



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101784634 A

(43) 申请公布日 2010.07.21

(21) 申请号 200880014401.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.03.25

G09K 11/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2007-0030315 2007.03.28 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.11.02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/001659 2008.03.25

(87) PCT申请的公布数据

W02008/117976 EN 2008.10.02

(71) 申请人 葛来西雅帝史派有限公司

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李美爱 权赫柱 金奉玉 金圣珉

尹胜洙

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹 周承泽

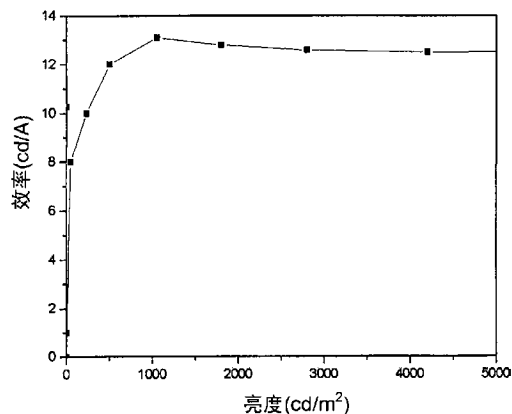
权利要求书 10 页 说明书 34 页 附图 3 页

(54) 发明名称

噻唑体系机电致发光化合物以及使用该化合物的有机发光二极管

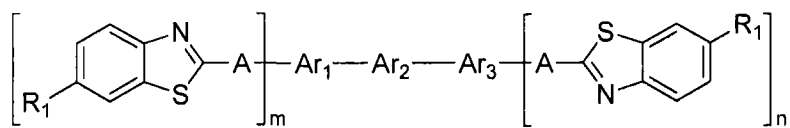
(57) 摘要


本发明涉及新颖的噻唑体系机电致发光化合物和包含该化合物的有机发光二极管。由于本发明的噻唑体系机电致发光化合物具有良好的发光效率和寿命性能,可以制得具有极佳工作寿命的 OLED。



1. 一种化学式 (1) 所示的噻唑体系有机电致发光化合物：

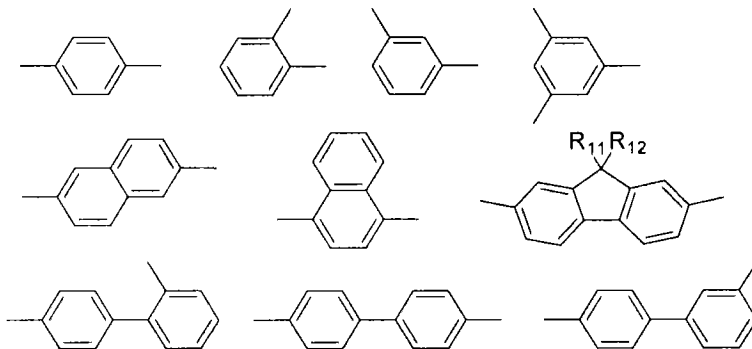
[化学式 1]



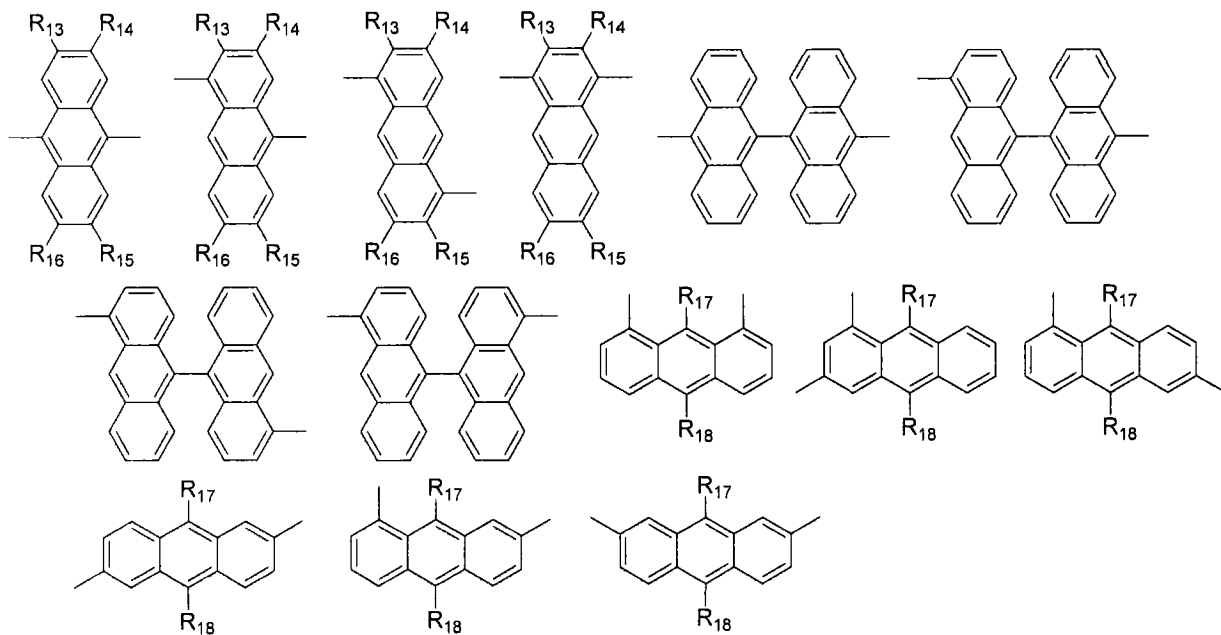
其中, A 是化学键或  ;

如果 m 是 0, Ar₁ 是氢, 苯基, 1- 萘基或 2- 萘基 ;

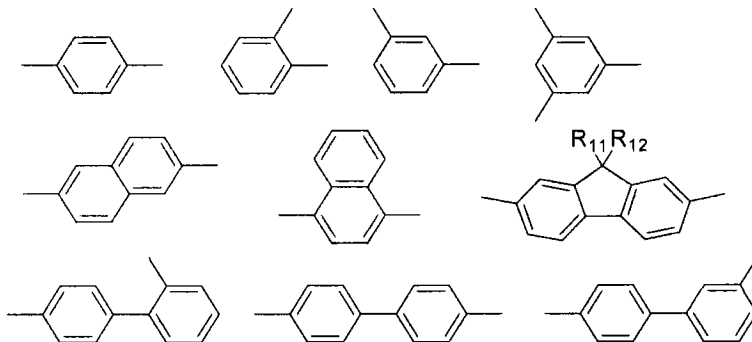
如果 m 是 1 或 2, Ar₁ 选自以下结构 ;



Ar₂ 选自以下结构 ;



Ar₃ 选自以下结构 ;



R_1 独立地表示氢, 包含卤素取代基或者不含卤素取代基的 C_{1-20} 烷基, C_{1-20} 烷基甲硅烷基, C_{6-20} 芳基甲硅烷基或 C_{6-20} 芳基;

R_{11} 和 R_{12} 独立地表示氢, 包含卤素取代基或者不含卤素取代基的 C_{1-20} 烷基;

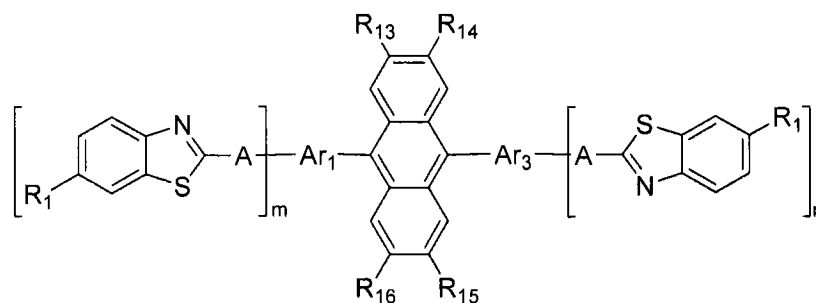
R_{13} 至 R_{18} 独立地表示氢, 包含卤素取代基或者不含卤素取代基的 C_{1-20} 烷基, C_{1-20} 烷基甲硅烷基, C_{6-20} 芳基甲硅烷基或 C_{6-20} 芳基;

n 是 1 或 2;

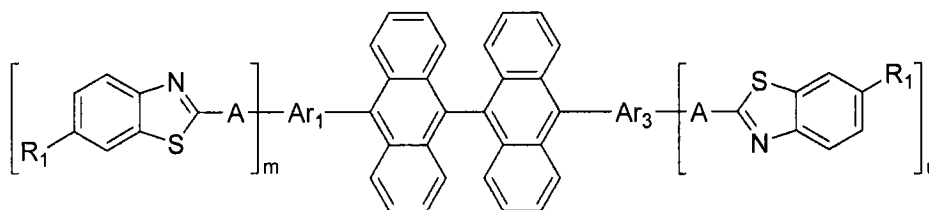
R_1 以及 R_{13} 至 R_{18} 的芳基可进一步包含 C_{1-20} 烷基或卤素取代基。

2. 如权利要求 1 所述的噻唑体系有机电致发光化合物, 其选自化学式 (2) 至 (4) 之一表示的化合物:

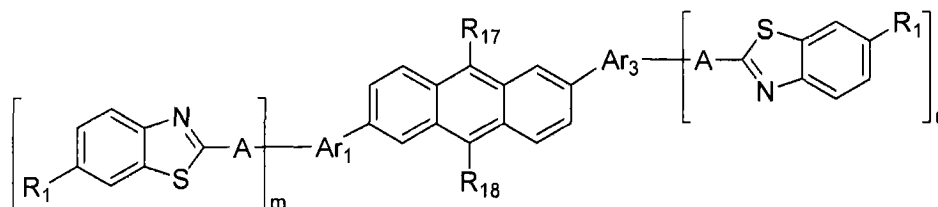
[化学式 2]



[化学式 3]



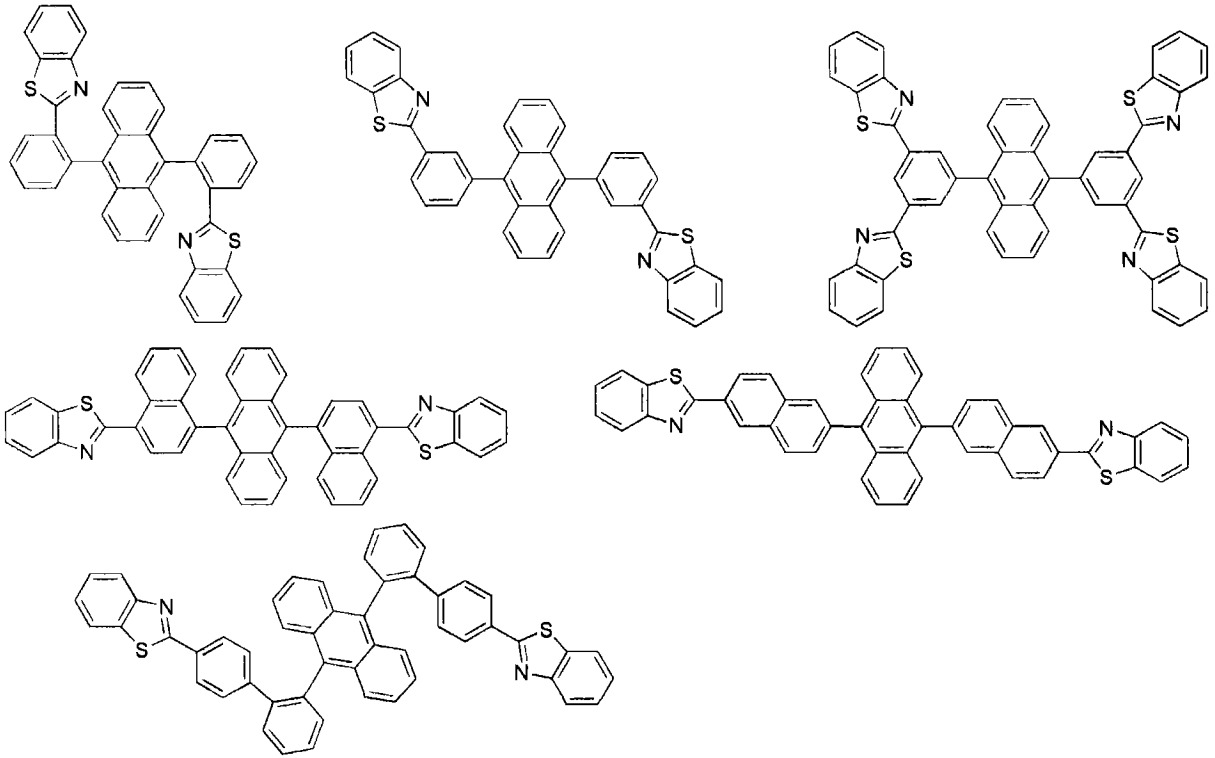
[化学式 4]

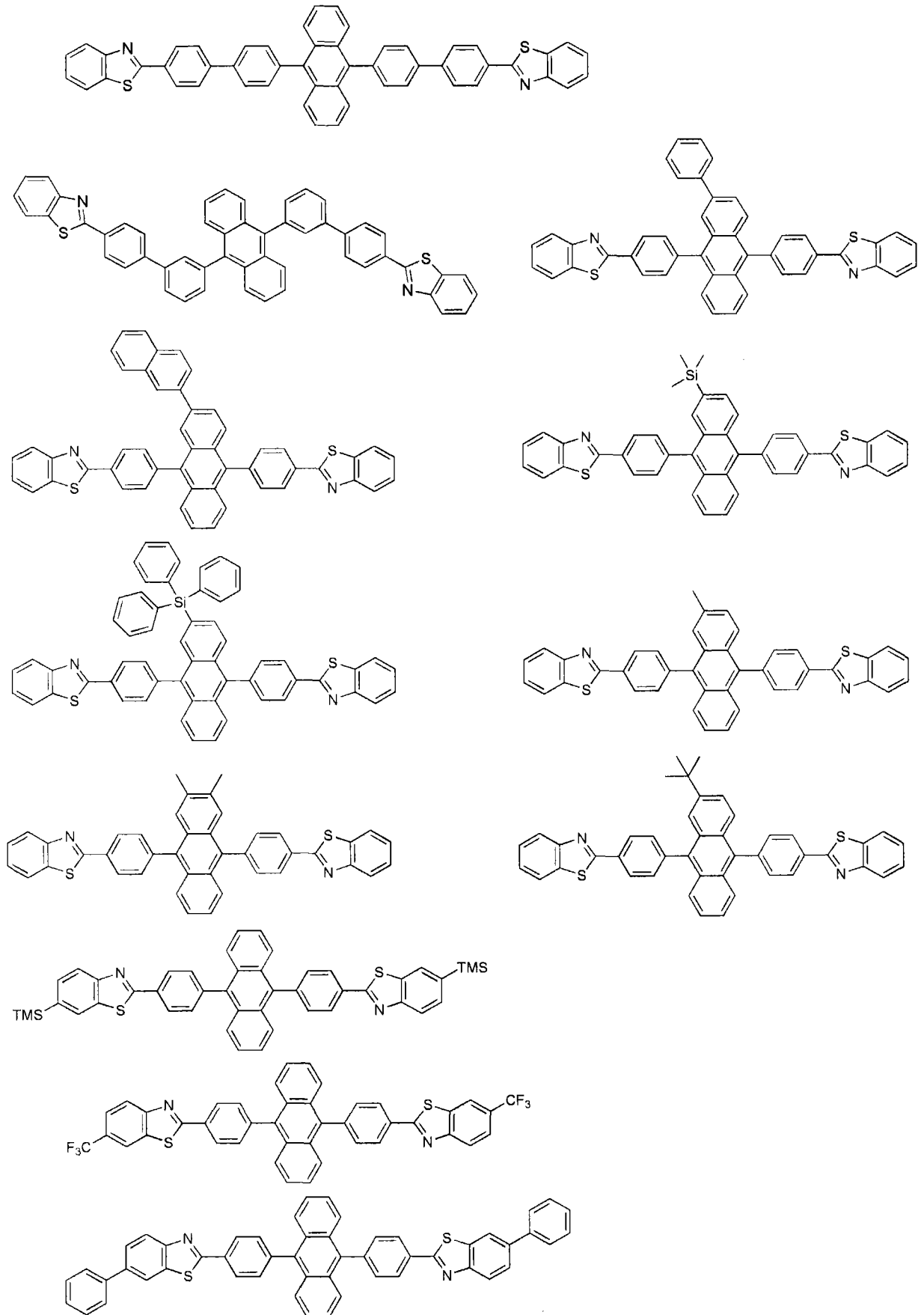


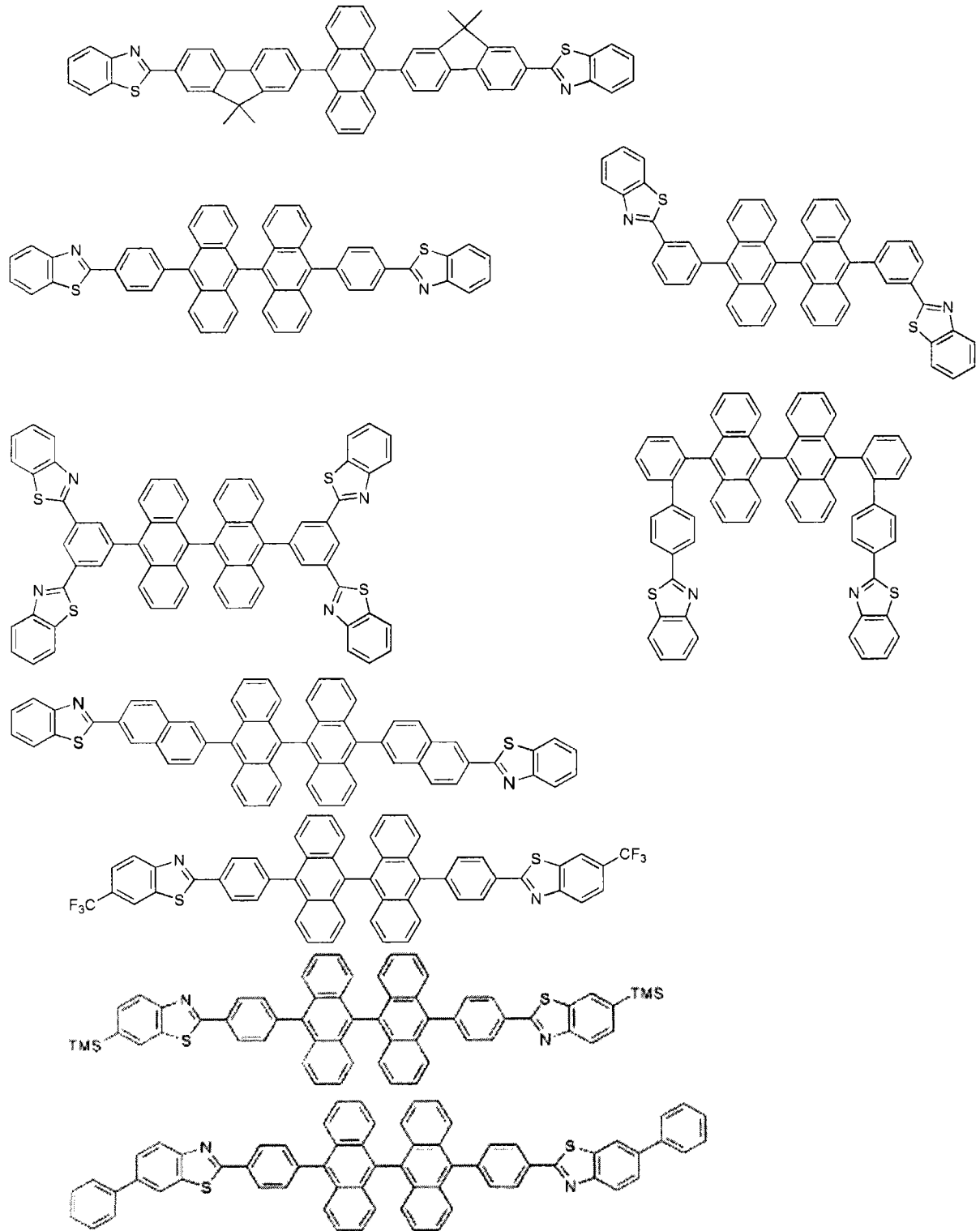
其中, A , Ar_1 , Ar_3 , R_1 , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , m 和 n 如权利要求 1 中关于化学式 (1) 所定义。

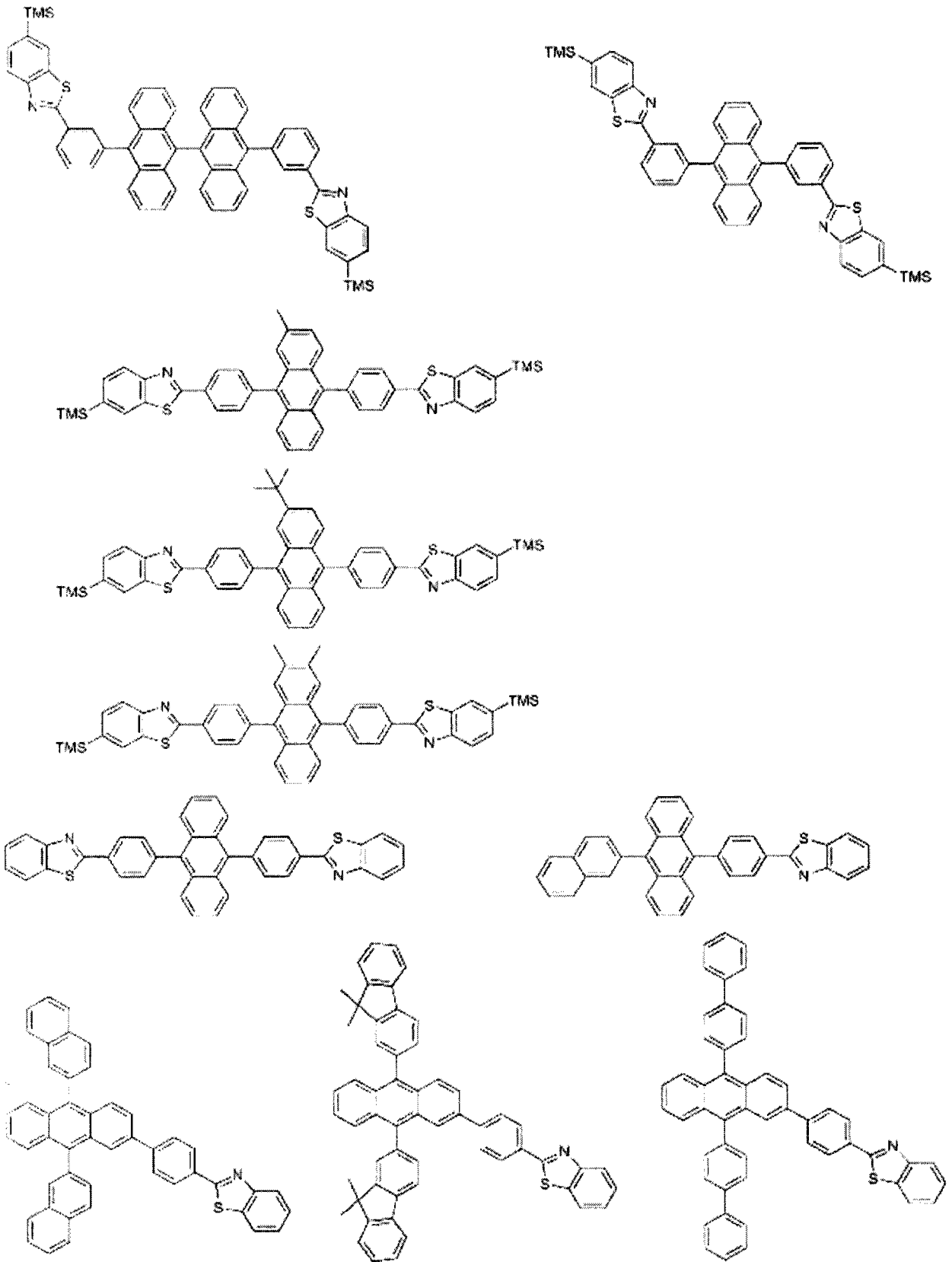
3. 如权利要求 2 所述的噻唑体系有机电致发光化合物, 其特征在于, R_1 以及 R_{13} 至 R_{18} 独立地选自氢, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 2-乙基己基, 正壬基, 癸基, 十二烷基, 十六烷基, 三氟甲基, 五氟乙基, 三甲基甲硅烷基, 三丙基甲硅烷基, 三(叔丁基)甲硅烷基, 叔丁基二甲基甲硅烷基, 三苯基甲硅烷基, 苯基二甲基甲硅烷基, 苯基, 苄基, 甲苯基, 2-氟苯基, 4-氟苯基, 联苯基, 萘基, 蒽基, 菲基, 并四苯基, 芴基, 9,9-二甲基芴-2-基, 茈基, 亚苯基和荧蒽基。

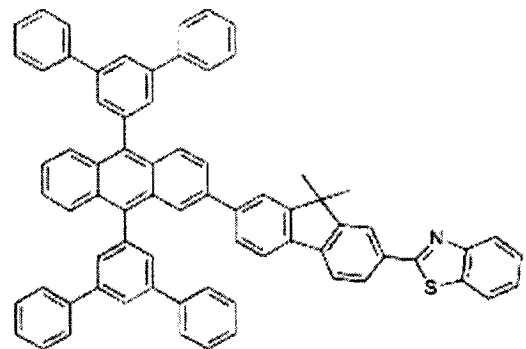
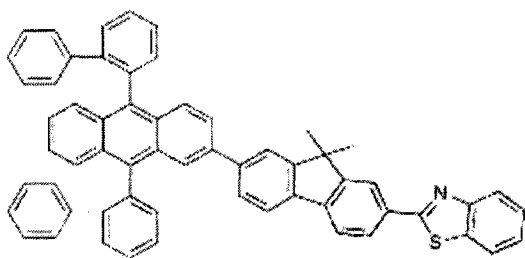
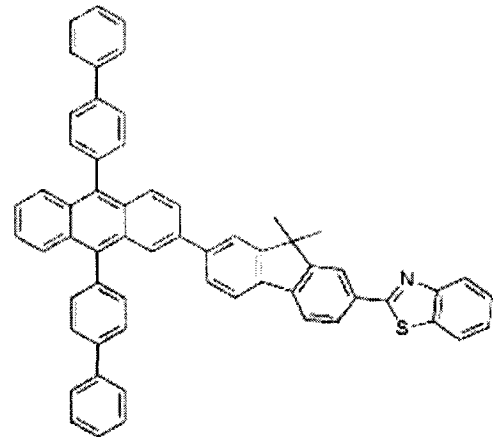
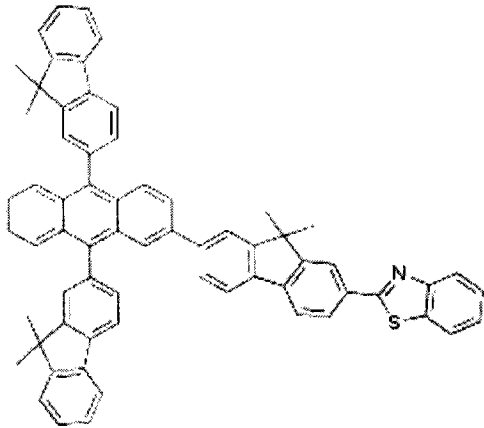
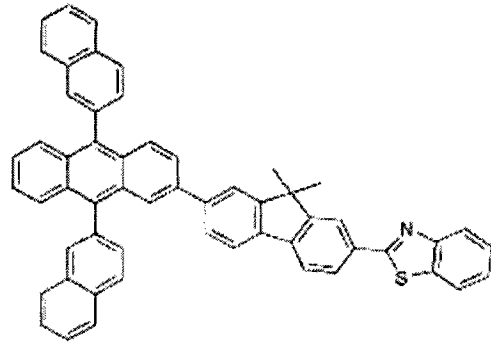
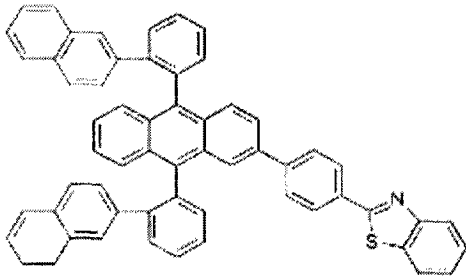
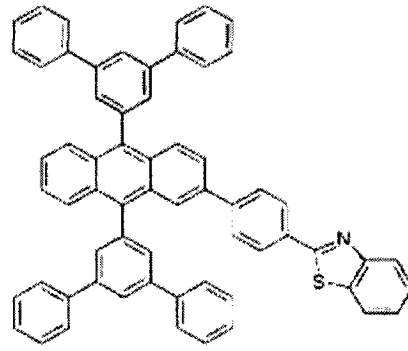
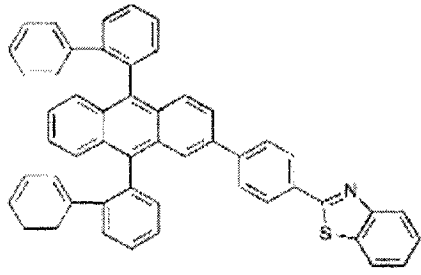
4. 如权利要求 3 所述的噻唑体系有机电致发光化合物, 该化合物选自以下化合物:

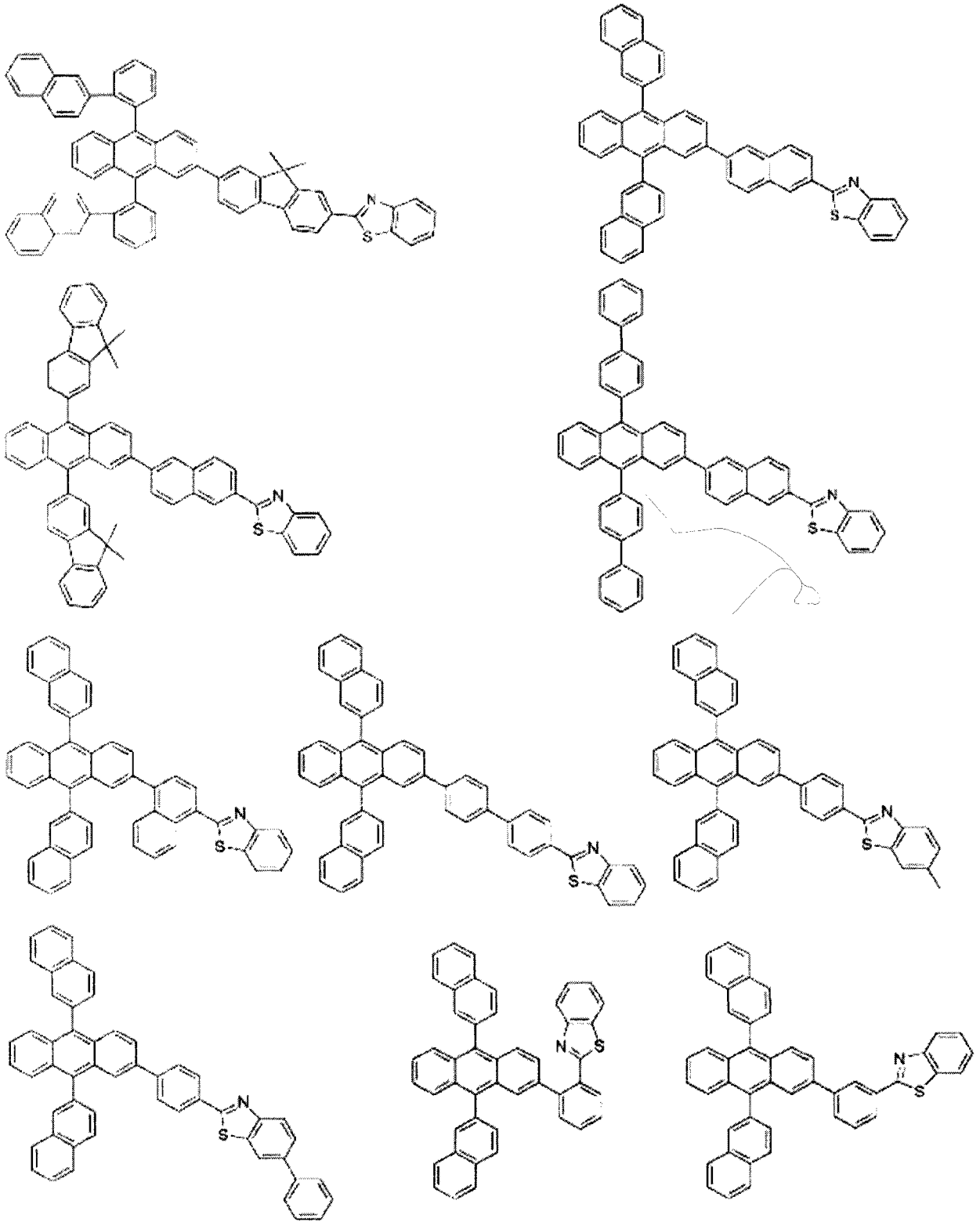


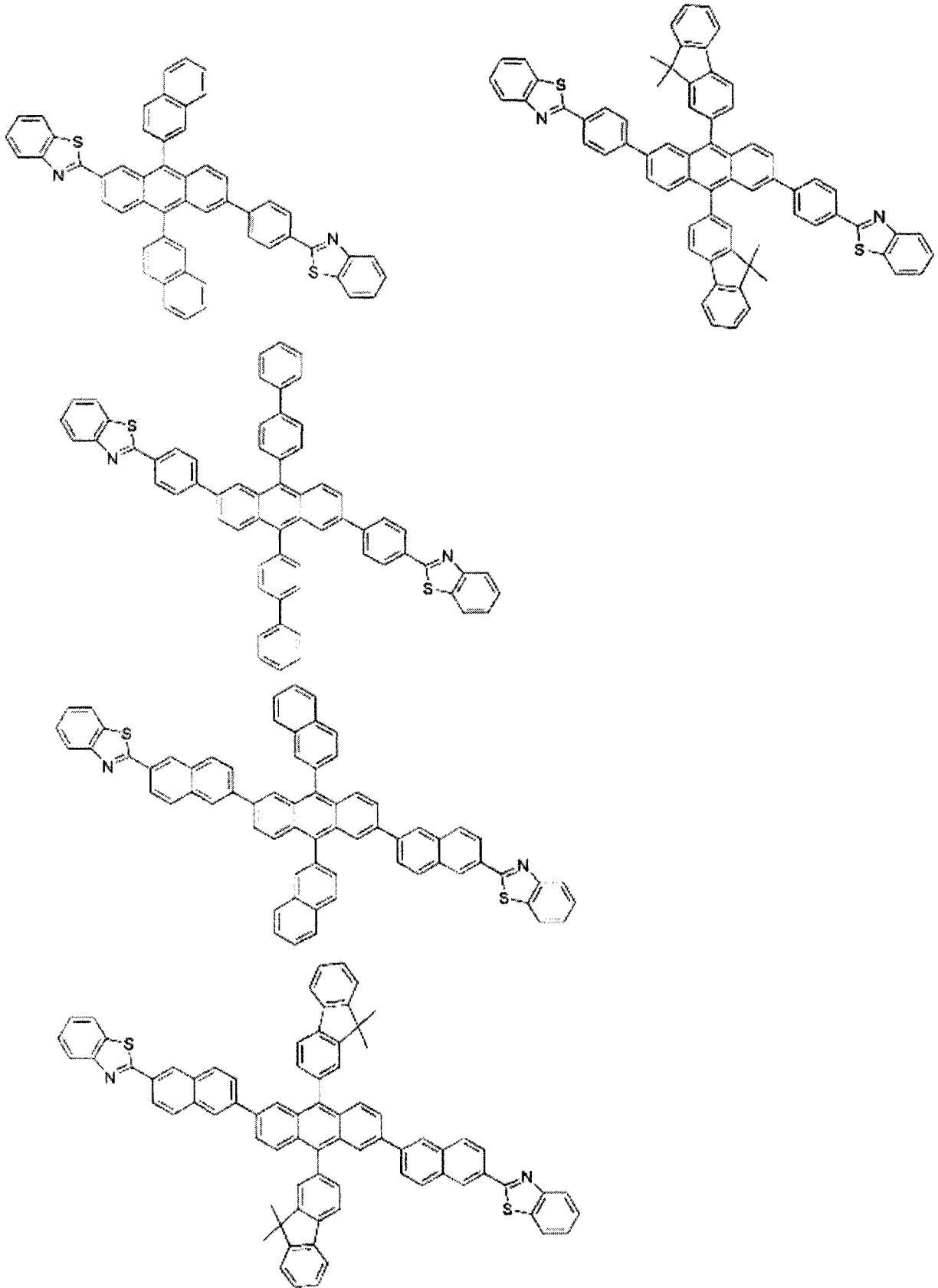


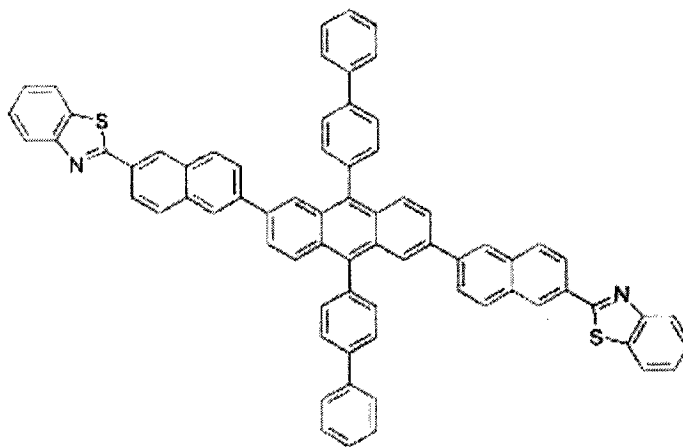












5. 一种有机发光二极管,其包含如权利要求 1-4 中任一项所述的噻唑体系有机电致发光化合物。

噻唑体系机电致发光化合物以及使用该化合物的有机发光二极管

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的噻唑体系机电致发光化合物以及包含该化合物的有机发光二极管。

背景技术

[0002] 随着现代社会进入了信息引领时代,在电子信息设备和人类之间起着界面作用的显示器的重要性随之提高。在全世界范围内,人们对一种新颖的平面显示器技术, OLED 进行了深度的研究,这是因为 OLED 作为自发光装置具有极佳的显示性质,由于其装置结构简单,因此便于生产制造,而且能够制造超薄超轻量度的显示器。

[0003] OLED 装置通常由位于由金属制成的阴极和阳极之间的许多个有机化合物薄层组成。通过电子注入层和电子输运层以及空穴注入层和空穴输运层将注入阴极和阳极的电子和空穴输送到电致发光层,形成激子,然后激子回到稳态,从而发光。具体来说, OLED 的性质很大程度上取决于所采用的机电致发光化合物的性质。因此人们已经对具有改进的性能的芯有机材料进行了深入的研究。

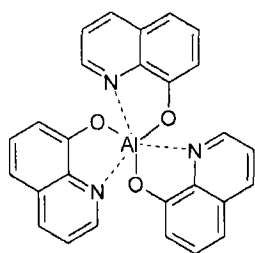
[0004] 芯有机材料分为电致发光材料、载流子注入和输运材料。电致发光材料可以分为主体材料和掺杂剂材料。一般来说,已知可以将包含使用主体-掺杂剂掺杂体系的芯有机薄膜层的结构用作具有最佳的 EL 性质的装置结构。

[0005] 近来,小尺寸显示器已经投入实用,因此人们迫切需要开发具有高效率 and 长寿命的 OLED。这将是中等尺寸到大尺寸 OLED 面板在实际应用领域中的一个重要里程碑。因此,人们迫切需要开发相对于常规芯有机材料表现出更为优良性质的芯有机材料。有鉴于此,主体材料、载流子注入和输运材料的开发是一个有待解决的重要课题。

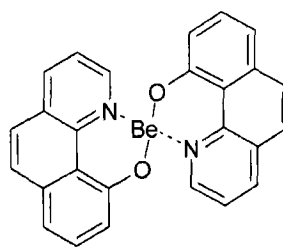
[0006] 在 OLED 中作为固态溶剂的主体材料以及能量输运体、即用来注入或输运载流子的材料所需具备的性质包括:高纯度,并具有合适的分子量,使其可以进行真空气相沉积。另外,它们应当确保热稳定性,具有高玻璃化转变温度和热分解温度,应当具有高电化学稳定性以使产品具有长寿命,并且可以很容易地形成无定形薄层。具体来说,很重要的是与其它相邻的层的材料具有良好的粘着性,而且不易发生层间移动。

[0007] 用作常规电子输运材料的代表包括铝络合物,例如由柯达公司 (Kodak) 在 1987 年报道的先于多层薄膜 OLED 使用的三(8-羟基喹啉)铝(III) (Alq);以及铍络合物,例如 Sato 等人于二十世纪九十年代中期在日本报道的二(10-羟基苯并-[h]喹啉合)铍 (Bebq) [T. Sato 等人, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1151]。但是,随着 2002 年以后 OLED 获得实际应用,这些材料的缺陷也体现了出来。因此,人们已经研究了许多具有高性能的电子输运材料,并且报道了它们已经近乎可以实际应用。

[0008]



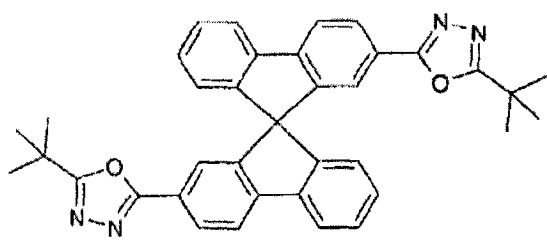
Alq



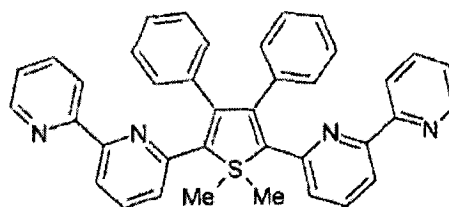
Beba

[0009] 与此同时,迄今为止报道的具有良好特性的非金属络合物电子输运材料包括柯达公司开发的螺-PBD[N. Jahansson 等人, Adv. Mater. 10(1998)1136], PyPySPyPy[M. Uchida 等人, Chem. Mater. 13(2001)2680] 以及 TPBI[Y.-T. Tao 等人, Appl. Phys. Lett. 77(2000)1575]。但是,这些材料在电致发光性质和寿命方面仍然存在许多有待改进之处。

[0010]

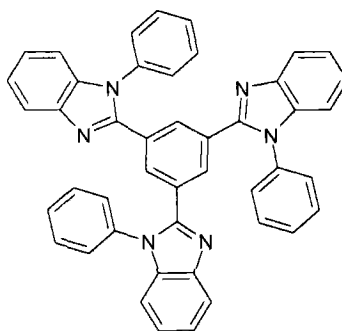


螺-PBD



PyPySPyPy

[0011]



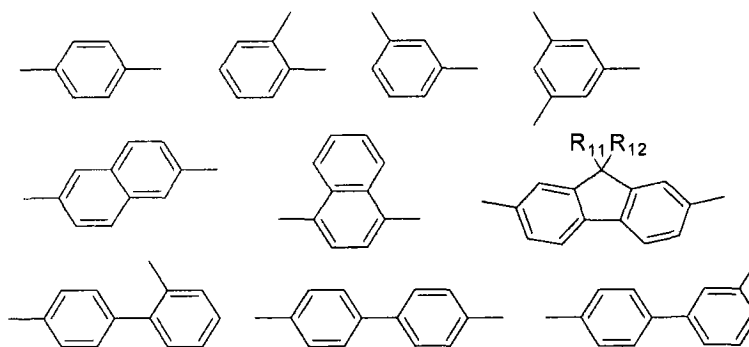
TPBI

[0012] 特别需要注意的是,常规的电子输运材料相对于报道的那些在工作电压方面仅有略微的改进,或者会导致装置的工作寿命显著缩短。另外,这些材料还具有一些负面影响,例如对于每种颜色,装置寿命存在偏差,热稳定性也变差。目前,人们正致力于解决这些负面影响,以达到例如合理能耗和提高亮度之类的目标,这也是大尺寸 OLED 面板制造中存在的问题。

发明内容

[0013] 本发明的目标是解决上述问题,提供一种噻唑体系有机电致发光化合物,相对于常规的电子输运材料,本发明的化合物具有改进的电致发光性质、极佳的功率效率性质以及工作寿命。本发明的另一个目标是提供一种包含所述噻唑体系有机电致发光化合物的有机发光二极管。

[0014] 本发明涉及化学式 (1) 表示的噻唑体系有机电致发光化合物,以及包含该有机电



[0025] R_1 独立地表示氢, 包含卤素取代基或者不含卤素取代基的 C_{1-20} 烷基, C_{1-20} 烷基甲硅烷基, C_{6-20} 芳基甲硅烷基或 C_{6-20} 芳基;

[0026] R_{11} 和 R_{12} 独立地表示氢, 或者包含卤素取代基或者不含卤素取代基的 C_{1-20} 烷基;

[0027] R_{13} 至 R_{18} 独立地表示氢, 包含卤素取代基或者不含卤素取代基的 C_{1-20} 烷基, C_{1-20} 烷基甲硅烷基, C_{6-20} 芳基甲硅烷基或 C_{6-20} 芳基;

[0028] n 为 1 或 2; 且

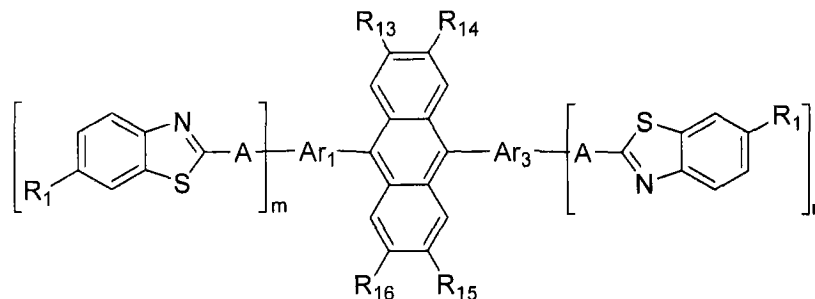
[0029] R_1 以及 R_{13} 至 R_{18} 的芳基可以进一步包含 C_{1-20} 烷基或卤素取代基。

[0030] 如果本发明化学式的 A 不含元素, Ar_1 或 Ar_3 简单地与噻唑的 2 位碳键合, 则称为“化学键”。

[0031] 本发明式 (1) 的噻唑体系有机电致发光化合物的示例为化学式 (2) 至 (4) 的化合物:

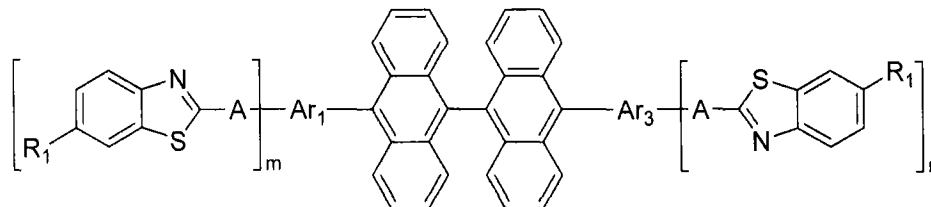
[0032]

[0033]



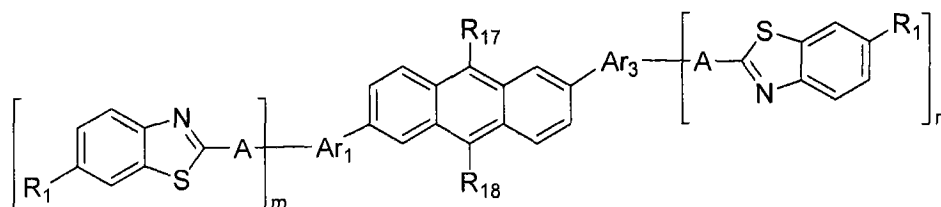
[0034]

[0035]



[0036]

[0037]

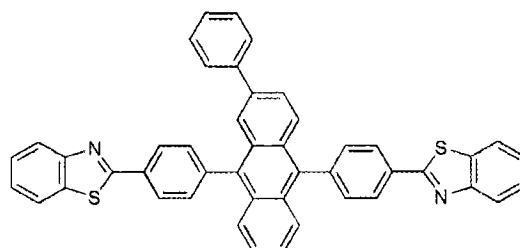
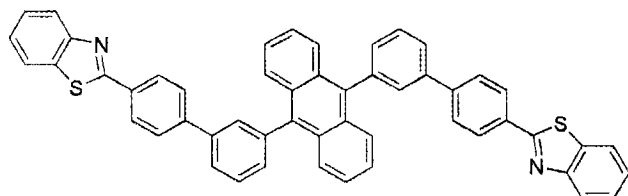
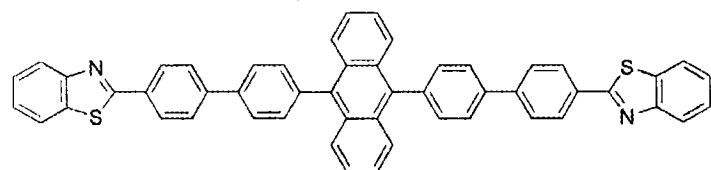
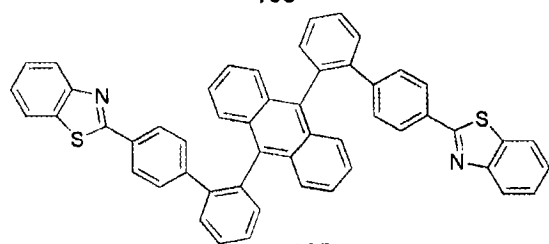
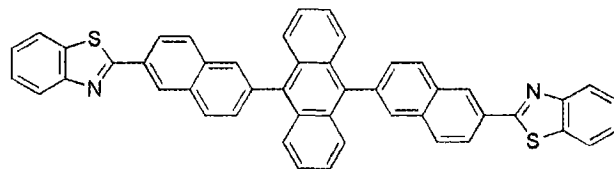
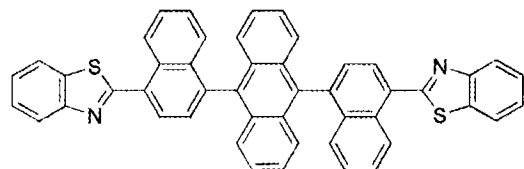
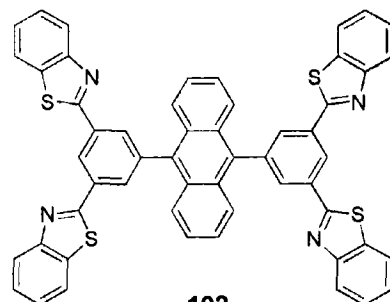
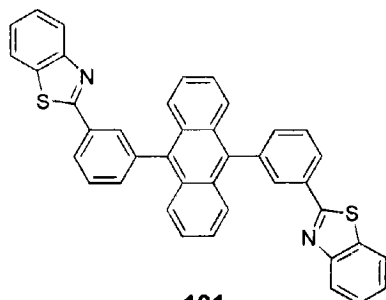
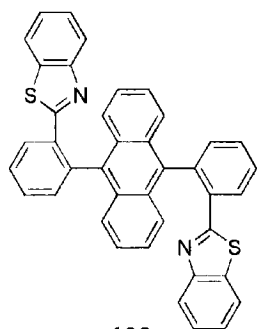


[0038] 在化学式 (2) 至 (4) 中, A, Ar₁, Ar₃, R₁, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, m 和 n 如化学式 (1) 所定义。

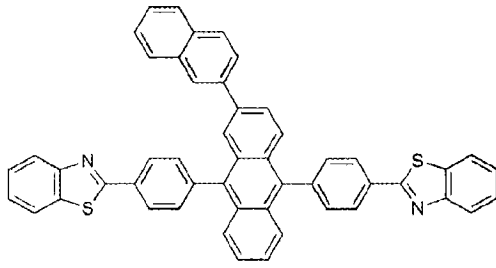
[0039] 在化学式 (1) 至 (4) 中, R₁ 和 R₁₃ 至 R₁₈ 独立地选自氢, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 2-乙基己基, 正壬基, 癸基, 十二烷基, 十六烷基, 三氟甲基, 五氟乙基, 三甲基甲硅烷基, 三丙基甲硅烷基, 三(叔丁基)甲硅烷基, 叔丁基二甲基甲硅烷基, 三苯基甲硅烷基, 苯基二甲基甲硅烷基, 苯基, 苄基, 甲苯基, 2-氟苯基, 4-氟苯基, 联苯基, 萘基, 蒽基, 菲基, 并四苯基, 苈基, 9,9-二甲基苈-2-基, 茈基, 亚苯基和荧蒽基 (fluoranthenyl)。

[0040] 本发明的噻唑体系有机电致发光化合物的例子可以包括以下化合物, 但是不限于此。

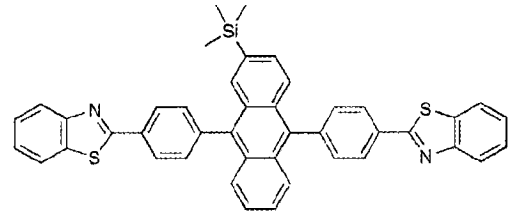
[0041]



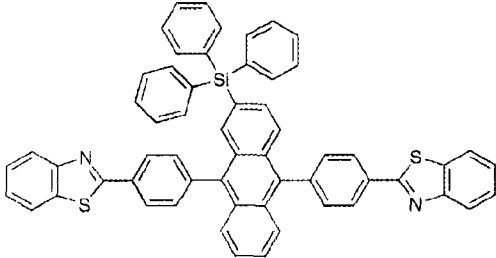
[0042]



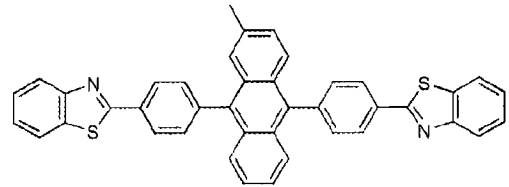
109



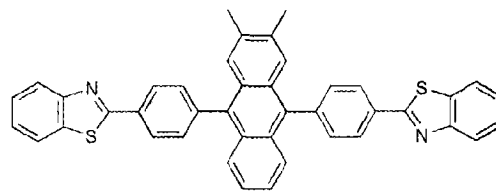
110



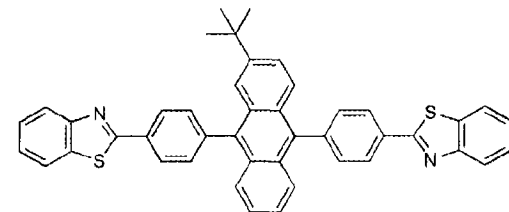
111



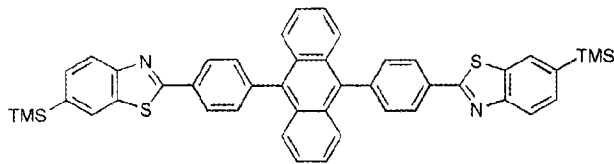
112



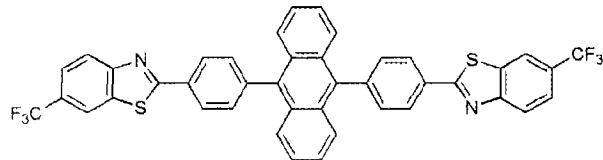
113



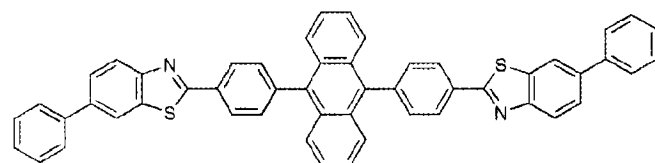
114



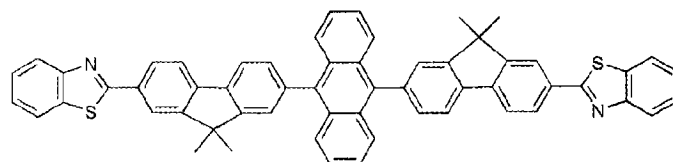
115



116

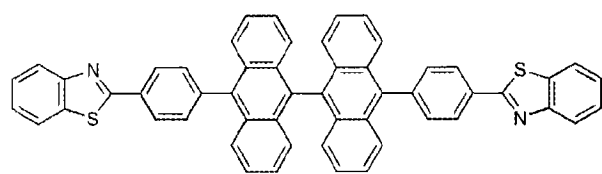


117

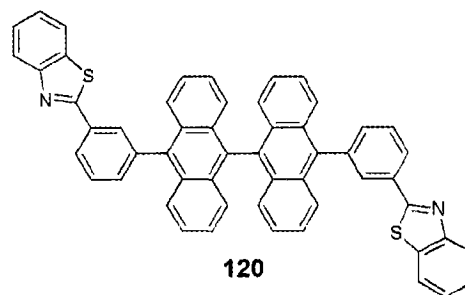


118

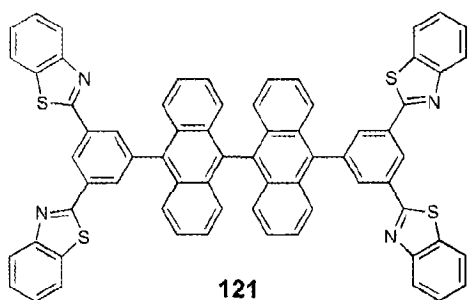
[0043]



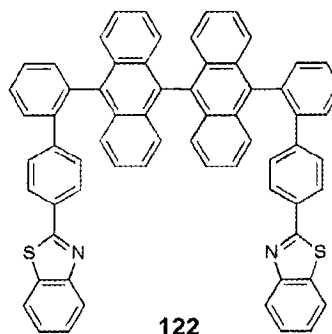
119



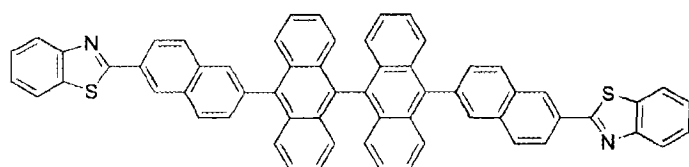
120



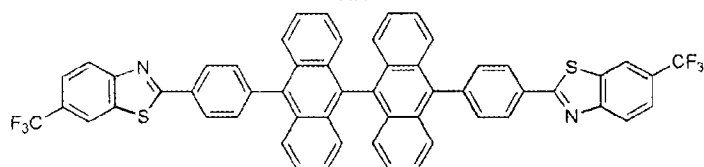
121



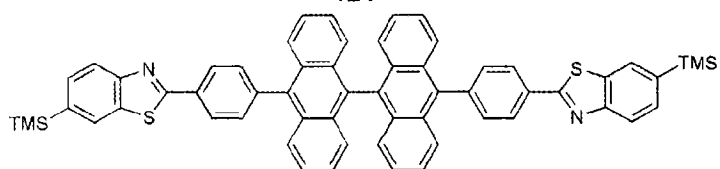
122



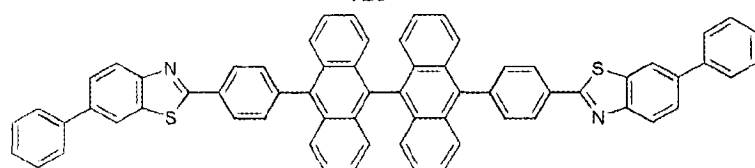
123



124

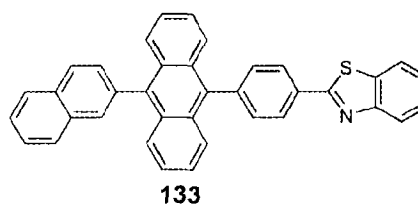
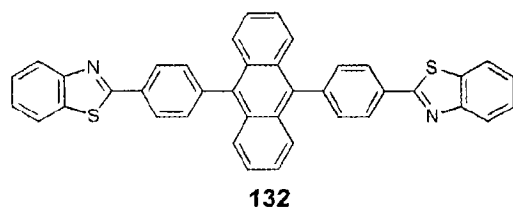
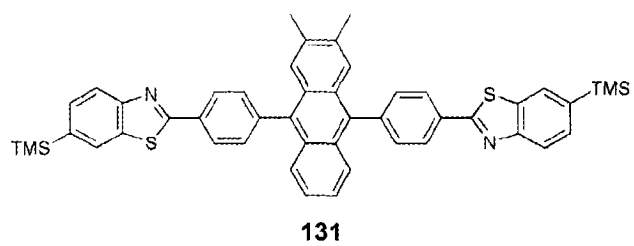
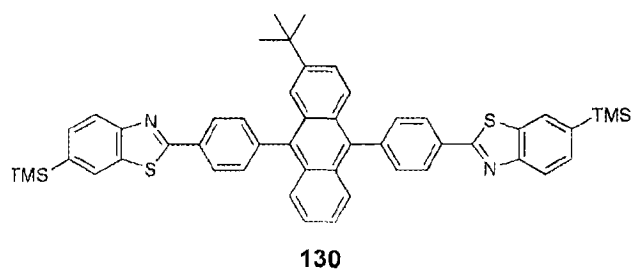
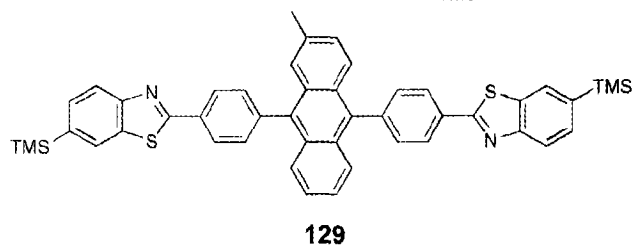
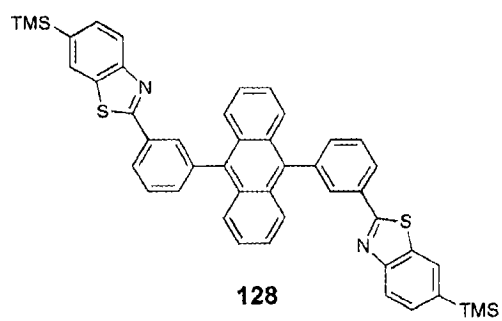
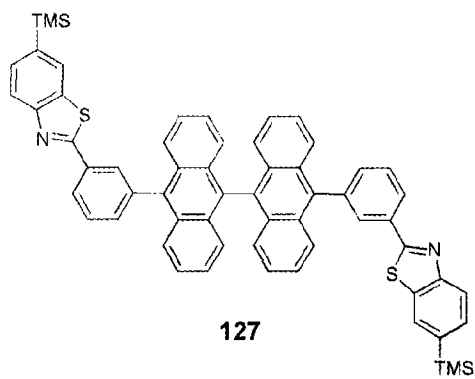


125

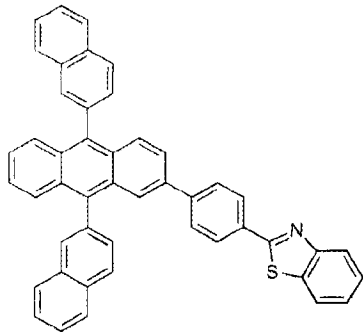


126

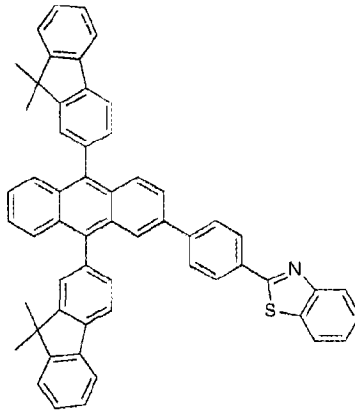
[0044]



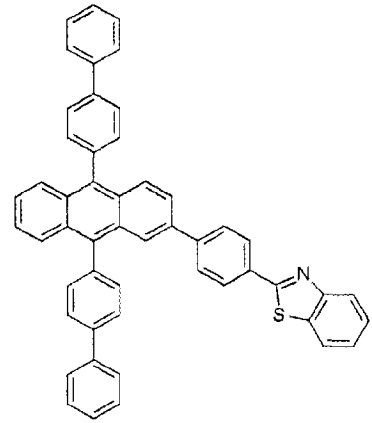
[0045]



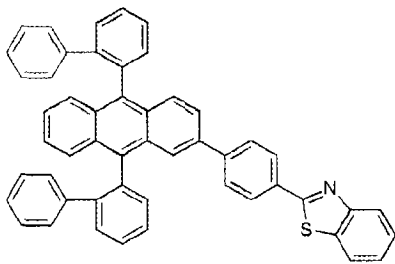
134



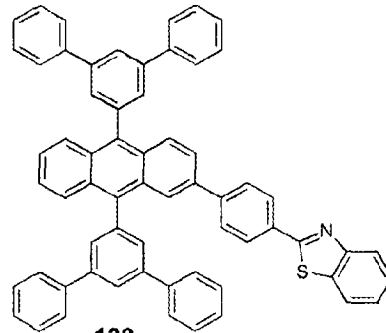
135



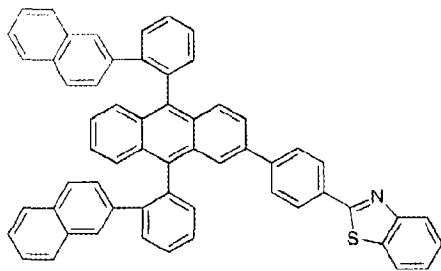
136



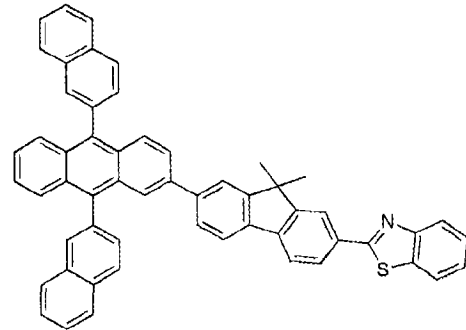
137



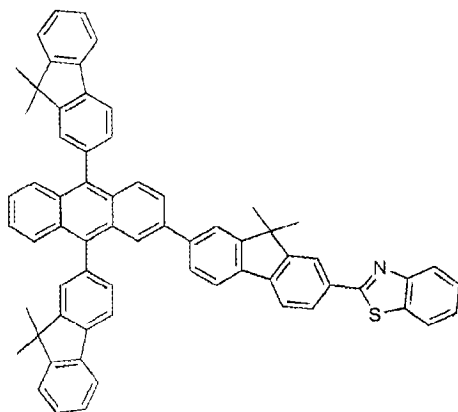
138



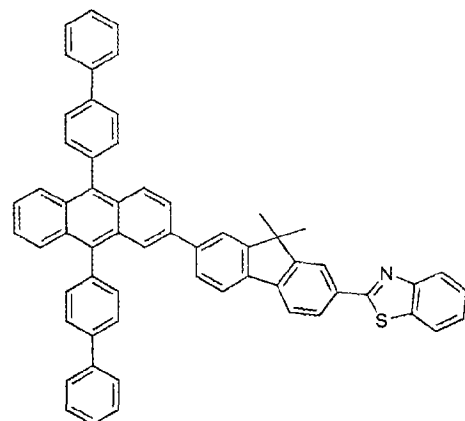
139



140

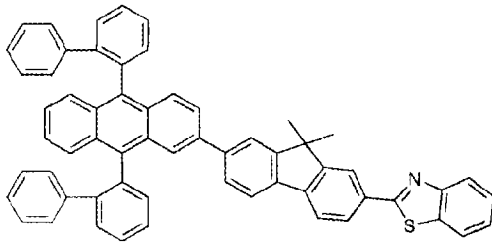


141

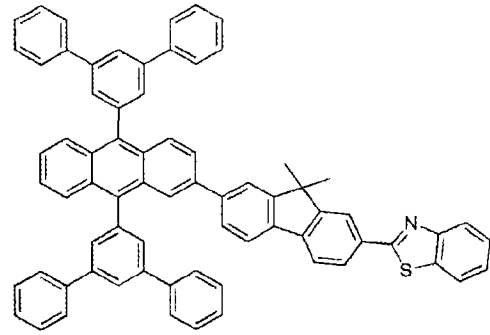


142

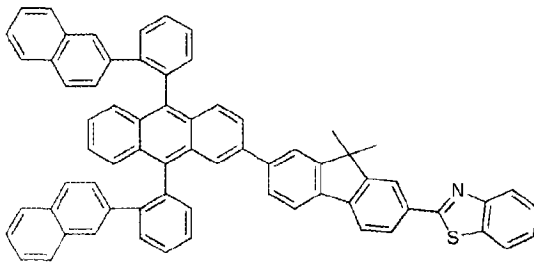
[0046]



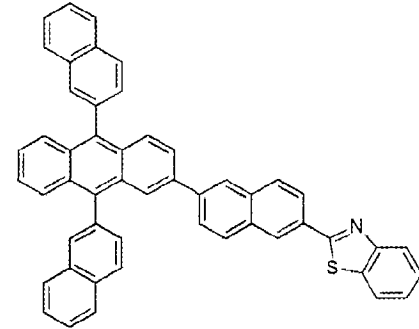
143



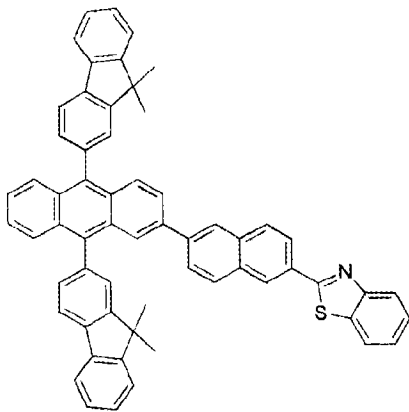
144



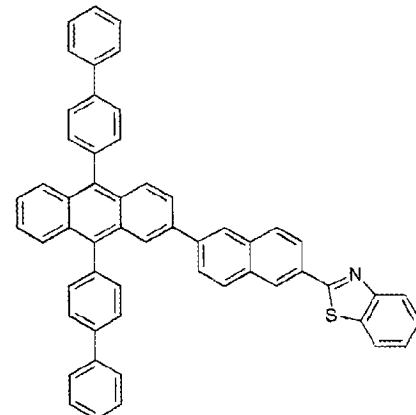
145



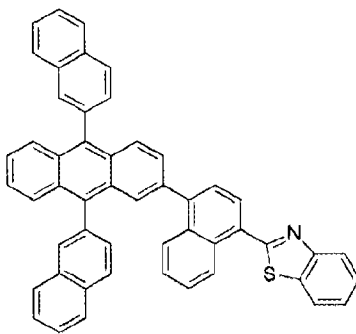
146



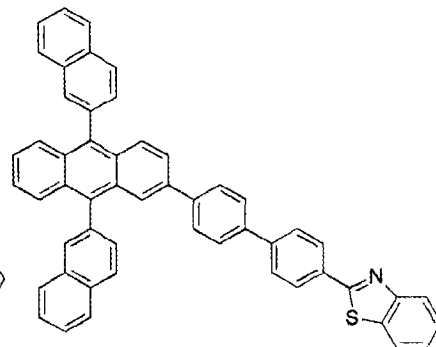
147



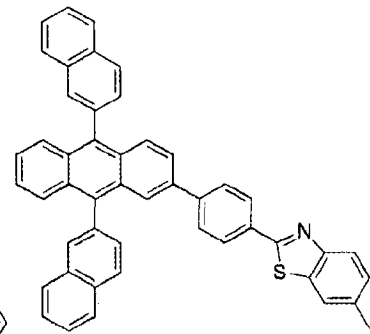
148



149

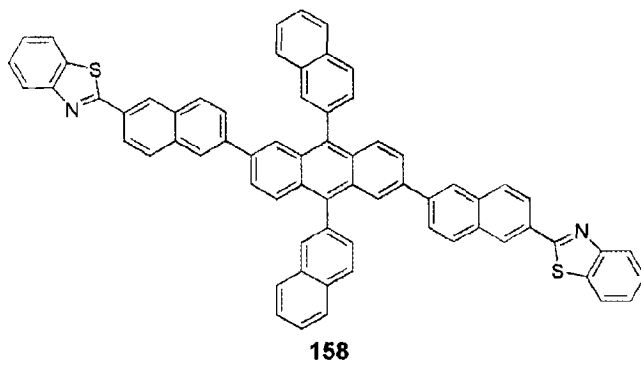
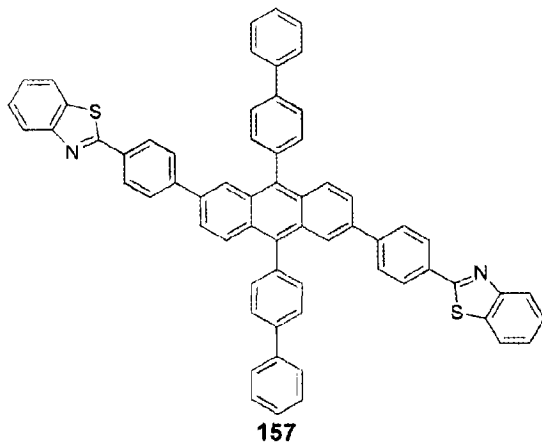
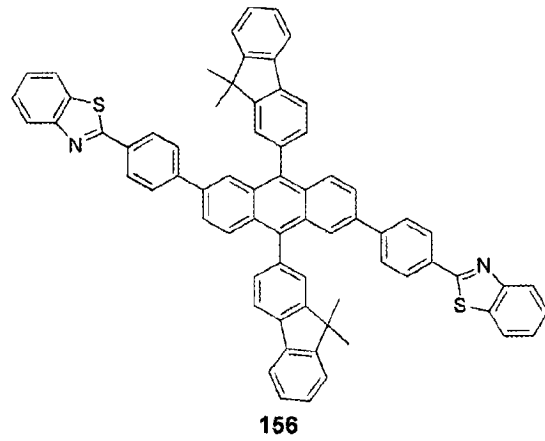
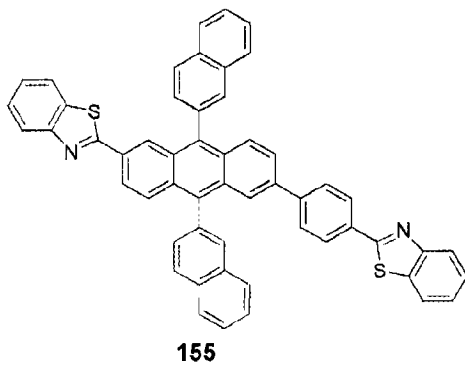
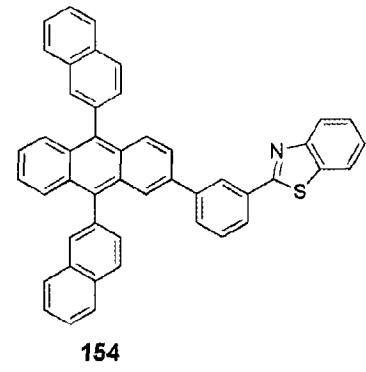
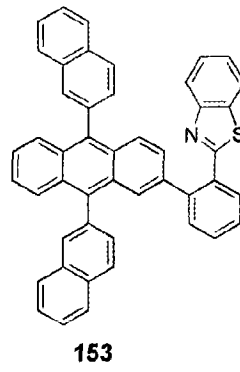
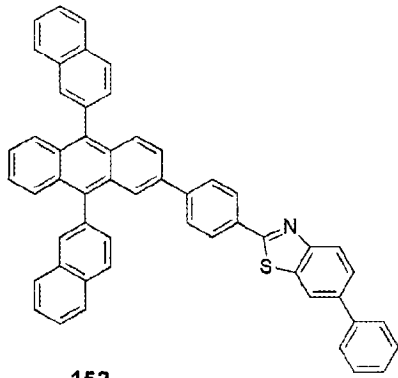


150

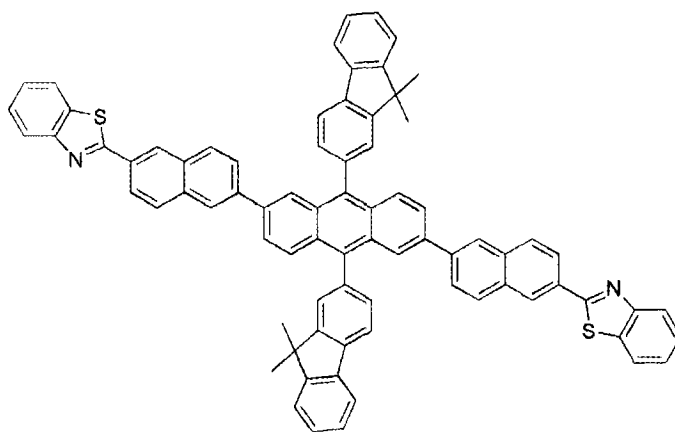


151

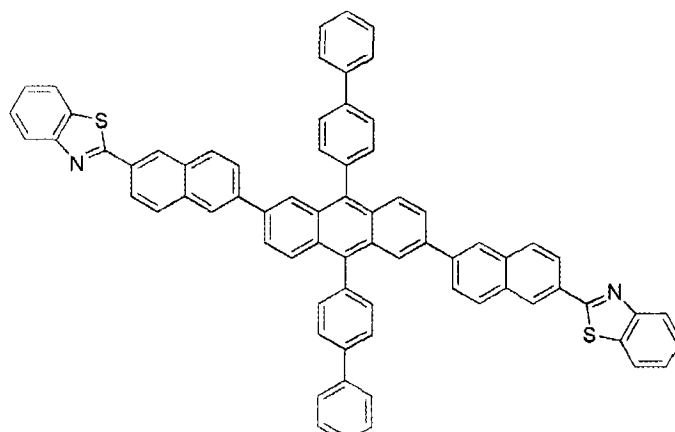
[0047]



[0048]



159

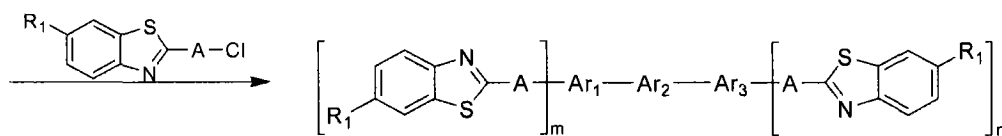
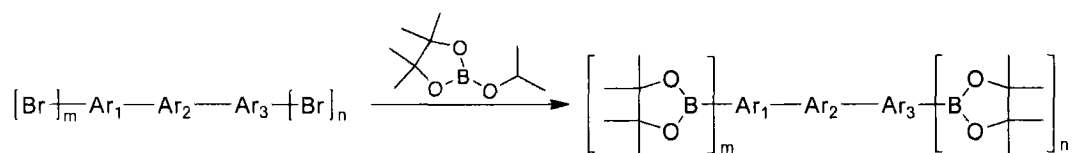


160

[0049] 本发明的噻唑体系有机电致发光化合物可以通过反应历程 (1) 所示的反应历程制备：

[0050]

[0051]

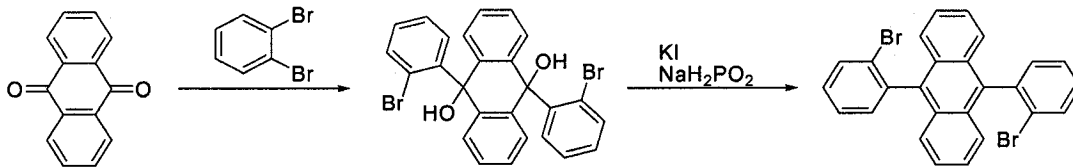


[0052] 其中 A, Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, m 和 n 如以上化学式 (1) 所定义。

[0053] 例如, 在反应历程 (2) 中显示了在反应历程 (1) 中作为原料的含溴化合物, 例如 9, 10- 双 (2- 溴苯基) 蒽的制备反应历程, 但是本发明不限于此。

[0054] [反应历程 2]

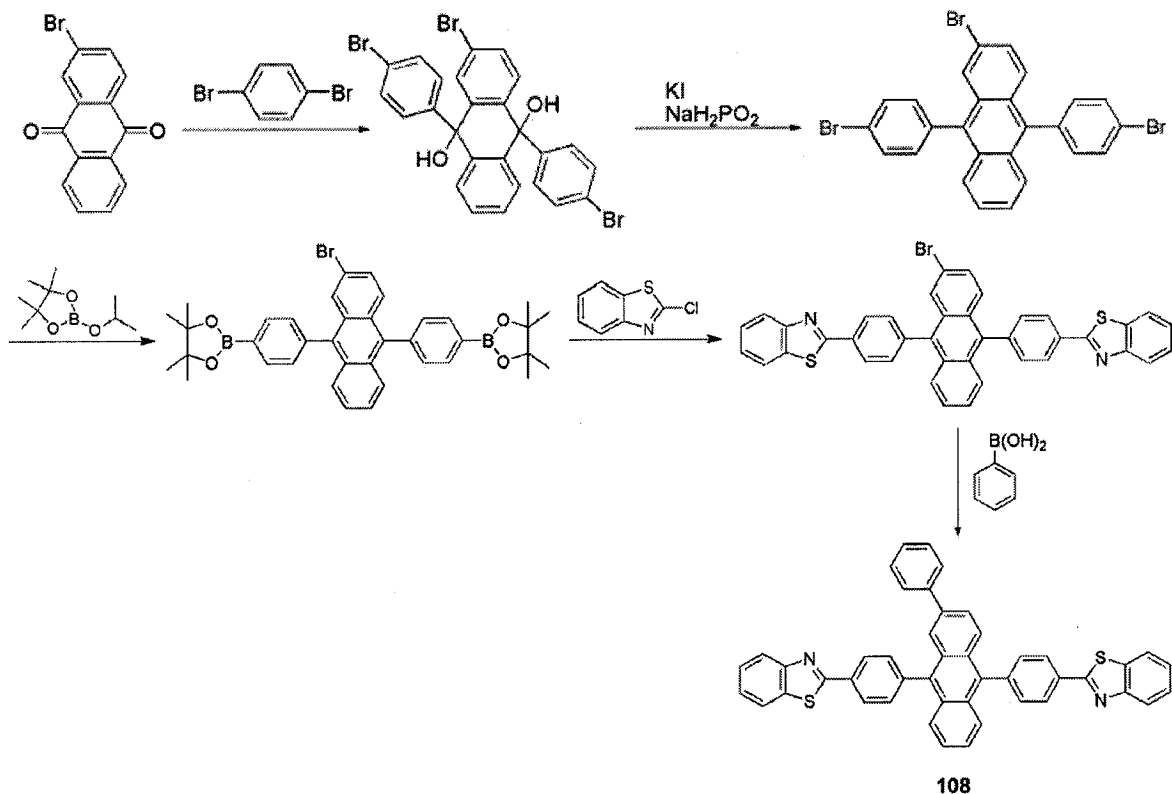
[0055]



[0056] 用来制备反应历程 (2) 所示的含溴化合物的原料,即二酮或单酮化合物,可进一步包含卤素原子,例如溴。在反应历程 (3) 中显示了以包含卤素取代基的二酮或单酮化合物为原料,制备根据本发明的噻唑体系有机电致发光化合物的反应途径,但是本发明不限于此。

[0057] [反应历程 3]

[0058]



附图说明

[0059] 图 1 是 OLED 的截面图；

[0060] 图 2 显示了作为常规电致发光材料的 Alq:C545T 的发光效率曲线；

[0061] 图 3 显示了实施例 10 的发光效率曲线 (化合物 109)；

[0062] 图 4 显示了实施例 10 (化合物 109) 和比较例 1 的亮度 - 电压曲线的比较；

[0063] 图 5 显示了实施例 10 (化合物 109) 和比较例 1 的功率效率 - 亮度曲线的比较。

[0064] < 附图中编号的说明 >

[0065] 1 : 玻璃

[0066] 2 : 透明电极

[0067] 3 : 空穴注入层

[0068] 4 : 空穴输运层

- [0069] 5 :电致发光层
[0070] 6 :电子输运层
[0071] 7 :电子注入层
[0072] 8 :A1 阴极

具体实施方式

[0073]

[0074] 结合以下制备实施例和实施例进一步描述了本发明的新颖的噻唑体系有机电致发光化合物,该化合物的制备方法,以及使用该化合物的装置的电致发光性质,这些制备实施例和实施例仅仅用于举例说明,并不会构成任何限制。

[0075]

[0076] 化合物(100)的制备

[0077] 在氮气气氛下,将1,2-二溴苯(56.7克,240.1毫摩)溶解在四氢呋喃(500毫升)中,在-78℃下将正丁基锂(在正己烷中2.5M的溶液)(115.3毫升,288.2毫摩)缓慢滴加入其中。对该混合物搅拌2小时之后,向其中加入蒽-9,10-二酮(20.0克,96.1毫摩),所得的混合物缓慢升温至室温,搅拌16小时。然后用水和乙酸乙酯萃取反应混合物。萃取物在减压条件下干燥,用乙酸乙酯(300毫升)和正己烷(500毫升)重结晶,制得9,10-双(2-溴苯基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇(35.1克,67.2毫摩)。

[0078] 将由此制得的化合物9,10-双(2-溴苯基)-9,10-二氢蒽-9,10-二醇(35.1克,67.2毫摩)、碘化钾(44.7克,268.9毫摩)和次磷酸钠(57.0克,537.9毫摩)溶解在乙酸(500毫升)中,该溶液在100℃、在回流条件下搅拌18小时。将反应混合物冷却至室温,将水(150毫升)缓慢加入其中,使得反应停止。反应体系用二氯甲烷萃取,萃取物在减压条件下干燥。用甲醇(300毫升)和乙酸乙酯(100毫升)重结晶,制得9,10-双(2-溴苯基)蒽(29.5克,60.5毫摩)。

[0079] 在氮气气氛下,将9,10-双(2-溴苯基)蒽(29.5克,60.5毫摩)溶解在四氢呋喃(400毫升)中,在-78℃将正丁基锂(在正己烷中2.5M的溶液)(16.8毫升,181.7毫摩)缓慢加入其中,该混合物搅拌2小时。在保持温度的同时,将2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-氧杂环戊硼烷(49.4毫升,24.2毫摩)加入其中。升温至室温,然后对反应混合物搅拌2小时。反应混合物用乙酸乙酯(300毫升)萃取,在减压条件下干燥。用乙酸乙酯(300毫升)和正己烷(500毫升)重结晶,制得4,4,5,5-四甲基-2-(2-(10-(2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)蒽-9-基)苯基)-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(17.6克,30.3毫摩)。

[0080] 将化合物4,4,5,5-四甲基-2-(2-(10-(2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)蒽-9-基)苯基)-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(17.6克,30.3毫摩),2-氯苯并[d]噻唑(15.2毫升,121.0毫摩),Aliquat 336(6.9毫升,15.1毫摩),四(三苯基膦)钯(0)(Pd(PPh₃)₄)(17.5克,15.1毫摩)和2M的碳酸钾(16.7克,121.0毫摩)溶解在甲苯(300毫升)中,该溶液在120℃、在回流条件下搅拌6小时。将反应混合物冷却至室温,然后向其中缓慢加水,使得反应停止。过滤制得的固体,并用丙酮洗涤,制得目标化合物(100)(13.4克,22.5毫摩,总产率:23.4%)。

[0081] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.28-7.32(m, 8H), 7.54-7.55(m, 8H), 7.67(d, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(s, 2H)

[0082] MS/FAB :596.14(实测值), 596.76(计算值)

[0083] 化合物(101)的制备

[0084] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用葱-9,10-二酮(20.0克, 96.1毫摩), 1,3-二溴苯(56.7克, 240.1毫摩)和2-氯苯并[d]噻唑(16.7毫升, 133.3毫摩), 制得化合物(101)(15.5克, 26.0毫摩, 总产率:27.1%)。

[0085] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.32-7.44(m, 10H), 7.55(t, 4H), 7.67-7.70(m, 10H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0086] MS/FAB :596.14(实测值), 596.76(计算值)

[0087] 化合物(102)的制备

[0088] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用葱-9,10-二酮(20.0克, 96.1毫摩), 1,3,5-三溴苯(75.6克, 240.2毫摩)和2-氯苯并[d]噻唑(23.7毫升, 188.9毫摩), 制得目标化合物(102)(17.3克, 20.1毫摩, 总产率:20.9%)。

[0089] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.32(m, 4H), 7.55(t, 8H), 7.66-7.67(m, 10H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0090] MS/FAB :862.14(实测值), 863.1(计算值)

[0091] 化合物(103)的制备

[0092] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用葱-9,10-二酮(20.0克, 96.1毫摩), 1,4-二溴萘(68.7克, 240.1毫摩)和2-氯苯并[d]噻唑(13.0毫升, 103.7毫摩), 制得目标化合物(103)(13.6克, 19.5毫摩, 总产率:20.0%)。

[0093] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.32(m, 8H), 7.55(t, 4H), 7.60(s, 4H), 7.67(m, 8H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0094] MS/FAB :696.17(实测值), 696.88(计算值)

[0095] 化合物(104)的制备

[0096] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用葱-9,10-二酮(20.0克, 96.1毫摩), 2,6-二溴萘(68.7克, 240.1毫摩)和2-氯苯并[d]噻唑(13.3毫升, 105.5毫摩), 制得目标化合物(104)(14.2克, 20.3毫摩, 总产率:21.1%)。

[0097] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.32(m, 4H), 7.54-7.55(m, 8H), 7.67(m, 4H), 7.73(d, 4H), 7.89(s, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0098] MS/FAB :696.17(实测值), 696.88(计算值)

[0099] 化合物(105)的制备

[0100] 将2-氯苯并[d]噻唑(10.0克, 59.0毫摩), 4-氯苯基硼酸(boronic acid)(11.1克, 70.7毫摩), 和反-二氯双(三苯基膦)钯(II)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)(4.2克, 5.9毫摩)溶解在甲苯(100毫升)中。向该溶液中加入2M的碳酸钠溶液(87毫升), 所得的混合物在回流条件下搅拌3小时。

[0101] 反应完成之后,将反应混合物冷却至室温,用乙酸乙酯(300毫升)萃取。萃取物在减压条件下干燥,用二氯甲烷(100毫升)和己烷(100毫升)重结晶,制得2-(4-氯苯基)苯并[d]噻唑(13.0克, 53.1毫摩, 产率:90%)。

[0102] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用葱-9,10-二酮(20.0 克,96.1 毫摩),1,2-二溴苯(56.7 克,240.1 毫摩)和 2-(4-氯苯基)苯并[d]噻唑(29.7 克,120.9 毫摩),制得目标化合物(105)(13.1 克,17.5 毫摩,总产率:18.2%)。

[0103] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 7.28-7.32(m, 8H), 7.54-7.55(m, 16H), 7.67(m, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0104] MS/FAB:748.20(实测值),748.95(计算值)

[0105] 化合物(106)的制备

[0106] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用葱-9,10-二酮(20.0 克,96.1 毫摩),1,4-二溴苯(56.7 克,240.1 毫摩)和 2-(4-氯苯基)苯并[d]噻唑(25.3 克,103.0 毫摩),制得目标化合物(106)(14.5 克,19.4 毫摩,总产率:20.2%)。

[0107] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 7.32(m, 4H), 7.54-7.55(m, 20H), 7.67(m, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0108] MS/FAB:748.20(实测值),748.95(计算值)

[0109] 化合物(107)的制备

[0110] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用葱-9,10-二酮(20.0 克,96.1 毫摩),1,3-二溴苯(56.7 克,240.1 毫摩)和 2-(4-氯苯基)苯并[d]噻唑(32.7 克,133.3 毫摩),制得目标化合物(107)(13.8 克,18.4 毫摩,总产率:19.2%)。

[0111] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 7.32-7.44(m, 10H), 7.54-7.55(m, 12H), 7.67-7.70(m, 6H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0112] MS/FAB:748.20(实测值),748.95(计算值)

[0113] 化合物(108)的制备

[0114] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2-溴葱-9,10-二酮(27.6 克,96.1 毫摩),1,4-二溴苯(56.7 克,240.1 毫摩)和 2-氯苯并[d]噻唑(19.8 毫升,103.4 毫摩),制得 2-(4-(9-(4-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基)-2-溴葱-10-基)苯基)苯并[d]噻唑(15.5 克,22.9 毫摩)。

[0115] 将 2-(4-(9-(4-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基)-2-溴葱-10-基)苯基)苯并[d]噻唑(15.5 克,22.9 毫摩),苯基硼酸(3.4 克,27.5 毫摩)和四(三苯基膦)钯(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(2.6 克,2.3 毫摩)溶解在甲苯(300 毫升)和乙醇(150 毫升)的混合物中。将碳酸钠水溶液(2M Na_2CO_3)(250 毫升)加入其中,所得混合物在回流条件下搅拌 6 小时。冷却至室温,然后将水缓慢地加入反应混合物中,使得反应停止。反应混合物用二氯甲烷(300 毫升)萃取,萃取物在减压条件下干燥,用乙酸乙酯(200 毫升)和甲醇(100 毫升)重结晶,制得目标化合物(108)(13.9 克,20.6 毫摩,总产率:21.4%)。

[0116] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 7.22-7.32(m, 5H), 7.48-7.55(m, 15H), 7.67-7.73(m, 3H), 7.89(s, 1H) 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0117] MS/FAB:672.17(实测值),672.86(计算值)

[0118] 化合物(109)的制备

[0119] 根据与制备实施例 9 相同的步骤,但是使用 2-(4-(9-(4-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基)-2-溴-葱-10-基)苯基)苯并[d]噻唑(15.5 克,22.9 毫摩),2-萘硼酸(5.9 克,34.4 毫摩),四(三苯基膦)钯(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(2.6 克,2.3 毫摩),2M 碳酸钠(Na_2CO_3)(12.1

克,114.5 毫摩)和甲苯(300 毫升),制得目标化合物(109)(13.2 克,18.3 毫摩,总产率:19.0%)。

[0120] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 7.32(m,4H), 7.54-7.55(m,14H), 7.67(m,4H), 7.73(d,2H), 7.89(s,2H), 8.12(d,2H), 8.23(d,2H)

[0121] MS/FAB:722.19(实测值),722.92(计算值)

[0122] 化合物(110)的制备

[0123] 在氮气气氛下,将 2-(4-(9-(4-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基)-2-溴苄-10-基)苯基)苯并[d]噻唑(15.5 克,22.9 毫摩)溶解在四氢呋喃(300 毫升)中,将该溶液冷冻至 -78°C 。向其中缓慢加入正丁基锂(在正己烷中 2.5M 的溶液)(6.4 毫升,68.9 毫摩),该混合物搅拌 1 小时。保持温度的同事,向其中加入氯代三甲基硅烷(7.5 克,68.8 毫摩)。将反应混合物缓慢升温至室温,搅拌 24 小时。然后向其中加入氯化钠溶液(50 毫升),使得反应停止,所得的混合物用乙酸乙酯(300 毫升)萃取。萃取物在减压条件下干燥,用乙酸乙酯(200 毫升)和甲醇(100 毫升)重结晶,制得目标化合物(110)(6.9 克,10.3 毫摩,总产率:10.7%)。

[0124] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 0.66(s,9H), 7.32(m,2H), 7.54-7.55(m,13H), 7.65-7.67(m,3H), 7.89(s,1H), 8.12(d,2H), 8.23(d,2H)

[0125] MS/FAB:668.12(实测值),668.94(计算值)

[0126] 化合物(111)的制备

[0127] 根据与制备实施例 11 相同的步骤,但是使用 2-(4-(9-(4-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基)-2-溴苄-10-基)苯基)苯并[d]噻唑(15.5 克,22.9 毫摩),氯代三苯基硅烷(10.1 克,34.3 毫摩),正丁基锂(在正己烷中 2.5M 的溶液)(6.4 毫升,68.9 毫摩)和四氢呋喃(300 毫升),制得目标化合物(111)(7.8 克,9.1 毫摩,总产率:9.5%)。

[0128] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 7.32-7.36(m,11H), 7.54-7.55(m,18H), 7.60-7.67(m,3H), 7.77(d,1H), 7.94(s,1H), 8.12(d,2H), 8.23(d,2H)

[0129] MS/FAB:854.22(实测值),855.15(计算值)

[0130] 化合物(112)的制备

[0131] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2-甲基苄醌(21.4 克,96.1 毫摩),1,4-二溴苯(56.7 克,240.1 毫摩)和 2-氯苯并[d]噻唑(19.8 毫升,103.4 毫摩),制得目标化合物(112)(14.0 克,22.9 毫摩,总产率:23.8%)。

[0132] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 2.46(s,3H), 7.18(d,1H), 7.32(m,2H), 7.46(s,1H), 7.54-7.67(m,15H), 8.12(d,2H), 8.23(d,2H)

[0133] MS/FAB:610.15(实测值),610.79(计算值)

[0134] 化合物(113)的制备

[0135] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2,3-二甲基苄-9,10-二酮(22.7 克,96.1 毫摩),1,4-二溴苯(56.7 克,240.1 毫摩)和 2-氯苯并[d]噻唑(19.8 毫升,103.4 毫摩),制得目标化合物(113)(13.1 克,21.0 毫摩,总产率:21.9%)。

[0136] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 2.46(s,6H), 7.32(m,2H), 7.40(s,2H), 7.54-7.55(m,12H), 7.67(m,2H), 8.12(d,2H), 8.23(d,2H)

[0137] MS/FAB:624.17(实测值),624.82(计算值)

[0138] 化合物 (114) 的制备

[0139] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2-叔丁基蒽-9,10-二酮 (25.4 克, 96.1 毫摩), 1,4-二溴苯 (56.7 克, 240.1 毫摩) 和 2-氯苯并 [d] 噻唑 (19.8 毫升, 103.4 毫摩), 制得目标化合物 (114) (12.2 克, 18.7 毫摩, 总产率: 19.5%)。

[0140] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 1.40 (s, 9H), 7.18 (d, 1H), 7.32 (m, 2H), 7.46 (s, 1H), 7.54-7.55 (m, 12H), 7.61-7.67 (m, 3H), 8.12 (d, 2H), 8.23 (d, 2H)

[0141] MS/FAB: 652.2 (实测值), 652.87 (计算值)

[0142] 化合物 (115) 的制备

[0143] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用蒽-9,10-二酮 (20.0 克, 96.1 毫摩), 1,4-二溴苯 (56.7 克, 240.1 毫摩) 和 2-氯-6-(三甲基甲硅烷基)苯并 [d] 噻唑 (24.9 克, 103.0 毫摩), 制得目标化合物 (115) (3.8 克, 5.2 毫摩, 总产率: 5.4%)。

[0144] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 0.66 (s, 9H), 7.32 (m, 4H), 7.54 (s, 8H), 7.67 (m, 4H), 7.77 (d, 2H), 8.12 (d, 2H), 8.23 (d, 2H)

[0145] MS/FAB: 740.22 (实测值), 741.12 (计算值)

[0146] 化合物 (116) 的制备

[0147] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用蒽-9,10-二酮 (20.0 克, 96.1 毫摩), 1,4-二溴苯 (56.7 克, 240.1 毫摩) 和 2-氯-6-(三氟甲基)苯并 [d] 噻唑 (24.5 克, 103.0 毫摩), 制得目标化合物 (116) (8.2 克, 11.2 毫摩, 总产率: 11.6%)。

[0148] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 7.32 (m, 4H), 7.54 (s, 8H), 7.67 (m, 4H), 7.74 (d, 2H), 8.16 (d, 2H), 8.31 (s, 2H)

[0149] MS/FAB: 732.11 (实测值), 732.76 (计算值)

[0150] 化合物 (117) 的制备

[0151] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用蒽-9,10-二酮 (20.0 克, 96.1 毫摩), 1,4-二溴苯 (56.7 克, 240.1 毫摩) 和 2-氯-6-苯基苯并 [d] 噻唑 (25.3 克, 103.0 毫摩), 制得目标化合物 (117) (15.1 克, 20.1 毫摩, 总产率: 20.9%)。

[0152] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 7.22-7.32 (m, 10H), 7.48 (d, 4H), 7.54 (s, 8H), 7.67 (m, 4H), 7.77 (s, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.34 (s, 2H)

[0153] MS/FAB: 748.20 (实测值), 748.95 (计算值)

[0154] 化合物 (118) 的制备

[0155] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用蒽-9,10-二酮 (20.0 克, 96.1 毫摩), 2,7-二溴-9,9-二甲基-9H-芴 (84.5 克, 240.1 毫摩) 和 2-氯苯并 [d] 噻唑 (8.2 毫升, 65.2 毫摩), 制得目标化合物 (118) (9.5 克, 11.4 毫摩, 总产率: 11.9%)。

[0156] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 1.67 (s, 12H), 7.32 (m, 4H), 7.55-7.67 (m, 12H), 7.77 (s, 4H), 7.90 (d, 4H), 8.12 (t, 2H), 8.23 (t, 2H)

[0157] MS/FAB: 828.26 (实测值), 829.08 (计算值)

[0158] 化合物 (119) 的制备

[0159] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 9-(10-氧代亚蒽-9(10H)-基)蒽-10(9H)-酮 (36.9 克, 96.1 毫摩), 1,4-二溴苯 (56.7 克, 240.3 毫摩) 和 2-氯苯并 [d] 噻唑 (13.0 毫升, 103.2 毫摩), 制得目标化合物 (119) (15.0 克, 19.4 毫摩, 总产率: 20.2%)。

[0160] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ 7.32(m, 12H), 7.54-7.55(m, 12H), 7.67(t, 8H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0161] MS/FAB :772.2(实测值),772.98(计算值)

[0162] 化合物(120)的制备

[0163] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用9-(10-氧代亚蒽-9(10H)-基)蒽-10(9H)-酮(36.9克,96.1毫摩),1,3-二溴苯(56.7克,240.1毫摩)和2-氯苯并[d]噻唑(16.7毫升,133.3毫摩),制得目标化合物(120)(20.1克,26.0毫摩,总产率:27.1%)。

[0164] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ 7.32-7.44(m, 14H), 7.55(t, 4H), 7.67-7.70(m, 10H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0165] MS/FAB :772.2(实测值),772.98(计算值)

[0166] 化合物(121)的制备

[0167] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用9-(10-氧代亚蒽-9(10H)-基)蒽-10(9H)-酮(36.9克,96.1毫摩),1,3,5-三溴苯(75.6克,240.2毫摩)和2-氯苯并[d]噻唑(23.7毫升,188.9毫摩),制得目标化合物(121)(20.9克,20.1毫摩,总产率:20.9%)。

[0168] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ 7.32(m, 8H), 7.55(m, 8H), 7.66-7.67(m, 14H), 8.12(d, 4H), 8.23(d, 4H)

[0169] MS/FAB :1038.2(实测值),1039.32(计算值)

[0170] 化合物(122)的制备

[0171] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用9-(10-氧代亚蒽-9(10H)-基)蒽-10(9H)-酮(36.9克,96.1毫摩),1,2-二溴苯(56.7克,240.1毫摩)和2-(4-氯苯基)苯并[d]噻唑(13.3毫升,105.5毫摩),制得目标化合物(122)(17.7克,20.3毫摩,总产率:21.1%)。

[0172] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ 7.28-7.32(m, 12H), 7.54-7.55(m, 16H), 7.67(m, 8H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0173] MS/FAB :924.26(实测值),925.17(计算值)

[0174] 化合物(123)的制备

[0175] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用9-(10-氧代亚蒽-9(10H)-基)蒽-10(9H)-酮(36.9克,96.1毫摩),2,6-二溴萘(68.7克,240.1毫摩)和2-氯苯并[d]噻唑(13.3毫升,105.5毫摩),制得目标化合物(123)(17.7克,20.3毫摩,总产率:21.1%)。

[0176] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ 7.32(m, 8H), 7.54-7.55(m, 8H), 7.67-7.73(m, 12H), 7.89(s, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

[0177] MS/FAB :872.23(实测值),873.09(计算值)

[0178] 化合物(124)的制备

[0179] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用9-(10-氧代亚蒽-9(10H)-基)蒽-10(9H)-酮(36.9克,96.1毫摩),1,4-二溴苯(56.7克,240.3毫摩)和2-氯-6-(三氟甲基)苯并[d]噻唑(24.5克,103.2毫摩),制得目标化合物(124)(17.6克,19.4毫摩,总产率:20.2%)。

[0180] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3) : δ 7.32(m, 8H), 7.54(s, 8H), 7.67(m, 8H), 7.74(d, 2H),

8. 16(d, 2H), 8. 31(s, 2H)

[0181] MS/FAB :908. 18(实测值), 908. 97(计算值)

[0182] 化合物 (125) 的制备

[0183] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 9-(10-氧代亚苾 -9(10H)-基) 苾 -10(9H)-酮 (36. 9 克, 96. 1 毫摩), 1, 4-二溴苯 (56. 7 克, 240. 3 毫摩) 和 2-氯 -6-(三甲基甲硅烷基) 苯并 [d] 噻唑 (25. 0 克, 103. 2 毫摩), 制得目标化合物 (125) (16. 7 克, 18. 2 毫摩, 总产率 :18. 9%)。

[0184] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 0. 66(s, 18H), 7. 32(m, 8H), 7. 54(s, 8H), 7. 67(m, 8H), 7. 77(d, 2H), 8. 21(d, 2H), 8. 34(s, 2H)

[0185] MS/FAB :916. 28(实测值), 917. 34(计算值)

[0186] 化合物 (126) 的制备

[0187] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 9-(10-氧代亚苾 -9(10H)-基) 苾 -10(9H)-酮 (36. 9 克, 96. 1 毫摩), 1, 4-二溴苯 (56. 7 克, 240. 3 毫摩) 和 2-氯 -6-苯基苯并 [d] 噻唑 (25. 3 克, 103. 0 毫摩), 制得目标化合物 (126) (10. 4 克, 11. 2 毫摩, 总产率 :11. 6%)。

[0188] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7. 32(m, 14H), 7. 48(d, 4H), 7. 54(s, 8H), 7. 67(m, 8H), 7. 77(d, 2H), 8. 29(d, 2H), 8. 34(s, 2H)

[0189] MS/FAB :924. 26(实测值), 925. 17(计算值)

[0190] 化合物 (127) 的制备

[0191] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 9-(10-氧代亚苾 -9(10H)-基) 苾 -10(9H)-酮 (36. 9 克, 96. 1 毫摩), 1, 3-二溴苯 (56. 7 克, 240. 1 毫摩) 和 2-氯 -6-(三甲基甲硅烷基) 苯并 [d] 噻唑 (25. 0 克, 103. 4 毫摩), 制得目标化合物 (127) (16. 7 克, 18. 2 毫摩, 总产率 :18. 9%)。

[0192] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 0. 66(s, 18H), 7. 30-7. 38(m, 10H), 7. 42-7. 45(m, 4H), 7. 65-7. 68(m, 10H), 8. 21-8. 12(m, 2H), 8. 34(s, 2H)

[0193] MS/FAB :916. 28(实测值), 917. 34(计算值)

[0194] 化合物 (128) 的制备

[0195] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用苾 -9, 10-二酮 (20. 0 克, 96. 1 毫摩), 1, 3-二溴苯 (56. 7 克, 240. 1 毫摩) 和 2-氯 -6-(三甲基甲硅烷基) 苯并 [d] 噻唑 (32. 2 克, 133. 2 毫摩), 制得目标化合物 (128) (13. 8 克, 18. 6 毫摩, 总产率 :7. 7%)。

[0196] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 0. 66(s, 18H), 7. 32-7. 38(m, 6H), 7. 42-7. 46(m, 4H), 7. 67-7. 70(m, 6H), 7. 77(d, 2H), 8. 21(d, 2H), 8. 34(s, 2H)

[0197] MS/FAB :740. 22(实测值), 741. 12(计算值)

[0198] 化合物 (129) 的制备

[0199] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 2-甲基苾醌 (21. 4 克, 96. 1 毫摩), 1, 4-二溴苯 (56. 7 克, 240. 1 毫摩) 和 2-氯 -6-(三甲基甲硅烷基) 苯并 [d] 噻唑 (25. 1 克, 103. 8 毫摩), 制得目标化合物 (129) (14. 0 克, 19. 8 毫摩, 总产率 :23. 8%)。

[0200] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 0. 67(s, 18H), 2. 43(s, 3H), 7. 20-7. 29(m, 3H), 7. 45(s, 1H), 7. 53-7. 56(m, 8H), 7. 61-7. 65(m, 3H), 7. 75-7. 77(d, 2H), 8. 19-8. 21(d, 2H), 8. 32(d,

2H)

[0201] MS/FAB :754. 23(实测值),755. 15(计算值)

[0202] 化合物 (130) 的制备

[0203] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2-叔丁基蒽-9,10-二酮(25.4 克,96.1 毫摩),1,4-二溴苯(56.7 克,240.1 毫摩)和 2-氯-6-(三甲基甲硅烷基)苯并[d]噻唑(25.0 克,103.4 毫摩),制得目标化合物(130)(12.2 克,15.3 毫摩,总产率:19.5%)。

[0204] $^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 0.65(s,18H),1.42(m,3H),7.16-7.28(m,3H),7.45(s,1H),7.50-7.54(m,8H),7.62-7.66(m,3H),7.74-7.77(d,2H),8.19-8.21(d,2H),8.34(d,2H)

[0205] MS/FAB :796. 28(实测值),797. 23(计算值)

[0206] 化合物 (131) 的制备

[0207] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2,3-二甲基蒽-9,10-二酮(22.7 克,96.1 毫摩),1,4-二溴苯(56.7 克,240.1 毫摩)和 2-氯-6-(三甲基甲硅烷基)苯并[d]噻唑(24.4 克,100.9 毫摩),制得目标化合物(131)(13.1 克,17.1 毫摩,总产率:21.9%)。

[0208] $^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 0.67(s,18H),2.47(s,6H),7.31(d,2H),7.41(m,2H),7.56(d,8H),7.66(m,2H),8.21(d,2H),8.34(d,2H)

[0209] MS/FAB :768. 25(实测值),769. 18(计算值)

[0210] 化合物 (132) 的制备

[0211] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用蒽-9,10-二酮(20.0 克,96.1 毫摩),1,4-二溴苯(56.7 克,240.1 毫摩)和 2-氯苯并[d]噻唑(17.5 毫升,103.0 毫摩),制得目标化合物(132)(8.2 克,11.2 毫摩,总产率:11.6%)。

[0212] $^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.32(m,4H),7.54-7.55(m,12H),7.67(m,4H),8.12(d,2H),8.23(d,2H)

[0213] MS/FAB :597. 74(实测值),596. 14(计算值)

[0214] 化合物 (133) 的制备

[0215] 在氮气气氛下,将 9-溴代蒽(20.0 克,77.8 毫摩)溶解在四氢呋喃(200 毫升),然后将该溶液冷冻至 -78°C 。向该溶液中缓慢滴加正丁基锂(n-BuLi,2.5M 的己烷溶液)(37.4 毫升,93.4 毫摩)。30 分钟之后,向其中滴加硼酸三甲酯(17.7 毫升,155.6 毫摩)。温度缓慢升高,该混合物在室温下再搅拌 1 天。向该混合物中加入 1N 的盐酸水溶液(200 毫升),所得混合物搅拌 30 分钟,用水(300 毫升)和二氯甲烷(200 毫升)萃取。萃取物在减压条件下干燥,用乙酸乙酯(30 毫升)和己烷(500 毫升)重结晶,制得 9-蒽硼酸(9.3 克,41.9 毫摩)。

[0216] 将 9-蒽硼酸(9.3 克,41.9 毫摩),2-(4-氯苯基)苯并[d]噻唑(29.7 克,120.9 毫摩)和四(三苯基膦)钯(0)(Pd(PPh₃)₄)(2.1 克,1.8 毫摩)溶解在甲苯(200 毫升)和乙醇(100 毫升)的混合物中。向该溶液中加入 2M 碳酸钠水溶液(100 毫升),该混合物在 120°C 、回流条件下搅拌 12 小时。然后将温度降低到 25°C ,然后通过加入蒸馏水(100 毫升)使得反应停止。反应混合物用乙酸乙酯(100 毫升)萃取,萃取物在减压条件下干燥。用四氢呋喃(20 毫升)和甲醇(300 毫升)重结晶制得 2-(4-蒽-10-基)苯基)苯并[d]噻唑(6.5 克,15.1 毫摩)。

[0217] 在氮气气氛下,将 2-(4- 蒎 -10- 基) 苯基) 苯并 [d] 噻唑 (6.5 克, 15.1 毫摩) 和 N- 溴代琥珀酰亚胺 (3.0 克, 16.6 毫摩) 溶解在二氯甲烷 (200 毫升) 中, 该溶液在 25℃ 搅拌一天。通过加入蒸馏水 (200 毫升) 使反应停止, 然后用二氯甲烷 (100 毫升) 萃取反应混合物。萃取物在减压条件下干燥, 用四氢呋喃 (20 毫升) 和甲醇 (200 毫升) 重结晶, 制得 2-(4-(10- 溴蒎 -9- 基) 苯基) 苯并 [d] 噻唑 (6.9 克, 13.5 毫摩)。

[0218] 将 2-(4-(10- 溴蒎 -9- 基) 苯基) 苯并 [d] 噻唑 (6.9 克, 13.5 毫摩), 2- 萘基硼酸 (2.0 克, 16.2 毫摩) 和四 (三苯基膦) 钯 (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (1.6 克, 1.4 毫摩) 溶解在甲苯 (150 毫升) 和乙醇 (70 毫升) 的混合物中。然后向其中加入 2M 的碳酸钠水溶液 (70 毫升), 所得混合物在 120℃、在回流条件下搅拌 6 小时。将混合物冷却至 25℃, 通过加入蒸馏水 (100 毫升) 使得反应停止。反应混合物用乙酸乙酯 (100 毫升) 萃取, 萃取物在减压条件下干燥。用四氢呋喃 (20 毫升) 和甲醇 (200 毫升) 重结晶制得目标化合物 (133) (5.8 克, 11.4 毫摩)。

[0219] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ 7.32 (m, 6H), 7.54-7.55 (m, 7H), 7.67-7.73 (m, 7H), 7.89 (d, 2H), 8.12-8.23 (m, 2H)

[0220] MS/FAB : 514.16 (实测值), 513.16 (计算值)

[0221] 化合物 (134) 的制备

[0222] 在氮气气氛下, 将 2-(4- 氯苯基) 苯并 [d] 噻唑 (20.0 克, 68.9 毫摩) 溶解在四氢呋喃 (THF) (700 毫升) 中, 将该溶液冷冻至 -78℃。向该溶液缓慢加入正丁基锂 (在正己烷中 2.5M 的溶液) (33.0 毫升, 82.7 毫摩), 反应混合物搅拌 1 小时。将温度保持在 -78℃ 的同时, 向其中加入硼酸三甲酯 (10.7 克, 103.3 毫摩)。然后使得温度缓慢升高, 该混合物在室温下搅拌 18 小时。向其中加入水 (700 毫升), 所得混合物搅拌 1 小时, 用乙酸乙酯萃取。该萃取物在减压条件下干燥, 用正己烷 (300 毫升) 重结晶, 制得 4-(苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基硼酸 (17.0 克, 66.6 毫摩)。

[0223] 2- 氯蒎醌 (6.8 克, 27.8 毫摩), 4-(苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基硼酸 (10.6 克, 41.7 毫摩) 和四 (三苯基膦) 钯 (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (3.2 克, 2.8 毫摩) 溶解在 2M 的碳酸钾 (K_2CO_3) (150 毫升), 乙二醇二甲基醚 (DME) (300 毫升) 和乙醇 (150 毫升) 中的溶液在回流条件下搅拌 20 小时。冷却至室温之后, 将水 (200 毫升) 加入反应混合物中, 对所得混合物进行搅拌, 用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取。萃取物在减压条件下干燥, 用正己烷 (300 毫升) 重结晶, 制得 2-(4-(苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基) 蒎 -9, 10- 二酮 (11.6 克, 27.7 毫摩)。

[0224] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 2- 溴萘 (19.8 克, 95.8 毫摩) 和 2-(4-(苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基) 蒎 -9, 10- 二酮 (10.0 克, 24.0 毫摩) 在氮气气氛下, 制得目标化合物 (134) (5.5 克, 8.5 毫摩, 总产率 : 42.5%)。

[0225] ^1H NMR (200MHz, CDCl_3) : δ 7.34-7.36 (m, 6H), 7.55-7.58 (m, 9H), 7.67-7.73 (m, 9H), 7.86-7.89 (m, 3H), 8.14 (d, 1H), 8.26 (d, 1H)

[0226] MS/FAB : 640.21 (实测值), 639.80 (计算值)

[0227] 化合物 (135) 的制备

[0228] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 2- 溴 -9, 9- 二甲基芴 (13.7 克, 50.3 毫摩) 和 2-(4-(苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基) 蒎 -9, 10- 二酮 (7.0 克, 16.7 毫摩), 制得目标化合物 (135) (5.0 克, 总产率 : 30.2%)。

[0229] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 1.63(d, 12H), 7.30-7.38(m, 6H), 7.53-7.55(m, 5H), 7.55-7.57(m, 4H), 7.58-7.60(m, 2H), 7.62-7.65(m, 2H), 7.70-7.74(m, 3H), 7.84-7.89(m, 5H), 8.13(d, 1H), 8.24(d, 1H)

[0230] MS/FAB :772.30(实测值), 772.01(计算值)

[0231] 化合物(136)的制备

[0232] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用4-溴联苯(11.7克, 50.3毫摩)和2-(4-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮(7.0克, 16.7毫摩),制得目标化合物(136)(6.0克,总产率:20.3%)。

[0233] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.20-7.21(m, 2H), 7.31-7.33(m, 8H), 7.47-7.54(m, 19H), 7.68-7.72(m, 3H), 7.89-7.91(d, 1H), 8.11(d, 1H), 8.21(d, 1H)

[0234] MS/FAB :692.24(实测值), 691.88(计算值)

[0235] 化合物(137)的制备

[0236] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用2-溴联苯(11.7克, 50.3毫摩)和2-(4-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮(7.0克, 16.7毫摩),制得目标化合物(137)(3.8克,总产率:15.3%)。

[0237] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.25-7.31(m, 8H), 7.46-7.51(m, 4H), 7.52-7.60(m, 11H), 7.68-7.73(m, 3H), 7.87(d, 1H), 8.12(d, 1H), 8.23(d, 1H)

[0238] MS/FAB :691.23(实测值), 691.88(计算值)

[0239] 化合物(138)的制备

[0240] 在反应容器中加入1,3,5-三溴苯(20.0克, 63.5毫摩),苯基硼酸(16.2克, 133.4毫摩)和反-二氯双(三苯基膦)钯(II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) (4.4克, 6.3毫摩)以及甲苯(600毫升)和2M碳酸钠(Na_2CO_3) (200毫升),该混合物在90℃搅拌。4小时之后,将温度降低至室温,加入水(200毫升)使得反应停止。反应混合物用二氯甲烷(300毫升)萃取,萃取物在减压条件下干燥。用柱色谱(洗脱剂为正己烷)纯化,制得1-溴-3,5-二苯基苯(9.6克, 31.0毫摩)。

[0241] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用1-溴-3,5-二苯基苯(9.6克, 31.0毫摩),2-(4-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮(7.0克, 16.7毫摩),制得目标化合物(138)(5.0克,总产率:32.8%)。

[0242] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.19-7.22(m, 4H), 7.24-7.31(m, 10H), 7.48-7.58(m, 15H), 7.62-7.65(m, 8H), 7.66-7.70(m, 3H), 7.87(d, 1H), 8.11(d, 1H), 8.21(d, 1H)

[0243] MS/FAB :843.30(实测值), 844.07(计算值)

[0244] 化合物(139)的制备

[0245] 向反应容器中加入1,2-二溴苯(20.0克, 84.8毫摩),2-萘硼酸(16.0克, 93.3毫摩)和反-二氯双(三苯基膦)钯(II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) (5.9克, 8.4毫摩),该混合物在回流条件下,在2M的碳酸钠(Na_2CO_3) (150毫升)和甲苯(500毫升)中搅拌。2小时之后,该反应混合物用二氯甲烷(500毫升)萃取,萃取物在减压条件下过滤。用甲醇(300毫升)重结晶制得2-(2-溴苯基)萘(20.0克, 70.6毫摩)。

[0246] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用2-(2-溴苯基)萘(14.24克, 50.3毫摩)和2-(4-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮(7.0克, 16.7毫摩),制得目

标化合物 (139) (5.0 克, 总产率 :21.7%)。

[0247] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.22-7.38(m, 10H), 7.48-7.51(m, 13H), 7.61-7.67(m, 6H), 7.70-7.74(d, 3H), 7.89-7.90(s, 3H), 8.12(d, 1H), 8.23(d, 1H)

[0248] MS/FAB :791.26(实测值), 792.0(计算值)

[0249] 化合物 (140) 的制备

[0250] 根据与制备实施例 35 相同的步骤, 但是使用 2,7-溴-9,9-二甲基芴 (100.0 克, 284.0 毫摩), 四氢呋喃 (800 毫升), 正丁基锂 (在正己烷中 2.5M 的溶液) (124.9 毫升, 312.4 毫摩), N,N-二甲基甲醛 (41.5 克, 568.0 毫摩) 和 2-氨基苯酚 (13.7 克, 109.5 毫摩) 在氮气气氛下, 制得 7-(苯并[d]噻唑-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-基-2-硼酸 (19.0 克, 51.18 毫摩)。

[0251] 根据与制备实施例 35 相同的步骤, 但是使用 2-氯蒽醌 (7.8 克, 32.3 毫摩), 7-(苯并[d]噻唑-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-基-2-硼酸 (18.0 克, 48.4 毫摩), 四(三苯基膦)钯(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (3.7 克, 3.2 毫摩) 和 2M 碳酸钾 (K_2CO_3) (150 毫升), 制得 2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-7-基)蒽-9,10-二酮 (16.3 克, 30.7 毫摩)。

[0252] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 2-溴萘 (8.15 克, 39.35 毫摩) 和 2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-7-基)蒽-9,10-二酮 (7.0 克, 13.1 毫摩) 在氮气气氛下, 制得目标化合物 (140) (5.2 克, 总产率 :31.5%)。

[0253] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 1.67(s, 6H), 7.35-7.39(m, 6H), 7.51-7.63(m, 7H), 7.64-7.70(m, 6H), 7.72-7.81(m, 5H), 7.91-7.94(m, 5H), 8.11(d, 1H), 8.21(d, 1H)

[0254] MS/FAB :756.27(实测值), 755.96(计算值)

[0255] 化合物 (141) 的制备

[0256] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 2-溴-9,9-二甲基芴 (3.58 克, 39.36 毫摩) 和 2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-7-基)蒽-9,10-二酮 (7.0 克, 13.12 毫摩), 制得目标化合物 (141) (6.64 克, 总产率 :32.5%)。

[0257] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 1.67(s, 18H), 7.25-7.38(m, 6H), 7.51-7.90(m, 22H), 8.14(d, 1H), 8.22(d, 1H)

[0258] MS/FAB :887.36(实测值), 888.17(计算值)

[0259] 化合物 (142) 的制备

[0260] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 4-溴联苯 (9.17 克, 39.3 毫摩) 和 2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-7-基)蒽-9,10-二酮 (7.0 克, 13.1 毫摩), 制得目标化合物 (142) (5.69 克, 总产率 :36.2%)。

[0261] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 1.66(d, 6H), 7.21-7.28(m, 2H), 7.31-7.37(m, 6H), 7.47-7.51(m, 4H), 7.52-7.63(m, 13H), 7.65-7.69(m, 2H), 7.72-7.79(m, 3H), 7.90-7.92(m, 3H), 8.13(d, 1H), 8.24(d, 1H)

[0262] MS/FAB :807.30(实测值), 808.04(计算值)

[0263] 化合物 (143) 的制备

[0264] 根据与制备实施例 1 相同的步骤, 但是使用 2-溴联苯 (9.17 克, 39.36 毫摩) 和 2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-7-基)蒽-9,10-二酮 (7.0 克, 13.1 毫摩), 制得目标化合物 (143) (3.63 克, 总产率 :23.9%)。

[0265] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 1.64(s,6H), 7.19-7.34(m,12H), 7.49-7.51(d,4H), 7.52-7.62(m,9H), 7.68-7.72(m,3H), 7.73-7.78(m,2H), 7.88-7.91(m,3H), 8.11(d,1H), 8.25(d,1H)

[0266] MS/FAB :807.30(实测值),808.04(计算值)

[0267] 化合物(144)的制备

[0268] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用1-溴-3,5-二苯基苯(12.1克,39.3毫摩)和2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-7-基)蒽-9,10-二酮(7.0克,13.12毫摩),制得目标化合物(144)(7.42克,总产率:43.3%)。

[0269] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 1.66(s,6H), 7.21-7.27(m,4H), 7.29-7.34(m,10H), 7.48-7.50(d,8H), 7.51-7.64(m,5H), 7.65-7.71(m,8H), 7.71-7.76(m,3H), 7.89-7.91(m,3H), 8.13(d,1H), 8.24(d,1H)

[0270] MS/FAB :959.36(实测值),960.23(计算值)

[0271] 化合物(145)的制备

[0272] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用2-(2-溴苯基)萘(11.15克,39.36毫摩)和2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-7-基)蒽-9,10-二酮(7.0克,13.12毫摩),制得目标化合物(145)(3.82克,总产率:23.5%)。

[0273] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 1.65(d,6H), 7.22-7.30(m,10H), 7.51-7.65(m,11H), 7.67-7.78(m,11H), 7.89-7.92(m,5H), 8.12(d,1H), 8.22(d,1H)

[0274] MS/FAB :907.23(实测值),908.16(计算值)

[0275] 化合物(146)的制备

[0276] 根据与制备实施例35相同的步骤,但是使用2,6-二溴萘(100.0克,349.69毫摩),正丁基锂(2.5M的正己烷溶液)(153.87毫升,384.67毫摩),N,N-二甲基甲醛(51.13克,699.38毫摩),2-氨基苯酚(17.57克,140.38毫摩)和硼酸三甲酯(18.36克,176.34毫摩)在氮气气氛下,制得6-(苯并[d]噻唑-2-基)萘-2-基-2-硼酸(24.62克,80.68毫摩)。

[0277] 根据与制备实施例35相同的步骤,但是使用溶于乙二醇二甲基醚(DME)(500毫升)和乙醇(200毫升)的2-氯蒽醌(10.0克,41.21毫摩),6-(苯并[d]噻唑-2-基)萘-2-基-2-硼酸(15.09克,49.45毫摩),四三苯基膦合钯(II)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(4.76克,4.12毫摩)和2M碳酸钾(K_2CO_3)(200毫升),制得2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)萘-6-基)蒽-9,10-二酮(18.11克,38.74毫摩)。

[0278] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用2-溴萘(13.29克,64.17毫摩)和2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)萘-6-基)蒽-9,10-二酮(10.0克,21.39毫摩)在氮气气氛下,制得目标化合物(146)(8.02克,总产率:36.2%)。

[0279] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ 7.30-7.32(m,4H), 7.34-7.36(d,2H), 7.53-7.56(m,7H), 7.64-7.67(d,6H), 7.71-7.73(m,5H), 7.86-7.88(s,5H), 8.12(d,1H), 8.21(d,1H)

[0280] MS/FAB :689.22(实测值),689.86(计算值)

[0281] 化合物(147)的制备

[0282] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用2-溴-9,9-二甲基芴(17.53克,64.17毫摩)和2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)萘-6-基)蒽-9,10-二酮(10.0克,21.39毫摩),

制得目标化合物 (147) (9.06 克,总产率:21.3%)。

[0283] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 1.66 (s, 12H), 7.31-7.37 (m, 6H), 7.51-7.56 (m, 8H), 7.62-7.37 (m, 4H), 7.73-7.77 (m, 4H), 7.83-7.91 (m, 6H), 8.06 (s, 1H), 8.11 (d, 1H), 8.22 (d, 1H)

[0284] MS/FAB: 821.31 (实测值), 822.07 (计算值)

[0285] 化合物 (148) 的制备

[0286] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 4-溴联苯 (14.94 克,64.08 毫摩) 和 2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)萘-6-基)蒽-9,10-二酮 (10.0 克,21.39 毫摩),制得目标化合物 (148) (7.79 克,总产率:52.5%)。

[0287] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 7.21-7.23 (m, 2H), 7.30-7.33 (m, 6H), 7.46-7.49 (m, 4H), 7.51-7.54 (m, 12H), 7.67-7.66 (m, 2H), 7.72-7.74 (d, 3H), 8.12 (d, 1H), 8.23 (d, 1H)

[0288] MS/FAB: 741.25 (实测值), 741.94 (计算值)

[0289] 化合物 (149) 的制备

[0290] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用 1,4-二溴萘 (100.0 克,349.69 毫摩),正丁基锂 (2.5M 的正己烷溶液) (153.87 毫升,384.67 毫摩),N,N-二甲基甲醛 (51.13 克,699.38 毫摩) 和 2-氨基苯酚 (17.57 克,140.38 毫摩) 在氮气气氛下,制得 2-(1-溴萘-4-基)苯并[d]噻唑 (31.26 克,91.89 毫摩)。

[0291] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用 2-(1-溴萘-4-基)苯并[d]噻唑 (30.0 克,88.17 毫摩),正丁基锂 (2.5M 的正己烷溶液) (38.79 毫升,96.99 毫摩) 和硼酸三甲酯 (18.36 克,176.34 毫摩) 在氮气气氛下,制得 4-(苯并[d]噻唑-2-基)萘-1-基-1-硼酸 (18.57 克,80.68 毫摩)。

[0292] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用溶于乙二醇二甲基醚 (DME) (500 毫升) 和乙醇 (200 毫升) 的 2-氯蒽醌 (10.0 克,41.21 毫摩),4-(苯并[d]噻唑-2-基)萘-1-基-1-硼酸 (15.09 克,49.45 毫摩),四(三苯基膦)钯 (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (4.76 克,4.12 毫摩) 和 2M 碳酸钾 (K_2CO_3) (200 毫升),制得 2-(1-苯并[d]噻唑-2-基)萘-4-基)蒽-9,10-二酮 (16.74 克,35.81 毫摩)。

[0293] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2-溴萘 (13.29 克,64.17 毫摩) 和 2-(1-苯并[d]噻唑-2-基)萘-4-基)蒽-9,10-二酮 (10.0 克,21.39 毫摩),在氮气气氛下,制得目标化合物 (149) (6.65 克,总产率:26.5%)。

[0294] ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 7.31-7.34 (m, 8H), 7.55-7.58 (m, 5H), 7.61-7.64 (m, 2H), 7.67-7.70 (m, 8H), 7.73-7.75 (m, 3H), 7.87-7.89 (s, 3H), 8.11 (d, 1H), 8.21 (d, 1H)

[0295] MS/FAB: 690.22 (实测值), 689.86 (计算值)

[0296] 化合物 (150) 的制备

[0297] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用 4,4'-二溴联苯 (100.0 克,320.51 毫摩),正丁基锂 (2.5M 的正己烷溶液) (141.03 毫升,352.56 毫摩),N,N-二甲基甲醛 (46.86 克,641.02 毫摩),2-氨基苯酚 (15.82 克,126.38 毫摩),正丁基锂 (2.5M 的正己烷溶液) (36.04 毫升,90.09 毫摩) 和硼酸三甲酯 (12.796 克,122.86 毫摩),在氮气气氛下,制得 4-(苯并[d]噻唑-2-基)联苯基-4-基-4'-硼酸 (20.07 克,80.68 毫摩)。

[0298] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用溶于乙二醇二甲基醚 (DME) (500 毫

升)和乙醇(200毫升)的2-氯蒽醌(10.0克,41.21毫摩),4-(苯并[d]噻唑-2-基)联苯基-4-基-4-硼酸(20.47克,61.82毫摩),四(三苯基膦)钯(0)(Pd(PPh₃)₄)(4.76克,4.12毫摩)和2M碳酸钾(K₂CO₃)(200毫升),制得2-(4-苯并[d]噻唑-2-基)联苯基-4-基)蒽-9,10-二酮(17.82克,36.09毫摩)。

[0299] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用2-溴萘(12.59克,60.78毫摩)和2-(4-苯并[d]噻唑-2-基)联苯基-4-基)蒽-9,10-二酮(10.0克,20.26毫摩),在氮气气氛下,制得目标化合物(150)(6.03克,49.8%)。

[0300] ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.30-7.32(m, 6H), 7.49-7.52(m, 13H), 7.65-7.67(m, 6H), 7.71-7.72(d, 3H), 7.91-7.92(d, 3H), 8.13(d, 1H), 8.23(d, 1H)

[0301] MS/FAB: 716.24(实测值), 715.9(计算值)

[0302]

[0303] 在氮气气氛下,将过量的10N的氢氧化钾(KOH)溶液(24.1克,430毫摩)加入5-氨基-6-甲基苯并噻唑(20.0克,143.68毫摩),向其中加入乙二醇溶剂(20毫升)。在125℃搅拌混合物15小时之后,将温度降低到室温,向反应混合物加入浓盐酸(HCl)(5.0克)。通过用乙酸乙酯(500毫升)萃取使反应停止,用水(1000毫升)洗涤。用柱色谱纯化(洗脱剂:二氯甲烷/正己烷)制得2-氨基-4-甲基苯噻唑(17.78克,127.73毫摩)。

[0304] 根据与制备实施例35相同的步骤,但是使用2-氨基-4-甲基苯噻唑(20.0克,143.68毫摩),4-溴苯甲醛(26.58克,143.68毫摩)和正丁基锂(2.5M的正己烷溶液)(21.04毫升,52.6毫摩)和硼酸三甲酯(10.31克,98.63毫摩),制得4-(6-甲基苯并[d]噻唑-2-基)苯基硼酸(15.27克,56.74毫摩)。

[0305] 根据与制备实施例35相同的步骤,但是使用溶解在乙二醇二甲基醚(DME)(500毫升)和乙醇(200毫升)中的2-氯蒽醌(10.0克,41.21毫摩),4-(6-甲基苯并[d]噻唑-2-基)苯基硼酸(14.42克,53.57毫摩),四(三苯基膦)钯(0)(Pd(PPh₃)₄)(4.76克,4.12毫摩)和2M碳酸钾(K₂CO₃)(200毫升),制得2-(4-(6-甲基苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮(12.25克,38.33毫摩)。

[0306] 根据与制备实施例1相同的步骤,但是使用2-溴萘(14.39克,69.52毫摩)和2-(4-(6-甲基苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮(10.0克,23.17毫摩)在氮气气氛下,制得目标化合物(151)(7.45克,总产率:32.1%)。

[0307] ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 2.35(s, 3H), 7.29-7.34(m, 7H), 7.54-7.57(m, 7H), 7.69-7.71(m, 6H), 7.73-7.75(m, 3H), 7.89-7.91(m, 4H), 8.12(d, 1H)

[0308] MS/FAB: 716.24(实测值), 715.9(计算值)

[0309] 化合物(152)的制备

[0310] 根据与制备实施例52所述相同的步骤,但是使用2-氨基-6-溴苯并噻唑(15.0克,65.47毫摩)和10N氢氧化钾(KOH)(10克,180毫摩),制得2-氨基-5-溴代苯硫醇(11.6克,56.84毫摩)。

[0311] 2-氨基-5-溴代苯硫醇(10.0克,48.99毫摩),苯基硼酸(7.15克,58.68毫摩)和四(三苯基膦)钯(0)(Pd(PPh₃)₄)(5.65克,4.89毫摩)溶于2M碳酸钠(Na₂CO₃)(150毫升),乙二醇二甲基醚(DME)(500毫升)和乙醇(200毫升)的溶液在回流条件下搅拌20小时。冷却至室温,然后向反应混合物中加入水(300毫升),所得的反应混合物进行搅拌,用

乙酸乙酯 (600 毫升) 萃取。所得萃取物在减压条件下蒸馏,用正己烷 (300 毫升) 重结晶制得 2-氨基-5-苯基苯硫醇 (8.77 克,43.45 毫摩)。

[0312] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用 2-氨基-5-苯基苯硫醇 (8.77 克,43.35 毫摩),4-溴苯甲醛 (8.04 克,43.45 毫摩),二甲亚砜 (DMSO) (40 毫升),正丁基锂 (2.5M 的正己烷溶液) (8.74 毫升,21.84 毫摩),硼酸三甲酯 (3.69 克,35.49 毫摩),制得 4-(6-苯基苯并[d]噻唑-2-基)苯基硼酸 (6.06 克,18.29 毫摩)。

[0313] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用溶解在 2M 碳酸钾 (K_2CO_3) (200 毫升),乙二醇二甲基醚 (DME) (500 毫升) 和乙醇 (200 毫升) 中的 2-氯蒽醌 (10.0 克,41.21 毫摩),4-(6-苯基苯并[d]噻唑-2-基)苯基硼酸 (20.47 克,61.82 毫摩) 和四(三苯基膦)钯(0) ($Pd(PPh_3)_4$) (4.76 克,4.12 毫摩),制得 2-(4-(6-苯基苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮 (18.92 克,38.33 毫摩)。

[0314] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2-溴萘 (12.59 克,60.78 毫摩) 和 2-(4-(6-苯基苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮 (10.0 克,20.26 毫摩) 在氮气气氛下,制得目标化合物 (152) (6.88 克,总产率:51.7%)。

[0315] 1H NMR(200MHz, $CDCl_3$): δ 7.24-7.26 (m, 1H), 7.30-7.34 (m, 8H), 7.49-7.51 (m, 2H), 7.51-7.52 (m, 7H), 7.69-7.72 (m, 6H), 7.72-7.84 (m, 4H), 7.90-7.92 (s, 3H), 8.29 (d, 1H), 8.34 (d, 1H)

[0316] MS/FAB: 716.24 (实测值), 715.9 (计算值)

[0317] 化合物 (153) 的制备

[0318] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用 2-溴苯甲醛 (59.10 克,319.51 毫摩),2-氨基苯酚 (40.0 克,319.51 毫摩),二甲亚砜 (400 毫升),正丁基锂 (2.5M 的正己烷溶液) (24.81 毫升,62.03 毫摩) 和硼酸三甲酯 (10.76 克,103.35 毫摩),制得 2-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基硼酸 (8.3 克,32.53 毫摩)。

[0319] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用溶解在 2M 碳酸钾 (K_2CO_3) (80 毫升),乙二醇二甲基醚 (DME) (200 毫升) 和乙醇 (800 毫升) 中的 2-氯蒽醌 (5.26 克,21.69 毫摩),2-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基硼酸 (8.3 克,32.53 毫摩) 和四(三苯基膦)钯(0) ($Pd(PPh_3)_4$) (2.51 克,2.17 毫摩),制得 2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮 (8.69 克,20.82 毫摩)。

[0320] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2-溴萘 (19.83 克,95.8 毫摩) 和 2-(2-苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮 (10.0 克,23.95 毫摩) 在氮气气氛下,制得目标化合物 (153) (6.50 克,10.17 毫摩,总产率:51.4%)。

[0321] 1H NMR(200MHz, $CDCl_3$): δ 7.25-7.32 (m, 8H), 7.51-7.58 (m, 7H), 7.62-7.66 (m, 6H), 7.66-7.73 (m, 3H), 8.91-7.92 (s, 3H), 8.15 (d, 1H), 8.25 (d, 1H)

[0322] MS/FAB: 639.21 (实测值), 639.80 (计算值)

[0323] 化合物 (154) 的制备

[0324] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用 3-溴苯甲醛 (59.10 克,319.51 毫摩),2-氨基苯酚 (40.0 克,319.51 毫摩),正丁基锂 (2.5M 的正己烷溶液) (24.81 毫升,62.03 毫摩) 和硼酸三甲酯 (10.76 克,103.35 毫摩),制得 3-(苯并[d]噻唑-2-基)苯基硼酸 (12.61 克,49.42 毫摩)。

[0325] 根据与制备实施例 35 相同的步骤,但是使用溶解在 2M 碳酸钾 (K_2CO_3) (100 毫升), 乙二醇二甲基醚 (DME) (300 毫升) 和乙醇 (100 毫升) 中的 2- 氯蒽醌 (7.99 克, 32.95 毫摩), 3-(苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基硼酸 (12.61 克, 49.42 毫摩) 和四 (三苯基膦) 钯 (0) ($Pd(PPh_3)_4$) (3.80 克, 3.29 毫摩), 制得 2-(3- 苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基) 蒽 -9,10- 二酮 (11.17 克, 26.76 毫摩)。

[0326] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2- 溴萘 (19.83 克, 95.8 毫摩) 和 2-(3- 苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基) 蒽 -9,10- 二酮 (10.0 克, 23.95 毫摩) 在氮气气氛下, 制得目标化合物 (154) (7.61 克, 11.89 毫摩, 总产率 :55.4%)。

[0327] 1H NMR(200MHz, $CDCl_3$) : δ 7.29-7.47(m, 9H), 7.48-7.57(m, 5H), 7.61-7.72(m, 10H), 7.88-7.91(s, 3H), 8.09-7.12(m, 1H), 8.18-8.22(m, 1H)

[0328] MS/FAB :640.21(实测值), 639.80(计算值)

[0329] 化合物的制备 (155)

[0330] 向反应容器中加入溴化铜 (101.0 克, 0.45 毫摩), 硝酸叔丁酯 (58.34 毫升, 0.49 毫摩) 和丙烯腈 (800 毫升), 该混合物在 70°C 进行搅拌。1 小时之后, 向其中加入 2,6- 二氨基蒽醌 (45.0 克, 0.19 毫摩), 所得混合物在 85°C 搅拌。48 小时之后, 向其中加入 20% 的盐酸 (1L), 该混合物搅拌 1 小时。过滤得到的沉淀物, 用水和甲醇洗涤数次。再用丙酮和二氯甲烷分别洗涤两次, 制得 2,6- 二溴蒽 -9,10- 二酮 (50.0 克, 54.65 毫摩)。

[0331] 2,6- 二溴蒽 -9,10- 二酮 (10.0 克, 27.32 毫摩), 4- 苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基硼酸 (17.42 克, 68.31 毫摩) 和四 (三苯基膦) 钯 (0) ($Pd(PPh_3)_4$) (3.15 克, 2.73 毫摩) 溶解在 2M 碳酸钾 (K_2CO_3) (100 毫升), 乙二醇二甲基醚 (DME) (300 毫升) 和乙醇 (100 毫升) 中的溶液在回流条件下搅拌 20 小时。冷却至室温, 然后向反应混合物加入水 (200 毫升), 所得混合物进行搅拌, 用乙酸乙酯溶剂 (300 毫升) 萃取。萃取物在减压条件下干燥, 用正己烷 (300 毫升) 重结晶, 制得 2,6- 双 (4- 苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基) 蒽 -9,10- 二酮 (14.79 克, 23.60 毫摩)。

[0332] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2- 溴萘 (9.91 克, 47.88 毫摩) 和 2,6- 双 (4- 苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基) 蒽 -9,10- 二酮 (10.0 克, 15.96 毫摩) 在氮气气氛下, 制得目标化合物 (155) (8.0 克, 9.18 毫摩, 总产率 :62.4%)。

[0333] 1H NMR(200MHz, $CDCl_3$) : δ 7.25-7.31(m, 4H), 7.50-7.56(m, 16H), 7.62-7.69(m, 4H), 7.70-7.72(d, 4H), 7.89-7.91(s, 4H), 8.08-8.12(m, 2H), 8.20-8.23(m, 2H)

[0334] MS/FAB :848.23(实测值), 849.07(计算值)

[0335] 化合物 (156) 的制备

[0336] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2- 溴 -9,9- 二甲基芴 (13.08 克, 47.87 毫摩), 2,6- 双 (4- 苯并 [d] 噻唑 -2- 基) 苯基) 蒽 -9,10- 二酮 (10.0 克, 15.96 毫摩), 制得目标化合物 (156) (7.01 克, 54.7%)。

[0337] 1H NMR(200MHz, $CDCl_3$) : δ 1.68(s, 12H), 7.24-7.29(t, 2H), 7.31-7.39(t, 2H), 7.50-7.64(m, 18H), 7.72-7.78(m, 4H), 7.80-7.82(d, 2H), 7.87-7.90(m, 4H), 8.11-8.13(m, 2H), 8.19-8.21(m, 2H)

[0338] MS/FAB :982.33(实测值), 981.27(计算值)

[0339] 化合物 (157) 的制备

[0340] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 4-溴联苯(11.16 克,47.87 毫摩),2,6-双(4-苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-9,10-二酮(10.0 克,15.96 毫摩),制得目标化合物(157)(6.59 克,54.9%)。

[0341] $^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.16-7.21(m, 2H), 7.23-7.31(m, 4H), 7.45-7.50(m, 4H), 7.50-7.57(s, 22H), 7.71-7.73(d, 2H), 8.89-8.90(s, 2H), 8.07-8.12(m, 2H), 8.19-8.23(m, 2H)

[0342] MS/FAB: 902.27(实测值), 901.15(计算值)

[0343] 化合物(158)的制备

[0344] 根据与制备实施例 56 相同的步骤,但是使用溶解在 2M 碳酸钾(K_2CO_3)(200 毫升),乙二醇二甲基醚(DME)(500 毫升)和乙醇(200 毫升)中的 2,6-二溴蒽-9,10-二酮(10.0 克,27.32 毫摩),6-(苯并[d]噻唑-2-基)萘-2-基-2-硼酸(20.0 克,54.64 毫摩)和四(三苯基膦)钯(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(6.31 克,5.46 毫摩),制得 2,6-双(2-苯并[d]噻唑-2-基)萘-6-基)蒽-9,10-二酮(28.83 克,39.67 毫摩)。

[0345] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2-溴萘(8.55 克,41.27 毫摩)和 2,6-双(2-苯并[d]噻唑-2-基)萘-6-基)蒽-9,10-二酮(10.0 克,13.76 毫摩)在氮气气氛下,制得目标化合物(158)(6.05 克,6.37 毫摩,总产率:67.4%)。

[0346] $^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.25-7.32(m, 4H), 7.51-7.58(m, 12H), 7.62-7.68(m, 4H), 7.69-7.72(m, 8H), 7.88-7.90(s, 8H), 8.12-8.14(m, 2H), 8.23-8.25(m, 2H)

[0347] MS/FAB: 848.23(实测值), 849.07(计算值)

[0348] 化合物(159)的制备

[0349] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 2-溴-9,9-二甲基芴(11.27 克,41.27 毫摩)和 2,6-双(2-苯并[d]噻唑-2-基)萘-6-基)蒽-9,10-二酮(10.0 克,13.76 毫摩),制得目标化合物(159)(6.09 克,57.4%)。

[0350] $^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 1.65(s, 12H), 7.21-7.28(t, 2H), 7.30-7.37(t, 2H), 7.50-7.61(m, 14H), 7.70-7.78(m, 8H), 7.82-7.91(m, 10H), 8.08-8.10(m, 2H), 8.22-8.24(m, 2H)

[0351] MS/FAB: 1080.36(实测值), 1081.39(计算值)

[0352] 化合物(160)的制备

[0353] 根据与制备实施例 1 相同的步骤,但是使用 4-溴联苯(11.16 克,47.87 毫摩)和 2,6-双(2-苯并[d]噻唑-2-基)萘-6-基)蒽-9,10-二酮(10.0 克,13.76 毫摩),制得目标化合物(160)(6.59 克,54.9%)。

[0354] $^1\text{H NMR}(200\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$: δ 7.14-7.22(m, 2H), 7.24-7.32(m, 4H), 7.47-7.49(m, 4H), 7.49-7.56(m, 18H), 7.71-7.76(d, 6H), 7.88-7.90(s, 6H), 8.11-8.13(m, 2H), 8.24-8.26(m, 2H)

[0355] MS/FAB: 902.27(实测值), 901.15(计算值)

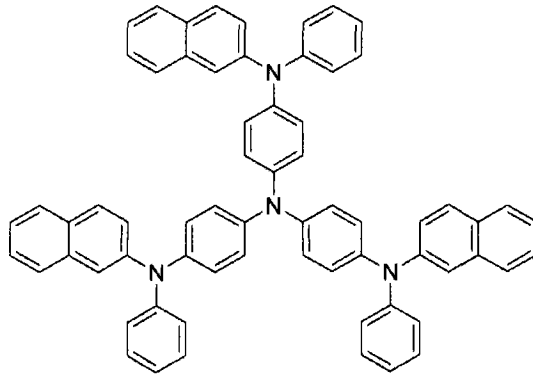
[0356] 使用本发明的化合物的 OLED 的制造

[0357] 如图 1 所示,使用本发明的电子输运材料制造 OLED。

[0358] 首先,用以下物质按次序对由玻璃(1)制备的透明电极 ITO 的薄膜(15 Ω /口)(2)进行超声清洗:三氯乙烯、内酮、乙醇和蒸馏水,使用之前储存在异丙醇中。

[0359] 然后,将 ITO 基片安装在真空气相沉积设备的基片支架中。将 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺(2-TNATA)(下面示出其结构)放入该真空气相沉积设备的室内后,降低该室压力至 10^{-6} 托。然后,在该室施加电流以蒸发 2-TNATA,在 ITO 基片上气相沉积形成 60 纳米厚的空穴注入层(3)。

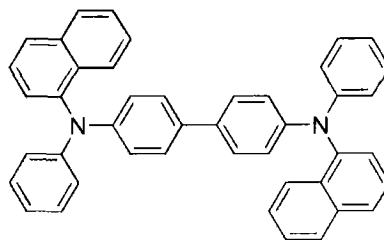
[0360]



2-TNATA

[0361] 然后,在该真空气相沉积设备的另一个室内加入 N,N'-二(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺(NPB)(下面示出其结构)后,在该室施加电流,以蒸发 NPB,在空穴注入层上气相沉积形成 20 纳米厚的空穴输运层(4)。

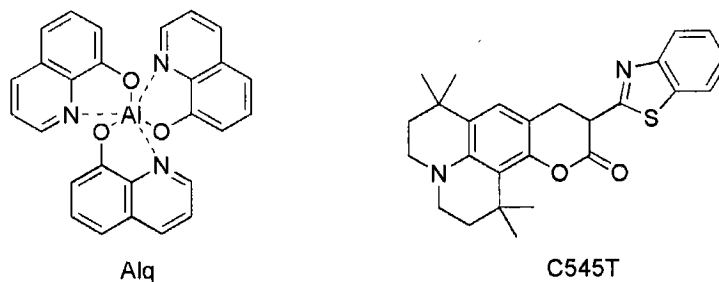
[0362]



NPB

[0363] 在形成空穴注入层和空穴输运层后,如下所述通过气相沉积形成电致发光层。在真空气相沉积设备的一个室加入(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)作为电致发光主体材料,在所述设备的另一个室加入香豆素 545T(C545T)。通过以不同的速率蒸发,掺杂两种物质,在空穴输运层上气相沉积 30 纳米厚的电致发光层(5)。以 Alq 为基准计,掺杂浓度优选为 2-5 摩尔%。

[0364]

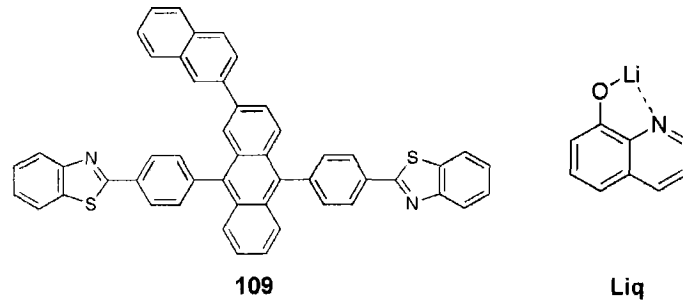


Alq

C545T

[0365] 然后,气相沉积厚 20 纳米的根据制备实施例 1-61 之一制备的化合物(例如化合物 109)作为电子输运层(6),然后沉积厚 1-2 纳米的喹啉合锂(Liq)作为电子注入层(7)。然后使用另一个真空气相沉积设备气相沉积 150 纳米厚的 Al 阴极(8),以制造 OLED。

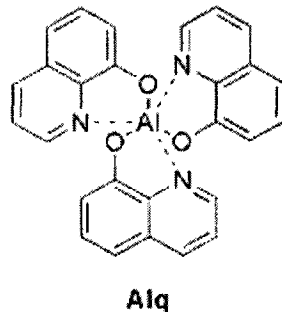
[0366]



[0367] 使用常规 EL 材料制造 OLED

[0368] 根据实施例 1-61 所述相同的步骤形成空穴注入层 (3), 空穴运输层 (4) 和电致发光层 (5), 气相沉积 20 纳米厚的具有以下所示结构的 Alq (三 (8-羟基喹啉)-铝 (III) 作为电子运输层 (6), 然后沉积 1-2 纳米厚的喹啉合锂 (Liq) 作为电子注入层 (7)。使用另一个真空气相沉积设备气相沉积 150 纳米厚的 Al 阴极 (8), 从而制造 OLED。

[0369]



[0370] OLED 性质试验

[0371] 在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 条件下测量包含实施例 1-61 制得的根据本发明的噻唑体系有机电致发光化合物以及常规电致发光化合物的 OLED 的电流发光效率以及功率效率, 结果见表 1。

[0372]

[0373]

	电子运输层材料	在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下的工作电压 (V)	在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下的发光效率 (cd/A)	在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下的功率效率 (lm/W)	色坐标 (x, y)
实施例 1	化合物 100	5	11.7	7.3	0.29, 0.65
实施例 10	化合物 109	4	13.1	10.3	0.29, 0.65
实施例 12	化合物 111	4	12.2	9.6	0.28, 0.64
实施例 19	化合物 118	4.5	12.8	8.9	0.28, 0.64
实施例 22	化合物 121	4	12.5	9.8	0.28, 0.64
实施例 26	化合物 125	3.5	11.0	9.9	0.30, 0.65
实施例 31	化合物 130	4	12.7	9.9	0.29, 0.65
实施例 35	化合物 134	4.5	13	9.1	0.29, 0.64
实施例 39	化合物 138	4.5	12.9	9.0	0.29, 0.64
实施例 42	化合物 141	4.5	13.1	9.1	0.28, 0.64
实施例 46	化合物 145	4.5	13.4	9.3	0.28, 0.64
实施例 54	化合物 153	4	12.8	10.0	0.28, 0.65
实施例 57	化合物 156	4	12.0	9.4	0.30, 0.64
比较例 1	Alq ₃	6	11.6	6.1	0.30, 0.65

[0374] 从表 1 可以看出,当化合物 (109) 作为电子运输材料的时候 (实施例 10) 具有最高的功率效率。具体来说,相对于使用常规材料 Alq 作为电子运输层的情况,实施例 10 的化合物 (109) 以及实施例 54 的化合物 (153) 的功率效率提高约 70%。

[0375] 图 2 是常规电致发光材料 Alq:C545T 的发光效率曲线,图 3 是用作电子运输材料的化合物 (109) 的发光效率曲线。图 4 和图 5 分别是亮度 - 电压和功率效率 - 亮度曲线,将本发明的化合物 (109) 和 Alq 用作电子运输层的情况进行比较。

[0376] 表 1 显示本发明开发的化合物用作电子运输层时的性质,证明与常规材料相比,本发明开发的化合物具有极佳的性能。

[0377] 根据分析,这一结果的原因在于本发明采用了将噻唑体系官能团与葱骨架进行适当结合这一新的理念。噻唑体系官能团包含 N 和 S 之类的杂原子,因此减小了芳环的电子密度,得到了极佳的电子运输性质。另外,葱具有双极性质,因此最大程度增大了载流子运输能力。

[0378] 上述两种性质的组合是一个固有的理念,预期可以用来提高载流子运输性质以及主体的作用,而不仅仅是分子自身电致发光性质的改进。由此确实证明了根据本发明的 OLED 具有良好的电致发光性质。

[0379] 与此同时,除了上述理念以外,本发明设计了一种分子结构,通过官能团位置、空间位阻等因素的适当结合,使得薄膜形式的有机半导体具有最高的电学性质。发现这些结果有利于改善本发明电子运输的能力。

[0380] 具体来说,发现使用本发明的材料的 OLED 由于工作电压降低而获得的能耗性能改进是由于电流性质的改进而带来的,而不是由于简单地改进发光效率造成的。

[0381] 工业应用性

[0382] 用作电子运输层的本发明化合物的优点在于,可以通过显著降低工作电压和提高电流效率,从而显著改进功率效率。因此我们预期该种材料可以为 OLED 能耗的降低做出显著的贡献。

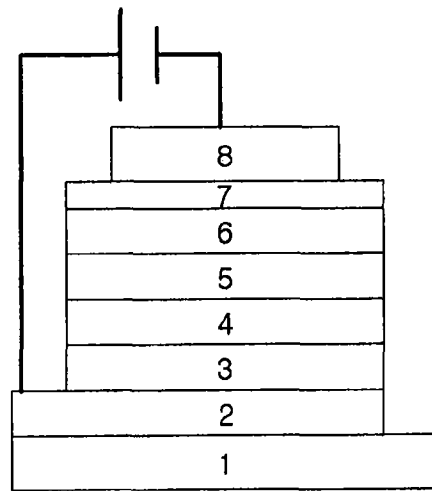


图 1

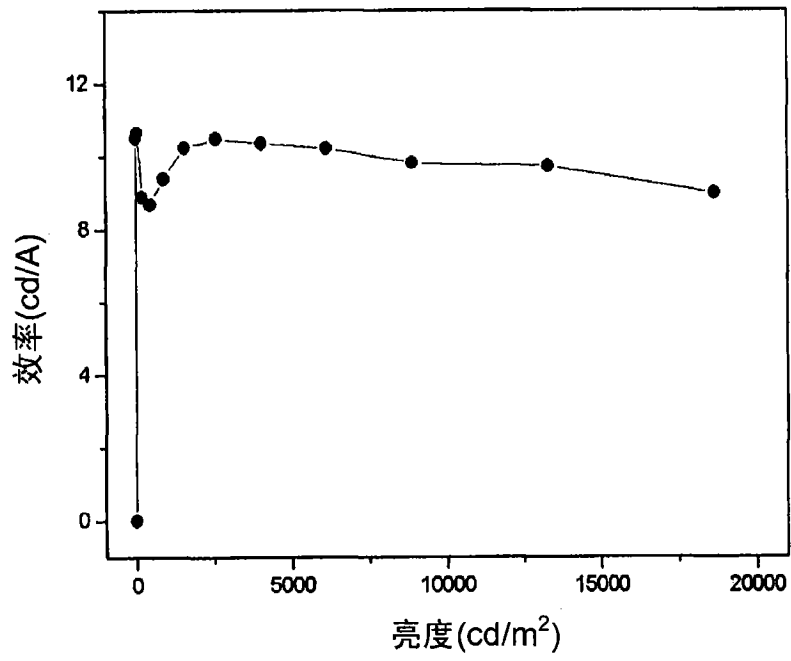


图 2

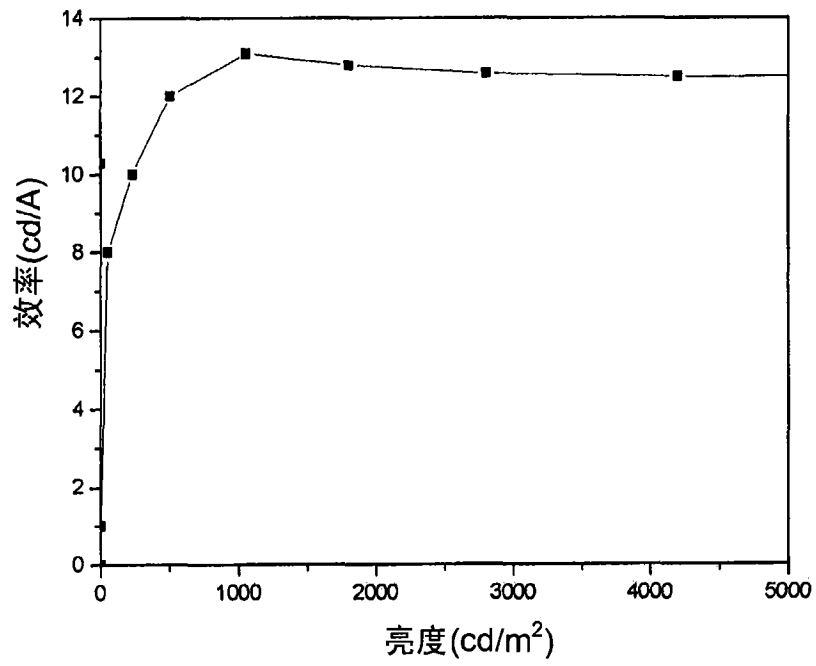


图 3

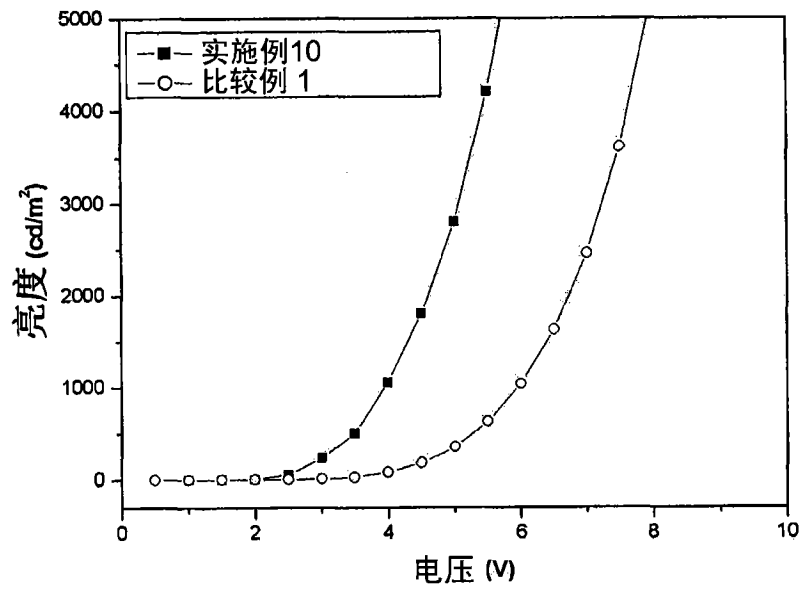


图 4

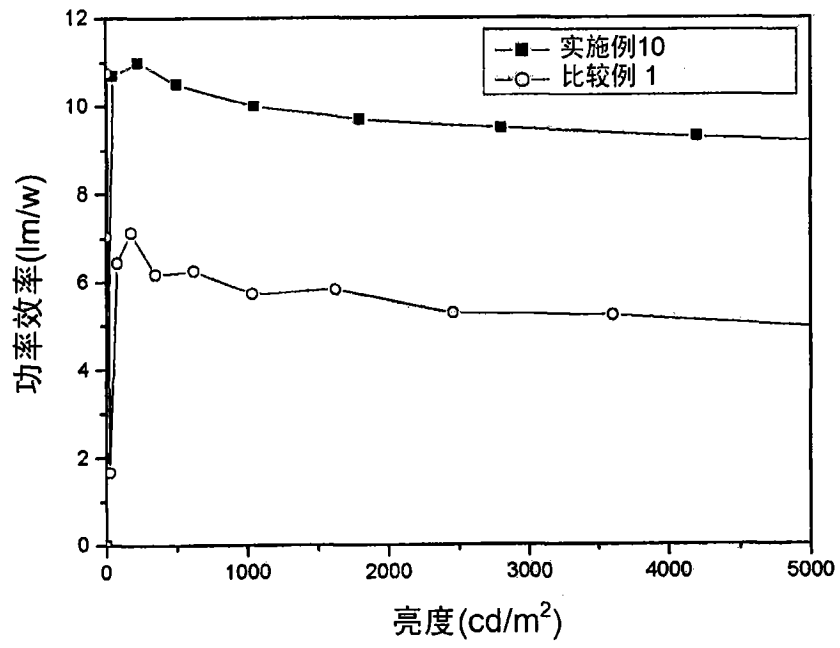


图 5

专利名称(译)	噻唑体系机电致发光化合物以及使用该化合物的有机发光二极管		
公开(公告)号	CN101784634A	公开(公告)日	2010-07-21
申请号	CN200880014401.5	申请日	2008-03-25
申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
[标]发明人	李美爱 权赫柱 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
发明人	李美爱 权赫柱 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0071 H01L51/0081 C09K2211/1007 H01L51/5012 H01L51/0077 H01L51/0064 C09K2211/1037 C09K2211/1011 H01L51/0058 C09K11/06 H05B33/14 C07D277/22		
代理人(译)	项丹 周承泽		
优先权	1020070030315 2007-03-28 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及新颖的噻唑体系机电致发光化合物和包含该化合物的有机发光二极管。由于本发明的噻唑体系机电致发光化合物具有良好的发光效率和寿命性能，可以制得具有极佳工作寿命的OLED。

