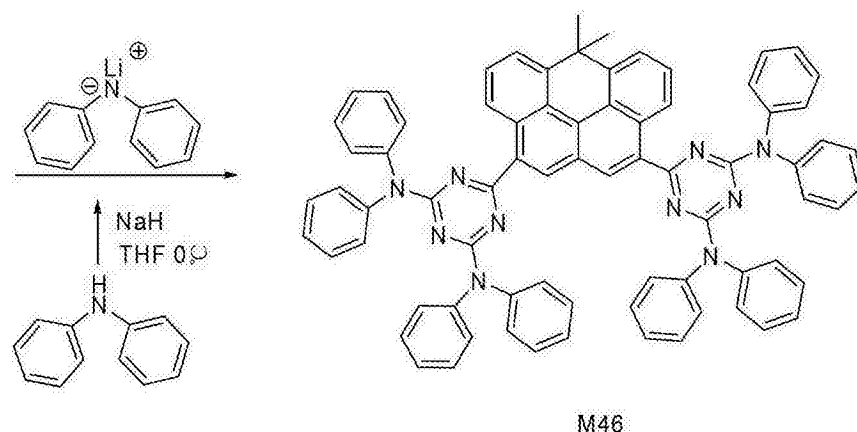
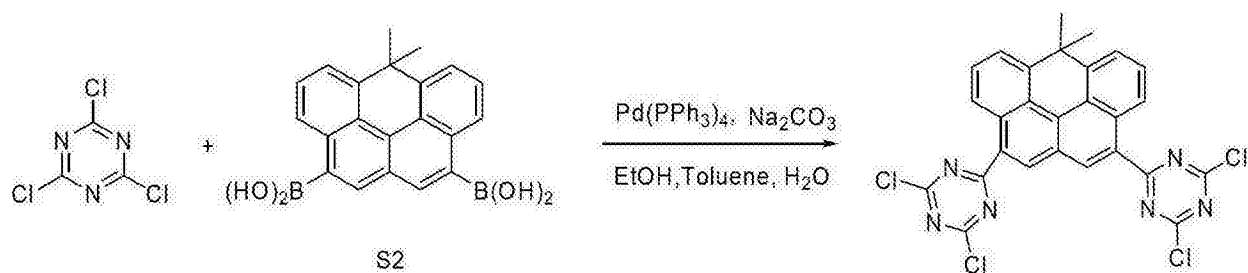
[0509]



M46

[0510] 合成路线如下式所示：

[0511]



[0512] 合成方法为：

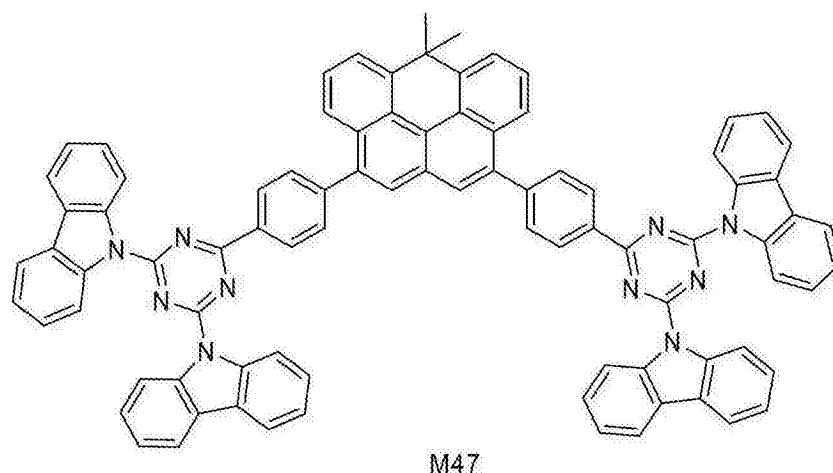
[0513] 合成步骤同于实施例 40，只是在第一步中将原材料 2,5-二氯吡嗪换成三聚氯氰，其它原材料不变，合成出最终固体产物。

[0514] 产物 MS (m/e) : 1095, 元素分析 (C<sub>75</sub>H<sub>54</sub>N<sub>10</sub>) : 理论值 C : 82.24% , H : 4.97% , N : 12.79% ; 实测值 C : 82.35% , H : 4.91% , N : 12.72% 。

[0515] 实施例 55

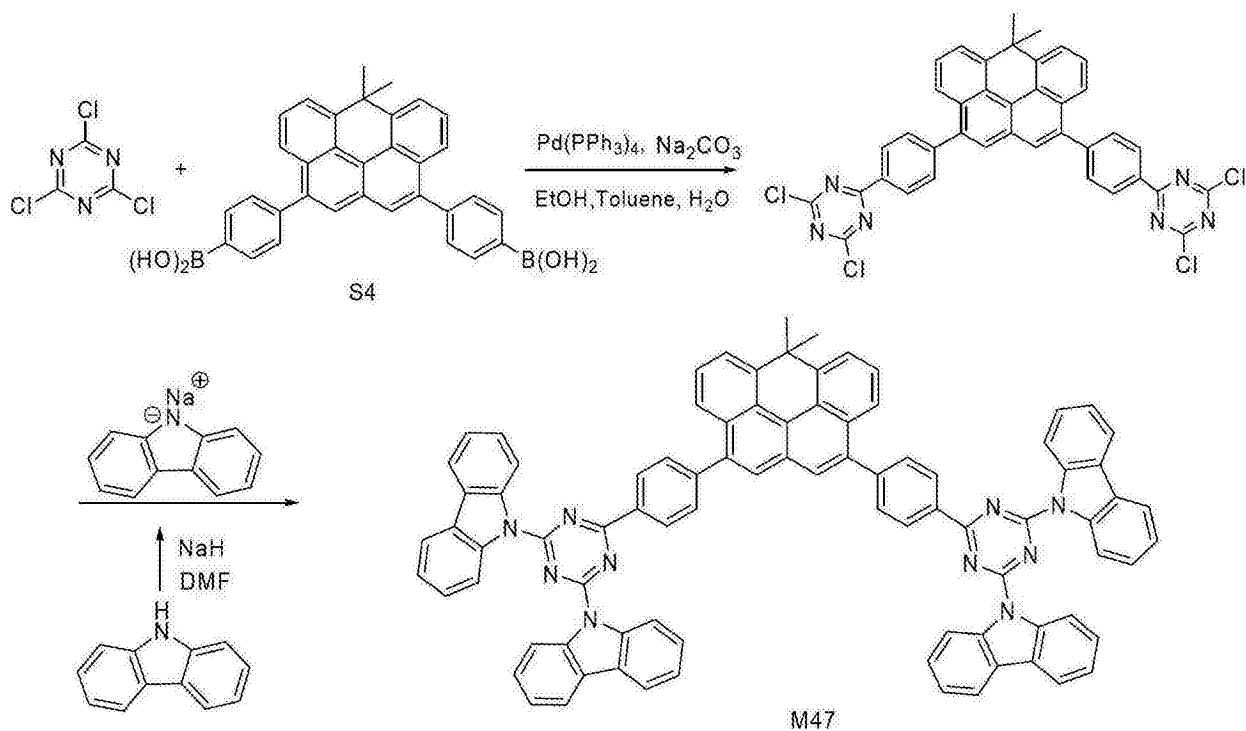
[0516] 本实施例是合成化合物 M47 :

[0517]



[0518] 合成路线如下式所示：

[0519]



[0520] 合成方法为：

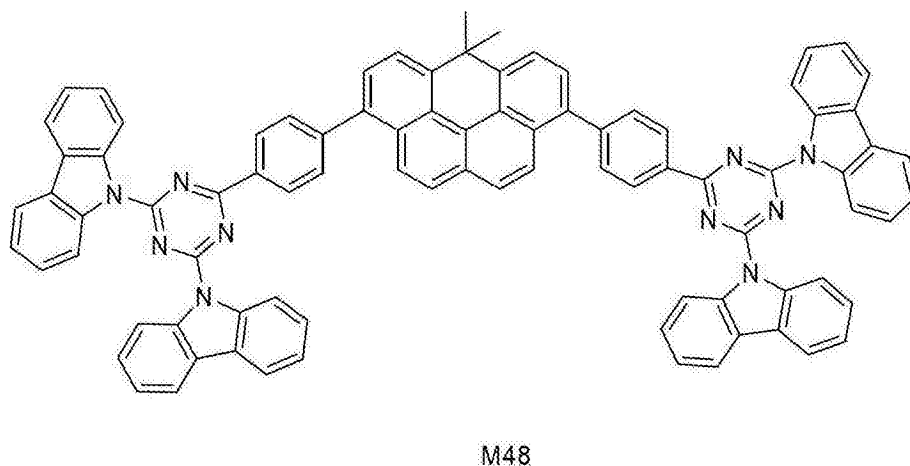
[0521] 合成步骤同于实施例 52，只是在第二步中将原材料 S2 换成 S4，其它原材料不变，合成出最终固体产物。

[0522] 产物 MS (m/e) : 1239, 元素分析 ( $\text{C}_{75}\text{H}_{54}\text{N}_{10}$ ) : 理论值 C : 84.31% , H : 4.39% , N : 11.30% ; 实测值 C : 84.21% , H : 4.45% , N : 11.34%。

[0523] 实施例 56

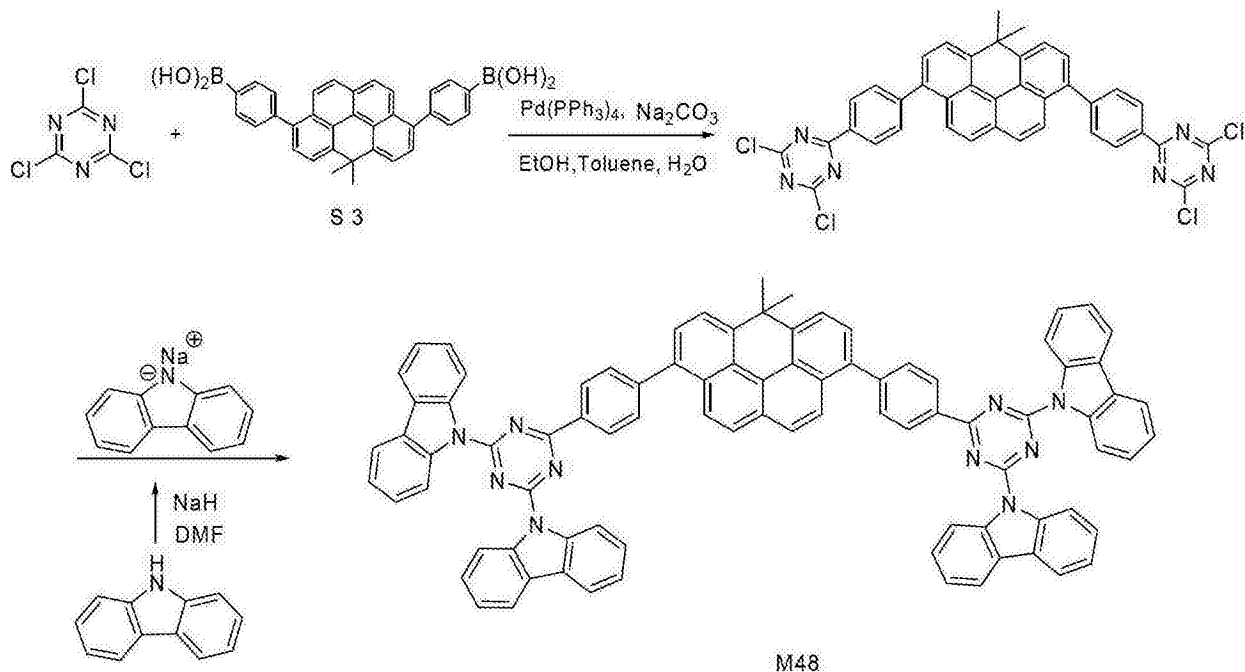
[0524] 本实施例是合成化合物 M48 :

[0525]



[0526] 合成路线如下式所示：

[0527]



[0528] 合成方法为：

[0529] 合成步骤同于实施例 52，只是在第二步中将原材料 S4 换成 S3，其它原材料不变，合成出最终固体产物。

[0530] 产物 MS (m/e):1239, 元素分析(C<sub>75</sub>H<sub>54</sub>N<sub>10</sub>):理论值 C:84.31%, H:4.39%, N:11.30%;实测值 C:84.21%, H:4.45%, N:11.34%。核磁图谱(<sup>1</sup>H)如附图 13 所示。

[0531] 实施例 57- 实施例 60 是本发明所述的 6,6- 二甲基 -6H- 苯并 [cd] 茚衍生物在 OLED 器件中应用的实施例。

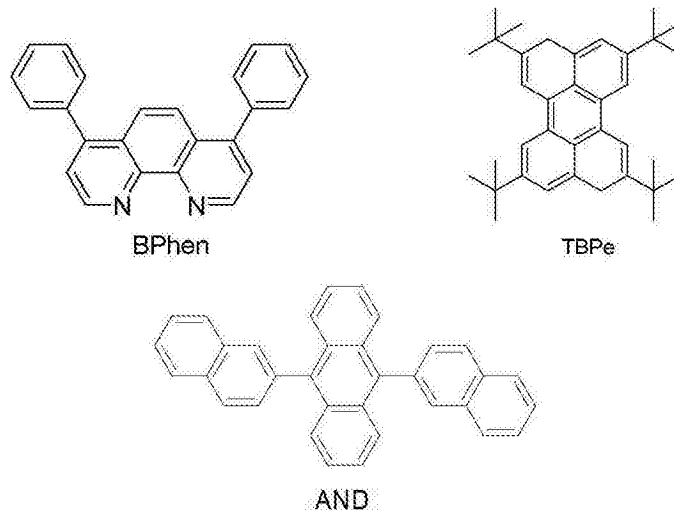
[0532] 实施例 57

[0533] 本实施例是制备器件的优选实施方式：

[0534] 为了方便比较本发明所述的 6,6- 二甲基 -6H- 苯并 [cd] 茚衍生物用于 OLED 中的电子传输材料的传输性能，本实施例采用简单电发光器件(基片/阳极/空穴传输层(HTL)/有机发光层(EL)/电子传输层(ETL)/阴极)，分别使用所述的 6,6- 二甲基 -6H- 苯并 [cd] 茚类化合物 M1 至 M48 作为电子传输材料例证，制备器件 OLED-1 至 OLED-48；以高效电子传输材料 Bphen 作为电子传输材料的比较材料，制备对比例器件 OLED-0。上述器件中发光层使用传统主体材料 ADN 和发光染料 TBPe 共掺杂蒸镀。

[0535] Bphen、ADN 和 TBPe 的结构为：

[0536]



[0537] 基片可以使用传统有机发光器件中的基板,例如:玻璃基板或塑料基板。在本实施例的器件制作中选用玻璃基板,ITO作阳极材料。

[0538] 空穴传输层可以采用各种三芳胺类材料。在本实施例的器件制作中所选用的空穴传输材料是N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(简称:NPB)。

[0539] 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、Li<sub>2</sub>O/Al等常见阴极结构。在本实施例的器件制作中所选用的电子注入材料是LiF,阴极材料是Al。

[0540] 器件制作的具体步骤:

[0541] 第一步: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;

[0542] 第二步: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,在上述阳极层膜上真空蒸镀NPB作为空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀膜厚为40nm;

[0543] 第三步:在空穴传输层之上采用双源共蒸的方法蒸镀ADN和TBPe作为器件的发光层(5wtTBPe客体掺杂),蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为30nm;

[0544] 第四步:在发光层之上分别真空蒸镀一层化合物M1至M48或Bphen分别作为器件OLED-1至OLED-48、OLED-0的电子传输层,其蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为20nm;

[0545] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀LiF和Al层作为器件的阴极,厚度为分别为0.5nm和150nm。

[0546] 本实施例中器件性能见下表(标准器件结构:ITO/NPB(40nm)/ADN:5wtTBPe(30nm)/电子传输材料(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)):

[0547]

器件编号	器件结构	要求亮度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	电压 (V)	电流效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )
OLED-0	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/BPhen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.9	6.0
OLED-1	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M1(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	6.4
OLED-2	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M2(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	6.4
OLED-3	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M3(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	6.5
OLED-4	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M4(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.3
OLED-5	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M5(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	6.3
OLED-6	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M6(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	6.6
OLED-7	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M7(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.3
OLED-8	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M8(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	6.4

[0548]

OLED-9	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M9(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	6.3
OLED-10	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M10(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.2
OLED-11	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M11(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.3
OLED-12	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M13(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.4
OLED-13	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M13(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	6.5
OLED-14	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M14(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.4
OLED-15	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M15(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.3	6.5
OLED-16	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M16(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.4
OLED-17	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M17(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.5
OLED-18	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M18(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.4
OLED-19	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M19(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.5
OLED-20	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M20(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.6
OLED-21	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M21(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.4
OLED-22	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M22(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.6
OLED-23	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M23(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.3
OLED-24	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M24(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.5
OLED-25	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M25(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	6.7

[0549]



OLED-26	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M26(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.6
OLED-27	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M27(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	6.6
OLED-28	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M28(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.4
OLED-29	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M29(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.5
OLED-30	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M30(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.4
OLED-31	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M31(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.3	6.4
OLED-32	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M32(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	6.5
OLED-33	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M33(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.5
OLED-34	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	6.5
OLED-35	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M35(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.4
OLED-36	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M36(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.5
OLED-37	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M37(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.4
OLED-38	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M38(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	6.8
OLED-39	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M39(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.5
OLED-40	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M40(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.7
OLED-41	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M41(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.5
OLED-42	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M42(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.6

[0550]

OLED-43	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M43(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.7
OLED-44	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M44(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.7
OLED-45	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M45(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.8
OLED-46	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M46(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	6.6
OLED-47	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M47(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.5
OLED-48	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M48(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.4

[0551] 以上结果表明,本发明的所述的6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘类化合物用于OLED中的电子传输材料,可以有效的降低起降电压,提高电流效率,是性能良好的电子传输材料。

[0552] 实施例 58

[0553] 本实施例是制备器件的优选实施方式:

[0554] 为了进一步测试本发明的所述的6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘类化合物用于OLED中的电子传输材料的传输性能,本实施例制备的器件OLED-49、OLED-50。本实施例中器件结构、所用材料、器件制备方式同实施例57,唯一不同的是将电子传输材料换成化合物M38,厚度分别为20nm和30nm。

[0555] 本实施例中器件性能见下表(标准器件结构:ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M38(厚度)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)):

[0556]

器件编号	器件结构	要求亮度 ( $\text{cd/m}^2$ )	电压 (V)	电流效率 ( $\text{cd/A}$ )
OLED-49	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M38(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.3	6.4
OLED-50	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/M38(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	6.6

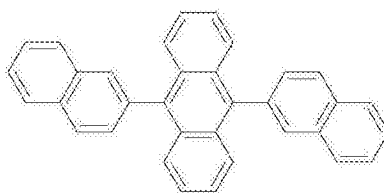
[0557] 以上结果表明,本发明的所述的6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘类化合物用于OLED中的电子传输材料,增加电子传输层的厚度,电压升高的同时,电流效率也增大;但与对比例相比,仍然能够明显的降低电压,提高电流效率,是性能良好的电子传输材料。

[0558] 实施例 59

[0559] 为了方便比较本发明所述的6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘类化合物用于OLED中的主体材料的性能,本实施例使用化合物M1至M48作为主体材料例证,制备的优选的器件实施例OLED-51至OLED-98;主体材料ADN作为主体材料的对比材料,制备器件实施例OLED-99;高效电子传输材料Bphen作为电子传输层,器件结构、所使用材料、制备方法同实

实施例 57。

[0560]



AND

[0561] 本实施例中器件性能如下表所示(标准器件结构:ITO/NPB(40nm)/主体材料:5%wt TBPe(30nm)/Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)):

[0562]

器件编号	器件结构	要求亮度 cd/m <sup>2</sup>	电压 (V)	电流效率 (cd/A)
OLED-99	ITO/NPB(40nm)/ADN:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	6.1	5.0
OLED-51	ITO/NPB(40nm)/M1:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.5
OLED-52	ITO/NPB(40nm)/M2:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	5.4
OLED-53	ITO/NPB(40nm)/M3:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.5
OLED-54	ITO/NPB(40nm)/M4:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.6
OLED-55	ITO/NPB(40nm)/M5:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.7
OLED-56	ITO/NPB(40nm)/M6:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.8
OLED-57	ITO/NPB(40nm)/M7:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.6
OLED-58	ITO/NPB(40nm)/M8:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.6
OLED-59	ITO/NPB(40nm)/M9:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	5.7
OLED-60	ITO/NPB(40nm)/M10:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	5.8
OLED-61	ITO/NPB(40nm)/M11:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.8

[0563]

OLED-62	ITO/NPB(40nm)/M12:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.7
OLED-63	ITO/NPB(40nm)/M13:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.7
OLED-64	ITO/NPB(40nm)/M14:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	5.6
OLED-65	ITO/NPB(40nm)/M15:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.6
OLED-66	ITO/NPB(40nm)/M16:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.8
OLED-67	ITO/NPB(40nm)/M17:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.7
OLED-68	ITO/NPB(40nm)/M18:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.8
OLED-69	ITO/NPB(40nm)/M19:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.6
OLED-70	ITO/NPB(40nm)/M20:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	5.6
OLED-71	ITO/NPB(40nm)/M21:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.5
OLED-72	ITO/NPB(40nm)/M22:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.8
OLED-73	ITO/NPB(40nm)/M23:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.8
OLED-74	ITO/NPB(40nm)/M24:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.7
OLED-75	ITO/NPB(40nm)/M25:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.6
OLED-76	ITO/NPB(40nm)/M26:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.8	5.9
OLED-77	ITO/NPB(40nm)/M27:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.9
OLED-78	ITO/NPB(40nm)/M28:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	5.6
OLED-79	ITO/NPB(40nm)/M29:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.6
OLED-80	ITO/NPB(40nm)/M30:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.7
OLED-81	ITO/NPB(40nm)/M31:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.7
OLED-82	ITO/NPB(40nm)/M32:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.5
OLED-83	ITO/NPB(40nm)/M33:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.6
OLED-84	ITO/NPB(40nm)/M34:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.4
OLED-85	ITO/NPB(40nm)/M35:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.6
OLED-86	ITO/NPB(40nm)/M36:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.6
OLED-87	ITO/NPB(40nm)/M37:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.4	5.5
OLED-88	ITO/NPB(40nm)/M38:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.6
OLED-89	ITO/NPB(40nm)/M39:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.5
OLED-90	ITO/NPB(40nm)/M40:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.7

[0564]

OLED-91	ITO/NPB(40nm)/M41:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.7
OLED-92	ITO/NPB(40nm)/M42:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.6
OLED-93	ITO/NPB(40nm)/M43:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.6
OLED-94	ITO/NPB(40nm)/M44:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.8
OLED-95	ITO/NPB(40nm)/M45:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.6	5.7
OLED-96	ITO/NPB(40nm)/M46:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.7	5.7
OLED-97	ITO/NPB(40nm)/M47:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.6
OLED-98	ITO/NPB(40nm)/M48:5%wtTBPe(30nm)/ Bphen (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)	1000.00	5.5	5.8

[0565] 以上结果表明,本发明的所述的6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘类化合物用于OLED中的发光主体材料,可以有效的降低起降电压,提高电流效率,是性能良好的发光主体材料。

[0566] 实施例 60

[0567] 本实施例是制备器件的优选实施方式:

[0568] 为了进一步比较本发明所述的6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘类化合物用于OLED中的主体材料的性能,本实施例制备的器件OLED-100、OLED-101、OLED-102,均采用简单电发光器件(基片/阳极/空穴传输层(HTL)/有机发光层(EL)/电子传输层(ETL)/阴极)。本实施例中器件结构、所用材料、器件制备方式同实施例57,唯一不同的是将发光层主体材料ADN换成所述的6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘类衍生物M17,而且与发光染料TBPe共掺杂的比例分别为5%、10%、15%,电子传输层材料换成所述的6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘类衍生物M38。

[0569] 本实施例中器件性能见下表:(标准器件结构:ITO/NPB(40nm)/主体材料:n%wtTBPe(30nm)/电子传输材料(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm))

[0570]

器件编号	器件结构	要求 亮度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	电压 (V)	电流效 率( $\text{cd}/\text{A}$ )
OLED-100	ITO/NPB(40nm)/M17:5%wtTBPe(30nm)/ (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm) M38	5000.00	5.4	6.8
OLED-101	ITO/NPB(40nm)/M17:10%wtTBPe(30nm)/ (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm) M38	5000.00	5.3	6.3

[0571]

	(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)			
OLED-102	ITO/NPB(40nm)/M17:15%wtTBPe(30nm)/ (20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm) M38	5000.00	5.6	6.6

[0572] 以上结果表明,本发明的所述的6,6-二甲基-6H-苯并[cd]芘类化合物用于OLED中的发光主体材料,发现掺杂浓度在5~15%的范围内,器件的电压和电流效率都优于对比器件,综合考虑电压和电流效率,掺杂浓度为5%时,器件的性能达到最高。

[0573] 作为本发明的其他实施例,所述器件结构中基片可以使用传统有机发光器件中的基板,例如:玻璃基板或塑料基板;空穴传输层可以采用各种三芳胺类材料;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、Li<sub>2</sub>O/Al 等常见阴极结构;同样能制备出有效的 OLED,同样能实现本发明的目的,属于本发明的保护范围。

[0574] 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的保护范围之中。

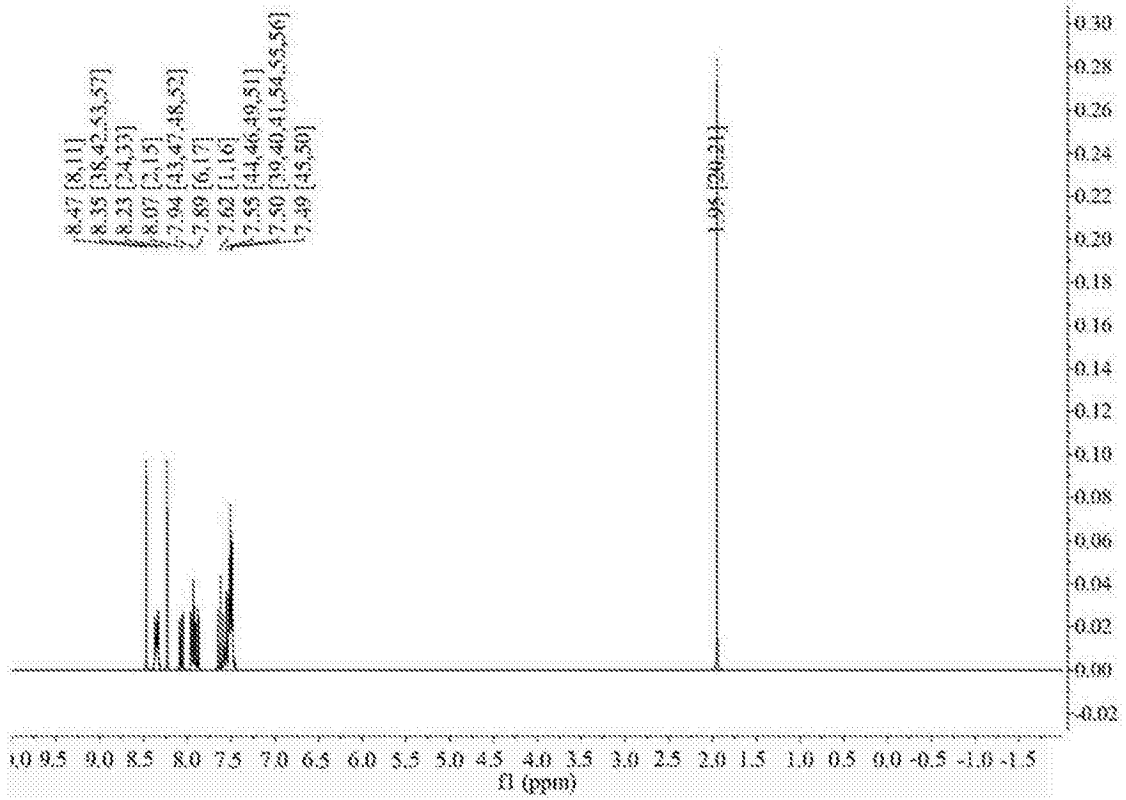


图 1

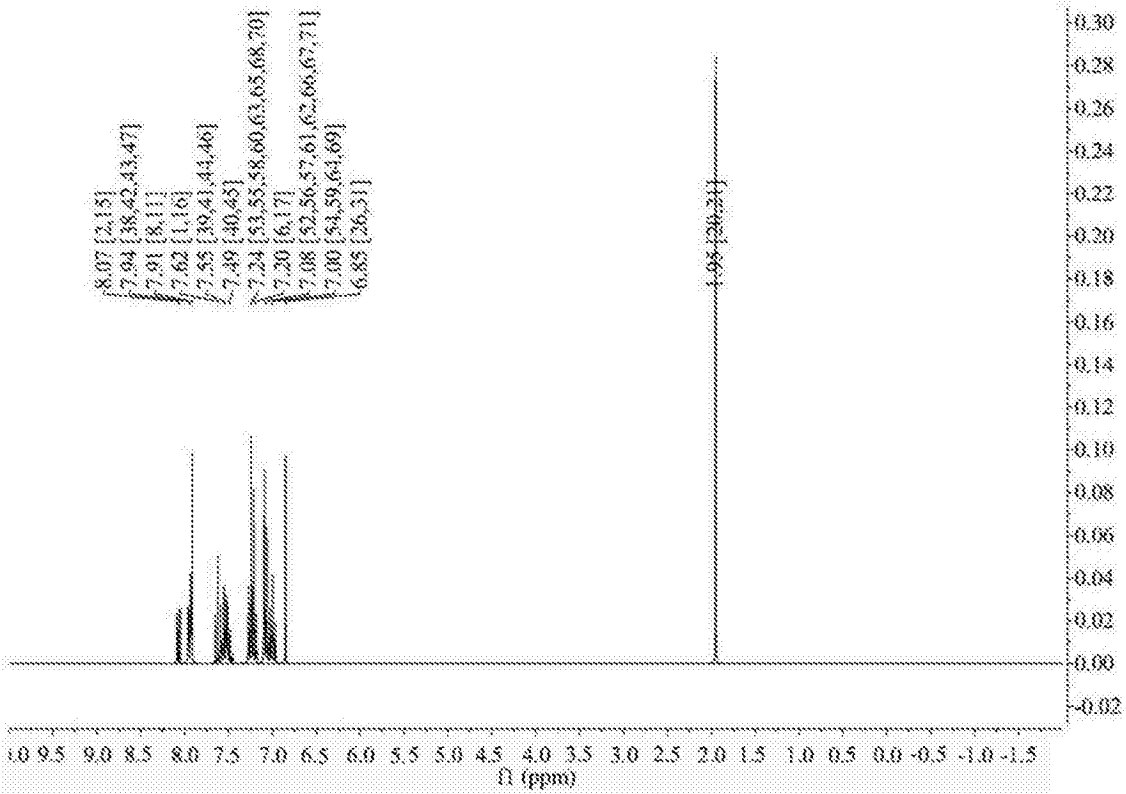


图 2

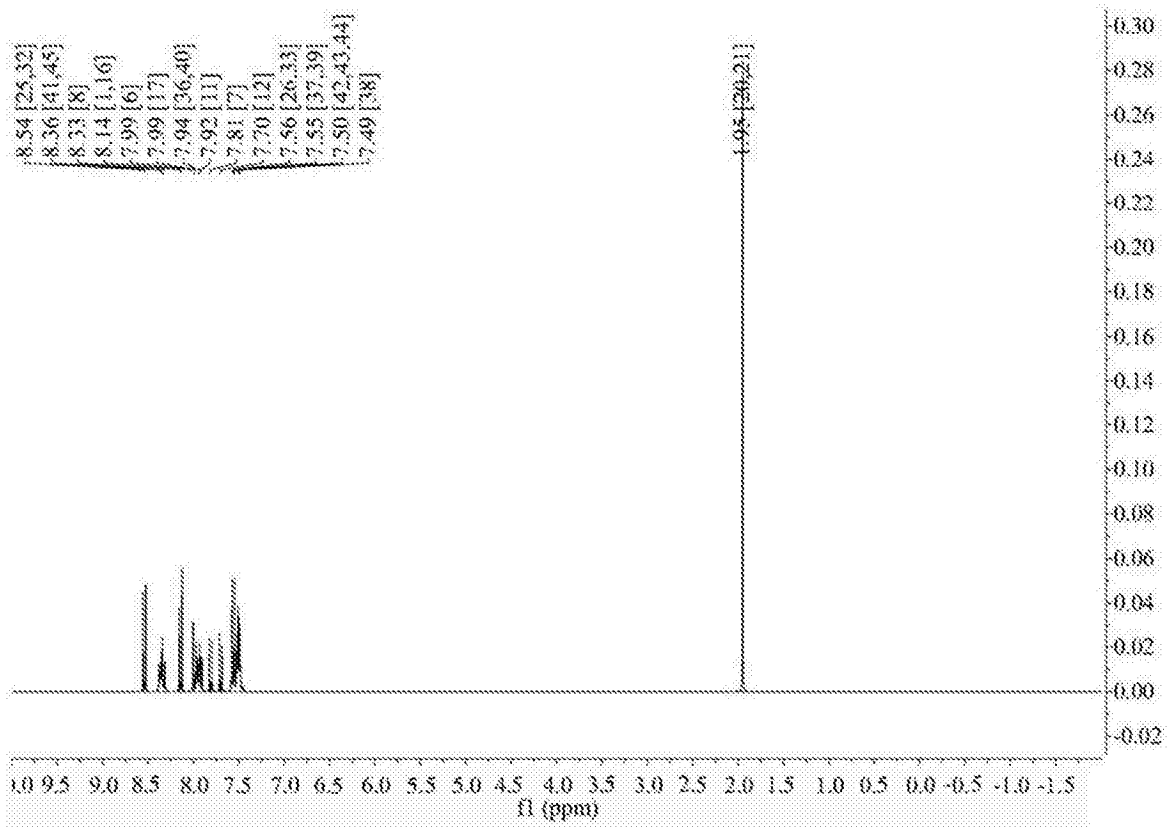


图 3



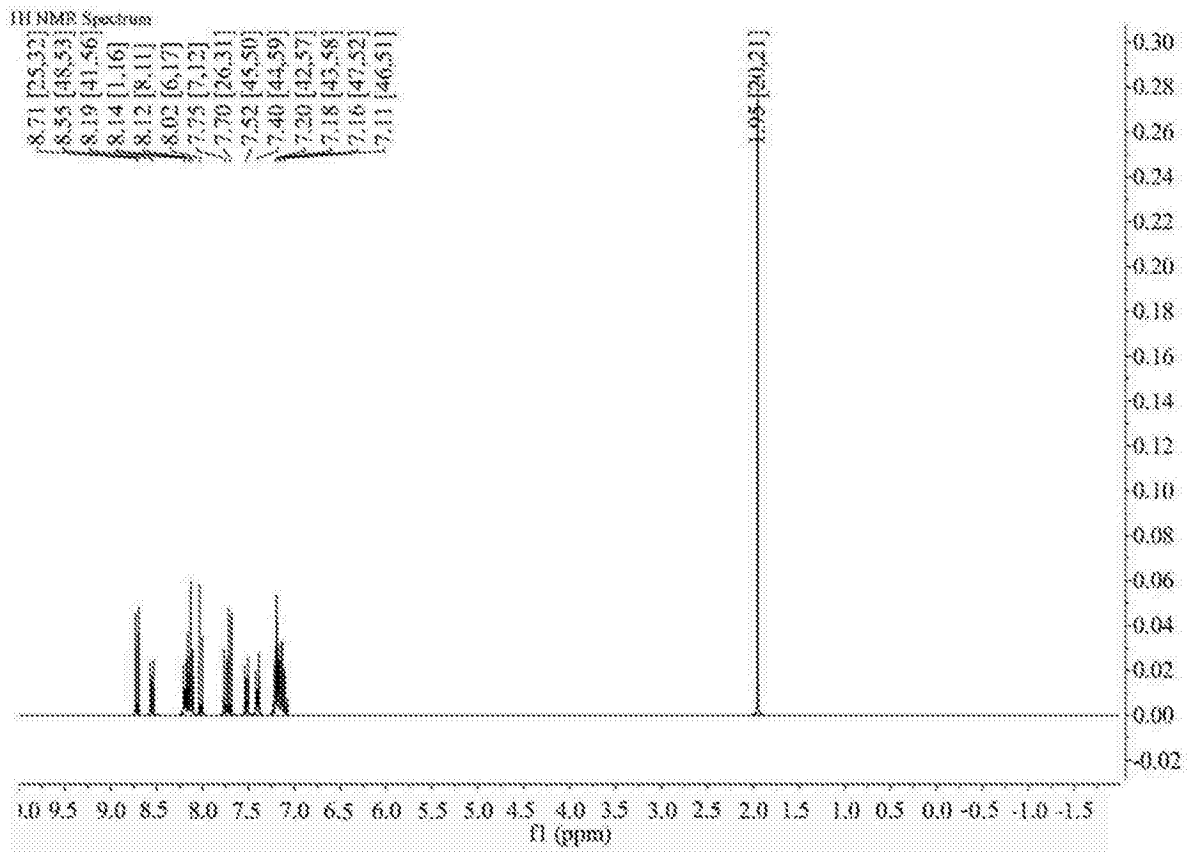


图 4

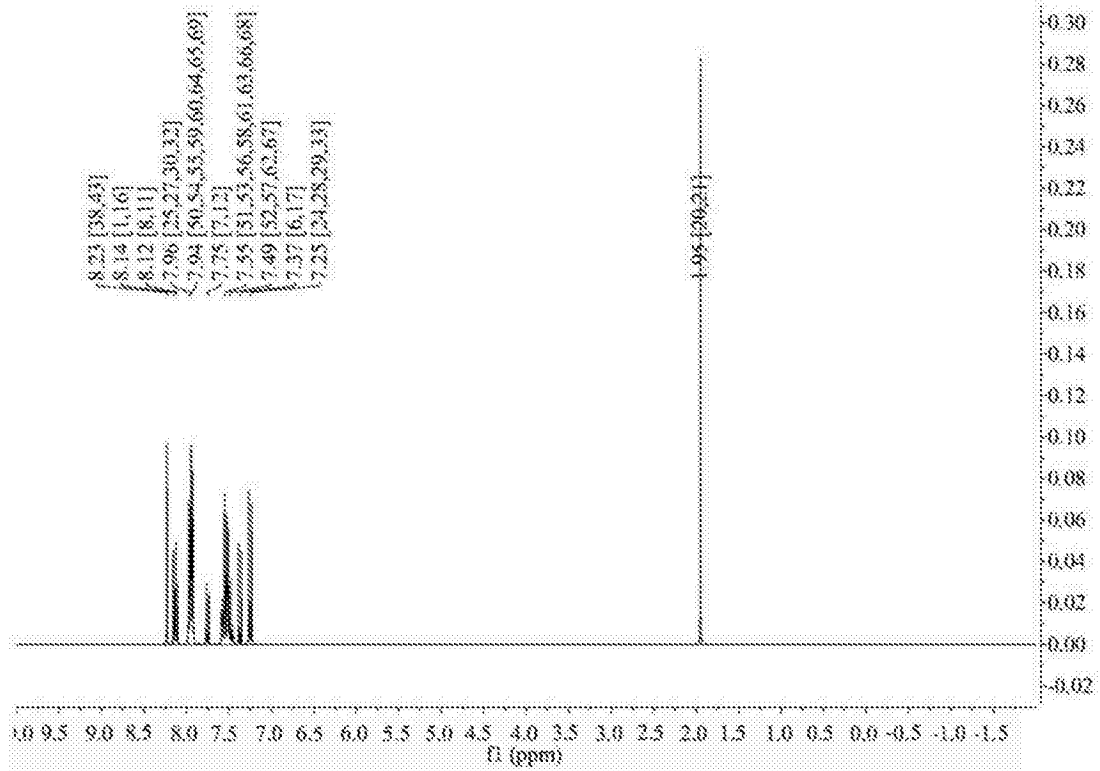


图 5

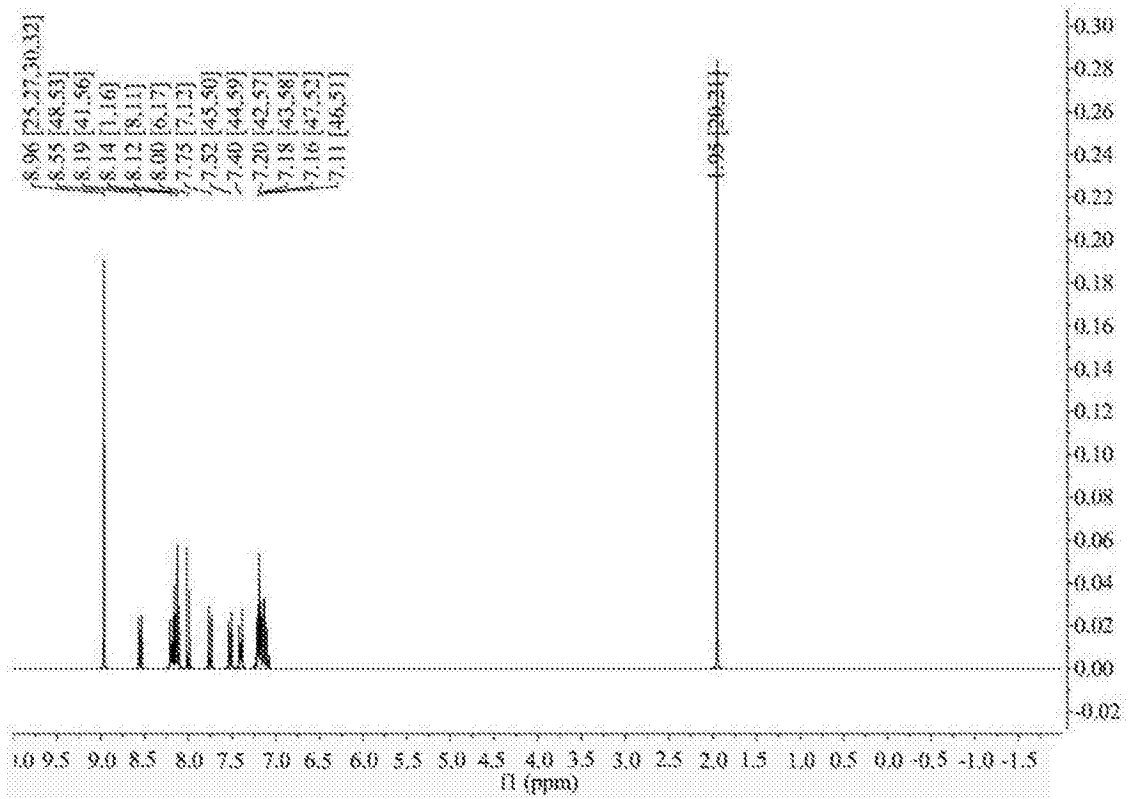


图 6

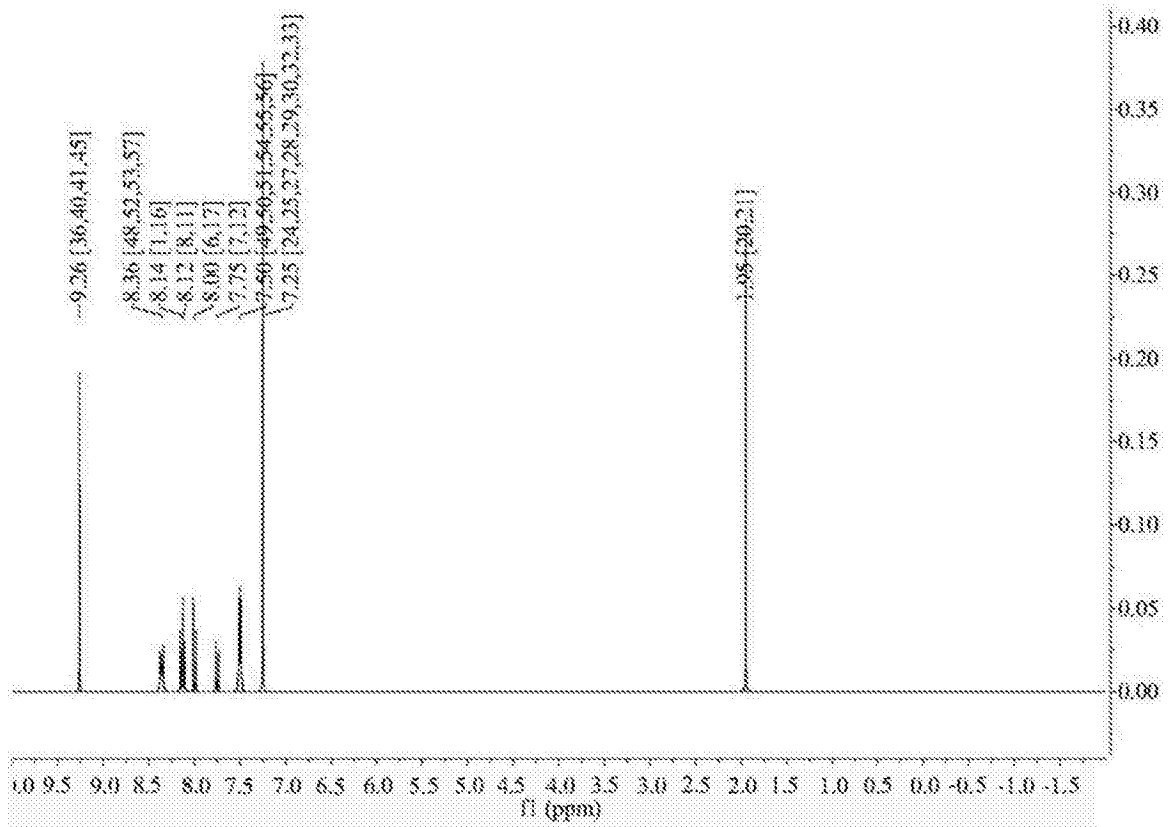


图 7

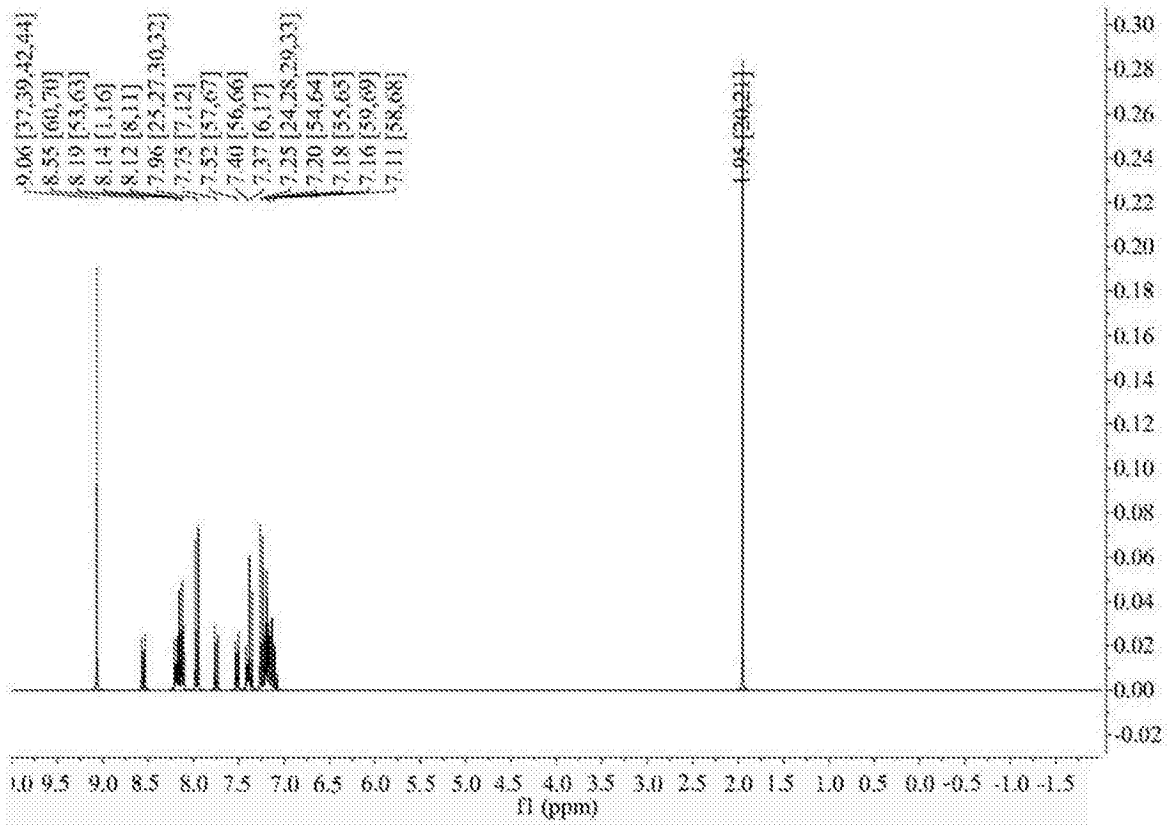


图 8

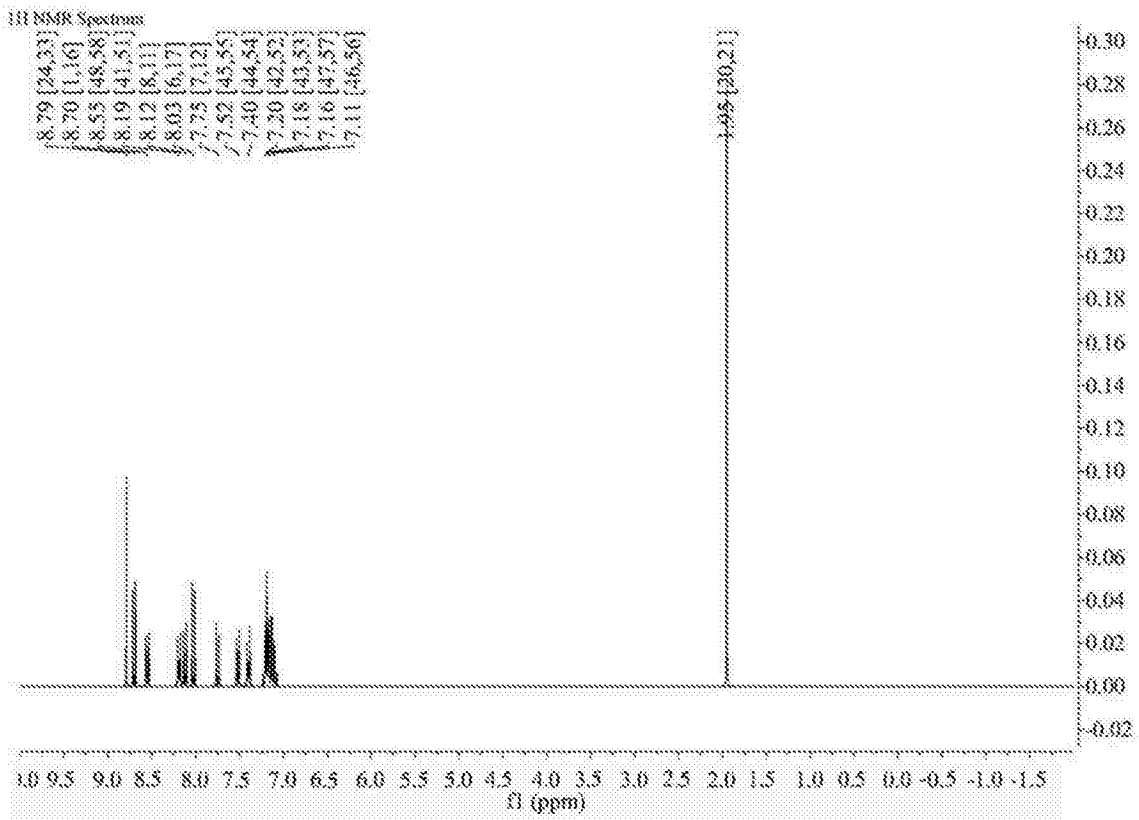


图 9

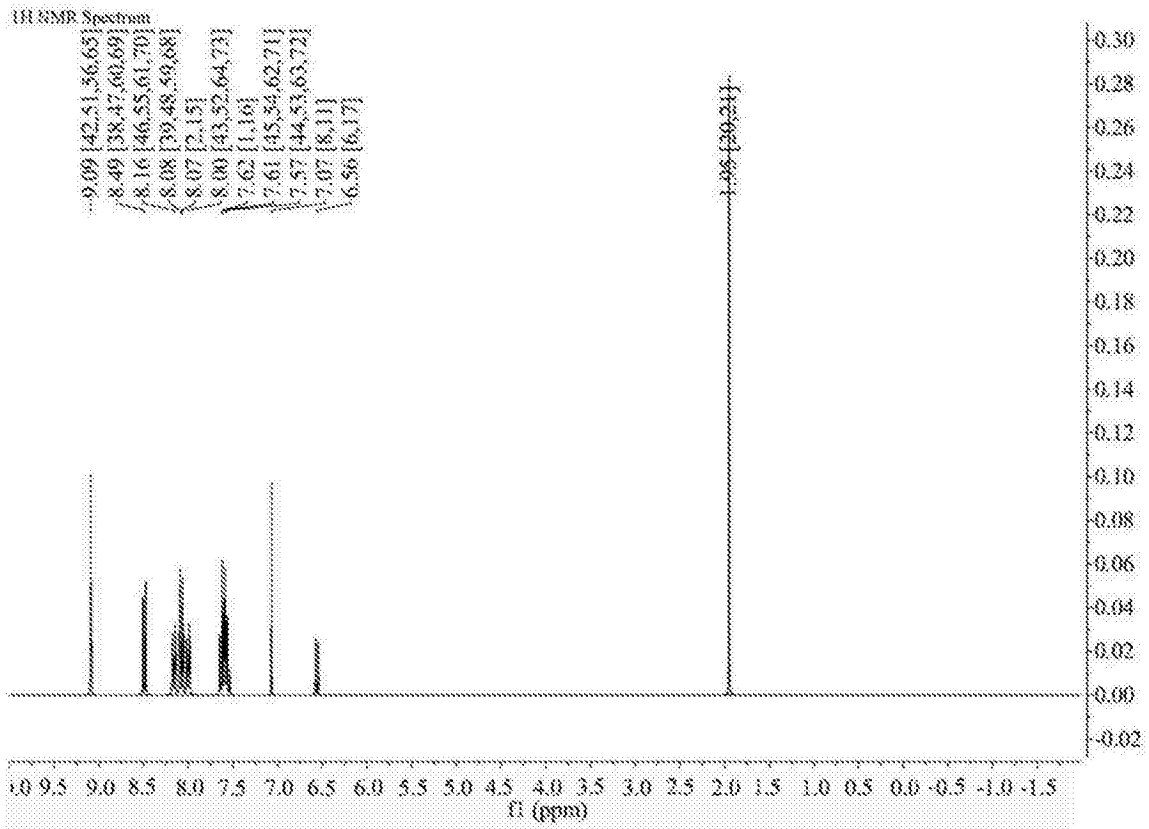


图 10

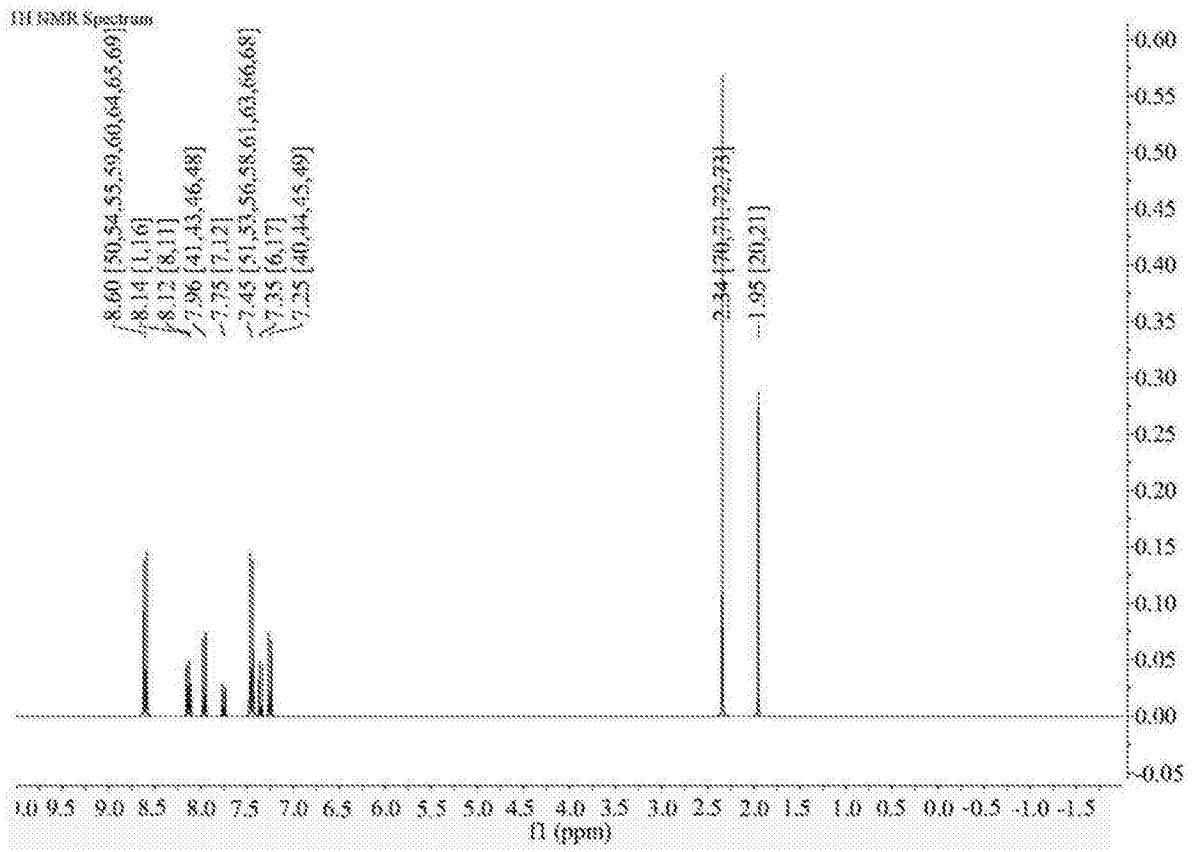


图 11

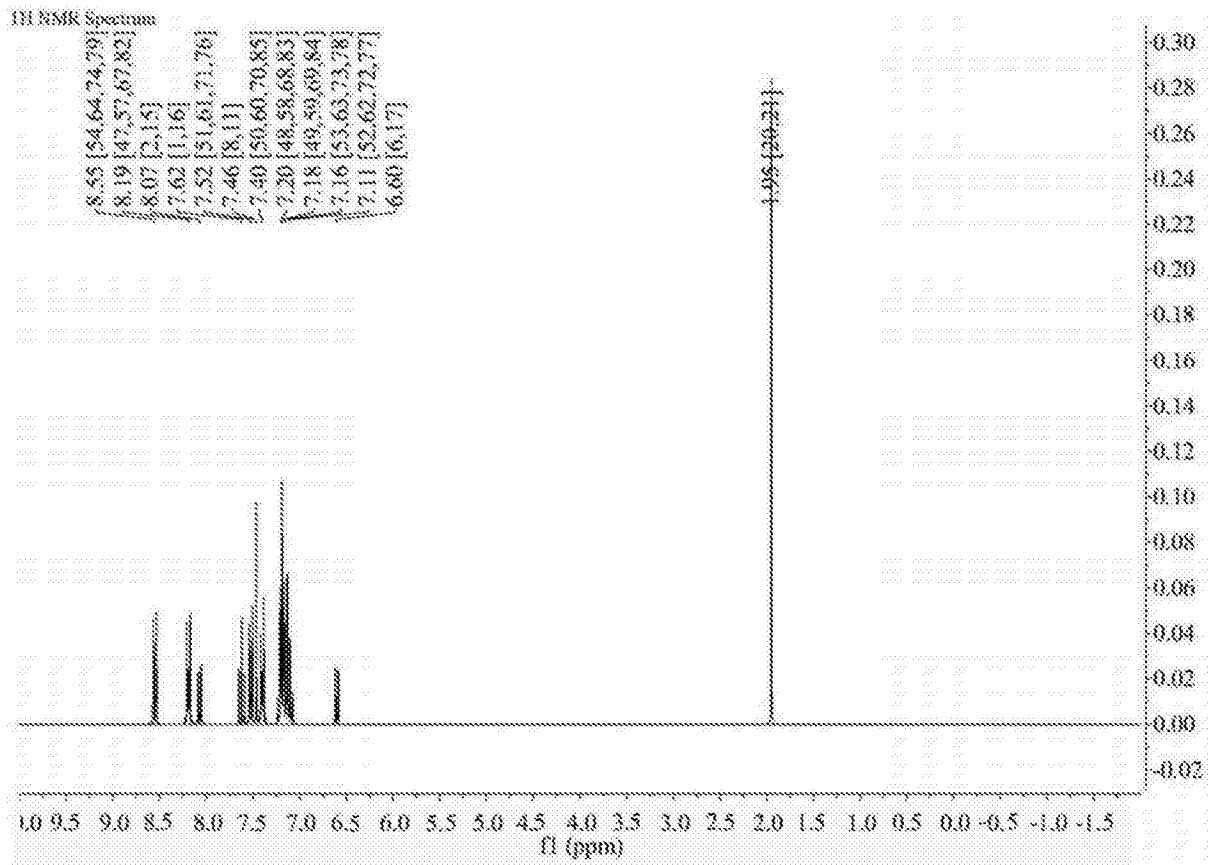


图 12



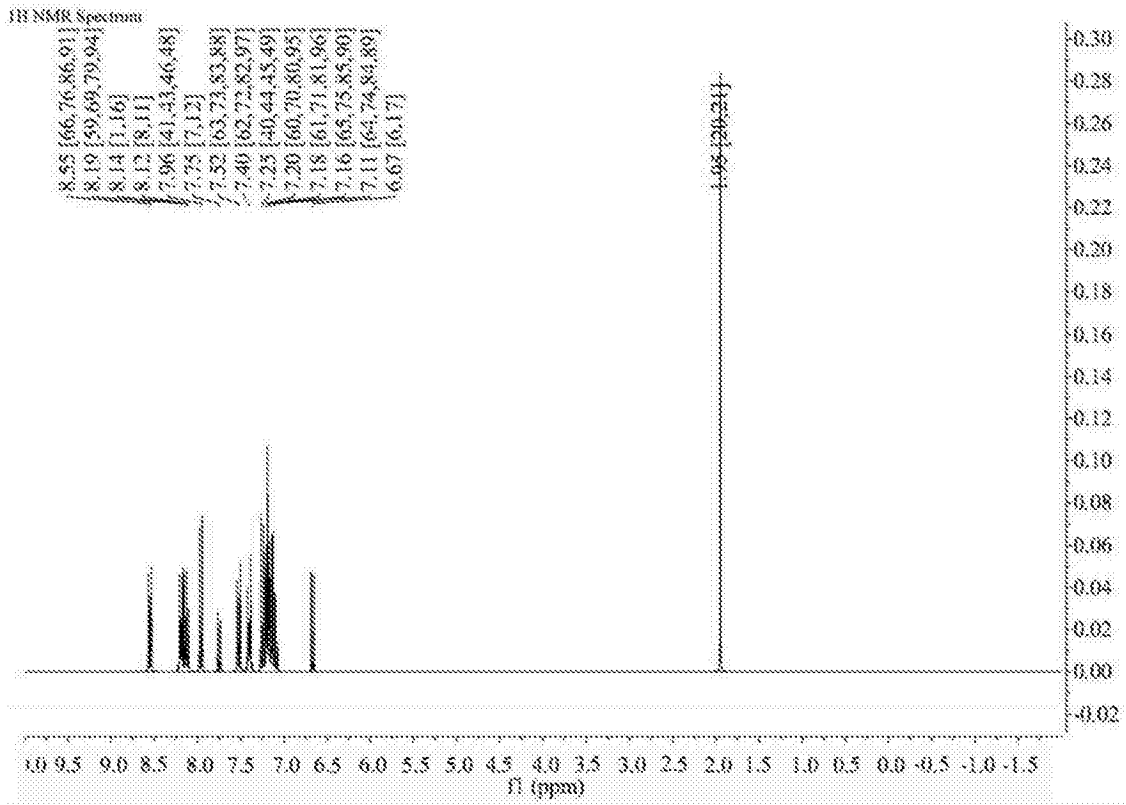


图 13

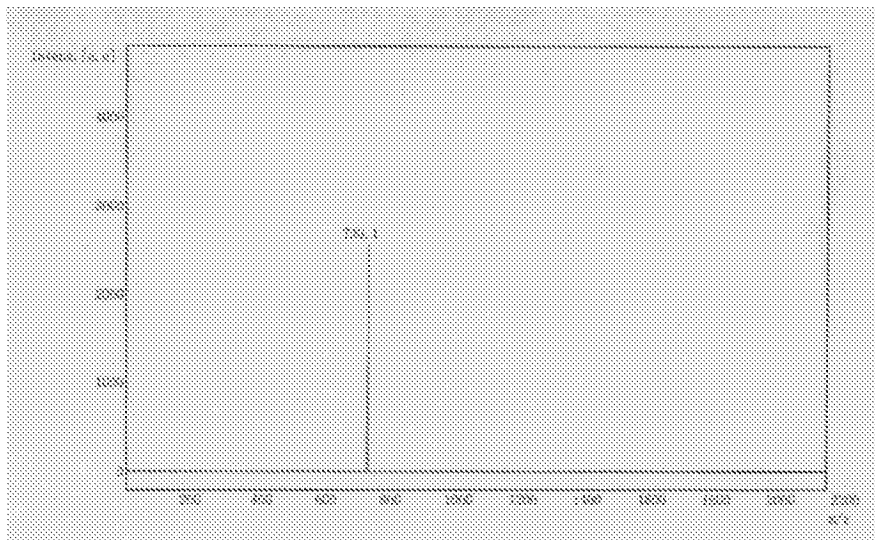


图 14