



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102448946 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201080022810. 7  
 (22) 申请日 2010. 05. 03  
 (30) 优先权数据  
 102009023155. 2 2009. 05. 29 DE  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2011. 11. 24  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/EP2010/002683 2010. 05. 03  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02010/136109 DE 2010. 12. 02  
 (73) 专利权人 默克专利有限公司  
 地址 德国达姆施塔特  
 (72) 发明人 克里斯托夫·普夫卢姆  
 阿尔内·比辛  
 埃米尔·侯赛因·帕勒姆  
 特雷莎·穆希卡-费尔瑙德  
 霍尔格·海尔 菲利普·施特塞尔  
 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
 责任公司 11219  
 代理人 郭国清 樊卫民  
 (51) Int. Cl.  
 C07D 307/78(2006. 01)  
 C07D 333/52(2006. 01) (续)  
 (56) 对比文件  
 CN 101228250 A, 2008. 07. 23, 实施例  
 1-94, 权利要求 1.  
 EP 0908787 A2, 1999. 04. 14, 权利要求  
 1-11, 说明书第 36 段.  
 WO 2008056746 A1, 2008. 05. 15, 说明书  
 第 0031 - 0041 段.

F. Kehrmen et al.. Zur Constitution der Fluorindine III. 《Chemische Berichte》. 1896, 第 29 卷 1246-1254.

L. S. Klimenko et al.. Photocyclization of 2-azido-1-(4-tert-butylphenoxy)-9, 10-anthraquinone in the presence of substituted phenols. 《Russian Chemical Bulletin》. 2007, 第 56 卷 (第 6 期), 1130-1134.

Lyubov S. Klimenko et al.. Solid-state photochemical reactions of 1-aryloxy(1-arylthio)-9, 10-anthraquinone derivatives. 《Mendeleev Communications》. 2006, 第 16 卷 (第 4 期), 224-225.

Nan-Xing Hu et al.. 5, 11-Dihydro-5, 11-di-1-naphthylindolo[3, 2-b]carbazole: Atropisomerism in a Novel Hole-Transport Molecule for Organic Light-Emitting Diodes. 《Journal of The American Chemical Society》. 1999, 第 121 卷 5097-5098.

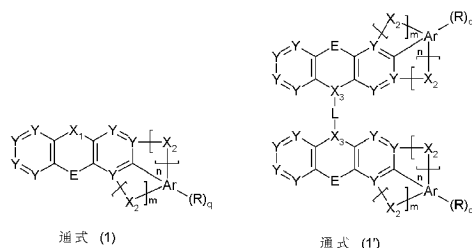
R. Ott et al.. N-(o-Aminophenyl)-benzo[α]phenazin-5-amin, das vermeintliche "Dihydr onaphthodiphenazin" Kehrmanns, und seine Derivate. 《Monatshefte für Chemie》. 1976, 第 107 卷 (第 4 期), 879-888.

Wen-Yong Lai et al.. Kinked Star-Shaped Fluorene/Triazatruxene Co-oligomer Hybrids with Enhanced Functional Properties for High-Performance, Solution-Processed, Blue (续)

审查员 张书恩

权利要求书1页 说明书130页

本发明化合物的方法和包括它们的电子器件。



(54) 发明名称  
 用于有机电致发光器件的材料  
 (57) 摘要  
 本发明描述了具有电子和空穴传输性能的茚并咔唑衍生物, 所述茚并咔唑衍生物特别是用于电致发光器件的发光层和 / 或电荷传输层中或用作基质材料。本发明还提供了制备

[ 转续页 ]

[ 接上页 ]

(51) Int. Cl.

*C07D 403/04*(2006. 01)

*C07D 403/10*(2006. 01)

*C07D 403/14*(2006. 01)

*C07D 407/10*(2006. 01)

*C07D 409/10*(2006. 01)

*C07D 413/04*(2006. 01)

*C07D 413/10*(2006. 01)

*C07D 417/10*(2006. 01)

*C07D 471/04*(2006. 01)

*C07D 487/04*(2006. 01)

*C07D 498/04*(2006. 01)

*C07D 513/04*(2006. 01)

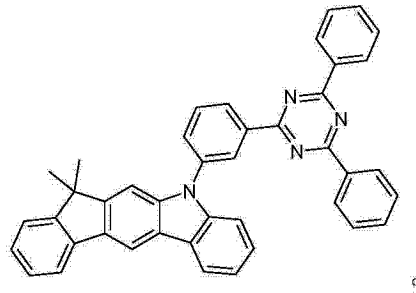
*C07F 9/6506*(2006. 01)

(56) 对比文件

Organic Light-Emitting Diodes. 《Advanced Functional Materials》. 2008, 第 18 卷 (第 2 期), 265-276.

Williamb Bradley et al.. Chemistry of Indanthrone. Part I. The Mode of Formation of Indanthrone from 2- Aminoanthraquinone and Potassium Hydroxide. 《Journal of The Chemical Society》. 1951, 2129-2146.

1. 下式的化合物：



2. 根据权利要求 1 所述的化合物在有机电致发光器件中的用途。
3. 有机电致发光器件,其包括根据权利要求 1 所述的化合物。
4. 根据权利要求 3 所述的有机电致发光器件,其特征在于根据权利要求 1 所述的化合物用作三重态发光体的基质材料。

## 用于有机电致发光器件的材料

### 技术领域

[0001] 本发明描述了具有电子和空穴传输性能,特别是用于电致发光器件发光和/或电荷传输层中或用作基质材料的茚并咪唑衍生物。本发明还涉及制备本发明化合物的方法和包括该化合物的电子器件。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件的一般结构例如描述在 US 4539507、US5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中。然而,这些器件仍需要改进:

[0003] 1. 应当改进在荧光以及磷光 OLED 情况下的效率。

[0004] 2. 通常工作寿命仍相对较短,特别是在发蓝色光的情况下,因此此处需要进一步改进。

[0005] 3. 应当降低在荧光及磷光 OLED 情况下的工作电压,这导致功率效率的改进。这特别是对于移动式应用是至关重要的。

[0006] 4. 在现有技术的空穴传输材料中,电压取决于空穴传输层的层厚度。在实践中,通常希望有较厚的空穴传输层以改进光的耦合输出及生产收得率。然而,由于相关的电压增加这通常不能使用现有技术材料实现。因此,此处仍需要改进。

[0007] 特别是也在电致磷光器件的情况下,仍希望改进上述的性能。特别是,需要改进用于磷光发光体的基质材料,以同时导致良好的效率、长的寿命和低的工作电压。特别是基质材料的性能通常限制有机电致发光器件的寿命和效率。

[0008] 根据现有技术,咪唑衍生物,例如二(咪唑)联苯通常用作磷光发光体的基质材料。此处仍需要改进,特别是材料的寿命和玻璃化转变温度方面的改进。

[0009] 此外,酮(WO 2004/093207)、氧化磷和砷(WO 2005/003253)用作磷光发光体的基质材料。特别是对于酮,能实现低的工作电压和长的寿命。然而,此处仍需要改进,特别是效率以及与包含酮酮化物配体的金属络合物例如乙酰丙酮化物相容性方面的改进。

[0010] 此外,金属络合物,例如  $BA1q_3$  或双[2-(2-苯并咪唑基)苯酚]锌(II),用作磷光发光体的基质材料。此处仍需要改进,特别是工作电压和化学稳定性方面的改进。纯粹的有机化合物通常比这些金属络合物更稳定。因此,这些金属络合物中的一些对水解敏感,使得处理该络合物更加困难。

[0011] 特别是,在磷光发光体基质材料的情况下仍需要改进,以导致高的效率、长的寿命和低的工作电压,并且以与带有酮酮化物配体的磷光发光体相容。

[0012] 在电子传输材料的情况下也仍希望性能方面的改进,因为同样正是该电子传输材料的性能对有机电致发光器件的上述提及的性能施加明显的影响。特别是,在电子传输材料的情况下需要改进,以同时导致良好的效率、长的寿命和低的工作电压。同样正是电子传输材料的性能通常限制有机电致发光器件的寿命、效率和工作电压。

[0013] 此处希望具有可利用的能导致更好地将电子注入发光层中的电子传输材料,因为更富电子的发光层导致更好的效率。另外,更好的注入能够降低工作电压。因此对于该目



[0023] E 在每次出现时相同或者不同地是选自  $N(R^1)$ 、 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $O$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C = NR^1$ 、 $C = C(R^1)_2$ 、 $S$ 、 $S = O$ 、 $SO_2$ 、 $P(R^1)$  和  $P(=O)R^1$  的共价单键或二价的桥连基；

[0024]  $X_1$  在每次出现时相同或者不同地是选自  $N(R^1)$ 、 $B(R^1)$ 、 $O$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C = NR^1$ 、 $C = C(R^1)_2$ 、 $S$ 、 $S = O$ 、 $SO_2$ 、 $P(R^1)$  和  $P(=O)R^1$  的二价桥连基；

[0025]  $X_2$  在每次出现时相同或者不同地是选自  $N(R^1)$ 、 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = NR^1$ 、 $C = C(R^1)_2$ 、 $S$ 、 $S = O$ 、 $SO_2$ 、 $CR^1-CR^1$ 、 $P(R^1)$  和  $P(=O)R^1$  的二价桥连基；

[0026]  $X_3$  在每次出现时相同或者不同地是选自  $N$ 、 $B$ 、 $C(R^1)$ 、 $Si(R^1)$ 、 $P$  和  $P(=O)$  的二价桥连基；

[0027] L 是具有 5 至 40 个芳族环原子的二价芳族或杂芳族环系，其可被一个或多个基团  $R^1$  取代；

[0028] Ar 在每次出现时相同或者不同地是芳族或杂芳族环系，优选具有 5 至 40 个环原子的芳基或杂芳基，其可被一个或多个基团  $R^1$  取代；

[0029] n、m 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1，条件是  $n+m = 1$  或 2；

[0030] q 是 1、2、3、4、5 或 6；

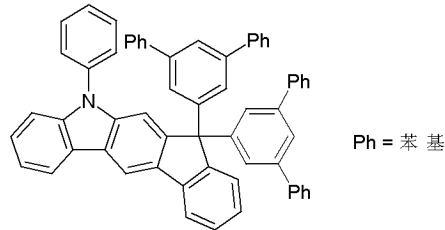
[0031] R 在每次出现时相同或者不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)Ar_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $CR^2 = CR^2Ar$ 、CN、 $NO_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $OSO_2R^2$ ，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，或者具有 3 至 40 个 C 原子的支化的或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代，其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $R^2C = CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = Se$ 、 $C = NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^2$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR^2$  代替，和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  代替，或者具有 5 至 40 个环原子的芳基或杂芳基，它们在每种情况下可被一个或多个基团  $R^2$  取代，或者具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，它们在每种情况下可被一个或多个基团  $R^2$  取代，或者具有 5 至 40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基，它们可被一个或多个基团  $R^2$  取代，或者 5 至 40 个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基，它们可被一个或多个基团  $R^2$  取代，或这些体系的组合；此处两个或多个取代基 R 也可以彼此与和它们键合的原子一起，或如果它们与 Ar 键合则与 Ar 一起，形成单或多环的脂族或芳族环系；

[0032]  $R^1$  在每次出现时相同或者不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、CN、 $NO_2$ 、 $CF_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $Si(R^2)_3$ ，具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，或者具有 3 至 40 个 C 原子的支化的或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，或者具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基，它们每个可被一个或多个基团  $R^2$  取代，其中一个或多个非相邻的  $CH_2$  基团可被  $-R^2C = CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = Se$ 、 $C = NR^2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$  或  $-CONR^2-$  代替，和其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或  $NO_2$  代替，或者芳基胺，或者取代或未取代的咪唑，它们在每种情况下可被一个或多个基团  $R^2$  取代，或者具有 5 至 40 个环原子的芳基或杂芳基，它们可被一个或多个芳族、杂芳族或非芳族基团  $R^2$  取代，或者具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，它们可被一个或多个非芳族基团  $R^2$  取代，或者具有 5 至 40 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基，它们可被一个或多个基团  $R^2$  取代，或者具有 5 至 40 个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基，它们可被一个或多个基团  $R^2$  取代，或这些体系的组合；此处两个或多个取代基  $R^1$  也可以彼此，以及与和它们键合的原子一起形成单或多环的脂族或芳族环系；

[0033]  $R^2$ 在每次出现时相同或者不同地是H,D或者具有1至20个C原子的脂族烃基团,或者具有5至40个环原子的芳基或杂芳基,或这些基团的组合;

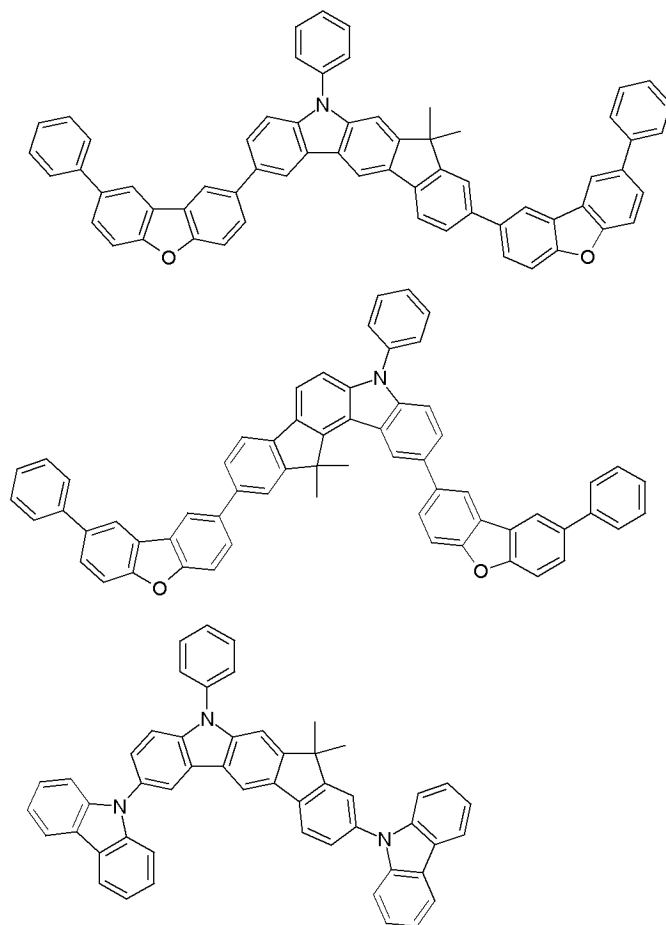
[0034] 此处排除如下结构,其中 $X_1 = X_2 = N(R^1)$ 和同时E代表共价单键以及Y代表CR或C;此外从本发明中排除如下化合物:

[0035]



[0036] 此外,优选从本发明中排除如下化合物:

[0037]



[0038] 为了本发明的目的,其中另外单个H原子或者 $CH_2$ 基团可被 $-R^2C = CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = Se$ 、 $C = NR^2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^2-$ 取代的具有1至40个C原子的烷基,优选被认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、新戊基、环戊基、正己基、新己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基和2,2,2-三氟乙基。为了本发明的目的,烯基被认为是指特别是乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基和环辛烯基。为了本发明的目的,炔基被

认为是指特别是乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。C<sub>1</sub>-至 C<sub>40</sub>- 烷氧基优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或者 2- 甲基丁氧基。

[0039] 为了本发明的目的,芳基包含 6 至 40 个 C 原子、优选 6 至 25 个 C 原子、更优选 6 至 20 个 C 原子;为了本发明的目的,杂芳基包含 1 至 39 个 C 原子和至少一个杂原子、优选 2 至 25 个 C 原子和至少一个杂原子、更优选 2 至 20 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。此处的芳基或者杂芳基被认为指简单的芳族环,即苯,或者简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、三嗪、噁吩等,或者多环的稠合芳基或者杂芳基,例如萘、蒽、菲、苯并蒽、喹啉、异喹啉、苯并噁吩、苯并呋喃和吲哚等。

[0040] 为了本发明的目的,芳族环系在环系中包含 6 至 60 个 C 原子、优选 6 至 40 个 C 原子、更优选 6 至 24 个 C 原子。为了本发明的目的,杂芳族环系在环系中包含 1 至 79 个 C 原子和至少一个杂原子、更优选 2 至 40 个 C 原子和至少一个杂原子、最优选 2 至 24 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。为了本发明的目的,此外,芳族或者杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳基或杂芳基的体系,而是其中多个芳基或杂芳基也可以被非芳族单元(优选小于非 H 原子的 10%) 连接,例如 C、N 或 O 原子。因此,例如,体系,例如 9,9'- 螺二苄、9,9'- 二芳基苄、三芳基胺、二芳基醚、芪等同样旨在被认为是为了本发明目的的芳族环系,其中两个或多个芳基例如被线性或环状的烷基或被甲硅烷基连接的体系也同样是本发明目的的芳族环系,以及联芳基或低聚芳基同样被认为是本发明的芳族环系。

[0041] 具有 5-60 个芳族环原子、在每种情况下也可以被如上提及的基团 R 取代以及可以通过任何希望的位置与芳族或杂芳族环系连接的芳族或杂芳族环系被认为特别是指来源于如下的基团:苯、萘、蒽、菲、芪、蒾、苯并蒽、茛、茛、并四苯、并五苯、苯并芪、联苯、偶苯、三联苯、三亚苯、苄、螺二苄、二氢菲、二氢芪、四氢芪、顺式或反式茛并苄、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噁吩、苯并噁吩、异苯并噁吩、硫苄、吡咯、吲哚、异吲哚、咪唑、顺式或反式茛并咪唑、顺式或反式吲哚并咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并 -5,6- 喹啉、苯并 -6,7- 喹啉、苯并 -7,8- 喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、吲唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、噁唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、1,2- 噁唑、1,3- 噁唑、苯并噁唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5- 二氮杂蒽、2,7- 二氮杂芪、2,3- 二氮杂芪、1,6- 二氮杂芪、1,8- 二氮杂芪、4,5- 二氮杂芪、4,5,9,10- 四氮杂芪、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、茛红环、二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3- 三唑、1,2,4- 三唑、苯并三唑、1,2,3- 噁二唑、1,2,4- 噁二唑、1,2,5- 噁二唑、1,3,4- 噁二唑、1,2,3- 噁二唑、1,2,4- 噁二唑、1,2,5- 噁二唑、1,3,4- 噁二唑、1,3,5- 三嗪、1,2,4- 三嗪、1,2,3- 三嗪、四唑、1,2,4,5- 四嗪、1,2,3,4- 四嗪、1,2,3,5- 四嗪、嘌呤、蝶啶、吲嗪、苯并噁二唑或这些基团的组合。

[0042] 在一个实施方式中,通式 (1) 化合物中的 X1 优选选自 N(R<sup>1</sup>), 其中 R<sup>1</sup> 选自具有 5 至 40 个环原子的芳基或杂芳基, 它们每个可被一个或多个基团 R<sup>2</sup> 取代, 或者具有 5 至 60 个环原子的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可被一个或多个基团 R<sup>2</sup> 取代。



[0043] 通式 (1) 化合物中的  $X_2$  在每次出现时彼此独立地优选选自  $C(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$  和  $S$ 。

[0044] 在本发明特别的优选实施方式中, 通式 (1) 化合物中的  $X_1$  代表  $N(R^1)$ , 其中  $R^1$  选自具有 5 至 40 个环原子的芳基或杂芳基, 它们在每种情况下可被一个或多个基团  $R^2$  取代, 或者具有 5 至 60 个环原子的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可被一个或多个基团  $R^2$  取代, 并且  $X_2$  代表  $C(R^1)_2$ 。

[0045] 通式 (1a) 化合物中的  $X_3$  在每次出现时彼此独立地优选选自  $N$  或  $C(R^1)$ , 特别优选  $N$ 。

[0046]  $E$  在每次出现时彼此独立地优选选自共价单键或选自  $N(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$  和  $O$  的二价桥连基。  $E$  特别优选选自共价单键、 $N(R^1)$  或  $C(R^1)_2$ 。  $E$  非常特别优选代表共价单键。

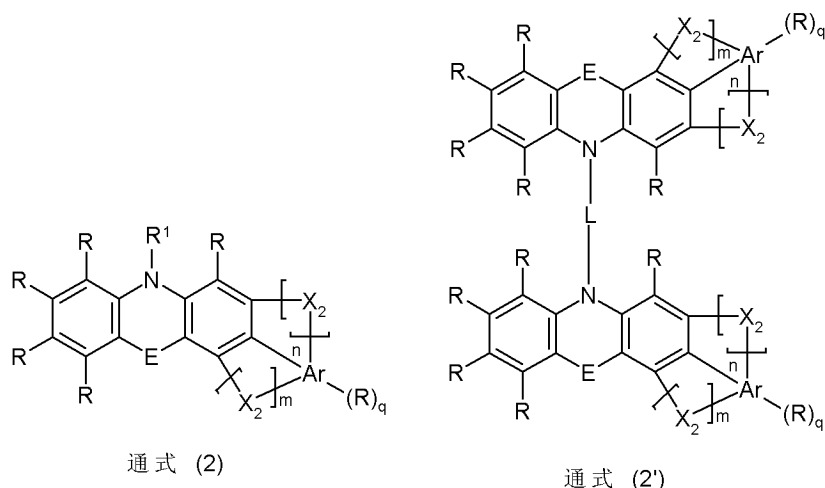
[0047]  $L$  优选代表具有 5 至 24 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个基团  $R^1$  取代。如以上已经在定义中提及的,  $L$  不必仅包含芳族基团。因此, 例如, 同样优选具有通式芳基  $-C(=O)-$  芳基的基团  $L$ , 其中芳基在每次出现时相同或不同地代表具有 5 至 12 个芳族环原子的芳基、联芳基、杂芳基或联杂芳基, 优选代表苯基或联苯基。进一步优选的基团  $L$  是代表苯基和三嗪基团组合的基团, 例如苯基-三嗪-苯基, 其中这些基团也可以被一个或多个基团  $R^1$  取代。

[0048] 在通式 (1) 的化合物中,  $R$  优选选自  $H$ ,  $D$ ,  $N(Ar)_2$ , 优选二苯基氨基, 取代或未取代的芳基胺, 具有 1 至 20 个  $C$  原子、优选 1 至 10 个  $C$  原子的直链烷基, 具有 3 至 20 个  $C$  原子、优选 1 至 10 个  $C$  原子的支化烷基, 或者具有 5 至 40 个环原子的芳族或杂芳族环系。此处芳族或杂芳族环系优选选自取代或未取代的苯基、萘基、吡啶、三嗪、嘧啶、苯并咪唑、噻吩、三苯胺或这些基团的组合。

[0049] 在通式 (1) 的化合物中, 此外优选  $Ar$  表示具有 5 至 40 个环原子的芳基或杂芳基, 优选取代或未取代的苯基、萘基、三嗪基、吡啶基、嘧啶基或咪唑, 特别优选苯基。

[0050] 本发明优选的化合物例如通过如下通式 (2) 或通式 (2') 表示:

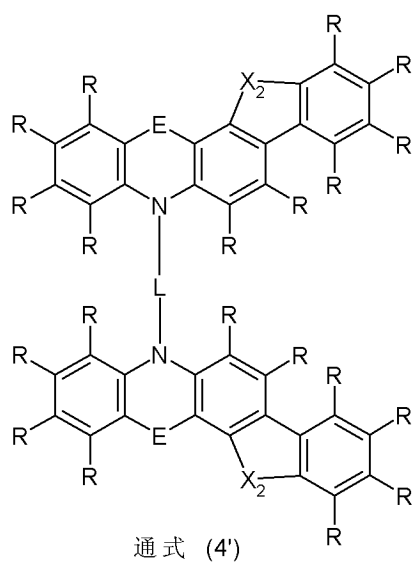
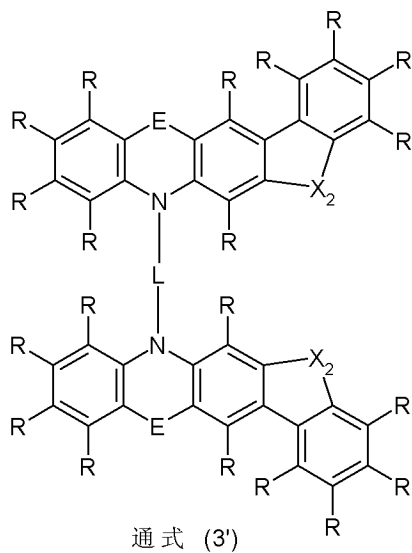
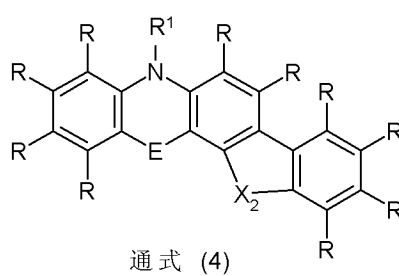
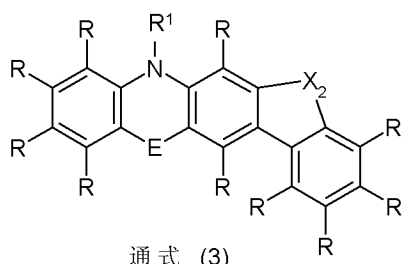
[0051]



[0052] 其中符号和标记具有如上指出的含义。

[0053] 在通式 (1) 之内进一步优选的化合物通过如下通式 (3)、(4)、(3') 和 (4') 的化合物代表:

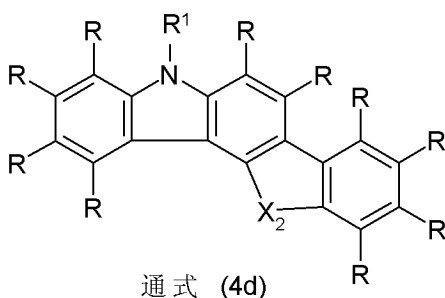
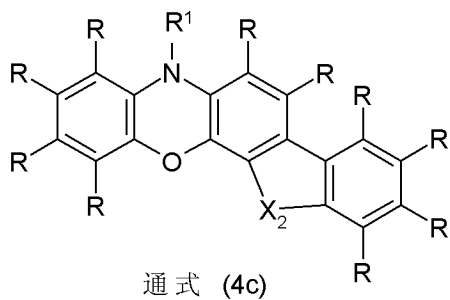
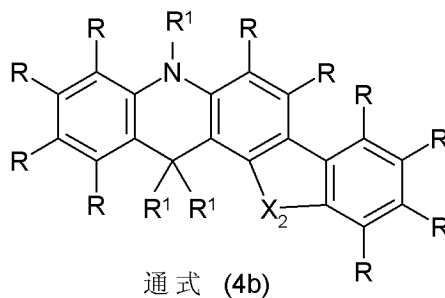
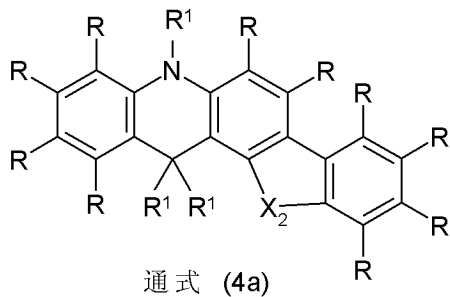
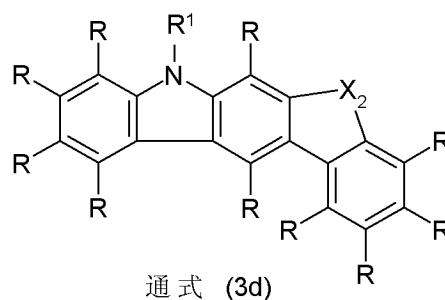
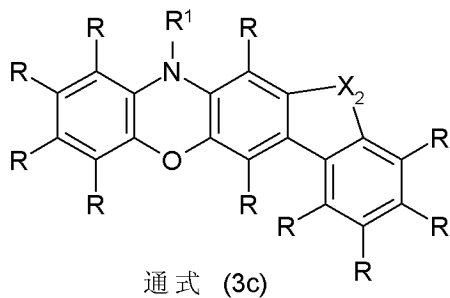
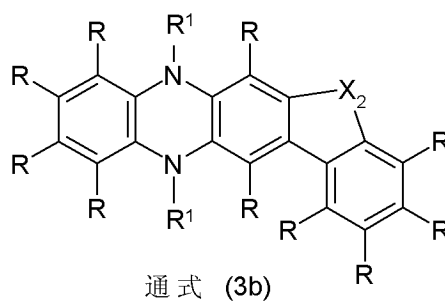
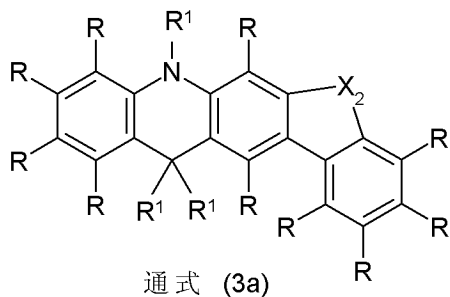
[0054]



[0055] 其中所使用的符号和标记具有如上指出的含义。

[0056] 在又一另外的实施方式中,通式(1)的化合物选自如下的一般结构:

[0057]



[0058] 其中符号和标记具有如上指出的含义,以及其中  $X_2$  优选选自  $C(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$  和  $S$ , 条件是通式 (3d) 和通式 (4d) 中的  $X_2$  不代表  $N(R^1)$ 。此处  $R^1$  在每次出现时彼此独立地优选选自烷基、取代或未取代的三嗪、吡啶、嘧啶、吡嗪、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基及咔唑。此外,  $R^1$  优选是芳基  $-C(=O)-$  芳基, 其中芳基代表具有 5 至 10 个芳族环原子的芳基或杂芳基, 优选代表苯基。此处键合至同一  $C$  原子的两个基团  $R^1$  与和它们键合的原子一起也可以形成脂族、芳族或杂芳族环系, 例如茛。

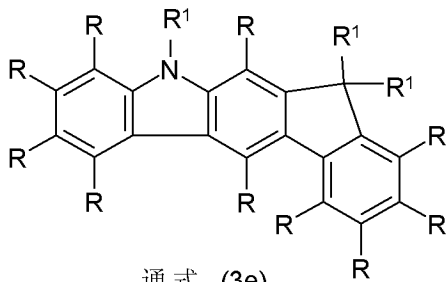
[0059] 能够完全类似地构造通式 (1') 相应的实施方式, 其同样是优选的。

[0060] 在通式 (3d) 和 (4d) 中, 优选的是如果没有一个基团  $R$  包含咪唑基团或二苯并噻吩基团。

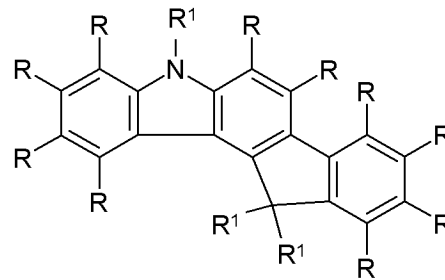
[0061] 在通式 (3a) 至 (3d) 以及 (4a) 至 (4d) 中,  $X_2$  非常特别优选代表  $C(R^1)_2$ 。

[0062] 此处特别优选如下通式 (3e) 和 (4e) 的结构:

[0063]



通式 (3e)

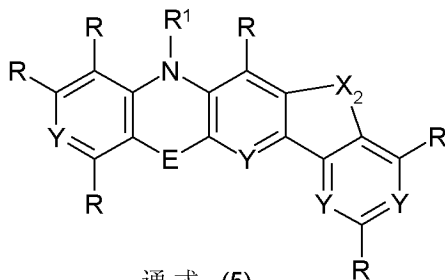


通式 (4e)

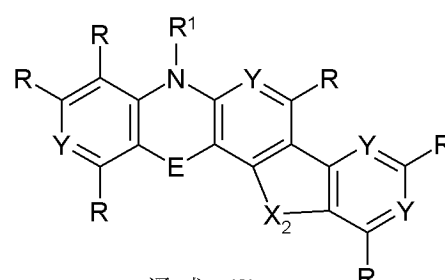
[0064] 其中符号和标记具有如上指出的含义。此处 R<sup>1</sup> 在每次出现时彼此独立地优选选自烷基取代或未取代的三嗪、吡啶、嘧啶、吡嗪、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基和卞唑。此处键合至同一 C 原子的两个基团 R<sup>1</sup> 与和它们键合的原子一起也可以形成脂族、芳族或杂芳族环, 例如茱。

[0065] 通式 (1) 另外特别优选的化合物是具有至少一个氮杂原子的那些化合物。通过如下显示的结构中的 Y 表示氮原子优选的位置:

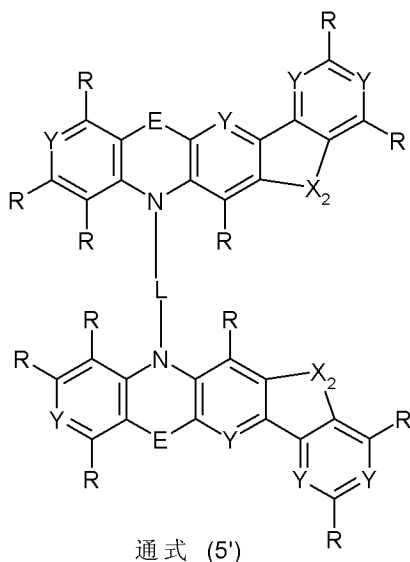
[0066]



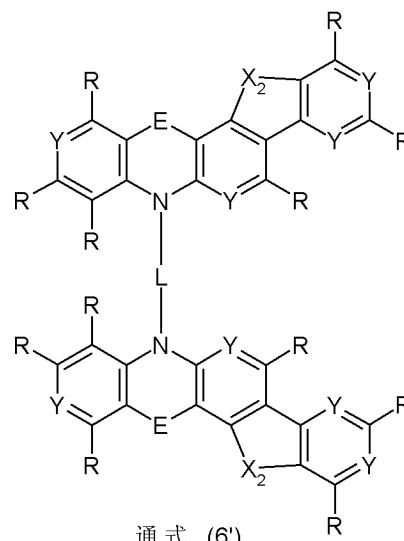
通式 (5)



通式 (6)



通式 (5')

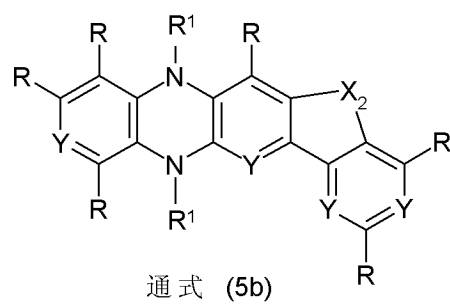
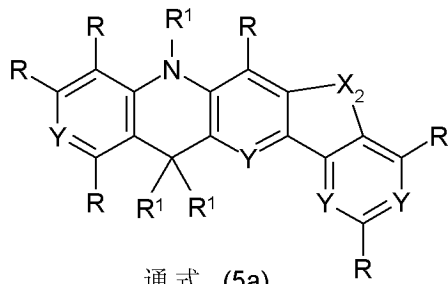


通式 (6')

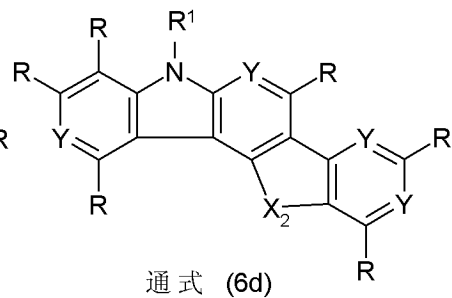
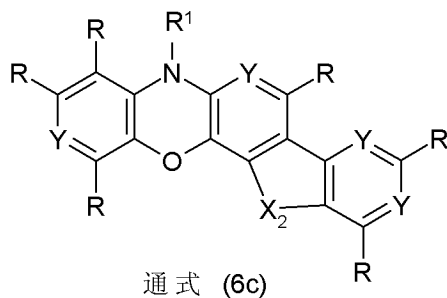
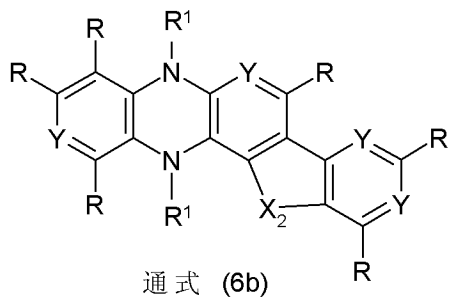
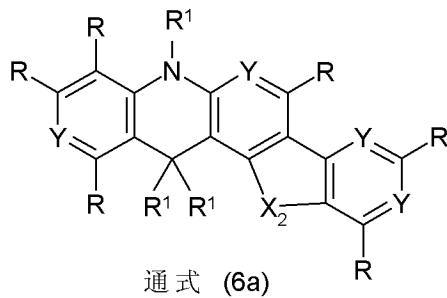
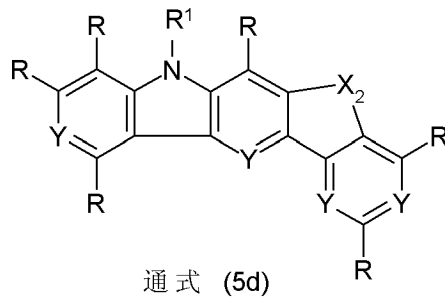
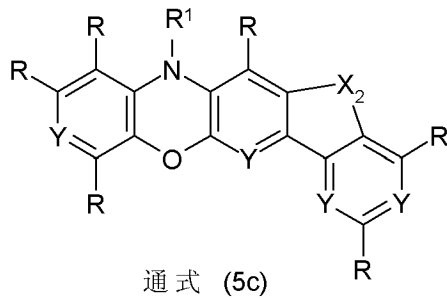
[0067] 此处至少一个基团 Y 代表 N, 其余基团 Y 代表 CR。另外, 所使用的符号和标记具有如上指出的含义。

[0068] 特别优选的化合物同样是如下显示的通式 (5a) 至 (5d) 以及 (6a) 至 (6d) 的结构:

[0069]



[0070]

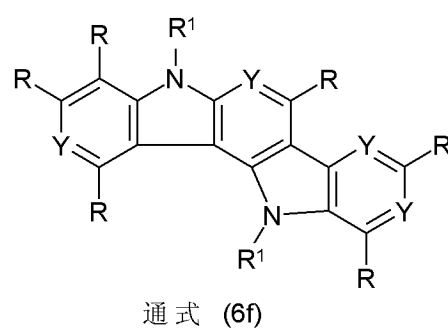
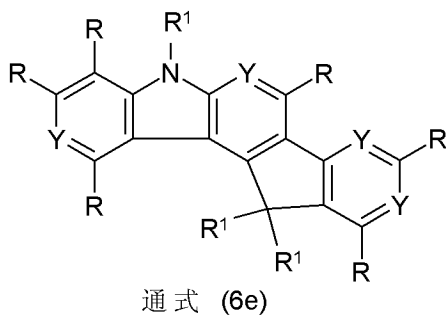
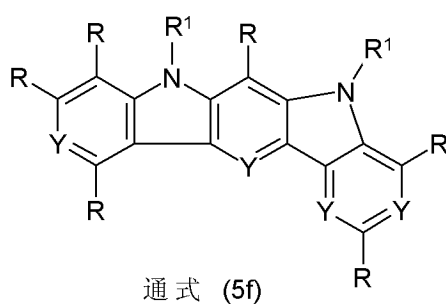
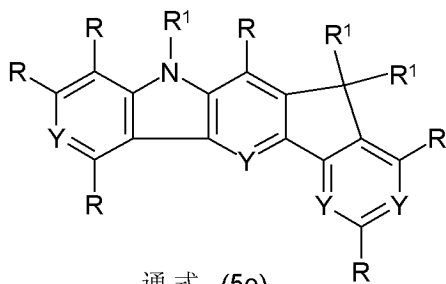


[0071] 其中所使用的符号和标记具有如上指出的含义,至少一个 Y 代表氮原子,以及其中  $X_2$  优选选自  $C(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$  和 S。此处  $R^1$  在每次出现时彼此独立地优选选自烷基取代或未取代的三嗪、吡啶、嘧啶、吡嗪、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基和咪唑。此处键合至同一 C 原子的两个基团  $R^1$  也可以形成脂族、芳族或杂芳族环系,例如茛。

[0072] 能够完全类似地构造通式 (1') 相应的实施方式,其同样是优选的。

[0073] 为了本发明的目的,同样优选如下结构:

[0074]

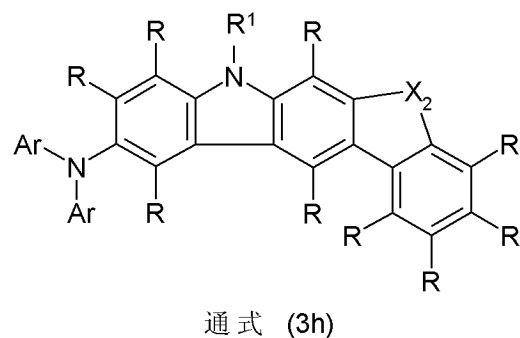
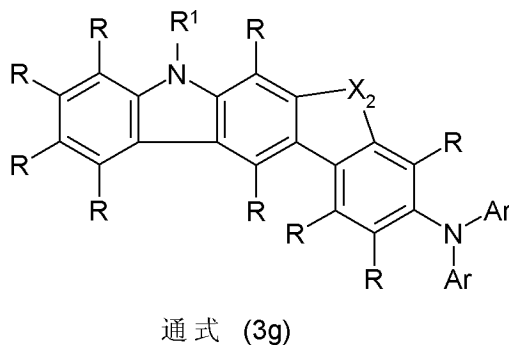


[0075] 其中符号和标记具有如上指出的含义。此处  $R^1$  在每次出现时彼此独立地优选选自烷基取代或未取代的三嗪、吡啶、嘧啶、吡嗪、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基和咔唑。此处键合至同一 C 原子的两个基团  $R^1$  与和它们键合的原子一起也可以形成脂族、芳族或杂芳族环系，例如茚。

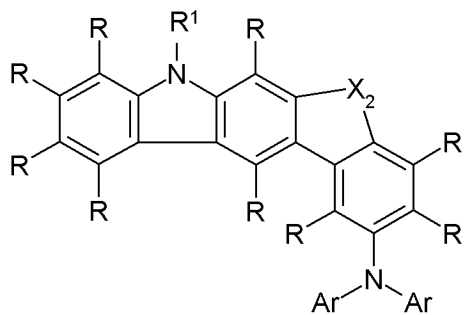
[0076] 能够完全类似地构造通式 (1') 相应的实施方式，其同样是优选的。

[0077] 通式 (1) 另外特别优选的化合物是如下的结构：

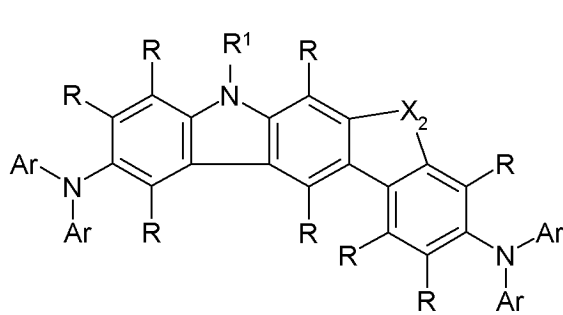
[0078]



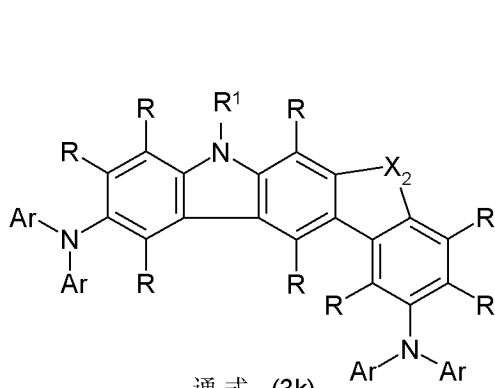
[0079]



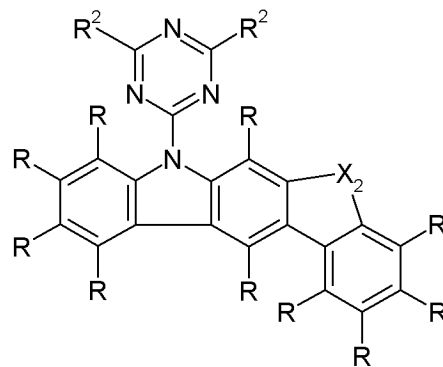
通式 (3i)



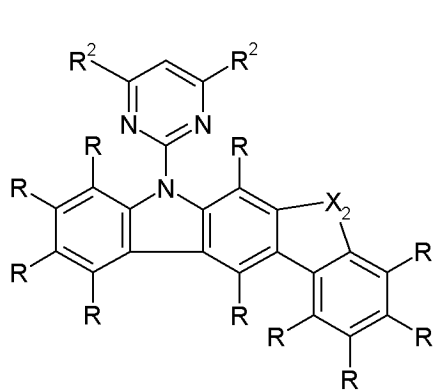
通式 (3j)



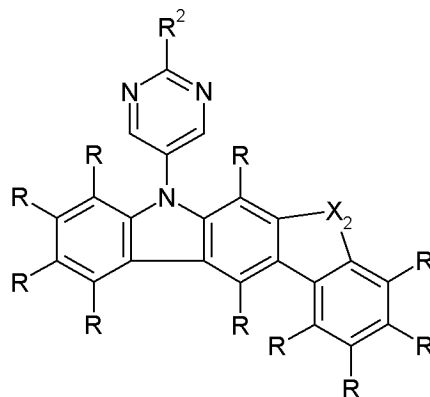
通式 (3k)



通式 (3l)



通式 (3m)

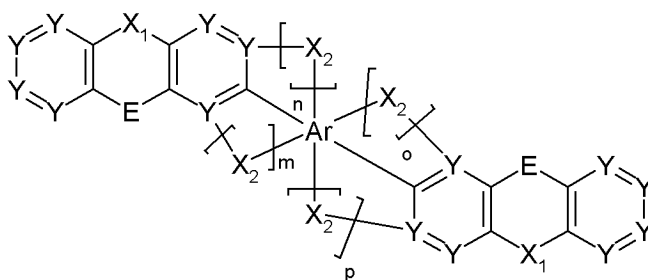


通式 (3n)

[0080] 其中使用的符号和标记具有如上指出的含义。此处  $X_2$  特别优选代表  $C(R^1)_2$ 。此处  $R^1$  在每次出现时彼此独立地优选选自烷基取代或未取代的三嗪、吡啶、嘧啶、吡嗪、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基和咪唑。此处键合至同一 C 原子的两个基团  $R^1$  与和它们键合的原子一起也可以形成脂族、芳族或杂芳族环系, 例如茚。

[0081] 在本发明又一另外的实施方式中, 本发明的化合物符合通式 (7) :

[0082]



通式 (7)

[0083] 其中符号和标记具有对于通式 (1) 所指出的含义,  $o$  和  $p$  各自彼此独立地是 0 或 1, 以及  $o+p = 1$  或 2。

[0084] 在一个实施方式中, 通式 (7) 化合物中的  $X_1$  在每次出现时彼此独立地优选选自  $N(R^1)$  或  $C(R^1)_2$ , 其中  $R^1$  选自被  $R^2$  取代或未取代的具有 5 至 40 个环原子的芳基或杂芳基, 或者可被一个或多个基团  $R^2$  取代的具有 5 至 40 个环原子的芳族或杂芳族环系。

[0085] 通式 (7) 化合物中的  $X_2$  在每次出现时彼此独立地优选选自  $C(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$  或  $S$ 。

[0086] 特别优选  $X_1$  代表  $N(R^1)$  以及  $X_2$  代表  $C(R^1)_2$  或  $X_1$  代表  $C(R^1)_2$  以及  $X_2$  代表  $N(R^1)$ 。

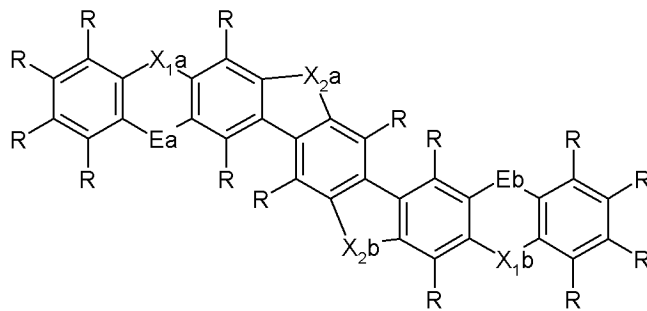
[0087] 在通式 (7) 化合物中,  $R$  优选选自  $H$ ,  $D$ ,  $NAr_2$ , 取代或未取代的芳基胺, 具有 1 至 20 个  $C$  原子、优选 1 至 10 个  $C$  原子的直链烷基, 具有 3 至 20 个  $C$  原子、优选 3 至 10 个  $C$  原子的支化烷基, 或者具有 5 至 40 个环原子的芳族或杂芳族环系。此处芳族或杂芳族环系优选选自苯基、联苯基、三联苯基、萘基、吡啶、三嗪、嘧啶、吡嗪、噁吩或三苯胺, 它们每个可被一个或多个基团  $R^1$  取代。

[0088] 在通式 (7) 的化合物中, 此外优选  $Ar$  代表芳基或杂芳基, 优选苯基、联苯基、三联苯基、萘基、吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、苯硫基或取代或未取代的咪唑, 它们每个可被一个或多个基团  $R$  取代。

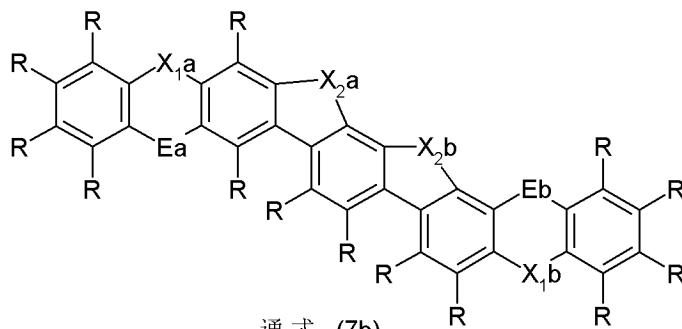
[0089] 通式 (7) 化合物内的优选的结构是结构 (7a) 至 (7d) :

[0090]

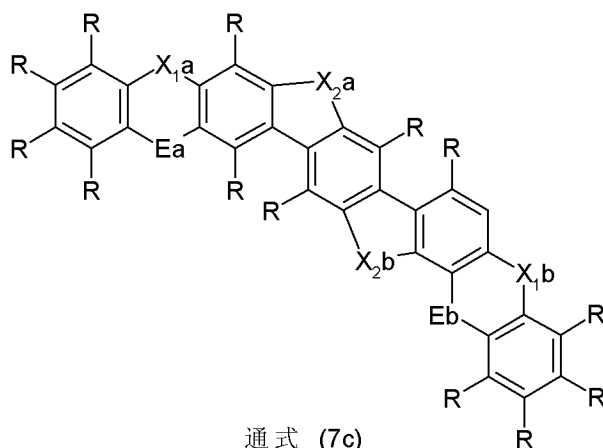




通式 (7a)

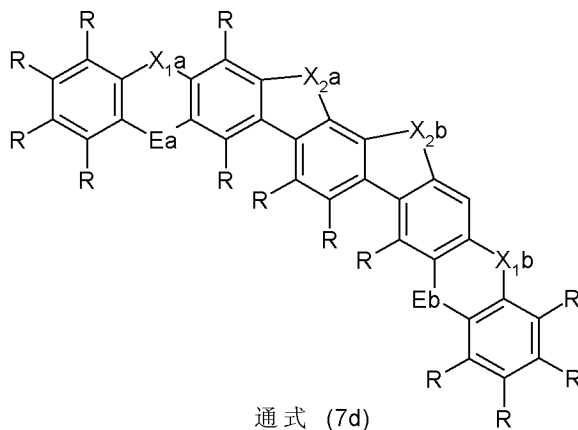


通式 (7b)



通式 (7c)

[0091]



通式 (7d)

[0092] 其中所使用的符号和标记具有如上指出的含义,  $X_{1a}$  和  $X_{1b}$  各自在每次出现时彼此独立地是  $C(R^1)_2$  或  $N(R^1)$ ,  $Ea$  和  $Eb$  在每次出现时彼此独立地是共价单键、 $C(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$  或  $O$ , 以及  $X_{2a}$  和  $X_{2b}$  各自彼此独立选自  $C(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$  或  $S$ , 特别优选  $C(R^1)_2$  及  $N(R^1)$ 。

[0093] 对于取代基  $X_{1a}$ 、 $X_{1b}$ 、Ea、Eb、 $X_{2a}$  和  $X_{2b}$  可能的组合显示于表 1 中：

[0094] 表 1 (“-”表示共价单键)：

[0095]

$X_{1a}$	$X_{1b}$	Ea	Eb	$X_{2a}$	$X_{2b}$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$

[0096]

$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$

$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$

$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$

[0097]

$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$

$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$

[0098]

$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$

$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	—	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	—	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	—	—	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	—	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	—	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	—	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	—	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	—	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	—	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	—	—	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$

$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$

[0099]

$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)^2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$

$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$

[0100]

$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$



$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$

$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	-	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$

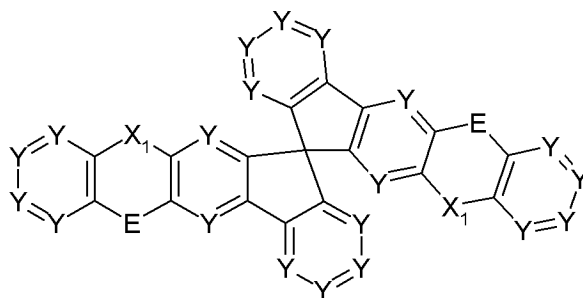
[0101]

$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$N(R_1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	0	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	0	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$

$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	-	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	-	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	$N(R^1)$
$C(R^1)_2$	$N(R^1)$	O	$N(R^1)$	$N(R^1)$	$N(R^1)$

[0102] 在本发明又一另外的实施方式中,本发明的化合物符合通式 (8)

[0103]



通式 (8)

[0104] 其中所使用的符号具有如上指出的含义。

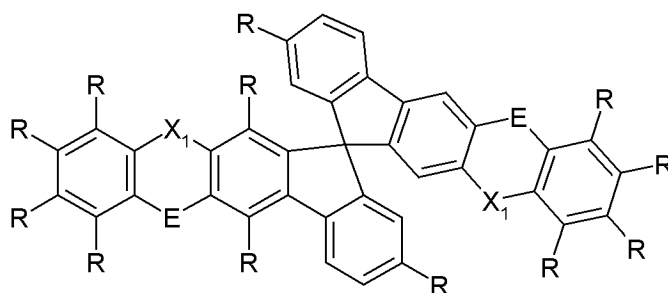
[0105] 在通式 (8) 的优选实施方式中, X<sub>1</sub>代表 N(R<sup>1</sup>)。在通式 (8) 另外的优选实施方式

中, E 代表单键、 $N(R^1)$  或  $C(R^1)_2$ , 特别优选代表单键。非常特别优选地,  $X_1$  代表  $N(R^1)_2$  以及 E 代表单键。

[0106] 在通式 (8) 另外的优选实施方式中, 最多一个或两个基团 Y 代表 N 及其余的基团 Y 代表 CR。非常特别优选地, 所有基团 Y 代表 CR。

[0107] 通式 (8) 的优选实施方式是如下通式 (8a) 的化合物:

[0108]

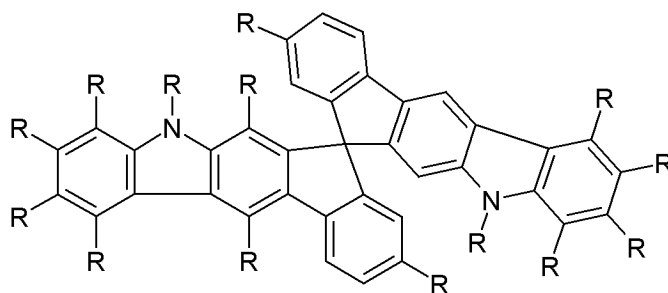


通式 (8a)

[0109] 其中所使用的符号具有如上给出的含义。

[0110] 特别优选通式 (8) 的实施方式是如下通式 (8b) 的化合物:

[0111]

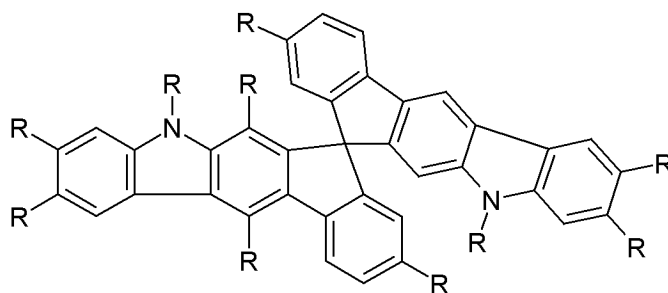


通式 (8b)

[0112] 其中所使用的符号具有如上给出的含义。

[0113] 非常特别优选通式 (8) 的实施方式是如下通式 (8c) 的化合物:

[0114]

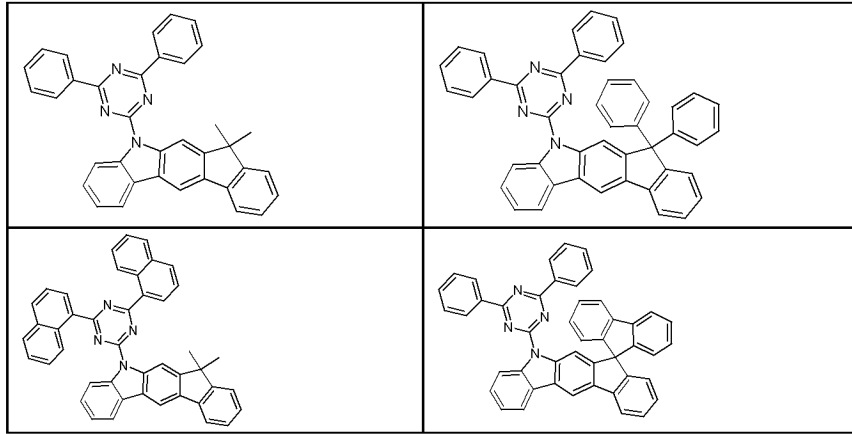


通式 (8c)

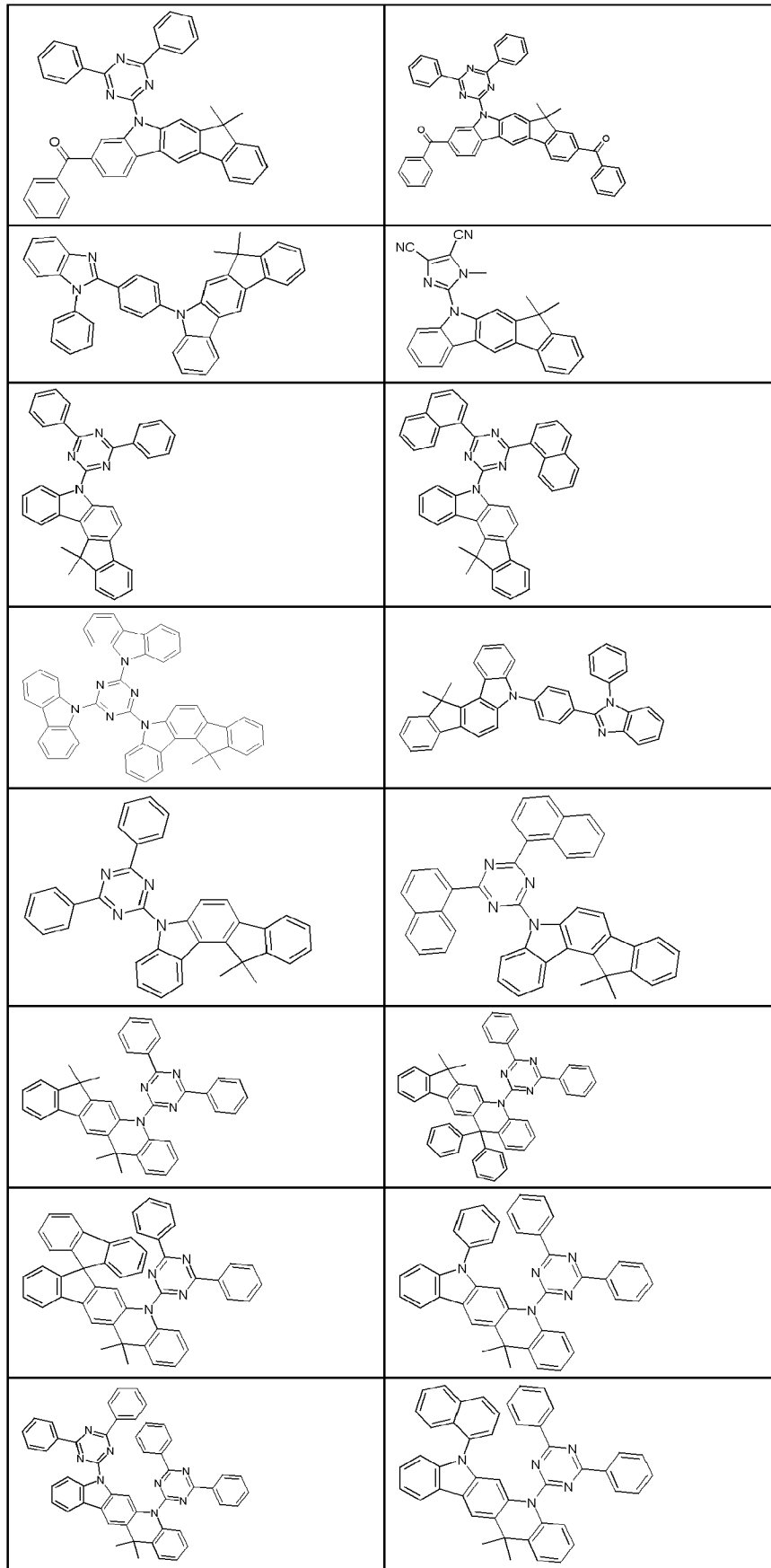
[0115] 其中所使用的符号具有如上给出的含义。

[0116] 本发明通式 (1) 化合物的例子例如是显示如下的结构:

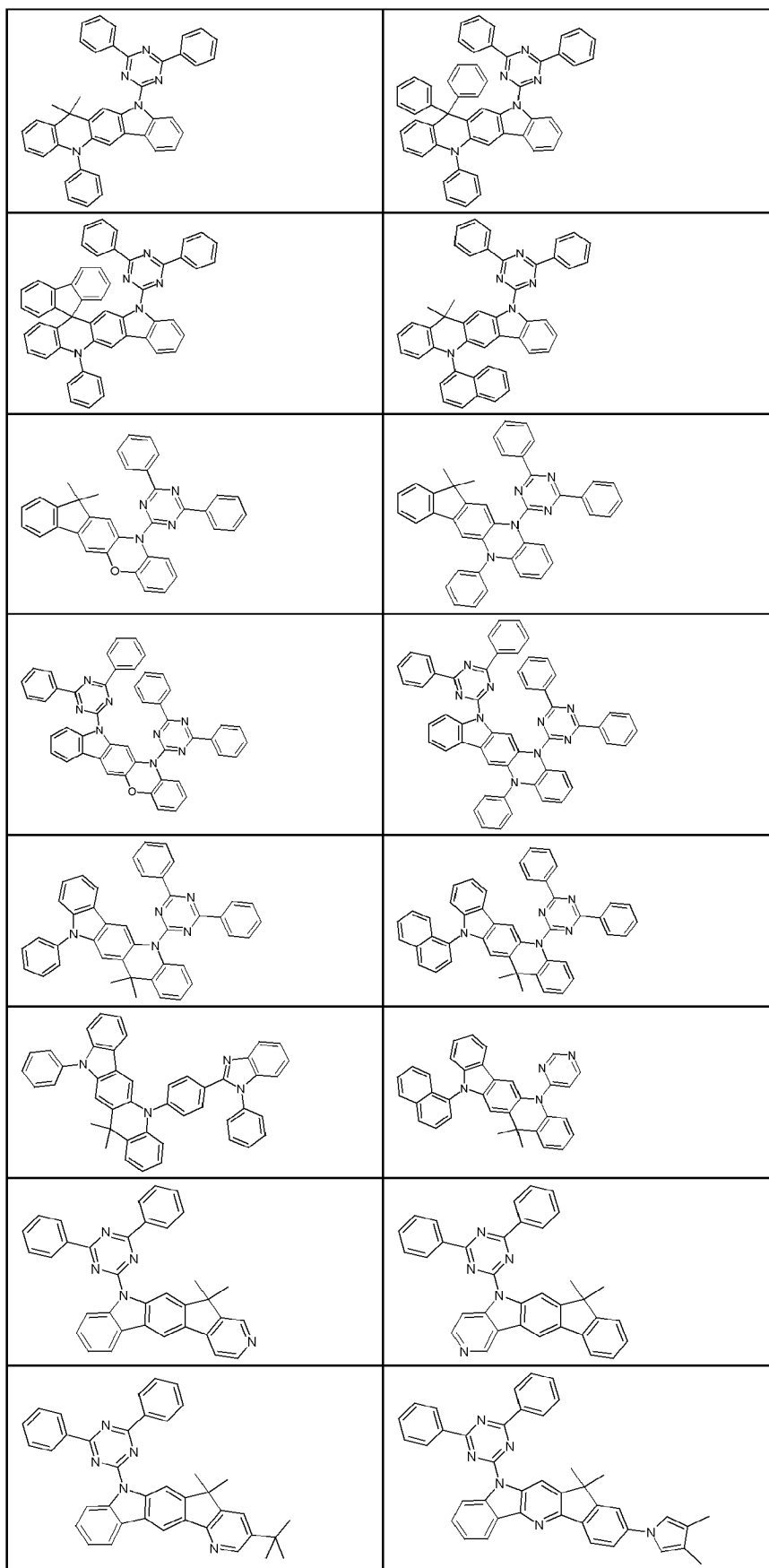
[0117]



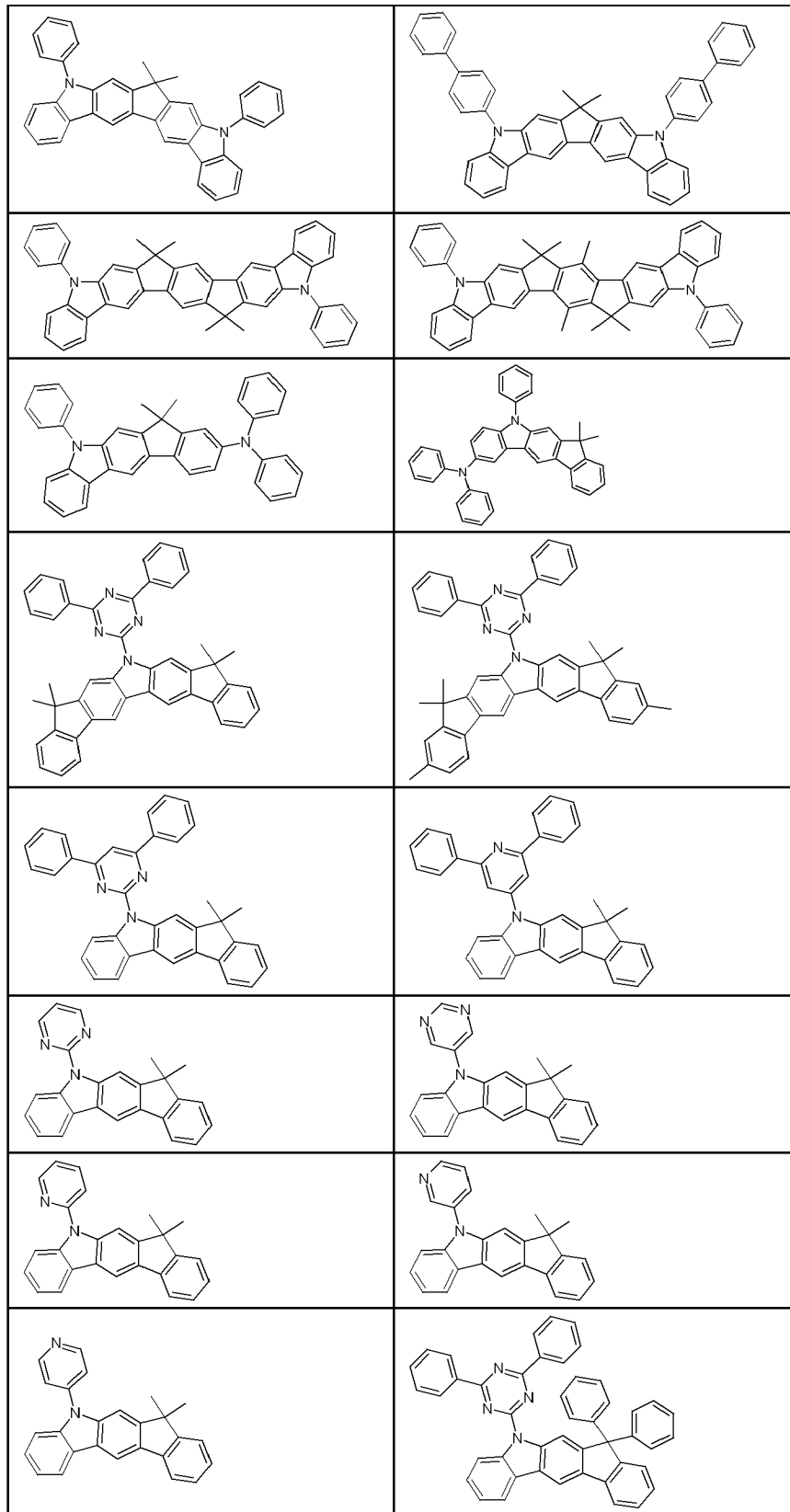
[0118]



[0119]

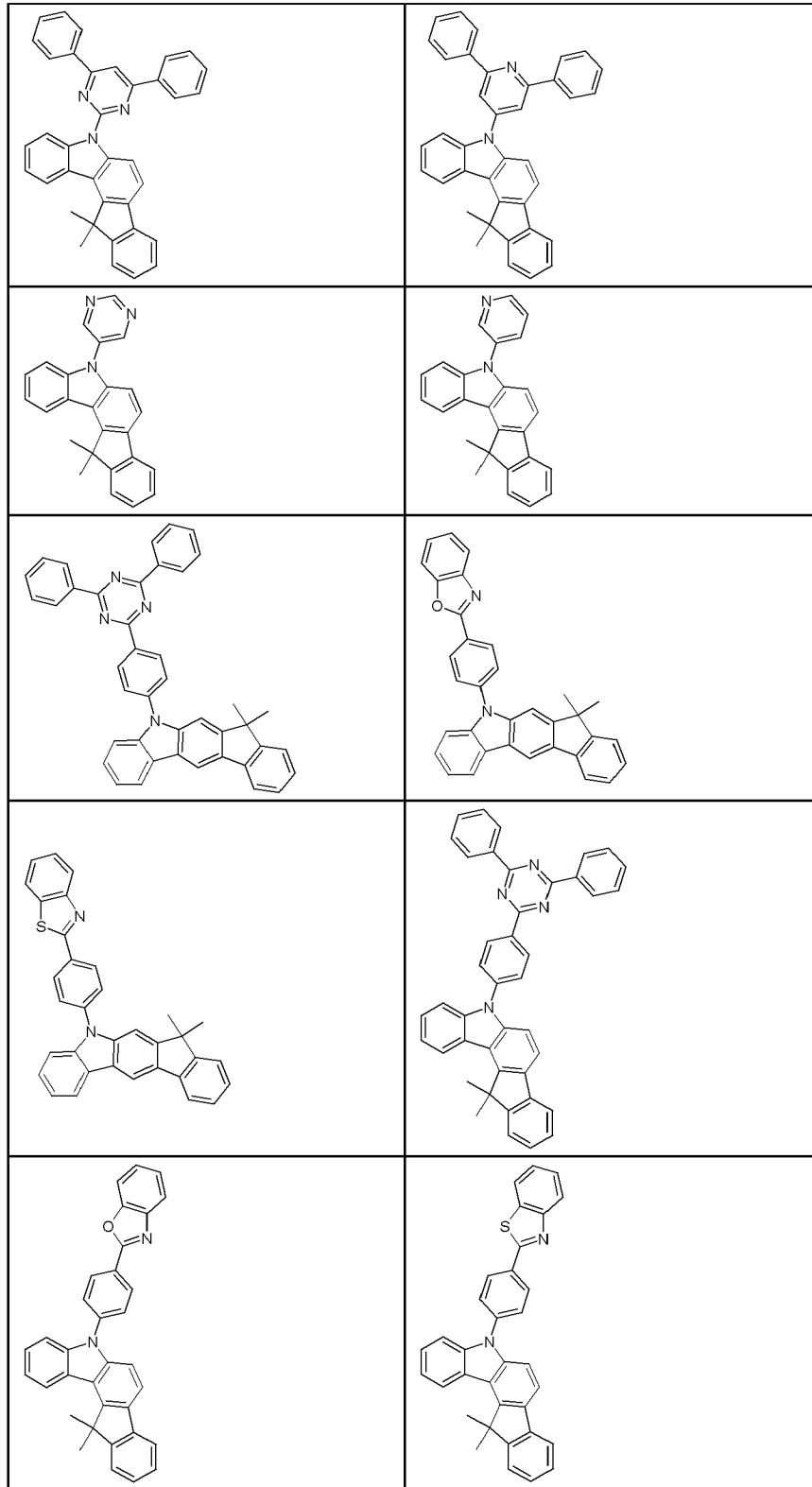


[0120]

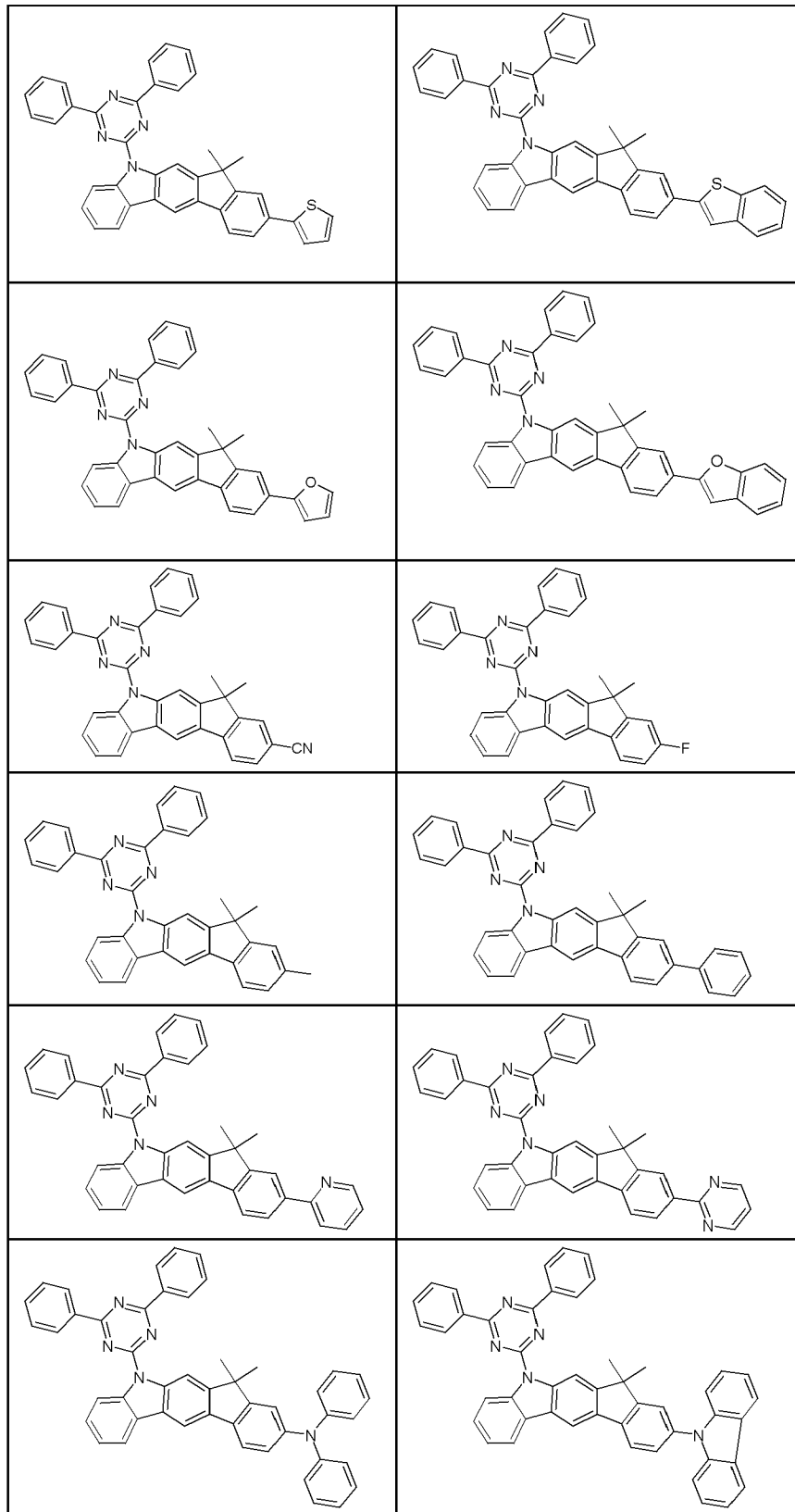




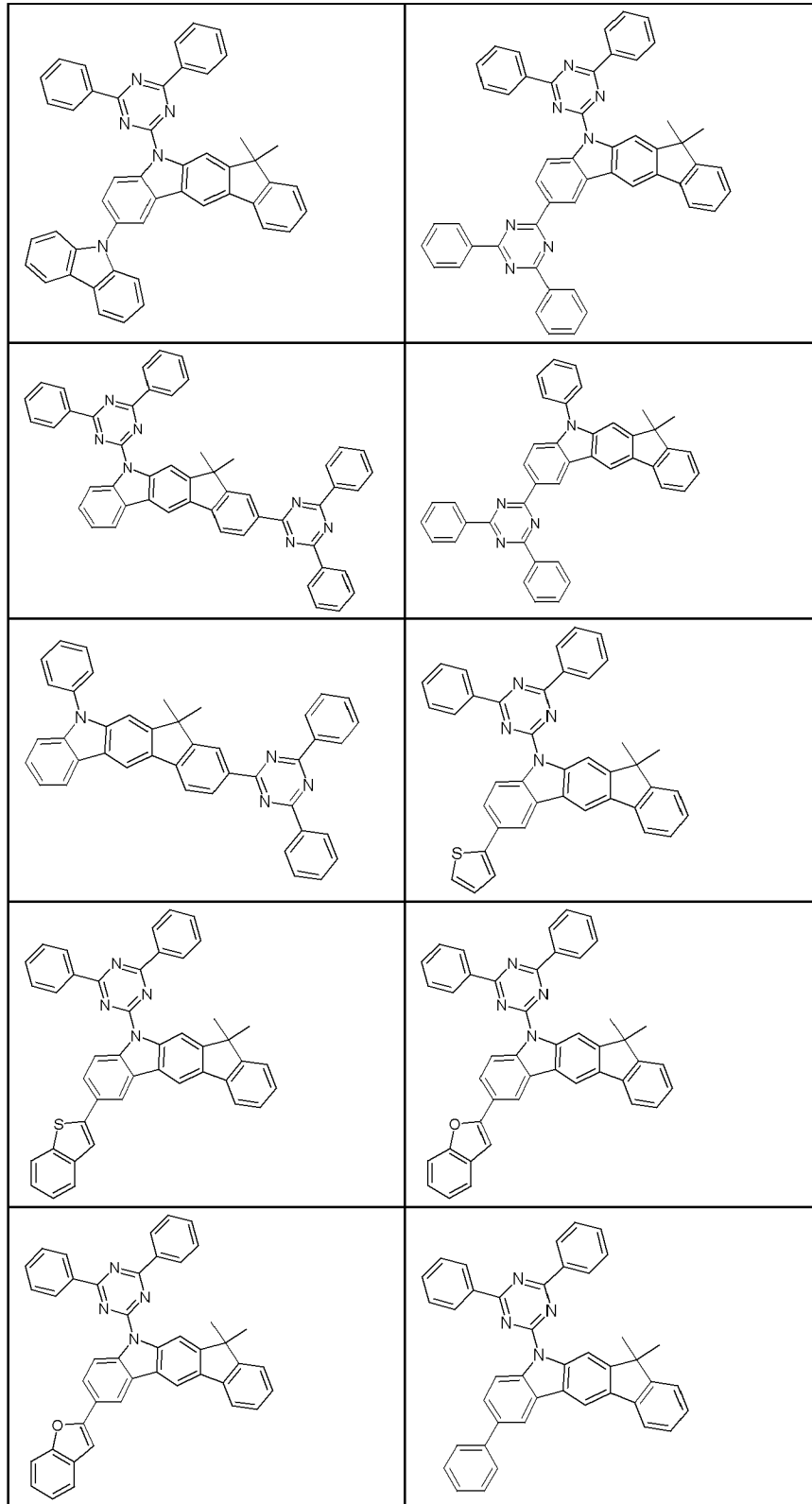
[0121]



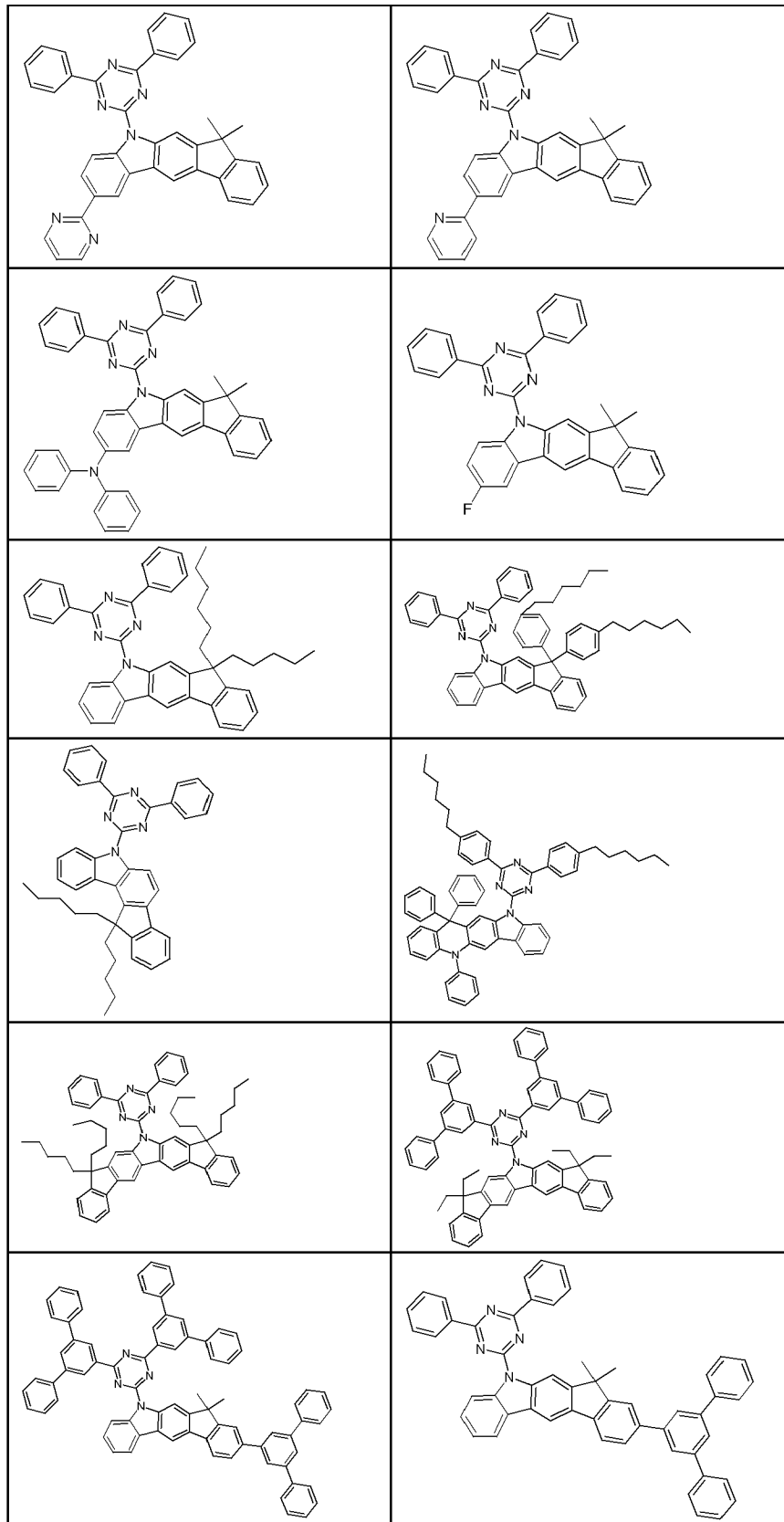
[0122]



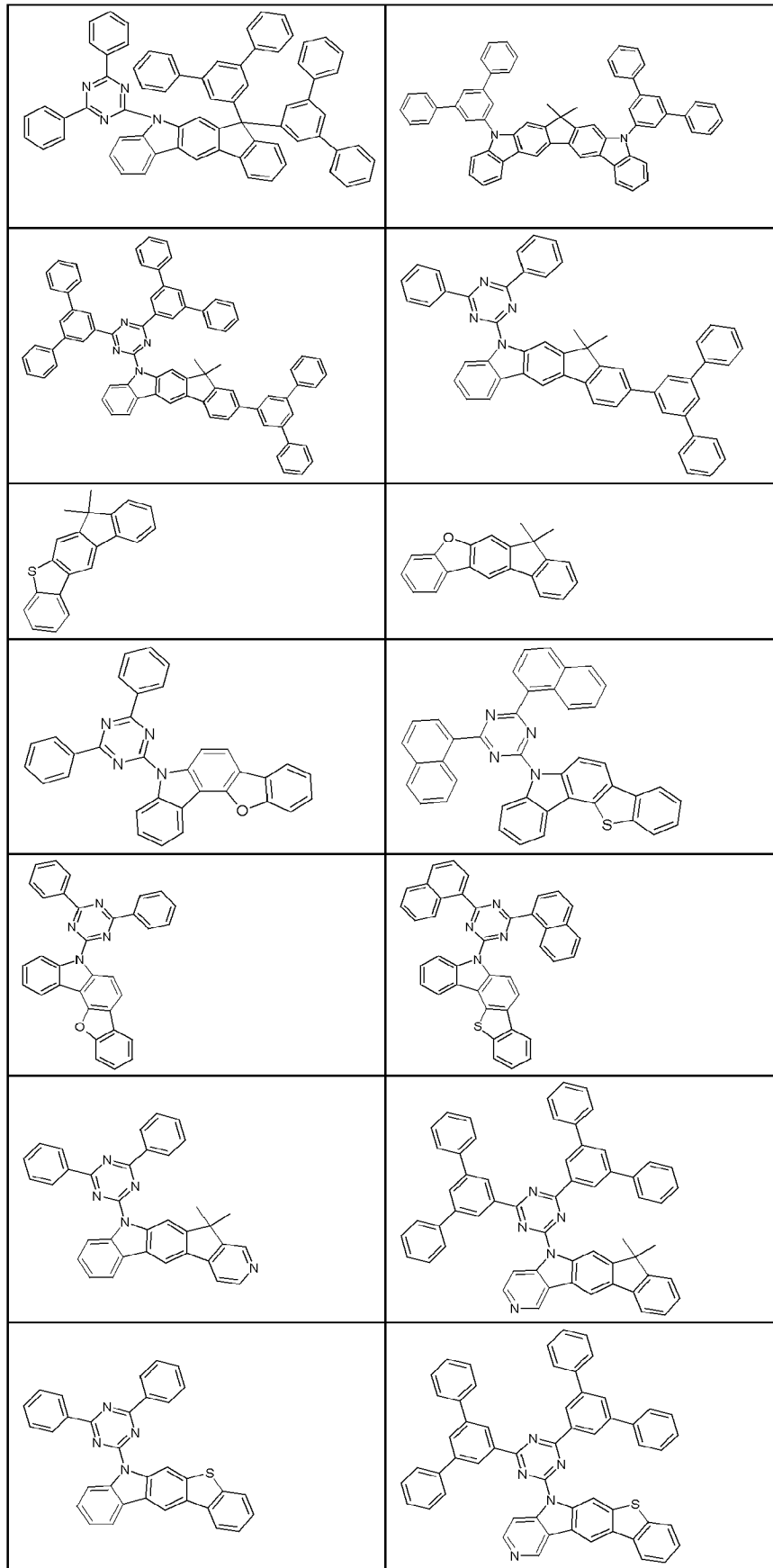
[0123]



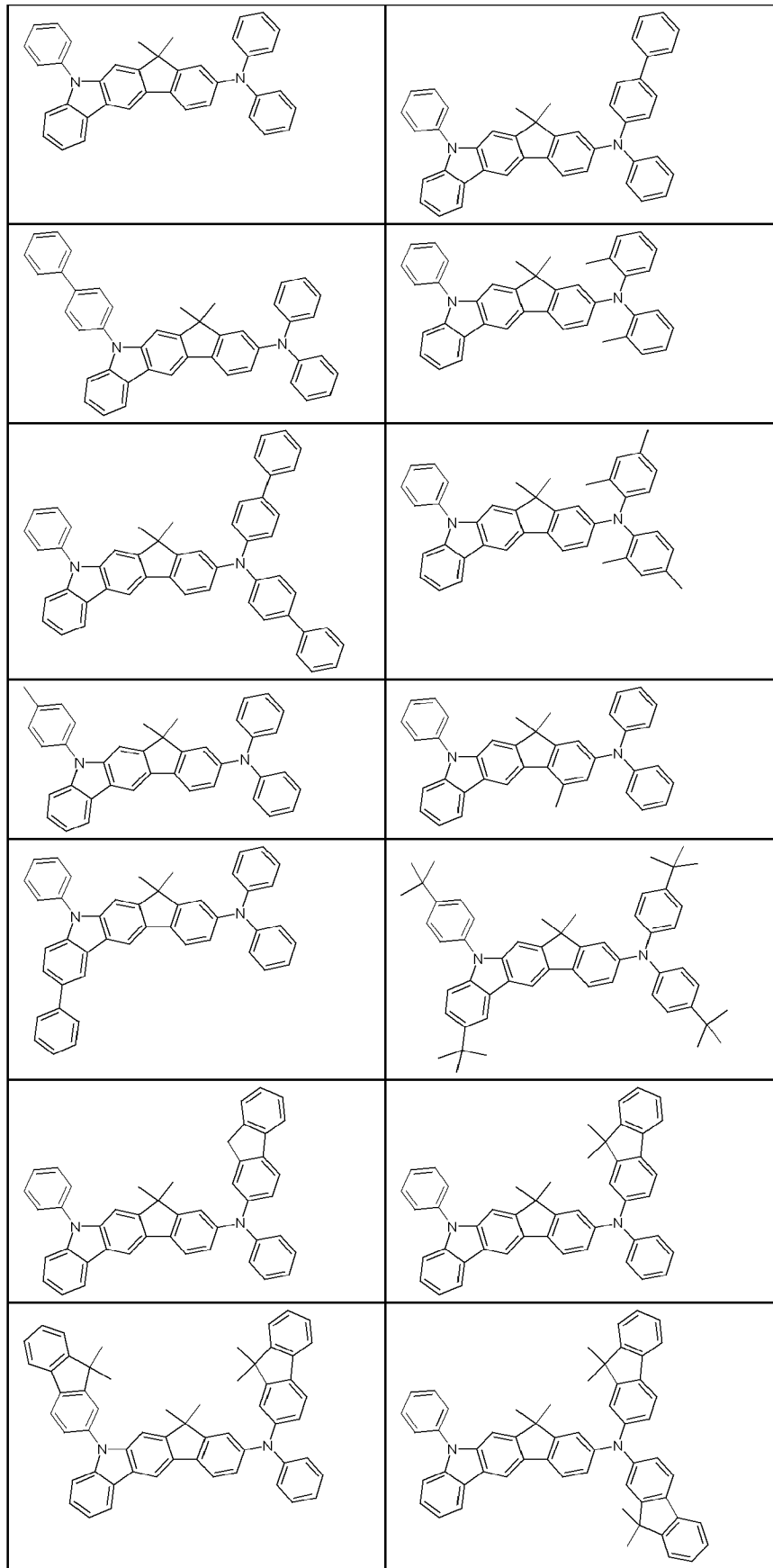
[0124]



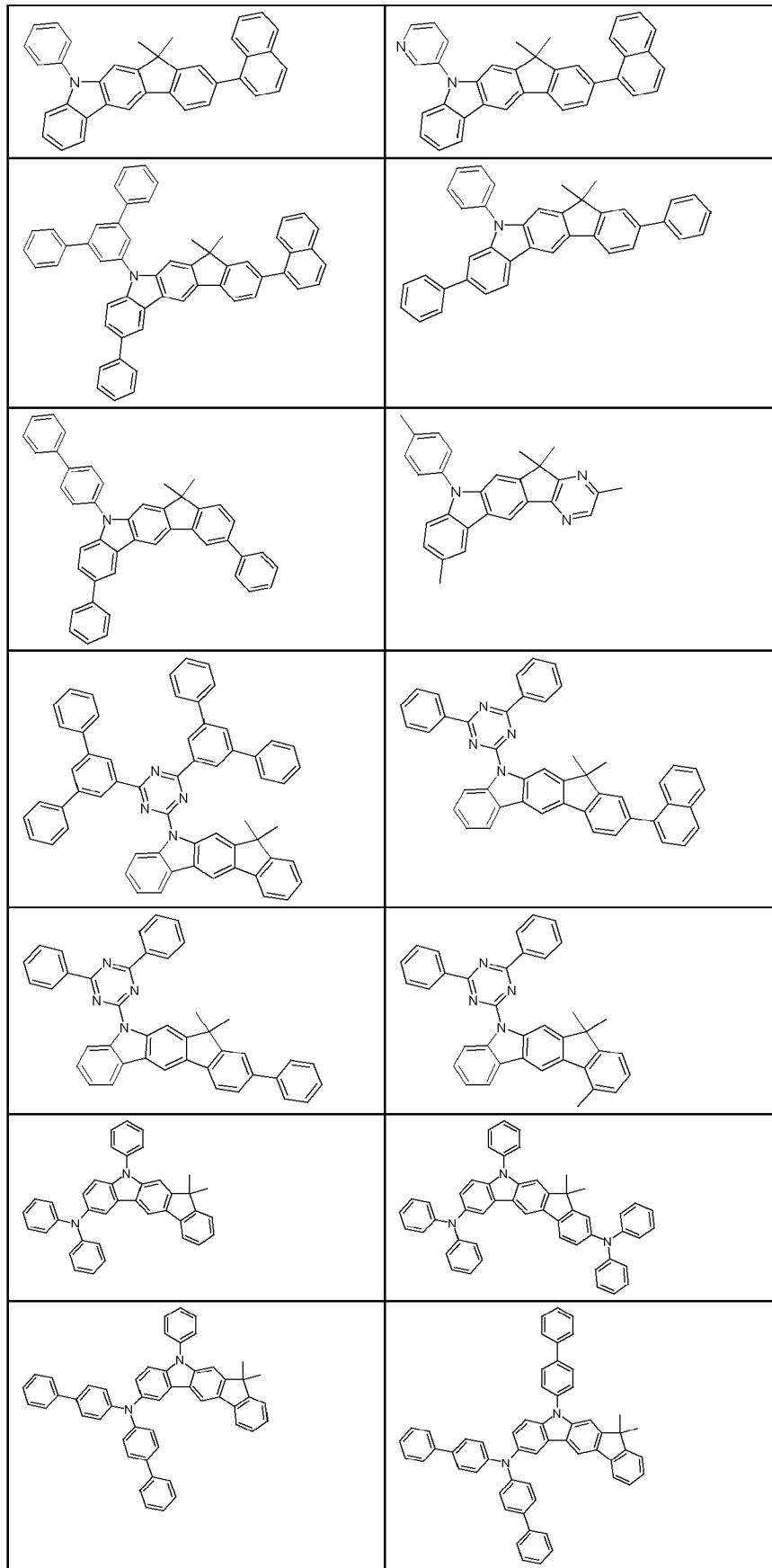
[0125]



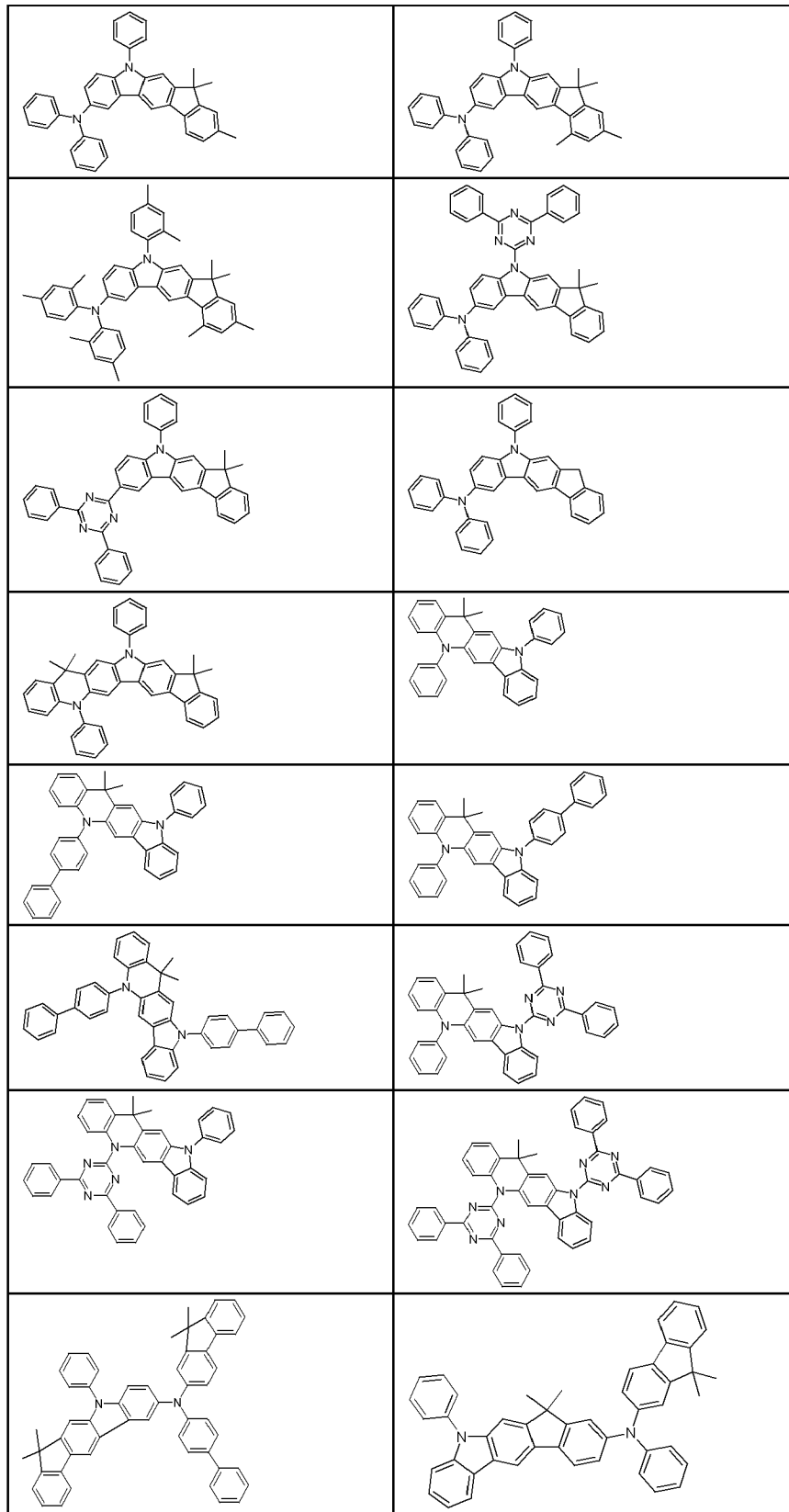
[0126]



[0127]

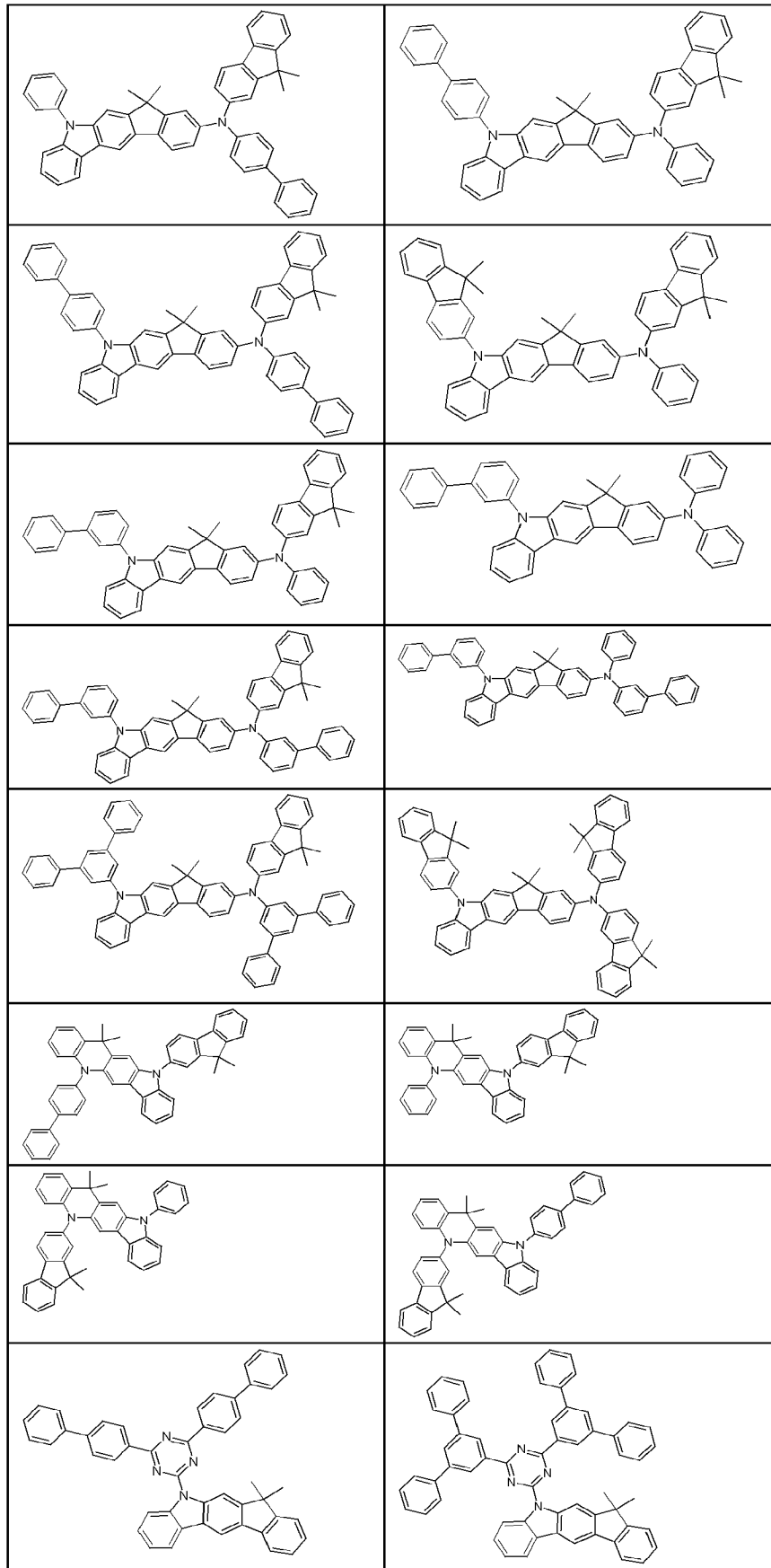


[0128]

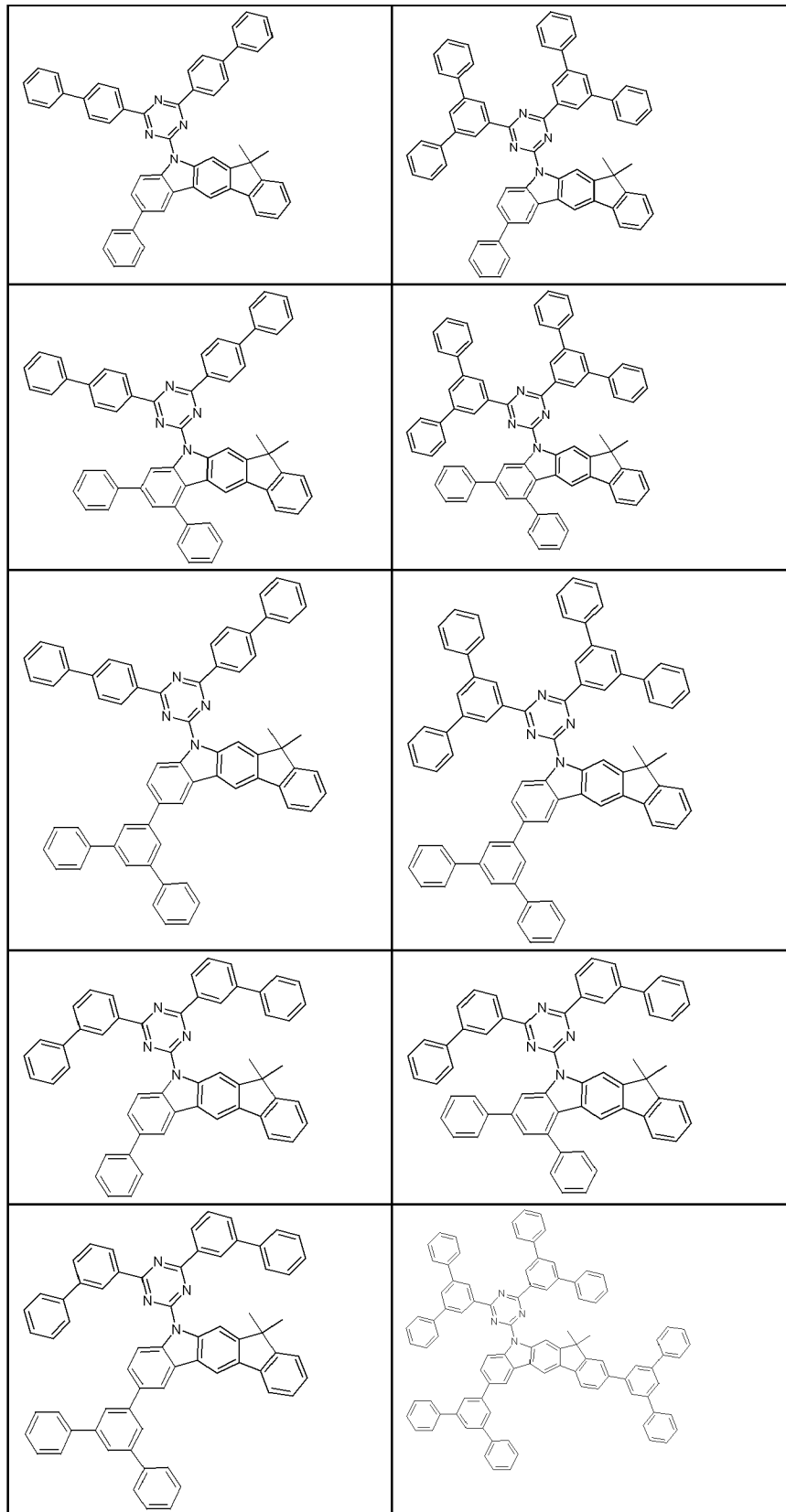




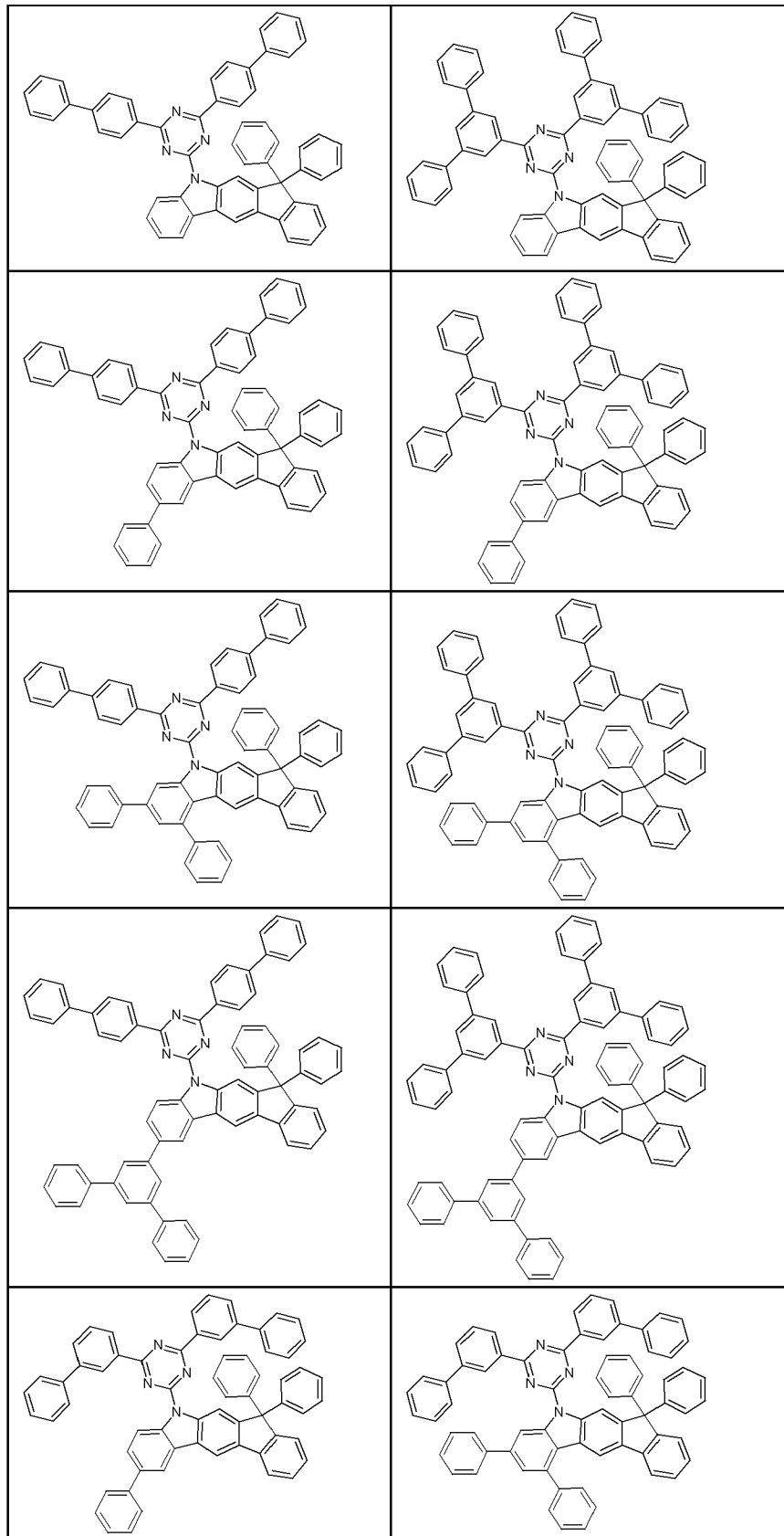
[0129]



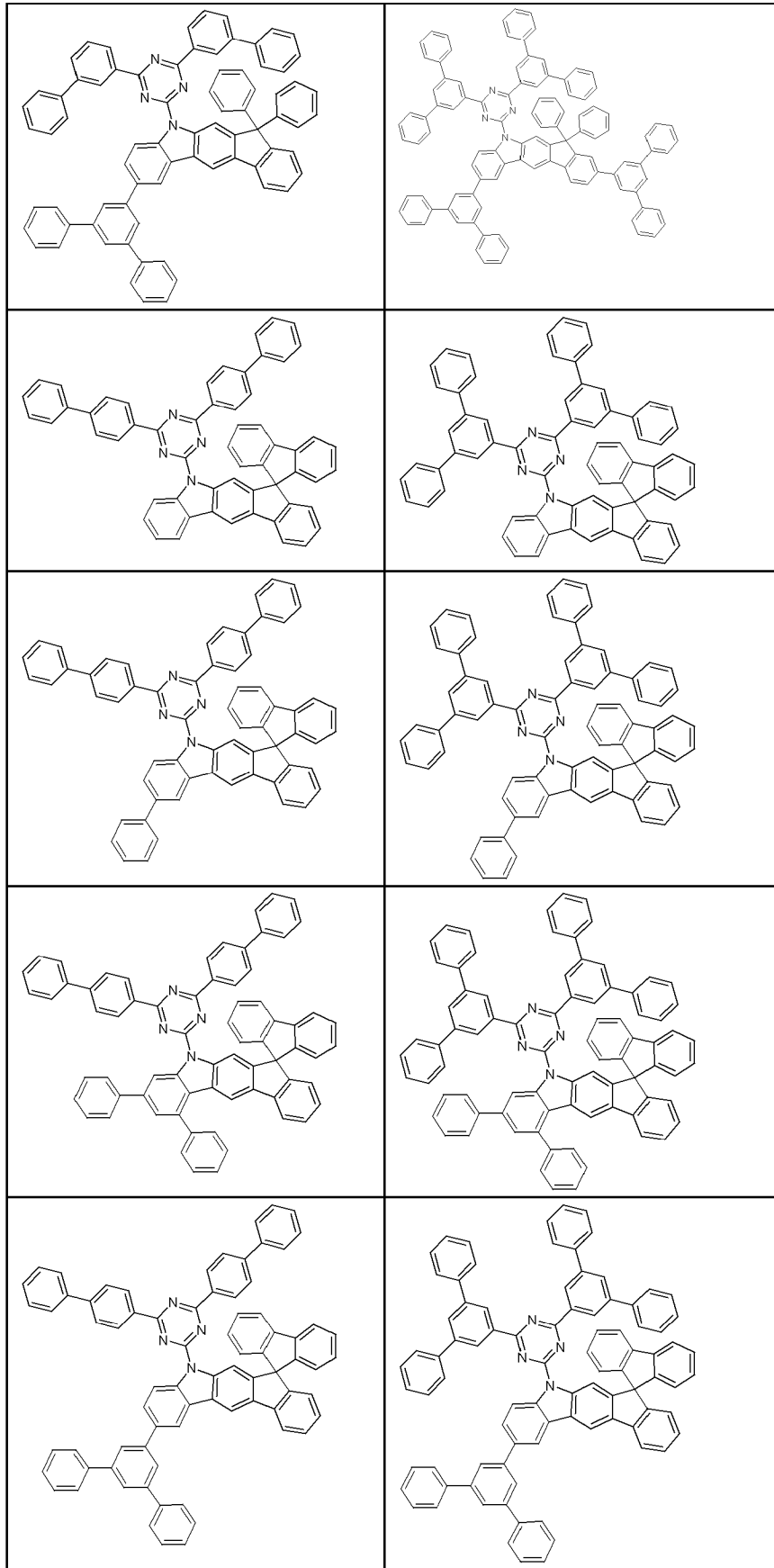
[0130]



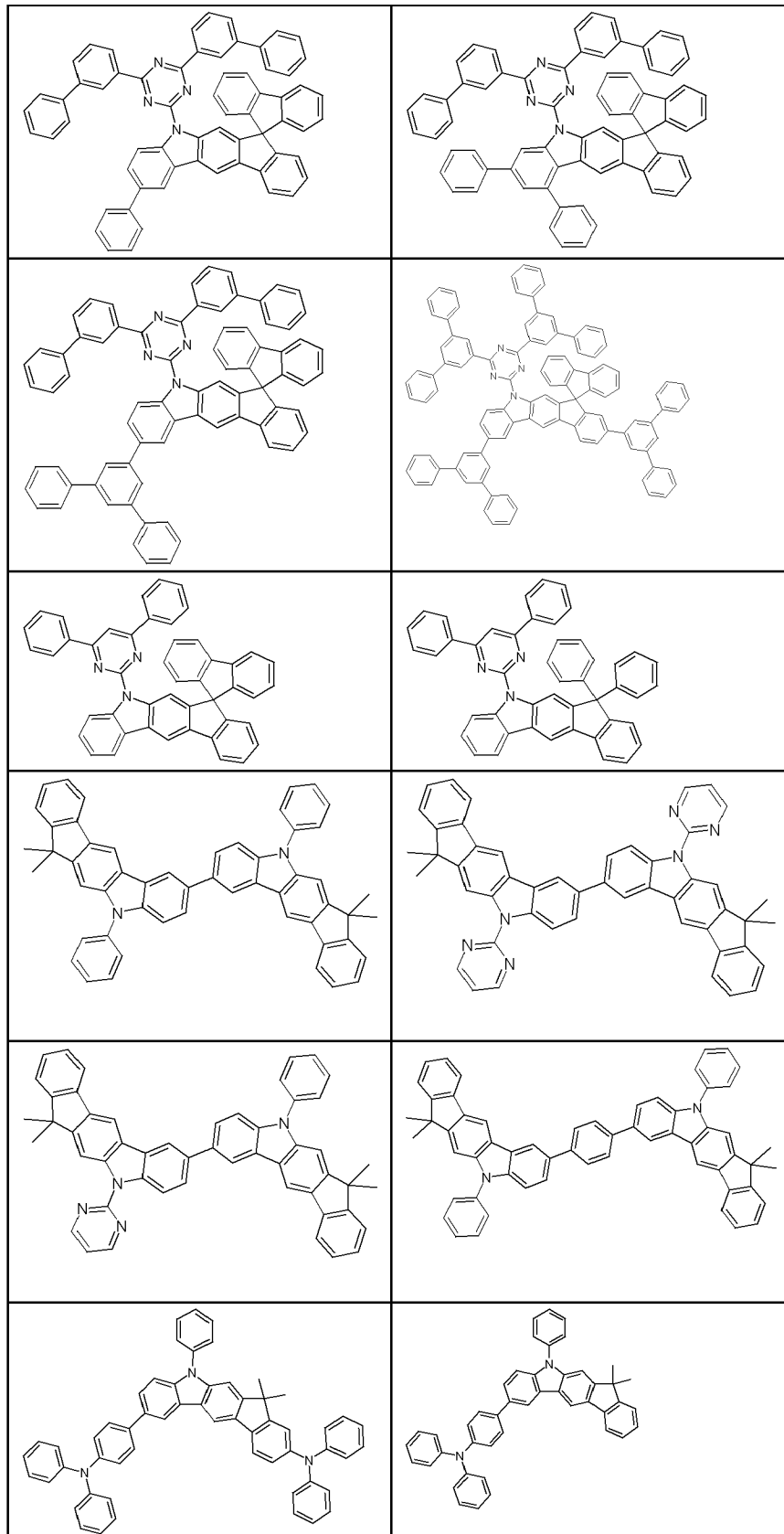
[0131]



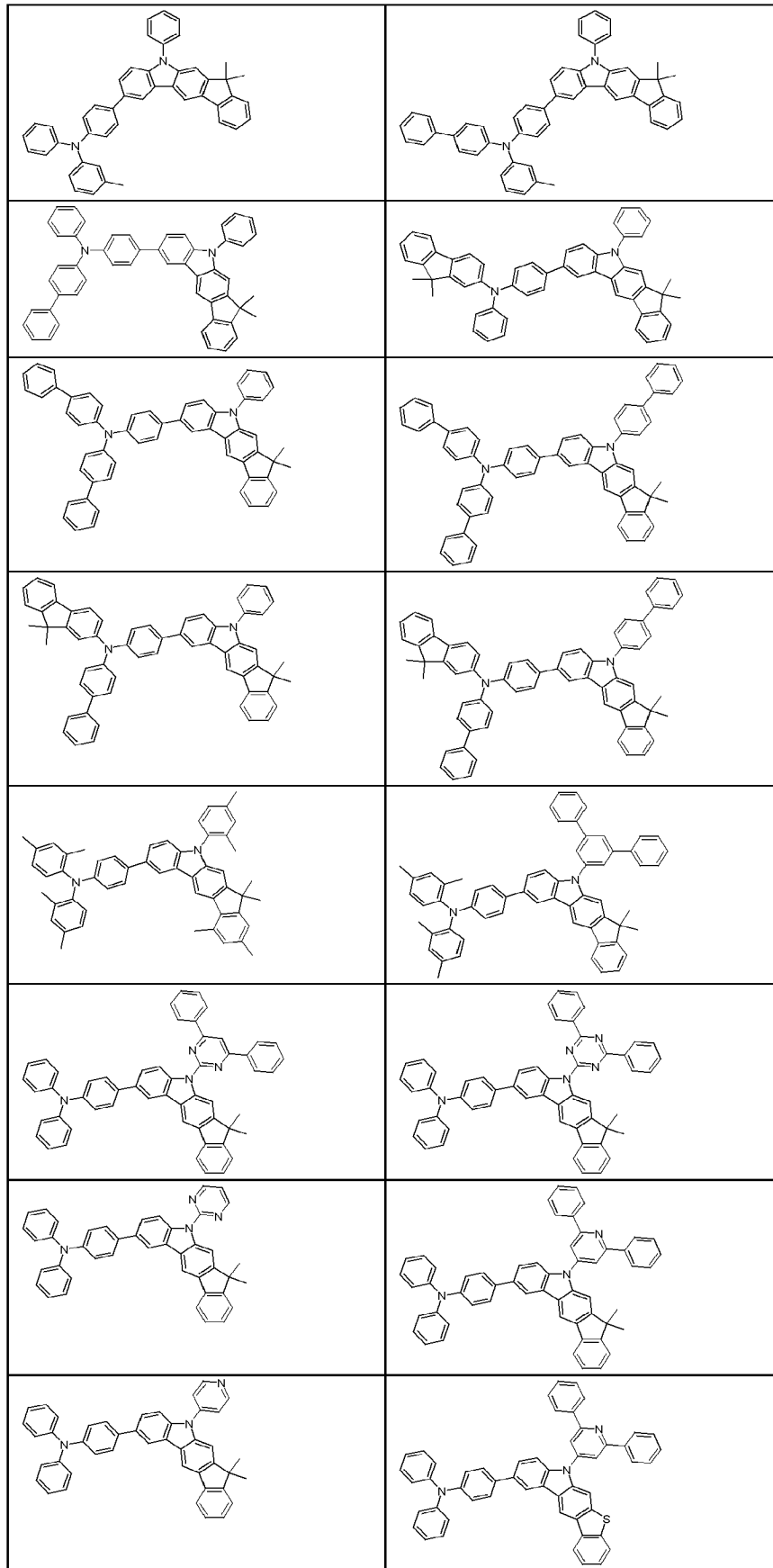
[0132]



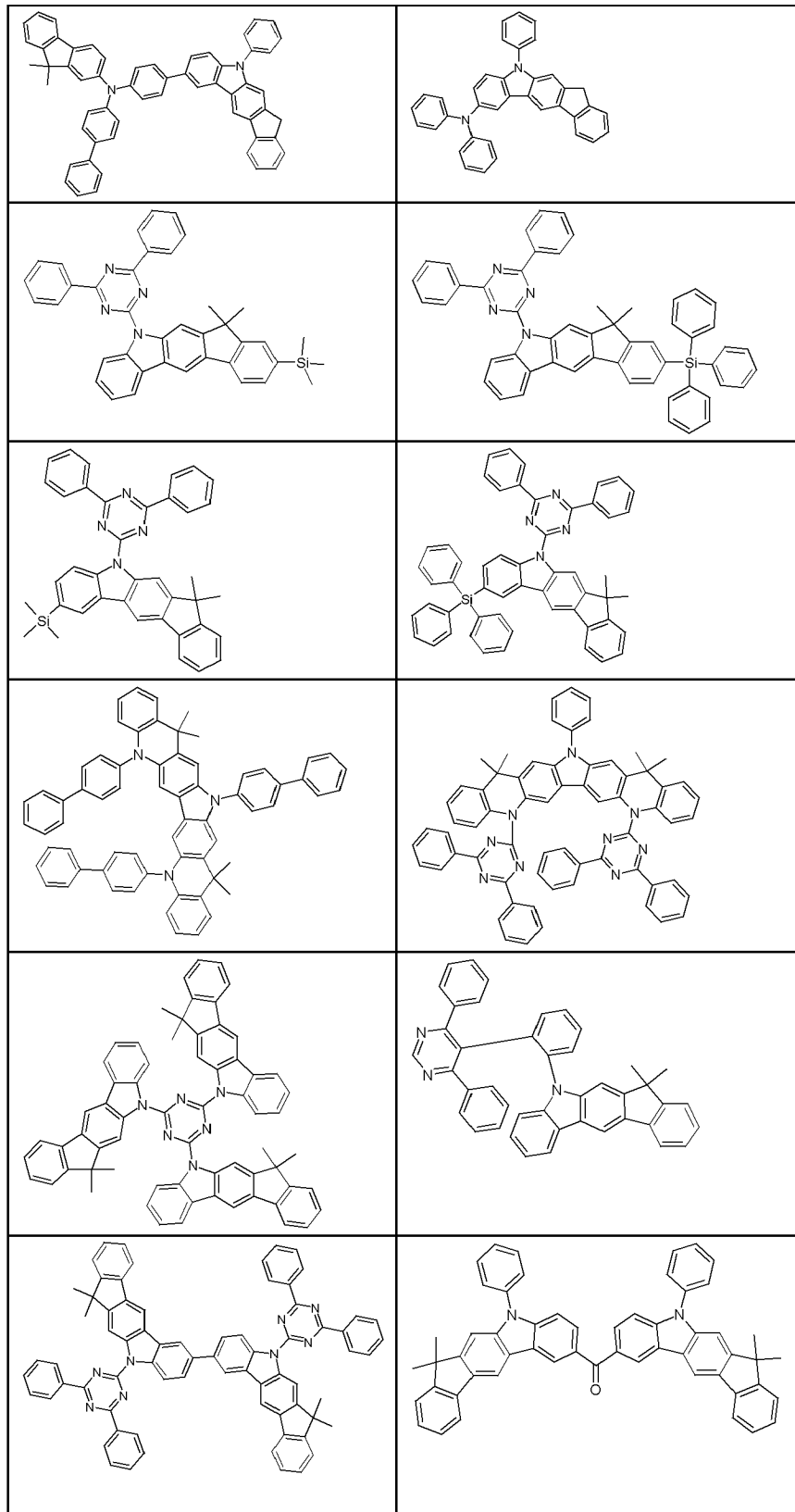
[0133]



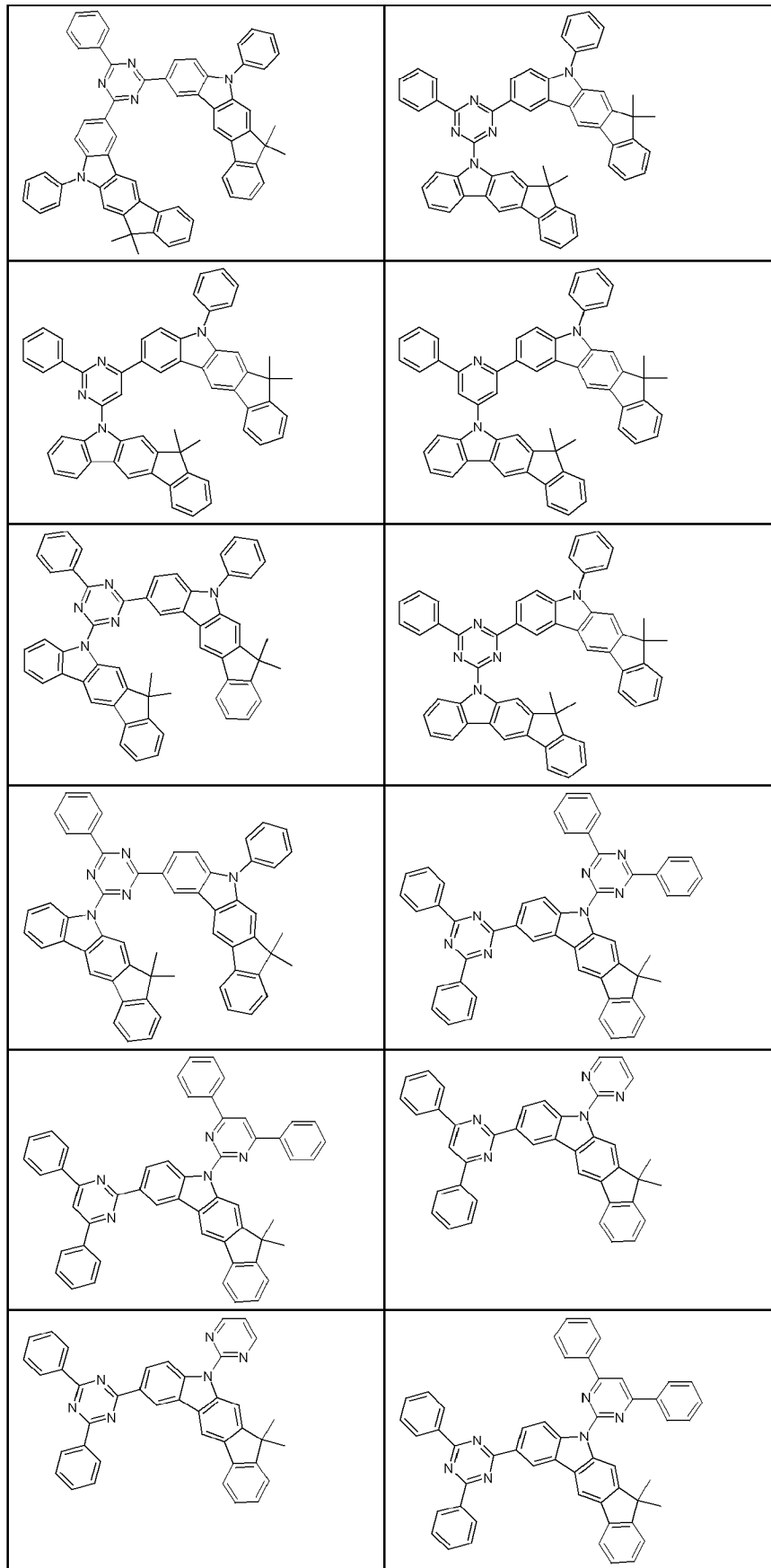
[0134]



[0135]

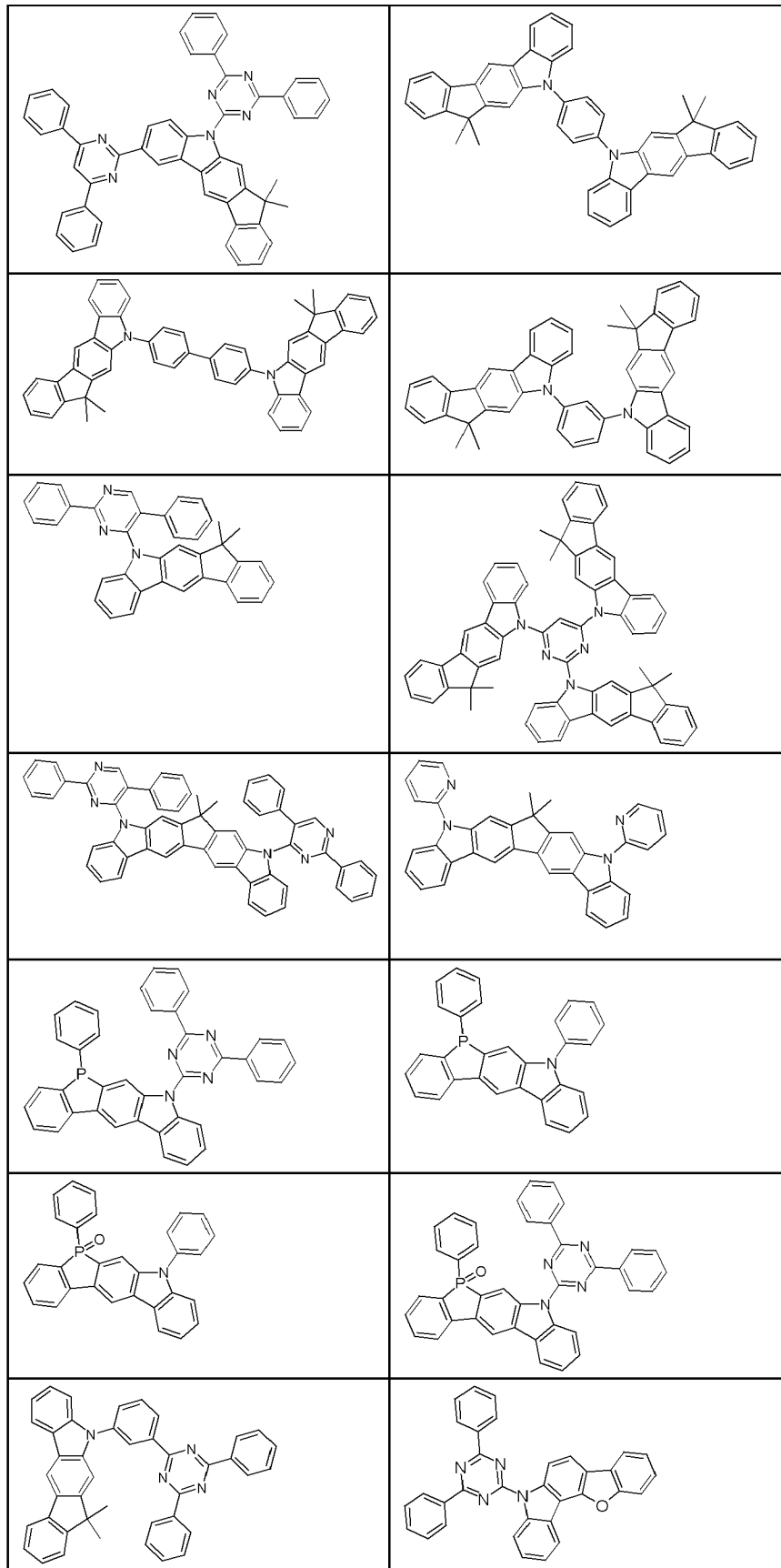


[0136]

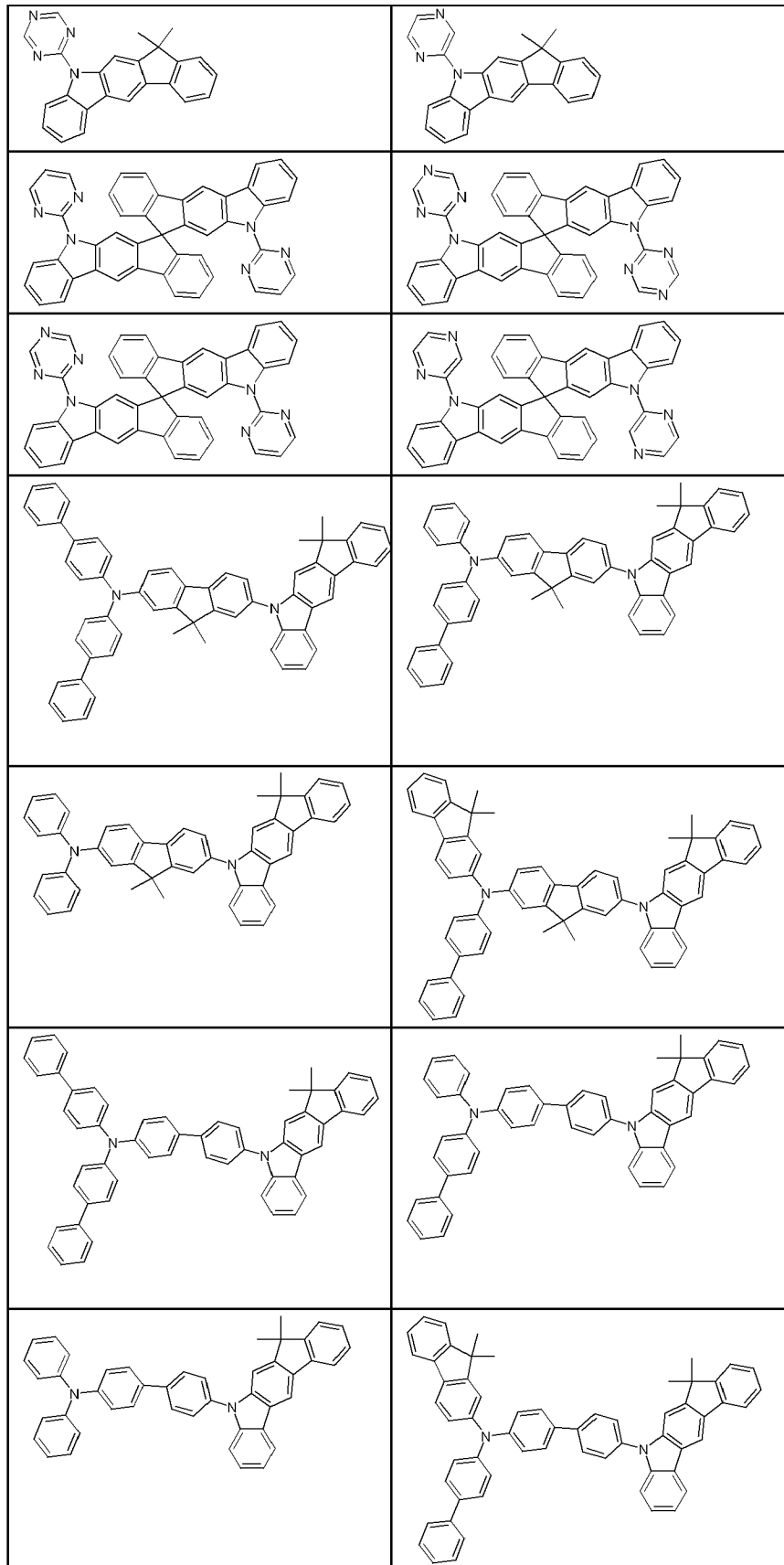




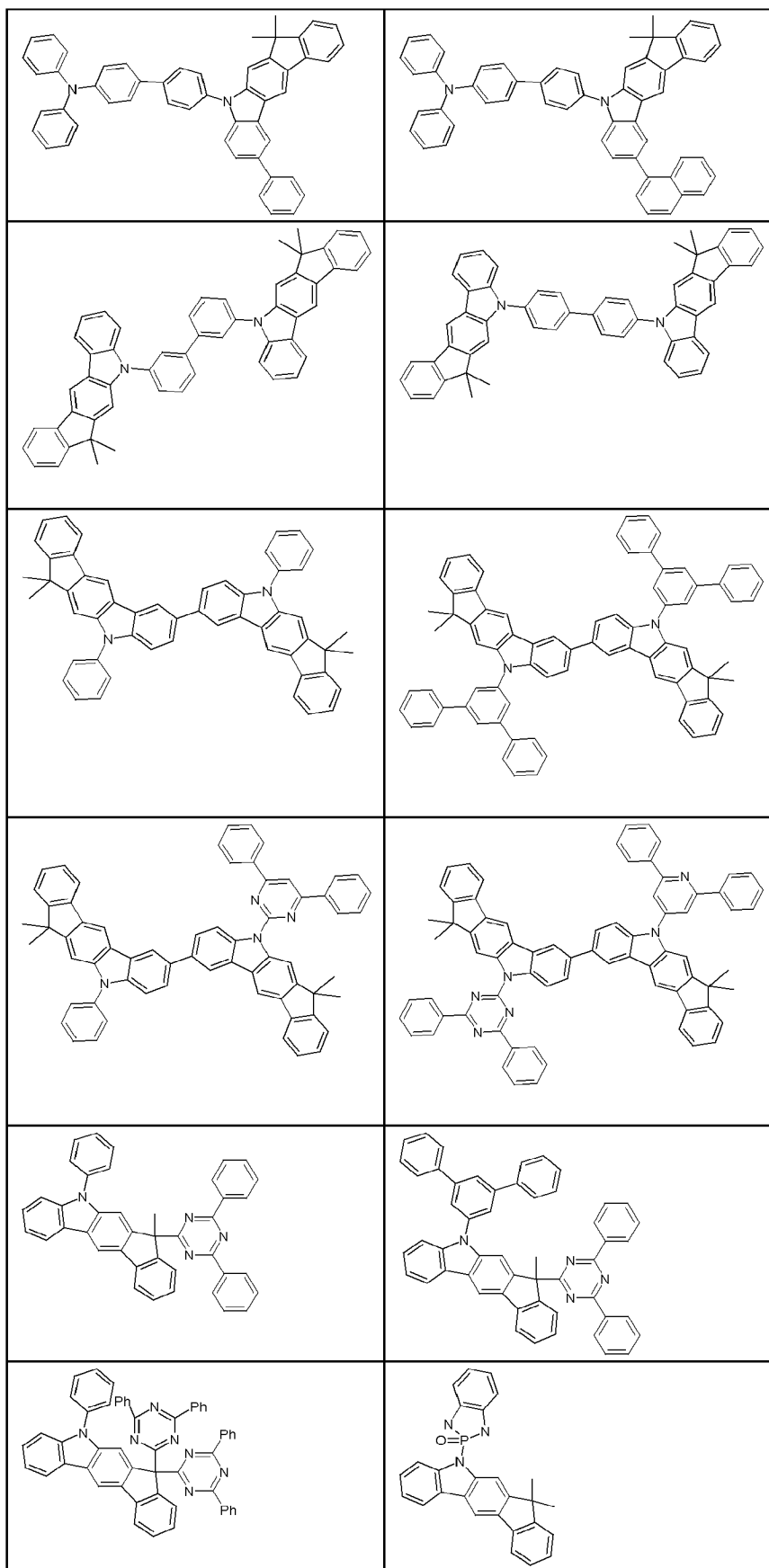
[0137]



[0138]



[0139]



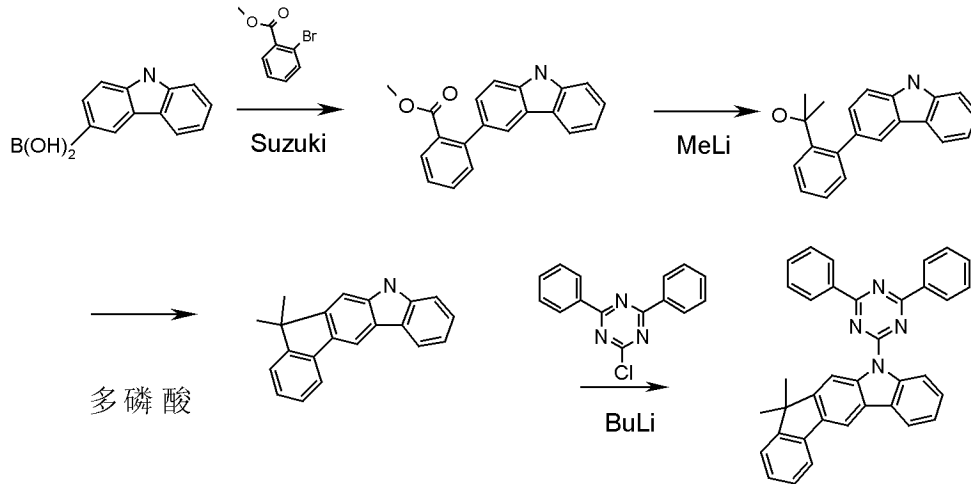
[0140] 可以通过本领域普通技术人员熟知的合成步骤例如溴化、Suzuki 偶联、Hartwig-Buchwald 偶联等制备本发明的化合物。含有氮原子作为桥联原子的通式 (1) 化合

物的合成概括地显示于如下方案 1 至 6 中。

[0141] 作为起点,例如能够使用(9-苯基-9H-吡啶-3-基)硼酸(Synlett,2006,17,2841-2845)、对氨基联苯(J. Am. Chem. Soc. 2008,130(32),10512-10514)和2-溴代-9,9-二甲基芴(Synlett 2006,5,737-740):

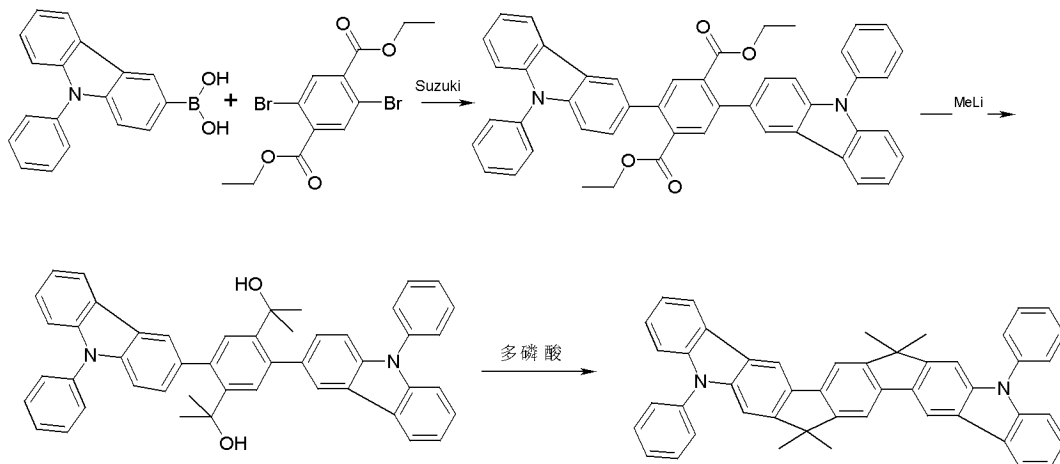
[0142] 方案 1:

[0143]



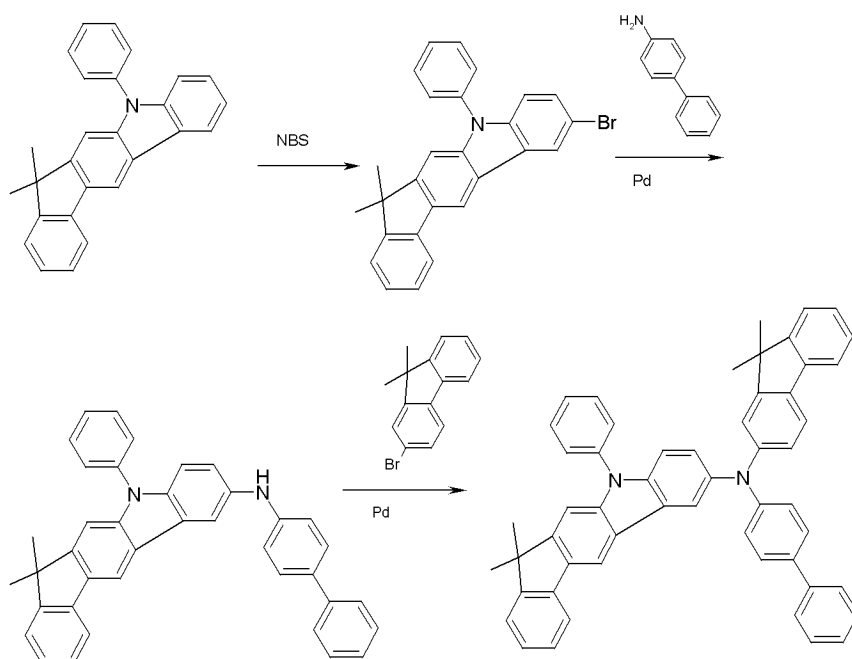
[0144] 方案 2:

[0145]



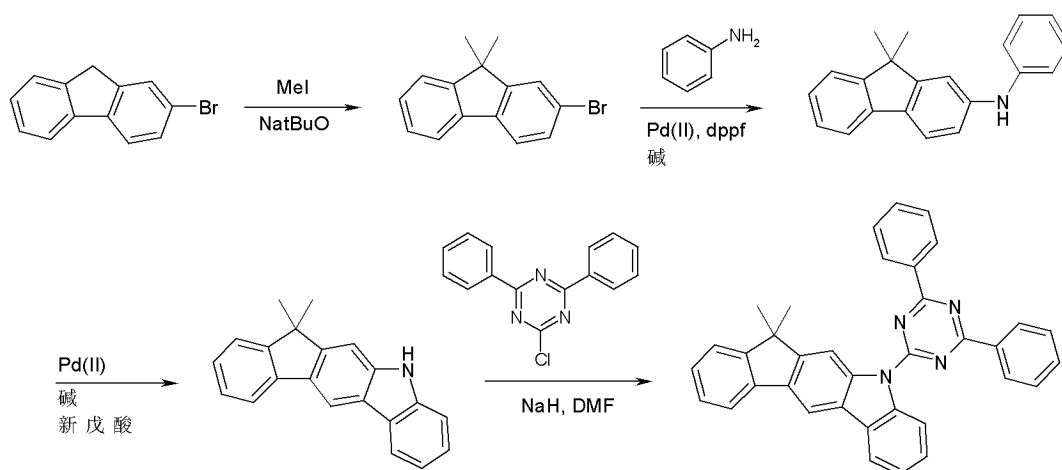
[0146] 方案 3:

[0147]



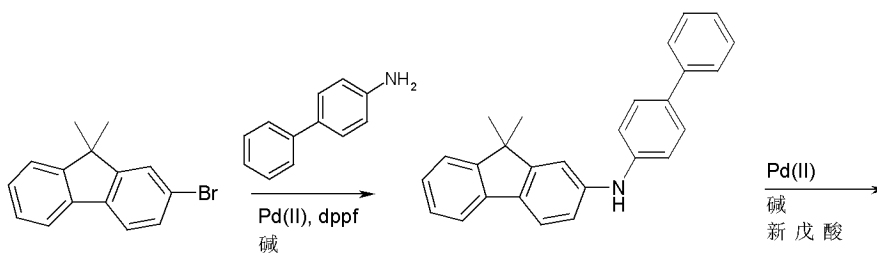
[0148] 方案 4 :

[0149]

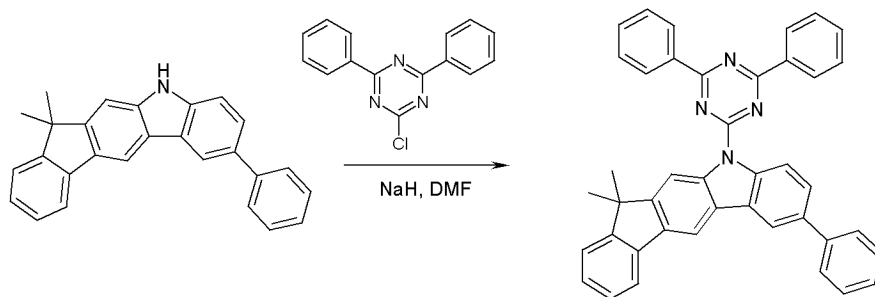


[0150] 方案 5 :

[0151]

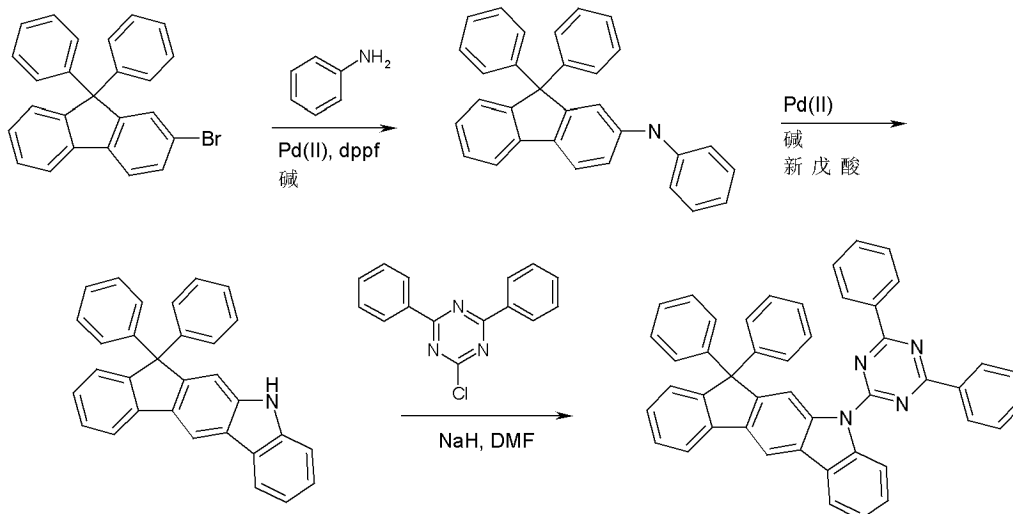


[0152]



[0153] 方案 6 :

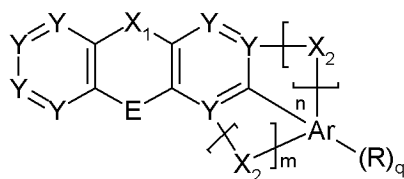
[0154]



[0155] 本发明化合物的例子也可以类似于显示于方案 1 至 6 中的合成利用取代基变化进行合成。例如能够使用苯基、联苯基、三联苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、蒽基等代替三嗪取代基作为氮上的取代基。

[0156] 本发明还涉及通式 (1) 化合物的制备方法

[0157]

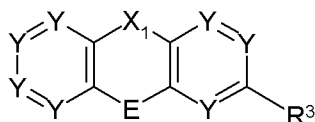


通式 (1)

[0158] 其中所使用的符号和标记具有如上指出的含义,其特征在于如下的步骤:

[0159] a) 使通式 (I) 的化合物与通式 (II) 的化合物反应以形成通式 (III) 的化合物,

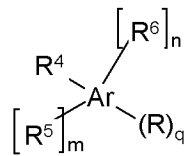
[0160]



通式 (I)

[0161] 其中 R<sup>3</sup>是反应性离去基团,优选选自溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、甲苯磺酸酯或三氟甲磺酸酯,

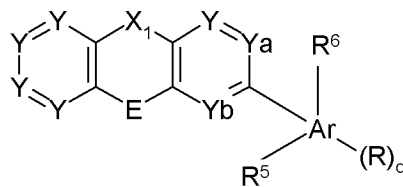
[0162]



通式 (II) ,

[0163] 其中  $\text{R}^4$  是反应性离去基团, 优选选自溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、甲苯磺酸酯或三氟甲磺酸酯, 或官能性反应基团, 例如胺,  $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  各自彼此独立地适合于形成桥连基  $\text{X}_2$ ,  $n$  和  $m$  各自彼此独立地是 0 或 1, 其中  $n+m$  大于或等于 1,

[0164]



通式 (III) ,

[0165] b) 通过在  $\text{Y}_a$  和 / 或  $\text{Y}_b$  以及  $\text{R}^5$  和 / 或  $\text{R}^6$  之间适合的闭环反应形成桥连基  $\text{X}_2$ , 任选然后在  $\text{X}_1$  和 / 或  $\text{X}_2$  上取代, 形成通式 (1) 的化合物。

[0166] 通式 (1) 的化合物能够用于电子器件中, 特别是有机电致发光器件中。此处化合物确切的用途取决于取代基确切的结构。

[0167] 因此本发明还涉及通式 (1) 的化合物在电子器件中的用途。

[0168] 在本发明的优选实施方式中, 通式 (1) 的化合物用于发光层中, 优选用于含有至少一种另外的化合物的混合物中。优选混合物中通式 (1) 的化合物是基质材料。

[0169] 因此在本发明的优选实施方式中, 通式 (1) 的化合物用作掺杂剂、优选磷光掺杂剂的基质材料 (主体材料)。此处, 特别优选通式 (1) 的化合物用作有机电致发光器件中掺杂剂的基质材料。

[0170] 有机电致发光器件是包括阳极、阴极和至少一个布置在阳极和阴极之间的发光层的器件。另外, 可以存在一个或多个电子传输层和一个或多个空穴传输层。本发明的有机电致发光器件包括至少一个在阳极和阴极之间的层, 所述的层包含通式 (1) 的化合物例如作为基质材料、空穴传输材料或电子传输材料。所述基质材料优选包含发光化合物。在这种情况下, 所述层是包含至少一种发光体、优选磷光发光体以及至少一种如上提及的通式 (1) 的化合物的发光层。

[0171] 在本发明另外的优选实施方式中, 有机电致发光器件也可以包括多个发光层, 其中至少一个发光层包含至少一种通式 (1) 的化合物和至少一种发光体、优选磷光发光体。

[0172] 因此, 本发明还同样涉及作为基质材料的一种或多种通式 (1) 的化合物与一种或多种掺杂剂特别是发光化合物的混合物。

[0173] 基于发光体和基质材料的全部混合物, 作为基质材料的通式 (1) 化合物和用于发光层中的发光体的混合物, 包含 99 至 50 体积%、优选 98 至 50 体积%、特别优选 97 至 60 体积%、特别是 95 至 85 体积%的通式 (1) 的化合物。相应地, 基于发光体和基质材料的全部混合物, 该混合物包含 1 至 50 体积%、优选 2 至 50 体积%、特别优选 3 至 40 体积%、特





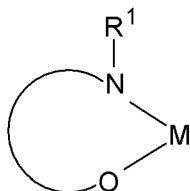
个层中的混合物。

[0182] 为了本发明的目的,有机碱金属化合物旨在被认为是指包含至少一种碱金属,即,锂、钠、钾、铷或铯,以及还包含至少一种有机配体的化合物。

[0183] 适合的有机碱金属化合物例如是公开在 W0 2007/050301、W02007/050334 和 EP 1144543 中的化合物。这些以参考方式引入本申请。

[0184] 优选的有机碱金属化合物是如下通式 A 的化合物:

[0185]



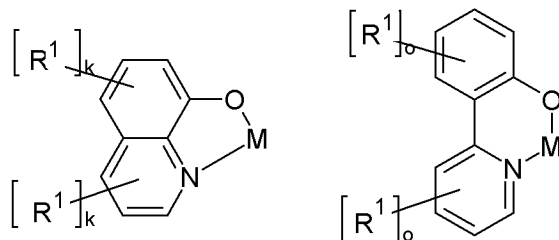
通式 A

[0186] 其中 R<sup>1</sup>具有如上所述相同的含义,曲线代表与 M 形成 5- 或 6- 元环必要的两个或三个原子和键,其中这些原子也可以被一个或多个基团 R<sup>1</sup>取代,和 M 代表选自锂、钠、钾、铷和铯的碱金属。

[0187] 此处通式 A 的络合物可以是如上描述的单体的形式,或可以是聚集体的形式,例如包括两个碱金属离子和两个配体、四个碱金属离子和四个配体、六个碱金属离子和六个配体的聚集体或其他的聚集体。

[0188] 通式 A 优选的化合物是如下通式 B 和 C 的化合物:

[0189]



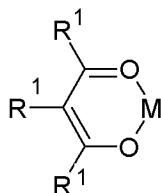
通式 B

通式 C

[0190] 其中 k 等于 0、1、2 或 3, o 等于 0、1、2、3 或 4,且使用的其他符号具有上述的含义。

[0191] 另外优选的有机碱金属化合物是如下通式 D 的化合物:

[0192]



通式 D

[0193] 其中所使用的符号具有如上所述的相同的含义。

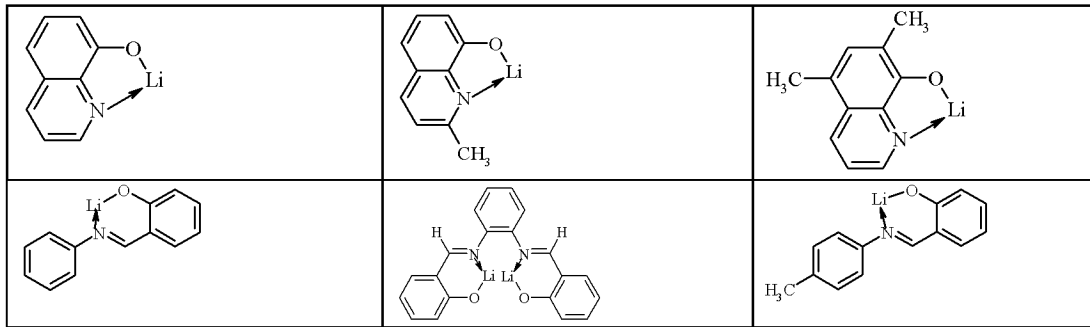
[0194] 所述碱金属优选选自锂、钠和钾,特别优选锂和钠,非常特别优选锂。

[0195] 特别优选通式 B 的化合物,特别是其中 M = 锂。此外,标记 k 非常特别优选 = 0。因此该化合物非常特别优选是未取代的 8- 羟基喹啉锂。

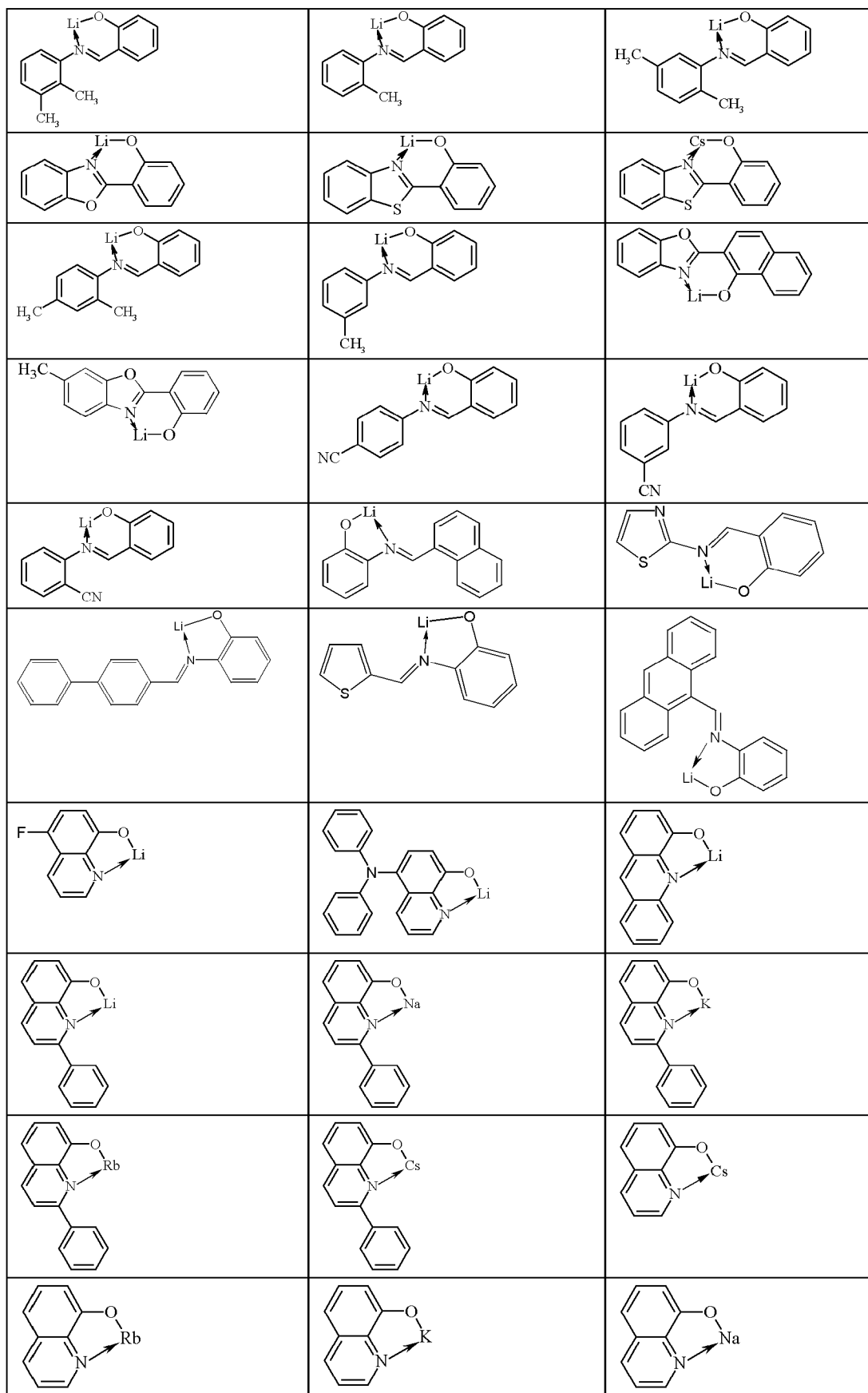
[0196] 所述有机电致发光器件非常特别优选包括含缺电子杂芳族基团的通式 (1) 的化合物与通式 B 的有机碱金属化合物的混合物, 对于通式 B 的化合物, 优选其中 M = 锂, 特别是未取代的 8-羟基喹啉锂。

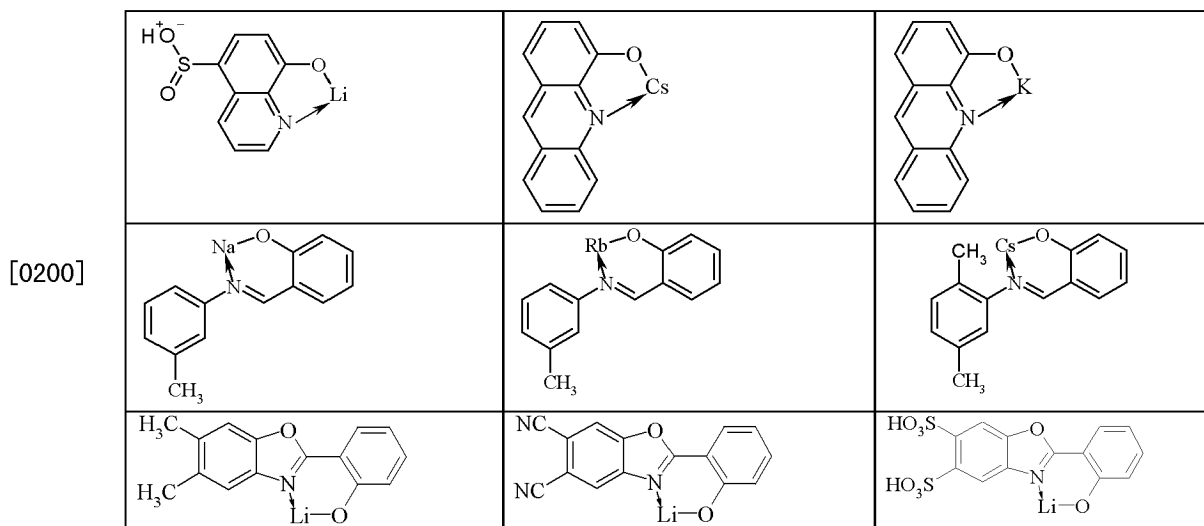
[0197] 适合的有机碱金属化合物的例子是显示于如下表中的结构。

[0198]



[0199]





[0201] 如果通式 (1) 的化合物和有机碱金属化合物形式为混合物,则通式 (1) 化合物与有机碱金属化合物的比例优选为 20 : 80 至 80 : 20、特别优选 30 : 70 至 70 : 30、非常特别优选 30 : 70 至 50 : 50、特别是 30 : 70 至 45 : 55。

[0202] 如果通式 (1) 的化合物和有机碱金属化合物形式为混合物,则这种电子传输层的层厚度优选为 3 至 150nm、特别优选为 5 至 100nm、非常特别优选为 10 至 60nm、特别是为 15 至 40nm。

[0203] 如果通式 (1) 的化合物和有机碱金属化合物形式为两个连续的层,则包含通式 (1) 化合物的该层的层厚度优选为 3 至 150nm、特别优选为 5 至 100nm、非常特别优选为 10 至 60nm、特别是为 15 至 40nm。布置在包含通式 (1) 化合物层和阴极之间包含所述有机碱金属化合物的层的层厚度优选为 0.5 至 20nm、特别优选为 1 至 10nm、非常特别优选为 1 至 5nm、特别是 1.5 至 3nm。

[0204] 此外特别优选通式 (1) 的化合物用作空穴传输材料和 / 或空穴注入材料。如果至少一个 R 代表取代或未取代的芳基胺和 / 或如果  $X_1$  和 / 或  $X_2$  代表  $N(R^1)$ , 这特别是适用的。则该化合物优选用于空穴传输层和 / 或空穴注入层中。为了本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接相邻的层。为了本发明的目的,空穴传输层是在空穴注入层和发光层之间的层。如果通式 (1) 的化合物用作空穴传输或空穴注入材料,它可以优选掺杂有电子受体化合物,例如 F4-TCNQ(四氟四氰基喹啉二甲烷),或掺杂有如在 EP 1476881 或 EP 1596445 中描述的化合物。

[0205] 如果通式 (1) 的化合物用作空穴传输层中的空穴传输材料,同样可以优选 100% 的比例,即,使用这种化合物作为纯材料。

[0206] 同样特别优选在空穴传输层或空穴注入层中以及与包含六氮杂苯并菲衍生物、特别是六氰基六氮杂苯并菲(例如根据 EP 1175470) 的层一起使用通式 (1) 的化合物。因此,例如优选如下的组合:阳极-六氮杂苯并菲衍生物-空穴传输层,其中所述空穴传输层包含一种或多种通式 (1) 的化合物。在该结构中同样可以使用多个连续的空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包含至少一种通式 (1) 的化合物。另外优选的组合如下:阳极-空穴传输层-六氮杂苯并菲衍生物-空穴传输层,其中两个空穴传输层中的至少一个包含一种或多种通式 (1) 的化合物。在该结构中同样可以使用多个连续的空穴传输层而不是一个空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包含至少一种通式 (1) 的化合物。

[0207] 此外,本发明涉及包含至少一种如上定义的通式 (1) 的化合物的电子器件。

[0208] 所述电子器件优选选自有机电致发光器件 (OLED)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机集成电路 (O-IC)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机光感受器、有机激光二极管 (O-laser) 或光泵激光器。

[0209] 为了本发明的目的,优选本发明通式 (1) 的化合物用作电子器件中空穴传输层和 / 或空穴注入层中的空穴传输材料,以及优选在这些层中的通式 (1) 的化合物可以任选掺杂有电子受体化合物。特别是,上述的优选同样在此处适用。

[0210] 为了本发明的目的,此外优选本发明通式 (1) 的化合物在电子器件的发光层中用作电子传输层中的电子传输材料和 / 或用作空穴阻挡层中的空穴阻挡材料和 / 或用作基质材料、特别是用作三重态基质材料。特别是,上述的优选同样在此处适用。

[0211] 此外本发明还涉及包含至少一种如上定义的通式 (1) 化合物的有机电子器件、特别是有机电致发光器件,其包括阳极、阴极和至少一个发光层,特征在于至少一个可以为发光层或另外层的有机层,包含至少一种如上定义的通式 (1) 的化合物。

[0212] 此外优选如下的有机电致发光器件,特征在于在相同层或不同层中使用多种发光化合物。特别优选这些化合物总共具有多个在 380 纳米和 750 纳米之间的发光峰值,总体上导致白色发光,即,除通式 (1) 的化合物之外,使用至少一种另外的能够发荧光或磷光和发黄色、橙色或红色光的发光化合物。特别优选三层体系,这些层的至少一个包含通式 (1) 的化合物,其中所述层显示蓝色、绿色和橙色或者红色发光 (对于基本结构,例如见 WO 05/011013)。宽频带的发光体同样能够用于发白色光的 OLED 中。

[0213] 所述阴极优选包括含各种金属的具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,所述的金属例如为碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素 (例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等)。在多层结构情况下,除所述金属之外,可以使用具有相对高逸出功的其他金属例如 Ag,在这种情况下,通常使用金属组合例如 Mg/Ag、Ca/Ag 或者 Ba/Ag。同样优选金属合金,特别是包括碱金属或碱土金属和银的合金,特别优选 Mg 和 Ag 的合金。也可以优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数材料的薄的夹层。适合于该目的的例如是碱金属或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物或碳酸盐 (例如 LiF、Li<sub>2</sub>O、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF 等)。也可以使用有机金属化合物,例如 8- 羟基喹啉锂。该层的层厚度优选为 0.5 至 5nm。

[0214] 所述阳极优选包括具有高逸出功的材料。优选阳极具有大于相对于真空 4.5 电子伏特的逸出功。适合于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如 Ag、Pt 或者 Au。另一方面,也可以优选金属 / 金属氧化物电极 (例如 Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)。对于一些应用,至少一个电极必须是透明的或半透明的,以促进有机材料辐射 (O-SC),或光的耦合输出 (OLED/PLED、O-LASER)。此处优选的阳极材料是导电的混合的金属氧化物。特别优选氧化锡铟 (ITO) 或氧化铟锌 (IZO)。此外优选导电的掺杂的有机材料,特别是导电的掺杂的聚合物。

[0215] 除了阴极、阳极和发光层,所述有机电致发光器件也可以包括另外的层。这些层例如可以是:空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、激子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和 / 或电荷产生层。然而,在这一点上应当指出这些层不必每个都存在。

[0216] 此外优选如下的有机电致发光器件,特征在于通过升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华设备中,在小于 $10^{-5}$ 毫巴、优选小于 $10^{-6}$ 毫巴的初压下通过气相沉积施加所述材料。然而,应当指出该初压也可以甚至更低,例如小于 $10^{-7}$ 毫巴。

[0217] 同样优选如下的有机电致发光器件,特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)法或者借助于载气升华施加一个或多个层,其中,在 $10^{-5}$ 毫巴至 1 巴之间的压力下施加所述材料。该方法中的特别的例子是 OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中通过喷管直接施加所述材料,因此其是结构化的(例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0218] 此外优选如下的有机电致发光器件,特征在于从溶液中例如通过旋涂,或者通过任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、平版印刷、LITI(光引发热成像、热转印)、喷墨印刷或喷嘴印刷产生一个或多个层。可溶的通式(1)的化合物对于该目的是必要的。通过适当取代所述化合物实现高的溶解性。

[0219] 也可以通过从溶液施加一个或多个层以及通过气相沉积施加一个或多个其他的层制造混合式体系的有机电致发光器件。因此,例如可以从溶液中施加包含通式(1)化合物和磷光掺杂剂的发光层,并通过真空气相沉积在其上施加空穴阻挡层和/或电子传输层。同样可以通过真空气相沉积施加包含通式(1)化合物和磷光掺杂剂的发光层,并可以从溶液中施加一个或多个其他的层。可选地或另外,例如也可以从溶液中施加发光层,并通过真空气相沉积在其上施加包含通式(1)化合物、任选与有机碱金属化合物结合的电子传输层。

[0220] 本领域普通技术人员通常熟知的这些方法能够被他们毫无疑义地应用于包含通式(1)或如上提及的优选实施方式的有机电致发光器件中。

[0221] 此外,本发明涉及包含至少一种磷光发光体和至少一种通式(1)化合物的混合物。

[0222] 此外本发明也涉及通式(1)化合物在有机电致发光器件中作为磷光发光体的基质材料的用途。

[0223] 所述器件被相应地结构化(取决于应用场合),提供以电触点,以及最后被密封,因为该类型器件的寿命在水和/或空气存在下急剧缩短。

[0224] 当用于有机电致发光器件中时本发明的化合物相对于现有技术具有如下令人惊讶的优点:

[0225] 1. 与现有技术的体系相比相应器件的功率效率增加。

[0226] 2. 与现有技术体系相比,相应器件的稳定性增加,这特别是从显著更长的寿命显而易见。

[0227] 3. 本发明的有机电致发光器件同时具有更低的工作电压。

[0228] 4. 本发明的有机电致发光器件具有非常高的效率。效率的改进可归因于从电子传输层到发光层的电子注入的改进。

[0229] 5. 另外令人惊讶地已经发现,当在气相沉积工艺中使用通式(1)化合物时,本发明化合物的结晶性得以改进。然而,在气相沉积过程中现有技术的化合物在气相沉积源上结晶,因此在长期的气相沉积过程中导致源的堵塞,这种现象在大规模工业生产中会发生,在本发明化合物的情况下,这种现象观察不到,或仅达到最小的程度。因此,本发明的化合物比现有技术的化合物更适合用于大规模生产。

[0230] 本发明申请本文以及如下的实施例涉及本发明的化合物在 OLED 和相应的显示器和照明元件中的用途。尽管所述描述是有限的,但对于本领域普通技术人员而言,在不需要其他创造性劳动的情况下,同样可以将本发明的化合物进一步用于其它的电子器件中,例如有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机集成电路 (O-IC)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机光感受器或有机激光器二极管 (O-laser), 仅仅提及几个应用场合。

[0231] 本发明同样涉及本发明化合物在相应的器件中的用途以及这些器件本身。

[0232] 现在通过如下例子更详细地解释本发明,但不希望由此限制本发明。

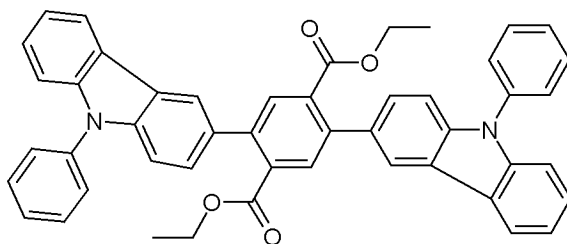
### 具体实施方式

[0233] 实施例

[0234] 除非另外指出,如下合成在干燥溶剂中在保护气体气氛下进行。本发明通式 (1) 的化合物能够通过本领域普通技术人员通常熟知的合成步骤制备。使用的起点例如能够是 (9- 苯基 -9H- 咔唑 -3- 基) 硼酸 :Synlett, 2006, 17, 2841-2845, 对氨基联苯 :J. Am. Chem. Soc. 2008, 130 (32), 10512-10514, 2- 溴代 -9,9- 二甲基芴 :Synlett 2006, 5, 737-740。

[0235] 实施例 1 :合成 2,5- 双 (9- 苯基 -9H- 咔唑 -3- 基) 对苯二酸二乙酯 :

[0236]

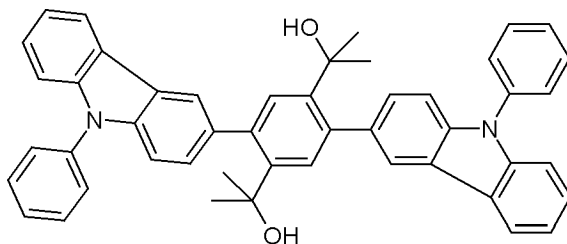


[0237] 将 913mg (3mmol) 三 (邻甲苯基) 膦, 然后 112mg (0.5mmol) 乙酸钯 (II) 加入到充分搅拌的 18.6g (49.1mmol) 2,5- 二溴对苯二甲酸二乙酯、38g (102mmol) (9- 苯基 -9H- 咔唑 -3- 基) 硼酸和 51g (221mmol) 磷酸三钾在 380ml 甲苯、190ml 二噁烷和 480ml 水混合物的悬浮液中, 然后将该混合物加热回流 16h。冷却至室温 (RT) 后, 用抽吸过滤去沉淀的固体, 用 50ml 甲苯洗涤三次, 用 50ml 乙醇 : 水 (1 : 1, V : V) 洗涤三次, 和用 100ml 乙醇洗涤三次, 并从 DMF (约 10ml/g) 重结晶三次。

[0238] 产率 :22.6g (32mmol), 63.0%。

[0239] 实施例 2 :合成 2-[4-(1-羟基 -1- 甲基乙基)-2,5- 双 (9- 苯基 -9H- 咔唑 -3- 基) 苯基] 丙 -2- 醇 :

[0240]

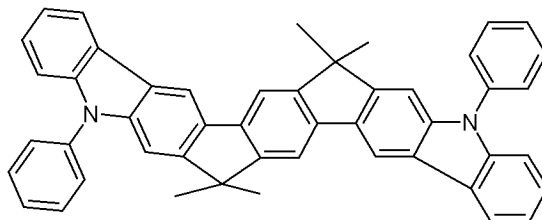


[0241] 将 6.8g (9.67mmol) 2,5- 双 (9- 苯基 -9H- 咔唑 -3- 基) 对苯二酸二乙酯溶解在 40ml THF 中, 在 -75℃ 下加入 40ml (42mmol) 2M 的甲基锂的二乙醚溶液, 将该混合物

在  $-75^{\circ}\text{C}$  下搅拌 3h。在温热至室温后,使用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液水解混合物,用乙酸乙酯提取,干燥,在减压下除去溶剂。从甲苯 /EtOH 中重结晶剩下的无色固体两次,剩余无色晶体形式的 4.2g (6.2mmol), 62% 的二醇。

[0242] 实施例 3:

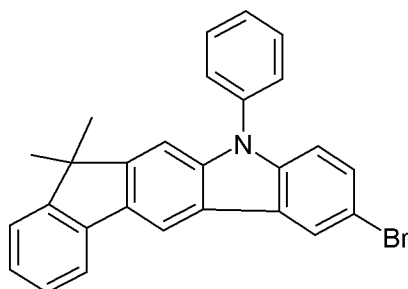
[0243]



[0244] 将 3.38g (5mmol) 2-[4-(1-羟基-1-甲基乙基)-2,5-双(9-苯基-9H-吡唑-3-基)苯基]丙-2-醇溶于 30ml 二氯甲烷,并将其冷却至  $5^{\circ}\text{C}$ ,加入 4g 多磷酸在 3ml 甲磺酸中的混合物。在  $5^{\circ}\text{C}$  下保持 30 分钟之后,加入 50ml EtOH,将该混合物在沸腾下加热 1h。过滤去无色沉淀,用 EtOH 和庚烷洗涤两次,从氯苯中重结晶一次,得到无色固体的产品 (2g, 4mmol), 产率 75%, 根据 RP-HPLC 纯度  $> 99.9\%$ 。

[0245] 实施例 4:合成 7-溴代-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并 [2,1-b] 茛:

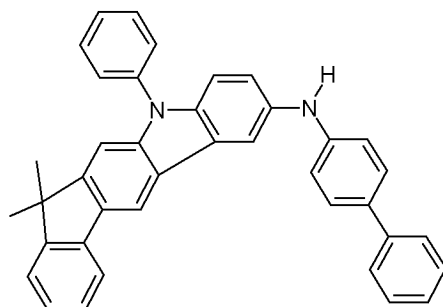
[0246]



[0247] 在室温下,在保护气体气氛及避光下,在 15 分钟时间内将 9.51g (54mmol) N-溴代琥珀酰亚胺加入 19.3g (54mmol) 12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并 [2,1-b] 茛在 80ml 氯仿的溶液中。将混合物搅拌 6h,然后加入 80ml 饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,分离该有机相并使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。在减压下去除溶剂之后,将残余物重结晶得到无色固体产品,产率为 85%, 20g (45mmol)。

[0248] 实施例 5:合成联苯-4-基(12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并 [2,1-b] 茛-7-基)胺:

[0249]



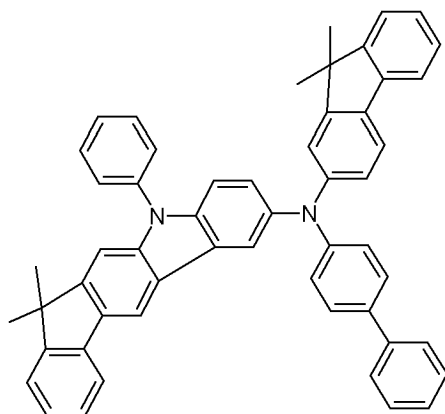
[0250] 将 175g (400mmol) 7-溴代-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并 [2,1-b] 茛



并 [2,1-b] 茚和 67.7g(401.8mmol) 对氨基联苯在 1000ml 甲苯中的脱气溶液用  $N_2$  饱和 1h。然后向该溶液中加入 2.47g(4.45mmol) 1,1-双(二苯基膦基)二茂铁和 1g(4.45mmol)  $Pd(OAc)_2$ , 然后加入固态的 50.01g(521.25mmol)  $NaO^tBu$ 。将反应混合物加热回流 5h。冷却至室温后,加入 1000ml 水。用  $4 \times 250ml$  水洗涤有机相,然后使用  $MgSO_4$  干燥,在减压下除去溶剂。通过从二噁烷中重结晶获得无色固体的纯产品,产率为 87%,182g(347mmol)。

[0251] 实施例 6:合成联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-茚-2-基)-(12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茚并[2,1-b]茚-7-基)胺

[0252]



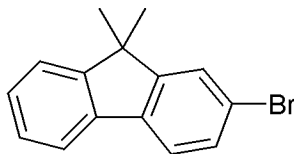
[0253] 将 190  $\mu L$ (1mmol) 二叔丁基氯化膦,然后 112mg(0.5mmol) 乙酸钯(II) 加入到 26.3g(50mmol) 联苯-4-基-(12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茚并[2,1-b]茚-7-基)胺、13.3g(49mmol) 2-溴代-9,9-二甲基茚和 7.7g(80mmol) 叔丁醇钠在 500 甲苯的悬浮液中,然后将该混合物加热回流 5h。冷却至 60°C 后,加入 500ml 水,分离该有机相,通过硅胶过滤,在 80°C 减压下蒸发至近乎干燥,然后加入 300ml 乙醇。冷却之后,用抽吸过滤去固体,然后从二噁烷中重结晶五次。产率:31.5g(43mmol),88%,纯度 99.9% (HPLC)。

[0254] 实施例 7:

[0255] 10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茚并[2,1-b]茚

[0256] 步骤 a):合成溴代-9,9-二甲基-9H-茚

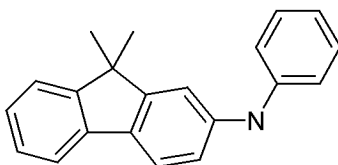
[0257]



[0258] 将 29.5g(120.4mmol) 2-溴茚溶解在 220ml 干燥 DMSO 中。加入 34.7g 叔丁醇钠(361mmol),将该反应混合物在保护性气氛下加热至 65°C 的温度。随后在该温度下逐滴加入 22.5ml MeI(361mmol),将该混合物搅拌另外的 4h。在此之后,加入 120ml 氨(浓)/水(1/1,v/v) 的混合物的 60ml。将该配料加热至 65°C 的温度,剧烈地搅拌另外的 1 小时。冷却至室温后,该混合物在乙酸乙酯和水之间分配,用水提取水相两次,使用  $Na_2SO_4$  干燥。蒸发剩下的残余物。产率是 30.7g(112mmol,93%)。

[0259] 步骤 b):合成(9,9-二甲基-9H-茚-2-基)苯胺

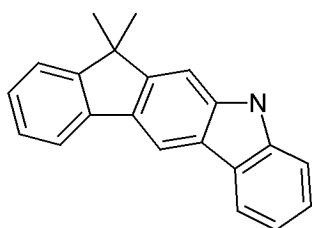
[0260]



[0261] 将 50g 溴代-9,9-二甲基-9H-芴 (183mmol)、20ml 苯胺 (220mmol)、1.5g DPPF (2.7mmol)、0.5g 乙酸钡 (II) 和 45g 叔丁醇钠在保护性气氛下在 1.5L 的甲苯中在沸腾下加热 18h。然后混合物在甲苯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从庚烷/乙酸乙酯中重结晶剩下的残余物。产率是 31.2g (110mmol, 52%)。

[0262] 步骤 c): 合成 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茚并 [2,1-b] 芴

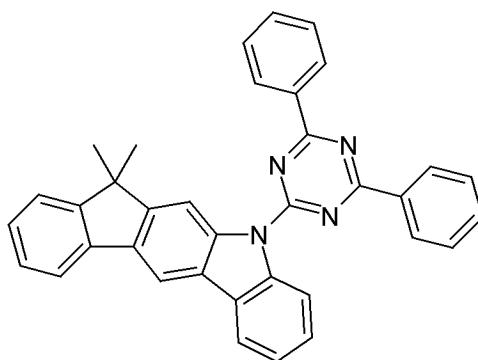
[0263]



[0264] 将 35ml 新戊酸加入到 10g (9,9-二甲基-9H-芴-2-基) 苯胺 (35mmol)、0.4g 乙酸钡 (II) (1.78mmol) 和 0.5g 碳酸钾 (3.62mmol) 中,将该混合物在  $120^\circ\text{C}$  下搅拌 9h。然后,加入 0.4g 乙酸钡 (II) (1.78mmol),将该混合物在  $120^\circ\text{C}$  下搅拌另外的 9h。然后加入 200ml 二氯甲烷和 0.1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,并使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥结合的有机相,并将其在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/庚烷中重结晶残余物。产率是 5g (5mmol, 50%)。

[0265] 步骤 d): 合成 10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茚并 [2,1-b] 芴

[0266]

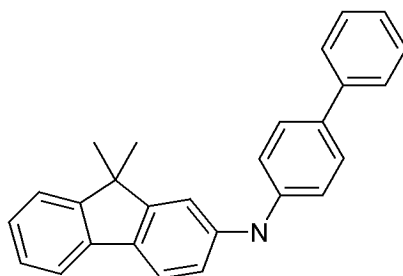


[0267] 在保护性气氛下将 8g (28.2mmol) 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茚并 [2,1-b] 芴溶解在 225ml 二甲基甲酰胺中,加入 1.5g 在矿物油中 60% 的  $\text{NaH}$  (37.5mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (8.5g, 31.75mmol) 在 75ml 二甲基甲酰胺中的溶液。然后将反应混合物在室温下搅拌 12h。此后,将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物。产率是 12g (23mmol, 83%)。

[0268] 实施例 9 : 合成 10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-7-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕 [2,1-b] 茛

[0269] 步骤 a) : 合成联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-茛苕-2-基)胺

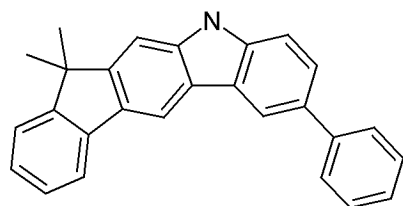
[0270]



[0271] 将 50g 溴代-9,9-二甲基-9H-茛苕 (183mmol)、38g 对氨基联苯 (220mmol)、1.5g DPPF (2.7mmol)、0.5g 乙酸钡 (II) 和 45g 叔丁醇钠在保护气体气氛下在 1.5L 甲苯中在沸腾下加热 18h。然后混合物在甲苯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从庚烷/乙酸乙酯中重结晶剩下的残余物。产率是 33g (91.5mmol, 50%)。

[0272] 步骤 b) : 合成 12,12-二甲基-7-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕 [2,1-b] 茛

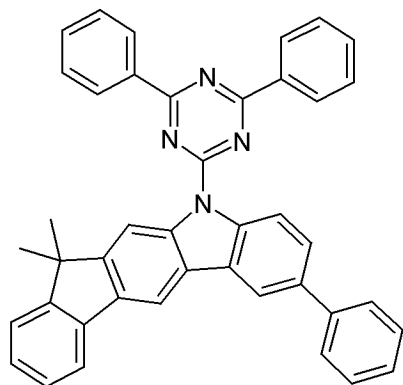
[0273]



[0274] 将 50ml 新戊酸加入到 20g 联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-茛苕-2-基)胺 (55.3mmol)、1.2g 乙酸钡 (II) (5.5mmol) 和 0.8g 碳酸钾 (5.5mmol) 中,将该混合物在 120°C 下搅拌 9h。然后,加入 1.2g 乙酸钡 (II) (5.5mmol),将该混合物在 120°C 下搅拌另外的 9h。然后加入 300ml 二氯甲烷和 0.1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,并使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥结合的有机相,并将其在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/庚烷中重结晶残余物。产率是 10g (27.7mmol, 50%)。

[0275] 步骤 c) : 合成 10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-7-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕 [2,1-b] 茛

[0276]



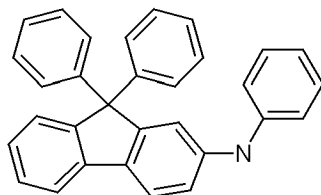
[0277] 在保护性气氛下将 10g (27.7mmol) 12,12-二甲基-7-苯基-10,12-二氢-10-氮

杂茛并 [2,1-b] 茛溶解在 275ml 二甲基甲酰胺中, 加入 1.45g 在矿物油中 60% 的 NaH(36mmol)。在室温下 1h 后, 逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (8.2g, 30.5mmol) 在 75ml 二甲基甲酰胺中的溶液。然后将反应混合物在室温下搅拌 12h。然后, 将该反应混合物倒入冰上, 用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物。产率是 14.7g (24.9mmol, 90%)。

[0278] 实施例 10: 合成 10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛

[0279] 步骤 a): 合成 (9,9-二苯基-9H-茛-2-基) 苯胺

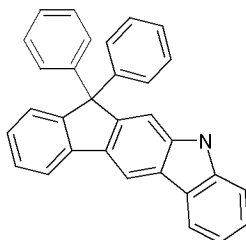
[0280]



[0281] 将 40g 溴代-9,9-二苯基-9H-茛 (100.7mmol)、12ml 苯胺 (121mmol)、0.85g DPPF (1.5mmol)、0.3g 乙酸钡 (II) 和 25g 叔丁醇钠 (262mmol) 在保护气体气氛下在 1.5L 甲苯中在沸腾下加热 18h。然后混合物在甲苯和水之间分配, 将有机相用水洗涤三次, 用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 并在旋转蒸发器中蒸发。从庚烷 / 乙酸乙酯中重结晶剩下的残余物。产率是 26.8g (65mmol, 65%)。

[0282] 步骤 b): 合成 12,12-二苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛

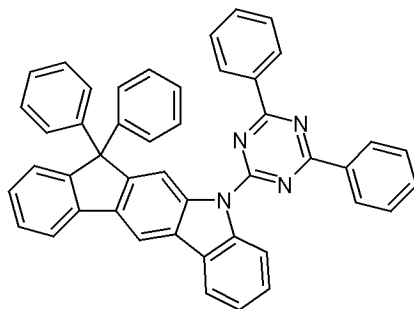
[0283]



[0284] 将 50ml 新戊酸加入到 15g (9,9-二苯基-9H-茛-2-基) 苯胺 (36.6mmol)、0.9g 乙酸钡 (II) (3.66mmol) 和 0.5g 碳酸钾 (3.66mmol) 中, 将该混合物在 120°C 下搅拌 9h。然后, 加入 0.9g 乙酸钡 (II) (3.66mmol), 将该混合物在 120°C 下搅拌另外的 9h。然后加入 200ml 二氯甲烷和 0.1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配, 用二氯甲烷提取水相三次, 使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥结合的有机相, 并将其在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯 / 庚烷中重结晶残余物。产率是 6g (14.6mmol, 40%)。

[0285] 步骤 c): 合成 10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛

[0286]

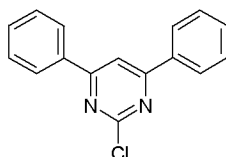


[0287] 在保护气体气氛下将 6g (14.6mmol) 12,12-二苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛溶解在 100ml 二甲基甲酰胺中,加入 0.76g 在矿物油中 60% 的 NaH (19mmol)。在室温下 1 小时后,逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (4.3g, 16mmol) 在 50ml 二甲基甲酰胺中的溶液。然后将反应混合物在室温下搅拌 12 小时。然后,将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物。产率是 8.1g (12.7mmol, 87%)。

[0288] 实施例 11 :10-(4,6-二苯基嘧啶-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛

[0289] 步骤 a) :2-氯-4,6-二苯基嘧啶

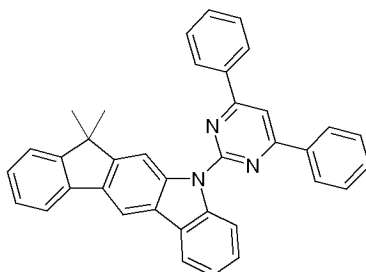
[0290]



[0291] 将 75g (0.41mmol) 1,3,5-三氯嘧啶、100g (0.82mol) 苯基硼酸和 625ml 4M 的  $\text{NaHCO}_3$  溶液悬浮在 2.5L 乙二醇二甲醚中。将 2.3g (10.23mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  和 10.35g (34mmol)  $\text{P}(\text{o-Tol})_3$  加入到该悬浮液中,将反应混合物加热回流 16h。然后该混合物在乙酸乙酯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从庚烷/甲苯中重结晶剩下的残余物。产率是 43g (0.15mol, 38%)。

[0292] 步骤 b) :10-(4,6-二苯基嘧啶-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛

[0293]



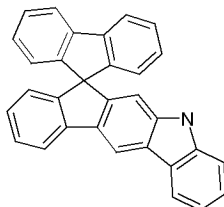
[0294] 在保护气体气氛下将 4.2g 在矿物油中 60% 的 NaH (0.106mol) 溶解在 300ml 二甲基甲酰胺中。将 30g 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛 (0.106mol) 溶解在 250ml DMF 中,并将其逐滴加入到反应混合物中。在室温下 1h 后,逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3-嘧啶 (34.5g, 0.122mol) 在 200ml THF 中的溶液。将反应混合物在室温下搅拌 12h,倒入冰上,并用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并蒸发。用热

甲苯提取残余物,从甲苯 / 正庚烷中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 23g(43%)。

[0295] 实施例 12 :10-(4,6-二苯基 -1,3,5-三嗪 -2-基)-10,12-二氢 -10-氮杂茛苈 [2,1-b]-12,12-螺茛

[0296] 步骤 a) :10,12-二氢 -10-氮杂茛苈 [2,1-b]-12,12-螺茛

[0297]

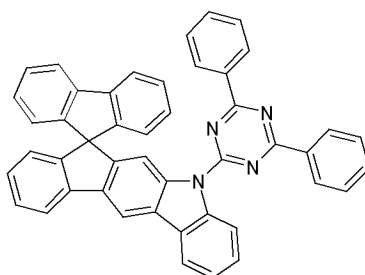


[0298] 将 50g 2-溴代 -9,9' -螺二茛 (126mmol)、14ml 苯胺 (154mmol)、1.1g(2mmol) 1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钡(II)与 DCM 的络合物、0.4g 乙酸钡(II) (1.78mmol) 和 31g 叔丁醇钠 (323mmol) 在保护气体气氛下在 1L 甲苯中在沸腾下加热 18h。然后混合物在甲苯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从庚烷 / 乙酸乙酯中重结晶剩下的 2-氨基苯基 -9,9' -螺二茛的残余物。产率是 50g(114mmol, 93%)。

[0299] 将 300ml 新戊酸加入到 30g 2-氨基苯基 -9,9' -螺二茛 (73.6mmol)、1.6g 乙酸钡(II) (7.4mmol) 和 1.6g 碳酸钾 (11.4mmol) 中,将该混合物在 120℃下在空气中搅拌 9h。然后,加入 1.6g 乙酸钡(II) (7.4mmol),将该混合物在 120℃下搅拌另外的 9h。然后加入 200ml 二氯甲烷和 0.1M 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,使用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥结合的有机相,并将其在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯 / 庚烷中重结晶残余物。产率是 11.9g(29.4mmol, 40%)。

[0300] 步骤 b) :10-(4,6-二苯基 -1,3,5-三嗪 -2-基)-10,12-二氢 -10-氮杂茛苈 [2,1-b]-12,12-螺茛

[0301]

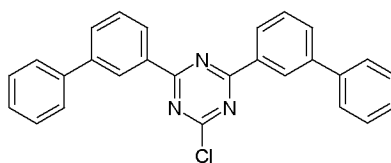


[0302] 在保护气体气氛下将 10g(25mmol) 10,12-二氢 -10-氮杂茛苈 [2,1-b]-12,12-螺茛溶解在 100ml 二甲基甲酰胺中,加入 1.38g 在矿物油中 60% 的 NaH(34.5mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 2-氯 -4,6-二苯基 -1,3,5-三嗪 (7.3g, 27mmol) 在 100ml THF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12 小时。然后,将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 12g(76%)。

[0303] 实施例 13 :10-(4,6-双联苯 -3-基 -1,3,5-三嗪 -2-基)-12,12-二甲基 -10,12-二氢 -10-氮杂茛苈 [2,1-b] 茛

[0304] 步骤 a) :2,4- 双联苯 -3- 基 -6- 氯 -1,3,5- 三嗪

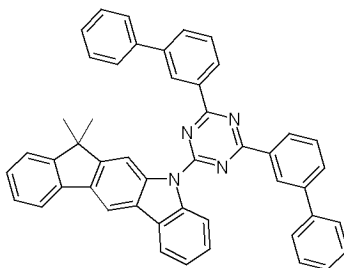
[0305]



[0306] 首先将 5.2g 镁 (0.215mol) 引入 500ml 四颈烧瓶中,缓慢逐滴加入 50g 溴联苯 (214mmol) 在 200ml THF 中的溶液。将该反应混合物在沸腾下加热 1.5h,然后将其冷却至室温。在第二烧瓶中,首先引入在 150ml THF 中的氯化氰 (17.2g,93mmol),并将其冷却至 0°C。然后在该温度下逐滴加入冷却的格利雅试剂,将该混合物在室温下搅拌 12h。然后,将 150ml HCl 加入到反应混合物中,用二氯甲烷提取水相三次。将该结合的有机相用水洗涤,用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥并蒸发。从 EtOH 中重结晶残余物。产率是 32.8g (78mmol,84%)。

[0307] 步骤 b) :10-(4,6- 双联苯 -3- 基 -1,3,5- 三嗪 -2- 基)-12,12- 二甲基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茛苈 [2,1-b] 茛

[0308]

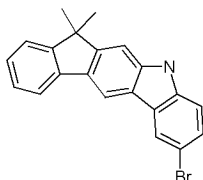


[0309] 在保护气体气氛下将 18.6g (64.6mmol) 12,12- 二甲基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茛苈并 [2,1-b] 茛溶解在 400ml 二甲基甲酰胺中,加入 3.1g 在矿物油中 60% 的 NaH (77.5mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 2,4- 双联苯 -3- 基 -6- 氯 -1,3,5- 三嗪 (32.6g,64.6mmol) 在 100ml THF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12 小时。然后,将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率 :41.5g (61mmol),理论值的 80%。

[0310] 实施例 14 :10-(4,6- 二苯基 -1,3,5- 三嗪 -2- 基)-12,12,12',12' - 四甲基 -10,12- 二氢 -12' H-[7,10']- 联 [10- 氮杂茛苈并 [2,1-b] 茛]

[0311] 步骤 a) :7- 溴代 -12,12- 二甲基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茛苈并 [2,1-b] 茛

[0312]

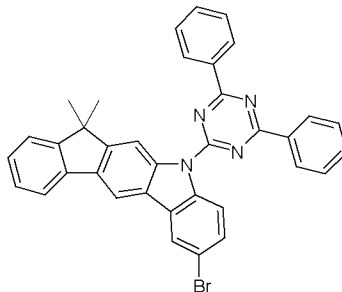


[0313] 首先将 66.5g (234.6mmol) 12,12- 二甲基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茛苈并 [2,1-b] 茛引入 1000ml 乙腈中。然后在 -15°C 避光下逐滴加入 41.7g (234.6mmol) NBS 在 500ml CH<sub>3</sub>CN 中的溶液,将其放置达到室温,在该温度下搅拌另外的 4h。然后将 150ml 水加入到该混合物中,然后用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>提取。使用 MgSO<sub>4</sub>干燥有机相,在真空下除去溶剂。通过用热己烷搅拌

洗涤产品并用抽吸过滤。产率:47.5g(131mmol),理论值的 55.9%,<sup>1</sup>H-NMR 测定的纯度约为 97%。

[0314] 步骤 b):7-溴代-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛

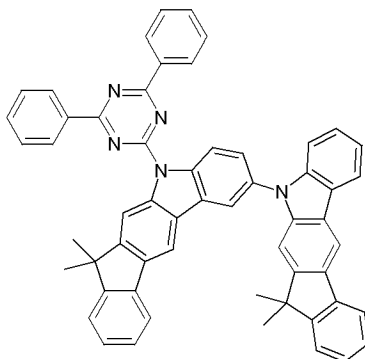
[0315]



[0316] 在保护气体气氛下将 25.5g(70.4mmol) 的 7-溴代-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛溶解在 400ml 二甲基甲酰胺中,加入 3.1g 在矿物油中 60%的 NaH(78mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(22.6g,84.5mmol) 在 100ml THF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后,将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥并蒸发。从甲苯中重结晶残余物。产率:40g(67mmol),理论值的 95%。

[0317] 步骤 c):10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12,12',12'-四甲基-10,12-二氢-12'-H-[7,10']联[10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛]

[0318]

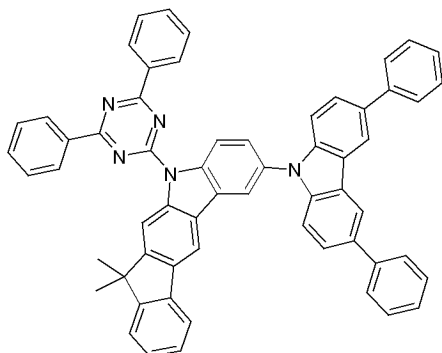


[0319] 将 25g(42.12mmol)7-溴代-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛、13.3g(47mmol)12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛和 29.2g Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>悬浮在 250ml 对二甲苯中。将 0.95g(4.2mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>和 12.6ml 1M 的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 16h。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率:25g(31mmol),理论值的 75%。

[0320] 实施例 15:7-(3,6-二苯基咪唑-9-基)-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛

[0321]

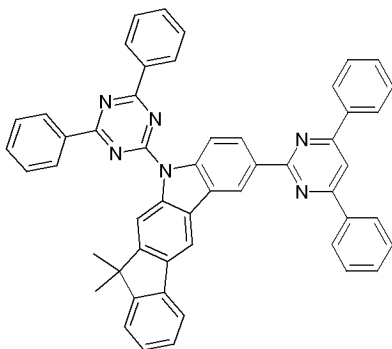




[0322] 将 20g (33.7mmol) 7-溴代-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛、12g (37.6mmol) 3,6-二苯基-9H-吡唑和 23.34g  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  悬浮在 200 对二甲苯中。将 0.76g (3.4mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  和 10.1ml 1M 的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 16h。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率:20g (24mmol),理论值的 72%。

[0323] 实施例 16:7-(4,6-二苯基吡啶-2-基)-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛

[0324]

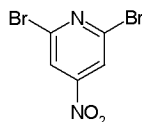


[0325] 将 40g (67.4mmol) 7-溴代-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛、17.1g (67.4mmol) 联硼酸频那醇酯和 19.8g 乙酸钾悬浮在 700ml 二噁烷中。将 2.8g (3.4mmol) 1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钨(II)与 DCM 的络合物加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 16h。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。从甲苯中重结晶残余物。将 30g (46.8mmol) 10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-7-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛、11.2g (42.15mmol) 2-氯-4,6-二苯基吡啶和 9.9g 碳酸钠悬浮在 300ml 二噁烷、300ml 甲苯和 100ml 水中。将 2.7g (2.3mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  加入该悬浮液中。将反应混合物加热回流 5h。冷却之后,用抽吸过滤去沉淀的固体,用水和乙醇洗涤和干燥。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率:18g,理论值的 59%。

[0326] 实施例 17:10-(2,6-二苯基吡啶-4-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛

[0327] 步骤 a):2,6-二溴-4-硝基吡啶

[0328]

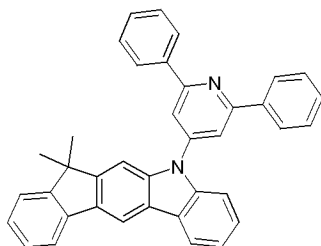


[0329] 将 50g (211mmol) 2,6-二溴吡啶在 250ml 三氟乙酸中的溶液温热至 90℃, 逐滴加入 53ml (515mmol) 33% 的过氧化氢溶液。3h 后, 冷却反应混合物并将其倒入 200ml 冰水中。用 DCM 提取滤出液三次, 将结合的有机相用 0.5M  $K_2CO_3$  溶液洗涤四次, 用  $Na_2SO_4$  干燥并蒸发。将残余物 2,6-二溴吡啶 1-氧化物 (41.2g) 用于下一步。

[0330] 将 20g (78mmol) 2,6-二溴吡啶 1-氧化物在 70ml  $H_2SO_4$  中的溶液温热至 40℃。在该温度下将硝酸 (70ml  $H_2SO_4$  和 34ml 发烟  $HNO_3$ ) 加入到溶液中。将该反应混合物在 90℃ 下加热 3h。冷却之后, 将该混合物倒入 800ml 冰水中。过滤掉沉淀的固体并用水洗涤。干燥之后, 将 2,6-二溴-4-硝基吡啶 1-氧化物 (17.9g) 悬浮在 200ml 氯仿中, 在室温下加入 6ml 三溴化磷 (64mmol), 将混合物搅拌 1h, 然后加热回流 2 天。冷却之后, 将该溶液倒入 500ml 冰水中, 使用固体  $NaHCO_3$  中和。分离水相, 用  $CHCl_3$  提取多次, 将结合的有机相用硫代硫酸钠溶液洗涤, 然后用水洗涤, 干燥并蒸发。从 EtOH 中重结晶残余物。产率: 41.7g (148mmol), 理论值的 70%。

[0331] 步骤 b): 10-(2,6-二苯基吡啶-4-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苊并 [2,1-b] 茛

[0332]

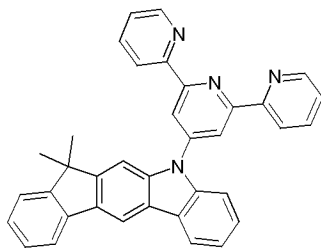


[0333] 在保护气体气氛下将 20g (70.7mmol) 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苊并 [2,1-b] 茛溶解在 50ml 二甲基甲酰胺中, 加入 3.1g 在矿物油中 60% 的  $NaH$  (78mmol)。在室温下 1h 后, 逐滴加入 2,6-二溴-4-硝基吡啶 (20g, 70.7mmol) 在 20ml DMF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后, 将该反应混合物倒入冰上, 用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用  $Na_2SO_4$  干燥并蒸发。从甲苯中重结晶残余物。产率: 29.6g (80mmol), 理论值的 95%。

[0334] 将 25g (48mmol) 10-(2,6-二溴吡啶-4-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苊并 [2,1-b] 茛和 12.9g 苯硼酸 (106mmol) 悬浮在 300ml 乙二醇二甲醚中。将 75ml 2M 的  $Na_2CO_3$  溶液加入到该反应混合物中。将 2.8g (2.4mmol)  $Pd(PPh_3)_4$  加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 12h。冷却之后, 用抽吸过滤去沉淀的固体, 用水和乙醇洗涤并干燥。用热甲苯提取残余物, 从甲苯中重结晶, 并最终在高真空下升华, 纯度是 99.9%。产率: 15g, 理论值的 60%。

[0335] 实施例 18: 12,12-二甲基-10-[2,2';6',2'']三联吡啶-4'-基-10,12-二氢-10-氮杂茛苊并 [2,1-b] 茛

[0336]

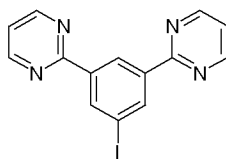


[0337] 将 15g (29mmol) 10-(2,6-二溴吡啶-4-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛和 0.7g (0.6mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 悬浮在 50ml THF 中。将 69ml (34.7mmol) 吡啶基溴化锌/THF 溶液 (0.5M, 34.7mmol) 缓慢逐滴加入到该悬浮液中。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。将该混合物倒入 EDTA/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中, 用 Et<sub>2</sub>O 提取三次。将该残余物以及 0.7g (0.6mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 悬浮在 50ml THF 中, 逐滴缓慢加入 69ml (34.7mmol) 吡啶基溴化锌/THF 溶液 (0.5M, 34.7mmol)。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。将该混合物倒入 EDTA/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中, 用 Et<sub>2</sub>O 提取三次。用热甲苯提取残余物, 从甲苯中重结晶, 并最终在高真空下升华, 纯度是 99.9%。产率: 7.5g, 理论值的 50%。

[0338] 实施例 19: 10-(3,5-二吡啶-2-基苯基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛

[0339] 步骤 a): 5-碘代-1,3-双(2'-吡啶基)苯

[0340]



[0341] 将 40g (127mmol) 三溴苯溶解在 800ml Et<sub>2</sub>O 中, 将该溶液冷却至 -78℃。将 88ml (140mmol) 正丁基锂 (在己烷中 1.6M 的溶液) 逐滴加入到该溶液中。在该温度下搅拌 3h 之后, 逐滴加入 19.4ml 三甲基氯硅烷, 将该反应混合物在室温下搅拌另外的 1h。然后混合物在正庚烷和水之间分配, 用庚烷提取水相三次, 将其用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 并在旋转蒸发器中蒸发。蒸馏剩下的残余物 (31.4g, 产率 80%), 并使其进一步反应。

[0342] 将 25g (79.4mmol) 5-三甲硅烷基-1,3-溴代苯、37.7g (159mmol) 联硼酸频那醇酯和 4g 乙酸钾 (350mmol) 悬浮在 700ml DMSO 中。将 11.9g (16mmol) 1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钪 (II) 与 DCM 的络合物加入到悬浮液中。将反应混合物加热回流 16h。冷却之后, 分离该有机相, 将其用 200ml 水洗涤三次, 然后蒸发至干。从甲苯中重结晶残余物。产率: 24g, 理论值的 75%。

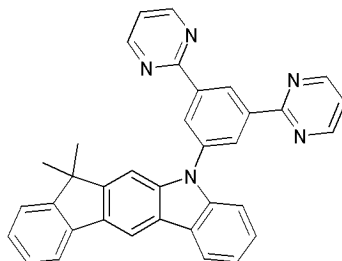
[0343] 将 20g (49.7mmol) 二频那基 5-三甲基甲硅基苯-1,3-双(硼酸酯) 和 15.8g 2-溴吡啶 (99.5mmol) 悬浮在 600ml 乙二醇二甲醚中。将 100ml 2M 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液加入到该反应混合物中。将 1.5g (4.9mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 12h。冷却之后, 用抽吸过滤去沉淀的固体, 用水和乙醇洗涤并干燥。从甲苯中重结晶残余物。产率: 9.5g, 理论值的 60%。

[0344] 在保护气体气氛下将 15g (49mmol) 5-三甲基硅基-1,3-(2'-吡啶基)苯溶解在 200 二氯甲烷中, 在 0℃ 下加入 8.1g ICl (50mmol)。然后将反应混合物在该温度下搅拌 12h。然后, 将该反应混合物倒入水中, 用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用连二亚硫酸钠溶

液洗涤,用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥并蒸发。从庚烷/乙酸乙酯中重结晶残余物。产率:12.6g(80mmol),理论值的60%。

[0345] 步骤b):10-(3,5-二嘧啶-2-基苯基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苊并[2,1-b]茱

[0346]

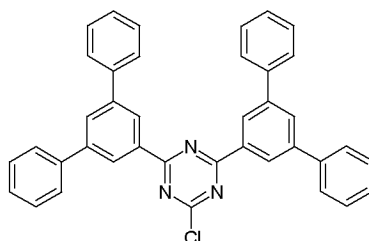


[0347] 将10.9g(38.32mmol)12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苊并[2,1-b]茱、12g(38.32mmol)5-碘代-1,3-(2'-嘧啶基)苯和16g $\text{K}_2\text{CO}_3$ 悬浮在300ml对二甲苯中。将0.86g(3.84mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和7.6ml 1M的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流16h。冷却之后,分离该有机相,将其用200ml水洗涤三次,然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是99.9%。产率:13.7g(26.6mmol),理论值的80%。

[0348] 实施例20:10-(4,6-双[1,1';3',1'']三联苯-5'-基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苊并[2,1-b]茱

[0349] 步骤a):2-氯-4,6-双[1,1';3',1'']三联苯-5'-基-1,3,5-三嗪

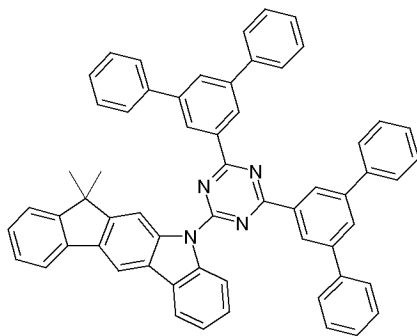
[0350]



[0351] 首先将3.93g镁(162mmol)引入500ml四颈烧瓶中,缓慢逐滴加入50g 5'-溴代-[1,1';3',1'']三联苯(162mmol)在150ml THF中的溶液。将该反应混合物在沸腾下加热1.5h,然后将其冷却至室温。在第二烧瓶中,首先将氯化氰(13g,70mmol)引入150ml THF中并将其冷却至0℃。在该温度下逐滴加入冷却的格利雅试剂,将该混合物在室温下搅拌12h。然后,将150ml HCl加入到反应混合物中,用二氯甲烷提取水相三次。将该结合的有机相用水洗涤,用 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥并蒸发。从EtOH中重结晶残余物。产率是27.8g(49mmol,70%)。

[0352] 步骤b):10-(4,6-双[1,1';3',1'']三联苯-5'-基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苊并[2,1-b]茱

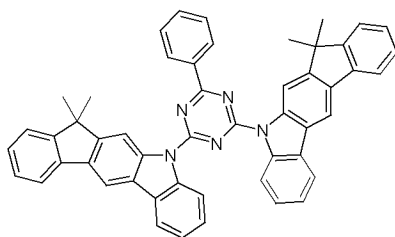
[0353]



[0354] 在保护气体气氛下将 11.3g(40mmol) 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛溶解在 285ml 二甲基甲酰胺中,加入 1.9g 在矿物油中 60%的 NaH(19mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 2-氯-4,6-双[1,1';3',1'']三联苯-5'-基-1,3,5-三嗪(25.1g,44mmol) 在 315ml 二甲基甲酰胺中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12 小时。然后将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物。产率是 23g(28mmol,70%)。

[0355] 实施例 21:2,6-双(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛)-4-苯基-1,3,5-三嗪

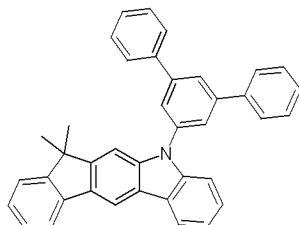
[0356]



[0357] 在保护气体气氛下将 30g(107.5mmol) 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛溶解在 185ml 二甲基甲酰胺中,加入 1.29g 在矿物油中 60%的 NaH(129mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 2,4-二氯-6-苯基-5'-基-1,3,5-三嗪(12.3g,54mmol) 在 125ml 二甲基甲酰胺中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物,重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 23g(32mmol,60%)。

[0358] 实施例 22:12,12-二甲基-10-[1,1';3',1'']三联苯-5'-基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛

[0359]

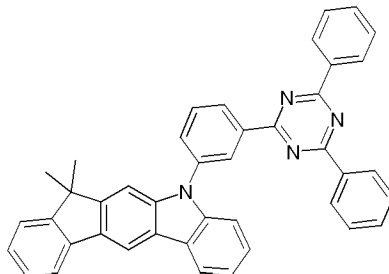


[0360] 将 30g(106mmol) 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛、13.3g(114mmol) 5'-溴代-[1,1';3',1'']三联苯和 30.5g NaOtBu 悬浮在 1.5L 对二甲苯中。将 0.5g(2.11mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>和 1.6ml 1M 的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 16h。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至

干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 15.8g(31mmol,72%)。

[0361] 实施例 23 :10-[3-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基]-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛

[0362]

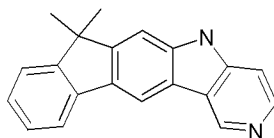


[0363] 将 19g(67mmol)12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛、28.6g(74mmol)3-溴代-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯和 19.3g NaOtBu 悬浮在 1L 的对二甲苯中。将 0.3g(1.34mmol)的 Pd(OAc)<sub>2</sub>和 1.0ml1M 的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 16h。冷却之后,加入二氯甲烷,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 25g(43mmol,60%)。类似于 J. Mater. Chem. 2007, 17, 3714-3719 中公开的方法制备 3-溴代-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯。

[0364] 实施例 24 :12-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-10,10-二甲基-10,12-二氢-3,12-二氮杂茛并[2,1-b]茛

[0365] 步骤 a) :10,10-二甲基-10,12-二氢-3,12-二氮杂茛并[2,1-b]茛

[0366]

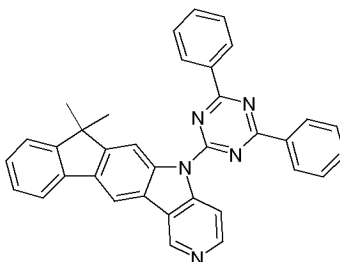


[0367] 将 50g 溴代-9,9-二甲基-9H-茛(183mmol)、19ml 4-氨基吡啶(201mmol)、1.5g DPPF(2.7mmol)、0.5g 乙酸钡(II)和 45g 叔丁醇钠在保护气体气氛下在 1.5L 甲苯中在沸腾下加热 18h。然后混合物在甲苯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从庚烷/乙酸乙酯中重结晶残余物。产率是 34g(118mmol,65%)。

[0368] 将 70ml 新戊酸加入到 30g(9,9-二甲基-9H-茛-2-基)吡啶-4-基胺(105mmol)、2.35g 乙酸钡(II)(10.5mmol)和 1.44g 碳酸钾(10.5mmol)中,将该混合物在 120℃下搅拌 9h。然后,加入 2.35g 乙酸钡(II)(10.5mmol),将该混合物在 120℃下搅拌另外的 9h。然后加入 200ml 二氯甲烷和 0.1M 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/庚烷中重结晶残余物。产率是 13.4g(13.5mmol,45%)。

[0369] 步骤 b) :12-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-10,10-二甲基-10,12-二氢-3,12-二氮杂茛并[2,1-b]茛

[0370]

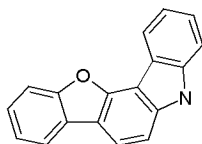


[0371] 在保护气体气氛下将 10g (35.17mmol) 10,10-二甲基-10,12-二氢-3,12-二氮杂茛苕 [2,1-b] 茛溶解在 150ml 二甲基甲酰胺中, 加入 1.7g 在矿物油中 60% 的 NaH (42.2mmol)。在室温下 1h 后, 逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (10.7g, 38.68mmol) 在 100ml THF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后, 将该反应混合物倒入冰上, 用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物, 从甲苯中重结晶, 并最终在高真空下升华, 纯度是 99.9%。产率是 14.4g (80%)。

[0372] 实施例 25 : 7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-7H-12-氧杂-7-氮杂茛苕 [1,2-a] 茛

[0373] 步骤 a) : 7H-12-氧杂-7-氮杂茛苕 [1,2-a] 茛

[0374]

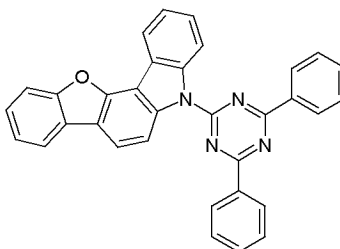


[0375] 将 30g (120.5mmol) 1-碘代-2-硝基苯、30.6g (144.6mmol) 二苯并咪喃-4-硼酸和 76.7g K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 悬浮在 400ml 甲苯、400ml 二噁烷和 400ml 水中。将 1.35g (6mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 5.5g 邻甲苯基膦加入到该悬浮液中, 将该反应混合物加热回流 16h。冷却之后, 分离该有机相, 将其通过硅胶过滤, 用 200ml 水洗涤三次, 然后蒸发至干。产率是 22.7g (78mmol), 对应于理论值的 65%。

[0376] 将 20g 4-(2-硝基苯基)二苯并咪喃 (69mmol) 和 48ml 亚磷酸三乙酯 (276mmol) 在保护气体气氛下在 800ml 1,2-二氯苯中在沸腾下加热 48h。然后, 通过蒸馏除去剩余的亚磷酸三乙酯和 1,2-二氯苯。从庚烷/乙酸乙酯中重结晶剩下的残余物。产率是 13g (45mmol, 65%)。

[0377] 步骤 b) : 7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-7H-12-氧杂-7-氮杂茛苕 [1,2-a] 茛

[0378]

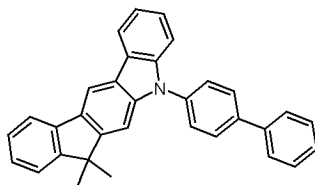


[0379] 在保护气体气氛下将 13g (50.5mmol) 7H-12-氧杂-7-氮杂茛苕 [1,2-a] 茛溶解在 150ml 二甲基甲酰胺中, 加入 2.4g 在矿物油中 60% 的 NaH (60.6mmol)。在室温下 1h 后, 逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (14.9g, 55.6mmol) 在 100ml THF 中的溶液。将该

反应混合物在室温下搅拌 12h。然后,将该反应混合物倒入冰上,并用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 18.4g(75%)。

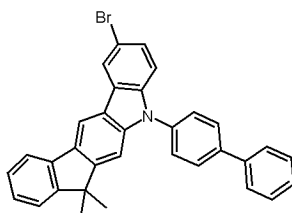
[0380] 实施例 26 :10-联苯-4-基-7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 茛

[0381] 步骤 a) :10-联苯-4-基-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 茛  
[0382]



[0383] 将 20g(70.58mmol)12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 茛和 24.6g(105.87mmol)4-溴联苯溶解在甲苯中,通过引入保护气体脱气。然后加入 4.94ml(4.94mmol,在甲苯中的 1M 溶液)三叔丁基膦、633.8mg(2.82mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 10.2g(105.87mmol) $\text{NaOtBu}$ 。预先使固体脱气,然后使反应混合物脱气,然后在回流下搅拌 3h。通过氧化铝 B(活性等级 1)过滤温热的反应溶液,将其用水洗涤,干燥和蒸发。从甲苯中结晶得到 15.6g(50.8%) 作为白色固体的纯度为 99.7% 的产品。

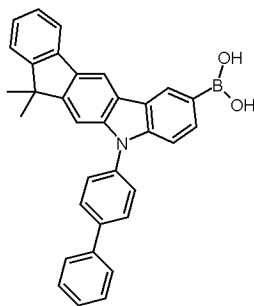
[0384] 步骤 b) :10-联苯-4-基-7-溴代-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 茛  
[0385]



[0386] 将 17.5g(40.18mmol)10-联苯-4-基-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 茛悬浮在 450ml 乙腈中,将 7.15g(40.18mmol) $N$ -溴代琥珀酰亚胺在  $-20^\circ\text{C}$  下以一定速度按份加入使反应温度不上升超过  $-20^\circ\text{C}$ 。将该混合物搅拌另外的 18h,在此期间使温度达到室温。然后将该反应混合物在旋转蒸发器中蒸发,溶解在二氯甲烷中,并用水洗涤。干燥残余物,蒸发,然后从甲苯中重结晶达到 99.3% 的纯度,得到 10.9g(53%) 的白色固体产品。

[0387] 步骤 c) :10-联苯-4-基-7-硼酸-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 茛  
[0388]

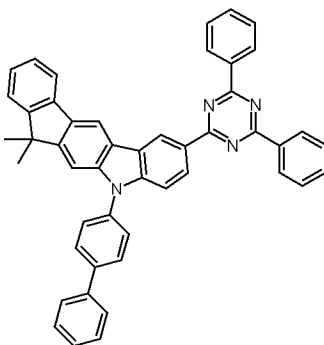




[0389] 将 26g (51mmol) 10-联苯-4-基-7-溴代-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛苳溶解在 600ml 干燥 THF 中,将该溶液冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$ 。在该温度下在约 5 分钟的时间内加入 26.2ml (65.7mmol/ 在己烷中 2.5M) 正丁基锂,然后将该混合物在  $-78^{\circ}\text{C}$  下搅拌另外的 2.5h。在该温度下尽可能迅速地加入 7.3ml (65.7mmol) 硼酸三甲酯,使该反应混合物缓慢达到室温 (约 18h)。用水洗涤反应溶液,用甲苯共沸干燥沉淀的固体和有机相。用甲苯/二氯甲烷在大约  $40^{\circ}\text{C}$  下通过搅拌洗涤粗产物,用抽吸过滤,得到 20.1g (83%) 的白色固体产品。

[0390] 步骤 d): 10-联苯-4-基-7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛苳

[0391]

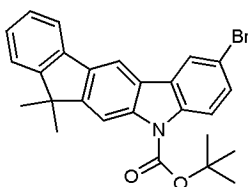


[0392] 将 20.1g (42mmol) 硼酸和 15.5g (52.4mmol) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪溶解在脱气的 135ml 水、315ml 二噁烷和 315ml 甲苯的混合物中,加入 5.33g (50.31mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。使反应混合物脱气,加入 0.96g (0.84mmol) 四(三苯基膦)钯。使混合物回流 18h。冷却之后,加入二氯甲烷 (非均相混合物),分离水相,用甲苯共沸蒸发有机相。从 DMSO 中结晶反应产物,在升华之后,得到 5.3g (18%) 纯度为 99.98% 的白色固体产品。

[0393] 实施例 27: 联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-茛苳-2-基)-[4-(12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛苳-7-基)苯基]胺

[0394] 步骤 a): 7-溴代-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛苳-10-羧酸叔丁酯

[0395]

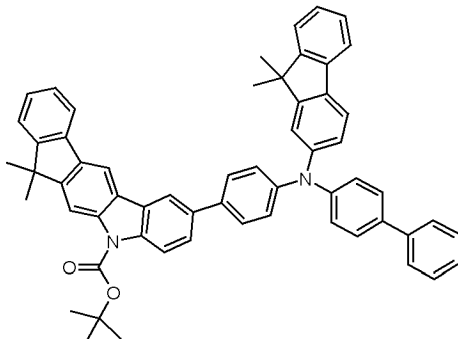


[0396] 将 35.5g (98mmol) 氮杂茛苳并茛苳溴化物溶解在 500ml 干燥 THF 中,加入 30.0g (137.5mmol) BOC 酸酐和 1.21g (9.82mmol) DMAP。将该混合物加热回流 1h,当反应完

全时加入水,用二氯甲烷提取混合物,将其干燥并蒸发。用庚烷通过搅拌洗涤黄色油,得到 35g(77%) 的白色固体产品。

[0397] 步骤 b): 7-{4-[联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基]苯基}-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]芴-10-羧酸叔丁酯

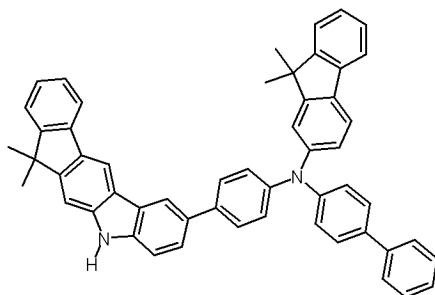
[0398]



[0399] 将 20.0g(43.3mmol)7-溴代-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]芴-10-羧酸叔丁酯和 22.9g(47.6mmol) 相应的三芳基硼酸溶解在 80ml 甲苯中并脱气。加入 281ml 脱气的  $2\text{MK}_2\text{CO}_3$  和 2.5g(2.2mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 。然后在保护气体气氛下将反应混合物在  $80^\circ\text{C}$  下搅拌 48h。将另外的甲苯加入到冷却的溶液中,将其用水洗涤多次,干燥并蒸发。使用硅胶利用甲苯/庚烷(1:2)通过柱色谱法提纯产品,得到 27g(67.5%) 的白色固体产品。

[0400] 步骤 c): 联苯-4-基-[4-(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]芴-7-基)苯基]-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)胺

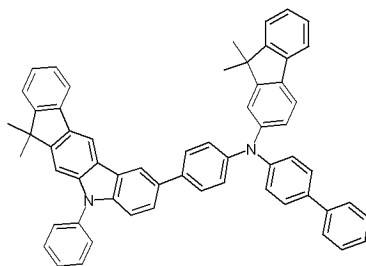
[0401]



[0402] 将 20.0g(24.4mmol)7-{4-[联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)氨基]苯基}-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]芴-10-羧酸叔丁酯溶解在 250ml 二氯甲烷和 2.65ml(24.4mmol) 苯甲醚中,然后加入 5.4ml 三氟乙酸。将该混合物在  $40^\circ\text{C}$  下搅拌 3h,当反应完全时,通过冰水和 20%  $\text{NaOH}$  溶液中中和。用二氯甲烷提取混合物,将其干燥并通过从甲苯/庚烷中重结晶提纯,得到 15.7g(89%) 的白色固体产品。

[0403] 步骤 d): 联苯-4-基-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-[4-(12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]芴-7-基)苯基]胺

[0404]

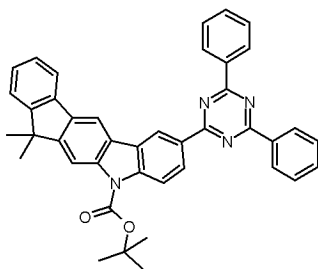


[0405] 将 20.0g (27.8mmol) 联苯-4-基-[4-(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛苳-7-基)苯基]-(9,9-二甲基-9H-茛苳-2-基)胺溶解在含有 4.39ml (41.7mmol) 溴苯的 500ml 甲苯中,并将其脱气。加入(固体预先脱气)1.94ml (1.94mmol/在甲苯中 1M)的三叔丁基膦、249.8mgPd(OAc)<sub>2</sub>和 4.01g (41.7mmol)NaOtBu,将该混合物在回流下搅拌 5h。通过氧化铝B(活性等级 1)过滤温热的(45°C)混合物,将其用水洗涤,干燥和蒸发。用庚烷/甲苯在索氏提取器中提取粗产物,从庚烷中结晶,升华后得到 14.7g (67%) 纯度为 99.9% 的微黄色固体产品。

[0406] 实施例 28 :7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10-[1,1';3',1'']三联苯-5'-基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛苳

[0407] 步骤 a) :7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛苳-10-羧酸叔丁酯

[0408]



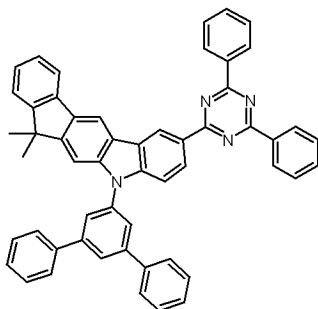
[0409] 将 43.4g (119.8mmol) 7-溴代-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛苳、33.5g (131.8mmol) 联硼酸频那醇酯和 34.1g (347.8mmol) 乙酸钾悬浮在 770ml 二噁烷中。将 2.9g (3.6mmol) 1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钡(II)与 DCM 的络合物加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 16h。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。从甲苯中重结晶残余物(39g, 80%产率)。

[0410] 将 39g (95mmol) 氮杂茛苳并茛苳硼酸酯溶解在 1400ml 干燥乙腈中,加入 40.8g (186.8mmol) BOC 酸酐和 23.65g (191.65mmol) DMAP。将该混合物加热回流 1h,当反应完全时加入水,用二氯甲烷提取混合物,将其干燥并蒸发。用庚烷通过搅拌洗涤黄色油,得到 37g (75%) 的白色固体产品。

[0411] 将 36.7g (70.1mmol) 硼酸酯、19.3g (72mmol) 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪和 8.2g 碳酸钠悬浮在 900ml 二噁烷、900ml 甲苯和 400ml 水中。将 4.25g (3.7mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 5h。冷却之后,用抽吸过滤去沉淀的固体,用水和乙醇洗涤并干燥。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶。纯度是 99.9%。产率:36g,理论值的 81%。

[0412] 步骤 b) :7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10-[1,1';3',1'']三联苯-5'-基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛苳

[0413]

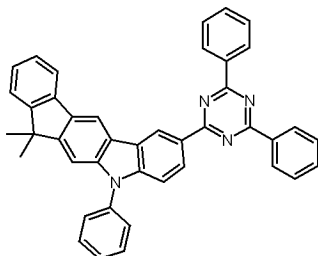


[0414] 将 34.4g(56mmol)7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]茛-10-羧酸叔丁酯溶解在 420ml 苯甲醚中,然后加入 11.5ml 三氟乙酸。将该混合物在 40℃下搅拌 3h,当反应完全时,通过冰水和 20% NaOH 溶液中和。用二氯甲烷提取混合物,将其干燥并通过从甲苯/庚烷中重结晶提纯,得到 20g(70%) 的白色固体产品。

[0415] 将 11.7g(22.7mmol) 胺和 7.7g(24.8mmol) 溴代三联苯溶解在 180ml 二甲苯中并将其脱气。加入 1.2ml(1.2mmol/ 在甲苯中 1M) 三叔丁基膦、106mg(0.47mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 5.9g(61.5mmol) NaOtBu, 在回流下搅拌混合物 5h。通过氧化铝 B(活性等级 1) 过滤温热的 (45℃) 混合物, 将其用水洗涤, 干燥并蒸发。用庚烷/甲苯在索氏提取器中提取粗产物, 从庚烷中结晶, 升华后得到 10g(65%) 纯度为 99.9% 的微黄色固体产品。

[0416] 实施例 29 : 7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛

[0417]



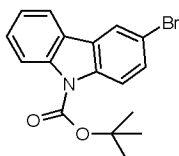
[0418] 将 34.4g(56mmol)7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]茛-10-羧酸叔丁酯溶解在 420ml 苯甲醚中,然后加入 11.5ml 三氟乙酸。将该混合物在 40℃下搅拌 3h,当反应完全时,通过冰水和 20% NaOH 溶液中和。用二氯甲烷提取混合物,将其干燥并通过从甲苯/庚烷中重结晶提纯,得到 20g(70%) 的白色固体产品。

[0419] 将 8.1g(15.8mmol) 胺和 1.7ml(16.2mmol) 溴苯溶解在 200ml 二甲苯中并将其脱气。加入 0.8ml(0.8mmol/ 在甲苯中 1M) 三叔丁基膦、66mg(0.29mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 4g(42.6mmol) NaOtBu, 将该混合物在回流下搅拌 5h。通过氧化铝 B(活性等级 1) 过滤温热的 (45℃) 混合物, 将其用水洗涤, 干燥并蒸发。用庚烷/甲苯在索氏提取器中提取粗产物, 从庚烷中结晶, 升华后得到 5.6g(60%) 纯度为 99.9% 的微黄色固体产品。

[0420] 实施例 30 : 6,13-双联苯-4-基-11,11-二甲基-11,13-二氢-6H-6,13-二氮杂茛并[1,2-b]葱

[0421] 步骤 a) : 3-溴咪唑-9-羧酸叔丁酯

[0422]

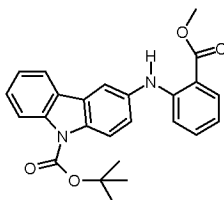


[0423] 将 150g (0.85mol) 咔唑溶解在 2.5L DMF 中, 在  $-10^{\circ}\text{C}$  下缓慢加入 153.2g (0.85mol) 溶解在 DMF 中的 N-溴代琥珀酰亚胺。当反应完全时, 在旋转蒸发器中除去 DMF, 将该沉淀溶解在二氯甲烷中, 用水洗涤, 干燥并蒸发。然后用热 MeOH/庚烷 (1 : 1) 通过多次搅拌洗涤粗产品, 得到 141.6g (67.5%) 的白色固体产品。

[0424] 将 70.0g (284mmol) 溴咔唑溶解在 100ml 干燥 THF 中, 加入 86.9g (398.2mmol) BOC 酸酐和 3.51g (28.4mmol) DMAP。将该混合物在回流下搅拌 2.5h, 当反应完全时, 在室温下加入水和二氯甲烷。分离该有机相, 将其干燥并从庚烷 (超声波浴) 中结晶, 得到 91.9g (93.3%) 的白色固体产品。

[0425] 步骤 b) : 3-(2-甲氧基羰基苯基氨基) 咔唑 -9- 羧酸叔丁酯

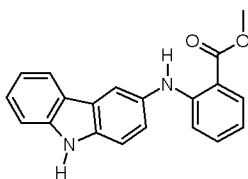
[0426]



[0427] 将 50.0g (144mmol) BOC-保护的溴咔唑和 30.7ml (238mmol) 邻氨基苯甲酸甲酯一起溶解在 1000ml 干燥甲苯中并将其脱气。加入 21.6ml (21.6mmol/在甲苯中 1M) 三叔丁基膦、脱气的 2.6g (11.5mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 81.3g (249mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 将该反应混合物在回流下搅拌 2.5h。通过硅胶过滤冷却的反应溶液, 从 MeOH/庚烷 (1 : 1) 结晶该粗产品, 得到 45.5g (76%) 的白色固体产品。

[0428] 步骤 c) : 2-(9H-咔唑 -3-基氨基) 苯甲酸甲酯

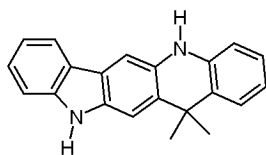
[0429]



[0430] 将 5.0g (12mmol) 咔唑溶解在 50ml 二氯甲烷中, 在室温下加入 2ml (26mmol) 三氟乙酸和 0.26ml (2.4mmol) 苯甲醚, 将该混合物在  $40^{\circ}\text{C}$  下搅拌 2h。当反应完全时, 将混合物小心地倾倒入冰水中, 使用 20% 的 NaOH 将其尽可能迅速地调整为 pH = 7。用二氯甲烷提取混合物, 将其干燥并蒸发。通过硅胶过滤残余物, 通过用温热的庚烷搅拌洗涤, 得到 3.24g (85.3%) 的白色固体产品。

[0431] 步骤 d) : 11,11-二甲基 -11,13-二氢 -6H-6,13-二氮杂茚并 [1,2-b] 萘

[0432]

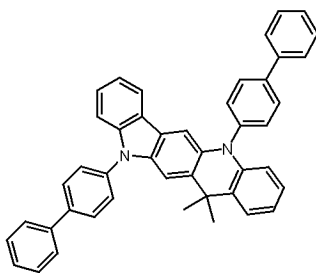


[0433] 将 10.0g (31.6mmol) 2-(9H-咔唑-3-基氨基)苯甲酸甲酯溶解在 300ml 干燥 THF 中, 将溶液冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$ 。在该温度下逐滴加入 71.8ml (158.0mmol/ 在二乙醚中 2.2M) 的 MeLi。然后将混合物在 5h 时间内放置达到  $-40^{\circ}\text{C}$ , 当反应完全时, 使用 50ml MeOH 小心地使反应猝灭。然后用乙酸乙酯和水稀释该混合物, 将有机相干燥并在旋转蒸发器中蒸发。用热庚烷通过搅拌洗涤残余物, 得到 7.7g (77%) 的白色固体产品。

[0434] 将 10.0g (31.6mmol) 醇溶解在 150ml 二氯甲烷中, 将该溶液冷却至  $-20^{\circ}\text{C}$ 。小心地混合 27.8g (284mmol) 多磷酸和 20.5ml (316mmol) 甲磺酸, 并在  $-20^{\circ}\text{C}$  下在 15 分钟时间内将其逐滴加入到反应混合物中。当反应完全时, 将反应溶液小心地倒入冰水中, 用抽吸过滤掉沉淀。用二氯甲烷漂洗沉淀, 在真空干燥室中干燥之后, 得到 6.7g (71%) 白色固体产品。

[0435] 步骤 e) : 6,13-双联苯-4-基-11,11-二甲基-11,13-二氢-6H-6,13-二氮杂茛并[1,2-b]葱

[0436]

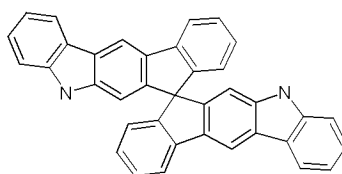


[0437] 将 20.0g (67.0mmol) 11,11-二甲基-11,13-二氢-6H-6,13-二氮杂茛并[1,2-b]葱和 46.8g (201.1mmol) 4-溴联苯溶解在 250ml 甲苯中并将其脱气。加入 4.69ml (4.69mmol/ 在甲苯中 1M) 三叔丁基膦、脱气的 19.3g (201mmol) NaOtBu 和 601mg (2.68mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 然后将该混合物脱气并将其加热回流 10h。当反应完全时, 通过氧化铝 B (活性等级 1) 过滤温热的混合物, 将其用水洗涤, 干燥并蒸发。在索氏提取器中使用甲苯/庚烷 (1:1) 提纯残余物, 从甲苯中结晶, 在升华之后得到 21.8g (54%) 纯度为 99.9% 的微黄色固体产品。

[0438] 实施例 31 : 10,10'-二(1,3-咪啉-2-基)-10,10',12,12'-四氢化-10,10'-二(氮杂茛并[2,1-b]-12,12-螺茛

[0439] 步骤 a) : 10,10',12,12'-四氢-10,10'-二(氮杂茛并[2,1-b]-12,12-螺茛

[0440]



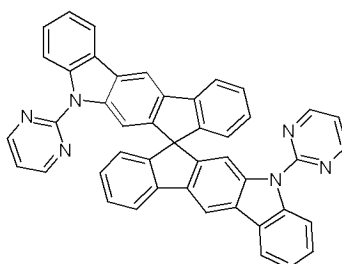
[0441] 将 50g 2,2'-二溴-9,9'-螺二茛 (105.4mmol)、21.2ml 苯胺 (232mmol)、2.9g DPPF (5.2mmol)、1.18g 乙酸钡 (II) (5.3mmol) 和 50.7g 叔丁醇钠 (527mmol) 在保护气体气氛下在 1L 甲苯中在沸腾下加热 18h。然后混合物在甲苯和水之间分配, 将有机相用水洗涤三次, 用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 并在旋转蒸发器中蒸发。从庚烷/乙酸乙酯中重结晶剩下的残余物 2,

2'-二氨基苯基-9,9'-螺二芴。产率是 42g(80%)。

[0442] 将 300ml 新戊酸加入到 40g 2,2'-二氨基苯基-9,9'-螺二芴(80mmol)、1.7g 乙酸钡(II)(8mmol)和 1.6g 碳酸钾(11.4mmol)中,将该混合物在空气中在 120℃下搅拌 9h。然后,加入 1.7g 乙酸钡(II)(8mmol),将混合物在 120℃下搅拌另外的 9h。然后加入 200ml 二氯甲烷和 0.1M 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并将其在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/庚烷中重结晶残余物。产率是 19.8g(40mmol,50%)。

[0443] 步骤 b):10,10'-二(1,3-嘧啶-2-基)-10,10',12,12'-四氢-10,10'-二(氮杂茛苳并[2,1-b]-12,12-螺芴

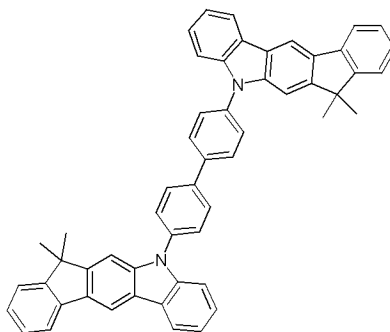
[0444]



[0445] 在保护气体气氛下将 18g(36.4mmol)10,10',12,12'-四氢-10,10'-二(氮杂茛苳并[2,1-b]-12,12-螺芴溶解在 200ml 二甲基甲酰胺中,加入 3.35g 在矿物油中 60% 的 NaH(83.7mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 2-溴代-1,3-嘧啶(12.7g,80mmol)在 100ml THF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12 小时。然后,将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 19g(80%)。

[0446] 实施例 32:4,4'-二(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]芴-10-基)联苯

[0447]



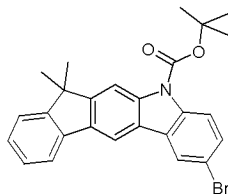
[0448] 将 30.3g(107mmol)12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]芴、16.9g(54.2mmol)4,4'-二溴联苯和 29.2g(304mmol)NaOtBu 悬浮在 1.35L 对二甲苯中。将 490mg(2.1mmol)Pd(OAc)<sub>2</sub>和 1.7ml(6.72mmol)三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 16h。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 37.8g(53mmol,90%)。

[0449] 实施例 33:12,12,12',12'-四甲基-10,10'-二苯基-10,12,10',12'-四

氢-[7,7']二[10-氮杂茛并[2,1-b]茛]

[0450] 步骤 a) :7-溴代-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]茛-10-羧酸叔丁酯

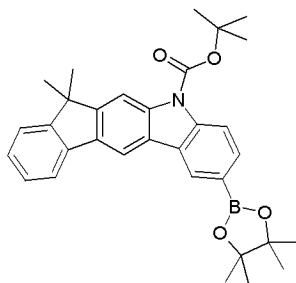
[0451]



[0452] 将 35.5g(98mmol)7-溴代-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛溶解在 500ml 干燥 THF 中,加入 30.0g(137.5mmol)BOC 酸酐和 1.21g(9.82mmol)DMAP。将该混合物加热回流 1h,当反应完全时加入水,用二氯甲烷提取混合物,将其干燥并蒸发。用庚烷通过搅拌洗涤黄色油,得到 35g(77%) 的白色固体产品。

[0453] 步骤 b) :12,12-二甲基-7-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]茛-10-羧酸叔丁酯

[0454]



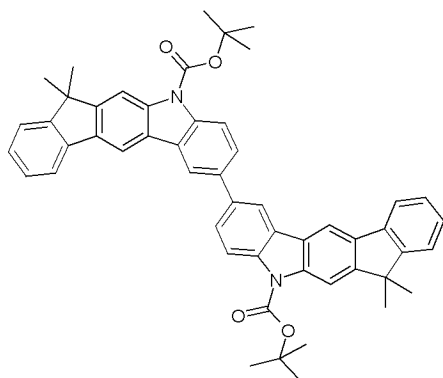
[0455] 将 43.4g(119.8mmol)7-溴代-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]茛、33.5g(131.8mmol)联硼酸频那醇酯和 34.1g(347.8mmol)乙酸钾悬浮在 770ml 二噁烷中。将 2.9g(3.6mmol)1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钡(II)与 DCM 的络合物加入到悬浮液中。将反应混合物加热回流 16 小时。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。从甲苯中重结晶残余物(39g,80%产率)。

[0456] 将 39g(95mmol)氮杂茛并茛硼酸酯溶解在 1400ml 干燥乙腈中,加入 40.8g(186.8mmol)BOC 酸酐和 23.65g(191.65mmol)DMAP。将该混合物加热回流 1h,当反应完全时加入水,用二氯甲烷提取混合物,将其干燥并蒸发。用庚烷通过搅拌洗涤黄色油,得到 37g(75%) 的白色固体产品。

[0457] 步骤 c) :12,12,12',12'-四甲基-12H,12'H-[7,7']二[10-氮杂茛并[2,1-b]茛基]-10,10'-二羧酸二叔丁酯

[0458]

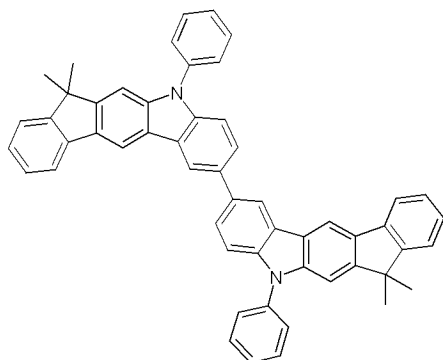




[0459] 将 37g (72.6mmol) 硼酸酯、33.6g (72.6mmol) 7-溴代-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茱-10-羧酸叔丁酯和 11.6g 碳酸钠悬浮在 900ml 二噁烷、900ml 甲苯和 400 水中。将 4.2g (3.6mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 5h。冷却之后,用抽吸过滤去沉淀的固体,将其用水和乙醇洗涤并干燥。用热甲苯提取残余物并从甲苯中重结晶。产率:47g,理论值的 85%。

[0460] 步骤 d):12,12,12',12'-四甲基-10,10'-二苯基-10,12,10',12'-四氢-[7,7']二[10-氮杂茛苳并[2,1-b]茱]

[0461]

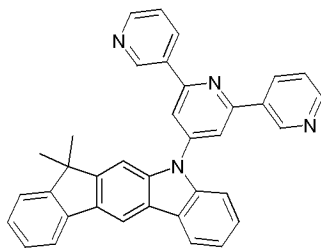


[0462] 将 47g (61.4mmol) 12,12,12',12'-四甲基-12H,12'H-[7,7']二[10-氮杂茛苳并[2,1-b]茱基]-10,10'-二羧酸二叔丁酯溶解在 500ml 二氯甲烷和 5ml 苯甲醚中,然后加入 13.7ml 三氟乙酸。将该混合物在 40℃ 下搅拌 3h,当反应完全时,通过冰水和 20% NaOH 溶液中中和。用二氯甲烷提取产品,将其干燥,并通过从甲苯中重结晶提纯,得到 32g (90%) 的固体产品。

[0463] 将 32g (56.7mmol) 胺和 22g (141.7mmol) 溴苯一起溶解在 1L 甲苯中并将其脱气。加入 5.7ml 三叔丁基膦溶液(在甲苯中 1M)、640mg (2.83mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 16.3g (170mmol) NaOtBu,将混合物在回流下搅拌 5h。通过氧化铝 B 过滤温热的 (45℃) 混合物,将其用水洗涤,干燥和蒸发。在索氏提取器中用甲苯提取粗产品并使其重结晶,得到 28g (70%) 微黄色的固体产品。最后,在高真空下升华固体,纯度为 99.9%。

[0464] 实施例 34:12,12-二甲基-10-[3,2';6',3'']三联吡啶-4'-基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茱

[0465]

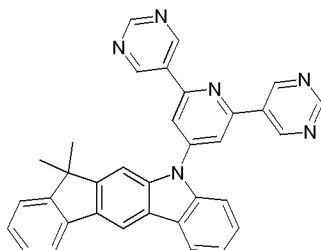


[0466] 将 11ml (113mmol) 3- 溴吡啶溶解在 225ml 干燥 THF 中, 将溶液冷却至  $-70^{\circ}\text{C}$ , 加入 26. 3ml (115mmol) 的硼酸三甲酯。在该温度下, 在约 10 分钟时间内将 46ml (115mmol/ 在己烷中 2. 5M) 正丁基锂加入到该反应混合物, 然后将该混合物在  $-78^{\circ}\text{C}$  下搅拌另外的 1h。使温度上升至  $-40^{\circ}\text{C}$ , 将该混合物搅拌另外的 20 分钟, 然后将其放置达到  $-20^{\circ}\text{C}$ , 在此期间逐滴加入 100ml 2N 的盐酸。分离该有机相, 使用 4N 氢氧化钠溶液将水相调整为 pH 为 7。用氯化钠饱和和水相, 用 THF 提取三次。将有机相结合并蒸发。产率: 12. 0g (理论值的 90%)。

[0467] 将 20g (38. 6mmol) 10-(2, 6- 二溴吡啶 -4- 基)-12, 12- 二甲基 -10, 12- 二氢 -10- 氮杂茛苈 [2, 1-b] 茛和 10. 4g 3- 吡啶硼酸 (84. 9mmol) 悬浮在 400ml 的乙二醇二甲醚中。将 85ml 2M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液加入到该反应混合物中。将 2. 23g (1. 93mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 12h。冷却之后, 用抽吸过滤掉沉淀的固体, 将其用水和乙醇洗涤并干燥。用热甲苯提取残余物, 从甲苯中重结晶, 并最终在高真空下升华, 纯度是 99. 9%。产率: 12g, 理论值的 60%。

[0468] 实施例 35: 10-(2, 6- 二吡啶 -5- 基吡啶 -4- 基)-12, 12- 二甲基 -10, 12- 二氢 -10- 氮杂茛苈 [2, 1-b] 茛

[0469]



[0470] 将 30g (189mmol) 5- 溴嘧啶溶解在 900ml 干燥 THF 中, 将该溶液冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$ , 加入 87ml (337mmol) 硼酸三甲酯。在该温度下, 将 77. 7ml (194mmol/ 在己烷中 2. 5M) 正丁基锂在约 30 分钟时间内加入到该反应混合物中, 然后将该混合物在  $-78^{\circ}\text{C}$  下搅拌另外的 4. 5h。然后将 110ml 水加入到该反应混合物中, 然后将其缓慢地温热至室温。在旋转蒸发器中除去 THF, 使用 5% 的 NaOH 将水相调整到 pH 为 10。然后用二乙醚洗涤混合物。使用 48% 的 HBr 将水相调整到 pH 为 4, 过滤掉沉淀的固体。产率: 11g (理论值的 47%)。

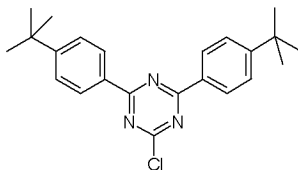
[0471] 将 15g (29mmol) 10-(2, 6- 二溴吡啶 -4- 基)-12, 12- 二甲基 -10, 12- 二氢 -10- 氮杂茛苈 [2, 1-b] 茛和 7. 9g 5- 嘧啶硼酸 (63. 7mmol) 悬浮在 300ml 乙二醇二甲醚中。将 65ml 2M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液加入到该反应混合物中。将 1. 67g (1. 45mmol)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 12h。冷却之后, 用抽吸过滤掉沉淀的固体, 将其用水和乙醇洗涤并干燥。用热甲苯提取残余物, 从甲苯中重结晶, 并最终在高真空下升华, 纯度是 99. 9%。产率: 8. 5g, 理论值的 57%。

[0472] 实施例 36: 10-[4, 6- 双 (4- 叔丁基苯基)-1, 3, 5- 三嗪 -2- 基]-12, 12- 二甲

基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛

[0473] 步骤 a) :2,4-双(4-叔丁基苯基)-6-氯-1,3,5-三嗪

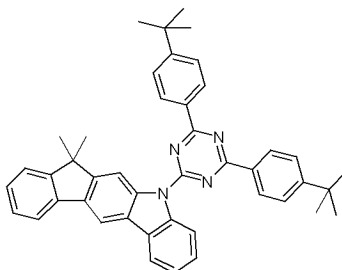
[0474]



[0475] 首先将 5.7g 镁 (234.6mmol) 引入 500ml 四颈烧瓶中, 逐滴缓慢加入 50g 溴代-4-叔丁基苯 (234.6mmol) 在 200ml THF 中的溶液。将该反应混合物在沸腾下加热 1.5h, 然后将其冷却至室温。在第二烧瓶中, 首先引入在 200ml THF 中的氯化氰 (18.8g, 102mmol), 将其冷却至 0°C。在该温度下逐滴加入冷却的格利雅试剂, 将该混合物在室温下搅拌 12h。然后, 将 150ml HCl 加入到反应混合物中, 用二氯甲烷提取水相三次。将结合的有机相用水洗涤, 用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并蒸发。从 EtOH 中重结晶残余物。产率是 31g (81.6mmol, 80%)。

[0476] 步骤 b) :10-[4,6-双(4-叔丁基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛

[0477]

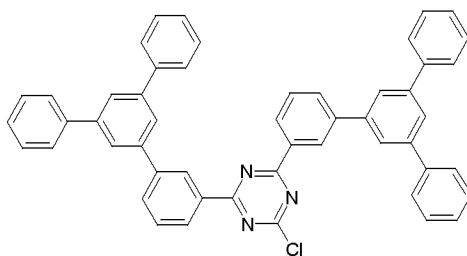


[0478] 在保护气体气氛下将 12.5g (44mmol) 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛溶解在 200ml 二甲基甲酰胺中, 加入 2.1g 在矿物油中 60% 的 NaH (52.7mmol)。在室温下 1h 后, 逐滴加入 2,4-双(4-叔丁基苯基)-6-氯-1,3,5-三嗪 (20g, 52.7mmol) 在 100ml THF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后, 将该反应混合物倒入冰上, 用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物, 从甲苯中重结晶, 并最终在高真空下升华。产率: 17g, 60%。纯度是 99.9%。

[0479] 实施例 37 :10-(4,6-双(3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯-1-基)-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苳并[2,1-b]茛

[0480] 步骤 a) :2-氯-4,6-双(3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯-1-基)-1,3,5-三嗪

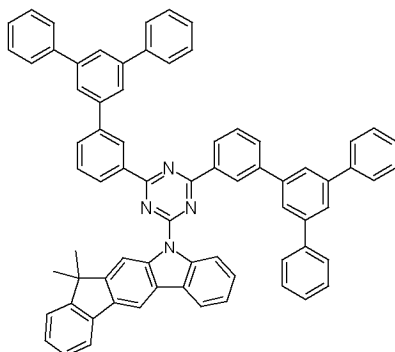
[0481]



[0482] 首先将 2.0g 镁 (81mmol) 引入 500ml 四颈烧瓶中, 逐滴缓慢加入 31.2g 5'-(3-溴苯基)-[1,1';3',1''] 三联苯 (81mmol) 在 100ml THF 中的溶液。将该反应混合物在沸腾下加热 1.5h, 随后将其冷却至室温。在第二烧瓶中, 首先引入在 50ml THF 中的氯化氰 (6.4g, 35mmol), 并将其冷却至 0°C。在该温度下逐滴加入冷却的格利雅试剂, 将该混合物在室温下搅拌 12h。然后, 将 150ml HCl 加入到反应混合物中, 用二氯甲烷提取水相三次。将结合的有机相用水洗涤, 用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并蒸发。从甲苯中重结晶残余物。产率是 6.8g (9.4mmol, 28%)。

[0483] 步骤 b): 10-(4,6-双(3-([3,1';5,1''] 三联苯-1-基)苯-1-基)-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 苈

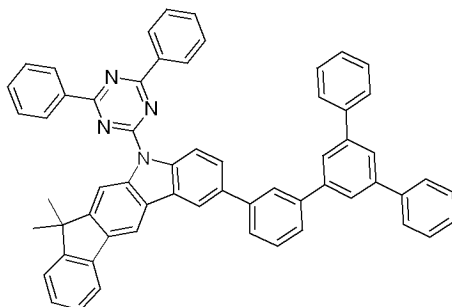
[0484]



[0485] 在保护气体气氛下将 8.0g (28mmol) 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 苈溶解在 210ml 二甲基甲酰胺中, 加入 1.4g 在矿物油中 60% 的 NaH (35mmol)。在室温下 1h 后, 逐滴加入 2-氯-[4,6-双-5'-(3-溴苯基)-[1,1';3',1''] 三联苯-5'-基]-1,3,5-三嗪 (22.5g, 31mmol) 在 250ml 二甲基甲酰胺中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后, 将该反应混合物倒入冰上, 用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并蒸发。从庚烷 / 甲苯中重结晶残余物。产率是 12.2g (13mmol, 44%)。

[0486] 实施例 38: 7-(3-([3,1';5,1''] 三联苯-1-基)苯-1-基)-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 苈

[0487]

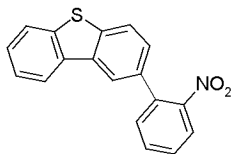


[0488] 将 25.0g (42.1mmol) 7-溴代-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈 [2,1-b] 苈和 19.9g 3-([3,1';5,1''] 三联苯-1-基)苯基-1-频那基硼酸酯 (46.3mmol) 溶解在 80ml 的甲苯中并将其脱气。加入 281ml 脱气的 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 2.4g (2.1mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>。然后在保护气体气氛下将反应混合物在 80°C 下搅拌 48 小时。将另外的甲苯加入到冷却的溶液中, 将其用水洗涤多次, 干燥并蒸发。从庚烷 / 甲苯中重结晶残余物。产率是 21.8g (26.6mmol, 63.2%)。

[0489] 实施例 39 :12-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-7-硫杂-12-氮杂茛并[1,2-a]茛

[0490] 步骤 a) :2-(3-硝基苯基)硫茛

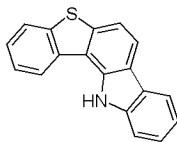
[0491]



[0492] 将 15.0g 的 2-溴代硫茛 (57.0mmol) 和 14.3g 2-硝基苯基硼酸 (85.5mmol) 溶解在 400ml 的甲苯中并将其脱气。加入 370ml 脱气的 2M  $K_2CO_3$  和 1.6g  $Pd(PPh_3)_4$  (1.4mmol)。将该反应混合物在保护气体气氛下在 80℃ 下搅拌 48h。将另外的甲苯加入到冷却的溶液中,将其用水洗涤多次,干燥并蒸发。形式为微黄色油的残余物用于随后的反应中而无需进一步纯化。产率是 16.9g (55.4mmol, 89%)。

[0493] 步骤 b) :12H-7-硫杂-12-氮杂茛并[1,2-a]茛

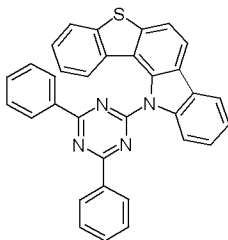
[0494]



[0495] 将 21.0g 2-(3-硝基苯基)硫茛 (68.8mmol) 溶解在 140ml 1,2-二氯苯中。加入 30ml 亚磷酸三乙酯 (172mmol)。在 135℃ 下 24h 后,将配料放置到冷却,并将其在旋转蒸发器中蒸发。用庚烷/乙酸乙酯 (3 : 1) 使用硅胶通过柱色谱法提纯残余物。产率是 15.1g (55.4mmol, 81%)。

[0496] 步骤 c) :12-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-7-硫杂-12-氮杂茛并[1,2-a]茛

[0497]



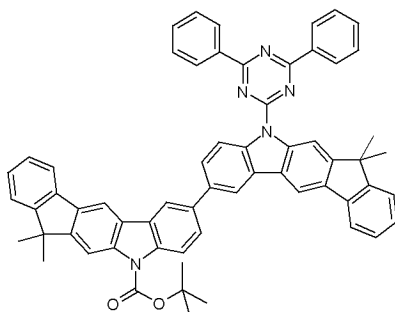
[0498] 在保护气体气氛下将 15.1g (55.4mmol) 12H-7-硫杂-12-氮杂茛并[1,2-a]茛溶解在 315ml 二甲基甲酰胺中,加入 2.4g 在矿物油中 60% 的 NaH (61mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 2-氯-[4,6-二苯基]-1,3,5-三嗪 (17.8g, 66.5mmol) 在 80ml 二甲基甲酰胺中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后,将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用  $Na_2SO_4$  干燥并蒸发。从甲苯中重结晶残余物。在升华之后产率是 23.8g (47.1mmol, 85%), 纯度为 99.9%。

[0499] 实施例 40 :7-{10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛基}-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛

[0500] 步骤 a) :7-{10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛基}-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]茛-10-羧酸

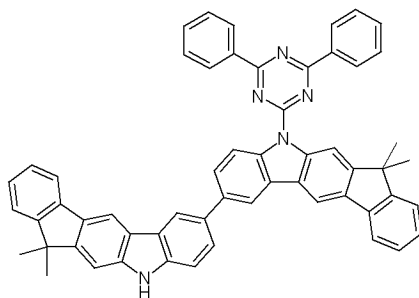
叔丁酯

[0501]



[0502] 将 21.0g(41.2mmol) 12,12-二甲基-7-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-12H-10-氮杂茛苕[2,1-b]茛-10-羧酸叔丁酯、24.5g(41.0mmol) 7-溴代-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕[2,1-b]茛和 4.8g 碳酸钠悬浮在 500ml 二噁烷、500ml 甲苯和 400ml 水中。将 2.4g(2.1mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 5h。冷却之后,用抽吸过滤掉沉淀的固体,将其用水和乙醇洗涤并干燥。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶。产率是 32.1g(36mmol, 87%)。

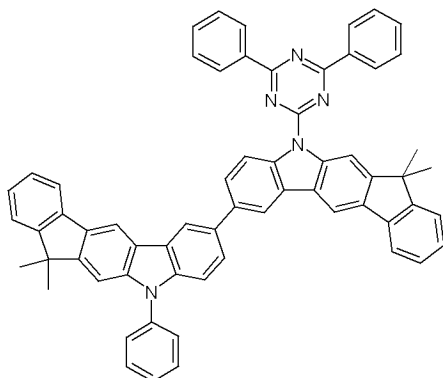
[0503] 步骤 b) :7-{10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕[2,1-b]茛基}-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕[2,1-b]茛  
[0504]



[0505] 将 30.2g(34.0mmol) 7-{10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕[2,1-b]茛基}-12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛苕[2,1-b]茛-10-羧酸叔丁酯溶解在 900ml 甲苯和 200ml 苯甲醚中,然后加入 50ml 三氟乙酸。将该混合物在 40℃ 下搅拌 3h,当反应完全时,通过冰水和 20% NaOH 溶液中中和。用二氯甲烷提取混合物,将其干燥和从甲苯中重结晶。产率是 23.6g(30mmol, 88%)。

[0506] 步骤 c) :7-{10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕[2,1-b]茛基}-12,12-二甲基-10-苯基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕[2,1-b]茛

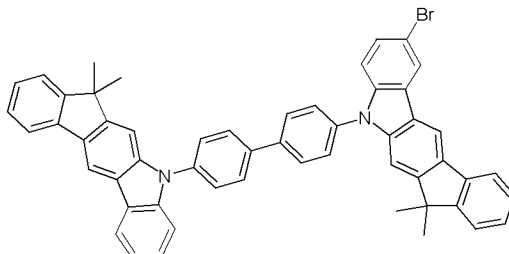
[0507]



[0508] 将 21.0g(26mmol)7-{10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛苕基}-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛苕、2.8g(27mmol)溴苯和6.8g(71mmol)NaOtBu悬浮在1000ml对二甲苯中。将0.11g(0.5mmol)Pd(OAc)<sub>2</sub>和0.33ml1M的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流16h。冷却之后,分离该有机相,将其用100ml水洗涤三次,然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华。产率是15.3g(18mmol,66.5%)。

[0509] 实施例41:4-(7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛苕-10-基)-4'-(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛苕-10-基)联苯

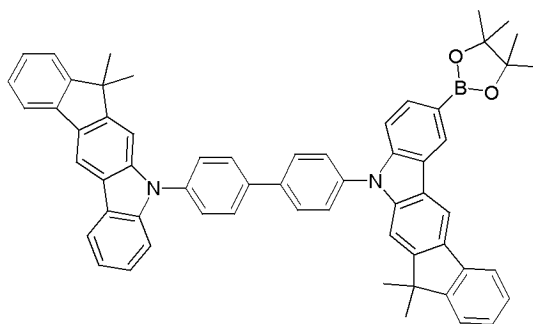
[0510] 步骤a):4-(7-溴代-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛苕-10-基)-4'-(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛苕-10-基)联苯  
[0511]



[0512] 首先将9.42g(13.1mmol)4,4'-双(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛苕-10-基)联苯引入77ml THF中。然后在-15℃下在避光下逐滴加入2.36g(13.2mmol)NBS在25ml THF中的溶液,将其放置达到室温,并在该温度下搅拌另外的4h。然后将150ml水加入到该混合物中,然后用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>提取。将有机相用MgSO<sub>4</sub>干燥,在真空下除去该溶剂。通过搅拌用热乙醇洗涤产品并用抽吸过滤。产率是7.5g(9.4mmol,72%)。

[0513] 步骤b):4-(7-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧化杂环戊硼烷-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛苕-10-基)-4'-(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苕并[2,1-b]茛苕-10-基)联苯

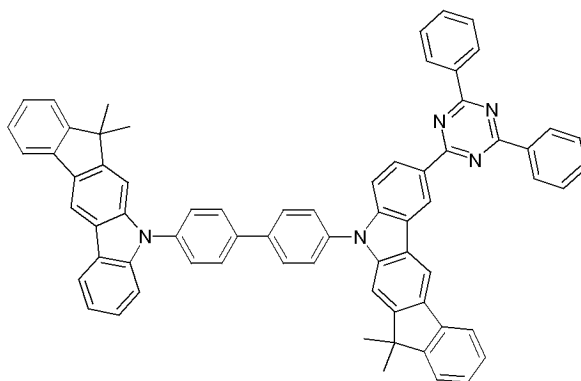
[0514]



[0515] 将 7.1g(9.0mmol)4-(7-溴代-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茱-10-基)-4'-(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茱-10-基)联苯、2.5g(9.85mmol)联硼酸频那醇酯和 2.6g(26mmol)乙酸钾悬浮在 500ml 二噁烷中。将 0.22g(0.27mmol)1,1-双(二苯基膦基)二茂铁二氯化钡(II)与二氯甲烷的络合物加入到该悬浮液中。将反应混合物加热回流 16h。冷却之后,分离该有机相,将其用 150ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。从甲苯中重结晶残余物。产率是 6.8g(8mmol,90%)。

[0516] 步骤 c):4-(7-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茱-10-基)-4'-(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茱-10-基)联苯

[0517]



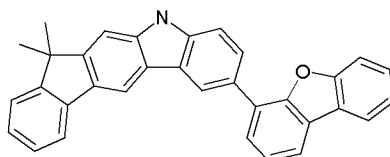
[0518] 将 6.0g(7.0mmol)4-(7-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茱-10-基)-4'-(12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茱-10-基)联苯、1.9g(7.1mmol)2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪和 0.83g(7.8mmol)碳酸钠悬浮在 400ml 二噁烷、400ml 甲苯和 200ml 水中。将 0.42g(3.6mmol)Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 5h。冷却之后,用抽吸过滤掉沉淀的固体,将其用水和乙醇洗涤并干燥。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空下升华。在升华之后产率是 5.2g(5mmol,77%),纯度为 99.9%。

[0519] 实施例 42:7-二苯并呋喃-4-基-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茱

[0520] 步骤 a):7-二苯并呋喃-4-基-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茱

[0521]

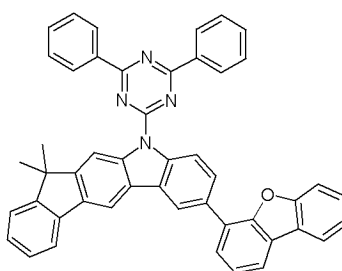




[0522] 将 32g (90.6mmol) 7-溴代-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛、19.9g (94mmol) 二苯并咪唑-4-硼酸和 164ml 饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液悬浮在 1640ml 甲苯和 164ml 乙醇中。将 1.9g (1.6mmol) Pd(PPh)<sub>3</sub> 加入到该悬浮液中, 将该反应混合物加热回流 16h。冷却之后, 分离该有机相, 将其通过硅胶过滤, 用 200ml 水洗涤三次, 然后蒸发至干。产率是 26.7g (59mmol), 对应于理论值的 65%。

[0523] 步骤 b) : 7-二苯并咪唑-4-基-10-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛

[0524]

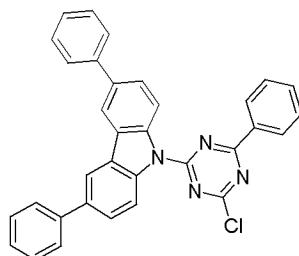


[0525] 在保护气体气氛下将 16.6g (58.78mmol) 7-二苯并咪唑-4-基-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛溶解在 225ml 二甲基甲酰胺中, 加入 2.8g 在矿物油中 60% 的 NaH (70mmol)。在室温下 1h 后, 逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (18.6g, 66.2mmol) 在 75ml 二甲基甲酰胺中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后, 将该反应混合物倒入冰上, 用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物, 从二氯甲烷 / 异丙醇中重结晶, 并最终在高真空下升华, 纯度是 99.9%。产率是 18.3g (27mmol, 45.7%)。

[0526] 实施例 43 : 10-[4-(3,6-二苯基咪唑-9-基)-6-苯基-1,3,5-三嗪-2-基]-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并 [2,1-b] 茛

[0527] 步骤 a) : 9-(4-氯-6-苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-3,6-二苯基-9H-咪唑

[0528]

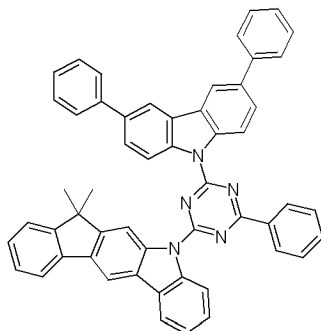


[0529] 在保护气体气氛下将 29.9g (93.6mmol) 3,6-二苯基-9H-咪唑溶解在 660ml THF 中, 加入 7.49g 在矿物油中 60% 的 NaH (187mmol)。在室温下 1h 后, 逐滴加入 2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪 (63.1g, 279.3mmol) 在 300ml THF 中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后, 将该反应混合物倒入冰上, 用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物, 从二氯甲烷 / 异丙醇中重结晶。产率是

28.4g (56mmol, 60%)。

[0530] 步骤 b) :10-[4-(3,6-二苯基咪唑-9-基)-6-苯基-1,3,5-三嗪-2-基]-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈

[0531]

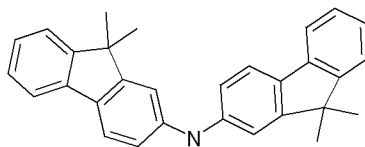


[0532] 在保护气体气氛下将 18.7g (66.3mmol) 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛苈并 [2,1-b] 茛溶解在 200ml 二甲基甲酰胺中,加入 5.3g 在矿物油中 60% 的 NaH (73mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 9-(4-氯-6-苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-3,6-二苯基-9H-咪唑 (40.5g, 79.5mmol) 在 150ml 二甲基甲酰胺中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后,将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物,从二氯甲烷 / 异丙醇中重结晶,并最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 21.4g (28mmol, 42%)。

[0533] 实施例 44 :

[0534] 步骤 a) :双(9,9-二甲基-9H-茛-2-基)胺

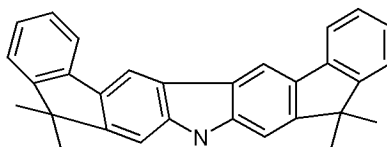
[0535]



[0536] 将 81g 2-溴代-9,9-二甲基-9H-茛 (300mmol)、93g 2-氨基-9,9-二甲基-9H-茛 (444mmol)、5g DPPF (9mmol)、2g 乙酸钯 (II) 和 86g 叔丁醇钠 (486mmol) 在保护气体气氛下在 1.5L 甲苯中在沸腾下加热 18h。然后混合物在甲苯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从庚烷 / 乙酸乙酯中重结晶剩下的残余物。产率是 93g (231mmol, 77%)。

[0537] 步骤 b) :双(9,9-二甲基-9H-茛-2-基)胺与钯反应

[0538]

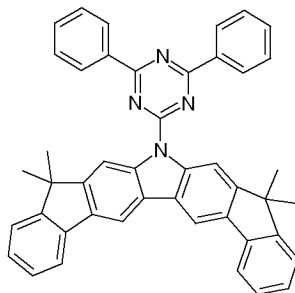


[0539] 将 35ml 新戊酸加入到 10g (9,9-二甲基-9H-茛-2-基) 苯胺 (35mmol)、0.4g 乙酸钯 (II) (1.78mmol) 和 0.5g 碳酸钾 (3.62mmol) 中,将该混合物在 120℃ 下搅拌 9h。然后,加入 0.4g 乙酸钯 (II) (1.78mmol),将该混合物在 120℃ 下搅拌另外的 9h。然后加入 200ml 二氯甲烷和 0.1M 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯 / 庚烷中重结晶残余

物。产率是 5g (5mmol, 50%)。

[0540] 步骤 c) :与二苯基 -1,3,5- 三嗪反应

[0541]

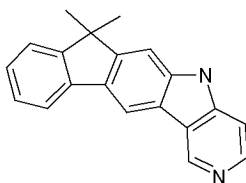


[0542] 在保护气体气氛下将 25g (62.5mmol) 产物 b) 溶解在 200ml 二甲基甲酰胺中,加入 7.7g 在矿物油中 60% 的 NaH (194mmol)。在室温下 1h 后,逐滴加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (25g, 68mmol) 在 300ml 二甲基甲酰胺中的溶液。将该反应混合物在室温下搅拌 12h。然后,将该反应混合物倒入冰上,用二氯甲烷提取三次。将结合的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并蒸发。用热甲苯提取残余物,从二氯甲烷 / 异丙醇中重结晶,最终在高真空下升华,纯度是 99.9%。产率是 17g (27mmol, 44%)。

[0543] 实施例 45 :双 [3' - (10,10-二甲基-10H-3,12-二氮杂茛并 [2,1-b] 茱 -12-基) 联苯-3-基] 甲酮

[0544] 步骤 a) :10,10-二甲基-10,12-二氢-3,12-二氮杂茛并 [2,1-b] 茱

[0545]

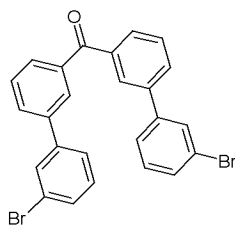


[0546] 将 62.5g 2-溴代-9,9-二甲基-9H-茱 (230mmol)、29.6g 3-氯吡啶-4-基胺 (230mmol)、1.9g (3.5mmol) 1,1-双(二苯基膦基)二茂铁、0.6g 乙酸钡 (II) (2.8mmol) 和 57.2g 叔丁醇钠 (598mmol) 在保护气体气氛下在 1.5L 甲苯中在沸腾下加热 18h。然后混合物在甲苯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。剩下的残余物 (3-氯吡啶-4-基)-(9,9-二甲基-9H-茱-2-基) 胺从甲苯 / 乙酸乙酯中重结晶。产率是 66.4g (207mmol, 90%)。

[0547] 将 500ml 二噁烷加入到 42g (3-氯吡啶-4-基)-(9,9-二甲基-9H-茱-2-基) 胺 (130mmol)、1.46g 乙酸钡 (II) (6.5mmol)、75g 叔丁醇钠 (780mmol) 和 7.8ml  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  在甲苯中的 1M 溶液 (7.8mmol) 中,将该混合物在氮气下在 105℃ 下搅拌 24h。然后加入 200ml 二氯甲烷和 0.1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,将结合的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯 / 庚烷中重结晶残余物。产率是 18.5g (65.1mmol, 50%)。

[0548] 步骤 b) :双 (3' - 溴联苯-3-基) 甲酮

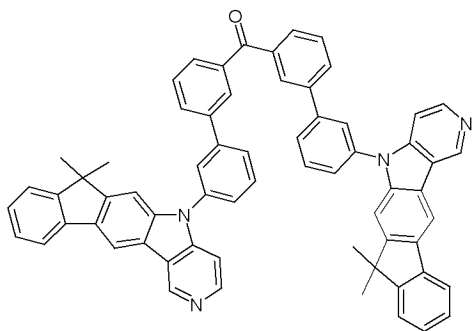
[0549]



[0550] 从 31.5g (101mmol) 3,3'-二溴联苯、1ml 1,2-二氯乙烷和 30ml 1,2-二甲氧基乙烷在 300ml THF 中的溶液,以及 2.8g (115mmol) 镁,在沸点温度下制备相应的格利雅试剂。在 0-5℃下在 20 分钟时间内逐滴将 26.06g (101mmol) 3-溴代-3'-氰基联苯在 130ml THF 和 130ml 甲苯混合物中的溶液加入到该格利雅溶液中。然后将该混合物加热回流 16h。冷却之后,将该反应混合物蒸发至干。将该固体溶解在 1100ml NMP 中,与 40ml 水和 5ml 冰醋酸一起加热回流 24h。加入 600ml 甲醇和 600ml 1N 盐酸的混合物,通过过滤分离去沉淀的固体并干燥。从甲苯/庚烷中重结晶粗产品三次。根据 HPLC 的纯度 > 97%,产率是 34.8g (70.7mmol),对应于理论值的 70.1%。

[0551] 步骤 c): 双 [3'-(10,10-二甲基-10H-3,12-二氮杂茛苕并 [2,1-b] 茛-12-基) 联苯-3-基] 甲酮

[0552]

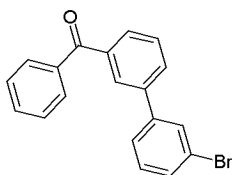


[0553] 将 11.6g (23.5mmol) 双 (3'-溴联苯-3-基) 甲酮、13.36g (47mmol) 10,10-二甲基-10,12-二氢-3,12-二氮杂茛苕并 [2,1-b] 茛和 29.2g  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  悬浮在 250ml 对二甲苯中。将 0.95g (4.2mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  和 12.6ml 1M 的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 24h。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶三次,并最终在高真空中升华,得到 10.56g (14.7mmol),相当于理论值的 50%。纯度是 99.9%。

[0554] 实施例 46: [3'-(12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛苕并 [2,1-b] 茛-10-基) 联苯-3-基] 苯基甲酮

[0555] 步骤 a): (3'-溴联苯-3-基) 苯基甲酮

[0556]

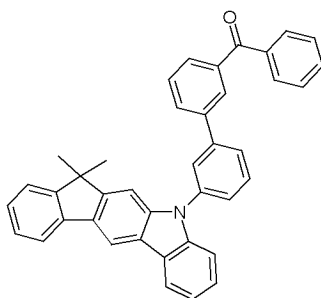


[0557] 从 31.5g (101mmol) 3,3'-二溴联苯、1ml 1,2-二氯乙烷在 30ml 1,2-二甲氧基乙烷和 300ml THF 中的溶液,以及 2.8g (115mmol) 镁,在沸点温度下制备相应的格利雅试剂。在 0-5℃下在 20 分钟时间内将 10.4g (101mmol) 苯腈在 130ml THF 和 130ml 甲苯混合物中

的溶液逐滴加入到该格利雅溶液中。然后将该混合物加热回流 16h。冷却之后,将该反应混合物蒸发至干。将固体溶解在 1000ml NMP 中,与 40ml 水和 2ml 冰醋酸一起加热回流 12h。加入 600ml 甲醇和 600ml 1N 盐酸的混合物,通过过滤分离沉淀的固体并将其干燥。从甲苯/庚烷中重结晶粗产品。根据 HPLC 的纯度为 > 98%,产率是 27.1g (80.5mmol),对应于理论值的 79.7%。

[0558] 步骤 b): [3' - (12,12- 二甲基 -12H-10- 氮杂茛并 [2,1-b] 茛 -10- 基) 联苯 -3- 基] 苯基甲酮

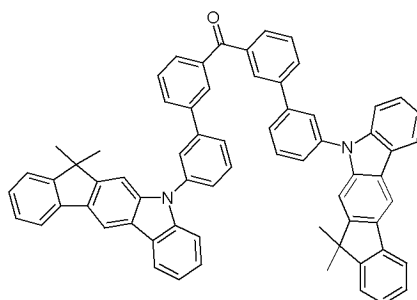
[0559]



[0560] 将 15.8g (47mmol) (3' - 溴联苯 -3- 基) 苯基甲酮、13.36g (47mmol) 10,10- 二甲基 -10,12- 二氢 -3,12- 二氮杂茛并 [2,1-b] 茛和 29.2g  $Rb_2CO_3$  悬浮在 250ml 对二甲苯中。将 0.95g (4.2mmol)  $Pd(OAc)_2$  和 12.6ml 1M 的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 24h。冷却之后,分离该有机相,将其用 150ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶三次,最终在高真空中升华,得到 14.2g (26.3mmol),相当于理论值的 50%。纯度是 99.9%。

[0561] 实施例 47: 双 [3' - (12,12- 二甲基 -12H-10- 氮杂茛并 [2,1-b] 茛 -10- 基) 联苯 -3- 基] 甲酮

[0562]



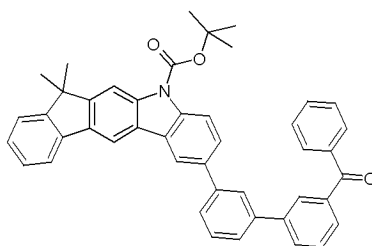
[0563] 将 11.6g (23.5mmol) 双 (3' - 溴联苯 -3- 基) 甲酮、13.36g (47mmol) 12,12- 二甲基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茛并 [2,1-b] 茛和 29.2g  $Rb_2CO_3$  悬浮在 250ml 对二甲苯中。将 0.95g (4.2mmol)  $Pd(OAc)_2$  和 12.6ml 1M 的三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 24h。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,然后蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶三次,最终在高真空中升华,得到 14.56g (16.2mmol),相当于理论值的 70%。纯度是 99.9%。

[0564] 实施例 48: [3' - (12,12- 二甲基 -10- 苯基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茛并 [2,1-b] 茛 -7- 基) 联苯 -3- 基] 苯基甲酮

[0565] 步骤 a): 7-(3' - 苯(甲)酰联苯 -3- 基) -12,12- 二甲基 -12H-10- 氮杂茛并 [2,

1-b] 茚 -10- 羧酸叔丁酯

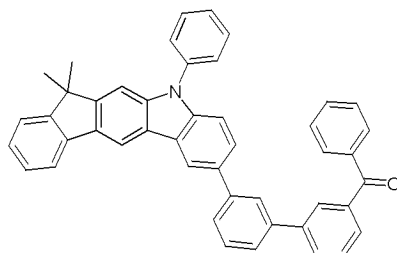
[0566]



[0567] 将 16.8g (33.0mmol) 12,12- 二甲基 -7-(4,4,5,5- 四甲基 -1,3,2- 二氧杂环戊硼烷 -2- 基) -12H-10- 氮杂茚并 [2,1-b] 茚 -10- 羧酸叔丁酯、13.4g (40mmol) (3' - 溴联苯 -3- 基) 苯基甲酮和 11.6g 碳酸钠悬浮在 900ml 二噁烷、900ml 甲苯和 400ml 水中。将 4.2g (3.6mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 7h。冷却之后,用抽吸过滤掉沉淀的固体,将其用水和乙醇洗涤并干燥。利用热甲苯提取残余物,并从甲苯中重结晶。产率:14.7g (23mmol), 理论值的 70%。

[0568] 步骤 b): [3' - (12,12- 二甲基 -10- 苯基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茚并 [2,1-b] 茚 -7- 基) 联苯 -3- 基] 苯基甲酮

[0569]



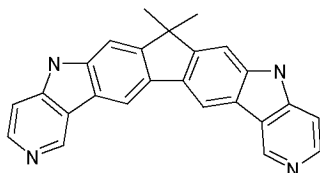
[0570] 将 12.8g (20.1mmol) 7-(3' - 苯(甲)酰联苯 -3- 基) -12,12- 二甲基 -12H-10- 氮杂茚并 [2,1-b] 茚 -10- 羧酸叔丁酯溶解在 250ml 的二氯甲烷和 3ml 苯甲醚中,然后加入 4.5ml 三氟乙酸。将该混合物在 40℃ 下搅拌 3h,当反应完全时,通过冰水和 20% NaOH 溶液中和。用二氯甲烷提取混合物,将其干燥并通过从甲苯重结晶提纯,得到 9.6g (17.9mmol) (89%) 的白色固体产品。

[0571] 将 9.6g (17.9mmol) [3' - (12,12- 二甲基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茚并 [2,1-b] 茚 -7- 基) 联苯 -3- 基] 苯基甲酮与 3.14g (20mmol) 溴苯一起溶解在 300ml 甲苯中并将其脱气。加入 1.9ml 三叔丁基膦溶液 (在甲苯中 1M)、214mg (0.94mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 5.4g (56.7mmol) NaOtBu, 将该混合物在回流下搅拌 7h。通过氧化铝 B 过滤温热的 (45℃) 混合物,将其用水洗涤,干燥和蒸发。在索氏提取器中用甲苯提取粗产物,并从甲苯 / 庚烷中重结晶,得到 7.4g (12.1mmol, 60%) 白色的固体产品。最终在高真空中升华产物,纯度是 99.9%。

[0572] 实施例 49:

[0573] 步骤 a):

[0574]

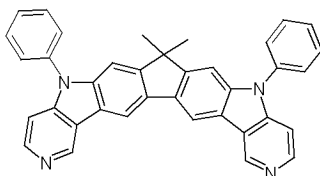


[0575] 将 40.48g 2,7-二溴-9,9-二甲基-9H-芴 (115mmol)、29.6g 3-氯吡啶-4-基胺 (230mmol)、1.91g (3.5mmol) 1,1-双(二苯基膦基)二茂铁、0.64g 乙酸钡 (II) (2.8mmol) 和 57.2g 叔丁醇钠 (598mmol) 在保护气体气氛下在 1.6L 甲苯中在沸腾下加热 24h。然后混合物在甲苯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/乙酸乙酯中重结晶 N,N'-双(3-氯吡啶-4-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二胺残余物。产率是 36.4g (81mmol, 70.8%)。

[0576] 将 300ml 二噁烷加入到 29g N,N'-双(3-氯吡啶-4-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二胺 (65mmol)、0.73g 乙酸钡 (II) (3.25mmol) 和 37.5g 叔丁醇钠 (390mmol), 以及 3.9ml 1M 的  $\text{PBu-t}_3$  在甲苯 (3.9mmol) 中的溶液中,将该混合物在氮气下在 105°C 下搅拌 48h。然后加入 100ml 二氯甲烷和 0.1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,将结合的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/庚烷中重结晶残余物。产率是 12.9g (34.45mmol, 53%)。

[0577] 步骤 b) :

[0578]

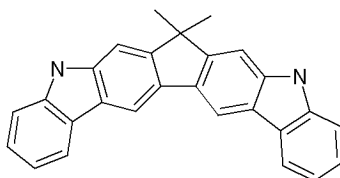


[0579] 将 5.21g (13.9mmol) 来自步骤 a) 的产物与 4.39ml (41.7mmol) 的溴苯一起溶解在 500ml 甲苯中并将其脱气。加入 1.94ml (1.94mmol/ 在甲苯中 1M) 的三叔丁基膦、249.8mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  和 4.01g (41.7mmol)  $\text{NaOtBu}$ , 将该混合物在回流下搅拌 12h。通过氧化铝 B (活性等级 1) 过滤温热 (40°C) 的混合物,将其用水洗涤,干燥和蒸发。用庚烷/甲苯在索氏提取器中提取粗产物,从甲苯中重结晶,得到 4.75g (9.2mmol) (66%) 的微黄色固体产品。最终在高真空中升华产物,纯度是 99.9%。

[0580] 实施例 50 :

[0581] 步骤 a) :

[0582]



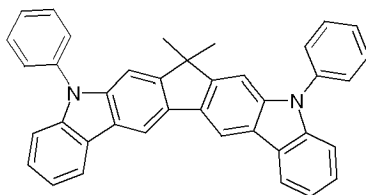
[0583] 将 40.48g 2,7-二溴-9,9-二甲基-9H-芴 (115mmol)、21.4g (21.5ml) 苯胺 (230mmol)、1.91g (3.5mmol) 1,1-双(二苯基膦基)二茂铁、0.64g 乙酸钡 (II) (2.8mmol) 和 57.2g 叔丁醇钠 (598mmol) 在保护气体气氛下在 1.3L 甲苯中在沸腾下加热 20h。然后混合物在甲苯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/乙酸乙酯中重结晶剩下的残余物 N,N'-双(2-氯苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2,

7-二胺。产率是 32.5g(73mmol,63.5%)。

[0584] 将 300ml 二噁烷加入到 28.9g N, N' - 双(2-氯苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二胺(65mmol)、0.73g 乙酸钡(II)(3.25mmol)和 37.5g 叔丁醇钠(390mmol)以及 3.9ml 1M P(t-Bu)<sub>3</sub>在甲苯(3.9mmol)中的溶液中,将该混合物在氮气下在 105℃下搅拌 48h。然后加入 100ml 二氯甲烷和 0.1M 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/庚烷中重结晶残余物。产率是 7.9g(21.32mmol,57.3%)。

[0585] 步骤 b) :

[0586]

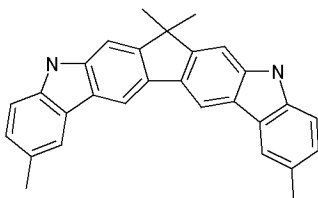


[0587] 将 5.6g(15mmol)来自步骤 a)的产物与 4.39ml(41.7mmol)溴苯一起溶解在 300ml 甲苯中并将其脱气。加入 1.94ml(1.94mmol/在甲苯中 1M)的三叔丁基膦、252mg Pd(OAc)<sub>2</sub>和 4.1g(41.7mmol)NaOt-Bu,将该混合物在回流下搅拌 10h。通过氧化铝 B(活性等级 1)过滤混合物,将其用水洗涤,干燥和蒸发。在索氏提取器中用甲苯提取粗产物,并从甲苯/庚烷中重结晶,得到 5.7g(10.9mmol,72.5%)白色的固体产品。最终在高真空中升华产物,纯度是 99.9%。

[0588] 实施例 51 :

[0589] 步骤 a) :

[0590]



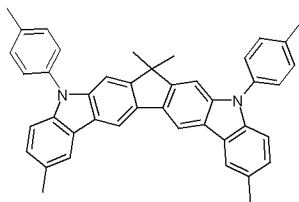
[0591] 将 40.48g 2,7-二溴-9,9-二甲基-9H-芴(115mmol)、24.7g 对甲苯胺(230mmol)、1.91g(3.5mmol)1,1-双(二苯基膦基)二茂铁、0.64g 乙酸钡(II)(2.8mmol)和 57.2g 叔丁醇钠(598mmol)在保护气体气氛下在 1.3L 甲苯中在沸腾下加热 20h。然后混合物在甲苯和水之间分配,将有机相用水洗涤三次,用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/EtOH 中重结晶剩下的残余物 N, N' - 双(2-氯-4-甲基苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二胺。产率是 29.95g(63mmol,63.5%)。

[0592] 将 300ml 二噁烷加入到 2.95g N, N' - 双(2-氯苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二胺(63mmol)、0.73g 乙酸钡(II)(3.25mmol)和 37.5g 叔丁醇钠(390mmol)、3.9ml 1M P(t-Bu)<sub>3</sub>在甲苯(3.9mmol)中的溶液中,将该混合物在氮气下在 105℃下搅拌 48h。然后加入 100ml 二氯甲烷和 0.1M 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,将结合的有机相用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯/庚烷中重结晶残余物。产率是 15.1g(37.5mmol,59.5%)。

[0593] 步骤 b) :



[0594]

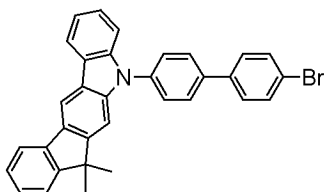


[0595] 将 6.8g (17mmol) 来自步骤 a) 的产物与 4.4ml (41.7mmol) 4-甲基溴苯一起溶解在 300ml 甲苯中并将其脱气。加入 1.94ml (1.94mmol/ 在甲苯中 1M) 的三叔丁基膦、252mg Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 4.1g (41.7mmol) NaOtBu, 将该混合物在回流下搅拌 10h。通过氧化铝 B (活性等级 1) 过滤混合物, 将其用水洗涤, 干燥并蒸发。在索氏提取器中用甲苯提取粗产物, 并从甲苯/庚烷中重结晶, 得到 4.8g (8.3mmol, 49%) 白色的固体产品。最终在高真空中升华产物, 纯度是 99.9%。

[0596] 实施例 52: 双联苯-4-基-[4'-(12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]茛-10-基)联苯-4-基]胺

[0597] 步骤 a): 10-(4'-溴联苯-4-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛

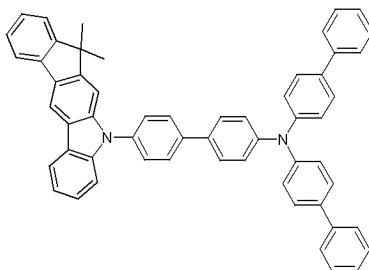
[0598]



[0599] 将 20g (70.58mmol) 12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛和 33g (105.87mmol) 4,4'-二溴联苯溶解在甲苯中, 通过引入保护气体脱气。然后加入 4.94ml (4.94mmol/ 在甲苯中 1M 溶液) 的三叔丁基膦、633.8mg (2.82mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 10.2g (105.87mmol) NaOtBu。预先使固体脱气, 然后使反应混合物脱气, 然后将其在回流下搅拌 5h。通过氧化铝 B (活性等级 1) 过滤温热的反应溶液, 将其用水洗涤, 干燥和蒸发。从甲苯中结晶得到 15.6g (30.4mmol) (43%) 白色固体产品。

[0600] 步骤 b): 双联苯-4-基-[4'-(12,12-二甲基-12H-10-氮杂茛并[2,1-b]茛-10-基)联苯-4-基]胺

[0601]



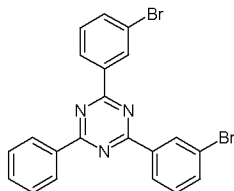
[0602] 将 10g (19.4mmol) 10-(4'-溴联苯-4-基)-12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茛并[2,1-b]茛与 9.6g (30mmol) 双(4-联苯基)胺溶解在 300ml 甲苯中并将其脱气。加入 1.94ml (1.94mmol/ 在甲苯中 1M) 的三叔丁基膦、252mg Pd(OAc)<sub>2</sub> 和 4.1g (41.7mmol) NaOt-Bu, 将该混合物在回流下搅拌 10h。通过氧化铝 B (活性等级 1) 过滤混合物, 将其用

水洗涤,干燥并蒸发。在索氏提取器中用甲苯提取粗产物,并从甲苯/庚烷中重结晶,得到 6.7g(8.9mmol,46%)黄色固体产品。最终在高真空中升华产物,纯度是 99.9%。

[0603] 实施例 53:

[0604] 步骤 a):2,4-双(3-溴苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪

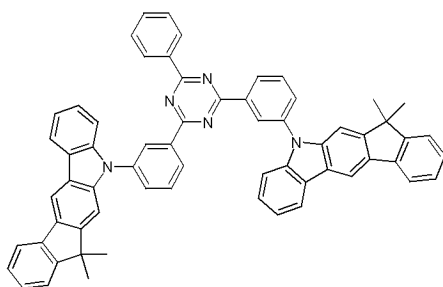
[0605]



[0606] 在保护气体气氛下首先将 49ml(392mmol)苯甲酰氯、52.3g(392mmol)AlCl<sub>3</sub>和 8.5ml 氯化亚砷引入 500ml1,2-二氯苯中。将溶解在 300ml1,2-二氯苯中的 150g(824mmol)溴苯腈,通过滴液漏斗在室温下逐滴加入该溶液中,然后将该混合物在 100℃下搅拌 1h,然后在 40℃下搅拌 18h。然后,将 1.5L MeOH 加入到该反应混合物中,分离残余物。用热 MeOH 通过搅拌洗涤残余物,得到 59g(126mmol)(32%)的产品。

[0607] 步骤 b):与二苯基-1,3,5-三嗪的反应

[0608]

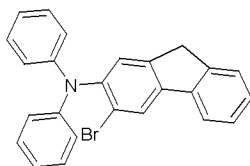


[0609] 将 10.9g(23.5mmol)2,4-双(3-溴苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、13.3g(47mmol)12,12-二甲基-10,12-二氢-10-氮杂茚并[2,1-b]芴和 29.2gRb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>悬浮在 250ml 对二甲苯中。将 0.95g(4.2mmol)Pd(OAc)<sub>2</sub>和 12.6ml1M 三叔丁基膦溶液加入到该悬浮液中。将该反应混合物加热回流 24h。冷却之后,分离该有机相,将其用 200ml 水洗涤三次,蒸发至干。用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶三次,并最终在高真空中升华,得到 13.1g(15mmol),相当于理论值的 53%。纯度是 99.9%。

[0610] 实施例 54:

[0611] 步骤 a):(3-溴代-9H-芴-2-基)二苯胺

[0612]

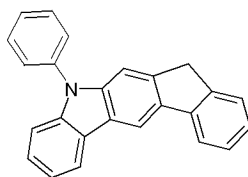


[0613] 将 8.0g(42.2mmol)碘化铜(I)和 11.7ml(97.5mmol)反式-环己烷二胺加入到剧烈搅拌的 47.7g(234mmol)碘苯、26g(100mmol)3-溴代-9H-芴-2-基胺和 416.4g(1961mmol)磷酸钾在 1170ml 二噁烷中的悬浮液中,将该混合物加热回流 16h。冷却之后,用抽吸过滤掉沉淀的固体,用 50ml 甲苯洗涤三次,用 50ml 乙醇:水(1:1,V:V)

洗涤三次,和用 100ml 乙醇洗涤三次。产率 :33g(80mmol), 80%。

[0614] 步骤 b) :10- 苯基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茛苳并 [2,1-b] 茛

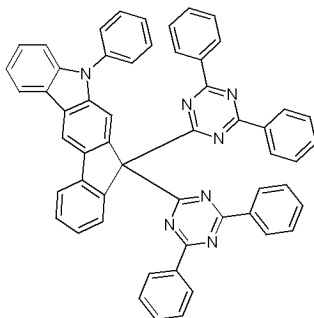
[0615]



[0616] 将 35ml 新戊酸加入到 14.4g (35mmol) (3- 溴代 -9H- 茛苳 -2- 基) 二苯胺、0.4g 乙酸钡 (II) (1.78mmol) 和 0.5g 碳酸钾 (3.62mmol) 中,将该混合物在 120℃下搅拌 9h。然后,加入 0.4g 乙酸钡 (II) (1.78mmol),将该混合物在 120℃下搅拌另外的 9h。然后加入 200ml 二氯甲烷和 0.1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。该混合物在水和二氯甲烷之间分配,用二氯甲烷提取水相三次,将结合的有机相用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,并在旋转蒸发器中蒸发。从甲苯 / 庚烷中重结晶残余物。产率是 4.7g (14mmol, 42%)。

[0617] 步骤 c) :与氯 -4,6- 二苯基 -1,3,5- 三嗪的反应

[0618]



[0619] 将 31.4g (95mmol) 10- 苯基 -10,12- 二氢 -10- 氮杂茛苳并 [2,1-b] 茛溶解在 1500ml 干燥 THF 中,在 -70℃下逐滴加入 420ml (840mmol) 正丁基锂在环己烷中的 2M 的溶液,在 1h 后,逐滴加入溶解在 800ml 干燥 THF 中的 63.4g (237mmol) 2- 氯 -4,6- 二苯基 -1,3,5- 三嗪,将该混合物在 1h 时间内温热至室温,除去溶剂,用热甲苯提取残余物,从甲苯中重结晶,并最终在高真空中升华。产率 :53g (68mmol), 72.0%, 纯度 99.9% (HPLC)。

[0620] 实施例 55 :制造真空蒸发的 OLED

[0621] 通过根据 WO 2004/058911 中公开的一般工艺制造根据本发明的真空蒸发的 OLED 和现有技术的 OLED,要改造其以适应此处描述的情形 (层厚度变化,使用的材料)。

[0622] 各种 OLED 的数据列于以下的实施例 C1 至 E106 中 (见表 2 和 3)。为改进处理,将涂覆有厚度为 150nm 结构化 ITO (氧化锡铟) 的玻璃板涂覆 20nm 的 PEDOT (聚 (3,4- 亚乙基二氧 -2,5- 噻吩)),从水中旋涂 ;购买自 H. C. Starck, Goslar, 德国)。这些涂覆的玻璃板形成衬底, OLED 施加到该衬底上。OLED 原则上具有如下的层结构 :衬底 / 任意的空穴注入层 (HIL) / 空穴传输层 (HTL) / 任意的夹层 (IL) / 电子阻挡层 (EBL) / 发光层 (EML) / 任意的空穴阻挡层 (HBL) / 电子传输层 (ETL) / 任意的电子注入层 (EIL) 和最后的阴极。阴极由厚度为 100nm 的铝层形成。OLED 的确切的结构显示于表 2 中。制造 OLED 需要的材料显示于表 4 中。

[0623] 在真空室中通过热气相沉积施加材料。此处的发光层总是由至少一种基质材料 (主体材料) 和发光掺杂剂 (发光体) 组成,将所述发光掺杂剂与所述基质材料或材料以

某一体积比例通过共蒸发混和。此处的表达例如 ST1 : CBP : TER1 (55% : 35% : 10%) 是指在层中含有按体积比例 55% 的材料 ST1, 按体积比例 35% 的 CBP 和按体积比例 10% 的 TER1。类似地, 电子传输层也可以由两种材料的混合物组成。

[0624] 通过标准方法表征 OLED。为此目的, 确定电致发光光谱, 电流效率 (以 cd/A 测定), 功率效率 (以 lm/W 测定), 从电流 - 电压 - 发光密度特性线 (IUL 特性线) 计算的作为发光密度函数的外量子效率 (EQE, 以百分比测定) 和寿命。所述寿命定义为从某一初始发光密度下降到某一比例后所用的时间。表达 LD50 是指给定的寿命是发光密度下降到初始发光密度 50% 时, 即, 例如从 4000cd/m<sup>2</sup> 下降到 2000cd/m<sup>2</sup> 的时间。借助于本领域普通技术人员熟知的换算公式, 对于其他的初始发光密度, 寿命的值能够被转化为数字。初始发光密度为 1000cd/m<sup>2</sup> 的寿命是此处通常的表达。

[0625] 各种 OLED 的数据总结于表 3 中。例子 C1-C22 是现有技术的对比例, 例子 E1-E106 显示其中使用本发明材料的 OLED 的数据。

[0626] 以下更详细地解释一些例子以说明本发明化合物的优点。然而, 应当指出这仅仅代表显示于表 3 中结果的选择。如从表中可看出的, 当使用没有更详细描述的本发明化合物时同样实现了优于现有技术的明显改进, 在某些情况下所有的参数都有改进, 但在某些情况下仅观察到效率或电压或寿命的改进。然而, 甚至所述的参数之一的改进就代表了明显的进步。

[0627] 使用本发明的化合物作为电子传输材料

[0628] OLED C1-C3、C9 是对比例, 其中现有技术材料 Alq3, ETM1 和 ST1 用作电子传输材料。使用的发光体是发蓝色光的材料 D1, 发绿色光材料 D2 和 TEG1, 它们分别掺杂到基质材料 H1、H2 和 H4 中。

[0629] 发蓝色光的 OLED C1、C2、E1、E3 和 E5 在初始亮度 6000cd/m<sup>2</sup> 下显示约 150h 的可比的寿命。如果使用本领域普通技术人员熟知的转化公式作为基础, 这对应于在初始亮度 1000cd/m<sup>2</sup> 下约 5500h。发绿色光的 OLED C3 和 E2 在初始亮度 25,000cd/m<sup>2</sup> 下显示可比的约 470h 的寿命, 这对应于在 1000cd/m<sup>2</sup> 下约 300,000h 的寿命。

[0630] OLED E1-E3 和 E5 包含本发明的化合物 H4 或 H7 作为电子传输材料。能够看出使用 H4 能够实现明显的效率增加和工作电压的改进。如果比较 OLED C1 和 E1 或 C3 和 E2, 能够看出在发绿色光的情况下使用 H4 提高了工作电压 0.8V, 在发蓝色光的情况下提高了工作电压 2.1V。同时外量子效率明显增加 (在发绿色光情况下从 5% 增加到 6.3%, 在发蓝色光情况下从 4.2% 增加到 6.7%), 获得了相当大的功率效率改进在发绿色光的情况下提高了原来的 1.5 倍, 在发蓝色光的情况下提高了原来的 2.5 倍。

[0631] 与现有技术相比使用比例为 50 : 50 体积% 的混合 H4 : LiQ 层同样产生明显的改进。当在发蓝色光 OLED 中使用 H4 时, 与 ETM1 相比, 获得低 0.6V 的工作电压, 改进的外量子效率 (从 6.3% 增加至 7.2%) 和因此获得显著改进的功率效率。此处的增加大约为 30% (比较实施例 E3 和实施例 C2)。

[0632] 当使用包含发绿色磷光掺杂剂 TEG1 的发光层时, 通过使用本发明化合物 H7 作为电子传输层和 LiQ 作为电子注入层 (实施例 C9 和 E6) 获得显著改进的寿命, 同时功率效率略微降低。

[0633] 因此, 在 OLED 的电子传输层中使用本发明的化合物能够实现工作电压、外量子效

率和因此尤其也是功率效率的明显增加。此外,在磷光掺杂剂的情况下获得了改进的寿命。

[0634] 本发明的化合物作为空穴传输或电子阻挡材料的用途

[0635] 此外,本发明的材料能够有利地用于 OLED 空穴传输一侧上,更确切地说用作空穴传输或电子阻挡材料。参考实施例 E4、E7-E15 和 E74-77 显示了这种情况。现有技术的对比例 C1-C3、C6、C9、C12 和 C20 包含材料 HTM1 或 SpNPB 作为空穴传输材料以及 NPB 或 EBM1 作为电子阻挡材料。

[0636] 如果实施例 E4 与实施例 C3 相比,能够看出通过在空穴传输层中使用本发明的材料 HTM2 能够使工作电压降低 0.5V,这同时结合有略微改进的量子效率,这导致功率效率从 10.7lm/W 提高到 12.1lm/W,即,约 15%。

[0637] 与 NPB 相比,如果 HTM3 用作电子阻挡材料,同样能够实现工作电压和功率效率的略微改进(比较实施例 E7 和实施例 C2,或实施例 E8 和实施例 V3)。然而,更加重要的是,在发蓝色光的情况下,与 NPB 相比,通过使用 HTM3,在 1000cd/m<sup>2</sup>下寿命能够增加到约 7400h,即增加约 40%(实施例 E7)。在发绿色光情况下,寿命的改进有些不太大,获得了约 25%的增加,对于实施例 E8 对应于约 375,000h 的寿命。使用 HTM5 作为电子阻挡材料时能够看到类似的改进(E14 和 E15)。

[0638] 在磷光 OLED 中,本发明的化合物特别是显示出明显的最高达 25%的功率效率改进,寿命同样有略微的改进(实施例 C9 和 E11 或 E15)。特别是,应当提及化合物 HTM4 也可以被用作单一的层,这显著降低工艺的复杂性。在这种情况下,与现有技术相比,功率效率增加差不多 15%,而寿命大致相同(实施例 C9 和 E12)。

[0639] 因此,在 OLED 空穴传输侧上使用本发明的化合物产生明显的工作电压、功率效率、寿命和工艺复杂性的改进。

[0640] 本发明的化合物在磷光 OLED 中作为基质材料的用途

[0641] 此外,本发明的化合物能够用作磷光掺杂剂的基质材料(主体材料)。此处化合物 H4-H27、H31-H42 和 H44-H48 能够作为单个材料使用或也可以与 CBP 结合使用。化合物 ST1 和 Ket1 用作现有技术的对比。比较包含发绿色光的掺杂剂 TEG1 和发红色光的掺杂剂 TER1 和 TER2 的 OLED。

[0642] 与使用 ST1 或 Ket1 的现有技术相比,使用本发明的化合物产生效率、工作电压和寿命的明显改进(见表 3)。特别是,应当强调在功率效率增加的同时,寿命也得以改进,因为能量消耗特别是在移动器件中起重要的作用。此处仅仅是 10%的改进能够被认为是明显的增加。

[0643] 因此,将红色磷光掺杂剂 TER1 和 TER2 与作为基质材料的 H4 结合使用,产生工作电压最高达 1.7V 的降低,电流效率约 5%的增加,和因此功率效率约 45%的明显增加。同时,获得了差不多 30%的寿命增加(比较实施例 C5 和实施例 E17)。同样,当使用两种基质材料时,化合物 H4 显示出显著优于现有技术 ST1 的优点(比较实施例 C6 和实施例 E18)。此处寿命的改进是 20%,而功率效率增加了约 15%。

[0644] 通过在包含绿色磷光掺杂剂的组件中使用本发明的化合物能够实现甚至更加显著更大的改进。尽管现有技术的化合物 ST1 已经产生了良好最高达 37lm/W、55cd/A 的效率和 27,000h 的寿命(实施例 C7 和 C8),但使用化合物 H4 能够使功率效率增加至 50lm/W(实施例 E20)。当使用 H11,在 ST1 作为空穴阻挡物(实施例 E33)的情况下实现的最好的寿命

是 51,000h,在没有空穴阻挡物的情况下最好的寿命是 47,000h。应当强调与现有技术相比,具有最好寿命的实施例 E33 具有大于 40% 的功率效率改进。

[0645] 使用由 ST1 组成的电子传输层和厚度为 3nm 的 LiQ 电子注入层以及作为基质材料的 H4(实施例 E26) 能够实现 59lm/W 的极高的功率效率,其中 30,000h 的寿命仍大于现有技术 OLED 的最好值 (27,000h,实施例 C7)。

[0646] 因此,当在磷光 OLED 中用作基质材料时,与现有技术相比,本发明的材料产生所有的参数、尤其是寿命和功率效率的显著改进。当使用本发明的材料时功率效率的巨大改进可归因于尤其是工作电压的显著改进。

[0647] 本发明的化合物用作混合基质体系中的组分

[0648] 混合基质体系,即,具有由三个或更多组分组成的发光层的 OLED,在一些情况中显示出显著优于包括单一基质材料的体系的优点。本发明的化合物也可以被有利地用于这种类型的体系中。与现有技术的混合基质组分相比,得到显著改进的效率、电压和寿命。用于现有技术的化合物是材料 CBP、TCTA 和 FPh(见表 4)。相应的 OLED 由 C6、C10 和 C13-C18 表示。本发明使用的材料是与基质材料 ST1、Ket1 和 DAP1 结合的化合物 H17、H28-H30 和 H43。相应的 OLED 由 E60-E72 和 E78 表示。

[0649] 首先,比较包含发绿色光掺杂剂 TEG1 的混合基质体系。当用本发明的化合物 H28、H29 和 H30 替换 CBP 或 TCTA 时(参见实施例 E60-E63 以及 C10 或 C18),当比较现有技术最好的 OLED(C10) 和包含本发明化合物的最坏的 OLED(E61) 时,工作电压改进了 0.9V,功率效率增加约 30%,寿命增加 30%。包含 H30 的 OLED(E63) 甚至显示 1.1V 的工作电压改进,约 60% 的功率效率改进和 60% 的寿命改进。如果使用基质材料 Ket1 和 DAP1 代替 ST1(参见实施例 C13-C17 和 E64-E68) 同样产生类似的改进。

[0650] 在发红色光的混合基质体系中,同样获得了显著的改进(参见实施例 C6 以及 E69-E72)。此处可以提及的实施例是使用吡啶取代的化合物 H17。当用 H17 替换 CBP 时,获得了 0.8V 的电压改进,约 30% 的功率效率增加,和约 60% 的寿命增加(参见实施例 C6 和 E72)。

[0651] 因此,在混合基质体系中使用本发明的材料产生显著的 OLED 的电压、效率和尤其是寿命的改进。与非常不同类别的基质材料(酮 Ket1、螺-三嗪 ST1、二氮杂磷杂环戊二烯 DAP1) 结合时能够实现这些改进。因此,能够认为通过使本发明的化合物与其他类别的材料组合也可以实现类似的改进。

[0652] 表 2 :OLED 的结构

[0653]

实施 例	HIL 厚度	HTL 厚度	IL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
C1	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
C2	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
C3	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
C4	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
C5	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
C6	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
C7	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C8	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C9	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0654]

C10	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C11	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C12	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C13	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:FTPh:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
C14	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:FTPh:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
C15	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:TCTA:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
C16	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:CBP:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
C17	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAPI:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C18	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TCTA:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
C19	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	Ket1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
C20	HIL1 5nm	SpNBP 40nm	---	NPB 20nm	H2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
C21	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0655]



C22	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E1	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	H4 20nm	LiF 1nm
E2	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	H4 20nm	LiF 1nm
E3	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	H4:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E4	HIL1 5nm	HTM2 110nm	---	NPB 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
E5	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	NPB 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	H7:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E6	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	H7 40 nm	LiQ 3nm
E7	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM3 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E8	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM3 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
E9	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM4 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E10	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM4 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq3 20nm	LiF 1nm
E11	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM4 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E12	HIL1 5nm	---	---	HTM4 200nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E13	HIL1 5nm	HTM1 140nm	---	HTM5 20nm	H1:D1 (95%:5%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 20nm	---

[0656]

E14	HIL1 5nm	HTM1 110nm	---	HTM5 20nm	H2:D2 (90%:10%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E15	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM5 90nm	H4:TEG1 (85%:15%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E16	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H4:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E17	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H4:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E18	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H4:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10 nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E19	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
E20	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E21	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H5:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30 nm	---
E22	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H5:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E23	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H6:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E24	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H6:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E25	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30nm	H4 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E26	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1 40nm	LiQ 3 nm

[0657]

E27	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H4:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10 nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E28	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H4:CBP:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E29	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H9:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E30	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H9:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E31	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H10:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E32	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H10:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E33	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H11:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E34	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H11:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E35	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H11:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E36	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H11:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E37	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H12:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E38	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H13:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0658]

E39	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H14:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E40	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H15:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E41	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H16:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E42	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H17:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E43	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H18:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E44	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H19:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E45	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H19:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E46	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H19:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E47	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H20:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E48	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H21:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E49	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H21:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E50	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H22:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0659]

E51	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H23:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E52	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H24:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E53	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H25:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E54	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H25:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E55	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H26:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E56	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H26:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E57	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H26:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1 nm
E58	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H27:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E60	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H28:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E61	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H28:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E62	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H29:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E63	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H30:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---

[0660]

E64	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H28:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
E65	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H28:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
E66	HIL1 20nm	---	---	EBM1 20nm	Ket1:H30:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	Ket1 10nm	ETM2 20nm	LiF 1nm
E67	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAP1:H28:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E68	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	DAP1:H30:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E69	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:H28:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E70	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:H29:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E71	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:H30:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E72	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	ST1:H17:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E73	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H8:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E74	HIL1 5nm	SpNBP 40nm	---	HTM6 20nm	H2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---
E75	HIL1 5nm	SpNBP 40nm	---	HTM7 20nm	H2:D3 (98.5%:1.5%) 30nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 20nm	---

[0661]

E76	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	HTM8 90nm	ST1:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E77	---	HTM1 20nm	---	HTM8 20nm	ST1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30nm	ST1 10nm	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E78	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	ST1:H43:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E79	---	HTM1 160nm	---	EBM1 20nm	H32:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E80	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H32:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E81	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H32:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E82	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H33:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E83	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H34:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E84	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H35:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E85	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H36:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E86	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H31:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E87	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H31:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0662]

E88	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H37:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E89	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H37:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E90	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H38:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E91	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H39:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E92	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H40:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E93	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H41:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E94	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H41:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E95	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H41:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E96	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H42:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E97	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H44:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E98	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H45:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E99	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H46:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0663]



E100	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H47:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E101	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H47:TER2 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E102	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H48:TEG1 (90%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	---
E103	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H48:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E104	---	HTM1 20nm	---	NPB 20nm	H48:TER1 (85%:15%) 30nm	---	Alq <sub>3</sub> 20nm	LiF 1nm
E105	---	HTM1 70nm	HIL1 5nm	EBM1 90nm	H7:TEG1 (90%:10%) 30nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0664] 表 3 :OLED 的数据

[0665]

实施例	1000 cd/m <sup>2</sup> 下的 电压	在 1000 cd/m <sup>2</sup> 下的 效率	在 1000 cd/m <sup>2</sup> 下的 效率	在 1000 cd/m <sup>2</sup> 下的 EQE	在 1000 cd/m <sup>2</sup> 下的 CIE x/y	从 1000 cd/m <sup>2</sup> 开始 的 LD50
C1	6.4 V	5.1 cd/A	2.5 lm/W	4.2%	0.142/0.151	5500 h
C2	4.7 V	8.1 cd/A	5.4 lm/W	6.3%	0.142/0.155	5200 h
C3	5.0 V	17.1 cd/A	10.7 lm/W	5.0%	0.28/0.61	300000 h
C4	5.0 V	7.2 cd/A	4.5 lm/W	12.0%	0.69/0.31	14000 h
C5	6.5 V	9.0 cd/A	4.3 lm/W	8.3%	0.66/0.33	18000 h
C6	5.2 V	8.1 cd/A	4.9 lm/W	11.4%	0.68/0.32	15000 h
C7	4.7 V	55 cd/A	37 lm/W	15.4%	0.36/0.61	27000 h
C8	4.6 V	54 cd/A	37 lm/W	15.0%	0.37/0.60	24000 h
C9	3.6 V	52 cd/A	45 lm/W	14.6%	0.37/0.60	31000 h
C10	4.4 V	48 cd/A	34 lm/W	13.3%	0.37/0.60	37000 h
C11	4.2 V	52 cd/A	39 lm/W	14.5%	0.36/0.60	25000 h
C12	4.1 V	50 cd/A	38 lm/W	13.9%	0.37/0.61	23000 h
C13	4.3 V	45 cd/A	33 lm/W	12.6%	0.36/0.61	39000 h
C14	4.0 V	46 cd/A	36 lm/W	12.8%	0.36/0.61	34000 h

[0666]

C15	3.9 V	42 cd/A	34 lm/W	11.6%	0.35/0.60	14000 h
C16	4.1 V	44 cd/A	34 lm/W	12.3%	0.36/0.61	25000 h
C17	4.6 V	47 cd/A	32 lm/W	13.2%	0.36/0.60	43000 h
C18	4.2 V	43 cd/A	32 lm/W	12.0%	0.35/0.60	17000 h
C19	3.9 V	41 cd/A	33 lm/W	11.0%	0.36/0.61	22000 h
C20	4.3 V	9.8 cd/A	7.1 lm/W	7.6%	0.14/0.16	7600 h
C21	4.5 V	53 cd/A	37 lm/W	14.9%	0.36/0.61	27000 h
C22	4.5 V	53 cd/A	37 lm/W	14.7%	0.37/0.60	25000 h
E1	4.3 V	8.6 cd/A	6.3 lm/W	6.7%	0.142/0.153	5100 h
E2	4.2 V	21.5 cd/A	16.1 lm/W	6.3%	0.29/0.60	290000 h
E3	4.1 V	9.3 cd/A	7.1 lm/W	7.2%	0.142/0.154	5400 h
E4	4.5 V	17.4 cd/A	12.1 lm/W	5.1%	0.28/0.60	375000 h
E5	4.5 V	8.8 cd/A	6.1 lm/W	7.1%	0.142/0.153	5300 h
E6	3.7 V	49 cd/A	42 lm/W	13.8%	0.37/0.60	39000 h
E7	4.6 V	8.4 cd/A	5.7 lm/W	6.5%	0.142/0.152	7400 h
E8	4.8 V	17.8 cd/A	11.6 lm/W	5.2%	0.142/0.153	375000 h
E9	4.4 V	9.3 cd/A	6.6 lm/W	7.2%	0.142/0.155	7800 h
E10	4.9 V	17.9 cd/A	11.5 lm/W	5.1%	0.28/0.61	390000 h
E11	3.5 V	59 cd/A	53 lm/W	16.4%	0.36/0.59	33000 h
E12	3.6 V	58 cd/A	51 lm/W	16.2%	0.37/0.60	32000 h
E13	4.5 V	9.0 cd/A	7.0 lm/W	7.2%	0.142/0.155	6900 h
E14	4.9 V	17.3 cd/A	11.1 lm/W	5.0%	0.28/0.61	370000 h
E15	3.4 V	62 cd/A	57 lm/W	17.4%	0.37/0.60	35000 h
E16	4.7 V	7.1 cd/A	4.7 lm/W	11.8%	0.69/0.31	15000 h
E17	4.8 V	9.5 cd/A	6.2 lm/W	8.7%	0.66/0.33	23000 h
E18	4.7 V	8.6 cd/A	5.7 lm/W	12.0%	0.69/0.32	18000 h
E19	3.8 V	57 cd/A	47 lm/W	15.9%	0.37/0.61	38000 h
E20	3.4 V	54 cd/A	50 lm/W	15.2%	0.37/0.61	33000 h
E21	4.0 V	58 cd/A	46 lm/W	16.1%	0.38/0.59	41000 h
E22	3.7 V	53 cd/A	45 lm/W	14.8%	0.37/0.60	35000 h
E23	3.9 V	54 cd/A	43 lm/W	15.3%	0.37/0.61	36000 h
E24	3.5 V	53 cd/A	48 lm/W	14.9%	0.37/0.60	29000 h
E25	3.6 V	56 cd/A	49 lm/W	15.7%	0.38/0.60	32000 h
E26	2.9 V	54 cdy/A	59 lm/W	15.1%	0.37/0.60	30000 h
E27	4.7 V	8.0 cd/A	5.3 lm/W	11.3%	0.68/0.32	21000 h
E28	3.7 V	52 cd/A	44 lm/W	14.4%	0.37/0.60	48000 h
E29	3.8 V	59 cd/A	49 lm/W	16.5%	0.37/0.60	38000 h

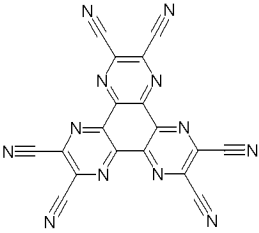
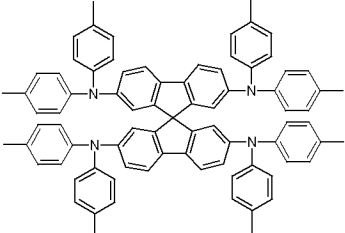
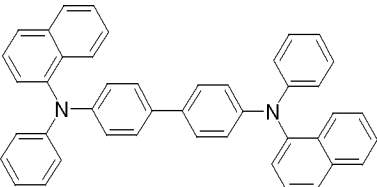
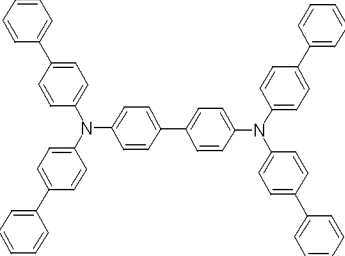
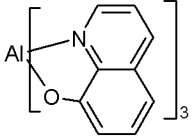
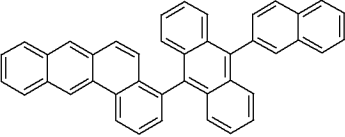
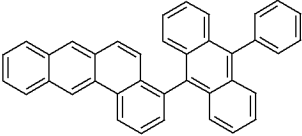
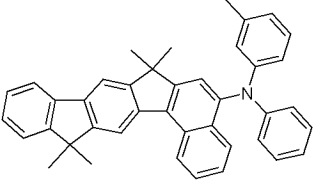
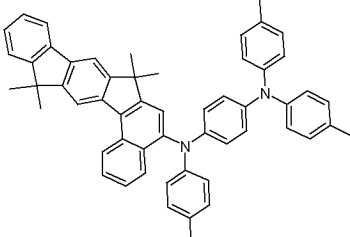
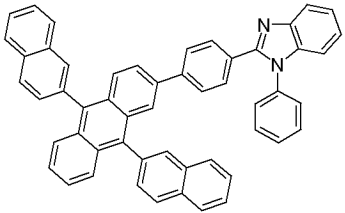
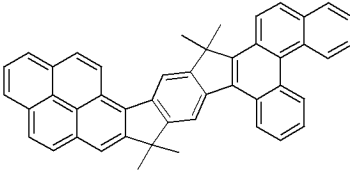
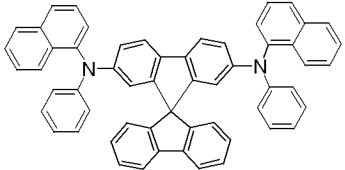
[0667]

E30	3.6 V	56 cd/A	48 lm/W	15.5%	0.36/0.60	36000 h
E31	3.6 V	46 cd/A	40 lm/W	12.6%	0.36/0.59	24000 h
E32	5.3 V	9.2 cd/A	5.5 lm/W	8.5%	0.66/0.33	23000 h
E33	3.5 V	58 cd/A	52 lm/W	16.0%	0.35/0.59	51000 h
E34	3.4 V	55 cd/A	51 lm/W	15.2%	0.35/0.59	47000 h
E35	4.1 V	7.5 cd/A	5.7 lm/W	12.6%	0.69/0.31	22000 h
E36	4.3 V	8.8 cd/A	6.4 lm/W	8.1%	0.66/0.33	27000 h
E37	4.1 V	47 cd/A	36 lm/W	13.0%	0.36/0.59	34000 h
E38	3.6 V	45 cd/A	39 lm/W	12.4%	0.36/0.60	21000 h
E39	3.6 V	53 cd/A	46 lm/W	14.9%	0.36/0.60	31000 h
E40	3.5 V	58 cd/A	52 lm/W	16.2%	0.36/0.60	28000 h
E41	3.6 V	42 cd/A	37 lm/W	11.7%	0.37/0.61	22000 h
E42	3.9 V	46 cd/A	37 lm/W	12.9%	0.36/0.60	44000 h
E43	3.8 V	43 cd/A	36 lm/W	11.9%	0.35/0.59	20000 h
E44	4.1 V	8.1 cd/A	6.2 lm/W	13.6%	0.69/0.31	22000 h
E45	4.3 V	9.9 cd/A	7.2 lm/W	9.1%	0.66/0.33	23000 h
E46	4.0 V	9.3 cd/A	7.3 lm/W	13.1%	0.68/0.32	31000 h
E47	3.8 V	47 cd/A	39 lm/W	13.0%	0.36/0.60	29000 h
E48	3.4 V	45 cd/A	42 lm/W	12.7%	0.36/0.59	25000 h
E49	3.7 V	49 cd/A	42 lm/W	13.5%	0.36/0.59	28000 h
E50	3.7 V	55 cd/A	47 lm/W	15.3%	0.37/0.60	40000 h
E51	3.8 V	44 cd/A	36 lm/W	12.4%	0.36/0.61	27000 h
E52	4.1 V	59 cd/A	45 lm/W	16.4%	0.36/0.60	35000 h
E53	3.5 V	55 cd/A	49 lm/W	15.7%	0.37/0.60	39000 h
E54	3.6 V	61 cd/A	53 lm/W	17.0%	0.36/0.60	41000 h
E55	4.2 V	46 cd/A	34 lm/W	12.9%	0.37/0.59	26000 h
E56	5.7 V	9.8 cd/A	5.4 lm/W	9.0%	0.66/0.33	26000 h
E57	4.6 V	8.5 cd/A	5.9 lm/W	12.1%	0.68/0.32	23000 h
E58	4.0 V	50 cd/A	39 lm/W	13.9%	0.36/0.61	43000 h
E60	3.5 V	57 cd/A	51 lm/W	15.8%	0.36/0.61	53000h
E61	3.5 V	51 cd/A	45 lm/W	14.3%	0.36/0.61	49000h
E62	3.6 V	55 cd/A	48 lm/W	15.5%	0.36/0.60	54000h
E63	3.3 V	57 cd/A	54 lm/W	16.0%	0.36/0.61	59000h
E64	3.2 V	49 cd/A	48 lm/W	13.6%	0.36/0.61	48000h
E65	3.7 V	47 cd/A	40 lm/W	13.2%	0.36/0.61	43000 h
E66	3.1 V	49 cd/A	50 lm/W	13.7%	0.36/0.61	55000 h
E67	4.1 V	45 cd/A	34 lm/W	12.6%	0.36/0.60	51000 h

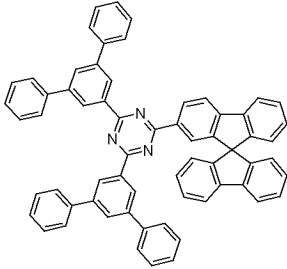
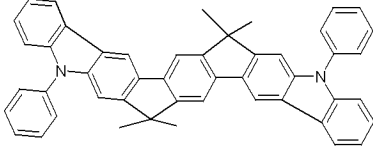
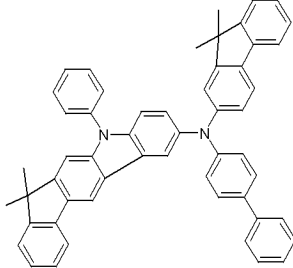
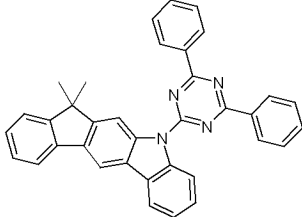
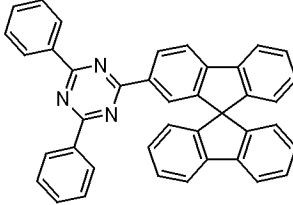
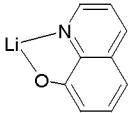
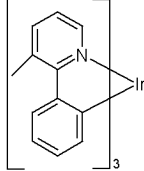
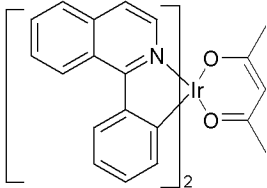
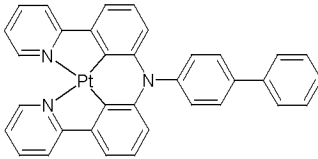
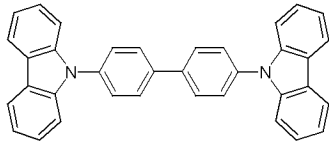
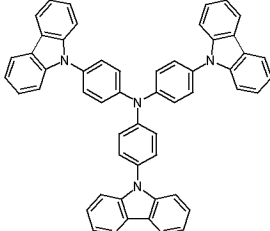
	E68	3.9 V	48 cd/A	39 lm/W	13.4%	0.36/0.60	58000 h
	E69	4.3 V	9.3 cd/A	6.8 lm/W	13.0%	0.68/0.32	27000 h
	E70	4.5 V	8.9 cd/A	6.2 lm/W	12.5%	0.68/0.32	24000 h
	E71	4.0 V	9.4 cd/A	7.4 lm/W	13.1%	0.68/0.32	31000 h
	E72	4.4 V	8.8 cd/A	6.3 lm/W	12.2%	0.68/0.32	23000 h
	E73	3.9 V	47 cd/A	38 lm/W	12.9%	0.36/0.61	28000 h
	E74	4.1 V	10.5 cd/A	8.1 lm/W	8.1%	0.14/0.16	11500 h
	E75	4.4 V	9.3 cd/A	6.6 lm/W	7.2%	0.14/0.16	9500 h
	E76	4.2 V	53 cd/A	40 lm/W	14.7%	0.37/0.61	27000 h
	E77	5.1 V	7.8 cd/A	4.8 lm/W	11.1%	0.68/0.32	19000 h
	E78	3.7 V	54 cd/A	46 lm/W	14.9%	0.36/0.61	47000 h
	E79	3.8 V	57 cd/A	47 lm/W	16.1%	0.36/0.61	33000 h
	E80	3.5 V	53 cd/A	48 lm/W	14.8%	0.37/0.61	31000 h
	E81	4.0 V	7.1 cd/A	5.5 lm/W	11.9%	0.69/0.31	21000 h
	E82	4.0 V	54 cd/A	42 lm/W	15.1%	0.37/0.60	29000 h
	E83	3.6 V	50 cd/A	44 lm/W	14.0%	0.36/0.60	29000 h
	E84	3.9 V	47 cd/A	38 lm/W	13.0%	0.36/0.61	27000 h
	E85	3.5 V	44 cd/A	40 lm/W	12.2%	0.26/0.60	23000 h
[0668]	E86	3.6 V	51 cd/A	44 lm/W	14.3%	0.36/0.60	39000 h
	E87	3.5 V	47 cd/A	42 lm/W	13.2%	0.37/0.61	35000 h
	E88	3.3 V	43 cd/A	41 lm/W	12.1%	0.37/0.61	43000 h
	E89	5.3 V	9.5 cd/A	5.6 lm/W	8.8%	0.66/0.33	29000 h
	E90	3.8 V	46 cd/A	38 lm/W	12.9%	0.37/0.60	26000 h
	E91	4.1 V	48 cd/A	37 lm/W	13.5%	0.37/0.61	23000 h
	E92	3.4 V	50 cd/A	46 lm/W	13.9%	0.37/0.61	30000 h
	E93	3.5 V	49 cd/A	44 lm/W	13.6%	0.37/0.61	36000 h
	E94	3.4 V	47 cd/A	43 lm/W	13.1%	0.36/0.61	35000 h
	E95	4.5 V	7.5 cd/A	5.3 lm/W	12.6%	0.69/0.31	24000 h
	E96	3.5 V	47 cd/A	42 lm/W	13.1%	0.37/0.61	22000 h
	E97	4.1 V	51 cd/A	39 lm/W	14.2%	0.36/0.60	29000 h
	E98	4.2 V	53 cd/A	39 lm/W	14.7%	0.36/0.60	26000 h
	E99	3.9 V	46 cd/A	37 lm/W	12.7%	0.37/0.60	29000 h
	E100	4.4 V	7.7 cd/A	5.5 lm/W	12.8%	0.69/0.31	29000 h
	E101	5.2 V	10.5 cd/A	6.4 lm/W	9.7%	0.66/0.33	30000 h
	E102	3.4 V	58 cd/A	53 lm/W	16.1%	0.36/0.61	44000 h
	E103	3.4 V	55 cd/A	51 lm/W	15.4%	0.37/0.61	39000 h
	E104	4.3 V	7.6 cd/A	5.5 lm/W	12.6%	0.69/0.31	28000 h
[0669]	E105	3.7 V	52 cd/A	44 lm/W	14.5%	0.37/0.61	31000 h

[0670] 表 4 :用于 OLED 材料的通式结构

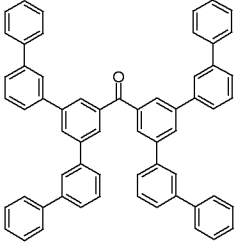
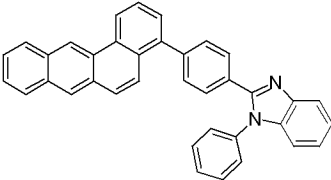
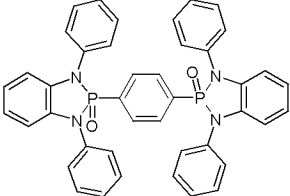
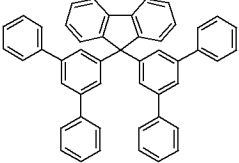
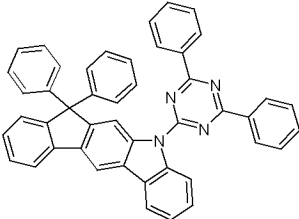
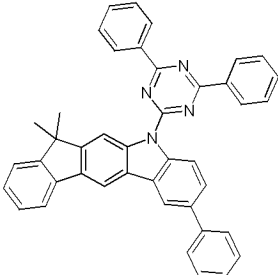
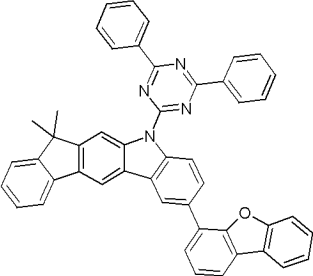
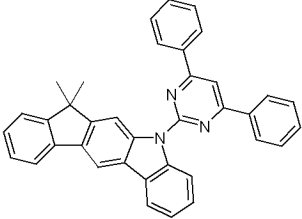
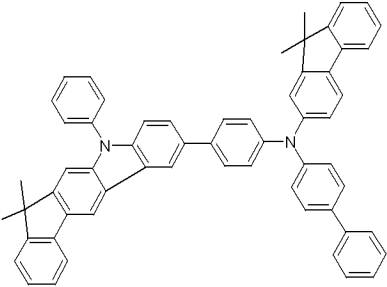
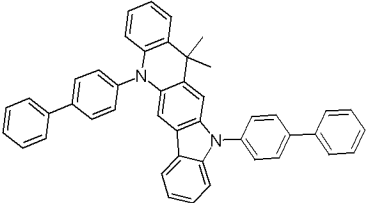
[0671]

	
HIL1	HTM1 (现有技术)
	
NPB (现有技术)	EBM1 (现有技术)
	
Alq <sub>3</sub> (现有技术)	H1
	
H2	D1
	
D2	ETM1 (现有技术)
	
D3	SpNBP

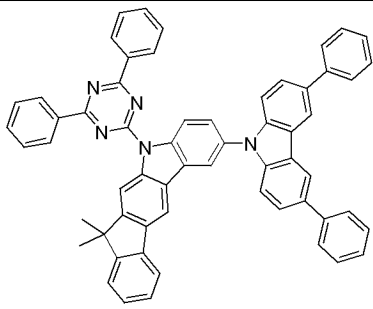
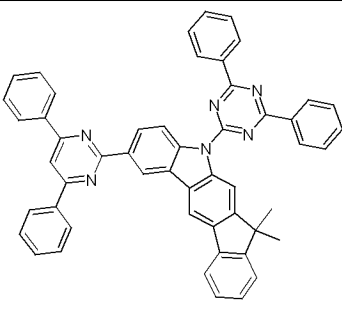
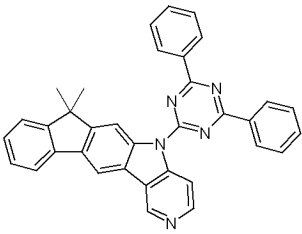
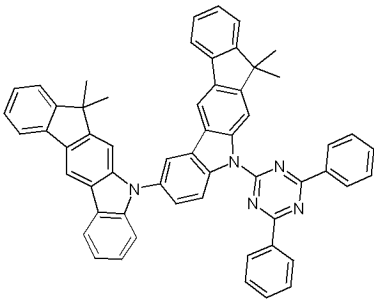
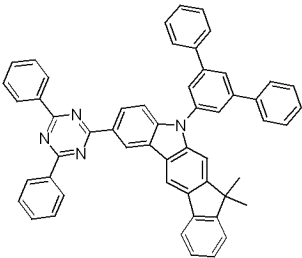
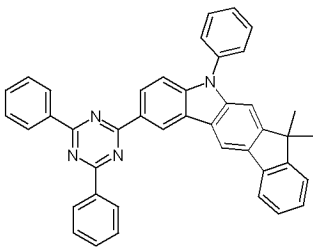
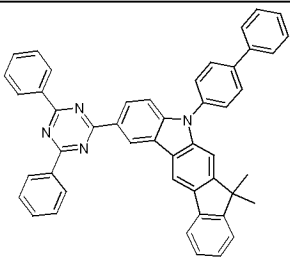
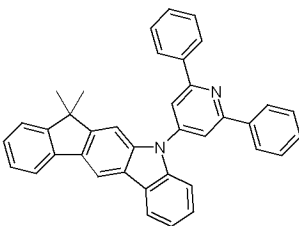
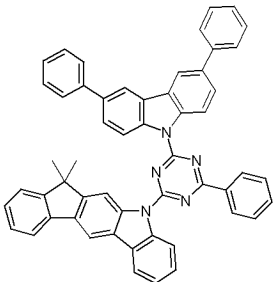
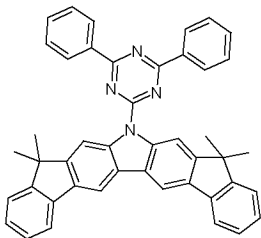
[0672]

	
<p>ST2</p>	
	
<p>HTM2 (本发明)</p>	<p>HTM3 (本发明)</p>
	
<p>H4 (本发明)</p>	<p>ST1 (现有技术)</p>
	
<p>LiQ</p>	<p>TEG1</p>
	
<p>TER1</p>	<p>TER2</p>
	
<p>CBP (现有技术)</p>	<p>TCTA (现有技术)</p>

[0673]

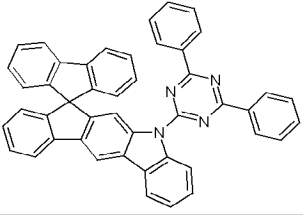
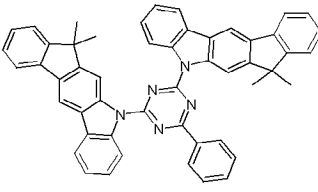
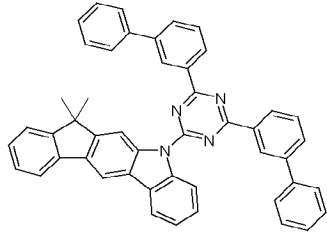
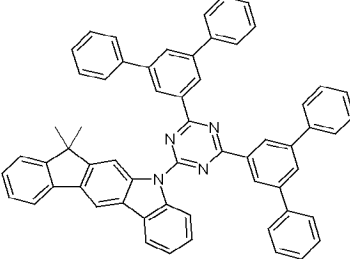
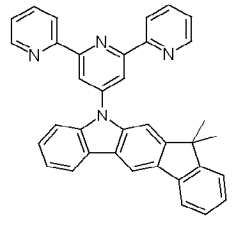
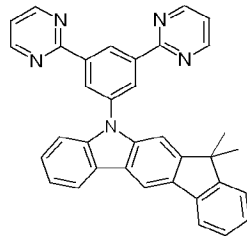
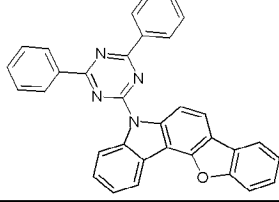
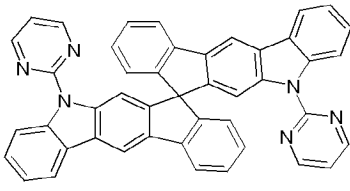
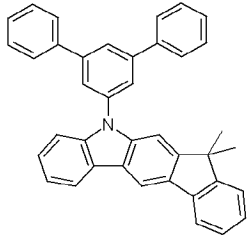
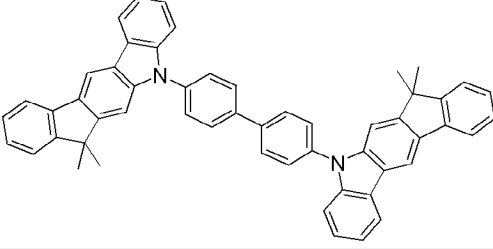
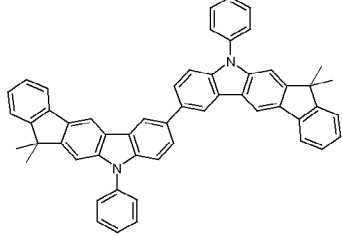
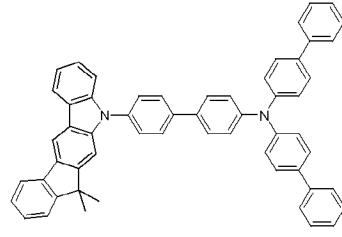
	
<p>Ket1 (现有技术)</p>	<p>ETM2 (现有技术)</p>
	
<p>DAP1 (现有技术)</p>	<p>FTPPh (现有技术)</p>
	
<p>H5 (本发明)</p>	<p>H6 (本发明)</p>
	
<p>H7 (本发明)</p>	<p>H9 (本发明)</p>
	
<p>HTM4 (本发明)</p>	<p>HTM5 (本发明)</p>

[0674]

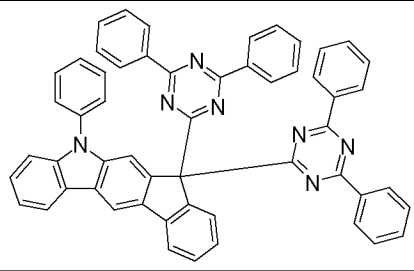
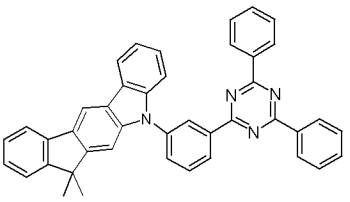
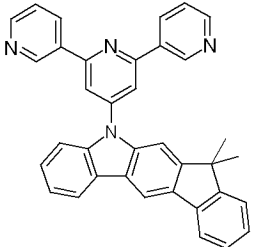
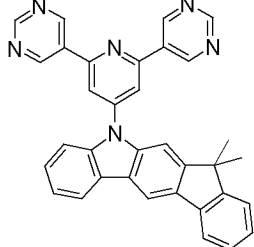
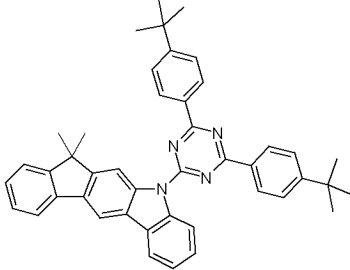
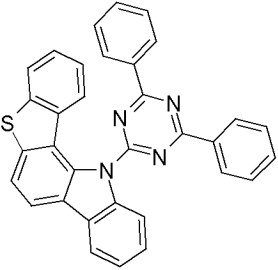
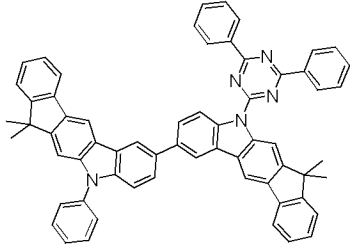
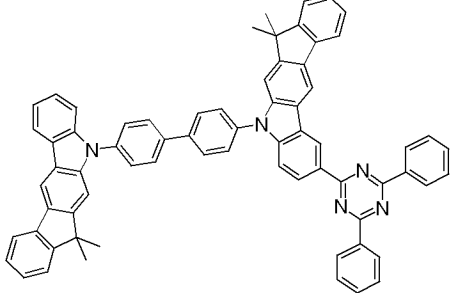
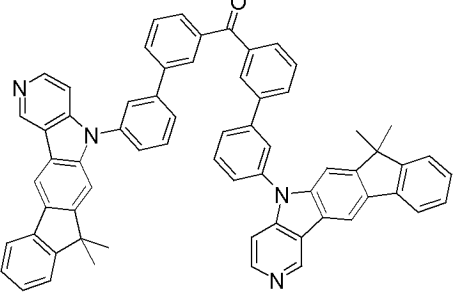
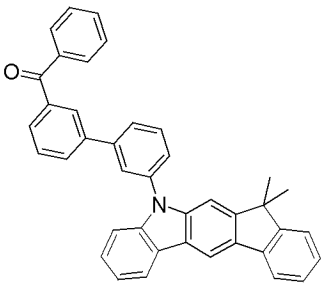
	
H10 (本发明)	H11 (本发明)
	
H12 (本发明)	H13 (本发明)
	
H14 (本发明)	H15 (本发明)
	
H16 (本发明)	H17 (本发明)
	
H18 (本发明)	H19 (本发明)



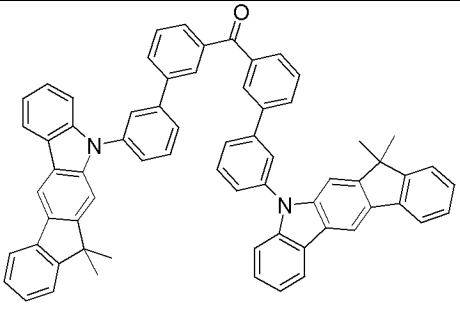
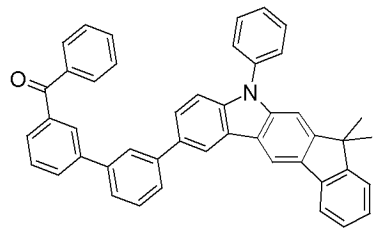
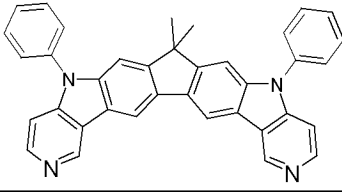
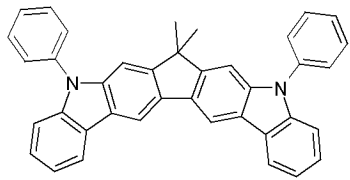
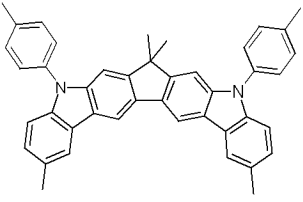
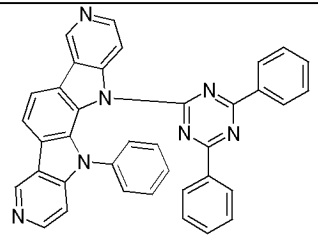
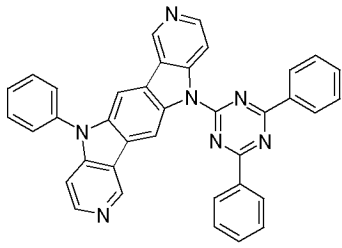
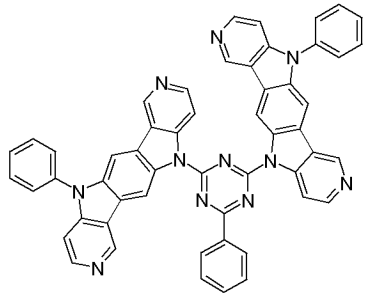
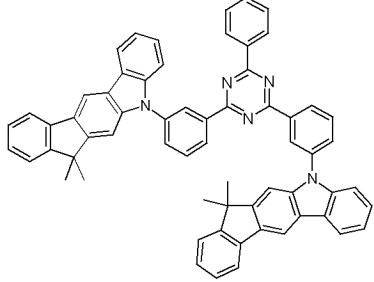
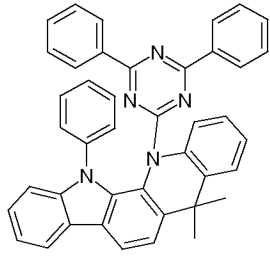
[0675]

	
H20 (本发明)	H21 (本发明)
	
H22 (本发明)	H23 (本发明)
	
H24 (本发明)	H25 (本发明)
	
H26 (本发明)	H27 (本发明)
	
H28 (本发明)	H29 (本发明)
	
H30 (本发明)	HTM6 (本发明)

[0676]

	
H31 (本发明)	H32 (本发明)
	
H33 (本发明)	H34 (本发明)
	
H35 (本发明)	H36 (本发明)
	
H37 (本发明)	H38 (本发明)
	
H39 (本发明)	H40 (本发明)

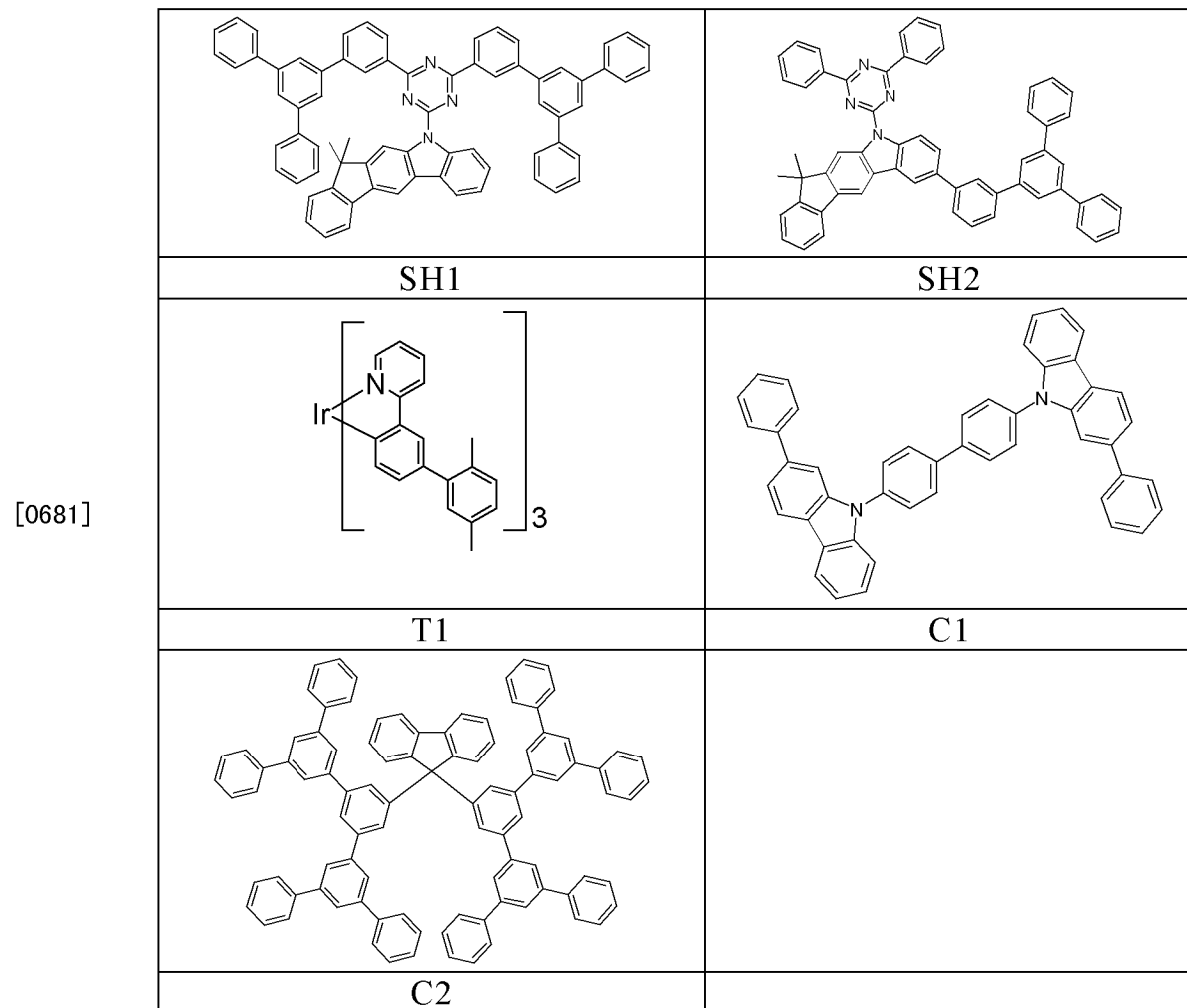
[0677]

	
H41 (本发明)	H42 (本发明)
	
H43 (本发明)	HTM7 (本发明)
	
HTM8 (本发明)	H44 (本发明)
	
H45 (本发明)	H46 (本发明)
	
H47 (本发明)	H48 (本发明)

[0678] 实施例 56 :溶液处理的 OLED 的制造

[0679] 为清楚起见,用于溶液处理的 OLED 中的发光体 T 1 的结构,本发明的基质材料 SH1、SH2 和另外的基质组分 C1 和 C2 描述在表 5 中。

[0680] 表 5 :用于溶液处理的 OLED 的材料结构



[0682] 也可以从溶液中使用本发明的材料,其中它们导致显著更简单的然而性能良好的器件。基于已经在文献中(例如在 WO 2004/037887A2 中)多次描述的聚合物发光二极管(PLED)的制造,制造这样的组件。在本发明的情况下,将本发明的化合物溶解在甲苯或氯苯中。用于此处给出例子中的浓度是 20wt% 的发光体和 80wt% 的化合物 SH1 和 SH2。这种溶液典型的固体含量在 16 至 25 克/升之间,如果在所述的范围时,则通过旋涂能实现对于器件典型的 80nm 的层厚度。溶液处理的 OLED 的典型结构如下:ITO 阳极//80nm 缓冲层(PEDOT)//20nm 夹层(HIL-012)//80nm 发光层(T1 在 SH1 或 SH2 中)//阴极(3nm 的 Ba, 150nm 的 Al)。该结构同样用于在表 6 中提及的 OLED 的情形。发光层(EML)包含溶解的基质材料和形式为无定形层的发光体。结构化的 ITO 衬底和所谓的缓冲层材料(PEDOT,实际上为 PEDOT:PSS)是市场上可买到的(从 Technoprint 及其他地方获得 ITO,从 H. C. Starck 获得作为 Clevios P 水分散体的 PEDOT:PSS)。使用夹层用于空穴注入;在这种情况下,使用 Merck 的 HIL-012。在惰性气体气氛下,在本发明情况下为氩气氛下,通过旋涂施加发光层,并通过在 160°C (SH1) 或 180°C (SH2) 加热 10 分钟干燥。最后,通过真空气相沉积施加钡和铝阴极。也可以通过气相沉积将上述实施例中使用的 HBL 层和 ETL 层施加在 EML 和阴极之间,而且该夹层也可以被一个或多个层替换,仅必须满足如下条件:其不再被随后的从溶液中沉积 EML 的处理步骤所除去。

[0683] 通过标准方法表征溶液加工的器件,且其未被优化。

[0684] 当在溶液处理的 OLED 中使用化合物 SH1 和 SH2 时获得的结果总结在表 6 中。

[0685] 表 6 :以上指出的器件构造的结果

实施 例	EML 80nm	最大 效率 [cd/A]	在 100cd/ m <sup>2</sup> 下的 电压 [V]	CIE (x, y)	寿命[h], 起始 发光密度 1000cd/m <sup>2</sup>
[0686] 1	SH1 : T1	26	4.1	0.34/0.6 2	7400
2	SH2 : T1	28	4.0	0.34/0.6 2	8100

[0687] 除制造价格比较低廉之外,基于溶液的 OLED 也具有如下优点,即,能够将材料容易地以可重现的浓度结合到层中。因此,本发明的材料 SH1 和 SH2 也能够与其他基质材料(“共主体”)结合。分别基于其他基质组分 SH1 或 SH2,每一个以 1 : 1 的比例使用材料 C1 和 C2。对于浓度,这是指称量出 40mg/ml 的 SH1 或 SH2、40mg/ml 的共主体和 20mg/ml 的 T1。在 C1 的情况下使用的溶剂是氯苯,在 C2 的情况下使用的溶剂是甲苯。在其它方面,与上面描述的对于简单组分相同的方式制造 OLED。溶液处理的 OLED 的结构如下:ITO 阳极//80nm 缓冲层 (PEDOT)//20nm 夹层 (HIL-012)//80nm 发光层 (T1 在 SH1 或 SH2 中,在每种情况下 + 共主体)//阴极 (3nm Ba、150nm Al)。该结构同样用于显示于表 7 中 OLED 的情形。

[0688] 表 7 :以上指出的器件构造的结果

[0689]

实施 例	EML 80nm	最大 效率 [cd/A]	在 100cd/m <sup>2</sup> 下的电压 [V]	CIE (x, y)	寿命[h], 起始发 光密度 1000cd/m <sup>2</sup>
3	(SH1 + C1) : T1	30	4.1	0.34/0.62	27000
4	(SH1 + C2) : T1	32	4.4	0.33/0.62	24000
5	(SH2 + C1) : T1	25	3.8	0.32/0.63	20000
6	(SH2 + C2) : T1	26	4.3	0.33/0.62	20000